Appl. Chem. Eng., Vol. 29, No. 4, August 2018, 395-398
https://doi.org/10.14478/ace.2018.1014

Article

전기장 하에서의 블록 공중합체와 고분자 블렌드의 미세 구조 변화 거동 비교

배준원

동덕여자대학교 응용화학과
(2018년 2월 14일 접수, 2018년 4월 4일 심사, 2018년 4월 10일 채택)

Comparing Microscale Behaviors of Block Copolymer with Polymer Blend Thin Films under Electric Fields

Joonwon Bae

Department of Applied Chemistry, Dongduk Women's University, Seongbuk-gu, Seoul 02748, Republic of Korea
(Received February 14, 2018; Revised April 4, 2018; Accepted April 10, 2018)

초 록

전기장 하에서 유기물은 전기장에 의해 부여된 여러 가지 힘의 영향을 받아서 특이한 거동을 나타낸다. 본 연구에서는, 지금까지 개별적으로 고찰되어 왔던 전기장 하에서의 블록 공중합체와 고분자 블렌드의 미세 거동을 비교 분석하여 특징적인 차이점을 알아보고자 한다. 두 가지 고분자가 공유결합으로 연결된 블록 공중합체와 약한 상호작용으로 혼합된 고분자 블렌드 시스템을 비교대상으로 하였다. 이때, 구성 고분자로는 비슷한 유전상수를 갖는 폴리아크릴로나이트릴과 폴리메틸메타아크릴레이트를 도입하였다. 유사한 분자량, 같은 농도, 같은 전기장 세기하에서 고분자 블렌드가 전기장에 더욱 민감하게 반응하는 것을 알 수 있었다. 이는 공유결합이 분자의 운동성을 제약하여 전기장에 덜 민감하게 반응하도록 거동하기 때문이다. 본 연구는 고분자 물질의 전기장 하에서의 거동을 이해하는 중요한 정보를 제공할 것이다.

Abstract

In this work, profound microscale behaviors of block copolymer and polymer blend under electric field were investigated using microscopic methods and compared systematically. To this end, both the block copolymer and blend containing polyacrylonitrile (PAN) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) were introduced. The two polymers have a similar dielectric constant. Under an identical experimental condition such as temperature, film thickness, field intensity, and exposure time, the polymer blend responded more sensitively than the block copolymer. The presence of covalent bond suppressed the mobility of constituents in block copolymer. This study will be essential for future research activities regarding behaviors of polymeric materials under external fields.

***Keywords**: Electric field, interface, block copolymer, polymer blend, thin film*

1. 서 론

전기장(electric field)과 물질의 상호작용은 1960년대 이후로 연구자들의 관심이 대상이 되어 왔다[1]. 일정한 크기 이상의 전기장이 물질(고분자) 박막(thin film)에 가해질 때, 고분자 박막의 표면(interface)은 전기장에 의해서 가해지는 힘의 영향을 받아 불안정해진다. 이러한 불안정성이 증폭되면서 특이한 형태의 표면 구조를 갖게 되는 현상이 보고되었다[2]. 이 현상은 두 가지 이상의 고분자로 구성되어 있는 블록 공중합체(block copolymer) 및 고분자 블렌드(polymer blend)에도 고찰된다[3]. 두 가지 고분자가 갖고 있는 유전상수(dielectric constant)의 차이로 인해 촉발된 표면 불안정성(instability)이 계면의 방향을 전기장에 수직한 형태로 바꾸는 경향이 일어나게 된다. 이는 표면에 가해지는 토크(torque)의 총량을 최소화하려는 경향 때문으로 풀이된다[4].

블록 공중합체는 서로 다른 두 가지 고분자 사슬(chain)이 공유결합으로 연결되어 한 분자를 이루고 있는 것이다. 이를 구성하는 두 가지 고분자의 분자량, 고분자가 서로 상호작용하는 정도, 구성 고분자의 종류에 따라서 다양한 물리적, 화학적 성질을 갖게 된다[3]. 특히, 위에서 언급한 변수들에 따라 블록 공중합체는 다양한 특징을 나타내게 되고, 그들의 미세 구조는 나노미터 수준에서 매우 독특한 패턴을 보여주게 되는데, 이는 다른 분자나 재료로는 접근할 수 없는 것이다. 이러한 특징은 재료과학뿐만 아니라 다양한 과학 분야 연구자들의 관심을 끌 정도로 매력적인 점이다[4].

한편, 고분자 블렌드는 두 가지 이상의 고분자가 용액 속에서 단순하고 약한 상호작용으로 섞여 있는 형태이다. 일정 정도 이상의 상호 친화도를 갖는 두 가지 이상의 고분자는 일정한 비율 범위에서 서로

Author: Dongduk Women's University,
Department of Applied Chemistry, Seongbuk-gu, Seoul 02748,
Republic of Korea
Tel: +82-2-940-4506 e-mail: joonwonbae@gmail.com, redsox7@dongduk.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2018 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

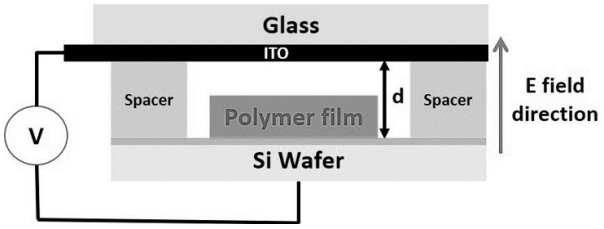

Figure 1. Scheme of the apparatus for application of electric fields to polymer thin films.

섞일 수 있다[5]. 블록 공중합체와 비교할 때, 미세 구조의 크기는 상대적으로 크다고 할 수 있으나 다양성은 더욱 다채롭다. 그리고, 다양한 고분자를 조합할 수 있으며, 제조가 상대적으로 간편하여 활용도가 높다고 볼 수 있다.

현재까지도 전기장 속에서 유기 물질이나 재료들이 보여주는 현상에 대한 정리된 이론이나 학설은 매우 부족한 실정이다. 단일 고분자 박막의 전기장 속 거동에 대해서는 어느 정도 연구된 바가 있으나[6-11], 여러 가지 고분자가 공유 결합 혹은 느슨한 결합을 매개로 공존하는 물질에 대해서는 연구가 드문 실정이다[12].

따라서, 본 연구에서는 두 가지 고분자 재료의 흥미로운 케이스들을 대상으로 이들이 전기장에 노출되었을 때 어떠한 미세 거동을 보이는지에 대해서 관심을 갖고자 한다. 즉, 유사한 유전상수를 지니는 두 가지 고분자, 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN)과 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA)로 구성된 블록 공중합체와 고분자 블렌드를 도입하여 실험을 진행하였다. 다른 실험적인 변수들, 고분자 농도, 고분자의 분자량, 박막의 두께 등이 일정하게 유지된 상태에서 특정 범위 이상의 전기장 세기가 적용된 전기장 하에서, 블록 공중합체와 고분자 블렌드의 표면 및 양쪽 고분자 간 계면이 어떠한 거동을 보이는지에 대해서 현미경 기법을 주로 사용하여 분석을 시도하였다. 요약적으로, 고분자 블렌드가 공중합체에 비해서 전기장에 더 민감하게 반응하였다. 이는 공유결합이 전기장 하에서 공중합체의 유동성을 떨어지게 하는 주요인인 것으로 판단되었다. 본 연구는 유기 물질의 전기장 속 거동을 이해하는 향후 연구를 위해서 중요한 정보를 제공하는 선행 연구가 될 것이다.

2. 실 험

2.1. 재료

분자량 11.5 kg/mol을 갖는 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 분자량 15 kg/mol을 지닌 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로나이트릴-폴리메틸메타아크릴레이트(PAN-PMMA) 블록 공중합체는 Polymersource사(Canada)에서 구매하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 블록 공중합체에서 PAN과 PMMA의 분자량은 각각 9 Kg/mol과 14 Kg/mol이다. 용매로 사용된 디메틸포름아마이드(dimethylformaide, DMF)는 알드리치사(Aldrich)에서 구매하여 사용하였다.

2.2. 고분자 박막의 제조

먼저 같은 양(50 : 50 wt/wt)의 두 가지 고분자(1~3 wt%)를 용매 DMF에 녹인다. 확실하게 균일한 용액을 만들기 위해서, 용액을 섭씨 80 ℃ 정도로 올린 뒤 냉각시킨다. 이때, DMF는 두 가지 고분자에 대해서 모두 좋은 용매(solvent)로 쓰인다. 이후에, 마그네틱 바(magnetic bar)를 이용해 약하게 섞어준다. 이 용액을 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)에 올린 뒤에, 스핀 코팅(spin coating)법을 통하여 1,000 rpm에서 60 s 동안 박막을 형성시킨다. 박막 형성을 촉진하기 위해 실리콘 웨이퍼를 스핀 코팅 전에 섭씨 약 80~90 ℃로 미리 가열해 둔다. 얻어진 박막의 두께는 약 100~300 nm 수준이다. 이후에, 얻어진 박막은 두 고분자의 유리 전이 온도 이상인 섭씨 170 ℃에서 진공상태로 약 24 h 정도 열처리(thermal annealing)하였다.

2.3. 박막에의 전기장 조사

제조된 박막에 전기장을 조사하는 방법은 Figure 1에 잘 나타나 있다[5]. 혼성체 박막을 품고 있는 실리콘 웨이퍼가 하나의 전극(electrode)으로 작동하고 그리고, 인듐-주석 산화막(indium-tin oxide, ITO)으로 도포된 유리가 다른 하나의 전극으로 작동한다. 전극 간의 간격은 폴리이미드(polyimide, PI)내열 필름으로 조절한다. 이 실험에서 전극 간의 간격은 5 μm로 조절하였다. Figure 1에 표시된 화살표 방향으로 전기장이 형성이 된다. 고분자의 유리 전이 온도 이상인 섭씨 170 ℃에서 일정한 전압이 인가되어 전기장이 형성되고, 이후 수 시간 동안 전기장이 조사되었다. 전기장 조사가 완료된 후에는, 전체 전극 assembly가 상온으로 급속 냉각(quenching)된 후에, 전극들은 수작업으로 해체되었다. 본 실험에서 고려되어야 할 주요 변수는 전기장의 세기, 전기장의 조사시간, 조사온도, 필름의 두께, 전극의 종류, 전극의 기하학적 형태, 재료의 유전상수 등이다. 이 중 재료의 내재적인 변수인 유전상수가 가장 중요하다. 나머지 변수들은 일정하게 조절되었다.

2.4. 분석

주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진은 JEOL JSM 7500F을 이용하여 가속전압 15 KV에서 얻어졌다. 주사탐침현미경(atomic force microscope, AFM) 사진들은 Dimension 3100을 이용하여 tapping 모드로 얻어졌다. 광학 현미경 사진은 올림푸스 BX51를 통해 얻었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구는 PAN 계통 고분자 박막에 전기장을 가하는 것이 실험의 요체이다. 따라서, 균일한 고분자 박막을 얻는 것이 무엇보다 중요하다. 대다수의 고분자는 일반적인 스핀 코팅 방법을 통해서 균일한 박막을 얻는 것이 비교적 무난하지만, PAN이 함유된 고분자 경우에는 다소 까다로운 과정을 거쳐야 한다. PAN 고분자의 경우 수분에 의해 구조적 변형이 일어날 가능성이 있고, 일단 결정화가 이루어지면 그 구조를 변화시키는 것이 매우 어렵기 때문이다. 따라서, 본 연구에서는 PAN이 녹아 있는 용액을 스핀 코팅하기 전에 용액과 실리콘 웨이퍼를 가열하는 방식으로 수분을 최대한 제거하고 온도에 의한 결정화를 억제하여 박막 형성을 촉진하고자 하였다[5]. 다른 실험적인 변수들, 고분자의 분자량, 농도, 고분자들의 상대적인 농도 비율 등은 동등하게 유지하였다. 여기서 중요한 점은, PMMA의 존재가 블록 공중합체 및 고분자 블렌드 용액의 스핀 코팅이 가능하게 한다는 점이다. 이는 기본적으로 PMMA가 다수의 고분자 및 용매와 친화도가 있고, 실리콘 웨이퍼와도 친화적이기 때문이다. 그리고, PMMA는 쌍극자를 지닌 극성 그룹을 지니고 있어 강한 쌍극자를 보이는 PAN 속의 나이트릴 그룹(CN)과도 상호작용할 수 있는 장점이 있다.

이러한 방식으로 얻어진 PAN-PMMA 블록 공중합체와 고분자 블렌드의 박막을 광학 현미경으로 고찰하였다(Figure 2). 표면은 매끈하

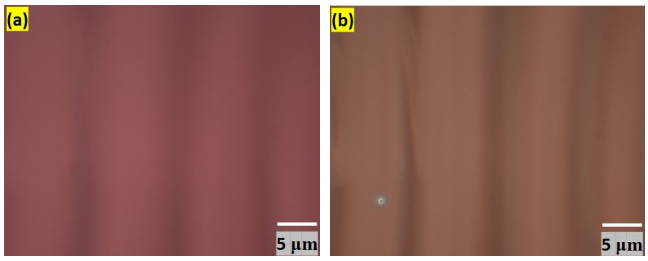

Figure 2. Optical microscopy images of (a) PAN-PMMA block copolymer and (b) PAN/PMMA blend.

고, 불규칙한 표면에 의한 난반사 흔적이 보이지 않는다는 점으로부터 균일한 박막의 형성을 확인할 수 있었다. 특히, 응집에 의한 island의 형성 등 박막의 물성을 저해하는 요소들이 없는 것을 확인할 수 있었다. 나아가, 초기 박막의 물성 및 상태는 향후 전기장에서 조사되었을 때 나타나는 변화를 정확하게 파악하기 위해서도 매우 중요한 자료가 된다. 즉, 박막의 상태가 양호하다는 것은 전기장 속에서 일어나는 바람직하지 않은 변화 가능성을 제거할 수 있는 잇점이 될 수 있다. 잔류 용매는 진공 건조를 통해서 추가적으로 제거하였다. 광학적인 방법으로도 박막의 성공적인 제조를 확증할 수 있다[6].

두 가지 소재 즉 블록 공중합체와 고분자 블렌드의 전기장 속에서의 거동을 파악하기 위해 두 박막의 초기 미세구조를 AFM으로 분석하고, 이어서 박막들을 균일한 전기장에 세기를 조절하여 도입하였다. 두 고분자의 유리전이온도보다 높은 온도(섭씨 170 ℃)에서 열처리한 실험결과 약 12 h 후부터 평형구조가 나타나기 시작하며, 48 h 정도가 지날 때, 안정적인 평형 미세구조가 얻어졌다. 이를 토대로, 먼저 블록 공중합체를 섭씨 170 ℃에서 12 h 전기장 조사 없이 열처리한 박막의 AFM 이미지를 표시하였다(Figure 3a, b). 좌측 phase image에서 보듯이 미세구조의 상분리 현상이 두드러지지 않고, 우측 height image는 표면의 불균일성(roughness)도 매우 낮은 것을 의미하는 것으로 볼 때, 블록 공중합체의 초기 미세구조는 매우 균일하게 두 가지 고분자가 섞여 있는 상태일 것으로 판단된다. PAN과 PMMA가 같은 극성 그룹을 지니고 있으므로, 상호 작용이 발생할 수 있어서 이런 상태가 가능한 것으로 보여진다. 이어서, 이 박막에 5 V/μm 크기의 전기장을 12 h 동안 조사한 후 AFM 분석을 실시하였다(Figure 3c, d). 그 결과, 두 상의 혼합이 촉진되어 좌측 phase image가 다소 흐려짐을 볼 수 있었다. 다만, height image 상에서는 Figure 3b와 비교해 볼 때 큰 차이가 없는 것으로 여겨진다. 이는 공중합체를 이루는 두 고분자 블록이 전기장에 반응하여 운동성이 커지지만 두 블록 사이에 존재하는 공유결합이 운동성에 제한을 가하여 혼합이 촉진되는 결과로 귀결된 것으로 해석된다. 전기장의 크기를 더욱 증가시켜 10 V/μm 크기의 전기장이 12 h 가해질 때에는 두 블록 중에서 유전 상수가 낮은 한 블록이 전기장에 반응하는 정도가 켜져서 전기장에 평행한 방향으로 전기장에 민감한 블록이 정렬할 가능성이 크다(Figure 3e, f). 따라서, 좌측 phase image에서 양쪽 상 차이가 다소 두드러지는 경향이 나타나고 있다. 전체적으로 판단해 볼 때, 블록 공중합체의 경우 분자내 두 블록의 전기장에 대한 반응성이 차이가 나기 때문에, 이러한 거동을 나타내는 것으로 추론할 수 있다.

한편으로, 고분자 블렌드 박막에 전기장을 가한 경우에 대해서도 분석하였다. 먼저, 섭씨 170 ℃에서 12 h 동안 열처리하여 초기 미세구조를 AFM으로 분석하였다(Figure 4a, b). 그림에서 보듯이, 블렌드의 경우에는 두 가지 상이 각각의 개별적인 영역(domain)을 유지하면

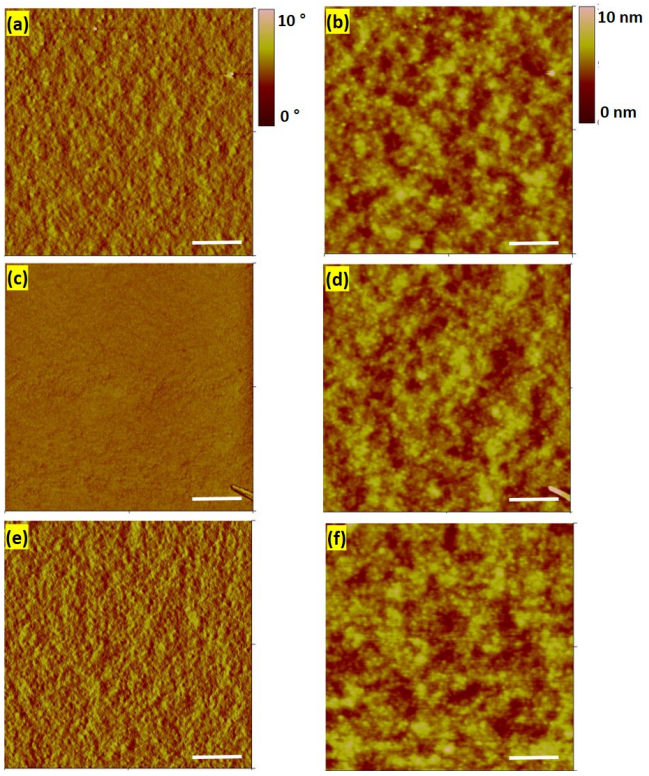

Figure 3. AFM phase (Left) and height (Right) images of the PAN-PMMA block copolymer thin films (a, b) thermall annealed at 170 ℃ for 24 h, exposed to a field of (c, d) 5 V/μm at 170 ℃ for 12 h, and (e, f) 10 V/μm at 170 ℃ for 12 h (Scale bar is 400 nm).

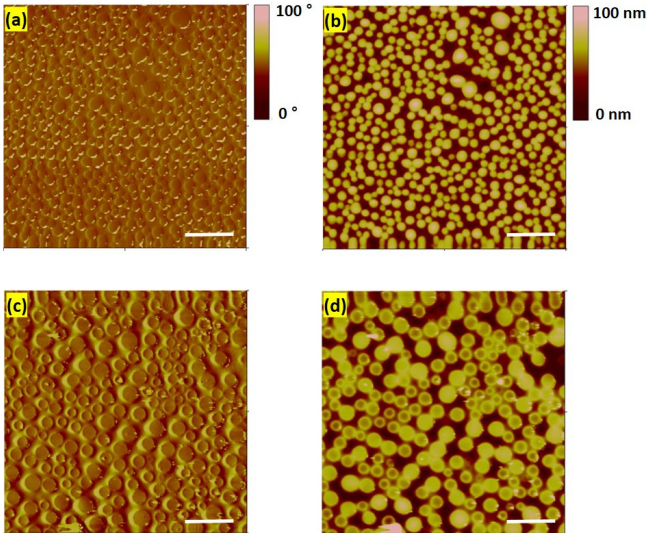

Figure 4. AFM phase (Left) and height (Right) images of the PAN/PMMA (50/50 wt/wt) blend thin films (a, b) thermally annealed at 170 ℃ for 24 h and (c, d) exposed to a field of 10 V/μm at 170 ℃ for 4 h (Scale bar is 5 micrometer).

서 섞여 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 다른 대부분의 블렌드 시스템에서도 자주 보여지는 현상이다[13]. 여기에 10 V/μm 크기의 전기장이 가해진 후 나타나는 변화를 모니터하여 블록 공중합체 경우와 비교하였다. 눈에 띄는 점은 4 h이 지난 후에 전기장에 의한 계면 불

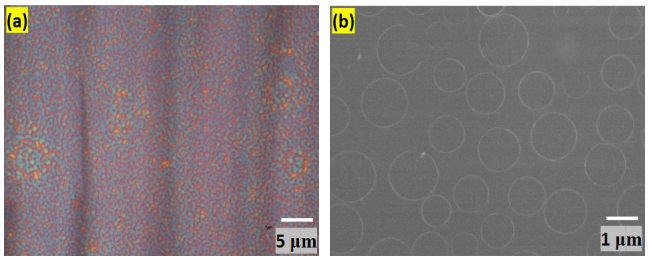

Figure 5. (a) Optical microscopy (OM) and (b) scanning electron microscopy (SEM) images of the PAN/PMMA blend (50/50 w/w) thin film exposed to a field 10 V/μm at 170 ℃ for 4 h.

안정성(instability)이 나타나기 시작한다는 점이다(Figure 4c, d). 발생한 계면이 전기장에 조사가 되면, 유전상수 차이에 의해서 정전기적인 힘에 의한 압력 구배(gradient)가 나타나고 이로 인해 계면이 전기장에 나란한 방향으로 정렬하는 경향을 자발적으로 띄게 된다. 이 과정은 위에서 언급한 압력에 의한 힘 뿐만 아니라 라플라스힘(Laplace pressure)과 반데르 발스힘 등 다양한 부수적인 조력들이 발생하게 되어 과정 전체가 촉진되는 결과를 낳는다. 두 고분자 중에서 전기장에 더 민감한 고분자의 미세상은 전기장 방향으로 튀어나오는 경향을 갖게 되고, 전체적으로는 전형적인 electrohydrodynamic instability에 의한 column 형성 패턴을 보이게 된다. Fourier transform pattern을 구해서 살펴보면 약한 수준의 short range order는 존재하는 것을 인지할 수 있으나, long range order의 존재는 파악하기 어렵다[6,7].

이렇게 블렌드 박막에 의해서 얻어진 구조를 현미경을 이용해 추가적으로 분석하였다. 광학 현미경 사진에서 볼 수 있듯이, 얻어진 column 형태의 구조체들은 박막 전체에 균일하게 존재하고 있으며, column의 높이는 큰 분포를 보이지 않는 것으로 판단된다(Figure 5a). 주사전자현미경 사진으로부터 미세상 경계면이 두드러지게 나타나고 있음을 볼 수 있다(Figure 5b). 이는 위에서 기술된 계면의 전기장에 대한 반응성을 잘 나타내 주는 데이터로 볼 수 있다. 유전상수 차이에 의해서 발생하는 여러 가지 힘들의 구배(gradient)가 계면에서 가장 큰 값을 나타내기 때문이다.

블록 공중합체와 고분자 블렌드의 전기장 하에서의 거동을 간단히 살펴보았다. 두 가지 경우에서, 두 고분자의 계면이 발생하게 되고, 그 계면에서는 유전 상수의 차이가 발생하는 것은 동일하게 적용되고 있다. 즉, 유전 상수의 차이가 존재하는 유사한 계면이 발생하더라도, 약한 상호작용을 하고 있는 블렌드에 존재하는 계면이 전기장에 더욱 민감하게 반응하는 것으로 나타났다. 유전상수는 고분자의 내재적 물성의 하나로 고유한 값을 나타낸다. 분자량이 일정 범위 이상이면 비교적 균일한 값을 나타낸다. 따라서, 블렌드와 공중합체 속에서 유전상수가 달라질 가능성은 거의 없다.

4. 결 론

동일한 구성 고분자 및 유사한 구성 비율을 지니는 블록 공중합체와 고분자 블렌드 박막의 전기장에 대한 반응성 및 미세 구조 변화 거동을 비교하여 살펴보았다. 두 박막 모두 구성 고분자의 유전 상수가 다르기 때문에 계면에서의 물성 차이가 발생한다. 이 상태에서 전기장에 조사되었을 때, 계면에서의 불안정성이 발생하고 이 불안정성이 전기장에 반응하는 정도가 블록 공중합체와 고분자 블렌드에서 각각 다르게 나타났다. 즉, 고분자 블렌드에서 계면의 전기장에 대한 반응성이 높게 나타났다. 이는 블록 공중합체이 계면에서는 공유결합이 존재하고, 블렌드에서는 약한 상호작용이 두드러지기 때문이다. 본 연구는 향후에 비슷한 시스템을 연구하게 될 경우 유용한 사전 연구 자료가 될 것으로 기대된다.

감 사

이 연구는 동덕여자대학교의 연구 지원으로 수행되었습니다(2017년).

References

1. A. Vrij, Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films, *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, 23-33 (1966).
2. A. Sharma and E. Ruckenstein, Finite-amplitude instability of thin free and wetting films: Prediction of lifetimes, *Langmuir*, **2**, 480-494 (1986).
3. I. Hamley, Nanostructure fabrication using block copolymers, *Nanotechnology*, **14**, R39 (2003).
4. H. Xiang, Y. Lin, and T. P. Russell, Electrically induced patterning in block copolymer films, *Macromolecules*, **37**, 5358-5363 (2004).
5. J. Bae, S. J. Park, O. S. Kwon, and J. Jang, A unique embossed carbon layer from induced domain alignment in a block copolymer thin film under an electric field, *Chem. Commun*., **49**, 5456-5458 (2013).
6. J. Bae, E. Glogowski, S. Gupta, W. Chen, T. Emrick, and T. P. Russell, Effect of nanoparticles on the electrohydrodynamic instabilities of polymer/nanoparticle thin films, *Macromolecules*, **41**, 2722-2726 (2008).
7. J. Bae, Electrohydrodynamic instabilities of polymer thin films: Filler effect, *J. Ind. Eng. Chem*., **18**, 378-383 (2012).
8. J. Bae and S. H. Cha, Effect of nanoparticle surface functionality on microdomain orientation in block copolymer thin films under electric field, *Polymer*, **55**, 2014-2020 (2014).
9. J. Bae, S. J. Park, O, S, Kwon, and J. Jang, The effect of nanoparticle on microdomain alignment in block copolymer thin films under an electric field, *J. Mater. Sci*., **49**, 4323-4331 (2014).
10. Q. Tong and S. J. Sibener, Electric-field-induced control and switching of block copolymer domain orientations in nanoconfined channel architectures, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 13752-13756 (2014).
11. M. W. Matsen, Electric field alignment in thin films of cylinder-forming diblock copolymer, *Macromolecules*, **39**, 5512-5520 (2006).
12. K. A. Leach, S. Gupta, M. D. Dickey, C. G. Willson, and T. P. Russell, Electric field and dewetting induced hierarchical structure formation in polymer/polymer/air trilayers, *Chaos*, **15**, 047506 (2005).
13. J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer, Cincinnati, OH, USA (2007).