

습식방사 된 PVDF 섬유의 후 처리를 통한 결정구조의 변화

유성미* · 오현주* · 황상균** · 정용식* · 황희윤** · 김성수*†

The Effects of Post-Treatments for Wet Spun PVDF on the Piezoelectric Property

Seung Mi Yu*, Hyun Ju Oh*, Sang-Kyun Hwang**, Yong Sik Chung*, Hui Yun Hwang**,
Seong Su Kim*†

ABSTRACT: The PVDF (polyvinylidene fluoride) fibers were prepared using the wet spinning processing. To improve β -phase crystalline which closely related piezoelectric property PVDF wet spun fibers conducted post treatment. Post treatment is consisted of heat stretching and annealing process. The heat stretching and annealing conditions were controlled by changing temperature between glass transition temperature and melting temperature. From these experimental data, the resulting crystal structure of the β -phase crystalline was confirmed by FT-IR and XRD experiments. From these analysis results, optimum stretching and annealing conditions of the wet spun PVDF fibers were founded to increase high β -phase crystalline. Furthermore results showed that thermal processing had a direct effect on modifying the crystalline microstructure and also confirmed that heat stretching and annealing could increase the degree of crystallinity and β -phase crystalline. Finally, piezoelectric constant (d_{31}) of the post heat treated PVDF fibers reinforced composite were measured to investigate the feasibility for the sensing materials.

초 록: PVDF(polyvinylidene fluoride) 섬유는 습식방사방법을 적용하여 제조하였다. PVDF 분자 내 압전 특성과 밀접한 관련을 갖는 β 형태의 결정 함량을 높이기 위하여, 본 연구에서는 습식방사 된 섬유에 1단계 연신, 2단계 어닐링 공정으로 구성하여 후 처리를 도입하였다. 후 처리는 PVDF 고분자의 유리전이 온도(T_g)와 용융온도(T_m) 사이의 온도범위에서 진행하여, 최대의 β 형태 결정을 생성 할 수 있는 열처리 조건을 최적화 하였다. 제조된 PVDF 섬유 내 분자 배향 특성과 결정 구조를 확인하기 위하여 적외선 분광 광도계(FT-IR)와 X선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 분석하였으며, 전자현미경(SEM)을 통하여 섬유의 표면을 관찰하여 섬유의 평균직경을 확인하였다. 분석 결과, 후 처리 공정이 PVDF 결정 구조의 영향을 미치며, β 형태의 결정 비율을 증가시킨다는 것을 확인하였다. 더불어 β 형태 결정 향상으로 인해 기계적 강도가 증가되었으며, 압전 특성 향상까지 기대할 수 있었다.

Key Words: 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 후열처리(post heat treatment), β 형태 결정(β -phase crystalline), 압전상수(piezoelectric constant)

1. 서 론

Poly(vinylidene fluoride) PVDF는 압전성을 나타내는 대표

적인 유기물질로 1960년대부터 많은 연구가 진행되어 왔다[1]. PVDF 고분자 안에는 4가지의 결정이 혼재하고, 이것은 결정 형태에 따라 α , β , γ 그리고 δ 형의 최소 4가지의

접수: 2012년 12월 10일, 수정: 2013년 2월 07일, 게재승인: 2013년 2월 15일

*전북대학교 유기소재파이버공학과 대학원

*†전북대학교 유기소재파이버공학과, Corresponding author(E-mail: sskim@jbnu.ac.kr)

**안동대학교 기계설계공학과

형태로 구분할 수 있다. 그 중 PVDF의 β 형 결정상은 트랜스 형 분자 쇄가 평행으로 충진된 형태로서 PVDF 단위체가 갖는 영구 쌍극자가 모두 한 방향으로 배열되어 있는 구조로서 자발 분극이 커지게 된다[1-4]. 이는 연신을 통하여 PVDF 분자를 규칙적으로 배열하여 집합상태에 이방성을 부여함으로써 압전성을 가질 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 압전 특성을 향상시키기 위하여, PVDF 섬유 내 β 형태 결정상을 증가시키는 다양한 방법들이 연구되고 있다[5,6].

일반적으로 PVDF 섬유를 제조 시 방사공정이 편리하고, 방사속도를 빠르게 할 수 있으므로 생산성을 높일 수 있기 때문에 용융방사 시스템을 이용하고 있다. 그러나 용융방사 장비 구축 시 고가의 비용이 들고, 용융방사에 의해 제조할 수 있는 섬유의 사이즈가 제한적이라는 단점을 가지고 있다. 이와 비교하여 습식방사로 제조된 섬유는 습식방사의 응고 원리로 인하여 PVDF의 분자 내 극성기인 플루오르 오르 이온이 용매(Solvent)나 응고액(비용매)인 물의 영향으로 한쪽 방향으로 배열되기 쉽기 때문에 방사 초기 단계에서의 섬유 내 β 형태 결정비율이 α 형태 결정비율에 비해 높다. 비록 용융방사에 비해 방사속도는 느리지만, 방사 구수를 늘려 섬유 사이즈를 줄일 수 있는 이점을 가지고 있으며 더불어 습식방사는 연속적인 후 처리 공정(연신, 권축 등)을 통해 물성을 향상시킬 수 있는 이점도 가지고 있다.

본 연구에서는 Fig. 1과 같은 습식방사장치를 이용하여 섬유를 제조하였다. 습식방사는 중합체를 용매에 용해시켜 제조한 방사원액(Dope)을 기어펌프와 방사노즐을 통해 용제를 함유한 수용액이 담긴 응고 욕조로 토출시킨다. 토출된 방사액상과 응고 욕조 내부의 용매 및 비용매의 상호확산이 일어남에 따라 방사액상으로 비용매가 침투하여, 고분자-용매-비용매의 3성분 계에서 상 분리와 침전이 발생하면서 필라멘트의 고화가 진행됨으로써 섬유가 얻어진다. 또한 습식방사는 방사욕조 내에서 연신과 장력을 주어 사슬 모양 고분자를 섬유방향으로 배향시킴으로써 섬유의 기계적 성질 또한 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

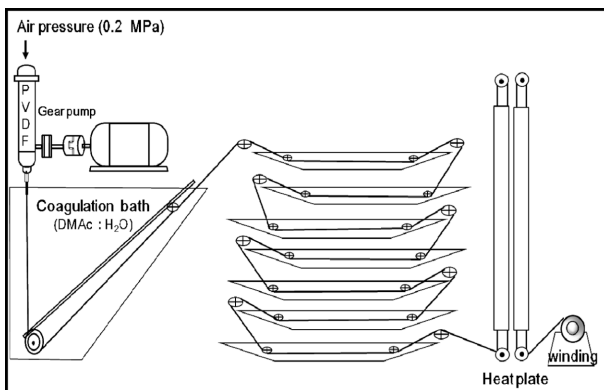


Fig. 1. Lab-scale wet spinning system.

본 연구에서는 습식방사방법을 적용하여 PVDF wet spun fiber 제조하였으며, 압전 특성과 밀접한 관련을 갖는 β 형태의 결정 함량을 높이기 위하여 최적의 연신 및 열처리 조건을 확립하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에 사용한 PVDF(Atochem North America, Inc)의 물성은 Table 1과 같고, PVDF를 녹이는 용매로서 *N-N*-Dimethylacetamide(DMAC) 용매를 사용하였다.

습식방사를 하기 앞서 고분자 용액(방사원액 = dope)을 제조하였다. PVDF 고분자는 DMAC 용매를 사용하여, 55°C에서 3시간 동안 용해를 하여 농도가 35%인 방사용액을 제조하였다. 제조된 용액은 방사 공정 동안 사절을 방지하기 위하여 400 mesh 필터를 통과하여 불순물 제거하였고, 이 후 50°C, 0.3 kgf/cm²의 압력에서 4시간 동안 기포를 제거하였다.

2.2 PVDF fiber 제조

PVDF는 Fig. 1과 같은 습식방사장치를 통하여 섬유화하였다. 고분자 용액은 50°C의 온도와 0.3 kgf/cm²의 압력을 유지하면서 방사를 진행하였다. 기어펌프의 토출 유량은 0.05 cc/min이며, 직경 0.1 mm, 150 hole의 방사 노즐을 통과시켜 응고 욕조에 토출시켰다. 섬유의 응고 공정은 DMAC(용매)와 물(비용매)을 40:60 부피 비율로 혼합하여 섬유 내에서 빠져 나오는 용매의 속도가 낮도록 조절하여, 응고 시 섬유 내 기공을 최소화 하도록 하였다. 응고된 섬유는 수세공정을 통하여 미연신사에 잔류하는 용매를 제거하였다. 수세 공정 후, 100°C의 끓는 물에서 연신 공정을 거친 뒤, 100°C와 130°C의 heat chamber를 통과시켜 건조 및 내부구조의 치밀화를 부여하여 PVDF wet spun fiber를 제조하였다. 그 후, 남아있는 잔존 용매를 제거하기 위해 24시간 동안 진공 오븐에 보관하였다.

2.3 Post treatment(후처리)

PVDF 분자 내 β 형태 결정 함량을 높이기 위하여, 방사된 섬유에 열처리 장치를 이용하여 후처리 공정을 시행하였다. 후 처리 공정은 순차적으로 1단계 연신, 2단계 어닐링 공정으로 구성하여 진행하였다. PVDF 고분자의 유리전이 온도에서(T_g) 용융온도(T_m) 사이로 온도를 다양하게 적용함으로써, β 형태 결정 함량이 최대가 되는 최적의 열처리 조건을 찾고자 하였다.

Table 1. Properties of PVDF

M_w	T_m	T_m	Monomer	Trade name
320,000	-35°C	140°C	$(-CH_2-CF_2-)_n$	Kynar-2801

2.3.1 Heat stretching

5개의 Heat chamber 달린 열처리 장치의 chamber의 온도를 달리한 뒤 처음과 마지막 롤러의 속도 비 차이를 이용하여 연신을 하는 비 접촉식 방법을 적용하였다. 본 연구에서는 Wet spun PVDF fiber를 각각 50°C, 70°C, 90°C, 110°C, 130°C의 온도 조건하에서 200% 연신을 진행하였다.

2.3.2 Annealing

Heat stretching과 동일한 온도 조건에서, 섬유가 처지지 않을 만큼의 일정한 장력을 주고, 1시간 동안 어닐링을 진행하였다.

2.4 특성 분석

PVDF 섬유의 표면은 SEM(JSM-6400)로 관찰하였으며, SEM 이미지를 바탕으로 섬유의 평균 직경을 측정하였다. 그리고 제조된 PVDF 압전 섬유의 결정 구조와 결정 상태를 분석하기 위해서 X선 회절 장치(Rigaku D/MAX 2500 X-ray diffractometer)로 Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)를 사용하여 2 θ 값이 10~50°의 범위에서 조사하였다. 또 이들 결정구조의 재확인을 위하여 FT-IR spectrometer(Perkin-Elmer, USA) 분석을 수행하였다. 인장 시험 측정기(Instron, Model 5567A)를 사용하여 기계적 강도를 측정하였으며, 데이터의 신뢰성 확보를 위해 각 샘플마다 15개의 시편을 제작하여 시편의 길이 20 mm, 시험 속도 0.5 mm/min로 테스트를 진행하였다.

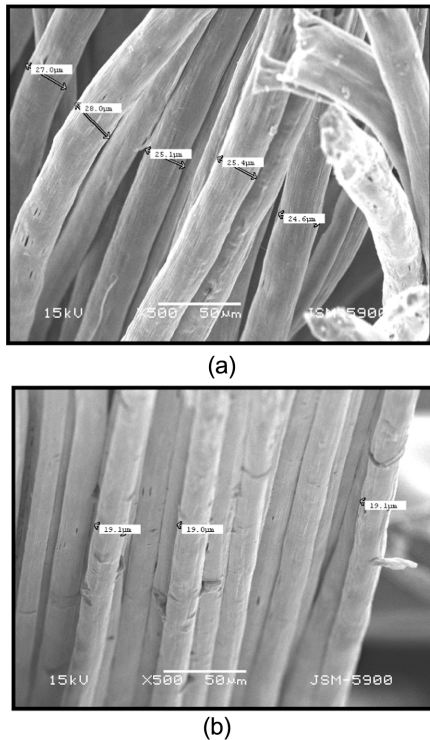


Fig. 2. SEM images of PVDF fibers; (a) before post-heat stretching, (b) after post heat-stretching.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Wet spun PVDF fiber의 열 연신 후 변화를 보여주는 SEM 사진으로서, 열 연신 후 PVDF 섬유는 섬유의 길이 방향으로 배향도가 증가되었고, 이러한 결과로, 섬유의 직경이 20% 이상 감소되었다. Fig. 3은 Wet spun PVDF fiber 단일 섬유와 Post treated PVDF fiber의 단일섬유를 확대한 사진으로서 Fig. 2에서 관찰된 다발섬유와 마찬가지로 배향도가 증가되면서 평균직경이 16.6 μm 에서 12.5 μm 로 감소되었다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 Wet spun PVDF fiber를 다양한 온도에서 연신한 XRD결과이다. 연신을 한 섬유에서 20.2°와 36.5°로 확인

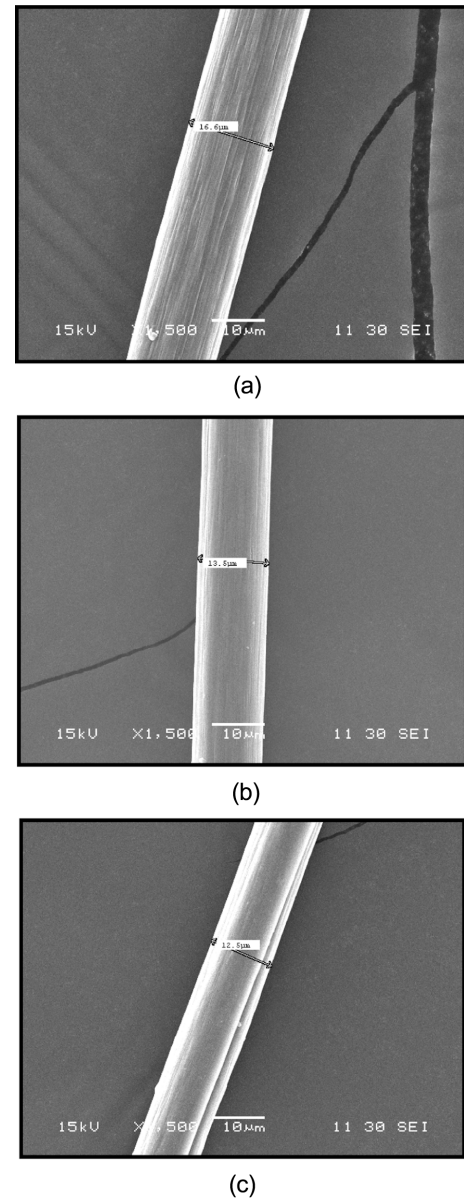


Fig. 3. SEM image of PVDF fibers prepared by optimum conditions; (a) Wet spun PVDF fiber, (b) Stretched fiber at 90°C, (c) Annealed fiber at 130°C.

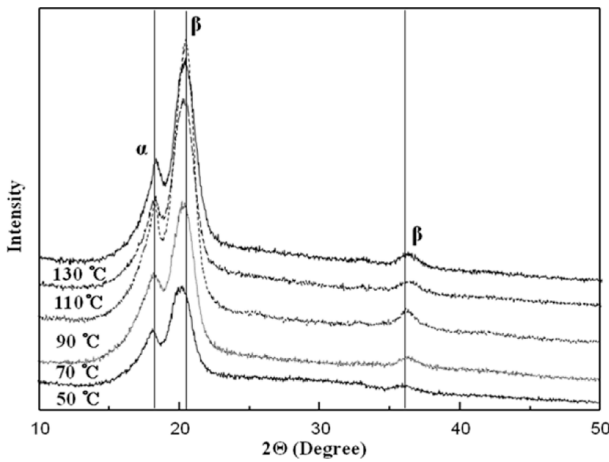


Fig. 4. XRD patterns of PVDF stretched fiber at different temperatures.

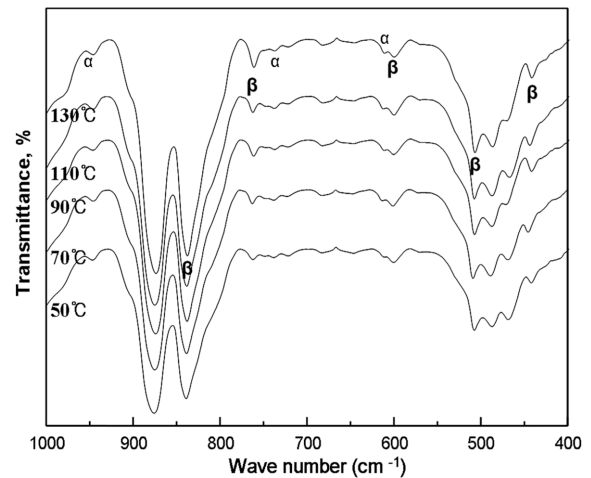


Fig. 6. FTIR spectra of PVDF annealed fiber at different temperatures.

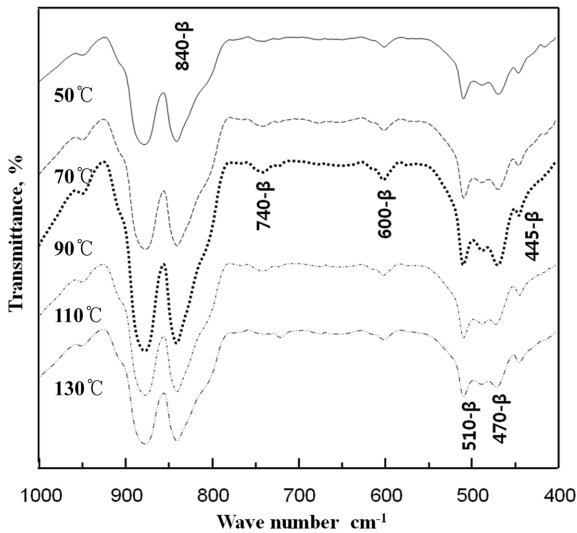


Fig. 5. FTIR spectra of PVDF stretched fiber at different temperatures.

되는 β형태 결정의 피크가 보이며, 연신 온도가 증가함에 따라서 β형태 결정의 피크들은 점점 증가 하는 경향을 보인다. 그러나 18.9°의 α형태 결정의 피크는 β형태 결정의 피크변화 추이에 비해 미비한 것으로 보아 β형태 결정과 비교하여 연신 온도에 대한 영향을 덜 받는다는 것을 확인할 수 있었다.

연신 온도에 따른 경향은 90°C에서 가장 β형태 결정의 피크가 컸고, 그 이상의 증가된 온도에서는 β형태 결정의 피크들은 점점 감소하는 추세를 보이며 더불어 결정화도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 열 연신 된 Wet spun PVDF fiber의 XRD 데이터 결과는 FT-IR에서도 동일한 양상을 보였다. Fig. 5의 FT-IR 결과에서 445, 510, 600, 839 cm⁻¹의 β결정상 피크를 410, 530, 763, 976 cm⁻¹의 α결정상 피크를 확인할 수 있었다[5-7]. 이러한 결과를 확인한 뒤 제조된 PVDF

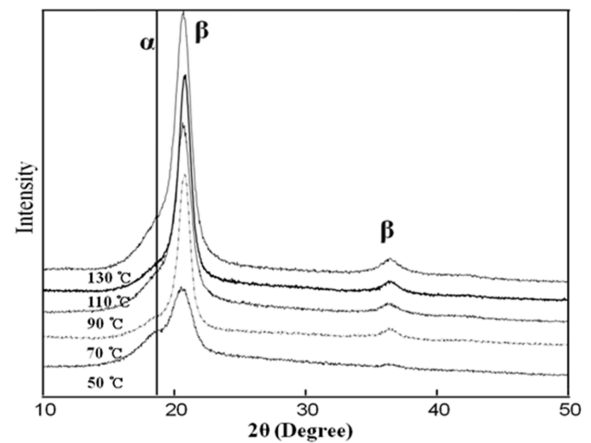


Fig. 7. XRD patterns of PVDF annealed fiber at different temperatures.

섬유 내에는 α형태 결정과 β형태의 결정이 공존하고 있다는 것을 설명하였다. 90°C 이상의 온도에서는 열 연신 공정을 거치며 α형태 결정을 나타내는 피크들은 줄어들고, β형태 결정을 나타내는 피크들을 증가하는 현상을 보이며, XRD와 FT-IR결과로부터 연신 온도가 PVDF 결정화에 크게 영향을 미친다는 것을 증명하였다.

Fig. 6은 다양한 온도에서 어닐링 처리한 섬유들의 FT-IR 결과이다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 β형태 결정에서 나타나는 피크들은 더 커지고, α형태 결정에서 나타나는 피크들은 녹는점에 가까운 130°C를 제외하고는 변화가 미비하였다.

XRD결과(Fig. 7)도 마찬가지로 어닐링 온도가 녹는점(130°C)에 가까이 증가함에 따라 20.2°의 β형태의 결정정상의 피크가 증가되는 것과 α형태 결정 피크 18.8°는 130°C의 섬유를 제외하고는 거의 영향을 받지 않는다는 것을 확인하였다.

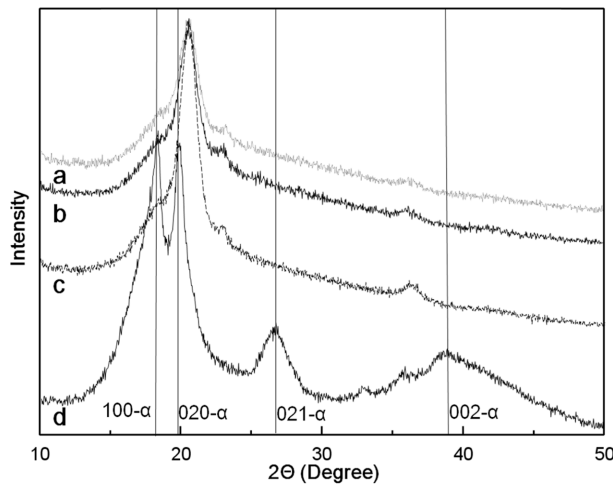


Fig. 8. XRD patterns of PVDF : (a) Wet spun fiber, (b) Stretched fiber at 90°C, (c) Annealed fiber at 130°C, (d) PVDF raw material.

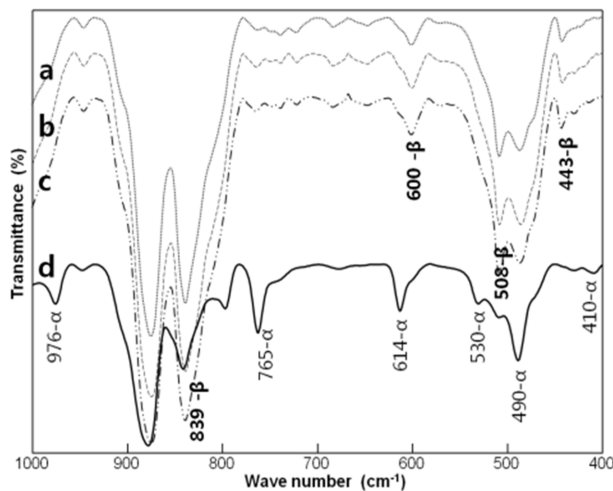


Fig. 9. FTIR spectra of PVDF : (a) Wet spun fiber, (b) Stretched fiber at 90°C, (c) Annealed fiber at 130°C, (d) PVDF raw material.

FT-IR과 XRD결과를 통해서, PVDF는 α 형태 결정과 β 형태 결정이 혼재되어 있는 결정구조를 가지고 있었으며, 열처리에 의해서 PVDF의 β 형태 결정이 증가하였으며, 이로 인해 결정화도가 증가하였다는 것을 확인할 수 있었다.

그리고, 다양한 온도에서의 열 연신과 어닐링을 통하여, 90°C에서 열 연신을 시행한 뒤 순차적으로 130도에서 어닐링을 진행하였을 때 압전 특성과 밀접한 관련을 가지는 β 형태의 PVDF 결정구조가 PVDF 안에 최대로 존재한다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8과 Fig. 9에서는 앞에서 밝혀진 열처리 최적의 조건을 적용하여, 습식방사 후 90°C에서 열 연신 후 130°C에서 어닐링을 시행하는 아무런 가공이 되지 않은 PVDF 원료 (d)에서는 β 형태 결정으로 나타내는 피크는 확인되지 않

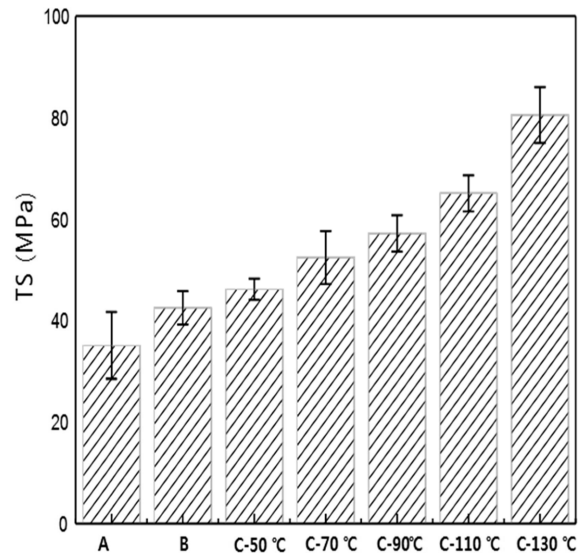


Fig. 10. Tensile strength of PVDF : A) Wet spun fiber, B) Stretched fiber at 90°C, C -°C) Annealed fiber at different temperature.

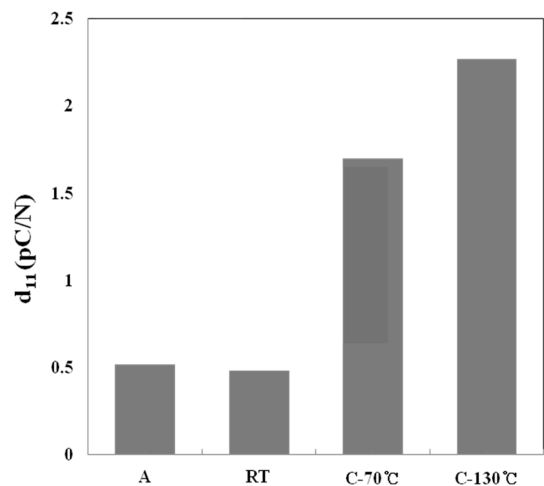


Fig. 11. Piezoelectric constant (d_{11}) of PVDF : A) Wet spun fiber, RT) Room temperature, C -°C) Annealed fiber at different temperature.

나, 습식방사 후 후처리 한 (a), (b), (c)에서는 20.2°, 20.3°(110, 200), 36.5°의 β 형태 결정 피크를 확인할 수 있었다. 또한 후처리 공정이 진행됨에 따라 β 형태 결정에 해당되는 피크가 커지는 것을 확인하였다. FT-IR 그래프에서도 원료(d)에서는 되는 410, 490, 530, 614, 765, 794, 976 cm^{-1} 의 α 형태 결정의 피크들을 확인할 수 있지만, 섬유 형태의 PVDF인 8(a), 8(b), 8(c)에서는 508과 839 cm^{-1} 의 β 형태 결정에 상응되는 주요 피크를 확인할 수 있었고, 이는 기존의 연구 결과와 매우 흡사한 경향을 보인다는 것을 알 수 있었다[8-10].

다양한 온도에서 어닐링 처리를 한 PVDF 섬유의 인장강도는 결과는 Fig. 10에 나타내었다. 열 연신 후 섬유의 인장

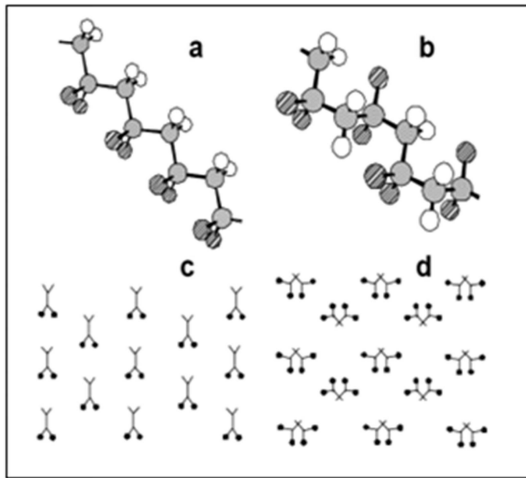


Fig. 12. Structure of PVDF; carbons are gray, fluorines striped, hydrogen white: a) All-trans TTTT conformation of the ferroelectric β -phase crystalline; b) Alternating trans-gauche TGTG conformation of the paraelectric α -phase crystalline; c) Crystal structure of the β -phase crystalline; d) Crystal structure of the α -phase crystalline.

강도는 증가하고, 이것은 연신에 의한 배향도의 증가로 판단하였으며 어닐링 온도가 증가함에 따라 인장강도가 향상 되는 것은 β 형태 결정이 증가할수록 기계적 물성이 향상된다고 판단하였다.

Fig. 11은 인장 시험을 통하여 온도에 따라 어닐링 된 PVDF 섬유가 포함된 복합체의 압전 상수 값(d_{11})을 나타낸 것이다. 분극처리하지 않은 복합체의 d_{11} 방향의 압전 특성 분석 결과, 복합 재료에 포함된 PVDF 압전 섬유의 어닐링 처리 온도가 증가함에 따라 용융점 근처에서 β 형태 결정으로 재결정화가 일어나 압전 물성이 높아지는 것을 확인할 수 있었다

앞서 확인한 바와 같이 어닐링 온도가 증가함에 따라, β 형태 결정이 증가한다는 것을 확인할 수 있었고, 이 말은 Fig. 12(a), (c)에서 보는 바와 같이 PVDF의 C-F 쌍극자가 모두 한 방향으로 배열되어 있는 구조가 증가하는 것을 의미하게 된다. 이러한 β 형태 결정에서 PVDF 섬유는 최대의 자발 분극을 가짐과 동시에 강유전성을 띠게 되므로, β 형태 결정 함량이 증가하면 증가할수록 압전 특성이 우수해 지는 것을 설명할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 습식방사를 통하여, PVDF 섬유를 제조하였고, 이 섬유에 후 처리를 시행하여 후 처리가 결정화도에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

1) PVDF 섬유는 후 처리를 거친 후 섬유 축 방향으로 배열이 되어 섬유의 배향도가 증가하였다.

2) XRD, FT-IR 분석을 통하여 후 처리가 PVDF 결정화에 큰 영향을 미친다는 것을 증명하였다.

3) 후 처리는 순차적으로 90°C 에서의 연신을 한 뒤, 130°C 에서 어닐링 공정을 진행 시 PVDF 분자 내 β 결정 형태의 함량이 가장 증가하였다.

4) 어닐링 온도가 증가함에 따라서 PVDF의 기계적 물성이 증가하였고, 이는 PVDF의 용융점에 가까워짐에 따라 PVDF 분자내의 재결정화 때문이다.

5) PVDF 압전 섬유의 어닐링 처리 온도가 증가함에 따라 용융점 근처에서 β 결정 형태로 재결정화가 일어나 압전 물성이 증가하였다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소가 지원하는 스마트 스킨을 위한 센서 섬유 개발(ADD-11-01-07-16) 연구과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

참고문헌

- Yamauchi, N., "A Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) Device Using a Ferroelectric Polymer Thin Film in the Gate Insulator," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 25, 1986, pp. 590-594.
- Porter, S., "Development in Crystalline Polymers -1," *London Applied Science*, 1982, Vol. 20, 1982, pp. 279.
- Toda, A., "Three-dimensional Morphology of PVDF Single Crystals Forming Banded Spherulites," *Polymer Science*, Vol. 42, 2001, pp. 2223-2233.
- Davis, G.T., McKinney, J.E., Broadhurst, M.G., and Roth, S.C., "Electric-field-induced Phase Changes in Poly(vinylidene fluoride)," *Journal of Applied Physics*, Vol. 49, 1978, pp. 4998.
- Choi, S.W., Kim, J.R., Ahn, Y.R., Jo, S.M., and Cairns, E.J., "Characterization of Electrospun PVDF Fiber-Based Polymer Electrolytes," *Chemistry of Materials*, Vol. 19, 2007, pp. 104-115.
- 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, 2006, pp. 3272-3279.
- Yun, Y., Yadong, J., Wu, Z., Zeng, H., Yang, Y., and Li, W., "Characterization and Ferroelectric Properties of Electric Poled PVDF Films," *International Symposium on Electrets*, ISE-12, 2005, pp. 132-135.
- Yee, W.A., Kotaki, M., Liu, Y., and Lu, X., "Morphology, Polymorphism Behavior and Molecular Orientation of Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Fibers," *Polymer Science*, Vol. 48, 2007, pp. 512-521.
- Nakagawa, K., and Ishida, Y., "Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride—a Model," *Journal of Applied Physics*, Vol. 49, 1978, pp. 2153-2173.
- Vyshatko, N., Brioso, F., Erez, J., Vilarinho, P., and Kholkin, A., "Measurements of Piezoelectric Properties of Ferroelectric Thick Films by Fotonic Sensor," *Journal of Applied Physics*, Vol. 320, 2005, pp. 639-646.