

Poly(vinylidene fluoride)/ethylene-vinyl acetate copolymer 블렌드의 결정화 속도와 모폴로지

이종순, 구분아, 김갑진
경희대학교 대학원 섬유공학과

Crystallization Kinetics and Morphology of Poly(vinylidene fluoride)/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer

Jong Soon Lee, Bon A Koo and Kap Jin Kim

Department of Textile Engineering, Graduate School, Kyung Hee University

1. 서 론

PVDF를 용융결정화를 하면 α -형 결정이 주로 생성되어 전기활성이 없으나 용융 상태에서 액체질소로 급랭하고 열처리하여야만 전기활성을 갖는 β -형 결정이 형성된다. 반면에 PVDF와 전 조성범위에서 혼화성이 있는 PMMA와 PVAc와의 블렌드의 경우에도 용융결정화에서는 α -형 결정이 생성되지만 용융상태에서 상온정도의 온도로만 급랭하여도 β -형 결정이 선택적으로 생성된다. PVDF/PMMA와 PVDF/PVAc 블렌드물의 유리전이온도가 PVDF의 유리전이온도보다 월등히 높는데 기인하여 이 블렌드의 용융결정화가 순수 PVDF의 용융결정화 속도보다 상당히 지연된다.[1,2] PMMA와 PVAc의 이와 같은 결정화 지연효과 때문에 급랭효과를 증가시켜 순수 PVDF의 경우에서처럼 액체질소를 사용하는 정도의 저온으로의 급랭이 아니고 상온으로의 급랭에서도 β -형 결정이 주로 생성될 수 있다고 해석하고 있다. 일부 다른 연구자는 PMMA와 PVAc는 *trans*형 chain conformation이 우세하여 PVDF와의 블렌드의 용융-급랭과정에서 PVDF가 β -형 결정의 핵 생성을 선택적으로 유발하기 때문에 열처리후 결정영역은 β -형 결정으로 주로 이를 수 있다고 해석하고 있다. 하지만 이들 블렌드의 용융-급랭-열처리를 통하여 β -형 결정이 선택적으로 형성되는 mechanism이 아직 명확하지는 않다. 그래서 이 mechanism을 밝히는데 일조하기 위하여 PVDF와의 혼화성의 조절이 가능하도록 ethylene함량을 달리하는 여러 종류의 ethylene-vinyl acetate copolymer를 사용하여 제조된 블렌드물의 결정화속도 및 결정의 모폴로지에 대한 연구결과를 우선 보고하는 바이다. 결정의 구조에 대한 결과는 다음 보고에 밝힐 예정이다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 PVDF는 중량 평균 분자량이 60,000인 Polysciences사의 분말

형태의 것을 사용하였고, PVAc는 중량 평균 분자량이 83,000인 Aldrich사의 bead형태의 것으로, vinyl acetate와 ethylene의 무게함량이 각각 80/20인 PEVAc(이하 PEVAc80으로 약기)는 大日本インキ化学工業(株)의 것을, vinyl acetate와 ethylene의 무게함량이 각각 70/30인 PEVAc(이하 PEVAc70으로 약기)는 Scientific Polymer Products사의 것을 이용하였다. 그리고, PVDF와 PVAc, PEVAc를 tetrahydrofuran (THF)/N,N'-dimethyl acetamide(DMAc) 혼합 용매(1/1 v/v)에 녹여 4 wt.%의 stock solution을 제조한 후 다양한 블렌드율을 갖는 혼합 용액을 만든다. 이 용액을 주조나 스핀 코팅의 방법으로 되도록 얇은 두께를 갖는 시료를 제조한 후, 진공oven에서 70 °C, 5일간 방치하여 용제를 완전히 제거하였다. 이 시료를 DSC상에서 여러 온도로 등온 결정화한 후에 재가열하면서 얻은 DSC곡선으로부터 용융점을 구한후, Hoffman-Weeks plot으로부터 평형용점을 구하였다. 또한, 이들 블렌드 시료들을 CCD camera가 부착된 편광현미경에서 heating stage를 이용하여 등온 결정화할 때 시간 경과에 따른 PVDF의 구정(spherulite)의 크기 변화를 기록하여 나중에 구정성장속도 측정에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PVDF/PEVAc 블렌드의 평형용점과 혼화성

결정성 고분자와 비결정성 고분자의 블렌드에서 두 고분자가 혼화성을 가지면 일반적으로 결정성 고분자의 용점이 저하한다. 이 용점강하 현상으로부터 두 고분자간의 상호작용을 정량적으로 평가할 수 있다. 여러 온도에서 결정화 종결점까지 등온 결정화시킨 블렌드 시료들의 용융점을 사용하여 다음 식에 의한 Hoffman-Weeks plot을 이용하여 평형용점을 구하였다.

$$T_m^0 - T_m = \beta (T_m^0 - T_{cr})$$

여기서 T_m 은 시료의 측정용점, T_m^0 은 시료의 평형용점, T_{cr} 은 시료의 결정화 온도, β 는 stability parameter이다. 여기서 β 는 $1/m$ (단, m 은 결정화 온도 T_{cr} 에서 초기 결정핵의 크기에 대한 결정화 후의 라멜라 결정의 두께의 비율이다.)로서 β 가 0인 경우에는 무한히 큰 결정을 말하며 1인 결정은 가장 불안한 결정을 의미한다.

본 연구에서는 모든 블렌드시료와 결정화온도에서 항상 γ -결정이 생성되는 것이 아니기 때문에 Hoffman-Weeks plot를 통한 평형용점은 α -결정의 용융점을 사용하여 구하였다. Table 1과 Fig.1에 블렌드율에 따른 평형용점을 나타냈다. PVAc와 PEVAc80이 가장 많이 저하되는 것을 볼 수 있으며, 그에 비해 PEVAc70은 평형용점 저하가 작게 나타났다. 이러한 평형용점의 저하는 결정성 고분자와 용융상태에서 혼화성이 있는 비결정성 고분자와의 블렌드에서 공통적으로 나타나는 현상으로 평형용점의 저하로부터 두 고분자간의 interaction energy density B 와 interaction parameter χ_{12} 를 구할 수 있다. PVDF와 PEVAc와의 상호작용을 정량적으로 평가하기 위해 다음의 Nish-Wang 방정식을 이용하였다.

$$\frac{1}{\Phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right) = - \frac{B V_{2u}}{\Delta H_{2u}} \frac{\Phi_1}{T_m} \quad (1)$$

$$\chi_{12} = \frac{B V_{1u}}{RT} \quad (2)$$

여기서 T_m 은 블렌드의 평형용점, T_m^0 는 PVDF의 평형용점, V_{1u} 는 PEVAc의 반복단위의 몰부피, V_{2u} 는 PVDF의 반복단위의 몰부피, ΔH_{2u} 는 PVDF의 반복단위의 용융열, R 은 기체상수, χ_{12} 는 PVDF와 PEVAc간의 interaction parameter, B 는 두 고분자간의 interaction energy density(cal/cm)이다.

그러면, $\frac{1}{\Phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right)$ 와 $\frac{\Phi_1}{T_m}$ 의 직선관계의 기울기로부터 B 를 구할 수 있고, 이 값을 이용하여 식(2)로부터 χ_{12} 를 구할 수 있다. 이렇게 구한 값들을 Table 2에 나타내었다. 이와 같이 PVAc와 PEVAc80은 B 와 χ_{12} 이 음의 부호를 갖게 됨에 따라 용융 상태에서 PVDF와의 혼화성이 입증되었고, 그에 비해 PEVAc70은 양의 값을 가지게 되어 PVDF와의 혼화성이 떨어짐을 알 수 있었다.

PVDF와 PVAc와의 상용성의 근원이 PVDF의 CF_2 또는 CH_2 와 PVAc의 $C=O$ 와의 dipole-dipole interaction인 것으로 알려져 있기 때문에 PVDF와 PEVAc와의 블렌드에서 ethylene 함량이 증가하면 $C=O$ 의 존재 밀도가 떨어져 PVDF와의 dipole-dipole interaction이 떨어져서 interaction energy density의 절대값이 감소할 것으로 기대되었다. 그렇지만, 예상과는 달리 vinyl acetate 함량이 80%인 PEVAc80과의 블렌드에서 가장 큰 음의 interaction energy density 값을 보인 것으로 나타났다. 이는 ethylene 함량의 증가에 따른 dipole-dipole interaction의 기여도의 감소보다는 Van der Waals force 및 dispersion force에 기인되는 interaction의 기여도의 증가가 약간 크기 때문이거나, ethylene의 공중합에 따른 PEVAc의 conformation 변화로 용융상에서 PVDF와의 coordination number 등의 증가에 기여한다고도 볼 수 있으나, 현재로서는 명확한 결론을 내리기 어렵다.

3.2. PEVAc가 PVDF의 결정화 속도 및 모폴로지에 미치는 영향

결정이 구상으로 성장하는 경우의 결정화 거동에 대한 고찰은 등은 결정화 과정에서 구정이 방사상으로 성장하는 속도, G 를 사용하여 조사하였다. Fig.2는 PVDF와 각 블렌드의 결정의 성장속도, G 를 블렌드 비율 70/30으로 결정화 온도에 따라 나타내었다. Fig.2에서 보면 동일 결정화 온도에서 PVDF homopolymer가 가장 빨리 성장하며, PEVAc80이 가장 늦게 성장하는 것을 볼 수 있다. 이는 interaction energy density B 의 값이 가장 큰 음의 값을 갖는 것과 관련지을 수 있다. PEVAc80이 PVAc에 비해 PVDF와의 혼화성이 증가하여 단일상으로 되어 있는 비결정영역에서의 PVDF의 회석효과가 크기 때문으로 보인다. 그러나, ethylene의 함량이 PEVAc80에서 보다 증가하면 혼화성의 급격한 저하로 액체-액체 상분리가 일어나 PVDF-rich 영역에서의 PVDF 농도는 블렌드내의 평균 PVDF농도보다 월등히 크기 때문에 결정화 속도는 다시 증가하게 된다. 하지만 열역학적으로 보면 상분리 후의 PVDF-rich 영역내

에는 반드시 소량의 PEVAc70이 존재하기 때문에 순수 PVDF의 용융결정화 속도보다는 약간 느리게 나타났다.

결정성 고분자에 비결정성 고분자가 첨가됨에 따라 결정성 고분자의 결정의 모폴로지가 순수 결정성고분자의 결정의 모폴로지와는 다를 수 가 있다.[3] 본 연구에서 얻어진 블렌드의 결정의 모폴로지는 블렌드의 조성과 결정화온도에 따라 3가지 형태의 결정모폴로지가 관찰되었다. 이 3가지 형태의 결정모폴로지는 lamellar splay형, concentric ring형 및 spiral ring형으로 구분되며 Fig.3에 각 결정의 현미경상을 나타내었다. 결정화 온도가 높아질수록 결정의 형태가 lamellar splay형에서 concentric ring형으로 바뀌며 결정화 온도가 더욱 증가하면 concentric ring형은 spiral 형으로 바뀌며, PVAc나 PEVAc의 첨가량이 증가할수록 spiral형 결정이 나타나는 온도의 영역이 매우 넓게 나타났다. PVDF와 혼화성이 큰 순서대로 spiral형 결정이 나타나는 온도의 영역이 가장 넓어졌으며 순수 PVDF인 경우도 결정화온도가 160°C이상에서는 spiral형 결정이 관찰되기는 하지만 concentric형이나 spiral형의 결정의 생성은 PVAc와 PEVAc의 PVDF와의 혼화성과 아주 밀접한 관계가 있음을 부인할 수는 없다. 하지만 PVAc와 PEVAc의 첨가가 결정의 모폴로지를 변경시키는 근원에 대하여서는 앞으로 연구하여야 할 좋은 과제로 사료된다.

그리고 편광현미경하에서 관찰되는 concentric형 결정과 spiral형 결정에서 나타나는 반복적인 extinction zone의 원인이 라멜라 결정이 성장함에 따른 결정축의 비틀림에 의한 것인지 아니면 결정화과정에서 배제된 비정형 PVAc나 PEVAc이 주를 이루고 있는 비결정영역의 생성에 기인되는 것인지에 대하여도 아직 명확한 결론을 내기가 어렵다.

4. 참고 문헌

- 1) K. J. Kim, Y. J. Cho, and Y. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **18**, 502(1994).
- 2) K. J. Kim, Y. S. Rho, and D. H. Choi, *J.Korean Fiber. Soc.*, **34**, 304(1997).
- 3) Y. Okabe, T. Kyu, H. Saito, and T. Inoue, *Macromolecules*, **31**, 5823(1998).

Table 1. Equilibrium melting point for various PVDF/PEVAc blends

PVDF/PEVAc (wt.ratio)	Vol. fraction(ϕ_1)			Equilibrium melting point(°C)		
	PVAc	PEVAc80	PEVAc70	PVAc	PEVAc80	PEVAc70
100/0	0	0	0	172.7	172.7	172.7
90/10	0.1415	0.2941	0.2941	172.3	172.3	172.5
80/20	0.2705	0.4167	0.4167	171.3	171.7	172.0
70/30	0.3886	0.5263	0.5263	170.9	170.7	171.6
60/40	0.4972	0.6250	0.6250	169.8	168.9	171.3

Table 2. Interaction parameter for the PVDF/PEVAc blends at 172.7°C

	B(cal/cm)	χ_{12}
PVDF/PVAc	-1.3752	-0.1132
PVDF/PEVAc80	-1.5956	-0.1004
PVDF/PEVAc70	0.2922	0.0166

Table 3. Crystal morphology map of PVDF/PEVAc blends at various isothermal crystallization temperatures and compositions

Crystallization Temp. (°C)	PVDF	PVDF/PVAc					PVDF/PEVAc80					PVDF/PEVAc70				
		9/1	8/2	7/3	6/4	5/5	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5
142	L	L	L	L	L	L	L	L	L	c	c	L	L	L	L	L
144	L	L	L	L	L	c	L	L	L/c	c	c	L	L	L	L	L/c
146	L	L	L	L	c	c	L	L	c	c/s	c	L	L	L	c	c
148	L	L	L	L/c	c	c	L	L	c	s	s	L	L	L	c	c
150	L	L	L	c	c/s	c/s	L	L/c	s	s	s	L	L/c	L/c	c	s
152	L	L	L/c	c	s	s	L/c	c	s	s	s	L	c	c	s	s
154	L	c	c	c/s	s	s	c	c	s	s	s	L	c	c/s	s	s
156	L	c	c	s	s	s	c	s	s	s	s	c	c	s	s	s
158	c	c/s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	c/s	s	s	s	s
160	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s
162	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s

S: spiral, c: concentric, and L: lamellar splay.

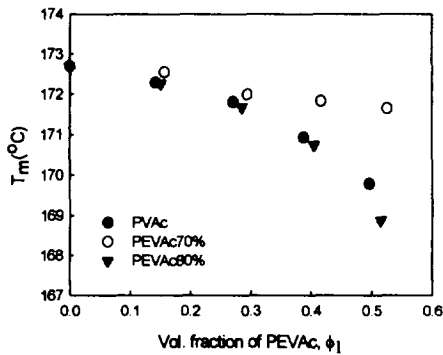


Fig.1. Dependence of melting temperature of PVDF on the volume fraction of PEVAc.

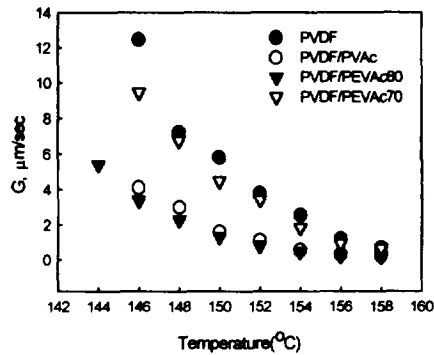


Fig.2. The relationship between radial growth rate and crystallization temperature for 70/30 blends.

(a) Lamellar Splay (b) Concentric Ring (c) Spiral Ring
Fig.3. Three types of crystal morphology image for PVDF/PEVAc blends.