

PVDF/PMMA blend에서 PMMA가 혼화성 및 결정화 거동에 미치는 영향

조용주, 김갑진, 김영호*

경희대학교 섬유공학과

*송실대학교 섬유공학과

PVDF는 압전 및 초전성을 나타내는 유기고분자로서 널리 쓰인다. PVDF가 우수한 압전성을 나타내기 위하여서는 보다 많은 β -결정을 갖게 해 주는 것이 무엇보다도 중요한데, PVDF의 β -phase nucleation을 유도하기 위해서는 대단히 빠른 속도로 저온까지 급냉하는 방법을 이용하여야 한다. 그러나 이 방법을 실제 공정에서 적용하기에는 어려운 점이 많다. 일반적으로 어떤 물질의 용융결정화속도를 지연시켜 그다지 빠른 속도로 급냉하지 않아도 급냉효과를 낼 수 있는 방법은 그 고분자와 혼화성이 있는 비결정성 고분자를 블렌드하는 것이다. PVDF와 혼화성이 있는 대표적인 비결정성 고분자로는 PMMA로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 PVDF와 PMMA와의 블렌드에서의 혼화성과 이 혼화성이 PVDF의 결정화 거동에 미치는 영향을 조사하였다.

본 실험에서는 PVDF와 PMMA의 블렌드율을 달리하여 만든 시료의 DSC상에서의 등온결정화와 이에 따른 용융거동으로부터 각 블렌드별 평형용점을 구하였고 평형용점 저하로부터 interaction energy density, B를 계산한 결과 $B = -2.108 \text{ cal}/(\text{cm}^3 \text{ of PMMA})$ 로 나왔으며 이 값으로부터 χ_{12} 를 계산한 결과 160°C 에서 -0.208 로 계산되었다. χ_{12} 가 음의 부호를 갖게 됨에 따라 용융상태에서 PVDF와 PMMA간의 혼화성이 입증되었다. 또 블렌드율을 달리하여 얻은 블렌드물의 IR스펙트럼을 이용하여 factor analysis한 결과 factor의 수가 4로 나타났는데 이것은 두 고분자 사이에 특별한 상호작용에 의하여 IR스펙트럼 상에 변화가 있음을 말하며, 또 용융상태에서 상용성이 있음을 의미하는 것이다.

용융상태로부터의 등온결정화 거동은 hot stage가 부착된 편광현미경 상에서 depolarized light의 세기를 측정하여 이로부터 얻어진 Avrami

결정화 속도상수로 평가 하였다. 현미경상에서의 결정화인 경우는 시료의 두께가 대단히 얇아 시료의 두께가 성장하는 구상결정의 반지름보다도 월등히 작고 실제 결정의 형태는 구상이라기 보다 2차원적인 원과 유사하므로 시간에 따른 depolarized light의 세기는 구상결정의 반지름의 제곱에 비례한다고 보아도 무난하고, 본 실험결과에서도 사용한 전 블렌드 조성에서 모두 동일 결정 형태인 2차원적인 구상 결정을 가지는 것으로 나타났으므로 이에따른 등온결정화에 대한 새로운 식을 제시하였다. 이 식은 블렌드에 따른 entropy효과와 enthalpy효과를 모두 고려한 것이다. 이 식을 사용하여 α vs $1/(T_c\Delta T)$ 에 대한 plot을 한 결과 본 실험의 결정화 온도구간에서는 직선성이 잘 성립되고 regime transition에 의하여 직선의 기울기가 급격히 바뀌는 영역은 존재하지 않은 것으로 보아 동일한 regime kinetics에 의하여 결정화가 진행한다고 볼 수 있었으며 Z test결과 대체적으로 regime(II) kinetics를 하는 것으로 나타났다.

그리고 비정형 PMMA가 PVDF의 결정화속도를 지연시킨다는 이전의 보고와 달리 PMMA함량이 5에서 15wt.%까지는 전 degree of undercooling구간에서 PVDF의 결정화속도보다 빠른 것으로 나타났다. 그러나 그 이후로 결정화속도는 PMMA의 함량증가에 따라 감소하다가 30wt.%이상에서 부터는 급격한 감소를 보이고 있다. 이와 같이 95/5, 90/10, 85/15 블렌드의 결정화 속도가 100% PVDF의 결정화속도보다 약간 큰 이유는 실험상에서 나타난 결정의 end surface의 표면자유에너지, σ_e 값의 감소에 따른 것으로 본 실험에서는 25t.%까지 σ_e 값이 작아지다가 30wt.%부터 다시 증가하는 것으로 나타났다. σ_e 의 크기가 작아 결정이 생성되는데 필요한 에너지가 작아져서 결정핵생성이 빠르기 때문에 볼 수 있고 PMMA함량이 15wt.%까지는 PMMA의 첨가에 따른 T_g 의 증가에 기인하는 diffusion효과가 크게 작용하지 않은 것으로 보이나 PMMA함량이 20wt.%에서 σ_e 값의 감소에도 불구하고 결정화속도가 늦어지기 시작하는 것은 T_g 의 증가에 기인하는 diffusion효과가 σ_e 값의 감소효과보다 큰 것으로 보인다.