

전지용 고성능 Poly(vinylidene fluoride)계 불소수지 중합연구 (I)

조성무[†] · 이화섭 · 오현주* · 박 성* · 안병성* · 박진유*

한국과학기술연구원, 고분자 하이브리드연구센터, *CFC 대체연구센터
(1999년 8월 18일 접수)

A Study on Polymerization of PVDF Based Fluoropolymers with High Performance for Battery (I)

Seong Mu Jo[†], Wha Seop Lee, Hyun Ju Oh*, Seong Park*, Byoung Sung Ahn*, and Kun You Park*

Polymer Hybrid Research Center, *CFC Alternatives Research Center, Korea Institute of Science & Technology,
P.O.Box 131 Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

[†]e-mail : smjo@kistmail.kist.re.kr

(Received August 18, 1999)

요약: Di-*t*-butyl peroxide (DTBP)를 개시제로 사용하여 제조된 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)는 고온중합 특성 때문에 결정화도와 용점이 낮고, head-to-head 반전 함량이 높았다. 결정구조는 α -형 (Phase II)이었으며, 비극성 말단기가 중합체에 도입되었기 때문에 열화학적 안정성은 좋았다. Ammonium peroxodisulfate (APS)를 사용하여 제조된 PVDF는 저온중합 특성 때문에 용점과 결정화도가 높고 head-to-head 반전 함량이 낮았다. 결정구조는 β -형 (Phase I)의 함량이 높았으며, 중합온도가 높을수록 α -형의 함량이 증가하였다. 그러나, 낮은 head-to-head 반전 함량 및 극성 말단기 때문에 열화학적 안정성은 매우 열악하였다.

ABSTRACT: Poly(vinylidene fluoride)s(PVDFs), which were polymerized by di-*t*-butyl peroxide (DTBP), an initiator, at high temperature, showed low melting temperature, low crystallinity, and high contents of head-to-head inversion. The main crystal structure was α -form (Phase II) and it showed good thermochemical stability due to their nonpolar end group. PVDF by ammonium peroxodisulfate (APS) showed higher melting temperature, higher crystallinity, and lower contents of head-to-head inversion than those by DTBP. The main crystal structures were β -form (Phase I), but the content of α -form increased at high polymerization temperature. It also showed poor thermochemical stability because of their polar end group and low contents of head-to-head inversion.

Keywords: poly(vinylidene fluoride), DTBP, APS, end group, thermochemical stability.

서 론

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)계 불소수지는 우수한 물성, 가스나 액체에 대한 낮은 투과도, 내부식성, 내열성, 내후성, 내약품성 및 고순도의 특성을 지닌 고분자이며, 쉽게 용융 가공을 할 수 있다. 따라서, 화학장치산업, 초정정 반도체 산업용, 고순도 공정, 코팅 재료 및 전선 피복재 분야 등 그 용도가

매우 다양하다. 또한, 최근에 들어 여러 화학전지 제조에도 중요하게 사용되고 있다. PVDF는 결합제가 갖추어야 하는 요구조건들을 거의 만족하므로 지금은 2차 전지 전극 제조에 가장 보편적으로 사용되고 있다. 또한, 리튬 금속에 대하여 0~5 volt에서 전기 화학적 안정성과 내산화성 및 고순도의 특성을 지니므로 리튬 옥시할라이드 전지의 제조에 매우 적합한 재료로 인식되고 있다. 그리고, 우수한 가공성과 기계

적 특성을 지니므로 다공성 박막의 제조가 가능하여 전해질의 유동성을 갖는 고체 전해질막이나 격리막 등 전지의 핵심부품에 중요하게 이용되고 있다.¹

PVDF계 불소수지의 상업적 생산공정은 자유 라디칼 개시제에 의한 유화 및 현탁중합법이 사용되고 있다. 현탁중합에 의한 PVDF계 중합체는 100~300 마이크론의 입자 특성을 지니므로 취급이 용이하고 보다 고순도이므로 초순수나 초순도 약품 저장용 기용으로 유리하다. 그러나, 물탕에서는 큰 구멍을 형성하는 결함을 지니고 있다. 유화중합에서는 현탁중합보다 작은 입자의 중합체가 제조되지만, 불소계 유화제 및 중합물을 침전시키기 위하여 사용되는 무기염을 불완전하게 제거하면 무시할 수 없는 결함을 지닐 수 있다. 용액중합이나 방사선에 의한 PVDF의 중합도 가능하다. 극성용매에서의 방사선 중합은 β -형 결정구조를 갖는 중합체를 형성하고,² 비극성 용매나 기체상에서의 중합은 α -형 결정구조를 형성시키는 것으로 알려지고 있다.³ 그러나, 가교결합, 가지화, 불포화 등의 부반응들이 일어나기 때문에 상업적으로는 이용되지 못하고 있다. 자유 라디칼 개시제에 의한 유화 및 현탁중합에서는 주로 α -형 결정구조의 중합체가 얻어지지만 중합조건과 결정구조에 대하여는 잘 알려지지 않고 있다.

PVDF의 유화중합을 위한 자유 라디칼 개시제인 di-*t*-butyl peroxide (DTBP)는 일반적으로 120~130 °C에서 사용되며 높은 수율로 고분자가 제조된다.⁴ PVDF 중합에 있어 head-to-head (H-H) 반전합량은 중합온도와 밀접한 영향이 있는 것으로 알려지고 있다.⁵ DTBP 개시제를 사용한 중합의 경우 높은 중합온도 때문에 중합물의 결정화도가 낮으며 H-H 반전, 가지화 구조 및 마이크로 젤 형성 등 구조적 결함 정도가 높아 기계적 특성이 만족스럽지 못한 것으로 알려지고 있다.⁶⁻⁸ 한편, di-isopropyl peroxydicarbonate (IPP) 개시제는 65-85 °C에서 사용되며 반응시간도 6시간 이내이다. 따라서, 중합온도가 낮기 때문에 중합물의 구조적 결함이 적고 결정화도가 높아 기계적 특성이 보다 우수하지만, 자기촉진분해온도가 약 10 °C이므로 낮은 온도에서도 폭발성이 있는 등 지극히 위험한 개시제이다.⁶ Ammonium peroxydisulfate (APS) 개시제는 70~90 °C에서 사용되나, 고분자 사슬에 극성 말단기 ($-\text{COO}^-$, OSO_3^- ,

$-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COF}$, $-\text{CONH}_2$)를 형성하게 되므로, 이들의 반응성과 관련하여 열화학 안정성 감소, 가교시스템과의 반응에 의한 조기가교 현상 및 가공성 악화를 야기한다. 따라서, UV나 플루오로알킬 라디칼을 사용하여 극성 말단기가 없는 중합체를 제조하는 방법이 제안되었다.^{9,10}

자유 라디칼 중합에서 분자량을 제어하기 위하여 사슬이동제 (CTA)를 사용한다. 중합반응에서 성장종 (growing radical species)은 CTA와 반응하여 종결되나, CTA는 라디칼로 바뀌어 새로운 중합반응을 개시하게 된다. 그러나, 불소 단량체의 중합에서 일반적으로 사용되는 CTA는 성장종의 반응을 종결시키나, 자신은 새로운 중합반응을 즉각적으로 개시하지 못하므로 중합반응이 일반적으로 느리다. CTA가 분자량 조절과 함께 고분자쇄에 반응성 말단기를 발생시킨다면 이것은 분자쇄 확장 및 가교반응에 이용될 수 있으며, 2 이하의 좁은 분자량 분포 (M_w/M_n)를 유도함으로써 같은 점도에서 보다 우수한 물성을 갖는 중합체를 제조할 수 있다. 한편, 요오드 말단기는 요오드 이동 중합 반응기구에 의한 "리빙" 라디칼 중합반응이 유도되므로 불소 단량체의 중합에서 매우 중요한 반응성 말단기이다.¹¹

위와 같이 개시제는 고분자의 말단기에 도입되기 때문에 최종 고분자의 열화학적 안정성에 많은 영향을 주고, 개시제의 종류 및 중합온도도 중합체의 물리화학적 특성에 큰 영향을 주고 있다. 현재, PVDF계 불소수지는 상업화되어 있으며 사용 목적에 적합한 고성능 제품을 제조하기 위한 수 많은 특허들이 최근에도 제안되고 있으나, 이들에 대한 자세한 연구 결과는 발표되지 않고 있다. 따라서, 본 연구에서는 전지재료로 적합한 PVDF계 불소수지를 제조하기 위하여 비극성 말단기를 갖는 중합체를 생성할 수 있는 개시제인 DTBP와 극성 말단기를 갖는 중합체를 생성할 수 있는 개시제인 APS를 사용하여 중합특성 및 중합체 특성을 비교 조사하였다.

실 험

시 약. 유화중합에 사용된 물은 1차 증류수를 Corning사의 MEGA-PURE로 정수하여 얻은 4.7 M Ω 정도의 비저항을 갖는 탈이온수가 사용되었다.

불화 유화제는 3M사의 ammonium perfluoroalkyl carboxylate (FC-143)를 사용하였으며, 개시제인 APS와 DTBP는 정제 없이 사용하였다. 그리고 안정제는 Merck사 제품의 파라핀 오일 (C 20-25)을 사용하였다. Hexafluoropropene (HFP) (99%)은 Fluorochem 사 제품을 그대로 사용하였다. 본 연구에서 제조된 중합체와 특성을 서로 비교를 위하여 상용화된 PVDF 수지로 Kynar 2850 (Elf Atochem Co.), Kynar 760 (Elf Atochem Co.) 및 Polyscience PVDF (cat. 6095, Polyscience Co.)를 사용하였다.

VDF 제조 및 정제. 본 실험에 사용된 vinylidene fluoride (VDF)는 본 연구실에서 1-chloro-1,1-difluoroethane을 열분해한 후, 99.98% 이상의 고순도로 정제하여 사용하였다. 열분해 후 산 및 수분을 제거한 열분해 생성가스의 정제는 직경 2인치, 높이 4 m의 충전칼럼 (1/4 inch SUS-316 Raschig ring packing)으로 구성된 증류탑을 사용하였다. 증류탑에는 20 L 용기에 2 kw 용량의 전기히터를 갖춘 보일러와 -40 °C까지 온도를 낮출 수 있도록 설계한 R-22 직접 냉각방식의 용축기가 설치되어 있다. 열분해 생성가스를 증류탑에 투입하여 회분식으로 정제하였다. 탑에서 비점순서에 따라 질소, VDF, CH_2CClF 등의 순서로 배출되므로, 순수한 VDF를 얻기 위해서 질소가 제거된 후 포집하기 시작하여 CH_2CClF 가 배출되기 전에 포집을 마쳤다. 이렇게 포집한 VDF의 순도는 GC 분석 (HP 5890+, Poraplot-Q, 0.32 mm/25 m 칼럼, FID 검출기)에 의해 결정하였다.

중합반응. 중합은 자석 교반기가 부착된 1 L 용량의 Parr 고압 반응기를 사용하였으며 교반 회전수는 300 rpm으로 하였고 온도는 ± 0.5 °C 이내로 유지하였다. 반응기에 500 mL의 탈이온수와 소정량의 개시제, FC-143 및 파라핀 오일을 넣고 진공과 알곤 가스 충전을 수 회 반복하여 반응기내의 잔존된 산소를 제거하였다. 반응기에 단량체인 VDF 가스를 충전한 후 반응기의 온도를 소정의 온도로 승온하여 중합을 개시하였다. 이때, 단량체인 VDF를 반응기에 공급함에 있어 1) 중합반응이 개시된 후 반응기의 내부압력이 일정 수준이하로 강하되면 추가로 VDF를 주입하는 증가식 공급과 2) line regulator를 사용하여 반응기의 내부압력을 항상 일정하게 유지시키는 연속

식 공급 방식을 사용하였다. 반응이 끝나면, 반응기의 온도를 실온으로 냉각시키고 미반응 단량체를 제거한 후 중합물을 회수하여 건조하였다.

분석. 제조된 고분자의 DSC 분석은 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 300 °C까지 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포는 Waters styragel GPC 칼럼 3개 (HR2, HR4, HR5E)를 직렬로 연결한 후, *N,N'*-dimethylacetamide (DMAc)/0.05 M LiNO_3 를 용리액으로 사용하여 70 °C에서 측정하였다. 또한, polystyrene을 기준으로 사용하였다. 시료의 X선 회절곡선은 XRD 6000을 사용하여 얻었다. ^{19}F -NMR 및 ^1H -NMR 스펙트럼은 Varian UNITY plus-600를 사용하여 얻었다.

결과 및 고찰

비극성 말단기가 도입되는 DTBP와 극성 말단기가 도입되는 APS를 개시제로 사용하는 중합반응을 실시하였다. 중합조건 및 결과는 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 단량체인 VDF를 반응기에 공급함에 있어 1) 반응이 진행됨에 따라 반응기 내부압력이 일정 수준 이하로 강하되면 VDF를 추가로 공급하는 증가식 공급과 2) 내부압력을 항상 일정하게 유지시키는 연속식 공급을 비교하였다.

DTBP 개시제를 사용하는 에멀전 중합은 115, 120 및 125 °C에서 각각 실시하였으며, 증가식 공급에 의한 중합방법에서는 에멀전 상태로 PVDF 중합체가 안정되게 얻어졌다 (DTBP-1,2 및 DTBP-5, 6). 반면에, 연속식 공급에 의한 중합은 반응속도가 증가식 공급보다 훨씬 빠르게 진행되었으나, 반응시작 후 1~2시간부터 중합체가 교반기에 덩어리로 뭉치면서 교반이 중단되어 중합을 지속할 수 없었다. 반응온도 및 단량체 압력을 저하시켜서 반응속도를 낮추어도 이러한 현상을 개선되지 않았다 (DTBP-3). 그러나, DTBP-4에서와 같이 CTA로 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5$ 를 첨가하여 반응 초기부터 중합을 제어할 때는 중합체가 덩어리를 형성하지 않고 에멀전 상태로 얻어졌다. CTA로 퍼플루오로알킬 요오드를 사용하게 되면 중합반응계는 요오드 이동반응기구에 의한 "리빙" 라디칼 중합이 진행된다. 리빙 라디칼 중합에서는 성장중 라디칼 (활성종)과 요오드로 말단기 (휴면종)

Table 1. The Results of Emulsion Polymerization of Vinylidene Fluoride (VDF) by Using DTBP Initiator

polymer	DTBP (g)	temp. (°C)	time (min)	VDF (psi)	yield (g)	T_m (1st) (°C)	GPC (DMAc/0.05 M LiNO ₃)		
							M_n	M_w	M_w/M_n
DTBP-1	0.9	125	440	400-600 (I)	104	157.2	116100	276000	2.38
DTBP-2	0.9	120	560	480-840 (I)	104	157.0	165900	334700	2.02
DTBP-3	0.9	115	1375	550 (C)	56.0	156.3	88000	258500	2.94
DTBP-4	0.9	125	465	750-400 ^a (C)	80.5	156.5	119500	228200	1.91
DTBP-5	1.82	125	345	600-700 ^b (I)	136	153.4	145400	284800	1.96
DTBP-6	1.82	125	270	350-550 ^c (I)	75.3	146.5	99300	208100	2.10
Kynar 2850 (HFP 5%)						156.1	111700	186600	1.67
Kynar 760 homopolymer						160.0	119300	259400	2.17
Polyscience PVDF homopolymer						165.2	127900	203500	1.59

(I): incremental feeding, (C): continuous feeding.

^a 0.5 g of perfluorohexyl iodide (R₆I) as chain transfer agent was initially added. ^b 3.6 g of hexafluoropropene (HFP) as comonomer was initially added. ^c 9.1 g of hexafluoropropene (HFP) as comonomer was initially added.

사이의 가역적 평형반응에 의해 반응이 제어되므로 자유 라디칼 중합에 비하여 반응속도는 느리나 분자량 분포가 좁은 중합체가 얻어진다.¹² 따라서, DTBP-4에서와 같이 단량체를 연속식 공급을 하여도 “리빙” 중합에 의해 반응속도가 제어되므로 중합체 덩어리가 형성됨이 없이 안정한 에멀전을 이루면서 반응이 진행되었으며 보다 좁은 분자량 분포를 갖는 중합체가 제조되었다. VDF와 HFP 공중합 반응에서는 먼저 정량의 HFP를 반응기에 넣고, VDF를 주입하였다. 소량의 HFP 도입은 얻어진 중합물의 결정성에 큰 영향을 미쳐 중합체의 용점이 크게 낮아졌다. 3.6 g의 HFP를 반응초기에 도입하여 중합을 실시한 실험 (DTBP-5)의 경우 중합체의 분자량 및 용점은 상용 제품인 Kynar 2850 (5% HFP 함유)과 거의 유사하였다.

APS 개시제를 사용하는 유화중합의 경우 단량체의 연속공급에 의해서도 안정되게 중합반응이 진행되었다. 75 °C 이상에서는 고분자가 에멀전 상태로 얻어졌으나 (APS-1,2,3), 75 °C 이하의 낮은 온도에서는 에멀전을 형성하지 못하고 작은 입자성으로 석출되어 얻어졌다 (APS-4,5,6,7,8). APS의 농도가 1 g/L의 경우, 75 °C 이상에서는 2~3시간 이내에 중합이 거의 완결되었으나 70 °C 이하에서는 긴 중합 시간이 요구되었다. APS의 농도가 2 g/L의 경우에는 60 °C에서도 2~3시간 이내에 반응이 거의 완결되었으나, 50 °C에서는 보다 중합시간이 요구되었다. APS-7에서와 같이 CTA로 I (CF₃)₂I를 첨가한 60 °C의 중합

반응에서는 CTA를 첨가하지 않은 경우보다도 중합속도가 느리고 분자량이 낮은 폴리머가 얻어졌다. 이것은 60 °C의 낮은 중합온도에서는 요오드 이동 반응 기구에 의한 “리빙” 라디칼 중합이 진행되지 못하였기 때문이며, 퍼플루오로 요오드 화합물은 단순한 CTA로만 작용하여 성장중 라디칼이 요오드와 결합되어 반응이 종결되었기 때문에 반응속도가 느리고 중합체의 분자량이 낮아진 것으로 사료된다.

Fig. 1은 DTBP로부터 중합된 PVDF 단독중합체와 APS를 사용하여 중합된 PVDF 단독중합체를 DMAc에 용해시켜 25 °C에서 측정한 점도를 나타낸 것이다. PVDF 수지들은 희박 농도에서 점도가 증가하는 현상을 보여 주고 있으며, 이러한 현상은 극성 말단기가 도입된 APS를 사용하여 제조된 중합체들이 더욱 심하였다. Fig. 2의 GPC 크로마토그램에서는, DMAc를 용리액으로 사용한 경우 DTBP로부터 제조된 중합체는 고분자량 영역에서 작은 피크를 지닌 분자량 분포 ($M_w/M_n=5.48$)가 넓은 이등분산형 피크가 나타내고 있으나, DMAc에 0.05 M LiNO₃를 첨가한 용리액을 사용한 경우에는 분자량 분포가 2.0인 단순분산형 피크가 얻어졌다. APS로부터 제조된 중합체의 경우 DMAc 용리액에서는 분자량 분포가 19.55인 이등분산형 피크를 나타내었으나, LiNO₃를 첨가한 DMAc 용리액에서는 분자량 분포가 2.4인 단순분산형 피크가 얻어졌다. APS에 개시제를 사용한 중합에서는 -OSO₃⁻, -CH₂OH, -COO⁻, -COF 등의 극성 말단기가 고분자에 도입된다. 따라서,

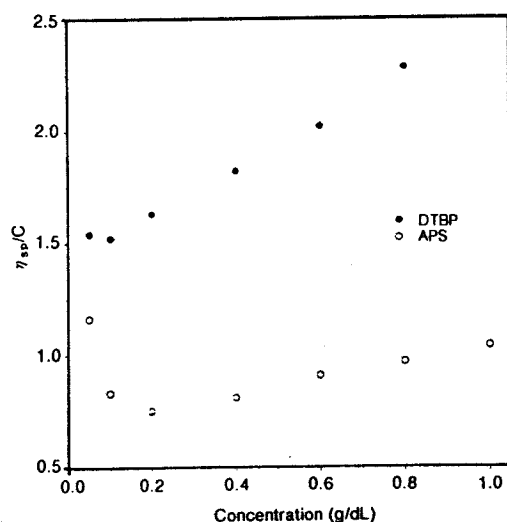


Figure 1. Typical curves of η_{sp}/C vs. concentration for dilute solutions of various PVDFs dissolved in DMAc at 25 °C, which were prepared from DTBP and APS initiators.

Fig. 1에서의 희박농도에서 점도 증가현상이나 Fig. 2에서 용액에 염의 첨가에 따라 GPC 크로마토그램의 형태 및 분자량 분포가 크게 변화되는 것은 극성 말단기 때문인 것으로 생각된다.

DTBP로부터 제조된 중합체는 낮은 결정화도로 인하여 대부분 용점이 160 °C 근처이었으며 (Table 1), DMAc에 용해된 용액은 마이크로 겔의 형성 때문에 GPC 시료용 0.45 μ m 필터로 여과하기가 매우 힘들었다. 따라서, 초음파에 의해 마이크로 겔을 파괴하여 용해시키므로써 여과가 가능하였다. 이것은 H-H (T-T) 반전, 가지화와 같은 구조적 결합이 고온의

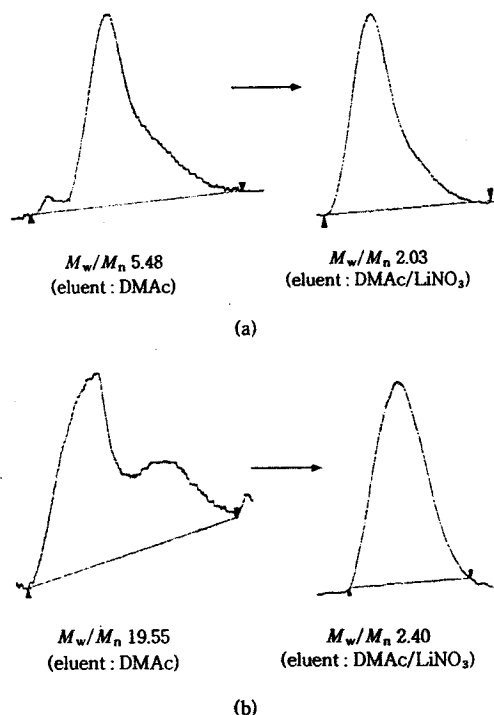


Figure 2. GPC chromatograms of PVDF prepared from (a) DTBP and (b) APS.

중합에서 발생되기 때문인 것으로 알려지고 있다.⁵⁻⁸ APS로부터 제조된 중합체는 중합온도가 낮을수록 높은 용점을 나타내었고 DTBP 중합체에 비하여 훨씬 높은 용점을 나타내었다 (Table 2). Table 3에는 제조된 PVDF 중합체의 용융거동을 나타내었다. 중합체의 용융거동은 DSC를 사용하여 10 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 중합체의 결정화도 (X_c)는

Table 2. The Results of Emulsion Polymerization of Vinylidene Fluoride (VDF) by Using APS Initiator

polymer	APS (g)	temp. (°C)	time (min)	VDF ^a (psi)	yield (g)	T_m (1st) (°C)	GPC (DMAc/0.05 M LiNO ₃)		
							M_n	M_w	M_w/M_n
APS-1	0.6	85	360	220	85.2	158.7	87200	297800	3.42
APS-2	0.5	80	155	320	71	160.0	124100	297900	2.40
APS-3	0.5	75	150	460	97	165.3	184700	306300	1.66
APS-4	0.5	70	210	520	74	164.6	105500	213400	2.02
APS-5	0.5	60	300	460	88.2	169.1	158200	290800	1.84
APS-6	1.0	60	150	480	106	168.9	226900	408400	1.80
APS-7	1.0	60	130	520 ^b	76	169.2	99400	211400	2.13
APS-8	1.0	50	300	440	68	169.5	167100	349400	2.09

^a VDF monomer was continuously fed. ^b 1.0 g of I(CF₂)₄I as chain transfer agent was initially added.

Table 3. Physical Properties of PVDF Samples

PVDF	reaction temp. (°C)	T_m (°C)	ΔH_m^a (J/g)	X_c^b (%)	α -fraction ^c
Kynar760	-	1st / 167.0	45.97	43.9	0.64
		2nd (20) / 166.4	42.11	40.2	
Polyscience PVDF	-	1st / 165.2	59.54	56.9	0.51
		2nd(20) / 164.1	42.57	40.7	
DTBP-1	125	1st / 157.2	32.22	30.8	0.17
		2nd(20) / 161.6	29.71	28.4	
APS-2	80	1st / 160.0	34.11	32.6	0.06
		2nd(20) / 161.2	32.85	31.4	
APS-4	70	1st / 164.6	47.98	45.8	0.04
		2nd(2) / 166.8	42.06	40.2	
		(5) / 164.8	38.14	36.4	
		(10) / 168.7	41.72	39.8	
		(15) / 168.9	39.85	38.1	
		(20) / 168.8	40.56	38.7	
APS-6	60	1st / 168.9	53.99	51.6	0.04
		2nd(2) / 169.2	42.59	40.7	
		(5) / 169.1	40.43	38.6	
		(10) / 168.9	40.08	38.3	
		(15) / 168.3	40.53	38.7	
		(20) / 168.4	39.79	38.0	
APS-8	50	1st / 169.5	58.50	55.9	0.03
		2nd (20) / 169.8	39.92	38.1	

(): Cooling rate, °C/min.

^a Heat of fusion. ^b Degree of crystallinity estimated from DSC measurement. ^c $A_{764\text{ cm}^{-1}}(\alpha\text{-form})/[A_{764\text{ cm}^{-1}}(\beta\text{-form})+A_{764\text{ cm}^{-1}}]$ at form.

DSC로부터 측정된 중합체의 용융열 (ΔH_m^s)과 100% 결정성 PVDF의 용융열 ($\Delta H_m^* = 104.7$ J/g)로부터¹³ 아래식에 의해 계산하였다. Table 3에서 보듯이, 125 °C에서 중합된 DTBP-1의 1차 용융온도와

$$X_c(\%) = [\Delta H_m^s / \Delta H_m^*] \times 100$$

 ΔH_m^s : 본 연구에서 제조한 PVDF 시료들의 용융열 ΔH_m^* : 100% 결정성 PVDF의 용융열

결정화도 (X_c)는 각각 157.2 °C와 30.8%인 반면에, 50 °C에서 중합된 APS-8의 1차 용융온도와 결정화도는 각각 169.5 °C와 55.9%이었다. 즉, 중합온도가 낮을수록 중합체의 1차 용융온도와 결정화도는 높았

다. 1차 용융 후 냉각속도에 따른 2차 용융온도의 변화는 미미하였으나 1차 용융 후 냉각된 중합체의 2차 용융에 의한 ΔH_m^s 와 결정화도는 감소하였으며 그 감소폭은 저온 중합체일수록 더 크게 감소하였다. 그러나, 냉각속도가 10 °C/min 이상의 급냉 조건에서는 2차 용융의 ΔH_m^s 및 결정화도는 큰 변화가 없었다. 따라서, 제조된 PVDF의 용융온도 및 결정화도는 개시제나 중합온도 등 중합조건에 의해 큰 영향을 받는 것으로 나타났다.

PVDF의 FT-IR 스펙트라에서, α -형 결정구조의 특징 피크는 530, 615, 764, 796 cm^{-1} 에서 관찰된다. 한편, β -형 결정구조의 특징 피크는 442, 470, 510, 841 cm^{-1} 에서 관찰된다.^{14,15} 따라서, 각 중합물의 FT-IR 스펙트라에서 $A_{764\text{ cm}^{-1}}/[A_{764\text{ cm}^{-1}}+A_{841\text{ cm}^{-1}}]$ 의 비를 측정하여 계산한 α -결정 함량을 Table 3에 나타내었다. 기존의 상용화된 시료인 Kynar 760과 Polyscience PVDF의 경우 각각 α -form의 함량이 각각 0.64 및 0.51로 매우 높았다. 한편, 본 연구에서 제조한 DTBP 중합체의 경우도 0.17을 나타내었다. 그러나, APS 개시제로부터 제조된 중합물의 경우 중합온도가 증가할수록 α -형 결정구조의 함량은 증가하였지만 그 값은 0.03~0.06으로 매우 낮아 거의 β -형 결정구조를 갖는 것으로 나타났다.

이와 같은 FT-IR의 결과는 Fig. 3에 나타낸 X-선 회절곡선의 결과와 거의 일치하였다. Kynar 760, Polyscience PVDF, DTBP-1 및 DTBP-3는 [110], [021], [100]~[020] 및 [200] 피크들이 각각 20.1°, 27°, 18° 및 36° 부근에서 관찰되므로써 전형적인 α -형 결정구조를 나타내었다.¹⁶ APS 개시제의 경우 130 °C에서 중합된 중합체는 거의 α -형 결정구조를 보이고 있으나, 중합온도가 낮아질수록 β -형 결정피크들은 작아지고 α -형의 결정피크가 성장하기 시작하였다. 60 °C에서 중합된 APS-6에서는 α -형 결정피크는 거의 사라지고 [110] 피크가 20.8°로 이동한 β -형 결정구조가 주로 관찰되었다.

중합온도가 높으면 중합체의 결정화도가 낮고, H-H (T-T) 반전함량, 가지화 구조 및 마이크로 겔 함량도 함께 높아져 기계적 특성 및 가공성을 저하시킨다. 그러나, H-H 반전 함량이 너무 낮으면 고온 또는 염기성 조건하에서 탈불화소화 반응 (-HF)이 용이하게 되어 (-CF=CHCF=CH- 결합생성) 열화

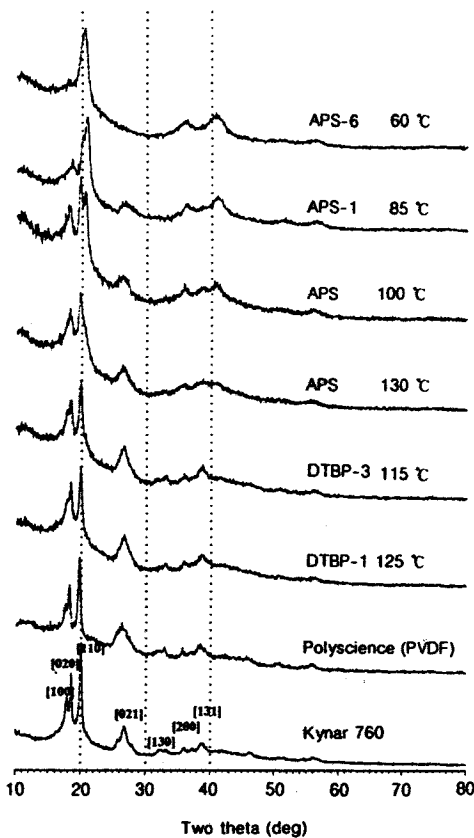
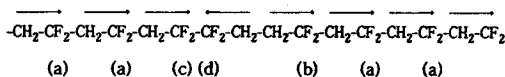


Figure 3. X-ray diffractograms of PVDF samples.

학적 안정성이 떨어지게 되므로 적절한 H-H 함량을 유지하는 것이 바람직하다.⁵⁻⁸ 따라서, 제조된 중합체들의 ^{19}F -NMR과 ^1H -NMR 스펙트라로부터 H-H (T-T) 반전함량을 조사하였다. Fig. 4는 DMSO- d_6 를 사용하여 얻은 PVDF의 전형적인 ^{19}F -NMR과 ^1H -NMR 스펙트라이다. ^{19}F -NMR은 내부표준물질로 CFCl_3 를 사용하였다. VDF의 자유 라디칼 중합에서 성장종 라디칼 ($\text{R}'\text{CH}_2\text{CF}_2\cdot$ 및 $\text{R}'\text{CF}_2\text{-CH}_2\cdot$)은 단량체에 대해 H-H, H-T, T-T, T-H 방식으로 부가하므로 다음과 같은 중합체 배열을 형성한다.¹⁷



따라서, Fig. 4(A)의 ^{19}F -NMR에서 정상적인 H-T 배열의 $-\text{CF}_2\text{---}$ (a)가 91.6 ppm에서, T-T 배열의

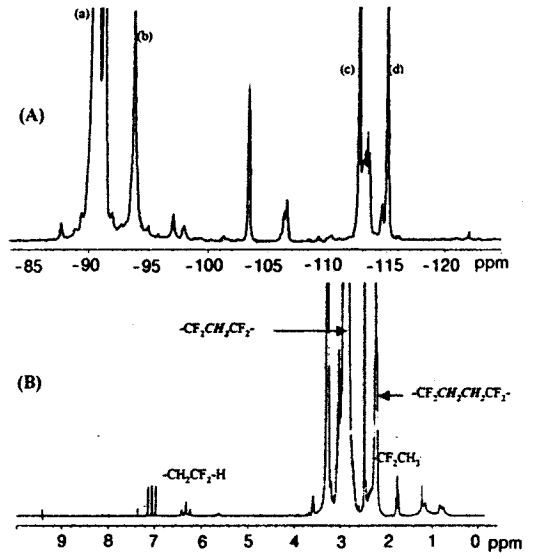


Figure 4. ^{19}F -NMR (A) and ^1H -NMR (B) spectra of PVDF prepared from APS.

$-\text{CF}_2\text{---}$ (b)는 94.8 ppm에서 각각 관찰되었다. T-T 배열에서 바로 이웃한 $-\text{CF}_2\text{---}$ 가 $-\text{CH}_2\text{---}$ 로 바뀐 배열의 $-\text{CF}_2\text{---}$ (c)가 113.6 ppm에서 그리고 (c) 배열에서 바로 이웃한 $-\text{CF}_2\text{---}$ 가 $-\text{CH}_2\text{---}$ 로 바뀐 배열의 $-\text{CF}_2\text{---}$ (d)가 115.9 ppm에서 관찰되었다. (b), (c), (d) 피크는 거의 비슷한 세기이며 이들과 (a)와의 비는 중합체에 따라 다르므로 PVDF 중합체의 H-H (또는 T-T) 반전 함량을 결정하는데 사용하였다.

이와 같은 H-T, H-H, T-T 배열에 따른 화학적 이동의 차이는 Fig. 4(B)의 ^1H -NMR 스펙트라에서도 나타났다. $-\text{CF}_2\text{---CH}_2\text{---CF}_2\text{---}$ 배열의 $-\text{CH}_2\text{---}$ 가 2.8~3.2 ppm에서 관찰되었으며, $-\text{CF}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CF}_2\text{---}$ 배열이 2.2~2.5 ppm에서 관찰되고 있으므로 이들 피크의 비로부터의 H-H (T-T) 반전 함량을 결정하였다. Table 4는 DTBP 중합체 및 APS 중합체에 대하여 ^{19}F -NMR 및 ^1H -NMR 스펙트라로부터 결정된 H-H (T-T) 반전 함량을 계산한 결과이다. ^{19}F -NMR에 의해 결정된 DTBP-1, DTBP-3의 H-H 반전 함량은 각각 6.25와 5.01인 반면에 APS-1은 4.27이었다. ^1H -NMR에서 H-H 반전 함량은 DTBP-1 경우 5.64인 반면에, APS-2~APS-8은 5.37~3.92이었다. 따라서, H-H 반전 함량은 중합온도가 높을수록 큰 것으로 나타났다. Kynar 760 수지의 경우

Table 4. Contents of Head-to-Head (H-H) Inversion and Thermal Stabilities of PVDF Samples

PVDF	reaction temp. (°C)	head-head content (%)		thermal stability ^a
		¹⁹ F-NMR	¹ H-NMR	
Kynar 760		4.60	4.96	no change
DTBP-1	125	6.25	5.64	pale yellow
DTBP-3	115	5.01	5.13	-
APS-1	85	4.27	6.25	deep brown
APS-2	80		5.37	deep brown
APS-3	75		5.21	light brown
APS-4	70		4.36	
APS-5	60		4.18	light yellow
APS-6	60		4.12	-
APS-7	60		3.97	red brown
APS-8	50		3.92	light yellow

^a Color change after heating for 30 min at 200 °C.

H-H 반전 함량은 DTBP 중합체보다는 낮았지만, 대체로 APS 중합체보다는 높았다.

또한, Table 4에 합성된 중합체들의 열안정성을 조사하여 나타내었다. PVDF 중합체를 200 °C에서 약 30분간 가열한 후 수지의 색 변화를 정성적으로 조사하여 비교하였다. Kynar 760은 색의 변화가 전혀 없었으며, DTBP 중합체는 미약한 색 변화만이 관찰되었다. 그러나, APS를 사용하여 60 °C 이하에서 중합된 중합체 (APS-4~APS-8)는 옅은 노란색으로 DTBP 중합체보다 약간 심한 변색이 일어났으나, 70 °C 이상에서 중합된 중합체 (APS-1~APS-2)는 진한 갈색으로 매우 변색이 심하였다. 퍼플루오로알킬 요오드를 CTA로 사용한 APS-7은 적갈색으로 가장 심한 변색이 일어났다. 이는 도입된 요오드 말단기가 고온에서 쉽게 분해되었기 때문이다. APS 중합체의 경우 상기와 같이 가열시 심한 변색이 일어나는 것은 H-H 반전 함량이 낮아 고온에서 탈불화 수소화 반응이 일어나는 등 열화학적 안정성이 떨어졌기 때문으로 생각된다. 그러나, APS-1~APS-3의 경우 ¹H-NMR에 의해 결정된 H-H 반전 함량이 DTBP 중합체에 비하여 낮았음에도 불구하고 변색이 심하게 일어났다. 이것은 H-H 반전의 영향보다는 중합체가 지닌 극성 말단기 때문인 것으로 생각된다. 따라서, 중합체의 열안정성은 H-H 반전 함량뿐만 아니라 개시제와 CTA로부터 도입되는 극성 말단기에 의해서도 큰 영향을 받는 것으로 나타났다.

결론

DTBP 중합체에 비하여 APS 중합체의 용점이 훨씬 높았고 중합온도가 낮을수록 1차 용융온도와 결정화도는 높았다. 1차 용융 후 냉각속도에 따른 2차 용융온도의 변화는 미미하였으나 1차 용융 후 냉각된 중합체의 2차 용융 ΔH_m 과 결정화도는 감소하였으며 그 감소폭은 저온 중합체일수록 더 크게 감소하였다.

DTBP 중합체는 전형적인 α -형 (Phase II) 결정구조를, 60 °C 이하에서 중합된 APS 중합체는 β -형 (Phase I) 결정구조를 보였다. 그러나, APS를 사용한 경우도 중합온도가 증가할수록 α -형 결정구조가 성장되어 α , β 등의 결정들이 혼재된 모습을 나타내었다.

H-H 반전 함량은 중합온도가 높을수록 큰 것으로 나타났다. DTBP 중합체의 경우는 미약한 색 변화만이 관찰되었으나, APS를 사용하여 60 °C 이하에서 중합된 중합체는 약간 심한 변색이 일어났으나, 70 °C 이상에서 중합된 중합체의 경우 색 변화가 매우 심하였다. APS 중합체의 경우 낮은 H-H 반전 함량뿐만 아니라 극성 말단기에 의해 열화학적 안정성이 떨어졌다.

따라서, 중합 개시제, 중합온도 및 CTA 등 중합조건은 PVDF의 용융온도, 결정화도, 기계적 특성 그리고 중합체의 열화학적 안정성에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. J. M. Ko et al., *Polymer Science and Technology*, **9**(2), 104 (1998).
2. W. W. Doll and J. B. Lando, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1767 (1970).
3. YE. L. Gal'perin, B. P. Kosmynin, L. A. Aslanyan, M. P. Mlenik, and V. K. Smirnov, *Polym. Sci. USSR*, **12**, 1881 (1970).
4. E. D. Julius, USP 4076929 (1978); M. Hauptschein, USP 3,193,539 (1965).
5. M. Grlitz, R. Minke, W. Trautvetter, and G. Weisgerber, *Angew. Macromol. Chem.*, **29/30**, 137 (1973).

6. G. Brinati, V. Arcella, and M. Albano, Eur. Pat. Appl. 0 626, 396 A1 (1994).
7. R. Liepins, JR. Surles, N. Morosoff, V. T. Stannett, M. L. Timmons, and J. J. Wortman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3039 (1978).
8. J. B. Lando and W. L. Doll, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B2**, 205 (1968).
9. J. A. Abusleme, V. Saronno, and M. Albano, Eur. Pat. Appl. 0 739,911 A1 (1996).
10. W. M. Grootaere and O. Minn, USP 5,285,002 (1994).
11. M. H. Hung, USP 5,231,154 (1994).
12. M. Tatemoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **49**(10), 765 (1992).
13. Y. Rosenberg, A. Sigmann, M Narkis, and S. Shkolnik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 535 (1991).
14. M. Tazaki, R. Wada, M. Okabe, and T. Homma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1517 (1997).
15. S. Osaki and Y. Ishida, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1071 (1975).
16. K. Matsushige, K. Nagata, S. Imada, and T. Takemura, *Polymer*, **21**, 1391 (1980).
17. C. W. Wilson, *J. Polym. Sci., Part A*, **1**, 1305 (1963).