

Poly(VDF/TrFE/CTFE) 3성분계 고분자의 배열구조에 따른 상전이 온도의 변화

김은경 · 이상구 · 하종욱 · 박인준 · 이수복[†] · 박철민^{**} · 김영호^{*}

한국화학연구원 바이오리파이너리센터, ^{*}충남대학교 공업화학과, ^{**}연세대학교 금속시스템공학과
(2007년 4월 30일 접수, 2007년 7월 2일 채택)

Curie Temperature Transition According to Microstructure of Polymer Chain in Poly(VDF/TrFE/CTFE) Terpolymer

Eunkyoung Kim, Sang Goo Lee, Jong-Wook Ha, In Jun Park,
Soo Bok Lee[†], Cheolmin Park^{**}, and Young Ho Kim^{*}

Research Center for Biorefinery, Korea Research Institute of
Chemical Technology, Daejeon 305–600, Korea

^{*}Department of Fine Chemical Engineering & Chemistry,
Chungnam National University, Daejeon 305–764, Korea

^{**}Department of Metallurgical System Engineering,
School of Advanced Materials Engineering, Yonsei University, Seoul 120–749, Korea
(Received April 30, 2007; Accepted July 2, 2007)

초록 : 이 논문에서는 vinylidene fluoride(VDF), trifluoroethylene(TrFE), chlorotrifluoroethylene(CTFE)을 사용하여 3성분계 고분자를 합성하였으며, 저온 개시제 di-tertiary-butylperoxide(DTBP)를 사용하여 현탁중합하였다. NMR, FT-IR을 통해 3성분계 고분자 사슬의 미세구조, 사슬형태의 변화에 대해 알 수 있었다. CTFE mol%가 증가할수록 β 상태는 점차적으로 감소하고 γ 상태는 증가하는 것을 알 수 있었다. DSC 분석결과, CTFE mol%가 증가할수록 상전이 온도(T_c)는 상온으로 낮아지며 그 곡선은 점차 작아지고 넓게 퍼지는 현상을 확인하였다. 활성화 에너지는 Freeman–Carroll법에 의해 계산되었다.

Abstract : In this study, terpolymer of vinylidene fluoride (VDF), trifluoroethylene (TrFE), and chlorotrifluoroethylene (CTFE) were prepared by suspension polymerization using di-tertiary-butyl peroxide (DTBP) as an initiator. The structural characteristics including microstructure and chain conformation of the polymers have been carefully elucidated as a function of the chemical composition using NMR, FT-IR. The intensity of absorption bands of the β -phase gradually decreases and the γ -phase increases with the increment of CTFE mol%. The analysis results of DSC shows that the Curie phase transition temperature (T_c) of the terpolymer gradually shifts to ambient temperature and trace becomes smaller and broader with the increment of CTFE mol%. Also, activation energies of the samples were calculated by Freeman–Carroll method.

Keywords : vinylidene fluoride (VDF), trifluoroethylene (TrFE), chlorotrifluoroethylene (CTFE), Curie temperature.

서 론

현재 플래시 메모리의 제품은 개인용 정보 통신 휴대 장치인 이동 통신 단말기, MP3 플레이어, 디지털 카메라 및 캠코더 등과 보조 기억장치로 메모리 스틱 등의 다양한 분야에 적용되고 있고, 그 수요도 지속적으로 증가하고 있다.¹ 그러나 소자 기술 측면에서 현재의 플래시 메모리 소자는 정보의 저장 및 삭제에 위해 구동 전압(1.5~5 V)을 17~20 V로 승압하여 운영하므로, 소자의 크기(gate length)가 100 nm 이하로 감소되면, 터널링 산화막(tunneling oxide)의 절연

파괴 및 누설 전류(leakage current), 근접 소자간 전기적 잡음(cross-talk), 플로팅 게이트의 정전 용량감소 등의 기술적 문제점이 예상된다.² 이러한 플래시메모리 소자의 문제점을 대체할 수 있는 새로운 개념의 고집적, 저전력, 친환경, 저비용의 차세대 비휘발성 메모리 소자의 연구가 국내외적으로 활발히 진행되고 있다.³

특히 압전성 고분자 중에서 압력 또는 변형에 의해서 전기가 발생하는 성질에 의하여 자발분극(spontaneous polarization)의 방향이 바뀔 수 있는 강유전성(ferroelectric) 고분자는 의료용 초음파 진단기, 함정용 수증 음파탐지기, 비파괴 검사기, 전화 수화기, 이어폰, 마이크로폰, 터치 버튼, 전자계산기의 키보드 등의 많은 응용 면에서 뿐만 아니라 학문적으로도 큰 흥미를 갖게 한다. 강유전성 물질의 경우,

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

쌍극자들의 상호작용을 통해 특정한 방향으로 배향하고 있다가, 온도 상승과 함께 소재의 구성 분자들의 열 이동에 기인하여 자발분극을 잃게 되어 강유전(ferroelectric) 상태에서 상유전(paraelectric) 상태로 변화된다. 일반적으로 이 온도를 퀴리온도(Curie Temperature, T_c)라 하며, 강유전체 소재의 이용에 있어 가장 중요시되고 있다.

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 및 trifluoroethylene(TrFE)을 도입한 poly(VDF/TrFE)는 상당히 높은 압전성 및 유전상수 등 전기적 특성이 유사하기 때문에 큰 관심을 받고 있으며, 이를 이용한 비휘발성 메모리 소자를 만들기 위한 연구가 진행 중에 있다.^{4,5} 이들의 전기적 성질은 고분자 사슬에서 CF_2 분자 사이의 강한 쌍극자와 결정화 상태의 쌍극자 방향 때문에 나타나며, 상전이 온도 아래에서 쌍극자끼리의 상호작용을 통해 자발분극이 특정한 방향으로 배열하고 있다가 그 온도 이상에서는 열적 이동에 의해 자발분극을 잃게 되는 현상이 나타난다. 따라서 불소계 강유전 고분자의 상전이 온도에 대한 규명은 이를 이용한 비휘발성 메모리 소자 제작을 위한 중요한 과제이며, 최근 상전이 온도를 낮춰 에너지 장벽을 감소시키기 위해 염소가 함유된 단량체 chlorotrifluoroethylene(CTFE), chlorodifluoroethylene(CDFE), 그리고 chlorofluoroethylene(CFE) 등을 사용하여 합성한 고분자에 대한 연구가 진행되었다.⁶ 그 중 VDF와 가장 안정적인 결합비를 갖는 CTFE를 사용한 VDF/TrFE/CTFE 3성분계 고분자 합성연구가 활발히 진행 중에 있다.⁷

3성분계 고분자의 합성은 VDF/CTFE 2성분계 합성 후 수소화 과정을 거쳐 VDF/TrFE/CTFE 3성분계로 합성하는 2단계 반응이 많이 이루어지고 있으며,⁸ 이러한 연구들을 통해 VDF/CTFE, VDF/TrFE 그리고 VDF/TrFE/CTFE 고분자의 배향성을 확인할 수 있다. 고분자 사슬 내의 배향성의 경우, 2성분계의 경우 β 상태가 증가하고 3성분계의 경우에는 β 상태가 감소하면서 γ 상태가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

현재까지 진행되어 온 다른 연구들을 살펴보면 일반적으로 불소비닐 단량체의 공중합은 퍼옥사이드계 열 개시제를 사용하는 벌크(bulk polymerization),⁹ 유화(emulsion polymerization) 그리고 현탁중합(suspension polymerization)을 통해 합성하는 방법을 주로 사용하고 있다. Oxygen-activated organo-borane을 개시제로 사용한 벌크 중합 등을 통해 3성분계 고분자를 합성하여, 고분자 내의 CTFE mol%에 따른 고분자내의 사슬형태, 분자구조의 변화에 따른 전기적 성질 및 물리적 성질에 대한 상호관계에 대한 규명은 있었지만 우리가 관심을 갖고 있는 현탁중합에 의한 고분자내의 미세구조의 변화 및 VDF/TrFE 2성분계 고분자와 CTFE가 함유된 3성분계 고분자간의 상전이 온도의 변화 및 이에 따른 활성화 에너지에 대한 자료는 찾기 어려웠다. 따라서 본 연구에서는 저온 개시제 di-tertiary-butylperoxide(DTBP)를 사용한 현탁중합으로 poly(VDF/TrFE/CTFE) 고분자를 합성하여, CTFE mol%에 따른 고분자 내의 분자구조 및 사슬의 형태와 differential scanning calorimetry(DSC) 상의 상전이 변화 그리고 녹는점의 변화에 대해 살펴

보았다. 또한 상전이 온도에 대한 활성화 에너지를 Freeman-Carroll 방법에 의해 계산하였으며, 이들을 통해 3성분계 고분자에 대한 물성들을 규명하고자 하였다.

실 험

시약. VDF($CH_2=CF_2$, 99%), TrFE($CHF=CF_2$)는 Aldrich사와 Halocarbon사로부터 구입하여 사용하였으며, CTFE($CFCl=CF_2$, 99%)는 3F(Shanghai 3F New Materials Co.)사에서 구입하여 사용하였다. 개시제 DTBP($((CH_3)_3COOC(CH_3)_3$, 98%)는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였으며, 증류수는 Milli-Q system(Millipore)으로 정제된 것을 사용하였다. 세척 시 고순도(99.5%) 에탄올과 증류수를 사용하였다.

3성분계 고분자 제조 Poly(VDF/TrFE/CTFE)는 현탁중합을 통해 중합되었으며, 진행과정은 Figure 1에 나타냈다. 250 mL 반응기에 상온에서 증류수 140 mL 그리고 개시제 1.2 mL 투입 후 액체 질소를 사용하여 $-190^\circ C$ 까지 냉각시킨 후 가스 상태의 단량체를 투입하였다. 실험의 예로 VDF/TrFE/CTFE(80.66/17.64/1.71) 제조를 위해 VDF 35.93 g TrFE 6.77 g 그리고 5.38 g의 CTFE를 냉각된 반응기에 순차적으로 투입하였다. 반응기 내부 온도는 라디칼 개시 온도 $110^\circ C$ 로 올려 유지하였으며, 상온에서부터 195 rpm으로 교반시켜 주었다. $0^\circ C$ 를 기준으로 1시간 후 온도는 $110^\circ C$ 로 유지되었고, 최고 압력은 75 kgf/cm^2 에 도달하였다. 총 반응시간은 3시간이 소요되었으며, 최고 압력을 기준으로 전환율 20%에서 실험을 종료하였다. 합성된 3성분계 고분자는 증류수와 에탄올을 사용하여 각각 3회씩 반복하여 세척하였고, 감압장치(10^{-1} torr)를 통해 상온에서 12시간 동안 건조하였다. 최종적으로 4.36 g 3성분계 고분자가 얻어졌으며 약 50%의 수율을 나타냈다.

조성비 및 배열구조 측정. ILC(ion liquid chromatography)를 사용하여 $-Cl$ 분석을 하였으며, 이때 컬럼은 Metrosep A supp 4/5 Guard와 Mertosep A Supp 5(유속 0.5 mL/min)로 사용하였고, 중합하여 얻은 3성분계 고분자 0.4 g을 증류수에 10000배로 희석하는 전처리 과정을 거쳤다. Proton nuclear magnetic resonance(1H -NMR, Bruker DPX-300)은 중수소를 치환된 아세토니트릴(acetonitrile- d_3)에 5 wt%로 용해 후 측정하였다. 이를 통해 3성분계 고분자의 조성비를 구하였다.

3성분계 고분자 내의 미세구조는 중수소로 치환된 아세톤(acetone- d_6)에 10 wt%로 용해 후 fluorine nuclear magnetic resonance(^{19}F -NMR, Bruker DPX-300)로 측정되었다.

배향성 및 활성화 에너지 측정. 고분자의 배향성은 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR, Bio-Digilabs FTS-165)로 관찰하였으며, 전처리 과정 없이 그대로 사용하여 분석하였다.

상전이 온도 측정. 3성분계 고분자의 상전이 온도 및 그 거동은 DSC(TA Instruments DSC 2910)를 통해 관찰하였다. 사용된 시

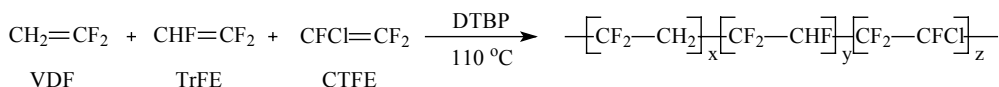


Figure 1. Synthesis of the ferroelectric poly(VDF/TrFE/CTFE) terpolymer.

료는 0 °C에서 200 °C까지 10 °C/min씩 상승시키면서 분석하였다.

결과 및 토론

Terpolymer의 중합 및 조성비. 저온의 자유 라디칼 개시제 DTBP를 사용하여 현탁중합을 하였으며, 다양한 조성비를 갖는 poly(VDF/TrFE/CTFE) 3성분계 화합물을 성공적으로 얻었다. 중합된 고분자의 조성비는 ILC 그리고 ^1H -NMR을 통해 계산되었다. ILC 정량분석을 통해 3성분계 고분자에 포함되어 있는 염소의 질량을 확인하였으며, 식 (1)을 통해 CTFE 함유량을 계산하였다. 식 (2)를 통해 VDF와 TrFE의 총 질량을 알았으며, ^1H -NMR 스펙트럼의 상대적 정량분석을 통해 VDF와 TrFE의 몰비를 식 (3)을 통해 계산하였다. 이를 통해 VDF와 TrFE 각각의 질량을 계산할 수 있었다.

$$\frac{CI \text{ 함유량(g/L)} \times \text{CTFE 분자량(g)} \times \text{희석물(L)}}{CI \text{ 분자량(g)}} \quad (1)$$

$$1 - \text{CTFE(g)} = \text{VDF} + \text{TrFE} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} &^1\text{H-NMR} \\ &A_{\text{CH}_2} : A_{\text{CHF}} = a : 2b \end{aligned} \quad (3)$$

계산되어진 질량을 바탕으로 3성분계 고분자의 조성비를 구하였으며, Table 1에 투입된 단량체의 조성비와 합성된 3성분계 고분자의 조성비를 정리하였다. VDF, CTFE는 투입된 mol%와 비교하여 고분자에서의 mol%가 감소되었으며, TrFE가 상대적으로 증가한 조성비를 얻었다.

배열구조 분석. ^1H -NMR을 통해 VDF와 TrFE의 화학적 이동을 알 수 있는데 2.3~2.6 ppm 그리고 2.8~3.2 ppm에서 VDF의 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ (head-to-head, head-to-tail) 배열구조의 화학적 이동과 5.3~5.7 ppm에서 TrFE의 $-\text{CHF}-\text{CF}_2-$ 배열구조가 관찰되었으며, 이는 조성비 계산을 하는데 몰 비를 구하는 자료로도 사용되고 있다.

^{19}F -NMR의 경우 불소 고분자의 미세구조를 제공할 수 있다는 점에서 많이 사용되고 있으며, 고분자가 불규칙한 배열로 이루어지기 때문에 다양한 피크가 발생할 경우 가능성을 알 수 있으며, 피크를 규명함으로써 전체적인 고분자 배열을 추측할 수 있다. 기존 연구 VDF/CTFE 2성분계 합성을 통해 CF_2 는 -90~-130 ppm, CHF는 -190~-220 ppm에서 화학이동이 이루어지는 것을 알 수 있었

Table 1. Summary of VDF/TrFE/CTFE Terpolymer Composition Prepared by DTBP Initiator and Suspension Polymerization Process

Experimental number	Monomer composition (mol%)			Terpolymer composition (mol%)		
	VDF	TrFE	CTFE	VDF	TrFE	CTFE
No.1	84.58	12.44	2.98	80.66	17.64	1.71
No.2	82.14	12.08	5.78	79.38	17.06	3.55
No.3	81.34	11.97	6.70	78.47	14.95	6.50
No.4	79.06	11.63	9.30	80.72	12.31	6.98

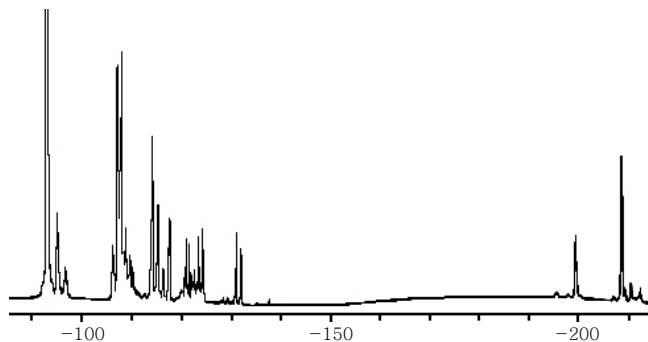


Figure 2. ^{19}F -NMR spectrum of the poly(VDF/TrFE/CTFE = 80.66/17.64/1.71).

으며,^{10,11} 2단계 반응을 통한 3성분계 고분자의 경우 CTFE의 CF_2 가 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 라디칼 형태의 VDF를 공격하여 VDF-CTFE tail-to-tail 배열구조가 주를 이루는 것을 알 수 있었다.¹² 이를 바탕으로 본 연구에서의 ^{19}F -NMR 분석을 하였으며, 전체적으로 뚜렷한 화학 이동을 나타내는 것을 알 수 있었다. Poly(VDF/TrFE/CTFE)는 VDF-VDF head-to-tail 배열구조 그리고 tail-to-tail 배열구조를 갖는 VDF-CTFE($-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CClFCF}_2-$)와 VDF-TrFE($-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHF CF}_2-$)가 주로 나타나는 것을 Figure 2에서 확인할 수 있다.^{13,14} Table 2에 배열구조 분석 결과 VDF-VDF head-to-tail($-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$) 배열구조는 -92.21~-93.98 ppm 그리고 -114.81~-117.49 ppm에서 나타나며 전체 배열구조 중 51.71%를 차지하였다. VDF-CTFE tail-to-tail($-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CClFCF}_2-$) 배열구조는 -93.40, -108.70, -119.10 그리고 -121.90 ppm 영역에서 나타나며, 전체의 30.60%를 차지하는 것을 알 수 있었다.

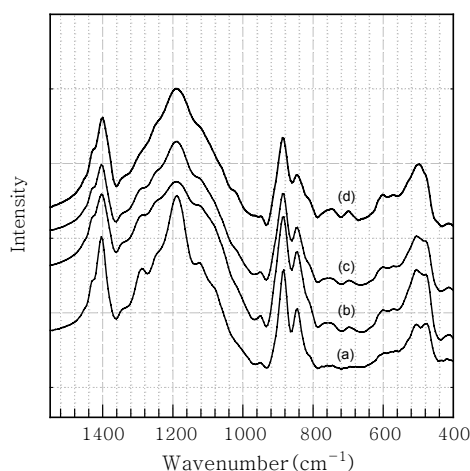
기존의 2단계 반응을 통한 3성분계 고분자 합성실험과 비교하였을 때, VDF-CTFE, CTFE-CTFE 배열구조의 피크 면적은 전체의 면적에서 차지하는 퍼센트가 증가하였고, Figure 2에서 -106 ppm(CTFE-CTFE)의 피크가 형성되는 것을 알 수 있었다. Table 2를 통해 고분자 내의 CTFE mol%가 증가되면서 전체적으로 새로 형성되거나 사라지는 화학적 변화는 CTFE-CTFE 배열구조에서만 찾을 수 있었으며 다른 변화는 없는 것을 확인하였다. 또한 CTFE의 함량이 증가할수록 고분자 사슬에서 CTFE가 결합된 배열 길이 및 그 함량이 증가된 고분자로 전환되며, CTFE는 주로 VDF-CTFE로 결합되는 것을 알 수 있었다.

배향성 변화. FT-IR을 통해 다양한 조성비를 갖는 3성분계 고분자의 배향성 변화는 Figure 3에 CTFE mol%에 따라 나타났다. 일반적으로 β 상태($T_{m>4}$, all-trans)의 배향성을 갖는 구조에서의 CF_2 vibration과 CH_2 rocking은 1288, 820 cm^{-1} 에서 각각 나타나며, α 상태(tg^+tg^-)의 배향성은 614 cm^{-1} 그리고 γ 상태(ttg^+ttg^-)의 배향성은 505 cm^{-1} 에서 나타나며^{15,16} 이를 Table 3에 정리하였다.

CTFE의 mol%가 증가할수록 미세하게 나타났던 β 상태의 흡수 피크가 감소되어 점차 나타나지 않는 것을 볼 수 있으며, 미세하게 나타났던 γ 상태는 점차 증가하여 뚜렷하게 나타났고, α 상태 역시 점차 흡수피크가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 CTFE 3.55 mol%

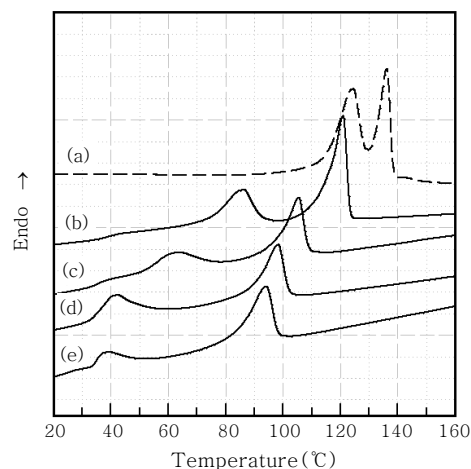
Table 2. Chemical Shifts and Assignments of ^{19}F -NMR Peaks of the Poly(VDF/TrFE/CTFE)=(a)80.66/17.64/1.71, (b) 79.38/17.06/3.55, (c) 78.47/14.95/6.58, (d) 80.72/12.31/6.98

No.	Chemical shift (ppm)	Designation	Percentage (%)				
			(a)	(b)	(c)	(d)	
1	-92.21 to -93.98	VDF-VDF	H-T	39.77	35.41	35.41	43.53
2	-95.01	CTFE-VDF	T-T	3.75	4.15	4.15	2.57
3	-96.68	VDF-VDF-VDF	T-T-H	2.13	2.02	2.02	1.16
4	-106.25 to -107.71	CTFE-CTFE	H-T	1.69	7.56	7.56	6.77
5	-107.79 to -108.23	VDF-CTFE	T-T	13.14	11.19	11.19	7.32
6	-108.76 to -110.18	CTFE-CTFE	H-T	7.03	5.83	5.83	8.85
7	-113.76 to -114.05	VDF-TrFE	T-T	2.44	4.62	4.62	3.11
8	-114.81 to -115.19	VDF-VDF	T-T	6.76	3.34	3.34	2.44
9	-116.18	VDF-VDF	T-T	0.91	1.23	1.23	0.71
10	-117.49	VDF-VDF	T-T	2.15	2.26	2.26	2.00
11	-120.45 to -120.88	VDF-CTFE	T-T	1.77	3.95	3.95	1.23
12	-121.10 to -122.54	CTFE-VDF	T-T	3.22	1.98	1.98	5.74
13	-123.15 to -123.86	TrFE-TrFE	H-T	1.10	2.97	2.97	5.00
14	-124.15 to -124.26	TrFE-TrFE-VDF	H-T-T	1.39	3.58	3.58	1.58
15	-130.90	VDF-TrFE-VDF	T-T	1.04	1.20	1.20	0.94
16	-131.90	CTFE-TrFE-VDF	H-T-T	0.66	0.86	0.86	0.92
17	-199.51	TrFE-VDF	T-T	5.38	2.84	2.84	3.30
18	-208.78 to -208.92	VDF-TrFE	H-T	5.68	5.01	5.01	2.83

**Figure 3.** FT-IR spectrum of VDF/TrFE/CTFE terpolymers with (a) 80.66/17.64/1.71, (b) 79.38/ 17.06/3.55, (c) 78.47/14.95/6.58, and (d) 80.72/12.31/6.98 mole ratios.**Table 3. Peak Assignments of FT-IR Curve of the Poly(VDF/TrFE/CTFE=80.66/17.64/1.71)**

Freq.(cm ⁻¹)	Assignment	Conformation	References
1288	$\nu_s(\text{CF}_2)$, $\nu_s(\text{CC})$, $\delta(\text{CCC})$	$T_{m>4}$	19,20
820	$\nu_s(\text{CF}_2)$	$T_{m>3}$	19,20
614	$\delta(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CCC})$	TG	20,21
505	$\delta(\text{CF}_2)$	$T_3\text{G}$	22,23

이상이 되면서 700~800 cm⁻¹ 영역의 흡수피크가¹⁷ 미세하게 형성되어 점차 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 γ 상태의 배향성을 갖는 구조에서의 CH₂ rocking의 약한 형태로¹⁸ 추측되어진다. 결과적으로 CTFE의 mol%가 증가할수록 β 상태에서 α 상태

**Figure 4.** DSC thermogram of (a)VDF/TrFE²⁴=75.00/25.00 copolymer and VDF/TrFE/CTFE terpolymers with (b) 80.66/17.64/1.71, (c) 79.38/ 17.06/3.55, (d) 78.47/14.95/6.58, and (e) 80.72/ 12.31/6.98 mole ratios.

로 배향성이 전환되고 있는 것을 알 수 있다.

상전이 온도. Figure 4에 다양한 CTFE mol%를 갖는 poly(VDF/TrFE/CTFE) 3성분계의 DSC 곡선을 나타냈다. CTFE mol%가 증가함에 따라 녹는점 및 쿨리온도가 점점 감소하고 있으며, 피크의 곡선이 더 작아지고 폭이 넓어지는 것을 알 수 있다. 고분자 안에 CTFE가 6.98 mol%가 되면서 상전이 온도의 곡선은 매우 감소하였으며, 그 이상이 되면 상전이 온도의 피크가 완전히 사라질 것으로 추측된다. 이러한 형태적 거동은 고분자의 상전이가 특정한 온도에서 이루어지기 때문에 나타나는 것으로 추측되며, 또한 낮은 온도에서의 상전이는 낮은 에너지 장벽을 갖는데 영향을

미친다는 것을 추측할 수 있다. Figure 4에 기존의 2성분계 고분자와 본 실험에서 얻은 3성분계 고분자의 상전이 온도를 비교하였다. 결과적으로 3성분계 고분자는 2성분계 고분자에 비해 상전이 온도가 낮게 나타나는 것을 알 수 있었으며, 이는 VDF 및 CTFE 함량의 변화에 따른 고분자내 사슬(VDF-VDF, VDF-CTFE)의 배열 길이 및 β 상태 감소와, γ , α 상태의 증가로 인한 특성이 상전이 온도의 형태적 거동에 영향을 주는 것으로 추측할 수 있다.

Freeman-Carroll 법²⁵ 가열속도 10 °C/min으로부터 얻어진 열곡선의 면적을 통해 CTFE의 함량 증가에 따른 활성화 에너지를 Freeman-Carroll법을 통해 알아보았다. Arrhenius법은 식 (4)로 표현되며, 열분해 과정에서의 전환율은 $dc/dt=k(1-c)^n$ 으로 나타내고, 식 (5)를 나타낼 수 있다. 식 (5)의 양변에 대수를 취하면 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (4)$$

$$dc/dt = A(1-c)^n \exp(-E/RT) \quad (5)$$

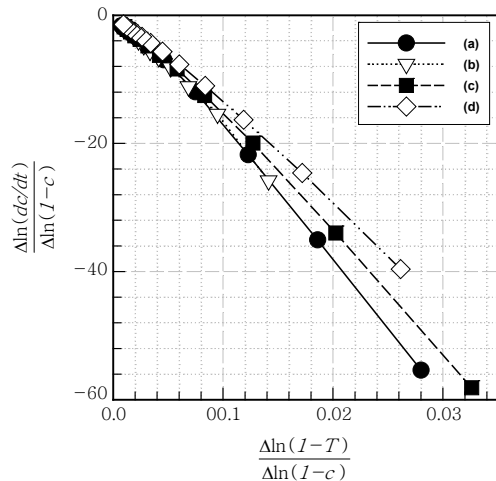


Figure 5. Application of Freeman-Carroll's method to the typical experimental data obtained 10 °C/min heating rate for the thermal decomposition of poly(VDF/TrFE/CTFE).

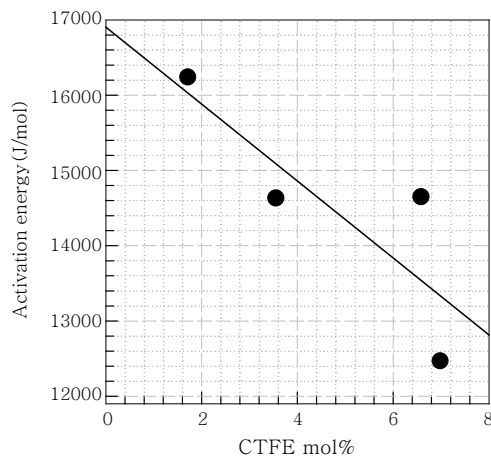


Figure 6. Activation energy of the terpolymers as function of CTFE mol%.

$$\frac{-(E/R) \Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-c)} = \frac{\Delta \ln(dc/dt)}{\Delta \ln(1-c)} - n \quad (6)$$

식 (6)에서 $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-c)}$ 를 $\frac{\Delta \ln(dc/dt)}{\Delta \ln(1-c)}$ 에 대해 도사하여 Figure 5에 나타냈으며, 기울기로부터 활성화 에너지를 구하고 절편에서 반응차수를 알 수 있다. Figure 6에 CTFE mol%에 따른 활성화 에너지를 나타냈으며, CTFE의 mol%가 증가할수록 활성화 에너지가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 CTFE mol% 증가에 따른 상전이 온도의 감소에 따라 활성화 에너지도 함께 감소되는 것으로 추측되어진다.

결론

VDF, TrFE 그리고 CTFE의 단량체로 구성된 강유전성 poly(VDF/TrFE/CTFE) 고분자를 저온 개시제 DTBP를 사용한 현탁 중합을 통해 얻을 수 있었으며, 고분자 내의 배열구조, 배향성과 상전이 온도와 그에 따른 활성화 에너지를 확인하였다.

Poly(VDF/TrFE/CTFE) 3성분계 고분자는 CTFE mol%가 증가하면서 VDF-CTFE, CTFE-CTFE 배열구조 및 그 함량이 증가하여 β 상태에서 α , γ 상태로 변화하면서 강유전체 상을 변화시키는 것을 알 수 있었다. 또한 상전이 온도가 점차 감소하며, 3성분계의 안정된 강유전체 상태는 낮은 상전이 온도를 통해 안정된 강유전체를 이루며, CTFE 6.98 mol% 이상이 되면 상전이 온도의 피크는 매우 작게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Freeman-Carroll 방법을 이용하여 CTFE mol%에 따른 상전이 활성화 에너지에 대해 알아보았으며, 이러한 물리적 특성을 바탕으로 하여 앞으로 poly(VDF/TrFE/CTFE) 강유전성 고분자에 대한 연구가 보다 활발하게 진행될 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 차세대 비휘발성 메모리 개발 사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. B. Bickford, *Nonvolatile memory requirements in a mobile computing environment*, 1996 Int. 1 NonVolatile Memory Technology Conference 3 (1996).
2. S. J. Baik, S. Choi, U. I. Chyng, and J. T. Moon, *2003 IEDM Technical Digest*, Session 22, 3 (2003).
3. J. S. Choi, Y. M. Yoo, and D. H. Suh, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 815 (2004).
4. Y. Takshashi and T. Furukaws, *Macromolecules*, **37**, 2807 (2004).
5. Z. Y. Cheng, D. Olson, H. Xu, F. Xia, J. S. hundal, and Q. M. Zhang, *Macromolecules*, **35**, 664 (2002).
6. Y. Lu, J. Claude, Q. Zhang, and Q. Wang, *Macromolecules*, **39**, 6962 (2006).
7. T. C. Chung and A. Petchsuk, *Macromolecules*, **35**, 7678 (2002).

8. W. Wang, Z. Zhang, and T. C. M. Chung, *Macromolecules*, **39**, 4268 (2006).
9. Y. Kubouchi, Y. Kumetani, T. Yagi, T. Masuda, and A. Nakajima, *Pure & Appl. Chem.*, **61**, 83 (1989).
10. Pierre-Yves Mabboux and Karen K. Gleason, *J. Fluorine Chem.*, **113**, 27 (2002).
11. T. Itoh, K. Maeda, H. Shibata, S. Tasaka, and M. Hashimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **97**, 23 (1998).
12. Y. Lu, J. Claude, Q. Zhang, and Q. Wang, *Macromolecules*, **39**, 6962 (2006).
13. Pau K. Isbester, Jennifer L. Brandt, Thomas A. Kestner, and Eric J. Munson, *Macromolecules*, **31**, 8192 (1998).
14. Pierre-Yves Mabboux and Karen K. Gleason, *J. Fluorine Chem.*, **113**, 27 (2002).
15. K. Tshiro, H. Tadokoro, and M. Kobayashi, *Ferroelectrics*, **32**, 167 (1981).
16. A. J. Louinger, *Development in crystalline polymer*, Applied Science, London, p. 52 (1982).
17. K. Tashiro, Y. Itoh, M. Kobayahi, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **18**, 2600 (1985).
18. A. K. Dikshit and A. K. Nandi *Macromolecules*, **33**, 2616 (2000).
19. K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro. *Macromolecules*, **14**, 1757 (1981).
20. N. M. Reynolds, K. J. Kim, C. Chang, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **22**, 1100 (1989).
21. K. J. Kim, G. B. Kim, C. L. Valencia, and J. F. Rabolt, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **32**, 2435 (1994).
22. S. Osaki and Y. Ishida, *J. Polym. Sci.*, **13**, 1071 (1975).
23. H. Xu, G. Shanthi, V. Bharti, and Q. M. Zhang, *Macromolecules*, **33**, 4125 (2000).
24. S. G. Lee, *Synthesis and Phase Transition Behavior of Fluorinated Ferroelectric Polymer for Polymer Random Access Memory*, Chungbuk National University, Master's Thesis (2006).
25. E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).