

## PVDF/MWNT 하이브리드의 제조와 특성

김일환, 이종현, 정영규  
 금오공과대학교 신소재시스템공학부

### Preparation and Characteristics of PVDF/MWNT Hybrids

Il-Hwan Kim, Jong Hyun Lee, Young Gyu Jeong  
 School of Advanced Materials and Systems Engineering,  
 Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

#### 1. 서론

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)는 섬유형성고분자재료 중에서 매우 우수한 압전성 및 초전성을 가지는 강유전체로써 축전기, 비휘발성 메모리, 변환기, 작동기, 센서, 전기광학 변조기 등에서 금속과 무기재료가 갖지 못하는 유연성이 요구되는 재료로 이용될 수 있기 때문에 이에 대해 많은 관심이 고조되고 있다. PVDF는 결정화조건에 따라  $\alpha$ -형,  $\beta$ -형,  $\gamma$ -형 그리고  $\delta$ -형의 결정상을 형성한다.<sup>1,2</sup> 특히 이들 결정 중에서  $\beta$ -형과  $\gamma$ -형 결정이 강유전성을 나타내며, 그 중에서  $\beta$ -형 결정이  $\gamma$ -형 결정보다 우수한 강유전성을 나타낸다. 그러나 일반적인 용융결정화 조건에서는 결정화속도가 빠른  $\alpha$ -형 결정이 주로 생성되는 반면  $\beta$ -형 결정은  $\alpha$ -형 결정을 연신 및 고온에서 열처리하거나,<sup>3,4</sup> PVDF와 다른 고분자와의 블렌드, PVDF 구조를 기본으로 하는 다양한 랜덤공중합체에 대해서 형성됨이 보고 되었다. 최근 본 연구실에서는 PVDF와 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube, 이하 MWNT)의 나노복합재료에 대해서 일반적인 용융결정화조건에서 MWNT의 기핵제 역할에 의해  $\beta$ -형 결정이 형성될 수 있음을 발견하였다. 본 연구에서는 다양한 함량의 MWNT을 갖는 PVDF/MWNT 나노복합체 필름을 제조하여  $\beta$ -형 결정 형성에 대한 결정화거동과 기구등의 구조특성을 X-선 회절과 시차주사열량계를 이용하여 체계적으로 고찰하고자 한다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 재료 및 PVDF/MWNT 나노복합체 제조

PVDF는 Scientific Polymer Products Inc.에서 구입한 평균분자량 530,000 g/mol의 단일중합체를 사용하였으며, MWNT는 일진나노텍(주)에서 구입한 CM-95(직경: 10~15 nm, 길이: 10~20  $\mu$ m)를 사용하였다. PVDF와 MWNT의 용액혼합을 위한 용매로는 Dimethylformamide (DMF)를 사용하였다. PVDF/MWNT 나노복합체는 PVDF 10 g과 다양한 함량(0.0~16.7 wt%)의 MWNT를 각각 DMF 200 ml에 첨가하여 혼합한 후 1시간 동안 초음파 처리하여 분산시키고 증류수를 이용해 PVDF/MWNT 복합물을 침전시킨 다음 여과하여 24시간이상 진공 건조시키므로써 제조하였다. 제조된 PVDF/MWNT 나노복합체 시료들은 190  $^{\circ}$ C의 가열프레스에서 3분간 녹인 후 0 $^{\circ}$ C, 50 $^{\circ}$ C 및 130 $^{\circ}$ C의 다양한 온도에서 30~60분 동안 등온결정화시켰다.

##### 2.2. PVDF/MWNT 나노복합체의 특성분석

다양한 온도에서 등온결정화한 PVDF/MWNT 나노복합체 필름에서 형성된 결정구조 분석은 Cu-K $\alpha$ 의 광각 X-선 회절장치(Rigaku X-ray diffractometer)를 사용하여 2 $^{\circ}$ /min의 속도로 분석하였다. 나노복합체의 용융 및 결정화거동은 시차주사열량계를 사용하여 -90~200 $^{\circ}$ C 온도 범위에서 10 $^{\circ}$ C/min의 승온 및 냉각속도로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 PVDF와 다양한 함량의 MWNT를 갖는 PVDF/MWNT 나노복합체를 50°C에서 등온결정 화시킨 필름시료들의 광각 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다. PVDF는 2θ가 17.7, 18.3, 19.9, 26.6°에서의 회절피크를 나타내었다. 이들은 각각 α-형 결정의 (100), (020), (110), (021)면에 의한 특성 회절피크이다. 따라서 순수한 PVDF에서는 α-형 결정만이 형성됨을 알 수 있었다. 한편 PVDF/MWNT 나노복합체 필름에서 MWNT의 함량이 증가함에 따라 2θ=20.3°의 회절피크의 강도가 증가함을 볼 수 있는데 이는 β-형 결정의 (110)과 (200)면의 회절에 의한 것이다. 한편 그림 1의 X-선 회절패턴으로부터 시료들의 결정화도 [ $X_c = (A_{\alpha} + A_{\beta}) / (A_{\alpha} + A_{\beta} + A_n)$ ], 여기서  $A_{\alpha}$ ,  $A_{\beta}$ ,  $A_n$ 는 X-선 회절패턴에서 각각 α-형 결정, β-형 결정, 비정형 영역에 해당하는 면적)를 구하였을 때, PVDF와 모든 PVDF/MWNT 나노복합체에 대해서 MWNT의 함량에 상관없이 약 40% 정도의 일정한 결정화도를 가짐을 알 수 있었다(그림 2). 한편 이러한 일정한 결정화도에 있어서 β-형 결정의 분율 [ $X_{\beta} = (A_{\beta}) / (A_{\alpha} + A_{\beta})$ ]은 나노복합체에서 MWNT 함량이 증가할수록 점차 증가하고, MWNT 함량이 16.7wt%일때 전체 결정의 약 33%가 β-형 결정임을 알 수 있었다. 한편 PVDF와 다양한 MWNT 함량의 나노복합체를 190°C의 용융상태로부터 -10°C/min의 냉각속도로 강온시켰을 때, 용융결정화 온도는 MWNT 함량이 증가함에 따라 높은 온도에서 나타남을 관찰하였다. 이것은 MWNT가 기핵제 역할을 함으로써 PVDF의 결정화 속도뿐만 아니라 결정구조발현에도 영향을 미친다고 해석할 수 있다.

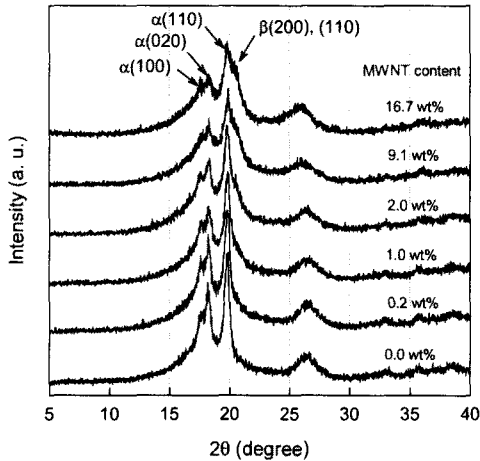


Figure 1. X-ray diffraction patterns of PVDF and PVDF/MWNT nanocomposite films melt-crystallized isothermally at 50 °C.

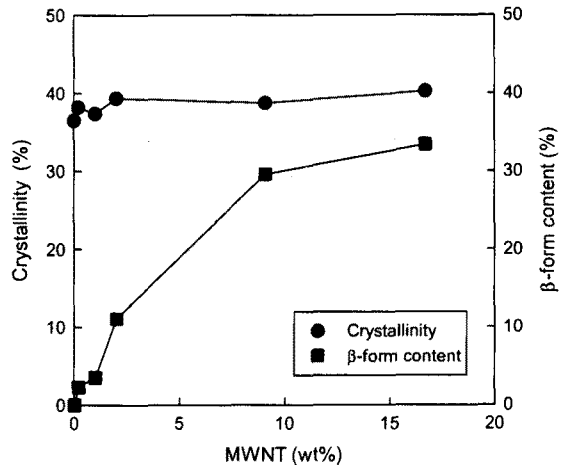


Figure 2. Crystallinity and β-form content in PVDF and PVDF/MWNT nanocomposite films melt-crystallized isothermally at 50 °C.

### 4. 참고문헌

- [1] Hurmila, S.; Stubb, H.; Pittanen, J.; Landenpera K.; Pentinen, A., *Ferroelectrics* **1991**, 115, 267 .
- [2] Nalwa, H. S. *Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications*; Marcel Dekker: New York, 1995.
- [3] Hasegawa, R.; Takahashi, Y.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. *Polym. J.* **1972**, 3, 600.
- [4] Benz, M.; Euler, W. B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 22, 699.