

## Vibrational Spectroscopy를 이용한 *n*-Paraffin의 고체상 전이 연구

김도균 · 김성수 · 송기국<sup>†</sup>

경희대학교 화학공학과, 재료과학연구소

(1999년 9월 25일 접수)

## Vibrational Spectroscopic Studies of Solid-Solid Transitions in *n*-Paraffins

Do-Gyun Kim, Sung Soo Kim, and Kigook Song<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering and Institute of Materials Science, Kyung Hee University

Yongin, Kyunggi-do 449-701, Korea

<sup>†</sup>e-mail : ksong@nms.kyunghee.ac.kr

(Received September 25, 1999)

**요약:** 폴리에틸렌과 같이 orthorhombic 결정형태를 형성하는 *n*-paraffin의 온도 변화에 따른 결정 및 사슬 구조의 변화를 분자의 진동운동에 의한 분광학적인 실험방법인 FTIR과 FT-Raman spectroscopy를 이용하여 조사하였다. 상온에서 orthorhombic 결정구조를 가지는 *n*-paraffin의 온도를 증가시키면 용융점 이하에서 결정구조의 전이가 일어나 hexagonal 결정구조로 변화하는데, 이러한 고체 상에서의 전이현상은 사슬 끝에 gauche 구조가 나타나 orthorhombic 결정구조의 packing 정도를 약하게 하여 일어나는 라멜라 표면의 변화로부터 유도되는 결과이다.

**ABSTRACT:** The changes in the crystal structure and conformation of *n*-paraffins, whose crystal structure is orthorhombic as in polyethylene, with temperature were investigated using vibrational spectroscopy such as FTIR and FT-Raman spectroscopy. The crystal structure of *n*-paraffin changes from orthorhombic to hexagonal at below its melting temperature with increasing temperature. Such a solid state transition is attributed to the changes in lamellar surface resulting from the introduction of gauche structures at the chain ends inducing reduction of the packing strength of chains in the orthorhombic crystal structure.

**Keywords:** *n*-paraffin, FTIR, FT-Raman, crystal structure, conformation.

### 서 론

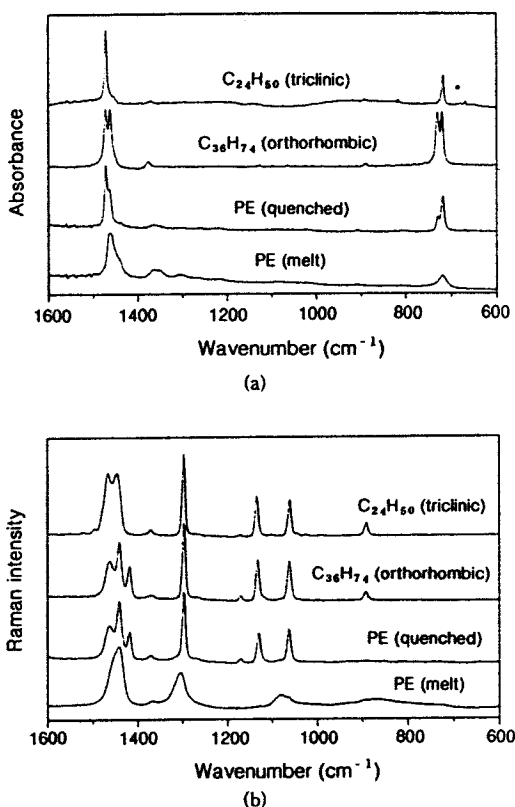
대부분 유기고분자들의 사슬에 포함되어 있는 CH<sub>2</sub> 그룹들로만 이루어져 있는 *n*-paraffin에 대한 결정구조 및 사슬구조에 대한 연구는 많은 고분자의 구조 연구에 기초가 되어 이미 많은 연구자들에 의하여 다양한 분석 장비를 이용한 연구가 수행되어지고 있다.<sup>1-3</sup> 본 연구에서는 분자의 진동운동에 의한 분광학적인 실험방법인 FTIR 및 Raman 분광법을 이용하여 *n*-paraffin의 온도 변화에 따른 결정구조와 사슬구조의 변화를 조사하였다. 결정에서 all-trans planar zigzag 사슬구조를 가지는 *n*-paraffin의 온도에 따른

사슬구조의 변화는 다른 고분자 및 저분자의 결정 내에 gauche conformer의 존재를 알 수 있는 척도가 될 수 있으며 또한 trans 구조를 갖는 경우와 gauche 구조를 갖는 경우의 비교를 통해 사슬의 packing 정도를 알 수 있어 궁극적으로 고분자 내의 결정상태를 알 수 있는 기초가 될 수 있다.<sup>4,5</sup> 또한 온도에 따라 고체 상에서 결정구조의 전이가 나타나는 *n*-paraffin의 경우를 진동 분광법을 이용하여 조사하게 되면 다른 유기물들의 결정구조 변화를 관찰하고자 할 때 CH<sub>2</sub> 그룹들의 변화에 관한 기초 자료로 이용할 수 있게 된다. Planar zigzag 사슬구조의 *n*-paraffin은 사슬의 길이에 따라 다른 결정형태를 가

지는데 상온에서 결정을 형성하는 *n*-paraffin 가운데 홀수 개의 탄소 수를 가지는 *n*-paraffin들은 orthorhombic 결정을 형성하는 반면 짝수 개의 탄소 수를 가지는 *n*-paraffin은 탄소 수에 따라 여러 종류의 다른 결정구조들을 형성하게 된다.<sup>6,7</sup> 짝수 개의 탄소 수를 가지는 *n*-paraffin들은 36개 이상의 탄소 수를 가지게 되면 orthorhombic 결정을 형성하고, 그 보다 짧은 사슬들은 탄소 수가 26개까지는 monoclinic 결정구조를, 26개 이하의 탄소 수를 가지면 triclinic 결정구조를 형성하게 된다. 본 연구에서는 폴리에틸렌과 같이 orthorhombic 결정형태를 형성하는  $C_{23}H_{48}$ ,  $C_{36}H_{74}$ ,  $C_{46}H_{94}$  등의 *n*-paraffin을 사용하여 온도 변화에 따른 구조의 변화 및 solid-solid transition을 FTIR과 Raman 스트림 상에서 나타나는 결정 및 사슬구조의 특성 피크들의 변화와 사슬길이에 따라 피크의 위치가 변화하는 Raman active longitudinal acoustic mode (LAM)를 조사하여 설명하였다.

## 실 험

실험에 사용한 *n*-paraffin 가운데 *n*- $C_{46}H_{94}$  (hexatetracontane)는 Fluka (purity>99%)에서 구입하였고 그 외 *n*- $C_{23}H_{48}$  (tricosane), *n*- $C_{24}H_{50}$  (tetracosane), *n*- $C_{36}H_{74}$  (hexatriacontane) 등은 Aldrich (purity>98%)에서 구입하여 사용하였다. *n*-Paraffin은 항온조에서 각각의 용융온도보다 20 °C 이상으로 올린 다음 서서히 상온까지 냉각하여 준비하였다. FTIR을 이용한 시료의 분석은 Perkin-Elmer System 2000 FTIR spectrometer를 사용하였으며 분해능은  $4\text{ cm}^{-1}$ 로 하였고 300번의 scan을 평균하여 스펙트럼을 얻었다. 시료는 KBr pellet에 분산시킨 후 variable temperature cell로 온도를 변화시키며 스펙트럼을 얻었다. FT-Raman 실험은 파장이  $1.064\text{ }\mu\text{m}$ 인 Nd : YAG laser를 광원으로 이용하고 germanium detector를 갖춘 Bruker RFS 100/S FT-Raman spectrometer를 사용하였다. 시료의 분석은  $4\text{ cm}^{-1}$ 의 분해능과 400 mW의 laser 세기로 200~1000번의 scan을 평균하여 얻었다. 녹는 점 및 전이점을 비교하기 위한 differential scanning calorimetry (DSC) 실험은 Perkin-Elmer DSC7을



**Figure 1.** (a) FTIR and (b) FT-Raman spectra of different crystal structures of *n*-paraffins.

이용하여 질소 기류 아래에서 실험을 하였고 순수한 indium으로 온도 보정을 하여 사용하였다.

## 결과 및 고찰

*n*-Paraffin의 결정구조에 따른 진동운동 스펙트럼의 변화는 Fig. 1에 보여진 4가지 시료의 FTIR과 FT-Raman 스펙트럼에서 찾아 볼 수 있다. 단위격자 내에 2개의 사슬을 가지고 있는 orthorhombic 결정구조의 *n*-paraffin은 IR spectroscopy에서  $\text{CH}_2$  bending과  $\text{CH}_2$  rocking 진동운동을 할 때 인접 사슬과의 상호작용에 의하여 진동운동의 피크가 두 개로 나뉘어져 나타나게 된다.<sup>6,8-10</sup> 그러므로 Fig. 1(a)의 FTIR 스펙트럼에서 orthorhombic 결정구조를 가지는  $C_{36}H_{74}$ 는  $\text{CH}_2$  bending 피크가  $1472$ 와  $1462\text{ cm}^{-1}$ , 그리고  $\text{CH}_2$  rocking은  $730$ 과  $719\text{ cm}^{-1}$

에서 두 개의 피크로 나누어져 보여진다. 이에 반하여 triclinic 결정구조를 가지는  $C_{24}H_{50}$ 은 단위격자당 사슬들이 한 개씩 존재하기 때문에 사슬간 진동운동의 coupling이 일어나지 않아<sup>11</sup>  $CH_2$  bending과 rocking 피크 모두 split이 되지 않은 하나의 피크로 나타나 있다. 용융후 급냉하여 준비한 폴리에틸렌 시료의 경우에는 orthorhombic 결정구조를 형성하나 결정의 형성이 불완전하고 작기 때문에  $1462\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크의 세기가 작게 나타남을 알 수 있으며, 폴리에틸렌이 용융되면 두개로 나누어진  $CH_2$  bending 피크가 하나의 broad한 피크로 변하고  $1442\text{ cm}^{-1}$ 에서 shoulder 형태의 피크가 나타나는 데 이것은 각각 결정이 없어지고 사슬 내에 gauche conformer가 증가하기 때문이다.<sup>12</sup> *n*-Paraffin 또는 폴리에틸렌 단량체 단위에는 점대칭이 존재하여 mutual exclusion selection rule에 의하여 IR과 Raman 스펙트럼이 서로 겹치는 피크가 없이 완전하게 다르게 보여지는 Fig. 1(b)의 Raman 스펙트럼에서도 *n*-paraffin 결정구조의 변화에 따른 스펙트럼의 변화를 관찰할 수 있다.  $C_{36}H_{74}$ 과 quench된 폴리에틸렌의 Raman 스펙트럼에서는  $1418\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크가 나타나는데 이는 사슬들이 orthorhombic 결정구조를 가질 때만 나타나는 피크이므로<sup>12-14</sup>  $C_{24}H_{50}$  및 용융상태의 폴리에틸렌에서는 나타나지 않게 된다. C-H stretching (str.) 진동운동이 나타나는 high frequency 영역에서도 결정구조에 따라 피크의 변화를 관찰할 수 있는데 triclinic 구조를 가지는  $C_{24}H_{50}$ 은 Raman에서  $CH_2$  symmetric(sym.)str.의  $2847\text{ cm}^{-1}$  피크가 split되어 두 개의 피크로 나타나며,<sup>15</sup> IR에서는  $CH_3$  str. mode가  $2953\text{ cm}^{-1}$ 와  $2960\text{ cm}^{-1}$ 의 두 개의 피크로 나누어져 나타나게 된다.<sup>15,16</sup>

*n*-Paraffin의 결정구조의 전이와 용융이 나타나는 온도는 Fig. 2의 DSC thermogram에서 찾아 볼 수 있는데  $C_{23}H_{48}$ 과  $C_{36}H_{74}$ 의 thermogram에서는 두 개의 흡열 피크가 보이지만  $C_{46}H_{94}$ 의 경우에는 한 개의 피크만이 나타났다. 사슬길이가 짧은 *n*-paraffin 들에서 보여진 두 개의 피크는 각각 solid-solid transition과 용융에 해당하는 반면  $C_{46}H_{94}$ 의 경우에는 고체 상에서의 전이는 일어나지 않고  $87^\circ\text{C}$ 에서 결정의 용융만이 일어난다.  $C_{23}H_{48}$ ,  $C_{36}H_{74}$ ,  $C_{46}H_{94}$

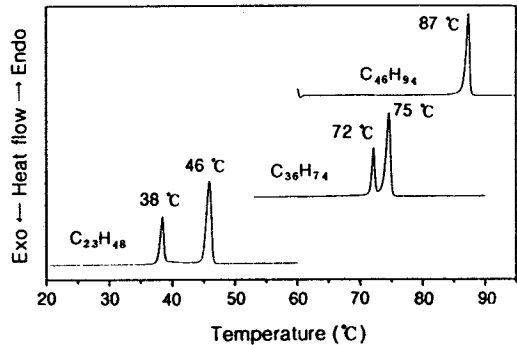
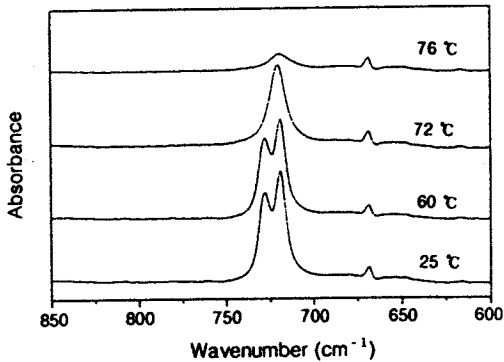


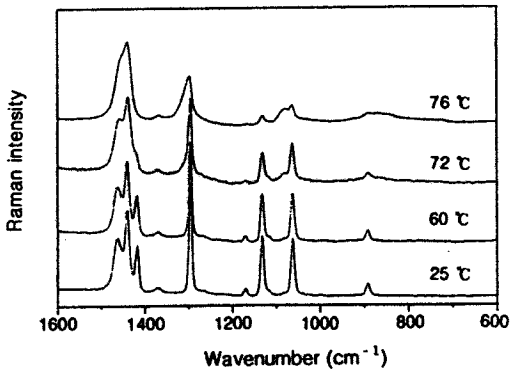
Figure 2. DSC thermograms of  $C_{23}H_{48}$ ,  $C_{36}H_{74}$ , and  $C_{46}H_{94}$ .

는 모두 상온에서 orthorhombic 결정구조를 가지는데,  $C_{23}H_{48}$ 과  $C_{36}H_{74}$ 은 orthorhombic에서 다른 결정구조로의 전이를 나타내는 피크가 나타나지만  $C_{46}H_{94}$ 에서는 피크가 나타나지 않는 이유는 사슬의 길이가 길어짐에 따라 고체상의 전이와 용융간의 온도간격이  $C_{23}H_{48}$ 과  $C_{36}H_{74}$ 의 DSC 결과에서 알 수 있듯이 점점 줄어  $C_{46}H_{94}$ 에서는 미처 결정구조의 변화가 일어나기 전에 결정이 깨지기 때문이다. *n*-Paraffin의 x-ray diffraction을 이용한 실험에서 이와 같은 결정구조 전이가 나타나는 현상이 연구되었는데 온도가 올라감에 따라 사슬들이 사슬 축을 중심으로 rotation-like motion을 하며 옆으로 움직여 lateral unit cell의 형태가 바뀌어서 결정구조가 orthorhombic에서 hexagonal symmetry로 변하는  $\alpha$ -전이 또는 rotational transition으로 설명을 하였다.<sup>17,18</sup>

상온에서 orthorhombic 결정구조를 가지고 있는  $C_{36}H_{74}$ 의 온도를 변화시키며  $\alpha$ -전이가 일어나는 온도 그리고 용융이 일어나는 온도 부근에서 얻은 FTIR과 FT-Raman 스펙트럼을 Fig. 3에 나타냈다. IR 스펙트럼에서는 상온에서 보여지던  $719\text{ cm}^{-1}$  부근  $CH_2$  rocking 피크의 split이  $\alpha$ -전이가 일어나는 온도 ( $72^\circ\text{C}$ ), 즉 결정구조가 orthorhombic에서 hexagonal로 변하는 온도에서 사라져 하나의 피크로 나타났으나 피크의 형태는 아직 용융상태 ( $76^\circ\text{C}$ )의 broad한 피크와 다른 것을 볼 수 있다. 마찬가지로 Raman 스펙트럼에서도 orthorhombic 결정구조의 특성피크인  $1418\text{ cm}^{-1}$  band가  $72^\circ\text{C}$ 에서 사라졌지만 그밖에  $1462$ ,  $1441\text{ cm}^{-1}$ 의  $CH_2$  bending,



(a)

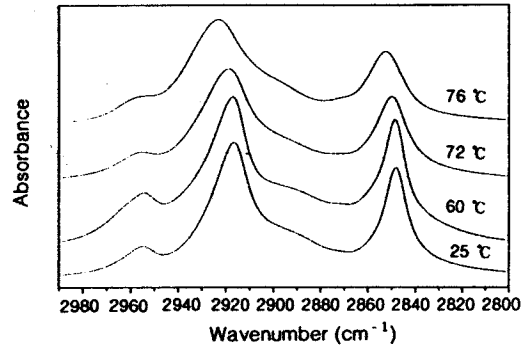


(b)

**Figure 3.** (a) FTIR and (b) FT-Raman spectra of  $C_{36}H_{74}$  at different temperatures.

$1295\text{ cm}^{-1}$ 의  $\text{CH}_2$  twisting,  $1130\text{ cm}^{-1}$ 의 C-C sym. str.,  $1063\text{ cm}^{-1}$ 의 C-C asym. str. 피크들이 용융상태의 스펙트럼 ( $76\text{ }^\circ\text{C}$ )과는 다르게 상온상태의 스펙트럼과 동일한 것을 볼 수 있다. 그러므로  $72\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 paraffin의 all-trans 사슬구조는 유지된 채 결정구조만 변화하였고, 용융이 되면서 사슬에 많은 gauche 구조가 형성되어 랜덤 코일 형태로 변하는 것으로 예측할 수 있다.

Vibrational spectroscopy는 위와 같은 결정구조 변화 뿐만 아니라 사슬구조의 변화에도 민감한 변화를 보이므로 trans 또는 gauche 등의 사슬구조에 관한 유용한 정보를 얻을 수 있다. 상온에서 all-trans의 구조를 가지는 *n*-paraffin의 온도를 증가시키면서 나타나는 사슬구조의 변화는  $3000\text{ cm}^{-1}$ 에서  $2800\text{ cm}^{-1}$  영역에서 나타나는  $\text{CH}_2$  str. mode를 관



**Figure 4.** High frequency FTIR spectra of  $C_{36}H_{74}$  at different temperatures.

찰함으로써 알 수 있다. Fig. 4에  $C_{36}H_{74}$ 의 온도에 따른 C-H str. 영역의 FTIR 스펙트럼을 표시하였는데, 상온에서  $2917\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나던  $\text{CH}_2$  asym. str. 피크는  $\alpha$ -전이이 일어나는  $72\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 약간 높은 wavenumber로 이동한 후 용융이 되면 피크가 넓어지며  $2924\text{ cm}^{-1}$ 로  $7\text{ cm}^{-1}$  이동된 것을 볼 수 있고,  $2848\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나던  $\text{CH}_2$  sym. str. 피크는 용융 후  $2852\text{ cm}^{-1}$ 로  $4\text{ cm}^{-1}$ 가 이동되어 나타났다. 이와 같이 all-trans 구조의 *n*-paraffin 사슬에서 trans 사슬구조가 gauche로 바뀌며 나타나는 C-H str. 피크들의 이동은 Raman 스펙트럼에서도 관찰할 수 있다. FTIR과 FT-Raman 스펙트럼에서 관찰된 온도에 따른  $\text{CH}_2$  asym. str. 피크의 변화를 표시하여 보면 (Fig. 5)  $\alpha$ -전이이 일어나는  $72\text{ }^\circ\text{C}$ 에서부터 피크가 이동하기 시작하여 용융이 되면서 갑자기 증가하는 것을 볼 수 있으며, 용융 후에는 피크의 이동이 없는 것을 알 수 있다. 이러한 변화는 Fig. 5에서 보듯이 FTIR과 FT-Raman 스펙트럼에서 동일한 결과를 보이고 있다.  $\text{CH}_2$  str. 피크의 이동은 사슬 내 gauche 구조가 형성되어서 나타나는 것이므로<sup>19</sup> *n*-paraffin의 경우  $\alpha$ -전이이 일어나며 gauche conformer가 증가하기 시작하고, 용융이 되어 결정이 깨지면서 all-trans의 사슬구조에 많은 gauche 구조가 나타나 랜덤 코일 형태로 변화하는 것을 알 수 있다.

*n*-Paraffin이 용융되기 전  $\alpha$ -전이에서 사슬에 gauche 구조가 나타나는 이유를 고체 상에서의 결정 구조 전이인  $\alpha$ -전이이 일어나는 이유에서 찾아 볼 수 있다.  $\alpha$ -전이이 일어나는 원인은 일반적으로 라멜라

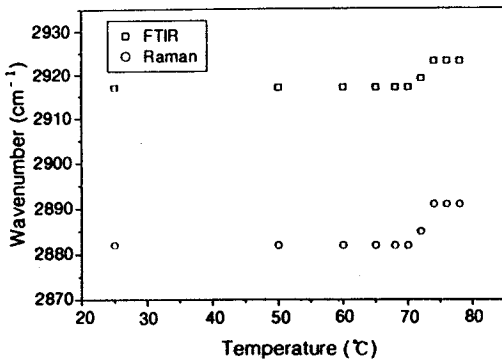


Figure 5. Band shift of the CH<sub>2</sub> asymmetric stretching mode with temperature.

의 표면에 관계된 것으로 설명되어지고 있는데,<sup>2,18,20</sup> 온도가 증가함에 따라 라멜라의 표면, 즉 *n*-paraffin 사슬 끝 부분에 gauche conformer가 나타나 orthorhombic 결정 내 사슬들의 packing 정도를 약하게 하여 사슬의 rotation-like motion이 가능해짐으로써 사슬들이 움직여 hexagonal 결정구조로 변하는 것으로 설명된다. 이러한 설명은 *n*-paraffin의 사슬 끝 부분에 gauche 구조가 형성되어 나타나는 CH<sub>3</sub> rocking의 특성피크들을 조사함으로써 확인할 수 있다. Raman에서 나타나는 CH<sub>3</sub> rocking mode는 *n*-paraffin이 all-trans 구조를 가질 때는 890 cm<sup>-1</sup>에서 나타나지만, all-trans 사슬의 맨 끝 부분에 gauche가 나타나는 end-gauche, 사슬 끝에 두 개의 gauche가 나타나는 double-gauche의<sup>20</sup> 경우에는 각각 845와 870 cm<sup>-1</sup>에서 새로운 피크가 생기게 된다.<sup>2,21</sup> C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>의 온도에 따른 FT-Raman 스펙트럼들을 internal standard로서 1295 cm<sup>-1</sup> 피크를 사용하여 normalize한 Fig. 6을 보면 온도가 증가함에 따라 상온에서 나타나지 않던 845와 870 cm<sup>-1</sup> 피크가  $\alpha$ -전이 후인 72 °C와 용융상태인 76 °C에서 점점 커지고 있고 890 cm<sup>-1</sup> 피크의 세기는 작아지는 것을 알 수 있다. 또한 온도가 증가함에 따라 1080 cm<sup>-1</sup>에서 새로운 피크가 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이 피크는 사슬에 존재하는 모든 gauche 구조들에 의한 것으로<sup>12</sup> 온도가 증가함에 따라 역시 세기가 커지는 것을 볼 수 있다. 845, 870, 1080 cm<sup>-1</sup> 피크의 세기를 용융된 상태의 각 피크의 세기와 비교한 상대적 피크 세기를 온도에 따라 표시한 Fig. 7을 보면  $\alpha$ -

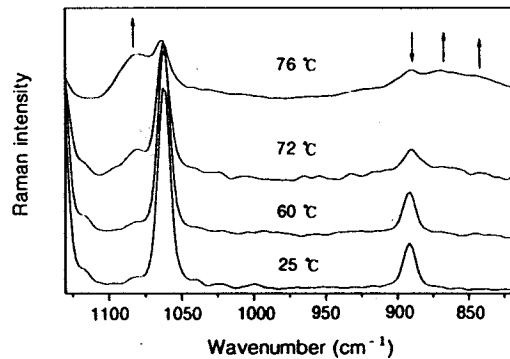


Figure 6. FT-Raman spectra of C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> at different temperatures.

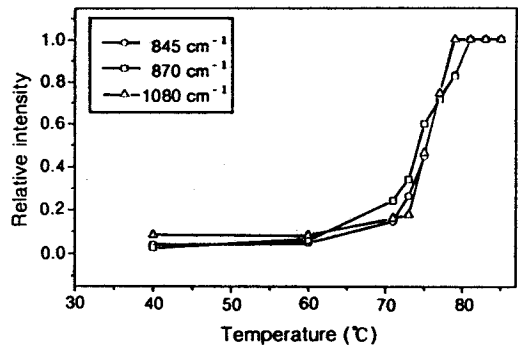


Figure 7. Relative Raman intensity changes of  $I_{845}$ ,  $I_{870}$ , and  $I_{1080}$  bands with temperature.

전이에 이르기 전에는 세 피크 모두 커다란 변화가 없지만, 사슬 끝에 gauche가 형성되어 나타나는 845와 870 cm<sup>-1</sup> 피크는  $\alpha$ -전이 온도인 72 °C에서 갑자기 증가하는 폭이 커지는 반면 사슬 전체에 포함된 gauche에 의한 1080 cm<sup>-1</sup> 피크는 전이온도인 72 °C를 지나 용융온도인 75 °C에서부터 증가함을 알 수 있다. 이는  $\alpha$ -전이에서 먼저 사슬 끝에 gauche 구조가 나타나 orthorhombic 결정구조의 packing 정도를 약하게 하여 hexagonal 결정구조로 변화시키고 온도가 계속 증가함에 따라 사슬 내부에도 gauche 구조가 형성되어 용융이 되는 앞의 설명을 뒷받침하는 결과로서  $\alpha$ -전이가 라멜라의 표면의 변화로부터 유도되는 현상임을 말해 주고 있다.

Raman의 낮은 wavenumber 영역에서 나타나는 LAM(longitudinal acoustic mode)는 사슬자체가 긴 축 방향으로 accordion처럼 늘었다가 줄어드는,

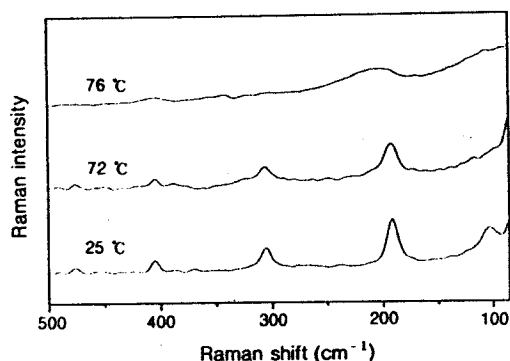


Figure 8. Low frequency FT-Raman spectra of  $C_{36}H_{74}$  at different temperatures.

주사슬에 포함된 모든 원자들이 같이 움직이는 진동 운동으로<sup>7,22-24</sup> 사슬길이에 따라 피크의 위치가 다음과 같은 관계식을 가지는 진동운동이다 ( $E$ : elastic modulus,  $\rho$ : density,  $m$ : vibrational order).

$$\nu = \frac{m}{2L} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

LAM 피크의 위치  $\nu$ 는 사슬의 길이  $L$ 에 반비례하여 변하는데 결정 내에서 사슬의 형태가 trans인 부분까지 진동운동이 일어나 chain fold가 되기 전까지의 사슬 길이, 즉 라멜라의 두께에 해당하는 길이에 관한 정보를 얻어낼 수 있는 유용한 진동운동이다. 그러므로  $n$ -paraffin 사슬에 gauche 구조가 형성되면 trans 구조의 사슬에 의한 LAM의 진동운동은 더 이상 진행되지 않아 LAM으로 측정되는 사슬길이는 줄어들어 나타나게 된다. LAM band가 나타나는 낮은 wavenumber 영역의 Raman 스펙트럼을  $C_{36}H_{74}$ 의 온도변화에 따라 Fig. 8에 나타내었다. Vibrational order ( $m$ )가 3일 때인  $C_{36}H_{74}$ 의 LAM-3 mode가  $191\text{ cm}^{-1}$ 에서, 그리고 높은 order의 LAM이  $305$ 와  $405\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났는데 온도가 증가함에 따라 LAM의 피크 세기는 줄어들고 half-width는 증가하는 것을 알 수 있다. LAM 피크의 위치는 사슬이 trans 구조를 가지는 길이에 해당하는 만큼의 frequency에서 나타나므로 사슬 내에 gauche가 증가하면 연속되는 trans의 길이들이 달라지게 되어 broad한 형태의 피크로 변하게 된다. 온

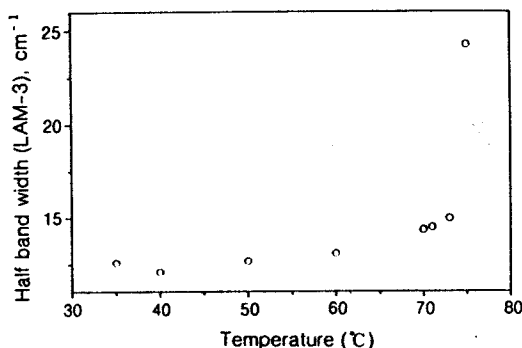


Figure 9. Temperature dependence of half-width of LAM-3 band of  $C_{36}H_{74}$ .

도에 따른 LAM-3의 half-width의 변화를 (Fig. 9) 살펴보면 band width는  $\alpha$ -전이 온도인  $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 조금씩 증가하다가 전이 후에 band width의 증가폭이 급격하게 커짐을 볼 수 있다. 이는  $\alpha$ -전이에서는 trans 구조의 사슬을 유지하며 약간의 gauche 구조가 나타나지만 온도가 더 증가하게 되면 trans의 사슬구조들이 더 이상 유지되지 않기 때문이다.

## 결론

본 연구에서는 사슬 내에  $\text{CH}_2$  그룹들로 이루어진  $n$ -paraffin의 온도변화에 따른 결정구조 및 사슬구조의 변화를 FTIR과 FT-Raman을 이용하여 조사하였다. 상온에서 all-trans 사슬구조를 갖는  $n$ -paraffin은 사슬 내 탄소 수에 따라 다른 결정형태를 가지는데 이러한 결정구조를 진동운동 스펙트럼을 조사하여 알아낼 수 있었다. 단위격자 내에 2개의 사슬을 포함하는 orthorhombic 결정을 가지는  $n$ -paraffin은 진동운동할 때 옆 사슬과의 상호작용에 의하여 FTIR에서 나타나는  $\text{CH}_2$  bending과 rocking 피크를 두 개의 피크로 나누어지며 Raman 스펙트럼에서는 orthorhombic 결정구조의 특성피크를  $1418\text{ cm}^{-1}$ 에 보여주었다. 상온에서 orthorhombic 결정구조를 가지는  $C_{23}H_{48}$ 과  $C_{36}H_{74}$ 는 온도가 증가함에 따라 hexagonal 구조로 결정구조의 전이가 나타나며 이를 DSC와 FTIR spectroscopy를 이용하여 확인할 수 있었다. 진동분광법을 이용하여 결정구조의 전이가 나타나는 원인이 사슬구조의 변화에 관계된 것임을

알 수 있었는데, Raman 분광법을 이용하여 사슬 끝에 나타나는 end-gauche 구조들의 피크 변화를 온도에 따라 관찰하여서 orthorhombic에서 hexagonal 구조로의 전이가 all-trans 사슬 끝의 gauche 구조 증가에 의한 라멜라의 표면에서 유도되는 현상임을 알 수 있었다. 이러한 고체 상의 결정구조 변화는 온도가 올라감에 따라 먼저 사슬 끝에 gauche 구조가 나타나 orthorhombic 결정구조의 packing 정도를 약하게 하여 사슬들이 사슬 축을 중심으로 rotation-like motion을 하며 옆으로 움직여 lateral unit cell의 형태가 바뀌어서 결정구조가 orthorhombic에서 hexagonal로 변하는 것이다. 이와 같은 결정구조의 전이는 Raman의 낮은 wavenumber 영역에서 나타나는 LAM을 관찰하여서도 알 수 있었다. 온도에 따른  $C_{36}H_{74}$ 의 LAM-3 band width의 변화를 살펴보면 결정의 전이온도인 72 °C까지 조금씩 증가하다가 전이 후에 band width의 증가폭이 급격하게 커짐을 볼 수 있었다. 이는 결정구조의 전이에서는 trans 구조의 사슬을 유지하며 약간의 gauche 구조가 나타나지만 온도가 더 증가하게 되면 trans의 사슬구조들이 더 이상 유지되지 않고 용융이 일어나기 때문이다.

감사의 글: 본 연구는 1998년도 한국과학재단 특정연구과제 (98-0502-11-01-3) 연구비로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

## 참 고 문 헌

1. G. Strobl, B. Ewen, E. W. Fischer, and W. Piesczek, *J. Chem. Phys.*, **61**, 5257 (1974).
2. Y. Kim, H. L. Strauss, and R. G. Snyder, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7520 (1989).
3. M. G. Broadhurst, *J. Res. of NBS*, **66A**, 241 (1962).
4. G. R. Strobl and W. Hagedorn, *J. Polym. Sci.*, **16**, 1181 (1978).
5. N. Striebeck, R. G. Alamo, L. Mandelkern, and H. G. Zachmann, *Macromolecules*, **28**, 5029 (1995).
6. R. G. Snyder, *J. Mol. Spectr.*, **7**, 116 (1961).
7. H. G. Olf and B. Fanconi, *J. Chem. Phys.*, **69**, 534 (1973).
8. M. I. Bank, S. Krimm, and H. M. Randall, *J. Polym. Sci. Part A2*, **7**, 1785 (1969).
9. H. L. Casal, H. H. Mantsch, D. G. Cameron, and R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **77**, 2825 (1982).
10. S. Abbate, M. Gussoni, and G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, **70** (8), 3577 (1979).
11. K. Ishii, M. Nukaga, Y. Hibino, S. Hagiwara, and H. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1323 (1995).
12. K. S. Lee, G. Wegner, and S. L. Hsu, *Polymer*, **28**, 889 (1987).
13. H. P. Grossmann, R. Arnold, and K. R. Bührle, *Polymer Bull.*, **3**, 135 (1980).
14. P. J. Hendra, H. P. Jobic, E. P. Marsden, and D. Bloor, *Spectrochimica Acta*, **33A**, 445 (1977).
15. R. G. Snyder, S. L. Hsu, and S. Krimm, *Spectrochimica Acta*, **34A**, 395, (1978).
16. R. A. Macphail, H. L. Strauss, R. G. Snyder, and C. A. Elliger, *J. Phys. Chem.*, **88**, 334 (1984).
17. A. Müller, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **138**, 514 (1932).
18. M. Maroncelli, S. P. Qi, H. L. Strauss, and R. G. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6237 (1982).
19. G. Zerbi, P. Roncone, G. Longhi, and S. L. Wunder, *J. Chem. Phys.*, **89**, 166 (1988).
20. M. Maroncelli, H. L. Strauss, and R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **82**, 2811 (1985).
21. R. G. Snyder, G. Conti, H. L. Strauss, and D. L. Dorset, *J. Phys. Chem.*, **97**, 7342 (1993).
22. M. Pietralla, R. Hotz, T. Engst, and R. Siems, *J. Polymer Sci. Part B*, **35**, 47 (1997).
23. R. F. Schaufele and T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3605 (1967).
24. K. Song and S. Krimm, *Macromolecules*, **23**, 1946 (1990).