Polymer (Korea) Vol. 26, No. 4, pp 462 467 (2002)

PMMA/PVDF 혼합물의 물성 및 광학적 성질

김병철† ㆍ 최춘기 ㆍ 한상필 ㆍ 윤근병 ㆍ 정명영 ㆍ 이대수*

한국전자통신연구원 광통신소자연구부, *전북대학교 화학공학부

(2002년 3월 14일 접수, 2002년 5월 31일 채택)

Physical and Optical Properties of PMMA/PVDF Blends

Byeong Cheol Kim†, Choon-Gi Choi, Sang-Pil Han, Keun-Byoung Yoon, Myung-Yung Jeong, and Dai Soo Lee*

Electronics and Telecommunications Research Institute, 161 Gajeong-Dong, Yuseong-Gu, Daejon 305-350, Korea

**Faculty of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea*

†*e-mail:bckimmy@ etri.re.kr*

(Received March 14, 2002;accepted May 31, 2002)

요 약 : Hot embossing 공정을 이용하여 광도파로 소자를 제조하기 위하여 polymethylmethacrylate (PMMA)와 polyvinylidenefluoride (PVDF)를 용융 혼합하여 물리적 성질과 광학적 특성을 조사하였다. PMMA/PVDF 혼합물의 유리전이온도 (T_g)는 PVDF의 함량이 증가할수록 감소하였다. 하지만 PVDF의 결정은 관찰되지 않았다. PMMA와 비교적 적은 양인 PVDF간의 분자수준의 상호작용에 기인하는 혼화성에 의하여 T_g는 감소하고 PVDF의 결정화를 방해하여 무정형성을 유지하는 것으로 판단되었다. PMMA/PVDF 혼합물의 전단점도는 PMMA와 PVDF 사이에서 나타나며 PMMA와 PVDF 사이의 상용성에 의해 PVDF의 함량이 증가할수록 감소하였다. PVDF의 함량이 증가할수록 불소분자의 첨가에 의한 분자의 분극률이 저하되어 혼합물의 굴절률과 흡수손실은 감소하고 투과율은 증가하였다.

ABSTRACT : Blends of polymethylmethacrylate (PMMA) with polyvinylidenefluoride (PVDF) were prepared by melt mixing and investigated for optical waveguide devices by using hot embossing process. The glass transition temperatures (T_g) of the blends were decreased with increasing PVDF contents. However, the crystalline of PMMA/PVDF blends was not appeared by DSC and XRD due to miscibility between PMMA and PVDF. Shear viscosities and refractive indices of the blends were decreased with increasing PVDF contents. Optical transmittances and absorption losses of the blends were improved with increasing PVDF contents. This is due to a decreasing of polarizability of molecules by fluorine molecule in the PVDF.

Keywords **:** *polymethylmethacrylate (PMMA), polyvinylidenefluoride (PVDF), blends, optical waveguide, hot embossing.*

서 론

고분자를 이용한 대용량의 광통신과 정보처리의 초고속화 구현에 필요한 광소자 및 부품의 응용은 재료 자체의 경제성이나 물성조절이 무기 재료에 비하여 용이한 장점을 가지고 있다. 또한 광소자의 제작 방법 중 저가격화 및 대량생산에 적합한 공정인 hot embossing 공정에 적용할 수 있다는 장점도 가지고 있다.[1] Hot embossing 공정에 이용될 수 있는 고분자는 열가소성 고분자로서 특히 polymethylmethacrylate (PMMA)와 polycarbonate (PC)가 광소자용으로 널리 이용되고 있다.[2] 하지만 PMMA나 PC의 경우 소재 자체로서 굴절률을 조절하기가 어렵고 분자구조의 특징 때문에 광통신 파장대인 근적외선(near infrared) 영역에서 고분자 사슬의 탄소-수소(C-H) 결합의 진동 모드 오버톤 (vibrational overtones) 흡수에 의한 높은 투과손실을 나타낸다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구자들이 불소화합물을 이용하여 광특성을 향상시키는 연구를 진행중이다.[3,4] 특히 분자구조에 의한 투과손실은 수소 원자를 중수소 (*D*)나 불소 (*F*)와 같이 무거운 원자로 치환함으로써 감소시킬 수 있다고 보고되고 있다.[5] 하지만 대부분의 경우는 합성을 통하여 단량체 단계에서부터 불소분자를 도입하므로 공정이 복잡하고 수율이 낮은 단점을 가지고 있다.

고분자 블렌드는 고분자 재료들을 물리적으로 혼합함으로써 새로운 고분자 물질을 제조하거나 물성을 개선하는데 경제적으로 아주 중요하며 비교적 편리한 방법으로 간주되고 있다.[6]

본 연구에서는 hot embossing 공정을 이용하여 광도파로 소자를 제조하기 위하여 열가소성 고분자인 PMMA에 불소가 포함된 polyvinylidenefluoride (PVDF)를 용융혼합함으로써 제조공정을 단순화하여 PMMA의 열적, 유변학적 성질 및 광학적 특성을 조사하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용한 재료는 모두 공업용으로 생산되고 있는 제품으로 PMMA는 LG사의 IH-830이고 PVDF는 ATOFINA사의 단일중합체인 Kynar-1000HD를 사용하였다. 각 재료의 특성은 Table 1에 나타내었다.

용융혼합 및 시편제조. 각 시료는 혼합하기 전에 수분제거를 위하여 80 ℃, 진공건조기에서 6시간 건조하였다. 혼합조성은 PVDF를 무게비로 10, 20% 변화시켜 혼합하였다. 시료의 용융혼합은 banbury 형태의 Haake Rheocorder를 이용하였으며, 혼합조건은 용융체 온도 (melt temperature)를 200 ℃로 조절하였고 60 rpm으로 4분간 혼합하였다. 용융혼합 후 hot press로 200 ℃, 5000 psi에서 1분간 유지시켜 두께가 1 mm인 시편을 제조하였다.

Table 1. Characteristics of PMMA and PVDF

polymers	manufacturer	grade	characteristic*
PMMA	LG MMA	IH-830	M_n = 54000 M_w = 101000 T_g (℃) = 105 M.I.(g/10min) = 3.0 specific gravity = 1.18
PVDF	ATOFINA	Kynar-1000HD	T_m (℃) = 173 M.I (g/10 min) = 1.5 2.5 density (g/cm^3) = 1.78

* The number-average molecular weight (M_n) and weight-average molecular weight (M_w) were determined experimentally employing GPC, and the glass transition temperature (T_g) and the melting point (T_m) were determined employing DSC at heating rate of 10 ℃/min.

열적 성질. 시차주사열량기 (differential scanning calorimeter ; DSC, TA Instruments-2100)를 이용하여 원시료와 혼합물에 대하여 열적 성질을 측정하였다. 각 시료의 열이력 (thermal history)을 동일하게 해주기 위해서 시료마다 약 10 mg을 채취하여 알루미늄 팬에 넣은 후 온도를 200 ℃까지 20 ℃/min 속도로 질소분위기 하에서 승온하여 30초간 유지한 후, 0 ℃까지 급냉하였다. 다시 10 ℃/min 속도로 200 ℃까지 역시 질소분위기 하에서 승온시키면서 혼합물의 유리전이온도 (T_g)와 PVDF의 용융온도 (T_m)를 측정하였다. 또한 열중량분석기 (thermogravimetric analyzer : TGA)를 이용하여 원재료와 혼합물의 온도에 따른 무게 감소를 측정하였다. 상온에서 600 ℃까지 질소분위기 하에서 10 ℃/min의 승온속도로 실험하였다.

X선 회절분석. X선 회절기 (X-ray diffractometer; XRD)를 이용하여 각 시료의 결정구조 변화를 조사하였다. $2q$ 값은 5 30°로 하였으며, scan 속도는 분당 4°로 하였다.

유변학적 성질. Cone-Plate 레오미터 (TA Instrument, Model R21 Weissenberg Rheogoniometer)를 이용하여 원시료와 혼합물의 200 ℃에서 전단속도의 변화에 따른 전단점도를 측정하였다.

광학적 성질. Near-Infrared Spectrometer(N-IR, BRUKER VETOR/22)를 이용하여 PMMA와 혼합물의 흡수손실을 상온에서 측정하였다. 또한 Prism coupler를 이용하여 1.3 μm에서 PMMA와 혼합물의 굴절률을 측정하였고, 투과장치를 이용하여 0.85 μm에

서 투과율을 측정하였다.

결과 및 고찰

무정형 고분자인 PMMA와 결정성 고분자인 PVDF와의 혼합시 PVDF의 함량이 적은 영역에서는 하나의 T_g가 나타나며 좋은 상용성을 가지는 고분자로 이미 보고되고 있다.[7] 원재료와 혼합물의 열적거동을 관찰한 DSC thermogram을 Figure 1에 나타내었다. PMMA의 유리전이에 기인하는 열용량의 변화가 105 ℃ 부근에서 관찰되며, PVDF의 경우 174 ℃ 부근에서 결정 용융에 기인하는 흡열피크가 뚜렷하게 관찰되었다. 혼합물의 경우에는 PVDF의 함량이 증가할수록 T_g가 감소하는 경향이 관찰되었고, PVDF의 결정 용융피크는 관찰되지 않았다. 본 논문에서는 나타내지는 않았지만 PVDF의 T_g는 DSC로 관찰하기가 어려워서 dynamic mechanical analyzer (DMA)를 이용하여 측정한 결과 유리전이에 기인하는 tan δ의 피크 온도가 약 -30 ℃에서 관찰되었다. 그러므로 이와 같은 현상은 PMMA와 비교적 적은 양인 PVDF간의 혼화성에 의해 하나의 T_g가 관찰되고 PVDF의 함량이 증가할수록 PVDF의 T_g 쪽으로 이동하는 것임을 알 수 있다. 고분자의 혼합시 혼합물의 T_g 변화를 예측하는 다양한 식들이 발표되었는데 그 중에서 몇 가지 이론적인 식을 이용하여 혼합물의 조성과 T_g 변화와의 관계를 비교하였다.

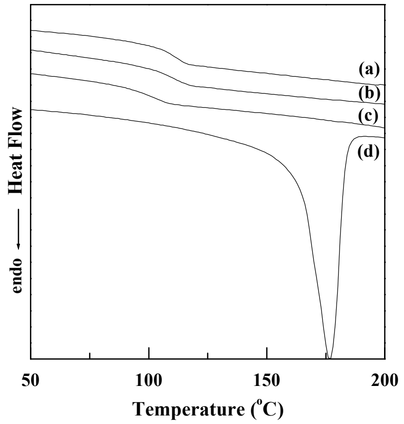

Figure 1. DSC thermograms of PMMA/PVDF blends with the different PVDF contents(by wt%) : (a) PMMA, (b) 90/10, (c) 80/20, and (d) PVDF.

Fox equation[8]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$$

여기서 T_g, T_{g1} 그리고 T_{g2}는 각각 혼합물, PMMA 그리고 PVDF의 유리전이온도를 나태내는 것이며 W_1과 W_2는 각각 혼합물에서 PVDF와 PMMA의 무게분율을 나타낸다.

Gordon - Taylor equation[9]

$$T_g = \frac{T_{g1}W_1 + kT_{g2}W_2}{W_1 + kT_2}$$

여기서 k는 T_g에서의 고무상과 유리상에서 두 고분자간의 열창팽계수의 비를 나타내며 이 계에서 k = 0.85이다.

Kwei와 공동연구자들은 위에서 나타낸 Gordon - Taylor 식에 두 고분자간의 specific interaction을 정량화한 qW_1W_2를 첨가하였다.[10,11]

$$T_g = \frac{T_{g1}W_1 + kT_{g2}W_2}{W_1 + kT_{g2}} + qW_1W_2$$

여기서 q는 corrective term에 필요한 계수이다.

Figure 2에 위에서 나타낸 각 식에 의해서 계산된 값과 실험값과의 T_g 변화를 나타내었다. PMMA/PVDF 혼합물의 T_g 변화는 Kwei와 공동연구자들이 제시한 식에 의하여 계산된 값과 가장 잘 일치하는 것을 알 수 있으며, 그 때의 계수 q는 문헌에서도 보고된 바와 같이 q= 82.7일 때 이론 값과 실험값이 잘 일치한다는 결과와 같음을 확인하였다.

Figure 3에 PMMA와 혼합물의 결정성의 존재 여부를 확인한 XRD spectrum을 나타내었다. PMMA/PVDF 혼합물의 경우 결정성 고분자인 PVDF가 20 wt% 첨가되어도 결정에 기인하는 피크가 관찰되지 않았으며 Figure 1에서 나타낸 DSC 결과와 일치한 경향을 보여준다. 이러한 현상은 앞에서도 설명한 바

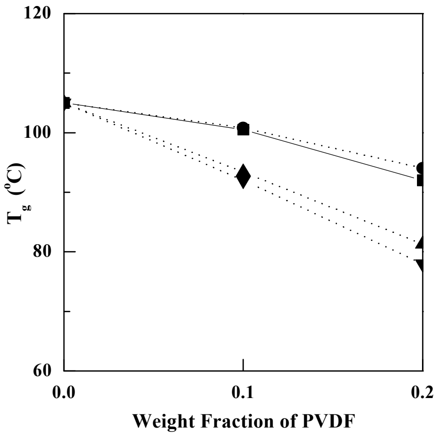

Figure 2. Glass transition temperatures of PMMA/PVDF blends with the different PVDF contents: (■) experiment, (●) Kwei equation, (▲) Gordon - Taylor equation, (▼) Fox equation.

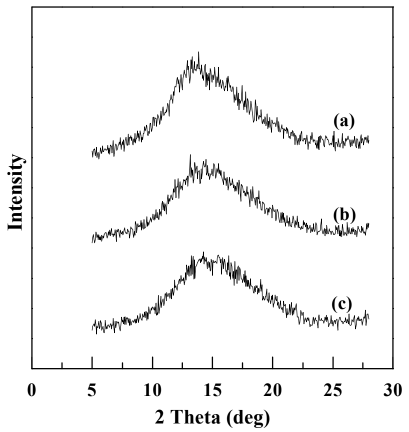

Figure 3. XRD spectra of PMMA/PVDF blends with the different PVDF contents(by wt%) : (a) PMMA, (b) 90/10, and (c) 80/20.

와 같이 PMMA와 비교적 적은 양인 PVDF간의 분자 수준의 상호작용에 기인하는 혼화성에 의하여 PVDF의 결정화를 방해하여 무정형성을 유지하는 것으로 해석된다.

Figure 4에 PMMA와 PVDF 및 혼합물의 온도에 의한 중량변화를 나타내었다. PMMA와 PVDF의 경우 온도가 증가함에 따른 중량이 감소하는 onset점이 340 ℃와 450 ℃에서 각각 관찰되었다. 혼합물의 경우 PVDF의 함량이 증가할수록 onset점이 PMMA

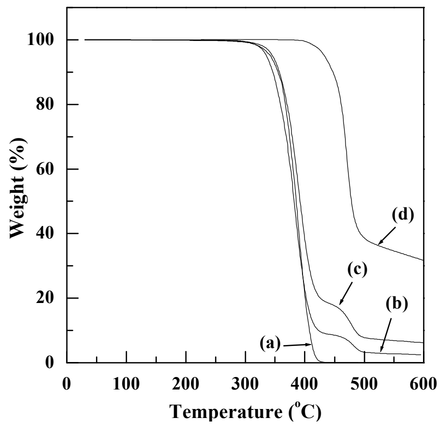

Figure 4. TGA curves of PMMA/PVDF blends with the different PVDF contents(by wt%) : (a) PMMA, (b) 90/10, (c) 80/20, and (d) PVDF.

에 비해 약 10 15 ℃씩 증가하였고 460 ℃ 부근에서 2차 중량감소가 나타나는 현상이 관찰되었다. 또한 PVDF의 함량이 증가할수록 600 ℃ 고온에서 남아있는 물질의 양이 증가하는 것이 관찰되었다. 이러한 현상 역시 PMMA와 PVDF의 혼화성에 기인하는 것으로 분자수준에서의 상호작용에 의하여 혼합물이 순수한 PMMA의 열안정성보다 증가하며 PVDF에 의한 고온에서의 2차 중량감소가 뚜렷하게 나타나는 것으로 해석된다. 또한 PVDF의 함량이 증가할수록 600 ℃ 고온에서의 잔류물이 많아짐을 알 수 있는데, 이러한 이유는 PVDF의 특성 때문이라 볼 수 있다.

고분자 물질의 흐름성은 저분자 물질과 달리 비뉴톤성 특성을 나타내는 경우가 대부분이고 이러한 흐름 특성은 고분자 물질의 가공에 매우 큰 영향을 미친다. Figure 5에 PMMA와 PVDF 및 혼합물의 200 ℃에서 전단속도 변화에 따른 전단점도를 나타내었다. 원시료와 혼합물 모두 전단속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 전형적인 shear thinning 거동을 보이며 PMMA가 가장 높은 반면 PVDF가 가장 낮은 점도를 나타내었다. 혼합물의 점도는 PMMA와 PVDF 사이에서 나타나며 PVDF의 함량이 증가할수록 점도는 감소하였다. 이러한 현상은 PMMA와 PVDF 사이의 상용성에 의한 것으로 Yang이[12] 발표한 결과와도 유사하며 결국 PMMA/PVDF 혼합물은 용융상태에서 좋은 상용성을 가지는 것을 의미한다.

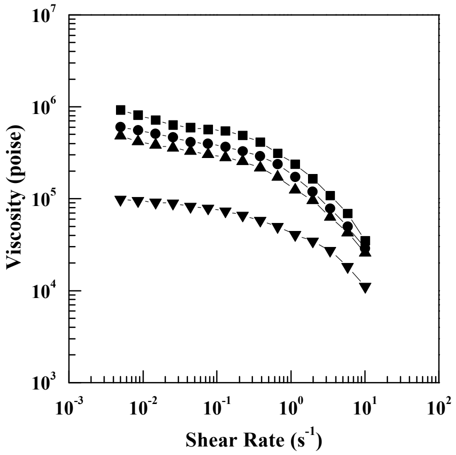

Figure 5. Plots of shear viscosity *vs.* shear rate for PMMA/PVDF blends with the different PVDF contents (by wt%) at 200 ℃: (■) PMMA, (●) 90/10, (▲) 80/20, (▼) PVDF.

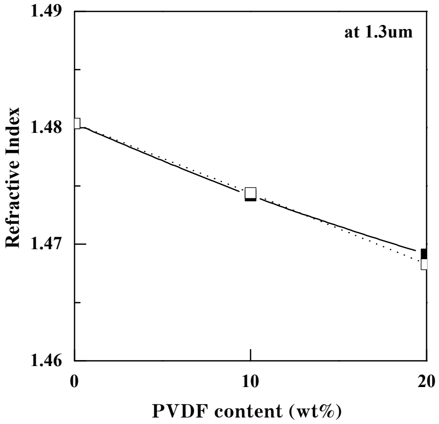

Figure 6. Refractive indices of PMMA/PVDF blends with the different PVDF contents at 1.3 μm: (■) experiment, (□) calculated value.

광도파로 소자에서 광의 진행의 가장 중요한 요소는 굴절률이므로 1.3 μm 파장에서 PMMA/PVDF 혼합물의 굴절률을 Prism coupler를 이용하여 측정하여 Figure 6에 나타내었다. PVDF의 함량이 증가할수록 혼합물의 굴절률은 감소하는 경향이 뚜렷이 나타났다. Bosc와 공동 연구자들은 불소기를 가지는 일정한 단량체로 중합되는 공중합체의 경우 단일중합체의 중량분율과 굴절률의 함수로 공중합체의 굴절률을 다음과 같은 식으로 예측되는 것으로 보고하였다.[13]

$$n(\text{copolymer}) = X_1 n_1 + X_2 n_2 + X_3 n_3$$

여기서 n_n 과 X_n은 각 단량체로 중합된 단일중합체의 굴절률과 불소기의 중량분율을 각각 나타낸다.

윗 식을 바탕으로 상용성이 좋은 PMMA/PVDF 혼합물에 적용하여 굴절률의 이론값을 계산하여 Figure 6에 나타내었는데 측정된 굴절률 값과 계산된 이론값이 상당히 일치함을 알 수 있다. 이러한 일치는 PVDF에 포함된 불소기와 PMMA의 아크릴기간의 상호작용에 의한 현상을 뒷받침하는 것으로 판단된다. 또한 이러한 현상은 불소분자의 첨가에 의한 분자의 분극률이 낮아져 굴절률이 감소하는 것으로 해석된다. Figure 7에 0.85 μm 파장에서 측정한 PMMA/PVDF 혼합물의 투과율을 나타내었다. PVDF의 함량이 증가할수록 혼합물의 투과율이 증가하는 경향이 관찰되었는데 이러한 현상 역시 불소분자에 의한 분자 수분에서의 분극률이 저하되므로 투과성질을 개선시키는 것으로 판단된다. Figure 8에 near-IR로 측정한 PMMA와 혼합물의 흡수손실을 나타내었다. 흡수손실이 PMMA의 경우 0.85 μm에서 약 0.97 dB/cm이고 PVDF의 함량이 증가할수록 낮아지며 PVDF가 20 wt%인 경우 약 0.35 dB/cm로 낮아진다. 결국 PVDF에 함유된 불소에 의해 굴절률이 낮아지고 투과성과 손실이 개선되는 것을 알 수 있다.

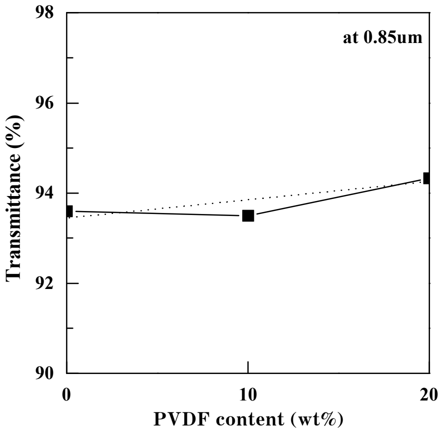

Figure 7. Transmittances of PMMA/PVDF blends with the different PVDF contents at 0.85 μm.

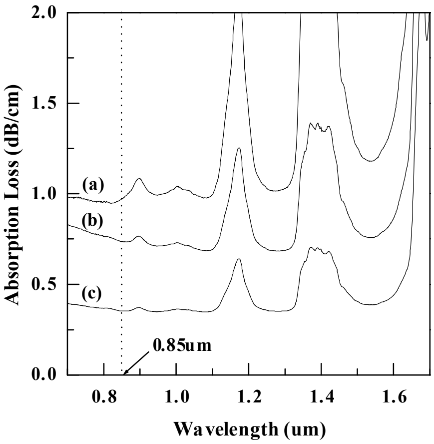

Figure 8. Absorption loss spectra of PMMA/PVDF blends with the different PVDF contents(by wt%): (a) PMMA, (b) 90/10, and (c) 80/20.

결 론

Hot embossing 공정을 이용하여 광도파로 소자를 제조하기 위하여 PMMA와 PVDF를 용융 혼합하여 열적, 유변학적 성질 및 광학적 특성을 조사하였다.

PMMA/PVDF 혼합물의 T_g는 PVDF의 함량이 증가할수록 감소하고 그 변화는 Kwei가 제시한 식에 의하여 계산된 값과 잘 일치하였다. 또한 PVDF의 결정 용융피크는 관찰되지 않았다. 이러한 이유는 PMMA와 비교적 적은 양인 PVDF간의 분자수준의 상호작용에 기인하는 혼화성에 의하여 PVDF의 결정화를 방해하여 무정형성을 유지하는 것으로 판단되었다. PMMA/PVDF 혼합물의 전단점도는 PMMA와 PVDF 사이에서 나타나며 PMMA와 PVDF 사이의 상용성에 의해 PVDF의 함량이 증가할수록 감소하였다. PVDF의 함량이 증가할수록 불소분자의 첨가에 의한 분자의 분극률이 저하되어 혼합물의 굴절률과 흡수손실은 감소하고 투과율은 증가하였으며, 굴절률의 변화를 예측하는 이론식과 잘 일치하였다.

그러므로 PMMA/PVDF 혼합물은 기존의 제조방법에 비하여 간단한 공정을 통하여 제조할 수 있는 장점과 동시에 PVDF가 첨가됨에 따라 광투과성과 손실을 개선시키면서 굴절률을 조절할 수 있으므로 광소자용 재료로서 응용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글 : 본 연구는 국가지정연구실 사업(과제번호 2000-N-NL-01-C-272)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Becker and U. Heim, *Sensors and Actuators*, 83, 130 (2000).
2. H. Becker and C. G rtner, *Electrophoresis*, 21, 12 (2000).
3. J. Liang, E. Toussaere, R. Levenson, J. Zyss, A. V. Ochs, A. Rousseau, and B. Boutevin, *Optical Materials*, 9, 230 (1998).
4. J.-C. Blazejewski, J. W. Hofstraat, C. Lequesne, C. Wakselman, and U. E. Wiersum, *J. Fluorine Chemistry*, 97, 191 (1999).
5. R. Yoshimura, M. Hikita, S. Tomaru, and S. Imamura, *J. Lightwave Technology*, 16, 1030 (1998).
6. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", vol. 1, p. 13, Hanser Publishers, New York, 1989.
7. J. Mijovic, H-L. Luo, and C. D. Han, *Polym. Eng. & Sci.*, 22, 234 (1982).
8. T. G. Fox, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1, 123 (1956).
9. M. Gordon and J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 2, 493 (1952).
10. T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 22, 307 (1984).
11. T. K. Kwei, E. L. Pearce, J. R. Pennacchia, and M. Charton, *Macromolecules*, 20, 1174 (1987).
12. H-H. Yang, C. D. Han, and J. K. Kim, *Polymer,* 35, 1503 (1994).
13. D. Bosc, A. Rousseau, A. Morand, P. Benech, and S. Tedjini, *Optical Materials*, 13, 205 (1999).