

블록 공중합체의 자기 조립 기구

김진곤 포항공과대학교 화학공학과 / jk.kim@postech.ac.kr

블록 공중합체는 두 개 혹은 그 이상의 고분자 사슬이 공유 결합으로 연결된 고분자로 1950년 후반 음이온 중합에 의해 가능성이 제시되었다. 1960년대에 Shell Chem. Co.에서 폴리스티렌과 부타디엔이나 이소프렌 고무가 공유 결합된 SBS나 SIS 블록공중합체를 합성하여 "Kraton"이라는 상표로 시판되었다. 여기서 S는 폴리스티렌, B는 폴리부타디엔, I는 폴리이소프렌을 뜻한다. 이러한 블록 공중합체를 열가소성 탄성체 (Thermoplastic Elastomer)라고 불리어지며 아스팔트 개질제, 생활용품, 의약품, 전자제품에 사용되는 각종 점착제, 투명하면서도 충격성이 있는 용기 등에 널리 사용되고 있다. 국내에서도 금속석유화학, LG화학, 대림산업에서 이러한 블록 공중합체를 생산하고 있다.

블록 공중합체의 가장 특징적인 면은 고분자 블록 사이의 상호 배척하는 성질과 고분자 블록들이 공유 결합으로 연결된 상반된 성질 때문에 10~100 나노미터 규모의 나노 구조를 자기조립 방식으로 만들 수 있는 것이다. 최근에는 Bottom-Up 방법으로 블록 공중합체의 박막을 사용하여 나노 구조물을 제조하는데 널리 사용되고 있다. 블록 공중합체 박막을 사용하여 나노 구조물 제조는 본 연재물의 다른 연구자들이 상세히 다룰 예정이므로, 여기서는 각종 블록 공중합체의 자체의 자기조립 기구에 중점을 두기로 한다.

질서-무질서 전이

블록 공중합체는 낮은 온도 (통상 상온)에서는 각 블록 중의 한 성분의 부피 비율에 따라서 구형, 실린더, 라멜라 형태의 미세 (혹는 나노) 구조 (micro (or nano) domain)를 가지며, 크기는 10~100 nm이다. 이러한 나노 구조가 있는 경우는 보강제가 있는 고분자 복합체나 가황고무처럼 행동하게 된다. 하지만, 특정 온도 이상이 되면 이러한 나노 구조가 없어져 무질서상 (혹은

균일상) (disordered state 또는 homogeneous state)으로 되어 통상의 열가소성 고분자처럼 행동한다.

이러한 전이 온도를 질서-무질서 전이 온도 (ordered-to-disordered transition: ODT)라고 불리어지며, 이것을 결정하는 인자는 각각의 블록의 부피비, 총 분자량, 블록 사이의 상호인력 계수 (Flory's Interaction Parameter, χ)이다. 지난 30년간 이론에 의한 ODT예측과 이러한 ODT를 측정하는 것이 블록 공중합체의 주된 관심사였다. (N. R. Legge, G. Holden, and H. Schroeder, Eds., "Thermoplastic Elastomers", Hanser: New York, 1987; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1990, 41, 525).

열역학적으로 ODT의 예측은 다음과 같은 Gibbs의 자유에너지 차이로 설명할 수 있다.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

여기서 ΔG_m 은 미세상과 균일상의 자유에너지 차이로 0이 되는 지점의 온도가 ODT가 되며 일정온도에서 $\Delta G_m < 0$ 이면 나노상을, $\Delta G_m > 0$ 이면 균일상을 나타낸다. 식(1)에서 보면 높은 온도에서는 엔탈피가 기여하는 항(ΔH_m)은 상대적으로 작기 때문에 이 경우는 엔트로피가 자유에너지의 크기를 좌우하게 된다. 균일상태에서의 엔트로피는 미세상에서의 엔트로피보다 크기 때문에 ΔS_m 는 음수를 가지며 따라서 ΔG_m 은 양수가 되어 미세상보다는 균일상이 안정한 상태가 된다. 온도를 낮추어 가면 ΔS_m 의 항보다 ΔH_m 항이 dominant하게 되는데 나노상이 형성될수록 ΔH_m 은 음수가 되며, 따라서 ΔG_m 도 음수가 되어 미세상이 균일상보다 안정한 상태가 된다.

또 하나, 미세상의 크기는 고분자 블렌드의 상분리인 마이크로 이상의 크기를 가질 수 없는데 그 이유는 다음과 같다. 즉 온도가 감소할수록 (혹은 나노 크기가 증가할수록) 엔탈피의 감소는 계속 늘어나 ΔH_m 는 절대값이 큰 음수가 되지만, 아울러 엔트로

피의 감소도 늘어나게 된다. 이것은 블록공중합체는 블렌드와 달리 A와 B성분이 공유결합으로 연결되어 있으므로 나노상의 크기가 클수록 사슬들은 매우 펼친 상태가 되기 때문이다. 따라서, 블록 공중합체의 경우 나노상의 크기가 사슬들의 회전선화반경(radius of gyration, R_g)의 크기와 유사한 order of magnitude인 10 ~100 나노미터가 된다.

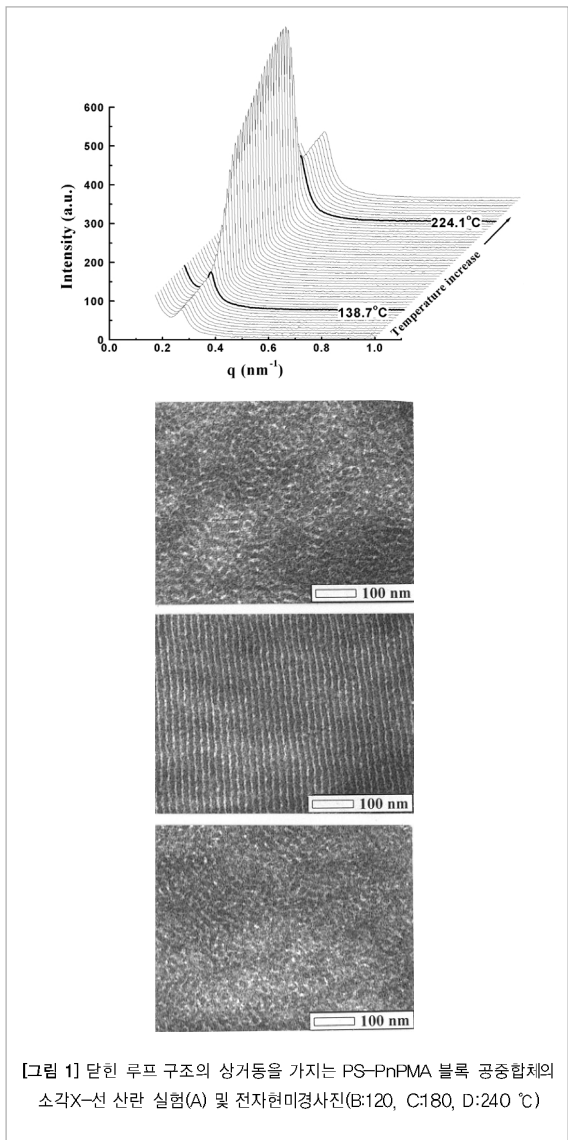
나노 구조 및 ODT를 실험적으로 측정하는 방법으로는 소각 X-선이나 소각 중성자 산란법이 사용된다. 두 블록사이의 전자 밀도가 작을 경우 한쪽 블록을 중소수로 치환시킨 후 중성자 산란장치를 사용하면 되는데 현재 국내에서 포항 방사광 가속기 및 연자력 연구소 하나로의 중성자 빔 라인을 이용할 수 있다. 또한, 유변물성을 측정하면 되는데 이러한 이유로는 나노상을 가진 경우 점도나 탄성율이 아주 높은 반면, 균일상 영역에서는 이러한 유변 물성이 현저히 떨어지기 때문이다. 나노 구조를 직접적으로 관찰하는 것으로는 한쪽 블록을 특정한 약품으로 염색한 후 투과 전자현미경을 사용하면 된다. 마지막으로, 실린더나 라멜라상의 미세상은 복굴절을 나타내기 때문에 온도에 따른 복굴절의 변화로부터 측정이 가능하다.

새로운 상전이를 가지는 블록 공중합체

앞서 소개한 SBS나 SIS처럼 대부분의 블록 공중합체는 온도가 낮을 때 미세구조를 형성하는 것과는 달리 몇 가지의 블록 공중합체는 온도가 증가할 때 미세구조를 나타내기도한다. 대표적인 것으로는 poly(styrene)-b-poly(n-alkyl methacrylate) [(PS-PnAkMA) series에서 n= 2 (에틸)과 n=3 (프로필)]와 PS-b-poly(vinyl methyl ether)등이다 (*Nature* 1994, 368, 729; *Macromolecules* 1998, 31, 6493). 이러한 현상을 Lower disordered-to-ordered transition (LDOT)라고 부른다. 이러한 현상을 일으키는 이유로는 고분자 블렌드계와 비슷하게 온도증가에 따라 엔탈피에 의한 자유에너지 감소보다 자유부피(free volume) 증가에 의한 자유에너지의 증가기여가 훨씬 크거나, 혹은 저온 상태에서 인력이 온도가 증가하면서 감소하기 때문이다. 이러한 블록 공중합체는 온도를 증가시키면서 미세상으로 변하기 때문에 고온에서의 접착제 및 높은 온도에서 열가소성 탄성체가 요구되는 곳에 이용될 수 있다고 판단한다.

PS-PnAMA시리즈 중에서 가장 특이한 것이 n=5인 n-pentyl methacrylate인데 (PS-PnPMA) 이 경우는 온도 영역

이 높지도 낮지도 않은 중간 영역의 온도에서 20~30 나노미터 크기를 가지는 특이한 블록공중합체이다. 즉, 그림 1는 PS-PnPMA의 온도에 따른 소각 X-선 산란강도와 높은 온도, 중간 온도, 및 낮은 온도 영역에서의 전자 현미경 사진이다. 그림에서 보면, 중간 영역의 온도 (140 ~ 220 °C)에서는 소각 X-선의 산란 강도가 크고, 전자 현미경 사진에서 PS블록 (검은색으로 염색된 부분)이 라멜라 형태로 잘 발달되어 있는 것을 볼 수 있다. 하지만, 이 보다 높거나 낮은 온도의 영역에서는 소각 X-선 산란 강도도 작고, 전자 현미경에서 볼 수 있듯이, 나노 구조가 형성되지 않는다. 따라서, PS-PnPMA는 두 가지 형태의 전이점을

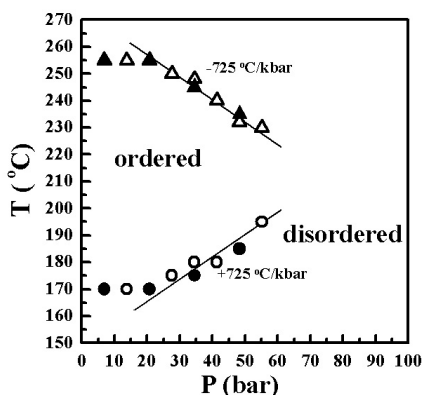


[그림 1] 닫힌 루프 구조의 상거동을 가지는 PS-PnPMA 블록 공중합체의 소각X-선 산란 실험(A) 및 전자현미경사진(B:120, C:180, D:240 °C)

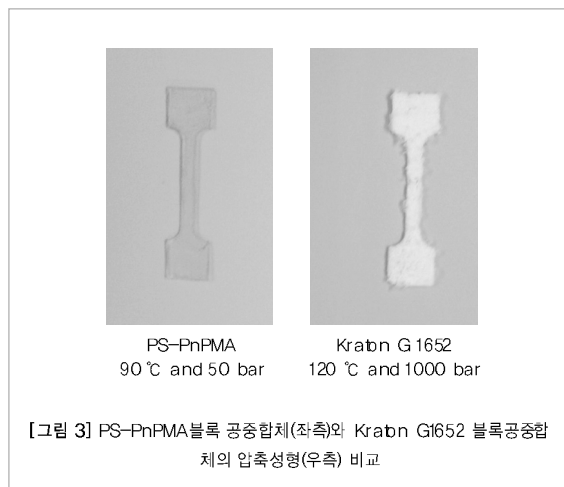
가지는데, 낮은 온도에서 나노상이 형성되는 전이를 LDOT라 부르며, 높은 온도에서 나노상이 없어지는 현상을 upper ordered-to-disordered transition (UODT)라고 불리어진다. 이러한 LDOT와 UODT를 동시에 가지는 현상을 닫힌 루프 구조의 상거동 (closed-loop phase behavior)라고 부른다. (*Nature Materials* 2002, 1, 114).

PS-PnPMA의 상전이는 엔탈피보다는 엔트로피에 의해서 주로 일어나기 때문에 압력에 따라 급격하게 변하게 된다. 소각 중성자 산란법과 복굴절을 측정방법에 의해 압력에 의한 LDOT와 UODT의 변화를 그림 2에 표시하였는데 압력이 증가할 수록 LDOT 전이점은 급격히 상승하고, UODT의 전이점은 급격히 감소하여 결국 약 62 기압 이상에서는 LDOT와 UODT가 동시에 없어져 고압에서는 나노 구조를 더 이상 가지지 않고 압력계수가 725°C/kbar의 큰 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. (*Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90, 235501) 이러한 높은 압력계수는 현재까지 블록 공중합체에서 보고된 값 중에서 가장 큰 것으로, 이것으로 인하여 PS-PnPMA 블록 공중합체는 압력이라는 변수를 사용하여 저온에서도 성형 가공이 가능한 압력가소성 (Baroplasticity) 물질로 사용될 수 있다.

실제로 저온에서 압력에 의한 성형 유무를 확인하기 위하여 압력가소성이 있는 PS-PnPMA와 압력가소성이 전혀 없는 PS-*b*-poly(ethylene-co-butylene)-*b*-PS (Kraton G 1652: Shell Chem. Co.)를 각각 압축성형 하였다. 사용된 두 블록 공중합체의 분자량은 54,000정도로 거의 같은데 비해 Kraton G1652의 EB블록의 유리전이온도는 -40°C 로 PnPMA의 유리



[그림 2] 압력에 따른 LDOT와 UODT의 변화



[그림 3] PS-PnPMA블록 공중합체(좌측)와 Kraton G1652 블록공중합체의 압축성형(우측) 비교

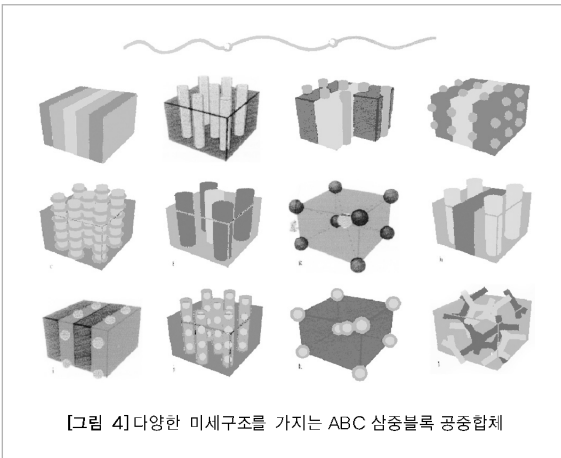
전이온도 30°C 보다 거의 70°C 정도 낮다. 그러나, 그림 3에서 보는 것처럼, PS-PnPMA가 90°C 에서 약 50기압으로 원하는 형태로 성형이 가능한 반면, Kraton G1652의 경우 120°C 에서 1000기압의 압력을 가해도 파우더 형태로 있어 성형이 불가능하게 된다.

이러한 압력가소성 수지는 기존의 열가소성 수지의 가공에 비해 여러 가지의 장점을 가지고 있다. 기존의 고분자의 성형이 주로 고온에서 가공이 이루어지기 때문에, 가공 후 고분자의 기계적, 물리적인 성질이 현저히 떨어지는 단점이 있다. 또한, 사출이나 압축 공정에 있어서 복잡하고 미세한 유로가 있는 경우에는 고분자 물질이 잘 침투하지 못하는 단점이 있다.

이러한 경우, 압력가소성 물질을 사용하면, 기존의 사출이나 압축 성형 시 필요한 압력만으로도 저온에서 손쉽게 가공성을 확보할 수 있는 장점이 있다. 저온 성형 가공의 장점은 고온 가공 시 소모되는 에너지 소비를 줄임으로써, 가공 공정상의 원가 절감 뿐 아니라, 고온 가공 시 항상 문제가 되는 고분자의 기계적인 물성 저하 없이도 원하는 제품을 성형할 수 있다는 것이다. 또한, 저온에서 성형이 이루어지기 때문에 재활용 시에도 기계적인 물성 저하가 거의 없고, 점착제에 사용할 경우 용매를 사용할 필요가 없기 때문에 환경 친화적인 가공 기술이다. 최근에는 MIT의 Mayes그룹에 의해 상온에서도 압력가소성을 나타내는 물질을 음이온 중합법이 아닌 리빙 라디칼 중합 (Living Radical Polymerization)으로 합성하여 10 번 이상 재활용하여도 물성이 변화하지 않는다는 것을 발표하였다. (*Nature* 2003, 426, 424)

다양한 나노상을 가지는 블록 공중합체

현재까지 주로 사용된 블록 공중합체는 AB, ABA등으로 두 개의 다른 성분으로 이루어졌지만, 지난 7년부터 3가지 이상의 성분으로 이루어진 블록 공중합체에 관한 많은 연구가 진행되었다. 3가지 성분으로 구성된 ABC 삼중블록인 경우 AB이중 블록에 비해 훨씬 다양한 형태의 블록 공중합체를 설계할 수 있는데 이것은, 3개의 다른 x (x_{AB} , x_{AC} , x_{BC})와 3가지의 다른 순서 (ABC, BAC 및 ACB)가 존재하기 때문이다. ABC형태의 삼중블록에서 각각의 부피비에 따라 어떻게 나노 구조가 변화하는가를 예측하기 위하여 Self-consistent Mean Field방법이 널리 사용되고 있다. (Macromolecules 2002, 35, 16). 이러한 삼중블록 공중합체의 나노구조는 그림 4에 표시하는 것 이외에 약 30 개의 다른 구조를 가질 수 있다. (Phys. Today 1999, 52, 32). 이러한 삼중블록 공중합체의 나노 구조중 Core-Shell gyroid구조는 구조의 특이성으로 인하여 나노 분리막으로의 사



[그림 4] 다양한 미세구조를 가지는 ABC 삼중블록 공중합체

용이 기대된다.

ABC블록이 라멜라 구조를 가지면 각각의 미세상을 두개의 전극으로 활용하고, 가운데 블록을 플러머 전해질로 사용하는 연구도 진행되고 있다. 아울러, ABC삼중블록 공중합체인 경우 라멜라 나노구조로 이루어질 경우 나노구조가 ABCCBAABC 형태로 되는 대칭적인 구조가 되지만, 여기에 ac 이중 블록 공중합체를 블렌딩하면 ABCcaacCBAABC 형태로 되는 ABC 나노구조가 대칭구조도 형성될 수도 있지만 ABCcaABCcaABC 형태의 non-centrosymmetric (비대칭)형태의 나노구조를 형성할 수도 있다. 이러한 비대칭 나노구조가 되면 거시적으로 전류에

의한 분극을 가질 수 있게 되어 piezo- 및 pyroelectricity나 2nd order non-linear optical 성질을 띄게 된다 (Nature 1999, 398, 137). 물론, 비대칭 나노 구조를 만들기 위해서 삼중블록과 이중 블록의 블렌딩 방법을 사용하지 않고 직접 4개의 블록을 중합한 ABCA라는 물질이 사용될 수도 있다. (Macromolecules 2003, 36, 9288).

한편, AB블록 공중합체의 각각의 블록이 무정형이 아닌 결정성-무정형 블록 및 결정성-결정성 블록 공중합체에 관한 연구도 많이 진행되어 왔다. 이 경우의 주된 관심은 결정이 자랄 때 블록 공중합체의 나노상이 유지가 되는 것인지 아닌지에 큰 관심으로 있는데 결정 온도와 ODT사이의 상관관계에 의해 나노상안에 결정이 confine 되기도 하고, 나노상을 무너뜨리면서 결정이 되기도 한다 (Macromolecules 1992, 25, 2237; Polymer 2001, 42, 7429).

마지막으로, AB나 ABA블록에 있어서 친수성-소수성 블록으로 이루어진 물질에 관한 연구도 진행되는데 대표적인 물질로는 PEO-PPO-PEO 삼중블록 공중합체이다. 또한 PI-PEO, PEO-PLLA등의 블록공중합체에 관한 많은 연구가 진행되는데 주로 약물 전달을 위해서 수용액 상태에서 소수성 블록이 마이셀 (micelles)을 만들도록 하여 그곳에 약물을 저장하여 생체내에서 서서히 붕괴되도록 하는 연구가 진행되고 있다. 아울러, 친수성-소수성 블록 공중합체와 용매사이의 상호인력계수를 조절하여 vesicle 형태나 worm like 마이셀도 만들기도 한다. (Science 1999, 283, 969; Science 2003, 300, 460)

이러한 친수성-소수성 블록을 이용하면 친수성부분에 실리콘 화학을 이용하여 SiO₂을 합성한 후 블록을 태워 다양한 형태의 무기화합물을 제조하는 나노 template로 사용되기도 한다. (Science 1997, 278, 1975)

블록 공중합체의 연구의 향후 전망

현재, 블록 공중합체의 연구 중 가장 활발히 연구되는 분야는 블록 공중합체의 나노 구조를 이용한 나노 템플레이트 제조이다. 이 경우 사용되는 나노 구조는 실린더 구조인데 먼저 실린더를 수직으로 배향시키는 연구와 수직 배향된 실린더가 대면적에 완벽하게 배향시키는 작업이다. 자세한 내용은 본 연재물의 다른 부분에서 자세히 다루어 질 내용이기 때문에 여기에서는 간략하게만 소개하기로 한다.

실린더 나노상을 수직으로 배향하는 방법으로는 필름 두께가 50 nm 정도로 작은 경우에는 랜덤 brush를 사용하거나 passivated silicone를 사용하여 두 블록이 실리콘 웨이퍼와의 인력이나 척력을 같게 만들어주면 된다. (*Science* 2000, 275, 1458). 한편 두께가 마이크로 정도로 증가할 경우에는 전장을 걸어주면 된다. (*Science* 2000, 290, 2126). 최근에는 본 연구실에서 두께가 300 nm까지는 전장을 걸어주지 않고도 단일공중합체를 블록 공중합체의 나노상에 confine시켜서 수직배향에 성공하기도 하였다. (J. K. Kim and coworkers, *Advanced Materials*, in press (2004)). 한편, 통상 PS-b-poly(methyl methacrylate) 블록공중합체의 실린더 직경은 15 ~ 40nm인데 많은 실린더를 세우기 위해서는 직경이 줄어들면 좋는데, 통상은 분자량을 줄이면 직경이 줄어들지만 10 나노 이하는 줄일 수가 없게 된다. 왜냐하면, 이 경우에 해당하는 분자량을 선정하면 나노상 자체가 형성되지 않기 때문이다. 직경을 10나노이하로 줄이는 방법으로는 단일공중합체를 blending한 후 추출하거나 오존으로 매트릭스의 부피를 줄여서 홀을 제조하면 된다. (*Adv. Mater.* 2002, 14, 274; 2003, 15, 1247). 이렇게 형성된 실린더 나노홀은 단백질이나 바이오물질을 분리하는 분리막이나 정보저장 물질, quantum dots, photovoltaic device에 응용할 수 있다.

한편, 블록 공중합체는 음이온 중합에 의해 주로 합성하기 때문에 불순물을 없애기 위해 고도의 장치가 필요로 하게 된다. 하지만, 최근에는 Atom Transfer Radical Polymerization방법에 의해서 다량의 블록 공중합체를 손쉽게 합성하기도 한다. 이 경우 주로 이용되는 블록 공중합체는 PS-PMMA이나 PS-아크릴레이트 중합체이다.

블록 공중합체의 연구에 있어 아직도 해결하지 못한 부분을 열거하면 다음과 같다.

(1) ABC삼중블록이 공간에서 linear하게 연결된 것이 아니고 am 구조로 연결될 경우의 ODT예측에 관한 이론은 개발되고 있지 않다. 즉, 공간적으로 세 개의 발이 달려있는 형태이기 때문에 연결점이 공간적으로 존재하게 된다. 이 경우 나노 구조를 형성할 때 공간적인 constraint가 평면상으로 연결점이 있는 경우와 어떻게 다른지에 관한 연구가 진행되어야 할 것이다.

(2) 블록 공중합체가 coil-coil형태가 아니고 한쪽은 coil이고 다른 한쪽은 rigid rod형태일때의 나노 구조의 형성에 관한 연

구이다. 최근의 연구 결과에 의하면 (*Macromolecules*, 2002, 35, 3145) 액정형태를 하나의 블록에 부착하면 ODT의 변화가 급격히 달라진다는 것을 알 수 있다. 또 하나 말단에 관능기를 부착할 경우에 ODT의 변화에 관한 연구이다. 본 연구그룹에 의하면 LDOT를 가지는 블록 공중합체인 경우 말단에 카르복실기가 하나만 부착시켜도 LODT가 30 °C이상 변화하지만 (*Macromolecules* 2003, 36, 8913), ODT를 나타내는 블록 공중합체에서는 이러한 현상이 나타나지 않고 있다.

(3) 블록 공중합체가 나노상이나 균일상 영역에서의 점도나 탄성율등의 dynamic properties를 예측하는 문제이다. 즉, 각각의 블록이 엉킴 분자량보다 작지만 두 블록을 합치면 각각의 엉킴 분자량보다 커지면 이 때의 거동이 엉킴 형태로 작용하는지, 혹은 분자량이 작은 Rouse mode로 작용하는지에 관한 연구는 현재까지도 거의 이루어지고 있지 않다. (*Macromolecules* 2004, 37, 215) 특히, 나노상에서의 각각의 사슬의 움직임에 관한 예측은 훨씬 어렵고 이 부문에서도 연구가 전혀 이루어지고 있지 않다.

(4) 블록 공중합체의 나노상이 넓은 면적에서 전혀 결함이 없는 단 결정 형태로 배열할 수 있는가 하는 문제이다. 물론, 최근의 연구결과 (*Nature* 2003, 424, 411; T. P. Russell and coworkers, *Adv. Mater.*, in press, 2004)에 의하면 어느 정도 가능하다고 판단되지만, 상업적으로 이용될 수 있는 정도로 제작할 수 있는가 하는 문제이다.

결론적으로 블록 공중합체의 연구는 응집물리에 기초한 이론 및 컴퓨터 시뮬레이션에 의한 나노 구조의 예측, 이러한 예측된 구조를 합성할 수 있는 능력과 합성된 블록 공중합체의 나노 구조를 포함 방사광 가속기나 원자력 연구소의 중성자 산란장치등의 거대 장치를 이용한 분석이 동시에 이루어져야만 효과적으로 경쟁력있는 연구를 진행할 수 있다고 판단한다.

이울러, 최근 각광을 받고 있는 블록공중합체를 이용한 나노 템플레이트 제조는 알루미늄 음극 산화법이나 soft lithographic method에 비해 나노 구조를 손쉽게 다양한 크기로 만들 수 있고, flexible 기판등에서도 손쉽게 제작할 수 있는 장점이 있다. 이러한 나노 템플레이트를 정보 저장 장치, 바이오 물질의 분리막, photovoltaic device등으로 활용하는 연구가 활발하게 진행할 것으로 판단한다.