

연신 Poly(vinylidene fluoride)/Poly(vinyl fluoride) 블렌드 필름의 복굴절, 열적 및 역학적 특성

김 봉 식 · 이 재 연* · 이 만 희 · R. S. Porter**

영남대학교 공업화학과 · *한국신발연구소 · **매사추세츠대학교 고분자공학과
(1989년 12월 18일 접수)

Birefringence, Thermal and Mechanical Properties of Drawn Poly(vinylidene fluoride)/Poly(vinyl fluoride) Blend Films

Bong Shik Kim, Jae Youn Lee,* Man Hee Lee, and R. S. Porter**

Dept. of Industrial Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 713-749, Korea

**Dept. of Polymer Science and Engineering, Univ. of Massachusetts, Amherst, MA 01003, U. S. A.

(Received December 18, 1989)

요 약 : Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)와 poly(vinyl fluoride)(PVF)의 조성을 달리하여 블렌드 필름을 만들고 이것을 50°C와 110°C의 두가지 다른 온도에서 연신하였다. 연신비는 PVF의 성분이 증가할 수록 증가하였고, 블렌드필름의 최대 연신비는 110°C에서 PVDF/PVF의 조성비 20/80의 경우에 10을 얻었다. 연신한 필름을 이용하여 복굴절, 열적 및 역학적특성을 조사하여, 조성비 PVDF/PVF 20/80의 블렌드 필름의 연신온도 110°C에서 연신비 8의 경우 복굴절, 인장탄성률, 인장강도, 퍼센트 결정화도는 각각 4.55×10^{-2} , 7.55 GPa, 140 MPa 및 55%이었다.

Abstract : Blend films of poly(vinylidene fluoride)(PVDF) and poly(vinyl fluoride)(PVF) in different compositions were prepared by melt pressing and quenching in ice water after solution casting to obtain amorphous films. These blend films were extruded at two different temperature, 50°C and 110°C. Draw ratio was increased with increase of fraction of PVF in blend composition and maximum draw ratio of blend film was 10 in composition of PVDF/PVF of 20/80 at 110°C. In investigation of birefringence, thermal and mechanical properties birefringence, Young's modulus, tensile strength and % crystallinity were 4.55×10^{-2} , 7.75 GPa, 140 MPa and 55% respectively, in case of draw ratio of 8 in blend film of PVDF/PVF 20/80 at 110°C.

서 론

최근 고분자 특유의 성질을 최대한 이용하는 연구 목적의 하나로서 고강력 · 고탄성 고분자 재료를 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1~7} 이것은

고분자 재료의 역학적 물성을 고분자쇄 고유의 역학 정수에 가깝게 하는 것을 목표로 한 것으로 이때문에 분자쇄는 완전히 한쪽방향으로 배향되어야 한다. 그런데 결정성 고분자의 역학적 성질은 그 고분자의 분자쇄의 배향성뿐만 아니라 결정상과 비결정상의

단위체에 의해 형성되는 domain 등의 거대구조의 화학적 성질에도 의존한다.⁸

연신에 의한 새로운 거대구조의 형성을 기대할 수 있는 고상에서의 연신법이 많은 결정성 고분자, 즉 linear polyethylene,⁹ polypropylene,⁷ poly(1-butene),^{10,11} nylon,¹² poly(vinylidene fluoride)^{13,14} 등에 적용되어왔고 이러한 고분자들 중에 poly(vinylidene fluoride)가 특히 많은 관심을 끌고 있는것은 이 고분자가 연신에 의해 배향이 증대될뿐 아니라 역학적특성 및 전기적특성이 우수한 고분자로 개질될 수 있다는 것이다. Lando¹⁵가 연신에 의한 poly(vinylidene fluoride)의 결정전이는 연신비와 연신온도에 의존한다고 보고한 한편 Porter¹³ 등은 이들에 의존하지 않음을 보고해, 앞으로 이에 대한 많은 연구가 뒤따를 것으로 예상된다.

그런데 최근까지도 연신 poly(vinylidene fluoride)와 poly(vinyl fluoride)의 물리적 성질에 관한 보고는 다수 있으나 이들 모두 단독 중합체에 관한것 뿐이며 이들 연신 블렌드 필름의 물성에 관한 보고는 없는 실정에 있다. 그래서 본 연구에서는 이들의 블렌드 필름을 연신하고, 연신온도, 블렌드의 조성에 따른 연신 블렌드 필름의 물성을 조사하여 단독중합체의 연신 필름의 물성과 비교 조사하고 앞으로 보고될 결정구조 메카니즘에 관한 연구와 상관관계를 조사하는데 그 목적이 있다.

실 험

본 실험에서 사용된 시료는 Polyscience Inc.의 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)와 Scientific Polymer Products사의 poly(vinyl fluoride)(PVF)이며 이들 분자량은 각각 1.4×10^5 , 1.26×10^5 이었다. 용액은 PVDF/PVF의 무게비 100/0, 88.5/11.5, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100으로 하였으며 용매는 *N,N*-dimethylformamide (DMF)를 사용하였다. 필름은 블렌드 용액을 균일하게 혼합하기 위해 100°C~120°C에서 4시간 교반후 건조기 내에 장치된 glass 상에서 주조 하여 얻었다.

이렇게 얻어진 필름은 열처리 효과를 제거하기 위하여 230°C의 hot press상에서 5분간 용융하고 얼음 물에 급냉시켜 원 시료 필름으로 사용하였는데 두께는 30~50 μm 였다. 필름의 연신에는 capillary rheometer(Instron, Model 3211)를 사용하였고 압출시 연신비의 변화는 입구에서 20도 각을 이루는 원추형의 die를 사용하였는데 die의 연신비 종류는 2~8까지 였으며 이때 연신비는 사용한 die의 입구와 출구의 단면적 비로써 구하였으며 연신온도는 50°C와 110°C였다.

연신필름의 인장특성은 Instron형 Shimadzu 인장시험기를 사용하였는데 시료의 초기 길이는 5cm로 하였으며 인장속도는 0.15cm/min으로 상온에서 측정하였으며 인장 탄성률은 0.1% 변형 범위내에서 응력-변형 곡선의 기울기로 부터 구하였다. 그리고 필름의 복굴절은 니콘 편광현미경을 사용하였으며 이때 보정기는 Sernament compensator를 사용하였고, 광원은 파장이 546nm인 녹색광을 사용하였다.

열적특성은 컴퓨터(TADS)가 부착된 시차주사열량계 Perkin Elmer DSC-2를 사용하였으며 분석시 온도 보정을 위해 Indium(mp 156.3°C)과 Tin(mp 231.88°C)을 사용하였으며 이때 승온 속도는 10°C/min이었다.

결과 및 고찰

최대연신비와 연신효율은 고분자의 배향 가능성에 관한 지식을 얻는데 매우 유익하며 공업적으로 매우 중요하다. 본실험에서 얻은 연신효율은 사용한 die의 입구와 출구의 단면적비를 연신비로 한 이것에 대해 실제로 측정하여 얻은 연신된 길이의 비를 연신효율(draw efficiency)이라 하였다.

순수 PVDF와 PVDF/PVF 블렌드 조성에 따른 연신비(draw ratio) 및 연신효율(% draw efficiency)을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 연신온도 50°C에 있어 순수 PVDF와 PVF의 최대 연신비는 8과 10이었다. 그리고 연신온도 110°C의 경우 최대 연신비는 10과 14로 연신온도에 따라 연신비가 증가하고 연신

효율도 증가하였다. 이는 Porter 등,¹³ Shuford 등¹⁶이 각각 보고한 최대 연신비 7보다 매우 큰것으로 이것은 용액의 농도, 즉 고분자당 entanglement수가 coil이 overlap되게 가능한 최소의 농도¹⁷로 하여 준 희박용액이 되게하고, 이렇게 얻어진 필름은 좋은 연신성을 나타내며 결국 용융블렌드에 의해 얻어진 필름과는 달리 entanglement 수가 적은 것에 기인된 것으로 생각된다.

이들의 조성에 따른 % draw efficiency를 살펴보면 PVF의 조성에 따라 서서히 증가하고 있음을 알 수

있는데, 이는 PVDF의 Tg가 -40°C인데 반하여 PVF의 Tg가 41°C로 매우 높으며 고유밀도 또한 낮은 연신성이 우수하데 기인한다.

고분자 재료의 광학적 성질은 매우 중요하며 복굴절은 분자의 배향도와 밀접한 관계가 있으며 분자 배향도는 이들의 역학적 성질에 많은 영향을 미친다.

본 실험에서 이들 연신필름의 복굴절조사는 연신에 따른 분자쇄의 배향도를 예측할 수 있고 이들이 전기적 성질의 개질을 예측할 수 있어 매우 중요하다.

일반적으로 연신된 필름이나 섬유의 배향도를 측정하기 위해 복굴절을 사용하는데, X선 회절방법이 결정 부분의 배향도만을 측정할 수 있는데 반해 복굴절 방법은 결정은 물론 비결정상의 배향도까지 함께 나타내므로 매우 편리하다. 따라서 연신필름의 배향도를 측정하기 위한 총복굴절 Δn_T 는 다음식으로 얻어진다.¹⁸

$$\Delta n_T = \frac{R}{t} = \frac{\Gamma_\lambda}{t}$$

여기서 λ 는 wave length (nm), R은 retardation, Γ_λ 는 특정파장 λ 에서의 retardation, t는 sample thickness (nm)이다.

Fig. 3은 연신온도 50°C의 경우 연신비에 따른 복굴절의 변화를 조성에 따라 나타낸 것으로 연신비와 결정성이 큰 PVF의 조성이 증가함에 따라 증가하고

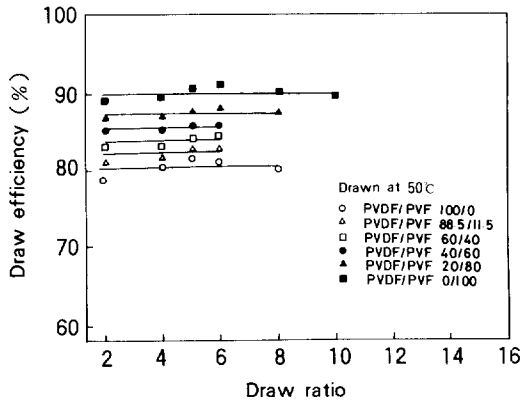


Fig. 1. Composition dependence of the percent draw efficiency as a function of a draw ratio of drawn films at 50°C.

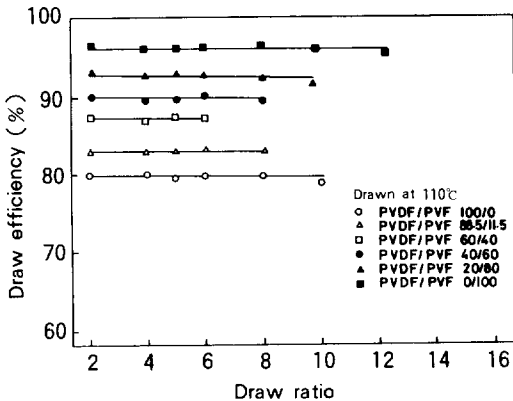


Fig. 2. Composition dependence of the percent draw efficiency as a function of a draw ratio of drawn films at 110°C.

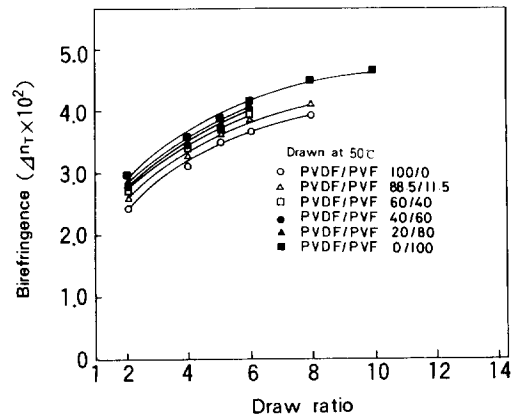


Fig. 3. Birefringence of poly(vinylidene fluoride)/poly(vinyl fluoride) blend films drawn at 50°C.

있다. 그림에서 보는 바와 같이 복굴절은 연신비가 큰쪽보다 작은쪽에서 증가의 정도가 큰 것으로 나타나고 있다.

Fig. 4는 연신온도 110°C의 경우 연신비에 따른 복굴절의 변화를 나타낸 것이고 Fig. 3의 경우와 유사한 경향을 나타내고 있으며 연신비 8이상부터는 복굴절의 값이 거의 일정치에 가까워지고 연신비 10 이상 부터는 plateau¹⁹에 접근함을 알 수 있다.

연신온도 110°C의 경우 순수 PVDF의 연신비 8에서 얻은 복굴절의 값 0.040은 Shuford 등¹⁶에 의해 보고된 0.032, Mead등¹³에 의해 보고된 0.035보다 매우 높은 것으로 나타났는데 이는 주로 이들이 사용한 필름이 용융에 의해 얻어진것인데 반하여 본 실험에서 사용한 필름은 용액주조된 것이란 점과 Mead등¹³이 사용한 연신방법은 ram과 정수압압출방법이란 차이등에서 비롯된것으로 생각된다.

PVDF 조성에 대한 인장 탄성률은 연신온도 50°C의 경우 Fig. 5에 나타내었다. 순수 PVDF는 미연신시 2.3 Gpa에서 연신비 8일때 최대치 5.8 Gpa까지 크게 증가하였다. 이러한 고탄성률은 연신에 의해 folded-chain lamellae가 배향된 extended-chain crystal로 된것과 비결정상의 배향의 증가에 의한것으로 생각된다. 그런데 본 실험에서 얻은 PVDF의 최대 탄성률 5.8 Gpa는 축 방향의 결정의 이론적 탄성률¹³

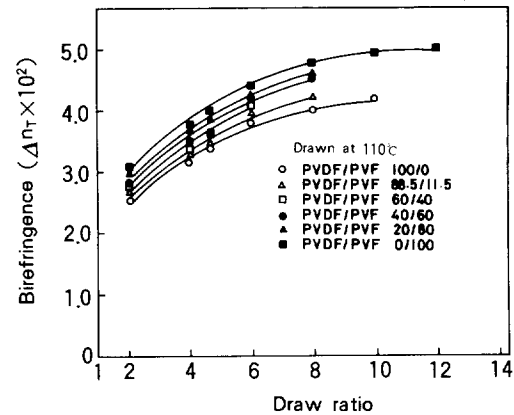


Fig. 4. Birefringence versus draw ratio of poly(vinylidene fluoride)/poly(vinyl fluoride) blend films drawn at 110°C.

이 235 Gpa인테 비하여 수 %에 지나지 않는다. 그러나 Shuford 등¹⁶이 보고한 maximum sonic modulus 3.2 Gpa 그리고 Mead등¹³에 의해 보고된 3.5 Gpa 보다는 매우 높은 것으로 나타났다.

이들의 조성에 대한 의존성을 보면 결정화도가 큰 PVF의 조성이 증가할 수록 인장탄성률이 증가하고 있음을 알 수 있고 인장탄성률이 결정화도에 의해 결정됨을 알 수 있다.

Fig. 6에는 110°C에서의 인장탄성률을 나타내었으며 인장탄성률의 연신온도 의존성은 크지 않은것으

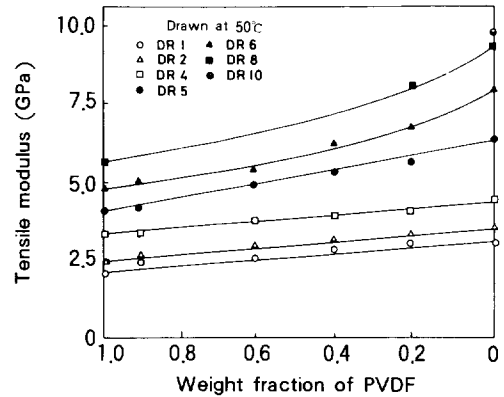


Fig. 5. Tensile modulus as a function of weight fraction of PVDF for poly(vinylidene fluoride)/poly(vinyl fluoride) blend films drawn at 50°C.

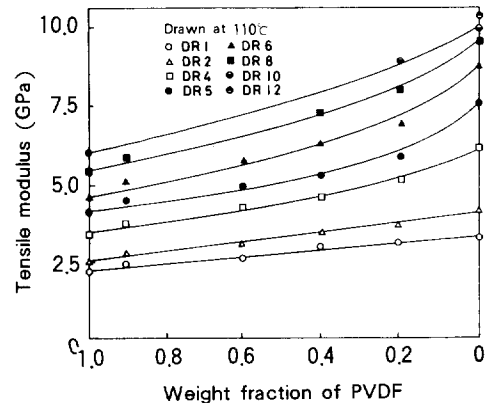


Fig. 6. Tensile modulus as a function of weight fraction of PVDF for poly(vinylidene fluoride)/poly(vinyl fluoride) blend films drawn at 110°C.

로 나타났다.

Fig. 7, 8은 PVDF의 조성에 따른 인장강도의 변화를 나타낸것으로 앞에서 언급한 인장탄성률의 변화와는 정반대의 경향을 보이고 있는것이 매우 특이하다. 이는 인장탄성률이 주로 밀도와 결정화도에 주된 영향을 받는데 비해 인장강도는 극한에 있어서의 파괴강도이므로 주로 분자들 사이의 상호작용과 분자량에 영향을 받는데 기인되기 때문이라 생각한다.

연신온도 50°C의 경우 순수 PVDF의 연신비 8에서 얻은 210 Mpa은 미연신의 40 Mpa에 비해 약 500%

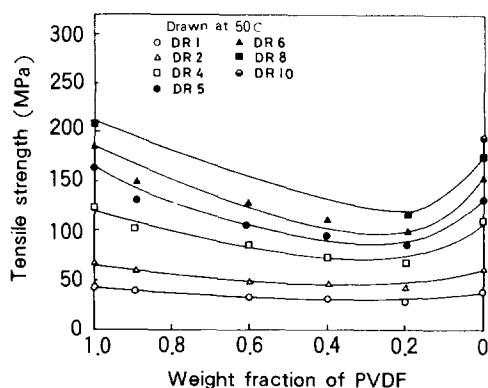


Fig. 7. Tensile strength as a function of weight fraction of PVDF for PVDF/PVF blend films drawn at 50°C.

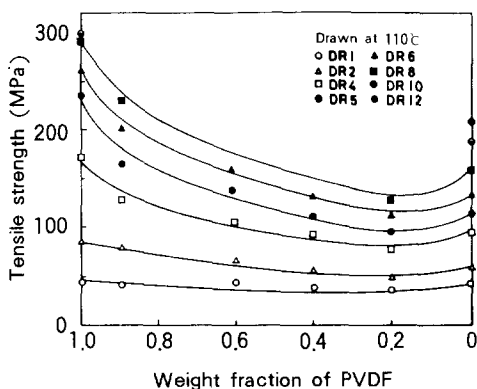


Fig. 8. Tensile strength as a function of weight fraction of PVDF for PVDF/PVF blend films drawn at 110°C.

증가한 것으로 이는 folded-chain lamellae가 unfolding되어 tie 분자를 증가^{20,21} 시키게 됨으로 높은 인장강도를 얻게 된것으로 생각된다.

그런데 조성에 따른 인장강도는 PVF의 조성에 따라 서서히 감소하여 PVDF에 비해 상대적으로 낮은 인장강도를 가진 PVF의 거의 직접적인 영향을 받는 블렌드 조성비 20/80에서 최저를 나타낸다. 이는 이들 계가 비상용성을 나타내어 PVF가 impurities로 작용해 물성을 저하시키는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 연신온도 50°C인 경우 블렌드 필름의 연신비에 따른 결정화도의 변화를 나타낸것이다. 순수 PVDF의 경우 미연신시의 결정화도는 21%에 불과하지만 연신에 의해 결정화도 또한 증가되어 연신비 8에서는 33%를 얻을 수 있었다. 그리고 연신비 4에서 나타난 결정화도의 급격한 증가는 앞에서 언급한 밀도와 이들의 역학적성질의 상관관계처럼 밀도가 미약하나마 결정화도에 영향을 미침을 알 수 있었다.

그런데 여기서 결정화도는 용해곡선의 아래 면적으로 계산된 용해열로부터 얻었다.

$$\% \text{ crystallinity} = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \times 100$$

여기서 ΔH_f 는 부분적으로 결정화된 시료의 용해열이며 ΔH_f^0 는 100% 결정의 용해열이다. 그런데

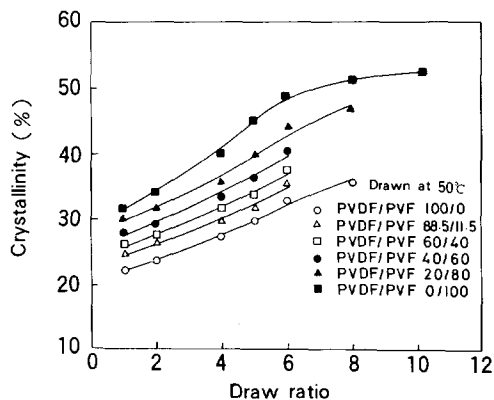


Fig. 9. Percent crystallinity versus draw ratio of poly(vinylidene fluoride)/poly(vinyl fluoride) blend films drawn at 50°C.

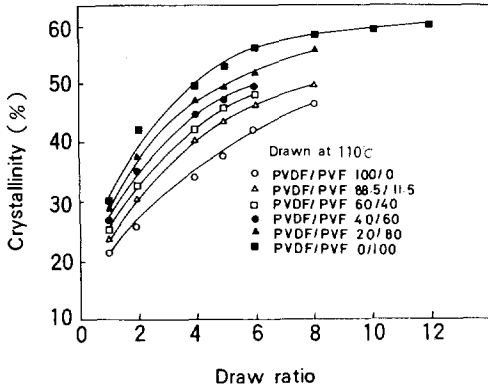


Fig. 10. Percent crystallinity plotted against draw ratio of poly(vinylidene fluoride)/poly(vinyl fluoride) blend films drawn at 110°C.

PVDF의 form II의 결정구조의 밀도가 1.77kg/m^3 그리고 form I의 결정구조의 밀도는 $1.90 \times 10^3\text{kg/m}^3$ 으로 많은 차이가 있다.^{22,23} 따라서 이들의 용해열에 관한 보고는 여러가지 있으나 본연구에서는 PVF와 PVDF의 용해열을 각각 32.1 cal/g , 23.95 cal/g^{24} 으로 하여 계산하였다.

Fig. 10은 연신온도는 110°C의 경우 결정화도의 변화를 나타낸것으로 연신비, 연신온도, 그리고 PVF의 조성이 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

그런데 연신비 4이상에서는 상온에서 열팽창계수가 음의 부호를 가지게되는데¹³ 이는 연신에 의해 이루어진 배향이 비결정상의 creep, 열처리 등에 의해 붕괴되기쉽다는것을 의미하게 되며 따라서 이들의 결정화도는 이러한 요인을 감안하여야만 되는데 실제로 PVDF의 결정화도는 50% 이상일것으로 추정된다.

결 론

고상압출에 의한 PVDF/PVF 블렌드필름의 연신을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 연신온도 50°C와 110°C 중에서 110°C의 경우에 있어 더욱 큰 연신비를 얻을 수 있었고 연신필름의

물성치도 우수하였고 순수 PVF와 블렌드필름 조성비 PVDF/PVF 20/80의 경우에 최대연신비는 각각 12와 10이었다.

2. 블렌드의 조성면에서는 PVF의 조성이 증가할수록 연신비가 증가하였고, 본 연구에서 얻은 물성치 중에서 인장강도를 제외한 모든 물성치에 있어 PVF의 성분이 증가할수록 증가하였다.

3. 조성비 PVDF/PVF 20/80 블렌드의 연신온도 110°C에서 얻은 연신비 8의 경우 복굴절, 인장탄성률, 인장강도 및 퍼센트결정화도는 각각 4.55×10^{-2} , 7.75 GPa, 140 MPa 및 55%이었다.

4. 순수 PVDF는 최대 연신비 10, 인장탄성률 6.5 GPa, 인장강도 300 MPa, 복굴절 4.00×10^{-2} 을 얻었으며 PVDF 보다 결정화도가 높으면서도 연신효율이 좋은 PVF는 최대 연신비 12, 인장탄성률 10.0 GPa, 인장강도 230 MPa, 복굴절 5.00×10^{-2} 을 얻었다.

본 연구는 88년도 문교부 신소재분야 연구지원에 의하여 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. G. Gibson, I. M. Ward, B. N. Cole, and B. Parsons, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1193 (1974).
2. G. Capaccio and I. M. Ward, *Polymer*, **15**, 233 (1974).
3. D. L. M. Cansfield, G. Capaccio, and I. M. Ward, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 721 (1976).
4. Y. Fujiwara, *Colloid Polym. Sci.*, **253**, 273 (1975).
5. N. J. Capiati and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **9**, 163 (1978).
6. P. D. Griswold and J. A. Cuculo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 163 (1978).
7. W. Wu and W. B. Black, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1163 (1979).
8. A. G. Kolbeck and D. R. Ulmann, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 27 (1977).

9. C. R. Desper, J. H. Southern, R. D. Ulich, and R. S. Porter, *J. Appl. Phys.*, **14**, 4285 (1970).
10. R. Ball and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **15**, 519 (1979).
11. S. Tasaka, T. Suzuki, and S. Miyata, *Kobunshi Ronbunshu*, **39**, 127 (1982).
12. W. G. Perkins and R. S. Porter, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **AJ10**, 235 (1976).
13. W. T. Mead, A. E. Zacharides, T. Shimada, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **12**, 473 (1979).
14. T. Shimada, A. E. Zacharides, W. T. Mead, and R. S. Porter, *J. Cryst. Growth*, **48**, 334 (1980).
15. J. B. Lando, H. L. Olf, and A. Peterlin, *J. Polym. Sci.*, 941 (1966).
16. R. J. Shuford, A. F. Wilde, J. J. Ricca, and G. R. Thomas, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 25 (1976).
17. W. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 16 (1974).
18. L. Hay, *Methods of Experimental Physics, Polymer Part C*, 166 (1979).
19. I. M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", Wiley, 1971.
20. A. Peterlin, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 183 (1977).
21. A. Peterlin, *ACS Polym. Prepr.*, **18**, 353 (1977).
22. N. J. Capiati and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1177 (1975).
23. J. B. Lando and W. W. Doll, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **2**, 205, 219 (1968) ; **4**, 309, 897 (1970).
24. T. Suwa, T. Seguchi, K. Maguuchi, T. Abe, N. Tamura, and M. Takehisa, *Nippon Kagaku Kaishi*, **5**, 1046 (1973).