

# Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene 공중합체와 Poly(1,4-butylene Adipate)의 블렌드의 스피노달 상분리속도

김갑진, Thein Kyu\*

경희대학교 환경-응용화학부 고분자 및 섬유공학전공

\*Institute of Polymer Engineering, The University of Akron, Akron, OH44325, U.S.A.

## Kinetics of Spinodal Phase Separation in Blends of Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymer and Poly(1,4-butylene Adipate)

Kap Jin Kim and Thein Kyu\*

Polymer and Fiber Materials Technology, College of Environment and Applied Chemistry  
Kyung Hee University, Kyunggi-do 449-701, Korea

\*Institute of Polymer Engineering, The University of Akron, Akron, OH44325, U.S.A.

### 1. 서 론

강한 C-F 쌍극자 모멘트를 가지고 있는 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)는 측쇄에 강한 C=O 쌍극자 모멘트를 갖는 비닐에스테르계 고분자와 쌍극자-쌍극자 상호작용에 기인하여 좋은 혼화성을 보인다. 특히 전 조성에서 혼화성을 나타내는 PVDF/poly(methyl methacrylate) (PMMA) 또는 PVDF/ poly(vinyl acetate) (PVAc) 블렌드는 전형적인 LSCT 상분리거동을 나타내지만, 매우 큰 쌍극자-쌍극자 상호작용으로 LCST가 두 고분자의 열분해온도이상으로 높아서 LSCT의 측정이 어려울 뿐만 아니라 열분해를 초래하지 않는 바이노달 상분리나 스피노달 상분리 속도에 관한 연구는 불가능하였기 때문에 PVDF/PMMA나 PVDF/PVAc 블렌드계의 상분리속도에 관하여 연구된 논문은 없다. 그런데 최근에 측쇄가 아닌 주쇄에 C=O기를 갖는 고분자중 poly(1,4-butylene adipate) (PBA)가 PVDF와 좋은 혼화성을 보이는 동시에 LCST도 PVDF/PMMA나 PVDF/PVAc 블렌드계에 상당히 낮게 나타날 수 있음이 알려졌다. 하지만 PVDF/PBA 블렌드에서도 아직 높은 LCST를 보이고 있어 열분해를 완전히 배제한 스피노달 상분리거동에 관한 연구는 쉽지 않다.

따라서 본 연구에서는 PVDF대신에 PVDF보다 쌍극자 모멘트의 크기가 작은 vinylidene fluoride와 trifluoroethylene공중합체[이하 P(VDF/TrFE)로 명함]와 PBA의 블렌드를 이용함으로써 LCST를 PVDF/PBA 블렌드에서보다 현격히 낮추어서 상분리 거동에서 열분해반응을 배제시킴으로써 LCST이상의 온도에서의 두 결정성 고분자인

P(VDF/TrFE)/PBA 블렌드의 스피노달 상분리속도를 보다 잘 이해 할 수 있었다.

## 2. 실험

몰비가 75/25인 P(VDF/TrFE) (Atochem사)와 중량평균분자량이 12,000인 PBA (Science Polymer Products사)를 공용매인 아세톤에 용해시켜 얻은 각각의 4% stock solution을 사용하여 블렌드용을 달리하여 용액을 얻었다. 이 용액을 DSC측정용 시료의 준비인 경우에는 Petri dish상에 광산란 실험 및 현미경 관찰용 시료의 제조인 경우에는 glass slide상에 용액주조 후, 80°C에서 3일간 진공건조하였다. 시료의 결정화, 용융, 큐리전이 거동은 Perkin-Elmer DSC-7을 사용하고, 유리전이거동은 Du Pont DSC-9000를 사용하여 측정하였다. 블렌드의 온점은 블렌드 시료를 He-Ne laser광을 시료에 수직으로 조사하면서 용융점에서 부터 승온시키는 과정에서 일어나는 산란광의 세기의 변화로 측정하였다. 이때 승온속도는 0.5°C/min로 하고 산란광의 세기를 측정하는 detector는 산란각 10°에 고정하여 온도에 다른 산란광의 세기를 측정하였다. 온점은 산란광의 세기가 급격히 증가하기 시작하는 온도로 잡았다. 상도는 Fig.1에 나타났다.

스피노달 상분리에 따른 광산란의 측정은 time resolved 1-D Laser Light Scattering장치를 사용하여 시간의 경과에 따른 각 산란각도에서의 산란광의 세기를 측정하였다. 시료를 180°C에서 10분간 유지하여 모든 결정을 용융시키고 단일상으로 만든 후에 불안정영역의 온도로 조절된 hot stage로 급격히 시료를 옮김(T-jump)으로써 스피노달 상분리의 유도하였다. 스피노달 상분리 유도 온도는 Fig.1의 온점곡선을 근거로 하여 각 블렌드 시료당 3개씩 설정하였다. P(VDF/TrFE)/PBA의 블렌드용이 7/3인 경우에는 230, 235, 240°C로, 5/5 블렌드인 경우는 215, 220, 225°C로, 3/7인 경우에는 205, 210, 215°C로 설정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig.1의 상도에서 보면 온점이 PBA의 용점보다는 130-190°C 높고, P(VDF/TrFE)의 용점보다는 40-80°C정도 높게 나타나는 전형적인 LCST거동을 보이고 있으므로 이 블렌드는 두성분 모두 결정상이지만 상분리는 액상-액상 블렌드계로 취급할 수 있다. 7/3블렌드의 180->230°C T-jump에서의 시간에 따른 산란광의 세기의 변화에서 최대산란강도가 나타나는 위치의 변화는 거의 없고 산란강도만 증가하는 early stage가 상당기간 관찰되고 시간이 경과함에 따라 산란각도가 감소하면서 산란광의 세기가 증가하는 intermediate stage가 관찰되었다.

early stage에서의 스피노달 상분리 거동은 Cahn-Hilliard linearized theory로 해석할 수 있다. 시간  $t$ 에 따른 산란광의 세기의 변화  $I(q,t)$ 는 어떤 위치( $r$ )에서의 농도요동의 진폭( $\Delta\phi(r)$ )의 autocorrelation 함수의 Fourier transform으로 나타낼 수 있으므로 식(1)과 같다.

$$I(q, t) = I(q, t=0) \exp[2R(q)t] \quad (1)$$

여기서

$$q = 2\pi/\Lambda = (4\pi/\Lambda) \sin(\theta/2) \text{ 이며,} \quad (2)$$

$\Lambda$ 는 농도요동의 공간적인 파장이고,  $q$ 는 농도요동의 공간적인 wavenumber이다.

식(1)을 다음과 같이 변형하여 얻은 식(3)으로부터 각각의  $q$ 값에 따른  $\ln I(q, t)$  vs.  $t$  plot이 직선적인 관계가 성립하므로 각 직선의 기울기로부터  $R(q)$ 를 구하였다.(Fig.2a)

$$\ln I(q, t) = \ln I(q, t=0) + 2R(q)t \quad (3)$$

한편  $R(q)$ 는 식 (4)와 같이 표시되므로  $R(q)/q^2$  vs.  $q^2$  plot의 직선적인 관계에서 x축 절편으로부터 crossover wavenumber  $q_c$ 의 제곱인  $q_c^2$ 을 y축 절편으로부터 걸보 기확산계수  $D_{app}$ 를 구하였다.(Fig.2b)  $t=0$ 에서  $R(q)$ 가 최대가 되는 wavenumber  $q_m(0)$ 는 식(5)로 부터 구하였다. 온도가 높을수록  $D_{app}$ 와  $q_m(0)$ 이 모두 크게 나타났다.

$$R(q) = D_{app} q^2 [1 - q^2/2q_m^2(0)] \quad (4a)$$

$$= D_{app} q^2 [1 - q^2/q_c^2] \quad (4b)$$

$$q_m^2(0) = q_c^2/2 \quad (5)$$

그런데 상분리시간이 길어질수록  $\ln I(q, t)$ 는 시간  $t$ 에 더 이상 비례하지 않고, early stage와는 달리 농도요동의 진폭  $\Delta\phi(r)$ 도 시간에 따라 증가할 뿐만 아니라  $\Lambda_m$ 도 상수가 아니라 시간에 따라 증가함에 따라 스피노달 상분리거동을 Cahn-Hilliard linearized theory로는 해석할 수는 없다. 이 경우에는 최대의 산란강도  $I_m$ 과  $I_m$ 에 해당하는 산란벡터  $q_m$ 은 다음과 같이 시간  $t$ 와 지수적인 관계를 갖는다.

$$q_m \sim t^{-\alpha} \quad (6)$$

$$I_m \sim t^\beta \quad (7)$$

이때 cluster diffusion process에 따르는 경우에는  $0 < \alpha < 1/3$ 의 범위를 갖고  $\beta \geq 3\alpha$ 인 관계를 갖는 것으로 알려져 있다. 이 단계를 스피노달 상분리의 intermediate stage라고 부른다. 한편 농도요동의 진폭  $\Delta\phi(r)$ 이 평형에 도달하여 시간에 따라 더 이상의 변화가 없고 Ostwald ripening process와 coalescence process에 의한 coarsening 과정을 거치면서  $\Lambda_m$ 만 증가하는 스피노달 상분리의 late stage에서는 주로  $\alpha = 1/3$ 과  $\beta = 1$ 이 성립되거나  $\beta = 3\alpha$ 인 관계를 갖는다. 따라서  $\log q_m$  vs.  $\log t$ 의 plot과  $\log I_m$  vs.  $\log t$ 의 plot의 직선적인 관계로부터  $\alpha$ 와  $\beta$ 를 각각 구하였다.(Fig.3)

Fig.3에서 보면 7/3 블렌드의 T-jump온도가 증가할수록 스피노달 상분리 속도가 증가하여 early stage( $\alpha=1$ 이 되는 구간)가 나타나는 시간이 짧아짐을 알 수 있고, 230과 235°C에서는  $\alpha$ 가 1/3보다 작고  $\beta \geq 3\alpha$ 인 관계가 나타나는 것으로 보아 실험시간 범위내에서는 스피노달 상분리가 intermediate stage에 해당함을 알 수 있다. 그런데

240°C에서는  $\alpha=1/3$ ,  $\beta=3\alpha$ 에 가까운 것으로 보아 early stage에서 late stage로 바로 진행됨을 알 수 있다.

5/5 블렌드에서는 실험시간 범위내에서 온도에 관계없이  $0 < \alpha < 1/3$ 의 범위인  $\alpha=2/9$ 를 갖고  $\beta=4/3$ 가 되어  $\beta \geq 3\alpha$ 인 관계가 성립하여 스피노달 상분리는 intermediate stage가 지배적으로 나타났다. 3/7 블렌드에서는 실험시간 범위내에서 온도에 관계없이  $\alpha=1/3$ 이고  $\beta=1$ 가 되어  $\beta=3\alpha$ 인 관계도 성립하여 스피노달 상분리는 late stage가 지배적으로 나타났다. 이와 같이 PBA함량이 높을수록 스피노달 상분리가 early stage에서 late stage로 되는 것은 용융점도가 낮은 PBA의 함량이 증가함에 따라 계의 점도저하로 스피노달 상분리속도가 매우 빨리 일어나는데 기인한 것이다.

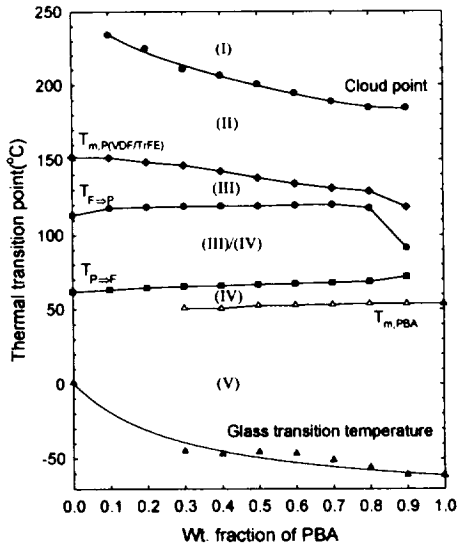


Fig.1 Phase diagram of P(VDF/TrFE)/PBA blend.

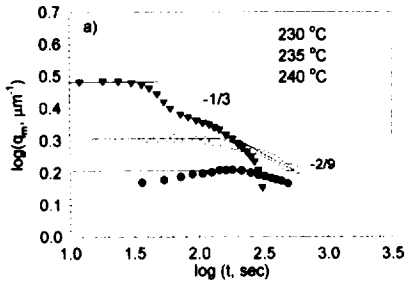


Fig.3 log-log plots of (a)  $q_m \sim t^{-\alpha}$  and (b)  $l_m \sim t^{-\beta}$  following a T-jump from 180°C to 230, 235, and 240°C for 7/3 blend.

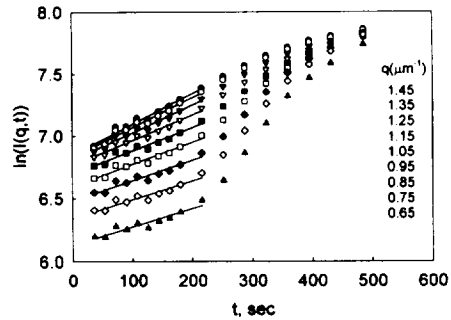


Fig.2a Plots of  $\ln(l(q,t))$  vs.  $t$  following a T-jump from 180°C to 230°C for 7/3 blend.

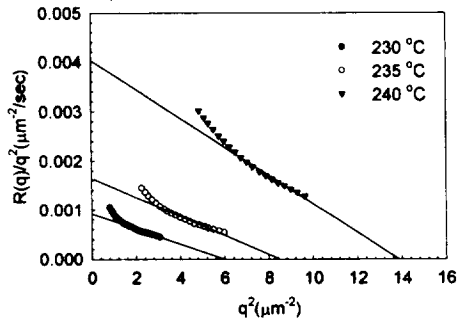


Fig.2b The Cahn's plots for various T-jumps of 7/3 blend

