

S 단일 중합체로 구성된 연속상에서 AB 블록 공중합체의 미셀거동에 관한 연구

김광규 · 차국현[†]

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 12월 15일 접수, 1998년 8월 7일 채택)

Micellization Behavior of AB Block Copolymers in S Homopolymer Matrix

Gwang Gyu Kim and Kookheon Char[†]

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received 15 December 1997; accepted 7 August 1998)

요 약

본 연구에서는 기존의 A-B 블록 공중합체와 A단일 중합체가 혼합된 계에서의 미셀 형성에 관한 연구를 확장시켜, A-B 블록 공중합체와 화학적 구조가 다른 S 단일 중합체가 혼합된 계에서의 미셀을 비교 연구하였다. 전체 자유에너지를 미셀당 블록 공중합체의 갯수 P , 코로나에서 이중 블록 공중합체가 차지하는 분율 η , 미셀 외부의 이중 블록 공중합체의 분율 ϕ_1 에 대하여 최소화하여, 임계 미셀 농도(CMC), 미셀의 크기, 미셀당 블록 공중합체의 갯수 등을 계산하였다. 단일 중합체 S사슬이 B블록에 비하여 A블록과 더 친화력이 있는 용매의 경우에 대하여 계산하였는데, 전반적으로 임계 미셀 농도가 무열용액(athermal solution)의 경우에 비해 크게 감소함을 알 수 있었다. 단일 중합체 S사슬과 이중 블록 공중합체 A블록간의 상호작용 상수값을 증가시키기에 따라 미셀 중심부 크기는 커지는 반면, 코로나는 작아져 미셀크기는 거의 변함이 없었다. $\chi_{AS}=0$ 인 무열용액 계에서는 B블록이 길어짐에 따라 미셀당 블록 공중합체의 갯수가 증가하여 미셀 중심부의 크기가 커지나, A블록을 크게 할 경우에는 중심부 크기가 오히려 감소하였다. 그러나 χ_{AS} 를 조금만 증가시켜도 이 경향은 사라지고 미셀당 블록 공중합체의 갯수가 증가하게 됨을 확인할 수 있었다.

Abstract— Present study extends the previous studies on the micelle formation in that A-B block copolymer is mixed with homopolymer S of which the chemical structure is different from that of either block. The total free energy is minimized with respect to aggregation number P , the fraction of block copolymer in corona region η and the fraction of block copolymer outside the micelle ϕ_1 to obtain critical micelle concentration(CMC), micelle size and aggregation number. When homopolymer S is more selective to A block than B block in the A-B block copolymer, the CMC is remarkably decreased in comparison with the athermal case. As χ_{AS} is increased, the core size of micelle increases while the corona size decreases, thus the overall micelle size is almost constant. While the micelle core size increases with the increase of B block length due to the increase in aggregation number P and decreases with the increase of A block length for the athermal case, the slight increase in χ_{AS} causes the aggregation number P to be increased thus the micelle core size increases.

Key words : Block Copolymer Micelle, Micellization, Critical Micelle Concentration(CMC), Micelle Size, Aggregation Number

1. 서 론

이중 블록 공중합체와 단일 중합체로 이루어진 혼합물의 상도(phase diagram)는 매우 복잡한 양상을 띤다. 즉, 공중합체의 분자량, 부피(무게) 분율, 조성 및 블록간의 상호작용 상수(χ)에 따라 거시적인 상분리뿐만 아니라, 미시적인 상분리(microphase separation)가 다양한 형태로 나타나게 된다. 공중합체의 양이 많은 경우에는 거시적인 상분리 거동 및 미세 상분리와 그들의 형태학이 주요 관심의 대상이 되지만, 공중합체의 양이 단일 중합체의 양에 비해 훨씬 적은

경우에는 저분자량의 계면 활성화제와 마찬가지로 미셀(micelle)을 형성하게 된다. 미셀은 단일 중합체에 대한 친화도가 낮은 블록 공중합체내의 블록이 단일 중합체와 균일하게 섞여 있기 보다는 그것들끼리 서로 모여 있으려 하는 엔탈피적 요인에 의해 형성되는데, 이러한 미셀형성은 여러 가지 계면현상 해석에 중요한 요소가 된다. 예를 들면 서로 섞이지 않는 고분자 계면을 보강하기 위하여 물리적 상용화 방법으로 이중 블록 공중합체를 첨가하는 경우 계면장력이 임계 미셀 농도(critical micelle concentration; CMC) 이상에서는 큰 변화를 보이지 않게 된다는 것을 들 수 있다[1]. 또한 미셀은 입도분포가 일정한 콜로이드 입자를 만드는데에도 사용될 수 있는데, 이를 위해서는 미셀의 형성과정 및 블록 공중합체의 구조 및 분산상의 중

[†]E-mail : khchar@plaza.snu.ac.kr

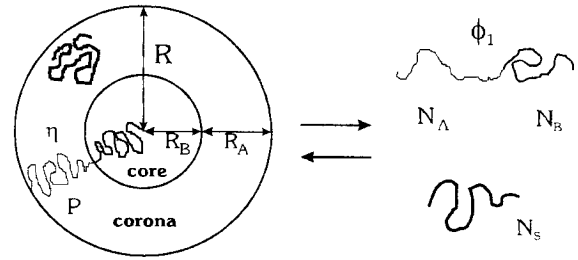
류, 온도에 따른 임계 미셀 농도나 미셀당 블록 공중합체의 갯수(aggregation number), 미셀의 크기 등과 같은 미셀의 형태 및 거동에 대한 이해는 매우 중요하게 된다. 이중 블록 공중합체는 콜로이드 입자의 안정화에도 사용될 수 있는데, 이 경우에도 미셀의 형성이 선호되는 영역과 흡착이 선호되는 영역이 이중 블록 공중합체의 구조 및 상호작용 상수(interaction parameter)에 따라 나누어지므로[2], 이중 블록 공중합체의 구조에 따른 미셀의 형성 및 거동을 이해하는 것은 중요한 문제가 된다.

미셀에 대한 이론적인 연구는 다양한 방법으로 진행되고 있는데, Linse[3, 4], Hurter 등[5, 6]과 van Lent와 Scheutjens[7]은 격자이론을 이용하여 미셀의 거동 및 구조를 연구하였고, Zhan과 Mattice[8, 9]는 Monte Carlo 방법을 이용하여 미셀현상을 묘사하였으나 분자량이 큰 블록 공중합체의 미셀화를 계산하는데는 사용하기가 어렵다. Halperin[10]은 Star형 고분자에 대한 Daoud-Cotton[11] 모델을 확장시켜 미셀에 적용시켰는데 블록 공중합체의 각 블록 길이에 대한 미셀크기의 척도관계(scaling relation)를 쉽게 찾을 수 있다는 장점이 있는 반면 임계 미셀 농도를 양적으로 계산할 수는 없다는 단점이 있다. 또한 Leibler 등[12], Munch와 Gast[13], Whitmore와 Noolandi[14] 등은 좀더 간단한 평균장 이론을 이용하여 미셀문제에 접근하여 일반적인 미셀의 거동을 설명하고 있으나 주로 무열용액 계에 대한 연구에 치중되어 있기 때문에 A-B 블록 공중합체가 S 단일 중합체와 혼합되어 있는 계에 대한 좀더 자세한 연구가 필요하다. 임계 미셀 농도에서는 여러 가지 물리적인 양 혹은 유변학적인 양, 예를 들면, 삼투압, 광산란, 전기전도도, 흡착도, 계면장력, 점도 등이 급격한 변화를 보이는데, 이는 미셀이 산란자나, 유전체 물질로서의 역할을 하기 때문이라고 알려져 있다[15]. 따라서 임계 미셀 현상은 이들과 관련된 방법으로 연구하게 되는데, Rigby와 Roe[16, 17]는 small angle X-ray scattering(SAXS)를 이용하여 미셀의 크기 및 구조를 실험적으로 연구하였으며, Xu와 Winnik[18]은 dynamic light scattering(DLS) 및 static light scattering(SLS)를 병행하여 연구하였다. 또한 Wilhelm 등[19], Duhamel 등[20], Major 등[21]은 형광 광산란 장치를 이용해 미셀현상을 연구했는데 이 방법을 quasi elastic light scattering(QELS) 등의 기술과 같이 사용해 임계 미셀 농도나 미셀의 크기 등을 측정하였다. 이밖에도 점도나 유변학적인 성질을 측정하는 것도 미셀의 거동을 간접적으로 파악하는데 이용될 수 있다. 본 연구에서는 블록 공중합체와 단일 중합체의 이성분계 혼합물에서 블록 공중합체의 양이 매우 적은 영역에서의 미셀(micelle) 형성에 관한 연구를 평균장(mean-field) 이론을 이용하여 수행하였는데, 기존의 A-B블록 공중합체와 A단일 중합체가 혼합된 계에서의 미셀 형성에 관한 Leibler 등[12]의 연구를 확장시켜 A-B블록 공중합체와 화학적 구조가 다른 S단일 중합체가 혼합된 계에서의 미셀을 비교 연구하였다. 이러한 연구는 S단일 중합체의 분자량이 큰 용융체뿐만 아니라 짧은 분자량의 S단일 중합체로 이루어져 있어 배제 부피 효과가 중요해지는 선택용매계의 실험결과도 정량적으로 설명할 수 있다는 장점이 있다.

2. 미셀의 수학적 모델링

이중 블록 공중합체의 미셀은 Fig. 1과 같이 P개의 이중 블록 공중합체 사슬로 이루어져 있는 구형 응집체(aggregate)로서 균일한 혼합물을 이루고 있는 미셀의부와 미셀내의 코어, 코로나의 세 영역으로 나눌 수 있다. 이때 단일 미셀의 자유에너지는 다음 세 개의 항으로 표현할 수 있다[12-14].

$$F = 4\pi R_B^2 \gamma + F_d + F_m \quad (1)$$



N_A : Degree of Polymerization of A Blocks

N_B : Degree of Polymerization of B Blocks

$\alpha = N/N_S$

$f = N_A/N$

Fig. 1. Schematic of a spherical micelle formed from AB diblock copolymer in S homopolymer.

첫째항은 미셀의 코어(core)와 코로나(corona) 사이에 존재하는 계면 에너지에 해당하는 것으로 다음 식을 사용할 수 있다[12-14].

$$\gamma = \frac{kT}{a^2} \left(\frac{\chi_{AB}}{6} \right)^{1/2} \quad (2)$$

여기에서 k 는 Boltzmann 상수, T 는 절대온도 그리고 a 는 모노머의 길이이며 χ_{AB} 는 A와 B블록간의 상호작용 상수이다. F_d 는 이중 블록 공중합체의 미셀형성에 의한 사슬의 변형에 기인한 항으로 다음과 같이 표현할 수 있다[12, 13].

$$F_d = \frac{3}{2} kTP \left(\frac{R_B^2}{N_B a^2} + \frac{N_B a^2}{R_B^2} + \frac{R_A^2}{N_A a^2} + \frac{N_A a^2}{R_A^2} - 4 \right) \quad (3)$$

여기에서 P 는 미셀당 블록 공중합체 갯수, N_A 와 N_B 는 A 및 B블록의 중합도 그리고 R_A 와 R_B 는 Fig. 1에 나타난 것처럼 미셀코로나와 코어의 크기이다. 마지막 F_m 항은 코로나 영역에서의 단일 중합체와 이중 블록 공중합체 중의 A블록과의 혼합 자유에너지로서 무열용액계($\chi_{AS}=0$)의 경우와는 달리 χ_{AS} 를 도입하여 A블록과 S사슬과의 상호작용을 표현한다[13].

$$F_m = \frac{4}{3} \pi \left[\frac{R^3 - R_B^3}{a^3} \right] kT \frac{1-\eta}{N_S} \ln(1-\eta) + PkT\chi_{AS}N_A(1-\eta) \quad (4)$$

여기에서 η 는 미셀의 코로나영역에서 이중 블록 공중합체가 차지하는 체적분율이고 N_S 는 단일 중합체의 중합도이다. 고분자 유체가 비압축성(incompressible)이라고 가정할 때, R , R_B , P 및 η 간에는 다음 관계가 성립한다.

$$\frac{4}{3} \pi R_B^3 = P \left(\frac{1}{f} - 1 \right) N_A a^3 \quad (5)$$

$$\frac{4}{3} \pi \eta (R^3 - R_B^3) = P N_A a^3 \quad (6)$$

위 식에서 f 는 블록 공중합체 중 A블록의 분율로 $f=N_A/N$ 로 주어진다. 식 (1)-(6)을 정리하면 다음과 같은 단일 미셀에 대한 자유에너지를 얻을 수 있다.

$$\frac{f_1}{kT} = A_1 \chi_{AB}^{1/2} N_B^{2/3} P^{-1/3} + A_2 \left\{ \left(\frac{f}{1-f} \right)^{1/3} + \left[\frac{1 + \frac{1-f}{f} \eta}{\eta} \right]^{1/3} \right\}$$

$$\begin{aligned}
& - \left(\frac{1-f}{f} \right)^{1/3} \left[\left(\frac{1-f}{f} \right)^{1/3} \right]^2 \left\{ P^{2/3} N_A^{-1/3} + A_3 \left(\frac{1-f}{f} \right)^{1/3} \right\} \\
& + \frac{1}{\left[\left(\frac{1 + \frac{1-f}{f} \eta}{\eta} \right)^{1/3} - \left(\frac{1-f}{f} \right)^{1/3} \right]^2} \left\{ N_A^{1/3} P^{-2/3} \right\} \\
& + \alpha f \frac{1-\eta}{\eta} \ln(1-\eta) - 6 + \chi_{AS} N_A (1-\eta)
\end{aligned} \quad (7)$$

여기에서 $A_1=6^{1/3}\pi^{1/3}$, $A_2=3^{5/3}/(2^{7/3}\pi^{2/3})$ 및 $A_3=6^{1/3}\pi^{2/3}$ 이고, f 은 F/P 로 미셀내의 블록 공중합체 사슬 한개당 자유에너지이다. 그런데 단일 미셀만을 고려해서는 임계 미셀 농도 등을 예측할 수 없고 AB 공중합체 사슬이 미셀외부에서 S 단일 중합체와 균일하게 섞여있는 영역을 고려해야 한다. 이를 묘사하기 위해서는 미셀의 translational entropy와 이중 블록 공중합체와 단일 중합체의 혼합 엔트로피가 필요한데, 이때 전체 계의 자유에너지는 다음과 같다.

$$\frac{F_M}{kT} = \frac{\Omega \phi \zeta}{N} \frac{f_1}{kT} + \frac{F_{mix}}{kT} - \frac{S_m}{k} \quad (8)$$

여기에서 Ω 는 계를 격자화하여 표현하였을 경우 전체격자의 갯수이며, ζ 는 이중 블록 공중합체 중 미셀에 존재하는 블록 공중합체의 분율이고, $\Omega \phi \zeta / N$ 는 미셀에 존재하는 사슬의 갯수에 해당된다. 혼합 자유에너지는 A, B 블록과 S사슬과의 상호작용을 χ_{AB} , χ_{AS} 및 χ_{BS} 의 세 개의 상호작용 상수를 사용하여 다음과 같이 수식화할 수 있다.

$$\begin{aligned}
\frac{F_{mix}}{kT} &= \frac{\Omega(1-\phi_m)}{N} [\phi_1 \ln \phi_1 + \alpha(1-\phi_1) \ln(1-\phi_1) + \chi_{BS}(1-f)N\phi_1 \\
&\quad (1-\phi_1) + \chi_{AS} N f \phi_1 (1-\phi_1) + \chi_{AB} f(1-f)N\phi_1^2]
\end{aligned} \quad (9)$$

여기에서 블록 공중합체와 단일 중합체와의 중합도비를 $\alpha=N/N_s$ 로 표현하였다. ϕ_1 은 미셀 외부에서의 이중 블록 공중합체의 분율이고, ϕ_m 은 미셀의 체적분율로 전체 블록 공중합체의 양 ϕ , 미셀상태로 존재하는 블록 공중합체의 분율인 ζ , 미셀에 존재하는 단일 중합체와 관련된 ξ 의 곱으로 주어진다. 여기에서 $\xi=[f+(1-f)\eta]/\eta$ 이며, ϕ_1 과 ζ 는 η 를 매개로 관련되어 있는데, 이는 블록 공중합체에 대한 다음과 같은 수식식으로부터 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned}
& \phi \Omega (\text{전체 블록 공중합체의 양}) \\
&= \Omega \phi \zeta (\text{미셀내의 블록 공중합체 양}) \\
&\quad + \phi_1 \Omega (1-\phi_m) (\text{미셀외부의 블록 공중합체 양}) \\
&\phi_1 = \phi(1-\zeta)/(1-\phi_m)
\end{aligned} \quad (10)$$

마지막으로 미셀의 translational entropy에 기인하는 항은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{S_m}{k} = - \frac{\Omega}{PN\xi} [\phi_m \ln \phi_m + (1-\phi_m) \ln(1-\phi_m)] \quad (11)$$

이렇게 얻어진 전체계의 자유에너지를 P, η, ϕ_1 혹은 P, η, ζ 에 대하여 최소화함으로써 세쌍의 비선형식(three coupled nonlinear equations)을 얻게 되는데 η, ϕ_1 혹은 η, ζ 는 완전한 독립변수가 아니라 ζ 및 ϕ_1 과 관련된 함수이므로 편미분할 때 다음과 같은 과정을 따른다.

$$F_M = f(P, \eta, \zeta, \phi_1) \quad (12)$$

$$\zeta = g(\eta, \phi_1) \quad (13)$$

위 (12)-(13)식을 전미분하고, ζ 에 대한 전미분식을 F_M 에 대한 전미분식에 대입하여, 다음 dF_M 을 얻는다.

$$\begin{aligned}
dF_M &= \left(\frac{\partial F_M}{\partial P} \right)_{\eta, \zeta, \phi_1} dP + \left(\frac{\partial F_M}{\partial \eta} \right)_{P, \zeta, \phi_1} d\eta + \left(\frac{\partial F_M}{\partial \zeta} \right)_{P, \eta, \phi_1} \left[\left(\frac{\partial g}{\partial \eta} \right)_{\phi_1} d\eta \right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{\partial g}{\partial \phi_1} \right) d\phi_1 \right] + \left(\frac{\partial F_M}{\partial \phi_1} \right)_{P, \eta, \zeta} d\phi_1
\end{aligned}$$

위 식은 미셀의 자유에너지와 미셀당 블록 공중합체의 갯수 P , 미셀의 코로나에서 블록 공중합체가 차지하는 분율 η , 미셀외부 블록 공중합체의 분율 ϕ_1 의 관계를 나타내는 식으로 각각에 대한 편미분식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{\partial F_M}{\partial P} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial P} \right)_{\eta, \zeta, \phi_1} \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial F_M}{\partial \eta} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \right)_{P, \zeta, \phi_1} + \left(\frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)_{P, \eta, \phi_1} \left(\frac{\partial g}{\partial \eta} \right)_{\phi_1} \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial F_M}{\partial \phi_1} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial \phi_1} \right)_{P, \eta, \zeta} + \left(\frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)_{P, \eta, \phi_1} \left(\frac{\partial g}{\partial \phi_1} \right)_{\eta} \quad (16)$$

편미분에 사용하고자 하는 변수를 P, η, ζ 로 할 경우에는 마찬가지로 $\phi_1=g^{-1}(\eta, \zeta)$ 로 놓고 P, η, ζ 에 대하여 편미분을 하면 되는데 다음 식들을 얻게 된다.

$$\left(\frac{\partial F_M}{\partial P} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial P} \right)_{\eta, \zeta, \phi_1} \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial F_M}{\partial \eta} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \right)_{P, \zeta, \phi_1} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi_1} \right)_{P, \eta, \zeta} \left(\frac{\partial g^{-1}}{\partial \eta} \right)_{\zeta} \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial F_M}{\partial \zeta} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)_{P, \eta, \phi_1} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi_1} \right)_{P, \eta, \zeta} \left(\frac{\partial g^{-1}}{\partial \zeta} \right)_{\eta} \quad (19)$$

위 식에서 (15)식과 (18)식은 부록에서 보인 바와 같이 동일한 방정식이다. 이렇게 얻어진 위의 식을 수치해석적으로 풀어 미셀당 블록 공중합체의 갯수(aggregation number) P , 코로나 영역에서의 A 블록의 분율 η , 미셀외부에서의 이중 블록 공중합체의 분율 ϕ_1 을 얻게 된다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 구형미셀의 거동

일반적으로 미셀의 크기는 다음의 서로 상반되는 요소에 의하여 결정된다. 첫째 요소는 계면 장력과 관련된 자유에너지로 미셀당 블록 공중합체의 갯수(aggregation number) P 가 증가할수록 계면장력에 의한 전체 자유에너지는 줄어들게 된다. 그러나 P 가 증가하면 공중합체 사슬의 신장 및 수축에 따른 자유에너지가 증가하기 때문에 이 두 가지 상반된 효과에 의해 유한한 크기의 미셀이 형성되는데, 이를 단일 미셀인 경우에 대하여 Fig. 2에 도식적으로 나타내었다. Mixing항은 Fig. 2에서 보듯이 그 영향이 위의 두 요소에 비하여 그다지 크지 않음을 알 수 있다. Mayes와 Olvera de la Cruz[22]는 블록 공중합체의 블록간의 접합점(junction)을 고려한 $F=kTP \ln[(R^3 -$

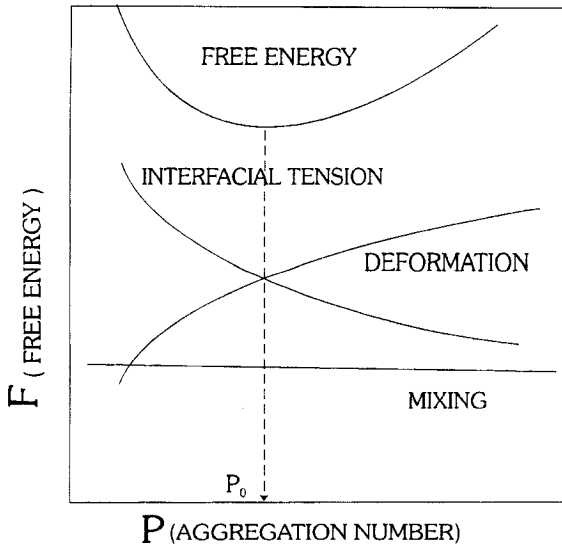


Fig. 2. Schematic showing the change of free energies as a function of aggregation number (P).

$R_b^3/3R_a^2a$] 항을 단일 미셀의 자유에너지 F 에 추가하여 단일 미셀을 모델링하였는데 블록 공중합체의 블록간 접합점이 Fig. 1에서와 같이 코어와 코로나 사이의 좁은 계면에 국한(localization)되면 그만큼 사슬당 자유에너지가 증가하기 때문에 Fig. 3에서 보는 바와 같이 미셀당 블록 공중합체의 갯수가 감소하고 그만큼 미셀의 크기도 줄어들게 된다. 그러나 이러한 블록간 접합점의 국한함(F_j)을 고려할 경우 블록 공중합체와 단일 중합체의 농도, 크기 및 각 블록간의 상호작용 상수 등이 미셀당 블록 공중합체의 갯수, 임계 미셀 농도, 미셀의 크기 등에 미치는 영향은 경향성에 있어서 F_j 를 고려하지 않은 경우와 동일하였다. 즉 블록 공중합체 농도가 증가함에 따라 미셀당 블록 공중합체의 갯수 및 미셀 크기가 증가하였고 용매와 블록공중합체의 친화도가 감소함에 따라 임계 미셀 농도가 낮아졌으며 그 차이도 크지 않았으므로 이후의 계산에서는 F_j 항을 사용하지 않았다.

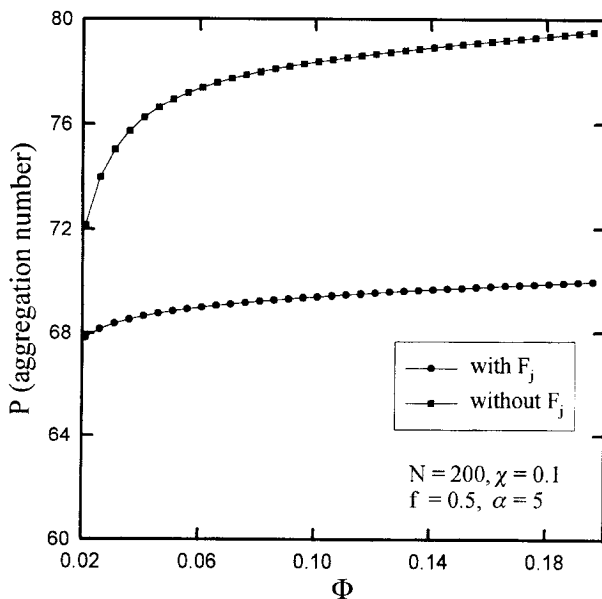


Fig. 3. Aggregation number P as a function of block copolymer volume fraction ϕ with and without consideration of block junction localization.

Fig. 4는 전체 이중 블록 공중합체의 양에 따라 미셀에 모인 이중 블록 공중합체의 분율 ζ 를 계산한 것인데 이는 AB블록 공중합체와 A단일 중합체의 혼합물을 고려한 Leibler[12]의 결과를 확장하여 AB블록 공중합체와 S단일 중합체의 혼합물에 대하여 단일 중합체 S사슬을 이중 블록 공중합체의 B블록 보다 A블록에 좀더 열역학적으로 선택적(selective)으로 하여 계산한 것으로 B블록과 S사슬과의 상호작용 상수 χ_{BS} 를 A블록과 B블록과의 상호작용 상수 χ_{AB} 보다 10% 크게 하여 계산하였으며 χ_{AS} 는 일정하게 유지시켰다. 무열용액 계와 마찬가지로 블록 공중합체의 양 ϕ 가 증가함에 따라 급격히 블록 공중합체가 미셀로 존재하게 되는 농도가 관찰되는데, 바로 이때의 농도를 임계 미셀 농도(critical micelle concentration; CMC)라 부른다[12-14]. 미셀의 크기는 미셀당 블록 공중합체의 갯수 P , 코로나 영역에서의 이중 블록 공중합체의 분율 η 가 계산되면 비압축성 조건에 의하여 결정되는데 전체 블록 공중합체의 양 ϕ 의 증가에 대하여 P 및 η 값들이 크게 변하지 않으므로 미셀의 크기도 큰 변화가 없었다. 또한 S사슬의 블록 공중합체 A블록에 대한 친화도가 무열용액 계보다 낮기 때문에 임계 미셀 농도가 모두 크게 감소하고, 미셀에 존재하는 이중 블록 공중합체 양 ζ 도 전체 블록 공중합체의 양이 증가함에 따라 급격히 증가한다. 이는 단일 중합체 S사슬과 블록 공중합체의 A 및 B블록간의 친화도가 감소하였기 때문에 블록 공중합체 A 및 B블록과 단일 중합체 S사슬의 접촉이 적은 미셀상으로 존재하는 것이 더 안정한 상태이기 때문이다.

Fig. 5는 Fig. 4의 경우와 마찬가지로 S사슬을 B블록보다 A블록에 보다 선택적으로 하여 계산한 그림인데, 임계 미셀 농도 이하에서는 이중 블록 공중합체가 균일하게 단일 중합체와 혼합물을 이루고 있으므로 전체 블록 공중합체의 양 ϕ 와 미셀외부의 공중합체의 양 ϕ_1 이 동일하게 되어 기울기가 1인 직선이 되고 이를 벗어나는 점이 바로 임계 미셀 농도가 된다. Fig. 5의 또 하나의 특징은 블록 공중합체 상호작용 상수 χ_{AB} 값이 작아짐에 따라 미셀외부의 이중 블록 공중합체의 양 ϕ_1 이 일정하지 않고 조금씩 증가하는데, 이는 주어진 χ_{AS} 값에서 블록 공중합체의 각 블록간의 상호작용 상수 값이 작은 경우 블록 공중합체의 양이 임계 미셀 농도이상이면 블록 공중합체가

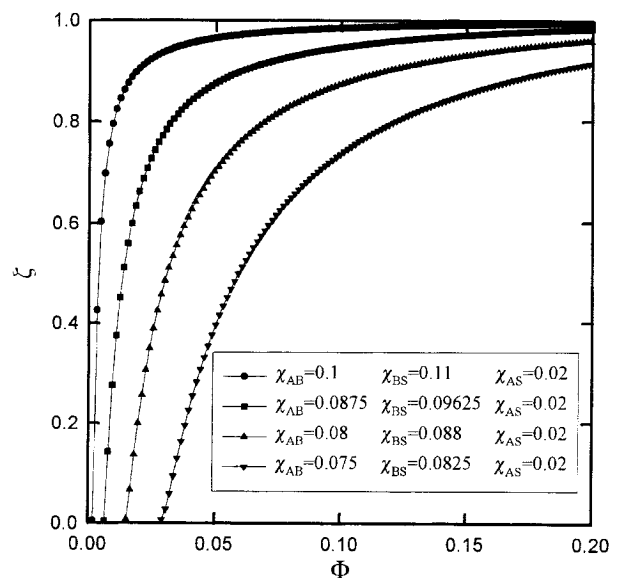


Fig. 4. Fraction ζ of block copolymer chains incorporated in micelles as a function of overall copolymer volume fraction ϕ for different values of χ 's in case of AB block copolymer dissolved in S homopolymer with $\alpha=5$ and $N=200$.

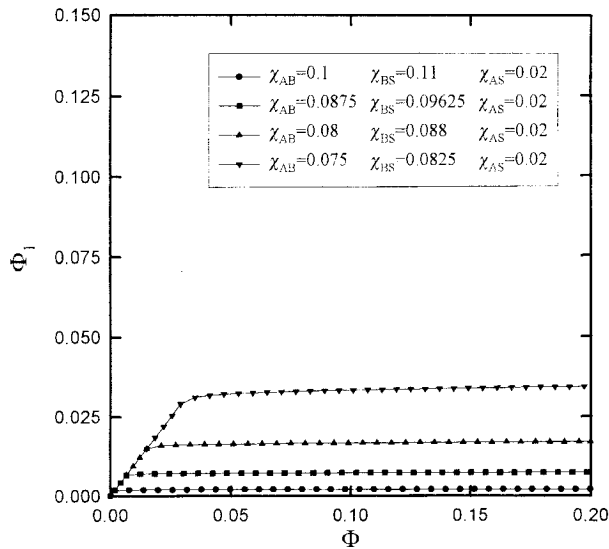


Fig. 5. Volume fraction ϕ_1 of free block copolymer outside the micelles as a function of overall block copolymer volume fraction ϕ with $\alpha=5$ and $N=200$ for the case of AB block copolymer dissolved in S homopolymer.

모두 미셀을 형성하지 않고 일부가 미셀외부에서 자유사슬(free chain)로 남아 계의 엔트로피를 증가시키는데 기여하기 때문으로 생각하고 있다[12]. 이렇게 자유사슬의 양이 증가하는 것은 미셀당 블록 공중합체의 갯수 P 가 증가함에 따라 구형 미셀인 경우 블록 공중합체가 미셀내에 존재하여 신장에 따른 자유에너지의 증가를 유발하기 보다는 자유사슬로 남아 있으려는 경향이 크기 때문이며, 이와 같은 현상은 구형 미셀 이외에 블록 공중합체를 더 쉽게 수용할 수 있는 다른 형태의 미셀형성이 가능할 수 있음을 보여준다[22]. 또한 무열용액 계에 대하여 계산한 Fig. 6에 비하여 전반적으로 임계 미셀 농도가 크게 감소해 있다. 이것은 물론 단일 중합체 S사슬과 블록 공중합체의 A와 B블록간의 상호작용 상수가 무열용액 계보다 크기 때문에 A 및 B블록과 S사슬과의 접촉이 적은 미셀상을 선호하기 때

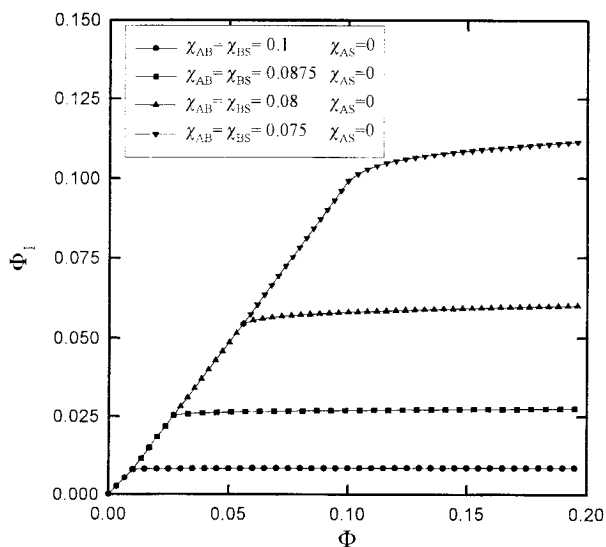


Fig. 6. Volume fraction ϕ_1 of free block copolymer outside the micelles as a function of overall copolymer volume fraction ϕ with $\alpha=5$ and $N=200$ (reproduced from ref. [12]).

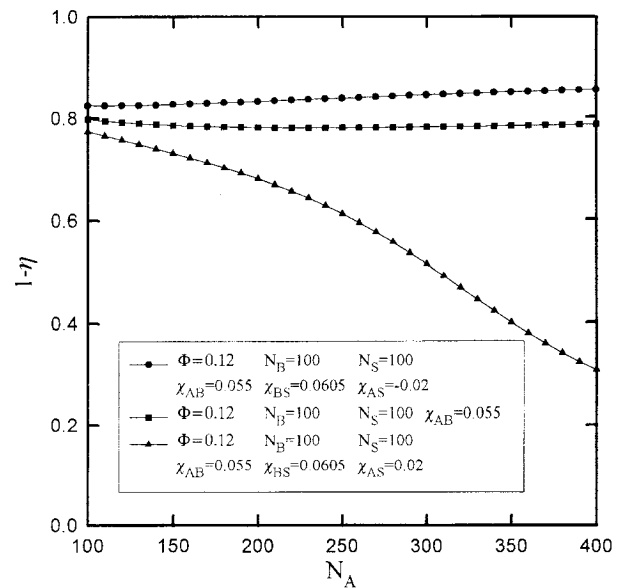


Fig. 7. Homopolymer fraction in corona region of a micelle ($1-\eta$) as a function of N_A for different values of χ_{AB} , χ_{BS} and χ_{AS} .

문인데 S사슬과 A 및 B블록간의 상호작용 상수인 χ_{AS} 와 χ_{BS} 의 변화에 따라서 임계 미셀 농도에 미치는 영향은 그 정도가 서로 다르게 된다.

Fig. 7에서는 A블록의 길이 증가에 대한 코로나 영역에 존재하는 단일 중합체의 분율 ($1-\eta$)를 도시한 것인데, A블록과 S사슬간에 약간의 척력이 작용하는 $\chi_{AS}=0.02$ 의 경우에는 A블록의 길이가 증가함에 따라 코로나에 존재하는 단일 중합체의 양이 계속 감소하는 반면 무열용액의 경우나 혹은 A블록과 S사슬간에 인력이 작용하는 경우 ($\chi_{AS}<0$)는 A블록 길이의 증가에 따라 코로나에 존재하는 단일 중합체의 양이 조금씩 증가하였다. 이것은 단일 중합체와 이중 블록 공중합체의 A블록간의 상호작용이 좋아짐에 따라 코로나에 더 많은 단일 중합체가 존재할 수 있기 때문인데 $\chi_{AS}=-0.02$ 인 경우가 $\chi_{AS}=0$ 인 무열용액의 경우보다 ($1-\eta$)값이 크다는 것으로부터 확인할 수 있다.

3-2. 미셀크기에 대한 고찰

Fig. 8에 블록간 비상용성의 척도인 χN 변화에 따른 중심부의 반경(core radius) R_c , 코로나의 두께(corona thickness) R_A 및 미셀의 반경(R)을 평균 말단간 거리와 비교하기 위해 도시하였는데, 동일한 중합도 $N_A=N_B=100$ 에 대하여 중심부의 B블록이 코로나의 두께보다 더 신장이 되어 있음을 알 수 있다. 실제의 경우에는 중심부의 반경은 용매에 의해 팽윤되거나 미셀당 블록 공중합체의 갯수가 바뀔 때 따라 미셀의 구조가 느슨해지거나 단단해질 수 있다. 그러나 본 계산과 같이 비압축성 조건을 사용하였을 경우에는 반경이 $R_c=[3P(1-f)Na^3/4\pi]^{1/3}$ 와 같이 단순히 미셀당 블록 공중합체 갯수의 함수가 된다. 이와 반면 코로나의 두께는 $R_A=[3PN_A^3/4\pi]^{1/3}[\xi^{1/3}-(1-f)^{1/3}]$ 로 주어지며 미셀당 블록 공중합체의 갯수 P 와 코로나 영역에서 이중 블록 공중합체의 분율 η 의 함수가 되는데 R_A 및 R_c 값 모두 평균 말단간 거리 ($R_A=10$)보다 신장되어 있다는 점이 중요하다. 그러나 χN 의 변화에 따른 중심영역의 반경 및 코로나 두께의 변화는 미소한데 이는 계산한 영역에서 미셀의 양이 증가하기는 하지만 미셀당 블록 공중합체의 갯수 P 및 코로나 영역에서 이중 블록 공중합체의 분율 η 의 변화가 크지 않기 때문이다.

코로나 영역의 두께는 일반적으로 단일 중합체의 크기 및 상호작용 상수 χ_{AS} 및 χ_{BS} 의 영향을 받는다고 볼 수 있다. 단일 중합체에 대

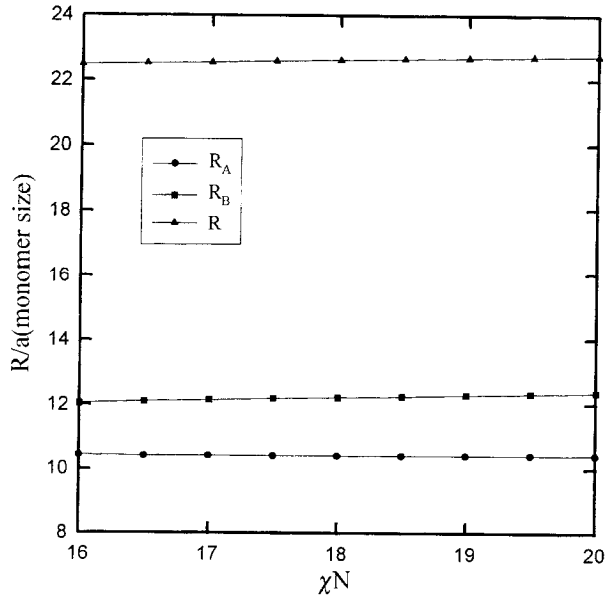


Fig. 8. Overall micelle radius R , core radius R_B and corona thickness R_A as a function of the degree of incompatibility χN . The X-axis is the random coil size for each of core and corona blocks for $N=200$, $f=0.5$, $\chi=0.1$ and $\alpha=5$.

한 영향을 보면, A블록과 S사슬간의 상호작용 상수값이 작을수록 코로나의 두께가 신장되는데 이것은 코로나영역이 단일 중합체에 의해 팽윤되기 때문이다[22]. 그리고 이러한 영향은 Fig. 9에서 보는 바와 같이 χ_{AS} 의 값이 작아질수록 뚜렷하다. 즉 $\chi_{AS}=0$ 에서 $\chi_{AS}=0.02$ 로 증가함에 따라 코로나 영역에서의 단일 중합체의 분율 $1-\eta$ 값이 줄어드는 반면, A블록과 S사슬이 서로 잘 섞이는 $\chi_{AS}=-0.02$ 의 경우에는 $1-\eta$ 값이 증가하여 결국 코로나의 두께가 늘어나게 된다. 그러나 χ_{AS} 값이 작아지면 임계 미셀 농도가 커지고 미셀당 블록 공중합체의 양이 감소하므로 Fig. 9에서 확인할 수 있는 바와 같이 A블록과 S사슬간의 친화성이 좋아짐에 따라 중심반경이 작아진다. 따라서 전체미셀은 두 가지 상반되는 영향 즉 χ_{AS} 의 감소에 따른 중심영역 반경의 감소와 코로나 두께의 신장에 의해 전체 미셀의 크기는 큰 변화가 없게 된다.

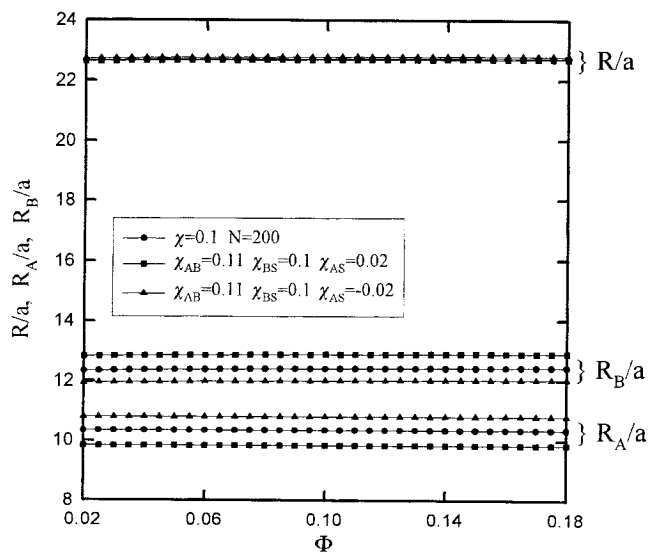


Fig. 9. Effect of interaction parameters on sizes of R , R_A and R_B .

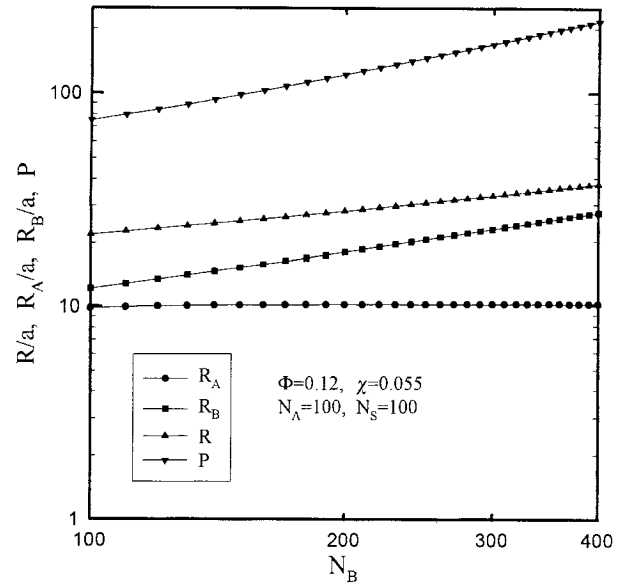


Fig. 10. Changes of overall micelle radius R , core radius R_B , corona thickness R_A and aggregation number P as a function of N_B for $\chi=0.055$, $N_S=100$, $N_A=100$ and $\phi=0.12$.

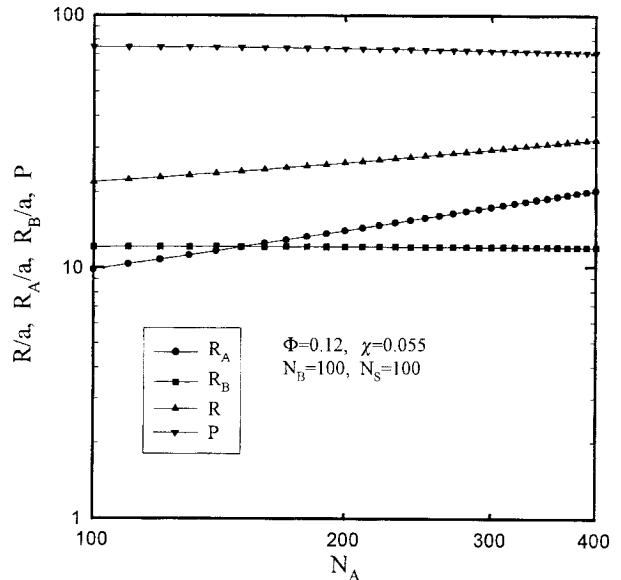


Fig. 11. Changes of overall micelle radius R , core radius R_B , corona thickness R_A and aggregation number P as a function of N_A for $\chi=0.055$, $N_S=100$, $N_A=100$ and $\phi=0.12$.

Fig. 10과 11에 중심영역의 반경 R_B , 코로나의 두께 R_A , 미셀 전체의 크기 R 및 미셀당 블록 공중합체의 갯수 P 의 B 및 A블록의 중합도 N_B 와 N_A 에 대한 의존성을 나타내었다. Fig. 10에서는 $R_B \sim N_B^{0.6}$ 의 의존성을 보인 반면 코로나의 두께는 거의 영향을 받지 않았다. 이와 같이 중심부 영역의 반경 R_B 가 B블록 중합도에 대하여 0.6승의 의존성을 보인 것은 $R_B \sim (PN)^{1/3}$ 의 관계를 고려할 때 B블록 길이의 증가와 이에 따른 미셀당 공중합체 갯수 증가에 기인한다고 볼 수 있다. Fig. 11에서는 오히려 A블록의 길이가 커짐에 따라 중심부의 반경이 감소하였는데 이것은 $P \sim N_A^{-0.04}$ 의 관계로 미셀당 블록 공중합체의 갯수가 감소하였기 때문이다. 이렇게 A블록 길이의 증가에 따라 미셀당 블록 공중합체의 갯수가 줄어드는 것은 A블록의 길이가 커

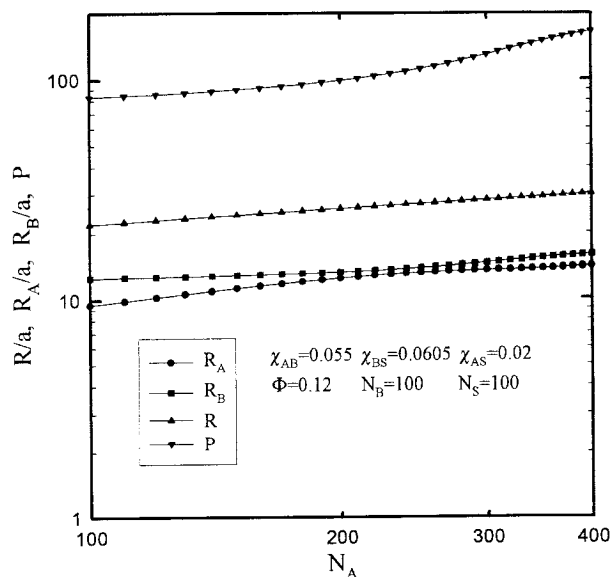


Fig. 12. Changes of overall micelle radius R , core radius R_B , corona thickness R_A and aggregation number P as a function of N_A for $\chi_{AB}=0.055$, $\chi_{BS}=0.0605$, $\chi_{AS}=0.02$, $N_B=100$, $N_S=100$ and $\phi=0.12$.

짐에 따라 단일 중합체 S와 열역학적으로 상용성이 없는 B블록의 상대적인 양이 줄어들어 혼합엔탈피(entropy of mixing)를 통한 자유 에너지 증가가 크지 않기 때문이다. 즉 미셀화시키는 구동력이 감소하기 때문이다.

Fig. 12는 블록 공중합체 A 및 B블록에 대한 단일 중합체 S사슬의 상호작용을 다소 척력이 작용하게 하여 계산한 것인데 무열용액의 경우에 계산한 Fig. 11과는 달리 A블록의 중합도가 커짐에 따라 중심부의 크기가 $R_B \sim N_A^{0.18}$ 의 의존성을 보이며 다소 증가하였다. 이는 단일 중합체 S사슬과 블록 공중합체 A블록간에 약간의 척력이 작용한 상태에서 A블록의 길이가 증가함에 따라 혼합 엔트로피를 줄일 수 있는 미셀화가 촉진되고 이에 따라 미셀당 블록 공중합체 수가 증가하기 때문이다. 또한 코로나의 두께 R_A 는 A블록 길이 증가에 대하여 증가속도가 다소 감소하였는데 이는 미셀당 블록 공중합체 갯수의 증가에도 불구하고 단일 중합체 S사슬에 의한 코로나의 팽윤이 억제되었기 때문이다.

4. 결 론

A-B 이중 블록 공중합체와 단일 중합체 S사슬간의 상호작용 상수(interaction parameter)를 각각 χ_{AB} , χ_{AS} 및 χ_{BS} 로 놓고 이 변수들이 임계 미셀 농도(CMC), 미셀 중심영역의 크기(R_B) 및 코로나 영역의 두께(R_A), 그리고 미셀의 코로나 영역에서 블록 공중합체 A블록이 차지하는 분율(η) 등에 미치는 영향을 평균장이론을 도입하여 연구하였으며, 각 블록의 중합도 변화에 따른 미셀크기 변화도 고찰하였는데 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 블록 공중합체의 어느 한 쪽 블록과 동일한 단일 중합체를 사용하는 무열용액의 경우와 비교하기 위하여 단일 중합체와 미셀의 코로나를 형성하는 블록간에 약간의 척력이 작용하게 하여 계산하였는데 임계 미셀 농도(CMC)가 급격히 감소하였다. 이것은 블록 공중합체가 단일 중합체와 균일하게 섞이는 것을 피하기 위하여 미셀을 선호하기 때문인데 미셀형성에 단일중합체가 미치는 영향이 매우

크다는 것을 확인할 수 있다.

(2) 단일 중합체와 블록 공중합체의 척력이 증가함에 따라 임계 미셀 농도는 급격히 감소하고 미셀로 존재하는 블록 공중합체의 양은 증가하였으나 미셀 자체의 크기는 변화를 보이지 않았다.

(3) 무열용액 계에서는 미셀의 코로나를 형성하고 있는 블록의 길이가 증가해도 미셀당 블록 공중합체의 수가 큰 변화를 보이지 않는 반면, 단일 중합체와 코로나를 구성하고 있는 블록간에 약간의 척력이 존재할 경우에는 미셀당 공중합체의 수가 크게 증가하였다. 또한 코로나에 존재하는 단일 중합체의 분율은 무열용액 계의 경우보다 감소하는 경향을 나타냈다.

부 록

(15)식으로부터 (18)식의 유도

변수를 P , η 및 ζ 로 할 경우 η 에 대한 편미분식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\Omega \phi \zeta}{N} \frac{f_1}{kT} \right) = \frac{\Omega \phi \zeta}{N} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{f_1}{kT} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{F_{mix}}{kT} \right) = \frac{\partial \xi}{\partial \eta} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{F_{mix}}{kT} \right)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{F_{mix}}{kT} \right) = & -\Omega \phi \zeta \left\{ \frac{\phi_1}{N} \ln \phi_1 + \alpha \frac{1-\phi_1}{N} \ln(1-\phi_1) \right. \\ & \left. + \chi \phi_1(1-f)(1-(1-f)\phi_1) \right\} + \Omega(1-\xi\phi\zeta) \left\{ \frac{1}{N} \ln \phi_1 + \frac{1}{N} \right. \\ & \left. - \frac{\alpha}{N} \ln(1-\phi_1) - \frac{\alpha}{N} + \chi(1-f)(1-2(1-f)\phi_1) \right\} \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(-\frac{S_m}{k} \right) = \Omega \left\{ -\frac{1}{\xi^2 P N} \frac{\partial \xi}{\partial \eta} \ln(1-\xi\phi\zeta) \right\}$$

위 식을 (28)식에 대입하여 정리하면, 다음 식이 구해진다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{f_1}{kT} \right) + \frac{f}{\eta^2} \{ \phi_1 \ln \phi_1 + \alpha(1-\phi_1) \ln(1-\phi_1) + \chi N \phi_1(1-f)(1-(1-f)\phi_1) \} \\ - \frac{f}{\eta^2} \{ -\phi_1 \ln \phi_1 - \phi_1 + \alpha \phi_1 \ln(1-\phi_1) + \alpha \phi_1 - \chi N \phi_1(1-f)(1-2(1-f)\phi_1) \} \\ - \frac{f}{\eta^2} \frac{\ln(1-\xi\phi\zeta)}{\xi^2 P \phi \zeta} = 0 \end{aligned} \quad (A-1)$$

한편 변수를 P , η 및 ϕ_1 으로 할 경우에 ϕ_1 과 η 에 대한 편미분 식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{f_1}{kT} + \frac{1}{P} \ln \frac{\xi \phi \zeta}{1-\xi \phi \zeta} - \ln \phi_1 - \alpha(\xi-1) \ln(1-\phi_1) + (\alpha-1)(1-\phi_1 \xi) \\ - \chi N(1-f)(1-2(1-f)\phi_1) + (1-f)\xi \phi_1^2 = 0 \end{aligned} \quad (A-2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{f_1}{kT} \right) + \left(-\frac{\partial \xi}{\partial \eta} - \frac{\xi}{\zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial \eta} \right) \{ \phi_1 \ln \phi_1 + \alpha(1-\phi_1) \ln(1-\phi_1) + \chi \phi_1 N \} \\ (1-f)(1-(1-f)\phi_1) \left\{ \frac{1}{P \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial \eta} \ln \left(\frac{\xi \phi \zeta}{1-\xi \phi \zeta} \right) - \frac{1}{\xi^2 P \phi \zeta} \frac{\partial \xi}{\partial \eta} \ln(1-\xi \phi \zeta) \right\} \\ + \frac{f_1}{\zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial \eta} = 0 \end{aligned} \quad (A-3)$$

(A-2)식을 (A-3)식에 대입하면 (A-1)식과 동일한 결과를 얻을 수 있다.

감 사

본 연구는 KIST 고분자 연구부의 위탁연구비(V00012-H003) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

F	: free energy of a single micelle [J]
a	: monomer segment length [m]
R_a	: corona thickness [m]
R_B	: core radius of B block [m]
R	: overall micelle radius [m]
F_d	: deformation free energy of copolymer chains [J]
F_m	: free energy of mixing of homopolymer chains and A chains inside micelle corona [J]
P	: aggregation number
N	: total degree of polymerization
N_k	: degree of polymerization of a k block (k=A or B)
N_h	: degree of polymerization of a homopolymer
f	: A block fraction of a copolymer
F_M	: free energy of micellar phase [J]
F_{mix}	: free energy of mixing of homopolymer and copolymer outside the micelle [J]
S_m	: translational entropy of a gas of micelles [J/K]
f_1	: free energy of single micelle per copolymer chain [J]
L	: length of cylindrical micelle [m]

그리스 문자

γ	: interfacial tension [N/m]
χ	: interaction parameter
η	: volume fraction of A monomers belong to copolymer chains in corona region of a micelle
α	: ratio of homopolymer to block copolymer degree of polymerization
Ω	: total number of lattice cell
ϕ	: total volume fraction of copolymer
ζ	: fraction of copolymer monomer aggregated in micelles
ϕ_m	: micelle volume fraction

ϕ_1	: concentration of copolymer monomer outside micelles
ξ	: ratio of copolymer monomer number in micelle to total monomer number

참고문헌

1. Anastasiadis, S. H., Gancarz, I. and Koberstein, J. T.: *Macromolecules*, **22**, 1449(1989).
2. Munch, M. R. and Gast, A. P.: *Macromolecules*, **21**, 1366(1988).
3. Linse, P.: *J. Chem. Phys.*, **97**, 13896(1993).
4. Linse, P.: *Macromolecules*, **26**, 4437(1993).
5. Huter, P. N., Scheutjens, J. M. H. M. and Hatton, T. A.: *Macromolecules*, **26**, 5030(1993).
6. Huter, P. N., Scheutjens, J. M. H. M. and Hatton, T. A.: *Macromolecules*, **26**, 5592(1993).
7. Lent, V. B. and Scheutjens, J. M. H. M.: *Macromolecules*, **22**, 1931(1989).
8. Zhan, Y. and Mattice, W. L.: *Macromolecules*, **27**, 683(1994).
9. Zhan, Y. and Mattice, W. L.: *Macromolecules*, **27**, 677(1994).
10. Halperin, A.: *Macromolecules*, **20**, 2943(1987).
11. Daoud, M. and Cotton, J. P.: *J. Phys.(Les Ulis, Fr.)*, **43**, 531(1982).
12. Leibler, L., Orland, H. and Wheeler, J. C.: *J. Chem. Phys.*, **79**, 3550(1983).
13. Munch, M. R. and Gast, A. P.: *Macromolecules*, **21**, 1360(1988).
14. Whitmore, M. D. and Noolandi, J.: *Macromolecules*, **18**, 657(1985).
15. Myers, D.: "Surfaces, Interfaces, and Colloids", VCH Publishers, Inc.(1991).
16. Rigby, D. and Roe, R. J.: *Macromolecules*, **17**, 1778(1984).
17. Rigby, D. and Roe, R. J.: *Macromolecules*, **19**, 721(1986).
18. Xu, R., Hallett, F. R., Riess, G. and Croucher, M. D.: *Macromolecules*, **24**, 87(1991).
19. Wilhelm, M., Cheng-Le, Z., Yongcai, W., Renliang, X., Mitchell, A. W., Jean-Luc, M., Gérard, R. and Melvin, D. C.: *Macromolecules*, **24**, 1033(1991).
20. Duhamel, J., Yekta, A., Ni, S., Khaykin, Y. and Winnik, M. A.: *Macromolecules*, **26**, 6255(1993).
21. Major, M. D., Torkelson, J. M. and Brearley, A. M.: *Macromolecules*, **23**, 1700(1990).
22. Mayes, A. M. and Olvera de la Cruz M.: *Macromolecules*, **21**, 2545(1988).