

진동분광실험을 이용한 *n*-Paraffin 혼합물의 결정화에 관한 연구

김도균 · 임현주 · 최선남 · 김성수 · 송기국[†]

경희대학교 화학공학과, 영상정보소재연구센터
(2002년 9월 4일 접수, 2002년 11월 12일 채택)

Vibrational Spectroscopic Studies of Crystallization in Mixed *n*-Paraffins

Do-Gyun Kim, Hyunju Lim, Sun-Nam Choi, Sung Soo Kim, and Kigook Song[†]

Department of Chemical Engineering and Materials Research Center for Information Display,
Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea

[†]e-mail: ksong@khu.ac.kr

(Received September 4, 2002; accepted November 12, 2002)

요약 : 사슬길이가 서로 다른 두 종류의 *n*-paraffin 혼합물이 결정을 형성할 때 사슬의 움직임과 형성된 라멜라의 구조를 조사하기 위하여 FTIR, FT-Raman, XRD 실험방법을 이용하였다. FTIR crystal field splitting, Raman longitudinal acoustic mode, 그리고 SAXS long period 측정 결과들을 비교하여 사슬길이가 다른 두 *n*-paraffin 사슬이 혼합되어 하나의 라멜라를 형성하거나 분리되어 각각의 라멜라를 형성하는 과정을 연구하였다.

ABSTRACT : FTIR, FT-Raman, and X-ray diffraction techniques were used to determine chain segregations and lamellar structures of the mixed binary *n*-paraffins with different chain lengths. The results of three different techniques, infrared spectroscopic studies of crystal field splitting, the Raman longitudinal acoustic mode, and the SAXS long period measurements were compared one another to understand the crystallization mechanism of separated or mixed *n*-paraffin lamellae.

Keywords : *n*-paraffin, binary mixture, FTIR, FT-Raman, lamellar structure.

서 론

파라핀 (*n*-paraffin)의 결정구조 및 전이현상에 대한 연구는 대부분의 polyolefin 고분자 구조 연구에 기초가 되어 이미 다양한 분석장비를 통한 연구가 활발히 진행되어져 왔다.^{1,2} 본 연구에서는 사슬길이가 서로 다른 두 종류의 파라핀 혼합물이 라멜라를 형성할 때 각 사슬들의 움직임과 라멜라 결정의 구조 등을 진동분광법 (vibrational spectroscopy)인 FTIR과 FT-Raman spectroscopy를 이용하여 조사하였다. 파라핀 혹은 이들의 치환체는 고분자나 지질 이중막 (lipid bilayers)과 같은 natural assemblies와

유사한 성질이나 거동을 보이기 때문에 파라핀 혼합물에 관한 연구는 복잡한 chain molecule assemblies 연구의 기본 model로 이용이 될 수 있는 중요한 분야이다.

길이가 서로 다른 두 종류의 파라핀 사슬은 용융 상태에서 섞인 후 냉각되어 결정이 이루어지면, 두 사슬 간의 길이 차이에 따라 두 가지 서로 다른 라멜라 결정 형태를 형성하게 된다. 사슬 길이 차이가 탄소 수 6개 이하일 때는 두 파라핀 사슬이 서로 혼합되어 하나의 라멜라 내부에서 공존하며 결정을 이루게 되고, 사슬길이 차이가 클 때는 두 사슬이 분리되어 각각의 라멜라를 형성하며 결정을 이루게 된다. 길이가

다른 두 파라핀 사슬이 혼합되어 결정을 형성할 때, 두 사슬 간 길이 차이에 의하여 라멜라 외부에 존재하게 되는 사슬 부분의 부피가 커지게 되면 라멜라 결정이 불안정해지기 때문에 서로 공존하지 못하고 분리되어 각각의 라멜라를 형성하게 되는 것이다. 이와 같은 라멜라 형태의 차이는 수소 및 중수소 (deuterium)로 치환된 파라핀을 이용한 crystal field splitting이나 Raman longitudinal acoustic mode와 같은 진동분광법을 이용하게 되면 쉽게 규명할 수 있다.³ Dorset 등은 여러 종류의 파라핀 혼합물의 조성에 따른 결정 구조 및 안정성과 그에 따른 상평형도를 조사하여 발표하였으며, DSC (differential scanning calorimetry), XRD (X-ray diffraction) 등의 실험을 이용하여 파라핀 혼합물의 새로운 결정 형태인 super-lamella 등에 대하여 많은 연구를 보고하였다.⁴⁻¹⁰ 그러나 다양한 진동분광법, calorimetric method, XRD에 의한 많은 연구결과가 진행되었음에도 불구하고 아직도 이성분계 혼합물의 라멜라가 섞여서 거대한 super-lamella를 형성하는 메카니즘에 대해서는 많은 연구가 필요한 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 진동분광법인 FTIR spectroscopy와 FT-Raman spectroscopy, 그리고 XRD를 사용하여 파라핀 혼합물이 형성하는 라멜라의 구조 및 형성 메카니즘을 분자 차원에서 이해하고자 하였다.

실 험

실험에 사용한 파라핀 가운데 *n*-C₄₆H₉₄ (hexatetracontane)은 Fluka에서 구입하였고, 그 외 *n*-C₂₃H₄₈ (tricosane), *n*-C₃₀H₆₂ (triacontane), *n*-C₃₆H₇₄ (hexatriacontane), *n*-C₄₀H₈₂ (tetracontane) 및 중수소화된 파라핀인 *n*-C₃₆D₇₄ (hexatriacontane-d₇₄)는 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 혼합한 두 종류의 파라핀은 항온조에서 파라핀의 용융온도보다 20 °C 이상 위에서 용융혼합을 한 후 상온까지 급랭하여 시료를 준비하였다. FTIR spectroscopy를 이용한 시료의 분석은 Perkin-Elmer System 2000 FTIR spectrometer를 사용하였으며 분해능은 2 cm⁻¹로 하였고 300번의 scan을 평균하여 스펙트럼을 얻었다. FTIR 측정을 위한 파라핀 시료는 KBr pellet 위에서 용융한 후 스핀 코팅하여 준비하였다. FT-Raman

측정은 파장이 1.064 μm인 Nd:YAG laser를 광원으로 이용하고 germanium detector를 갖춘 Bruker RFS 100/S FT-Raman spectrometer를 사용하였다. 시료의 분석은 2 cm⁻¹의 분해능과 400 mW의 laser 세기로 500번의 scan을 평균하여 얻었다. XRD측정은 1.54 Å의 파장을 갖는 Cu Kα를 광원으로 사용하였으며, 최대 power가 3 kW인 Bruker사의 GADDS XRD 분석기를 이용하였다.

결과 및 고찰

길이가 서로 다른 파라핀 사슬은 용융 또는 용액 상태에서 섞인 후 결정을 형성할 때 사슬 간의 길이 차이에 따라 mixed 라멜라 결정형태나 separated 라멜라 결정형태로 분류된다.⁴⁻¹⁰ 이와 같은 결정형태의 차이는 진동분광법으로 조사할 때 중수소화된 파라핀 (deuterated paraffin)을 수소화되어 있는 일반 파라핀 (hydrogenated paraffin)과 혼합하여 실험을 수행하게 되면 두 결정형태의 차이를 쉽게 규명할 수 있다. 실험에 사용한 파라핀의 결정구조는 모두 단위 격자 내에 두 개의 사슬을 가지고 있는 orthorhombic 결정구조이며, 이러한 결정구조 내부의 사슬은 진동운동을 할 때 단위격자 내 인접 사슬과의 상호작용에 의하여 에너지가 두 상태로 나누어지는 crystal field splitting 현상이 일어나게 된다. 이러한 이유로 orthorhombic 결정구조를 가지는 파라핀은 FTIR 또는 FT-Raman 스펙트럼 상에서 CH₂ bending 또는 rocking 피크가 두 개로 분리된다. 따라서 인접사슬의 CH₂ 그룹을 CD₂로 치환하면 인접사슬 사이 진동운동에 의한 상호작용을 decouple 시킬 수 있어 CH₂ bending (1470 cm⁻¹) 또는 rocking (720 cm⁻¹) 피크가 분리되어 나타나지 않기 때문에 FTIR 스펙트럼에 나타나는 CH₂ bending 피크의 분리 유무를 통해 두 파라핀 사슬의 결정 내 공존 여부를 구별해 낼 수 있다. C₃₆D₇₄/C₄₆H₉₄ 혼합물의 경우 두 사슬 간 길이 차이가 탄소수 10개이므로 각각의 사슬은 분리된 라멜라 결정을 형성하게 된다. Figure 1 (a)의 FTIR 스펙트럼에서 CH₂ bending 피크가 1473과 1463 cm⁻¹로 분리되고 CD₂ bending 피크가 1092, 1084 cm⁻¹로 분리되어 나타나는 것을 확인할 수 있는데 이는 중수소화된 C₃₆ 사슬과 수소화되어 있는 C₄₆ 사

슬이 각각 분리된 라멜라를 형성한 상태임을 알 수 있는 증거이다. 하지만 두 사슬 간의 길이 차가 탄소 수 6개 이하인 $C_{36}D_{74}/C_{40}H_{82}$ 혼합물의 경우는 Figure 1 (b)에 보듯이 CH_2 bending 피크가 분리되지 않고 하나의 피크로 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 두 사슬 간 길이 차가 적기 때문에 서로 공존하는 하나의 라멜라를 형성하는 mixed 라멜라 형태를 이룸으로써 수소화된 파라핀 사슬의 CH_2 bending 진동운동이 중수소화된 인접사슬과 coupling을 할 수 없기 때문이다. 이러한 결과는 Figure 2의 FT-Raman 스펙트럼에서도 확인할 수 있다. 파라핀 사슬이 orthorhombic 결정구조를 형성하게 되면 1460, 1441, 1418 cm^{-1} 에서 세 개의 피크가 나타나게 된다. 1460과 1441 cm^{-1} 에서 나타나는 두 개의 피크는 CH_2 bending과 720 cm^{-1} 에서 나타나는 CH_2 rocking의 overtone 사이에서 발생하는 Fermi-resonance inter-

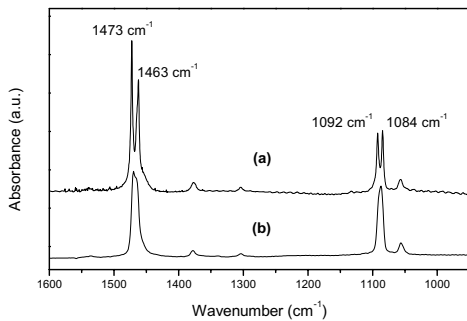


Figure 1. FTIR spectra of deuterated and hydrogenated paraffin mixtures. (a) $C_{36}D_{74}/C_{46}H_{94}$ and (b) $C_{36}D_{74}/C_{40}H_{82}$.

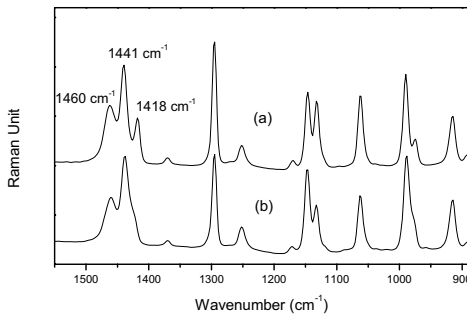


Figure 2. FT-Raman spectra of deuterated and hydrogenated paraffin mixtures. (a) $C_{36}D_{74}/C_{46}H_{94}$ and (b) $C_{36}D_{74}/C_{40}H_{82}$.

action에 의한 것이며, 1418 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 사슬들이 orthorhombic 결정구조를 가질 때만 관찰할 수 있는 특성 피크이다. 그러므로 Figure 2 (a)에서 관찰할 수 있듯이 $C_{36}D_{74}/C_{46}H_{94}$ 혼합물의 경우 separated 라멜라 형태를 형성하기 때문에 orthorhombic 결정구조의 특성 피크인 1418 cm^{-1} 피크가 나타나게 된다. 반면 $C_{36}D_{74}/C_{40}H_{82}$ 의 경우는 mixed 라멜라 형태를 형성하게 되어 수소화된 파라핀 사슬과 중수소화된 인접사슬 간에 coupling이 없기 때문에 1418 cm^{-1} 에서 나타났던 orthorhombic 특성 피크가 사라지게 되는 것을 Figure 2 (b)에서 확인할 수 있다.

Raman 스펙트럼의 낮은 wavenumber 영역에서만 나타나는 Longitudinal Acoustic Mode (LAM)는 사슬 전체가 사슬 축 방향으로 accordion처럼 늘었다가 줄어드는 진동운동으로 사슬길이에 따라 피크의 위치가 다음과 같은 관계식에 의하여 변하며, 따라서 라멜라의 두께를 측정하는데 유용하게 쓰이는 진동운동이다 (E ; elastic modulus, ρ ; density, m ; vibrational order).¹¹⁻¹⁴

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

LAM 피크의 위치 ν 는 사슬의 길이 L 에 반비례하여 변화하는데, L 은 라멜라 두께에 해당하는 사슬 부분 즉, stem의 길이에 해당된다. all-trans 구조인 파라핀 사슬 끝에 gauche 구조가 형성되면 trans 사슬 구조에 의한 LAM 진동운동이 gauche 구조 위로는 더 이상 진행되지 않게 되므로 L 값이 작아지게 된다. 그러므로 Figure 3에서 보듯이 사슬길이가 다른 두 종류의 파라핀이 공존하는 mixed 라멜라를 형성하는 경우 짧은 파라핀 사슬은 두 파라핀 사슬을 혼합하여 결정을 형성한 후에도 본래의 LAM 피크의 위치 ν 는 변화하지 않는다. 그러나 긴 파라핀 사슬은 사슬 끝 부분이 라멜라 결정 외부에 존재하여 gauche 구조를 형성하기 때문에 stem 길이가 짧아지게 되며 그 결과 LAM 피크의 위치가 높은 wavenumber 방향으로 움직이게 된다. 이에 반하여 각각 서로 분리된 라멜라를 형성하는 separated 라멜라의 경우는 파라핀

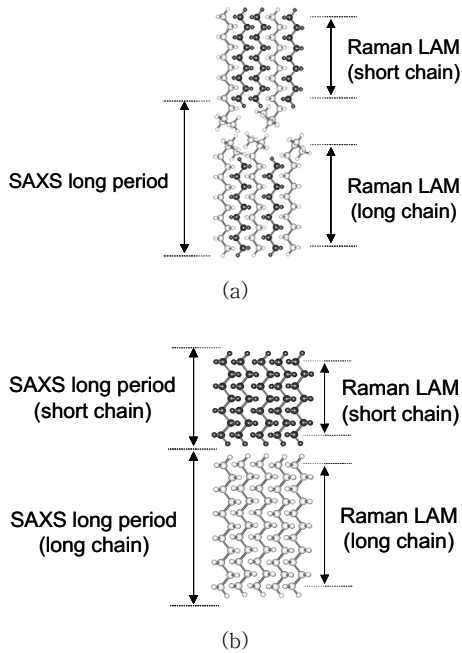


Figure 3. Schematic representation of binary *n*-paraffin mixture models. (a) mixed lamella and (b) separated lamella.

혼합물에서 LAM 피크들이 모두 본래 사슬의 피크 위치에서 변화하지 않게 된다. 이와 같은 변화는 순수한 $C_{36}D_{74}$ 와 $C_{30}H_{62}$ 의 Raman LAM-3 band 및 mixed 라멜라인 $C_{30}H_{62}/C_{36}D_{74}$ 의 LAM-3 band를 나타낸 Figure 4에서 볼 수 있다. LAM band의 위치는 파라핀 사슬 내 trans sequence 길이에 관한 정보를 주는 것이므로 mixed 라멜라를 형성하는 경우 사슬길이가 긴 $C_{36}D_{74}$ 의 LAM 피크의 위치가 (180 cm^{-1}) 순수한 경우의 LAM 피크 (177 cm^{-1})에 비해 높은 wavenumber로 옮겨졌음을 볼 수 있다. 하지만 짧은 사슬길이를 갖는 $C_{30}H_{62}$ 는 혼합된 후에도 순수한 결정을 가질 때와 같은 위치 (226 cm^{-1})에서 LAM-3 피크가 나타나고 있다. 즉, mixed 라멜라 구조에서 짧은 파라핀 사슬은 all-trans 사슬구조를 유지하지만 긴 사슬은 사슬의 양 끝 부분, 즉 라멜라 표면에서 gauche conformation이 형성되어 trans sequence 길이가 줄어들기 때문에 LAM-3 피크의 위치가 높은 wavenumber로 shift되는 것이다.

사슬길이의 차이가 탄소수 4개인 $C_{40}H_{82}$ 과 $C_{36}H_{74}$ 가

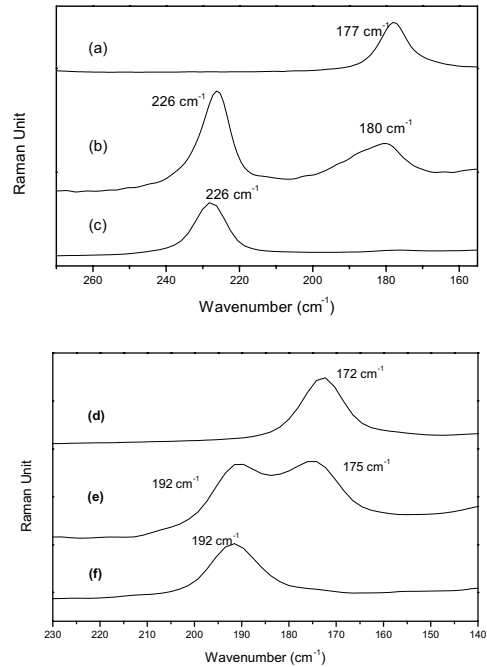


Figure 4. FT-Raman spectra of pure and mixed *n*-paraffins in the LAM-3 region. (a) $C_{36}D_{74}$, (b) $C_{30}H_{62}/C_{36}D_{74}$, (c) $C_{30}H_{62}$, (d) $C_{40}H_{82}$, (e) $C_{36}H_{74}/C_{40}H_{82}$, and (f) $C_{36}H_{74}$.

섞여서 mixed 라멜라 구조를 형성하는 Figure 4 (e)에서도 짧은 사슬인 $C_{36}H_{74}$ 는 LAM-3 피크의 위치가 변하지 않지만 긴 사슬인 $C_{40}H_{82}$ 는 LAM-3 피크가 높은 wavenumber (175 cm^{-1})로 shift되어 나타나는 것을 확인할 수 있다. Mixed 라멜라를 형성하게 되면 길이가 긴 파라핀은 사슬 끝에 end-gauche를 형성하면서 짧은 파라핀의 라멜라 길이에 맞추고 그 결과 두 파라핀 사슬이 하나의 라멜라를 형성하는 것이다 (Figure 3 참조). 이러한 현상은 긴 파라핀 사슬 내의 conformation 변화를 관찰함으로써도 확인할 수 있다. Raman에서 나타나는 CH_3 rocking 모드는 파라핀 사슬이 all-trans 구조를 가질 때는 890 cm^{-1} 에서만 나타나지만 all-trans 사슬의 맨 끝 부분에 gauche 구조가 나타나는 end-gauche나 또는 사슬 끝에 두 개의 gauche가 연속하여 나타나는 double-gauche의 경우에는 각각 845 와 870 cm^{-1} 에서 새로운 피크가 나타난다.¹⁵ 이러한 변화를 Figure 5의 Raman 스펙트럼에서 확인할 수 있는데 순수한 $C_{40}H_{82}$

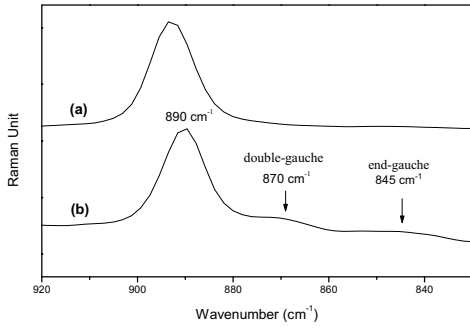


Figure 5. FT-Raman spectra of (a) $C_{40}H_{82}$ and (b) $C_{36}H_{74}/C_{40}H_{82}$ in the CH_3 rocking mode region.

에서는 end-gauche 특성 피크가 보이지 않지만 mixed 라멜라 형태를 갖는 $C_{36}H_{74}/C_{40}H_{82}$ 에서는 845와 870 cm^{-1} 에서 나타나는 end-gauche와 double-gauche의 특성 피크가 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 그러므로 mixed 라멜라 형태에서 긴 사슬 파라핀의 LAM-3 피크가 높은 wavenumber로 움직이는 것은 라멜라 밖에 존재하게 되는 사슬 부분의 gauche 구조 때문에 라멜라 내에 존재하게 되는 all-trans 사슬길이가 짧아진 결과인 것으로 이해할 수 있다.

혼합된 파라핀 사슬 간의 길이 차이가 커서 분리된 라멜라를 형성하는 $C_{23}H_{48}/C_{30}H_{62}$ 와 $C_{36}D_{74}/C_{46}H_{94}$ 의 Raman LAM-3 스펙트럼을 Figure 6에 나타냈다. 순수한 파라핀 각각의 LAM-3 피크 위치가 혼합하여 결정을 형성한 후에도 shift되지 않고 본래의 위치에서 나오는 것을 알 수 있다. 이것은 두 파라핀 사슬 길이의 차이가 충분히 큰 경우에는 혼합하여 결정을 형성할 때 두 파라핀 사슬이 공존하지 않고 분리되어 각각의 라멜라를 형성하기 때문에 모든 파라핀 사슬이 all-trans의 사슬구조를 유지하고 있음을 보여주는 것으로써 앞서 제시한 FTIR과 FT-Raman의 결과와 일치하는 것이다.

Figure 3에서 알 수 있듯이 파라핀 혼합물의 small angle X-ray scattering (SAXS) 실험에서는 라멜라 두께에 해당하는 long period 값을 얻을 수 있다. 두 파라핀 사슬이 mixed 라멜라를 형성하였을 때에는 long period가 하나의 피크로 나타나는 반면 각각의 라멜라를 형성하는 separated 라멜라의 경우는 각각의 라멜라에 해당하는 두 개의 long period 피크가 나오게 된다. 두 파라핀 사슬 간의 길이 차이가 적어서

mixed 라멜라 구조를 형성하는 3 종류의 파라핀 혼합물 $C_{30}H_{62}/C_{36}H_{74}$, $C_{36}H_{74}/C_{40}H_{82}$, $C_{40}H_{82}/C_{46}H_{94}$ 의 SAXS pattern을 Figure 7에 나타냈다. 앞에서 설명하였듯이 3개의 시료 모두 하나의 XRD 피크만 보여주는 mixed 라멜라 형태임을 알 수 있다. 순수한 $C_{30}H_{62}$ 과 $C_{36}H_{74}$ 의 SAXS 피크는 각각 2.21° 와

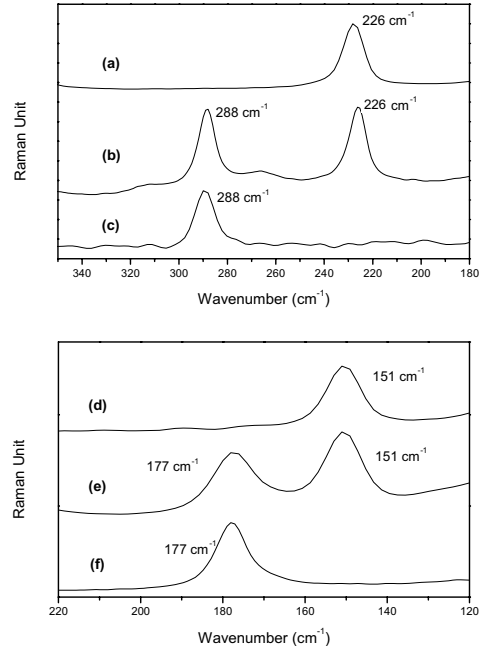


Figure 6. FT-Raman spectra of pure and mixed n -paraffins in the LAM-3 region. (a) $C_{30}H_{62}$, (b) $C_{23}H_{48}/C_{30}H_{62}$, (c) $C_{23}H_{48}$, (d) $C_{46}H_{94}$, (e) $C_{36}D_{74}/C_{46}H_{94}$, and (f) $C_{36}D_{74}$.

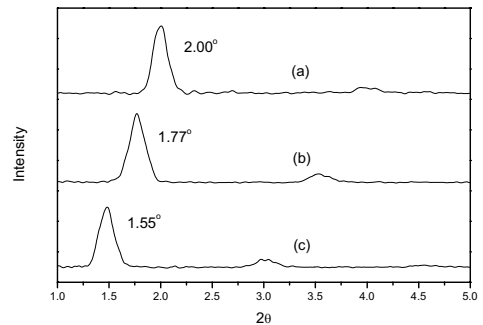


Figure 7. XRD patterns of n -paraffin binary mixtures. (a) $C_{30}H_{62}/C_{36}H_{74}$, (b) $C_{36}H_{74}/C_{40}H_{82}$, and (c) $C_{40}H_{82}/C_{46}H_{94}$.

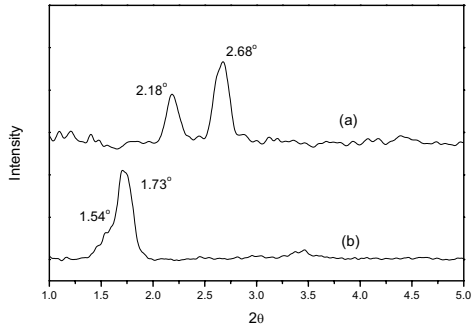


Figure 8. XRD patterns of *n*-paraffin binary mixtures. (a) $C_{23}H_{48}/C_{30}H_{62}$ and (b) $C_{36}H_{74}/C_{46}H_{94}$.

1.86°에서 나타나지만 혼합물인 $C_{30}H_{62}/C_{36}H_{74}$ 의 피크는 이 값들의 중간인 2.00°에서 나오는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 $C_{36}H_{74}/C_{40}H_{82}$ 의 피크도 순수한 파라핀인 $C_{40}H_{82}$ (1.69°)와 $C_{36}H_{74}$ 의 중간 값인 1.77°에서 나타나며 $C_{40}H_{82}/C_{46}H_{94}$ 의 경우도 $C_{40}H_{82}$ 와 $C_{46}H_{94}$ (1.44°)의 중간 값인 1.55°에서 피크가 나오는 것을 확인할 수 있다. 이는 두 종류의 파라핀 사슬이 섞여서 하나의 라멜라를 형성하는 mixed 라멜라 형태를 취하기 때문이다.

$C_{23}H_{48}/C_{30}H_{62}$ 와 $C_{36}H_{74}/C_{46}H_{94}$ 의 경우는 mixed 라멜라 경우와는 다르게 두 개의 XRD 피크들이 나오는 것을 Figure 8에서 볼 수 있다. 이는 앞서 관찰한 FTIR과 FT-Raman을 이용한 crystal field splitting 및 Raman LAM-3의 결과에서 의미하는 바와 동일하게 두 파라핀 사슬이 각각의 분리된 라멜라를 형성하여 각 라멜라에 해당하는 XRD 피크들을 보여주는 것으로 해석할 수 있다. $C_{23}H_{48}/C_{30}H_{62}$ 혼합물의 경우는 순수한 $C_{23}H_{48}$ 과 $C_{30}H_{62}$ 의 2θ 피크와 거의 동일한 위치인 2.68°와 2.18°에서 두 개의 2θ 피크가 나타났다. 하지만 $C_{36}H_{74}/C_{46}H_{94}$ 혼합물의 경우는 두 개의 피크가 1.73° (51.7 Å)과 1.54° (56.2 Å)에서 관찰되긴 하지만 이 피크들의 위치가 순수한 $C_{36}H_{74}$ 와 $C_{46}H_{94}$ 의 피크인 1.86° (47.3 Å)와 1.44° (61.1 Å)와는 다른 곳에서 보여졌다. 이는 혼합물로 결정을 형성하는 경우 짧은 사슬인 $C_{36}H_{74}$ 는 라멜라의 두께가 증가하고, 긴 사슬인 $C_{46}H_{94}$ 은 오히려 라멜라 두께가 줄어든 결과이다. 앞서 보여준 FTIR과 FT-Raman 그리고 Raman LAM-3 실험 결과 $C_{36}H_{74}/C_{46}H_{94}$ 혼합물은 두 파라핀 사슬들이 각각의

분리된 라멜라를 형성하는 것으로 확인되었다. 또 짧은 사슬인 $C_{36}H_{74}$ 의 이론적 길이가 순수한 $C_{36}H_{74}$ 의 XRD 결과와 비슷한 47.1 Å (=1.26 Å × 35 + 3 Å)인 것 또한 separated 라멜라 형태를 형성한다는 근거가 된다. 따라서 XRD에서 보인 결과는 두 파라핀의 라멜라가 super-lamella 구조의 결정을 형성하기 때문으로 여겨진다. Super-lamella란 각각의 파라핀 사슬로 이루어진 두 종류의 라멜라가 서로 교대로 층을 쌓아가는 형태를 이루는 구조를 의미하며 아직 실험적으로 확실하게 증명이 되지 않은 상태이다. 본 연구의 FTIR crystal field splitting, Raman LAM-3 mode, 그리고 SAXS long period 실험 결과 $C_{36}H_{74}/C_{46}H_{94}$ 혼합물의 경우는 super-lamella 구조를 형성하며 두 종류의 서로 다른 두께의 라멜라가 엇갈려 가며 층을 쌓아가는 형태인 것으로 추정할 수 있다.

결론

본 연구에서는 사슬길이가 서로 다른 두 종류의 파라핀이 섞여서 라멜라를 형성할 때 각 사슬들의 움직임과 결정의 형태 등을 분자 차원에서 이해하고자 진동분광법인 FTIR과 FT-Raman, 그리고 XRD를 이용하여 조사하였다. 파라핀 혼합물을 용융혼합한 후 상온까지 급랭하여 준비한 binary solid mixture는 두 파라핀 사슬길이 차이에 따라 mixed 라멜라 혹은 separated 라멜라의 결정형태를 이루었다. 두 사슬 간의 길이 차이가 탄소수 6개 이하일 때 나타나는 mixed 라멜라 형태는 두 파라핀 사슬이 서로 혼합되어 하나의 라멜라를 형성하는 구조이며, 사슬 간의 길이 차이가 클 때 나타나는 separated 라멜라 형태는 두 상이 분리되어 각각의 라멜라를 형성하는 구조이다. 이와 같은 결정 형태의 차이는 진동분광법을 이용하게 되면 쉽게 규명할 수 있는데, 수소대신 중수소로 치환된 파라핀을 사용하여 crystal field splitting을 관찰하거나 Raman longitudinal acoustic mode를 조사하여 사슬이 섞여서 결정을 형성하는 현상을 알 수 있었다.

Raman 스펙트럼의 낮은 wavenumber 영역에서만 나타나는 LAM을 이용하여 라멜라의 두께를 측정함으로써 파라핀 혼합물의 결정형태를 조사하였다. 사슬길이 다른 두 종류의 파라핀이 같이 공존하는 mixed 라멜라 경우, 사슬길이가 짧은 파라핀의 LAM 피크 위

치는 결정을 형성한 후에도 원래 위치에서 shift되지 않으나 길이가 긴 파라핀 사슬들은 LAM 피크의 위치가 높은 wavenumber 방향으로 움직이게 된다. 이는 긴 사슬의 끝 부분이 라멜라 결정 밖에 존재하여 gauche 구조를 형성하기 때문에 stem 길이가 짧아짐으로 해서 나타나는 결과로 이해할 수 있다. 이에 반하여 서로 다른 라멜라를 형성하는 separated 라멜라 구조를 이루게 되면 파라핀 혼합물에서의 LAM 피크들은 원래 사슬들의 피크 위치에서 변화하지 않게 되므로 이러한 실험방법을 이용하여 결정형태에 관한 정보들을 얻을 수 있었다. SAXS 측정에서는 라멜라 두께에 해당하는 long period 값을 얻을 수 있는데, 두 파라핀 사슬이 섞여 하나의 라멜라를 형성하였을 경우에는 long period가 하나의 피크로 나타나는 반면, 각각의 라멜라를 형성하는 separated 라멜라 구조를 형성할 경우는 각 라멜라에 해당하는 두 개의 long period 피크가 나오게 되므로 이 결과와 Raman LAM 조사 결과를 비교하여 파라핀 혼합물의 결정형태를 알 수 있었다.

혼합된 두 종류의 파라핀 사슬이 각각의 분리된 라멜라를 형성하는 $C_{36}H_{74}/C_{46}H_{94}$ 경우 두 파라핀 사슬이 각각의 결정을 형성하긴 하지만 긴 사슬인 $C_{46}H_{94}$ 은 라멜라의 두께가 줄어들고 짧은 사슬인 $C_{36}H_{74}$ 의 경우는 오히려 라멜라 두께가 증가한 결과를 XRD 측정 결과로부터 얻었다. FTIR과 Raman을 이용한 crystal field splitting 측정 결과 및 Raman LAM-3 피크 분석 결과를 고려할 때 이와 같은 결과는 두 파라핀 라멜라가 super-lamella의 결정구조를 형성하기 때문인 것으로 여겨진다. 각각의 파라핀으로 이루어진 두 종류의 라멜라가 서로 위 아래 교대로 층을 쌓아가는 super-lamella 구조는 아직 실험적으로 확실하게 증명이 되지 않은 상태이지만 본 연구의 실험 결과 $C_{36}H_{74}/C_{46}H_{94}$ 혼합물의 경우는 super-lamella

구조를 형성하며 두께가 다른 두 종류의 라멜라가 서로 엇갈려 쌓여가는 것으로 추정되었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단에서 지원한 목 적기초 연구사업 (R05-2001-000-01239-0)에 의하여 수행되었습니다.

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. I. Bank, S. Krimm, and H. M. Randall, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 1785 (1969).
4. D. L. Dorset, *Macromolecules*, **18**, 2158 (1985).
5. D. L. Dorset, *Macromolecules*, **19**, 2965 (1986).
6. D. L. Dorset, *Macromolecules*, **23**, 623 (1990).
7. R. G. Snyder, M. C. Goh, V. J. P. Srivatsavoy, H. L. Strauss, and D. L. Dorset, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10008 (1992).
8. D. L. Dorset and R. G. Snyder, *Macromolecules*, **28**, 8412 (1995).
9. D. L. Dorset and R. G. Snyder, *J. Phys. Chem.*, **100**, 9848 (1996).
10. D. C. Grunbaum, H. L. Strauss, and R. G. Snyder, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 335 (1997).
11. H. G. Olf and B. Fanconi, *J. Chem. Phys.*, **69**, 534 (1973).
12. M. Pietralla, R. Hotz, T. Engst, and R. Siems, *J. Polym. Sci., Part B*, **35**, 47 (1997).
13. R. F. Schaufele and T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3605 (1967).
14. K. Song and S. Krimm, *Macromolecules*, **23**, 1946 (1990).
15. D. L. Dorset, *Macromolecules*, **18**, 2158 (1985).