

## 중성자 산란과 고분자 과학에의 기여

# Neutron Scattering and Its Contribution to Polymer Science

이 석 현\*

### 1. 머리말

고분자 구조 연구에 있어서 지난 40여년 동안 X-선 및 빛 산란법이 주로 이용 되어 왔으며 그 기여는 대단히 컸다고 볼 수 있다. 최근 5년 동안에는 새로이 중성자 산란법이 발전되어 지금까지는 불가능 했던 bulk 상태에서의 고분자의 conformation 연구와 bulk rubbers에서의 chain dynamics 등의 연구가 활발히 진행되고 있다.

중성자는 질량이 1 au이고 전하를 띄지 않으며 스핀  $I = \frac{1}{2}$ 을 갖는다. 중성자의 에너지는 질량과 파장의 함수로써 표현되며, 열평형에 있는 중성자의 온도를 변화시킴으로써 그 에너지가 1~500meV인 빛을 얻을 수 있다. (예를 들면, 파장이 5Å인 중성자는 에너지가 4meV(300J/mol 또는 23cm<sup>-1</sup>)가 된다. 따라서 주어진 파장에서 중

$$E = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m\lambda^2} = \frac{3}{2} kT$$

성자의 운동에너지는 전자파의 광자에너지에 비하여 훨씬 작음을 볼 수 있다.

한편, 중성자 산란은 다른 빛들의 산란과 비교할 때 그 고유의 특징을 가지고 있으며 특히 다음 두가지 점에서 강조 되고 있다.

첫째는, 중성자의 파장이 10~15Å 범위에 드는 빛의 이용이 가능해진 사실이다. 위의 파장

범위는 빛산란이나 X-선 산란으로는 도달하기 어려운 부분을 가능케 해 준다(Fig. 1). 산란 현상은 전보<sup>1</sup>에서의 빛산란과 마찬가지로 산란 벡터  $\vec{q}$ 로써 특징지어지며 중성자 산란은 wave vector가 10<sup>-3</sup>Å<sup>-1</sup>~1Å<sup>-1</sup>인 범위를 포함하고 있다.

둘째는 중성자는 전자에 의해서는 별로 산란되지 않으며 그들의 주요한 상호 작용은 원자핵과에 있다. 이들 작용은 서로 다른 동위원소에 대해서 다른 산란 진폭을 초래하기 때문에 고분자의 사슬에 표지를 달기가 용이해진다. (예를 들면 수소를 중수소로 치환함에 의해서) X-선을 이용할 경우는 표지를 달기 위해서 화학적 성질이 다른 무거운 원소를 붙여야 되고 이로인해 다른 사슬들과의 분리 영향이 뒤 따르기 때문에 중성자 실험의 출현은 고분자 구조 연구에 새로운 장을 열었다고 볼 수 있다.

본 논고에서는 전보의 빛산란법에 이어 중성자 산란의 기본적 배경과 특히 고분자 연구에 관련이 있는 small angle neutron scattering법과 quasi elastic scattering 법을 중심으로 그들의 응용 및 지금까지 발견된 새로운 사실들을 살펴

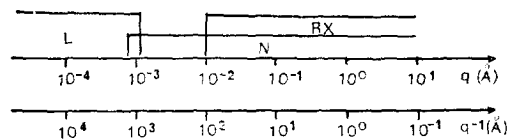


Figure 1. The magnitude of scattering vectors accessible in light, x-ray and neutron scattering

\*아주 대학 화학과 (Suck-Hyun Lee, Chemical Engineering Department, College of Engineering, Ajou University, Suwon, Korea)

### 2-3. 중성자 산란의 종류

중성자와 원자핵의 충돌에서 중성자는 흡수되거나 산란되며 그 성격에 따라 다음 3가지 종류의 실험이 가능하다.

#### 2-3-1. 중성자 탄성 간섭 산란

X-선 산란이나 Rayleigh-산란과 유사하며 결정구조나 분자량  $R_g$ (radius of gyration) 등의 연구에 적용된다. 단지 하나의 차이점은 빛산란은 굴절율의 차, X-선 산란은 전자밀도의 차, 중성자 산란은 수소와 중수소의 산란단면 차에 기초하기 때문에 단일 수소화된 물질에 2~3% 정도의 중수소화된 고분자를 혼합 분산시킬 수 있으면 빛이나 X-선 산란과는 달리 진한 농도나 bulk 상태의 연구도 가능하다.

#### 2-3-2. 중성자 유사탄성 산란

중성자 유사탄성 산란은 중성자가 작은양의 에너지를 교환하여 고분자의 준평진 운동이나 회전 운동을 일으킬 때 관측되며 이러한 운동(시간단위로  $<10^{-9}$  seconds)은 탄성 피크의 소위 Doppler 넓어짐을 초래한다. 물론 준평진 운동은 용액이나 고무에서 가능하고 결정성이나 유리상태의 고분자에서는 side group의 회전운동에 의하여 피크가 넓어진다. 수소화된 고분자 시료로부터는 비간섭 산란 법칙이 관측되고 한 원자의 이동에 연결되어 있는 self correlation 함수만이 관계하며, 중수소화된 시료로부터는 서로 다른 원자들의 pair correlation 함수에 주로 연결되어 간섭 산란을 볼 수 있다.

#### 2-3-3. 중성자 비탄성 산란

Raman 분광법에 대응되는 산란으로 수소화된 시료는 고분자의 진동 스펙트럼인 비간섭, 비탄성 산란을 일으키나 그 분광학적 선택 규칙은 중성자에 의해서는 모든 진동 형태가 활성화 되고 모든 위상각이 관측된다는 점에서 차이가 있다. 본 논고에서는 탄성 간섭산란의 응용 및 이에 의해 얻어진 실험적인 사실들을 소개하는 것으로

만족하려 한다.

### 2-4. 중성자 탄성 간섭산란

수소화된 medium 내에 있는 고립된 고분자 사슬에 의해 산란된 세기는 일반적으로 다음과 같이 표현된다.

$$I(q) = K \cdot M_w \cdot C_D \cdot \nu^2 P(q)$$

$K$ 는 기기에 따른 상수이며  $C_D$ 는 중수소로 표지를 단 고분자의 농도( $g/cm^3$ )이고  $\nu^2$ 은 단위 질량당의 대비인자로서 빛산란에서의 굴절율 증가도와 동일하며  $P(q)$ 는 사슬 내부의 상관 관계를 나타내는 form factor로서 일반적으로 다음의 2개의  $q$ 값 범위에서 고찰된다.

#### a) Guinier 범위

이 범위에서는  $q \cdot R_g \ll 1$ 이 되며 산란강도는 다음과 같이 근사적으로 나타낼 수 있다.

$$I(q) \sim \nu^2 \cdot M_w \cdot C_D (1 - q^2 R_g^2) \sim \nu^2 \cdot M_w \cdot C_D \cdot \exp[-q^2 R_g^2 / 3]$$

따라서 이 범위에서 form factor를 분석하여  $R_g$ (radius of gyration)과 절대 산란강도를 측정하여 무게 평균 분자량을 구할 수 있다.

#### b) 중간 범위 ( $\frac{1}{R_g} \ll q \ll \frac{1}{a}$ )

산란벡터  $q$ 값이 고분자의  $\frac{1}{R_g}$ 보다는 훨씬 크고 persistence length  $a'$ 의 역수 보다는 훨씬 작은 범위를 가리킨다. 산란 강도는 일반적으로 다음과 같이 표현된다.  $I(q) \sim \frac{1}{q^p}$

$p$ 는 고분자의 conformation에 따라 변하는 상수이다. 예를 들면,  $p=1$ 이면 막대형;  $p=\frac{5}{3}$ 이면 '좋은 용매'에서의 고분자 사슬;  $p=2$ , gaussian 사슬;  $p=4$ , hard sphere에 상응한다.

한편, 위의 중간 범위에서는  $p$ 는 2개의 값을 가질 수 있으며 특정 길이  $\xi$ (screening length)에 대응하는 교차점에서의 산란벡터  $q^*$ 를 정의하여,  $\xi$ 보다 큰 거리에서는 전체적인 고분자 conformation을 그리고 더 작은 거리에서는 short range interaction만을 주로 관측하게 된다.

보기로 한다.

## 2. 중성자 산란 현상

### 2-1. 운동량 전달<sup>2,3</sup>

중성자가 갖는 에너지는 작기 때문에 진동양자와의 에너지 교환이 있게 되어 산란된 중성자의 에너지가 변경된다. 따라서 산란된 파의 wave vector를 계산할 때는 운동량과 에너지 사이의 보존의 법칙을 고려하여야 한다.

초기 중성자 및 산란된 파의 파장과 속도가 각각  $\lambda_0, v_0$ 와  $\lambda, v$ 이고 산란각이  $\theta$ 일 때 에너지와 운동량 보존에 의해 다음 식이 만족된다.

$$\Delta E = \frac{1}{2}m(v^2 - v_0^2) = \hbar(w - w_0)$$

그런데  $k = \frac{w}{v} = \frac{mv}{2\hbar}$  이므로

$$\Delta E = \frac{2\hbar^2}{m}(k^2 - k_0^2)$$

따라서  $q$ 의 크기는

$$q = (k^2 + k_0^2 - 2k_0 \cdot k \cos\theta)^{\frac{1}{2}} \\ = \left[ 2k_0^2 + \frac{m\Delta E}{2\hbar^2} - 2k_0 \left( k_0^2 + \frac{m\Delta E}{2\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta \right]^{\frac{1}{2}}$$

윗식은  $\Delta E \cong 0$ 일 때는 즉 탄성 산란이나 유사탄성 산란에서는,  $q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$ 로 된다.

그리고  $q$ 값에 대한 비탄성 산란 효과를 피하기 위해서는 작은 산란각( $\cos\theta \sim 1$ )에서 실험을 해야만 한다.

### 2-2. 중성자 산란과 대비(contrast)의 개념<sup>4</sup>

원자핵은 그 크기가 중성자의 파장보다 훨씬 적어서 중성자에 대한 '원자산란인자'(atomic scattering factor)는 등방성이고 산란각에 무관하게 되며 '산란길이'라는 단일 값 'b'로써 표시되고 있다. 흔히 중성자산란은 "산란단면"(scattering cross-section)으로 기술되고 있으나 원자핵과의 상호작용에 따라 b값은 음·양 또는 실수·복소수등이<sup>5</sup> 가능 하기 때문에 b값을 고려하여야 한다(b는 빛산란에서 polarizability  $\alpha$ 의 역할을 한다)

서로 다른 원자핵에 의해 산란된 중성자사이

의 간섭을 연구할 때는 서로 다른 동위원소, 핵의 스핀상태가 다를 경우, 중성자의 스핀상태가 다를 경우 등을 고려하여 진폭을 계산해야만 된다. 일반적으로 산란은 두가지 성분으로 분리된다. 간섭산란(coherent scattering)은 산란된 중성자의 위상의 간섭이 따르며, 기하학적 구조에 대한 정보를 얻을 수 있는 산란이고, 비간섭산란(incoherent scattering)은 여러종류의 동위원소가 있거나 스핀의 배향상태가 무질서 할 경우 진폭의 요동에 의한 산란이며 산란 벡터  $\vec{q}$ 에 무관한 단지 uniform background를 가져오는 산란이다. 위 두성분의 산란 단면은 다음과 같다.

$$\sigma_{co} = 4\pi \langle b \rangle^2$$

$$\sigma_{inco} = 4\pi (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)$$

중성자 산란의 큰 장점의 하나는 수소와 중수소의 산란단면에 큰 차이가 있는 것이다. 즉 수소의 비간섭 산란단면

$$\text{수 소} : \sigma_{inco} = 81.5, \quad \sigma_{co} = 1.76$$

$$\text{중수소} : \sigma_{inco} = 7.6 \quad \sigma_{co} = 5.6$$

이 매우 크고 중수소의 간섭 산란단면이 크기 때문에 중수소로 치환된 분자와의 혼합 용액을 이용하여 대비를 변화 시킬 수 있으며 아주 좋은 대비 상태를 얻을 수도 있다. 실험적으로는 작은 산란각에서는 측정하는 상관 거리가 원자 상호간의 거리보다 훨씬 크기 때문에 국부적인 원자 밀도는 일정하다는 가정을 받아들일 수 있으며, 따라서 2성분 이상의 계에 있어서는 산란단면이 몰 부피의 비로써 표현되고

$$\left( b_{1co} - b_{2co} \frac{V_1}{V_2} \right)^2$$

이 관계가 대비(contrast)를 반영하게 된다. 예를 들면, 용매의 중수소화 정도를 변화 시키거나, 계의 한성분과의 대비가 영이되는 용매를 선정하여 어느 한 성분(가령 블록 공중합체의 한 블록)의 간섭 산란을 막아 버리면 다른 한 성분만의 물리적인 양 측정이 가능해지며, 대비를 변화시킬 수 있는 가능성 때문에 생물 고분자 즉 비루스, 단백질 등의 입자의 구조 연구에도 매우 큰 역할을 하게 된 것이다.

도를 변화 시킬 경우 어떤 교차점이 발견 되어야 한다. 실험적으로는 산란 강도는 단순히 pair correlation 함수의 Fourier 변환과 같다는 사실을 상기 한다면, 진한 용액에 분산된 하나의 고분자 chain의 연구나, 용액 전체의 연구를 따로 따로 수행할 수 있으며, 이렇게 하여 농도의 영향을 조사할 수 있었다.

Farnoux et al.<sup>9</sup>은 폴리 스티렌을 CS<sub>2</sub> 용매에 녹여 중수소화된 것과 수소화된 고분자의 총농도가 중간인 경우와 진한 경우( $c > c^*$ )로 나누어 조사하였다. 그 결과  $q$ 값이  $q^*$ 보다 작으면  $\nu = \frac{3}{5}$ 으로 제외된 부피 영향이 나타나고,  $q > q^*$ 에서는  $\nu = \frac{1}{2}$ 로 되는  $q^*$ 를 관측 하였으며  $q^*$ 값은  $R_G^{-1}$ 에서  $a^{-1}$ 까지의 범위에서는 농도가 진해질수록 증가하였다. 위의  $q$ 값의 중간값 범위에서는

$$I(q) \propto \frac{1}{q^2 + \xi^{-2}}$$

의 거동을 보이며  $\xi$ 는 screening length로서<sup>15</sup> Edwards에 의해 정의되었던 양으로 어떠한 2개의 고분자 단위 사이에 제외된 부피 영향이 나타나지 않는 임계 거리를 가리킨다.  $\xi$ 값의 농도와 온도에 따른 변화 연구는 고분자 용액의 중간 농도 부분을 이해하는데 많은 기여를 하고 있으며, 사실<sup>16</sup> De Gennes은 용액을  $\xi$ 크기의 blob의 집합체로 취급하여 상호작용을 고려하지 않고 있다.

한편, 지금까지 중간 농도를 다루는 이론은 주로 2개가 있다.

하나는 Flory, Huggins, Edwards에 의해 발전된 이론으로

$$R_G^2(c) \propto M \text{ 이 성립하며}$$

다른 하나는 DeGennes의 "scaling law approach"로서

$$R_G^2(c) \propto MC^{-2} \text{을 예측한다.}$$

CS<sub>2</sub> 용매에서의 폴리 스티렌 용액의 중성자 산란 실험 결과는 scaling law의 결과가 만족됨을 보여 주며 이 사실로부터 삼투압을 농도의 함수로 조사하게 되었는데 이 결과 역시 scaling law가 실험 결과와 가장 좋은 일치를 보여 주었다. 그리고 screening length  $\xi$ 의 농도에 대한 관계식도  $\xi \sim c^{-1/2}$ <sup>17,18</sup>으로 scaling law 결과를 지지 하였다. (Flory Huggins, Edwards의 이론에 의하

면  $\xi \sim c^{-1/2}$ 이 예측된다)

한편,  $\theta$ -온도 근방에서의 온도에 따른 사슬 크기의 변화는 cyclohexane에 polystyrene을 용해 시킨 용액의 경우 다음과 같았다.

$$R_G \sim \left( \frac{T-\theta}{\theta} \right)^{(0.125 \pm 0.005)}$$

$$\text{그리고 } \xi \sim \left( \frac{T-\theta}{\theta} \right)^{(-0.25 \pm 0.01)}$$

위 결과를 이용하여  $R_G$ 와  $\xi$ 를 다시 표현하면,

$$R_G^2(c) \sim M c^{-1} \left( \frac{T-\theta}{\theta} \right)^2$$

$$\text{그리고 } \xi^2 \sim c^{-1} \left( \frac{T-\theta}{\theta} \right)^{-2}$$

따라서 upper critical  $\theta$  point에서 상분리가 일어나는 고분자 용액에 있어서는 다음 3가지 부분으로 나누어 볼 수 있다.

- i) 묽은 용액  $c < c^*$ ,  $\langle r^2 \rangle \sim n^1$
- ii) 중간 "  $c \geq c^*$   $\langle r^2 \rangle \sim nl$
- iii) 진한 "  $c \gg c^*$   $\langle r^2 \rangle \sim nl^2$

### 3-4. 가교된 고분자

음이온 중합에 의해 고분자를 합성하고 끝의 활성화된 음이온을 작용기가 많은 시료로 치환시켜 불활성으로 만든 후 이들을 3차원적으로 가교시켜, 가교점 사이의 길이가 거의 일정한 이상적인 망을 얻을 수 있다. 중합 반응의 종료단계에 중수소화된 단위체를 소량 첨가시켜 몇몇 사슬을 중수소화 시킨후 용매에 의해 swelling시켜 그 정도에 따라  $R_G$ 값의 변화와 가교점의 통계적인 분포를 조사할 수 있다.

실험 결과에 의하면,  $R_G$ 값은 전체 부피 변화의 세제곱근에 비례하여 증가하지는 않았으며 가교점들의 간격도 gaussian 통계 분포를 따르지 않는 것으로 나타났다. 이 사실은 고무의 탄성 이론에서 흔히 이용되는 network 사슬의 Gaussian 분포나 "affine" 변형의 가정의 타당성 문제를 제기하고 있으며 앞으로 더 많은 연구 결과를 기대하여 본다.

한편 가교 반응 전후에 즉 고립된 하나의 고분

### 3. 고분자 연구에의 응용

앞서 살펴 보았던 좁은 각에서의 중성자 간섭 산란법을 고분자에 적용하여 얻어진 결과를 고체상태, 묽은 용액, 중간과 진한 용액 등으로 나누어서 소개한다.

흔히 고분자의 chain conformation을 다루는 이론에서는 다음의 3부분을 구별하고 있다<sup>7</sup>.

#### a) 매우 묽은 용액

이 때는 사슬들은 서로 중첩됨이 없이 용매에 의해서 서로 서로 잘 분리되어 있게 된다.

#### b) 중간 농도용액(semi-dilute 또는 intermediate concentration)

사슬들이 서로 중첩되기 시작하나 아직도 용매의 분율이 높은 농도의 용액으로 농도의 요동이 심하다.

#### c) 매우 진한 용액

용매의 분율은 작고 사슬들의 중첩이 대단히 큰 용액으로 bulk 상태까지 포함시키기도 한다.

묽은 용액에서는 주로 빛산란이나 점도 측정 등에 의해 개개의 사슬들의 크기를 조사 하였으며 중성자 산란은 그 고유의 장점을 살려서 bulk 상태나 중간농도에서 측정이 대부분이었다.

### 3-1. 고체 상태에서의 고분자 사슬

수소화된 고분자에 분자량이 같고 거의 monodisperse 하고 중수소화한 고분자를 2~4% 정도 첨가하여 중성자 산란 강도를 측정한다. 중수소 고분자의 농도가 영이 되도록 결과를 외삽하여 다음의 결과를 얻었다.

첫째, 두번째 virial 계수  $A_2=0$ 으로 고분자 사슬간의 상호 작용이 없으며

둘째, bulk 상태에서의 고분자의  $R_G$ 는 분자량의 제곱근에 비례하여  $(R_G^2/M)^{1/2}$  값은 상수로

Table I. Dimensions of polymers in the bulk

	$\{ \langle R_G^2 \rangle / M_w \}^{1/2} \text{nm}$
Polystyrene	2.75
Poly(methyl methacrylate)	3.10
Polyethylene	4.6
Poly(ethylene oxide)	4.7

나타났다(Table I)<sup>10-14</sup>.

세째, 위의 측정 결과는  $\theta$ -용매에서의 측정치와 일치 하였으며 Form factor인  $P(q)$ 는  $q$ 값이 상당히 큰 부분까지 Gaussian 사슬에 대한 기대치와 일치하였다.

이상의 결과로부터, bulk 상태에서도  $\theta$ -용매에서와 마찬가지로 제외된 부피 영향(excluded volume effect)은 나타나지 않고(서로 가리워 지기때문) random flight 통계를 따른다는 Flory<sup>8</sup>의 가정을 실험적으로 확인하였을 뿐만 아니라, 무정형 고분자의 유리 상태에서는 2~3Å의 크기를 넘어서면 국부적인 질서도는 없음을 알 수 있다.

### 3-2. 묽은 용액에서의 고분자 사슬

실험적으로 수소화된 용매에 중수소화된 고분자를 또는 중수소화된 용매에 수소화된 고분자를 용해시켜 연구할 수 있으며, 얻을 수 있는 연구 결과의 가능성을 언급한다.

a)  $\theta$ -용매에서 실험을 하면  $\langle R_G^2 \rangle^{1/2}$ 과 사슬의 단단한 정도를 가리키는 "persistence length"  $a'$ 를 구할 수 있다.  $q$ 값을 산란각이나 중성자의 파장에 따라서 변화 시킴으로써, 산란 강도를  $q$ 값의 함수로 측정하여 구한다.

#### b) 좋은 용매에서의 실험

Flory는 고분자 사슬의 끝과 끝의 제곱 평균 길이를 제외된 부피 지수  $\nu$ 의 함수로 나타내었다.

$$\langle r^2 \rangle = n^{2\nu} l^2$$

좋은 용매에서  $\nu$ 값은  $\frac{3}{5}$ 이 되는데 중성자 산란 실험결과 확인 되었으며 또한 제외된 부피의 영향이 나타나기 시작하는 최소의 chain segments의 수  $n_c$ 를 실험적으로 측정할 수 있었다. 물론  $n_c$ 값은 온도의 함수로써  $\theta$ -온도에서의 떨어진 정도에 따라 달라지게 된다.

### 3-3. 중간 농도 및 진한 농도의 용액에서의 고분자 구조

제외된 부피 지수  $\nu$ 값은 묽은 용액(good solvent)에서 bulk까지는  $\frac{3}{5}$ 에서  $\frac{1}{2}$ 까지 변하므로 농

기를 기대해 본다.

### 참 고 문 헌

1. 이석현, polymer (Korea), 6, 287(1982).
2. Geoffrey Allen and A. Maconnachie, *Brit Polym J.*, 184p(1977).
3. A. Maconnachie and R.W. Richards, polymer, 19, 739(1978).
4. L.M. IONESCU, Thesis, univ. of strasbourg, France (1976).
5. J.M. Cowley, "Diffraction physics" North-Holland/American Elsevier 1975.
6. J.M. Guenet and C. picot, *Macromolecules*, 14, 309(1981).
7. G. weil, "Chimie Macromoleculaires," GFP (1981).
8. D.J. Flory, "principles of polymer chemistry," Cornell univ. press Ithaca, N.Y. (1953).
9. B. Farnoux,; M. Daoud; D. Decker, G. Jannink and R. ober, *J. de physique* 36, 535(1975).
10. J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J.S. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot; J. Cloizeaux., *Macromolecules*, 863(1974).
11. R.G. Kirste, W.A. Kruse, K. Ibel., polymer, 16, 120(1975).
12. J. Schelten, D. Ballad, G.D. Wignall, G. longman and W. Schmatz., polymer, 17, 751(1976).
13. H. H. Beniot, D. Decker, J.S. Higgins, C. Picot, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink and R. ober., *Nature*, 245, 13(1973).
14. D. Ballard, J. Schelten and D.G. Wignall., *Em. Polym. J.*, 9 965(1973).
15. S.F. Edwards., *Proc. Phys Soc.*, 85, 613 (1965) (London).
16. P.G. de Gennes, "Scaling Concepts in polymer physics" cornell univ. press(1979).
17. M. Daoud, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Beniot R. Duplessix, C. Piwt. and P.G. de Gennes, *Macromolecules*, 8, 804(1975).
18. J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, *J. Chem. Phys*, 57, 290(1972).
19. M. Daoud and G. Jannink., *J. de physique*, 37, 973(1976).
20. H. Benoit, D. Decker, R. Duplessix, C. Picot, R. Rempp, J.R. Cotton B. Farnoux, G. Jannink, R. ober., to be published
21. D.M. Sadler and A. keller, *Polymer* 17, 37(1976).
22. D.M. Sadler and A. keller, *Macromolecules*, 10, 1128(1977).
23. J.S. Higgins, R.E. Ghosh, G. Allen, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Weill., *Chem. Phys. Cettess*, 38, 577(1976).
24. J.S. Higgins, R.E. Ghosh and G. Allen, *Chem. Phys, Letters, to be published.*