

반결정성 고분자의 모델화합물로서의 선형 및 고리형 파라핀

Linear and Cyclic Paraffins as Models of Semicrystalline Polymers

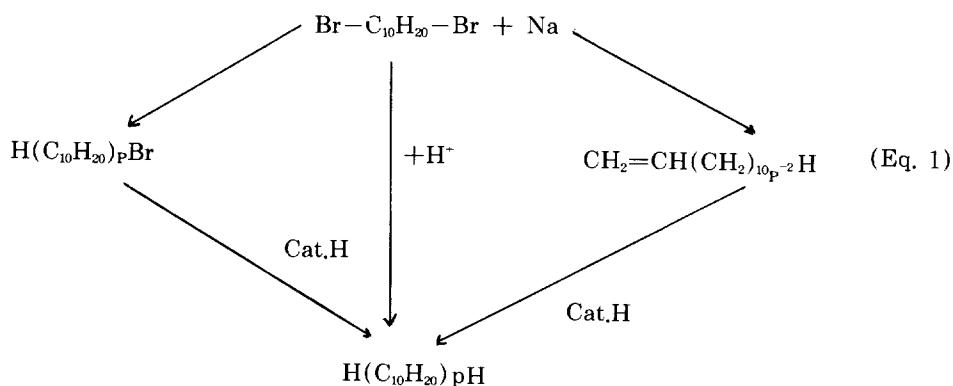
이 광 섭*

서 론

대부분의 고분자 화합물을 결정화하면 분자사슬의 배열이 질서정연한 결정부분과 무질서한 비결정부분의 이상계(two phase system)로 얻어진다. 이들의 비율은 결정화 조건에 따라 쉽게 변화시킬 수 있으며 이러한 성질은 중합체의 물성에 큰 영향을 미치게 된다. 일찌기 Bunn¹은 X-선 회절 실험을 통하여 중합체들이 완전한 결정이 아님을 밝혔고, "fringed micelle" 모양의 형태학적 모델을 제안한 바 있다. 이 개념은 아주 간단한 것임에도 불구하고 고분자 과학의 태동기에는 반결정성 고분자(semicrystalline polymer)의 모델로서 폭넓게 받아들여졌다. 그러나 1950년 중반에 이르러 용액속에서 결정화한 선형 폴리에틸렌을 전자현미경으로 관찰한 결과 마름모꼴의 단결정들이 발견되었고, 이들에 대한 전자회절(electron diffraction) 및 소각도 X-선산란(small angle X-ray scattering) 실험을 통하여 결정의 폭이 수 μm 에 이르며 두께가 약 100 Å 임을 밝혀냈다.^{2~4} 특히 중요한 사실은 중합체의 사슬이 단결정의

뒷개면에 대하여 수직으로 배향되어 있다는 발견이었다. 여기서 사슬간에는 어떤 접힘이 발생해야 한다는 사실을 쉽게 예측할 수 있으며, 이로 부터 출발한 사슬접힘(chain folding)의 이론은 고분자 과학 분야에서 의심없이 받아들여 지고 있다. 그러나 여기서 중합체의 사슬접힘에 기인한 비결정부분의 conformation과 configuration의 규명은 중요한 연구 목표가 되어 많은 일들이 진행되어 왔으나 아직도 미해결된 과제로 남아 있다. 사슬 접힘을 수반하는 라멜라(lamella) 계면의 모델은 결정의 분절사이가 머리핀과 같이 규칙적인 접힘 모양을 갖는 adjacent re-entry fold (ARF)^{3,5~8} 와 결정성 분절이 무질서하게 연결되어 마치 switch board를 연상시키는 random re-entry fold (RRF)^{9,10} 의 두 극단적인 것이 있으며(Fig. 1) 또한 이들에 근거한 몇몇 변칙형의 모델들이^{11~13} 제안되고 있다. GPC^{14, 15}, IR^{16, 17}, ¹³C-NMR¹⁸ 및 중성자산란(neutron scattering)^{19,20} 실험에 의하면 용액속에서 결정화한 폴리에틸렌은 ARF 모델이 부합됨을 보고하고 있다. 여기서 긴 사슬의 고리형 파라핀은 두개의 나란한 all-trans stem의 말

* 한국화학연구소 고분자 제2연구실 (Kwang-Sup Lee, Polymer Lab. 2, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 9, Daedeogdanji, Korea)



여기서 $P=1, 2, 3, \dots$ paraffin mixture

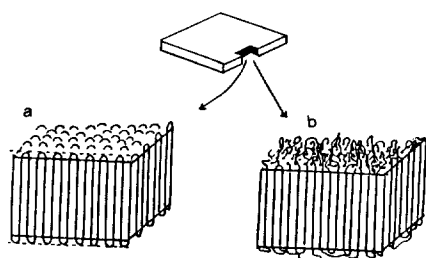


Fig. 1. Schematic drawing of the models for chain fold in polyethylene single crystal.
a) adjacent re-entry (sharp fold) model
b) random re-entry (switch board) model

단이 두개의 loop로 연결되어 있는 일정한 형태로 결정화하므로²¹⁻²³ ARF의 모델과 근사하게 관련지을 수 있다.

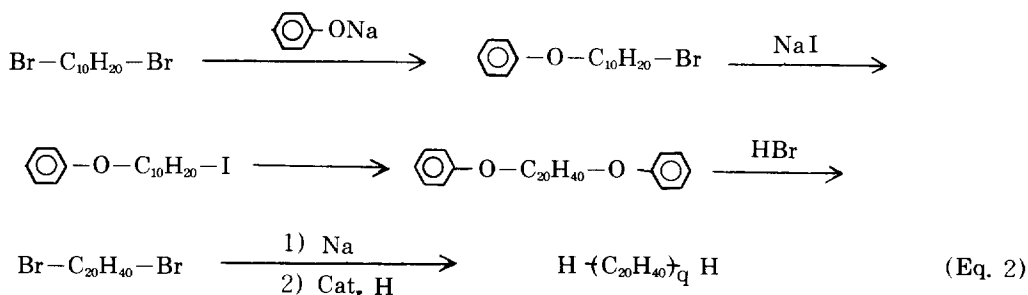
또한 폴리에틸렌을 열처리(annealing)하지 않은 경우에 측정되는 라멜라 두께는 약 100 Å 이 되므

로 이 이상의 길이를 소유한 선형 파라핀에서는 접힘이 시작되는 임계의 사슬길이가 존재할 것임을 예측할 수 있다. 이것은 반결정성 고분자의 접힘현상과 관련된 중요한 모델로서의 역할이 되며, 이외에도 선형 및 고리형 파라핀은 폴리에틸렌의 사슬충진 상태,²⁴⁻²⁸ 열적거동²⁹⁻³¹ 및 평형녹는점 결정³²⁻³⁶ 등을 위한 도구로써 그 기능이 확대될 수 있다.

이러한 다양한 목적을 위하여 긴 사슬의 선형 및 고리형 파라핀의 합성과 물성에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으며 흥미로운 결과들이 보고되고 있다. 본고에서는 단일분자량을 갖는 선형 및 고리형 파라핀의 합성방법과 이들을 이용하여 시도된 반결정성 고분자의 접힘현상의 모델접근방법을 중심으로 하여 기술해 보고자 한다.

선형 및 고리형 파라핀의 합성

선형 파라핀의 합성은 주로 Wurtz 반응을 이



여기서 $q = 1, 2, 3, \dots$ paraffin mixture

용하여 실시되었다. 일찌기 Carothers등³⁷은 미세한 나트륨 가루가 들어 있는 에테르 용액속에서 1,10-dibromodecane을 반응시켜 탄소수가 50, 60 및 70의 선형 파라핀(C_nH_{2n+2})을 합성하였다(Eq. 1).

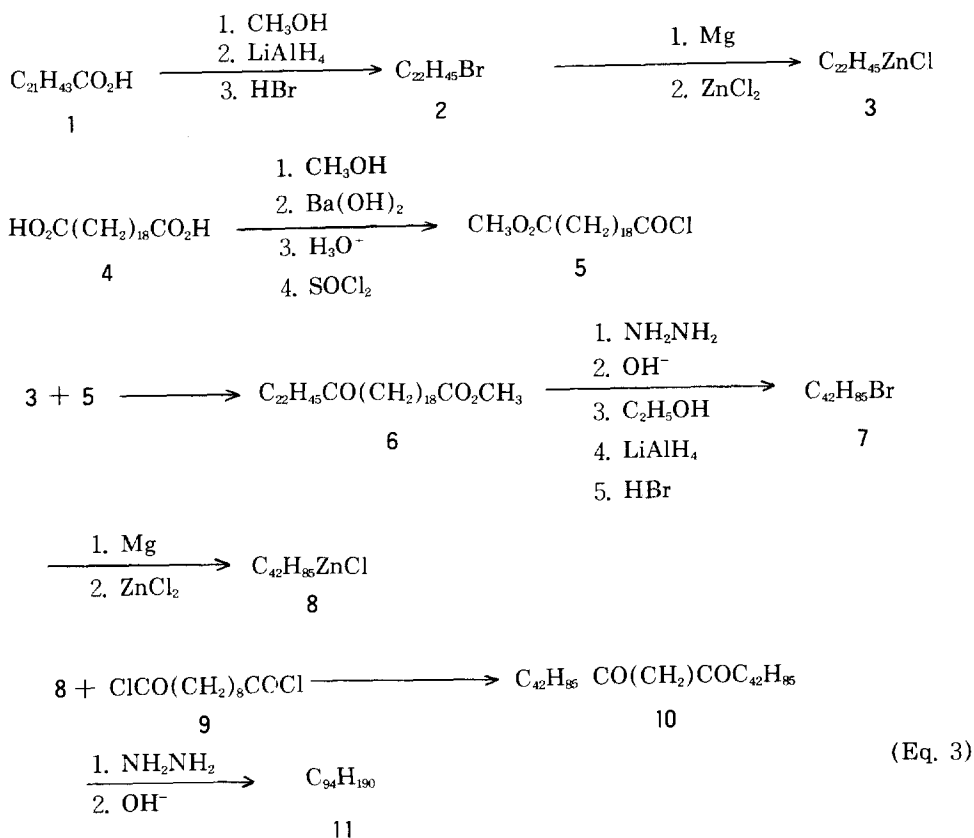
이 반응에서는 약 25%가량 낮은 분자량의 파라핀($n=20, 30, 40$)도 함께 생성되는데 이들은 분별결정 방법으로 분리하고 높은 분자량의 파라핀들은 분별증류로 얻었다. 유사한 방법으로 Doolittle와 Peterson³⁸은 1-bromodtriacontane으로부터 $C_{64}H_{130}$ 을, Staellberg등³⁹은 1-iodopentacontane으로부터 $C_{100}H_{202}$ 을 각각 합성하였다.

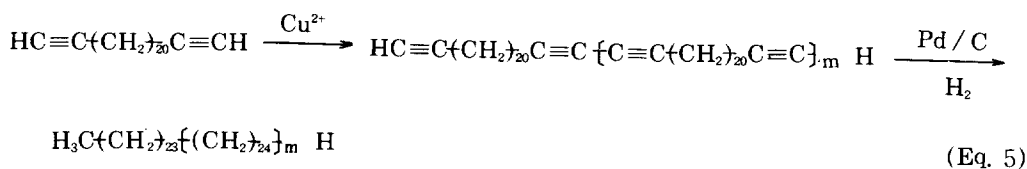
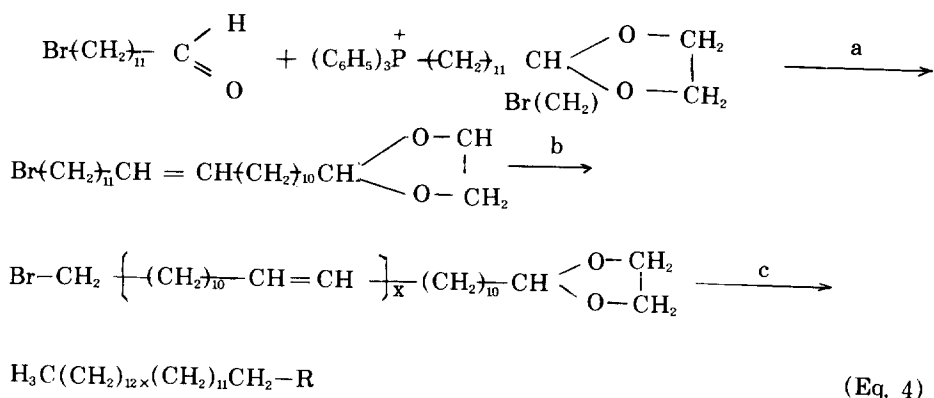
1972년 Heitz등⁴⁰은 파라핀의 사슬길이를 늘이기 위해 1,10-dibromodecane을 아래에 주어진 반응경로(Eq. 2)을 거쳐 1, 20-dibromoeicosane을

합성하고 Carothers의 방법으로 올리고머를 얻은 후 수소화하여 불연속적인 분자량 분포를 갖는 선형 파라핀의 혼합물을 얻었다. GPC을 이용하여 이것을 분리하면 비교적 높은 순도의 선형 파라핀 $20 \leq n \leq 100$ 과 동종계열의 불순물을 포함하고 있는 탄소수 120과 140의 파라핀이 얻어진다.

그러나 Wurtz 반응을 통하여는 선형 파라핀외에도 결사슬이 있는 약간의 이성질체가 생겨날 수 있으며, 또한 반응 혼합물로 부터 높은 분자량의 올리고머들을 분리해 내기 어려운 문제점이 있다.

이에 반하여 Reinhard와 Dixon⁴¹은 Wurtz 반응을 피하여 alkyl zinc chloride와 carboxylic acid chloride 유도체를 축합시켜 사슬길이를 늘이고, 이때 얻어지는 카보닐 화합물을 Wolff-Kishner 환원반응을 시켜 고순도의 선형 파라핀에 이르는





여기서 $m = 1 \sim 9, 12 \text{ 와 } 15$

방법을 고안해 냈다(Eq. 3)

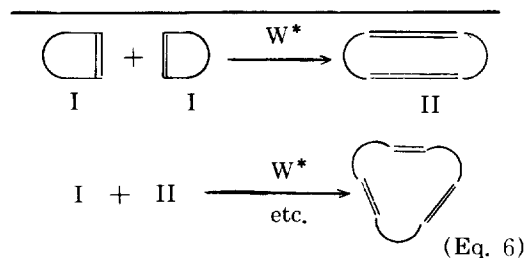
Takamizawa 등⁴² 도 상기의 합성원리를 이용하여 선형 파라핀 $33 \leq n \leq 80$ 의 합성을 보고한 바 있다.

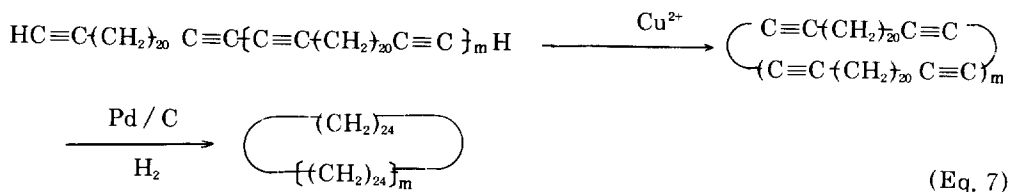
최근 탄소수가 100이상이 되는 긴 사슬의 선형 파라핀의 합성은 다음 두 연구그룹에 의하여 실현되었다. Bidd와 Whiting⁴³ 은 Wittig 반응을 효과적으로 응용하여 탄소수 102, 150, 198, 246, 294 및 390의 선형 파라핀을 얻었는데 그 합성과정은 Eq. 4와 같다: 반응단계 a에서는 11-bromoundecanoic aldehyde와 triphenyl phosphonium 염을 반응시켜 양쪽으로 긴사슬을 갖는 알켄 유도체를 만들고 단계 b를 통하여 사슬길이를 늘인 후, 얻어진 올리고머 혼합물을 GPC를 이용하여 분리한다. 단계 c에서 각각의 올리고머들은 acetal기를 가수분해시킨 후 포스포니움염 형태로 브롬을 제거시키고 수소화하여 파라핀을 얻는다.

Lee와 Wegner⁴⁴⁻⁴⁶ 는 간단한 단계적 산화축합반응을 통하여 C-원자수가 $24 \leq n \leq 384$ 인 선형 파라핀을 합성하였다(Eq. 5): 1, 23-tetracosadiyne을

구리촉매로 올리고머화 하고 크로마토그래피에 의하여 분리한 후 각각의 성분들을 수소화시켜 파라핀을 얻는다.

고리형 파라핀의 합성은 일찌기 Ruzicka 등⁴⁷ 과 Prelog⁴⁸ 등에 의하여 시도되었으나 탄소수가 34을 넘지 못하였다. 근래에 들어 Hoecker와 Riebel²⁹ 은 고리형 올레핀의 복분해(metathesis) 반응을 이용하여 탄소수가 $12 \leq n \leq 84$ 되는 고리형 파라핀(C_nH_{2n})을 합성하였다(Eq. 6): Cyclododecene을 WCl_6 /ethanol/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ 속에서 반응시키면 동종계열의 고리형 올레핀 올리고머들이 생성되며, 이 반응 혼합물을 GPC로 분리하여 수소화시





여기서 $m = 0 \sim 3, 5, 7$ 및 11

키면 고리형 파라핀을 얻게 된다.

다른 방법으로 α, ω -diacetylene을 묶은 용액속에서 분자내 반응이 우선적으로 일어나게 하여 고리형으로 만들고, 분리한 후 수소화시키는 것이다 (Eq. 7). 이 합성원리를 이용하여 Lee와 Wegner⁴⁴⁻⁴⁶는 탄소수 $24 \leq n \leq 288$ 인 고리형 파라핀을 합성하였다.

폴리에틸렌의 결정화 거동, 구조 및 사슬접힘

외부의 특별한 조건이 작용하지 않는한 대부분의 중합체들은 사슬이 접힌 라멜라 형상으로 결정화한다. 이때 사슬접힘에 영향을 주는 가장 중요한 요소로서는 결정화 온도를 들 수 있다. Fig. 2는 여러 용매로부터 결정화한 폴리에틸렌의 라멜라 두께를 결정화 온도의 함수로 표시한 것이다.⁴⁹ 라멜라 두께는 결정화시 주로 과냉각도(degree of supercooling)에 역비례하며, 분자량 분포가 다른 여러 종류의 폴리에틸렌을 결정화 할때 접근할 수 있는 두께는 $100 \sim 200 \text{ \AA}$ 정도가 된다. 그러나 폴리에틸렌의 녹는점 바로 밑에서 열처리할 경우^{50,51} 혹은 높은 압력하에서⁵² 이들의 두께는 상당히 증가될 수 있다. 여기서 라멜라 두께는 전자회절이나 X-선 산란 실험으로, 접힘(무정형)부분을 제외한 결정부분의 길이는 Raman spectroscopy의 LAM(longitudinal acoustic mode)으로부터 측정된다.

사슬접힘의 configuration과 관련하여 ARF와 RRF의 두 모델이 대립하고 있는데 이중 전자에 대해서는 비교적 많은 실험적인 증거가 제시되어

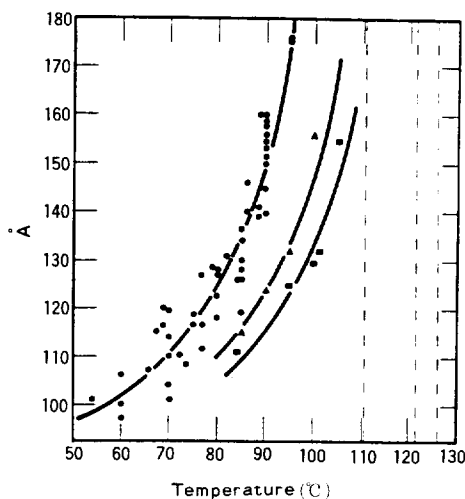


Fig. 2. Lamellar thickness of solution crystallized polyethylene as a function of crystallization temperature (solvent : circles, xylene; triangles, n-octane; squares, n-decane and n-hexadecane)(ref. 49).

있다.

Williams등^{14,15}은 폴리에틸렌 결정의 접힘부분을 발연 질산으로 부식시켜 제거한 후 GPC에 의해 분자량 분포를 본 결과 부식시킨 시간에 따른 GPC 유출부피(elution volume)가 주기적으로 불연속적인 변화를 나타냄으로서 ARF모델에 부합됨을 주장하였다.

또한 IR의 CH_2 -bending 진동 영역에서 폴리에틸렌의 unit cell에서 두개의 인접 사슬간의 분자간 상호작용은 1463 과 1473cm^{-1} ($\Delta\nu = 10\text{cm}^{-1}$)의 성분으로 분리되어 CD_2 는 질량차이에 의하여

같은 진동의 흡수띠를 1084 와 1091cm^{-1} ($\Delta\nu=7\text{cm}^{-1}$)에서 볼 수 있다. 여기서 흡수띠의 분리는 같은 성분의 사슬이 인접해 있는 경우에만 발생할 수 있으므로 흡수띠 분리의 유무 및 차이 그리고 그들의 상세한 모양은 *trans*-conformation을 갖는 stem 주위의 분자에 대한 정보를 제공할 수 있다. 이에 착안하여 Bank와 Krimm^{16,54}은 순수한 폴리에틸렌과 플루오르화 폴리에틸렌의 혼합된 결정의 IR spectra로부터 정성 및 정량 분석을 통하여 ARF 모델이 더 적합함을 보고하였다. 최근 IR의 기술적인 개발로 인하여 분자량과 결정화 조건에 따른 흡수띠 분리의 다양성을 볼 수 있어 더욱 자세한 정보를 얻게 되었다. Spells⁵⁵은 FT-IR spectra를 소각도 중성자산란(*small angle neutron scattering*: SANS)을 통하여 얻은 자료와 비교분석하여 용액속에서 결정화한 폴리에틸렌은 75% 정도가 ARF를 포함하고 있다는 실험결과를 발표하여 많은 관심을 불러 일으키고 있다.

폴리에틸렌은 높은 압력이나 특별한 결정화 조건에 따라 *triclinic* 혹은 *monoclinic* 결정격자가 생겨날 수 있으나 일반적으로는 unit cell속에 2개의 사슬을 포함하는 *orthorhombic* 사슬충진 ($a=7.40$, $b=4.73$, $c=2.534$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) 상태로 결정화 한다. ARF일 경우에 ●접힘은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 (200)-및 (110)-평면의 두가지 방향으로 생각할 수 있으며 이들의 conformation에 관한 한 역시 여러가지의 모델들이 있다. (200)-평면을 기준으로 할때 Oyama⁵⁶은 접힘과 인접해서 연결된 *trans*-conformation의 stem이 비틀려 있는 Fig. 4b형태의 모델을 제안하였다: 이때 접힘은 Fig. 4a에 있는 다이아몬드 격자의 이상적인 conformation을 유지하면서 두 stem의 첫번째 *trans* 결합이 비틀린 모양을 이루며 $t^*(tg^+gttg^-gt)t^*$ 의 conformation을 갖는다. 이외에도 MacMahon⁵⁷은 접힘부분의 원자들이 한 평면에 들어 있지 않은 Fig. 4c와 같은 모델을 제시한 바 있다. 그리고(110)-평면을 기준으로 해서는 대각

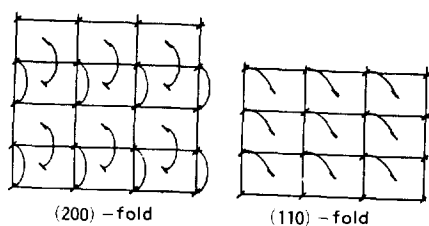


Fig. 3. Computed fold direction with minimum surface energy in crystal surface of linear polyethylene.

선의 접힘이 *zig-zag*의 stem 평면에 서로 수직으로 놓여 있는 모델들이 위의 두 연구그룹과 Haegle⁵⁸에 의하여 제안되었다(Fig. 5). 여기서 속에 위치하고 있는 C-원자를 보면 Oyama는 5개, MacMahon은 4개 그리고 Haegle는 3개로 각각 차이를 나타낸다. 또한 Grossmann⁵⁹은 접힘의 conformation을 낮은 결함에너지(defect energy: E_{df})와 사슬충진 상태를 고려하여 $t^*(ggtgg)t^*$ ($E_{df}=16.3\text{KJ/mole}$)와 $t^*(gg(80^\circ)g^-tg^+)t^*$ ($E_{df}=20.4\text{KJ/mole}$)가 적합할 것이라고 제안하였다.

고리형 파라핀

결정구조 및 Conformation

위에서 고찰해 본 바와 같이 폴리에틸렌의 ARF와 관련지어 많은 모델들이 언급되고 있는데 일정한 접힘 conformation을 갖는 긴사슬 고리형 파라핀은 이에 대한 적합한 모델 화합물로 사용할 수 있어 최근 큰 관심이 모아지고 있다. Newmann과 Kay^{21,60}는 중합체의 결정화시 생겨나는 사슬 접힘의 특성과 관련하여 최초로 고리형 파라핀의 결정구조에 흥미를 가졌다. 이들은 폴리에틸렌의 라멜라 구조가 ARF 모델에 부합된다면 접힘의 conformation은 긴 사슬의 고리형 파라핀과 유사할 것이라는 가정아래 $c-(\text{CH}_2)_{34}$ 에 대한 X-선 구조분석을 시도하였다. 그 결과에 따르면 *trans*-conformation의 15메틸렌 그룹으로 이루어진 두개의 나란한 분절이 두개의 메틸렌 그룹에 의

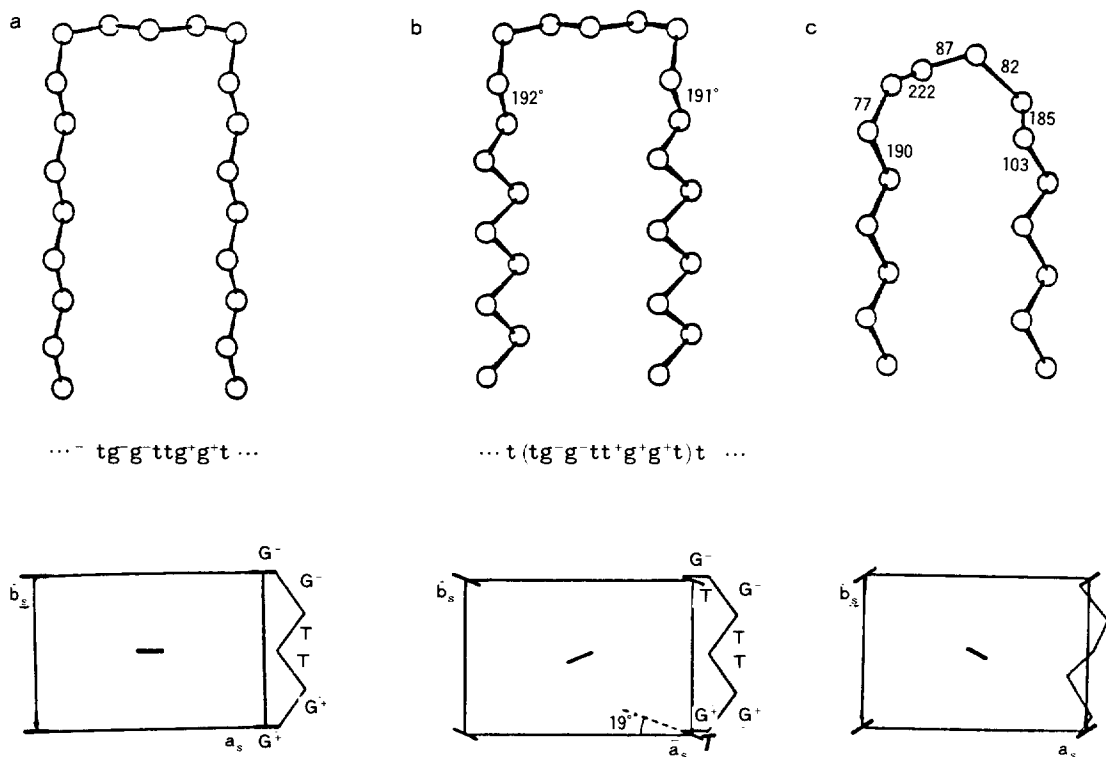


Fig. 4. Possible fold conformations for the (200)-plane in polyethylene.

하여 사슬끝 부분이 연결된 직각형 구조를 취하며 사슬 충전상태는 triclinic($a=8.172$, $b=5.470$, $c=18.91$ Å, $\alpha=87.18^\circ$, $\beta=95.10^\circ$, $\gamma=106.04^\circ$)임을 보고하였다.

이어서 Groth²²은 -160°C 에서 $c-(\text{CH}_2)_{24}$ 의 X-선 구조분석을 통하여 두 평행의 all-trans conformation을 갖는 stem이 -ggtgg-의 loop에 의하여 연결되어 C_2 의 대칭을 가지며, 사슬의 회전각이 다이아몬드 격자의 이상적인 엇갈림각과 벗어나 있는 분자 모델을 제시하였다. 여기서 가장 큰 편차의 각도는 사슬접힘 부분의 연결부에서 17° 와 12° 이며 monoclinic 격자 ($a=27.645$, $b=8.030$, $c=10.167$ Å, $\beta=99.42^\circ$)를 갖는다(Fig. 7). 또한 $c-(\text{CH}_2)_{28}$ 의 결정구조와 conformation은 Trezebiatowski 등²³에 의하여 밝혀졌는데, 이것은 $c-(\text{CH}_2)_{24}$ 와 유사하며 사슬충진 상태는 역시

monoclinic ($a=10.33$, $b=8.24$, $c=42.2$ Å, $\beta=107.1^\circ$)이었다(Fig. 6).

그러나 탄소수가 증가할 수록 고리형 파라핀은 X-선 구조 분석에 필요한 크기의 단결정을 얻을 수 없으므로 새로운 분석방법이 필요하게 되었다. 최근에 개발된 cross polarization/magic angle spinning(CP/MAS)¹³C-NMR은 고체상태에서도 신호의 탁월한 분해능을 보이므로 분자들의 conformation이나 구조를 연구하는데 큰 기여를 하고 있다. Moeller등⁶¹은 이 기술을 이용하여 248K에서 우선 $c-(\text{CH}_2)_{24}$ 에 대한 conformation의 분석을 시도하였다.

이에 대한 CP-MAS ¹³C-NMR spectrum이 Fig. 7에 수록되어 있는데 그 간단한 해석방법은 다음과 같다. 여러 이성질체의 결합상태는 다섯개의 탄소원자를 한 분절로 하여 중심 탄소원자의

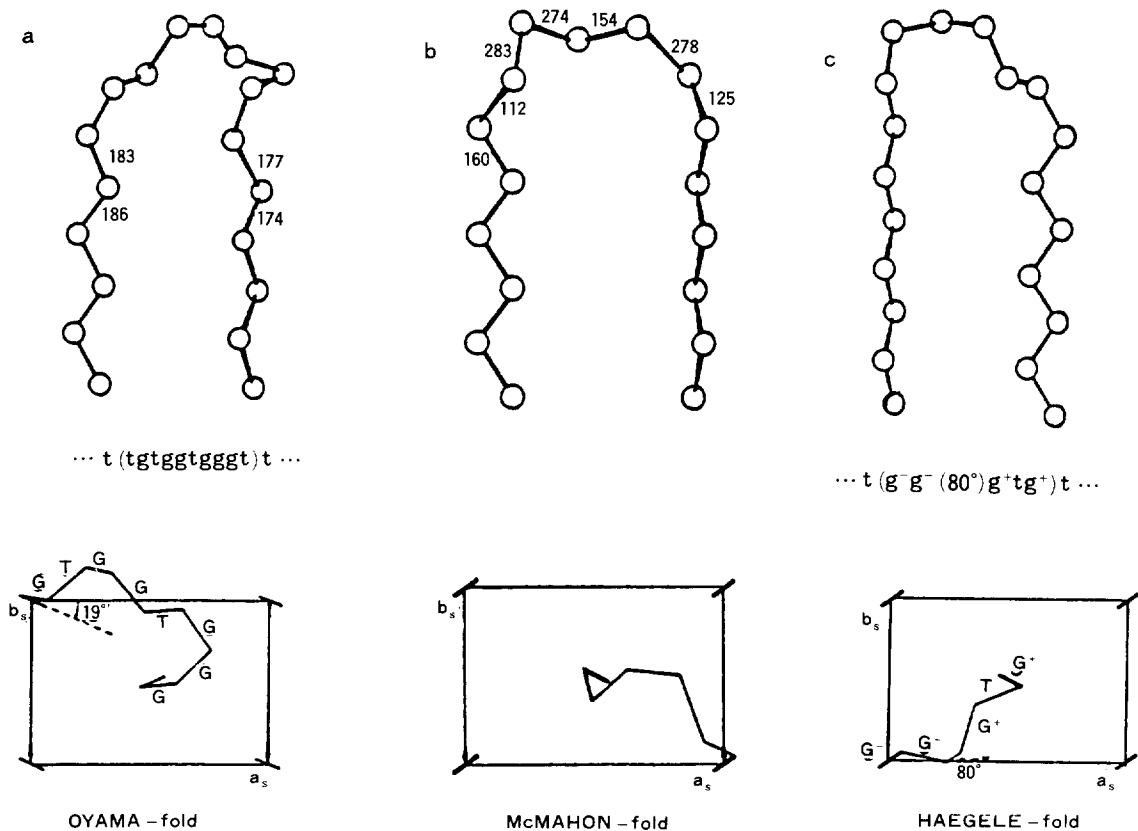


Fig. 5. Possible fold conformations for the (110)-plane in polyethylene.

양쪽으로 α , β 및 α' , β' 로 설정하면 $c-(CH_2)_{24}$ 의 결정은 5가지의 conformation의 집단으로 구분될

수 있다.

즉 중앙 C-원자를 기준으로 하여 각각 4개의 C-원자는(gt,gg), (tg,gt), (gg,tt), (gt,tt) 및 (tt,tt)의 conformation이 가능하며 스펙트럼에서 신호의 비율은 1 : 1 : 1 : 1 : 2가 된다. 여기서 chemical shift의 차이는 γ -gauche와 vicinal gauche 효과를 근거로하여 설명될 수 있다.⁶² 이 결과로부터 긴 사슬의 고리형 파라핀(C_nH_{2n}), $n=36, 48, 72, 96$ 등의 스펙트라를 얻어보면⁶³ $n=24$ 와 비슷한 위치에서 5개의 신호가 나타나므로 이들도 유사한 conformation임이 확인되었다.

상 전 이

$c-(CH_2)_{24}$ 의 DSC에 의한 열분석 결과를 Fig. 8에서 보면 297 K에서 고체 상전이(solid phase transition : Tt), 그리고 320 K에서 용점(Tm)을

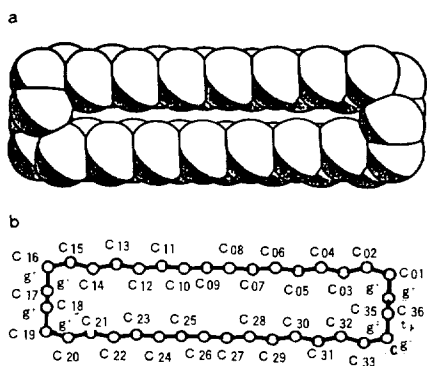


Fig. 6. Molecular model of the crystal conformation of $c-(CH_2)_{36}$ from X-ray diffraction data, a) space-filling model, b) atomic model (ref. 23).

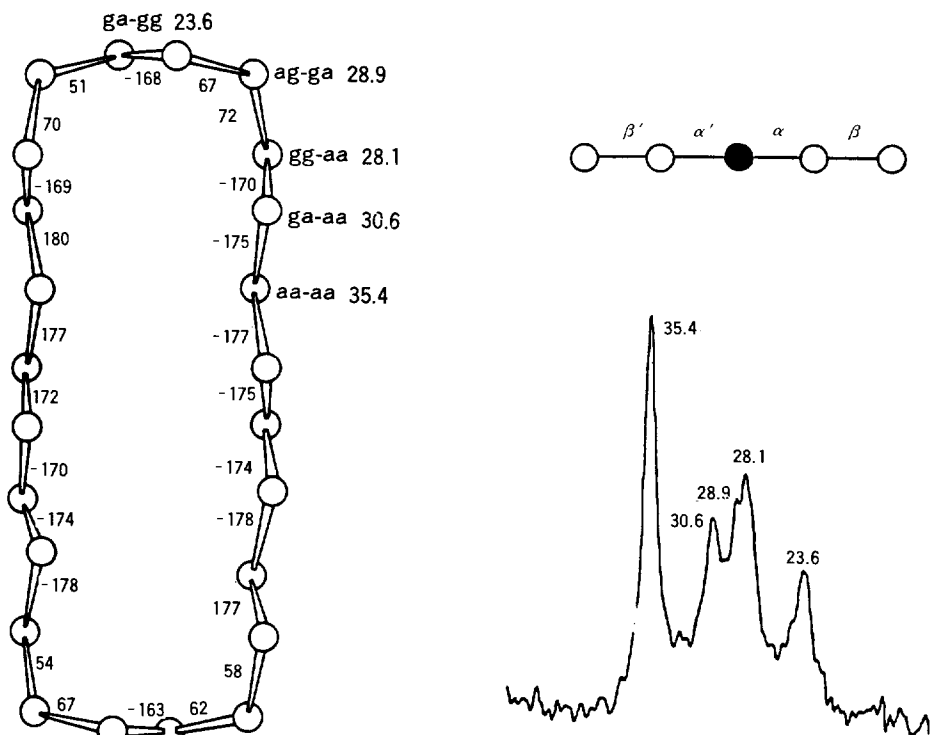


Fig. 7. CP-MAS ^{13}C -NMR spectrum of crystalline $c-(\text{CH}_2)_{24}$ at 248K and 75.47MHz. Chemical shifts indicated in the figure refer to TMS=0 ppm. A molecular model of the crystal conformation according to P. Groth, Ref 22.

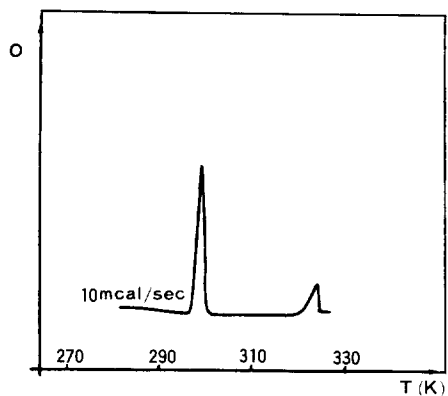


Fig. 8. DSC diagram of $c-(\text{CH}_2)_{24}$ showing the melting transition at 320 K and an additional solid state transition at 297 K (heating rate 10 K/min) (ref. 64).

보인다.⁶⁴ 여기서 Tt의 엔탈피 변화는 35 KJ/mol로 Tm의 10.85 KJ/mol보다 월등하게 크기 때문에 높은 온도의 상에서는 분자운동이 대단히 활발하여 거의 용융상태와 유사한 결함농도(defect concentration)를 점유 할 것이다.

이리하여 299 K에서 ^{13}C -NMR 스펙트라를 보면⁶² 낮은 온도의 상에서 관찰되는 다섯개의 신호는 사라지고 단일선으로 나타난다(Fig. 9). 상온에서 $n=24, 28, 32, 36, 40, 48, 64, 80$ 의 스펙트라를 얻어보면^{65,66} $n=32$ 까지는 접힘 부분의 각 conformational 분절에 기인한 신호의 분리가 일어나지 않으므로 고리평면에서 메틸렌 그룹이 gauche와 trans-conformer간에 빠른 전이를 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나 $n=36$ 부터는 앞에서 언

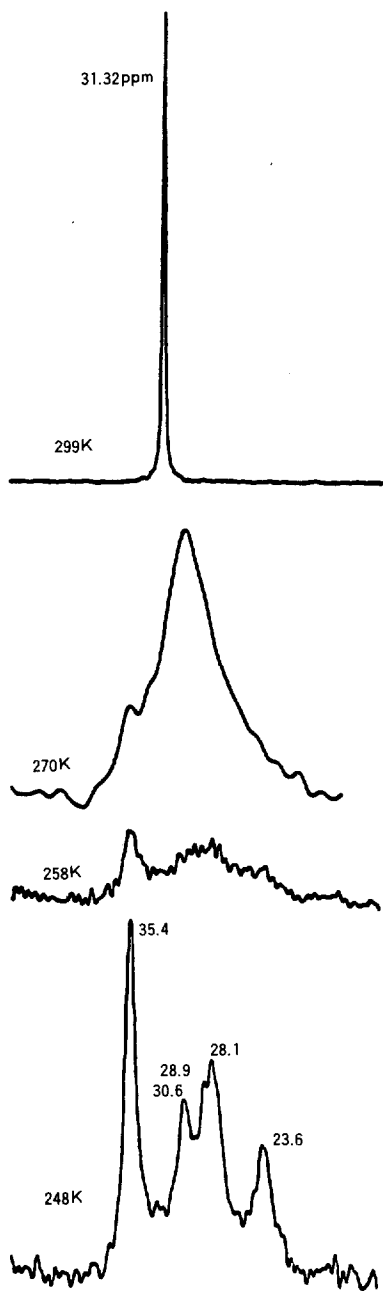


Fig. 9. Slow exchange—fast exchange transition for the conformational interconversion of crystalline $c-(CH_2)_{24}$ in CP-MAS ^{13}C -NMR spectra at 75.47 MHz. Chemical shifts referring to TMS = 0 ppm and temperatures in K are indicated at the spectra(ref. 61).

급된 5개의 신호를 보이므로 분자의 운동이 얼어 붙은 듯한 상태임을 나타내주며 접힘부분의 conformation 을 쉽게 얻어낼 수 있다.

또한 고리형 파라핀에서 접힘분절의 -ggtgg-에 기인한 진동은 FT-IR의 $700cm^{-1}$ (rocking), $1342cm^{-1}$ (wagging) 및 $1443cm^{-1}$ (bending)에서 관찰되며,⁶⁷ 각각의 gauche 단위들은 wagging 진동영역에서 구분지을 수 있다.⁶⁴ 즉, Double gauche (-tggt-)는 $1350cm^{-1}$ 에서, 그리고 kink 결합(-gtg-)은 1303 및 $1367cm^{-1}$ 에서 흡수띠를 보인다(Fig. 10).

융점 $T_m=103.5^\circ C$, 상전이온도 $T_t=94^\circ C$ 인 $c-(CH_2)_n$ 의 X-선 회절 패턴(Fig.11)을 보면 높은 온도의 상에서는 hexagonal 사슬 충전 상태를 나타낸다.⁶⁸ 여기서 강한 reflex는 이웃 stem 사이의 거리 즉 접힘부분의 길이로서 $d=4.98 \text{ \AA}$ 이다. 이 값은 상온에서의 $d=4.10 \text{ \AA}$ 보다 훨씬 크므로 T_t 상에서는 접힘부분이 현저히 팽창됨을 알 수 있다. 이 결과는 전자회절 실험에서 얻은 값과 잘 일치한다.⁶⁹ Fig. 12는 T_t 전후와 용융상태에서 얻은 wagging 영역의 IR 스펙트라이다. 높은 온도의 상에서는 $1342cm^{-1}$ 의 흡수띠가 거의 사라지는데, 이러한 현상은 X-선 분석결과와 같이 -ggtgg- 접힘의 conformation이 상전이와 함께 다른 형태로 변화했음을 암시 한다. 또한 1350 과 $1367cm^{-1}$ 의 흡수띠는 세기가 증가하며 $1300cm^{-1}$ 에서 새로운 흡수띠가 출현함은 hexagonal 상에서 고리형 파라핀의 stem을 따라 kink 결합이 생기고 이로 인

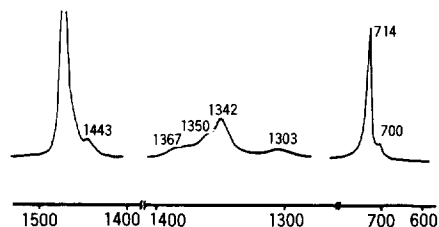


Fig. 10. IR spectra measured in the bending, wagging and rocking region for solution crystallized $c-(CH_2)_{96}$ (ref. 64).

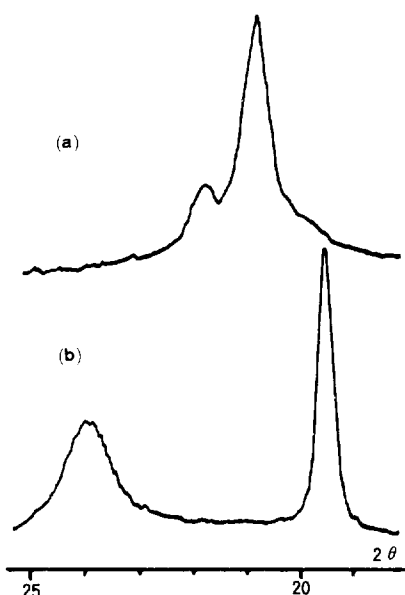


Fig. 11. X-ray diagrams of powdered sample of $c-(CH_2)_{72}$ obtained for the monocline phase at room temperature(a) and for the high temperature modification(b) (ref. 68).

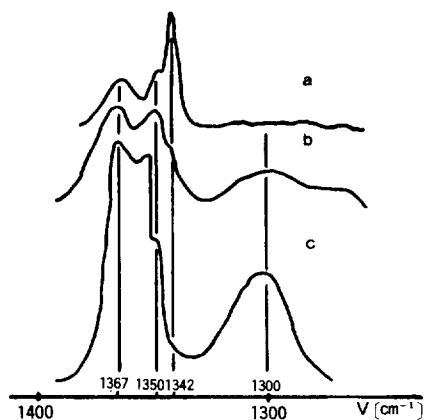


Fig. 12. IR spectra CH_2 -wagging region measured for $c-(CH_2)_{72}$ in the monoclinic phase (a), the high temperature modification (b) and the melts (ref. 68).

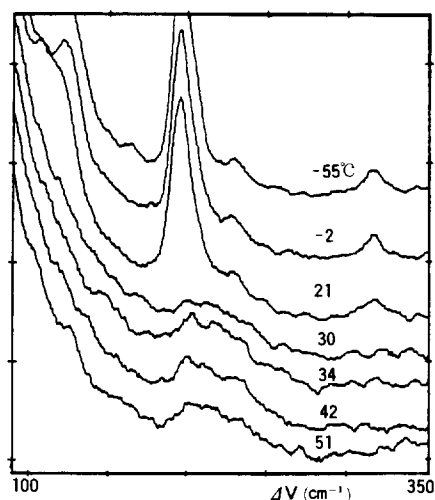


Fig. 13. Temperature dependence of LAM intensity for $c-(CH_2)_{24}$.

가하며 $1350cm^{-1}$ 의 흡수띠가 강하게 나타난다.

높은 온도의 상에서 kink 결합의 발생은 Raman spectroscopy의 낮은 파수영역에서도 관찰된다. 고리형 파라핀의 trans-conformation을 갖는 두 stem은 접힘부분을 제외하면 선형 파라핀과 같은 종축의 진동(longitudinal acoustic vibration)을 하며 예측되는 진동수($\tilde{\nu}_L$)와 탄소원자수(n) 간에는 $\tilde{\nu}_L = (2236 / \frac{n}{2} - 1.8) + 5cm^{-1}$ 의 관계식이 성립한다²³. 만일 stem속에 conformational 결합들이 생기면 종축의 진동이 방해받게 되고 진동선의 세기가 감소하는 현상으로 나타나게 된다. Fig.13은 온도의 변화에 따른 $c-(CH_2)_{24}$ 의 Raman 스펙트럼이고, Fig. 14는 spectra의 면적을 온도의 함수로 표시한 것이다. 여기서 높은 온도의 상(hexagonal 상)으로 변화시 진동선의 세기가 급격히 떨어지는 것은 trans 사슬속에 결합의 발생을 입증해 주는 것이다.

Polymorphism

고리형 파라핀의 사슬충진 상태는 Raman spectroscopy의 CH_2 -bending 영역에서 식별될 수 있다.^{70,71} Unit cell 속에 두개의 분자사슬을 포함하는 orthorhombic 격자는 1417, 1441 및 1460

한 gauche 농도의 증가를 말해 주는 것이다. 물론 결정의 용점을 넘으면 gauche의 농도가 더욱 증

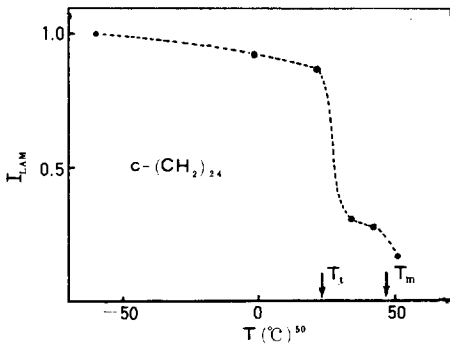


Fig. 14. Temperature dependence of LAM integral intensity for $c-(CH_2)_{24}$.

cm^{-1} 에서 진동선을 보인다.

여기서 1441 과 $1460\text{ }cm^{-1}$ 의 밴드는 $1449\text{ }cm^{-1}$ 의 기본진동이 Fermi 공명에 의한 B_{2u} 진동방식 (IR은 $720\text{ }cm^{-1}$ 에서 나타남)의 overtone과 기본진동 사이의 상호작용으로 분리된 것이다. Monoclinic 격자일때는 unit cell당 한개의 사슬을 소유하므로 1441 과 $1460\text{ }cm^{-1}$ 의 밴드만이 나타난다. 그러므로 $1417\text{ }cm^{-1}$ 은 orthorhombic 격자를 특징지우는 진동선이 된다.

용액 및 용융상태에서 결정화한 고리형 파라핀 $n=72, 96, 144, 288$ 의 CH_2 -bending 영역에서의 Raman-스펙트라가 Fig. 15에 실려있다.⁷² 용액속에서 결정화 할때 monoclinic 격자를 갖는 $n=72, 96$ 은 1440 과 $1460\text{ }cm^{-1}$ 에서 각각 같은 두개의 밴드를 보여 준다. 그러나 용융상태에서 결정화하면 이외에도 $1417\text{ }cm^{-1}$ 의 추가되는 밴드가 나타난다. 이러한 스펙트라의 변화는 상기의 고리형 파라핀이 orthorhombic 격자를 포함하고 있음을 시사하

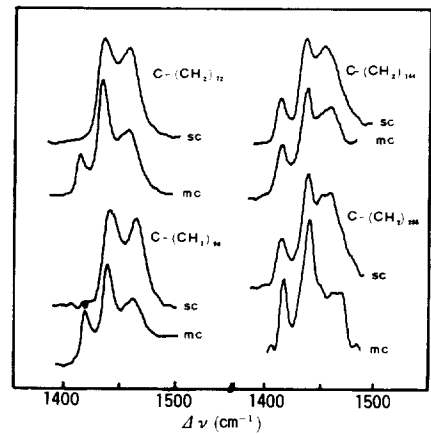


Fig. 15. Raman spectra of solution and melt crystallized cyclic paraffins with $n=72, 96, 144$ and 288 in the bending region. (ref. 72).

는 것이다. 한편 $n=144, 288$ 은 결정화 조건에 의존하지 않고 항상 $1417\text{ }cm^{-1}$ 을 소유하므로 안정한 orthorhombic 격자로 결정화함을 알 수 있다.

결정화 조건에 따른 사슬 충전상태의 변화는 X-선 회절실험을 통하여 Raman의 결과를 뒷받침할 수 있다.⁷² Table 1에는 용융상태에서의 결정화한 여러 고리형 파라핀의 reflex들이 수록되어 있다. $c-(CH_2)_{48}$ 은 monoclinic 격자와 관련되는 $(202)_m$, $(020)_m$, $(120)_m$ 과 $(122)_m$ 의 reflex만을 보이는 반면 $c-(CH_2)_{72}$ 은 monoclinic의 $(202)_m$, $(120)_m$ 및 $(122)_m$ 과 orthorhombic $(110)_o$ 및 $(220)_o$ 의 reflex들을 함께 볼 수 있고 $c-(CH_2)_{96}$ 은 주로 orthorhombic $(110)_o$ 와 $(220)_o$ 의 reflex들이 그리고 $c-(CH_2)_{144}$ 는 단지 $(110)_o$ 와 $(200)_o$ 의 reflex만이 관찰된다. 이 결과로 부터 용융상태

Table 1. Wide Angle X-Ray Diffraction Data for the Melt-Crystallized Cyclic Paraffins (ref. 72)

$c-(CH_2)_{48}$		$c-(CH_2)_{72}$		$c-(CH_2)_{96}$		$c-(CH_2)_{144}$		Polyethylene	
d(A)	hkl	d(A)	hkl	d(A)	hkl	d(A)	hkl	d(A)	hkl
4.62	202_m	4.58	202_m						
4.14	020_m	4.17	110_o	4.16	110_o	4.16	110_o	4.13	110_o
3.80	120_m	3.78	120_m	3.75	200_o	3.74	200_o	3.70	200_o
		3.75	200_o						
3.68	122_m	3.66	122_m						

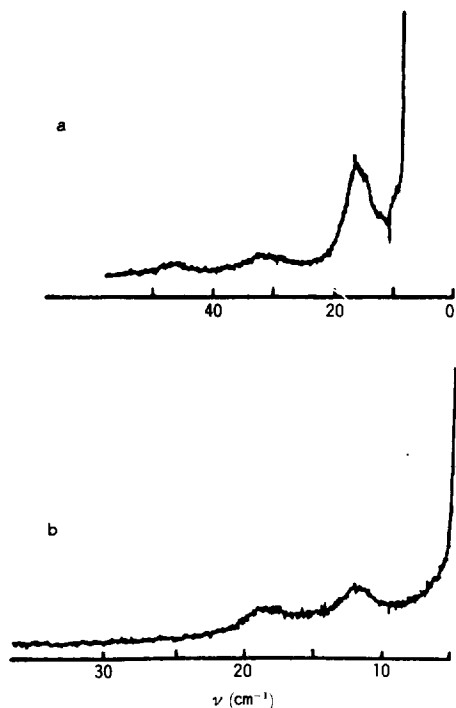


Fig. 16. a) Low-frequency Raman spectrum of solution crystallized $n\text{-C}_{150}\text{H}_{302}$ (bands at 16 and 47cm^{-1} are due to the 1st and 3rd-order LAM's of the extended chains: the band at 32cm^{-1} is due to the 1st-order mode of once-folded chains)
 b) Low-frequency Raman spectrum of melt quenched $n\text{-C}_{390}\text{H}_{782}$ (the lower and higher frequency bands correspond to once- and twice-folded chains, respectively) (ref. 75).

에서 결정화한 고리형 파라핀은 사슬길이의 증가와 더불어 사슬충진상태가 monoclinic에서 orthorhombic으로 점진적으로 변화함을 알 수 있다.

고리형 파라핀에서 orthorhombic 결정격자의 발견은 폴리에틸렌의 접힘 형태학을 연구하는데 중요한 의미를 부여한다. 지금까지 폴리에틸렌의 접힘구조를 설명하기 위하여 사용된 고리형 파라핀들은 triclinic이나 monoclinic 결정격자를 소유하였으므로 orthorhombic의 사슬충진 상태를 갖는 폴리에틸렌에 직접적으로 모델 접근을 하기에

는 적당치 못하였다. 이러한 문제점은 폴리에틸렌의 라멜라 두께와 사슬충진이 비슷한 이상적인 모델 화합물 $c\text{-(CH}_2\text{)}_{144}$ 의 발견으로 인해 해결 방안을 찾게 되었다.

선형 파라핀의 사슬 접힘

낮은 분자량의 선형 파라핀들은 CH_2 의 단위가 zig-zag의 형태로 펼쳐져 층을 이루며 메틸 말단이 매층의 표면에 위치한 구조로 결정화 한다. 여기서 사슬길이가 점점 증가하면 반결정 고분자와 같이 사슬접힘이 발생할 것임을 예측할 수 있다. Kovacs등⁷³은 분자량 분포가 좁은 폴리에틸렌 옥사이드 올리고머로 부터 사슬접힘이 개시되는 현상을 관찰하였다. 그러나 이때는 일정한 말단기를 갖는 단일 분자량의 시료가 아니었으므로 이에 대한 합성이 고분자 학자들에게 큰 관심의 대상이 되어왔다. 이미 언급한 바와 같이 Lee와 Wegner는 이러한 목적에 부합되는 긴 사슬의 선형 파라핀을 합성하여 Raman의 LAM을 조사한 결과 사슬접힘이 시작되는 임계의 사슬길이를 밝혀냈다.⁴⁴ Table 2에서 보면 $n=144$ 까지는 사슬길이가 $182\text{ \AA}$ 임에도 불구하고 LAM의 계산 및 측정된 파수값이 잘 일치하는 것으로 보아 완전히 펼쳐진 형태로 결정화함을 알 수 있다. 그러나 $n=168$ 은 상온에서 결정화 할때 측정값이 $118\text{ \AA}$ 인데, 이는 펼쳐진 길이 $213\text{ \AA}$ 의 대략 절반값을 가지므로 사슬접힘이 시작됨을 나타낸다. 이 시료를 용융시킨뒤 115°C 에서 5시간 열처리 하면 다시 완전히 펼쳐진 형태로 복귀한다. 이와같이 사슬접힘의 현상은 사슬길이가 더 긴 선형 파라핀에서도 역시 발생됨을 볼 수 있다. Moeller등⁷⁴도 $n=168$ 결정에서 사슬접힘의 증거를 CP-MAS ^{13}C -NMR을 통하여 제시한 바 있다.

또한 Ungar등⁷⁵은 탄소수가 150~390범위에 속하는 선형 파라핀을 합성하여 LAM을 조사한 결과 $n=150$ 부터 사슬 접힘이 시작됨을 보고하였다. Fig. 16으로부터 상온에서 $n=150$ 을 결정화 할때

Table 2. LAM Frequencies ($\bar{\nu}_l$)^{a)} and Crystal Thickness (L_R) for Linear Paraffins C_nH_{2n+2} (ref. 44)

n	Crystallization conditions	$\bar{\nu}_l$ (cm^{-1}) ^{a)}		$L_R(\text{\AA})$	
		calc.	found	calc. ^{b)}	found
120	s.c. ^{c)} (toluene)	20.3	20.3	152	152
144	s.c. (heptane : 25 °C)	16.9	17.0	182	181
168	s.c. (heptane : 25 °C)	14.5	26.3	213	118
	s.c. (heptane : 80 °C)		21.8		142 ^{e)}
	m.c. ^{d)}		14.5		213
192	s.c. (o - xylene : 25 °C)	12.7	26.7	244	116 ^{f)}
216	s.c. (o - xylene : 10 °C)	11.3	21.9	274	141
	m.c. (quenched by liq.N ₂)		21.2		144
	m.c. (14hr annealed at 125 °C)		11.7		264
288	s.c. (o - xylene : 25 °C)	8.4	16.0	366	193

a) The frequencies of LAM, of the samples were measured at room temperature by a Laser-Raman-Spectrometer equipped with a Spex-double monochromator Model 1403(minimal band pass : 0.2cm⁻¹ . An argon-ion-laser (Coherent, model CR-12) was used as the exciting light source

b) L_R , calculated according to $\bar{\nu}=(m/2cL)(Ec/\rho)^{1/2}$ (Ec , Young's modulus ; ρ , density ; c , speed of light, d :vibration order, L :length of the vibrating chain

c) Crystallized from solution

d) Crystallized from the melt by quenching into water at 25 °C

f) L_x : 128 Å

완전히 펼쳐진 형태와 한번 접힘이 생긴 두개의 LAM 밴드를 볼 수 있다. 또한 용융상태에서 급냉하여 얻은 $n=390$ 은 한번 그리고 두번 접힘이 생긴 혼합결정으로 얻어진다.

맺 음 말

여러 조건에서 결정화시켜 얻은 폴리에틸렌을 ¹³C-NMR이나 FT-IR등의 분광학적 방법을 이용하여 조사해 보면 고리형 파라핀에서 관찰되는 -ggtgg- conformation에 해당하는 신호나 밴드들이 보인다. 이들에 대한 정량적인 정확한 분석을 하기에는 어려움이 있으나 상당한 양의 -ggtgg-접힘이 존재함을 나타낸다. 이러한 사실은 고리형 파라핀이 폴리에틸렌의 사슬접힘의 모델로 훌륭한 역할을 할 수 있음을 나타내는 것이며, 더 나아가서는 orthorhombic 사슬충진 상태를 갖는 c-(CH₂)₁₄₄와 사슬접힘이 일어난 선형 파라핀

$n \leq 168$ 을 CP-MAS¹³C-NMR, FT-IR및 Raman spectroscopy등으로 접힘부분의 conformation을 비교하여 보면 좀더 정확한 접힘부분의 정보를 알아 낼 수 있을 것이다. 또한 고체상태에서 상전이 현상을 보이는 선형 및 고리형 파라핀은 유리전이온도이상에서 폴리에틸렌의 열적 성질 및 분자사슬의 유동성에 의한 결합등을 설명할 수 있으며 이외도 중합체의 특이한 물성 및 구조를 설명하기 위한 모델 화합물로서 앞으로 이들에 대한 상세한 형태학적 연구가 더욱 필요하리라 본다.

참 고 문 헌

1. C. W. Bunn, "Fibers from Synthetic Polymers", R. Hill Ed., S. 287, Elsevier, NY, 1953.
2. P. H. Till, *J. Polym. Sci.*, **24**, 301(1957).
3. A. Keller, *Philos. Mag.*, **2**, 1171(1957).
4. E. W. Fischer, *Z. Naturforsch.*, **12a**, 753(1957).

5. A. Keller, *Makromol. Chem.*, **34**, 1(1959).
6. A. Keller, *Polymer.*, **3**, 393(1962).
7. P. H. Lindenmeyer, *Science*, **147**, 1256(1962).
8. J. D. Hoffmann, *SPE. Trans.*, **4**, 315(1964).
9. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2857(1962).
10. E. W. Fischer and G. Schmidt, *Angew. Chem.*, **74**, 551(1962).
11. E. W. Fischer and R. Lorenz, *Kolloid Z.*, **189**, 97(1963).
12. A. Peterlin, *Macromolecules.*, **13**, 777(1980).
13. L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3909(1971).
14. T. Williams, D. J. Blundell, A. Keller, and I. M. Ward, *J. Polym. Sci.*, **6(A-2)**, 1613(1968).
15. F. C. Frank., I. M. Ward, and T. Williams, *J. Polym. Sci.*, **6(A-2)**, 1357(1968).
16. M. I. Bank and S. Krimm, *J. Polym. Sci.*, **7(A-2)**, 1785(1969).
17. X. Jing and S. Krimm, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1155(1982).
18. I. Ando, T. Sorita, T. Yamanobe, T. Komoto, H. Sato, K. Deguchi, and M. Imanari, *Polymer*, **26**, 1864(1985).
19. D. M. Sadler and A. Keller, *Science*, **203**, 263(1979).
20. S. J. Spells, *Polymer Communications*, **25**, 162(1984).
21. B. A. Newmann and H. F. Kay, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4105(1967).
22. P. Groth, *Acta. Chem. Scand.*, **A-33**, 199(1979).
23. T. Trzebiatowski, M. Drager, and G. R. Strobl, *Makromol. Chem.*, **183**, 731(1982).
24. F. Khoury, *J. Appl. Phys.*, **34**, 73(1963).
25. P. K. Sullivan and J. J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **74A**, 203(1970).
26. W. Piesczek, G. R. Strobl, and K. Malzahn, *Acta Crystallogr.*, **30B**, 1278(1974).
27. G. T. Oavis, J. J. Weeks, G. M. Martin, and R. K. Eby, *J. Appl. Phys.*, **45**, 4175(1974).
28. A. S. Vaughan, G. Unger, D. C. Basset, and A. Keller, *Polymer*, **26**, 726(1985).
29. H. Hoecker and K. Riebel, *Makromol. Chem.*, **178**, 3101(1977).
30. H. P. Grossmann, *Polym. Bull.*, **7**, 409(1982).
31. K. Takamizawa, Y. Ogawa, and T. Oyama, *Polym. J.*, **14**, 441(1982).
32. M. G. Brodhurst, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2578(1962).
33. P. J. Flory and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3548(1963).
34. J. N. Hay, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2845(1976).
35. B. Wunderlich and G. Czornyj, *Macromolecules*, **10**, 906(1977).
36. J. N. Hay, *Polymer*, **22**, 718(1981).
37. W. H. Carothers, J. W. Hill, J. E. Kirby, and R. A. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5279(1930).
38. A. K. Doolittle and R. H. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2145(1951).
39. G. Staellberg, S. Staellberg-Stenhangen, and E. Stenhangen, *Acta. Chem. Scand.*, **6**, 313(1959).
40. W. Heitz, Th. Wirth, R. Peters, G. Strobl, and E.W. Fisher, *Makromol. Chem.*, **162**, 63(1972).
41. R. R. Reinhard and J. A. Dixon, *J. Org. Chem.*, **30**, 1450(1965).
42. K. Takamizawa, Y. Ogawa, and T. Oyama, *Polym. J.*, **14**, 441(1982).
43. I. Bidd and M. C. Whiting, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1985**, 543.
44. K.-S. Lee and G. Wegner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 203(1985).
45. K.-S. Lee, *Zeitschrift Koreanischer Naturwissenschaftler und Ingenieure in der BRD*, **1985**, 56.
46. K.-S. Lee and G. Wegner, *Macromolecules*, in press.
47. L. Ruzicka, M. Hurbin, and M. Furter, *Helv. Chim. Acta*, **17**, 78(1934).

48. V. Prelog and M. Speck, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1786(1958).
49. B. Wunderlich, *Macromolecules physics 1*, Academic Press, N. Y., 1973.
50. J. L. Koenig and D. L. Tabb, *J. Macromol. Sci., Phys. Ed.*, **B9**, 141(1974).
51. P. J. Hendra and E. P. Marsden, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 259(1977).
52. B. Wunderlich and T. Arakawa, *J. Polym. Sci.*, **2A**, 3697(1964).
53. B. Wunderlich and T. Davidson, *J. Polym. Sci.*, **7(A-2)**, 2043(1969).
54. M. I. Bank and S. Krimm, *J. Appl. Phys.*, **10**, 4248(1969).
55. S. J. Spells, A. Keller, and D. M. Sadler, *Polymer*, **25**, 749(1984).
56. T. Oyama, K. Shiokawa, and T. Ishimaru, *J. Macromol. Phys.*, **B8**, 229(1973).
57. P. E. McMahon, R. L. McCullough, and A. A. Schlegel, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4123(1967).
58. P. C. Ha gele, *Habilitationsschrift*, Ulm 1979.
59. H. P. Grossmann, R. Arnold, and K.R. Buerkle, *Polym. Bull.*, **3**, 135(1980).
60. H. F. Kay and B. A. Newmann, *Acta Cryst.*, **B24**, 615(1968).
61. M. Moller, W. Gronski and H. Hoecker, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5093(1984)
62. F.A.L. Anet, ¹³C-NMR at high magnetic fields in "Topics in spectroscopy", Vol. 1, G. C. Levy Ed., Interscience, N.Y., 1974.
63. M. Moller, K.-S. Lee, D. Emeis, and Ch. Bubeck, in proceedings of the "Makromolekulares Kolloquium", Freiburg, W-Germany, 1984.
64. Kwang-Sup Lee, Ph.D. Thesis, Freiburg, 1984.
65. I. Ando, T. Yamanobe, T. Sorita, T. Komoto, M. Sato, K. Deguchi, and M. Imanari, *Macromolecules*, **17**, 1955(1984).
66. T. Yamanobe, T. Sorita, I. Ando, and H. Sato, *Makromol. Chem.*, **186**, 2071(1985).
67. G. Zerbi and M. Gussoni, *Polymer*, **21**, 1129 (1980).
68. G. R. Strobl, H. Schwickert, and T. Trzebiatowski, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 274(1983).
69. G. Lieser, K.-S. Lee, and G. Wegner, in proceedings of the "Discussion meeting of the Deutsche physikalische Gesellschaft and polymer groups swiss, Lausanne, Swiss, 1985 : Colloid & Polym. Sci., in press.
70. R. G. Snyder, S. L. Hsu, and S. Krimm, *Spectrochim. Acta*, **A-34a**, 395(1978).
71. R. G. Snyder and J. Scherer, *J. Chem. Phys.*, **71**, 3221(1979).
72. K.-S. Lee, G. Wegner, and S. L. Hsu, *Polymer*, **28**, 889(1987).
73. A. J. Kovacs, C. Straupe, and A. Gonthier, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **59**, 31(1977).
74. M. Moeller, H. J. Cantow, H. Drotloff, D. Emeis, K.-S. Lee, and G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **187**, 1237(1986).
75. G. Ungar, J. Steiny, A. Keller, I. Bidd, and M. C. Whiting, *Science*, **229**, 386(1985).