

Synthesis of ferroelectric polymer : Poly(VDF-co-TrFE)

이상구^{1,2}, 하중욱¹, 박인준¹, 이수복¹, 이종대²

¹한국화학연구원 계면재료공정연구팀; ²충북대학교 화학공학과

Synthesis of ferroelectric polymer : Poly(VDF-co-TrFE)

Sang Goo Lee^{1,2}, Jong Wook Ha¹, In Jun Park¹, Soo-Bok Lee¹, Jong Dae Lee²

¹Interface Mat. & Process Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology,
TaeJön, 305-600, Korea

²Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
CheongJu, 361-763, Korea

ABSTRACT

PVDF copolymers with trifluoroethylene have attracted a great deal of attention because of their relatively high dielectric constant and piezoelectric response compared with those of other known polymer. In this study, we report synthesis of copolymer and result of analytical tools such as Gel Permeation Chromatography (GPC), H-Nuclear Magnetic Resonance(H-NMR), Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR), Difference Scanning Calorimeter(DSC), Thermal Gravimetric Analysis(TGA)

1. 서론

외부자극(전계, 압력, 온도)에 반응을 나타내는 강유전체는 Transducer, actuator, sensor, non-volatile memory device와 같은 분야에서 응용할 수 있다. Piezoceramics 와 magnetostrictives와 같이 세라믹을 기초로 한, 기존의 강유전체는 높은 dielectric constants 와 빠른 전기반응(low hysteresis)에도 불구하고 낮은 strain response(< 0.5%)를 가지는 문제점을 안고 있다.¹ 최근, 기존 강유전 물질의 단점을 보완하고, Flexibility, lightweight, low cost, good stability(under stress), 쉬운 공정성 및 디자인의 편리성 등의 장점을 가지고 있는 강유전 고분자에 큰 관심을 가지고 많은 연구가 이루어지고 있다. 강유전성을 가지고 있는 고분자 중에서 Poly(Vinylidene Fluoride)와 PVDF Copolymer에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며,²⁻⁴ 특히, PVDF Copolymer 인 Poly(VDF-co-TrFE)는 높은 Piezoelectricity와 Pyroelectricity를 가지고 있어 Ferroelectric polymer system에 적용하려는 많은 연구가 진행되고 있다. Poly(VDF-co-TrFE)의 흥미로운 성질은 고분자 구조의 기본 단위인 CF₂에서의 강한 쌍극자와 Crystalline phase (β , γ)에서의 방향성으로 부터 생겨난다.⁵ 본 연구에서는 이런 흥미로운 성질들을 가지고 있는 강유전 고분자 Poly(VDF-co-TrFE)를 Radical Polymerization을 통해 합성했고, 이들의 물성을 여러 가지 분석Tool를 사용 측정, 연구하였다.

2. 실험

Materials. VDF(Vinylidene fluoride, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$)와 DTBP(Ditert butyl peroxide, $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$)는 Sigma-Aldrich, TrFE(Trifluoro ethylene, $\text{CHF}=\text{CF}_2$)는 Halocarbon을 통해 각각 구입했다.

Poly(VDF-co-TrFE) 합성. DTBP를 개시제로 사용, 128°C에서 Polymerization(Radical) 통해 합성 했으며, 전환율 20%에서 반응을 종료했다. VDF와 TrFE의 Monomer mole%는 #1(75:25), #2(85:15), #3(95:05)로 달리하였다.

Analysis. Polymer의 물성 및 합성 비를 알기위해 다음과 같은 분석 Tools를 사용했다. Gel Permeation Chromatography(Solvent: THF, 0.5wt%, Model: Waters 2690), H-Nuclear Magnetic Resonance(Solvent: D-Acetone, Model: Bruker DRX-300 FT-NMR Spectroscopy), Fourier Transform Infrared Spectroscopy(400~4000 cm^{-1} , Model: Bio-Rad Digilabs FTS-165 FT-IR Spectrometer), Difference Scanning Calorimeter(-100~200°C, 10°C/min, Model: TA Instruments DSC 2910), Thermal Gravimetric Analysis(RT~800°C, 10°C/min, Model: TA Instruments DMA 2980)

3. 결과 및 고찰

GPC. #1(75:25)-Mw 80000, #2(85:25)-Mw 85000, #3(95:05)-Mw 57000정도의 평균 분자량이 측정되었다.

H-NMR. 2.8~3.2 ppm($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$)과 5.3~5.7 ppm($-\text{CHF}-\text{CF}_2-$)에서 chemical shift되기 때문에(Figure 1), Polymer에서의 실제 VDF와 TrFE의 mole%를 구하였고, Table 1로 정리 하였다.

Table 1. Comparison of monomer mole% with polymer mole %

| NO. | Monomer(VDF/TrFE) | Polymer(VDF/TrFE) |
|-----|-------------------|-------------------|
| #1 | 75/25 | 76.5/23.5 |
| #2 | 85/15 | 83/17 |
| #3 | 95/05 | 93.3/6.7 |

FT-IR. Figure 2에서 나타나듯이 1343 cm^{-1} (Symmetric Stretching C-C), 847 cm^{-1} (Rocking vibration CF_2) 의 흡수율이 VDF의 mole%가 증가 할수록 감소되고, 885 cm^{-1} (Rocking vibration CF_2)의 흡수율은 증가되었다.

DSC. 분석 결과 모두 T_{curie} 가 확인 되었고, #1, #2를 통해 VDF mole%가 증가 할 수록 T_m 은 낮아지고, T_{curie} 은 높아짐을 알 수있었다. 반면 #3에서 T_m 이 높아진것은 VDF mole%가 85%이상에서는 PVDF의 β phase로 되어가기 때문에 나타나는 물성변화임을 알 수 있다.⁶ (Figure 3)

TGA. 분석을 통해 합성된 polymer는 450 ~ 500°C에서 분해가 이루어짐을 알 수 있었다.(Figure 4)

4. 결론

DTBP 개시제를 사용한 Radical Polymerization을 통해 Ferroelectric Polymer 인 Poly(VDF-co-TrFE)를 합성했고, 분석 Tool를 통해 물성 및 합성 비, T_{curie} 를 알 수 있었다.

5. 참고 문헌

- (1) Cross, L. E. Ceram. Trans. **1996**, 68, 15.
- (2) Kawai, H. Jpn. J. Appl. Phys. **1969**, 8, 875.
- (3) Lovinger, A. J.; Furukawa, T.; Broadhurst, M. G. Macromolecules **1982**, 19, 109
- (4) Malwa, H. S. J. Macromol. Sci. Rev.-Macromol. Chem. Phys. **1991**, C31 (4), 341
- (5) Lovinger, A. J. Development in crystalline polymer, Applied Science: London, **1982**, P 52
- (6) R. Gregorio, Jr. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. **1998**, 36, P 403-404

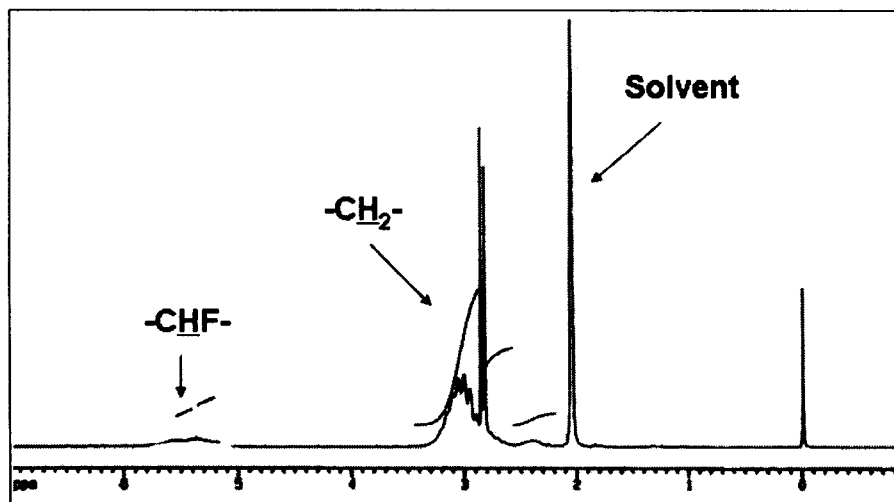


Figure 1. ^1H -NMR spectrum of #1(75:25)

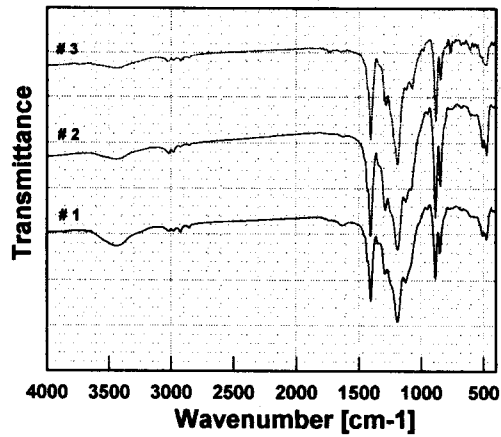


Figure 2. FT-IR of Synthesized Poly(VDF-co-TrFE); #1, #2, #3

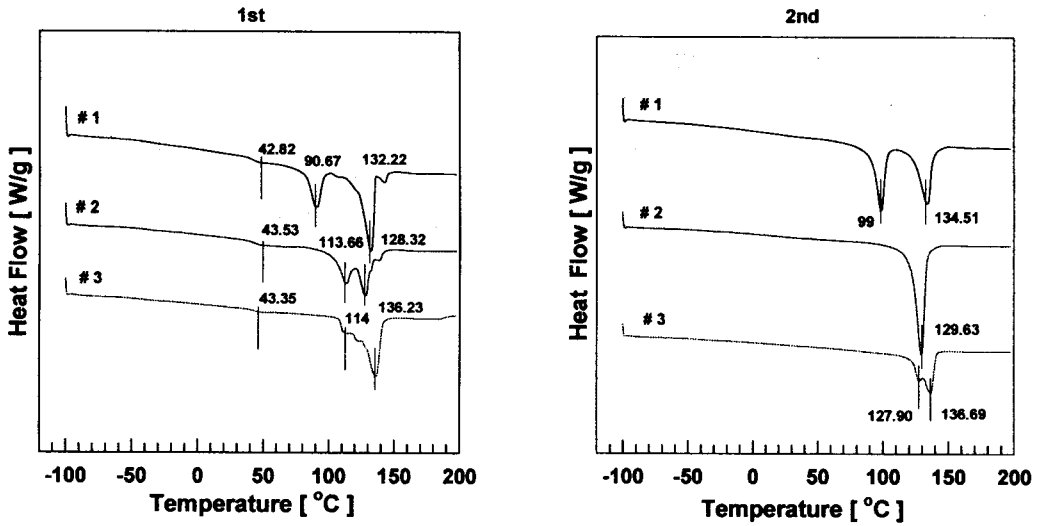


Figure 3. DSC(1st, 2nd) of Synthesized Poly(VDF-co-TrFE); #1, #2, #3

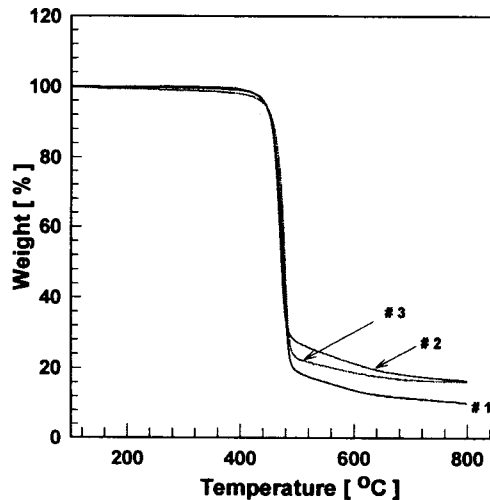


Figure 4. TGA of Synthesized Poly(VDF-co-TrFE); #1, #2, #3