

광산란에 의한 결정구조 해석(I)

이 창 형 · 이 용 무 · 최 형 기

1. 서 론

광산란이 고분자용액 분야의 중요한 연구수단으로 등장한 것은 1940년대이지만 고분자고체의 구조해석에 응용되기 시작한 것은 레이저 이용이 가능하게 된 1960년대부터이다. 레이저 광원은 높은 단색성과 간섭성 그리고 강한 광원강도의 특성 때문에 고분자고체에 응용할 경우 선명하고 강한 산란광을 얻을 수 있어 고체구조해석에 적합하다. 레이저 광산란을 이용하여 관찰할 수 있는 모폴로지는 광학현미경으로 관찰할 수 있는 수십 μm ~수백 μm 크기는 물론 X-선산란과 광학현미경으로는 관찰할 수 없는 중간 정도의 수십nm~수백nm 크기도 측정 가능하다. 예를 들면 광성반경(수십nm), 구멍(수 μm ~수십 μm), 구멍내부의 피브릴(수백nm), 상분리구조(수십 μm ~수십 μm) 등과 같이 매우 넓은 범위의 모폴로지를 레이저 광산란으로 측정할 수 있다.

광산란은 분극율 요동(polarizability fluctuation)에 의해 일어난다. 따라서 계(system)에 굴절율이 서로 다른 부분이 존재할 경우 예를 들면 2-phase의 고분자블렌드, 복합재료, 기공함유재료, 결정성 고분자(결정과 무정형의 굴절율은 대개 다르다.) 등의 경우에는 산란체의 굴

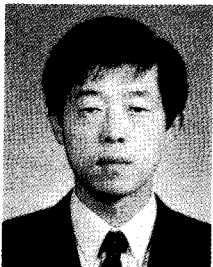
절을 크기나 상대위치에 따라 산란이 발생한다. 분극율은 전자밀도와 깊은 관계를 갖고 있어 밀도 요동이 존재하면 광은 산란된다. 어떤 물질이 광을 산란시킬 경우 그 물질의 투명성은 감소하게 되고 산란강도가 더욱 크게 되면 하얗게 불투명해진다. 따라서 고분자재료 혹은 고분자필름에서 투명성이 문제가 될 경우에는 산란광을 정량적으로 평가할 필요가 있다. 예를 들면 고분자 블렌드의 투명성을 향상시키기 위해서는 불순물을 제거하거나 매트릭스와 도메인의 굴절을 차가 비슷하게 되도록 성분 혹은 조성비를 조절하는 것이 필요하다. 그러나 이것 만으로는 산란강도를 제어할 수 없다. 광산란 이론에 의하면 산란은 산란체의 크기 및 상대위치에 따라서도 변하게 된다.

이용무



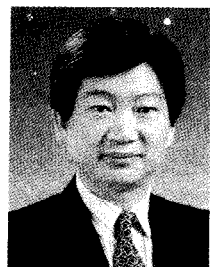
1982 단국대학교 화학공학과(학사)
1986 단국대학교 화학공학과(석사)
1995 단국대학교 고분자공학과(박사)
1995~ 현재 국립기술품질원 화학부
공업연구원

이창형



1985 한양대학교 섬유공학과(학사)
1985 한국섬유기술연구소
1993 일본동경공업대 유기재료공학과(석사)
1996 일본동경공업대 유기재료공학과(박사)
1996~ 한국과학기술연구원
1997 (Postdoctor)
1997~ 국립기술품질원 화학부
현재 위촉연구원

최형기



1981 한양대학교 공업공학과(학사)
1985 한양대학교 공업공학과(석사)
1990 한양대학교 공업공학과(박사)
1992~ 국립기술품질원 화학부
현재 공업연구원

Light Scattering Analysis on Crystalline Structures in Polymer(I)

국립기술품질원 화학부(Chang Hyung Lee, Yong Moo Lee, and Hyeong Ki Choi, Dept. of Chemistry, National Institute of Technology & Quality, 2, Jungang-Dong, Kwacheon-Si, Kyunggi-Do 427-010, Korea)

특히 그 재료가 PP, PE, PET 등과 같은 결정성 고분자 일 경우 분극율 요동 뿐만 아니라 배향 요동(광학이방성)도 고려해야 된다.

분극율에 이방성(anisotropy)이 존재할 경우 분극율 요동 외에 이방성 크기의 요동(광학이방성)에 의해서도 산란이 일어난다. 이 광학이방성에 기인한 산란은 X-선 산란이나 중성자산란에는 없고 광산란에만 존재한다. 바로 이러한 특성 때문에 X-선산란이나 중성자산란에서는 알 수 없는 배향에 관한 정보를 광산란으로부터 얻을 수 있는 것이다.

고분자 사슬은 그 자체가 광학이방성을 갖고 있기 때문에 분자사슬들이 일정한 배열상태로 응집체를 형성할 경우 광학이방성을 나타내게 된다. 예를 들면 고분자 사슬의 응집체 중의 하나라고 할 수 있는 결정라멜라는 광학이방성을 갖게 된다. 따라서 고분자결정 또는 액정에서는 광학이방성에 기인하는 산란이 존재하게 되고 이를 관찰하기 위해 편광 광산란 측정이 이루어지고 있다.

이상에서 서술한 내용이 광산란을 이용하여 고분자의 내부구조, 크기, 형태, 배향상태를 연구할 때 응용되는 기본원리가 된다. 고분자고체의 산란측정은 측정대상이나 목적이 회박용액과는 상당히 다르기 때문에 측정이론 및 기술, 장치 또한 달라진다. 고분자 준농축용액, 농축용액, 블렌드계, 액정 등의 광산란은 측정기술면에서 회박용액보다는 오히려 고분자고체와 유사한 점이 많이 있다. 본보에서는 광산란을 이용한 고분자고체 측정기술 중에서 결정구조에 대하여 기술하고자 한다. 결정구조 가운데 rod형이나 disk형은 다음 기회로 미루고 구정에 대해서만 소개한다.

구정이란 결정라멜라 3~7개로 이루어진 결정 피브릴(lamellar stack or bundle)이 한 점에서 3차원으로 성장하여 구형의 형상을 이루는 결정 집합체를 의미한다. 이러한 구정의 모폴로지는 크기와 내부구조 두 가지 관점에서 고려될 수 있다. 결정 피브릴의 규칙성, 내부결정화도, 피브릴사이 혹은 라멜라사이의 무정형물질 함량 등에 따라 내부구조가 달라질 수 있다. 결정성 고분자가 사용된 재료에서는 이들 구정 모폴로지가 물성에 크게 영향을 미칠 수 있으므로 이에 대한 정확한 특성연구가 필요하다. 구정 내부구조를 정량적으로 모순없이 설명하기 위해서는 광산란뿐만 아니라 광학현미경, 소각 X-선산란 등의 측정 data를 종합적으로 판단할 필요가 있지만 그 중에서도 광산란이 차지하는 비중이 가장 많다고 할 수 있겠다.

본 보에서는 구정을 그 내부구조에 따라 결정 피브릴의 규칙성이 낮은 경우(그림 1(a)), 중간 정도인 경우(그림 1(b)) 그리고 높은 경우(그림 1(c))의 세가지로 나누고 대표적인 예를 들어 각각의 경우에 있어서의 해석방법을 고찰해 보고자 한다.

2. 구정내 결정피브릴의 규칙성이 낮은 경우 (그림 1(a)) : 새로운 해석방법의 제안¹

산업용으로 쓰이고 있는 대부분의 결정성 고분자들은 결정화할 경우 매우 작은 크기의 구정을 형성하는데, 그 내부 결정피브릴의 규칙성은 대단히 낮고 결정화 속도는 매우 빠르다. 본 장에서는 내부구조가 무질서한 구정을 형성하는 블렌드계(PEEK/PEI)를 예로 들어 새로운 결정고차구조 해석법을 제안하고자 한다.

2.1 해석방법

PEEK/PEI 블렌드계의 H_V (cross-polarized) 광학계, V_V (parallel-polarized) 광학계 산란패턴은 모두 그림 1(a)와 같이 방위각 의존성이 없는 원대칭을 나타내었다. 이것은 구정내부의 결정피브릴이 무질서하다는 것을 의미한다. 따라서 랜덤배향상관 근사이론² 적용하면 산란강도 프로파일 I_{V_V} , I_{H_V} 는 다음과 같다.

$$I_{V_V} - \frac{4}{3} I_{H_V} \propto \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (1)$$

$$I_{H_V} \propto \langle \delta^2 \rangle \int_0^\infty f(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (2)$$

여기서 $\langle \eta^2 \rangle$ 은 밀도 요동의 제곱평균, $\gamma(r)$ 은 밀도 요동의 상관함수, q 는 산란벡터의 크기, $\langle \delta^2 \rangle$ 은 이방성의 제곱평균, 그리고 $f(r)$ 은 광축에서의 배향상관함수이다. 결정화 속도론을 논의하기 위해서는 다음과 같이 정의되는 적분산란강도, 인베리언트(invariant) Q_η , Q_δ 를 도입하는 것이 편리하다.

$$Q_\eta = \int_0^\infty (I_{V_V} - \frac{4}{3} I_{H_V}) q^2 dq \quad (3)$$

$$Q_\delta = \int_0^\infty I_{H_V} q^2 dq \quad (4)$$

식 (1)~식 (4)로부터

$$Q_\eta \propto \langle \eta^2 \rangle = \phi_s (1 - \phi_s) (\alpha_s - \alpha_0)^2 \quad (5)$$

$$Q_\delta \propto \langle \delta^2 \rangle = \phi_s (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \quad (6)$$

가 얻어진다. 여기서 α_s 는 결정의 분극율(polarizability), α_0 는 용융상의 분극율, ϕ_s 는 결정 도메인의 체적분율, α_1 는 및 α_2 결정라멜라의 주분극율(principal polarizability)이다. 식 (5)와 (6)은 $\langle \eta^2 \rangle$ 의 $\langle \delta^2 \rangle$ 시간에 따른 변화값을 통하여 ϕ_s 의 함수로 결정화 속도론을 설명할 수 있음을 보여주고 있다.

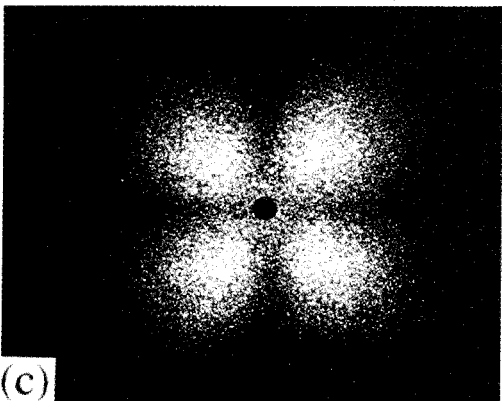
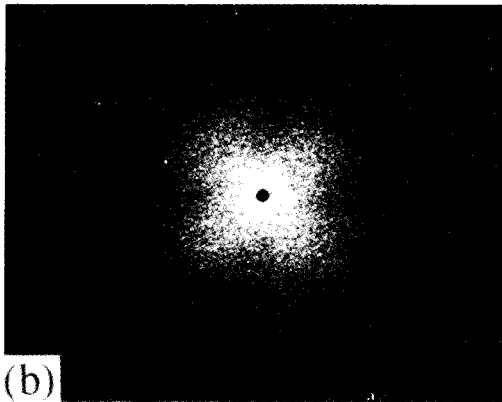
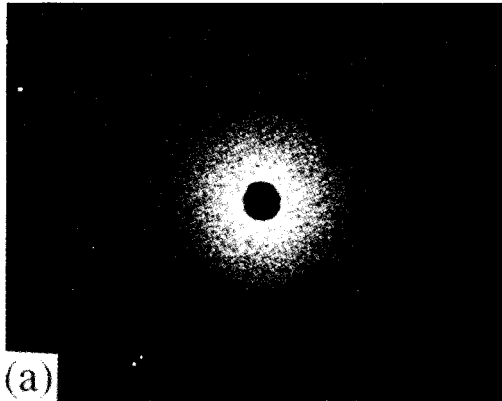


그림 1. Light scattering patterns from spherulite with: (a) the low degree of ordering, (b) the intermediate degree of ordering and (c) the high degree of ordering.

2.2 반결정화 시간 (Crystallization Half Time)

산란강도 프로파일이 단조감소할 경우 그림 2처럼 Debye-Bueche형의 산란함수로 나타낼 수 있다.^{3,4} 식 (3), (4)의 $(I_V - \frac{4}{3} I_{HV})$ 및 I_{HV} 에 Debye-Bueche 산란함수를 적용하고 넓은 범위에 걸쳐 적분함으로써 Q_η , Q_δ 를 구했다. 그림 3에는 50/50 PEEK/PEI 블렌드를

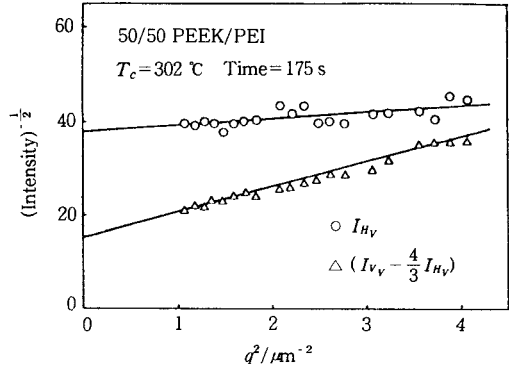


그림 2. Debye-Bueche plot.

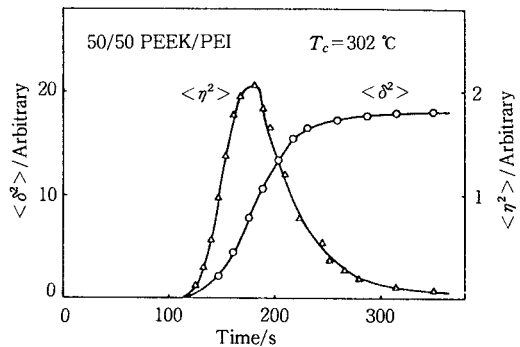


그림 3. Time variations of the density($\langle \eta^2 \rangle$) and orientation($\langle \delta^2 \rangle$) fluctuation.

302 °C에서 등온결정화시킬 때 발생하는 $\langle \eta^2 \rangle (\propto Q_\eta)$ 및 $\langle \delta^2 \rangle (\propto Q_\delta)$ 의 시간변화를 나타냈다. $\langle \eta^2 \rangle$ 은 유도기간($t_0 = 112$ 초) 후에 증가를 시작하여 $t_1 = 182$ 초에서 극대값에 도달한 후, 점차 감소하여 $t_2 = 350$ 초 이후에는 거의 0에 근접하게 된다. 식 (5)에 의하면 $\phi_s = 0.5$ 에서 $\langle \eta^2 \rangle$ 가 극대값을 나타냄을 알 수 있다. 이 때 극대값을 갖는 시간 t_1 과 유도기간 t_0 의 차이, 즉 $(t_1 - t_0)$ 로 정의되는 반결정화시간 $\tau_{1/2, \eta}$ 를 구할 수 있다. 한편 $\langle \delta^2 \rangle$ 은 $\langle \eta^2 \rangle$ 와 동시에 증가하기 시작하여 t_2 후에는 일정한 값을 유지한다. 따라서 t_2 후에는 실질적으로 $\phi_s = 1$ 로 간주할 수 있기 때문에 식 (6)에 의해 $\phi_s(t)$ 는

$$\phi_s(t) = \frac{\langle \delta^2 \rangle(t)}{\langle \delta^2 \rangle_{t=t_2}} \quad (7)$$

가 된다. $\langle \delta^2 \rangle$ 로부터 구한 $\tau_{1/2, \delta}$ 는 식 (7)에서 $\phi_s = 0.5$ 일 때의 시간 t_1 와 유도기간 t_0 의 차로써 정의될 수 있다. 그림 4에 $\tau_{1/2, \eta}$ 및 $\tau_{1/2, \delta}$ 의 온도의존성을 나타내었다.

2.3 Avrami 해석: 전결정화 (Overall Crystallization) 속도상수

결정핵이 생성되어 성장해갈 때 결정 체적분율 ϕ_s 의

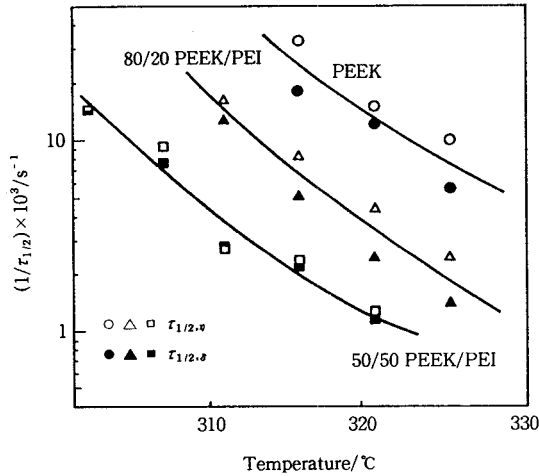


그림 4. Temperature dependence of $\tau_{1/2}$.

시간 의존성은 Avrami식⁵

$$\phi_s = 1 - e^{-\beta(t-t_0)^\alpha} \quad (8)$$

에 의해 주어진다. 여기서 β 는 전결정화 속도상수, α 는 Avrami지수, t_0 은 유도기간이다. 식 (8)에 식 (7)을 대입하면

$$\ln \left[-\ln \frac{\langle \delta^2 \rangle_\infty - \langle \delta^2 \rangle_t}{\langle \delta^2 \rangle_\infty} \right] = \ln \beta + \alpha \ln(t-t_0) \quad (9)$$

가 된다. 식 (9)로부터 얻어진 전형적인 Avrami plot이 그림 5에 있다. 직선의 기울기로부터 α 와 y 축절편으로부터 β 를 구할 수 있다. 그림으로부터 알 수 있듯이 결정화온도가 상승함에 따라 β 가 감소하고 있다. β 의 온도의존성은 식 (9)에 Hoffman-Lauritzen이론을^{6,7} 적용함으로써 논의될 수 있다. Hoffman-Lauritzen 이론에 의하면 고분자 결정의 선성장속도 G 는 다음과 같이 주어진다.

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{U}{R(T_c - T_\infty)} \right] \exp \left[-\frac{KT_m^0}{T_c \cdot \Delta T f} \right] \quad (10)$$

여기서 G_0 는 조성에만 의존하는 상수, $U=1500$ cal/mol, R 은 기체상수, T_c 는 결정화온도, $T_\infty=T_g-30$, K 는 핵생성 파라미터, T_m^0 는 평형용융온도, $f=2T_c/(T_m^0+T_c)$, $\Delta T=(T_m^0-T_c)$ 는 과냉각온도이다. 불균일 핵생성을 가정하면 $\beta \propto G^{\alpha+1}$ 이 된다. 따라서 식 (10)은

$$\beta^{1/(\alpha+1)} / \exp \left[-\frac{U}{R(T_c - T_\infty)} \right] \propto \exp \left[-\frac{KT_m^0}{T_c \cdot \Delta T f} \right] \quad (11)$$

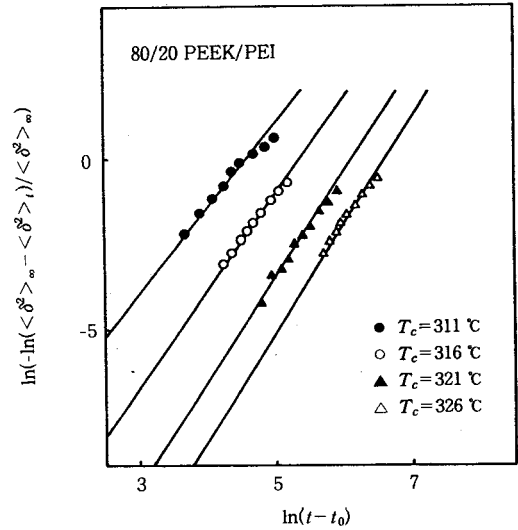


그림 5. Avrami plot for a 80/20 PEEK/PEI mixture.

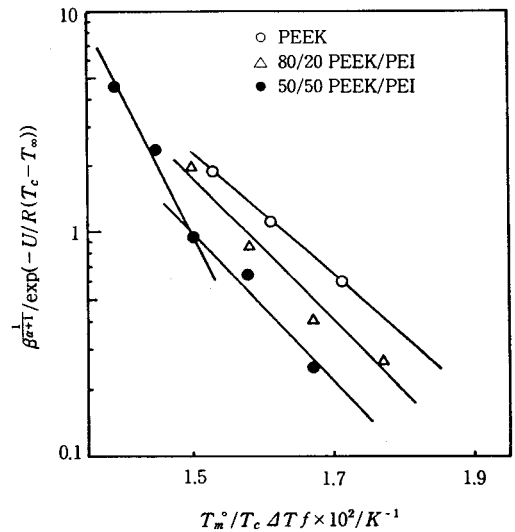


그림 6. Kinetic analysis of the temperature dependence of crystallization rate by the Hoffman-Lauritzen theory.

가 되고 이 식으로부터 그림 6과 같이 β 의 온도의존성을 알아볼 수 있다. 고온영역 ($T_c > T_x$: ($T_m^0/T_x = 1.5 \times 10^{-2}$ (K^{-1})))에서는 직선의 기울기가 조성에 관계없이 거의 일정하다는 것을 알 수 있다. 이는 모든 시료가 고온영역에서는 동일한 regime 메카니즘으로^{6,7} 결정화한다는 것을 암시한다. 한편 두 개의 직선으로 나타난 50/50 PEEK/PEI블렌드의 경우에는 T_x 에서 기울기가 변하고 있는데 이것은 regime 전이(transition)에 기인한 것으로 추측된다.

2.4 선성장속도(Linear Growth Rate)

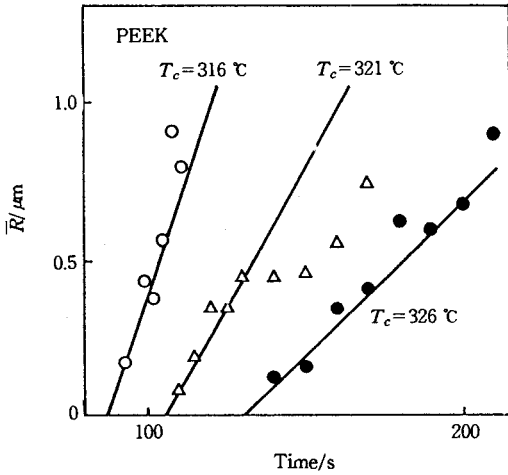


그림 7. Time variation of the radius of crystalline particle in PEEK; by H_V and V_V scattering.

결정들이 서로의 충돌없이 독립적으로 존재하고 그 모양과 크기가 랜덤하게 분산되어 있을 때 그 결정들의 평균반경 \bar{R} 은 식 (12)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{R} = \frac{3}{4} \cdot \frac{a}{1-\phi_s} \quad (12)$$

여기에서 a 는 밀도 요동 상관거리이고, 그 값은 $(I_{V_V} - \frac{4}{3} I_{H_V})$ 을 Debye-Bueche plot(그림 2참조)할 때 직선의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다($a = (\text{기울기/절편})^{1/2}$). 식 (7)과 식 (12)로부터 R 에 대한 시간 의존성을 예측할 수 있는데 그 전형적인 결과가 그림 7이다. 초기 R 의 선성장이 직선이므로 그 기울기로부터 성장속도 M $G = (d\bar{R}/dt)$ 을 구할 수 있다. 이상과 같이하여 얻어진 G 의 과냉각온도 의존성을 그림 8에 나타냈다. 속도상수 β 에 관한 해석결과(그림 6 참조)와 동일한 경향을 보여주고 있고, 이는 식 (11)의 타당성을 뒷받침한다.

2.5 결정집합체의 고차구조

I_{H_V} 의 Debye-Bueche plot(그림 2 참조)로부터 얻어진 배향 요동의 상관거리 ξ 는 결정화 시간에 관계없이 일정하였다. 그림 9는 다양한 결정화 온도에서 PEI함량에 따른 ξ 의 변화를 보여주고 있다. 모든 결정화 온도에서 ξ 가 PEI함량과 더불어 증가하고 있다. 랜덤배향상관근사이론을 적용하면 ξ 는⁸

$$\xi = \frac{2d}{3\epsilon^2} \quad (13)$$

로 주어진다. 여기에서 d 는 피브릴(lamella stack)크기, ϵ 는 이웃 피브릴의 광학축축사이 각도로써 배향 요동을 의미한다. 일반적으로 배향 요동은 분순물(무정형 분자)

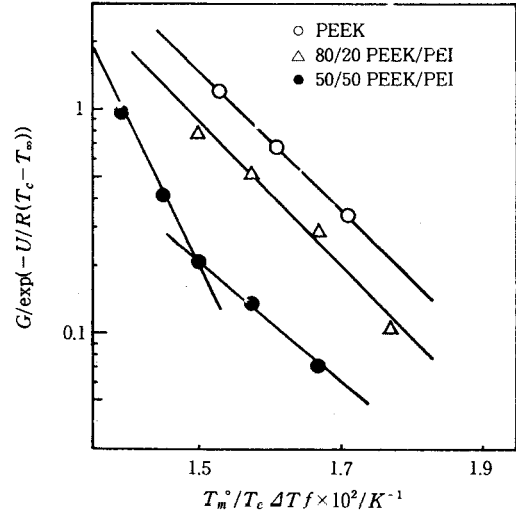


그림 8. Temperature dependence of growth rate G estimated by the slope in Fig. 7.

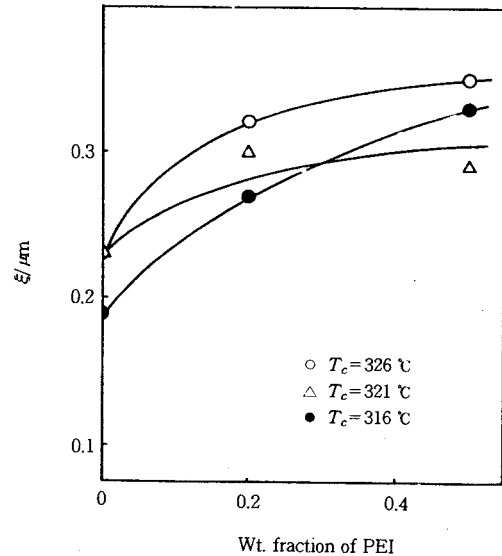


그림 9. Orientation correlation distance versus PEI content.

영향에 의해 무질서하게 되므로(ϵ 가 증가) PEI함량 증가에 따라 ξ 가 감소하리라 예상할 수 있다. 그러나 그림 9에서와 마찬가지로 PEI함량에 따라 ξ 가 증가하였는데 이것은 d 의 증가에 기인한 것으로 생각된다. 피브릴 내 PEI체적분율 $F = (\xi_b - \xi_0) / \xi_0$ (ξ_0 는 블렌드계의 ξ , ξ_0 는 순수 PEEK의 ξ)을 PEI함량의 함수로 나타낸 것이 그림 10이다. PEI함량이 낮을 때에는 대부분의 PEI분자사슬이 라멜라간에 존재한다. F 값이 기울기 1(점선)보다 약간 크다는 것은 라멜라간 무정형영역이 PEI와 무정형 PEEK로 채워져 있음을 암시한다. 한편, PEI함량이 높

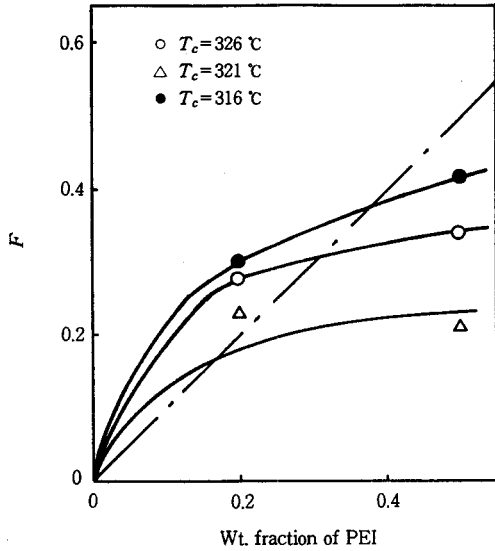


그림 10. Volume fraction of PEI in fibril versus loaded PEI content.

은 블렌드에서는 결정화 동안에 많은 양의 PEI가 PEEK 라멜라 내부로부터 추출되는 것으로 생각된다.

3. 구정 내부의 결정피브릴 규칙성이 중간정도인 경우(그림 1(b))⁹

결정구조가 rod형인 경우, 또는 구정내 결정피브릴의 규칙성이 중간 정도일 경우에는 H_V 광학계에서 rod형 산란패턴(그림 1(b))이 관찰된다. 전, 후자 구별은 광학현미경이나 전자현미경을 통하여 손쉽게 확인할 수 있다. 본 장에서는 구정 내 결정피브릴 규칙성이 중간 정도인 경우를 대표적인 예로 설명하고자 한다.

Isotactic polypropylene(iPP) / partially hydrogenated oligo(styrene-co-indene) (HSI)를 105 °C에서 동결정화시키면서 시분할 광산란장치로 구정 생성과정을 관찰하였다(그림 11). 식 (6)에서 구정 체적분율이 증가하면 Q_7 도 증가하고 계 전체가 구정으로 채워질 때 증가가 멈춘다는 것을 알 수 있다. 반면에 식 (5)에서 보듯이 Q_7 는 구정 체적분율이 0.5일 때 최대값을 갖는다. 이와 같은 사실을 그림 11의 인베리언트에서 확인할 수 있다. 서로 다른 결정화 시간(t_1 , t_2 , t_3)에서 측정된 V_V 산란 패턴(a~c)과 H_V 산란 패턴(a'~c')을 그림에 나타냈다.

V_V 광학계에서 결정화 초기에 단일 고리(single ring) 패턴이 형성된 후(a) 증가에 이종 고리(double ring) 패턴이 출현하였으며(b), 후기에는 구정들이 완전히 계를 채운 후 고리 패턴은 사라지고 원대칭 패턴이 나타났다(c). H_V 광학계에서는 rod형 패턴(a)이 출현한 후 그 크기는

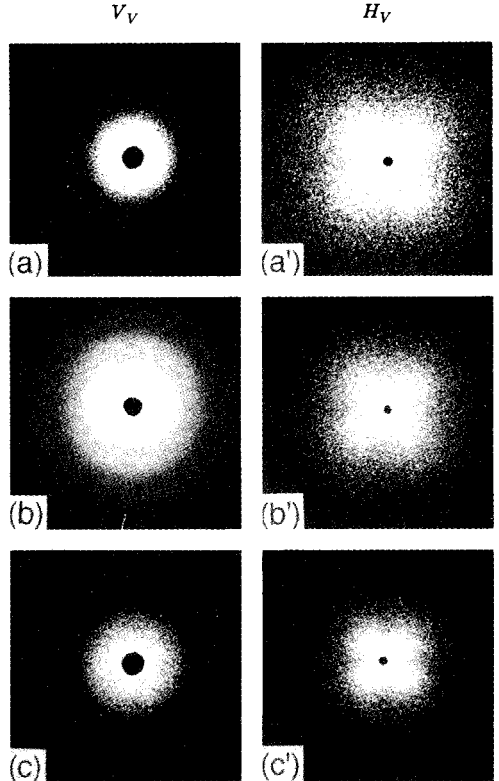
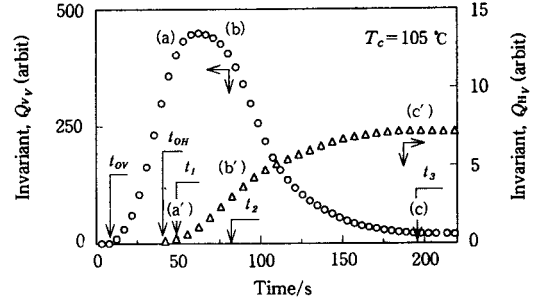


그림 11. Changes in the invariant and the scattering patterns, both under H_V and V_V modes: 30/70 iPP/HSI blend, $T_c=105$ °C. (a, a') 50, (b, b') 80, (c, c') 190s.

결정화 시간에 따라 작아짐을 보여주고 있다(b', c').

구정의 광산란 이론에 따라 V_V 광학계 산란패턴은 다음과 같이 표현할 수 있다.^{10,11}

$$I_{V_V} = AV^2 \cos^2 \rho_1 (3/U^3)^2 \{ (\alpha_r - \alpha_s)(SiU - \sin U) + (\alpha_t - \alpha_s)(2\sin U - U \cos U - SiU) + (\alpha_r - \alpha_s) [\cos^2(\theta/2) \cos \theta] \cos^2 \mu (4\sin U - U \cos U - 3SiU) \}^2 \quad (14)$$

$$\cos^2 \rho_1 = \cos \theta / (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos^2 \mu)^{1/2} \quad (15)$$

여기에서 A 는 비례상수, V 는 구정의 체적, μ 는 방위각, α_s

는 구정 주위의 분극율이다. SiU 는 다음과 같이 정의된다.

$$SiU = \int_0^U \frac{\sin x}{x} dx \quad (16)$$

단, U 는 다음과 같이 주어진다.

$$U = 4\pi(R_s/\lambda)\sin(\theta/2) \quad (17)$$

V_V 광학계에서 결정화 초기에 방위각 의존성이 없는 단일고리 패턴이 나타난다는 것은 식 (14)의 세 번째 항이 산란강도에 거의 영향을 미치지 못한다는 것을 의미하는데 이것은 $\alpha_r \approx \alpha_l$ 이기 때문이다. 이론 계산으로부터 $\alpha_r \approx \alpha_l$ 일 때 식 (14)의 첫 번째 항은 두 번째 항보다 20배 정도 작다는 것을 알 수 있었다. 그림 12은 식 (14)의 두 번째 항인 $\left(\frac{3}{U^2}\right)^2(2\sin U - U\cos U - SiU)$ 을 U 의 함수로 나타낸 계산 결과이다. 그림 12에 의하면 $U=5.7$ 과 9.0 에서 피크를 나타내고 있다. $U=5.7$ 과 그림 11(a,b)에서의 피크 각도를 이용하면 식 (17)로부터 결정화 초기의 구정반경 R_s 를 구할 수 있다.

한편, 분기라멜라(crosshatched or branched lamellae)의 함량이 늘어날수록 ($\alpha_r - \alpha_l$)는 증가한다. 따라서 그림 12의 이중고리 패턴은 분기라멜라 비율의 증가에 의한 ($\alpha_r - \alpha_l$)값 상승을 의미한다. R_s 가 증가함에 따라 피크위치는 소각으로 이동하고 0° 에 이르면 그림 11(c)와 같이 고리패턴이 사라지게 된다.

그림 11(a,b,c)의 H_V 패턴은 rod형 산란을 나타내고 있고, 시간에 따라 그 크기가 작아지고 있다. 광산란 이론에 의하면 구정 접선방향 피브릴의 규칙성이 낮으면 소각쪽 산란강도가 증가하고, 구정 반경방향 피브릴의 규칙성이 낮으면 광각쪽 산란강도가 증가된다.¹² 따라서 H_V 광학계에서 rod형 산란패턴의 출현은 피브릴의 규칙성이 접선방향으로는 낮고, 반경방향으로는 높은 구정이라는 것을 암시한다. 구정 접선방향으로 낮은 피브릴 규칙성은 분기라멜라에 의해 유발될 수 있다. 반경방향 피브릴의 규칙성은 정량적으로 다음과 같은 산란변수를 이용하여 구할 수 있다. 방위각 45° 에서의 대표적인 1차원 H_V 산란 프로파일을 그림 13에 빈 동그라미로 표시하였다. H_V 산란강도가 단조 감소한다는 것을 알 수 있다. ω 는 $(2\pi/\lambda)R_s\sin\theta$ 로 정의되고, R_s 는 그림 11에 나타난 V_V 광학계의 첫 번째 피크위치(θ_{V_V})와 식 (17)에 의해 구할 수 있다.

$$U = 5.7 = 4\pi(R_s/\lambda)\sin\frac{\theta_{V_V}}{2} \quad (18)$$

한편, Stein 등에¹² 의하면 무질서 파라미터 ξ 가 증가함에 따라 $\omega=4$ 에서의 산란강도는 감소하고, 그 강도는 ω 와 더불어 점차적으로 감소한다. 따라서 구정 내 반경방

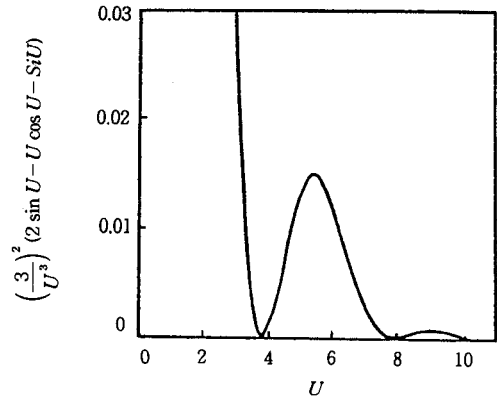


그림 12. The second term in eq. 14(calculated).

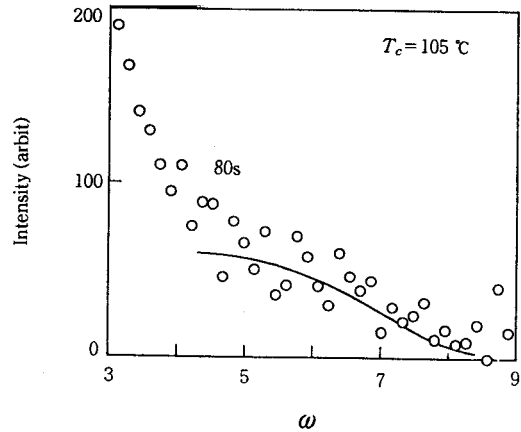


그림 13. H_V scattering intensity as a function of ω . The solid line is a curve calculator by eq. 20, setting $a=2.2 \mu\text{m} : 30/70$ IPP/HSI blend crystallized at $T_c=105^\circ\text{C}$ for 80s.

향 피브릴의 ξ 를 $\omega=15$ 에서의 강도와 $\omega=4$ 에서의 강도 비 즉, $\xi = I(\omega=15)/I(\omega=4)$ 로 정의할 수 있다. 그림 13으로부터 얻어진 ξ 값을 그림 14(a)에 나타냈다. ξ 는 시간에 따라 약간 감소하다가 일정한 값을 유지하며 더 이상 낮은 값으로 떨어지지 않는다. 이는 rod형 H_V 산란 패턴이 결정화 후기까지 유지된다는 것을 의미한다. 만약 ξ 가 더 낮은 값으로 감소한다면 즉, 구정내부의 규칙성이 높아진다면 결정화 후기에 그림 1(c)와 같은 four-leaf clover가 나타날 것이다.

구정내부의 무질서성을 고려한 H_V 산란강도는 다음과 같이 주어진다.¹²

$$I_{V_V} = \frac{1}{2}k' \cos^2 \rho_2 \left(\frac{R}{\omega}\right)^4 \times$$

$$\int_{x_1=0}^{\omega} \int_{x_2=0}^{\omega} \exp(-|x_2|/a') J_2(x_1) J_2(x_2) x_1 dx_1 x_2 dx_2 \quad (19)$$

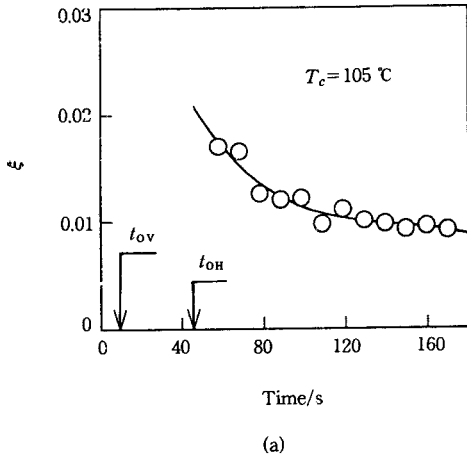


그림 13에 광각 영역($\omega > 4$)에서, $I_{HV}(\omega)$ 프로파일을 주어진 파라메타 a 에 대하여 커브피팅함으로써 얻어진 결과를 실선으로 나타냈다. a 와 d 는 다음과 같은 관계에 있다.¹²

$$a = d/2\xi^2 \quad (21)$$

식 (21)에 의해 구해진 d 를 그림 14(b)에 나타냈다. d 는 결정화 과정 중에 거의 일정한 값을 유지하고 있다. 이는 이미 존재하는 피브릴 사이에 새로운 반경방향 피브릴이 형성되지 않는다는 것을 의미한다. 새로운 피브릴형성의 억제는 피브릴사이의 무정형 물질 즉, 고농도의 불순물(HSI)에 의한 것임을 알 수 있다.

다음 호에서는 구정내 결정피브릴의 규칙성이 높은 경우에 대하여 설명하고, 광산란 장치의 종류 및 특성에 대하여 간략히 알아보려고 한다.

참 고 문 헌

1. C. H. Lee, T. Okata and T. Inoue, *Kobunshi Ronbunshu*, **48**, 581 (1991).
2. R. S. Stein and P. R. Wilson, *J. Appl. Phys.*, **33**, 1914 (1962).
3. P. Debye and A. M. Bueche, *J. Appl. Phys.*, **20**, 518 (1949).
4. P. Debye, H. R. Anderson, Jr. and Brumberger, *J. Appl. Phys.*, **28**, 679 (1957).
5. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
6. J. I. Lauritzen, Jr. and J. D. Hoffman, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4340 (1973).
7. J. D. Hoffman, G. T. Davis and J. I. Lauritzen, Jr., "Treaties on Solid State Chemistry", N. B. Hannay, Ed., vol. 3, chap. 7, Plenum, New York, 1976.
8. R. S. Stein and S. N. Stidham, *J. Appl. Phys.*, **35**, 42 (1964).
9. C. H. Lee, H. Saito and T. Inoue, *Macromolecules*, **28**, 8096 (1995).
10. D. Y. Yoon and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 753 (1974).
11. G. H. Meeten, "Optical Properties of Polymers", Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 1986.
12. R. S. Stein and W. Chu, *J. Polym. Sci., A-2*, **8**, 1137 (1970).

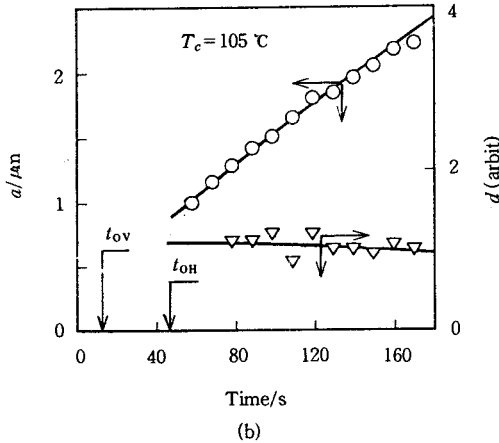


그림 14. Time variation of (a) the disorder parameter ξ and (b) the correlation distance a and the interfibril distance d : 30/70 iPP/HSI blend at $T_c = 105$ °C.

$$\cos \rho_2 = \cos \theta / (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \sin^2 \mu)^{1/2} \quad (20)$$

여기에서 $x = kr \sin \theta$, $k' = 2\pi/\lambda$, k 는 비례상수, $J_1(x_1)$ 과 $J_2(x_2)$ 는 2차벡셀함수, $a' = \omega a/R$, a 는 결정 피브릴간의 상관거리이다.