

폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드 이종블록공중합체 미셀의 셸 구조에 대한 온도 효과

김은진 · 이은지 · 이광희[†]

인하대학교 고분자공학과

(2017년 4월 5일 접수, 2017년 5월 23일 수정, 2017년 6월 12일 채택)

Temperature Effects on the Shell Structure of Micelles Formed by a Polystyrene-Poly(ethylene oxide) Diblock Copolymer in Water

Eun Jin Kim, Eun Ji Lee, and Kwang Hee Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received April 5, 2017; Revised May 23, 2017; Accepted June 12, 2017)

초록: 중수소화 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드 이종블록공중합체(dPS-*b*-PEO)로 형성된 미셀의 셸 구조에 대한 온도 영향을 소각중성자산란(SANS)을 이용하여 수용액에서 조사하였다. SANS 데이터는 코어-셸 모델에 hard sphere structure factor를 적용하여 분석하였으며, 산란 곡선 맞춤을 이용하여 셸 두께를 구하였다. 온도 증가에 따라서 미셀의 셸 두께는 감소하다가 특정 온도(~55 °C)를 넘어서면 증가하였다. 이러한 셸 구조의 변화는 낮은 온도 영역에서는 온도 증가에 따른 PEO 블록의 친수성 감소가, 높은 온도 영역에서는 온도 상승에 따른 PEO 블록의 열운동 증가가 코로나 내의 수화 수준을 지배하였기 때문이다.

Abstract: The temperature effects on the shell structure of micelles formed by a deuterated polystyrene-poly(ethylene oxide) diblock copolymer (dPS-*b*-PEO) in aqueous solution were investigated with small-angle neutron scattering (SANS). SANS data was analyzed using a core-shell model with a structure factor for a hard sphere potential. The shell thickness was obtained from the fits to the SANS data. The shell thickness first decreased with increasing temperature, reached minimum at some point and then increased with a further increase of temperature. These structural changes seemed to be due to the combined effects of the decrease in hydrophilicity of the PEO block and the increase in thermal motion of the PEO block with increasing temperature.

Keywords: small-angle neutron scattering, dPS-*b*-PEO, shell thickness, temperature effect.

서 론

친수성과 소수성 블록이 특정 비율로 결합된 양친매성 블록공중합체는 수용액 상에서 자가 조립하여 미셀을 형성한다.¹⁻³ 미셀 내부는 소수성 성질을 가지고 있어 양친매성 블록공중합체는 난용성 제제의 약물 운반체로 응용되고 있다.^{4,8} 줄-셸 상전이 이론에 따르면 온도 증가에 따라서 소수성 상호 인력이 점차 커지고, 그 결과로 미셀이 서로 응집하여 시스템이 안정된 망상구조를 가짐으로써 저온부에서 졸에서 겔로의 전이가 일어난다고 한다.^{9,10} 한편, 온도를 더 상승시키면 겔에서 졸로의 재 전이가 일어나는데, 이에 대한 다양한 해석이 있다.^{11,12}

많이 알려진 블록공중합체 중에서 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드 이종블록공중합체(PS-*b*-PEO)는 물에서 불용해성의 코어(PS)와 용해성 셸(PEO)을 가지는 구형의 미셀을 형성한다.¹³⁻¹⁵ PS는 PEO 및 물에 대하여 극도의 비상용성을 가지기 때문에 미셀은 코어와 셸 간에 뚜렷한 계면을 보일 것으로 기대된다. 뚜렷한 계면은 현재의 다양한 모델들을 근간으로 한 미셀의 셸 구조 분석을 용이하게 한다. 따라서 PS-*b*-PEO/물 시스템은 미셀의 기본적인 특성을 연구하는데 매우 유용한 시스템이라 할 수 있다.

본 연구에서는 소각중성자산란(SANS)을 이용하여 중수소화 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드 이종블록공중합체(dPS-*b*-PEO)로 이루어진 미셀의 구조에 대한 온도 의존성을 25 °C부터 80 °C까지의 온도 영역에서 조사하였다. 또한 분자량이 서로 다른 homo-PEO를 대상으로 온도에 따른 분자 사슬의 관성 반경 변화를 조사하였다. 이를 통하여 미셀 시스템의 gel-to-sol 전이 현상을 설명하기 위한 새로운 개념을 제시하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: polylee@inha.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

실 험

dPS-*b*-PEO($M_n=16000-6500$, PDI=1.08)를 polymer source에서, PEO($M_n=4600$ 과 10000)를 Sigma-Aldrich에서 각각 구입하여 사용하였다. 상온에서 dPS-*b*-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-*b*-PEO 미셀을 형성시킨 후, 동결 건조하였다. 동결 건조한 분말 상태의 dPS-*b*-PEO를 증수에 분산시켜서 SANS 측정을 위한 농도 1 wt%의 미셀 수용액을 제조하였다.

SANS 실험을 한국원자력연구소의 하나로 중성자 소각 산란 장치를 사용하여 수행하였다. 시료와 검출기 간 거리는 3 m, 파장은 $5.08 \text{ \AA}$, 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 수용액 및 0.6 wt%의 homo-PEO 수용액을 1 mm 두께의 수정 큐벳에 담아서 SANS 측정을 실시하였다.

결과 및 토론

단분산(monodisperse) 입자 시스템에 대한 산란 함수, $I(q)$ 는

$$I(q) = n_p P(q) S(q) \quad (1)$$

로 표현된다.¹⁶ 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

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

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 산란 길이 밀도(scattering length density, SLD), $j_1(x)=(\sin x - x \cos x)/x^2$ 으로 1차 구형 Bessel 함수이다. 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 알아보는데 유용한 정보를 제공한다.¹⁸ 미셀 반경(R_{mic})이 식 (2)에서 사용한

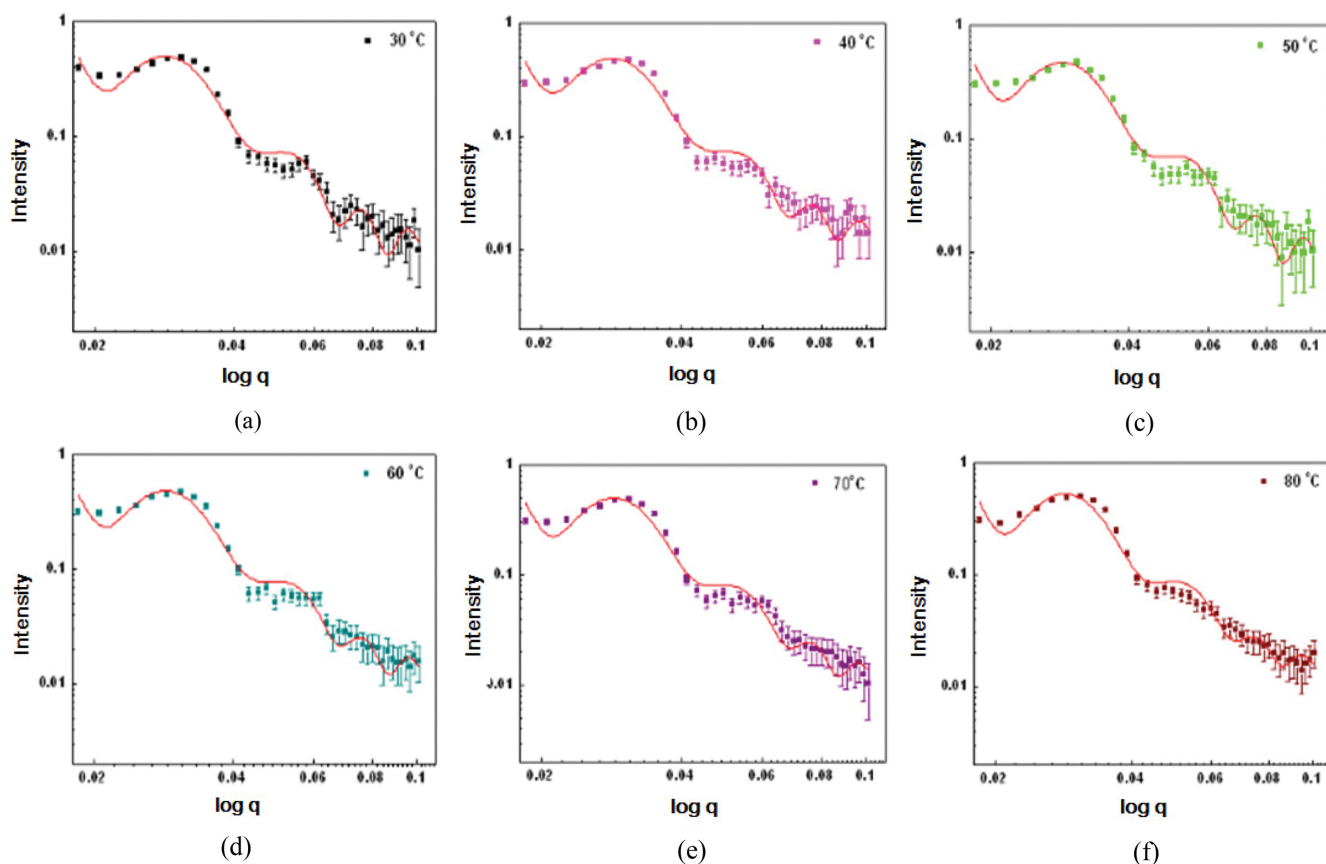


Figure 1. SANS data and fits using the hard-sphere structure factor in combination with the form factor of a core-shell model (solid line) for dPS-*b*-PEO/D₂O system at (a) 30 °C; (b) 40 °C; (c) 50 °C; (d) 60 °C; (e) 70 °C; (f) 80 °C.

R_2 와 동일하다고 생각하고 미셀간의 공간적 상호작용을 hard sphere interaction potential을 근거로 하여 접근하면 $S(q)$ 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹⁹

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24\phi G(2qR_{mic}, \phi)/(2qR_{mic})} \quad (3)$$

여기서, G 는 $x=2qR_{mic}$ 의 함수이며 ϕ 는 미셀의 부피 분율이다. 미셀 구조에 대한 구체적인 정보를 얻기 위한 접근방법은 본 연구와 같은 시스템을 대상으로 25 °C부터 45 °C까지의 온도 영역에서 미셀의 구조 변화를 보고하였던 이전 논문²⁰ 상세하게 설명되어 있다.

Figure 1은 온도에 따른 전형적인 SANS 데이터와 코어-셀 모델의 form factor와 hard-sphere structure factor를 결합하여 맞춤형 산란 곡선을 보여준다. dPS-*b*-PEO/D₂O 시스템에서 매질(D₂O)과 코어(dPS)의 SLD는 각각 $6.40 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 과 $6.42 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 로 거의 차이가 없다. 반면에, 셀의 구성 성분인 PEG의 SLD는 $0.64 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 로 D₂O와 dPS에 비하여 매우 작다. 따라서 dPS-*b*-PEO/D₂O 시스템은 뚜렷한 셀의 산란 대비를 가지기 때문에 코어를 중수소화하지 않은 시스템에 비하여 상대적으로 두드러진 다중 산란 피크를 보여준다. 산

란 피크가 다중으로 뚜렷하게 나타날 경우에는 상대적으로 높은 신뢰도를 가지는 맞춤 인자 조합이 기대되기 때문에 본 시스템은 미셀의 구조, 특히 코로나 구조의 온도 의존성을 조사하는데 매우 이상적인 시스템이라 할 수 있다.

Figure 2는 SANS 데이터에 대한 곡선 맞춤으로부터 얻은 응집수(micelle aggregation number, N_{agg}), R_1 , 셀 두께($R_2 - R_1$)와 코로나를 구성하고 있는 PEO의 부피 분율(α_2)의 온도의 의존성을 보여준다. 온도가 25 °C에서 45 °C로 증가함에 따라서 미셀 응집수는 ~5% 정도 증가하였으며, 셀 두께는 6.2 nm에서 5.8 nm로 감소하였다. 온도가 증가하면 PEO 블록의 친수성은 감소한다. 친수성 감소는 PEO 블록의 수화 수준을 떨어뜨려 단위 PEO 블록 당 감쌀 수 있는 코어 면적을 감소시킨다. 이를 보완하고자 응집수가 증가한 것이다. 또한 친수성의 감소로 인하여 코로나 내의 PEO 부피 분율이 0.15에서 0.17로 증가하였으며, 셀 두께의 감소가 나타났다. PEO의 반복 단위인 CH₂CH₂O의 분자 부피($69.5 \text{ \AA}^3$)와 D₂O의 분자 부피($30.1 \text{ \AA}^3$)를 고려하면, 온도가 25 °C에서 45 °C로 증가함에 따라서 코로나 내의 PEO 부피 분율이 0.15에서 0.17로 증가하였다는 것은 친수성을 나타내는 CH₂CH₂O 그룹당 수화된 D₂O 분자의 수가 대략 13에서 11 수준으로 감소하였다는 것

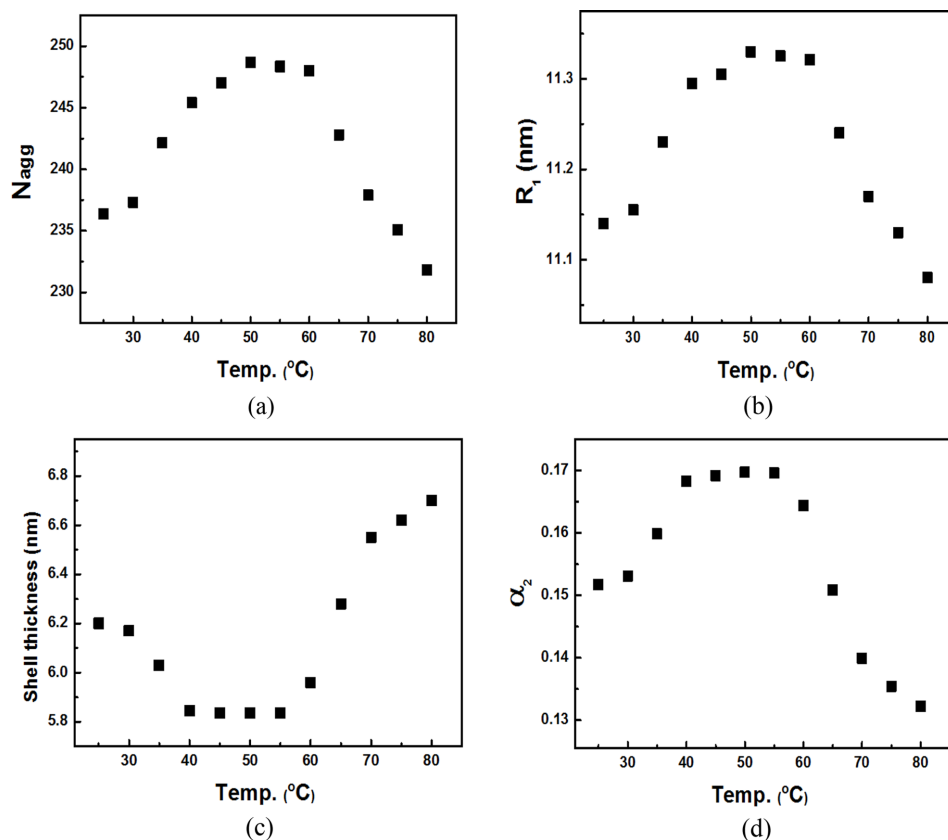


Figure 2. Temperature dependence of (a) the micelle aggregation number, N_{agg} ; (b) the core radius, R_1 ; (c) the shell thickness; (d) the volume fraction of PEO in the corona of the micelle, α_2 .

을 의미한다. 여기서 주목할 것은 고온부에서의 미셀 구조 변화이다. 55 °C 이상에서는 온도 증가에 따라서 응집수의 감소와 함께 셀 두께가 증가하였다. 셀 두께의 증가는 미셀간에 응집이 나타나서 맞춤 모델이 부정확해졌기 때문이라 생각할 수도 있다. 그러나 본 연구에서 사용한 dPS-*b*-PEO는 PEO 블록의 분자량이 6500으로 비교적 작아서 사슬 얽힘에

의한 응집이 일어나기 어렵기 때문에 고온부에서 나타나는 셀 두께 증가를 단순히 곡선 맞춤의 오류라 볼 수는 없다. 본 연구에서는 우리가 알고 있는 범위 하에서 처음으로 관찰된 이와 같은 현상, 즉 55 °C 이상의 온도 영역에서 온도 증가에 따라서 PEO 블록으로 구성된 셀의 두께가 증가하는 현상에 대한 신뢰성을 확인하고자 세 차례 걸쳐 반복 실험과 곡선

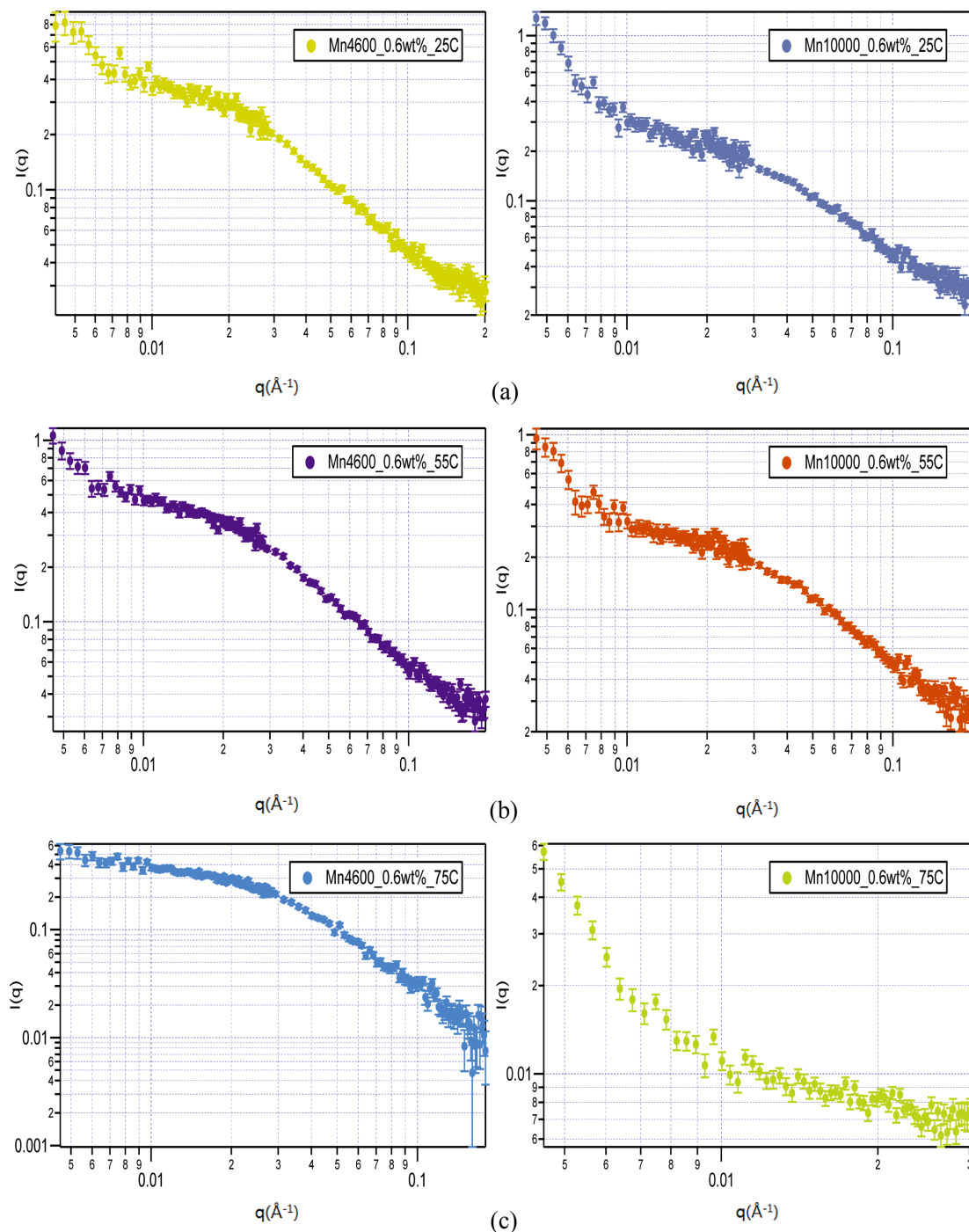


Figure 3. SANS data for PEO/D₂O system at (a) 25 °C; (b) 55 °C; (c) 75 °C. M_n of PEO = 4600 (left side) and 10000 (right side).

맞춤을 실시하였는데, 매번 같은 결과가 얻어졌다.

고분자는 긴 사슬의 두 끝이 합쳐진 상태, 즉 사슬이 둥그렇게 된 상태가 일어날 수 있는 확률이 가장 높은 상태이다.²¹ 외부적 힘으로 고분자 사슬의 두 끝을 떨어지게 하면 사슬은 보다 더 큰 확률적 상태가 되려고 하는 열역학적 요구로 인하여 원형을 지향하려는 수축력이 생긴다. 온도를 올리면 분자 사슬의 열운동 증가로 인하여 일반적으로 이러한 수축력은 약화된다. 이는 고온 영역에서 일어나는 분자 사슬의 활발한 열운동이 셀 구조에 지배적인 영향을 미칠 가능성이 있음을 시사한다. 결론적으로 PEO 블록을 포함하는 양친매성 블록공중합체 미셀의 셀 두께는 온도 증가에 따라서 처음에는 친수성 감소에 따른 비용매화로 감소하였으나, 고온 영역에서는 온도 상승에 따른 PEO 사슬의 열운동성 증가가 셀의 두께 변화를 주도하여 셀 두께가 다시 증가하였다고 해석할 수 있다. 이러한 해석의 당위성을 확인하고자 PEO/D₂O 시스템을 대상으로 온도에 따른 PEO 분자의 사슬 반경 변화를 SANS로 조사하였다.

Figure 3은 분자량이 각각 4600과 10000인 두 종류의 homo-PEO를 중수에 0.6 wt% 농도로 용해시킨 PEO/D₂O 시스템의 SANS 측정 결과이다. 측정은 셀 두께에 있어서 확연한 차이를 보이는 온도(25, 55 및 75 °C)에서 실시하였으며, 데이터는 Guinier plot을 사용하여 분석하였다.²² 참고로 0.3 wt% 농도의 용액으로부터는 노이즈 대비 신호 강도가 약해 데이터를 얻지 못했다. $I(q)$ vs. q 로 얻어진 데이터를 $\ln[I(q)]$ vs. q^2 로 변환한 다음에 $q=0.01\sim0.04$ 범위의 low q 영역에서 기울기 값을 구하고, 이를 관계식 (4)에 적용하여 관성 반경(radius of gyration, R_g)을 계산하였다.

$$\ln[I(q)] = \ln[I_0] - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (4)$$

Figure 4는 25, 55 및 75 °C에서의 관성 반경 값으로 PEO 분자 사슬이 55 °C에서 최소의 관성 반경을 보여준다. 저온 영역에서 PEO 사슬은 상대적으로 분자의 열운동이 활발하지 못한 상태이나 친수성이 높아 분자 사슬에 보다 많은 물 분자가 수화됨으로써 큰 값의 관성 반경을 가진다. 즉 55 °C 이하의 온도에서는 온도 증가에 따른 친수성 감소 및 이와 수반된 탈수(dehydration) 현상으로 인해 PEO 사슬의 관성 반경이 온도에 따라서 감소하였다. 반면에, 고온 영역에서는 온도 상승에 따른 열운동 증가가 수용액 내 PEO 사슬의 형태를 주도적으로 지배함으로써 관성 반경이 다시 증가하였다고 추론된다. 이러한 결과는 PEO 블록을 포함하는 양친매성 블록공중합체 미셀의 셀 두께 변화에 대한 온도 효과를 설명할 수 있는 실증적 근거라 생각된다. 여기서, 한 가지 언급할 사항은 Guinier plot으로 구한 관성 반경 값의 신뢰도에 관한 것이다. 관성 반경은 다른 분석방법인 Zimm plot으로도 구할 수 있는데, 일반적으로는 Guinier plot으로 구한 값이 Zimm

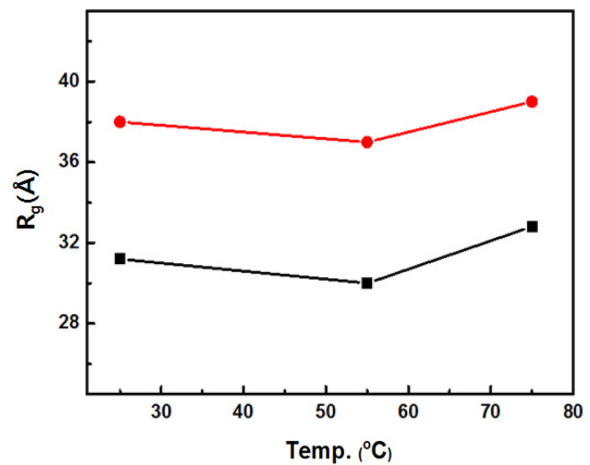


Figure 4. Radius of gyration of PEO as a function of temperature. M_n of PEO=4600 (■) and 10000 (●).

plot으로 구한 값과 상이한 경우에는 그 결과의 신뢰성이 의심된다고 알려져 있다. 따라서 Guinier plot 결과에 대한 높은 신뢰성을 확보하기 위해서는 앞으로 Zimm plot에 의한 보충적 분석이 요구된다.

친수성 PEO 블록과 여타의 소수성 블록이 결합된 양친매성 블록공중합체 미셀 시스템에서는 통상 졸-젤 상전이 현상이 관찰된다. 졸-젤 상전이 이론에 따르면 온도 증가에 따라서 소수성 상호 인력이 점차 커지고, 그 결과로 미셀이 서로 응집하여 시스템이 안정된 망상구조를 가짐으로써 저온부에서 졸에서 겔로의 전이가 일어난다고 한다.²³⁻²⁵ 한편, 온도를 더 상승시키면 겔에서 졸로의 재 전이가 일어나는데, 이에 대한 이론으로 대표적인 것은 PEO 용해도에 대한 온도 효과로 인해 미셀의 셀이 수축하여 상호 연결된 망상구조가 깨짐으로써 겔로부터 졸로의 재전이가 일어난다는 이론이다.²⁶ 또 한 가지는 미셀 구조가 구형에서 실린더로 변화하여 미셀의 충전 제약(packing constraints)이 풀림으로써 겔로부터 졸로의 재전이가 일어난다는 이론이다.²⁷ 두 번째 이론을 염두에 두지 않는다면 본 연구 결과는 첫 번째 이론에 오류가 있을 개연성이 있다는 사실을 알려준다. 다시 말해, 고온부에서의 gel-to-sol 전이 현상은 기존의 이론처럼 PEO 블록의 친수성 감소에 의한 탈수 및 셀 수축으로 인해 나타난 것이 아니라 PEO 분자 사슬의 활발한 열운동에 의한 셀 팽창 및 이와 수반된 수화도 증가의 결과로 나타난 것이라 해석할 수 있다.

결론

dPS-*b*-PEO 미셀의 구조에 대한 온도 영향을 조사하였다. 저온 영역에서는 온도 증가에 따른 친수성 감소 및 이와 수반된 탈수로 인해 셀이 수축하였다. 반면에, 55 °C 이상의 고온 영역에서는 PEO 사슬의 활발한 열운동이 수화 수준을 주도

적으로 지배함으로써 젤이 다시 팽창하였다고 사료된다. 이러한 실험 결과는 친수성 PEO 블록과 여타의 소수성 블록이 결합된 양친매성 블록공중합체 미셀 시스템에서 나타나는 gel-to-sol 전이 현상을 설명하는데 유용하게 활용될 수 있으리라 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 인하대학교 교내 일반교수연구비 지원사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Malmsten and B. Lindman, *Macromolecules*, **25**, 5440 (1992).
2. Y. Zhao, L. Y. You, Z. Y. Lu, and C. C. Sun, *Polymer*, **50**, 5333 (2009).
3. L. Zhang, H. Shen, and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **30**, 1001 (1997).
4. E. S. Gil and M. Hudson, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1173 (2004).
5. K. Kataoka, A. Harada, and Y. Nagasaki, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **64**, 37 (2012).
6. G. Gaucher, M. H. Dufresne, V. P. Sant, N. Kang, D. Maysinger, and J. H. Leroux, *J. Control. Release*, **109**, 169 (2005).
7. A. Rösler, G. W. M. Vandermeulen, and H. A. Klok, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **64**, 270 (2012).
8. K. Dayananda, G. He, D. K. Park, T. G. Park, and D. S. Lee, *Polymer*, **49**, 4968 (2008).
9. Y. M. Chung, K. L. Simmons, A. Gutowska, and B. Jeong, *Biomacromolecules*, **3**, 511 (2002).
10. M. Tempel, G. Isenberg, and E. Sackmann, *Phys. Rev. E*, **54**, 1802 (1996).
11. S. J. Bae, M. K. Joo, Y. Jeong, S. W. Kim, W. K. Lee, Y. S. Sohn, and B. Jeong, *Macromolecules*, **39**, 4873 (2006).
12. B. Jeong, S. W. Kim, and Y. H. Bae, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **64**, 154 (2012).
13. P. Bhargava, Y. Tu, J. X. Zheng, H. Xiong, R. P. Quirk, and S. Z. D. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1113 (2007).
14. H. Desai, D. Varade, V. K. Aswal, P. S. Goyal, and P. Bahadur, *Eur. Polym. J.*, **42**, 593 (2006).
15. G. J. Brown, R. W. Richards, and R. K. Heenan, *Polymer*, **42**, 7663 (2001).
16. J. Teixeira, *J. Appl. Cryst.*, **21**, 781 (1998).
17. S. H. Chen, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **37**, 351 (1986).
18. G. V. Schulz, *Z. Physik. Chem.*, **43**, 25 (1939).
19. K. Mortensen and J. S. Pedersen, *Macromolecules*, **26**, 805 (1993).
20. B. Y. Kang, M. J. Chol, K. H. Hwang, K. H. Lee, and B. S. Jin, *Polym. Korea*, **33**, 485 (2009).
21. W. D. Callister, Jr., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, Von Hoffmann Inc., Danvers, 2004.
22. A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays*, Wiley, New York, 1955.
23. B. Jeong, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *Macromolecules*, **32**, 7064 (1999).
24. Y. M. Chung, K. L. Simmons, A. Gutowska, and B. Jeong, *Biomacromolecules*, **3**, 511 (2002).
25. K. Nishinari, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 1093 (1997).
26. D. S. Lee, M. S. Kim, H. J. Lee, and I. Park, *Macromolecules*, **22**, 587 (2001).
27. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **2**, 1525 (1976).