

## P(VDF/TrFE)의 새로운 전이에 대한 실험적 증거

김갑진, 이종순, 조항원

경희대학교 환경·응용화학부 고분자 및 섬유재료공학전공

### Experimental Evidence for the Existence of a New Transition of a VDF and TrFE Copolymer

Kap Jin Kim, Jong Soon Lee, and Hang Won Cho

Department of Polymer and Fiber Materials Engineering, Yongin-si, Kyonggi-do 449-701, Korea

#### 1. 서 론

vinylidene fluoride(VDF)와 trifluoroethylene(TrFE)의 공중합체인 P(VDF/TrFE)는 전기활성을 갖는 강유전성 결정이므로 압전성 및 초전성 재료로 PVDF와 더불어 널리 사용되고 있다. 그러나 P(VDF/TrFE)는 어떤 온도 이상에서는 all-trans conformation을 하는 강유전 결정상이 전기적으로 불활성으로 되면서 PVDF의  $\alpha$ -결정의 사슬배좌(trans-gauche)와 유사한 상유전 결정상으로 전이하는 상승 Curie 전이 온도( $T_c^{\uparrow}$ )가 존재하기 때문에 P(VDF/TrFE)의 압전재료로서의 적용온도 범위가 넓지 못하다는 단점이 있다. VDF함량이 75%이고 TrFE의 함량이 25%인 P(VDF/TrFE)인 경우 Curie전이온도(110-125°C)가 용융결정화온도보다 낮기 때문에 P(VDF/TrFE)를 용융결정화하는 경우에는 상유전 결정상만이 형성되지 강유전상 결정을 얻을 수는 없다. 하지만 용융등온결정화가 끝난 후에 상온으로 냉각을 하면 60-80°C에서 상유전상이 강유전상으로 전이하게 된다. 이 영역의 온도를 하강 Curie전이온도( $T_c^{\downarrow}$ )라 한다.[1,2]

DSC와 TOA(thermal optical analyzer) 기능을 동시에 하는 hot stage를 사용하여 P(VDF/TrFE)를 직교편광하에서 용융점보다 12~16°C 낮은 온도에서 용융결정화를 종결시킨 후에 냉각하는 과정에서  $T_c^{\downarrow}$ 에 도달하기 전에 새로운 발열피크가 생기면서 투과광의 세기가 급격히 감소하는 온도구간이 존재함을 보이고 있다. 그리고 이를 다시 용융점 이상의 온도로 승온하면서 DSC곡선과 투과광의 세기를 측정하였는데 이 경우에도 용융이 일어나기 이전 또는 용융과 동시에 투과광의 세기가 급격히 증가하는 현상을 보였다. 그래서 본 연구에서는 P(VDF/TrFE)가 지금까지 알려진 Curie전이 이외에 상유전상에서도 새로운 형태의 결정전이를 할 수 있다는 실험적인 근거를 제시하고 그의 근원을 해석하여 보았다.

#### 2. 실험

Atochem사로 부터 입수한 chip상의 P(VDF/TrFE) (VDF함량이 75%이고 TrFE의 함량이 25%)를 Carver사의 hot press를 사용하여 용융 압착 후 상온으로 냉각하여 두께 100~200 $\mu$ m 정도의 필름 상 시료를 제조하였다. 무게가 3~5mg 정도가 되도록 시료를 적당한 크기로 절단하여 glass crucible상에 넣고 glass cover로 덮은 후에 Mettler FP84 hot stage의 DSC cell내에 시료를 놓는 위치에 두었다. 그리고 reference를 놓는 곳에는 glass cover가 덮인 빈 glass crucible을 놓았다. 그리고 이를 직교편광 상태로 되어있고, CCD camera가 장치된 Nikon Optophot POL 현미경상에 두고, 210°C에서 10분간 유지한 후에 분당 10°C로 등온결정화온도(138~144°C)까지 냉각한 후에 일정시간 결정화한 후에 냉각하면서 DSC 곡선과 투과광(transmitted depolarized light)의 세기를 동시에 측정하였다. 그런 후 다시 용융점이상의 온도까지 승온하면서 DSC 곡선과 투과광의 세기를 기록하였다. 경우에 따라서는 결정화한 후에 상유전상만 존재하는 온도인 100°C까지만 냉각하고 그 온도에서 1시간 유지한 후에 다시 등온 결정화 온도까지 승온하고(이를 2~3회 반복하기도 함) 40°C까지 냉각하고, 다시 용융점이상의 온도로 승온하였다. 이 모든 과정에서 시료의 morphology를 관찰하기 위하여 image도 기록하였다. 그리고 이와 같은 과정에서 시료의 결정화 및 상전이에 따른 chain conformation변화를 관찰하기 위하여 현미경상에서와 동일한 조건으로 Bruker FTIR IFS66을 사용하여 적외선 흡수스펙트럼을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig.1에는 142°C에서 결정화시간을 달리하여 등온결정화 후 투과광의 세기와 DSC 곡선을 나타낸 것이다. 결정화시간이 길어질수록 115~135°C 구간에서 생기는 발열곡선의 크기는 작아지는 것으로 나타났다. 이 발열곡선은 142°C에서 결정화가 완결되지 못한 부분이 냉각과정에서 결정화되면서 나타난 것으로 볼 수 있다. 그런데 이 발열곡선이 순전히 결정화에 의한 것이라면 투과광의 세기는 시료내의 결정의 고유복굴절과 결정의 함량에 비례하므로 냉각과정에서의 투과광의 세기는 이 온도구간에서 증가하여야 하는데 결정화시간 30분까지는 증가하지만 1시간 후부터는 도리어 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이는 이 온도구간에서 결정화이외에 고유복굴절이 큰 상유전 결정에서 고유복굴절이 작은 상유전 결정으로의 상전이도 일어날 수 있는 것으로 보인다. 그런데 하강 Curie전이구간에서는 투과광의 세기의 뚜렷한 변화는 보이지 않았다.

Fig.2에는 Fig.1 시료를 승온하면서 구한 DSC곡선과 투과광의 세기를 나타냈다. 결정화시간 1시간부터는 2개의 흡열피크를 나타냈다. 고온쪽 흡열피크는 등온결정화 과정에서 생긴 결정의 용융에 해당하며 저온쪽 피크는 냉각과정에서의 결정화로 생성된 결정의 용융에 해당하는 것으로 보인다. 그런데 투과광의 세기의 변화에서 보면 용융이 시작되기 전부터 강도가 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 저온쪽 흡열피크가 보이는 온도구간에서 투과광의 세기가 급격히 증가하다가 감소함을 보이고 있다. 만일 저온쪽의 흡열피크가 결정의 용융에만 관여하는 것이라면 투과광의 세기도 이 구간에서 감소를 하여야 하는데 그렇지 않은 것으로 보아 이 구간에서 결정의 용융과 고유복굴절이 큰 새로운 상유전 결정상으로의 전이도 동시에 일어날 수 있는 가능성을 보여준 것이다. 그리고 결정화시간이 2시간 이후부터는 고온쪽 용융이 일어나는

온도구간에서도 투과광의 세기의 감소가 시작되기 전에 투과광의 세기가 급격히 증가함을 보이는 것으로 보아 이 구간에서도 결정의 용융과 새로운 상유전 결정상으로의 전이가 가능함을 보이고 있다. 그리고 냉각과정에서의 투과광의 세기가 감소하는 온도구간이 승온과정에서 투과광의 세기가 증가하는 온도보다 낮게 나오는 것은 용융결정화온도가 용융온도보다 낮게나오는 경우와 하강 Curie전이온도가 승온 Curie전이온도보다 낮게 나오는 경우와 동일한 것으로 보아 상유전 결정간의 상전이라도 1차전이에 가까운 것으로 보인다.

1차 냉각시에 발생한 발열피크의 근원을 좀 더 명확히 밝히기 위하여, 이번에는 시료를 144°C에서 투과광의 세기의 변화가 거의 없는 시간(34시간) 동안 결정화한 후에 100°C까지 냉각하면서 구한 DSC곡선과 투과광의 세기의 변화를 Fig.3에 나타내었다. 여기에서도 피크점이 126°C인 발열곡선이 기록됨과 동시에 투과광의 세기가 135°C에서 128°C구간에서 감소하다가 그 이후로 광의 세기가 126°C까지 증가하다가 감소하는 구간이 관찰되었다. 135°C에서 128°C 구간에서의 투과광의 세기의 감소는 고유복굴절이 작은 상유전 결정상으로의 전이에 기인된다고 볼 수 있다. 그런데 128°C에서 126°C로 강하하는 동안 투과광의 세기가 다시 증가하는 것은 상유전 결정으로의 전이에 기인되는 투과광의 감소효과 보다는 DSC 곡선에서 보듯이 냉각과정에서 새롭게 생성된 상유전 결정상의 증가에 따른 투과광의 증가의 기여도가 크기 때문으로 여겨진다.

100°C에서 1시간 유지시킨 후 144°C까지 승온한 후에 2번째로 냉각하면서 측정한 DSC곡선과 투과광의 세기곡선도 Fig.3에 나타내었다. 그리고 다시 100°C에서 1시간 머문 후에 144°C까지 승온하고 이어서 3번째로 40°C까지 냉각하면서 구한 DSC곡선과 투과광의 세기곡선도 Fig.3에 같이 나타내었다. 2번째와 3번째 냉각에서는 첫 번째 냉각에서 나타났던 위치에서의 강한 발열피크 대신에 133°C에서 약하고 약간 넓은 발열피크를 보이는 동시에 새로운 상유전 결정상의 전이에 따른 투과광의 세기의 감소 구간이 거의 동일하게 135~115°C에서 나타났다. 이 경우에는 첫 번째 냉각의 경우와는 달리 냉각 중에 투과광의 세기가 다시 증가하는 구간은 나타나지 않았다. 이는 2, 3번째의 냉각에서는 냉각과정 중에는 비등온 결정화가 거의 일어나지 않았음을 의미한다. 만일 2, 3번째의 냉각과정에도 결정화가 일어날 수 있다면 첫 번째의 DSC의 발열피크점(126°C)보다 낮은 온도에서 발열피크가 관찰되었어야 하는데 도리어 높은 온도(133°C)에서 발열피크가 나타난 것으로 보아 이 발열피크는 상유전 결정상간의 전이에 기인되는 것으로 보인다.

Fig.4에는 3번째 냉각한 시료를 180°C까지 승온하면서 구한 DSC곡선과 투과광의 세기 곡선을 나타낸 것이다. 이 때 135°C와 165°C 사이에는 3개의 흡열피크가 나타났다. 고온쪽 피크는 144°C에서 등온결정화과정에서 형성된 결정의 용융에 해당하는 것이며, 저온쪽 피크는 1차 냉각과정에서 형성된 결정의 용융에 해당하는 것으로 보인다. 그런데 가운데 피크는 2, 3차 냉각시 동일하게 관찰되는 상유전 결정전이에 기인하는 133°C 발열피크가 승온과정에서 153°C의 흡열피크로 나타난 것으로 보이지만 발열량과 흡열량을 비교하여 보면 흡열량이 발열량보다 훨씬 큰 것으로 나타난 것으로 보아 이 흡열피크가 전적으로 상유전 결정상간의 전이에 기인하는 것으로는 볼 수

없고, 냉각-승온을 반복하는 과정에서 annealing 효과로 1차 냉각과정에서 생성된 상유전 결정상이 열역학적으로 보다 안정된 결정으로 된 것이 용융하는 피크로도 볼 수 있다. Fig.4의 투과광의 세기의 변화를 DSC 결과와 비교하여 보면 승온과정에서 상유전 결정간의 전이의 가능성을 더욱 뚜렷하게 예상할 수 있다. 즉, DSC상에 나타난 3개의 흡열피크가 모두 결정의 용융에 기인한 것이라면 135°C 이후로는 결정의 양이 감소하므로 투과광의 세기는 3단계의 감소를 보여야 한다. 그런데 그렇지 않고 뚜렷한 증가곡선을 보이는 것은 이 과정에서 결정의 용융만 일어나는 것이 아니라 고유복굴절이 작은 상유전 결정상에서 고유복굴절이 큰 상유전 결정상으로의 전이도 일어나고 있음을 시사한다. DSC상에서 보면 135°C에서 155°C구간의 흡열량은 165°C까지의 전체 흡열량의 60~65% 정도 되므로 이 구간에서의 흡열이 전적으로 용융에 의한 것이라면 투과광의 세기의 감소가 상당히 있어야만 하는데도 불구하고 그렇지 않다는 것은 P(VDF/TrFE)의 용융구간에는 상유전 결정간의 전이가 반드시 존재하고 있음을 예견할 수 있게 해준다.

용융결정화 후의 냉각과 승온과정에 존재하는 상유전 결정간의 전이과정에서 수반되는 chain conformation의 변화를 보기 위하여 측정된 적외선 흡수 스펙트럼으로부터는 뚜렷한 차이를 찾을 수 없었다. 단지 예상과는 달리 상유전 결정상의 특성피크인  $602\text{cm}^{-1}$  흡수강도는 냉각과정에서 Curie전이 이전까지는 온도감소에 따라 거의 직선적으로 증가하는 양상을 보였고 상유전 결정상간의 전이가 생기는 구간에서 뚜렷한 흡수강도의 변화를 볼 수는 없었다. 그리고 승온과정에서의 상유전 결정간의 전이가 생기는 구간에서도 용융거동과 동시에 일어나기 때문에 상유전 결정간의 전이에 따른 chain conformation의 변화를 뚜렷하게 관찰할 수는 없었다.

#### 4. 결론

DSC와 TOA(thermal optical analyzer) 기능을 동시에 하는 hot stage를 사용하여 P(VDF/TrFE)를 직교편광하에서 용융결정화 후 강온과 승온의 과정에서 DSC 곡선과 투과광의 세기곡선을 비교 분석함으로써 P(VDF/TrFE)의 상유전 결정상이 존재하는 구간과 용융구간에서 서로 다른 상유전 결정상 간의 전이 가능성을 예견할 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호: R01-2000-00339)에 의해 지원된 것임을 밝힙니다.

#### 참고 문헌

1. K. J. Kim, G. B. Kim, C. L. Vanlencia, and J. F. Rabolt, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **32**, 2435 (1994).
2. K. J. Kim and G. B. Kim, *Polymer*, **38**, 4881 (1997).

P(VDF/TrFE)의 새로운 전이에 대한 실험적 증거

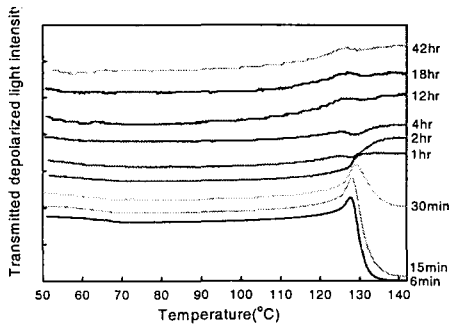


Fig. 1a. Changes in the transmitted light depolarized intensity as a function of temperature in the course of cooling P(VDF/TrFE) samples after crystallization at 142°C for different lengths of crystallization time.

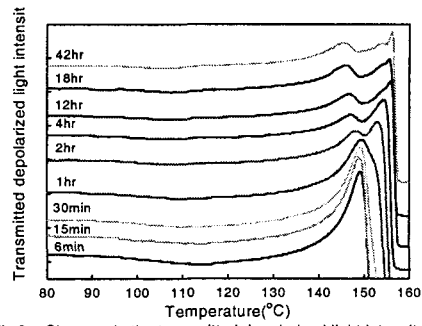


Fig. 2a. Changes in the transmitted depolarized light intensity as a function of temperature during further heating samples that were crystallized at 142°C and then cooled to ambient temp. as shown in Fig. 1.

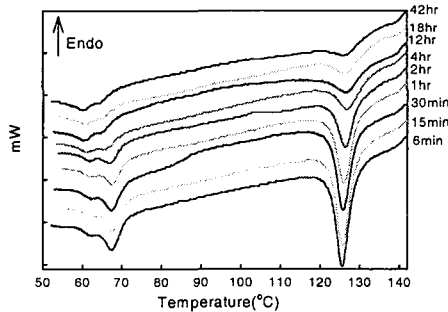


Fig. 1b. DSC thermograms obtained in the course of cooling P(VDF/TrFE) samples after crystallization at 142°C for different lengths of crystallization time.

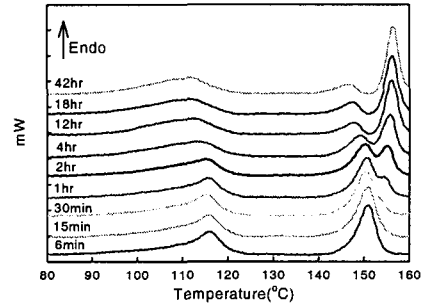


Fig. 2b. DSC thermograms obtained during further heating samples that were crystallized at 142°C and then cooled to ambient temp. as shown in Fig. 1.

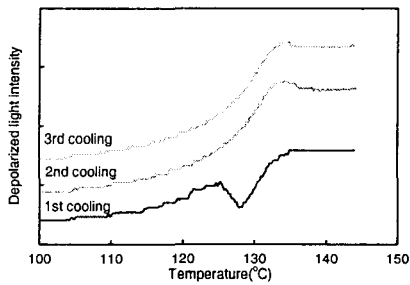


Fig. 3a. Changes in the depolarized light intensity in the course of cooling samples that were crystallized at 144°C for 34hr and then subjected to cyclic cooling and heating in the range of 100°C-144°C.

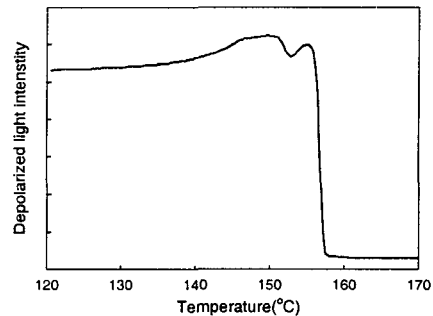


Fig. 4a. Changes in depolarized light intensity in the course of reheating the 3rd cooled sample shown in Fig. 3.

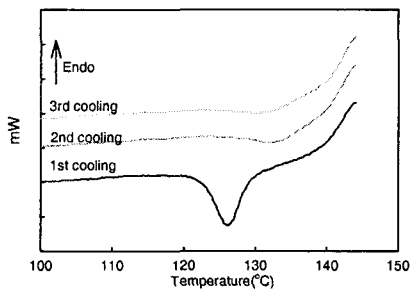


Fig. 3b. DSC thermograms obtained in the course of cooling samples that were crystallized at 144°C for 34hr and then subjected to cyclic cooling and heating in the range of 100°C-144°C.

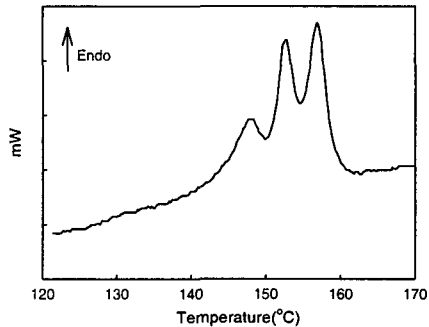


Fig. 4b. DSC thermogram in the course of reheating the 3rd cooled sample shown in Fig. 3.