

고분자 연구에서의 중성자 산란기술

윤 회 창

1. 서 론

고분자연구에 있어서 중성자를 이용한 분석기술은 이미 많은 분야에서 이용되고 있고 최근에 와서는 거의 모든 연구보고서에서 중성자산란에 의한 연구결과를 언급할 만큼 보편화되어 있으므로 새삼 이의 중요성을 언급하기보다는, 다음과같은 예를 들어 고분자연구에 얼마나 광범위하게 이용되고 있는가를 설명할 수 있다. 무정형상태의 주쇄나 곁가지의 운동은 Back Scattering나 Time of Flight Spectroscopy 등을, 분자구조나 형상의 연구는 Small Angle Scattering을, 계면에서의 고분자의 구조는 Neutron Reflection, 라멜라와 같은 결정상의 구조는 Neutron Diffraction을 이용한다. 이외에도 Neutron Radiography, Depth Profiling, Neutron Activation Analysis 등 고분자이외의 고고학, 반도체등 재료과학의 전분야에 걸쳐 광범위하게 이용되고 있다.¹

본 논고에서는 중성자산란을 이용한 고분자분야의 연구에 국한하여, 중성자산란의 원리 및 장치의 간단한 소개와 대표적인 연구분야에서의 응용예를 분석적인 측면에서 소개하고자 한다. 여기에서 다루지 않은 비탄성중성자산란 등 자세한 내용은 최근의 여러 논문들을 참조하시기 바란다.^{2, 3, 4}

2. 중성자와 중성자산란의 원리

중성자산란은 크게 탄성산란(elastic scattering)과 비탄성산란(inelastic scattering)으로 나눌 수 있다. 탄성산란은 산란각도에 따른 산란강도를 측정하며, 산란을 일으킨 물질의 시간평균 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다.

이는 다시 입사선과 원자핵의 상호작용으로 일어나는 핵산란(nuclear scattering)과 원자내의 쌍을 짓지 않은 전자와의 상호작용으로 일어나는 자기산란(magnetic scattering)으로 나눌 수 있다. 비탄성산란은 중성자가 운동(회전, 진동운동 등)중에 있는 핵에 의해 산란될 때 에너지의 교환이 일어나 입사한 중성자들의 에너지분포가 바뀌는 것을 측정하여 고분자의 움직임에 대한 동력학적 정보를 얻을 수 있다.

중성자산란은 X선산란과 유사하나 중요한 차이점은 입사선(incident beam)과 산란원의 상호작용에 있다. X선산란은 전자에 의하여, 중성자산란은 원자핵에 의해 산란(nuclear scattering)이 일어나며, 이점이 아래에서 설명할 중성자산란이 갖는 최대 장점이다. 자기산란(magnetic scattering)은 일반적으로 쌍을 짓지 않은 전자가 드문 유기고분자물질의 연구에는 적용되지 않는다. 여기서는 핵에 의한 탄성산란만을 다루도록 한다.

중성자와 원자핵과의 상호작용은 산란거리(scattering)로 나타낼 수 있다. X선의 경우에는 원자가 무거울수록 전자밀도가 커져 입사한 X선을 더 산란시키며 수소의 산란효율이 매우 작아 검출이 불가능하다. 그러나 중성자의 산란효율(중성자산란의 경우 산란거리로 대치할



윤회창

1984 인하대학교 고분자공학과(B.S.)
1991 University of Wisconsin,
Madison, USA(Ph. D.)
1991~ National Institute of Standards
& Technologies, USA
1994 (Post Doc.)
현재 (주)유공 화학연구소

Neutron Scattering Technique in Polymer Research

(주)유공대덕기술원화학연구소(Hichang Yoon, Yukong Ltd., Taedok Institute of Technology, 140-1, Wonchondong, Yusung-gu, Taejeon, 305-370, Korea)

표 1. 대표적인 원소의 중성자 산란거리

원 소	산란거리 $\times 10^{-12}\text{cm}$
^1H	-0.3741
$^2\text{H(D)}$	0.6674
^{12}C	0.6653
^{14}N	0.937
^{16}O	0.5805

수 있다)은 원소에 따라 독특하여 원소의 무게와는 무관하다. 표 1에 대표적인 원소들의 산란거리를 도시하였다. 표에서 보여주듯 산란거리는 개개의 원자에 따라 고유한 값을 가진다. 두번째 특징은 수소와 중수소의 산란거리가 크게 다르다는 것이다. 이 차이는 대부분의 유기고분자가 수소를 가지고 있으며 이를 중수소로 쉽게 치환할 수 있으므로, 중성자산란을 이용한 고분자의 연구에 있어서 매우 중요하다. 중성자산란을 이용한 고분자연구에 있어서 예외없이 특정한 단위고분자나 분자내 분절(segment)을 중수소로 색칠(labeling)하여, 수소분위기내에 존재하는 색칠된 단위고분자 또는 분절의 구조 등을 선택적으로 관찰할 수 있기 때문이다.

핵반응기에서 핵으로부터 방출된 중성자(epithermal neutron)는 매우 큰 에너지를 가지고 있다. 이 중성자를 moderator를 통과시킬 때, neutron이 moderator내 매질과 여러번 충돌을 하여 에너지를 잃게 되며, moderator의 온도에서 기체로서의 평형을 이루게 된다. 따라서 moderator의 온도가 중성자의 열에너지 분포-중성자의 파장분포-를 결정한다. 흑연(graphite)을 moderator매질로 사용할 때 hot neutron이 생성되고, 물을 사용하면 온도가 약 50°C 정도로 중성자(thermal neutron)의 중심 파장(peak wavelength)은 약 1.4 Å이고, 약 5 Å에서의 강도는 파장이 1.4 Å일때 강도의 약 1/100정도가 된다. 이를 고분자와 같은 큰 분자의 구조나 크기를 측정하기에 적당한 6 Å 정도의 중심파장을 가지는 파장분포를 가지도록, 25K에서 온도가 유지되는 액체 수소를 moderator의 매질로 사용하여 cold neutron을 생성한다. 중성자를 그 에너지에 따라 분류하여 표 2에 나타냈다. 표에 나타난 에너지와 파장은 de Broglie의 식

$$\lambda = h/mv \quad (1)$$

을 이용하여 계산된다. 여기에서 λ 는 중성자의 파장이고, h 는 Plank상수, m 은 중성자의 질량이며 v 는 중성자의 속도이다. 일반적으로 중성자산란실험에서는 다음 장에서 설명할 속도선택기(velocity selector)를 사용하여 일정한 속도를 가지는 중성자를 선택하며 위 식(1)에 따라 얻어진 단색중성자(monochromatic neutron)를 사용한다.

그림 1에는 2개의 원자핵 i와 j에 의하여 평행하게 입

표 2. 에너지에 따른 중성자의 분류

분 류	E/meV	$\lambda/\text{\AA}$
Cold Neutron	0.1-10	4-300
Thermal Neutron	10-100	1-3
Hot Neutron	100-500	0.4-1
Epithermal Neutron	>500	<0.4

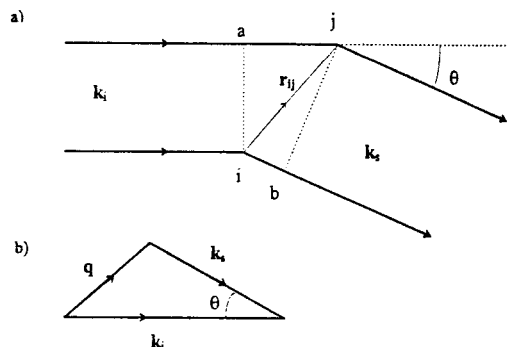


그림 1. a) Scattering of neutrons. b) Relationship between incident neutron wavevectors and scattering vector(or momentum transfer vector) for elastic scattering.

사한 중성자(k_i)가 산란되는 것(k_s)을 보여주고 있다. 산란(scattering vector 또는 momentum transfer vector) q 는

$$q = k_i - k_s \quad (2)$$

로 정의되며, 탄성산란에서 q 의 크기는

$$q = |q| = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda \quad (3)$$

가 된다. 여기에서 θ 는 산란각도이다. 이와 유사한 X선 회절에서 결정격자층(layers of crystal lattice)에 의한 회절은 Bragg식으로 나타내며 다음과 같다.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta/2) \quad (4)$$

여기에서 n 은 정수이고 d 는 격자층간의 거리이다. 식(4)를 q 로 나타내면

$$2\pi/q = d/n \quad (5)$$

로서 q 와 거리(크기)는 반비례 관계를 가진다. 즉, 시료 내의 구조가 크면 작은 q 가 필요하고, 작은 것은 큰 q 에 나타난다. 위 식(3)에 보이는 것처럼 q 는 파장과 산란각도의 함수이고, 이 두 인자를 바꿈으로써 q 를 바꿀 수 있다. 실험에서는 입사하는 중성자의 파장을 바꾸어 예측되는 구조의 크기에 적당한 파장을 선택할 수 있으며, 정해

진 과정에서 산란각을 바꿈으로써 q 를 변화시킨다.

그림 1에 나타낸 것처럼 서로 다른 원자핵들에 의해 산란된 중성자들이 검출기에 도달할 때 중성자들이 이동한 거리가 달라 산란된 중성자들의 위상이 서로 달라 간섭현상이 일어난다. 이 간섭효과를 시료내의 모든 산란원들에 대하여 합하면 산란을 일으킨 구조의 Fourier변환된 구조가 q 의 함수로 얻어지는데 이를 구조인자(structure factor) $S(q)$ 라고 한다. 예를 들면, 결정격자에 의한 산란식 (5)를 만족시키는 q 에 해당하는 산란각도에서 예리하고 강한 산란을 예측할 수 있으며, 일반적으로 고분자산란실험에서는 $S(q)$ 는 완만하게 변하는 모양을 갖는다. 이외에도 검출기에서의 산란강도는 중성자와 핵간의 상호작용에 의해 영향을 받는데 이를 cross section σ 의 함수 $f(\sigma)$ 로 나타내자. Cross section $\sigma = 4\pi b^2$ 으로서 중성자가 산란할 확률이다. 이 두개의 함수를 고려할 때, 검출기에서의 산란강도는

$$I(q) = f(\sigma)S(q) = b^2 S(q) \quad (6)$$

또는

$$I(q) = \sum_i^N \sum_j^N b_i b_j \exp(-iq \cdot r_{ij}) \quad (7)$$

로 나타낼 수 있다. 여기에서 N 은 산란을 유발하는 핵의 갯수이다. 식(7)은 단지 한가지 종류의 산란인자가 있을 때의 산란강도에 대한 식이나, 아래 응용예에서 보여주는 모든 탄성산란법칙의 기본이 된다.

3. 중성자산란 장치

중성자산란 실험장치는 중성자원인 크고, 중성자의 밀

도가 낮아 flux를 늘리기 위하여 산란부피가 커져야 하므로 장치가 방대하다. **그림 2**에는 미국의 National Institute of Standards and Technology (NIST)에 있는 저각도 중성자 산란장치(Small Angle Neutron Scattering, SANS)를 기준으로 그린 중성자산란 장치의 개요도이며, 아래 장치에 대한 설명은 이를 기준으로 한다.

중성자의 flux는 원자로의 노심으로부터의 거리의 제곱에 반비례하므로, 산란장치를 원자로 보호벽에서 가장 가까운 위치에 놓는 것이 가장 이상적이다. 그러나, 이 경우에는 원자로 주위가 복잡해지고 놓을 수 있는 장치의 갯수가 한정되므로 중성자 guide를 이용하여 이러한 문제를 해결하고 있다. 일반적인 중성자 guide는 사각형의 유리파이프의 내부를 니켈로 도포(coating)한 것으로 전 반사 임계각이 약 0.5° 이다.

중성자 guide를 지나온 중성자는 산란장치에 도달하기 전에 단색화(monochromatization)과 집광(Collimation)의 과정을 거친다. 우선 Be단결정의 Bragg 회절을 이용하거나, 단결정을 cut-off filter로 사용하여 짧은 파장의 중성자를 제거한다. 짧은 파장의 중성자가 제거된 중성자살(neutron beam)은 원하는 파장의 중성자를 얻기 위하여 해당하는 속도를 가진 중성자들만을 선택하기 위해 나선형의 속도선택기(helical slot velocity selector)를 거치게 된다. 이외에도 Cu, Ge, Al이나 흑연 결정 등의 결정격자에 의한 회절을 이용한 결정단색기들이 쓰이나 얻을 수 있는 최대 파장이 $4.5 \text{ \AA}$ 으로 제한되어 있다.

집광기(Collimator)는 입사하는 중성자살의 크기와 발산각도(Angle of Divergence)를 조절하기 위한 것으로 산란각도를 정의하기위해 필요하며, Cd 등을 사용한다.

중성자 검출기는 2차원위치감지검출기(2 dimensional position sensitive detector)를 사용한다. 검출기에 충전하여 사용하는 기체로서는 ^3He , ^6Li 와 $^{10}\text{BF}_3$ 등이 있다. 중성자가 이들과 충돌하여 전하를 띤 입자를 생성하고,

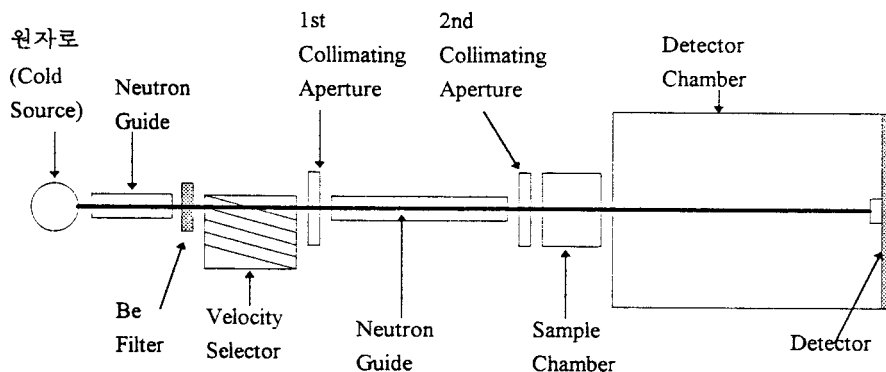


그림. 2. Schematic diagram of small angle neutron scattering instrument at National Institute of Standards and Technology-Cold Neutron Research Facilities, Gaithersburg, MD, USA.

실제 검출하는 것은 이때 발생하는 이온펄스(Ion Pulse)를 x, y 두 방향으로 배열되어 있는 전극이 감지하여 산란 각도에 따른 산란강도를 측정한다. NIST에서 사용하는 검출기는 grid간격이 1cm이고 64cm×64cm의 크기를 가지고 있다.

시료는 온도, 자장의 세기등을 조절할 수 있으며, 필요 시 진공상태에서 실험을 할 수 있는 주변기기 등이 갖추어져 있다.

검출기의 크기가 정해져 있으므로 각도분해능이나 산란각의 범위를 바꾸기위하여 시료와 검출기사이의 거리(L)를 바꾸거나 검출기의 각도를 바꾼다. 예를 들면, NIST의 경우 30m중성자산란장치는 L을 최대 15m까지 자유롭게 조절할 수 있으며, 8m 산란장치는 L=2m와 3.5m에서 선택할 수 있고 검출기의 각도는 최대 12.5°까지 바꿀 수 있도록 되어 있다.

중성자 guide를 포함한 중성자의 경로는 모두 진공상태를 유지해야하며, 이는 공기예 의한 중성자의 산란과 흡수를 방지하여 최대한의 중성자가 검출기에 도달하도록 하기 위해서이다.

4. 응용 예

중성자산란을 이용한 고분자분야의 연구는 광산란이나 X선산란에 비해 그 역사가 짧으나 많은 분야에서 그 이용이 활발해지고 있으며, 이 장에서는 그 대표적인 응용사례를 정리하였다.

4.1 Bulk 또는 Melt상태에서의 Chain Dimension

Bulk에서의 고분자사슬의 크기를 구하기 위해서는 화학구조와 중합도가 같으나 하나는 중수소로 치환되어(deuterated polymer. 이하 D-polymer로 표시)이고 다른 하나는 ¹H로 되어(hydrogenous polymer. 이하 H-polymer로 표시) 있어 산란거리만이 틀린 두개의 고분자를 섞어 시료로 사용한다. 이때, 식(7)은

$$I(q) = b^2 x(1-x) N z^2 P(q) \quad (8)$$

로 쓸 수 있다. 여기에서, $b = b_D - b_H$ 로서 중수소로 치환된 단량체와 그렇지 않은 단량체의 산란거리의 차이, x는 중수소로 치환된 고분자의 부피분율, N는 전체 고분자의 갯수, z는 중합도, P(q)는 form factor이다.

중성자산란실험에서 얻어진 산란강도나 구조인자로부터 광산란에서와같이 Zimm plot이나 Guinier 근사법을 이용하여 중량평균분자량 M_w , 제2비리얼계수(second virial coefficient) 또는 고분자의 관성회전반경(Radius of Gyration, R_g)등을 구할 수 있다. Guinier 근사식

$$\log I(q) = \log I(q=0) - g^2 R_g^2 / 3 + \dots \quad (9)$$

과 Zimm Plot

$$N z b^2 / I(q) = (1 + q^2 R_g^2 / 3 + \dots) / z \quad (10)$$

이 일반적으로 사용된다. Guinier 근사식과 Zimm plot은 q가 작은 경우에 제한적으로 사용할 수 있으며, 이 둘 두 방법으로 구한 분자량 등의 값이 서로 틀릴 경우에는 결과를 의심해야 한다. 위의 두 식은 q가 작은 경우 ($q R_g \ll 1$)에 제한되므로 q가 커지면 부정확해지므로, 큰 범위의 q를 다룰 때는 Debye 산란식을 이용한다. Debye식은

$$P(q) = 2(r - 1 + \exp(-r)) / r^2 \quad (11)$$

이며, $r = q^2 R_g^2$ 이다.

그림 3은 poly(methyl methacrylate)에 의한 SANS 결과를 Zimm plot한 예를 보여준다.⁵ 이 경우에는 matrix에 의한 산란을 최소화하기 위하여 D-PMMA에 소량의 H-PMMA를 섞어 사용하였으나, 식(8)에 보인 것처럼 산란거리의 차이 b가 음수일지라도 b의 제곱이 사용되므로 H-PMMA에 D-PMMA를 소량섞어 시료를 만들 때와 같은 결과를 얻을 수 있다.

광산란을 이용하여 묽은 용액에서의 고분자사슬의 크기가 온도와 용매의 질에 따라 어떻게 변하는가 하는 것은 잘 알려져있다. 그러나, 용매가 없는 bulk상태에서 고분자 사슬이 어떻게 존재할까하는 문제는 중성자산란이 있기 전까지는 확인할 수 없었다. 1949년에 Flory는 고분자사슬은 bulk상태에서 van der Waals 힘과 배제부과 효과에 의한 반발력이 균형을 이루어 θ 상태에서처럼 이

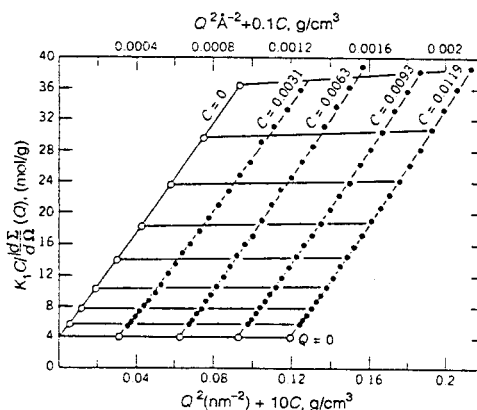


그림 3. Zimm plot($dI/dQ \equiv I$) of data obtained from hydrogenous polymethylmethacrylate dissolved in deuterated polymethylmethacrylate. The open circles are the result of extrapolation to zero concentration and zero Q ($\equiv q$). (Ref. 5).

상적인 Gaussian 형태를 취할 것으로 예측하였다. 그림에서는 제2비리얼계수를 나타내는 $q=0$ 에서의 기울기가 0 (zero)인 것 θ 상태에서처럼 이상적인 Gaussian 형태를 취함을 알 수 있으며, 이는 Flory의 예측을 옳았다는 것을 나타내는 것으로 이외에도 다수의 문헌이 동일한 결과를 보였다.^{6, 7, 8}

4.2 고분자용액에서의 Chain Conformation

고분자용액은 고분자의 구조에 의한 산란 이외에 밀도와 농도 fluctuation에 의한 산란 때문에 분자구조에 대한 정보를 알아내는 것이 힘들어진다. 중성자산란은 이들 동일 고분자내 단량체의 상호작용에 의한 산란(form factor $P(q)$, intramolecular factor)와 분자간 상호작용에 의한 산란($Q(q)$, intermolecular factor)를 구분할 수 있는 장점이 있다.

용매에 중수소로 치환된 것과 그렇지 않은 고분자가 녹아 있을 때, 중성자산란강도는

$$I(q) = [x(b_D - b_0)^2 + (1-x)(b_H - b_0)^2] N z^2 P(q) + \langle b \rangle^2 N^2 z^2 Q(q) \quad (12)$$

이고, $\langle b \rangle = x b_D + (1-x) b_H - b_0$ 이고, b_0 는 용매의 산란거리이다. N 이 일정할 때, 2개 이상의 x 에서 산란강도를 구한 후 위 식을 이용하여 $P(q)$ 나 $Q(q)$ 중의 하나를 분리할 수 있다. 두 번째 방법은 x 를 고정하고 용매의 산란거리 b_0 를 조절하여 $\langle b \rangle$ 가 0이 되도록 (식(12)에서 두번째 항이 0이 되도록) 수소로 되어 있는 고분자와 용매의 산란거리가 일치하도록(contrast matching) 하는 것으로, 이때 식(12)는

$$I(q) = (b_D - b_0)^2 [x N z^2 P(q) + x^2 N^2 z^2 Q(q)] \quad (13)$$

가 되고, Zimm plot을 하여 $x \rightarrow 0$ 일 때 $P(q)$ 를 구할 수 있다.

물은 고분자용액에서는 광산란을 이용하여 얻을 수 있는 결과와 큰 차이가 없으나, 고분자사슬내의 다른 위치에 중수소로 치환된 분절을 넣어 사슬내의 위치에 따른 배제부피(excluded volume)에 의한 효과를 측정할 실험은 중성자산란을 장점을 보여주는 예로 들 수 있다.⁹

광산란을 이용하면 물은 용액에서만 고분자의 chain conformation을 구할 수 있으나, 중성자산란을 이용하면 이보다 높은 농도에서도 고분자사슬의 conformation을 얻는 것이 가능하다. 그림 4는 polystyrene과 D-PS를 D-toluene을 용매로하여 중성자산란을 한 결과를 보여준다.¹⁰ 전체 PS의 농도는 8%이고, 이중 D-PS의 비율을 0-0.05로 변화시켰다. 그림에는 위식(12)와 (13)에서 설명한대로 D-PS의 비율이 0.2와 0.4, 0.4와 0.6, 그리고 0.6과 0.85의 산란강도를 대상으로 $Q(q)$ 를 상쇄시키

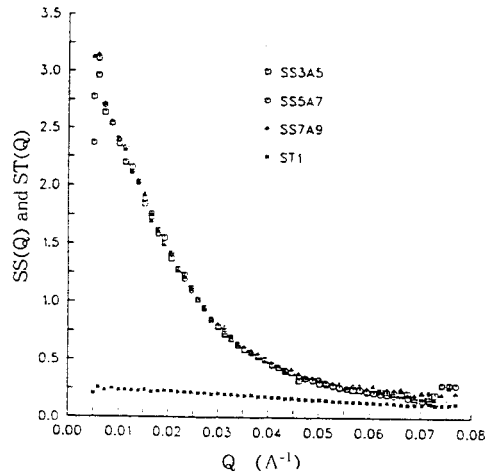


그림 4. Data for mixtures of H-PS and D-PS dissolved in deuterated toluene at 8% overall concentration. Weighted subtractions gives single chain from factor $P(q)$. ($\square$) 0.2 and 0.4 H : D ratio ; ($\circ$) 0.4 and 0.6 H : D ratio ; ($\blacktriangle$) 0.6 and 0.85 H : D ratio ; ($\blacksquare$) pure homogeneous sample for comparison. (Ref. 10).

고 남은 고분자 사슬의 form $P(q)$ 만을 나타냈다. 예측했던대로 3개의 곡선이 잘 일치하고 있으며, 이 곡선들로부터 R_g 와 M_w 를 구할 수 있다. 양용매하의 물은 용액에서는 고분자 사슬들은 배제부피효과에 의해 확장되어 있으나, 농도가 커지면 사슬들이 서로 겹치게 되며(overlap) 이때의 농도를 겹침농도(overlap concentration) C^* 라 한다. 이 이상의 농도에서 진한 용액이 시작되는 농도(약 20%)까지의 용액을 준희석용액(semi-dilute solution)라고 한다. 준희석용액이나 진한 용액에서 단순히 R_g 나 분자량을 구하는 것 이외에도 관심을 끄는 것은 용액의 농도가 커질 때 conformation이 농도에 따라 어떻게 변하는가 하는 것이다. Scaling이론¹¹에 의하면 준희석용액에서 사슬들의 겹침에 의해 사슬들의 원거리상호작용(long range interaction)이 차폐(screen)되므로 사슬의 구조를 나타내기 위하여 또 하나의 거리변수인 차폐길이(screening length나 blob size) ζ 가 필요하다. 한 blob내에서는 배제부피효과에 의해 팽창하나, blob간의 상호작용은 다른 고분자사슬들에 의해 차폐되어 R_g 는 blob이 Gaussian형태로 연결되어 있는 크기를 가진다고 설명된다. 따라서 양용매안에서

$$R_g^2 \propto C^{-0.25} \quad \zeta \propto C^{-0.75} \quad (14)$$

이며, 이 예측은 SANS를 이용한 여러 실험결과에 의해 확인되었으며, 그림 5와 6에 그 예를 보였다.¹²

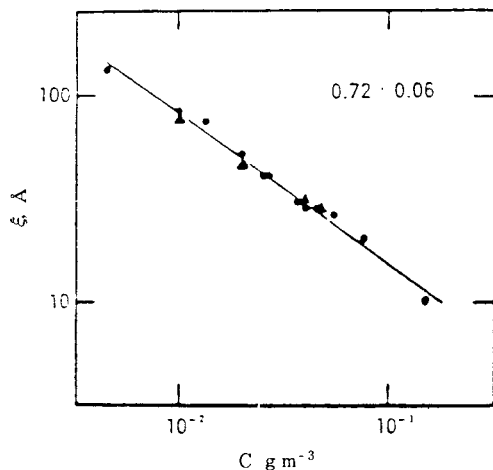


그림 5. Log-log plot of screening length ζ against concentration C . Polystyrene in deuterated benzene: ● $M_w = 2.1 \times 10^6$ and ▲ $M_w = 6.5 \times 10^5$. Deuterated polystyrene in CS_2 : ○ $M_w = 5 \times 10^5$ and △ $M_w = 1.1 \times 10^6$. (Ref. 12).

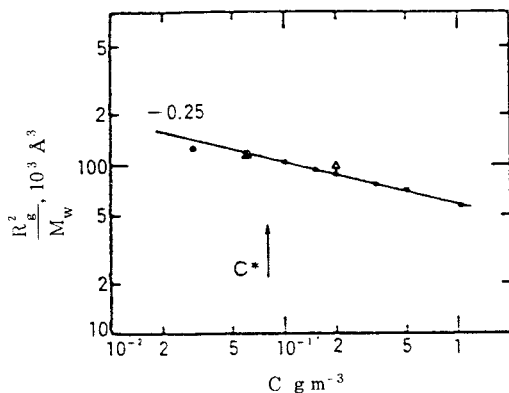


그림 6. Log-log plot of R_g^2/M_w against C for polystyrene solutions doped with deuterated polystyrene. ● $M_w = 1.14 \times 10^5$ and △ $M_w = 5 \times 10^5$ (Ref. 12).

4.3 Block Copolymer

블럭공중합체의 morphology에 대한 연구는 bulk와 진한 용액상태에서 많이 진행되어 왔다. 두 종류의 고분자가 비상용성을 보일 때, 각 블럭의 크기와 용매 등의 조건에 따라 구형, 실린더형 또는 판상의 morphology를 갖는 것은 이미 잘 알려져 있다. 중성자산란은 용매와 공중합체내 한 블럭의 contrast를 같게하거나 식(12)의 $\langle b \rangle = 0$ 이 되도록 x 를 조절하여 개개의 블럭의 구조를 연구할 수 있어 이러한 morphology를 연구하기에 적합한 기술이다.

그림 7은 polystyrene-polybutadiene블럭 공중합체의 중성자산란강도를 보여준다.¹³ 표 1에서 보인바와 같이 수소와 탄소의 산란거리의 차이에 의하여 중수소로 치환되지 않은 고분자일지라도 블럭들간의 자연적인 con-

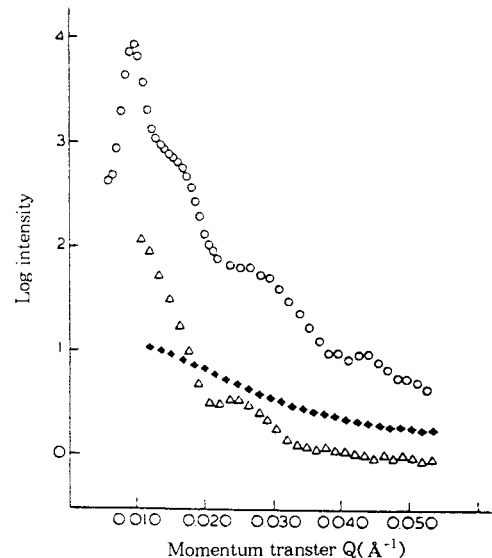


그림 7. SANS data for polystyrene-polybutadiene diblock copolymers with (○) deuterated butadiene block, (△) hydrogenous butadiene block, and (◆) a mixture chosen to eliminate the second term in eq(12) ($Q=q$). (Ref. 13).

trast에 의하여 상분리된 영역(domain)으로부터 강한산란이 일어나며(△), butadiene블럭을 중수소로 색칠한 경우(○) contrast가 매우 강해짐을 볼 수 있다. 이들 곡선으로부터 X선산란에서처럼 구형의 domain크기를 구하였다. 또한, 위에서 설명한 식(12)의 $\langle b \rangle = 0$ 이 되도록하여 얻은 산란강도(◆)는 butadiene블럭을 이루는 사슬의 form factor를 나타낸 것으로 이로부터 분자량과 R_g 를 구할 수 있다.

이와같이 상분리가 일어났을 때, 고분자사슬은 한쪽 블럭이 계면에 위치해야 하기때문에 일반 bulk에서와는 다르게 변형된 구조를 가질 것으로 예측된다.^{14, 15} SANS를 이용한 결과는 3차원 평균 R_g 가 bulk에서와 차이가 없는 것으로 확인되었으나, 판상구조의 morphology의 경우에는 시료의 중성자살에 대한 배향이 가능하여 각 방향별 R_g 를 측정할 수 있다. 그 결과는 사슬이 판상면에 수직인 방향으로 늘어나 있고 평행한 방향으로 수축되어 있는 것을 보여준다.^{16, 17}

4.4 망상구조 고분자

가교된 고무등과 같은 망상구조를 가진 고분자를 변형시켰을 때 가교점사이의 고분자사슬이 어떻게 변형되는 가하는 물음에 대한 몇가지 모델들이 제시되었다.¹⁸ 이들 중엔 사슬이나 가교점이 외부변형에 비례한다는 chain affine 또는 junction affine모델과, James와 Guth 등이 제안한 Phantom모델^{19, 20}등이 있다. 이를 확인하기 위한 실험에서는 분자량분포가 좁고 사슬양쪽 끝에 가교시킬 수 있는 관능기를 가진 고분자를 가교제를 사용하여

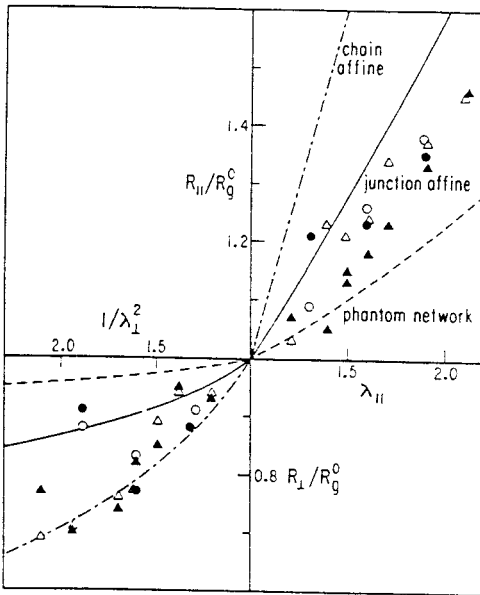


그림 8. Comparison of the experimental radii of gyration of polyisoprene chain in network under deformation and three model predictions. Δ $M_w = 2.9 \times 10^4$ and $\circ$ $M_w = 6.4 \times 10^4$. Filled data points are obtained from $S(q)$ and unfilled ones are from $I(q)$ with 8% deuterated polyisoprene. Note that the extensive regime (upper right quadrant) is plotted against λ_1 (1.0–2.1) and the compressive regime (the lower left quadrant) is plotted against $1/\lambda_1^2$ under the volume conservation condition. (Ref. 21).

가교시킬 때 중수소로 치환된 동일한 사슬을 함께 넣어 망상구조를 가진 고분자를 만들어 사용하였다. 그림 8은 polyisoprene을 이용한 SANS 실험결과를 보여준다.²¹ 외 부변형방향에 평행인 방향에서는 affine 모델과 phantom 모델의 중간적 결과를 보이고, 외부변형방향에 수직인 방향에서는 affine 모델을 따르고 있음을 나타냈다. 이외에도 polydimethylsiloxane을 이용한 실험에서도 이와 유사한 결과를 보이고 있다.²²

4.5 상분리현상

고분자블렌드가 spinodal 영역에 있을 때 concentration fluctuation이 불안정해지고 spinodal decomposition이라고 불리는 상분리현상이 일어난다. Cahn과 Hillard^{23, 24, 25, 26}에 의한 이론에 따르면, 모든 파장의 concentration fluctuation이 성장하여 그 크기(amplitude)가 커지나 그 속도는 파장에 따라 달라 곧 하나의 파장이 지배하게 되고, 이것이 최대로 자라게 되어 상이 분리되었을 때의 morphology를 나타내는 산란곡선을 보 이게 된다. Spinodal decomposition 초기의 산란강도는

$$S(q, t) = S_\infty(q) + [S_i(q) - S_\infty(q)] \exp(2R(q)t) \quad (15)$$

가 된다. 여기에서 $S_i(q)$ 는 spinodal 영역으로 온도를 바

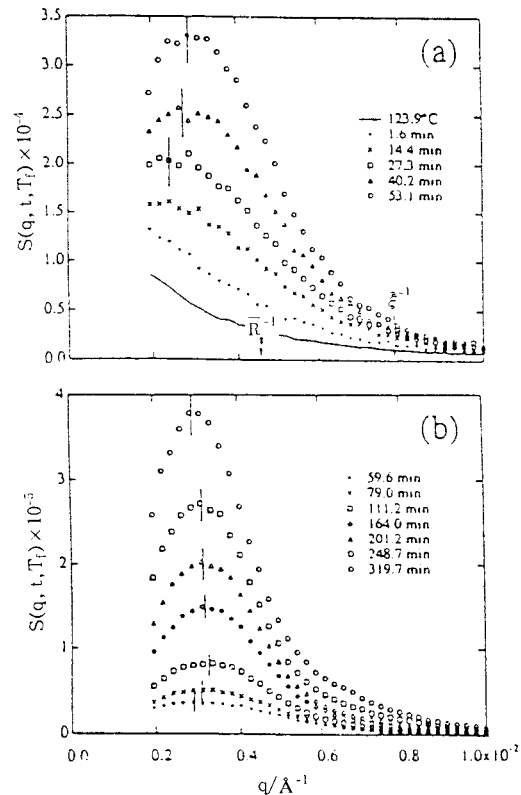


그림 9. Time dependent SANS scattering profiles of D-PB/H-PB blends ($\phi_{D-PB} = 0.466$) after quenched from 123.9°C to -7.5°C. Solid line represents the scattering profile at 123.9°C in one phase. (Ref. 29).

꾸기전의 단일상을 이루는 온도 (T_i)에서의 구조인자이고, $S_\infty(q)$ 는 가상구조인자(virtual structure factor)^{27, 28}이고, $R(q)$ 는 성장속도로서 고분자의 이동계수(mobility)등의 함수이고, t 는 시간이다. 그림 9는 UCST형의 상평형특성을 가지는 D-polybutadiene과 H-polybutadiene의 블렌드를 $T_i = 123.9^\circ\text{C}$ 에서 상분리온도 $T_f = -7.5^\circ\text{C}$ 로 급냉시켰을 때 SANS 산란강도의 시간에 따른 변화를 보여준다.²⁹ 최고점의 산란강도가 시간에 따라 커짐을 알 수 있다. 식(15)를 이용하여 초기의 산란 강도로부터 concentration fluctuation의 성장속도 $R(q)$ 를 구하여 그림 10에 도시하였다.³⁰ 그림에서 보듯이 $R(q)$ 는 초기온도와 상분리온도에 많은 영향을 받음을 알 수 있다.

4.6 Interaction Parameter χ

중성자산란의 특성을 심본 이용할 수 있는 영역으로서, 중성자산란을 이용하여 고분자블렌드가 단일상을 이루지 라도 산란곡선을 분석하여 χ 를 구할 수 있으며, 온도에 따른 χ 의 의존성으로부터 상평형도(phase diagram)의 모양이나 spinodal decomposition 온도 등을 예측할 수 있다.

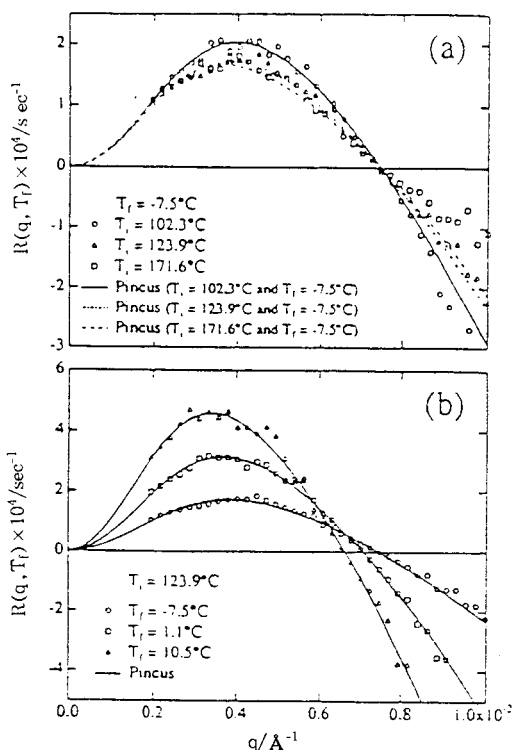


그림 10. Plot of growth rate $R(q, T_i)$ against q for D-PB/H-PB blends ($\phi_{D-PB} = 0.466$). a) Dependence on initial temperature T_i . b) Dependence on phase separation temperature T_i . (Ref. 30).

de Gennes^{31, 31}은 random phase approximation에 근거하여 단일상내의 이성분계 고분자블렌드에 대한 구조 인자를 구하였다. 이는

$$K_N/S(q) = 1/\phi_1 z_1 v_1 S_1(q) + 1/\phi_2 z_2 S_2(q) - 2\chi/v_0 \quad (16)$$

이고, 여기에서 k_N 은 산란거리를 포함하는 상수(contrast factor)이고, ϕ_i , v_i , $S_i(q)$ 는 각각 고분자 i 의 부피 분율, 단량체 molar volume, form factor이고, $V_0 = (\phi_1/v_1 + \phi_2/v_2)^{-1}$ 는 기준 셀의 molar volume이다.

그림 11에는 H-polyisoprene/D-polybutene의 블렌드로부터 얻은 χ 의 온도에 따른 변화를 보여준다(그림에서의 χ_{eff} 는 위 식(16)으로부터 구한 χ/v_0 값에서 기준셀의 molar volume을 이용하여 구한 χ 값을 말한다).³³ 또한 $q=0$ 일 때의 산란강도 $S(q=0)$ 와 상관길이(correlation length) ξ 도 함께 도시되었다. χ_s 는 이러한 실험을 통해 구한 spinodal decomposition이 일어나는 온도(T_s)에서의 χ 값이다. ξ_s 는 다음식으로 구할 수 있다.³⁴

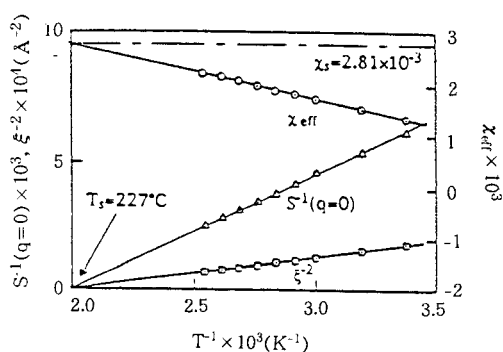


그림 11. Variation of $S^{-1}(q=0)$, ξ^2 and χ_{eff} with $1/T$ for D-PB/H-PI blends ($\phi_{D-PB} = 0.28$). Content of vinyl side group in DPB is 16%. Content of vinyl side group in HPB: (1) 17% (2) 39% (3) 52% (4) 65% (5) 80%. (Ref. 36).

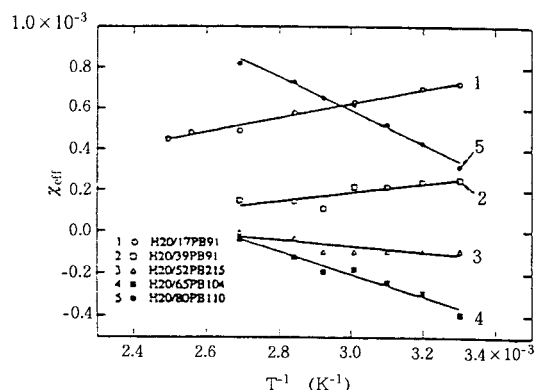


그림 12. Microstructure dependence of χ_{eff} of D-PB/H-PB Blends ($\phi_{D-PB} = 0.28$). Content of vinyl side group in DPB is 16%. Content of vinyl side group in HPB: (1) 17% (2) 39% (3) 52% (4) 65% (5) 80%. (Ref. 36).

$$S^{-1}(q) = S^{-1}(q=0)(1 + \xi^2 q^2) \quad (17)$$

그림 12에는 D-PB와 H-PB의 혼합물에서 H-PB내의 1, 2첨가된 단량체의 분율이 높아질수록 χ_{eff} 의 $1/T$ 에 대한 기울기가 작아져 양의 값에서 음의 값으로 변함을 보여주고 있다.³⁶

4.7 Reaction Kinetics

에스테르교환반응(transesterification)은 열에 의해서 polyester사슬이 무작위로 잘라지고 이들이 다시 결합하는 반응으로서 polyether나 polyimide등에서도 잘 일어나고 있다. D-polyester(D-PET)과 H-polyester(H-PET)의 혼합물을 열을 가해 에스테르교환반응이 일어나도록 할 경우, 초기에는 D-PET와 H-PET의 분절로 이루어진 블럭공중합체가 생성되고 최종적으로는 이들 단량체의 랜덤공중합체가 된다. SANS를 이용하여 초기에 생성된 블럭공중합체내의 D-PET분절의 크기를 측정하면 에스테르교환반응의 kinetics를 알 수 있다.

MacDonald 등은 다음과 같은 식을 사용하여 polyester의 에스터교환반응을 연구하였다.³⁷

$$S^{-1}(q=0, t) - S^{-1}(q=0, t=0) = \{1 - \exp(-t/\tau)\} / 2x(1-x) \quad (18)$$

여기에서 $\tau = 2k^{-1}N_T$ 로서 k 는 단량체분절의 반응속도 계수이고 N_T 는 단위부피당 단량체 분절의 총개수이다.

그림 13은 위식으로부터 얻어진 $\ln[1 - 2x(1-x)\{S^{-1}(q=0, t) - S^{-1}(q=0, t=0)\}]$ 를 t 에 대해 그린 것과 기울기로부터 얻은 τ 값으로부터 계산된 반응속도계수 k 의 온도의존성을 보여주고 있다.

4.8 SANS에서의 가정

독자들은 그림 9에서 H-polybutadiene과 D-polybutadiene의 블렌드에서 왜 상분리가 일어나는가하는 의문을 가졌으리라 믿는다. 중성자산란을 이용한 실험에서 수소를 중수소로 치환할 때 열역학적인 성질등은 변하지 않아 중수소로 치환된 것과 안된 단량체사이의 interaction parameter χ_{HD} 는 0이 된다는 가정을 한다. 이러한 가정은 χ_{HD} 의 계산치가 $10^{-4} - 10^{-3}$ 의 값을 갖지만 모든 실험에서 적용되어 왔다. 그림 9에서 보인 것처럼 χ_{HD} 는 0이 아니기 때문에 분자량이 충분히 크면 이들 사이에 상분리가 일어난다. 그러나 동종간의 χ_{HD} 는 서로 다른 고분자간의 χ 보다 매우 작기 때문에 대부분의 SANS실험에서는 문제가 되지 않는다. 매우 작은 χ 값을 가지는 경우와 polybutadiene과 같이 유리전이온도가 매우 낮은 경우에는 SANS결과를 해석함에 있어 주의해야 하나, bulk상태의 시료를 다룰 때는 대부분의 시료들이 상온에서 고체이고 용융상태에는 시료제작과정에서 단시간 노출되기때문에 안심해도 된다.

맺 음 말

이상에서 molecular conformation, 혼합물의 구조, 열역학적 특성 및 반응 kinetics 등의 연구에서 중성자산란 기술이 다양하게 이용되고 있음을 살펴보았다. 대부분의 경우 광산란이나 X선산란등의 방법으로는 할 수 없는 원하는 사슬만을 선택적으로 관찰할 수 있다는 장점을 최대한 살려 다양한 영역으로 중성자산란기술이 이용되고 있다.

시설이 크고 경비가 많이 들어 대부분의 중성자산란장치가 국가주도하에 설치 및 운영되고 있으며, 우리나라에서도 하나로 연구용원자로의 가동과 함께 중성자산란 장치의 설치가 검토되고 있는 것으로 알려져 있어 곧 주위에서 중성자산란 실험을 하는 연구원들을 볼 수 있으리라 기대된다.

참 고 문 헌

1. Special Issue on Neutron Scattering, Physics Today, January, p. 25 (1985)
2. J. S. Higgins and H. C. Benoit, Polymer and Neutron Scattering, Clarendon Press, Oxford (1994).
3. W. Marshall and S.W. Lovesey, Theory of Thermal Neutron Scattering, Clarendon Press, Oxford (1971).
4. D. J. Loshe, *Polymer News*, 12, 8 (1986).
5. R. Kirste, W. A. Kruse, and K. Ibel, *Polymer*, 16, 120 (1975).
6. R. G. Kirste, W. A. Kruse, and J. Schelten, *Macromol. Chem.*, 162, 299 (1973).
7. D. G. H. Ballard, G. D. Wignall, and J. Schelten, *Eur. Polym. J.*, 9, 965 (1973).
8. J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannik, R. Ober, C. Picot, and J. de Cloizeaux, *Macromolecules*, 7, 863 (1974).
9. Y. Matsushita, I. Noda, M. Nagasawa, T. P. Lodge, R. J. Amis, and C.C. Han, *Macromolecules*, 17, 1785 (1984).
10. J. King, W. Boyer, G. D. Wignall, and R. Ullman, *Macromolecules*, 18, 709 (1985).
11. P.-G. de Gennes, Scaling Concept in Polymer Physics, Cornell (1979).
12. M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, and P.-G. de Gennes, *Macromolecules*, 8, 804 (1975).
13. F. S. Bates, C. V. Berney, and R. E. Cohen, *Polymer*, 24, 519 (1983).
14. D. J. Meyer, *J. Polym. Sci. Part C.*, 26, 81, (1969).
15. E. Helfand, *Macromolecules*, 8, 552 (1975).
16. G. Hadziannou, C. Picot, A. Skoulios, M.-L. Ionescu, A. Mathis, R. Duplessix, Y. Gallot, and J.-P. Lingelser, *Macromolecules*, 15, 263 (1982).
17. H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Kawai, T. P. Lodge, E. J. Amis, C. J. Glinka, and C. C. Han, *Macromolecules*, 18, 67 (1985).
18. J. E. Mark, and J. Lal Lal Eds., *Elastomers and Rubber Elasticity*, Am. Chem. Soc., (1982).
19. H. M. James and E. Guth, *J. Chem. Phys.*, 15, 669 (1947).
20. H. M. James and E. Guth, *J. Chem. Physics*, 21, 1039 (1953).
21. H. Yu, T. Kitano, C. Y. Kim, E. J. Amis, T. Chang, M. R. Landry, J. A. Wesson, C. C. Han, T. P. Lodge, and C. J. Flinka, *Advances in Elastomers and Rubber Elasticity*, J. Lal and E. Mark Eds., Plenum Publishing Co, p. 407 (1987).
22. M. Beltzung, C. Picot, and J. Herz, *Macromolecules*, 17, 663 (1984).
23. J. W. Cahn, *Transactions of the Metallurgical Society AIME*, 242, 169 (1986).
24. J. W. Cahn and J. E. Hillard, *J. Chem. Phys.*, 28, 258 (1958).
25. J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, 42, 93 (1965).
26. K. J. Binder, *J. Chem. Phys.*, 79, 6387 (1983).
27. M. Okada and C. C. Han, *J. Chem. Phys.*, 85, 5317 (1986).
28. T. Sato and C. C. Han, *J. Chem. Phys.*, 8, 2057 (1988).

29. H. Jinnai, H. Hasegawa, T. Hashimoto, and C. C. Han, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4845 (1993).
30. H. Jinnai, H. Hasegawa, T. Hashimoto, and C. C. Han, *J. Chem. Phys.*, **99**, 8154 (1993).
31. P.-G. de Gennes, *J. Phys.*, **31**, 235 (1970).
32. P.-G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4756 (1980).
33. H. Hasegawa, S. Sakurai, M. Takenaka, T. Hashimoto, and C. C. Han, *Macromolecules*, **24**, 1983 (1991).
34. L. S. Ornstein and F. Zernike, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **17**, 793 (1914).
35. J. Rhee and B. Crist, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4174 (1993).
36. H. Jinnai, H. Hasegawa, T. Hashimoto, and C. C. Han, *Macromolecules*, **26**, 6078 (1992).
37. W. A. MacDonald, A. D. W. McLenaghan, J. G. McLean, and R. W. Richards, *Macromolecules*, **24**, 6164 (1991).