

광산란에 의한 고분자의 구조해석(II)

김 봉 섭

전보의 광산란의 이론적 배경과 기본원리에 이어 본 강좌에서는 실제 광산란을 이용한 액상-액상전이(상분리)와 고상-액상(결정화)과정의 초기, 중기 및 후기과정의 고차 구조 형성과정에 대한 실험 데이터 및 이를 근거로 한 고분자 구조해석에 대하여 고찰하고자 한다.

3. 액상-액상전이

3.1 등과냉각도(Isoquench Depth) 하에서의 상분리 및 상용해

전보에서¹ 살펴 본 바와 같이 분자량이 큰 두 고분자의 혼합은 대부분 비상용성을 보이는데, 그 이유는 두 고분자의 혼합에 따른 combinatorial 엔트로피의 변화량이 매우 작을 뿐만 아니라 혼합에 따른 엔탈피의 변화량도 양의 값을 가져 혼합에 따른 Gibb's 자유에너지의 변화량이 양의 값을 가지기 때문이라는 것은 논지한 바 있다. 한편 상온에서 상용성이 있는 블렌드계들도 고온에서 열처리하면 상분리하여 lower critical solution temperature(LCST)형의 상도(phase diagram)를 갖는 경우도 있고, 반대로 분자량이 수천이하인 올리고머와 고분자의 블렌드는 저온에서 상분리하는 upper critical solution temperature(UCST)형의 상도를 갖는 경우도 있다.²

그림 1은 polybutadiene(BR)/poly(styrene-co-butadiene)(SBR) 블렌드와 poly(methyl methacrylate)(PMMA)/poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN) 블렌드의 상도를 보여주는 그림으로 BR/SBR계는 UCST와 LCST가 공존하는 상도를 보여주며,³ PMMA/SAN계는 전형적인 LCST형의 상도를 보여주고 있다.⁴

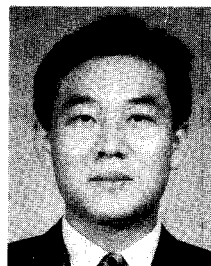
그림 2는 BR/SBR(50/50 w/w) 블렌드를 그림 1의

상도(a)에서 균일한 상을 갖는 영역(T_1)에서 불균일 상을 갖는 영역($T_2=90^\circ\text{C}$)으로 온도를 급상승시켰을 때 일어나는 스피노달 상분리 과정을 보여주고 있다. 등은 열처리 시간에 따른 산란강도 프로파일의 변화는 그림 1에서 자세히 설명하기로 하고, 이처럼 등과냉각도에 의한 상분리에 있어서 상분리 구조의 주기(periodic distance, Λ_m)는 아래 식과 같이 계산이 가능한데 열처리 온도와 스피노달 온도와의 차이($T_s - T_2$)가 작으면 작을수록 Λ_m 은 커지고, ($T_s - T_2$)값이 크면 클수록 Λ_m 은 작아진다.

$$\Lambda_m \equiv (T_s - T_2)^{-1/2}$$

여기서 T_s 는 스피노달 온도이고, T_2 는 열처리 온도이다.

그림 3은 그림 2와는 반대로 비상용성을 보여주는 PMMA/SAN(50/50 w/w) 블렌드에 있어서 불균일한 상을 갖는 영역(2 phase)에서 균일한 상을 갖는 영역(1 phase, 150°C)으로 온도를 급상승시켰을 때 상분리되었던 구조물의 상용해 과정을 보여주고 있다.



김봉섭

- 1984 성균관대학교 섬유공학과 (공학사)
- 1986 성균관대학원 섬유공학과 (공학석사)
- 1986~1990 KIST 고분자연구부 연구원
- 1994 동경공업대학원 유기재료공학과 (공학박사)
- 1995~현재 선경인더스트리 섬유연구소 선임연구원

Characterization of Supramolecular Structures by Light Scattering(II)

SK케미컬 섬유연구소(Bong Sup Kim, R & D Center, SK Chemicals, 600 Jungja 1-Dong, Changan-Ku, Suwon, Kyungki 440-745, Korea)

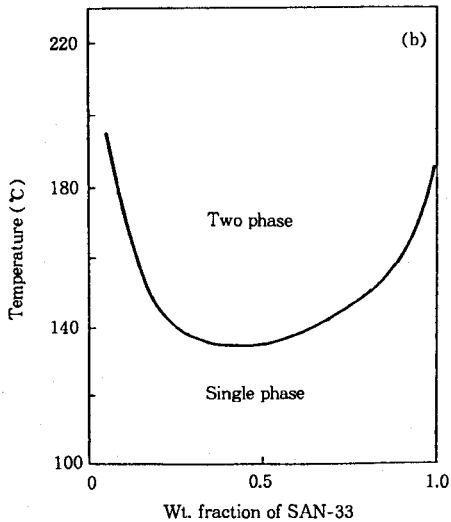
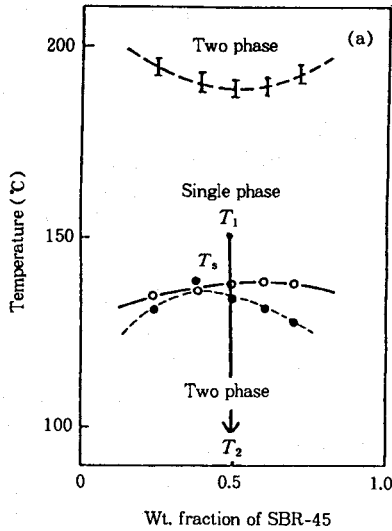


그림 1. BR/SBR(a)과 PMMA/SAN(b) 블렌드의 phase diagram.

그림에서 보는 바와 같이 열처리 시간이 경과함에 따라 산란강도는 변화하지 않고 산란강도만 점차적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 여기서 상용해 과정에 있어서의 apparent diffusion constant \tilde{D} 를 다음 식에 의거하여 구할 수 있다.

$$\ln(I/I_0) = -2\tilde{D} [(4\pi/\lambda) \sin(\theta_m/2)]^2 t$$

여기서, $I(q)$ 는 산란벡터 q 에서의 산란강도, q 는 산란벡터로서 다음과 같이 $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta_m/2)$ 로 나타낼 수 있다. t 는 열처리 시간, λ 는 He-Ne 레이저의 파장이며, θ_m 는 산란강도가 극대가 되는 피크에서의 산란각도이다.

그림 4는 BR/SBR(50/50 w/w) 블렌드의 상용해

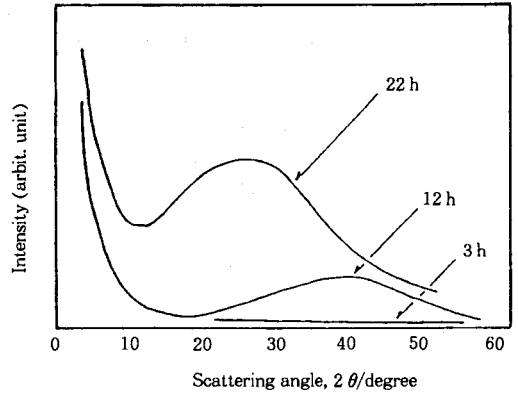


그림 2. BR/SBR 블렌드물의 산란강도 프로파일의 변화.

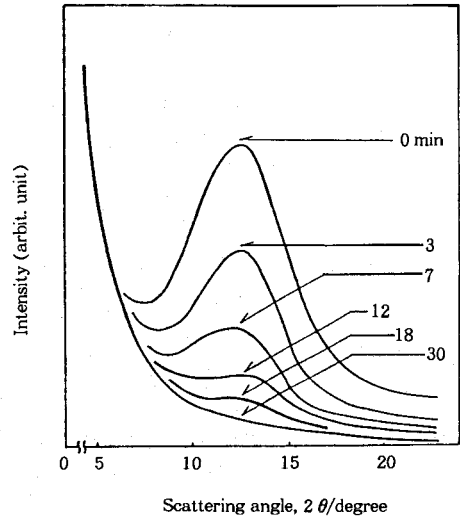


그림 3. PMMA/SAN 블렌드의 산란강도 프로파일 변화.

과정에 있어서 산란강도의 변화(a)와 apparent diffusion constant \tilde{D} 의 온도 의존성(b)을 나타낸 그림이다.⁵ 그림 (a)는 여러 열처리 온도에서의 시간에 따른 산란강도의 변화를 보여주는 그림으로 기울기로부터 \tilde{D} 를 구할 수 있다. 또한 그림 (b)에서 볼 수 있듯이 온도 T 축에의 절편이 스피노달 온도 T_s 로 그림 1의 상도에서 UCST의 위쪽에 위치하고 있는 것을 알 수 있다.

3.2 스피노달 상분해 초기과정의 상분리 기구

스피노달 상분해의 초기·중기·후기과정의 구조형성 과정을 살펴보면 다음과 같다. 먼저 계를 균일한 영역으로부터 스피노달 곡선의 안쪽으로 급냉시킬 경우, 농도요동 (concentration fluctuation)이 시간에 따라 발전되어 가는데, 초기에는 일정 파장의 크기를 가진 농도요동이 생기지만, 시간과 함께 농도요동의 진폭과 파장이 동시에 성장하다가, 농도요동의 진폭이 평형치에 도달하면 파장만 성장하여 간다. 여기서 주의하여야 할 점은 균일한 영

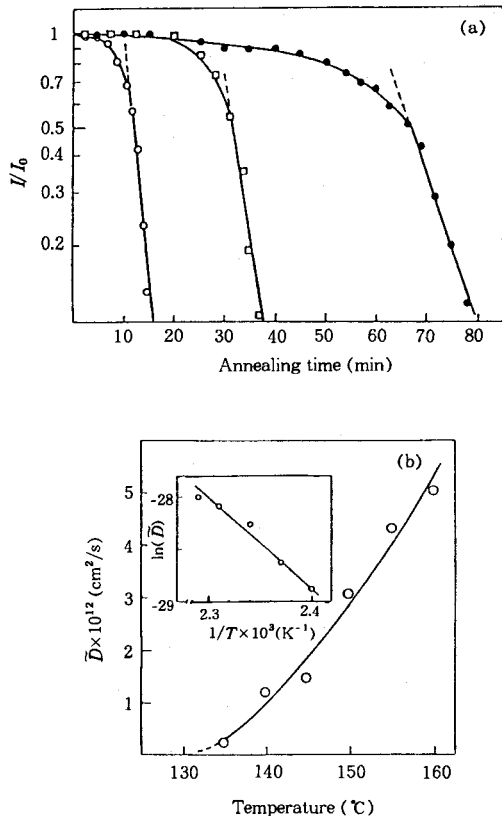


그림 4. (a) BR/SBR(50/50 w/w) 블렌드의 산란강도 변화 135 °C (●), 145 °C (□), 155 °C (○), (b) apparent diffusion constant \bar{D} 의 온도의존성.

역에서도 열에너지에 의해 극소적인 농도요동이 야기되어 열역학적으로 불안정한 상태가 되지만, 시간이 경과함에 따라 서서히 완화되어진다는 것은 명심하길 바란다.

그림 5는 PMMA/SAN(50/50 w/w) 블렌드를 159 °C에서 등온 열처리했을 때, 스피노달 상분해의 초기·중기·후기과정에 있어서 산란강도 프로파일의 변화를 보여주고 있다.⁶ 전술한 바와 같이 스피노달 상분해의 초기과정에서는 산란벡터 q 값은 변화하지 않고 산란강도만 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 중기·후기과정에서 보면 산란강도의 증가와 더불어 산란벡터 q 의 값도 작아지는 것을 알 수 있다.

한편 스피노달 상분해의 중기·후기과정의 경계를 보다 명확히 관찰할 수 있는 방법으로 시간에 따른 산란강도 프로파일의 변화를 다음과 같이 규격화 구조인자(scaled structure factor)를 사용하여 관찰하는 방법이 있다.

$$F(x, t) = q^3 m_a(t) I(x, t), \quad x = q/q_m(t)$$

그림 6은 polystyrene(PS)/poly(vinyl methyl ether)(PVME) 블렌드의 온도 98.2 °C에서의 규격화 구조인자

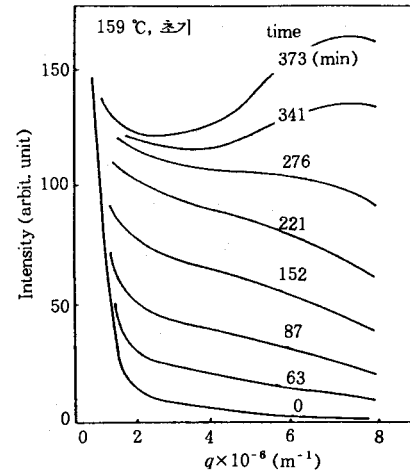
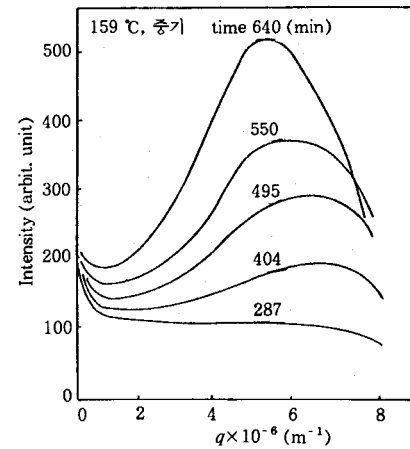
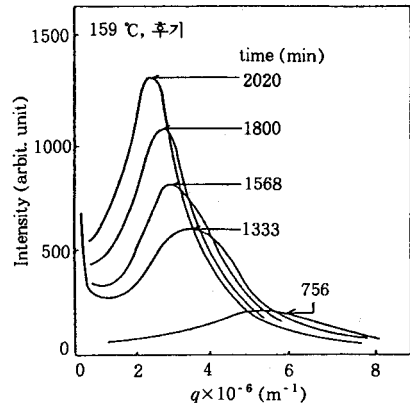


그림 5. PMMA/SAN(50/50 w/w) 블렌드의 159 °C에서의 열처리에 따른 스피노달 상분해의 초기·중기·후기과정에 있어서 산란강도 프로파일의 변화.

를 보여주고 있다.⁷ 열처리 시간 60분까지는 규격화 구조인자가 시간이 진행함에 따라 점점 증가하여 뾰족하게 되어가는 것으로 보아 상분리의 중기과정이고(a), 60분이

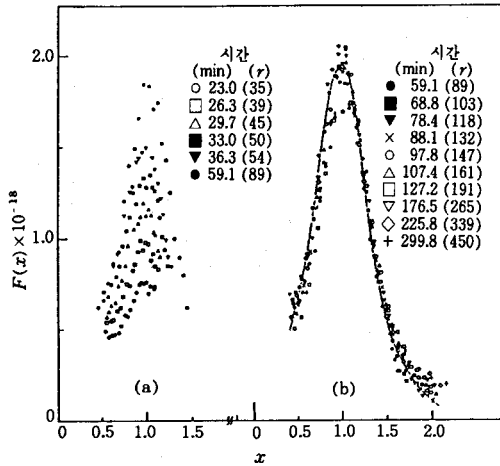


그림 6. PS/PVME 블렌드의 98.2 °C에서의 규격화 구조인자. (a) 증기과정, (b) 후기과정.

상에서는 규격화 구조인자는 시간에 의존하지 않는 것으로 보아 상분리의 후기과정을 알 수 있다(b).

한편, 상분리 기구의 후기과정에 있어서 구조성장의 정지를 산란강도 프로파일로부터 예측이 가능하다. 일반적으로 상분리 기구의 후기과정에 있어서 구조성장의 정지는 계의 조성에 따라, percolation 모델과 cluster 모델로

설명할 수가 있다. 그림 7은 SBR/polyisoprene 블렌드의 임계조성(50/50 w/w)(a)과 비임계조성(30/70 w/w)(b)에서의 온도 60 °C에서 열처리에 따른 산란강도 프로파일의 시간변화를 보여주고 있다.⁸ 그림 7(a)의 임계조성에서의 산란강도 프로파일의 변화를 보면, 열처리 시간과 함께 산란벡터 q_m 의 감소가 계속 일어나는 것을 볼 수 있는 반면, 그림 7(b)의 비임계조성에서의 산란강도 프로파일의 변화를 보면, 열처리 시간 389분 이상에서 산란벡터 q_m 의 감소가 정지하여, 상분리 구조의 성장이 정지하고 있음을 알 수 있다.

이것을 산란벡터 q_m 과 열처리 시간 t 에 대하여 나타내어 조성의존성(a) 및 온도의존성(b)을 살펴보면 그림 8과 같다. 즉, 비임계조성인 30/70의 경우에는 $t_{p,30/70}$ 의 전후에서 α 가 0.6에서 0으로 변화하고 있으며, 비임계성이 클수록 구조성장의 정지시간이 짧아지며 구조도 작아지는 것을 알 수 있다. 그림 8(b)는 비임계 조성물인 30/70의 상분리 온도에 따른 구조성장의 변화를 보여준다. 상분리 온도가 높을수록 상분리 구조의 정지는 빨리 일어나는 것을 알 수 있으며, 비임계 조성에서의 α 의 변화는 상분리 구조의 성장단계에 있어서 일부상이 percolation 성을 잃어버리고 cluster 구조로의 변화를 의미한다.

한편, 스피노달 상분해 구조물의 성장정지 방법에 있어

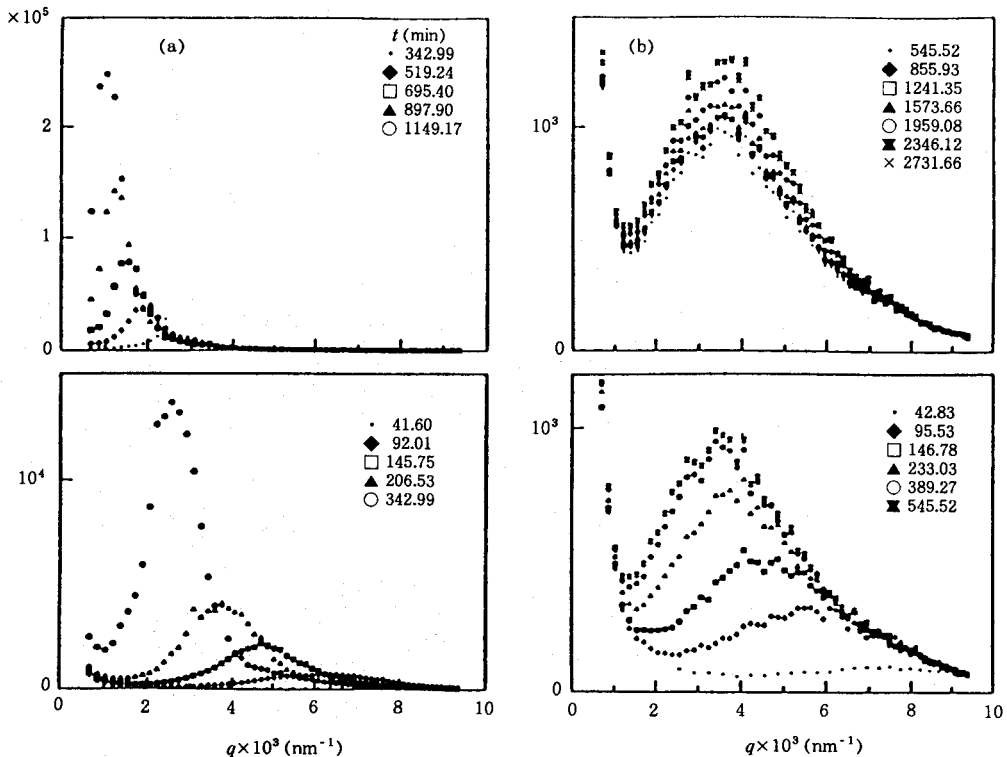


그림 7. SBR/PI 블렌드의 임계조성(50/50 w/w) (a)과 비임계조성(30/70 w/w) (b)에서의 60 °C에서 열처리에 따른 산란강도 프로파일.

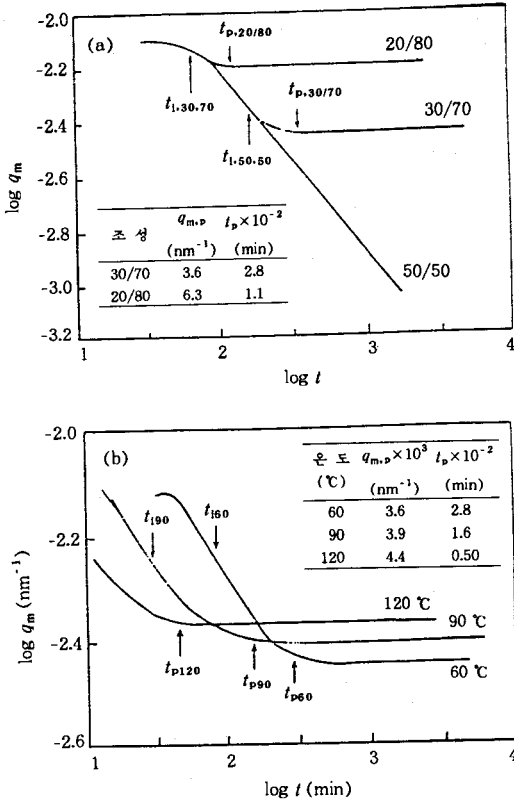


그림 8. SBR/PI 블렌드의 임계조성과 비임계조성에서의 산란벡터 q_m 의 열처리 시간 t 에 따른 조성의존성(a) 및 온도의존성(b).

서 앞서 서술한 계면장력에 의한 자발적인 성장정지 방법 외에 외부로부터 물리적 자극을 주는, 즉, 유리전이 온도 이하로 냉각시키는 것에 의한 유리화 정지방법, 수소결합 등 상호작용에 의하여 정지시키는 방법 및 결정성 고분자와의 블렌드시 결정화시키는 것에 의하여 정지시키는 방법 등이 있다. 또한 화학적인 방법에 의한 성장정지 방법으로서 가교제에 의한 방법이 있다. 그림 9는 SBR/PI (50/50 w/w) 블렌드에 있어서 가교제의 첨가에 따른 산란강도 프로파일의 변화를 보여주고 있다.⁹ 가교제를 블렌드물에 대해 1.5% 첨가하여 60 °C에서 270분간 열처리하여 상분리시킨 후, 150 °C에서 5분간 가교시킨 후 다시 60 °C로 냉각시킴에 따른 산란강도 프로파일로서 1~4까지는 가교전, 5~7은 가교 후의 산란강도 프로파일로서 산란각도 및 산란강도의 증가가 정지되어 있는 것을 알 수 있다.

3.3 비등과냉각도(Non-Isoquench Depth)하에서의 상분리

비등과냉각도에 있어서의 상분리는 등과냉각도에 의한 상분리와는 달리 LCST 또는 UCST가 시간에 따라 변화하고, 그때마다 조성도 달라지므로 해석하기가 복잡하다.

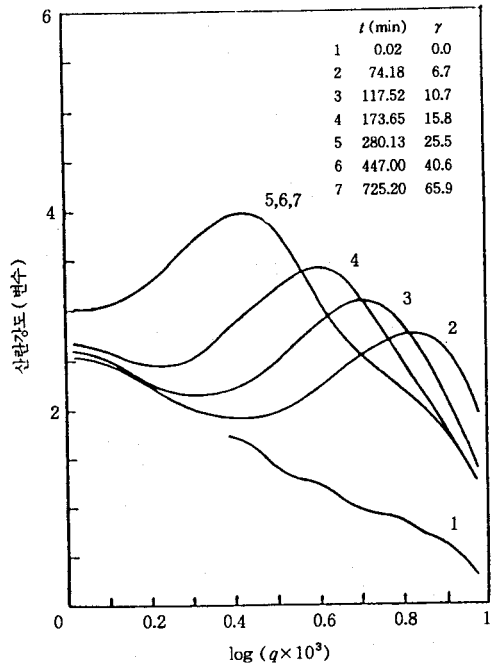


그림 9. SBR/PI(50/50 w/w) 블렌드의 산란강도 프로파일의 변화.

비등과냉각도에 의한 상분리 현상을 관찰할 수 있는 대표적인 계로 그림 10과 같이 methyl methacrylate(MMA) 단량체/poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) 혼합계 (80/20 w/w)에 있어서 라디칼중합에 의해 유도된 상분리로, MMA의 개시제로 AIBN을 0.2% 첨가한 후 80 °C에서 중합시킴에 따라 MMA의 분자량 증가로 인한 상분리 현상을 광산란으로 측정된 결과가 있다.¹⁰ 그림에서 볼 수 있듯이 중합시간 5분 후부터 산란강도 프로파일이 보이기 시작하여 20분까지 산란각도는 변하지 않고 산란강도만 시간과 더불어 증가하다가 20분부터는 산란피크의 최대값(q_m)이 소각(low angle) 쪽으로 이동하면서 산란강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 중합시간에 따른 상분리의 증기-후기과정을 보다 더 상세히 보기 위하여 전술한 바와 같이 규격화 구조인자 $F(x)$ 를 사용해서 그림 11에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 중합시간 20분까지는 X^{-6} 으로 percolation구조를 보여주고 있다가 30분에서 X^{-4} 로 cluster구조로 변화되는 것을 알 수 있다.^{10,11}

한편, 이러한 비등과냉각도에 의한 상분리 과정을 관찰한 예로 지금까지 서술한 열가소성수지/열가소성수지 혼합계 또는 고무/열가소성수지 혼합계 외에 열경화성수지/열가소성수지 혼합계가 있는데, 열가소성수지/열가소성수지 혼합계와는 달리 열경화성수지계는 열경화성수지의 경화반응에 따라 젤화 및 유리화가 일어나는데, 이 두 현상이 상분리구조의 성장에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

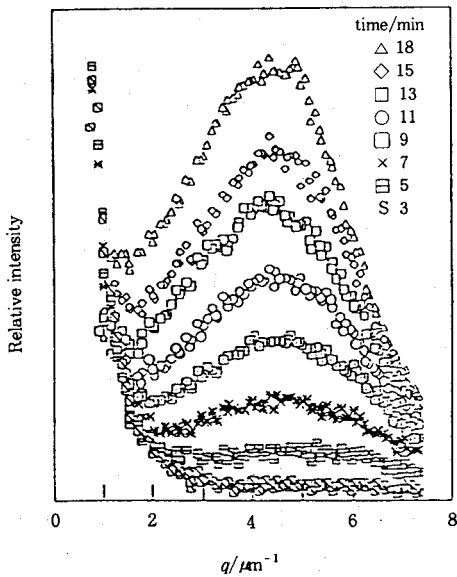
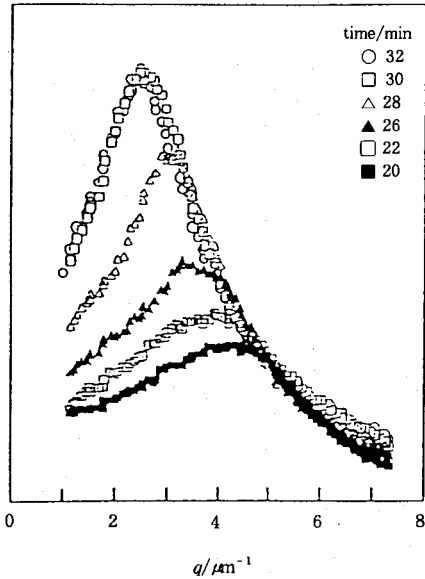


그림 10. MMA/EVA 블렌드(80/20 w/w)의 산란강도 프로파일의 변화.

그림 12는 에폭시의 올리고머와 폴리에테르설폰 혼합계의 상도로서 저온영역에서는 서로 섞이지만 고온에서는 서로 섞이지 않는 LCST 형태의 상거동을 보여주고 있다.¹¹ 한편 에폭시의 올리고머와 폴리에테르이미드 혼합계는 저온에서는 서로 섞이지 않지만 고온에서는 서로 섞이는 UCST 형의 거동을 보여주고 있다. 예를들어 조성 ϕ 의 혼합물을 온도 T_{cure} 에서 경화시키면 경화반응 초기에는 균일상(1 phase)의 혼합물을 보여주고 있지만, 경화반응과 함께 에폭시성분의 분자량 증가로 인하여

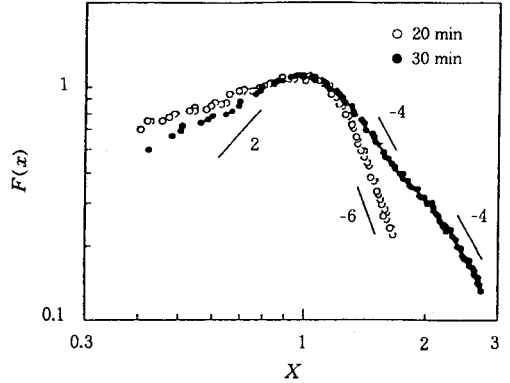


그림 11. MMA/EVA 블렌드(80/20 w/w)의 규격화 구조인자.

LCST 저하 or UCST의 상승에 의하여 혼합계는 2상 영역에 돌입, 과냉각도(quench depth)의 연속적인 증대에 의하여 스피노달 분해(spinodal decomposition) 혹은 핵생성과 성장양식(nucleation and growth)에 의하여 상분리가 일어나게 된다.

그림 13은 에폭시 올리고머와 폴리에테르설폰 혼합계에 있어서 등은 열처리에 따른 산란강도 프로파일의 변화를 보여주는 그림이다.¹² 그림에서 알 수 있듯이, 경화반응에는 에폭시의 올리고머와 폴리에테르설폰의 혼합계는 균일한 상을 갖지만, 경화반응이 진행함에 따라 에폭시의 분자량 증가로 인하여 이들 계는 어느정도 time-lag을 보이다가 계의 농도변화에 의하여 산란강도 프로파일의 산란극대 피크를 보여주며 소각 쪽으로 이동하면서 산란강도의 증가현상도 보여주고 있어, 스피노달 분해양식에 의하여 상분리가 진행되고 있음을 알 수 있다. 여기서 산란프로파일의 산란피크 각도로부터 Bragg식에 의한 구조주기(periodic distance) Λ_m 는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Lambda_m = 2\pi/q$$

여기서 q 는 산란벡터로서 $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta_m/2)$ 이므로 Λ_m 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Lambda_m = \lambda [2 \sin(\theta_m/2)]^{-1}$$

Λ_m 의 시간 의존성을 살펴보면 경화시간과 함께 경화반응 초기에는 균일상의 혼합물이 스피노달 상분리에 의하여 규칙적인 구조주기로 성장하다가 어느 시점에서 에폭시수지의 겔화 또는 유리화에 의하여 상분리 구조가 고정되어지는 것을 알 수 있다(그림 14).

한편, 저자 등에 의하여 전보에서^{13,14} 서술한 바와 같이 열경화성수지/열가소성수지 혼합계의 상분리거동에 있어서 지금까지 거론된 바 없는 새로운 현상이 발견되었는데

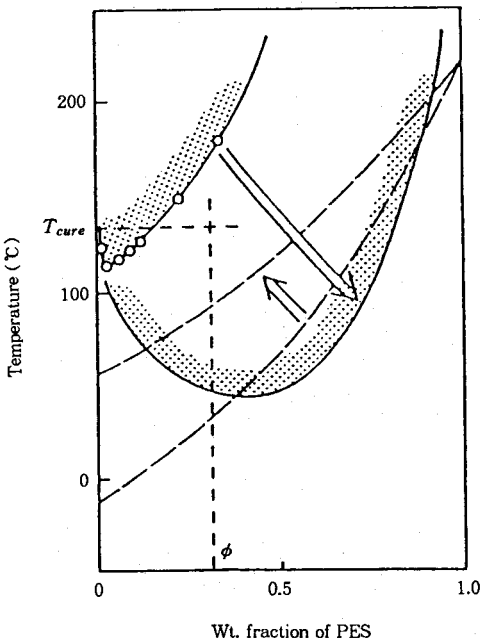
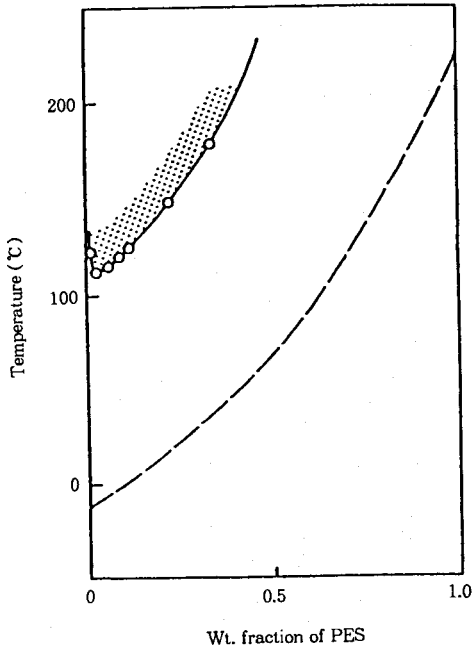


그림 12. 에폭시 올리고머/폴리에테르설폰 혼합계의 상도.

이를 한마디로 말하자면 상분리되어진 구조물의 상용해 현상으로, 경화반응 초기에는 균일한 혼합물을 보이던 계가 경화반응이 진행함에 따라 에폭시 분자량의 증가로 인하여 양성분의 농도변화로 산란강도 프로파일의 극대피크가 나타나 광각에서 소각 쪽으로 이동하면서 산란강도의 증가현상을 보이다가 에폭시수지의 겔화에 의하여 가

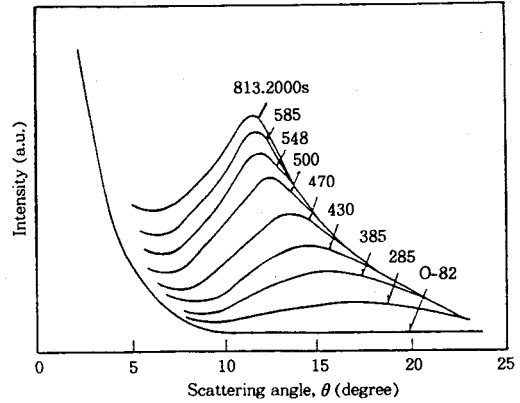


그림 13. 에폭시/폴리에테르설폰/dicyandiamide 혼합계에 있어서 등온열처리에 따른 산란강도 프로파일의 변화.

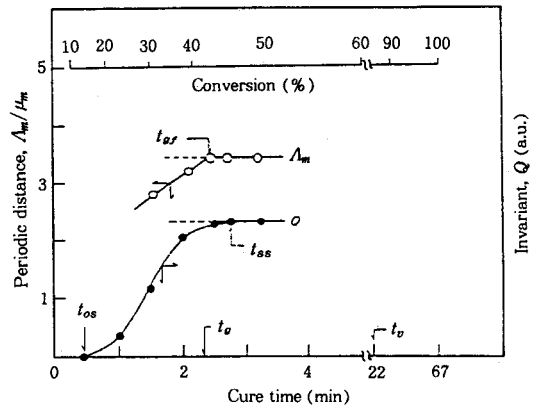


그림 14. 에폭시/폴리에테르설폰/dicyandiamide 혼합계에 있어서 220 °C에서 등온 열처리시 periodic distance λ_m 및 invariant Q 의 시간에 따른 변화.

교구조가 형성되는데 이 시점에서 상분리구조의 고정에 의하여 산란강도 프로파일의 변화가 없는 것이 일반적인 상분리 현상이나 그림 15(b)와 같이 계속되는 경화반응에 의하여 산란강도의 극대피크의 위치는 변하지 않고 시간에 따라 산란강도 프로파일이 감소하기 시작, 결국에는 거의 없어지는 현상을 보여주고 있다. 이를 단순히 생각하면 처음에 균일한 혼합물이 일단 상분리되었다가 다시 상용해되어 균일한 혼합물로 되는 것처럼 보이나 전보에서 설명하였듯이 전자현미경 관찰로부터 산란강도 프로파일이 완전히 사라진 후에도 여전히 상분리된 구조를 보여주고 있음을 알 수 있다. 그러면 과연 “산란강도 프로파일의 감소는 어떻게 일어났으며 어떤 의미를 갖고 있나?”하는 것에 대해서는 전보에^{13,14} 자세하게 설명하였으니 참고하기 바란다.

한편 산란강도 프로파일의 적분치인 invariant Q 를 도입하여 보면 상분리의 과정을 보다 더 설명하기 쉬운데 invariant Q 는 다음 식과 같다.¹⁵

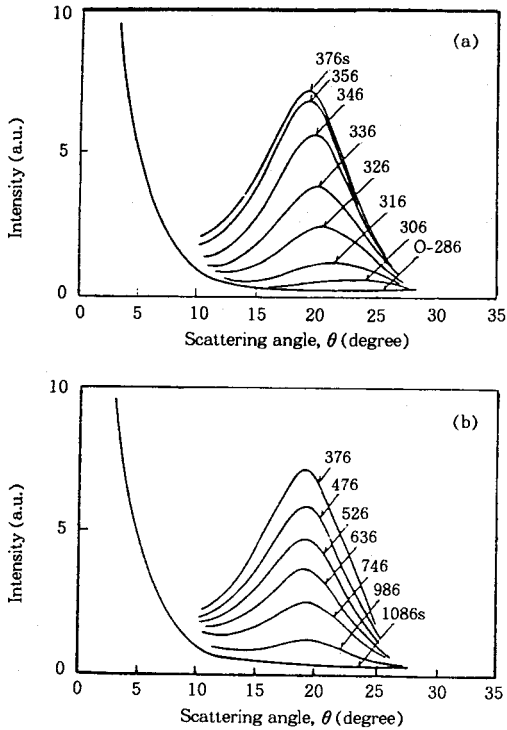


그림 15. 에폭시 올리고머/폴리에테르설폰 혼합계에 있어서 등은 열처리에 따른 산란강도 프로파일의 변화; (a)상분리, (b) 상용해.

$$Q = \int_0^\infty I(q) q^2 dq$$

여기서, $I(q)$ 는 산란벡터 q 에서의 산란강도, q 는 산란 벡터로서 $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta_m/2)$ 로 나타낼 수 있다. 그림 16(a)는 그림 15에 나타난 산란프로파일의 적분치, 즉 invariant Q 의 시간에 따른 변화를 보여주는 그림으로 산란프로파일의 변화 그 자체보다 더 이해하기 쉬운 변화 (onset and end of phase separation)를 보여주고 있다. 경화반응 전의 균일한 혼합물일 경우에는 Q 값이 0의 값을 보이다가(t_1) 에폭시수지의 분자량 증가로 인하여 계가 상분리하기 시작하면 Q 의 값은 증가하기 시작한다. 그러다가 상분리의 후기과정에 들어가면 Q 의 값은 일정하게 되는 것이 일반적인 현상이나 그림 15에서는 경화시간에 따라 최대값을 보이다가(t_2) 경화반응의 어느 시점부터는 산란강도가 점점 감소하는 결과가 나왔다(t_3). 이 이유를 살펴보면 열경화성수지/열가소성수지 블렌드에서는 열경화성수지의 경화반응이 진행됨에 따라 올리고머에서 고분자량의 경화물로 변화됨에 따라 굴절률도 변하게 되는데, 이 변화량에 의하여 경화반응의 어느 시점에서는 열경화성수지의 굴절률이 열가소성수지의 굴절률과 같아질 수도 있고 커질 수도 있는데 이러한 굴절률의 차이에 의하여 Q 가 변하게 된다.

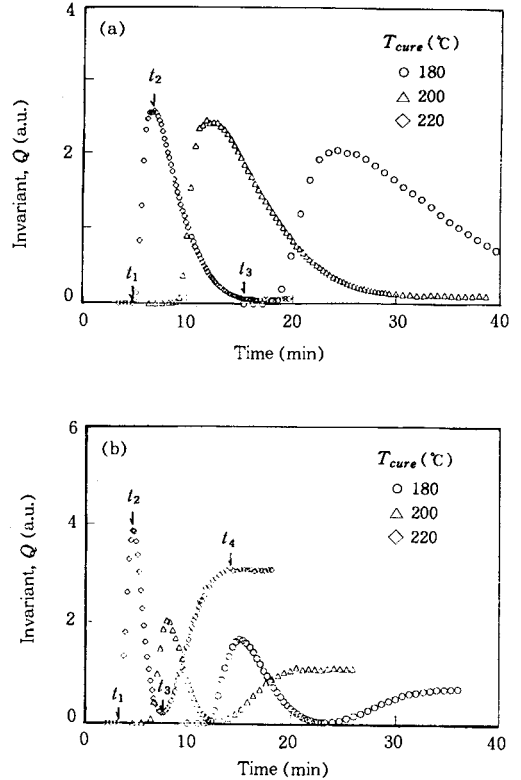


그림 16. 그림 15의 산란강도 프로파일의 적분치, invariant Q 의 시간에 따른 변화; (a) 에폭시/경화제 (47/23 w/w), (b) 에폭시/경화제 (40/30 w/w).

4. 고분자 블렌드의 계면해석

성분 A와 성분 B로 이루어진 비상용성 고분자 블렌드의 경우, A-rich상, B-rich상이 접하는 영역에는 계면영역이 존재한다. 그림 17(a)는 임계조성에 있어서 비상용성 고분자 블렌드의 상분리 구조 단면모식도이다. 그림에서 보시다시피 상분리 구조의 주기(Λ_m)와 형태, 계면두께(t_1), 계면적(Σ) 또는 평균극소곡을 반경(R_m) 등이 고분자 블렌드의 물성을 좌우하는 인자들이다.¹⁶ 따라서 본고에서는 고분자 블렌드 계면에서의 농도요동 공간분포가 무엇에 의해 결정되어지는가 그리고 광산란을 이용한 계면의 해석에 대하여 논하고자 한다.

그림 17(b)는 그림 17(a)의 고분자 블렌드의 실공간상에 대응하는 역공간상, 즉 산란상이다. 이 산란상으로부터 입자구조의 크기와 계면구조의 특징을 알아볼 수가 있다. 입자구조의 크기는 그림 17(a)의 농도요동의 파장(Λ_m) 및 농도차($\Delta\phi$)로부터 구할 수가 있으며, 계면구조의 특징인 계면두께(t_1) 및 계면적(Σ)은 그림 17(b)에 나타난 Porod 영역의 산란 해석으로 가능하다. 이 Porod 영역에서의 산란함수는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

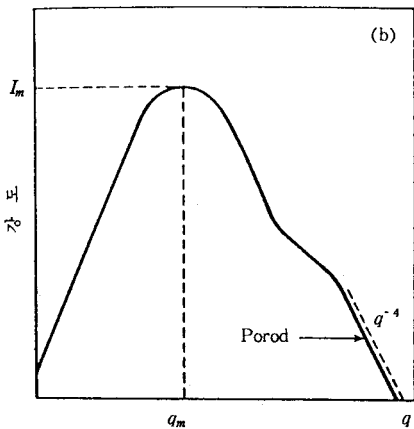
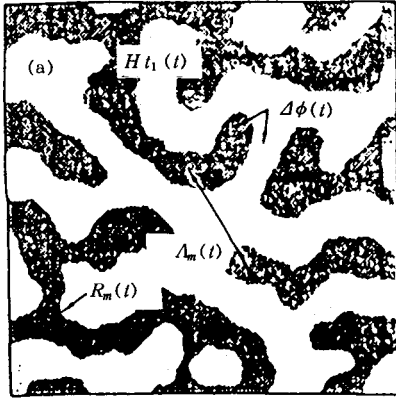


그림 17. 고분자 블렌드의 상분리 구조(a)와 산란상(b).

$$I(q) = \chi \langle \eta^2 \rangle \sum q^{-4} \exp(-\sigma^2 q^2)$$

여기서 χ 는 비례 상수, $\langle \eta^2 \rangle$ 는 농도요동의 평균인데, $\chi \langle \eta^2 \rangle$ 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\chi \langle \eta^2 \rangle = \int_0^\infty I(q) q^2 dq / \pi \rho (1 - \rho)$$

여기서 ρ 는 A-rich상의 체적분율이다. 따라서

$$\begin{aligned} \bar{I}(q) &= I(q) / \int_0^\infty I(q) q^2 dq \\ &= \sum q^{-4} \exp(-\sigma^2 q^2) / \pi \rho (1 - \rho) \end{aligned}$$

이 된다. 이것을 그림 18과 같이 $\ln[q^4 \bar{I}(q)]$ 와 q^2 으로 그려서 기울기로부터 σ 를, 절편으로부터 Σ 를 구할 수 있다. 여기서 계면두께 (t_1)은 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$t_1 = \sqrt{2\pi\sigma}$$

이상과 같이, 본보에서는 실제 광산란을 이용한 액상-액상전이(상분리)에 있어서 등과냉각도 및 비등과냉각도

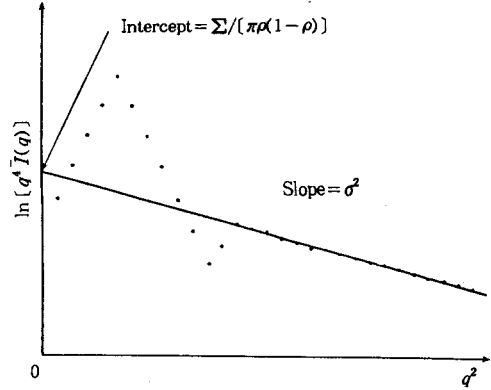


그림 18. Porod영역에서의 $\ln[q^4 \bar{I}(q)]$ 와 q^2 의 plot.

에 의한 상분리의 초기, 중기 및 후기과정의 고차구조 형성 과정 그리고 고분자블렌드의 계면해석에 대하여 실험 데이터를 근거로 고찰하였다. 본보에서 서술하지 못한 고상-액상전이(결정화)는 내용의 충실성을 기하기 위하여 저자보다는 국립품질기술원에 있는 전문가에게 맡겨 다음호에 소개하기로 하겠다.

참 고 문 헌

1. B. S. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **8**, 779 (1997).
2. O. Olabishi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1978.
3. T. Inoue and T. Ougizawa, *J. Macromol. Sci. : Chem.*, **26**, 147 (1989).
4. T. Ohnaga, J. Maruta, and T. Inoue, *Polymer*, **60**, 1845 (1989).
5. T. Takagi, T. Ougizawa, and T. Inoue, *Polymer*, **28**, 103 (1987).
6. J. Maruta, T. Ohnaga, and T. Inoue, *Macromolecules*, **26**, 6386 (1993).
7. T. Hashimoto, M. Itakura, and H. Hasegawa, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6118 (1986).
8. M. Takenaka, K. Tanaka, and T. Hashimoto, "Contemporary Topics in Polymer Sci., vol. 6, Multiphase Macromolecules Systems Symposium", ed. by W. M. Culberston, Plenum Press, 1989.
9. T. Hashimoto, M. Takenaka, and H. Jinnai, *Polym. Commun.*, **30**, 177 (1989).
10. W. Chen, S. Kobayashi, T. Inoue, T. Ohnaga, and T. Ougizawa, *Polymer*, **35**, 4015 (1994).
11. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
12. B. S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, **34**, 2809 (1993).
13. B. S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 67 (1995).
14. B. S. Kim and D. S. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **8**, 12 (1997).
15. T. Koberstein, T. P. Russel, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1719 (1979).
16. T. Hashimoto and M. Takenaka, *Polymer*, **41**, 330 (1992).