

P(VDF/TrFE)/PBA 블렌드의 스피노달 상분리 및 상용해가 결정화거동에 미치는 영향

김갑진, 이종순

경희대학교 환경·응용화학부 고분자 및 섬유재료공학전공

Effect of Spinodal Phase Separation and Phase Dissolution on a Succeeding Crystallization in P(VDF/TrFE)/PBA Blends

Kap Jin Kim and Jong Soon Lee

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

1. 서 론

PVDF는 측쇄에 C=O기를 갖는 고분자인 PMMA와 PVAc와의 블렌드 및 주쇄에 C=O기를 갖는 poly(1,4-butylene adipate) (PBA)와의 블렌드에서 PVDF의 용점보다 상당히 높은 온도에서 LCST거동을 보이고 있음이 알려져 있다. 그런데 PVDF/PMMA와 PVDF/PVAc 블렌드계에서는 LCST가 고분자의 열분해온도와 유사하여 LCST거동을 실험적으로 관찰하기 어려웠다. 그런데 PVDF/PBA 블렌드계에서는 실험실적으로 측정할 수 있을 정도로 LCST가 낮아지긴 하였지만 PBA의 열분해를 완전히 배제하기엔 아직도 높은 온도이다.[1] 그래서 본 연구에서는 PVDF보다 쌍극자 모멘트의 크기가 작은 VDF와 trifluoroethylene 공중합체[이하 P(VDF/TrFE)로 약기]와 PBA의 블렌드를 이용함으로써 LCST를 PVDF/PBA 블렌드 보다 현격히 낮추어 LCST이상의 스피노달 상분리 온도영역에서 PBA의 열분해를 상당히 배제시킬 수 있었다.[2] LCST이상의 온도에서 P(VDF/TrFE) 또는 PBA의 용융점보다 낮은 온도로 T-quench 실험을 하는 과정에서 P(VDF/TrFE)와 PBA가 모두 결정화가 일어나는 동시에 상용해도 같이 일어나므로 T-quench조건에 따라 결정화속도 및 모폴로지가 매우 상이할 것이다. 그래서 본 연구에서는 스피노달 상분리 조건과 T-quench조건이 P(VDF/TrFE)/PBA 블렌드의 결정화 거동에 미치는 영향을 알아보았다

2. 실험

블렌드율을 달리하는 P(VDF/TrFE(75/25))/PBA 블렌드 시료를 공용매인 아세톤을 이용하여 용액주조 후 80°C에서 3일간 진공건조하여 얻었다. 이렇게 제조된 시료를 DSC sample pan에 담아 스피노달 상분리 온도영역에서 일정시간 유지한 후 20, 40, 80°C/min의 냉각 속도로 0°C까지 냉각하면서 DSC 열곡선을 얻었다. DSC 실험과 동

일 조건으로 편광현미경 상에서 실험하면서 시료의 모폴로지 변화를 CCD camera로 측정하였다. 또한, 스피노달 상분리 시간이 급랭후 블렌드의 결정 모폴로지에 미치는 영향을 보기 위하여 어떤 스피노달 상분리 온도에서 1, 10, 20min 유지한 후 0°C(얼음물)로 quenching하여 상온에서 얼은 블렌드의 현미경 사진과 laser 광산란 패턴을 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

P(VDF/TrFE)/PBA(70/30) 블렌드의 스피노달 상분리 온도인 235°C로 T-jump한 후 경과시간에 따른 시료의 모폴로지 변화를 Fig.1에 나타내었다. 1분이 경과되면서 전형적인 스피노달 상분리 거동을 볼 수 있고, 시간이 지나면서 분리된 상의 크기가 커지다가 20분 정도 되면 분리된 상과의 응집으로 대단히 큰 분리된 상을 볼 수 있다. 이와 같이 스피노달 상 분리정도가 냉각과정에서의 P(VDF/TrFE)의 결정화속도에 미치는 영향을 보기 위하여 DSC상에서 냉각조건에 따른 P(VDF/TrFE)의 결정화 열곡선 및 Curie전이 열곡선을 얻었다. Fig.2는 냉각속도에 따른 P(VDF/TrFE)의 용융결정화온도(T_{cm})를 각각 나타내었다. 분당 80°C로 냉각한 경우에는 상분리 시간이 5분을 경과하면 용융결정화온도가 급격히 증가하고 이후로는 완만한 증가를 보이고 있다. 반면에 분당 20°C와 40°C로 냉각한 경우에는 스피노달 상분리 시간에 관계없이 용융결정화온도가 거의 일정하게 나타났다.

분당 80°C 냉각에서 상분리 시간이 증가할수록 용융결정화 온도가 높게 나온 것은 상용해가 완전하게 진행되기 전에 결정화가 진행되기 때문에 단일상에서 결정화가 진행되는 경우에 비하여 P(VDF/TrFE)-rich 영역에서의 P(VDF/TrFE)의 농도가 단일상에서의 P(VDF/TrFE)의 농도보다 훨씬 진하여 결정화가 보다 용이하게 진행된 결과라 볼 수 있다. 그런데 분당 20~40°C로 냉각한 경우에는 LCST와 P(VDF/TrFE)의 용융점 사이의 온도에서 머무는 시간이 분당 80°C의 냉각의 경우에 비하여 길어져서 결정화가 일어나기 전에 상용해가 상당히 진행되어 거의 단일상과 동일한 정도로 상용해가 진행되기 때문에 스피노달 상분리 온도에서의 유지시간에 관계없이 용융결정화 온도가 거의 동일하게 나온 것으로 볼 수 있다. 고분자 블렌드임에도 불구하고 예상과는 달리 상용해속도가 매우 빠른 것은 PBA의 용융점 ($T_m=55^\circ\text{C}$)이 P(VDF/TrFE)의 용융점($T_m=155^\circ\text{C}$)에 비하여 매우 낮고, 분자량 ($M_w=12,000$)도 P(VDF/TrFE)에 비하여 50배정도 낮아서 블렌드의 용융결정화 온도 이상에서 블렌드의 용융점도가 매우 낮았기 때문으로 생각된다.

Fig.3은 235°C에서 20분간 스피노달 상 분리 후에 분당 80°C 속도로 냉각하는 과정에서의 블렌드 시료의 비등은 용융결정화에 따른 모폴로지 관찰을 위하여 직교편광하에서 측정한 사진을 온도별로 나타낸 것이다. 이 온도에서 상분리 시간이 20분이 경과하면 이미 스피노달 상분리의 후기단계를 훨씬 지났기 때문에 Fig.1에 나타내었던 바와 같이 상당히 큰 분리된 상을 볼 수 있었다. 블렌드율이 70/30인 P(VDF/TrFE)/PBA 블렌드인 경우는 연속상은 P(VDF/TrFE)-rich phase이고 불연속상은 PBA-rich phase로 볼 수 있다. 따라서 상용해보다는 결정화가 빨리 일어나는 경우에는 연속상에서의 P(VDF/TrFE)의 결정화속도가 불연속상에서 보다 월등히 빠

를 것으로 예상할 수 있다. 이 때문에 112.5°C와 110.5°C에서는 연속상은 뚜렷한 P(VDF/TrFE)의 침상결정이 보이는 반면에 불연속상에는 아직 결정화가 진행되지 못하여 매우 어둡게 나타난 것으로 보아 분당 80°C의 빠른 냉각속도에서는 상용해보다는 결정화가 빨리 진행된다고 볼 수 있다. 그런데 70°C에서는 불연속상이 거의 관찰이 되지 않고 있는 것은 PBA-rich phase인 불연속상 내에서도 시간의 경과에 따라 상용해가 계속 진행되면서 P(VDF/TrFE)의 결정화도 진행되었기 때문으로 볼 수 있다. 그런데 냉각속도가 20°C와 40°C인 경우에는 분당 80°C에서와는 달리 분리된 상을 찾기가 어려웠다.(Fig.로 나타내지는 않았음) 이는 앞의 DSC의 결과에서 예상된 바와 같이 냉각속도가 느린 경우에는 상용해가 일어난 후에 결정화가 진행되었기 때문으로 볼 수 있다.

0°C까지 냉각이 진행되면 PBA도 결정화가 일어나는데 PBA는 P(VDF/TrFE)의 결정화 이후에 일어나기 때문에 PBA의 결정 모폴로지를 편광현미경상으로 관찰하기 쉽지 않아서 그 시료의 상온에서의 레이저 광산란 Hv pattern도 함께 측정하였다. 이를 Fig.4a에 나타내었다. 이어서 이 시료를 PBA의 용융점 이상으로 승온하는 과정에서의 Hv pattern도 Fig.4의 b, c에 함께 나타내었다. 일반적으로 구상결정의 Hv 광산란 pattern은 전형적인 클로버 잎 모양을 갖는데, 구정의 크기가 클수록 클로버 잎 모양의 크기가 작아진다. 따라서 Hv 광산란 pattern으로부터 블렌드 시료내의 두 결정성 고분자의 모폴로지의 차이를 이해할 수 있다.

Fig.4a에 나타난 상온에서의 Hv 산란패턴을 보면 매우 밝지만 작은 클로버 잎 모양을 갖는 것과 그 주위로 매우 어둡지만 보다 큰 클로버 잎 모양을 갖는 이중 산란 패턴을 보이고 있음을 알 수 있다. 그런데 53°C에서의 산란 패턴에서는 안쪽의 클로버 잎 모양의 산란 패턴이 어두워지면서 크기가 작아진 것을 볼 수 있다. 이는 크기가 작고 용융점이 낮은 PBA가 일부 용융한 결과로 볼 수 있다. PBA가 완전히 용융된 60°C에서는 안쪽의 밝은 클로버 잎 모양의 산란 패턴은 완전히 없어지고 바깥쪽의 패턴만 남아있음을 볼 수 있다. 이로부터 P(VDF/TrFE)의 결정의 평균크기가 PBA보다 작다는 것을 알 수 있고 P(VDF/TrFE)의 고유복굴절이 PBA보다 상당히 작은 것으로 나타났다.

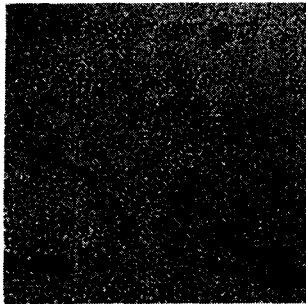
4. 결론

P(VDF/TrFE)/PBA(70/30) 블렌드를 스피노달 상분리 온도에서 일정시간 상 분리 후에 분당 80°C 이상의 빠른 속도로 냉각하지 않으면 상용해가 용융결정화보다 빨리 일어나서 스피노달 상분리 조건이 다음의 용융결정화거동에 큰 영향을 미칠 수 없다.

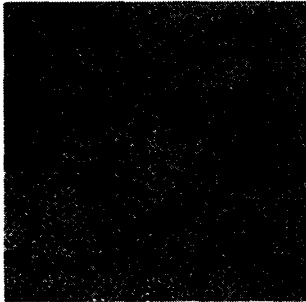
참고문헌

- 1) J. P. Penning, R. St. J. Manley, *Macromolecules*, **29**, 77 (1996).
- 2) K. J. Kim, and T. Kyu, *Polym.*, **40**, 6125 (1999).

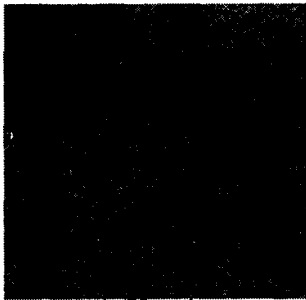
본 연구는 한국학술진흥재단의 선도연구자 지원사업과제(과제번호: KRF-99-041-E00406)에 의해 지원된 것임을 밝힙니다.



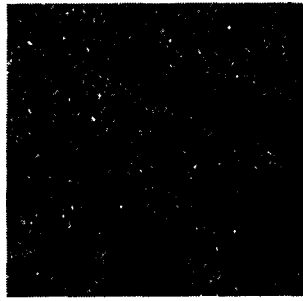
a) 1 min



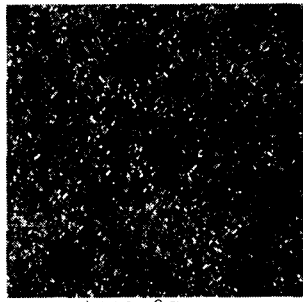
b) 5 min



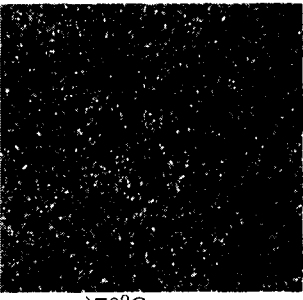
c) 20 min



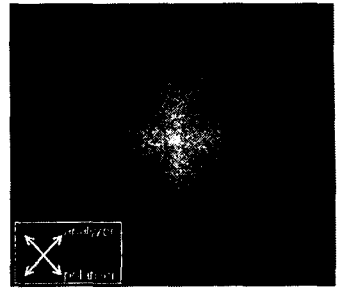
a) 112.5°C



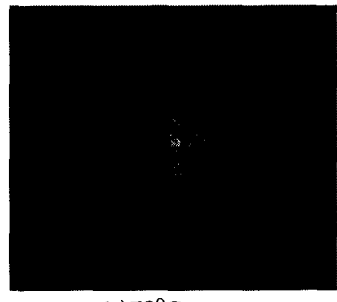
b) 110.5°C



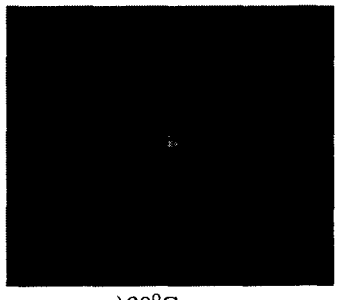
c) 70°C



a) 20°C



b) 53°C



c) 60°C

<Fig.1>Microscopic pictures of P(VDF/TrFE)/PBA(70/30) blend as a function of soaking time at 235°C.

<Fig.3>Polarized microscopic images as a function of temp. during cooling the P(VDF/TrFE)/PBA blend at the rate of 80°C after soaking at 235°C for 20 min.

<Fig.4>Hv SALS patterns as a function of temp. during heating the P(VDF/TrFE)/PBA blend sample prepared in Fig.2.

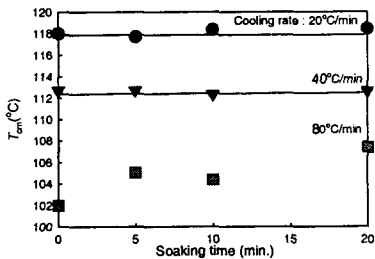


Fig. 2. Changes in T_{cm} of P(VDF/TrFE) as a function of soaking time at 235°C when a P(VDF/TrFE)/PBA(70/30) blend is cooled from 235°C to 0°C at various rates.