

액상 고분자 결정화 기반 자기조립

Self-Assembly of Polymers in Solution Based on Their Crystallization Behaviors

고건우 · 양상희 | Gunwoo Ko · Sanghee Yang

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University,
Inharo 100, Michuhol-gu, Incheon 22212, Korea
E-mail: shyang@inha.ac.kr

1. 서론

고분자(polymer, macromolecule)는 20세기 초반부터 산업과 학문 전반에 걸쳐 큰 혁신을 일으키며 현대 사회의 필수 소재로 자리 잡아왔다. 다양한 물리적·화학적 특성을 지녀 전자, 에너지, 의료, 환경 등 다방면에서 핵심적 역할을 하는 고분자는 결정성 유무에 따라 결정성 고분자(crystalline polymer)와 비결정성 고분자(amorphous polymer)로 분류할 수 있다. 결정성 고분자는 분자 사슬이 규칙적으로 배열되어 구조적으로 명확한 결정 영역을 형성하고 용융점이 존재하는 반면 비결정성 고분자는 무작위적 분자 배열을 가진다. 이러한 차이는 고분자 재료의 물리적 특성과 응용 가능성에 영향을 미치며, 결정성 고분자는 고분자 소재에 높은 기계적 강도와 열적 안정성을 제공하고 비결정성 고분자는 유연성과 높은 가공성을 제공할 수 있다.

한편, 고분자 소재는 다양한 환경 조건에서 여러 나노 구조체(nanoparticles)로 다변화될 수 있으며, 이를 통해 안정성을 높이고, 추가적인 기능성을 부여할 수 있다. 개발된 고분자 나노 구조체는 전자 소재, 에너지 저장 장치, 촉매, 바이오 센서 등 여러 응용 분야에서 중요 역할을 한다. 고분자 나노 구조체를 제조하는 대표적 방법 중 하나는 고분자의 자기조립(self-assembly)으로 고분자 사슬이 사슬 간 분자간 힘에 의해 스스로 조립되는 과정을 의미한다. 특히 액상 자기조립과정을 통해서 용액 내 안정한 고분자 나노 구조체가 합성되며, 앞서 분류된 결정성 고분자의 경우 결정화(crystallization)과정이 driving force로 작용하여 나노 구조체를 형성한다. 그러나 고분자 결정의 경우 고분자 사슬의 분자량 분산도와(polydispersity index, $D > 1$), 복잡한 사슬 움직임이 결정 형성을 방해하여, 단분자 결정과 달리 균일한 결정 배열을 가지는 나노 구조체 형성이 제한된다.

본 특집에서는 단분자 결정화와 차별화된 고분자 결정화 과정과 원리, 그리고 이론을 살펴보고 합성된 고분자 결정 구조 분석 방법과 액상 고분자 결정화 기반 나노 구조체 형성 전략에 대해 간략히 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 액상 고분자 결정화 이론

결정화란 일반적으로 균일한 액상의 물질로부터 일정한 모양과 크기의 고체입자를 형성하는 과정으로 단분자 분리 기술에 주로 활용된다. 순도(purity)가 균일한 결정 형성에 중요 역할을 하기 때문에 의약품 및 유기정밀 화학제품 정제의 마무리 단계로 결정화가 이루어지는 경우가 많다. 전통적인 결정화 방법은 용액 결정화

Author



고건우

2023

2024-현재

인하대학교 고분자공학과
(학사)
인하대학교 화학과
(석사전학예정)



양상희

2014

2020

2023

2023-현재

서울대학교 화학부 (학사)
서울대학교 화학부 (박사)
미네소타대학교 (Post-Doc.)
인하대학교 화학과 조교수

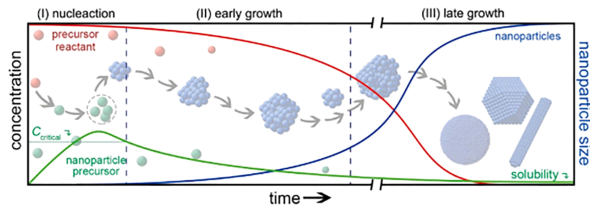


그림 1. 시간에 따른 원자·단분자 결정화 과정 모식도.²

(solution crystallization)와 용융 결정화(melt crystallization)가 있으며, 용액 결정화는 용액 내 용질 과포화(supersaturation)에 유도되고, 용융 결정화는 과냉각(supercooling)에 의해 유도된다.¹

용액 내 결정 형성 메커니즘을 살펴보면 먼저 결정핵이 생성되고(nucleation), 결정 성장(crystal growth, elongation)이 일어나며 최종적으로 용액 내 결정이 열역학적 평형(thermodynamic equilibrium)에 도달할 때까지 성장한다. 단일 분자 구조와 분자량, 그리고 크기를 가지는 순도 높은 유기분자 용액에서 형성된 결정 구조는 매우 규칙적이며 용매, 농도, 온도와 같은 환경 요소 제어를 통해 결정 구조의 다변화가 가능하다(그림 1).²

2.1.1 단일 고분자(Homopolymer) 결정화

단분자와 달리 고분자는 복잡한 구조적 형태를 가지며, 평균 분자량(averaged molecular weight)과 분산도(polydispersity index, D) 라는 추가 개념을 가진다. 따라서 균일한 분자간 힘을 바탕으로 화학적 평형에 도달할 때까지 결정화가 일어나는 단분자 시스템과 달리, 고분자 결정화 시스템은 분자량과 분산도, 그리고 사슬의 움직임에 관한 영향을 받아 열역학적 요인 뿐 아니라 속도론적(kinetic) 요인에 의해서 최종 구조가 결정된다.^{3,4}

먼저 극도로 희석된 용액 내의 고분자 결정화 메커니즘을 살펴보면, 신장(extended)되어 있는 단일 고분자 사슬이 다른 고분자 사슬과의 상호작용 없이 고립된 계에 존재하게 되므로 에너지적으로 불안해진다. 따라서 고분자 사슬이 접혀(folding) 외부(용매)와의 접촉을 감소시키고, 사슬 내 상호작용을 높인다.³ 이 때 비결정성 고분자는 사슬 내 상호작용을 향상시키는 방향으로 단순 얽힘(entanglement)이 일어나는 반면, 결정성 고분자는 사슬 내 상호작용을 최대화하기 위해 규칙적으로 접혀 결정배열을 형성한다(그림 2B). 높은 농도의 고분자 용액에서는 접힌 사슬 구조(folded chain structure)들이 서로 상호작용하면서 결정배열을 유지하며 뭉치고, 일정 크기 이상으로 성장한 결정은 다른 고분자 사슬이 우선적으로 조립되는 결정핵으로 행동한다. 최종적으로 결정성 고분자의 자기 조립을 통해 용액 내에서 층상의 라멜라(lamellar) 구조가 형성되며, 라멜라의 두께보다 신장된 고분자 사슬의 총 길이가

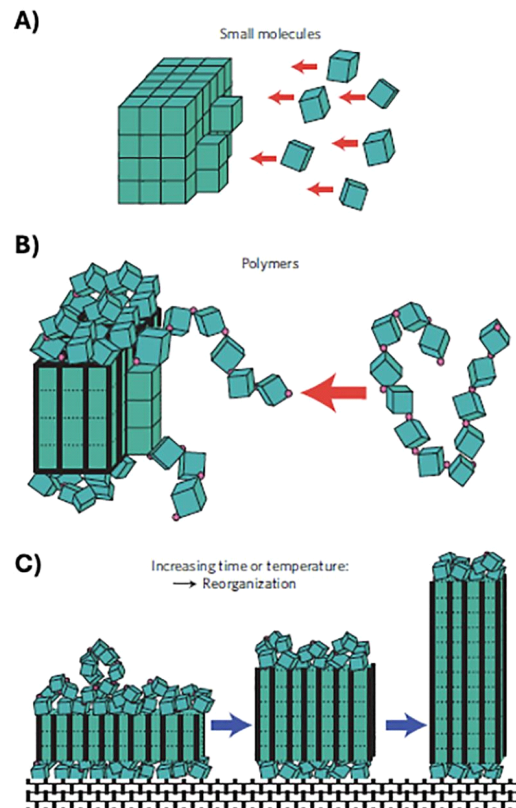


그림 2. (A) 단분자의 규칙적인 결정 형성 과정, (B) 고분자 사슬의 접힘에 의한 라멜라 결정 형성 과정, (C) 환경 요소에 따른 라멜라 두께 변화에 대한 모식도.⁴

더 길다는 것은 사슬 접힘을 뒷받침하는 증거가 된다.¹ 용매, 온도 등의 환경 요소 제어를 통해 라멜라의 최적 성장 속도와 두께를 조절할 수 있으며 일반적으로 결정화 온도가 높을수록 사슬 접힘 빈도가 감소하여 두께가 두꺼워지는 라멜라 thickening이 일어난다(그림 2C).⁴

2.1.2 고분자 결정화 이론

고분자 결정화 과정은 앞서 설명한 분자 사슬의 얽힘, 접힘, 확산, 자기조립 등 여러 과정이 포함된 복합 과정으로, 모든 과정이 free energy barrier로 작동한다. 그렇다면 결정 형성 과정의 driving force는 무엇일까? 일반적으로는 결정성 고분자 사슬이 용매와 만나는 표면 에너지(surface energy)를 줄이는 것이 결정 성장의 주요 driving force로 작동한다.¹ 따라서 아직 결정면(crystalline surface)이 형성되지 않은 초기 상태의 완전히 용해된 고분자 용액에서 첫 번째 결정핵이 형성되는 1차 핵 생성(primary nucleation) 과정의 속도보다, 이미 형성되어 높은 표면 에너지를 가지는 초기 결정핵의 결정면에 새로운 결정이 성장하는 2차 핵 생성(secondary nucleation, elongation) 과정의 속도가 일반적으로 빠르다.

고분자 결정화 과정의 대부분은 2차 핵 생성 과정이기 때문에,

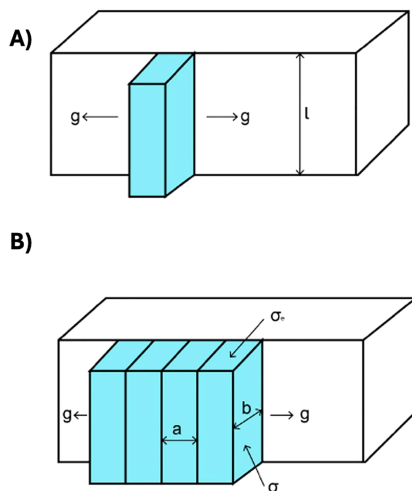


그림 3. (A) HL 모델과 첫 번째 결정핵의 결정 면 위로 결정화 된 두 번째 고분자 사슬(하늘색)과 (B) 표면 에너지가 높은 결정면으로 결정이 우선적으로 성장하는 Lateral growth, 용어 설명: 고분자 사슬 줄기의 너비 a , 깊이 b , 높이 h 와 결정면의 surface free energy(σ_s)와 lateral surface energy(σ_l), lateral growth 속도(g).⁵

본 과정의 설명을 위해 여러 결정화 이론이 보고되었다. 그 중 현재까지 가장 널리 사용되고 있는 이론은 Hoffman-Lauritzen(HL) 이론이다.⁵ HL 이론에서는 결정화 과정을 크게 두 단계로 설명하고 있다. 먼저 평균 라멜라 두께보다 긴 고분자 사슬 줄기(stem)가 랜덤 fluctuation을 통해 형성된 후 다른 고분자 사슬이 추가적으로 조립되며 1차 핵 성장이 일어나 최초 결정면이 형성된다. 이후 새로운 고분자 사슬이 1차 결정핵의 구조 중 표면 에너지가 가장 높은 결정면으로 우선 조립되고 2차 핵 성장이 일어난다(그림 3A). 해당 줄기의 사슬 접힘 및 그 다음 고분자 사슬의 결정화 또한 1차 핵의 높은 표면에너지의 결정면으로 우선 조립되고, 이러한 (그림 3의 g 속도와 방향) 결정 성장을 lateral growth로 부른다(그림 3B). 결과적으로 높은 표면 에너지의 결정 면이 한층 두꺼워지며, 평형에 도달할 때까지 해당 방향 결정면으로 결정이 지속적으로 성장한다.

2.1.3 블록공중합체 결정화

용매와의 상관관계를 고려할 때, 결정성 단일고분자와 용매와의 상호작용이 낮을수록 고분자 사슬의 표면 에너지가 높아지고, 고분자가 개별적으로 용해되기 보다는 응집되어 결정 구조를 형성한다. 하지만 고분자의 낮은 용해도는 규칙적인 결정 배열 형성이 아닌 불규칙적 응집(irregular aggregation)을 유도한다. 따라서 액상 고분자의 용해도와 결정도의 적절한 균형은 균일한 결정 배열 형성 및 나노 구조체 합성을 위해 필수적이다.

따라서 액상 고분자 나노 구조체 형성에는 비결정성 블록과 결정성 블록을 모두 포함한 블록공중합체(block copolymer)의

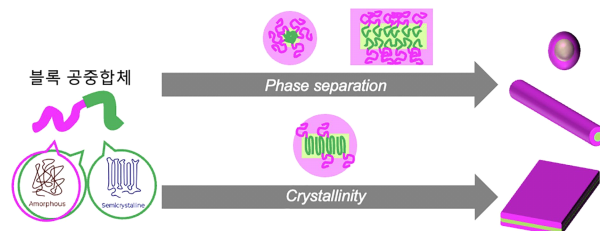


그림 4. 결정성 코어 블록을 포함한 블록공중합체의 용해도 기반, 결정 구조 형성 기반 액상 자기 조립 과정 모식도.

자기조립이 주로 활용된다. 새롭게 도입된 비결정화 블록은 용매에 잘 용해되므로, 나노 구조체의 외부에 위치해 용매와의 상호작용을 유지하는 코로나(corona) 블록으로 행동하며, 동시에 용해도가 낮은 결정성 블록은 내부에 안정적 결정 구조를 형성하는 코어(core)로 행동한다.⁶

블록공중합체의 자기조립 과정에서는 용해도에 의한 상분리 (phase separation) 코어 블록의 결정화 모두 블록공중합체의 액상 나노 구조체 형성의 driving force로 작용한다(그림 4).

2.2 액상 고분자 결정 분석 방법

결정성 고분자 종류에 무관하게 고분자 결정 단위 셀 (unit cell)에서 최소 하나의 격자 방향에는 고분자 사슬이 배열된다. 단일 고분자 사슬 내에 여러 격자점이 존재한다는 점에서 단분자당 하나의 격자점이 배치되는 결정 단위 셀과 차이가 있다(그림 5 내 c 축, (001) 방향).⁷ 따라서 고분자 사슬의 분자량 분산도는 결정 단위 셀의 규칙성에 영향을 주며, 일반적으로 고분자 결정은 단분자 결정에 비해 낮은 결정도(10 ~ 80% crystallinity)를 가진다. 결정성 단일 고분자 또는 결정성 고분자를 포함하는 블록공중합체의 액상 자기 조립을 통해 형성된 고분자 나노 구조체 내의 결정의 구조, 결정의 크기와 배열, 결정도 등의 분석은 다양한 분석 기법을 통해 연구 가능하다(그림 6).⁸

2.2.1 결정 구조 분석

고분자의 결정 구조를 밝히기 위해서 가장 많이 활용되는

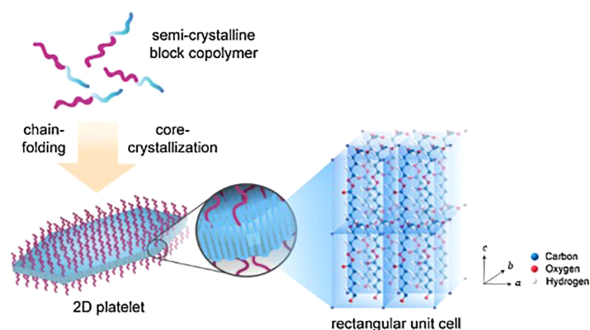


그림 5. 비결정성 블록과 결정성 블록을 포함하는 블록공중합체의 결정화 과정 및 고분자 결정 단위 셀 모식도.⁶

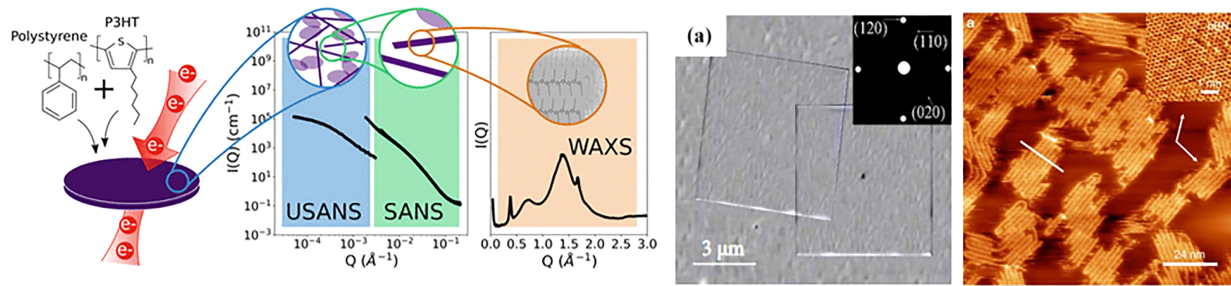


그림 6. 액상 고분자 결정의 다양한 분석 방법.

방법은 X-선 회절 패턴 분석법이다. X-선 소각 산란(small-angle X-ray scattering, SAXS) 및 광각 산란(wide-angle X-ray scattering, WAXS) 분석법을 통해 용액 내 결정(및 나노 구조체)의 크기, 격자 간격, 결정 구조 등을 파악할 수 있다.⁹ 고해상도 전자현미경(high-resolution transmission electron microscopy, HR-TEM)의 전자빔도 고분자 결정 구조의 회절을 야기할 수 있으며, 이를 통한 선택 영역 회절 패턴 분석(selected area electron diffraction)이 가능하다. 추가로 고분자 나노 구조체 내의 결정성 배열에 따른 규칙적인 전자밀도 차이를 FFT(fast Fourier transform) 변환하여 회절패턴을 분석하는 방법도 활발히 활용된다.¹⁰

2.2.2 결정 크기 및 배열 분석

실제 결정의 크기 및 모양은 앞서 설명한 전자현미경 분석 및 원자현미경(atomic force microscopy, AFM)등의 이미징 분석법을 통해 관찰된다. TEM은 전자밀도 차이 및 FFT 변환을 통한 결정 배열 분석에 도움을 주며, AFM은 고분자 표면을 원자 단위로 관찰할 수 있어 라멜라 결정 구조의 nm 단위의 결정 구조 및 배열 분석에 활용된다. 일반적인 이미징 방법은 dried-sample 기반으로 이루어져 액상 구조를 직접적으로 관찰하기 어렵다는 한계가 있었지만, 최근 액상 고분자 나노 구조체 및 결정배열을 냉동 상태로 확인하는 cryo-TEM 기술이 개발되어 액상 고분자 결정 분석 기술이 빠르게 발전하고 있다.¹¹ 또한 중성자소각산란(small-angle neutron scattering, SANS)는 나노 조체 내에서 결정성 코어 구조의 크기만 선택적으로 측정하는데 활용 가능하다.⁸

2.2.3 결정도 분석

고분자 결정의 결정도(degree of crystallinity)를 분석하기 위해 가장 널리 활용되는 분석법은 시차 주사 열량측정법(differential scanning calorimetry, DSC)이며, 여러 결정성 고분자들의 결정화 과정에서의 열에너지 변화량과 100% 결정화일때의 값의 비율로 계산 가능하다. 또한 구조 분석에 활용되는 WAXS 측정 후 전체 peak 영역 대비 crystal peak의 영역의 비율을 통해서도 결정화도를 계산할 수 있다.⁹

2.3 액상 고분자 결정화 전략

위와 같은 결정성 고분자의 규칙적인 결정 배열을 토대로 형성된 나노 구조체는 높은 물리적 안정성과 결정배열 기반의 화학적 특성을 가진다. 따라서 지난 20년 동안 polyethylene (PE), polypropylene(PP), poly(L-lactic acid)(PLLA), poly(ferrocenylmethylsilane)(PFMS), polycaprolactone(PCL), polythiophene(PT) 등의 다양한 결정성 고분자의 중합 및 결정구조가 연구되었으며, 아래와 같이 다양한 용액 내 결정화 기반 나노 구조체 합성 전략이 개발되었다.³

2.3.1 자기 핵생성(Self-seeding)

자기 핵생성(self-seeding) 기법은 대형 고분자 단결정을 형성하는데 효과적인 전략이다. 본 전략은 두 단계로 이루어지며 첫 번째 단계는 결정성 고분자 용액을 녹는점보다 더 높은 온도에서 녹이는 과정이고, 두 번째 단계는 해당 용액을 낮은

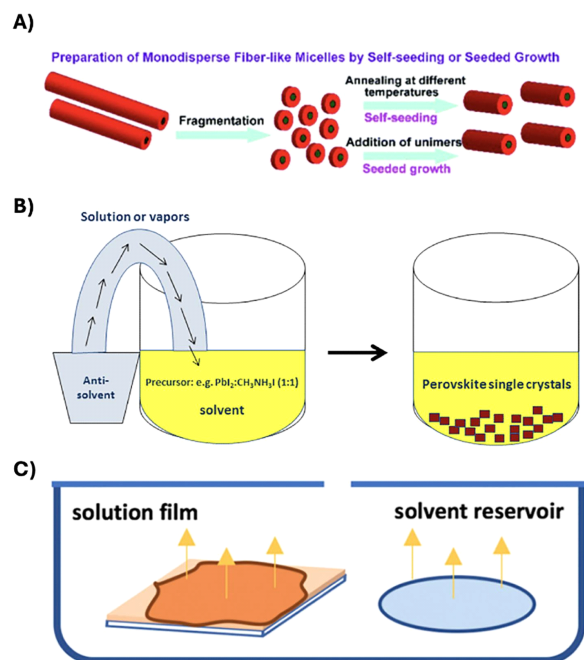


그림 7. 액상 고분자 결정화 유도 전략 모식도 (A) 자기 핵 생성, (B) 비선택적 용매 첨가법, (C) 용매 제어 증발.

온도로 냉각하여 결정핵이 성장하도록 유도하는 것이다. 이 2 단계 성장 과정의 온도 차이 및 온도 변화 속도 등을 조절하여 초기 결정핵(seed로 명명)의 비율과 결정의 크기를 제어할 수 있다(그림 7A).¹²

2.3.2 비선택적 용매 첨가법(Non-selective solvent addition)

선택적인 용매에 용해된 결정성 고분자 용액에 용해도가 낮은 용매를 첨가하여 과포화 상태를 유도하여 고분자 결정화를 촉진하는 전략으로 단분자 결정 형성에 주로 활용되는 방법을 고분자 결정 형성에 응용할 수 있다(그림 7B).

2.3.3 용매 제어 증발(Controlled evaporation)

용매 제어 증발 전략은 용액 내 용매 증발 속도를 조절하여 고분자의 결정화를 유도하는 전략으로, 증발 속도가 느릴수록 고분자 사슬이 안정적으로 배열할 시간이 충분히 주어질 수 있다. 특히 이 방법은 액상 고분자로부터 얇은 결정 필름을 합성하는데 유리하다(그림 7C).

3. 결론

결정성 고분자의 비결정성 고분자와 구별되는 물리적 특성은 다양한 환경에서 고분자 나노 구조체의 안정적 구조를 유지하도록 한다. 단분자와 구분되는 고분자의 복잡한 사슬 움직임은 라멜라 형성을 야기하지만 고분자의 분자량과 분산도는 균일한 결정화를 어렵게 만들기 때문에, 용액 내

균일한 고분자 결정 형성을 위해서는 자기 핵생성, 비선택적 용매 첨가, 용매 제어 증발 등의 다양한 전략이 필요하다. 액상 고분자 결정화를 기반으로 합성된 조절된 크기와 모양의 나노 구조체는 다양한 응용 분야에서 활용될 수 있으며, 특히 전자 소재, 에너지 저장 장치, 바이오 센서 분야에 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. M. Zhang, B.-H. Guo, and J. Xu, *Crystals*, **7**, 4 (2017).
2. K.-J. Wu, E. C. M. Tse, C. Shang, and Z. Guo, *Prog. Mater. Sci.*, **123**, 100821 (2022).
3. T. Wu, J. Xu, and H. Ye, *Crystals*, **14**, 207 (2024).
4. J. Xu, Y. Ma, W. Hu, M. Rehahn, and G. Reiter, *Nat. Mater.*, **8**, 348 (2009).
5. J. Lauritzen and J. D. Hoffman, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, **64**, 73 (1960).
6. S. Ganda and M. H. Stenzel, *Prog. Polym. Sci.*, **101**, 101195 (2020).
7. H. Tadokoro, *Polymer*, **25**, 147 (1984).
8. C. M. Wolf, L. Guio, S. C. Scheiwiller, R. P. O' Hara, C. K. Luscombe, and L. D. Pozzo, *Macromolecules*, **54**, 2960 (2021).
9. B. Chu and B. S. Hsiao, *Chem. Rev.*, **101**, 1727 (2001).
10. J. A. Lim, F. Liu, S. Ferdous, M. Muthukumar, and A. L. Briseno, *Materials Today*, **13**, 4 (2010).
11. J. Tian, S.-H. Xie, U. Borucu, S. Lei, Y. Zhang, and I. Manners, *Nat. Mater.*, **22**, 786 (2023).
12. D. Tao, C. Feng, Y. Cui, X. Yang, I. Manners, M. A. Winnik, and X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7136 (2017).