

강유전성 VDF/TrFE공중합체의 등온결정화 거동에 미치는 외부전장의 효과

김갑진, 이승백, 노영숙, 김영희
경희대학교 섬유공학과

전기활성을 갖는 고분자를 용융결정화하는 경우에는 외부전장이 임계크기의 결정핵이 생성하는데 따른 활성화자유에너지(ΔG^*)와 비결정의 결정영역으로의 확산에 따른 활성화자유에너지(U^*)의 크기에 변화를 주어서 결정화속도가 전장의 세기에 따라 달라질 것으로 예상된다. 이를 확인하기 위하여 압전 및 초전성 고분자 재료로 널리 사용되는 비닐리덴플루오라이드(VDF)와 트리플루오로에틸렌(TrFE)의 공중합체(P(VDF/TrFE))의 등온에서의 용융결정화 거동에 미치는 외부전장의 영향을 조사하였다. P(VDF/TrFE)시료는 VDF와 TrFE의 몰함량이 각각 80/20, 75/25, 60/40인 3 종류를 사용하였다.

모든 시료는 결정화과정에서 구멍을 형성하지 않아서 시간에 따른 결정화 진행정도를 일차원적인 구멍의 반지름으로 하는 대신에 직교편광하에서의 시료를 통과한 빛의 세기로 평가하였다. 등온 결정화에서 overall crystallization rate의 분석에 가장 널리 사용되는 Avrami식을 사용하여 1차 결정화구간에서의 결정화속도상수(K)와 Avrami지수(n)을 구한 후 Lauritzen-Hoffmann(LH)식과 조합함으로써 ΔG^* 와 U^* 을 구하였다. 전장을 가한 경우의 ΔG^* 의 계산에 외부전장에 의한 정전기적 자유에너지를 포함시키는 방법은 Stein이 제시한 방법과 동일하게 하였다.

전장의 세기가 증가할수록 모든 시료의 등온결정화속도는 감소하였다. 이와 같은 전장의 결정화 속도의 지연효과는 VDF함량이 큰 시료일수록 크게 나타났다. 이는 VDF의 함량이 증가할수록 반복단위의 net polarizability가 크기 때문으로 생각된다. 동일시료인 경우에는 결정화온도가 높을수록 전장의 결정화 지연효과가 크게 나타났다. 이는 전장하에서의 결정핵의 생성이 억제되든지 아니면 전장하에서의 비결정영역의 점도의 증가로 결정으로의 확산이 어려워지기 때문으로 보인다. 그런데 모든 시료의 결정화는 Curie전이보다 높은 온도에서 진행하였으므로 chain conformation이 *trans-gauche*인 전기적으로 불활성인 상유전상결정만이 형성되기 때문에 외부전장이 임계크기의 결정핵을 생성하는데 필요한 활성화 자유에너지의 증가는 매우 작은 것으로 나타났으나, 전장하에서의 비결정영역의 점도의 증가로 기인되는 결정으로의 확산자유에너지는 외부전장의 세기에 따라 상당히 증가하는 것으로 나타났다.

모든 시료의 결정의 형태는 침상형태였으며 결정화 온도가 높을수록 보다 침상의 크기가 크고, 뚜렷하게 관찰되었다. 외부전장이 결정의 morphology의 변화에는 그다지 큰 영향을 주지 않았고 단지 고온결정화에서 전장의 세기가 증가할수록 생성된 침상결정의 크기가 다소 증가하였다.