

수용액 내 폴리스티렌-폴리에틸옥사이드 이중블록공중합체 미셀 구조에 대한 소각중성자산란 연구

강병욱 · 최미주 · 황규희 · 이광희[†] · 진병석*

인하대학교 고분자공학과, *동덕여자대학교 응용화학과

(2009년 5월 12일 접수, 2009년 5월 30일 수정, 2009년 6월 1일 채택)

Small-Angle Neutron Scattering Study of the Structure of Micelles Formed by a Polystyrene-Poly(ethylene oxide) Diblock Copolymer in Aqueous Solution

Byoung Yook Kang, Mi Ju Choi, Kyu Hee Hwang, Kwang Hee Lee[†], and Byoung Suk Jin*

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Department of Applied Chemistry, Dongduk Women's University, Seoul 136-714, Korea

(Received May 12, 2009; Revised May 30, 2009; Accepted June 1, 2009)

초록: 중수소화 폴리스티렌-폴리에틸옥사이드 이중블록공중합체(dPS-PEO)로 형성된 미셀의 구조에 대한 온도의 존성을 소각중성자산란(SANS)을 이용하여 조사하였다. SANS 데이터는 코어-셸 모델의 form factor와 hard-sphere structure factor를 결합하여 분석하였으며, 산란 곡선 맞춤을 이용하여 미셀 응집수와 코로나 반경을 구하였다. 온도가 25 °C에서 45 °C로 증가함에 따라서 미셀 응집수는 229에서 240으로 변화하였으며, 이로 인해 코어 반경이 증가하였다. 그러나, 미셀의 셸 두께는 6.2 nm에서 5.8 nm로 감소하였다. 이러한 구조적 변화는 온도 증가에 따라서 PEO 블록의 소수성이 증가함으로써 코로나 내의 친수성 그룹 당 수화 부피가 감소하였기 때문이다.

Abstract: The temperature dependence of the structure of micelles formed by a deuterated polystyrene-poly(ethylene oxide) diblock copolymer (dPS-PEO) in heavy water were investigated with small-angle neutron scattering (SANS). SANS data were analyzed using the hard-sphere structure factor in combination with the form factor of a core-shell model. The micelle aggregation number and corona radius were obtained from the fits to the SANS data. The micelle aggregation numbers varied with temperature from 229 at 25 °C to 240 at 45 °C, with a corresponding increase in the core radius. However, the shell thickness of micelles decreased with increasing temperature from 6.2 to 5.8 nm. These structural changes of micelles might be ascribed to the decrease in the hydration volume per hydrophilic group in the corona because of the increase in hydrophobicity of the PEO block with increasing temperature.

Keywords: SANS, dPS-PEO, micelle, core-shell model.

서 론

선택된 용매에서 블록공중합체는 치밀한 코어와 고도로 팽윤된 코로나를 가지는 미셀을 형성한다.¹ 소각산란은 form factor와 structure factor를 통하여 이러한 블록공중합체 미셀의 내부 구조와 배치 상태를 조사하는 강력한 수단을 제공한다. 근래에는 산란 데이터를 분석하기 위한 모델들을 사용하여 블록공중합체 미셀 시스템에 대한 면밀한 조사가 이루어져 왔다.²⁻⁹

많이 알려진 블록공중합체 중에서 폴리스티렌-폴리에틸옥사이드 이중블록공중합체(PS-PEO)는 소수성(PS)과 친수성(PEO) 블록을 함께 가지고 있어서 cyclopentane과 같은 유기 매질에서나 물에

서 미셀 특성을 보여준다.¹⁰ Sodium dodecylsulfate와 같은 전통적인 저분자량 유화제와 비교할 때, 고분자량 유화체인 PS-PEO는 물에 직접 용해되기 어렵다. 응집을 피하면서 미셀 용액을 만드는 방법으로 계단식 투석기법이 있다.^{11,12} 이 방법은 unimer와 미셀 간에 일련의 평형상태를 유지하면서 안정된 미셀 시스템을 유도한다. 수용액에서 PS-PEO는 불용해성의 코어(PS)와 용해성 셸(PEO)을 가지는 구형의 미셀을 형성한다.¹³⁻¹⁵ PS는 PEO 및 물에 대하여 극도의 비상용성을 가지기 때문에 미셀은 뚜렷한 코어/셸 계면을 보일 것으로 기대된다. 뚜렷한 계면은 현재의 다양한 모델들을 근간으로 한 미셀의 구조 분석을 용이하게 한다.¹⁶ 따라서, PS-PEO/물 시스템은 미셀 형성의 기본적인 특성을 연구하는데 매우 유용한 시스템이라 할 수 있다.

본 연구에서는 소각중성자산란(SANS)을 이용하여 PS-PEO 미

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: polylee@inha.ac.kr

셀의 구조, 특히 코로나 구조에 대한 온도 의존성을 조사하였다. 중수 소화 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드 이중블록공중합체(dPS-PEO)와 중수를 사용하여 코어와 매질의 산란길이밀도(scattering length density, SLD)를 일치시킴으로써 PEO 블록에 의한 다중 피크 형태의 산란 패턴을 얻었다. 얻어진 산란 패턴은 코어-셸 모델의 form factor와 hard-sphere structure factor를 적용하여 정량적으로 분석하였다.

실 험

dPS-PEO($M_n=16000-6500$, PDI=1.08)를 Polymer Source에서 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. 상온에서 dPS-PEO 0.05 g을 dimethylformamide(DMF) 100 mL에 용해시킨 후, 교반하면서 증류수를 방울방울 떨어뜨렸다. 증류수가 약 3 mL 정도 들어가면 흐림점이 나타나는데, 여기에 증류수 20 mL를 추가로 더 떨어뜨렸다. 이렇게 만들어진 용액을 과량의 증류수로 3일 동안 투석하여 dPS-PEO 미셀을 형성시킨 후, 동결 건조하였다. 동결 건조한 분말 상태의 dPS-PEO를 중수에 일정량 분산시켜서 SANS 측정을 위한 농도 1 wt%의 미셀 수용액을 제조하였다. 이 용액에 증류수를 부가하여 dPS-PEO 농도를 0.1 wt%로 낮춘 후, 동적 광 산란(dynamic light scattering, Malvern Instruments Series 4700, UK)으로 용액 내의 입자 크기와 다분산성(polydispersity, $p=\sigma/R_{ave}$, 여기서, σ 는 분포 표준 편차, R_{ave} 는 평균 입자 반경)를 측정하였다. 측정 결과 평균 입자 크기는 40.5 nm, 다분산성은 0.08이었다.

SANS 실험을 한국원자력연구소의 하나로 중성자 소각 산란 장치를 사용하여 수행하였다. 시료와 검출기간 거리는 3 m, 파장은 5.08 Å, 측정 가능한 산란 벡터(scattering vector, $q=4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$, 여기서 θ 는 산란 각도, λ 는 파장)의 범위는 0.01-0.25였다. 1 wt%의 미셀 수용액을 1 mm 두께의 수정 큐벳에 담아서 25 °C부터 45 °C까지의 온도 영역에서 SANS 측정을 실시하였다. 데이터는 절대 눈금으로 산란 데이터를 얻는 표준 방법으로 처리하였으며, 절대 산란 데이터는 최소 자승법으로 다음에 나타낼 산란 모델과 곡선 맞춤을 하여 dPS-PEO 미셀의 구조적 인자를 구하였다.

결과 및 토론

미셀 구조에 대한 정보를 얻기 위해서는 산란 데이터를 맞춤할 적절한 모델을 제안할 필요가 있다. 단분산(monodisperse) 입자 시스템에 대한 산란 함수, $I(q)$ 는

$$I(q) = n_p P(q) S(q) \tag{1}$$

로 표현할 수 있다. 여기서, n_p 는 입자의 수 밀도(number density), $P(q)$ 는 입자의 form factor, $S(q)$ 는 입자간 상호작용을 나타내는 structure factor이다. 구형의 미셀 구조를 분석하기 위해 제안된 코어-셸 모델의 form factor는

$$P(q) = \left[\frac{4\pi}{3} R_1^3 (\rho_1 - \rho_2) \frac{3j_1(qR_1)}{qR_1} + \frac{4\pi}{3} R_2^3 (\rho_2 - \rho_s) \frac{3j_1(qR_2)}{qR_2} \right]^2 \tag{2}$$

와 같다.¹⁷ 여기서, R_1 과 R_2 는 각각 코어와 코로나의 반경, ρ_1 , ρ_2 및 ρ_s 는 코어, 코로나 및 매질의 SLD, $j_1(x) = (\sin x - x \cos x)/x^2$ 으로 1차 구형 Bessel 함수이다. 코어-셸 모델을 적용할 때에는 두 가지 경우를 고려할 수 있다. 첫째는 코어와 코로나에 서로 다른 양의 물이 상존하는 경우이며, 둘째는 코어에는 물이 없고 코로나에는 물이 균일하게 분포되어 있는 경우이다. PS와 물은 서로 극도의 비상용성을 가지기 때문에 코어에 물이 존재할 가능성은 매우 낮다. 따라서, 본 시스템은 위의 두 번째 경우를 따른다고 볼 수 있다. 이러한 경우에 α_2 를 코로나를 구성하고 있는 PEO의 부피 분율이라고 하면, $\rho_2 = \alpha_2 \rho_{PEO} + (1 - \alpha_2) \rho_s$ 로 표현된다. 식 (2)에는 코로나 반경(R_2)과 응집수(micelle aggregation number, N_{agg})라는 두개의 모델 맞춤 인자가 있다. R_1 이나 α_2 는 중속 변수로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_1 = \left(\frac{3}{4\pi} N_{agg} V_{dPS} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{3}$$

$$1 - \alpha_2 = 1 - \frac{3N_{agg}V_{PEO}}{4\pi(R_2^3 - R_1^3)} \tag{4}$$

여기서, V_{dPS} 와 V_{PEO} 는 각각 dPS와 PEO 블록의 부피로서 각각 25.4와 10.3 nm³ 값을 가진다. 앞서 설명한 바와 같이 식 (2)는 단분산 입자 시스템에 대한 모델이다. 본 연구에서는 미셀 크기가 Gaussian과 유사한 Schulz 분포의 다분산성(p)을 가진다고 가정하고, p 를 추가적인 맞춤 인자로 모델에 혼성하여 산란곡선 맞춤을 시도하였다. 그러나, 미셀의 응집수나 평균 크기에 있어서 시스템을 단분산이라고 가정하고 구한 경우와 비교해서 그 차이가 없었다. 따라서, 모든 모델 맞춤은 대상 시스템이 단분산 미셀계라 가정하고 수행하였다.

Foam factor, $P(q)$ 는 미셀 크기에 그다지 민감하지 않지만, structure factor, $S(q)$ 는 미셀 치수에 매우 민감하다. 따라서, $S(q)$ 는 미셀 치수의 변화를 알아보는 데 유용한 정보를 제공한다.⁴ 미셀 반경(R_{mic})이 식 (2)에서 사용한 R_2 와 동일하다고 생각하고 미셀간의 공간적 상호작용을 hard sphere interaction potential을 근거로 하여 접근하면 $S(q)$ 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹⁸

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24\phi G(2qR_{mic}, \phi)/(2qR_{mic})} \tag{5}$$

여기서, G 는 $x=2qR_{mic}$ 의 함수이며 ϕ 는 미셀의 부피 분율이다. 함수 G 에 관하여서는 문헌에⁴ 자세히 설명되어 있다.

Figure 1은 온도에 따른 전형적인 SANS 데이터와 코어-셸 모델의 form factor와 hard-sphere structure factor를 결합하여 맞춤한 산란 곡선을 보여준다. 낮은 산란각($q \sim 0.03$)에서 강한 산란 피크가 나타났다. 이 피크는 미셀간의 상호작용에 의한 것으로 1 wt%의 dPS-PEO/D₂O 시스템에서는 structure factor가 미셀 구조 분석에 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다. 일반적으로 입자간 상호작용을 무시할 수 있는 희박용액에서는 $S(q) \sim 1.0$ 이며, 낮은 산란각에서 매우 약한 산란 피크가 나타나거나 혹은 피크가 보이지 않는다.^{3,4,7} dPS-PEO/D₂O 시스템에서 매질(D₂O)과 코어(dPS)의 SLD는 각

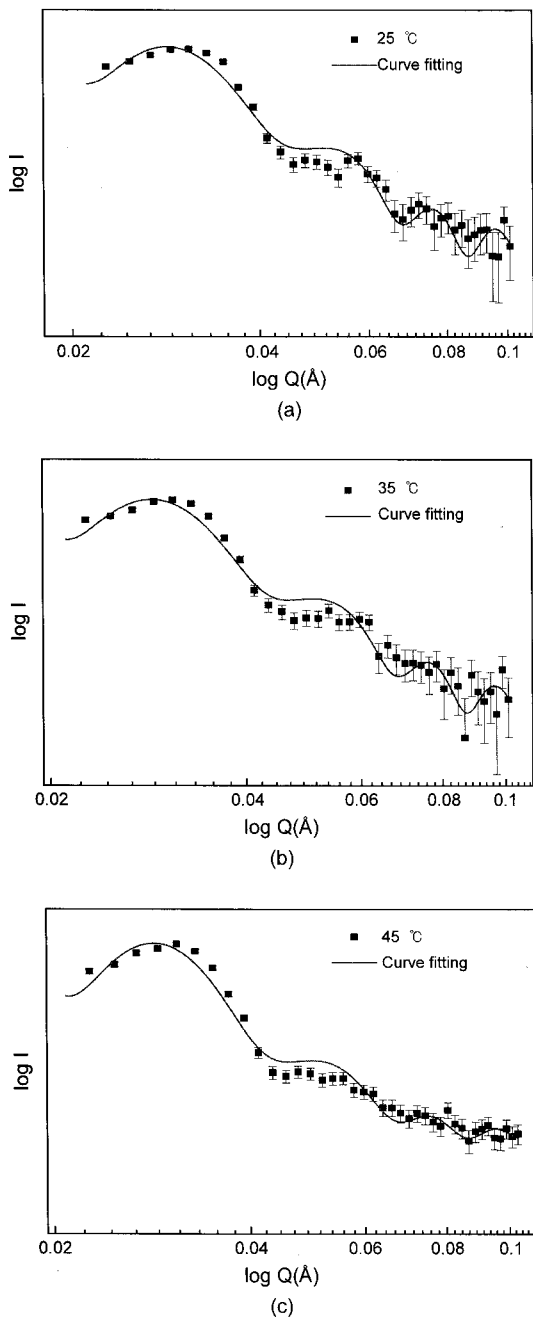


Figure 1. SANS data and fits using the hard-sphere structure factor in combination with the form factor of a core-shell model (solid line) for dPS-PEO/D₂O system at (a) 25; (b) 35; (c) 45 °C.

각 $6.40 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 과 $6.42 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 로 거의 차이가 없다. 반면에 셸의 구성 성분인 PEG의 SLD는 $0.64 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 로 D₂O와 dPS에 비하여 매우 작다. 따라서, dPS-PEO/D₂O 시스템은 뚜렷한 셸의 산란 대비를 가지기 때문에 코어를 중수소화하지 않은 다른 시스템에 비하여 상대적으로 두드러진 다중 산란 피크를 보여준다. Mortensen 등³ 의해 수행되었던 PS-PEO/D₂O 시스템이나 타 연구자들에 의해 수행되었던 Pluronic(BASF)이란 상품명으로 알려진 비이온계 거대분자 유화제인 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에

틸렌옥사이드(PEO-PPO-PEO)의 미셀 시스템⁴ 이와 유사한 폴리부틸렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드(PBO-PEO) 미셀 시스템에서는⁷ 코어-셸의 SLD 대비가 작아 단순 감소 형태의 산란 패턴이나 멍멍한 형태의 약한 다중 산란 피크만이 관찰되었다. 또한, 고농도 미셀 시스템의 structure factor 모델에 주안점을 두고 수행되었던 Brown 등의⁵ dPS-PEO와 PS-dPEO 미셀 시스템에 비하여서도 본 시스템에서 보다 명확한 다중 산란 피크가 관찰되었다. 단순 감소 형태의 산란 패턴이나 멍멍한 형태의 다중 산란 피크보다는 산란 피크가 다중으로 뚜렷하게 나타날 경우가 곡선 맞춤 과정에서 상대적으로 높은 신뢰도를 가지는 맞춤 인자 조합을 제공할 것으로 기대된다. 따라서, 본 시스템은 미셀의 구조, 특히 코로나 구조의 온도 의존성을 조사하기 위한 이상적인 시스템이라 할 수 있다.

Figure 2는 SANS 데이터에 대한 곡선 맞춤으로부터 얻은 N_{agg} , R_1 , 셸 두께($R_2 - R_1$)와 α_2 의 온도 의존성을 보여준다. 온도가 25 °C에서 45 °C로 증가함에 따라서 미셀 응집수는 229에서 240으로 변화하였고, 코어 반경이 약간 증가하였다. 응집수의 증가는 용매화에 대한 대항 온도 효과를 반영한다. 다시 말해 온도 증가에 따라서 PEO 블록의 소수성이 증가하고, 그 결과 코로나 내의 친수성 그룹 당 코어를 감싸주는 면적이 감소하기 때문에 이를 보완하고자 응집수가 증가한 것이다.⁷ 한편, 온도 증가에 따른 PEO 블록의 소수성 증가로 인하여 친수성 그룹 당 수화 부피가 감소함으로써 코로나 내의 PEO 부피 분율이 0.15에서 0.17로 증가하였다. 그 결과, 미셀의 셸 두께가 6.2 nm에서 5.8 nm로 감소하였다. PEO의 반복 단위인 CH₂CH₂O의 분자 부피(69.5 \AA^3)와 D₂O의 분자 부피(30.1 \AA^3)를 고려하면, 온도가 25 °C에서 45 °C로 증가함에 따라서 코로나 내의 PEO 부피 분율이 0.15에서 0.17로 증가한다는 것은 친수성을 나타내는 CH₂CH₂O 그룹 당 수화된 D₂O 분자의 수가 대략 13에서 11 수준으로 감소한다는 것을 의미한다. 본 연구에서는 코로나에 D₂O가 균일하게 분포되어 있다고 가정하여 산란 곡선 맞춤을 하였다. 그러나, PEO의 부피 분율 α_2 가 코어 근처에서는 상대적으로 큰 값을 가지며, 코로나 반경이 증가하면 그 값이 감소한다고 가정하여 산란 곡선 맞춤을 할 수도 있다. 따라서, Figure 2(d)에서 제시하는 PEO의 부피 분율이나, 이를 기준으로 얻은 CH₂CH₂O 그룹 당 수화된 D₂O 분자의 수는 코로나 내의 평균값을 의미한다. 25 °C에서 동적 광 산란과 SANS로 측정된 미셀 크기를 비교해 보면, 각각 40.5 nm와 34.7 nm로 측정값들간에 약간의 차이가 있다. 그러나, 대체적으로는 그 값들이 서로 근접한다는 것을 알 수 있다. 한 가지 흥미로운 사실은 PS의 유리전이온도(T_g) 이하의 온도인 25-45 °C 영역에서 온도 상승에 따라서 응집수가 증가했다는 사실이다. 이는 코어를 이루는 물질의 T_g 이하의 온도에서도 unimer와 미셀간에 또는 서로 다른 미셀 간에 사슬 교환이 일어난다는 것을 의미한다. 코어의 T_g 이하에서 일어나는 사슬 교환 현상은 폴리락타이드-폴리에틸렌옥사이드(PLLA-PEO) 미셀 시스템에서도 관찰된다.¹⁹ PLLA-PEO 시스템은 코어의 T_g 가 상온보다 높을 뿐만 아니라 PLLA 자체가 T_g 와는 또 다른 형태의 물리적 가교 역할을 하는 결정상을 이룬다. 따라서, PLLA-PEO 시스템에서 미셀간의 사슬 교환이 일어난다는 사실은 미셀 코어에서의 분자 운동성이 벌크 상태에서의 분자 운동성과는 크게 다르다는 것을 시사한다. PS-PEO나 PLLA-PEO 시스템에서 코로나를 이루는 PEO는 많은 수의 물 분자에 의해 수화되어

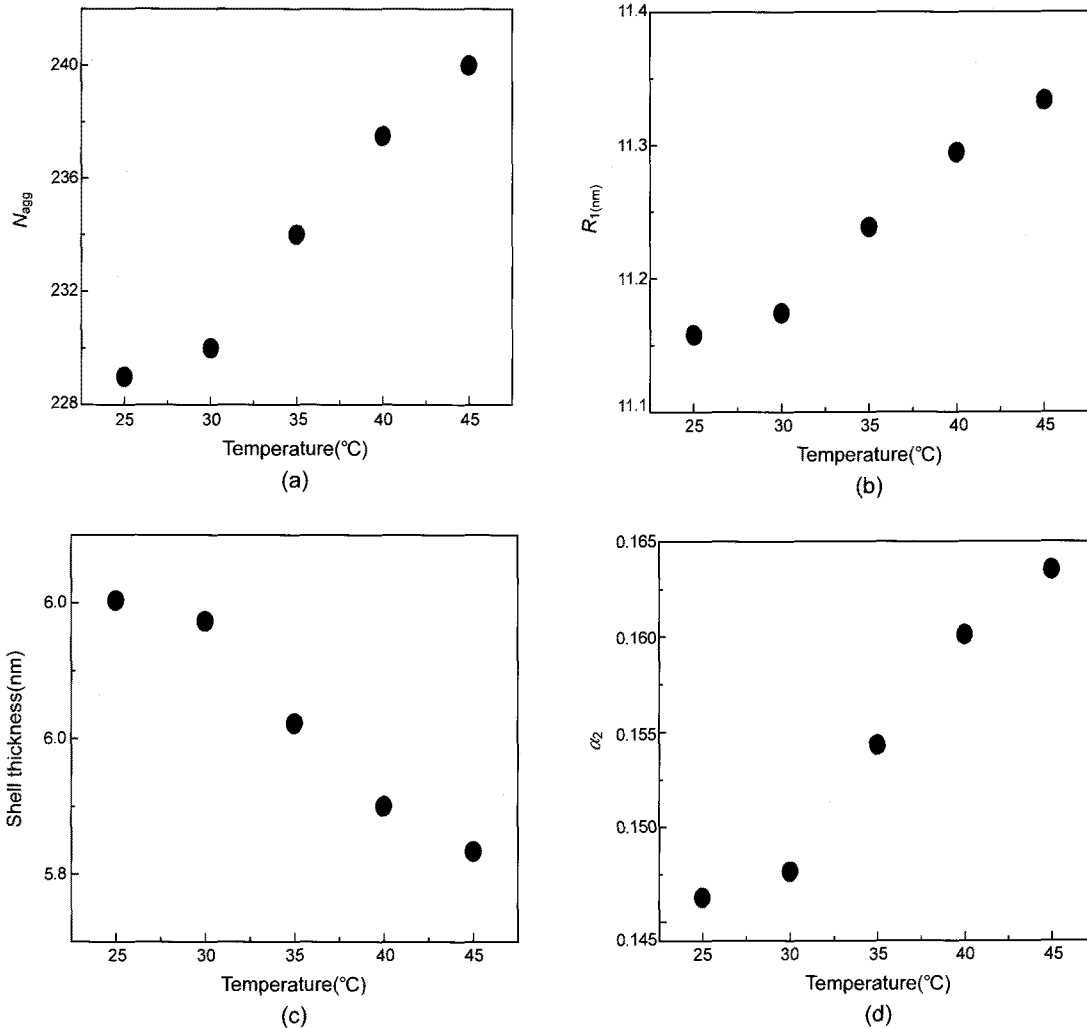


Figure 2. Temperature dependence of (a) the micelle aggregation number, N_{agg} ; (b) the core radius, R_1 ; (c) the shell thickness; (d) the volume fraction of PEO in the corona of the micelle, α_2 .

있기 때문에 벌크 상태의 PEO에 비하여 매우 큰 분자 운동성을 가진다. 큰 운동성을 가지는 PEO 사슬과 연결된 코어 내의 PS 사슬은 벌크 상태의 PS 사슬과는 상이한 분자 운동성을 가지리라 예상된다. 이러한 분자 운동성의 차이로 인하여 일반적으로 알려진 PS의 T_g (~100 °C) 보다 낮은 온도 영역에서 미셀간의 사슬 교환이 일어났다고 생각된다. 벌크와 미셀 코어 내의 분자 운동성 차이에 관한 연구는 형광 염료의 편광 소멸(depolarization)에 근간을 둔 형광 이방성(fluorescence anisotropy) 측정법으로²⁰ 차후 상세하게 수행하고자 한다.

결 론

dPS-PEO/D₂O 미셀 시스템으로부터 다중 피크 형태의 SANS 산란 패턴을 얻었다. 코어-셸 모델의 form factor와 hard-sphere structure factor를 이용한 곡선 맞춤으로 산란 패턴을 정량적으로 분석하여 PS-PEO 미셀의 구조, 특히 코로나 구조에 대한 온도 의존성을 조사하였다. 온도가 25 °C에서 45 °C로 증가함에 따라서 CH₂CH₂O

그룹 당 수화된 D₂O 분자의 수가 13에서 11로 감소함으로써 코로나 내의 PEO 부피 분율이 0.15에서 0.17로 증가하였다. 그 결과, 미셀의 셸 두께는 6.2 nm에서 5.8 nm로 감소하였다. 한편, 미셀 응집수는 229에서 240으로 증가하였다. 이러한 변화들은 PEO 용매화에 대한 온도 효과를 반영한 것이다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 대형연구시설 공동이용 활성화 사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
2. J. S. Pedersen and M. C. Gerstenberg, *Macromolecules*, **29**, 1363 (1996).
3. K. Mortensen, W. Brown, K. Almdal, E. Alami, and A. Jada, *Langmuir*, **13**, 3635 (1997).
4. I. Goldmints, F. K. Von Gottberg, K. A. Smith, and T. A.

- Hatton, *Langmuir*, **13**, 3659 (1997).
5. G. J. Brown, R. W. Richards, and R. K. Heenan, *Polymer*, **42**, 7663 (2001).
 6. J. S. Pedersen, C. Svaneborg, K. Almdal, I. W. Hamley, and R. N. Young, *Macromolecules*, **36**, 416 (2003).
 7. V. Castelletto, I. W. Hamley, and J. S. Pedersen, *Langmuir*, **20**, 2992 (2004).
 8. Y. S. Yoon and S. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **23**, 916 (1999).
 9. Y. S. Yoon and S. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **23**, 926 (1999).
 10. G. Hurtrez, P. Dumas, and G. Riess, *Polymer Bulletin*, **40**, 203 (1998).
 11. L. Zhang, R. J. Barlow, and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **28**, 6055 (1995).
 12. Z. Tuzar, P. Kratochvil, K. Prochazka, and P. Munk, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **58**, 2362 (1993).
 13. R. Xu, M. A. Winnik, F. R. Hallett, G. Riess, and M. D. Croucher, *Macromolecules*, **24**, 87 (1991).
 14. M. Wilhelm, C. L. Zhao, Y. Wang, R. Xu, M. A. Winnik, J. L. Mura, G. Riess, and M. D. Croucher, *Macromolecules*, **24**, 1033 (1991).
 15. P. Hickl, M. Ballauff, and A. Jada, *Macromolecules*, **29**, 4006 (1996).
 16. A. Poppe, L. Willner, J. Allgaier, J. Stellbrink, and D. Richter, *Macromolecules*, **30**, 7462 (1997).
 17. S. H. Chen, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **37**, 351 (1986).
 18. K. Mortensen and J. S. Pedersen, *Macromolecules*, **26**, 805 (1993).
 19. E. Jule, Y. Yamamoto, M. Thouvenin, Y. Nagasaki, and K. Kataoka, *J. Control. Release*, **97**, 407 (2004).
 20. K. Na, D. H. Lee, D. J. Hwang, H. S. Park, K. H. Lee, and Y. H. Bae, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2581 (2006).