Polymer(Korea) Vol. 20, No. 6, pp 1042-1048(1996)

FTIR Spectroscopy를 이용한 Oriented Isotactic Polypropylene Film의 분자배향에 관한 연구

옥 재 훈·송 기 국†

경희대학교 공과대학 화학공학과, 경희대학교 재료과학연구소

(1996년 10월 7일 접수)

FTIR Spectroscopic Studies on Molecular Orientation of Oriented Isotactic Polypropylene Film

Jaehoon Ok and Kigook Song†

Department of Chemical Engineering and Institute of Materials Science and Technology, Kyung Hee University, Yongin-gun, Kyunggi-do 449-701, Korea

(Received October 7, 1996)

요 약: iPP와 같은 semicrystalline 고분자에서는 연신에 따라 결정과 무정형 각 상의 분자 배향이 다른 상태로 보여지는데 polarized FTIR spectroscopy를 사용하여 각 상의 배향상태 변화를 조사하였다. 결정상에 존재하는 사슬의 특성 band인 998 cm^{-1} 피이크를 결정상의 배향함수를 구하는데 사용하였고 결정과 무정형의 두 상에서 모두 나타나는 average phase의 974 cm^{-1} 피이크를 이용하여 무정형상의 배향함수를 구하는데 이용하였다. 실험적으로 얻은 dichroic ratio로부터 Hermans orientation function과 연신축 방향과 고분자 사슬들이 이루는 orientation angle을 구하여 연신비에 따른 변화를 각 상에 대하여 관찰하였다. 결정상태에 있는 사슬들의 경우 연신비가 3일 때 배향각이 34°였으나 무정형상의 경우 48°의 각을 이루고 배향이 되었다. 시료의 연신비가 증가하면서 초기에 급격하게 증가하던 orientation function은 연신비가 2를 넘으면서 서서히 증가하였다. 이러한 연신에 따른 변화는 birefringence를 측정하여 관찰한 배향상태의 변화와 동일하였다.

ABSTRACT: In a semicrystalline polymer such as iPP, molecular orientations in crystalline and amorphous phases exhibit different behaviors during orientation of a sample. We studied such behaviors using a polarized FTIR spectroscopic technique. The peak at 998 cm^{-1} which is a characteristic band of the crystalline phase has been used in obtaining the orientation function of the crystalline phase while the peak at 974 cm^{-1} has been used for the amorphous phase. Hermans orientation function and the orientation angle between drawing axis and chain axis have been derived from the dichroic ratio. When the draw ratio is 3, the orientation angles of crystalline and amorphous phases are 34° and 48°, respectively. As the draw ratio becomes larger than 2, the orientation function which increases rapidly in an early stage increases slowly. Such an observation of the change in orientation function with the draw ratio has been confirmed in the study of optical birefringence measurements.

Keywords: iPP film, FTIR spectroscopy, dichroism, Hermans orientation function, birefringence.

서 론

고분자 산업에서 plastic, fiber, film 등의 성형품은 상업적으로 매우 중요한 위치를 차지하고 있으며 이러한 고분자 성형품의 기계적인 성질은 고분자내에 존재하는 구조의 여러 특징인 고분자 사슬의 배향정도, 결정의 크기 및 형태, morphology 등의 superstructure에 의존한다. 특히 고분자 사슬의 배향정도는 고분자의 기계적, 전기적 또는 광학적 성질에 매우 큰 영향을 주는데[1] 이는 고분자 특유의 1차원적인 사슬구조 형태에 의하여 분자상태의 anisotropy를 갖고 있기 때문이다. 사출, 압출, rolling, 연신 등의 여러 고분자 가공공정 중에서 고분자 사슬의 배향이 이루어지는데, 고분자 사슬의 배향정도에 따라 최종 고분자 제품의 성질이 달라지므로 이러한 고분자 사슬의 배향을 측정하는 방법은 많은 연구가 되어 왔다.[2-4] 분자 상태에서의 고분자 사슬의 배향을 측정하는 방법에는 x-ray diffraction, IR dichroism, optical birefringence 측정 등이 사용되어지고 있는데, x-ray diffraction 방법을 이용한 실험은 장비의 고가성과 실험의 어려움이 있고, optical birefringence 측정 방법은 분자상태에서의 깊은 정보를 얻기가 어려운 문제점이 있는 반면에 IR spectroscopy를 이용하는 방법은 분자 상태에서 고분자 사슬의 배향뿐만 아니라 각 관능기의 배향정도, 공정에 따른 고분자 conformation의 변화를 알아낼 수 있고, 쉽게 적용할 수 있는 실험방법으로 많은 관심을 끌어왔다.[5]

본 연구에서는 isotactic polypropylene (iPP) film을 상온에서 한 방향으로 연신시킬 때 변화하는 고분자 사슬의 배향정도를 polarized FTIR spectroscopy를 이용하여 조사하였다. 고분자 사슬에 의한 IR beam의 흡수는 주어진 진동운동의 transition dipole의 변화량에 비례하기 때문에 편광이 된 beam을 사용할 경우, 진동운동의 transition moment가 beam의 편광방향과 평행일 때 최대의 흡수가 일어나게 되고 수직일 때는 흡수가 일어나지 않게 된다. 연신 방향에 대하여 평행한 편광에 의한 흡수를 $A_{\parallel}$, 수직 편광에 의한 흡수를 $A_{\perp}$라할 때 두 흡수 IR 피이크의 비 $D=\frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}}$를 dichroic ratio라고 한다. Dichroic ratio를 이용하면 한 방향으로 연신된 고분자 사슬들의 배향정도를 나타내는 배향함수인 Hermans orientation function, f를 다음 식으로부터 얻을 수 있다.

$$f=\frac{(D-1)(D_0+2)}{(D+2)(D_0-1)} \tag{1}$$

이 식에서 D_0는 완전하게 배향이 된 고분자 사슬들의 dichroic ratio를 표시하며 진동운동의 transition moment의 방향과 사슬축 방향과의 각도 α로부터 다음 식을 이용하여 얻을 수 있다.

$$D_0=2\cot^2\alpha \tag{2}$$

연신된 고분자 사슬들과 연신 방향 사이의 평균각도 θ는 배향함수 f와 다음과 같은 관계가 있다.

$$f=\frac{3(\cos^2\theta)-1}{2} \tag{3}$$

배향함수 f는 -1/2에서 1까지 변하는데, $f=1$은 고분자 사슬들이 완전하게 연신 방향으로 배향이 되었을 때를 의미하고($\theta=0°$), $f=-1/2$은 고분자 사슬들이 완전하게 연신축에 수직인 상태이다($\theta=90°$). 만약 고분자 사슬들이 전혀 배향이 되지 않은 상태이면 f는 0의 값을 가지며 이러한 시료로부터 얻어진 IR 피이크들은 dichroism을 나타내지 않게 된다.[6] IR spectroscopy를 이용한 고분자의 배향에 관한 연구에서는 결정상에 있는 사슬들과 무정형상에 존재하는 사슬들이 IR spectrum에서 다른 피이크를 나타내므로 각 피이크들의 시료의 연신에 따른 변화를 측정할 때 선택적으로 각 상에서의 배향에 관한 정보를 얻을 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 각 상에 해당하는 IR band들을 선택하여 무정형상과 결정상 영역의 배향상태를 독립적으로 측정하여 각 상에서의 연신에 따른 사슬들의 배향정도의 변화에 관하여 연구하였다.

실 험

본 연구에서 사용된 iPP는 호남석유화학의 사출

grade (MI=15, M_w=200000 g/mol) SJ-170이었다. 순수한 iPP 수지의 processing history를 제거하기 위해서 hot press에서 iPP의 용융온도보다 높은 온도인 200 ℃에서 5분 동안 완전히 용융시킨 후 ice water에 급랭시켜 약 300 μm 두께의 film을 준비하였다. Film의 연신은 상온에서 한쪽 방향으로 11 mm/min의 속도로 연신시켜 sample을 준비하였다. FTIR 실험은 Perkin-Elmer System 2000 spectrometer를 사용하였으며 film stretching machine을 FTIR의 sample compartment에 장착하여 in-situ 측정이 가능하게 하였다. Polarized FTIR 실험은 KRS-5 wire grid polarizer를 이용하여 시료의 연신 방향과 수직 또는 평행하게 편광된 IR beam으로 각각의 편광된 IR 스펙트럼을 연신비에 따라 4 cm^{-1}의 resolution으로 얻어 수행하였다. 각 편광에서의 background를 미리 얻은 후, 시료를 고정시키고 polarizer만 90° 돌려 각각의 편광에서 sample의 interferogram을 구하였고, background와 ratio를 구하여 sample의 spectrum을 얻었다. Optical birefringence 실험에서는 iPP film을 상온에서 film stretching machine을 이용하여 11 mm/min의 속도로 연신시키면서 각각의 연신비에서 birefringence를 측정하였다. 복굴절 실험에서는 633 nm의 He-Ne laser를 이용하였으며 두 개의 Glan-Thompson polarizer를 수직하게 놓고 Babinet-Soleil compensator를 이용하여 optical retardation을 각 연신비에서 구하였다. 연신함에 따라 변하는 필름의 두께는 micrometer를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

iPP와 같은 semicrystalline 고분자는 결정과 무정형의 두 가지의 다른 상을 포함하고 있으므로 시료의 연신에 따른 고분자 사슬들의 배향상태도 두 상에서 서로 다른 상태를 보여 주게 된다. IR dichroism을 이용하여 이들 두 상에서의 배향정도를 각각 구하기 위하여, Fig. 1에 보여지는 결정상태와 용융상태의 iPP infrared 스펙트럼으로부터 결정과 무정형 상태의 특성 피이크를 찾아내었다. 고체상태의 시료에서 보여지는 1220, 1168, 998, 899, 841, 809 cm^{-1} 등의 피이크들은 3_1 helix를 이루는 iPP의 repeat unit

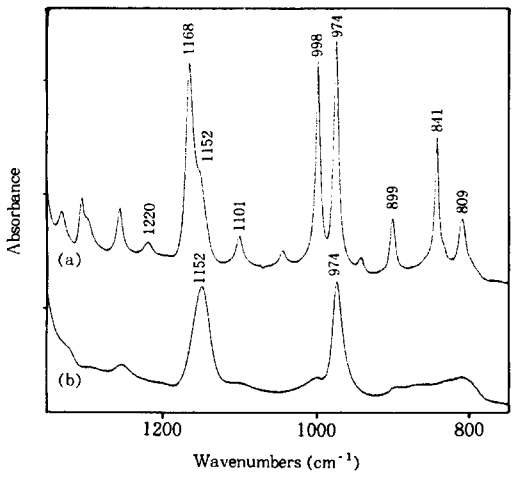

Figure 1. IR spectra of iPP obtained at (a) room temperature (solid state) and (b) 200 ℃ (molten state).

들이 적어도 8~10개 이상씩 연결이 되었을 때에 나타나는 결정상태에 있는 사슬들의 특성 피이크들이며 (helix band), 용융상태의 시료에서 나타난 1152와 974 cm^{-1} 피이크들은 helix 구조를 이루는 단지 몇 개의 repeat unit들이 존재하면 나타나는, 즉 고분자의 화학구조에 의하여 결정되는 regularity band들이다.[6] 그러므로 regularity band인 1152와 974 cm^{-1} 피이크들은 고체상태와 용융상태의 시료에서 모두 보여지고 있다. 이 피이크들 중에서 PP의 isotacticity와[7-9] crystallinity의[10-12] 측정에 많이 사용이 되는 998 cm^{-1} band는 iPP의 repeat unit가 10~11개 이상이 3_1 helix의 구조로 연결되었을 때 나타나고, 974 cm^{-1} band는 3_1 helix 구조로 연결된 iPP의 repeat unit가 4개 이상이 연결이 되면 보여지게 된다.[6] 그러므로 이 피이크들을 각각 결정상태의 특성피이크와 결정상태와 무정형 상태를 같이 나타내는, 즉, 두 상의 average phase를 나타내는 특성피이크로 여겨서 각 상에서 분자들의 배향정도를 구하는데 이용하였다.

Fig. 2에 시료를 1.6배, 2.1배와 3.2배씩 연신시킨 iPP 필름은 연신축과 평행하게 편광이 된 IR beam을 사용하여 얻은 스펙트럼을 나타내었다. 연신축과 수직인 IR beam을 사용하여 얻은 스펙트럼이 보여진다. 연신비가 늘어남에 따라서 피이크들의 흡수도가 전체적으로 감소하는 것은 필름을 연신함에 따라

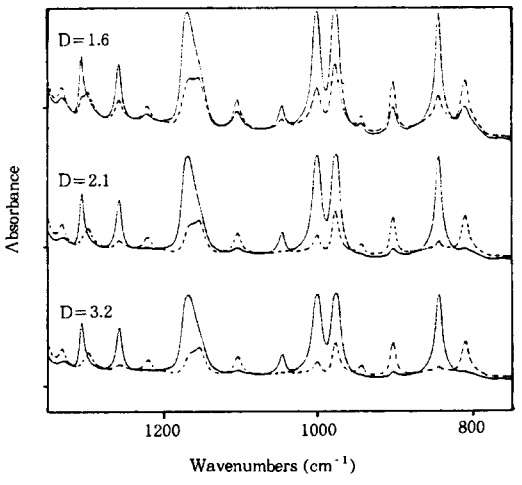

Figure 2. IR spectra of iPP with different draw ratios (solid line; parallel polarization, broken line; perpendicular polarization).

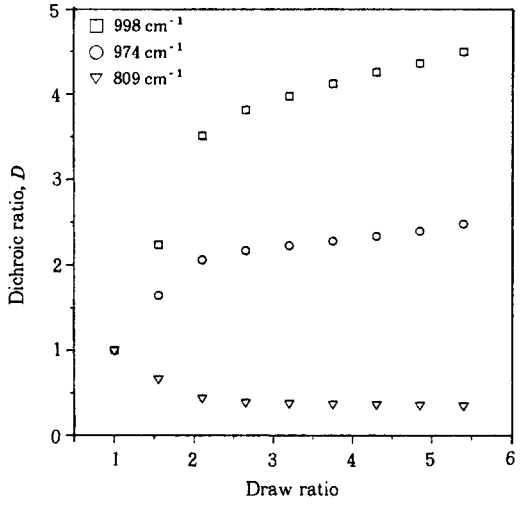

Figure 3. Dichroic ratio plotted vs. draw ratio of iPP film.

시료의 두께가 감소하기 때문이다. 연신축과 수평으로 편광이 된 상태에서 얻은 스펙트럼에서 1220, 1101, 899, 809 cm^{-1}에서 나타나는 피이크들은 연신비가 증가하면서 피이크의 세기가 1168, 998, 841 cm^{-1}에 비하여 급격하게 줄어드는데 이러한 변화는 시료를 연신함에 따라 고분자 사슬들이 연신축 방향으로 배향이 되기 때문이다. 1220, 1101, 899, 809 cm^{-1}에서 나타나는 피이크들은 helix를 이루고 있는 repeat unit들의 진동운동에서 대칭성에 따라 합쳐진 transition dipole moment의 방향이 고분자 사슬축과 수직인 진동운동에 (E species) 해당이 되므로[13,14] 연신에 따라 사슬들이 연신축으로 배향이 되면서 연신축에 수평으로 들어오는 IR beam을 흡수하는 정도가 작아지게 되어 피이크의 세기들이 줄어드는 것이다. 이에 반하여 1168, 998, 974, 841 cm^{-1}에서 나타나는 피이크들은 이 피이크들에 해당되는 진동운동의 transition moment의 합이 사슬축과 평행하므로 (A species) 고분자 사슬들이 연신축을 따라서 배향이 됨에 따라 피이크의 세기가 증가하게 된다. 이러한 IR band intensity의 변화는 연신축과 수직으로 편광이 된 상태에서 얻은 IR 스펙트럼에서도 잘 보여지고 있다. Fig. 2에 점선으로 표시된 스펙트럼에서는 A species에 해당이 되는 피이크들의 세기는 급격하게 줄어드는 반면에 E species에 해당이 되는 피이크들은 연신에 따라 시료의 두께가 감소하여 줄어드는 피이크의 세기를 감안하면 증가하는 것을 알 수 있다.

이와 같은 dichroism을 보이는 band 중 연신함에 따라 dichroism ratio가 증가하는 (parallel dichroism) 998 cm^{-1} band와[15] 연신함에 따라 dichroism ratio가 감소하는 (perpendicular dichroism) 809 cm^{-1} band를 결정내 사슬들의 배향변화를 측정하는 피이크들로 이용하였고, 974 cm^{-1} band를 (parallel dichroism) 무정형 상태에서의 배향정도 변화를 알기 위한 피이크로 이용하였다. Fig. 3에는 각 피이크들의 연신에 따른 dichroic ratio의 변화를 표시하였는데 그림에서 보는 바와 같이 모든 피이크에 대하여 연신비가 2일 때까지 dichroic ratio가 급격하게 변하다가 연신비가 3 이상에서는 그 증가속도가 감소한다. 실험적으로 얻어진 dichroic ratio로부터 식 (1)을 이용하여 배향함수를 구하여 이의 연신비에 따른 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 식 (1)을 이용하기 위한 각 진동운동의 transition moment와 사슬축과의 각도 a는 결정상에서 parallel과 perpendicular dichroism을 보이는 998 cm^{-1}와 809 cm^{-1} band는 각각 0°와 90°로 가정하였고 974 cm^{-1} band는 18°로[16,17] 적용하였다.

초기 연신하지 않은 film의 (draw ratio=1) 경우

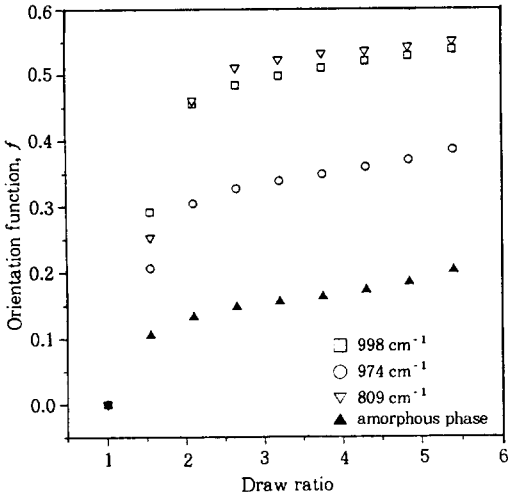

Figure 4. Hermans orientation function vs. draw ratio of iPP film.

결정들의 방향이 연신방향에 대하여 random한 상태이므로 배향함수가 0인데, 시료를 연신함에 따라 사슬들이 연신축 방향으로 배향을 하게 되어 배향함수가 증가함을 알 수 있다. 결정부분의 특성 피이크로 각각 parallel과 perpendicular dichroism을 나타내는 998 cm^{-1}와 809 cm^{-1} band의 배향함수는 비슷한 증가 경향을 나타내고 있으며 average phase에서의 사슬들의 배향을 나타내는 974 cm^{-1} band의 배향함수는 결정부분의 배향함수보다 연신비에 따라서 느리게 증가하는 것이 보여진다. 974 cm^{-1} band는 결정부분과 무정형 부분에서 모두 나타나는 average phase의 피이크로, 연신에 따라 결정부분의 고분자 사슬들은 빠르게 연신축을 따라 배향이 되어 배향함수가 연신비에 따라서 크게 증가하지만 무정형 부분의 배향함수는 시료가 연신됨에 따라 느리게 증가하기 때문에 결정내에만 존재하는 사슬들의 특성 피이크들인 998 cm^{-1}와 809 cm^{-1} band로부터 얻어진 배향함수보다 증가하는 속도가 느림을 알 수 있다. 이러한 관찰로부터 semicrystalline 고분자의 연신에서 초기에는 결정부분의 사슬들이 무정형 부분 사슬들보다 빨리 연신축을 따라 배향이 됨을 알 수 있다.

IR 스펙트럼으로부터 얻은 결정부분과 average phase의 배향함수로부터 무정형 상에 속해 있는 사슬들의 배향정도를 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.[18]

$$f_{av} = f_c X_c + (1 - X_c) f_a$$

이 식에서 X_c는 시료의 결정화도이고, f는 배향함수이며 av, c, a 등의 아래첨자들은 각각 average, crystalline, amorphous phase들을 나타낸다. 시료의 결정화도는 시료와 동일한 비중을 가지는 증류수와 isopropyl alcohol의 용액을 얻은 후 이 용액의 밀도를 pycnometer를 이용하여 측정하여 결정화도를 계산하였다.[3,19] 시료의 얻어진 결정화도는 0.60이었고, 연신의 범위에서 시료의 밀도변화는 무시할 정도이어서 결정화도가 변하지 않는 것으로 가정하였다. 998 cm^{-1}와 974 cm^{-1} band로부터 얻어진 f_c와 f_{av}로부터 계산된 f_a의 연신비에 따른 변화를 Fig. 4에 같이 표시하였는데 무정형 상에서의 사슬들의 배향정도는 결정상에서의 배향도와 비교하여 훨씬 작은 것이 보여진다. 같은 연신비에서 결정부분의 배향을 나타내는 998 cm^{-1} band의 배향함수보다 무정형 부분의 배향함수가 항상 작게 나타나고 있으며 연신비가 2 이상에서부터는 서서히 계속하여 증가하는 것이 보여진다.

시료의 연신축과 고분자 사슬들이 이루는 각도의 평균값 θ를 식 (3)을 이용하여 배향함수로부터 계산하였다. 연신하지 않은 시료의 경우 연신방향과 고분자 사슬축 사이의 각도 θ가 54.7°를 나타내는데 이는 사슬들이 전혀 배향되지 않은 무질서한 상태를 나타낸다. 시료를 연신함에 따라서 고분자 사슬들이 연신축을 따라 배향하게 되어 사슬축과의 각도가 점차 줄어들게 되는 것이 Fig. 5에 보이고 있다. 초기에는 54.7°이던 각도가 결정에 존재하는 사슬들의 경우 연신비가 3일 때 34°가 되어 사슬들이 연신축 방향으로 현저하게 배향이 되었으나 무정형 상에 속하여 있는 사슬들은 같은 연신비에서 48°의 각도로 배향되어 있다. 이러한 결과는 앞에서 설명된 바와 같이 무정형 부분의 분자들이 결정부분에서의 분자들보다 연신방향으로 적게 배향되기 때문이며 같은 연신비에서 결정내에 존재하는 사슬들이 무정형 부분에 있는 사슬들보다 빨리 연신방향으로 배향됨을 보여주는 것이다.

이러한 고분자 사슬들의 연신에 따른 배향정도의

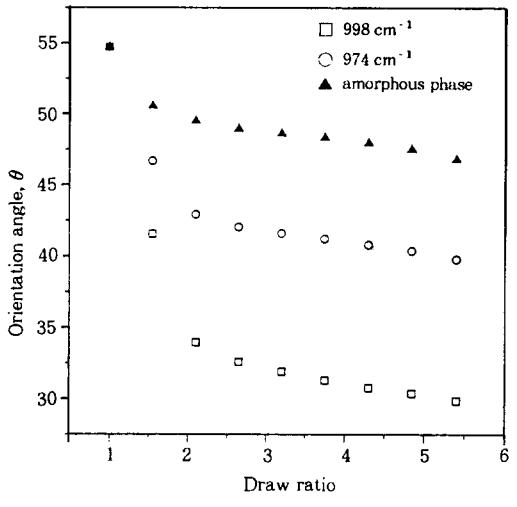

Figure 5. Plot of orientation angle between draw axis and chain axis against draw ratio of iPP film.

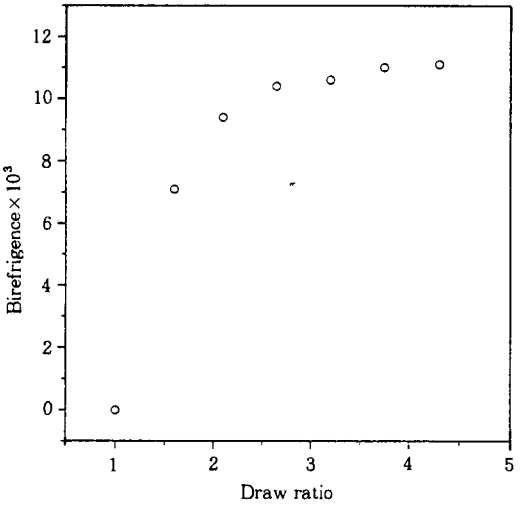

Figure 6. Birefringence vs. draw ratio of iPP film.

변화를 필름의 optical birefringence를 측정하여 관찰하였다. Fig. 6은 결정상과 무정형상에 모두 관계되는 배향함수에 관한 정보를 주는 birefringence 실험결과로써 연신비가 2일 때까지 사슬들의 배향이 급격히 증가되다가 그 이상의 연신에서는 서서히 증가하는 것을 보여주고 있다. 이러한 연신비에 따른 고분자 사슬의 배향 변화는 FTIR spectroscopy 실험에 의하여 얻어진 결과와 (Fig. 4의 974 cm^{-1} band) 동일하게 나타났다.

결 론

iPP와 같은 semicrystalline 고분자에서는 연신에 따라 결정과 무정형 각 상의 분자 배향이 다른 상태로 보여지는데 polarized FTIR spectroscopy를 사용하여 각 상의 이와 같은 변화를 조사하였다. 각 상의 특성 IR 흡수 band를 찾기 위하여 고체상태와 용융상태의 iPP 스펙트럼을 조사한 결과 helix band인 998 cm^{-1} 피이크와 regularity band인 974 cm^{-1} 피이크를 각각 결정과 average phase에서의 피이크로써 이용할 수 있었다. 그러므로 결정상에 존재하는 사슬들의 특성 band인 998 cm^{-1} 피이크 dichroism을 측정하여 결정상의 배향함수를 구하는데 이용하였고 결정과 무정형의 두 상에서 모두 나타나는 average phase의 974 cm^{-1} 피이크를 이용하여 무정형 상의 배향함수를 구하는데 사용하였다.

실험적으로 얻어진 IR 흡수피이크의 dichroic ratio로부터 Hermans orientation function과 연신축 방향과 고분자 사슬들이 이루는 average orientation angle을 구하여 연신비에 따른 변화를 각 상에 대하여 관찰하였다. 무정형 상에 존재하는 사슬들의 연신에 따른 배향정도는 결정상에서의 배향정도와 비교하여 훨씬 적은 것이 보여졌다. 같은 연신비에서 결정부분의 배향을 나타내는 배향함수보다 무정형의 배향함수가 항상 작게 나타나고 있는데 이는 무정형 부분의 고분자들이 연신함에 따라 결정부분의 사슬보다 적게 배향되는 것을 의미한다. 결정상태에 있는 사슬들의 경우 연신비가 3일 때 orientation angle이 34°였으나 무정형 상의 경우 48°의 각을 이루고 배향이 되었다. 시료의 연신비가 증가하면서 초기에 급격하게 증가하던 orientation function은 연신비가 2를 넘으면서 서서히 증가하였다. 이러한 연신에 따른 변화는 birefringence를 측정하여 관찰한 배향상태의 변화와 동일하였다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 한국과학재단의 특정연구과제 연구비로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. D. M. Bigg, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 830 (1988).
2. R. J. Samuels, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 257 (1983).
3. R. J. Samuels, *J. Polym. Sci. A*, **3**, 1741 (1965).
4. R. J. Samuels, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 852 (1988).
5. F. M. Mirabella, Jr., *J. Polym. Sci. B*, **25**, 591 (1986).
6. Y. V. Kissin and L. A. Rishina, *Eur. Polym. J.*, **12**, 757 (1988).
7. D. R. Burfield and P. S. T. Loi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 279 (1988).
8. J. J. Brader, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 370 (1960).
9. J. P. Luongo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 302 (1960).
10. M. Glotin, R. R. Rahalkar, P. J. Hendra, M. E. A. Cudby, and H. A. Willis, *Polymer*, **22**, 731 (1981).
11. R. G. Quynn, J. L Riley, D. A. Young, and H. D. Noether, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 166 (1959).
12. P. C. Painter, M. Watzek, and J. L. Koening, *Polymer*, **18**, 1169 (1977).
13. H. Tadokoro, M. Kobayashi, M. Ukita, K. Yasufuku, and S. Murahashi, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1432 (1965).
14. S. Krimm, *Adv. Polym. Sci.*, **8**, 51 (1960).
15. G. Bayer, W. Hoffmann, and H. W. Siesler, *Polymer*, **21**, 235 (1980).
16. I. Karacan, A. K. Taraiya, D. I. Bower, and I. M. Ward, *Polymer*, **34**, 2691 (1993).
17. R. J. Samuels, *Makromol. Chem., Suppl.*, **4**, 241 (1981).
18. R. E. Pepper and R. J. Samuels, *ANTEC '94*, 1416 (1994).
19. K. Song, *Kor. Polym. J.*, **4**, 72 (1996).