GIXD와 NEXAFS를 이용한 불소고분자의 표면 특성 분석

손은호 · 정재승 · 김병각 · 이종찬

1. 서론

불소고분자는 우수한 내열성, 내화학성, 내후성 등과 함께 낮은 표면에너지, 발수성, 윤활성, 낮은 굴절률 등의 성질을 지니는 물질로 가정용품으로부터 시작하여 산업전반에 널리 이용되어 왔다. 그 중에서 PTFE(polytetrafluoroethylene)와 PVDF(polyvinylidenfluoride) 등으로 대표되는 불소계 올레핀 고분자는 도료, 반도체, 자동차, 이차전지 등의 분야에 활발히 응용되고 있다.[1-6] 곁사슬에 과불소기를 지니는 빗모양 불소고분자 또한 7.0 mN/m(cf. PTFE ≈ 20 mN/m) 이하의 매우 낮은 표면에너지를 지니는 특성으로 인해 많은 연구자들의 학문적 관심을 불러 일으켜 왔다.[7-11] 예를 들어, 영국 포츠머스 대학의 Tsibouklis 그룹에서는 poly(perfluoroalkylacrylate) 계열의 빗모양 불소고분자를 합성하고 표면에너지를 측정해 본 결과 과불소화된 곁사슬의 길이에 따라 5.6-7.9 mN/m 범위의 수치를 지닌다는 사실을 보고했다.[8] 빗모양 불소고분자의 낮은 표면 에너지는 과불소화 곁사슬의 잘 정렬된 구조로부터 발생하는데 주사슬의 종류와 곁사슬의 길이 등에 따른 고분자 표면 구조의 변화 및 표면 구조 형태와 표면에너지와의 연관성에 대한 연구가 그동안 매우 활발하게 진행되어 왔다.[12,13]

불소고분자의 표면 분석을 위해서 사용되는 기술로는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy),[14-16] SIMS(secondary ion mass spectroscopy),[17,18] NEXAFS(near edge X-ray absorption fine structure),[12,19] GIXD(grazing incidence X-ray diffraction),[20-22] 접촉각 측정법 등이[7,8] 있다. XPS는 X-선 영역의 광자를 조사하고 방출되는 전자로부터 정보를 얻고 SIMS는 일정한 에너지를 지닌 일차 이온을 시료 표면에 입사시킨 후 방출되는 이차 이온으로부터 정보를 얻는 방법으로 모두 표면 불소 원소의 존재 및 함량을 측정할 수 있는 기술이라고 할 수 있다. NEXAFS는 분자 내 원자 종류에 따른 X-

손은호

2002 인하대학교 화공고분자생물공학부(학사)
2005 서울대학교 화학생물공학부(석사)
2005~현재 서울대학교 화학생물공학부(박사과정)

정재승

2006 서울대학교 화학생물공학부(학사)
2009 서울대학교 화학생물공학부(석사)
2009~현재 서울대학교 화학생물공학부(박사과정)

김병각

2000 서울대학교 화학생물공학부(학사)
2008 서울대학교 화학생물공학부(박사)
2009 서울대학교 재료공학부 박사후연구원
2009~현재 한국과학기술연구원 연료전지연구단 박사후연구원

이종찬

1989 서울대학교 공업화학과(학사)
1991 서울대학교 공업화학과(석사)
1991~1992 한국과학기술연구원 연구원
1996 Case Western Reserve University 고분자공학과(박사)
1996~1998 Case Western Reserve University 고분자공학과, 연구원
1998~1999 Kent State University Liquid Crystal Institute(Post-Doc.)
1999~현재 서울대학교 화학생물공학부 교수

Surface Analysis of Fluoropolymer by GIXD and NEXAFS
서울대학교 화학생물공학부(Eun-Ho Son, Jae-Seung Chung, Byoung Gak Kim, and Jong-Chan Lee, School of Chemical and Biological Engineering, Gwanak- 599 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea) e-mail: jongchan@snu.ac.kr

선의 흡수 차이를 이용하는 방법으로 불소고분자의 분자 또는 분자 결합의 평균적 방향성에 대한 정보를 얻을 수 있으며 GIXD는 X-선의 회절을 이용하는 방법으로 표면에서 분자의 배향 및 결정 구조를 분석할 수 있다. 마지막으로 접촉각 측정 방법은 표면의 소수성, 표면에너지 등에 대한 정보를 제공해 주는 분석 기술이다.

불소고분자의 잘 정렬된 구조는 그 표면 특성을 결정짓는 중요한 요소들 중 하나이고 NEXAFS와 GIXD는 잘 정렬된 표면의 구조 분석을 가장 정밀하게 수행할 수 있는 기술이므로 본 고에서는 특히 이 두 가지 기술에 대하여 중점을 두고 기술하고자 한다. NEXAFS는 불소고분자의 분자배향에 관한 정성적인 비교 정보는 물론 배향인자(order parameter), 화학결합의 휨 각도(tilting angle) 등을 통한 정량적인 정보를 얻을 수 있으며 측정 모드에 따라 표면으로부터 2 nm에서 10 nm까지 깊이에 따른 정보 분석이 가능한 강력한 기술로 그동안 많은 연구자들의 분석 수단이 되어 왔다.[23,24] 반면에 NEXAFS는 표면에서 고분자의 결정구조에 대한 직접적인 정보를 제시할 수 없다는 단점을 지니고 있으므로 최근에는 소각 또는 광각 영역에서 표면 물질의 결정형태 및 정렬도를 직접적으로 보여줄 수 있는 GIXD 분석 방법이 함께 시도되고 있다.[25] 본 고에서는 NEXAFS 및 GIXD의 분석 원리 및 이들을 이용한 실제 불소고분자의 표면 연구 사례들을 차례로 소개하고자 한다.

2. NEXAFS

2.1 분석 원리

NEXAFS는 X-선 흡수에 의해 방출된 광전자파로부터 얻은 스펙트럼을 이용하여 물질의 분자 구조 및 원소의 화학적 특성을 세밀하게 규명할 수 있는 기술로서 고분자 재료 및 다양한 연구분야에서 유용하게 사용되고 있다.[26,27] 특히 물질 내에 존재하는 화학결합에 대해 높은 민감도를 가지고 있으므로 물질 표면에 존재하는 단일 결합, 이중 결합, 혹은 공명 구조에서의 X-선 에너지 흡수 차이를 감지할 수 있다는 장점을 가지고 있다. **그림 1**에는 다양한 고분자에 대한 NEXAFS 스펙트럼 결과가 정리되어 있다.

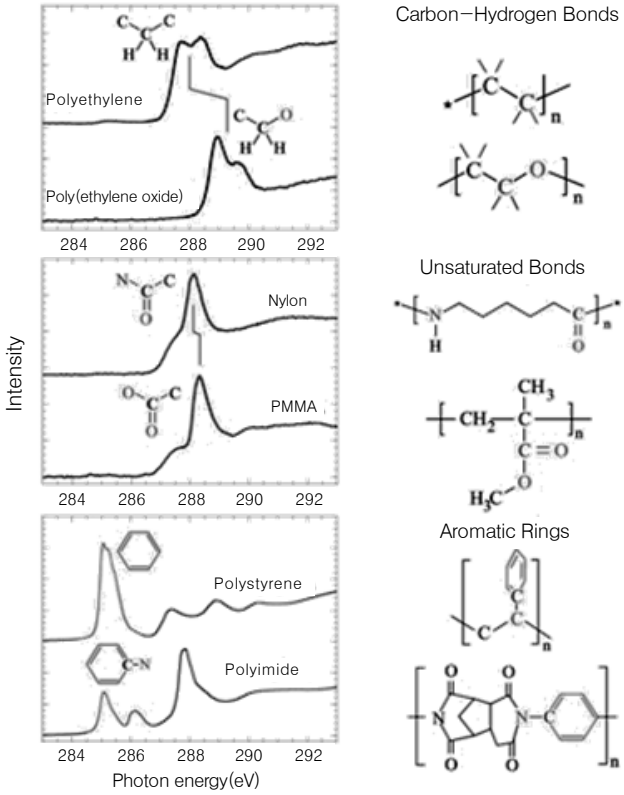


그림 1. 다양한 고분자의 NEXAFS 스펙트럼.[28]

NEXAFS 스펙트럼은 X-선 에너지의 흡수 후 방출되는 전자를 검출하는 방법에 따라 크게 세가지 모드로 구분할 수 있다. 방출되는 전자를 모두 검출하는 TEY(Total Electron Yield) 모드, Auger 피크 주변의 좁은 에너지 범위의 전자만 검출하는 AEY(Auger Electron Yield) 모드, 그리고 마지막으로 photoemission에 의해 방출된 전자와 낮은 에너지를 가지는 전자를 격자(grid)를 이용하여 제거하고 남은 전자를 검출하는 PEY(Partial Electron Yield) 모드가 있다.[27] 고분자 표면에 대한 정보를 얻기 위해 가장 많이 사용하는 방법은 PEY 모드로 격자를 조절하여 시료의 깊은 내부로부터 오는 정보를 제거하고 수 nm 표면의 정보만을 얻을 수 있기 때문에 매우 유용하다. 더불어 입사하는 X-선을 측정하고자 하는 표면과 다양한 각을 이루도록 조절하여 스펙트럼을 얻고 분석함으로써 표면에서의 분자 구조의 방향성을 측정할 수 있다. 더 자세한 NEXAFS의 원리에 대해서는 2006년 4월 그리고 2009년 2월에 출판된 본지의 고분자 특성분석 지상강좌에서 확인할 수 있다.[26,27]

불소고분자에 대한 NEXAFS 분석은 일반적으로 입사각에 따른 스펙트럼의 차이를 통해 표면의 곁사슬 배열이 어떻게 이루어져 있는지를 확인하고, 또한 스펙트럼으로부터 얻은 피크 수치를 이용하여 곁사슬의 배향인자 및 휨 각도에 대한 정보를 얻는 방식으로 진행된다. 빗모양 불소고분자는 비불소계 고분자들에 비해 매우 잘 정렬된 표면 구조를 지니고 있으므로 표면 배열에 관한 연구소재로 많은 관심을 불러일으켜 왔다(**그림 2**). 빗모양 불소고분자의 곁사슬 배향성은 NEXAFS를 통해 배향인자와 휨 각도를 계산함으로써 정량적인 비교가 가능한데, 대표적으로 미국 코넬대학의 Ober 그룹에 의한 계산 방법을 들 수 있다. 배향인자를 이용한 곁사슬의 휨 각도 계산 방법은 다음과 같다.[29]

곁사슬의 휨 각도는 PEY 모드로부터 얻은 C-F본드의 1s → σ* 피

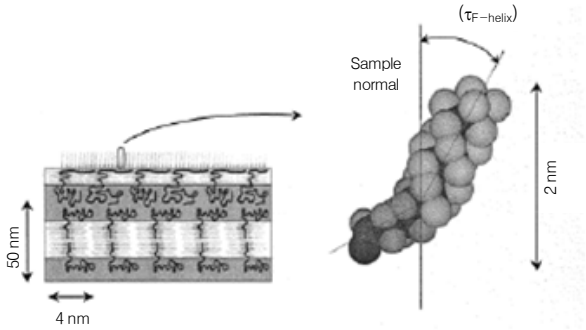


그림 2. 빗모양 불소고분자의 표면 도식도.[12]

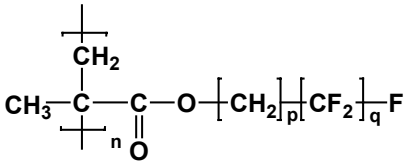
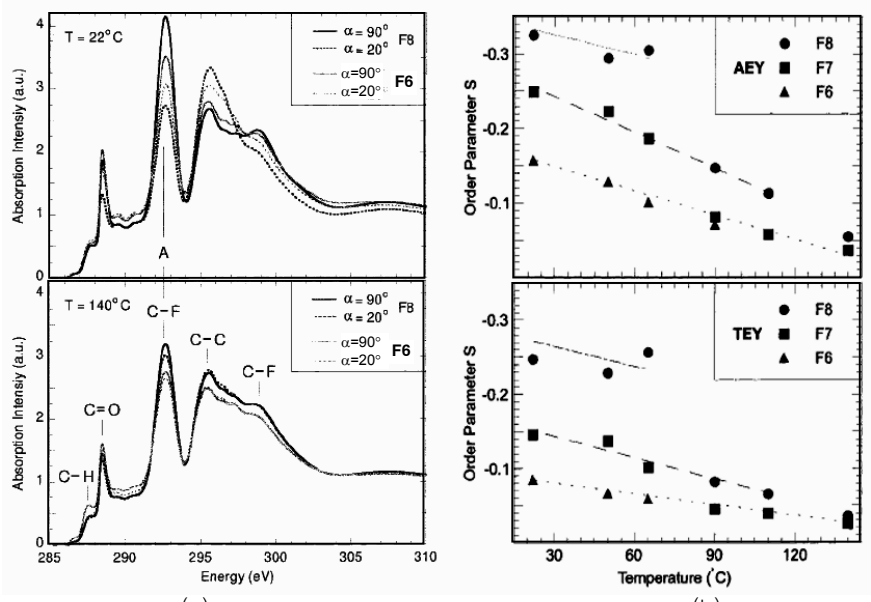


그림 3. 불소화된 메타아크릴계 빗모양 고분자.[19]



(a) (b)

그림 4. 불소화된 아크릴계열 고분자의 입사각과 고분자 곁사슬의 길이에 따른 NEXAFS 스펙트럼과 계산된 배향인자.[19]

크를 가우시안 커브로 피팅한 후 피크 세기를 측정하여 계산한다. 표면으로부터의 배열 정도에 관계없이, PEY 모드에서 얻어지는 피크의 세기는 다음의 식으로 표현되고;

$$I(\theta) = A + B\sin^2\theta \quad (\theta\text{: 입사각})$$

배향인자 S는 아래의 식과 같이 A와 B를 통해서 정의가 가능하며 계산된 값은 S=1일 경우 분자가 표면에 대해서 완벽하게 수직으로 서 있는 상태, S=−0.5일 경우 표면에 평행하게 배열되어 있는 상태, S=0일 경우는 무질서하게 배열되어 있는 상태로 정의할 수 있다.

$$S = \frac{P^{-1}B}{3A + (3 - P^{-1})B}$$

P 값은 입사된 X선의 편광 인수(polarization factor)이다. PEY모드에서 얻은 피크의 세기를 통해 A와 B 값을 구해낼 수 있고 이를 통하여 각 결합의 배향인자 계산이 가능하다. 여기에 평균 휨 각도(<τ>)를 계산하기 위해 곁사슬의 불소부분을 단단한 나선형(helix) 구조로 가정하는 "building block model"을 도입하여 다음의 식을 따라 휨 각도를 결정한다.

$$<\tau> = \sin^{-1}\{[(4S+2)/3]^{1/2}\}$$

2.2 불소고분자 분석사례

첫번째 분석사례는 매우 낮은 표면 에너지를 지니고 있는 **그림 3**과 같은 아크릴계 빗모양 불소고분자에 대한 내용으로 **그림 4**와 같이 곁사슬의 길이 및 온도에 따른 AEY 모드 NEXAFS 스펙트럼을 통해 곁사슬 과불소화 부분의 C−F 결합에 대한 배향인자를 계산하고 표면 에너지와의 상관성을 제시하였다.[19,30] 분석 결과 곁사슬의 길이와 온도에 따라 스메틱(smectic), 네마틱(nematic), 무정형(amorphous) 등의 여러 구조를 지니며 **그림 4(b)**와 같이 배향인자의 변화 또한 관찰할 수 있었다. **그림 5**는 곁사슬의 길이가 길어짐에 따라 배향인자가 −0.5

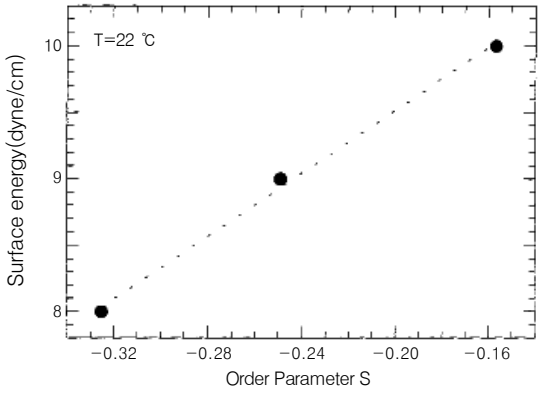


그림 5. 배향인자에 따른 표면 에너지의 변화.[19]

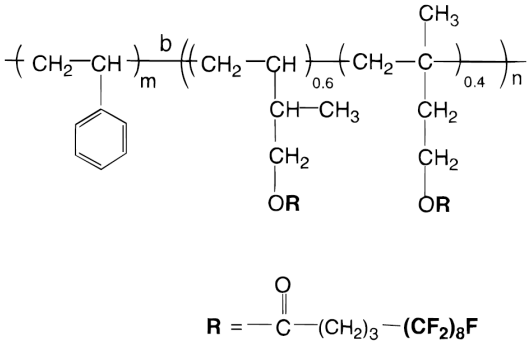


그림 6. 과불소화 스티렌−이소프렌 불소공중합체.[7]

에 가까워지고, 즉 곁사슬이 표면에 더욱 더 수직인 방향으로 배향되고 그에 따라 표면 에너지가 낮아진다는 사실을 보여주고 있다.

두번째 사례는 Ober 그룹에서 수행한 연구로 **그림 6**과 같이 과불소화된 새로운 형태의 스티렌−이소프렌 블록공중합체를 합성하고 NEXAFS를 통해 분자 배열 상태를 분석한 예이다.[7,12] 전자의 검출 깊

이에 따른, 즉 필름 깊이에 따른 정보를 얻기 위해서는 측정 모드를 조절하는 방법과 X-선 입사 각도를 조절하는 방법이 있는데 **그림 7**에서는 두 가지 방법 모두를 사용하여 필름 안쪽으로 갈수록 스펙트럼에 존재하는 스티렌의 π-본드 피크가 커진다는 사실을 관찰했다. 그러므로 극표면에는 곁사슬의 불소 부분이 표면에 대해서 수직에 가까운 상태로 잘 배열되어 있고 표면 안쪽으로는 스티렌 주사슬 부분이 배치되어 있다고 할 수 있다.

Ober 그룹에서는 또 이러한 NEXAFS 기술을 통해 주사슬의 스티렌과 이소프렌의 비율 변화, 곁사슬의 불소의 길이 변화, 곁사슬 전체의 모양이나 말단기의 변화, 그리고 블록공중합체와 단일중합체의 차이에 따른 표면 구조의 변화에 관한 연구를 수행하였으며 특히 휨 각도의 변화에 따른 고분자 표면의 구조와 특성에 대해서 많은 논문을 발표하였다.[12,31-33] **그림 8(a)** 그래프는 블록공중합체와 단일중합체의 스펙트럼 차이를 보여주며 **그림 8(b)** 그래프는 온도가 상승하면서 분자의 표면 구조가 스메틱형에서 무정형으로 변화하며 그에 따라 곁사슬의 휨 각도 또한 증가하는 경향을 보여준다.

3. GIXD

3.1 분석 원리

GIXD 기술은 물질 표면의 구조를 연구하기 위해 X-선을 필름의 표

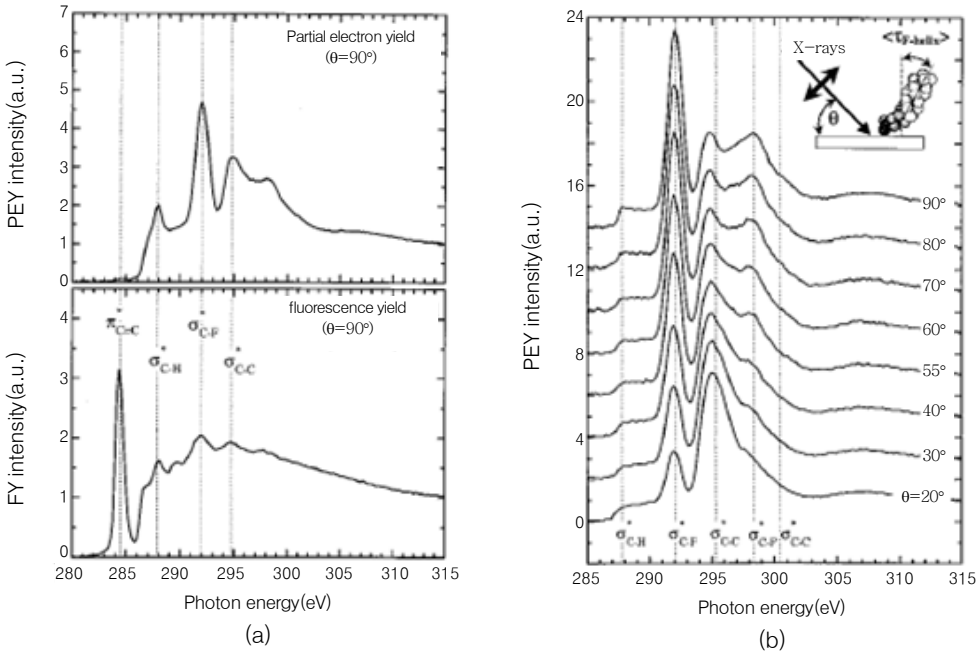


그림 7. 불소화된 공중합체의 (a) PEY모드와 FY모드의[24] NEXAFS 스펙트럼, (b)입사각에 따른 NEXAFS 스펙트럼의 변화.[12]

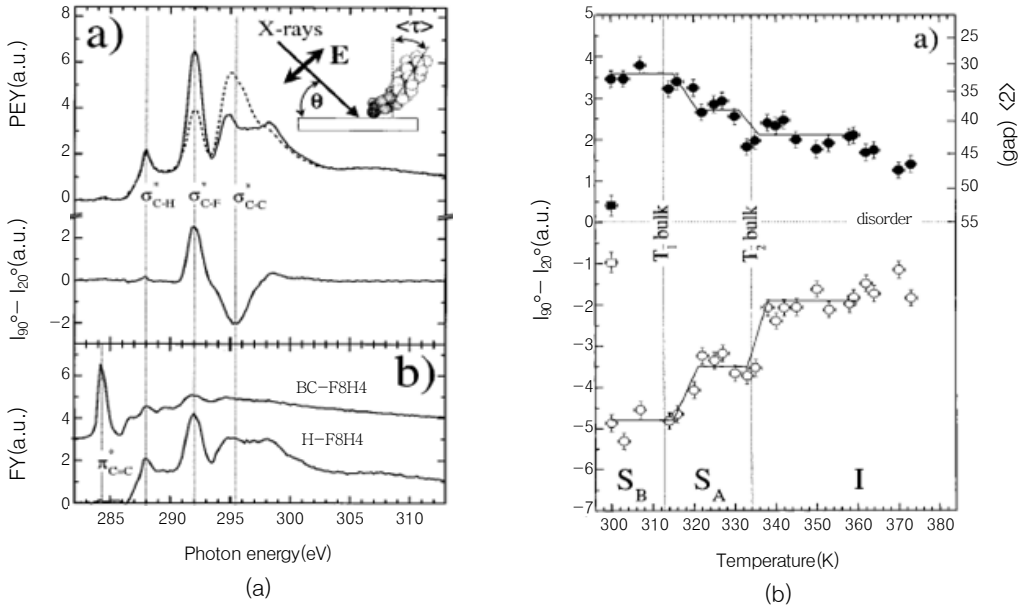


그림 8. (a) 블록공중합체와 단일중합체의 NEXAFS 스펙트럼의 차이, (b) 온도에 대한 배향인자의 변화.[30]

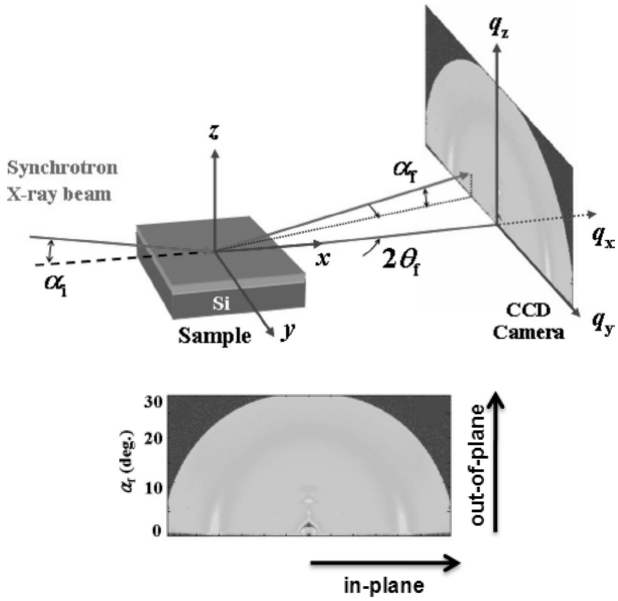


그림 9. GIXD 실험의 모식도(α_i : 입사각, α_f : 출구각, $2\theta_f$: 산란빔과 빔의 입사면 사이의 각도).[35]

면을 스치도록 매우 작은 각도로 입사시켜 회절 패턴을 얻는 기술이다.[34] 데이터를 얻는 샘플의 극표면을 스쳐서 지나가는 X-선의 성질상 아주 적은 면적의 샘플만을 지나게 되고 그에 대한 시그널도 매우 약하기 때문에 방사광 가속기 연구소와 같은 아주 강력한 X-선 소스를 필요로 한다. **그림 9**의 q_z 및 q_y 방향은 각각 물질 표면의 out-of-plane 그리고 in-plane 방향에 대한 정보를 제공하고 이 때 물질 표면의 박막으로부터 발생되는 GIXS(grazing incidence X-ray scattering)의 강도는 포항공대 이문호 교수팀에서 발표한 아래의 식으로 표현할 수 있다.[35,36]

$$I_{GIXS}(\alpha_f, 2\theta_f) \cong \frac{1}{16\pi^2}\frac{1-\exp[-2Im(q_z)d]}{2Im(q_z)} \times \{|T_iT_f|^2 I_1[q_{\parallel}, Re(q_{1,z})] + |T_iR_f|^2 I_1[q_{\parallel}, Re(q_{2,z})] + |T_fR_i|^2 I_1[q_{\parallel}, Re(q_{3,z})] + |R_iR_f|^2 I_1[q_{\parallel}, Re(q_{4,z})]\},$$

$Im(q_z) = |Im(k_{z,f})| + |Im(k_{z,i})|$일 경우, $Re(x)$는 x의 real part, d는 필름 두께, R_i는 입사된 빔의 반사된 빔의 진폭, T_i는 입사된 빔의 투과된 빛의 진폭, R_f 샘플로부터 나오는 빔의 진폭, T_f는 샘플로부터 나오는 투과된 빔의 진폭을 각각 의미한다. 그리고, $q_{\parallel} = (q_x^2 + q_y^2)$, $q_{1,z} = k_{z,f} - k_{z,i}$, $q_{2,z} = -k_{z,f} - k_{z,i}$, $q_{3,z} = k_{z,f} + k_{z,i}$, $q_{4,z} = -k_{z,f} + k_{z,i}$로 표현되며 $k_{z,i} = k_o(n_R^2 - \cos\alpha_i)$ ($k_{z,i}$는 입사빔의 파동벡터(wave vector)의 z방향요소를 나타냄), $k_{z,f} = k_o(n_R^2 - \cos\alpha_f)$ ($k_{z,f}$는 샘플로부터 나오는 빔의 파동벡터의 z 방향요소를 나타냄)로부터 유도된다($k_o = 2\pi/\lambda$, n_R(굴절률) $= 1 - \delta$(분산) $+ i\xi$(흡수)).

3.2 불소고분자 분석사례

GIXD 기술을 이용한 불소고분자 구조 분석에 관한 연구는 지금까지 국내외 몇몇 연구 그룹에서만 제한적으로 진행되고 있지만 GIXD기술이 불소고분자의 독특한 표면 특성과 구조에 대한 정확한 정보를 제공할 수 있다는 장점 때문에 최근 들어 많은 관심을 불러일으키고 있다. 본 섹션에서는 미국 코넬 대학의 Ober그룹과 일본 큐슈대학의 Takahara 연구팀에서 발표한 연구사례 등을 중심으로 소개하고자 한다.

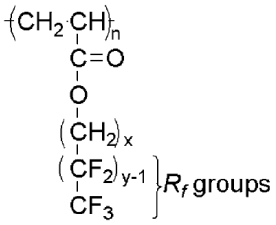


그림 10. 과불소화 아크릴계 고분자.[13]

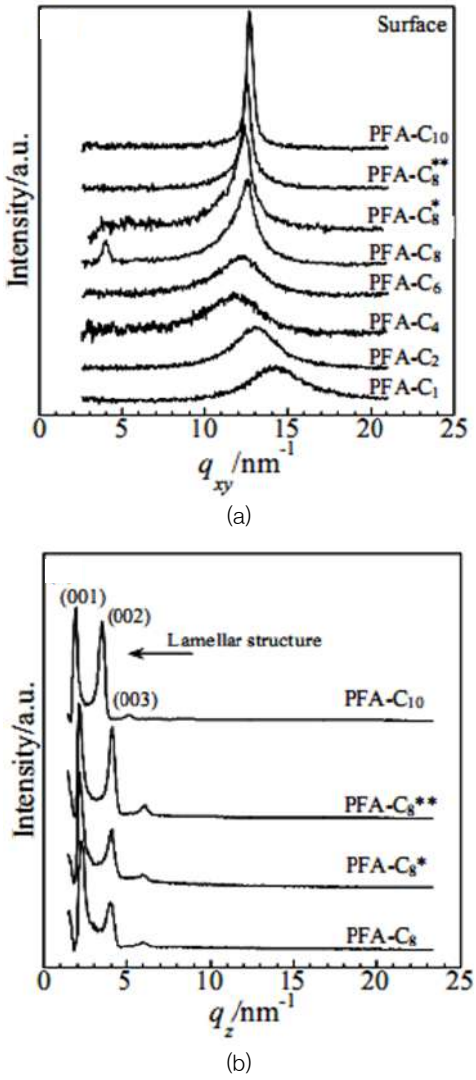


그림 11. 과불소화 아크릴계 고분자 필름에 대한 (a) in-plane 그리고 (b) out-of-plane GIXD 그래프(* : 333 K에서 6시간 동안 어닐링, ** : 348 K에서 6시간 동안 어닐링).[21]

그림 10은 불소화된 아크릴계 고분자로서 곁사슬 길이에 따른 분자 구조의 변화 및 그에 따른 젖음(wettability) 특성 등에 대한 연구가 NEXAFS 및 접촉각 측정 기술 등을 통해서 이미 이전에 진행된 바가 있으며 최근에는 이를 바탕으로 GIXD 기술을 통한 표면 분자 구조 분석에 대한 연구가 Takahara 연구팀에 의해서 발표되었다.[13,20,21] **그림 11(a)**는 GIXD 패턴의 in-plane 방향에 대한 그래프로 곁사슬의 배열 구조에 대한 정보 그리고 **(b)**는 out-of-plane 방향으로 라멜라 구조의 정렬 정도에 대한 정보를 각각 제공하며 그러한 그래프들을 통해 곁

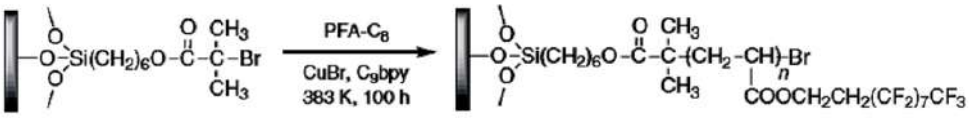


그림 12. 표면 개시 중합법을 이용한 불소화된 아크릴계 고분자의 합성.[20]

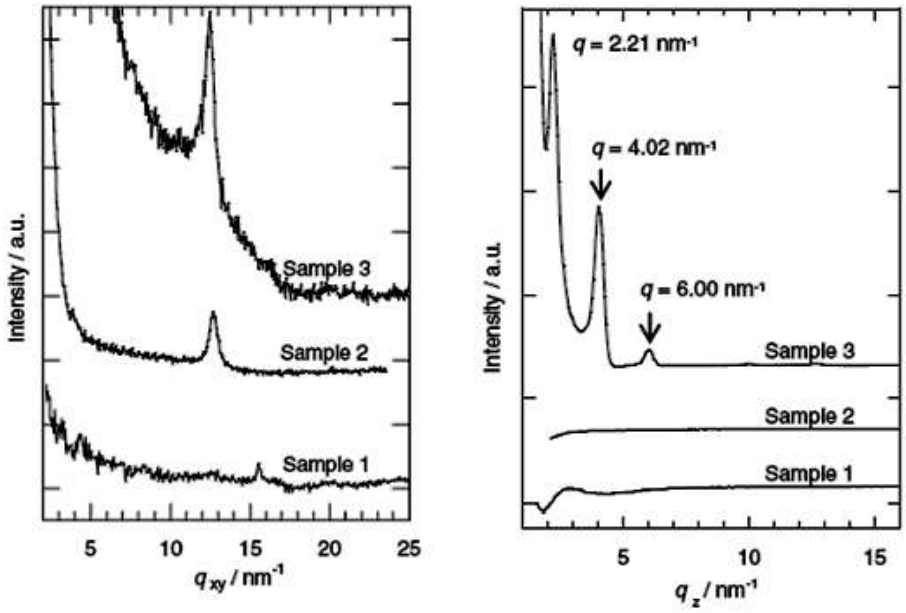


그림 13. 표면 개시 중합법을 이용하여 두께를 조절한 필름의 GIXD 실험 결과. (a) in-plane, (b) out-of-plane.[20]

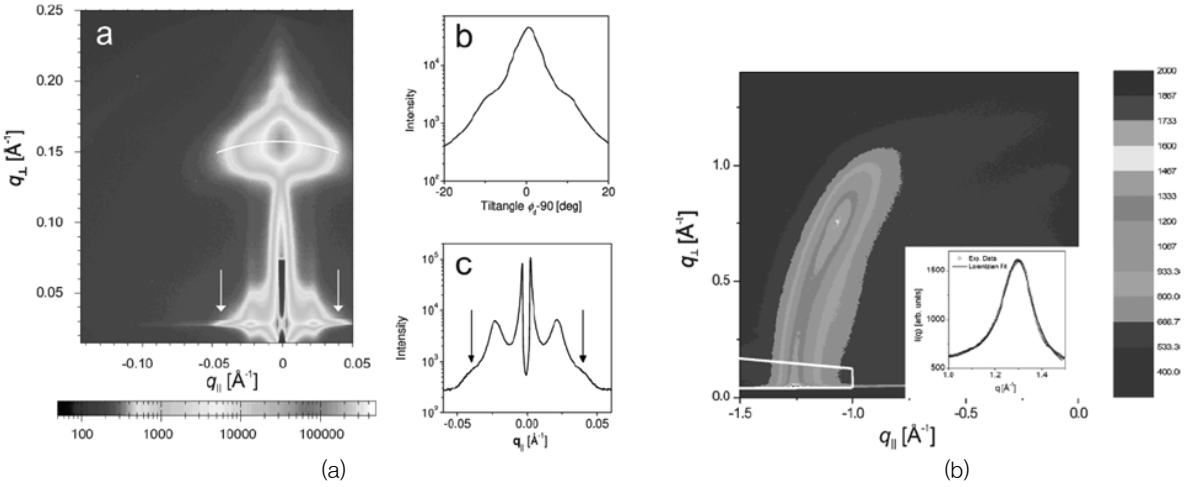


그림 14. 과불소화 블록공중합체 표면에 대한 2D-GIXD 그래프(입사각: 0.17°).[22]

사슬의 불소화된 탄소의 개수가 8개 이상일 경우 불소화된 곁사슬의 결정화가 이루어지며 잘 정렬된 곁사슬 배열구조를 가진다는 사실을 알 수 있다. 그리고, 분자의 배열성 향상에 대한 어닐링의 효과 또한 관찰할 수 있다.

Takahara 연구팀에서는 표면 개시 ATRP(atom transfer radical polymerization) 반응을 통해 **그림 12**와 같이 표면에 그래프팅되어 있는 과불소화 아크릴계 고분자를 합성하고 GIXD를 이용하여 표면에서 형성된 라멜라와 곁사슬의 정렬 구조를 관찰하였다.[20] 특히, 본 연구에서는 필름의 두께에 따른 불소고분자의 표면 구조 차이가 극명하게 달라진다는 사실을 GIXD 분석을 통해서 밝혀내었다. **그림 13**은 필름의 두께별 in-plane과 out-of-plane의 GIXD 그래프(sample 1,2,3은 각각 두께가 4, 11, 43 nm인 필름임)로 표면 개시법으로 중합한 과불소화 아크릴계 고분자 곁사슬의 배열은 11 nm정도의 두께부터 형성이 되지만 라멜라 구조는 형성되지 못하고 그 이상의 두께를 지닌 필름에서만 형성이 가능하다는 것을 보여주고 있다.

Ober그룹에서는 **그림 6**의 불소블록공중합체의 구조 분석을 위해 GIXD 실험을 수행하였으며 이를 통해 라멜라 구조와 곁사슬 밀집구조에서 나오는 패턴(**그림 14(a)**와 **(b)**)을 각각 관찰할 수 있었다.[22] 이를

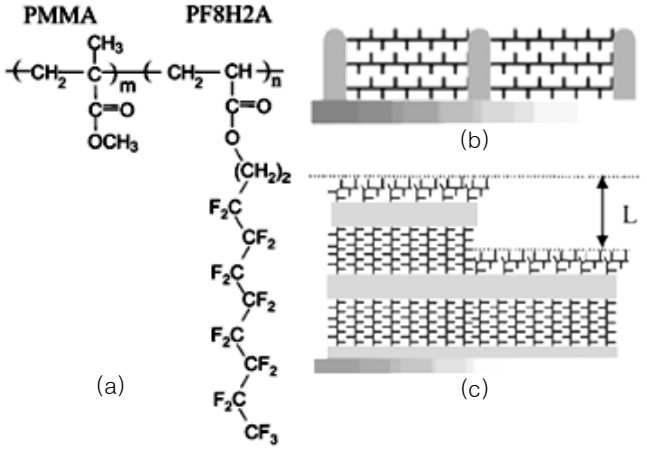


그림 15. (a) 메타아크릴고분자와 과불소화 아크릴계 고분자의 블록공중합체와 (b) m=90, n=74 (c) m=79, n=39에 대한 표면 구조 변화에 대한 모식도.[37]

통해 블록공중합체 필름이 잘 배열된 라멜라 구조와 함께 곁사슬이 표면의 수직으로부터 약 41°의 휨 각도를 지니는 밀집구조로 이루어져 있다는 사실을 알 수 있었다. GIXD분석을 통해서 구해진 그 휨 각도는 이전에 발표한 NEXAFS의 배향인자를 이용해 계산한 결과와 유사한 값을 지닌다고 보고하고 있다.

다음은, **그림 15(a)**와 같은 불소블록공중합체의 불소부분의 비율을 조절하여 두 종류의 블록공중합체(m=90, n=74 그리고 m=79, n=39)를 합성하고 GIXD를 통해 그 고분자들에 대한 표면구조를 분석한 연구 내용이다.[37] **그림 15(b),(c)**와 같이 불소 부분의 비율이 클 때는 PMMA부분이 실린더 모양을 이루고 그 사이에 불소곁사슬을 지닌 아크릴 고분자 부분이 수평방향으로 라멜라 구조를 형성하지만 불소 부분의 양이 줄어들면 PMMA 부분이 라멜라 구조를 이루고 그 라멜라와 라멜라 사이에서 불소 곁사슬을 지닌 아크릴 고분자 부분이 표면에서 수직방향으로 배열되는 형태를 가진다는 사실을 GIXD 분석을 통한 도메인 크기의 측정을 통해 판단하였다.

4. NEXAFS와 GIXD 분석법을 함께 응용한 불소고분자 표면 연구

그림 16은 중간 연결그룹이 O, S, SO_2 인 세 종류의 빗모양 스티렌 불소 고분자의 화학구조를 보여준다.[25] 2-D GIXD 패턴(**그림 17**)을 분석한 결과 중간 연결그룹이 다른 세 종류의 고분자 모두 표면에서 수평방향으로 배향성을 지닌 라멜라 형태의 구조를 형성하고 있으며 곁사슬 역시 패킹이 잘 되어 있음을 확인할 수 있었다. 곁사슬의 패킹 밀도는 GIXD 패턴의 in-plane으로부터 얻어진 *d*-spacing 값과 연관계수(correlation length)의 수치 비교를 통해서 O<S<SO_2의 순서임을 확인하였다. 이러한 결과는 NEXAFS 스펙트럼(**그림 18**)을 통해서 계산된 휨 각도의 수치와 동일한 경향으로 나타나며 O나 S를 중간 연결그룹으로 지니고 있는 고분자에 비해 SO_2를 중간 연결그룹으로 지니고 있는 고분자가 표면에 수직인 방향으로 곁사슬이 더 잘 배열되어 있다는 사실을 말해준다. 결론적으로 **그림 19**에서 보는 바와 같이 극성이 상대적으로 큰 SO_2 그룹을 지니고 있는 고분자는 SO_2 그룹간 강한 인력으로 인해 O나 S를 지니는 다른 고분자에 비해서 좋은 배향성과 낮은 휨 각도를 지닌다고 할 수 있다.

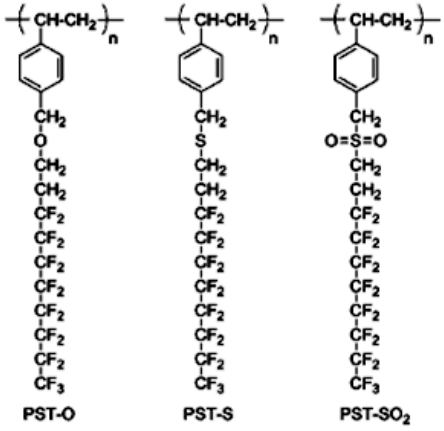


그림 16. 과불소화 스티렌계 고분자들.[25]

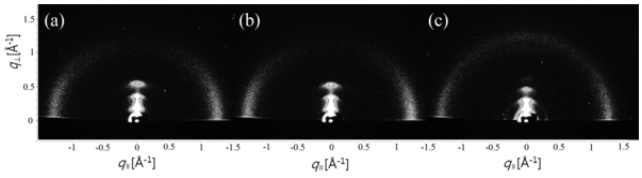


그림 17. (a) PST-O, (b) PST-S, and (c) PST-SO_2의 GIXD 패턴.[25]

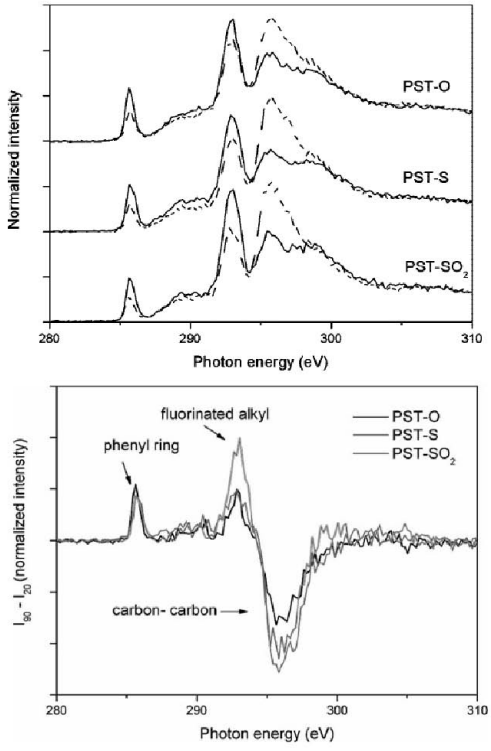


그림 18. PST-O, PST-S, PST-SO_2에 대한 NEXAFS 그래프.[25]

5. 결론

불소고분자 표면의 분자 배열 형태는 불소고분자의 열적, 화학적인 안정성 및 낮은 표면 에너지 등과 같은 우수한 표면 특성에 영향을 미

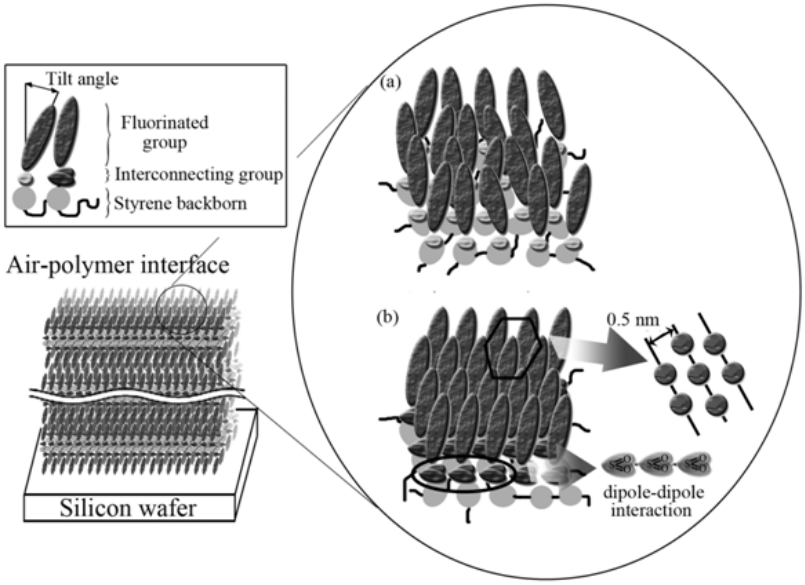


그림 19. 과불소화 스티렌계 고분자들의 중간 연결 그룹의 종류에 따른 결사슬의 배향성 차이에 대한 모식도.[25]

치는 중요한 변수로 NEXAFS 및 GIXD 분석 기술에 의한 연구가 많이 진행이 되어 왔다. NEXAFS 분석법은 표면에서 불소고분자의 화학결합의 방향성에 대한 정보를 통해 분자들의 배향 정도를 정량적, 정성적으로 판단할 수 있는 유용한 방법으로 특히 배향인자 및 휨 각도 등의 정량적인 수치를 산출해 낼 수 있다는 이점을 지니고 있다. 그리고, GIXD분석법은 방사광 기술의 발전 및 분석 장비의 성능 향상에 의해 최근 들어 표면구조 분석을 위한 중요한 기술의 하나로 관심을 모으고 있으며 결정구조간 거리, 연관계수, 휨 각도 등에 대한 정량적 정보를 통해 고분자 표면의 분자 배열에 대한 3차원적 구조 예측이 가능하므로 NEXAFS와 함께 불소고분자 표면의 분자배열 구조를 측정할 수 있는 강력한 기술이라고 할 수 있다. 불소고분자는 생활가전, 전자, 바이오메디컬 등 다양한 분야에서 각광을 받고 있는 재료로 전술한 표면 구조 분석 기술이 체계적으로 잘 활용된다면 학문적, 실용적인 불소재료 연구 발전에 많은 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. D. P. Carlson and W. Schmiegel, "Fluoropolymers", in *Ullmann's Ency. of Ind. Chem.,* Vol. A11, Verlag Chem., Weinheim, 1988.
2. J. Scheirs, *Modern Fluoropolymers*, Wiley, New York, 1997.
3. O. Olabisi, *Handbook of Thermoplastics*, M. Dekker, New York, 1997.
4. A. E. Houghanm, P. E. Cassidy, and J. Davidson, "*Fluoropolymers: Synthesis and Applications*", vols. 1 & 2, Plenum Press, New York, 1999.
5. J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford, New York, 1999.
6. B. Ameduri, B. B. Boutevin, and G. Kostov, *Prog. Polym. Sci.,* **26**, 105 (2001).
7. J. Wang, G. Mao, C. K. Ober, and E. J. Kramer, *Macromolecules,* **30**, 1906 (1997).
8. J. Tsibouklis and T. G. Nevell, *Adv. Mater.,* **15**, 647 (2003).
9. M. Stone, T. G. Nevell, and J. Tsibouklis, *Mater. Lett.*, **37**, 102 (1998).
10. T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, and Y. Ueda, *Langmuir,* **15**, 4321 (1999).
11. J. Tsibouklis, M. Stone, A. A. Thorpe, P. Graham, T. G. Nevell, and R. J. Ewen, *Langmuir,* **15**, 7076 (1999).
12. J. Genzer, E. Sivaniah, E. J. Kramer, J. Wang, H. Korner, M. Xiang, K. Char, C. K. Ober, B. M. DeKoven, R. A. Bubeck, M. K. Chaudhury, S. Sambasivan, and D. A. Fischer, *Macromolecules*, **33**, 1882 (2000).
13. K. Honda, M. Morita, H. Otsuka, and A. Takahara, *Macromolecules*, **38**, 5699 (2005).
14. S. C. Yoon and B. D. Ratner, *Macromolecules,* **19**, 1068 (1986).
15. F. A. Bottino, G. Di Pasquale, A. Pollicino, F. Pilati, M. Toselli, and C. Tonelli, *Macromolecules*, **31**, 7814 (1998).
16. R. Bongiovanni, G. Malucelli, V. Lombardi, A. Priola, V. Siracusa, C. Tonelli, and A. Di Meo, *Polymer,* **42**, 2299 (2001).
17. R. Wintera, P. G. Nixona, R. J. Terjesona, J. Mohtashama, N. R. Holcombb, D. W. Graingerb, D. Grahamc, D. G. Castnerc, and G. L. Gard, *J. Fluorine Chem.,* **115**, 107 (2002).
18. S. Affrossman, P. Bertrand, M. Hartshorne, T. Kiff, D. Leonard, R. A. Pethrick, and R. W. Richards, *Macromolecules,* **29**, 5432 (1996).
19. J. Lüning, J. Stöhr, K. Y. Song, C. J. Hawker, P. Iodice, C. V. Nguyen, and D. Y. Yoon, *Macromolecules*, **34**, 1128 (2001).
20. H. Yamaguchi, K. Honda, M. Kobayashi, M. Morita, H. Masunaga, O. Sakata, S. Sasaki, and A. Takahara, *Polym. J.,* **40**, 854 (2008).
21. K. Honda, H. Yamaguchi, M. Kobayashi, M. Morita, and A. Takahara, *J. Phys. Conf. Ser.,* **100**, 012035 (2008).
22. P. Busch, S. Krishnan, M. Paik, G. E. S. Toombes, D. Smilgies, S. M. Gruner, and C. K. Ober, *Macromolecules*, **40**, 81 (2007).
23. D. Brune, R. Hellborg, H. J. Whitlow, and O. Hunderi, *Surface*

Characterization, WILEY-VCH, 1997.
24. J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy,* Springer-Verlag, Heidelberg, 1992.
25. B. G. Kim, J.-S. Chung, E.-H. Sohn, S.-Y. Kwak, and J.-C. Lee, *Macromolecules*, **42**, 3333 (2009).
26. K. H. Chae, *Polymer Science and Technology,* **17**, 252 (2006).
27. J. Park, *Polymer Science and Technology,* **20**, 54 (2009).
28. http://www-ssrl.slac.stanford.edu/stohr/nexafs.htm.
29. X. Li, L. Andruzzi, E. Chiellini, G. Galli, C. K. Ober, A. Hexemer, E. J. Kramer, and D. A. Fischer, *Macromolecules*, **35**, 8078 (2002)
30. J. Lüning, D. Y. Yoon, and J. Stöhr, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.,* **121**, 265 (2001).
31. J. Genzer, E. Sivaniah, E. J. Kramer, J. Wang, H. Körner, K. Char, C. K. Ober, B. M. DeKoven, R. A. Bubeck, D. A. Fischer, and S. Sambasivan, *Langmuir*, **16**, 1993 (2000).
32. J. Genzer, E. Sivaniah, E. J. Kramer, J. Wang, M. Xiang, K. Char, C. K. Ober, R. A. Bubeck, D. A. Fischer, M. Graupe, R. Colorado, Jr., O. E. Shmakova, and T. R. Lee, *Macromolecules*, **33**, 6068 (2000).
33. T. Hayakawa, J. Wang, M. Xiang, X. Li, M. Ueda, C. K. Ober, J. Genzer, E. Sivaniah, E. J. Kramer, and D. A. Fischer, *Macromolecules*, **33**, 8012 (2000).
34. B. Lee, Y.-H. Park, Y.-T. Hwang, W. Oh, J. Yoon, and M. Ree, *Nat. Mater.,* **4**, 147 (2005).
35. J. Yoon, K. S. Jin, H. C. Kim, G. Kim, K. Heo, S. Jin, J. Kim, K.-W. Kim, and M. Ree, *J. Appl. Cryst.,* **40**, 476 (2007).
36. J. Yoon, S. W. Lee, S. Choi, K. Heo, K. S. Jin, S. Jin, G. Kim, J. Kim, K.-W. Kim, H. Kim, and M. Ree, *J. Phys. Chem. B,* **112**, 5338 (2008).
37. M. Al-Hussein, Y. Srro, O. Konovalov, A. Mourran, M. Möller, and W. H. de Jeu, *Macromolecules*, **38**, 9610 (2005).