

VDCN/VP_r 共重合體의 非線形 誘電特性

* 이 덕 출 ** 강 대 하
* 인 하 대 ** 부산공업대

Nonlinear Dielectric Relaxation
in VDCN/VP_r Copolymer.

* Duck-Chool Lee, ** Dae-Ha Kang
* Inha University
** Pusan National Institute of Technology

abstract

Linear and nonlinear complex permittivities have been measured for an alternating copolymer of vinylidene cyanide(VDCN) with vinyl propionate(VPr). It is found that the third order permittivity ϵ_3 depends upon frequency according to a function $\nabla\epsilon_3 / \{1 + (j\omega\tau_3)^2\}^2$ while the linear permittivity ϵ_1 obeys a Debye type function $\nabla\epsilon_1 / \{1 + (j\omega\tau_1)^2\}$. Experimental results are well fitted by predicted functions except at low frequency where dc conduction dominates. The relaxation times τ_1 and τ_3 at same temperature are nearly equal and depend upon temperature according to M.F. form. The relaxation strengths $\nabla\epsilon_1$ and $\nabla\epsilon_3$ have a peak at the vicinity of glass transition temperature (T_g). The strength $\nabla\epsilon_1$ has a value of -9 order and $\nabla\epsilon_3$ has a negative value of -25 order. The analysis of mechanism by combined knowledge about linear and nonlinear permittivities and dipole moment gives us an information of the electrical and thermal dipolar motions in this copolymer.

1. 서론

시아화 비닐이덴계 공중합체는 무정형고분자이면서 압전성과 큰 유전 완화강도를 나타내고 있어 최근 많은 연구자들의 관심을 끌고 있다 (1-4). 그중에서도 VDCN/VP_r 공중합체는 VDCN/VA_c 공중합체에 비금가는 큰 유전완화강도 (100이상)를 갖는 고분자로서 유전 연구에 대한 관심의 대상이 된다 (11). 그러나 이와 같은 큰 유전 완화현상의 기구해석에 대하여는 아직 명확하게 규명되어 있지 않은 실정이다. 그원인으로서 는 지금까지의 연구가 저전계에서 행하여지는 선형 유전연구에 거의 국한되어 왔기 때문으로 사료된다. 그러나 인가전계가 증가할 경우 그 전계에너지에 대응하는 유전응답은 선형성을 잃는다. 최근 결정성 강유전체에 대한 비선형특성 연구 결과에 의하면 히스테리시스 현상으로서 관측되며 이러한 히스테리시스 현상은 쌍극자의 반전현상으로 설명되고 있다 (6-7). 그러나 VDCN계 공중합체는 무정형고분자 이므로 그 유전현상을 쌍극자의 반전현상만으로는 간단히 설명 할 수 없을 것으로 사료된다.

본 연구에서는 VDCN/VP_r 공중합체에 대한 선형 및 비선형 유전현상의 관측결과를 토대로 쌍극자의 협동성과 상호작용에 관하여 정량적으로 해석 하였다.

2. 유전완화 spectrum

인가전계 E에 대한 유전응답으로서의 전기변위 D는 다음식으로 표현할 수 있다.

$$D = P_0 + \epsilon_1 E + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_3 E^3 + \dots \quad (1)$$

여기서 P₀는 전계 0에서 나타내는 잔류(혹은 자발)분극이다. P₀가 존재하는 계에서는 우수차의 비선형 계수가 나타나므로, 이것으로부터 극성에 관한 정보를 얻을 수 있다. ϵ_1 은 선형유전율, ϵ_n ($n \geq 2$)은 비선형 유전율로 부르기로 한다. 본 연구에서는 극성이 없는 계를 대상으로 하므로 식(1)의 우수형은 없어지며 기수차의 계수만을 고려하기로 한다. 시간에 의존하는 계의 비선형응답은 多重相乘積分의 형태로 표현할 수 있다.

$$D(t) = \int \epsilon_1(t_1) \cdot E(t-t_1) dt_1 + \iiint \epsilon_3(t_1, t_2, t_3) \cdot E(t-t_1) \cdot E(t-t_2) \cdot E(t-t_3) dt_1 \cdot dt_2 \cdot dt_3 + \dots \quad (2)$$

여기서 $\epsilon(t_1, t_2, t_3, \dots, t_n)$ 은 t보다 $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ 만큼 앞선 시점에서 펄스전계를 인가했을 때 그 상승효과로서 전기변위에 미치는 시간응답함수이다. 이것이 지수함수의 적,

$$\begin{aligned} \epsilon_n(t_1, t_2, t_3, \dots, t_n) \\ = (\Delta\epsilon_n / t_n^n) \cdot \exp(-t_1/t_n) \cdot \exp(-t_2/t_n) \cdot \exp(-t_3/t_n) \cdot \dots \cdot \exp(-t_n/t_n) \end{aligned} \quad (3)$$

로 주어진다. 푸리에 변환에 의해,

$$\begin{aligned} \epsilon_n^* (\omega) &= \epsilon_n^* (\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_n) \\ &= \Delta\epsilon_n / (1 + j\omega_1\tau_n) \cdot (1 + j\omega_2\tau_n) \cdots (1 + j\omega_n\tau_n) \end{aligned} \quad (4)$$

으로 된다. 여기서 단일 각주파수 ω 의 진폭에 대하여는,

$$\epsilon_n = \epsilon_n^*(\omega) = \Delta\epsilon_n / (1 + j\omega\tau_n)^n \quad (5)$$

으로 주어진다. $n=1,3,5$ 의 경우에 대하여 ϵ 의 궤적을 복소평면상에 나타내면 그림1과 같은 모양이 된다.

3. 측정 결과

측정 결과에 의하면 $n=5$ 이상의 고차항은 3차항에 비하여 매우 작았으므로 ϵ_1, ϵ_3 만의 경우를 주파수에 대하여 도시하면 그림2와 같다. $\Delta\epsilon_3$ 에 있어서 τ_3 의 값이라는 측정결과를 고려하면 그림1과 거의 같은 모양으로 나타나지만 완화시간폭을 나타내는 파라메타 β_n 을 도입한 함수,

$$\epsilon_n = \Delta\epsilon_n / \{1 + (j\omega\tau_n)^{\beta_n}\} \quad (6)$$

으로 curve fitting을 행하면 그림2의 실선과 같다.

주파수 영역에서 실선과 data가 일치하지 않은 것은 직류전도현상에 기인하는 것으로 사료되며, 그외의 주파수 범위에서는 아주 잘 일치하고 있다. 이상과 같이 하여 얻어진 완화강도 $\Delta\epsilon_1, \Delta\epsilon_3$ 및 완화시간 τ_1, τ_3 를 온도별로 도시하면 그림3과 같다. 동일 온도에서 τ_1 과 τ_3 는 거의 같은 값을 보이며 온도 변화에 대하여 곡선의 경향이므로 WLF 형을 따르는 온도의존성을 나타낸다고 할 수 있다. $\Delta\epsilon_1$ 은 正의 값으로서 -9승 차원을 나타내며 $\Delta\epsilon_3$ 은 負의 값으로서 -25승 차원을 나타낸다. 또한 $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 은 모두 $T_g(183^\circ\text{C})$ 근방에서 peak를 나타낸다. 본 연구에서는 이러한 측정 결과에 대하여 이론적 해석을 토대로 고찰하였던바 보고 하기로 하였다.

참 고 문 헌

1. S.Miyata, M.Yoshikawa, S.Tasaka and M.Ko, "Piezoelctricity Revealed in the copolymer of Vinylidene Cyanide and Vinyl Acetate," Polym.J.Vol.12,1980,PP.857~860

2. S.Tasaka, K.Miyasato, M.Yoshikawa, S.Miyata and M.Ko, "Piezoelectricity and Remanent Polarization in Vinylidene Cyanide/Vinyl Acetate Copolymer," Ferroelectrics, Vol.57, 1984, PP.267~276.

3. Y.S.Jo and S.Miyata, "Piezoelectricity and enthalpy relaxation in the copolymer of Vinylidene Cyanide and Vinyl Acetate", Sen-i Gakkaishi, Vol.39, NO.11, 1983, PP.T-451~T-455.

4. T.Furukawa, M.Date, K.Nakajima, J.Kosaka and I.Seo, "Large Dielectric Relaxation in an Alternate Copolymer of Vinylidene Cyanide and Vinyl Acetate" J.J.A. Phys. Vol.25, No.8, August, 1986, PP.1178~1182.

5. August Chekowski, "Dielectric Physics", Elsevier Scientific Publishing company, Amsterdam, 1980, PP. 60~62.

6. T.Furukaiwa, K.Nakajima, T.koizumi and M.Date, "Measurements of Nonlinear Dielectricity in Ferroelectric Polymers," J.J.A.Phys. Vol.26, No.7, July, 1987, PP.1039~1045.

7. T.Furukawa, A.J.Lovinger, G.T.Davis and M.G. Broadhurst, "Dielectric Hysteresis and nonlinearity in a 52/48 mol% copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene", Macromolecules, Vol.16, No.12, 1983, PP.1885~1890.

8. M.L.Williams, R.F.Landel and J.D.Ferry, "The temperature dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous polymers and other glass-forming Liquids", J. Am. Chem. Soc., Vol.77, 1955, PP.3701~3707.

9. T.Furukawa, M.Tada, K.Nakajima and I.Seo, "Nonlinear Dielectric Relaxations in Vinylidene Cyanide/Vinyl Acetate copolymer", J.J.A.Phys., Vol.27, No.2, February, 1988, PP.30~34.

10. O. Nakada, "Theory of Nonlinear Responses", J.Phys. Soc. Jpn. Vol.15, No.12, December, 1960, PP.2280~2288.

11. 李徳出, 姜大夏, "VDCN 共重合體の線形誘電特性," 大韓電氣学会, Vol. 32, No. 6, 1989.
12. 和田八三久, "高分子の電気物性," 裳華房, 1987, pp. 35~37.
13. 古川猛夫, 姜大夏等, "シアン化ビニリデン共重合體の非線形誘電スペクトル," 日本高分子学会, 九州討論会予稿集, 1H-17, 10, 1988.

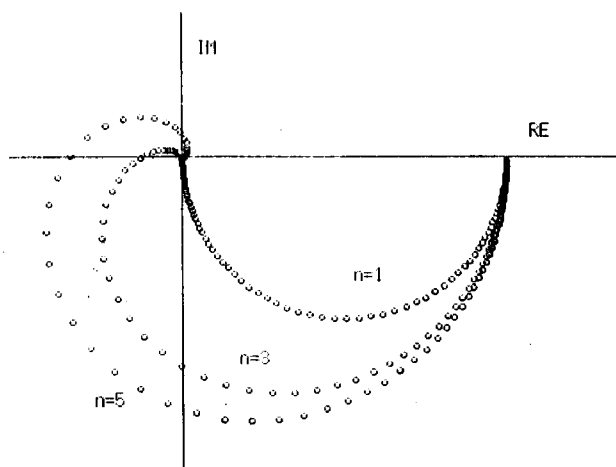


Fig.1 plots of nonlinear response functions on a complex plane.

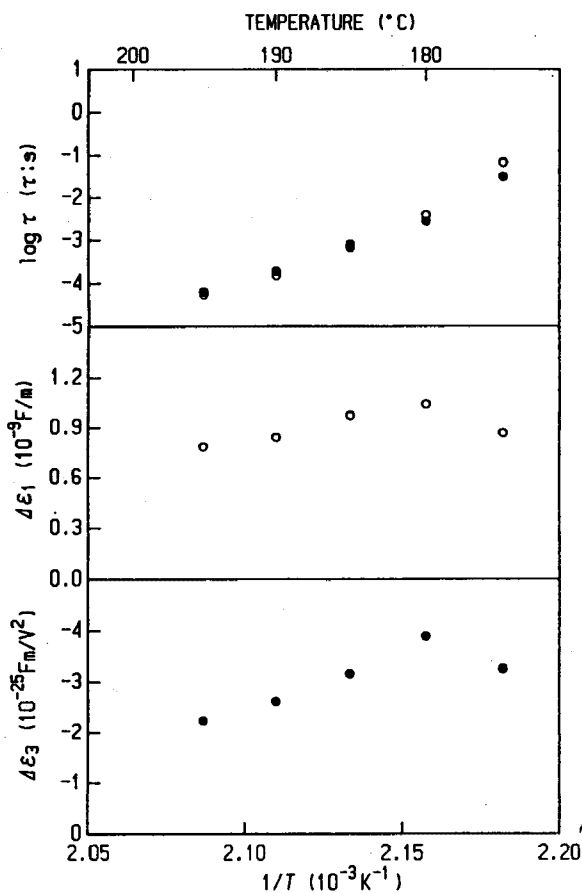


Fig.3 plots of τ and $\Delta\epsilon$ of linear (open marks) and nonlinear (filled marks) permittivities against reciprocal absolute temperature for VDCN/VPr copolymer.

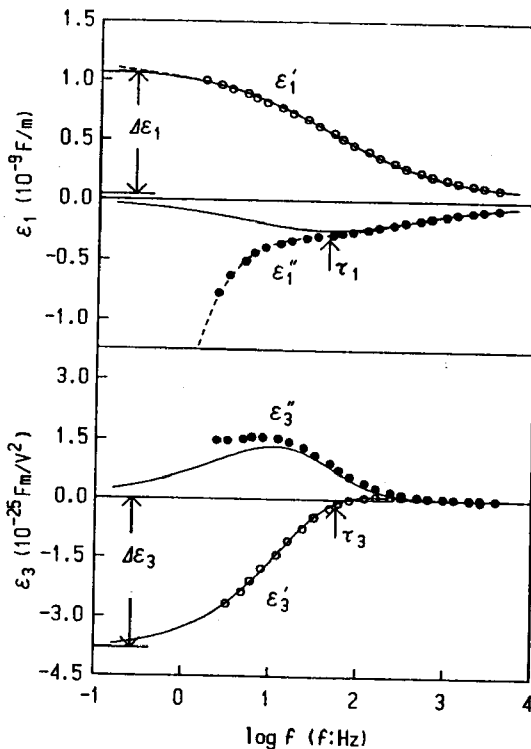


Fig.2 Frequency spectra of ϵ' and ϵ_3 for VDCN/VPr copolymer at 180 °C.