

폴리머 블렌드: 상의 작용과 결정화

주 명 철

서 론

세계 제이차 대전 이후 급격히 대두되기 시작한 폴리머 재료들은 저밀도 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 비닐 폴리머 등과 같은 값싼 금속 대체재료로서 시작이 되었다. 아직도 이러한 종류의 폴리머들이 주종 상품이기는 하지만 놀라운 속도로 그 용도가 다양해져 가면서 보다 값 비싼 구조재료로서 이제까지의 재료들을 대체해 나가고 있다. 특히 1970년대 말경부터는 다양한 기능을 가지는 고도의 첨단 폴리머 재료가 개발되어지고 있는데 이러한 추세에 근본적인 동기는 이제까지 이미 수 많은 호모폴리머가 개발되었고 이러한 완전히 새로운 폴리머의 개발은 합성되고 나서야 그의 성질과 용도가 밝혀질 수 있다는 점과 개발에 막대한 시간과 금전의 투자가 요구된다는 데에 기인한다고 생각할 수 있다. 이에따라 이미 개발된 폴리머를 적절히 개선하여 보다 나은 원하는 물성을 갖고 있는 재료로서 만들고자 하는 노력이 대두됨에 따라 엔지니어링 폴리머라는 새로운 전문용어가 탄생되었다. 이 부류에는 분자의 재배열, 고장력 섬유, 폴리머 블렌드, 컴포지트등이 있다. 본문에서는 폴리머 블렌드에 대해 이제까지의 과학적 이해와 현황 그리고 추진되어야 할 방향을 결정상의 관점에서 보다 깊이 고찰

하고자 한다.

다른 재료들과 마찬가지로 폴리머 또한 여러 종류의 재료들과 혼합될 수가 있다. 저분자물과 혼합되어 가소화될 수가 있으며 도색되거나 입자상이나 섬유상의 충전제로서 강화될 수도 있으며 수 많은 경로를 통해 가교결합될 수도 있고 또는 다른 고분자와 혼합될 수도 있다. 이러한 폴리머의 혼합물은 기계적 혼합 뿐만 아니라 그래프트나 블록 공중합체, 상호침투 망상구조(IPN)로서의 블렌딩 등 그 방법이 다양하다. 이러한 폴리머 블렌드는 1964년 Kato에 의해 개발된 osmium tetroxide 스테이닝 기술에 근거하여 주사형 전자현미경 미세적 물폴로지가 연구될 수 있으며 GPC, FTIR, NMR 등에 의해 깊이 연구되어지고 있다.

본문에서는 폴리머 블렌드의 상의 작용과 물성관계, 응용상으로 부티의 고상화 역학에 대해 고찰함으로써 새로운 첨단 폴리머 블렌드의 개발에 대한 연구방향을 살펴보고자 한다.

상의 작용과 물성관계

초기의 폴리머의 블렌딩은 고무로 강화된 무정형상의 유리가 주요한 과제이었으나 실제의 폴리머 블렌딩에 대한 연구, 이용이 활발히 시작된 것은 1970년대 말경 부터라고 할 수 있다. 이러한 추세에 대한 동기는 기존 재료들의 물성들을

Polymer Blends : Phase Behavior and Solidification

두산전자주식회사(Myung Chul Chu, Doosan Electro-Materials Co., LTD 105-7, Nonhyun-dong, Gangnam-gu, 135-010 Seoul, Korea)

혼합하여 원하는 물성과 용도를 갖게될 재료를 개발하는 것이 완전히 새로운 단일중합체의 개발보다 손쉬우며 시간이 덜 걸린다는 장점 때문이다. 블렌딩의 가장 중심적인 기술적 이슈는 혼합에 의해 야기될 고분자물의 물성에 대한 이해이다. 이러한 물성은 상의 작용 또는 각 재료들간의 상호작용에 의해 좌우된다. 1942년 Flory와¹ Huggins에² 의해 시작되어 Scott에³ 의해 정립된 격자 이론에 의하면 고분자와 고분자가 혼합될 경우 조합적 $\Delta S(-\frac{\Delta S}{NR} = \frac{\phi_1}{m_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{m_2} \ln \phi_2)$ 가 저분자-저분자 ($-\frac{\Delta S}{NR} = X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2$) 또는 고분자-용매 ($-\frac{\Delta S}{NR} = \phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{m_2} \ln \phi_2$)의 경우보다 상당히 적다는 것을 말해주고 있다. 이러한 적은 ΔS 와 대부분의 고분자의 경우 $\Delta H_m (=RTx_{m1}\phi_2)$ 이 흡열 반응(양수)이라는 사실에 근거하면 깁스의 혼합 자유 에너지가 음수가 되기 용이하지 않다고 생각될 수 있다. 이러한 이유 때문에 고분자-고분자간의 혼합이 용이하지 않으리라는 관념이 과학자들 사이에 깊이 박혀 있었었다.^{4,5} 따라서 새로운 재료로서의 폴리머 블렌딩 기술의 개발이 상당히 위축되어 왔었으며 액상-액상, 액상-고상의 상작용의 구분조차 분명치 않았다.^{6,7} 또한 서로 섞이지 않는다는 것이 블렌딩되어 질수 없다는 것은 아니며 실제로 지난 십여년 동안 상당수의 비혼화성 블렌드계가 상용성을 증가시키는 약제의 사용등으로 인해 개발되었으며,⁸ 이러한 상의 컨트롤이 새롭게 대두되고 있는 실정이다.^{6,7,9~12}

블렌딩 기술의 개발이 급격히 발전하게 된 커다란 이유중의 하나는 엔트로피로부터 혼합열(ΔH_m)에 중점을 두게 된데에 기인했다고 볼 수 있다. 이로 인하여 고분자의 ΔH_m 이 양수라는 종래의 고정 관념으로부터 ΔH_m 이 음수가 되면 아무리 작은 혼합 엔트로피로라도 가능하다는 사실이 재 발견 되었다. 발열 혼합은 실제로 극성 분자의 경우 대단히 일반적이기 때문에 비슷한

구조를 찾던 종래의 노력으로 부터 적절히 상호 보완하는 不同性을 찾아 혼합성(miscibility)을 높이하고자 하는 노력들을 하게 되었다. 블렌딩 기술 개발에의 또 하나의 중요한 변화 중의 하나는 결정성 폴리머를 포함한 폴리머 블렌드의 혼화성 연구가 반결정성(semi crystalline) 혼합물의 무정형상(amorphouse phase)에 주안을 두게된 데에 기인한다. 많은 폴리머-폴리머계가 개개의 용점보다 높은 온도의 용융상에서 완전히 균일한 상을 만들수 있다는 것이 잘 알려져 있다. 이러한 균일한 용융상이 냉각이 되면서 순 결정상과 완전한 혼화성을 가진 혼합물로서의 무정형상과 공존하며 결정상이 생성될 수가 있다.⁷ 즉 결정화에 의한 상의 분리와 용융액이나 액상-액상에서의 비혼화성에 의한 상의 분리가 구분하게 된 것이다. 이러한 관점은 요즈음 개발되고 있는 많은 블렌드계가 결정성 폴리머를 포함하고 있기 때문에 대단히 중요하며 높은 결정도를 갖는다는 것은 내열성 및 내화학약품성의 증가와 병행하는 것이다.

블렌드의 용융점 상평형과 유리전이점이 주어 져 있어야 폴리머 블렌드의 결정화 역학과 몰폴로지가 연구되어질 수 있다. 결정성 폴리머의 혼합물에서의 상관관계는 깁스의 자유 에너지가 최소가 되는 열역학적 평형에 근거한다. 평형일 때의 화학 포텐셜은 고상과 액상이 동일하다($\mu^L(\text{액상}) = \mu^S(\text{고상})$). μ^S 는 온도만의 함수이며 μ^L 은 온도와 농도의 함수이다. 이로부터 다음과 같은 기본식이 주어진다.

$$\frac{\partial}{\partial T} (\mu^S - \mu^L) dT = \frac{\partial \mu^2}{\partial \phi} d\phi (=RT d(\ln a)),$$

$$(\Delta S)dT = \frac{\partial \mu^2}{\partial \phi} d\phi = \frac{\Delta H}{T} dT.$$

이로부터 활성도와 블렌드물의 용융점과의 관계식이 유도되고 Flory-Huggins의 이론에 의거한 혼합 자유 에너지와 결합되어 성분(A)의 용융점이 계산된다.

$$\frac{1}{T_{m,A}} - \frac{1}{T_{m,A}^0} = - \frac{R V_{A,U}}{\Delta H_{A,U} V_{B,U}}$$

$$\left(\ln \frac{\phi_A}{m_B} + \left(\frac{1}{m_A} - \frac{1}{m_B}\right)\phi_B + \chi_{AB}\phi_B^2\right)$$

하첨된 u 는 폴리머의 반복단위를 의미하며 m 은 중합도를 나타낸다. 다성분계의 경우도 개개의 두 구성물간의 상호작용이 이상계에서와 같다는 가정아래 쉽게 유도될 수가 있다.¹³ 유리전이점의 평형상은 일반적으로 혼합법칙을 이용하여 구한다. 실험적으로 유리 전이점 온도를 측정하는데 주의할 점은 원하는 농도의 시편이 균일한 무정형상이어야 한다. 이러한 유리전이점 온도는 블렌드된 재료들의 개개의 값의 중간값이며, 균일성이 곧 액체-액체의 혼화성과 연결이 된다. 이러한 상태에서 블렌드의 용융점보다는 충분히 낮으면서 유리 전이점보다는 높은 온도에서 결정성 구성물이 결정화하면서 또한 무정형상과 공존하게 된다.^{15,16}

균일한 성상을 보이던 혼합물이 온도가 바뀔때 따라 액체-액체 타입의 상분리가 일어날 수 있다. 상분리의 일반적 형태는 냉각이 되면서 생기게 되는데 이것은 UCST(upper critical solution temperature)에 의한 것이다. UCST는 흡열혼합과 양수의 혼합 엔트로피에 의한 것으로 저분자물과 폴리머 용액의 경우에 나타난다. 폴리머 혼합물의 경우에 있어서는 UCST 현상은 일반적인 것이 아니며 가열함에 따라 나타나는 LCST(lower critical solution temperature)에 의해 상이 분리가 된다.^{17,19}

이러한 현상은 자유체적의 효과에 의한 것이라는 것이 아직까지의 정설이며 실제로 LCST는 자유체적과 함께 분자간의 상호작용에 의해 크게 좌우되며 상호작용 파라미터가 커다란 음의 값일 경우 상당히 높은 온도에서까지 상의 분리가 일어나지 않는다.²⁰ 따라서 보다 나은 폴리머-폴리머의 블렌드를 개발하기 위해서는 분자간의 상호작용에 대한 근원적인 연구가 이루어져야 하며 아울러 상평형이나 분자의 구조가 블렌드하고자 하는 제품에 이용될 수가 있다.

대부분의 폴리머에 있어서 혼화성 짝을 찾는다는 것이 상당히 제한되어 있으므로 비혼화성계에

대해서도 많은 연구가 되어져야 하나 아직은 근본적인 연구가 미흡한 상태이다. 그러나 비혼화성인 경우에도 분자들의 공간적 배열과 계면만의 물성에 따라서 좋은 블렌드가 개발되어질 수 있음은 분명한 사실이다. 이러한 블렌드의 경우 주재료는 연속상으로, 분산상은 구상이거나 섬유상인 경우가 많다. 이러한 상의 연속성의 문제는 블렌드 구성물간의 레올로지에 의해 영향을 받게 되며,¹⁷ 각 구성물이 동시에 연속상으로 될 수도 있다. 특히 상호침투구조는 서로 응착성이 좋지 않은 경우 유용하게 이용이 되며, 가상(pseudo)상호침투구조에 의해 저유전성, 저열팽창성의 TEFLON-XYDAR²¹의 블렌드가 개발되기도 하였다.⁸ 구조적 요인외에 중요한 것은 내적, 외적 스트레스를 배분하게 되는 계면간의 응착성이다. 계면간 응착력은 구성물이 서로 혼화되어야만 되는 것은 아니며 약간의 부분적 혼화성으로라도 강한 계면 응착성이 나타나는 경우가 제법 존재한다.²² 이에따라 커플링제를 사용하여 부분 혼화성을 유도시키고자 하는 많은 노력이 이루어지고 있다.²³ 블록 또는 그라프트 공중합 폴리머로서 다른 구성물에 대한 응착성이나 상호침투구조를 유도하여 좋은 물성의 블렌드를 개발해 내는 것이 그 좋은 예라고 할 수 있다.

용융 폴리머의 결정화

폴리머가 결정화한다는 것은 열역학적으로 불안정한 상태로부터 핵형성과 성장과정의 순서에 의해 정돈된 결정 상태로의 전환을 의미한다. 이러한 결정화는 자유에너지 추진력($\Delta T = T_m - T_c$)이 interfacial process에 작용되어서 무정형상의 체인이 관상결정의 격자에 들어감에 따라 이루어지게 된다.²⁴ 이제까지의 대부분의 문헌에서 공통적으로 사용하였던 계산은 폴리머계의 경우 실제로 결정화가 이루어지고 있는 계면에서의 결정화 조건이 용융상태의 조건과 동일하다는데 있었다. 그러나 실제의 다이아믹 시스템에 있어서 결정화

에 의한 열과 분자들이 결정-용융폴리머의 계면을 중심으로 확산되어야 하기 때문에 Hoffman 식의 키네틱스로는 정확한 결정화 과정과 그것으로 인하여 결정되어지는 morphology를 이해할 수가 없다. 즉 계면에서의 반응과정 이외에도 morphology(또는 curvature)의 요인, 결정화 열의 확산과 각 결정상에 결정화에 참여하지 않는 불순물의 이동등이 검토되어야만 한다. 금속의 경우 이러한 요인들에 대한 연구가 깊다 다루어졌으며^{25,26} stability 이론,²⁷⁻²⁹ 최대속도기준³⁰ 등의 이론에 의하여 잘 정립이 되어있다. 그러나 놀랍게도 폴리머의 용융상태로부터의 구정형 결정화에 대한 연구는 아직 유보적인 상태에 있다. 분자량 분리에 대한 실험실적 발견들이 많이 있었지만 이러한 분리에 대한 자유 에너지의 연구 또한 미흡한 실정이다. 불순물이 전혀없는 단일 분자량의 용융폴리머의 경우에도 결정조건에 따라 다른 morphology



Fig. 1. Polypropylene structure left behind after sublimation of the diluent from a eutectic mixture, which was solidified unidirectionally at 0.8 mm/hr in a temperature gradient of 3°C/mm. Growth direction out of paper. This scanning electron micrograph was taken from a freely grown surface. Scale bar : 0.1 mm.

로지가 형성될 수 있음을 고려해 보면 열의 확산도 커다란 요인중의 하나가 될 수가 있다. 궁극적인 목표중의 하나인 폴리머 알로이의 생성을 위해선 공용결정에 대한 깊은 연구가 선행되어야 한다. 아직 폴리머-폴리머계의 공용결정이 생성되었다는 문헌을 저자가 아는한 발표된 것이 없다. 그러나 고분자-저분자계에 있어서는 발표된 것이 제법있다.³¹⁻³³ 그러나 Gryte et al.³¹등이 발견한 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)-글루타릭산(GA)을 제외하고는 참된 공용결정이라고 볼 수가 없으며 폴리에틸렌, 폴리프로필렌등의 공용결정상으로 유도한 Fig. 1과 같이 고분자의 결정상은 조그마한 결정조각들로 연결되어 있을 뿐이다³³ (Fig. 2 :이제까지의 공용결정상의 단순모델³³)

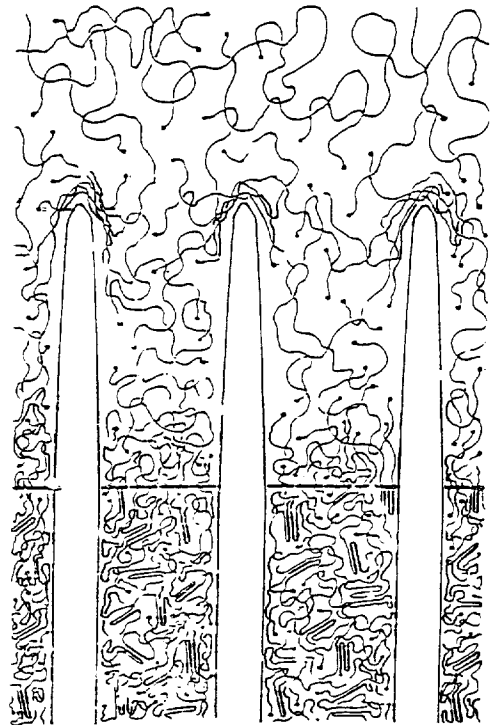


Fig. 2. Schematic representation of the simultaneous crystallization of diluent and polymer from a eutectic solution, proceeding with a nonplanar interface. The diluent rods are the leading phase. Dotted line indicates polymer solid-liquid interface.

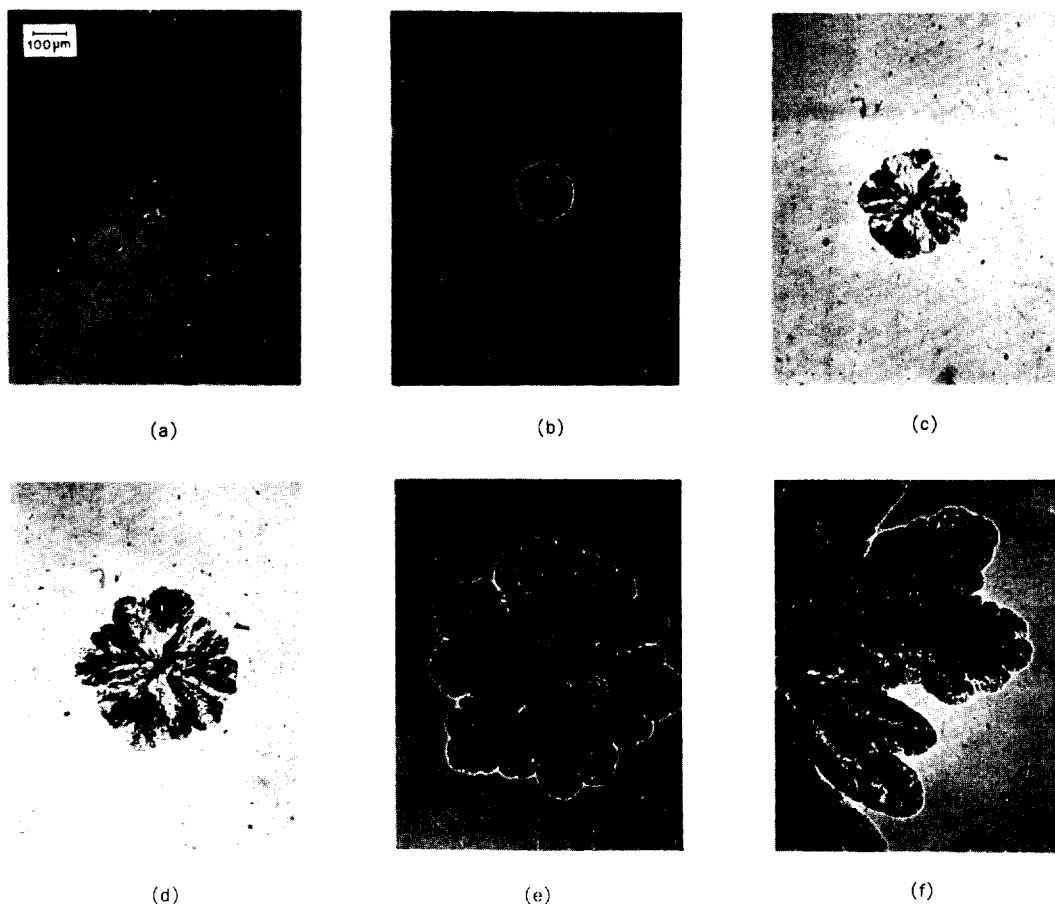


Fig. 3. Series of photo micrographs of poly(ethylene oxide) grown from a melt containing 0.05 mole fraction glutaric acid at 47°C and a constant growth rate of 30×10^{-6} cm/sec.. (a) and (b) are the initial stages of growth after 215 and 300 seconds, respectively, (c) is the break up of spherulite boundary after 600 seconds, (d) is the frond structure evident after 850 seconds, (e) is the break up of frond after 4200 seconds and (f) is the fully developed bifurcation.

PEO-GA 계에서와 같은 결정구조를 이해할 수 있게 되면 참된 폴리머 알로이의 개발에 크게 진척이 되어질 것이다.

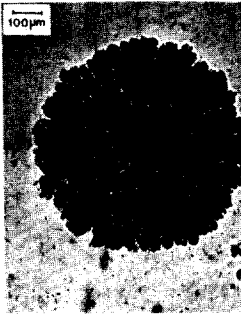
폴리머의 구상결정들을 세밀히 관찰하면 복잡한 수지상 결정들로 구성되어 있음을 알 수 있으며(Fig. 3 참조). 이러한 수지상 결정의 생성역할을 이해함은 곧 폴리머 알로이의 개발 기술에 진일보 함이 되겠다.

1980년대에 이르러 결정패턴에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{34~37} 확산에 의해 좌우되는 시스템에 있어서 콘트롤 요소에 의해 faceted, tip-

splitting, 수지상 등의 물폴로지가 결정되어진다.³⁶ 폴리머의 경우는 결정체가 결정구조학적으로 연결되어 있지 않은 관상으로 되어있기 때문에 faceted 구조가 될 수 없으며 tip-splitting 현상도 거의 일어나지 않는다. 오직 열과 분자물들의 이동과 계면에서의 결정구조학에 의한 제 요인들에 의하여 결정화되는 수지상 결정역학에 의해서 좌우된다.³⁸ 과냉된 액상에서 저분자 물질의 수지상결정 생성에 대한 연구는 많이 되어있다.^{27,39~44} 그러나 저분자물들의 결정구조로의 활성화 에너지는 고분자에 비해 상당히 낮으며 결정속도 또

한 계면에서의 과냉정도에 거의 정비례하고 있기 때문에 폴리머의 수지상 결정에는 그대로 응용될 수가 없다.

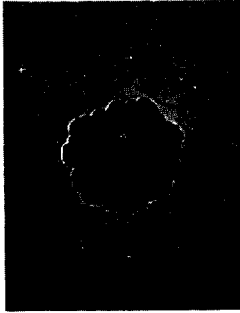
Fig. 3에 PEO-GA계에 있어서 PEO의 결정화 과정이 순차적으로 사진찍혀 있다.¹⁶ (d)에서 볼



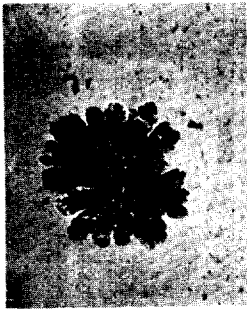
0.08 / 120X10⁻⁴cm / sec.



0.05 / 30X10⁻⁶cm / sec.



0.08 / 30X10⁻⁶cm / sec.



0.13 / 30X10⁻⁶cm / sec.



0.08 / 2X10⁻⁶cm / sec.

Fig. 4. Photo micrographs of poly(ethylene oxide) spherulite grown at the conditions indicated (mole fraction glutaric acid / growth rate). The melt temperatures corresponding to the conditions are given in Figure 1.

수 있는 바와 같이 수지결정의 배열로 형성된 Frond (F. Price에 의해 처음 사용되었다.⁴⁵) 구조가 보이며 (e)에서 부터는 Frond의 계면이 다시 분기되기 시작하여 (f)에 이르러서는 잘 발전된 bifurcation이 보인다. 예측된 바와 같이 이러한 수지상 결정에 의한 frond상이 농도와 결정화 속도에 의해 좌우됨을 Fig. 4에서 볼 수 있다.¹⁶ 이러한 현상을 야기시키는 각 요소들이 PEO-GA계의 경우에 Fig. 5에 양적으로 표시가 되어있다. 여기에서 총 과냉($\Delta T = T_m - T_c$)은 ΔT_E (curvature), ΔT_k (계면 키네틱스), 그리고 ΔT_s (solute transfer)의 합으로 계산될 수 있으며, ΔT_H (heat transfer)는 무시되어 있다. 대부분의 고분자계는 열전도도에 비해 결정화 속도가 대단히 느리므로 ΔT_H 는 무시해도 좋을 정도의 낮은 값을 갖는다.

개개의 언더쿨링은 다음의 식에서 계산될 수 있다.¹⁶

$$(\Delta T_H)_T = \left(\frac{\Delta H}{C_L} \right) \sqrt{\pi P_L} \exp(P_L) \operatorname{erfc}(\sqrt{P_L})$$

$$(\Delta T_s)_T = (1-K)C_T \sqrt{\pi q_L} \exp(q_L) \operatorname{erfc}(\sqrt{q_L})$$

$$(\Delta T_E)_T = k_c \sigma / \Delta S$$

ΔH =heat of fusion, C_L =heat capacity

P_L =thermal pecllet number,

q_L =mass pecllet number



Fig. 5. Longitudinal section through interface of a cellular dendrite. Depression in tip region is marked. Growth is from bottom to top. 1 wt % Pb, G=5.0°C per cm, R=0.9 cm per hr. Magnification 42 times.

σ =lateral surface energy, K_c =curvature,
 C =concentration, K =partition coefficient

그리고 하첨된 T는 tip에서의 성질을 나타내고 있다. 상기의 식에 의해서 용융상으로 부터의 폴리머의 결정역학이 보다 깊이 이해될 수 있으며, 실제로 물폴로지가 결정되는 폴리머 결정-용융상 계면의 조건들이 예측 및 이용될 수가 있으나 아직 한 결정상 위에서 다른 결정상의 핵형성을 유도하는 요인인 무정형상의 역할등에 관한 더욱 깊은 연구가 이루어져야 할 것이다.

폴리머 공용합금 기술의 개발 문제점 주석-카드יום의 frond 구조가 Fig. 6에⁴⁶ 잘 나타나 있으며, 이러한 Frond 구조를 면밀히 조사해 보면 카드יום과 주석의 판상결정이 교대적으로 배열되어 있다. 특히 Fig. 6 경우에 있어서는 공용농도에서 약간 벗어나 있기 때문에 결정자체의 계면이 세포상 구조로 보이고 있다. 이러한 물폴로지와 거의 같은 현상이 무정형상 용매와 폴리머의 혼합물에서도 발견이 될 수 있다. 폴리머의 이러한 현상의 요인을 우선 카드יום-주석과 같은 금속계에서 찾아보면 1) 용융액과 결정과의 계면에서의 각 결정상의 결정화 속도가 성장 프로세스 내에서 커플링 되어야 한다. (실제로 두개의 결정상

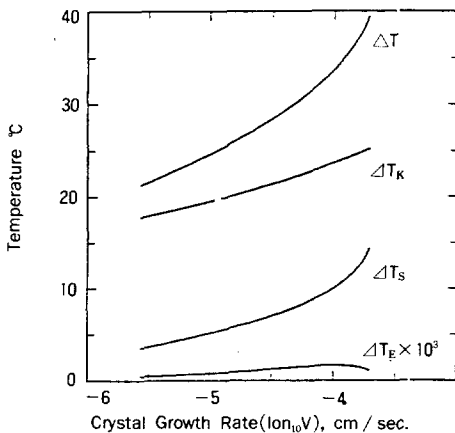


Fig. 6. Longitudinal section through interface of a cellular dendrite. Depression in tip region is marked. Growth is from bottom to top. 1 wt % Pb, $G=5.0^{\circ}\text{C}$ per cm, $R=0.9\text{cm}$ per hr. Magnification 42 times.

이 교대로 성장되어야 한다) 2) 결정성장이 진행되고 있는 계면에서 타물질이 정상상태를 유지하면서 확산되어야 하며 바로 옆의 계면위에서 결정화가 되어야 한다. (이에 대해 ref. 47에 상세히 기술되어 있다.) 3) 혼합물내의 각 구성물질이 하나의 구성물질처럼 결정화가 일어나도록 공용농도나 그에 근사한 농도이어야 한다.

그러나 폴리머의 공용계에는 다음과 같은 폴리머의 특성이 추가로 고려되어야 한다. 4) 금속 공용계는 개개의 결정상이 질량이동의 제한에 의해 정해지지만, 폴리머는 단상이든 혼합물이든 항상 판상구조로 결정이 진행되며 이러한 판상결정은 $100\sim 500\text{\AA}$ 의 크기이다. 따라서 이론적으로 어떠한 폴리머의 공용결정도 알로이 형태의 결정내에 일정수의 다른 판상결정을 포용할 수 있다.

5) 두 결정상이 정상상태로 자라는 모든 경우에 있어서 실제 결정화의 모든 공정은 $\Delta T = \Delta T_K + \Delta T_S + \Delta T_E + \Delta T_H$ 로 구분되어야 하나 ΔT_H 는 거의 무시할 정도로 작은 값이다. 폴리머-저분자의 공용농도에서의 경우 $\Delta T^P \cong \Delta T_S^P + \Delta T_K^P$ (P =polymer), $\Delta T^L (= \Delta T^P) \cong \Delta T_S^L + \Delta T_E^L$ (L =저분자)이다. $\Delta T_K^L \ll \Delta T_K^P$ 이므로 저분자가 아주 큰 ΔT_E (즉 날카로운 faceted 결정)로 결정이 자랄 수 있음이 예측된다. 6) ΔT_E^L 이 대단히 크므로 Fig. 6와 같은 미세구조의 결정이 쉽게 이루어질 수 있다. 그러나 결정간의 간격은 금속과의 경우에는 달리 ΔT_K^P 와 ΔT_E^L 의 상호관계에 의해 결정된다. 판상의 크기가 λ_0 라면 폴리머계는 $\lambda^P = \lambda_0 n$ (n 는 일정수)가 되며 $\lambda^L \cong \lambda^P$ 가 된다. 이것은 금속의 경우와 상당히 다를 수가 있는데 그

주요 원인은 금속의 경우 확산현상만이 공용결정의 간격(spacing)을 결정시키기 때문이다. 폴리머에 있어서도 확산이 주된 요인인 경우, 간격 파라미터는 $\sigma \cong \frac{D_{\text{mutual}}}{V} \cong \frac{10^{-8}}{10^{-4}} = 10^{-4}\text{cm}$ 로서

PEO-GA의 경우에서 실험실적으로 관찰된 수치와 대단히 가깝다. 또한 이것은 실제로 ΔT_E 값이 상당히 작음에 그 원인이 있으며 이러한 frond의 구조는 주석-카드יום계에서의 세포상구조와 아

주 유사한 형태이다.

따라서 폴리머의 참된 공융결정상을 개발하기 위해서는 다음과 같은 문제점에 유의하여야 할 것이다. 1) 공융농도는 존재하는가? 2) 공융농도 근처에서 각 구성요소의 결정화 속도는 정상상태에서 같은가? 3) 한 결정상의 계면에서 다른 결정상이 자랄 수 있으며 아울러 타상이 다른상 위에서 핵형성과 결정화의 단계를 거칠만한 충분한 시간적 여유를 줄 수 있도록 핵형성 밀도는 충분히 소멸한가?

이와같은 기본조건이 이루어졌을때 참된 의미의 폴리머 알로이의 개발은 가능하게 될 것이다.

참 고 문 헌

1. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51(1942).
2. M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **46**, 151(1942).
3. R. L. Scott, *Phys.*, **17**, 279(1949).
4. L. Bohn, *Rubber Chem. Tech.*, **41**, 495(1968).
5. S. Krause, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C7**, 251(1972).
6. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", V1 and 2, Academic, New York, 1978.
7. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polym. Sci. Tech.*, **11**, 239(1979).
8. M. C. Chu, H. M. Tong, and K. R. Grebe, IBM Invention Disclosure (1987).
9. N. A. J. Platzter, "Multicomponent Polymer Systems", Advances in Chemistry Series No. 99, ACS, Washington, D. C. (1971).
10. S. L. Cooper and G. M. Estes, "Multiphase Polymers", Advances Chemistry Series No. 176, ACS, Washington, D. C. (1979).
11. N. A. J. Platzter, "Copolymers, Polyblends, and Composites", Advances Chemistry Series No. 142, ACS, Washington, D. C. (1975).
12. J. E. Harris, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, No. 11(1983).
13. R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279(1949).
14. T. Nishi and T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909(1975).
15. H. D. Keith and F. J. Padden, Jr., *J. Appl. Phys.*, **35**, 1270(1964).
16. M. C. Chu, H. M. Tong, and C. C. Gryte, Submitted to *J. Appl. Phys.*
17. D. R. Paul, J. W. Barlow, *Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C18**, 109(1980).
18. R. E. Bernstein, C. A. Cruz, and J. W. Barlow, *Macromolecules*, **10**, 681(1977).
19. L. D. Taylor and L. D. Cerankowski, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **13**, 2551(1975).
20. D. R. Paul and J. W. Barlow, "Polymer Compatibility and Incompatibility : Principles and Practices", Vol. 2, Chap. 1, MMI Press Symposium Series, Harwood Academic, New York, 1982.
21. Thermotropic Liquid Crystalline Polymer. Manufactured by Dartco, U. S. A.
22. J. W. Barlow and D. R. Paul, *Eng. Sci.*, **24**, 525(1984).
23. R. Foyt, R. Jerome and P. Teyssie, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2209(1982).
24. J. D. Hoffman and J. I. Lauritzen Jr., *J. Res. Nat. Bur. Std. (U. S.)*, **65A**, 297(1961).
25. E. G. Holzman, Ph. D. Thesis, Stanford University (1969).
26. R. Trivedi and W. A. Tiller, *Acta Met.*, **22**, 1283(1974).
27. W. W. Mullin and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **35**, 444(1963).
28. J. D. Weeks and W. Vaan Saarloos, *Phys. Rev. A*, **35**, 3001(1987).
29. E. Ben-Jacob, N. Godenfeld, B. G. Kotliar, and J. S. Langer, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2110 (1984).
30. C. Zener, *Trans. Am. Inst. Mining Met., Petrol.*

Engrs., **167**, 550(1946).

31. C. C. Gryte, H. Berghams and G. Smets, Unpublished work. (from B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. 2, Academic Press, New York, 1976).
32. P. Smith and A. J. Pennings, *Polym.* **15**, 413 (1974).
33. P. Smith and A. J. Pennings, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **15**, 523(1977).
34. E. Ben-Jacob, N. Goldenfeld, J. S. Langer, and G. Schön, *Phys. Rev. A.*, **29**, 330(1984).
35. R. C. Brower, D. A. Kessler, J. Koplik, and H. Levine, *Phys. Rev. A*, **29**, 1335(1984).
36. E. Ben-Jacob, G. Deutscher, P. Garik, N. D. Goldenfeld, and Y. Lareah, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1903(1986).
37. D. A. Kessler, J. Koplik, and H. Levine, *Phys. Rev. A*, **30**, 3161(1984).
38. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics. Crystal Nucleation, Growth , Annealing", Vol. 2, Academic Press, New York, 1976.
39. D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke, and M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1264(1986).
40. Y. Sawada, A. Dougherty, and J. P. Gollub, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1260(1986).
41. G. P. Ivanstov, *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, **58**, 567(1947).
42. G. E. Nash and M. E. Glicksman, *Acta Met.*, **22**, 1283(1974).
43. R. Trivedi and W. A. Tiller, *Acta Met.* **26**, 679(1978).
44. E. G. Holzmann, Ph. D. Thesis, standford University (1969).
45. F. Price, *J. Polym. Sci.* **3A**, 3079(1965).
46. J. E. Gruzleski and W. C. Winegard, *Trans. Met. Soc., AIME*, **242**, 1785(1968).
47. W. Kurz and P. R. Sahm, "Gerichtet Eutektische Werkstoff", Springer Verlag, Berlin / Heitelberg (1975).