

# PMMA의 함량이 외부 전장하에서 결정화되는 PEO/PMMA 블렌드물의 결정화에 미치는 영향

김영호, 최재원, 홍성돈, 김갑진\*

숭실대학교 섬유공학과, \*경희대학교 환경·응용화학공학과

## Effect of PMMA Content on the Crystallization of PEO/PMMA Blends under External Electric Field

Young Ho Kim, Jae Won Choi, Seong Don Hong, and Kap Jin Kim\*

Department of Textile Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea

College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yongin, Korea

### 1. 서 론

poly(ethylene oxide)(PEO)와 poly(methyl methacrylate)(PMMA)는 상용성이 있는 고분자 블렌드계로서, 혼합되는 PMMA의 함량과 사용하는 용매 등에 의해서 PEO의 결정화 거동은 많은 영향을 받는다[1-3]. 비결정성 고분자인 PMMA의 함량이 증가할수록 PEO의 결정 성장은 제약을 받게 되어 결정화 속도가 느려진다. 한편, PEO는 전기활성을 나타내는 고분자로서 외부전장을 가한 상태에서 용융 결정화시키면 전장의 영향을 받아 결정화가 늦어진다[4]. 그러나 PEO의 결정화속도가 매우 빠르고 좁은 온도 범위에서 일어나기 때문에 이러한 외부전장의 영향을 자세히 검토하기 힘들다. PEO에 PMMA를 블렌딩시키면 PMMA에 의해 결정화가 늦어진다. 또 PMMA는 PEO와는 달리 전기불활성 고분자이기 때문에 외부 전장에 의해 영향을 받지 않는다. 따라서 이들 두 고분자가 블렌드되어 있는 상태에서 외부전장이 가해지면 PEO 단독으로 존재할 때와는 다른 거동을 나타낼 것으로 예상된다. 본 연구에서는 이러한 사실들을 고려하여 PEO와 PMMA를 블렌딩하여 필름을 제조하고, PMMA의 함량에 따른 블렌드물의 결정화 거동 변화를 편광현미경, DSC, X-ray 등을 이용하여 분석하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 시약

PEO(Mw 300,000, BDH Chemicals Ltd, England)와 PMMA(Aldrich)는 각각 분말 제품을 사용하였으며, 클로로포름 및 기타 다른 약제들은 1급 이상의 시약들을 별도의 정제없이 사용하였다.

## 2.2 PEO/PMMA 블렌드 필름 제조

PEO와 PMMA를 각각 클로로포름을 용매로 하여 3%(w/v) 용액으로 제조한 뒤, PEO와 PMMA의 혼합비율을 여러 가지로 하여 용액혼합 하였다. 이 혼합 용액을 유리판 위에 캐스팅 하고 상온에서 48시간 동안 진공 건조하여 두께가 약 40 $\mu$ m인 필름을 얻었다. 본 연구에서 블렌드 필름은 조성에 따라 ExM(100-x)로 표기하였다. 즉, E90M10은 PEO/PMMA(90/10, w/w) 블렌드 시료를 나타낸다.

## 2.2 DSC 분석

PEO/PMMA 블렌드 필름의 등온결정화 거동과 평형융점을 측정하기 위하여 Perkin Elmer DSC-7을 사용하여 질소 기류하에서 다음과 같은 방법으로 분석하였다. 블렌드 시료를 DSC 상에서 120 $^{\circ}$ C로 올린 뒤 15분간 유지하여 결정을 완전히 용해시키고, 이를 최대냉각속도(200 $^{\circ}$ C/min)로 원하는 온도까지 냉각시켰다. 이 온도에서 120분간 등온결정화를 시킨 후 상온으로 냉각하고, 10 $^{\circ}$ C/min의 속도로 다시 승온시키면서 용융온도를 측정하였다.

## 2.3 편광현미경을 이용한 결정화 거동 분석

Linkam(영국) THMSE600 열판이 장착된 편광현미경(Nikon, Optipot-POL)을 사용하여 직교 편광하에서 시료들의 용융 후 등온결정화 거동을 관찰하였다. 블렌드 필름을 두장의 ITO 유리 사이에 넣고 120 $^{\circ}$ C에서 15분간 완전히 용융시킨 다음, 원하는 결정화 온도로 급냉시켜(-120 $^{\circ}$ C/min) 결정 성장에 의한 빛의 밝기 변화를 측정하였다. 외부 전장을 가하는 경우에는 Bertan(미국) PMT-75C 고전압 장치를 사용하여 전장이 걸리는 부분이 가로 세로 각각 8mm 정도가 되도록 하여 0~120kV/cm의 전압을 가하였다. 이 때 시료를 용융시키기 위해 온도를 올리면서 동시에 외부전장을 가하기 시작하였으며, 계속 전장을 가하면서 120 $^{\circ}$ C에서 15분간 유지시킨 뒤 원하는 온도로 낮추어 등온결정화 하였다.

## 2.4 Morphology 측정

시료의 morphology는 현미경에 장착된 Toshiba CCD 카메라(1K-M43H)를 사용하여 결정화 과정에서 실시간으로 사진을 촬영하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

여러 가지 조성의 PEO/PMMA 블렌드 필름을 서로 다른 온도에서 등온결정화 시킨 뒤 DSC로 분석하여 용융온도를 구하고, 이를 Hoffmann-Weeks 플롯하여 각 시료의 평형융점( $T_m^{\circ}$ )들을 구하였다. Figure 1은 PMMA 함량에 따른 블렌드물의 평형융점 변화를 나타낸 것으로 PMMA의 함량이 증가함에 따라 평형융점이 점차 감소함을 볼 수 있다. 이는 혼합된 PMMA의 함량이 많아짐에 따라서 PEO의 결정 성장을 방해하기 때문으로, 일반적인 결정성 고분자와 비결정성 고분자의 블렌드계에서 나타나는 현상이다. PMMA 함량이 10%인 E90M10 블렌드 필름을 시료로 하여 전장을 가하지

얇은 상태에서 편광현미경 상에서 등온결정화 될 때의 빛의 세기를 측정하고, 이를 분석하여 얻은 반결정화시간( $t_{1/2}$ ), 결정화시작( $t_{onset}$ ) 및 종료시간( $t_{final}$ )을 Figure 2에 나타내었다. 결정화온도가 증가함에 따라서  $t_{1/2}$ ,  $t_{onset}$ ,  $t_{final}$ 이 모두 증가하는 경향을 나타내고 있다. 동일한 등온결정화 온도 50℃에서 순수한 PEO의 경우  $t_{1/2}$ 은 약 81초인 것에 비해 PMMA가 10% 블렌딩된 시료는 약 500초로 증가되었다.

Figure 3은 PMMA 함량이 5%인 E95M05 블렌드 필름에 대해서 등온 결정화온도를 50℃로 일정하게 한 후 외부전장의 세기를 0~80kV/cm까지 변화시킬 때의 결정화 거동을 나타낸 것이다. 외부 전장이 세질수록 결정화 시간이 점차 지연되어 60kV/cm 이상이 되면 3시간 이상 지나도 결정이 거의 성장하지 않았고, 결정의 모양은 완전한 구정을 형성하지 못하였다. E90M10 시료인 경우에도 외부전장에 의해 결정화가 지연 되었으나 E95M05 시료보다는 외부전장의 영향이 작게 나타났다.

Figure 4는 50℃에서 등온 결정화시킨 E95M05 시료들을 DSC로 승온시키면서 측정한 결과이다. 외부전장의 세기가 커질수록 점차 융점이 낮아지면서 다중융융 거동을 한다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 참고문헌

- 1) J. Straka, P. Schmidt, J. Dybal, B. Schneider, and J. Spevacek, *Polymer*, **36**, 1147(1995).
- 2) S. Radhakrishnan and P. D. Venkatachalapathy, *Polymer*, **37**, 3749(1996).
- 3) G. C. Eastmond and P. Schofield, *Polymer*, **38**, 1753(1997).
- 4) Y.H. Kim, J.W. Choi, and K.J. Kim, *Proceedings of the Korean Textile Conference*, **34**(2), 271(2001).

감사의 글 : 본 연구는 한국 과학재단의 특정기초연구(과제번호 : R01-2000-00339)에 의해 지원된 것임을 밝힙니다.