

작은 각 산란 실험을 통한 고분자 나노복합체 구조분석

Small-Angle Scattering Experiment for Structural Analysis of Polymer Nanocomposites

김소연 | So Youn Kim

School of Energy and Chemical Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology,
50, UNIST-gil, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan 689-798, Korea
E-mail: soyounkim@unist.ac.kr

1. 서론

광원이 매질을 만나면 회절(diffraction) 혹은 산란(scattering)이 일어나게 되는데, 회절은 매우 규칙적인 배열에 의해 일어나는 전자기파의 변화를 말하며, 산란은 주로 불규칙적인 배열을 가진 시스템에서 보이는 전자기파의 경로 및 파장 변화를 일컫는다. 따라서, 회절은 주로 결정구조 분석에 많이 이용되며, 산란은 원자나 분자 등이 무질서하게 배열되어 있는 시스템의 분석에 응용되는 것이 일반적이다. 산란의 경우, 시료와 산란 후 전자기파가 검출되는 검출기 사이의 거리와 광원의 파장에 따라 분석할 수 있는 물질의 단위가 달라진다. 이를 테면, 엑스레이(X-ray)의 경우, 넓은 각 산란(wide small-angle scattering) 실험에서는 수 Å 단위에서 수 나노미터 단위에 이르는 원자단위 구조분석에 중점을 둘 수 있고, 초 작은 각 산란(ultra small angle scattering)에서는 수십 나노미터에서 수 마이크로미터 단위까지 포함하는 구조분석이 효과적이다. 이들 중간 영역에 해당하는 작은 각 산란은(small-angle scattering, SAS)은 시료와 검출기 사이의 거리가 1-5 m에 이르고, 주로 수 나노미터에서 수십 나노미터(1-100 nm) 까지의 구조 분석에 이용된다. 이러한 구조 단위적 특성 때문에 작은 각 산란은 나노입자 구조와 분산 분석에는 물론, 체인의 길이가 일반적으로 수십 나노미터 단위를 가지는 고분자 구조분석에 많이 응용되고 있다.

이 작은 각 산란 실험은 연성 물질 연구에 다각도로 사용되고 있다. 고분자의 결정 구조는 물론 결정도(crystallinity)를 정량적 분석, 서로 다른 단위체가 반복되어 만들어지는 블록 공중합체의 경우, 작은 각 산란 실험을 이용하면 길이주기는 물론 블록 공중합체가 만드는 모양과 특이성을 분석하는 데 효과적이다. 용액 상 변이, 콜로이드 고분자의 거동, 고분자 블랜드의 구조분석 등 작은 각 산란은 고분자의 물리적 특성을 보여주는 연구에 필수적인 실험방식이라고 할 수 있겠다. 여기서는 그 중에서도 작은 각 산란 실험이 고분자 나노복합체에서 어떻게 이용될 수 있는 지에 대해 다루고자 한다.

2. 본론

2.1 고분자 나노 복합체(Polymer Nanocomposites)

일반적으로 고분자 나노 복합체는 유기물로 이루어진 고고분자 매트릭스 내에 나노 사이즈의 입자를 갖는

Author



김소연

2007 서울대학교 화학생물공학부 (학사)
2009 Univ. of Illinois at Urbana-Champaign Chemical Engineering (석사)
2011 Univ. of Illinois at Urbana-Champaign Chemical Engineering (박사)
2012-2014 Princeton University (Post-Doc.)
2014 울산과학기술대학교 에너지 및 화학공학부 조교수

무기물을 고분자 내에 분산시켜, 고분자의 물성을 비약적으로 증가시킬 수 있는 신소재를 일컫는다. 잘 알려진 예로는 고분자 내에 충상실리케이트를 분산시키는 고분자/충상실리케이트 나노복합체료를 들 수 있는데, 기존 매트릭스에 비해 높은 모듈러스, 강도와 열 저항의 증가, 기계 투과성 및 가연성의 감소 등이 장점으로 꼽힌다. 이러한 물성의 증가는, 무기입자가 갖는 높은 표면적에 기인하여, 매트릭스를 이루는 유기 고분자와 무기 입자가 좋은 상호작용을 할 때 극대화할 수 있기 때문에, 고분자 나노복합체에서의 화두는 고분자와 나노입자 사이의 적절한 계면처리를 통해 입자를 균일하게 분산시키는 것이다. 따라서, 나노입자의 분산안정성의 질적 양적으로 평가는 물론, 이를 고분자 체인의 구조적인 특징과 연결시켜 해석하는 것이 중요하다.

나노입자가 갖는 길이 단위 적 특성 때문에, 앞서 열거한 산란 실험 중에서도 작은 각 산란 실험이 고분자 나노 복합체의 중요한 분석방식이 될 수 있다. 특히, SEM이나 TEM이 표면 상으로 보이는 복합체의 분산을 이미징 함에 비해, 작은 각 산란 실험을 이용하면 벌크 상태의 분산 분석이 가능하고, 조사된 샘플 내의 양상을 평균적인 데이터를 보여준다는 점, 또 보다 정량적인 분산이 가능하다는 점에서 작은 각 산란을 통한 나노입자의 분산은 반드시 필요하다.

2.2 작은 각 엑스레이 산란 실험

광원이 물질을 만나서 생기는 산란은 샘플과 검출기 사이의 거리에 따라 분석할 수 있는 구조 길이단위가 결정되는 한편, 광원에 따라 같은 물질이라도 산란 정도가 달라진다. 빈번히 사용되는 광 산란(light scattering)의 경우에는 굴절률의 차이가 산란을 만들고, x-ray의 경우에는 전자밀도차이가 산란을 일으킨다. 엑스레이 작은 각 산란 실험(small-angle x-ray scattering, SAXS)의 경우, 고분자 나노 복합체 내에서 나노 입자는 대개 무기물로, 매트릭스를 이루는 고분자에 비해 전자밀도가 높기 때문에 고분자 나노 복합체에서의 산란은 대부분 무기 나노 입자에 의해 일어나며, 고분자에 의한 산란은 무시할 수 있을 정도로 작다. SAXS 실험에서 관찰되는 산란된 x-ray의 세기는 산란 벡터, $q = (4\pi / \lambda) \sin(\theta / 2)$ 에 따라 다음과 같이 일반적으로 쓰여진다. λ 는 광원의 파장, θ 는 산란각도이다.

$$I(q, \phi_c) = \phi_c V_c \Delta\rho_e^2 P(q) S_{cc}(q, \phi_c) + B$$

여기서 ϕ_c 는 샘플 내에서 차지하는 나노입자의 부피분율, $\Delta\rho_e$ 는 매질과 입자와의 전자밀도 차이(즉, 고분자 매트릭스와 나노입자의 전자밀도 차이), V_c 는 단위 입자의 부피, $P(q)$ 는 산란체의 모양과 크기에 의한 산란을 보여주는 형태인자

(form factor), $S_{cc}(q, \phi_c)$ 는 입자 간 상호작용에 의한 산란의 영향을 보여주는 구조인자(structure factor), 그리고 B 는 백그라운드에 의한 산란을 의미한다.

형태인자는 단위 산란체 하나의 크기와 모양에만 의존하기 때문에, 고분자 나노 복합체에서 입자의 분산 정도가 조건에 따라 달라지는 것을 보기 위해서는 구조인자를 살펴보는 것이 중요하다. 그림 1은 고농도 고분자 용액에 분산된 실리카 나노 입자에서 엑스레이 작은 각 산란실험을 통해 얻어진 산란세기로부터 계산된 구조인자가 실리카 농도에 따라 어떻게 보여주는 지를 보여주고 있다. 구조인자는 입자의 분산에 대해 보다 자세한 정보를 줄 수 있다. 먼저, 구조인자에서 산란벡터 q 가 0으로 수렴하는 값, $S(0)$ 은 시스템 삼투압의 변화, 압축률과 연관된다.

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{S(q, c)} = \frac{V}{k_B T} \frac{\partial \Pi}{\partial \phi}$$

즉, 그림 1에서 입자의 농도가 증가함에 따라 $S(0)$ 값이 감소($1/S(0)$ 값의 증가)는 것은 시스템의 압축률이 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 즉, 고분자 매트릭스에 비해, 나노 입자를 넣어줌으로써 압축률이 감소하므로, 벌크 모듈러스는 증가하고, 시스템 내의 국소적 농도 변이는 줄어들 것이다.

구조인자에서 보이는 첫 번째 정점 (peak)의 높이, $S(q^*)$ 는 단일 산란체 중심으로 분포해 있는 다른 산란체들을 발견할 확률과 연관을 갖는다. 구조인자가 짝 분포 함수(pair distribution function)의 푸리에 변환인 것을 생각하면 이해하기 쉬울 것이다. ρ 는 수평균밀도 $g(r)$ 은 짝 분포함수, r 은 산란체 중심으로부터의 거리이다.

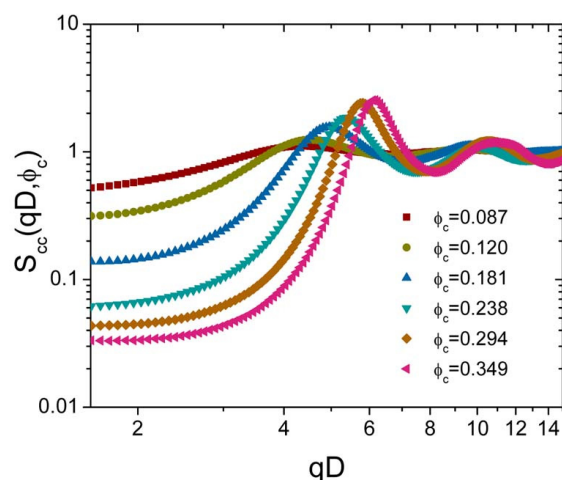


그림 1. Particle structure factors for 40 nm silica particles in 45 wt% PEG 300 solutions with varying ϕ_c ratios. q -vector is normalized with particle diameter D .¹

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{q} \int_0^\infty [g(r) - 1] \sin(qr) dr$$

그림 1의 경우에는 나노입자의 농도가 증가할수록, 그만큼 산란체 중심에서 다른 산란체를 발견할 확률이 증가하게 되기 때문에 $S(q^*)$ 증가하게 되며, 만약 나노입자의 농도가 일정하게 주어진 상황이라면 $S(q^*)$ 는 입자의 배열이 얼마나 규칙적으로 이루어져 있는가를 설명해 줄 수 있다. 결정 구조에서는 특정 방향에서 규칙적인 간격으로 다른 입자를 발견할 수 있기 때문에, $S(q^*)$ 값이 지금과 같은 고분자 나노 복합체 혹은 고분자 용액에서 얻게 되는 $S(q^*)$ 값보다 훨씬 더 클 것을 예측할 수 있다.

또한 첫 번째 정점 값을 보이는 산란벡터의 값(q^*)은 입자 간 평균 상호작용의 거리로 변환이 가능하다. 제한된 공간 내에서 입자의 농도가 증가할수록 입자 간 평균거리는 현격히 감소할 것이므로, 그림 1에서 실리카의 농도가 증가할수록, q^* 값이 오른쪽으로 증가하는 것을 확인할 수가 있다.

이렇게 구조인자는 입자 간 분산에 대한 열역학적이고 정량적인 정보를 제공해준다. 입자 간 상호작용에 대한 보다 구체적인 정보는 여러 모델에서 가정하는 짝 분포 함수에 기초해 얻어지는 구조인자 예측 결과와 비교함에 따라 얻을 수 있다.

2.3 X-ray Photon Correlation Spectroscopy(XPCS)

일반적으로 얻어지는 산란 세기, $I(q)$ 는 정적 산란 실험으로 얻어지는 값을 의미한다. 만약 이러한 산란 세기를 시간에 따라 측정하게 되고, 그 변화를 분석하게 되면 입자의 동역학에 대한 정보를 얻을 수 있다. 예를 들면 나노 입자가 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산되어 있고, 이 나노 입자들은 브라운 운동을 하고 있을 때, 이들의 분포는 짧은 시간 내에 끊임없이 변할 것이다. 이를 특정 한 지점에서 보게 되면, 그 자리에서 보여지는 입자의 움직임은 어떠한 주기를 갖고 변화

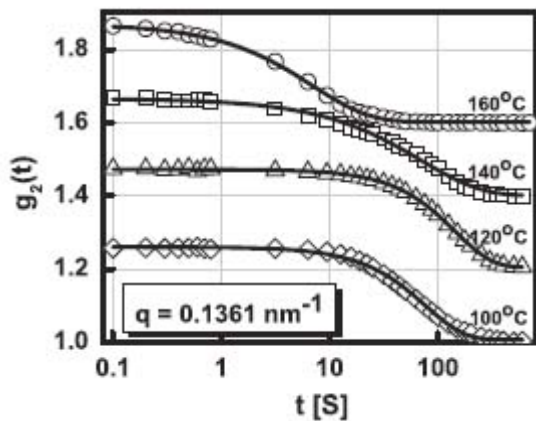


그림 2. Representative plot of $g_2(t)$ at different temperatures for 5 wt.% alumina in PMMA at a given q .²

게 되고, 이는 입자가 다른 입자와 어떻게 상관되어 있는지를 설명하는 세기 자체 함수와 함께 동역학적 정보로 풀이될 수 있다. 세기 자체 상관함수(intensity autocorrelation function)는 다음과 같이 정의된다.

$$g_2(q, t) = 1 + A |f(q, t)|^2$$

$$f(q, t) = \exp[-(t / \tau_a)^\beta]$$

A는 x-ray 빔의 일관도(coherency)와 연결되는 Siegert 상수, τ_a 는 특성이완시간(characteristic relaxation time), β 는 자체상관함수의 피팅 인수이다. 그림 2는 전형적인 자체 상관함수의 모습을 보여주고 있다. Poly(methyl methacrylate)에 분산된 알루미늄의 의한 산란으로 함수를 얻을 수가 있는데, 온도를 올리게 되면, 고분자의 이동도(mobility)가 증가함에 따라, 알루미늄의 상관함수가 시간에 따라 더욱 빠르게 감소하는 것을 볼 수가 있다.² 즉, 온도가 감소할수록 특성이완시간이 증가하는 것을 정량적으로 분석할 수가 있게 된다. 이러한 정보는 고분자 나노 복합체 등에서도 매우 중요한데, 입자의 동역학은 분산에 영향을 미치고, 결국 소재의 물리적인 특성까지 연결될 수밖에 없기 때문이다.

원리적인 측면에서 보면 XPCS는 일반적으로 많이 사용되는 동적 광 산란(dynamic light scattering, DLS)과 다르지 않다. 이 둘 모두 $10^{-2} \sim 10^7$ Hz 정도의 시간규모를 갖고 움직이는 입자의 동역학을 분석하기에 적절하지만, 광 산란이 좀 더 큰 길이 단위의 움직임을 포착하는 반면, XPCS는 나노미터 단위를 포괄하는 짧은 길이의 입자의 움직임을 잡을 수 있다. 또한, 일반적으로 DLS는 검출기의 위치가 고정되어 있어 고정된 하나의 산란벡터에서 자체상관함수를 얻고, 이를 통해 확산계수를 얻게 되지만, XPCS는 SAXS가 포괄하는 상

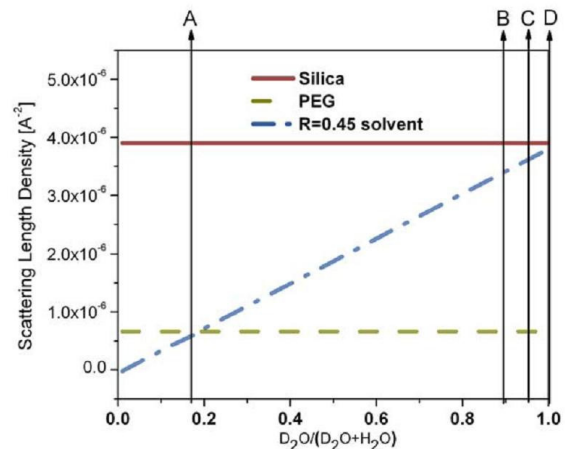


그림 3. Scattering length density as a function of $D_2O/(D_2O + H_2O)$ ratio A, B, C and D indicate four different solvent compositions where experiments were measured at $R_{PEG}=0.45$.³

대적으로 넓은 산란벡터(q) 범위에서 측정이 가능하다. 이어 설명하게 될 중성자 산란 실험에서도 Neutron spin-echo 등의 실험을 통해 동역학 적인 정보를 얻을 수 있는데, 이는 $10^5 \sim 10^9$ Hz에 이르는 보다 빠른 움직임을 포착하는 데 적절하다. 따라서 시스템의 특성에 따라 입자와 매트릭스가 가진 시간적 길이적 단위에 따라 적절한 분석방식을 이용하는 지혜가 요구된다.

2.4 중성자 작은 각 산란 실험

아마도 나노 입자가 고분자 매트릭스 안에 분산될 때 고분자의 형태나 구조가 영향을 받게 될 것이라고 쉽게 추측할 수 있을 것이다. 특히, 나노 입자를 직접적으로 부딪히게 되는 경계 면에서는 이형입자의 존재로 인한 엔트로피적 변화와 함께, 무기물의 화학적 특성에 따라 생기는 엔탈피 변화로 인해, 고분자의 구조나 형태 또한 바뀔 수 있다. 이러한 고분자 측면에서의 구조 변이도 소재의 물리적 특성을 변화시키

는 주요원인이 되기 때문에, 이에 대한 구체적이고 정밀한 정보를 얻는 것이 중요하다. 그러나, 엑스레이를 광원으로 하는 작은 각 산란 실험, SAXS을 하게 되면 전자밀도 차이에 의해 산란이 일어남으로, 얻게 되는 정보는 전자밀도가 큰 입자에 대한 분산에 대한 것이 대부분이다.

광 산란, 엑스레이 산란과는 달리 전기적으로 중성을 띠는 중성자 산란을 이용하게 되면 산란체와 매질 사이에 보여지는 산란 명암을 바꿀 수 있게 된다. 즉, 중성자 산란은 중성자와 핵간의 인력에 의해 일어나므로, 화학적 성질은 동일하지만 중성자 산란 길이가 다른 동위원소로 치환된 물질을 쓰게 되면, 산란 정도를 급격하게 바꿀 수 있다. 예를 들어, 고분자를 이루고 있는 수소원자를 중수소로 치환하게 되면 화학적 성질은 동일하지만, 중성자에 대한 산란 정도는 매우 다를 수 있다.

그림 1에서 설명한 시스템과 비슷하게 실리카 나노 입자가 고농도 고분자 용액에 분산되어 있을 때, 고분자 용액을 이루는 H_2O 와 D_2O 의 비율을 달리 해볼 수가 있을 것이다. 만약 45 wt%를 가지는 고분자 수용액에서 그림 3의 A에 해당하는 D_2O/H_2O 비율로 시스템을 구성하면 중성자 산란 역시 거의 모두 실리카 입자에 의해서 일어나게 된다(그림4의 두 번째 그림). 하지만 만약 D에 해당하는 D_2O/H_2O 비

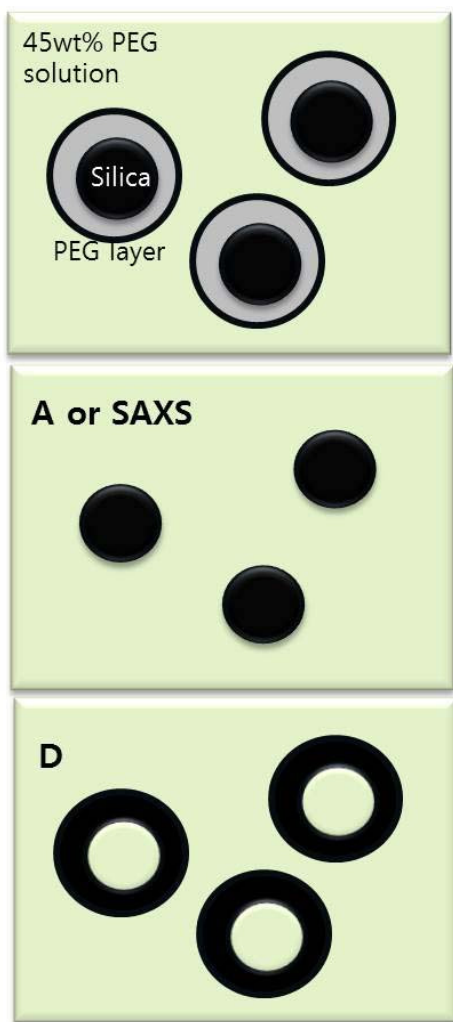


그림 4. Scheme of nanoparticles in PEG solution and concept of scattering contrast.

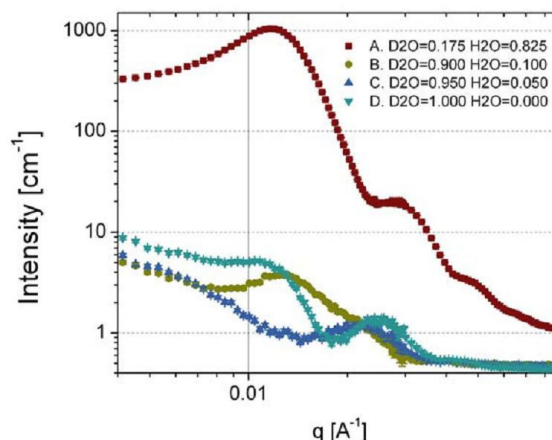


그림 5. Scattering Intensity ($I(q)$) data as a function of q . While particle volume fraction is fixed at 0.2 and polymer concentration is $R_{PEG}=0.45$, $D_2O/(D_2O+H_2O)$ ratios are varied as pointed out in Figure 3.³

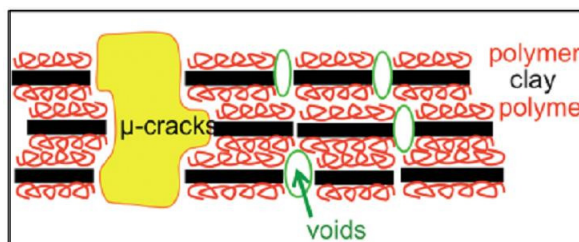


그림 6. Qualitative drawing of the nanocomposites. Materials are clay and polymer only.⁴

올로 시스템을 만들었을 경우, 매질($R=0.45$ solvent로 표지)과 실리카 사이의 중성자 산란 길이 차이는 없고, polyethylene glycol(PEG)와의 산란 길이 차가 매우 크기 때문에 D 비율로 구성된 시스템에서는 고분자에 대한 선택적인 산란을 일으킬 수가 있다(그림 4의 세 번째 그림). 그림 5에서는 그림 3에서 선택된 매질의 중성자 산란길이에 대해 같은 나노입자의 농도와 고분자 용액 농도에서 중성자 산란이 매질의 중성자 산란길이 차에 따라 어떻게 변화하는 지를 보여준다.

그림 5에서 곡선 D의 경우는 엑스레이 작은 각 산란에서는 절대 관찰될 수 없으며, 나노입자 주위에 흡착된 고분자에 의한 중성자 산란을 보여주는 것으로 계면에 존재하는 고분자에 대한 정보를 담고 있다. 이 같은 데이터를 적절히 분석하면 고분자가 갖고 있는 구조적인 특성을 파악할 수가 있는데, 주어진 예시 같은 경우에는 나노입자 주위로 고분자가 흡착되어 껍데기(shell) 같은 형상을 이루고 있으며, 이 흡착된 고분자가 입자의 분산에 중요한 역할을 한다. 또한, 이 껍데기의 두께는 고분자의 회전 반지름(radius of gyration, R_g)에 대응하는 길이를 갖는 다는 것을 보여주었다.

중성자 소각 산란은 연성물질 분석에 있어 명암을 조절할 수 있다는 장점에 기반해 엑스레이 작은 각 실험을 사용했을 경우보다 보다 자세한 정보를 전달할 수 있지만, 해석 또한 복잡해 질 수 있다. 그림 6은 대표적인 고분자 나노복합체 중 하나인 클레이 고분자 복합체의 필름상의 구조를 보여주고 있다.⁴ 명암을 조절하여, 층상구조를 갖는 클레이의 산란을 최소화시키면 고분자의 구조와 형태에 관한 정보를 얻을 수가 있다. 하지만, 실제 샘플의 경우 그림 6에서 보이듯이 마이크로 단위의 크랙이 있다거나, 그보다 작은 나노 단위의 공극이 생길 수가 있는 데 이들 존재 또한 중성자 산란 길이 밀도를 변화시키기 때문에 데이터에 영향을 미친다. 즉, 이처럼 복잡한 실제 샘플의 경우에는 보다 작은 길이 단위를 가지는 고분자의 구조적 정보가 마이크로 단위를 갖는(defect)

등에 의해 가려질 수가 있다. 이러한 경우에는 각 결점들이 갖는 구조적 특성에 기반해 산란에 의해 얻어지는 식을 변형시켜야 한다. 각 구성요소마다 평균적으로 갖는 구조 단위 길이가 다를 뿐 아니라, 비율적으로 다른 분포를 가지고 있음을 고려하고, 각 요소들의 상대적인 중성자 산란 길이 차에 대한 정확한 정보가 있으면 선택적인 정보를 추출해 낼 수가 있다.

3. 결론

본 총설에서는 작은 각 산란에 대해서 간략히 서술하고, 여러 작은 각 산란 실험이 고분자 나노복합체 등의 유기 복합체에서 어떻게 응용될 수 있는 지를 설명하였다. 복합체의 물리적 특성을 조절하기 위해서는 이들 구조에 대한 정성적인 이해를 넘어, 입자의 분산과 고분자의 거동과 같은 보다 통찰력 있는 해석이 필요하며, 이는 적절한 소각 산란 실험을 통해 접근할 수 있을 것이다. 자세한 분석과 해석은 장치와 원리에 대한 기초지식과 함께 보다 관련 시스템에 대한 깊이 있는 이해가 요구되기에 이 총설에서는 개괄적으로 서술하였음을 양해해 주었으면 한다.

이상으로 보다 다양한 분야에서 소각산란이 응용될 수 있으며, 특히 고분자를 포함한 연성물질 분석에 있어 정량적이며 구체적인 정보를 전달할 수 있다는 것을 강조하며 마치려 한다.

참고문헌

1. S. Kim and C. F. Zukoski, *Macromolecules*, **46**, 6634 (2013).
2. R. A. Narayanan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 075505 (2006).
3. S Kim *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 225504 (2011).
4. H. Frielinghaus *et al.*, *Soft Matter*, **9**, 10484 (2013).