

복합재료구조물 거동 관찰을 위한 P(VDF-TrFE) 스마트센서의 기초연구

배지훈* · 장승환*†

Basic Study on P(VDF-TrFE) Smart Sensor for Monitoring Composite Structure Behaviors

Ji-Hun Bae*, Seung-Hwan Chang*†

ABSTRACT: Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene; P(VDF-TrFE)) is one of the most promising electroactive polymers with numerous application potentials in many fields of industry. Because of its good electro-mechanical properties P(VDF-TrFE) has been used for a number of sensors and actuators and also can be used for monitoring composite structure behaviors as a sensor. Three different ways (Electrical poling, annealing-cooling, and pressing) to enhance β -phase of P(VDF-TrFE) film were carried out. A microscopic analysis was conducted using X-ray diffraction to investigate the effect of such treatments on piezoelectric properties of P(VDF-TrFE) film. From the results, poling, annealing-cooling, and pressing were all effective to enhance β crystallinity of P(VDF-TrFE) film and the maximum increase rate was 62.80% from 45.29% of the control group.

초 록: Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene; P(VDF-TrFE))는 여러 분야에서 다양한 형태로 활용되고 있는 유망한 전기활성고분자이다. 이 재료는 전기-기계적 특성을 가지고 있기 때문에 다양한 형태의 센서와 구동기로 활용되고 있으며, 복합재료 구조의 거동을 관찰하는 센서로도 활용이 가능하다. 본 논문에서는 세 가지 방법; (1) 전기적 폴링, (2) 어닐링-냉각, (3) 압축을 사용하여 P(VDF-TrFE) 공중합체 필름의 β 상 결정구조 향상시켜 센서로서의 특성을 강화하기 위한 연구를 수행하였다. P(VDF-TrFE) 필름에 대한 각 방법의 효과를 조사하기 위해 X-선 회절을 통한 미세구조분석을 수행하였다. 실험 결과, 전기적 폴링, 어닐링-냉각, 그리고 압축 방법 모두 P(VDF-TrFE) 필름의 β 상 결정구조 향상에 효과적이었으며 대조군 (45.29%) 대비 최대 62.80%까지 β 상 결정도가 향상됐다.

Key Words: 건강성 모니터링(Health monitoring), β 상 결정(β -phase crystal), 폴링(Poling), 어닐링(Annealing), 냉각(Cooling)

1. 서 론

전기활성고분자(Electroactive polymers; EAPs)는 전기적 자극에 반응하여 대변형(~수백 %)을 발생시키는 스마트 재료이다. 전기활성고분자의 한 종류이자 강유전성 중합체 계열의 Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene; P(VDF-TrFE))는 상대적으로 빠른 전기-기계적 반응속도, 높은 기

계-화학적 안정성, 유연함, 그리고 낮은 임피던스 등 여러 장점 덕분에 압력센서[1], 이미지 분석기[2], 음향 작동기[3] 등 다양한 형태로 활용되고 있다. 더불어 탄소섬유/에폭시 복합재료 등 이방성 재료의 변형을 측정하기 위한 센서연구가 수행되고 있다[4]. Polyvinylidene fluoride(PVDF)는 반결정 중합체로써 크게 4가지 결정구조(α , β , γ , δ 상)를 가진다. 그 중 압전성능과 직결된 β 상에 특히 많은 관심이 쏠리고

Received 11 June 2015, accepted 25 June 2015

*School of Mechanical Engineering, Chung-Ang University

*†School of Mechanical Engineering, Chung-Ang University, Corresponding author (E-mail: phigs4@cau.ac.kr)

있으며, β 상을 유도하거나 향상시키려는 연구가 활발히 수행되고 있다. 기계적 변형, 전기적 폴링, 고압에서 결정화, 고온에서 빠른 냉각 등 여러 방법을 사용하여 β 상 결정구조를 유도할 수 있다. 한편, TrFE를 PVDF에 첨가한 P(VDF-TrFE)는 어느 정도의 β 상 결정구조를 가지고 있기 때문에 별도의 과정없이 곧바로 압전 효과를 기대할 수 있다. 왜냐하면 TrFE가 β 상 결정구조와 유사한 사슬구조(평면 지그재그 형태)를 갖도록 PVDF 사슬을 변형시키기 때문이다. 따라서 P(VDF-TrFE)는 β 상 유도를 위한 별도의 과정이 필수는 아니지만 더 큰 압전성능을 위해 β 상 결정구조를 향상시킬 필요가 있다. 본 논문에서는 세 가지 방법; (1) 전기적 폴링, (2) 어닐링-냉각, (3) 압축을 사용하여 P(VDF-TrFE) 공중합체 필름의 β 상 결정구조를 향상시키기 위한 연구를 수행하였다. 또한 P(VDF-TrFE) 필름에 대한 각 방법의 효과를 조사하기 위해 X-선 회절 (X-ray diffraction, XRD) 을 통한 미세구조분석을 수행하였다. PVDF 기반의 필름은 복합재료 구조물의 층과 층 사이에 삽입 혹은 표면에 부착될 수 있다. 따라서 P(VDF-TrFE) 스마트 센서를 이용한다면 취성, 비교적 작은 측정면적(μm^2)과 측정범위(μe) 등 기존 변형률센서의 단점과 한계를 보완하여 더욱 진보된 구조물의 실시간 건전성 모니터링을 수행 할 수 있다고 기대된다.

2. 실험

2.1 재료 및 시편준비

본 논문에서 사용된 P(VDF-TrFE) 공중합체 파우더 (KF W#2200, Kureha, Japan)의 PVDF와 TrFE의 몰분율은 각각 75%와 25%이다. 시험 시편은 10 wt% P(VDF-TrFE) 용액을 사용하여 필름형태로 제작하였으며 그 과정은 다음과 같다. (1) P(VDF-TrFE) 파우더를 80°C에서 2시간 동안 용제 (Methylethylketone)에 녹여 용액 제조, (2) 10 wt% 용액을 유리판 위에 적당량 부은 뒤 자동 도포장치(ZAA 2300, Zehntner, Switzerland)와 초정밀 도포 막대(ZWA 2121, Zehntner, Switzerland)를 사용하여 필름 제작, (3) P(VDF-TrFE) 필름 내 잔여 용제 제거를 위해 80°C에서 30분간 오븐(MG-VAV 64, MG Indus., Korea)에서 열처리.

본 연구에서 대조군으로 활용된 P(VDF-TrFE) 필름의 최종 두께는 약 10 μm 이며, 디지털 현미경(VHX1000, Keyence, Japan)을 사용하여 두께를 측정하였다.

2.2 P(VDF-TrFE) 필름의 β 상 결정구조 향상 방법

P(VDF-TrFE) 필름의 β 상 결정구조를 향상시키기 위해 세 가지 방법을 사용하였다. (1) 전기적 폴링: P(VDF-TrFE)의 쌍극자 정렬과 높은 쌍극자 모멘트를 유도하여 보다 큰 압전효과를 위해 적어도 80 MV/m[5]의 강한 전기적 자극이 필요하다. 25 \times 20 mm² 크기의 P(VDF-TrFE) 필름을 15 μm 두께의 은막 전극사이에 위치시킨 후 신호발생기

(33210A, Agilent, US)와 고전압증폭기(623B, Trek, US)를 사용하여 0V부터 절연파괴 직전까지 100 V씩 1분 간격으로 전압 (직류)을 상승시켰다. 전기적 폴링은 폴링 시간(1, 15, 30분)과 폴링 온도(25, 80°C)의 조건을 가지며, 80°C 폴링은 오븐 안에서 수행했다. (2) 어닐링-냉각: PVDF의 결정화 과정에서 온도는 매우 중요한 요소이며, 특히 고온에서 냉각시킬 때 냉각속도는 α 상과 β 상 형성에 영향을 준다[6]. β 상 결정화와 그 정도를 향상시키는 과정에서 온도 효과를 파악하기 위해 P(VDF-TrFE) 필름을 140°C의 오븐 안에서 각각 6시간, 12시간, 24시간 동안 어닐링을 시킨 후 각각 25°C, 4°C, -10°C의 온도까지 냉각시켰다. 열적 평형을 위해 P(VDF-TrFE) 필름을 해당 냉각온도에서 30분간 유지시켰다. 어닐링 온도 140°C는 P(VDF-TrFE) 필름의 녹는점 (155°C) 등을 고려하여 결정되었다. (3) 압축: 고압에서의 PVDF 결정화는 β 상 결정구조 증가를 야기시킨다[7]. 따라서 30 \times 30 mm² 크기의 P(VDF-TrFE) 필름을 각각 압력(10 MPa, 20 MPa, 30MPa)과 시간(1분, 15분, 30분) 조건에 따라 실험을 수행하였다. 더불어 보다 높은 압전성능을 유도하기 위해 온도 (25°C, 80°C, 140°C) 조건을 추가하였으며, P(VDF-TrFE) 필름에 균일한 압력전달을 위해 두께 2.6 mm의 동일 면적 (30 \times 30 mm²) Polydimethylsiloxane 패드를 P(VDF-TrFE) 필름 위, 아래에 위치시켰다.

2.3 미세구조 분석

위에서 언급한 세 가지 방법을 적용한 후 실험시편의 결정화도, 층간 간격 등의 미세구조 분석을 위해 X선 회절분석기(New D8-Advance, Bruker-AXS, Germany)를 사용하였다. 스캔속도, 스캔각의 범위, 그리고 스캔온도는 각각 3.6°/분, $2\theta = 16\sim 22^\circ$, 그리고 25°C 이다. P(VDF-TrFE) 필름의 결정화도 (C)는 결정질 부분과 비결정질과 결정질 부분의 합 비율로 정의하였다(식 1).

$$C(\%) = \frac{A_c}{A_a + A_c} \times 100 \quad (1)$$

여기서, A_a 와 A_c 는 각각 비결정질과 결정질 부분을 의미하며 보다 더 정밀한 계산을 위해 XRD 패턴 피크 점 주변의 변곡점을 기준점으로 삼았다. 또한 Scherrer 식(식 2)을 사용하여 P(VDF-TrFE) 필름의 결정 크기(τ)를 계산하였다.

$$\tau = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (2)$$

여기서 L , K , θ 그리고 λ 는 각각 XRD 패턴 피크 점에 해당하는 X선 회절강도의 절반 값에서의 선폭, 상수, X선 회절 반각, 그리고 X선 방사 파장($CuK\alpha$)을 의미한다. 상수 K 는 보통 1 근처(0.89~1.39)에서 결정할 수 있지만, $K=1$ 이 일반적으로 타당한 것으로 알려져 있다. 더불어 미세 층간 간격은 XRD 패턴의 피크 점으로부터 Braggs 법칙(식 3)을 사용

하여 계산하였다.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

여기서, d 는 회절 격자면간의 거리 그리고 n 은 상수를 의미한다.

3. 결 과

3.1 미세구조 분석

Fig. 1은 대조군 시편과 어닝링-냉각, 전기적 폴링, 그리고 압축 방법 적용 후 P(VDF-TrFE) 필름의 대표적 XRD 패턴이다. α 상을 대변하는 17.8° (100), 18.4° (020), 20.1° (110)에서 피크가 발견되지 않았으며, 19.98° 부근에서 β (110)(200)에 해당하는 피크가 나타났다. 대표적 XRD 패턴은 각 방법에서 가장 높은 β 상 결정구조를 갖는 경우이다. 본 연구에서 사용된 모든 시험시편의 XRD 패턴에서 β 상 이외의 다른 상은 나타나지 않았다. 따라서 P(VDF-TrFE)의 결정화도와 β 상 결정도는 동일하다. Fig. 2는 P(VDF-TrFE)의 결정화도와 결정크기의 관계를 나타낸다. 일반적으로 결정화도와 결정크기는 서로 밀접한 관계가 있으며[8] 결정화도가 증가함에 따라 결정크기도 증가한다. 또한 결정크기는 고온에서 더욱 커지는 경향이 있는데, 그 이유는 P(VDF-TrFE)의 결정화도가 고온에서 더 증가하고 결국 이는 결정크기 증가로 이어지기 때문이다. 본 연구결과에 따르면, P(VDF-TrFE)의 결정크기와 결정화도 변화는 유사한 경향을 보였으며, 대체로 온도상승에 따라 결정크기도 증가하였다[9]. 전기적 폴링 결과(Fig. 2a 참조)를 살펴보면, 80 MV/m의 전계강도, 온도 80°C , 시간 30분 조건에서 가장 높은 결정화도와 가장 큰 결정크기가 관찰되었으며, 그 값은 각각 57.23%와 22.15 nm였다. 어닝링-냉각 방법의 경우, 140°C 에서 24시간 어닐링된 후 -10°C 에서 냉각된 시편에서 최고의 결정화도(57.86%)가 관찰됐다. 더불어 이때 P(VDF-TrFE)의 결정

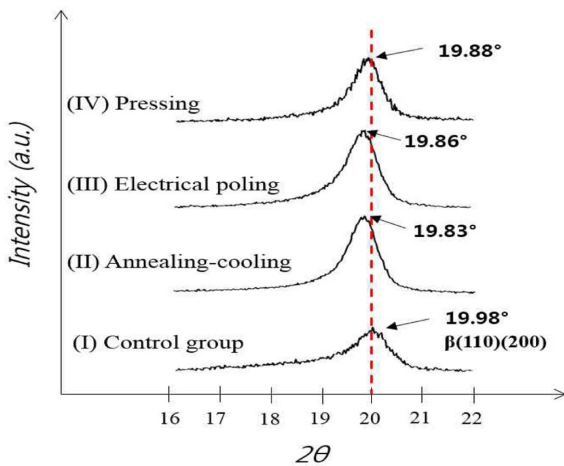


Fig. 1. XRD patterns of control group, and representative patterns after annealing-cooling, electrical poling, and pressing

크기는 22.73 nm이다. 압축 방법을 사용한 경우, 압력 30 MPa, 시간 15분, 온도 140°C 조건에서 P(VDF-TrFE) 필름은 가장 큰 결정화도 62.82%와 결정크기 25.74 nm를 가졌다(Fig. 2c 참조). 또한 140°C 의 온도 조건에서 P(VDF-TrFE) 필름의 결정화도와 결정크기가 25°C 와 80°C 온도 조건에서보다 대

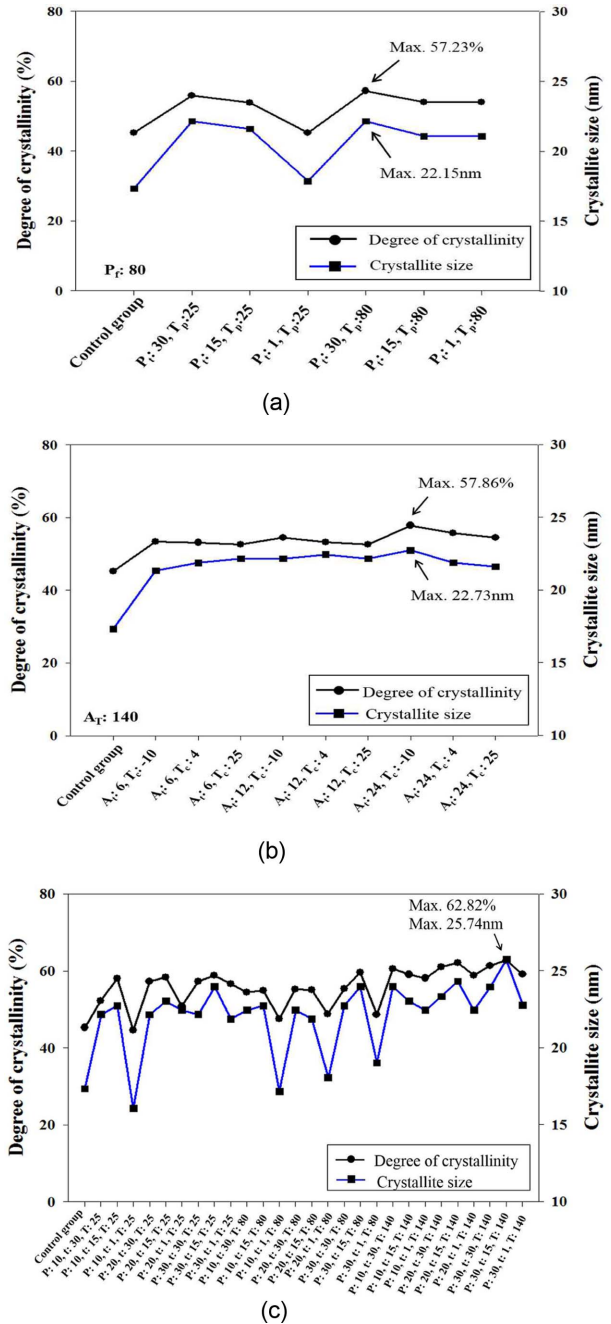


Fig. 2. Relationships between the degree of crystallinity and crystallite size; (a) electrical poling (P_t , P_v , T_p mean poling field (MV/m), time (min), temperature ($^\circ\text{C}$) respectively), (b) annealing-cooling (A_r , A_v , T_c represent annealing temperature ($^\circ\text{C}$), time (h), cooling temperature ($^\circ\text{C}$) respectively), (c) pressing (P , t , T mean pressure (MPa), time (min), T ($^\circ\text{C}$) respectively)

체적으로 더욱 높았다. 그 이유는 P(VDF-TrFE)는 140°C 부근에서 β 상 결정체가 가장 활발히 유도되고 증가되기 때문이다[10]. Fig. 2a-c에서 볼 수 있듯이 각 세부 조건 변화에 따른 결정화도와 결정크기 변화의 경향은 유사했다. 세 가지 방법 중 P(VDF-TrFE) 필름은 압축 방법(30 MPa, 15분, 140°C)이 사용된 경우 최고의 결정화도(62.82%)와 결정크기(25.74 nm)를 가졌다. 더불어 P(VDF-TrFE) 압전특성 향상을 위한 세 가지 방법이 적용된 후 P(VDF-TrFE)의 결정면 (110)(200)에 해당하는 격자면 간격 $d_{(110)(200)}$ 에는 큰 차이가 없었다. 격자면 간격의 범위는 4.46~4.51 Å이었으며, 이를 통해 P(VDF-TrFE) 결정들이 β 상의 형태로 균일하게 분포하고 있다고 판단할 수 있다.

3.2 전기적 폴링의 효과

폴링 전계강도(0~80 MV/m), 시간(1분, 15분, 30분), 그리고 온도(25°C, 80°C)와 같은 여러 조건에 따른 P(VDF-TrFE) 필름의 β 상 결정도 변화는 Fig. 3에 나타났다. 가장 높은 β 상 결정도는 전계강도 80 MV/m, 시간 30분, 온도 80°C에서 발생했고, 그 크기는 57.23%이다. 폴링전압 크기는 절연 파괴 전압 근처에서 수행되어야 효과적인 분극을 유도할 수 있다. 그러므로 본격적 폴링시험에 앞서 P(VDF-TrFE) 필름의 절연파괴 전압 파악을 위해 0 V부터 100 V 간격으로 전압의 크기를 상승시켰다. 그 결과, 900 V 이상의 전압(90 MV/m)에서 절연파괴가 빈번히 발생하였다. 따라서 본 실험에서의 폴링 전계강도를 80 MV/m로 결정하였다. 폴링 전계강도(80 MV/m)에서 β 상 결정도는 폴링시간과 폴링온도에 영향을 받았고, 두 조건의 크기가 증가함에 따라 β 상 결정도도 함께 증가하였다. 따라서 전기적 자극에 의해 P(VDF-TrFE)는 분극화가 진행됐고, 쌍극자는 전기 자극의 방향으로 정렬됐을 것이라 판단된다. 80 MV/m 수준의 전계강도와 적절한 폴링시간은 β 상 결정도 증가에 기여하였다. 더불어 상온보다 높은 온도에서의 폴링 시 분자 사슬의 이동성 증가에 따라 항전계의 하락과 전하이동능력 향상[11] 또

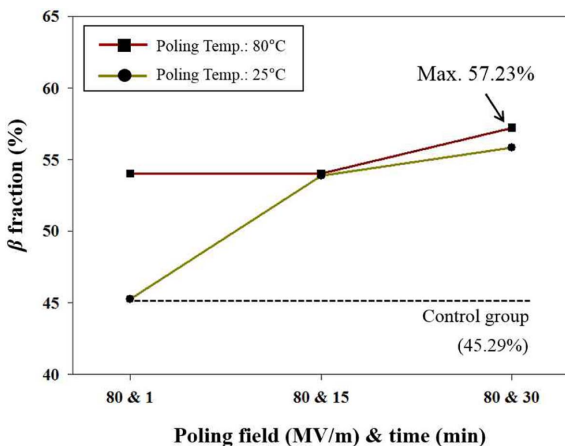


Fig. 3. β fraction (%) according to electrical poling

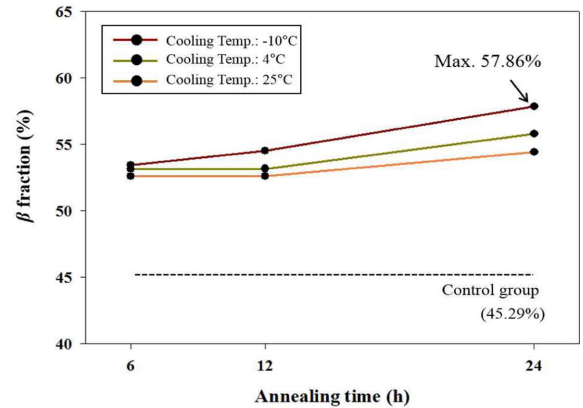


Fig. 4. β fraction (%) according to annealing-cooling

한 β 상 결정도를 증가시켰다.

3.3 어닐링-냉각의 효과

Fig. 4는 어닐링시간과 냉각온도에 따른 P(VDF-TrFE) 필름의 β 상 결정도 변화를 나타낸다. 140°C에서 24시간 동안 열처리가 된 후 -10°C에서 30분 동안 냉각된 경우 가장 높은 β 상 결정도(57.86%)를 보였다. β 상 결정도 증가는 어닐링 시간에 비례하였으나 냉각온도와는 반비례였다. 140°C에서의 어닐링은 결정핵생성과 그것의 성장 덕분에 더 높은 결정성이 유도됐으며, 이는 P(VDF-TrFE) 필름의 β 상 결정도 증가의 원인이 되었다. 높은 냉각온도로 인한 느린 냉각속도에서 P(VDF-TrFE)의 β 상 결정생성 및 증가정도는 낮았다. PVDF는 열역학적 안정구조인 α 상 결정구조를 채택하기까지 일정 시간이 필요한데 느린 냉각속도는 이러한 시간을 허용해주기 때문이다[12]. 반면, 빠른 냉각속도는 PVDF의 안정구조 채택을 지연하거나 방해하기 때문에 P(VDF-TrFE)의 β 상 결정생성 및 증가정도는 상대적으로 높았다. 일반적으로 β 상 결정증가에 효과적인 PVDF의 임계냉각온도 40°C이고 임계냉각온도보다 더 낮은 온도에서 더 큰 β 상 결정구조가 나타났다.

3.4 압축의 효과

Fig. 5는 압력세기(10 MPa, 20 MPa, 30 MPa), 시간(1분, 15분, 30분), 그리고 온도(25°C, 80°C, 140°C) 변화에 따른 P(VDF-TrFE) 필름의 β 상 결정도 변화를 나타낸다. 최고의 β 상 결정도는 62.80%이고 그때의 실험 조건은 압력세기 30 MPa, 압력부가시간 15분, 압력부가 온도 140°C이다. β 상 결정도 향상에 가장 큰 영향을 준 요소는 단연 압력세기였다. 압력세기에 상관없이 압력을 받은 P(VDF-TrFE) 필름은 대조군 대비 모두 β 상 결정도가 증가했고, 그 증가율은 압력의 세기에 비례했다. 통상적으로 10~60 GPa 정도의 비교적 높은 압력에서 PVDF의 α 상과 β 상 사이의 변환에너지 장벽이 낮아지며 β 상 결정 구조를 갖는다[13]. 본 실험에

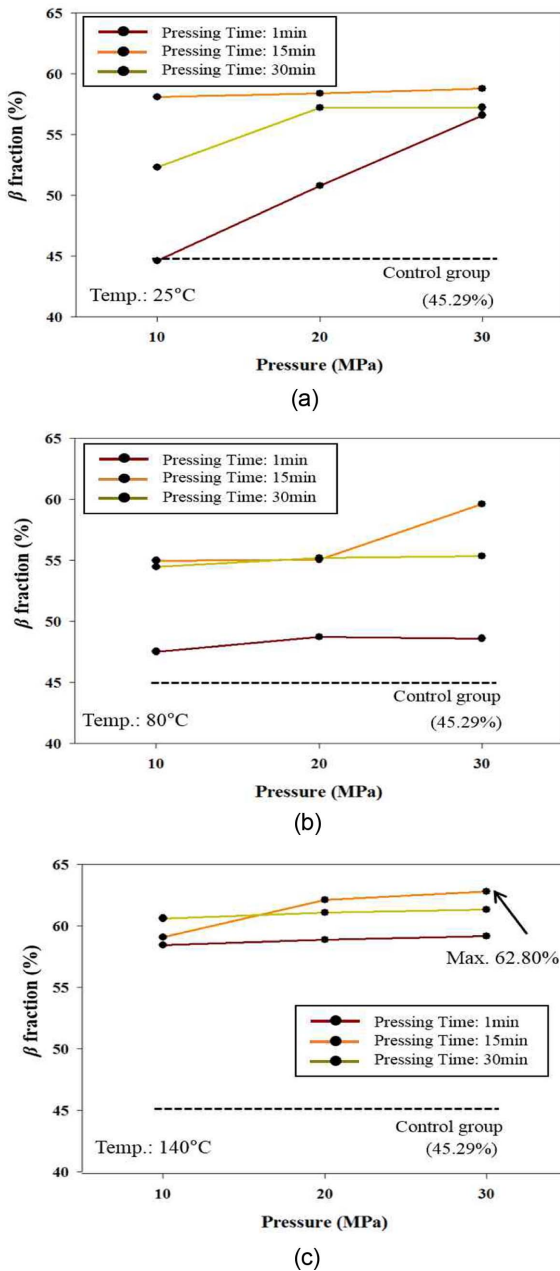


Fig. 5. β fraction (%) according to pressing; (a) Temperature 25°C, (b) 80°C, and (c) 140°C

서 상기와 같은 높은 압력을 P(VDF-TrFE) 필름에 부가하지는 않았지만 10~30 MPa 수준의 압력에서도 P(VDF-TrFE) 필름의 β 상 결정도는 증가하였다. 압력이 P(VDF-TrFE) 사슬의 분자 내 거리를 좁혀주어서 새로운 결정화가 이루어지고 더 나아가 β 상 결정성을 증가시키는 동시에 결정 구조를 더욱 단단하게 하였다[14]. 또한 압력부가 시간 15분이 1분과 30분의 조건 보다 대체로 높은 β 상 결정도가 관찰됐다. 압력세기와 온도에 상관없이 15분, 30분, 그리고 1분 동안 압력을 받은 P(VDF-TrFE) 필름의 평균 β 상 결정도는 각각 58.55%, 56.87%, 그리고 52.31% 이다. 이는 압축

시간도 중요한 요소임을 알 수 있으며, 부가시간 15분이 사슬의 분자 내 거리를 보다 더 가깝게 하여 새로운 결정화를 야기 시키고 β 상 결정성을 증가시키는 가장 적합한 시간 이라고 판단된다. 더불어 압력부가 시 온도 증가에 따라 β 상 결정도도 대체로 증가하였다. 25°C와 80°C 대비 140°C 에서 동일한 압력조건일지라도 β 상 결정체 생성 및 증가가 가장 두드러졌다. 그 이유는 P(VDF-TrFE)는 140°C 부근에서 β 상 결정체가 가장 활발히 유도되고 증가되며, 분자 사슬의 이동성이 증가함에 따라 압력 효과를 더욱 배가시켰다.

4. 결 론

P(VDF-TrFE) 필름의 압전특성 향상을 위해 세 가지 방법 (전기적 폴링, 어닐링-냉각, 압축)을 사용하였다. 압력부가 방법으로 압력세기 30 MPa, 압력부가시간 15분, 압력부가 온도 140°C에서 대조군의 β 상 결정도 45.29%가 62.80%로 향상됐다. 그리고 어닐링-냉각 방법(어닐링 온도: 140°C, 어닐링 시간: 24시간, 냉각온도: -10°C, 냉각시간: 30분)을 통해 57.86%의 β 상 결정도가 획득됐다. 또한 P(VDF-TrFE) 필름은 전기적 폴링 방법(폴링 전계강도: 80 MV/m, 폴링시간: 15분, 폴링온도: 80°C)으로 β 상 결정도가 45.29%에서 57.23%로 향상됐다. 상기 세 가지 방법 모두 P(VDF-TrFE) 필름의 압전특성과 깊은 관련이 있는 β 상 결정도 향상에 효과가 있었다. 본 연구의 결과에서 가장 효과적인 방법은 ‘압축’이다. 본 연구결과는 P(VDF-TrFE) 공중합체 뿐만 아니라 PVDF 계열의 강유전성 중합체의 압전효과 향상 연구에 활용될 수 있으며 특히 적층구조를 가지는 복합재료 구조의 내/외부에 적용되어 복합재료 구조의 변형거동 측정을 위한 P(VDF-TrFE) 스마트 센서제작에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2012R1A1A2041883).

REFERENCES

- Sharma, T., Aroom, K., Naik, S., Gill, B., and Zhang, J., “Flexible Thin-Film PVDF-TrFE Based Pressure Sensor for Smart Catheter Applications”, *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 41, No. 4, 2013, pp. 744-751.
- Brodal, E., Melandsø, F., and Jacobsen, S., “Performance of an Ultrasonic Imaging System Based on a 45-MHz Linear PVDF Transducer Array: A Numerical Study”, *Advances in Acoustics and Vibration*, Vol. 2011, 2011, pp. 1-15.

3. Gu, G.Y., Wang, Z.J., Kwon, D.J., and Park, J.M., "Interfacial Durability and Acoustic Properties of Transparent xGnP/PVDF/xGnP Graphite Composites Film for Acoustic Actuator", *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 25, No. 3, 2012, pp. 70-75.
4. Guzman, E., Cugnoni, J., Gmür, T., Bonhôte, P., and Schorderet, A., "Survivability of Integrated PVDF Film Sensors to Accelerated Ageing Conditions in Aeronautical, Aerospace Structures", *Smart Materials and Structures*, Vol. 22, No. 6, 2013.
5. Nilsson E., Lund A., Jonasson C., Johansson C., and Hag-stöm B., "Poling and Characterization of Piezoelectric Polymer Fibers for Use in Textile Sensors", *Sensors and Actuators A*, Vol. 201, 2013, pp. 477-486.
6. Gregorio, R. and Cestari, M., "Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly(vinylidene Fluoride)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 32, No. 5, 1994, pp. 859-870.
7. Matsushige, K. and Takemura, T., "Melting and Crystallization of Poly(vinylidene Fluoride) under High Pressure", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 16, No. 5, 1978, pp. 921-934.
8. Hindeleh, A.M. and Johnson, D.J., "Crystallinity and Crystallite Size Measurement in Polyamide and Polyester Fibres", *Polymer*, Vol. 19, No. 1, 1978, pp. 27-32.
9. Hartono, A., Satira, S., Djamal, M., Ramli, R., Bahar, H., and Sanjaya, E., "Effect of Mechanical Treatment Temperature on Electrical Properties and Crystallite Size of PVDF Film", *Advances in Materials Physics and Chemistry*, Vol. 3, No. 1, 2013, pp. 71-76.
10. Zhang, Q.M., Bharti, V., Cheng, Z.Y., and Zhao, X.Z., "Relaxor Ferroelectric Polymers", *Ferroelectrics*, Vol. 339, 2006, pp. 37-45.
11. Rollik, D., Bauerv, S., and Gerhard, R., "Separate Contributions to the Pyroelectricity in Poly(vinylidene fluoride) from the Amorphous and Crystalline Phases, as Well as from Their Interface", *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, 1999, pp. 3282-3288.
12. Su, H., Starchan, A., and Goddard, W.A., "Density Functional Theory and Molecular Dynamics Studies of the Energetics and Kinetics of Electroactive Polymers: PVDF and P(VDF-TrFE)", *Physical Review B*, Vol. 70, 2004.
13. Bohlén, M. and Bolton, K., "Effect of Single Wall Carbon Nanotubes on the Conformation of Poly(vinylidene fluoride)", *Quantum Matter*, Vol. 3, No. 4, 2014, pp. 339-343.
14. Bohlén, M. and Bolton, K., "Conformational studies of Poly(vinylidene fluoride), Poly(trifluoroethylene) and Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) using Density Functional Theory", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 16, 2014, pp. 12929-12939.