

중성자빔이용연구

Neutron Beam Applications

소각중성자산란법을 이용한 블록공중합체의

질서-질서 전이 연구

Studies on the Order-Order Transition of Block Copolymers
Using Small Angle Neutron Scattering

연구수행기관

서울대학교

과학기술부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “중성자빔 이용 연구” 과제 (세부과제 “소각중성자산란법을 이용한 블록공중합체의 질서-질서 전이 연구”)의 최종보고서로 제출합니다.

2003. 6. 30.

연 구 기 관 명 : 서울대학교

연 구 책 임 자 : 차 국 헌

연 구 원 : 이 동 규

박 문 정

이 대 원

요 약 문

I. 제 목: 소각중성자산란법을 이용한 블록공중합체의 질서-질서 전이 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구는 모과제인 “중성자빔 이용 연구”의 일환으로 PS와 PI로 이루어진 이종블록공중합체 용액에서 용매의 성질에 따라 달라지는 모폴로지를 규명하는 것이 최종 목표이다. 단순한 블록공중합체 용액의 경우 모폴로지를 결정짓는 중요한 성질들은 상대적으로 잘 알려져 있다. 체계적인 연구를 통해 그동안 다양한 화학적으로 다른 이종블록공중합체 시스템에 관한 평형 상태가 연구되었으며, 이러한 상들은 실제 이론적 예측과도 정확히 일치하였다. 그러나 블록공중합체 용액 시스템에 관한 연구는 아직 활발히 이루어지지 않고 있으며 최근의 산업 응용 사례에서는 이러한 연구를 통한 가공성이나 물성을 필요로 하고 있다. 때문에 새로운 기술의 진보를 이루어내기 위해서는 블록공중합체 용액시스템에 관한 이해를 필요로 하며 그들이 관계된 모폴로지에 관한 연구도 필수적이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

상온에서의 체심입방구조/육각근접격자 혼합 구조가 온도를 증가시킴에 따라 면심입방구조/육각근접격자로의 전이를 보였으며 이러한 면심입방구조와 육각근접격자는 온도를 더 증가시킴에 따라 각각 육각성형의 원기둥으로 질서-질서 전이를 일으켰다. 또한 PS-dPI 이종블록공중합체를 이용한 SANS 실험을 통해 면심입방구조로부터 무질서로 또는 육각성형의 원기둥으로부터 무질서로의 두 가지의 질서-무질서 전이를 보였다.

IV. 연구개발결과

PS-PI 이종블록공중합체 용액이 보이는 질서-질서 전이 거동의 온도 의존성을 확인하였다. 정렬된 구조에서의 결정 상수와 정렬화 순서에 관한 정보를 얻을 수 있었으며 이를 통해 다양한 정렬된 구조간의 자유에너지 차이를 확인과 질서-질서 전이의 원리를 설명할 수 있었다. 또한 미세한 모폴로지 변화를 자세히 알아보기 위해 한쪽 블록이 중수소로 치환되었다. 이를 통해 미셀의 모양에 관한 정보와 미셀이 차지하는 부피 분율 등을 계산할 수 있었으며 결과적으로 질서-무질서 전이 후의 고분자 용액의 용액 거동을 정량적으로 설명할 수 있었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구를 통해 여러 블록공중합체의 용액 성질과 그 미세 구조를 SANS를 통해 규명함으로써 고분자 관련 산업 분야의 중성자 연구 원천기술을 확보할 수 있게 되었다. 이를 통해 관련 산업분야의 새로운 연구 기반을 마련하는데 기여할 것이라고 생각한다. 본 연구진이 가지고 있는 외국의 중성자 관련 연구소, 특히 미국의 NIST에서의 SANS 실험 경험과 데이터 분석법 및 코드 등을 토대로 중성자 관련 제반 연구 수행능력을 갖추어 동시에 국내 고분자 분야의 중성자 관련 연구를 촉진시킴으로써 향후 하나로에서의 원활한 SANS 실험이 이루어지는 데 기여할 것으로 기대된다.

S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Research Title: Studies on the Order-Order Transition of Block Copolymers Using Small Angle Neutron Scattering

II. Purpose and Importance of the Research

This research is a sub-project of "Neutron Beam Applications". The purpose of this research is to investigate the effect of the addition of selective solvents to a block copolymer since it can significantly expand the range of accessible self-assembled morphologies. These phase transitions are typically dictated by complex energetic and entropic contributions to the free energy. However, the detailed process and mechanism of the transition between the ordered phases have not been thoroughly understood. Here, we report the detailed study of the thermoreversible OOT and ODT in block copolymers

III. Research Scopes

In present study, the order-order transition of a symmetric styrene-isoprene (SI) diblock copolymer in a styrene-selective solvent was investigated. Information on the lattice parameter for the ordered planes, the interplanar distance, and the stacking sequence was extracted from these experimental data and this endeavor enables us to define the free energy difference among the ordered micellar phases. In order to understand the subtle morphological changes in detail, one of the diblock copolymer is deuterated. The change of the core size upon change in temperature is monitored by SANS and the detailed explanation for the ODT is given.

IV. Research Results

We collected materials about foreign SANS instruments as well as acquired the data acquisition and analysis softwares of the HANARO SANS data. And then, the thermoreversible OOT and ODT are studied. With the increase in temperature, unusually, the mixed fcc/hcp phase transforms into the mixture of bcc and hcp phases and those two intermediate ordered phases are concomitantly transformed into the cylinder phase. Based on these results, we have located the low-energy pathway among fcc, hcp, bcc, and cylinders. Using SANS, the decrease in the core size with increase in temperature is also monitored and from the model fits, the disordered state above the ODT is consistent with the proposed disordered micelle state.

V. Usage of Research Results

Based on SANS data of block copolymer solutions, it will be possible to launch the effective operation of HANARO SANS. This research will also provide general understanding of the application range of SANS instruments for the solutions of block copolymers. We believe that our research will be a great contribution to future research as well as industry.

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Current Status of Related Research Fields	3
3. Research Scope and Results	5
4. Achievements and Contributions of Research	30
5. Usages of Research Results	35

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	1
제 2 장 국내·외 기술개발 현황	3
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	5
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 관련 분야에의 기여도	30
제 1 절 연도별 연구 목표 및 달성도.....	30
제 2 절 관련 분야에의 기여도.....	34
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	35
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술정보	37

제 1 장 연구개발과제의 개요

소각중성자산란(Small-Angle Neutron Scattering, SANS)은 나노 영역(1 nm - 100 nm)의 물질구조를 측정하는 실험방법으로서 고분자 및 생체 분자자기조합물질, 단백질, 나노 기공물질, 나노 자성물질, 금속-세라믹재료 응집 물질 등의 연구에 광범위하게 사용되고 있다. 특히 최근 들어 미세상구조의 블록 공중합체가 감압성 접착제, 고강도 플라스틱, 윤활유, 촉매 첨가제, 분리막, 그리고 다양한 자동차 부품으로 사용되어지고 있다. 이러한 물질들은 두 가지 혹은 그 이상의 화학적으로 다른 고분자 사슬을 단일 분자에 결합시킴으로서 가능하다. 일반적으로 블록 구성요소가 열역학적으로 양립하지 않기 때문에(incompatible) 단일 고분자의 블렌드의 경우 거대상분리가 일어나는 반면 블록 공중합체의 경우 그 연결성 때문에 거대상분리(macroscopic phase separation)가 억제되고 각 블록을 각각의 도메인으로 분리시키는 경향을 띤다. 이러한 상분리가 1-100 nm 단위로 일어나기 때문에 이를 미세상분리(microscopic phase separation)라고 일컬으며 다양한 블록을 사용함으로써 원하는 물리적 성질을 띠는 물질들을 구현할 수 있다. 예를 들어 상업적으로 중요한 열가소성의 탄성중합체는 glassy하고 rubbery한 블록을 모두 가지고 있으며 상온에서 glassy한 도메인이 물리적 가교를 만들다가 온도가 증가함에 따라 가교된 부분이 녹으면서 열가소성의 과정을 거치는 것이다. 또한 플라스틱에 블록공중합체를 첨가하는 경우 강도나 충격에 대한 저항도를 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 콜로이드 안정화 특성을 응용하여 표면특성을 향상시킬 수도 있다. 그리고 블록 공중합체가 만들어내는 다양한 모폴로지(morphology)는 물리적, 기계적, 광학적, 전기적, 그리고 barrier property를 조절할 수 있는 나노 구조의 물질을 만들 수 있다는 데 큰 의미가 있다.

특히 자기 조합 나노 물질에서 소각중성자산란 장치가 매우 유용한 이유는 동위원소간의 중성자 산란강도가 매우 달라 적절한 동위 원소를 치환하여 사용할 경우, 물질의 화학적인 성질을 유지하면서 내부 계면간의 중성자산란 길이 밀도 분포를 조절할 수 있어, 내부 계면을 선택적으로 볼 수 있다는 점 때문이다. 특히, 수소(H)와 중수소(D)의 중성자산란강도가 매우 다

르다는 사실은 고분자와 같이 수소의 함량이 매우 높은 물질 내의 계면 구조를 연구하는데 매우 중요한 역할을 한다. 즉, SANS는 구성분자간의 전자 밀도 차이를 이용한 소각 X선 산란 장치 (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS)와 달리 선택적인 중성자 치환에 의해 한쪽 분자를 라벨링하는 방법을 사용하기 때문에 전자밀도 차가 적어서 SAXS로는 연구가 불가능한 시스템에도 응용 가능한 장점이 있다. 따라서 이러한 사실을 이용하여 자기 조립성 블록 공중합체의 물리적 성질에 관한 연구를 수행하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

재료 연구에는 물질의 원자 수준의 정적, 동적 미시구조에 대한 정보가 필수적이고, 이를 위해 중성자, 방사광, X-선 및 레이저와 같은 다양한 방사선 탐색자 (probe)가 이용되고 있다. 특히 중성자는 다른 방사선 탐색자에 없는 고유의 산란 특성을 가지고 있어, 다른 분광법으로는 얻을 수 없는 많은 상보적인 정보를 얻을 수 있다. 즉, 전자파선이나 전자선이 구성 원자의 전자에 의해 산란이 일어나는 것과 달리 중성자는 원자핵에 의해 산란되므로 같은 원자의 동위원소간에도 산란강도 차이를 얻을 수 있으며 재료의 미시적인 정적, 동적구조에 대한 폭넓은 정보를 얻을 있는 장점이 있다. 또한 SANS는 구성 분자간의 전자밀도 차이를 이용한 소각 X선 산란 장치 (Small Angle X-Ray Scattering; SAXS)와 달리 선택적인 중수소 치환에 의해 한쪽 분자를 라벨링하는 방법을 사용하기 때문에 전자밀도 차가 적어서 SAXS로는 연구가 불가능한 시스템에도 응용 가능한 장점이 있다.

최근 전 세계적으로 나노기술 및 생체기술에 대한 연구가 급증함에 따라 소각중성자산란에 대한 수요는 더욱 더 증가하고 있다. 국내에서도 한국 원자력연구소(KAERI)의 주도로 “하나로” 기반시설이 확보되어 2001년도 중반부터 산-학-연의 연구자들에 의해 활발히 사용되고 있다. 소각중성자산란 장치의 개발과 적극적인 활용은 국내 중성자산란 연구의 새로운 계기와 가능성을 보여주고 있다. 열중성자속 측면에서 세계적으로 전혀 손색이 없는 하나로 연구용 원자로에 소각중성자산란 장치가 설치되어 활발히 사용되고 있음은 향후 국내 나노 과학 연구에 매우 고무적인 일이라고 할 수 있다. 이 장치는 현재 계획 중인 냉중성자원 설치가 성공적으로 완료될 경우 그 능력이 현재의 약 100배로 증가될 것이며, 국가 나노 과학 연구의 핵심 인프라로서의 큰 역할을 담당할 것이다.

외국의 경우, 1973년에 프랑스, 독일, 영국의 3국 합작으로 프랑스 Grenoble에 있는 Laue-Langevin 연구소에 SANS 장치가 설치된 이후에 물리 및 물리화학분야의 수많은 연구가 진행되고 있다. 또한, 미국 NIST에도 이와 비슷한 시기에 열중성자를 이용한 SANS 장치가 장착되었고 이후 냉중성자와 중성자 빔 가이드를 이용하여 두 개의 30m SANS 및 8m SANS가

가동되고 있다. 일본의 JAERI에서도 SANS 장치가 현재 가동 중에 있는 상황이며, 중성자원이 있는 연구소에는 거의 대부분 SANS 장치가 중요한 기기로 자리 잡고 있다. 이는 그 용도의 다양성과 중요성을 시사해주는 바를 할 수 있다.

국내에서는 하나로가 가동된 95년 이후부터 SANS에 대한 중요성을 인식하고 지난 97년경부터 기기 장치 설비를 제작을 시작하여 2000년 후반부에 하나로 원자로에 SANS 장치의 가동이 시작되었으며 이용자들에게 개방되었다. 원자력 연구소의 하나로가 연구를 목적으로 가동, 운영되기 시작한 점은 포항 방사광 가속기의 운영과 아울러 우리나라의 기초과학 및 이와 관련된 응용기술 발전에 큰 획을 긋는 과학기술계의 경사라고 할 수 있다. 하나로는 세계 10위권 규모로 순수 우리 기술로 개발되어 국가원자력 이용 개발의 중추적 역할을 수행하게 될 것이다. 이를 위해서는 다양한 분야에 관한 연구가 진행되어야 할 것이며 이를 통해 관련 측정법과 기술의 습득, 데이터의 처리방법, 해석방법 등의 발전이 동시에 진행되어야 기기의 활용도를 최대한 높일 수 있다. 특히 블록공중합체 용액의 구조에 관한 연구는 그 동안 외국의 많은 연구소에서 수행된 바 있으며 따라서 하나로에서 이미 갖추고 있는 핵심시설을 활용하여 기존의 연구결과와 비교 분석한다면 좋은 성과를 얻을 수 있을 것이며, 본 연구에서 사용할 물질인 PS-PI 이중 블록공중합체에서 PI 블록을 중수소로 치환하여 라벨링한 경우는 그 동안 연구된 바가 없고 앞으로 그 응용분야가 무한하므로 이에 대한 의의도 크다 하겠다. 따라서, 현재 연구가 거의 이루어지지 않은 PS-dPI 이중블록공중합체를 이용하여 질서-질서 전이의 메카니즘을 밝힐 경우 이러한 나노 구조를 산업에 본격적으로 활용할 수 있으며 그 기술료 또한 상당한 금액에 달할 것이다. 다만 현재로서는 아직 기술이 개발되지 않은 상태이므로 본 연구를 통하여 국내에서 개발할 수 있는 여건을 제공하는 것이 더 이득이다.

제 2 장 연구개발수행 내용 및 결과

소각중성자산란법을 이용한 블록공중합체 용액의 질서-질서 전이 및 질서-무질서 전이에 관한 연구

1. 서 론

블록공중합체는 정렬된 구조로 자기 조립할 수 있는 다양한 종류의 물질에 속한다.¹⁻³ 유화제,^{4, 5} 액정 고분자,^{6, 7} 그리고 콜로이드^{8, 9} 등과 같은 물질들도 역시 이 카테고리에 속하는 물질이라 할 수 있다. 단순한 블록공중합체 용액의 경우 모폴로지를 결정짓는 중요한 성질들은 상대적으로 잘 알려져 있다. 체계적인 연구를 통해 그동안 다양한 화학적으로 다른 이중블록공중합체 시스템에 관한 평형 상태가 연구되었으며, 이러한 상들은 실제 이론적 예측과도 정확히 일치하였다. 그러나 블록공중합체 용액 시스템에 관한 연구는 아직 활발히 이루어지지 않고 있으며 최근의 산업 응용 사례에서는 이러한 연구를 통한 가공성이나 물성을 필요로 하고 있다. 예를 들어, Post-it Notes[®] 같은 경우, 첨가된 가소제가 유리전이 온도를 낮추고 접착제가 유연한 도메인의 모듈러스를 적당한 접착성을 내기 위해 특별한 영역으로 낮추어야 하는데 많은 경우 여러 가지의 블록공중합체 용액의 첨가를 통해 이를 구현하려 하고 있다. 때문에 새로운 기술의 진보를 이루어내기 위해서는 블록공중합체 용액시스템에 관한 이해를 필요로 하며 그들이 관계된 모폴로지에 관한 연구도 필수적이다. 특히, 블록 공중합체에 용매가 첨가될 경우 가능한 자기 조립 형상의 영역을 상당히 확장시킬 수 있으며 미셀간의 포텐셜이 용매의 선택성에 의해 조절될 수 있다. 적절한 온도와 농도 조건 하에서 이러한 자기 조립 성질은 장 범위 질서를 만들어 낼 수 있다. 특히 높은 농도의 블록공중합체 용액의 경우, 농도가 증가함에 따라 고분자 사슬간의 겹침이 유도되며 이러한 현상은 구형의 미셀간의 입방구조나 육각성형 구조 혹은 판상구조를 이룰 수 있게 된다. 경우에 따라 온도 의존적인 다양

한 형상을 띠게 되는데 이를 정렬된 구조간의 질서-질서 전이라고 부른다. 일반적으로 이러한 상전이는 각 구조의 자유에너지 차이에 의해 해석될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 대칭적인 스티렌-이소프렌 이중 공중합체의 스티렌에 선택적인 용매 하에서 보이는 질서-질서 전이를 소각산란법인 SAXS와 SANS를 이용하여 알아보았다. 정렬된 구조에서의 결정 상수와 정렬화 순서에 관한 정보를 얻을 수 있었으며 이를 통해 다양한 정렬된 구조(체심입방구조, 육각근접구조, 면심입방구조, 그리고 육각성형의 원기둥)간의 자유에너지 차이를 확인과 질서-질서 전이의 원리를 설명할 수 있었다.

스티렌-이소프렌 이중블록공중합체의 질서-무질서 전이 거동을 또한 중성자소각산란법인 SANS을 이용하여 연구하였다. 용매와 한쪽 블록과의 산란길이밀도를 맞추는 방법을 사용하였으며 미세한 모폴로지 변화를 자세히 알아보기 위해 한쪽 블록이 중수소로 치환되었다. 농도를 달리함에 따라 면심입방구조로부터 무질서로 또는 육각성형의 원기둥으로부터 무질서로의 두 가지의 질서-무질서 전이를 보였으며 온도를 증가시킴에 따라 미셀의 코어 크기가 감소하는 경향성을 확인하였다. 질서-무질서 전이 온도보다 약 30 - 40°C 높은 온도 영역에서 미셀들이 자유사슬로 전이하는 cmt (critical micelle temperature) 또한 관측할 수 있었다. 다양한 종류의 form factor와 structure factor를 조합함으로써 미셀의 모양에 관한 정보 외에도 미셀이 차지하는 부피 분율 등을 계산할 수 있었으며 이를 통해 질서-무질서 전이 후의 고분자 용액의 용액 거동을 정량적으로 설명할 수 있었다.

2. 실험

가. 시 료

본 연구에서 사용한 물질은 음이온 중합을 이용해 합성한 스티렌-이소프렌 이중 공중합체이며 자기공명분석법과 젤 투과 분리법을 통해 얻어진 분자량은 스티렌, 이소프렌 각각 15,400 g/mol, 15,300 g/mol 이었다.¹⁰ 젤투과 분리법을 통해 얻어진 분자량 분포도는 1.03이었다. 본 연구에서 스티렌 선택적인 용매로 사용된 디에틸프탈레이트 (DEP) 는 알드리치사로부터 구입하였다.

나. 샘플 준비

각각의 블록공중합체의 농도를 25 vol.%에서부터 최대 40 vol.% 정도 까지 바꾸어 가면서 블록공중합체 용액을 제조하였으며 CH_2Cl_2 를 공용매로 사용하여 질소 환경 하에서 천천히 교반하면서 일주일 이상 두었다. CH_2Cl_2 공용매의 완전한 제거는 용매 첨가 전후의 질량 측정을 통해 확인하였다.

다. SAXS 실험

Argonne 국가 연구소에서 SAXS 실험을 수행하였다. SAXS 실험의 경우 전단 응력 하에서의 정렬된 구조를 보기 위해 두 가지 종류의 전단 장치(rheometrics dynamic mechanical thermal analyzer와 cone and plate geometry)를 사용하였다. Figure 1(b)와 (c)가 본 연구에서 사용한 전단 장치의 개략도를 보여준다. Figure 1(a)에서 보여준 빔 방향의 정의에 따라 rheometrics dynamic mechanical thermal analyzer는 빔을 gradient 방향으로 그리고 cone and plate geometry는 빔을 vorticity 방향으로 투과시켰으며 이러한 두 가지 전단 장치로부터 얻어진 결과를 종합하면 3차원적인 구조를 유추해 낼 수 있게 된다.

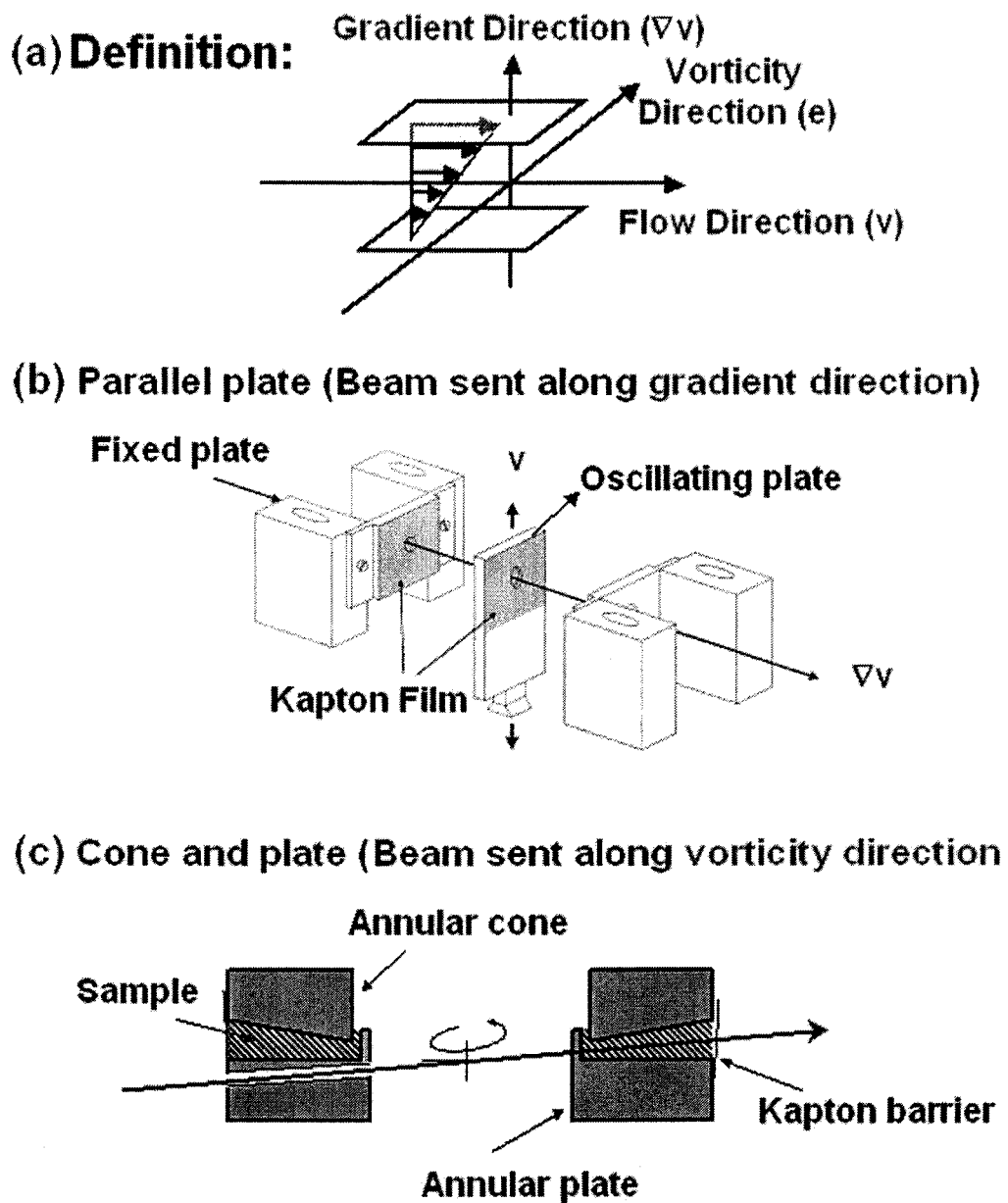


Figure 1. (a) 전단 응력하에서의 빔 방향 정의와 본 연구에서 사용한 두 가지 종류의 전단 장치인 (b) rheometrics dynamic mechanical thermal analyzer 및 (c) cone and plate geometry.

30 °C에서 응력 변형률 50 %와 응력주기 1 rad/s를 두 시간 동안 가한 후 응력 변화도 방향에서 측정한 산란 패턴을 Figure 2(a)에 나타내었다. 육각 대칭구조를 보이는 산란피크는 q^* , $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{4}q^*$, $\sqrt{7}q^*$, $\sqrt{9}q^*$, $\sqrt{11}q^*$, $\sqrt{12}q^*$, $\sqrt{16}q^*$ 와 같았으며 첫 번째 피크의 육각 패턴은 육각근접구조의 {100} 평면으로부터 두 번째 피크의 육각 패턴은 체심입방구조의 {220} 평면과 육각근접구조의 {110} 평면으로부터 온다는 사실을 알 수 있다. Figure 2(b)가 이와 같은 산란 패턴의 결정학적인 해석을 보여준다. 하얀 원은 육각근접구조를 [0001] 빔 방향에서 보았을 때, 그리고 검은 원은 체심입방구조를 $[11\bar{1}]$ 빔 방향에서 보았을 때와 하얀 원과의 겹침을 나타낸다.

전단 응력을 멈춘 후, 고분자 용액은 1 °C/min의 속도로 가열되었으며 60 °C까지는 산란패턴의 변화가 거의 없었다. 하지만 60 °C 이 후부터 고차의 산란피크가 약해지기 시작하면서 결국 새로운 산란 경향이 원래의 육각 패턴을 대체하였다. Figure 3(a)는 75 °C에서 측정된 산란패턴을 보여주며 육각근접구조로부터 오는 가장 안쪽의 육각 패턴은 낮은 온도에서의 결과와 같이 변하지 않았으나 이러한 육각 패턴보다 약간 큰 산란벡터 값을 갖는 새로운 18개의 산란점(6개는 0 °, 60 °, 120 °, 180 °, 240 °, 300 ° 위치에 그리고 12개는 25 °, 35 °, 84 °, 94 °, 142 °, 153 °, 202 °, 212 °, 265 °, 275 °, 324 °, 334 °)들이 발생하였다. 이러한 새로운 산란 패턴은 면심입방구조의 생성을 암시하며 면심입방구조와 육각근접격자의 혼합구조라는 사실에 바탕하여 Figure 3(b)가 이와 같은 산란 패턴의 결정학적인 해석을 보여준다. 하얀 원은 육각근접구조를 [0001] 빔 방향에서 보았을 때, 그리고 두가지 원의 겹침으로 표시한 원은 면심입방구조를 $[01\bar{1}]$, $[10\bar{1}]$, and $[110]$ 빔 방향에서 본 것과 일치한다.

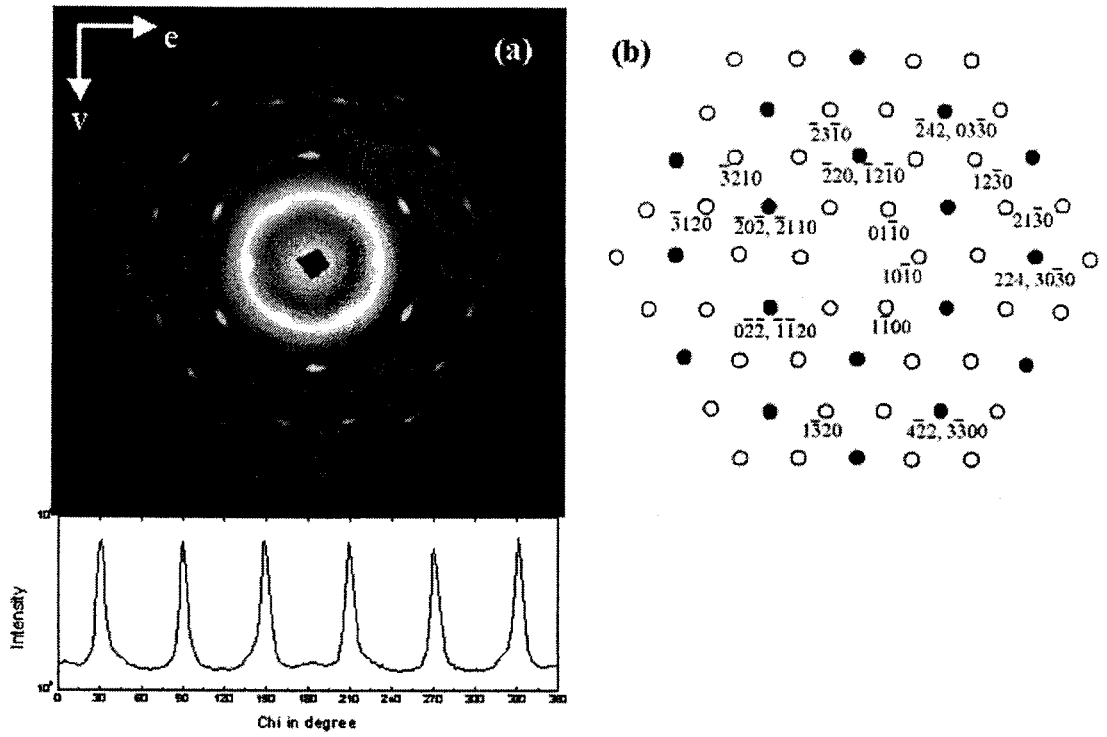


Figure 2. (a) 30 °C에서 측정된 산란 패턴을 나타낸다. (b) 산란 패턴의 결정학적인 해석을 보여준다. 하얀 원은 육각근접구조를 [0001] 빔 방향에서 보았을 때, 그리고 검은 원은 체심입방구조를 $[11\bar{1}]$ 빔 방향에서 보았을 때와 하얀 원과의 겹침을 나타낸다.

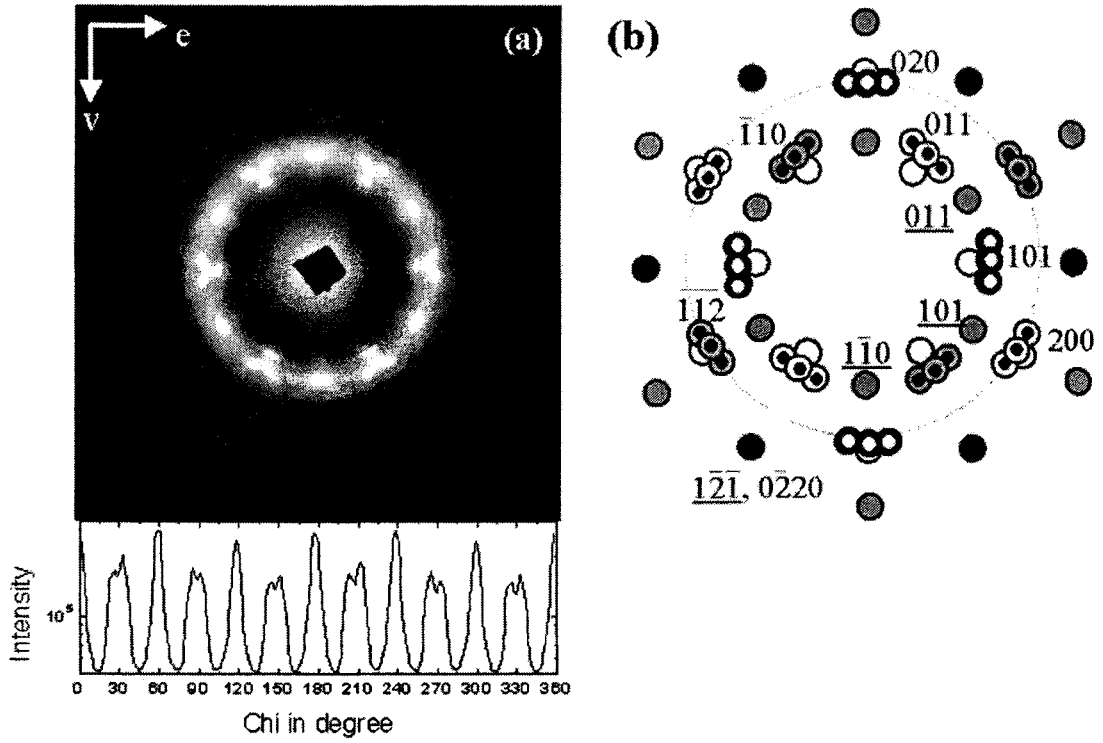


Figure 3. (a) 75 °C에서 측정된 산란 패턴을 나타낸다. (b) 산란 패턴의 결정학적인 해석을 보여준다. 면심입방구조를 $[01\bar{1}]$, $[10\bar{1}]$, and $[110]$ 빔 방향에서 본 것과 일치한다.

이러한 전이는 그동안 많은 금속 시스템에서 관측되었던 “Bain distortion”과 관계가 있다. 이러한 메커니즘에 근거하여 특히, 전이 과정 중 체심입방구조의 (111) 평면과 면심입방구조의 (110) 평면사이에 평행 관계가 유지되었으며 이러한 방향관계는 Kurdjumov-Sachs 관계와 Nishiyama-Wasserman 관계와 같다. 이러한 평면관계를 Figure 4(a)에 정리해 보았다. Figure 4(a)와 같은 그림을 흔히 SAED (Selected Area Electron Diffraction)이라고 한다. 검은 원은 전이 전의 체심입방구조를 의미하며 하얀 원은 전이 후의 면심입방구조를 나타낸다. 이러한 평행 관계는 Figure 3(a)의 azimuthal scan에서 보여주었던 두 개의 인접한 산란 패턴간의 각도 차이인 5.26도와 10.52도를 이론적으로 잘 설명해준다. (Figure 4(b) 참고)

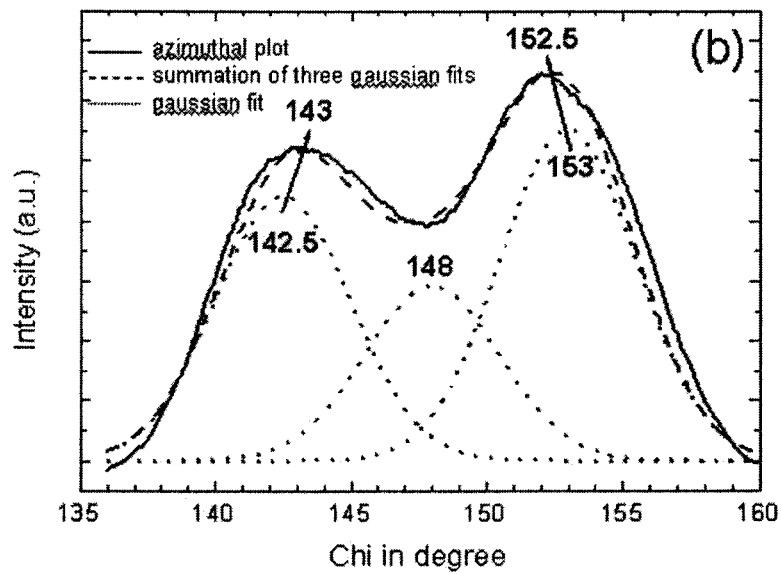
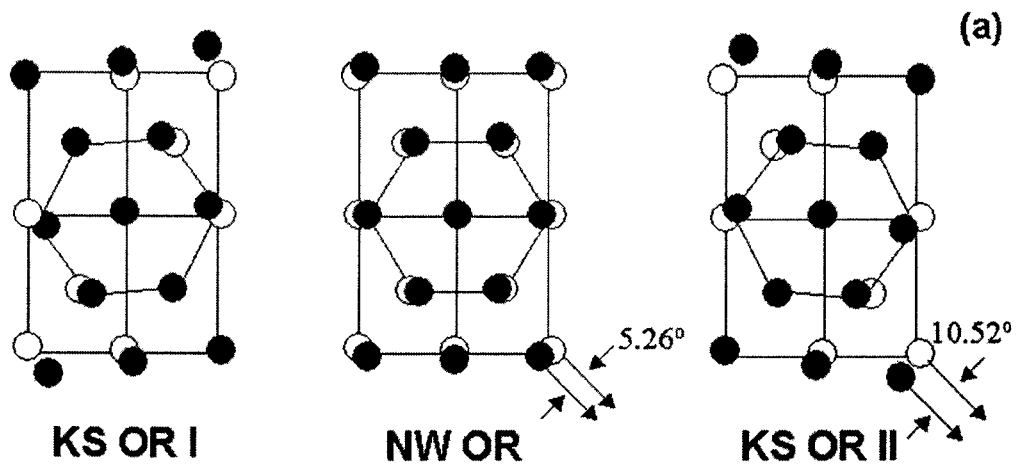


Figure 4. (a) SAED (Selected Area Electron Diffraction)으로 나타난 Kurdjumov-Sachs 관계와 Nishiyama-Wasserman 관계를 나타낸다. 검은 원은 전이 전의 체심입방구조를 의미하며 하얀 원은 전이 후의 면심입방구조를 나타낸다. (b) Figure 3(a)의 azimuthal scan에서 보여주었던 두 개의 인접한 산란 패턴간의 각도 차이인 5.26도와 10.52도를 이론적으로 잘 설명해 준다.

온도를 질서-질서 전이 온도 이후로 가열하면, Figure 3(a)에 나타낸 바와 같이 면심입방구조와 육각근접구조의 산란 패턴이 모두 사라지면서 오직 육각 원기둥의 고차 산란 피크인 $1:\sqrt{3}:\sqrt{7}$ 만을 보였다. 첫 번째와 두 번째 산란피크에는 12개의 산란점 패턴이 관측되었으며 이 12개의 산란점은 두 가지의 질서-질서 전이로 해석이 될 수 있다. 다시 말해 면심입방구조에서 육각성형의 원기둥으로 그리고 육각근접구조에서 육각성형의 원기둥으로의 질서-질서 전이가 관측되었다.

본 연구자는 그동안 보고된 바 없는 육각근접구조에서 육각성형의 원기둥으로의 전이 관계를 자세히 알아보았다. Figure 5(b)와 5(c)는 육각근접구조로부터 생성 가능한 6 가지의 육각성형 원기둥 방향성을 보여준다. 6 개의 원기둥은 근접한 구의 합쳐짐에 의해 모두 형성될 수 있으나 그 중 각각 한가지의 원기둥만 첫 번째 산란 피크에 산란점 패턴을 보일 수 있다. 그림 3(b)의 원기둥의 경우 원기둥의 축과 빔 방향이 직각을 이루기 때문에 이는 두 개의 산란점 패턴을 0° 와 180° 위치에 나타내며 Figure 5(c)의 원기둥의 경우 빔 방향이 원기둥의 축과 일치하기 때문에 0° , 60° , 120° , 180° , 240° , 300° 위치에 6개의 산란점 패턴을 보인다. 이러한 두 가지 산란 패턴을 종합하면 육각근접구조에서 육각성형 원기둥에 의한 6개의 산란점 패턴을 설명할 수 있다. 면심입방구조에서 육각성형 원기둥으로 전이되는 경우 이미 많은 문헌에서 보고 되었듯이 면심입방구조의 [111] 방향과 원기둥의 축이 일치하여 또 다른 6개의 산란점 패턴을 보이므로 종합적으로 12개의 산란점 패턴을 보이는 것이다.

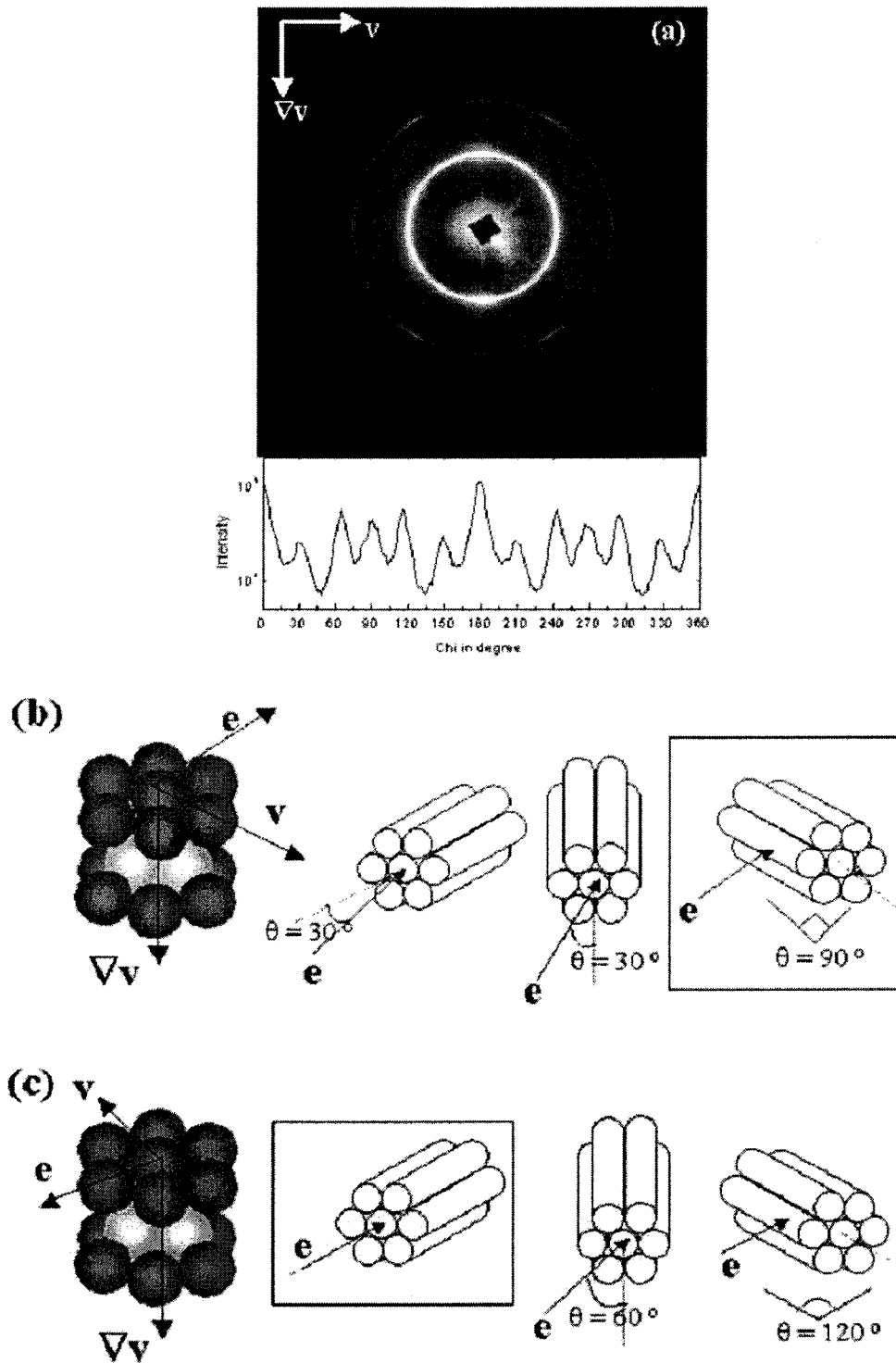


Figure 5. (a) 90 °C에서 측정된 산란 패턴을 보여준다. (b), (c) 육각근접구조로부터 형성 가능한 6개의 원기둥을 설명한다.

이러한 실험결과에 따라 본 연구자는 온도 함수인 자유에너지 변화 그림을 가상적으로 나타낼 수 있었으며 이는 Figure 6과 같다. 낮은 온도에서는 체심입방구조와 육각근접구조와의 자유에너지가 비슷하기 때문에 이 두 구조가 혼합되어 존재하다가 온도를 올림에 따라 면심입방구조가 체심입방구조보다 오히려 더 낮은 자유에너지를 보여 부분적인 질서-질서 전이가 일어난다. 따라서 고분자 용액은 면심입방구조와 육각근접구조의 혼합형태를 띠며 온도를 더 올림에 고온에서 가장 낮은 자유에너지를 보이는 육각성형 원기둥으로 각각 전이하게 되는 것이다.

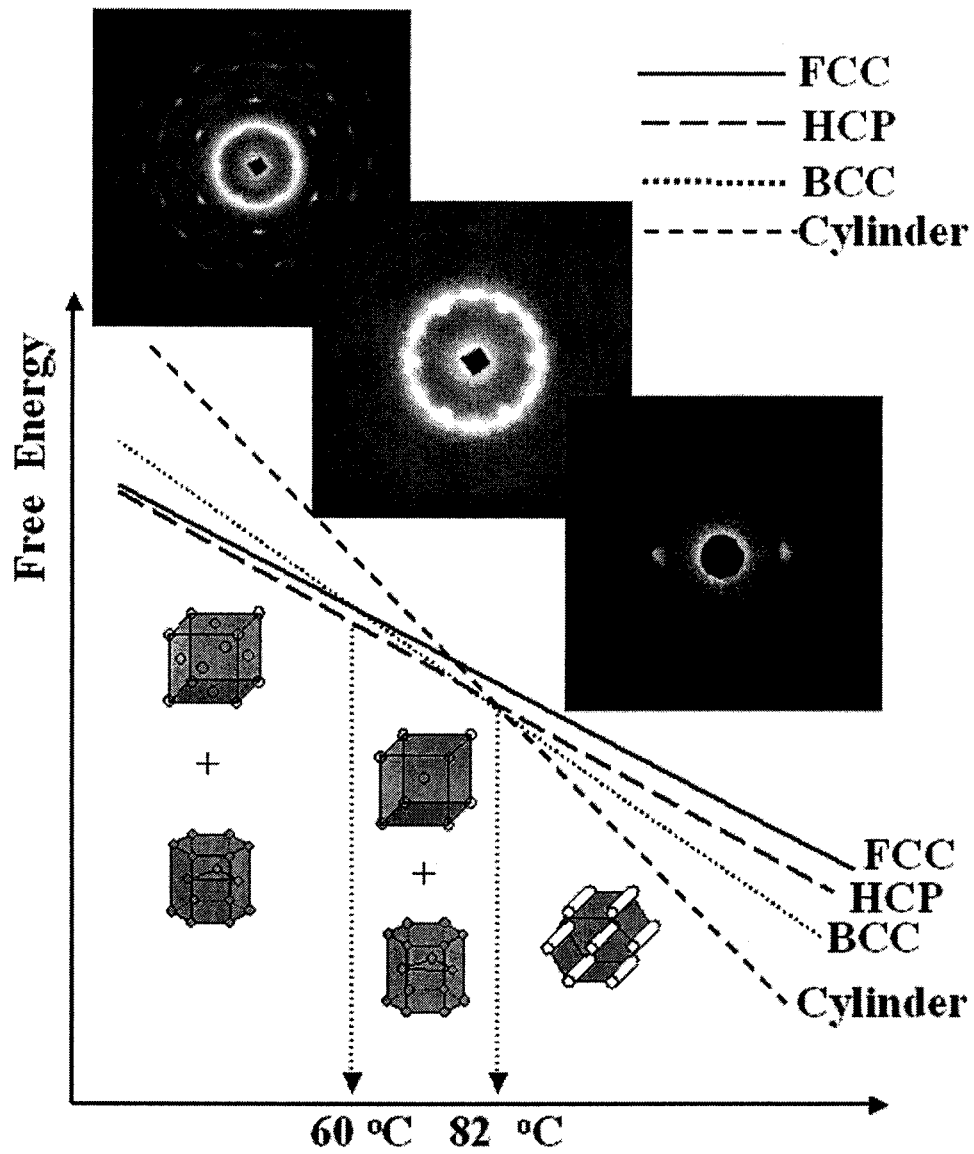


Figure 6. 다양한 정렬된 구조(체심입방구조, 육각근접구조, 면심입방구조, 그리고 육각성형의 원기둥)간의 자유에너지 변화 경향을 나타낸다.

라. SANS 실험

HANARO (Hi-Flux Advanced Neutron Application Reactor)의 reactor는 30 MW로 작동되며, 최대 thermal neutron flux는 5×10^{14} n/cm \cdot sec, moderator와 냉각제로는 D₂O를 사용하고 있다. 8m SANS 빔라인의 개략도를 Figure 7에 간략히 나타내었다. 그림에서 보듯이 reactor에서 나오는 중성자가 가이드를 따라 이동하여 velocity selector의 회전속도에 의해 중성자의 파장이 결정되고, attenuator를 통해 중성자 빔의 세기를 어느 정도 떨어뜨린 후, 지름이 12.7 mm인 source pinhole colimator와 지름이 8 mm인 sample pinhole colimator를 거치게 된다. 이렇게 해서 얻어진 일정한 크기의 중성자 빔은 샘플 chamber 내의 샘플을 거쳐 산란되어 최종적으로 2차원 검지기 (2D detector)에 도달하게 된다. 샘플과 검지기의 거리는 4.61 m이며 이 때 산란되지 않고 직접 투과된 중성자 빔에 의한 검지기의 손상을 막기 위해 각각 지름이 55 mm인 beam stopper를 사용하였다. 한편, 실험자가 중성자에 노출되는 것을 방지하기 위해 모든 장치는 중성자 차폐가 되어 있었다. 본 실험에서 사용한 중성자의 파장 λ 는 5.08 Å이었고, 에너지 해상도 $\Delta\lambda/\lambda$ 는 0.12이었다. (Table 1 참조)

Table 1. HANARO의 8m SANS 빔라인에서 수행한 실험의 조건.

Setup Parameter	8 m SANS at KAERI
Wavelength, λ	5.08 Å ($\Delta\lambda/\lambda=0.11$)
Sample-to-detector distance	4.61 m
Beam stop size	55 mm
q range (Å ⁻¹)	0.00693~0.0998

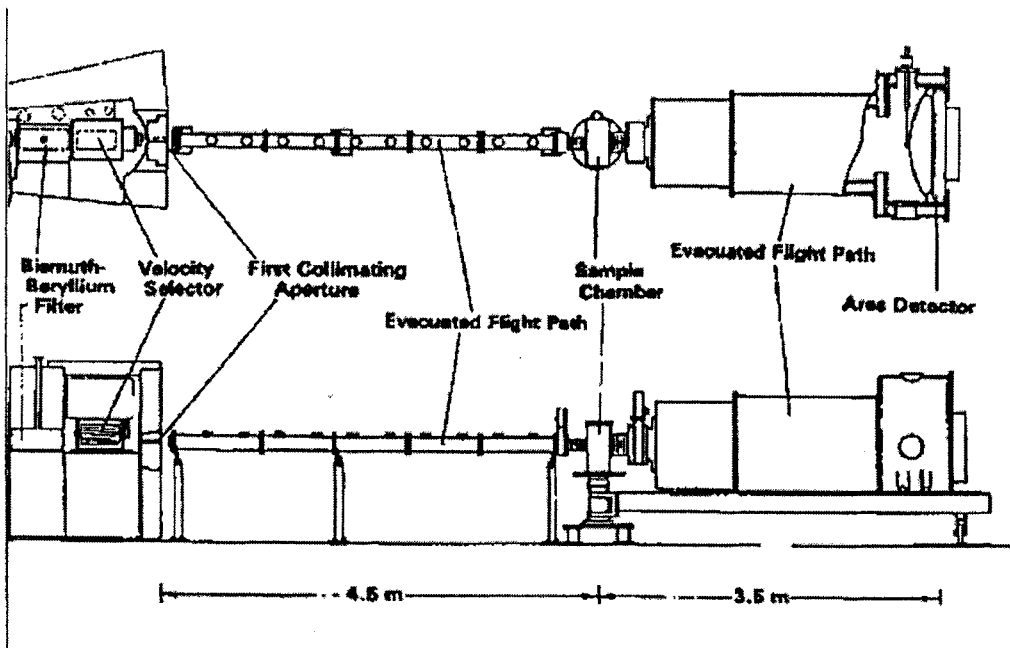


Figure 7. HANARO의 8m SANS 빔라인의 개략도.

마. SANS 데이터 처리

얻어진 2D SANS 데이터는 먼저 다음과 같은 식에 의해 background 보정과 empty cell에 의한 산란에 대한 보정을 해 주어야 한다.

$$I_{cor} = (I_{sample} - I_{back}) - \frac{T_{sample}}{T_{empty}} (I_{empty} - I_{back}) \quad (1)$$

여기서, I_{sample} 은 샘플의 산란강도이고, I_{back} 은 background, I_{empty} 는 empty cell에 의한 산란강도이며, I_{cor} 은 보정된 산란강도이다. 그리고, T_{sample} 은 샘플의 빔 투과도 (transmission)이며, T_{empty} 는 empty cell의 빔 투과도이다.

이렇게 얻어진 2D 산란강도는 다시 2차원 검지기의 각 픽셀에서의 검지기 효율로 나누어 주어 검지기 효율에 대한 보정을 해준 다음, scattering cross section을 알고 있는 표준시료로부터 얻어진 $I(q=0)$ 값으로부터 절대적인 산란강도를 구하게 된다. 마지막으로 이러한 2D 산란강도 데이터를 적절한 masking (주로 detector 가장자리 부근을 masking)을 거친 후 circular 혹은 angular 평균을 취하여 절대 산란강도 대 wave number q 의 그래프를 얻게 된다. 여기서, wave number q 는 다음과 같이 파장 λ , 산란각 θ 에 의해 결정되는 값이다.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2)$$

이상의 2D SANS 데이터 처리과정을 Figure 8에 도식적으로 나타내었으며 주로 FORTRAN으로 코딩된 프로그램을 사용하여 처리하였다.

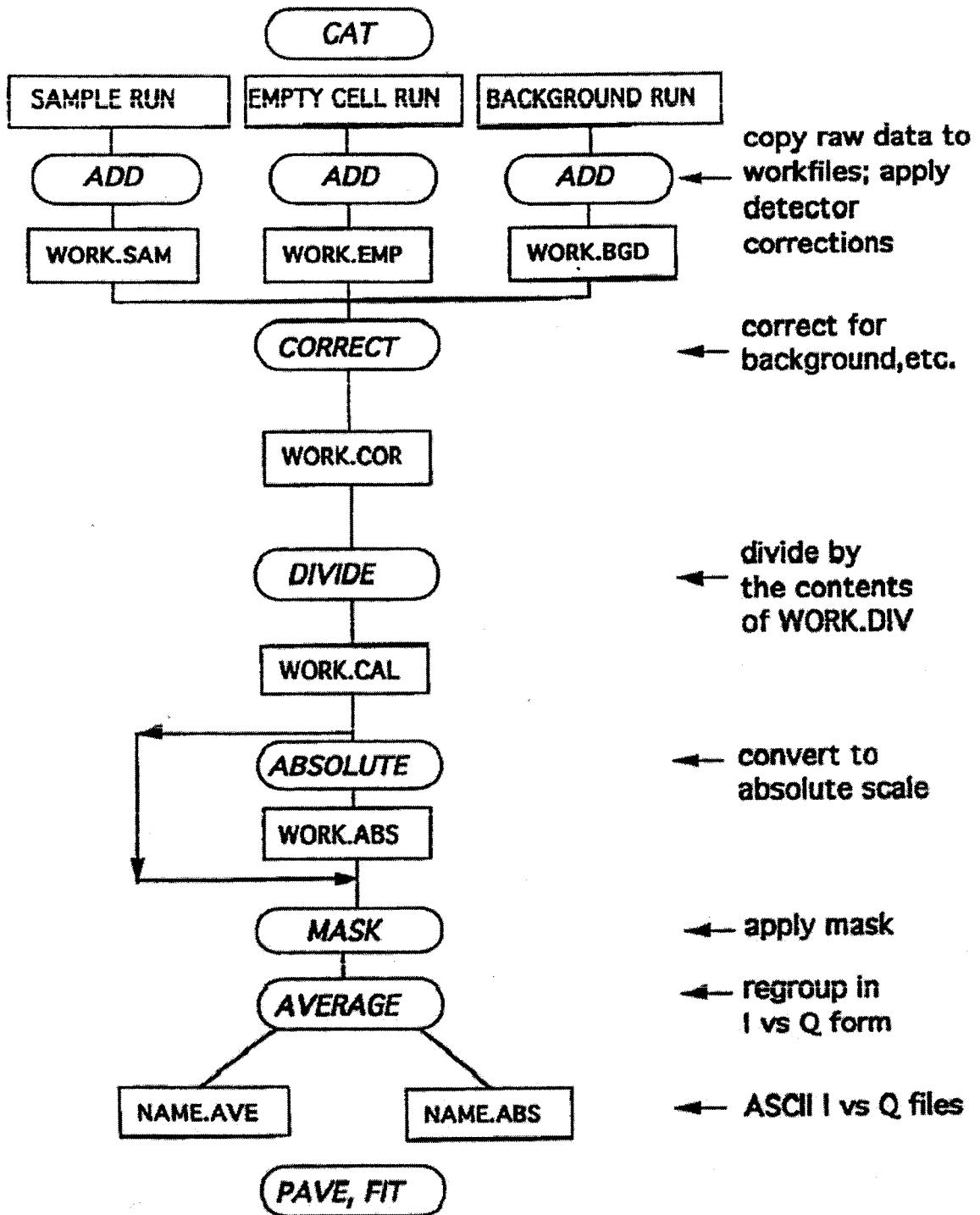


Figure 8. SANS 데이터 처리 개략도.

Figure 9는 온도 의존적인 SANS 결과를 보여준다. 그림에 표시한 바와 같이 분명한 질서-무질서 전이(ODT) 거동과 CMT 거동을 동시에 보이며 CMT 온도와 ODT 온도는 약 30 °C 정도의 차이를 보인다. 이러한 경향을 좀더 명확히 보기 위해 Figure 10(a)에 온도의 역수에 대한 산란 강도세기의 역수의 관계를 그리고 Figure 10(b)에 온도에 따른 산란 벡터 값의 변화와 첫 번째 피크의 폭의 변화를 나타내었다. 피크의 세기뿐만 아니라 폭도 ODT 부근에서 급격한 변화를 보였다. ODT 온도에 근접할수록 composition fluctuation이 점차적으로 중요한 요소가 되면서 결국 온도의 역수와 산란 세기의 역수와의 선형성이 깨지기 시작하는 것 또한 mean-field 이론으로 잘 알려진 이론과 잘 일치하는 결과라 하겠다. 본 연구진이 CMT로 정의한 온도는 mean-field stability limit으로 알려진 $I(0)$ 로 외삽한 값보다 약간 큰 값을 보였다.

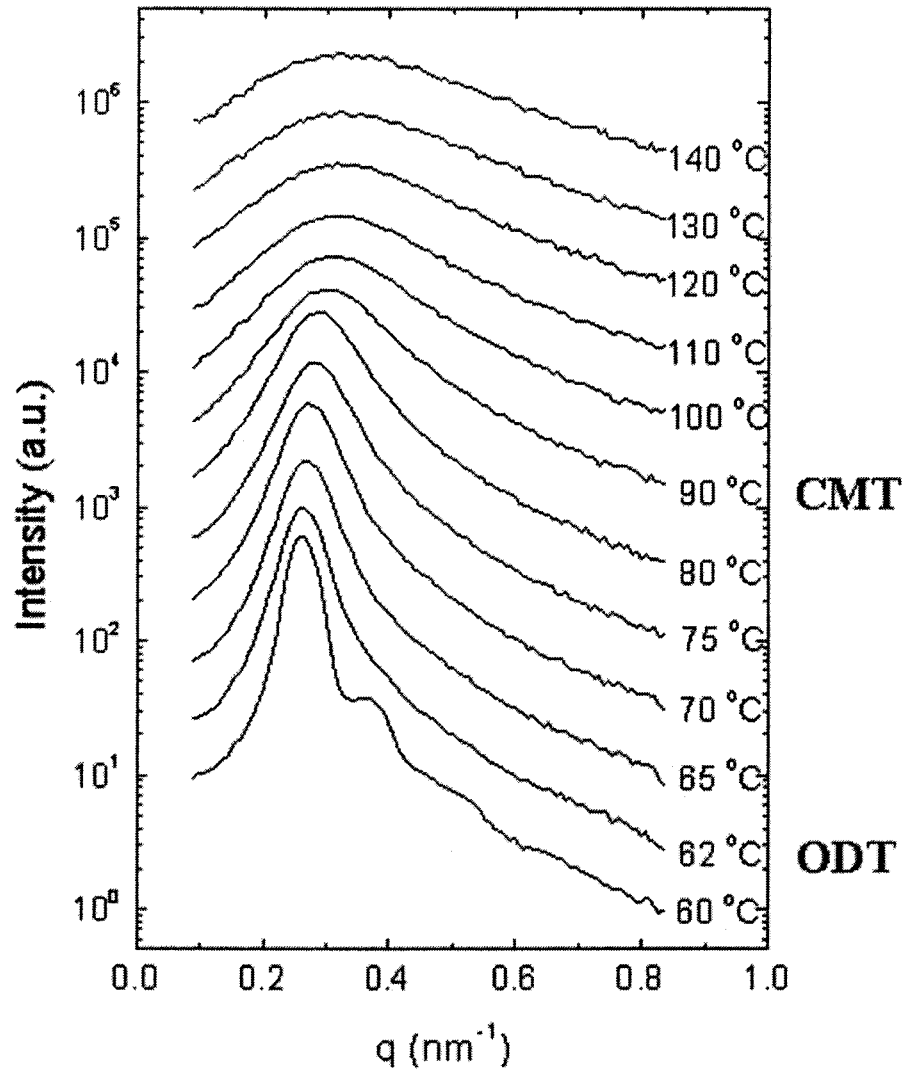


Figure 9. 면심입방구조에서 무질서 상태로 전이되는 온도 영역에서의 온도의존성 산란 강도 변화.

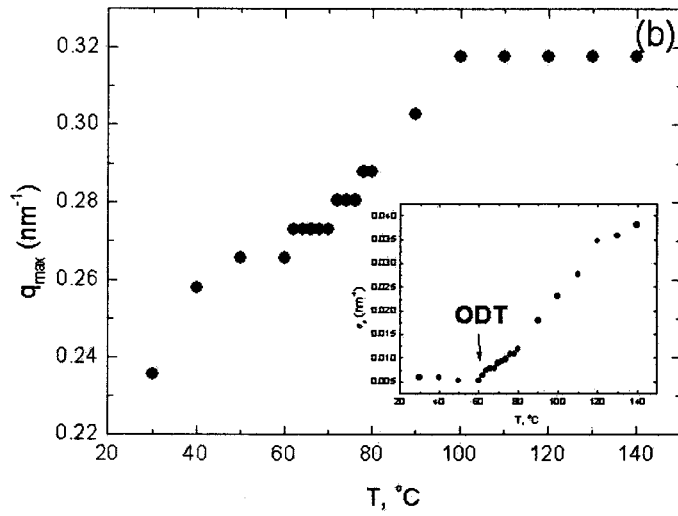
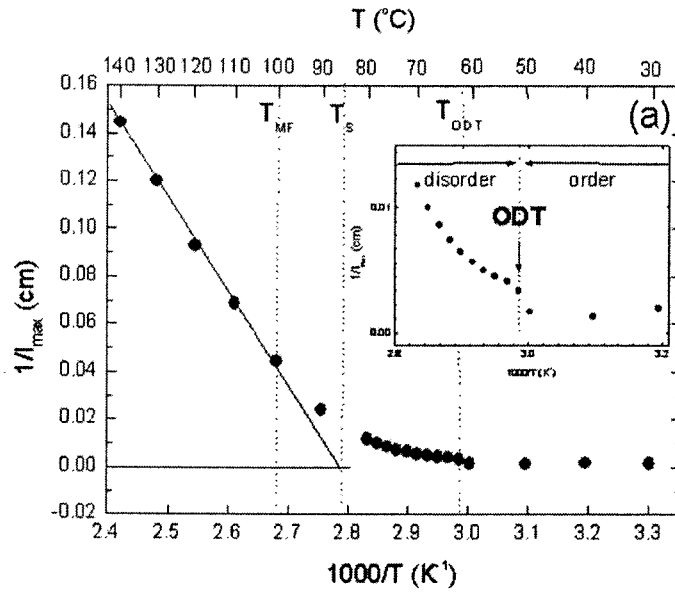


Figure 10. (a) ODT를 거치면서 산란세기의 역수가 온도의 역수의 함수로 변화하는 경향과 (b) 산란 벡터와 첫 번째 피크의 폭의 온도 의존적 변화 경향.

본 연구에서는 질서-무질서 전이를 거치면서 일어나는 미세상에서 용매의 분포 변화와 미셀의 크기 변화를 정량적으로 분석하기 위한 방법으로 온도에 따른 산란강도 변화를 form factor와 structure factor를 모두 고려하여 fitting하였다. 즉,

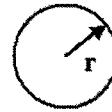
$$I(q) = (\Delta\rho)^2 NP(q)S(q)$$

에서 미셀이 균일하게 분포되어 있을 경우, form factor는 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$P_{mic}(q) = N\beta_{core}^2 P_{core}(q) + N\beta_{chain}^2 P_{chain}(q) + 2N\beta_{core}\beta_{chain} S_{core-chain}(q) + N(N-1)\beta_{chain} S_{chain-chain}(q)$$

-Spherical Micelles

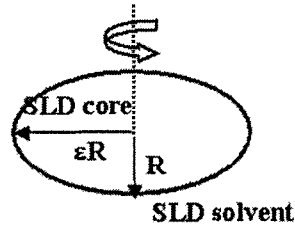
$$P_{core} = \Phi(q, r)^2 = \left[\frac{3[\sin(qr) - qr \cos(qr)]}{(qr)^3} \right]^2$$



-Ellipsoidal Micelles

$$P_{core}(q) = \int_0^{\pi/2} \Phi^2[q, r(R, \varepsilon, \alpha)] \sin \alpha d\alpha$$

$$r(R, \varepsilon, \alpha) = R(\sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha)^{1/2}$$



여기서 Table 2에 요약한 것과 같이 스티렌 블록의 SLD 값이 DEP와 DBP의 3:1 혼합에 의해 일치될 수 있기 때문에 용매와 한쪽 블록과의 산란 길이밀도를 맞추는 방법(Contrast Matching Method)을 사용하였으며 미세한 모폴로지 변화를 자세히 알아보기 위해 한쪽 블록이 중수소로 치환되었다. 때문에 위에서 표시한 form factor에서 core의 self correlation항만을 고려할 수 있으며 간단히 실험결과를 fitting할 수 있게 된다.

Table 2. 본 연구에서 사용한 고분자와 용액의 SLD 값.

Polymer/Solvent	Formula	Scattering length density, ρ ($\times 10^{10}$ cm $^{-2}$)
PS	C ₈ H ₈	1.41
d-PS	C ₈ D ₈	6.45
PI	C ₅ H ₈	0.269
d-PI	C ₅ D ₈	6.85
DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	1.53
DBP	C ₁₆ H ₁₈ O ₄	1.07

Structure factor의 경우에는 모든 sphere에 잘 적용되는 Percus-Yevick model을 사용하였으며 식은 아래와 같다.

$$S(q, R_{hs}, \phi) = \frac{1}{1 + \frac{24\phi G(A)}{A}} \quad A=2qR_{hs}$$

$$G(A) = \left(\frac{(1+2\Phi)^2}{(1-\Phi)^4} \right) \left(\frac{\sin A - A \cos A}{A^2} \right) - \left(\frac{6\Phi(1+0.5\Phi)^2}{(1-\Phi)^4} \right) \left(\frac{2A \sin A + (2-A^2) \cos A - 2}{A^3} \right) + \left(\frac{0.5\Phi(1+2\Phi)^2}{(1-\Phi)^4} \right) \left(\frac{-A^4 \cos A + 4\{(3A^2 - 6) \cos A + (A^3 - 6A) \sin A + 6\}}{A^5} \right)$$

이러한 fitting을 통해 얻어진 미셀의 크기 변화를 Figure 11(a)에 그리고 structure factor의 변화를 Figure 11(b)에 나타내었다. 화살표로 표시한 부분이 바로 분명한 CMT 경향이다. 미셀의 크기 뿐 아니라 온도 의존적인 미셀의 부피분율 변화와 미셀의 코어와 코로나의 크기 차이 또한 Table 3에 요약하였다.

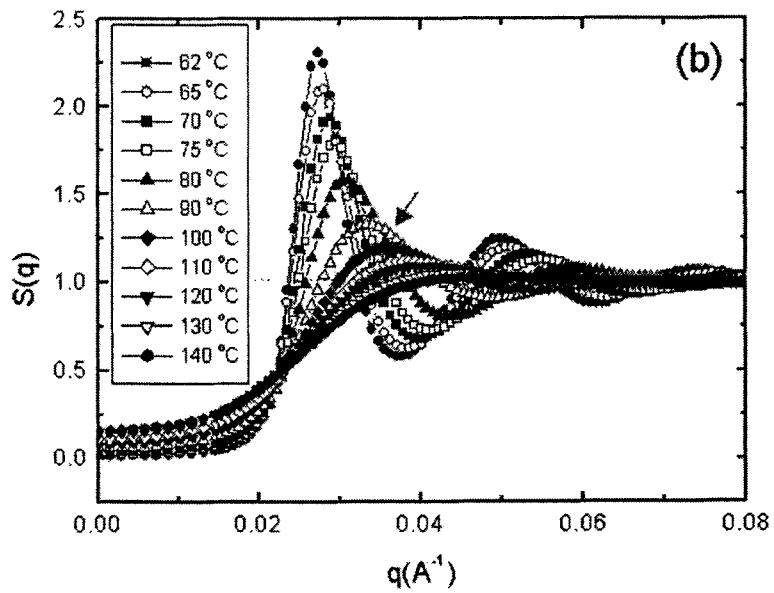
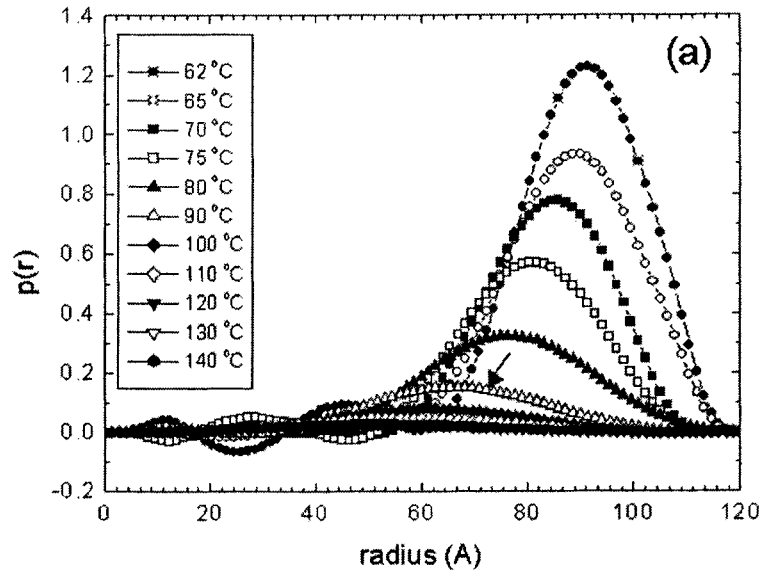


Figure 11. (a) ODT를 거치면서 온도에 따라 변화하는 미셀의 반경과 (b) fitting을 통해 얻어진 structure factor의 온도 의존적 변화. 삽입된 화살표는 CMT를 나타낸다.

Table 3. Fitting을 통해서 얻어진 25% PS-dPI(15K-13K)의 DEP/DBP (75%/25%) 용매 하에서 온도에 따라 변화하는 미셀의 크기와 부피분율.

T, °C	R _c , Å	R _{hs} , Å	R _{hs} - R _c , Å	Φ _{hs}
62	91.4	129.9	38.5	0.510
65	88.6	125.6	37.0	0.494
70	85.9	121.6	35.7	0.474
75	81.0	115.2	34.2	0.441
80	76.4	110.6	34.2	0.415
90	65.5	100.1	34.6	0.325
100	61.4	92.6	31.2	0.308
110	57.3	86.8	29.5	0.284
120	50.5	83.4	32.9	0.243
130	50.5	80.5	30	0.241
140	49.1	79.2	30.1	0.236

이러한 결과를 바탕으로 Figure 12에 나타난 바와 같이 본 연구진은 PS-dPI의 PS에 선택적인 용매하에서의 상전도를 확인할 수 있었으며 특히 이러한 상전도는 질서-무질서 전이 이후의 상전이 거동을 명확히 보여줄 수 있었다.

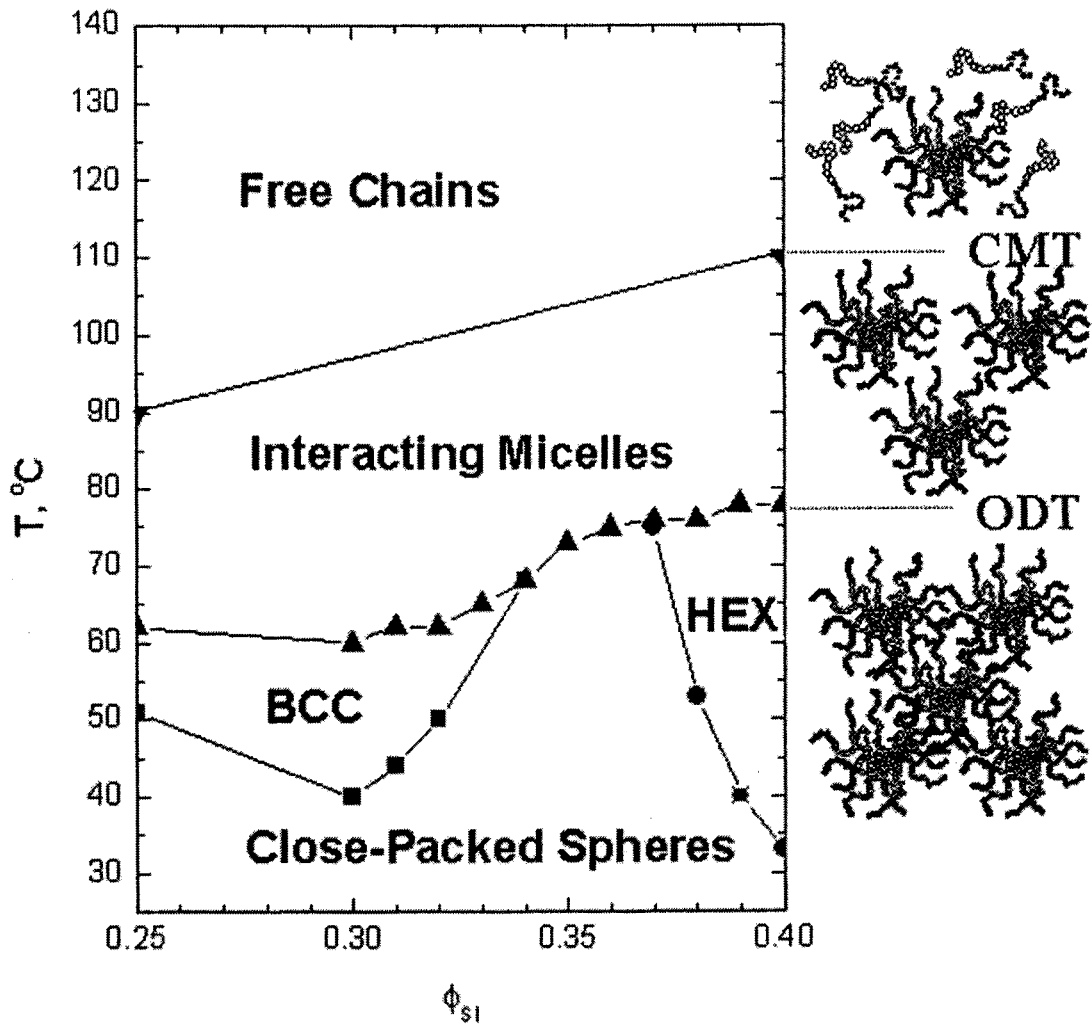


Figure 12. SANS를 통해 확인된 PS-dPI 이중 블록공중합체의 DEP/DBP 용매하에서의 상전이 거동.

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 관련 분야에의 기여도

제 1 절 연도별 연구 목표 및 달성도

본 연구에서는 PS와 PI로 이루어진 이중블록공중합체 용액에서 용매의 성질 즉, poor, theta, good solvent condition에 따라 달라지는 모폴로지를 규명하는 것이 최종 목표이다. 특히 neutral good solvent의 경우 미세상 사이의 상호 인력을 감소시켜 주기 때문에 더욱 더 흥미로우며 온도 의존성 또한 독특하다고 말할 수 있다. 특별한 온도와 농도 조건 하에서 구형의 물체는 격자 구조를 이루게 되는데 어떤 경우에는 온도를 변화시킴에 따라 다양한 미세상이 관측되기도 하며 이를 통해 두 상의 질서-질서 전이를 관측할 수 있다. 가장 흔하게 관측되는 전이는 체심입방형(bcc)에서 면심입방형(fcc) 혹은 육각근접격자(hcp)로의 전이이며 특히 이러한 전이는 미묘한 온도 조건이나 농도 조건에 따라 일어나기도 한다. 유사한 예로 전기를 띤 콜로이드는 낮은 이온력에서는 bcc구조를 선호하며 높은 이온력에서는 fcc구조를 선호한다. 최근에는 스타 블록공중합체에 대해 밀도확률 이론과 컴퓨터 시뮬레이션을 통해 packing 밀도를 높이거나 가지수를 늘임에 따라 fcc/bcc 전이가 발견되기도 하였다. 따라서 fcc/bcc 상전이에 관한 명확한 이해가 필요로 하며 이러한 전이를 일으키는 시스템을 찾는 것 또한 흥미롭다 하겠다. 따라서 본 연구에서는 블록공중합체 용액에 관한 이러한 미세상전이(*i.e.*, fcc/bcc, fcc/hex)를 하나로 SANS를 통해 연구하였다. 특히 한 쪽 블록을 deuteration 시킬 경우, 물질의 화학적인 성질을 유지하면서 내부 계면간의 중성자산란 길이 밀도 분포를 조절할 수 있어, 내부 계면을 선택적으로 볼 수 있다는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 중수소로 치환된 deuterated isoprene를 구입하여 음이온 합성법으로 PS-dPI 이중블록공중합체를 합성하였으며 SANS 실험을 수행하였다.

먼저 합성된 블록공중합체의 기본 물성을 측정하고 이로부터 여러 조성의 용액을 제조하였으며 이 때 사용되는 용매는 PS에 선택적인 용매 (Diethyl Phthalate, Dimethyl Phthalate, Dibutyl Phthalate)이었다. 희석된 용

액에 대한 미셀 구조 분석 후 온도에 따른 용액의 유변 물성 및 동적 광산란 거동 측정과 SANS 실험을 병행하여 질서-질서 전이 현상의 메커니즘 분석 등 수준 높은 연구를 수행하였으며 질서-무질서 전이 거동 또한 체계적으로 살펴보았다.

초기 연구 제안서의 연도별 연구목표를 Table 6에 나타내었다.

Table 6. 초기 연구 제안서의 연구개발 목표

구 분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위	추정연구비(천 원)
제 1차년도 (2002. 6. 1~ 2003. 5. 31)	하나로 SANS 장치를 이용한 블록공중합체 용액의 미세 구조 및 질서-질서 전이 현상 연구(100% 중 80%)와 하나로 SANS 시료환경 장치의 적합성 연구(100% 중 20%)	· SANS 기기 특성 파악 및 측정법, 데이터 처리법 및 코드 확보 · 중수소로 표지된 Isoprene 단량체 구입과 음이온중합법을 이용하여 PS-b-dPI 이중블록공중합체 합성 · SANS를 이용하여 블록 조성에 따른 블록공중합체 용액의 미세상 구조 연구 · 온도 조절이 가능한 SANS 시료환경 장치를 이용하여 블록 조성과 용매의 종류에 따른 블록공중합체 용액의 질서-질서 전이 현상 연구	30,000

1. 1차 년도

가. 연구개발 목표 및 평가의 착안점

(1) 1차 년도 연구개발 목표

하나로 SANS 장치를 이용한 블록공중합체 용액의 미세 구조 및 질서-질서 전이 현상의 용매 의존성, 온도 의존성을 연구한다. 또한 하나로 SANS 장치의 효과적인 운용과 증성자를 이용한 국내 연구 여건을 형성하는데 기여할 수 있도록 시료환경 장치의 적합성을 연구한다.

(2) 평가의 착안점

- SANS 측정을 통한 질서-질서 전이 현상의 메카니즘 분석 여부
- 하나로 SANS 시료환경 장치의 적합성 연구 여부
- 미세 구조 및 질서-질서 전이 현상의 용매 의존성과 온도 의존성 규명 여부
- SCI급 논문 한편 이상 투고 여부

(3) 1차 년도 연구개발 내용

- PS-dPI 이중블록공중합체를 블록 조성을 달리하여 합성하였다.
- 합성을 통해 얻어진 블록공중합체의 분자량이나 블록조성을 포함한 기본 물성을 이미 확보된 장비들을 이용하여 측정하였다.
- 여러 블록 공중합체 용액의 조성에 따른 유변 물성 및 동적 광산란 (Dynamic Light Scattering: DLS) 거동을 측정하였다.
- 여러 블록공중합체 용액에 대하여 하나로에서 SANS 실험을 수행하고 얻어진 SANS 실험 데이터를 본 연구진의 각 연구원들이 처리 및 분석하였다.
- 실험 결과들을 정리하고 기타 보완 실험을 수행하였다.
- 정리된 결과물을 토대로 국내외 SCI 등재 학술지에 1편 이상 등재하였으며, 또한 이를 토대로 과제 종료 한 달 전까지 연차보고서를 작성하였다.

나. 1차 연도 연구개발의 목표 달성도

(1) 연구개발의 목표 달성도

- 국외 SANS 장치와 고분자 관련 연구내용에 관한 충분한 자료가 수집·파악·정리되었다.

- SANS 장치를 이용하여 블록공중합체 용액의 미세 구조 및 질서-질서 전이 현상의 메카니즘을 규명하였다.
- 질서-질서 전이와 질서-무질서 전이 거동의 용매 의존성, 온도 의존성을 파악하였다.
- SCI급 논문을 두 편 투고하였다.

(2) 상기 평가의 착안점에 따른 목표 달성도에 대한 자체평가

내용	달성도
SANS 측정을 통한 질서-질서 전이 현상의 메카니즘 분석 여부	100 %
하나로 SANS 시료환경 장치의 적합성 연구 여부	80 %
SCI급 논문 한편 이상 투고	100 %

제 2 절 관련 분야에의 기여도

본 연구는 모과제인 “중성자빔 이용 연구”의 일환으로 하나로 본 연구 시스템에서 얻은 블록공중합체 수용액의 SANS 데이터에 대한 이론적 해석법을 그대로 적용하여 하나로 SANS 장치의 운용에 활용할 수 있다. 그리고, 여러 다른 블록공중합체 혹은 그 혼합물의 벌크 및 용액 관련 연구에 본 연구 기법을 그대로 적용 가능하다. 현재까지의 국내 고분자 연구는 SANS 장비의 국내 부재로 인하여 중성자를 이용해야만 확실한 연구가 가능한 블록공중합체의 미세상 구조, 특히 한 쪽 블록을 중수소로 치환함으로써 물질의 화학적인 성질을 유지하면서 내부 계면간의 중성자산란 길이 밀도 분포를 조절하여 내부 계면을 선택적으로 볼 수 있는 기회를 갖지 못하였다. 하지만 본 연구를 통해 여러 블록공중합체의 용액 성질과 그 미세 구조를 SANS를 통해 규명함으로써 고분자 관련 산업 분야의 중성자 연구 원천기술을 확보할 수 있게 되었다. 또한 그 동안 국내뿐만 아니라 국외에서도 시도된 바가 없는 PS-PI 이중블록공중합체에 대한 fcc/bcc, fcc/hex 연구를 본 연구진이 하나로 SANS를 통해 수행하여 질서-질서 전이를 명확히 규명할 수 있었는데 이를 통해 관련 산업분야의 새로운 연구 기반을 마련하는데 기여할 것이라고 생각한다. 현재 계획 중인 냉중성자원 설치가 성공적으로 완료될 경우 그 능력이 현재의 약 100배로 증가될 것이며, 국가 나노 과학 연구의 핵심 인프라로서의 큰 역할을 담당할 것이다. 따라서 본 연구진이 가지고 있는 외국의 중성자 관련 연구소, 특히 미국의 NIST에서의 SANS 실험 경험과 데이터 분석법 및 코드 등을 토대로 중성자 관련 제반 연구 수행능력을 갖추고 동시에 국내 고분자 분야의 중성자 관련 연구를 촉진시킴으로써 향후 하나로에서의 원활한 SANS 실험이 이루어지는 데 기여할 것으로 기대된다.

제 5 장 연구개발 결과의 활용 계획

소각중성자산란을 이용한 연구 분야는 크게 고분자, 콜로이드, 마이크로에멀전 등을 포함한 자기 조합 나노 물질, 단백질, 생체막을 다루는 생명 과학 분야, 자성 물질과 초전도체 자기격자 등을 연구하는 응집 물리 분야, 세라믹, 금속 등을 연구하는 재료 과학 분야 등으로 나눌 수 있다. 특히 자기 조합 나노 물질에서 소각중성자산란 장치가 매우 유용한 이유는 동위원소간의 중성자 산란강도가 매우 달라 적절한 동위 원소를 치환하여 사용할 경우, 물질의 화학적인 성질을 유지하면서 내부 계면간의 중성자산란 길이 밀도 분포를 조절할 수 있어, 내부 계면을 선택적으로 볼 수 있다는 점 때문이다. 특히, 수소(H)와 중수소(D)의 중성자산란강도가 매우 다르다는 사실은 고분자와 같이 수소의 함량이 매우 높은 물질 내의 계면 구조를 연구하는데 매우 중요한 역할을 한다. 즉, SANS는 구성분자간의 전자밀도 차이를 이용한 소각 X선 산란 장치 (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS)와 달리 선택적인 중수소 치환에 의해 한쪽 분자를 라벨링하는 방법을 사용하기 때문에 전자밀도 차가 적어서 SAXS로는 연구가 불가능한 시스템에도 응용할 수 있다.

산업적으로는 최근 들어 미세상구조의 블록 공중합체가 감압성 접착제, 고강도 플라스틱, 윤활유, 촉매 첨가제, 분리막, 그리고 다양한 자동차 부품으로 사용되어지고 있다. 이러한 물질들은 두 가지 혹은 그 이상의 화학적으로 다른 고분자 사슬을 단일 분자에 결합시킴으로서 가능하다. 일반적으로 블록 구성요소가 열역학적으로 양립하지 않기 때문에(incompatible) 단일 고분자의 블렌드의 경우 거대상분리가 일어나는 반면 블록 공중합체의 경우 그 연결성 때문에 거대상분리(macroscopic phase separation)가 억제되고 각 블록을 각각의 도메인으로 분리시키는 경향을 띤다. 이러한 상분리가 1-100 nm 단위로 일어나기 때문에 이를 미세상분리(microscopic phase separation)라고 일컬으며 다양한 블록을 사용함으로써 원하는 물리적 성질을 띤 물질들을 구현할 수 있다. 예를 들어 상업적으로 중요한 열가소성의 탄성중합체는 glassy하고 rubbery한 블록을 모두 가지고 있으며 상온에서 glassy한 도메인이 물리적 가교를 만들다가 온도가 증가함에 따라 가교된 부분이 녹

으면서 열가소성의 과정을 거치는 것이다. 또한 플라스틱에 블록공중합체를 첨가하는 경우 강도나 충격에 대한 저항도를 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 콜로이드 안정화 특성을 응용하여 표면특성을 향상시킬 수도 있다. 그리고 블록 공중합체가 만들어내는 다양한 모폴로지(morphology)는 물리적, 기계적, 광학적, 전기적, 그리고 barrier property를 조절할 수 있는 나노 구조의 물질을 만들 수 있다는데 큰 의미가 있다.

또한 단순한 블록공중합체 용융체의 경우 모폴로지를 결정짓는 중요한 성질들은 상대적으로 잘 알려져 있다. 체계적인 연구를 통해 그동안 다양한 화학적으로 다른 이중블록공중합체 시스템에 관한 평형 상태가 연구되었으며, 이러한 상들은 실제 이론적 예측과도 정확히 일치하였다. 그러나 블록공중합체 용액 시스템에 관한 연구는 아직 활발히 이루어지지 않고 있으며 최근의 산업 응용 사례에서는 이러한 연구를 통한 가공성이나 물성을 필요로 하고 있다. 예를 들어, Post-it Notes[®] 같은 경우, 첨가된 가소제가 유리전이 온도를 낮추고 접착제가 유연한 도메인의 모듈러스를 적당한 접착성을 내기 위해 특별한 영역으로 낮추어야 하는데 많은 경우 여러 가지의 블록공중합체 용액의 첨가를 통해 이를 구현하려 하고 있다. 때문에 새로운 기술의 진보를 이루어내기 위해서는 블록공중합체 용액시스템에 관한 이해를 필요로 하며 그들이 관계된 모폴로지에 관한 연구도 필수적이다.

따라서 본 연구를 통하여 얻어진 결과는 산업계에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 사료되며, 또한 국내 고분자 산업계에 중성자빔 특히 SANS를 이용한 연구를 도입함으로써 이때까지 수행할 수 없었던 여러 가지 새로운 연구들을 수행하는 데 기폭제가 될 수 있을 것으로 생각하는 바이다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

- [1] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 525.
- [2] Fredrickson, G. H.; Bates, F. S. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, 26, 501.
- [3] Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers* Oxford University Press: Oxford, NY, 1998.
- [4] Seddon, J. M. *Biochim, Biophys. Acta* **1990**, 1031, 1.
- [5] Seddon, J. M.; Templer, R. H. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1993**, 344, 377.
- [6] Pershan, P. S. *Structure of Liquid Crystal Phases*; World Scientific: Teoneck, NJ, 1998.
- [7] Eiser, E.; Molino, F.; Porte, G.; Pithon, X. *Rheol. Acta* **2000**, 39, 201.
- [8] Korgel, B. A.; Fitzmaurice, D.; *Phys. Rev. B.* **1999**, 59, 14191.
- [9] Clarke, S. M.; Rennie, A. R.; *Langmuir* **1997**, 13, 1964.
- [10] Hanley, K. J.; Lodge, T. P.; Huang, C.-I. *Macromolecules* **2000**, 33, 5918.

서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁연구지원기관 보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드
제목/부제	중성자 소각산란법을 이용한 블록공중합체의 질-젤 전이연구		
연구책임자 및 부서명	차 국 헌, 서울대학교 응용화학부		
연구자 및 부서명	이 동 규, 박 문 정, 이 대 원, 서울대학교 응용화학부		
출 판 지	발행기관	KAERI	발행년
			2003년
페 이 지	p. 37	도 표	있음(○), 없음()
			크 기
			29.7 Cm.
참고사항			
비밀여부	공개(○), 대외비(), __ 급비밀	보고서종류	
연구수행기관	서울대학교	계약 번호	해당없음
초록 (15-20줄내외)	<p>본 연구에서는 PS와 PI로 이루어진 이중블록공중합체 용액에서 용매의 성질 즉, poor, theta, good solvent condition에 따라 달라지는 모폴로지를 규명하는 것이 최종 목표이다. 상온에서의 체심입방구조/육각근접격자 혼합 구조가 온도를 증가시킴에 따라 면심입방구조/육각근접격자로의 전이를 보였으며 이러한 면심입방구조와 육각근접격자는 온도를 더 증가시킴에 따라 각각 육각성형의 원기둥으로 질서-질서 전이를 일으켰다. 이를 통해 스티렌-이소프렌 이중블록공중합체 용액이 보이는 질서-질서 전이 거동의 온도 의존성을 확인하였다. 정렬된 구조에서의 결정 상수와 정렬화 순서에 관한 정보를 얻을 수 있었으며 다양한 정렬된 구조 간의 자유에너지 차이를 확인과 질서-질서 전이의 원리를 설명할 수 있었다. 또한 SANS 실험을 통해 PS-dPI 이중블록공중합체가 면심입방구조로부터 무질서로 또는 육각성형의 원기둥으로부터 무질서로의 두 가지의 질서-무질서 전이를 보이는 것을 확인하였다. 이러한 미세한 모폴로지 변화를 자세히 알아보기 위해 한쪽 블록이 중수소로 치환되었으며 이를 통해 미셀의 모양에 관한 정보와 미셀이 차지하는 부피 분율 등을 계산할 수 있었으며 결과적으로 질서-무질서 전이 후의 고분자 용액의 용액 거동을 정량적으로 설명할 수 있었다. 본 연구진은 이번 연구를 통해 여러 블록공중합체의 용액 성질과 그 미세 구조를 SANS를 통해 규명함으로써 고분자 관련 산업 분야의 중성자 연구 원천기술을 확보할 수 있게 되었으며 이를 통해 관련 산업분야의 새로운 연구 기반을 마련하는데 기여할 것이라고 생각한다. 본 연구진이 가지고 있는 외국의 중성자 관련 연구소, 특히 미국의 NIST에서의 SANS 실험 경험과 데이터 분석법 및 코드 등을 토대로 중성자 관련 제반 연구 수행능력을 갖추어 동시에 국내 고분자 분야의 중성자 관련 연구를 촉진시킴으로써 향후 하나로에서의 원활한 SANS 실험이 이루어지는 데 기여할 것으로 기대된다.</p>		
주제명키워드 (10단어내외)	질서-질서 전이, 질서-무질서 전이, PS-dPI 이중공중합체		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject Code
T i t l e / Subtitle		Studies on the Order-Order Transition of Block Copolymers Using Small Angle Neutron Scattering	
Project Manager and Department	Prof. Kookheon Char, Seoul National University		
Researcher and Department	Dongkyu Lee, Moon Jeong Park, Dae-Won Lee, Seoul National University		
Publication Place	Publisher	KAERI	Publication Date
			2003. 5
Page	p. 37	Ill. & Tab.	Yes(<input type="radio"/>), No (<input type="radio"/>)
			Size
			29.7 cm.
Note			
Classified	Open(<input type="radio"/>), Restricted(<input type="checkbox"/>), ___ Class Document	Report Type	
Performing Organization	Seoul National University	Contract No.	
Abstract (15-20 Lines)	<p>This research is a sub-project of "Neutron Beam Applications". The purpose of this research is to investigate the effect of the addition of selective solvents to a block copolymer since it can significantly expand the range of accessible self-assembled morphologies. These phase transitions are typically dictated by complex energetic and entropic contributions to the free energy. However, the detailed process and mechanism of the transition between the ordered phases have not been thoroughly understood. Here, we report the detailed study of the thermoreversible OOT and ODT in block copolymers. In present study, the order-order transition of a symmetric styrene-isoprene (SI) diblock copolymer in a styrene-selective solvent was investigated. Information on the lattice parameter for the ordered planes, the interplanar distance, and the stacking sequence was extracted from these experimental data and this endeavor enables us to define the free energy difference among the ordered micellar phases. In order to understand the subtle morphological changes in detail, one of the diblock copolymer is deuterated. The change of the core size upon change in temperature is monitored by SANS and the detailed explanation for the ODT is given. We collected materials about foreign SANS instruments as well as acquired the data acquisition and analysis softwares of the HANARO SANS data. Based on SANS data of block copolymer solutions, it will be possible to launch the effective operation of HANARO SANS. This research will also provide general understanding of the application range of SANS instruments for the solutions of block copolymers. We believe that our research will be a great contribution to future research as well as industry.</p>		
Subject (About 10 words)	Keywords order-order transition, order-disorder transition, PS-dPI diblock copolymer		