

(II) Curie transition and Piezoelectricity

김갑진, 김관범

경희대학교 섬유공학과

압전성 고분자 재료인 Vinylidene fluoride(VDF)(75mole%)와 trifluoroethylene(TrFE)(25mole%)의 랜덤공중합체 P(VDF/TrFE)와 용융상태에서 분자간의 특별한 interaction으로 상용성이 있는 poly(methylmethacrylate)(PMMA)와의 블렌드에서 결정화 조건과 PMMA가 P(VDF/TrFE)의 Curie 전이와 압전성에 어떤 영향을 미치는지를 알아보기 위한 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

Curie 전이는 일종의 solid-solid transition이므로 결정의 열역학적 안정성에 밀접한 관계가 있을 것으로 보인다. 이를 확인하기 위하여 용융상태에서 80°C까지 냉각속도를 달리하면서 비등온 결정화한 후에 80°C에서 상온까지는 모두 동일한 냉각속도(-10°C/min)로 냉각하면서 상유전 $\rightarrow$ 강유전 전이(P $\rightarrow$ F 전이) 곡선을 측정하고 이어서 승온하여 강유전 $\rightarrow$ 상유전 전이(F $\rightarrow$ P 전이) 곡선을 DSC상에서 얻었다. 냉각속도가 느릴수록 Curie 전이온도는 감소하였다. P $\rightarrow$ F 전이에서 PMMA의 첨가에 따른 Curie 전이온도( $T_c$ )의 변화는 거의 관찰되지 않았으나 F $\rightarrow$ P 전이에서의 Curie 전이온도( $T_c$ )는 PMMA의 함량의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 이는 all-trans conformation을 갖는 PMMA와 P(VDF/TrFE) 간의

분자간 interaction으로 결정화 후에 long trans sequence를 갖는 P(VDF/TrFE) unit의 생성이 용이하여지고 승온과정에서 쉽게 안정화된 강유전상을 얻을 수 있기 때문으로 보인다.

PMMA가 증가함에 따라 결정화도는 급격히 감소하였다. 이는 PMMA의 첨가가 결정화도를 방해하는 쪽으로 기여하기 때문이다. 한편 분극에 따른 CF dipole의 electric response도 급격히 저하함이 IR 스펙트럼상에 나타났는데, 이는 결정화도 저하로 강유전상의 함량의 감소에 전적으로 기인하는 것이다. 따라서 블렌드의 압전상수의 PMMA함량변화에 따른 변화 경향도 electric response의 변화 경향과 동일하였다. 분극을 함에 따라 Curie 전이온도가 모두 상승하는 것으로 나타났다. 이는 CF dipole rotation에 따른 강유전상의 재조직 또는 gauche defect의 감소에 기인하여 보다 안정된 강유전상이 얻어진 것으로 볼 수 있다. 이는 또 X-선 회절에서 분극후에 상유전상에 해당하는  $2\theta=18^\circ$ 에서의 강도의 감소로도 확인이 가능하였다.