

# PVDF/PMMA 블렌드에서 PMMA가 PVDF의 결정구조에 미치는 영향

이상목\*, 조용주, 김갑진, 좌승한\*\*, 김영호\*\*

경희대학교 섬유공학과

\*Kolon 기술연구소

\*\*송실대학교 섬유공학과

압전재료로 주로 이용되는 PVDF는 4종류의 결정구조를 가지나 높은 압전성을 갖기 위하여서는 무엇보다도  $\beta$ -결정의 함량을 많게 해 주어야 한다. PVDF를 용융상태로부터 급냉하는 경우 nucleation과정에서  $\alpha$ -결정핵은 주로 높은 온도에서 대단히 빠른 속도로 생성되는 반면에  $\beta$ -결정핵은 매우 낮은 온도에서만 생성되는 특성을 갖는다. 이 때문에 보통의 용융-급냉과정에서 급냉속도가 매우 빠르고, 급냉온도가 상당히 낮지 않으면  $\beta$ -결정을 갖는 시료를 얻기가 어렵다. 실제 현장생산에서의 PVDF film을 제조하는 경우 대단히 빠른 속도로 극저온으로 급냉하기가 어렵기 때문에 연신전의 시료는 거의  $\alpha$ -결정으로만 이루어져 있다. 그래서 연신과정을 거치면서 stress induced  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transition을 야기시켜 보다 많은  $\beta$ -결정을 함유하는 시료를 제조한다. 그러나 연신배율의 한계성으로  $\alpha$ -결정만을 갖는 미연신 시료를 전부  $\beta$ -결정만을 갖는 시료로 만들기는 거의 불가능하다. 이런 문제를 해결하기 위하여서는 되도록이면 미연신상태에서  $\alpha$ -결정의 함량을 최소로 하든지  $\beta$ -결정만을 갖게 하여야 한다.

PVDF시료에 급냉효과를 크게 주기 위하여서는 PVDF의 결정화 속도를 급격히 낮추게 하든지, PVDF의  $T_g$ 를 상당히 상승시켜 ( $T_m - T_g$ )를 최대한 감소시키는 방법이 강구되어야 한다. 이를 위해서는 PVDF homopolymer 만으로는 불가능하고  $T_g$ 가 매우 높으면서 용융상태에서 PVDF와 분자간 특별한 상호작용에 기인하여 혼화성이 대단히 우수하면서 all-trans

conformation을 갖는 고분자를 블렌드하는 방법을 생각할 수 있다. 이를 위해 이미 이전 연구에서 밝혀진 바와 같이 PVDF와 용융상태에서 우수한 혼화성을 가지며  $T_g$ 가 90-100°C 정도로 PVDF( $T_g=-40^\circ\text{C}$ )에 비하여 대단히 높으면서 PVDF의 용융결정화속도를 감소시키면서 all-trans conformation을 갖는 PMMA를 PVDF와 블렌드하여 이 시료를 용융-급냉-열처리한 후 이 시료내에 존재하는  $\alpha$ -,  $\beta$ -결정의 함량을 IR스펙트럼과 DSC결과로부터 구하여 급냉온도별, PMMA함량별, 열처리 여부에 따른 이들의 함량변화를 비교·분석하였다.

급냉온도가 낮을수록 전조성에서  $\beta$ -결정의 생성이 보다 용이하여 특히 급냉온도가 30°C이하에서는 PMMA가 15-20wt.%에서 최대량의  $\beta$ -결정이 생성된 반면  $\alpha$ -결정은 PMMA함량이 증가함에 따라 감소하여 PMMA의 함량이 15-20wt.%에서 최소를 보이다가 그 이후의 함량에서는  $\alpha$ -결정의 양이 다시 증가하여 약 40wt.%에서 최대값을 갖고 그 이후로는 다시  $\alpha$ -결정의 양이 감소하는 경향을 보였다. 열처리에 의해  $\alpha$ -,  $\beta$ -결정화도는 모두 증가하였으나 초기 급냉시료에서  $\alpha$ -결정의 생성이 없고  $\beta$ -결정만 생성하는 경우에는 열처리에 의해  $\beta$ -결정화도만 증가하지 새로운  $\alpha$ -결정의 생성은 거의 없었다. 급냉온도가 증가하여 55, 80°C인 경우는 PMMA함량이 35wt.%까지 거의  $\alpha$ -결정만이 생성되었으나 PMMA함량이 40wt.%이상에서 도리어  $\beta$ -결정의 생성량이 급격히 증가하는 이상한 현상을 보였다. DMF를 용매로 하여 solution casting한 경우의 PVDF/PMMA 블렌드에서는 PMMA함량에 관계없이  $\gamma$ -결정만 생성되었다. 이 경우에는 상온의 용액내에서 PVDF와 PMMA간의 상호작용보다는 PVDF와 저분자량의 DMF간의 상호작용이 훨씬 지배적으로 크기 때문에 PMMA에 의한  $\beta$ -결정 생성 유도효과는 볼 수 없었다.