

<총 설>

외부의 힘이 주어질 때 블록공중합체 미세구조의 변화

김 진 곤

포항공과대학교 화학공학과
(1995년 7월 5일 접수)

Microdomain Structure Change in Block Copolymer under External Force

Jin Kon Kim

Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology,
San 31, Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea

(Received July 5, 1995)

1. 서 론

폴리스티렌-폴리디엔계의 블록공중합체가 음이온 중합법에 의해 상용화된지 30년 동안 이러한 블록공중합체는 pressure-sensitive 혹은 Hot-melt 접착제, 열가소성 탄성체 및 상용화제로서 널리 이용되고 있다[1-5]. 한편, 학문적으로는 블록공중합체가 가지는 미세구조의 예측 및 미세구조가 단일구조로 변화는 임계점의 예측을 위하여 통계역학, 비평형 역학 등의 이론의 타당성을 검증하는 도구로서 사용되어지고 있다[6,7]. 블록공중합체에 대한 미세상 전이 온도 (microphase separation transition temperature; T_c 혹은 미세상-균일상 전이온도 (order-disorder transition temperature; T_{odt})의 예측[7-12] 및 실험적 측정방법[13-43]의 연구가 80년 이후부터 많은 연구그룹에 의해 진행되고 있다. 90년부터는 이러한 미세상 전이온도에 관한 연구뿐만 아니라 각각의 미세상 구조사이의 전이에 관한 연구[43-76]가 이루어지고 있는데 이것은 미세상의 구조가 온도에 따라 변화할 수 있다는 Leibler의 이론[10]에 근거를 둔 것이다. 아울러, 이러한 미세상 구조가 전단력 및 전장이 주어질 때 어떻게 변화하는 것이 블록 공중합체 연구 분야에 큰 관심사로

되고 있다. 예를 들면 라멜라 미세상이 전단력에 의해 흐름방향으로 배향할 수도 있고 흐름방향과 수직인 방향으로도 배향할 수 있다는 것이 실험적으로 보고 되었다[54,66-68]. 이 경우 흐름(혹은 전단력)에 의해 블록공중합체의 라멜라 상의 배치가 틀러지므로 이것을 "switchable material" (즉 전장에 의해 director가 align되는 것을 이용하는 액정 같은 물질) 등의 활용에도 기대를 하고 있다. 따라서, 본 총설에서는 먼저 전단력등의 외력 (external force)이 없을 경우 블록 공중합체의 미세상-균일상 전이를 기술한 다음, 전단력, 전장 기타 계면에 의한 외력이 주어질 때의 이러한 미세상이 어떻게 배향하는가에 대하여 기술하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 블록공중합체의 미세상 형성 및 미세상-균일상 전이

블록공중합체는 화학적으로 다른 두 가지 이상의 성분이 공유결합에 의해 연결된 상태로 이중블록 (di-block; A-block-B), 삼중블록 (triblock; A-block-B-block-A) 및 multi-block $-(A-B)_n-$ 으로 나누어진다.

[1,2] 통상의 블록 공중합체의 성분 A와 B는 비상용성을 나타내며 온도에 따라 상용성이 증가하는 UCST 계가 대부분이다. 예를 들면, A성분이 폴리스티렌 (PS; polystyrene), B성분이 폴리부타디엔 (PB; Poly(butadiene)) 혹은 폴리이소프렌 (PI; Poly(isoprene))인 열가소성 탄성체가 상업적으로 널리 사용되고 있다. 이러한 블록공중합체는 온도가 감소함에 따라 미세상으로 전이가 일어나는데 열역학적인 관점에서 살펴보면 다음과 같은 Gibbs의 자유에너지 차이로 설명할 수 있다[7-9, 77-79].

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

여기서 ΔG_m 은 미세상의 Gibbs자유에너지(G_{micro})와 균일상태의 자유에너지(G_{homo})의 차이가 되며 ΔG_m 이 0이 되는 지점의 온도가 미세상 전이온도가 되며 일정온도에서 $\Delta G_m < 0$ 이면 미세상을 나타내며 $\Delta G_m > 0$ 이면 균일상을 나타낸다. 미세상이라는 용어는 통상의 비상용성 블렌드의 상분리에서 발견되는 거대상(macrophase)과는 달리 약 $100 \sim 500 \text{ \AA}$ 정도의 크기를 가지고 있는 것을 의미하며 균일상은 모든 방향으로 한 성분의 농도분포가 거의 일정한 상태를 뜻한다.

식(1)에서 보면 높은 온도에서는 엔탈피가 기여하는 항(ΔH_m)은 거의 영으로 가며 이 경우에는 엔트로피가 자유에너지의 크기를 좌우하게 된다. 즉 균일상태에서의 엔트로피는 미세상에서의 엔트로피보다 크기 때문에 $\Delta S_m (= S_{micro} - S_{homo})$ 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 미세상이 발달할 수록 H_{micro} 는 같은 블록성분끼리 모이므로 블록공중합체의 계면 부분의 작은 영역을 제외하면 영이 되고, H_{homo} 는 비상용성의 다른 블록이 공존하므로 양수가 되며, 따라서 ΔG_m 은 음수가 되어 미세상이 균일상보다 안정한 상태가 된다. 따라서 ΔG_m 이 영이 되는 지점의 온도가 존재할 수 있는데 이 온도를 T_{odt} 혹은 T_r 이라고 부른다[7-9]. 그러나, 블록공중합체의 경우는 블렌드의 거대상 (Macrophase separated domain : μm 단위)보다 규모가 작은 미세상 (Microphase separated domain)을 가지는데 이러한 이유는 다음과 같다. 즉 온도가 감소할수록 (혹은 미세상 크기가 증가할수록) 엔탈피의 감소는 계속 늘어나 H_m 는 절대값이 큰 음수가 되

지만, 아울러 엔트로피의 감소도 늘어나게 된다. 이것은 블록공중합체는 블렌드와 달리 A와 B성분이 공유 결합으로 연결되어 있으므로 상의 크기가 자라날수록 사슬들은 매우 펼친 상태가 되기 때문이다. 물론 고분자 블렌드에서는 이러한 연결점이 없기 때문에 각각 성분의 사슬들이 random한 상태로 되면서 상이 계속 자라날 수 있어 거대상 (μm 단위)이 된다. 따라서, 블록공중합체의 경우 상의 크기가 사슬들의 회전선회반경 (radius of gyration, R_g)의 크기와 유사해지면 전체의 자유에너지는 최소가 되며, 이 경우의 상을 미세상이라고 부른다[7-10].

많은 연구그룹들이 블록 공중합체에 대하여 식(1)에 있는 ΔH_m 과 ΔS_m 을 적절히 구함으로서 T_{odt} 를 구하는 이론을 발표하였는데 ΔH_m 과 ΔS_m 은 다음과 같이 주어진다.[7-9]

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

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

여기서, ΔH_{int} 은 두 사슬이 연결점 부분의 계면에서 두 블록이 같이 존재함에 따라 일어나는 엔탈피 증가 (이것은 미세상의 크기가 클수록 줄어들)를 나타내며, ΔS_c 와 ΔS_p 는 각각의 사슬들이 그들의 미세상에 존재해야 하는 제약 때문에 생기는 엔트로피의 감소 (constraint entropy)와 블록공중합체의 연결점이 계면에만 존재함에 따른 엔트로피의 감소 (placement entropy)를 나타낸다. (이러한 ΔS_c 와 ΔS_p 는 미세상이 증가할수록 감소하게 된다). 따라서, 미세상의 크기(D)가 주어질 때, 엔탈피를 나타내는 상호인력계수 (Flory interaction parameter; χ)와 엔트로피를 표시하는 총중합도(total polymerization index ; or total Kuhn statistical segment) N이 주어지면 자유에너지는 다음과 같이 주어진다[7,14].

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

식 (3)을 유도할 때 (식2a)의 H_{homo} 는 D와는 무관하며 ΔS_p 의 항의 기여도는 ΔS_c 보다 훨씬 작아진다는 가정을 도입하였다. 한편 ΔS_c 의 D와 N에 의한 의존도 ($D/N^{1/2}$)는 Meier[7]에 의하면 식(3)과 같이 "2"로 주어지고 Helfand 등[8,9]에 의하면 "2.5"로 주어진다. 식(3)을 D에 대해 미분하여 0으로 두면 평형상태의 미세상의 크기 (D_{eq})을 구할 수 있다.

$$D_{eq} \sim N^{2/3} \chi^{1/6} \text{ (if } \alpha=2; \text{ Meier 이론)} \quad (4a)$$

$$D_{eq} \sim N^{9/14} \chi^{1/7} \text{ (if } \alpha=2.5; \text{ Helfand 이론)} \quad (4b)$$

물론 식(4a)와 식(4b)에서 D_{eq} 의 N 의존성의 차이는 1/42로 거의 동일하게 된다. 이러한 식(4)는 strong segregation limit (SSL) 영역에서 구한 대표적인 결과이다. SSL 영역은 온도가 아주 낮거나, N 이 아주 높은 경우 (즉, $\chi N \gg 10$)에 해당하는데 두 블록 사이의 계면 두께가 매우 작고 계면에서의 한 성분의 농도분포가 아주 급격히 변하게 되며, 각각의 미세상은 단정한 성분의 부피 비율에 따라 구형, 실린더형, 라멜라형의 미세상으로 되며 온도에 따른 미세상의 변화는 없는 영역이다[14].

또 하나의 영역은 Weak segregation limit (WSL) (즉, $\chi N \sim 10$) 영역으로 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 향으로 표시하여 구할 수 있다.[10]

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

이 경우에는 real dimension인 r 대신에 Fourier transform된 $q(=4\pi/\lambda \sin(\theta/2))$ [λ 와 θ 는 입사파장 및 산란각] space에서 취급하고 있다. 식(1)과 마찬가지로 식(5)에 있는 ΔG_m 이 음수이면 미세상을 나타내며 이 값이 양수이면 균일상을 나타낸다. 식(5)에서 V 는 부피, k_B 는 Boltzmann 상수, T 는 절대 온도, Γ_n 는 n 차의 vertex함수로 부르는데 Ginzburg-Landau 등에 의하면 임계 온도 부근에서의 자유에너지는 $n=4$ 까지의 vertex함수까지만 포함시키면 된다. Leibler에 의하여 Γ_2 , Γ_3 , 및 Γ_4 를 상관함수(density-density correlation function) $S(q_1, \dots, q_n)$ 으로 표시할 수 있다. 예를 들면 $\Gamma_2(q_1, q_2)$ 는 다음과 같다[10].

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

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 줄어든다. 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 부

른다. 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)방법에 구한 식을 Leibler가 블록공중합체에서 구하였다.[10]

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

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

여기서 $S_{ij}(q)$ 는 모노머 i 와 j 에서 생기는 농도요동의 상관함수로 Debye함수로 주어진다.

$$S_{ii} = Ng(f_i, N) \quad (i=A \text{ and } B) \quad (9a)$$

$$S_{ij} = \frac{N}{2} \{g(1, N) - g(f_i, N) - g(f_j, N)\} \quad (9b)$$

$$g(f, N) = \frac{2}{x^2} \{fx + \exp(-fx) - 1\} \quad (9c)$$

$$x = q^2 R_g^2 \quad (9d)$$

여기서 f_i 는 i 블록의 부피비율이며 N 은 총중합도이다. 식(9a)-(9d)에서 S_{ij} 는 온도와 무관한 함수 (왜냐하면 R_g 은 온도와 거의 무관함)이므로 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 영역에서는 $\tilde{S}(q)$ 가 영으로 접근한다. 여기서, Domain spacing D 은 $2\pi/q$ 이므로 $qR_g \gg 1$ 인 영역은 미세상이 아주 작은 경우이고 $qR_g \ll 1$ 인 영역은 미세상이 아주 큰 경우를 뜻한다. 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 된다. 또한 $\tilde{S}(q)$ 가 최대값을 가지는 q, q^* 는 온도에 무관한 함수가 된다. 물론 식(7)-(9)에서 $S_{AB}(q)$ 가 영이면 $\{\tilde{S}(q=0)\}^{-1}$ 은 Flory-Huggins에 의하여 주어진 자유에너지를 농도에 대하여 2번 미분한 값이 된다. 따라서, 블랜드에서의 T_s 은 $q=0$ 에서의 산란강도가 무한대로 가는 지점이 된다. 식(5)를 이용하면 상간의 거리 (domain spacing)의 N

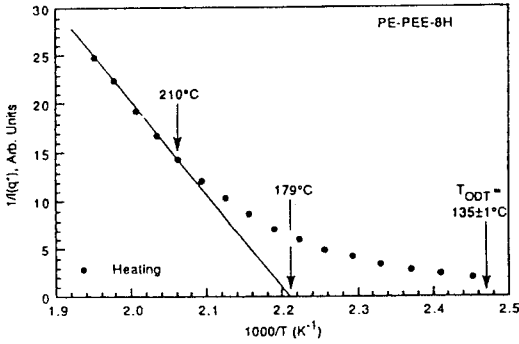


Fig. 1. Temperature dependence of inverse peak scattering intensity, $I(q^*)^{-1}$, for isotropic lamellar sample PE-PEE-8H. A mean field to non-mean field transition is indicated by a departure from linearity at 210°C in $I(q^*)^{-1}$.

와 χ 의 의존성을 구할 수 있다[10].

$$D \sim N^{1/2} \chi^0 \quad (10)$$

마지막으로 SSL과 WSL의 중간 영역에서는 식 (5)에 표시한 자유에너지를 4차의 Vertex 함수까지만 구하면 많은 오차가 발생하므로, n 차의 vertex 함수까지 확장하여 구하는 self-consistent field (SCF) 방법이 사용되고 있고, 아울러 q -space의 q 값을 q^* 하나만 사용하지 않고 $2q^*$, $3q^*$, ... 등의 높은 차수의 q^* 를 이용하여 자유에너지를 구하고 있다. 이러한 높은 차수의 q^* 를 이용하면, $I(q)$ (혹은 $\hat{S}(q)$)가 최대가 되는 q^* 는 (χN) 의 함수가 된다. 이러한 방법에 의해 구한 D 의 N 와 χ 의 의존성은 다음과 같이 된다[80-82].

$$D \sim N^{4/5} \chi^{1/3} \quad (11)$$

즉 D 에 대한 N 과 χ 의 의존성은 SSL보다 더욱 커지는 것을 볼 수 있다. 최근의 computer simulation에 의하면 $\chi N \ll 10$ 일 경우(WSL)에서는 $D \sim N^{1/2}$ 이지만 $\chi N \approx (\chi N)_s/2$ (예를 들면 $f=0.5$ 일 때 $\chi N \approx 5$)에서 사슬이 더욱 stretching되는 것을 보여주고 있다[83,84]. 따라서, Leibler식에 의해 T_s 혹은 χ_s 를 구하기 위해서는 아주 높은 온도에서 산란강도를 구해야 된다[85,86]. 예로서 Bates 등[85]은 PE-block-PEE [poly(ethylene)-block-poly(ethyl-ethylene)]; 이것은 1,4 poly(butadiene)-block-1,2 poly(butadiene)]에 수소첨가한 것의 온도에 따른 산란강도를 그림 1에 표시하였다. Leibler 이론[10]에 의하면 $I(q)$ 는 다음과 같이 주어

진다(식7-9참조).

$$\{I(q)\}^{-1} \sim \frac{F(x)}{N} - 2\chi \quad (12)$$

여기서 $F(x)$ 은 식 (8)로서 온도와 무관하다. 따라서, $\chi = a + b/T$ 의 관계식을 사용하면

$$\{I(q)\}^{-1} \sim \left(\frac{F(x)}{N} - 2a \right) - \frac{2b}{T} \quad (13)$$

이 되고 I^{-1} 와 T^{-1} 를 plot하면 직선이 되고 $I^{-1} = 0$ 이 되는 지점이 T_s 가 되고 이러한 직선에서 벗어나는 지점이 T_r (or T_{odt})가 된다[10,15-21]. 따라서, 이 방법에 의하면 이 블록 공중합체의 T_{odt} 은 210°C, T_s 는 179°C가 된다. 그러나, 유변학적 측정법[22-41] [이 방법이 가장 정교하다고 알려짐]에 의하면 T_{odt} 는 135°C가 되어 산란강도 측정법에 의한 것보다 약 75°C 낮게 된다. T_{odt} 측정법은 산란 강도 측정법[15-21]과 유변학적 측정방법으로 크게 나누어 지는데 자세한 설명은 지면상 생략하기로 하며, 관심 있는 독자는 참고 문헌[87]를 참조하기 바란다. 가장 최근에는 이 두 방법 외에도 온도에 따른 블록공중합체의 복굴절을 (Birefringence)을 이용하여 T_{odt} 를 측정하기도 한다[42,43, 64].

다음으로, 블록공중합체의 finite size 효과 (즉, 분자량이 무한대가 아닌 일정한 값을 가지는 것을 뜻함) 혹은 농도 요동 (concentration fluctuation)에 대하여 살펴보기로 한다. 한성분의 부피비율 f 가 0.5인 블록공중합체는 평균장이론에 의하면 전이점에서의 자유에너지의 질서도 (order parameter)에 대한 의존성은 2nd order가 아닌 1st order 전이가 되어야 하는데 Leibler의 이론은 이것을 밝히지 못하였다. 그후, Brazovski 등[88]에 의해 이러한 1st order 전이는 농도의 요동에 의해서 가능하다고 하였는데 이러한 개념을 Fredrickson과 Helfand (FH)가 블록공중합체에 적용하였다[12]. 즉, Leibler이론은 $(\chi N)_s$ 는 단지 f 만의 함수였지만 FH에 의하면 $(\chi N)_s$ 는 f 뿐만 아니라 N 의 함수로 표시된다[12,41,89,90].

$$(\chi N)_s = (\chi N)_s - \frac{c^2}{2} \tau' (d\lambda)^{2/3} \tilde{N}^{1/3} \quad (14)$$

여기서 \tilde{N} 는 총중합도와 비례하는 것으로 총중합도에 $(b^3/v)_A \cdot (b^3/v)_B$ 를 곱한 것이 되며 b 는 Kuhn length, v 는 모노머의 부피가 된다.

$$c = \left(\frac{x}{3} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)_{x=x^*} \quad (15a)$$

$$\tau = \left[\frac{F(x^*, f) - 2\chi N}{c^2} \right] (d\lambda)^{-\frac{2}{3}} \tilde{N}^{-\frac{1}{3}} \quad (15b)$$

$$d = \frac{3x^*}{2\pi}, \lambda = \Gamma(0,0)/c^4 \quad (15c)$$

식 (15)의 τ 는 미세상이 라멜라일 경우 -2.0308 로 f 와 무관하지만 구형과 실린더의 경우 τ 는 f 와 \tilde{N} 에 따라 달라지게 된다[89]. Fluctuation 이론의 약점은 $\tilde{N} \leq 10^4$ 이하일때 구형의 미세상을 예측하지 못하는 것이다. 따라서 상업적으로 사용되는 SBS (polystyrene-*block*-poly(butadiene)-*block*-polystyrene)처럼 \tilde{N} 이 작을 경우 (예를 들면 Shell Co에서 시판하는 Kraton D1102(SBS)인 경우 $\tilde{N} = 2840$)에는 이러한 이론을 적용시키는 것이 힘들다.[90] 이것은 식(14)유도시 이용된 Hartree가정이 breakdown 되기 때문이다. 물론, Burger등[89]에 의하면 다분산성지수가 증가할수록 $\tilde{N} \approx 10^4$ 에도 적용이 되지만 여전히 식(14)의 우변에 있는 두 번째 항이 첫 번째 항에 비해 무시되지 않고 약 1/3~1/4 정도가 된다. 통상 식 (14)의 τ 는 음수가 되기 때문에 fluctuation 효과를 고려하면 (χN) 가 $(\chi N)_c$ 보다 커진다. 즉, Fluctuation 이론에 의한 T_{odt} 는

Leibler에 의한 T_c 보다 작아진다.

가장 최근에 앞서 소개한 SBS나 SIS(polystyrene-*block*-poly(isoprene)-*block*-polystyrene)의 경우처럼 온도를 감소시키면 미세상 구조를 형성하는 것과는 달리 온도를 증가시킬 때 미세상구조가 형성되는 LCOT (Lower Critical Ordered Transition)이 P(d-S-*b*-nBMA) [poly(d-styrene)-*block*-poly(n-butylacrylate)]에서 처음으로 발견되었다[91,92]. 이것은 LCST (Lower critical solution temperature)를 나타내는 고분자 블렌드계와 비슷하게 온도증가에 따라 엔탈피에 의한 자유에너지 감소보다 자유부피(free volume) 증가에 의한 자유에너지의 증가기여가 훨씬 크기 때문이다. Russel 등[91]은 P(d-S-*b*-nBMA)에서 UCOT(Upper Critical Ordered Transition; 앞서 설명한 T_{odt} 임)와 LCOT의 관계를 분자량에 따라 그림 2과 같이 정성적으로 표시하였다.

이러한 LCOT의 예측은 블렌드 LCST의 예측과 같이 블록공중합체의 용융체가 비압축성조건을 만족하지 않고 자유부피에 의한 자유에너지를 구해야 하는데 Noolandi 등[93]은 Equation of State를 사용하여 자유부피를 이론적으로 구하였다. 이 이론에 의하면 블록공중합체의 분자량이 낮은 경우에는 전형적인 UCOT를 보이는 블록공중합체가 분자량이 커지면서

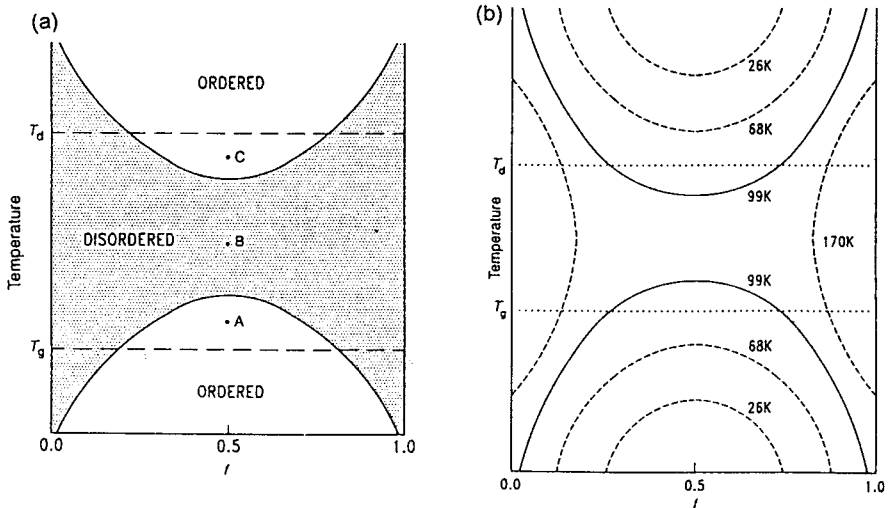


Fig. 2. (a) Hypothetical phase diagram of the 99K p(d-S-*b*-nBMA). f is the volume fraction of PS block, T_d is the decomposition temperature and T_g is the glass transition temperature. (b) Hypothetical phase diagram for p(d-S-*b*-nBMA) for the different molecular masses indicated. The solid lines indicate that UCOT and LCOT of the 99K copolymer were observed, whereas the dashed lines are inferred from the data.

UCOT와 LCOT가 동일하게 존재하게 되고, 블록공중합체의 분자량이 아주 커지면 전 영역에 걸쳐 미세상이 나타내기 때문에 그림 2를 정성적으로 해석할 수 있다. 특이한 것은 Noolandi 등의 이론[93]을 이용하면 LCOT도 UCOT와 비슷하게 블록공중합체의 각각의 조성물로 이루어진 블랜드의 분자량보다 약 5.5배 증가해야 미세상을 나타내며, 이보다 작은 분자량에서는 블랜드에서는 상분리가 일어나지만 블록공중합체에서는 미세상 분리가 일어나지 않는다. 예를 들면 d-PS와 P(nBMA)인 경우 분자량이 10,000인 d-PS와 분자량이 18,800인 P(nBMA)의 블랜드인 경우 LCST가 발견되었다. 그러나, 분자량이 27,000의 d-PS와 20,000인 P(nBMA)의 블랜드는 전 영역에서 상분리되었지만, 이 분자량으로 이루어진 블록공중합체에서는 미세상을 나타내지 않고, 균일상을 나타내었다.[94] LCOT계를 나타내는 블록 공중합체는 온도를 증가시키면서 미세상으로 변하기 때문에 고온에서의 접착제 및 높은 온도에서 열가소성 탄성체가 요구되는 곳에 이용가능하리라고 본다.

2.2. 전단력이 주어질 때 블록공중합체의 균일상-미세상 전이

전단력이 주어질 때 블록공중합체의 미세상구조 변화를 살펴보기 전에 고분자 블랜드계에서 전단력에 의한 상분리 현상을 살펴보기로 하면, 1954년부터 연구가 시작되어[95] 많은 이론과 실험결과가 있다. 전단력에 따른 상분리현상은 크게 두 가지 형태, 즉 전단력이 주어질 때 전단력이 없는 상태보다 상분리가 억제되어 블랜드계가 균일화되는 형태[95-105](shear induced phase homogenization)와 반대로 상분리가 촉진되는 형태[106](shear induced phase separation)로 나누어진다. 앞선 현상은 Kawasaki와 Onuki [107,108]에 의해 모넨텀 밀도의 긴 파장과 농도 요동의 coupling때문에 일어나는 것으로 기본적인 상분리 이론인 Cahn-Hilliard이론[109-114]에 전단력항을 첨가하여 해석할 수 있다. 한편, 특정한 고분자용액에서는 전단력에 의한 탄성에너지 형성이 상분리되는 농도요동을 더욱 크게 하기 때문에 높은 온도에서도 상분리가 일어나게 되고 따라서 UCST (Upper Critical Solution Temperature) 블랜드계에서는 상분리가 촉진되기도 한다. 물론 전단력은 콜로이드 계에서 입자 배열에 영향을 주기도 하며[115], 최근에는 열방성 액정고분자계에서 전단력에 의해 균일상태에서 네마

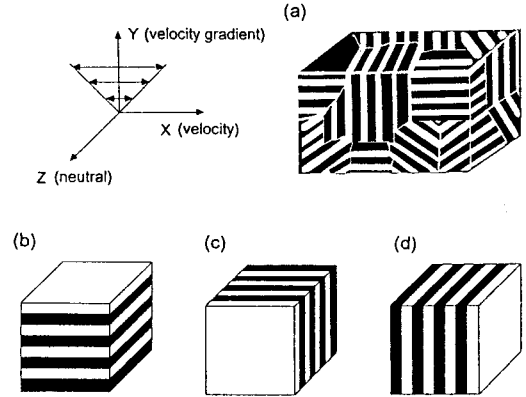


Fig. 3. Schematic diagram of various orientations of lamellar block copolymers. (a) Macroscopically isotropic lamellar; (b) macroscopically parallel lamellar; (c) macroscopically perpendicular lamellar; and (d) macroscopically double perpendicular lamellar. Here, flow direction is x-axis, velocity gradient direction is y-axis and vorticity direction is z-axis.

틱(nematic)영역으로 가는 shear induced isotropic-to-nematic transition이 보고되고 있다[116].

블록공중합체인 경우 전단력에 의하여 균일상태에서 라멜라 미세상으로 변화하는 것은 Bates 등[56]에 의하여 중수소치환된 PEP-*block*-PEE [poly(ethylene-*alt*-propylene)-*block*-poly(ethyl-ethylene)]; 이것은 1,4 poly(isoprene)-*block*-1,2 poly(butadiene)공중합체를 수소 첨가한 것]에서 발견되었다. 물론, 앞의 액정고분자와 동일하게 전단력에 의한 영향을 살펴보기 위해서는 실험온도를 농도 요동이 아주 심하게 일어나는 전이온도부근에서 행해야 한다. 한편, 블록 공중합체의 미세상구조의 배향을 살펴보기 위한 가장 좋은 방법은 소각 X-ray산란과 소각 중성자 산란법이 있다. 먼저, 전단력이 없는 경우 라멜라구조는 미시적으로 보면 라멜라 형태지만, 거시적으로 이러한 라멜라 구조가 한쪽 방향으로 배향되지 않고 랜덤하게 섞여 있어 이것을 거시적 등방성의 라멜라 (macroscopically isotropic lamellar)라고 한다(그림 3(a)). 이 구조에 전단력을 가하면 라멜라 미세구조가 그림 3(b) - 3(d) 세 가지 형태로 나타낼 수 있다[55,64].

전단형태를 단순전단 (즉 그림3의 윗면을 움직임)으로 가정하면 라멜라 층이 y-방향(즉 전단속도; velocity gradient 방향)에 수직으로 배향될 수 있고(그림

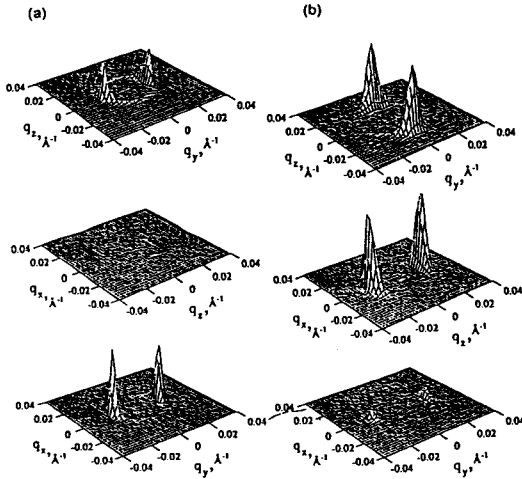


Fig. 4. (a) Small Angle Neutron Scattering (SANS) results for sample PEP-PEE-2D following dynamic shearing at $\omega=0.02$ rad/s and $T=83^\circ\text{C}$ ($T/T_{\text{odt}}=0.97$) indicating a “parallel” lamellar orientation; (b) SANS results for sample PEP-PEE-2D following dynamic shearing at $\omega=1.0$ rad/s and $T=83^\circ\text{C}$ ($T/T_{\text{odt}}=0.97$) indicating a “perpendicular” lamellar orientation;

3(b)), 또 하나는 라멜라층이 z-방향 (즉 와류 (vorticity)방향)에 수직으로 배향될 수 있다 (그림 3(c)). 전자의 경우를 평행 (Parallel) 배향이라고 하며 후자를 수직 (Perpendicular) 배향이라고 한다. 평행과 수직이라는 말은 라멜라 층이 x-방향 (즉, 흐름 (velocity) 혹은 전단) 방향과 평행 혹은 수직이라는 것을 의미한다. 물론, 그림 3의 검은 띠는 블록공중합체의 하나의 성분을 나타내는 것이다. 따라서, 소각 X선이나 중성자를 각각의 평면(x-y, x-z 및 y-z)으로 입사시킬 때 평행 배향과 수직 배향의 경우 산란정도가 판이하게 되는데 예를 들면 평행 배향인 경우 입사광을 x-z면으로 조사시키면 (즉 y방향) 이 때는 평면 전체로 산란이 일어나지 않게 되지만 입사광을 y-x면 (z 방향) 혹은 y-z면 (x방향)으로 조사시키면 이때는 y방향으로 산란 peak가 존재하게 된다. 그러나, 수직 배향인 경우 입사광을 x-y면으로 조사시키면 (z-방향) 산란 peak가 발견되지 않지만, x-z면 (y방향) 또는 y-z면 (x방향)으로 조사시키면 z-방향으로 산란 peak가 발견되는데 이것을 종합하면 그림 4와 같이된다[55].

물론 수직 배향인 경우 그림 3(c)와는 달리 라멜라

층이 x-방향(즉 흐름 방향)에 수직으로 배향되는 것을 생각할 수 있는데 이러한 것을 이중 수직 (double-perpendicular) 배향이라고 한다(그림 3(d)). 이 경우는 입사광을 y-z면으로 조사하면 산란 peak가 발견되지 않고 x-y면 또는 x-z면으로 조사하면 x-방향으로 산란 peak가 보이게 된다. 그러나, 이러한 이중 수직 방향은 현재까지 블록 공중합체에서 거의 발견되지 않고 있다.

앞서 소개된 중수소치환 PEP-block-PEE는 전단력이 없는 상태에서 유변학적으로 T_{odt} 를 측정하면 90°C 였다. 유변학적 방법으로 T_{odt} 측정은 일정한 전단속도 ($\dot{\gamma}$) 혹은 주파수(ω)에서 일정온도로 승온시킬 때 동적 전단 탄성을 값이 급격히 떨어지는 온도를 나타낸다 [14,28]. 이 블록 공중합체에 92°C 에서 동적 전단(oscillatory shearing)을 가하면 그림 5에서 보는 것처럼 $|\dot{\gamma}|$ 이 약 7.8 s^{-1} 이상에서는 x-z면에서 z방향으로 산란 peak가 나타나기 때문에 그림 3(c)의 수직 배향의 라멜라 구조를 가진다고 볼 수 있다. 물론 온도가 91°C 이면 $|\dot{\gamma}|$ 가 약 3 s^{-1} 이상에서 수직 배향의 라멜라 구조를 나타내며 이보다 낮은 전단속도인 경우 라멜라 미세상이 존재하지 않고 균일상을 나타낸다. 그림 5의 (a)와 (b)를 보면 전단을 가할때의 온도가 전단력이 없는 상태에서의 T_{odt} 보다 높아지면 높아질수록 라멜라 미세상을 형성시키기 위한 전단 속도는 증가해야 한다.

이러한 현상은 Cates 및 Milner[117a]가 미세상 구조가 라멜라인 블록 공중합체에 요동이 있을 경우 미세상의 전이를 다룬 FH이론 (즉 식(14)와 식(15) 참조)을 이용하여 전단력에 따른 T_{odt} 변화를 다룬 다음의 관계식으로 설명될 수 있다.

$$\tau_c(\dot{\gamma}) - \tau_c(\dot{\gamma}=0) = 1.64(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}^*) | \tau_c(\dot{\gamma}=0) \quad (16)$$

여기서 $\tau_c = 2(\chi_s - \chi_{\text{odt}})$ 이고 χ_s 는 Leibler식에서 구한 것으로 $\tilde{S}(q)$ 가 무한대로 가는 interaction parameter (즉 식(7)에 의해 $2\chi_s = F(x^*)$)이다. 물론 Leibler의 평균장 이론에 의하면 $\tau_c = 0$ 이 되지만 식(14) 및 식(15)에 의하면

$$\tau_c(\dot{\gamma}=0) = -\frac{2.0308}{2} c^2 (d\lambda)^{2/3} \tilde{N}^{-1/3} / N \quad (7)$$

한편 $\dot{\gamma}^*$ 는 다음과 같이 주어진다.

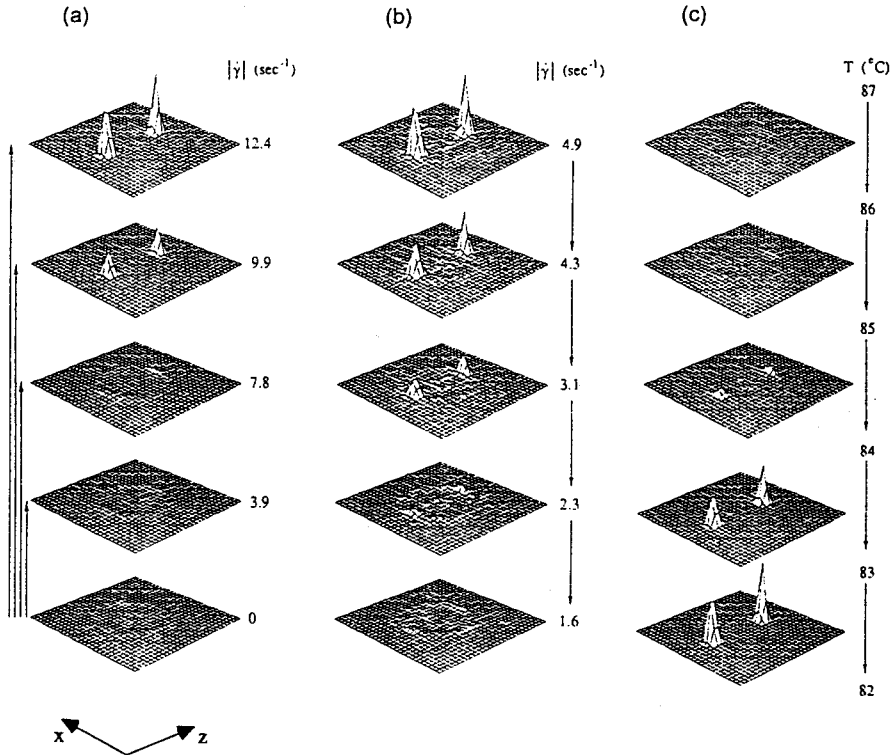


Fig. 5. Representative SANS patterns obtained while varying the shear rate or temperature near the static disorder transition temperature T_{ODT} : (a) increasing shear rate from 0 at 92°C; (b) decreasing shear rate from above critical shear rate at 91°C; (c) decreasing temperature below T_{ODT} at a fixed shear rate of 2.0 s⁻¹. In each sequence ordering is evidenced by the development of two strong reflections along q_z .

$$\dot{\gamma} = \mu \left(\frac{\lambda}{\bar{N}} \right) \left(\frac{d}{\bar{N}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

μ 는 Onsager Coefficient이다.

식(16)을 보면 $\dot{\gamma}$ 가 증가할수록 $\tau_c(\dot{\gamma})$ 는 $\tau_c(\dot{\gamma}=0)$ 보다 커지며, 따라서 $\chi_{odt}(\dot{\gamma})$ 는 $\chi_{odt}(\dot{\gamma}=0)$ 보다 작아진다. 다시 말해 $\dot{\gamma}$ 를 증가시키면 T_{odt} 는 증가하게 된다. 식(16)은 균일상에서 전단속도에 따른 미세상 변화를 예측하는 식인데 반해 균일상에서 일정한 전단력을 주면서 온도를 감소시켜 불안정 영역으로 들어가는 온도 ($\tau_c(\dot{\gamma})$) (이것은 고분자 블렌드에서 spinodal 온도와 같은 것임)는 다음과 같이 주어진다[117a].

$$\tau_c(\dot{\gamma}) \sim \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)^{-1/3} \tau_c(\dot{\gamma}=0) \quad (19)$$

즉 식(19)는 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ 가 되면 $\tau_c(\dot{\gamma} \rightarrow 0)$ 는 $-\infty$ 가 되는데

이것은 농도요동이 완전히 억제되는 것을 말하며 물론 $\dot{\gamma} \gg \dot{\gamma}_c$ 이면 $\tau_c(\dot{\gamma})$ 는 영으로 접근하여 평균장 이론의 결과와 동일하다. 따라서, 식(19)를 적용하면 그림 5의 (c)를 설명할 수 있다. 즉 $|\dot{\gamma}| = 2.0s^{-1}$ 일때 온도를 균일상에서 미세상영역으로 계속 낮추어 가면 약 84°C에서 처음으로 수직 배향의 라멜라 구조가 나타난다. 이것은 앞서와는 달리 안정-불안정 경계 (stability limit)을 나타내는 것이다. 그림 5에서 표시한 미세상 전이온도의 전단속도에 따른 변화를 그림 6에 표시하였다[56].

즉 그림6에서 위의 곡선은 식(16)~(18)을 사용하여 구한 것으로 미세상 전이온도가 $\dot{\gamma}$ 가 증가하면서 증가하는 것을 보여주며 등온에서 실험으로 측정된 값과 유사하다. 한편, 그림 6의 아래 곡선은 일정한 $\dot{\gamma}$ 에서 온도를 낮추면서 미세상 전이온도를 구하는 것으로 $\dot{\gamma}$ 가 줄어들수록 안정-불안정 경계를 나타내는 온도는

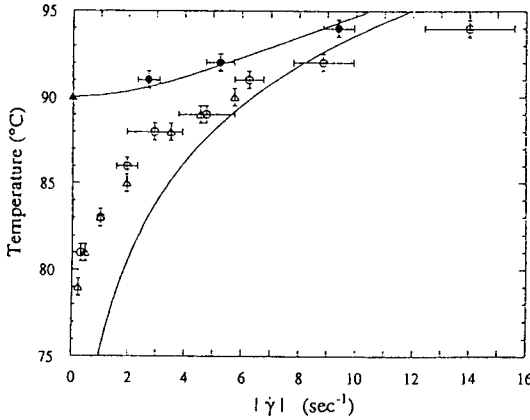


Fig. 6. Equilibrium order-disorder transition (●, ▲) and disordered state stability limit (○, △) for a nearly symmetric copolymer melt. The upper curve is a fit with eq. (16) yielding $\dot{\gamma} = 31 \text{ s}^{-1}$, while the lower curve represents the scaling prediction given by eq. (19). Points given by ● and ○ were obtained at fixed temperature by varying shear rate, while those represented by ▲ and △ were determined by varying temperature at fixed shear rate.

감소하게 되는데 이것은 $\dot{\gamma}$ 가 줄어들수록 농도요동이 감소하게 되고 따라서, 더욱 낮은 온도에서 전이가 일어나게 된다. 그림 6에서 위의 곡선보다 높은 영역은 균일상, 아래 곡선보다 낮은 영역은 라멜라 미세상을 나타내며 이 중간 영역이 준안정 (metastable) 영역이 된다. 이것은 고분자 블렌드의 핵 생성과 성장 (Nucleation & Growth)영역이 되며 아래 영역은 불안정 (unstable)영역이 된다고 할 수 있다[118]. 예를 들면 92°C에서는 $\dot{\gamma}$ 가 약 5 s^{-1} 이면 준안정 영역에서 미세상이 자라나며 $\dot{\gamma}$ 가 약 9 s^{-1} 이면 불안정 (혹은 spinodal)영역에서 미세상이 자라나게 된다. 아울러 전단력에 따라 수직 배향의 라멜라 미세상이 나타나는데 이것은 전단력이 주어질 때 $\vec{S}(q)$ 의 q-vector에서 q_x 가 영으로 가고 $q_y=0$ 일때 가장 강력한 산란이 일어나므로, 라멜라층의 방향이 z축과 수직하게 되는 것을 뜻하기 때문이다. 여기서, 주의할 점은 Cates와 Milner의 식은 $\dot{\gamma}$ 가 증가함에 따라 $\tau_c(\dot{\gamma})$ 가 $\tau_c(\dot{\gamma}=0)$ 보다 줄어들기 때문으로 농도요동이 없는 경우는 근본적으로 이러한 현상을 설명하지 못한다. 다시 말해서 농도 요동이 있는 경우의 미세상 전이 온도 (T_{odt})는 Leibler식에 의한 안정-불안정영역의 경계 온도 T_s 보

다 항상 낮게 된다($\tau_c(\dot{\gamma}=0) < 0$). 따라서, 전단력이 증가함에 따라 농도요동에 이바지하는 부분 (즉 음수인 $\tau_c(\dot{\gamma}=0)$)을 계속 줄이게 되어 T_{odt} 가 T_s 쪽으로 접근을 하여 미세상 전이 온도가 증가하게 된다.

최근에는 Bates 등[57]에 의하여 전단력이 없을 때 라멜라 미세상구조가 아닌 hexagonal형태의 실린더 미세상구조를 가진 블록공중합체 (PEP-PEE-7; PEP의 부피비율=0.77; 총분자량 1.07×10^6 ; 전단력이 없는 경우 $T_{odt} = 155^\circ\text{C}$)를 T_{odt} 보다 높은 온도인 157°C 와 162°C 에서 전단속도 $|\dot{\gamma}| = 6 \text{ s}^{-1}$ 로 가하면 흐름 방향으로 실린더 축이 배향되는 것도 아울러 발견하였다.

그러나, 미세상전이 온도를 구하는 데 있어 농도요동을 나타내는 온도범위는 $(\chi N)_s \leq (\chi N) \leq (\chi N)_s + 1$ 의 영역에서만 중요하기 때문에[119] 실제로 이러한 범위를 만족시키는 온도범위는 $\chi = a + b/T$ 를 이용하면 다음과 같다[120].

$$|\Delta T| \leq \frac{(T_s)^2}{bN} \approx \frac{(T_{odt})^2}{bN} \quad (20)$$

여기서 $\Delta T = T_{odt} - T$ 이며, 따라서 (bN)값이 $(T_{odt})^2$ 보다 훨씬 작지 않으면 (ΔT)는 작게 되며 따라서, 전단력에 의한 균일상에서 미세상으로의 전이는 T_{odt} 에 아주 접근하는 온도 영역에서만 가능하게 된다. 예를 들면 Bates 등[56,57]이 사용한 PEP-block-PEE의 b값은 SIS (혹은 SBS) 블록 공중합체보다 약 1/10정도 밖에 되지 않기 때문에 어느 정도 넓은 범위 (T_{odt} 기준으로 약 $2 \sim 4^\circ\text{C}$)에서 전단력에 의하여 균일상에서 미세상 분리로의 유도가 가능하지만 SIS나 SBS (혹은 SI와 SB) 블록 공중합체에서는 이러한 온도 범위가 아주 작기 때문에 균일상 영역에서 전단력에 의한 미세상 전이를 실험으로 파악하는 것은 거의 불가능하리라고 예상된다.

2.3. 온도에 따른 블록공중합체의 미세상-미세상 전이

먼저 전단력이 주어지지 않을 경우에 온도에 따른 블록 공중합체의 미세상-미세상 전이에 대하여 살펴보기로 한다. Leibler이론[10]에 의하면 WSL영역에서는 온도에 따라 미세상 사이의 변화(이것을 미세상-미세상전이 order-order transition; OOT라고 함)가 가능하기 때문이다. 지난 20년 동안에는 블록공중합체에 있는 한 성분의 부피비율이 주어지면 미세상의 형태가 온도에 따라서 변하지 않는다고 생각되어졌

표 1. 산란강도 측정법으로부터 미세상 종류 파악 및 미세상 크기 결정

미세상 종류	Domain Spacing(D)	한성분의 두께(L) 혹은 반경(R)	1st order peak 위치와 *(1/q*) High order peak 위치 구별
라멜라	d_{001}	$L = (\phi)d_{001}$	$d_{001}/d_{00l} = l (l = 1, 2, 3, 4, \dots)$ $= 1:2:3:4:5$
실린더(Hexagonal)	$\sqrt{\frac{4}{3}} d_{100}$	$R = d_{100} \left(\frac{2\phi}{\sqrt{3}\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$	$d_{100}/d_{hko} = \sqrt{h^2 + hk + k^2}$ ($h = 1, 2, 3, \dots; k = 0, 1, 2, 3, \dots$) $= 1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9}$
Simple Cubic	d_{100}	$R = d_{100} \left(\frac{3\phi}{4\pi} \right)^{1/3}$	$d_{100}/d_{hkl} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ $= 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4} \dots$
구형 B.C.C.	$\sqrt{\frac{3}{2}} d_{110}$	$R = d_{110} \left(\frac{3\phi}{\sqrt{8}\pi} \right)^{1/3}$	$d_{110}/d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})$ ($h + k + l = \text{even}$) $= 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4} \dots$
F.C.C.	$\sqrt{\frac{3}{2}} d_{111}$	$R = d_{111} \left(\frac{27\phi}{16\sqrt{3}\pi} \right)^{1/3}$	$d_{111}/d_{hkl} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{3}$ ($h, k, l; \text{ all odd or all even}$) $= 1 : \sqrt{\frac{4}{3}} : \sqrt{\frac{8}{3}} : \sqrt{\frac{11}{3}}$

$$*d_{hkl} (\text{lowest value for specific microdomain}) = \frac{\lambda}{2\sin(\theta/2)} = \frac{2\pi}{q^*}$$

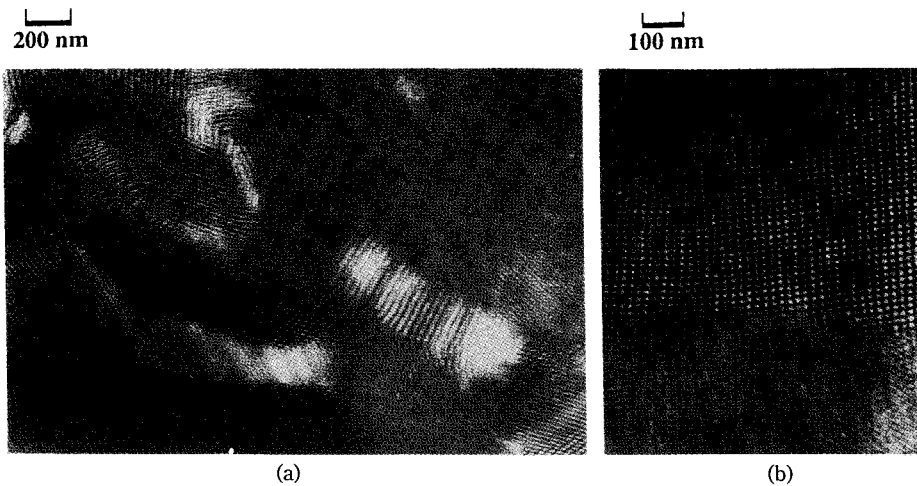


Fig. 7. TEM micrographs of SI block copolymers obtained at two different heat treatments; (a) 150°C × 30 min, cylindrical microdomain structure; and (b) 180°C × 60 min, spherical microdomain structure.

지만[5,9,121], 최근 2~3년 사이에 온도에 따른 OOT가 일어나는 것이 SI블록 공중합체 및 PEP-block-

PEE에서 발견되고 있다. Leibler이론에 의하면 균일 상에서 온도를 감소시키면 첫 번째 미세상은 구형형

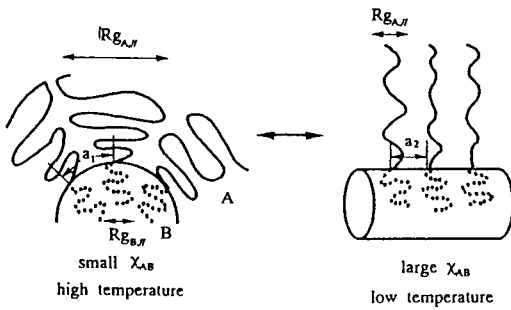


Fig. 8. Schematic representation showing chain conformations in two morphologies of (a) spheres and (b) cylinders for a molten A-B diblock copolymer with a large asymmetry in block chain lengths, i. e., $N_A \gg N_B$ where N_A and N_B are the degrees of polymerization for A and B block chains, respectively.

태가 되고 더욱 온도를 감소시키면 실린더형 미세상을 거쳐 라멜라 미세상에 도달하게 된다. 이러한 미세상-미세상 전이를 연구하기 위하여 Hashimoto등[72]이 PS블록의 분자량이 13,000과 PI블록의 분자량이 69,000인 SI블록공중합체를 톨루엔 용매에서 녹인 후 용매를 제거시킨 후 150°C에서 30분간 아닐링한 후 급냉한 샘플의 미세구조를 그림 7a에 표시하였다.

그림 7a에서 보는 것처럼 미세구조는 PS블록인 Hexagonal lattice (HEXA)인 실린더 형태를 보였으며 이것은 소각 X-선 산란 실험에서도 실린더 형태의 미세구조를 나타냈다[72]. 여기서, 소각 X-선 산란강도에서 미세상 구조 결정과 미세상간의 거리 (Domain spacing) 및 분산상 크기를 표 1에 표시하였다[16,122].

즉 산란강도가 첫 번째 peak를 나타내는 q^* 를 기준으로 $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{4}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ 형태로 산란 peak가 나타나면 HEXA구조의 실린더 미세상이고, $\sqrt{2}q^*$, $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{4}q^*$, $\sqrt{5}q^*$ 형태로 산란 peak가 나타나면 body-centered cubic (BCC)를 가지는 구형의 미세상이며 $2q^*$, $3q^*$, $4q^*$ 형태로 산란 peak가 나타나면 층상의 라멜라 미세구조가 된다.

한편, 그림 7에 표시한 SI블록공중합체는 PS함량이 18wt% (부피비율 $f=0.15$)인데도 실린더 미세상을 나타내는데 지금까지 알려진 일반적인 범칙[51,123a], ($0.25 \leq f \leq 0.4$ 인 영역에서만 PS 블록이 실린더 미세상을 나타내고 $f < 0.25$ 인 경우에는 구형의 미세상을 나타냄), 보다 훨씬 낮은 부피비율에서도 구형의 미

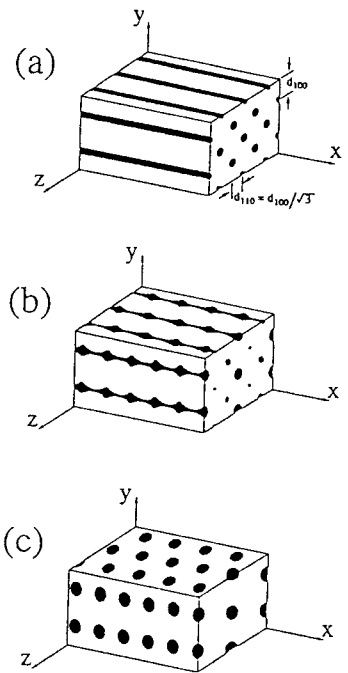


Fig. 9. (a) Structure of shear oriented HEXA cylinders; (b) sketch of undulations in HEXA cylinders prior to the order-order transition to BCC spheres; (c) structure of epitaxially grown BCC spheres. Only one of two possible degenerate BCC orientations is shown in (b) and (c). The orientation of one of the BCC unit cells is shown in (c).

세구조가 아닌 실린더 미세구조를 나타낸 것이다. 물론 Helfand 등[8,9]의 이론에 의하면 PS블록의 무게비율이 약 18wt% 이상이면 실린더 미세상을 나타내며, Hashimoto 등[122]이 연구한 SI (이 경우의 PI블록의 미세구조는 3,4 linkage등의 비닐 구조가 dominant한 제품) 블록 공중합체에서는 PS블록의 무게비율이 약 20wt% 이상이면 실린더 미세상을 나타냈다.

최근에 Register등 [123b]에 의하면 PS-PDMS [poly(dimethyl siloxane)] 블록 공중합체에서는 PS 블록의 부피비율이 0.16일때도 PS블록은 HEXA실린더 구조를 나타낸다고 보고하였다.

이러한 HEXA 실린더 미세구조를 200°C에서 60분간 아닐링한 샘플의 단면사진을 그림 7b에 표시하였는데 BCC 구형의 미세구조를 나타내며 소각 X-ray산란에서도 동일하게 나타났다[72]. 온도가 증가함에 따라 실린더가 구형으로 가는 것은 온도가 증가함에 따라

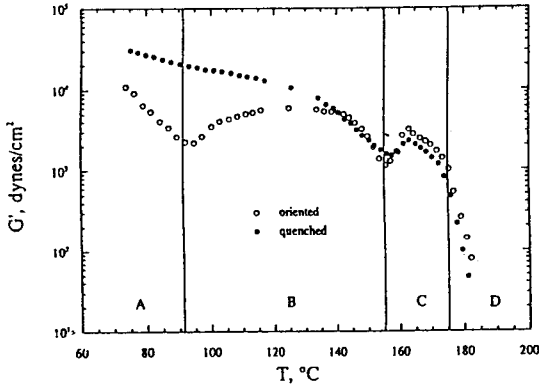


Fig. 10. Dynamic elastic shear modulus obtained at a constant frequency ($\omega=0.1$ rad/s) while heating. The oriented specimen was obtained by shearing the material while cooling from 180°C. Four regions (A-D) corresponding to four distinct phases can be identified in the oriented spectra.

엔탈피효과보다 엔트로피효과가 크기 때문에 구형 바깥쪽의 PI사슬의 운동이 증가하게 되어 사슬이 펼쳐지는 것보다 랜덤 (Gaussian) 사슬형태로 되는 경향이 증가하게 되기 때문이다. 그러나, 온도가 감소하면 자유에너지 기여도 면에서 엔탈피가 엔트로피보다 훨씬 중요하게 되기 때문에 PI사슬이 랜덤 사슬이 되어 비상용성의 두 성분이 접촉하는 대신에, 사슬이 펼쳐있는 상태로 되어 비상용성의 두 성분이 접촉하지 않는 실린더 미세 구조가 자유에너지 측면에서 유리하게 되는데, 이것을 종합하여 그림 8에 표시하였다[72].

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 40시간을 아닐링하면 실린더 형태로 가기 때문에 이것을 두 미세상 사이의 온도 가역적인 전이(Thermo-reversible transition)라고 부른다.

한편, Bates 등[60]에 의하면 온도의 증가에 따라 실린더 미세상에서 구형 미세상으로의 전이는 온도 증가에 의해 실린더 축으로 undulation(굽이침)이 일어나고 이것이 더욱 커지면 실린더 축의 여러 부분이 끊어져 B.C.C. 형태의 미세상으로의 전이가 일어난다고

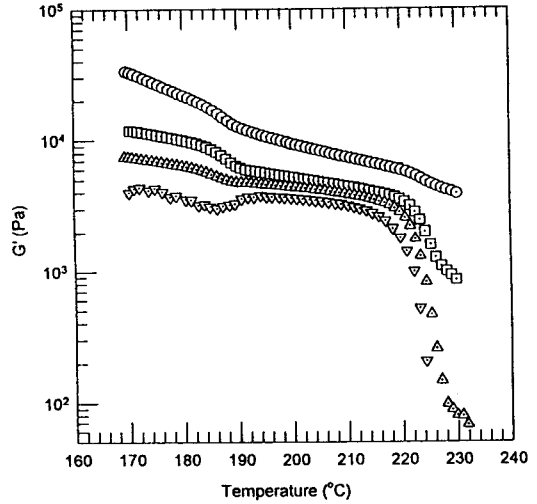


Fig. 11. Dynamic elastic modulus of Vector 4111 obtained during heating cycle (heating rate of 1°C/min) at various frequencies (rad/s) : (○) $\omega=20$, (□) $\omega=2$, (△) $\omega=0.5$, (▽) $\omega=0.1$.

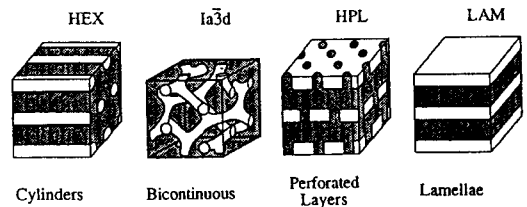


Fig. 12. Two possible microdomain structures (bicontinuous (Ia3d) and Hexagonally Perforated Lamellar) between lamellar and HEXA cylinder microdomain structures with increasing temperature.

보고하였는데 이것을 그림 9에 표시하였다.

이러한 미세상-미세상 구조 전이는 확인은 TEM이나 소각 X-선 산란실험에 의하지 않고 유변학적 실험 방법에 의하여 정성적으로 알 수 있는데, 이것은 각각의 미세상에 대한 전단 회복 탄성율(shear storage modulus, $G'(\omega)$)이 온도가 증가하면서 감소하지 않고 다시 증가하는 것으로부터 알 수 있다[54,57,124]. 예를 들면, PEP-block-PEE를 전단 크기 2%하에서, 주파수 0.1 rad/s로 고정한 후 온도를 0.2°C/min으로 서서히 승온시킬 때의 $G'(\omega)$ 와 $G''(\omega)$ 의 온도의존성을 그림 10에 표시하였다[54].

여기서 PEP나 PEE의 유리 전이 온도, T_g 는 상온

표 2. 전단력이 가해질때 라멜라 미세상 배향 종류

블록공중합체 종류	전단흐름이 없을 때의 미세상구조 및 $T_{odt}(^{\circ}C)$	전단흐름 종류 및 크기	온도와 시간	전단속도	배향된미세상 구조 ^(d)	참고 문헌
PEP-PEE $M_w=53600$	MD ^(a) (96 $^{\circ}C$)	OS ^(b) (100%)	83 $^{\circ}C$ *15h	0.02(rad/s)	평행배향 수직배향	[55]
		OS(100%)	83 $^{\circ}C$ *15h	1.0(rad/s)		
$f_{PEP}=0.55$ $M_w/M_n=1.07$		OS(90%)	87 $^{\circ}C$ *7.5h 87 $^{\circ}C$ *2.5h	0.02(rad/s) 1.0(rad/s)	평행배향 수직배향	[64]
PEP-PEE $M_w=85260$, $f_{PEP}=0.55$ $M_w/M_n=1.05$	MD(291 $^{\circ}C$)	OS(100%)	150 $^{\circ}C$ *15h	1.0(rad/s)	수직배향	[55]
PEP-PEE $M_w=94,000$ $f_{PEP}=0.65$ $M_w/M_n=1.05$	MD(178 $^{\circ}C$)	OS(100%)	120 $^{\circ}C$ *?h	0.006s ⁻¹	평행배향 혹은 Hexagonally modulated 라멜라 구조	[59]
PVCH-PEE $M_w=52,000$ $f_{PEP}=0.48$ $M_w/M_n=1.05$	MD(229 $^{\circ}C$)	OS(100%)	175 $^{\circ}C$ *3hr	3.6rad/s	평행배향	[126]
SI $M_w=20,100$ $f_{PS}=0.39$ $M_w/M_n=1.05$	MD(131 $^{\circ}C$)	OS(100%)	110 $^{\circ}C$ *11.5h 110 $^{\circ}C$ *5h	1.0(rad/s) 10(rad/s)	수직배향 평행배향	[65]
SI $M_w=22000$, $f_{PS}=0.53$ $M_w/M_n=1.05$	MD(152 $^{\circ}C$)	OS(100%)	140 $^{\circ}C$ *7.5h	10(rad/s)	수직배향	[66a]
		OS(200%-500%)	98 $^{\circ}C$ *?h	0.1(rad/s) 10(rad/s) 100(rad/s)	평행배향 평행배향 평행배향	
SI $M_w=20100$, $f_{PS}=0.53$ $M_w/M_n < 1.1$	MD(131 $^{\circ}C$)	OS(50%)	123 $^{\circ}C$ *?h 113 $^{\circ}C$ *?h 113 $^{\circ}C$ *?h 103 $^{\circ}C$ *?h 93 $^{\circ}C$ *?h	(0.1)(1.0)(10) (0.1,1) 10(rad/s) 10(rad/s) 1, 10(rad/s)	수직배향 수직배향 대다수 평행, 소수는 수직배향 평행배향 평행배향	[68]
		OS(100%)	120 $^{\circ}C$ *1h 120 $^{\circ}C$ *0.1h	1.0(rad/s) 10(rad/s)	수직배향 평행배향	
		OS(50%)	120 $^{\circ}C$ *?h	10(rad/s)	수직배향	
SIS $M_w=40110$, $f_{PS}=0.48$ $M_w/M_n < 1.1$	MD(152 $^{\circ}C$)	OS(50%) OS(25%) (저온)	100 $^{\circ}C$, 110 $^{\circ}C$ 120 $^{\circ}C$, 130 $^{\circ}C$ 140 $^{\circ}C$ *?h	0.1(rad/s), 1.0(rad/s), 10(rad/s)	모두 수직배향	[68]
SI $M_w \cong 20000$ $f_{PS}=0.5$	MD(164 $^{\circ}C$)	OS($\geq 50\%$)	120 $^{\circ}C$ *?h 120 $^{\circ}C$ *?h 120 $^{\circ}C$ *?h	1(rad/s) 10(rad/s) 100(rad/s)	수직배향 평행배향 평행배향	[69a]
		OS(40%)	120 $^{\circ}C$ *?h	4(rad/s)	수직과 평행배향 모두 가능	

표 2. continued.

블록공중합체 종류	전단흐름이 없을 때의 미세상구조 및 $T_{odt}(^{\circ}C)$	전단흐름 종류 및 크기	온도와 시간	전단속도	배향된미세상 구조 ^(d)	참고 문헌
			105°C*1.5hr	0.093(rad/s)	평행과 이중수직 배향	
SEP $M_w=48,000$ $f_{ps}=0.31$ $M_w/M_n=1.5$	수평배향 라멜라 $\geq 370^{\circ}C$	OS(50%)	130°C*1hr	0.093(rad/s)	평행배향	[52]
				6.2(rad/s)	평행과 이중수직 배향	
SI in DOP ^(e) (65% 용액)		S.S. ^(c)	25	0.2 s ⁻¹	대다수 수직배향 (약간 평형 배향)	
$M_w=28,000$ $f_{ps}=0.36$ $M_w/M_n=1.07$	MD (38 ± 1°C)	OS(200%)	25	1.26 rad/s	평행배향	[43a]

^(a) MD : Macroscopic Disordered lamellar (즉 거시적으로 보면 라멜라가 하나의 방향으로 배향되지 않는 것).

^(b) OS (100%), 동적 전단 (전단크기 γ_0); ^(c) S.S. : 정상상태의 전단흐름

^(d) 평행과 수직배향 (그림 3b 및 3c 참조); ^(e) DOP : Dioctyl terephthalate; ^(f)? (unspecified).

보다 낮기 때문에 $G'(\omega)$ 이 87°C, 136°C, 147°C에서 급격한 변화를 가져오는 것은 각 블록의 T_g 영향은 아니므로 미세상사이의 변화를 뜻한다고 볼 수 있다. 물론 이러한 온도 영역은 미세상-균일상 전이점인 $T_{odt} = 178^{\circ}C$ 이하에서 일어난다. 이러한 현상은 SI블록 공중합체에서도 발견이 되었으며[57] 최근에 본 연구실에서도 PS블록의 무게비가 18 wt%인 SIS (Dexco사의 Vector 4111)에서도 적절한 주파수를 선정할 경우 그림 11과 같이 G' 값이 185°C 부근에서 다시 증가하는 것을 볼 수 있었다. 물론 Vector 4111의 경우 T_{odt} 는 그림 11에서 보는 것처럼 G' 값이 급격히 감소하는 225°C였다[124].

이것은 통상의 PS블록의 무게비가 18wt%이면 SIS 블록공중합체의 미세상이 구형을 나타내는 것에 비해 본 실험에 사용된 것은 구형이 아닌 실린더형이라고 추정되며 이 경우는 앞서 그림 7과 같이 SIS삼중블록에서도 실린더-구형 미세상 전이가 185°C 부근에서 나타난다고 판단되어 진다[124].

그러나, 유연확적인 방법은 소각 X-선이나 TEM에 비하여 측정이 용이한데 비해, 미세상-미세상 구조 변화가 생긴다는 정성적인 해석은 가능하지만 구체적으로 어떠한 형태의 미세상이 존재하는 가를 밝혀주지

못하는 약점도 있다.

한편, 라멜라 미세상을 가진 PI블록공중합체인 경우 온도를 증가하면서 실린더 미세상으로 미세상-미세상 전이가 일어나는데 Bates 등[61]은 실린더 미세상에 도달하기 전에 두 개의 다른 미세상(즉 Bicontinuous cubic 구조와 perforated) Layer를 거친다고 하였다.

또한, Bates 등[59]에 의하면 라멜라 미세상을 가진 PEE-block-PEP인 경우 온도를 증가하면 hexagonally modulated lamellar(HML)와 Hexagonally perforated layer(HPL)을 거쳐 실린더 미세구조로 변화한다고 보고되었다. 최근에는 Hajduk 등[125]에 의해 저온에서 라멜라 미세상을 가지는 SEP 블록공중합체를 온도를 증가시키면 라멜라/ML (modified layer 미세구조; 이것은 단면이 6개의 unit으로 구성된 HEXA packing 구조가 아닌 9개의 unit으로 구성된 layer 구조)이 공존하는 미세구조 및 ML/HEXA 실린더 구조가 공존하는 미세구조를 거쳐 최종적으로 HEXA 실린더 미세구조로 변화하는 것을 보고하였다.

2.4. 전단력이 주어질 때 블록공중합체의 미세상의 배향

전단력이 주어질 때 동일한 미세상이 macroscopic 하게 배향될 수도 있고 또한 전단력에 따라 미세상

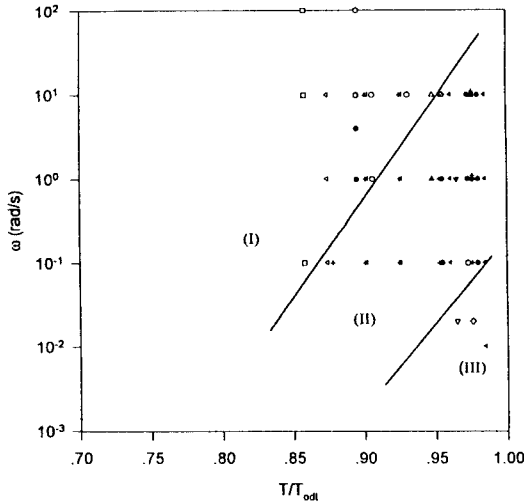


Fig. 13. Speculated three frequency regimes (I, II, and III) at given T/T_{ODT} which correspond to parallel, perpendicular, and parallel oriented lamellar structure in the presence of dynamic oscillatory shear. Perpendicular oriented lamellar structure can be induced when imposed frequency lies in regime (II). ($\nabla, \blacktriangledown$) taken from [55]; (\diamond, \blacklozenge) taken from [64], ($\triangle, \blacktriangle$) taken from [65]; (\square, \blacksquare) taken from [66a]; ($\triangleleft, \blacktriangleleft$) taken from [66b]; (\circ, \bullet) taken from [68]; (\bigcirc, \bigbullet) taken from [69]; (+) taken from [68]. All symbols except symbol (+) are for diblock while symbol (+) for triblock. Filled symbols represent "Perpendicular orientation" while open symbols represent "Parallel orientation". Also, hatched symbols in \bigcirc and \bigbullet represent that both perpendicular and parallel orientations exist.

형태가 다른 미세상 구조로 변화할 수 있다. 한편, 전단력의 형태에 따라 단순 정상상태의 전단흐름(steady shearing flow)과 왕복 전단흐름(oscillatory shearing flow)으로 나누어지며, steady shear일 때는 Rheometrics사의 RMS를 사용하는 것과 같이 낮은 전단속도로부터 capillary rheometer를 사용하여 아주 높은 전단속도를 부여하면서 블록 공중합체의 미세구조의 변화를 연구하고 있다.

2.4.1. 라멜라 미세상의 경우

라멜라 미세상구조는 흐름이 없을 때는 거시적인 면에서 등방성의 라멜라구조가 흐름의 크기에 따라 평행, 수직 혹은 이중 수직 배향의 라멜라 구조 (그림

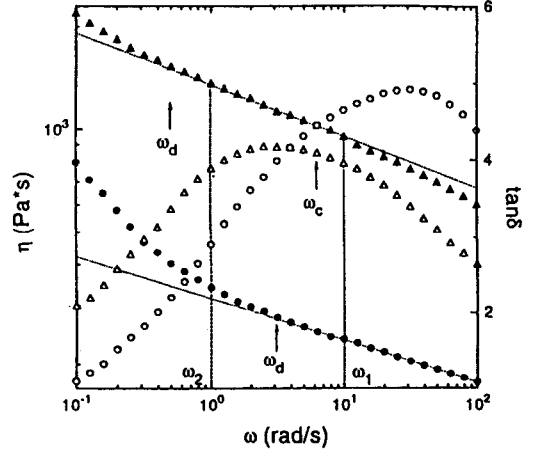


Fig. 14. Dynamic viscosity $\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega$ (filled symbols) and $\tan \delta = G''(\omega)/G'(\omega)$ (open symbols) of a parallel oriented lamellar sample PS-PI-3 for two different temperatures, 383 K ($\blacktriangle, \triangle$) and 393 K (\bullet, \circ), using dynamic mechanical measurements at 1 and 2% strain, respectively, in parallel-plate geometry.

3 참조)로 변화하는데, 지금까지의 연구결과를 종합하여 표2에 표시하였다.

표2에서 보는 것처럼 평행배향과 수직배향의 라멜라구조는 T/T_{ODT} (여기서 T는 전단이 주어지는 온도)와 주파수 및 전단크기(strain amplitude) 3가지 요소가 영향을 준다고 볼 수 있는데 아직까지는 일반적인 법칙은 존재하고 있지 않다. 그러나, SI 블록 공중합체에서는 T/T_{ODT} 가 1.0으로 접근함에 따라 아주 낮은 주파수의 동적 전단을 주지 않으면 수직배향이 되며 T/T_{ODT} 가 줄어들수록 중간 주파수와, 낮은 주파수영역에는 수직배향, 높은 주파수영역에서는 평행배향의 라멜라 구조가 된다.

Kornfield 등[64]에 의하면 수직배향은 변형이 블록고분자 전체를 통하여 거의 균일하게 주어질 때 나타나는 것에 비하여 평행배향은 배향되는 작은 영역이 비가역적으로 움직이지 않게 되어(rocking) 불균일하게 변형이 주어질 때 일어난다고 한다. 표2를 종합하여 보면 주파수영역이 그림 13과 같이 3 영역으로 나눌 수 있는데(영역(I), 영역(II) 및 영역(III)) T/T_{ODT} 가 줄어들수록 영역(I)이 저주파수쪽으로 움직이는 것을 볼 수 있다. 물론, 연구그룹에 따라 많은 차이가 있지만 영역(II)의 주파수에 해당하면 수직배향의 라멜라구

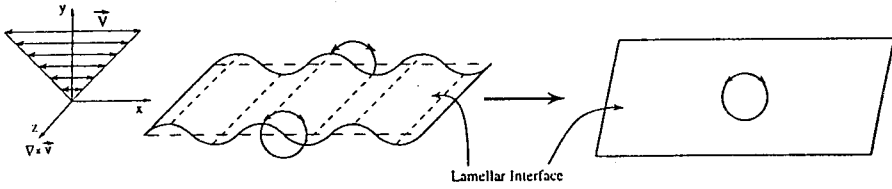


Fig. 15. Schematic representation of lamellar deformation induced by vorticity ($\nabla \times v$) for $\omega > \omega_d$. As $T \rightarrow T_{ODT}$ this mode of deformation leads to disordering followed by reordering with the lamellar unit normal perpendicular to both the flow and velocity gradient directions, i.e., in the perpendicular orientation.

조를 가진다고 볼 수 있다[127].

고주파수 영역(I)에서 라멜라 배향을 결정하는 것은 두 블록사이의 점탄성 차이이다. 즉 이러한 영역에서는 딱딱한 부분의 성분은(예를 들면 PS블록) PI블록 성분에 비해 사슬이 완화될 여유가 없기 때문에 이때는 액체 속에 있는 딱딱한 판(plate)으로 이루어진 물체의 운동으로 볼 수 있는데 이 경우 흐름이 주어질 때 전체적으로 최소한의 저항을 받기 위해서는 딱딱한 판이 흐름에 대해 수직방향으로 배향되는 것 보다 평행 방향으로 배향이 되어야 되며, 따라서 평행방향의 라멜라 구조가 가장 안정한 형태라고 볼 수 있다[65]. 또한, 저주파수영역(III)에서는 주파수가 작기 때문에 딱딱한 성분 및 부드러운 성분 모두의 사슬이 완화될 충분한 시간이 주어짐으로 외부의 응력을 지탱하는 부분은 두 블록의 계면 영역뿐이다. 이 경우 전단을 가하는 온도가 T_{ODT} 보다 낮기 때문에 계면을 복원시키고자 하는 열역학적인 driving force때문에 계면에서의 두 사슬의 움직임이 중요하며 이 경우도 계면이 딱딱한 판으로 구성되어 있다고 볼 수 있고 따라서, 흐름이 주어질 때는 이러한 계면 방향이 흐름방향일때 저항을 작게 받게 되어 평행방향의 라멜라구조가 가장 안정한 형태라고 볼 수 있다. 마지막으로 중간주파수 영역(II)에서는 영역(III)과 유사하게 외부의 응력을 지탱하는 부분은 두 블록의 계면 영역이다. 그러나, 영역(II)에서는 탄성 성질이 점성성질에 비해 중요한데 반해 영역(III)에서는 점성 성질이 탄성성질보다 중요하게 된다. 따라서, 이 경우는 계면을 복원시키는 것 보다 전체구조를 파괴시켜 더욱 안정한 구조로 가는데 이것이 수직배향을 일으키리라고 본다[65].

여기서 영역(II)과 영역(III)을 구분 짓는 주파수(ω)는 영역(II)가 점성이 중요하기 때문에 $\tan \delta$ 가 최대부분이라는 점을 고려한다면 ω_c 는 G' 값과 G'' 값이 거의 일치하는 값(혹은 $\tan \delta$ 가 최대보다 약간 큰 값) 정도가

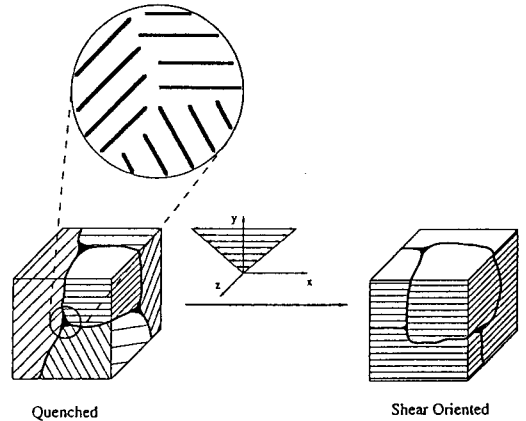


Fig. 16. Production of the parallel lamellar orientation is speculated to be mediated by the movement of defects, such as those associated with grain boundaries.

되리라고 본다. 한편, 영역(I)과 영역(II)를 구분 짓는 주파수(ω_d)를 구하는 것은 상당히 어려운데 최근의 Kornfield 등[64]에 의하면 동적 전단에 의하여 구한 탄성율과 복굴절률 방법에 의하여 구한 탄성율이 차이가 나는 지점이라고 볼 수 있고 Zhang 등[65]은 동적 전단점도를 주파수로 잡을 때 일정한 직선상에서 벗어나는 지점을 구하여 ω_d 로 정의하였는데 이것을 그림 14에 표시하였다.

상식적으로 생각하면 라멜라층의 배향이 이중수직 배향일때 가장 저항을 많이 받는다. 이것은 이중수직 배향일 경우 블록공중합체의 비압축성때문에 흐름에 의하여 라멜라구조가 비스듬히 되든지(tilting) 혹은 domain spacing이 일정하면서 라멜라층의 갯수가 줄어들수록 고분자 사슬이 재배치되어야 하는데 전자는 블록사슬의 배치 (configuration)로 보면 쉽지 않고 후자는 kinetic한 면에서 될 수 없기 때문이다. 물론 평행배향일 때 저항을 가장 작게 받는다.

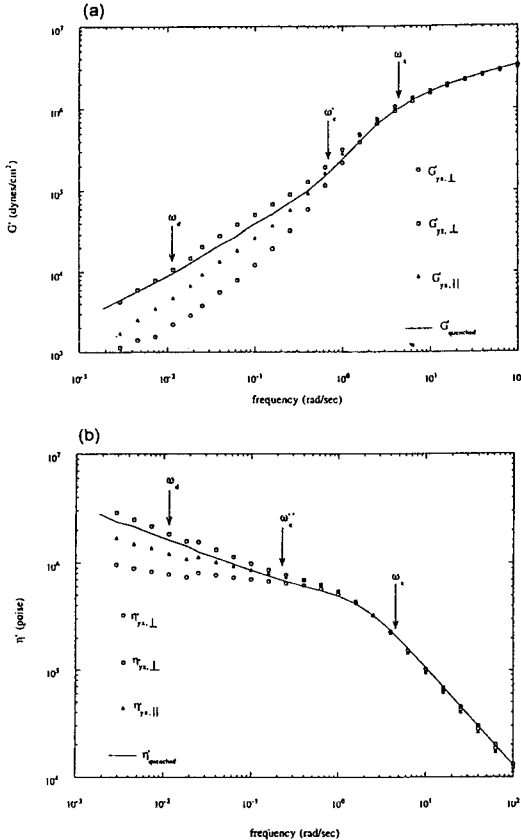


Fig. 17. (a) Dynamic shear modulus (G') and (b) dynamic shear viscosity $\eta'(\omega)$ for various oriented lamellar samples. Sample is PEP-PEE-2D and measurement temperature is 40°C. ω_c is defined by $G'(\omega_c) = G''(\omega_c)$ and is approximately the inverse single chain longest relaxation (reptation) time. The viscoelastic properties are dominated by microdomain (lamellar) dynamics when $\omega_c < \omega_d$. For $\omega_c > \omega_d$, local (short range) microdomain properties are probed while collective (long range) hydrodynamic and defect dynamics are accessed when $\omega_c < \omega_d$.

그러면, 왜 주파수가 중간영역(II)에서는 저항을 가장 작게 받는 평행배향이 일어나지 않고 수직배향이 일어나는가 하는 문제가 제기된다. 이것에 대하여 Zhang 등[65]은 앞서 소개한 바와 같이 점성이 중요한 역할을 한다고 설명하는데 비해 Bates 등[55]은 다음과 같이 설명하고 있다. 즉, 주파수가 영으로 가는 영역에서는 만약 라멜라 모두가 완전히 흐름 방향에 대하여 배향이 된다고 가정하면 수직배향보다 평행

배향이 흐름에 의한 저항을 덜 받지만, 실제로는 defect 등이 있기 때문에 이러한 것에 의하여 undulation 등의 hydrodynamic 운동 효과가 있다. 또한, 주파수가 중간영역이 되면 이런 것 이외에도 와류(vorticity)의 영향을 받게 된다. 즉, 평행배향이 되면 라멜라층이 와류방향으로 놓이게 되어 이것에 의해 라멜라가 bending이 된다. 이러한 bending 효과는 앞서 설명한 계면의 총체적인 움직임을 유도하는 계면장력효과 [이 계면 장력효과가 dominant하면 수평배향이 됨]을 상쇄하게 되고 따라서, 수직배향이 된다. 물론 수직배향이 될 경우는 와류와 라멜라 층사이의 coupling이 없게 된다. 물론, Cates와 Milner의 이론[117a]에 의하면 전단력에 의한 라멜라구조의 형성시는 항상 수직배향이 된다. 이것은 계면에 존재하는 물질이 와류에 의하여 변형이 되면 수직배향이 되는 데 이것을 그림 15에 표시하였다[55].

물론 주파수가 감소하게 되면 그림 16과 같이 평행배향으로 가는데 이 경우는 국부적인 계면 운동은 완전히 완화되고 defect나 hydrodynamic effect가 응력을 지탱하게 되기 때문이다[55].

Bates 등[55]에 의하면 영역(II)와 영역(III)을 구분짓는 주파수는 다음과 같이 주어질 수 있다.

$$\omega_d \approx 1/\tau_d \approx D/R^2 \tag{21}$$

여기서 τ_d 는 블록공중합체 사슬의 완화시간(reptation 운동을 기준으로 함), D는 확산계수이고, R은 블록공중합체 사슬의 end-to-end 거리이다. 한편, Bruinsma와 Rabin에 의하면[128] 라멜라 층의 붕괴 혹은 재배향을 유도하기 위한 최소한의 전단속도는 다음과 같이 주어진다.

$$(\dot{\gamma})_c \approx (k_B T)^{5/2} / (K^{3/2} d^3) \tag{22}$$

여기서 $(\dot{\gamma})_c$ 는 라멜라층 붕괴를 가져오는 임계응력, K는 라멜라층의 binding에너지, d는 domain spacing이다. Bates 등[55]에 의하면 식(21)에서 구한 것과 (22)에서 구한 값이 거의 비슷하였다.

그러나, Fredrickson[117b]에 의하여 Cates and Milner의 식 [117a]을 확장하면, 라멜라의 수직배향은 온도가 T_{od} 근방이고 또한 높은 전단력이 주어질때만 일어나고, 이 이외의 조건에서는 평행배향을 나타낸다고 보고하였다.

다음으로, 이러한 라멜라가 배향이 되어 있을 경우와

표 3. 전단력이 가해질때 실린더 미세상 배향 종류

블록공중합체 분자량*10 ³	샘플제조방법 및 전단흐름이 없는 경우 미세상 구조	전단흐름 종류, 크기, 속도, 시간, 온도	배향된 미세상 구조	참고문헌
SBS 10S-55B-10S T _{odt} =?	용액 Casting MD(C)	S.S. 전단속도, 크기=? 100~120°C	MO(C)	[128]
		$\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, 시간=? 200°C	MO(C)	
Kraton 1102 10.5S-53.6B-10.4S T _{odt} ≈ 220°C	압축성형 MD(C)	S.S. $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$, 시간=? 200°C	MO(C) 약간의 실린더 rod가 break-up	[44]
	용액 Casting MD(C)	S.S. $\dot{\gamma} = 10, 100 \text{ s}^{-1}$, 시간=? 200°C	실린더 rod가 구형형태로 break-up	
SBS 11S-58B-11S T _{odt} =?	용액 Casting MD(C)	Calendering $\dot{\gamma} = 0.2 \sim 14 \text{ s}^{-1}$ (위치에 따라 다름)	MO(C)	[45]
Kraton 1102 10.6S-62.1B-10.6S T _{odt} =?	용액 Casting MD(C)	S.S. $\sigma = 2000 \text{ Pa}$ ($\dot{\gamma} = 0.003 \text{ s}^{-1}$) 전단크기=30 unit 온도=160, 180°C	MO(C)	[46]
		Extrusion 120°C, $\epsilon = l/l_0 = 6$	MO(C)	[47]
SIS 8.9S-53.9I-8.9S T _{odt} ≈ 180°C	용액 Casting MD(C)	S.S. $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$, 온도=140°C 시간=10 s $\sigma = 20, 2000 \text{ Pa}$	MD(C) at $\sigma = 20 \text{ Pa}$ MO(C) at $\sigma = 2000 \text{ Pa}$	[48]
		S.S. $\sigma = 2000 \text{ Pa}$, 전단크기=63 unit 온도=190°C	MD 실린더	
SIS 7.5S-46.6I-7.5S T _{odt} = 135°C	용액 Casting MD(C)	$\omega = 0.01 \text{ rad/s}$ 전단크기 $\gamma_0 = 4, 10 \text{ hr}$	MO(C)	[50]
SBS 8S-54B-8S T _{odt} = 116 ± 5°C	용액 Casting MD(C)	S.S. $\dot{\gamma} = 0.585 \text{ s}^{-1}$ 100°C	MO(C), 그러나 실린더 크기가 다른 영역도 있음 (Marten site구조)	[63]
SI(8S-16I) in DOP (65% 용액) T _{odt} = 49 ± 1°C	용액 Casting MD(C)	O.S. $\omega = 1.26 \text{ rad/s}$, 전단크기 $\gamma_0 = 2, 45^\circ \text{C}$	MO(C)	[43b]

*MD(C) : 거시적으로 보면 실린더 미세구조가 등방성임.

*MO(C) : 거시적으로 보면 실린더 미세구조의 실린더 축이 흐름방향(전단방향)으로 배향됨.

*S.S. : 정상 전단 흐름; O.S. : 동적 전단

* σ : 전단 응력(Shear Stress); ϵ : 신장(elongation)

배향이 되어 있지 않을 경우의 유연화적인 물성을 그림 17에 표시하였다.

즉 거시적으로 보면 등방성의 라멜라구조의 G' 혹은

η' 가 높은 값을 가지며 수직배향의 라멜라구조($G'_{yx \perp}$)가 가장 낮은 값을 가졌으며 평행배향의 라멜라구조($G'_{yx //}$)가 수직배향보다 약간 높게 나왔으며 이중

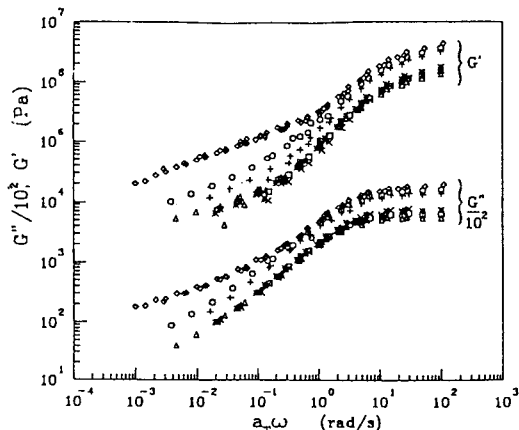


Fig. 18. Master curves of G' and G'' at reference temperature of 110°C for samples sheared at shear stress $\tau=2000$ Pa and $T=140^\circ\text{C}$ at various shear amplitude (γ): (\diamond) 0, (\circ) 5.5, (+) 21, (\square) 51.4, (\triangle) 101; (*) 159, and (x) 314.

수직배향의 라멜라구조($G'_{yz} \perp$)가 최대값을 가진다. 이중수직배향구조가 흐름에 대해 가장 저항성이 높기 때문에 최대값을 가졌고 수직배향이 평행배향구조보다 G' (or η')값이 낮은 것은 앞서 설명한 것처럼 주파수 영역이 충분히 낮지 않아 평행배향에서의 와류에 의한 라멜라의 bending 등이 없기 때문이다. 한편, SI 및 SIS 블록공중합체에서도 수직 배향의 미세구조가 평행배향의 미세구조보다 G' 및 G'' 이 낮게 나타났다[68,69a].

표2에서 가장 특이한 것은 T/T_{od} 가 아주 낮은 상태에서 평행으로 배향된 라멜라 미세구조에 동적 전단을 가할 때 주파수가 높게 되면 평행 배향 뿐만 아니라 에너지 측면으로 가장 불리한 이중 수직 배향이 동시에 나타나는 이축 배향의 라멜라가 존재하는 것이 SEP 블록공중합체에서 발견되었는데[52], 이것은 아마도 온도가 낮은 상태에서 전단크기를 50% 주는 것은 전단응력이 아주 크게 작용하는 것이고 이러한 이중 수직 구조가 형성되었으면 이것이 보다 안정한 상태의 평행 혹은 수직 배향으로 완화되지 못한 것으로 판단된다. 물론 이 SEP 블록 공중합체의 분자량분포도가 다른 것에 비해 월등하게 높는데 이러한 효과도 배제하지 못하리라고 여겨진다.

표2에서 나타난 것을 일반화하기 위해서는 그림 14의 ω_d 와 ω_c 를 실험에 의하지 않고 예측을 해야하는데 블록공중합체의 미세상에서 이러한 유변학적 성질을

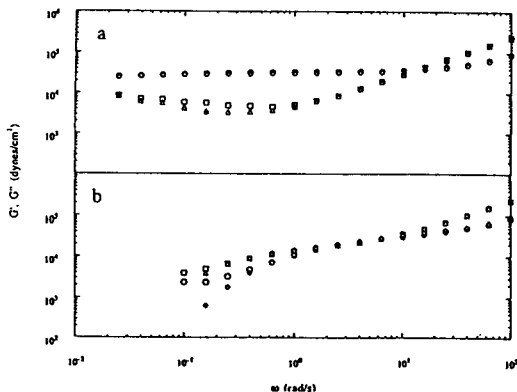


Fig. 19. Small strain ($\gamma=2\%$) dynamic mechanical spectra of shear oriented PEP-PEE-17D measured after subjecting the sample to a large strain ($\gamma=100\%$) dynamic shear at $T=195^\circ\text{C}$. (a) $\omega=0.01$ rad/s (circles and squares refer to G' and G'' , respectively) and $\omega=10$ rad/s (diamonds and triangles refer to G' and G'' , respectively), (b) $\omega=0.01$ rad/s (circles and squares refer to G' and G'' , respectively) and data obtained after cooling from the disordered state (diamonds and triangles refer to G' and G'' , respectively).

예측하는 이론은 전무한 형편이다. 물론, 블록공중합체의 균일상에서 구한 유변학적 성질이 미세상을 가질때 어떻게 달라지는가의 연구는 앞으로의 큰 관심사라고 본다.

2.4.2. 실린더 미세상구조

실린더 미세상인 경우 전단력에 의한 미세구조의 배향효과를 정리하여 표 3에 나타냈다.

표 3에서 보면, 거의 모든 경우 전단력을 가하면 흐름 방향으로 실린더 축이 배향되는 결과를 보여주었다. 이것은 실린더 미세상인 경우 실린더의 축방향이 흐름방향으로 놓여 있을 경우에 (이 경우는 평행 배향의 라멜라 미세구조와 유사함) 흐름에 대한 저항성이 흐름방향에 대하여 수직인 방향으로 놓여 있을 경우보다 훨씬 작기 때문이다. 이러한 실험은 1970년 경부터 이루어졌는데[129] 아주 큰 scale(예를 들면 mm규모)까지 배향이 잘 이루어졌기 때문에 Keller 등[129]에 의하여 "Single Crystal" 구조를 가진 블록공중합체로 불리어지기도 하였다[129-131].

이들은 이러한 구조를 얻기 위해서 Capillary Rheometer 등을 사용하여 실린더 형태의 샘플을 만들었

으며, 이 경우, 실린더 축 방향으로 자른 시편을 TEM으로 보면 흐름 방향으로 아주 배향이 잘된 라멜라 구조가 되었고 이와 수직 방향으로 자른 시편을 TEM으로 보면 구형이 되어 전체적으로 실린더축 방향이 흐름방향과 동일하게 되는 미세구조가 된다. 특이한 것은 Han 등[44]에 의해 $\dot{\gamma}=10$ 또는 100 s^{-1} 에서 Capillary Rheometer를 사용하여 나온 샘플을 보면 실린더 방향대로 아주 잘 배향된 MO(Macroscopic Oriented)실린더 미세상이 보이지 않고 오히려 실린더가 전단력에 의해 break up이 일어나 구형 형태로 나타나는 것인데 이것에 대한 결론은 아직도 유보되어 있는 상태이다. 최근에는 Balsara등[43a]에 의해 실린더 축방향이 흐름방향으로 배향이 되는 샘플의 T_{odt} 는 거시적으로 보아 등방성 구조의 실린더 미세구조의 T_{odt} 보다 약 13°C 정도 높았다. 그러나, 평형 혹은 수직구조로 배향된 라멜라 미세구조를 가진 샘플의 T_{odt} 는 거시적으로 등방성인 라멜라 구조의 T_{odt} 와 거의 유사하다고 보고하고 있다[43b].

한편, 실린더 미세상이 흐름방향으로 잘 배향이 되어 있는 경우 거시적으로 등방성질을 가진 미세상에 비해 저장 탄성률과 손실 탄성률이 감소하는데 SIS의 경우의 예를 그림 18에 표시하였다[48].

그림 18에서 보면 전단력이 클수록 흐름방향으로 실린더 축이 잘 배향이 되고 따라서 G' 과 G'' 이 감소하게 된다.

2.4.3. 구형 미세상 구조

구형의 미세상은 전단력을 가해도 구형이 되므로 배향을 연구하는데 어려움이 있고 따라서 이러한 분야의 연구는 앞서 두 미세상(라멜라 및 실린더 미세상)에 비해 거의 이루어지고 있지 않다. Bates 등[58]에 의하면 BCC구형 미세상에 전단력을 가하면 $\langle 111 \rangle$ 평면이 흐름방향으로 배향되는 것을 소각 중성자 산란에 의하여 관찰하였다. 물론 구형이기 때문에 전체적인 대칭성은 파괴되지 않지만 가장 많이 packing할 수 있는 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 sphere 들이 배향해야만 흐름에 대한 영향을 제일 적게 받는데 이러한 구조를 "twinned BCC crystal" 구조라고 부른다. 이러한 "twinned BCC crystal"을 가지기 위해서는 동적 전단크기(γ_0)가 100%일 때 주파수가 0.01 및 10 rad/s로 전단력을 줄 때 나타나고 주파수가 0.5 rad/s일 때는 이러한 구조가 나타나지 않는 것을 그림 19에 보여주고 있다[60].

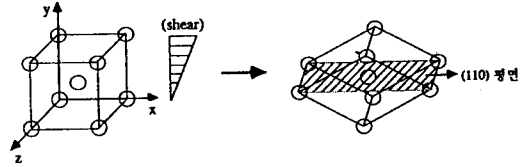


Fig. 20. Microstructure deformation under presence of shear. After shearing, a BCC spherical microdomain has a preferential orientation of the (110) lattice plane parallel to the shearing plane (xz plane).

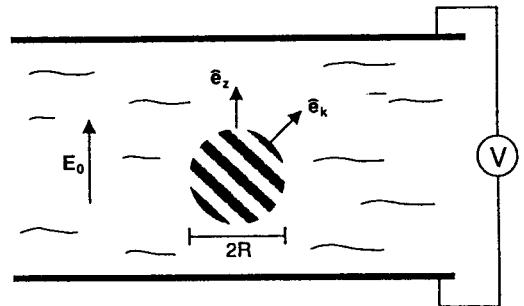


Fig. 21. Schematic of the nucleation of an ordered phase in a disordered block copolymer phase in a uniform applied electric field E_0 . \hat{e}_z and \hat{e}_k are the unit vectors in the direction of the applied field and composition pattern wave vector, respectively. R is the nucleation center radius. The light and dark bands within the nucleation center represent a plane wave composition variation pattern with wave vector k.

이와 유사하게 SEP 블록공중합체에서도 전단력이 주어질 때 $[110]$ 평면이 shear gradient에 normal한 평면(oxz)쪽으로 align되는 것이 Hashimoto 등[51]에 의해 그림 20의 형태로 소개되었다.

2.5. 전장이 주어질 때 미세구조의 변화

전장(electric field)이 주어질 때 블록공중합체의 미세구조의 변화에 대한 연구는 전단력 등의 흐름에 의하여 미세구조가 변하는 연구보다는 훨씬 적게 이루어지고 있다. 전장이 주어질 때의 자유에너지(F)와 전장이 없을 때의 자유에너지(F_0)를 전장의 크기와 연결시켜야 하는데 Amundson 등[42,73-76]에 의하면 다음과 같이 주어진다.

$$F - F_0 = \frac{1}{48} |E_0|^2 R^3 a^2 \left(\frac{\beta^2}{\epsilon^{(0)}} \right) (\hat{e} \cdot \hat{e}_k)^2 \quad (23)$$

여기서 a 는 파형의 진폭, $\epsilon^{(0)}$ 는 요동이 없을 때의 유전상수(dielectric constant), β 는 조성에 따른 유전상수의 변화($\beta = d\epsilon/d\phi$; ϕ 는 하나의 조성의 부피분율), R 은 핵이 조성되는 지역의 반경, E_0 는 전장의 크기이고 \hat{e}_z 는 전장의 unit vector, \hat{e}_n 는 라멜라 층에 대하여 법선(normal) 방향의 unit vector이다.

따라서, 식(23)에 의하면 배향성은 전장의 세기의 제곱, 농도 요동의 제곱 및 블록공중합체의 물질상수인 $\beta^2/\epsilon^{(0)}$ 에 비례한다. 식(23)의 $(\hat{e}_z \cdot \hat{e}_n)^2$ 때문에 라멜라 층에 대한 법선 방향과 전장 방향이 수직이 될 때가 자유에너지가 최소가 되는데 이 경우는 라멜라 층(혹은 평면)이 전장과 같은 방향이 되면 된다. 만약, 실린더 미세구조이면 실린더 축방향이 전장의 방향으로 배향을 하게 되는 것이 열역학적으로 안정하게 된다. 물론 BCC의 구형 미세상이나 ordered bicontinuous double-diamond 미세상 구조에서는 전장에 의해 대칭성을 파괴할 수 없기 때문에 미세상을 거시적으로 배향시킬 수 없다. Amundson에 의하면 polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) [$M_w = 37,000$, $\phi_{PS} = 0.53$]인 경우 17.7 KV/cm의 전장을 걸어주어 T_{odt} 이상에서 냉각시키면 라멜라 평면이 전장과 동일한 방향으로 배향되는 것을 소각 X-선 산란으로 확인하였다[73].

위의 연구자 등[75]에 의하면 T_{odt} 이하의 여러 온도에서 라멜라가 일정한 크기의 배향을 일으키는 시간은 고분자사슬의 움직임을 기술하는 WLF(Williams-Landel-Ferry)식에 의해 기술된다고 보고하였다. 즉, 온도가 높을수록 배향되는 시간은 줄어든다고 보고하였다. 또, 일정한 크기의 배향을 일으키는데 소요되는 시간은 전장의 세기의 제곱에 반비례하는 것을 발견하였다. 한편, 외부전장에 대해 라멜라층이 평형으로 배향되는 구조[즉, $\hat{e}_z \cdot \hat{e}_n = 0$]의 T_{odt} 가 수직으로 배향되는 구조($\hat{e}_z \cdot \hat{e}_n = 1$)인 경우보다 약간 증가하게 된다. 이것은 식(23)의 자유에너지로 볼 때 $\hat{e}_z \cdot \hat{e}_n = 0$ 의 경우가 $\hat{e}_z \cdot \hat{e}_n = 1$ 보다 자유에너지가 낮게 되어 안정하게 되고 따라서 질서-무질서 전이온도는 증가하게 된다. 그러나, 통상의 조건에서는 이 차이가 0.004°C 정도로 흐름에 의하여 T_{odt} 의 증가(약 2~5°C)보다 훨씬 적게 된다. 전장에 의하여 라멜라 배향은 통상의 전단력에 의한 라멜라 배향보다는 덜 효과적이지만 전단력을 가할 수 없는 경우라도 전장은 쉽게 변할 수 있기 때문에 이러한 것을 산업체에 응용할 때

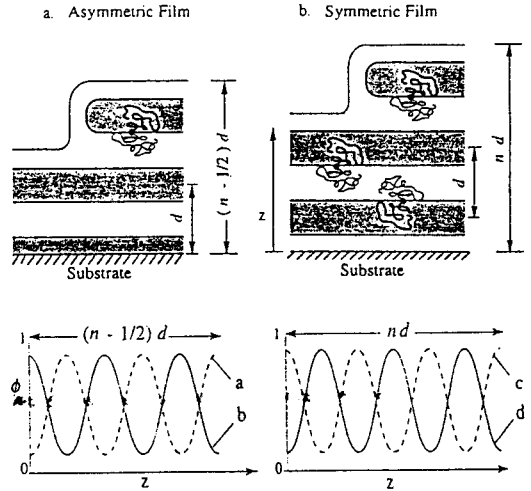


Fig. 22. Possible thin film geometries for symmetric ($f=0.5$) diblock copolymers, where d is the lamellar period and n is an integer: (a) enrichment of different blocks at the air and substrate interfaces, and (b) enrichment of the same block at both interfaces. Each type of film can have two different composition profiles, phase shifted by 180°.

이점이 있으리라고 판단된다.

2.6. 표면 혹은 계면에서의 미세상의 배향

현재에는 박막(thin film)기술의 발전으로 말미암아 블록공중합체로 이루어진 제품도 0.1~0.5 μm 두께의 박막을 스핀캐스팅(spin casting)할 수 있는데 이 경우 실리콘 웨이퍼(Si Wafer)위에 블록공중합체의 용액을 스핀 캐스팅할 때 공기와 접촉하는 표면(free surface)과 실리콘과 접촉하는 계면(interface between polymer and substrate)에 블록공중합체의 성분이 동시에 존재하느냐 혹은 하나의 성분만이 선택적으로 존재하는가에 따라 박막의 기계적, 화학적 물성이 판이하게 달라진다. 이와 같이 표면 혹은 계면에서 한 성분이 선택적으로 존재하는 것을 "Surface Segregation"이라고 부른다.

지금까지의 연구결과[132-138]에 의하면 공기와의 표면장력이 작은 성분이 표면에 선택적으로 존재하게 되고 substrate(즉 실리콘 혹은 기타 금속)과 화학적으로 유사하여 엔탈피 측면에서 유리하거나, 이와외 계면 장력이 작은 성분이 계면에서 존재하게 된다. 예를 들면, PS-PMMA블록공중합체를 실리콘 위에 스핀캐스팅할 경우 공기와의 표면에는 PS블록이, 실리

콘과의 계면에서는 PMMA블록이 선택적으로 존재하게 되는데[134] 이러한 구조를 비대칭(Asymmetric)하다고 부른다[133]. 그러나, 이 블록공중합체를 금(Gold)위에 스핀코스팅할 경우 표면 및 계면 모두 PS블록이 선택적으로 존재하게 된다. 또한 PS-PMMA 대신 PS-PBMA[poly(butyl methacrylate)]블록공중합체를 Si위에 스핀코스팅할 경우 PBMA블록이 표면 및 계면층을 이루는데 이것을 대칭(Symmetric)구조라고 부른다[133].

그림 22에서 보는 것처럼 비대칭 구조의 박막두께(L)는 $(n-1/2)d$ [여기서 n은 정수, d는 라멜라 spacing]이 되며 대칭구조인 경우 $L=nd$ 가 된다. 물론 라멜라 층의 방향은 표면 혹은 계면과 동일한 방향(즉 평행 방향)으로 배향된다[즉 라멜라층의 법선 방향과 박막의 두께 방향이 일치함]. 이러한 박막(0.1 μm ~ 0.5 μm)의 경우 실제적으로 어느 성분이 표면 및 계면층을 이루는가는 전자현미경으로 알 수 있다. 한편 X-ray 또는 중성자 반사(reflectivity)에 의하여 대칭 및 비대칭구조는 쉽게 밝혀진다[133,135,137]. 최근에는 이 방법 이외에도 SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)에 의해서도 연구되고 있다[136].

한편, 스핀 코스팅을 사용하지 않고 petri dish 등에 블록 공중합체 용액을 두고 용매를 서서히 제거하여 두꺼운 film(0.1~0.5 mm)으로 만든 경우는 공기와의 표면부근에서는 라멜라층이 평행하게 배향이 되지만 표면에서 아주 떨어진 부분에서는 표면 방향으로 라멜라층이 배향되어 있는 평행구조 이외에도 수직인 구조 및 defect 등도 발견되었다[132].

Hashimoto 등[132]에 의하면 SI블록인 경우 공기와의 접촉면을 차지하는 면은 표면장력이 낮은 폴리이소프렌이었다. 또한 라멜라 미세구조가 아니고 PS블록이 실린더 구조인 SI블록공중합체에도 표면 부근에는 실린더 축이 표면 방향으로 배향되는 것을 보였으며 표면은 항상 폴리이소프렌이 선택적으로 존재하였다. 특이한 것은 PI블록이 실린더 및 구형인 경우에 있어서도 표면에서는 PI블록이 실린더나 구형으로 존재하지 않고 라멜라구조의 얇은 층으로 이루어져 있고 Matrix PS블록은 표면에 존재하지 않는다는 것이다. 물론 이 경우 PI 층의 두께는 계면에서 멀리 떨어진 곳에서 발견되는 실린더나 구형의 분산상보다 훨씬 작게 나타났다.

그러나, 최근에 Bates 등[133]에 의하여 두 성분의

표면장력 혹은 계면 장력의 차이가 크기 않을 경우 엔탈피 효과에 의한 표면의 배향이 결정되지 않고 엔트로피차이에 의하여 표면 혹은 계면의 배향이 결정되는 것이 PEP-block-PEE, PE-block-PEE, PE-block-PEP 등에서 발견되었다. 이 경우 표면 및 계면 층은 엔트로피측면에서 유리한 물질, 즉 soft한 성분이었는데 이것의 척도는 Kuhn length였다. 즉 Kuhn length(a)가 작은 성분이 표면 및 계면층을 이루었다. 위의 세 가지 블록공중합체에서 PEE(즉 side group이 제일 많이 있는 것)의 Kuhn length가 제일 작았기 때문에 표면 및 계면층은 선택적으로 PEE로 이루어져 있었다[133].

이 경우 substrate를 실리콘이외에 PS, 석영 및 은(silver)을 사용하여도 동일한 결론이 나왔다. 따라서, Bates 등[133]은 hard wall(여기서는 substrate)에서의 자유에너지 식을 사용하여 다음과 같이 설명하였다.

$$F_s\{\phi\} = -\frac{1}{12}(a_A^2 - a_B^2)\phi_1 - \mu_1\phi_1 - \frac{1}{g}\phi_1^2 \quad (24)$$

여기서 두 번째와 세 번째 항은 표면 및 계면에서 고분자의 chemical potential 및 χ parameter와 연결되어 있는 엔탈피 항으로, 이것이 첫번째 항에 비해 아주 크면, 앞서 PS-block-PMMA처럼 계면 엔탈피가 작은 성분이 계면에 존재한다. 그러나, 두 번째와 세 번째항이 첫번째 항에 비해 아주 작으면 계면의 자유에너지는 Kuhn length 크기에 달려 있다. 만약 $a_A < a_B$ (즉 성분 A가 B보다 soft material)이면 $\phi_1 = \frac{\partial \Phi_A}{\partial z}$ (여기서 z-direction은 그림 22참조)이 음수가 되어야 계면의 자유에너지를 낮추어주는데, 이런 경우를 만족시키려면 계면에 A성분이 많이 존재해야 한다.

결론적으로 계면에서의 어느 성분이 많이 존재하는가는 엔탈피와 엔트로피의 항에 의해 크게 좌우되는데 만약 화학조성이 비슷한 경우에는 엔트로피의 영향이, 화학조성이 아주 다른 경우는 엔탈피 영향이 좌우하게 된다

3. 결 론

블록공중합체의 미세상 형성을 열역학적인 측면에서 기술하였으며 이러한 미세상 구조는 동일한 조성인 경우에도 온도, 전단력, 전장 혹은 계면 및 표면 효과 등 외부의 힘이 주어질 때 변화되는 것을 볼 수 있었다.

특히 온도에 의한 미세상-미세상 전이는 유변학적인 성질이 판이하게 달라지는 것으로부터 유추할 수 있으며, 보다 정량적인 접근은 전단력하에서 소각 X-선 산란이나 소각 중성자 산란법에 의하여 구할 수 있다.

한편, 전단력 및 흐름이 주어질 때의 라멜라 미세상은 라멜라 층(혹은 평면)이 흐름에 평행방향을 가지기도 하고 수직되는 방향을 가지기도 하는데 이것은 흐름의 종류, 전단력의 크기, 전단력을 가해주는 온도 및 시간에 따라서 복잡하게 변하며 이것의 이론적인 설명은 현재 전무한 형편인데 앞으로 이러한 이론 및 정량적인 설명에 관한 연구가 많이 진행되리라 본다. 다음으로 전장에 대한 라멜라 배향은 라멜라층이 전장 방향에 평행하게 되는 것이 열역학적으로 안정한 것이었으며, 마지막으로 박막에 대해서는 기존의 표면 및 계면에너지외에도 사슬자체의 유연성에 따라서 표면 및 계면에 선택적으로 존재하는 블록이 달라지는 것을 알 수 있었다.

이러한 외부의 힘에 의한 미세 구조가 배향을 할 경우 두께가 어느 정도 이상일 때에도 거시적으로 비등방성이 되기 때문에 거시적으로 등방성이 되는것에 비해 전자 산업용 소재로의 응용도 기대되고 있다.

감사의 글

본 총설을 타이프 해 준 이 용복 군에게 심심한 사의를 표합니다. 아울러, 본 총설은 한국 과학재단 특정 연구과제 94-0502-02-3에 의해 지원받았음을 알려드립니다.

참고문헌

1. A. Noshay and J.E. McGrathm "Block Copolymers : Overview and Critical Survey", Academic Press, N. Y. (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, N.Y. p. 324 (1985).
3. C.A. Berglund and K.W. McKay, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1195 (1993).
4. G. Holden, E.T. Bishop, and N.R. Legge, *J. Polym. Sci. : Part C*, **26**, 37 (1969).

5. G.E. Molau, Ed.; "Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers", Plenum Press, New York, 1971.
6. T. Hashimoto, In "Thermoplastic Elastomers", N.R. Legge, G. Holden, and H. Schroeder, Eds., Hanser : New York, Chapter 12/3, 1987.
7. D.J. Meier, D.J. In "Thermoplastic Elastomers", N.R. Legge, G. Holden, and H. Schroeder, Eds., Hanser, Chapter 11, New York, 1987.
8. E. Helfand and Z.R. Wasserman, *Macromolecules*, **9**, 879 (1976); **11**, 960 (1978); **13**, 994 (1980); *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 535 (1977).
9. E. Helfand, E. and Wasserman, In "Developments in Block Copolymers", I. Goodman, Ed.; Applied Science, New York, Chapter 4, 1982.
10. L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
11. J. Noolandi and K.M. Hong, *Ferroelectrics*, **30**, 117 (1980); K.M. Hong and J. Noolandi, *Macromolecules*, **14**, 727, 736 (1981).
12. 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).
13. F.S. Bates, *Science*, **251**, 898 (1991).
14. F.S. Bates and G.H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990).
15. T. Hashimoto, Y. Tsukahara, and H. Kawai, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 585 (1980).
16. T. Hashimoto, M. Shibayama, and H. Kawai, *Macromolecules*, **13**, 16, 361, 1093, 1443 (1983).
17. T. Hashimoto, Y. Tsukahara, and H. Kawai, *Polymer J.*, **15**, 699 (1983).
18. K. Mori, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Polymer J.*, **17**, 799 (1985).
19. W.C. Zin and R.J. Roe, *Macromolecules*, **17**, 183 (1984).
20. S. Nojima and R.J. Roe, *Macromolecules*, **20**, 1866 (1987).
21. J.T. Koberstein, T.P. Russel, D.J. Walsh, and L. Pottick, *Macromolecules*, **23**, 877 (1990).
22. E.V. Gouinlock and R.S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 534 (1977).
23. 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).
24. K.R. Arnold and D.J. Meier *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 427 (1970).
25. E.R. Pico and M.C. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 573 (1977).
26. J.M. Widmaier and G.C. Meyer, *J. Polym. Sci.*,

- Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2217 (1980).
27. G. Krause and T. Hashimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1745 (1982).
 28. F.S. Bates, *Macromolecules*, **17**, 2607 (1984).
 29. F.S. Bates, J.H. Rosadale, H.E. Bair, and T.P. Russell, *Macromolecules*, **22**, 2557 (1989).
 30. F.S. Bates, J.H. Rosadale, G.H. Fredrickson, and C.J. Glinka, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2229 (1989).
 31. K. Almdal, J.H. Rosadale, F.S. Bates, G.D. Wignall, and G.H. Fredrickson, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1112 (1990).
 32. K.I. Winey, E.L. Thomas, and L.J. Fetters, *Macromolecules*, **25**, 422 (1992).
 33. J.L. Adams, W.W. Graessley, and R.A. Register, *Polymer Preprints*, **35(1)**, 591 (1994); *Macromolecules*, **27**, 6026 (1994).
 34. K.I. Winey, D.A. Gobran, Z. Xu, L.J. Fetters, and E.L. Thomas, *Macromolecules*, **27**, 2392 (1994).
 35. G. Flodas, N. Hadjichristidis, H. Iatrou, T. Pakula, and E.W. Fisher, *Macromolecules*, **27**, 7735 (1994).
 36. C.D. Han, and J. Kim, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1741 (1987).
 37. C.D. Han, J. Kim, and J.K. Kim, *Macromolecules*, **22**, 383 (1989).
 38. C.D. Han, D.M. Baek, and J.K. Kim, *Macromolecules*, **23**, 561 (1990).
 39. C.D. Han, D.M. Baek, S. Sakurai, and T. Hashimoto, *Polymer J.*, **21**, 841 (1989).
 40. T. Hashimoto, T. Ogawa, and C. D. Han, *J. Phys. Soc. Jap.*, **63**, 2206 (1994).
 41. C.D. Han, D.M. Baek, J.K. Kim, T. Ogawa, N. Sakamoto, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **28**, 5043 (1995).
 42. K. Amundson, E. Helfand, X. Quan, S.S. Patel, and S.D. Smith, *Macromolecules*, **25**, 1935 (1992).
 43. (a) N.P. Balsara, B. Hammouda, P.K. Kesani, S.J. Jonnalagadda, and G.C. Straty, *Macromolecules*, **27**, 2566 (1994); (b) N.P. Balsara, H.J. Dai, P.K. Kesani, B.A. Garetz, and B. Hammouda, *Macromolecules*, **27**, 7406 (1994); (c) N.P. Balsara, D. Perahia, C.R. Safinya, M. Tirrell, and T.P. Lodge, *Macromolecules*, **25**, 3896 (1992).
 44. J.J. Han, D. Feng, C.C. Feng, and C.D. Han, *Polymer*, **36**, 155 (1995).
 45. R.J. Albalak and E.L. Thomas, *J. Polym. Sci.: Part B.: Polym. Phys. Ed.*, **31**, 37 (1993); **32**, 341 (1994).
 46. F.A. Morrison and H.H. Winter, *Macromolecules*, **22**, 3533 (1989).
 47. D.S. Scott, A.J. Wadden, Y.G. Lin, F. Kararz, and H.H. Winter, *Macromolecules*, **25**, 4175 (1992).
 48. F.A. Morrison, H.H. Winter, W. Gronski, and J.D. Barnes, *Macromolecules*, **23**, 4200 (1990).
 49. F.A. Morrison, J.W. Mayes, M. Muthukumar, A. I. Nakatani, and C.C. Han, *Macromolecules*, **26**, 5271 (1993).
 50. H.H. Winter, D.B. Scott, W. Gronski, S. Okamoto, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **26**, 7236 (1993).
 51. S. Okamoto, K. Saijo, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **27**, 3753 (1994).
 52. S. Okamoto, K. Saijo, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **27**, 5547 (1994).
 53. K. Almdal, F.S. Bates, and K. Mortensen, *J. Chem. Phys.*, **96**, 9122 (1992).
 54. K. Almdal, K.A. Koppi, F.S. Bates, K. Mortensen, *Macromolecules*, **25**, 1743 (1992).
 55. K.A. Koppi, M. Tirrel, F.S. Bates, K. Almdal, and R.H. Colby, *J. Phys II(France)*, **2**, 1941 (1992).
 56. K.A. Koppi, M. Tirrell, and F.S. Bates, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1449 (1993).
 57. F.S. Bates, K.A. Koppi, M. Tirrell, K. Almdal, and K. Motensen, *Macromolecules*, **27**, 5934 (1994).
 58. K. Almdal, K.A. Koppi, and F.S. Bates, *Macromolecules*, **26**, 4058 (1993).
 59. I.W. Hamley, K.A. Koppi, J.H. Rosadale, F.S. Bates, K. Almdal, and K. Mortensen, *Macromolecules*, **26**, 5959 (1993).
 60. K.A. Koppi, M. Tirrell, F.S. Bates, K. Almdal, and K. Motensen, *J. Rheol.*, **38**, 999 (1994).
 61. S. Forster, A.K. Khandpur, J. Zhao, F.S. Bates, I. W. Hamley, A.J. Ryan, and W. Bras, *Macromolecules*, **27**, 6922 (1994).
 62. T. Tepe, M.F. Schulz, J. Zhao, M. Tirrell, F.S. Bates, K. Mortensen and K. Almdal, *Macromolecules*, **28**, 3008 (1995). T. Tepe, M.F. Schulz, J. Zhao, M. Tirrell, F.S. Bates, K. Mortensen, and K. Almdal, *Polym. Prep. (ACS)*, **36(1)**, 170 (1995).
 63. C.L. Jackson, K.A. Barnes, F.A. Morrison, J.W. Mayes, A.I. Nakatani, and C.C. Han, *Macromolecules*, **28**, 713 (1995).
 64. R.M. Kannan and J.A. Kornfield, *Macromolecules*, **27**, 1177 (1994).
 65. Y. Zhang, U. Wiesner, and H.W. Spiess, *Macromolecules*, **28**, 778 (1995).
 66. (a) S.S. Patel, R.G. Larson, H. Watanabe, and K.I. Winey, *Macromolecules*, **28**, 4313 (1995); (b) K.I. Winey, S.S. Patel, R.G. Larson, and H. Watanabe, *Macromolecules*, **26**, 242, 2542, 4373 (1993).
 67. R.G. Larson, K.I. Winey, S.S. Patel, H. Watanabe,

- and R. Bruinsma, *Rheol. Acta*, **32**, 245 (1993).
68. B.L. Riise, G.H. Fredrickson, R.G. Larson, and D. S. Pearson, submitted to *Macromolecules* (1995).
 69. (a) V.K. Gupta, R. Krishnamoorti, J.A. Korn field, and S.D. Smith, *Macromolecules*, **28**, 176 (1995); (b) V.K. Gupta, R. Krishnamoorti, and J.A. Kornfield, *Polym. Prep. (ACS)*, **36**(1), 176 (1995).
 70. N.P. Balsara, B. Hammouda, P.K. Kesani, S.V. Jonnalagadda, and G.C. Straty, *Macromolecules*, **27**, 2566 (1994).
 71. L.A. Archer and G.G. Fuller, *Macromolecules*, **27**, 4804, 7152 (1994).
 72. S. Sakurai, H. Kawada, T. Hashimoto, and L.J. Fetters, *Macromolecules*, **26**, 5796 (1993).
 73. K. Amundson, E. Helfand, X. Quan, S.D. Hudson, and S.D. Smith, *Macromolecules*, **27**, 6559 (1994).
 74. K. Amundson, E. Helfand, D.D. Davis, X. Quan, S.S. Patel, and S.D. Smith, *Macromolecules*, **24**, 6546 (1991).
 75. K. Amundson, E. Helfand, X. Quan, and S.D. Smith, *Macromolecules*, **26**, 2698 (1993).
 76. K. Amundson and E. Helfand, *Macromolecules*, **26**, 1324 (1993).
 77. S. Krause, *J. Polym. Sci.: Part A-2*, **7**, 249 (1969); *Macromolecules*, **3**, 84 (1970).
 78. T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto, and H. Kawai, *J. Polym. Sci.: Part A-2*, **7**, 1283 (1969); *Macromolecules*, **3**, 87 (1970).
 79. R.A. Brown, A.J. Masters, C. Price and X.F. Yuan, in "Contemporary Polymer Science", G. Allen and J. C. Bevington, Ed., vol. 2: Pergamon Press, N. Y., p. 155 (1989).
 80. J.D. Vavasour and M.D. Whitmore, *Macromolecules*, **25**, 5477 (1992); **26**, 7070 (1993).
 81. W.D. Whitmore and J. Noolandi, *J. Chem. Phys.*, **93**, 2946 (1990).
 82. M.W. Matsen and M. Schick, *Macromolecules*, **27**, 4014, 6761, 7157 (1994); *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2660 (1994).
 83. B. Minchau, B. Dunweg, and K. Binder, *Polymer Commun.*, **31**, 348 (1990).
 84. K. Binder and H. Fried, *Macromolecules*, **26**, 6878 (1993); *J. Chem. Phys.*, **94**, 8349 (1991).
 85. H.H. Rosedale, F.S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, and G.D. Wignall, *Macromolecules*, **28**, 1429 (1995).
 86. N. Sakamoto and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **28**, 6825(1995).
 87. 김 진곤, 고분자 과학과 기술, **5**(4), 309 (1994).
 88. S.A. Brazovskii, *Sov. Phys. (JETP)*, **41**, 85 (1975).
 89. C. Berger, W. Ruland, and A.N. Semenov, *Macromolecules*, **23**, 3339 (1990); **24**, 816 (1991).
 90. C.D. Han, J. Kim, D.M. Baek, K. Kimishima, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **25**, 3052 (1992).
 91. T.P. Russel, T.E. Karis, Y. Gallot, and A.M. Mayes, *Nature*, **368**, 729 (1994).
 92. T.E. Karis, T.P. Russel, Y. Gallot, and A.M. Mayes, *Macromolecules*, **28**, 1129 (1995).
 93. C. Yeung, R.C. Desai, A.C. Shi, and J. Noolandi, *Phys. Rev. Letts.*, **72**, 1834 (1994).
 94. B. Hammouda, B.J. Bauer, and T.P. Russell, *Macromolecules*, **27**, 2357 (1994).
 95. A. Silberberg and W. Kuhn, *J. Polym. Sci.*, **13**, 21 (1954).
 96. J. Lyngaae-Forgenson and K. Sondergaard, *Poly. Eng. Sci.*, **27**, 344, 351 (1987).
 97. S. Mani, M. F. Malone, H.H. Winter, J.L. Halary, and L. Monnerie, *Macromolecules*, **24**, 5451 (1991).
 98. J.D. Katsardose, M.F. Malone, and H.H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1434 (1989).
 99. T. Hashimoto, T. Takebe, and S. Suehiro, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5874 (1988) ; T. Takebe and T. Hashimoto, *Polym. Commun.*, **29**, 261 (1988); T. Takebe, R. Sawaoka, and T. Hashimoto, *J. Chem., Phys.*, **91**, 4369 (1989).
 100. T. Hashimoto, K. Fujioka, T. Takebe, and K. Asakawa, *J. Chem. Phys.*, **93**, 5271 (1990).
 101. I.A. Hindawi, J.S. Higgins, and R.A. Weiss, *Polymer*, **33**, 2523 (1992).
 102. I.A. Hindawi, J.S. Higgins, A.F. Galambos, and R. A. Weiss, *Macromolecules*, **23**, 670 (1990).
 103. D.A. Waldow, A.I. Nakatani, and C.C. Han, *Polym. Commun.*, **33**, 4635 (1992).
 104. L.P. Rector, K.A. Mazich, and S.H. Carr, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B27**, 421 (1988); K.A. Mazich and S.H. Carr, *J. Appl. Phys.*, **54**, 5511 (1983).
 105. A.I. Nakatani, H. Kin, Y. Takahashi, Y. Matsushita, A. Takano, B.J. Bauer, and C.C. Han, *J. Chem. Phys.*, **93**, 795 (1990); D.W. Hair, E.K. Hobbie, A.I. Nakatani, and C.C. Han, *Polymer Mater. Sci. & Eng.*, **67**, 331 (1992).
 106. R. Horst and B.A. Wolf, *Macromolecules*, **26**, 5676 (1993); **25**, 5291, 7403 (1992); **17**, 615 (1984); **24**, 2236 (1991).
 107. A. Onuki and K. Kawaskai, *Ann. Phys*, **121**, 456 (1979).
 108. K. Kawasaki and A. Onuki, in "Dynamical Critical

- Phenomena and Related Topics”, C.P. Enz Ed., Springer-Verlag; N.Y., (1979), p. 336.
109. J.W. Cahn and J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958); **31**, 688 (1959).
 110. J.W. Cahn, *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 166 (1968).
 111. H.E. Cook, *Acta Met.*, **18**, 297 (1970).
 112. P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4756 (1980).
 113. P. Pincus, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1966 (1981).
 114. K. Binder, *J. Chem. Phys.*, **79**, 6387 (1983).
 115. M.J. Stevens, M.O. Robbins, and J.F. Belak, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 3004 (1991).
 116. C.D. Han and S.S. Kim, *Macromolecules*, **28**, 2089 (1995).
 117. (a) M.E. Cates and S.T. Milner, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1856 (1989). (b) G.H. Fredrickson, *J. Rheol.*, **38**, 1045 (1994).
 118. O. Olabishi, L.M. Robeson, and M.T. Shaw, “Polymer-Polymer Miscibility”, Academic Press, N. Y., (1979); Chapter 2.
 119. M. Muthukumar, *Macromolecules*, **26**, 5259 (1993).
 120. J.K. Kim, unpublished Research Work (April, 1995).
 121. H. Hasegawa, H. Tanaka, K. Yamasaki, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **20**, 1651 (1987).
 122. H. Tanaka, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **24**, 240 (1991).
 123. (a) T. Otha and K. Kawasaki, *Macromolecules*, **19**, 2621 (1986). (b) J.H. Chu, P.Rangarajan, J.L. Adams, and R.A. Register, *Polymer*, **36**, 1569 (1995).
 124. H.H. Lee and J.K. Kim, Unpublished Research Work (May, 1995).
 125. 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).
 126. M.D. Gehlsen and F.S. Bates, *Macromolecules*, **27**, 3611 (1994).
 127. J.K. Kim, in preparation (1995).
 128. R. Bruinsma and Y. Rabin, *Pys. Rev.*, **A45**, 994 (1992).
 129. M.J. Folker, A. Keller, and F.P. Scaisi, *Kolloid Z. (Z. Polym.)*, **251**, 1 (1973); A. Keller and J.A. Odell, in “Processing, Structure and Properties of block Copolymers”, M.J. Folkers Ed., Elsevier Co., 1985, p. 29.
 130. G. Hadziioannou, A. Mathais, and A. Skolios, *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 136 (1977).
 131. G. Hadziioannou, C. Picot, A. Skolios, M.L. Ionescu, A. Mathais, R. Deplessix, Y. Gallot, and J.P. Lingelser, *Macromolecules*, **15**, 263 (1982).
 132. H. Hasegawa and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **18**, 589 (1985); *Polymer*, **33**, 475 (1992).
 133. M. Sikka, N. Singh, A. Karim, F.S. Bates, S.K. Satija, and C.F. Majkrzak, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 307 (1993).
 134. S.H. Anastasiadis, T.P. Russell, S.K. Satija, and C.F. Majkrzak, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5677 (1990); *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1852 (1989).
 135. G. Coulon, J. Daillant, B. Collin, J.J. Benattar, and Y. Gallot, *Macromolecules*, **26**, 1582 (1993).
 136. G. Coulon, T.P. Russell, V.R. Deline, and P.F. Green, *Macromolecules*, **22**, 2581 (1989).
 137. A.M. Mayes, T.P. Russell, P. Bassereau, S.M. Baker, and G.S. Smith, *Macromolecules*, **27**, 749 (1994).
 138. Y. Liu, W. Zhao, X. Zheng, A. King, A. Singh, M.H. Rafailovich, J. Sokolov, K.H. Dai, E.J. Kramer, S.A. Schwarz, O. Geibizlioglu, and S.K. Sinha, *Macromolecules*, **27**, 4000 (1994).

저자약력

김진곤

- | | |
|-----------|--|
| 1980 | 서울대학교 화학공학과 (B.S.) |
| 1982 | KAIST 화학공학과 (M.S.) |
| 1990 | Polytechnic University 화학공학과 (Ph. D.) |
| 1982~1985 | 제일합섬 기술연구소 |
| 1990~1991 | Post-Doc Fellow (Polytechnic University) |
| 1991~1993 | 럭키 (LG 화학) 고분자 연구소 |
| 1994~현재 | 포항공과대학교 화학공학과 조교수 |