

결정성 고분자 용액의 열가역적 겔화 거동에 관한 연구

조재환, 이규원

건국대학교 공과대학 섬유공학과

열가역성 고분자겔은 분자사슬이 물리적 결합에 의하여 삼차원 그물구조를 형성함으로써 용매를 함유하고 있는 상태를 일컫는다. 이는 결정성 고분자에서 뿐만 아니라 PMMA 등의 무정형 고분자에서도 나타나고 있어 겔형성 메카니즘에 관한 연구가 흥미롭게 진행되어 오고 있다. 겔화 메카니즘에 관해서는 때때로 서로 상반된 주장들이 나오고 있는 가운데 대체로 결정화에 의한 것, 고분자-용매간의 어떤 특수한 상호작용력에 의한 것, 그리고 용액의 액체-액체 상분리에 의한 것 등이 제기되고 있다. 이 가운데 결정성 고분자의 경우 결정화에 의한 액체-고체 상분리에 의한 것인가 아니면 액체-액체 상분리에 의한 것인가가 계속 토론의 대상이 되어 오고 있다. 본 연구에서는 결정성 고분자 용액의 열가역적 겔화에 있어서 겔화속도를 중심으로 겔화의 거동을 고찰해보고자 한다.

시료로서 결정성 고분자인 poly(vinylidene fluoride), 52/48 및 78.5/21.5 mol % vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene 공중합체, Nylon 6 (IV= 3.2) 등을 이용하였으며 용매는 γ -butyrolactone과 benzyl alcohol 등을 사용하였다. 겔형성의 유무는 test-tube tilting method를 이용하였으며 겔화시간(t_{gel})은 일정한 온도에서 졸 상태로 부터 겔을 형성하는 데 걸린 시간으로 하였다.

고분자 용액의 겔화 및 겔화시간은 용액의 농도와 온도에 의존한다. 겔화속도 ($1/t_{gel}$)가 Arrhenius type에 따른다면

$$1/t_{gel} = \text{constant} \times \exp(-\Delta E/RT)$$

의 관계가 성립한다. 여기서 ΔE 는 겔화시의 활성화 에너지이다. 실험적인 사실로부터 ΔE 는 온도에 대하여 일정한 값을 갖는 것이 아니라 $\Delta E = B(T_n^g - T)^k$ 의 관계를 갖고 있기 때문에 $T_n^g - T$ 의 값을 과냉각온도 (ΔT)로 나타내어 정리하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$1/[\ln(t_{gel}/t_{gel}^\infty)] = R(\Delta T)^k(T_n^g - T)/B$$

본 연구에서는 겔화거동을 용액의 농도와 온도의 함수인 겔화시간으로 나타내어 shift factor를 이용한 하나의 master curve로 설명하고 겔화속도가 위의 식에서처럼 파라미터 k의 값으로 설명될 수 있음을 보이고자 한다. 또한 PVDF 공중합체를 이용한 블렌드 겔 실험을 통하여 겔화에서 공단량체의 존재가 겔화속도에 어떻게 영향을 미치는가를 고찰한다.