

Hybridization and Properties of Vinylidene Fluoride-Containing Polymers and SiO₂

설경일 · 조재환
건국대학교 섬유공학과

1. 서론

졸-겔 공정을 통한 유기/무기 재료간의 hybrid화에 관한 연구는 유기분자나 고분자를 무기 매트릭스 내에 분자규모로 혼입시킴으로써 새로운 특성을 갖는 재료의 개발을 가능하게 하기 때문에 최근 많은 연구자들의 관심이 집중되고 있다. 또한 hybrid 재료는 유기고분자의 가볍고 유연하며 파단일이 큰 특성과 세라믹의 우수한 내열성, 탄성, 표면경도, 투명성의 장점을 모두 살릴 수 있다. hybrid의 형성은 유기-무기 분자간의 결합력의 종류에 따라 크게 유기분자나 고분자를 무기 매트릭스 내에 물리적으로 혼입시키거나 이들이 서로 공유결합과 같은 화학적 결합에 의하여 이루어진다. 매트릭스로는 보통 무기산화물인 silica가 많이 사용되는데, 이는 tetraethyl orthosilicate 등의 가수분해와 축합반응에 의하여 형성된다[1,2].

hybrid 재료와 이의 응용은 다양하게 이루어질 수 있는데[3,4], 인장성질 향상을 위한 phenylene terephthalamide 공중합체-TMOS나 aramid-titania, 투명화를 위한 polyimide-silica, 방염을 위한 polyorganophosphazene-SiO₂ 등을 예로 들 수 있다. 특히, 전자·광기능을 갖는 유기-무기 hybrid 재료는 유연성, 박막형성 용이성, 미세복합 구조상의 형성과 같은 특징을 부여해 줄 수 있어 그 응용이 아주 유망하다.

본 연구자들은 강유전성 고분자인 vinylidene fluoride계 고분자와 SiO₂의 hybrid화를 통하여 고분자의 전기특성, 투명화 및 열적 특성의 향상을 목표로 연구해 오고 있다. 이번 발표에서는 VDF계 고분자와 SiO₂의 hybrid 형성과 이 때의 구조 및 열적 성질의 변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험

Poly(vinylidene fluoride), PVDF(Aldrich사)는 중량 평균분자량이 275,000이고 수 평균분자량이 107,000인 고분자를 시료로 사용하였으며, poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene), P(VDF-TFE) (Daikin Kogyo Co.)는 80/20 mol%의 랜덤 공중합체를 사용하였다. Tetraethoxy silane, TEOS는 Aldrich사의 순도 99 % 제품을 사용하였고, 촉매로는 순도 35%의 HCl을 이용하였다.

hybrid의 제조는 고분자와 용매 (PVDF:dimethyl formaldehyde, P(VDF-TFE): tetrahydrofurane)를 1:10 (g/ml)의 비율로 혼합하여 100°C에서 2시간 동안 잘 저어 주면서 균일한 용액으로 만들었다. 그 후 이 용액에 TEOS:H₂O:HCl:EtOH = 1:2:0.01:7 (mole%)의 비율로 이들을 첨가하여 24시간동안 교반하여 주었을 때 겔이 형성되었다. hybrid 필름은 얻어진 겔을 petri dish에 부어 상온에서 용매를 제거시킨 후 얻었다.

hybrid 필름의 구조 해석은 X-선 회절 측정장치(Rigaku사)와 FT-IR(JASCO사, 300E) 측정장치에 의하여 이루어졌다. 시료의 열적 특성은 시차열분석기(TA DSC 2010)을 사용하여 측정하였는데, 승온속도는 10°C/min로 하였으며, 결정화 거동은 용융한 후 상온으로 냉각시키면서 측정하였다. 또한 열적 안정성과 표면형태분석은 TGA와 SEM 측정으로 행하였다.

3. 결과 및 토의

PVDF와 TEOS는 반응 후 아주 투명한 hybrid PVDF 겔을 형성하였으며, 건조된 필름으로 만들어진 후에도 비교적 투명함이 보존되었다. 특히 SiO₂의 함량이 작을 경우에는 PVDF hybrid 겔의 투명함이 거의 그대로 지속되었다. 건조된 PVDF hybrid 필름은 SiO₂의 함량이 높을수록 단단하고 잘 깨지는 성질을 가졌으며 또한 필름의 표면 굽힘 성질이 우수하였다.

PVDF와 P(VDF-TFE) 필름에서의 SiO₂ 형성 확인을 위하여 FT-IR 측정을 하였다. Fig. 1은 PVDF-SiO₂의 FT-IR 측정 결과를 나타내고 있다. PVDF hybrid 시료의 경우 순수한 고분자 시료에서 보이지 않던 1072cm⁻¹과 460 cm⁻¹에서 IR 피크를 나타내었는데, 이는 각각 Si-O-Si의 비대칭 신축 진동과 Si-O-Si 굽힘 진동에 의한 것으로 생각된다[5]. 특히 SiO₂의 함유량이 증가할수록 이들 피크의 강도가 점점 증가하였으며, 또한 Si-OH 신축진동 모드에 의한 약 980cm⁻¹의 피크가 SiO₂의 함량 증가에 따라 피크의 강도 증가가 나타남과 동시에 피크의 위치가 조금씩 낮은 파장 쪽으로 이동하였다. 이는 SiO₂ network 말단에 존재하는 Si-OH들의 상호작용에 의한 것으로 보여진다. P(VDF-TFE)-SiO₂ 필름의 경우에는 1065~1070cm⁻¹에서 Si-O-Si 신장 모드가 나타났으며, 또한 960~980cm⁻¹에서 Si-OH 신장모드가 SiO₂의 함유량이 증가함에 따라 점점 뚜렷하게 나타났다.

hybrid 필름의 결정구조 해석은 X-선회절 측정을 통하여 이루어졌는데, PVDF-SiO₂의 경우 결정구조가 γ phase를 가짐을 알 수 있었다. DMF에 의한 PVDF 필름의 형성은 γ phase를 갖는 것으로 알려져 있어 hybrid화에 의한 결정구조의 변화는 나타나지 않음을 알 수 있었다. 또한 P(VDF-TFE)-SiO₂는 모두 β phase를 나타내었다.

PVDF-SiO₂ hybrid의 용점과 결정화도가 DSC에 의하여 측정되었다. SiO₂ 함유량이 증가할수록 엔탈피가 감소하였는데, 이는 X-선 회절측정에서도 마찬가지였다. 결정화 거동도 또한 DSC 측정으로부터 얻어졌는데, 순수한 PVDF의 경우 발열피크가 결정화온도인 140°C 근처에서

단일피크로 나타났으며, 순수한 P(VDF-TFE)-SiO₂는 108°C에서 단일의 결정화 온도를 나타내었다. PVDF-SiO₂ hybrid의 경우, 냉각 시에는 단일의 PVDF 결정화 피크를 보였으나, Fig. 2에서처럼 특이하게도 P(VDF-TFE)-SiO₂의 경우 SiO₂가 첨가됨에 따라 108°C와 115°C에서 두 개의 발열피크로 나타났다. 또한 SiO₂의 함량이 계속 더 증가함에 따라 108°C의 저온 발열피크는 점차 사라지고, 115°C의 고온 발열피크는 점차 커졌다. P(VDF-TFE)-SiO₂의 두 발열피크는 아마 P(VDF-TFE)의 결정화온도와 상유전-강유전 전이에 따른 Curie 온도를 나타내는 것으로 생각되어진다. 더구나 P(VDF-TFE)-SiO₂의 경우 10°C/min로 승온시킨 재용융시에는 순수한 P(VDF-TFE)에서 나타나는 128°C의 용융온도 외에 SiO₂가 함유됨에 따라 138°C의 용융피크를 나타내었다. 특히 P(VDF-TFE)-SiO₂는 PVDF-SiO₂와는 달리 SiO₂의 함량이 증가할수록 결정화도가 오히려 증가하는 현상을 나타내었다. 이는 아마 P(VDF-TFE)가 PVDF에 비하여 SiO₂와 hybrid를 형성하기 어려움에 기인하는 것이 아닌가 생각된다. 즉, 고분자와 SiO₂와의 작용력 차이가 hybrid 형성의 차이로 나타난 결과로 보여진다.

4. 결론

PVDF와 TEOS의 반응으로부터 투명한 PVDF-SiO₂ hybrid 겔을 형성할 수 있었다. 그러나 P(VDF-TFE)는 PVDF에 비하여 hybrid를 제대로 형성하기 어려움을 알 수 있었다. 이는 FT-IR, X-선회절, DSC 측정에 의하여 알 수 있는데, 특히 DSC 열분석에 의하여 나타난 PVDF와 P(VDF-TFE)간의 결정화도의 차이는 이를 잘 반영한 결과로 보여진다. 즉, PVDF-SiO₂는 SiO₂의 함량 증가에 의하여 용융 엔탈피가 점점 감소하였으나 P(VDF-TFE)-SiO₂는 그 반대였다. 이는 분자간 상호 작용력 차이에 의한 hybrid 형성 차이로 생각된다.

참고문헌

1. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing", 1990.
2. J. E. Mark, C. Y-C Lee, and P. A. Bianconi, "Hybrid organic-inorganic composites", 1994.
3. M. Guglielmi and G. Brusatin, *J. Mater. Res.*, **11**, 2029 (1996).
4. A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Makimoto, and Y. Imai, *Polym. J.*, **24**, 107 (1992).
5. A. Bertoluzza, C. Fagnano, and M. A. Morelli, *J. Non-Crystalline Solids*, **48**, 117 (1982).

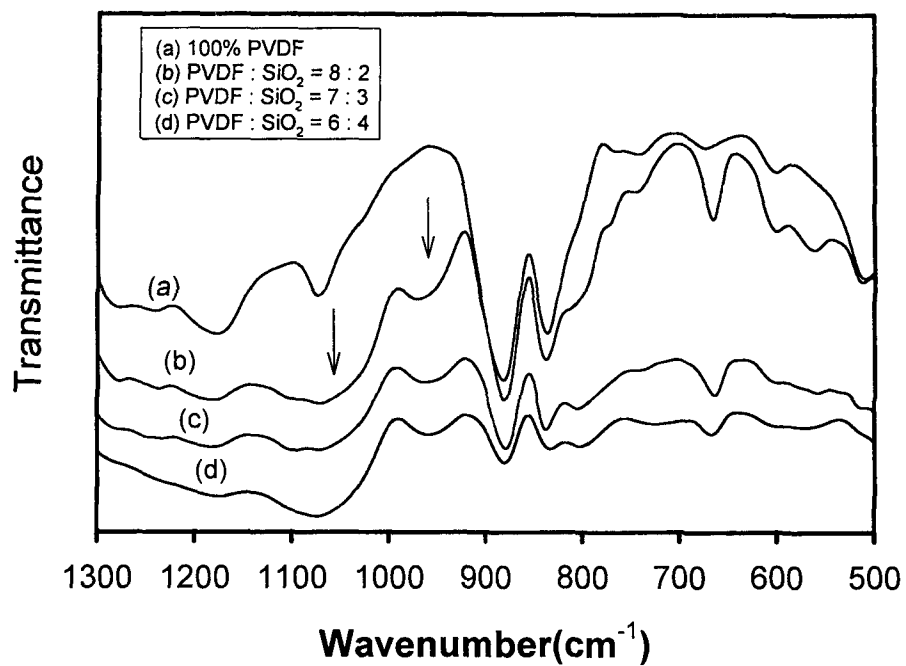


Fig. 1 Changes in FT-IR spectra of PVDF-SiO₂ hybrid films

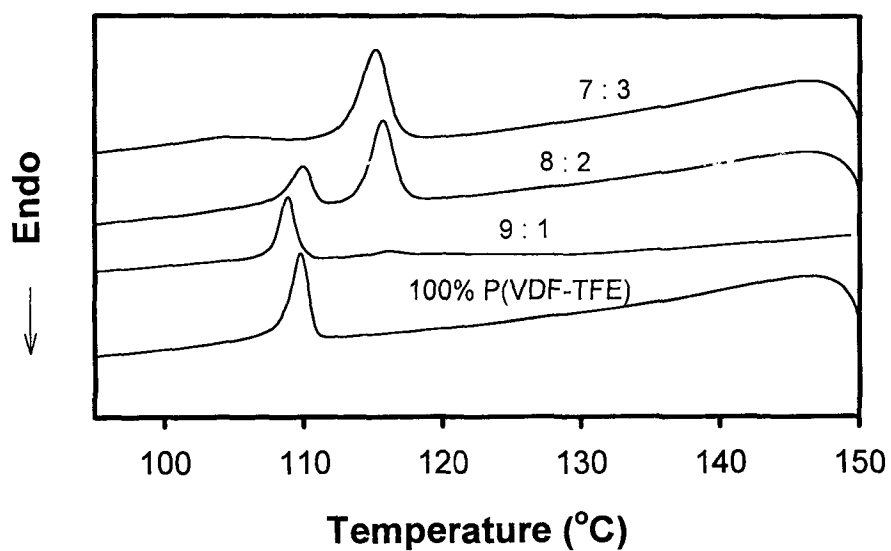


Fig. 2 DSC exothermic curves of P(VDF-TFE)-SiO₂ films.