

# 소각 중성자 산란(SANS)을 이용한 블록 공중합체 마이셀의 동역학 연구

## SANS Study on Dynamics of Block Copolymer Micelles

최수형 | Soohyung Choi

Department of Chemical Engineering, Hongik University  
94 Wausan-ro, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea  
E-mail: shchoi@hongik.ac.kr

### 1. 서론

양친매성 블록 공중합체의 자기조립구조는 연성물질 구조와 물성을 제어하는데 핵심적인 역할을 담당하고 있다.<sup>1</sup> 특히 리피드 세포막, worm-like 마이셀 등의 복합 유체 거동, 약물 전달물질 등 여러 산업 분야에서 양친매성 블록 공중합체의 자기조립 현상이 이용되고 있다. 또한 블록 공중합체는 계면활성제(surfactant, 본 특집에서 계면활성제는 양친매성 블록 공중합체가 아닌 저분자 계면활성제만을 지칭함)와 비슷한 물리적 거동을 보이면서도, 강한 기계적 강도와 폭넓은 응용성 때문에 계면활성제의 대체 후보물질로 고려되어 왔다. 양친매성 블록 공중합체는 선택적 용매 내에서 안정적으로 분산되기 위해서, 선택적 용매를 싫어하는 블록이 core를 이루고, 선택적 용매를 좋아하는 블록이 core를 감싸면서 corona를 이루는 마이셀을 형성한다. 일반적으로 100개의 고분자 사슬이 하나의 마이셀을 형성한다. 마이셀 구조는 크게 core 블록의 chain stretching, corona 블록의 excluded volume effect, 그리고 solvent selectivity에 영향을 받고, 이러한 3가지 인자를 조절함으로써, 마이셀의 구조를 제어할 수 있다. 예를 들어 core 반경( $R_c$ ), hydrodynamic radius( $R_h$ ), 마이셀을 이루는 평균 고분자 사슬 개수(aggregation number,  $N_{agg}$ ) 등(그림 1a) 또한 마이셀의 모양도 계면활성제와 같은 거동을 보이며 구형, worm-like 형태, 판형 등 다양한 형태를 갖는다(그림 1b). 이러한 마이셀의 열역학적 구조 및 모양에 대한 연구는 투과전자현미경(TEM), 주사전자현미경(SEM), 원자력간현미경(AFM) 등의 이미징(imaging)과 광산란(LS), 소각 X-ray/중성자 산란(SAXS/SANS) 등의 산란(scattering)을 이용하여 많은 논의가 되어왔다.<sup>2</sup>

마이셀의 연구에 있어서 열역학적 평형도 중요하지만, 평형상태에 도달하는 동역학적 거동 또한 중요한 연구분야이다. 화학반응에서 평형상태하 정반응과 역반응은 zero net flux를 유지하면서 끊임없이 일어난다. 마찬가지로 평형상태에서 마이셀에 포함된 고분자 사슬은 용매에 녹아있는 고분자 사슬과 계속적으로 상호작용을 한다고 알려져 있다. 뿐만아니라 온도, pH 등 외부자극에 의해서 마이셀의 열역학적 평형이 바뀌게 되는데, 이 때 마이셀과 마이셀 사이의 상호작용을 통해 새로운 평형에 도달하게 된다.<sup>3,4</sup> 이렇듯 마이셀의 동역학에 대한 연구는 열역학적 평형상태에 도달 현상에 기저를 이루는 중요한 분야이다.

Aniansson과 Wall에 의해 마이셀 동역학에 대한 이론적 배경(AW 이론)<sup>3</sup>이 제안된 이후에,<sup>3</sup> 그것을 실험적

Author



최수형

2005 서울대학교 화학생물공학부 (공학사)  
2010 University of Minnesota, Twin-Cities, Chemical Engineering and Materials Science (공학박사)  
2012 University of California, Santa Barbara, Materials Research Laboratory (박사후 연구원)  
2012-현재 홍익대학교 화학공학과 조교수

으로 측정하기 위한 많은 시도가 있었다. 초기에는 계면활성제 마이셀 동역학 연구에 사용되었던 temperature-jump, pressure-jump, pH-jump, 혼합용매의 composition 변화 등 순간적으로 환경을 변화시켜, 마이셀이 새로운 평형에 도달하는 동안 마이셀의 크기 등 구조 변화를 통하여 동역학을 연구하였다. 하지만 이러한 방법은 마이셀 구조 변화와 고분자 사슬의 동역학적 거동을 분리하는 것이 어려울 뿐만 아니라 평형상태에서의 고분자 사슬의 거동을 확인하기 어려웠다. 최근 형광물질을 이용하거나 소각중성자산란(SANS)을 이용하여 평형상태에서 마이셀을 이루는 고분자 사슬의 동역학적 거동을 연구할 수 있게 되었다.

본 특집에서는 SANS를 이용하여 구형 블록 공중합체 마이셀의 평형상태에서 마이셀 간 고분자 사슬이 어떠한 거동을 보이는지 측정하고 해석하는 방법을 소개하고자 한다.

## 2. Time-Resolved SANS (TR-SANS)

소각 중성자 산란(SANS)은 중성자와 핵 간의 상호작용을 이용하여 1 ~ 100 nm 크기의 물질 내부구조를 분석할 수 있는 강력한 방법이다. 샘플에 조사된 중성자가 샘플과 상호작용하여 산란을 일으키므로, 산란각도에 따른 산란정도를 분석하면 역으로 물질 내부 구조를 예측할 수 있다.<sup>5</sup> 통상적으로 많이 이용되는 소각 X-ray 산란(SAXS)과 유사한 정보를 얻을 수 있지만, SANS에서는 중성자 치환(deuterium labeling)을 통해 측정하고 싶은 부분을 선택적으로 취할 수 있다는 것이 가장 큰 장점이다. 중수소의 경우 수소와 물리화학적 성질이 거의 유사하지만, 중성자와의 상호작용이 다르고 scattering length density(SLD) 값이 큰 차이를 보인다.

샘플이 등방성인 경우 그림 2a처럼 SANS 결과는 원형 패턴을 보이며, 방위각 방향 적분을 통해 SANS intensity ( $I(q)$ )와 scattering vector( $q = 4\pi\lambda^{-1}\sin\theta$ )의 관계 함수를 얻을 수 있다. 이론적으로  $I(q)$ 는 아래와 같은 관계식을 따른다.

$$I(q) \sim \text{contrast} \times F(q) \times S(q)$$

$F(q)$ 는 입자 모양에 따른 함수이고,  $S(q)$ 는 입자 간 상호작용에 따른 함수이다. 그리고 contrast는 입자와 용매 간 SLD 차이에 따른 값이다. 일반적으로  $F(q)$ 와  $S(q)$ 의 함수를 이용하여 SANS를 통한 입자의 구조 분석이 이루어진다.

반면, 평형상태에서 서로 다른 마이셀 간 고분자의 거동을 연구하기 위해서 이용된 TR-SANS는 마이셀의 구조와 상호작용은 변화가 없는 상황에서 시간에 따라 전체 마이셀의 평균 contrast가 변하는 것을 측정하는 것이다. 실험적으로는 수소로 이루어진 블록 공중합체(h-마이셀)와 중수소로 이루어진 블록 공중합체(d-마이셀)를 합성하고, 각각을 isotopic 혼합용매에 분산시켜 마이셀을 형성한다. 이 때 isotopic 혼합용매는 수소로 이루어진 용매와 중수소로 이루어진 용매를 섞는데, isotopic 혼합용매의 SLD를 두 마이셀 SLD의 평균으로 맞춘다. 이러한 조건에서 h-마이셀과 d-마이셀 사이에 고분자 사슬이 교환하게 되면, 마이셀의 평균 SLD 값과 용매의 SLD 값 차이가 점차 줄어든다(그림 2c). 결과적으로 시간에 따른 SANS intensity 감소를 분석하면 평형상태에서 마이셀 간 고분자 사슬 동역학을 분석할 수 있다. 이론적으로 SANS intensity는  $(\Delta\text{SLD})^2$ 에 비례하므로, 시간상관 함수  $R(t) = \{[I(t)-I(\infty)]/[I(0)-I(\infty)]\}^{1/2}$ 를 이용하여 데이터를 분석한다. 여기서  $I(0)$ 와  $I(\infty)$ 은 각각 초기와 말기의 SANS intensity 값을 나타낸다.

TR-SANS 방법은 현재까지 평형상태에서 마이셀 동역학을 연구하는 가장 강력한 측정방법으로 알려져 있다. 형광염

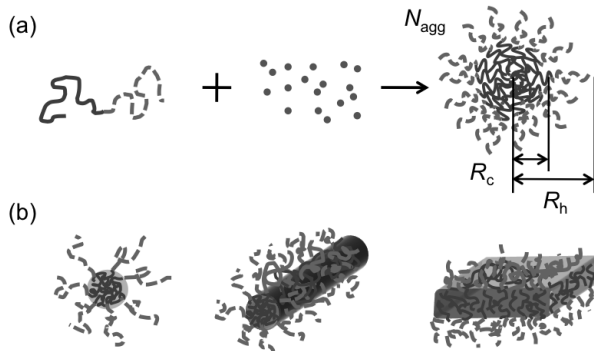


그림 1. Schematic figure of (a) formation for block copolymer micelle in a selective solvent, and (b) their morphologies including sphere, cylinder, and bilayered vesicle.

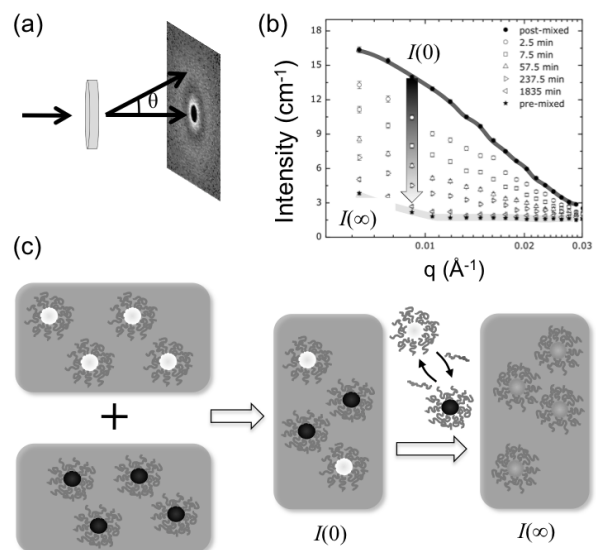


그림 2. (a) Geometry for TR-SANS measurement and (b) time-dependent SANS patterns<sup>10</sup> corresponding to (c) schematic illustration for mixing scheme.  $I(0)$  and  $I(\infty)$  denotes initial and final state, respectively. Brightness represents scattering length for each component.

료를 이용하는 energy transfer나 fluorescent quenching 방법의 경우, 고분자 동역학에 영향을 줄 수 있는 큰 분자의 도입이 필수적이다. 반면 TR-SANS의 경우 물리화학적으로 큰 차이가 없는 수소와 중수소를 이용하기 때문이다. 따라서 최근 평형상태에서 마이셀 간 동역학을 연구하는데 있어서 TR-SANS가 많이 이용되고 있다.<sup>6-14</sup>

### 3. 평형상태에서 구형 마이셀 간 사슬 교환

계면활성제 마이셀 간 동역학은 크게 (1) single chain exchange와 (2) micelle fusion/fission 과정을 따른다고 알려져 있다(그림 3). Single chain exchange는 chain extraction, chain transport, chain absorption의 세 단계로 이루어져 있고, micelle fusion/fission은 두 개(혹은 두 개 이상)의 마이셀이 포함되는 bimicellar 메카니즘이다. 이러한 두 가지 메카니즘은 블록 공중합체 마이셀에서 고분자 사슬 교환 메카니즘을 분석하는데 좋은 출발점이 되어 왔다. 일반적으로 블록 공중합체 마이셀(특히, corona가 core보다 긴 hairy micelles)의 경우 상대적으로 긴 corona 블록 때문에 micelle fusion/fission보다 single chain exchange가 우세하다고 알려져 있다.

블록 공중합체 마이셀은 상대적으로 긴 core 블록을 갖고 있어서 용매와의 친화도가 현저히 떨어지고, 또한 core 블록의 유리전이온도( $T_g$ )가 실험온도보다 높거나 비슷할 경우 동역학의 타임 스케일이 길어져 고분자 사슬이 마이셀을 빠져나가지 못하는 frozen micelle을 형성한다. Poly(butadiene-*b*-ethylene oxide)(PB-PEO)가 물에서 마이셀을 형성하는 경우, core 블록을 형성하는 PB의  $T_g$ 가 매우 낮음에도 불구하고( $T_{g,PB} = -12\text{ }^\circ\text{C}$ ), 물과 PB 사이의 친화도가 매우 낮아서 마이셀 간 고분자 사슬이 교환되지 않는 frozen micelle 현상이 발견되었다.<sup>6</sup>

Lund *et al.*은 poly(ethylene-*alt*-propylene-*b*-ethylene oxide) (PEP-PEO) 블록 공중합체를 물과 PEP 블록에 good

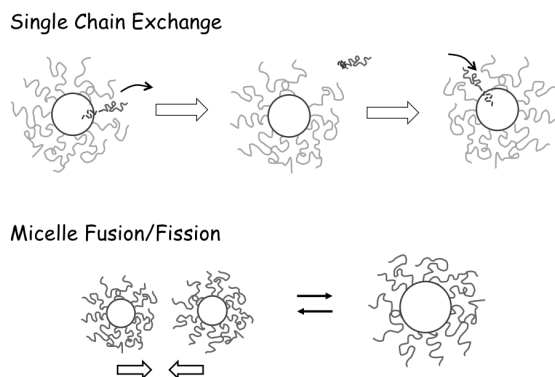


그림 3. Two primary mechanisms of molecular exchange between micelles in equilibrium: i) single chain exchange and ii) micelle fusion/fission.

solvent인 DMF를 cosolvent로 사용하여 hairy 마이셀을 형성하고 SANS를 이용하여 정량적인 구조분석을 하였다. 또한, 최초로 TR-SANS를 이용하여 평형상태에서 마이셀 간 고분자 사슬의 교환 거동을 정량적으로 측정하는데 성공하였다.<sup>7,8</sup> AW이론에서 예측했듯이, core 블록-용매간 친화도가 높아지는 방향인 온도가 높아짐에 따라, 그리고 good solvent의 비율이 높아짐에 따라 사슬 교환이 빨라지는 것을 확인하였다. 하지만, 농도에 따른 교환 속도에는 변화가 없는 것으로 확인되었는데, 이를 통하여 hairy 마이셀에서는 bimicellar 메카니즘인 micelle fusion/fission이 작동하지 않음을 확인하였다. 또한, 흥미롭게도  $R(t)$ 가  $\log(\text{time})$ 에 선형관계를 보이는 logarithmic kinetics를 현상이 발견되었는데(그림 4a와 유사한 결과), 이러한 거동은 활성화 에너지가 다양한 glassy dynamics나 DNA, 단백질의 "hierarchical constrained dynamics" 등 relaxation time의 분포가 매우 넓은 시스템에서 발견되는 현상이다. 저자는 core 블록의 conformation이 다양하고, 사슬이 마이셀을 빠져나올 때 conformation에 따라 활성화 에너지가 다를 수 있는 logarithmic kinetics의 원인으로 제안하였다.

Choi *et al.*은 poly(styrene-*b*-ethylene-*alt*-propylene)(PS-PEP) 블록 공중합체를 PEP 블록을 선택적으로 좋아하는 squalane에 분산시켜 구형 마이셀을 형성하였고, SANS를

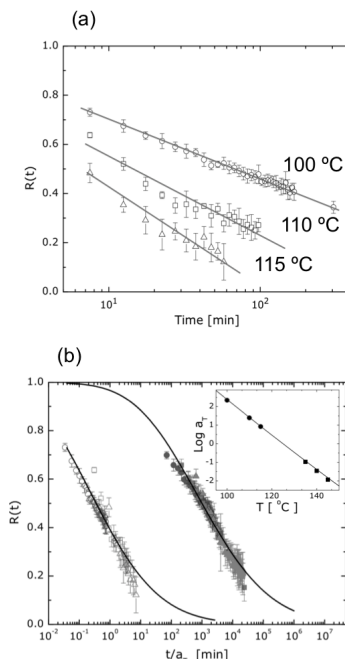


그림 4. (a) Decay of reduced SANS intensity as a function of time obtained from PS-PEP block copolymer micelles at target temperatures. The results are linear over the measurement range, indicating logarithmic relaxation. (b) Time-temperature superposed TR-SANS results obtained from both PS-PEP-1 (with short core block) and PS-PEP-2 (with long core block). Inset shows the shift factor for both micelles. Solid curves are best fit to the proposed model.<sup>10</sup>

이용하여 core 블록의 길이에 따른 구형 마이셀 구조 변화를 분석하였다.<sup>16</sup> 또한 TR-SANS를 이용하여 온도, core 블록 길이, 농도에 따른 평형상태에서 마이셀 간 고분자 사슬 교환을 정량적으로 측정하였다.<sup>10,11</sup> Lund *et al.*의 결과와 같이 온도에 따라 사슬 교환 속도가 증가하나, 농도에 따라서는 변화가 없음을 재확인하였다. 또한  $R(t) \sim \log(\text{time})$  거동을 보이는 logarithmic kinetics도 발견되었다(그림 4a). 용융 고분자 동역학에서 온도의 영향을 해석하기 위해 사용되는 time-temperature superposition을 이용하여, 모든  $R(t)$  데이터를 기준 온도에 대해 정리할 수 있었다(그림 4b). 흥미롭게도 core 블록 길이가 1.6배 증가하였을 때, 사슬 교환 속도는 4000배 이상 느려지는 것을 발견하였다. 이러한 발견은 Lund *et al.*이 제안한 core 블록 conformation에 따른 동역학의 차이로 해석하기에는 한계가 있었다.

흥미로운 현상을 이해하기 위하여 Choi *et al.*은 속도결정 단계를 이용한 간단한 모델을 제시하였다. 모델에서는 single chain exchange만을 고려하였고, 세 가지 단계 중 chain extraction이 가장 오래 걸리는 속도결정단계라고 가정하였다. core 블록이 core-corona 계면을 통과할 때, 엔탈피적으로 불안정하게 되며 이 때 소비되는 에너지는 Flory-Huggins parameter의 함수로 표현된다(hindered diffusion model).<sup>17</sup> 따라서, 고분자 사슬 하나가 마이셀을 빠져나오는 시간, 즉 relaxation time  $K(t)$ 을 Rouse time과 hindered diffusion model을 이용하여 다음과 같이 제안하였다.

$$K(t, N) = \exp \left[ -t \frac{6\pi^2 k T}{N^2 b^2 \zeta} \exp[-\alpha \chi N] \right]$$

( $N, b, \zeta, \chi$ 는 각각 고분자 모노머 개수, statistical segment length, monomer friction factor, Flory-Huggins parameter를 나타낸다.) 또한, 고분자 크기의 분산성(polydispersity, PDI)도 고려하여 동역학 모델을 제시하였고, 그림 4b에 보는 바와 같이 제안된 모델을 이용하여 실험 결과를 잘 재현할 수 있었다. 특히, logarithmic kinetics는 고분자의 PDI 때문에 발생하는 현상임을 확인할 수 있었다.<sup>10</sup>

고분자의 PDI 때문에 logarithmic kinetics가 나타난다는 것을 재확인하기 위해 Zinn *et al.*은 core 블록에 고분자 대신 *n*-alkyl 그룹을 이용하여 core 블록에 분산성이 없는 마이셀을 형성하였다. TR-SANS 결과 logarithmic kinetics 대신 single exponential decay를 얻을 수 있었고, 이로써 블록 공중합체 마이셀 동역학에서 보였던 logarithmic kinetics가 고분자의 PDI에 의해 발생한 것임을 확인하였다. 또한, Lu *et al.*은 core 블록 길이가 양봉분포를 갖는 블록 공중합체 마이셀을 이용하여, 고분자 사슬 교환이 core 블록 길이에 매우 민감하다는 것과 블록 공중합체 마이셀에서 micelle fusion/

fission 메커니즘이 거의 일어나지 않음을 확인하였다.<sup>12,15</sup> 반면, Meli *et al.*은 poly(butadiene-*b*-ethylene oxide) (PBPEO) 블록 공중합체가 ionic liquid내에서 마이셀을 형성할 때, 마이셀 제조방법에 따라 크기가 다를 수 보였다. 또한 TR-SANS와 DLS를 이용하여 평형상태로 도달하는 과정에서 single chain exchange 대신 micelle fusion/fission 메커니즘이 발생함을 제안하였다.<sup>18</sup>

지금까지 논의는 블록 공중합체 농도가 낮아서 마이셀 간 상호작용이 없는 환경 하에서 발생하는 동역학에 대한 내용이었다. 용액 내 구형 마이셀 농도가 높아지면 서로 상호작용을 하고 특정 농도 이상이 되면 결정구조를 갖는다.<sup>16</sup> 이러한 상황에서 마이셀 간 고분자 사슬 교환 속도를 측정하기 위하여 체심입방구조를 이루는 마이셀 시스템에 TR-SANS를 수행하였다.<sup>11</sup> 이 때 올바른 실험을 위해 중요한 것이 h-마이셀과 d-마이셀이 무작위적으로 체심입방구조 격자에 위치해야 한다. 저농도의 sol 상태에서 두 마이셀의 혼합은 쉬웠지만, 고농도 gel 상태에서는 혼합은 상대적으로 쉽지 않다. Choi *et al.*은 ball mixer를 이용하여 gel 상태의 두 마이셀을 혼합하였고, SAXS와 SANS를 통하여 h-마이셀과 d-마이셀이 마이셀 형태 변화없이 무작위적으로 체심입방구조 격자에 위치함을 확인하였다(그림 5a).<sup>19</sup> 이렇게 만들어진 샘플에 TR-SANS를 수행하여 체심입방구조를 이루고 있는 마이셀 간 고분자 사슬 교환을 측정하였다. 앞에서 제안된 간단한 모델에 따르면 고분자 사슬의 교환은 core 블록이 마이셀을 빠져나가는 과정만 고려하였기 때문에 마이셀 간 상호작용은 크게 중요하지 않을 것 같다. 하지만, 실험결과 저농도 마이셀 시스템에 비해 고농도 마이셀 시스템의 경우 사슬 교환 속도가 10배 이상 느려지는 것을 확인하였다(그림 5b). 마이셀을 빠져나온 고분자 사슬이 용매를 통과하여 다른 마이셀에 유입될 때 corona 블록들과 상호작용을 하게 된다. 즉, corona 블록의 crowdedness도 사슬 교환에 큰 영향을 미치는 인자임을 알 수 있고, 이론적으로도 coronal screening이 사슬 교

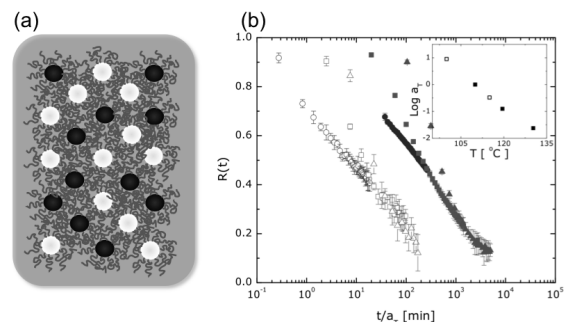


그림 5. (a) Schematic figure of perfectly randomly mixed state of h-micelles and d-micelles.<sup>19</sup> (b) Comparison of Time-temperature superposed  $R(t)$  obtained between dilute (open) and bcc-ordered state (filled) for PS-PEP-1 (with short core block). Inset shows the shift factor for both system. Solid curves are best fit to the proposed model.<sup>11</sup>

환에 영향을 미친다는 것이 제안되었다.<sup>20</sup>

구형 마이셀에 대한 연구 외에도 Lund *et al.*은 구형 마이셀이 worm-like 마이셀로 전환되는 시스템을 이용하여 worm-like 마이셀에서 마이셀 간 고분자 사슬 교환에 대하여 측정하였다.<sup>14</sup> 흥미롭게도 마이셀 형태와 관계없이 사슬 교환 속도가 일정함을 보였다. 또한, Nakano *et al.*은 bilayered vesicle을 대상으로 TR-SANS를 이용하여 flip-flop과 vesicle 간 고분자 사슬 교환 등 lipid kinetics에 대하여 연구하였다.<sup>9</sup> 이를 통해 TR-SANS가 블록 공중합체 마이셀 뿐만 아니라 평형상태에서 세포막의 동역학 연구에도 유용함을 제안하였다.

#### 4. 요약

고분자 시스템에서 동역학은 열역학적 평형상태에 도달하는 메커니즘을 밝히는 중요한 분야이다. 용융 고분자에 비해 상대적으로 블록 공중합체 마이셀에 대한 동역학 연구는 실험적 한계와 이론적 배경의 부재로 인해 충분한 연구가 이루어지지 못하였다. 하지만, 최근 TR-SANS를 이용하여 고분자 마이셀의 동역학 연구가 점차 증가하고 있는 추세이다. 마이셀 동역학과 관련하여 현재까지 이루어진 연구 결과도 충분히 중요한 통찰력을 제시해주고 있지만, 아직 개척되지 못한 부분이 많이 남아있는 것도 사실이다. TR-SANS의 개념은 고분자 마이셀 뿐만 아니라 다양한 고분자 시스템에 적용할 수 있고, 더 나아가 Neutron Reflectivity에 적용할 경우 박막 내에서 고분자의 동역학도 연구할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, TR-SANS 개념은 고분자 동역학 연구 분야 외에도 의학/생명공학 등 넓은 분야에서 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

1. I. W. Hamley, *Block Copolymers in Solution: Fundamental and*

- Applications*, John Wiley and Sons, Chichester, 2005.
2. J. -F. Gohy, *Adv. Polym. Sci.*, **190**, 65 (2005).
  3. E. A. G. Aniansson and S. N. WALL, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1024 (1974).
  4. A. Halperin and S. Alexander, *Macromolecules*, **22**, 2403 (1989).
  5. J. S. Higgins and H. C. Benoît, *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford University Press, New York, 1997.
  6. Y. -Y. Won, H. T. Davis, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **36**, 953 (2003).
  7. R. Lund, L. Willner, J. Stellbrink, P. Lindner, and D. Richter, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 068302 (2006).
  8. R. Lund, L. Willner, D. Richter, and E. E. Dormidontova, *Macromolecules*, **39**, 4566 (2006).
  9. M. Nakano, M. Fukuda, T. Kudo, H. Endo, and T. Handa, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 238101 (2007).
  10. S. Choi, T. P. Lodge, and F. S. Bates, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 047802 (2010).
  11. S. Choi, F. S. Bates, and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **44**, 3594 (2011).
  12. J. Lu, S. Choi, F. S. Bates, and T. P. Lodge, *ACS Macro Lett.*, **1**, 982 (2012).
  13. T. Zinn, L. Willner, R. Lund, V. Pipich, and D. Richter, *Soft Matter*, **8**, 623 (2012).
  14. R. Lund, L. Willner, V. Pipich, I. Grillo, P. Lindner, J. Colmenero, and D. Richter, *Macromolecules*, **44**, 6145 (2011).
  15. J. Lu, F. S. Bates, and T. P. Lodge, *ACS Macro Lett.*, **2**, 451 (2013).
  16. S. Choi, F. S. Bates, and T. P. Lodge, *J. Phys. Chem B*, **113**, 13840 (2009).
  17. H. Yokoyama and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **31**, 7871 (1998).
  18. L. Meli, J. M. Santiago, and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **43**, 2018 (2010).
  19. S. Choi, S. Lee, H. E. Soto, T. P. Lodge, and F. S. Bates, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1722 (2011).
  20. A. Halperin, *Macromolecules*, **44**, 5072 (2011).