

Study on the Free Volume in Polymer by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS)

Yongmin Kim*, Jungki Shin**, Junhyun Kwon***

Dept. of Radiological Science, Catholic University of Daegu*, Korea Research Institute of Standards and Science**,
Korea Atomic Energy Research Institute***

양전자소멸 수명시간 측정을 통한 폴리머소재의 자유부피에 관한 연구

김용민*, 신중기**, 권준현***

대구가톨릭대학교 방사선학과*, 한국표준과학연구원**, 한국원자력연구원***

Abstract

Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy is a non-destructive technique to study voids and defects in solids by the measurement of gammas from electron-positron annihilation. In this study, we measured the lifetime of CR, EPDM, NBR, all of which are widely used polymer in various fields. A conventional fast-fast coincidence system in KAERI(Korea Atomic Energy Research Institute) has been used to measure the lifetime spectra, Three lifetime components were analyzed from each lifetime spectra. According to Tao-Eldrup model equation, the size and fraction of free-volume were calculated. Mean radius and free volume fraction of CR, EPDM, NBR are $0.1217nm^3(1.9103\%)$, $0.14780nm^3(5.3147\%)$, $0.1216nm^3(2.6381\%)$, respectively. Through these measurements, we identified the feasibility of the PAL system for polymer analysis.

Key Words : PALS(Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy), Free Volume, Polymer

요약

양전자소멸법은 양전자와 전자가 만나 소멸하면서 발생하는 광자로부터 물질의 상태를 간접적으로 파악하는 실험 방법이다. 본 연구에서는 다양한 분야에서 널리 사용되고 있는 폴리머인 CR, EPDM, NBR에 대하여 양전자소멸법을 통해 양전자 소멸시간을 측정하였다. 한국원자력연구원의 Na-22 선원을 이용한 양전자소멸시간측정장치를 통해 양전자소멸시간의 세가지 수명과 세기를 측정하였다. 이중 세 번째 수명성분은 폴리머의 자유부피와 직접적으로 관계된다. Tao-Eldrup 모델을 이용하여 3가지 폴리머에 대한 자유부피를 측정하였다. 그 결과 CR, EPDM, NBR의 자유부피와 상대비율은 각각 $0.1217 nm^3 (1.910\%)$, $0.1478 nm^3(5.315\%)$, $0.1216 nm^3(2.638\%)$ 로 나타났다. 이를 통해 양전자소멸법의 폴리머에 대한 적용성을 확인할 수 있었으며 향후 비파괴적으로 폴리머의 특성변화를 분석하는 자료로 활용될 수 있을 것이다.

중심단어: 양전자소멸시간측정, 자유 부피, 고분자소재

I. 서론

1. 폴리머의 양전자소멸 시간측정법

양전자소멸측정법은 양전자가 물질내에서 전자와 상호작용하여 쌍소멸을 일으키면서 발생하는 광자의 특성을 이용하여 물질을 분석하는 방법이다. 양전자소멸 장치를 통한 결함 측정기술 개발은 기존의 측정장치로 측정하기 어려운 초미세 초저농도의 결함 구조 분석에 활용될 수 있다. 양전자 소멸 장치는 물질의 고유상태를 보존하면서, 비파괴적인 방법으로 결함의 크기와 양에 구한되지 않고 극미세구조의 결함에 대한 정보를 얻을 수 있다는 데 큰 장점을 가진다^[1,2,3].

방사성동위원소로부터 발생된 양전자는 물질 내에서 주위의 전자와 만나 쌍소멸하면서 2개의 광자를 발생한다. 폴리머에서 이러한 과정은 Fig. 1과 같이 4가지 단계로 나뉠 수 있다. 이러한 과정은 쌍을 이루면서 포지트로늄을 형성한다. 양전자스퍼(positron spur)라 불리는 이 과정에서 양전자와 전자의 결합상태인 포지트로늄은 이며 물질에 대한 정보를 가지고 있다. 이러한 과정을 양전자 스퍼라 부른다. 포지트로늄은 양전자와 전자의 결합상태로 가장 가벼운 원자로 알려져 있으며, 수소원자로부터 양성자를 양전자가 대체함으로써 생성될 수 있다. 우선 양전자는 포지트로늄을 생성하지 않고 바로 전자와 만나 소멸하는 과정을 겪을 수 있다. 이를 자유양전자 소멸(annihilation of free positron)이라 하며, 이 때의 양전자 탄생으로부터 소멸되기까지의 양전자 수명은 약 0.4 ns로 알려져 있다.

양전자는 바로 소멸되지 않고 잉여전자와 결합하여 포지트로늄을 형성할 수도 있는데 이때의 포지트로늄은 스핀의 결합상태에 따라 2가지 상태로 나뉜다. 우선 25%의 확률로 양전자와 전자의 스핀방향이 반대인 파라-포지트로늄(p-Ps, para-positronium)을 형성할 수 있다. 파라 포지트로늄은 약 0.125 ns의 수명으로 고유하게(intrinsically) 소멸된다. 75%의 확률로 생성된 양전자와 전자의 스핀방향이 같은 올소-포지트로늄(o-Ps, ortho-positronium)은 약 0.5~20 ns 경과 후에 소멸하게 된다. 이 소멸은 픽오프(pick-off)소멸이라 불린다^[4,5,6].

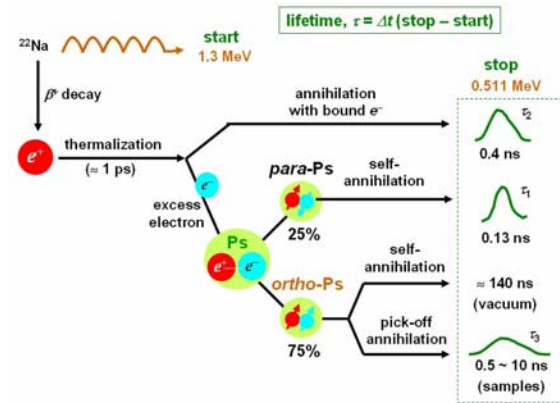


Fig. 1. Positron and Positronium lifetime components in Polymer

따라서 폴리머에서의 양전자 수명은 자유양전자, 올소, 파라-포지트로늄의 3가지 성분으로 나타나게 된다. 이러한 수명성분은 고분자 재료의 분자수준 구조해석에 사용된다.

2. 폴리머의 자유부피(free volume)

물질의 운동과 자유 공간(free spaces)의 관계 중요성은 오래전부터 인지되어 왔고, 물질의 운동은 이러한 빈공간을 통해 이루어진다. 원자의 운동과 자유부피(free volume)사이의 관계에 대한 연구는 지속되어 왔다. 1950년 분자운동과 유리질(glassy) 및 액체(liquid) 상태의 물리적 운동을 설명하기 위해 자유 부피(free volume) 이론이 소개되어졌다^[7].

폴리머에서 자유부피는 전체 부피(total volume)에서 차지하고 있는 부피(occupied volume)를 빼는 것으로 표현되며 자유부피의 비율(f_v)은 전체 부피(V_t)에 대한 자유 부피(V_f)의 비로 정의된다.

$$f_v = V_f / V_t \dots\dots\dots (1)$$

폴리머에서 정의된 자유 부피의 비율은 수%에서 20%의 범위로 보고되고 있다^[8].

양전자 수명 측정은 Free volume의 크기와 분율 뿐만 아니라 범위의 자세한 분포까지도 검출할 수 있으며 PAS로 측정된 Free volume의 크기는 다른 실험결과보다 더 이론적인 값에 더욱 가까운 값을 나타내는 것으로 알려져 있다. 양전자 수명 성분 중 세 번째 성분

인 pick-off annihilation의 수명은 폴리머의 자유부피와 직접적으로 연결되며 이와 관련하여 T_{ao} -Eldrup이 제시한 모델이 사용된다^[9].

$$\tau_3 = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{\sin 2\pi(R/R_0)}{2\pi} \right]^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

τ_3 은 양전자 스펙트럼에서의 세 번째 수명성분이며 (ns) R은 구를 가정한 자유부피 평균 지름, $R_0 = R + \Delta R$ 이며 ΔR 은 경험적으로 결정된 상수이며 Nakanishi 등에 따르면 약 0.1656 nm으로 나타났으며 이 실험에서도 이 값을 사용하였다^[9,11].

II. 재료 및 양전자소멸수명측정

폴리머의 자유부피를 측정하기 위하여 전선·케이블의 피복재료, 절연재료, 자동차 부품, 각종 공업용품 등으로 널리 사용되고 있는 대표적인 고분자유기재료 들인 CR(Chloroprene Rubber), EPDM(ethylene propylene diene monomer), NBR(nitrile butadiene rubber)을 대상으로 선정하였다. 양전자 수명 측정 실험을 위해 샘플들은 1 x 10 x 10 mm³ 로 구성하여 모든 양전자 선원이 샘플 내에서 소멸될 수 있도록 구성하였다.

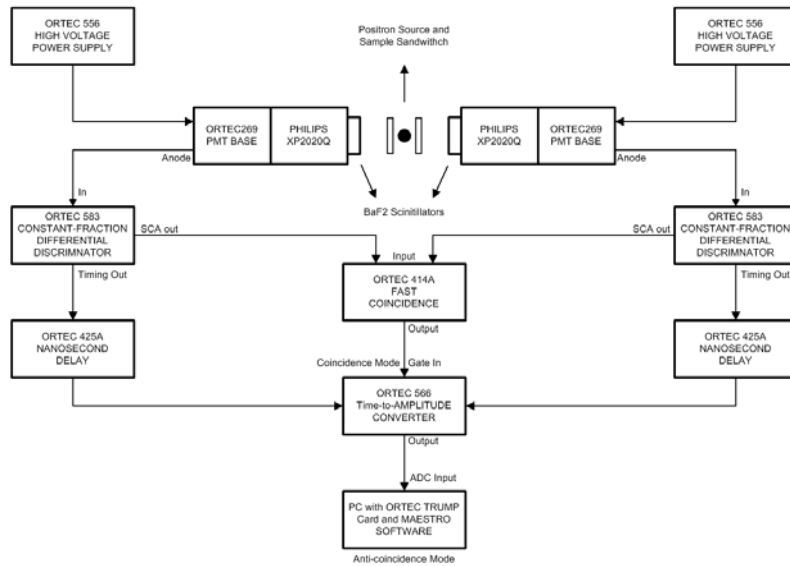


Fig. 2. The PALS system in KAERI

양전자 실험 장치는 한국원자력연구원의 양전자수명측정시스템을 이용하였다. 한국원자력연구원의 양전자측정시스템은 0.511 MeV의 소멸광자를 동시에 측정하기 위하여 2개의 BaF₂ 섬광검출기와 PMT, CFDD(constant fraction differential discriminators), TAC(time to amplitude converter), MCA(multi-channel analyzer), Coincidence 등으로 Fig 2. 과 같이 구성되어 있다. 양전자선원으로부터 발생된 1.27 MeV의 감마선은 섬광체에 도달하고 증폭기에서 증폭되어 펄스 신호로 변환된다. 적분 방식 일정률 분별기(CFDD)에서는 1.27 MeV의 값에 해당하는 신호만을 판별하여 시간-대-진폭 변환기(TAC)의 시작 신호로 보내주는 역할

을 하게 된다. 같은 과정으로 소멸방사선인 0.511 MeV도 검출되어 1.27 MeV와 0.511 MeV의 시간차가 측정되게 된다. 측정하는 동안 장치의 시간분해능은 250 ps (FWHM)로 확인되었다. 양전자 선원은 얇은 Ni 포일로 덮혀진 Na-22가 사용되었다.

양전자수명은 $\beta(+)$ 붕괴시 방출되는 양전자와 동시에 방출되는 1.27 MeV의 감마선과 양전자가 전자와 만나 소멸되면서 발생하는 0.511 MeV와의 시간간격으로 측정되며 CR, EPDM, NBR 폴리머에 대한 양전자 수명측정 스펙트럼은 Fig. 3. 과 같이 나타난다. 스펙트럼당 채널은 10 ps로 측정되었다.

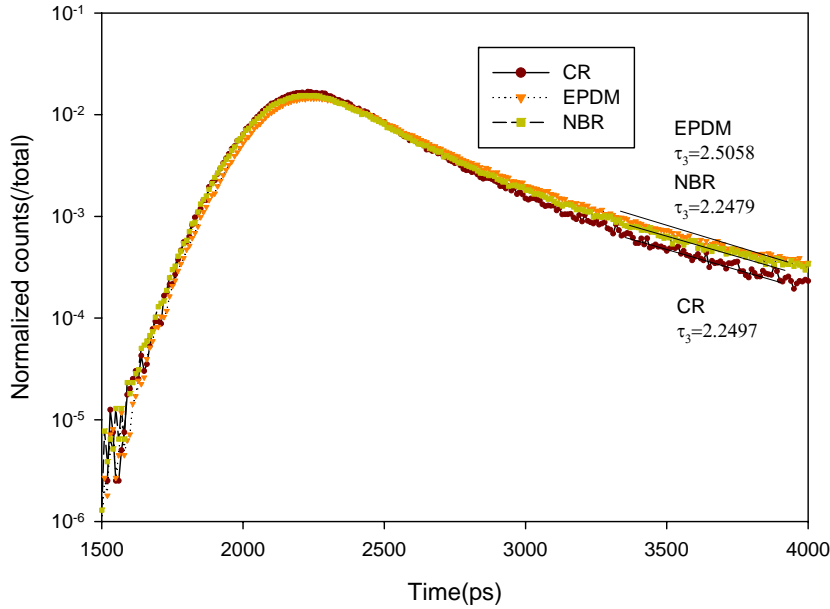


Fig. 3. Positron Annihilation Lifetime Spectra of CR, EPDM, NBR

양전자 수명 붕괴 스펙트럼 데이터는 일정한 값이 아닌 분해능 함수와 소멸 광자수에 대한 음의 지수의 적분식을 통해 수명성분을 도출할 수 있다. 스펙트럼에서 수명성분은 곡선의 기울기에 해당하며 세 번째 성분은 뒷부분에 해당된다. 이를 Fig. 3.에 나타내었다. 양전자의 수명성분은 아래의 식 (3) 에 의해 가우시안 분포를 가정하여 다시 양전자 수명으로 분석된다.

$$N(t) = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 N(t) 양전자 스펙트럼 계수치이며 I는 세기이다. 본 연구에서는 Olsen 이 개발한 PALSfit 프로그램을 사용하여 수명성분을 도출하였다^[10]. 실험의 안정성을 위해 실험실은 20℃에서 항온, 항습으로 유지하였으며 샘플별로 하루 이상 측정하였다.

III. 결과

CR, EPDM, NBR의 양전자소멸 스펙트럼을 세가지 수명성분으로 분석하였고 이중 폴리머의 자유부피와 관련된 성분인 o-Ps의 수명(τ_3)과 상대세기(I_3) 값의 결과는 Table 1.과 같다.

Table 1. The 3rd Positron Annihilation Lifetime and Intensity components of CR, EPDM, NBR.

Polymer	o-Ps Lifetime[ns](τ_3) (St. d)	Relative Intensity I_3 (%) (St. d)
CR	2.2497 (0.0289)	8.7224 (0.1345)
EPDM	2.5058 (0.0137)	13.5156 (0.0886)
NBR	2.2479 (0.0172)	12.0525 (0.1185)

측정된 o-Ps 수명성분으로부터 식 (2)를 통해 구를 가정한 자유부피의 평균 반지름을 구할 수 있으며 이를 통해 자유부피의 체적을 식 (4)에 따라 계산하였다.

$$V_f = \frac{4\pi R^3}{3} \dots\dots\dots (4)$$

양전자 수명 스펙트럼 분석에서 o-Ps 수명성분의 상대적 세기 I_3 는 o-Ps의 형성 확률에 비례하며 free volume의 양과 관계된다. 수명은 free volume의 크기와 비례하고 상대적인 세기는 free volume hole의 밀도와 관계가 있으므로 폴리머내의 free volume 비율(f_v)은 다음 실험식 (5)으로 계산된다^[11].

$$f_v = A \times V_f \times I_3 \dots\dots\dots (5)$$

여기서 V_f 는 free volume의 체적(\AA^3)이며 I 는 비율(%), A 는 보정인자로 보통 0.001~0.002 사이에 분포하는 것으로 알려져 있다. 이 실험에서는 에폭시에서 계산된 0.0018을 사용하였다^[12].

o- P_s 의 수명과 세기로부터 계산한 각 폴리머의 자유부피 평균 체적과 상대비율의 결과를 Table 2.에 나타내었다.

Table 2. The free volume radius R, mean free volume(V_f), and the fraction of free volume (f_v) in CR, EPDM, NBR.

Polymer	radius (R, \AA) (St. d)	mean free volume (V_f , \AA^3) (St. d)	the fraction of free volume (f_v , %) (St. d)
CR	3.074 (0.001)	121.7 (0.1210)	1.9103 (0.1345)
EPDM	3.280 (0.001)	147.8 (0.0672)	5.3147 (0.002)
NBR	3.073 (0.001)	121.6 (0.0754)	2.6381 (0.003)

CR, EPDM, NBR에 대하여 양전자소멸수명시간측정법을 통해 구한 자유부피의 평균 크기는 CR과 NBR이 유사한 것으로 확인되었다. 그러나 상대적인 비율로 CR의 자유부피는 더 많은 것을 확인할 수 있었다. 측정된 폴리머에서 자유부피 비율은 기존 이론적 계산 결과인 수 ~ 20 % 수준에 해당된다. 이것은 양전자소멸측정법을 통해 자유부피의 비율과 평균체적을 효율적으로 계산했음을 의미한다.

IV. 고찰

본 연구에서는 폴리머에 대한 양전자소멸스펙트럼 측정의 타당성과 유효성을 확인하기 위하여 산업분야에서 활발하게 사용되고 있는 폴리머인 CR, EPDM, NBR에 대하여 양전자소멸시간을 측정하였다. 미국, 일본, 유럽에서는 양전자소멸분광법이 다양한 분야에서 활발하게 활용되고 있으며 다양한 연구가 시도되고 있다. 현재 국내에서는 양전자소멸법에 대한 관심 분야가 급속 분야에 한정되어 있으나 본 연구를 통해

고분자소재에서도 유용하게 활용할 수 있음을 확인하였다. 본 실험을 통해 얻은 폴리머에 대한 자유부피 비율에 대한 연구 결과는 고분자 재료 연구 개발에 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단-원자력연구기반확충사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0029837)

참고문헌

- [1] A. Dupasquier, A.P. Mills Jr. (Eds.), Positron Spectroscopy of Solids, North Holland, Amsterdam, 1995
- [2] W. Brandt, and A. Dupasquier (Eds.), Positron Solid-State Physics, North Holland, Amsterdam, 1983
- [3] R. Krause-Rehberg, and H.S. Leipner, Positron Annihilation in Semiconductors, Springer, 1998
- [4] Y.C. Jean, "Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: A novel probe for microstructural analysis of polymers", Microchemical Journal, Vol. 42, Issue 1, pp.72-102, 1990.
- [5] Ole Erik Mogensen, Positron Annihilation in Chemistry, Springer-Verlag, 1994
- [6] J.C. Jean, "Characterizing Free Volumes and Holes in Polyemrs by Positron Annihilation Spectroscopy", Workshop of Advances with Positron Spectroscopy of Solids and Srufaces, Varenna, Italy, July 16-17, 1993
- [7] J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley & Son, New York, 1980
- [8] A.A Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Crystals", ohn Wiley & Son, New York, 1960
- [9] M. Eldrup, D. Lightbody and J.N. Shherwood, Chem. Phys., 63, 51, 1981
- [10] J.V. Olsen, P. Kirkegaard, N.J. Pedersen, and M. Eldrup, "PALsfit:a computer program for analysing positron lifetime spectra", Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, September, 2006.
- [11] Y.Y. Wang, H. Nakanishi, Y.C., Jean, and T.C. Sandreczki, J. Poluy., Sci B, 28, 1431, 1990.
- [12] Y.C. Jean, Nuc. Instrum. Method B. 56/57, 615, 1991