

적외선분광분석을 통한 외부 전장이 PVDF 결정화 거동에 미치는 영향에 관한 연구

김갑진, 조항원, 이종순

경희대학교 환경·응용화학부 고분자 및 섬유재료공학전공

Infrared Spectroscopic Study on the Effect of an External Electric Field on the Crystallization Behavior of PVDF

Kap Jin Kim, Hang Won Cho, and Jong Soon Lee

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

1. 서론

PVDF를 전장하에서 용융결정화 하는 경우에 전장의 세기가 증가할수록 전기적으로 불활성인 α -결정의 핵생성속도는 지연되는 반면에 전기적으로 활성을 갖는 γ -결정의 핵생성은 빨라지는 것으로 Stein 연구그룹이 일찍이 보고한 바 있다.[1,2] 그러나 실제로 PVDF를 용융 결정화하는 경우에는 결정화온도가 그다지 낮지 않는 경우에는 α -결정과 γ -결정이 혼재되어 나타나기 때문에 외부 전장하에서의 용융결정화시에 외부전장의 세기가 α -결정과 γ -결정의 핵생성속도 및 성장속도에 미치는 영향을 분리하여 해석한 논문은 거의 없다. 그래서 본 연구에서는 편광현미경을 사용하여 전장하에서의 용융결정화 과정을 transmitted depolarized light의 세기와 image를 측정함으로써 전장이 PVDF의 overall crystallization에 미치는 영향을 조사하였고, 결정화한 시료의 DSC 열곡선으로 생성된 α -결정과 γ -결정의 양에 미치는 결정화온도 및 외부전장의 세기의 효과를 검토하였고, FT-IR을 사용하여 전장하에서의 용융결정화에 따른 흡수스펙트럼으로부터 결정화온도 및 외부전장이 α -결정과 γ -결정의 overall crystallization 속도에 미치는 효과를 각각 분리하여 해석하였다.

2. 실험

두께 $6\mu\text{m}$ 의 이축연신 PVDF 필름을 두 장의 ITO glass사이에 넣고, Mettler hot stage FP82과 Nikon Optiphot POL 편광현미경상에 장치하고, 직교편광하에서 210°C 에서 15분간 유지하여 시료내의 미결정까지 완전히 용융시킨 후에 원하는 결정화 온도($158, 166, 170^\circ\text{C}$)로 냉각하여 등온결정화 하였다. 투과광의 세기를 결정화시간에 따라 기록함으로써 overall crystallization 속도를 평가하였다. 이때 가한 직류전장의 세기는 $0.07\text{MV}/\text{cm}$ 로 하였다. 결정화한 시료의 용융거동은 Perkin Elmer DSC-4를 사용하여 210°C 까지 분당 10°C 의 속도로 승온하면서 DSC 열곡선을 얻었다.

Au/Pd 전극을 입힌 두 장의 KBr window 사이에 시료를 넣고, heating stage에 장

착한 후 Bruker IFS66 적외선 분광분석기를 사용하여 현미경에서의 등온결정화와 거의 동일한 방법으로 결정화하면서 적외선 흡수스펙트럼을 기록하였다. 이때 분해능은 4cm^{-1} , scan수는 8로 하였다. 가해진 직류전장의 세기는 0.1MV/cm 및 0.2MV/cm 로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정의 모폴로지 및 결정화 속도

Fig.1은 $158^\circ\text{C}\times 15\text{분}$, $166^\circ\text{C}\times 450\text{분}$, $170^\circ\text{C}\times 1800\text{분}$ 동안 전장을 가하지 않은 시료와 0.07MV/cm 세기의 전장하에서 용융결정화 한 시료를 편광현미경 사진을 보인 것이다. 158°C 에서 15분간 결정화 한 경우, 전장을 가한 경우가 가하지 않은 경우에 비하여 생성된 α -결정의 핵의 수는 증가하였으나 α -구정의 성장속도는 느려진 것을 볼 수 있다. 하지만 투과광의 세기의 변화로부터 구한 반결정화 시간에는 별다른 차이가 없는 것으로 보아 전결정화속도에는 전장이 큰 효과를 주지 못함을 보였다. 166°C 에서 450분간 결정화 한 경우, 외부 전장을 가하지 않았을 경우에는 주로 158°C 의 결정화에 비하여 결정핵의 수가 감소하였지만 전형적인 lamellar splay type α -결정의 구정을 나타내고 있다. 전장을 가한 경우는 γ -결정의 생성 및 α -결정의 γ -결정으로의 전이에 의하여 어두운 구정을 보이고 있으며, 생성된 결정의 핵의 수와 구정의 성장속도가 모두 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 반 결정화시간도 전장을 가하면 길어지는 것으로 나타났다. 170°C 결정화에서는 전장을 가하지 않은 경우 구정은 ring-banded structure를 갖게되지만, 전장을 가한 경우에는 Maltes cross가 나타나지 않는 구상의 결정이 혼재하며 구정의 성장속도도 상당히 지연되었음을 볼 수 있다. 이 경우에도 반 결정화시간은 전장을 걸어줄수록 길어지는 것으로 나타났다.

3.2 DSC 분석

Fig.2에는 용융결정화 시료의 DSC 용융곡선을 나타낸 것이다. $160\sim 172^\circ\text{C}$ 구간에 나타나는 넓고 약한 피크는 용융결정화 후에 냉각과정에서의 결정화로 생성된 열역학적으로 안정하지 못한 α -결정의 용융에 대한 것이므로 이 부분의 용융에 대한 해석은 무시한다. 158°C 에서 결정화 한 경우에는 외부전장의 유무에 관계없이 주로 α -결정의 용융피크가 177°C 에서 나타난 것으로 보아 전장과 무관하게 α -결정만이 주로 생성되는 것을 알 수 있다. 166°C 결정화 시료에서는 3개의 용융피크(180°C , 188°C , 197°C)가 관찰된다. 180°C 용융피크와 188°C 용융피크로부터 α -결정과 γ -결정이 각각 존재함을 알 수 있고, 197°C 용융피크로부터 결정화 과정에서 α -결정으로부터 전이된 γ -결정(보통 γ' -결정으로 명명한다.)이 생성되었음을 알 수 있다. 이 온도에서 전장을 가하면서 결정화하는 경우에는 γ -결정의 용융피크(189°C)가 보다 크게 나타났다. 이로부터 전장이 γ -결정의 생성을 보다 용이하게 하고 있음을 알 수 있다. 170°C 에서의 결정화에서는 전장의 유무에 관계없이 α -결정의 용융피크는 거의 보이지 않고 191°C 에 γ -결정의 용융피크가 주를 이루고는 있으나 γ' -결정의 용융피크도 200°C 에서 약하게 나타났다.

3.3 적외선 흡수 스펙트럼 분석

PVDF의 적외선 흡수 스펙트럼에서는 α -결정(763cm^{-1})과 γ -결정(833cm^{-1})의 특성 피크가 뚜렷이 구별되어 나타나므로 결정화 과정에서 적외선 흡수 스펙트럼에서 α -결정과 γ -결정의 결정화속도를 분리하여 평가할 수 있다.(Fig.3 참조) α -결정만이 생성되는 158°C 의 결정화에서는 전장을 걸어주면 결정화 유도기간이 매우 짧아지지만 유도기간이 지난 후의 α -결정의 결정화속도는 약간 느려지는 것으로 나타났다. 그리고, α -결정과 γ -결정이 혼재하여 나타나는 결정화온도 164°C 에서는 결정화 초기 단계에 α -결정 특성피크의 흡수강도는 증가하다가 어떤 시간 이후로는 다시 감소하게 된다. 반면에 γ -결정의 특성피크의 흡수강도는 α -결정 특성피크의 흡수강도가 증가하는 구간에서는 거의 변화가 없다가 α -결정 특성피크의 흡수강도가 감소하기 시작하는 시점부터 γ -결정의 흡수강도는 증가하게 된다. 이로부터 등온결정화에서도 α -결정이 γ -결정으로 전이가 가능함을 알 수 있다. 이 온도의 결정화에서 전장을 가하면 α -결정에서 γ -결정으로 전이되는 속도가 상당히 지연됨을 알 수 있다. 164°C 의 외부 전장하에서의 결정화에서 형성되는 γ -결정은 주로 α -결정으로부터 전이된 것임을 앞의 DSC 상에서 확인할 수 있었지만 적외선 스펙트럼으로 초기에 생성된 γ -결정과 γ' -결정의 차이는 구별할 수 없었다. 또, γ -결정만이 생성되는 172°C 의 등온결정화인 경우는 전장의 세기별로 시간에 따른 γ -결정 특성피크의 비를 나타낸 것이다. 여기에서, 편광현미경을 사용한 결정화 실험에서와는 달리 전장의 세기가 γ -결정의 결정화속도에 미치는 영향을 확인할 수 없었다.

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호: R01-2000-00339)에 의해 지원된 것임을 밝힙니다.

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).

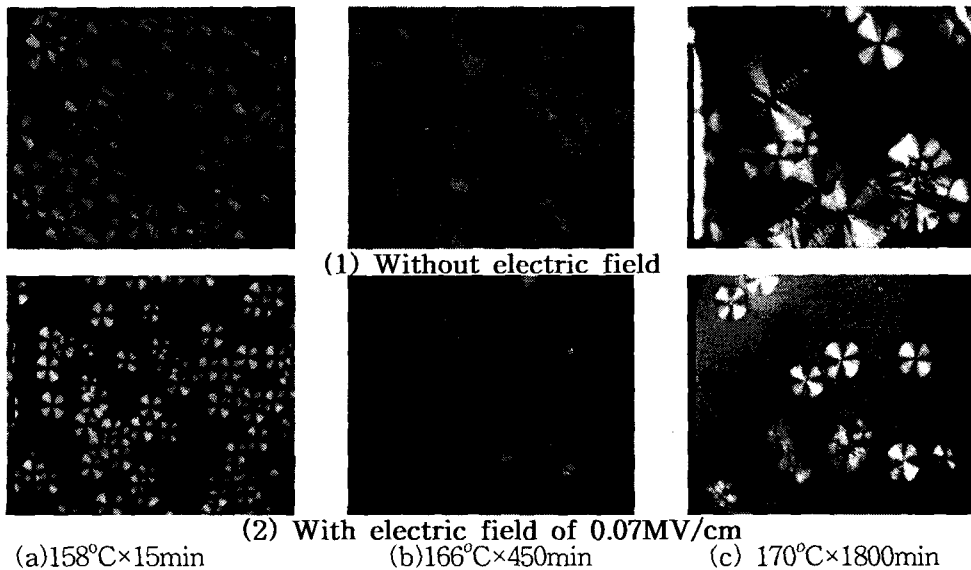


Fig.1. Microscopic pictures of PVDF samples melt-crystallized at 158°C, 166°C, and 170°C without and with electric field of 0.07MV/cm.

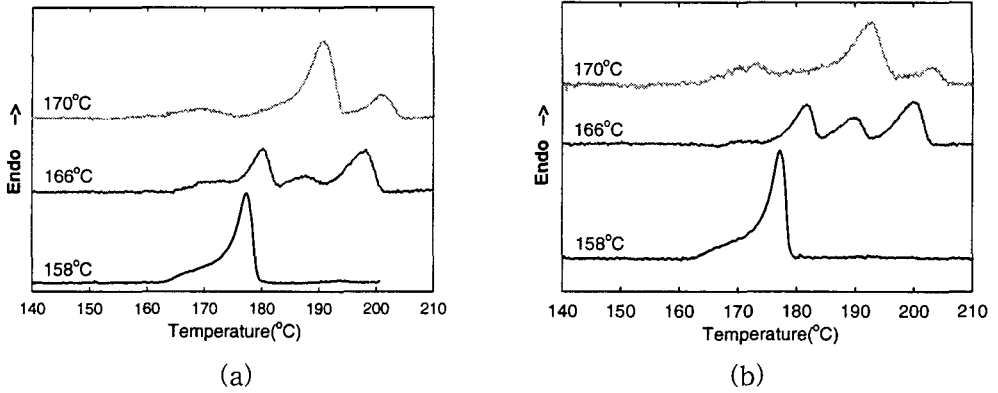


Fig.2. DSC thermograms for melting of PVDF samples melt-crystallized without(a) and with electric field of 0.07MV/cm (b) at various temperatures and then cooled to 40°C.

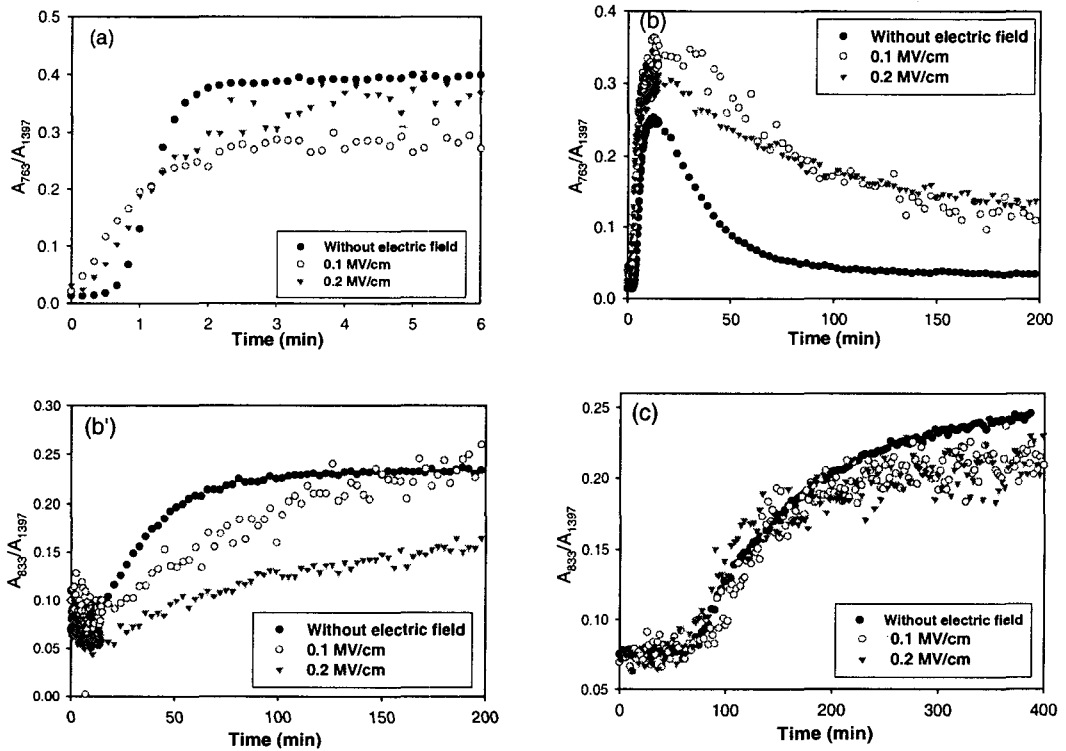


Fig.3. Plots of A_{763}/A_{1397} and A_{833}/A_{1397} versus crystallization time for PVDF samples melt-crystallized at (a)158°C, (b),(b')164°C, (c)172°C with and without electric field.