

중성자 반사율 및 소각산란을 이용한 고분자 Flory 파라미터 측정

Neutron Scattering Techniques for Determination of the Flory's Interaction Parameter

이주미 · 신관우 | Jumi Lee · Kwanwoo Shin

Department of Chemistry and Institute of Biological Interface, Sogang-HANANRO Center, Sogang University, 35 Baekbeom-ro, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea
E-mail: kwshin@sogang.ac.kr

1. 서론

고분자의 상전이현상, 상평형도, 이질적 고분자 간의 혼합이나 용액내의 거동등을 예측하고 현상을 이해하고자 할 때는 해당 고분자와 고분자, 혹은 고분자와 용액 간의 엔트로피와 엔탈피에 의한 상호작용 계수를 통하여 통상적으로 예측하게 된다. 이때, 고분자나 용액 간의 상호작용을 수치화시킨 플로리-허긴스 상호작용 파라미터 χ (Flory-Huggins interaction parameter, 이하 χ)는 Flory-Huggins 이론에서 설명하는 두 대상 물질(고분자-고분자, 혹은 고분자-용매) 간의 혼합에 따른 Gibbs 자유에너지(ΔG_{mix})에 의하여 각각의 혼합의 엔탈피, ΔH_{mix} 와 혼합의 엔트로피 ΔS_{mix} 에 의하여 자주 이해된다. 이때 엔트로피가 참여하는 고분자나 용매의 부피에 관련되어 있다면, 엔탈피는 각각의 segment의 혼합에 따른 에너지 차이의 에너지 unit을 thermal energy kT로 나누어서 이론적으로는 얻게 된다.

이러한 χ 를 측정하는 방법은 벌크상에서 주로 중성자 소각산란의 산란강도의 데이터를 fitting하면서 얻어지게 되며, 용매상이나 고분자 블렌드등 조건과 상태에 따라서, 조금씩 기술적인 차이를 갖고 있다.¹ 초창기 Flory-Huggins 이론적으로는 χ 는 고분자의 부피나 고분자 chain의 길이에 독립적으로 존재하여야 하지만, 실제로 용매나 참여하는 고분자의 부피나 길이에 변화하는 예는 많이 찾아 볼 수 있다. 따라서, 실제로 측정하는 χ 의 경우 대부분 특정 길이에 따른 값에 한정되며, 1) 분자량에 따른 χ 값의 변화, 2) 온도에 따른 χ 의 변화, 3) 압력에 따른 동일한 시스템에서의 χ 의 변화 등의 측정은 상대적으로 매우 적으며, 이러한 실험적인 변화가 가져오는 다양한 상변화 및 상전이에서의 예외적인 결과를 이해하는 것은 매우 어렵다.

대부분의 고분자 이론에서는 단량체와 단량체의 혼합된 부피가 각각의 격자공간으로 모델링하지만, 실제 고분자에서는 혼합될 때 부피가 변하게 된다. 실제로 온도에 대한 χ 의 변화를 고려하기 위하여 온도 T 에 따른 χ 를 이용해서 혼합 시 부피변화와 local packing effect를 아래 수식 1과 같이 표현할 수 있다. 특히, 구성 성분, 사슬 길이, 온도의 의존성을 갖는 인력 계수 χ 를 사용하면 전에 lattice model로 설명할 수 없었던 혼합물을 설명할 수 있다. 추후에 실험적으로 확인되는 상호인력 계수는 다음과 같이 온도에 독립적인 엔트로피(A)와 온도에 반비례하는 엔탈피(B) 항의 합으로 표시할 수 있다.

Author



이주미

2010 단국대학교 고분자공학과 (학사)
2012 단국대학교 고분자공학과 (석사)
2013-현재 서강대학교 화학과 (박사과정)



신관우

1995 서강대학교 화학과 (학사)
1997 KAIST 신소재공학과 (석사)
2000 SUNY Stony Brook 재료공학과 (박사)
2000-2002 NIST 중성자연구센터 방문연구원
2002-2006 광주과학기술원 신소재공학과
2006-현재 서강대학교 화학과 및 바이오융합과정 교수

$$\chi(T) \cong A + \frac{B}{T} \quad (1)$$

표 1은 일반적인 고분자 블렌드의 상호인력 계수를 보여 준다. 표 1에서 보듯, 고분자의 혼합물은 다양한 상호인력 계수를 가지며 대부분의 고분자는 χ 가 양의 값을 갖는다. 이 경우 낮은 온도에서 비상용성을 나타내며 온도가 증가함에 따라 상용성을 나타내는 UCST(upper critical solution transition) 거동을 의미한다. 그러나 몇몇 고분자 혼합물의 경우 두 번째 항인 엔트로피가 항상 음의 값을 갖는데, 이는 특정온도에서 상용성을 나타내며 온도에 증가함에 따라 비상용성이 증가하는 LCST(lower critical solution transition) 거동을 말한다. 이렇게 온도의 변수에 따라 서로 다른 고분자 간의 상전이를 예측할 수 있는 바 χ 를 측정하고 확인하는 과정은 매우 중요하다고 할 수 있다.

따라서, 한정적이거나 필요로 하는 χ 값이 있을 경우, 확정된 특정 분자량과 온도, 그리고 압력(상압이나, 특정 압력하)의 조건에서의 χ 값이 다양한 방법으로 측정되나, 각각의 연구자들이 필요한 정확한 조건의 χ 값을 개별적으로 측정하기는 매우 어려운 현실이다. 따라서, 개별적으로 실험적으로 측정할 수 없을 경우, 비록 분자량이나 조건들은 다르나, 가장 비슷한 시스템이 문헌에 나와있는 특정조건의 결과를 한정적으로 활용하여 예측과 결과분석에 활용하는 것이 일반적인 고분자 학계의 일반적인 방법이라고 할 수 있다. 특히, 최근의 많은 고분자를 연구하는 그룹들이 실제 고분자의 가장 기본적인 상수인 χ 의 분석이나 해석의 기초적인 연구보다는 이를 이용한 새로운 특성에 따른 응용연구와 실험에 집중하기 때문에 후속세대의 연구자들이 이러한 방법과 실험의 원리에 대하여 잘 모르고 학위과정을 진행하는 경우도 많이 보게 된다. 실제로 학계에서 가장 간단한 차이, 예를 들면 화학적으로 같은 특성이 있다고 생각되는 동일한 분자량을 갖는 deuterated polystyrene과 hydrogenated polystyrene 사이의 작은 차이에도 높은 분자량을 같은 시스템에서는 상분리가 일어날 수 있다는 점은, 작은 χ 값도 전체 상에는 큰 변화를 가져올 수 있다는 하나의 예라고 할 수 있다. 본 특집

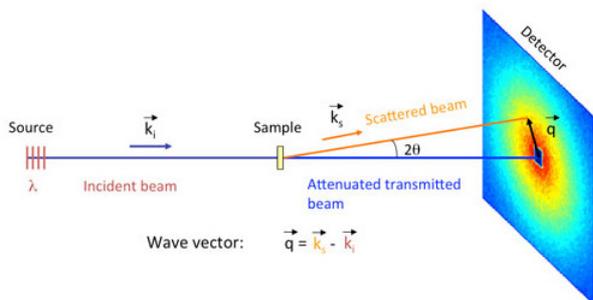


그림 1. 중성자를 이용한 소각산란 장치 셋업.

표 1. 고분자 혼합물의 Flory Interaction Parameters²

Polymer Blend	A	B (K)	T Range
dPS/PS	-0.00017	0.117	150-220
dPS/PMMA	0.0174	2.39	120-180
PS/dPMMA	0.0180	1.96	170-210
PS/PMMA	0.0129	1.96	100-200
dPS/dPMMA	0.0154	19.6	130-210
PVME/PS	0.103	-43.0	60-150
dPS/PPO	0.059	-32.5	180-330
dPS/TMPC	0.157	-81.3	190-250

에서는 이러한 χ 값을 실험적으로 분석하는 방법 중에서 잘 알려져 있는 중성자 소각산란에 의한 공중합체 혹은 블렌드 시스템에서의 분석과 한정적으로 활용될 수 있는 박막의 중성자(혹은 X-선) 표면 산란에 의한 분석법을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 중성자 소각산란을 이용한 블록 공중합체의 벌크상 열역학적 거동

중성자 산란에 사용되는 중성자는 나노미터의 파장을 가지고 있기 때문에 고분자의 시슬 회전 반경(~10 nm) 크기, 즉 나노 크기로 상 분리가 형상을 보이는 블록 공중합체의 열역학적 거동을 연구하는데 매우 적합하다. 특히, 블록 공중합체의 상호인력 계수(Flory's Interaction Parameter, χ)는 소각중성자산란(Small angle neutron scattering, SANS) 방법에 의하여 도출하는 것이 널리 사용된다. 이때, 그림 1에서 보는 바와 같이 시료에 의해 산란된 중성자를 2차원 검출기를 사용하여 측정된다.

소각중성자산란 측정법의 경우 산란강도 $I(q)$ 와 Leibler의 비압축성 산란함수(scattering function, $S(q)$)에 의하여 $\chi\chi(T)$ 를 유출할 수 있다. 이때, 산란강도는 contrast factor (kn)와 $S(q)$ 의 항으로 다음과 같이 주어진다.³

$$I(q) = k_n \times S(q) \quad (2)$$

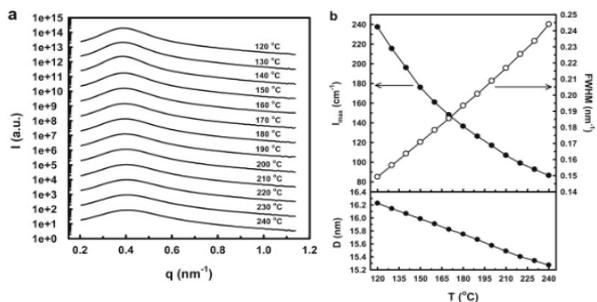


그림 2. 100-200 °C에서 균일상을 갖는 dPS-b-POA 블록 공중합체의 소각중성자산란 곡선.⁴

$$S(q) = \frac{1}{2N\chi_s - 2N\chi} \quad (3)$$

여기서 $2N\chi_s$ 는 각 블록 성분 i 와 j 에서 생기는 Gaussian 상관함수이며, k_n 는 블록 성분의 중성자 산란 길이 차에 의해 얻어 낼 수 있다. 물론 실험에서는 균일상을 나타내는 블록 공중합체를 대상으로 하는데 이것은 Leibler 이론에서 fluctuation 효과를 고려하지 않았기 때문이다. 따라서 측정 시 고분자의 분자량을 조절하여 샘플을 준비한다.

그림 2는 disorder 상태의 deuterated polystyrene-*b*-poly(isooctylacrylate)(dPS-*b*-POA) 블록 공중합체의 온도에 따른 산란곡선을 보여준다.⁴ SANS profile을 보면 모든 온도에서 peak가 어느 정도 퍼짐을 보이는데, 이것은 균일상을 나타내는 블록 공중합체의 correlation hole scattering 특성으로 설명된다. 일반적으로 블록 공중합체는 서로 다른 두 성분의 비상용성으로 인하여 낮은 온도에서 자기 조립(self-assembly) 현상을 갖지만 온도가 증가하면서 비상용성이 감소되어 균일상으로 변화한다. 이러한 전이현상을 질서-무질서 전이(ordered-to-disordered transition, ODT) 라고 하며, ODT type의 블록 공중합체의 경우 온도가 증가하면서 최대산란강도와 domain 거리가 감소하고 반대로 FWHM 값은 증가한다(그림 2b). 반면 LDOT type의 블록 공중합체는 ODT type과 반대 경향성을 나타낸다. 그림 3은 각 온도에 대하여 Leibler 이론을 이용하여 실험값과의 fitting을 통해 유출된 χ 를 나타냈다. 본 특집에서는 서로 다른 세가지 시스템(monodispersity, bidispersity, polydispersity)으로 가정하여 상호인력을 비교하였다. 이 과정 중 고분자의 polydispersity는 각 블록을 Schulz-zimm 분포로 처리하여 상호인력 계수를 유출했다. 도출된 상호인력 계수는 dPS-*b*-POA 사이드의 긴 알킬 사슬 때문에 입체장애를 유발되어 전형적인 ODT type의 블록 공중합체와 다르게 강한 엔트로피 기여가 있다는 것을 말해 준

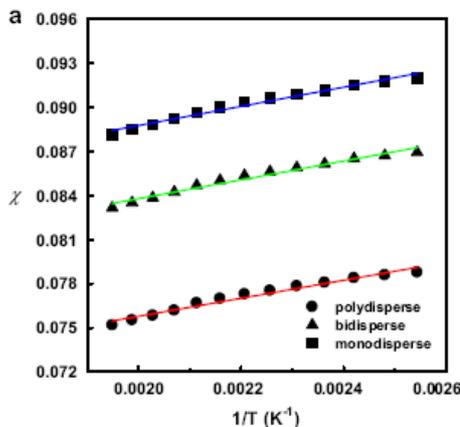


그림 3. dPS-*b*-POA 블록 공중합체의 온도에 따른 상호인력: 고분자의 분자량 분산 가정에 따라 상호인력 계수의 변화를 관찰할 수 있다.⁴

다. 고분자의 상 거동은 온도뿐만 아니라 압력에 의해서도 제어된다. 이 경우 압축성 random phase approximation(RPA) 이론이 사용된다. 이때 구성 성분의 압축성은 Cho-Sanchez(CS) 상태방정식 이론에 의하여 기술된다.^{5,6} 상호인력 계수는 χ_{app} 와 χ_{comp} 로 나누어 재정의 되는데 χ_{app} 는 단량체 간 교환 에너지 밀도를 의미하고 χ_{comp} 는 구성 압력효과를 고려하기 위해 성분 간의 압축성차에 관계된다. 새롭게 정의된 두 개의 합은 압력과 온도의 효과를 나타낸다.

최근에는 외부 UV light에 의한 상거동이 연구된 바 있다. Azobenzene을 포함하는 블록 공중합체는 UV light에 따라 microphase separation과 microdomain orientation이 극명하게 다르게 나타난다.^{7,8} 그림 4는 hourglass 형태의 상도를 갖는 polystyrene-*b*-poly(*n*-butyl methacrylate)(PS-*b*-PnBMA) 블록 공중합체에 azobenzene을 포함하여 산란곡선으로부터 상호인력 계수를 나타내었다.⁹ 분자량과 블록 간의 부피비에 따라 서로 다른 상호인력 계수의 경향성을 보이지만, UV light에 따라 균일상의 블록 공중합체 모두 LDOT 거동으로 제어된다. 상거동의 변화를 보이는 이유는 azobenzene이 UV를 흡수하여 이성질체화를 일으켜 엔트로피가 증가하기 때문이다.

2.2 중성자 반사율을 박막 계면에서의 열역학적 거동 및 Flory Parameter의 측정

Flory parameter가 두 고분자의 서로 섞이지 않는 고분자로 인한 계면이 order to disorder로 전이되는 과정에서 변화하는 계면의 변화가 보여주는 산란강도에 따라 벌크에서

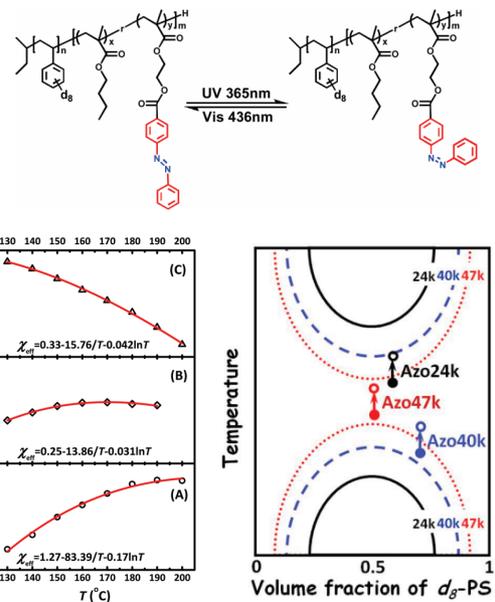


그림 4. Azobenzene을 지닌 블록 공중합체의 상호인력: UV에 따라 cis에서 trans로 변화하며 블록 공중합체의 상 거동의 변화하는 것을 관찰할 수 있다.⁹

중성자 소각산란으로 χ 를 분석하는 것에 비하여, 두종류의 비상용성 고분자(immiscible polymer)의 계면의 변화를 정확하게 측정할 수 있는 경우, 두 고분자가 갖고 있는 계면의 넓이로부터 χ 값을 계산할 수 있다는 예상을 할 수 있다. 특히 critical 온도와 같이 두 고분자가 완전히 섞이는 조건에서 두 고분자의 계면이 무한대로 가고, 두 계면이 전혀 섞이지 않는 조건에서 계면의 넓이(interfacial width)가 완전한 step-function을 갖는다고 가정할 때, 두 고분자가 갖고 있는 χ 값에 의하여 결정되는 interfacial width를 측정하여 두 고분자의 χ 를 결정하는 방법이 제시 된 바 있다.

아래 Rafailovich 그룹에서 1994년에 처음¹⁰ 제시한 바와 같이, 두 고분자의 계면을 Gaussian으로 모델링할 때, 두 고분자사이의 상호섞임 거리(interpenetration length, W)를 단일 고분자 간, 혹은 단일 고분자와 블록 공중합체 간에 일정 분자량과 χ 값에 의하여 주어지는 χN 이 강한 비상용구간에서는 예측할 수 있게 된다. 실제로 이와 같은 결과는 $W \sim a \chi^{-1/18} N^{4/9}$ 로 주어지게 된다. 이때 a는 고분자 segment의 통계적 길이(statistical segmental length)로 상수로 주어지게 되므로, 결국 χ 값과 두 고분자 사이의 계면 거리 W 간에 직접적인 상관관계를 확인하게 된다. 이때, 상호계면간의 거리를 매우 정밀하게 측정할 수 있는 분석방법인 중성자 반사율 장치는 이러한 W를 두 계면사이의 Gaussian으로 모델링하여 FWHM에 의한 계면 roughness를 직접적으로 제공하게 되고 이에 따른 χ 의 계산이 가능하다는 것을 예측하게 한다.

상기한 기본 원리를 이용하여 중성자로 두 비상용(immiscible) 고분자 박막사이의 계면을 엔트로피와 엔탈피로 주어지는

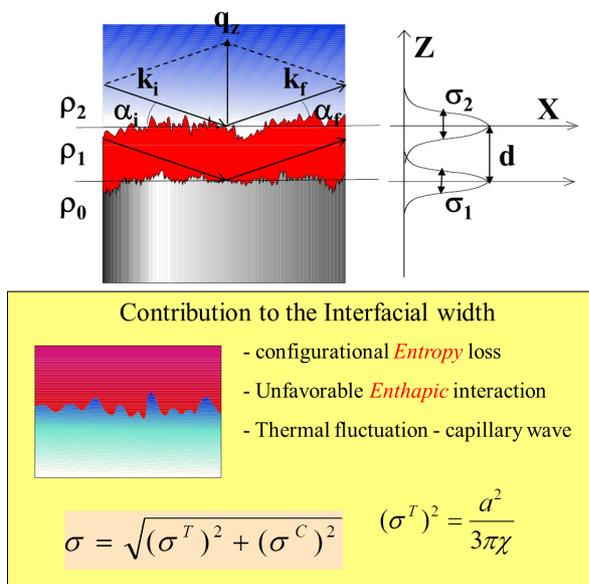


그림 5. 표면 위에 조성된 고분자 박막으로부터 반사율 측정을 통하여 얻어지는 계면 넓이, roughness에 포함된 정보와 Flory parameter의 관계. 아래는 각각의 엔트로피와 엔탈피에 의한 계면 넓이의 변화.

계면의 roughness로 확인한 가장 잘 정리된 논문은 1997로 Sferrazza의 *Physical Review Letter*¹¹이다. 이 논문에서는 중성자 반사율 장치를 통하여 계면의 roughness를 측정한 결과를 바탕으로, 기존의 Helfand와 Tagami¹²가 제안한 것과 같이 두 immiscible 고분자 사이의 계면장력(interfacial tension)과 계면넓이(width)를 확인하였다. 일단 고분자 계면을 수학적으로 modeling하기 위하여, hyperbolic tangent에 의한 계면의 volume profile을 $\varphi(z) = \tanh\left(\frac{z}{w_1}\right)$ 로 정의한 후, z를 두 박막의 perpendicular 방향의 volume profile로 두고, 계면의 넓이 W를 다음과 같은 식으로 확인하게 된다.

$$W_1 = \frac{a}{\sqrt{6\chi}} \tag{4}$$

이때, a는 앞에서 정의한 고분자 segment의 통계적 길이이고 χ 는 계면의 넓이에 square root에 반비례하는 값으로 주어진다. 물론 엄밀한 측정에서는 고분자 간의 capillary wave에 의한 broadening을 고려해야 하는 문제가 있지만, 직접적으로는 두 고분자의 계면의 넓이는 결국 직접적인 χ 값으로 주어지는 linear한 관계를 명확하게 하고자 한다. 이에 따라서 중성자 반사율 장치에서 얻어지는 Gaussian approximation의 roughness, σ 는 다음식과 같고

$$G(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp(-z^2/2\sigma^2) \tag{5}$$

중성자 반사율을 예측할 수 있는 Born approximation에 의한 중성자 반사율의 수식이 아래 그림의 geometry에서

$$R(q_z) = \frac{R_F}{\rho_1^2} \left| \int \frac{d\rho(z)}{dz} \exp(-iq_z z) dz \right|^2 \tag{6}$$

과 같이 주어질 때, $d\rho(z)/dz$ 은 두 계면 사이의 중성자에 의한 density contrast가 된다. 이것을 계면의 broadening에 의한 Gaussian으로 주어지는

$$\frac{d\rho(z)}{dz} = \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma_1} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_1^2}\right) - \frac{\rho_2}{\sigma_2} \exp\left(-\frac{[z-d]^2}{2\sigma_2^2}\right) \tag{7}$$

로 정리하면, 결국, 중성자 반사율 장치의 계면의 oscillation은 두께와 동시에 의한 변화가 전체 profile을 변화시키는 것을 확인할 수 있다. 문제는 이와 같은 정확한 계면의 두께의 변화를 분석하기 위한 중성자 반사율 장치에 대한 기술적인 이해는 필요하지만, 계면의 넓이와 χ 의 관계는 위의 수식(4), (6) 그리고 (7)에 의하여 충분히 설명할 수 있게 된다. 따

라서, 앞서서 계면의 넓이 W_f 와 반사율 장치에서 얻어지는 계면 거칠기, σ 는 본질적으로 같은 수치를 갖게 된다. 엄밀하게는 그림 5에서 보여주는 것과 같이 χ 에 비례하는 thermal fluctuation에 의한 σ^T 기여에서 나오며, σ^f 는 액체상의 표면 장력에서 기여되는 capillary wave에 의한 부분으로 나눌 수 있다. 따라서, 이 두개의 값을 분리해서 이해하는 엄밀한 계산을 고려해야 한다. 이러한 부분은 조금 더 정확한 계면을 측정할 수 있는 X-ray 반사율을 활용하고 있음을 밝혀둔다.^{13,14}

3. 결론

자기조립 현상을 갖는 블록 공중합체는 다양한 나노구조를 지니기 때문에 여러 분야에서 널리 사용되고 있다. 실제로 이러한 미세한 나노구조의 구조와 특성은 고분자의 분자수준에서의 상호작용에 의하여 매우 균일한 구조가 형성되기도 하며, 전혀 다른 구조로 변형되기도 한다. 이러한 특성들을 이해하고 예측하기 위하여서는 고분자 자체가 갖는 기초적인 특성들의 이해가 반드시 필요하다. 따라서, 이처럼 고분자를 이용하여 나노구조 또는 나노박막 구조 재료로 사용하기 위해서는 이러한 현상을 종합적으로 지배하는 χ 에 대한 연구가 선행되어야 한다. 따라서 중성자 반사율 및 소각산란 측정은 기초적인 고분자 물리화학 연구에 적극 활용되면 다양한 분야에서 새로운 수요를 창출할 것

으로 기대한다.

참고문헌

1. A. J. Nedoma, M. L. Robertson, N. S. Wanakule, and N. P. Balsara, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 3551 (2008).
2. M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, 2003.
3. L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
4. J. Lee, H. Ahn, D. Y. Ryu, K. Shin, and J. Cho, *Polymer*, **53**, 2495 (2012).
5. J. Cho and I. C. Sanchez, *Macromolecules*, **31**, 6650 (1998).
6. J. Cho, *Macromolecules*, **33**, 2228 (2000).
7. S. Kadota, K. Aoki, S. Nagano, and T. Seki, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8266 (2005).
8. H. Yu, T. Iyoda, and T. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11010 (2006).
9. W. Chen, X. Wei, A. C. Balazs, K. Matyjaszewski, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **44**, 1125 (2011).
10. Y. Liu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, S. A. Schwarz, X. Zhong, A. Eisenberg, E. J. Kramer, B. B. Sauer, and S. K. Satija, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 440 (1994).
11. M. Sferrazza, C. Xiao, R. A. L. Jones, D. G. Bucknall, J. Webster, and J. Penfold, *Physical Review Letter*, **78**, 3693 (1997).
12. E. Helfand and Y. Tagami, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592 (1972).
13. O. H. Seeck, I. D. Kaendler, M. Tolan, K. Shin, M. Rafailovich, J. Sokolov, and R. Kolb, *Appl. Phys. Lett.*, **16**, 2713 (2000).
14. K. Shin, Y. Pu, M. Rafailovich, J. Sokolov, O. H. Seeck, M. Tolan, and S. Sinha, *Macromolecules*, **34**, 5620 (2001).