1. 서 론

고분자 물질의 물리적 성질은 물질의 화학적 구조뿐만 아니라 분자의 배향과 결정화도와 같은 내부 구조에 의해 크게 영향을 받는다. 상업적으로 생산되는 대부분의 고분자 물질은 강도와 턱수 안정성 등의 물리적 성질을 향상시키기 위해 연산과 annealing의 공정을 통해 분자의 배향과 결정화도를 증가시킨다. 따라서 고분자 물질의 물리적 성질을 이해하기 위해서는 연산과 annealing의 공정에서 수반되는 분자의 배향과 결정화 거동의 내부 구조 변화에 대한 이해가 필수적이다.

적외선 분광법은 특정 segment의 배향과 conformation, 결정화도와 같은 내부 구조의 변화를 선택적으로 관찰할 수 있는 장점으로 인하여 고분자 물질의 연구에 널리 사용되고 있다. 적외선 분광법의 한 방법으로서 ATR (Attenuated Total Reflection) 방법은 crystal과 시료와의 계면에서 내부 전반사에 의해 형성되는 evanescent wave와 시료와의 상호 작용을 이용하여 시료의 특성을 분석하는 방법이다. 따라서 ATR 방법은 적외선 분광법에서 가장 널리 사용되는 투과에 의한 방법으로는 관찰이 불가능한 fiber, fabric, coating, thick film과 같은 형태의 시료를 관찰할 수 있는 특징이 있다. 그러나 무엇보다 ATR 방법의 가장 큰 장점은 ATR crystal과 시료의 계면에서 시료의 Machine Direction (MD), Transverse Direction (TD), Normal Direction (ND)의 세 방향으로 IR beam의 전기장 성분이 모두 존재하기 때문에 필름의 3차원적 배향 분석이 가능하다는 점이다. ¹

본 연구진은 이미 Polarized FTIR-ATR spectroscopy를 이용한 Poly (trimethylene terephthalate) film의 일차 및 이차 연산에 의한 분자의 배향과 conformation의 변화 과정에 대한 연구를 수행하였다. ² 따라서 본 연구에서는 위의 연구를 바탕으로 PTMT film의 초기 배향 정도가 온도가 변화에 따른 분자의 배향 결정화와 conformation에 미치는 영향을 관찰하였다.
2. 실험 방법

2.1 시료

PTMT 필름은 테래프탈산(TPA)과 1,3-propanediol을 원료로 중합한 고분자 질을 245℃에서 (Tm=228℃) 1.5metric tons의 압력으로 2분 동안 melt-pressing한 후에 찬물에 급냉시켜 만들었 다. 이렇게 만들어진 non-oriented amorphous PTMT film을 55℃(Tg=35℃)에서 10%/sec의 속도로 일축 및 이축 연산하여 oriented amorphous PTMT film을 준비하였다.

2.2 ATR measurement

Fig.1은 ATR 방법을 이용한 PTMT film의 온도 변화에 따른 내부 구조 변화를 관찰하기 위해 서 고안된 실험 장치와 본 연구에서 사용된 ATR crystal을 나타낸다. Rotatable ATR sample holder에 heating plate를 설치하여 시료의 온도를 변화시킬 수 있도록 하였다. 또한, ATR spectra를 통해 시료의 3-dimensional 배향을 구하기 위해서는 시료와 polarizer의 방향을 각각 90°씩 회전하여 4개의 coordinates에서의 spectra를 알아야 한다. Conventional ATR crystal은 crystal의 두면에만 경 사가 있어 IR beam이 crystal의 한쪽 방향으로만 통과하게 된다. 따라서 시료의 방향을 90° 회전하기 위해서는 시료를 crystal에 remounting을 하여야 한다. 그러나 이러한 시료와 crystal의 remounting은 시료와 crystal의 optical contact가 계속해서 변하게 되고, 본 연구에서와 같이 시료의 온도를 변화시키는 경우에는 시료의 온도를 일정하게 유지시키기 어려운 실험상의 제약이 있다. 따라서 Fig.1의 symmetrically double edged parallelogram crystal을 사용함으로써 이러한 실험상의 문제점을 해결하였다. 즉, symmetrically double edged parallelogram crystal은 crystal의 네 개의 면이 모두 경사가 있어 IR beam이 crystal의 두 방향으로 통과할 수 있다. 따라서 rotatable sample holder와 symmetrically double edged parallelogram crystal을 사용하여 시료의 remounting 없이 시료의 방향을 회전하여 spectrum을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 이러한 실험 장치를 사용하여 연산비 다른 PTMT film(DR=1, 2, 4)을 상온에서 230℃까지 (Tm=225℃) 온도를 변화시키면서 각각의 온도에서의 ATR spectrum을 얻었다.

Fig.1 Schematics of rotatable ATR sample holder with heating plate and symmetrically double edged parallelogram crystal.³
3. 결과 및 고찰

Fig.2와 Fig.3에서 연신비가 다른 일축 연산된 PTMT film (dr=1, 2, 4)의 온도가 증가함에 따른 methylene unit 내의 trans conformer의 CH\textsubscript{2} wagging (1358cm\textsuperscript{-1}) band와 gauche conformer의 CH\textsubscript{2} wagging (1385cm\textsuperscript{-1}) band의 segmental orientation의 변화를 나타내었다. Fig.2에서 gauche conformer의 CH\textsubscript{2} wagging (1358cm\textsuperscript{-1}) band의 상온에서의 결과를 보면, 연신하지 않은 시료와 연신비 2의 시료는 연신 방향(MD, x)으로의 배향이 거의 이루어져 있지 않지만, 연신비 4의 시료는 상대적으로 연신 방향으로의 배향이 매우 크게 이루어져 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig.3의 gauche conformer의 CH\textsubscript{2} wagging (1385cm\textsuperscript{-1}) band는 연신에 의한 배향의 변화가 거의 나타나지 않는 결과를 나타내고 있다. 따라서 trans conformer가 gauche conformer에 비해 배향에 매우 민감한 것을 확인할 수 있다. 이는 trans conformer의 CH\textsubscript{2} wagging band가 결정 영역의 특성을 나타내는 반면, gauche conformer의 CH\textsubscript{2} wagging band는 결정의 특성을 나타내지 않기 때문이다. 한편, 각각의 연신비가 다른 일축 연산된 PTMT film의 온도 변화에 따른 trans conformer의 CH\textsubscript{2} wagging (1358cm\textsuperscript{-1}) band의 배향 인자(orientation parameter)의 변화를 살펴보면, 연신하지 않은 시료는 온도가 증가함에 따라 사료의 x(MD), y(TD), z(ND) 방향의 배향 인자의 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있다. 그러나 초기 배향이 존재하는 시료의 경우에는 100~150°C 사이에서 연신 방향으로 배향된 결정의 함량이 급격히 증가한다. 225°C부근에서 melting이 시작되면서 급격히 연신 방향으로의 배향 결정이 감소하는 결과를 나타내고 있다. 또한 온도가 증가함에 따라 연신 방향으로 배향된 결정이 형성되는 정도는 초기의 배향 상태에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 한편, gauche conformer의 CH\textsubscript{2} wagging peak (1385cm\textsuperscript{-1})는 온도에 크게 영향을 받지 않는 결과를 나타내고 있다.

Fig.4에 일축 연산된 시료의 DSC thermogram과 methylene unit의 trans conformer와 gauche conformer의 특성을 나타내는 1358cm\textsuperscript{-1}과 1385cm\textsuperscript{-1} band의 structural factor(Ao)의 비율을 온도의 함수로 나타내었다. 이의 결과를 통해 DSC에서 관찰되는 결정화 및 melting과 같은 거시적 전이 현상과 segment 내의 conformer 변화 동영상의 상관 관계를 관찰할 수 있었다.

4. 참고 문헌
2. 박수철, 이한섭, 김영호, 한국 심유 공학회 추계 학술 발표회 논문집, 154, 1997
Fig. 2  Spatial orientation parameters of CH₂ wagging (trans, 1358 cm⁻¹) as a function of temperature. x(MD), y(TD), z(ND)  ( ■ DR 1x1  ○ DR 2x1  △ DR 4x1 )

Fig. 3  Spatial orientation parameters for CH₂ wagging (gauche, 1385 cm⁻¹) as a function of temperature. x(MD), y(TD), z(ND)  ( ■ DR 1x1  ○ DR 2x1  △ DR 4x1 )

Fig. 4  Relative content of trans conformers in uniaxially drawn PTMT films as a function of temperature. ( Solid line : DSC thermogram )