

## VDF/TrFE(75/25) 공중합체의 상유전상에서의 새로운 결정전이

김갑진, 이승백, 노영숙, 김영희  
경희대학교 섬유공학과

비닐리덴플루오라이드(VDF)와 트리플루오로에틸렌(TrFE)의 몰비가 75/25인 랜덤공중합체인 P(VDF/TrFE)를 등온으로 용융결정화한 후에 상온으로 냉각후 DSC상에서 승온하면 이중용융거동이 관찰된다. 이 시료의 용융거동의 근원을 밝히기 위하여 다음과 같은 실험과정을 거쳤다. 등온결정화 과정에서 시간의 경과에 따른 투과광의 세기의 변화가 없을 때까지 결정화시킨 후에 상온으로 냉각하면서 DSC 열량곡선, 투과광의 세기, 결정의 image 및 laser광산란패턴을 온도의 함수로 기록하였다. 그리고 다시 용융점이상까지 승온하면서 같은 실험을 행하였다.

140°C이상의 고온에서 결정화하는 경우에 뚜렷한 침상결정을 나타냈다. 그러나 강온과정에서 어떤 온도이하로 내려가면 침상결정은 사라지면서 뚜렷한 형태가 없는 결정상으로 변화되었다. 이때 DSC상에서는 새로운 발열피크를 보이고, 발열피크가 나타나는 온도 범위(115-135°C)에서 투과광의 세기는 감소하다가 그 이후의 온도변화에서는 거의 일정한 세기를 유지하였고 laser광산란패턴도 발열피크가 나타나는 온도 범위에서 산란광의 세기는 감소하다가 그 이후의 온도변화에서는 거의 일정한 세기를 유지하였다. 강온 과정에서의 DSC발열피크가 강온중에 발생한 결정화열에 의한 것이라면, 그 온도 범위에서 투과광의 세기는 결정화도의 증가에 기인하여 반드시 증가하여야 하나 그렇지 않은 것으로 보아 복굴절이 큰 침상의 결정에서 복굴절이 작은 결정으로의 상전이가 생겼음을 예상할 수 있다. 그러나 chain conformation이 *trans-gauche*인 상유전결정상이 *all-trans* chain conformation을 갖는 강유전결정상으로 상전이하는 Curie전이과정에서 DSC상에서는 또 다른 발열피크를 나타내나 편광현미경상에서의 투과광의 세기의 변화는 뚜렷이 관찰되지는 않았다. 이는 상유전상과 강유전상의 고유복굴절의 차이가 별로 크지 않은데서 기인하는 것으로 본다.

이상의 시료를 용융점이상의 온도로 승온하면서 동일한 실험을 행하였다. 승온 Curie전이에서는 DSC상에서 뚜렷한 흡열피크를 보이나 이 온도범위(135-145°C)에서 투과광의 세기나 광산란 패턴에는 뚜렷한 변화를 보이지는 않았다. 계속 승온하여 용융거동을 보일때 DSC상에서는 뚜렷한 2중 용융피크를 나타냈다. 저온쪽 용융피크가 복굴절이 작은 결정의 용융에 해당한다고 하면 결정의 양의 감소에 기인하여 투과광의 세기와 산란광의 세기가 감소하여야하나 오히려 약간의 증가를 보이면서 복굴절이 큰 침상결정이 재형성됨을 보이고 있는 것으로 보아 복굴절이 작은 상유전결정이 복굴절이 큰 상유전결정상으로의 상전이가 분명히 존재함을 알 수 있었다. 이와 같은 상유전상에서의 결정전이는 일차전이이기 때문에 승온과 강온에서 결정전이온도에 상당한 hysteresis를 보인 것으로 볼 수 있다. 복굴절이 큰 상유전결정상은 양의 복굴절부호를 가지는 것으로 나타났다. 이중용융전이와 다중 Curie전이의 근원과 상유전상에서의 결정간의 전이 거동을 좀더 체계적으로 밝히기 위하여 결정화온도와 시간을 달리한 시료의 강온 및 승온에 따른 DSC, 투과광의 세기, 결정의 image 및 광산란패턴을 기록하여 비교 고찰하였다.