

고분자 연구에서의 중성자산란의 이용

Neutron Scattering in Polymer Research

장 태 현*

서 론

1800년대 후반 Rayleigh¹에 의해 기체에서의 탄성광산란 이론이 정립된 이래 산란기술은 수많은 연구의 대상 및 도구가 되어왔다. 산란시 에너지의 변화를 수반하는 Raman, Brillouin 산란 및 준탄성광산란등의 새로운 비탄성광산란 기술들이 개발되었으며 X선을 위시한 다른 파장의 전자파는 물론 전자, α -입자등 입자들의 이용도 뒤따랐다.

중성자는 원자를 구성하고 있는 입자들중 발견도 늦었고 적합한 중성자원의 개발도 여의치 않아 과학기술에의 응용이 다른 기본입자이나 전자파에 비해 늦어졌으나, 조절된 핵분열반응에서 중성자를 대량으로 얻을 수 있게된 후 지난 40여년간의 발전은 그야말로 눈부신바 있다. 현재 중성자를 이용한 연구는 입자물리학은 물론 응축상물리, 광업, 고고학, 식품보존, 미량원소분석 및 반도체와 고분자를 망라한 모든 재료과학의 분야등에서 광범위하게 진행되고 있으며² 정착된 분석기술만도 중성자회절, 중성자산란, Neutron Radiography, Depth Profiling, Time of Flight Spectrometry, Neutron Activation Analysis 등 매우 다양하다.³ 본 지면을 통하여서는 중성자살(neutron beam)의 de Broglie파의 성질을 이용한 분

석법중의 하나인 중성자산란법을 고분자분야의 응용에 국한하여 간단히 소개하고자 한다. 이 분야에 더욱 흥미가 있으신 분들은 최근 발표된 여러 문헌들이^{3~7} 있으니 참조하기 바란다.

원리 및 장치

중성자의 특성

중성자가 물질과 상호작용하여 산란되는 방법은 크게 두가지로 나눌 수 있는데 원자핵과의 상호작용으로 일어나는 핵산란(nuclear scattering), 그리고 중성자의 자기모멘트와 원자내의 쌍을 짓지않은 전자사이의 상호작용으로 일어나는 자기산란(magnetic scattering)이 그것이다. 자기산란은 자기성을 가진 물질의 구조 및 자기의 상변화등의 연구에 효과적으로 사용되고 있으나 일반적으로 쌍을 짓지않은 전자가 드문 유기고분자물질의 연구에는 응용예가 별로 없으며 여기서는 핵산란만을 다루도록 하겠다.

중성자산란이 다른 입자나 전자파의 산란과 다른 특성은 중성자는 전하가 없으므로 원자핵과의 강한 단거리상호작용에 의하여 산란되며 그 상호작용의 강도 즉 산란효율이 원자핵에 따라 매우 독특한 점에 있다. 전자나 X선이 주로 물질을 구

* 한국화학연구소 고분자 제2연구실(Taihyun Chang, Polymer Lab. 2, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 9, Daedeogdanji, Korea)

Table 1. 몇가지 원소의 산란거리

원소	산란 거리 ($\times 10^{-12}$ cm)	
	중성자	X선
H	-0.374*	0.28
D	0.667	0.28
C	0.665	1.69
N	0.94	1.97
O	0.58	2.25
P	0.51	4.23
S	0.28	4.50

* 산란거리의 음의 부호는 산란시킨 중성자의 위상이 180° 달라짐을 뜻한다.

성하는 원자들의 전자밀도에 비례하는 산란효율을 가져 원자번호가 낮은 원소의 경우 측정이 어려운 반면에, 중성자는 가벼운 원소라도 강한 산란효율을 가질 수 있으며 특히 동위원소에 따라 산란효율이 크게 다른 경우가 많다. Table 1에 보인 몇가지 원소들의 산란효율을 보면 X선을 사용하였을 때 거의 검출이 불가능한 수소의 산란효율이 산소나 탄소등에 비해 크게 떨어지지 않음을 알 수 있으며, 특히 중수소의 강한 산란효율은 뒤에 설명되는 바와 같이 중성자산란의 구조분석방법으로서의 가치를 크게 높여준다.

중성자는 그 에너지에 따라 보통 Table 2에 보인바와 같이 분류된다. 중성자의 에너지는 물론 운동속도의 함수이며 de Broglie 파장 λ 로 표시될 수 있다.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

여기서 h 는 Planck 상수, m 은 중성자의 질량이며 v 는 중성자의 속도이다. 따라서 중성자산란에서 요구되는 단색의(monochromatic) 중성자를 얻는다는 말은 속도가 균일한 중성자살을 만드는 것이다. Table 2에 보인 중성자의 분류중 특히 cold neutron은 고분자의 크기나 형태를 측정하는데 적합한 파장영역에 있어 고분자연구에 많이 이용된다. 또한 비슷한 파장을 가진 X선과 비교할 때 에너지가 작아(파장이 $2\text{\AA}$ 의 경우 중성자 0.02eV , X선 6.2keV) 훨씬 덜 파괴적이라는 장

Table 2. 중성자의 에너지에 따른 분류

중성자의 분류	E(meV)	S(m/sec)	λ (Å)
Cold neutron	0.1~10	$1.4 \times 10^2 \sim 1.4 \times 10^3$	3~30
Thermal neutron	10~100	$1.4 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^3$	1~3
Hot neutron	100~500	$4.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4$	0.4~1
Epithermal neutron	>500	$>1.0 \times 10^4$	<0.4

점이 있다. 일반적으로 많이 이용되는 중성자원인 원자로에서 나오는 중성자의 파장분포는 노심의 온도에 의해 좌우되나 대개 $1\text{\AA}$ 근처에서 최대값을 보이며 cold neutron의 상대적인 양을 늘이기 위하여 노심에 액체수소와 같은 낮은 온도의 물질의 용기를 설치하여 (cold source) 긴 파장의 중성자의 밀도를 높이는 방법이 흔히 사용된다.

중성자산란 장치

실험장치는 중성자원이 X선원에 비하여 크고, 낮은 중성자밀도 때문에 flux를 늘이기 위하여 산란부피가 커지게 되므로 장치가 방대해지는 점을 제외하고는 X선 산란과 원리는 동일하다. 장치의 규모를 짐작할 수 있도록 Fig. 1에 미국 National Bureau of Standards 에 있는 저각도중성자산란장치의 개요도를 보였다. 여기서 보면 원자로 노심에서 튜브를 통하여 나온 중성자는 Be단결정과 같은 물질의 Bragg 회절을 이용하거나, 단결정을 cut-off filter로 써서 짧은 파장의 중성자를 제거하고 톱니바퀴형의 단색기를 이용하여 속도가 균일한 중성자살을 만든다. 중성자 flux는 장치에 따라 또 단색화와 집광(collimation)정도에 따라 다르나 대개 $10^6 \sim 10^7$ 중성자/cm²/sec 정도로 다른 산란실험에 비해 크게 떨어짐을 쉽게 알 수 있다. 공기에 의한 중성자의 흡수와 산란을 막기위하여 중성자살의 경로는 모두 진공으로 유지되며 시료에 의해 산란된 중성자의 검출은 2차원위치감지검출기(2-dimensional position sensitive detector)를 사용하고 있다. 검출기는 $^{10}\text{BF}_3$ 나 ^3He 기체로 수 기압정도의 압력으로 충전되어 있으며, 산란된 중성자가 이들 기체분자와 충

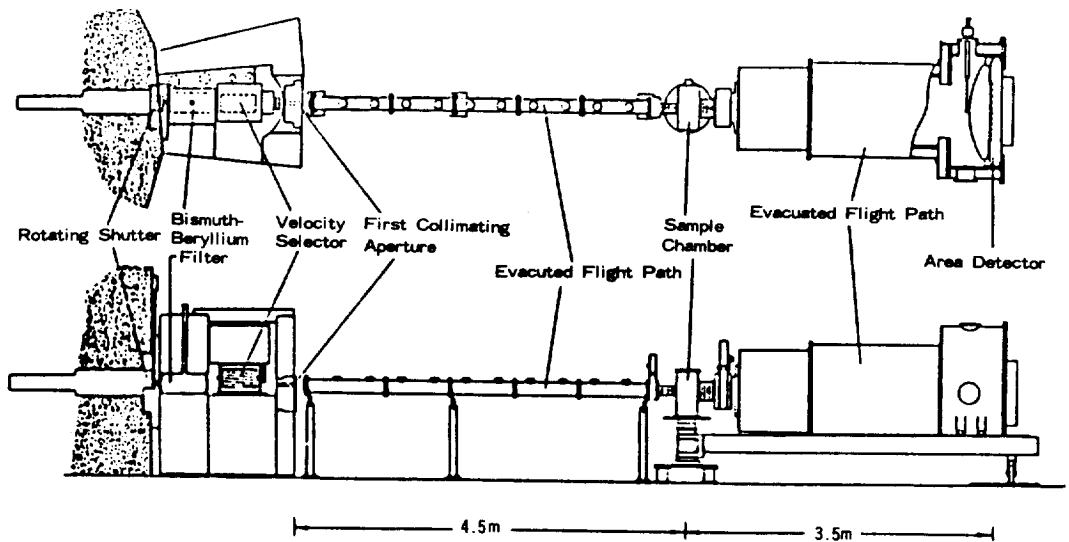


Fig. 1. Small angle neutron scattering apparatus at National Bureau of Standards.

돌하여 반응할 때 발생하는 전기펄스를 X-Y 축으로 배향되어 있는 전극이 감지하여 산란각도에 따라 중성자의 산란강도를 측정한다. 검출기의 크기가 고정되어 있으므로 (64×64, 1cm 간격의 grid) 산란각도의 범위나 각도분해능을 변화시키려면 중성자살에 대한 검출기의 각도를 바꾸든지 시료와 검출기사이의 거리를 변화시킨다.

중성자산란의 원리

다른 산란실험에서와 마찬가지로 중성자산란에서도 산란각도에 따른 산란강도와 산란된 입자들의 에너지 변화량이 측정의 주대상이 된다. 에너지의 변화를 고려하지 않는 탄성산란의 경우는 산란각도에 따라 산란강도를 측정함으로써 산란을 일으킨 물질의 시간평균적인 구조에 대한 정보가 얻어지며 에너지의 변화를 측정하는 비탄성산란에서는 고분자의 움직임에 대한 동력학적인 정보를 얻을 수 있다. 지면관계상 비탄성산란에 대하여서는 언급하지 않겠으나 그 원리는 준탄성광산란^{8,9}과 비슷하며 흥미있으신 분들은 문헌을 참조하기 바란다.^{5,6,10}

Fig. 2에서와 같이 평행하게 집광된 wave vec-

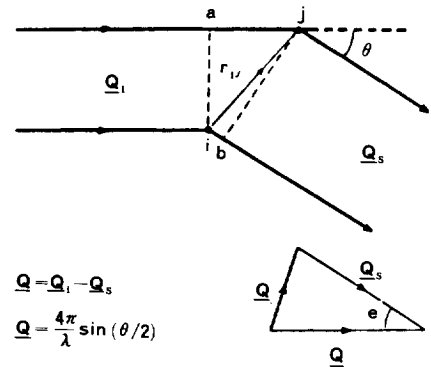


Fig. 2. Origin of scattering vector, $\underline{Q}$

tor가 $\underline{Q}_i$ 인 중성자가 시료에 도달하여 산란될 때 산란된 중성자의 wave vector 가 $\underline{Q}_s$ 이면 산란 vector (또는 momentum transfer vector) $\underline{Q}$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\underline{Q} = \underline{Q}_i - \underline{Q}_s \quad (2)$$

에너지의 변화가 없는 탄성산란에서 $\underline{Q}$ 의 크기는

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (3)$$

로 주어지고 여기서 λ 는 중성자의 파장, θ 는

산란각이다. 이때 두 원자핵 i, j 에서 산란된 중성자들이 검출기에 도달하여 측정될 때 중성자들의 이동한 거리가 다르므로 위상차가 생겨 간섭현상이 나타나게 된다. 이 간섭효과를 고분자사슬과 같은 산란을 일으킨 구조내의 모든 산란원쌍에 대하여 합하면 바로 산란을 시킨 구조의 공간 Fourier 변환된 구조가 Q 의 함수로 얻어지는데 이것이 구조인자(structure factor), $S(Q)$ 이며 아래와 같이 나타내어진다.

$$S(Q) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) b_i b_j \quad (4)$$

여기에서 b_i 와 b_j 는 원자핵 i 와 j 의 산란거리이다.

이 간섭효과는 momentum transfer vector Q 의 크기가 산란시킨 구조의 크기의 역수와 비슷할 때 두드러지게 나타나며 이러한 Q 의 영역에서 산란구조에 대한 최대의 정보를 얻게된다.(참고로 1st order Bragg회절이 일어나는 조건은 $2\pi/Q$ 가 격자간격과 같은 때이다.) Fig.3에서 보였듯이 파장 $5\text{\AA}$ 의 중성자는 10° 이상의 광각에서 $1\sim 10\text{\AA}$ 의 분해능을 가져 X선 회절법과 같이 결정의 세부구조를 연구하는데 적합하고 10° 이하의 저각

도에서는 $10\sim 100\text{\AA}$ 의 분해능으로 고분자사슬의 크기나 고분자내의 미세상(microphase)의 구조를 측정하는데 적합하다. 그러므로 고분자연구에는 저각도중성자산란(small angle neutron scattering : SANS)이 많이 사용되며 $1000\text{\AA}$ 이상의 구조의 측정을 위하여 긴 파장의 중성자를 얻으려는 노력이 앞서 이야기된바와 같이 cold source 등을 사용하여 진행중이다.

SANS에서 얻어진 구조인자의 해석방법은 저각도 X선 산란이나 광산란과 비슷하다. 산란부피, V_s 와 시료와 검출기사이의 거리, l 및 입사중성자살의 강도, I_0 로 보정된 산란강도 $I(Q)$ 는 Rayleigh 인자 $R(Q)$ 로 정의되고 다음식으로 주어진다.

$$R(Q) = \frac{I(Q)l^2}{I_0 V_s} = R(Q=0) \cdot S(Q) \quad (5)$$

여기서 $R(Q=0)$ 는 산란각 0° 에서의 Rayleigh 인자로 분자량 $\bar{M}_w$ 및 제2비리알계수의 정보를 주며³⁶ 산란인자 $S(Q)$ 는 Guinier근사법을 이용하여

$$S(Q) = 1 + \frac{R_g^2 Q^2}{3} + O(Q^4) + \dots \quad (6)$$

$$\simeq 1 + \frac{R_g^2 Q^2}{3} \quad ; R_g Q < 1 \text{ 일때}$$

와 같이 나타낼 수 있다. 여기서 R_g 는 고분자의 관성회전반경(radius of gyration)이다. 몇가지 해석방법이 있으나 광산란에서 쓰이는 것과 같은 Zimm plot이 대표적인 방법이다.

응 용

중성자산란의 고분자연구예의 응용은 중성자가 X선이나 가시광선과 다른 특성의 잇점을 최대한으로 추구하고 있다. 중성자산란이 도입되기 이전에는 고분자의 무게평균 분자량 ($\bar{M}_w$)이나 관성회전반경(R_g)은 묽은 용액에서만 광산란이나 X선산란을 이용하여 측정되어 왔으며, bulk 내에서의 고분자사슬의 구조는 수많은 고분자들

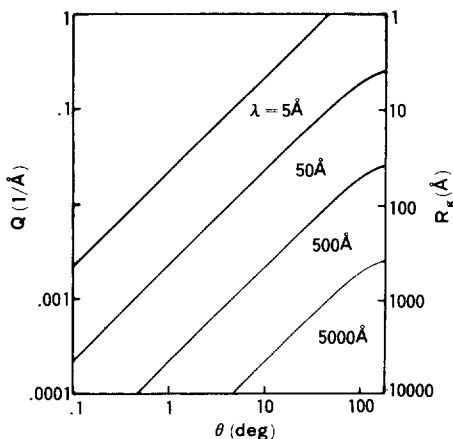


Fig. 3. Plot of magnitude of scattering vector, Q vs. scattering angle, θ . Right ordinate represents the condition of $QR_g=1$ to estimate the Guinier region, $QR_g < 1$, see Eq. 6

의 집단에서 약간의 고분자를 선택적으로 관찰할 수 있도록 그들의 화학적성질을 바꾸지 않고 “색칠”을 할 수 없는한은 불가능한 과제이었다. 그러나 중수소와 수소의 중성자에 대한 큰 산란거리의 차이를 이용하면 화학적으로는 거의 같으면서도 측정을 위하여서는 강하게 “색칠”을 할 수 있으므로 중성자산란은 종래의 불가능을 훌륭하게 가능한 일로 바꾸어 놓았다.

합성고분자에 대한 최초의 SANS 실험은 1970년대 초반 Saclay¹¹와 Jülich¹²에 있는 실험장치에서 행하여졌는데 그 결과는 SANS의 고분자연구 분야에 응용가능성을 충분히 시사해 주었다. 그 이후의 SANS를 이용한 고분자연구는 폭발적으로 증가하여 왔으며 대표적인 응용사례를 다음과 같이 정리하여 보았다.

묶은 고분자용액

묶은 고분자용액에서의 SANS는 고분자계에 처음 시도된 중성자산란실험¹¹이라는 역사적인 가치외에는 얻을 수 있는 정보가 광산란이나 X선 산란에 의해 얻어지는 것과 별차이가 없다. 그러나 아주 작은 분자량의 polystyrene oligomer의 구조가 Kratky Porod worm-like chain 모델로 설명된다는 연구결과¹³와 고분자사슬내의 다른 위치에 중수소로 치환된 분절(segment)을 넣어 사슬내의 위치에 따른 배제부피 (excluded volume)의 효과를 측정한 실험¹⁴은 중성자산란의 특성을 십분 이용한 것으로 언급할만하다.

무정형 Bulk

묶은 용액에서 용매의 성질(solvent quality)에 따른 사슬의 형태변화는 광산란등을 이용하여 많이 연구되어왔고 θ 용매에서의 Gaussian 형태나 양용매(good solvent)내에서의 사슬의 팽창은 잘 알려져온 사실이다.¹⁵ 그러나 무정형 bulk 내에서 사슬의 형태는 일찌기 Flory¹⁶가 Gaussian 형태를 취하리라는 것을 예측하였으나 적당한 실험방법이 없어서 20여년이나 방치되어 오다가 SANS에 의해 확인되었다.^{12,17,18} Fig.4에 보인 Zimm plot에서는 제2비리알계수를 나타내는 $Q=0$ 에서의 기

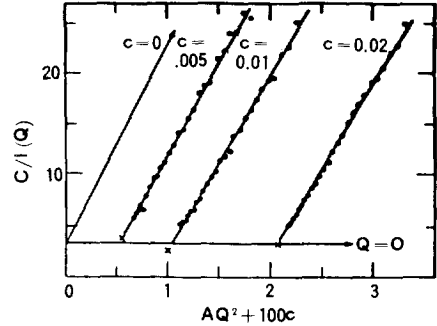


Fig. 4. Zimm plot for bulk polystyrene doped with three concentrations of deuterated polystyrene (Ref 18).

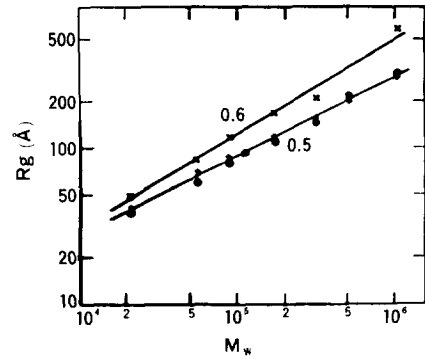


Fig. 5. Plot of R_g vs. M_w for deuterated polystyrene in CS_2 ($\times$), in bulk polystyrene($\bullet$) and in cyclohexane($+$) (Ref.18).

울기가 거의 완벽하게 0인 것을 보여주며, 절편에서 $\bar{M}_w$ 와 $C=0$ 에서의 기울기로 부터 R_g 를 구할 수 있는 것은 광산란과 동일하다. 또한 Fig.5에서는 고분자의 R_g 가 θ 용매나 bulk에서는 Gaussian 형태를 가져 분자량의 0.5제곱에 비례하고 양용매인 CS_2 에서는 팽창되어 0.6제곱에 비례하는 것을 보여준다.

준희석(Semi-dilute) 고분자용액¹⁹

Bulk에서 고분자사슬은 배제부피효과가 고분자 분절사이의 인력과 상쇄되어 Gaussian 형태를 가진다는 것이 SANS에 의해 확인되었으며 묶은 용액에서는 배제부피에 의해 팽창되어 있다는 것은 앞에서 언급된 바와 같다. 그렇다면 묶은 용액에서 고분자의 농도를 증가시켜갈때 사슬의 구조가 어떻게 변화하겠는가 하는 것이 자연적인

의문으로 떠오르게 된다.

용액속에 고분자사슬의 농도를 증가시키면 고분자사슬사이의 간격이 점점 작아져서 어떤 농도에서 사슬들의 겹침(overlap)이 일어나게된다. 이 농도를 겹침농도, C^* 라고 하며 이 이상의 농도로 아주 진하지 않은 용액을 (약 20% 이하) 준희석(semi-dilute) 용액이라고 부른다. 이 농도범위에서도 고분자사슬사이에 겹침이 있으므로 중수소치환을 이용한 SANS 외에는 고분자사슬의 구조를 밝히기가 어렵다. Scaling 이론¹⁹에 의하면 준희석용액내에서 사슬 사이의 겹침에 의하여 사슬내의 원거리상호작용(long range interaction)이 차폐(screen) 되므로 C^* 이상에서 사슬의 구조를 나타내는데에는 또 하나의 거리변수인 차폐길이(screening length 또는 blob size) ξ 가 필요하다

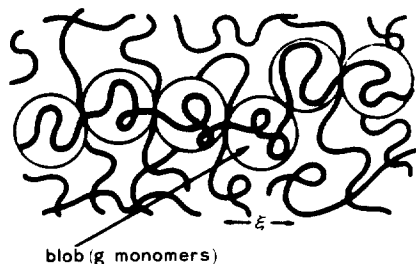


Fig. 6. Screening length in semi-dilute solution.

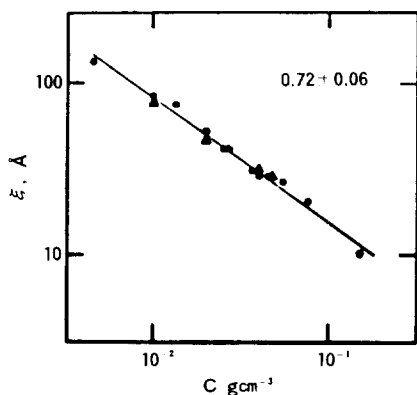


Fig. 7. Log-log plot of screening length, ξ against concentration, c . Polystyrene in deuterated benzene: ● $M_w=2.1 \times 10^6$ and ▲ $M_w=6.5 \times 10^5$. Deuterated polystyrene in CS_2 : ○ $M_w=5 \times 10^5$ and △ $M_w=1.1 \times 10^6$ (Ref. 20).

(Fig. 6). 그리고 한 blob 안에서는 배제부피효과가 존재하여 ξ 는 팽창된 크기를 가지나 blob 사이의 상호작용은 다른 고분자사슬들에 의해 효과적으로 차폐되어 R_g 는 blob들이 Gaussian 형태로 연결되어 있는 크기를 가진다고 설명된다. 이 이론에 의하여 나오는 결과는 양용매안에서

$$\xi \sim C^{-0.75} \quad (7)$$

$$R_g^2 \sim C^{-0.25}$$

이며 이 예측은 Fig.7 및 8에 보인바와 같이 성공적으로 SANS에 의해 확인되었다.²⁰ 최근의 실험결과²¹는 식(7)에 농도의 지수가 조금 다르고 보고되었지만 scaling 이론의 정성적인 예측은 옳다는 것을 재확인하여 주고 있다.

블록공중합체와 블랜드

블록공중합체의 용액내에서의 거동은 용매와 고분자분절사이의 상호작용이 각 블록에 대하여 다르기 때문에 복잡하다. 일찌기 용매의 굴절율을 변화시켜가며(contrast variation) 광산란을 하면 한 블록의 굴절율과 용매의 굴절율이 같아질 때 (contrast matching) 다른 블록의 구조를 측정할 수 있다는 것이 제안되었으나^{22,23} 용매의 화학적 성질이 굴절율과 같이 변화하기 때문에 거의 응용되지 못하였다. SANS를 이용하면 고분자와 용매의 contrast를 중수소로 치환된 용매와 수소로 치환된 용매를 섞어 변화시킬 수 있기 때

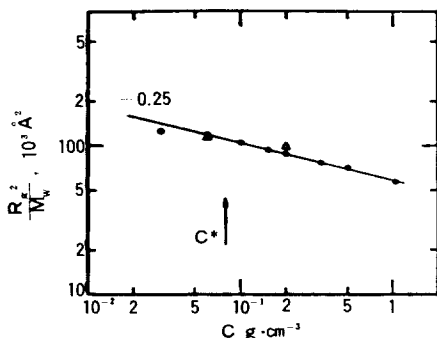


Fig. 8. Log-log plot of R_g^2/M_w against C for polystyrene solutions doped with deuterated polystyrene. ● $M_w=1.14 \times 10^5$ and △ $M_w=5 \times 10^5$ (Ref. 20).

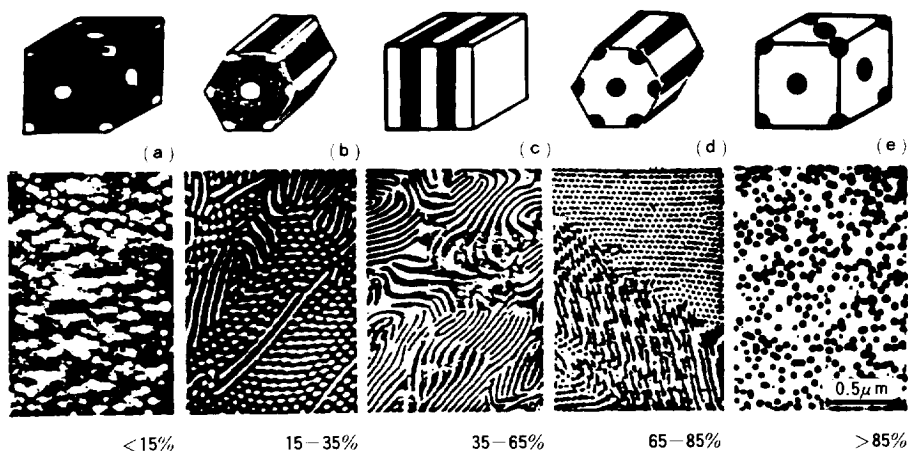


Fig. 9. Morphology of styrene-butadiene diblock copolymers in the solid state as a function of composition. Dark : polybutadiene. The figures refer to the amount of styrene (Ref. 27).

문에²⁴ 개개의 블록의 구조를 연구할 수 있다.^{25,26}

블록공중합체는 고체상태에서 각 블록의 상대적인 조성에 따라 흥미있는 상분리현상을 나타낸다(Fig. 9).²⁷ 이 분리된 상에서의 고분자사슬은 한쪽끝이 계면에 위치해야하는 제약때문에 일반 bulk상태의 사슬과 다른 변형된 구조를 가질 것이라고 예측된다.^{28,29} SANS를 이용한 실험결과 3차원평균 Rg가 무정형 bulk상태와 큰 차이가 없는 것으로 Fig.9에 보인 모든 morphology에서 확인되었으나^{30~33} 판상구조의 morphology의 경우는 시료의 중성자살에 대한 배향

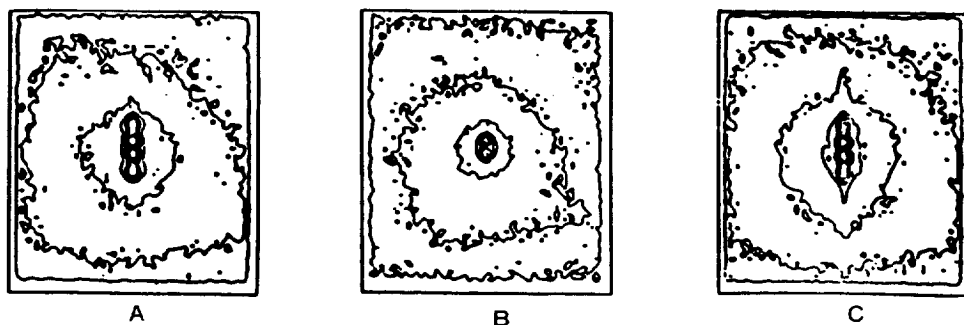
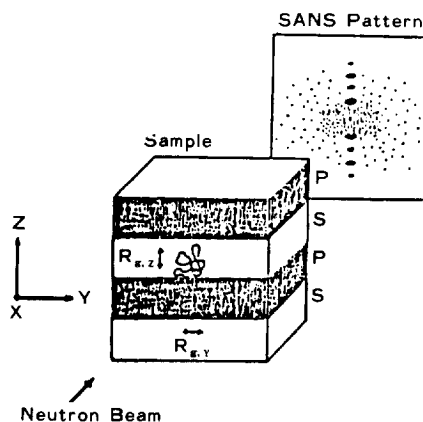


Fig. 10. Scattering geometry and SANS patterns of 2-vinyl pyridine(P)-styrene(S) diblock copolymer doped with 3 different concentrations of 2-vinyl pyridine-deuterated styrene diblock copolymer. (A)dPS-PVP/hPS-PVP=8/92, (B)10.5/89.5 and (C)14/86. Difference in neutron scattering length between PS and PVP causes the diffraction pattern which interferes with the measurement of Rg. Diffraction can be reduced by varying the deuterium content in S layer and the best matching is achieved in (B). Rg along Y direction (Rg,y) is found to be about 40% smaller than Rg,z.(Ref. 34).

이 가능하여(Fig.10)³⁴ 각 방향별 R_g 를 측정할 수 있다. 그 결과는 사슬이 판상면에 수직한 방향으로 늘어나고 평행한 방향으로 수축되어 있는 것을 보여준다.^{31,33,34}

요즈음 SANS의 이용이 매우 활발한 분야의 하나는 고분자블랜드의 연구이다.^{24,35} 이미 잘 알려져 있는 바와 같이 블랜드의 물성은 상분리된 상의 구조에 크게 영향을 받게된다. 그러므로 블랜드의 상용성이나 미세상의 크기와 모양, 그리고 블랜드의 가공에 기초가 되는 상분리 kinetics 등이 관심의 대상이 되어왔다. 고분자사이의 상용성은 열분석이나 투명도등에 의해 측정되기도 하나³⁵ 엄밀한 평가는 결국 고분자사슬의 분절들이 무질서하게 섞여있느냐의 여부와 상분리가 일어난다면 분리된 미세상의 크기가 어느 정도인가로 귀결된다. 이것은 한종류의 고분자의 약간량을 중수소로 치환하여 다른 고분자와 블랜드한 뒤 SANS에 의해 명확하게 판단할 수 있다.³⁶

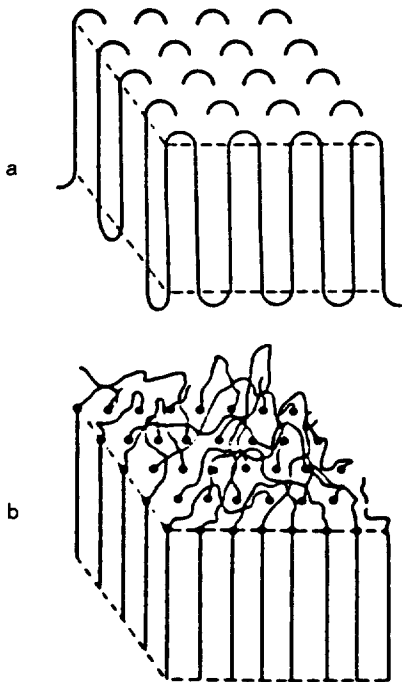


Fig. 11. Models of chain folding in crystalline polymer. a) adjacent reentry b) random reentry (switch board)

또한 블랜드 내에서 고분자분절사이의 상호작용을 나타내는 열역학적 매개변수의 값들을 측정할 수 있어^{36,37} 광산란등을 이용한 상분리 kinetics의 연구^{37~39}에 필요한 정보를 제공한다.

결정성 고분자

결정성 고분자내에서의 사슬의 구조는 1950년대에 polyethylene 단결정의 구조가 밝혀지기 시작한 후에⁴⁰ 많은 연구와 논란의 대상이 되어왔다. 논란의 양극을 이루는 모델은 소위 random reentry와 adjacent reentry의 사슬접힘(chain folding) 모델^{41,42}로 (Fig.11) 최근 SANS에 의해 많이 연구되었다.^{43~45} 그러나 결정에서와 같이 분자간의 상호작용이 강한 경우에 있어서도 중수소로 치환된 고분자사슬과 치환안된 사슬사이의 열역학적인 차이를 무시할 수 있는가 하는 의문이 대두되면서 치열한 논쟁의 대상이 되어왔고^{43,46,47} 아직도 완전한 해결점은 찾지 못하고 있다. 참고로 중수소로 치환된 polyethylene은 일반 polyethylene에 비해 용융점이 4°C 정도 다르다.

이러한 문제점이 있으나 현재까지의 결론은 용융상태에서 결정화된 polyethylene 사슬의 R_g 는 무정형 bulk에서의 R_g 와 거의 같든지⁴⁷ 약간 작은 정도이며⁴⁸ 모델에 맞추어본 결과는 두 극한 모델이 아닌 그 중간의 어떤 형태인 것으로 내려지고 있다.

망상구조고분자 (polymer-network)

젤이나 고무등의 망상구조 고분자는 합성고분자나 생물고분자의 중요한 부분을 차지한다. 이러한 망상구조의 이용중의 하나는 탄성체로서, 그의 물성은 가교점과 가교점사이의 사슬이 외부 응력에 대하여 어떻게 변형하느냐에 관계된다.¹⁵ 이에 대한 몇가지의 모델이 제안되었으며⁴⁹ 그들의 실험적인 평가가 SANS를 이용하여 진행되고 있다. 현재 많이 이용되는 실험방법은 분자량분포가 좁고 사슬양쪽끝에 가교시킬 수 있는 관능기가 붙은 prepolymer를 functionality가 명확한 가교제를 사용하여 망상구조를 만드는 것이다.⁵⁰ 이때 분자량이 동일한 중수소로 치환된 prepolymer를 약간 섞으면 SANS를 이용하여 변형에

따른 고분자사슬의 구조 변화를 측정할 수 있다 (Fig.12).⁵¹

현재까지의 실험결과는 종래의 사슬이나 가교점들의 위치가 외부변형에 비례하여 변형된다는 affine모델의 문제점을 지적하였고 가교점의 fluctuation을 고려해야 되는 필요성을 강조하고 있다.⁴⁹ 한가지 재미있는 사실은 이러한 망상구조를 용매에 넣어 팽윤시켰을 때 고분자사슬의 크기의 변화가 외부응력에 의한 변화와는 전혀 다르며 현존하는 어떠한 모델로도 설명이 안되고 있다는 것이며⁵¹⁻⁵³ 이 분야의 이론적연구가 필요함을 시사해주고 있다.

끝 맺 음

이상과 같이 중성자산란의 원리와 고분자연구에의 응용사례를 간단히 요약하여 보았다. 중성자산란은 세계적으로 수집계의 설비가 있고 사용분야도 매우 다양해져서 이제는 대중화된 기술이라고 할 수 있겠으며 다른 산란분석법을 보완하면서 독자적인 영역을 확장해 나가고 있다. 중성자산란 실험의 가장 큰 문제점은 시설에 드는 경비가 커서 선진국에서도 국가적인 지원하에서만 설치, 운영되고 있는 실정인 점이다. 세계최대규모인 영·불·독 합작의 프랑스 Grenoble의 Institut Laue-Langevin에 있는 설비나 미국의 Oakridge, Brookhaven National Laboratory 및 일본의 쓰쿠바

에 있는 설비등이 그 대표적인 예이다. 그러나 이러한 시설들이 국제적으로 연구신청을 받아 심사하여 사용시간을 할애하고 있으며 우리나라에도 90년대에 연구용 원자로를 설치한다는 계획이 발표된 바있어 우리에게도 곧 사용가능한 기술이다.

중성자산란이 모든 고분자연구의 문제점을 해결하여줄 수 있는 전능한 방법은 아니지만 우리에게 처음으로 고분자사슬을 선택하여 관찰할 수 있는 완전히 새로운 기회를 부여함으로써 고분자연구에 새 장을 연 기술임에는 틀림없다. 특히 여기서는 언급되지 않았지만 비탄성산란을 이용한 고분자의 동력학적인 정보를 얻는 방법이 많은 관심의 대상

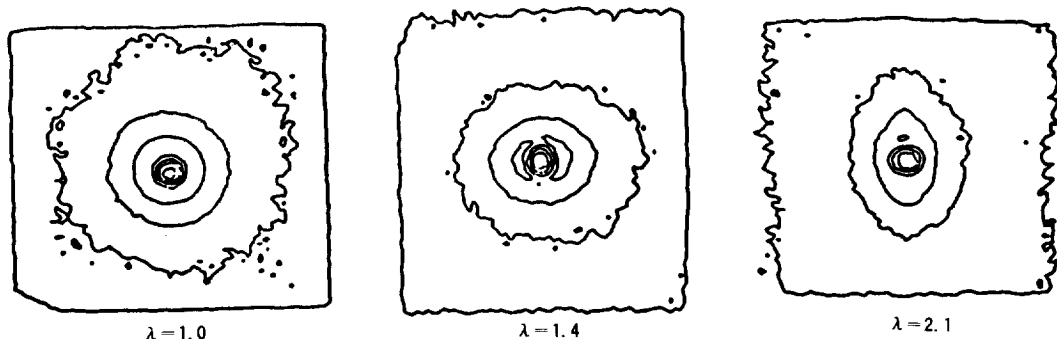
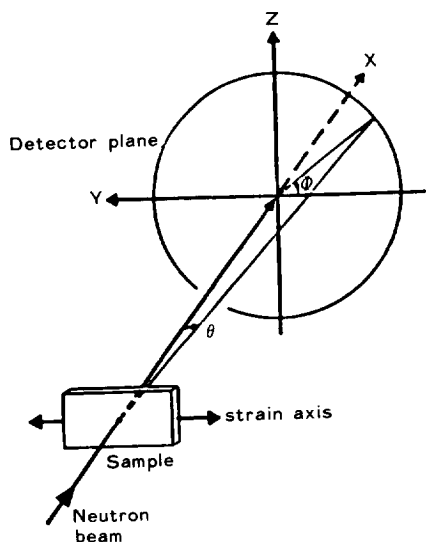


Fig. 12. Scattering geometry and SANS patterns of polyisoprene network. Strain is applied along Yaxis ($\phi=0$) and SANS patterns become anisotropic as the extension ratio(λ) increases showing the deformation of polymer strands between junction points (Ref. 51).

이 되어있으며 중성자산란은 앞으로도 계속 제반 고분자연구분야에 큰 기여를 하리라고 예상된다.

참 고 문 헌

1. Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* **41**, 107, 274, 447 (1871).
2. D. A. Bromley, *Physics Today*, December, p30 (1983).
3. Special Issue on Neutron Scattering, *Physics Today*, January, p25(1985).
4. D. J. Lohse, *Polymer News*, **12**, 8(1986).
5. A. Maconnachie and R. V. Richavds, *Polymer*, **19**, 739(1978).
6. W. Marshall and S. W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford(1971).
7. 중성자의 산란거리에는 coherent scattering length와 incoherent scattering length가 있다. Table 1에 서는 구조결정에 필요한 정보를 주는 coherent scattering length 만을 보였다. 자세한 사항은 참고문헌 5와 6을 보기 바란다.
8. B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, NY(1976).
9. H. Lee, *Polym(Korea)*, **8**, 147(1984).
10. J. S. Higgins, *J. Appl. Cryst.*, **11**, 346(1978).
11. J. P. Cotton, B. Farnoux, and G. Jannik, *J. Chem. Phys.*, **57**, 290(1972).
12. R. G. Kirste, W. A. Kruse, and J. Schelten, *Makromol. Chem.*, **162**, 299(1973).
13. D. G. H. Ballard, M. G. Rayner, and J. Schelten, *Polymer*, **17**, 349(1976).
14. Y. Matsushita, I. Noda, M. Nagasawa, T. P. Lodge, E. J. Amis, and C. C. Han *Macromolecules*, **17**, 1785(1984).
15. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell, 1953.
16. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **17**, 303(1949).
17. D. G. H. Ballard, G. D. Wignall, and J. Schelten, *Eur. Polym. J.*, **9**, 965(1973).
18. J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannik, R. Ober, C. Picot, and J. des Cloizeaux, *Macromolecules*, **7**, 863(1974).
19. P. -G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell(1979).
20. M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannik, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, and P. -G. de Gennes, *Macromolecules* **8**, 804(1975).
21. J. S. King, W. Boyer, G. D. Wignall, and R. Ullman, *Macromolecules* **18**, 709(1985).
22. H. Benoit and C. Wippler, *J. Chim. Phys.*, **57**, 524(1958).
23. B. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*, H. Benoit and D. Froelich, Eds., Academic Press, NY(1972).
24. L. Ionescu, C. Picot, M. Duval, R. Duplessix, H. Benoit, and J. P. Cotton *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1019(1981).
25. C. C. Han and B. Mozer, *Macromolecules* **10**, 44(1977).
26. L. Ionescu, C. Picot, R. Duplessix, M. Duval, H. Benoit, J. P. Lingelser, and Y. Gallot, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1033(1981).
27. B. J. Schmitt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18**, 273 (1979).
28. D. J. Meier, *J. Polym. Sci. Part C.*, **26**, 81 (1969).
29. E. Helfand, *Macromolecules*, **8**, 552(1975).
30. R. W. Richards, J. L. Thomason, *Polymer* **22**, 581(1981).
31. G. Hadziannou, C. Picot, A. Skoulios, M. -L. Ionescu, A. Mathis, R. Duplessix, Y. Gallot, J. -P. Lingelser, *Macromolecules*, **15**, 263 (1982).
32. F. S. Bates, C. V. Berney, R. E. Cohen, and G. D. Wignall, *Polymer*, **24**, 519(1983).

33. H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Kawai, T. P. Lodge, E. J. Amis, C. J. Glinka, and C. C. Han *Macromolecules* **18**, 67(1985).
34. Y. Matsushita, M. Nagasawa, T. Chang and C. C. Han, unpublished result.
35. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, NY(1979).
36. M. Shibayama, H. Yang, R. S. Stein, and C. C. Han, *Macromolecules*, **18**, 2179(1985).
37. C. C. Han, M. Okada, Y. Muroga, B. J. Bauer, and Q. Tran-Cong, *Proceedings of the SPE 43rd Annual Technical Conference and Exhibition*, 306(1985).
38. T. Hashimoto, J. Kumaki, and H. Kawai, *Macromolecules*, **16**, 641(1983).
39. H. L. Snyder, P. Meakin, and S. Reich, *Macromolecules*, **16**, 757(1983).
40. A. Keller, *Philos. Mag.*, **2**, 1171(1957).
41. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2857(1962).
42. D. Y. Yoon, and P. J. Flory, *Polymer*, **18**, 509(1977).
43. J. Shelten, *Polymer*, **15**, 682(1974)
44. G. C. Summerfield, J. S. King, and R. Ullman, *J. Appl. Cryst.* **11**, 548(1978).
45. D. M. Sadler and A. Keller, *Polymer*, **17**, 37 (1976).
46. F. S. Stehling, E. Ergos and L. Mandelkern, *Macromolecules*, **4**, 672(1971).
47. J. Shelten, D. G. H. Ballard, G. D. Wignall, G. W. Longman, and W. Schmatz, *Polymer*, **17**, 751(1976).
48. D. M. Sadler and R. Harris, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 561(1982).
49. J. E. Mork and J. Lal eds, *Elastomers and Rubber Elasticity*, Am. Chem. Soc., (1982).
50. J. A. Hinkely, C. C. Han, B. Mozer and H. Yu, *Macromolecules*, **11**, 836(1978).
51. 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. Glinka, *Macromolecules*, to be published.
52. M. Beltzung, J. Herz and C. Picot, *Macromolecules*, **16**, 580(1983).
53. N. S. Davidson and R. W. Richards, *Macromolecules*, **19**, 2576(1986).