

PVDF와 카르보닐기 함유 고분자 블렌드의 전장하에서의 상거동

김갑진, 이종순, 최은화

경희대학교 환경·응용화학부 고분자 및 섬유재료공학전공

Phase Separation Behavior of the Blends of PVDF and Carbonyl-containing Polymers in the Presence of an External Electric Field

Kap Jin Kim, Jong Soon Lee, and Eun Hwa Choi

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

1. 서론

전기활성고분자인 poly(vinylidene fluoride)(이하 PVDF로 약기)와 전기비활성 고분자와의 혼화성 블렌드에서 외부전장이 이 블렌드의 상분리거동에 미치는 영향을 조사하기에 적합한 전기비활성고분자를 찾는 결과 측쇄에 C=O기를 갖는 poly(ethyl methacrylate)(이하 PEMA)와 주쇄에 C=O기를 갖는 poly(1,4-butylene adipate)(이하 PBA로 약기)가 좋은 후보 고분자로 사용가능함을 보였다. 측쇄에 C=O기를 갖는 고분자인 PMMA와 PVDF와의 블렌드에서 PVDF의 용점보다 상당히 높은 온도인 350°C이상의 온도에서 lower critical solution temperature(이하 LCST로 약기)거동을 보이는 것으로 알려져 있기 때문에[1] 실제로 이들 블렌드계에서 열분해를 배제하면서 LCST거동을 실험적으로 관찰하기는 불가능하다. 그런데 PMMA대신에 메틸렌단위를 하나 더 갖는 PEMA를 사용함으로써 LCST를 현저히 낮추어 LCST이상의 온도에서 상분리거동을 실험적으로 측정가능하였다. 그리고 주쇄에 C=O기를 갖는 PBA를 사용하는 경우에도 PVDF와의 블렌드에서 실험적으로 측정할 수 있을 정도로 LCST를 낮출 수 있었다[2].

본 연구에서는 외부전장이 상분리거동에 미치는 영향을 보기위하여 He-Ne laser 산란광을 이용한 운점측정장치와 광학현미경을 사용하여 PVDF/PBA 와 PVDFG/PEMA 블렌드를 사용하여 전장하에서의 상분리거동을 측정, 고찰하였다.

2. 실험

블렌드율을 달리하는 PVDF/PEMA, PVDF/PBA 두 종류 블렌드의 DMF 용액을 stirring하면서 다량의 증류수에 떨어뜨려 침전물을 얻은 후에 6-7회 증류수로 씻어서 DMF를 완전히 제거하였다. 이 시료를 80°C에서 3일간 진공건조한 후에 Caver press로 용융압착하여 제조된 두께 50 μ m전후의 필름상 블렌드시료를 사용하여 0.07MV/cm전장의 세기하에서 시료의 용융점이상에서의 상분리거동을 실험실에서 자체 제작한 He-Ne laser 산란광을 이용한 운점측정장치와 CCD camera가 장착된 Nikon사의 광학 현미경을 사용하여 블렌드 시료의 상분리거동 및 모폴로지 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

외부전장을 가한 경우와 가하지 않은 경우에 대하여 전기활성고분자인 PVDF와 전기비활성 고분자

인 PEMA, PBA 두 블렌드의 조성에 따른 LCST를 온점측정장치와 광학현미경을 사용하여 구한 온점과 DSC 상에서 측정한 PVDF/PEMA, PVDF/PBA 블렌드의 용융곡선을 Fig.1에 나타내었다. 먼저 두 블렌드의 용융곡선을 보면, PVDF의 함량이 감소할수록 용융점은 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 용점의 저하는 결정성 고분자와 비결정성 고분자와의 블렌드에서 종종 관찰되는 현상으로 이와 같은 용점의 저하로부터 이 두 고분자간에 혼화성이 있음을 알 수 있었다. 그리고, 용융점이상의 온도에서 나타난 온점을 보면, 전장을 걸지 않은 경우에는 PVDF/PEMA의 블렌드 조성이 9/1, 7/3, 5/5로 바뀔 때 따라 LCST가 약 270°C ~ 260°C 부근에서 나타나는 반면에 전장(0.07MV/cm)을 가한 경우에는 LCST가 약 240°C에서 260°C로 변화하였다. 그리고, PVDF/PBA의 블렌드인 경우에도 조성이 9/1에서 4/6으로 바뀔 때 따라 LCST가 약 260°C에서 230°C로 변하는 반면에 전장(0.07MV/cm)을 가한 경우에는 LCST가 약 240°C에서 220°C로 변화한다. 여기에서, 전기활성화 고분자인 PVDF의 함량이 많은 PVDF/PEMA, PVDF/PBA의 조성이 9/1인 경우는 전장을 가한 경우와 가하지 않은 경우의 LCST의 차이가 각각 약 30°C, 20°C 정도 나타난 반면, PVDF와 비전기활성화 고분자(PEMA, PBA)의 함량이 비슷한 조성이 5/5인 경우는 그 차이가 각각 약 5°C, 10°C로 매우 작았다. 또한, 이렇게 구한 상도에 근거하여 전장하에서의 스피노달 상분리 속도와 모폴로지를 조사하였다. Fig.2는 245°C에서 PVDF/PEMA(9/1) 블렌드를 전장을 가하지 않은 상태에서의 단일상과 그 상태에서 전장(0.07MV/cm)을 1시간 가한 후의 분리된 상의 현미경 사진을 보인 것이다. 전장을 가한 약 30분 후부터 상분리가 시작되다가 약 1시간 후에는 명확한 상분리를 확인할 수 있다. 이와같이 전장을 가한 경우의 온점이 전장이 없는 경우의 온점보다 낮아진다는 사실은 전장을 가하지 않은 경우에 단일상을 이루는 조건에서 전장을 가함으로써 상분리가 유도되는 즉, electric field-induced phase separation 거동으로부터 재 확인할 수 있었다. 그리고 두 LCST 구간에서 전장을 가한 상태에서 상분리를 충분히 시킨 후에 전장을 제거함에 따른 상용해 거동, 즉 electric field removal-induced phase dissolution 거동도 가역적으로 나타난 것으로 보아 외부전장이 PVDF의 혼화상 블렌드의 상거동에 상당히 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

4. 참고문헌

(1)D.R. Paul, et al., *Polymer Engineering and Science*. **18**(6), 1225(1978).

(2)K.J. Kim and T. Kyu, *Polymer*, **40**, 6125 (1999).

본 연구는 한국과학재단의 목격기초연구(과제번호: R01-2000-000-00339-0(2002))에 의해 지원된 것임을 밝힙니다.

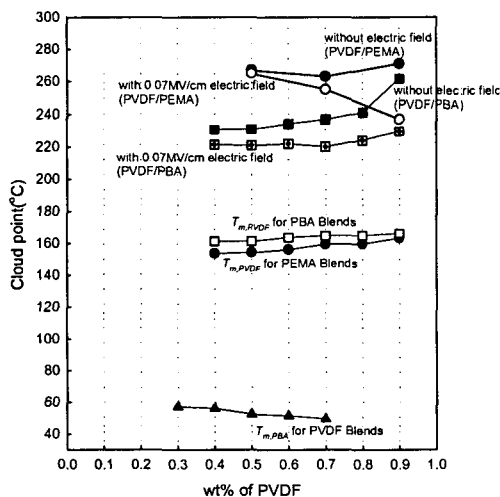
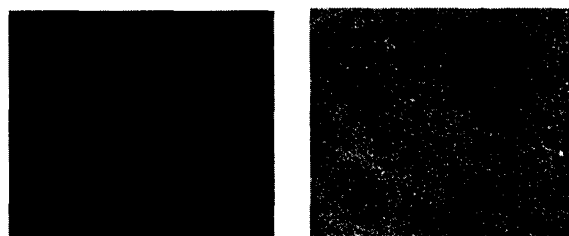


Fig.1. Cloud point for PVDF/PEMA blend.



(a)

(b)

Fig.2. The microscope image for electric field induced phase separation of PVDF/PEMA (9/1) at 245°C.

(a)without electric field.

(b)after 1hr with 0.07MV/cm electric field.