

용액결정화된 비닐리덴플루오라이드와 트리플루오로에틸렌 공중합체의 강유전 전이에 관한 연구

조 재 환

전남대학교 공과대학 섬유공학과

(1990년 10월 15일 접수)

Studies of Ferroelectric Transition of Solution-Crystallized Copolymer of Vinylidenefluoride and Trifluoroethylene

Jae Whan Cho

Department of Textile Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received October 15, 1990)

요 약 : Vinylidenefluoride-trifluoroethylene(VDF-TrFE) 공중합체의 용해도 파라미터가 여러가지 종류의 액체를 이용한 용해도 실험으로부터 구해졌으며 이들 용매로부터 cast된 VDF-TrFE 공중합체의 Curie 전이 및 용융 거동이 시차열분석에 의하여 고찰되었다. 용해도 실험에 의한 3차원 Hansen space로부터 구해진 VDF-TrFE 공중합체의 용해도 파라미터의 값은 $23.4\text{MPa}^{1/2}$ 이었으며 이들의 dispersion, polar 및 hydrogen bonding에 따른 성분들은 각각 17.3, 13.8 및 $7.7\text{MPa}^{1/2}$ 로 나타났다. 여러가지 용매로부터 cast된 시료들의 Curie 온도는 용융 결정화된 시료의 그것에 비하여 높은 값을 가졌으며 또 Curie 전이 엔탈피와 융해열은 좋은 직선관계를 보였다. 시료들의 Curie 온도는 용매의 총 용해도 파라미터의 값에 의존하는 것이 아니라 용해도 파라미터의 polar 성분의 값(δ_p)에 다소 의존함을 보였다. 즉 δ_p 의 값이 클수록 더 높은 Curie 온도를 보였다.

Abstract : Solubility parameter of vinylidenefluoride-trifluoroethylene(VDF-TrFE) copolymer was determined from the solubility test using 30 liquids and the behaviors of Curie transition and melting were investigated by the differential scanning calorimetric measurements. The value of solubility parameter of VDF-TrFE copolymer was $23.4\text{MPa}^{1/2}$ and dispersion, polar and hydrogen bonding terms of solubility parameter were 17.3, 13.8 and $7.7\text{MPa}^{1/2}$, respectively, which was calculated from three dimensional Hansen space. Curie temperature of sample cast from various solutions was higher than that of sample crystallized from the melt and heat of Curie transition was nearly linear to the heat of fusion. Curie temperature of sample was not dependent on the total solubility parameter but on the polar term of solubility parameter. That is, the higher the polar term of solubility parameter was, the higher the Curie temperature was.

서론

비닐리덴플루오라이드-트리플루오로에틸렌(VDF-TrFE) 공중합체가 강유전 성질을 나타낸다는 사실은 고분자 물질에서는 특유하고 꽤 흥미로운 일로서 이제 어느 정도 잘 인식되어지고 있다. 강유전 성질은 강유전(ferroelectric)-상유전(paraelectric) 전이를 갖는 큐리(Curie) 온도를 나타내며 그 증거들은 D-E hysteresis loop, x-선 회절, IR, DSC, 유전완화거동, NMR 측정 등의 방법에 의하여 많이 제시되어 왔다.^{1~5} VDF-TrFE 공중합체의 경우 Curie온도는 공중합체에서 VDF와 TrFE의 조성비에 크게 의존하고 있으며 특히 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)의 Curie 온도는 용점이상의 온도에서 존재하고 있는 것으로 알려지고 있다. 또한 VDF-TrFE 공중합체 뿐만 아니라 VDF-tetrafluoroethylene 공중합체 등에서의 Curie전이 거동은 이들의 결정화 조건에 크게 의존하고 있다.^{6,7}

한편 결정성 공중합체의 경우 일반적으로 그의 물성은 시료의 결정격자내에서의 공단량체(comonomer)의 존재여부 및 이의 농도에 크게 관계된다.^{8~10} 예를 들면 공중합체의 결정의 두께는 공단량체의 농도가 증가할수록 직선적으로 증가한다. 또한 공중합체에 있어서의 두 단량체의 조성비에 따른 용점강하 현상은 공단량체의 존재여부에 따라 결정의 불완전한 용해열에 의하여 발생하느냐 아니면 결정화에 필요한 공중합체 분자쇄의 질서도에 의존하느냐의 문제가 된다. Curie 전이도 마찬가지로 결정격자내에서의 공단량체의 농도차이로 관련하여 설명되어 질 수 있다. VDF-TrFE 공중합체의 경우 결정내에 TrFE 단량체의 농도에 따라 결정의 defect가 달라지므로 시료의 Curie 온도는 defect가 많을수록 감소하게 된다. 이는 VDF-TrFE 공중합체에 있어서 두 단량체의 몰비가 Curie 온도에 크게 의존하고 있는 것으로도 잘 알 수 있다. 또한 PVDF의 경우에서도 결정 내에서 결점으로 작용하고 있는 분자쇄의 head-head 혹은 tail-tail의 비율에 따라서 그의 구조가 변화하는데 최근 13.5mol%의 head-head/tail-

tail defect를 갖는 PVDF에서 용점이하의 온도에서도 강유전 전이현상이 나타난다는 보고는² 이를 잘 시사해 준다.

VDF-TrFE 공중합체와 같은 결정성 공중합체의 경우 결정격자 내에 존재하고 있는 공단량체에 관한 모델로서는 다음과 같은 세가지의 경우를 생각할 수 있다. 결정격자 내에 TrFE 단위가 완전히 배제되어 있는 경우, 결정격자 내에서의 TrFE 단위가 비결정 영역에서의 TrFE 단위와 같은 비율로 존재하면서 결정화되는 경우 그리고 결정격자내에 TrFE 단위가 비결정 영역에서보다 더 적게 포함되어 있는 경우의 세가지이다.^{11~13} 즉, exclusion 모델, stable and metastable inclusion 모델이 그것들이다. Exclusion 및 Inclusion 모델에 관한 연구는 폴리에틸렌(PE) 등에서 많은 연구가 이루어져 왔는데 PE의 경우, 결정격자 내에 존재하는 butyl 혹은 methyl sequence가 사슬결점으로 작용되어 결정내에서 이의 존재여부가 그의 미세구조를 변화시키는 데 크게 관계된다.^{14~18} 이와 관련하여 공중합체의 결정내에서의 defect의 양에 따른 결정화 거동, 용융거동 및 고체상전이(solid state transition) 거동 등이 열역학적 방법, 형태학적 방법 및 통계학적 방법으로 많이 연구되어 왔다. VDF-TrFE 공중합체에 관하여서는 Green,¹⁹ Stack²⁰ 등에 의하여 결정내에 존재하는 defect의 양에 따른 용점 및 Curie 온도의 변화가 보고된 바 있다. 특히 Green 등은 용융결정화 될 때와 solvent-cast될 때의 시료에서의 Curie 온도의 차이가 각각 결정화될 때 공중합체를 구성하는 TrFE 단량체의 농도 차이에서 오는 것이라고 설명하였으며 용액 결정화된 시료에서의 Curie 온도의 차이는 용매와 공중합체를 구성하는 두 단량체간의 용해도 차이에서 오는 것임을 시사하였다. 그러나 VDF-TrFE 공중합체의 용해도 파라미터나 고분자와 용매와의 상호작용에 관한 어떠한 구체적인 결과는 제시되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 VDF-TrFE 공중합체와 용해도가 다른 여러가지 많은 용매들을 사용하여 solvent-cast된 필름을 준비하여 강유전 전이의 용매의

존성을 중심으로 한 시료의 열적 성질을 고찰하고자 한다.

실 험

시료의 준비

시료는 Central Glass사의 60/40mol% VDF-TrFE 공중합체를 이용하였다. 이 시료는 30종의 여러가지 다른 용매들을 이용하여 60°C에서 약 3wt%의 용액을 만든 후 solvent-casting 방법에 의하여 필름을 만들었다. Solvent-cast된 필름은 용매가 충분히 제거 되도록 2~3주 동안 상온에서 방치한 후 시료의 열처리 효과를 배제하기 위하여 30~40°C에서 수시간 동안 진공오븐에서 건조되었다. 용액으로부터 결정화될 때의 냉각효과에 따른 열적 거동을 알아보기 위하여 시료를 60°C에서 완전히 녹인 후 용액을 상온의 물 속으로 급냉시켜 이 때 결정화된 시료를 거른 후 완전히 건조시켜 열분석용 시료로 사용하였다. 또한 열에 의한 결정화 효과를 제거하기 위하여 60°C의 용액을 완전히 상온으로 식힌 후 이 용액을 상온의 물 속으로 넣고 이 때 결정화된 시료를 거른 후 완전히 건조시켜 열분석용 시료로 사용하였다.

용해도 파라미터의 결정

VDF-TrFE 공중합체의 용해도 파라미터의 결정을 위하여 일정한 무게의 필름을 30종의 액체에 녹여 용해성을 조사하였다. 상온에서는 쉽게 잘 녹지 않았기 때문에 60°C의 waterbath에서 5일간 교반시킨 후 녹은지의 여부를 조사하였다. 시료의 용해성은 용해와 불용으로 나누었으며 사용한 액체의 dispersion, polar 및 hydrogen bonding에 따른 용해도 파라미터의 세값을 x, y, z축으로 하는 Hansen space로 나타내어 시료의 용해와 불용을 표시하였다. 이 Hansen space로부터 용해를 나타내는 점들로 구성된 공간의 중심을 컴퓨터에 의하여 구했으며 그 값을 VDF-TrFE 공중합체의 용해도 파라미터로 결정하였다.^{21~24}

시차열분석

여러가지 방법으로 준비된 시료들의 열분석은 시

차열분석기(DSC, Seiko I)를 이용하였다. 승온속도는 20°C/min으로 하였으며 사용한 시료의 무게는 약 10mg을 사용하였다. Curie 온도 및 용점은 DSC 곡선의 최대점의 온도로 하였다. 또한 용융 결정화 시료의 결정화 온도 및 용점을 알아보기 위하여 시료를 200°C의 용융상태로부터 상온까지 10°C/min의 속도로 냉각시키면서 DSC를 측정하였으며 이를 다시 20°C/min의 속도로 승온시켰다.

X-선회절 측정

시료의 X-선회절 측정실험은 Rigaku SG-9 X-선 회절측정장치로 Cuka X-선을 Ni 필터를 부착시켜 사용하였으며 이때 2θ를 2°/min의 속도로 주사하였다.

결과 및 고찰

용해도 파라미터

용해도실험으로부터 VDF-TrFE 공중합체의 용해도 파라미터를 평가하기 위하여 30종의 액체를 이용하여 시료의 용해성을 조사하였다. 시료의 용해되는 정도는 용해와 불용으로 나누어졌으며 그 결과는 Table 1에 잘 나타나 있다. 시료의 용해도 파라미터는 dispersion, polar 및 hydrogen bonding에 따른 세 성분의 값으로 각각 나눌 수 있으며 여러가지 액체에 대한 용해성으로부터 시료의 용해도 파라미터 뿐만 아니라 이에 기여하는 각 성분들을 구할 수 있다. 즉 액체의 dispersion(δ_d), polar(δ_p) 및 hydrogen bonding(δ_h)을 세 좌표축으로 갖는 Hansen space에 의한 방법이 그것인데 본 용해도 실험으로부터의 Hansen space는 Fig. 1에서 잘 나타나 있다. 이 그림으로부터 용해되는 공간만을 갖는 타원구가 형성될 수 있으며 이의 중심이 바로 용해도 파라미터의 각 성분에 해당되는 값이다. 이를 컴퓨터를 이용하여 δ_d - δ_p , δ_d - δ_h 및 δ_p - δ_h 의 세가지 이차원 그래프로 나타낼 수 있으며 따라서 그의 중심이 구해질 수 있다. δ_p - δ_d 관계의 예가 Fig. 2에 나타나 있다. 이 Hansen space에서 용해되는 공간의 중심의 위치로부터 얻어지는 VDF-TrFE 공중합체의 용해도 파

라미터의 값은 $\delta_d=17.3$, $\delta_p=13.8$ 및 $\delta_h=7.7$ $\text{MPa}^{1/2}$ 이며 이 값들을 다음의 (1)식과 같은 관계로

Table 1. Solubility Parameters($\text{MPa}^{1/2}$)²¹ of Liquids and Solubility Behaviors of VDF-TrFE Copolymer

Liquids	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	Sol.	Insol.
Acetic Acid	14.5	8.0	13.5	21.4		×
Acetone	15.5	10.4	7.0	20.0	○	
Acetonitrile	15.3	18.0	6.1	24.4	○	
Acetophenone	19.6	8.6	3.7	21.8		×
Acrylonitrile	16.4	17.4	6.8	24.8	○	
Benzyl Alcohol	18.4	6.3	13.7	23.8		×
l-Butanol	16.0	5.7	15.8	23.1		×
n-Butyl Acetate	15.8	3.7	6.3	17.4	○	
Cyclohexanone	17.8	6.3	5.1	19.6	○	
Dimethyl-sulfoxide	18.4	16.4	10.2	26.7	○	
Dimethylaceta-mide	16.8	11.5	10.2	22.7	○	
Dimethylform-amide	17.4	13.7	11.3	24.8	○	
Diethyl Phthalate	16.6	7.0	3.1	18.2		×
1,2-Dibromome-thane	19.6	6.8	12.1	23.9		×
1,4-Dioxane	19.0	1.8	7.4	20.5	○	
Ethanol	15.8	8.8	19.4	26.5		×
Ethyl Acetate	15.8	5.3	7.2	18.8	○	
Ethylene Glycol	17.0	11.0	26.0	32.9		×
Formic Acid	14.3	11.9	16.6	24.9		×
Formamide	17.2	26.2	19.0	36.6		×
Glycerol	17.4	12.1	29.3	36.1		×
Methanol	15.1	12.3	22.3	29.6		×
Methyl Acetate	15.5	7.2	7.6	26.3	○	
Methylethyl-ketone	16.0	9.0	5.1	19.0	○	
N-Methyl-2-pyrrolidone	18.0	12.3	7.2	22.9	○	
Nitrobenzene	20.0	8.6	4.1	22.2	○	
Nitromethane	15.8	18.8	5.1	25.1	○	
l-Propanol	16.0	6.8	17.4	24.5		×
Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8.0	19.4	○	
Trimethyl Phos-phate	16.8	16.0	10.2	25.3	○	

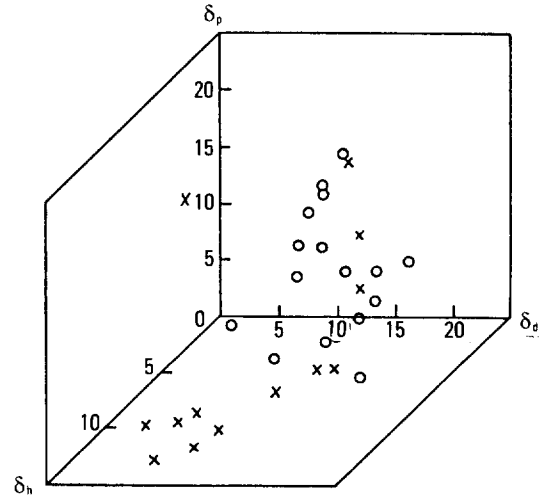


Fig. 1. Solubility region of VDF-TrFE copolymer in Hansen space.

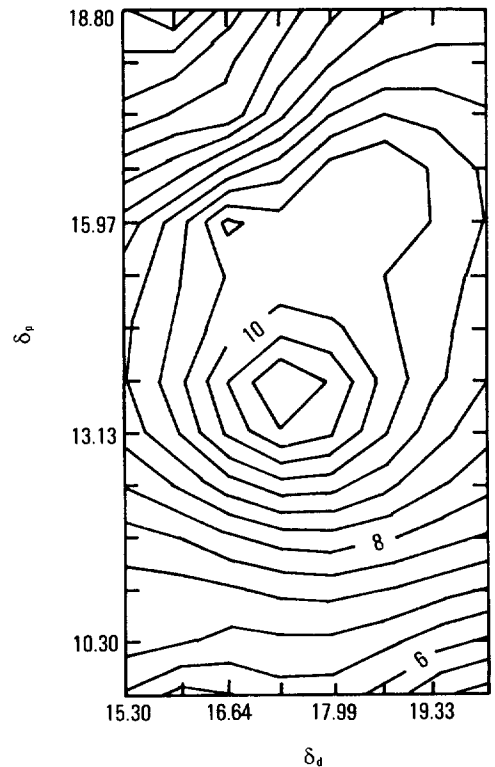


Fig. 2. Computerized diagram of solubility of VDF-TrFE copolymer in various solvents in δ_p - δ_d diagram. Numbers denote the relative height of curves.

Table 2. Comparison of Solubility Parameters(MPa^{1/2}) of PVDF and VDF-TrFE Copolymer

Sample	Source	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	Method
VDF-TrFE	Present Work	17.3	13.8	7.7	23.4	Solubility Test
PVDF	Bottino ²¹	17.2	12.5	9.2	23.2	Solubility Test
	Hansen ²¹	13.7	10.6	8.2	19.2	Contact Angle
	Chapiro ²¹	—	—	—	24.6	Swelling

부터 23.4MPa^{1/2}의 용해도 파라미터(δ_t)의 값을 가져다 준다.

$$\delta_t = \delta_d + \delta_p + \delta_h \quad (1)$$

이는 본 실험에서와 같은 용해도 실험에 의하여 구한 PVDF의 용해도 파라미터의 값²¹과 비교하여 보면 거의 같은 값을 갖고 있다. Table 2에 VDF-TrFE 공중합체와 PVDF의 용해도 파라미터에 관한 여러가지 값이 나타나 있다. 용해도 파라미터의 값은 실험방법에 따라 다소 큰 차이를 나타내고 있으며²³ group contribution에 의한 방법과 같은 계산치는 molar dispersion 상수의 값과 시료의 밀도의 차이에 크게 의존하고 있다. 본 실험에서와 같이 용해도 실험에 의한 용해도 파라미터의 값을 기준으로 PVDF와 VDF-TrFE 공중합체의 용해도 파라미터를 비교하면 총 용해도 파라미터의 값은 거의 같은 값을 갖고 있으나 dispersion에 따른 값은 거의 같고 polar 성분은 VDF-TrFE 공중합체의 경우가 더 크며 hydrogen bonding에 의한 값은 PVDF가 더 큰 값을 나타내고 있다. 이 결과들은 VDF-TrFE 공중합체의 conformation이 거의 trans이고 PVDF의 conformation이 gauche가 trans보다 더 많이 나타난다는 사실과 또한 VDF-TrFE 공중합체가 PVDF의 수소 원자 대신에 불소 원자가 공중합되었다는 것을 생각하면 잘 일치될 수 있다.

Curie 전이와 용융 특성

Fig. 3은 여러가지 용매로부터 cast된 필름들에 대한 DSC 곡선을 나타낸다. 고온측의 130~140°C에서 나타나는 피크가 시료의 용점에 해당하는 온도이고 저온측의 약 90°C에서 나타난 피크는 Curie 온도이다. Curie 온도는 결정을 형성하고 있는 분자쇄의

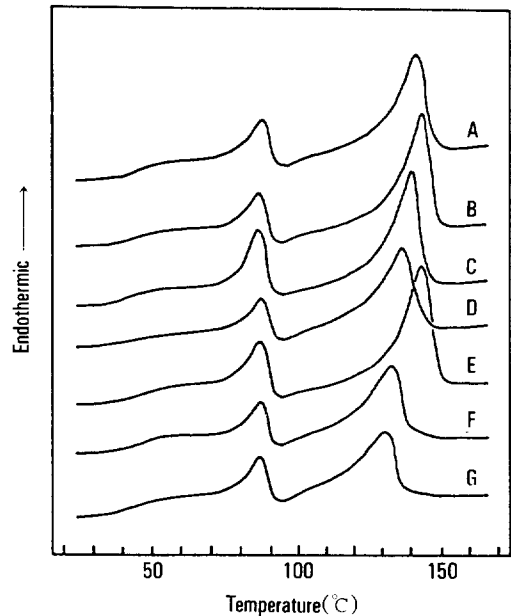


Fig. 3. DSC thermograms of VDF-TrFE copolymer films cast from various solvents.

conformation이 trans로부터 gauche로 바뀔을 나타내는데 이는 VDF-TrFE 공중합체의 경우 VDF와 TrFE의 조성비에 크게 의존하고 있다. 본 실험에 사용된 60/40mol% VDF-TrFE 공중합체의 경우 cast된 용매의 종류에 따라 시료의 용점은 어느 정도 큰 변화를 나타내지만 Curie 온도는 그다지 큰 변화를 나타내지 않는다. 또한 Curie 온도와 용점은 각각 그들의 주피크 외에 그보다 낮은 온도에서 다소 큰 범위에 걸쳐 완만한 작은 shoulder를 하나씩 더 나타내고 있다. 이것은 시료 내에 두 개의 서로 다른 종류의 강유전성 결정이 따로 존재하고 있다는 것을 의미한다.^{6,7} 이들 시료에서의 Curie 온도, 용점 그리고 각각 이들에 따른 엔탈피의 값이 Table 3에 나

Table 3. Curie(T_c) and Melting(T_m) Temperatures and Heats of Curie Transition(ΔH_c) and Fusion(ΔH_m) for VDF-TrFE Copolymers Cast from the Various Solvents

Code	Solvent	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (cal/g)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (cal/g)
A	DMA	89.0	3.34	142.3	5.82
B	Acetone	88.3	3.63	144.3	6.14
C	CHN	88.0	3.73	141.0	5.63
D	DMF	88.7	2.91	137.9	5.29
E	MEK	88.6	3.69	144.4	6.09
F	DMSO	88.8	3.29	134.3	4.83
G	MP	88.2	2.83	131.3	4.20

DMA : Dimethylacetamide

CHN : Cyclohexanone

DMF : Dimethylformamide

MEK : Methyl ethyl ketone

DMSO : Dimethylsulfoxide

MP : N-Methyl-2-pyrrolidone

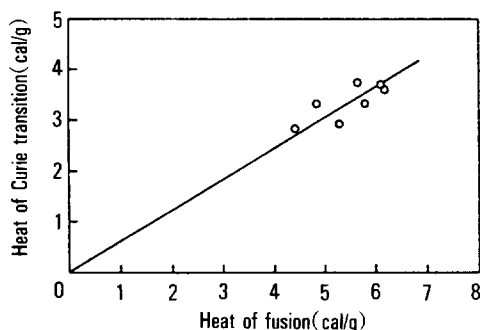


Fig. 4. Relation between heat of Curie transition and heat of fusion of VDF-TrFE copolymer films cast from various solvents.

타나 있다. Curie 전이와 용융에 따른 엔탈피의 값은 Fig. 4에 나타나 있는데 비교적 이들의 값이 직선적인 관계를 나타내고 있다. 이것은 용융에 따른 시료의 결정이 Curie 전이에 관계되고 있음을 뜻한다. 즉 결정을 형성하고 있는 분자쇄의 conformation이 거의 Curie 전이를 지나면서 trans로부터 gauche conformation으로 전이가 됨을 의미하며 결국 결정을 형성하고 있는 분자쇄가 거의 trans conformation으로 구성되어 있음을 나타낸다. 그러나 결정 내에서의 trans conformation의 defect는 용매의 종류에 따라 달라질 수 있으며 이는 Curie 온도를 다소 변화시킬 지도 모른다.

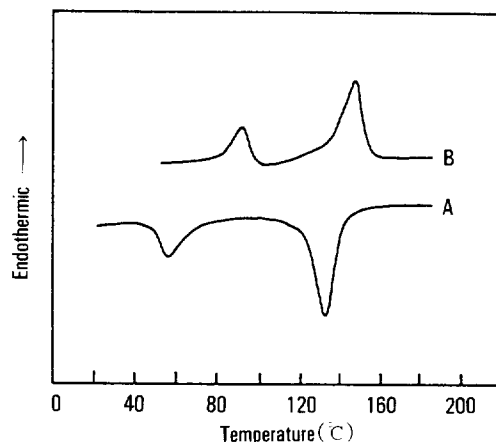


Fig. 5. DSC thermograms of VDF-TrFE copolymer during cooling at $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from the melt (A) and the second heating at $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (B).

로 구성되어 있음을 나타낸다. 그러나 결정 내에서의 trans conformation의 defect는 용매의 종류에 따라 달라질 수 있으며 이는 Curie 온도를 다소 변화시킬 지도 모른다.

본 실험에서 여러가지 용매의 종류가 Curie 온도에 미치는 영향은 그렇게 크게 나타나지 않았으나 용융결정화된 시료에서의 Curie 온도와 비교하면 크게 차이가 난다. Fig. 5는 용융상태로부터 상온으로 결정화되는 경우와 이의 2차 승온시의 용융거동을 나타낸 DSC 그림이다. 용융상태로부터 결정화된 경우의 Curie 전이 즉 gauche conformation을 갖는 분자쇄로부터 trans conformation으로 전이될 때의 Curie 온도는 55°C 로서 승온시킬 때 나타나는 Curie 온도보다 훨씬 낮다. 또 이 용융결정화된 시료를 다시 승온시킨 경우의 Curie 온도는 90°C 로 용매로부터 cast된 시료의 그것보다 다소 높다. 이것은 Green 등이 보고한 바와 같이 VDF-TrFE 공중합체가 용융결정화 할 때와 용액 결정화 할때의 결정 내에 포함된 TrFE 단위의 양에 의하여 Curie 온도가 크게 영향을 받고 있기 때문이다. 용융 결정화시에는 빠른 결정화 속도로 인하여 결정내에 VDF 단위의 양이 TrFE 단위의 양보다 더 많이 함유되었기 때문이다. 이는 Stack 등이 발표한 Curie 온도의 결정화 온도와

속도에의 의존성과도 잘 일치되는 것이다. 그러나 Curie 온도의 용매의 종류에 대한 의존성은 용융결정화된 시료에서의 온도의존성보다 더 적게 나타난다. Fig. 6은 여러가지 종류의 용매들이 시료의 Curie 온도에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 용매들의 용해도 파라미터의 변화는 시료의 Curie 온도에는 거의 영향을 미치지 못하고 있음을 나타낸다. 그러나 Fig. 7에서와 같이 용해도 파라미터의 값 중 polar 성분의 값은 Curie 전이에 어느 정도의 의존성이 있다는 것을 말해 준다. 즉 δ_p 의 값이 클수록 VDF-TrFE 공중합체의 결정내에서의 conformation의 defect가 더 적게 일어나게 됨을 뜻하며 따라서 Curie 온도도 증가하게 됨을 나타낸다. 따라서 용매로부터 cast되는 시료의 경우 Curie 온도는 결정내의 TrFE 단위의 양 뿐만 아니라 용액에서의 분자쇄의 conformation에 영향을 줄 수 있는 용매의 극성에도 다소 의존하고 있음을 나타낸다.

한편 시료가 용액으로부터 결정화될 때 용액의 냉각 효과에 따른 열적거동을 알아보기 위하여 60°C의 용액을 상온의 물 속으로 급냉시킨 후 DSC 열분석을 하였는데 그 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. 이들의 융점은 solvent-cast된 필름의 그것보다 다소 높은 값을 나타내며 Curie 온도는 오히려 solvent-cast된

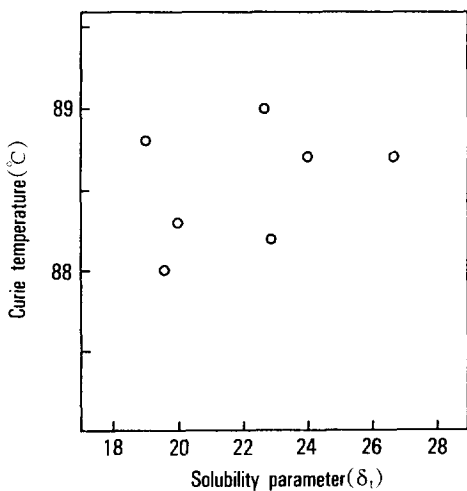


Fig. 6. Curie temperature vs. solubility parameter of solvents used in casting the films.

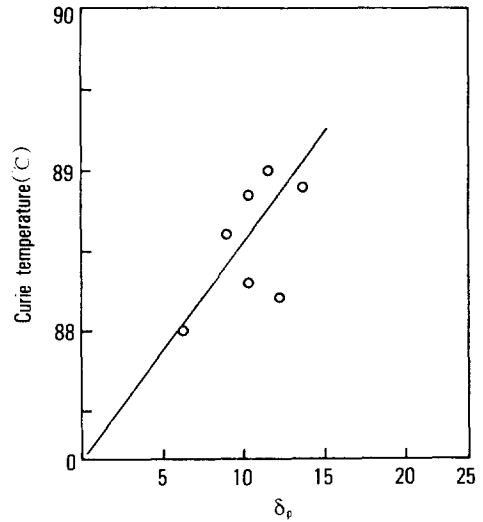


Fig. 7. Curie temperature of VDF-TrFE copolymer films cast from various solvents vs. polar term of solubility parameter.

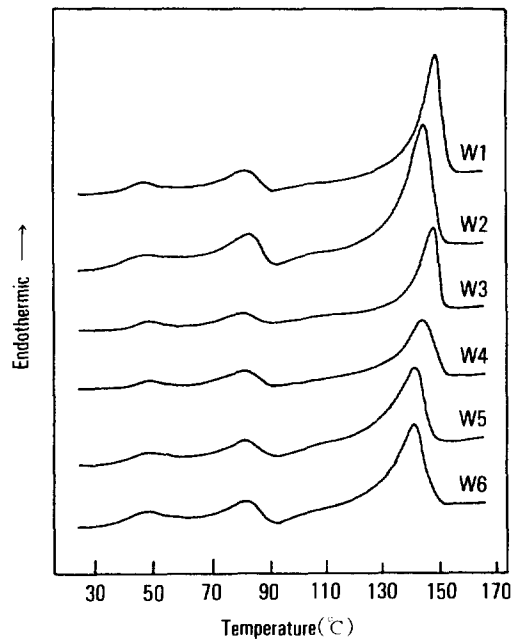


Fig. 8. DSC thermograms of VDF-TrFE copolymers crystallized by quenching the various solutions at 60°C into the water at room temperature.

Table 4. Curie(T_{C1} , T_{C2}) and Melting(T_m) Temperatures and Heats of Curie Transition(ΔH_c) and Fusion(ΔH_m) for VDF-TrFE Copolymers Quenched in Water at Room Temperature After They were Completely Dissolved at 60°C

Code	Solvent	T_{C1} (°C)	T_{C2} (°C)	ΔH_c (cal/g)	T_m (°C)	ΔH_m (cal/g)
W1	Acetone	48.7	84.1	2.94	145.8	6.30
W2	DMF	51.5	82.2	2.19	149.1	5.85
W3	MEK	49.1	83.4	2.27	144.8	6.05
W4	DMSO	52.8	84.0	2.32	143.8	5.93
W5	MP	48.7	83.7	3.07	142.7	5.91
W6	DMA	49.5	83.3	2.53	150.0	6.47

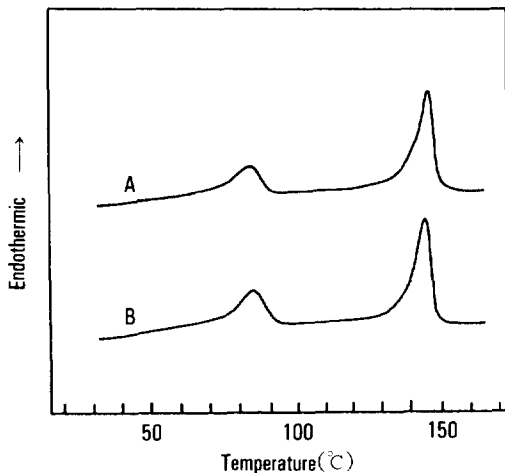


Fig. 9. DSC thermograms of VDF-TrFE copolymer crystallized by immersing the solution at room temperature in water (A : Nitromethane, B : Acrylonitrile).

필름의 그것보다 더 낮은 값을 나타내어 보인다. Table 4에 이들의 값이 잘 나타나 있다. 특히 Curie 전이에 대한 DSC 피크를 보면 solvent-cast된 시료에서는 주 피크 외에 약 50°C의 완만한 피크로서 나타났던 피크가 60°C의 용액을 물속으로 급냉시킨 시료에 있어서는 주피크 외에 50°C에서도 다소 뚜렷한 피크로 나타났다. 이것은 시료가 solvent-cast되는 것보다 물속으로 급냉되는 경우가 결정내의 defect를 더 많이 나타나게 만들었기 때문인 것으로 생각되어진다. 한편 60°C의 용액을 상온으로 완전히 냉각시킨

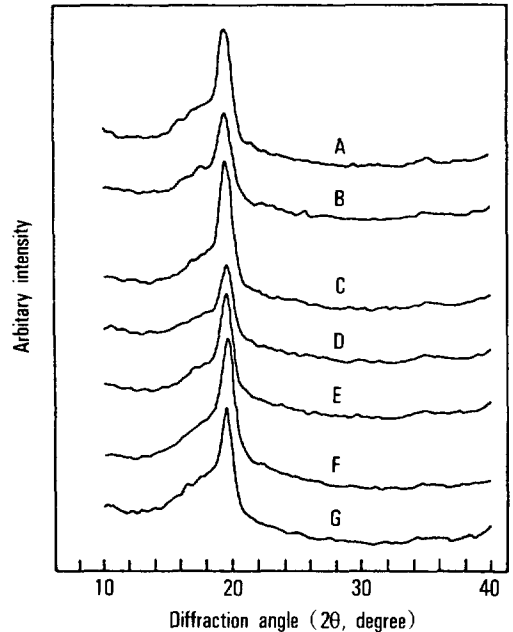


Fig. 10. X-ray diffractogram of VDF-TrFE copolymer films cast from the various solvents.

후 물 속으로 결정화시킨 경우의 DSC 결과가 Fig. 9에 나타나 있는데 이 경우에는 60°C의 용액을 물속으로 급냉시킬 때 나타나는 50°C 근처에서의 Curie 온도는 전혀 나타나지 않으며 또한 주 용점보다 다소 낮은 온도에서 완만한 곡선으로 나타났던 용점도 전혀 나타나지 않고 있다. 이것은 50°C에서의 Curie 온도와 완만한 곡선의 용점이 결국 용액이 고온으로부터 상온으로 냉각될 때의 온도에 의한 결정화의 효과로부터 오는 것이기 때문이다.

Fig. 10은 여러가지 용매로부터 준비된 필름에 대한 x-선 회절 곡선을 나타낸다. 모든 시료들은 $2\theta = 19.5^\circ$ 에서 x-선 피크를 나타내고 있는데 이는 VDF-TrFE 공중합체가 PVDF의 I형 결정에서와 같이 trans conformation을 갖는다는 것을 나타낸다. 그러나 결정격자간 거리는 시료에 따라서 의미있게 변화하지 않았으며 또한 앞에서 말한 Curie 전이에 관계되는 용매 의존성 또는 TrFE 단위의 농도차이에 의한 효과는 x-선 회절측정에서 어떠한 차이도 발견하기 어려웠다. IR의 측정에서도 Curie 전이에 따른

구조의 의미있는 변화는 나타나지 않았다. 이는 VDF-TrFE 공중합체에서 강유전성 결정들 사이에 존재하고 있는 구조적 차이가 x-선이나 IR에서의 차이는 가져다 주기는 어렵다는 것을 의미한다.

결 론

여러가지 종류의 액체에 대한 VDF-TrFE 공중합체의 용해도 실험 결과 나타난 Hansen space로부터 구한 VDF-TrFE 공중합체의 용해도 파라미터는 23, 4MPa^{1/2}였으며 또 이는 $\delta_d=17.3$, $\delta_p=13.8$ 그리고 $\delta_h=7.7\text{MPa}^{1/2}$ 의 값을 가졌다. Solvent-cast된 시료의 Curie 온도는 용융결정화된 시료에 비하여 낮은 값을 보였으며 Curie 전이 엔탈피는 용해열에 좋은 직선관계를 보였다. Solvent-cast된 시료의 Curie 온도는 용매의 종류에 따라 오직 약간의 차이를 보였으며 또 이때의 차이는 용매의 총 용해도 파라미터의 값의 차이에는 거의 의존하지 않고 δ_p 의 값의 차이에 다소 의존성을 보였다. 즉 δ_p 의 값이 클수록 다소 높은 Curie 온도를 보였다. 상온의 용액으로부터 물 속으로 결정화된 시료의 Curie 온도 및 융점은 오직 한 개씩만의 DSC 피크를 나타내었으며 60°C의 용액으로부터 cast된 시료들에게서는 이들의 피크 외에 각각 더 낮은 온도에서 완만한 shoulder를 Curie온도와 융점에서 하나씩 더 나타내었다.

감사의 말 : 이 논문은 1989년 문교부 지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. J. Lovinger, T. Furukawa, G. T. Davis, and M. G. Broadhurst, *Polymer*, **24**, 1225 (1983).
2. T. Yamada, and T. Kitayama, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6859 (1981).
3. T. Yamada, T. Ueda, and T. Kitayama, *J. Appl. Phys.*, **52**, 948 (1981).
4. V. J. McBrierty, D. C. Douglass, and T. Furukawa, *Macromolecules*, **17**, 1136 (1984).
5. T. Furukawa, M. Ohuchi, A. Chiba, and M. Date,

Macromolecules, **17**, 1384 (1984).

6. H. Tanaka, H. Yukawa, and T. Nishi, *Macromolecules*, **21**, 2469 (1988).
7. J. W. Cho, *British Polym. J.*, To be published.
8. H. W. Starkweather, Jr., P. Zoller, and G. A. Jones, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1431 (1984).
9. G. Moggi, and P. Bonardelli, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 357 (1984).
10. R. Centore, C. De Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, and V. Villani, *Eur. Polym. J.*, **24**, 445 (1988).
11. I. C. Sanchez, and R. K. Eby, *Macromolecules*, **8**, 638 (1975).
12. I. C. Sanchez, and R. K. Eby, *J. Res. Nat'l. Bur. Stand., A: Physics & Chemistry*, **77A**, 353 (1973).
13. J. M. Salazar, and F. J. B. Calleja, *Polym. Bull.*, **2**, 163 (1980).
14. G. T. Davis, R. K. Eby, and G. M. Martin, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4773 (1968).
15. J. M. De Salazar, and F. J. Calleja, *J. Cryst. Growth.*, **48**, 283 (1979).
16. F. J. B. Calleja, J. C. G. Ortega, and J. M. Salazar, *Polymer*, **19**, 1094 (1978).
17. C. Vonk, *J. Polym. Sci.*, **C-38**, 429 (1972).
18. F. J. B. Calleja ; B. Sedlacek Ed., "Morphology of Polymers", PP. 27-46, Walter De Gryter, 1986.
19. J. S. Green, B. L. Farmer, and J. F. Rabolt, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2690 (1986).
20. G. M. Stack, and R. Y. Ting, *J. Polym. Sci. Polym. Phys., Ed*, **26**, 55 (1988).
21. A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, and A. Turturro, *J. Polym. Sci. ; Part B ; Polym. Phys.*, **26**, 785 (1988).
22. D. D. Patterson, *J. Paint Technology*, **41**, 489 (1979).
23. H. Ahmad, and M. Yaseen, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 858 (1979).
24. S. A. Siddiqui, and H. L. Needles, *Text. Res. J.*, **50**, 570 (1982).