

불소계 강유전 비닐리덴 프롤오라이드-트리플루오르 에틸렌 공중합체의 제조 및 상전이 거동에 관한 연구

이상구*** · 하중욱* · 박인준* · 이수복* · 이종대**

*한국화학연구원 계면재료공정연구팀, **충북대학교 화학공학과

Synthesis and Phase Transition behavior of Fluorinated Ferroelectric Poly(VDF/TrFE)

Sang Goo Lee*** · Jong-Wook Ha* · In Jun Park* · Soo-Bok Lee* · Jong Dae Lee**

*Interface Materials and Process Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Daejeon, 305-600, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju, 631-763, Korea

Abstract: We will report on ferroelectric copolymer composed of vinylidene fluoride (VDF) and trifluoroethylene (TrFE). Copolymerization was performed by combination of technologies, such as monomer supplier system, suspension process and control technique. We obtained successively copolymer with whole composition (VDF 35~91.5 mol %) and a similar molecular weight (about 200,000). Main microstructure with pentad unit (20202, 20201, 20200, 20212, etc) were observed in copolymer. Copolymer gradually alters molecular conformation from paraelectric phase (trans-gauche) to ferroelectric phase (planar zigzag all trans), and Curie temperature of ferroelectric phase transition shifts to higher temperature with increase of VDF content.

1. 서 론

압전성 (Piezoelectricity) · 초전성 (Pyroelectricity) 및 전기장에 의한 자발분극 (Spontaneous polarization) 역전 현상은 강유전체의 특성으로 트랜스듀서, 센서, 광 작동 장치, 메모리 소자 등 다양한 응용분야에서 중요하게 적용되고 있다[1]. 기존의 세라믹을 기반으로 하는 강유전 재료는 높은 유전상수 및 반응의 신속성을 가지고 있음에도 불구하고, 낮은 응력을 지니고 있다는 단점을 가지고 있다[2]. 최근, 유연성, 경량화, 다양한 형태로의 성형 등의 장점을 가지고 있고, 기존 재료의 단점을 보완 할 수 있는 강유전고분자는 큰 관심을 불러일으키고 있다[2]. 특히, PVDF 및 TrFE를 도입한 Poly(VDF/TrFE)는 다른 고분자에 비해 상당히 높은 압전성 및 유전상수로 인해 활발한 연구가 진행 중에 있다[3,4].

본 연구에서는 전 영역의 VDF mol %를 갖는 Poly(VDF/TrFE)를 합성하고, 그들의 미세구조 및 상전이 거동을 관찰하려고 한다.

2. 실 험

재료. 공중합 반응의 주요 시약인 VDF ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$, VDF 99+ %)와 TrFE($\text{CHF}=\text{CF}_2$, TrFE 97.0 %)는 알드리치 (aldrich)와 할로카본 (Halocarbon)으로부터 각각 구입했다. 개시제

di-tertiary-butyl peroxide ((CH₃)₃COOC(CH₃)₃, DTBP 98 %)는 알드리치에서 구입했다. 에탄올은 99.5 %의 고 순도를 사용했으며, 증류수는 Milli-Q system(Millipore)으로 정제 되었다.

제조. 다양한 VDF mol%를 가지는 고분자는 현탁중합 (Suspension polymerization)을 통해 제조되었다. 중합 예로, VDF/TrFE=75/15 mol %는 질소분위기의 100 mL 반응기에 개시제 di-tertiary-butyl peroxide 0.1 g과 증류수 50 g을 넣고, 액체질소로 냉각 시킨 다음, 2원 공급 시스템을 적용해 VDF 10.6 g, TrFE 4.4 g을 주입했다. 혼합물은 반응온도 128 °C, 교반속도 200 rpm에서 공중합 되었다. 초기 2시간 후, 반응온도는 128 °C로 유지되었고, 최고 압 52 kgf/cm²에 도달되었다. 이 압력은 3시간 동안 유지된 후, n+1 (kgf/cm²)/hr (n= hrs)로 감소되었다. 감압 후 4시간 동안 지속한 다음, 전환율 20 %에서 반응은 종료되었다. 합성된 고분자는 증류수와 에탄올을 사용해서 여러 번 세척 되었고, 감압장치를 통해 건조 되었다.

분석. 합성된 고분자의 혼합비는 ¹H liquid-state NMR (Bruker DPX-300) 에 의해 결정되었고, 샘플은 중수소로 치환된 아세토니트릴 (acetonitrile-d₃)에 5 wt,%로 용해되었다. 고분자의 미세구조는 ¹⁹F liquid-state NMR (Bruker DPX-300)에 의해 관찰되었고, 샘플은 중수소로 치환된 아세톤 (acetone-d₆)에 10 wt.%로 용해되었다. 평균 분자량은 이동상 테트라하이드로푸란 (tetrahydrofuran)을 사용하는 waters 2690을 통해 확인되었다. 고분자의 열적 거동은 differential scanning calorimeter (TA Instruments DSC 2910)로 관찰되었고, 샘플은 200 °C에서 0 °C로 냉각시킨 후, 10 °C/min로 승온 되었다. 고분자의 배향성은 FT-IR (Bio-Digilabs FTS-165)로 관찰 되었다.

3. 결과 및 토론

합성. 이 반응을 통해, 상당히 높은 순도 (>98%) 및 평균분자량 150,000~270,000 갖는 고분자를 얻었다. ¹H liquid-state NMR spectrum에서 2.4~3.6 ppm (-CH₂-)과 4.8~5.8 ppm (-CHF-)의 영역을 갖는 두 개의 큰 피크가 관찰 되었고, 그들의 피크 면적 및 수소원자 수에 의해서 VDF/TrFE 몰 비는 결정되었다. 폭 넓은 영역의 VDF mol %를 갖는 Poly(VDF/TrFE) (표 1)과 The Fineman and Ross method를 통해 단량체 반응비 (r_{VDF}=0.53, r_{TrFE}=0.56)를 얻었다. 이와 관련된 그림은 그림 2와 3으로 나타났다.

미세구조. ¹⁹F-NMR분석은 poly(VDF/TrFE)의 미세구조에 대한 정보를 제공한다. -CF₂-와 -CHF-는 -90~-130 ppm, -190~-220 ppm의 범위에서 나타나며, 이웃한 α, β-carbon group에 있는 F의 영향을 받게 된다. VDF의 Head-Tail 로 이루어진 구조 (20202)의 피크가 -91.8 ppm에서 나타난다. 또한 VDF-TrFE로 연결된 피크는 제미널 커플링 (²J)으로 인해 네 개로 갈라져서 나오고 있음을 확인 할 수 있다. 고분자의 미세구조는 표 2로 정리되었다.

배향성 변화. 그림 4는 다양한 VDF 몰 비를 갖는 poly(VDF/TrFE)의 배향성 변화를 보여 주고 있다. β phase (t_{m>4}, t_{m>3})의 배향성은 1288, 820 cm⁻¹에서 나타난다. 특히, 1288 cm⁻¹ 흡수 peak는 VDF 35.9 mol % 를 가지고 있는 (a)에서는 미약하게 나오지만, mol %가 증가함에 따라 뚜렷이 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 반면, α phase (tg⁺tg⁻)의 614 cm⁻¹ 피크는 감소하고 있다. 즉, VDF mol % 증가로 인해, 고분자 배향성이 α phase에서 β phase 로 전환되고 있는 것이다

상전이온도 거동. 그림 5는 다양한 VDF 몰 비를 함유하고 있는 고분자의 DSC curve를 나타낸다. 35.9 mol %를 함유한 (a)는 상전이의 흡열 피크가 나타나지 않지만, 54.6 mol %를 함유하고 있는 (b)의 경우 흡열 피크가 발견된다. VDF mol %가 증가함에 따라 상전이 온도가 상승하고 있음을 (c), (d)를 통해서 확인 할 수 있다.

즉, 상전이 흡열 피크는 VDF 35.9 mol %보다 높은 함량에서 나타나며, VDF mol %가 상전이 온도를 결정짓고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

전 영역의 물 비를 갖는 강유전 Poly(VDF/TrFE)를 현탁중합을 통해 성공적으로 얻었으며, 그 고분자들은 높은 순도 및 비슷한 평균 분자량을 가지고 있었다. ^{19}F liquid-state NMR, DSC, FT-IR 분석을 통해 합성된 고분자의 미세구조 및 상전이 거동을 관찰 할 수 있었다. 높은 VDF 함량을 가지고 있는 고분자는 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ (Head-Tail) 구조가 큰 부분을 차지하고 있음을 확인할 수 있었다. VDF mol %가 증가함에 따라 고분자의 배향성은 β phase ($t_{m>4}$, $t_{m>3}$)에서 α phase ($t_{g^+}t_{g^-}$)로 전환되고, 상전이 온도는 증가되었다. 위의 결과는 강유전 Poly(VDF/TrFE)의 기본 물성을 제공함으로써 응용분야에 큰 도움이 될 것이다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 차세대 비휘발성 메모리 개발사업 (과제번호: M10424040007-04L2404)의 지원을 받아 수행되었다.

참 고 문 헌

1. Cross, L. E. *Ceram. Trans.* **1996**, 68, 15.
2. Chung, T. C.; Petchsuk, A. *Macromolecules* **2002**, 35, 7678.
3. Takahashi, Y.; Furukawa, T. *Macromolecules* **2004**, 37, 2807.
4. Cheng, Z.Y.; Olson, D.; Xu, H.; Xia, F.; Hundal, J. S.; Zhang, Q. M. *Macromolecules* **2002**, 35, 664.

Table 1. Composition(mol%) of synthesized polymer

sample no.	composition(VDF/TrFE mol%)	
	monomer	polymer
A-1	30 /70	35.9 /64.1
A-2	52 /48	54.6 /45.4
A-3	75 /25	68 /32
A-4	85 /15	77.2 /22.8
A-5	87.5 /12.5	80.2 /19.8
A-6	90 /10	85.3 /14.7
A-7	92.5 /7.5	88 /12
A-8	95 /5	91.5 /8.5

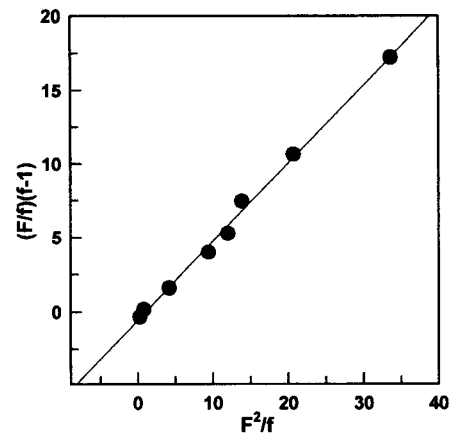


Fig. 2. Plot of $(F/f)(f-1)$ vs. F^2/f for VDF (r_1)-TrFE(r_2) copolymerization with least squares straight line.

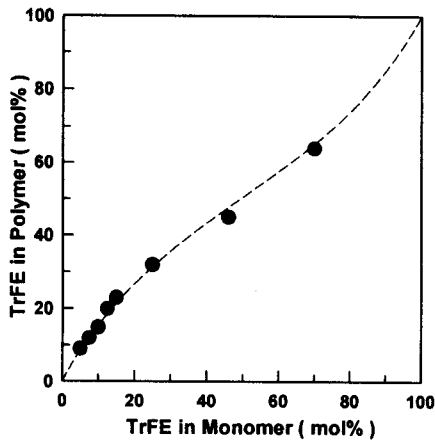


Fig. 3. Monomer-polymer composition diagram of VDF-TrFE system.

Table 2. ^{19}F -NMR chemical shift assignments (number of fluorine in chemical species/ $\text{CH}_2=0$, $\text{CHF}=1$, $\text{CF}_2=2$), internal reference CFCl_3

sample	peak	α -carbon	β -carbon	chemical shift(ppm)	
Poly(VDF/TrFE)	CF_2	020	20 2 02	-91.87	
			20 2 01	-93.97	
			20 2 00	-95.64	
		021	20 2 12	-105.73, -107.26	
		022	20 2 21	-113.07	
			20 2 20	-114.20	
			10 2 20	-115.17	
			00 2 20	-116.50	
			121	21 2 12	-119.5
			221	02 2 10	-122.86, -130.41
CHF	012	20 1 22	-198.5		
	212	02 1 20	-207		

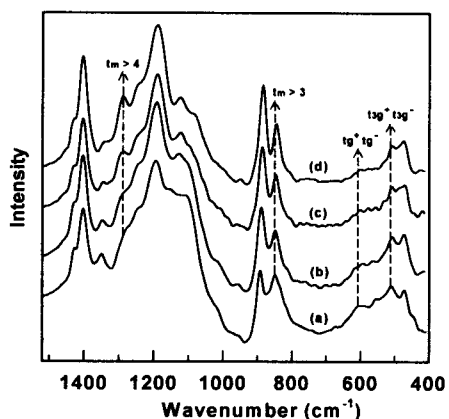


Fig. 4. FT-IR spectra of four poly(VDF/ TrFE) with (a) 35.9/64.1 (sample A-1), (b) 54.6/ 45.4 (sample A-2), (c) 68/32 (sample A-3) (d) 77.2/22.8 (sample A-4).

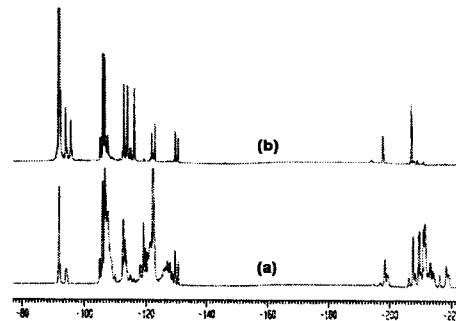


Fig. 4. ^{19}F -NMR chemical shift of (a) VDF /TrFE (35.9/64.1: sample A-1), (b) VDF/ TrFE (85.3/14.7: sample A-6).

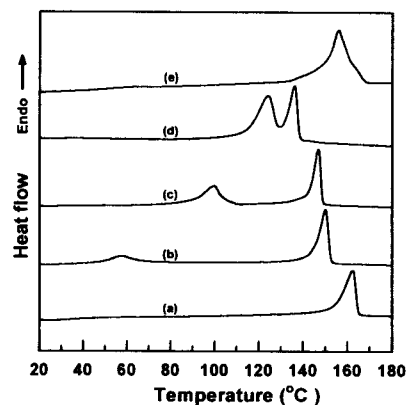


Fig. 5. DSC curve of five poly(VDF/TrFE) with (a) 35.9/64.1 (sample A-1), (b) 54.6/ 45.4 (sample A-2), (c) 68/32 (sample A-3) (d) 77.2/22.8 (sample A-4) and (e) PVDF.