

제 2편 고분자의 구조 및 특성

6장 고분자의 형태학

6.1 용액 결정화된 고분자의 형태학

▶ 용액 결정화된(solution-crystallized) 고분자 결정

- 결정성장에 성장온도, 성장시간 등 여러 인자가 영향을 미침.
- 농도가 약 0.1 % 이하의 묽은 용액 → 단결정(single crystal)이 형성
- 0.1% 이상의 농도 → 복잡한 형태의 결정(complex crystal)이 형성

▶ 결정성장의 실험적 진행과정

- 1) 해당 고분자가 고온에서는 용해되지만 실온에서는 불용인 용매를 선택
- 2) 고분자 용해 가능한 온도까지 승온하여 적절한 농도의 해당 고분자를 용해
- 3) 용해된 고분자 용액을 용해 온도보다 낮은 미리 설정된 일정한 결정화 온도 하에서 결정화(isothermal crystallization).

6.1.1 고분자 단결정

▶ 가장 간단한 형태의 결정

- 단층(monolayer)의 결정
- 고분자 사슬이 굽힘에 의해 형성된 라멜라(chain folded lamellae) 모형의 단결정

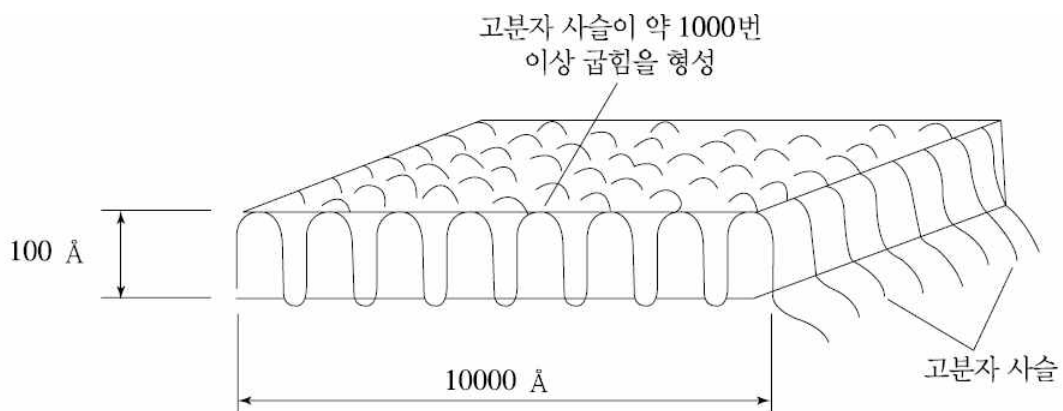


그림 6-1 고분자 라멜라 결정의 도식적인 모형

- 라멜라의 두께 : 약 50 ~ 150 Å

※ Undercooling($\Delta T = T_d \sim T_c$)의 정도, 용매 및 용액의 농도에 따라 변화

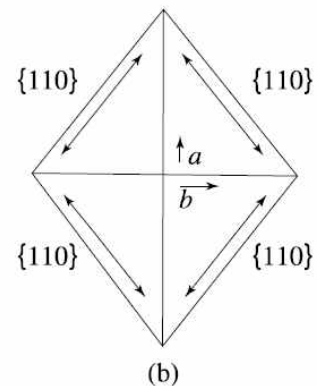
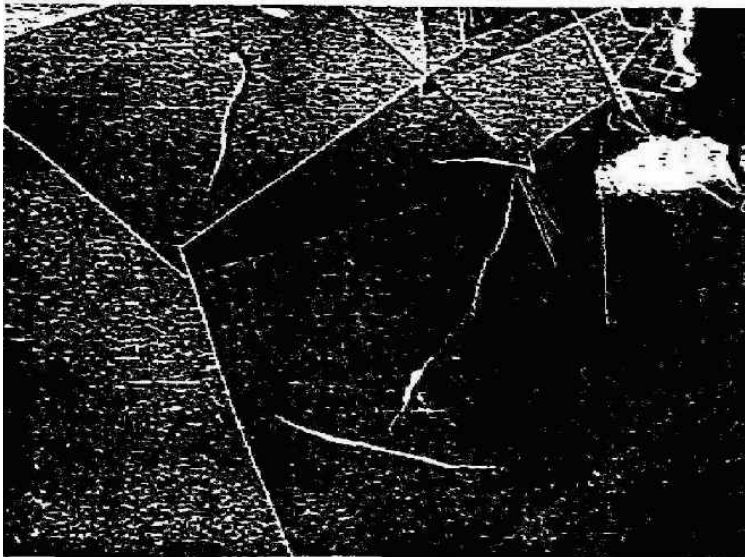
※ 결정화 온도 $\uparrow \rightarrow$ 두께 $\uparrow$

▶ 라멜라 두께의 측정

- 단결정 라멜라를 침전 $\rightarrow$ 전자현미경에 의한 shadowing 방법
- Crystal Mat 형태로 결정을 침전 $\rightarrow$ 소각X-선 회절법(small angle X-ray diffraction)

▶ 용액 결정성장된 라멜라 형상

- 사용되는 물질, 용매 그리고 실험조건에 따라 변화
- PE
 - 마름모(lozenge)나 끝이 잘린 마름모(truncated lozenge) 모형의 라멜라를 형성
 - 결정 구조는 사방정계(orthorhombic)의 단위세포(unit cell)를 형성



(a)

그림 6-2 (a) 마름모 모양의 결정 형태를 나타내는 용액 성장 폴리에틸렌 결정의 전자현미경 사진, (b) 사진 (a)에 보인 결정 형태의 도식적 모형

- Polyoxymethylene

- Hexagonal 모형의 라멜라 결정을 형성
- 결정구조 또한 hexagonal 의 단위세포를 형성

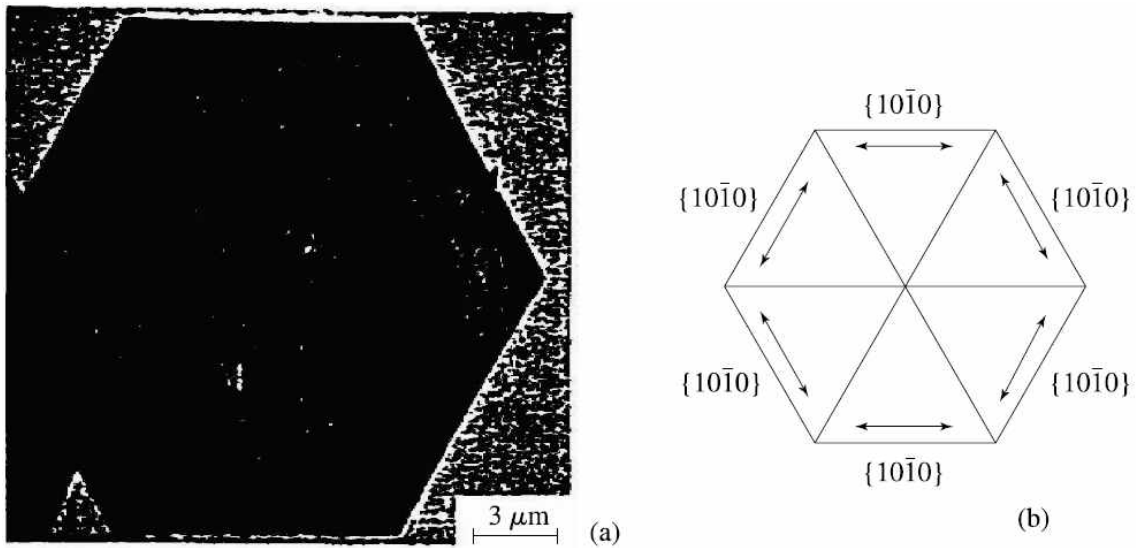


그림 6-3 (a) 0.02% orthodichlorobenzene 용액에서 성장한 polyoxymethylene 결정의 전자현미경 사진, (b) 사진 (a)에 보인 결정형태의 도식적 모형

- Poly(4-methylpentene-1)

- 사각형 모형의 라멜라 결정을 형성
- 내부 결정구조는 tetragonal의 단위세포를 형성

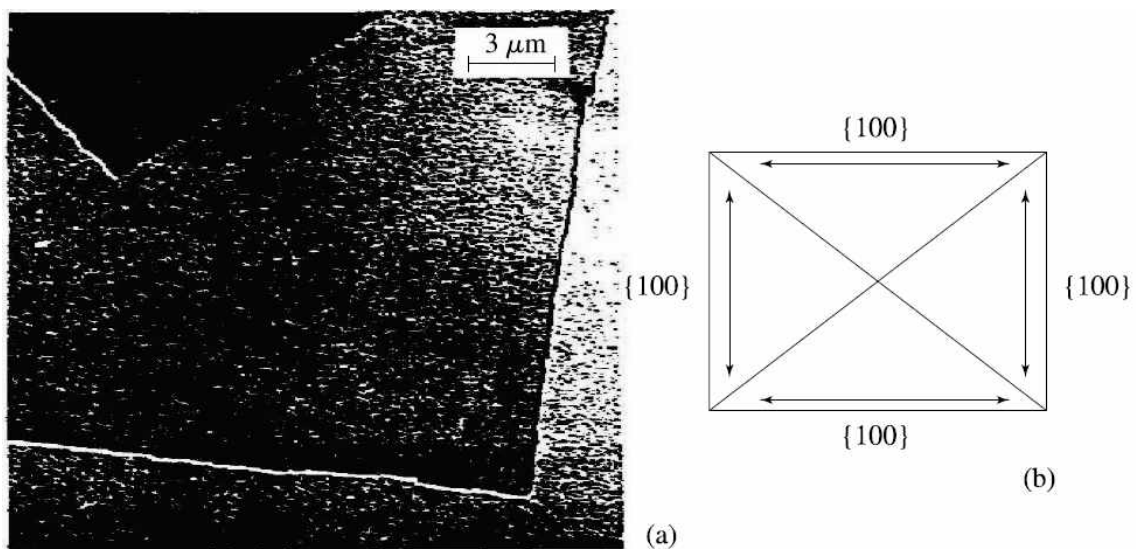


그림 6-4 (a) 0.1% xylene 용액으로부터 성장된 poly(4-methylpentane-1) 결정의 전자현미경 사진, (b) 사진 (a)에 보인 결정 형태의 도식적 모형

6.1.2 사슬 굽힘 라멜라 결정의 성장 및 구획화

▶ 사슬 굽힘 라멜라

- 결정성장 방법의 특이성에 의해 결정의 구획(sector)이 형성
 - 라멜라 결정은 각 구획의 측면을 따라 새로운 사슬들이 굽힘에 의해 부착됨으로서 계속해서 측면성장 → 본질적으로 라멜라는 많은 구획으로 나누어짐
 - ▶ Hollow pyramid 형태의 결정모형의 형성
 - 각 구획에서 연속적으로 맞닿아 형성된 각각의 fold 면들 사이에는 상호간의 입체방해(steric hindrance) 현상을 줄이기 위해 그 형성 fold level이 일정각도로 계단식으로 규칙적인 staggering 현상을 나타냄 → 속이 빈 형태의 결정모형
 - 매우 얇은 두께의 라멜라 결정은 약간의 장력에 의해서도 쉽게 부서짐.
 - ▶ Cleavage plane : 각 구획을 따라 갈라지며 형성되는 선
 - ▶ Pleats : 지진에 의해 단층이 어긋나듯 라멜라 한 가운데 형성되는 굽은 선
- ※ 이러한 현상을 피하며 온전한 형태의 라멜라 결정을 관찰하기 위해서는 액체 속에 결정을 부유(suspension)시켜 현미경으로 관찰하여야 한다.

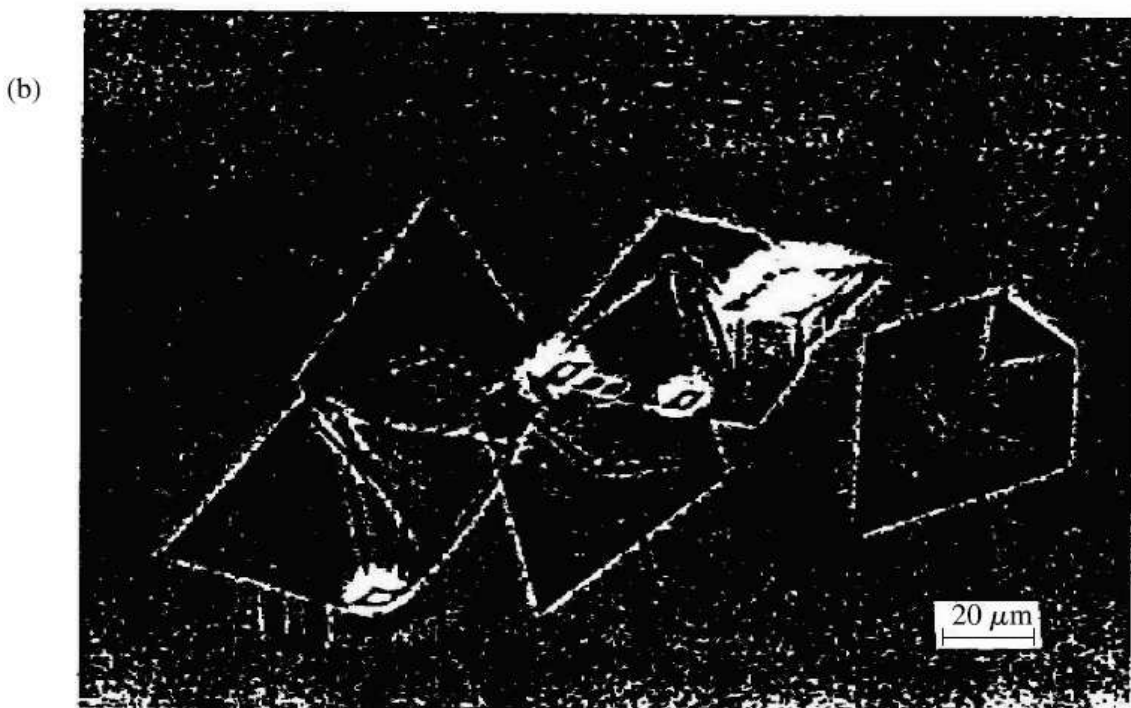
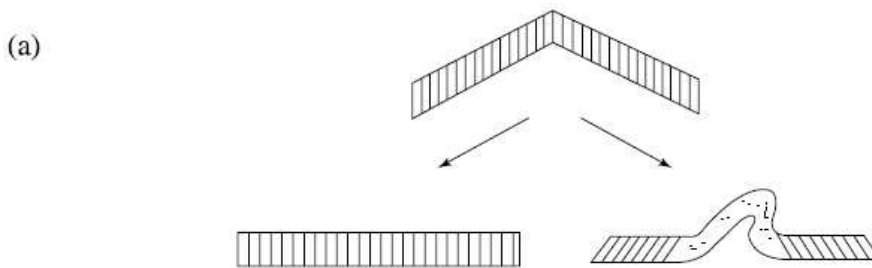


그림 6-5 (a) hallow pyramid 붕괴 모형.

(b) 건조 시 주름이 잡히면서 붕괴한 비평면 PE 결정의 현미경 사진

6.1.3 Dendrite 형성 및 다층 라멜라 결정 (multilayered crystals)

- ▶ Supercooling의 정도가 적은 상태 → 약 50~150 Å 정도의 단층의 라멜라 형성
- ▶ 고농도 용액 / Supercooling의 정도가 클 경우(낮은 결정화 온도)
 - 다층의 매우 복잡한 형태의 소위 다층결정을 형성
- ▶ 다층 라멜라 결정
 - 라멜라 기저층의 중심부에 위치한 screw dislocation 부위에서 성장하기 시작
 - 같은 두께의 여러 층의 closed terrace나 spiral growth 형태의 결정을 형성.



그림 6-6 나선형의 연속층 형상을 보여주는 polyethylene 다층 결정의 현미경 사진

- ▶ Dendrite 결정 : 다층 라멜라 결정 중 특이한 형태의 결정
 - 네 개 구획의 마름모꼴 단층 라멜라의 각각의 돌출 코너 부분에서 새로운 fold 층이 형성되어 계속하여 다층의 결정이 형성
 - 특정 방향으로의 결정성장이 가속화됨.
 - ※ PE의 4개의 구획을 가진 마름모꼴 형태의 단층 라멜라의 $a/b =$ 약 1.495
 - 다층 dendrite 결정의 경우 $a/b =$ 약 1.7 ~ 2.2



그림 6-7 Dendrite 결정 형태를 나타내는 polyethylene 결정의 현미경 사진. 화살표 B, C는 미세 돌출부분을 가리킨다.

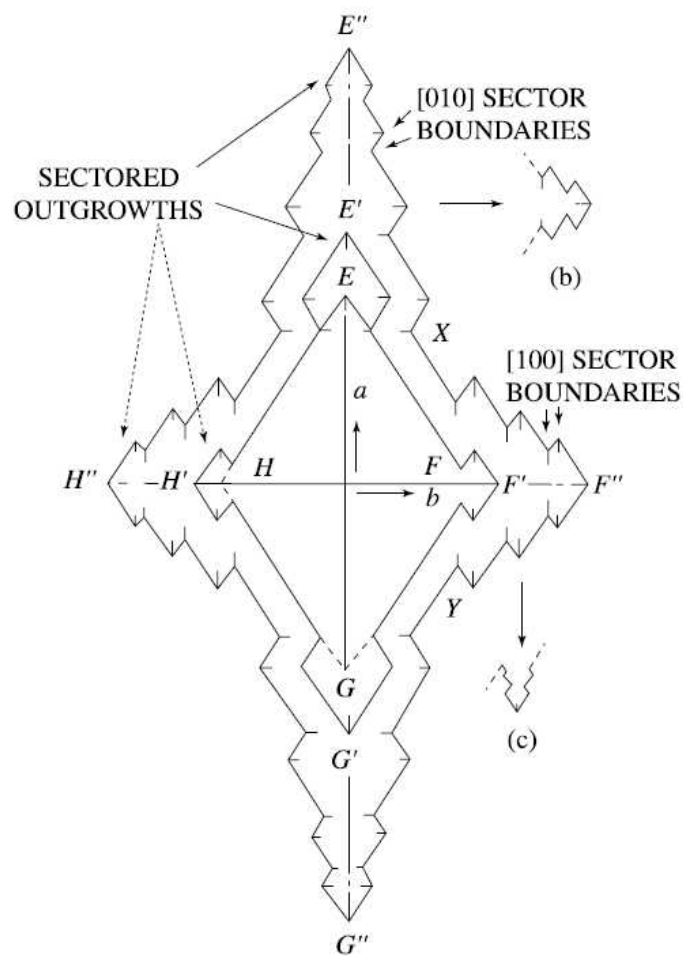


그림 6-8 다구획 dendrite 형태의 라멜라 결정형의 도식적 모형

▶ 결정의 코너에서 새로운 결정의 성장이 계속되는 이유

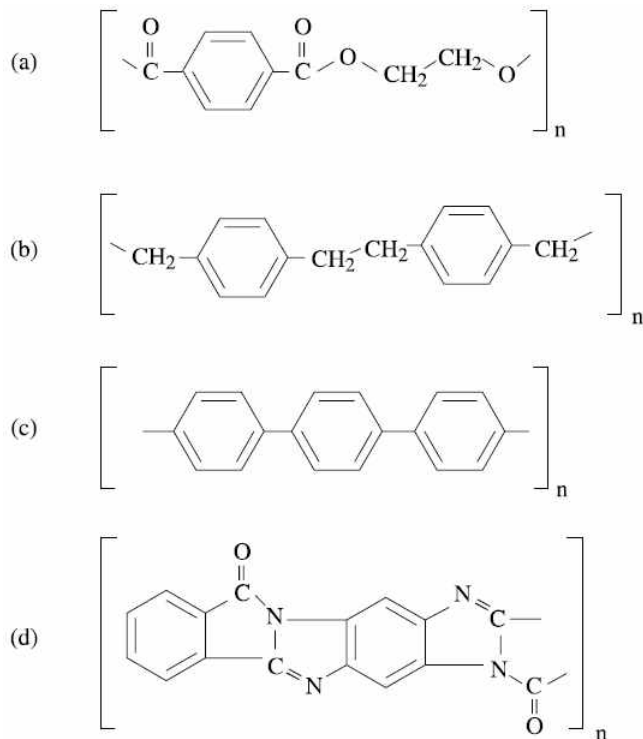
- 단층 라멜라 결정 : 핵 조절(nucleation controlled) 과정에 의해 결정성장이 좌우
- Dendrite : 확산 조절(diffusion controlled) 과정에 의해 결정성장이 좌우
- 결정의 코너 부분으로 고분자 사슬이 접근하기 쉽고 또한 결정화 과정 중에 발생하는 열의 주위로의 발산이 용이하기 때문에 결정의 코너 부분에서 새로운 결정성장이 가속됨.

6.1.4 사슬굽힘의 구조적 특성 및 굽힘 표면

▶ 사슬굽힘에 의해 결정을 형성하기 위한 구조적 특성

1. 결정화할 수 있을 만큼 충분히 규칙적이어야 함.
(비규칙적인 atacticity와 같이 결정화를 방해하는 구조가 사슬 중에 없어야 함)
2. 결정화 에너지(사슬굽힘에 사용된 에너지)를 회복할 수 있을 만큼 사슬이 충분히 길어야 한다.
(<예> 탄소수가 16~94인 short paraffin은 결정화 시 사슬굽힘이 발생 안됨.)
3. 사슬굽힘 형성 시 적은 에너지가 소모되도록 충분히 유연하여야 함.
※ 일반적으로 사슬 중에 -C-C-C-, -C-O-C-, -Si-O-Si- 그리고 -CO-NH-C-와 같은 회전 가능한 화학결합의 존재는 고분자사슬을 매우 유연하게 하며, phenyl기와 같은 aromatic ring의 존재는 사슬을 매우 단단하게(stiff) 한다.

그림 6-9 Chain folding이 가능한 경우와 가능하지 않은 경우의 고분자 사슬의 예



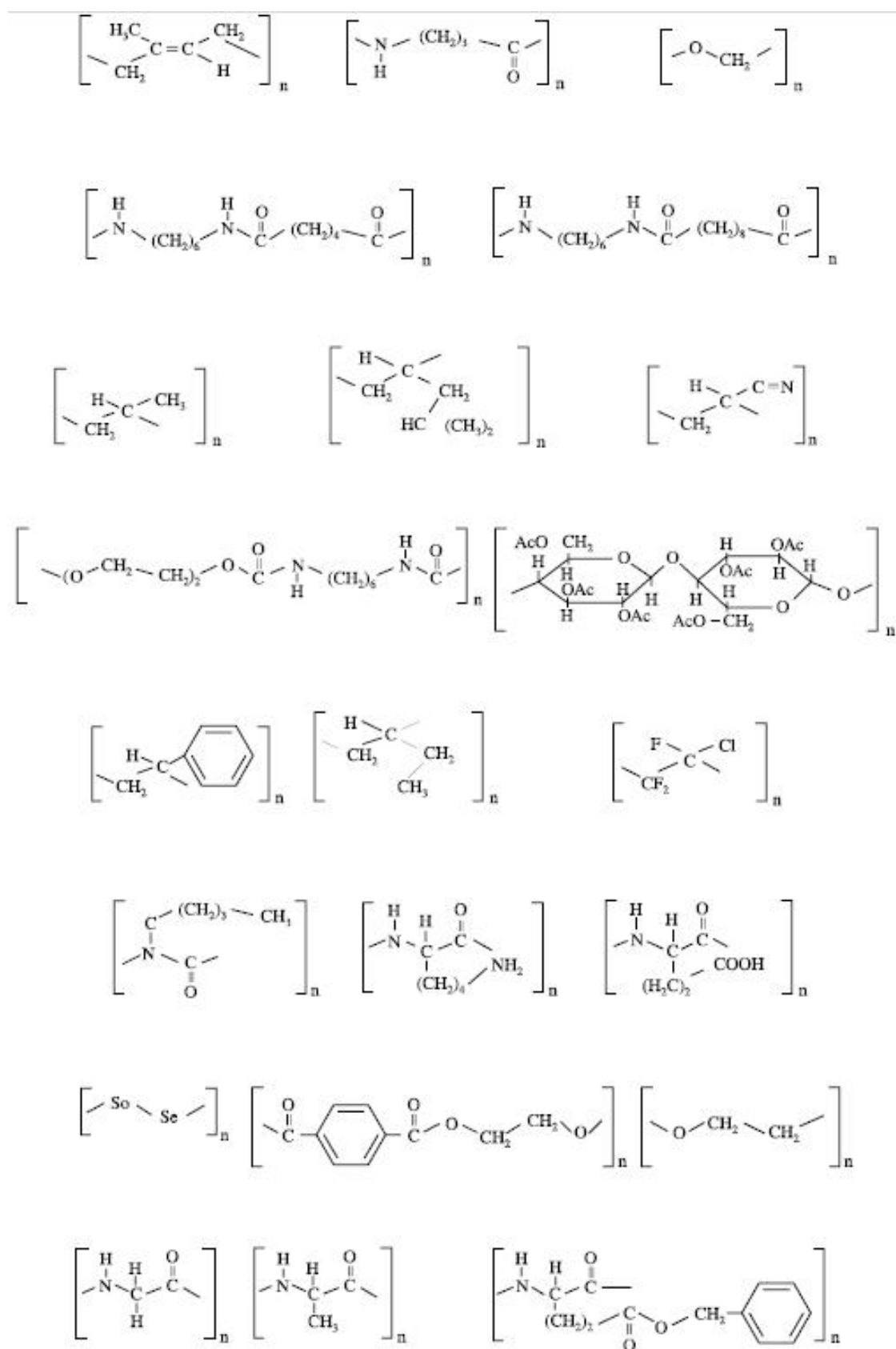


그림 6-10 Chain folding에 의해 결정을 형성하는 고분자의 예

▶ 비 결정 부분이 함께 형성되는 사유

- 용액 결정화된 PE의 결정화도 = 75-90% → 비 결정 부분이 함께 형성
- 비 결정 부분의 대부분은 fold 표면에 존재
- 1. 결정내부로부터 사슬 끝부분의 결정외부로의 매달림(dangling cilia)
- 2. 라멜라 두께로 표현되는 평균 fold 길이에 대한 fold period의 fluctuation
- 3. loose loops
- 4. 인접하지 않은 곳으로의 fold 형성(non-adjacent reentry)

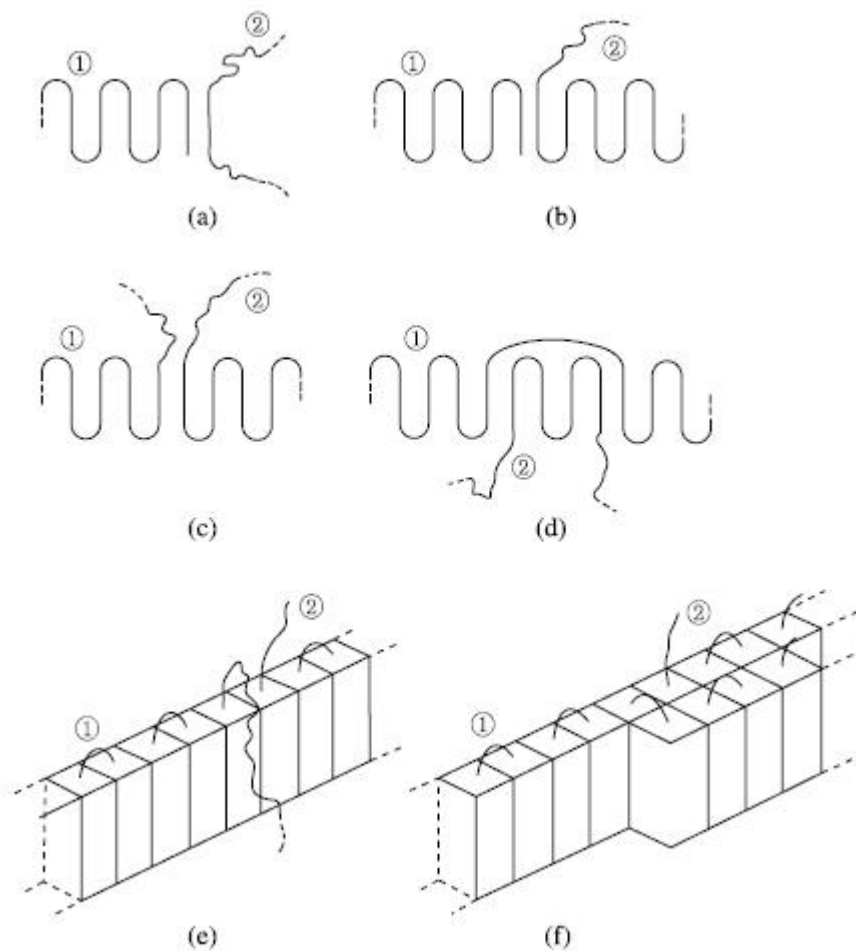


그림 6-11 Chain folding 형성의 여러 가지 도식적 모형

6.1.5 기타 모형의 결정 형태

1. 판상형의 사슬굽힘 결정(Lath-shaped chain folded crystals)

<예> α -monoclinic(단사정계) 형태로 결정화된 PP나 Barium poly-L-glutamate 결정 :
 사슬분자들이 라멜라의 장축와 긴 옆면에 평행한 평면을 따라 사슬굽힘을 형성

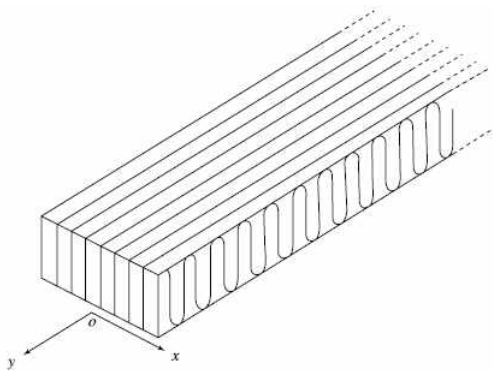
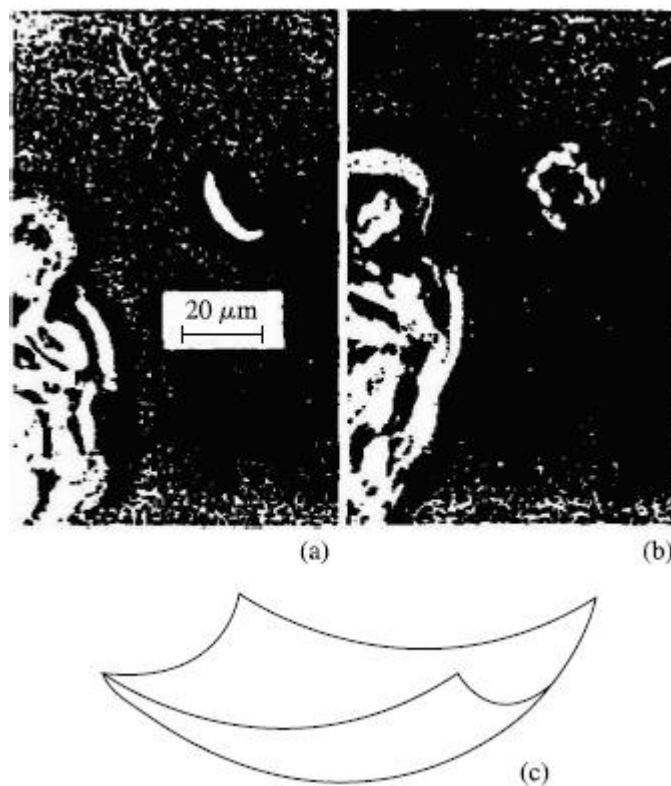


그림 6-12 • 판상형 라멜라의 도식적 모형

2. 굽은 모형의 결정형태 (Curved Crystals)

<예> Supercooling의 정도가 큰 결정화 온도(결정화 온도가 매우 낮은 상태)에서
Poly(4-methylpentene-1), Polyoxymethylene, Polychlorotrifluoroethylene



6-13 Curved crystal의 도식적 모형

▶ 사유

- Supercooling의 정도가 큰 결정화 온도에 있어서는 여러 구획으로 나누어져 형

성된 소위 다구획(multisectored) 라멜라의 주변에서 연속적으로 새로운 라멜라가 형성 성장해 나가는데, 이때 피라미트 형태의 라멜라의 구조적 특성상 아래 도식적 그림에서 보듯 사발 모양으로 결정이 약간씩 굽어져 형성되게 된다.

- 결정이 굽어져 나가는 각도

- 네 개의 구획으로 나누어져 형성된 라멜라의 경우 : $\theta = \text{약 } 2^\circ$
- 여섯 개의 구획으로 나누어져 형성된 라멜라의 경우 : $\theta = \text{약 } 4.5^\circ$
- 구획수 $\uparrow \rightarrow$ 주변성장의 빈도수 $\uparrow \rightarrow$ 결정의 전체적인 굽힘 $\uparrow$

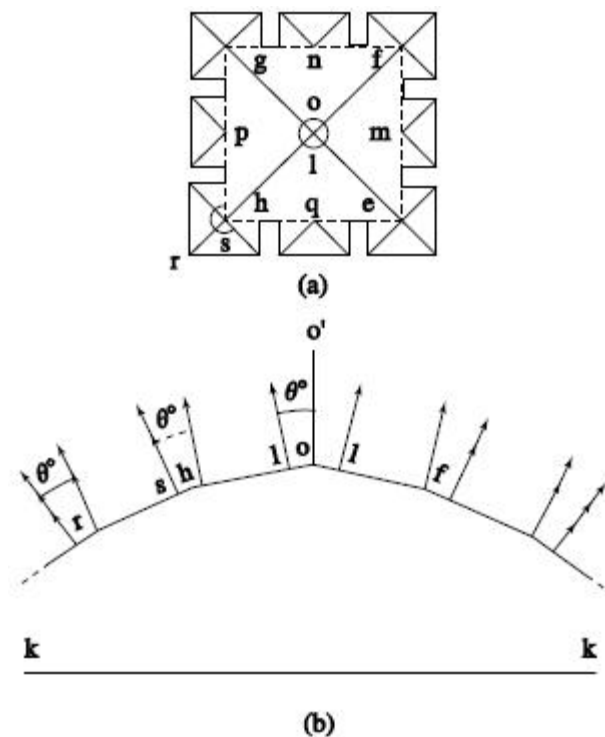


그림 6-14 (a) 네 구획 poly(4-methylpentane-1) 주위에서 성장하는 결정의 평면도.

(b) 그림 (a)에서 보인 다 구획 결정 성장의 측면도

3. 블록 공중합체의 결정형태

▶ PEO-PS Block 공중합체(무게비 : PS 기준 20~25%)

※ PEO(결정형) : Poly(ethylene oxide), PS(부정형) : Polystyrene

- 결정상(crystalline phase)과 비결정상(amorphous phase)이 공존하는 결정이 형성
- 결정 부분 : PEO가 사슬굽힘 형태에 의한 결정을 형성
- 비결정 부분 : PS사슬이 무정형 형태로 PEO 결정 양면에 존재
- 화학적(chemical), 공간적 결함(steric imperfection)의 형태로 존재하는 PS의 존재가 PEO의 결정형성을 전혀 방해하지 않음

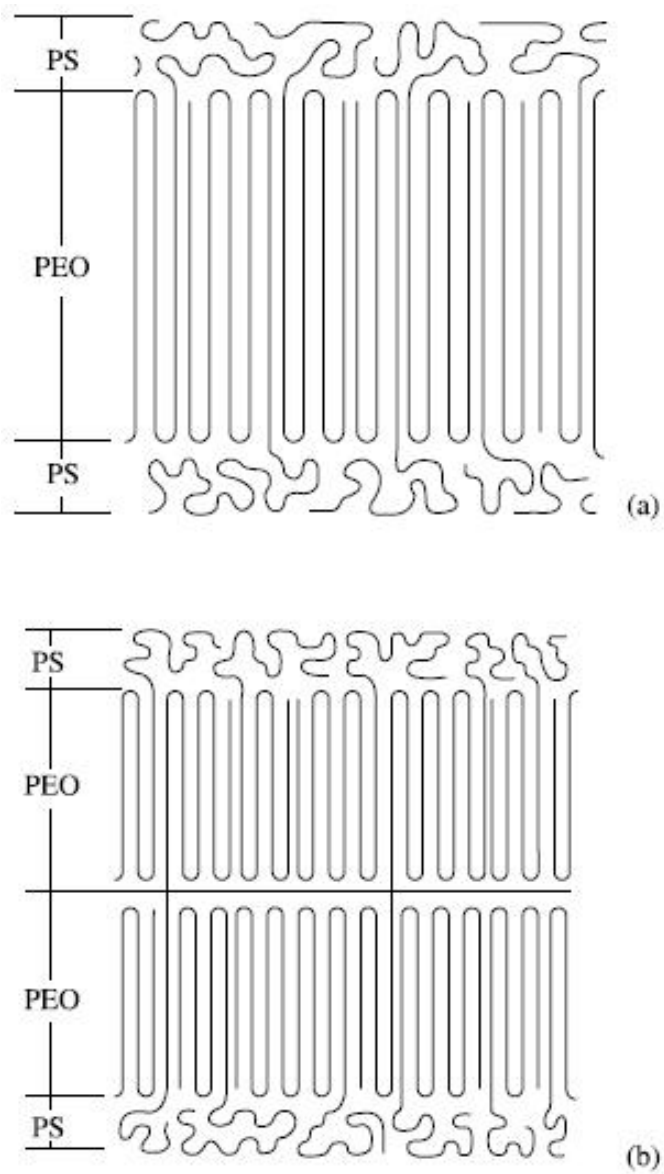


그림 6-15 PEO-PS block 공중합체에 의해 형성된 결정의 단면도

6.2 용융 결정화된 고분자 결정의 형태학

- ▶ 용액상태 하에서 결정화된 결정 : 비교적 단결정(single crystal) 형태의 단순결정
- ▶ 용융상태 하에서 결정화된 결정 : 매우 복잡한 형태의 다층 결정을 형성
 - ※ 구형 대칭적으로 배열된 형태의 spherulite나 침상모형의 hedrite 또는 axialite
- ▶ 용융결정화(melt crystallization)의 일반적 실험방법
 1. 적은 양의 고분자 분말 또는 고분자 칩을 현미경의 cover glass 사이에 위치
 2. 용융온도로 일정시간 온도를 올려 완전히 용융
 3. 현미경의 hot stage 상 또는 결정화 온도의 항온조 안에서 결정화

6.2.1 Spherulite

- ▶ spherulite
 - 고분자를 용융 결정화 시킬 경우 일반적으로 나타나는 가장 보편적인 결정형태는 사슬이 굽혀진 단결정 라멜라가 중심부에서부터 뒤틀린 막대 모양으로 층층이 성장하여 원형형태로 뭉쳐진 다결정(polycrystalline) 형태
 - Spherulite를 구성하는 개개의 라멜라는 용액 결정성장 하에서 형성된 라멜라의 모든 형태학적 특성을 모두 그대로 유지
(사슬굽힘, fold staggering, 구획화, 불규칙한 fold 표면 형성 등)

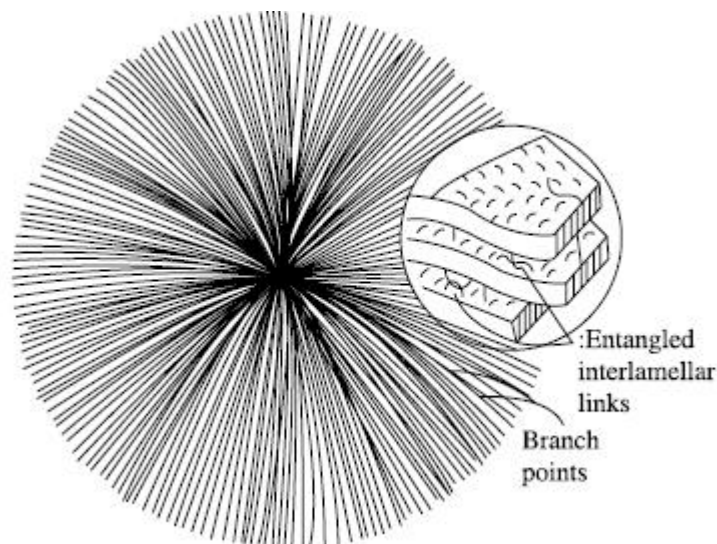


그림 6-16 Chain folding 라멜라로 이루어진 고분자 spherulite

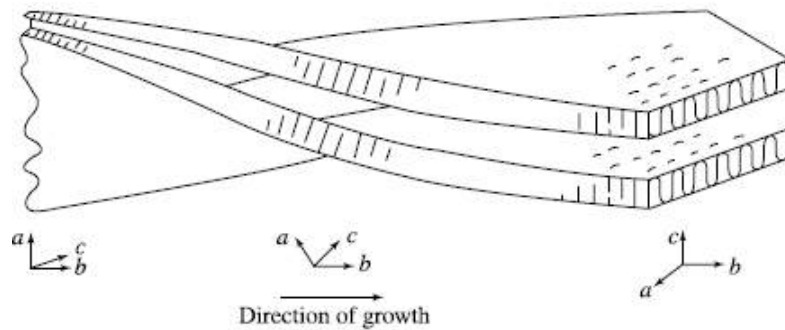


그림 6-17 Polyethylene spherulite 내에서 라멜라 배열을 나타내는 도식적 모형

- ▶ Spherulite 결정의 크기 : 직경 약 $100\mu\text{m}$ (일반적으로 Supercooling 정도에 의존)
- ▶ Spherulite의 구성 : 라멜라가 꼬인 형태로 층층히 적재
- ▶ 라멜라 내의 사슬축(chain axis) : 원형방향(radial)에 수직하게 배열
- ▶ 사슬의 배향(orientation) : 원에 접한 방향(tangential)을 따라 형성

1. Spherulite의 구성 및 형성 과정

다양한 분자량 분포를 가진 고분자의 일종의 분자 분리 과정으로 분자량 분포가 넓은 고분자일수록 spherulite 형성이 용이함을 알 수 있다.

1) 결정핵의 형성(Primary order) : 결정핵(nucleus)이 형성되는 단계

불순물(dirt)이나 거대분자 등을 중심으로 여러 개의 결정성장핵이 형성되어 모든 방향으로 균일하게 결정이 성장해 나가기 시작하는 단계

2) 뒤틀린 주축 라멜라 칼럼의 형성(Secondary order)

- 결정핵을 중심으로 개개 라멜라들이 각 방향으로 성장해 나가는 단계
- 리본형태의 라멜라가 꼬이면서 반경 방향(radial)으로 성장
- 라멜라 형성에 참여하는 분자 사슬의 분자량 : 중간 이상
- 형성되는 라멜라 내의 분자 배향 : 원의 접선 방향
- 굽힘면(fold plane) : 반경 방향에 수직하거나 60° 이상 기울어져 형성

3) 부가적 라멜라 칼럼의 형성(Tertiary order)

- 뒤틀린 부분을 중심으로 새로운 겹가지 라멜라 칼럼들이 성장하기 시작
- 중간 이상의 분자량의 분자 사슬들이 이 단계의 라멜라 칼럼형성에 참여
- 형성된 겹가지 라멜라는 주 라멜라 칼럼과 같은 분자배향을 지니며 성장

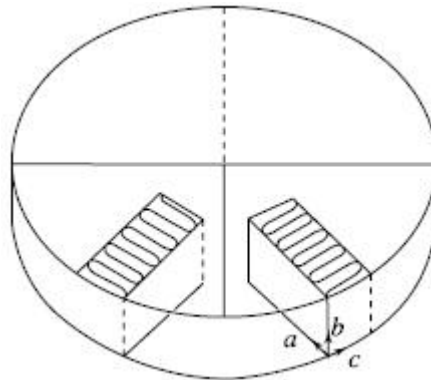


그림 6-18 Spherulite내에서 고분자 사슬 배열을 나타내는 도식적 모형

4) 결정 공간 메움 단계(Quarternary order)

골격을 갖춘 spherulite의 빈 공간을 저분자나 wax 또는 filler가 메움.



그림 6-19 현미경상의 cross polarizer 사이에서 관찰된 PE spherulite 모형

2. Extinction Ring

- 편광 현미경 상에서 spherulite를 관찰할 경우 나타나는 특징의 하나
- Spherulite 내의 라멜라 칼럼의 원 반경 방향을 향한 뒤틀림에 의한 현상
- 일정 주기로 재현되는 분자 배향의 규칙성에 기인

- 링 간격(ring spacing) 즉 라멜라 칼럼 뒤틀림의 주기(period of twist) : 결정화 온도가 낮을수록 좁아짐.

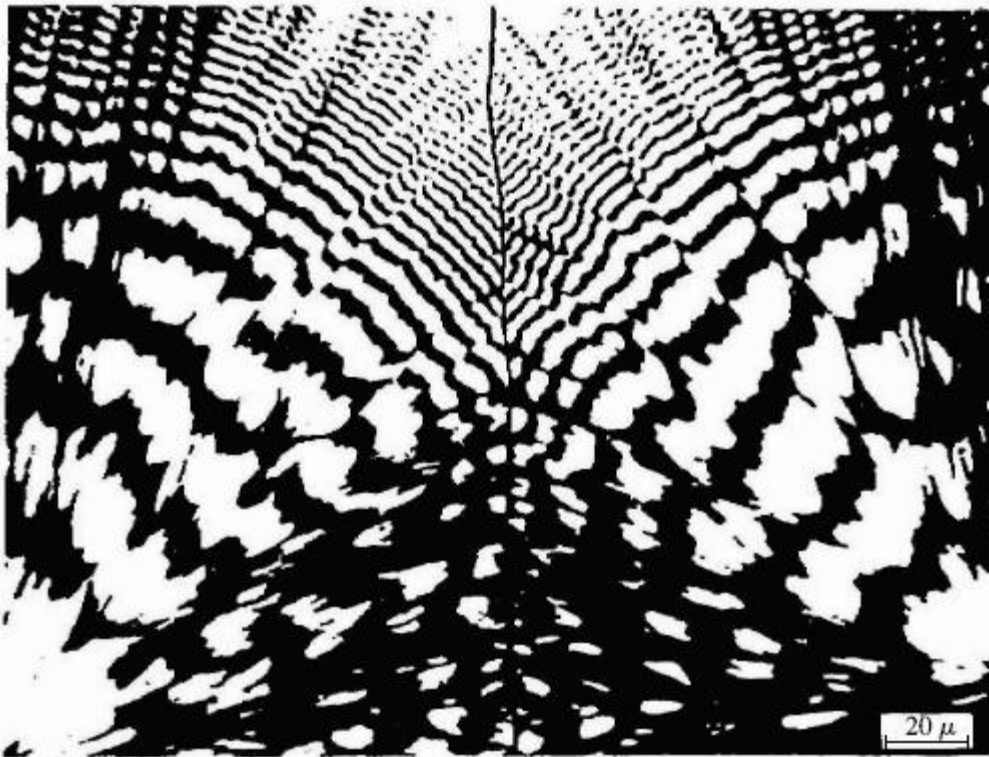


그림 6-20 용융상태로부터 연속적으로 냉각하면서 결정화한 PE spherulite

6.2.2 Hedrites(Axialites)

- ▶ 결정화 온도가 높은 온도일 경우 또는 분자량 분포가 매우 좁은(monodisperse) 고분자일 경우에는 나뭇단 형태(sheaflike)의 사슬굽힘 결정이 형성
- ▶ 결정형성에 있어서 spherulite 형성의 중간 과정의 형태로서 존재하는 hedrite 결정 형태의 가능성이 제시되기도 하는데 일반적으로 결정화 온도가 높아질수록 이 도식에 나타난 반경 R은 커지게 된다.

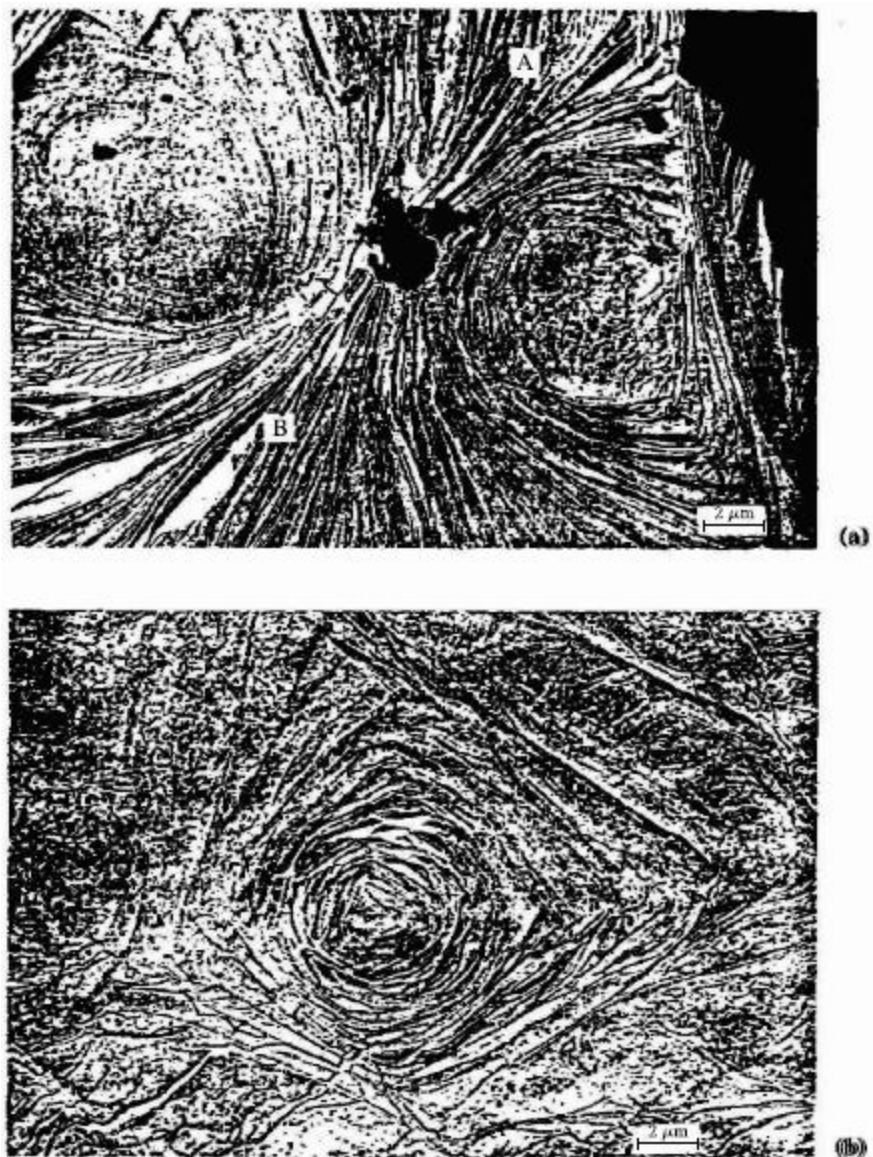


그림 6-21 • (a) Hedrite의 측면도 (b) Hedrite의 평면도

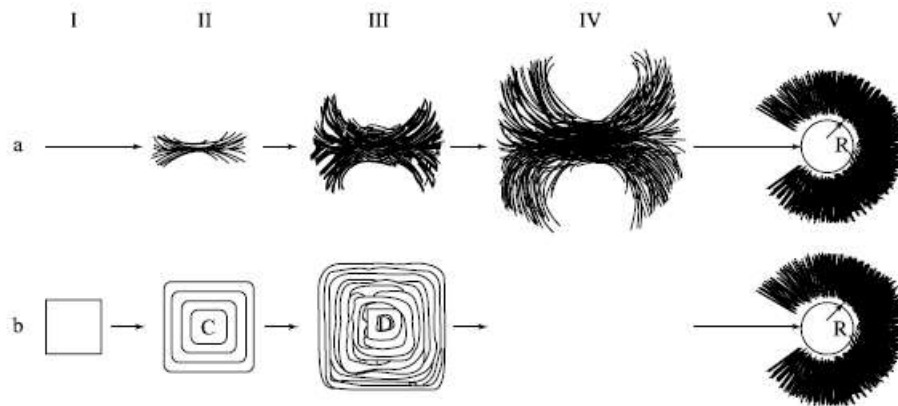


그림 6-22 Keith에 의한 spherulite형성과정의 연속적 단계를 나타내는 도식적 모형.
(a) 측면도 (b) 평면도

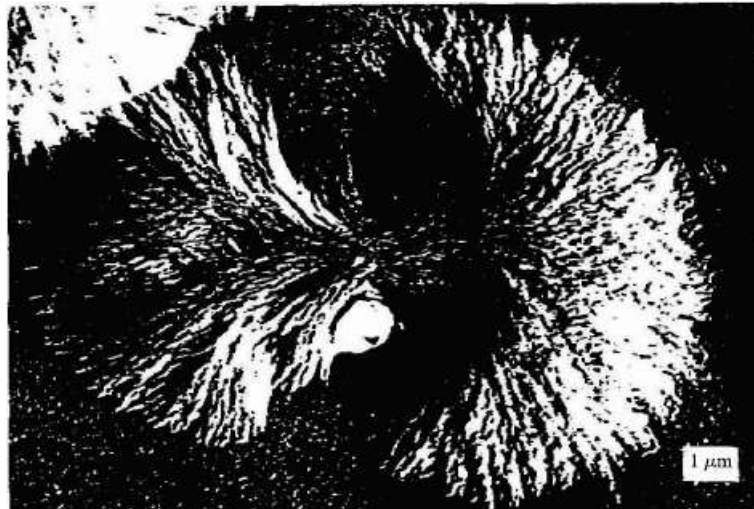


그림 6-23 Nylon 6 spherulite의 초기형성 단계의 전자현미경 사진

6.2.3 Epitaxy

- ▶ 하나의 결정 물질 위에 배향성을 가진 또 다른 결정이 성장하여 형성
- ▶ 모체(substrate) 표면과 평행한 방향으로 배향된 사슬축(chain axis) 배열을 유지
- ▶ Epitaxy한 결정 성장은 다음과 같은 여러 모체 위에서 가능
 1. 같은 종류 또는 다른 종류의 배향된 고분자 표면
 2. Alkali halide 표면과 같은 비고분자(non-polymeric) 또는 무기물 결정의 표면
 3. 유리(glass), 석영(quartz) 그리고 금속(metal) 등의 표면
- ▶ 고분자 epitaxy 결정의 전형적인 예
 - Sushi-Kebab구조로서 이는 회전교반 상태하의 용융/용액 결정화 과정에서 형성

- Shish : 회전방향을 따라 사슬이 펼쳐진 형태(extended chain fibril)로 형성된 모체에 해당하는 결정형태
- Kebab : Shish 위에 사슬의 방향이 Shish의 펼쳐진 사슬의 방향을 따라 평행하게 epitaxy한 사슬굽힘 라멜라 결정(folded chain crystals)

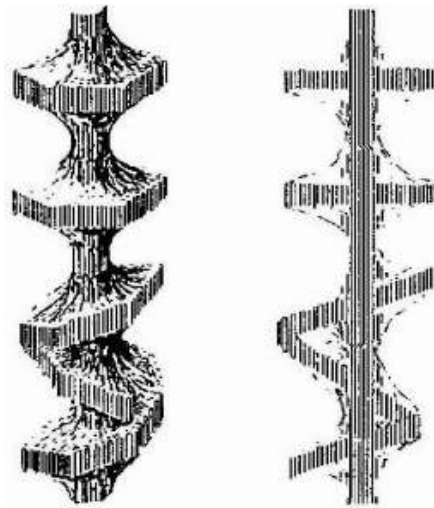


그림 6-24 고분자 용액의 회전교반 결정화에 의해 형성된 shish-kebab의 도식적 모형

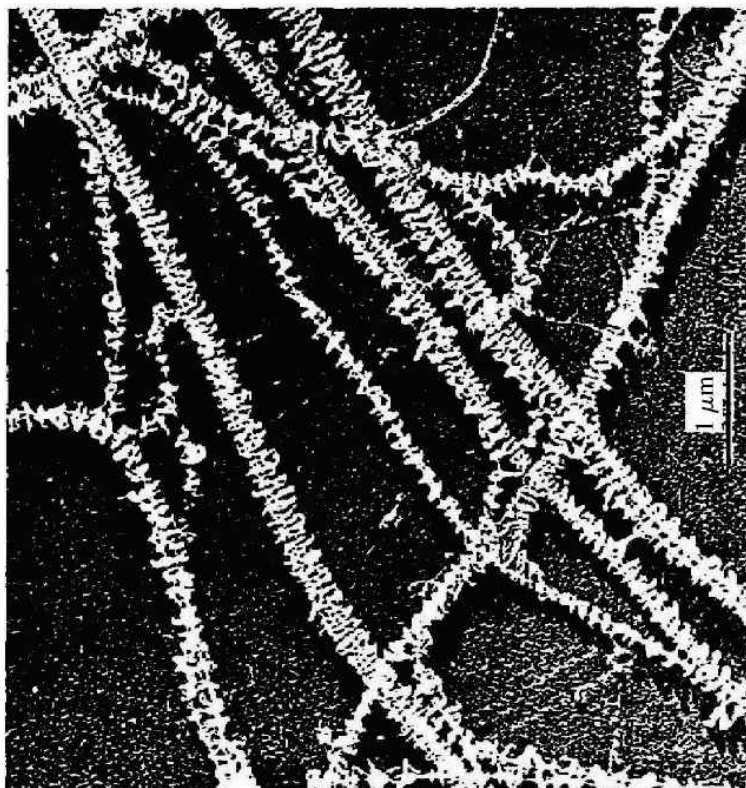


그림 6-25 Shish-Kebab 형태의 결정을 나타낸 PE의 현미경 사진