

P(VDF-co-HFP)/PBA 및 P(VDF-co-HFP)/P(BA-co-BS) 블렌드의 상분리 거동

홍성돈, 김영호, 김갑진*

송실대학교 공과대학 섬유공학부, *경희대학교 환경·응용화학부 섬유 및 고분자재료 전공

Phase Separation Behavior of P(VDF-co-HFP)/PBA and P(VDF-co-HFP)/P(BA-co-BS) Blends

Seong Don Hong, Young Ho Kim, and Kap Jin Kim*

School of Textiles, College of Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

*College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea

1. 서론

전기활성 고분자인 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)를 전기비활성 고분자와 블렌드시키는 경우 어떤 블렌드계에서는 용융 온도 이상에서 LCST(lower critical solution temperature) 상분리 거동을 나타내는데[1,2], 이때 외부 전장을 가해주면 이들의 상분리 거동에 영향을 미칠 수 있다[3]. PVDF와 블렌딩시켰을 때 LCST 상분리 거동을 나타내는 고분자로는 poly(methyl methacrylate), poly(ethyl methacrylate), poly(1,4-butylene adipate)(PBA) 등이 있다[1,3]. 그러나 시료의 용융 온도가 높으면 용융 온도 이상에서 일어나는 상분리 온도가 열분해 온도보다 높아질 수 있다. 이 경우 열분해를 배제한 LCST 거동을 정확히 파악할 수 없기 때문에, 저자들은 PVDF에 비해 용점이 낮은 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) [P(VDF-co-HFP)]를 사용하여 poly(vinyl methyl ketone)(PVMK)과 블렌드하고 이들의 LCST 거동을 연구한 바 있다. 이 [P(VDF-co-HFP)]/PVMK 블렌드계에서 외부 전장을 가해주면 외부 전장을 가하지 않은 경우에 비해 용점이 낮아졌다.

본 연구는 카보닐기가 분자의 측쇄에 존재하는 PVMK와는 달리 주쇄에 있는 고분자와의 블렌드계에서는 외부 전장이 상분리에 어떤 영향을 미치는지 알고자 한 것이다. 이를 위하여 PBA 및 poly(butylene adipate-co-butylene succinate) [P(BA-co-BS)]를 사용하여 서로 다른 혼합 비율을 갖는 P(VDF-co-HFP)/PBA 및 P(VDF-co-HFP)/P(BA-co-BS) 블렌드 필름들을 제조하고, 현미경 및 광산란 장치를 이용하여 외부 전장을 가하거나 가하지 않은 상태에서 승온시키면서 상분리 거동을 분석하였다.

2. 실험

P(VDF-co-HFP)(Mw 480,000g/mol)는 Atochem사 분말 제품을, PBA(Mw 12,000g/mol) 및 P(BA-co-BS)는 Aldrich사 제품을 사용하였다.

P(VDF-co-HFP)/PBA 블렌드 시료를 제조하기 위하여 두 고분자를 각각 tetrahydrofuran(THF)에 용해시켜 3%(w/v) 용액을 제조한 후 여러 가지 비율로 혼합하였다. 이 혼합 용액을 슬라이드 글라스에 캐스팅하고 상온에서 24시간 건조시킨 후, 다시 70°C에서 24시간 동안 진공 건조하여 두께가 약 40µm인 필름으로 만들어 사용하였다. P(VDF-co-HFP)/P(BA-co-BS)인 경우에는 두 고분자를 각각 5%(w/v) 농도로 THF에 용해시켜 여러 가지 비율로 혼합한 후 다량의 증류수에 침전시켜 얻어진 재침전물을 증류수로 수회 수세하였다. 이를 70°C에서 24시간 동안 진공 건조한 후 열판 프레스(Carver사)로 용융 압착시켜 두께가 약 50µm인 필름으로 만들었다.

이들 블렌드 시료들은 He-Ne laser 광산란 패턴에서 산란광의 세기를 이용하여 용점을 측정하고, CCD 카메라가 장착된 광학현미경을 사용하여 블렌드 시료의 상분리 거동 및 이 때의 모폴로지 변화를 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

P(VDF-co-HFP)/PBA와 P(VDF-co-HFP)/P(BA-co-BS) 블렌드물을 현미경과 광산란 장치로 측정된 결과 모두 용점 이상에서 상분리되는 온점을 나타내었다. Fig. 1은 여러 가지 혼합 비율을 갖는 P(VDF-co-HFP)/P(BA-co-BS) 블렌드 시료를 외부 전장을 가하지 않았을 때와 70kV/cm의 외부 전장을 가했을 때의 온점 변화를 나타낸 것이다. 이때의 온점은 시료를 용융 온도 이상으로 승온시키면서 측정된 광산란 패턴으로부터 구한 것이다. 외부 전장을 가하지 않았을 때 온점은 P(VDF-co-HFP) 함량이 90%인 경우 195℃ 이었으나 P(VDF-co-HFP) 함량이 감소함에 따라 상분리되는 온도가 점차 낮아져 P(VDF-co-HFP) 함량이 50%인 경우 168℃까지 낮아졌다. 외부 전장을 가한 경우에는 전체적으로 외부 전장을 가하지 않은 경우보다 낮은 온도에서 상분리가 일어났다. 예를 들어 Fig. 2는 170℃에서 P(VDF-co-HFP)/P(BA-co-BS) 7/3 블렌드 시료에 대해서 외부 전장을 가한 경우와 그렇지 않은 경우의 현미경 사진을 나타낸 것이다. 외부 전장을 가하지 않은 경우 상분리가 일어나지 않고 있으나(Fig. 2(a))에서 그림에 있는 반점들은 기포에 의한 것임), 외부 전장을 가하면 온점이 낮아져 명확하게 상분리가 일어났음을 알 수 있다. 그러나 P(VDF-co-HFP) 함량이 작아짐에 따라 외부 전장이 온점에 미치는 영향은 점차 감소하여 전장을 가하지 않은 경우와의 차이가 감소하였다.

한편, P(VDF-co-HFP)/PBA 블렌드 시료의 경우도 P(VDF-co-HFP)/P(BA-co-BS) 블렌드물과 비슷한 경향을 나타냈다. 즉, 외부 전장을 가한 경우 P(VDF-co-HFP) 함량이 작아짐에 따라 외부 전장을 가하지 않은 경우에 비해 더 낮은 온도에서부터 상분리되었다. 이들 온점 변화를 P(VDF-co-HFP)/PVMK 블렌드계와 비교해 본 결과 PBA 및 P(BA-co-BS)를 블렌딩시킨 시료가 PVMK를 블렌딩시킨 경우보다 차이가 작게 나타났다. 따라서 상분리가 쉽게 일어나도록 하는 외부 전장의 영향은 주쇄에 카보닐기를 갖는 PBA나 P(BA-co-BS)를 블렌딩시킨 경우가 측쇄에 카보닐기를 갖는 PVMK를 블렌딩시킨 경우보다 작은 것을 알 수 있다.

4. 참고문헌

1. D. R. Paul et al., *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 1225(1978).
2. A. Al-Ghamdi and Z. Y. Al-Saigh, *J. Polym. Sci. Part B*, **38**, 1155(2000).
3. K. J. Kim and T. Kyu, *Polymer*, **40**, 6125(1999).

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호: R01-2000-000-00339-0(2002))에 의해 지원된 것임을 밝힙니다.

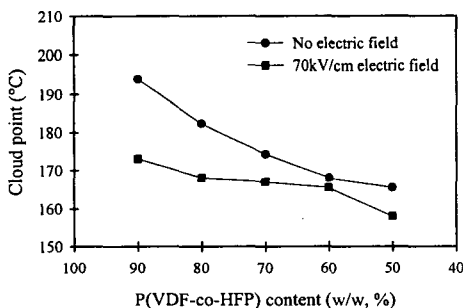


Fig. 1. Changes in the cloud point of P(VDF-co-HFP)/P(BA-co-BS) blends with P(VDF-co-HFP) content.



Fig. 2. Microscopic images for phase separation of P(VDF-co-HFP)/P(BA-co-BS) (7/3) blends at 170℃ (a) without and (b) with the influence of external electric field(70kV/cm).