

블록 공중합체의 미세상 분리 현상과 모폴로지

김진곤

1. 서론

두 가지 이상의 고분자 사슬이 공유결합으로 이루어진 블록 공중합체는 자기조직성질 때문에 미세상으로 분리된다. 이렇게 분리된 미세상의 크기는 약 10~100 나노미터로 규모로 이것을 이용하여 bottom-up 방법으로 나노 구조물을 제조하는데 널리 사용되고 있다. 블록 공중합체에 관한 주된 연구의 방향은 벌크 혹은 용액 상태에서 미세상 분리 현상과 그에 따른 모폴로지를 연구하는 것과¹⁻¹⁰ 블록 공중합체의 박막을 이용하여 나노 템플레이트에 응용하는 연구로¹¹⁻¹⁶ 나눌 수 있다. 본 연구에서는 다양한 블록 공중합체의 미세상 전이 현상과 그에 따른 모폴로지 변화 및 이러한 미세상 전이를 효과적으로 측정하는 이론 및 실험 방법을 자세히 소개하기로 한다.

2. 본론

2.1 블록 공중합체의 미세상 형성 및 미세상-균일상 전이

블록 공중합체는 화학적으로 다른 두 가지 이상의 고분자 사슬이 공유결합에 의해 연결된 것으로 이중블록(diblock; A-block-B), 삼중블록(triblock; A-block-B-block-A) 및 multi-block(-(A-B)_n-)으로 나누어진다.^{1,2} 대부분의 블록 공중합체의 사슬 A와 B는 비상용성을 나타내며 온도에 따라 상용성이 증가하는 UCST(upper critical solution temperature) 계이

다. 따라서, 온도가 낮을 때에는 두 사슬 사이의 반발력에 의한 비상용성 때문에 각자의 사슬로 이루어진 미세상으로 존재하게 되지만, 온도가 증가하면서 비상용성이 감소되기 때문에 균일상으로 변화하는데, 이러한 전이온도를 질서-무질서 전이 온도(ordered-to-disordered transition temperature : T_{ODT})라고 하며, 이것을 결정하는 인자는 각각의 블록의 부피비, 총 분자량, 블록 사이의 상호인력 계수(Flory's Interaction Parameter, χ), 사슬의 conformational asymmetry이다. 지난 40년간 이러한 T_{ODT}를 예측하는 수많은 이론이 개발되었는데 이것을 열역학적인 관점에서 살펴보면 다음과 같은 Gibbs의 자유에너지 차이로 설명할 수 있다.¹⁷⁻²⁰

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



김진곤

1980 서울대학교 화학공학과(학사)
 1982 KAIST 화학공학과(석사)
 1982~ 제일합섬 기술연구소, 연구원
 1985
 1990 Polytechnic University
 화학공학과(박사)
 1990~ Polytechnic University
 1991 (Post Doc.)
 1991~ LG화학기술연구원(선임연구원)
 1993
 2000 미국 University of Massachusetts at Amherst 방문교수
 1993~ 포항공과대학교 화학공학과 교수
 현재

Microphase Separation and Morphology of Block Copolymer

포항공과대학교 화학공학과 블록 공중합체 자기조직단(Jin Kon Kim, Department of Chemical Engineering, Director of National Creativity Research Initiative Proram for Block Copolymer Self Assembly, San 31, Hyo-ja dong, Pohang, Kyungbuk 790-784, Korea) e-mail: jkkim@postech.ac.kr

여기서 ΔG_m 은 균일상에서 미세상으로 변화하는 자유에너지 차이로 특정 온도에서 $\Delta G_m < 0$ 이면 미세상을, $\Delta G_m > 0$ 이면 균일상을 나타내며, 이 값이 영이 되는 지점의 온도가 T_{ODT} 가 된다. 높은 온도에서는 엔탈피가 기여하는 항(ΔH_m)은 엔트로피가 기여하는 항($-T\Delta S_m$)에 비하여 상대적으로 작다. 또한, 균일상태에서의 엔트로피는 미세상에서의 엔트로피보다 크기 때문에 ΔS_m 은 음수를 가지며 따라서 ΔG_m 은 양수가 되어 높은 온도에서는 균일상이 안정한 상태가 된다. 온도를 낮추어 가면($-T\Delta S_m$)의 항보다 ΔH_m 항이 중요하게 된다. ΔH_m 은 음수가 되기 때문에, 특정 온도보다 낮아지면 ΔG_m 은 음수가 되어 미세상이 안정한 상태가 된다. 한편, 하나의 미세상의 크기는 비 상용성 고분자 블렌드가 상분리하여 가지는 마이크론 사이즈보다 훨씬 작아지게 된다. 이것은 블록 공중합체는 고분자 블렌드와 달리 A와 B성분이 공유결합에 의하여 화학적으로 연결되어 있기 때문이다. 나노상의 크기가 클수록 엔탈피의 항은 감소하지만 사슬들은 매우 펼친 상태가 되기 때문에 엔트로피의 감소가 급격히 늘어나게 된다. 따라서, 블록 공중합체의 경우 나노상의 크기가 사슬들의 회전선회반경(radius of gyration, R_g)의 크기와 비슷한 10~100 나노미터가 된다.¹⁷⁻¹⁹

T_{ODT} 를 구하는 이론으로서 χN 값에 의해 크게 strong segregation limit (SSL)과 weak segregation limit (WSL) 영역에서 나누어진다.¹⁹ 여기서, N 은 블록 공중합체의 total number of segments(혹은 총 중합도)이다. 먼저, $\chi N \gg 10$ 인 SSL 영역은 온도가 아주 낮거나, N 이 아주 높은 경우에 해당하는데 두 블록 사이의 계면 두께가 매우 작고 계면에서의 한 성분의 농도분포가 아주 급격히 변하게 되며, 각각의 미세상은 단지 한 성분의 부피 비율에 따라 구형, 실린더형, 라멜라 형의 미세상으로 되며 온도에 따른 미세상의 변화는 없는 영역이다. 이 경우는 식 (1)에 있는 엔탈피와 엔트로피항을 다음과 같이 나누어서 self-consistent하게 구할 수 있다.¹⁷⁻²⁰

$$\Delta H_m = H_{int} - H_{homo} \quad (2a)$$

$$\Delta S_m = \Delta S_c + \Delta S_p \quad (2b)$$

여기서, H_{int} 은 두 사슬의 연결점 부분이 계면에 존재하기 때문에 이러한 계면에서 두 블록이 만나면서 발생하는 엔탈피 증가(이것은 미세상의 크기 (D)가 클수록 줄어들음)를 나타내며, ΔS_c 와 ΔS_p 는 각각의 사슬들이

각각의 미세상에 존재해야 하는 제약 때문에 생기는 엔트로피의 감소(constraint entropy)와 블록 공중합체의 연결점이 계면에만 존재함에 따른 엔트로피의 감소(placement entropy)를 나타낸다(여기서 ($-T\Delta S_c$)와 ($-T\Delta S_p$)은 미세상이 증가할수록 음수의 값인 이 값은 증가하게 된다). 통상은($-T\Delta S_c$)가 ($-T\Delta S_p$)가 보다 크기 때문에 식 (1)과 (2)를 적절히 구하면 다음과 같다.^{17,19}

$$\Delta G_m = C_1 \chi^{1/2} \frac{N}{D} + C_2 \frac{D^2}{N} \quad (3)$$

식 (3)을 D 에 대해 미분하여 0으로 두면 평형상태의 미세상의 크기(D_{eq})을 구할 수 있다.

$$D_{eq} \sim N^{2/3} \chi^{1/6} \quad (4)$$

한편, $\chi N \sim 10$ 인 WSL영역은 한 성분의 농도 요동이 상대적으로 크며 아울러 계면도 아주 두껍게 되는 곳이다. 이 경우에 해당하는 미세상구조 예측은 임계점 부근에서의 자유에너지를 농도 요동을 나타내는 order parameter, ψ 의 항으로 표시하여 구할 수 있다.²¹

$$\Delta G_m = k_B T \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{V^n} \sum_{q_n} \Gamma_n(q_1, q_2, \dots, q_n) \psi(q_1) \psi(q_2) \dots \psi(q_n) \quad (5)$$

여기서 $q = 4\pi\lambda \sin(\theta/2)$ (λ 와 θ 는 입사과장 및 산란각)이다. 식 (1)과 마찬가지로 특정온도에서 ΔG_m 이 음수이면 미세상이 되고 이 값이 양수이면 균일상이 된다. 식 (5)에서 V 는 부피, k_B 는 Boltzmann 상수, T 는 절대 온도, Γ_n 는 n 차의 vertex 함수로 부르는데 Ginzburg-Landau 등에 의하면 임계 온도 부근에서의 자유에너지는 $n=4$ 까지의 vertex 함수까지만 포함시키면 된다. Leibler에 의하여 Γ_2 , Γ_3 , 및 Γ_4 를 상관함수(density-density correlation function) $\tilde{S}(q_1, q_2, \dots, q_n)$ 으로 표시할 수 있다. 예를 들면, $\Gamma_2(q_1, q_2)$ 는 다음과 같다.²¹

$$\Gamma_2(q_1, q_2) \sim \{\tilde{S}(q_1, q_2)\}^{-1} \sim \langle \delta\rho_A(q_1) \delta\rho_B(q_2) \rangle^{-1} \quad (6)$$

한편 $\tilde{S}(q)$ 는 산란강도($I(q)$)와 비례하게 됨으로 [$\tilde{S}(q) \sim I(q)$] 균일상을 나타내는 높은 온도에서 온도를 감소시키면 $I(q)$ 는 증가하고 따라서 Γ_2 값은 줄어든

다. 특정 온도에서 산란강도가 무한대로 갈때 Γ_2 값이 영으로 가며, 따라서 식 (5)에 의하여 자유에너지가 영이 되는데 이 온도를 spinodal 온도(T_s)라고 부른다. T_s 는 열역학적으로 안정-불안정 영역을 표시하는 것이고 평형상태에서의 미세상은 Γ_2 뿐만 아니라 Γ_3 및 Γ_4 를 계산해야 하는데 일반적으로 Γ_3 와 Γ_4 함수는 미세상의 종류(예를 들면 구형, 실린더, 라멜라)에 따라 복잡한 함수가 된다. 물론 T_s 는 Γ_2 함수 혹은 $\tilde{S}(q)$ 가 주어지면 쉽게 구할 수 있는데 블랜드 경우는 de Gennes에 의해 random phase approximation(RPA)방법에²² 구한 식을 Leibler가 블록 공중합체에서 구하였다.²¹

$$\{\tilde{S}(q)\}^{-1} = F(x) - 2\chi \quad (7)$$

$$F(x) = \{S_{AA}(q) + S_{BB}(q) + 2S_{AB}(q)\} / \{S_{AA}(q)S_{BB}(q) - S_{AB}(q)^2\} \quad (8)$$

여기서 $x=q^2R_g^2$ 이며, $S_{ij}(q)$ 는 i 와 j 에서 생기는 농도요동의 상관함수로 Debye 함수로 주어지기 때문에 온도와 무관한 함수가 된다. 따라서, 식 (7)에서 $\{\tilde{S}(q)\}^{-1}$ 이 영으로 되는 χ_s 가 존재하는데 이것을 블랜드 경우와 같이 spinodal에서의 interaction parameter라고 한다. 특이한 것은 식 (8)에서 $qR_g \gg 1$ 과 $qR_g \ll 1$ 인 두 영역 모두에서 $\tilde{S}(q)$ 가 영으로 접근한다. 따라서 $\tilde{S}(q)$ 는 $qR_g \sim \text{Order of "1"}$ 인 영역에서 최대값을 가지며 따라서 미세상의 크기(혹은 domain spacing)는 R_g 정도가 되며 따라서 D 는 다음과 같은 N 와 χ 의 의존성을 가진다.²¹

$$D \sim N^{1/2} \chi^0 \quad (9)$$

Leibler에 의해 예측된 $(\chi N)_s$ 는 하나의 블록의 부피비(f)만의 함수로 주어지는데 이것을 표시하면 **그림 1**과 같다.²¹

그림 1에서 실선은 ABA 삼중블록 공중합체에 해당되는데 U 모양의 안쪽은 미세상, 바깥쪽은 균일상을 나타내며 이것은 열역학적으로 안정과 불안정하냐를 결정짓는 스피노달에 해당한다. 즉 바깥쪽은 열역학적으로 준안정(metastable)의 영역도 포함한다. ABA 형태의 블록 공중합체의 $(\chi N)_s$ 과 AB 이중 블록 공중합체(점선)을 비교하면 삼중블록에서 $f_1=f_2$ 이면 대칭형태의 삼중블록이 되어서 만약 블록 B를 반으로 자르면 A-(1/2)B 형태의 이중블록이 된다. **그림 1**에서 보면 f 가 0.2이하 일때는 AB 이중블록과 A-1/2B 형

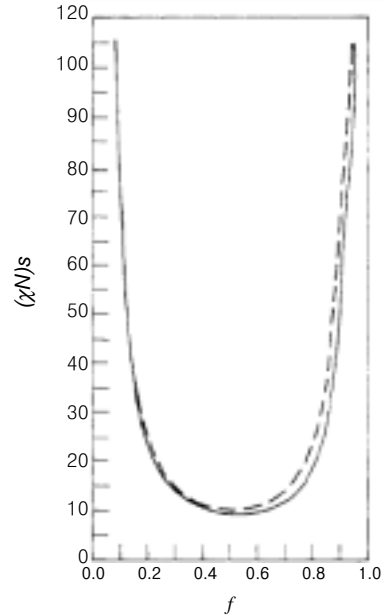


그림 1. Leibler에 의하여 예측된 $(\chi N)_s$ versus f plot.^{21,51} 점선은 이중 블록에 해당하고 실선은 삼중블록에 해당함.

태의 이중블록의 $(\chi N)_s$ 는 거의 일정하지만 A의 부피비율이 증가할수록 $(\chi N)_s$ 가 작아진다. 즉 A 블록이 많아져 B 블록이 미세상구조를 이룰 경우는 ABA 삼중블록을 반으로 자른 것의 $(\chi N)_s$ 가 이중블록보다 낮고 따라서 미세상 구조의 전이온도가 높아지게 된다. Leibler에 의하면 식 (5)의 ψ 의 4차항까지 확장시켜 구형, 실린더 및 라멜라 미세상까지 적용시켜 주어진 f 에 어느상이 가장 안정한가를 계산하여 미세상 사이의 전이를 구하였는데 **그림 2**와 같다.²¹

그림 2에서 보면 $f=0.5$ 를 제외하면 χN 을 균일상에서 증가시키에 따라(혹은 온도를 감소시키에 따라) 첫 번째 미세상은 항상 구형이며 더욱 온도를 낮추면 실린더형, 마지막으로 라멜라형으로 바뀐다. 물론 부피비율이 0.5에서는 균일한 상태에서 바로 lamellar 형로 변화될 수 있다. Leibler와 Helfand 이론에 의하면 MST(microphase separation transition)은 $0.15 \leq f \leq 0.5$ 에서 Helfand 이론이 Leibler이론에 비해 항상 높지만 $f < 0.1$ 이하에서는 Leibler이론에 의한 (χN) 이 Helfand 이론의 (χN) 보다 높게 된다.

마지막으로 SSL과 WSL의 중간 영역에서는 식 (5)에 표시한 자유에너지를 4차의 Vertex 함수까지만 구하면 많은 오차가 발생하므로, n 차의 vertex함수까지 확장하여 구하는 self-consistent field(SCF)방법이 사용되고 있다.²³⁻²⁶ 현재까지 이 방법으로 구한

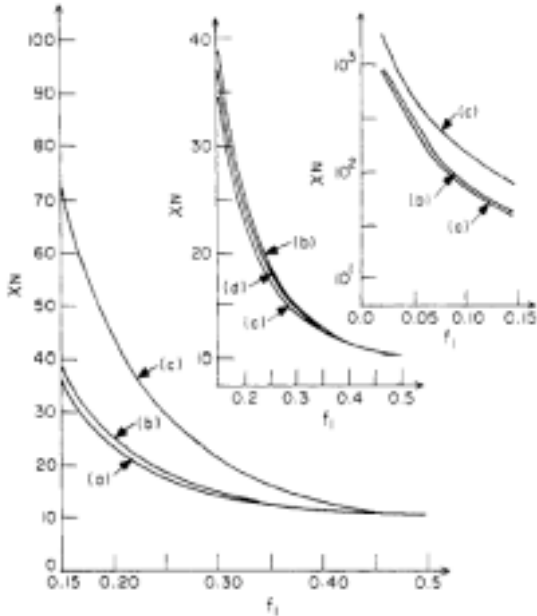


그림 2. 이중 블록에 대한 χN versus f plot.^{21,51} (a) 균일상 ↔ BCC 형태의 구형 미세상전이; (b) BCC 형태의 구형 ↔ 실린더 미세상전이; (c) 실린더 ↔ 라멜라 미세상 전이; (d) spinodal curve.

상 다이어그램이 가장 정밀하다고 할 수 있다. 이 방법에 의하면, 구형, 실린더형, 라멜라형의 세 가지 미세상보다 복잡한 gyroid상 같은 복잡한 상도 예측될 수 있는 장점이 있다. 이 방법으로 예측한 상 다이어그램과 실제로 SI 블록 공중합체의 상 다이어그램을 **그림 3**에 표시하였다.^{25,27}

2.2 블록 공중합체의 미세상-균일상 전이 온도 측정법

지난 35년간 T_{ODT} 를 실험에 의하여 구하는 다양한 방법이 소개되었는데 현재 널리 사용되는 측정 방법과 그에 사용된 이론을 간단하게 **표 1**에 표시하였다.

이 중에서, 산란강도 측정법과 유변학적 방법이 T_{ODT} 측정에 널리 사용된다. 산란강도 측정법에서는 시편에 가해지는 전단력이 전혀 없기 때문에 평형상태에 도달할 가능성이 높은 장점과 온도 변화에 따르는 domain size를 측정할 수 있는 장점이 있는 반면 시간이 많이 소요되고 X-ray(또는 Synchrotron)를 source로 사용하기 때문에 고가장비를 필요로 하는 단점이 있다. 이에 비해 유변학적인 측정방법은 전단력을 아주 작게 하더라도 전단력의 영향으로 산란강도 측정정보보다 평형에 가깝게 도달하기 어렵고 또한 샘플량도 상대적으로 많이 필요한 반면 온도에 따른 점도, 저장 및 손실 탄성률 등의 유변학적 성질을 동시에 구할 수 있고 상대

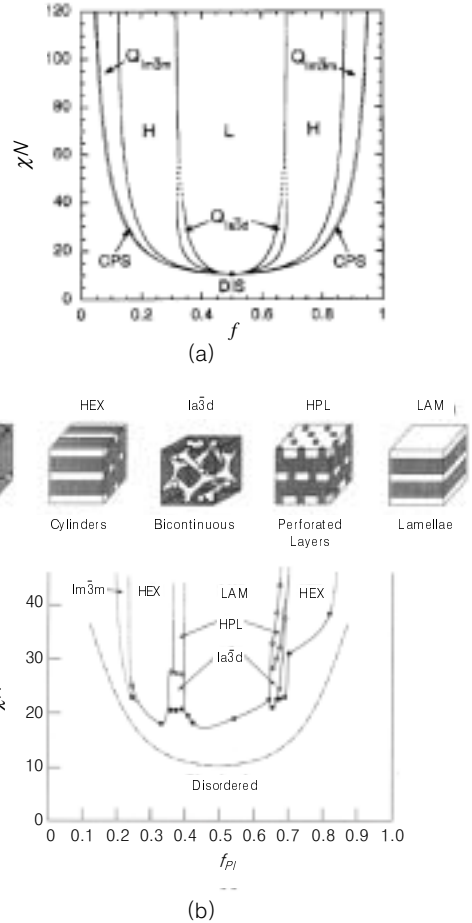


그림 3. (a) Self-consistent mean-field 방법에 의한 phase diagram 예측. 여기서 L, H는 라멜라, 실린더 미세상, $Q_{Im\bar{3}m}$ 는 bicontinuous cubic 구조, $Q_{Im\bar{3}m}$ 는 BCC 형태의 구형구조, CPS는 closed-packed spheres, DIS는 균일상을 나타냄. dashed lines은 외삽한 미세상의 경계를 나타내고 dot은 mean field의 임계점을 표시함.²⁵ (b) χN versus f plots for PI-PS diblock copolymer. Open and filled circles represent OOT and ODT, respectively. dash-dot curve is the mean field theory of Leibler.²⁷

적으로 시간이 적게 드는 장점이 있다. 산란강도법과 유변학적 방법에 의한 T_{ODT} 를 측정할 예를 간략하게 **그림 4**에 표시하였다.

먼저 산란 강도법에 의해서 T_{ODT} 를 구하는 것은 식 (7)과 (8)을 사용하는데 이 경우 산란강도 $I(q)$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\{I(q)\}^{-1} \sim F(x) - 2\chi \quad (10)$$

여기서 $F(x)$ 은 식 (8)로서 온도와 무관하다. 따라서,

$\chi = a + b/T$ 의 관계식을 사용하면

$$\{I(q)\}^{-1} \sim F(x) - 2\alpha \frac{2b}{T} \quad (11)$$

이 되고 I^{-1} vs T^{-1} 를 plot하면 직선이 되고 $I^{-1}=0$ 이 되는 지점이 T_s 가 되고 이러한 직선에서 벗어나는 지점이 T_{ODT} 가 된다.^{21,29-35} 하지만, 라멜라나 실린더 미세상인 경우 $I^{-1}(q)$ 가 급격히 떨어지는 온도를 T_{ODT} 로 정하고 있다. 물론 실험에서는 $1/I$ 가 0로 가지는 못하는데 이것은 엄격한 의미로서 spinodal에 도달하지 못하기 때문이며 따라서 **그림 4(a)**와 같이 ex-

trapolation하여 T_s 를 구하는 것이다. Hashimoto 등에³⁰⁻³² 의하면 $1/I$ vs $1/T$ 의 plot과 아울러 D vs $1/T$ 를 plot하여 domain size가 일정한 값에서 벗어나는 지점의 온도를 이용하여 T_{ODT} 를 구하고 있다. 그러나, $1/I$ vs $1/T$ 가 직선상을 보여주는 것은 N 이 큰 블록 공중합체에서는 문제가 없지만 N 이 작은 블록 공중합체(예를 들면 SB 또는 SI공중합체)에서는 이러한 plot을 할 경우 T_{ODT} 부근에서는 직선보다는 곡선을 나타낸다. 이것을 Fredrickson 등에 의하면 fluctuation 효과라고 하는데⁶⁶ chain이 미세상에 있는 경우보다 더욱 stretching 하기 때문에 생기는 현상이다.^{44,67-70} Hashimoto 등에 의하면 $1/I$ 과 $1/T$ plot에서 직선에서 벗어나 곡선을 가진 curve 뒤에 산란강도도 특정온도에서 갑자기 drop해지는 경우에서 직선상에서 벗어나는 지점을 T_{RPA} (Leibler의 랜덤상 이론에서 얻어지는 온도)라고 하고 $1/I$ 가 갑자기 떨어지는 온도를 T_{ODT} 라고 부르고 있다.⁷¹ 물론, 이러한 실험결과를 얻기 위해서는 SAXS 실험에서 온도를 1 °C 이내에서 제어하여 이러한 좁은 범위에서 온도에 따른 SAXS의 산란강도를 구해야만 얻을 수 있었다.

그림 4(b)에 나타난 유변학적 방법에 의한 TODT 측정 방법과 관련된 이론을 간략히 소개하면 원래 이 이론은 물리의 critical phenomena에서 출발하였으며 critical point에서 많은 측정량이 diverge(발산)한다는 이론을 사용하였는데, blend의 경우에서 Kawasaki에^{72,73} 의해 개발된 critical phenomena 개

표 1. 실험적으로 TODT를 구하는 방법과 적용된 기본 이론

방법	측정항목	기본이론
산란 강도 측정법 ²⁸⁻³⁵ (SAXS, SANS)	$1/I$ vs $1/T$ Plot	Leibler ²¹
유변학적 방법 ³⁶⁻⁵⁵	G' vs T Plot	Fredrickson and coworkers ^{56,57}
	$\log G'$ vs $\log G''$ Plot	Han and coworkers ^{58,59}
Depolarized light scattering(복굴절률) 측정 방법 ^{60,61}	I (light scattering) vs T plot	Fredrickson and coworkers와 ^{56,57} 유사함
Differential Scanning Calorimetry ⁶²⁻⁶⁴	발열 혹은 흡열피크	
적외선 분광법 측정방법 ⁶⁵	Absorbance vs T plots	

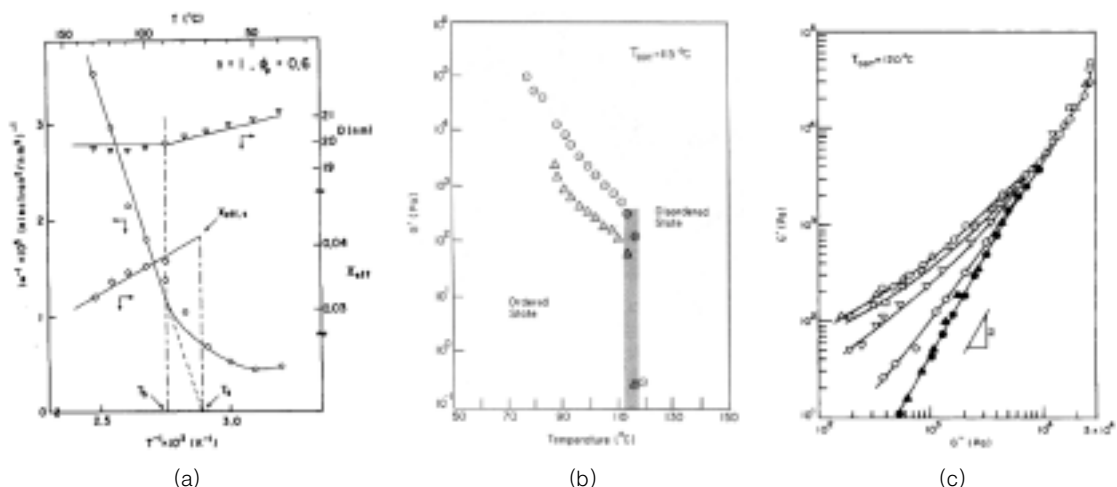


그림 4. (a) SI 블록 공중합체/DOP mixture의 $1/I$ (and D) vs $1/T$ plots. 여기서 T_b 가 T_{ODT} 를 나타냄.³² (b) SI 블록 공중합체의 G' vs T plots: (○) $\omega = 0.5$ rad/s, (△) $\omega = 0.01$ rad/s⁵⁵. (c) SI-X 블록 공중합체의 $\log G'$ vs $\log G''$ plots: (○) 100 °C; (△) 105 °C; (□) 110 °C; (▽) 115 °C; (◇) 117 °C; (●) 120 °C; (▲) 125 °C.⁵⁵

념을 Fredrickson 등이 블록 공중합체에 적용하였다.^{56,57} 중요한 결론으로서 온도가 충분히 critical temperature(혹은 T_c)에 접근되었을 때 $G'(\omega)$ 및 $G''(\omega)$ 는 아래와 같이 표시된다.^{56,57}

$$G'(\omega) \approx \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{k_b T x^*(f) (\omega \pi)^2}{480 \pi R^2 g^2 [1, x^*(f)] a^{2.5}} \quad (12)$$

$$G''(\omega) \approx \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{k_b T [x^*(f)]^2 \omega \pi}{120 \pi R^3 g [1, x^*(f)] a^{1.5}} \quad (13)$$

여기서 a 는 $2(\chi N)_s - 2\chi N$ 이며 g 는 Debye function이다. 식 (12)와 식 (13)에서 살펴보면 $\omega \rightarrow 0$ 으로 갈때 $G'(\omega) \sim \omega^2 a^{-2.5}$ 접근하며 $G''(\omega) \sim \omega a^{-1.5}$ 으로 접근한다. 물론 $a=0$ (즉 T_c)에서는 $G'(\omega)$ 및 $G''(\omega)$ 가 diverge한다. 그러나 실험 data에서는 $G'(\omega)$ 와 $G''(\omega)$ 값이 이 점(T_c)에서 diverge하지 못하는데 이것을 설명하기 위해 Fredrickson-Helfand는⁶⁶ Leibler 이론에서²¹ 무시된 finite molecule의 농도 요동을 Brazovskii에⁷⁴ 의해 사용된 Hartree approximation을 도입하여 $\delta\eta/\eta$ 와 $\delta\psi_1/\psi_1$ 을 구하였다. 여기서 $\delta\eta$ 및 $\delta\psi_1$ 은 온도가 T_c 일 경우의 점도 및 제1법선응력차이 계수의 변화를 나타내는데 아직까지도 어떠한 실험도 위의 이론에 의하여 정량적으로 해석되고 있지 않다.

마지막으로 그림 4(c)에 관련된 이론은 Doi-Edward의 튜브이론으로⁷⁵⁻⁷⁷으로 식 (1)과 (2)를 이용한 것이다. 즉, 블록 공중합체도 T_{ODT} 이상에서 완전히 균일한 상태가 되면 $\log G'$ versus $\log G''$ plots는 온도와 무관(virtually independent)해지며 T_{ODT} 이하에서는 온도에 따라 미세상의 크기가 변화므로 각 온도에서 다른 phase structure의 폴리머가 되어서 위의 plot이 계속 변한다.⁵⁰⁻⁵⁵ 따라서 $\log G'(\omega)$ 대 $\log G''(\omega)$ 를 온도별로 plot할때 curve가 더 이상 움직이지 않는 온도가 T_{ODT} 이 되며 이 경우 위의 plots의 기울기는 거의 2가 되어야 한다. 여기서 기울기가 2가 되기 위해서는 블록 고분자가 거의 단분산성이 되어야 한다. 주의할 점은 위 plots에서 기울기가 2보다 훨씬 작은 부분에서도 온도에 무관한 경우가 있는데 이 경우는 온도가 T_{ODT} 보다 훨씬 낮아 crosslinking 물질에서 보이는 것과 같은 현상으로 이때의 기울기는 1에 가까워 진다($G' \sim \omega^{1/2}$, $G'' \sim \omega^{1/2}$ 가 됨). 즉 이 경우는 통상의 고분자에서 높은 주파수 영역에 해당하는 높은 주파수에서는 사슬 전체가 움직이는 rep-

tation motion 보다는 영킴고분자 내에서 움직이는 rouse motion이 지배하기 때문이다. 따라서, 블록 공중합체의 T_{ODT} 은 $\log G'$ vs $\log G''$ plot에서 slope가 거의 2가 되며 특정 온도 이상에서는 온도에 따른 변화가 없을 때의 온도가 된다.

Depolarizing light scattering 방법에 의하여 미세상을 측정하는 것은 미세상이 공간적으로 등방향이 아닐 경우 가능하게 된다. 즉, 미세상이 라멜라나 실린더일 경우는 복굴절에 따른 산란강도가 나타나기 때문에 균일상과 손쉽게 비교할 수 있다. 이러한 방법은 아주 간단한 장치를 사용하고 적은 양의 샘플만 사용할 수 있는 장점이 있다. 이러한 복굴절을 차이에 의한 미세상 변화를 표시한 것을 그림 5(a)에 표시하였

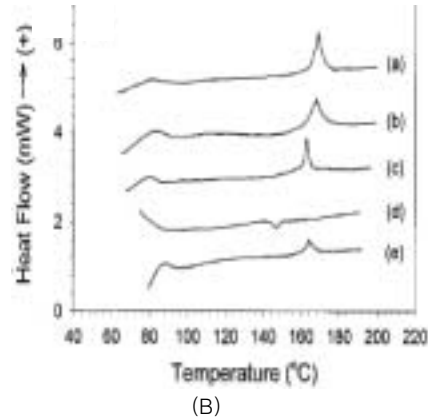
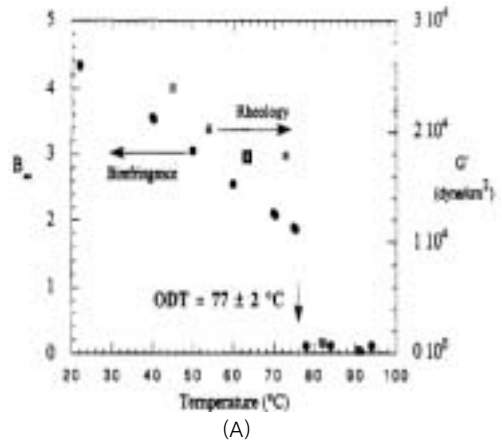


그림 5. (A) SI 블록 공중합체/bis(2-ethyl hexyl)phthalate 용액에 대한 온도에 따른 Birefringence에 변화 (G' vs T plot과 비교하여 T_{ODT} 가 동일함)^{60a}; (B) SIS 삼중 블록의 DSC thermograms. (a)~(c)는 승온시의 thermograms이고 각각의 승온율은 20, 10, 5 °C/min이다. (d)는 20 °C/min으로 냉각시키고, (e)는 이것을 다시 재승온한 경우이다.⁶⁴

다. 마지막으로 미세상-균일상 전이가 열역학 면에서 제 일차 전이온도에 해당하기 때문에 열시차 주사방법으로도 측정할 수 있다. 문제는 열용량의 차이가 작다는 단점이 있지만, 라멜라 미세상인 경우는 **그림 5(b)**와 같이 손쉽게 측정할 수 있다.⁶⁴ 아울러, 일차 전이 온도에서 부피가 불연속이기 때문에 dilatometry 등 부피를 온도에 따라 측정하는 방법이 있다. 이 방법은 통상 미세상에서 균일상으로 갈 때는 흡열반응이 일어나고 부피가 줄어드는 것을 이용한 것이다.

최근에는 미세상에서 균일상으로 변화할 때 사슬의 conformation이 달라짐으로 dipole moment 차이가 발생하고, 이것으로 인하여 적외선 분광에 의한 흡수피크의 강도가 달라지는 것을 착안하여 T_{ODT} 를 구하기도 한다. 이 경우 흡수피크와 온도의 plot보다 온도에 따른 흡수피크의 미분값을 구하여 각각의 파장에서 plot 하는 2-D map 방법을 사용하여 전체의 파장에서 미분값이 최대가 나타나는 부분을 T_{ODT} 로 잡을 수 있다. 이러한 방법에 의거하여 PS-block-poly(2-vinyl pyridine) copolymer의 T_{ODT} 를 측정하는 방법을 **그림 6**에 표시하였다.⁶⁵

마지막으로 주목해야 할 점은 라멜라나 실린더에서 균일상으로 가는 전이 mechanism과 구형에서 균일상으로 가는 전이 mechanism은 다르다는 것이다. 즉, 라멜라나 실린더일 경우는 공간에서 규칙적으로 배열한 미세상들이 순간적으로 없어지기 때문에 전이온도에서 모든 물성이 급격하게 변화하지만, 구형에서 균일상으로 갈 경우는 먼저 규칙적으로 배열된 격자가 무너지는 온도와 격자가 무너진 이후에도 구형 형태의 마이셀(일명 disordered micelles이라고 부름)이 존재한 후에 마이셀이 완전히 없어지는 균일상으로 나눌 수 있다.⁷⁸⁻⁸⁰ 앞의 온도를 Lattice disordering transition(LDOT)라고 부르며 뒤의 전이를 Critical micelle

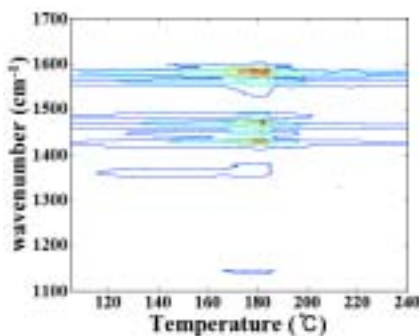


그림 6. PS-P2VP 블록 공중합체의 적외선 분광흡수도의 2D map.⁶⁵

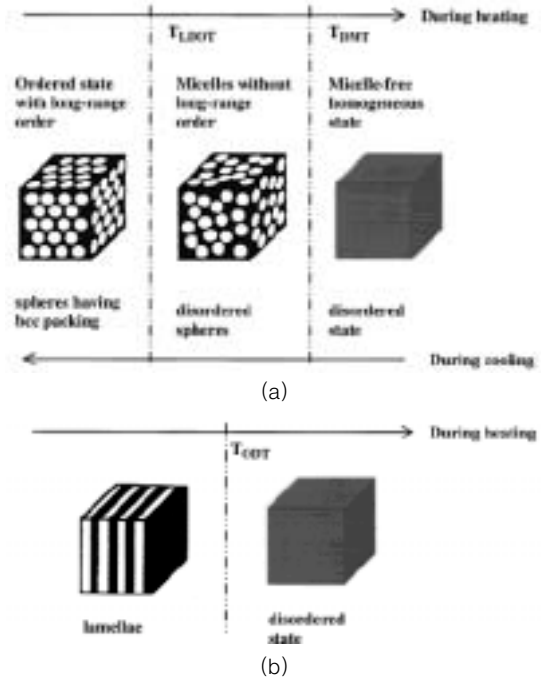
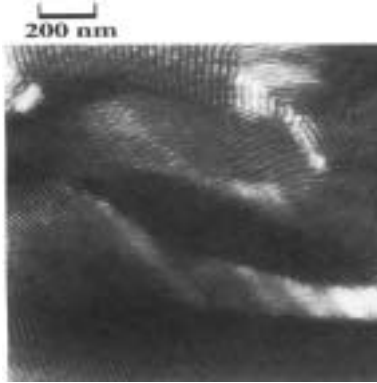


그림 7. (a) 비대칭적인 블록에서 생기는 구형의 미세상이 균일상으로 전이되는 과정, (b) 대칭적인 블록에서 생기는 라멜라 미세상이 균일상으로 전이되는 과정.⁷⁸

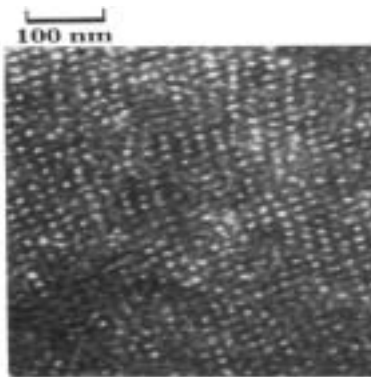
transition(CMT)라고 부른다. 이러한 차이점을 **그림 7**에 표시하였다. 하지만, 최근의 연구에 의하면 실린더 미세상인 경우도 f_A 약 0.23까지는 격자가 무너지는 온도와 마이셀이 완전히 없어지는 온도가 공존하는 것이 밝혀졌다.⁸¹

2.3 온도에 따른 블록 공중합체의 미세상-미세상 전이

Leibler 이론에²¹ 의하면 WSL영역에서는 온도에 따라 미세상 사이의 변화(이것을 미세상-미세상 전이 [order-order transition; OOT]라고 함)가 가능하다. 블록 공중합체가 처음 발견되었을 때에는 블록의 한 성분의 부피 비율이 주어지면 미세상의 형태가 온도에 따라서 변하지 않는다고 생각되어졌지만,^{3,18} 지난 10년 동안에 온도에 따른 OOT가 일어나는 것이 SI블록 공중합체를 비롯하여 많은 블록 공중합체에서 발견되고 있다.⁸²⁻⁹² Leibler 이론에 의하면 균일상에서 온도를 감소시키면 첫 번째 미세상은 구형형태가 되고 더욱 온도를 감소시키면 실린더형 미세상을 거쳐 라멜라 미세상에 도달하게 된다. 여기에서는 SI블록 공중합체의 실린더-구형 미세상에 대하여 간략하게 소개하기로 한다.⁸² 먼저 SI 블록 공중합체(PS블록의 분자량 : 13,000, PI블록의 분자량 : 69,000)을 공용매



(a)



(b)

그림 8. SI 블록 공중합체를 2개의 다른 온도에서 아닐링 한 후의 TEM 사진: (a) 150 °C × 30 min, 실린더 미세상, (b) 200 °C × 60 min, 구형의 미세상.⁸²

인 툴루엔 용매에 녹인 후 용매를 제거시킨 다음 150 °C에서 30분간 아닐링한 후 급냉한 샘플의 미세구조를 **그림 8(a)**에 표시하였다.

그림 8(a)에서 보는 것처럼 미세구조는 PS블록인 Hexagonal lattice (HEX)인 실린더 형태를 보였으며 이것은 소각 X-선 산란 실험에서도 실린더 형태의 미세구조를 나타냈다.⁸² 이러한 HEX 실린더 미세구조를 200 °C에서 60분간 아닐링한 샘플의 단면사진을 **그림 8(b)**에 표시하였는데 BCC 구형의 미세구조를 나타내며 소각 X-ray 산란에서도 동일하게 나타났다.⁸² 온도가 증가함에 따라 실린더가 구형으로 가는 것은 온도가 증가함에 따라 엔탈피효과보다 엔트로피효과가 크기 때문에 구형 바깥쪽의 PI 사슬의 운동이 증가하게 되어 사슬이 펼쳐지는 것보다 랜덤(Gaussian) 사슬형태로 되는 경향이 증가하게 되기 때문이다. 그러나, 온도가 감소하면 자유에너지 기여도 면에서 엔탈

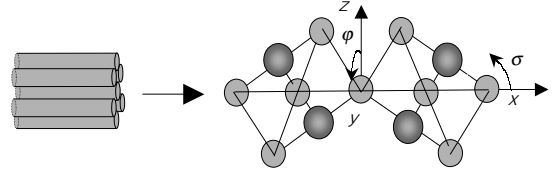


그림 9. 실린더가 BCC 구형으로 전이하는 경우, 실린더의 축 <001>이 BCC의 <111>과 같이 되어 두개의 구형이 함께 존재하는 twin-BCC로 존재하게 됨(우측).

피가 엔트로피보다 훨씬 중요하게 되기 때문에 PI 사슬이 랜덤 사슬이 되어 비상용성의 두 성분이 접촉하는 대신에, 사슬이 펼쳐있는 상태로 되어 비상용성의 두 성분이 접촉하지 않는 실린더 미세 구조가 자유에너지 측면에서 유리하게 되기 때문이다.⁸² 물론 200 °C 아닐링한 샘플을 다시 온도를 150 °C까지 내리면 구형이 실린더 형태로 가는데 이 경우는 온도를 올릴 경우와는 달리 아주 느린 process가 된다. 이것은 온도를 감소시키면, 고분자 사슬의 확산계수가 줄어들어 평형 상태의 안정한 미세상으로 가는데 많은 시간이 요구되기 때문이다. 앞 샘플에서는 200 °C에서 150 °C로 내려 40 시간을 아닐링하면 실린더 형태로 가기 때문에 이것을 두 미세상 사이의 온도 가역적인 전이 (thermo-reversible transition)라고 부른다.

한편, Bates 등에⁸³ 의하면 온도의 증가에 따라 실린더 미세상에서 구형 미세상으로의 전이는 온도 증가에 의해 실린더 축으로 굽이침(undulation)이 일어나고 이것이 더욱 커지면 실린더 축의 여러 부분이 끊어져 BCC 형태의 구형의 미세상으로의 전이가 일어난다고 보고하였다. 실린더-구형 미세상은 실린더의 축이 BCC의(111)방향으로 가는 epitaxial transition이기 때문에 BCC는 통상의 BCC와는 달리 두 개의 BCC가 대칭구조로 있는 twin-BCC이며 이것의 형태를 **그림 9**에 표시하였다.⁸⁵⁻⁸⁷

이러한 실린더-구형 미세상은 TEM, 소각 X-선 산란, 유변학적 실험방법, depolarized light scattering에 의하여 알 수 있으며, DSC 등에 의해서도 측정할 수 있다는 것을 보고하였다.⁶⁴ Bates 등에⁸⁴ 의하면 라멜라 미세상을 가진 poly(ethyl ethylene-block-poly(ethyl propylene) copolymer인 경우 온도를 증가하면 hexagonally modulated lamellar (HML)와 Hexagonally perforated layer (HPL)을 거쳐 실린더 미세구조로 변화한다고 보고되었다. 또한 hajduk 등에⁹² 의해 저온에서 라멜라 미세상을 가지는 PS-block-poly(ethyl propylene) 블록 공중합체를 온도를 증가

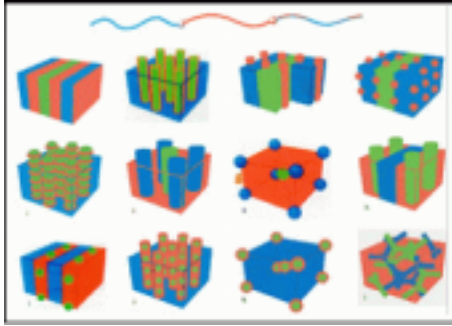


그림 10. 다양한 미세구조를 가지는 ABC 삼중블록 공중합체.⁹⁶

시키면 라멜라/ML(modified layer 미세구조; 이것은 단면이 6개의 unit으로 구성된 HEX packing 구조가 아닌 9개의 unit으로 구성된 layer 구조)이 공존하는 미세구조 및 ML/HEX 실린더 구조가 공존하는 미세구조를 거쳐 최종적으로 HEX 실린더 미세구조로 변화하는 것을 보고하였다.

2.4 다양한 나노상을 가지는 블록 공중합체

현재까지 주로 사용된 블록 공중합체는 AB, ABA 등으로 두 개의 다른 성분으로 이루어졌지만, 3가지 이상의 성분으로 이루어진 블록 공중합체에 관한 많은 연구가 진행되었다.⁹³⁻¹⁰⁰ 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 3 가지의 다른 순서(ABC, BAC 및 ACB)가 존재하기 때문이다. ABC형태의 삼중블록에서 각각의 부피비에 따라 어떻게 나노 구조가 변화하는가를 예측하기 위하여 self-consistent mean field 방법이 널리 사용되고 있다.⁹⁹ 이러한 삼중 블록 공중합체의 나노구조는 **그림 10**에 표시하는 것 이외에 약 30개의 다른 구조를 가질 수 있다.^{95,96,100}

현재까지 가장 널리 사용된 ABC 삼중블록은 PS-block-PB-block-PMMA,⁹⁴ PS-block-PI-block-PEO,⁹⁷ PI-block-PS-block-PEO,⁹⁷ PS-block-PI-block-P2VP,⁹³ PI-block-PS-block-P2VP⁹³ 등이다. 여기서 PS는 폴리스티렌, PB는 폴리부타디엔, PMMA는 poly(methyl methacrylate), PEO는 poly(ethylene oxide), P2VP는 poly(2-vinyl pyridine)을 뜻한다. 물론, ABC의 삼중블록을 만들때 모노머의 reactivity가 중요한데, 만약 C의 reactivity가 A나 B보다 큰 경우에는 CAB나 CBA 형태의 블록 공중합체의 제조는 불가능하게 된다. ABC 형태의 블록 공중합체의 가장 큰 특징은 *bi*-continuous cubic 구조인데,

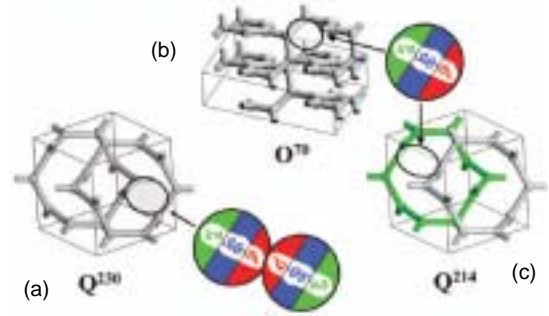


그림 11. 새로운 형태의 cubic phase: (a) Q^{230} double gyroid network, (b) Q^{214} single gyroid network, and (c) Q^{70} single-orthorhombic network 구조임. 따라서, Q^{230} penta-continuous 구조가 되며, Q^{214} Q^{70} *tri*-continuous 형태가 됨.⁹⁸

통상 이중 블록에선 gyroid를 제외한 *bi*-continuous cubic 구조는 발견되지 않았다. 하지만, ABC삼중블록 공중합체는 **그림 11**에서 보여주는 것처럼 plumber nightmare 구조 등 저분자량의 surfactant 시스템에서 발견되는 복잡한 형태의 *bi*-continuous cubic 구조가 발견되었다.⁹⁸

ABC블록은 AB이중 블록 공중합체에 비해 제조하기는 힘들지만, 독특한 미세상 구조로 여러 가지의 응용 가능성이 존재하게 된다. 즉, ABC 세 블록이 각각의 다른 라멜라 구조를 가지면서 미세상을 형성하면 제일 바깥쪽 미세상 두 개는 두 개의 전극으로 활용하고, 가운데 미세상은 폴리머 전해질로 이용하여 고분자 전지로 사용할 수 있다.^{101,102} 아울러, ABC 삼중블록 공중합체인 경우 라멜라 나노구조가 ABCBAABC 형태로 되는 대칭적인 구조가 되지만, 여기에 ac 이중 블록 공중합체를 블렌딩하면 ABCcaacCBAABC 형태로 되는 ABC 나노구조가 대칭구조도 형성 될 수도 있다. 또한 ABCcaABCcaABC 형태의 non-centrosymmetric (비대칭) 형태의 나노구조를 형성할 수도 있다. 이러한 비대칭 나노구조가 되면 거시적으로 전류에 의한 분극을 가질 수 있게 되어 piezo- 및 pyroelectricity 나 2nd order non-linear optical 성질을 띠게 된다.¹⁰³ 물론, 비대칭 나노 구조를 만들기 위해서 삼중블록과 이중 블록의 블렌딩 방법을 사용하지 않고 직접 4개의 블록을 중합한 ABCA라는 물질이 사용될 수도 있다는 것을 발표하였다.¹⁰⁴ 또한, core-shell gyroid 구조는 나노 분리막으로의 사용이 제안되기도 하였다.¹⁰⁵

2.5 결정성이나 rigid-rod를 포함하는 블록 공중합체의 미세상 형성

블록 공중합체의 미세상 형성에 관한 연구의 대부분

은 각각의 블록이 무정형인 것이었는데, 이중 하나나 혹은 두 블록 모두 결정화할 수 있는 블록을 이용하여 결정성-무정형 블록 및 결정성-결정성 블록 공중합체에 관한 연구도 많이 진행되어 왔다. 가장 많이 연구된 블록 공중합체는 1,4 polybutadiene을 수첨한 hydrodenated polybutadiene (HPB)를 포함하는 i) HPB-*block*-poly(ethylene-*ran*-propylene), HPB-*block*-polystyrene, HPB-*block*-poly(ethyl ethylene), HPB-*block*-poly(vinyl cyclohexane), HPB-*block*-poly(head-to-head propylene)과¹⁰⁶⁻¹¹⁶ poly(ethylene oxide)를 포함하는 PEO-*block*-poly(propylene oxide), PEO-*block*-poly(butylene oxide), PEO-*block*-PS와¹¹⁷⁻¹²⁰ polycaprolactone (PCL)를 포함하는 PCL-*block*-PEG, PCL-*block*-polybutadiene, PCL-*block*-Poly(l-lactide)이다.¹²¹⁻¹²⁴ HPB 블록은 100개의 탄소 chain당 2~3개의 ethyl 가지가 있기 때문에 용점은 100~110 °C로 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)의 용점(~140 °C)보다는 낮다. 이러한 가지는 super cooling시에 중요한 변수가 된다. 한편, PEO 블록은 가지가 없기 때문에 결정화 정도에 따라 fold의 개수가 영향을 받는다. 두 블록이 모두 결정화하는 PCL-PEG에서는 한 블록이 25 wt% 미만일 때는 결정화도가 영이 된다. 이것은 PCL/PEB 블렌드와는 틀린 현상인데 블렌드인 경우는 한 성분의 함량이 25 wt% 미만이어도 결정화도가 존재하게 된다.¹²² 결정 블록에 있어 중요한 점은 결정시 사슬 혹은 라멜라 결정의 folding 방향이다. 현재까지의 결과를 보면, 결정을 포함하는 블록 공중합체가 용융상태에서 균일상이나 WSL영역에서 결정을 유발시키는 경우 사슬의 folding이 라멜라 층에 수직인 “perpendicular folding”이 되며, 용융상태에서 SSL이 되면, 사슬의 folding은 라멜라 층에 평행한 “parallel folding”이 된다.¹²⁴ 최근에는 하나의 블록에 액정을 형성하는 블록 그룹을 부착하여 ODT를 측정하는 연구도 진행되고 있다. 액정그룹이 없는 SI 블록 공중합체는 전 온도 영역에서 균일상을 나타내었지만, 액정그룹을 부착한 후에는 T_{ODT} 가 급격히 증가하였다.¹²⁵ 또한 액정그룹을 ABA 삼중블록에 부착하여 액정 겔을 만든 후 액정들이 한쪽 방향으로 잘 배향되게 만든 후 이러한 배향이 전장에 따라 손쉽게 변경시켜 electro-optic에 응용하는 연구도 진행되고 있다.¹²⁶

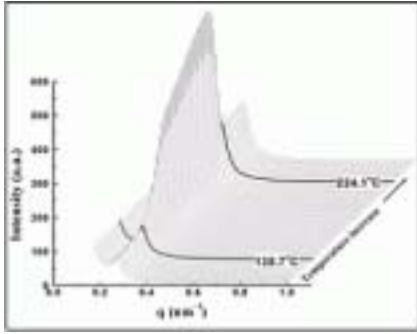
3. 새로운 상전이를 가지는 블록 공중합체

앞서 소개한 SBS나 SIS처럼 대부분의 블록 공중합체는 온도가 낮을 때 미세구조를 형성하는 것과는 달리 몇 가지의 블록 공중합체는 온도가 증가할 때 미세구조를 나타낸다. 대표적인 것으로는 poly(styrene)-*block*-poly(*n*-alkyl methacrylate)] (PS-PnAkMA) series에서 $n=2$ (에틸)과 $n=3$ (프로필)이며 PS-*b*-poly(vinyl methyl ether) 등이다.¹²⁷⁻¹³² 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 증가 기여가 훨씬 크거나, 혹은 저온 상태에서 존재한 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.

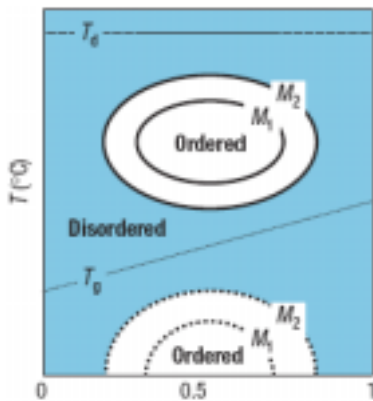
PS-PnAMA 시리즈 중에서 가장 특이한 것이 $n=5$ 인 *n*-pentyl methacrylate인데(PS-PnPMA) 이 경우는 온도 영역이 높지도 낮지도 않는 중간 영역의 온도에서 20~30 나노미터 크기를 가지는 특이한 블록 공중합체이다. 즉, **그림 12**는 PS-PnPMA의 온도에 따른 소각 X-선 산란강도를 표시하였다.

그림에서 보면, 중간 영역의 온도(140~220 °C)에서는 소각 X-선의 산란강도가 크지만, 이 보다 높거나 낮은 온도의 영역에서는 소각 X-선 산란강도도 작아서 나노 구조가 형성되지 않는 것을 알 수 있다. 따라서, PS-PnPMA는 두 가지 형태의 전이점을 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 부르며 **그림 12**에 표시하였다.¹³³⁻¹³⁵

PS-PnPMA의 상전이는 엔탈피보다는 엔트로피에 의해서 주로 일어나기 때문에 압력에 따라 급격하게 변하게 된다. 소각 중심자 산란법과 복굴절률 측정방법에 의해 압력이 증가할수록 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.¹³⁴ 이러한 높은 압력계수는 현재까지 블록 공중합체에서 보고된 값 중에서 가장 큰 것으로, 이것으로 인하



(a)



(b)

그림 12. (a) 닫힌 루프 구조의 상거동을 가지는 PS-PnPMA 블록 공중합체의 온도에 따른 소각 X-선 산란 강도 변화, (b) Closed-Loop 상 다이어그램(M_2 는 M_1 보다 분자량이 큼).^{133a}

여 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-*block*-poly(ethylene-*co*-butylene)-*block*-PS(Kraton G 1652: Shell Chem. Co.)를 각각 압축성형 하였다. 사용된 두 블록 공중합체의 분자량은 54,000정도로 거의 같은데 비해 Kraton G1652의 EB 블록의 유리전이온도는 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 로 PnPMA의 유리전이온도 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 보다 거의 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 정도 낮다. 그러나, **그림 13**에서 보는 것처럼, PS-PnPMA가 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 약 50 기압으로 원하는 형태로 성형이 가능한 반면, Kraton G1652의 경우 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1000기압의 압력을 가해도 파우더 형태로 있어 성형이 불가능하게 된다.

이러한 압력가소성 수지는 기존의 열가소성 수지의



그림 13. PS-PnPMA 블록 공중합체(좌측)와 Kraton G1652 블록 공중합체의 압축성형(우측) 비교.

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, 접착제에 사용할 경우 용매를 사용할 필요가 없기 때문에 환경 친화적인 가공 기술이다. Mayes 그룹에 의해 상온에서도 압력가소성을 나타내는 물질을 음이온 중합법이 아닌 리빙 라디칼 중합(living radical polymerization)으로 합성하여 10번 이상 재활용하여도 물성이 변화하지 않는다는 것을 발표하였다.^{136,137}

4. 결론

블록 공중합체의 미세상 형성을 열역학적인 측면에서 기술하였으며 이러한 미세상 구조를 예측하는 이론과 실험방법을 소개하였다. 블록의 부피비가 주어질 경우라도 온도 및 다른 외부의 힘이 주어질 때 미세상이 변화하는 것을 볼 수 있었다. 실험에 의한 미세상 전이의 측정에는 산란강도 측정법과 유변학적인 방법이 널리

사용되지만, 부피의 변화, 열량의 변화를 측정하는 방법도 사용할 수 있다. 최근에는 적외선 분광법에도 T_{ODT} 를 구할 수 있기 때문에 미세상의 전이 시 각각의 사슬의 conformation도 자세히 알 수 있을 것으로 판단한다. 아울러, ABC의 미세상 형성에 관한 연구, 결정 블록을 포함하거나 rigid block을 포함하는 블록 공중합체에 관한 연구도 이루어지고 있는데, 전도성 고분자 블록을 함유하는 블록 공중합체에 관한 미세상 전이도 활발하게 연구되고 있다. 물론, 블록 공중합체를 나노 템플레이트로서 이용하여 기능성 나노 개발에 관한 연구가 지난 10년 동안 아주 활발하게 이루어지고 있다.¹²

본란에 소개되지 못하였지만, 블록 공중합체/단일 공중합체의 블렌드, 두 가지 이상의 블록 공중합체의 블렌드에 의한 미세상 구조 변화도 흥미 있게 연구되어지고 있다. 또한, 수용성 블록을 가지는 블록 공중합체가 수용액에서 미세상 구조가 어떻게 변화하는 것도 활발하게 연구되고 있으며, 주로 마이셀 형성을 이용하여 약물 전달에 사용하려는 연구도 활발하게 이루어지고 있다. 따라서, 블록 공중합체는 아스팔트나 접착제, 투명하면서도 잘 깨어지지 않는 플라스틱 등에 상업적으로 다량으로 사용될 뿐 아니라, 나노와 바이오, 나노와 고분자 가공, 나노와 IT가 접목된 형태의 신기능 재료 분야에서도 새로운 수요를 창출할 것으로 판단한다.

감사의 글 : 본 특집은 창의적 연구사업(한국 과학재단)에 의해 지원 받았음을 알려 드립니다.

참고문헌

1. A. Noshay and J. E. McGrath, *Block Copolymers: Overview and Critical Survey*, Academic Press, New York, 1977.
2. G. Riess, G. Hurtrez and P. Badadur, "Block Copolymers", in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, J. I. Kroschwitz, Ed., 2nd. Ed., Vol. **2**, Wiley-Interscience, New Jersey, p. 324 (1985).
3. G. E. Molau, Ed., *Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers*, Plenum Press, New York, 1971.
4. T. Hashimoto, *Thermoplastic Elastomers*, N. R. Legge, G. Holden and H. Schroeder, Eds., Hanser, New York, 1987.
5. N. Hadjichristidis, S. Pispas, and G. Floudas, *Block Copolymer: Synthetic Strategies, Physical Properties and Application*, Wiley-Inersceince, New Jersey, 2003.
6. I. W. Hamley, *The physics of block copolymers*, Oxford Univ. Press, New York, 1998.
7. J. K. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **5**, 309 (1994).
8. J. K. Kim, *J. Rheol. (Korea)*, **7**, 75 (1995).
9. 김성철외 12명, *고분자물성 II*, 회중당, Chapters 12-14 (1997).
10. J. K. Kim, *화학세계*, **29** (2004).
11. R. A. Segalman, *Mat. Sci. Eng.*, **R48**, 191 (2005).
12. C. Park, J. Yoon and E. L. Thomas, *Polymer*, **44**, 6725 (2003).
13. I. W. Hamley, *Ang. Chemie. Int. Ed.*, **42**, 1692 (2003).
14. M. Lazzai and M. A. Lopez-Quintela, *Adv. Mater.*, **15**, 1583 (2003).
15. S. Forste and T. Plantenberg, *Ang. Chemie. Int. Ed.*, **41**, 688 (2002).
16. G. J. Doler-Illeia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, and C. Sanchez, *Curr. Opin. Coll. Inter. Sci.*, **8**, 109 (2003).
17. (a) G. Holden, E. T. Bishop, and N. R. Legge, *J. Polym. Sci.: Part C*, **26**, 37 (1969), (b) D. J. Meier, D. J., *Thermoplastic Elastomers*, N. R. Legge, G. Holden, and H. Schroeder, Eds., Hanser, Chapter 11, New York (1987).
18. (a) E. Helfand and Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, **9**, 879 (1976); **11**, 960 (1978); **13**, 994 (1980); *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 535 (1977), (b) E. Helfand and E. Wasserman, *Developments in Block Copolymers*, I. Goodman, Ed., Applied Science, New York, Chapter 4 (1982).
19. (a) F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990), (b) F. S. Bates, *Science*, **251**, 898 (1991).
20. (a) S. Krause, *J. Polym. Sci.: Part A-2*, **7**, 249 (1969); *Macromolecules*, **3**, 84 (1970), (b) T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto, and H. Kawai, *J. Polym. Sci.: Part A-2*, **7**, 1283 (1969); *Macromolecules*, **3**, 87 (1970).
21. L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
22. P. G. DeGennes, *J. Phys. (Paris)*, **31**, 235 (1970); *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univeristy Press, New York, 1979.
23. J. D. Vavasour and M. D. Whitmore, *Macromolecules*, **25**, 5477 (1992); **26**, 7070 (1993).
24. M. W. Matsen and M. Schick, *Macromolecules*, **27**, 4014, 6761, 7157 (1994); *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2660 (1994).
25. M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996).
26. G. H. Fredrickson and F. S. Bates, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **26**, 501 (1996).
27. A. K. Khandpur, S. Forster, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **28**, 8796 (1995).

28. F. S. Bates and M. A. Hartney, *Macromolecules*, **18**, 2478 (1985); **19**, 2892 (1986).
29. T. Hashimoto, Y. Tsukahara, and H. Kawai, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 585 (1980).
30. T. Hashimoto, M. Shibayama, and H. Kawai, *Macromolecules*, **13**, 16, 361, 1093, 1443 (1983).
31. T. Hashimoto, Y. Tsukahara, and H. Kawai, *Polymer J.*, **15**, 699 (1983); K. Mori, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Polymer J.*, **17**, 799 (1985).
32. T. Hashimoto, Y. Ijichi, and L. J. Fetters, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2463 (1988).
33. R. J. Roe, M. Fishkis, and J. C. Chang, *Macromolecules*, **14**, 1091 (1981); W. C. Zin and R. J. Roe, *Macromolecules*, **17**, 183 (1984).
34. S. Nojima and R. J. Roe, *Macromolecules*, **20**, 1866 (1987).
35. J. T. Koberstein, T. P. Russel, D. J. Walsh, and L. Pottick, *Macromolecules*, **23**, 877 (1990).
36. E. V. Gouinlock and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 534 (1977).
37. C. I. Chung and J. C. Gale, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1149 (1976); C. I. Chung and M. I. Lin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 545 (1978).
38. K. R. Arnold and D. J. Meier, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 427 (1970).
39. E. R. Pico and M. C. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 573 (1977).
40. J. M. Widmaier and G. C. Meyer, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2217 (1980).
41. G. Krause and T. Hashimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1745 (1982).
42. F. S. Bates, *Macromolecules*, **17**, 2607 (1984).
43. F. S. Bates, J. H. Rosadale, H. E. Bair, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **22**, 2557 (1989).
44. F. S. Bates, J. H. Rosadale, G. H. Fredrickson, and C. J. Glinka, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2229 (1989).
45. K. Almdal, J. H. Rosadale, F. S. Bates, G. D. Wignall, and G. H. Fredrickson, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1112 (1990).
46. K. I. Winey, E. L. Thomas, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **25**, 422 (1992).
47. J. L. Adams, W. W. Graessley, and R. A. Register, *Polymer Preprints*, **35**, 591 (1994); *Macromolecules*, **27**, 6026 (1994).
48. K. I. Winey, D. A. Gobran, Z. Xu, L. J. Fetters, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **27**, 2392 (1994).
49. G. Flodas, N. Hadjichristidis, H. Iatrou, T. Pakula, and E. W. Fisher, *Macromolecules*, **27**, 7735 (1994).
50. C. D. Han and J. Kim, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1741 (1987).
51. C. D. Han, J. Kim, and J. K. Kim, *Macromolecules*, **22**, 383 (1989).
52. C. D. Han, D. M. Baek, and J. K. Kim, *Macromolecules*, **23**, 561 (1990).
53. C. D. Han, D. M. Baek, S. Sakurai, and T. Hashimoto, *Polymer J.*, **21**, 841 (1989).
54. T. Hashimoto, T. Ogawa, and C. D. Han, *J. Phys. Soc. Jap.*, **63**, 2206 (1994).
55. C. D. Han, D. M. Baek, J. K. Kim, T. Ogawa, N. Sakamoto, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **28**, 5043 (1995).
56. G. H. Fredrickson, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5306 (1986); G. H. Fredrickson and R. G. Larson, *J. Chem. Phys.*, **86**, 1553 (1987).
57. R. G. Larson and G. H. Fredrickson, *Macromolecules*, **20**, 1897 (1987).
58. C. D. Han and M. S. Jhon, *J. Apply. Poly. Sci.*, **32**, 3809 (1986).
59. C. D. Han and J. K. Kim, *Macromolecules*, **22**, 4292 (1989).
60. (a) N. P. Balsara, D. Perahia, C. R. Safinya, M. Tirrell, and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **25**, 3896 (1992), (b) N. P. Balsara, H. J. Dai, P. K. Kesani, B. A. Garatz, and B. Hammouda, *Macromolecules*, **27**, 7406 (1994).
61. R. M. Kannan and J. A. Kornfield, *Macromolecules*, **27**, 1177 (1994).
62. (a) B. Sthn, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. Ed.*, **30**, 1013 (1992), (b) H. Kasten and B. Sthn, *Macromolecules*, **28**, 4777 (1995), (c) D. A. Haidjuk, S. M. Grunmer, S. Erramilli, R. A. Register, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **29**, 1473 (1996), (d) G. Floudas, N. Hadjichristidis, M. Stamm, A. E. Likhtman, and A. N. Semenov, *J. Chem. Phys.*, **106**, 3318 (1997).
63. (a) H. Soenen, A. Liskova, K. Reynders, H. Berghmans, H. H. Winter, and N. Overbergh, *Polymer*, **38**, 5661 (1997), (b) V. P. Voronov, V. M. Buleiko, V. E. Podneks, I. W. Hamley, J. P. A. Fairclough, A. J. Ryan, S. M. Mai, B. X. Kiao, and C. Booth, *Macromolecules*, **30**, 6674 (1997).
64. J. K. Kim, H. H. Lee, Q. J. Gu, T. Chang, and Y. H. Jeong, *Macromolecules*, **31**, 4045 (1998).
65. H. J. Kim, S. B. Kim, J. K. Kim, Y. M. Jung, D. Y. Ryu, K. A. Lavery, and T. P. Russell, *Macromolecules*, in press (2005).
66. G. H. Fredrickson and E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **87**, 697 (1987); **89**, 5890 (1988); J. Barret and G. H. Fredrickson, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1281 (1991).
67. H. Fried and K. Binder, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8349 (1991).
68. H. Tang and K. F. Freed, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3012 (1991); **96**, 8621 (1992).

69. R. A. Sones, E. M. Terentjev, and R. G. Petdchek, *Macromolecules*, **26**, 3344 (1993).
70. W. D. Whitmore and J. Noolandi, *J. Chem. Phys.*, **93**, 2946 (1990).
71. N. Sakamoto and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **28**, 6825 (1995).
72. K. Kawasaki, *Ann. Phys.*, **61**, 1 (1970).
73. K. Kawasaki, *Prog. Theor. Phys.*, **57**, 826 (1977).
74. S. A. Brazovskii, *Sov. Phys. (JETP)*, **41**, 85 (1975).
75. M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford Univ. Press, New York, 1986.
76. M. Doi, "Introduction to Polymer Physics", Oxford Univ. Press, New York, 1995.
77. M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.*, **74**, 789, 1802, 1818 (1978); **75**, 38 (1979).
78. (a) C. D. Han, N.Y. Vaidya, D. Kim, G. Shin, D. Yamaguchi, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **33**, 3767 (2000). (b) N. Y. Vaidya, C. D. Han, D. Kim, N. Sakamoto, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **34**, 222 (2001).
79. J. K. Kim, H. H. Lee, S. Sakurai, S. Aida, J. Masamoto, S. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Suda, *Macromolecules*, **32**, 6707 (1999).
80. M. J. Park, K. Char, J. Bang, and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **38**, 2449 (2005).
81. F. M. Abuzaina, A. J. Patel, S. Mochrie, S. Narayanan, A. Sandy, B. A. Garetz, and N. P. Balsara, *Macromolecules*, **38**, 7090 (2005).
82. S. Sakurai, H. Kawada, T. Hashimoto, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **26**, 5796 (1993).
83. K. A. Koppi, M. Tirrell, and F. S. Bates, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1449 (1993).
84. I. W. Hamley, K. A. Koppi, J. H. Rosadale, F. S. Bates, K. Almdal, and K. Mortensen, *Macromolecules*, **26**, 5959 (1993).
85. K. Almdal, K. A. Koppi, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **26**, 4058 (1993).
86. N. Sakamoto, T. Hashimoto, C. D. Han, D. Kim, and N. Y. Vaidya, *Macromolecules*, **30**, 1621 (1997).
87. C. Y. Ryu, M. E. Vigild, and T. P. Lodge, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 5354 (1998); C. Y. Ryu and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **32**, 7190 (1999).
88. K. Kimishima, T. Koga, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **33**, 968 (2000).
89. J. K. Kim, H. H. Lee, M. Ree, K. B. Lee, and Y. Park, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 641 (1998).
90. H. H. Lee and J. K. Kim, *Scattering from Polymers, ACS Symposium Series*, **739**, 470 (2000).
91. H. H. Lee, W. Y. Jeong, J. K. Kim, K. J. Ihn, J. A. Kornfield, Z.-G. Wang, and S. Qi, *Macromolecules*, **34**, 785 (2002).
92. D. A. Hajduk, S. M. Gruner, P. Rangarajan, R. A. Register, L. J. Fetters, C. Honeker, R. J. Albalak, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **27**, 490 (1994).
93. (a) Y. Matsushita, H. Choshi, T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **13**, 1503 (1980). (b) Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, and I. Noda, *Macromolecules*, **25**, 5408, 5411 (1992). (c) Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, and C. C. Han, *Macromolecules*, **26**, 5169 (1993). (d) Y. Mogi, M. Nomura, H. Kotsuji, K. Ohnishi, Y. Matsushita, and I. Noda, *Macromolecules*, **27**, 6755 (1994).
94. (a) C. Auschra and R. Stadler, *Polym. Bull.*, **30**, 257, 305 (1993); *Macromolecules*, **26**, 2171, 6364 (1993), (b) R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voigt-Martin, and L. Leibler, *Macromolecules*, **28**, 3080 (1995), (c) U. Krappe, R. Stadler, and I. Voigt-Martin, *Macromolecules*, **28**, 4558 (1995), (d) U. Breiner, U. Krappe, E. L. Thomas, and R. Stadler, *Macromolecules*, **31**, 135 (1998).
95. W. Zhang and Z. G. Wang, *Macromolecules*, **28**, 7215 (1995).
96. F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Physics Today*, **52**, 32 (1999).
97. (a) T. S. Bailey, H. D. Pham, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **34**, 6994 (2001). (b) T. S. Bailey, C. M. Hardy, T. H. Epps, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **35**, 7007 (2002). (c) T. H. Epps, E. W. Cochran, T. S. Bailey, R. S. Waletzko, C. M. Hardy, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **37**, 8325 (2004). (d) T. H. Epps, J. Chatterjee, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **38**, 8775 (2005).
98. F. S. Bates, *MRS Bulletin*, **30**, 525 (2005).
99. G. H. Fredrickson, V. Ganesan, and F. Drolet, *Macromolecules*, **35**, 16 (2002).
100. T. P. Lodge, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 265 (2003).
101. T. S. Bailey, H. D. Pham, and F. S. Bates, *Chem. Mater*, **14**, 1706 (2002).
102. T. H. Epps, T. S. Bailey, R. Waletzko, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **36**, 2873 (2003).
103. T. Goldacker, V. Abetz, R. Stadler, I. Erukhimovich, and L. Leibler, *Nature*, **398**, 137 (1999).
104. A. Takano, K. Soga, J. Suzuki, and Y. Matsushita, *Macromolecules*, **36**, 9288 (2003).
105. T. A. Shefelbine, M. E. Vigild, M. W. Matsen, D.

- A. Hajduk, M. A. Hillmyer, E. L. Cussler, and F. S. Bates, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8457 (1999).
106. Y. Mohajer, G. L. Wilkes, I. C. Wang, and J. E. McGrath, *Polymer*, **23**, 1523 (1982).
107. R. Seguela and J. Prud'homme, *Polymer*, **30**, 1446 (1989).
108. R. E. Cohen, P. L. Cheng, K. Douzinas, P. Kofinas, and C. V. Berney, *Macromolecules*, **23**, 324 (1990).
109. K. C. Douzinas and R. E. Cohen, *Macromolecules*, **25**, 5030 (1992).
110. R. E. Cohen, A. Bellare, and M. A. Drzewinski, *Macromolecules*, **27**, 2321 (1994).
111. (a) P. Rangarajan, R. A. Register, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **26**, 4640 (1993). (b) P. Rangarajan, R. A. Register, L. J. Fetters, W. Bras, S. Naylor, and A. J. Ryan, *Macromolecules*, **28**, 4932 (1995). (c) P. Rangarajan, R. A. Register, D. H. Adamson, L. J. Fetters, W. Bras, S. Naylor, and A. J. Ryan, *Macromolecules*, **28**, 1442 (1995).
112. A. J. Ryan, I. W. Hamley, W. Bras, and F. Bates, *Macromolecules*, **28**, 3860 (1995).
113. I. W. Hamley, J. P. A. Fairclough, F. S. Bates, and A. J. Ryan, *Polymer*, **39**, 1429 (1998).
114. D. J. Quiram, R. A. Register, and G. R. Marchand, *Macromolecules*, **30**, 4551 (1997).
115. I. W. Hamley, J. P. A. Fairclough, N. J. Terrill, A. J. Ryan, P. M. Lipic, F. S. Bates, and E. Towns-Andrews, *Macromolecules*, **29**, 8835 (1996).
116. I. W. Hamley, J. P. A. Fairclough, A. J. Ryan, F. S. Bates, and E. Towns-Andrews, *Polymer*, **37**, 4425 (1996).
117. P. C. Ashman and C. Booth, *Polymer*, **16**, 889 (1975).
118. C. Booth and D. V. Dodgson, *J Polym Sci: Polym. Phys. Ed.*, **11**, 265 (1973).
119. S. M. Mai, J. P. A. Fairclough, K. Viras, P. A. Gorry, I. W. Hamley, A. J. Ryan, and C. Booth, *Macromolecules*, **30**, 8392 (1997).
120. A. J. Ryan, J. P. A. Fairclough, I. W. Hamley, S. M. Mai, and C. Booth, *Macromolecules*, **30**, 1723 (1997).
121. S. Nojima, K. Kato, S. Yamamoto, and T. Ashida, *Macromolecules*, **25**, 2237 (1992).
122. S. Nojima, M. Ono, and T. Ashida, *Polymer J.*, **24**, 1271 (1992).
123. S. Nojima, S. Yamamoto, and T. Ashida, *Polymer J.*, **27**, 673 (1995).
124. J. K. Kim, D. J. Park, M. S. Lee, and K. J. Ihn, *Polymer*, **42**, 7429 (2001).
125. K. M. Lee and C. D. Han, *Macromolecules*, **35**, 3145 (2002).
126. M. D. Kempe, N. R. Scruggs, R. Verduzco, J. Lal, and J. A. Kornfield, *Nat. Mater.*, **3**, 177 (2004).
127. T. P. Russell, T. E. Karis, Y. Gallot, and A. M. Mayes, *Nature*, **368**, 729 (1994).
128. T. Hashimoto, H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Katayama, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and M. Imai, *Macromolecules*, **30**, 6819 (1997).
129. M. Pollard, T. P. Russell, A. V. G. Ruzette, A. M. Mayes, and Y. Gallot, *Macromolecules*, **31**, 6493 (1998).
130. A. V. G. Ruzette, P. Banerjee, A. M. Mayes, M. Pollard, T. P. Russell, R. Jerome, T. Slaweck, R. Hjelm, and P. Thiyagarajan, *Macromolecules*, **31**, 8509 (1998).
131. R. Weidisch, M. Stamm, D. W. Schubert, M. Arnold, H. Budde, and S. Horing, *Macromolecules*, **32**, 3405 (1999).
132. H. Hasegawa, N. Sakamoto, H. Takeno, H. Jinnai, T. Hashimoto, D. Schwahn, H. Frielinghaus, S. Janben, M. Imai, and K. Mortensen, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 1307 (1999).
133. (a) D. Y. Ryu, U. Jeong, J. K. Kim, and T. P. Russell, *Nature Materials*, **1**, 114 (2002). (b) D. Y. Ryu, M. S. Park, S. H. Chae, Jin Jang, J. K. Kim, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **34**, 8676 (2002). (c) D. Y. Ryu, U. Jeong, D. H. Lee, J. Kim, H. S. Youn, and J. K. Kim, *Macromolecules*, **36**, 2894 (2003).
134. D. Y. Ryu, D. J. Lee, J. K. Kim, K. A. Lavery, T. P. Russell, Y. S. Han, B. S. Sung, C. H. Lee, and P. Thiyagarajan, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 235501 (2003).
135. (a) D. Y. Ryu, D. H. Lee, U. Jeong, S. H. Yun, S. Park, K. Kwon, B. H. Sohn, T. Chang, J. K. Kim, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **37**, 3717 (2004). (b) D. Y. Ryu, D. H. Lee, J. Jang, J. K. Kim, K. A. Lavery, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **37**, 5851 (2004). (c) J. K. Kim, J. Jang, D. H. Lee, and D. Y. Ryu, *Macromolecules*, **37**, 8599 (2004).
136. J. A. Gonzalez-Leon, S. W. Ryu, S. A. Hewlett, S. H. Ibrahim, and A. M. Mayes, *Macromolecules*, **38**, 8036 (2005).
137. J. A. Gonzalez-Leon, M. H. Acar, S. W. Ryu, A. V. G. Ruzette, and A. M. Mayes, *Nature*, **426**, 424 (2003).