

# Three-Dimensional Orientation Study on the Uniaxially Drawn Poly(trimethylene terephthalate) Films with Polarized FTIR-ATR Spectroscopy using Germanium Crystal

박수철, 이한섭, 김영호\*

인하대학교 섬유공학과, \*충실대학교 섬유공학과

## 1. 서 론

적외선 분광법은 고분자내의 각각의 segment의 특성을 선택적으로 관찰할 수 있는 장점으로 인하여 고분자 물질의 배향 및 conformation, 결정화 거동을 관찰하는데 널리 사용되어 왔다. 적외선 분광법의 한 방법으로서 ATR 방법은 denser medium인 crystal을 지나는 IR beam이 crystal과 rarer medium인 시료와의 계면에서 일어나는 내부 전반사 현상을 응용한 방법이다. 내부 전반사가 일어날 때 시료와 crystal의 계면에서 형성되는 evanescent wave가 고분자 시료와의 상호 작용에 의한 absorption spectrum을 통해 시료의 특성을 분석하는 방법이다. 따라서 ATR spectroscopy를 사용할 경우 시료의 표면 특성만을 선택적으로 관찰할 수 있는 특징과 함께 적외선 분광법의 가장 널리 사용되고 있는 투과에 의한 방법으로는 관찰이 불가능한 thick film 및 fiber, fabric, coating의 다양한 형태의 시료의 분석이 가능한 장점이 있다. 또한, 무엇보다 ATR 방법이 갖는 가장 큰 장점은 IR beam의 전기장 성분이 시료면의 두 방향과 두께 방향으로 모두 존재하기 때문에 편광된 IR beam을 사용하여 시료의 3차원 배향 분석이 가능하다는 점이다.<sup>1</sup>

본 연구에서는 polarized FTIR-ATR spectroscopy를 사용하여 일축 연신 poly(trimethylene terephthalate, PTMT) 필름의 3차원 segment 배향 및 conformation 변화, strain-induced crystallization 현상을 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시 료

PTMT 필름은 테레프탈산(TPA)과 1,3-propanediol을 원료로 중합한 고분자 칩을 245°C에서 ( $T_m=228^\circ\text{C}$ ) 1.5metric tons의 압력으로 2분 동안 melt-pressing 한 후에 찬물에 급냉시켜 만들었다. 이렇게 만들어진 non-oriented amorphous PTMT film을 55°C ( $T_g=35^\circ\text{C}$ )에서 10%/sec의 속도로 일축 연신을 하여 oriented PTMT film을 준비하였다. Fig. 1에서 필름의 각 방향을 작교 좌표계로 나타내었다.

### 2.2 ATR measurement

Sung and Hobbs에 의해 고안된 symmetrically double edged germanium crystal (25x25x3mm, 45°)과 rotatable sample holder, variable angle ATR attachment로 구성된 ATR setup을 사용하여<sup>2</sup> ATR crystal을 지나는 IR beam이 시료와의 계면에서의 입사각을 45°로 하여 spectrum을 얻었다. ATR crystal과 detector 사이에 wire grid polarizer를 설치하여 crystal을 통과한 IR beam의 한쪽 방향의 전기장 성분만이 detector로 지나게 하였다. 액체 질소로 냉각된 mercury-cadmium-telluride detector를 사용하여 resolution 2.0cm<sup>-1</sup>, 100 scan의 조

건으로 각각의 시료마다 시료와 polarizer 의 방향을 각각 90° 씩 회전하여 4 개의 spectrum 을 얻었다.

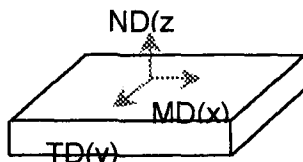


Fig. 1 Definition of three spatial axes of PTMT film

### 3. 결과 및 고찰

본 연구진은 본 연구에 앞서 이미 KRS-5 ATR crystal 을 사용하여 일축 및 이축 연신 PTMT 필름의 배향 및 conformation 변화 거동에 대한 연구를 수행하였다.<sup>3</sup> 이전의 연구에서 KRS-5 crystal 을 사용하여 얻은 spectrum 을 통해서는 1600~1200cm<sup>-1</sup> 영역의 peak 를 제외한 나머지 peak 의 absorbance 가 매우 커서 정량 분석이 곤란하였다. 그러나 본 연구에서 germanium crystal 을 사용한 경우에는 모든 영역의 peak 의 absorbance 가 정량 분석에 적당한 spectrum 을 얻을 수 있었다. 이는 germanium 의 굴절률이 4.0 으로 KRS-5 의 굴절률 2.38 보다 매우 크기 때문에 germanium crystal 을 사용하여 얻은 spectrum 의 effective thickness 가 약 1/10 가량 작기 때문으로 생각된다.<sup>1</sup> ( $d_e(TE\ wave, KRS-5) = 3.29\ \mu\text{m}$ ,  $d_e(TE\ wave, Ge) = 0.32\ \mu\text{m}$  for  $n_p = 1.58$ , incident angle = 45°, wavenumber = 1500cm<sup>-1</sup>) 따라서 본 연구에서는 germanium crystal 을 사용하여 Table 1 에서 나타낸 PTMT 의 여러 peak 의 분석이 가능해짐에 따라 이전의 KRS-5 crystal 을 통해 관찰하였던 PTMT 의 glycol unit 의 배향 거동뿐만 아니라 aromatic ring 의 배향 거동의 관찰이 가능해짐으로 인해 PTMT 의 전체적인 배향 거동을 이해할 수 있었다.

Table 1. IR band assignment of PTMT

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	
1715	C=O stretching
1475, 1450	CH <sub>2</sub> bending
1410	Aromatic ring vibration
1385	CH <sub>2</sub> wagging (gauche conformer)
1358	CH <sub>2</sub> wagging (trans conformer)
1120, 1020	Aromatic ring C-H in-plane vibration
875, 730	Aromatic ring C-H out-of-plane vibration

시료의 3 차원 배향 분석을 위해서는 각각의 시료마다 시료의 방향과 polarizer 의 방향을 각각 90° 씩 회전하여 ( Transverse Electric (TE) / Transverse Magnetic (TM) wave ) 4 개의 spectrum 을 얻어야 한다. 이렇게 얻은 각각의 spectrum 으로부터 특정 peak 의 absorbance 를 구하게 되면, 식(1)을 통해 시료의 x, y, z 방

향의 attenuation indices ( $k_x, k_y, k_z$ )를 계산할 수 있다. Attenuation indices 는 IR beam 이 시료의 x, y, z 방향에  
 서의 absorbance 값으로 시료의 배향을 나타내는 값이다. Structural factor ( $A_o = (k_x+k_y+k_z)/3$ )는 시료의 x, y,  
 z 방향의 각각의 attenuation index 의 평균값으로서, 이는 배향에 관계없이 시료 전체의 흡수를 나타낸다.  
 Orientation parameters ( $A'_x = k_x/A_o, A'_y = k_y/A_o, A'_z = k_z/A_o$ ) 는 시료의 x, y, z 방향에서의 상대적 흡수의 정도  
 를 나타내는 값이다.

$$\begin{aligned}
 A_{TE, x} &= \alpha A_x \\
 A_{TM, x} &= \beta A_y + \gamma A_z \\
 A_{TE, y} &= \alpha A_y \\
 A_{TM, y} &= \beta A_x + \gamma A_z
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{aligned}
 \alpha &= \frac{4n^2 \cos \theta}{(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2} (1 - n^2)} \\
 \beta &= \frac{4n^2 \cos \theta (\sin^2 \theta - n^2)}{(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2} (\sin^2 \theta - n^2 + n^4 \cos^2 \theta)} \\
 \gamma &= \frac{4n^2 \cos \theta \sin^2 \theta}{(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2} (\sin^2 \theta - n^2 + n^4 \cos^2 \theta)} \\
 n &= \frac{n_{polymer}}{n_{crystal}}
 \end{aligned}
 \quad (1)$$

Fig. 2 와 Fig.3 은 각각 일축 연신 PTMT 필름의 연신비에 대한  $1358\text{cm}^{-1}$  peak 와  $1385\text{cm}^{-1}$  peak 의  
 attenuation indices 및 structural factor, orientation parameters 의 변화를 나타낸 것이다. 이 두 peak 는 모두  
 PTMT 의 methylene unit 의 특성을 나타내는 peak 로서 transition moment vector 의 방향이 고분자 chain 축에  
 평행한 parallel dichroism 을 나타내는 peak 이다. 특히,  $\text{CH}_2$  group 의 trans conformer 의 특성을 나타내는  
 $1358\text{cm}^{-1}$  peak 는 PTMT 의 결정의 특성을 나타내는 peak 이다.<sup>4</sup> Fig. 2 에서  $1358\text{cm}^{-1}$  peak 는 연신비 1 에  
 서 x, y, z 방향 모두의 attenuation index 와 orientation parameter 가 모두 같은 값을 갖는 isotropic amorphous  
 상태이지만, 연신이 가해지면 연신 방향(x)으로의 attenuation index 와 orientation parameter 가 연신비 2.5 이  
 하까지 서서히 증가하다가 연신비 2.5 이상에서 급격히 증가하는 결과를 나타내고 있다. 또한  $1358\text{cm}^{-1}$   
 peak 의 structural factor 역시 연신비 2.5 이상에서 급격히 증가하는 결과를 나타내고 있다. 이는 PTMT  
 필름이 일축 연신에 의해 연신비 2.5 에서 연신 방향으로의 배향과 trans conformer 의 함량이 급격히 증가  
 하는 것을 나타내는 것이다. 한편, methylene unit 의 gauche conformer 의 특성을 나타내는  $1385\text{cm}^{-1}$  peak 역  
 시 연신비가 증가함에 따라 연신 방향으로의 배향이 증가하는 것을 볼 수 있고, 이는  $1358\text{cm}^{-1}$  peak 에 비  
 교해 배향이 매우 작게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 PTMT 필름이 연신비 2.5 에서 strain-induced  
 crystallization 현상이 수반되기 것과 관련하여 생각할 수 있다.<sup>4</sup> 즉, 연신에 의해 연신 방향으로 배향된  
 결정 성분이 생겨나게 되면, 비결정 영역에 비해 분자의 운동성이 매우 작은 결정은 연신 과정에서 배향  
 완화 효과가 작아지기 때문에, 결과적으로 형성된 배향이 잘 유지되어  $1358\text{cm}^{-1}$  peak 의 배향과 함량이 연  
 신비 2.5 에서 급격히 증가하는 것이다. 한편 결정의 특성을 나타내지 않는  $1385\text{cm}^{-1}$  peak 는 상대적으로  
 배향 완화의 정도가 크게 작용하여  $1358\text{cm}^{-1}$  peak 에 비해 배향의 정도가 작게 나타나는 것이다.  $1385\text{cm}^{-1}$   
 peak 역시 연신비 2.5 에서 다른 연신비에 비해 배향이 증가하는 정도가 크게 나타나는 것을 볼 수 있다.  
 이는 연신비 2.5 에서부터 연신에 의한 배향된 결정이 형성되면, amorphous 영역에 비해 상대적으로 분자  
 의 운동성이 작은 결정이 비결정 영역의 분자 운동을 장애하는 요소로 작용하여 결국 비결정 영역만 존  
 재하는 상태보다 비결정 영역에서의 배향 완화를 감소시키기 때문으로 생각할 수 있다. 또한, 연신비가  
 증가함에 따라 trans conformer 의 함량이 증가하는 것과 상반되게 gauche conformer 의 함량은 감소하는 결

과를 나타내고 있다. 이는 연신에 의해 초기에 amorphous의 random coil 형태의 고분자 chain이 전체적으로 extended 형태로 바뀌어가기 때문으로 생각할 수 있다.

Fig. 4에서는 C=O stretching ( $1715\text{cm}^{-1}$ ) peak의 attenuation indices와 orientation parameters의 연신비에 따른 변화를 나타내었다.  $1715\text{cm}^{-1}$  peak는 perpendicular dichroism을 나타내는 peak로서 연신비가 증가함에 따라 연신 방향으로의 attenuation index와 orientation parameter는 감소하는 반면, 연신 방향에 수직인 필름의 y, z 방향으로의 배향은 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한  $1715\text{cm}^{-1}$  peak는 연신에 의해 structural factor의 변화의 정도가 거의 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 이는  $1715\text{cm}^{-1}$  peak가 시료의 conformation과 결정화도에 무관한 peak이기 때문으로 이는  $1715\text{cm}^{-1}$  peak의 배향 거동이 결정과 비결정 모두의 특성을 나타내는 시료의 평균적인 배향의 정도를 나타내는 것임을 알 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 6는 각각 PTMT의 aromatic ring unit의 C-H in-plane bending ( $1120\text{cm}^{-1}$ ,  $1020\text{cm}^{-1}$ )과 C-H out-of-plane bending vibration peak ( $875\text{cm}^{-1}$ ,  $730\text{cm}^{-1}$ )의 연신비에 따른 orientation parameter의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5의 C-H in-plane bending vibration은 parallel dichroism 특성을 갖는 peak인 반면, C-H out-of-plane bending vibration은 perpendicular dichroism 특성을 갖는 peak이다. 따라서 Fig. 5의 C-H in-plane bending vibration peak는 연신비가 증가함에 따라 연신 방향(x)으로의 orientation parameter가 증가하고 연신 방향에 수직인 두 방향(y, z)으로의 orientation parameter는 감소하는 결과를 나타내고 있다. 반면, Fig. 6의 C-H out-of-plane bending vibration peak는 연신비가 증가함에 따라 연신 방향으로의 orientation parameter가 감소하고 연신 방향에 수직인 두 방향으로의 orientation parameter는 감소하는 결과를 나타내고 있다. 그러나 연신비의 변화에 대한 aromatic ring의 배향 거동은 methylene unit의 배향이 연신비 2.5에서 급격히 변화하는 것과 달리 연신비에 대해 거의 직선적으로 변화하는 결과를 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

이상에서 일축 연신 PTMT 필름의 연신비에 따른 MD, TD, ND 방향의 배향 거동을 polarized FTIR-ATR spectroscopy를 사용하여 관찰하였다. PTMT의 methylene unit의 특성을 나타내는 peak의 배향 거동은 strain-induced crystallization 현상이 나타나는 연신비 2.5를 기준으로 연신 방향으로 배향이 크게 증가하는 결과를 나타내는 반면, aromatic ring의 특성을 나타내는 peak는 연신비에 대해 연신 방향으로의 배향이 거의 직선적으로 증가하는 것을 관찰하였다.

#### 5. 참 고 문 헌

1. N. J. Harrick, "Internal Reflection Spectroscopy", 3rd ed. : Harrick Scientific Corp., Ossining, New York, 1987
2. C. S. P. Sung and J. P. Hobbs, *Chem. Eng. Communi.*, **30**, 229, 1984
3. 박수철, 이한섭, 김영호, 한국 섬유 공학회 추계 학술 발표회 논문집, 154, 1997
4. 박수철, 이한섭, 김영호, 한국 섬유 공학회 추계 학술 발표회 논문집, 244, 1998

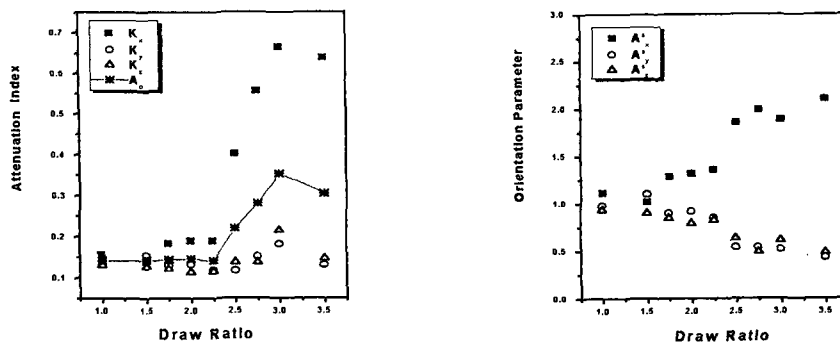


Fig. 2 Attenuation indices and orientation parameters of  $\text{CH}_2$  wagging vibration ( trans conformer,  $1358\text{cm}^{-1}$  ) of uniaxially drawn PTMT films as a function of draw ratio

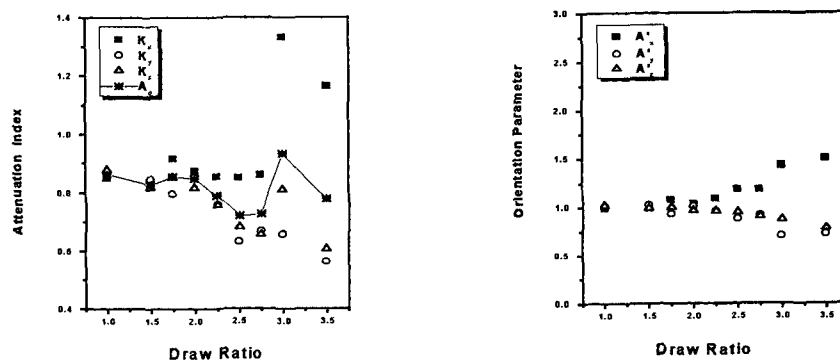


Fig. 3 Attenuation indices and orientation parameters of  $\text{CH}_2$  wagging vibration ( gauche conformer,  $1385\text{cm}^{-1}$  ) of uniaxially drawn PTMT films as a function of draw ratio

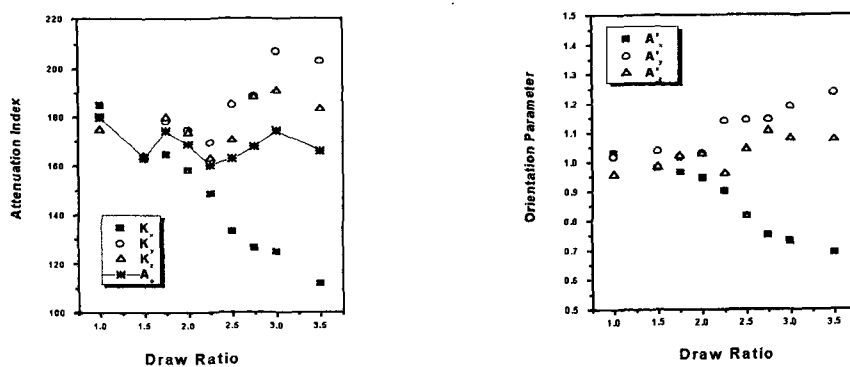


Fig. 4 Attenuation indices and orientation parameters of  $\text{C}=\text{O}$  stretching vibration (  $1715\text{cm}^{-1}$  ) of uniaxially drawn PTMT films as a function of draw ratio

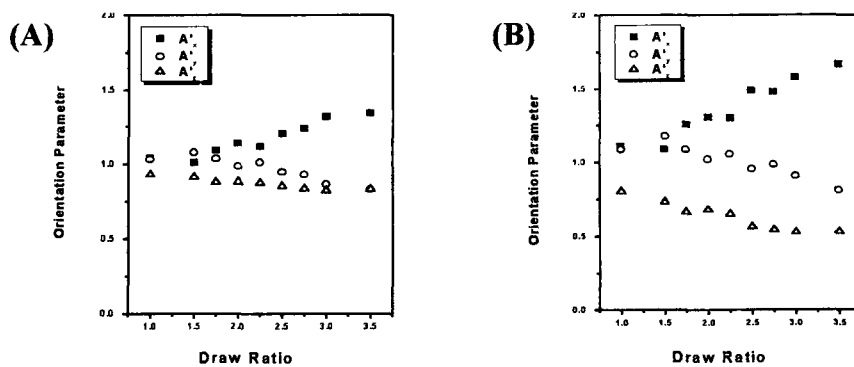


Fig. 5 Orientation parameters of aromatic ring C-H in-plane bending vibration of uniaxially drawn PTMT films as a function of draw ratio (A: 1120cm<sup>-1</sup>, B: 1020cm<sup>-1</sup>)

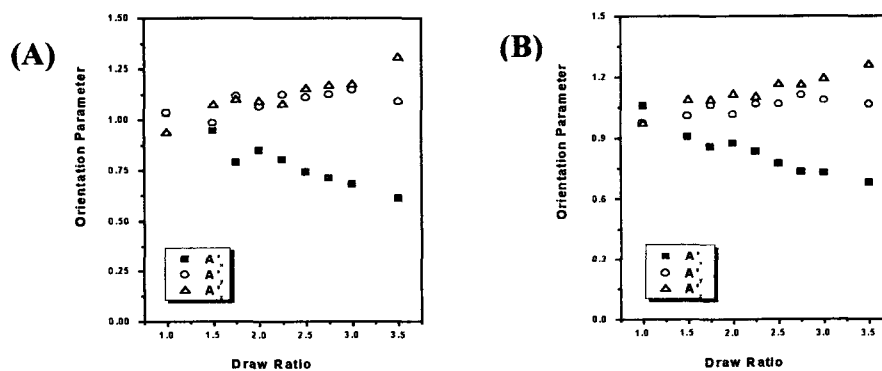


Fig. 6 Orientation parameters of aromatic ring C-H out-of-plane bending vibration of uniaxially drawn PTMT films as a function of draw ratio. (A: 875cm<sup>-1</sup>, B: 730cm<sup>-1</sup>)