

무정형 고분자 재료의 비선형 유전특성

노일수**, 황중연*, 강대하*, 이덕출**
* 부경대학교, ** 인하대학교

Nonlinear Dielectric Properties of Amorphous copolymers

Ilsoo Roh**, Jungyoun Hwang*, Daeha Kang*, Duckchool Lee**
* Pukyong National University, ** Inha University

Abstract - Linear and nonlinear complex permittivities have been measured for amorphous copolymers of vinylidene cyanide (VDCN) with vinyl acetate (VAc), vinyl propionate (VPr), vinyl benzoate (VBz), styrene (St) and methyl methacrylate (MMA). It is found that the third order permittivity ϵ_3 depends upon frequency according to a function $\Delta\epsilon_3/(1+i\omega\tau_3)^3$ while the linear permittivity obeys a Debye function $\Delta\epsilon_1/(1+i\omega\tau_1)$. Experimental results are well fitted by the above predicted functions except at low frequencies where dc conduction dominates. The τ_1 and τ_3 are nearly equal, and depend upon temperature according to a WLF form. The relaxation strength $\Delta\epsilon_1$ depends upon comonomers ranging from $130\epsilon_0(\text{VAc})$ to $20\epsilon_0(\text{MMA})$. The $\Delta\epsilon_3$ is negative and depends more strongly upon comonomers. Combined knowledge about linear and nonlinear permittivities predicts very large correlation factors which indicates strongly cooperative dipolar motions in those amorphous copolymers.

1. 서 론

유전 분극은 유전체내의 쌍극자가 자유로이 회전할 수 있는 경우에도 고전계에서 포화하는 경향이 있어 비선형 성을 나타낸다. 이러한 비선형 유전성에 관한 연구는 분자간 및 분자내에 있어서 쌍극자간의 상호작용과 유전체 구조에 관한 유익한 정보를 제공하므로 오래전부터 액체 유전체를 대상으로 진행되어 왔다[1,2]. 선형분야에서의 유전완화 스펙트럼은 여러 종류의 고체 물질에 대하여 폭넓게 진행되어 왔으며[3,4], 최근들어 이 방법은 비선형 분야로 확장되어 고분자 및 액정에 응용되기에 이르렀다. 비선형 완화 스펙트럼은 물질에 있어서 완화 모드에 미치는 인가전계의 고차적 효과를 탐구할 수 있으며, 이것은 각각의 완화 모드와 관련된 쌍극자 운동의 미시적 환경에 관한 자세한 정보를 제공한다. 이러한 비선형 유전특성은 고분자의 구조 및 동특성에 관한 정보를 얻기 위한 방법으로 실험적으로 연구 조사되어 왔다.[5~7]. 이와같은 비선형 유전특성에 대한 실험 결과는 지금까지 Nakada[8]에 의해 제안된 현상론적 반응 이론을 이용하여 분석되어 왔다. 이 이론에 의하면 완화계의 다중시점의 자극(예:인가전계)과 비선형 후효과 함수의 상승 적분의 합으로 표현할 수 있다. 이 현상론적 이론에서는 고차 후효과 함수 형태의 가정을 위한 확실한 근거가 없다는 결점을 안고 있으나 Kimura[9] 등에 의해 유도된 자유쌍극자 모델의 비선형 완화스펙트럼과 그 윤곽이 거의 일치함이 발견되었다. 이 두 경우의 근사성은 비선형 완화스펙트럼의 지배적인 항이, Debye 완화스펙트럼을 비선형의 경우로 확장한 식으

로 근사화할 수 있다는 사실에 있다. 본 연구에서는 강 유전적 특성을 나타내는 VDCN/VAc 공중합체를 위시한 VDCN계 무정형 고분자의 비선형 유전 특성에 관한 실험 결과를 현상론적 이론에 적용하여 분석 고찰하고자 한다.

2. 비선형 유전완화스펙트럼

배향분극 $P(t)$ 는 인가전계 E 에 관한 전개식으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$P(t) = P_0 + P_1(t) + P_2(t) + P_3(t) + \dots \quad (1)$$

여기서 $P_n(t)$ 는 E^n 에 비례하는 요소이다. P_0 는 전계 0에서 나타나는 잔류(혹은 자발)분극이다. P_0 가 존재하는 계에서는 우수차의 비선형 계수가 나타나, 극성이 없는 계에서는 우수차의 항이 나타나지 않는다. 인가전계 E 가,

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (2)$$

로 주어질 때 자유쌍극자 모델[9]의 $P_1(t)$ 및 $P_3(t)$ 는 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$P_1(t) = R_e[P_{11}^*(\omega) \cdot e^{j\omega t}] \quad (3)$$

$$P_3(t) = R_e[P_{31}^*(\omega) \cdot e^{j\omega t} + P_{33}^*(\omega) \cdot e^{3j\omega t}] \quad (4)$$

여기서 $P_{11}^*(\omega)$, $P_{31}^*(\omega)$ 및 $P_{33}^*(\omega)$ 는,

$$P_{11}^*(\omega) = \frac{\Delta\epsilon_1 E_0}{1 + j\omega\tau_1} \quad (5)$$

$$P_{31}^*(\omega) = \frac{\frac{3}{4} \Delta\epsilon_3 (1 + j\frac{1}{9} \omega\tau_1) E_0^3}{(1 + j\omega\tau_1)^2 (1 - j\omega\tau_1) (1 + j\frac{2}{3} \omega\tau_1)} \quad (6)$$

$$P_{33}^*(\omega) = \frac{\frac{1}{4} \Delta\epsilon_3 E_0^3}{(1 + j\omega\tau_1) (1 - \beta\omega\tau_1) (1 + j\frac{2}{3} \omega\tau_1)} \quad (7)$$

으로 주어진다. 그림1은 $P_{11}^*(\omega)$ 및 $P_{31}^*(\omega)$ 의 주파수 스펙트럼을 나타내며, 그림2(a)는 $P_{33}^*(\omega)$ 의 주파수 스펙트럼을 나타낸다. $P_{31}^*(\omega)$ 및 $P_{33}^*(\omega)$ 의 plot에서 알수 있는 바와 같이 실수부에 있어서, 저주파 부분이 -값으로서 거의 같은 윤곽을 나타내며 고주파 부분은 $P_{31}^*(\omega)$ 의 경우는 0이며, $P_{33}^*(\omega)$ 의 경우는 +의 peak를 나타낸다. 또한 허수부에 있어서는 $P_{31}^*(\omega)$ 과 $P_{33}^*(\omega)$ 의 경우가 같은 윤곽을 나타내고 있다. 따라서 $P_{31}^*(\omega)$ 과 $P_{33}^*(\omega)$ 의 합성인 $P_3^*(\omega)$ 의 주파수 스펙트럼은 $P_{33}^*(\omega)$ 의 4배와 같은 윤곽으로 볼 수 있다.

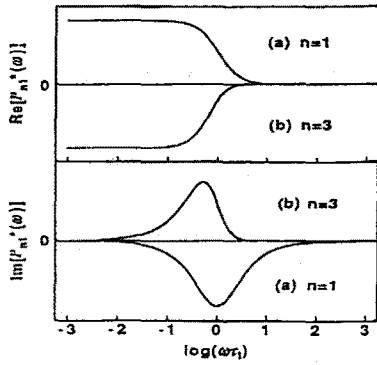


Fig.1. The linear and nonlinear polarization spectra for the free rotation model.

- (a) The linear polarization term $P_{11}^*(\omega)$
 (b) The nonlinear polarization term $P_{31}^*(\omega)$

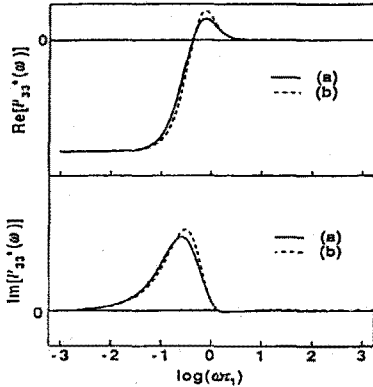


Fig.2 The nonlinear polarization spectrum $P_{33}^*(\omega)$

- (a) $P_{33}^*(\omega)$ obtained from the free rotation model
 (b) $P_{33}^*(\omega)$ obtained from the phenomenological theory

한편 Nakada[8]의 현상론에 의해 유도된 $P_{31}^*(\omega)$ 및 $P_{33}^*(\omega)$ 는,

$$P_{31}^*(\omega) = \frac{\frac{3}{4} \Delta \epsilon_3 E_0^3}{(1 + j\omega\tau_3)^2(1 - j\omega\tau_3)} \quad (8)$$

$$P_{33}^*(\omega) = \frac{\frac{1}{4} \Delta \epsilon_3 E_0^3}{(1 + j\omega\tau_3)^3} \quad (9)$$

로 나타낸다. 이 경우에 있어서도 $P_3^*(\omega)$ 의 윤곽이 $P_{33}^*(\omega)$ 와 거의 같으며 다음식으로 쓸 수 있다.

$$P_3^*(\omega) \approx 4P_{33}^*(\omega) = \frac{\Delta \epsilon_3 E_0^3}{(1 + j\omega\tau_3)^3} \quad (10)$$

그림2(b)는 현상론에 의한 $P_{33}^*(\omega)$ 의 주파수 스펙트럼을 나타내며, 자유 쌍극자 모델의 경우와 윤곽이 거의 같음을 알 수 있다. 따라서 현상론에 의한 유전완화 스펙트

럼의 식은 매우 유력한 근사식으로서의 타당성을 갖고 있으며, 그 일반형은 Debye형을 비선형의 경우로 확장한 다음식으로 쓸 수 있다.

$$P_n^*(\omega) = \frac{\Delta \epsilon_n E_0^n}{(1 + j\omega\tau_n)^n} \quad (11)$$

본 연구에서는 Havriliak-Negami 형의 실험식을 비선형의 경우로 확장한 식(12)를 사용하여 실제의 측정데이터에 curve fitting을 행함으로써 유전완화 강도 $\Delta \epsilon_1$ 및 $\Delta \epsilon_3$ 와 완화시간 τ_1 및 τ_3 를 얻을 수 있었다.

$$P_n^*(\omega) = \frac{\Delta \epsilon_n E_0^n}{\{1 + (j\omega\tau_n)^\beta\}^n} = \epsilon_n^* E_0^n, \quad (n=1,3) \quad (12)$$

3. 실험결과

시료로서 무정형 고분자인 시안화 비닐리덴계 공중합체 5종류를 사용하였다. 비선형 복소 유전율 $\epsilon_n^* = \epsilon_n + j\epsilon_n''$ 는 정현파 전계를 인가했을 때 발생하는 전기 변위의 고조파 성분으로부터 측정하였다.

대표적 측정예로서 그림3은 VDCN/VAc 공중합체에 대하여 195 °C에서 측정한 선형 유전율 ϵ_1 과 비선형 유전율 ϵ_3 의 주파수 스펙트럼을 나타낸다.

그림의 실선은 식(12)에 의해 curve fitting을 행한 것으로서 직류전도가 지배적인 저주파영역을 제외하고는 실제의 데이터와 잘 일치하고 있다. 동일한 실험을 온도 변화에 대하여 행하였으며, 각 공중합체의 유전완화강도 $\Delta \epsilon_1$, $\Delta \epsilon_3$ 및 완화시간 τ_1 , τ_3 를 구한 결과 그림4와 같이 나타났다. τ_1 과 τ_3 는 거의 같은 값으로 나타났으며, $\Delta \epsilon_1$ 은 VAc, VPr, VBz, St, MMA 순으로 작아지고 있다. $\Delta \epsilon_3$ 는 모두 - 값으로서 크기의 순서는 $\Delta \epsilon_1$ 의 경우와 같다. 이상의 결과에 대하여 등가 쌍극자 모델을 적용하면 재료에 대한 정보를 보다 자세하게 얻을 수 있다.

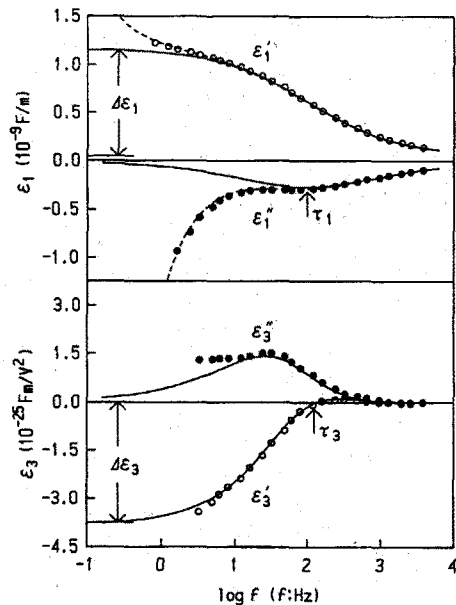


Fig. 3 Frequency spectra of ϵ_1 and ϵ_3 for VDCN/VAc copolymer at 195 °C

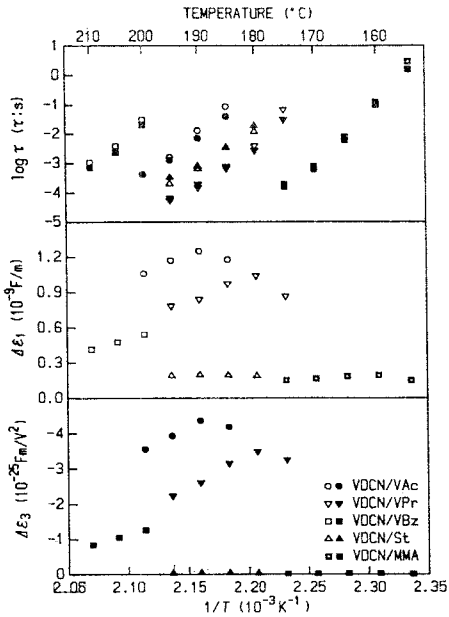


Fig. 4 Plots of τ and $\Delta\epsilon$ of linear (open marks) and nonlinear (filled marks) permittivities against reciprocal absolute temperature for VDCN copolymers

4. 결론

본 연구에서는 부정형 고분자이면서 강유전적 특성을 지닌 시안화 비닐리덴계 공중합체에 대한 선형 및 비선형 복소유전율을 측정하여 그 유전특성을 분석하였다. 그 결과로서 비선형 유전율 ϵ_3^* 은 $\Delta\epsilon_3/(1+(j\omega\tau_3)^{\beta})^3$ 항이 지배적인 주파수 의존성을 가지며, 선형 유전율 ϵ_1 은 $\Delta\epsilon_1/(1+(j\omega\tau_1)^{\beta})$ 에 따르는 주파수 의존성을 가진다. 이 식들은 직류전도의 영향이 현저히 나타나는 저주파 영역을 제외하고는 실험결과와 잘 일치하였다. 유전완화강도 $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 는 유리전이온도 근방에서 peak를 나타낸다. $\Delta\epsilon_1$ 및 $\Delta\epsilon_3$ 의 크기는 $VDCN/VAc > VDCN/VPr > VDCN/VBz > VDCN/St > VDCN/MMA$ 의 순이었으며, $\Delta\epsilon_3$ 의 부호는 부(-)로 나타났다. 이 공중합체들의 선형 및 비선형 유전율과 쌍극자능률에 관한 복합적 지식으로부터 쌍극자의 열적, 전기적 운동에 관한 자료를 얻을 수 있었다.

(참 고 문 헌)

- [1] A. Piekara, "Über den Kopelungszustand von Molekülen in Flüssigkeiten", Acta. Phys. Pol., 6, pp. 130~143, 1937
- [2] A. D. Buckingham, "Theory of the Dielectric Constant at High Field Strengths", J. Chem. Phys. Vol. 25, No.3, pp. 428~434, 1956
- [3] H. Frölich: Theory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford, 1958
- [4] A. R. Blythe: Electrical Properties of Polymers, Cambridge University Press, Cambridge, 1979
- [5] A. T. Findikoglu et al, "Pulse shaping using nonlinear dielectric Sr TiO₃", Appl. Phys. Lett., Vol.74, No.12, pp. 1770~1772, 5, 1999
- [6] A. K. Tagantsev and A. E. Glazounov, "Does

freezing in Pb Mg_{1/3} Nb_{2/3} O₃ relaxor manifest itself in nonlinear dielectric susceptibility?", Appl. Phys. Lett., Vol.74, No.13, pp. 1910~1912, 5, 1999

- [7] T. Furukawa et al, "Measurements of Nonlinear Dielectricity in Ferroelectric Polymers", J.J. Appl. Phys., Vol.26, No.7, pp. 1039~1045, July, 1987
- [8] O. Nakada, "Theory of Non-linear Responses", J. Phys. Soc. Jpn., 15, pp. 2280~2288, December, 1960
- [9] Yasuyuki Kimura and Reinosuke Hayakawa, "Nonlinear Dielectric Relaxation Spectra Calculated with a Free Rotation Model of the Dipole Moment", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 pp. 3387~3391, 1992