

처리조건이 비닐리덴플루오라이드-트리플루오로에틸렌 (60/40몰%) 공중합체 필름의 Curie전이와 압전성에 미치는 영향

김 상 용 · 손 병 혁 · 김 진 사

서울대학교 섬유공학과

(1989년 8월 14일 접수)

Effects of Treatment Conditions on the Curie Transition and Piezoelectricity of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene (60/40 mol %) Copolymer Films

Sang Yong Kim, Byeong Hyeok Sohn, and Jin Sa Kim

Dept. of Textile Eng., College of Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received August 14, 1989)

요 약 : 강유전성 고분자인 비닐리덴플루오라이드와 트리플루오로에틸렌(60 / 40몰 %)의 공중합체 필름의 Curie 전이를 시차열분석, X-선회절실험, 점탄성적 거동 및 압전거동으로부터 확인하였다. 분극, 연신 및 열처리가 이 공중합체 필름의 Curie 전이온도와 압전 응력 상수에 미치는 영향을 고찰하였다. 분극 전장이 증가할수록 Curie 온도와 압전 응력 상수는 증가하였다. Curie 전이거동은 분극 전장보다는 분극 온도에 의하여 더 많은 영향을 받는다. 연신비를 증가 시킴에 따라 또는 열처리에 의해서 Curie 온도는 낮아지나 압전 응력 상수는 증가한다.

Abstract : The Curie transition of the ferroelectric vinylidene fluoride-trifluoroethylene (60 / 40mol %) copolymer film was investigated by differential scanning calorimetry, X-ray diffractometry and viscoelastic and piezoelectrical measurements. Effects of poling, drawing and annealing on the Curie temperature and the piezoelectric stress constant of this copolymer film were studied. The Curie temperature and the piezoelectric stress constant increased with the increase in the poling field. Effect of the poling temperature on the Curie transition behavior was greater than that of the poling field. The Curie temperature decreased and the piezoelectric stress constant increased by annealing and drawing.

서 론

Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)를 압전성과 초전성에 관련된 여러 응용분야에 이용하기 위해서는 연신에 의하여 상유전성 결정을 강유전성 결정으로 전환시켜야 한다. 그러나 vinylidene fluoride-trifluoroethylene (VDF-TrFE) 공중합체의 경우는 연신과정 없이 상온에서 강유전성 결정을 이루는 장점이 있는 반면 Curie 온도 (T_c)가 존재하므로 그 온도 이상에서는 상유전성 결정으로 되어 압전과 초전성을 잃어버리는 단점을 가지고 있다. 이런 점에서 VDF-TrFE 공중합체의 Curie 전이는 이 고분자를 응용함에 있어 사용가능한 온도 영역을 결정하게 된다.

그런데 이 Curie 전이는 분극, 연신, 열처리와 같은 처리조건에 의하여 변화하게 된다.¹⁻³ 또한 이 고분자를 응용함에 있어 응용할 분야에 알맞는 성질, 예를 들어 압전 재료로 사용되는 경우 적당한 압전 상수를 나타내어야 하는데 이 역시 분극, 연신, 열처리와 같은 처리 조건에 의하여 변화하게 된다.⁴⁻⁶ 즉 처리조건은 VDF-TrFE 공중합체의 응용시 사용 온도 영역을 결정하는 Curie 전이와 사용분야를 결정하는 압전성을 모두 변화시킨다. 따라서 본 연구에서는 분극, 연신 및 열처리등의 처리 조건이 VDF-TrFE 공중합체의 Curie 전이와 압전성에 미치는 영향에 대하여 연구, 고찰하였다.

실 험

시 료

일본의 Central Glass Co., Ltd.의 VDF-TrFE (60/40몰%) random 공중합체 powder를 사용하였다. VDF-TrFE 공중합체의 압전상수는 VDF 함량이 50몰% 부근인 경우 가장크며⁴⁻⁶ 또한 이 경우 Curie 온도가 용융온도와 충분히 분리되어 있다.⁷⁻⁹ 이런 점에서 분극, 연신, 열처리와 같은 처리 조건에 의해서 Curie 전이와 압전성의 변화를 살펴

봄에 있어 VDF 함량이 50몰% 부근의 경우가 가장 효과적일 것이므로 VDF 함량이 60몰%인 시료를 사용하였다. 이 시료를 hot press를 이용하여 압력을 가해 용융시킨 후 얼음물에 quenching시켜 film을 만든 후 분극, 연신, 열처리를 행하였다.

일반적으로 분극 실험에서는 분극 온도에서 전장을 가하여 일정시간 유지시킨 후 전장을 제거하지 않은 상태에서 상온으로 냉각시키는 방법을 사용하지만 본 실험에서는 분극온도에서 전장을 가하여 30분간 유지시키고 전장을 제거한 후 상온으로 냉각시키는 방법을 사용하였다. 분극시 전극은 aluminium foil을 사용하였으며 DC Power Supplier (7402 Soar Co.)와 High Voltage Supplier (HV-6PN Kasatsu Co.)를 사용하였다.

측 정

열분석: Du Pont 1090 열분석기를 이용하여 시차 주사 열분석(DSC)을 행하였다. 승온, 감온 속도를 10°C/min로 하였다.

X-선 회절 실험: X-선 회절 장치(Rigaku DMAX-ⅢA)를 사용하여 Bragg각을 측정하였다. 광원은 Cu-K α radiation, filter는 Ni를 사용하였다.

점탄성적 거동 및 압전 거동: Rheovibron DDV-II-EA (Toyo Baldwin Co. Ltd.)을 이용하여 각 시료의 저장 탄성계수(storage modulus), 손실 tangent와 압전 응력상수를 측정하였다. 이때 도전성 수지 재료(Dotite D-500)를 사용하여 전극을 만들었다. 측정온도 범위는 상온에서 150°C까지로 하였으며, 승온 속도 2°C/min, 주파수 110Hz, 저진폭(low amplitude)으로 하였다.

결과 및 고찰

Curie 전이가 점탄성 및 압전거동에 미치는 영향: VDF-TrFE (60/40몰%) 공중합체의 Curie 전이가 열적 거동, 결정격자, 점탄성적 및 압전 거동

에 미치는 영향을 살펴보았다.

열적 거동: Fig. 1은 DSC thermogram으로 (a)는 powder, (b)는 melt-quenched film, (c)는 용융 상태에서부터 냉각시켜가며 측정한 결과들이다. (a)와 (b)에서 150°C 부근의 흡열 peak는 용융 peak이고, 85°C 부근의 흡열 peak는 Curie 전이 peak이다.⁹ Curie 전이는 결정-결정간의 전이로 1차 전이에 해당하여⁹ 흡열 peak로 나타난다.

DSC thermogram상에서 Curie전이 흡열영역의 최고점에 해당하는 온도를 Curie온도로 하여 처리 조건에 따라 Curie온도 변화 정도를 이 온도로부터 평가하였다. (c)에서 135°C 부근의 발열 peak는 결정화 peak이고, 55°C 부근의 발열 peak는 Curie 전이 peak이다. (a), (b), (c)에서 Curie 전이 peak 이하의 온도에서는 강유전성 결정이고 그 이상 온도에서는 상유전성 결정이다. 이는 X-선 회절 실험 결과로부터 확인할 수 있다.⁷

결정 격자: Fig. 2는 melt-quenched film의 온도에 따른 X-선 회절 실험 결과이다. 상온에서의 $2\theta=19.7^\circ$ peak는 강유전성 결정의 (200) 평면과 (110) 평면에 해당한다. 온도가 올라감에 따라

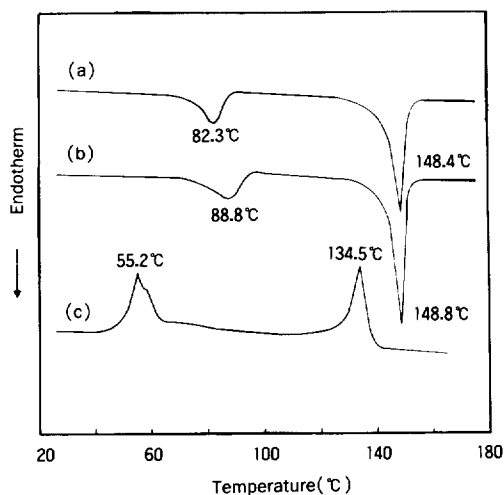


Fig. 1. DSC thermograms of the VDF-TrFE (60/40mol %) copolymer: (a) as received powder, (b) melt quenched film (heating rate: 10°C/min), (c) cooled from the molten state (cooling rate: 10°C/min).

$2\theta=18^\circ$ peak로 변화하는데 이는 상유전성 결정의 (200) 평면과 (110) 평면에 해당한다.⁷⁻⁹ 이것은 어느 온도 이상에서 결정격자가 완전히 전이하였음을 보여준다. Curie 전이에 의하여 결정격차가 바뀌었음을 확인한 결과이다.

점탄성 거동: Curie 전이에 의하여 melt-quenched film의 점탄성적 거동이 받는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. melt-quenched film의 저장 탄성계수(E')를 온도에 따라 나타낸 것을 보면, Curie 전이 부근에서 감소하는 기울기가 약간 커지는 경향을 보이고 Curie 전이 이후에는 용융전까지 거의 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 이는 Curie 전이에 의하여 E' 이 좀더 영향을 받으며 상유전성 결정으로 전이한 후는 결정이 안정한 상태로 되어 E' 의 변화가 거의 없는 것으로 생각된다. $\tan \delta$ 의 경우는 Curie온도 이전에서 넓게 나타나 있다. 이것은 결정 분산(crystalline dispersion) 전이¹⁰, Curie전이, Yagi 등이 설명하는¹¹ TrFE 부분이 많은 무정형 영역의 전이 등이 복합적으로 나타난 결과로 생각된다.

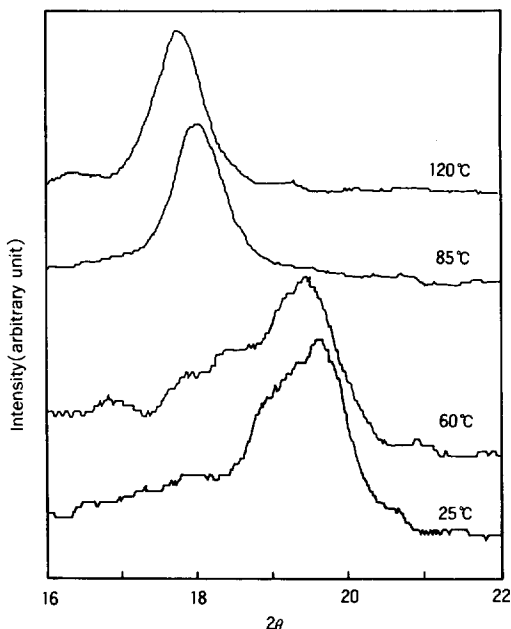


Fig. 2. X-ray diffractograms at various temperatures of the melt-quenched film.

압전 거동: Fig. 4는 온도에 따라 압전 응력 상수의 변화를 나타낸 것이다. 강유전성 결정으로 존재하는 온도영역에서는 압전 응력 상수가 거의 일정함을 보이지만 상유전성 결정으로 전이하면서 압전 응력 상수가 감소하여 없어지는 것을 볼 수 있다.

분극이 Curie 전이와 압전성에 미치는 영향

Fig. 5는 분극전장에 따른 Curie 온도를 나타낸 것이다. 분극 전장을 최소 0.5 MV/cm로 한 것은

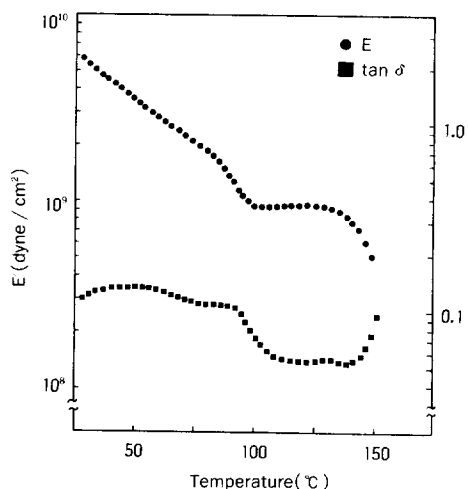


Fig. 3. Temperature dependence of dynamic tensile modulus(E) and loss tangent ($\tan \delta$) for the melt-quenched film.

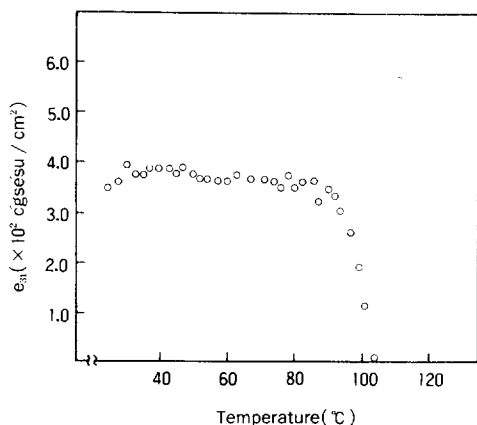


Fig. 4. Temperature dependence of piezoelectric stress constant(e_{33}) (poling condition, 0.7 MV/cm at 25°C for 30 minutes).

coercive electric field(E_c)가 있기 때문인데 이 이상의 전장을 가하여야 쌍극자(dipole)가 전장의 영향을 받는다. VDF-TrFE 공중합체의 경우 E_c 가 상온에서 약 0.5 MV/cm이다.¹² 전장이 증가함에 따라 Curie 온도가 높아졌다. 이 이유는 전장이 증가함에 따라 쌍극자들이 더 많이 배향하게 되어 강유전성 결정의 규칙성(ordering)이 증가되므로 좀 더 높은 온도에서까지 강유전성 결정이 안정화되어 Curie 온도가 상승한 것으로 생각된다. 분극전장이 증가함에 따라 압전 응력 상수도 증가하였다.

Fig. 6은 분극온도를 달리하여 분극한 시료의 DSC thermogram이다. 분극온도만의 효과를 보기 위하여, 분극하지 않은 상태에서 90°C, 120°C에서 30분간 열처리한 시료의 DSC thermogram이 각각 Fig. 6(B)의 (a), (b)에 나타내었다.

Fig. 6 (A)의 (b), (c)와 Fig. 6 (B)의 (a), (b)의 Curie 전이 peak의 모양이 유사하다. 따라서 Fig. 6(A)와 Fig. 6(B)로부터 분극 전장보다는 분극 온도가 Curie 전이에 주로 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

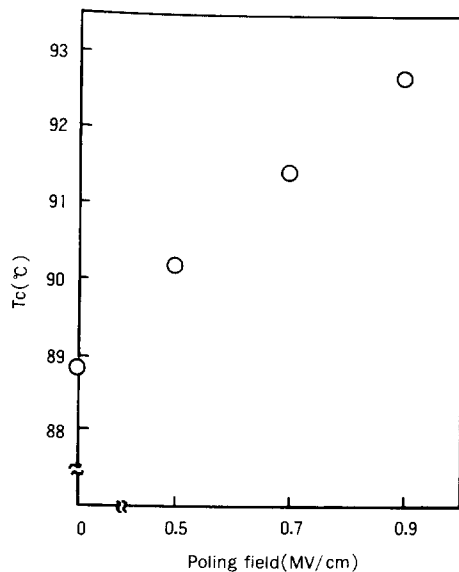


Fig. 5. Effect of the poling field on the Curie temperature(T_c) (poling condition, at 25°C for 30 minutes).

Fig. 6(A) (c)의 0.5MV/cm 로 120°C 에서 30분간 분극한 경우와 Fig. 6(B)(b)의 120°C 에서 30분간 열처리한 경우 모두가 melt-quenched film의 Curie 온도보다 낮은 Curie 온도를 보이고 있다. 두 경우 모두 120°C 에서 열처리되면서 상유전성 결정으로 안정화 되어 상온의 강유전성 결정이 되어서도 불규칙적인 trans 결합이 증가하여 규칙성이 떨어

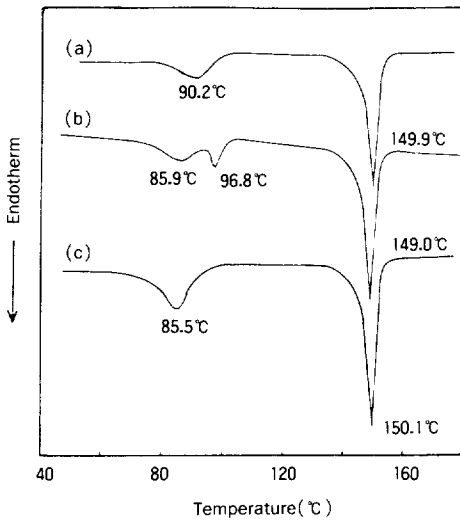


Fig. 6(A). DSC thermograms of samples poled at various temperatures: (a) 25°C , (b) 90°C , (c) 120°C (poling condition, 0.5MV/cm for 30 minutes).

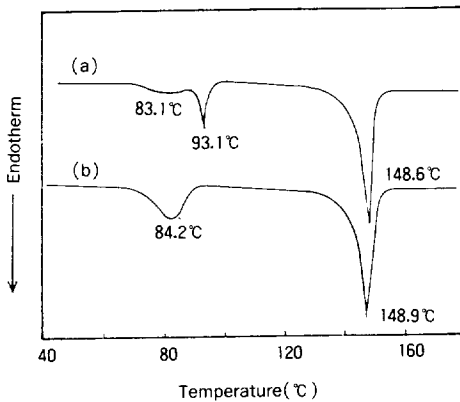


Fig. 6(B). DSC thermograms of samples annealed at various temperature for 30 minutes: (a) 90°C , (b) 120°C .

지는 강유전성결정이 많아지게되고, 이런 결정들은 더 낮은 온도에서 상유전성 결정으로 전이하므로 낮은 Curie 온도를 갖는 것으로 생각된다.¹³

분극 전장을 가한 경우가 가하지 않은 경우보다 더 높은 Curie 온도를 나타내는 것은 분극전장이 상유전성 결정으로 안정화하는 것을 방해하였기때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6(A) (b)의 0.5MV/cm 로 90°C 에서 30분간 분극한 경우와 Fig. 6(B)(a)의 90°C 에서 30분간 열처리한 경우 모두가 이중 peak를 보이고 있다. 90°C 는 Curie 전이 영역에 해당하는 온도이다. 이 온도에서는 이미 전이를 일으켜서 상유전성 결정이 된것과 전이 이전의 강유전성 결정인 것이 공존하고 있다. 이러한 상태로 온도를 올리면 완전히 강유전성 결정으로 전이하지 못한다. 상유전성 결정으로 전이했던 결정은 120°C 에서 분극 또는 열처리한 경우와 마찬가지로 낮은 Curie 온도를 갖게 될 것이다. 이런 이유로 인하여 이중 peak가 생긴것으로 생각된다. 이 경우도 분극 전장을 가한 경우가 가하지 않은 경우보다 더 높은 curie 온도를 갖는 것은 120°C 에서 분극과 열처리한 경우의 이유와 같은 것으로 생각된다.

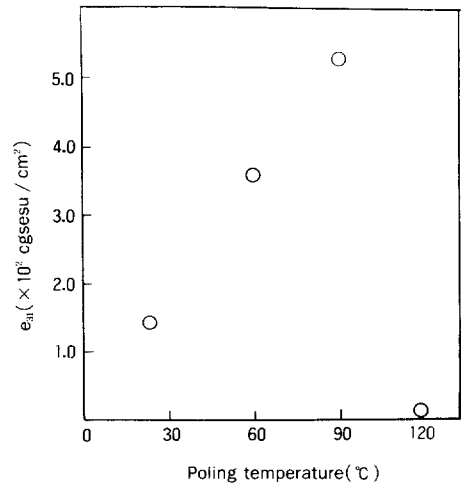


Fig. 7. Effect of the poling temperature on the piezoelectric stress constant (e_{31}) (poling condition, 0.5MV/cm for 30 minutes).

Fig. 7은 분극 온도에 따라 압전 응력 상수를 나타낸 것으로 0.5 MV/cm로 30분간 각 온도에서 행하였다. Curie온도 이전까지는 분극 온도를 높여 줌에 따라 압전응력 상수가 증가하였다. 이는 분극 온도가 높아짐에 따라 쌍극자의 유동성(mobility)이 증가하여 더 많은 쌍극자가 배향하게 된 것으로 설명할 수 있다. 그러나 Curie온도 이상에서 분극한 경우 압전 응력 상수가 거의 나타나지 않았는데 이것은 상유전성 결정에 분극한 경우이므로 쌍극자가 전장에 의하여 배향되지 못했기 때문으로 생각된다. 이것은 PVDF의 α 형결정의 쌍극자는 결정격자 내에 대칭으로 존재하여¹⁰ 압전성을 나타내지 않는 것과 같은 이유로 생각된다.

연신이 Curie전이와 압전성에 미치는 영향

Fig.8로 상온에서 연신비를 달리하여 연신한 시료들의 DSC thermogram이다. 연신비가 증가함에 따라 Curie 전이의 시작 온도가 낮아지면서 peak 형태는 넓어지고 Curie온도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 그러나 Curie 전이가 끝나는 온도는 거의

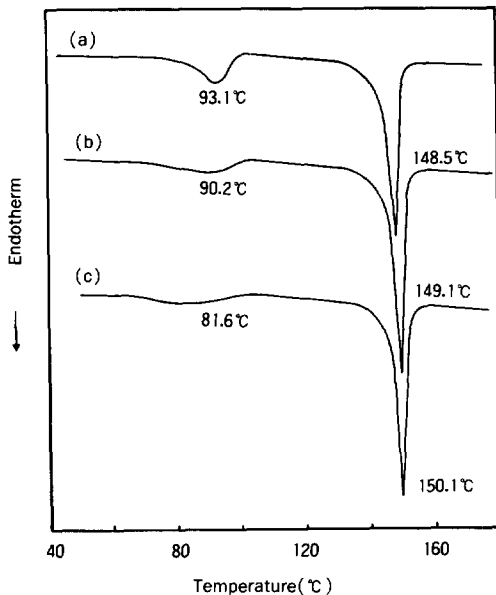


Fig. 8. DSC thermograms of samples drawn at various draw ratios: (a) 2.3, (b) 3.0, (c) 4.0 (drawing temperature, 25°C).

같음을 알 수 있다. (c)의 경우 Curie 온도가 많이 낮아진 것은 peak가 넓어짐에 따른 결과일 것이다. Curie 전이는 결정내의 all-trans 분자 사슬배좌에 gauche 결합이 생겨남에 따라 분자 사슬 방향으로 수축하는 현상이다. 연신에 의하여 배향된 시료를 온도를 올리는 경우 연신된 무정형 영역의 길이 방향은 수축은 결정내의 분자 사슬 방향으로 수축하는 Curie 전이를 촉발하여 전이가 쉽게 일어나도록 하는 역할을 할 것으로 생각된다. 그러므로 연신비가 증가함에 따라 배향이 증가되어 이러한 효과는 더 커져서 Curie 전이의 시작 온도가 낮아지는 것으로 여겨진다. 그러나 Curie 전이가 완결되는 온도는 이러한 현상과는 무관하므로, 연신비에 상관없이 거의 같은 온도를 보이는 것으로 생각된다.

연신한 시료의 경우 점탄성적 거동에서 특이한 결과를 보인다. Fig. 9는 상온에서 4배 연신한 시료의 점탄성적 거동을 나타낸 것이다. E'의 경우 Curie 전이 영역에서 최소값을 나타낸다. 이러한 결과는 Koizumi 등에 의하여 보고된 바 있다.¹³ 최근 Tashiro 등²에 의하면 연신된 VDF-TrFE 공중합체의 경우 Curie 전이에 의하여 시료의 연신 방향으로 열 수축-팽창 이력 곡선이 나타나는 것을 보고하였

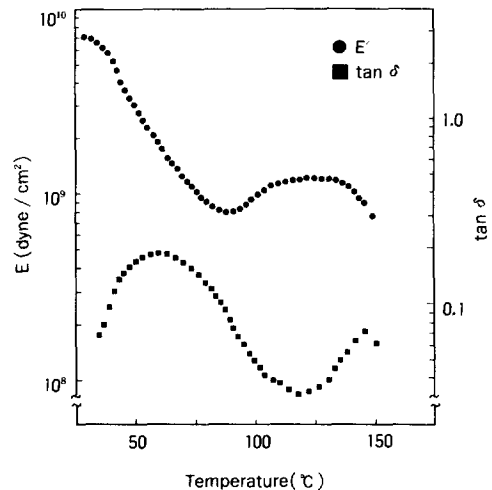


Fig. 9. Temperature dependence of dynamic tensile modulus (E') and loss tangent ($\tan \delta$) for the drawn sample (drawing condition, 4 times at 25°C).

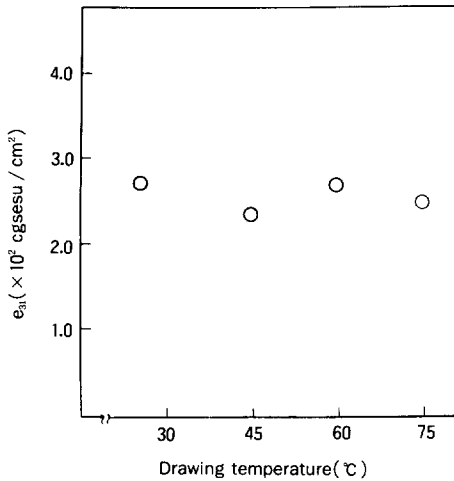


Fig. 10. Effect of the drawing temperature on the piezoelectric stress constant(e_{31}) (draw ratio, 3; poling condition, 0.5MV / cm at 25°C for 30 minutes).

다. 연신된 시료의 Curie 전이는 시료의 길이까지 변화시키는 것으로 나타나 있다. 따라서 이온도에서는 E' 에도 큰 영향을 미칠 것이며 전이가 일어난 후에는 상유전성 결정으로 안정화되어 E' 이 다시 증가하여 E 이 최소값을 나타낸 것으로 생각된다. 연신비가 증가함에 따라 배향성의 증가로 인하여 압전 응력 상수는 증가하였다.

상온에서 연신한 경우와 마찬가지로 연신 온도를 달리한 경우도 연신비가 증가함에 따라 Curie 온도는 감소하였다. 또한 연신 온도를 달리한 경우도 DSC thermogram에서 Curie 전이 peak의 시작점도 연신비가 증가함에 따라 감소하고 peak의 형태도 넓어졌다. 이러한 이유는 상온에서 연신한 경우와 같은 이유로 생각된다.

Fig. 11은 연신 온도에 따른 압전 응력 상수 값을 나타낸 것이다. PVDF의 경우는 연신에 의하여 상유전성 α 형 결정에서 강유전성 β 형 결정으로 전이가 일어난다. 이러한 β 형 결정으로의 전이 정도가 압전성에 큰 영향을 주는데¹⁴ 연신 온도에 따라 이러한 전이 정도가 차이가 생긴다.¹⁰ 그러나 Fig. 11에서는 연신 온도에 따라 압전 응력 상수의 변화가

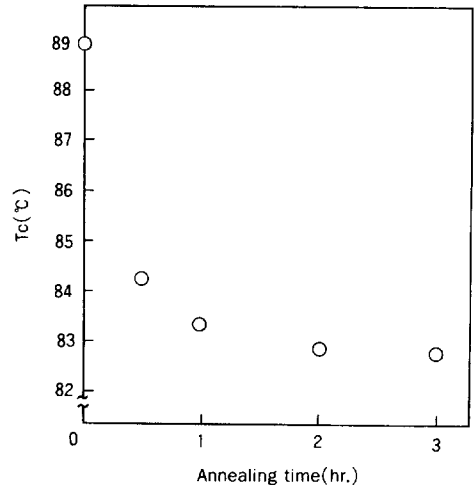


Fig. 11. Effect of the annealing time on the Curie temperature (T_c) (annealing temperature, 120°C).

거의 없는데 이는 PVDF와는 달리 VDF-TrFE 공중합체는 상온에서 강유전성 결정으로만 존재하므로 압전 응력 상수는 배향성 정도에 의존하기 때문인 것으로 생각된다.

열처리가 Curie 전이와 압전성에 미치는 영향

Fig. 11은 melt-quenched film을 120°C에서 열처리한 시료의 열처리 시간에 따른 curie 온도를 나타낸 것이다. Fig. 1의 DSC thermogram에서 Curie 전이는 완전히 일어났으며 용융은 되지 않는 온도인 120°C를 열처리 온도로 하였다. Fig. 11에서 열처리한 경우가, 하지 않은 경우보다 Curie 온도가 낮으며 열처리 시간에 따라 약간 더 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 앞의 분극온도의 영향에서 설명한 것과 같은 이유로 생각된다. 또 열처리에 의하여 결정화도가 증가하였다. 120°C에서 상유전성 결정으로 결정화하였으나 상온에서는 강유전성 결정으로 존재한다. 강유전성 결정의 증가는 Fig. 12에서 보는 바와 같이 압전 응력 상수의 증가를 가져왔음을 알 수 있다.¹⁴

Fig. 13는 상온에서의 X-선 회절실험 결과로 (a) melt-quenched film, (b) 0.9MV / cm로 상온에서 30분간 분극한 시료, (c) 상온에서 4배 연신한

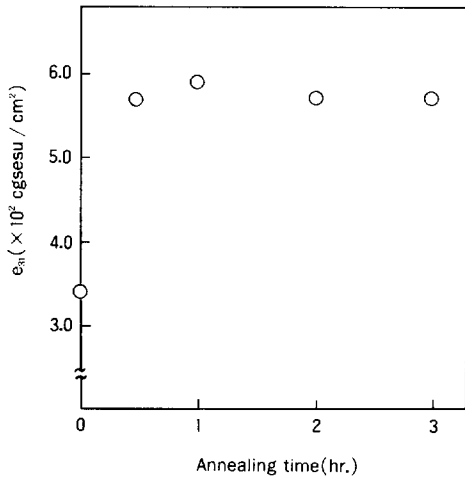


Fig. 12. Effect of the annealing time on the piezoelectric stress constant(e_{31}) (annealing temperature, 120°C; Poling condition, 0.7MV/cm at 25°C for 30 minutes).

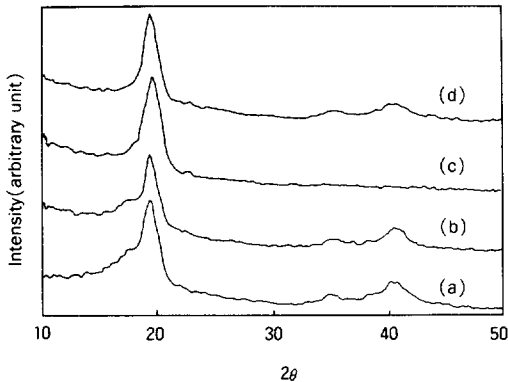


Fig. 13. X-ray diffractograms of samples (a) melt-quenched, (b) poled under 0.9MV/cm at 25°C for 30 minutes, (c) drawn 4 times at 25°C, (d) annealed at 120°C for 2 hours.

시료, (d) 120°C에서 2시간 열처리한 시료들에 대한 것이다. 분극, 연신, 열처리에 의하여 결정격자의 변화는 거의 없음을 이들 결과로부터 알 수 있다.

결 론

VDF-TrFE(60/40 몰 %) 공중합체 필름의 Curie

온도는 시차 주사 열분석, X-선 회절 실험, 점탄성적 거동 및 압전 거동으로 부터 확인된다.

분극 전장이 증가함에 따라 이 공중합체 필름의 Curie 온도와 압전 응력 상수는 증가하며, Curie 온도는 분극 전장보다는 분극 온도에 의하여 더 많은 영향을 받는다. 분극 온도가 Curie 온도 이하인 경우는 분극 온도를 높임에 따라 압전 응력 상수는 증가하지만 Curie 온도 이상인 120°C에서 분극한 경우에는 압전 응력 상수는 거의 나타나지 않는다.

연신비를 증가시키에 따라 Curie 온도는 낮아지나 압전 응력 상수는 증가한다. 연신비가 같은 경우 연신 온도에 따른 압전 응력 상수의 변화는 거의 없다.

또한, 열처리에 의해서 Curie 온도는 낮아지나 압전 응력 상수는 증가한다.

감사의 글: 이 논문은 1987년도 문교부 자유공모 과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. G. M. Stack and R. Y. Ting, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **26**, 55(1988).
2. K. Tashiro, S. Nishimura, and M. Kobayashi, *Macromolecules*, **21**, 2463 (1988).
3. H. Tanaka, H. Yukawa, and T. Nishi, *Macromolecules*, **21**, 2469 (1988).
4. Y. Higoshihata, J. Sako, and T. Yagi, *Ferroelectrics*, **32**, 85 (1981).
5. T. Yamada, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6335 (1982).
6. K. Koga and H. Ohigashi, *J. Appl. Phys.*, **59**, 2142 (1986).
7. A. J. Lovinger, T. Furukawa, G. T. Davis, and M. G. Broadhurst, *Ferroelectrics*, **50**, 227 (1983).
8. A. J. Lovinger, T. Furukawa, G. T. Davis, and M. G. Broadhurst, *Polymer*, **24**, 1225 (1983).

- (1983).
9. K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, *Ferroelectrics*, **57**, 297(1984).
10. A. J. Lovinger, "Developments in Crystalline Polymers", D.C. Bassett, Ed., Vol.1, Chap. 5, Applied Science, 1982.
11. T. Yagi, M. Tatemoto, and J. Sako, *Polym. J.*, **12**, 209 (1980).
12. T. T. Wang, J.M. Herbert, and A.M. Glass, "The Applications of Ferroelectric Polymers", Chap.5., Blackie, 1988.
13. N. Koizumi, Y. Murata, and Y. Oka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 1324(1984).
14. J. I. Scheinbeim, K. T. Chung, K. D. Pae, and B. A. Newman, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6101 (1979).