

## 원자력간 현미경을 이용한 Poly(vinylidene fluoride)계 고분자 블렌드의 표면 모폴로지 연구

이 원 기 · 박 찬 영\* · 조 원 제 · 하 창 식†

### Surface Morphology of Blends Containing Poly (vinylidene fluoride) on the Basis of Atomic Force Microscopy

Won-Ki Lee, Chan-Young Park\*, Won-Jei Cho, and Chang-Sik Ha†

#### 요 약

Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)를 포함하는 고분자 블렌드 필름의 표면층의 모폴로지를 원자력간 현미경과 시차 주사열량계 측정을 토대로 연구하였다.  $\alpha$  및  $\gamma$ 형 결정상을 가진 PVDF는 Poly(methyl methacrylate)(PMMA) 및 가수분해된 PMMA(carboxyl content :14wt%)와의 블렌딩에서 표면층은 PVDF의 결정상만으로 이루어져 있음을 확인하였다. 그러나 PMMA의 가수분해율이 증가함에 따라 표면 자유에너지의 차이도 증가함에도 불구하고 가수분해된 PMMA의 존재를 확인하였다. 이러한 결과는 표면층에서의 낮은 표면 자유에너지 성분인 PVDF의 농축 정도는 자유에너지 차보다 상호작용력의 크기에 밀접히 관련되어 있음을 알 수 있었다. 한편, carboxyl group의 도입은 PVDF와 PMMA의 상용성을 저해하는 것으로 밝혀졌다.

#### ABSTRACT

Surface morphology of [poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate)] (PVDF/PMMA) was investigated on the basis of atomic force microscopy and differential scanning calorimeter measurements. The surface of (PMMA/PVDF) and (H14-PMMA/PVDF) blend films was fully composed with PVDF crystals. Although the difference of surface free energy between PMMA and PVDF is increased with increasing carboxyl group content in PMMA, however, in the case of (H24-PMMA/PVDF) blend film surface, the existence of aggregated H-PMMA was observed. It was found that the degree of surface enrichment of the blend is more affected by the magnitude of intermolecular interaction than the surface free energy difference. Besides, the introduction of carboxyl group for miscible (PVDF/PMMA) blend decreased the miscibility in the blend.

• 2000년 10월 23일 접수(received on October 23, 2000), 2000년 11월 17일 채택(accepted on November 17, 2000)

• 부산대학교 고분자공학과(Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea).

\* 부경대학교 고분자공학과(Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail; csha@pnu.edu

## 1. 서론

Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)는 기계적 강도 및 내환경성이 우수하나 투명성이 우수하지 못하고 저굴절률로 인하여 광학재료로서의 응용성에 한계성을 가지고 있다. 그러나 PVDF는 강한 극성그룹인 C-F 결합을 가지고 있어 쌍극자가 b축 방향에 일축방향으로 성장한 β형 결정이 생성되기 때문에 큰 고유의 복굴절과 유전율을 가진다.<sup>[1]</sup> 따라서 투명화가 이루어지면 편광을 제어하는 박막 디바이스재료로 응용 가능하기 때문에 많은 주목을 받고 있다. 지금까지 PVDF의 결정행태의 제어를 위한 제조조건 및 투명성 증대를 위해 PVDF를 포함하는 블렌드에 관한 많은 연구가 보고되어 있다. 특히, 용액주형으로 제조된 블렌드의 투명성이 고분자 성분간의 상용성과 밀접히 관련되어 있음은 주지의 사실이다. 결정성 고분자를 포함하는 2성분 고분자 블렌드의 열역학적 상호작용에 대한 정량적 정보를 얻기 위하여 블렌드의 melting temperature( $T_m$ ) 거동으로부터 Nishi-Wang은 다음 식을 제안하였다.<sup>[2]</sup>

$$T_m^c - T_m = -T_m^c \frac{B \cdot V_{2u}}{\Delta H_{2u}} \phi_1^2 \quad (1)$$

여기서 ( $\Delta H_{2u}/V_{2u}$ )는 순수결정성분의 단위부피당 용융잠열이며 B는 성분간 상호작용 파라미터,  $\phi_1$ 은 무정형 성분의 부피분율을 나타낸다.  $T_m^c$ 과  $T_m$ 는 각각 순수 결정성분 및 블렌드의  $T_m$ 을 나타낸다.

한편, 표면 및 계면의 연구가 기능성 재료개발의 기초적인 위치를 차지하고 있는 것은 여러 분야, 예를 들어 마찰성, 마모성, 접착성, 윤활성, 투과성, 생체적합성 등의 기능성을 나타내는 데 있어서 중요한 역할을 수행하고 있는 때문이다.<sup>[3-5]</sup> 고전적인 표면화학에서는 고체 표면은 아주 단단하여 분자운동성이 낮으며 평형 상태에 있는 것으로 간주되었다. 이러한 정의는 일부

고체에는 타당하나 일반적인 고분자 고체까지는 확대할 수 없다. 고분자재료의 표면은 주위 환경에 상응하여 열역학적으로 안정한 표면구조를 형성하며 유리전이 및 다른 분자운동온도 영역과 밀접하게 관련되어 있다. 따라서, 기능화된 표면을 제조하기 위해서는 표면구조의 제어가 필수적이다. 한편, 1982년 Binning등<sup>[6]</sup>에 의해 개발된 원자력간 현미경 (Atomic force microscopy, AFM)은 침계와 도전성 시료 표면 사이의 터널전류를 측정하여 표면의 미세구조를 관찰하는 주사터널 현미경(scanning tunnelling microscopy)의 측정 시료의 제약성을 극복하고 고분자 등의 다양한 시료에 대한 원자수준의 분해능 및 3차원적 화상 형성능력은 종래의 전자현미경에 비해 훨씬 우수하여 AFM 및 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC) 측정으로부터 PVDF를 포함하는 고분자 블렌드의 상용성 및 필름 표면의 모폴로지 특성을 밝히는 것을 목적으로 한다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 연구에 사용된 고분자들의 물성을 Table 1에 나타내었다. 부분 가수분해된 PMMA(H-PMMA)를 얻기 위해 실온에서 96% 황산에 PMMA를 녹여 일정시간 동안 교반한 뒤, 반응물을 얼음/물 혼합물에 침전시켰다. 용액 내의 잔류 무수물을 제거하기 위하여 pH가 7이 될 때까지 KOH를 첨가하고, 373K까지 승온시킨 뒤 1시간 동안 유지시킨 후 실온으로 냉각시켰다. 얻어진 최종 생성물은 증류수로 3회 세척하였다. 자세한 합성경로는 다른 문헌에 보고되어져 있다.<sup>[7]</sup> PMMA의 가수분해율은 <sup>1</sup>H-NMR(Bruker 400MHz) 측정으로부터

Table 1. Materials used in this study

Polymer	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_g/K$	$T_m/K$	$\gamma_{sv}$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	120000	2.00	390		42.6
Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)	320000	2.10		425( $\alpha$ ) 433( $\gamma$ )	26.0

평가하였다. 14, 24mol%의 가수분해된 PMMA는 이후 각각 H14-PMMA 및 H24-PMMA로 표기한다. 블렌드 필름은 공용매로서 *N,N*-dimethylacetamide를 사용하여 용액주형방법으로 제조하였다. 특별한 언급이 없는 한 블렌드의 조성은 50/50 중량비를 의미한다. 블렌드의 표면농축 특성을 이해하기 위하여 접촉각 측정으로부터 얻어진 data로부터 Owens식<sup>[8]</sup>을 이용하여 각 고분자의 표면 자유에너지를 계산하였다. H14-PMMA 및 H24-PMMA의 표면 자유에너지는 각각 43.6 및 44.4 mN · m<sup>-1</sup>였다.

## 2.2 블렌드 필름의 특성 평가

PVDF계 블렌드의 상용성을 측정하기 위해 DSC (Perkin-Elmer DSC 7)를 이용하여, 10K · min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 질소기류하에서 블렌드 내의 PVDF의 T<sub>m</sub> 거동을 측정하였다. 또한, 블렌드 필름의 표면모폴로지를 평가하기 위하여 AFM 측정을 행하였다. 측정은 SPI

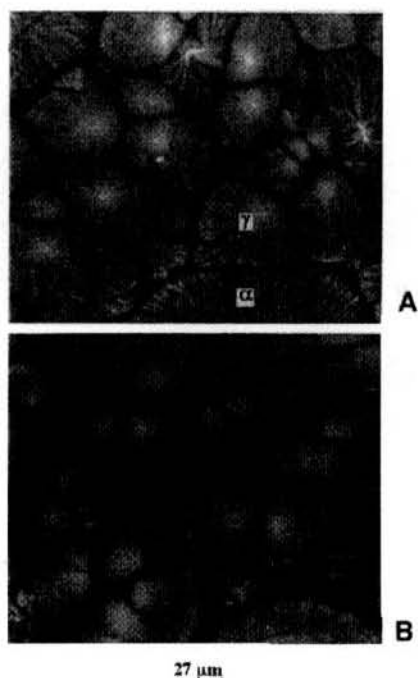


Figure 1. AFM topographic images of PVDF homopolymer film. A : as-cast, B : after annealing at 425 K for 10 min.

3700 분석모드로서 SFA 300(Seiko Industry Co. Ltd.)을 이용하여 대기 중에서 온도 295 K, 척력영역에서 스프링 정수가 0.021nN인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>제 침체를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

일반적으로 고분자 블렌드와 같은 다성분 고분자계의 표면은 낮은 표면 자유에너지 성분이 공기/고분자 간의 계면 자유에너지를 최소화하기 위해 표면에 농축된다고 알려져 있다.<sup>[9], [10]</sup> 또한, 분광학적인 방법에 의해, 반결정성 고분자 필름의 표면에서 벌크보다 높은 결정화도가 관찰된다는 사실이 알려졌다.<sup>[11]</sup> 일반적으로 결정성 고분자의 결정형태의 직접적인 관찰은 주로 편광현미경법을 이용하나 편광현미경의 특성상 고비율에 대한 한계성을 가지고 있다. 한편, IR 및 wide angle X-ray diffractometer 측정으로부터 본 연구에 사용된 PVDF는  $\alpha$  및  $\gamma$ 형 결정으로 이루어져 있음을 확인하였다. Figure 1은 PVDF의 용액주형필름 및 425K에서 10분 동안 열처리한 필름의 AFM image이다. AFM image로부터 필름 표면층에 존재하는 PVDF의 dendrite  $\alpha$  및  $\gamma$  spherulite 결정들을 관찰할 수 있으며 열처리 실험에 의해 dendrite  $\alpha$  결정상이 낮은 온도에서 용융됨을 확인하였다. 이러한 사실은  $\gamma$ 형 결정상이  $\alpha$ 형 결정상보다 높은 T<sub>m</sub>을 가진다는 결과와 일치한다.<sup>[12]</sup> PVDF계 2성분 고분자 블렌드들의 상용성을 평가하기 위하여 DSC

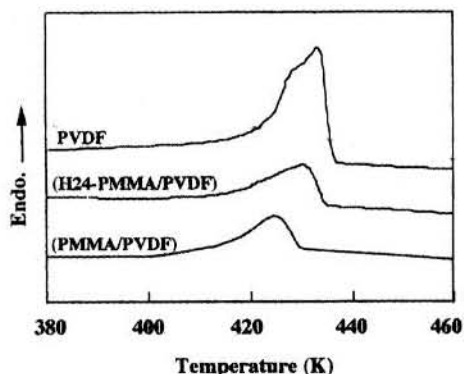


Figure 2. DSC thermograms for PVDF homopolymer, (PMMA/PVDF 50/50 w/w) and (H24-PMMA/PVDF) blends.

**Table 2.** Interaction parameter calculated by eq. 1 and  $T_m$  behavior of  $\gamma$  phase of PVDF for various polymer blends

Blend system	$T_m$ /K	B/cal cm <sup>-3</sup>	Crystalline phases
PVDF homopolymer	433	-	$\alpha, \gamma$
(PMMA/PVDF)	424	-2.53	$\alpha, \gamma$
(H14-PMMA/PVDF)	429	-1.13	$\alpha, \gamma$
(H24-PMMA/PVDF)	432	-0.28	$\alpha, \gamma$

를 이용하여 PVDF의  $T_m$  거동을 측정하였다. Figure 2는 (PMMA/PVDF 50/50w/w) 및 (H24-PMMA/PVDF 50/50w/w) 블렌드 내에서의 PVDF의  $T_m$  거동을 나타낸다. 상용계인 (PMMA/PVDF) 블렌드의 경우, (H24-PMMA/PVDF) 블렌드에 비해 보다 명확한 PVDF  $T_m$ 의 감소를 보인다. 이러한 거동은 H-PMMA 내의 carboxyl group이 (PMMA/PVDF)의 상용성을 저해하는 것을 의미한다.

Table 2는 PVDF계 고분자 블렌드의 PVDF의  $T_m$  거동으로부터 (1) 식을 이용하여 계산된 interaction parameter, B를 요약하여 나타내었다. PVDF의  $V_{2u}$  및  $\Delta H_{2u}$ 는 다른 문헌에 보고된 값을 인용<sup>[13]</sup>하였고 블렌드의 중량분율은 group contribution 방법을 이용하여 부피분율로 보정하였다.<sup>[14]</sup> (PMMA/PVDF) 블렌드계에 대해 carboxyl group의 도입은 블렌드 내의 PVDF  $T_m$ 의 증가(B의 증가)를 야기시키므로 블렌드의 상용성을 저해하는 것으로 이해된다. 한편, (H14-PMMA/PVDF) 및 (H24-PMMA/PVDF) 블렌드의  $T_m$  거동으로부터 계산된 B값을 이용하여 다음 식으로부터 H-PMMA unit 내의 poly(methacrylic acid)(PMAA)와 PVDF의

$B_{PVDF/PMMA}$  값을 계산할 수 있다.

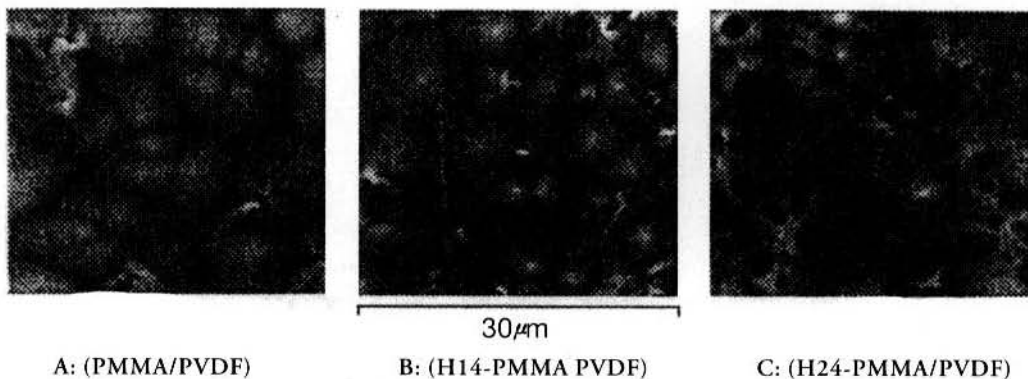
$$B_{PVDF/H-PMMA} = \phi \cdot B_{PVDF/PMMA} + (1-\phi) \cdot B_{PVDF/PMMA} - \phi \cdot (1-\phi) \cdot B_{PMMA/PMAA} \quad (2)$$

여기서  $\phi$ 는 H-PMMA 내의 carboxyl group 부피 분율을 나타낸다. 위의 식으로부터 다음 값을 얻었다.

$$B_{PVDF/PMMA} = 2.53 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$B_{PMMA/PMAA} = -5.68 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-3}$$

음의  $B_{PMMA/PMAA}$  값은 PMMA의 강한 상호작용력을 나타낸다. 반면 PVDF와 PMAA에 대한 양의  $B_{PVDF/PMMA}$ 는 성분상호간에 상용성이 없음을 의미한다. 이러한 해석은 AFM에 의해 보다 명확히 설명되어 진다. Figure 3은 (PMMA/PVDF), (H14-PMMA/PVDF) 및 (H24-PMMA/PVDF) 블렌드 필름의 AFM image를 나타낸다. AFM image로부터 PVDF 호모폴리머 및 블렌드 필름의 경우, 표면은 거의 PVDF의 결정으로 구성되어져 있으며 이러한 현상은 낮은 표면 자유에너지 성분으로 농축된



**Figure 3.** AFM topographic images of (PMMA/PVDF 50/50 w/w) (A), (H14-PMMA/PVDF 50/50 w/w) (B) and (H24-PMMA/PVDF 50/50 w/w) (C) blend films.

다<sup>10,11</sup>이는 사실을 잘 뒷받침해 준다. 이러한 결과로부터 AFM 관찰은 결정성과 무정형 고분자로 구성된 고분자 블렌드 필름의 표면 화학조성에 대해서도 유용한 정보를 제공할 수 있음을 나타낸다. 그러나 PMMA 내의 carboxyl group의 증가는 성분의 표면 자유에너지의 증가를 야기시킴에도 불구하고 (H24-PMMA/PVDF) 블렌드 표면에 존재하는 PVDF의 재결정 내의 defect로 작용한 H24-PMMA의 존재(어두운 부분)를 확인할 수 있다. 이러한 결과는 고분자 블렌드의 표면조성에 대한 열역학적인 해석(성분간의 표면 자유에너지의 차이의 증가에 따른 표면농축의 증가)에 위배된다. 이러한 현상은 PMMA 내의 carboxyl group의 함량이 증가함으로써 H-PMMA에  $T_g$  증가(mobility의 감소) 및 PVDF와의 상호작용력의 저하 그리고 H-PMMA의 강한 응집력에 기인하여, 표면층에 재형성되는 PVDF의 결정의 성장을 방해하는 것으로 이해할 수 있다. 즉, 고분자 표면조성은 근원적으로 표면 자유에너지로 설명될 수 있으나 표면농축 정도는 여러 가지 요소, 특히 성분상호간의 상호작용력에 크게 지배됨을 암시한다.

#### 4. 결론

PVDF를 포함하는 고분자 블렌드 필름의 표면층의 모폴로지를 AFM과 DSC 측정을 바탕으로 연구하였다. (PMMA/PVDF) 블렌드에 대한 carboxyl group의 도입은 PVDF와 PMMA와의 상용성을 저해하는 것으로 밝혀졌다. (PMMA/PVDF)와 (H14-PMMA/PVDF) 블렌드 필름의 표면은 낮은 표면에너지 성분인 PVDF와의 표면 자유에너지 차이를 증가시킴에도 불구하고 (H24-PMMA/PVDF) 블렌드 표면에서의 H24-PMMA domain의 존재는, 표면층에서의 낮은 표면 자유에너지 성분의 농축 정도는 블렌드 성분간의 자유에너지 차이보다 각 성분간의 상호작용력의 크기에 보다 밀접히 관련되어 있음을 알 수 있었다.

#### 감사의 말씀

본 연구는 기능성 분자 집합체 연구센터(CIMS, 포항공대) 및 BK21 사업의 지원을 받아 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

1. Y. Kojima, H. Sawata and A. Tanaka, *Kobunshi Ronbunshi*, 47, 347 (1990).
2. T. T. Wang and T. Nishi, *Macromolecules*, 8, 809 (1975).
3. H. R. Thomas and J. J. O' Malley, *Macromolecules*, 12, 323 (1979).
4. Y. Tezuka, A. fukushima, S. Matsui and K. Imai, *J. Colloid Interface Sci.*, 114, 16 (1986).
5. A. Takahara, N. J. Jo and T. Kajiyama, *J. Biomater. Sci.*, 1, 17 (1989).
6. G. Ginnig, C. F. Quate and C. G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 56, 930 (1986).
7. R. H. G. Brinkhuis and A. J. Schouten, *Macromolecules*, 25, 6173 (1992).
8. D. K. Owens and R. D. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1741 (1969).
9. G. F. Meters, B. M. DeKoven and J. T. Seitz, *Langmuir*, 8, 2330 (1992).
10. W. K. Lee, C. S. Ha, W. J. Cho, A. Takahara and T. Kajiyama, *Polymer*, 36, 1229 (1995).
11. W. Wu, S. K. Satija and C. F. Majkzak, *Polym. Commun.*, 32, 363 (1991).
12. W. M. Prest, Jr and D. J. Luca, *J. Appl. Phys.*, 49, 5042 (1978).
13. K. Nakagawa and Y. Ishida, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 11, 2153 (1973).
14. D. W. van Krevelen, "Properties of Polymers," Elsevier Scientific, Amsterdam, 1976, Chapter 4.