소각 X-선 산란을 이용한 고분자 구조해석

안 정 범 · 김 봉 섭

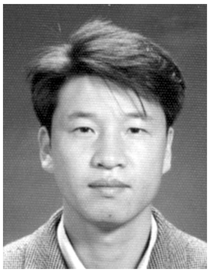
1. 서 론

X-선 산란법은 물질의 구조분석에 이용되어온 가장 오래된 기기분석법의 하나로 현재도 고분자의 구조분석에 널리 사용되고 있다. 일반적으로 X-선 산란은 산란각(2θ)의 크기에 따라 3° 이상을 광각 X-선 산란 그리고 그 이하를 소각 X-선 산란으로 구분한다. 광각산란에 의해서는 결정 및 결정격자 구조, 결정의 크기, 라멜라구조, 결정화도, 고분자사슬의 배향정도를 측정할 수 있으며, 보통 30 Å 이하의 크기를 갖는 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다.[1-4] 이에 반하여 소각산란에 의해서는 용액내에 분산된 입자의 크기, 비결정고분자의 밀도요동, 이성분계 또는 다성분계 고분자의 상분리 거동 및 계면의 두께 등과 같이 3-100 nm 크기의 구조에 대한 정보를 얻는데 사용되고 있다. 따라서 본 강좌에서는 소각산란을 이용하여 어떠한 구조해석이 가능한지 상세히 고찰해 보고자 한다.

2. 산란강도의 분포와 구조

소각산란의 경우 산란각의 영역에 따라 고분자 고차구조에 대한 여러 가지 해석이 가능한데, 그림 1에 산란영역에 따른 구분과 이에 따라 얻어지는 정보에 대하여 도시하였다.

미소각 영역 I에서의 산란은 입자의 형상에 의존하지 않고, 입자의 회전반경에만 의존하고, $I(q)$의 q의 존성은 Gaussian 곡선에 의하여 주어진다(Guinier 법칙, $q \ll 1/R_g$ 혹은 $q \ll 1/L, 1/R$). 좀 더 각이 큰 영역($1/R_g \ll q \ll 1/e$)인 영역 II에서는 $I(q)$가 입자의 형상에 의존한다. 예를들면 $I(q)$의 점근 거동이 구의 경우에는 q^{-4}, 얇은 원판의 경우에는 q^{-2}, 가는 봉의 경우에는 q^{-1}으로 주어진다. 이보다 더 큰 각도



안정범
1992 성균관대 화학공학과 (공학사)
1994 성균관대 화학공학과 (공학석사)
2000 동경공업대학 유기재료공학과 (공학박사)
1994 현재 SK케미칼 정보통신소재연구소 선임연구원

김봉섭
1984 성균관대 섬유공학과 (공학사)
1986 성균관대 섬유공학과 (공학석사)
1986 1990 KIST 고분자연구부 연구원
1994 동경공업대학 유기재료공학과 (공학박사)
1995 2000 SK케미칼 화학연구소 책임연구원
2000 현재 Huvis 섬유연구소 수석연구원

Small Angle X-ray Scattering and Its Application to Polymers
Huvis 연구소 PSF Gr(Bong Sup Kim, Huvis, R & D Center, PSF Gr, Deokjin, Jeonju 561-720, Korea)
SK케미칼 정보통신소재사업개발실(Jungbum An, SK Chemicals, R & D Center, IT Lab., 600, Jungja 1-dong, Changan-ku, Suwon 440-745, Korea)

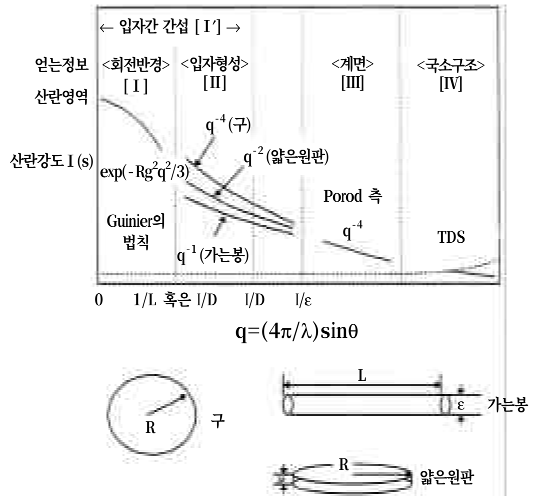


그림 1. 각 산란영역과 얻어지는 정보(D는 평균입자간 거리를 나타냄).

의 영역($q\varepsilon$>>1)의 영역인 영역 III에서는 입자와 매질과의 계면에 의존한다. 계면의 전자밀도가 불연속적으로 변화하는 계에서는 산란이 Porod의 q^{-4}의 법칙에 따른다. TDS는 thermal duffuse scattering을 나타내는 것으로 국소 구조에 의한 산란 혹은 장파장의 열적 격자파에 기인하는 밀도의 요동(fluctuation)에 의한 산란이다. 또한 입자간의 간섭이 일어나는 영역 I'에서 입자간의 간섭효과의 크기는 관측되는 산란벡터 q의 크기, 다시말하면 입자간의 상관거리에 의존한다(이때 상관거리와 산란벡터는 역관계가 성립한다). 이상에 나열한 바와 같이 소각산란을 이용하여 다양한 고분자의 고차구조에 대한 해석이 가능하지만, 본고에서는 영역 I의 Guinier의 법칙, 영역 I'에서의 장주기와 장주기 패턴의 해석, 그리고 영역 III에서의 Porod 법칙에 따른 계면에 의한 산란에 대하여서만 간략하게 서술하고자 한다.

3. Guinier Plot (영역 I)

X-선 소각산란법에 의한 산란강도는 분산상의 입자의 크기와 형태에 따라 일정한 scattering function으로 주어진다. 이것이 Guinier의 법칙에 의하여 Gaussian scattering function을 적용함으로써 입자의 입경과 입경분포를 구할 수 있다.[1] 분자입자의 입자가 균일한 경우 Guinier의 법칙에 따르며 산란강도와 관성반경은 다음의 관계를 갖는다.

$$I = I_e M n^2 \exp(-q^2 R_0^2/3) = K_0 \exp(-4\pi^2 e^2 R_0^2/3\lambda^2) \quad (1)$$

여기에서 $K_0 = I_e M n^2$

I_e : 1개의 전자에 의한 산란강도

M : 입자의 개수

n : 1개 입자중의 전자의 개수

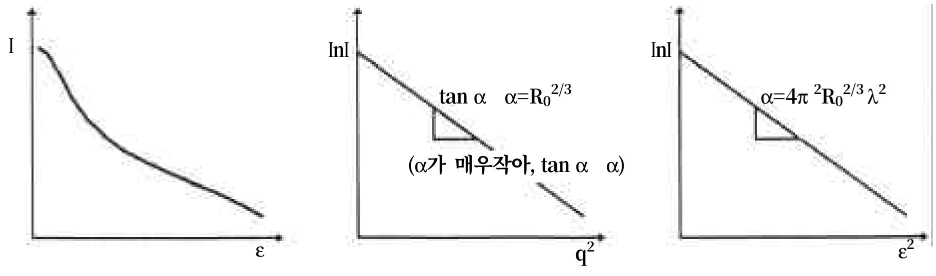
q : 산락벡터 $(=2pe/l = 4p sinq/l)$

R_0 : 관성반경(radiyus of gyration)이다

식(1)의 양변에 자연로그를 취하면 다음과 같다.

$$\ln I = \ln K_0 - q^2(R_0^2/3) = K_0 - (-4p^2 R_0^2/3\lambda^2)e^2 \quad (2)$$

따라서 그림 2 (a)의 산란강도곡선을 ln I vs.q^2 혹은 ln I vs.e^2로 도시하면 그림 2 (b)와 (c)의 형태로 나타난다. 식(2)에서 보듯이 그림 2(b) 혹은 (c)의 직선의 기울기에서 다음과 같이 관성반경을 얻는다.



(a) 산란강도곡선 (b) ln$I$-q^2 Plot (c) ln$I$-e^2 Plot

그림 2. 산란강도곡선과 Guinier Plot.

표 1. 입자의 형상에 따른 관성반경

입 자 형 상	관 성 반 경 (R_g)
구(반경 R)	$(3/5)^{1/2} R$
회전타원체(반축장 a, a, wa)	$a[(2 + w^2)/5]^{1/2}$
원주(반경 R, 높이 H)	$[(R^2/2) + H^2/3)]^{1/2}$
섬유(길이 2H)	$H/3^{1/2}$
얇은 원판(반경 R)	$R/2^{1/2}$
직방체(종 2a , 횡 2b, 높이 2c)	$[(a^2+b^2+ c^2)/3]^{1/2}$

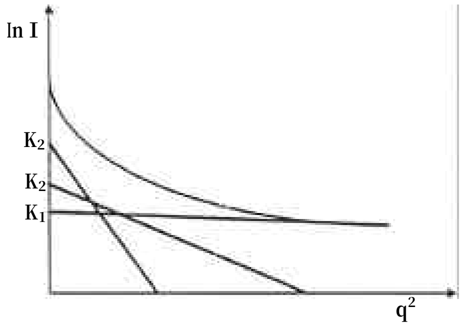


그림 3. Fankuchen에 의한 입도분포해석.

그림 2 (b)에서

$\tan\alpha = R_0^2/3 = \alpha$ (여기에서 α가 작으므로 $\tan\alpha = \alpha$)

$R_0 = (3\alpha)^{1/2}$이고

그림 2 (c)에서

$\alpha = 4\pi^2 R_0^2/3l^2$

$R_0 = (l/\pi)\ (3\alpha/4)^{1/2}$ 이다.

이상에서 얻어진 관성반경에서 입자의 형태에 따라 입경이 계산된다. 입자의 형상에 따른 관성반경은 표 1에 나타내었다.

그러나 실제의 $\ln I$ vs. q^2 혹은 $\ln I$ vs. e^2의 그래프는 직선이 아닌 곡선이 얻어지는데, 이는 실제로 계 내에 존재하는 입자들이 모두 균일한 입자를 갖지 않고 일정한 분포를 갖고 있기 때문이다. 이렇게 입경이 불균일한 경우는 Jellinek - Solomon - Fankuchen의 방법에 의하여 입경의 분포를 구할 수 있다. 이들에 따르면 산란각이 큰 곳에서의 산란은 R_0가 가장 작은 입자에 의해서만 산란이 일어난 것이므로, $\ln I$ vs. q^2 그래프의 최하단에 접선을 긋고, Y축과의 교점 K_1과 기울기를 구하면 관성반경 R_{01}을 구할 수 있다. 그리고 최초의 산란강도 - 접선강도를 다시 그림 위에 그린다. 이후 같은 방법으로 접선을 긋고, 관성반경과 교점을 구한다(그림 3 참조). 이때 산란강도 K_n은 입경 R_{0n}인 입자들에 의한 산란강도이다.

R_{01} - - - > K_1

R_{02} - - - > K_2

-

-

-

R_{0n} - - - > K_n

따라서, 각 입경성분의 질량비 $W(R_{0n})$는 다음과 같은 식

$$K_n = kW\,(R_{0n})\ R_{0n}^3$$

에 의하여 입경분포의 상대치를 구하게 된다.

4. 장주기 패턴의 해석

소각 산란장치에서의 장주기의 형태는 입자들의 형태와 배향, 상관거리에 따라 다양한 형태로 나타나는데, 그림 4에 이러한 다양한 입자들의 형태에 따라 대응되는 장주기 패턴을 도시하였다.[5-10]

그림 5에서는 소각산란에 의한 전형적인 산란곡선을 도시하였다. 그림 5의 산란곡선의 최대치에서 장주기(long period)는 아래와 같은 식에서 얻어진다.

$$\Lambda_m = 2\pi / q_{max}$$

여기에서 산란벡터 $q=4p\sin q/l$이다. 이때 장주기란 입자분포가 균일한 경우 그림 6에 도시한 것처럼 한 입자의 중심에서 다음 입자의 중심까지의 상관거리(correlation length)를 의미한다.

이때 이성분계 혼합계의 경우, 입자와 매질과의 상분리 정도에 따라 두 상사이에 전자밀도의 차이가 나타나게 되는데, 이러한 두 상 사이의 전자밀도의 차이는 전체적인 산란광의 세기의 총합으로 표현될 수 있는데, 아래와 같은 식에 의하여 표현되고, Invariant Q라고 불리운다.

$$Q = [\int I(q)\ q^2 dq] \ / \ [1 - (E^2 q^2/12)]$$

이러한 Invariant는 다음에서 표현되는 두 상의 조성과 전자밀도의 차이와 밀접한 관계를 갖는다.

$$Q \quad F_1(1 - F_1)\ (r_1 - r_2)^2$$

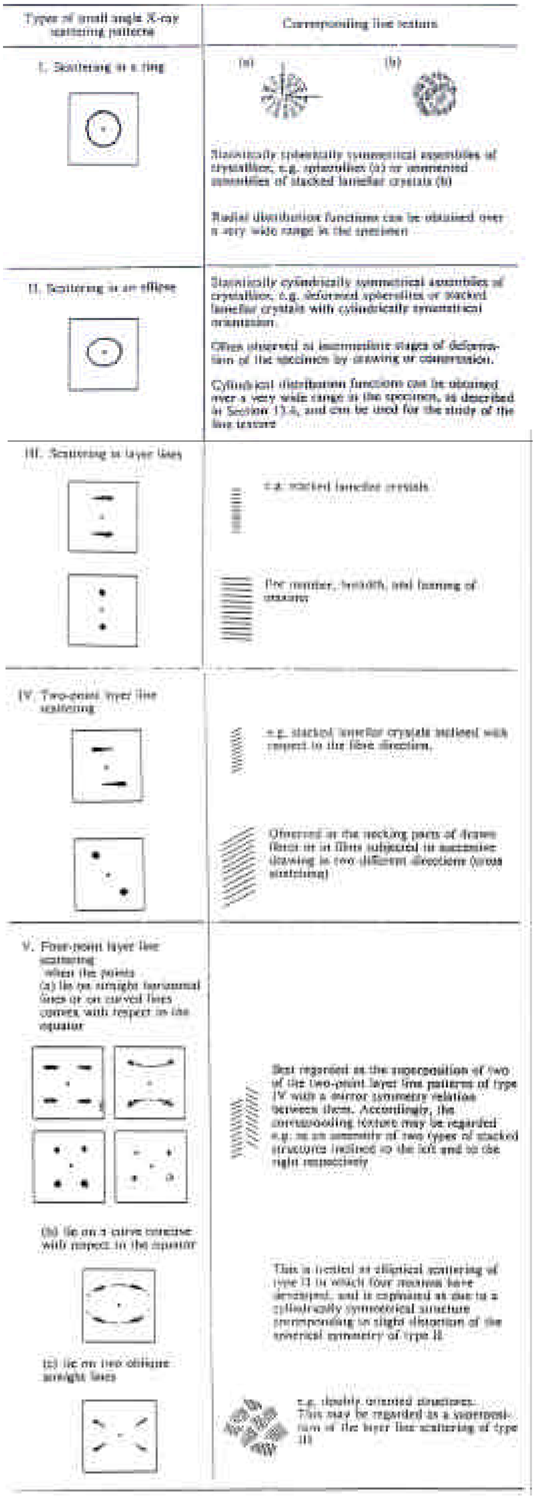


그림 4. 소각 X선 산란 형태에 따른 결정입자의 형상.

따라서 Invariant의 값으로 두 상사이의 상분리

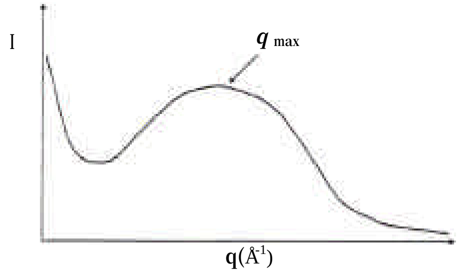


그림 5. 전형적인 소각산란 패턴.

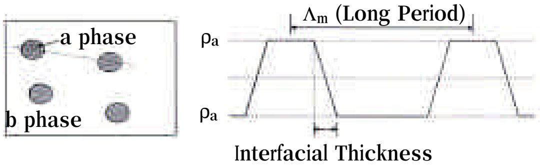


그림6. 이성분계의 상분리 형태와 전자밀도의 Fluctuation.

정도를 평가할 수 있다.

5. 이성분계의 계면해석

Porod의 법칙에 따르면 이상적인 이성분계의 고분자 계면은 산란벡터가 큰 영역에서 산란벡터의 4제곱의 역수에 비례한다고 알려져 있다.[11]

$$\lim_{0\to\infty} [I_P(q)] = K_P / q^4$$

여기에서 K_P는 Porod 상수이다. 이것을 다른 방식으로 해석하면 $I_p(q)q^4$은 일정한 값, 즉 K_P를 갖는다. 이러한 K_P의 값은 계내에서 구조적인 변수와 연관성을 가지고 있다. 즉,

$K_P = (S/V)\,Q \,/\, 8\pi^3 F_1F_2 = Q/2p^3 l_P$ 이다.
여기에서
$Q = 4\pi \int q^2 I(q)\, dq = V F_1 F_2 (r_1 - r_2)^2$ 이고,

(S/V)는 단위부피당 계면의 면적이며, F_1F_2는 각 상의 부피비이고, r_1r_2는 각 상의 상대적인 전자밀도이다. Q는 Porod의 Invariant이고, l_P는 Porod의 이상성 길이(heterogeneity length)로서 상의 평균크기를 나타내는 것으로 알려져 있다. 특히, 고분자에 있어서는 thermal density fluctuation과 상

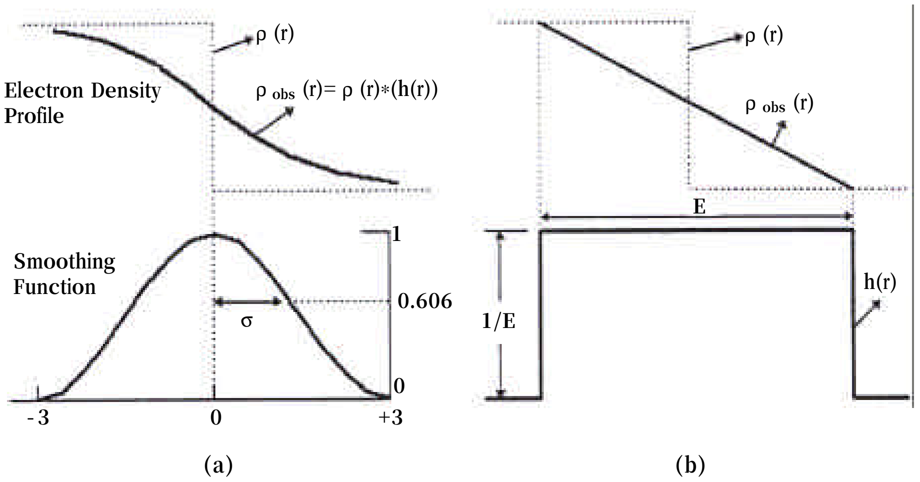


그림 7. 모델에 따른 전자밀도 (obs(r))와 smoothing function (h(r)). (a) sigmodal-gradient model and (b) linear-gradient model.

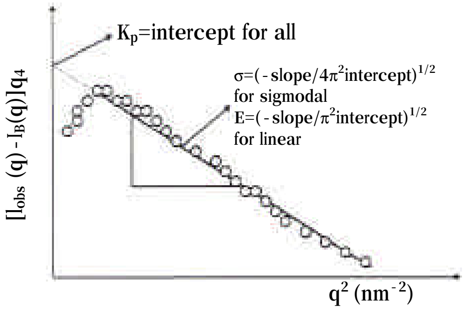


그림 8. 그래프를 이용한 계면의 두께(diffuse boundry thickness).

의 mixing 현상으로 인하여 높은 산란각에서 산란광의 세기가 증가하여, $I(q)q^4-q^2$의 그래프에서 Porod 법칙에 대하여 양(+)의 편차를 나타내는 현상을 보인다.

한편으로 고분자의 계면(duffuse phase boundry)은 산란광의 세기를 감소시켜, $I(q)q^4-q^2$의 그래프에서 Porod 법칙에 대하여 음(-)의 편차를 낳는 것으로 알려져 있다. 따라서 산란광의 세기에서 양의 편차를 유발시키는 density fluctuation에 의한 영향을 고려하면 산란광의 세기는 아래와 같이 주어진다.

$$\lim_{0\to\infty}[I_{obs}(q)] = I_P(q)H^2(q) + I_B(q)$$

여기에서 I_P는 Porod 법칙에 따른 산란광의 세기이고, $H(q)$는 smoothing function의 Fourier Transform으로서 계면에 의한 음(-)의 편차의 정도를 나타낸다. 이 값은 계면의 geomatrical한 모델에 의존한다. $I_B(q)$는 thermal density fluctuations에 의한 background 산란에 의한 세기이다.

전자밀도를 모식화한 모델은 그림 7에 나타난 것처럼 크게 2가지 형태로서 대별되고, 그에 따라 계면의 해석도 차이를 보인다.

각각의 모델은 여러 가지 approximation에 의하여 다음과 같은 식으로 표현되어진다.

Sigmodal-gradient model은

$I_{obs}(q)=(K_P/q^4)(1-4p^2)s^2q^2)$ - $I_B(q)$로

Linear-gradient model은

$I_{obs}(q)=(K_P/q^4)(1-p^2E^2q^2/3)-I_B(q)$로 주어진다.

또한, 이러한 식들에서 SAXS 측정시 slit collimation을 하는 경우에는 이에 대한 desmearing을 하여 보정하는데 본고에서는 이에 대한 설명은 생략하기로 한다.

따라서, 그림 8에 나타낸 것처럼 $[I_{obs}(q)-I_B(q)]q^4-q^2$의 그래프에서 각각의 절편과 기울기를 구할 수 있고, 이 기울기에서 계면의 두께(s 혹은 E)를 구할 수 있다.

참 고 문 헌

1. A. Guinier and G. Fournet, "Small Angle Scattering of X-rays", John Wiley & Sons Inc., 1955.

2. L. E. Alexander, "X - ray Diffraction in Polymer Science", John Wiley & Sons Inc., 1962.
3. O. Glatter and O. Kratky, "Small Angle X - ray Scattering", Academic Press, 1982.
4. L. A. Feign and D. I. Svergun, "Structure Analysis by Small Angle X - ray and Neutron Scattering", Plenum Press, New York, 1987.
5. P. Debye and A. M. Bueche, *J. Appl. Phys*., 20, 518 (1949).
6. M. Goldstein and E. R. Michalik, *J. Appl. Phys*., 26, 1450 (1955).
7. R. S. Stein and M. B. Rhodes, *J. Appl. Phys*., 31, 1873 (1960).
8. R. S. Stein and P. R. Wilson, *J. Appl. Phys*., 33, 1914 (1962).
9. R. S. Stein, P. R. Wilson, and S. N. Stidham, *J. Appl. Phys*., 34, 46 (1963).
10. T. Hashimoto, M. Takenaka, and H. Jinnai, *J. Appl. Cryst.*, 24, 457 (1991)
11. G. Porod, *Kolloid J*., 124, 83 (1951)