

빛 산란법과 고분자 물질에의 응용

(Light Scattering Methods and their Application to Polymeric Materials)

이 석 현*

1. 머리말

우리는 누구나 하늘이 파랗다던가 먼지나 담배 연기가 햇빛속에 떠서 끊임없이 움직이는 현상들이 빛의 산란임을 잘 알고 있다. 어떤 물질이 빛을 받아 흡수가 일어나지 않으면 그 물질의 원자가 전자들은 빛의 전자장의 영향 때문에 진동을 하게 되고 이때 유도되는 전하 분리로 인해 쌍극자가 형성된다. 이 진동하는 쌍극자는 같은 진동수의 전자파를 방출하게 된다. 산란된 빛의 일부는 위상 변화없이 초기 빛의 방향과 같은 방향으로 전파하게 되며 이때는 단순히 진폭만 커져 그만큼 전파속도가 늦어지게 되고 우리는 굴절률로 표시하고 있다. 또 다른 일부의 빛은 쌍극자의 위치의 correlation이 없을수록 커지며 초기 빛의 방향과는 다른 방향으로 산란된다. 따라서 굴절률이나 또는 산란된 빛의 세기는 원자나 분자의 밀도와 polarizability에 밀접하게 연결되어 있다.

한편 빛의 산란을 파동의 입장에서 보았으나, 파동-입자의 이중성으로 X-선, 중성자, 전자 등의 산란도 비슷하게 다룰 수 있다. 일반적으로 산란현상은 산란벡터 \vec{q} 로 기술된다¹. 산란벡터는 산란된 빛의 벡터 \vec{K} 와 초기 빛의 벡터 \vec{K}_0 의 차로써 정의되며, 파장이 λ 이고 산란각이 θ 일 경우 그 크기는 다음과 같다.

$$\vec{q} = \vec{K} - \vec{K}_0 \quad |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

* 아주대학교 화공과(Suck-Hyun Lee, Chemical Engineering Department, College of Engineering, Ajou University, Suwon City, Korea)

그리고 Bragg 관계에서 보듯이 일정한 파장에서는 구조의 크기와 산란각은 역관계에 있고, 일정한 산란각에서 파장이 다를 경우 즉 X-선(1.5Å), 중성자(5~15Å), 빛(~10⁴Å)의 경우도, 구조의 크기와 사용된 빛의 파장은 역관계에 있게 된다. 이런 이유 때문에 X-선으로는 결정격자간 거리와 같은 작은 구조, 중성자로는 확산현상, chain dynamics 등의 연구, 빛 산란으로는 spherulites와 같은 거대 구조 연구가 용이해진다.

본 논문에서는 고분자 물질의 결정구조 배향 등을 연구하는데 거의 필수적인 빛 산란법의 간단한 소개와 최근의 발전동향 등을 살펴 본다. 그리고 다음 호에는 chain dynamics 연구에 가장 큰 무기로 등장하고 있는 중성자 산란법의 개요 및 그 응용을 실기로 한다.

2. 빛산란 현상

고분자에 있어서 빛산란법은 주로 용액상태에서 오래전부터 이용되어 왔으며 이때는 분자량 (\bar{M}_w), R_G (radius of gyration), 용매와의 상호작용 인자(2nd virial coefficient) 등의 물리적 양을 측정할 수 있었다. 여기서는 용액상태는 분자량 측정법으로 너무 잘 알려져 있기 때문에 주로 고체 상태의 구조 연구에 역점을 두어 살펴 보겠다. 고체상태에서는 입자간 또는 분자간 간섭문제가 복잡해서 빛 산란 이용법이 지연되어 왔으나[근래에는 lasers의 출현으로 실험적으로 용이해졌으며, 용액상태에 비해 작은 산란각(<0.1°)에서도 resolution이 좋기 때문에 고분자 결정 등

의 큰 구조를 이해하는데 매우 중요한 방법이 되고 있다.^{2,3}

우리가 실험적으로 측정하는 산란된 빛의 세기 I_s 는 그 진폭 E_s 에 연결되어 있으며 이것은 다시 structure factor F 로 정의되는 양으로 표시된다.

$$I_s = \frac{C}{4\pi} (E_s \cdot E_s^*) = K'(F \cdot F^*)$$

K' 는 초기 빛의 특성 및 산란각으로 구성되는 인자이고 C 는 광속이다. 빛산란에 대한 structure factor F 는 다음과 같이 주어진다

$$F = \sum_j \alpha_j \exp[i \vec{q} \cdot \vec{r}_j]$$

α_j 는 j 번째 원소의 polarizability이고, \vec{r}_j 는 입자내의 임의의 원점에서 j 번째 원소를 잇는 벡터이다. 결국 $[\vec{q} \cdot \vec{r}_j]$ 는 산란된 빛들의 위상차를 나타내며, 따라서 F 는 산란계내의 분자들의 packing, 배향 등에 직접 관련되어 있게 되어 모든 광학적 정보를 다 가지고 있다고 볼 수 있다.

많은 입자들이 모인 계의 경우는 윗식을 부피 \bar{v} 에 대한 적분으로 대치시킬 수 있다.

$$F = \int_{\bar{v}} \alpha(\vec{r}) \exp[i \vec{q} \cdot \vec{r}] d\vec{r}$$

여기에서 $d\vec{r}$ 은 부피의 차원을 가지나 흔히 dv 대신 쓰여지고 있다.

그리고 polarizability $\alpha(\vec{r})$ 은 \vec{r} 의 함수로 표현되었으나 등방성 균일계에 있어서는 방향에 무관하기 때문에 적분 밖으로 나와서 structure factor의 표현이 간단해질 수 있다.

3. 산란결과의 해석

산란의 거동을 분석하기 위해서 흔히 다음 두 가지 방법을 이용한다. 첫째는 모델을 통한 접근 방법이고 다른 하나는 통계적 방법이다.^{4,5,6} 분석방법의 선택은 그 한계가 뚜렷하지 않으나 계의 질서도, 비등방성, 측정기기 등에 따라 결정되고 고분자 물질에 있어서는 주로 전자가 많이 이용되어 왔다.

3-1 모델방법⁷

이 방법은 문제의 산란계에 대한 이상적인 모델을 만들어서 산란 거동을 조사해 본후 실측치

와 비교해 보는 방법이다. 지금까지 이용된 모델로서는 등방성 및 비등방성 구(球), 막대형, 그리고 이들 중간 구조를 갖는 것들이 있다. 등방성 구형 모델은 여러가지 내층격성을 강화시킨 고분자 복합물질 예를들면 고무입자로 충전된 폴리스티렌 등에 이용되었고 비등방성 구형은 spherulitic 구조에, 막대형 구조는 단단한 사슬구조 등에 이용되었다.

구체적인 예를 들어 보자. 반경이 R_0 이고 polarizability α_p 인 등방성 구가 polarizability α_s 인 물질에 담겨 있을 경우의 structure factor와 산란된 빛의 세기는 다음과 같다.

$$F = 4\pi(\alpha_p - \alpha_s) \int_{r=0}^{R_0} r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr$$

$$I_s = \bar{K}(\alpha_p - \alpha_s)^2 V^2 \left[\frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u)^2 \right]$$

$u = \frac{4\pi}{\lambda} R_0 \sin \frac{\theta}{2}$ 이고 \bar{K} 는 상수이다.

I_s 를 u 에 대해 그리면 일련의 극대점과 극소점이 나타나고 그 위치는 주어진 파장에서는 R_0 값에 의해 결정되므로 실험치와 비교하여 구의 반경을 구할 수가 있다. 만일 구의 크기가 균일하지 않고 그 분포가 따른다면 극대 극소점이 완만해져서 단순 감소의 경향을 보이게 되고, 내부의 polarizability의 변동이 있게 되면 구조의 크기와 산란각의 역관계에서, 큰 산란각에서 산란된 빛의 세기가 증가할 것으로 예측된다.

한편 spherulitic texture^{8,9}에 대해서는 구정(spherulite)이 특정한 방향으로 커지기 때문에 결과적으로, 광학적으로 비등방성을 띄게 된다. 따라서 산란된 빛의 세기는 입자의 위치와 polarization 방향에 따라 변하게 된다. 구정이 1차원적으로 커질 경우(sheath 구조) 비등방성 구형, 2차원적으로 커질 경우(disc 구조) disc 모델이 이용되었고 어느 경우든 polarizability가 방향에 따라 변하기 때문에 H_V 형과 V_V 형을 조사하여 산란 거동을 분석하였다. H_V 는 analyzer와 polarizer의 전기벡터의 배향이 자기 수평, 수직일 경우이고, V_V 는 두 방향이 모두 수직일 경우이다. 비등방성 구형 모델에 따라 계산된 intensity와 실험치와는 아주 잘 맞고 있다(Fig. 1). 산란각이 매우 작거나 클때는 구정간의 간섭이나 구정

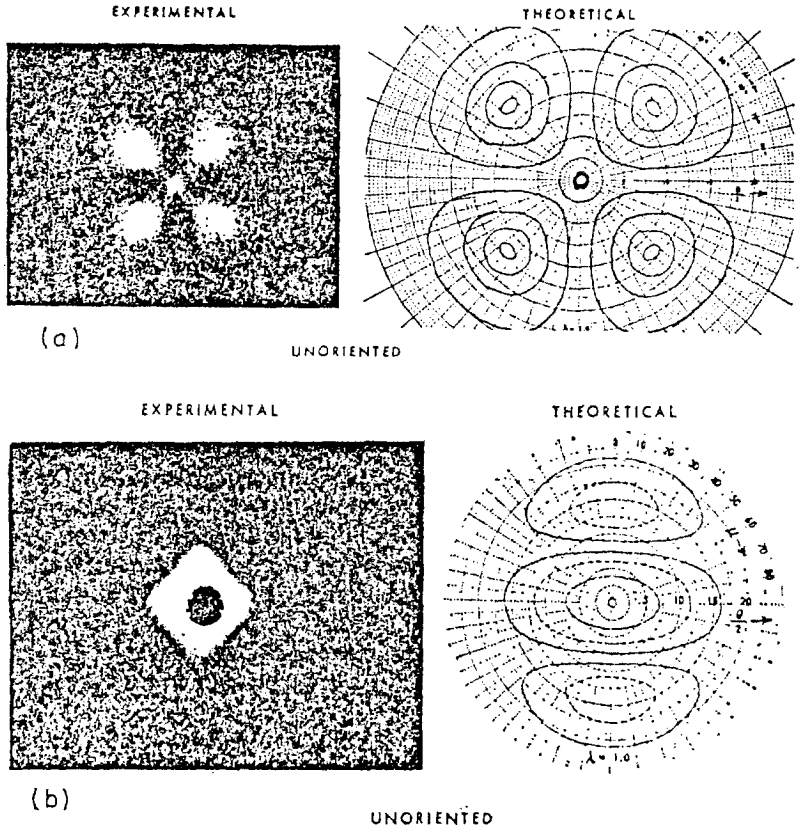


Figure 1. Theoretical intensity (a) H_V and (b) V_V Contours based on the equations for scattering from anisotropic spherulites compared with experimental H_V and V_V Patterns observed from polypropylene¹³

의 truncation, 그리고 구정내의 density, anisotropy의 변동 때문에 약간의 차이를 보일 뿐이다^{11,12}. H_V 나 V_V 형의 크기는 구정의 크기에 역비례하기 때문에 그들의 모양 변화나 크기를 측정하여 구정이 자라는 과정, 속도, 그 크기에 관한 정보를 얻을 수도 있다¹⁰. 그리고 spherulitic polymer를 특정 방향으로 잡아 당겼을 때는 sphere나 disc의 모델을 ellipsoid로 변형된 것으로 생각하여 산란 거동을 이해하고 있다¹³. 이때는 구정의 반경에 관한 광축의 배향이 변하게 되고 spherulitic deformation의 정도를 예측할 수 있다(Fig. 2). 그외에도 잡아 당기게 되면 무정형 부분의 비등방성 때문에 빛 산란이 일어나기도 하며 결정화도가 낮은 고분자 일수록 그 영향은 커

진다. 또한 굴절율이 다른 막대형, 널빤지형 등의 물질이 복합되어 있을 경우, 가령 공중합체의 경우 form birefringence에서 기인하는 depolarized scattering의 영향이 매우 중요해진다^{14,15}.

3-2 통계적 방법^{16,17,18}

계의 무질서도가 증가해 가면 특정 모델을 이용할 수 없게 되고 통계적 방법을 이용하지 않으면 안된다. 이 방법에서는 산란된 빛의 세기를 radial distribution function이나 correlation distance를 이용하여 기술하게 된다. 흔히 지름 분포 함수는 유전 상수의 요동(fluctuation)으로 다 음처럼 정의 된다.

$$r(\vec{r}) = \frac{\overline{\eta_a \cdot \eta_b}}{\bar{\eta}^2}$$

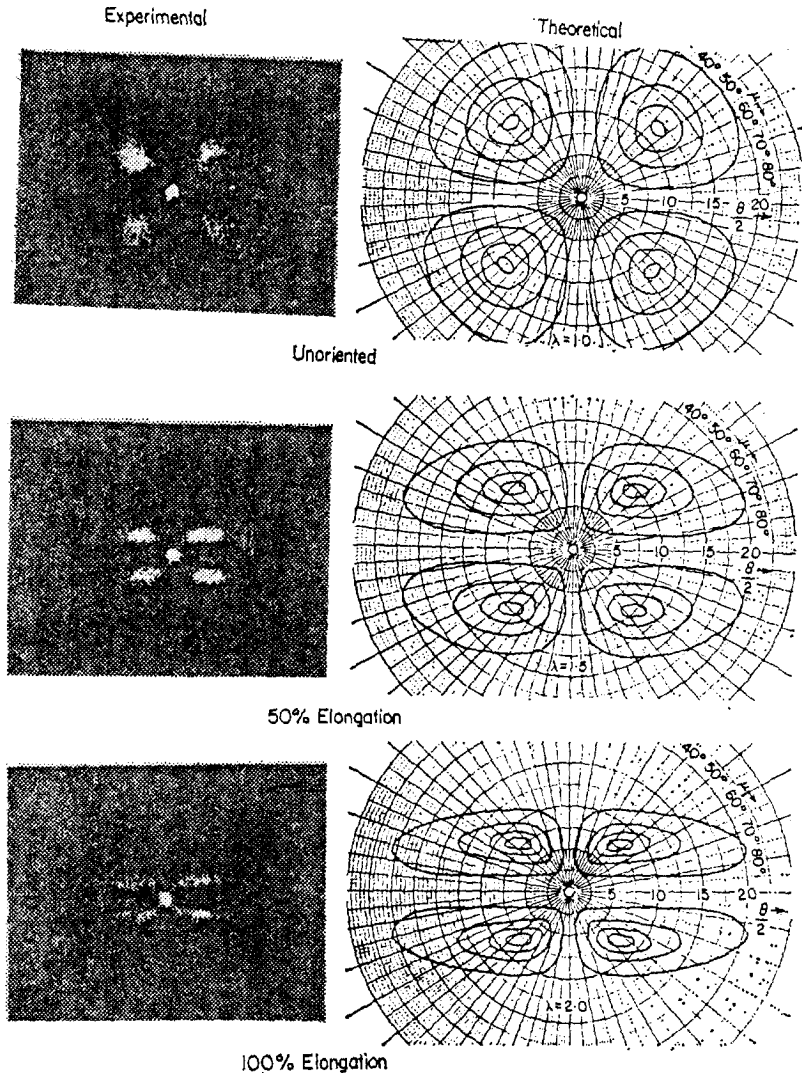


Figure 2. The Calculated H_v scattering patterns from deformed spherulites obtained using Samuel's theory (R. Samuels, Hercules Chemist, 56, 19)

η_a 와 η_b 는 거리 r 떨어진 임의의 두점 a, b 에서 평균 유전상수($\bar{\epsilon}$)로부터의 요동을 가리키고 $\bar{\eta}^2$ 은 모든 점에서 $r=0$ 일때 $\eta_a \cdot \eta_b$ 의 평균치이다. 위의 상관함수는 분명히 $r=0$, $\gamma(0)=1$ 이고 $r \rightarrow \infty$, $\gamma(\infty) \rightarrow 0$ 인 두개의 극점을 갖고 있다. $\gamma(r)$ 의 r 에 대한 감소 속도는 제의 균일성을 나타내는 하나의 척도이며 그것이 클수록 더 균일하다고 말할 수 있다.

실험적으로 $\gamma(r)$ 을 구하기 위해서는 산란된 빛의 세기를 산란 각도의 함수로 측정하여야 한다.

대부분의 경우 상관함수는 지수 함수로 표현되며 이때 a 값이 correlation distance로서 균일성의 척도로써 사용된다.

$$\gamma(r) = \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \quad \text{또는} \quad \gamma(r) = \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right)$$

같은 방법으로 2성분 이상의 계에 대해 적용하면 상 분리 정도를 알 수 있게 된다^{19,20}.

결론적으로 지금까지 살펴본 빛 산란 방법은 고분자의 morphology, 그의 발전 및 변형 등을 연구하는데 유용하다. 특히 X-선법에 의한 구조보

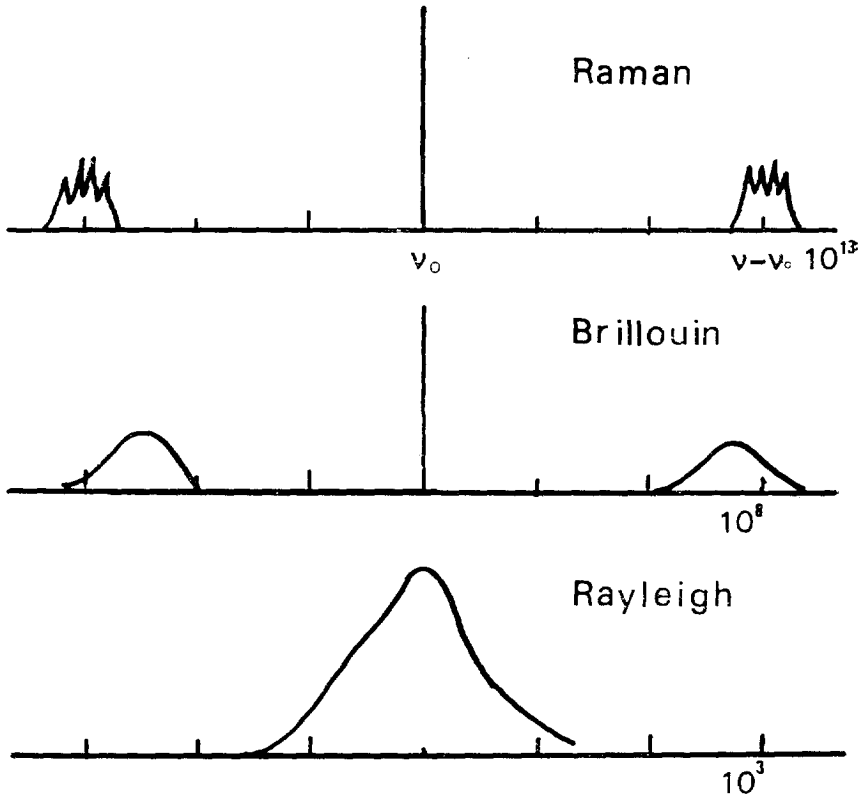


Figure 3. Inelastic Scattering and Quasi Elastic Scattering

다 더 거대한 구조를 확인할 수 있고 광학적 비등방성을 측정할 수도 있다. 실험적으로는 사진을 찍는 방법과 광도를 측정하는 방법이 있으나 전자가 정량성은 떨어지나 일반적으로 많이 이용되고 후자는 정교한 실험장치를 요한다. 그리고 모델 방법이 적용 가능하다면 물리적인 구조에 직접 연결되기 때문에 훨씬 만족스러운 결과를 주게 되며 통계적 방법은 구조상의 불균일성을 조사하는데 유용한 것으로 알려졌다.

4. 유사탄성 빛산란(Quasi Elastic Light Scattering)

4-1 비탄성 산란과 유사탄성 산란^{21,22}

지금까지 우리는 산란된 빛의 파장은 초기 빛의 파장과 같다고 가정하였다. 그러나 산란된 광자가 에너지를 얻거나 잃음으로 해서 비탄성 산

란을 일으키는 경로가 실제 있게 된다(Fig. 3).

a) 라만 산란(Raman Scattering)

적외선 영역에 해당하는 진동 양자의 에너지를 얻거나 잃음으로 해서 주파수의 변화가 초기의 $\frac{1}{10}$ 정도 되는 산란을 말한다. 이럴 경우 비탄성 산란이라 부르며 1928년에 Raman effect로 발견되었다. laser의 이용으로 라만 분광법은 간단해지고 개선되었다.

b) 순수한 액체에서 밀도의 요동을 유전 상수의 요동으로 나타낼 수 있음이 알려져 있다.

$$\overline{\Delta \epsilon^2} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial d} \right)^2 \overline{\Delta d^2}$$

윗식을 더 정확히 열역학적 변수로써 나타내면,

$$\overline{\Delta \epsilon^2} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_s^2 \overline{\Delta p^2} + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial s} \right)^2 \overline{\Delta s^2}$$

첫째항은 일정 엔트로피에서 압력의 요동을 가리키고, 둘째항은 일정 압력에서 엔트로피의 요

등을 나타낸다. 첫째항은 압력파의 형태로서 Doppler 효과에 의한 주파수 변화가 따르는 산란이다(Fig. 3).

$$\Delta\nu = \pm 2\nu_0 \left(\frac{V}{c} \right) \sin \frac{\theta}{2}$$

V 는 소리파의 속도이고 ν_0 는 초기 빛의 주파수이다. 따라서 산란된 빛의 스펙트럼은 중심 성분(일정 압력 성분)과 하나의 Brillouin doublet를 포함하고 그 간격은 윗식에 의해 주어진다. 위의 Brillouin doublet를 실험적으로 관측하기 위해서는 resolution이 아주 좋은 interferometer(예를 들면 Michelson interferometer)가 필요하게 된다.

한편, 중심 성분에 대해서 특히 농도의 요동이 따르는 용액내의 용질에 의해 산란된 빛에 대해서는 Doppler 효과에 의해 피크가 넓어지게 된다. 이는 입자의 Brown 운동에 연결되어 있고 유사탄성 산란이라 부른다. 이때 입자의 속도는 매우 낮으며 ($m v^2 = \frac{3}{2} kT$) 이를 검출하기 위해서는 단색도와 coherence가 매우 좋은 빛이 아니면 어려워진다. 사실 극히 작은 정도의 주파수 변화를 interferometer 등으로 측정하는 것이 불가능하여 correlation 방법이나 Photon beating 방법 등이 이용된다.

4-2 유사빛 산란의 응용

유사산란의 경우는 산란중심의 위치가 시간의 함수로 주어지기 때문에 산란강도를 계산하기 위해서는 시간과 공간의 상관함수를 두번 Fourier 변환을 해야 한다.

$$I(\vec{q}, \omega) = \iiint \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{r} - \vec{R}, t + \tau) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t} dV_r dV_R dt$$

$\rho(\vec{r}, t)$ 는 (\vec{r}, t) 에서 진동자를 발견할 확률을 나타내고 pair correlation 함수는 두점 $i(\vec{r}, t)$ 와 $j(\vec{r} - \vec{R}, t + \tau)$ 에서 산란 중심을 발견할 확률이다. 윗식으로부터 다음의 몇가지 지식을 얻을 수 있다.

4-2-1 병진확산(Translational Diffusion)

윗식의 상관함수를 질량 중심의 상관 관계와 두점 $i(\vec{r}, t), j(\vec{r} - \vec{R}, t + \tau)$ 에서 chain segment를

발견할 확률의 두 함수로 분리할 수 있다.

$$G(R, \tau) = \iint \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{r} - \vec{R}, t + \tau) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV_r dV_R$$

만일 산란각을 충분히 작게 택하여 고분자 크기보다 더 작은 거리만큼 떨어진 곳에서의 상관 관계에 민감하지 않도록하면, 고분자 사슬의 내부 운동은 볼 수 없게 되고 단지 질량중심의 운동만을 보게 될 것이다. 이 운동은 Brown 확산 법칙에 따르고 $G(R, \tau)$ 는 gaussian 형태를 갖는다. 따라서,

$$I(q, \omega) \propto \frac{2q^2 D}{\omega^2 + q^4 D^2}$$

여기에서 D 는 병진 자체 확산 계수이다.

피이크의 절반 높이에서의 너비를 측정하면 위의 병진 확산 계수를 결정할 수 있게 된다.

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{16\pi^2}{\lambda^2} D \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

4-2-2 회전확산 운동

만일 분자가 광학적으로 비등방성을 띤다면 회전함에 따라 확산의 비등방성 부분의 피이크는 넓어지게 될 것이다. 특히 앞에서 정의했던 H_V, V_H 등을 관찰할 수 있다. 실험적으로 사슬이 단단한 고분자에 적용되어 회전확산 계수를 측정하였다.

4-2-3 고분자의 내부 운동

\vec{q} 값이 intramolecular distance에 상응하면 피이크의 또 다른 넓어짐이 생긴다. 실험적으로는 우선 $\Delta\omega_{1/2}$ 과 산란각의 관계를 조사하여 윗식의 병진 확산관계를 벗어나는 산란각을 결정함으로써 분자내부의 이완 운동이 산란에 미치는 영향을 조사할 수 있다²³.

4-2-4 분자전체의 운동

만일 모든 용질의 분자들이 평균속도가 영이 아닌 속도로 움직인다면, (예를들면 전기장의 영향하에) 주파수의 변화를 측정하여 이동 속도를 결정할 수 있다.

$$\omega - \omega_0 = \pm \vec{q} \cdot \vec{v} = \pm 2qv \cos \phi \sin \frac{\theta}{2}$$

ϕ 각은 \vec{q} 와 \vec{v} 가 이루는 각이다.

전기장하에서 움직일 경우,

$\vec{v} = \mu E$ 이며 고분자의 전하 및 그 크기에 따라 이동성이 달라진다. 만일 동시에 friction coefficient를 측정한다면 입자의 전하량도 알 수 있게 된다.

결과적으로 유사 빛산란법은 고분자의 확산계수를 빨리 측정할 수 있는 좋은 방법이며 온도의 함수로서 병진 확산계수를 측정하면 Stokes-Einstein 관계에 따라 hydrodynamic radius R_h 도 결정할 수 있게 된다²³.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$$

지금까지 살펴본 빛 산란법은 결국 산란을 일으키는 불균일성은 무엇이며 이것들을 어떻게 분자 수준의 인자로서 해석을 하고, 구조와 성질을 이해하는데 도움을 찾을 수 있을 것인가에 기초하고 있다. 간단히 산란을 일으키는 요인을 정리하면 다음과 같다.

- 1) 밀도 요동(density fluctuation)
- 2) 비등방성 원소 또는 부분의 광축의 배향의 상관 관계
- 3) 국부적인 비등방성의 요동
- 4) 광 회전(optical rotation)

고분자의 경우 광회전은 별 중요성이 없으나 역정 또는 생물 고분자에 있어서는 고려되어야 한다. 밀도 요동은 모든 고분자에서 다 일어나고 극단적으로는 2성분 이상의 복합체를 들 수 있고, 광축의 배향의 상관관계는 구정과 같은 비등방성 거대 구조에서 나타나고, 결정성 고분자의 질서도가 감소할 때는 전체적인 배향의 상관 관계는 없으나 국부적으로 비등방성이 나타나게 된다.

참 고 문 헌

1. J.M. Cowley, "Diffraction Physics" North-Holland/American Elsevier 1975.
2. G.L. Wilkes, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, **C**, **10(2)**, 149-261(1974).
3. B. CHU, "Laser Light Scattering", Academic Press, New York(1974).
4. S.L. Samuel and. G.L. Wilkes., *J. Polym.*

- Sci.*, **C**, **43**, 149(1973).
5. P. Erhardt and R.S. Stein, *Appl. Polym. Symp.*, **5**, 113(1957).
6. C. Picot, G. Weill and. H. Benoit, *J. Polym. Sci.*, **C**, **16**, 3973(1968).
7. R.S. Stein and G.L. Wilkes, in "Anisotropy of Polymers" (I.M.Ward ed.) Appl. Sci. Pub., Essex. (1975).
8. H.D.Keith and F.J. Padden Jr., *J. Appl. Phys.*, **35**, 1270(1964).
9. S.B. Clough, R.S.Stein and C. Picot, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **9** 1147(1971).
10. R.S. Stein, *Appl. Polym. Symp.* **20**, 347 (1973).
11. T. Hashimoto and R.S. Stein, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **9**, 1747(1971).
12. R.S. Stein and W. Chu, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **8**, 1137(1970).
13. R.J. Samuels, *J. Polym. Sci.*, **C**, **13**, 37 (1966).
14. S.H. Lee Thesis, Univ. of Strasbourg, France (1981).
15. R.S. Stein, *J. Polym. Sci.*, **B**, **9**, 747(1971).
16. P. Debye and A.M. Bueche, *J. Appl. Phys.*, **20**, 518(1949).
17. G.L. Wilkes and R.H. Marchessault, *J. Appl. Phys.*, **37**, 3947(1966).
18. E. Beebe and R.H. Marchessault, *Ibid*, **35**, 3182(1964).
19. M. Moritani, T. Inoue, M. Motegi, and H. Kawai, *Macromolecules*, **3**, 433(1970).
20. M. Goldstein and E.R. Michalek, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1450(1955).
21. B. Berne and R. Pecora, "Dynamic Light Scattering", John Wiley, New York(1976).
22. H.Z. Cummins and E.R. Pike, "Photon correlation and light heating spectroscopy", Plenum Press, New York(1974).
23. I.L. Fabelinskii, *Macromolecules*, **12**, 305 (1979).