

무정형 고분자의 비선형 유전 특성(III)

강대하, 박상호, 여희창, 이영식
* 부경대학교, ** 울산기능대학

Non-linear Dielectric properties of amorphous polymers(III)

D. H. Kang, S. H. Park, H. C. Yeo, Y. S. Lee
* Pukyong University, ** Ulsan Polytechnic College

Abstract -In this study it can be confirmed that the formula by the free-rotational dipole theory is similiar with that by the phenomenological theory and the non-linear permittivity is determined only with the third harmonic component of polarization. Various parameters of VDCN copolymers were obtained from fitting results with the related formula.

1. 서 론

비선형유전효과(NDE : Nonlinear Dielectric Effect)에 대한 연구는 Herweg[1]에 의해 최초로 수행된 이래 1936년 Piekara[2]에 의해 더욱 발전 하였으며 최근에는 전기적 효과[2-5] 및 화학적 효과[3,7]와 관련시킨 이론적 및 실험적 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구들은 주로 유전율의 변화가 전계의 주파수에 어떻게 의존하는가에 초점을 두고 있다. 정전 혹은 저주파 비선형 유전효과는 주어진 화학반응에 할당되는 분자간의 상호작용 및 열역학적 함수의 에너지를 결정할 수 있도록 해준다[3]. 더우기 NDE에 관한 완화현상 연구는 분자의 재배향과정 및 분자반응의 동역학에 관한 정보를 제공한다[3]. 전기적 영역에서의 비선형 유전완화는 분극에 기여하는 운동단위가 큰 쌍극자 능률을 갖고 있는 고분자에서, 비교적 저전계강도에서 관측할 수 있다. 또한 강유전 액정에서와 같은 상전이 근방에서 쌍극자간에 일어나는 상관길이의 임계적 증가에 의한 큰 비선형성을 예측할 수 있다. 이러한 NDE에 대한 연구는 Furukawa[4]와 Ikeda[6]등에 의해 실험데이터를 Nakada[8]의 현상론적이론에 적용시켜 좋은 일치를 보인바 있다. 그러나 이 현상론적이론은 고차후효과 함수의 가정을 위한 확실한 근거가 없다는 결점이 있다. Kimura[5]등과 Malecki[3]에 의한 자유쌍극자 모델에 근거를 둔 비선형 이론은 용액내에의 분자자체로서의 회전운동 뿐만 아니라 고분자의 측쇄운동 및 무정형상태의 고분자에 대한 배향분극을 대상으로 한다. 이 자유쌍극자 모델의 비선형분극은 기본 주파전계성분과 3조파 전계성분의 합성으로 주어진다. 그러나 실제적 비선형 유전물은 제3조파성분만으로 결정할 수 있다. 본 연구자들은 자유쌍극자 모델의 경우와 현상론적 이론의 제3조파성분에 있어서 그 유사성을 검토한 바 있다 [9]. 본 연구에서는 비선형분극의 제3조파성분만으로 비선형 유전율을 결정할 수 있음을 확인하고 무정형고분자인 시안화 비닐리덴계 유전체의 비선형유전특성을 보고 하고자 한다.

2. 자유쌍극자 모델에 의한 비선형유전이론

비선형유전효과(NDE : Non-linear Dielectric Effect)는 전계강도에 대한 전기분극의 비선형의존성에 그 근거를 두고 있다. 실험적으로 NDE는 보통 D.C 또는 A.C의 강외부 전계E에 의해 발생하는 유전율의 매우 작은 변화(Δε)로서 관측된다. 전계가 자유롭게 회전할 수 있는 쌍극자에 인가될 때 그 쌍극자의 배향분포함수 $f = f(t, \theta)$ 는 Smoluchowski의 확산방정식에 의해 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\mu E}{kT} \cdot f \cdot \sin \theta \right) \right] \quad (1)$$

여기서, θ : 쌍극자능률 μ 와 인가전계 사이각,
 D : 확산계수.

kT : 열에너지.

이다. 우변 괄호안의 첫째항은 열적동요에 기인하는 확산력에 대응하며 제2항은 전기적 구동력에 대응한다. 식(1)의 해는 자유회전 쌍극자에 대하여 Legendre다항식의 급수

$$f(\theta, t) = \sum a_n(t) \cdot U_n(\cos \theta), \quad n=1,2,\dots,\infty \quad (2)$$

로 가정할 수 있다. 여기서 $U_n(\cos \theta)$ 는 Legendre 다항식이다. 식(2)를 식(1)에 대입하여 정리하면

$$\frac{\partial a_n(t)}{\partial t} = -D \cdot n(n+1) \left[a_n(t) - \frac{\mu E(t)}{kT} \left(\frac{a_{n-1}(t)}{2n-1} - \frac{a_{n+1}(t)}{2n+3} \right) \right] \quad (3)$$

를 얻을 수 있다. 유도분극과 이방성을 무시하고 $f(t, \theta)$ 를 분포함수라고 하면 전계 방향 평균값은

$$\langle Z_n \rangle = \frac{\int_{-1}^{+1} f(t, \theta) \cdot U_n(\cos \theta) \cdot d(\cos \theta)}{\int_{-1}^{+1} f(t, \theta) \cdot d(\cos \theta)} = \frac{1}{2n+1} \cdot \frac{a_n(t)}{a_0} \quad (4)$$

로 주어진다. 여기서 a_0 는 상수이며 $a_n(t)$ 는 식(3)을 풀면

$$\frac{\mu E(t)}{kT} \text{의 급수로 구해진다.}$$

배향분극 $P(t)$ 는 다음식으로 주어진다.

$$P(t) = N \cdot \mu \cdot \langle Z \rangle \quad (5)$$

N : 단위체적당 쌍극자능률.

식(5)는 인가전계 $E(t)$ 에 대하여 다음식과 같이 전개할 수 있다.

$$P(t) = P_1(t) + P_3(t) + \dots \quad (6)$$

여기서 $P_k(t)$ 는 $E^k(t)$ 에 비례하는 P 의 요소를 나타낸다.

식(6)의 우수차항은 인가 전계 E 방향에 관한 분극 P 의 역대칭성 때문에 나타나지 않는다. $\langle Z_n \rangle$ 의 $E^k(t)$ 에 비례하는 요소를 $\langle Z \rangle_k$ 라 하면

$$P_k(t) = N \cdot \mu \cdot \langle Z \rangle_k \quad (7)$$

로 둘 수 있다. 여기서 $\langle Z \rangle_k$ 는 식(3) 및 (4)에 의해 $\langle Z_n \rangle$

을 구하여 $E^k(t)$ 의 비례요소를 분류함으로써 얻을 수 있다.

$E(t) = E_0 \cos \omega t$ 의 전계에 대하여 $P_1(t)$ 및 $P_3(t)$ 를 구하면 다음과 같다.

$$P_1(t) = \text{Re} [P_{11}^*(\omega) \cdot e^{j\omega t}] \quad (8)$$

$$P_{11}^*(\omega) = \frac{\mu^2 E_0}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + j\omega\tau_1} = \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + j\omega\tau_1} \quad (9)$$

$$P_3(t) = \text{Re} [P_{31}^*(\omega) e^{j\omega t} + P_{33}^{*(\omega)} e^{3\omega t}] \quad (10)$$

여기서 $P_{31}^*(\omega)$ 및 $P_{33}^*(\omega)$ 는

$$P_{31}^*(\omega) = -\frac{N\mu^4 E_0^3}{45k^3 T^3} \cdot \frac{\frac{3}{4}(1+j\frac{1}{9}\omega\tau)E_0^3}{(1+j\omega\tau)^2(1-j\omega\tau)(1+j\frac{2}{3}\omega\tau)}$$

$$= \frac{\frac{3}{4}\Delta\epsilon_3(1+j\frac{1}{9}\omega\tau)E_0^3}{(1+j\omega\tau)^2(1-j\omega\tau)(1+j\frac{2}{3}\omega\tau)} \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$P_{33}^*(\omega) = -\frac{N\mu^4 E_0^3}{45k^3 T^3} \cdot \frac{\frac{1}{4}E_0^3}{(1+j\omega\tau)(1+\beta_3\omega\tau)(1+j\frac{2}{3}\omega\tau)}$$

$$= \frac{\frac{1}{4}\Delta\epsilon_3 E_0^3}{(1+j\omega\tau)(1+\beta_3\omega\tau)(1+j\frac{2}{3}\omega\tau)} \quad \dots\dots\dots(12)$$

이들 식에서 $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 는 선형 및 비선형 응답의 유전완화강도로서 다음과 같다.

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{N\mu^2}{3kT} \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$\Delta\epsilon_3 = -\frac{N\mu^4}{45k^3 T^3} \quad \dots\dots\dots(14)$$

이상에서 얻어진 $P_{31}^*(\omega)$, $P_{33}^*(\omega)$ 및 $P_{33}^*(\omega)$ 를 $\log(\omega\tau)$ 의 함수로 도시하면 그림1 및 그림2의 실선과 같다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 P_{31}^* 및 P_{33}^* 의 실수부는 음의 값을 나타내고 있으며, 특히 P_{33}^* 의 실수부는 정의 Peak를 수반하고 있다. P_{31}^* 및 P_{33}^* 의 허수부는 정의 Peak를 수반한다. 한편 현상론에 의해 유도된 P_{31}^* 및 P_{33}^* 는 다음 식으로 나타낸다.

$$P_{31}^*(\omega) = \frac{\frac{3}{4}\Delta\epsilon_3 E_0^3}{(1+j\omega\tau_3)^2(1-j\omega\tau_3)} \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$P_{33}^*(\omega) = \frac{\frac{1}{4}\Delta\epsilon_3 E_0^3}{(1+j\omega\tau_3)^3} \quad \dots\dots\dots(16)$$

그림 2(b)는 비교를 위해 현상론에 의한 P_{33}^* 를 점선으로 도시한 것으로서 비선형 유전완화시간 τ_3 를 선형 유전완화시간 τ_1 을 1.36배하여 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 실수부 및 허수부에 있어서 Peak의 크기 및 주파수의 약간의 차이를 제외하고는 그림(a)와 잘 일치한다. 이와같은 사실은 현상론에 의한 비선형분석이 그 타당성이 있음을 입증해 준다. 한편 분극(전기변위)은 전계 $E(t) = E\cos(\omega t)$ 에 대하여 다음식으로 표현할 수 있다.

$$P(t) = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n \cos(n\omega t) + P_n'' \sin(n\omega t)]$$

$$= \epsilon_1 E(t) + \epsilon_3 E^3(t) + \dots \quad \dots\dots\dots(17)$$

여기서 ϵ_n 은 n고조파 유전율로서 다음식으로 정의된다.

$$\epsilon_n = \epsilon_n + j\epsilon_n'' \quad \dots\dots\dots(18)$$

식(17)을 전개하여 P_n 및 P_n'' 를 구하면 다음식들을 얻을 수 있다.

$$P_1 = \epsilon_1 E_0 + \frac{3}{4}\epsilon_3 E_0^3 + \frac{10}{16}\epsilon_5 E_0^5 + \dots \quad \dots\dots\dots(19)$$

$$P_1'' = \epsilon_1'' E_0 + \frac{3}{4}\epsilon_3'' E_0^3 + \frac{10}{16}\epsilon_5'' E_0^5 + \dots \quad \dots\dots\dots(20)$$

$$P_3 = \frac{1}{4}\epsilon_3 E_0^3 + \frac{5}{16}\epsilon_5 E_0^5 + \frac{21}{64}\epsilon_7 E_0^7 + \dots \quad \dots\dots\dots(21)$$

$$P_3'' = \frac{1}{4}\epsilon_3'' E_0^3 + \frac{5}{16}\epsilon_5'' E_0^5 + \frac{21}{64}\epsilon_7'' E_0^7 + \dots \quad \dots\dots\dots(22)$$

따라서, 선형유전을 ϵ_1 을 구하기 위하여는 E_0 에 대한 P_1 의 기울기로서 결정할 수 있으며 비선형유전을 ϵ_3 은 E_0^3 에 대한 P_3 의 기울기로서 결정할 수 있다. 한편 식(11) P_{31}^* 의 실수부 및 허수부는 식(19) 및 식(20)의 제 2항에 대응하며, 식(12)의 실수부 및 허수부는 식(21) 및 식(22)의 제 1항에 대응한다. 실제의 측정은 전기 변위 $P(t)$ 를 측정하고 푸리에 변환을 통하여 P_n 및 P_n'' 를 구한다. P_{31}^* 요소는 기본파 요소 P_1 에 포함되어 있으며 실제적으로 $\epsilon_1 \gg \epsilon_3$ 이므로 P_{31}^* 요소로써 ϵ_3 를 결정할 수 없다. 따라서 P_{33}^* 요소에 의해서만 ϵ_3 를 결정할 수 있으며 또한 P_{33}^* 의 식을 실제 데이터에 fitting함으로써 $\Delta\epsilon_1$, $\Delta\epsilon_3$ 및 τ_1 , τ_3 등의 파라미터를 구할 수 있다. 이상에서 검토한 바와 같이 현상론적 이론이 근사식으로서의 타당성을 갖고 있으며 비선형 유전성의 지배적 요소인 $P_{33}^*(\omega)$ 만으로 비선형 유전율을 결정할 수 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 무정형 고분자인 VDCN 계 공중합체의 유전 데이터에 대하여, Haveriliak-Negami 형의 경험식을 비선형의 경우로 확장한 식(23)을 사용하여 fitting을 행하였다.

$$P_{33}^*(\omega) = \frac{\frac{1}{4}\Delta\epsilon_3 E_0^3}{(1 + (j\omega\tau_n)^{\beta_n})^n}$$

$$= \epsilon_n E_0^n, \quad (n=1,3) \quad \dots\dots\dots(23)$$

3. VDCN 계 공중합체의 비선형유전특성.

그림3은 주파수 100 Hz로 측정한 온도-유전특성 결과로서 비선형유전을 ϵ_3 및 ϵ_3'' 를 온도에 대하여 도시한 것이다. VDCN/MMA 에 대하여약 150°C 이하, 그 밖의 공중합체에 대하여는 170°C 이하에서 거의 0의 값을 나타내고 있으며 저온 영역에서의 완화현상은 나타나지 않고 있다. 모든 시료에 대하여 작은 값이지만 온도의 증가에 따라 정(+)의 Peak를 나타낸 후, VDCN/VAc 및 VDCN/VPr 의 경우는 부(-)의 큰 Peak를 나타내며 그 밖의 시료에 대하여는 부의 값으로서 급증하고 있다. 이와 같이 고온 영역에서 ϵ_3 의 값이 부의 값으로서 급증하는 현상은 공간전하 및 불순물이온 등에 의한 계면 분극의 영향으로 생각된다. ϵ_3 의 경우는 VDCN/MMA를 제외하고는 정의 Peak를 나타내고 있다. 이상과 같이 ϵ_3 및 ϵ_3'' 의 Peak 현상은 비선형유전율의 온도 변화에 따른 유전완화 현상을 반영한다. 그림 4~8은 VDCN 계 공중합체의 유전-주파수 특성을 나타내며 그림의 실선은 식(23)에 의해 실험 데이터에 대한 fitting한 결과로서 허수부를 제외하고는 아주 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 저주파 영역에서의 허수부의 불일치는 직류전도의 영향으로 사료된다. 그림9~11은 fitting에서 얻어진 β_n , τ_n 및 $\Delta\epsilon_n$ 를 측정온도에 대하여 도시한 것이다. 전 시료에 대하여 β_3 의 값은 β_1 보다 큰 값으로 나타났으며 온도의 증가에 따라 증가 추세를 보이고 있어 분자쇄의 주변 효과가 작용하고 있음을 알 수 있다. 동일 온도에서의 완화시간 τ_1 과 τ_3 는 거의 같은 값으로 나타났으며 온도에 대한 변화는 곡선의 경향을 보이고 있어 VDCN 계 공중합체가 무정형 고분자임을 반영하고 있다. $\Delta\epsilon_1$ 은 정의 값으로써 VDCN/VAc 및 VDCN/VPr 의 경우는 -9승 차

원, 그 밖의 경우는 -10승 차원으로서는 매우 큰 값으로 나타났다. $\Delta\epsilon_3$ 는 부의 값으로서 VDCN/VAc 및 VDCN/VP_r의 경우는 -25승 차원, VDCN/VBz는 -26승 차원, 그리고 VDCN/St 및 VDCN/MMA는 -27승 차원으로 나타났다. $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 의 온도 의존성은 거의 같은 추세로서 글라스 전이 온도 근방에서 Peak 현상을 나타내고 있다. 이들 파라미터에 대한 자세한 분석은 추후 보고하기로 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 자유 쌍극자 이론과 현상론적 이론에 의한 공식의 유사성을 확인하였으며 비선형 유전율의 결정시 분극의 제 3고조파 요소만으로 충분하다는 사실을 입증하였다. VDCN 계 공중합체에 대한 관련 공식의 fitting 결과로부터 이 공중합체에 대한 각종 특성 파라미터를 얻을 수 있었다.

(참고 문헌)

- [1] J. Herweg, "Die elektrischen Dipole in flüssigen Dielectrics", A. phys., 3, pp. 36-47, 1920.
- [2] A. Piekara, "über den Kopelungszustand von Molekülen in Flüssigkeiten", Acta. Phys., Vol. 6, pp. 130-143, 1937
- [3] J. Malecki, "The relaxation of the nonlinear dielectric effect", J. Molecular Structure, 436-437, pp. 595-604, 1997.
- [4] T. Furukawa et al, "Nonlinear Dielectric Relaxations in a Vinylidene Cyanide/Vinyl Acetate Copolymer", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 2, pp. 30-34, 1988.
- [5] Y. Kimura and R. Hayakawa, "Nonlinear Dielectric Relaxation Spectra Calculated with a Free Rotation Model of the Dipole Moment", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 3387-3391, 1992.
- [6] S. Ikeda et al, Polym. J. Vol. 19, pp. 681, 1986.
- [7] H. Orihara et al, "Nonlinear Dielectric Spectroscopy of the Goldstone Mode in Ferroelectric Liquid Crystal", J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 64, No. 3, pp. 976-980, 1995.
- [8] O. Nakada, "Theory of Nonlinear Responses", J. Phys. Soc. Jpn., Vol 15, pp. 2280-2288, 1960.
- [9] 노일수, 황준영, 강대하, 이덕출, "무정형 고분자재료의 비선형 유전특성", 대한전기학회 99'하계 학술대회 논문집(D), pp. 1563-1565, 1999.

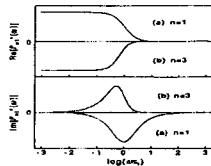


Fig1. The linear and nonlinear polarization spectra for the free rotation model.

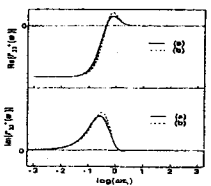


Fig2. The nonlinear polarization spectrum $P_{33}^*(\omega)$

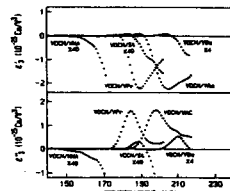


Fig.3 Temperature property of ϵ_3 (100 Hz)

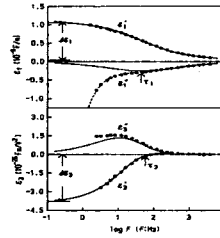


Fig.4 Curve-fitted data for VDCN/VP_r. (180°C)

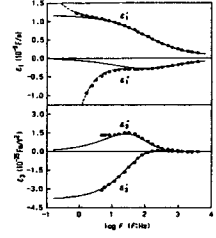


Fig.5. Curve-fitted data for VDCN/VAc. (195°C)

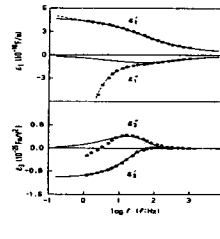


Fig.6. Curve-fitted data for VDCN/VBz. (205°C)

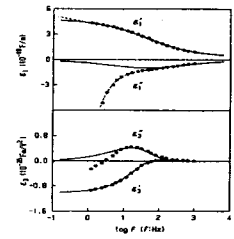


Fig.7. Curve-fitted data for VDCN/St. (190°C)

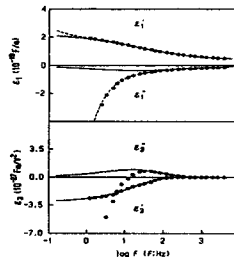


Fig.8. Curve-fitted data for VDCN/MMA. (165°C)

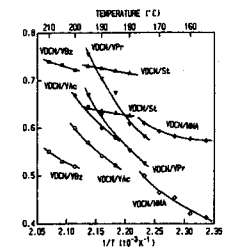


Fig.9 Temperature dependence of β_1 and β_3 (open signature: β_1 filled signature: β_3)

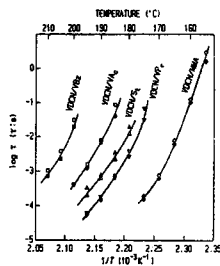


Fig.10 Temperature dependence of τ_1 and τ_3 (open signature: τ_1 filled signature: τ_3)

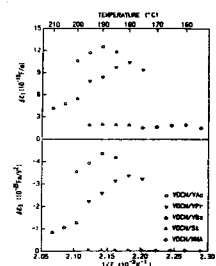


Fig.11. Temperature dependence of $\Delta\epsilon_1$ and $\Delta\epsilon_3$