

Temperature-Induced Structural Changes of Oriented PTMT Films

박수철, 이한섭, 김영호*

인하대학교 섬유공학과, *승실대학교 섬유공학과

1. 서론

고분자 물질의 물리적 성질은 물질의 화학적 구조뿐만 아니라 분자의 배향과 결정화도와 같은 내부 구조에 의해 크게 영향을 받는다. 상업적으로 생산되는 대부분의 고분자 물질은 강도와 치수 안정성 등의 물리적 성질을 향상시키기 위해 연신과 annealing의 공정을 통해 분자의 배향과 결정화도를 증가시킨다. 따라서 고분자 물질의 물리적 성질을 이해하기 위해서는 연신과 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 일축 및 이축 연신에 의한 분자의 배향과 conformation의 변화 거동에 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 테레프탈산(TPA)과 1,3-propanediol 을 원료로 중합한 고분자 칩을 245°C에서 ($T_m=228^\circ\text{C}$) 1.5metric tons 의 압력으로 2분 동안 melt-pressing 한 후에 찬물에 급냉시켜 만들었다. 이렇게 만들어진 non-oriented amorphous PTMT film 을 55°C ($T_g=35^\circ\text{C}$)에서 10%/sec 의 속도로 일축 및 이축 연신을 하여 oriented amorphous PTMT film 을 준비하였다.

2.2 ATR measurement

Fig.1 은 ATR 방법을 이용한 PTMT film 의 온도 변화에 따른 내부 구조 변화를 관찰하기 위해 서 고안된 실험 장치와 본 연구에서 사용된 ATR crystal 을 나타내었다. Rotatable ATR sample holder 에 heating plate 를 설치하여 시료의 온도를 변화시킬 수 있도록 하였다. 한편, ATR spectra 를 통해 시료의 3-dimensional 배향을 구하기 위해서는 시료와 polarizer 의 방향을 각각 90°씩 회전하여 4 개의 coordinates 에서의 spectra 를 얻어야 한다. Conventional ATR crystal 은 crystal 의 두 면에만 경사가 있어 IR beam 이 crystal 의 한쪽 방향으로만 통과하게 된다. 따라서 시료의 방향을 90° 회전 하기 위해서는 시료를 crystal 에 remounting 하여야 한다. 그러나 이러한 시료와 crystal 의 remounting 은 시료와 crystal 의 optical contact 가 계속해서 변하게 되고, 본 연구에서와 같이 시료 의 온도를 변화시키는 경우에는 시료의 온도를 일정하게 유지시키기 어려운 실험상의 제약이 있다. 따라서 Fig.1 의 symmetrically double edged parallelogram crystal 을 사용함으로써 이러한 실험 상의 문제점을 해결하였다. 즉, symmetrically double edged parallelogram crystal 은 crystal 의 네 개의 면이 모두 경사가 있어 IR beam 이 crystal 의 두 방향으로 통과할 수 있다.³ 따라서 rotatable sample holder 와 symmetrically double edged parallelogram crystal 을 사용하여 시료의 remounting 없이 시료의 방향을 회전하여 spectrum 을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 이러한 실험 장치를 사용하여 연신비 다른 PTMT film ($DR=1, 2, 4$)을 상온에서 230°C까지 ($T_m=225^\circ\text{C}$) 온도를 변화시키면서 각각의 온도에서의 ATR spectrum 을 얻었다.

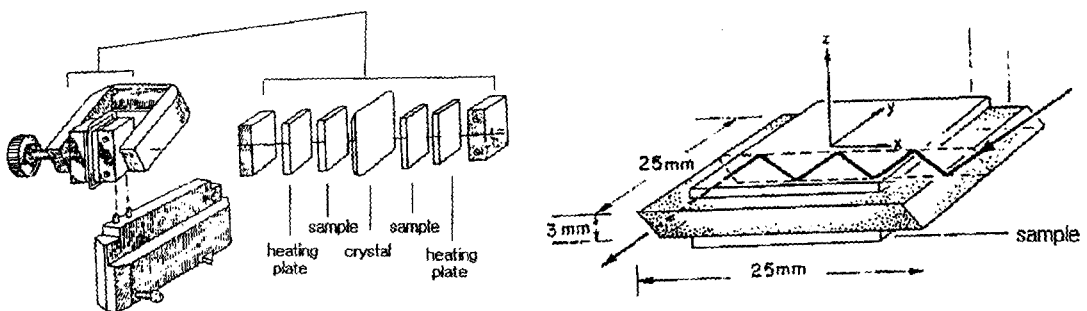


Fig.1 Schematics of rotatable ATR sample holder with heating plate and symmetrically double edged parallelogram crystal.³

3. 결과 및 고찰

Fig.2 와 Fig.3 에서 연신비가 다른 일축 연신된 PTMT film ($dr=1, 2, 4$) 의 온도가 증가함에 따른 methylene unit 내의 trans conformer 의 CH_2 wagging (1358cm^{-1}) band 와 gauche conformer 의 CH_2 wagging (1385cm^{-1}) band 의 segmental orientation 의 변화를 나타내었다. Fig.2 에서 gauche conformer 의 CH_2 wagging (1358cm^{-1}) band 의 상온에서의 결과를 보면, 연신하지 않은 시료와 연신비 2 의 시료는 연신 방향(MD, x)으로의 배향이 거의 이루어져 있지 않지만, 연신비 4 의 시료는 상대적으로 연신 방향으로의 배향이 매우 크게 이루어져 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig.3 의 gauche conformer 의 CH_2 wagging (1385cm^{-1}) band 는 연신에 의한 배향의 변화가 거의 나타나지 않는 결과를 나타내고 있다. 따라서 trans conformer 가 gauche conformer 에 비해 배향에 매우 민감한 것을 확인할 수 있다. 이는 trans conformer 의 CH_2 wagging band 가 결정 영역의 특성을 나타내는 반면, gauche conformer 의 CH_2 wagging band 는 결정의 특성을 나타내지 않기 때문이다. 한편, 각각의 연신비가 다른 일축 연신된 PTMT film 의 온도 변화에 따른 trans conformer 의 CH_2 wagging (1358cm^{-1}) band 의 배향 인자 (orientation parameter)의 변화를 살펴보면, 연신하지 않은 시료는 온도가 증가하여도 시료의 x (MD), y (TD), z (ND) 방향의 배향 인자의 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있다. 그러나 초기 배향이 존재하는 시료의 경우에는 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 사이에서 연신 방향으로 배향된 결정의 함량이 급격히 증가한다. 225°C 부근에서 melting 이 시작되면 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 conformer 의 CH_2 wagging peak (1385cm^{-1})는 온도에 크게 영향을 받지 않는 결과를 나타내고 있다.

Fig.4 에 일축 연신된 시료의 DSC thermogram 과 methylene unit 의 trans conformer 와 gauche conformer 의 특성을 나타내는 1358cm^{-1} 과 1385cm^{-1} band 의 structural factor (A_0)의 비율을 온도의 함수로 나타내었다. 이의 결과를 통해 DSC 에서 관찰되는 결정화 및 melting 과 같은 거시적 전이 현상과 segment 내의 conformer 변화 거동과의 상관 관계를 관찰할 수 있었다.

4. 참고 문헌

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

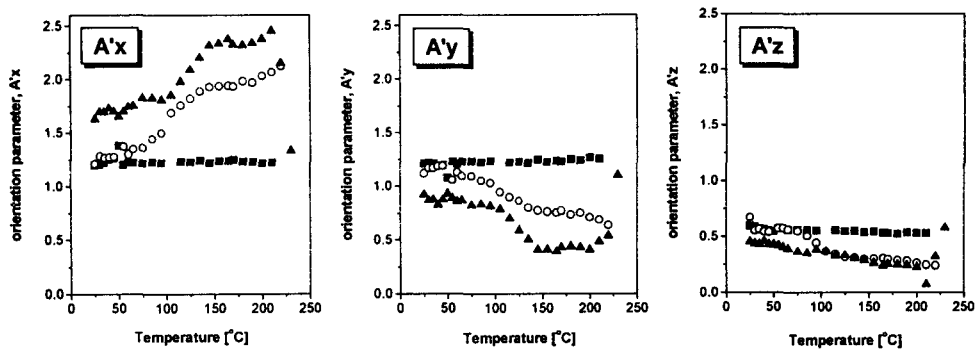


Fig.2 Spatial orientation parameters of CH₂ wagging (trans, 1358cm⁻¹) as a function of temperature. x(MD), y(TD), z(ND) (■ DR 1x1 ○ DR 2x1 ▲ DR 4x1)

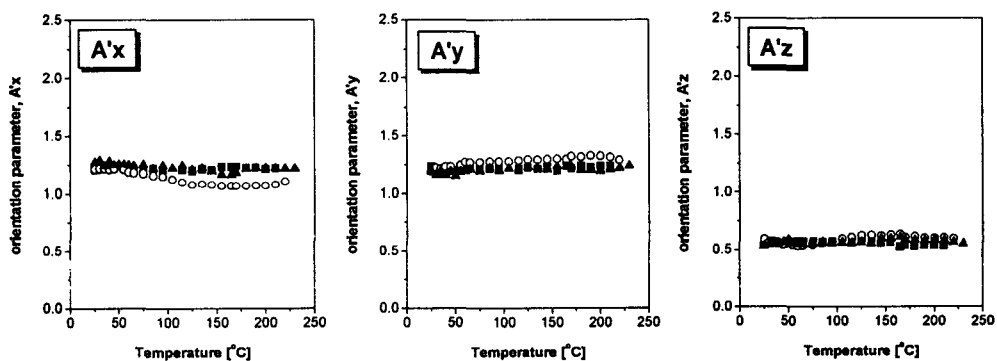


Fig.3 Spatial orientation parameters for CH₂ wagging (gauche, 1385cm⁻¹) as a function of temperature. x(MD), y(TD), z(ND) (■ DR 1x1 ○ DR 2x1 ▲ DR 4x1)

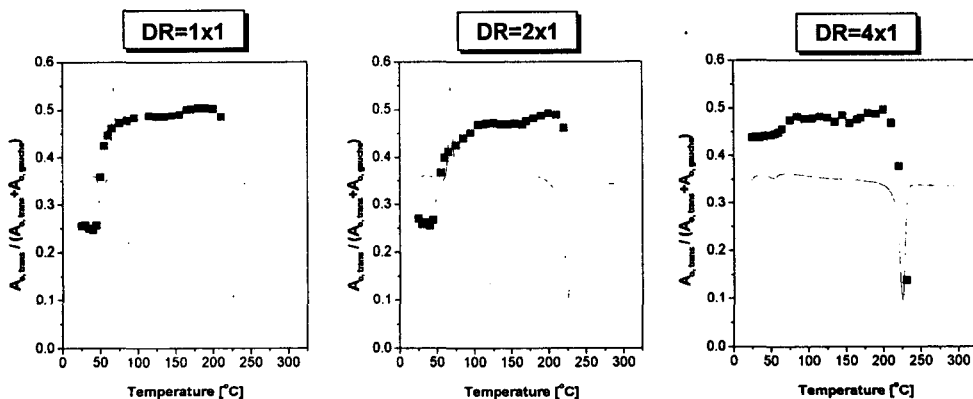


Fig.4 Relative content of trans conformers in uniaxially drawn PTMT films as a function of temperature. (Solid line : DSC thermogram)