

비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오르프로필렌 공중합체의 합성

이상구*** · 하종욱* · 박인준*[†] · 이수복* · 이종대**

*한국화학연구원 그린화학연구단, **충북대학교 화학공학과

(2012년 8월 12일 접수, 2012년 9월 10일 수정, 2012년 10월 6일 채택)

Synthesis of Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)

Sang Goo Lee***, Jong-Wook Ha*, In Jun Park*[†], Soo-Bok Lee*, and Jong Dae Lee**

*Division of Green Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yuseong, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received August 12, 2012; Revised September 10, 2012; Accepted October 6, 2012)

초록: Polyvinylidene fluoride(PVDF)와 다양한 조성을 갖는 P(VDF-co-HFP)를 개시제 diisopropyl peroxodicarbonate(DIPPDC)와 용매 R-113을 사용하는 용액중합방법을 통해 성공적으로 합성하였다. 공중합의 VDF와 hexafluoropropylene(HFP)의 반응성 비는 $r_{VDF}=2.06\pm 0.03$ 과 $r_{HFP}\approx 0$ 으로 확인되었다. 이결과는 HFP의 자가 사슬성장이 거의 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 고분자의 중량평균 분자량 및 분포도는 HFP 함량이 증가할수록 점차적으로 감소하는 경향성을 보였다. 고분자의 녹는점은 HFP 함량이 증가할수록 결정화를 방해하기 때문에 선형적으로 낮아지는 경향성을 나타내었다. 더욱이 높은 HFP 함량에서는 녹는점이 발견되지 않았다. 고분자의 유리전이 온도의 경우, HFP 함량이 증가할수록 고분자사슬의 유동성을 감소시켜 점차적으로 상승하였다.

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) and its copolymer with hexafluoropropylene (HFP) were successfully prepared from free radical solution polymerizations using diisopropyl peroxodicarbonate (DIPPDC) in the presence of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (R-113). The reactivity ratios of VDF and HFP were estimated as $r_{VDF}=2.06\pm 0.03$ and $r_{HFP}\approx 0$. This result indicates that HFP cannot undergo self propagation. The weight-average molecular weight and molecular weight distribution of copolymers were found to decrease with increasing HFP content. The melting temperature of copolymers linearly decreased with the increase of HFP content because of the introduction of HFP. Moreover, no melting peak was observed for the copolymers with high HFP content. The glass transition temperature of copolymers gradually increased with the increase of HFP content due to the restricted flexibility of the polymer chains.

Keywords: vinylidene fluoride, hexafluoropropylene, copolymerization, reactivity ratios.

서 론

불소고분자는 열 안정성, 내화학적, 내후성, 산화 안정성, 내열성, 낮은 표면에너지와 같은 흥미로운 특성을 나타내기 때문에 다양한 산업분야에서 응용되어져 왔다.¹⁻⁵ 이러한 특성은 탄소로 구성된 고분자 사슬에 공유 결합된 불소원자로 인해 발생된다.

폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)는 상기와 같은 흥미로운 특성을 나타내는 대표적 고분자로, 파이프, 밸브, 코팅, 필름 등에 사용되고 있을 뿐만 아니라 생화학물질 및 비휘발성 메모리 등에 응용하기 위한 연구대상으로 각광을 받고 있다.⁶⁻¹⁰ 하지만, 비교적 높은 결정성을 가

지고 있기 때문에 공정가격의 상승 및 유기용매에 대한 낮은 용해성 등과 같은 문제점이 발생된다.¹¹ 이러한 문제점을 보완하기 위한 방법들 중의 하나가 공단량체를 사용한 공중합이다. 상업적으로 사용하고 있는 공단량체로는 클로로트리플루오르에틸렌(chlorotrifluoroethylene, CTFE), 헥사플루오르아세톤(hexafluoroacetone, HFA), 헥사플루오르프로필렌(hexafluoropropylene, HFP), 헥사에틸프로필렌(hexaethylpropylene, HEP), 1-하이드로펜타플루오르프로필렌(1-hydro-pentafluoropropylene, HPFP), 테트라플루오르에틸렌(tetrafluoroethylene, TFE), 트리플루오르에틸렌(trifluoroethylene, TrFE) 등이 있다.¹² 특히, HFP를 도입한 P(VDF-co-HFP)는 1957년 듀폰사에 의해 발견된 이후로 PVDF의 제한된 응용영역을 넓히는데 큰 역할을 했다. 이 고분자의 주요한 응용은 고분자의 결정화도에 의존된 2개의 종류로 분류된다. 약 5-15 몰%의 HFP를 함유하고 있는 공중합체는 튜브, 밸브, 피팅 그리고 케이בל과

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ijpark@kRICT.re.kr

같은 분야에서 사용된다. 반면, 20 몰%보다 높은 HFP 함량을 가지는 공중합체는 사출, 성형, 그리고 가스켓이나 오링과 같은 실링물질로 주로 사용된다.^{11,13} 또한 태양광 시스템의 표면필러, 고분자 전해질형 연료전지 및 리튬이온전지에 사용하기 위한 연구뿐만 아니라 PVDF와 같은 강유전성, 압전성, 초전성 등의 독특한 전기적 특성을 나타내기 때문에 전자정보 기술 분야에 응용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹⁴⁻¹⁹

상업적으로 생산되고 있는 P(VDF-co-HFP)를 살펴보면, 낮은 HFP 함량(5 몰%)을 가지는 솔베이스의 Solef fluoroplastic, 비교적 높은 HFP 함량(20 몰%)을 가지는 듀폰사의 Viton, 솔베이스의 Tecnoflon, 쓰리엠사의 Fluorel 등이 있다.^{11,12}

P(VDF-co-HFP)의 제조방법으로는 유화중합 또는 현탁중합을 상업적으로 채택하고 있다.^{20,21} 최근에는 초임계 이산화탄소를 용매로 사용한 중합방법에 대한 연구결과가 보고되었다.¹³ 유화중합, 현탁중합과 더불어 고분자 합성의 중요한 방법 중의 하나인 용액중합은 학술적 측면에서 부분적으로 이루어지고 있다.¹²

VDF와 HFP의 공중합 반응에서의 반응조건과 단량체의 반응성과의 관계규명은 학술적 측면 뿐만 아니라 생산 공정상 중요한 부분이기 때문에 꾸준히 진행되어져 왔다. 지금까지 보고된 VDF와 HFP의 반응성 비는 $r_{VDF}=2.5\sim 6.7$ 과 $r_{HFP}\approx 0$ 을 나타냈다.^{11,21,22} HFP와는 달리 VDF의 각기 다른 반응성비는 중합방법 뿐만 아니라 사용되는 개시제 및 용매에 큰 영향을 받기 때문에 나타난 결과이다.²¹

PVDF, P(VDF-co-HFP) 등을 포함하는 불소고분자는 주로 무기과산화물 또는 유기과산화물 개시제를 사용해서 합성된다.²³⁻²⁵ 특히 유기과산화물 개시제 중, 비교적 낮은 온도(<50 °C)에서 자유 라디칼을 형성하는 디이소프로필 퍼옥시디카르보네이트(diisopropyl peroxidicarbonate, DIPPDC)는 불소단량체 중합연구에 사용되는 주요 개시제 중의 하나이다.^{23,26,27} 그럼에도 불구하고, DIPPDC를 사용한 VDF와 HFP의 반응성 비에 대한 연구결과는 아직까지 보고되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 다양한 단량체 조성을 갖는 P(VDF-co-HFP)를 개시제 DIPPDC와 용매로 1,1,2-트리클로로 트리플루오르에탄(1,1,2-trichlorotrifluoroethane, R-113)을 사용하는 용액중합방법을 통해 합성하고, VDF와 HFP의 반응성 비, 고분자의 단량체 배열구조, 분자량 그리고 열적 특성 등에 대해 살펴보았다.

실 험

시약. VDF($\text{CH}_2=\text{CF}_2$, 98%)와 HFP($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, 99%)은 Apollo scientific과 쓰리엠사에서 각각 구입하였다. 아세톤에 27 wt%로 혼합된 개시제 DIPPDC($(\text{CH}_3)_2\text{CHOOCOCOOCH}(\text{CH}_3)_2$) 용액은 호성 케맥스사에서 구입했으며, -20 °C에서 저

장하였다. R-113($\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, 99%)은 알드리치사에서 구입하였다. 본 실험에 사용된 모든 시약은 추가 정제 없이 그대로 사용하였다.

합성. PVDF와 P(VDF-co-HFP)는 자유 라디칼 개시제로 DIPPDC를 사용하는 용액중합을 통해 제조하였다. 중합 예로, 질소분위기 하에서 -15 °C로 냉각된 300 mL 반응기에 R-113 50 mL와 개시제 DIPPDC 용액 0.21 mL를 넣었다. 그리고 정량된 VDF와 HFP를 반응기에 각각 투입하였다. 중합 개시를 위해 45 °C로 유지하며 200 rpm으로 교반하였다. 중합 반응은 10시간이 지난 후 단량체 배출을 통해 종료하였다. 중합물은 1차로 회전식 진공 증발농축기를 사용하여 R-113과 아세톤을 제거하였다. 그리고 2차로 메탄올을 사용하여 수차례 세척하였다. 마지막으로, 60 °C에서 24시간 동안 감압 하에서 건조하여 최종 고분자를 얻었다.

분석. 합성된 고분자의 화학조성 및 단량체 배열구조는 불소원자 핵자기공명(¹⁹F NMR, Bruker DRX-300) 분석을 통해서 결정되었고, 기준물질로 CFCl_3 를 사용하였다. 샘플은 중수소로 치환된 아세톤에 8 wt%로 용해시켰다. 중량평균 분자량은 굴절률 검출기와 2개의 PLgel-10 μm Mixed-B columns (Polymer Laboratory)이 장착된 젤투과크로마토그래피(GPC, high temperature PL 220, Waters)를 통해서 확인하였다. 이 동상용매로는 0.1 M LiBr이 첨가된 디메틸포름아미드를 사용했으며, 수행조건은 80 °C이고 흐름속도는 1.0 mL/min이다. 표준시료는 평균분자량 2000에서 2000000 g/mol의 범위를 갖는 폴리스티렌을 사용하였다. 녹는점(T_m) 및 유리전이온도(T_g)는 시차주사열량계(DSC, TA Instruments DSC 2910)를 사용해서 확인하였다. 샘플은 상온에서 200 °C까지 10 °C/min로 상승 후, -70 °C 까지 냉각한 다음 10 °C/min로 재가열하면서 측정하였다. PVDF와 P(VDF-co-HFP)의 결정화도는 DSC 분석을 통해 확인된 시료의 용융엔탈피를 식 (1)에 적용하여 계산하였다.

$$\text{Crystallinity} = \Delta H / \Delta H_c \times 100 (\%) \quad (1)$$

여기서, $\Delta H_c (=104.5 \text{ J/g})$ 은 100% 결정화도를 갖는 PVDF의 용융엔탈피이다.

결과 및 토론

PVDF와 P(VDF-co-HFP)는 자유 라디칼 개시제 DIPPDC와 R-113을 사용하는 용액중합을 통해 성공적으로 제조하였다. 중압반응의 최고압력은 단량체 조성에 의존하여 7.0~8.3 bar를 나타내었다. 합성된 고분자는 65500~90300 g/mol의 평균분자량 및 1.91 이하의 분자량 분포도를 나타내었다. 고분자의 평균분자량, 분자량 분포도, 단량체 조성 및 다른 중요한 특성을 Table 1로 정리하였다.

Table 1. Summary of Experimental Runs for Copolymerization of Vinylidene Fluoride and Hexafluoropropylene

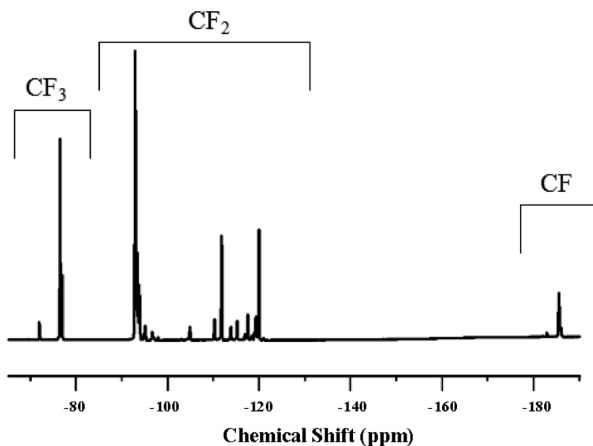
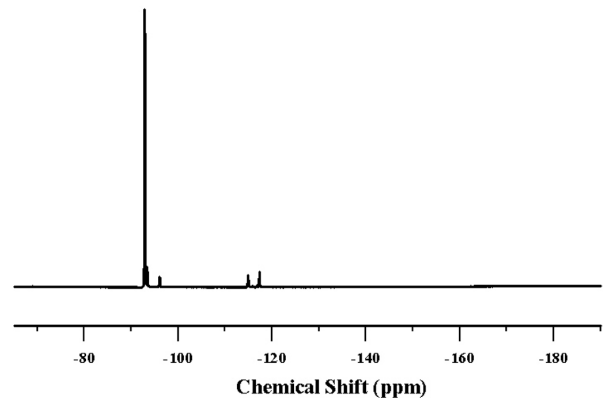
No.	Monomer feed VDF/HFP (mol%)	Polymer ^a VDF/HFP (mol%)	M_w (g/mol) ^b	PDI ^c	T_m (°C) ^d	T_g (°C) ^e	Cryst.(%) ^f	Yield(wt%) ^g	Polymer appearance
1	100/0	100/0	90000	1.85	174.9	-	54.2	20.2	white powder
2	90/10	94.22/5.78	85900	1.91	143.2	-	31.2	18.7	white powder
3	80/20	88.97/11.03	90300	1.85	112.9	-31.2	16.2	17.9	white powder
4	70/30	83.01/16.99	85900	1.56	-	-27.6	-	16.3	elastic solid
5	60/40	76.78/23.22	70700	1.56	-	-21.2	-	14.5	sticky solid
6	20/80	58.06/41.94	70100	1.54	-	-3.2	-	6.5	sticky liquid
7	10/90	51.75/48.25	65500	1.52	-	-0.5	-	4.2	sticky liquid

^aDetermined by ¹⁹F NMR. ^bWeight-average molecular weight. ^cPolydispersity. ^dMelting temperature. ^eGlass transition temperature. ^fDegree of crystallinity determined by DSC. ^gDefined as the weight percentage of the copolymer and feed monomer.

화학조성 및 단량체 배열구조. 합성된 고분자의 단량체 조성은 ¹⁹F NMR 정량분석을 통해 확인했다. Figure 1에서 볼 수 있듯이, P(VDF-co-HFP)는 세 개의 큰 영역인 -68~80(CF₃), -90~130(CF₂), -180~190 ppm(CF)으로 각각 구분되어 나타난다. 특히 CF₃와 CF₂ 영역은 세기 기준선의 들뜸 현상 없이 안정적인 정량분석을 가능하게 하기 때문에 단량체 조성을 얻기 위한 영역으로 사용하였다. 따라서 VDF 몰%는 식 (2)를 통해서 간단히 계산할 수 있다.

$$VDF \text{ mol\%} = \frac{\left(A_{CF_2} - \frac{2}{3}A_{CF_3}\right)}{A_{CF_2}} \quad (2)$$

¹⁹F NMR 스펙트럼은 단량체 조성 뿐만 아니라 고분자의 배열구조에 대한 정보를 제공한다. 일반적으로 PVDF의 CF₂의 피크는 이웃한 α,β -carbonyl group에 큰 영향을 받는다. 만약 첫 번째로 인접한 α -carbon group에 하나의 CH₂가 있으면 +9.5 ppm이 이동하게 되고 양쪽에 CH₂가 있으면 +28.4 ppm 정도 이동하게 된다. 또한 두 번째로 인접한 β -carbonyl group

**Figure 1.** ¹⁹F NMR spectrum of P(VDF-co-HFP) (Table 1, No.4).**Figure 2.** ¹⁹F NMR spectrum of PVDF (Table 1, No.1).

에 하나의 CH₂가 있으면 α -carbon group에서 나타나는 현상과는 반대로 -3 ppm이 이동하게 되고 양쪽에 CH₂가 있으면 -4 ppm 이동하게 된다.²⁸

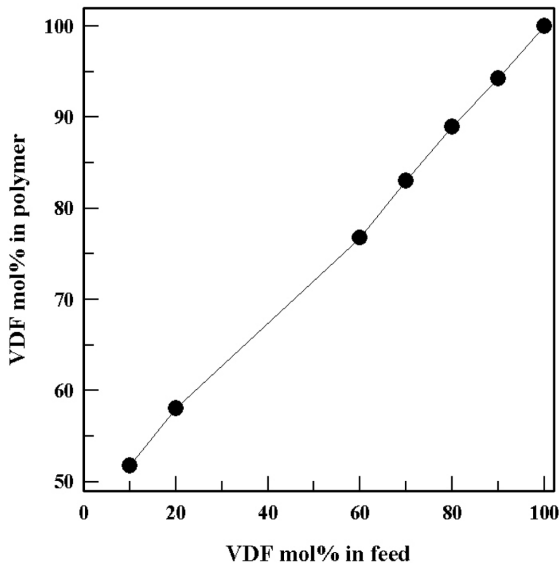
Figure 2는 합성된 PVDF의 ¹⁹F NMR 스펙트럼을 나타낸 것으로, CF₂CH₂CF₂CH₂CF₂(-92.35 ppm)와 CH₂CH₂CF₂CH₂CF₂(-95.62 ppm) 배열구조와 관련된 피크를 확인할 수 있다. 또한 CF₂CH₂CF₂CF₂CH₂ 및 CH₂CF₂CF₂CH₂와 관련된 피크가 α,β -carbonyl group의 영향으로 인해 -114.43 및 -116.85 ppm에서 각각 나타나고 있다.

PVDF와 비교해서 P(VDF-co-HFP)의 경우(Figure 1), CF₂ group의 α,β -carbonyl group에 HFP의 CF와 CF₃ group의 결합에 의해 새로운 피크들이 나타난 것을 확인할 수 있다. 또한 HFP로 인해 발생된 새로운 피크가 -68~80 ppm (CF₃)와 -180~190 ppm (CF) 영역에서 각각 나타난다. 화학이동 및 배열구조에 대한 자세한 내용은 Table 2에 정리하였다.

VDF-HFP 공중합의 반응성 비. Figure 3은 원료 및 고분자 내에서의 VDF 조성을 나타낸 것이다. 그림에서도 확인할 수 있듯이, VDF 투입조성이 가장 낮은 10 몰%에서 51.75 몰%의 중합조성을 나타내었다. 이러한 결과는 HFP가 VDF

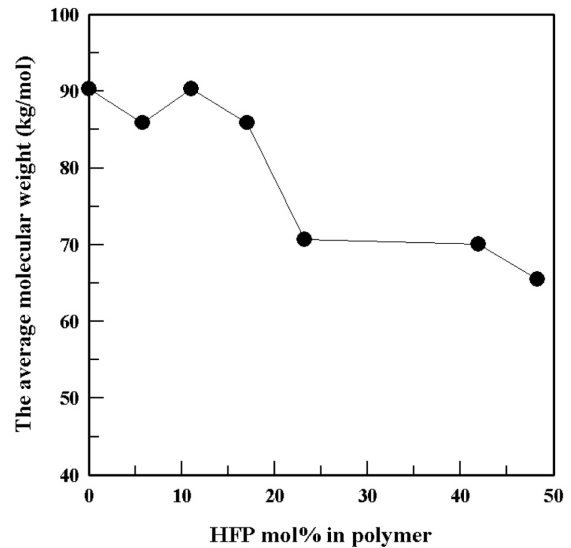
Table 2. ^{19}F NMR Chemical Shifts and Peak Assignments of PVDF and P(VDF-co-HFP)

Chemical shift (ppm)	PVDF	P(VDF-co-HFP)
-71.41		$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}_2-$
-75.93		$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2-$
-92.35	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$
-93.22		$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$
-95.62	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$
-104.35		$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$
-109.72		$-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$
-111.29		$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$
-113.30		$-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$
-114.43	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$
-116.85	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
-119.44		$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$
-182.45		$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}_2$
-185.03		$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2-$

**Figure 3.** Polymer and monomer composition curve for the radical copolymerization of VDF and HFP.

보다 반응 활성도가 낮고 자가 사슬성장이 거의 발생하지 않기 때문에 나타난다. 일반적으로, r_{HFP} 가 0이라는 것을 고려해 볼 때, 예상 가능한 결과일 것이다.

공중합의 단량체 반응성 비는 Mayo-Lewis 식 (3)을 사용하여 얻을 수 있으며, 5% 미만의 중합 전환율을 갖는 고분자의 단량체 몰분율이 필요하다. 따라서 우리는 상기조건을 만족시키는 2개의 실험을 추가로 진행하였다. 이를 통해 고분자 및 원료 투입양에서의 HFP 몰분율인 (F_{HFP} , f_{HFP})=(0.148,

**Figure 4.** Average molecular weight curve for copolymer composition.

0.300)과 (0.448, 0.900)을 각각 확인하였다. 식 (3)에 상기의 HFP 몰분율을 적용하여 $r_{\text{VDF}}=2.06\pm 0.03$ 의 값을 얻을 수 있었다. 이 실험적 결과는 문헌에 보고된 반응성 비와 근접한 값을 나타내었다.

$$F_{\text{HFP}} = \frac{r_{\text{HFP}}f_{\text{HFP}}^2 + f_{\text{HFP}}(1-f_{\text{HFP}})}{r_{\text{HFP}}f_{\text{HFP}}^2 + 2f_{\text{HFP}}(1-f_{\text{HFP}}) + r_{\text{VDF}}(1-f_{\text{HFP}})} \quad (3)$$

여기서, F_{HFP} 와 f_{HFP} 는 고분자 및 원료내에서의 HFP 몰분율을 의미한다.

P(VDF-co-HFP)의 평균분자량 및 분포도. 다양한 조성을 갖는 고분자의 평균분자량 및 분포도를 GPC 분석을 통해 확인하였다. Figure 4는 HFP 함량에 따른 중량평균 분자량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 확인할 수 있듯이, HFP 16.99 몰% 이상에서는 함량이 증가할수록 평균분자량이 낮아지고 있다. HFP 함량이 48.25 몰%에서는 평균분자량 65000 g/mol으로 PVDF의 90000 g/mol보다 상당히 낮은 수치를 나타내었다. 고분자 합성 수율을 나타내는 Figure 5를 보면, HFP 함량이 증가할수록 낮아지고 있는 것을 확인할 수 있다. 더욱이 48.25 몰%의 HFP 함량을 가지는 고분자는 PVDF보다 79.2%로 감소된 4.2 wt%의 수율을 나타내었다. 상기에서 언급한 VDF와 HFP의 반응성 비에 대한 결과를 확인한다면, 이러한 결과는 어느 정도 예상 가능한 부분일 것이다. HFP의 자가 사슬성장이 거의 일어나지 않는 반응에서, HFP 함량의 증가와 VDF 함량의 감소는 전체 반응성을 감소시키기 때문에 수율 및 평균분자량이 낮아진 것이다. 또한 HFP 함량 증가에 따른 평균분자량 분포도의 감소에 큰 영향을 주고 있는 것이다.

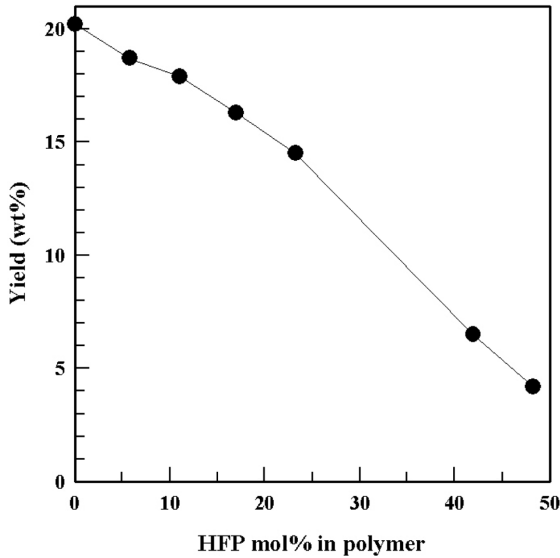


Figure 5. Yield curve for copolymer composition.

P(VDF-co-HFP)의 열적 특성. 녹는점 및 유리전이온도와 같은 열적특성은 다양한 조성을 갖는 고분자를 통해 확인하였다. Figure 6은 HFP 함량에 따른 고분자의 DSC curve를 비교한 것이다. 그림에서 확인할 수 있듯이, HFP 함량이 증가할수록 녹는점이 선형적으로 낮아지고 있다. 더욱이 HFP 함량이 16.99 몰% 이상에서는 녹는점이 발견되지 않았다. 이러한 결과는 HFP가 PVDF의 결정화를 방해하기 때문에 나타나는 것으로 보여진다. 또한 용융엔탈피 계산을 통해 확인된 결정화도의 경향성은 상기 결과를 뒷받침하고 있다.

PVDF의 유리전이온도의 경우, 본 연구에서는 발견하지 못

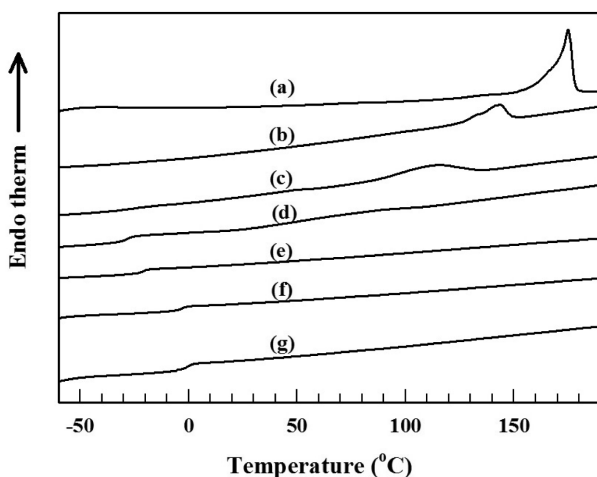


Figure 6. DSC curves of (a) PVDF and six VDF/HFP copolymers with (b) 94.22/5.78 (Table 1, No.2); (c) 88.97/11.03 (Table 1, No.3); (d) 83.01/16.99 (Table 1, No.4); (e) 76.78/23.22 (Table 1, No.5); (f) 58.06/41.94 (Table 1, No.6); (g) 51.75/48.25 (Table 1, No.7).

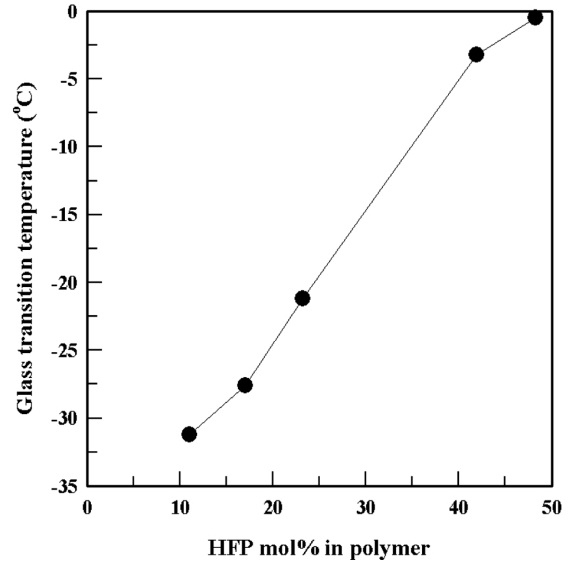


Figure 7. Dependence of glass transition temperature on copolymer composition.

했지만 -40 °C에서 나타난다고 보고되었다.²⁹ 한편, 현재까지 보고된 P(HFP)의 계산된 유리전이온도는 PVDF보다 높은 -8에서 160 °C의 범위에서 나타난다.¹² 따라서 공중합체의 유리전이온도는 HFP 함량이 증가할수록 높아질 가능성이 있다. Figure 7에서 확인되는 것처럼 HFP 함량이 증가할수록 고분자의 유리전이온도는 점차적으로 높아지는 경향성을 보였으며, HFP 48.25 몰%를 가지는 고분자는 0 °C에 가까운 유리전이온도를 나타내었다. 이러한 결과는 HFP의 함량의 증가가 고분자사슬의 유동성을 감소시킨다는 것을 의미한다.^{11,12}

결론

PVDF와 HFP 5.78에서 48.25 몰%를 갖는 P(VDF-co-HFP)를 저온 개시제 DIPPDC와 불소계 용매 R-113을 사용하는 용액중합방법을 이용하여 성공적으로 합성하였다. 합성된 고분자는 VDF와 HFP의 반응성 비, 고분자의 단량체 배열구조, 분자량 그리고 열적 특성 등에 대해 자세히 살펴보았다. Mayo-Lewis식이 적용된 단량체 반응성 비의 계산결과, $r_{VDF}=2.06\pm 0.03$ 와 $r_{HFP}\approx 0$ 으로 확인되었다. 이러한 결과는 HFP의 자가 사슬성장이 거의 일어나지 않는다는 것을 나타낸다. 고분자의 평균분자량, 분포도 및 수율은 HFP 함량이 증가할수록 점차적으로 감소하였다. HFP의 자가 사슬성장이 거의 일어나지 않는 반응에서, HFP 함량의 증가는 전체 반응성을 감소시키기 때문에 수율 및 평균분자량이 낮아진 것이다. 고분자의 녹는점 및 결정화도는 HFP 함량이 증가할수록 선형적으로 감소되었다. 더욱이 HFP 16.99 몰% 이상에서는 녹는점이 발견되지 않았다. 이러한 결과는 HFP가 PVDF의 결정화를 방해하기 때문에 나타나는 것으로 보여진다. 고분자의

유리전이온도는 HFP 함량이 증가할수록 고분자사슬의 유동성이 감소되어 점차적으로 상승하였다.

감사의 글: 본 연구는 산업자원부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으므로 이에 감사합니다.

참 고 문 헌

1. B. Ameduri and B. Boutevin, *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
2. U. Klinge, B. Klosterhalfen, A. P. Ottinger, K. Junge, and V. Schumpelick, *Biomaterials*, **23**, 3487 (2002).
3. G. Hougham, T. Davidson, P. Cassidy, and K. Johns, *Fluoropolymers*, Kluvert, New York, 1999.
4. J. Scheirs, *J. Modern Fluoropolymer*, Wiley, New York, 1997.
5. A. E. Feiring, R. E. Banks, B. E. Smart, and J. C. Tatlow, *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, Plenum Press, New York, Vol **15**, p 339 (1994).
6. Y. Bar-Cohen, *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles*, SPIE, Bellingham, WA, 2001.
7. T. T. Wang, J. M. Herbert, and A. M. Glass, *Application of the Ferroelectric Polymers*, Blackie, Chapman & Hall, New York, 1988.
8. H. Nalwa, *Ferroelectric Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1995.
9. Y. Yang, S. Ramalingam, G. Wu, S. L. Hsu, L. W. Kleiner, F. W. Tang, N. Ding, and S. Hssainy, *Polymer*, **49**, 1926 (2008).
10. S. J. Kang, I. Bae, Y. J. Shin, Y. J. Park, J. Huh, S. M. Park, H. C. Kim, and C. Park, *Nano Lett.*, **11**, 138 (2011).
11. H. Tai, W. Wang, and S. M. Howdle, *Macromolecules*, **38**, 9135 (2005).
12. B. Ameduri and M. P. Gelin, *J. Fluorine Chem.*, **126**, 577 (2005).
13. L. I. Costa, G. Storti, M. Morbidelli, L. Ferro, O. Scialdone, G. Filardo, and A. Galia, *Macromolecules*, **43**, 9714 (2010).
14. B. Soresi, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, and G. Chiodelli, *Solid State Ionics*, **166**, 383 (2004).
15. J. R. Kim, S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and B. C. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A295 (2005).
16. J. M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, F. Shukoki, and P. C. Warren, *Solid State Ionics*, **49**, 86 (1996).
17. G. J. Ross, J. F. Watt, M. P. Hill, and P. Morrissey, *Polymer*, **41**, 1685 (2000).
18. A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, and J. M. Tarascon, U.S.Patent 5,296,318 (1994).
19. J. Y. Song, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, *J. Power Source*, **77**, 183 (1999).
20. J. A. Abusleme and P. Gavezotti, U.S.Patent 5,569,728 (1995).
21. T. S. Ahmed, J. M. Desimone, and G. W. Roberts, *Macromolecules*, **41**, 3086 (2008).
22. T. S. Ahmed, J. M. Desimone, and G. W. Roberts, *Macromolecules*, **39**, 15 (2006).
23. J. E. Dohany, U.S.Patent 4,360,652 (1982).
24. J. Blais and E. Grimaud, U.S.Patent 4,025,709 (1977).
25. F. J. Honn and J. M. Hoyt, U.S.Patent 3,053,818 (1962).
26. L. A. Barber, U.S.Patent 6,187,885 (2001).
27. J. E. Dohany, U.S.Patent 3,781,265 (1973).
28. P. Y. Mabboux and K. K. Gleason, *J. Fluorine Chem.*, **113**, 27 (2002).
29. R. E. Banks, B. E. Smart, and J. C. Tatlow, *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, Plenum, New York, 1994.