

블록공중합체의 미셀형성에 관한 이론적 연구

김광규, 차국헌
서울대학교 화학공학과

A Mean-Field Study on the Micelle Formation of Block Copolymers

Kwang Kyu Kim and Kookheon Char
Department of Chemical Engineering, Seoul National University

1. 서론

이중 블록 공중합체와 단일 중합체로 이루어진 혼합물의 상도 (phase diagram)는 매우 복잡한 양상을 띤다. 즉, 공중합체의 양, 조성 및 χN 값 등에 따라 거시적인 상분리 뿐만 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 계면 활성화제와 마찬가지로 미셀 (micelle)을 형성하게 되는데 미셀은 여러가지 계면현상 해석에 중요한 요소가 된다. 예를들면 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. 또한 미셀은 입도분포가 일정한 입자를 만드는 데에도 사용될 수 있는데 이를 위해 미셀의 형성과정 및 블록 공중합체의 구조 및 분산상의 종류, 온도에 따른 임계 미셀 농도나 미셀당 블록 공중합체의 갯수 (aggregation number), 미셀의 크기 등과 같은 미셀의 형태 및 거동에 대한 이해는 매우 중요하게 된다. 또한 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 나뉘어 지므로[1], 이중 블록 공중합체의 구조에 따른 미셀의 형성 및 거동을 이해하는 것은 중요한 문제가 된다. 미셀에 대한 이론적인 연구는 다양한 방법으로 진행되고 있는데, Linse[2, 3] 및 Hurter 등[4, 5], Van Lent와 Scheutjens[6] 등은 격자이론을 이용하여 미셀의 거동 및 구조를 연구하였고, Zhan와 Mattice[7, 8]은 시뮬레이션을 이용하여 미셀현상을 묘사하였다. 또한 Leibler 등[9], Munch와 Gast[1], Whitmore와 Noolandi[10] 등은 좀더 간단한 평균장 이론을 이용하여 미셀문제를 접근하여 일반적인 미셀의 거동을 설명하고 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 A 단일 중합체가 혼합된 계에서의 미셀 형성에 관한 연구를 확장시켜 A-B 블록 공중합체와 화학적 구조가 다른 S 단일 중합체가 혼합된 계에서의 미셀을 비교 연구하였다. 이러한 이론은 블록 공중합체가 선택적 용매 (selective solvent)에 용해되었을 때의 실험결과를 설명할 수 있고, 나아가서는 S 단일 중합체의 분자량을 늘려서 블렌드에 까지 적용할 수 있는 장점이 있다.

2. 미셀의 수학적 모델링

이중 블록 공중합체의 미셀은 Figure 1과 같이 P 개의 이중 블록 공중합체

사슬로 이루어져 있는 구형 응집체 (aggregate)로서 세 부분의 균일한 영역 (uniform region)으로 나눌 수 있다. 이때 단일 미셀의 자유에너지는 다음 세 개의 항으로 표현할 수 있다[1, 9, 10].

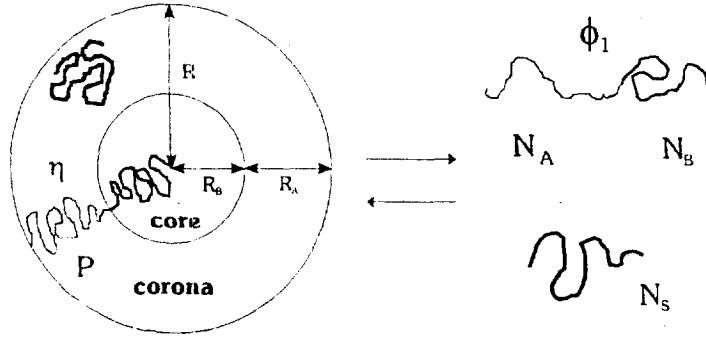


Figure 1. Schematic diagram of a spherical micelle formed from AB diblock copolymer in S homopolymer.

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

첫째항은 미셀의 코어 (core)와 코로나 (corona) 사이에 존재하는 계면에너지에 해당하는 것으로, 다음 식을 사용할 수 있다[1, 9, 10].

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

두번째 항은 이중 블록 공중합체의 미셀형성에 의한 사슬의 변형에 기인한 항으로, 다음과 같다.[1,9]

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

마지막 항은 코로나 영역에서의 단일 중합체와 이중 블록 공중합체 중의 A 블록과의 혼합 자유에너지로서 athermal 한 경우와 달리 χ_{AS} 를 도입하여 A블록과 S 사슬과의 상호작용을 표현한다[1].

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

여기에서 η 는 이중 블록 공중합체 중의 A 블록의 체적분율이다. 고분자 유체가 비 압축성이라고 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. 그런데 단일 미셀만을 고려해서는 CMC 등을 예측할 수 없고 공중합체 사슬이 미셀외부에서 단일 중합체와 균일하게 섞여있는 영역을 고려해야 한다. 이를 묘사하기 위해서는 미셀의 병진운동과 관련된 엔트로피 (translational entropy), 이중 블록 공중합체와 단일 중합체의 혼합 엔트로피가 필요한데, 혼합 자유에너지는 A, B

블록과 S사슬과의 상호작용을 χ_{AB} , χ_{AS} 그리고 χ_{BS} 를 사용하여 다음과 같이 수식화할 수 있다.

$$\frac{F_{mix}}{kT} = \frac{\Omega(1-\phi_m)}{N} [\phi_1 \ln \phi_1 + \alpha(1-\phi_1) \ln(1-\phi_1) + \chi_{BS}(1-f)N\phi_1(1-\phi_1) + \chi_{AS}Nf\phi_1(1-\phi_1) + \chi_{AB}(1-f)N\phi_1^2] \quad (7)$$

여기에서 Ω 는 계를 격자화하여 표현하였을 경우 전체격자의 갯수이며, 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. 마지막으로 미셀의 병진운동과 관련된 엔트로피 (translational entropy)에 기인하는 항은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{S_m}{k} = - \frac{\Omega}{PN\xi} [\phi_m \ln \phi_m + (1-\phi_m) \ln(1-\phi_m)] \quad (8)$$

이렇게 얻어진 전체계의 자유에너지를 P , η , ϕ_1 , 혹은 P , η , ζ 에 대하여 최소화함으로써 세쌍의 비선형 식 (three coupled nonlinear equations)을 얻게 되는데 이를 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. 계산결과

- 1) 단일 중합체 S사슬이 B블록에 비하여 A블록에 좀더 선택적 (selective)이고 이중 블록 공중합체의 A블록과 단일 중합체의 S사슬의 상호작용 상수 χ_{AS} 의 크기를 AB블록 공중합체가 A단일 중합체에 혼합되어 있는 경우 ($\chi_{AA}=0$)에 비해 조금 증가시켰을 경우 전반적으로 임계 미셀 농도가 크게 감소하였음을 알 수 있었다.
- 2) 코로나 영역의 두께는 단일 중합체의 크기가 작을 수록 신장되었는데 이 영향은 A블록과 S사슬이 더 선택적일 경우 뚜렷하게 나타났다. 그러나 단일 중합체의 크기가 작으면 임계 미셀 농도가 커지고 이는 미셀당 이중 블록 공중합체 갯수의 감소를 수반하기 때문에 결국 중심영역 R_B 의 반경은 감소하였다.
- 3) 미셀 코로나 영역의 두께는 B 블록의 중합도가 증가함에 따라 $N_B^{0.6}$ 의 의존성을 보였고, N_A 블록에 대한 R_B 의 의존성은 $R_B \sim N_A^{-0.04}$, R_A 의 의존성은 $R_A \sim N_A^{0.52}$ 로 나타났다. 단일 중합체와 블록 공중합체의 친화도가 나빠질 경우 즉, χ_{BS} , χ_{AS} 의 값을 증가시켰을 경우에는 $R_B \sim N_A^{0.18}$ 로 $R_A \sim N_A^{0.27}$ 로 경향이 바뀌었다.
- 4) χ_{AS} 의 값이 음수일 경우 η 값이 빠르게 감소함을 알았다.

참고문헌

1. Munch, M. R. and Gast, A. P.: *Macromolecules*, **21**, 1360 (1988).
2. Linse, P.: *J. Chem. Phys.*, **97**, 13896 (1993).
3. Linse, P.: *Macromolecules*, **26**, 4437 (1993).
4. Huter, P. N., Scheutjens, J. M. H. M. and Hatton, T. A.: *Macromolecules*, **26**, 5030 (1993).
5. Huter, P. N., Scheutjens, J. M. H. M. and Hatton, T. A.: *Macromolecules*, **26**, 5592 (1993).

6. Lent, V. B. and Scheutjens, J. M. H. M.: *Macromolecules*, **22**, 1931 (1989).
7. Zhan, Y. and Mattice, W. L.: *Macromolecules*, **27**, 683 (1994).
8. Zhan, Y. and Mattice, W. L.: *Macromolecules*, **27**, 677 (1994).
9. Leibler, L., Orland, H. and Wheeler, J. C.: *J. Chem. Phys.*, **79**, 3550 (1983).
10. Whitmore, M. D. and Noolandi, J.: *Macromolecules*, **18**, 657 (1985).
11. Noolandi, J. and Hong, K. M.: *Macromolecules*, **16**, 1443 (1983).

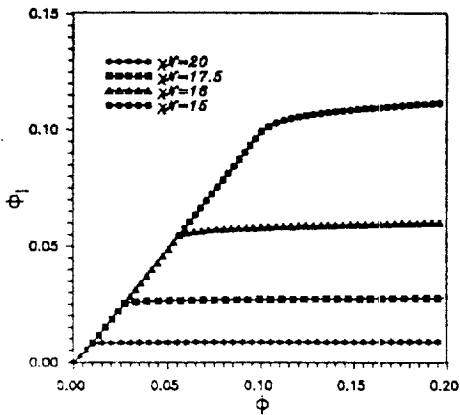


Figure 2: Concentration of free copolymer outside the micelles ϕ_1 as a function of the overall copolymer concentration ϕ ($\alpha=5$, $N=200$). (reproduced from reference [9])

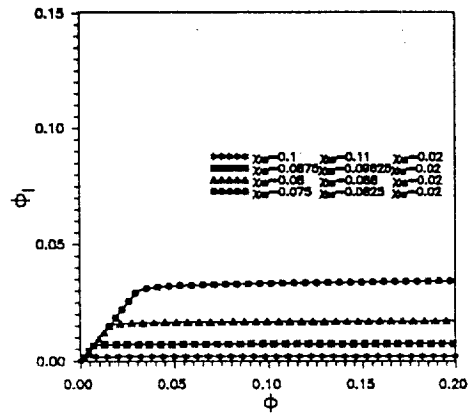


Figure 3: Concentration of free copolymer outside the micelles ϕ_1 as a function of the overall copolymer concentration ϕ ($\alpha=5$, $N=200$).

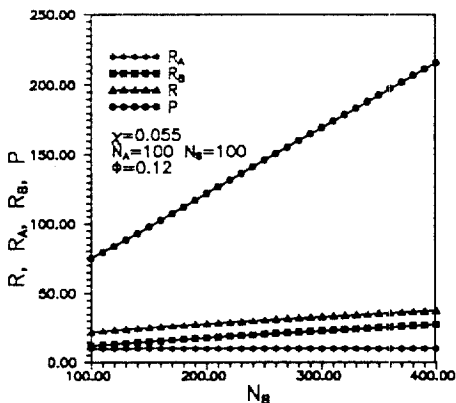


Figure 4: Core radius R_B , corona thickness R_A and aggregation number P as a function of N_B ($\chi=0.055$, $N_S=100$, $N_A=100$, $\phi=0.12$).

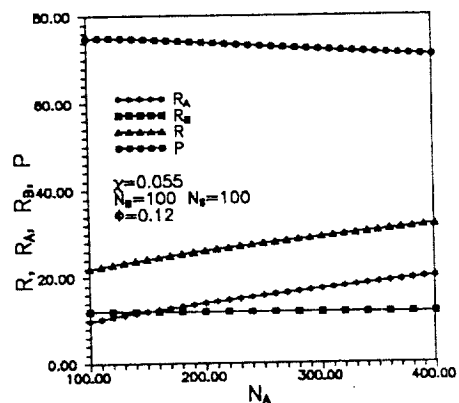


Figure 5: Core radius R_B , corona thickness R_A and aggregation number P as a function of N_A ($\chi=0.055$, $N_S=100$, $N_A=100$, $\phi=0.12$).