

고분자 박막의 유리전이에 관한 연구



진왕철

1973. 02	서울대학교 응용물리학과 (공학사)
1980. 12	University of Cincinnati 재료공학과 (공학석사)
1983. 03	University of Cincinnati 재료공학과 (공학박사)
1983. 04~1984. 10	Stanford University 화공과 (Post-doc)
1984. 10~1986. 10	한국화학연구소 선임연구원
1986. 10~현재	포항공과대학교 조교수, 부교수, 교수
1991. 09~1994. 06	산업과학기술연구소 유기재료분야장

고분자 소재는 온도에 따라 유리전이, 용융전이, 액정전이 등 여러 상전이 현상을 보이고 있다. 이중 유리 전이는 아직 까지도 전이의 성격이 명확히 규명되지 못한 상태이나 유리전이를 중심으로 부피 변화, 유동성 변화 등에 큰 차이를 보이고 있어 매우 중요하게 다루어 지는 현상 중의 하나이다.

실험 기기의 발달과 함께 약 10년 전부터 고분자 박막의 유리전이에 대한 연구가 진행되고 있다. 대표적 기존 연구 결과는, 실리콘 기판 위에 박막 코팅된 PS의 유리전이온도는 박막의 두께가 얇아 질수록 감소하고, PMMA는 반대의 결과를 보이고 있다. 이 현상에 대하여, PS 경우에는 내부 값 보다 낮은 유리전이온도를 가지는 표면 층이 존재하며, PMMA 경우에는 고분자와 산화된 기질과의 상호작용에 의해 높은 유리전이온도를 가지는 계면 층이 존재하는 것으로 정성적 해석이 되고 있다.

본 연구 결과는^{1,2} 기존 연구 결과에 비해 여러 장점을 지니고 있다. 첫째, 기존의 결과는 정성적인 해석에 치우친 반면 본 연구는 두께에 따른 유리전이온도 변화를 예측하는데 정량적인 시도를 하였다. 둘째, 내부보다 낮은 유리전이온도를 지니는 표면 층의 존재를 기존의 시각은 하나만 존재하는 것으로 보았는데, 우리는 표면에서의 깊이에 따라 점진적으로 변하는 유리전이가 존재하며, 이는 고분자 사슬의 연결에 기인하는 것으로 가정하였다. **(그림 1)** 여기에서 $x_1, x_2, x_3, \dots$ 은 박막 표면에서의 깊이이며, $S_g(x_1), S_g(x_2), \dots$ 는 각 깊이에서의 유리전이온도이다. 박막의 총 두께는 l 이며, 측정되는 겉보기 유리전이온도는 $T_g(t)$ 이다. 지금까지 얻어진 다른 연구자의 실험 결과들과 우리 연구실의 실험 결과를 종합하여 볼 때, 추정되는 $S_g(x)$, $T_g(t)$ 는 식 1 및 2 와 같이 표현된다.

$$S_g(x) = T_{g,\infty} \frac{x(2\xi + x)}{(\xi + x)^2} \quad (1)$$

$$T_g(t) = \frac{T_{g,\infty} t}{\xi + t} \quad (2)$$

여기에서 T_g 무한대 값은 벌크 시료의 유리전이온도 값이며, ξ 는 고분자의 segment length와 관련되는

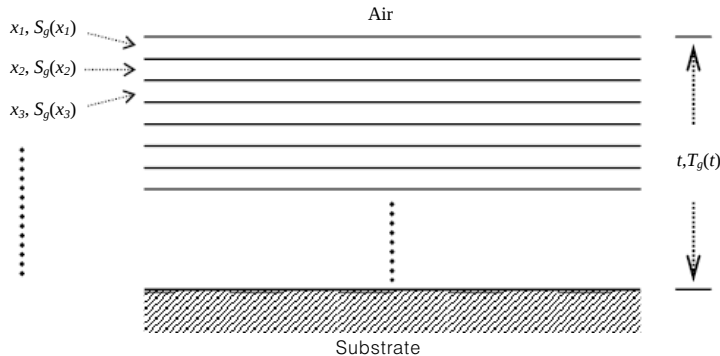


그림 1. 연속다층모델에 따른 유리전이온도 변화의 이론적 모식도.

값이다. Segment length는 materials parameter이기 때문에 하나의 관계식으로 모든 고분자의 유리전이온도 강하 현상을 설명하는 일반적인 관계식을 제시하였다는 점이 장점이다. 지금의 실험 기술은 박막 전체의 유리전이온도만을 측정하기 때문에 식 (2)와 비교가 가능하다. 식 (1)은 온도 증가에 따라 유동상을 지니는 표면 층의 두께 $d(T)$ 가 식 (3)과 같이 증가하는 것을 의미하고 있으나 아직 실험 기술이 이러한 것을 증명할 만큼 발달되지는 못한 상태이다.

$$d(T) \propto (T_{g,\infty} - T)^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$

PMMA와 같이 박막의 두께가 얇아 질수록 증가하는 유리전이온도를 설명하기 위하여, 위 모델에 계면 효과를 첨가한 식 (4)가 제시되었다.

$$T_g(t) = T_{g,\infty} \frac{t(2k+t)}{(\xi+t)^2} \quad (4)$$

코팅된 고분자와 기질과의 interaction 정도를 나타내는 parameter (k)에 따라 유리전이온도가 증가할 수 있다는 것을 보이고 있는데, PS 와 같이 interaction 이 없는 경우에는 $k=\xi/2$ 이며, P(2)VP와 같이 기질과 강한 interaction을 하는 경우에는 PMMA나 PS 보다 큰 k 값을 가진다. 기질과 접하지 않는 순수한 박막 film의 경우는 $k=0$ 의 값을 가지게 된다. 앞서 언급한 바와 같이, 기존의 연구 결과는 정성적인 해석에 그쳤으나 본 업적에서는 정량적인 시도를 하였기 때문에 실험값과의 비교가 용이하다는 점이며, 약점은, 아직 실험 결과에 근거한 경험식의 범주에 있다는 점이다.

단일 고분자 박막의 연구를 통하여 얻어진 결과는 잘 섞이는 PS/PPO polymer blend, PS/PMMA 랜덤 공중합체의 박막에도 적용될 수 있음을 보였다.^{3,4}

일련의 연구에서 얻어진 결과는 다방면에 적용이 가능하다. 예를 들어, filler를 첨가한 고분자의 유리전이온도가 증가하는 현상은 본 연구 결과를 이용하여 정량적으로 규명할 수 있을 것으로 보인다. 또한, 아직 규명되지 못하고 있는 유리전이 현상의 규명에도 일조를 할 것이다.

참고문헌

1. J. H. Kim, J. Jang, and W.C. Zin, *Langmuir*, **16**, 4064 (2000).
2. J. H. Kim, J. Jang, and W.C. Zin, *Langmuir*, **17**, 2703 (2001).
3. J. H. Kim, J. Jang, D.Y. Lee, and W.C. Zin, *Macromolecules*, **35**, 311 (2002).
4. C. H. Park, J. H. Kim, M Ree, B. H. Sohn, J. C. Jung, and W. C. Zin, *Polymer*, **45**, 4507 (2004).