

## 분산코팅에 의해 형성된 Poly(vinylidene fluoride)와 Poly(methyl methacrylate) 블렌드 코팅층의 표면 특성

석광희\*\*\* · 하종욱\*† · 이수복\* · 박인준\* · 김형중\*\*

\*한국화학연구원 그린화학공정연구본부 계면재료공정연구그룹, \*\*공주대학교 공과대학 신소재공학부  
(2012년 10월 17일 접수, 2012년 12월 3일 수정, 2012년 12월 4일 채택)

## Surface Characterization of Poly(vinylidene fluoride) and Poly(methyl methacrylate) Blend Coatings Prepared by Dispersion Coating

Kwang Hee Seok\*\*\*, Jong-Wook Ha\*†, Soo-Bok Lee\*, In Jun Park\*, and Hyung Joong Kim\*\*

\*Interface Materials and Process Research Group, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
141 Gajeongro, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

\*\*Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University,  
1223-24 Cheonan-Daero, Cheonan, Chungnam 314-701, Korea

(Received October 17, 2012; Revised December 3, 2012; Accepted December 4, 2012)

**초록:** 본 연구에서는 poly(ethylene terephthalate)(PET) 필름을 기재로 하여 분산코팅에 의해 형성된 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)와 poly(methyl methacrylate)(PMMA) 블렌드 코팅의 표면 특성을 관찰하였다. 분산코팅의 특성상 저온에서 형성된 블렌드 코팅은 PVDF 입자의 형태와 결정구조가 그대로 유지되었으나 120 °C 이상의 코팅온도에서 형성된 코팅의 경우 블렌드에 포함되어 있는 PVDF의 양에 따라 다양한 표면 특성을 나타내었다. 블렌드 중 PVDF의 양이 80 wt% 이상인 경우 PVDF의  $\alpha$ -결정구조에 의한 특성이 확실히 관찰되는 반면에 PMMA의 양이 증가하면 표면 형태와 결정구조의 변화가 변화하는 것을 관찰하였다. 또한 코팅층의 최외각 표면에 대한 XPS 분석 결과는 분산코팅에서도 PVDF의 표면 이행성이 나타남을 보여준다.

**Abstract:** Surface properties such as morphology, crystalline structure, and chemical composition of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blend coatings prepared by dispersion coating on poly(ethylene terephthalate) (PET) film have been investigated. It was observed that the surface properties were greatly influenced by the coating temperature and blend composition according to SEM, ATR-FTIR and XPS analysis. The typical surface morphology of  $\alpha$ -crystalline structure of PVDF could be observed when the coating temperature was lower than 120 °C or the amount of PVDF was higher than 80 wt% in the blend. Otherwise, the crystalline structure was changed from  $\alpha$ -crystal to  $\gamma$ -crystal or amorphous state. Based on the XPS analysis, the surface segregation of PVDF chains in the blend coating was confirmed.

**Keywords:** PVDF, PMMA, dispersion coating, surface, PET substrate.

## 서 론

불소 원자가 포함된 고분자 재료는 범용 탄화수소계 고분자에 비해 내열성, 내화학성, 내오염성, 저표면에너지, 저굴절률 특성과 같은 매우 독특한 물성을 지니고 있다. 이러한 특성들은 대부분 고분자 사슬의 골격 또는 결사슬에 포함되어 있는 불소 원자와 탄소 원자간의 강한 공유 결합력에 기인하고 있다.<sup>1</sup> 현재 광범위하게 사용되고 있는 불소계 고분자들은

대부분 1930년대 후반에서부터 1960년대에 걸쳐 개발되어 고유의 응용분야를 차지하고 있는 동시에 새롭게 형성되고 있는 각종 첨단산업 분야에서도 핵심소재로 채택되고 있다. 현재의 산업적 추세를 고려하면 향후 불소계 고분자에 대한 수요와 더불어 응용 기술에 대한 지속적인 발전이 예상된다.

다양한 불소계 고분자 중에서도 특히 고분자 사슬의 반복단위 내에 불소 원자와 수소 원자를 동시에 포함하는 고분자들에 대한 관심이 급격하게 증가하고 있다. 이러한 불소계 고분자의 대표적인 예로는 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)가 있다. 전불소계 단량체가 포함되어 있는 고분자들에 비해 내열성과 내화학성은 약간 감소하지만 용융공정이 상대적으로

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jongwook@kriect.re.kr

용이하고 무엇보다 유기용제를 사용한 용액공정이 가능하기 때문에 매우 넓은 응용 분야에 적용될 수 있다는 장점을 가지고 있다.<sup>2</sup> PVDF는 고도의 내후성을 지니고 있을 뿐만 아니라 압전성, 강유전성과 같은 독특한 전기적 특성을 보이기 때문에 도료, 코팅소재, 전자소자 등에 활용되고 있으며 이와 관련된 많은 연구결과들이 발표되고 있다.<sup>3-5</sup> 특히 고분자간의 상용성이 있기 때문에 아크릴레이트 고분자가 블렌드된 PVDF의 특성을 파악하고자 하는 연구가 매우 활발히 진행되고 있는데, 이러한 선행 연구들의 목적은 주로 PVDF가 가지는 강유전성 특성을 파악하고자 하는 것으로 용액공정에 의해 형성된 PVDF 박막의 결정성을 해석하는데 관심이 집중되어 있다.<sup>6-17</sup>

최근의 산업 동향을 보면 용액공정에 의해 형성된 PVDF 코팅 및 필름이 매우 중요한 위치를 차지하고 있으며, 대표적인 응용예로는 태양전지 모듈의 보호를 위한 배면시트와 낙서 방지 등의 역할을 하는 건축용 오염방지 필름 등이 있다. 이들 응용분야의 가장 큰 특징은 코팅의 기재로서 고분자 필름을 사용하고 있으며 벌크상의 결정구조보다 표면의 특성이 더욱 중요하다는 것이다. 예를 들어, 최외각 표면에서의 불소원자 농도는 코팅의 내후성 및 표면에너지와 밀접한 관계가 있으며 표면의 형태는 빛의 투과 및 산란에 영향을 주기 때문에 코팅에 있어서 중요하게 고려해야 하는 인자이다. 그러나 기존의 선행 연구들에서는 이러한 부분들에 대한 관심이 크지 않았던 것이 사실이다.

PVDF의 용액공정에 사용되는 용매는 상온에서의 용해도를 기준으로 하여 active 용매와 latent 용매로 구별할 수 있다.<sup>18</sup> 상온에서 상당한 양의 PVDF를 용해할 수 있는 용매를 active 용매로 정의하며 *N,N*-dimethyl formamide(DMF), *N,N*-dimethyl acetamide(DMAc) 및 *N*-methyl pyrrolidone(NMP) 등이 여기에 해당된다. 용액공정을 이용하여 PVDF와 PMMA의 블렌드를 제조하는 일반적인 방법은 두 고분자가 모두 용해되는 active 용매를 사용하는 것이다. 많은 연구 결과들은 이들 용매를 사용하여 블렌드를 제조하였을 때 코팅온도에 따라 다양한 결정구조와 이에 따른 표면 형태의 차이를 보고하고 있다. 반면에, latent 용매는 상온에서는 PVDF를 용해하지 않으나 온도가 증가하게 되면 PVDF를 용해하는 특성을 가지고 있으며 본 연구에서 사용하고 있는 isophorone을 비롯하여 dimethyl phthalate,  $\gamma$ -butyrolactone 등이 대표적인 예이다. Latent 용매를 사용하여 얻을 수 있는 장점으로는 분자량이 큰 고분자를 사용하더라도 코팅 용액의 점도 증가가 크지 않아 공정이 용이하고 코팅용액 중 고형분의 양을 증가시킬 수 있다는 점이다. 이러한 특징으로 인해 latent 용매를 사용하는 코팅 공정을 특별히 분산코팅(dispersion coating)이라는 용어를 사용하여 active 용매를 사용하는 용매 캐스팅(solvent casting) 공정과 차별화하는 것이 일반적이며 분산코팅은 산업적으로 PVDF를 포함하는 내후성 코팅의 중요한 방

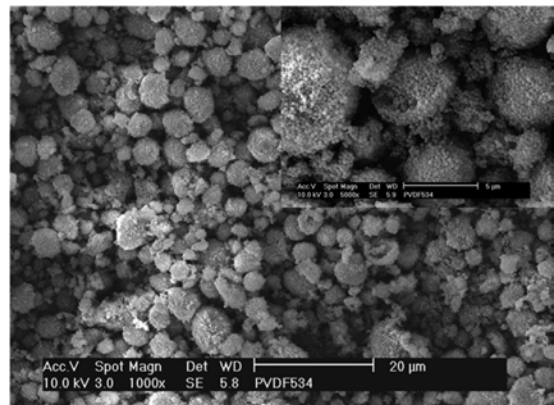
법 중의 하나이다.

본 연구에서는 PVDF와 poly(methyl methacrylate)(PMMA)를 PET 필름에 분산코팅하여 제조된 블렌드 코팅의 표면특성을 고찰하였다. 이를 위하여 코팅의 광학적, 내화학적 특성에 많은 영향을 주는 표면 형상 및 표면의 화학적 조성 등을 분석하고 분산코팅 조건의 효과를 함께 검토하였다.

## 실 험

**재료.** PVDF( $M_w$  534000) 및 PMMA( $M_w$  120000)는 시그마-알드리치사의 제품을 사용하였다. Figure 1에는 실험에 사용한 PVDF의 전자현미경 사진을 보이고 있다. 분산코팅에 사용되는 PVDF는 분말 형태로 수 마이크론의 입자 크기를 가지는 것이 일반적이며 이는 유화중합에 의해 합성된 수십-수백 나노크기의 입자들을 응집하여 얻어진다. PVDF 입자들은 상온에서 latent 용매에 특별한 분산안정제 없이도 교반에 의해 쉽게 분산된다. 분산코팅을 위한 용매로는 isophorone (Junsei, 99%)을 사용하였다. 코팅 기재로는 표면에 특별한 처리를 하지 않은 50  $\mu\text{m}$  두께의 PET 필름(Skyrol SG00, SKC)을 사용하였다. 실험에 사용된 고분자와 용매는 별도의 정제 없이 사용하였다.

**PVDF/PMMA 블렌드 코팅액 제조 및 PET 필름에의 코팅.** PVDF와 PMMA를 각각 고형분이 30 wt%가 되도록 상온에서 isophorone에 분산 또는 용해하였다. 상온에서 PMMA는 isophorone에 완전히 용해되는 반면, PVDF는 분산 상태를 유지하였다. 준비된 PMMA 용액과 PVDF 분산액을 원하는 블렌드 조성비로 혼합하고 상온에서 하루 이상 교반하였다. 코팅 온도로 가열된 핫플레이트 위에 PET 필름(7×21 cm<sup>2</sup>)을 올려놓고 필름의 양면에 코팅 두께 조절을 위한 spacer를 준비한 후 5 mL의 코팅 용액을 도포하고 wirebar를 이용하여 코팅하였다. 용매가 충분히 건조될 때까지 온도를 유지하여 블렌드 코팅을 형성하였다. 제조된 PVDF-PMMA 코팅 필름



**Figure 1.** SEM images of PVDF powder used in dispersion coating of PVDF/PMMA blend coatings.

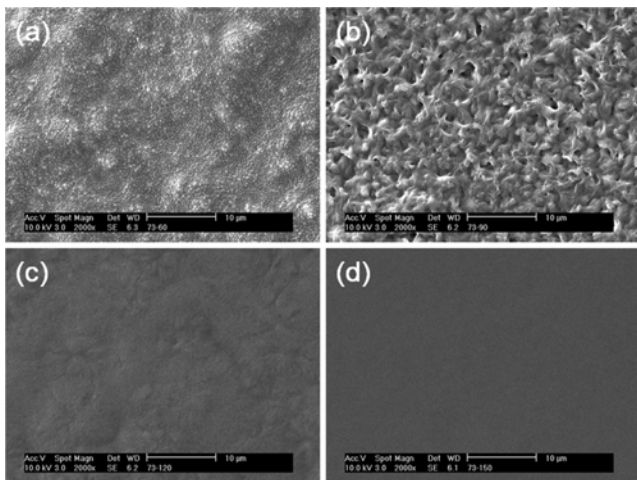
은 40 °C의 진공오븐에서 24시간 이상 건조하여 잔류 용매의 양을 최소화하였다. 이러한 과정을 통하여 얻어진 PVDF/PMMA 코팅층의 두께는 대략 40 μm 내외였다.

**PVDF/PMMA 코팅 필름의 표면 분석.** PVDF 입자의 형상과 PVDF가 포함된 코팅의 표면 형상은 주사전자현미경 (SEM, XL-30S FEG SEM, Philips)을 사용하여 관찰하였다. 샘플의 표면을 Quorum Q150T ES 장비를 이용하여 platinum을 10 mA의 조건으로 120초 동안 코팅한 후 가속전압 10 kV의 조건에서 관찰하였다. PVDF 입자와 PVDF/PMMA 코팅 필름의 결정구조를 관찰하기 위해 attenuated total reflectance mode의 적외선 분광기(ATR-FTIR, FT/IR 4100, Jasco)를 이용하였다. X-선 회절 분석(XRD, X-ray diffractometer)은 Cu tube 및 graphite-monochromator가 부착된 Rigaku D/MAX-2200 V diffractometer로 40 KV, 40 mA에서 분석하였다. 코팅 표면의 화학적 조성은 Al monochromator(150 W)를 X-선 광원으로 사용하는 X-선 광전자분광기(XPS, AXIS NOVA, Kratos)를 이용하여 take-off angle 90°의 조건으로 관찰하였다.

### 결과 및 토론

**코팅온도에 따른 코팅층의 특성.** 분산코팅에 의해 형성된 PVDF/PMMA 코팅의 표면 특성에 가장 큰 영향을 줄 수 있는 것은 코팅온도이다. 분산코팅의 특성상 코팅온도가 낮을 경우 PVDF 입자가 용매에 완전히 용해되지 않으며 이에 따라 코팅 표면의 형태와 결정구조 등이 용액 캐스팅에 의해 형성된 것과는 차이를 나타낼 수 있기 때문이다.

Figure 2에는 PVDF와 PMMA가 중량비 7:3으로 혼합된 코팅용액을 사용하여 다양한 코팅온도에서 얻어진 코팅층의 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과를 보인다. Figure 2(a)에서



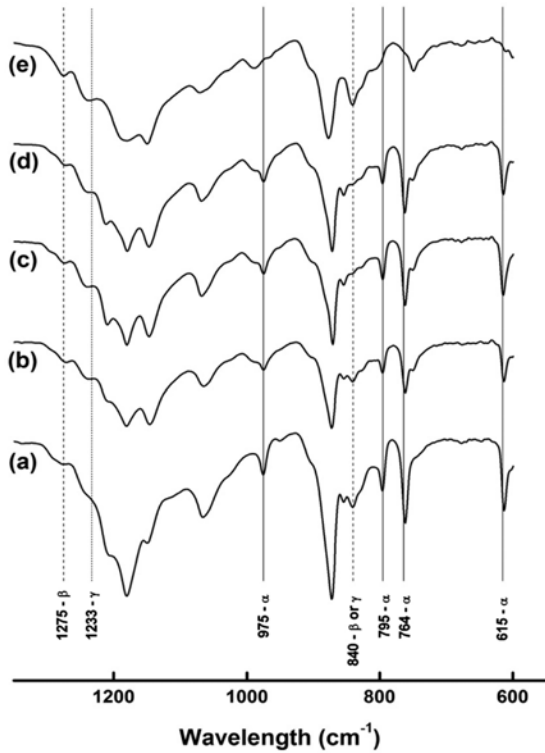
**Figure 2.** Surface morphology of PVDF/PMMA blend coatings containing 70 wt% PVDF prepared by dispersion coating at different coating temperature: (a) 60 °C; (b) 90 °C; (c) 120 °C; (d) 150 °C.

볼 수 있듯이 코팅온도가 낮은 경우 PVDF 입자는 용매에 전혀 용해되지 않았으며 용매의 휘발 후 얻어진 코팅에서도 원래 입자가 가지고 있던 형태를 그대로 유지하고 있다. 이 경우 용매에 용해되어 있었던 PMMA는 단지 PVDF 입자 사이를 채우는 바인더로서의 역할을 할 뿐 PVDF와 PMMA 고분자 사슬간의 혼합은 거의 일어나지 않았음을 예상할 수 있다. PVDF가 isophorone에 용해되는 온도는 대략 75 °C 내외인 것으로 알려져 있다.<sup>18</sup> 따라서 코팅 온도가 증가하게 되면 용매가 완전히 휘발하기 전에 어느 정도 PVDF 입자가 용해되어 PMMA와의 혼합이 일어난다. 그러나 이 경우에도 PVDF가 용매에 완전히 용해되지 않는 Figure 2(b)에 보인 바와 같이 매우 거칠고 기공을 갖는 한 형태의 표면이 얻어졌다. 코팅온도를 보다 증가시킨 경우에도 코팅층의 표면 형태는 온도의 영향을 받고 있음을 확인할 수 있다. Figure 2(c)에는 완전히 발달되지는 않았지만 PVDF의 결정성에 의한 표면 결정구조가 확실하게 관찰되는데 비해 더 높은 온도에서 형성된 코팅층의 표면은 매우 균일하고 특별한 표면 결정구조를 볼 수 없었다. 이러한 차이는 코팅 과정 동안에 일어나는 PVDF와 PMMA 고분자 사슬의 혼합에 의해 유발되는 PVDF의 결정구조의 변화와 관련이 있다.

Figure 3에는 PVDF 입자와 각기 다른 온도에서 분산코팅에 의해 얻어진 PVDF/PMMA 코팅층에 대한 ATR-FTIR 결과를 나타내었다. PVDF는 결정의 형성 조건에 따라 α, β, γ, δ결정 등 다양한 결정구조를 가지는 것으로 알려져 있다.<sup>19,21</sup> 가장 일반적으로 나타나는 구조는 α결정이지만 강유전성 등의 특성을 최대화하기 위해 β구조의 결정 형성이 중요하게 고려될 수 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 PVDF 입자에 대한 IR 분석 결과는 975, 795, 764, 615 cm<sup>-1</sup>에서 특성 피크를 나타내는데 이는 전형적인 α결정구조에 의해 나타난다. 또한 미약하지만 840 cm<sup>-1</sup>에서 IR 피크가 나타나는데 이는 상이한 구조의 결정으로부터 나타난다.

120 °C 이하의 낮은 온도에서 분산코팅에 의해 형성된 코팅층에 대한 IR 분석 결과는 매우 유사하다. 이는 코팅층에 포함된 PVDF의 결정구조가 분산코팅에 사용된 PVDF 입자가 가지고 있는 결정구조와 동일하다는 것을 의미하며 코팅에 사용된 용매에 의한 PVDF의 용해나 팽윤이 블렌드 코팅에서의 PVDF 결정구조 형성에 큰 영향이 없음을 나타낸다. 또한 PVDF와 상용성이 있는 PMMA가 존재하더라도 결정구조에는 영향이 없다.

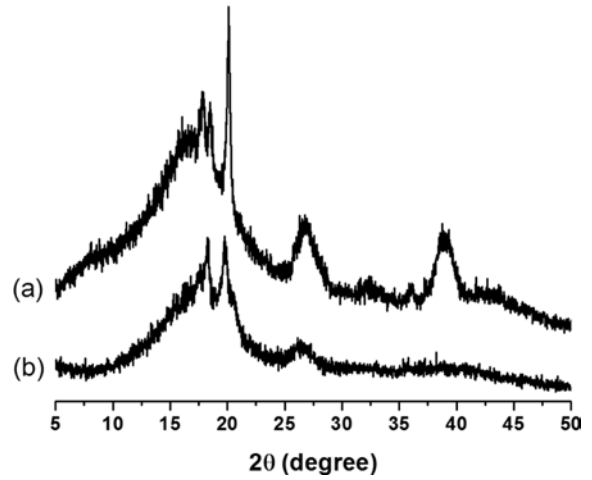
Figure 3(e)에서 볼 수 있듯이 코팅온도가 150 °C인 경우에는 이전에 확인할 수 있었던 α결정에 의한 특성 피크들은 모두 사라지고 840 cm<sup>-1</sup>에서 매우 분명한 피크가 얻어지는 것을 관찰할 수 있다. 많은 문헌에서 840 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되는 IR 피크를 β구조의 PVDF 결정에 의한 것으로 해석하고 있으나 이에 대한 상당한 반론도 존재한다. 예를 들어 Landis와 Moore는 840 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 피크는 β결정 및 γ결정에



**Figure 3.** FTIR spectrum of (a) PVDF powder and PVDF/PMMA blend coatings containing 70 wt% PVDF prepared by dispersion coating at different coating temperature: (b) 60 °C; (c) 90 °C; (d) 120 °C; (e) 150 °C.

의해 공통적으로 나타난다고 해석하고 있다.<sup>22</sup> 이러한 어려움 때문에 840 cm<sup>-1</sup>에 나타나는 특성 피크 외에 β-결정과 γ-결정을 구별할 수 있는 특성 피크로 1233과 1275 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 피크를 사용하는 경우도 있다.<sup>23-27</sup> 그러나 이들 피크들은 본질적으로 다른 피크들과는 분명하게 구별되지 않는다는 단점이 있다.

PVDF의 결정구조에 대한 정보를 얻을 수 있는 유용한 분석 중의 하나는 XRD이다. 문헌들에 보고된 바에 의하면 PVDF의 α-결정에 의한 X-선의 회절은 2θ=17.9°, 18.4°, 20.1° 및 26.7°에서 특성 피크를 나타낸다.<sup>13,19,28,29</sup> Figure 4(a)에 보인 바와 같이 90 °C의 온도에서 형성된 코팅층에 대한 XRD 분석 결과는 α-결정에 의한 특성 피크들과 정확하게 일치한다. 한편, β-결정에 의한 특성 피크는 2θ=20.3°에서 발견되며 γ-결정에 의한 X-선 회절은 α- 또는 β-결정의 회절 결과와 중복되어 나타나는 것으로 알려져 있다. 따라서 XRD 분석 또한 PVDF의 결정구조가 β-결정인지 γ-결정인지를 확인하기에는 부족한 점이 있다고 할 수 있다. 다만, 2θ=17.9°에서 관찰되는 피크는 α-결정에서만 나타나는 특성으로 알려져 있다. Figure 4(b)에는 150 °C에서 코팅된 코팅층의 XRD 분석 결과를 나타내고 있는데 Figure 4(a)와 비교하여 2θ=17.9°에서의 피크가 사라진 것을 확인할 수 있다. 이는 IR 분

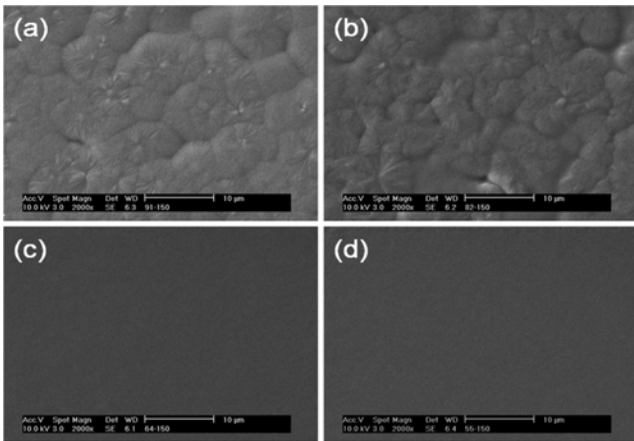


**Figure 4.** X-ray diffractograms of PVDF/PMMA coatings containing 70 wt% PVDF prepared by dispersion coating at (a) 90 °C; (b) 150 °C.

석 결과에서 확인한 바와 같이 높은 온도에서 분산코팅된 코팅층의 결정구조가 α-결정이 아니라는 것을 의미한다. XRD 분석 결과 β-결정에 기인하는 특성 피크가 분명하게 발견되지 않았고 α-결정의 용점 부근에서 열처리를 하게 되면 γ-결정 정도의 전이가 일어나는 것을<sup>30,31</sup> 고려하면 150 °C 온도에서 분산코팅하여 얻어진 코팅층은 γ-결정을 주로 포함하고 있는 것으로 추론할 수 있다.

**블렌드 조성에 따른 코팅층의 특성.** 코팅온도와 함께 코팅층의 표면 형태와 결정구조에 영향을 미칠 수 있는 중요한 인자는 블렌드의 조성이라 할 수 있다. 잘 알려져 있듯이 PVDF는 결정성이 매우 큰 고분자이고 PMMA는 비결정성의 고분자이다. 두 고분자간의 상용성에 의해 블렌드의 경우 조성에 따라 결정성에서부터 비결정성의 특성을 가진다. Figure 5에는 150 °C의 코팅온도에서 형성된 PVDF/PMMA 블렌드의 조성이 코팅층의 표면 형태에 미치는 영향을 보인다. Figure 5(a) 및 (b)는 각각 PVDF가 90 및 80 wt% 포함된 코팅액을 분산코팅하여 얻은 표면을 보이고 있다. 매우 잘 발달된 결정구조를 확인할 수 있으며 많은 연구문헌에서 α-결정구조를 포함하는 필름의 표면 구조라고 제시하는 형태와 일치하고 있다. Figure 2(d)를 포함하여 Figure 5(c) 및 (d)에서는 PVDF가 70 wt% 이하로 포함된 코팅액을 이용하여 얻어진 코팅층의 표면 구조를 보이고 있는데 매우 상이한 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있다.

Figure 5에서 관찰되는 결정구조의 변화에 대해서는 두 가지 해석이 가능하다. 첫째는 PVDF와 PMMA간의 상용성에 의해 블렌드 조성 중에서 PMMA의 양이 많아지면 PVDF의 결정화도가 감소하게 되고 이에 따라 표면의 구조가 변화할 수 있다. 다른 원인으로는 앞에서 논의한 바와 같이 표면에서 형성되는 PVDF의 결정구조가 α-결정이 아닌 다른 구조



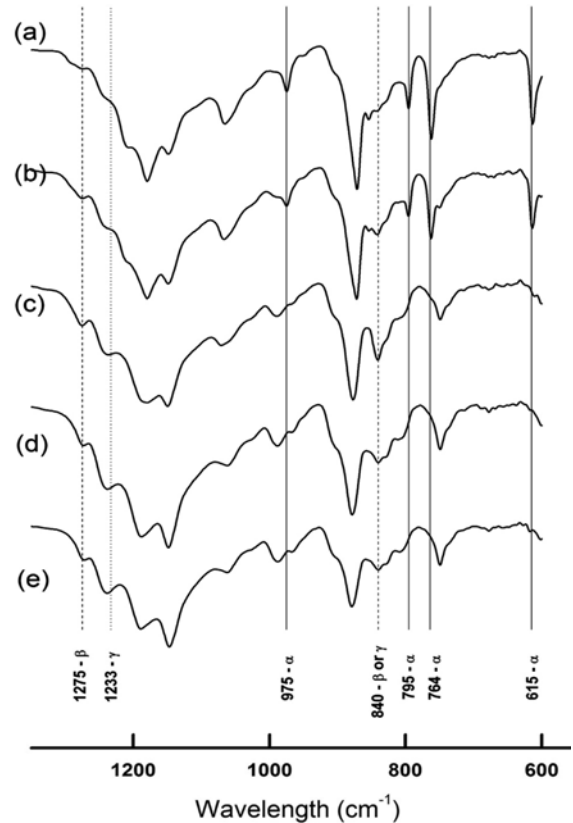
**Figure 5.** Surface morphology of PVDF/PMMA blend coatings prepared by dispersion coating at 150 °C with different compositions: (a) 90 wt% PVDF; (b) 80 wt% PVDF; (c) 60 wt% PVDF; (d) 50 wt% PVDF.

의 결정이 형성되기 때문이다. 표면에 대한 IR 분석과 코팅층의 열분석 결과를 종합해 보면 PMMA의 양에 따른 표면 형태의 변화를 설명할 수 있다.

Figure 6에서 확인할 수 있듯이 PVDF의 함량이 높은 경우  $\alpha$ -구조의 PVDF에 의해 나타나는 특성 피크들이 주로 나타난다. 그러나 블렌드 중 PMMA의 양이 증가할수록  $\alpha$ -구조에 의한 특성 피크들은 강도가 약해지며 PMMA가 30 wt% 이상 포함된 코팅에서는  $\alpha$ -구조에 의한 특성 피크들은 거의 나타나지 않게 된다. 한편, PMMA의 양이 증가함에 따라 840  $\text{cm}^{-1}$ 에서의  $\gamma$ -구조 특성 피크의 세기가 증가하는 것을 관찰할 수 있지만 최종적으로는 다시 감소하게 되는데 이는 블렌드 코팅의 결정성이 감소하여 나타나는 현상이다.

이상의 분석결과에 의하면 분산코팅에 의해 제조된 PVDF/PMMA 블렌드 코팅의 표면특성에 대한 블렌드 조성의 영향을 다음과 같이 종합할 수 있다. 비결정성의 PMMA가 PVDF와 블렌딩됨으로써 PVDF의 결정화도는 감소한다. 블렌딩된 PMMA의 양이 적은 경우 PVDF의  $\alpha$ -결정이 나타내는 전형적인 표면 형태와 적외선 분광 특성 피크들을 관찰할 수 있었다. PMMA의 양이 증가함에 따라 PVDF의 결정화도가 감소하는 효과와 표면 형태와 결정구조에서 PVDF의  $\gamma$ -결정에 기인하는 특성들이 관찰되었다.

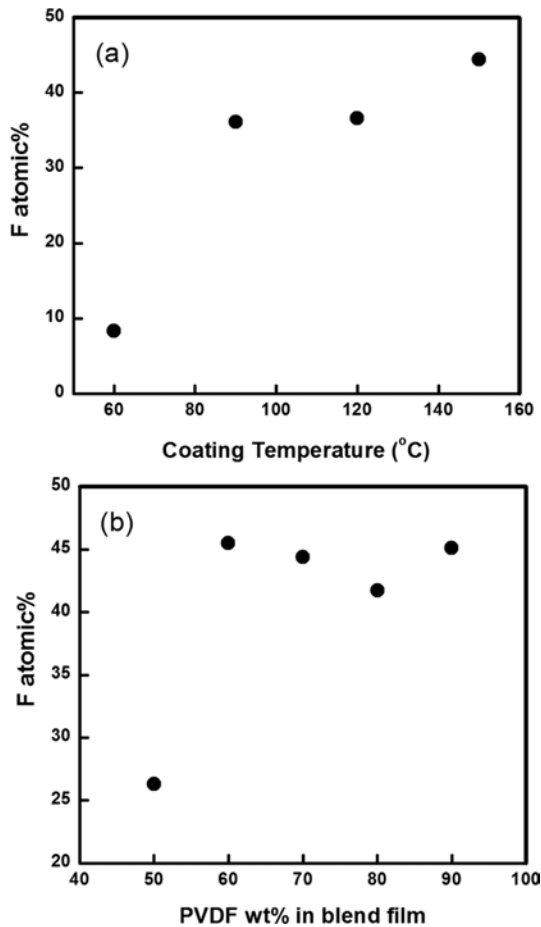
그러나 본 연구결과에서 얻어진 PVDF의 결정구조 변화는 기존에 알려져 있는 용매 캐스팅의 결과와는 상이한 점이 존재한다. 일반적으로 알려져 있는 것은 active 용매를 사용하여 캐스팅된 필름의 경우 코팅온도가 낮으면  $\beta$ -구조의 PVDF 결정이 형성되며 고온에서는  $\alpha$ -구조의 PVDF 결정이 형성된다는 것이다. 또한 PVDF와 PMMA의 비율에 따른 결정구조의 변화는 거의 보고된 바가 없는 것으로 판단된다. 이러한 차이는 코팅온도에 따라 코팅용액 중 PVDF의 상태가 다르



**Figure 6.** FTIR spectrum of PVDF/PMMA blend coatings prepared by dispersion coating at 150 °C with different compositions: (a) 90 wt% PVDF; (b) 80 wt% PVDF; (c) 70 wt% PVDF; (d) 60 wt% PVDF; (e) 50 wt% PVDF.

다는 분산코팅의 특성일 수 있으며, 또한 본 연구에서는 PET 필름을 기재로 사용하였다는 점에서 이전 연구결과들과의 차별성이 있다. 앞에서 언급한 용매 캐스팅에 의한 PVDF 결정구조 형성에 대한 일반적인 결론은 친수성의 기재를 사용한 경우가 대부분이며, PET처럼 소수성이 강한 기재를 사용한 경우 어떠한 차이가 유발될 수 있는지에 대한 결과는 많지 않다. 그러나 동일한 조건에서 용매 캐스팅에 의해 제조된 PVDF/PMMA 필름의 결정구조가 유리, 알루미늄, 스틸을 기재로 사용한 경우 각각 다르다거나,<sup>32</sup> PVDF를 용매 캐스팅하여 다층 필름을 제조한 경우 코팅층의 수가 증가할수록  $\beta$ -결정의 형성이 증가하는 등의 예는<sup>33</sup> 기재의 성질에 따라 코팅의 결정구조가 다양할 수 있음을 충분히 예상하게 한다.

**PVDF/PMMA 코팅 표면의 화학 조성.** PVDF/PMMA 코팅의 표면 특성에 관한 마지막 주제로 표면의 화학적 조성을 관찰하였다. 표면의 화학적 조성은 특히 내후성이 요구되는 코팅에서 매우 중요하게 고려해야 할 인자이다. 대부분의 불소계 고분자들이 나타내는 내후성은 탄소와 불소 원자 사이의 강한 공유 결합력에 의한 것으로 표면에서의 불소 원자 농도가 높으면 이에 비례하여 내후성이 증가한다는 것이 일



**Figure 7.** Fluorine atomic% of PVDF/PMMA blend coatings measured by XPS: (a) effect of coating temperature for blend coatings containing 70 wt% PVDF; (b) effect of composition for blend coatings prepared at 150 °C.

반적으로 받아들여지고 있는 정설이다.<sup>1,18</sup>

Figure 7에는 XPS 분석을 통해 PVDF/PMMA 블렌드 코팅의 최외각층에서의 불소원자 농도를 측정된 결과를 나타내고 있다. Figure 7(a)에 나타낸 바와 같이 PVDF의 조성이 동일한 경우에 코팅온도에 따라 표면에서의 불소원자 농도가 크게 변화한다. 코팅온도가 낮아서 PVDF가 분산코팅 과정에서 용매에 완전히 용해되지 않는 경우에는 표면에서의 불소원자 농도가 매우 낮게 관찰되었다. 코팅온도가 증가하여 PVDF가 용해되는 경우에는 코팅온도가 증가함에 따라 표면에서의 불소원자 농도도 증가한다. 상용화되어 있는 PVDF 필름의 최외각 표면 불소원자 농도가 47-50 atomic%인 것을 고려하면 분산코팅에 의해 제조된 코팅에서 PVDF의 표면 농도가 거의 최대화되었음을 알 수 있다.<sup>34</sup> Figure 7(b)에는 150 °C에서 제조된 PVDF/PMMA 블렌드 코팅의 표면 불소원자 농도를 나타낸다. PVDF가 60 wt% 이상 포함된 경우에는 블렌드의 조성에 관계없이 표면에서의 불소원자 농도가

거의 일정함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 많은 불소계 고분자에서 나타나는 것으로 불소계 고분자 사슬의 표면 이행성(surface segregation)으로 인해 표면에서의 조성분과 벌크의 조성이 동일하지 않게 된다. 이러한 현상은 수 나노미터 정도의 최외각 표면에서의 화학조성을 해석하는 것으로 앞에서 논의한 표면 형태 및 결정구조 등과의 상관 관계를 밝히기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

## 결론

본 연구에서는 PVDF에 대해 latent 용매인 isophorone을 사용하고 PET 필름 위에 분산코팅하여 얻어진 PVDF/PMMA 블렌드 코팅의 표면 특성을 평가하였다. 코팅온도가 90 °C 이상인 경우 코팅 과정 중 PVDF의 용해가 일어나 다양한 표면 형상이 얻어지는 것을 관찰하였으며 150 °C의 온도에서 분산코팅하게 되면 용매가 완전히 증발하기 전에 PVDF가 용해되고 동시에 PMMA와 충분히 혼합된 코팅층을 얻었다. ATR-FTIR 결과에 의하면 150 °C에서 얻어진 코팅에서의 PVDF 결정구조와 저온에서 형성된 PVDF 결정구조가 다르게 나타났다. 즉, 코팅의 온도에 따라  $\alpha$ -결정구조에서  $\gamma$ -결정구조로 변화하는 것이 관찰되었다. 코팅 과정에서 PVDF의 용해가 충분하지 않은 경우에는 매우 거친 표면이 얻어졌으며, 최외각층에서의 불소원자 농도도 매우 낮은 것으로 관찰되었다. 코팅온도의 증가에 따라 동일한 조성을 지닌 블렌드 코팅의 경우에도 표면 형상이 매우 균일해지며 표면에서의 불소원자 농도도 증가하였다. 블렌드의 조성 변화에 의해서도 결정구조의 변화가 관찰되었는데, PVDF의 함량이 높은 경우에는  $\alpha$ -결정에 의한 적외선 분광 특성 피크들이 주로 나타나는데 비해 PMMA의 양이 증가하게 되면  $\gamma$ -결정에 의한 특성이 확연하게 나타나며 최종적으로는 비결정성의 특성을 나타낸다. 분산코팅에 의해 제조된 블렌드 코팅에서도 PVDF 사슬의 표면 이행성이 확인되었으며 PVDF가 60 wt% 이상 포함된 경우에는 표면에서의 불소원자 농도가 거의 유사하였다.

**감사의 글:** 본 연구는 지식경제부 부품소재기술개발사업의 지원으로 수행되었다.

## 참고 문헌

1. J. Scheirs, *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*, J. Scheirs, Editor, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp 1-70 (1997).
2. D. A. Seiler, *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*, J. Scheirs, Editor, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp 487-506 (1997).
3. H. S. Nalwa, *Ferroelectric Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1995.

4. A. Lovinger, *Science*, **220**, 1115 (1983).
5. Q. M. Zhang, V. Bharti, and X. Zhao, *Science*, **280**, 2101 (1998).
6. E. Benedetti, S. Catanorchi, A. D'Alessio, P. Vergamini, F. Ciardelli, and M. Pracella, *Polym. Int.*, **45**, 373 (1998).
7. C. Huang and L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1 (2004).
8. W. Ma, J. Zhang, X. Wang, and S. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 8377 (2007).
9. W. Fan and S. Zheng, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **45**, 2580 (2007).
10. W. Ma, J. Zhang, and X. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2947 (2008).
11. Y. Li, Y. Iwakura, and H. Shimizu, *Macromolecules*, **41**, 3396 (2008).
12. I. S. Elashmawi and N. A. Hakeem, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 895 (2008).
13. W. Ma, J. Zhang, S. Chen, and X. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5635 (2008).
14. J. S. Lee, A. A. Prabu, and K. J. Kim, *Macromolecules*, **42**, 5660 (2009).
15. S. M. Pawde and K. Deshmukh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 2169 (2009).
16. G. S. Kim, M. S. Kang, M. J. Choi, Y. K. Kwon, and K. H. Lee, *Macromol. Res.*, **17**, 757 (2009).
17. Y. Okabe, H. Murakami, N. Osaka, H. Saito, and T. Inoue, *Polymer*, **51**, 1494 (2010).
18. R. A. Iezzi, *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*, J. Scheirs, Editor, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp 271-299 (1997).
19. R. Gregorio, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3272 (2006).
20. R. Gregorio and D. S. Borges, *Polymer*, **49**, 4009 (2008).
21. A. Sakimi and A. A. Yousefi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 3487 (2004).
22. F. A. Landis and R. B. Moore, *Macromolecules*, **33**, 6031 (2000).
23. W. A. Yee, M. Kotaki, Y. Liu, and X. Lu, *Polymer*, **48**, 512 (2007).
24. X. Li, S. Chen, K. Yao, and F. E. H. Tay, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **47**, 2410 (2009).
25. G. Zhong, L. Zhang, R. Su, K. Wang, H. Fong, and L. Zhu, *Polymer*, **52**, 2228 (2011).
26. S. Ramasundaram, S. Yoon, K. J. Kim, and J. S. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 2516 (2008).
27. M. Benz and W. B. Euler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1093 (2003).
28. S. Mohamadi and N. Sharifi-Sanjani, *Polym. Compos.*, **32**, 1451 (2011).
29. V. Causin, M. L. Carraro, C. Marega, R. Saini, S. Campestrini, and A. Marigo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2354 (2008).
30. R. Gregorio and R. C. Capitaio, *J. Mater. Sci.*, **35**, 299 (2000).
31. W. M. Prest and D. J. Luca, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5042 (1978).
32. G. K. Narula and P. K. C. Pillai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 130 (1990).
33. T.-W. Son, J.-H. Kim, W.-M. Choi, F.-F. Han, and O.-K. Kwon, *Polymer(Korea)*, **35**, 130 (2011).
34. D. M. Brewis and I. Mathieson, *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*, J. Scheirs, Editor, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp 487-506 (1997).