

외부전장하에서 PVDF의 결정화 거동

김갑진, 이종순

경희대학교 환경·응용화학부 고분자 및 섬유재료공학전공

The crystallization behavior of PVDF under an external electric field

Kap Jin Kim, Jong Soon Lee

Dept. of Polymer & Fiber Material Engineering, College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yongin, Kyonggi-do 449-701, Korea

1. 서론

고분자의 적용 범위가 매우 다양해짐에 따라 고분자의 용액이나 고분자 용융물 및 고분자/고분자의 용융블렌드의 processing에서 단순히 온도와 압력의 변화만을 이용하지 않고 특히 전기활성 고분자나 유전상수가 매우 큰 고분자가 이용되는 경우에는 외부전장을 가한 상태에서 processing하는 경우가 많다. 그런데 이 경우에 정확한 processing의 결과를 해석하기 위해서는 외부전장을 가하지 않은 상태에서의 processing에 이용되는 각종 물리·화학식의 수정이 불가피하다. 따라서 외부전장을 가한 상태에서의 고분자 용액의 processing이나 전기활성 고분자의 용융상태에서의 processing에서 야기되는 새로운 형태의 결정화 거동을 해석하기 위하여 여러 가지 기기를 통하여 분석하였다. 이를 위하여 사용한 전기활성 고분자로는 β -결정에 의해 압전성이나 초전성의 성질을 가지고 있는 poly(vinylidene flouride) (PVDF)를 사용하였다. PVDF를 외부전장이 가해진 상태와 전장을 걸지 않은 상태에서의 결정화 거동을 편광현미경과 DSC를 사용하여 비교 관찰하였다.

2. 실험

Polysciences사(미국)의 중량 평균 분자량이 60,000인 분말상 PVDF를 용융압착하여 제조된 두께 50 μ m전후의 필름을 두 장의 ITO(Indium Tin Oxide) glass사이에 위치하고 0.07MV/cm 및 0.09MV/cm 세기의 직류 전장을 걸 상태에서 210 $^{\circ}$ C, 13분간 유지한 후 원하는 결정화 온도로 냉각하여 용융결정화 하였다. 용융결정화과정은 직교편광으로 되어있는 편광현미경하에서 행하였으며, hot stage는 Mettler FP82HT를 사용하였다. 등은 결정화 온도는 150-162 $^{\circ}$ C 범위로 하였다. 결정화가 진행되는 동안 투과광의 세기와 구정의 image를 시간별로 측정하여 컴퓨터에 저장 후 나중의 분석에 사용하였다. 또한, 전장 세기별로 결정화를 끝마친 시료들의 용융거동을 알아 보기 위해 등은결정화가 끝난 후에 분당 10 $^{\circ}$ C의 속도로 40 $^{\circ}$ C까지 냉각한 후에 다시 210 $^{\circ}$ C까지 분당 10 $^{\circ}$ C의 속도로 승온하면서 DSC곡선을 얻었다. 이때의 DSC 실험은 질소 분위기하에서 행하였으며 사용된 기기는 Perkin-Elmer DSC-4이다. 이때 DSC의 온도 및 열량

에 대한 보정은 indium으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전장이 PVDF 결정구조에 미치는 영향

Fig.1은 등온결정화 온도 158°C에서 20분 결정화한 후의 결정의 image를 전장의 세기별로 보인 것이다. 전장을 가하지 않은 경우는 뚜렷한 lamellar splay형 α -구정을 볼 수 있으나, 전장의 세기가 커질수록 생성된 α -구정의 수가 상당히 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 chain conformation이 *tgtg'* 형태를 가짐으로써 net polarizability가 매우 작아 전기적으로 활성이 매우 낮은 α -결정의 핵 생성이 전장하의 결정화에서는 상당히 지연되고 있음을 의미한다. 반면에 지면관계상 사진으로 나타내지는 않았지만 고유복굴절이 매우 작아 직교편광하에서 α -결정에 비해서 상당히 어둡게 관찰되는 γ -결정의 생성은 증가하였다. γ -결정의 chain conformation은 *tttgtttg'* 이어서 net polarizability가 *all trans* conformation을 하는 β -결정보다는 약간 작지만 α -결정에 비해서는 상당히 커서 전기활성을 갖기 때문에 전장하에서의 결정화에서 γ -결정이 선택적으로 많이 생성된다고 볼 수 있다.

Table 1에 결정화 온도에 따른 전장의 세기별 결정의 모폴로지를 요약해 두었다. 앞의 Fig.1에서와 마찬가지로 154°C 결정화까지는 전형적인 lamellar splay type의 α -구정이 생성되고 있음을 보이고 있다. 결정화 온도가 156°C에서부터는 lamellar splay 형과 동심형 α -구정이 혼재하고 있다. 이 온도이상에서는 전장을 가한 경우가 그렇지 않은 경우에 비하여 α -결정의 함량이 월등히 낮았고, 이 때부터는 γ 결정이 선택적으로 많이 생성되었다. 앞에서 언급하였듯이 γ -결정은 α -결정보다 월등히 어둡게 나타나므로 image상에서 세밀하게 관찰하지 않으면 직교편광하에서 비결정영역과의 구분이 어렵다.[1,2] Fig.1에서 어둡게 보이는 부분에서 시간이 많이 경과한 후 γ -결정의 생성이 확인되고 있다. γ -결정과 α -결정이 동시에 생기는 경우에는 성장하고 있는 α -구정의 선단이 γ -구정과 만나는 경우에는 더 이상의 α -구정의 성장이 불가능하기 때문에 동일 결정화온도에서 전장을 가한 경우의 α -구정의 크기가 전장을 가하지 않은 경우에 비하여 상당히 작게 나타났다. 결정화 온도가 높을수록 전장을 가한 경우에 밝은 부분보다 어두운 부분이 월등히 많아지는 것은 전장에 의해 γ -형 결정핵의 생성이 보다 많이 용이해졌기 때문으로 볼 수 있다.

Fig.2는 전장을 가하지 않은 상태에서 결정화한 시료의 DSC용융곡선을 보인 것이다. 결정화 온도가 증가할수록 α -결정의 용융점(170-173°C)이 조금씩 증가하는 것으로 나타났다. 결정화온도가 160°C부터는 α -결정의 용융피크의 크기는 급격히 작아진 반면에 179°C전후의 broad한 용융피크가 생겼는데 이는 결정화과정에 생성된 γ -결정의 용융에 해당하는 것이며, 190°C에서의 주 용융피크는 승온과정에서 α -결정이 γ -결정으로 전이되면서 생성된 γ' -결정의 용융피크로 알려져 있다.[1,2] 전장의 세기를 0.07MV/cm로 가한 경우의 결정화에서는 158°C 결정화온도에서부터 γ -결정의 용융피크가 나타나고 결정화온도가 증가할수록 γ -결정의 용융점이 증가하면서 그 크기도 증가함을 보이고 있다.(Fig.3) 이 때문에 γ' -결정의 용융피크의 크기는 그다지 크게 나타나지 않았다. 전장의 세기를 0.09MV/cm로 가한 경우의 결정화에서는 154°C 결정

화온도에서부터 뚜렷한 γ -결정의 용융이 관찰되고 0.07MV/cm의 경우에 비해서 γ -결정의 생성량이 상대적으로 크게 나타났다.(Fig.4) 이 경우에도 γ' -결정의 용융피크의 크기는 매우 작게 나타났다. 이와 같은 결과는 현미경에서 관찰된 결정의 morphology와 잘 일치하고 있다.

3.2 전장이 PVDF 결정화 속도에 미치는 영향

일반적으로 전결정화속도는 Avrami plot으로부터 구한 전 결정화속도상수 K 로 평가하지만 PVDF의 결정화에서는 α -결정과 γ -결정이 동시에 형성되고, 이 두 결정의 고유복굴절의 차이가 매우 크기 때문에 depolarized된 투과광의 세기로부터 구한 결정화도 곡선을 이용하여 Avrami plot을 하는 데는 약간의 문제가 있다. 하지만 γ -결정의 투과광의 세기가 α -결정의 투과광의 세기보다 월등히 낮기 때문에 이런 경우에는 반결정화 시간($t_{1/2}$)으로 α -결정의 전결정화속도를 상대적으로 평가할 수 있다. 이를 Table 2에 요약하였다. 상대적으로 α -결정이 생성이 많이 되는 158°C이하의 결정화에서는 전장을 가한 경우가 전장을 걸지 않은 경우에 비하여 전반적으로 전결정화속도가 느리게 나타났다. 이는 직교편광하에서의 투과광의 세기에 기여하는 것은 주로 α -결정이기 때문에 앞서서도 언급한 바와 같이 전장을 가할수록 전기활성을 갖지 않는 α -결정의 핵 생성이 어려운데 기인한 것으로 볼 수 있다. 그런데 γ -결정의 생성이 상대적으로 많은 결정화 온도 범위인 160-162°C에서는 전 결정화속도가 전장을 가한 쪽이 도리어 결정화 속도가 빨라지는 것으로 나타났다. 이 온도 구간에서의 결정화에서는 투과광의 세기에 대한 γ -결정의 기여도가 무시할 수 없을 정도로 커지고, 전장의 세기에 따른 γ -결정의 핵 생성속도의 증가도 매우 빨라진데 기인하여 전결정화속도가 전장을 가할수록 커진 것으로 보인다. 하지만 전장의 세기에 따른 전 결정화속도의 차이는 일관성 있는 결과를 얻을 수 없었다.

4. 결론

결정화에서 결정화 온도가 158°C 이하에서는 전장을 가한 경우가 전결정화속도가 약간 느리게 나타났으나 160°C 이상에서는 전결정화 속도가 빠르게 나타났다. DSC상에서의 용융 거동을 조사한 결과, 외부 전장의 세기가 증가함에 따라 PVDF의 극성결정상인 γ -결정의 생성이 증가하는 반면에 비극성 결정상인 α -결정의 생성은 감소하였고, 높은 결정화 온도가 높을수록 α -결정에 비해 γ -결정이 많이 생성되었고 승온 과정에서 α -결정에서 γ -결정으로 전이된 결정(γ')이 용융되는 피크도 관찰되었다.

5. 참고문헌

- 1) H. L. Marand and R. S. Stein, *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*, 26, 1361 (1988).
- 2) H. L. Marand and R. S. Stein, *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*, 27, 1089 (1989).

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호: 2000-1-30800-004-3)에 의해 지원된 것임을 밝힙니다.



(a) without field (b) 0.07MV/cm (c) 0.09MV/cm

Fig.1. Microscopic pictures of PVDF crystallized with various electric field strengths at 158°C for 20 min.

Table 1. Crystal morphology map of PVDF at various isothermal crystallization temperatures under an external electric field.

Crystallizaion temperature(°C)	Electric field strength (MV/cm)		
	0	0.07	0.09
150	L_α	L_α	L_α
152	L_α	L_α	L_α
154	L_α	L_α	L_α/L_γ
156	L_α	L_α/C	$L_\alpha/C/L_\gamma$
158	L_α/C	$L_\alpha/C/L_\gamma$	$L_\alpha/C/L_\gamma$
160	L_α/C	$L_\alpha/C/L_\gamma$	$L_\alpha/C/L_\gamma$
162	$L_\alpha/C/L_\gamma$	$L_\alpha/C/L_\gamma$	$L_\alpha/C/L_\gamma$

Table 2. Changes in half crystallization time of PVDF at various isothermal crystallization temperatures as a function of electric field strength.

Crystallizaion temperature(°C)	Electric field strength (MV/cm)		
	0	0.07	0.09
150	3.35	4.22	2.52
152	5.77	7.05	5.76
154	9.47	15.19	10.6
156	16.48	18.78	28.1
158	33.51	52.9	54.2
160	240.77	92.7	103.88
162	327.45	150.41	217.63

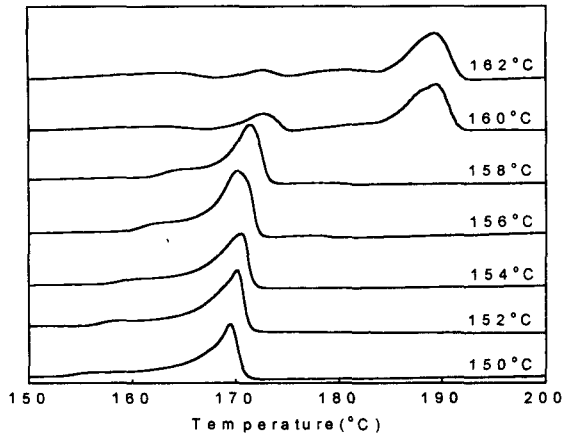


Fig.2. DSC thermograms for melting of PVDF crystallized at various temperatures and then cooled to 40°C.

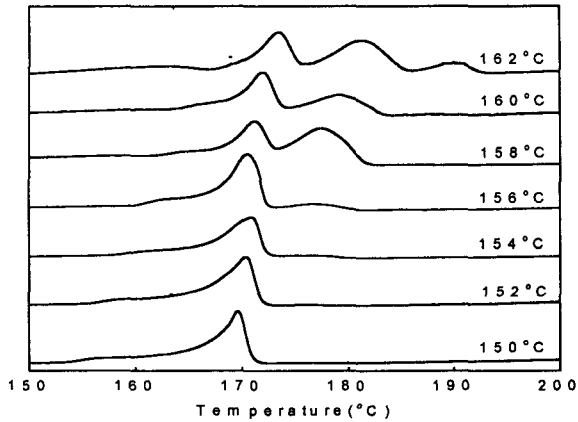


Fig.3. DSC thermograms for melting of PVDF crystallized at various temperatures with 0.07MV/cm electric field and then cooled to 40°C.

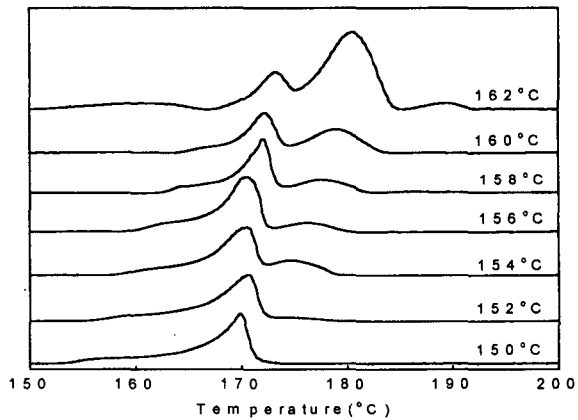


Fig.4. DSC thermograms for melting of PVDF crystallized at various temperatures with 0.09MV/cm electric field and then cooled to 40°C.