

姜大夏 李德出
釜山工業大 仁荷大

Linear Dielectric Relaxations in Copolymers of Vinylidene Cyanide

Dae-Ha Kang Duck-Chool Lee

Abstract

Relaxation spectra of the linear dielectric constants $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ have been measured as functions of temperature and frequency for alternating copolymers of vinylidene cyanide (VDCN/VAc, VDCN/VPr, VDCN/VBz and VDCN/St)

It is found that the linear dielectric constants ϵ show characteristics of the temperature dependence that the real part have a large peak related to the glass transition point(T_g), and of the frequency dependence that the real part increases with decreasing frequency and the imaginary part increases largely in low frequency range. These phenomena mean Debye-type relaxation due to the micro-Brownian motions of non-crystalline segments.

1. 序論

시아나화 비닐이덴(VDCN)은 초산비닐(VAc) 스티렌(St) 등과重合하여 交互共重合體를 형성하는 것으로 알려져 있으며, 이들 共重合體의 대부분이 매우 높은 온도에서 軟化하는 성질이 있다.(1-2)

특히 VDCN/VAc 共重合體는 無定形 구조를 가지면서 높은 壓電性(3)을 나타낸다. 여기서 나타나는 압전성은 이 高分子가 갖는 큰 殘留分極에 의해 생기고 있다. 그 殘留分極의 크기는 수십 mC/m^2 에 달하여 불화비닐이덴(VDF)계 強誘電性 高分子가 갖는 자발분극과 거의 같은 order이다.(4) 또한 비중이 불소계보다 작고, 높은 glass전이점을 가지므로 종압전효과를 이용한 초음파센서, 하이드로폰 등에 이용되고 있으며 또 강성이 크기 때문에 대면적의 판넬 스피커, 피에조리-드, 가속도 센서 등의 실용화가 이루어지고 있다. 또한 본 실험의 결과에 의하면 그 밖의 VDCN계 共重合體에서도 매우 높은 誘電率을 나타내고 있어 금속 후 실용화의 귀추가 주목되고 있다. 그러나 VDCN계 共重合體가 왜 이와 같이 강한 유전특성을 나타내는가 하는 문제는 아직 밝혀지지 않고 있다.

본 연구에서는 이미 잘 알려져 있는 VDCN/VAc를 비롯하여 VDCN/VPr, VDCN/VBz 및 VDCN/St의 共重合體에 대한 線形誘電特性을 보고하고자 한다.

2. 實驗

실험에 사용되는 시료는 일본 三稜油化(株) 제공 VDCN계 共重合體로서 VDCN/VAc, VDCN/VPr, VDCN/VBz 및 VDCN/St이며 두께는 $8\mu m \sim 20\mu m$ 이다.

이와같은 film상 共重合體의 양면에 진공증착에 의한 금증착전극막($5 \times 8mm^2$)을 부착하였다.

複素誘電率($\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$)의 측정장치는 일본 東洋精機(株)製인 Rheograph solid 장치로서 data의 측정이 computer에 의하여 제어된다.

溫度分散의 측정시 승온속도 $2^\circ C/min$ 으로 하였으며 周波數分散 측정은 일정온도에서 행하였다. 전 실험에 있어서 측정온도는 실온 $\sim 220^\circ C$ 범위이며 모든 실험은 질소분위기 중에서 행하였다. 또한 周波數分散 측정시 열적 평형을 위해 측정하기 전에 각 측정온도에서 30분간 유지하였다.

3. 結果

1) 溫度分散

그림 1은 溫度分散 측정의 일례로서 VDCN/VPr에 대한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 약 $170^\circ C$ 이하의 온도에서 그 誘電率은 매우 작은 값을 나타내나 그 이상의 온도에서는 급격히 증가하여 peak를 보인 후 감소한다. 또 주파수의 증가에 따라 그 peak 온도는 고온측으로 이동하며 peak값이 감소한다.

이 결과로부터 각 주파수에 있어서 peak 誘電率의 크기는 $VDCN/VAc > VDCN/VPr > VDCN/VBz > VDCN/St$ 의 순으로 나타났다.

2) 周波數分散

a. 저온부($150^\circ C$ 이하)에서의 誘電率의 주파수 의존성 VDCN/VAc, VDCN/VPr의 경우

誘電率의 실수부 및 허수부는 고주파측에서 저주파수측으로 이동함에 따라 증가추세를 보이며 이것은 온도가 증가함에 따라 더욱 뚜렷하게 나타난다.(그림 2)

VDCN/VBz의 경우는 고주파수 영역($10^4 \sim 10^3 Hz$)에서 실수부에 작은 緩和(relaxation)가 나타나며 그 緩和強度는 고온일수록 작아지는 경향을 보인다.

또한 허수부는 이 주파수 영역에서 작은 peak를 나타내며 고온일수록 peak값이 작아진다. 저주파수영역에서 실수부 및 허수부가 증가하며 고온일수록 뚜렷하다.(그림 3)

VDCN/St의 경우, $30^\circ C$ 에서 측정주파수 영역에서 실수부 및 허수부가 거의 일정한 값을 나타냈으나, $20^\circ C$ 에서는 $10^2 \sim 10^3 Hz$ 주파수범위에서 작은 緩和를 나타낸다.(그림 4)

이상의 결과로부터 저온영역에서 나타나는 緩和는 고온영역의 緩和에는 거의 기여하지 않거나 그 영향이 매우 작은 것으로 생각할 수 있다.

b. 고온부(170°C 이상)에서의 誘電率의 주파수 의존성
 그림 5는 185°C 있어서 VDCN/VP_r에 대한 周波數分散의 일례를 나타낸 것이다. 그림의 상부 data는 誘電率의 실수부를 나타내며 하부 data는 허수부를 나타낸다. 실수부는 주파수가 감소함에 따라 매우 큰 증가를 보이고 있으며 저주파수영역에서 포화하는 경향을 보이고 있다.

허수부는 200Hz에서 넓은 peak를 보이다가 저주파수영역에서 급격하게 증가한다. 이와같은 사실은 data에 나타난 주파수 범위에서 큰 誘電緩和가 일어남을 의미한다.

VDCN/VAc, VDCN/VBz 및 VDCN/St의 경우에 있어서도 비슷한 형태의 誘電緩和가 관측되었다.

4. 考 察

1) 溫度分散

VDCN/VAc에 대한 X선 회절은 2θ가 14°~28° 범위에 2개의 halo를 나타낸다. (1-2)

이것은 이 高分子가 비정성 高分子임을 의미한다. 이 高分子는 170°C 이상에서 단 하나의 현저한 緩和를 나타내며 이 온도범위에서 軟化가 발생한다.

조용성등의 연구(5)에 의하면 Tg이하의 온도에서 등온열처리를 행함으로써 Tg이상에서 큰 엔탈피 緩和가 관측되었다.

DSC측정에 의하면 VDCN/VAc 및 VDCN/VBz의 Tg는 각 183°C 및 192°C로 나타났다. 이 온도는 표1 및 그림 6에서 알 수 있는 바와 같이 10Hz의 경우 誘電率의 peak온도에 매우 근접해 있음을 알 수 있다.

이상과 같은 사실로부터 고온에서의 誘電緩和는 Tg에 관련된 현상임에 틀림없다. Tg에 관련된 誘電緩和현상은 분자 segment의 micro-Brown 운동에 의한 현상이다.

그림 6에 있어서 peak 온도보다 높은 온도에서 誘電率이 증가하는 것은 보통의 高分子에서도 나타나는 현상으로서 DC conductivity의 영향을 반영한다.

대부분의 비정성 高分子에서의 誘電緩和強度는 보통 5~10에 지나지 않으나 VDCN 共重合體는 표 2에서 보는 바와 같이 매우 큰 값을 가지고 있다는 것은 매우 주목할 만한 사실이다. 또한 이들의 共重合體에 따라 誘電緩和強度가 다르다는 것은 segment의 크기와 쌍극자의 협동성에 강한 상관성이 있음을 나타내는 것이다.

이와같은 緩和強度에 대한 정보는 주파수分散 측정결과로부터 보다 자세히 알 수 있다.

2) 周波數分散

(1) Debye 방정식

유전체에 교번전계를 인가함으로써 일어나는 複素誘電率의 주파수응답은 다음과 같은 Debye 방정식으로 주어진다.

$$\epsilon^* = \epsilon(\infty) + \frac{\Delta\epsilon}{1 + j\omega\tau} \quad \dots (1)$$

여기서 $\epsilon(\infty)$ 은 瞬間誘電率, $\Delta\epsilon$ 은 緩和強度를 나타내며, ω 는 角周波數, τ 는 緩和時間을 나타낸다.

그러나 이 Debye 식은 쌍극자간의 상호작용을 고려하지 않은 자유분자모델을 가정한 것이며 실제 물질에서의 불순물이온 등에 의한 전도, 전극과 물질간에 생기는 charge의 축적 등에 의한 영향을 고려하지 않았으므로 실제의 data와는 일치하지 않는 경우가 많다.

(2) 實際 誘電率의 計算

실제의 誘電率의 주파수 의존성은 경험식(6):

의해 근사화할 수 있다.

$$\epsilon^* = \epsilon(\infty) + \Delta\epsilon / \{1 + (j\omega\tau)^\beta\} + \frac{\sigma}{j\omega\epsilon_0} \quad \dots (2)$$

이것은 Debye 방정식에서 緩和시간폭에 관련되는 파라미터 β 를 작용시키고, 瞬間誘電率에 상당하는 $\epsilon(\infty)$ 과 直流傳導도 σ 를 가한 함수로서 6개의 파라미터 $\epsilon(\infty)$, $\Delta\epsilon$, τ , β , σ , γ 를 적당히 변화시켜 computer에 의한 curve fitting을 행함으로써 誘電緩和강도 $\Delta\epsilon$ 및 다른 파라미터를 구할 수 있다.

그림 5는 VDCN/VP_r에 대한 curve fitting의 일례를 나타낸다. 점선은 식(2)에 의한 fitting 결과이며 data와 잘 일치함을 알 수 있다. 실선은 $\sigma=0$ 인 경우, 즉 순수한 dipole만에 의한 curve fitting 결과로서 실제의 data로부터 直流傳導의 영향이 잘 분리됨을 알 수 있다. 즉 저주파수영역에서 허수부가 증가하는 것은 불순물 ion 등에 의한 直流傳導를 반영하는 것이다. 또 실수부에서의 불일치 전극과 高分子 물질 사이에 축적되는 공간전하의 영향으로 생각된다.

이상과 같은 방법에 의해 계산된 결과에 의하면, 각 시료에 있어서 가장 큰 誘電緩和強度는 VDCN/VAc~125, VDCN/VP_r~110, VDCN/VBz~54, VDCN/St~20으로 나타났다. 이와 같은 값은 보통의 무정형 高分子에서 나타나는 誘電率의 값(5~10)보다 훨씬 큰 값이다. 古川等(4)은 VDCN/VAc의 유전연구에서 殘留分極을 수십 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 로 계산하였으니, 이것은 PVDF와 거의 같은 것으로 평가되고 있다. 또한 그들은 VDCN만의 쌍극자 모멘트로 계산한 $\Delta\epsilon$ 값은 14, VAc의 쌍극자 모멘트까지 고려한 $\Delta\epsilon$ 값이 17로 되어 觀測誘電率 125보다 훨씬 작다는 결론을 얻었다.

Tg이하에서의 결과로부터 알 수 있는 바와같이, VDCN/VAc 및 VDCN/VP_r에서 緩和가 보이지 않았고, VBz는 St의 경우 작은 緩和가 나타나지만 온도의 증가에 따라 그 緩和強度는 매우 작거나 없어진다는 사실로부터 쌍극자의 誘電緩和에 미치는 효과는 VDCN만을 고려해도 좋을 것으로 사료된다.

따라서 VDCN의 쌍극자 능률만을 고려하여 다른 共重合體에 대하여도 $\Delta\epsilon$ 을 계산한 결과 모두 실측치가 계산치보다 훨씬 높은 것으로 나타났다. 그러므로 이 共重合體들의 誘電率은 VDCN의 쌍극자 능률이 크다는 것만으로는 설명할 수 없음을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 열운동과 관련하여 쌍극자의 회전어 어느 정도 자유롭게 이루어질 수 있는 쌍극자 모델을 가능하게 한다. Kirwood이론(7)은 Onsager의 극부전계를 기초로 한 것으로서, 전계방향으로 배향된 1개의 쌍극자 분자와 2개의 가장 인접한 분자들과의 상호작용을 고려하고 있다. 즉 이것은 노노머 단위가 서로 협동적으로 작용하여 기본이 되는 단위 group의 쌍극자를 형성하며 결국 이들이 誘電率을 크게하는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 이러한 쌍극자 group이 형성될 경우 쌍극자간에 상호작용이 존재할 수 있으며 따라서 cyano group의 쌍극자가 완전히 전계방향으로 배열된다고는 할 수 없다. 이에 관한 자세한 정보들 얻기 위하여는 線形誘電特性뿐만 아니라 非線形誘電特性 연구도 병행되어야 할 것이다.

5. 結 論

이상과 같이 VDCN계 共重合體에 대하여 溫度分散 및 周波數分散測定으로부터 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 誘電率의 온도의존성에 있어서 170°C 이상의

온도에서 peak를 나타낸다. 이것은 Tg에 관련된 誘電緩和로 평가된다.

2. 주파수의 증가에 peak誘電率은 감소하며 peak 온도는 증가한다.
3. 시료에 따른 peak誘電率의 크기는 $VDCN/VAc > VDCN/VPr > VDCN/VBz > VDCN/St$ 의 순으로 나타났다.

4. 誘電率의 주파수 의존성은

$$\epsilon'' = \epsilon(\infty) + \Delta\epsilon / (1 + (\omega\tau)^2) + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0\epsilon'} \gamma$$

식과 잘 일치한다.

5. 이 共重合體들의 誘電率이 크다는 것은 단지 VDCN의 상극자 모멘트가 크다는 것만으로는 설명할 수 없다.

표 1. peak 온도 (기각치)

	VDCN/VAc	VDCN/VPr	VDCN/VBz	VDCN/St
10Hz	185°C	182°C	195°C	184°C
100Hz	195	189	205	187
1KHz	210	195	215	195

표 2. peak 誘電率 (比誘電電)

	VDCN/VAc	VDCN/VPr	VDCN/VBz	VDCN/St
10Hz	120정도	105정도	50정도	20정도
100Hz	85	80	30	17
1KHz	75	70	20	15

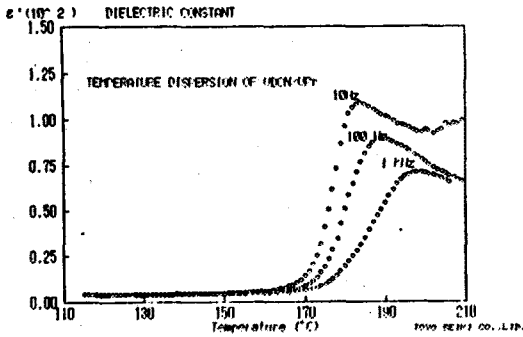


그림1. 유전률의 온도 의존성

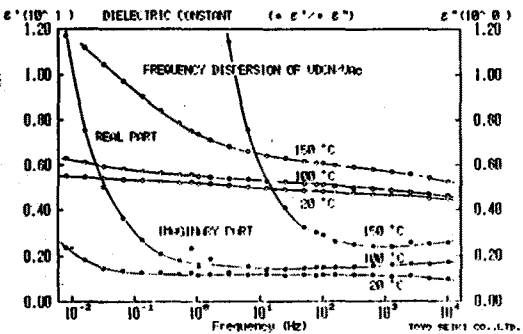


그림2. 유전률의 주파수 의존성

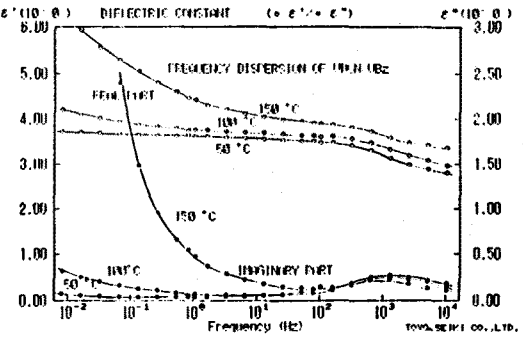


그림3. 유전률의 주파수 의존성

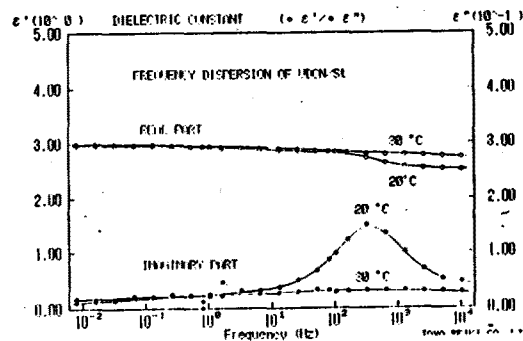


그림4. 유전률의 주파수 의존성

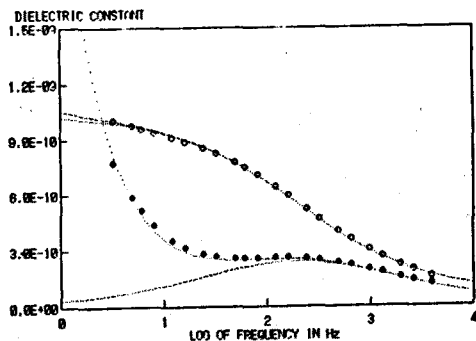


그림5. 유전률의 주파수 의존성

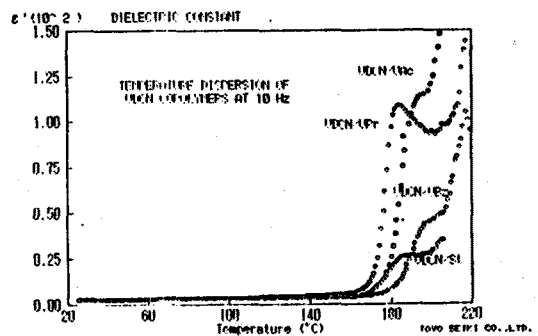


그림6. 유전률의 온도 의존성 (10 Hz)

지면 관계로 참고 문헌 생략