Poymer Assembly

1. Introduction

- Pure polymer : macromolecule 들의 assemblies

  * Solid States : elastic 한 성질을 나타내며 deformation 에 reversible

  * Fluid States (melt) : viscositic 한 성질을 나타내며 deformation 에 irreversible

  but poymer – viscoelastic

- Solid state 의 이상적인 두가지 유형

  * crystals – segments 이 completely ordered (Tm 존재)

  * amorphous – segments 이 completely disordered (Tg 존재)

- mesomorphous : long –range order 를 가진 crystal 과 유동성을 가진 liquid 의 중간상태

  ex) liquid-crystalline polymers , block copoymers , ionomers

2 . Polymer melts and amorphous states

- polymer melts – long-range order 가 부재, radious of gyration 이 unperturbed state coils in theta state 의 경우와 같다. Polymer melts 가 Tg 아래로 quenched 되면서 melts 상태의 physical structure 가 그대로 굳어지기 때문에 glassy polymer 도 같은 unperturbed dimension 을 나타냄 . 즉 polymer melts 나 glassy polymer 모두 long-range order 가 존재하지 않음

- Amorphous poymer – solid state 에서 분자 사슬이 random coil 형태로 존재,

  no regularity of structure, no crystallinity .

  isotropic , homogenious and transparent

- Free volume – polymer 의 solid 나 liquid samples 에서 molecules 에 의해 차지되어있지 않은 영역, 즉 분자들 사이의 empty space.

* volume fraction of free volume

$V = V_0 + V_f$ V : sample volume

V_0 : molecules volume

V_f : free volume

$f = V_f / V$ $f_g = V_f^* / V$

f : fractional free volume f_g : fractional free volume below Tg

$V_f = V_f^* + (T - T_g)(\partial V/\partial T)$

$f = f_g + (T - T_g) \alpha_f$ α_f : thermal expansion coefficient of free volume

3 . Crystalline Polymers

1) Introdution

- crystal : 원자크기의 lattice sites 을 가진 three dimentional lattice 안에 three dimentional order 를 가진 materials (lattice sites – carbon atoms, or $-CH_2-$ methylene group)
- lattice sites 가 더 큰 spheroidal entities(spherical protein, latex particles)로 차지되어 있을 때 tightly packed spheroidal entities 을 superlattices 라 한다.
- lattice defects : 몇몇 unit cells 이 ideal positions 에 존재 안하는 경우로 결정에 결함이 있을 때 crystal lattice 를 변형시키게 되고 X-선 회절형태에서 보이는 링과 같은 회절의 최대값이 넓게 일어난다. 주로 degree of broadening 은 결함에 의한 결정에서의 불규칙 배열의 양을

측정하는데 이용되어 질수 있다. 결정구조에서 이런 disorder 를 paracrystallinity 라 한다.

a) point defect – chain ends , short branches , folds , copolymer units or molecular kinks

b) dislocations – 결정에서 이론적으로 계산된 shear stress 아래에서도 결정이 미끄러진다는 것이 발견이 되었는데, 이런 line defect 의 운동이 바로 dislocation 으로 알려져 있고 electron microscopy 에 의해 증명이 되었다.

- screw dislocation : Burgers vector 와 dislocation line 이 서로 평행
- edge disloction : Burgers vector 와 dislocation line 이 서로 수직
- mixed disloction : edge components 와 screw components 가 서로 mixed

c) other defects : fold surface and chain folds

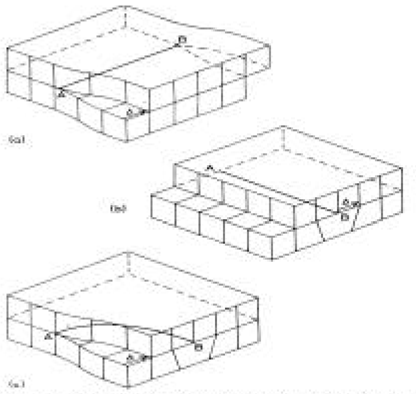


Fig. 4.23 Schematic representation of dislocations in crystals. (a) Screw dislocation. (b) Edge dislocation. (c) Mixed screw and edge dislocation. The line of dislocation (AB) and the Burgers vector (b) are indicated in each case (after Kelly and Groves).

- Semicrystalline : crystal components 와 amophous components 를 모두 가지고 있는 경우
- Crystallizability : maximum theoretical crystallinity

  thermodynamic quantity 가 단지 T 와 P 에만 의존

Crystallinity : kinetics 에 의해 지배, crystallization conditions (nucleation ,cooling time etc)

에 의존

2) X-Ray Diffraction

- x-ray crystallography : crystalline structure 와 crystallinity 결정의 가장 중요한 method

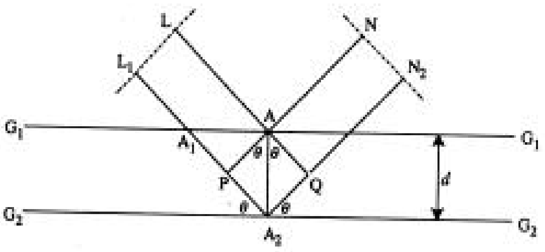


Illustration of Bragg's law (see text).

Bragg equation.

$$N\lambda_o = 2d\sin\theta$$

Diffracted beams 의 position 과 intensity 가 crystal unit cells 의 type 과 dimensions 을 계산하게 해준다.

- Rotating crystal method of Bragg.

  Crystal 이 회전하면서 crystal planes 이 maximum scattering intensity 의 위치에 교대로 나타나도록 하게되는데, 이때 lattice planes 의 orientations 은 reference axis 의 fixed position 때문에 고정이 된다. 따라서 reflactions 은 spot 과 non spot 의 형태로 나와서 소위 fiber diagram 을 형성한다. (planar film – arcs , concentric film – sickles)

- 결정화된 선형 고분자의 fiber 와 films 의 uniaxial drawing 은 draw direction 으로 molecular axes 의 preferential orientation 을 생성시킨다. 따라서 draw direction 에 수직인

incident beam 은 sharp 한 reflections 을 생성하게 된다. – fiber diagrams

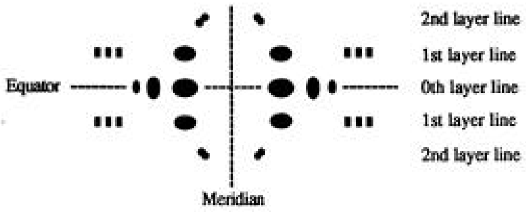


Fig. 8-3 Schematic representation of a fiber diagram of polymers which crystallize in the macroconformation of a 3_1 helix. An example is the fiber diagram of a uniaxially drawn film of it-poly(propylene) (see [1]). Insufficient orientation of crystallites causes the spots to degenerate to sickles. In powder patterns, non-oriented crystallites generate circles.

- equatorial reflection : molecular axis 에 평행한 lattice planes 에서 발생된 zeroth layer planes 상의 reflection

.meridional reflections : molecular axis 에 수직인 lattice planes 에 의해서 발생된 reflection

reflections 의 수와 거리로부터 helical macromolecules 의 physical structues 결정할수 있다.

- single crystals 에서는 모든 lattice planes 이 oriented 되므로 sharp reflections 이 나오게 된다. ex) polydiacetylene : solid-state polymeriztion 으로 생성된 single crystals

- Debye – Scherrer powder method : 입자 지름 100µm 이하의 crystal powder 대해사용

  대부분의 crystalline poymers 은 polycrystalline 으로서 lattice layers 들은 각각의 crystallite 안에서 질서있게 배열이 되어있지만, crystallite 자체가 질서있게 배열되어 있는 것은 아니다. 이런 microcrystalline materials 은 Debye – Scherrer powder method 에서 irradiation 상에서 계속 회전을 하게 된다. 이때 monochromatic X-ray beam 이 Bragg eq. 을 만족하는, 모든 reflection positions 에 대해서 충족하는 lattice layers 을 찾게 된다. 따라서 수 많은 작은 crystallites 은 specimen center 에 common tip 을 가지는 coaxial radiation cones 을 생성하게 된다. 여기서 cones 의 vertical cut 은 수많은 concentric circles 을 보여준다.

- Semi-crystalline polymers 은 X-ray diffractograms 에서 strong crystalline reflections 외에 halos 로 불리는 weak rings 과 상대적으로 강한 background scattering 을 함께 나타낸다.

  *Halos – segments 의 short-range ordering 에 의해 생성

  *background scattering – air 에 의한 scattering , crystallite 의 thermal motion 에 의한 scattering , 전자의 전자기파의 scattering 에 의한 Compton scattering

3) Crystal structure

- lattice constants 와 lattice angles 은 polymers 의 crystal 구조를 결정하게 된다.
- unit cells 은 세개의 lattice constants(axes) a , b , c 와 세개의 planar angles α , β , γ 에 따라서 7 개의 crystal systems 을 나타낸다.

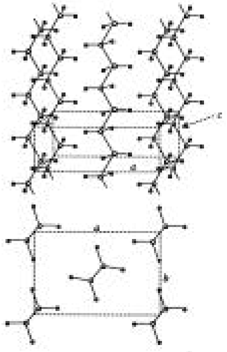


Fig. 8-3 Section with 5 chains of the orthorhombic crystal lattice of poly(ethylene) in side view (top) and as cross-section (bottom). ○ Carbon atoms, • hydrogen atoms. Lattice points are occupied by ethylene units -CH_2-CH_2-. The center chain runs antiparallel because of chain folding (see Section 8.3.5.).
With permission by the ACS Rubber Division [3a].

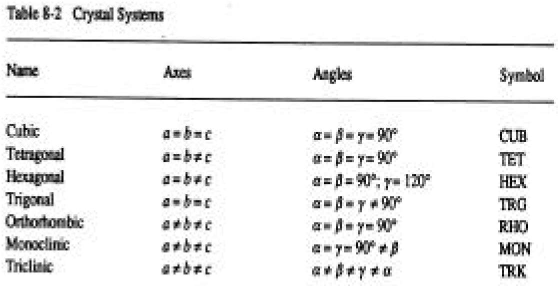


Table 8-2 Crystal Systems

Name	Axes	Angles	Symbol
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	CUB
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	TET
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°; \gamma = 120°$	HEX
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	TRG
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	RHO
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	MON
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$	TRK

c : 보통 polymer chain 의 방향 , 상대적으로 짧은 chemical bonds 로 취함

a , b : 상대적으로 긴 physical bonds

길이의 차이 때문에 어떤 cubic lattice 도 chain molecules 에서는 존재안함

- polymorphism : 같은 constitution 과 같은 configuration 을 가진 분자들의 다양한 crystal modification ⇒ crystallization conditions (cryst.temp. , cooling rates , initial states or nucleating agents)의 차이로 인한 chain 의 서로 다른 packing 이나 여러가지 macroconformation 에 의해 생성

  ex) poly(1-butene) -서로 다른 세가지의 helix type 존재

isomorphism : 서로 다른 monomeric units 이 같은 crystal lattice 안에서 서로 치환될수 있는 현상 – copolymers 에서 그것에 속한 homopolymers 이 서로 비슷한 crystal modifications , 비슷한 lattice constants 그리고 같은 helix types 을 가지고 있을 때 발견된다.

Ex) it-poly(propylene) 과 it-poly(1-butene) 의 copolymer

4) Macroconformation and Packing

● 많은 사슬들이 crystals 에서 helices macroconformations 을 가진다.

helix (or zig – zag) : symbol a A * B / N 으로 characterizing

a – longitudinal axis 를 따라 나타나는 repetition type

translation : t screw repetition : s

A : helix class-helix residue 안에 포함되어있는 skeletal chain atom의 수

B – N turns 당 conformational repeating units 의 integral number

N – original position 으로 return 하는데 필요한 회전수

보통 a 와 A 는 자주 생략 , 따라서 helix structure 는 단순히 B_N 으로 표현

ex) * Poly (ethylens) trans conformation

A = 2 carbon atoms per B = 1 conformational repeating unit

N = 1 turn 후에 다시 original position 으로 return

⇒ 따라서 1_1 helix with the symbol t 2 * 1 / 1

* Poly(methylene) 2_1 helix with the symbol t 1 * 2 / 1

*Isotatic poly (propylene) 3_1 helix s 2 * 3 / 1

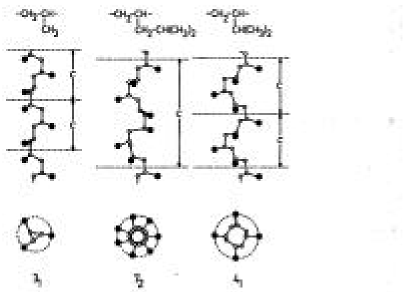


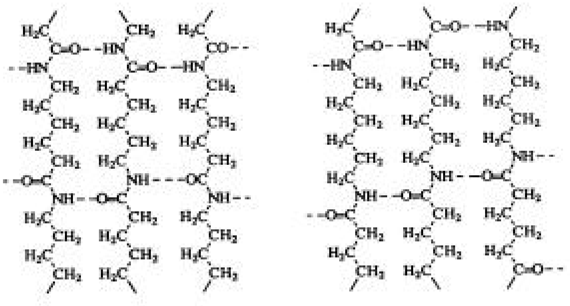
Fig. 8-6 Helix types of some isotactic poly(α-olefin)s $\left[CH_2{-}CHR \right]_n$ in side view (top) and as cross-section (bottom): 3_1 helix of poly(propylene), 7_2 helix of poly(4-methyl-1-pentene), and 4_1 helix of poly(3-methyl-1-butene). ○ Chain atoms, ● substituents; hydrogen atoms are not shown. c = Short periodicity. With permission by the ACS Rubber Division [2b].

- Macroconformation

a) substituents : poly (ethylene)에서 처럼 non-boned H atoms 사이에는 repulsion 이 거의 없어서 substitutions 에 의한 steric hindrance 가 존재 안하게 되어서 macroconformation 이 1_1 helix 의 all-trans conformation $(T)_n$ – zigzag chain 이 된다.

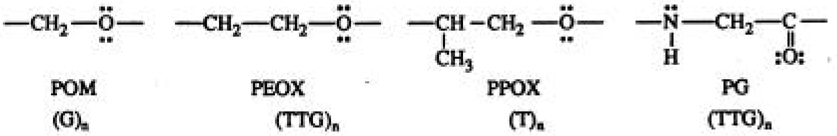
Isotactic poly (propylene) 은 methyl groups 사이의 repulsion 의 존재로 macroconformation 이 3_1helix $(TG)_n$ 이 된다. – 물론 (TG^+) 와 (TG^-) chains 이 같은양으로 존재

b) hydrogen bond – poly (glycine)는 amide groups 사이의 intramolecular hydrogen bonds 에 의해 변형된 3_1 helix 구조를 가진다. 그리고 또한 intermolecular hydrogen bond 에 의해서 pleated sheet 구조도 가지게 된다.



8-7 Pleated sheet structures of polyamides 6 (left) and 66 (right). See also Fig. 4-4.

c)gauche effects–이웃한 electron pairs 사이나 아니면 electronegative substituents 와 gauche interactions 최대한 많이 가지려는 효과로서 unpaired electron pairs 를 가진 polar polymers 에서는 gauche effects 에 의해 bond orientation 을 가지게 되어 poly(oxymethylene) 은 all-gauche macroconformation $(G)_n$ 을 갖고, poly (oxyethylene) 은 $(TTG)_n$ 을 갖는다.



- Packing of chains in crystals

crystals 에서 chains 의 packing 은 cross-sectional area 에 의해 표현

$A_m = V / (N_c C)$ N_c : unit cell 안의 chains 수

C : lattice constant V : V = **a*b*c** of unit cells

Crystals 에서 chains 의 packing -- melting temperature , melting enthalpy melting entropy 에 영향을 준다.

5) Chain folding

- short periodicities - large angles 에서 lattice sites 에 의한 강한 reflections 이 관찰 (WAXS)

long periodicities - small angles 에서 long periodicity 를 준다.(SAXS)

- low molar mass alkanes $n < 75$ $H(CH_2)_nH$ 에서 long periodicities , d 는 conventional contour length r_{cont} 과 유사하다. long periodicity 는 전체 분자를 다 포함. n > 75 에서 , long periodicities of alkanes 는 chain length 와 독립 (n 이 증가함에 따라 linearly 하게 conventional contour length 가 증가하므로 chain 들이 crystal 안에서 fold back 한다.)

- **long periodicity** : single crystal mat 에서 lamellae 사이의 periodic spacing . 따라서 lammelar thickness 와 밀접하게 연관. small angle X-ray diffration 에 의해 측정 (전형적으로 100Å 의 평균값을 줌)
- **chain folding** : polymer molecular chains 의 folding back on themselves in crysrals ⇒ polymer chain segments 의 regular array 를 준다. Dilute solution 또는 melt crystallization 으로부터 얻어진 single crystals 에서 많이 연구됨. fold length 와 lamellar thickness 는 crystallization temperature 올리거나 annealing 에 의해 증가할수 있다.

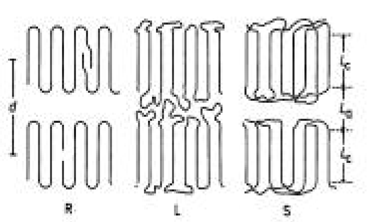


Fig. 8-10 Chain folding in fold micelles. L_c = Thickness of crystalline lamella; L_a = thickness of "amorphous" cover layers; d = X-ray long periodicity.
R = Regular lamellae with sharp folds and crystal defects by chain ends and dislocations.
L = Loose loops with adjacent re-entry.
S = Switch-board with distant re-entries (leads to an unacceptable density of the lamellar surface).

folds 는 그다지 sharp 하지 않으며 gauche conformation 의 poly(ethylene) 에서는 6~7 chain bonds 정도에 해당

- **fold micelles** : folded chain molecules 을 가진 crydtallite

·crystallites – crystalline polymer 안에 존재하는 crystals 로 nonpolymer crystals 과 대조적으로 무지 작으므로 electron microscope 으로 관찰 ⇒ aggregated lamellae (10^{-5} ~ 10^{-6} cm) fold micelles 은 dilute solutions 으로부터 thin platelets 으로 얻어질 뿐만 아니라 crystallized melts 로부터 stacked platelets 의 lamellae 로도 얻어진다.

- lamella - 대부분 crystalline polymers 이나 polymer single crystals 의 특징적인 crystal 형태로서 flat plate – like crystal or crystallite 이다. (5 ~50 nm thickness) 수백 nm 의 polymer chains 은 chain surface 에서 folded 된다. melt crystallized polymers 에서는 보통 lamellae 가 aggregate 되면 이는 다시 교대로 spherulites 로 aggregate 한다. single crystals 에서는 lamellae 가 spiral growth 를 포함하는 multilayer 일수 있고 아니면 hedrites , axialites 또는 dendrites 로 aggregates 할 수도 있다.

● lamellae 에서 chains 의 형태

a) switch board : 같은 lamella 의 떨어져 있는 sites 로 chain 이 re-entry 하는것

b) 이웃한 lamela 로 sharp folds 나 loose loops 로 chains 이 re-entry

c) 다른 lamellae 로 intermolecular bridge 를 경유해서 re-entry

● melt-crystallized lamellae 의 crystallinity 는 molar masses 가 증가할수록 감소한다.

(entangled ,unperturbed coil molecules 의 melts 로부터 regular folds 를 가진 micelles 형성시의 kinetic difficulty 때문이다.)

따라서 melts 의 quanching 은 chain 의 random entity 를 가진 lamella 를 생성시킨다. melts 는 매우 빠르게 solidified 되므로 많은 high molar mass chains 은 fold back 하지 못하게 된다. 따라서 여러 개의 lamellae 를 지나게 되고 일종의 fringed micelle 을 형성하게 된다.

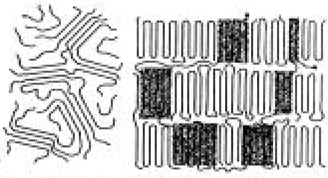


Fig. 8-11 Left: Historic representation of the structure of fringed micelles. Right: "Random coils" composed of chain folds and short, coiled segments in fold micelles.

6) morphology

· morpholory– microscopic or submicroscopic level 에서 polymer material 의 physical structures

- crystalline polymers 은 cooling condition for melts or solution 에 따라 다양한 crystallinity 와 다른 morphologies 를 가진다.
- degree of crystallinity 의 계산에서 두가지 가정 :

a) two-phase model – perfect crystalline domains 이 perfectedly disordered region 과 함께 존재한다고 가정

b) one-phase model – 같은 experimental data 를 ideal crystal lattice + lattice defects 에서 나온 것으로 해석

ex) poly (ethylene) 의 경우 two-phase model 에서는 crystallinity 가 83% ,

이것은 one-phase model 에서 2.9% 의 lattice defects 에 해당

· degree of crystallinity 의 계산

a) density method

ρ : sample density , ρ_c : 100% crystalline polymer 의 density

ρ_a : 100% amorphous material 의 density

mass fration χ_c

$$c_c = \frac{r_c}{r}\left(\frac{r - r_a}{r_c - r_a}\right)$$

· density 는 density gradient column 으로 결정

b) wide-angle X-ray scattering (WAXS) method

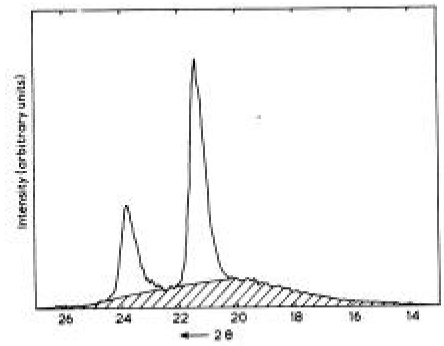


Fig. 4.18 *WAXS curves for a medium-density polyethylene. The intensity of scattering is plotted as a function of 2Θ. The amorphous hump is shaded.*

semi-crystalline polymers 에 대한 전형적인 WAXS curve 는 위 그림에서처럼 주어지는데, 상대적으로 sharp 한 peaks 은 crystalline region 으로 부터의 scattering 이고, broad 한 underlying hump 은 non-crystalline areas 로 부터의 scattering 이다.

여기서 crytalline peaks 와 amorphous hump 의 상대적 크기로부터 degree of crystallinity 을 결정할수 있다.

mass fration of crystals χ_c

$$c_c = \frac{A_c}{(A_a + A_c)}$$

A_a : amorphous hump 아래의 영역　　A_c : crystalline peaks 아래의 남아있는 영역

c) differential scanning calorimetry (DSC)

melting 시 enthalpy 변화(ΔHm)를 100% crystalline polymer 와 비교하므로써 구하게 된다.

d) 그 외 spectroscopic method (NMR or infra-red spectroscopy)

- spherulite(구정)

고분자 희박용액으로부터 농도가 높아지면서 다층의 가지상결정(dendrite)이 생기거나.

또는 고분자 용융물이 냉각되면서 처음 단결정이 생기고 이어서 다발모양(sheaflike)의

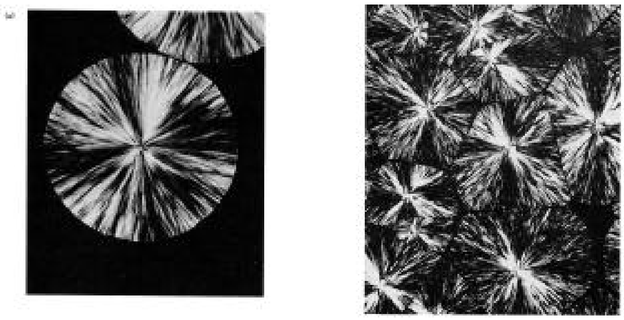


그림 9-14 용융결정화된 이소탁틱 폴리프로필렌 구정의 편광현미경 사진. (a) 140°C 에서의 등온결정화에 의해 생성된 약 350 μm 크기의 구정, (b) 125°C 에서의 등온결정화에 의해 생성된 구정들이 충돌하여 얻어진 최종 조직.

구조로 변하는데(axialite or hedrite) 이런 중간체를 통해 성장이 진행됨에 따라 구형의 spherulite 를 생성하게 된다. 결정화 초기단계에는 그림 9-14의 왼쪽 그림과 같이 개별적으로 성장하지만 일정 크기이상이 되면 인접한 spherulites 과의 충돌로 더 이상 외형적으로는 성장할 수 없으며 구정내의 2차 결정화만이 계속되어 내부구조가 더욱 치밀해진다.

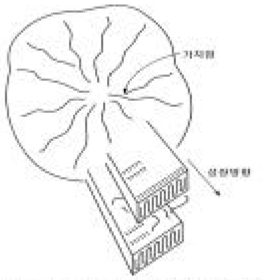


그림 9-16 구정성장을 나타내는 모델. 성장방향과 라멜라의 가지침을 주목하면 결정들로 구정 내부가 어떻게 채워지는가를 알 수 있다.

· spherulite 의 광학적 특성

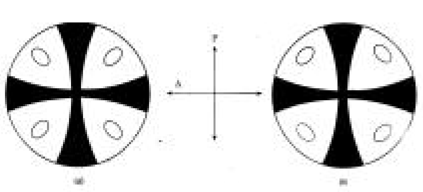


그림 9-18 편광현미경에 의해 구정 내부에서 관찰되는 "Maltese Cross"의 생성 [illegible] 는 모식도. 작은 타원들은 광학적으로 이방성인 구성물의 "Index Ellipsoid"를 [illegible] 분자사슬의 배향이 구정의 반경방향과 평행한 경우, (b) 분자사슬의 배향이 구정의 [illegible] 직인 경우. A와 P는 각각 분석기와 편광자의 방향을 나타낸다.

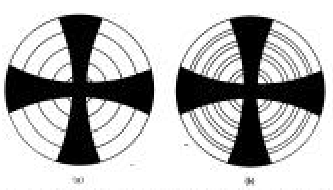


그림 9-19 (a) 광축이 구정의 반경방향과 수직인 단축결정(uniaxial crystal)들이 [illegible] 적으로 [illegible] 때 나타나는 동심원. (b) 광축면이 구정의 반경방향과 평행인 이축결정(biaxial crystal)[illegible] 주기적으로 바뀔 때 나타나는 동심원.

* Maltese cross – 직교하는 두 편광판 사이에서 용융 결정화되는 시료를 관찰할 때 볼 수 있는데, 이는 편광체와 분석기의 방향으로 형성이 된다. 이러한 형태가 나타나는 것은 구정자체는 spherically symmetric 하지만 구정내의 라멜라는 anisotropy 를 가지고 배향되어 있기 때문이다. 따라서 Maltese cross 는 구정내 분자 배향의 이방성을 나타내주며, 분자 배향의 정도에 따라 보다 명확하게 관찰이 된다. 구정내에서 Maltese cross 자체를 이루고 있는 검은 부분은 편광체나 분석기의 방향으로 배향된 분자사슬에 의해 나타난다.

* **동심원** – ----그림 9-19------와 같은 형태로서 이는 구정내의 라멜라는 성장하면서 뒤틀리기도 하는데, 이와 동시에 분자의 배향방향도 바뀌면서 만약 이것이 라멜라가 성장하면서 구정의 반경방향을 따라 규칙적으로 일어나면 분자방향의 광축도 규칙적으로 관찰방향과 평행하게 되어 birefringence 가 없어지므로 검은 동심원이 형성된다.

7) Crystallization with Orientation

● 고분자 용융물 또는 용액이 응력 (stress) 하에서 결정화될 때 응력없이 얻어진 것과 아주 다른 형태들이 얻어진다. 응력을 가하고 이 응력에 수직인 it-polystyrene 의 단면이 그림 4.22(a)-------에 보여지고 있는데 결정이 주 사슬의 핵으로부터 수직 방향으로 자란다. 비슷한 핵이 열을 짓는 구조는 다른 많은 고분자가 용융물로부터 결정을 만들 때 발견된다.

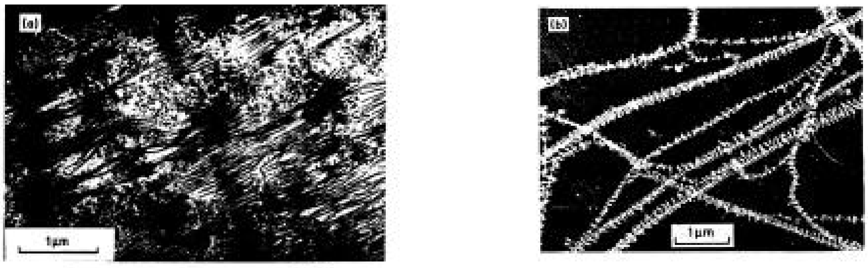


Fig. 4.22 *Electron micrographs showing the effect of applied stress upon the morphologies of crystalline polymers. (a) Row-nucleated structure in melt-crystallized isotactic polystyrene (courtesy of Dr J. Petermann). (b) Shish-kebabs obtained from a stirred solution of polyethylene (courtesy of Dr A. Pennings).*

- shishi-kebab – **고분자 용액을 빨리 저어주면서 냉각시킬 때에 발견되는 결정형태.** **과성장한 라멜라**(kebabs)**와 주사슬**(shishi)**로 구성된다. 주사슬과 과성장한 라멜라에서** polymer molecule **은** shishi-kebab axis **에 평행하다는것이 전자 산란에 의해 발견이 되었다.**

4 . Liquid Crystal

1)Introdution

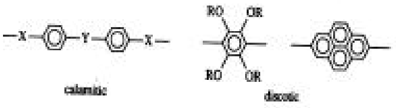
- mesophase – high oder **의** crystalline materials **과** high disorder **의** liquid **사이의** molecular ordering **을 가지는** intermediat **인**, liquid crystalline **에 존재하는** phase (≅ liquid crystal)
- liquid crystals - oder like crystal , flow like liquids **를 보여주는 매우** anisotropic **한** , **그리고 독특한** optical, electrical properties **를 보이는 물질**
- liquid crystalline polymer : liquid crystalline phase **를 형성할 수 있는** polymer
- mesogens : LC **의 비등방성의, 낮은 분자량의** molecules **이나** LCP **의** segments
- LC * thermotropic : melts **와** solids **사이의 온도 범위에서** liquid crystallines
  * lyotropic : **농축된 용액에서** LC , LCP **형성**
- isotropization temperature : liquid crystal ⇒ melts **로 전이시 온도** (clearing temp.)

2) Mesogens and Mesophases

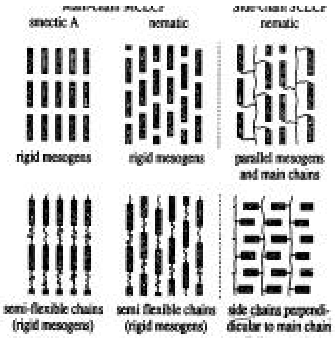
- LC 나 LCP 는 mesogens 의 모양과 mesophase 의 구조나 형태에 따라 분류

- mesogens – ✂ rod-like (calamitic)

  ✁ disk-like (discotic)



X may be -O- or -COO-, Y may be -COO-, p-C_6H_4-, -CH=CH-, -N=N-, and R, e.g., -$CO(CH_2)_nCH_3$. Mesogens form three classes of mesophases:



.8-14 Arrangement of mesogens in liquid-crystalline polymers (schematic). The mesogens of top left and top center arrangements do not have the same scale as the others [7].

- mesophase 의 형태에 따라

✂ smectic mesophase : long –range orientational order 와 one- 또는 two-dimentional positional oder 를 가지며 polarizing microscope 에서 fan-like layered structure 를 나타낸다.- calamitic (rod – like) mesogens 에 의해 형성되는 two –dimentional layers

✁ nematic mesophase : 가장 일반적이며 mesogens 이 단지 long-range orientational order 를 나타내며 positional order 는 나타나지 않는다.

- one-dimentional ordered
- polarizing microscope 에서 thread-like schlieren(streaks) 을 나타냄

👓 cholesteric mesophases : chiral mesogens 으로 부터만 얻어지는 변형된 nematic type .

nematic phase 의 long-range orientational order + helical distortion

· mesogens 이 어느 chain 에 있느냐에 따라

✂ liquid – crystalline main-chain polymers MCLCP

✄ liquid – crystalline side-chain polymers SCLCP

3)Thermotropic Liquid Crystals

- melting 에 의해서 liquid crystalline 이 된다. ex) aromatic polyesters

· 길이 L , 지름 d 의 rod-like molecular axes 는 mesophases 에서 parallel 하다.

여기서 small aspect ratio $\wedge = L / d$ 의 rod 는 어떤 우선하는 축이 없는 sphere 를 닮게 되는데, 여기에는 어떤 critical aspect ratio $\wedge_{crit}$ 이상에서, 간단한 geometric anisotropy of rods 가 mesophase 를 안정화시키기에 충분한 그런 critical aspect ratio 가 존재하게 된다.

* $\wedge_{crit} = 6.42$ lattice model 에 의해 계산

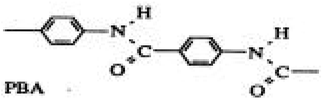
따라서 $\wedge < 6.4$ 에서는 repulsion 이 커지고 mesophase 를 안정화 시키기에는 불안정 하다. mesophase 형성을 위해선 추가적인 orientation – dependent attraction force 가 필요.

·BUT, attractive forces 는 LCPs 에서 거의 대부분 존재 ex) Π-Π interaction

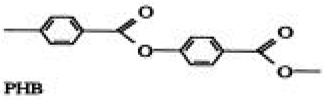
따라서 $\wedge_{crit} > 6.4$ 를 가진 rigid mesogens 의 ordered states 은 너무 안정해서 thermotropic polymers 은 melting temp.아래에서 먼저 decompose를 시작할 수도 있다.

즉 melting이 일어나기 전에 decompose해서 liquid crystalline behavior 를 보이기 힘들게 된다.

ex) PBA (poly(p-benzamide)) PHB(poly(p-hydroxybenzoic acid))



PBA



PHB

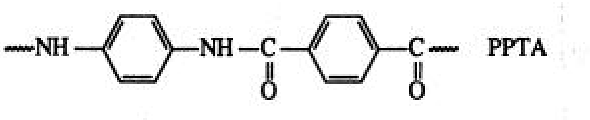
여기서 PHB 는 적어도 500 ^{0}C 의 melting temp.를 가지므로 liquid crystalline state 가

되기전에 decomposition 이 일어난다. 따라서 high state of order 의 poymer 는 crystal – disturbing , non-linear , or flexible chain units 과의 결합에 의해 Tm 을 낮출 수가 있고 decomposition 없이 liquid crystalline behavior 를 나타낼 수 있다.

4)Lyotropic Liquid Crystals

- lyotropic liquid crystalline polymer - threshold concentration 이상의 solution 상태에서만 liquid crystalline state 로 전이를 나타내는 polymer (glassy, crystalline or melt state 로부터)
- 여기서 solvent 는 mesogenic group 의 형성을 위해 필요하거나 아니면 decomposition temperature 아래에서 mesogens 의 orientation 을 위한 molecular mobility 가 존재하게끔 필요하게 된다.

ex) PPTA (poly(p-phenylene terephthalamide))



5) Block Copolymers

- 두개의 구조적으로 다른 homopolymer Ap 와 Bq 는 보통 incompatible 하다. 따라서 그들의 mixture 는 demix 되고, 두개의 separate phase 가 형성된다.

  만약 여기에 diblock copolymers Am' – Bn' 소량 첨가되면 macrophase 의 분리는 막을 수 있다. – diblock copolymer 가 2 개의 homopolymers blend 의 compatibilizers 가 된다.

- pure diblock copolymers Am – Bn , triblock copolymers Am/2 – Bn – Am/2 ,etc 의 blocks 도 역시 demix 할 수 있는데, (물론 완벽한 two phase 로 분리는 불가능) 따라서 constitutionally identical blocks 은 aggregate 하게 되고 다른 blocks 의 matrix 에서 domains 을 형성하게 된다.

Fig. 8-16 Arrangement of A–blocks with A–units ● and B–blocks with B–units ○ in diblock copolymers A_m–B_n (C, L) and in triblock copolymers $A_{m/2}$–B_n–$A_{m/2}$ (S) [8]. Note that *m* and *n* in this figure refer to the respective space requirements and not to the amounts of monomeric units.
C: Compatibilizer at the phase boundary - - - - between A–polymers and B–polymers.
S: Spherical A–domains in a continuous B–matrix (*m* << *n*).
L: Lamellae with A–layers and B–layers (*m* = *n*).

- n = m 의 Am-Bn diblock copolymer : Am block 은 다른 copolymer 의 Am block 과 접하며 layer 를 형성하게 되고, Bn blocks 도 마찬가지다. 이런 microphase –separation 은 Am blocks 의 layers 와 Bn blocks 의 layers 가 서로 alternating 하는 lamellae 를 형성하기도 한다.

여기서 Am-Bn 에서 만약 n > m 이 되면 더 이상 Am blocks 은 planar layer 를 형성 못하게 되고 Bn blocks 의 continuous matrix 안에 spherical domains 을 형성하게 된다.

- triblock copolymers Am/2-Bn-Am/2 에선 n 이 m 보다 훨씬 더 큰 경우에 두개의 Am/2 blocks 은 서로 다른 domains 에 존재 할 수 있고 Bn blocks 이 연결하게 된다. 따라서 Am domains 은 physical cross links 처럼 행동하게 된다.
- Bn block 에 대해서 Am block 에 필요한 공간의 크기가 m=n 의 lamellae 와 , m n 의 spherical domains 에 필요한 공간의 크기 사이에 있다면, Am blocks 의 cylindrical domains 이 Bn blocks 의 continuous matrix 안에 형성이 된다.
- poly (butadiene) (Tg :–10^0C) segments BR 의 continuous matrix 안에 spherical poly (styrene) domains PS(Tg : 80^0C)의 형성은 triblock copolymers Sm/2-Bu_n-Sm/2 로부터 thermoplastic elastomers 로 사용될 수 있다. 왜냐하면 T < 60^0C 아래에서 hard 한 ps domains 이 soft 한 BR matrix 에 대한 physical cross-links 로 행동할 수 있기 때문이다. 따라서 RT 에서 elastomer 로 polymer 가 행동하게 된다. (80^0C 이상으로 가열하게 되면 physical cross-links 를 Disband 하므로 thermoplastic 의 과정을 거치게 된다.)

5) Ionomers

- Ionomers – high proportion of hydrophobic monomeric units + small prop. Of monomeric units with ionic groups 을 가진 water – soluble copolymers.

Ex) ethylene + 10mol-% 이하의 methacrylic acid (나중에 sodium or zinc salts 로) 의 copolymer

⇒ ionic groups 은 intermolecular and intramolecular ion association 을 형성 . 따라서 ionic domains 은 triblock copolymers 의 spherical domains 보단 더 작지만 hydrophobic segments 의 continuous matrix 에서의 physical cross-links 와 유사하게 행동.

Reference)

1. An Introduction to Polymer Science . Hans-Georg Elias . 1997 . VCH
2. 고분자 공학 . 김성철 . 1994 . 희중당
3. Introduction To Polymers . R.J.Young . 1991 .Chapman &Hill
4. 고분자 과학 . 김진환외 공역 . 1995 . 시그마 프레스
5. Polymer science dictionary . 2th . ALGER