

## 제한 공간하에서 폴리(비닐리덴 플루오라이드)의 결정화 거동

조재한 · 조수정 · 이은지 · 이광희<sup>†</sup>

인하대학교 고분자공학과

(2015년 8월 6일 접수, 2015년 12월 15일 수정, 2016년 2월 14일 채택)

## Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride) in a Confined Space

Jae Han Cho, Su Jung Cho, Eun Ji Lee, and Kwang Hee Lee<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received August 6, 2015; Revised December 15, 2015; Accepted February 14, 2016)

**초록:** 슬라이드 글라스에 스핀 코팅하여 2.0에서 8.5  $\mu\text{m}$ 까지 두께를 가지는 poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 필름을 제조하였다. 제조한 필름의 상 특성을 적외선 분광기로 조사하였다. 강유전성을 나타내는  $\beta$ -form 결정의 형성 정도는 필름 두께에 매우 민감하게 영향을 받았다. 필름 두께의 증가에 따라서  $\beta$ -form 결정 함량은 점진적으로 증가하다가 일정 두께( $\sim 7 \mu\text{m}$ )를 넘어서면 급격히 감소하였다. 이러한 결과는 결정화 공간의 제어를 통하여  $\beta$ -form 결정을 보다 효과적으로 발현시킬 수 있음을 알려주었다.

**Abstract:** Thin films of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) with a thickness ranging from 2.0 to 8.5  $\mu\text{m}$  were prepared by spin-coating onto glass slides. The phase characteristics of the films were investigated with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The appearance of the ferroelectric  $\beta$ -form crystals was found to be very sensitive to the film thickness. The content of  $\beta$ -form crystals first increased with increasing the film thickness, reached a maximum at some point and then rapidly decreased with a further increase in the film thickness. These results suggested that the formation of  $\beta$ -form crystals could be enhanced by providing spatial constrains to the crystal growth of PVDF.

**Keywords:** poly(vinylidene fluoride), crystallization, confined space,  $\beta$ -form crystal.

## 서 론

Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)는 비극성의  $\alpha$ -form과 극성의  $\beta$ ,  $\gamma$  및  $\delta$ -form을 포함하여 적어도 4개의 서로 다른 결정구조를 가진다.<sup>1,4</sup>  $\beta$ -form 결정은 트랜스형 분자사슬이 평행으로 충전된 것으로 모든 쌍극자가 한 방향으로 배열되어 있어 큰 강유전성을 나타낸다.<sup>5,6</sup> 일반적으로  $\beta$ -form 결정은 고압 결정화, 고전계 폴링(poling), 고상 압출, 또는 연신 등을 통하여 집합상태에 이방성을 부여함으로써 얻는다.<sup>7-9</sup>

PVDF는 용융 결정화하면  $\alpha$ -form 결정이 다른 form의 결정보다 월등히 빠르게 성장되어 무극성을 나타낸다.<sup>10</sup> 따라서 PVDF의 강유전성을 효과적으로 발현시키기 위해서는  $\alpha$ -form 결정의 성장을 억제하면서  $\beta$ -form 결정의 성장을 도모할 필요가 있다. PVDF를 저온에서 결정화시킬 경우에  $\beta$ -form 결정이 많이 생성된다고 하지만, 용융 상태에서 급랭할 시에도

$\alpha$ -form 결정이 우선적으로 생성되기 때문에 급랭 방식으로 실용적 의미를 가지는  $\beta$ -form 결정을 얻기는 용이하지 않다. Poly(methyl methacrylate)와 같이 PVDF와 혼화성을 가지는 유리질 고분자를 부가하여 PVDF의 사슬 유동성을 감소시킴으로써 급랭 효과를 높이기 위한 방안도 연구되었으나,<sup>10,11</sup>  $\beta$ -form 결정을 충분히 유도할 수 있을 만큼 저온까지 결정화를 지연시키는 데는 실패하였다.

대부분의 결정성 고분자는 라멜라 결정이 구정 형태로 군집한 고차구조를 보여준다. 수십  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가지는 판상의 라멜라 결정은 공간적 제한이 없는 경우에 수  $\mu\text{m}$ 에서부터 수십  $\mu\text{m}$ 에 이르기까지 성장한다. 그러나 결정이 성장할 수 있는 공간이 제한될 경우에는 그 수준에 따라서 벌크 상의 자유공간에서 결정화가 진행될 때와는 다른 형태의 결정 성장모드를 기대할 수 있다. 미세 도메인에 의해 부과되는 공간적 제한에 따른 결정화 거동의 변화에 대하여서는 비교적 많은 연구가 이루어졌는데, 이들 연구의 대부분은 결정의 성장 방향에 관한 것들이었다. Sun 등은<sup>12,13</sup> 블록 공중합체에서의 조성비를 조절하여 공간적 제한을 유도하였다. 공간적 제한 수준이 심화됨에 따라 라멜라 결정이 c축에 대해 수직한

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: polylee@inha.ac.kr

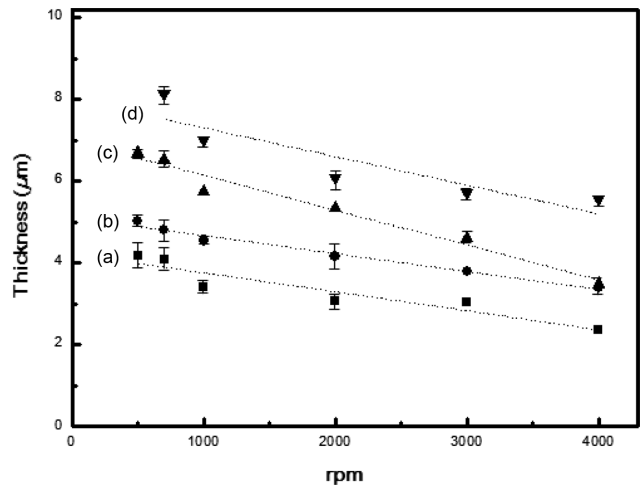
©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

배향을 가짐을 보고하였다. Cohen 등은<sup>14,15</sup> X-ray pole figure 분석을 통하여 결정의 시슬 축이 미세 상분리된 라멜라 면의 법선과 수직을 이룬다는 것을 확인하였다. Liu와 Chu는<sup>16</sup> 블록 공중합체와 단일고분자로 구성된 혼합물에서 미세 도메인에 의한 공간적 제한이 단일고분자의 결정화에 미치는 영향을 조사하였는데, 시슬 접합이 라멜라 법선에 수직인 방향으로 일어난다는 것을 보여주었다. Park 등은<sup>17</sup> 실린더 구조 하에서의 결정 배향을 관찰하였는데, 라멜라 결정의 b축과 c축이 실린더 축에 각각 평행하고 수직함을 보고하였다. Huang 등은<sup>18</sup> 블록 공중합체를 구성하는 고분자의 분자량을 조절하여 그에 따른 결정 성장 방향을 소각 및 광각 X-선 산란을 이용하여 분석하였다. 분자량이 증가함에 따라 결정 시슬이 라멜라 법선에 평행하게 배열함을 확인하였다. 한편, 결정의 성장 방향에 대한 다수의 연구 결과와는 다르게 공간적 제한에 의해 나타날 수도 있는 결정상의 변화에 대하여서는 보고된 바를 찾기 어렵다.

본 연구에서는 공간적 제한이 PVDF 결정화에 열역학적 또는 형태학적 인자로 작용하여  $\beta$ -form 결정의 형성을 촉진시킬 수 있음을 가정하고 연신이나 풀링 과정 없이 단순히 용액주형이나 용융결정화에 의해 강유전성을 나타내게 하는 새로운 방안을 제시하고자 하였다. 스핀 코팅 방식으로 다양한 두께를 가지는 PVDF 필름을 제조하고, 제조된 시료의 결정 구조를 적외선 분광기를 이용하여 확인함으로써 결정 공간의 제한에 따른  $\beta$ -form 결정의 발현 정도와 이의 두께 의존성을 조사하였다.

## 실 험

PVDF는 Arkema 사의 Kynar<sup>®</sup> 721을 사용하였다. PVDF를 용매 dimethylformamide(DMF)에 5, 10, 15, 20, 25 wt%의 농도로 40 °C에서 하루 동안 교반 용해시켰다. DMF에 농도별로 용해한 PVDF 용액을 spin coater(MIDAS, Spin-1200D)를 사용하여 300, 500, 700, 1000, 2000, 3000 그리고 4000 rpm의 속도로 30초 동안 슬라이드 글라스 위에 코팅하였다. 스핀 코팅 시료를 50 °C의 진공 오븐에서 2일간 방치하여 잔류 용매를 제거하였다. 시료들 중 일부는 Hitachi 사의 E-1030 Ion sputter를 사용하여 표면을 백금 코팅하였다. 스핀 코팅 시료의 두께는 surface profilometer(Photonic Microdevices Inc., TENCOR P-1 long scan profiler)를 사용하여 측정하였다. 용액 농도 및 스핀 속도에 따른 코팅 필름의 두께 변화는 Figure 1과 같다. 스핀 코팅된 시료를 세척한 후, potassium bromide(KBr) 분말과 함께 그라인딩하고 압축하여 적외선 분광기 측정용 시료를 제조하였다. 적외선 분광기는 Perkin-Elmer 사의 Spectrum 2000 Explorer를 사용하였다. 측정 데이터 분석 시, 결정 form과는 무관하고 단지 PVDF 농도에만 의존하는 흡수피크(1073  $\text{cm}^{-1}$ )를 기준으로 스펙트럼



**Figure 1.** Film thicknesses versus spin speed plots for PVDF solutions with different concentrations: (a) 5 wt%; (b) 10 wt%; (c) 15 wt%; (d) 20 wt%.

을 보정하였다. 일부 시료의 결정구조를 X-선 회절 분석기(XRD) (Bruker corporation, D8 discover)로 조사하였다.

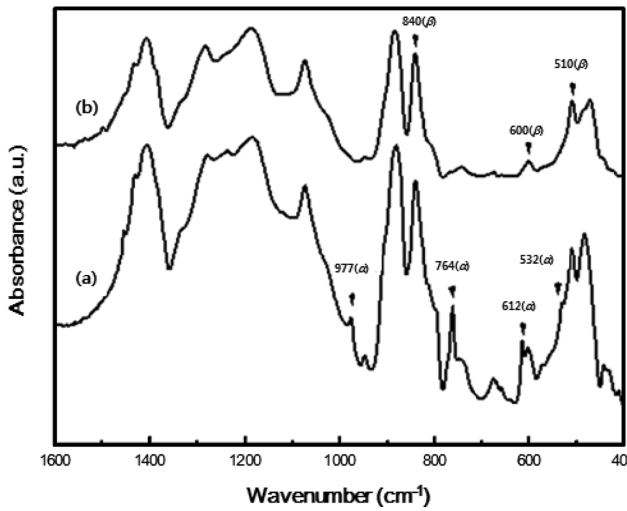
## 결과 및 토론

PVDF의 주요 결정 form에 대한 FTIR 스펙트럼 연구는 지금까지 많이 있었다.<sup>19,20</sup> FTIR 스펙트럼을 이용하여 시료 내  $\beta$ -form 결정의 비율을 구하는 방법 역시 Gregorio 등에 의해 자세히 보고되었다.<sup>6,20,21</sup> 이 방법에 따르면  $\alpha$ -form과  $\beta$ -form 결정의 흡수 계수로  $K_{\alpha}=6.1 \times 10^4$ 와  $K_{\beta}=7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 을 적용하여  $\alpha$ -form과  $\beta$ -form 결정의 상대적 비율  $F(\beta)$ 를 다음과 같이 구한다.

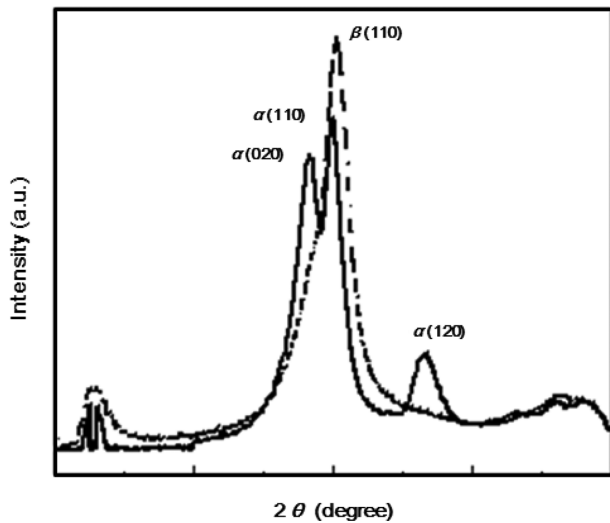
$$F(\beta) = \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha} + X_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{(K_{\beta}/K_{\alpha})A_{\alpha} + A_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (1)$$

여기서,  $A_{\alpha}$ 와  $A_{\beta}$ 는 각각  $\alpha$ -form과  $\beta$ -form 결정의 흡수도이다. 본 연구에서는 764와 840  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 특성 피크의 흡수도를  $A_{\alpha}$ 와  $A_{\beta}$ 로 정의하여  $\beta$ -form 결정의 상대적 비율을 계산하였다.

Figure 2는 15 wt% PVDF 용액을 페트리 디시에 캐스팅하고 진공 건조시킨 50  $\mu\text{m}$  두께의 필름 시료 및 15 wt% PVDF 용액을 스핀 코팅하고 진공 건조시킨 4.5  $\mu\text{m}$  두께의 필름 시료로부터 얻은 FTIR 스펙트럼이다. 50  $\mu\text{m}$  두께의 시료에서는 532, 612, 764와 977  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\alpha$ -form 결정의 특성 피크가 우세하게 나타나며, 식 (1)을 이용하여 계산한  $\beta$ -form 결정의 비율은 26%의 값을 보여준다. 반면에, 스핀 코팅한 시료에서는 510과 840  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\beta$ -form 결정의 특성 피크가 두드러지게 나타나며,  $\beta$ -form 결정의 비율이 54%에 이른다. Figure 3은 캐스팅 시료와 스핀 코팅 시료의 X-선 회절 프로

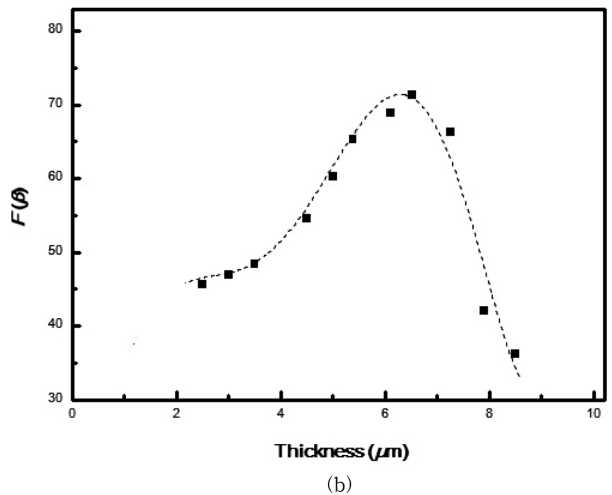
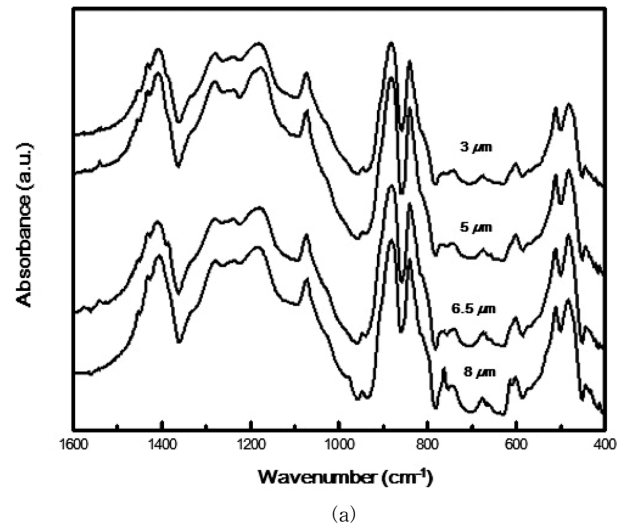


**Figure 2.** FTIR spectra of PVDF films prepared by different methods: (a) solution casting; (b) spin coating. Film thicknesses of the solution casting and spin coating samples were 50 and 4.5  $\mu\text{m}$ , respectively. The arrows in the spectra indicate the characteristic FTIR bands for different crystal forms.



**Figure 3.** XRD patterns of PVDF films prepared by different methods: (—) solution casting; (---) spin coating.

파일이다. 캐스팅 시료에서는  $\alpha$ -form 결정에 대응하는 각도  $2\theta \approx 18.6^\circ(020)$ ,  $19.9^\circ(110)$ ,  $26.8^\circ(120)$ 에서 회절이 나타나며, 스핀 코팅한 시료에서는  $\beta$ -form 결정에 대응하는 각도  $2\theta \approx 20.4^\circ(200)$ 에서 회절이 관찰된다.<sup>22-24</sup> 이러한 결과들은 시료를 만드는 방법이 서로 다르기 때문이라고 볼 수도 있지만, 시료 간의 두께 차이로 인해 결정이 성장할 수 있는 공간이 다르고, 이로 인하여 특정 결정의 성장이 우선적으로 일어나기 때문이라고 생각할 수도 있다. 본 연구에서는 결정 공간의 적절한 제한을 통하여  $\beta$ -form 결정의 발현 정도를 선별

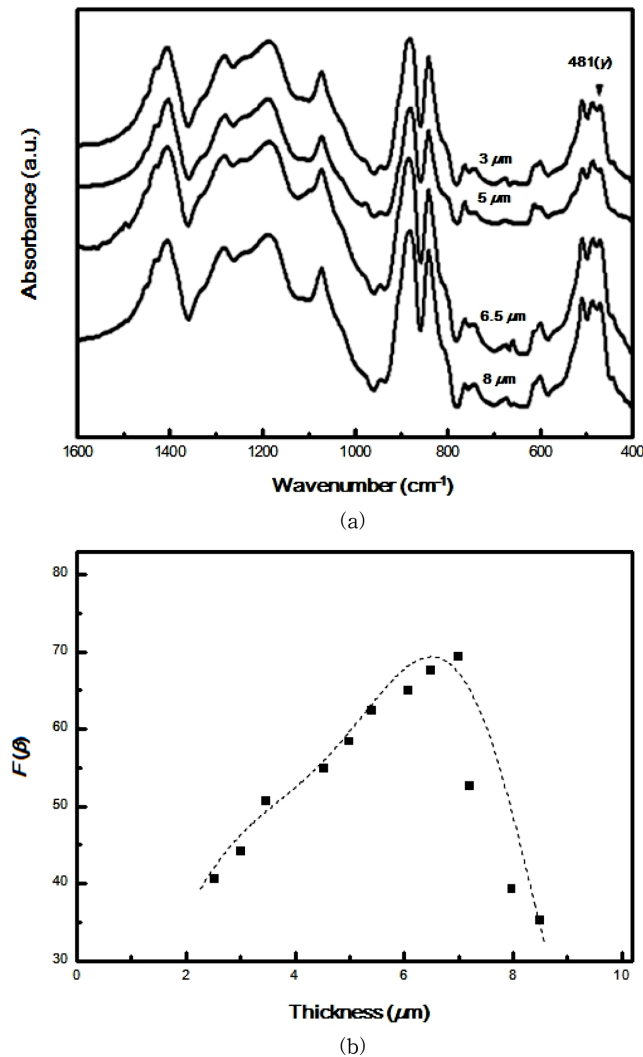


**Figure 4.** FTIR spectra (a); relative fraction of  $\beta$ -form crystals (b) for spin-coated samples with different thicknesses.

적으로 높일 수 있다는 전제 하에 이를 실증하고자 일련의 실험을 실시하였다.

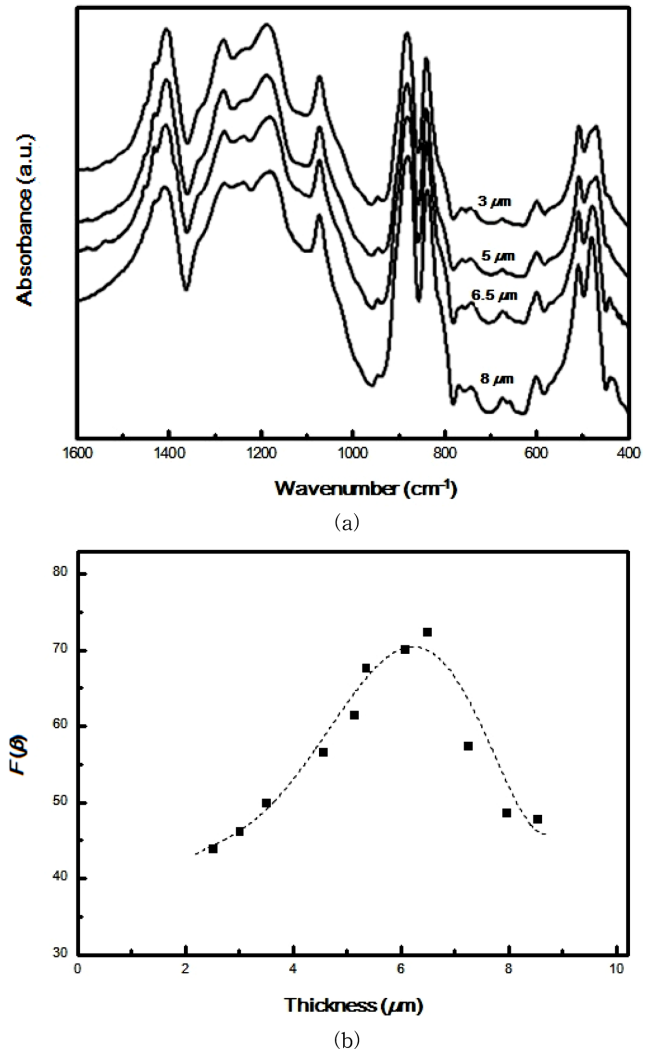
Figure 4는 다른 두께로 스핀 코팅 및 진공 건조한 시료의 FTIR 스펙트럼과 식 (1)로부터 구한  $\beta$ -form 결정의 비율을 보여준다. 2~4  $\mu\text{m}$  두께의 시료는 45% 내외의  $\beta$ -form 결정 비율을, 6.5  $\mu\text{m}$  두께의 시료는 70% 이상의 높은  $\beta$ -form 결정 비율을 나타낸다. 전체적으로 시료의 두께 증가에 따라서  $\beta$ -form 결정 비율이 점진적으로 증가하다가 일정 두께( $\sim 7 \mu\text{m}$ )를 넘어서면 급격히 감소한다. 현재로서는 이러한 결과가 나타나는 이유를 구체적으로 설명하기는 어렵다. 다만 결정화 공간에 제한이 가해질 경우에는 결정의 성장모드가 달라질 가능성이 있다고 추정할 뿐이다.

$\beta$ -form 결정 비율에 대한 두께 효과가 벌크 결정화 시에도 나타나는지를 조사하였다. Figure 5는 스핀 코팅 및 진공 건



**Figure 5.** FTIR spectra (a); relative fraction of  $\beta$ -form crystals (b) for melt-recrystallized samples with different thicknesses. The spin-coated samples were melted at 200 °C for 20 min, and subsequently quenched in liquid N<sub>2</sub> and then re-crystallized at 90 °C for 3 h.

조한 시료를 200 °C 진공 오븐에서 20분간 용융시킨 후에 액체질소에 급랭시키고 차후로 90 °C 대류 오븐에서 3시간 동안 결정화시킨 시료의 FTIR 스펙트럼과 식 (1)로부터 구한  $\beta$ -form 결정 비율을 보여준다.  $\beta$ -form 결정 비율에 있어서 약간의 차이는 있지만, 주목할 것은 2~7 μm 범위에서는 두께 증가에 따라서  $\beta$ -form 결정 비율이 증가하고, 7 μm 이상에서는 급격히 감소하는 현상은 결정화 방식과 관계없이 대동소이하게 나타난다는 사실이다. 한 가지 더 언급할 것은 스핀 코팅 및 진공 건조한 시료의 FTIR 스펙트럼에서 보이지 않았던 특성 피크가 481 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다는 점이다. 이 피크는  $\gamma$ -form 결정의 특성 피크로써 일련의 승온과 냉각 과정에서 유리 기질과 PVDF간의 열팽창 계수 차이에 의해 야기되



**Figure 6.** FTIR spectra (a); relative fraction of  $\beta$ -form crystals (b) for melt-recrystallized samples with different thicknesses. The free surface of the spin-coated samples was coated with platinum using ion sputter. The platinum-coated samples were melted at 200 °C for 20 min, subsequently quenched in liquid N<sub>2</sub> and then re-crystallized at 90 °C for 3 h.

는 열응력으로 인해 다른 형태의 결정 form이 일부 생성된 것으로 사료된다.

열응력 수준의 변화를 주코자 스핀 코팅 및 진공 건조한 시료의 자유표면을 ion sputter를 사용하여 백금 코팅하였다. 백금 코팅은 용융 과정 중에 발생할 수 있는 두께 변화의 가능성을 차단하는 부수적 효과도 있다. Figure 6은 백금 코팅한 시료를 200 °C 진공 오븐에서 20분간 용융시킨 후에 액체질소에 급랭시키고 차후로 90 °C 대류 오븐에서 3시간 동안 결정화시킨 시료의 FTIR 스펙트럼과 식 (1)로부터 구한  $\beta$ -form 결정 비율을 보여준다. 시료의 두께 증가에 따라서  $\beta$ -form 결정 비율이 점진적으로 증가하다가 특정 두께를 넘어

서면 급격히 감소하는 경향은 대동소이하다. 한편,  $481\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는  $\gamma$ -form 결정의 특성 피크는 별반 보이지 않았다.

## 결 론

결정이 성장할 수 있는 공간을 제한할 경우에 제한 수준에 따라서 벌크 상의 경우와 다른 형태의 결정성장모드 및 이와 연관된 결정구조의 변화 가능성을 예상할 수 있다. 본 연구를 통하여 그 가능성을 확인하였다. 그러나 현재로서는 공간적 제약이 어떠한 이유로, 또 어떠한 방식으로 PVDF의 결정화에 영향을 미치는가를 구체적으로 설명하기는 어렵기 때문에 관심있는 연구자의 해안이 필요하다. 덧붙여 연신이나 풀링 과정 없이 적절한 공간 제한을 통하여 PVDF의 강유전성을 발현시키는 새로운 방안도 있을 수 있으리라 조심스럽게 추정해본다.

**감사의 글:** 본 연구는 인하대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. A. J. Lovinger, in *Development in Crystalline Polymer-1*, D. C. Bassett, Editor, Appl. Sci., London, Chap 5, p 201 (1982).
2. A. J. Lovinger, *Macromolecules*, **15**, 40 (1982).
3. A. Salimi and A. A. Yousefi, *Polym. Test.*, **22**, 699 (2003).
4. I. S. Elashmawi, *Cryst. Res. Technol.*, **42**, 389 (2007).
5. M. Nagai, K. Nakamura, H. Uehara, T. Kanamoto, Y. Takahashi, and T. Furukawa, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 2549 (1999).
6. B. J. Jungnickel, in *Polymeric Materials Handbook*, J. C. Salamone, Editor, CRC Press Inc., New York, Vol 9, p 7115 (1999).
7. P. Sajkiewicz, A. Wasiak, and Z. Gocłowski, *Eur. Polym. J.*, **35**, 423 (1999).
8. K. Matsushige, K. Nagata, S. Imada, and T. Takemura, *Polymer*, **21**, 1391 (1980).
9. R. Gregorio Jr. and R. C. Capitaio, *J. Mater. Sci.*, **35**, 299 (2000).
10. T. Hattori, M. Hikosaka, and H. Ohigashi, *Polymer*, **37**, 85 (1996).
11. I. S. Elashmawi and N. A. Hakeem, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 895 (2008).
12. Y.-S. Sun, T.-M. Chung, Y.-J. Li, R.-M. Ho, B.-T. Ko, and U.-S. Jeng, *Macromolecules*, **40**, 6778 (2007).
13. Y.-S. Sun, T.-M. Chung, Y.-J. Li, R.-M. Ho, B.-T. Ko, U.-S. Jeng, and B. Lotz, *Macromolecules*, **39**, 5782 (2006).
14. R. E. Cohen, A. Bellare, and M. A. Drzewinski, *Macromolecules*, **27**, 2321 (1994).
15. P. Kofinas and R. E. Cohen, *Macromolecules*, **27**, 3002 (1994).
16. L.-Z. Liu and B. Chu, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 779 (1999).
17. C. Park, C. D. Rosa, L. J. Fetters, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **33**, 7931 (2000).
18. P. Huang, L. Zhu, Y. Guo, Q. Ge, A. J. Jing, W. Y. Chen, R. P. Quirk, S. Z. D. Cheng, E. L. Thomas, B. Lotz, B. S. Hsiao, C. A. Avila-Orta, and I. Sics, *Macromolecules*, **37**, 3689 (2004).
19. Q. Xia, X. J. Zhao, S. J. Chen, W. Z. Ma, J. Zhang, and X. L. Wang, *Express Polym. Lett.*, **4**, 284 (2010).
20. M. Benz, W. B. Euler, and O. J. Gregory, *Macromolecules*, **35**, 2682 (2002).
21. P. Kuivalainen, H. Stubb, H. Isotalo, P. Yli-Lathi, and C. Holmstrom, *Phys. Rev. B*, **31**, 7900 (1985).
22. R. Gregorio Jr. and M. Cestari, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 859 (1994).
23. R. Gregorio Jr. and E. M. Ueno, *J. Mater. Sci.*, **34**, 4489 (1999).
24. C.-H. Du, B.-K. Zhu, and Y.-Y. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 2254 (2007).