

REPORT

19

homework #1.

과목명. 고분자 물리

담당. 박종래

교수님

제출일. 2008 년 11 월 3 일

공과 대학 재료공 학과

3 학년, 학번. 2006-11395

성명. 윤아람





5

1. (a) Describe the differences between an amorphous and a semicrystalline polymer.

개념 amorphous 는 사슬의 배열이 불규칙적이며 경계를 이치 알지 못하며 무질서한 상태 (disordered).
crystalline 은 사슬의 배열이 규칙적이고, 일정하게 배열되어 있는 상태, 차곡차곡 잘 쌓여있는 상태를 말한다. (regular, order)
semicrystalline 은 amorphous와 crystalline 의 영역을 동시에 가지고 있으므로 두 가지의 특성을 동시에 나타낸다.
amorphous 와 semicrystalline polymer 를 구분하는 것은 「결정화도의 차이이다.

amorphous 라 하더라도 100% pure 한 amorphous 외에는 짧은영역에서 (short-range) 부분적인 규칙. (partial order) 를 가진다. 다만 좀더 큰영역 (long-range) 에서 규칙성을 가지고 있지않아서, 전체적으로는 액체상태와 같은 어지러운 원자의 배열을 갖는다. (하지만 amorphous 가 crystalline 영역을 가지고 있지않는다.)
한편 polymer 는 양분한 crystalline 의 형태로 존재할 수 없고, ^{간대사이론인 entanglement 때문에} 따라서 crystalline polymer 는 일반적으로 상당한 양의 amorphous 영역을 가진 'semicrystalline' 을 말한다. semicrystalline 의 microstructure 를 설명하기 위해서 fringed-micelle model 또는 folded chain model 또는 paracrystalline model 등을 도입한다.

성질 amorphous 는 atactic polymer 나 melt 를 quenching 시켜서 얻는데, 이는 열역학적으로 비평형상태에 놓여있다. (thermodynamically non equilibrium) 그래서 낮은 온도에서도 아주 느린속도이지만, 끊임없이 사슬을 움직여 확산하고, conformation 을 바꾼다. 일정온도 이상으로 온도를 높여주게 되면 사슬이 움직임이 더욱 활발해져서 glassy 하던 것이 rubbery 한 상태를 변하게 되는데, 이를 glass transition temperature 라고 부른다. 온도를 더 높이면 되더라도 액체로 변하는 것이 아니라 긴사슬 entanglement 때문에 높은 viscosity 를 가지기때문에 melting temperature 가 존재하지 않는다. 대체로, second-order transition 만 존재하게 되는데, '부피변화'가 연속적이다, Tg 에서 열팽창이 없으면서, Cp 의 변화만 일어난다.

또다른 amorphous polymer 의 성질로는 X-ray diffraction pattern 을 보이지 않는다는 것인데, 이것은 원자의 불규칙적인 배열때문에 압축되어 모든 방향으로 선관하게 때문이다. X-ray 를 쬐게 되면 diffraction pattern 이 아닌 "halo" 를 보인다.

반면, crystalline polymer (semicrystalline polymer) 는, amorphous 영역과 crystalline 영역이 모두 존재하므로 둘의 성질을 모두 가진다 (하였는데) 그래서 1st-order melting과 2nd order melting을 동시에 보인다는 점과, X-ray diffraction pattern 을 보인다는 점이다.

crystalline polymer 가 Tg 이상에서는 amorphous 영역으로 인해 glassy 한 polymer 가 rubbery 하게 (부드러워지는) 변하고, Tm 이상에서는 crystalline 영역이 amorphous 한 (융다) 상으로 변하면서 열을 흡수하고, 부피가 갑자기 (열팽창) 변한다.

정리를 하면 다음과 같다.



amorphous polymer	crystalline polymer (=semicrystalline)
disordered.	- regular or ordered
no melting. (no T_m)	" 1st-order melting. (T_m)
2nd-order transition (T_g)	2nd-order transition (T_g)
no X-ray diffraction pattern.	X-ray diffraction pattern.

(b) Present experimental technique which can be used to differentiate between an amorphous and a semicrystalline polymer based on previous answer.

4

- ① T_g, T_m 을 이용 → DSC 측정.
- 온도변화에 따른 Specific volume 측정.
- ② diffraction pattern 이용 - Electron and X-ray diffraction.
- ③ 기타 - density 측정 : amorphous의 density는 crystalline density의 0.9 정도임.

2. (a) Calculate the average end-to-end distance for polyethylene with $M=10^6$ g/mol at 140°C under theta conditions. Compare this value with the contour length of these molecules.

① end-to-end distance

$$\langle R^2 \rangle = C_{\infty} n l^2$$

$$= 1.1519 \times 10^{-13}$$

$$\left. \begin{aligned} C_{\infty} &= 6.8 \\ n &= \frac{m}{M} = \frac{10^6 \text{ g/mol}}{14.3 \text{ g/mol}} = \\ l &= 1.54 \text{ \AA} \end{aligned} \right\}$$

3

$$\therefore R = 3.39399 \times 10^{-7}$$

$$\approx 3.39 \times 10^{-7} \text{ m}$$

② contour length

$$R_{\text{max}} = N \cdot b$$

$$= 2.86844 \times 10^{-4}$$

$$\left. \begin{aligned} N &= \frac{m}{M} = \frac{10^6 \text{ g/mol}}{14.3 \text{ g/mol}} \\ b &= \sqrt{\frac{C_{\infty} n l^2}{n}} = \sqrt{C_{\infty} l^2} \end{aligned} \right\}$$

$$\therefore R_{\text{max}} = 2.87 \times 10^{-4} \text{ m}$$

⇒ Contour length가 end to end distance보다 훨씬 길다. (축 펼친 길이 때문)



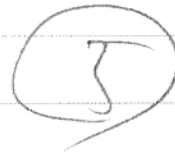
(b) Flory's characteristic ratio C_n saturates at finite value C_∞ for large numbers of main-chain bonds ($n \rightarrow \infty$). Explain the physical origins of these results in terms of bond angles and steric hindrance.

freely jointed model은 가장 단순한 가정이며 중방한다.

① bond angle의 restriction 없음

② bond length 일정.

③ rotation의 restriction 없음 (conformation 제한 없음).



위와 같은 가정을 바탕으로 계산한 mean square end-to-end distance 는 다음과 같다.

$$\langle R^2 \rangle = d^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle = d^2 \sum_{i=1}^n C_i = C_n n d^2$$

여기서 coefficient C_n 은 bond 사이의 모든 각의 $\cos \theta$ 값의 평균으로 $C_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i$ 이고

Flory's characteristic ratio 라고 부른다.

하지만 실제 polymer에서는 freely jointed model의 가정에 맞지 않는 여러 가지 제한조건들이 존재한다. 그 예는 편향된 각의 존재, bond angle restriction 그리고 특히 volume effect 이다. model에서는 분자들의 volume, 형태와 각을 무시하고 가정하지만, 실제는 volume으로 인한 repulsive force가 크게 작용한다.

일반적 bond angle은 탄소원자 사이에 109.5° 를 이루고 있고, 체계의 영속적인 힘으로 인해 사슬은 더 많이 펼쳐져 있다.

있어진다. (2개의 gauche와 3개의 transposition) 또 short-range interaction은 steric hindrance,

long-range interaction은 excluded volume을 포함하고 있기 때문에 사슬의 길이는 가정에서 출발한

model 보다 길어지게 된다. 이러한 term들을 고려해 주어서, 사슬의 길이를 무한대로 가정하고, 전체의 expansion을

C_∞ 값의 값으로 나타낼 수 있다.