양전자 소멸시간 분광분석(Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy)을 이용한 고분자 재료의 분자수준적 구조해석

곽승엽 · 김성호

1. 서론

미래사회의 패러다임을 바꿀 수 있는 "꿈의 기술"로 인식되는 나노기술의 궁극적 목표는 초미세 구조에 대한 정밀한 제어를 통한 우리의 상상을 뛰어넘는 차세대의 고성능 재료개발을 통해서만 성취될 수 있다. 나노구조형 재료개발은 초미세 구조에 대한 정확한 분석과 불가분의 관계에 있다. 이를 위해 "누구에 의해서도 결코 감지된 적 없는" 세계를 알아내기 위한 많은 연구들이 속속들이 수행되고 있고, 이를 통해 얻을 수 있었던 고분자를 포함한 다양한 재료에 대한 보다 폭넓고 깊은 이해는 꿈을 이룰 수 있는 미래사회를 향한 항해의 나침반이 되어 줄 것으로 기대된다. 이를 위해 많은 분석장비들이 개발되었고, 각각 고유의 영역에서 특성화된 정보를 제공하여 준다(**그림 1**).

양전자 소멸시간 분광분석(positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS)은 양전자가 시료 내에서 전자와의 상호작용을 통해 소멸하고 감마선을 발생하는 특성을 이용한 분석법으로 시료 내에 존재하는 원자 및 분자 수준(1~20 Å)의 자유부피(free volume)의 크기 및 100만분의 1 함량 결정에 실제적으로 이용될 수 있는 유일한 분석 방법으로 여겨지고 있다.[1] 기존에는 초미세 구조에 대한 정밀분석이 가능하다는 이러한 특성에 주목한 물리학, 화학 등의 기초학문분야에서 연구를 주도하여 많은 미해결 과제의 연구수단으로 이용되어 왔다. 하지만 오늘날 기초학문과 응용학문의 경계가 불분명해 졌으며, 최고의 응용 기술 개발을 위해서는 많은 기초연구 결과를 필요로 하며, 오히려 최고의 제품개발 기술이 기초학문 연구를 선도하는 현상이 발생하고 있어, 고분자 재료를 포함한 많은 재료연구 분야에서도 양전자 소멸시간 분광분석을 이용한 새로운 관점에서의 연

곽승엽

1983~1987 서울대학교 섬유공학과(학사)
1987~1989 애크론대학교 고분자공학과(석사)
1989~1992 애크론대학교 고분자공학과(박사)
1993~1996 한국과학기술연구원(KIST) 선임연구원
2002~2004 브리티쉬 콜롬비아대학교 화학과 방문교수
1996~현재 서울대학교 재료공학부 조교수, 부교수

김성호

1995~1999 서울대학교 응용화학부 (학사)
1999~2001 서울대학교 재료공학부 (석사)
2001~현재 서울대학교 재료공학부 박사수료

Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy(PALS) as a Tool to Analyze Molecular-Level Structure of Polymeric Materials

서울대학교 재료공학부 (Seung-Yeop Kwak and Sung Ho Kim, School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, San 56-1, Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea)
e-mail: sykwak@snu.ac.kr

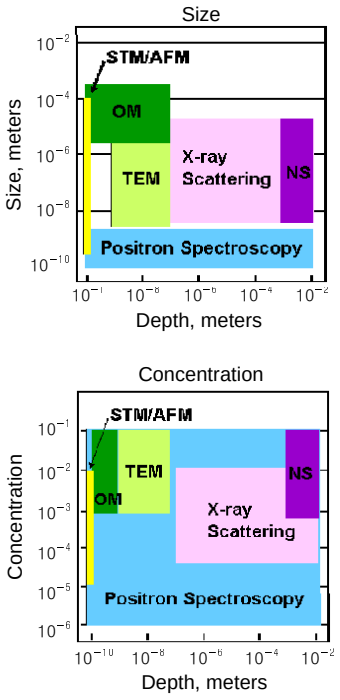


그림 1. 각 특성결정법에 따른 고유의 분석 영역.

구에 주목하고 있다. 많은 선진국의 우수 연구진에서 주목을 하고 있음에도 불구하고, 아직 국내의 경우 양전자 소멸시간 분광분석을 이용한 연구에 대한 소개가 거의 이루어지지 아니하여 본 글에는 새로운 분자수준적 분석방법으로 주목받고 있는 양전자 소멸시간 분광분석(PALS)에 대한 원리의 소개와 이를 이용하여 고분자 재료의 분자수준 관점에서 수행한 구조해석의 연구결과에 대한 사례를 다루도록 하겠다.

2. 양전자 소멸시간 분광분석(PALS)의 원리

2.1 양전자의 생성 및 소멸

양전자(positron : e^+)는 1928년 Dirac에 의해 전자의 반입자(antiparticle)로서의 존재가능성이 예견된 후, 1932년 Anderson의 구름상자 실험을 통해 처음으로 존재가 증명되었다. 1940년대에는 전자와 질량과 전하의 크기는 같고, 부호가 반대인 양전자가 다양한 종류의 물질 내부에서 전자와 상호 작용한 후, 2개의 감마선을 방출하는 소멸현상이 확인되었고, 이러한 과정에서의 에너지 및 운동량의 보존 현상이 고체시료 연구에 이용될 수 있을 것으로 기대되었다.

양전자는 방사성 동위원소의 베타플러스(β^+) 붕괴반응에 의해 발생하며, PALS 분석을 위해서는 다루기 쉽고 경제적인 ^{22}Na가 널리 이용되고 있으며, 다음과 같은 붕괴반응에 의해 양전자를 발생시키는 것으로 알려져 있다.

$$^{22}\mathrm{Na} \rightarrow ^{22}\mathrm{Ne} + \beta^+ + \nu_e + \gamma \qquad (1)$$

^{22}Na의 반감기는 2.6년이며, 양전자 발생시 발생하는 1.27 MeV의 감마선을 통해 양전자의 생성 시간을 예측하여 소멸시간의 계산에 이용하며, ν_e는 양전자 발생시 발생하는 중성미자(neutrino)이다. 위의 과정을 통해 생성된 고에너지 상태의 양전자는 시료 내에 주입되면, 이동하면서 주변의 전자를 여기시켜 양이온과 잉여전자를 발생시키며 운동에너지를 잃는 열화과정을 거쳐 저에너지 상태로 변화된다. 이러한 양전자는 주변의 잉여전자와 상호작용하여 양전자–전자(e^+–e^-) 결합상태의 포지트로늄(positronium: Ps)을 형성한다. Ps는 양전자와 전자의 스핀방향에 따라 두 입자의 스핀상태가 서로 반대인 파라(*para*)–포지트로늄(*p*–Ps)과 스핀방향이 서로 같은 올쏘(*ortho*)–포지트로늄(*o*–Ps)의 두 가지 상태로 각각 1:3의 조성비로 존재하게 된다. 이중 상대적으로 긴 수명을 갖는 *o*–Ps은 전자밀도가 낮은 자유부피로 이동한 후, 주변의 전자와 상호 작용한 후 소멸한다(**그림 2**).

2.2 양전자 소멸시간의 분석

양전자의 소멸은 다음 식으로 설명되며, 소멸자리에서의 양전자와 전자의 밀도의 중첩에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다.[2]

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int \left|\Psi^+(\mathbf{r})\right|^2 n_-(\mathbf{r})\gamma d\mathbf{r} \qquad (2)$$

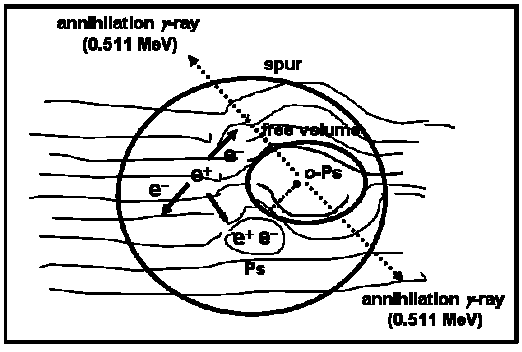


그림 2. 시료 내에서 저에너지의 양전자(e^+) 및 포지트로늄(Ps)의 생성 및 소멸.

여기에서 λ는 소멸율로서 양전자의 수명 즉 소멸시간(τ)의 역수이며, r_0는 전자의 반지름, c는 빛의 속도, r은 위치벡터, γ은 상관함수를 $|\Psi^+(\mathbf{r})|^2$ 은 양전자의 밀도, $n_-(r)$은 전자의 밀도를 나타낸다. 양전자는 전자와의 상호작용에 의한 통한 소멸을 통해 0.511 MeV의 에너지를 발생하며, 양전자의 소멸의 측정은 0.511 MeV의 감마선의 측정을 통해 이루어지며, **그림 3**에 간략히 나타내었다. ^{22}Na는 양전자의 생성과정에서 1.27 MeV의 감마선을 발생하는데 이의 측정을 통해 양전자의 생성시간을 알 수 있다. 또한 생성된 양전자는 시료 내에 일정시간 존재한 후, 전자와의 상호작용을 통해 0.511 MeV의 감마선을 발생하고 소멸한다. 즉 0.511 MeV의 감마선 측정을 통해 양전자의 소멸시간을 알 수 있다. 즉 두 개의 검출기를 이용한 서로 다른 에너지를 지닌 감마선의 측정을 통해 양전자의 생성 및 소멸시간의 정확한 측정이 가능하고, 이를 통해 시료 내에서의 양전자의 소멸시간이 결정된다. 수백만 개의 소멸시간을 저장하여, 이를 나타내면 **그림 4**와 같은 양전자 소멸시간의 스펙트럼을 얻을 수 있다.

양전자 소멸시간 스펙트럼의 정확한 해석을 위해 양전자의 생성에서 소멸까지의 과정을 좀더 깊이 있게 고찰해보면 다음과 같다. 첫번째로 시료 내에 주입된 양전자는 시료 내의 전자와의 상호작용을 통해 대략 0.4 ns 경과 후에 포지트로늄의 형성 없이 소멸할 수 있으며, 이를 자유양전자 소멸(annihilation of free positron)이라고 한다. 다음으로는 주입된 양전자가 시료 내에 존재하는 스핀방향이 반대인 잉여전자와 만나 p-Ps을 형성한 후, 약 0.125 ns 후에 소멸하는데, 이를 파라-포지트로늄 소멸(annihilation of p-Ps)이라고 한다. 마지막으로 스핀방향이 같은 잉여전자와 만나 o-Ps을 형성한 후, 약 0.5~20 ns 경과 후에 소멸하는데, 이를 올쏘-포지트로늄 소멸(annihilation of o-Ps)이라고 한다(**그림 5**). **그림 4**의 양전자 소멸시간 스펙트럼은 p-Ps, free e^+, o-Ps의 세 가지 영향이 중첩되어 나타난 것으로, 각각의 성분의 영향을 구분하기 위해 컴퓨터를 이용한 분석법을 통하여 각 성분의 크기 및 세기를 구한다.

컴퓨터를 이용한 양전자 소멸시간 스펙트럼의 분석법으로 널리 이용되고 있는 방법으로는 각 성분에 해당하는 소멸시간 및 세기의 평균값을 알 수 있는 PATFIT 분석과 양전자 소멸시간의 연속적 분포를 보여주는 MELT 분석이 있다.[3,4] PATFIT 분석은 가장 보편적으로 이용되는 방법으로 소멸시간의 성분수를 고정한 채 다음의 식에 의한 분석을 통해 얻게 된다.

$$N(t) = \sum_i (I_i / \tau_i) \exp[(-t/\tau_i)] \qquad (3)$$

여기에서 $N(t)$는 소멸시간 스펙트럼의 수이고, I_i는 성분의 세기, τ_i는 소멸 시간이다. PATFIT 분석은 짧은 분석시간에 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있다는

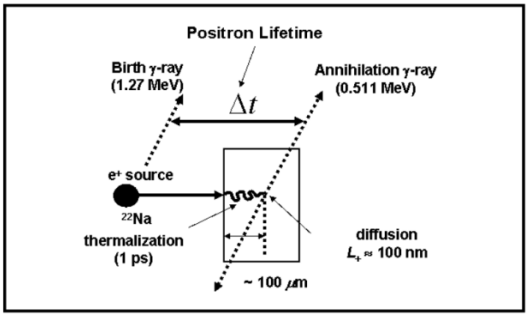


그림 3. 양전자 소멸시간 분석의 개략도.

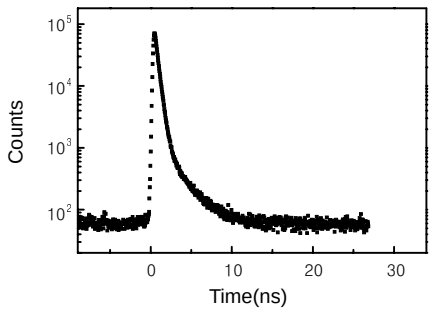


그림 4. 수백만 개의 소멸시간 결과의 저장을 통해 얻어진 양전자 소멸시간 스펙트럼의 예.

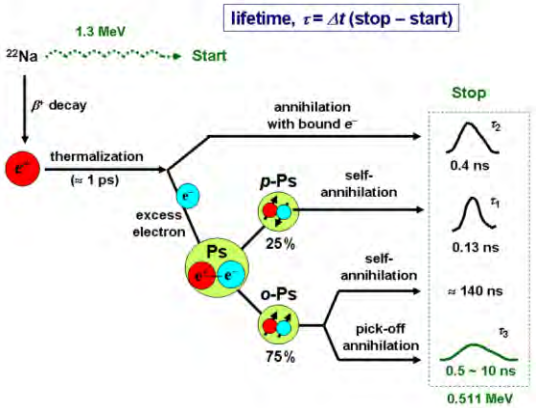


그림 5. 시료 내에서의 양전자와 포지트로늄의 형성 경로에 따른 소멸 특성.

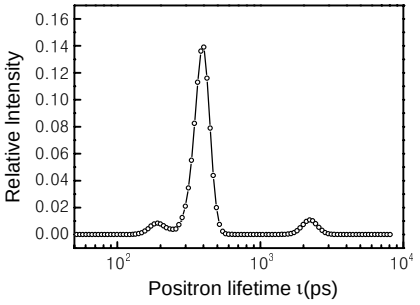


그림 6. MELT 분석에 통해 얻어진 양전자 소멸시간 분포 곡선의 예.

장점을 지니고 있어 양전자소멸 스펙트럼 분석의 기본적인 방법으로 이용되고 있다. 하지만, 고분자와 같은 시료의 경우 연속적인 크기 분포의 자유부피로 이루어져 있고, PATFIT 분석에서의 성분수를 고정하는 과정에서 발생할 수 있는 임의성을 보완하기 위해 MELT 프로그램을 이용한 분석이 보완적으로 많이 사용되고 있다. MELT 분석은 시료가 연속적인 크기 분포를 갖는 다수의 자유부피로 이루어져 있음을 가정하고, 이를 엔트로피 최대화의 수학적인 과정을 통한 분석을 통해 **그림 6**과 같이 양전자 소멸시간의 연속적인 분포의 추가적인 정보를 제시하여 준다. 그리하여 MELT 분석을 통해 시료 내의 자유부피의 종류를 파악하고, 얻어진 정보를 바탕으로 하여 성분수를 고정한 후 PATFIT을 통한 분석을 수행하는 상호보완적인 과정에 위한 양전자 소멸시간이 결과분석이 방법이 합리적인 방안으로 채택되고 있다.

2.3 PALS 측정값과 시료내의 자유부피 특성과의 상호관련성

o-Ps는 진공과 같이 전자밀도가 0에 가까운 곳에서는 약 140 ns의 고유의 소멸시간을 갖지만, 앞서 살펴본 바와 같이 고분자를 포함한 다양한 시료 안에서 주변의 전자와의 상호작용을 통해 0.5~20 ns로 소멸시간이 짧아지는데, 이러한 소멸시간 단축현상은 자유부피 구조에 대한 많은 정보를 제공해준다. 즉 *o*-Ps가 전자밀도가 낮은 자유부피에 위치하면, 감소된 전자밀도에 의해 *o*-Ps의 소멸시간은 증가하게 되며, 이를 통해 자유부피의 크기를 측정할 수 있다. Tao와 Eldrup 및 Jean 등은 크기를 알고 있는 다양한 크기의 분자고체에 대한 PALS 분석을 통해 **그림 7**과 같이 *o*-Ps의 소멸시간과 자유부피의 크기와의 상호관련성을 밝혔다. [5,6]

양자역학을 이용한 계산 및 계속적인 실험을 통해 *o*-Ps의 소멸시간과 자유부피의 반지름 사이에 다음

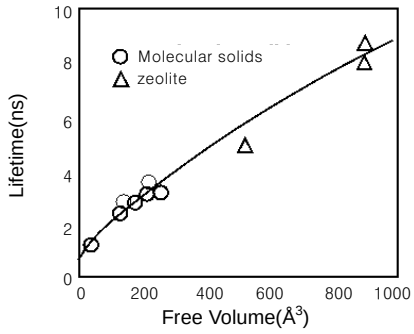


그림 7. *o*-Ps 소멸시간과 자유부피의 크기와의 관계.

과 같은 관계가 있음이 알려져 있다.[6]

$$\tau_{o\text{-Ps}} = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right)\right]^{-1} \quad (4)$$

여기에서 $\tau_{o\text{-Ps}}$는 자유부피 안에서의 *o*-Ps의 소멸시간(ns), R은 자유부피의 반지름(Å), R_0는 R+1.66 (Å)이다. 즉 자유부피의 크기가 커질수록 그 안에서의 *o*-Ps의 소멸시간은 길어지고, 크기가 작아지면 짧은 시간 동안만 존재한 후 소멸하게 된다. 또한 *o*-Ps 성분의 세기는 자유부피의 농도에 비례함이 알려져 있다.

3. PALS를 이용한 고분자 재료의 구조해석

PALS를 이용한 기존의 고분자 연구는 물리학자 및 화학자들에 의해 주로 이루어지다 보니, 고분자 재료 내에서의 양전자소멸 현상의 관점에서 주로 행하여졌다. 그리하여 기존의 상업용 재료 내에서 양전자소멸 파라미터의 특이한 거동을 살피는 관점에서 자유부피의 크기와 PALS 소멸시간의 크기와의 상관성에 대한 연구, 자유부피의 함량과 PALS 소멸시간의 세기와의 관계에 대한 연구 및 다른 분석결과와 함께 시료 내의 총 자유부피 함량 결정 연구 등이 주로 수행되었다.[7-10] 본 장에서는 기존의 대표적인 연구결과에 대해 간략히 소개하고, 본 연구실에서 합성된 물질의 특성결정을 위해 수행되었던 연구결과를 소개함으로써 PALS가 다른 분석법과 연계하여 이용될 경우 기존의 방법으로 얻을 수 없었던 새로운 정보를 제시하여 줄 수 있음을 제시하고자 한다.

3.1 고분자 분자량 및 온도와 PALS 소멸시간과의 상관관계 연구

고분자 내에 존재하는 자유부피의 크기 및 PALS 소멸시간의 크기와의 상관성에 대한 연구는 앞서 살펴본 바와 같이 물리학자 및 화학자들이 주도하여 많은 기초 연구가 수행되어, **그림 7**과 같은 상관관계가 입증되었고, 이를 적용하여 다양한 고분자의 구조 및 특성 변수와의 상관관계에 대한 연구가 수행 중이다.[5-7] 이러한 연구의 예로서 고분자의 분자량과 PALS 파라미터와의 상관관계에 대한 연구가 수행되었다.[11]

그림 8은 다양한 분자량의 폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 PALS 소멸시간의 특성을 나타내고 있다. 위의 결과는 적은 분자량의 고분자의 경우 확산에 의해 분자운동이 용이하고, 체인 말단구조의 영향에 의해 커다란 자유부피를 가짐을 보여주고 있다. 하지만, 일정 분자량 이상에서는 분자량 이외의 다른 영향에 의해 자유부피의 크기가 분자량과 직접적으로 비례하지 않는다는 사실을 보여주고 있다. 이러한 결과는 분자량을 달리하여 다양한 물질의 소멸시간 결과를 비교한 다른 보고에서도 확인되고 있다.[12]

그림 9는 폴리프로필렌(PP) 내부에서의 온도에 따

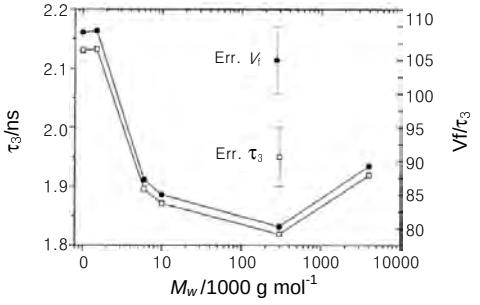


그림 8. PEO의 분자량에 따른 PALS 소멸시간 및 자유부피의 크기.

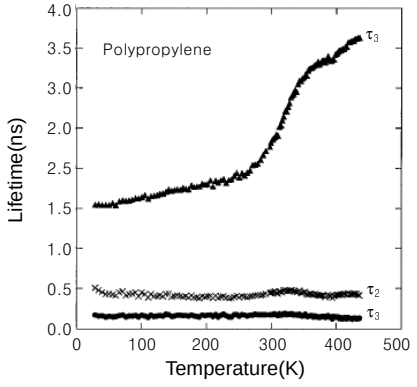


그림 9. 온도에 따른 PALS 소멸시간의 변화.

른 PALS 소멸시간의 변화를 보여주고 있다.[13] 그림에서 보여지듯이 *o*-Ps 소멸시간은 특정온도를 경계로 하여 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 커다란 PALS 파라미터의 변화는 고분자의 내부 상태 변화와 관련성이 기대되어 유리전이온도 및 베타-전이 온도와의 상관성에 대한 연구가 많이 수행되고 있다(**그림 10**).[14] 미세구조의 변화를 측정할 수 있는 PALS 분석을 통해 기존의 열 분석법을 통해서는 얻을 수 없었던 미세구조의 움직임에 의한 베타-전이 측정 등의 정밀분석이 가능함이 보고되고 있다.

3.2 고차가지구조 고분자의 분자구조가 자유부피에 미치는 영향 연구

고차가지구조 고분자(hyperbranched polymer)는 **그림 11**과 같이 기존의 선형 고분자와 대비되는 나뭇가지와 같은 반구형의 분자구조를 지녀 독특한 물성의 발현이 기대되어 많은 연구의 주목을 받고 있다. 특히 고분자의 중심에서 말단으로 갈수록 가지 및 작용기의 수가 증가하는 특이한 고차가지구조로 인해 느슨한 내부구조와 조밀한 말단 구조의 발현이 예상되며, 이러한 구조적 특성을 이용하여 약물전달체 및 나노반응기 등으로 이용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 하지만 기존의 분석법으로 분자수준에서의

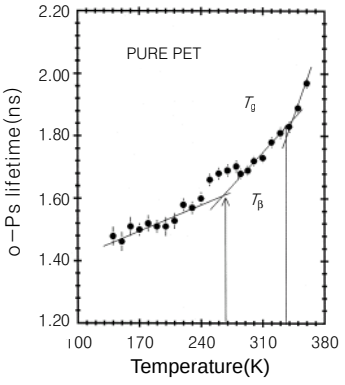


그림 10. PALS 분석을 통해 얻어진 에틸렌테레프탈레이트 고분자의 유리전이온도 및 베타-전이온도.

그림 11. 선형 및 고차가지구조 고분자의 분자구조.

이러한 고차가지구조의 발현을 분석하는 것이 용이치 않았다. 고차가지구조 고분자의 독특한 구조분석을 위해 본 연구실에서는 같은 반복단위로 이루어진 선형구조와 고차가지구조의 폴리키톤에테르(poly(ether ketone), PEK)을 합성하고(**그림 12**), 분자구조 차이에 기인하는 자유부피의 크기 및 분포의 차이를 PALS를 이용한 PATFIT과 MELT 분석을 통해 살펴보았다.[15]

그림 13은 고차가지구조 폴리키톤에테르(H-PEK)와 선형 폴리키톤에테르(L-PEK)에서의 양전자 소멸시간 분포를 나타낸다. 짧은 시간 영역에서 발생하는 앞의 두 성분은 앞서 살펴본 바와 같이 *p*-Ps과 free e^+의 소멸에 기인하는 것이고, 1 ns 이후에서 발생하는 성분이 분자 내 존재하는 자유부피 공간에서의 *o*-Ps 소멸에 의한 것이다. L-PEK의 경우 한 종류의 *o*-Ps 소멸시간 값을 가졌지만, H-PEK의 경우 두 종류의 *o*-Ps 소멸시간을 나타내었고, 이는 H-PEK가 두 종류의 자유부피 구조로 이루어져 있음을 나타낸다. 즉 PALS를 이용하여 고차가지구조 고분자의 느슨한 내부구조와 조밀한 말단구조라는 독특한 분자구조의 분석이 가능함을 의미한다. 이러한 독

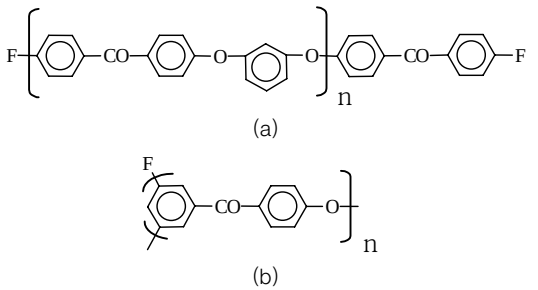


그림 12. L-PEK (a) 및 H-PEK (b)의 화학구조.

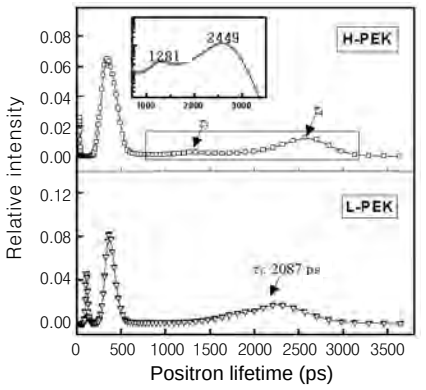


그림 13. H-PEK와 L-PEK의 양전자 소멸시간 분포.

특한 분자구조의 발현은 같은 반복단위로 이루어진 고차가지구조 폴리입실론카프로락톤과 선형 폴리입실론카프로락톤에 대한 비교 연구를 통해서도 재확인되었으며 현재 본 저자들에 의해 학술지에 게재절차가 진행 중에 있다.

또한, 폴리키톤에테르의 다양한 분자구조가 물성에 미치는 영향을 파악하기 위해 각각의 벌크 특성인 밀도와의 상관성에 대한 비교 연구를 수행하여, 고분자 사슬이 차지하지 않은 자유부피와 밀도와의 직접적인 상관관계를 밝힐 수 있었다.[15] PALS를 이용한 고차가지구조 고분자의 분자구조에 대한 연구는 정확한 분자설계 및 제조를 가능케 하여, 약물전달체 및 나노반응기로 응용될 수 있는 용도맞춤형 재료개발 연구에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3 역삼투 박막복합막의 기공구조가 수투과 성능에 미치는 영향 연구

역삼투(reverse osmosis) 분리공정은 경제적인 고효율의 분리가 가능하다는 특징을 지니고 있어, 해수 및 반염수의 염제거 공정, 초순수 제조 공정, 환경오염 제거 공정 등의 생활 환경 및 산업 현장에서 널리 이용되고 있는 매우 중요한 공정이다. 분리공정의 성능을 좌우하는 핵심부품으로 가장 널리 이용되는 있는 역삼투 분리막이 방향족 폴리아미드로 이루어진 박막복합막(thin-film-composite(TFC) membrane)이다. **그림 14**와 같이 역삼투 박막복합막은 다층구조로 이루어져 있으며, 분리막의 수투과 성능은 가장 조밀한 구조로 이루어진 폴리아미드 박막층의 특성에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 하지만, 폴리아미드 박막 고분자는 **그림 14**에서와 같이 가교된 형태로 이루어져 있어, 기존에 널리 이용하는 용액 상

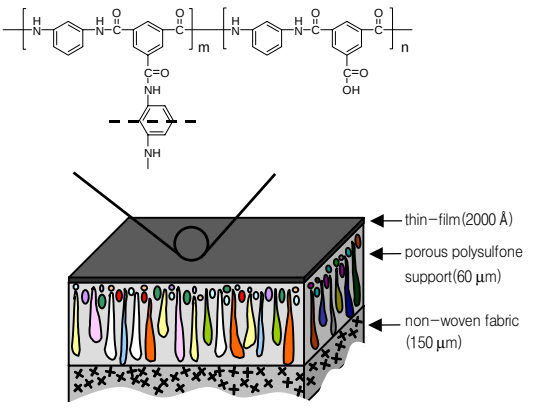


그림 14. 박막복합막의 다층구조 및 박막 고분자의 화학구조.

태로의 분석이 불가능하며, 매우 조밀한 구조로 이루어져 있어 기존의 현미경법을 이용한 기공 구조의 분석은 불가능하였다. 그리하여 기존의 연구는 분리막의 모폴로지 및 간접적인 방법에 의한 화학구조의 예측에 주로 의존하였고, 분리막의 수투과 현상 또한 용액-확산(solution-diffusion) 이론에 의거한 현상적 해석을 통해 이루어지고 있었다.

PALS에 의해 원자 및 분자 수준(1~20 Å)의 자유부피 및 기공구조의 측정이 가능함은 앞서 살펴보았다. 문헌에 의하면 물 분자 및 수화된 염 분자의 크기는 각각 1.3과 4.8 Å 보고되고 있다. 그러므로 PALS 연구를 통해 근본적인 관점에서의 역삼투 분리공정의 수투과 현상에 대한 해석 및 차세대 성능향상형 분리막 개발을 위해 요구되는 노하우의 획득이 가능할 것으로 기대된다. 본 저자들은 분리막 형성을 위한 계면중합 과정에 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)를 첨가하여 염배제 성능의 커다란 저하 없이 수투과 성능이 현격히 향상된 역삼투 박막복합막을 제조하였고, 이의 수투과 성능 향상 메커니즘의 규명을 위하여 원자간력 현미경분석(atomic force microscopy, AFM), X-선 광전자 분광분석(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), 고체 핵자기공명 분광분석(solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy) 등의 다양한 분석방법을 이용한 선행연구를 수행하였다.[16]

그림 15는 PALS 연구로부터 얻어진 역삼투 박막복합막의 기공구조 분포를 보여준다. 이는 박막 고분자가 1.0~3.0과 3.5~4.5 Å 두 종류의 기공구조로 이루어져 있음을 나타내고, 이러한 결과는 기존의 연구 및 고찰을 통해 제시되던 이론에 대한 구체적인 실험적 결과를 제시한 첫 번째 사례로써, 이를 통해 역삼투 분리막의 박막 고분자가 **그림 16**과 같은 기공구조로 이루어져 있음을 제시할 수 있었고, DMSO 첨가 함량에 따른 각 기공구조의 함량변화를 통해

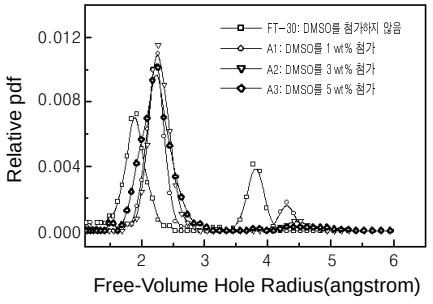


그림 15. 역삼투 박막복합막의 기공구조 분포.

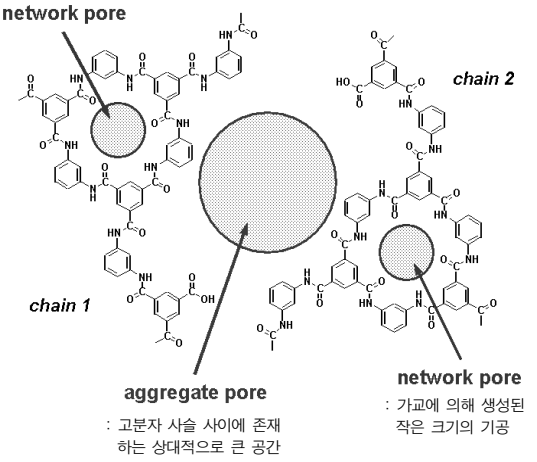


그림 16. PALS 결과를 바탕으로 제시된 역삼투 박막복합막의 기공구조 모델.

DMSO가 분리막의 기공구조 형성과 수투과량에 미치는 영향을 실제적으로 규명할 수 있었다. 이는 선행연구 결과를 바탕으로 한 PALS의 보완적 연구를 통해 역삼투 박막분리막의 수투과량 향상 메커니즘에 대한 결정적인 해석이 가능하였다.[17]

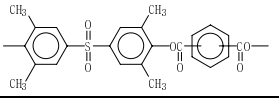
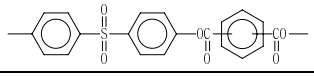
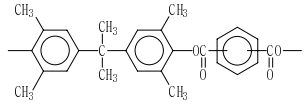
3.4 고분자의 분자구조가 블랜드의 상용성에 미치는 영향 연구

고분자 블랜딩은 고분자의 물리적/기계적 특성을 향상을 꾀하기 위해 가장 널리 이용되고 있는 방법이지만, 최상의 성능을 지니도록 성공적으로 블랜딩하기 위해서는 매우 다양한 조건에 대한 충분한 검토를 요구하며 때로는 수많은 시행착오를 야기하기도 한다. 그러므로 성공적 블랜딩을 이루기 위한 요소들에 충분한 검토 및 제안은 학문적인 가치뿐만 산업에의 기여 또한 크다고 할 수 있다. 본 연구실에서 우수한 가격대비 성능으로 다양한 응용분야에 널리 이용되고 있는 폴리염화비닐(poly(vinyl chloride), PVC)의 열안정성 향상을 목적으로 **표 1**과 같이 극성기와 치환기가 제어된 3종의 폴리아릴레이트(polyarylate)를 합성하고, 폴리아릴레이트/폴리염화비닐 블렌딩의 상용성을 평가하는 연구를 수행하였다.[18]

고체 핵자기공명 완화분석 등을 통해 극성 작용기가 동일하고 메틸 치환기만이 다른 테트라메틸비스페놀에스폴리아릴레이트(tetramethyl bisphenol-S polyarylate, TMBPS-PAr)과 비스페놀에스 폴리아릴레이트(bisphenol-S polyarylate, BPS-PAr)가 폴리염화비닐과 서로 다른 상용성을 보임을 확인할 수 있었다. 이를 통해 설폰 작용기로 인한 극성 상호작용

력 외에 다른 요소가 블랜딩에 영향을 줄 수 있을 것으로 기대하고, 각각의 블랜드에 대한 PALS 연구를 수행하였다.[19] **그림 17**은 각각의 조성에 따른 자유부피 크기를 나타낸 것으로써 BPS-PAr/PVC에 비하여 TMBPS-PAr/PVC 블랜드가 각 성분의 동일한 조성에 따른 혼합 시에 보다 커다란 자유부피의 감소를 나타내었다는 사실로부터 TMBPS-PAr 주쇄에 치환된 4개의 메틸기에 의해 존재하는 분자수준의 공간적 부피에 PVC 사슬이 삽입됨에 따라(**그림 18**) 소위, 앵커링(anchoring) 효과에 의해 BPS-PAr/PVC보다 상용성이 증가되었음을 알 수 있었고 이러한 분자크기에서의 자유공간이 블랜드의 상용성을 향상시키는 새로운 요소가 될 수 있음을 밝혀냈다.

표 1. 폴리아릴레이트의 화학구조 및 각각의 유리전이온도

Polyarylates	Molecular Structure of Repeat Unit	T_g (℃)
TMBPS-PAr		264
BPS-PAr		243
TMBPA-PAr		212

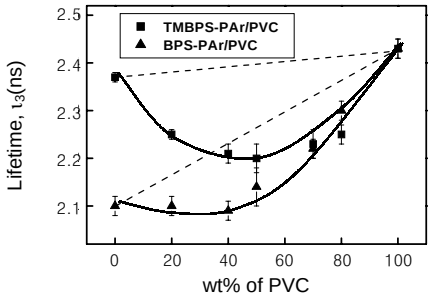


그림 17. 블랜드의 조성에 따른 자유부피 공간의 크기.

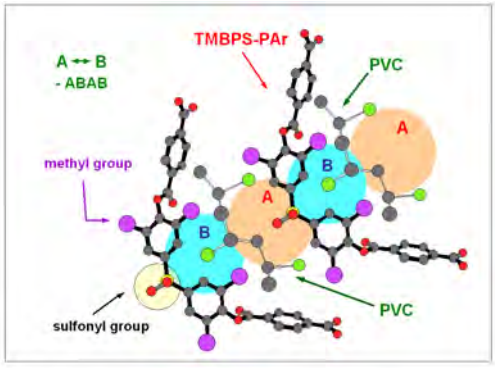


그림 18. TMBPS-PAr/PVC 블랜드의 혼합 메커니즘의 대한 개략적 제시.

4. 결론

지금까지 양전자 소멸시간 분광분석(PALS)의 원리와 PALS를 이용한 고분자 재료의 분자수준에서의 구조해석 사례를 간략히 소개하였다. 현재 우리 사회는 우리의 상상을 뛰어넘는 차세대 고성능의 재료개발에 대한 사회적 요구가 대두되고 있으며, 이로 인해 고분자 재료의 나노구조 제어 및 이에 대한 연구를 가능케 하는 새로운 분석기법에 대한 필요성이 점차 높아지고 있다. PALS는 우리에게 아직까지는 생소하지만, 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서는 이를 이용하여 다양한 연구가 시도되고 있으며, 새로운 정보 제공의 가능성을 제시하고 있는 분석방법이다. 그러므로 국내에서도 기존의 분석법과 연계한 PALS의 보완적 구조해석에 대한 연구가 앞으로 좀 더 활발히 진행된다면 궁극적으로 고분자 재료의 연구와 개발에 기여할 수 있으리라 기대한다.

참고문헌

1. Y. C.Jean, P. E. Mellon, and D. M. Schrader, *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*; World Sci. Pub., 2003.
2. R. M. Nieminen and M. J. Manninen, *Positrons in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
3. P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen, and N. Pedersen, *Comput Phys Commun.*, **23**, 307 (1981).
4. A. Shukla, M. Peter, and L. Hoffmann, *Nucl. Instrum. Meth. A.*, **335**, 310 (1993).
5. S. J. Tao, *J. Phys. Chem.*, **56**, 5499 (1972).
6. H. Nakanishi and Y. C. Jean, *Positron and Positronium Chemistry*, D. M. Schrader and Y. C. Jean, Editors, Elsevier Science, Amsterdam, 1988.
7. M. Eldrup, D. Lightbody, and J. N. Sherwood, *Chem. Phys.*, **63**, 51 (1981)
8. Y. Kobayashi, W. Zheng, E. F. Meyer, J. McGervey, and A. Jamieson, *Macromolecules*, **22**, 2302 (1989).
9. C. L. Wang, T. Hirade, F. H. J. Maurer, M.

Eldrup, and N. J. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **108**, 1 (1998).
10. Z. Yu, U. Yahsi, J. D. McGervey, A. M. Jamieson, and R. Simha, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **32**, 2637 (1994).
11. A. O. Porto, G. Goulart, and W. F. Magalaes, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **37**, 219 (1999).
12. M. Ban, M. Kyoto, A. Uedono, T. Kawano, and S. Tanigawa, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **34**, 1189 (1996).
13. A. Uedono, T. Kawano, S. Tanigawa, M. Ban, M. Kyoto, and T. Uozumi, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **35**, 1601 (1997).
14. B. Wang, M. Zhang, J. M. Zhang, C. Q. He, Y. Q. Dai, S. J. Wang, and D. Z. Ma, *Phys. Lett. A.* **262**, 195 (1999).
15. S.-Y. Kwak, C. H., T. Suzuki, and S.-H. Lee, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **42**, 3853 (2004).
16. S.-Y. Kwak, S. G. Jung, and S. H. Kim, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4334 (2001).
17. S. H. Kim, S.-Y. Kwak, and T. Suzuki, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1764 (2005).
18. J. H. Choi, S.-Y. Kwak, S. Y. Kim, J. S. Kim, and J.-J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2173 (1998).
19. S.-Y. Kwak, S. H. Kim, and T. Suzuki, *Polymer*, **45**, 8153 (2004).