

## PVDF/Poly(Vinyl Acetate) 블렌드의 결정화거동 및 모폴로지

김갑진, 노영숙, 김영희

경희대학교 섬유공학과

압전 및 초전성을 나타내는 대표적인 유기고분자로서 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)가 가장 널리 쓰인다.<sup>1</sup> PVDF는 제조방법에 따라 네가지의 서로 다른 결정구조( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -결정)를 갖는다.<sup>1,5</sup> 이 중에서 가장 우수한 압전 성질을 나타내는 극성결정은  $\beta$ -결정이다. 따라서 PVDF가 우수한 압전성을 나타내기 위해서는 무엇보다도  $\beta$ -결정의 함량을 많게 하여야 한다. 용융상태로부터 생각하면서 PVDF 필름을 제조하는 경우 냉각과정에서 용융결정화가 일어난다. 용융결정화에서 저온으로 급냉하는 방법으로  $\beta$ -phase 핵생성을 유도하는 방법이 있으나 실제 공정상의 어려움으로 PVDF의 용융결정화 속도를 지연시키면 급냉효과를 얻을 수 있다. 일반적으로 결정성 고분자의 용융결정화 속도를 지연시키는 방법으로 그것과 혼화성이 있으면서 보다 높은 유리전이온도를 갖는 비결정성 고분자를 블렌드하는 것이다. PVDF와 혼화성이 있는 대표적인 비결정성 고분자로는 poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(vinyl acetate)(PVAc), poly(methyl acrylate)(PMA)등이 있다. 그러나 PVDF/PMMA에 대한 연구<sup>7-10</sup>는 많이 진행되었으나 PVDF와 혼화성이 PMMA와는 다를 것으로 기대되는 PVAc와의 블렌드에 대한 연구는 거의 찾아보기 힘들다. 따라서 PVDF/PVAc 블렌드의 혼화성에 관한 기초적인 물리화학적 파라미터를 구하고 결정화거동 및 모폴로지에 대해 알아보았다.

PVDF를 일정시간 등온결정화한 다음 상온으로 냉각한 후 다시 승온하면서 얻은 DSC 열곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 139-151 °C 범위의 온도에서 등온결정화한 시료는 대략 4개의 흡열피크를 보인다. 가장 낮은 온도에서 나오는 흡열피크( $T_{m1}$ )는 결정화온도보다 낮게 나오는데 이것은 등온결정화를 종결시킨 후에 상온으로 냉각하면서 생성된 결정의 용융에 해당하는 것으로 보인다.  $T_{m1}$ 보다 약간 높은 온도인  $T_{m2}$ 는 등온결정화 중에 생성된 초기결정의 핵과 크기가 거의 동일한 미세결정의 용융에 해당한다. 주용융피크( $T_{\alpha}$ )는  $\alpha$ -결정의 용융에 해당하며  $T_{\alpha}$ 보다 높은쪽에 나타나는  $T_{\gamma}$ 는  $\gamma$ -결정의 용융에 해당하는데 결정화온도가 증가할수록 이 피크는 증가함을 보인다. 그런데 결정화온도가 152 °C부터는  $T_{\gamma}$ 보다 높은 온도에서 새로운 용융피크( $T_{\gamma'}$ )를 보이고 있다. 이는 높은 결정화온도로 결정화하는 경우에 생성되는  $\alpha$ -결정중 일부가 승온과정중에  $\gamma$ -결정으로의 결정전이가 일어나면서 생성된  $\gamma$ -결정이 용융하기 때문이다.<sup>6</sup>

Fig.2는 블렌드율에 따른 평형용점을 나타낸 것으로 PVAc의 함량이 증가할수록 평형용점이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 평형용점의 저하는 결정성 고분자와 용융상태에서

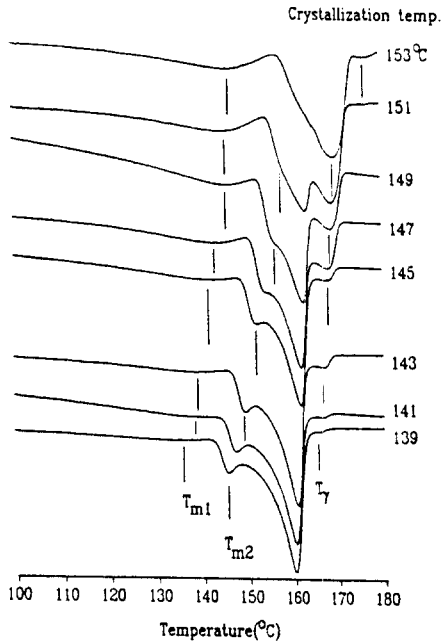


Fig. 1. Melting endotherms of PVDF crystallized isothermally at various temperatures and cooled to room temperature.

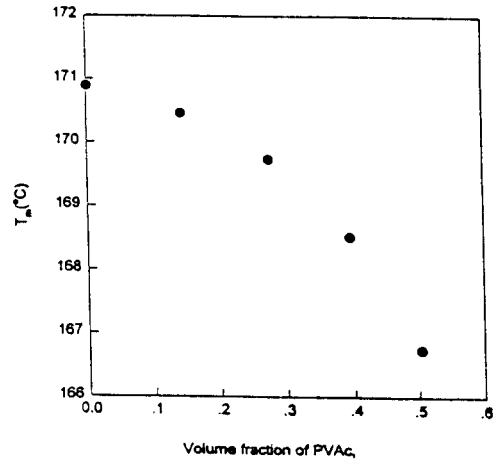


Fig. 2. Dependence of melting temperature on the volume fraction of PVAc

혼화성이 있는 비결정성 고분자와의 블렌드에서 공통적으로 나타나는 현상으로 평형융점의 저하로부터 두 고분자간의 혼화성을 정량적으로 평가할 수 있는 interaction energy density  $B$  나 interaction parameter  $\chi_{12}$ 를 이용하는 경우가 많다. PVDF와 PVAc 간의 interaction을 정량적으로 평가하기 위해 Nish-Wang이 PVDF/PMMA의 interaction을 평가할 때 사용한 융점강하식<sup>10</sup>을 이용하여 계산하여보면  $B$ 는  $-1.4505 \text{ cal}/(\text{cm}^3 \text{ of PVAc})$ 이었고 interaction parameter  $\chi_{12}$ 는  $160^\circ\text{C}$ 에서  $-0.1252$ 로 계산되었다. 이와 같이  $\chi_{12}$ 가 음의 값을 갖게됨에 따라 용융상태에서의 PVDF와 PVAc 간의 혼화성을 입증할 수 있다. 그런데 이 값은 PVDF/PMMA 블렌드인 경우( $B=-2.108 \text{ cal}/(\text{cm}^3 \text{ of PMMA})$ ,  $\chi_{12}=-0.208$  at  $160^\circ\text{C}$ )<sup>7,8</sup>와 비교할 때 PVDF와 PVAc 간의 혼화성이 PVDF/PMMA의 혼화성보다는 약간 떨어지는 것으로 나타났다.

직교편광하에 있는 편광현미경상에서 등온 결정화에 따른 투과광의 세기의 변화로 전결정화속도를 측정하였다. Fig.3은 반결정화 시간의 역수( $t_{1/2}$ )<sup>-1</sup>를 degree of undercooling에 대해 플롯한 것인데 PVAc 함량이 10%까지는 PVAc의 첨가에 의하여 전결정화 속도는 약간 빨라지는 경향을 보이나 그 이후로는 PVAc의 함량이 증가할수록 급격한 감소를 보인다. 또한 결정이 구상으로 성장하는 경우에는 등온결정화 과정에서 구정이 방사상 방향으로 성장하는 속도,  $G$ 로써 고찰하기도 한다. Fig. 4는 모든 시료의  $G$  값을 degree of undercooling에 대해 플롯한 것인데 Fig.3의 전결정화 속도에서의 결과와는 달리 PVAc의 함량이 증가할수록 구정의 성장속도  $G$ 는 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같이 PVAc 함량이 10%까지는  $G$ 의

감소에도 불구하고 전결정화 속도가 증가하는 것은 단위부피내의 결정 핵의 수가 증가하였기 때문이다.

CCD camera 로 관찰된 image 를 살펴보면 PVDF 시료는 전형적인 구상결정을 이루는 반면에 PVAc 의 함량이 증가할수록 dendrite 형 구정을 이루는 경향이 뚜렷하게 나타났다. 이런 dendrite 형 구정은 PVDF 와 혼화성 고분자(PMMA, PMA 등)와의 블렌드의 결정화에서 혼화성 고분자의 첨가량이 커서 결정성 고분자의 확산이 어렵게 되고, 결정화온도가 높아 결정화속도가 매우 낮은 경우에 뚜렷하게 나타난다는 Braun 등<sup>11</sup>의 보고가 있다. 따라서 PVDF/PVAc 의 블렌드에서도 PVDF 와 혼화성을 갖는 PVAc 의 첨가로 비결정성의 PVDF 의 확산이 느려지고 결정화속도가 급격히 감소함에 따라 dendrite 결정이 생성된다고 보여진다.

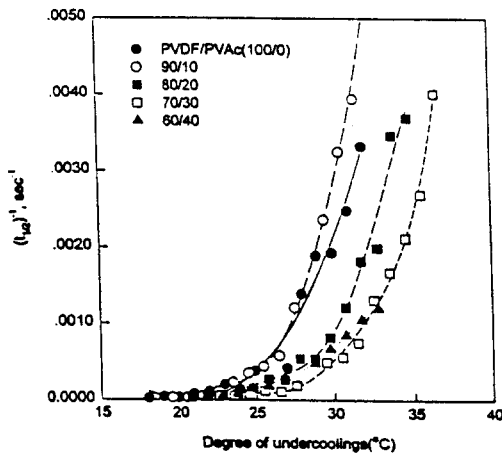


Fig. 3. Plots of  $(t_{1/2})^{-1}$  vs. degree of undercooling for PVDF/PVAc blends.

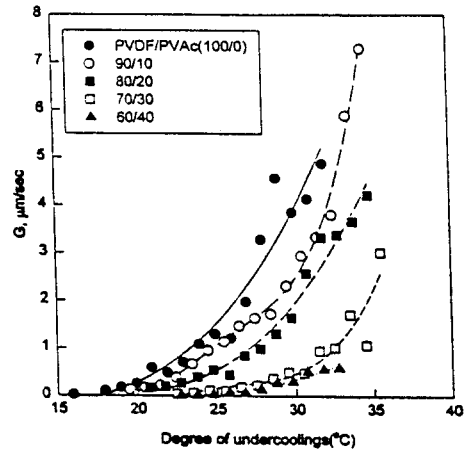


Fig. 4. Plots of radial growth rate vs. degree of undercooling for PVDF/PVAc blends.

### 참고문헌

1. A.J.Lovinger, "Development in Crystalline Polymers", D.C.Bassett Ed., Applied Science Publisher, Essex, UK, p195 and references therein, 1982.
2. I.L.Guy and J.Unsworth, *J.Appl.Phys.*, **61**, 5374(1983).
3. G.T.Davis, J.E.Mckinney, M.G.Broadhurst, and S.C.Roth, *J.Appl.Phys.*, **49**, 4988(1978).
4. M.A.Bachmann, W.L.Gordon, S.Weinhold, and J.B.Lando, *J.Appl.Phys.*, **51**, 5095(1980).
5. B.A.Newman and J.I.Scheinbeim, *Macromolecules*, **16**, 60(1983).
6. B.S.Morra and R.S.Stein, *J.Polym. Sci.: Polym.Phys.Eds.*, **20**, 2243, 2261(1982).

7. 김갑진, 김영호, "PVDF 블렌드에서 PVDF 결정구조에 미치는 인자", 한국학술진흥재단 보고서, 1992.
8. K.J.Kim, Y.J.Cho, Y.H.Kim, *Polymer(Korea)*, **18**, 502(1994).
9. C.Leonard, J.L.Halary, and L.Monnerie, *Macromolecules*, **21**, 2988(1988).
10. T.Nishi and T.T.Wang, *Macromolecules*, **8**, 909(1975).
11. D.Braun, M.Jacobs, and G.P.Hellmann, *Polymer*, **35**, 706(1994).