

폴리스티렌-폴리(메틸 메타크릴레이트) 이중 블록 공중합체 내의 단일중합체 분포

홍성호 · 이은지 · 송권빈 · 이광희[†]

인하대학교 고분자공학과

(2011년 4월 2일 접수, 2011년 6월 7일 수정, 2011년 6월 8일 채택)

Homopolymer Distribution in Polystyrene – Poly(methyl methacrylate) Diblock Copolymer

Sung Ho Hong, Eun Ji Lee, Kwon Bin Song, and Kwang Hee Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

Inha University, Incheon 402–751, Korea

(Received April 2, 2011; Revised June 7, 2011; Accepted June 8, 2011)

초록: 블록 공중합체/단일중합체 블렌드에서 단일중합체의 농도와 분자량 변화에 따른 단일중합체의 분포 경향을 알아 보았다. 중수소화 폴리(메틸 메타크릴레이트) 또는 폴리스티렌을 중수소화 폴리스티렌-폴리(메틸 메타크릴레이트) 이중 블록 공중합체에 20 wt%까지 혼입하였다. 시료들은 소각 X-선 산란, 중성자 반사율 및 투과 전자 현미경으로 조사 하였다. 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅하여 얇은 필름 상으로 제조한 블록 공중합체는 기질 표면에 대해 평행하게 배향된 라멜라 모폴로지를 형성하였다. 블록 공중합체의 미세 도메인 구조는 단일중합체의 부가에 의해 상당히 교란되었다. 그 결과로 단일중합체의 농도가 15 wt% 이상인 경우에는 배열 질서도가 낮은 라멜라 모폴로지가 나타났다. 단일공중합체의 농도나 분자량이 증가하면 단일중합체가 미세 도메인을 불균일하게 팽윤시키면서 보다 많은 단일중합체가 미세 도메인의 중앙 부위로 이동하였다.

Abstract: Homopolymer distribution in block copolymer/homopolymer blends was investigated as a function of homopolymer concentration and homopolymer molecular weight. The deuterated poly(methyl methacrylate) or polystyrene was blended with a deuterated polystyrene–poly(methyl methacrylate) diblock copolymer up to a concentration of 20 wt%. Samples were characterized by small–angle X–ray scattering (SAXS), neutron reflectivity and transmission electron microscopy. The block copolymer with a thin–film geometry formed alternating lamellar microdomains oriented parallel to the substrate surface. By adding the homopolymer, the microdomain structure was significantly disturbed. As a consequence, a poorly ordered morphology appeared when the homopolymer concentration exceeded 15 wt%. Increasing the homopolymer concentration and/or the homopolymer molecular weight caused the micro–domains to swell less uniformly, resulting in segregation of the homopolymer toward the middle of the microdomains.

Keywords: block copolymer, homo polymer, small–angle X–ray scattering, neutron reflectivity.

서 론

고분자 블렌드에 있어서 구성 성분들의 선택과 이들의 공간적 배치는 필요한 물성을 발현시키는데 있어서 중요하다. 블록 공중합체를 이용한 고분자 블렌드는 설계 소재의 집합체 구조를 나노미터 수준에서 제어할 수 있기 때문에 매우 흥미롭다.^{1–3} 블록 공중합체의 모폴로지는 열역학적으로 유도된 것으로 분자량이나 구성 블록간의 상호작용인력 및 이들의 조성 비율에 따라서 구형, 실린더, 라멜라 등의 미세 도메인 구조를 가진다.^{4–8} 이러한 블록 공중합체에 특정 블록과 혼화성이 있는 단일중합체를 혼입할 경우에는 단일중합체의 농도나 분자량에 따라서

미세 도메인 구조나 미세 도메인 내의 단일중합체 분포에 변화가 나타난다.^{9–15}

단일중합체의 혼입에 의해 이중 블록 공중합체의 모폴로지가 어떻게 영향을 받는가에 대하여 여러 그룹들이 폴리스티렌-폴리이소프렌 이중 블록 공중합체(PS-*b*-PI)/폴리스티렌 단일중합체(hPS) 블렌드 시스템을 대상으로 투과 전자 현미경과 소각 X-선 산란을 사용하여 조사하였다. Ptaszynski 등은 hPS의 농도 증가에 따라서 PS-*b*-PI/hPS 블렌드의 라멜라 간격 및 PS 층 두께는 증가하는 반면에 PI 층 두께는 감소한다고 보고하였다.¹⁶ Hashimoto 등은 낮은 분자량의 hPS가 PS 블록 도메인을 보다 잘 팽창시키며, 이로 인하여 PI 블록 도메인은 더 많이 수축한다고 보고하였다.¹⁷ 라멜라 모폴로지 변화에 대한 hPS 농도와 분자량의 효과는 Winey 등에 의해 상세히 연구되었

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

다.¹⁸ 전체 분자량이 48700이고 PS 블록의 분자량이 26600인 PS-*b*-PI에 분자량이 2600~36700 범위의 다양한 hPS가 24 wt%까지 혼합되었다. 이들에 따르면 hPS 농도가 증가함에 따라서 PS 층 두께는 증가하고, PI 층 두께는 감소하며, 접합점 당 면적은 증가한다. 또한 고정된 농도에서는 hPS의 분자량 증가에 따라서 PS와 PI 층 두께는 공히 증가하며, 접합점 당 면적은 감소한다. 이러한 이유는 hPS의 분자량 증가에 따라서 단일중합체와 공간적으로 제한된 블록 사슬간의 혼합 엔트로피가 감소하고, 그 결과 PS 블록 내로 침투하는 hPS의 양이 줄어들면서 측면 팽창이 용이하게 일어나지 못하기 때문이다. 이상의 연구들의 주요 결론은 hPS의 농도가 낮거나 분자량이 작을 경우에는 hPS가 PS 도메인 전체에 걸쳐 균일하게 분포되지만, hPS의 농도가 높거나 분자량이 클 경우에는 hPS가 PS 도메인 중심부에 집중되어 분포하거나 공중합체의 PS 블록들 사이에 샌드위치 형태로 끼여 독자적인 도메인을 구성할 가능성이 크다는 것이다. 그러나 이러한 연구 결과들은 공중합체 도메인 내의 단일중합체 분포에 대하여 정량적 데이터를 제시하지 못하고 있다. Mayes 등은 폴리스티렌-폴리(메틸 메타크릴레이트) 이중 블록 공중합체/폴리스티렌 블렌드를 대상으로 중성자 반사율을 사용하여 공중합체 도메인 내의 단일중합체 분포에 대한 정량적 해석을 시도하였다.¹⁹ 그 결과로 농도와 분자량 변화에 따른 단일중합체의 분포를 정량적으로 나타내었다. 그러나 이들은 중성자 반사율 측정에 다층의 라멜라 상으로 구성된 시료를 사용했기 때문에 각각의 층 계면으로부터 반사된 파들의 보상 간섭과 상쇄 간섭에 의해 얻어지는 사인과 형태의 반사율 결과가 매우 복잡하게 나타났다. 이로 인하여 단일중합체의 분포를 정확하게 구하는데 한계가 있었다. 또한 모델 맞춤 시, 단일중합체가 해당 블록 도메인 전체에 걸쳐 균일하게 분포되거나 가우시안 분포를 가진다는 두 가지 제한된 모델을 적용함으로써 다른 형태의 분포 가능성을 배제하였다.

본 연구에서는 중수소화 폴리(메틸 메타크릴레이트) (dPMMA) 또는 분자량이 서로 다른 hPS를 중수소화 폴리스티렌-폴리(메틸 메타크릴레이트) 이중 블록 공중합체(dPS-*b*-PMMA)에 20 wt%까지 혼합하여 농도와 분자량 변화에 따른 단일중합체의 분포 경향을 중성자 반사율로 조사하였다. 기질 위에 형성되는 라멜라의 층수를 최소화 시킨 시료를 사용하여 뚜렷한 다층 반사율 프로파일을 얻음으로써 신뢰도가 높은 반사율 곡선 맞춤 인자들을 찾을 수 있었다. 단일중합체가 해당 블록 도메인 전체에 걸쳐 균일하게 분포되거나 가우시안 분포를 가진다는 두 가지 모델 외에 블록 도메인 경계로부터 특정 거리까지는 균일하게 분포하나 중앙부에서는 가우시안 분포를 가진다는 제3의 모델을 적용함으로써 단일중합체가 농도와 분자량에 따라서 과연 어떠한 분포 형태를 가질 것인가에 대하여 보다 심도 깊게 토론하였다.

실 험

$M_n=39900\sim 52100$ g/mol, PDI=1.06인 dPS-*b*-PMMA를 Polymer Source에서 구입하였다. $M_n=14170$ g/mol, PDI=1.15인 dPMMA를 Polymer Laboratories에서, $M_n=89300$ g/mol, PDI=1.05인 hPS를 Fluka에서, $M_n=12400$ g/mol, PDI=1.06인 hPS를 Sigma-Aldrich에서 각각 구입하였다. dPS-*b*-PMMA와 dPMMA 또는 hPS를 톨루엔에 2와 10 wt%로 용액 블렌딩하였다. 2 wt% 용액은 실리콘 웨이퍼 위에 2000 rpm으로 스핀 코팅하였으며, 10 wt%

Table 1. Characteristics of Blend Samples

Sample	Description ^{a,b}
dPMMA-5%	dPS- <i>b</i> -PMMA + 5% dPMMA
dPMMA-10%	dPS- <i>b</i> -PMMA + 0% dPMMA
dPMMA-15%	dPS- <i>b</i> -PMMA + 15% dPMMA
dPMMA-20%	dPS- <i>b</i> -PMMA + 20% dPMMA
PS-12.4 K	dPS- <i>b</i> -PMMA + 10% PS 12.4 K
PS-89.3 K	dPS- <i>b</i> -PMMA + 10% PS 89.3 K

^aPS and PMMA denote polystyrene and poly(methyl methacrylate). Perdeuteration is denoted with the prefix d. The designation of K indicates the molecular weight in thousand. ^bAll percentage noted in this column are weight percentage.

Table 2. Constants Used in Calculations

Material	Density (g/cm ³)	$b/v(\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2})$
PMMA	1.15	1.0
PS	1.06	1.43
dPMMA	1.24	6.8
dPS	1.14	6.1

용액은 유리판에 필름 캐스팅하였다. 스핀 코팅 및 필름 캐스팅한 시료는 60 °C 진공 오븐에서 3일간 건조한 후, 180 °C에서 5일간 열처리하여 미세 도메인 구조를 유도하였다. 블렌드 시료의 약화와 조성은 Table 1과 같다.

스핀 코팅된 시료의 중성자 반사율을 하나로 중성자 반사율 장치를 사용하여 상온에서 슬릿고정모드로 측정하였다. 사용 장비의 파장은 2.45 Å, 산란 벡터 q 의 측정 범위는 0.003~0.3 Å⁻¹, 최소 반사율은 ~10⁻⁶이었다. 필름 캐스팅된 시료의 미세 도메인 구조를 포함 가속기 연구소의 4C1 beamline을 이용한 소각 X-선 산란(SAXS)으로 조사하였다. SAXS 장비의 제원과 실험 방법은 문헌에 자세히 설명되어 있다.^{20,21}

측정된 반사율은 산란 길이 밀도(b/v) 모델 프로파일을 Parratt 알고리즘에 적용하여 계산한 반사율과 최소자승법으로 곡선 맞춤을 하여 블록 공중합체/단일중합체 블렌드의 구조적 인자를 구하였다. Parratt 알고리즘은 b/v 프로파일이 일련의 계단 함수로 표현되는 다층 시스템의 반사율 계산에 적합한 알고리즘이다. 반사율 계산에 필요한 물질의 밀도와 b/v 값을 Table 2에 나타내었다.

결과 및 토론

Figure 1은 dPS-*b*-PMMA의 반사율 프로파일이다. 강한 Bragg 반사는 높은 수준의 배열이 기질에 대하여 평행하게 있다는 것을 알려준다. 원점은 실험 데이터이며 실선은 그림에 삽입된 산란 길이 밀도 프로파일로부터 계산한 반사율이다. 산란 길이 밀도 프로파일은 dPS 도메인과 PMMA 도메인이 층 구조를 이루고 있으며, 낮은 표면 에너지 성분인 dPS가 시료 표면에 1/2 층으로 실리콘 웨이퍼의 옥사이드 층과 친화성이 있는 PMMA가 기질 표면에 1/2 층으로 존재하고 있는 것을 나타낸다. 산란 길이 밀도 프로파일로부터 얻어지는 이러한 구조적 정보를 전자 투과 현미경(TEM)으로 확인하였다. Figure 2는 기질을 제거한 후에 양면을 탄소 코팅하고, 0.5 wt% RuO₄ 수용액으로 10 분간 dPS 블록을 선택적으로 염색한 dPS-*b*-PMMA 시료의 TEM

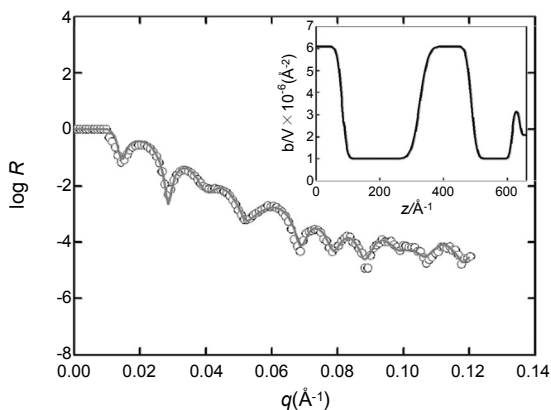


Figure 1. Neutron reflectivity profile for dPS-*b*-PMMA. In this figure, the circles represent experimental data. Solid curve is the calculated reflectivity profile using the scattering length density profile shown in the insert.

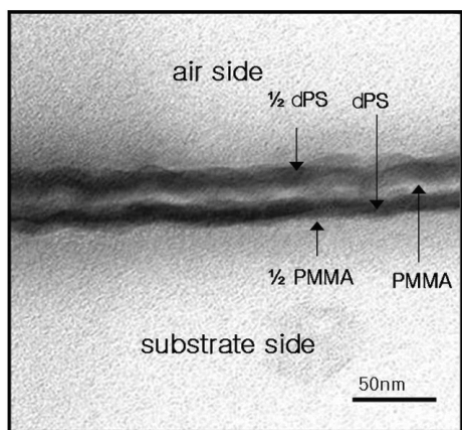


Figure 2. Electron micrograph of dPS-*b*-PMMA.

사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 기질 위에 형성되는 라멜라의 층수를 두 개의 1/2 층과 두 개의 단일 층으로 최소화시킬 경우에는 중성자 반사율 측정 시에 각각의 층 계면에서부터 반사된 파들의 간섭 현상이 단순화되어 뚜렷한 반사율 프로파일들이 얻어진다. 따라서 반사율 곡선 맞춤을 통하여 블록 공중합체/단일중합체 블렌드의 구조적 인자를 찾는데 있어서 10여 층 이상의 다층 구조를 가지는 시료를 사용하여 수행되었던 기존의 연구에 비하여 보다 신뢰도가 높은 연구 결과를 기대할 수 있다.

블록 공중합체/단일중합체 블렌드에 있어서 산란 길이 밀도 프로파일은 통상적으로 블록 도메인을 5 Å 두께의 점층 층(incremental layer)으로 나눈 후, 각 층들의 산란 길이 밀도를 농도 프로파일 모델로부터 계산함으로써 구한다.^{22,23} 단일중합체가 블록 도메인 내에 어떻게 분포되어 있는가에 관련된 농도 프로파일 모델로서 (1) 단일중합체가 해당 블록 도메인 전 영역에 걸쳐서 균일하게 분포하거나, (2) 가우시안 농도 분포를 가지거나, (3) 블록 도메인 경계로부터 특정 거리까지는 균일하게 분포하나 중앙부에서 좁은 가우시안 분포를 가지거나, (4) 블록 사슬과는 혼화되지 못하고 중앙부에 모여서 별도의 도메인을 형성하는 모델을 고려할 수 있다. 본 연구에서는 네 가지 모델과 덧붙여서 도메인간에는 블록 사슬들이 hyperbolic tangent 형태의 계면

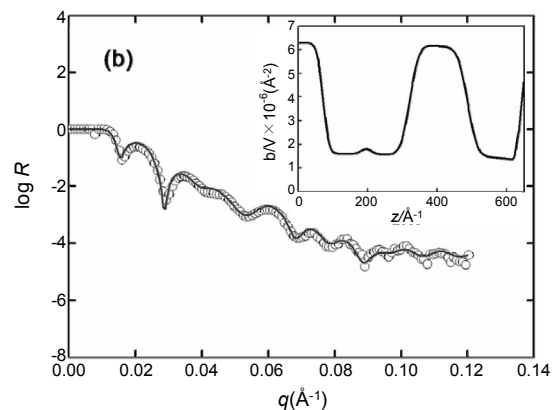
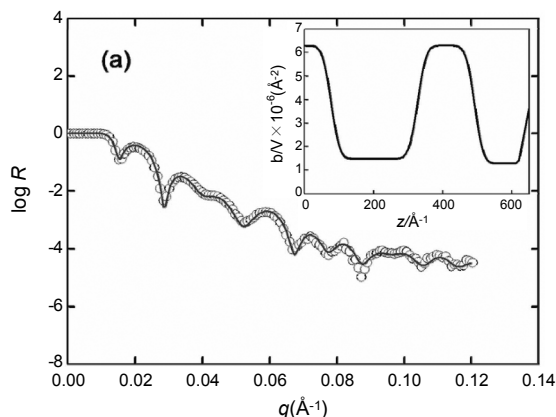


Figure 3. Neutron reflectivity profiles for dPMMA-5% (a); dPMMA-10% (b). Solid curve is the calculated reflectivity profile using the scattering length density profile shown in the insert.

프로파일을 가진다고 가정하여 반사율을 계산하였다. 블록 공중합체/단일중합체 블렌드의 주요 구조 인자인 각 도메인의 두께, 계면 두께, 도메인 내의 단일중합체 농도 분포 등은 실험 데이터와 계산한 반사율 간의 절대값 차이를 최소화하는 곡선 맞춤법으로 구하였다.

Figure 3은 dPMMA-5%와 dPMMA-10% 시료의 반사율 데이터와 반사율 곡선 모델을 얻기 위하여 사용한 산란 길이 밀도 프로파일이다. 단일중합체 dPMMA가 5 wt% 첨가된 경우에는 dPMMA가 PMMA 블록 도메인 전체에 걸쳐서 고르게 분포하여 평균 산란 길이 밀도 값을 나타낸다. 반면에 10 wt% 첨가된 경우에는 dPMMA 일부가 가우시안 분포 형태를 가지면서 해당 블록 도메인의 중앙부에 밀집되어 있음을 보여준다. 단일중합체 함량에 따른 이러한 분포도의 차이는 블록 도메인 내에 균일하게 혼재할 수 있는 단일중합체의 양에 제한이 있다는 것을 말해준다.

잘 정돈된 블록 공중합체 도메인에 낮은 분자량의 단일중합체를 도입할 경우, 공중합체와 단일중합체 사슬들의 상호침투에 의하여 계면에 상존하는 접합점(화학 junction)간의 평균 거리가 증가한다. 이로 인하여 단일중합체와 혼화성이 없는 블록 사슬들은 기질과 평행한 x와 y 방향으로 팽창하며, z 방향으로는 도메인의 밀도를 일정하게 유지하기 위하여 수축하게 된다.¹⁷ Table 3는 단일중합체 종류와 함량에 따른 dPS 층과 PMMA 층의 평균 두께 및 이들의 합인 라멜라 주기의 변화를 보여준다. 단일중합체 함량이 증가하면 단일중합체가 혼입되는 해당

블록의 도메인 두께는 증가하는 반면에 다른 쪽 블록 도메인의 두께는 감소함을 알 수 있다. 특히, dPMMA-5%의 경우에는 x와 y 방향으로의 팽창보다 z 방향으로의 수축이 주도적으로 일어남으로써 dPS 층 두께가 크게 감소하였다. 그 결과, dPMMA-5%의 라멜라 주기 값이 dPS-b-PMMA보다 약간 작게 나타났다.

Figure 4는 dPMMA-15%와 dPMMA-20% 시료의 반사율 데이터와 반사율 곡선 모델을 얻기 위하여 사용한 산란 길이 밀도 프로파일이다. dPMMA-5%와 dPMMA-10% 시료의 경우와는 다르게 기질에 대하여 평행하게 배열한 라멜라 구조에 해당하는 산란 길이 밀도 프로파일을 얻지 못하였다. 이러한 이유는 비교적 많은 양의 단일고분자가 블록 도메인 내로 혼입되면서 전체적인 조성비가 라멜라 미세 상 분리 구조를 얻기 위한 대칭 조성비로부터 벗어남으로써 미세 상 분리 구조의 규칙성이 상당부분 와해되었기 때문으로 생각된다. 그러나 dPMMA-

Table 3. Parameters Derived from the Reflectivity Profiles

Sample	d_s (Å) ^a	d_m (Å) ^b	d (Å) ^c	a_l (Å) ^d
dPS-b-PMMA	161 ± 3	248 ± 5	409 ± 4	53 ± 6
dPMMA-5%	142 ± 5	256 ± 6	407 ± 5	53 ± 4
dPMMA-10%	140 ± 4	278 ± 5	418 ± 4	51 ± 4
PS-12.4 K	190 ± 5	225 ± 7	415 ± 6	62 ± 8
PS-89.3 K	191 ± 4	239 ± 5	430 ± 4	66 ± 5

^aAverage thickness of the PS layers. ^bAverage thickness of the PMMA layers. ^cTotal lamellar period. ^dInterfacial thickness.

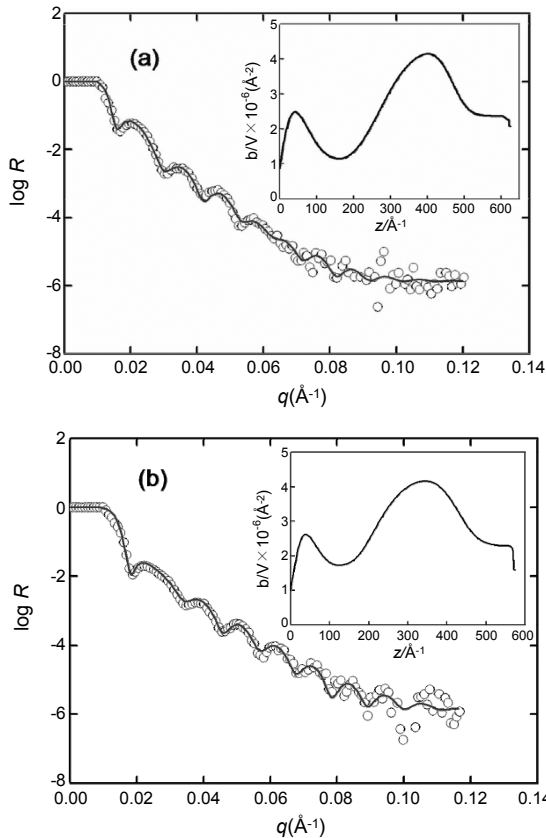


Figure 4. Neutron reflectivity profiles for dPMMA-15% (a); dPMMA-20% (b). Solid curve is the calculated reflectivity profile using the scattering length density profile shown in the insert.

15%와 dPMMA-20% 시료에서도 SAXS 상으로는 첫 번째 피크가 지속적으로 뚜렷하게 관찰되고 있다는 사실(Figure 5)을 근거로 할 때, 낮은 정돈 수준의 라멜라 구조는 어느 정도 유지되고 있는 것으로 판단된다.

Figure 6은 Figure 3에 삽입된 산란 길이 밀도 프로파일로부터 얻은 중량 분율 프로파일로써, 단일중합체 dPMMA가 PMMA 블록 도메

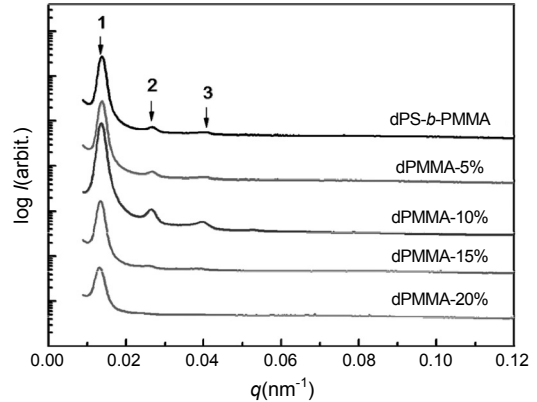


Figure 5. Small-angle X-ray scattering intensities as a function of scattering vector for various samples. The intensity curves are offset vertically for legibility.

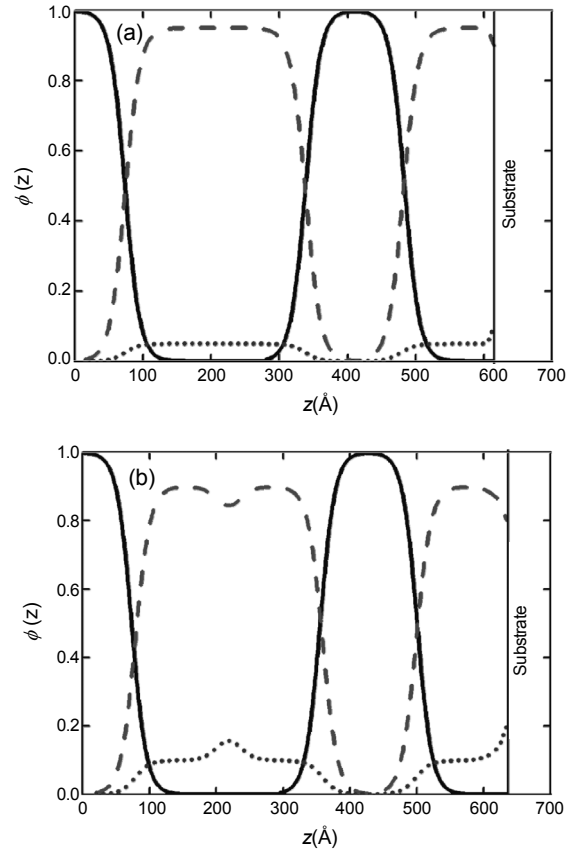


Figure 6. Weight fraction profiles for dPS (solid), PMMA (dashed) and dPMMA (dotted) component for dPMMA-5% (a); dPMMA-10% (b).

인 내에 샌드위치 형태로 끼워져 존재하고 있음을 알 수 있다. dPMMA-10% 시료에 있어서는 dPMMA의 일부가 도메인 중앙부로 밀집됨으로써 단일중합체의 분율이 평균 중량 분율 10 wt% 보다 훨씬 높은 약 16 wt% 수준에 이르렀다. Mayes 등도 본 연구와 유사하게 분자량이 91000인 대칭형 PS-*b*-PMMA 블록 공중합체에 분자량이 57000인 dPMMA를 5와 10 wt% 첨가한 시스템을 대상으로 블록 도메인 내의 단일중합체 분포에 대하여 연구하였다. 이들은 dPMMA를 5와 10 wt% 첨가한 시료 모두에서 단일중합체 dPMMA가 블록 도메인 전체에 걸쳐서 균일하게 존재한다고 보고하였다.¹⁹ 이들의 결과는 5 wt% 첨가된 경우에는 dPMMA가 블록 도메인 전 영역에 걸쳐서 고르게 분포하며, 10 wt% 첨가된 경우에는 블록 도메인 경계로부터 일정 거리까지는 dPMMA가 고르게 분포하나 중앙부에서는 일부 dPMMA가 국소적으로 밀집한 가우시안 분포를 가진다는 본 연구의 결과와는 상이하다. 이러한 차이점은 첨가한 dPMMA의 분자량이 서로 다르며, Mayes 등은 반사율 곡선 모델 맞춤 시에 단일중합체가 해당 블록 도메인 전 영역에서 균일하게 분포하거나 아니면 가우시안 분포를 가진다는 두 가지 제한된 모델을 적용함으로써 또 다른 형태의 단일중합체 분포 가능성을 배제하였기 때문이다.

Figure 7은 분자량이 12400과 89300으로 서로 다른 두 종류의 폴리스티렌 단일중합체(hPS)를 dPS-*b*-PMMA 이중 블록 공중합체에 10 wt% 도입한 시료들의 반사율 데이터와 반사율 곡선 모델을 얻

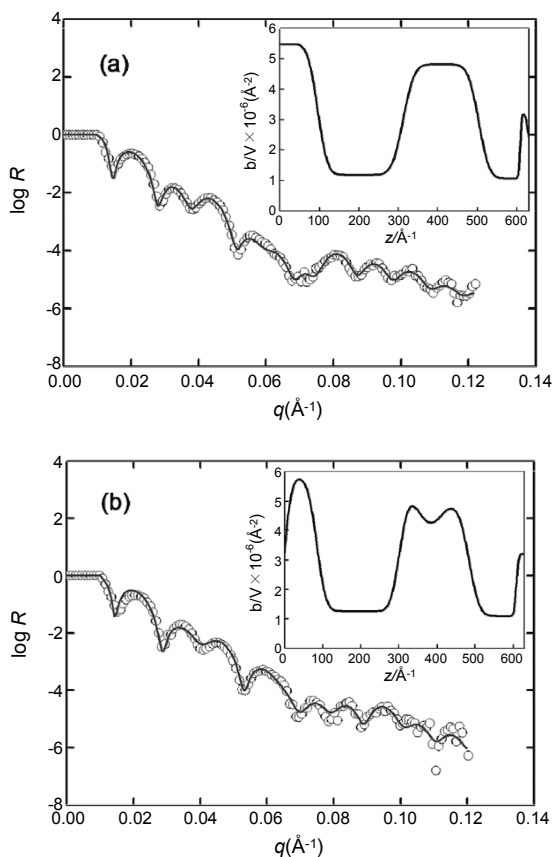


Figure 7. Neutron reflectivity profiles for PS-12.4 K (a); PS-89.3 K (b). Solid curve is the calculated reflectivity profile using the scattering length density profile shown in the insert.

기 위하여 사용한 산란 길이 밀도 프로파일이며, Figure 8은 Figure 7의 산란 길이 밀도 프로파일로부터 계산한 중량 분율 프로파일이다. hPS의 분자량이 작은 경우(PS-12.4 K)에는 hPS가 PS 블록 도메인에 고르게 분포하고 있는데 비하여, 분자량이 큰 경우(PS-89.3 K)에는 hPS가 PS 블록 도메인에 가우시안 형태로 분포하고 있음을 알 수 있다. 이러한 이유는 분자량이 작을수록 hPS가 상대적으로 용이하게 PS 블록 사슬들 사이에 침투하여 화학 junction을 효과적으로 팽윤시킴으로써 보다 많은 양의 hPS가 블록 사슬들과 혼재할 수 있고, 그 결과로 hPS가 PS 블록 도메인 전체에 균일하게 존재하게 된 것이다. 한편, PS-89.3 K의 경우에는 높은 분자량의 긴사슬로 인해 블록 사슬들 사이로 hPS가 용이하게 침투하지 못함으로써 블록 도메인 내에 가우시안 형태로 분포하게 된 것이다. hPS의 분자량에 따른 화학 junction의 팽윤도 차이는 Table 3에서 확인할 수 있다. PS-12.4 K와 PS-89.3 K의 두 경우에 dPS 블록 도메인의 두께 증가율은 비슷한 반면에, PMMA 블록의 두께는 PS-12.4 K에서 보다 많이 감소하였다. 이러한 사실은 PS-12.4 K의 경우에 단일중합체 사슬과 블록 사슬간에 상호침투가 원활하게 일어나 화학 junction간의 평균 거리가 상대적으로 더 많이 증가함으로써 PMMA 블록 사슬들이 기질과 평행한 x와 y 방향으로 팽창하고 z 방향으로 크게 수축하였다는 것을 알려준다.

Figure 9는 PS-12.4 K와 PS-89.3 K 및 dPS-*b*-PMMA 시료의 SAXS 결과이다. Bragg 산란 피크를 보면, q/q^* (q^* 는 first-order 피크의 산란벡터) 비가 1 : 2 : 3으로 모든 시료들이 라멜라 구조를 가

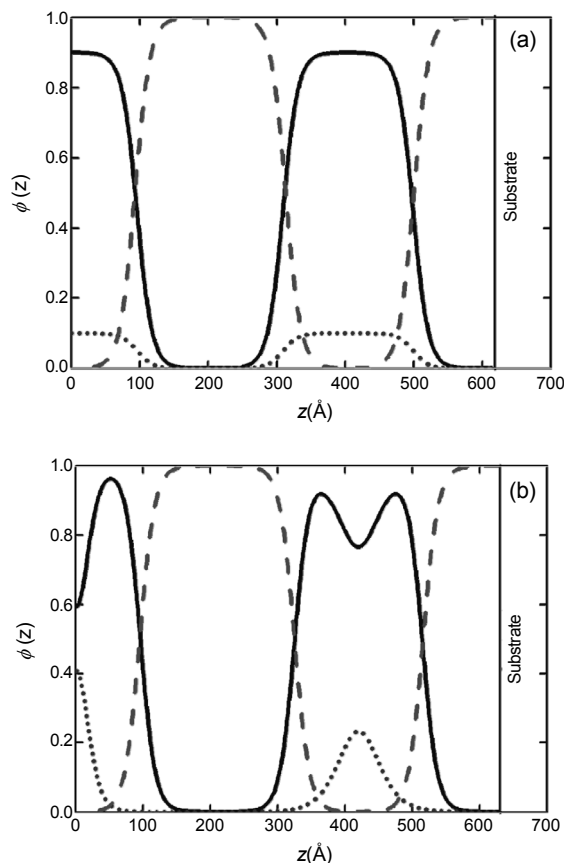


Figure 8. Weight fraction profiles for dPS(solid), PMMA (dashed) and PS(dotted) component for PS-12.4 K (a); PS-89.3 K (b).

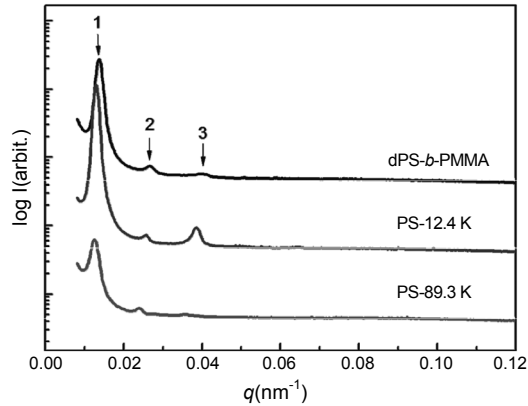


Figure 9. Small-angle X-ray scattering intensities as a function of scattering vector for various samples. The intensity curves are offset vertically for legibility.

진다는 것을 알 수 있다. PS-12.4 K의 경우에 second-order 산란 피크 강도가 third-order 피크의 강도보다 더 약한데, 이것은 extinction rule of structural symmetry로 설명된다.²⁴ dPS-b-PMMA와 비교하여 PS-12.4 K의 경우가 두 블록 도메인의 부피 비율이 0.5에 더 가깝고, 그 결과 Table 2에 나타난 바와 같이 두 블록 도메인의 층 두께가 서로 비슷하게 됨으로써 second-order 산란이 약하게 나타난 것이다. 그러나 PS-89.3 K에서는 이러한 현상이 관찰되지 않았다. 이는 dPS 블록 사슬에 비하여 2배 이상 큰 분자량을 가지는 hPS의 혼입으로 인하여 미세 상 분리 구조의 규칙성이 일부 왜곡되었기 때문으로 생각된다.

결론

블록 공중합체/단일중합체 블렌드에서 단일중합체의 농도와 분자량 변화에 따른 단일중합체의 분포 경향을 중성자 반사율을 이용하여 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 단일중합체 dPMMA가 5 wt% 첨가된 경우에는 dPMMA가 PMMA 블록 도메인에 고르게 분포하고 있는 반면에, 10 wt% 첨가된 경우에는 dPMMA 일부가 가우시안 분포 형태를 가지면서 해당 블록 도메인의 중앙부에 밀집하여 존재하였다.

2) 비교적 많은 양의 단일고분자가 혼입된 dPMMA-15%와 dPMMA-20% 시료의 경우에는 미세 상 분리 구조의 규칙성이 상당부분 왜곡됨으로써 라멜라 구조에 해당하는 산란 길이 밀도 프로파일을 얻지 못하였다.

3) hPS의 분자량이 작은 경우에는 hPS가 PS 블록 도메인에 고르게 분포하고 있는데 비하여, 분자량이 큰 경우에는 hPS가 PS 블록 도메인에 가우시안 형태로 분포하였다. 이러한 차이점의 원인은 블록 공중합체의 화학 junction 팽윤도가 혼입되는 단일중합체의 분자량에 영향을 받기 때문이었다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단 기본연구(과제번호 : 42186-01)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. U. Jeong, D. Y. Ryu, D. H. Kho, J. K. Kim, J. T. Goldbach, D. H. Kim, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **16**, 533 (2004).
2. U. Jeong, D. Y. Ryu, D. H. Kho, D. H. Lee, J. K. Kim, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **36**, 3626 (2003).
3. G. Liu, C. S. Thomas, G. S. W. Craig, and P. F. Nealey *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 1251 (2010).
4. I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, New York, 1998.
5. B. Y. Kang, M. J. Choi, K. H. Hwang, K. H. Lee, and B. S. Jin, *Polymer(Korea)*, **33**, 485 (2009).
6. H. Hyun J. C. Yang, M. S. Kim, H. B. Lee, and G. Khang, *Polymer(Korea)*, **30**, 464 (2006).
7. Y. I. Jeong, M. K. Jang, and J. W. Nah, *Polymer(Korea)*, **33**, 137 (2009).
8. M. Y. Paik, J. K. Bosworth, D. M. Smilges, E. L. Schwartz, X. Andre, and C. K. Ober, *Macromolecules*, **43**, 4253 (2010).
9. J. S. Kim, K. H. Lee, S. M. Jo, D. Y. Ryu, and J. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **28**, 509 (2004).
10. J. K. Lee, J. S. Kim, H. J. Lim, K. H. Lee, S. M. Jo, and T. Ougizawa, *Polymer*, **47**, 5420 (2006).
11. T. Hashimoto, H. Tanaka and H. Hasegawa, *Macromolecules*, **23**, 4378 (1990).
12. K. Sakurai, W. J. Macknight, D. J. Lohse, D. N. Schulz, and J. A. Sissano, *Macromolecules*, **27**, 4941 (1994).
13. L. Zhu, B. R. Mimmnaugh, Q. Ge, R. P. Quirk, S. Z. D. Cheng, and E. L. Thomas, *et al.*, *Polymer*, **42**, 9121 (2001).
14. G. Radonjic and I. Smit, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **39**, 566 (2001).
15. V. Mishra, S. M. Hur, E. W. Cochran, G. E. Stein, G. H. Fredrickson, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **43**, 1942 (2010).
16. B. Ptaszynski, P. J. Teyssie, and A. Skoulios, *Makromol. Chem.*, **176**, 3483 (1975).
17. T. Hashimoto, H. Tanaka, and H. Hasegawa, *Macromolecules*, **23**, 4378 (1990).
18. K. I. Winey, E. L. Thomas, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **24**, 6182 (1991).
19. A. M. Mayes, T. P. Russell, S. K. Satija, and C. F. Majkrzak, *Macromolecules*, **25**, 6523 (1992).
20. Z. G. Wang, R. A. Phillips, and B. S. Hsiao, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2580 (2000).
21. Y. Akpalu, L. Kielhorn, B. S. Hsiao, R. S. Stein, T. P. Russell, J. V. Egmond, and M. Muthukumar, *Macromolecules*, **32**, 765 (1999).
22. S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, and C. F. Majkrzak, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1852 (1989).
23. N. Torikai, I. Noda A. Karim, S. K. Satija, C. C. Han, Y. Matsushita, and T. Kawakatsu, *Macromolecules*, **30**, 2907 (1997).
24. H. Tanaka, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **24**, 240 (1991).