

PVDF와 PMMA 블렌드의 혼화성 및 결정화거동

김 갑 진[†] · 조 용 주 · 김 영 호^{*}

경희대학교 섬유공학과, *송실대학교 섬유공학과

(1994년 2월 8일 접수)

Miscibility and Crystallization Kinetics of PVDF/PMMA Blends.

Kap Jin Kim,[†] Yong Ju Cho, and Young Ho Kim^{*}

Dept. of Textile Eng., Kyung Hee University, Yong-in 449-701, Korea

^{*}Dept. of Textile Eng., Sung Sil University, Seoul 156-743, Korea

(Received, March 9, 1994)

요 약 : PVDF/PMMA 블렌드의 용융상태에서의 IR스펙트럼을 이용한 인자분석과 digital subtraction으로 부터 PVDF와 PMMA 간에는 특별한 상호작용이 있음을 알 수 있었다. 또 DSC를 이용한 열분석 결과 PMMA의 함량증가에 따른 용점강하 및 결정화도의 감소가 관찰 되었다. 이 용점강하 현상으로 부터 두 고분자의 혼화성을 정량적으로 평가해 본 결과 interaction energy density B가 $-2.108\text{cal}/(\text{cm}^3 \text{ of PMMA})$ 로 계산 되었으며, 이 값으로부터 χ_{12} 는 160°C 에서 -0.208 로 계산되었다. 편광 현미경과 hot stage를 이용한 등온 결정화 실험으로부터 PVDF 구상결정의 방사상 방향으로의 성장 속도를 측정한 결과 PMMA의 함량이 증가 할수록 PVDF의 결정화속도가 현저히 감소 하였다. 이것은 PMMA의 함량이 증가함에 따른 유리전이 온도의 상승과 평형용점의 저하 그리고 σ_e 값의 증가에 기인한 것으로 볼 수 있다.

Abstract : The miscibility in PVDF/PMMA blends was qualitatively evaluated by factor analysis(FA) and digital subtraction using IR spectra. FA result indicates the existence of the specific interaction. From the melting point depression, the values of the interaction energy density, B and the interaction parameter, χ_{12} were found to be $-2.108\text{cal}/(\text{cm}^3 \text{ of PMMA})$ and -0.208 (at 160°C), respectively. The spherulite growth rate, G, in the PVDF/PMMA blends was investigated at various crystallization temperatures. As the concentration of PMMA increased, the rate of crystallization was slowed down drastically. These results are attributed to an increase in glass transition temperature, depressed equilibrium melting temperature, and the increase in the magnitude of σ_e with the increasing PMMA content.

서 론

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)는 압전 및 초전성을 나타내는 유기고분자로서 1960년대부터 관심을 끌기 시작한 이래 많은 연구가 진행되어 왔다. PVDF는 processing 방법에 따라 α , β , γ , δ 의 4가지 결정구조를 갖는데¹⁻⁴ 이 4가지 결정 중 β -결정은 $-\text{CF}_2$ dipole이 한방향으로 배열되어 있어 가장 우수한 압전성질을 나타내는 극성 결정이

다. PVDF의 압전성은 극성 β -결정 내에 일정하게 배열되어 있는 $-\text{CF}_2$ dipole의 전장에 의한 재배열에 기인한 것으로³ PVDF가 우수한 압전성을 나타내기 위해서는 보다 많은 β -결정을 갖게 해주는 것이 무엇보다도 중요하다. 용융상태로 부터 냉각하면서 PVDF 필름을 제조하는 경우 α -결정이 주로 생성되는 것은 고온에서는 α -상 핵생성이 β -상 핵생성보다 월등히 빠른 속도로 진행되기 때문이다.⁴ 따라서 β -상 핵생성을 유도하기 위해서는

대단히 빠른 속도로 저온까지 급냉하는 방법을 이용하여야 한다.^{5, 6} 그러나 이 방법을 실제 생산 공정에 적용하기에는 어려운 점이 많다.

일반적으로 결정성 고분자의 용융결정화를 지연시키는 방법은 그 고분자와 혼화성이 있는 비결정성 고분자를 블렌드하는 것이다. PVDF와 혼화성이 있는 대표적인 비결정성 고분자로 poly (methyl methacrylate) (PMMA)를 들 수 있는데, 몇몇 보고^{5, 7}에서 PMMA가 PVDF의 용융결정화 속도를 상당히 지연시킴을 보였다. 따라서 PVDF/PMMA 블렌드를 용융상태로부터 그다지 빠르지 않은 속도로 냉각하면서 결정화하는 경우일 지라도 PVDF 만을 급냉하는 효과를 얻을 수 있을 것이다. 또 PVDF/PMMA 블렌드가 PVDF보다 β -결정을 보다 많이 가지는 또 다른 이유로는 용융 상태에서 all-trans conformation을 하는 PMMA와 PVDF 분자간의 특별한 상호작용으로 냉각 시에 all-trans 형태의 β -결정핵의 생성을 보다 용이하게 해 주는 것을 들 수 있다.⁵

본 연구에서는 PVDF와 PMMA를 블렌딩하여 IR 스펙트럼과 DSC 열곡선의 변화를 이용하여 두 고분자의 혼화성을 평가하였고, 이 시료를 편광현미경 상에서 등온 결정화하여 PMMA와 PVDF의 혼화성이 결정 성장 속도에 어떠한 영향을 주는가를 알아 보았다.

실 험

시약 및 시료의 제조. PVDF는 Aldrich Chemical 사의 분말형태의 시료를 사용하였고, PMMA는 Rohm and Hass 사에서 제조한 칩 상태의 시료로서 tacticity는 atactic이다. PVDF와 PMMA를 각각 DMF에 녹여 1wt.%의 stock solution을 제조한 다음 PVDF/PMMA의 중량비가 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100의 비율로 섞은 후 24시간 동안 저어주면서 블렌딩하였다. 위 용액을 slide glass, 유리판 및 potassium bromide

(KBr) pellet 위에 casting한 후, 용매를 완전히 제거하기 위하여 50°C에서 24시간 방치한 후 다시 50°C에서 5일 동안 진공건조하였다.

IR 스펙트럼 측정. 180°C에서의 PVDF/PMMA 블렌드 시료의 IR 스펙트럼은 Nicolet MX-1 FT-IR Spectrometer를 사용하여 scan수 32, resolution 2cm⁻¹로 측정한 후 2000~400cm⁻¹ 영역에 해당되는 1660개의 흡광도 data를 개인용 컴퓨터로 전송하여 나중의 분석에 이용하였다.

평형용점 측정. 질소기류 하의 Perkin Elmer DSC-4 상에 5~10mg의 시료를 210°C에서 5분간 유지하여 미세결정을 완전히 녹인 후 미리 정하여진 등온결정화 온도까지 분당 320°C로 급냉하여 3시간 동안 열처리한 후 분당 10 로 상온까지 냉각한 후 그 시료를 다시 195°C까지 분당 10°C로 승온하면서 용융에 해당하는 열곡선을 얻었다. 이때 얻어진 결정화 온도에 따른 용융점의 변화를 이용하여 Hoffman-Weeks plot으로 평형용점을 구하였다. 이때 DSC의 온도 및 열량에 대한 보정은 indium으로 하였다.

등온결정화. Mettler FP80HT hot stage를 직교 편광으로 되어 있는 CCD camera 장착 편광현미경의 광 경로상에 장치하고 video camera를 편광현미경의 상부에 장치하고, 시료를 hot stage 상에 놓고 210°C에서 10분간 용융시킨 후 원하는 등온 결정화 온도까지 허용된 최고속도로 냉각하여 그 온도에 도달한 시점을 결정화 개시시간으로 하고 결정화 시간에 따른 구정(spherulite)의 반경 변화를 모니터 상에서 측정 하였다. Hot stage의 온도 보정은 phenacetin으로 하였다.

결과 및 고찰

용융상태에서의 PVDF와 PMMA간의 혼화성. 블렌드된 고분자에 수소결합과 같은 특별한 분자간 상호작용이 존재하여 블렌드물의 IR 스펙트럼에 미세한 차이를 주는 경우에는 고분자 블렌드의 혼화성을 인자분석(factor analysis)으로 평가하는

Table 1. Factor Analysis of FT-IR Spectra of PVDF/PMMA Blend System in the Region of 1500 to 780cm⁻¹ at 180°C

(PVDF/ PMMA)	Eigen- value	Log (Eigenvalue)	RE× 10 ³	IND× 10 ⁴
95/5	9.76670	.989740	59.99	.74
90/10	.220458	-0.656676	15.06	.24
85/15	.008407	-2.075386	9.62	.20
80/20	.002874	-2.541455	6.44	.18
75/25	.000798	-3.097814	5.26	.21
70/30	.000642	-3.192653	3.50	.22
60/40	.000133	-3.875129	3.20	.36
50/50	.000106	-3.973649	2.82	.70
40/60	.000069	-4.163269	2.52	2.52
20/80	.000046	-4.337799	—	—

경우가 많다.^{5, 8} 본 연구에서도 용융상태에서 PVDF와 PMMA의 혼화성을 평가하기 위해 혼합 비율을 달리하여 얻은 블렌드물의 용융상태에서의 IR 스펙트럼을 이용하여 인자분석을 하였다.

인자의 수는 어떤 혼합계 내에 존재하는 순수성분의 갯수를 나타내는 것으로 이성분계에서 IR 스펙트럼에 영향을 주는 두 성분간의 특별한 상호작용이 없으면 인자의 수는 2이어야 하나 특별한 상호작용으로 혼화성을 갖게되면 3이상의 인자의 수가 기대된다. PVDF와 PMMA의 용융상태에서의 상용성 여부를 확인하기 위하여 PMMA 함량을 달리하는 10종의 블렌드 용액을 casting한 후 실험에서 얻은 바와 같이 용매를 제거하였다. Table 1은 각 시료를 IR sample cell 내에서 180°C로 20분간 유지한 후, 그 온도에서 스펙트럼을 측정하여 PVDF와 PMMA의 특성피크가 나타나는 1500~780cm⁻¹ 영역의 흡광도를 인자분석한 결과이다. Table 1의 두번째 열에 고유치(eigenvalue)가 0인 값이 존재하지 않는데, 이것은 측정된 흡광도 내에 오차가 내재하고 있기 때문이다. 그러므로 non-zero eigenvalue를 결정하기 위해서는 오차검정을 거쳐야 하는데 본 연구에서는 Malinowski⁹가 제시한 factor indicator function (IND)을 사용하여 Table 1의 마지막 열에 값을

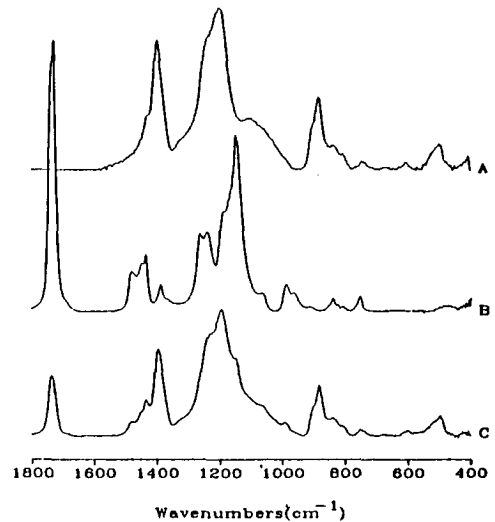


Fig. 1. Absorbance IR spectra of (A) PVDF, (B) PMMA and (C) PVDF/PMMA (80/20) blend at 180°C.

나타내었다.

IND가 최소로 되는 k값이 non-zero eigenvalue의 수 즉 인자의 수와 일치한다. 이때 최소의 IND에 해당하는 값이 4로 나타났다. 만약 PVDF와 PMMA사이에 IR스펙트럼에 변화를 주는 분자간 상호작용이 없다면 인자의 수는 2가 되어야 하나, 인자의 수가 4라는 것은 이들 두 고분자 사이에 특별한 상호작용에 의한 IR스펙트럼 상에 변화가 있음을 말하며, 용융상태에서 상용성이 있음을 의미하는 것이다. 또 PVDF의 특성피크가 주로 나타나는 930~775cm⁻¹ 영역만을 인자분석한 결과에서도 PVDF와 PMMA의 특성피크가 같이 나타나는 1500~780cm⁻¹영역을 인자분석한 결과와 마찬가지로 인자의 수가 4로 나타났다. 이것으로 보아 PMMA가 PVDF의 IR 피크에 변화를 주고 있음을 확실히 알 수 있다.

Fig. 1은 180°C에서의 PVDF, PMMA, PVDF/PMMA (80/20) 블렌드의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이것만으로는 용융상태에서 PVDF와 PMMA간의 특별한 interaction에 관계되는 피크를 찾아내기 어렵다. 그래서 80/20블렌드에서 PMMA의 reference band인 1480cm⁻¹ 피크가

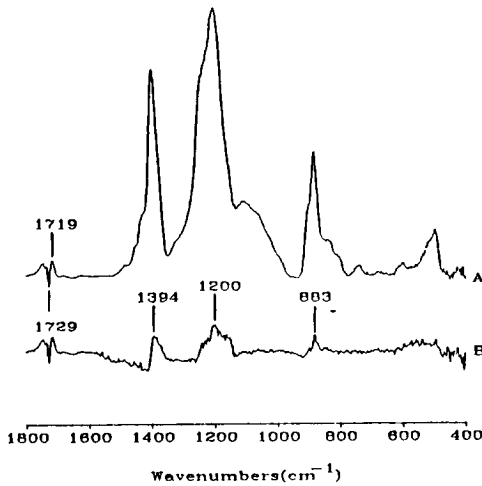


Fig. 2. Difference spectra. (A) Fig. 1C-Fig. 1B, (B) Fig. 2A-Fig. 1A.

baseline이 될 때까지 PMMA스펙트럼을 subtraction하여 얻은 difference 스펙트럼을 Fig. 2의 A에 나타냈다. 여기서 PMMA의 중요특성 band인 C=O 신축진동에 해당되는 1730cm^{-1} 피크가 zero baseline이 되지않고 음의 피크로 되고 장파장쪽인 1719cm^{-1} 에 새로운 피크가 나타났다. 이는 PMMA의 에스테르기가 PVDF의 용융상태에서 PVDF와의 특별한 상호작용에 의하여 에스테르기의 C=O 신축진동이 장파장쪽으로 상당히 이동한 데 기인된다고 볼 수 있다. 이런 특별한 상호작용에 의한 다른 영역의 변화를 보기 위해 Fig. 2A에서 Fig. 1의 PVDF 스펙트럼을 subtraction하여 얻은 것을 Fig. 2의 B에 나타냈다. 바로 이 스펙트럼을 interaction 스펙트럼으로 볼 수 있다. 여기서도 PVDF의 conformation 변화에 민감한 $1400\text{--}800\text{cm}^{-1}$ 영역에서 스펙트럼이 zero baseline으로 되지않고 1394 , 1200 과 883cm^{-1} 에서 뚜렷한 피크를 나타내는 것으로 보아 용융상태에서 PMMA와 PVDF간의 interaction으로 PVDF의 chain conformation에 변화를 일으키고 있음을 알 수 있다.

상온에서의 PVDF와 PMMA간의 혼화성. 상온에서의 결정성 고분자와 비결정성 고분자간의 혼

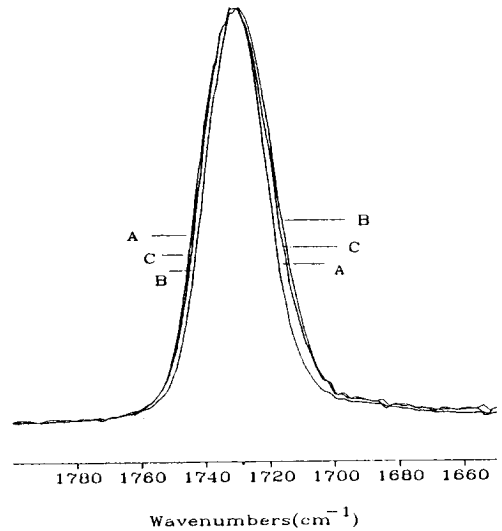


Fig. 3. Absorbance IR spectra of (A) PMMA, (B) 80/20 blend melt-quenched at -80°C and (C) 80/20 blend melt quenched at -80°C and then annealed at 130°C for 24h.

화성을 IR 스펙트럼에 의한 인자분석으로 평가하기는 조금 곤란하다. 그 이유는 상온에서는 결정성 고분자의 결정상, 비결정상, 또는 중간상등이 각각 하나의 인자로 작용하기 때문에 두 고분자간에 혼화성이 없는 경우일지라도 많은 인자 수가 나올 수 있어 혼화성 평가에 어려움을 준다. 특히 PVDF처럼 시료준비에 따라 여러 종류의 결정상을 갖는 경우에는 더욱 더 어려워진다. 따라서 블렌드 및 시료준비 조건에 따른 PMMA의 C=O 신축진동에 대한 IR 흡수스펙트럼의 변화로 두 고분자간의 상호작용을 예상할 수 있을 것으로 본다. Fig. 3은 상온에서의 PMMA, PVDF/PMMA(80/20) 블렌드 시료를 용융상태로부터 -80°C 로 급냉한 시료와 그 시료를 130°C 에서 24시간 열처리한 시료의 C=O 신축진동 피크를 보인 것이다. 블렌드 시료의 피크가 장파장쪽으로 이동함을 알 수 있다. 급냉시료가 열처리 시료보다 이동정도가 크게 나타났다. 이것은 열처리로 결정화도가 증가함에 따른 PMMA와의 상분리가 많아져서 비결정상의

Table 2. Glass Transition Temperature, Equilibrium Melting Point and Crystallinity for the Blends of PVDF/PMMA

PVDF/ PMMA (Wt. ratio)	ϕ Vol. fract- ion of PMMA ^a	T_g (°C) ¹⁸	T_m^o (°C) ^b	ϕ_c (Crystall- inity) ^c
100/0	0	-50	166.68	0.449
95/5	0.07	-40	166.56	0.448
90/10	0.14	-30	166.25	0.443
85/15	0.21	-20	165.75	0.435
80/20	0.27	-10	165.14	0.426
75/25	0.33	0	164.34	0.413
70/30	0.39	8	163.47	0.400
60/40	0.50	24	161.41	0.368
50/50	0.60	40	159.09	0.330

^a $\phi = 1 / [(\rho_1 / \rho_2) (1 / \omega_1 - 1) + 1]$, where ρ_1 is the density of PMMA (1.20g/cm³), ρ_2 is the density of PVDF (1.8g/cm³), and ω_1 is the weight fraction of PMMA.

^b Quadratic regression values using experimental values obtained from Hoffman Weeks plot.

^c Quadratic regression values experimental values obtained from $\Delta h_f / \Delta h_{p,f} / \text{Wt. fraction of PVDF}$, where Δh_f is the measured heat of fusion (cal/g) of blend and $\Delta h_{p,f}$ is the heat of fusion of the perfect crystal of PVDF (24.44 cal/g).

PMMA 영역내에 비결정상의 PVDF가 감소한 것에 기인한다고 볼 수 있다. 이로 미루어 보아 PVDF의 유리전이온도($T_g = -50^\circ\text{C}$)보다 훨씬 높은 유리전이 온도를 갖는 PMMA($T_g = 90^\circ\text{C}$)임에도 불구하고 상온에서 PVDF의 비결정상과 좋은 혼화성을 갖는다고 볼 수 있다.

평형용점 측정 및 용점강하. 결정성 고분자와 비결정성 고분자의 블렌드에서 두 고분자가 혼화성을 가지면 일반적으로 결정성 고분자의 용점이 저하하는 것으로 되어있고, 이 용점강하 현상으로부터 두 고분자간의 상호작용을 정량적으로 평가할 수 있다.¹⁰ 본 연구에서는 DSC를 사용하여 다양한 온도에서 3시간 용융결정화한 시료의 용융점을 구한 후 평형용점을 구하기 위하여 Hoffman-Weeks plot을 이용하였다.¹¹

Table 2에 블렌드율에 따른 평형용점을 나타냈으며 PMMA의 함량이 증가할수록 평형용점이

감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 평형용점의 저하는 결정성 고분자와 용융상태에서 혼화성이 있는 비결정성 고분자와의 블렌드에서 공통적으로 나타나는 현상으로서, 평형용점의 저하로부터 두 고분자간의 혼화성을 정량적으로 평가하는 경우 interaction energy density, B나 interaction parameter, χ_{12} 를 이용하는 경우가 많다. Nish와 Wang은 다음과 같은 용점강하식으로 부터 PVDF와 PMMA간의 interaction을 보다 정량적으로 평가 하였다.¹⁰

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} = \frac{BV_{2u}}{\Delta H_{2u}} - \frac{\phi_1^2}{T_m} \chi_{12} = \frac{BV_{1u}}{RT}$$

여기서 T_m^o 는 PVDF의 평형용점, T_m 은 블렌드의 평형용점, V_{1u} 는 PMMA의 반복단위의 몰부피(84.9 cm³/mole), V_{2u} 는 PVDF의 반복단위의 몰부피(36.4cm³/mole), ΔH_{2u} 는 PVDF의 반복단위의 용융열(1.6Kcal/mole), R은 기체상수(1.986cal/mole.K), χ_{12} 는 PVDF와 PMMA간의 interaction parameter, B는 두 고분자간의 interaction energy density(cal/cm³)이다.

이때 위 식은 다음과 같이 변형될 수 있다.

$$\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} \right) = - \frac{BV_{2u}}{\Delta H_{2u}} \frac{\phi_1}{T_m}$$

실제로 실험데이터를 위 식에 넣어 얻어지는 기울기로부터 B를 계산한 결과 $B = -2.108 \text{ cal / (cm}^3 \text{ of PMMA)}$ 이었으며 이 값으로부터 χ_{12} 를 계산한 결과 160°C 에서 -0.208 로 계산되었다. 이것은 Nishi와 Wang이 구한 -0.295 와 비슷한 값으로서, χ_{12} 가 제법 큰 음의 값을 갖게 됨에 따라 용융상태에서 PVDF와 PMMA간의 혼화성이 입증되었다. Table 2에 PMMA함량에 따른 블렌드의 유리전이 온도, 평형용점, 결정화도를 나타냈다. 이때 유리전이 온도는 실험적으로 구하기가 어려워 문헌치¹⁰를 사용하였다. Table 2에서 PMMA의 함량이 증가할수록 결정화도가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 비결정성 고분

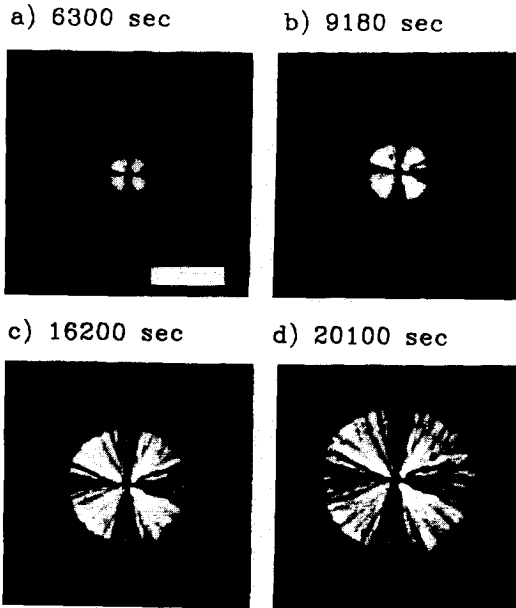


Fig. 4. Spherulites grown in PVDF at 153°C for different time periods. White bar in (a) corresponds to a length of 50 μm .

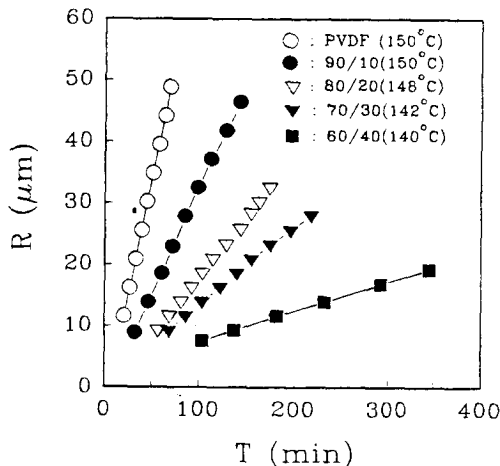


Fig. 5. Changes in radius of spherulite as a function of crystallization time for PVDF and its blends at various temperatures.

자인 PMMA가 용융상태에서의 혼화성으로 인해 PVDF의 전체적인 결정화도에 영향을 주고 있음을

알 수 있다.

PMMA가 PVDF의 결정화 속도에 미치는 영향. 일반적으로 고분자의 결정화 속도의 측정은 DSC상에서 많이 행하나 degree of undercooling이 작아서 결정화속도가 느린 경우의 등온결정화거동을 DSC에서 측정하기에는 단위시간당 발열량이 너무 작아 측정하기 곤란하므로 본 실험에서는 편광현미경을 사용하여 등온 결정화에 따른 구정의 방사상 방향으로의 성장 속도를 monitor상에서 실측하여 결정의 성장속도, G 를 구하였다. Fig. 4는 PVDF를 153°C에서 등온 결정화 시킨 경우 시간의 경과에 따른 구상결정의 성장과정을 나타낸 것이고, Fig. 5는 PVDF와 각 블렌드의 결정화시간에 따른 구정의 크기를 plot하여 나타낸 것이다. 이때 결정화 초기 단계에서의 구정의 성장속도와 결정화 종결단계에서의 구정의 성장속도가 거의 일정 하였는데 이것은 결정핵이 생성되어 결정이 성장하기 시작하면 결정의 성장계면에서 비결정성 고분자인 PMMA가 결정의 성장속도에는 커다란 영향을 주지 못함을 의미하며 이것은 이전의 보고^{12,13}에서와 같은 결과를 보이고 있다. 즉 용융상태에서 PMMA의 농도가 PVDF의 결정화속도에 영향을 미치게 되는데, 만일 PVDF의 결정핵으로 부터 결정이 성장하면서 결정영역 밖으로 밀려난 PMMA가 결정 주변의 농도를 변화 시키는 경우 결정화가 진행됨에 따라 결정 주위의 PMMA 농도가 증가하여 결정화가 진행 될수록 결정화속도의 저하를 가져오게 되어야하나 두 고분자의 혼화성으로 인하여 결정 성장에 따른 PMMA의 농도변화가 거의 없는 것으로 보인다. 즉 결정이 성장함에 따라 PMMA가 결정밖으로 완전히 밀려나는 것이 아니라 결정의 라멜라 사이에 PMMA가 혼재한 형태로 결정이 성장하게 되는 것으로 보이며 실제로 PMMA가 증가할수록 결정의 형태는 뚜렷한 구상 형태가 아닌 결정의 성장계면이 툇나 형태의 불완전한 구상 형태로 성장하는 것을 볼 수 있었다. 또 PMMA의 함량이 증가 할수록 라멜라의 폭이 작아지고 두께가 얇아진다는 이전의 보고^{2,14}와

같이 생성된 결정의 전체적인 크기가 작아지는 것을 볼 수 있었다.

이상과 같은 결정화거동의 해석을 위하여서는 결정화속도를 지배하는 중요한 두 요인인 diffusion 효과와 nucleation효과를 조사하여야 한다.

Turnbull-Fisher에 따르면 구상결정의 방사상방향으로의 성장속도 G 는 다음과 같이 표시된다.¹⁵

$$G = \text{Constant} \cdot \exp[-(\Delta G\eta + \Delta G^*)/RT]$$

여기서 $\Delta G\eta$ 는 비결정영역에 있는 분자쇄가 결정 영역으로의 확산에 따른 활성화자유에너지, ΔG^* 는 임계크기의 결정핵으로 성장하는데 따른 활성화자유에너지, R 은 기체상수(1.986cal/mole K)이다.

그런데 본 실험에서와 같이 블렌드인 경우 Turnbull-Fisher식에 근거한 구상결정의 방사상방향의 성장속도(G)는 다음 식으로 표현된다.¹⁶

$$G = \phi_2 \Delta G_0 \exp[-\Delta G\eta/RT] \exp[-G^*/kT]$$

여기서 ϕ_2 는 PVDF의 부피분율, G_0 는 상수, R 은 기체상수, k 는 Boltzmann상수($1.38 \times 10^{-16}\text{erg/K}$)이다.

윗 식에서 $\Delta G\eta/RT$ 는 WLF식의 형태인

$$\Delta G\eta/RT = C_1 / R(C_2 + T_c - T_g)$$

으로 표시가능하며 이때 C_1 (4120cal/mole)과 C_2 (51.6 K)는 상수이고 T 는 결정화 온도이다. 이 식에서 보면 T_g 가 상승함에 따라 $\Delta G\eta/RT$ 의 값은 증가하여 결정화속도는 감소하게 된다. 따라서 Table 2에 나타난 T_g 의 결과에서 보듯이 PMMA가 증가함에 따라 T_g 가 증가함으로써 PMMA는 결정화속도를 지연시키는 효과를 갖게 된다. 또 Boon과 Azcue¹²에 따르면 블렌드의 2차원적인 chain-folded lamella nucleation에서 ΔG^* 는 다음 식으로 주어진다.

$$\Delta G^* = \frac{4b_0 i \sigma_e T_m}{\Delta H_f \Delta T} - \frac{2i \sigma k T_m T_c}{b_0 \Delta H_f \Delta T} \ln \phi_2$$

여기서 식 오른편의 2번째 항은 블렌드의 entropy에 대한 기여도이며, T_m 은 블렌드의 평형융점(K), T_c 는 결정화온도(K), ΔT 는 degree of undercooling(K), b_0 는 PVDF의 단분자층의 두께($4.45\text{ \AA}$), k 는 Boltzmann상수, σ 와 σ_e 는 각각 결정핵의 side surface와 end surface의 표면자유에너지이고, ΔH_f 는 PVDF의 단위부피당 용융열($1.986 \times 10^9\text{erg/cm}^3$), i 는 crystallization regime에 따른 상수로서 regime(I)과 regime(III)에서는 1이고 regime(II)인 경우는 0.5의 값을 갖는다.

이와 같이 혼합성이 있는 블렌드 시료의 결정화거동은 몇가지 요인에 의해서 결정성 고분자가 단독으로 존재하는 경우와는 많이 다르다. 왜냐하면 혼합열과 혼합엔트로피가 임계크기의 핵을 생성하기에 필요한 자유에너지(ΔG^*)에 변화를 줄 수 있고 혼합물의 유리전이온도의 변화로 결정화가 가능한 세그먼트의 결정계면으로의 확산에 관계하는 활성화 자유에너지가 변화하기 때문이다.

위의 식들을 조합하면 다음과 같은 결정화 속도식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \log G - \log \phi_2 + \frac{C_1}{2.3R(C_2 + T_c - T_g)} - \frac{0.2iT_m \log \phi_2}{\Delta T} \\ = \alpha = \log G_0 - \frac{4ib_0 \sigma \sigma_e T_m}{2.3k(\Delta H_f) \cdot \Delta T T_c} \end{aligned}$$

이때 α 를 $1/(T_c \Delta T)$ 에 대하여 plot하면 그 기울기로 부터 결정화온도와는 무관한 nucleation parameter K_g 를 구할 수 있다.

$$K_g = 4i \sigma \sigma_e T_m / (\Delta H_f k)$$

용융상태로부터 등온결정화할 경우 결정의 성장방식은 크게 regime(I), regime(II), regime(III)로 나눌 수 있는데, regime(I)은 nucleation 속도보다 핵으로부터의 결정의 성장이 빠르게 일어나기 때문에 일단 임계크기의 핵이 생성되지만 하면 핵이 생성된 면에서의 결정의 성장이 순식간에 완결되는 경우이고, regime(II)는 nucleation속도와

Table 3. Values of K_g , $\sigma\sigma_e$, σ_e and q from Data Analysis

PVDF/ PMMA	ϕ_2	$K_g \times 10^5$, K^2	$\sigma\sigma_e$, erg^2/cm^4	σ_e , erg/cm^2	q , Kcal/ mole of folds
100/0	1	0.487	431.0	34.9	2.43
95/5	0.927	0.494	346.4	35.5	2.47
90/10	0.857	0.500	350.2	35.9	2.50
85/15	0.790	0.527	369.7	37.9	2.63
80/20	0.730	0.530	372.2	38.1	2.65
75/25	0.667	0.498	350.0	35.9	2.50
70/30	0.600	0.467	329.1	33.7	2.34
60/40	0.500	0.409	289.6	29.7	2.06

결정의 성장속도가 비슷하여 먼저 생긴 임계크기의 결정핵이 생성된 면에서의 결정의 성장이 완결되기 전에 새롭게 생성된 결정면에 또 다른 핵생성과 결정성장이 일어나는 경우이며, regime(III)는 nucleation속도가 결정성장 속도보다 빠른 경우로 핵만 주로 생기고 결정의 성장이 별로 일어나지 못하여 빗살형태의 결정을 갖는 경우이다. 본 실험에서는 PVDF와 이의 블렌드가 어떤 결정화 거동을 하는지 알아 보기 위하여 다음과 같은 Lauritzen의 Z test를 하였다.¹³

$$Z \approx 10^3 (L/2a_0)^2 \exp(-X/(T\Delta T))$$

이때 L 은 결정화가 일어날 때의 lamella의 폭이고 a_0 는 PVDF의 단분자쇄의 폭(5.43 Å)이다. 만약 X 대신 K_g 를 넣어서 $Z \leq 0.01$ 을 만족하면 regime(I) kinetics이고 X 대신 $2K_g$ 를 넣어서 $Z \geq 1$ 이면 regime(II) kinetics이며 $Z \leq 0.1$ 을 만족하면 regime(III) kinetics이다. regime(I), regime(III) kinetics인 경우 i 값이 1이 되고 regime(II) kinetics인 경우 i 값이 0.5가 된다.

윗 식에 근거하여 Z test를 한 결과 regime(I)의 경우 라멜라의 폭 L 의 범위가 0 Å에서 4 Å의 값을 나타내고 regime(III)의 경우 L 의 범위가 5 Å에서 수백 Å의 범위를 나타냈다. 이 값은 실제적으로 적절한 값이 아니다. 반면 regime(II)의 경우 L 값은 수십 Å에서 수천 Å의 값을 나타냈

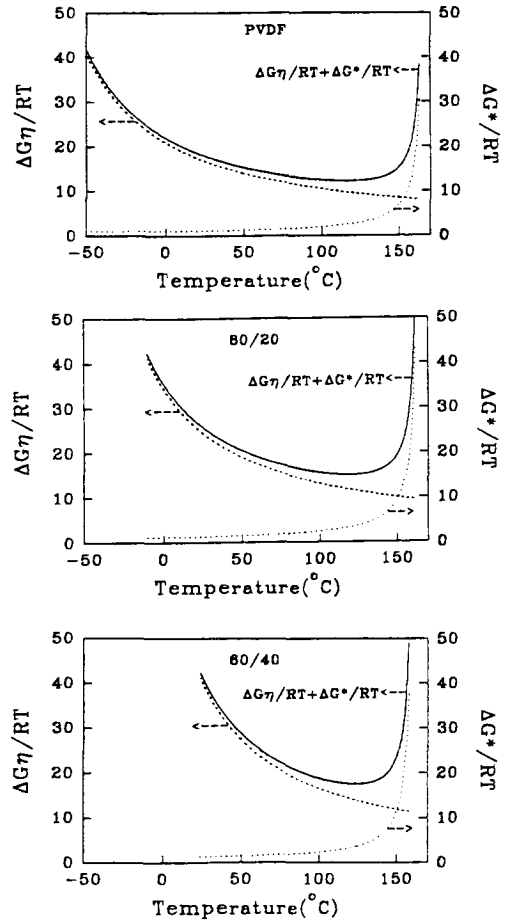


Fig 6. Variations of $\Delta G^*/RT$, $\Delta G\eta/RT$ and $(\Delta G^* + \Delta G\eta)/RT$ as a function of crystallization temperature.

으므로 모든 블렌드에서 regime(II) kinetics를 하는 것을 알 수 있으며, regime(II) kinetics를 적용시켜 $\sigma\sigma_e$ 를 구하여 Table 3에 나타냈다.

한편 σ 가 블렌드인 경우와 단일 결정고분자인 경우와 동일하다고 볼 수 있으므로 σ 는 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.¹³

$$\sigma = 0.1(\Delta H_f) (a_0 b_0)^{1/2}$$

이 식으로 계산한 PVDF의 σ 값은 9.76 erg/cm²이며 이로부터 σ_e 값을 구해낼 수 있다. 또 결정생성시 분자쇄의 folding에 필요한 에너지 q 는 다음식

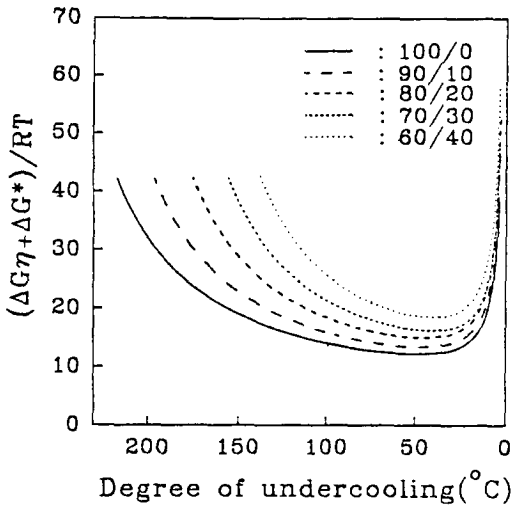


Fig. 7. Variations of $(\Delta G^* + \Delta G\eta)/RT$ as a function of degree of undercooling for PVDF and PVDF/PMMA blends.

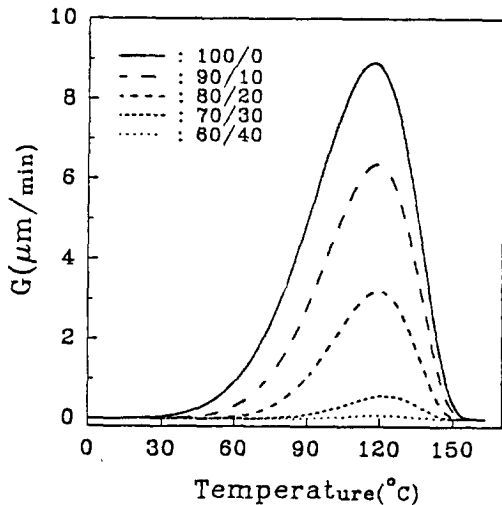


Fig. 8. Spherulitic growth rate vs. crystallization temperature as a function of volume fraction of PMMA.

으로 부터 구할 수 있다.

$$q = 2a_0 b_0 \sigma_e$$

이 값의 크기로 분자쇄의 rotation에 따른 ener-

gy barrier의 크기를 예상할 수 있다. 본 시료의 q 의 값은 Nish와 Wang의 PVDF의 결과($q = 3.31 \text{ Kcal/mole}$)보다는 약간 작은 값을 보이고 있다.

Fig. 6은 PVDF와 PVDF/PMMA 블렌드의 결정화속도에 관여하는 두가지 요인인 diffusion효과와 nucleation효과를 계산하여 결정화온도에 대하여 나타낸 것이다. 그림에서 보면 PMMA함량 증가에 따른 T_g 의 상승 및 T_m 의 감소로 인하여 T_g 와 T_m 사이의 결정화가능 영역이 작아지게 되는 것을 볼 수 있다. 또 모든 경우에 결정화온도의 증가에 따라 $\Delta G\eta/RT$ 값은 급격한 감소를 보이고 있다. 이것은 결정화온도가 증가 할수록 diffusion에 필요한 에너지가 작아지게 되어 diffusion이 쉽게 일어나게 됨을 의미한다. 반면에 결정화 온도의 증가에 따라 $\Delta G^*/RT$ 의 값은 거의 일정한 값을 가지다가 100°C 전후에서 급격한 증가를 보이고 있는데 이것은 결정화 온도가 증가할수록 결정으로 임계크기의 핵생성에 필요한 에너지가 커지게 되어 핵생성이 어려워 지게 됨을 의미한다. 그런데 실제로 결정화속도에 영향을 주는 요인은 $(\Delta G\eta + G^*)/RT$ 값으로 그림에서 보면 결정화 온도가 증가함에 따라 $\Delta G\eta/RT$ 의 감소에 의해 $(\Delta G\eta + G^*)/RT$ 값은 감소 하다가 120°C 근처에서 G^*/RT 의 급격한 증가로 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 이때 $(\Delta G\eta + \Delta G^*)/RT$ 값이 최소가 되는 곳에서 결정화에 필요한 에너지가 가장 작아 결정화 속도가 가장 빨라지게 된다.

Fig.7은 각 블렌드의 $(\Delta G\eta + \Delta G^*)/RT$ 값을 동일 degree of undercooling에 대하여 나타낸 것이다. 이 값이 클수록 결정화가 진행 되는데 필요한 에너지가 커져서 결정화속도가 늦어지게 되는데 동일 degree of undercooling에서 블렌드율이 커질수록 $(\Delta G\eta + \Delta G^*)/RT$ 값이 커짐을 볼 수 있다. 이것은 실험결과와 일치하는 것으로 본 실험은 130°C 에서 155°C 사이의 온도구간에서 하였고 이 온도구간은 degree of undercooling이 $10 \sim 30$ 사

이로 모든 실험은 결정화온도가 증가 할수록 ($\Delta G\eta + \Delta G^*$)/RT 값이 증가하는 부분에서 행하여졌으므로 모든 실험 구간에서 결정화온도의 증가에 따라 결정화속도가 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 이전의 vinylidene fluoride/trifluoroethylene (VDF/TrFE) copolymer와 PMMA의 블렌드실험에서($\Delta G\eta + \Delta G^*$)/RT 값의 증가로 인하여 VDF/TrFE copolymer의 결정화속도가 감소되고 큐리전이 온도가 높아 진다는 결과^{17,18} 와 일치하는 것이다. Fig. 8은 앞에서 구한 ($\Delta G\eta + \Delta G^*$)/RT 값을 사용하여 블렌드의 결정화 속도식에 의하여 T_g 에서 T_m 까지의 구간에서 결정화 속도를 구하여 나타낸 것이다. 그림에서 보면 블렌드율이 증가할수록 결정화 가능영역이 작아지고 결정화 속도가 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있다. 따라서 PVDF/PMMA 블렌드를 그다지 빠르지 않은 속도로 냉각하는 경우 일지라도 PVDF를 급냉하는 효과를 줄 수 있을 것으로 기대된다. 이와 같은 급냉효과가 PVDF의 결정구조에 미치는 영향에 대한 연구는 추후 발표할 예정이다.

결 론

PVDF/PMMA 블렌드의 용융상태에서의 IR스펙트럼을 이용한 인자분석과 digital subtraction으로 부터 PVDF와 PMMA간에는 특별한 상호작용이 있음을 알 수 있었다. 또 DSC 열분석 결과 PMMA의 함량증가에 따른 융점강화 및 결정화도의 감소가 관찰 되었고 이 융점강화 현상으로부터 두 고분자의 혼화성을 정량적으로 평가해 본 결과 interaction energy density, B가 $-2.108\text{cal}/(\text{cm}^3 \text{ of PMMA})$ 로 계산 되었으며, 이 값으로부터 χ_{12} 는 160°C 에서 -0.208 로 계산되었다. 편광 현미경 상에서 hot stage를 이용한 등온 결정화 실험결과 PMMA의 함량이 증가 할수록 블렌드의 결정화속도가 현저히 감소 하였다. 이것은 PMMA의 함량이 증가함에 따른 유리전이 온도의 상승, 평형융점

의 저하 및 $\sigma\sigma_e$ 값의 증가에 기인한 것이다.

감사의 글 : 이 논문은 1991년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성)과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다. 연구비를 지원하여 주신 학술진흥재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. A. Bachman, W. L. Gordon, S. Weinhold, and J. B. Lando, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5095 (1980).
2. D. Yang and E. L. Thomas, *J. Matter. Sci. Lett.*, **6**, 593 (1987).
3. C. Leonard, J. L. Halary, L. Monnerie, D. Broussoux, B. Servet, and F. Micheron, *Polym. Communications*, **24**, 110 (1983).
4. A. K. Nandi and L. Mandelkern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **29**, 1287 (1991).
5. C. Leonard, J. L. Halary, and L. Monnerie, *Macromolecules*, **21**, 2988 (1988).
6. C. C. Hsu and P. H. Geil, *J. Appl. Phys.*, **56**, 2404 (1984).
7. T. S. Chow, *Macromolecules*, **23**, 333 (1990).
8. J. L. Koenig and M. J. M. T. Rodriguez, *Appl. Spectrosc.*, **35**, 543 (1981).
9. E. R. Malinowski, *Anal. Chem.*, **49**, 606 and 612 (1977).
10. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
11. J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, **66**, 13 (1962).
12. J. Boon and J. M. Azcue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **6**, 885, (1968).
13. T. T. Wang and T. Nish, *Macromolecules*, **10**, 421 (1977).
14. W. M. Prest, Jr. and D. J. Luca, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5042 (1978).
15. D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949).
16. L. Goulet and Prudhomme, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 2329 (1990).
17. K. J. Kim, G. B. Kim, and S. H. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 7 (1993).
18. K. J. Kim and G. B. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1781 (1993).