

용매 증발 과정 중 마이크로웨이브 처리가 PVDF 복합재료 필름의 결정화 형태에 미치는 영향

홍현수* · 김성수*[†]

Effect of Microwave Irradiation on Conformation of Crystalline of PVDF Nano-composite Film in the Solvent Evaporation Process

Hyunsoo Hong*, Seong-Su Kim*[†]

ABSTRACT: In this paper, the microwave irradiation process was conducted during the Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) nano-composite film fabrication process to analyze how the β -crystalline is increased. TiO_2 was added as a nanoparticle reinforcement to further improve the β -crystalline conformation of the PVDF films by van der Waals force due to the difference of electronegativity between PVDF and the metal oxide nanoparticle. The crystalline conformation of the fabricated films was analyzed by X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. According to these analysis results, it was confirmed that the microwave irradiation process during the solvent evaporation process increases the crystallinity of the PVDF films, and more β -crystalline can be obtained after additional film stretching process. It was also found that the PVDF nano-composite films with the metal oxide have relatively higher β -crystalline conformation rather than the neat PVDF films.

초 록: 본 연구에서는 Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 필름 제작 과정 중 마이크로웨이브 처리 과정을 도입하여 β 결정성 향상에 어떠한 영향을 미치는지 분석하였다. 또한, 나노 입자 보강제로써 금속산화물인 TiO_2 를 혼합하여 PVDF 복합재료 필름을 만들어, 전기적 음성도 차이로 인한 반데르발스 힘을 통해 β 결정 형성을 추가적으로 향상 시키려고 하였다. FTIR과 XRD 분석을 통하여 해당 필름 시편들에 대해 결정화도(Crystallinity) 및 결정성(Crystalline)을 분석하였다. 이러한 분석 결과를 바탕으로, 용매 증발 과정 중 마이크로웨이브 처리 과정이 PVDF 필름의 결정화도를 높여주는 것을 확인하였고, 추가적인 연신(Stretching) 공정을 통해 α 결정에서 β 결정 변화(Crystalline phase change)가 발생함으로써 결과적으로 더 많은 β 결정성을 나타내었다. 그리고 금속산화물을 넣은 PVDF 복합재료 필름이 Neat PVDF 필름보다 상대적으로 더 높은 β 결정성을 나타내는 것을 확인하였다.

Key Words: PVDF, 결정화도(Crystallinity), 마이크로웨이브(Microwave), 용매 증발(Solvent evaporation), α -phase, β -phase

1. 서 론

압전 물질(Piezoelectric material)은 외부 충격으로 인한 물리적 변형을 전기적 에너지로 변환시켜주는 물질로써 자

가 발전이 가능하여, 최근 웨어러블 디바이스(Wearable device), 임플란터블 시스템(Implantable system), 에너지 하베스팅(Energy harvesting) 등 다양한 분야에 적용될 수 있을 것으로 기대되고 있다. 대표적인 압전 물질로는 티탄산

Received 8 April 2019, received in revised from 28 February 2020, accepted 28 February 2020

*Department of Mechanical Engineering, KAIST

[†]Department of Mechanical Engineering, KAIST, Corresponding author (E-mail: seongsukim@kaist.ac.kr)

지르콘산 연(PZT; Lead zirconate titanate)과 바륨티타네이트(BaTiO_3)와 같은 세라믹 압전 물질이 있다. 세라믹 압전 물질은 압전 능력이 우수하지만, 취성이 강하고 내구성이 좋지 않으며 인체에 해롭다는 단점들을 가지고 있다.

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)는 대표적인 압전 고분자로서, 세라믹 압전 물질에 비해 유연하고(Flexible) 내충격성이 높다는 장점들을 보유하고 있기 때문에 향후 다양한 응용 분야에 이용될 수 있을 것으로 기대되고 있다. PVDF는 Fig. 1과 같이 주 사슬의 배열 형태에 따라서 다양한 결정성으로 분류된다(α , β , δ , and γ). PVDF의 압전 능력을 향상시키기 위해서는 상대적으로 높은 β 결정성이 요구되는데, 이전의 많은 연구들에서 β 결정성을 높이려는 시도가 진행되어왔다. Gradys[1]는 Ultra-fast cooling 공정이 β 결정성 향상에 어떠한 영향을 미치는지 확인하였고, Kim[2]은 PVDF 필름 제작 과정 중 용매 증발 속도가 PVDF의 결정성에 어떠한 영향을 미치는 지에 대해 연구하였다. Bae[3]은 Torsion-stretching 방법을 도입하여 PVDF의 압전 능력을 향상시키려고 하였고, Soim[4]은 물에서 용매 치환을 하여 물 분자와 PVDF 분자 사이의 상호작용(Interaction)을 통해 β 결정성 향상을 도모하였다. 그리고 CNT[5], Clay[6], Metal oxides[7]와 같은 나노 입자를 첨가했을 때 PVDF의 결정성에 어떠한 영향을 미치는 지에 대한 연구도 진행되었다. 하지만 빛 또는 파동의 형태로 에너지를 직접 조사하여 PVDF의 β 결정성을 높이려는 시도는 거의 진행되지 않았다.

본 연구에서는 PVDF 필름 제작 과정 중 특히, 용매 증발 과정 중에 마이크로웨이브 처리 과정을 도입하여 β 결정성 향상에 어떠한 영향을 미치는지 분석하였다. 그리고 추가적으로 금속산화물인 TiO_2 나노 입자를 보강제로 첨가함으로써 PVDF/ TiO_2 복합재료 필름을 만들어, PVDF와 금속산화물 사이의 전기적 음성도 차이로 인한 반데르발스 힘을 통해 β 결정성 형성을 추가적으로 향상시키고자 하였다.

제작된 PVDF 복합재료 필름의 결정화도(Crystallinity) 및 결정성(Crystalline)은 X-ray diffraction (XRD)와 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)를 통해 분석하였다.

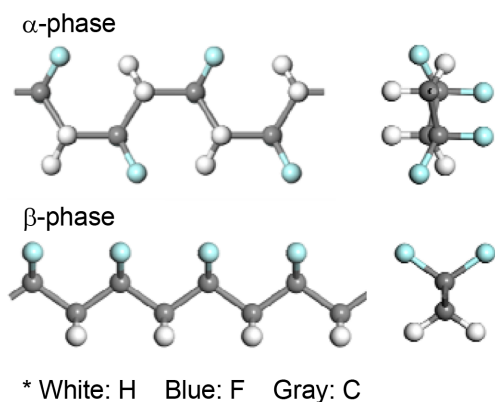


Fig. 1. α -phase & β -phase of PVDF

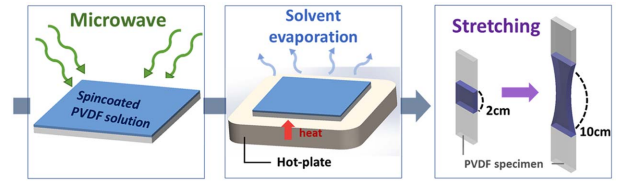


Fig. 2. Process of PVDF film fabrication with microwave irradiation

2. 실험

2.1 PVDF 필름 제작

PVDF pellet (Kynar 720, Arkema, France)과 TiO_2 (Titanium (IV) oxide, rutile, Sigma-aldrich, USA)를 각각 30 wt%, 0.1 wt% 만큼 DMF (N,N-Dimethylformamide 99.5%, Junsei, Japan) 용매에 넣어 PVDF/ TiO_2 복합재료 용액을 제조하였다. 같은 방법으로 TiO_2 를 넣지 않고 Neat PVDF 용액을 제조하였다. 해당 용액들을 핫플레이트 위에서 60도의 물로 중탕하면서 자석 교반기(Magnetic stirrer)를 이용하여 100 rpm의 속도로 4시간 동안 용해하였다. 용해된 용액은 스핀코터를 통해 1분 동안 300 rpm의 속도로 $100 \times 100 \text{ mm}^2$ 크기의 쿼츠 기판 위에 분산되었다. 그리고 Fig. 2와 같이 상용 전자기레인지를 이용해 마이크로웨이브(Max.1000 W, 2450 MHz)를 일정시간동안 가하여 용매를 휘발하였다. 잔여 용매를 없애기 위해 핫플레이트 위에서 1시간 동안 100도의 온도로 추가 건조시켰다. 이렇게 제작된 PVDF 필름은 80도의 분위기의 챔버 안에서 30분 동안 안정화 시간을 거친 후, UTM (Universal Testing Machine, 5060 series, Instron Inc, USA)을 통해 50 mm/min 속도로 5배 연신하여 두께 약 $13 \mu\text{m}$ 의 PVDF 필름을 제조하였다.

2.2 XRD 분석

PVDF 필름 시편들의 결정화도와 결정성을 분석하기 위하여 XRD (D/MAX-2500, RIGAKU, USA) 분석을 진행하였다. PVDF는 무정형(Amorphous) 영역과 결정형(Crystalline) 영역이 같이 존재하는 반결정(Semi-crystalline) 물질로써, XRD 분석을 통해 상대적으로 결정 영역이 얼마나 존재하는지 결정화도를 계산할 수 있다. PVDF를 주로 구성하는 α 결정성과 β 결정성, γ 결정성은 Table 1과 같이 각각 다른 XRD 2 θ peak을 가지기 때문에, 이를 통해 상대적인 결정성

Table 1. Characteristic XRD peaks (2 θ) of each crystalline [8,9]

Crystalline structures	2 theta [°]
α	17.6, 18.3, 19.9
β	20.8
β or γ	20.2

Table 2. Characteristic absorption FTIR bands of each crystalline [8,11]

Crystalline structures	Wave number [cm ⁻¹]
α	530, 614, 764, 795, 873, 976, 1176, 1380
β	510, 840, 1062, 1227, 1400
γ	512, 840, 1234

또한 분석할 수 있다.

2.3 FTIR 분석

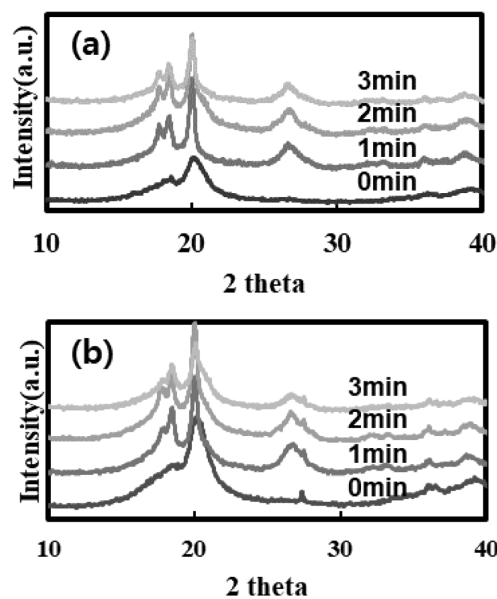
PVDF 시편들의 결정성을 분석하기 위해 FTIR (Nicolet iS50, Thermo Fisher Scientific Instrument, USA) 분석을 진행했다. Table 2와 같이 각각의 PVDF의 결정은 특정 파수(Wave number) Peak을 가진다. 특히, 아래 식 (1)과 같이 각 결정형의 Intensity의 상대적인 비를 통해서 β 결정성의 상대적인 함량 또한 계산할 수 있다[10].

$$F(\beta) = \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha} + X_{\beta}} \times 100\% = \frac{A_{\beta}}{\left(\frac{K_{840}}{K_{530}}\right) A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100\% \quad (1)$$

X는 각 결정형의 결정화도를 의미하고, K는 특정 파수에 해당되는 흡수 계수(Absorption coefficient)를 나타낸다. 그리고 A는 각 결정형의 Absorption band를 의미한다.

3. 실험결과 및 분석

Fig. 3은 용매 증발 과정 중 마이크로웨이브 처리 시간에

**Fig. 3.** XRD results of (a) neat PVDF film and (b) PVDF/TiO₂ composite film with different microwave irradiation time before stretching

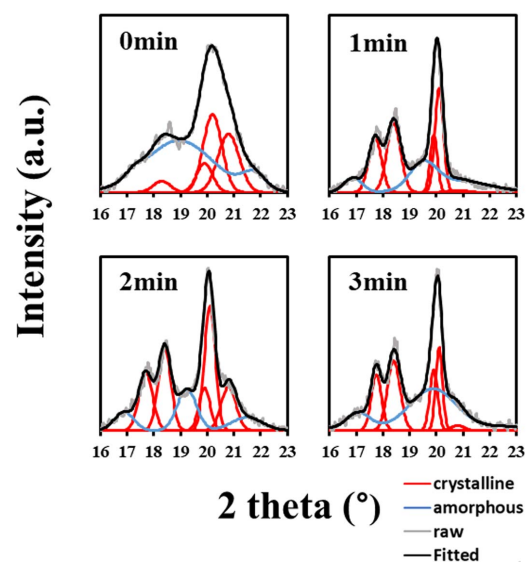
따른 PVDF 필름의 연신 공정 전 XRD 측정 결과를 나타낸다. TiO₂ 나노 입자를 첨가하지 않은 Fig. 3(a) Neat PVDF 필름의 경우 마이크로웨이브를 처리한 필름들이 그렇지 않은 필름보다 훨씬 더 뚜렷한 Peak을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 특히, 마이크로웨이브를 2분 동안 처리한 필름이 가장 높은 Peak을 가졌다. TiO₂를 첨가한 Fig. 3(b) PVDF/TiO₂ 복합재료 필름 같은 경우도 비슷한 경향성을 나타냈다. Neat PVDF와 마찬가지로 마이크로웨이브를 2분 동안 처리한 필름이 가장 높은 Peak을 나타내는 것을 확인할 수 있었고, 전체적으로는 TiO₂를 넣은 복합재료 필름이 Neat PVDF 필름에 비해 상대적으로 더 높은 결정 Peak을 나타냈다. 이러한 결과는 TiO₂와 PVDF 분자 사이의 전기적 음성도 차이로 인한 반데르발스 힘이 작용하여 결정형이 배열되는 데에 영향을 줬기 때문인 것으로 판단된다. 실제로 PVDF의 수소 원자와 TiO₂의 산소원자는 전기음성도에 따라서 각각 0.053e, -1.098e 크기의 전하량을 가진다[12,13].

연신 전 필름들의 결정화도를 계산하기 위해서 Fig. 4와 Fig. 5와 같이 16°에서 23°사이의 XRD (2 θ)결과를 Curve deconvolution을 통해 무정형 영역과 결정형 영역으로 나누었다. 그리고 식 (2)과 같이 무정형 영역과 결정형 영역의 상대적인 비를 통해 결정화도를 계산하였다[14].

$$\text{Crystallinity} = \frac{A_{\text{Crystall}}}{A_{\text{Crystall}} + A_{\text{Amorphous}}} \times 100\% \quad (2)$$

A는 Curve deconvolution을 통해 나타난 결정형과 무정형 Peak의 면적을 나타낸다.

Table 3 결과를 통해 알 수 있듯이, Neat PVDF 필름과

**Fig. 4.** The curve deconvolution of XRD results in 15-23° (2 theta) range of neat PVDF film with (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 2 min and (d) 3 min microwave irradiation time before stretching

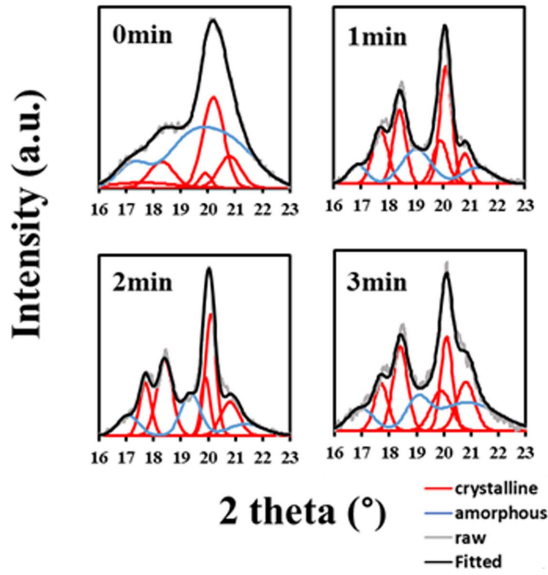


Fig. 5. The curve deconvolution of XRD results in 15–23° (2 theta) range of PVDF/TiO₂ composite film with (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 2 min and (d) 3 min microwave irradiation time before stretching

Table 3. Crystallinity of neat PVDF film and PVDF/TiO₂ composite film

	Microwave treatment time [min]	Degree of crystallinity [%]
Neat PVDF	0	45.7
	1	64.3
	2	73.3
	3	50.1
PVDF/TiO ₂ composite	0	42.9
	1	69.2
	2	71.8
	3	62.0

PVDF/TiO₂ 복합재료 필름 두 경우 모두 마이크로웨이브를 처리한 필름이 그렇지 않은 필름보다 약 1.1~1.7배 높은 결정화도를 나타냈다. 두 경우 모두 마이크로웨이브를 2분 동안 처리했을 때 가장 높은 결정화도를 가지는 것을 정량적으로 확인하였다. 이러한 결과는 무정형에서 결정형으로 Phase transformation이 일어날 때 Energy barrier를 넘기 위한 에너지가 요구되기 때문에, 마이크로웨이브를 통해 외부 에너지가 직접적으로 전달되면서 더 높은 결정화도를 가질 수 있는 것으로 판단된다. 하지만 일정 시간보다 더 많은 마이크로웨이브가 가해졌을 때, 결정형 형성을 위한 에너지보다 과도한 에너지가 가해지면서 오히려 결정성이 파괴되는 것으로 보인다. 따라서 마이크로웨이브를 3분 동안 처리한 필름이 2분 동안 처리한 필름보다 더 낮은 결정화

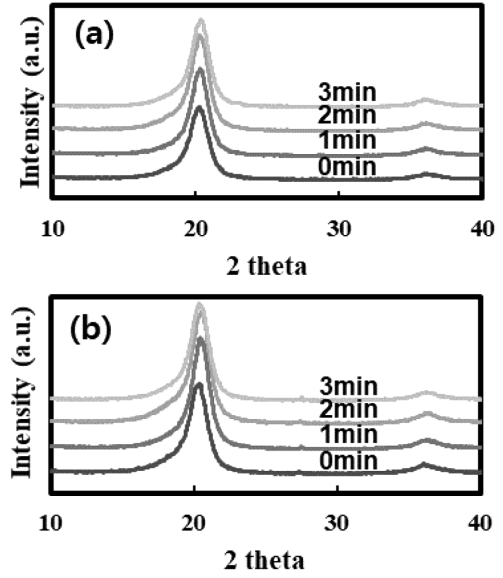


Fig. 6. XRD results of (a) neat PVDF film and (b) PVDF/TiO₂ composite film with different microwave irradiation time after stretching

도를 나타내는 것으로 판단된다.

Fig. 6는 용매 증발 과정 중 마이크로웨이브 처리 시간에 따른 PVDF 필름의 연신 공정 후 XRD 측정 결과를 나타낸다. Fig. 6(a) Neat PVDF film과 Fig. 6(b) PVDF/TiO₂ composite film 두 경우 모두 연신 전 결정화도가 가장 높았던 필름인 마이크로웨이브를 2분 동안 처리한 필름이 가장 높은 β 결정형 Peak를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 즉, 연신을 통해 Phase change가 발생하면서 다양하게 존재하는 결정형 Peak이 하나의 β 결정형 Peak으로 수렴하면서, 결과적으로 높은 β 결정형을 가지는 PVDF 필름을 얻을 수 있었다.

Fig. 7은 용매 증발 과정 중 마이크로웨이브 처리 시간에 따른 PVDF 필름의 연신 공정 전 FTIR 측정 결과를 나타낸다. 그리고 Table 4는 식 (1)을 통해 계산한 각 필름 시편들의 연신 전/후 상대적인 β 결정성 함량을 나타낸다. 마이크로웨이브를 처리한 필름은 그렇지 않은 필름과 확연한 차이를 가진다. 마이크로웨이브를 처리한 필름은 α 결정성을 포함하여 훨씬 더 다양한 결정성을 가진다. 반면에 마이크로웨이브를 처리하지 않은 필름은 상대적으로 더 적은 결정성을 나타내지만, 대부분 Peak이 β 결정성을 나타낸다. 특히, Table 4를 통해 알 수 있듯이, Neat PVDF 필름과 PVDF/TiO₂ 복합재료 필름 두 경우 모두 마이크로웨이브를 처리하지 않은 필름이 연신 전 더 높은 β 결정성 함량을 가진다. 그리고 전체적으로는 TiO₂를 넣은 복합재료 필름이 Neat PVDF 필름보다 전체적으로 더 높은 β 결정성 함량을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 용매 증발 과정 중 마이크로웨이브 처리 시간에

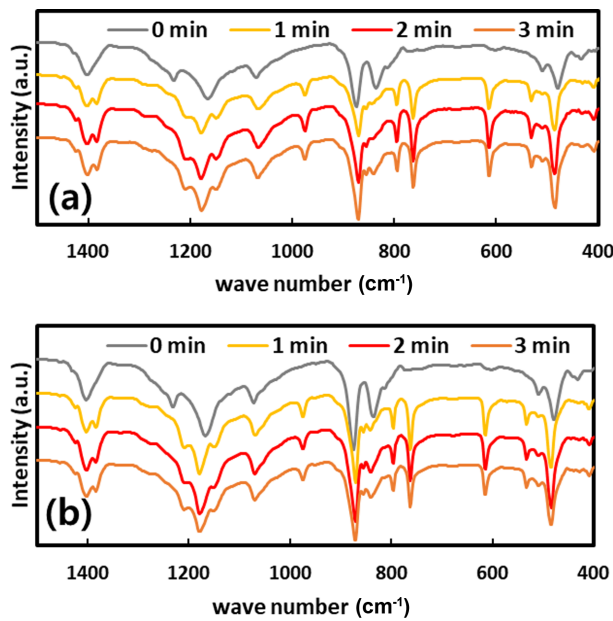


Fig. 7. FTIR results of (a) neat PVDF film and (b) PVDF/TiO₂ composite film with different microwave irradiation time before stretching

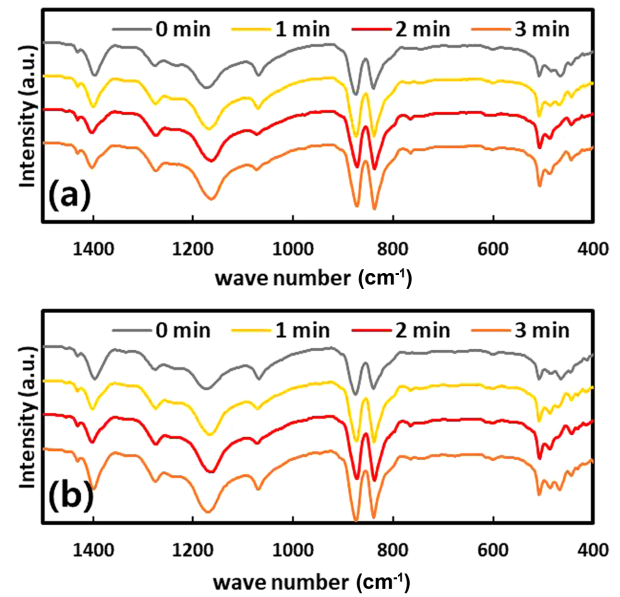


Fig. 8. FTIR results of (a) neat PVDF film and (b) PVDF/TiO₂ composite film with different microwave irradiation time after stretching

Table 4. Crystallinity of neat PVDF film and PVDF/TiO₂ composite film

	Microwave irradiation Time [min]	Fraction of β crystalline [%]	
		Before stretching	After stretching
Neat PVDF	0	68.0	76.6
	1	49.0	80.2
	2	47.7	79.9
	3	51.7	80.3
PVDF/TiO ₂ composite	0	69.7	79.5
	1	50.5	82.6
	2	54.0	83.1
	3	53.5	82.6

다른 PVDF 필름의 연신 공정 후 FTIR 측정 결과를 나타낸다. 연신 전 필름과 다르게 마이크로웨이브를 처리한 필름과 그렇지 않은 필름이 비슷한 결정성 Peak 양상을 나타낸다. 이는 후처리 공정인 연신을 통해 α 결정에서 β 결정으로 결정성 변화(Crystalline phase change)가 발생함으로써 나타난 것으로 보인다. 마이크로웨이브를 처리한 필름들이 그렇지 않은 필름보다 상대적으로 높은 Peak를 나타내고, 계산된 β 결정 함량 또한 마이크로 웨이브를 처리한 필름이 더 높게 나타난다. 그리고 전체적으로는 TiO₂를 넣은 필름이 더 높은 β 결정 함량을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 PVDF 복합재료 필름 제작 과정 중 마이크로웨이브 처리 과정을 도입하여 PVDF의 β 결정형 향상에 어떠한 영향을 주는지 파악하였다. 결정화도 및 결정성을 분석하기 위해 XRD와 FTIR 분석을 수행하였고, 이를 통해 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. PVDF 복합재료 필름 제작 과정 중 특히, 용매 증발 과정 중 마이크로웨이브 처리 과정을 도입하였을 때에 훨씬 더 높은 결정화도를 나타내는 것을 확인하였다.

2. 높은 결정화도를 가지는 PVDF 필름은 후처리 공정인 연신 공정을 거치면서 다양한 결정성들이 β 결정성으로 수렴되면서, 최종적으로 높은 β 결정성을 가지는 PVDF 필름을 얻을 수 있었다.

3. TiO₂를 나노 입자로서 첨가하였을 때, TiO₂ 분자와 PVDF 분자 사이의 상호작용으로 인해 Neat PVDF에 비해 상대적으로 더 높은 β 결정성을 나타냈다.

4. 금속산화물 나노 입자를 이용해 β 결정형을 향상시키는 동시에 일정한 시간의 마이크로웨이브 처리를 하였을 때에 높은 β 결정성을 나타내는 필름을 제작할 수 있다는 결론을 얻었다.

후 기

본 연구는 대한민국 정부(산업통상자원부 및 방위사업

청) 재원으로 민군협력진흥원에서 수행하는 민군기술협력사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다(협약번호 UD100044TU).

REFERENCES

1. Gradys, A., Sajkiewicz, P., Adamovsky, S., Minakov, A., and Schick, C., "Crystallization of Poly(vinylidene fluoride) during Ultra-fast Cooling," *Thermochimica Acta*, Vol. 461, Iss. 1-2, 2007, pp. 153-157.
2. Kim, D.H., Hui, Y.H., and Kim, S.S., "Fabrication of PVDF Film Sensors for Fatigue Damage Monitoring of Single-lap Adhesive Joints," *Composite Structures*, Vol. 207, 2019, pp. 223-231.
3. Bae, J.-H., and Chang, S.-H., "A New Approach to Fabricate Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Fibers Using a Torsion-stretching Method and Characterization of Their Piezoelectric Properties," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 99, 2016, pp. 112-120.
4. Soin, N., Boyer, D., Prashanthi, K., Sharma, S., Narasimulu, A.A., Luo, J., Shah, T.H., Sioresa, E., and Thundat, T., "Exclusive Self-aligned β -phase PVDF Films with Abnormal Piezoelectric Coefficient Prepared via Phase Inversion," *Chemical Communications*, Vol. 51, No. 39, 2015, pp. 8257-82601.
5. Lu, Y., Qiu, J., Ji, H., Zhu, K., and Wang, J., "Enhanced Dielectric and Ferroelectric Properties Induced by TiO_2 @MWCNTs Nanoparticles in Flexible Poly(vinylidene fluoride) Composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 65, 2014, pp. 125-134.
6. Kelarakis, A., Hayrapetyan, S., Ansari, S., Fang, J., Estevez, L., and Giannelis, E.P., "Clay Nanocomposites Based on Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene): Structure and Properties," *Polymer*, Vol. 51, No. 2, 2010, pp. 469-474.
7. Kar, E., Bose, N., Das, S., Mukherjee, N., and Mukherjee, S., "Enhancement of Electroactive β Phase Crystallization and Dielectric Constant of PVDF by Incorporating GeO_2 and SiO_2 Nanoparticles," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, No. 35, 2015, pp. 22784-22798.
8. Martins, P., Lopes, A.C., and Lanceros-Mendez, S., "Electroactive Phases of Poly(vinylidene fluoride): Determination, Processing and Applications," *Progress in Polymer Science*, Vol. 39, No. 4, 2014, pp. 683-706.
9. Ghosh, S.K., Alam, M.M., and Mandal, D., "The in situ Formation of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Role in Electroactive Phase Formation in Poly(vinylidene fluoride): a Simple Preparation of Multifunctional Poly(vinylidene fluoride) Films Doped with Platinum Nanoparticles," *RSC Advances*, Vol. 4, No. 79, 2014, pp. 41886-41894.
10. Salimi, A., and Yousefi, A.A., "Analysis Method: FTIR Studies of β -phase Crystal Formation in Stretched PVDF Films," *Polymer Testing*, Vol. 22, No. 6, 2003, pp. 699-704.
11. Divya, S., and Hemalatha, J., "Study on the Enhancement of Ferroelectric β Phase in P (VDF-HFP) Films Under Heating and Poling Conditions," *European Polymer Journal*, Vol. 88, 2017, pp. 136-147.
12. Matsui, M., and Akaogi, M., "Molecular Dynamics Simulation of the Structural and Physical Properties of the Four Polymorphs of TiO_2 ," *Molecular Simulation*, Vol. 6, No. 4-6, 1991, pp. 239-244.
13. Sun, H., "COMPASS: an ab Initio Force-field Optimized for Condensed-phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, No. 38, 1998, pp. 7338-7364.
14. Ghosh, S.K., Alam, M.M., and Mandal, D., "The in situ Formation of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Role in Electroactive Phase Formation in Poly(vinylidene fluoride): a Simple Preparation of Multifunctional Poly(vinylidene fluoride) Films Doped with Platinum Nanoparticles," *RSC Advances*, Vol. 4, No. 79, 2014, pp. 41886-41894.