

하이브리드 습식 공정을 통한 PVDF 섬유 제조 및 특성에 관한 연구

정건* · 김성수*[†]

Characterization of the PVDF Fibers Fabricated by Hybrid Wet Spinning

Kun Jeong*, Seong-Su Kim*[†]

ABSTRACT: Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a representative polymer with the piezoelectric property has been studied since the 1960s. Crystalline structure of poly(vinylidene fluoride) polymer is composed of five different crystal structure of the polymer as a semi-crystalline. Among the various crystal structures, β -type crystal exhibits a piezoelectricity because the permanent dipoles are aligned in one direction. Generally β -form crystal structure can be obtained through the transformation of the α -form crystal structure by the stretching and it can increase the amount through the after treatment as poling process after stretching. β -form crystal structure the PVDF fibers produced by wet spinning is formed through a diffusion mechanism of a polar solvent in the coagulation bath. However, it has a disadvantage that the diffusion path of the solvent remains as pores in the fiber because the fiber solidification occurs simultaneously with the diffusion of the polar solvent. These pores play a role in reducing effect of poling process owing to effect of disturbances acting on the polarization by the electric field. In this work, the drying method using the microwave was introduced to remove more effectively the residual solvent and the pore within PVDF fibers produced through wet-spinning process and piezoelectric PVDF fibers was produced by transformation of the remaining α form crystal structure into β -crystal structure through the stretching process.

초 록: Polyvinylidene fluoride (PVDF)는 압전성을 나타내는 대표적인 고분자로 1960년대부터 많은 연구가 진행되어 왔다. PVDF는 반결정의 고분자로써 5가지의 결정 구조(α , β , γ , δ , 그리고 ϵ 형)로 구성되어 있다. α 형과 δ 형 결정은 전기적으로 반응하지 않는 무극성 결정구조이나 β 형, γ 형 그리고 ϵ 형은 전기적으로 반응하는 극성 결정구조이다. 그 중에서도 β 형 결정구조는 트랜스 형 분자 쇄가 평행으로 충진된 형태로서 PVDF 단위체가 갖는 영구 쌍극자가 모두 한 방향으로 배열되어 있는 구조이기 때문에 자발 분극이 커지게 되고 압전성을 나타내게 된다. 일반적으로 β 형 결정구조는 연신을 통한 α 형 결정구조의 변환을 통하여 얻을 수 있고, 연신 후 후처리 공정을 통해 그 양을 증가시킬 수 있다. 습식방사로 제조된 PVDF 섬유는 응고욕에서 극성 용매의 확산 메커니즘에 의해 β 형 결정구조가 형성되는 장점을 가지고 있지만 극성 용매가 빠져나감과 동시에 섬유 고화가 진행되기 때문에 용매의 확산 경로가 섬유 내부 기공으로 남게 되는 단점을 가지고 있다. 이 기공은 폴링(Poling) 공정에서 전기장에 의한 분극을 방해하여 그 효과를 감소시키는 역할을 한다. 또한, PVDF 섬유가 압전 특성을 필요로 하는 응용분야에 사용되기 위해서는 섬유 가공 후에 전극이 반드시 부착되어야 하는데 섬유 형태로 제조된 PVDF에 전극을 형성하기는 매우 어렵다. 본 연구에서는 압전성을 갖는 PVDF 섬유를 습식 방사와 건식 방사의 혼합 공정으로 제조하여 기공 문제를 해결하였고, 전극이 섬유 내부에 삽입된 Core/Shell 형태의 PVDF 섬유를 제조하여 까다로운 전극 형성 문제를 해결하였다.

Key Words: 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride (PVDF)), 압전 섬유(Piezoelectric fiber), 베타 결정(Beta crystal), 분극처리(Poling), 압전 상수(Piezoelectric constant)

Received 12 August 2016, received in revised form 30 August 2016, accepted 30 August 2016

*Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Chonbuk National University

*[†]Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Chonbuk National University, Corresponding author (E-mail: sskim@jbnu.ac.kr)

1. 서 론

센서(Sensor)와 액츄에이터(Actuator)로 사용되는 압전 재료들은 최근들어 그 응용 분야가 점차 확대되고 있다[1]. 고분자 압전 재료인 Polyvinylidene fluoride(PVDF)는 높은 충격 저항과 가벼운 무게 그리고 유연성과 같은 장점을 가지고 있으며[2,3], 특별한 결정 구조로 인해 다른 고분자 압전 재료에 비해 상대적으로 큰 강유전성과 압전성을 가지고 있기 때문에 고분자 센서 재료로서 활발히 연구되고 있다[4,5]. 이러한 PVDF는 최소 5개의 결정구조(α -, β -, γ -, δ - 그리고 ϵ -)로 이루어진 반결정성 고분자로서 특히 β -결정영역의 경우 큰 자발 분극을 가지고 있기 때문에 압전 특성을 나타내는 중요한 영역이다[5-7]. β -결정을 유도하기 위한 방법으로 기계적인 연신공정 및 분극 처리 공정과 같은 다양한 후처리 공정을 적용할 수 있다. 여러 가지 후처리 공정 중 알맞은 온도에서의 기계적인 연신은 β -결정을 형성하기 위해 주로 사용된다[7]. 기계적인 연신 공정에서 α -결정은 네킹(Necking)이 시작되는 섬유형 결정 구조(Fibrillar structure)로 변형된다. 특히 더 많은 외력이 필요한 라멜라 (Lamellar) 결정의 경우는 변형에 의해 파괴 될 수 있으며, 연신 공정에 의해 라멜라 구조의 재배열이 유도된다[8]. 습식 방사는 용융 방사에 비해 제조가 까다롭지만 섬유의 제조 공정에서 PVDF 섬유의 결정 구조를 조정할 수 있는 장점을 가지고 있다. 극성 불소 원자는 응고욕의 용매 농도와 섬유 내부 용매의 농도차에 의해 물질 이동(Mass transfer)에 의해 영향을 받는다. 물질 이동에 의한 습식 방사의 고화 및 결정화 공정에서 극성 불소 원자는 한 방향으로 쉽게 정렬이 되어 β -결정을 형성한다[9]. 그러나 습식 방사에 의해 제조된 PVDF 섬유는 고화 및 결정화 과정에서 섬유 내부 용매가 빠져나감으로써 형성되는 길에 의해 기공이 많이 존재하게 된다. 이러한 기공은 압전 섬유의 제조 공정 중 분극처리(Poling) 공정을 방해하는 역할을 하여 압전 특성을 감소시키는 요인으로 작용한다. 또한 얇은 섬유 형태의 PVDF의 경우 좁은 면적을 가지기 때문에 전극을 형성하는 것이 어렵다는 단점이 있으며 이로 인해 분극 처리에 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 위에 열거된 단점들을 극복하고 장점을 극대화시키기 위해 기존 습식 방사를 개조하여 PVDF 섬유를 제조하였다. 기존의 습식방사 공정에 마이크로웨이브(Microwaver)를 이용한 건식 공정을 도입하여 섬유 내부의 잔류 용매 및 기공을 동시에 제거하는 방식을 이용하여 PVDF 섬유를 제조하였으며 섬유의 제조 공정 후 만능재료 시험기를 이용하여 연신 및 열고정 시킨 후 폴링 공정을 통해 압전 특성을 도입하였다.

2. 재료 및 실험

2.1 재료

본 실험에서는 분말 형태의 PVDF(Kynar 761, Arkema,

Table 1. Experimental condition of drying method

Sample	Drying time (s)	Drying method	Remarks
M30F	600	Microwave	30 seconds, 20 times
M60F	600	Microwave	60 seconds, 10 times
MF	550	Microwave	10 seconds, 10 times
OF	600	Vacuum oven	-

France)와 극성 용매인 N,N-dimethylacetamide(DMAc, SAMCHUN Chemical Co., Republic of Korea)를 사용하였다. 방사 용액은 3:7(PVDF:DMAc)의 무게비로 1시간 동안 혼합탈포기를 이용하여 혼합한 후 24시간 동안 50°C에서 안정화 시켰다.

2.2 Wet/dry hybrid spinning of PVDF fibers

PVDF 섬유는 습식 방사 공정에 마이크로웨이브(1100 W, 2.45 GHz)를 이용한 건식 공정을 도입하여 제조하였다. PVDF 방사 용액은 기압에 의해 방사 노즐을 통과하여 DMAc 수용액으로 구성된 응고욕으로 방사되어 고화 및 결정화 하였다. 응고욕에서 고화 및 결정화 된 섬유는 마이크로웨이브와 오븐을 사용하여 Table 1의 실험 조건의 조건을 적용하여 건조함으로써 잔류 용매 및 기공을 제거하였다. 잔류 용매의 제거 공정이 끝난 후 섬유는 만능 재료 시험기(INSTRON 5969, MA, USA)를 이용하여 80°C에서 연신 공정(Drawing)을 거친 후 90°C에서 열고정 공정(Heat setting)을 적용하여 수축을 방지하였다.

2.3 Characterizations of PVDF fibers

습식 방사 공정에 의해 제조된 섬유의 잔류 용매량을 확인하기 위해 응고욕을 지난 섬유의 잔류 용매량을 측정하기 위해 응고욕을 지난 섬유 표면의 응고욕 성분을 제거 한 뒤 물에 넣어 섬유의 잔류 용매를 물로 확산시킨 뒤 UV-Vis spectrophotometer(HP 8453, Hewlett Packard, Germany)를 이용하여 흡광도(Absorbance)를 측정하였으며, Polarized optical microscopy(POM)를 이용하여 섬유 밑에서 빛을 조사함으로써 투명성을 입증하였다. XRD(X'PERT POWDER, PANalytical, Netherlands)를 이용하여 10°에서 50° 사이의 Bragg angle(2θ)를 관찰하여 결정 구조를 확인하였고 FT-IR (Spectrum GX, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 섬유의 화학 결합을 확인하였다.

2.4 Poling & Piezoelectric constant

제조된 PVDF 섬유는 폴링 공정 후 형성되는 분극의 방향을 구별하기 위해 열압기(Hot press)를 이용하여 80°C에서 압착하였다. 압착 공정 후 Fig. 1과 같은 코로나 폴링 방법을 이용하여 섬유에 전기장을 가해주어 섬유의 분극을 유도하였다. 코로나 폴링에 사용된 장비는 Gold tip과 구리 판 그리고 전 열기(Hot plate)를 이용하여 제조하였고 전력

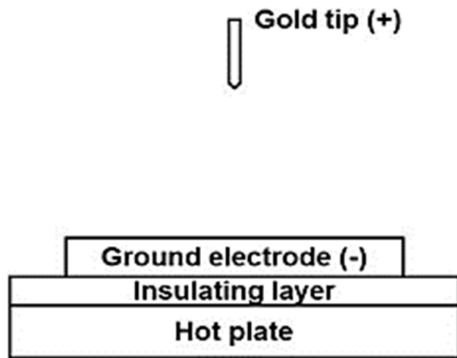


Fig. 1. Schematic image of the corona poling

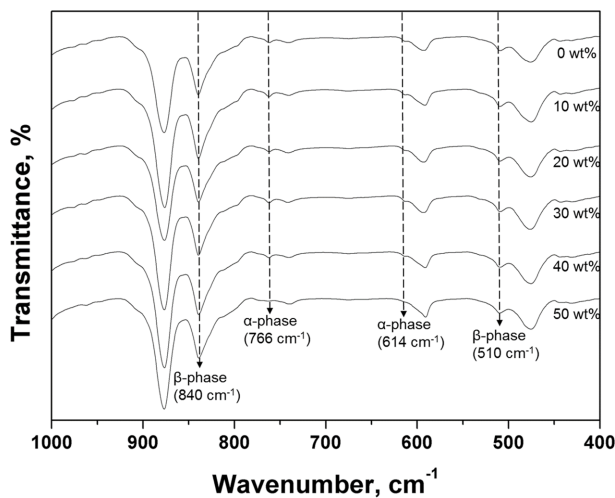


Fig. 2. FT-IR spectra of the PVDF fiber with respect to the concentration of coagulation bath

공급 장치(Power supply)를 이용하여 전압을 공급하여 폴링을 진행하였다(Fig. 2). 코로나 폴링은 10 kV의 전압을 공급하여 100°C에서 30분간 실시한 뒤 전압을 유지하면서 온도를 상온까지 냉각시키는 과정을 통해 실시하였다. 폴링 공정 후 PVDF 섬유의 압전 상수(d33)는 d33 meter(HY2730, SINOCERA, China)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Crystalline characteristics in the coagulation bath

Fig. 2는 응고욕의 농도에 따른 PVDF 섬유의 FT-IR spectra이다. PVDF 섬유는 응고욕의 농도 조건과는 무관하게 β-결정을 형성하였다. 이는 PVDF의 β-결정이 물질 이동 속도와는 무관하고 극성 용매와의 상호작용에 의해서 형성된다는 것을 의미한다. PVDF의 C-F 결합의 쌍극자는 극성 용매의 극성기(Polar group)에 의해 쉽게 회전된다. 따라서 섬유 내부의 극성 용매가 응고욕과의 용매 농도차에 의한 물질 이동에 의해 섬유 내부로부터 응고욕으로 빠져나갈

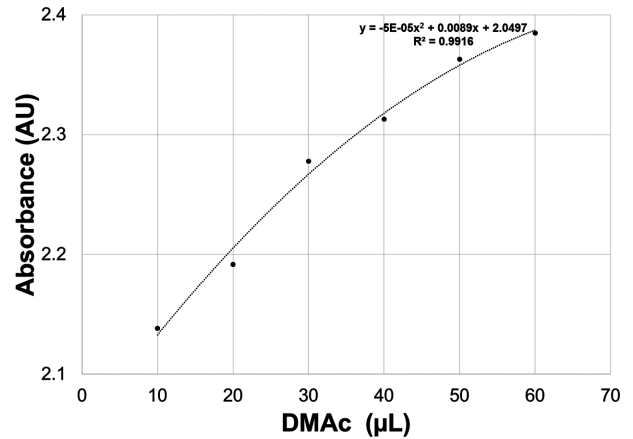


Fig. 3. Absorbance of the DMAc aqueous solution and the equation of absorbance with respect to the amount of added DMAc

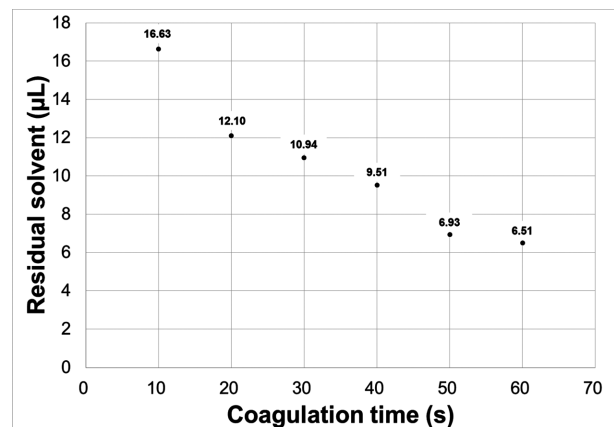


Fig. 4. Residual solvent contents with respect to coagulation time in the 30 wt% coagulation bath

때 용매가 빠져나가는 방향으로 일정하게 회전함으로써 β-결정을 형성하였다[10].

3.2 Residual solvent with respect to coagulation time in the coagulation bath

섬유의 잔류 용매를 측정하기 위해 DMAc 첨가량에 따른 DMAc 수용액의 흡광도를 측정하여 기준 그래프 및 관계식을 만들었다. Fig. 3은 실험을 통해 섬유의 잔류 용매량에 따른 흡광도를 측정한 결과이다. 이 후 얻어진 값을 관계식에 대입하여 응고 시간에 따른 섬유의 잔류 용매량을 계산하였다. Fig. 4는 섬유의 30 wt% DMAc 수용액에서 응고 시간에 따른 잔류 용매의 양을 나타낸다. 응고욕에 머무는 시간이 증가함에 따라 잔류 용매의 감소량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 시간이 지남에 따라 섬유 내부의 잔류 용매가 응고욕의 농도에 근접하여 물질 이동 속도가 감소하기 때문인 것으로 사료된다[11].

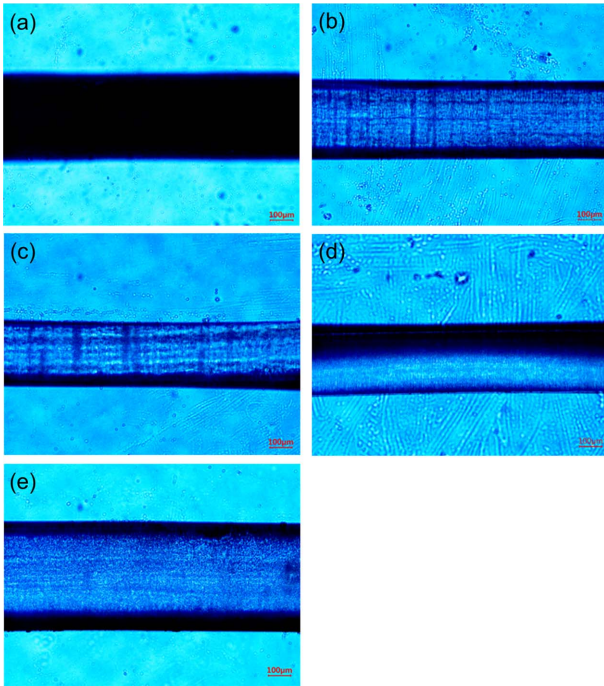


Fig. 5. POM images of the PVDF fibers: (a) wet spun PVDF fiber, (b) MIF, (c) M30F, (d) M60F, (e) OF

3.3 Transparency of PVDF fibers

PVDF 섬유 내부의 존재하는 기공의 유무는 섬유의 투명성을 이용하여 비교하였다. 섬유 내부에 기공이 존재할 때 섬유는 기공에 의한 빛의 난 반사에 의해 불투명하게 보이는 경향이 있으며, 기공의 부피분율이 증가할수록 불투명도 또한 증가하게 된다[12]. Fig. 5은 각각 다른 방식으로 잔류 용매를 제거한 섬유의 POM 이미지를 나타낸다. 빛을 PVDF 섬유아래에서 조사했을 때 투명한 섬유는 빛을 투과하지만 투명하지 않은 섬유는 빛을 투과하지 못해 검게 보이는 경향성을 보였다. 이를 통해 마이크로웨이브를 이용한 건조 방식과 오븐을 이용한 건조 방식이 섬유의 기공을 제거하였음을 확인하였다.

3.4 Crystalline characteristics by drying method

Fig. 6는 PVDF 분말과 30 wt% DMAc 수용액으로 구성된 응고욕에서 60초 동안 고화시킨 섬유의 XRD pattern이다. PVDF 분말과 달리 응고욕을 거친 PVDF 섬유는 β -결정을 형성함을 확인할 수 있다. 각각의 건조 방식에 의해 건조된 PVDF 섬유의 결정 구조는 Fig. 7와 Fig. 8에 나타났다. Fig. 7에서 MIF는 미 건조 섬유와 동일한 위치에서 β -결정 피크가 나타났다. 극성 용매의 확산을 통해 제조된 β -결정은 기계적 인장을 통해 α -결정으로부터 변형된 β -결정과 달리 구형 결정 구조이기 때문에 XRD pattern에서 $2\theta = 20.3^\circ$ 부근에서 β -결정 피크가 나타난다[13]. Fig. 8에서 M30F, M60F, OF 섬유의 β -결정 피크는 미 건조 섬유와 달리 오른쪽으로 전이

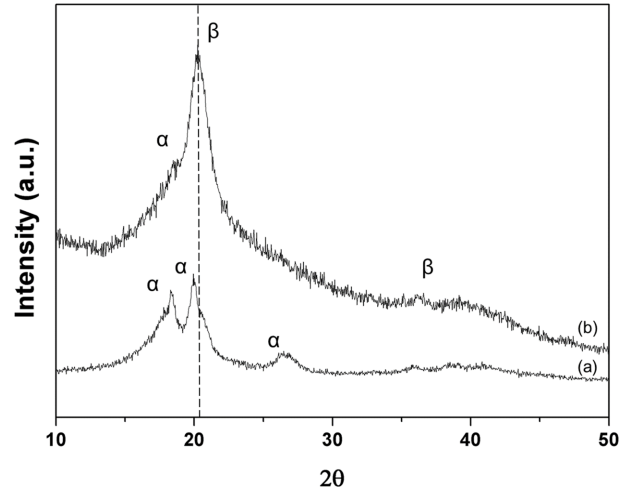


Fig. 6. XRD patterns of the PVDF: (a) PVDF powder and (b) PVDF fiber which was coagulated in the coagulation bath (30 wt% DMAc) during 1 min

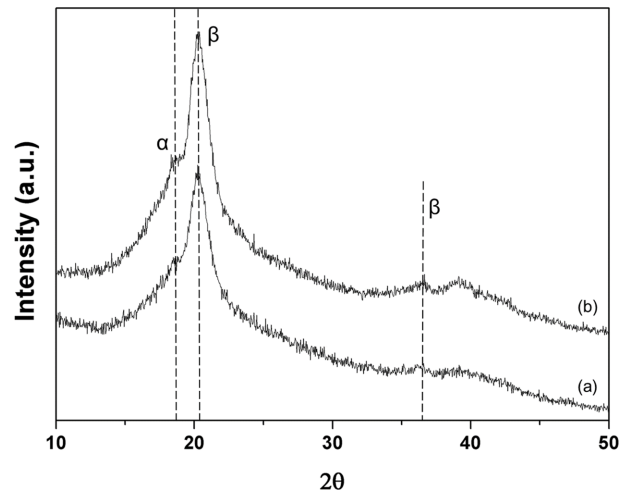


Fig. 7. XRD patterns of the PVDF fibers: (a) un-dried PVDF fiber after coagulation and (b) MIF

된 $2\theta = 20.6^\circ$ 위치에서 나타남을 확인하였다[14]. 구형 결정 구조의 β -결정 픽과 달리 위 3가지 섬유는 건조 공정에서 길이 방향으로 수축이 크게 발생하였기 때문에 구형 α -결정 및 β -결정이 섬유형 결정 구조로 변형되었기 때문에 사료된다. 또한 미 건조 섬유에 비해 β -결정이 증가함을 확인할 수 있는데 이는 건조 공정을 통해 잔류 용매가 증발하면서 결정화가 발생하였기 때문으로 사료된다. Fig. 8을 통해 효과적으로 잔류 용매가 제거되었고 β -결정이 크게 증가한 섬유가 M30F임을 확인하였다. Fig. 9는 연신 공정에 의한 M30F의 결정 변화를 나타내며 이를 통해 α -결정이 사라지고 β -결정이 상당히 증가한 것을 확인할 수 있다. 섬유의 연신 공정에서 섬유의 구형 결정 구조가 섬유형 결정 구조로 변형하고 Lamellae의 파괴 및 재배열에 발생

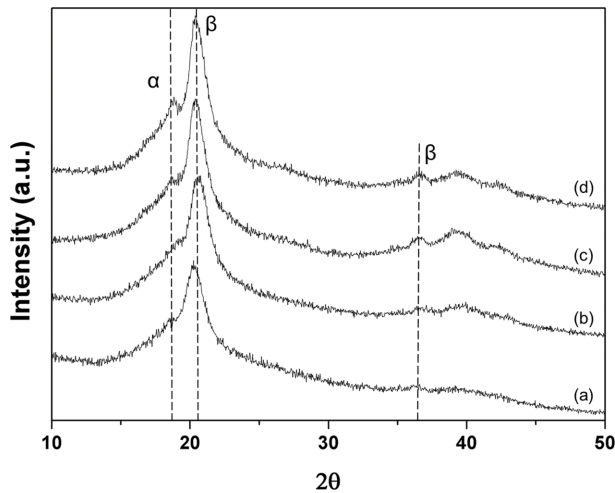


Fig. 8. XRD patterns of the PVDF fibers: (a) un-dried PVDF fiber after coagulation, (b) OF, (c) M60F and (d) M30F

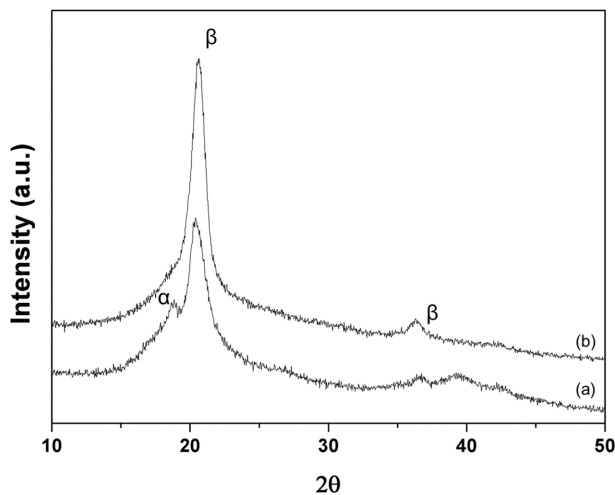


Fig. 9. XRD patterns of the PVDF fibers: (a) un-drawn M30F and (b) drawn M30F

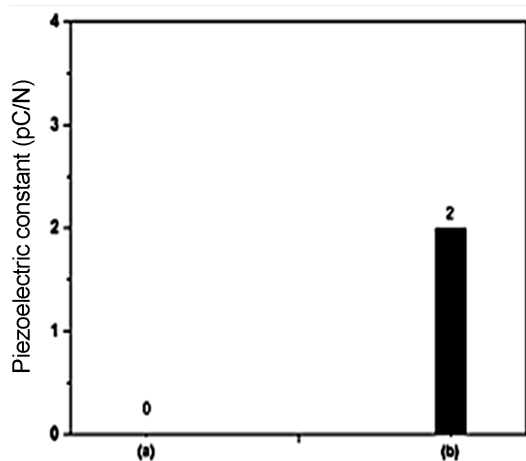


Fig. 10. Piezoelectric constant of the drawn M30F: (a) non-poled and (b) poled

하여 PVDF 섬유의 β -결정이 증가된 것으로 사료된다[8].

3.5 Crystalline characteristics by drying method

Fig. 10은 폴링 유무에 따른 M30F의 압전 상수를 나타낸다. 코로나 폴링처리를 거친 섬유의 경우 응고욕에서의 물질 이동 및 마이크로웨이브 건조를 통한 잔류 용매 제거 및 길이 방향 수축 그리고 연신 공정에 의한 결정구조 변화에 의해 형성된 쌍극자들이 정렬 및 재배열 되어 압전 상수가 증가하였다[15].

4. 결 론

본 연구에서는 습식 방사 공정을 통해 제조된 PVDF 섬유의 β -결정을 증대시키고 섬유 내부의 잔류 용매 및 기공을 효과적으로 제거하기 위해 마이크로웨이브를 이용한 건조 공정이 도입된 습식 방사로 잔류용매와 기공을 한 번에 제거하는 공정을 도입하였으며, 습식 방사 공정에서 PVDF 섬유는 응고욕에서의 물질 이동을 및 건조 공정에서 잔류 용매의 증발 및 섬유의 길이 방향 수축을 통해 β -결정을 형성하였다. 또한 연신 공정을 통해 섬유에 남아있는 α -결정을 β -결정으로 변형시켜 β -결정을 증가시킴으로써 압전 PVDF 섬유를 제조하였다. 따라서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PVDF 섬유는 응고욕의 농도와는 무관하게 응고욕에서의 극성 용매의 물질 이동에 의해 β -결정을 형성하였다.
2. PVDF 섬유의 잔류 용매는 응고욕에서 머무는 시간이 증가함에 따라 감소하는 경향성을 보였으나 그 감소량은 시간이 지남에 따라 감소하였다.
3. PVDF 섬유의 β -결정은 마이크로웨이브를 30초씩 20 회 동안 가해 건조시켰을 때 가장 많이 형성되었고 6배 연신 공정을 통해 크게 증가하였다.
4. PVDF 섬유는 코로나 폴링 공정을 통한 분극의 도입에 의해 압전 상수가 증대되었다.

후 기

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업(2015H1C1A1035930), 산업통상자원부와 한국산업기술평가관리원의 섬유생활스트립사업(10051606) 및 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업(2014R1A1A1A05003672)의 지원으로 수행되었습니다. 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Moheimani, S.R., and Andrew, J.F., "Piezoelectric Transducers for Vibration Control and Damping", Springer Science & Business Media, 2006.

2. Ddd Harrison, J.S., and Zoubeida, O., "Piezoelectric Polymers", John Wiley & Sons, Inc., 2002.
3. Gregorio, R., "Determination of the α , β , and γ Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, No. 4, 2006, pp. 3272-3279.
4. Ostaševičius, V., *et al.*, "Experimental Characterization of Material Structure of Piezoelectric PVDF Polymer", *Mechanika*, Vol. 6, No. 86, 2010, pp. 78-82.
5. Mohammadi, B., Ali, A.Y., and Samad Moemen Bellah, "Effect of Tensile Strain Rate and Elongation on Crystalline Structure and Piezoelectric Properties of PVDF Thin Films", *Polymer testing*, Vol. 26, No. 1, 2007, pp. 42-50.
6. Mandal, D., Kap, J.K., and Jong, S.L., "Simple Synthesis of Palladium Nanoparticles, β -Phase Formation, and the Control of Chain and Dipole Orientations in Palladium-Doped Poly(vinylidene fluoride) Thin Films", *Langmuir* Vol. 28, No. 28, 2012, pp. 10310-10317.
7. Sencadas, V., Rb, G. Jr, and Lanceros-Méndez, S., " α to β Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch", *Journal of Macromolecular Science*, Vol. 48, No. 3, 2009, pp. 514-525.
8. Khakhar, D.V., and Ashok, M., "Studies on α to β Phase Transformations in Mechanically Deformed PVDF Films", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 117, No. 6, 2010, pp. 3491-3497.
9. Ma, W., Jun, Z., and Xiaolin, W., "Formation of Poly(vinylidene fluoride) Crystalline Phases from Tetrahydrofuran/N,N-dimethylformamide Mixed Solvent", *Journal of Materials Science*, Vol. 43, No. 1, 2008, pp. 398-401.
10. Satapathy, S., *et al.*, "Effect of Heat Setting on the Phase Transition in Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared Using Polar Solvent", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 34, No. 4, 2011, pp. 727-733.
11. Paul, D.R., "Diffusion during the Coagulation Step of Wet Spinning", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 12, No. 3, 1968, pp. 383-402.
12. Osaka, Noboru, Kyoshiro Yanagi, and Hiromu Saito, "The Optical Transparency and Structural Change of Quenched Poly(vinylidene fluoride) Caused by Cold-drawing", *Polymer Journal*, Vol. 45, No. 10, 2013, pp. 1033-1040.
13. Ma, Wenzhong, Jun Zhang, and Xiaolin Wang, "Formation of Poly(vinylidene fluoride) Crystalline Phases from Tetrahydrofuran/N,N-dimethylformamide Mixed Solvent", *Journal of Materials Science*, Vol. 43, No. 1, 2008, pp. 398-401.
14. Mohammadi, Behzad, Ali Akbar Yousefi, and Samad Moemen Bellah, "Effect of Tensile Strain Rate and Elongation on Crystalline Structure and Piezoelectric Properties of PVDF Thin Films", *Polymer Testing*, Vol. 26, No. 1, 2007, pp. 42-50.
15. Celina, Mathias C., *et al.*, "Characterization, Performance and Optimization of PVDF as a Piezoelectric Film for Advanced Space Mirror Concepts. Sandia National Laboratories, 2005.