

## 새로운 FTIR-ATR 방법(Peak combination method)을 이용한 PTT 분자사슬의 3차원 배향 분석

박기호, 이한섭  
인하대학교 섬유공학과

### New FTIR-ATR method (Peak combination method) for 3-dimensional orientation of PTT polymers

Ki Ho Park , Han Sup Lee  
Department of Textile Engineering, In-Ha University, In-cheon, Korea

#### 1. 서 론

섬유 고분자 물질의 물리적 성질은 물질의 화학적 구조뿐만 아니라 분자의 배향과 결정화도와 같은 내부 구조에 의해 크게 영향을 받는다. 적외선 분광법은 특정 segment의 배향과 conformation, 결정화도와 같은 내부 구조의 변화를 선택적으로 관찰할 수 있는 장점으로 인하여 섬유 고분자 물질의 연구에 널리 사용되고 있다. 특히 적외선 분광법의 한 방법인 ATR (Attenuated Total Reflection) 방법은 투과에 의한 방법으로는 관찰이 불가능한 fiber, fabric, coating, thick film과 같은 형태의 시료를 관찰할 수 있는 특징이 있으며 무엇보다 가장 큰 장점은 시료의 Machine Direction (MD) , Transverse Direction (TD) , Normal Direction (ND)의 세 방향으로 필름의 3차원적 배향 분석이 가능하다는 점이다.<sup>1)</sup> 그러나 이는 시료와 ATR crystal 사이의 optical contact 가 실험상으로 ideal 하다는 조건을 만족하지 못하기 때문에 현재 ATR 방법을 사용하여 3차원적 분자 배향을 결정하는 방법으로는 reference peak 가 존재하여 spectrum을 normalization 하는 방법이 가장 많이 이용되고 있다<sup>2)</sup>. 하지만 이러한 normalization 방법은 시료에 reference band 가 존재하지 않으면 분석이 불가능하다는 제약이 있기 때문에 ATR 방법은 현재 널리 사용되지 못하고 있다.

본 연구에서는 이러한 reference peak 가 존재하지 않는 시료에 대하여 편광된 IR beam을 이용하여 연신축에 대하여 parallel 특성을 보이는 peak 와 perpendicular 특성을 보이는 두 개의 peak를 combination하여 얻은 peak를 reference로 사용하여 지금까지 분석이 불가능하였던 시료의 3차원 배향 분석에 관한 정보를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 제시된 방법의 유용성을 확인하기 위하여 이미 reference peak 로 널리 알려진  $1410\text{cm}^{-1}$  peak 가 존재하는 PTT 시료를 본 연구실에서 시도한 'Peak combination method' 와 비교하여 ATR 3차원 배향 분석이 가능함을 확인 하였고 , 현재 reference peak 가 존재하지 않아 ATR 3차원 배향 분석이 불가능하였던 PEN , PTN 의 3차원 배향 분석이 가능함을 확인 하였다.

#### 2. 실험방법

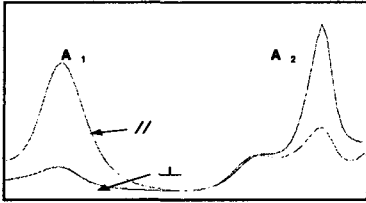
##### 2.1 시료

PTT , PEN, PTN 시료는 각각  $250^{\circ}\text{C}$  ,  $310^{\circ}\text{C}$  ,  $275^{\circ}\text{C}$  2 metric tons 로 약 2 분간 melt-press 한후 찬물에 급냉 한 후 이렇게 만들어진 non-oriented amorphous film을  $50^{\circ}\text{C}$  ,  $145^{\circ}\text{C}$  ,  $95^{\circ}\text{C}$  에서 초기 길이 20 mm , 50mm/min 속도로 각 연신 비 1.5 , 2 , 2.5 , 3 , 3.5 , 4 연신을 하여 일축연신 film을 만들었다.

##### 2.2 ATR measurement

ATR 측정은 symmetrically double edged parallelogram crystal ( $25\times 25\times 3\text{mm}$ ,  $45^{\circ}$  cut, Harrick Scientific Corp.)과 rotatable sample holder (Harrick Scientific Corp.) , variable angle ATR attachment (Nicolet Corp.)로 구성된 ATR setup을 사용하였으며, wire grid polarizer (Harrick

Corp.)를 사용하여 편광 시켜 다음과 같은 방법으로 peak combination을 시도하였다.



**A<sub>1</sub>** ; parallel peak  
**A<sub>2</sub>** ; perpendicular peak

일반적인 reference peak 가 존재하여 spectrum을 normalization 하는 방법은  $\frac{A_{//}}{A_{\perp}} = 1$  이라는 점을 착안하여 옆의 그림과 같은 두 가지 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> 의 두가지 흡수 spectrum을 이용하여, 다음과 같이  $\frac{A_1'' + cA_2''}{A_1' + cA_2'} = 1$  이 되는 상수값 c를 구하여 ATR spectrum을 보정하여 3차원 orientation parameter를 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

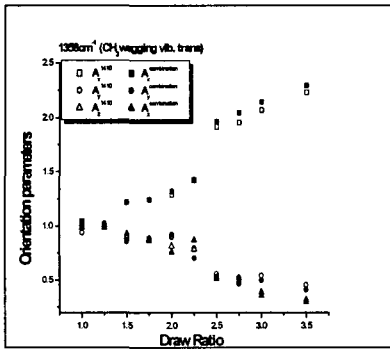


그림1. PTT 내의 1410 peak와 combination peak를 이용한 draw ratio 에 따른 3차원 orientation parameter 의 변화.

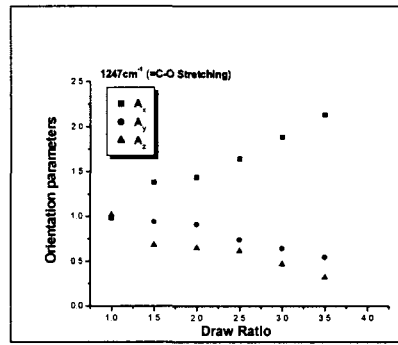


그림2. PEN의 draw ratio에 따른 1247 (C-O stretching) peak의 3차원 orientation parameter의 변화.

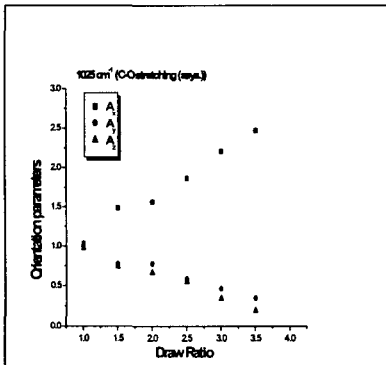


그림3. PTN의 draw ratio에 따른 1026 (C-O stretching) peak의 3차원 orientation parameter의 변화.

그림1을 보면reference peak 로 널리 쓰이는 1410 peak와 새로운 normalization 방법인 combination peak method 방법으로 각각 draw ratio 에 따른 orientation parameter를 분석한 결과, 거의 유사한 변화를 보였고 이를 통하여 지금까지 3차원 배향 분석이 불가능 하였던 시료의 분석이 가능함을 확인 하였다. 이를 토대로 그림 2, 3 에서는 reference peak 가 존재하지 않아 3차원 배향분석이 불가능 하였던 PEN, PTN 에 대하여 각 draw ratio 에 따른 orientation parameter의 변화를 분석하여 3차원 분자 배향의 변화를 관찰하였다.

### 4. 참고문헌

- 1) Flournoy, P. A.; Schaffers, W. J. *Spectrochim Acta* 1966, 22, 5-1
- 2) Walls, D. J. *Appl. Spectrosc.* 1991, 45, 1193-11