

용액 가공 Poly(vinylidene fluoride) 필름의 등온결정화에 따른 결정 변화에 대한 연구

손 경 진 · 강 호 중 †

단국대학교 고분자공학과
(1996년 4월 24일 접수)

Effects of Isothermal Crystallization on the Crystal Transformation of Solution Casting Poly(vinylidene fluoride) Films

Keung-Jin Shon and Ho-Jong Kang †

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received April 24, 1996)

요약: 폴리비닐리덴 플로라이드/사이클로헥사논 용액을 이용하여 PVDF 필름 제조시 용매 제거 속도, 폴리비닐리덴 플로라이드의 종류 및 분자량, 그리고 용액 농도가 필름의 등온 결정화시 결정화시간에 따른 용융 피이크의 변화에 미치는 영향을 살펴보고 이를 PVDF의 결정 변화와 연관시켜 고찰하였다. 등온 결정화에 따른 용융 피이크의 변화는 제조된 PVDF 필름이 α 형 결정에서 γ 형 결정으로 결정변환에 기인함을 IR 흡수 피이크로서 확인하였다. 용액가공에서 얻은 PVDF 필름은 용융 가공필름에 비하여 barrier potential energy가 높은 α 형 결정을 얻을 수 있으며 따라서 등온 결정화시 쉽게 에너지 준위가 높은 γ 형 결정으로 변환됨을 알 수 있다. 용액가공으로 얻어지는 α 형 결정의 에너지 준위는 용매의 제거속도, 용액의 농도, 분자량과 매우 밀접한 관계를 갖으며 이는 등온 결정화시 결정전환율과 전환된 γ 형 결정의 에너지 준위에도 영향을 미친다. PVDF 공중합체의 경우 단일 중합체에 비하여 등온결정화시 결정변환율은 낮으나 barrier potential energy가 높은 γ 형 결정을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT: The crystal transformation of poly(vinylidene fluoride)/cyclohexanone solution casting film in the isothermal crystallization was investigated by the determination of change of melting peak. Effects of the rate of solvent evaporation, the constitution and molecular weight of PVDF, and solution concentration on the crystal transformation were considered in this study. The IR results confirm that changes of melting peak are due to the transformation of crystals from α phase to γ phase. In the solution casting PVDF films, one can obtain α phase PVDF crystals with the higher barrier potential energy in comparison to the α phase PVDF crystals from melt casting films. It causes the easy crystal transformation to γ phase during the isothermal crystallization. The barrier potential energy of obtained α form PVDF crystals was also affected by the rate of solvent evaporation, the molecular weight of PVDF, and the concentration of solution. It was found to be significant for the formation of γ phase crystal in the isothermal crystallization. The crystal transformation in copolymers provides γ phase crystal with high barrier potential energy even though the amount of crystal transformation is less than γ phase crystal obtained in homopolymers.

Keywords: poly(vinylidene fluoride), cyclohexanone, solution casting film, isothermal crystallization, crystal transformation.

서 론

폴리비닐리덴 플로라이드 (PVDF)는 1969년 Kawai에¹ 의하여 강유전체임이 알려진 이후로 이러한 강유전성과 아울러 우수한 가공특성으로 인하여 필름, 튜브, 기어 그리고 산업 기기의 코팅재료 등으로 널리 사용되어 왔다. 특히 강유전체의 특성인 초전성 (pyroelectricity)과 압전성 (piezoelectricity)을 이용하여 한 형태의 물리적 신호를 다른 형태의 물리적 신호로 바꾸어주는 transducer용 필름으로^{2,3} 응용이 매우 활발하다.

PVDF의 강유전성은 PVDF의 결정이 전기적인 극화에 의하여 편향함에 의하여 발현한다. PVDF는 일반적으로 α , β , γ , δ 등의 4개의 결정구조를⁴⁻¹¹ 갖고 있으며 이러한 결정이 극화되는 과정은 α 형 결정이 β 형으로 변화되고 β 형 결정의 재배향과 편향이 발현함으로써 이루어진다. 이때 사용되는 극화에너지는 2 MV cm^{-1} 의 고 에너지가 필요하다는 것이 연구를^{12,13} 통하여 알려져 왔다. β 형 결정으로 이루어진 PVDF 필름을 사용하는 경우 α 형 결정을 β 형으로 바꾸는데 사용되는 극화에너지가 필요하지 않음에 따라 200 KV cm^{-1} 정도로 극화가 가능하다.

따라서 적은 에너지로 쉽게 PVDF를 극화시키기 위하여 극화 과정전의 PVDF 필름의 결정구조가 매우 중요하다. 이러한 중요성에 의하여 필름가공에서 얻어진 α , γ , δ 형 결정을 β 결정으로의 변환시키는 연구가¹⁴⁻¹⁷ 매우 활발하게 진행되어져 왔다. 일반적으로 용융가공에 의하여 PVDF 필름을 제조하면 α 형 결정을 얻게 된다. 얻어진 α 형 결정은 편향하기 쉬운 β , γ 형의 결정을 얻기 위해서는 후처리 과정이 필수적이다. 가장 보편적으로 알려져 있는 방법으로 연신 혹은 극화를¹⁸⁻²⁰ 통하여 결정이 α 형에서 β 형으로 변화되는 것으로 알려져 있다. 또 다른 방법으로는 Osaki와 Ishida의 연구에서와²¹ 같이 용융가공된 필름을 $165-175^\circ\text{C}$ 에서 고온 열처리하는 방법으로 DSC, FTIR, X-ray 등으로 분석 결과 γ 형 결정으로 변화가 일어남이 확인되어졌다.

본 연구에서는 극화시보다 쉽게 β 형 결정으로 전환될 수 있는 α 형 결정을 갖는 필름 제조를 위하여 PVDF/사이클로헥산은 용액을 사용하여 PVDF 필름을 제조하고 이를 등온결정화시켜 결정화시간에 따

른 용융 현상의 변화를 고찰하고 이러한 변화를 결정 변환과 연관시켜, 고온 등온결정화시 필름 가공조건이 α 형 결정이 γ 형 결정으로 변환되는 과정에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

실 험

재료 및 필름제조. 본 연구에서 사용된 PVDF는 Table 1과 같은 물성을 갖는 Kureha Chemical Co.의 KF polymer를 사용하였으며 이중 KF 1200은 공중합비율이 15% 이내로 추정되는 vinylidene fluoride/trifluoroethylene이 함유된 공중합체였다. PVDF 필름은 용융가공과 용액가공을 사용하여 제조하였다. 용융가공은 Tetrahedron MPT-14 compression molding machine을 사용하여 200°C 에서 두께가 $10 \mu\text{m}$ 전후인 필름을 만든 후 급냉하여 α 형 결정을 가질 것으로 예측되는 필름을 얻었다. 용액가공은 Duksan Pharmaceutical Co.의 cyclohexanone을 사용하여 무게비로 0.5%, 5%, 20%의 PVDF/cyclohexanone 용액을 제조한 후 유리판 위에서 doctor blade를 사용하여 $10 \mu\text{m}$ 전후의 두께의 필름을 얻었다. 필름의 고상화 조건에 따른 결정변화를 살펴보기 위하여 90°C 진공오븐에서 2시간 동안 용매를 제거하며 건조시키고 이를 110°C 열판에서 30분 동안 건조시켜 용매를 빠른 속도로 제거시킨 필름과 25°C 에서 1달 동안 방치하여 서서히 건조시킨 필름을 함께 얻었다.

얻어진 필름은 등온결정화 조건에 따른 결정변화를 살펴보기 위하여 제조된 annealing chamber를 사용하여 165°C 에서 15분에서 24시간 동안 등온결정화시켜 등온결정화 시간에 따른 용융온도의 변화를 살펴보기 위한 시료로 사용하였다.

용융온도 및 결정구조 변화 고찰. 필름의 가공조건에 따른 결정의 변화를 살펴보기 위하여 Mettler DSC-30 시차 열분석기를 사용하여 용융온도의 변화와 용융엔탈피의 변화를 고찰하였다. DSC crucible에 담은 시료의 무게는 10 mg 내외로 하였으며 승온 속도는 분당 10°C 를 사용하였다. Scanning 온도는 $50-250^\circ\text{C}$ 였다. 용융온도 및 엔탈피의 변화가 결정의 변환에 기인한 것임을 확인하기 위하여 Bomem 사 MB-100 FTIR을 사용하여 α 형 결정과 γ 형 결정

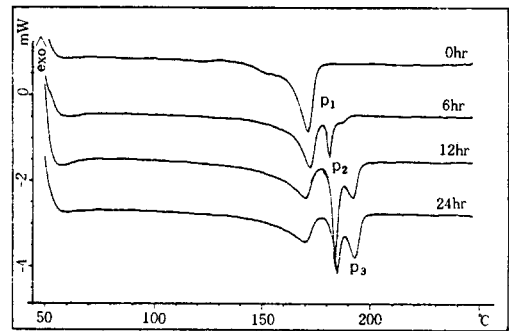
Table 1. Physical Properties of Used Poly(vinylidene fluoride)

physical property PVDF	intrinsic viscosity	density (g/cc)	melting temperature(°C)	cold crystallization temperature (°C)	melt index (235 °C, 5000g)	molecular weight	
						M_n	M_w
850	0.85	1.77	177	142	23.4	131000	214000
1100	1.10	1.77	177	142	4.0	163000	267000
1200	1.00	1.77	167	142	13.5	153000	242000

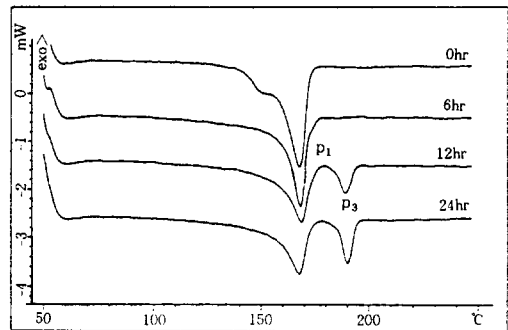
에 기인하는 흡수 피이크의 변화를 고찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 상온에서 건조한 5 wt% PVDF 1100/cyclohexanone 용액으로부터 얻어진 필름과 이를 165 °C에서 등온결정화시킨 필름들의 용융 피이크의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 결정화 전의 필름은 174 °C에서 단일 용융 피이크 p_1 을 보이나 등온결정화에 의하여 p_1 의 용융온도보다 높은 180 °C와 190 °C근방에서 p_2 , p_3 의 새로운 용융 피이크가 발현되고 등온결정화 시간이 길수록 p_1 의 용융엔탈피는 감소하는 반면 p_2 와 p_3 의 용융엔탈피는 증가함을 알 수 있다. 이러한 결정화에 의한 용융 피이크의 변화 현상은 PVDF 1100보다 분자량이 낮은 PVDF 850에서도 확인할 수 있었으며 Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 vinylidene fluoride/trifluoroethylene 공중합체인 PVDF 1200의 경우에는 용융 피이크 p_1 은 일정 등온결정화 시간이 경과 후 일부가 p_3 만으로 용융 피이크가 변화됨을 보인다. 일반적으로 PVDF 결정은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 용융 및 용액 가공에 의하여 α 형 혹은 β 형의 결정을 형성한다. 이러한 결정을 고온에서의 열처리, 저온에서의 연신, 그리고 고 진하 상에서의 극화과정을 거치면 상호 결정변환에 의하여 α , β , γ , δ 형의 결정을 형성할 수 있다. Cyclohexanone 용액으로부터 가공조건에 따라 α 형 혹은 β 형 결정을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있으며 얻어진 α 형 결정의 경우 고온에서의 결정화과정을 통하여 γ 형 결정으로 변환되는 것으로 알려져 있다.²² 따라서 이러한 용융 피이크의 변화는 α 형 결정이 γ 형으로 변환함에 기인한다고 생각할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 Fig. 3에 $p_1/p_2/p_3$ 의 용융엔탈피의 조성비가 다른 PVDF 1100/cyclohexanone 용액가공 필름들의 IR spectra 결과



(a)



(b)

Figure 1. DSC thermograms of 5 wt% PVDF/cyclohexanone solution casting PVDF films crystallized at 165 °C; p_1 , low temperature peak; p_2 , intermediate temperature peak; p_3 , high temperature peak. (a) solution casting PVDF 1100 films and (b) solution casting PVDF 1200 films.

를 나타내었다. p_2 와 p_3 의 조성비가 증가할수록 510 cm^{-1} 와 430 m^{-1} 에서 γ 형 결정의 흡수 피이크가 증가되고 α 형 결정의 흡수 피이크인 530 cm^{-1} 가 감소됨으로 보아 p_1 에서 p_2 , p_3 로의 용융 피이크의 변화는 α 형 결정에서 γ 형 결정으로의 결정변환에 기인함을 확인할 수 있었다. 따라서 필름의 건조속도,

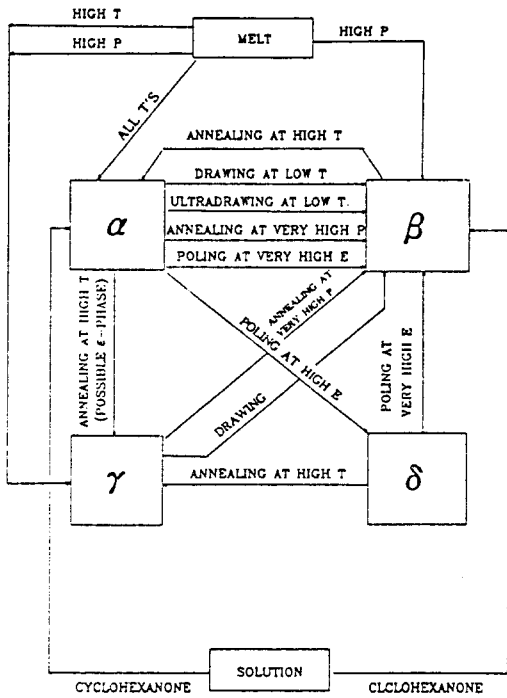


Figure 2. Schematic summary of crystal transformation of PVDF.

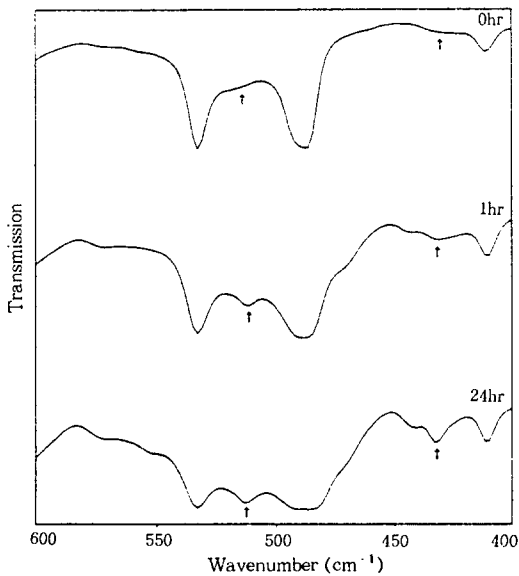
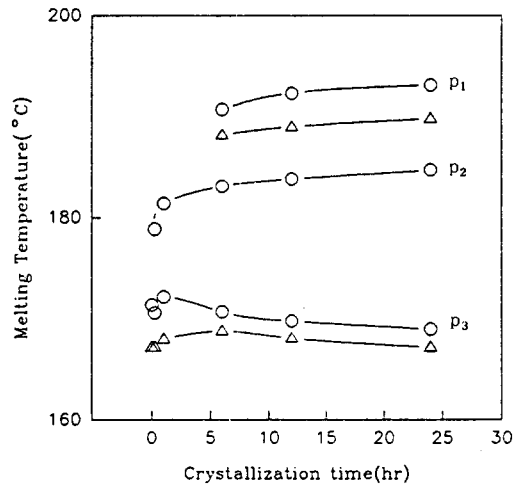
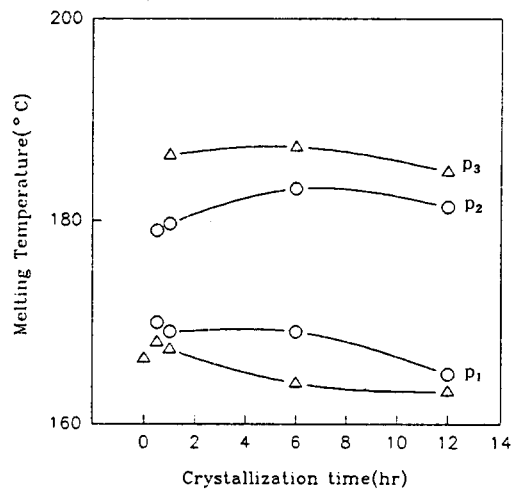


Figure 3. Infrared spectra of 5 wt% PVDF 1100/cyclohexanone solution casting PVDF films with different endothermic enthalpy ratio ($p_1/p_2/p_3$).



(a)



(b)

Figure 4. Melting temperature of 5 wt% PVDF/cyclohexanone solution casting PVDF films crystallized at 165 °C; ○, PVDF 1100; △, PVDF 1200. (a) slow evaporation and (b) fast evaporation.

PVDF의 종류 및 분자량, 그리고 용액의 농도를 변화시켜 필름을 제조 후 이를 등온결정화시키면 이들 가공조건에 따른 결정화시 발현하는 용융 피크의 변화를 확인할 수 있고 이를 PVDF의 결정변환과 연관시켜 해석할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 4는 용융 피크들의 온도 변화를 등온결정화

시간에 따라 나타내었다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 상온에서 서서히 건조한 필름의 경우 165 °C의 등온결정화 온도에서 Osaki와 Ishida의 연구결과와²¹ 같이 p_1 , p_2 , p_3 의 용융 피이크를 동시에 가짐을 알 수 있으며 용융온도는 p_1 의 경우 165-170 °C, p_2 의 경우 175-185 °C 그리고 p_3 의 경우 185-195 °C이었다. 공중합체의 경우에는 p_2 는 발현하지 않으며 변화된 p_3 의 온도는 단일 중합체보다 다소 낮음을 알 수 있었다. γ 형 결정에 기인하는 p_2 , p_3 의 경우는 등온결정화 시간이 길수록 이들의 용융온도가 증가하고 있음을 보이는 반면 α 형 결정에 기인하는 p_1 은 등온결정화 시간이 길어질수록 감소함을 알 수 있다. 이로부터 등온결정화시 α 형 결정은 보다 에너지 준위가 높은 γ 형 결정으로 변환되고 있음을 다시 확인할 수 있다. Fig. 4(b)는 필름의 제조시 용매의 건조를 빨리 시킨 필름의 등온결정화시 용융온도의 변화를 나타내었다. 결정화시간에 따른 각 온도의 변화는 유사하나 필름을 서서히 건조한 경우와는 달리 단일 중합체의 경우 p_3 피이크가 발현하지 않음을 알 수 있다. 이는 건조속도가 빠른 경우 필름의 고상화시 충분히 결정화할 시간적인 여유가 없어 상대적으로 barrier potential energy가 작은 α 형 결정이 형성되고 이들이 등온결정화시 에너지 준위가 높은 γ 형 결정으로 변할 수 없음을 의미한다. 따라서 필름 제조시 cyclohexanone의 제거 속도의 조절에 의하여 등온결정화 후 발현하는 결정의 barrier potential energy를 조절할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 5(a)는 20 wt% 단일 중합체 PVDF 850 용액을 이용하여 상온에서 용액 캐스팅한 필름의 등온결정화에 따른 각 용융 피이크들의 용융엔탈피의 비의 변화를 나타내었다. α 형 결정에 기인하는 p_1 피이크는 결정화시간이 길수록 감소하며 γ 형 결정에 기인하는 p_2 , p_3 의 경우 p_2 는 짧은 시간에 30% 이상 증가한 후 결정화시간이 증가하여도 변화가 없는 반면 상대적으로 높은 용융온도를 갖는 p_3 는 이와 달리 서서히 지속적으로 증가함을 보인다. 반면 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 용융 캐스팅한 필름의 경우 p_1 에서 p_2 로의 전환되는 시간이 오래 걸리고 p_3 로는 전환되지 않음을 알 수 있다. 하지만 용융 및 용액제조 필름 모두 p_1 과 p_2 의 합으로 표시되는 전체 결정전환율, 즉 α 형 결정에서 γ 형 결정으로의 전환한 결정

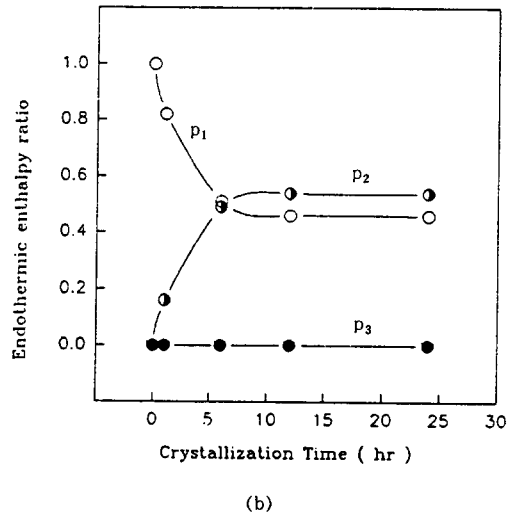
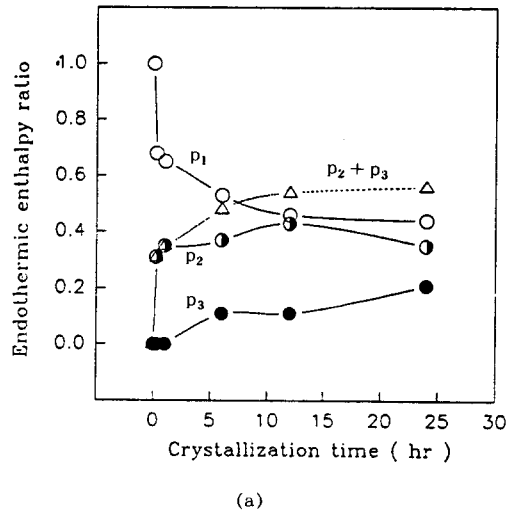
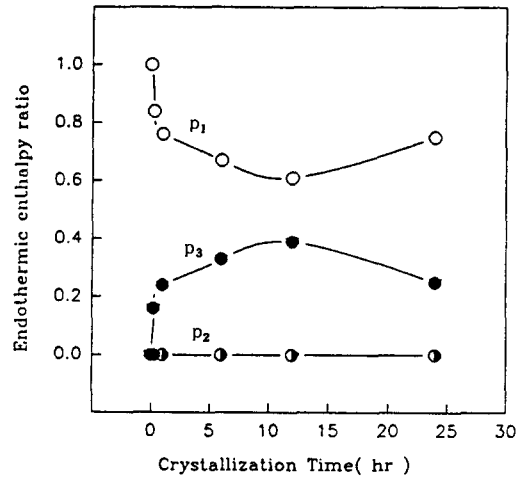


Figure 5. Endothermic enthalpy ratio associated with peaks in DSC thermograms of PVDF 850 films crystallized at 165 °C. (a) 20 wt% solution casting films; ○ (p_1), ● (p_2), ● (p_3), △ (p_2+p_3) and (b) melt casting films; ○ (p_1), ● (p_2), ● (p_3).

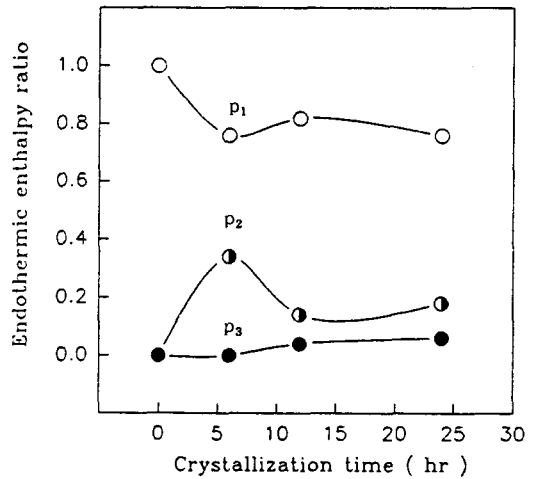
의 양은 최고 55% 정도로 유사함을 알 수 있다. 이는 용액 및 용융 캐스팅으로 제조된 필름은 모두 α 형 결정을 형성하나 고상화 과정시 용융 고상화에 비하여 용액 캐스팅의 경우 cyclohexanone이 서서히 제거됨에 따라 용융가공시 보다 상대적으로 barrier potential energy 준위가 높은 TG⁺TG⁻ 사슬 형태를

갖는 α 형 결정이 형성되고 따라서 결정화 과정시 짧은 등온결정화 시간에도 α 형 형태 이성질체와 γ 형 형태 이성질체가 갖는 barrier 에너지 차를 쉽게 극복할 수 있어 에너지 준위가 높은 TTTG⁺TTTG⁻형을 갖는 γ 형 결정으로 쉽게 변환됨을 의미한다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 공중합체인 PVDF 1200의 경우 PVDF 850과 비교하면 p_2 에 기인하는 결정이 존재하지 않으며 에너지 준위가 높은 p_3 에 기인하는 γ 형 결정이 쉽게 형성되지만 전체 전환율을 단일 중합체에 비하여 상대적으로 작음을 알 수 있다. 용융가공의 경우 용액가공에 비하여 결정전환율이 낮으며 형성된 결정도 에너지 준위가 낮음을 알 수 있다. 그리고 단일 중합체보다는 결정전환율은 작으나 형성된 결정은 단일 중합체에 비하여 에너지 준위가 높은 p_3 가 형성됨을 알 수 있다. 이는 Lando와 Doll의²³ 연구결과에서와 마찬가지로 trifluoroethylene이 존재하여 건조시 형성된 α 형 결정의 에너지 준위가 높아 결정화시 barrier potential energy 준위가 높은 TTTG⁺TTTG⁻형의 형태로의 변환이 쉬워짐을 의미한다. 따라서 단일 중합체 및 공중합체 모두 용액가공으로 얻어진 필름이 높은 에너지 준위의 α 형 결정을 가짐으로 극화시, 용융가공 필름보다 적은 에너지로서 압전 초전 필름에 필요한 β 형 결정을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 7은 PVDF 850의 용액가공시 cyclohexanone 용매의 제거속도에 따른 등온결정화시 결정의 변환율을 나타내었다. Fig. 7(a)에서 보는 바와 같이 γ 형 결정을 나타내는 p_2 과 p_3 의 함은 결정화 초기에는 서서히 용매를 제거한 필름이 전환율이 높으나 등온결정화 시간이 10시간 이상 될 경우 용매의 제거속도를 빨리한 필름의 전환율이 높아짐을 보인다. 이는 Fig. 7(b)에서 알 수 있듯이 용매의 제거속도가 느린 경우 필름 고상화시 형성된 결정이 상대적으로 에너지 준위가 높은 α 형 형태 이성질체이고 따라서 결정화 초기에 일부가 급격히 p_3 에 기인하는 에너지 준위가 높은 γ 형 결정으로 변환되는 반면 용매의 제거속도를 빨리 한 필름의 경우 에너지 준위가 낮은 α 형 형태 이성질체가 형성되어 이들은 등온결정화시 p_2 에 기인하는 낮은 에너지 준위의 γ 형 결정만을 형성하고 이는 결정화시간이 경과함에 따라 서서히 변화되어 용매를 서서히 제거한 필름보다 결정전환율이



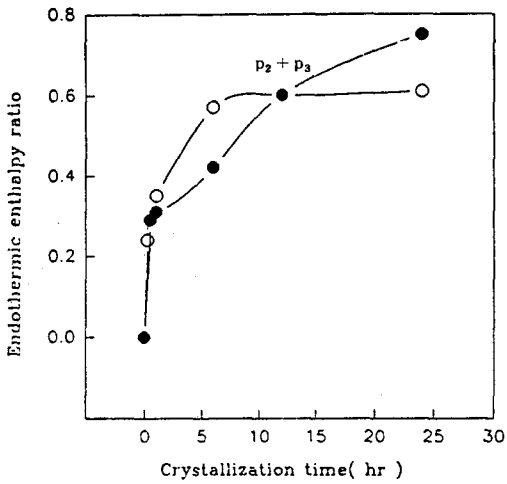
(a)



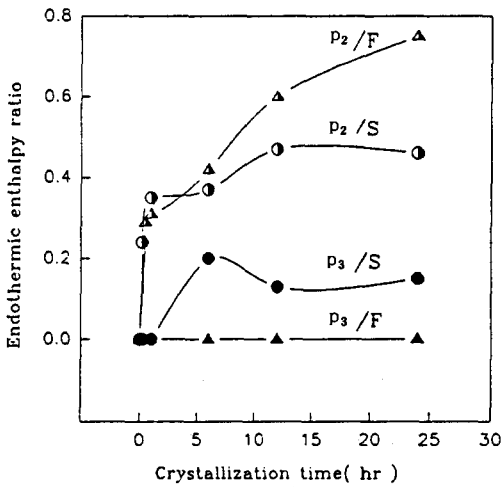
(b)

Figure 6. Endothermic enthalpy ratio associated with peaks in DSC thermograms of PVDF 1200 films crystallized at 165 °C. (a) 20 wt% solution casting films; ○ (p_1), ○ (p_2), ● (p_3) and (b) melt casting films; ○ (p_1), ○ (p_2), ● (p_3).

증가된다. 하지만 생성 γ 형 결정들의 에너지 준위는 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 공중합체의 경우에도 Fig. 8에서 보는 바와 같이 용매의 제거속도를 빨리 하였을 경우가 현저히 하였을 경우에 비하여 결정의 전체 변환율이 높으며 결정화초기의 전환율은 단일 중합체에 비하여 상대적으로 느린 것을 알 수 있다.



(a)



(b)

Figure 7. Effects of solvent evaporation rate on endothermic enthalpy ratio associated with peaks in DSC thermograms of 0.5 wt% solution casting PVDF 850 films crystallized at 165 °C. (a) endothermic enthalpy ratio associated with sum of p_2 and p_3 ; ○, slow evaporation rate; ●, fast evaporation rate and (b) endothermic enthalpy ratio associated with p_2 and p_3 ; ○ (p₂), ● (p₃) slow evaporation rate; △ (p₂), ▲ (p₃) fast evaporation rate.

하지만 이러한 결정의 변환은 에너지 준위가 낮은 p_2 피이크에 기인한다. 반면 용매의 제거속도가 느린 경

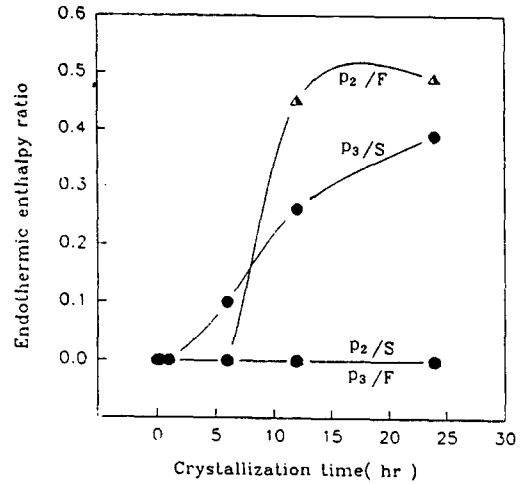
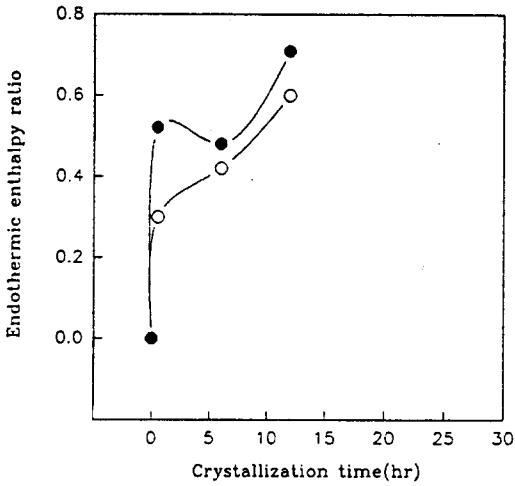


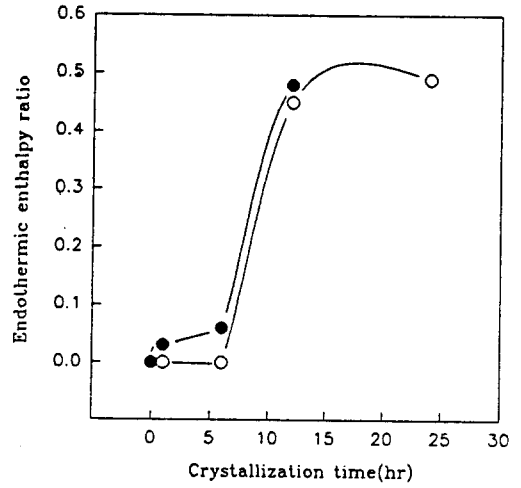
Figure 8. Effects of solvent evaporation rate on endothermic enthalpy ratio associated with peaks in DSC thermograms of 0.5 wt% solution casting PVDF 1200 films crystallized at 165 °C. ○ (p₂), ● (p₃) slow evaporation rate; △ (p₂), ▲ (p₃) fast evaporation rate.

우 결정변환율은 상대적으로 적지만 이들은 오직 에너지 준위가 높은 p_3 피이크만에 기인한다. 따라서 용매의 제거속도 또한 생성되는 α 형 결정의 barrier potential 에너지 준위와 연관관계가 있음을 확인할 수 있고 이러한 α 형 결정의 에너지 준위는 등온결정화시 변환된 결정의 barrier potential energy와도 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있다.

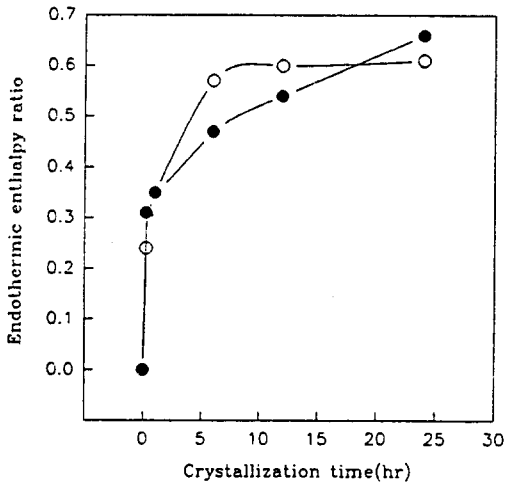
Fig. 9와 Fig. 10에 각각 PVDF 850과 PVDF 1200의 용액 농도에 따른 등온결정화시 결정변환율을 나타내었다. Fig. 9(a)에서 보는 바와 같이 단일 중합체에 있어서 용매의 제거속도가 빠른 고농도 용액에서 제조된 필름을 등온결정화시키면 결정화초기의 결정화 변환율이 상대적으로 저농도 용액의 경우보다 높으나 결정화시간이 길어질수록 이러한 차이가 없어짐을 알 수 있다. Fig. 9(b)에서 보는 것과 같이 용매의 제거속도가 느린 경우 이러한 농도에 따른 초기 전환율의 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 빠른 속도의 용매 제거의 경우 고농도 용액이 저농도 용액보다 상대적으로 결정화될 충분한 시간을 가짐으로써 높은 에너지 준위의 α 형 결정이 형성되는 반면 저농도의 경우 그렇지 못함에 기인한다. 하지만 등온결정화 시간이 길어질 경우 이러한 변화가 결정변환율에



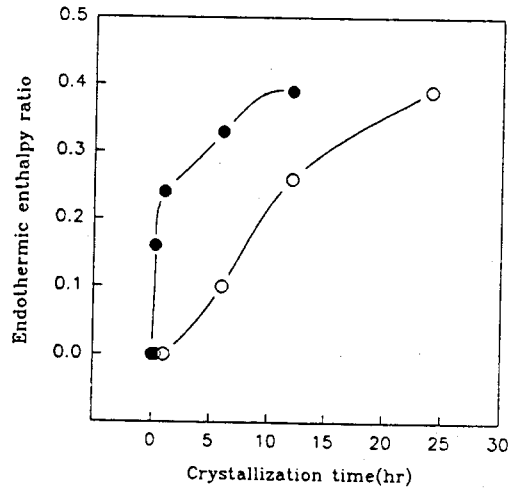
(a)



(a)



(b)



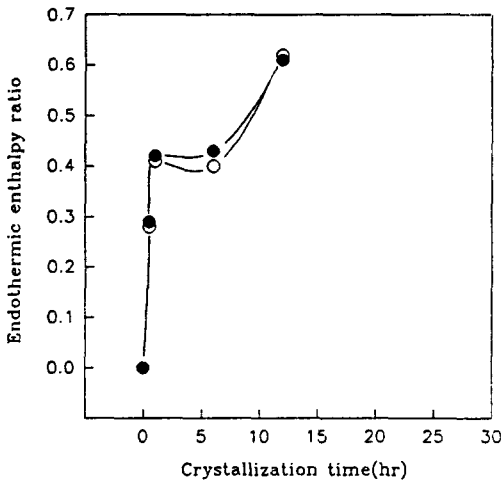
(b)

Figure 9. Effects of solution p_2 and p_3 associated with peaks in DSC thermograms of solution casting PVDF 850 films. (a) fast evaporation rate; ○, 0.5 wt% solution; ●, 20 wt% solution and (b) slow evaporation rate; ○, 0.5 wt% solution; ●, 20 wt% solution.

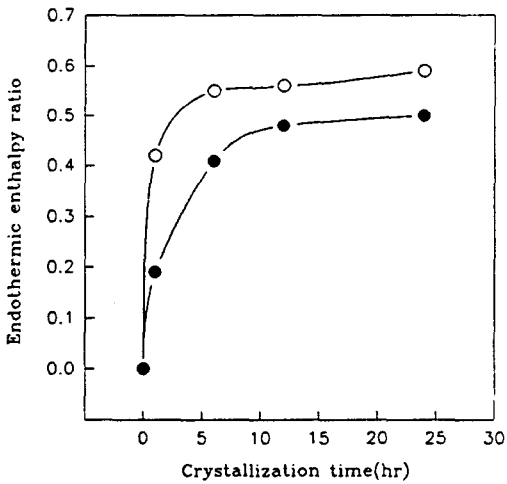
Figure 10. Effects of solution concentration on the endothermic enthalpy ratio of the sum of p_2 and p_3 associated with peaks in DSC thermograms of solution casting PVDF 1200 films. (a) fast evaporation rate; ○, 0.5 wt% solution; ●, 20 wt% solution and (b) slow evaporation rate; ○, 0.5 wt% solution; ●, 20 wt% solution.

크게 영향을 주지 못하는 것으로 사료된다. Fig. 10에 공중합체에 있어서 용액농도의 영향을 나타내었다. 전반적으로 단일 중합체에서와는 달리 결정전환율이 낮으며 용매의 제거속도가 빠른 경우 초기 결정전환율이 낮은 반면 5시간 이후 결정변환율이 급격

히 변함을 알 수 있다. Fig. 10(b)에서 보는 바와 같이 용매의 제거속도가 느린 경우 고농도 용액은 초기 전환율이 단일 중합체와 같이 높은 반면 저농도의 경우에는 서서히 전환이 일어남을 알 수 있다. 즉 공중



(a)



(b)

Figure 11. Effects of molecular weight on the endothermic enthalpy ratio of the sum of p_2 and p_3 associated with peaks in DSC thermograms of 5 wt % PVDF solution casting films. (a) fast evaporation; ○, PVDF 850; ●, PVDF 1100 and (b) slow evaporation; ○, PVDF 850; ●, PVDF 1100.

합체의 경우에는 trifluoroethylene이 존재하여 등온 결정화시 결정화가 용이하지 않으나 충분한 결정화시간을 가지면 즉, 용매의 제거속도가 느리고 고농도의 경우에는 단일 중합체와 유사하게 결정화가 진행됨을

알 수 있다.

Fig. 11은 분자량에 따른 결정전환율의 변화를 나타내었다. Fig. 11(a)에서 보는 바와 같이 용매의 제거속도가 빠른 경우 다소 분자량이 적은 PVDF 850이 전환율이 높으나 그 차이가 크지 않은 반면 용매의 제거속도가 느린 경우 분자량의 영향을 확연히 볼 수 있다. 이는 용매의 제거시간이 느리면 작은 분자량을 갖는 PVDF 850의 분자쇄의 유동성이 좋아, 쉽게 그리고 보다 높은 준위의 에너지를 갖는 α 형 결정을 형성하고 이들이 등온결정화시 높은 결정변환율을 보이는 것을 알 수 있다.

결 론

본 연구는 폴리비닐리덴 플로라이드/사이클로헥산 용액을 이용하여 PVDF 캐스팅 필름을 제조하여 용매의 제거속도, 폴리비닐리덴 플로라이드의 종류 및 분자량, 그리고 용액의 농도가 등온결정화시 결정화시간에 따른 용융 피이크의 변화에 미치는 영향을 살펴보고 이를 PVDF의 결정 변화와 연관시켜 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PVDF/cyclohexanone 용액으로부터 PVDF 필름을 제조할 경우 용융가공에 비하여 고온 등온결정화에 의하여 쉽게 α 형 결정이 높은 barrier potential energy를 갖는 γ 형 결정으로 변환되는 것으로 보아 용액가공이 용융가공에 비하여 보다 높은 barrier potential energy를 갖는 α 형 결정을 형성함을 알 수 있었다.

2. 단일 중합체 PVDF가 공중합체 PVDF에 비하여 결정변환 속도가 느리고 결정변환율은 높으나 형성된 결정의 barrier potential energy는 공중합체 PVDF가 높음을 확인하였다.

3. 용액필름 가공시 용매의 제거속도는 생성되는 α 형 결정의 barrier potential energy의 변화에 직접적인 영향이 있음을 알 수 있으며 이는 등온결정화시 결정의 전환율과 전환된 γ 형 결정의 에너지 준위와도 밀접한 관계를 갖는다.

4. PVDF 단일 중합체 용액필름 가공시 필름의 농도는 용매의 제거속도가 빠른 경우 초기의 γ 형 결정변환에 영향을 미치고 공중합체의 경우 고농도에서 결정변환이 빨리 일어나는 것으로 보아 농도 역시 생

성 α 형 결정의 barrier potential energy의 변화에 영향이 있음을 알 수 있다.

5. 용액필름 가공시 PVDF의 분자량이 작을수록 barrier potential energy가 높은 α 형 결정을 형성하고 등온결정화시 γ 형 결정으로 변환이 많이 됨을 알 수 있다. 이러한 분자량의 영향은 용매 제거속도가 느린 경우 더욱 두드러짐을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1992년도 학술진흥재단의 신소재 연구 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Kawai, *J. Appl. Phys.*, **8**, 975 (1969).
2. G. Gerliczy and R. Betz, *Sensors and Actuators*, **12**, 207 (1987).
3. A. L. Robinson, *Science*, **200**, 1371 (1978).
4. J. B. Lando, H. G. Olf, and A. Peterlin, *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 941 (1966).
5. R. Hasegawa, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *Polymer J.*, **3**, 591 (1972).
6. Y. L. Gal'perin, Y. V. Strogalin, and M. P. Mlenik, *Polym. Sci. (USSR)*, **7**, 933 (1965).
7. G. Natta, G. Allegra, I. W. Bassi, D. Sianesi, C. Caporiccio, and E. Torti, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 4263 (1965).
8. G. Cortili, G. Zerbi, and G. Spectochim, *Acta*, **23A**, 2216 (1967).
9. Y. L. Gal'perin, B. P. Kosmynin, and R. A. Bychkov, *Polym. Sci.(USSR)*, **B12**, 555 (1970).
10. R. Hasegawa, Y. Takashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, *Polymer J.*, **3**, 600 (1972)
11. S. Weinhold, M. H. Litt, and J. B. Lando, *Macromolecules*, **13**, 1178 (1980).
12. J. P. Louongo, *J. Polym. Sci. A2*, **10**, 1119 (1972).
13. G. T. Davis, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst, and S. C. Roth, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4996 (1978).
14. G. Cessac and J. G. Curro., *J. Polym. Sci.*, **12**, 659 (1974).
15. R. J. Shuford, A. F. Wlode, J. J. Ricca, and G. R. Thomas, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 25 (1976).
16. J. C. McGrath and I. M. Ward, *Polymer*, **21** 885 (1980).
17. Y. Wang, M. Cakmak, and J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2615 (1985).
18. J. M. Kenney and S. C. Roth, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **84**, 447 (1979).
19. P. D. Southgate, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 250 (1976).
20. J. E. Mckinney, G. T. Davis, and M. G. Broadhurst, *J. Appl. Phys.*, **51**, 1676 (1980).
21. S. Osaki and Y. Ishida, *J. Polym. Sci.*, **13**, 1071 (1975).
22. K. Tashiro, H. Tadokord, and M. Kobayashi, *Ferroelectrics*, **32**, 167 (1981).
23. J. B. Lando and W. W. Doll, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B2**, 205 (1968).