

Time-resolved FTIR Spectroscopy를 이용한 Syndiotactic Polypropylene의 변형현상 연구

진 정 회 · 옥 재 훈 · 송 기 국[†]

경희대학교 공과대학 화학공학과, 경희대학교 재료과학연구소

(1997년 7월 29일 접수)

Studies of Deformation Phenomena in Syndiotactic Polypropylene Using Time-resolved FTIR Spectroscopy

Junghee Jin, Jaehoon Ok, and Kigook Song[†]

Department of Chemical Engineering and Institute of Materials Science and Technology,

Kyung Hee University, Yongin, Kyunggi-do 449-701, Korea

(Received July 29, 1997)

요약: 고분자의 변형현상을 분자차원에서 이해하기 위하여 time-resolved FTIR spectroscopy를 이용하여 s-PP 필름의 연신에 따른 IR 스펙트럼의 변화를 조사함으로써 stress-strain diagram에서 얻어진 고분자의 거시적인 변형현상을 고분자 구조와 배향의 변화와 상관지어 설명할 수 있었다. s-PP 필름을 연신할 때 necking이 일어나게 되면 일차적으로 사슬의 conformation이 helix에서 planar zigzag 구조로 변하기 시작한 후, 계속하여 사슬의 conformation 변화와 배향의 변화가 같이 나타났다. 연신에 따른 사슬의 배향은 necking region에서는 결정이나 무정형 영역에 존재하는 모든 s-PP 사슬들이 연신 방향으로 배향이 되는 반면 strain hardening region에서는 결정영역에 존재하는 고분자 사슬들만 배향이 일어나는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT: In order to understand polymer deformation phenomena at the molecular level, the time-resolved FTIR spectroscopy was employed. By investigating the changes in IR spectra with drawing the s-PP film, the macroscopic deformation properties reflected by stress-strain diagrams were correlated with polymer structure and orientations. Once the neck was formed by stretching the s-PP film, at first the chain conformation transformed from helix to planar zigzag structure, and then changes in the chain orientation were observed. In the necking region, the polymer chains of the amorphous as well as the crystalline domains were oriented, whereas only the chains in the crystalline domain were oriented in the strain hardening region.

Keywords: syndiotactic polypropylene, time-resolved FTIR spectroscopy, deformation, conformation, orientation.

서 론

Syndiotactic polypropylene (s-PP)은 1960년 G. Natta가¹ AlR₂Cl/VCl₄ 촉매를 사용하여 개발에 성공하였으나 낮은 입체규칙성과 가공에 적합하지 않은 물성을 지니고 있어 그 후 사람들의 관심을 끌이지

못하였다. 하지만 1980년대에 본격적으로 연구되기 시작한 metallocene 촉매의 등장으로 폴리머의 미세 구조 제어가 가능하게 되어 좁은 분자량 분포를 가지며 높은 입체규칙성을 지니는 polyolefin의 중합이 실현됨에 따라 zirconium과 hafnium을 이용한 metallocene 촉매를 사용하여 새롭게 s-PP가 중합

되었다.^{2,3} 높은 입체규칙성을 지닌 s-PP의 중합은 이 고분자의 구조와 morphology에 대하여 다시 많은 관심을 끌어 모으고 있다. s-PP는 일반적으로 두 가지의 다른 사슬구조를 지니고 결정을 형성하는데 그 중 안정한 구조는 TTGG helix conformation이며 또 다른 구조는 모든 backbone이 trans 구조를 가지는 planar zigzag conformation이다.⁴⁻⁹ Helical 사슬구조는 용융상태에서 서서히 결정화를 시키거나 planar zigzag 구조의 사슬을 annealing 하여 얻을 수 있으며, planar zigzag 구조는 용융상태에서 급냉을 한 시료를 상온에서 연신을 하여 준비할 수 있다.

고분자의 연신에 따른 변형을 분자차원에서 이해하기 위하여 time-resolved FTIR spectroscopy를 사용하게 되면 단계적으로 일정 연신비마다 IR 스펙트럼을 얻은 후 다시 연신해야 하는 일반적인 실험방법에서의 문제점을 방지할 수 있다.^{10,11} Time-resolved FTIR 실험에서는 IR 스펙트럼을 연신에 따라 연속적으로 구함으로써 stress-strain diagram으로부터 얻어진 거시적인 변형현상을 직접적으로 해석할 수 있어 단계적인 실험에서 고려해야 하는 고분자 사슬들의 relaxation 문제 등이 해결될 수 있다. 급냉이 된 s-PP 시료는 연신함에 따라 사슬의 conformation이 변하는 것과 동시에 연신 방향으로 사슬들이 배향이 일어나게 되는데 이러한 분자상태에서의 두 가지의 변화는 FTIR 실험을 이용하여 가장 확실하게 측정할 수 있다.¹²⁻¹⁴ 그러므로 본 연구에서는 s-PP의 변형을 time-resolved FTIR 실험방법을 이용하여 조사함으로써 고분자의 거시적 변형현상을 분자차원에서 고분자의 구조 또는 배향의 변화와 상관지어 설명을 하고자 한다.

실험

본 연구에서 사용된 s-PP는 독일 Hoechst에서 합성한 WHG-1313 ($M_w=120000$ g/mol)으로 수지의 processing history를 제거하기 위해서 hot press에서 s-PP의 용융온도보다 높은 200 °C에서 10분 동안 완전히 용융시킨 후 얼음물에 급냉시켜 약 200 μ m 두께의 필름으로 준비하였다. 연신을 위한 시편은 200 μ m 두께의 필름을 25×15 mm 크기의 직사각형 모양으로 자른 후 반지름이 3 mm인 반원 모양을

직사각형 양변의 중심으로부터 잘라내어 dumb-bell 형태의 필름으로 준비하였다. 이와 같은 시편의 모양은 시편 중앙에서의 간격이 시편에서 9 mm로 가장 좁기 때문에 연신됨에 따라 necking이 항상 시편의 중앙에서 시작하도록 준비하였다. FTIR 실험에서는 IR beam의 지름이 3 mm가 되도록 하여 시편의 중앙에 비쳐지도록 하였고, 시편을 양 쪽 방향으로 동일하게 연신시켜 시료 위에서 IR beam이 비쳐지는 위치가 연신 중에도 일정하게 하였다. Perkin-Elmer System 2000 FTIR spectrometer를 사용한 time-resolved FTIR 실험은 film stretching machine을 FTIR의 sample compartment 내에 장착한 후 상온에서 11 mm/min (73% strain/min)의 속도로 연신시키며 4 cm^{-1} 의 resolution으로 매 2.5초마다 연속적으로 스펙트럼을 얻으며 수행하였다. Polarized FTIR 실험은 KRS-5 wire grid polarizer를 이용하여 시료의 연신 방향과 수직 또는 평행으로 편광된 IR beam을 이용하여 각각의 편광된 time-resolved FTIR 스펙트럼을 얻었다.

결과 및 고찰

FTIR이나 Raman spectroscopy와 같은 vibrational spectroscopy를 이용하여 고분자 사슬의 conformation 변화를 매우 민감하게 측정할 수 있는 예를 Fig. 1에서 볼 수 있다. Fig. 1에서 보여지는 s-PP의 FTIR 스펙트럼들은 용융상태, 용융상태에서 급냉을 시킨 필름상태, 그리고 이 필름을 연신한 상태에서 각각 얻은 것이다. 시료를 준비한 조건에 따라 s-PP의 사슬들은 다른 conformation을 가지고 있어 이러한 구조의 특성피크들이 스펙트럼에 잘 나타나고 있다. 용융상태의 스펙트럼에서 강한 세기를 나타낸 1154 cm^{-1} 와 977 cm^{-1} 피크들은 사슬의 conformation에 관계없이 고분자의 화학구조에 의하여 결정되는 regularity band로써 고체상태인 급냉한 시료와 연신한 시료의 스펙트럼에서도 나타나고 있으며, 그 밖의 급냉한 시료와 연신한 시료에서 보여지는 많은 피크들은 s-PP의 사슬구조에 따라 나타난 특성피크들이다.^{8,9} s-PP는 용융상태에서 서서히 냉각이 되면 안정한 상태의 TTGG helix 구조를 가지는 사슬들의 결정이 얻어나 급냉을 하게 되면 helix 뿐

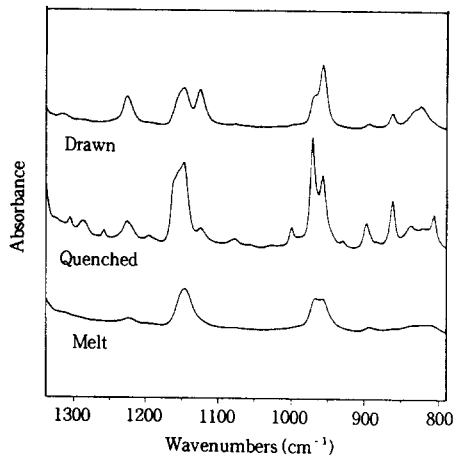


Figure 1. FTIR spectra of s-PP with different sample state : drawn film, quenched film, and melt state.

만 아니라 planar zigzag 구조의 사슬들이 같이 나타나게 된다. 이를 상온에서 연신하게 되면 helix 구조의 사슬들이 planar 구조의 사슬들로 변하는데, 이와 같은 변화는 Fig. 1의 quenched 스펙트럼에서 보여지던 helix 그리고 planar 구조 사슬들의 특성피크들 중 drawn 스펙트럼에서는 planar 사슬들의 피크들만 남아있는 것으로부터 알 수 있다.

본 연구에서는 s-PP 필름을 연신함에 따라 예견되는 두 가지의 커다란 고분자의 구조변화 즉, 사슬의 conformation 변화와 배향의 변화를 조사하기 위하여 용융상태에서 급냉을 하여 준비한 필름을 연신 시키면서 time-resolved FTIR (TRIR) 실험방법을 이용하여 IR 스펙트럼을 얻었다. Fig. 2에 보여진 TRIR 스펙트럼들은 s-PP 필름을 계속 연신하며 매 2.5초에 한 번씩 얻어진 스펙트럼들로써 연신비가 늘어남에 따라 모든 피크들의 세기가 전체적으로 감소하는 것이 보여진다. 이는 필름을 연신함에 따라 시료의 두께가 감소하여 나타나는 현상으로 이를 보정하기 위하여 s-PP의 사슬구조에 무관하고 시료의 두께에만 영향을 받는 4320 cm^{-1} 피크를 thickness band로 사용하여³ 모든 스펙트럼을 표준화하였다. Thickness band로 사용된 4320 cm^{-1} 피크의 연신에 따른 세기변화를 연신 전 초기시료의 세기에 대한 비로써 Fig. 3에 표시하였는데 시료의 strain이 60%가 될때까지 계속적으로 줄어드는 것을 알 수 있다.

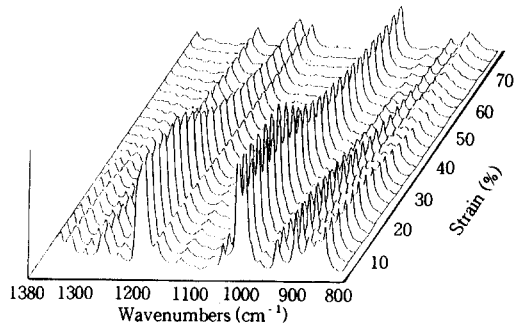


Figure 2. TRIR spectra recorded at 2.5 sec. intervals during uniaxial deformation of the s-PP film.

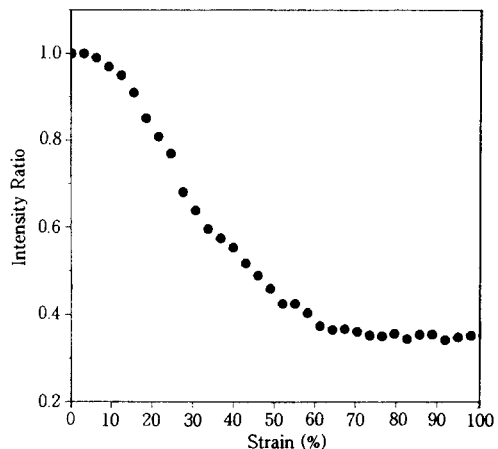


Figure 3. Intensity ratio of the 4320 cm^{-1} thickness band of s-PP as a function of applied strain.

이러한 관찰은 IR beam이 쪼여지는 시료의 부위가 계속 stress를 받아 연신이 되고 있음을 증명하는 것이다. 연신에 따른 TRIR 스펙트럼을 thickness band를 이용하여 표준화한 IR 스펙트럼이 Fig. 4에 나타나 있는데 s-PP의 conformation 변화가 연신함에 따라 helical 구조에서 planar zigzag 구조로 바뀌어 가는 것을 확실하게 보여주고 있다. s-PP 사슬의 helix 특성피크인 $1264, 1083, 977, 867\text{ cm}^{-1}$ 등의 피크들은 필름이 연신됨에 따라 피크의 세기가 급격히 감소하고 planar zigzag 구조의 특성피크인 $1233, 1131, 963\text{ cm}^{-1}$ 피크들은 세기가 증가하는 것을 볼 수 있다.^{8,9}

TRIR 실험에 사용하였던 시료와 동일한 형태의 s-PP 시료를 Instron Model 2024를 사용하여

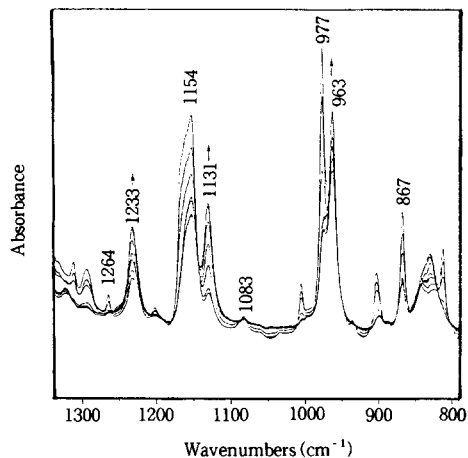


Figure 4. Normalized TRIR spectra of the s-PP film at different drawn stages.

RIR 실험과 같은 연신 속도로 잡아당기며 얻은 stress-strain curve를 Fig. 5에 나타내었다. 연신에 따라 필름에 neck이 형성되어 진행되는 것은 10% strain에서 보여진 yield point로부터 알 수 있으며, 이러한 necking region은 약 43%의 strain까지 계속되고 있다. 필름이 43%보다 더 연신이 되면 stress가 strain에 선형으로 비례하여 증가하는 strain hardening region이 나타나는 것이 Fig. 5에서 보여진다.

Stress-strain curve에서 나타난 연신 정도에 따른 시료의 변형과 분자상태에서의 사슬구조 변화간의 상관관계에^{10,11} 관한 정보를 얻기 위하여 Fig. 4에서 보여진 연신에 따른 helical과 planar 구조의 IR 특성피크들의 세기변화를 strain %에 대하여 Fig. 6에 도시하였다. 필름이 연신됨에 따라 planar 구조 피크들의 상대적인 세기는 증가하며 이에 상응하여 helical 구조 피크의 세기는 감소하는 것이 보여진다. 연신에 따라 사슬들의 구조가 helix에서 planar 구조로 변하여 planar 구조를 가지는 사슬들의 양이 많아지게 되므로 planar 구조의 특성피크들인 963 cm^{-1} 과 1233 cm^{-1} band는 연신비에 따라 동일한 정도로 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 연신에 따른 s-PP 사슬들의 conformation 변화는 시료의 strain이 10%가 될 때까지는 큰 변화를 보이지 않다가 10% strain이 지나면서 helical 구조의 사슬들이 planar 구조로 변하기 시작하는 것이 보여진다. FTIR spec-

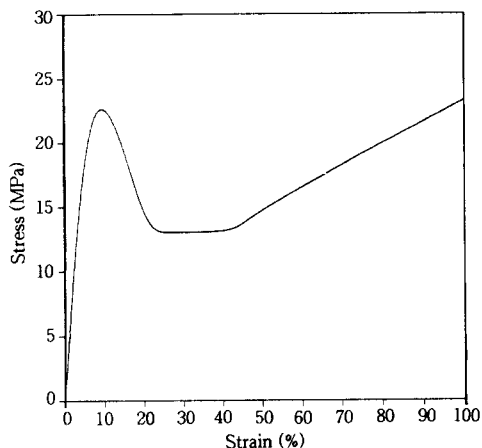


Figure 5. Stress-strain diagram of the s-PP film.

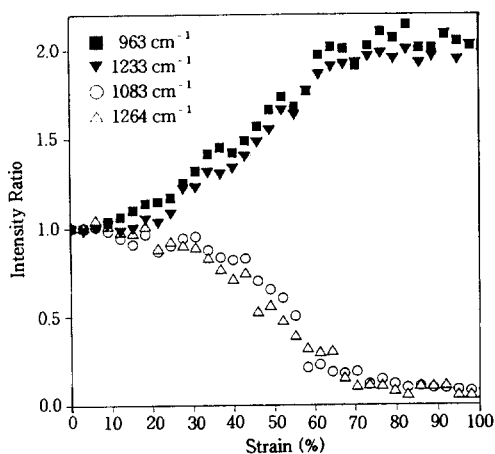


Figure 6. Plot of IR intensity ratio of characteristic bands for helical (open) and the planar (filled) structures as a function of applied strain.

troscopy를 이용하여 분자상태에서의 변화를¹⁵ 관찰함으로써 필름이 변형이 될 때 stress-strain curve에서 나타나는 yield point에서의 변화를 분자차원에서 설명할 수 있게 된다. Yield point 이전의 탄성영역에서의 변화는 사슬의 conformation은 유지하면서 분자 내의 원자사이 거리나 결합각이 조금씩 변화하여 사슬의 구조가 약간 뒤틀리게 되나¹⁶ yield point를 지나 necking이 일어나게 되면 helical 구조의 사슬들이 완전하게 planar 구조로 변하면서 시료가 연신이 되는 것으로 여겨진다.

고분자 필름을 연신하게 되면 고분자 사슬들이 연

신 방향으로 항상 배향이 일어나는데, s-PP의 경우는 연신을 하게 되면 이미 위에서 설명한 것처럼 분자의 conformation 변화가 같이 나타나고 있다. 연신에 의한 s-PP 사슬들의 배향변화를 조사하기 위하여 필름의 연신축 방향에 수평과 수직으로 편광이 된 IR beam을 이용하여 각각 연신에 따른 TRIR 스펙트럼을 얻은 후 각 연신비에서 피크들의 dichroic ratio를¹⁷ 구하였다. 필름의 연신 방향에 평행과 수직으로 편광이 된 상태에서 얻어진 TRIR 스펙트럼 중 일부분을 Fig. 7에 각 연신비에서 비교하여 나타내었다. Planar 구조의 특성피크인 1233, 1131, 963 cm^{-1} 피크들은 시료를 연신함에 따라서 연신축과 수직으로 편광이 된 상태에서의 피크 세기가 수평인 상태에서의 세기보다 급격하게 감소하는데, 그 이유는 이 피크들에 해당하는 진동운동의 transition moment 방향이 고분자 사슬축과 평행인 진동운동에 해당하므로 연신에 따라 사슬들이 연신축으로 배향이 되면서 연신축에 수직으로 들어오는 IR beam을 흡수하는 정도가 감소하기 때문이다.^{12,13} 이와 같은 parallel dichroism을 보이는 피크 중 결정상 영역의 1233 cm^{-1} band와 무정형상 영역의 1154 cm^{-1} band의 dichroic ratio 변화를 Fig. 8에 도시하였다. 시료를 연신함에 따라 strain이 15%를 지나면서 parallel dichroism 피크들인 1233 cm^{-1} 과 1154 cm^{-1} band들의 dichroic ratio가 증가하기 시작하는 것이 보여진다. 이러한 변화는 고분자 사슬들이 연신 방향으로 평행하게 배향이 되는 것을 의미한다. 1233 cm^{-1} band는 CH_2 group의 wagging mode에 해당이 되며^{8,9} 이러한 진동운동의 transition moment는 사슬축과 평행하게 나타나므로 연신에 의해 사슬이 연신 방향과 평행하게 배향됨에 따라 dichroic ratio가 증가하게 되는 것이다.

연신에 따른 s-PP 사슬의 conformation 변화는 Fig. 6에서 보여지듯이 10% strain에서 일어나기 시작한다 반하여 배향의 변화는 yield point를 지나 necking이 시작된 후 15% strain에서 나타나기 시작하였다. 이와 같은 시간적인 차이는 s-PP 필름을 연신할 때 necking이 일어나게 되면 일차적으로 사슬의 conformation이 helix에서 planar 구조로 변하기 시작한 후 계속하여 사슬의 conformation 변화와 배향의 변화가 같이 나타나며 연신이 되는 것으로 해

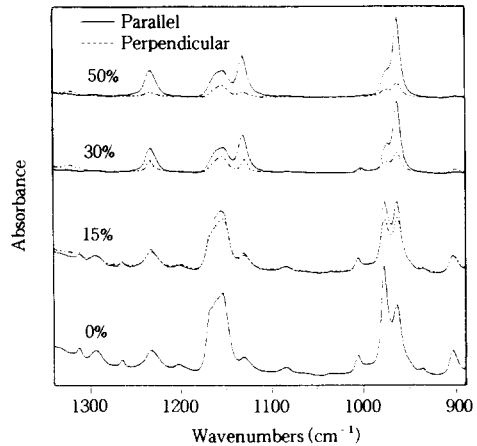


Figure 7. Polarized FTIR spectra of the oriented s-PP film with different strain % (solid line; parallel polarization, broken line; perpendicular polarization to stretch direction).

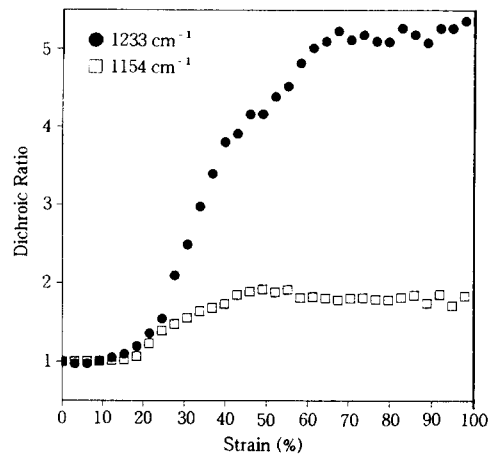


Figure 8. IR dichroic ratio changes of characteristic bands in crystalline (filled circle) and in amorphous (open square) phases as a function of applied strain.

석이 된다. 연신에 따른 사슬의 배향은 Fig. 8에서 보여지듯이 결정상에 있는 사슬들이 70% strain까지 계속하여 증가하는데 반하여 무정형상에 존재하는 사슬들은 necking region이 끝이 나는 43% strain에서 더 이상 증가하지 않았다. 그러므로 necking region에서는 결정이나 무정형 영역에 존재하는 모든 s-PP 사슬들이 연신 방향으로 배향이 되는 반면 strain hardening region에서는 결정 영역에 존재하

는 고분자 사슬만 배향이 일어나는 것으로 보여진다.

결 론

고분자의 변형현상을 분자차원에서 이해하기 위하여 time-resolved FTIR spectroscopy를 이용하여 s-PP 필름의 연신에 따른 IR 스펙트럼의 변화를 조사함으로써 stress-strain diagram에서 얻어진 고분자의 거시적인 변형현상을 고분자 구조와 배향의 변화와 상관지어 설명하였다. 급냉이 된 s-PP 시료는 연신함에 따라 사슬의 conformation이 변하는 것과 동시에 연신 방향으로 사슬들이 배향이 일어나게 되는데 이러한 분자상태에서의 두 가지의 변화는 FTIR 실험을 이용하여 가장 확실하게 측정할 수 있었다. 연신에 따라 매 2.5초마다 한 번씩 얻어진 TRIR 스펙트럼을 thickness band를 이용하여 표준화한 IR 스펙트럼에서 s-PP의 conformation 변화가 helical 구조에서 planar zigzag 구조로 바뀌어 가는 것을 s-PP 사슬의 helix 특성피크인 1264, 1083, 977, 867 cm^{-1} 등의 피크와 planar 구조의 특성피크인 1233, 1131, 963 cm^{-1} 피크들의 변화를 관찰함으로써 알 수 있었다. 편광이 된 상태에서 얻어진 TRIR 스펙트럼으로부터 결정상 영역의 1233 cm^{-1} band와 무정형상 영역의 1154 cm^{-1} band의 연신에 따른 dichroic ratio 변화를 조사함으로써 고분자 사슬들이 연신 방향으로 평행하게 배향이 되는 것을 볼 수 있었다.

이와 같은 TRIR 실험결과로부터 연신에 따른 s-PP 사슬의 conformation 변화는 10% strain에서 일어나기 시작하는데 반하여 배향의 변화는 yield point를 지나 necking이 시작된 후 15% strain에서 나타나기 시작하는 것을 알아내었다. 이러한 시간적인 차이는 s-PP 필름을 연신할 때 necking이 일어나게 되면 일차적으로 사슬의 conformation이 helix에서 planar 구조로 변하기 시작한 후 계속하여 사슬의 conformation 변화와 배향의 변화가 같이 나타나며 연신이 되는 것으로 해석이 된다. 연신에 따른 사슬의 배향은 결정상에 있는 사슬들이 70% strain까지 계속하여 증가하는데 반하여 무정형상에 존재하는 사슬들은 necking region이 끝이 나는 43% strain에서 더 이상 증가하지 않았다. 그러므로

necking region에서는 결정이나 무정형 영역에 존재하는 모든 s-PP 사슬들이 연신 방향으로 배향이 되는 반면 strain hardening region에서는 결정 영역에 존재하는 고분자 사슬만 배향이 일어나는 것으로 보여진다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 한국과학재단의 특정연구과제 (94-0502-04-01-3) 연구비로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, and A. Zambelli, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **28**, 539 (1960).
2. S. Haftka and K. Koennecke, *J. Macromol. Sci.*, **B30**(4), 319 (1991).
3. J. Rodriguez, Z. Bu, and S. Z. D. Cheng, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C35**(1), 117 (1995).
4. A. J. Lovinger and D. D. Davis, *Macromolecules*, **24**, 552 (1991).
5. J. Rodriguez, Z. Bu, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **35**, 5194 (1994).
6. A. Marchetti and E. Martuscelli, *J. Polym. Sci.*, **A2**(12), 1649 (1974).
7. Y. Chatani, H. Maruyama, and K. Noguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, **28**, 393 (1990).
8. M. Peraldo and M. Cambini, *Spectrochimica Acta*, **21**, 1500 (1965).
9. J. H. Schachtschneider and R. G. Snyder, *Spectrochimica Acta*, **21**, 1527 (1965).
10. G. Bayer and W. Hoffmann, *Polymer*, **21**, 235 (1980).
11. K. Holland-Moritz and W. Siesler, *Polymer Bulletin*, **4**, 165 (1981).
12. M. K. Gupta, D. J. Carlsson, and D. M. Wiles, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1011 (1984).
13. T. Buffeteau and B. Desbat, *Polymer*, **36**, 4339 (1995).
14. F. M. Mirabella, Jr., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 591 (1987).
15. H. Uehara, Y. Yamazaki, and T. Kanamoto, *Polymer*, **37**, 57 (1996).
16. K. Tashiro, S. Minami, G. Wu, and M. Kobayashi, *J. Polym. Sci. Part B*, **30**, 1143 (1992).
17. J. Ok and K. Song, *Polymer(Korea)*, **20**, 1042 (1996).