

PVDF/PMMA 겔의 겔화거동 및 비등온 겔화속도에 관한 연구

김 정 대, 정 호, 조 재 환
건국대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

고분자 용액을 냉각시킬 때 어떤 고분자들은 용매에 따라 삼차원 그물구조를 형성하면서 물리적 겔을 형성할 수 있다. 결정성 고분자에서의 열가역적 겔화는 고분자의 결정화에 의한 것으로 알려져 왔으나, at-polystyrene과 같은 무정형 고분자가 겔을 형성시킨다는 사실이 알려지면서 고분자의 겔화가 반드시 결정화에 기인되는 것만은 아니며 고분자 용액의 액체-액체 상분리에 의할 수 있다는 이론이 제기되어 오고 있다.^{1,3} 더구나 무정형 고분자뿐만 아니라 결정성 고분자도 모두 같은 메커니즘에 의하여 겔이 형성될 수 있다는 의견도 제시되고 있어 겔화에 대한 명확한 메커니즘을 규명하기까지에는 아직도 많은 토론의 여지를 남기고 있다.

액체-액체 상분리에 의하여 겔이 형성되는 예는 poly(vinyl alcohol), poly(4-methyl-1-pentene), poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 등에서 소각광산란(low angle light scattering), 시차열분석, 고분자의 polymorphism을 이용한 방법 등을 이용하여 보고되고 있다.^{4,7} Mandelkern 등은 at-poly(vinyl alcohol) 용액으로부터 겔화시간-온도의 관계를 나타내는 master curve를 이용하여 homopolymer나 copolymer가 모두 같은 메커니즘에 따른다고 제시하였다.⁸ 저자 등은 아주 최근에 겔화속도가 서로 다른 두 고분자의 블렌드를 이용하여 겔화속도가 겔화 조건뿐만 아니라 겔성장 차원에 의존함을 보고하였다.⁹

본 연구에서는 겔화속도가 서로 다르며 서로 상용성을 갖는 PVDF와 PMMA를 블렌드시킨 겔에 대하여 겔화거동과 모폴로지를 조사하였으며, 또한 비등온 조건에서의 겔화속도를 이론적으로 고찰하였다.

2. 실험

시료로서 PVDF(Aldrich co., Mn=107,000)와 PMMA(Mitsubish co.)를 사용하였으며 용매는 γ -butyrolactone을 이용하였다. 겔은 PVDF와 PMMA를 여러 가지 무게비로 블렌드시켜 완전히 용해시킨 후 냉각함으로써 얻었다. 겔화시간(t_{gel})은 test-tube tilting 방법에 의하여 측정하였으며, 겔의 용점은 DSC 열분석에 의하여 얻었다. 용액의 겔화 특성을 알아보기 위하여 겔화될 때의 시료의 광투과도를 CdS를 이용하여 시간의 함수로 측정하였다. 겔의 모폴로지 관찰은 SEM 측정에 의하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PVDF/PMMA의 블렌드 비에 따른 졸-겔 전이온도를 나타낸다. PMMA의 무게비가 증가할수록 졸-겔 전이온도는 조금씩 감소하며 고분자의 농도에도 의존함을 보였다. Fig. 1은 졸-겔 전이온도가 겔화시간에 따라 다른 상도를 나타냄을 보이고 있는데 PMMA의 블렌드 비가 50%까지는 비교적 투명한 겔을 형성하였다. 겔이 형성되는 조건에서 겔화시간은 PMMA의 무게비에 크게 의존하였으며, Fig. 2는 농도가 20%일 때 상온 및 40 °C에서의 겔화시간을 나타내고 있다. 이는 PMMA 자체는 겔을 형성하기 어려우나 PVDF와 PMMA와의 상용성으로 인하여 어떤 조건에서 겔을 형성할 수 있는 물리적 가교점이 형성됨을 의미한다. 따라서 PVDF에 대한 PMMA의 첨가는 용액의 겔화시간을 제어해 줄 수 있는 방법이 될 수 있다. 그러나 SEM으로 측정된 겔의 크기는 Fig. 3에서와 같이 겔화온도뿐만 아니라 PVDF/PMMA의 블렌드비에 따라 크게 달랐다. 겔의 크기는 겔화온도에 따라 커지다가 어떤 온도에서는 최대의 크기를 나타내었는데, 이는 다른 시료에 있어서도 같은 결과를 보였다. 더구나 80/20 PVDF/PMMA일 경우 겔의 크기가 가장 크게 나타났다. 이는 PVDF의 겔화 메카니즘에 관련되어지는 것으로 생각되어진다. 즉 결정성 고분자인 경우 겔화온도가 클수록 겔의 크기는 증가할 것으로 생각되나 겔의 형성이 결정화뿐만 아니라 액체-액체-상분리가 수반되는 경우에 어떤 온도 이상에서는 더 이상 겔이 성장하기 어렵게 되기 때문이다. 특히 겔화 시의 상분리와 결정화 문제를 보다 잘 알아보기 위하여 Fig. 4에서와 같이 용액을 냉각시킬 때의 시료의 투명도 변화를 시간의 함수로 측정하여 용액의 상도와 비교 검토하였다.

고분자 용액의 등온겔화 현상은 비교적 쉽게 실험적으로 측정할 수 있지만 비등온 조건에서 겔화가 이루어지는 경우에는 이를 정확히 측정하기가 그렇게 쉽지 않다. 이를 위하여 본 연구에서는 겔화속도가 Arrhenius식에 따른다고 가정하여 이론적인 비등온 겔화속도를 검토하였다. 겔화시간, t_{gel} 는 다음의 (1)식에서처럼 활성화에너지, ΔE 와 함께 온도의 함수로 표시될 수 있다.

$$1/t_{gel} = A \exp(-\Delta E/RT) \quad (1)$$

여기서 R과 T는 각각 기체상수와 온도(K)를 나타낸다. 고분자 겔화의 경우 활성화에너지는 겔융점, T_m^g 과 겔화온도, T와의 차이를 나타내는 냉각온도, ΔT 에 비선형적인 관계를 갖기 때문에 (2)식이 성립된다.

$$\Delta E = B (T_m^g - T)^n \quad (2)$$

그런데 겔화의 후반기에는 겔의 형성이 이루어지면서 겔이 더 이상 진행되지 못하는 중복효과를 고려해야만 하는데, 이는 겔화가 1차반응에 따르는 것으로 생각하면 (3)식이 얻어진다.

$$d\alpha/dt = A \exp[-B(\Delta T)^n/(RT)](\alpha_\infty - \alpha) \quad (3)$$

따라서 등온겔화인 경우에는 T가 일정하므로 다음의 (4)식이 얻어진다.

$$\alpha/\alpha_\infty = 1 - \exp[At(-B(\Delta T)^n/(RT))] \quad (4)$$

비등온인 경우, 온도의 냉각속도가 일정한 경우와 지수함수인 두 가지를 생각하면, 온도는 (5)식과 (6)식에서처럼 표시할 수 있다.

$$T = \xi + \psi t \quad (5)$$

$$T = \xi \exp(\phi t) \quad (6)$$

비등온 겔화속도는 (3)식과 (5)식 또는 (6)식으로부터 컴퓨터 계산을 통하여 얻어질 수 있으며 그 결과는 Fig. 5와 Fig. 6에 나타나 있다. 비등온 겔화속도는 등온에서의 겔화 결과와 차이를 보인다. 등온의 경우에는 겔화속도가 지속적으로 감소하였으나 비등온 겔화인 경우에는 초기에 아주 낮은 겔화속도가 어떤 시간에 이르러서는 가장 큰 값을 보였다. 비등온 겔화일 경우에는 겔성장지수와 냉각속도가 겔화속도에 큰 영향을 주었다.

4. 결론

PVDF의 등온 겔화속도는 고분자의 농도, 첨가한 PMMA의 블렌드 비, 겔화온도에 의존하였으며, 특히 PMMA의 블렌드비가 증가할수록 겔융점 및 졸-겔 전이온도는 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 겔의 크기는 겔화온도 뿐만 아니라 PVDF/PMMA의 블렌드비에 크게 영향을 받았으며 어떤 겔화온도에서 최대값을 나타내었다.

열가역적 겔에 대한 비등온 겔화속도가 이론적으로 유도되었는데, 이는 등온겔화속도와는 다른 거동을 보였다. 비등온 겔화에서의 겔화속도는 시간에 따라 겔화속도가 점점 빨라지다가 어떤 시간에서 최대값을 나타내었다. 이 때의 겔화속도에는 겔성장지수와 냉각속도가 가장 큰 영향을 미쳤다.

참고문헌

1. H. M.- Tan, A. Moet, A. Hilter, and E. Baer, *Macromolecules*, **16**, 28 (1983).
2. X. He, J. Herz, and J. M. Guenet, *Macromolecules*, **20**, 2003 (1987).
3. J. W. Cho, H. Y. Song, and S. Y. Kim, *Polymer*, **34**, 1024 (1993).
4. Y. S. Gan, J. Francois, and J. M. Guenet, *Macromolecules*, **19**, 173 (1986).
5. W. Stokes and H. Berghmans, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **29**, 609 (1991).
6. T. Tagigami, H. Suzuki, K. Yamamura, and S. Matsuzawa, *Macromolecules*, **18**, 2595 (1985).
7. M. Mal, P. Maiti, and A. K. Nandi, *Macromolecules*, **28**, 2371 (1995).
8. R. C. Domszy, R. Alamo, C. O. Edwards, and L. Mandelkern, *Macromolecules*, **19**, 310 (1986).
9. J. W. Cho and K. W. Lee, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **34**, 1605 (1996).

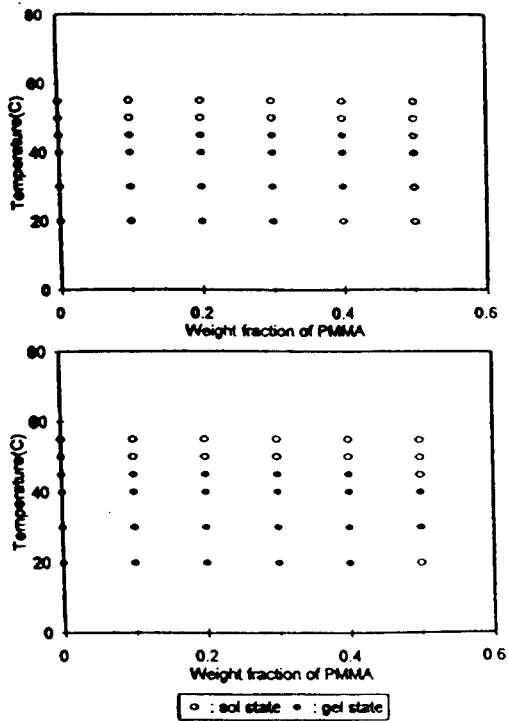


Fig.1 Dependence of sol and gel states on the blend ratio of PVDF/PMMA after gelation of (upper) 24 and (lower) 72 hours in 10% solutions.

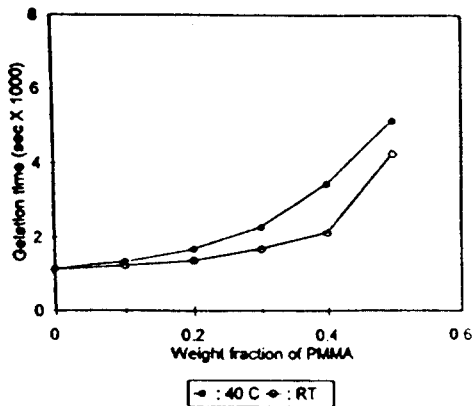


Fig.2 Gelation time vs. weight fraction of PMMA for 20% solution.

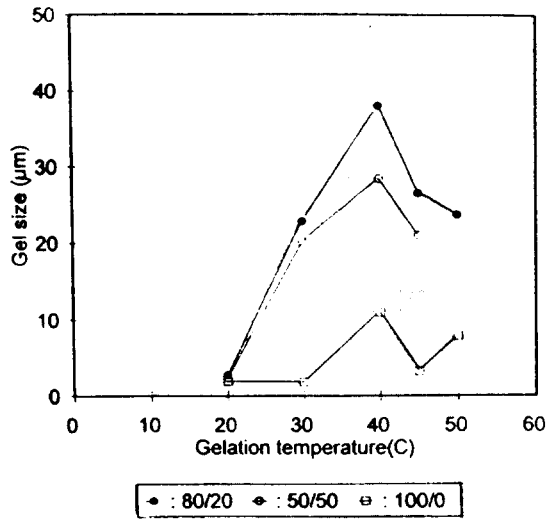


Fig.3 Gel size vs. gelation temperature of 20% solutions with different blend ratio.

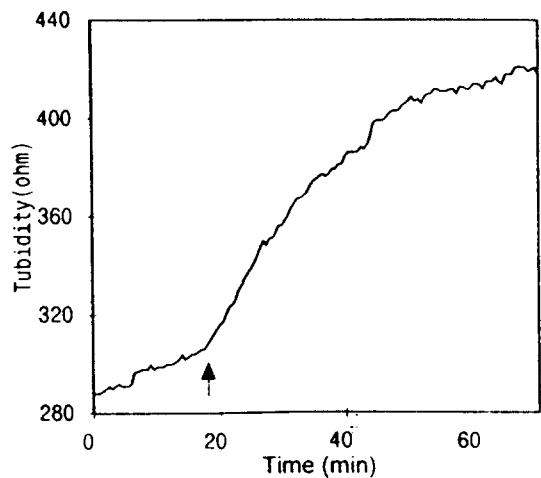


Fig.4 Change of transmittance during gelation of 20% solution with PVDF:PMMA(90/10).

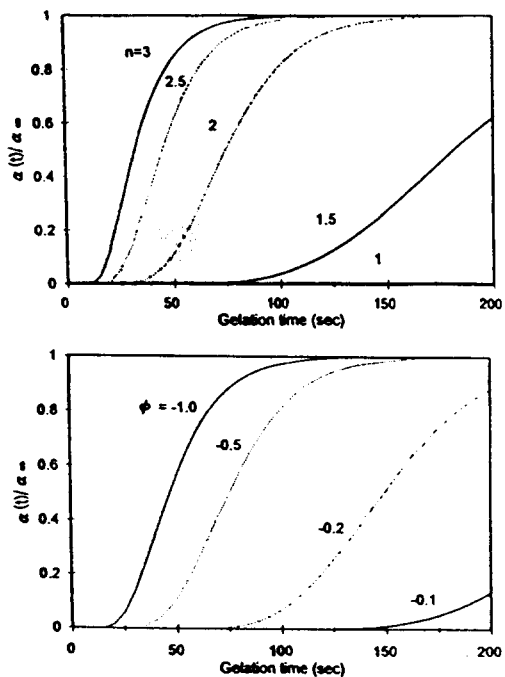


Fig.5 $\alpha(t)/\alpha_{\infty}$ vs. gelation time calculated theoretically with $T_m^R=368.8$:(upper) $\phi=0.5$, (lower) $n=2$.

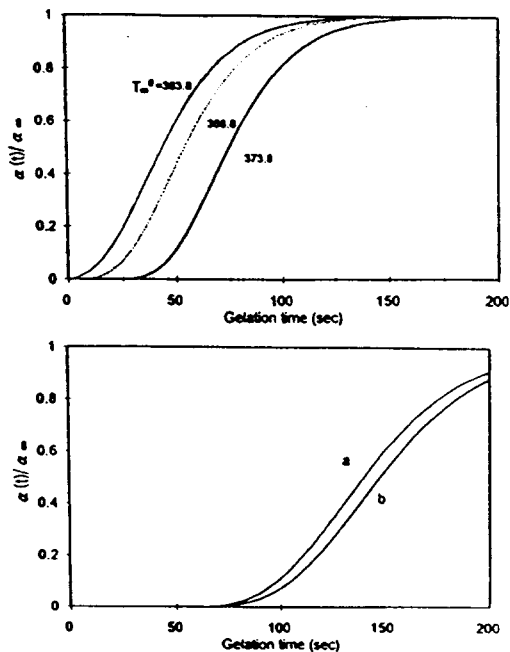


Fig.6 $\alpha(t)/\alpha_{\infty}$ vs. gelation time calculated theoretically with $n=2$: (upper) $\phi=0.5$, and (lower) $T_m^R=363.8$ and (a) $\phi=-0.5$ (constant cooling rate), (b) $\phi=6.12 \times 10^{-4}$ (exponentially cooling).