

폴리(메틸 메타크릴레이트)-폴리스티렌 이중 블록 공중합체/ 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 블렌드의 미세 상분리와 결정화

김지선 · 이광희[†] · 조성무* · 류두열** · 김진곤**

인하대학교 나노시스템공학부, *KIST 고분자하이브리드연구센터,

**포항공과대학교 화학공학과

(2004년 7월 16일 접수, 2004년 11월 11일 채택)

Microphase Separation and Crystallization in Binary Blends Consisting of Poly(methyl methacrylate)-*block*-Polystyrene Copolymer and Poly(vinylidene fluoride)

Ji Seon Kim, Kwang Hee Lee[†], Seong Mu Jo*, Du Yeol Ryu**, and Jin Kon Kim**

Department of Polymer Science and Engineering,

Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon, Korea

*Polymer Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology,

Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul, Korea

**Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology,

San 31 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Korea

[†]e-mail : polylee@inha.ac.kr

(Received July 16, 2004; accepted November 11, 2004)

초록 : 비대칭 블록 공중합체와 단일고분자로 구성된 블렌드의 미세 도메인 구조와 결정화 거동을 소각 X-선 산란, 광학 현미경 및 DSC를 사용하여 조사하였다. 본 연구에서는 폴리(메틸 메타크릴레이트) 블록의 무게 분율이 0.53인 폴리(메틸 메타크릴레이트)-폴리스티렌 이중 블록 공중합체 (PMMA-*b*-PS)를 저분자량 폴리(비닐리덴 플루오라이드) (PVDF)와 혼합하였다. PVDF 함량 증가에 따라 블렌드 미세구조가 라멜라에서 실린더 구조로 전이하였으며, PVDF의 결정화는 결정화 이전에 형성된 미세구조의 배열을 교란시켜 질서도가 낮은 형태를 야기시켰다. 또한, PVDF 결정화 거동은 PMMA 블록과의 혼화성 및 미세 도메인에 의해 부가되는 공간적 제한에 큰 영향을 받았다.

ABSTRACT : Microdomain structures and crystallization behavior of the binary blends consisting of an asymmetric block copolymer and a homopolymer were investigated using small-angle X-ray scattering (SAXS), optical microscope (OM) and differential scanning calorimetry (DSC). Poly(methyl methacrylate)-*block*-polystyrene block copolymer (PMMA-*b*-PS) (weight fraction of PMMA=0.53) was mixed with low molecular weight poly(vinylidene fluoride) (PVDF). As the PVDF concentration was increased, the morphological change from a lamellar to a cylindrical structure occurred. The crystallization of PVDF significantly disturbed the orientation of the pre-existing microdomain structure, resulting in a poorly ordered morphology. In the blends, PVDF exhibited unique crystallization behavior due to the PMMA block which is preferentially miscible to PVDF and the space constraint imposed by the microdomains.

Keywords : block copolymer, homopolymer, blend, microphase separation, crystallization.

1. 서론

특정 블록과 혼화성이 있는 단일고분자를 블록 공중합

체에 혼입하는 것은 단일고분자의 종류와 함량에 따라 블록 공중합체의 미세구조와 물성을 크게 변화시킬 수 있어 매우 흥미롭다. 일반적으로 고분자들은 열역학적으로

로 서로 낮은 상용성을 보이기 때문에 단일고분자/블록 공중합체 블렌드에 대한 지금까지의 연구는 무정형 블록 공중합체 AB와 이에 대응하는 단일고분자 A,¹⁶ 혹은 결정 (C)-무정 (A) 블록 공중합체에 C 또는 A를 블렌딩한 경우가⁷⁻¹⁹ 대부분을 차지하고 있으며, 블록 공중합체에 이중 고분자를 도입한 예는²⁰⁻²⁵ 드물다.

단일고분자/단일고분자 블렌드와 단일고분자/블록 공중합체 블렌드 간의 중요한 차이점 중 하나는 블록 공중합체의 형태학적 특성으로 인하여 블록 공중합체 미세 도메인 내에 혼재할 수 있는 단일고분자 양에 제한이 있다는 것이다. 단일고분자 혼재량은 단일고분자와 블록 분절의 분자량 비 (M_H/M_B), 단일고분자와 블록 공중합체 간의 상호인력, 블록 공중합체의 미세구조 형태와 온도의 함수로, 예를 들어 블록 공중합체가 라멜라 구조를 가지고 $M_H/M_B=1$ 인 경우에 AB 또는 ABA 블록 공중합체와 혼재할 수 있는 이론적 최대 단일고분자 A 양은 약 14%이다.^{4,12} 그러나 폴리(카프로락톤)/설폰화 스티렌계 블록 공중합체와 같이 이중 단일고분자와 블록 분절 간에 강한 상호인력이 있는 경우에는 비록 폴리(카프로락톤)의 분자량이 블록 공중합체의 설폰화 폴리스티렌 블록보다 클지라도 45% 이상 폴리(카프로락톤)이 블록 공중합체 미세 도메인 내에 혼재할 수 있다.²¹ 또 다른 차이점은 결정성 성분을 포함하는 단일고분자/블록 공중합체 블렌드 계에서 찾을 수 있다. 결정성 성분을 포함하는 단일고분자/블록 공중합체 블렌드는 블록 공중합체의 미세 도메인에 의해 부가되는 공간적 제한으로 인하여 결정화 속도, 결정구조, 및 결정 고차구조에서 단일고분자/단일고분자 블렌드와 상당한 차이가 있다.^{7,17,22} 이러한 결정화 거동과 결정 형태의 차이는 다양하고도 특이한 블렌드 물성을 야기할 수 있다.

결정성 성분을 포함하는 단일고분자/블록 공중합체 블렌드 계의 한 경우인 결정성 단일고분자/무정형 블록 공중합체 블렌드로 여러 가지 조합을 고려할 수 있다. 그러나 결정성 단일고분자와 블록 공중합체의 블렌딩에 따른 블렌드 형태 변화와 이와 연관된 결정화 거동의 차이를 보다 구별되게 관찰하기 위해서는, 첫째, 결정성 단일고분자가 블록 공중합체의 한쪽 성분과 혼화성이 있으면서도, 바람직하게는 블록 분절과 강한 상호인력이 있어 혼입할 수 있는 농도 범위가 넓어야 하며, 둘째, 블록 공중합체의 order-disorder 전이 온도가 결정성 단일고분자의 용융 온도보다 높아 비결정화 상태에서 미세 도메인 구조를 유도할 수 있어야 하며, 셋째, 블록 공중합체는 조성분과 분자량에 따라 다양하고도 높은 구조 질서도를 가져야 한다는 것이다. 본 연구에서는 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 결정성 단일고분자와 블록 공중합체로 저분자량의

폴리(비닐리덴 플루오라이드) (PVDF)와 폴리(메틸 메타크릴레이트) 블록의 무게 분율이 0.53인 폴리(메틸 메타크릴레이트)-폴리스티렌 이중 블록 공중합체 (PMMA-*b*-PS)를 선정하였다. PVDF는 PMMA와 전 조성에 걸쳐 혼화성을²⁶⁻²⁸ 가지는 결정성 고분자이며, PMMA-*b*-PS는 PVDF 용점 (약 165 °C) 보다 높은 온도인 170~190 °C 영역에서 잘 배열된 미세 도메인 구조를 보이는 대표적인 upper critical ordering transition (UCOT) 블록 공중합체이다.^{29,30} 본 연구에서는 PVDF/PMMA-*b*-PS 블렌드 시스템을 이용하여, 첫째, 블록 공중합체에 이중 단일고분자 도입에 따른 미세 도메인 구조의 변화를 알아보고, 둘째, 블록 공중합체의 구조적 특이성에 의해 부가되는 제한공간 하에서의 결정화 거동을 조사하고, 셋째, 결정화가 결정화 이전에 형성된 미세 도메인 구조에 어떠한 영향을 미치는가를 검토하고자 한다.

2. 실험

시료. 수평균 분자량이 5.0×10^3 인 PVDF와 PMMA 블록의 무게 분율이 0.53이고 수평균 분자량이 4.27×10^4 인 PMMA-*b*-PS를 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) 용매에 10 wt%로 용액 블렌딩하였다. 사용한 저분자량 PVDF와 PMMA-*b*-PS 합성 및 분석은 문헌에 발표하였다.³¹⁻³⁴ 블렌딩 시료의 약호와 조성은 Table 1에 나타내었다. 용액 블렌딩 시료는 유리판에 필름 캐스팅한 후, 상온에서 24시간, 60 °C 진공오븐에서 5일간 건조하였다. 용매를 제거한 시료는 180 °C 진공오븐에서 3일간 두어 미세 상분리를 유도한 후, 냉각 과정 중에 일어날 수 있는 PVDF의 결정화를 최대한 억제하기 위하여 액체 질소에 급랭시켰다.

분석. Perkin-Elmer DSC-7을 사용하여 열분석을 실시하였다. 유리 전이 온도 (T_g)는 급랭한 시료를 10 °C/min으로 승온하면서, 결정화 거동은 급랭한 시료를 질소 분위기 하에서 180 °C에서 10분간 유지한 후, -10 °C/min으로 냉각하면서 측정하였다. 용융 거동은 급랭한 시료를 135 °C 진공오븐에서 5일간 두어 충분히 결정화를 유도한 후,

Table 1. Composition of PS-*b*-PMMA/PVDF Blends

Nomenclature	$W_{(PVDF)}$	$W_{(PVDF+PMMA)}^a$
B1	0.11	0.56
B2	0.20	0.60
B3	0.27	0.64
B4	0.34	0.67
B5	0.43	0.71
B6	0.50	0.75
B7	0.67	0.84

^aWeight fraction of PMMA and PVDF miscible phase in blend.

10 °C/min으로 승온하면서 측정하였다. 블렌드 시료의 혼화성 및 결정 고차구조는 hot stage가 장착된 Nikon Optiphot 2 광학 현미경 사용하여 조사하였다. 블렌드의 미세도메인 구조는 포항기속기 연구소의 4C1 beamline을 이용한 소각 X-선 산란 (SAXS)으로 조사하였다.³⁵ PVDF의 결정구조는 Perkin-Elmer사의 FT-IR spectrometer (spectrum 2000 Explorer)를 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 토론

혼화성. Figure 1은 34/66 (w/w) PVDF/PMMA-*b*-PS 블렌드 (B4)와 이와 동일한 성분비를 가지는 34/35/31 (w/w/w) PVDF/PMMA/PS 블렌드의 용융 형태를 비교한 광학 현미경 사진이다. PVDF/PMMA-*b*-PS 블렌드는 단일상을 보여주는 반면에, PVDF/PMMA/PS 블렌드는 전형적인 거대상분리 구조 (macrophase-separated structure)를 보여준다. PS는 PMMA 및 PVDF와 상용성이 없기 때문에 PVDF/PMMA/PS 블렌드에서 거대상분리 구조가 나타난 것은

(a)

(b)

Figure 1. Optical micrographs of the blends at 180 °C : (a) PVDF/PMMA-*b*-PS 34/66 and (b) PVDF/PMMA/PS 34/35/31.

예상될 결과이다. 그러나 단일고분자/블록 공중합체 블렌드의 경우에 혼화성이 있는 블록 도메인 내로 용해될 수 있는 단일고분자의 양이 매우 제한적이라는 점을^{4,12,21} 고려하면, 시료 B1에서 B7까지 넓은 조성 범위에서 단일상이 나타난 것 (광학 현미경 사진 생략)은 특이한 결과이다. 이러한 큰 용해도는 사용한 PVDF의 분자량이 PMMA 블록 분자량에 비하여 상당히 작으며, 또한 PVDF와 PMMA가 서로 강한 상호인력을 가지기 때문으로 이해할 수 있다.

단일고분자 (hA)/블록 공중합체 (bAB) 블렌드는 A와 B 분절 간의 상호인력 인자 (χ_{AB}), 공중합체 조성 (f) 및 단일고분자 길이와 화학적으로 동일한 블록의 길이의 비 (N_{hA}/N_{bA})에 따라 미세화 또는 거대상분리가 일어난다. 실험과 이론에 따르면,^{4,15,22} $N_{hA}/N_{bA} > 1$ 인 경우에는, 단일고분자가 A-블록 도메인으로 들어가지 못하여 거대상분리가 일어난다. $N_{hA}/N_{bA} \approx 1$ 인 경우에는, 단일고분자는 A-블록 도메인으로 들어가나 균일하게 분포되지 않고 가운데 부분에 모여서 코어를 형성한다. $N_{hA}/N_{bA} < 1$ 인 경우에는, 단일고분자가 용매로 작용하여 A-블록과 분자 수준으로 혼재한다. 최근에 이러한 연구는 이중 단일고분자 hD와 hD에 혼화성이 있는 블록 A를 가지고 있는 블록 공중합체 bAB의 블렌드로 전개되었는데,^{20,22} 단일고분자와 블록 공중합체간에 상호인력 정도에 따라서는 N_{hD}/N_{bA} 값이 1보다 큰 경우에도 단일고분자가 A-블록 도메인에 상존할 수 있다고 한다.

PVDF/PMMA-*b*-PS 블렌드에서 거대상분리가 일어나지 않는 조성 조건에서 PVDF가 PMMA-블록 도메인에 존재할 수 있는 형태로는, 첫째, PVDF가 PMMA-블록 도메인 전체에 걸쳐서 분자 수준으로 균일하게 혼재하거나, 둘째, PVDF 일부는 PMMA-블록에 용해되어 혼재하나, 일부는 PMMA-블록 도메인 중앙부에 모여서 PVDF 코어를 형성하거나, 셋째, PVDF가 PMMA-블록 도메인 내에 존재하긴 하지만, 완전 상분리하여 PMMA와 PVDF가 별도의 코어-셸 구조를 이룬다. 본 연구에서는 PMMA-블록 도메인 내의 PVDF 분포 형태를 블렌드 T_g 변화를 조사하여 알아 보았다. Figure 2는 블렌드 조성에 따른 T_g 거동을 보여준다. PMMA-*b*-PS는 블록 성분들의 T_g 가 유사하여 단일 T_g 를, 블렌드는 PVDF 혼입에 따른 PMMA-블록 도메인의 T_g 변화로 PS-블록과 PMMA-블록 도메인이 서로 구별되는 T_g 를 보여준다. PS-블록 도메인의 T_g 는 PVDF 함량에 관계없이 일정하다. 이는 PMMA-*b*-PS는 PMMA-블록과 PS-블록이 뚜렷하게 격리되어 예리한 계면을 가짐으로서 계면 영역에 있는 PS-블록 사슬의 유동성이 PVDF 혼입에 따른 PMMA-블록 사슬의 유동성 증가에 영향을 받지 않았기 때문이다. PMMA-블록 도메인의 T_g 거동을 보면, PVDF의 조성이 40 wt%까지는 T_g 가 감소하나, 그 이상에서는 값이 일정하다. PVDF ($T_g = -10$ °C)와 PMMA-

블록 ($T_g=98\text{ }^\circ\text{C}$)의 완전 혼화를 전제로 Fox 식을²⁸ 이용하여 예측한 PVDF/PMMA 블렌드의 T_g 변화 (Figure 2에서 점선으로 표기)를 고려해 볼 때, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. PVDF 함량이 상대적으로 적은 B1과 B2에서는 PVDF가 PMMA-블록과 분자 수준으로 잘 혼합되어 있다. PVDF 함량이 증가하면, PMMA-블록에 용해되지

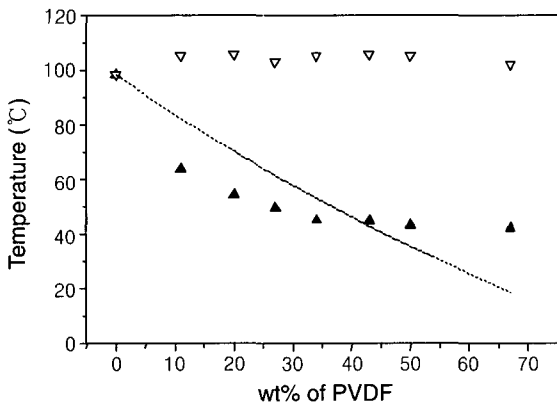


Figure 2. Glass transition temperatures of PVDF /PMMA-*b*-PS blends. Dot line indicates the theoretical prediction according to the Fox equation.

못한 일부 PVDF가 PMMA-블록 도메인 내에 코어를 형성하고, 이로 인하여 PMMA-블록 도메인이 코어-셸 형태를 가지게 된다. PVDF의 함량이 B5 이상으로 증가하면 PMMA-블록에 용해될 수 있는 PVDF 양이 포화되어 PMMA-블록 도메인의 T_g 는 더 이상 감소하지 않으며, 코어의 치수 변화만 일어난다 (도메인 치수 변화는 SAXS 해석에서 토의). 한편, DSC 상에서 코어 PVDF에 의한 T_g 는 관찰되지 않았다. 이러한 이유로는, 첫째, DSC의 분해능에 한계가 있으며, 둘째, 급랭 조건 하에서도 코어 PVDF가 결정화하여 무정형 영역의 T_g 관찰이 용이하지 않았기 때문이다 (코어 PVDF 결정화에 대해서는 결정화 부분에서 토의).

형태. 블록 공중합체와 블렌드의 미세구조를 SAXS 산란 피크 위치로부터 조사하였다. Figure 3은 180 °C에서 측정된 SAXS 결과이다.

PMMA-*b*-PS(B0)에 대한 SAXS Bragg 산란 피크를 보면 qlq^* (q^* 는 first-order 피크의 산란 벡터로, Bragg spacing ($2\pi/q^*$) 18.5 nm에 해당한다) 비가 1 : 2 : 3으로, 블록 공중합체가 라멜라 구조를 가진다는 것을 알 수 있다. Second-order 산란 피크 강도가 third-order 피크의 강도보다 더 약한데, 이것은 “extinction rule of structural symmetry”로

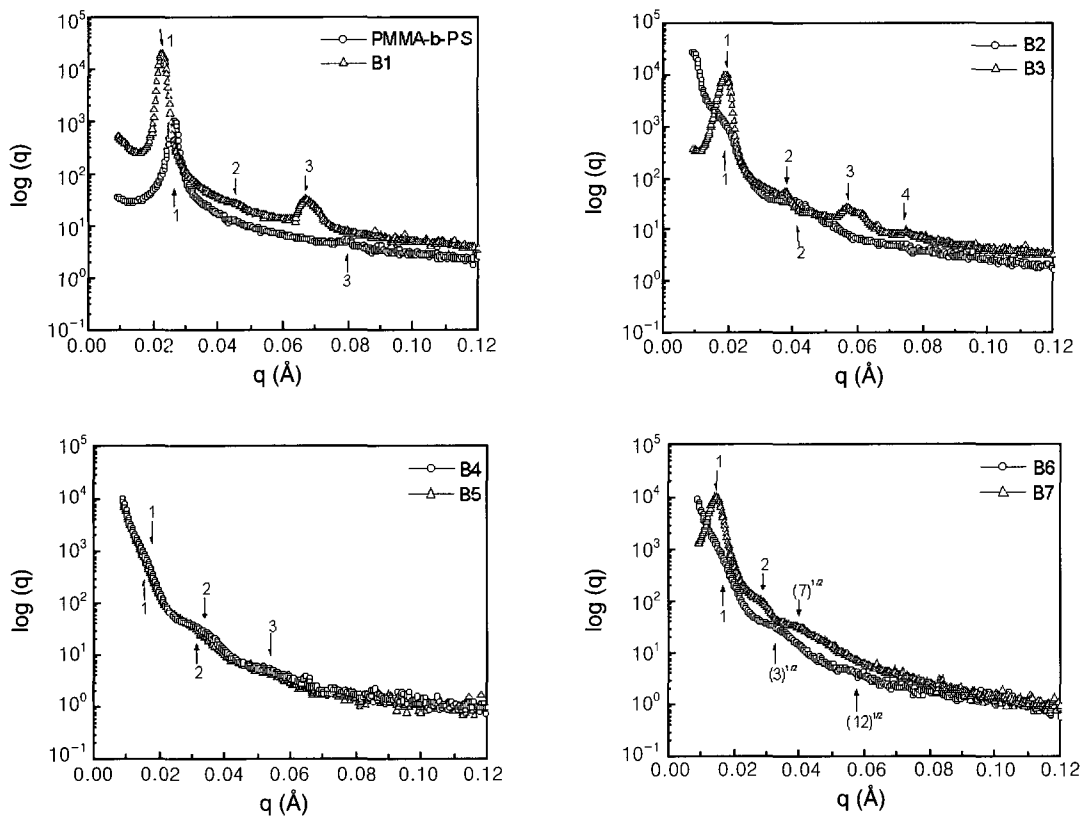


Figure 3. SAXS profiles of PMMA-*b*-PS and PVDF /PMMA-*b*-PS blends in the amorphous state.

설명된다.² PMMA-*b*-PS는 two-phase 계이고, PMMA 블록의 부피 비율이 0.5에 가까워 PMMA와 PS가 비슷한 층 두께를 가지기 때문에 second-order 산란이 약하게 나타난 것이다. PVDF 함량이 상대적으로 적은 블렌드 (B1~B3)는 라멜라 미세 도메인에 의한 보다 뚜렷한 SAXS 프로파일들을 보여준다. 특히 B3에서는 B0에서 볼 수 없었던 higher-order 피크가 관찰된다.

PMMA-*b*-PS에 PVDF 부가에 따른 미세구조의 변화는 속도론적 관점에서 이해할 수 있다. 열처리 온도인 180 °C에서 용융 상태인 낮은 분자량의 PVDF는 PMMA-블록 도메인에 대하여 가소제 역할을 한다. 이에 따른 PMMA-블록 사슬의 유동성 증가가 보다 높은 질서도를 가지는 미세구조 형성을 도모한 것이다. PVDF 함량이 각각 34와 43 wt%인 B4와 B5는 폭 넓은 SAXS 프로파일을 보여주는데, 이는 라멜라 구조가 점차 붕괴되면서 다른 형태로 전이가 시작되기 때문이다. Hexagonally packed 실린더 미세 도메인을 가지는 시료는 q/q^* 비가 $1 : (4)^{1/2} : (7)^{1/2} : (9)^{1/2} : (12)^{1/2} : (13)^{1/2} : (16)^{1/2}$ 에서 산란 피크가 나타난다. PVDF 함량이 50과 67 wt%인 B6와 B7은 각각 $1 : (4)^{1/2} : (9)^{1/2}$ 과 $1 : (4)^{1/2} : (7)^{1/2}$ 에서 산란 피크를 보인다.³⁶ 따라서 higher-order 산란 피크는 두 블렌드 시료에서 hexagonally packed PS 실린더가 형성됨을 의미하며, 예를 들어 B7의 산란 피크는 각각 d_{100} , d_{200} 와 d_{210} (d_{hkl} 은 hexagonal packing의 (hk0)면의 격자 간격)에 해당한다.

도메인 간 거리 D 는 Bragg spacing으로부터 구할 수 있는데, 라멜라 구조에서는

$$D = d_{001} \tag{1}$$

hexagonally packed 실린더 미세 도메인에서는

$$D = (4/3)^{1/2} d_{100} \tag{2}$$

의 관계가 있다.⁷ Figure 4는 PMMA-*b*-PS와 블렌드의 first-order 산란 피크로부터 구한 도메인 간 평균 거리 D 를 보여준다. PVDF 함량 증가에 따라 D 값은 서서히 증가하다가 도메인 구조가 라멜라에서 실린더로 전이하는 조성에서 큰 폭으로 증가한다. 이러한 경향은 PMMA-블록과 상용성을 가지는 PVDF가 라멜라 구조를 가지는 블록 공중합체의 PMMA-블록 도메인을 부풀리다가, 나중에는 상전이를 유도하여 PMMA-블록이 실린더 미세 상구조의 매트릭스를 이룬다는 것을 말해준다.

고분자 결정은 일반적으로 미크론 수준의 long-range로 성장하기 때문에 비정 상태에서 유도된 도메인 구조는 후차적인 결정화 과정에서 결정 선단의 밀어붙임에 의해

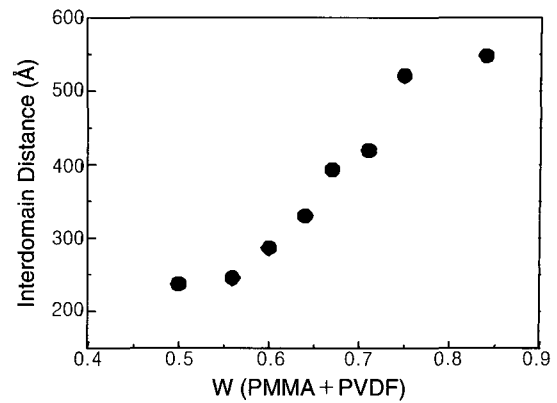


Figure 4. Interdomain distance (D) as a function of blend composition.

교란될 수 있다. 특히 결정화 온도가 블록 도메인의 T_g 에 비하여 높을 때에는 결정화에 따른 미세 형태의 교란 가능성이 크다. Figure 5는 PVDF 결정화 전후의 SAXS 패턴 변화이다. 결정화 전후의 B1 (Figure 5 (a))을 보면, 두 프로파일 모두에서 라멜라 형태에 대응하는 다중 산란 피크가 관찰되며, 산란 벡터 q 의 차이는 거의 없다. 따라서 PVDF 함량이 낮을 경우에는 결정화가 미세 도메인 내에서 제한적으로 진행되어 기존의 형태에 영향을 주지 못한다는 것을 알 수 있다. 한편, PVDF 결정화에 의한 PMMA-블록과 PS-블록 도메인 간의 전자밀도 대비 감소로 인하여 first-order 피크 산란강도는 뚜렷하게 감소하였다. PVDF 함량이 27 wt% 이상인 시료들 (Figure 5 (b), (c), (d))에서는 결정화에 의해 산란 피크가 두루뭉실하게 되는 것을 볼 수 있다. 이는, 첫째, 결정화 온도 (135 °C)가 PS-블록 도메인 T_g (98 °C) 보다 높아서 long-range로 성장하는 결정 선단이 보다 용이하게 반복적으로 고무상의 PS-블록 도메인을 밀어붙임으로써 기존의 상 구조가 뒤 틀리면서 미세 도메인 구조가 무너졌기 때문이며, 둘째, PVDF 일부가 PMMA-블록 도메인 내에 코어를 형성하는 블렌드 조성에서 코어 PVDF 결정상이 PMMA-블록과 PS-블록 도메인과 함께 three-phase 구조를 형성함으로써 two-phase의 long-range order 전자밀도를 왜곡시켰기 때문이다. 여기서 한 가지 주목할 결과는 PVDF 결정의 장주기 L 값 (L 에 해당하는 산란 벡터 q 는 Figure 3에 화살표로 표기)의 변화에 있다. 장주기 L 값은 B1이 약 7.3 nm, B3이 약 9.3 nm, B5가 약 10.2 nm, B7은 약 10.5 nm 정도로 각 시료의 미세상 구조에 따라 homo-PVDF 결정의 L 값 (약 9.5 nm)과 차이를 가진다 (SAXS 데이터 생략).

여기서 블렌드 시료 (B1, B3)의 장주기 L 값이 homo-PVDF 결정의 L 값보다 작은 이유는 블록 공중합체의 미세 도메인 구조에 의해 블렌드 시료에서는 결정화가 나

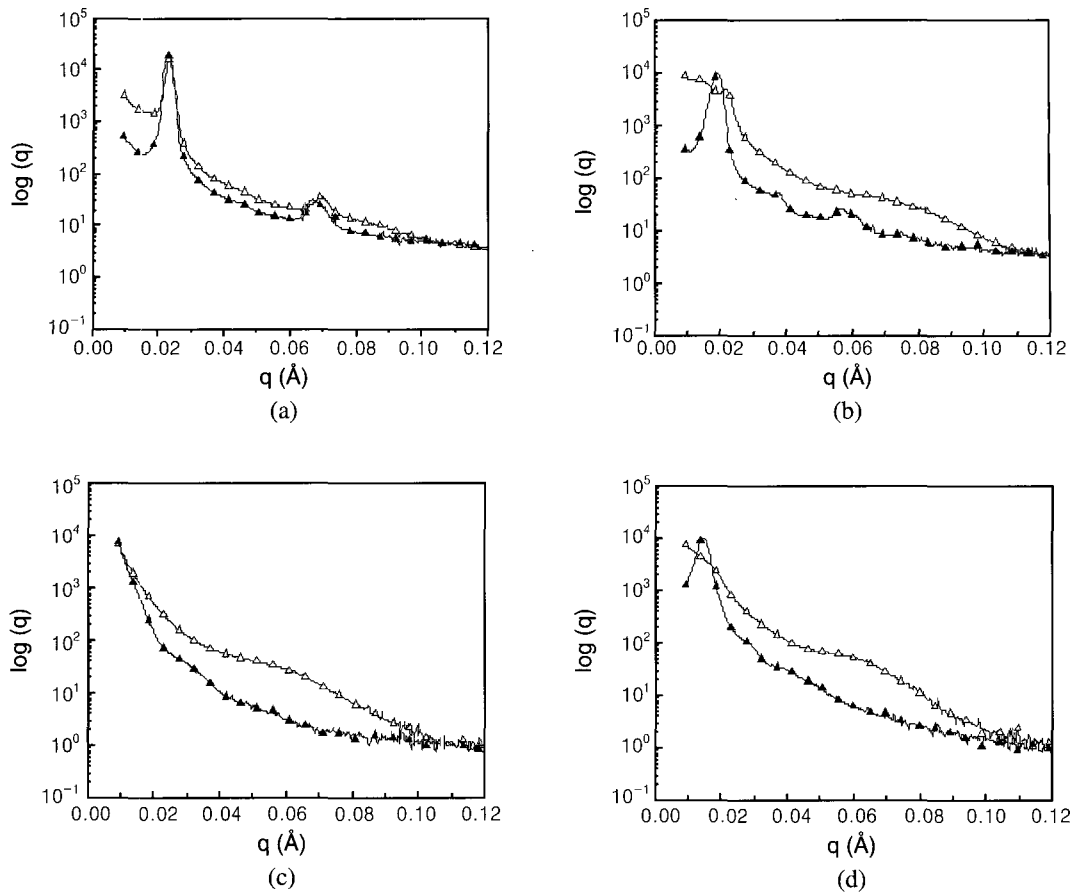


Figure 5. SAXS profiles of amorphous (filled triangles) and crystallized (hollow triangles) PVDF/PMMA-*b*-PS blends : (a) B1, (b) B3, (c) B5, and (d) B7.

노 수준으로 공간적 제한을 받아 PVDF 결정 두께 l_c 가 감소하였기 때문으로 생각된다. 반면, 블렌드 시료 (B5, B7)의 장주기 L 값이 큰 이유는 PVDF의 함량이 증가하면서 형성된 코어 PVDF와 PMMA 블록과 균일하게 혼재되어 있는 PVDF가 cocrystallization함으로써 오히려 homo-PVDF보다 결정의 L 값이 약간 증가한 것으로 생각된다.

Figure 6은 Figure 5에 대응하는 시료의 결정 고차구조를 현미경으로 관찰한 사진이다. 라멜라 미세 도메인을 가지는 B1, B3 및 B5는 별 다른 고차구조를 보이지 못하는 반면에, PVDF를 포함하는 PMMA-블록 도메인이 매트릭스를 이루는 실린더 구조의 B7은 조잡하지만 어느 정도 구정 형태를 가지는 고차구조를 보여준다. 이는 라멜라 미세 상에서는 라멜라와 평행한 방향으로만 결정 성장이 간섭을 받지 않는데 반하여, 매트릭스 상에서는 PVDF 결정이 보다 용이하게 모든 방향으로 성장할 수 있기 때문이다.

결정화. 결정성 성분을 포함하는 블렌드 계의 결정화 거동은 결정성 성분이 처해있는 환경에 민감하게 영향을

받는다. 예를 들어 PVDF가 PMMA-블록 도메인 내에 균일하게 혼재할 경우에는, 다시 말해 모든 PVDF가 하나의 동일한 환경에서 있을 때에는 단지 하나로 특징짓는 결정화 거동이 예상된다. 그러나 PVDF가 서로 다른 환경에 존재할 경우에는 다중적 결정화 거동이 나타날 수 있다.

Figure 7은 homo-PVDF와 PVDF/PMMA-*b*-PS 블렌드 시료를 180 °C에서 10분간 유지한 후, -10 °C/min로 냉각하면서 얻은 DSC thermogram이다. 결정화에 따른 단일 발열 피크를 보이는 homo-PVDF와는 달리 B5, B6와 B7은 이중 발열 피크를 보인다. 앞서 블렌드 조성에 따른 T_g 거동 (Figure 2)에서 언급한 바와 같이, PVDF 함량이 높을 때에는 모든 PVDF가 같은 환경에 놓이지 않고 일부는 PMMA-블록과 분자 수준으로 혼재하고, 일부는 PMMA-블록에 용해되지 않고 PMMA-블록 도메인 내에 PVDF 코어를 형성한다. 다른 환경에 놓인 각각의 PVDF는 서로 구별되는 결정화 거동을 보일 것이며, 이로 인하여 B5, B6와 B7에서 이중 발열 피크가 나타난 것이다. 따라서 고온

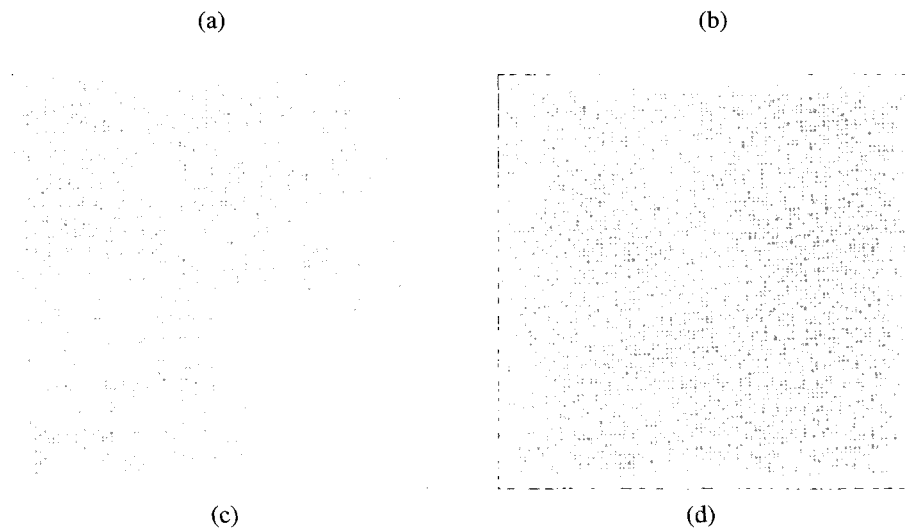


Figure 6. Optical micrographs for PVDF/PMMA-*b*-PS blends crystallized at 135 °C : (a) B1, (b) B3, (c) B5, and (d) B7.

발열 피크는 PMMA-블록 도메인 내에 있는 코어 PVDF의 결정화에 의해, 저온 발열 피크는 PMMA-블록 사슬에 영향을 받는 PVDF의 결정화에 의한 것이라 생각된다. 이를 확인하기 위하여 PVDF/PMMA-*b*-PS 블렌드의 고온 결정화 피크 온도를 블록 공중합체 블렌드와 동일한 구성비를 가지는 PVDF/PMMA 블렌드의 결정화 피크 온도와 비교하였다 (Figure 8). 전 조성에 걸쳐 혼화성을 가지는 PVDF/PMMA 블렌드는 PMMA 함량 증가에 따라서 T_g 증가에 의한 사슬 유동성 감소 및 열역학적 희석 효과로 인하여 결정화 피크 온도가 뚜렷하게 낮아진다. 그러나 PVDF 함량이 높은 PVDF/PMMA-*b*-PS 블렌드의 결정화 피크 온도는 감소 정도가 미미하여 homo-PVDF의 결정화 피크 온도와 유사하다. 이러한 차이는 PVDF 함량이 높은 블록 공중합체 블렌드에서 PVDF 일부가 PMMA-블록 도메인 내에 코어를 형성하여 셀을 구성하고 있는 PMMA-블록에 영향을 받지 않고 homo-PVDF와 유사하게 결정

화하기 때문이다. Figure 7에서 또 다른 흥미로운 사실은 저온 결정화 피크의 변화이다. Figure 8에서 볼 수 있는 바와 같이, B5, B6, B7과 같은 조성을 가지는 PVDF/PMMA 블렌드는 PMMA 부가에 따른 T_g 변화와 희석 효과로 결정화 피크 온도가 homo-PVDF에 비하여 각각 51, 20, 9 °C 만큼 저온 쪽으로 이동한다. 반면에, 블록 공중합체 블렌드에서 저온 결정화 피크는 PVDF 함량에 관계 없이 125 °C 근처에서 나타나며, PVDF 함량이 34 wt% 이하일 경우에는 -10 °C/min DSC 냉각 조건에서 결정화 피크가 보이지 않는다. 만일 저온 발열 피크가 PMMA-블록 사슬과 분자 수준으로 균일하게 혼재하는 PVDF의 결정화에 의한 것이라면, PVDF와 PMMA의 조성 비에 따라 피크 위치의 변화가 있어야 하며, 또한 34 wt% 이하의 PVDF 조성에서도 PVDF/PMMA 블렌드와 같이 결정화에 의한 발열 피크가 나타나야 한다. 실제로 B1, B2와 B3는 PVDF/PMMA 블렌드와는 달리 PS-블록 T_g (98 °C) 이하의 온도에 일주

일 이상 두어도 가시적인 결정화가 일어나지 않았으며, 급랭으로 180 °C 용융 상태 그대로의 형태를 가진 무정형 시료를 제조할 수 있었다. PMMA-블록 도메인에 모든 PVDF가 혼화된 B1~B3 조성에서 결정화가 현저하게 지연되는 이유로 생각할 수 있는 것은 다음과 같다. 첫째, 결정 선단이 도메인 경계에 도달하면 성장이 공간적으로 방해받는다. 둘째, 상대적으로 높은 PMMA 함량으로 인하여 PVDF 사슬 유동성 저하와 희석 효과가 증대하여 결정화 속도가 늦어진다. 셋째, 라멜라 미세 구조에서는 결정이 다른 도메인으로 넘어들어가 성장할 수 없기 때문에 개개의 PMMA-블록 도메인은 그 안에 결정화를 시작하기 위한 결정 핵이 필요하다. PVDF 함량이 낮아 도메인 간 평균 거리 D 가 작을 경우에는 불균질 기핵 결정화를 유도하는 거시적 크기의 불순물이 미시적 크기의 도메인 내로 도입될 수 없기 때문에 결정화가 균질 기핵 결정화를

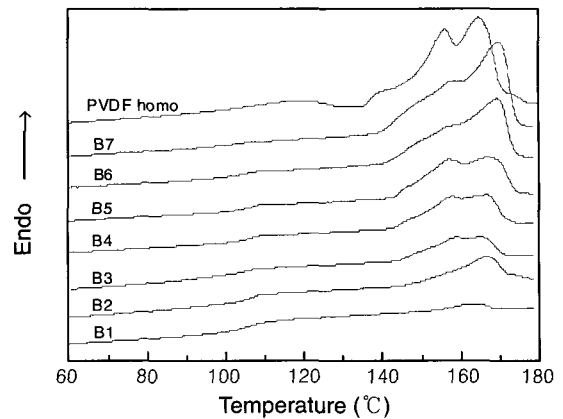


Figure 9. Melting endotherms of homo-PVDF and PVDF/PMMA-*b*-PS blends. The heating rate was 10 °C/min.

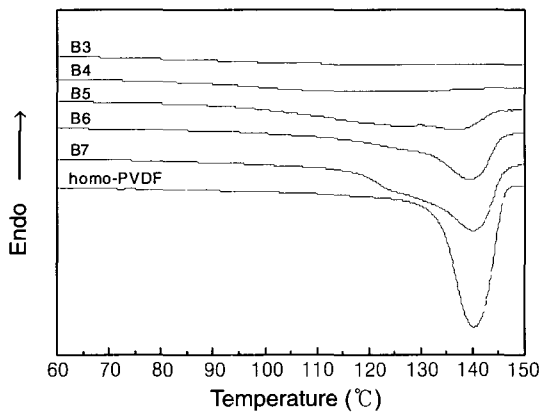


Figure 7. Crystallization exotherms of homo-PVDF and PVDF/PMMA-*b*-PS blends. The cooling rate was -10 °C/min.

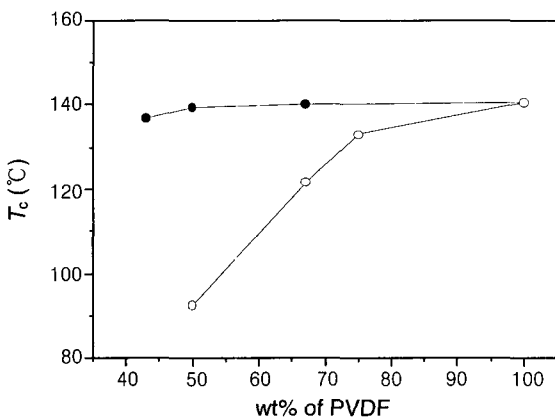


Figure 8. Crystallization peak temperatures of PVDF/PMMA-*b*-PS blends (filled circles) and PVDF/PMMA blends (hollow circles) as a function of blend composition.

통하여 이루어진다.^{37,38} 균질 기핵 결정화는 큰 과냉각을 요구하며, 필요로 하는 과냉각 온도가 PS-블록 T_g (98 °C) 이하일 때에는 유리상의 PS hard-도메인에 한쪽 사슬이 단단히 고정되어 있는 PMMA에 의해 PMMA-블록과 혼재하고 있는 PVDF의 사슬 유동성이 더욱 감소함으로써 결정화가 크게 지연된다. 따라서 저온 발열 피크는 PMMA-블록과 분자 수준으로 혼화된 PVDF의 결정화에 의한 것이 아니라, PVDF 함량이 높을 때 나타나는 코어 (PVDF)-셸 (PVDF를 포함하는 PMMA-블록 도메인) 구조의 확산된 경계 영역에 불균질적으로 존재하는 PVDF의 결정화에 의한 것이라 판단된다.

Figure 9는 180 °C에서 급랭한 시료를 135 °C 진공오븐에서 5일 간 두어 충분히 결정화시킨 후, 10 °C/min으로 승온하면서 얻은 DSC thermogram으로 이중 용융 피크를 보여준다. 이중 용융 피크는 시료 내에 서로 다른 결정 형태나 결정화 모드가 있다는 것을 암시한다. 잘 알려진 바와 같이 PVDF는 결정화 조건에 따라 네 가지 결정 구조를 가진다.³⁹ 용융 상태에서부터 서냉하여 결정화시킨 무배향 시료에서는 주로 α -결정이 생성된다. α -결정은 결정격자 내의 분자 사슬이 약한 쌍극자 모멘트를 갖는 TGTG' 형태의 사슬 형태를 가지지만, 단위 결정 격자 내 두 분자 사슬이 서로 반대방향으로 배열되어 있어 net polarizability가 없는 비극성 결정이다. β -결정은 α -결정을 연신하거나 용융 상태에서부터 저온으로 급랭함으로써 형성되며, planar zigzag 형태의 all-trans 형태를 가지고, -CF₂ dipole이 한 방향으로 배열되어 있어 우수한 압전성을 가진다. γ -결정은 PVDF를 특정 용매에서 용액 결정화하거나 α -결정을 높은 온도에서 열처리할 경우에 형성되며, T₃GT₃G'의 사슬 형태를 갖는 약한 극성 결정이다. δ -결정은 α -결정을 전장 하에서 poling하면 얻을 수 있다. δ -결

정은 α -결정과 동일한 사슬 형태를 갖지만 단위 결정 격자 내에서 두 분자 사슬이 같은 방향으로 배열되어 있어 약한 net polarizability를 가진다. PVDF의 대표적인 결정인 α -결정과 β -결정이 용점에 거의 차이가 없다는 점을 고려하면, 이중 용융 피크는 일반적인 용융-재결정 (melt and recrystallization) 현상으로 해석할 수 있다. 한 가지 흥미로운 결과는 블렌드의 용점이 homo-PVDF의 용점 보다 더 높다는 것이다. 열역학적 관점에서 용융 온도 (T_m)는 엔탈피 (ΔH_m)와 엔트로피 (ΔS_m)의 변화 비로 나타낼 수 있다. ΔH_m 은 분자사슬 간의 인력에 지배받는 항으로 분자 수준에서 결정구조의 차이가 없는 경우에는 변화가 없다. 한편, ΔS_m 은 용융 상태와 결정 상태의 분자 형태 자유도의 차이로 용융 상태의 분자 형태 자유도에 의해 지배받는 항이다. 본 블렌드 시스템에서 PVDF는 나노 수준으로 상 분리된 미세 도메인에 존재한다. 미세 도메인에 존재하는 PVDF 분자사슬은 자유 공간 상의 분자사슬에 비하여 많은 공간적 제한을 받기 때문에 낮은 분자형태 자유도를 가지며, 결정화에 따른 ΔS_m 변화도 상대적으로 작다. 작은 ΔS_m 이 결과적으로 가시적인 PVDF 용점 상승을 유발한 것이다. 용점 상승의 원인을 다른 열역학적 인자로부터 살펴보면, 용융 온도 T_m 는 다음과 같은 관계가 있다.²⁶

$$T_m = l_c \Delta H_m / \Delta T / 2 \gamma \sigma_e$$

여기서 l_c 는 라멜라 결정 두께, ΔT 는 과냉각 정도, γ 는 상수, σ_e 는 접힘 표면자유에너지 (surface free energy of folding)이다. 일정 결정화 온도에서 ΔT 는 상수이며, l_c 의 변화에 직접적으로 의존하는 블렌드 (B1, B3)의 결정 장주기 L 값이 homo-PVDF의 L 값보다는 작다는 점 (Figure 5에서 설명)을 생각하면, 용점 상승은 블록 공중합체에 의해 형성된 제한 공간에서 무정형 PVDF 사슬의 자유도가 억제되면서 결정 사슬과의 자유도 차이 (ΔS_m)가 줄고, 그 결과로 σ_e 값이 감소하였기 때문으로 설명할 수 있다.

4. 결론

블록 공중합체 (PMMA-*b*-PS)에 결정성 단일고분자 (PVDF) 도입에 따른 미세 도메인 구조의 변화와 결정화 거동의 차이를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PVDF 함량이 낮을 경우 (< 27 wt%)에는 PVDF가 PMMA-블록과 분자 수준으로 균일하게 혼합되었다. PVDF 함량이 증가하면, 일부 PVDF가 PMMA-블록에 용해되지 못하고 PMMA-블록 도메인의 중심부에 모여 코어 (PVDF)-셸 (PVDF를 포함하는 PMMA-블록) 구조를 형성하였다.

2) PVDF 함량이 낮을 경우 (< 27 wt%)에는 용융 상태의 PVDF가 PMMA-블록 도메인에 대하여 가소제 역할을 하여 라멜라 미세 구조의 질서도가 향상되었다. PVDF 함량이 증가하면, 라멜라 구조가 점차 붕괴되면서 형태로 전이가 일어났으며, PVDF 함량이 50 wt% 이상에서는 hexagonally packed PS 실린더 구조가 나타났다.

3) 결정화 온도 (135 °C)가 PS-블록 도메인 T_g (98 °C) 보다 높을 경우에는 long-range로 성장하는 결정 선단이 반복적으로 고무상의 PS-블록 도메인을 밀어붙여 비정 상태에서 유도된 미세 도메인 구조를 크게 왜곡시켰다.

4) PMMA-블록 도메인 내에 코어를 형성하는 PVDF는 PMMA-블록 사슬에 영향을 받지 않아 homo-PVDF와 유사한 결정화 거동을 보여주었다. 그러나 PMMA-블록과 분자 수준으로 혼합된 PVDF는 사슬 유동성 저하와 희석 효과 및 공간적 제한에 따른 불균질 기핵에서 균질 기핵으로의 결정 기구 변화로 인하여 결정화가 현저하게 지연되었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국학술진흥재단 선도연구자 지원사업 (2002-041-D00187)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. T. Hashimoto, H. Tanaka, and H. Hasegawa, *Macromolecules*, **23**, 4378 (1990).
2. H. Tanaka, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **24**, 240 (1991).
3. K. I. Winey, E. L. Thomas, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **34**, 6182 (1991).
4. R. J. Roe and W.C. Zin, *Macromolecules*, **17**, 189 (1984).
5. C. Prahsarn and A. M. Jamieson, *Polymer*, **38**, 1273 (1997).
6. J. Bodycomb, D. Yamaguchi, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **33**, 5178 (2000).
7. L. Z. Liu, F. Yeh, and B. Chu, *Macromolecules*, **29**, 5336 (1996).
8. L. Z. Liu, H. Li, B. Jiang, and E. Zhou, *Polymer*, **35**, 5511 (1994).
9. L. Z. Liu, W. X. Hong, F. Su, and E. Zhou, *Macromolecules*, **30**, 1363 (1997).
10. L. Z. Liu and B. Chu, *J. Polym. Sci. Part B*, **37**, 779 (1999).
11. K. Sakurai, W. J. Macknight, D. J. Lohse, and D. N. Schulz, J. A. Sissano, J. S. Lin, and M. Agamalyan, *Polymer*, **37**, 4443 (1996).
12. K. Sakurai, W. J. Macknight, D. J. Lohse, D. N. Schulz, and J. A. Sissano, *Macromolecules*, **27**, 4941 (1994).
13. K. Sakurai, W. J. Macknight, D. J. Lohse, D. N. Schulz, and J. A. Sissano, *Macromolecules*, **26**, 3236 (1993).

14. L. Zhu, B. R. Mimnaugh, Q. Ge, R. P. Quirk, S. Z. D. Cheng, E. L. Thomas, B. Lotz, B. S. Hsio, F. Yeh, and L. Liu, *Polymer*, **42**, 9121 (2001).
15. P. Rangarajan, C. F. Haisch, R. A. Register, D. H. Adamson, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **30**, 494 (1997).
16. A. Buzarovska, S. Koseva, M. Cvetkovska, and E. Nedkov, *Euro. Polym. J.*, **37**, 141 (2001).
17. G. Radonjic and I. Smit, *J. Polym. Sci.: Part B*, **39**, 566 (2001).
18. W. Lee, H. L. Chen, and T. L. Lin, *J. Polym. Sci.: Part B*, **40**, 519 (2002).
19. B. Löwenhaupt and G. P. Hellmann, *Polymer*, **32**, 1065 (1991).
20. T. Hashimoto, K. Kimishima, and H. Hasegawa, *Macromolecules*, **24**, 5704 (1991).
21. X. Lu, R. A. Weiss, *Macromolecules*, **26**, 3615 (1993).
22. M. C. Luyten, E. J. F. Bögels, G. O. R. Alberba va Ekenstein, G. ten Bras, B. E. Komanschek, and A. J. Ryan, *Polymer*, **38**, 509 (1997).
23. J. K. Kim, D. S. Jung, and J. H. Kim, *Polymer*, **34**, 4613 (1993).
24. H. Zhao, L. Liu, T. Tang, and B. Huang, *Polym. J.*, **30**, 775 (1998).
25. H. K. Lee, C. K. Kang, and W. C. Zin, *Polymer*, **38**, 1595 (1997).
26. H. Sasaki, P. K. Bala, H. Yoshida, and E. Ito, *Polymer*, **36**, 4805 (1995).
27. A. Linares and J. L. Acosta, *Euro. Polym. J.*, **33**, 467 (1997).
28. A. Linares and J. L. Acosta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 997 (1998).
29. T. P. Russel, R. P. Hjelm, and P. A. Seeger, *Macromolecules*, **23**, 890 (1990).
30. A. V. G. Ruzette, P. Banerjee, A. M. Mayes, M. Pollard, T. P. Russel, R. Jerome, T. Slawacki, R. Hjelm, and P. Thiyagarajan, *Macromolecules*, **31**, 8509 (1998).
31. S. M. Jo, W. S. Lee, B. S. Ahn, K. Y. Park, K. A. Kim, and I. S. Rhee Paeng, *Polymer Bulletin*, **44**, 1 (2000).
32. U. Jeong, D. Y. Ryu, J. K. Kim, D. H. Kim, T. P. Russell, and C. J. Hawker, *Adv. Mater.*, **15**, 1247 (2003).
33. U. Jeong, D. Y. Ryu, J. K. Kim, D. H. Kim, X. Wu, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **36**, 10126 (2003).
34. U. Jeong, D. Y. Ryu, D. H. Kho, J. K. Kim, J. T. Goldbach, D. H. Kim, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **16**, 533 (2004).
35. J. Bolze, J. H. Kim, J. Y. Huang, S. Y. Rah, and H. S. Youn, *Macromol. Res.*, **10**, 2 (2002).
36. I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford Science Publications, 1998.
37. H. L. Chen, S. C. Hsiao, T. L. Lin, K. Yamauchi, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **34**, 671 (2001).
38. H. L. Chen, J. C. Wu, T. L. Lin, and J. S. Lin, *Macromolecules*, **34**, 6936 (2001).
39. J. B. Lando, H. G. Olf, and A. Peterlin, *J. Polym. Sci.: A-1*, **4**, 941 (1966).