

TEM Observation of Epitaxial Growth of Polymer Crystals

인 교 진

강원대학교 화학공학과

200-701, 춘천시 효자2동 192-1

E-mail: kjihn@cc.kangwon.ac.kr

고분자는 수백~수만개의 반복단위가 규칙적으로 화학결합되어 있으며, 이러한 구조로 인하여 고분자는 유기, 무기 또는 금속 재료와는 다른 형태로 결정화한다. 고분자의 경우에 분자축은 대개는 공유결합으로 연결되어 있으며, 고분자의 분자축 방향의 성질은 이에 수직인 방향에 비하여 기계적, 광학적, 전기적 물성 등이 매우 다르며, 고분자는 이방성을 나타낸다고 할 수 있다. 고분자재료 중에서도 섬유는 가장 이방적인(anisotropic) 성질을 나타낸다. 섬유내부에서 사슬들은 섬유축 방향으로 평행하게 배향하고 있으며, 높은 결정성을 나타낸다. 이와 같은 분자배향으로 인하여 섬유는 섬유축 방향으로 매우 강한 기계적 물성을 나타낸다. 고분자 결정의 경우 분자축을 c-축으로 정하며, 사슬이 길기 때문에 반복단위의 길이 또는 이의 정수배가 c-축의 길이에 해당한다.

폴리에틸렌(PE, $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$)의 p-xylene 희박용액을 80°C에서 결정화하면 그림 1(a)와 같은 얇은 라멜라 형태의 단결정이 성장한다. 그림자법(shadowing)에 의해 측정하면 라멜라의 두께는 약 140nm에 해당한다. 1957년에 영국의 Keller는 그림 1(b)와 같은 전자회절도를 분석한 결과 마름모 형태의 PE 단결정에서 분자들이 수직하게 배향함을 최초로 발견하였다. PE 고분자사슬의 길이는 수 μm 에 달하므로 분자들이 접힘구조를 가지고 있음을 확인하였다. 그림 1(a)의 PE 단결정의 평면은 분자접힘면에 해당한다. PE 결정은 라멜라의 측면 방향으로만 성장하며, 따라서 측면은 결정성장면에 해당한다. PE 라멜라의 두께는 결정화 온도의 영향을 받는다. 몇몇 강직한 분자사슬구조를 갖고 있는 고분자를 제외하고 대부분의 선형 고분자들은 PE처럼 분자접힘구조를 가지며 라멜라 형태로 결정화한다.

고분자를 용융상태로부터 결정화하면 구정(spherulite)이 성장한다. 전자현미경으로 관찰하면 구정은 또한 라멜라 형태의 판상결정으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다. 라멜라 결정에 존재하는 분자접힘 구조는 구정보다는 단결정이

더 완벽한 구조를 형성하고 있다고 알려져 있다.

1957년 Keller의 연구결과 이후 현재까지 PE 라멜라 결정에 존재하는 분자접힘구조가 규칙적인가 또는 불규칙적인가에 관하여 많은 연구가 실행되었다. 열역학적으로 속도론적으로 분자접힘 구조의 규칙성과 라멜라 두께에 관한 고찰을 하였으며, 위치에너지 계산에 의한 분자접힘구조의 모델이 제안되기도 하였다. 1985년에 Wittmann과 Lotz는 PE를 진공상태에서 열을 가하여 진공증착하는 기법을 이용하여 PE 단결정의 표면위에 PE 결정을 성장시킨 후, TEM으로 관찰하였다(그림 2). 그 결과 PE 단결정의 결정성장면인 (110)면 방향으로 진공증착한 PE의 분자가 배향함을 확인하였다. 이것은 PE 단결정의 분자접힘구조가 규칙적으로 존재함을 보여주는 직접적인 결과이다. 저자는 PE와 유사한 결정구조를 가지며 결정구조가 잘 알려진 시클로파라핀의 단결정위에 PE를 성장시켜 진공증착 PE 분자가 분자접힘 방향으로 배향함을 확인하였다.

Poly(3-hexylthiophene), P3HT는 전도성고분자이며 용액 또는 용융상태에서 가공이 가능하다. 저자는 P3HT의 희박용액을 용액상태에서 성장시키면 두께와 폭이 각각 15nm 정도이고 길이가 수십 μm 인 whisker 형태의 결정이 성장하고, 이러한 whisker가 P3HT 용액이 나타내는 thermochromism의 현상의 원인 물질임을 확인하였다. 이러한 whisker 결정을 PE 단결정에 성장시킨 후 TEM으로 관찰하였다. 그림 3과 같이 PE 단결정의 측면에 수직한 방향으로 whisker가 성장함을 발견하였다. 전자선회절 실험결과 PE 단결정의 측면에는 PE 분자가 배향한 방향으로 P3HT 분자들도 평행하게 배향하며 성장하였음을 확인하였다. 이러한 결과를 통하여 P3HT 결정이 PE 결정 표면위에 2차원적으로 성장함을 알 수가 있으며, 겔 가공한 P3HT와 초고분자량-PE 블렌드가 나타내는 전기전도 특성을 잘 설명할 수 있다.

이 외에도 본 강연에서는 다음 내용이 포함될 것이다.

- ① PE 단결정의 형태와 구조
- ② PE 결정의 NaCl 결정위에 에피택시 성장
- ③ 고분자 결정위에 에피택시 성장한 결정성고분자의 형태 및 배향
- ④ PE, 금의 진공증착에 의한 표면 수식효과
- ⑤ 그림자법에 의한 결정의 모양 관찰
- ⑥ 레프리카 제조에 의한 고분자 표면구조의 관찰
- ⑦ 초박막 절편법에 의한 고분자 블렌드의 관찰
- ⑧ 염색에 의한 고분자 고차 구조의 관찰

본 연구의 일부는 한국과학재단 특정연구과제(과제번호 97-05-03-01-3)의 연구비로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

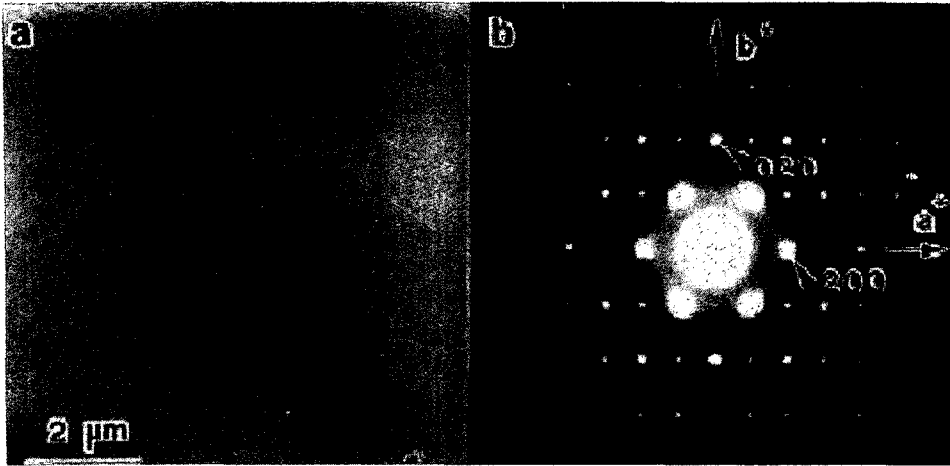


Fig. 1. TEM photograph of polyethylene single crystal (a) and electron diffraction pattern (b). Pt-shadowed.

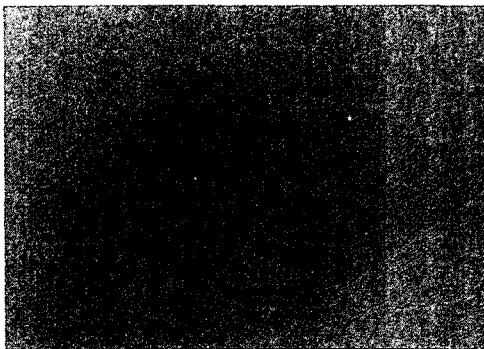


Fig. 2. TEM photograph of polyethylene single crystal decorated with PE rod-like crystals. Pt-shadowed.

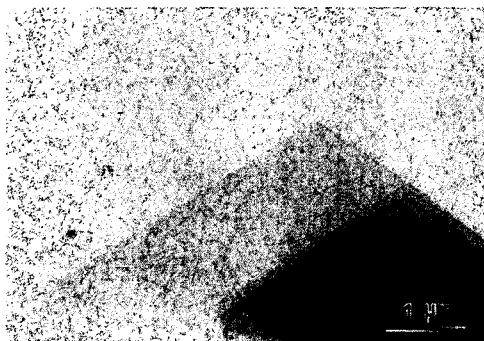


Fig. 3. TEM photograph of poly(3-hexylthiophene) whiskers grown on polyethylene single crystal. Pt-shadowed.