

결정성고분자 및 그 블렌드의 고차구조 형성과정

이 창 형

1. 서 론

플라스틱, 합성섬유, 필름, 성형물 등에 사용되고 있는 고분자는 대부분 결정성 고분자이다. 이러한 최종 products의 물성은 그 가공물을 구성하고 있는 결정성 고분자 및 그 블렌드물들의 고차구조와 불가분의 깊은 관계를 갖고 있다. 이와 같이 물성에 중요한 영향을 미치는 고차구조를 새로이 설계 및 제어하기 위하여는 그 형성과정을 이해할 필요가 있다. 즉 고차구조 형성과정의 실시간(real-time)측정이 요구된다. 보통 결정성 고분자의 고차구조는 다음과 같이 계층적(hierarchical)으로 구성되어 있다; (1) 0.1 nm 규모의 결정격자. (2) 수십 nm 크기의 라멜라(lamellae). (3) sub- μm 크기의 라멜라다발(lamellae stack) 및 이들로 구성된 수 μm 에 이르는 구정.

한편 결정성고분자와 무정형고분자의 블렌드는 immiscibility gap 및 결정부분으로부터의 무정분자의 배제(exclusion) 등으로 인하여 이러한 계층은 더욱 복잡해진다. 따라서 이러한 계층적인 고차구조의 변화과정을 연구하기 위하여는 시간에 따른 측정이 불가피하다.

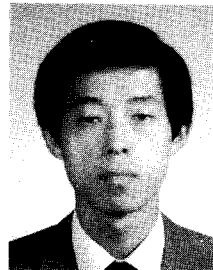
수십 nm 규모의 고차구조는 TEM, SEM, AFM 등이 이용될 수 있지만 이들 장치는 동결된 고차구조에 효과적이다. 결정성고분자의 경우 동결된 고차구조는 결정화 과정에서 형성된 그것과 다를 수가 있다. 예를 들면 TEM 측정의 경우 시료를 고온의 결정화 온도에서 실온이나 저온으로 급냉(temperature-drop)후 RuO₄ 등으로 염색시켜야 하는데 이 과정에서 본래의 고차구조가 변형될 수 있다. 초기의 고차구조에서는 특히 그러하다. 또한 고차구조 형성과정이 빠를 경우 이의 측정이 불가능하다. 한편 광학현미경에 의한 물포로지의 실시간 측정이 비록 가능하지만 수십 μm 이상의 큰 구조밖에 측정할 수 없을 뿐 아니라 정량적인 데이터를 얻을 수 없다. 이에 반하여

detector 및 beam source의 진보에 힘입은 산란법(scattering method)은 빠른 물포로지 전개과정을 실시간으로 측정하는데 아주 유용하다는 것이 판명되고 있다.

Time-Resolved Light Scattering (TR-LS)는 sub- μm 에서 수십 μm 에 이르는 액-액상분리(liquid-liquid phase separation) 및 결정화 과정을 1/30s의 시분할로 추적이 가능하다.¹⁻³

수 Å에서 수백 Å 규모의 물포로지 형성과정에서는 가속기 방사광을 이용한 Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering (TR-SAXS)가 개발되어 고분자분야에서도 이용되고 있다.⁴⁻⁶

본 고에서는 결정성고분자 및 그 블렌드의 액-액상분리, 고-액상분리(crystallization), 두 상분리의 경쟁 등과 같은 고차구조 형성과정을 여러 측정장치(주로 TR-LS 및 TR-SAXS)로 추적함으로써 새로운 결정화메카니즘의 제안 및 신기한 고차구조의 발견에 초점을 두고자 한다.



이창형

1985 한양대학교 섬유공학과(학사)
 1986~ 한국섬유기술연구소
 1990
 1993 일본동경공업대학 유기재료공학과(석사)
 1996 일본동경공업대학 유기재료공학과(박사)
 1996~ 한국과학기술연구원 고분자연구부 Brain Pool에 의한
 현재 postdoctor

Morphology Development in Crystalline Polymers and Blends

한국과학기술연구원(Chang Hyung Lee, Division of Polymers, Korea Institute of Science and Technology, Cheongryang P. O. Box 131, Seoul, Korea)

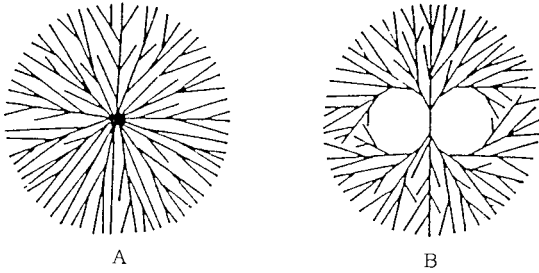


그림 1. Cartoon of the basic spherulite types : reproduced from ref 9.

2. 순수한 결정성고분자 (Neat Semicrystalline Polymer)^{7,8}

순수한 결정성고분자의 경우의 물포로지형성은 결정화를 생각할 수 있다. 그 결정화 과정에서 흔히 구정이 형성된다. 구정 형성과정은 그림 1에서 보는 것과 같이 두가지가 제안되고 있다.^{9,10} 메카니즘 A는 한 곳의 중심핵재 (central nucleating entity) 으로부터 모든 방향으로 성장하여 구정에 이르는 성장 메카니즘이다. 메카니즘 B는 하나의 단결정에서 시작하여 여러 분기를 뻗치면서 부채꼴로 (branching and fanning) 성장하여 쌍엽 (sheaves) 구조를 거쳐 구정에 이르른다는 것이다. 단 그림에서 검은 하나의 선은 결정라멜라 4~7개가 모인 피브릴 (fibril) 을 의미한다. 위에서 언급한 것과 같은 구정형성 모델이 제안되어 오고 있지만 구정을 형성하고 있는 피브릴들은 과연 어떤 규칙성을 가지고 성장하는지, 초기는 어떠한 구조를 이루고 있으며 결정라멜라가 어떻게 성장하여 구정공간을 채워가는지는 아직 불확실하고 이에 관한 연구도 거의 없다고 해도 과언이 아니다. 따라서 다음에 소개할 내용은 위에서 지적한 미해결 문제에 관한 하나의 연구 예가 될 것이다.

Poly(ethylene terephthalate) (PET) 의 결정화거동을 TR-LS를 이용한 H_v 광학계 산란법으로 추적하여 그 산란곡선 (scattering profile) 으로부터 얻어진 구정내부의 무질서파라메타 (disorder parameter) ξ 의 시간변화를 구하여 보았다.⁷ 그 결과가 그림 2이다. 결정화 초기에 질서도가 극히 낮은 등방체 (isotropic domain) 가 출현하여 질서도를 증가시키면서 구정으로 성장한다는 것을 알 수 있다. 한편 산란곡선으로부터 얻어진 또 하나의 파라메타인 구정내부결정화도 Φ_{cs} 의 시간변화가 그림 3이다. Φ_{cs} 도 시간에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 TR-LS로부터 얻은 구정내부 파라메타의 시간변화로부터 결정화초기에 질서도 및 결정화도가 아주 낮은 등방체가 출현한 후 그 등방체가 구정이 된 후에도 계속 질서성 및 결정화도를 증가시키면서 성장한다는 것을 알 수 있다. 이상과 같이 TR-LS에 의해 피브릴 규모의 결정초기

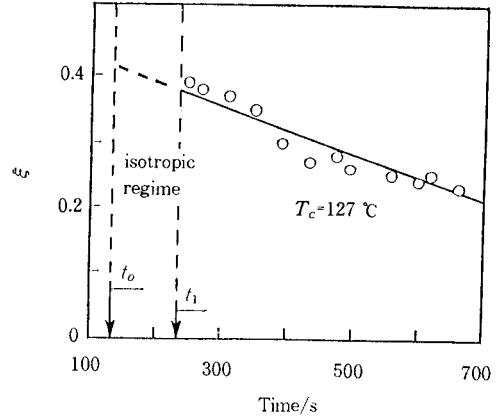


그림 2. Time variation of disorder parameter ξ

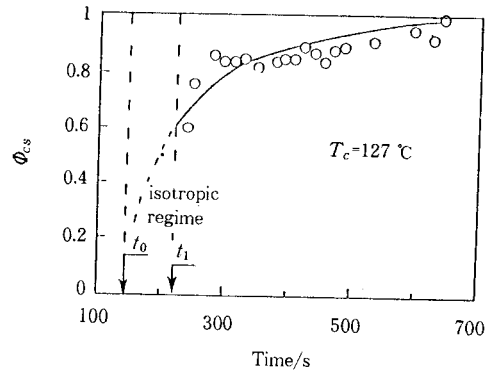


그림 3. Time variation of the relative crystallinity Φ_{cs} .

및 구정내 부구조 변화를 살펴 보았다.

다음으로 라멜라규모 (수십 nm scale) 의 결정초기 및 구정내부구조 변화를 가속기 방사광을 이용한 TR-SAXS로 추적하여 얻은 산란곡선의 시간변화를 그림 4에 도시하였다.⁸ 결정화 초기에는 단조로이 감소하는 산란강도를 보인 후에 (Stage I), 산란곡선에 약한 피크가 나타나서 그 위치는 결정화시간과 함께 광각 (wide angle) 쪽으로 이동하였다 (Stage II). 후기에 들어서는 피크 위치는 변하지 않고 강도가 급격히 증가하였다 (Stage III). Stage I에서 나타난 산란곡선의 Guinier 이론에 의한 해석, Stage II, III에서의 상관함수 (correlation function)로부터 얻어진 라멜라간 장주기 및 라멜라 두께 (그림 5)를 구하였다.

이상의 TR-LS 및 TR-SAXS로부터 구한 여러가지의 결정파라메타로부터 그림 6의 개략도와 같은 새로운 결정성장 메카니즘을 제안하기에 이르렀다; (1) 초기에 수십 nm의 결정 도메인이 형성되고 그 내부는 불규칙적인 배열을 갖는 라멜라로 구성되어 있다 (Stage I). (2) 라멜라 사이에 새로운 라멜라가 삽입되어 라멜라가 규칙바르게 배열된 라멜라 다발이 형성되지만 그 라멜라 다발은

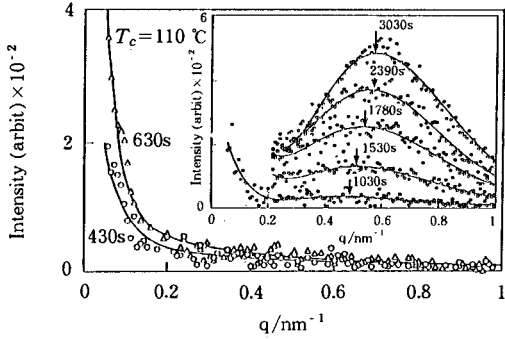


그림 4. SAXS profiles at various crystallization times.

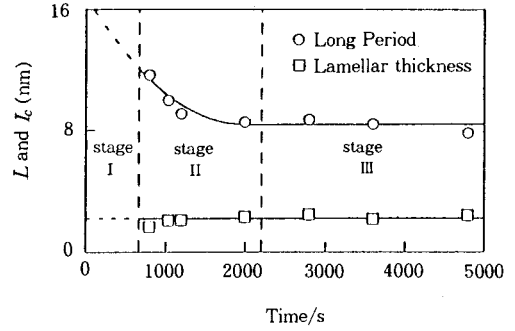


그림 5. Time variation of the long period L and lamellar thickness L_c .

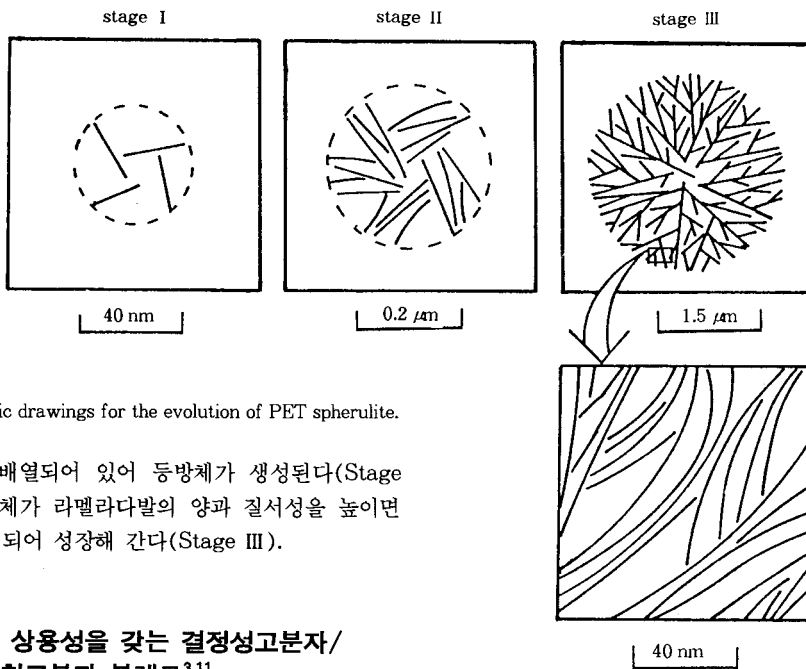


그림 6. Schematic drawings for the evolution of PET spherulite.

불규칙적으로 배열되어 있어 등방체가 생성된다(Stage II). (3) 등방체가 라멜라다발의 양과 질서성을 높이면 서 구멍이 형성되어 성장해 간다(Stage III).

3. 완전 상용성을 갖는 결정성고분자/무정형고분자 블렌드^{3,11}

이러한 경우도 순수한 결정성고분자에서처럼 고차구조 형성은 결정화만을 생각할 수 있다. 그러나 순수한 결정성고분자의 경우와는 전혀 다른 결정 물포로지가 형성될 뿐만 아니라 그 형성과정 또한 다르다. 게다가 상용성을 갖는 결정성/무정형블렌드는 그리 혼치않다. 따라서 다음에 소개할 poly(ether ether ketone)(PEEK)/poly(ether imide)(PEI)블렌드계는 결정성고분자의 물포로 지형성에 대한 무정형고분자의 영향의 연구에 적합한 계 라고 생각된다.

결정성고분자인 PEEK와 무정형고분자인 PEI가 서로 상용한다는 것은 이미 보고 되어있다.¹² PEEK는 결정화 속도가 빠를 뿐만 아니라 핵생성빈도도 아주 높아 극히

작은 결정이 생성된다. 이러한 이유 때문에 고분자 결정화연구에 흔히 사용되는 광학현미경에 의한 선성장속도 측정이 불가능하였다. 지금까지는 DSC에 의한 전결정화 속도(overall crystallization rate) 측정정도에 만족해야 했다. TR-LS에 의해 이러한 실험상의 문제점을 해결할 수 있을 뿐만 아니라 질적으로도 다양한 정보를 얻을 수 있었다.

3.1 반결정화시간

그림 7은 산란각도의 적분강도법에 의해 구한 반결정화 시간($\tau_{1/2}$)의 온도 의존성을 보여주고 있다. 결정화 온도 또는 PEI 조성이 높을수록 결정화속도가 저하되는 것을 알 수 있다.

3.2 선성장속도

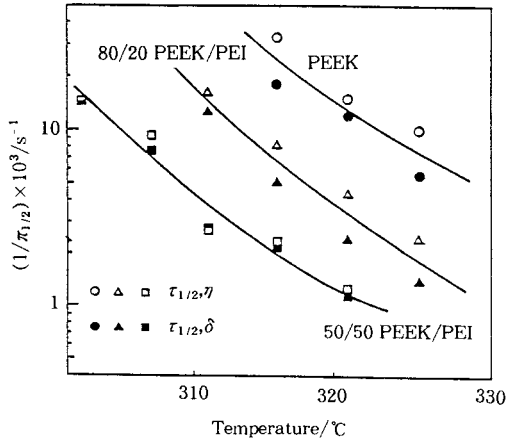


그림 7. Temperature dependence of $\tau_{1/2}$.

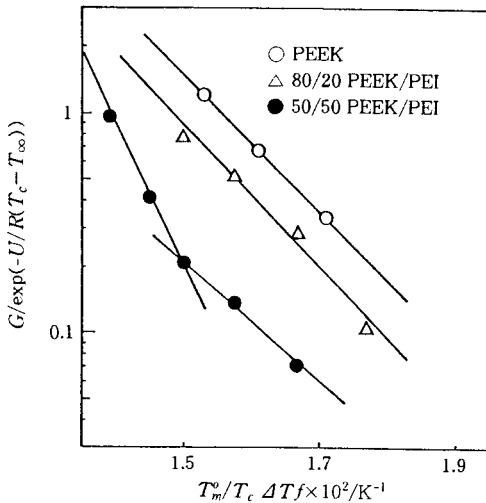


그림 8. Kinetic analysis of the temperature dependence of crystallization rate by the Hoffman-Lauritzen theory.

성장체가 입자모양이고 크기가 랜덤(random)일 때 성장체의 평균반경은 Debye-Bueche plot의^{13,14} 상관거리로부터 구할 수 있다 그 평균반경의 시간변화로부터 성장체의 선성장속도를 구하여 Hoffman-Lauritzen 이론에¹⁵ 따라 해석한 결과가 그림 8이다.

50/50블렌드의 경우 T_x 를 경계로해서 직선의 기울기가 변화했다. 이는 과냉각온도의 증가에 따라 결정전이 즉 Regime II로부터 Regime III로의 전이가 일어난다는 것을 나타낸다.

3.3 성장체의 고차구조

H_2 광학계의 debye-bueche plot으로부터 얻어진 배향변이(orientation fluctuation) 상관거리 ξ 의 조성 및 온도 의존성을 그림 9에 나타냈다. 일반적으로 불순물(PEI)의 존재에 의해 배향변이는 무질서하게 되어 ξ 가

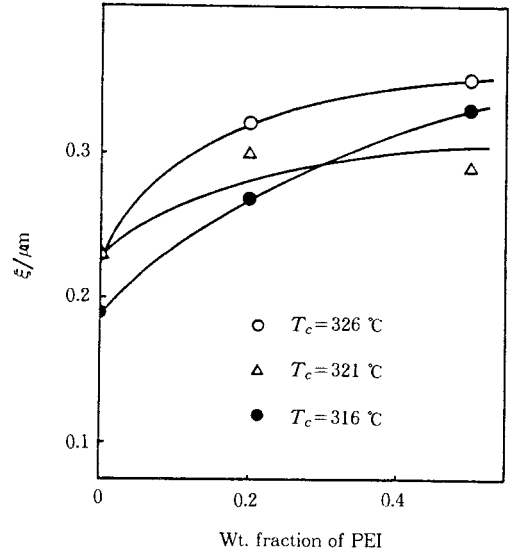


그림 9. Orientation correlation distance versus PEI content.

작아지는데 이와는 반대로 ξ 가 커지는 것은 피브릴 크기가 증가했기 때문으로 생각되어 진다. 이때 PEI의 위치 및 수Å에서 수백Å 규모의 고차구조를 알아보기 위하여 SAXS해석을 한 결과가 그림 10이다. 80/20 PEEK/PEI의 장주기는 순수한 PEEK보다 크다. 이는 다량의 PEI가 PEEK 결정라멜라 사이에 존재한다는 것을 의미한다. 한편 50/50 PEEK/PEI의 장주기는 순수한 PEEK보다 약간 크다. 이는 상당량의 PEI가 결정라멜라 사이에서 추출(exclusion)되었다는 것을 암시한다.

4. 부분상용성을 갖는 결정성고분자/무정형올리고머 블렌드 : 상도(Phase Diagram)를 갖는 결정성고분자/무정형올리고머블렌드^{2,16}

이러한 블렌드계는 액-액상분리는 물론 고-액상분리 또는 두 현상이 동시에 진행될 가능성이 있다. 실제로 상분리와 결정화의 경합현상에 의해 준안정영역 근방에서 구정이 성장할 때 구정계면에서의 불순물 편석에 의한 국소적인 상분리현상 및 불안정 영역 근방에서 상분리와 결정화의 경합에 따른 새로운 물포로지가 발견되었다. 이처럼 두가지 이상의 비평형현상이 경합할 경우 각각의 현상이 단독으로 일어날 때와는 전혀 다른 물포로지형성이 예상되지만 두가지 현상이 복잡하게 얽혀 있어 물포로지형성의 dynamics, 최종 고차구조의 예측이 곤란하다. 이러한 비평형현상의 경합과정을 실공간에서의 관찰한 결과, 그리고 TR-LS에 의해 정성적/정량적인 두가지 면에서 실시한 연구 결과를 소개하고자 한다. 이러한 비평형현상간의 경합은 기초연구 뿐만 아니라 고분자 블렌드계의 새

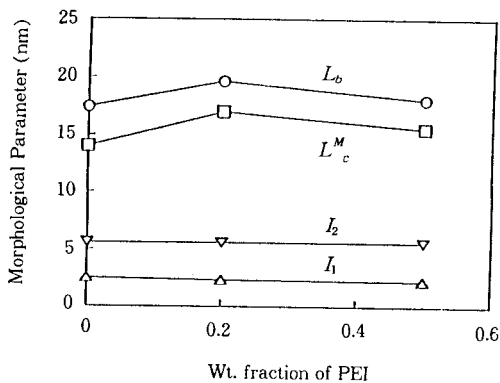


그림 10. Morphological parameters by SAXS as a function of blend composition; L_B , the long period by the Bragg's Law; L_c^M , the long period by the correlation function method; I_1 and I_2 , lamellar thickness by the interface distribution function method.

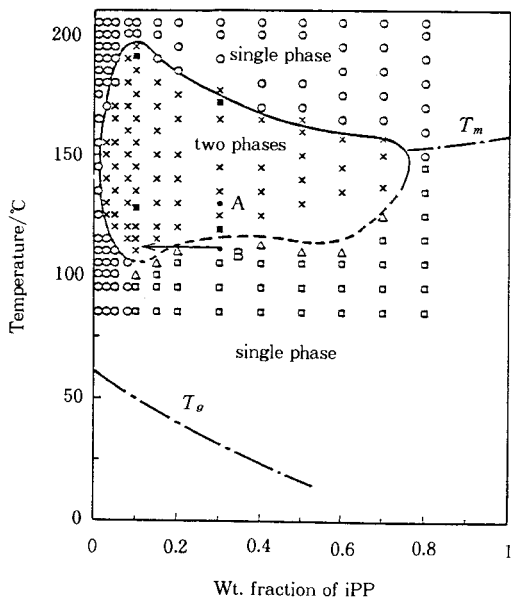


그림 11. Phase diagram of the iPP/HSI system. (O) clear and no structure development after 24h anneal, (X) opaque and the structure development by liquid-liquid phase separation, (□) spherulite formation, (△) ambiguous by cloud point but single-phase nature is confirmed by the H_v and V_v TR-LS.

로운 물포로지 제어법으로서도 장래 중요할 것으로 여겨진다.

결정성고분자인 isotactic polypropylene (iPP)과 무정형 올리고머인 partially hydrogenated oligomer (styrene-co-indene)(HSI) 블렌드계는 고분자 블렌드계에서 극히 드문 루푸형 상도 (immiscibility loop)를 갖는다는 것이 발견되었다(그림 11).¹⁶ 이와 같이 신기한 상태도에서의 고차구조를 연구한다는 것은 매우 흥미있는 일이다.

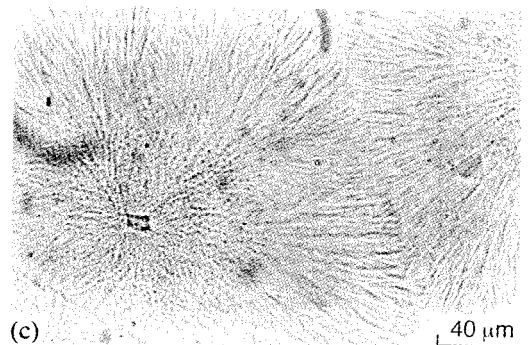
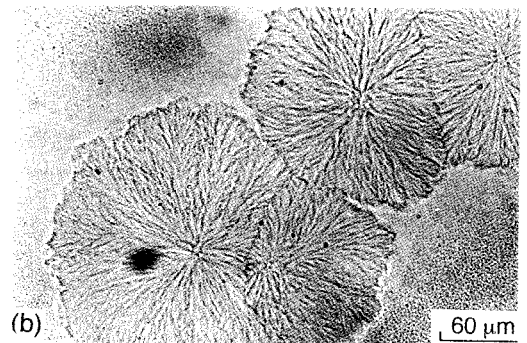
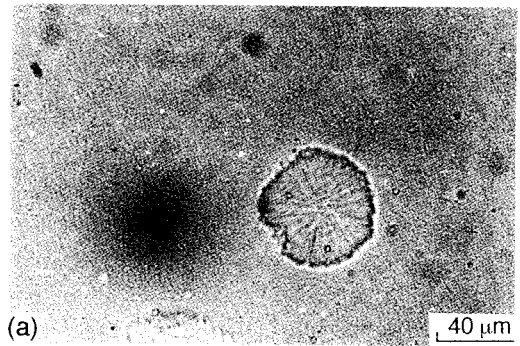


그림 12. Optical micrographs of a 30/70 iPP/HSI blend; (a) 12min, (b) 71min and (c) 180min, after temperature-drop from 20 °C to 130 °C.

4.1 2-상(Two-Phase)에서의 고차구조¹⁶

200 °C(one-phase)에서 용융시킨 후 루푸내(그림 11의 A)에 급냉시켰을 때의 고차구조변화가 그림 12이다. A는 2-상 영역이기 때문에 스피노달분리(spino-dal decomposition)에 의한 액-액상분리가 선행된 다음 결정화가 진행된다(그림 a). 매트릭스(matrix)에 스피노달분리에 의해 생성된 연속구조(bicontinuous structure)와 구경이 보여진다. 그 구경은 자신이 자란 환경을 보전하고 있어 액-액상분리에 의해 생성된 연속구조가 구경내에 보여지고 있다. 좀더 시간이 지나면서 구경은 비선형 성장하고 불순물(HSI)을 추출시키기 때문에 구경면의 조성이 변화된다(그림 b). 그 조성이 1-상(one-phase

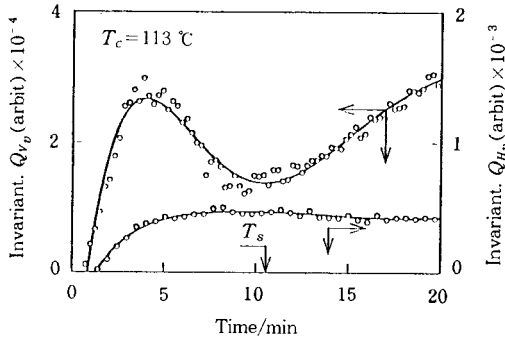


그림 13. Time variation of the invariants Q_{Vv} and Q_{Hv} in a 30/70 iPP/HSI blend.

region)이면 초기에 생성된 연속구조가 구정계면에서 사라지게 된다. 이는 결정유발 상분해(phase dissolution)가 일어났다는 것을 뜻한다. 사실 그림 b에서 구정계면부분은 연속구조가 사라진 1-상을 보여주고 있다. 이후로 구정은 결국 1-상에서 성장하게 된다. 따라서 최종적인 구정은 자신이 성장한 환경 즉 매트릭스의 변화과정(history)을 보존하게 된다(그림 c). 초기에 구정은 상분리 매트릭스에서 성장하기 때문에 연속구조가 구정의 중심 부분에 보존되고, 후기에는 1-상에서 성장하기 때문에 구정의 바깥쪽 부분에서 그 연속구조가 보이지 않는다. 이상에서와 같이 결정화 및 액-액상분리현상을 이용함으로써 신기하고 새로운 고차구조를 얻을 수 있다.

4.2 2-상 근방의 1-상(One-Phase)에서의 고차구조¹³

200 °C(one-phase)에서 용융시킨 후 2-상 근방(그림 11의 B)에 급냉시켰을 때의 고차구조변화를 TR-LS에 의해 추적한 것이 그림 13이다. B는 1-상 영역이기 때문에 결정화가 선행된다. 그림에서 보여지듯이 초기에 H_v 광학계의 적분강도인 Q_{Hv} 와 V_v 광학계의 적분강도인 Q_{Vv} 가 동시에 증가하다가 Q_{Hv} 는 감소한다. 이는 결정화만이 일어날 때 흔히 보여지는 현상이다. 그러나 후기에 들어서 Q_{Hv} 는 거의 일정한 반면 Q_{Vv} 는 다시 증가하기 시작한다. 이는 결정화 후기에 새로운 밀도변이(density fluctuation) 즉 결정유발 상분리(phase separation)가 일어났다는 것을 의미한다(그림 11의 화살표). 이는 4.1절에서 일어난 현상과 반대의 현상이 일어난 것을 보여주고 있다. 즉 초기에 1-상 상태에서 구정이 성장하여 중심부분은 연속구조가 보이지 않지만 후기에 2-상 상태에서 성장하여 액-액상분리에 의한 연속구조가 구정의 바깥쪽 부분에 보존된 물포로지가 기대된다.

4.3 1-상에서의 고차구조²

그림 11의 저온부분은 1-상 영역이므로 결정화만이 일어나 2절에서 설명된 부분과 유사하지만 iPP의 결정고차구조 제어라는 의미에서 간단히 소개하고자 한다. 최근에는 블렌드에 의해 iPP의 결정고차구조를 제어함으로써

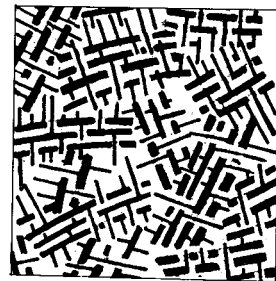
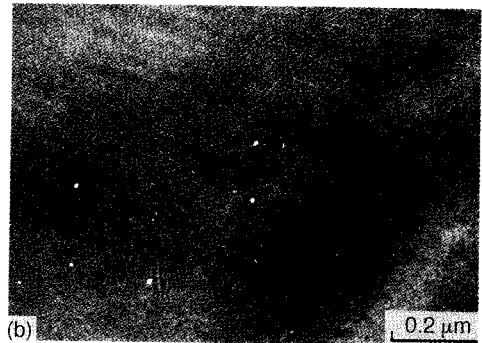
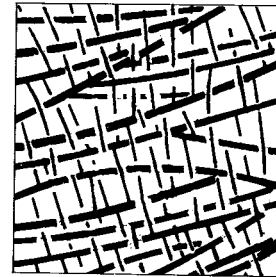
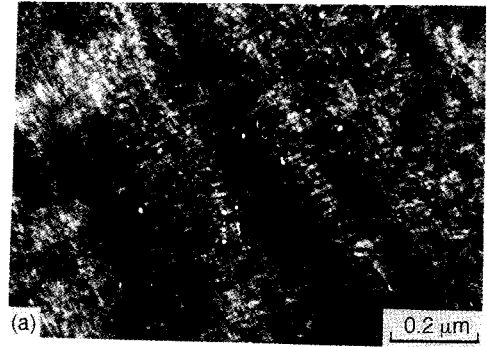


그림 14. TEN micrographs and the schematic drawings. (a) 30/70 iPP/HSI blend and (b) neat iPP, both crystallized at $T_c = 105$ °C for 1 day.

엔지니어링플라스틱에 버금가는 물성을 가진 자동차용 범퍼가 개발되었다. 따라서 iPP의 결정고차구조 제어는 실용적인 면에서 아주 중요한 의미를 갖는다고 하겠다.

iPP는 다른 결정성고분자와는 달리 반경방향 라멜라(radial lamellae)로부터 80°를 이루며 분기라멜라를 형

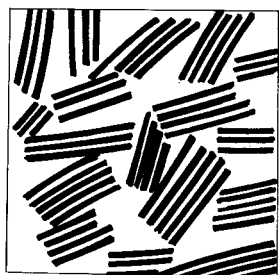
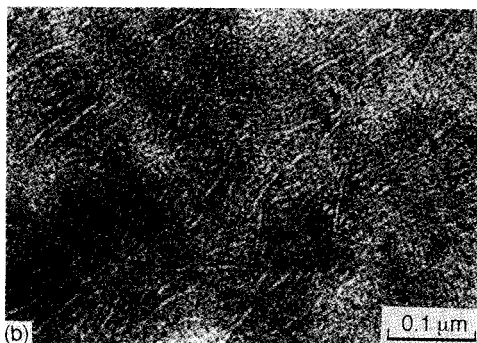
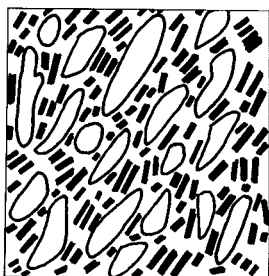
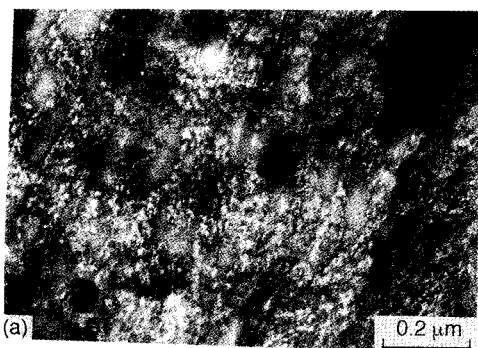


그림 15. TEN micrographs and the schematic drawings. (a) 30/70 iPP/HSI blend and (b) neat iPP, both crystallized at $T_c=85$ °C for 1 day.

성하는데 이를 크로스헷치(crosshatch)라고 한다.¹⁷ 이 크로스헷치분율이 많으면 광학적으로 정의 구정(positive spherulite)이 형성되고 적으면 부의 구정(negative spherulite)이 생성된다. iPP/HSI 블렌드계에서는 결정화온도가 95 °C 이상 일때는 정의 구정이, 이하일 때는 부

의 구정이 형성되었다. 그 생성 메커니즘은 참고문헌 2를 참고하길 바라며 그 대표적인 두 온도에서의 결정고차구조에 대하여 논하고자 한다.

그림 14는 105 °C에서 결정화된 시료의 TEM사진이다. 블렌드(a)는 순수 iPP(b)에 비하여 크로스헷치(모식도에서 가는 선) 밀도는 작으나 반경방향 라멜라(모식도에서 굵은 선)는 일정한 방향성(질서도가 높음)을 보여주고 있다.

그림 15는 85 °C에서 결정화된 시료의 TEM사진이다. 블렌드(a)와 순수 iPP(b) 모두 크로스헷치가 형성되지 않았다. 블렌드쪽의 반경방향 라멜라는 질서도가 높으며 절단되어(fragmented) 있는 것이 보인다.

이상에서와 같이 HSI의 블렌드에 의해 iPP의 크로스헷치밀도 및 반경방향 라멜라를 포함한 결정고차구조를 제어할 수 있었다.

5. 결 론

결정성고분자 및 그 블렌드의 고차구조 형성과정을 TR-LS 및 TR-SAXS에 의해 추적함으로써 지금까지 제안되어온 것과 다른 결정성장메커니즘을 알았으며, 신기한 고차구조의 발견과 그 생성과정을 이해할 수 있었다. 이외에도 TR-LS는 광물성 및 광학재료, 디스플레이, 필름의 투명성, 입자 크기 및 분산 등의 연구에도 사용될 수 있다. TR-SAXS는 크랙메커니즘, 아이오노머의 고차구조, 수십 nm 규모의 입자 크기 및 분산 연구에도 이용되고 있다.

참 고 문 헌

1. T. Okata, H. Saito, and T. Inoue, *Macromolecules*, **25**, 1908 (1992).
2. C. H. Lee, H. Saito, and T. Inoue, *Macromolecules*, **28**, 8096 (1995).
3. C. H. Lee, T. Okata, and T. Inoue, *Kobunshi Ronbunshu*, **48**, 581 (1991).
4. R. Gehrke, C. Riekel, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **30**, 1582 (1989).
5. M. Bark and H. G. Zachmann, *Acta, Polymer*, **44**, 259 (1993).
6. B. S. Hsial, K. H. Gardner, D. Q. Wu, and B. Chu, *Polymer*, **34**, 3996 (1993).
7. C. H. Lee, H. Saito, and T. Inoue, *Macromolecules*, **26**, 6566 (1993).
8. C. H. Lee, H. Saito, S. Nojima, and T. Inoue, *Macromolecules*, **29**, 7034 (1996).
9. Wunderlich, B. "Macromolecular Physics", Chapter 3.7, Academic Press, N Y., 1973.
10. B. R. Norton and A. Keller, *Polymer*, **26**, 704 (1985).

11. C. H. Lee, T. Okada, H. Saito, and T. Inoue, *Polymer*, **38**, 31 (1997).
12. J. E. Harris and L. M. Robeson, *J. Appl. Poly. Sci.*, **35**, 1877 (1988).
13. P. Debye and A. M. Bueche, *J. Appl. Phys.*, **20**, 518 (1949).
14. P. Debye, H. R. Anderson, Jr., and Brumberger, *J. Appl. Phys.*, **28**, 679 (1957).
15. J. I. Lauritzen, Jr. and J. D. Hoffman, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4340 (1973).
16. C. H. Lee, H. Saito, G. Goizueta, and T. Inoue, *Macromolecules*, **29**, 4274 (1996).
17. F. Khoury, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **70A**, 29 (1966).