

Nonlinear Dielectric Properties of VDCN Copolymers

姜大夏* · 朴相浩**
(Dae-Ha Kang · Sang-Ho Park)

Abstract - Linear and nonlinear complex permittivities were measured for copolymers of vinylidene cyanide(VDCN) with vinyl acetate(VAc), vinyl propionate(VPr), vinyl benzoate(VBz), styrene(St) and methyl methacrylate(MMA). Experimental results are well fitted by the function $\epsilon_n = \Delta\epsilon_n / \{1 + (j\omega\tau_n)^{\beta_n}\}^n$ ($n=1,3$) except at low frequency where dc conduction dominates. The analysis of dielectric relaxation mechanism by combined knowledge about linear and nonlinear dielectric permittivities and dipoles give us informations about electrical and thermal motions in these copolymers. According to the analysis it could be found that the variation for temperature of the dielectric relaxation strength in these copolymers is related to the interaction between dipoles and the nonlinear dielectric effect factor R_s is proportional to square of the dipolar correlation factor R_p .

Key Words : complex permittivity, dc conduction, dielectric relaxation strength, nonlinear dielectric effect factor, dipolar correlation factor.

1. 서 론

비선형 유전효과(NDE : Nonlinear Dielectric Effect)에 관한 연구는 Herweg[1]에 의해 최초로 수행된 이래 1936년 Piekara에 의해 더욱 발전하였으며 최근에는 전기적효과[2~5] 및 화학적효과[3, 7]를 관련시킨 이론적 및 실험적 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구들은 주로 유전율의 변화가 전계의 주파수에 어떻게 의존하는가에 초점을 두고 있다. 정전 혹은 저주파 비선형 유전효과는 주어진 화학반응에 할당되는 분자간의 상호작용 및 열역학적 에너지를 결정할 수 있도록 해준다[3]. 더욱이 NDE에 관한 완화현상 연구는 분자의 재배향 과정 및 분자반응의 동역학에 관한 정보를 제공한다. 전기적 영역에서의 비선형 유전완화는 분극에 기여하는 운동단위가 큰, 쌍극자 능력을 갖고 있는 고분자에서 비교적 저전계 강도에서 관측할 수 있다. 또한 강유전 액정에서와 같이 상전이 근방에서 쌍극자간에 일어나는 상관관리의 증가에 의한 큰 비선형성을 예측할 수 있다. 이러한 NDE에 관한 연구는 Furukawa[4]와 Ikeda[6]등에 의해 실험데이터를 Nakada[8]의 현상론적 이론에 적용시켜 좋은 일치를 보인바 있다. 그러나 이 현상론적 이론은 고차 후효과함수의 가정을 위한 확실한 근거가 없다는 결점이 있다. Kimura[5]등과 Malecki[3]에 의한 자유회전 쌍극자 모델에 근거를 둔 비선형 이론은 용액내의 분자 자체로서의 회전운동 뿐만 아니라

고분자의 측쇄운동 및 무정형상태의 고분자에 대한 배향분극을 대상으로 한다. 그러나 본 연구자들의 분석[9]에 의하면, 이 두 이론에 의한 비선형 완화스펙트럼은 그 윤곽이 거의 일치하였으며, 이와 같은 일치성은 비선형 완화스펙트럼의 지배적인 항이 Debye 완화스펙트럼을 비선형의 경우로 근사화할 수 있다는 사실에 있다. 이러한 사실은 현상론적 이론을 실제의 데이터 분석에 적용하는데 무리가 없음을 의미한다.

본 연구에서는 무정형 강유전성 고분자인 VDCN(vinylidene cyanide)계 공중합체에 대하여 선형 및 비선형 유전율을 측정하고 그 특성에 관한 이론식을 전개, 분석하였다.

2. 비선형 유전율의 측정

무극성계의 분극(전기변위) $P(t)$ 는 인가전계 $E(t) = E_0 \cos \omega t$ 에 대하여 식(1)로 표현할 수 있다.

$$P(t) = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n' \cos(n\omega t) + P_n'' \sin(n\omega t)]$$

$$= \epsilon_1 E_1(t) + \epsilon_3 E(t)^3 + \dots \quad (1)$$

여기서 ϵ_n 은 n 고조파 유전율로서 식(2)로 정의된다.

$$\epsilon_n = \epsilon_n' + j \epsilon_n'' \quad (2)$$

식(1)을 전개하여 P_n' 및 P_n'' 를 구하면 식(3)~식(6)을 얻는다.

$$P_1' = \epsilon_1' E_0 + \frac{3}{4} \epsilon_3' E_0^3 + \frac{10}{16} \epsilon_5' E_0^5 + \dots \quad (3)$$

* 正 會 員 : 釜慶大學 電氣制御計測工學部 教授 · 工博

** 正 會 員 : 蔚山技能大學 電氣工學科 專任講師

接受日字 : 2001年 11月 21日

最終完了 : 2002年 4月 28日

$$P_1'' = \epsilon_1'' E_0 + \frac{3}{4} \epsilon_3'' E_0^3 + \frac{10}{16} \epsilon_5'' E_0^5 + \dots \quad (4)$$

$$P_3' = \frac{1}{4} \epsilon_3' E_0^3 + \frac{5}{16} \epsilon_5' E_0^5 + \frac{21}{64} \epsilon_7' E_0^7 + \dots \quad (5)$$

$$P_3'' = \frac{1}{4} \epsilon_3'' E_0^3 + \frac{5}{16} \epsilon_5'' E_0^5 + \frac{21}{64} \epsilon_7'' E_0^7 + \dots \quad (6)$$

따라서 선형 유전율 ϵ_1 은 E_0 에 대한 P_1 의 기울기로서 결정할 수 있으며 비선형 유전율 ϵ_3 은 E_0^3 에 대한 P_3 의 기울기로서 결정할 수 있다. 실제적으로는 $P(t)$ 를 측정하고 푸리에 변환을 통하여 P_n' 및 P_n'' 를 구한 후 ϵ_1' , ϵ_1'' 및 ϵ_3' , ϵ_3'' 를 결정한다. 측정방법 및 측정장치에 대한 설명은 이전의 문헌[11]에 상세히 기술한 바 있다. 시료로서 사용된 시안화비닐리덴계 공중합체의 기본 물성은 표1과 같으며 시료의 양면에 금증착을 행하여 전극으로 하였다.

표 1 시료
Table 1 Specimen

사 료	밀도	Tg (°C)	두께 (μm)	기본 반복기
VDCN/VAc	1.22	185	8	(CH ₂ C(CN) ₂ -co-CH ₂ CHOCOC ₂ H ₅) _n
VDCN/VPr	1.19	183	14	(CH ₂ C(CN) ₂ -co-CH ₂ CHOCOC ₂ H ₅) _n
VDCN/VBz	1.23	192	17	(CH ₂ C(CN) ₂ -co-CH ₂ CHOCOC ₂ H ₅) _n
VDCN/St	1.14	183	13	(CH ₂ C(CN) ₂ -co-CH ₂ CHC ₆ H ₅) _n
VDCN/MMA	1.23	158	15	(CH ₂ C(CN) ₂ -co-CH ₂ CCH ₃ COOCH ₃) _n

측정결과 분석을 위하여 Harvriiak-Negami형 실험식을 비선형의 경우로 확장한 식(7)에 의하여 실제의 데이터에 Curve-fitting을 행함으로써 각종 파라미터를 구하였다.

$$\epsilon_n = \frac{\Delta\epsilon_n}{[1 + (j\omega\tau_n)^{\beta_n}]^n} \quad (7)$$

여기서 n=1, 3 이며 $\Delta\epsilon_n$ 은 유전완화강도, τ_n 은 유전완화 시간, β_n 은 완화시간폭을 나타내는 상수이다.

3. 측정결과

본 실험에서는 무극성 시료를 사용하였으므로 우수차의 유전율은 관측되지 않았으며 ϵ_5 이상의 고차 비선형 유전율은 매우 작은 값으로 나타났으므로 무시하였다.

그림1과 그림2는 선형유전율 ϵ_1 과 비선형 유전율 ϵ_3 의 온도특성을 나타낸 것이다.

VDCN/MMA에서는 160°C 근방, 그 밖의 공중합체에서는 170°C 이상에서 ϵ_1' 의 정의 peak 및 ϵ_1'' 의 부의 peak를 수반하고 있으며 이들의 peak는 각 공중합체의 유리 전이온도 근방에서 일어나고 있어 유리 전이온도와 관련된 유전완화 현상이라 할 수 있다. 특히 ϵ_3 에 있어서 모든 시료에 대하여 작은 값이지만 온도의 증가에 따라 정의 peak를 나타낸 후, VDCN/VAc 및 VDCN/VPr의 경우는 다시 부의 큰 peak를

나타내며, 그 밖의 시료에 대하여는 부의 값으로서 급증하고 있다. 이와 같이 고온 영역에서 ϵ_3 가 부의 값으로서 급증하는 현상은 공간전하 및 불순물 이온등에 의한 계면분극의 영향으로 생각된다. ϵ_3' 의 경우는 VDCN/MMA를 제외하고는 정의 peak를 나타내고 있다. 이상과 같은 ϵ_3' 및 ϵ_3'' 의 peak 현상은 비선형 유전율의 온도변화에 따른 유전완화현상으로 생각된다.

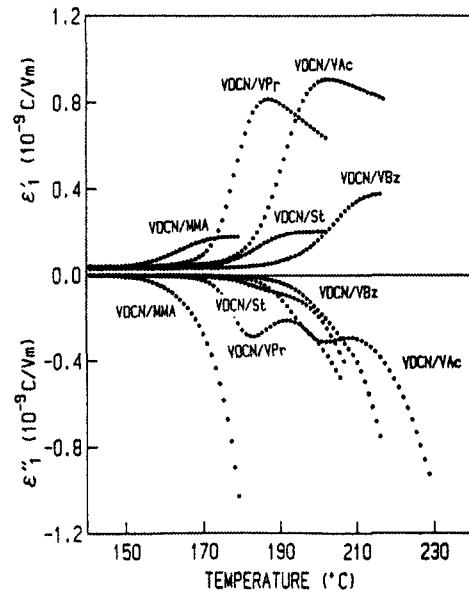


그림 1 ϵ_1 의 온도-유전특성(100 Hz)
Fig. 1 Temperature property of ϵ_1 (100 Hz)

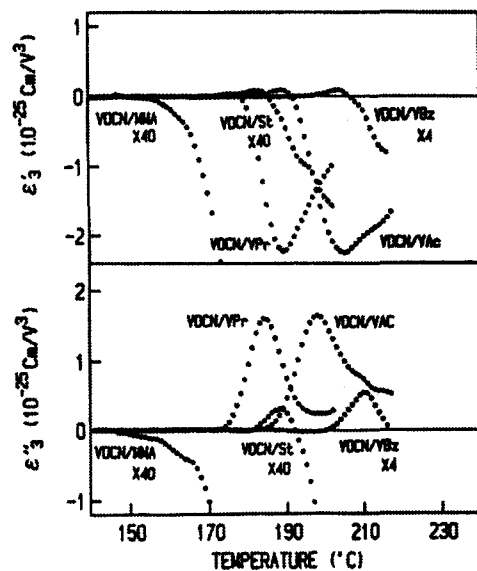


그림 2 ϵ_3 의 온도-유전특성(100 Hz)
Fig. 2 Temperature property of ϵ_3 (100 Hz)

그림3은 VDCN/VAc 공중합체에 대한 유전-주파수 특성의 측정결과 예를 도시한 것이며, 실선은 식(7)에 의해 실험데이터에 대한 fitting을 행한 결과로서 허수부를 제외하고는 아주 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 저주파 영역에서의 허수부의 불일치는 직류전도의 영향으로 사료된다.

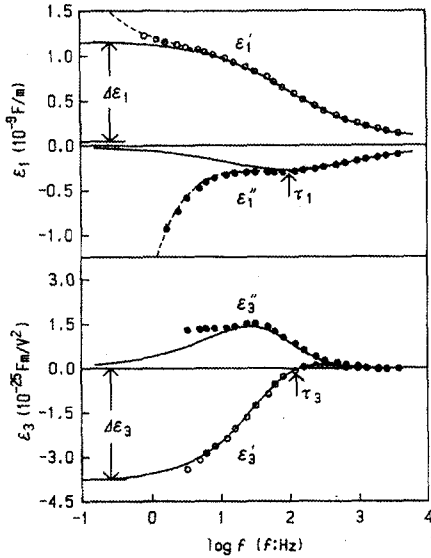


그림 3 VDCN / VAc 데이터의 curve-fitting 결과 (195°C)
Fig. 3 Curve-fitted data for VDCN / VAc. (195°C)

그림4~그림6은 fitting에 의해 얻어진 β_n, τ_n 및 Δε_n을 측정온도에 대하여 나타낸 것이다.

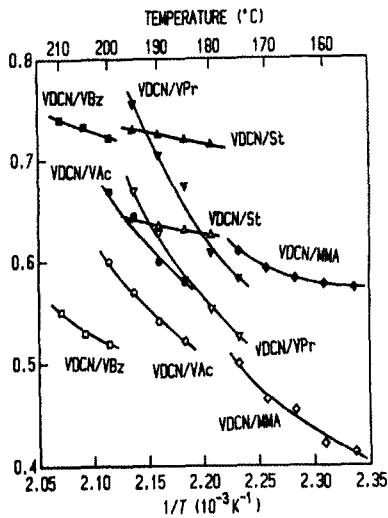


그림 4 β₁ 및 β₃의 온도의존성
(빈 표시 : β₁, 채워진 표시 : β₃)

Fig. 4 Temperature dependence of β₁ and β₃.
(open signature : β₁, field signature : β₃)

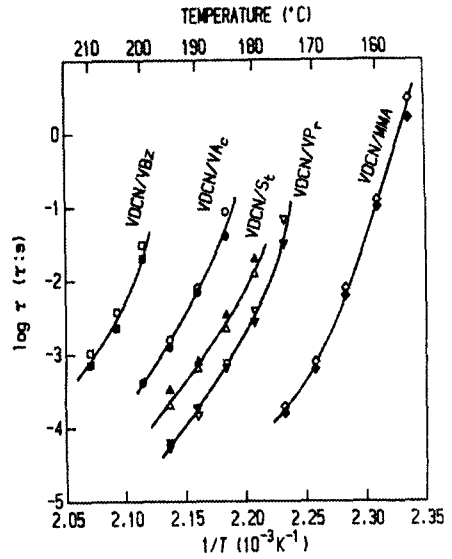


그림 5 τ₁ 및 τ₃의 온도의존성
(빈 표시 : τ₁, 채워진 표시 : τ₃)
Fig. 5 Temperature dependence of τ₁ and τ₃.
(open signature : τ₁, field signature : τ₃)

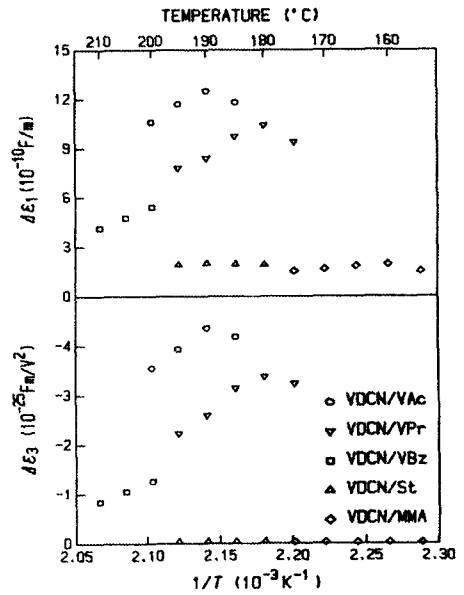


그림 6 Δε₁ 및 Δε₃의 온도의존성
Fig. 6 Temperature dependence of Δε₁ and Δε₃

전시료에 대하여 β₃의 값은 β₁보다 큰 값으로 나타났으며 온도의 증가에 따라 증가 추세를 보이고 있어 분자쇄의 주변효과가 작용하고 있음을 알 수 있다. 동일 온도에서의

완화시간 τ_1 과 τ_3 는 거의 같은 값으로 나타났다. 또한 이 유전완화시간은 온도의 증가에 따라 감소하여 분자쇄의 운동이 자유로워짐을 나타내고 있으며 곡선의 변화 경향을 보이고 있어 VDCN계 공중합체가 무정형 고분자임을 반영하고 있다. $\Delta\epsilon_1$ 은 정의 값으로서 VDCN/VAc 및 VDCN/VPr의 경우는 -9승 차원, 그 밖의 경우는 -10승 차원으로서 매우 큰 값으로 나타났다. $\Delta\epsilon_3$ 는 부의 값으로서 VDCN/VAc 및 VDCN/VPr의 경우는 -25승 차원, 그리고 VDCN/St 및 VDCN/MMA는 -27승 차원으로 나타났다. $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 의 온도의존성은 거의 같은 추세로서 유리전이온도 근방에서 peak현상을 나타내고 있다.

4. Data 해석

4-1. 등가쌍극자 모델

분극(전기변위) P 는 인가전계 E 에 대하여 식(8)과 같은 멱급수로 전개할 수 있다.

$$P = P_0 + \epsilon_1 E + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_3 E^3 + \dots \quad (8)$$

본 연구에서는 극성이 없는 계를 대상으로 하므로 P_0 및 우수차항은 없으며 기수항만이 남는다. 우선 서로 상관관계가 없이 자유롭게 회전할 수 있는 단위체적당 N_e 개의 쌍극자로 이루어져 있는 등가 쌍극자 모델을 가정하면 등가쌍극자능률을 μ_e , 국부전계를 F 라 할 때 평형상태에서의 계의 분극은 Langevin함수 L 을 사용하여 식(9)로 쓸 수 있다.

$$P = N_e \cdot \mu_e \cdot L = \frac{N_e \cdot \mu_e^2}{3 k T} F - \frac{N_e \cdot \mu_e^4}{45 k^3 T^3} + \dots \quad (9)$$

또 식(7) 및 식(8)에서 정전계 ($\omega=0$)를 고려하여 기수항만을 취하면,

$$P = \Delta\epsilon_1 E + \Delta\epsilon_3 E^3 + \dots \quad (10)$$

가 되므로 식(9)와 식(10)으로부터 $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 에 대하여 식(11)과 식(12)가 얻어진다.

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{N_e \cdot \mu_e^2}{3 k T} \left(\frac{F}{E} \right) \quad (11)$$

$$\Delta\epsilon_3 = -\frac{N_e \cdot \mu_e^4}{45 k^3 T^3} \left(\frac{F}{E} \right)^3 \quad (12)$$

이들 식(11) 및 식(12)로부터 식(13)을 얻을 수 있다.

$$N_e \cdot \mu_e = \sqrt{\left(-\frac{3}{5}\right) \cdot \frac{\Delta\epsilon_1}{\Delta\epsilon_3}} \quad (13)$$

한편 Onsager의 국부전계를 고려하면 유전완화강도 $\Delta\epsilon_1$ 은 식(14)로 주어진다.

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{N_e \cdot \mu_e^2}{3 k T} \cdot \frac{3 \epsilon(0)}{2 \epsilon(0) + n^2} \quad (14)$$

여기서 $\epsilon(0)$ 은 평형유전율로서 curver-fitting시 $\omega=0$ 에서의 선형유전율이며 n 은 굴절률로서 VDCN계 공중합체의 경우 약 1.5정도 이다. 따라서 $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 의 값을 식(13) 및 식(14)에 대입함으로써 μ_e 및 N_e 를 각각 독립적으로 구할 수 있다. μ_e 및 N_e 는 자유쌍극자 모델에서는 단량체(monomer)의 쌍극자 능률 및 단위체적당 쌍극자 수에 해당한다. 그러나 실제적 고체 유전체에서는 쌍극자간의 상호작용 때문에 그 값이 달라지게 된다. 한편 VDCN계 공중합체의 쌍극자 능률은 Onsager의 국부전계를 적용하면 $\mu = 1.86 \times 10^{-29} [C \cdot m]$ 로 산정되며 각 공중합체의 비중 및 단량체의 분자량을 사용하면 단위체적당 쌍극자수 N 을 구할 수 있다.

표 2는 이상과 같이하여 계산한 $N_e \cdot \mu_e$ 와 $N \cdot \mu$ 의 비교를 위해 나타낸 것이다. 표 2에서 알수 있는 바와 같이 $N_e \cdot \mu_e$ 는 $N \cdot \mu$ 의 약 1/2에 해당한다. 이와 같은 사실은 VDCN계 공중합체의 유전완화현상을 자유회전 쌍극자 모델로는 설명할 수 없음을 의미한다.

표 2 $N \cdot \mu$ 및 $N_e \cdot \mu_e$
Table 2 $N \cdot \mu$ and $N_e \cdot \mu_e$

구 분	$N \cdot \mu$ (mC / m ²)	$N_e \cdot \mu_e$ (mC / m ²)
VDCN/VAc	83.3	44.6 ~ 51.1
VDCN/VPr	74.9	35.2 ~ 41.9
VDCN/VBz	61.0	22.5 ~ 27.3
VDCN/St	75.5	31.8 ~ 32.3
VDCN/MMA	77.4	29.2 ~ 37.4

좀더 자세하게 검토하기 위해 $N_\mu = \frac{\mu_e}{\mu}$ 및 $N_s = \frac{N}{N_\mu}$ 를 계산하였으며 그림 7은 그 결과를 온도 변화에 대하여 나타낸 것이다. N_μ 및 N_s 는 등가 쌍극자를 구성하고 있는 단량체 쌍극자수를 의미한다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 N_μ 및 N_s 의 값이 모두 큰 값으로 나타났으며 이것은 VDCN계 공중합체의 경우 상당수의 쌍극자들이 서로 협동적으로 작용하여 group을 형성함으로써 유전완화강도를 크게함을 의미하며, N_μ 와 N_e 가 서로 일치하지 않음은 쌍극자 상호간의 상호작용이 존재함을 나타내 주고 있다.

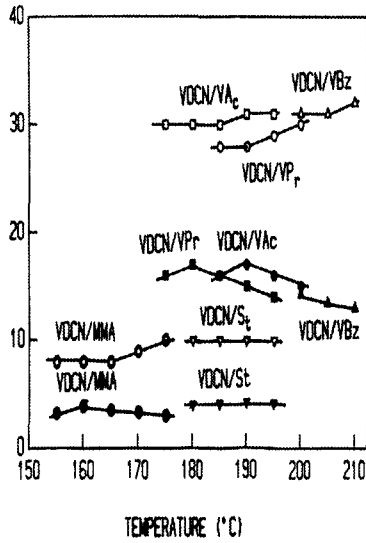


그림 7 N_μ 및 N_s 의 온도의존성
(빈 표시 : N_s , 채워진 표시 : N_μ)

Fig. 7 Temperature dependence of N_μ and N_s .
(open signature : N_s , field signature : N_μ)

4.2 쌍극자간의 상호작용

쌍극자 능률 m 을 갖는 등방성 연속 매질의 유전체를 고려하면 $\Delta\epsilon_1$ 은 식 (15)로 쓸 수 있다.

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{N \cdot \langle m \cdot m^* \rangle}{3kT} \tag{15}$$

하나의 쌍극자가 일정한 방향을 가질 경우 m^* 는 식 (16)으로 주어지는

$$m^* = \mu^* \tag{16}$$

구형 미시적 cavity의 평균능률로 정의 할 수 있다[10]. 등방성 연속매질의 경우 모든 방향에 대하여 $\mu \cdot \mu^*$ 의 값은 평균적으로 같다고 할 수 있으므로 식 (17)로 쓸 수 있다.

$$\langle m \cdot m^* \rangle = \langle \mu \cdot \mu^* \rangle \tag{17}$$

가장 인접한 쌍극자간의 근접상호작용을 가정하고 인접 쌍극자들로 둘러 싸인 능률 μ 의 기준 쌍극자를 고려하면 μ^* 는 식 (18)과 같이 $Z+1$ 개의 쌍극자능률의 벡터합으로 표현 할 수 있다.

$$\mu^* = \langle \mu + \sum_{i=1}^Z \mu_i \rangle \tag{18}$$

기준 쌍극자와 주위의 쌍극자 사이의 각을 θ 라 하면 식 (19)로 되며

$$\begin{aligned} \langle \mu \cdot \mu^* \rangle &= \mu^2 \langle 1 + \sum_{i=1}^Z \cos \theta_i \rangle \\ &= \mu^2 (1 + Z \langle \cos \theta \rangle) \end{aligned} \tag{19}$$

여기서 $\langle \cos \theta \rangle$ 는 $\cos \theta_i$ 의 평균을 나타낸다. 따라서 식 (19)를 식 (15)에 대입하고 인가 전계 및 국부전계를 고려하면 $\Delta\epsilon_1$ 은 식 (20)으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{N\mu^2}{3kT} \left(\frac{F}{E} \right) \cdot (1 + Z \langle \cos \theta \rangle) \tag{20}$$

$Z+1$ 을 등가 쌍극자를 구성하고 있는 단량체 쌍극자수, θ 를 그 쌍극자 사이의 각으로 하고 등가 쌍극자를 구성하고 있는 쌍극자 수를 N_s 라 하면 식(11)과 식(20)으로부터 식 (21) 및 식 (22)를 얻을 수 있다.

$$N\mu^2(1 + Z \langle \cos \theta \rangle) = N_e \cdot \mu_e^2 \tag{21}$$

$$N_s = \frac{N}{N_e} = Z + 1 \tag{22}$$

식(21)과 식 (22)로부터 Z 및 $\langle \cos \theta \rangle$ 가 구해진다. 쌍극자의 협동성 및 상호작용이 없는 경우에는 $N = N_e$, $\mu = \mu_e$ 로 된다. $R_p = 1 + Z \langle \cos \theta \rangle$ 로 하고 $\langle \cos \theta \rangle$ 및 N_s 를 VDCN계 공중합체에 대하여 도시하면 그림 8과 같다.

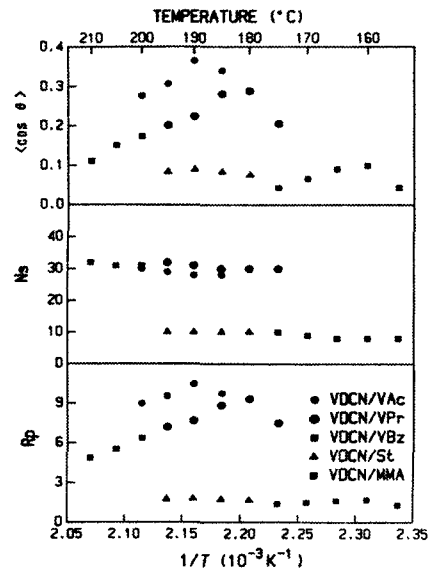


그림 8 $\langle \cos \theta \rangle$, N_s 및 R_p 의 온도의존성

Fig. 8 Temperature dependence of $\langle \cos \theta \rangle$, N_s and R_p

이 그림에서 온도에 대한 R_p 와 $\langle \cos \theta \rangle$ 의 변화는 같은 경향을 나타내며 N_s 는 온도의 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내나 그 변화는 매우 적다. 이와 같은 사실은 쌍극자 배향의 온도 변화가 쌍극자 상호간의 위치 관계에 크게

의존함을 의미한다. 또 R_p 및 $\langle \cos \theta \rangle$ 의 온도 변화경향은 $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 의 온도 변화 경향과 일치한다. 따라서 $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 의 온도 변화는 N_s 에 대한 의존도는 미약하나 $\langle \cos \theta \rangle$ 에 크게 의존하는 결과로 된다. 즉 단위 group의 쌍극자를 구성하고 있는 쌍극자 상호간의 각 θ 는 유리 전이온도 (T_g)에 접근할수록 작아져 분자쇄의 트랜스(trans) 성이 커지므로 $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 의 값을 크게 한다고 생각할 수 있다. 또한 R_p 및 $\langle \cos \theta \rangle$ 의 온도변화가 유리온도(T_g) 근방에서 peak를 나타낸 분자쇄의 열운동과 밀접한 관련이 있음을 의미한다. $\langle \cos \theta \rangle$ 는 식 (23)으로 주어진다.

$$\langle \cos \theta \rangle = L(y) = \frac{y}{3} - \frac{y^3}{45} + \frac{y^5}{945} - \dots \quad (23)$$

여기서 $y = U / kT$ 이며 U 는 쌍극자간의 상호작용 에너지이다. 각 데이터로부터 얻은 $\langle \cos \theta \rangle$ 를 사용하면 y 값을 수치해석법으로 구할 수 있다. 그림 9는 VDCN계 공중합체에 대한 y 의 온도 의존성을 나타낸다. 온도에 대한 y 의 변화는 유리 전이온도 근방에서 peak 현상을 수반하며, $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 의 온도변화와 거의 동일한 변화를 나타낸다. 따라서 $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 의 온도 변화는 결국 y 에 좌우된다고 할 수 있다. y 값이 크다는 것은 그만큼 쌍극자의 전계방향배열 정도가 크다는 것을 의미한다. 유리전이온도 이하에서 온도가 증가할 경우 분자간의 결합력이 약해질 것이며, 따라서 분자쇄의 운동이 자유로워지며 쌍극자의 회전에 의한 전계방향 배열이 점점 용이해질 것으로 생각된다. 이러한 전계방향 배열은 유리 전이 온도에서 최대가 되며 이러한 상태에서는 열적 에너지 kT 에 비해 상호작용 에너지 U 가 가장 크게 되어 y 의 값이 최대로 된다. 유리전이온도 이상이 되면 분자의 운동은 열적 에너지에 크게 지배되고 점점 무질서 운동으로 이행되며 y 값은 점점 작아진다고 할 수 있다.

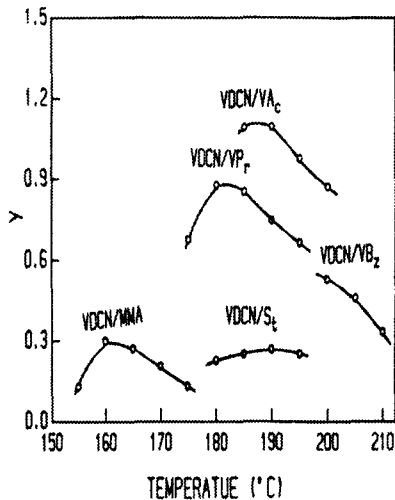


그림 9 y의 온도의존성
Fig. 9 Temperature dependence of y

4.3 비선형 유전효과

비선형 유전 효과(NDE:Nonlinear Dielectric Effect)란, 쌍극자 분자계에 있어서 유전체에 강한 외부전계를 인가할 때 일어나는 유전율의 비선형적 변화를 말한다. 쌍극자간의 상호작용을 무시할 경우 평균 쌍극자 능률 $\langle \mu \rangle_F$ 는 국부전계 F 방향에 대하여 식 (24)로 주어진다.

$$\langle \mu \rangle_F = \frac{\mu^2}{3kT} \cdot F - \frac{\mu^4}{45k^3T^3} \cdot F^3 + \dots \quad (24)$$

그러나 실제 물질에 있어서는 분자 운동이 분자내부 및 분자쇄의 주변효과에 의한 영향을 받게 되며 쌍극자간에 있어서도 반발력 또는 인력 등이 작용하게 된다. 따라서 실제의 물질계에 있어서 식(24)의 일반적인 적용은 무리라고 할 수 있다.

분자쇄의 주변효과를 포함한 쌍극자간의 상호작용을 고려할 경우 그 평균 쌍극자 능률은 식(25)로 표현된다.

$$\langle \mu \rangle_F = \frac{\mu^2}{3kT} \cdot R_p \cdot F - \frac{\mu^4}{45k^3T^3} \cdot R_s \cdot F^3 + \dots \quad (25)$$

여기서 R_p 및 R_s 는 각각 분극상관계수 및 비선형 상관계수이다. 평균쌍극자 능률 $\langle \mu \rangle_F$ 와 분극함수 P 와의 관계는 식 (26)과 같다.

$$P = N\langle \mu \rangle_F = \Delta\epsilon_1 E + \Delta\epsilon_3 E^3 + \dots \quad (26)$$

식 (25) 및 식(26)을 비교함으로써

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{N\mu^2}{3kT} \cdot R_p \cdot \left(\frac{F}{E}\right) \quad (27)$$

$$\Delta\epsilon_3 = -\frac{N\mu^4}{45k^3T^3} \cdot R_s \cdot \left(\frac{F}{E}\right)^3 \quad (28)$$

을 얻을 수 있다. Onsager의 국부전계를 사용하면 $F/E = 3\epsilon_{(0)}/(2\epsilon_{(0)} + n^2)$ 이므로 측정값 $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 와 함께 식 (27) 및 식 (28)에 대입함으로써 R_p 및 R_s 를 직접 계산할 수 있다. 그림 10의 실선은 각 VDCN계 공중합체에 대하여 계산한 R_s 를 나타낸 것으로서 모두 매우 큰 값을 나타내고 있으며 온도변화에 대하여는 R_p 의 변화(그림 8참조)와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 사실은 이들 공중합체에 있어서 쌍극자간의 상호작용이 분극에 크게 영향을 미치고 있으며 비선형 상관계수 R_s 와 분극상관계수 R_p 사이에 일정한 관계가 있음을 의미한다.

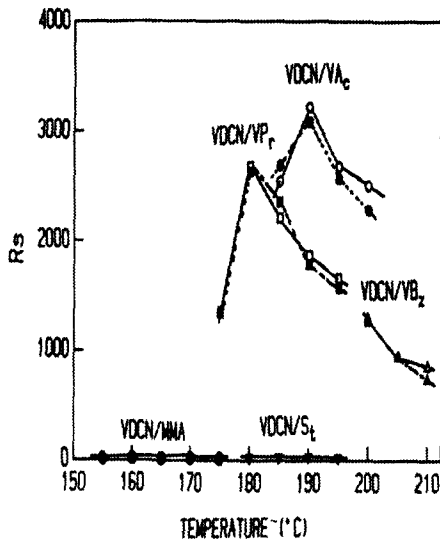


그림 10 R_s 의 온도의존성
Fig. 10 Temperature dependence of R_s

식 (20)과 식 (27)의 비교로부터 R_p 는 식 (29)로 주어진다.

$$R_p = 1 + Z \langle \cos \theta \rangle \tag{29}$$

또 식 (27)과 식 (28)로부터 식 (30)을 얻을 수 있다.

$$\frac{R_s}{R_p} = - \frac{\Delta \epsilon_3}{\Delta \epsilon_1} \cdot \frac{15k^2 T^2}{\mu^2} \cdot \left(\frac{E}{F}\right)^2 \tag{30}$$

식 (11)과 식 (12)로부터

$$\frac{\Delta \epsilon_3}{\Delta \epsilon_1} = - \frac{\mu_e^2}{15k^2 T^2} \cdot \left(\frac{F}{E}\right)^2 \tag{31}$$

이 성립하므로 식 (30)은 식 (32)로 된다.

$$\frac{R_s}{R_p} = \frac{\mu_e^2}{\mu^2} \tag{32}$$

또 식 (21), 식 (22) 및 식 (29)의 관계에 의하여 식 (33)이 얻어진다.

$$\frac{\mu_e^2}{\mu^2} = N_s R_p \tag{33}$$

따라서 식 (32) 및 식 (33)에 의해 식 (34)를 얻을 수 있다.

$$R_s = N_s R_p^2 \tag{34}$$

이 식은 종래의 Kirk-wood 이론[10]에서 알 수 없었던 R_p 와 R_s 의 관계를 명확하게 해주는 식으로서 매우 중요한 의미를 가진다. 이 식은 Fröhlich의 거시적 cavity 모델에 의해서도 증명이 가능하다. 그림 10의 점선은 식(34)에 의해 계산한 R_s 의 결과이며, N_s 는 각 공중합체에 대하여 평균값을 취

한 것이다. 그림에서 알 수 있는바와 같이 직접 계산한 값(실선)과 잘 일치한다. 따라서 식 (34)가 무정형 고분자와 같은 등방성 매질에 대하여 유도된 것이므로 역으로 생각하면 VDCN계 공중합체가 무정형 고분자임을 입증해 준다고 할 수 있다.

5. 결 론

시아나화 비닐리덴계 공중합체인 VDCN/VAc, VDCN/VP_r, VDCN/St 및 VDCN/MMA에 대하여 선형 및 비선형 유전율을 측정하였다. 선형 및 비선형 유전완화현상이 거의 동일한 온도 영역에서 관측 되었으며 직류전도가 지배적인 저주파 영역을 제외한 실험결과는 식 $\epsilon_n = \Delta \epsilon_n / \{1 + (j\omega\tau_n)^{\beta_n}\}^n$ ($n=1,3$)과 잘 일치한다. 이 공중합체들에 관한 유전완화기구 해석으로서 선형 및 비선형 유전율과 쌍극자 능력에 대한 복합적 지식으로부터 쌍극자의 전기적, 열적 운동에 관한 정보를 얻을 수 있다. 이 해석에 의하면 이 공중합체들의 유전완화 강도의 온도 변화는 쌍극자간의 상호작용과 관련이 있으며 비선형상관계수 R_s 는 분극상관계수 R_p 의 제곱에 비례한다.

이 논문은 2000학년도 부경대 기성회 학술 연구조성비에 의하여 연구되었습

참 고 문 헌

- [1] J. Herweg, "Die electricen Dipole in flussign Dielectrics", A. phys., 3, pp. 36-47, 1920.
- [2] A. Piekara, "über den Kopelungszustand von Molekülen in Flüssigkeiten", Acta. Phys., Vol. 6, pp. 130-143, 1937
- [3] J. Malecki, "The relaxation of the nonlinear dielectric effect", J. Molecular Structure, 436-437, pp. 595-604, 1997.
- [4] T. Furukawa et al, "Nonlinear Dielectric Relaxations in a Vinylidene Cyanide/Vinyl Acetate Copolymer", Jpn. J. Appl Phys., Vol. 27, No. 2, pp. 30-34, 1988.
- [5] Y. Kimura and R. Hayakawa, "Nonlinear Dielectric Relaxation Spectra Calculated with a Fee Rotation Model of the Dipole Moment", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 3387-3391, 1992.
- [6] S. Ikeda et al, "Second - Order Dielectric Constant of a Copolymer Fluoride and Trifluoroethylene(52:48 Mole Ratio)", Polym. J. Vol. 19, No. 6, pp. 681-686, 1987.
- [7] H.Orihara et al, "Nonlinear Dielectric Spectroscopy of the Goldstone Mode in Ferroelectric Liquid Crystal", J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 64, No. 3, pp. 976-980, 1995.
- [8] O. Nakada, "Theory of Nonlinear Responses", J. Phys. Soc. Jpn., Vol 15, pp. 2280-2288, 1960.
- [9] 노일수, 황중연, 강대하, 이덕출, "무정형 고분자재료의 비선형 유전특성", 대한전기학회 99'하계 학술대회 논문

집(D), pp. 1563-1565, 1999.

[10] August. chelkowski, Dielectric Physics, Elsevier Scientific Publishing Company, pp. 217-223, 1980

[11] 이덕출, 강대하, "VDCN/VPr 공중합체의 비선형 유전 특성", 대한전기학회 논문지, 39권, 1호, pp.57-67, 1990.

저 자 소 개



강대하 (姜大夏)

1948년12월17일 생. 1975년 부산대학교 전기공학과 졸업. 1980년 부산대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1990년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1975~1980 한국전력 부산전력 관리처1980~현재 부경대학교 전기제어계측 공

학부 교수 1987~1988 일본 이화학연구소 초청 연구원.

Tel : 051)620-1432.

Fax : 051) 620-1425.

e-mail : daeha@pine.pknu.ac.kr



박상호 (朴相浩)

1967년 1월 26일 생. 1991년 원광대학교 전기공학과 졸업 1997년 전북대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 2001년 부경대학교 대학원 전기공학과 박사과정. 2000년~현재 울산기능대학 전기과 전임강사.

Tel : 052)290-1561

Fax : 052)292-1505

e-mail : peter0106@upc.ac.kr