

P(VDF-co-HFP)와 poly(vinyl methyl ketone) 블렌드물의 혼화성 및 상분리 거동

김영호, 홍성돈, 김갑진*

승실대학교 섬유공학부, *경희대학교 환경·응용화학부

Miscibility and Phase Separation Behavior of P(VDF-co-HFP) and Poly(vinyl methyl ketone) Blends

Young Ho Kim, Seong Don Hong, and Kap Jin Kim*

School of Textiles, Soongsil University, Seoul, Korea

*College of Environment and Applied Chemistry, Kyunghee University, Yongin, Korea

1. 서 론

압전성과 초전성을 나타내는 고분자인 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)는 poly(methyl methacrylate), poly(vinyl acetate), 및 poly(vinyl methyl ketone)(PVMK) 등과 블렌딩하면 혼화성(miscibility)이 있다. 이들 블렌드물들을 용융온도 이상으로 승온시키면 낮은 온도에서는 균일상으로 존재하지만, 온도가 계속 증가하면 상분리되어 LCST(lower critical solution temperature)를 나타낸다[1]. 이러한 승온에 의한 상분리 거동에서 외부전장을 가하면 전기활성 고분자인 PVDF에 영향을 주어 상분리 거동이 변화될 것으로 예상된다. 그러나 이들 블렌드계의 상분리 온도는 열분해 온도보다 높거나 비슷하기 때문에 외부 전장에 의한 영향을 분석하기 곤란하다. 한편 VDF를 HFP(hexafluoropropylene)와 공중합시켜 얻은 P(VDF-co-HFP) 공중합체인 경우 기본적인 특성은 PVDF와 유사하지만, 공중합에 의해 용융온도가 감소하기 때문에 이를 사용하여 블렌드 시키면 PVDF를 사용한 것보다 낮은 온도에서 상분리가 일어날 수 있다. 따라서 열분해가 일어나지 않는 온도에서 상분리가 일어날 것이라 예상되고 외부 전장의 영향을 보다 자세히 검토할 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구에서는 P(VDF-co-HFP)와 PVMK를 블렌딩하여 혼화성을 확인하고, 이 블렌드물에 대한 상분리 거동을 측정하였다. 또한 외부전장이 블렌드물의 상분리 거동에 미치는 영향도 함께 알아보려고 하였다. 이를 위해 서로 다른 혼합 비율을 갖는 P(VDF-co-HFP)/PVMK 블렌드 필름을 제조한 뒤 혼화성을 분석하고, 외부 전장을 가하거나 가하지 않은 상태에서 승온시키면서 상분리 거동을 관찰하였다.

2. 실험

P(VDF-co-HFP)(M_w 480,000)는 Atochem사 분말제품을, PVMK(M_w 500,000)는 Scientific Polymer Products사의 granule 상태의 제품을 사용하였다. P(VDF-co-HFP)와 PVMK는 공용매인 아세톤에 용해시켜 각각 5%(w/v) 용액을 제조한 뒤, 여러 가지 비율로 혼합용액을 제조하였다. 이 혼합 용액을 슬라이드 글라스에 캐스팅하고 상온에서 24시간 동안 건조시킨 후, 80℃에서 48시간 동안 진공 건조하여 두께가 약 40 μ m인 필름을 만들어 사용하였다. 본 연구에서는 이렇게 제조된 블렌드 필름을 조성에 따라 VHxxMK(100-xx)로 표기하였다. 여기서 xx는 P(VDF-co-HFP)의 함량 %를 나타낸다.

블렌드물의 혼화성은 DSC(DSC-7, Perkin Elmer사)와 DMA(DSM210, Seiko사)를 이용하여 확인하였고, 운점(cloud point)은 승온시 발생하는 He-Ne laser 광산란 패턴과 광학현미경으로 관찰한 모폴로지 변화를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 혼합비율을 달리한 P(VDF-co-HFP)/PVMK 블렌드 필름을 DMA(heating rate ; 2℃/min,

frequency ; 1Hz)로 측정된 $\tan \delta$ 와 E'' 곡선을 나타낸 것이다. P(VDF-co-HFP) 공중합체는 약 15°C에서 $\tan \delta$ 최대값을 나타내지만, PVMK의 함량이 증가함에 따라 $\tan \delta$ 피크 온도가 점차 증가하여 PVMK가 50%일 때는 42°C 부근에서 최대값을 나타내었다. 그러나 PVMK의 함량과 상관없이 $\tan \delta$ 는 모두 단일 피크를 나타내고 있으며, E'' 도 단일 거동을 보여 두 고분자가 서로 혼화성이 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 DSC로 측정된 블렌드물의 용융온도와 광산란 패턴으로부터 측정된 운점 변화를 나타낸 것이다. P(VDF-co-HFP) 고분자는 약 143°C에서 용융되지만, 블렌드물에서 PVMK의 함량이 증가할수록 용융온도가 감소하여 PVMK의 함량이 50%일 때에는 133°C까지 감소하였다. 한편 블렌드 필름을 용융 온도 이상으로 승온시키면 용융 초기에는 두 고분자가 단일상을 이루었으나 계속해서 승온시키면 상분리가 일어났다. 외부 전장을 가하지 않은 상태에서의 운점 변화를 나타낸 Fig. 2(d)를 보면 PVMK의 함량이 10%인 경우 약 185°C에서 상분리의 초기점이라 할 수 있는 운점이 나타났으며, PVMK의 함량이 증가할수록 운점은 계속 감소하였다. 한편, 블렌드물에서 P(VDF-co-HFP)의 함량이 PVMK보다 많은 경우 외부전장을 가하면 운점 온도가 감소하였다. 그러나 PVMK의 함량이 50% 이상으로 되는 경우에는 운점 온도가 외부 전장에 거의 영향을 받지 않았다. 예를 들어 Fig. 2(c)는 외부 전장의 세기를 70kV/cm로 한 것으로 외부 전장을 가하지 않은 경우보다 운점이 감소하였지만 PVMK 함량이 많아짐에 따라 전장을 가하지 않은 경우와 점차 차이가 없어짐을 알 수 있다.

4. 참고문헌

1. D. R. Paul et al., *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 1225(1978).
2. A. Al-Ghamdi and Z. Y. Al-Saigh, *J. Polym. Sci. Part B*, **38**, 1155(2000).
3. N. Mekhilef, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 230(2001).

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

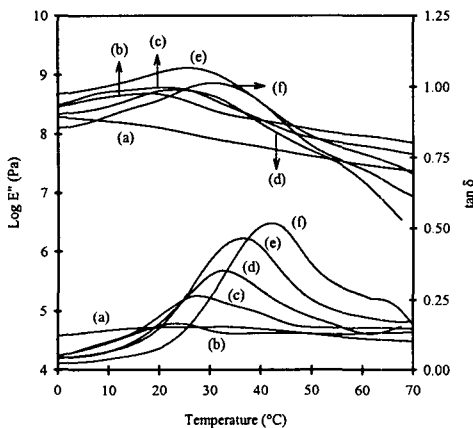


Fig. 1. E'' and $\tan \delta$ curves of P(VDF-co-HFP)/PVMK blends ; (a) P(VDF-co-HFP), (b) VH90MK10, (c) VH80MK20, (d) VH70MK30, (e) VH60MK40, (f) VH50MK50.

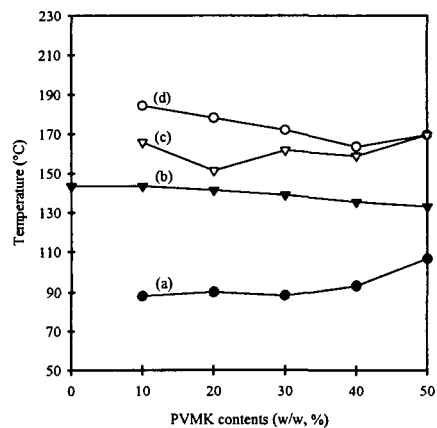


Fig. 2. Phase diagrams of P(VDF-co-HFP)/PVMK blends. Melting temperature of (a) PVMK and (b) P(VDF-co-HFP) in the blends. Cloud Point of the blends (c) under 70kV/cm external electric field and (d) without external electric field.