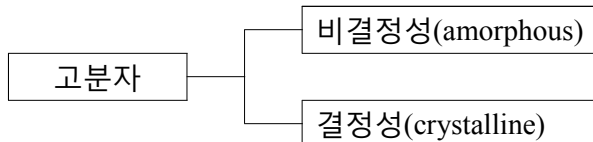


## 제 2편 고분자의 구조 및 특성

### 5장 고분자의 구조

▶ 물리적 상태에 따른 고분자의 분류



▶ 비결정성 고분자

- 비정질 상태나 유체 또는 유리 상태로 존재
- 화학적 또는 이성체적 불규칙성에 의해 결정격자를 형성할 수 없는 경우

▶ 형태학(Morphology)

- 결정형성의 과정 및 결정형태를 관찰하는 학문
- 고분자의 구조 → 고분자의 성질 및 특성을 이해

▶ 결정성 고분자의 주요 사항

※ 분자들의 사슬형태의 성질 → 대단히 복잡한 구조와 형태를 표출

1. 결정성(결정화에 필요한 고분자의 구조적 요건 및 특성)과 결정구조
2. 결정화 및 결정형태와 관련하여 용액상태로부터 결정화된 결정의 형태와 용융상태로부터 결정화된 결정의 형태

#### 5.1 고분자 구조 및 형태학의 개요

▶ 고분자사슬

- 용액이나 용융상태 : Random Coil 형태의 구조
- 고체상태 : 비정형 또는 결정형태의 구조

##### 5.1.1 Fringed Micelle 이론(1930년대 Sauter 등에 의해 제안된 이론)

- ▶ 고분자 사슬이 중간적 비정형 영역을 경유하여 1개 이상의 결정 형성에 관여
- ▶ 부분적 결정(Semi-Crystalline)이 있는 고분자의 bulk property를 설명하는 데 적합
- ▶ 사슬들의 규칙적 배향(Orientation)이나 특정형태의 결정모형을 설명할 수 없음

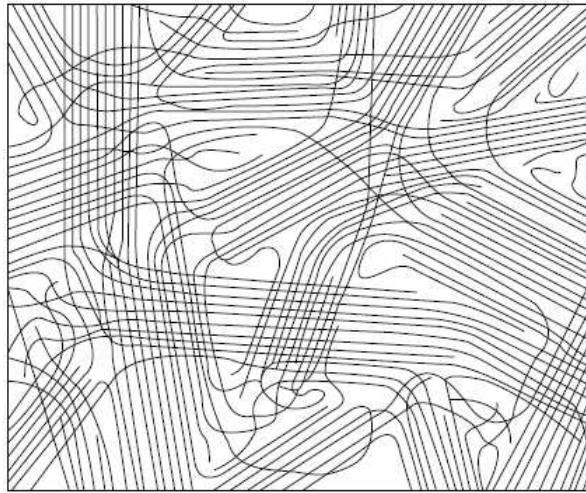


그림 5-1 고분자의 결정-비정형 구조를 나타내는 Fringed Micelle 모델

### 5.1.2 사슬굽힘 이론(1957년 Keller 교수에 의해 제안)

#### ▶ 라멜라

- 두께 : 약 100 Å
- 고분자사슬이 굽힘 형태에 의해 판상모형(platelet)의 결정형태

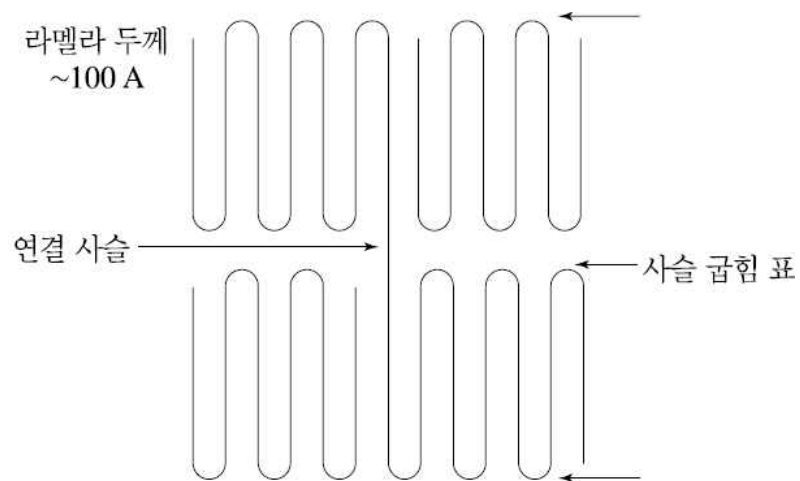


그림 5-2 사슬굽힘의 도식적 모형

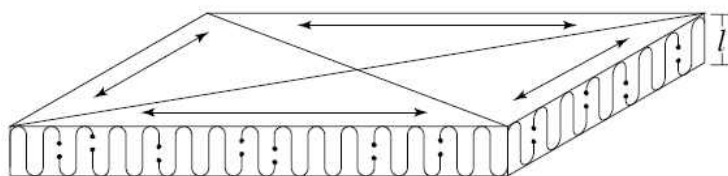


그림 5-3 고분자 라멜라의 2차원적 도식적 모형

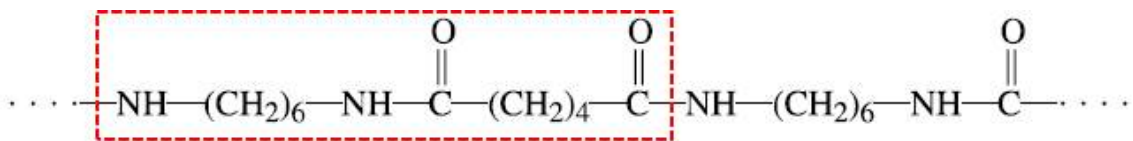
## 5.2 고분자 결정형성을 위한 구조적 요건

### 5.2.1 화학적 규칙성

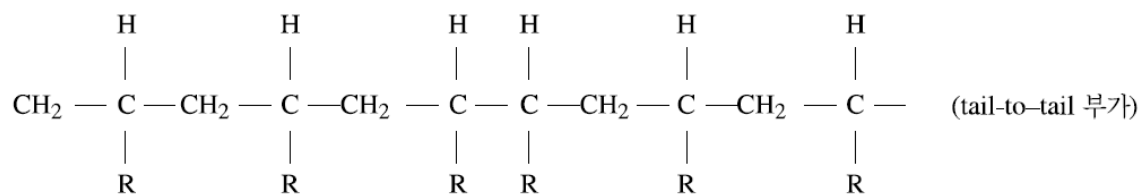
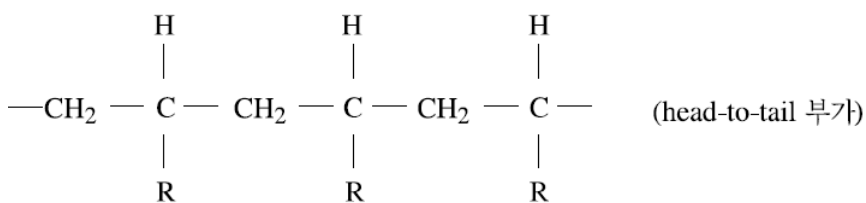
- ▶ 단일중합체 : 화학적 반복단위(chemical repeat unit)의 규칙성이 존재 → 결정화



Poly(hexamethylene adipamide), Nylon 6,6



- ▶ 블록 공중합체나 교대 공중합체 : 고분자 결정화 가능
- ▶ 랜덤 공중합체 : 비결정
- ▶ 결정화도(crystallinity)에 영향을 미치는 요인
- 부가반응에 있어서 반복단위 radical의 부가방법에 따라 결정화에 영향
    - ※ 일반적인 head-to-tail 형태의 부가형태에 head-to-head 또는 tail-to-tail 형태의 불규칙한 부가형태의 존재는 결정화도를 낮추는 요인이 될 수 있다.



- 곁가지(side chain branch)의 존재

<예> PE

- 고압중합(high pressure polymerization)

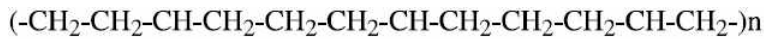
100개의 (CH<sub>2</sub>) 반복단위 당 약 3 개의 곁가지가 존재 → 결정화도 = 약 40

~50% → LDPE 생산

- 저압중합(low pressure polymerization)

약 1000 개의 (CH<sub>2</sub>) 반복단위당 약 3 개의 곁가지 존재 → 선형의 폴리에틸렌(linear polyethylene)을 형성 → 결정화도 = 약 90~95% → HDPE 생성

<예> polyethylene



B

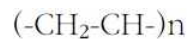
B

B

B = -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

### 5.2.2 입체규칙성

- ▶ 측쇄가 부착된 비대칭 탄소 → 입체이성(stereoisomerism) 효과가 존재
- ▶ 입체적 규칙성(stereoregularity)을 가지는 고분자(1955년 Ziegler와 Natta)



<예> 비닐 고분자

R

#### 1) 이소택틱

- 측쇄기 R이 주사슬 zig-zag 탄소 한쪽면의 좌우 한 방향으로 존재 → 결정화

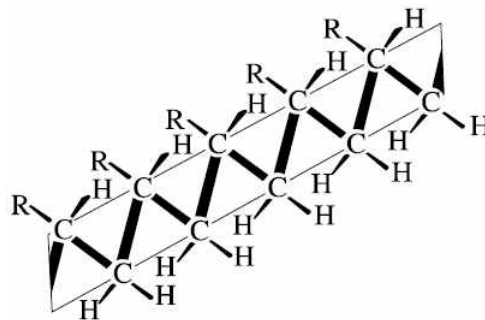


그림 5-4 이소택틱 사슬의 입체형태

#### 2) 신디오택틱

- 측쇄기 R이 주사슬 zig-zag 탄소 한쪽 면의 좌우에 교대로 배열 → 결정화

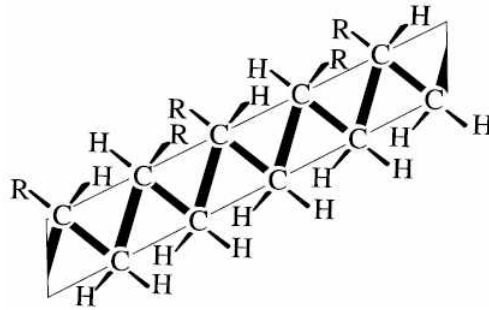


그림 5-5 신디오택틱 사슬의 입체형태

※ 같은 화학식에 의한 고분자 결정이라도 이소택틱 구조와 신디오택틱 구조에 의한 결정은 각기 아주 다른 결정구조를 나타내게 된다. 일례로 이소택틱 폴리프로필렌이 31 helical 구조의 monoclinic 결정형태를 나타내는 반면, 신디오택틱 폴리프로필렌은 2 fold screw axis의 결정구조를 나타내고 있다.

### 3) 어택틱

- 측쇄기 R이 주사슬 zig-zag 탄소 한쪽면의 왼쪽, 오른쪽에 불규칙적으로 배열  
→ 결정화가 일어날 수 없는 입체구조

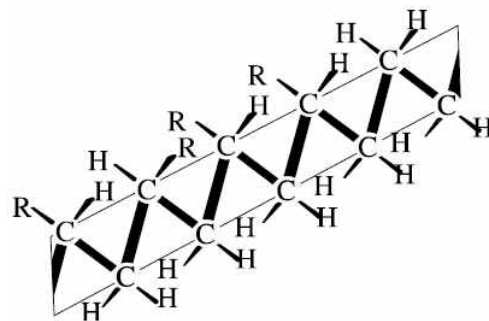


그림 5-6 어택틱 사슬의 입체형태

### 5.2.3 분자량

- ▶ 고분자의 분자량 분포(molecular weight distribution)
  - 매우 넓은 범위
  - 결정의 불규칙성 및 결정화도를 낮추는 매우 주요한 요인
- ▶ 대개의 고분자의 분자량 =  $10^4 \sim 10^6$
- ▶ Fully extended된 길이 : 약  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$

표 5-1 주요 고분자와 화학 반복

|                                                 |                                                                                                       |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. polyethylene                                 | $[-CH_2-CH_2-]$                                                                                       |
| 2. polypropylene                                | $[-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-]$                                                   |
| 3. poly(4-methylpentene-1)                      | $[-CH_2-\underset{\text{CH}_2}{\underset{ }{CH}}-]$                                                   |
| 4. polybutene-1                                 | $[-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-]$                                                   |
| 5. polystyrene                                  | $[-CH_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{CH}}-]$                                          |
| 6. polyoxymethylene                             | $[-CH_2-O-]$                                                                                          |
| 7. poly(ethylene oxide)                         | $[-CH_2-CH_2-O-]$                                                                                     |
| 8. poly(1-chloro-1,2,2-trifluoroethylene)       | $[-CF_2-\underset{\text{F}}{\underset{ }{C}}(\text{Cl})-]$                                            |
| 9. polytetrafluoroethylene                      | $[-CF_2-CF_2-]$                                                                                       |
| 10. poly(vinyl chloride)                        | $[-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{CH}}-]$                                                     |
| 11. polyacrylonitrile                           | $[-CH_2-\underset{\text{CN}}{\underset{ }{CH}}-]$                                                     |
| 12. poly(ethylene adipate)                      | $[-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-(CH_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-(CH_2)_2-]$         |
| 13. poly(glutamic acid)                         | $[-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\underset{\text{CH}_2-\text{COOH}}{\underset{ }{CH}}-\text{NH}-]$ |
| 14. poly(hexamethylene adipamide)<br>(Nylon 66) | $[-NH-(CH_2)_6-NH-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-(CH_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-]$       |

### 5.3 고분자의 결정구조

#### 5.3.1 결정모형의 분류 및 단위세포

- ▶ 단위세포(unit cell) : 삼차원적으로 규칙적 모형이 반복되는 결정의 기본단위

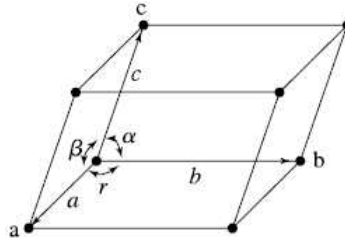


그림 5-7 단위 세포

- ▶ 결정의 분류인자(육면체의 한 모서리를 임의의 원점으로 할 때)
- 6개의 인자 : 각 변으로의 반복길이  $a, b, c$  + 그들 사이의 각  $\alpha, \beta, \gamma$
- ▶ 6개 인자의 조합 → 일곱 개의 기본적인 결정시스템(seven crystal system)
- cubic, tetragonal, orthorhombic, hexagonal, trigonal, monoclinic, triclinic

| System        | Axial lengths and angles                                                                                                             | Bravais lattice | Lattice symbol |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------|
| Cubic         | Three equal axes at right angles<br>$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$                                                            | Simple          | P              |
|               |                                                                                                                                      | Body-centered   | I              |
|               |                                                                                                                                      | Face-centered   | F              |
| Tetragonal    | Three axes at right angles, two equal<br>$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$                                                  | Simple          | P              |
|               |                                                                                                                                      | Body-centered   | I              |
| Orthorhombic  | Three unequal axes at right angles<br>$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$                                                | Simple          | P              |
|               |                                                                                                                                      | Body-centered   | I              |
|               |                                                                                                                                      | Base-centered   | C              |
|               |                                                                                                                                      | Face-centered   | F              |
| Rhombohedral* | Three equal axes, equally inclined<br>$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$                                                     | Simple          | R              |
| Hexagonal     | Two equal coplanar axes at $120^\circ$<br>third axis at right angles<br>$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$        | Simple          | P              |
| Monoclinic    | Three unequal axes,<br>one pair not at right angles<br>$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$                          | Simple          | P              |
|               |                                                                                                                                      | Base-centered   | C              |
| Triclinic     | Three unequal axes, unequally inclined<br>and none at right angles<br>$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | Simple          | P              |

## ▶ 14개의 Bravais Lattice로 결정시스템

- 이들 각 시스템의 모서리(primitive) 뿐만 아니라 내부(body-center)와 각 변(facecenter)에 존재하는 격자점(lattice point)을 함께 고려

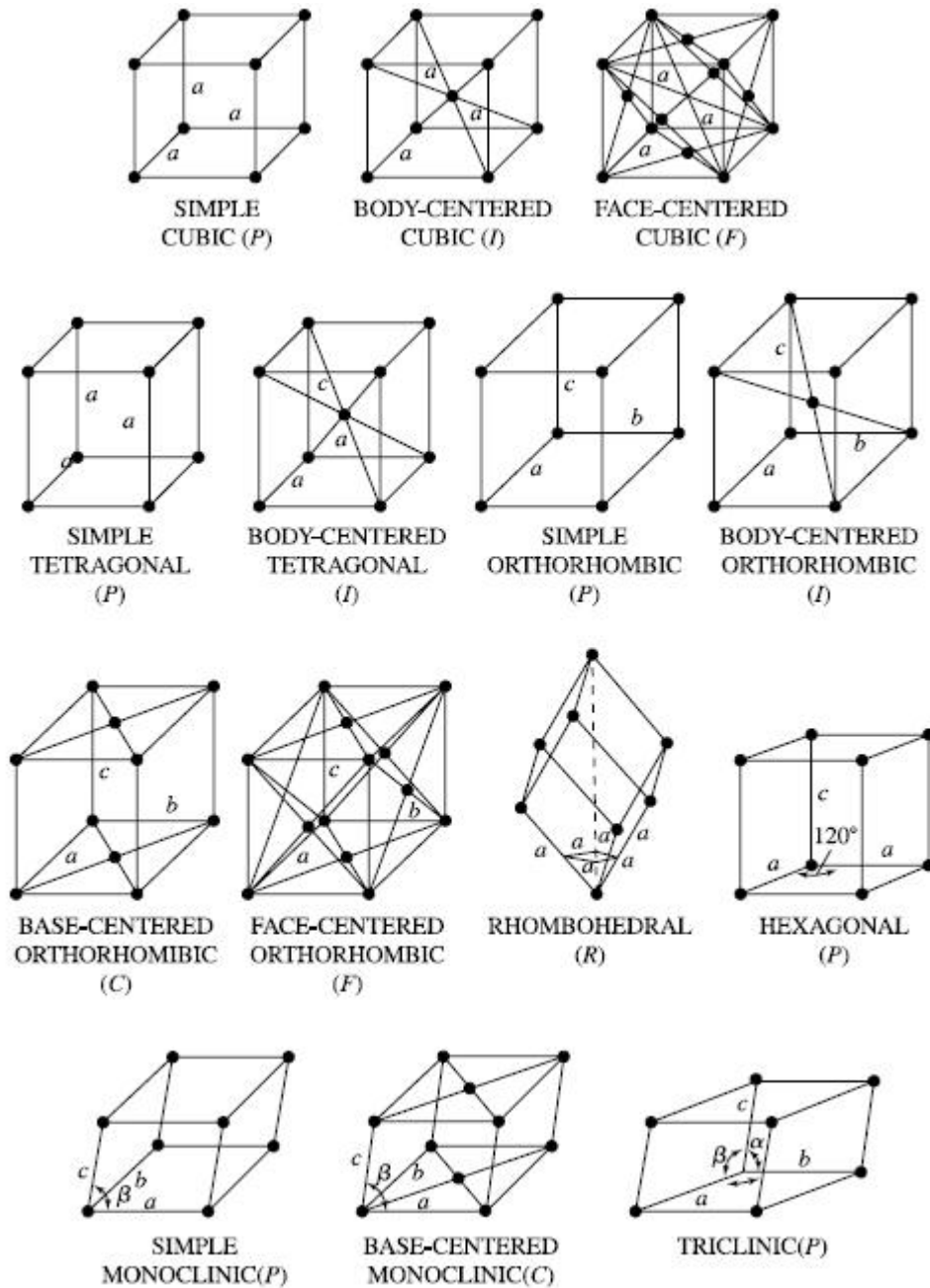


그림 5-9 14 개의 Bravais 격자 모형

## 5.3.2 결정 평면과 Miller Indices

## ▶ Index (hkl)의 표기법

- 결정 내에 존재하는 임의의 평면(plane)을 나타내는 방법
- 임의의 결정을 구성하는 단위세포의 변  $a$ 를  $1/h$  만큼 변  $b$ 를  $1/k$  만큼 그리고 변  $c$ 를  $1/l$  만큼 절단한 평면의 경우 이들 절단 분율(fractions of intersection) ( $1/h, 1/k, 1/l$ )의 역수( $h, k, l$ )로 그 평면을 나타내는 Miller 지수로 이용
- 단위세포의 임의의 축(axis)에 평행한 평면의 경우  
축과 무한대에서 만나게 되므로 그 역수는 0이 되어 Miller 지수에 있어서  $(hk0), (h0l), (0kl)$  등과 같이 표기
- 단위세포의 각 축과 음(negative)의 방향에서 절단을 이루는 평면의 경우 위의 해당 Miller 지수 위에 막대기(bar)를 그어 그 평면의 방향을 표기

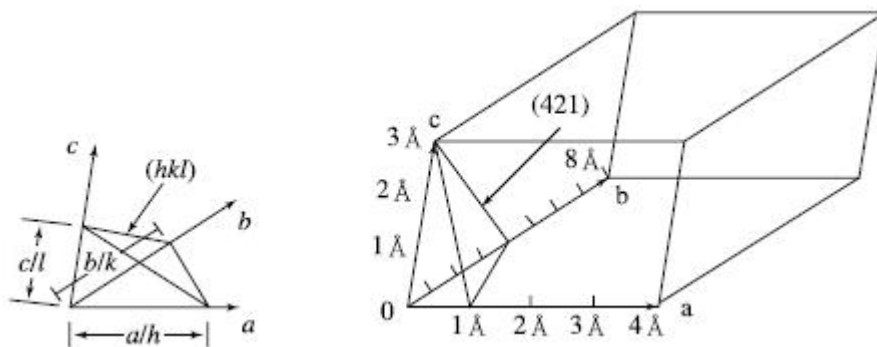


그림 5-10 Miller 지수에 의한 결정 평면 표기

### 5.3.3 평면간 거리(Interplanar spacings)

#### ▶ d-spacing

- 단위세포의 원점으로부터 임의의 평면  $(hkl)$ 까지의 수직거리 또는  $(hkl)$  평면간의 수직거리( $d_{hkl}$ 로 표시)

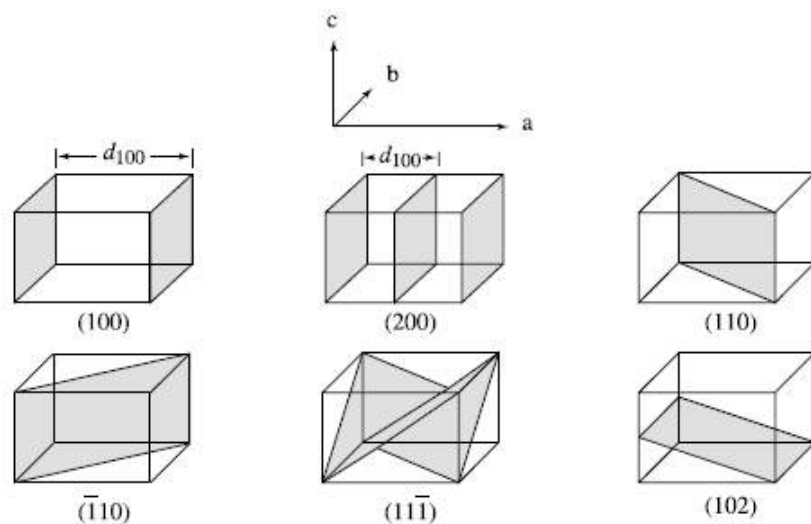


그림 5-11 격자 평면의 Miller 지수에 의한 표기