

외부 전장이 Poly(ethylene Oxide)의 등온결정화에 미치는 영향

김영호, 최재원, 김갑진*

송실대학교 섬유 및 패션정보공학부, *경희대학교 환경·응용화학부

Effect of External Electric Field on the Isothermal Crystallization of Poly(ethylene Oxide)

Young Ho Kim, Jae Won Choi, and Kap Jin Kim*

School of Textiles, Soongsil University, Seoul, Korea

*College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yongin, Korea

1. 서론

최근 압전성 및 유전성, 비선형 광학전도성 등과 같은 특성을 갖는 전기전자 및 광기능성 고분자에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다[1-2]. 그 중에서 압전 및 초전성을 나타내는 대표적 유기 고분자인 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)의 경우 압전성을 향상시키기 위하여 vinylidene fluoride(VDF)나 vinyl fluoride(VF), trifluoroethylene (TrFE) 등과 공중합시킨 고분자들에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다[3-4]. 이렇게 전기활성을 나타내는 유기 고분자로는 PVDF 이외에 나일론 7, 11 등 흡수개의 탄소를 갖는 나일론, poly(ethylene oxide)(PEO), poly(methylene oxide) 등이 있다. 그 중에서 PEO는 낮은 용점(67°C)을 갖는 결정성 고분자로 고분자 사슬이 결정화 될 때 에틸렌기와 산소 원자 사이의 분극 현상에 의해 전기 활성을 나타낸다.

이러한 전기활성 고분자들의 경우 외부 전장이 존재하게 되면 결정화 거동이 외부 전장이 없는 경우와 비교하여 전혀 다르게 될 것으로 예상되지만 이와 관련된 논문을 문헌에서 찾아보기 힘들다. 본 연구에서는 전기활성 고분자인 PEO를 시료로 하여 외부 전장이 PEO의 등온결정화 거동에 미치는 영향에 대해서 알아보았다. 이를 위하여 PEO의 기본적인 결정화 거동을 DSC 등을 사용하여 알아보았고, PEO 필름을 열판이 장착된 편광현미경에서 전장을 가한 상태에서 용융시키고 일정한 온도에서 등온결정화시켜, 전장을 가하지 않은 경우와 비교하여 분석하였다.

2. 실험

2.1 시료

PEO는 분자량이 30만인 분말 제품(DDH Chemicals Ltd., England)을 사용하였다.

이를 hot press 상에서 용융시키고 압착한 뒤 급냉시켜 두께가 약 50 μ m인 필름으로 만들어 분석용 시료로 사용하였다.

2.2 DSC 분석

DSC 분석은 Perkin Elmer DSC-7을 사용하여 질소 기류하에서 10 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 행하였다.

2.3 편광현미경을 이용한 결정화 거동 분석

Linkam(영국) THMSE600 열판이 장착된 편광현미경(Nikon, Optipot-POL)을 사용하여 직교 편광하에서 시료들의 용융후 등온결정화 거동을 관찰하였다. 전장을 가하지 않은 시료의 경우 두 장의 ITO 유리 사이에 PEO 필름 시료를 넣은후 120 $^{\circ}$ C에서 15분간 완전히 용융시키고, 원하는 결정화온도로 급냉시켜(-100 $^{\circ}$ C/min) 결정 성장에 의한 빛의 밝기 변화를 측정하였다. 외부 전장을 가하는 경우 필름 시료를 ITO 유리 사이에 넣고 전장이 걸리는 부분이 가로 세로 각각 5mm 정도가 되도록 한 후 Bertan(미국) PMT-75C 고전압 장치를 사용하여 0~40kV/cm의 전압을 가하였다. 시료를 용융시키기 위해 온도를 상온에서 120 $^{\circ}$ C로 올리면서 동시에 외부 전장을 가하기 시작하였으며, 120 $^{\circ}$ C에서 15분간 유지시킨 뒤 계속 전장을 가하면서 원하는 온도로 낮추어 등온결정화시켰다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 PEO를 필름으로 만든 후 편광현미경의 열판 위에서 온도를 120 $^{\circ}$ C로 높여 15분 동안 완전히 용융시킨 후, 등온결정화 온도로 낮추어 결정화를 시킬 때 각 결정화온도에서 결정화시간에 따른 결정화도 변화(빛의 밝기)를 나타낸 것이다. 결정화 온도가 낮아짐에 따라 결정화 시작시간이 늦어지고 결정화 속도도 느려짐을 알 수 있다.

Figure 2는 외부 전장에 의한 영향을 알아보기 위하여 등온 결정화온도를 40 $^{\circ}$ C로 일정하게 하고 가하는 외부 전장의 세기를 0~40kV/cm까지 변화시킬 때의 결정화 거동을 나타낸 것이다. 동일한 온도에서 결정화시켰음에도 외부에서 가하는 전장이 증가함에 따라 결정화가 느려진다는 것을 알 수 있다. 외부 전장이 없는 경우 30초 이내에 결정화가 거의 끝났으나, 외부 전장을 40kV/cm로 하면 2시간이 지난 후에도 거의 결정을 형성하지 못하였다. 따라서 전기활성 고분자인 경우 외부 전장에 의해 결정화가 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 한편 외부전장을 가한 상태에서 결정화시킨 시료들은 완전히 구정으로 성장하지 못하고 여러 가지 모양의 결정을 형성함을 현미경으로 확인할 수 있었다.

Figure 3은 외부 전장의 세기를 20kV/cm로 일정하게 하였을 때 각 온도에서의 결정화를 나타낸 것이다. 외부 전장을 가하지 않은 상태인 Figure 1에서 보면 결정화 온도를 56 $^{\circ}$ C로 하더라도 1시간 이내에 거의 결정화를 완료하고, 결정화온도가 46 $^{\circ}$ C인 경우 20~30초 정도에 결정화가 거의 완료된다. 그러나 외부전장이 20kV/cm인 경우

결정화온도를 44°C로 하면 거의 1시간이 지나더라도 결정화가 일어나지 않으며, 온도를 38°C 정도까지 낮추어야 결정화가 20~30초 정도에 완료되었다.

Figure 4는 용융후 외부 전장을 가하지 않은 상태에서 결정화시킨 시료와 전장하(30kV/cm)에서 결정화시킨 시료를 DSC로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 무전장하에서 결정화시킨 시료인 경우 일반적인 등온결정화시킨 시료에서 나타나는 이중 용융피크를 나타내고 있다. 이는 불완전한 결정의 용융(T_{m1}) 및 재결정화에 이어 보다 완전한 결정의 용융(T_{m2})에 기인한다. 외부 전장을 가한 상태에서 결정화시킨 시료인 경우 역시 이중 용융 거동을 보였다. 그러나 T_{m2} 는 무전장하 결정화 시료와 같으나, T_{m1} 은 무전장 결정화 시료에 비해 매우 낮은 온도에서 나타났다. 두 시료 사이의 T_{m1} 차이는 거의 7°C에 이르며 이는 외부 전장 하에서 만들어진 결정이 매우 불완전한 형태로 만들어짐을 의미한다.

한편 전장을 가한 상태와 가하지 않은 상태에서 결정화시킨 시료들을 WAXD 및 SAXS 분석한 결과 거의 비슷한 패턴을 나타내었다. 따라서 외부 전장이 가한 상태에서 결정이 생성되더라도 결정구조가 변하는 현상은 아직까지 관찰되지 않았으나 이에 관한 실험은 계속 진행하여 보고할 예정이다.

4. 참고문헌

- 1) T. T. Wang, J. M. Herbert and A. M. Glass, "The Application of Ferroelectric Polymers", Blackie & Son Ltd., London, 1988.
- 2) A. J. Heeger, J. Orenstein, and D. R. Ulrich, "Nonlinear Optical Properties of Polymers", Materials Research Society, 1988.
- 3) D. Williams, "Electronic and Photonic Applications of Polymers", Chap. 6, ACS, 1988.
- 4) A. J. Lovinger, "Development in Crystalline Polymers", D. C. Bassett Ed., Applied Science Publisher : Essex, UK, 1982.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호: 2000-1-30800-004-3)에 의해 지원된 것이며, 포항가속기 연구소에서의 방사광을 이용한 실험은 과학기술처와 포항종합제철의 지원을 받은 것이다.

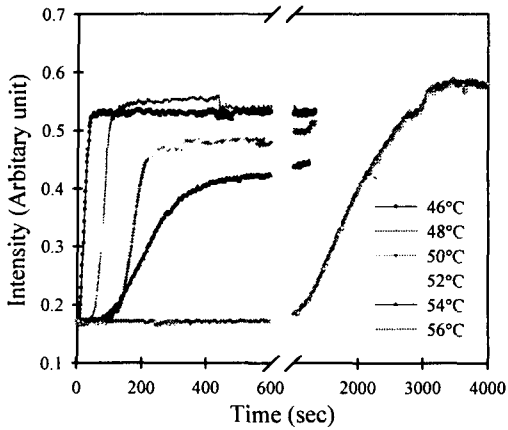


Figure 1. Isothermal crystallization of PEO at various crystallization temperatures using polarized microscope.

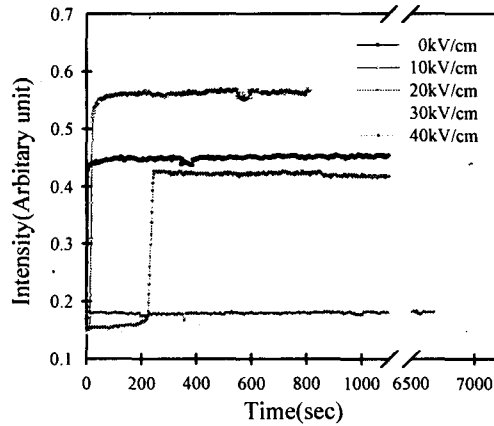


Figure 2. Changes in isothermal crystallization behavior of PEO with the strength of external electric field. (isothermal crystallization at 40°C)

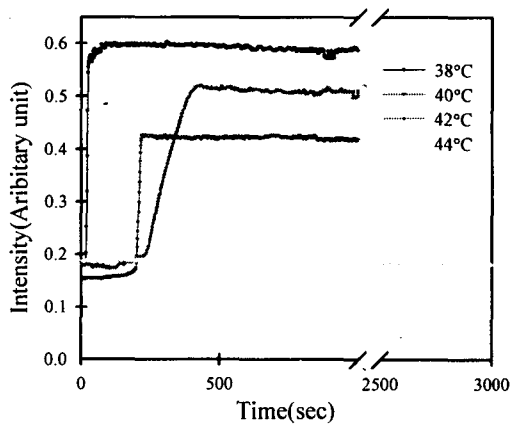


Figure 3. Changes in isothermal crystallization behavior of PEO under the influence of external electric field of 20kV/cm with crystallization temperature.

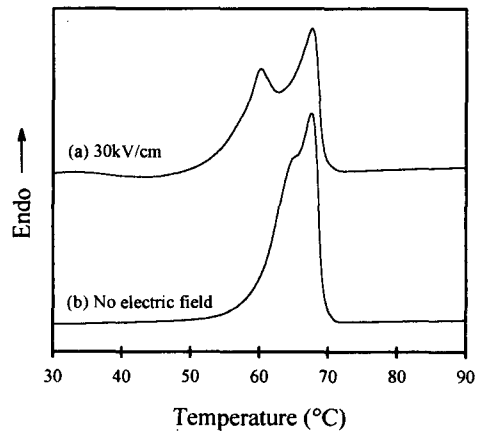


Figure 4. DSC thermograms of PEO crystallized isothermally at 40°C under (a) external electric field(30kV/cm) and (b) without electric field.