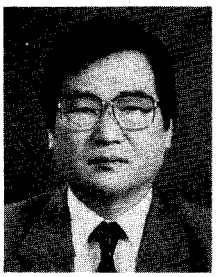
주사형 프루브현미경을 이용한 고분자의 표면구조 및 표면분자운동 특성 평가

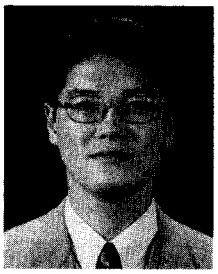
이 원 기 · 조 원 제 · 하 창 식

1. 서 론

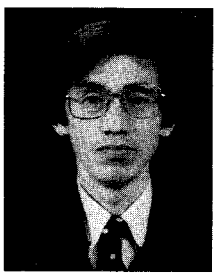
고분자는 긴 사슬의 다양한 형태로 구조 내의 관능성기(극성 및 비극성)에 의해 독특한 성질 및 구조를 가지며 다양한 상호작용력을 가진다. 한편, 표면 및 계면의 연구가 기능성재료 개발의 기초로서 중요한 위치를 차지하고 있는 것은 여러 분야, 예를 들어 마찰성, 마모성, 접착성, 윤활성, 투과성, 생체적합성 등의 기능성을 나타내는 데 있어서 중요한 역할을 수행하고 있기 때문이다.[1-6] 고전적인 표면화학에서는 고체표면은 아주 단단하여 분자운동성이 아주 낮으며 평형상태에 있는 것으로 간주되었다. 이러한 정의는 일부 고체에는 타당하나 일반적인 고분자 고체까지는 확대할 수 없다. 고분자재료의 표면은 주위 환경에 상응하여 열역학적으로 안정한 표면구조를 형성하며 유리전이 및 다른 분자운동 온도영역과 밀접하게 관련되어 있다. 즉, 고분자표면의 분자응집상태는 환경과 시간에 의존함을 의미한다. 이러한 의미에서 표면 및 계면의 구조해석, 표면분자운동 특성의 평가 및 제어는 중요한 분야로 인식되어 오고 있다. 일반적으로 표면과학기술은 모체재료(matrix)의 변화를 수반하지 않고 모체표층만의 특성개질 또는 구조를 제어함으로서 독특한 특성을 가진 표면층을 형성하게 하는 방법이다. 따라서, 기능화된 표면을 제조하기 위해서는 표면구조의 제어 및 표면분자운동 특성의 이해가 필수적이다. 고분자의 표면 구조의 평가법으로서 접촉각측정이 오래 전부터 행해져오고 있으나 표면의 친/소수성의 정보 만을 제공한다. 표면화학조성의 평가를 위해 각종 분광학적 기법이 근래 들어 급속히 개발되었다. X선광전자분광법(X-ray photoemission spectroscopy : XPS), 2차이온질량분석법(secondary



조원제
1963 부산대학교 화학과(학사)
1963~1965 부산대학교 화학과(석사)
1976~1978 파리 삐에르 에 마리큐리 대학교(박사)
1967~현재 부산대학교 고분자공학과 교수
1996~현재 부산대학교 환경기술 산업개발 연구소 소장



이원기
1991 부산대학교 고분자공학과 (학사)
1991~1993 부산대학교 고분자공학과 (석사)
1993~1996 부산대학교 고분자공학과 (박사)
1994~1995 큐슈대학교 연구원
1996~현재 부산대학교 생산기술연구소 특별연구원



하창식
1978 부산대학교 화학공학과(학사)
1978~1980 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
1980~1987 한국과학기술원 화학공학과 (박사)
1988~1989 신시네티대학교 객원연구원
1982~현재 부산대학교 고분자공학과 교수

Surface Structure and Molecular Motion of Polymers on the Basis of Scanning Probe Microscopy
부산대학교 생산기술연구소(Won-Ki Lee, Research Institute of Industry Technology, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)
부산대학교 고분자공학과(Won-Jei Cho and Chang-Sik Ha, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

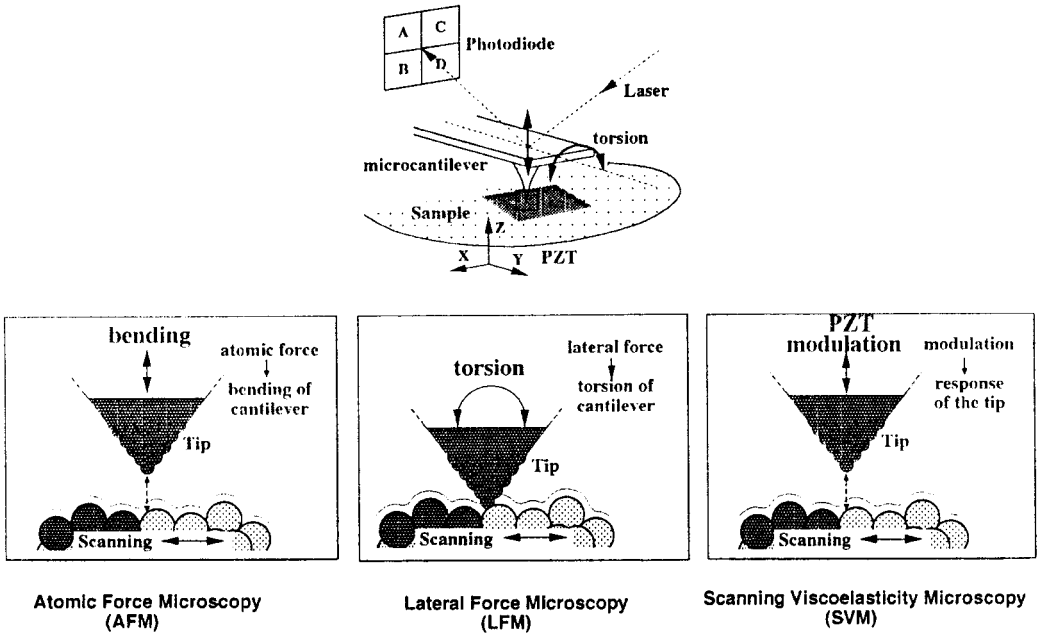


그림 1. Schematic illustrations of AFM, LFM and SVM.

ion mass spectroscopy : SIMS), 전반사적외흡수분광법 (attenuated total reflection infrared : ATR-IR) 등은 표면구조분석에 유용하게 응용되고 있다.[7-10] 한편, 주사형 터널현미경(scanning tunnelling microscopy : STM)은 침계(tip)와 도전성 시료표면 사이의 터널전류를 측정하여 표면의 미세구조를 관찰하는 장치로서 1982년 Binnig 등에[11] 의해 개발되었으며, 원자수준의 분해능 및 3차원적 화상형성능은 종래의 전자현미경에 비해 훨씬 우수하여 각 분야에서 활발히 응용되고 있다. 원자간력 현미경(atomic force microscopy : AFM)은 STM의 터널전류 대신에 침계와 시료간에 작용하는 힘(원자간력, 화학결합력, 마찰력, 자기력 등)을 측정함으로서 도전성 시료 및 비도전성 초박막에 국한된 STM의 측정한계성을 극복하고 유기고분자재료 뿐만 아니라 액상에서의 표면 특성을 관찰할 수 있는 등, 재료표면의 형태측정 뿐만 아니라 표면분자운동 특성의 이해에 큰 도움을 주고있다. 본 총설에서는 scanning probe microscopy(SPM)의 부류로서 scanning viscoelasticity microscopy(SVM) 및 lateral force microscopy(LFM 또는, friction force microscopy : FFM)를 이용하여 단일고분자 및 블렌드필름의 표면구조 및 표면의 기계적 특성의 평가에 대한 최근의 연구동향을 소개하고자 한다. 아직 이 분야에 대한 연구는 초보단계이기 때문에 일본 Kajiyama교수 그룹과 본 연구 그룹에서 발표된 내용을 중심으로 기술하고자 한다. 최근 각 분야에서 특히, 박막의 표면특성 중요성에 대한 인식의 증가로 고분자박막의 표면구조 및 물성을 연구할 필요성이 커지는 만큼 단일고분자 및 블렌드연구에서도 SPM을 응용한 연구가 증가할 것으로 보인다. 따라서 본 총설이 다른 관련 연구 그룹에서의 연구범위를 확장시켜주는 촉매 역할을 하였으면 한다.

2. SPM의 측정원리

그림 1에 AFM, SVM 및 LFM의 측정 원리를 개략적으로 나타내었다. SPM은 기본적으로 cantilever의 선단의 침계와 시료간에 형성된 힘에 따른 cantilever의 변위량을 레이저와 4분할(또는 2 분할) 포토다이오드를 이용하여 화상화하는 현미경이다. AFM은 시료표면에 대한 수직방향의 변위량[(A+B)-(C+D)]을 측정함으로 시료표면에 대한 형상학적인 정보를 제공하며 파괴되기 쉬운 시료의 경우 인력영역(비접촉모드)에서 측정을 함으로서 시료의 변형을 피할 수 있다. 한편, LFM은 척력영역(접촉모드) 하에서 시료표면에 대한 수평방향의 변위량[(A+C)-(B+D)]으로부터 시료와 침계간에 작용하는 마찰력에 대한 정보를 얻을 수 있다. 반면, SVM은 cantilever 또는 piezo 소자의 진동에 대한 시료표면의 응답특성을 이용하여 표면 분자운동 특성을 조사하는 방법이다. AFM에서 cantilever의 길이방향을 X, 수직방향을 Y, 시료표면에 대하여 수직방향을 Z라 정의하면 시료와 침계가 접촉할 때(척력영역) cantilever의 선단은 시료의 변형을 야기시킨다. 이때, piezo 소자를 Z축 방향으로 일정한 진폭으로 진동시키면 cantilever에는 동

일주기의 응력이 검출된다. 만약 시료가 점탄성체일 경우, 응력과 변위신호간에 위상차 및 응력신호의 진폭이 관측된다. Gaubs 등은[12] piezo 소자 진동형 AFM 측정으로부터 시료표면의 E' 및 tan δ를 유도했다. 동일한 방법으로 cantilever 진동형 SVM 측정에 따른 E', E'' 및 tan δ은 다음과 같이 나타내었다.

$$E' = (k_c H/\gamma)(\cos\phi - \gamma) \quad (1)$$

$$E'' = (k_c H/\gamma)\sin\phi \quad (2)$$

$$\tan\delta = \sin\phi/(\cos\phi - \gamma) \quad (3)$$

여기서 k_c, γ, ϕ, H는 각각 cantilever의 spring constant, 힘과 시료변형의 진폭비, 위상차 및 변형인자이다. 따라서, LFM 및 SVM은 AFM과는 달리 시료의 기계적 성질에 관한 정보를 제공함으로 보다 유용하게 응용할 수 있음을 보여준다.[13,14]

3. 말단기의 표면농축

일반적으로 고분자블렌드와 같은 다성분고분자계의 표면은 낮은 표면자유에너지 성분이 공기/고분자간의 계면자유에너지를 최소화하기 위해 표면에 농축된다고 알려져 있다.[7,15-17] 또한, 단분산의 유사한 분자량을 가진 2성분 상용성 고분자블렌드의 경우, 평균장이론으로부터 낮은 표면자유에너지 성분이 표면농축된다는 것을 예측할 수 있다.[18] 그러나 실제로는 그런 이상적인 계는 존재하지 않는다. 막의 두께가 성분 분자사슬의 회전범위($2R_g$)보다 얇은 경우(일반적으로 고분자사슬의 회전반경은 $R_g = (Nb^2/6)^{1/2}$ 식으로부터 계산할 수 있다. 여기서, N은 중합도, b는 통계적 세그먼트 길이이다.) 블렌드의 응집구조는 공기계면 뿐만 아니라 기판계면의 영향을 강하게 받는다. 즉, 분자사슬의 움직임이 속박되는 초박막의 경우(2차원), 박막(3차원)과 비교하여 분자사슬에 대한 conformational entropy가 현저히 감소한다. 따라서 초박막블렌드의 표면구조는 박막일 때와 비교하여 상이함을 예측할 수 있다.[19,20] 또한, 넓은 분자량 분포를 가진 단일 고분자막의 표면은 conformational entropy 손실을 최소화하기 위해 저분자량의 성분이 선택적으로 농축된다고 알려져 있다.[21] 즉, 벌크상의 분자사슬은 불규칙한 배열을 하고 있기 때문에 conformational entropy는 분자량 증가와 더불어 증가한다. 따라서 저분자량 성분이 벌크로부터 표면층으로 이동할 때 이에 따른 conformational entropy의 손실은 고분자량의 성분에 비해 작다. 따라서 저분자량의 성분이 표면에 농축한다. 한편, de Gennes은[22] 고분자사슬 말단과 사슬내부 단량체의 표면장력의 차에 기인하여 사슬말단이 표면에 농축한다고 밝혔다. 또한, 분자말단의 표면국재화는 말단기가 표면에 강하게 흡착하지 않는 경우도 발생하며 이것은 표면에서의 분자사슬의 conformational entropy의 손실을 극소화하기 위해 계면에 말단기의 국재화가 일어난다고 설명하였다. 이러한 말단기 표면 농축에 대한 실험적 검정을 위해 중수소로 치환된 말단을 가진 polystyrene(dPS) 또는 블록 공중합체의 neutron reflectivity, static secondary ion mass spectroscopy(SSIMS) 및 electron energy loss specroscopy(EELS) 측정으로 dPS-PS-dPS의 경우 dPS가, PS-dPS-PS의 경우 PS가, 표면에 농축함을 관찰하였다.[23-25] 이러한 결과는 사슬말단기의 표면 농축이 단순히 고분자사슬 말단과 사슬내부 모노머의 표면장력의 차이에만 지배되지 않음을 의미한다. 그러나, 고분자 고체막표면에서 분자사슬의 열운동성의 활성화는 분자사슬 말단기의 표면에의 선택적 농축으로 인해 막표면에 과량의 자유체적이 유도된다고 설명하였다.

한편, Meyers 등은[26] AFM침계로 다양한 분자량의 PS 표면을 주사(scanning)한 후 마모형태와 배향성의 변화를 시간의 함수로서 관찰했다. 저분자량의 PS의 경우 침계의 주사로 형성된 배향의 완화가 시간이 경과함에 따라 관찰되었고 따라서 저분자량의 PS표면은 고무상이라고 추측했다. Mayers는[27] 무정형 단분산고분자에 대하여, 말단 및 사슬 내의 분자간의 표면장력의 차이로 인한 말단기의 표면농축에 대한 de Gennes 등의[22,28] 이론을 토대로 표면층에서의 유리전이온도(T_g)의 감소를 다음 식으로부터 이론적으로 예측하였다.

$$\Delta T = T_{g,\infty} - T_{g,s} = C \cdot N^{-1/2}(a/d) \quad (4)$$

여기서 C, N, a 및 d는 각각 물질상수, 중합도, 세그먼트 길이, 표면층 두께이다.

Tanaka 등은[29] 온도의존성 XPS를 이용하여 PS-poly(methyl methacrylate) (PS-b-PMMA) 공중합체의 온도에 따른 표면조성의 연구로부터 표면층의 T_g가 벌크에 비해 감소함을 실험적으로 관찰하였다. 또한, 저자들은[20] PMMA/poly(vinyl acetate)(PVAc) 블렌드계에 대하여 필름 두께의 함수로서 상분리 온도를 측정하였다. 초박막의 경우, 상분리가 PMMA의 벌크 T_g 및 벌크의 cloud-point보다 훨씬 낮은 온도에서 일어났으며 이러한 결과를 표면층에서의 분자운동성이 증가한다는 사실로부터 설명하였다.

4. AFM에 의한 표면층 모폴로지의 평가

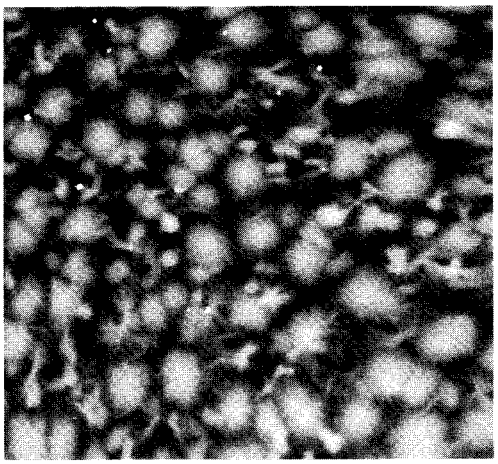
앞서 기술하였듯이 다성분고분자 블렌드계의 표면은

낮은 표면자유에너지 성분이 공기/고분자간의 계면자유에너지를 최소화하기 위해 표면에 농축된다고 알려져 있다. 또한, 분광학적인 방법에 의해 반결정성 고분자필름의 표면에서는 벌크보다 높은 결정화도를 갖는 것이 관찰되었다.[30] 일반적으로 결정성 고분자의 결정형태의 직접적인 관찰은 주로 편광현미경 방법을 이용하나 편광현미경의 특성상 고비율에 대한 한계성을 가지고 있다.

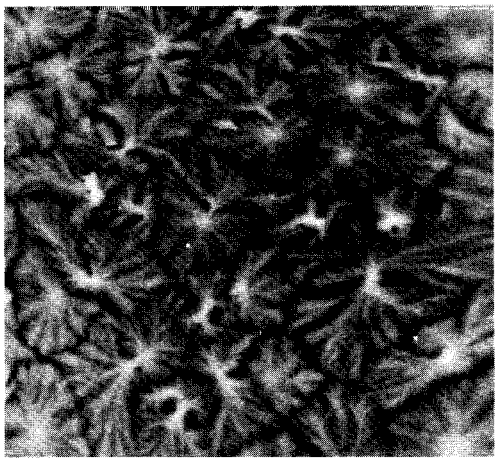
그러나, 일반적으로 편광현미경으로 관찰이 불가능한 미소 결정성 고분자의 결정구조도 AFM에 의해서는 직접 관찰이 가능하다. PVDF는 다결정형 고분자로서 결정구조에 대하여서도 많은 연구가 이루어져 있다.[31-36] 이러한 결정상을 포함하는 블렌드의 결정상의 직접 관찰은 여러가지 유용한 정보를 제공하여 준다. **그림 2**는 상용성 블렌드계인 (PMA/PVDF)와 (PVAc/PVDF) 블렌드필름의 AFM image를 보인 것이다. (PMA/PVDF) 블렌드필름의 경우, 표면은 PVDF의 α 및 γ상 결정들로 구성되어져 있는 반면, (PVAc/PVDF) 블렌드필름의 표면은 결정으로만 구성되어져 있음을 알 수 있다. 이러한 거동은 DSC에 의한 각 블렌드의 T_m거동과 잘 일치하며 PVAc는 PVDF와의 상용성에 의해 PVDF 결정상의 형성을 방해하는데 따른 것으로 보고된 바 있다.[37] 이러한 결과는 블렌드의 상호작용력을 이용하여 다결정성 고분자의 결정형태를 제어할 수 있음을 의미한다. 또한, AFM 관찰은 결정성과 무정형 고분자로 구성된 고분자 블렌드 표면의 화학조성에 대한 정보를 제공할 수 있음을 나타낸다.

5. LFM에 의한 표면분자운동성의 평가

고분자의 마찰거동은 분자사슬의 완화거동과 밀접하게 관련되어 있다고 알려져 있다.[21,38-41] 시료의 표면이 유리상인 경우, 탄성에너지가 침계의 전단에 형성되는 변형부분에 전달되지만 주사속도에 비해 완화시간이 아주 짧기 때문에 변형된 표면은 재빨리 회복되고 탄성에너지는 주사하는 침계로 전달된다. 따라서 전체적인 에너지 손실은 작고 낮은 마찰력을 나타낸다. 반면, 표면이 고무상인 경우는, 긴 완화시간으로 탄성에너지의 회복을 기대할 수 없으나 변형을 야기시키는 에너지가 작기 때문에 전체적인 에너지 손실도 작다. 고무-유리상의 전이 영역에서는, 변형에 필요한 상대적으로 높은 에너지 및 탄성에너지 손실로 높은 마찰력을 보인다. **그림 3**은 이러한 거동을 바탕으로 하중에 의한 표면의 점탄성적 변형 및 LFM으로 측정한 고분자량의 단일고분자(말단기의 표면농축 효과를 배제)들의 주사속도에 대한 lateral force 거동을 시간-온도중첩원리를[42] 토대로, 고분자의 T_g에 따라 플롯트한 것을 나타낸 것이다.[43,44] 이러한 결과는 고분자의 점



(a)



25μm

(b)

그림 2. AFM topographic images of (PMA/PVDF 50/50 w/w) (a) and (PVAc/PVDF 50/50 w/w) (b) blend films.

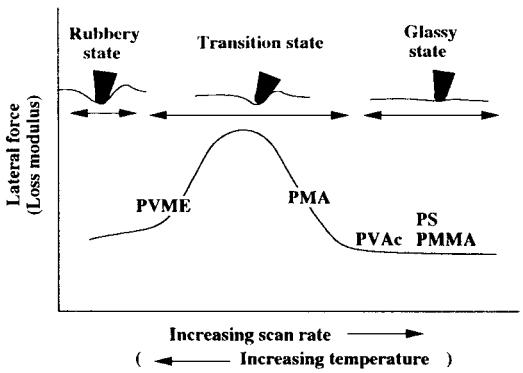
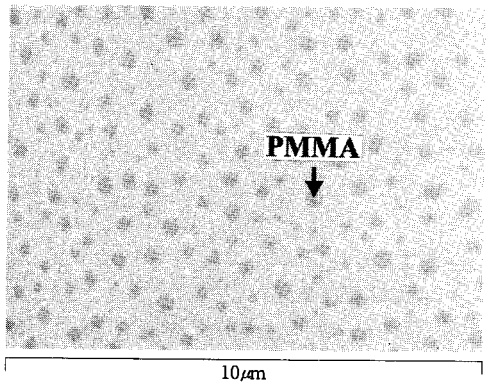
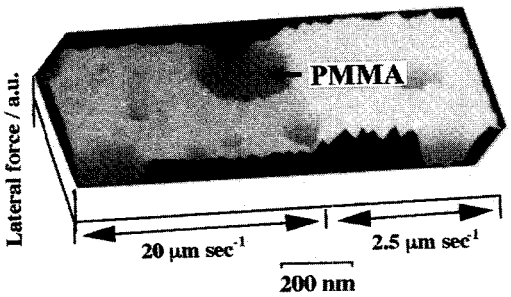


그림 3. Schematic representations of the force phase diagram and the deformed surface by a sliding tip observed in the friction force behaviors of the five different homopolymers.



(a)



(b)

그림 4. AFM topographic image (a) and LFM 3-dimensional tribologic image (b) of the (PMA/PMMA 95/5 w/w) blend film obtained simultaneously with two different scan rates under 5 nN, as load.

탄성특성에 의한 마찰거동의 해석과 잘 일치함을 보여준다.[45] **그림 4**에서는 다른 주사속도로 연속적으로 측정된 (PMA/PMMA) 블렌드의 3차원 LFM image이다.[43] 측정온도(실온)에서 고무-유리전이상에 있는 PMA(matrix)는 주사속도에 대한 의존성(주사속도가 증가함에 따라 lateral force는 감소)을 보이는 반면, 유리상의 PMMA는 주사속도에 대한 의존성을 보이지 않는다. 이러한 결과는 lateral force가 사슬의 분자운동성에 크게 의존함을 나타낸 결과와 잘 일치한다.[21]

이러한 분자운동성과 lateral force의 관계는 측정온도 전후의 T_g를 가진 고분자 쌍으로 이루어진, (PMA/PVAc), (PS/PVME)와 같은 상용성고분자 블렌드의 LFM 측정 결과로부터 lateral force의 주사속도 의존성을 조사한 연구결과에 의해 더욱 명확해진다.[37] 일반적으로 2성분고분자 블렌드의 표면은 낮은 표면에너지 성분이 표면에 농축됨을 앞에서 기술하였다. 따라서, 블렌드의 lateral force 측정은 블렌드의 표면층조성에 크게 의존할 것이다. **표 1**은 XPS로 측정한 여러가지 조성의 (PS/PVME) 블렌드막의 표면조성과 블렌드의 벌크 T_g로 토대로 하여 표면조성으로부터 추정된 표면층의 T_g를 나타낸 것이다.

표 1. Surface Composition, Expected Surface T_g and Lateral Force Behavior of (PS/PVME) Blend Films from DSC, XPS and LFM Measurements

	PVME weight fraction		T_g/K		Lateral force[b]
	Surface	Bulk	Surface[a]	Bulk	
PS/PVME (70/30 w/w)	75	30	253	315	increasing
PS/PVME (80/20 w/w)	68	20	270	322	increasing
PS/PVME (95/5 w/w)	35	5	305	355	increasing
PS/PVME (99/1 w/w)	25	1	325	368	increasing

[a] Evaluated from surface composition.
[b] as the scan rate is increased.

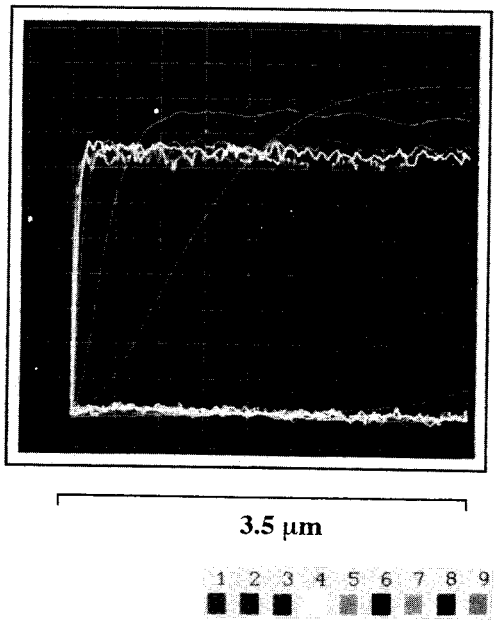


그림 5. Lateral force loop scans of (PS/PVME 99/1 w/w) blend film with various scan rates under 5 nN, as load[1:0.3, 2:0.7, 3:1.3, 4:2.6, 5:5.2, 6:10.4, 7:20.9, 8:41.8, 9:83.5($m \cdot sec^{-1}$)].

그림 5에 (PS/PVME 99/1 w/w)의 여러 주사속도에서 측정한 lateral force loop를 나타내었다.[46] 주사속도의 증가와 더불어 lateral force가 증가함을 나타낸다. 이러한 결과는 단일고분자에 관측된 결과와는 일치하지 않는다. 즉 유리상의 단일고분자의 경우, lateral force는 주사속도에 대한 의존성을 보이지 않으나 상용성블렌드에서는 T_g와 관계하지 않음을 나타낸다. PS의 lateral force는 주사속도에 의존하지 않는다는 결과를 토대로 PVME는 주사속도에 대한 의존성을 가질 것으로 예상할 수 있으며 벌크상의 점탄거동으로부터 PVME의 lateral force는 주사속도의 증가와 더불어 증가함을 예상한 것과 일치한다. 이러한 가정은 블렌드의 주사속도에 대한 lateral force 의존성은 블렌드의 T_g에 관계없이 각 블렌드 성분의 lateral force 거동의 평균값으로 나타남을 알 수

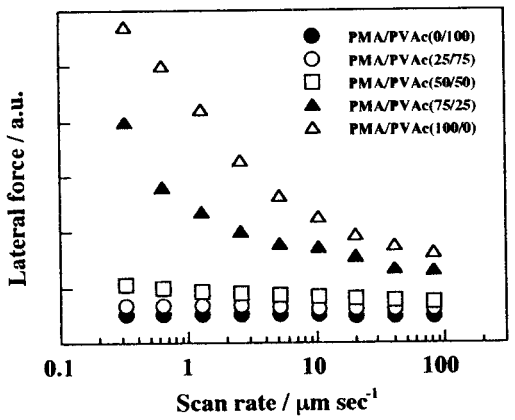


그림 6. Lateral force versus scan rate for (PMA/PVAc) blends under 5 nN, as load.

있다. 한편, (PMA/PVAc)블렌드 표면층의 화학조성은 ATR-FTIR 측정으로부터 얻을 수 있으나 lateral force의 측정과 관련되는 표면층의 수 nm의 정보를 얻기는 어려우며 XPS는 각 성분의 유사한 구조로 인하여 측정이 어렵다. 따라서, 측정된 블렌드의 lateral force 거동으로부터 블렌드의 표면조성에 관한 정보를 얻고자하는 시도가 보고된 바 있다.[46] **그림 6**은 (PMA/PVAc) 블렌드의 주사속도에 대한 lateral force 거동을 나타낸 것이다. 성분의 lateral force와 분자운동의 밀접한 관계를 고려할 때, lateral force의 블렌드조성에 따른 순차적 변화는 블렌드의 표면조성 특성을 반영함을 의미한다. 따라서, 상용성블렌드에 있어서 각 성분의 lateral force에 대한 상대적인 기여도(c)는 블렌드의 T_g 거동으로부터 식 (5) (2차원적)를 이용하여 계산하였다. **그림 7**은 블렌드조성에 따른 lateral force(F), 밀도(ρ) 및 부피분율(V)로부터 아래의 식 (7)을 이용하여 계산한 (PMA/PVAc) 블렌드의 표면층 중량분율(W_S)을 나타낸 것이다. 면적비와 관련되는 lateral force는 일정 표면층 깊이에서 부피비로서 계산되었다. 열역학적인 측면에서 예상되는 낮은 표면에너지 성분인 PVAc가 표면층에 농축됨이 밝혀졌다.

$$T_{g,blend} = \frac{c \cdot W_{PMA} T_{g,PMA} + W_{PVAc} \cdot T_{g,PVAc}}{(c \cdot W_{PMA} + W_{PVAc})} \quad (5)$$

$$F_{blend} = c \cdot V_{PMA} \cdot F_{PMA} + (1 - V_{PMA}) \cdot F_{PVAc} \quad (6)$$

$$W_{S,PMA} = \frac{V_{PMA} \cdot \rho_{PMA}}{V_{PMA} \cdot \rho_{PMA} + V_{PVAc} \cdot \rho_{PVAc}} \quad (7)$$

한편, **그림 8**은 여러가지 분자량을 가진 단분산 PS의 분자량에 따른 lateral force 거동을 나타낸 것이다.[41] 식 (4)로부터 저분자량의 경우, 말단기의 표면농축의 효과

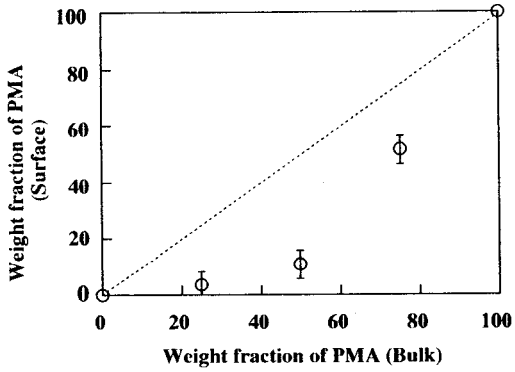


그림 7. Surface weight fraction of PVAc calculated by equation (7).

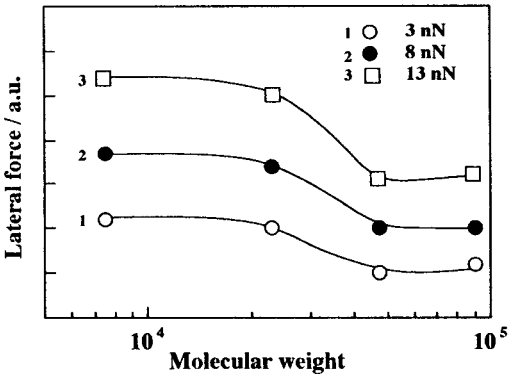


그림 8. Lateral force versus molecular weight for various PS at 10.2 $\mu m \cdot sec^{-1}$ under 5 nN, as load.

로 표면층에서의 T_g 감소를 예측할 수 있다. 분자량이 23,000으로 감소함에 따라 급격한 마찰력의 증가를 관찰할 수 있다.[47] 이러한 결과는 앞서 설명되어진 마찰거동의 점탄성적 해석으로부터 표면층 점탄성의 변화 즉, 표면층에서의 상전이를 알 수 있고 앞서 나타낸 SVM 측정결과와도 잘 일치함을 보여준다.

6. SVM에 의한 표면점탄성 특성의 평가

그림 9는 상분리된 PMMA/PMA(95/5 w/w)의 AFM, LFM 및 SVM의 2차원 화상을 나타낸 것이다.[44] SVM 상(E'에 상응)으로부터 실온에서 고무상인 PMA가 융기한 도메인을 형성하며 낮은 탄성률(어두운 부분)을 보인다. 이와 같이 표면점탄성 특성 등과 같은 고분자물성에 관한 측정으로부터 표면에 존재하는 상의 구별이 가능함을 나타낸다. 표면 모폴로지의 측정(AFM)과 비교하여 SVM 측정은 보다 명확한 표면층성분의 분포를 제공함을 알 수 있다. Tanaka 등은[21] AFM

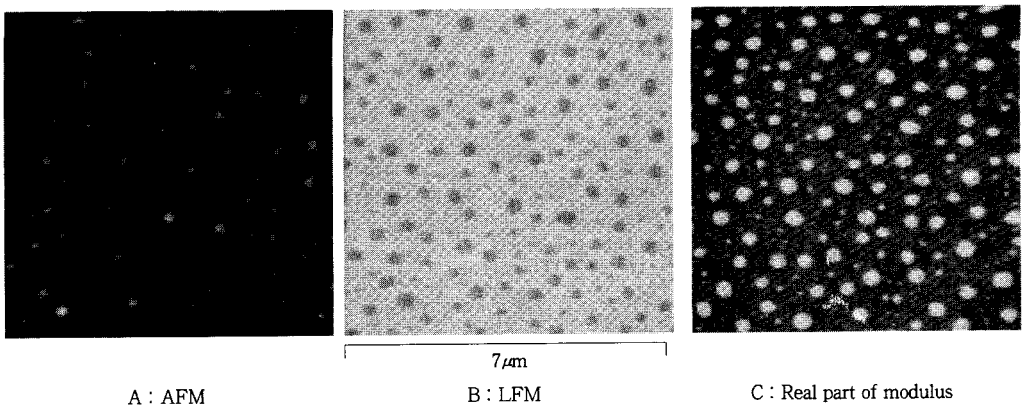


그림 9. AFM topographic (A), LFM tribologic (B) and real part of modulus (C) images for the (PMA/PMMA 95/5 w/w) blend film.

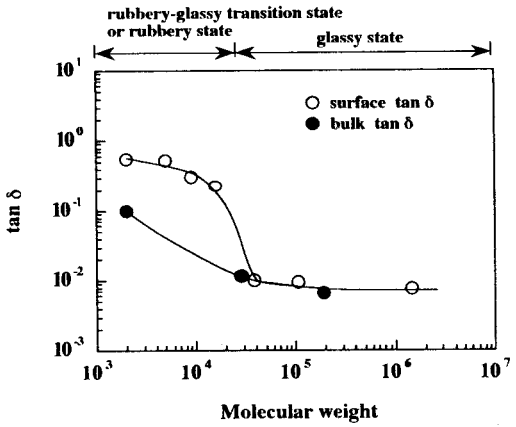


그림 10. Molecular weight dependence of surface loss tangent, tan δ, for the monodisperse PS film. The filled cycle and open cycle indicate bulk and surface tan δ, respectively.

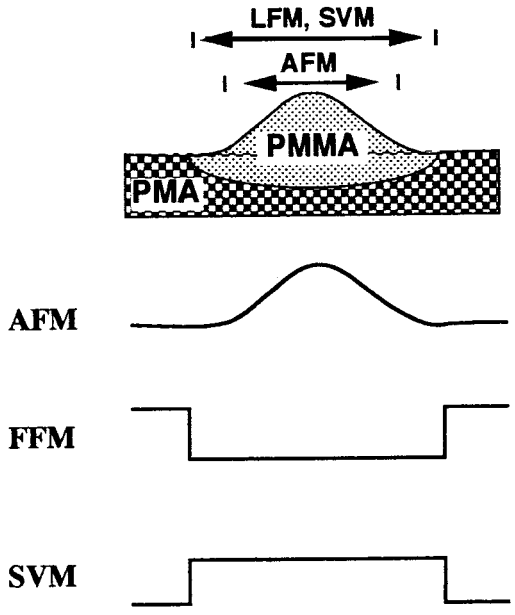


그림 11. Schematic representation for the limit of sensitivity of various SPM observations.

및 SVM 측정으로부터 PS/PVME(50/50 w/w) 블렌드의 초박막화에 의한 상분리구조 형성은 실리콘 산화기판상에 PS의 흡착과 PVME의 PS에 대한 상대적으로 약한 확장계수, PVME가 고무상태에 있기 때문에 표면에 확장되는 것이 엔드로피적으로 불리하기 때문으로 설명하였다. **그림 10**은 동적점탄성 장치(Rheovibron)와 SVM을 이용하여 단분산 PS의 분자량에 따른 벌크 및 표면의 tan δ의 분자량 의존성을 조사한 Kajiyama 등의[47] 결과를 나타낸 것이다. 분자량이 1,800,000인 경우 말단기의 표면농축의 효과는 무시할 수 있으므로 측정온도(293° K)에서 표면 및 벌크의 tan δ은 동일한 것으로 가정하였다. 따라서, 분자량 40,000이상의 PS 고체막의 표면 및 벌크의 tan δ 값은 동일하기 때문에 이들의 표면은 유리상에 있다고 결론지었다. 반면, DSC에 의해 측정된 시료들의 벌크 T_g는 모두 측정온도보다 훨씬 높은 값을 보이나 분자량 26,600이하의 PS 고체막 표면의 tan δ은 벌크상의 tan δ에 비해 급격히 증가하며 이러한 원인은 표면층이 유리-고무 전이상 영역에 있기 때문으로 설명하였다. 이상의 결과와 같이 SVM 측정은 시료표면층의 동적기계적 특성에 관한 정보를 제공함으로 박막과 같은 분야에서 시료의 응용성을 배가하는데 크게 기여할 것으로 생각된다.

7. 결 론

AFM은 미소크기의 결정형태의 측정이 가능하며 LFM 및 SVM은 AFM과 달리 고분자 시료표면의 기계적 특성을 나타내므로 상분리된 고분자블렌드의 histogram으로

부터 표면 조성에 관한 정보를 얻을 수 있다(**그림 11**). 특히, 주사형 프루브현미경은 시료의 전처리없이 간단히 표면형태에 관한 정보를 제공할 뿐만 아니라 표면의 형태 및 물성분석에도 유용하게 응용됨을 알 수 있다. 또한, 액상 및 온도조절이 가능한 SPM의 개발로 생체물질에 대한 직접적 관찰을 가능케 할 뿐만 아니라, magnetic force microscopy 및 chemical force microscopy 등의 개발로 한층 더 SPM에 대한 효용성을 증대시키고 있다.

참 고 문 헌

1. H. R. Thomas and J. J. O'Malley, *Macromolecules*, **12**, 323 (1979).
2. Y. Tezuka, A. Fukushima, S. Matsui, and K. Imai, *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 16 (1986).
3. A. Takahara, N. J. Jo, and T. Kajiyama, *J. Biomater. Sci.*, **1**, 17 (1989).
4. W. J. Feast and H. S. Munro, "Polymer Surfaces and Interfaces", John Wiley & Sons Ltd., 1987.
5. W. D. Bascon, *Adhesives Age*, **22**, 28 (1979).
6. G. R. Eiter, *Langmuir*, **9**, 1344 (1993).
7. J. X. Li and J. A. Gardella, Jr., *Anal. Chem.*, **66**, 1032 (1994).
8. W. K. Lee, C. S. Ha, W. J. Cho, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polymer*, **36**, 1229 (1995).
9. H. Zhung and J. A. Gardella, Jr., *MRS Bulletin*, **43** (1996).
10. J. M. C. Cowie, B. G. Devlin, and I. J. McEwen, *Polymer*, **34**, 501 (1993).
11. G. Binnig, C. F. Quate, and C. G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
12. M. Radmacher, R. W. Tillmann, and E. Gaub, *Biophys. J.*, **64**, 735 (1993).
13. G. J. Vancso, S .Forster, and H. Leist, *Macromolecules*, **29**, 2158 (1996).
14. R. M. Overney, *TRIP*, **3**, 359 (1995).
15. G. Reiter, *Langmuir*, **9**, 1344 (1993).
16. P. P. Hong, F. J. Boerio, and S. D. Smith, *Macromolecules*, **27**, 596 (1994).
17. Q. S. Phatia, D. M. K. Pan, and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **21**, 2166 (1988).
18. R. A. L. Jones and E. J. Kramer, *Polymer*, **34**, 115 (1993).
19. T. Kajiyama, K. Tanaka, and A. Takahara, *Macromolecules*, **28**, 3482 (1995).
20. K. Tanaka, W. K. Lee, C. S. Ha, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan*, **38**, 275 (1995).
21. K. Tanaka, Takahara, and T. Kajiyama, *Kobunshi Ronbunshi*, **53**, 582 (1996).
22. P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci.(Paris)*, **307**, 1841 (1988).
23. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958).
24. P. J. Flory, R. A. Orwoll, and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3507 (1964).
25. W. Zhao, X. Zhao, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, R. J. Composto, S. D. Smith, M. Satkowski, T. P. Russell, W. D. Dozier, and T. Mansfield, *Macromolecules*, **26**, 561 (1993).
26. C. F. Meyers, B. M. DeKoven, and J. T. Seitz, *Langmuir*, **8**, 2330 (1992).
27. A. M. Mayes, *Macromolecules*, **27**, 3114 (1994).
28. G. Pezzin, F. Zilio-Grandi, and P. Sanmartin, *Eur. Polym. J.*, **6**, 1053 (1970).
29. K. Tanaka, J. S. Yoon, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **28**, 934 (1995).
30. W. Wu, S. K. Satija, and C. F. Majkzak, *Polym. Commun.*, **32**, 363 (1991).
31. W. M. Prest, Jr. and D. J. Luca, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5042 (1978).
32. A. J. Lovinger, *Macromolecules*, **14**, 322 (1981).
33. F. J. Lu and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **19**, 326 (1986).
34. L. Liu, H. Li, B. Jing, and E. Zhou, *Polymer*, **35**, 5511 (1994).
35. G. A. Gallagher, G. Jakeways, and I. M. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **29**, 1147 (1991).
36. D. B Raun, M. Jacibs, and G. P. Hellmann, *Polymer*, **35**, 706 (1994).
37. W. K. Lee and C. S. Ha, *Polymer*, in press.
38. K. A. Grosch, *Proc. Roy. Soc.*, **274A**, 21 (1963).
39. A. Schallamach, *Wear*, **6**, 357 (1963).
40. H. Yoshizawa, Y. Chen, and J. Israelachvili, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4128 (1993).
41. W. K. Lee and C. S. Ha, *Kor. Polym. J.*, in press.
42. J. D. Ferry, R. F. Landel, and M. L. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3746 (1950).
43. W. K. Lee, K. Tanaka, A. Takahara, C. S. Ha, and T. Kajiyama, *Symp. on Rheology, Jp.*, **43**, 106 (1995).
44. W. K. Lee, I. Ohki, K. Tanaka, C. S. Ha, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polym. Prepr. Jp.*, **44**, 724 (1995).
45. K. Tanaka, I. Ohki, S. Ge, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **29**, 3040 (1996).
46. Unpublished results.
47. T. Kajiyama, K. Tanaka, A .Taura, S. Ge, and A. Takahara, *Proc. Japan Acad.*, **71**, 75 (1995).