

Structural Reorganization of a Ferroelectric P(VDF/TrFE) Copolymer upon Poling

김갑진, 김관범*

경희대학교 공대 섬유공학과

*고려합섬 기술연구소

vinylidene(VDF)-trifluoroethylene(TrFE) 공중합체(이하 P(VDF/TrFE)로 略)는 상온에서 all-trans 사슬배좌를 하는 강유전성 β -결정으로 되어 있다. 그러나 온도를 올리면 큐리전이온도이상에서 trans-gauche 사슬배좌를 하는 상유전성 α -결정으로 전이하게 된다. 강유전결정상일지라도 C-F dipole이 random하게 배열되어 있어 시료의 total polarizability는 0이 되어 압전성이 전혀 없다. 그러므로 시료에 높은 직류전압을 걸어주어서 C-F dipole이 +극 쪽으로 배향이 되도록하는 분극(poling)이라는 공정을 거쳐야만 압전성이 생기게 된다.

C-F dipole은 C-C 결합을 통해서 고분자쇄의 전역에 걸쳐서 연결되어 있으므로 분극에 의해서 어떤 하나의 C-F dipole이 전극방향으로 배향되기 위하여 회전이 개시되면 분자쇄를 따라 회전이 전파하게 된다. 이때 분자쇄를 따라 gauche결합이 전혀없는 all-trans 사슬배좌를 하는 분자쇄인 경우에 분극에 의해 C-F dipole의 회전이 분자쇄의 전역에 걸쳐서 똑같이 전파된다면 분극후에도 gauche결합이 없는 all-trans 사슬배좌를 유지하게 된다. 그러나 실제로는 단일분자쇄에서만 C-F dipole의 회전이 일어나는 것이 아니라 결정내에 있는 인접분자쇄에도 이런 현상이 일어나기 때문에 분자간 입체장해로 C-F dipole의 회전의 완전전파는 기대하기 어렵다고 본다. 이렇게 되면 최초로 회전을 일으킨 C-F dipole의 회전각과 동일하지 않은 각도로 회전한 C-F dipole도 생기게 되므로 gauche와 같은 분자배좌의 결합이 생길 수 있다. 분극에 의하여 dipole이 +극 방향으로 배향이 되면 분극전과는 전혀 다른 새로운 결정영역이 형성된다고 볼 수 있다. 그러나 이렇게 재형성된 결정의 특성에 대한 보고는 그다지 많지 않고 연구자 마다

달리 해석하고 있다.

그래서 본 연구에서는 분극에 따른 분자배좌의 변화 및 결정구조의 변화를 실험적으로 관찰해보기 위하여 먼저 gauche결함을 많이 갖는 시료와 본연구자가 고안한 강유전상에서의 순차적열처리를 통하여 되도록 gauche 결함을 적게 갖고 안정된 all-trans구조를 갖는 시료를 각각 제조하였다. 분극전의 이 시료의 특성을 DSC, mid-IR, far-IR, Raman scattering, X-회절 등으로 조사하였다. 그 결과 큐리전이 온도 높은 시료일수록 결정내의 분자쇄의 gauche결함이 적고 trans 함량이 많은 것으로 나타났다. 분극에 따른 시료의 dipole의 회전 정도, 분자배좌의 변화, 결정구조의 변화를 mid-IR, DSC, X-회절로 등으로 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

분극을 함에 따라 gauche결함을 많이 갖는 강유전상은 C-F dipole의 전극방향으로의 회전에 기인하는 분자쇄의 재조직으로 결정의 크기가 (200)/(110)방향으로 2.4-2.5배 정도 증가하고, 큐리전이 온도와 열량도 큰 증가를 보임으로써 보다 안정되고 많은 강유전상이 생겼음을 알 수 있었다. 하지만 gauche결함이 거의 없는 안정된 강유전상은 분극을 함에 따라 재조직된 결정의 크기가 증가하고 큐리전이 열량의 증가로 강유전결정상의 함량은 증가한다고 볼 수 있지만 큐리온도의 감소를 보임에 따라 C-F dipole의 회전의 전파가 완전하지 못하여 분자쇄를 따라 국부적으로 gauche결함이 생기는 것으로 보인다. 그러나 분극후의 C-F dipole의 전장방향으로의 평균배향도의 차이는 두 시료간에 거의 없는 것으로 나타났다.