



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2015-0143514  
(43) 공개일자 2015년12월23일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C08K 5/098 (2006.01) C08F 214/22 (2006.01)<br/>C08L 27/16 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C08K 5/098 (2013.01)<br/>C08F 214/22 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7030036</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년04월18일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년10월16일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/057997</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/170479<br/>국제공개일자 2014년10월23일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>1353537 2013년04월18일 프랑스(FR)</p> | <p>(71) 출원인<br/>인스티튜트 내셔널 테스 사어언세스 어플리퀴스 드 리옹<br/>프랑스 빌뤼르반느 세텍스 엘버트 아인슈타인 에 비뉴 20 (우편번호 : 에프-69621)</p> <p>(72) 발명자<br/>카프살, 장-파비앙<br/>프랑스, 에프-69200 베니시유, 뒤 프랑수아 그로 7<br/>갈리노, 제레미<br/>프랑스, 에프-69100 빌뤼르반느, 뒤 뒤 마레 56 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>한양특허법인</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **약한 전기장의 작용 하에서 분극성인 복합 재료 제조 방법**

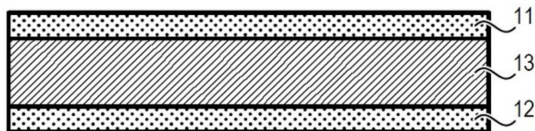
**(57) 요약**

본 발명은,

- 완화 특성을 갖는 하나 이상의 강유전성(ferroelectric) 유기 폴리머, 및
- 하나 이상의 프탈레이트계 가소제

를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료(13)에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*CO8L 27/16* (2013.01)

(72) 발명자

**코티네, 피에르-장**

프랑스, 에프-69400 리마스, 슈망 뒤 뷔띠 베송

**라라뜨, 미카엘**

프랑스, 에프-69100 빌웨르반느, 튀 아나톨 프랑스  
60

**기요마르, 다니엘**

프랑스, 에프-69100 빌웨르반느, 아브뉴 로제 살랑  
그로 67

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- 완화 특성을 갖는 하나 이상의 강유전성(ferroelectric) 유기 폴리머, 및
- 하나 이상의 프탈레이트계 가소제를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료(13).

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 완화 특성을 갖는 강유전성 유기 폴리머는 100 mHz의 주파수 및 25℃의 온도에 대해 40 초과의 비유전율(relative permittivity)을 갖는 폴리머인 것을 특징으로 하는 복합 재료(13).

#### 청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 완화 특성을 갖는 강유전성 유기 폴리머는 하기에 기반한 터폴리머(terpolymer)인 것을 특징으로 하는 복합 재료(13):

- 비닐리덴 디플루오라이드 (VDF),
- 트리플루오로에틸렌 (TrFE), 및
- 클로로플루오로-1,1-에틸렌 (CFE) 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE).

#### 청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 프탈레이트계 가소제는 비스(2-에틸헥실) 프탈레이트(DEHP)인 것을 특징으로 하는 복합 재료(13).

#### 청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

- 상기 프탈레이트계 가소제는 복합체 (composite) 총 중량에 대하여 5 내지 30 중량%에 상당하고,
- 상기 완화 특성을 갖는 강유전성 유기 폴리머는 복합체 총 중량에 대하여 70 내지 95 중량%에 상당하는 것을 특징으로 하는 복합 재료(13).

#### 청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서, 상기 복합 재료는 20 V/μm의 전기장 하에 최소 50 mC/m<sup>2</sup>의 전기 유도 상태를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 재료(13).

#### 청구항 7

하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체 (13)의 제조 방법:

- 완화 특성을 갖는 하나 이상의 강유전성(ferroelectric) 유기 폴리머 및 하나 이상의 프탈레이트계 가소제를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계 (10), 및
- 상기 혼합물을 처리하여 복합 재료를 얻는 단계(20).

#### 청구항 8

청구항 7에 있어서, 혼합하는 단계 (10)는 용매 경로 (solvent route)에 의해 수행되고, 하기로 이루어진 서브 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

- 완화 특성을 갖는 가소화 강유전성 유기 폴리머 및 프탈레이트계 가소제에 공통된 하나 이상의 용매 중에 완화 특성을 갖는 가소화 강유전성 유기 폴리머 및 프탈레이트계 가소제를 용해시키는 단계,
- 상기 하나 이상의 용매를 제거하는 단계.

**청구항 9**

청구항 7에 있어서, 혼합하는 단계 (10)는 멜트 경로(melt route)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 10**

청구항 7 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서, 처리하는 단계(20)는 혼합하는 단계의 끝에 얻어진 혼합물을 어닐링(annealing)하는 서브단계를 포함하고, 상기 어닐링하는 서브단계는 하기의 조건에서의 가열(heating)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

- 상기 혼합물의 용점(melting point) 미만의 온도로, 그리고
- 1 분 이상의 시간 동안.

**청구항 11**

청구항 7 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서, 상기 복합 재료(13) 상에 전극(30)을 증착하는 것으로 이루어진 단계를 더 포함하는 제조 방법.

**청구항 12**

작동 소자(actuating element)로서, 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 따른 복합 재료를 포함하는 부품(component), 및 상기 부품과 연결되고 상호 절연된 두개 이상의 전극을 포함하고, 상기 작동 소자는 두 개의 전극 사이의 전위(electrical potential) 차이를 적용함으로써 만곡가능하고(curvable) 변형(deformable)할 수 있는 것을 특징으로 하는 작동 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전기장의 작용 하에서 분극성인 복합체, 보다 상세하게는, 완화 특성을 갖는 강유전성(ferroelectric) 유기 폴리머를 포함하는 복합체의 기술 분야에 관한 것이다.

[0002] 폴리머의 완화 특성은 하기를 의미한다:

[0003] - 나중 (the latter)의 극성 상 및 무극성 상 사이의 변환 장벽이 분산되고,

[0004] - 실온에서 이들 상 사이의 가역 변화는 히스테리시스(hysteresis) 가 거의 없이, 전기장의 작용 하에 유도될 수 있다.

[0005] 완화 특성을 나타내는 강유전성 유기 폴리머는 전기장의 작용 하에 상당한 변형을 허용하는 우수한 기계적 탄성(elasticity)을 또한 가져야만 한다.

**배경 기술**

[0006] 완화 특성을 나타내는 강유전성 유기 폴리머는 공지되었으며, 예컨대 하기를 포함하는 터폴리머(terpolymers)이다:

[0007] - 비닐리덴 플루오라이드 (VDF)의 제 1 모노머, 이와 결합된

[0008] - 트리플루오로에틸렌 (TrFE) 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE)으로부터 선택된 제 2 모노머, 이와 결합된

[0009] - 클로로플루오로-1,1-에틸렌 (CFE) 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE)으로부터 선택된 제 3 모노머.

[0010] 이들 폴리머에 적용될 수 있는 전기장의 높은 수준(level)은 수많은 적용을 개발, 특히 액츄에이터(actuators)를 제작하는 것에 대한 주요 장애로 여겨진다.

- [0011] 실제로, 특히 생물학, 전자공학, 로봇 공학, 햅틱기술(haptics) 등의 분야에서 정확하고 효과적이며 안전한 사용을 위하여 이들을 적용하기 위해 필요한 전기 전압은 낮아야만 한다.
- [0012] 이 높은 전기장의 요건을 감소시키기 위해, 복합 재료의 용액 (solutions)이 제안되어왔다. 그것은 터폴리머 및 전도성 재료의 혼합물로 이루어져, 특히 터폴리머를 포함하는 복합체의 유전 상수(dielectric constant)를 증가시킨다.
- [0013] 그러나, 이러한 복합체의 절연 강도(dielectric strengths)는 낮고, 전기기계적 특성에 대한 전도성 입자의 영향이 제한된다. 최종적으로, 이러한 복합체의 제조는 고비용이고 산업상 재생가능성이 낮다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0014] 본 발명의 일 목적은 진술한 재료 및 제조 방법의 하나 이상의 문제점을 극복하는 것이다.
- [0015] 특히, 본 발명의 일 목적은 하기를 갖는 복합체를 제안하는 것이다:
- [0016] - 약한 전기장 하이지만, 순물질의 전기 유도에 동등한 전기 유도,
- [0017] - 약한 전기장 하이지만, 순물질의 전기기계적 변형에 동등한 전기기계적 변형,
- [0018] - 터폴리머 및 전도성 재료의 혼합물을 포함하는 복합체의 절연 강도 보다 큰 절연 강도,
- [0019] - 약한 전기장 하이지만, 순물질의 전기기계적 결합에 동등한 전기기계적 결합.
- [0020] 본 발명의 또 다른 목적은 신뢰할 수 있고, 저비용이고, 재생가능한 복합 재료에 대한 제조 방법을 제안하는 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점은 하기 주어진 설명으로부터 명확해 질 것이며, 이것은 전적으로 예시되었고, 제한되지 않으며, 첨부된 도면을 참고로 하여 이해되어야만 한다:
- 도 1은 복합 재료를 포함하는 복합체 구조의 일 예를 도시한다.
- 도 2는 복합 재료의 제조 방법의 일 예를 도시한다.
- 도 3 내지 도 6은 순수한(pure) 터폴리머, 및 복합체 총 중량에 대하여 15 중량%의 비스(2-에틸헥실) 프탈레이트를 혼합한 순수한 터폴리머로 구성된 복합 재료의 거동을 도시하는 곡선이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

**발명의 요약**

- [0022] 이러한 목적으로 본 발명은 하기를 포함하는 복합체에 관한 것이다:
- [0023] - 완화 특성을 갖는 하나 이상의 강유전성 유기 폴리머, 및
- [0024] - 하나 이상의 프탈레이트계 가소제.
- [0025] 본 발명의 내용에서, "완화 특성을 갖는 강유전성 유기 폴리머"란 실온에서 최소 30과 같은 유전 상수를 갖는 폴리머를 의미하며, 상기 유전 상수는 전기장 하에서 그리고 주파수 내에서 변화하는데, 예를 들면, 0.1 Hz의 주파수에서 80 V/ $\mu\text{m}$ 의 전기장 하에 50%까지 변화한다. 이 폴리머는 결정질 상의 분자 배좌(molecular conformation)에서 가역 변화에 의해 특징지어진다.
- [0026] 극성 상에서 완화 특성을 갖는 강유전성 유기 폴리머와 순수한 폴리머의 극성 상과 상호작용을 하는 저극성의 프탈레이트계 가소제를 혼합하는 것에서, 신규한 복합체의 작동을 위해 필요한 상기 장(field)의 값은 순물질과 비교하여 감소된다. 얻어진 복합체의 유전율은 상당히 증가된다.
- [0027] 문헌 US 2010/0148632는 이렇게 얻어진 조성물의 전기적 활성을 증가시키기 위한 폴리머에서의 가소제의 사용을 개시한다.
- [0028] 상기 폴리머는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에피클로로하이드린, 다당류 또는 이들 화합물의 혼합물 (특히

아밀로오스, 아밀로펙틴, 셀룰로오스), 폴리비닐 알코올, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리설피온, 폴리카보네이트, 폴리에스테르 (특히 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)), 단백질 (예컨대 카세인), 폴리아크릴로니트릴, 폴리알킬 옥시드 (특히 폴리에틸렌 옥시드), 폴리아미드, 폴리(헥사메틸렌-아디포아미드), 방향족 우레탄, 방향족 우레탄 아크릴레이트, 알킬 아크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸옥사졸린, 및 이들 폴리머의 코폴리머 및 혼합물 일 수 있다.

- [0030] 더욱이, 상기 가소제는 모노- 또는 다작용성 알코올, 무수물, 알데히드 또는 케톤, 설파이드계 가소제, 카복실산의 아미드, 유기 니트릴, 아민, 시아노카복실산, 니트릴기를 포함하는 방향족 화합물, 카보네이트 등일 수 있다.
- [0031] 따라서, US 2010/0148632는 당업자에게 임의의 가소제와 임의의 폴리머를 혼합하는 것이 이렇게 얻어진 조성물의 전기적 활성을 증가시키는 것을 가능하게 함을 교시한다.
- [0032] US 2010/0148632에 따라, 이것은 가소제 첨가의 결과로서 폴리머 내에서 사슬(chains)의 이동성의 증가에 기인한다.
- [0033] US 2010/0148632의 실시예 3을 참고하면, 디부틸 프탈레이트형(type)의 가소제를 폴리(비닐 클로라이드) 형의 폴리머에 첨가함으로써, 유효 비유전율 (effective relative dielectric permittivity)이 순수한 폴리머에 대하여 2배(a factor of 2)로 증가함을 알 수 있다.
- [0034] 본 발명의 내용에서, 하기를 선택하는 것은 유효 비유전율을 16배로 증가시키는 것을 가능하게 한다:
- [0035] - 특정형의 폴리머 - 즉 완화 거동(behavior)을 갖는 강유전성 폴리머- 및
- [0036] - 특정형의 가소제 - 즉 프탈레이트계 가소제.
- [0037] 실제로 이러한 결과를 얻을 수 있게 하는 것은 특히 상기 폴리머의 완화 특성이다. 상기 폴리머의 완화 특성의 중요성은 US 2010/0148632에서 개시되지도 또는 교시되지도 않는다.
- [0038] 본 발명에 따른 복합체의 바람직하지만 비제한적인 측면은 다음과 같다:
- [0039] - 완화 특성을 갖는 강유전성 유기 폴리머는 100 mHz 의 주파수 및 25°C의 온도에 대해 40 초과의 비유전율 (relative permittivity)을 갖는 폴리머임;
- [0040] - 상기 완화 특성을 갖는 강유전성 유기 폴리머는 하기에 기반한 터폴리머임:
- [0041] o 비닐리덴 디플루오라이드 (VDF),
- [0042] o 트리플루오로에틸렌 (TrFE), 및
- [0043] o 클로로플루오로-1,1-에틸렌 (CFE) 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE);
- [0044] - 상기 프탈레이트계 가소제는 비스(2-에틸헥실) 프탈레이트 (DEHP)임;
- [0045] - 상기 프탈레이트계 가소제는 복합체 총 중량에 대하여 5 내지 30 중량%에 상당함;
- [0046] - 상기 완화 특성을 갖는 강유전성 유기 폴리머는 복합체 총 중량에 대하여 70 내지 95 중량%에 상당함;
- [0047] - 전기 유도 상태는 20 V/ $\mu\text{m}$ 의 전기장 하에 최소 50 mC/ $\text{m}^2$  임.
- [0048] 본 발명은 또한 복합체 제조 방법에 관한 것으로, 특히 하기를 포함한다:
- [0049] - 완화 특성을 갖는 하나 이상의 강유전성 유기 폴리머 및 하나 이상의 프탈레이트계 가소제를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계, 및
- [0050] - 상기 혼합물을 처리하여 복합체를 얻는 단계.
- [0051] 특히, 상기 처리 단계는 혼합물로부터 필름을 생산하는 것으로 이루어진 서브단계 및 상기 필름을 건조 및 어닐링(annealing)하는 것으로 이루어진 서브단계를 포함할 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 제조 방법의 바람직하지만 비제한적인 측면은 다음과 같다:
- [0053] - 상기 혼합하는 단계는 용매 경로 (solvent route)에 의해 수행되고, 하기로 이루어진 서브단계를 포함한다:
- [0054] o 완화 특성을 갖는 가소화 강유전성 유기 폴리머 및 프탈레이트계 가소제에 공통된 하나 이상의 용매 중에

완화 특성을 갖는 강유전성 유기 폴리머 및 프탈레이트계 가소제를 용해시키는 단계,

- [0055] o 상기 하나 이상의 용매를 제거하는 단계;
- [0056] - 상기 혼합하는 단계는 멜트 경로(melt route)에 의해 수행됨;
- [0057] - 상기 처리하는 단계는 혼합하는 단계의 끝에 얻어진 혼합물을 어닐링하는 서브단계를 포함하고, 상기 어닐링하는 서브단계는 하기의 조건에서의 가열(heating)로 이루어짐:
  - [0058] o 상기 혼합물의 용점(melting point) 미만의 온도로, 그리고
  - [0059] o 1 분 이상의 시간 동안;
- [0060] - 상기 방법은 복합 재료 상에 전극을 증착하는 것으로 이루어진 단계를 더 포함함.

본 발명은 또한 작동 소자(actuating element)에 관한 것으로서, 특히 그것은 상기 복합 재료를 포함하는 부품(component), 및 상기 부품과 연결되고 상호 절연된 두 개 이상의 전극을 포함하고, 여기서 상기 작동 소자는 두 개의 전극 사이의 전위(electrical potential) 차이를 적용함으로써 만족가능하고 변형될 수 있다.

[0062] **상세한 설명**

[0063] 지금부터 도 1 및 도 2를 참조하여 상기 복합 재료 및 그와 관련된 제조 방법을 보다 상세하게 설명할 것이다.

[0064] 도 1을 참조하면, 복합체 구조가 도시된다. 이 구조는 전극을 형성하는 두 개의 전기 전도성 층 (11, 12) 사이에 삽입된 복합 재료 층(13)을 포함한다.

[0065] 상기 복합 재료 층(13)은 완화 거동을 갖는 하나 이상의 강유전성 유기 폴리머 및 하나 이상의 프탈레이트계 가소제의 혼합물을 포함한다.

[0066] 상기 폴리머는 예를 들면, P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머 또는 P(VDF-TrFE-CTFE) 터폴리머이다.

[0067] 상기 가소제는 예를 들면, 비스(2-에틸헥실) 프탈레이트 (또는 DEHP, 디에틸헥실 프탈레이트)이다.

[0068] 극성 상의 터폴리머 (예컨대 P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머 또는 P(VDF-TrFE-CTFE) 터폴리머)와 상기 터폴리머의 극성 상과 상호작용을 하는 저극성의 다른 재료 (예컨대 프탈레이트계 가소제)를 혼합함으로써, 얻어진 복합체의 유전율을 증가시키는 것이 가능하다.

[0069] 본 발명자들은 완화 거동을 갖는 유기 강유전성-형(type) 폴리머와 프탈레이트계 가소제를 혼합하는 것이 얻어진 복합체의 유전율을 증가시키는 것, 그 결과, 예를 들면 터폴리머/가소제 혼합물이 85/15 중량%인 VDF, TrFE 및 CFE (또는 CTFE)에 기반한 터폴리머에 대해:

[0070] - 20 V/ $\mu\text{m}$ 의 전기장 하에 최소 75  $\text{mC}/\text{m}^2$ 의 전기 유도 상태, 즉, VDF, TrFE 및 CFE (또는 CTFE)에 기반한 순수한 터폴리머에 대한 것보다 10배 낮은 전압을 달성하는 것,

[0071] - VDF, TrFE 및 CFE (또는 CTFE)에 기반한 순수한 터폴리머에 대하여 약 50 인 비유전율로부터, 복합 재료의 경우 약 725인 비유전율로 되는 것,

[0072] - VDF, TrFE 및 CFE (또는 CTFE)에 근거한 순수한 터폴리머에 대하여 전기기계적 반응을 28배로 증가시키고 (그 결과 요구되는 장을 감소시키거나 또는 일정한 장에서의 변형을 증가시키고), 관련된 기계적 에너지를 215의 비율로 증가시키는 것을 가능하게 함을 실제로 발견하였다.

[0073] 바람직하게는, 상기 프탈레이트계 가소제는 복합 재료 (13)의 총 중량에 대하여 5 내지 30 중량%에 상당하고, 상기 완화 특성을 갖는 강유전성 유기 폴리머는 복합 재료 (13)의 총 중량에 대하여 70 내지 95 중량%에 상당한다. 이것은 복합 재료의 우수한 기계적 내구성을 보장하면서 폴리머 사슬의 자유 부피(free volume)의 증가를 허용한다.

[0074] 도 2를 참조하면, 제조 방법은 하기를 포함한다:

[0075] i) 용매 경로 (solvent route) 또는 멜트 경로(melt route)에 의해 하기를 혼합하는 단계 (10):

[0076] o VDF (비닐리덴 디플루오라이드), TrFE (트리플루오로에틸렌) 및 CFE (클로로플루오로-1,1-에틸렌) 또는 CTFE (클로로트리플루오로에틸렌)의 모노머에 기반한 터폴리머, 및

- [0077]           o 프탈레이트계의 액체 가소제 (예를 들면 DEHP).
- [0078] ii) 혼합물의 처리 단계(20), 여기서:
- [0079]           o 필름은 예컨대, 용매 또는 멜트 경로에 의해 주조(casting)하는 기술과 같은 종래 기술에 의하여 혼합물로부터 생산되고,
- [0080]           o 상기 필름은 그것을 결정화 하기 위해 적당하게 건조되고 어닐링되며; 특히 어닐링은 하기의 조건에서의 가열로 이루어질 수 있으며:
- [0081]           ■ 상기 혼합물의 용점 미만의 온도로, 그리고
- [0082]           ■ 1 분 이상의 시간 동안,
- [0083]           o 전극은 필름 상에 부착된다 (단계 30).
- [0084] 상기 제조 방법은 더 약한 전기장 하에서 얻어지지만, 순물질과 동등한 전기 유도를 갖는 폴리머를 얻는 것을 가능하게 한다.
- [0085] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시 형태의 예에서, P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머 (또는 P(VDF-TrFE-CTFE) 터폴리머)는 "a" %의 DEHP와 혼합된다.
- [0086] "a" %의 DEHP와 혼합된 P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머 (또는 P(VDF-TrFE-CTFE) 터폴리머)는 "x" mol% 의 VDF, "y" mol%의 TrFE 및 "100-x-y" mol% 의 CFE (또는 CTFE)로 구성되며, 여기서 "x" 는 20 내지 40이고, 여기서, "x" 및 "y"의 합은 90 내지 97이다. "a"의 값은 1 내지 30%이다.
- [0087] 일 실시예로서, DEHP와 혼합된 P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머는 하기로 구성된다:
- [0088] - 61.8 mol%의 VDF,
- [0089] - 29.8 mol%의 TrFE 및
- [0090] - 8.5 mol%의 CFE.
- [0091] 지금부터 본 발명의 이점을 더 잘 이해할 수 있도록 하는 본 발명자에 의해 수행된 연구를 보다 상세하게 나타낼 것이다.
- [0092] 본 발명에 관한 이론
- [0093] 본 발명과 관련된 이점을 나타내기 위하여, P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머를 사용하였다. 이 재료는 그의 강유전성 완화 거동, 그의 높은 유전율( $\epsilon_r \sim 50$ ) 및 그의 높은 전기기계적 활성으로 인해 최근에 관심의 증가를 유발하고 있다. 이 폴리머의 높은 유전율은 상기 폴리머의 결정질 상 내에서 상호적인 쌍극자 배향(interactive dipolar orientation)에 기인하며, 이것은 완화 거동을 가진 강유전성 재료로 이어진다.
- [0094] 이 연구에서, P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머는 비스(2-에틸헥실) (DEHP)을 사용하여 화학적으로 변형되었다.
- [0095] 이 변형된 터폴리머의 연구는 약하게 인가된 전기장 하에서 순수한 터폴리머에 대해서 28배의 전기왜곡성 응력(electrostrictive stress)의 증가를 나타낸다. 이 변형된 터폴리머의 연구는 또한 그의 기계적 에너지가 순수한 터폴리머에 대해서 233배로 증가됨을 나타낸다.
- [0096] 이 단순한 화학적 변형은 순수한 터폴리머의 전기장 보다 5.5배 약한 전기장에서 터폴리머의 천연 성질을 이용하는 것을 가능하게 한다. 게다가 제안된 변형(즉, 순수한 터폴리머와 가소제를 혼합하는 것)과 관련된 비용이 낮다.
- [0097] 유전체 폴리머의 경우, 전기장 하에 전기왜곡성 응력은 물질 내의 쌍극자 배향에 의해 유도된 맥스웰 응력(Maxwell forces)에 주로 기인할 수 있는 것이 이미 알려져 있다. 세로 방향(longitudinal direction)에서, 전기장 하에 압축 맥스웰 변형(compressive Maxwell strain) 및 기계적 에너지 밀도는 하기 식 (1) 및 (2)에 의해 얻어진다:

$$S_{33} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{2Y}(1-2\nu)E^2$$

[0098] (식 1)

$$E_m = \frac{1}{2} Y S_{33}^2$$

(식 2)

여기서:

-  $S_{33}$  은 두께 방향에서의 세로 변형(longitudinal strain)이고,

-  $E_m$  은 기계적 에너지 밀도이고,

-  $\epsilon$  은 주파수 및 전기장 내에서 변화가능한 재료의 상대 유전 상수(relative dielectric constant)이고,

-  $\epsilon_0$  는 진공의 유전율이고,

-  $\nu$  는 물질의 푸아송비 (Poisson's ratio) 이고,

-  $Y$  는 물질의 영률 (Young's modulus) 이고,

-  $E$  는 물질에 인가된 전기장이다.

식 (1)로부터 충분한 전기왜곡성 응력 (일부 퍼센트)에 도달하기 위해 일반적으로 필요한 거대 전기장의 값은 하기에 의해 감소될 수 있음이 이해될 것이다:

- 폴리머의 영률을 감소시키는 것 및/또는

- 폴리머의 유전율을 증가시키는 것.

그러나, 저주파수 액츄에이터로서의 적용을 위해, 상기 기계적 에너지 밀도는 또한 강화되어야 한다.

따라서, 변형 응력의 증가는 재료의 탄성 (영률)의 감소보다 커야 한다.

가소제는 그의 가소화 효과를 위해 폴리머와 함께 일반적으로 사용되는 유전체 화학적 분자 (dielectric chemical molecules)이다.

그러나, 본 발명의 내용에서, 상기 가소제는 다른 이유로 사용된다. 특히, 가소제를 사용한 폴리머의 화학적 변형은 변형된 폴리머에서 분자의 이동성 증가로 이어지고, 영률 감소를 야기한다.

폴리머는 본래 불균일계(heterogeneous systems)이다. 전기적인 관점으로부터, 유리 전이 온도 이상 그리고 인가된 전기장 하에서, 분자 이동성의 증가는 변형된 폴리머에서의 불균일성의 경계 내로 전하를 포획하는 것을 허용한다.

반결정성 폴리머의 경우, 비결정질/결정질 상 경계에서 포획된 전하들은 맥스웰 바그너 실라 (Maxwell Wagner Sillars) 전기 유도의 거대 영향을 유발한다. 이 유형의 전기 유도는 낮은 주파수에서 유전율의 큰 상승과 관련된다.

따라서, 가소제 분자 및 폴리머 매트릭스의 제어 (상 불균일성, 영률, 및 유전율)는 상 불균일성과 관련된 거대한 거시적 쌍극자(large macroscopic dipoles)의 발생을 허용하고, 변형된 폴리머의 영률을 감소시키는 것을 가능하게 하지만, 또한 그의 유전율을 증가시키는 것을 가능하게 한다.

따라서, 재료의 전기왜곡성 응력 및 기계적 에너지 밀도 양자는 증가된다.

터폴리머의 기계적 탄성 계수에 대한 DEHP 함량의 영향 (도 3)은 응력 측정의 함수로서 인장 변형률(tensile strain)에 의해 특징지어진다.

P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머의 화학적 변형은 재료의 탄성 변형률(elastic strain)을 증가시키고, 순수한 터폴리머 (곡선 2)에 대하여 파괴 변형률 (곡선 1)을 감소시킨다. 이들 결과는 재료에서의 분자 이동성의 증가와 일치한다. 독자들은 폴리머의 파괴 변형률에 대한 DEHP 함량의 영향이 없다는 것을 인식할 것이다.

폴리머를 변형시키는 것에 대해 종래 기술에서 제안한 해결책과는 대조적으로, 본 발명에 따른 변형된 터폴리머는 화학적 변형으로 인해 약해지지 않는다.

P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머의 영률은 65 MPa와 같다. 터폴리머와 혼합된 DEHP양이 증가하면, 변형된 터폴리머의 영률은 감소한다. 변형된 터폴리머의 총 중량에 대하여 15 중량%의 DEHP에 대하여, 영률은 20 MPa와 같다.

- [0123] 독자들은 P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머와 DEHP의 혼합이 상기 폴리머의 열적 및 구조적 특성의 변화를 거의 유발하지 않고, 순수한 폴리머의 용점이 127°C가 되는 반면, 변형된 폴리머의 용점은 120°C인 것을 인식할 것이다.
- [0124] 순수한 터폴리머 및 변형된 터폴리머의 유전 특성(dielectric properties)은 100 MHz의 주파수에서 인가된 전기장의 함수로서 전기 유도를 측정함으로써 또한 특징지어졌다 (도 4a).
- [0125] 약한 전기장에 대하여, 변형된 터폴리머의 전기 유도는 순수한 터폴리머의 전기 유도 (곡선 4)에 대하여 매우 증가되는데(곡선 3), 나중에 순수한 터폴리머에 대해서는  $E = 20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서  $10 \text{ mC}/\text{m}^2$ 에서부터 변형된 터폴리머 (15 중량%의 DEHP를 혼합함)에 대해서는  $75\text{mC}/\text{m}^2$  이상까지의 범위이다.
- [0126] 전기장 내의 유전율의 변화는 디바이-랑제방 (Debye-Langevin) 방법을 사용하여 계산하였다(도 4b).  $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전기장까지, 순수한 터폴리머의 유효 비유전율은  $\epsilon_{\text{eff}} = 50$ 으로 거의 일정하게 유지된다.
- [0127] 순수한 터폴리머 (곡선 6)에 대하여 변형된 터폴리머에 대한 (곡선 5) 낮은 장에서의 유전율의 상당한 증가가 관찰되었다. 더 높은 전기장에 대하여는, 변형된 터폴리머의 유전율은  $\epsilon_{\text{eff}} = 725$ 로부터 전기장  $E = 20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에 대하여  $\epsilon_{\text{eff}} = 190$ 까지로 변화하였다. 따라서, 더 높게 인가된 전기장에서도, 변형된 터폴리머의 유전율은 순수한 터폴리머의 유전율보다 여전히 높다.
- [0128] 결론적으로, 폴리머 매트릭스 내로 DEHP를 도입하는 것은 비결정질 상과 결정질 상 사이의 경계면(interface)에 포획된 전하에 의해 야기되는 계면현상(interface phenomena)을 촉진하는 경향이 있다. 이러한 계면 현상은 거대 쌍극자로 이어지며, 이것은 변형된 터폴리머의 유전율의 큰 증가의 원인이 된다.
- [0129] 전기장을 이용한 유전율의 조절은 맥스웰 바그너 실라 (Maxwell Wagner Sillars) 분극 효과(polarization effects)의 조기 포화로 간주될 수 있다.
- [0130] 순수한 터폴리머의 유전 특성은, 각각의 상이  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$  초과와 포화 전기장을 갖는 2-상 계(two-phase system: 비결정질 쌍극자 상 및 결정질 쌍극자 상)로 설명될 수 있는 반면에, 변형된 터폴리머는 순수한 터폴리머의 포화 전기장 보다 훨씬 낮은 쌍극자 계면 효과의 포화 전기장을 갖는, 3-상 계 (쌍극자 계면 효과, 비결정질 쌍극자 상 및 결정질 쌍극자 상)로 간주될 수 있는데, 이것은 모든것에도 불구하고 변형된 터폴리머의 우수한 성능으로 이어진다.
- [0131] 터폴리머의 전기왜곡성 반응에 대한 DEHP의 영향은 전기장 하에 세로 변형 (longitudinal strain)에 의해 특징지어진다 (도 5). 실험 데이터는 영률 및 이전에 측정된 조절가능한 유전율로부터 계산된 맥스웰 변형력 (Maxwell stresses)으로 야기된 압축 변형률과 비교되었다.
- [0132] 두 경우 모두에서, 맥스웰 변형력은 순수한 폴리머 및 변형된 폴리머 (곡선 7 및 곡선 8)의 전기왜곡성 거동을 잘 나타내었다. 0 내지  $13\text{V}/\mu\text{m}$ 의 범위의 전기장에 대하여:
- [0133] - 순수한 터폴리머의 세로 변형은 전기장과 2차 관계(quadratic relationship)를 가지는 반면,
- [0134] - 변형된 터폴리머의 세로 변형은 계면 현상의 포화로 인하여 전기장과 2차 관계를 갖지 않는다.
- [0135]  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전기장의 경우, 세로 변형은 28배 증가된다 (순수한 폴리머에 대해 0.07%로부터 15 중량%의 DEHP를 갖는 변형된 터폴리머에 대해 2% 까지). 비교를 위하여, 순수한 터폴리머로 2%의 응력에 도달하기 위해 필요한 전기장은  $55 \text{ V}/\mu\text{m}$ 이다.
- [0136] 폴리머의 전기왜곡성 응력 반응의 증가 뿐만 아니라, 나중에 전기-활성 장치에서 사용할 수 있기 위해 폴리머의 기계적 에너지 밀도의 증가는 또한 얻어져야 한다.
- [0137] 제안된 변형은 활성 재료의 기계적 에너지 밀도의 개선을 허용한다. 순수한 터폴리머 및 변형된 터폴리머의 기계적 에너지 밀도인  $E_m$ 은 식 (2)로부터 계산되었다 (도 6).
- [0138] 약한 전기장  $E = 11 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서, 변형된 터폴리머의 기계적 에너지 밀도 (곡선 8)은 순수한 터폴리머 기계적 에너지 밀도(곡선 9)보다 215배 높다. 이 전기장에서, 변형된 터폴리머(15% DEHP)의 기계적 에너지 밀도는  $5000 \text{ J}/\text{m}^3$ 에 도달하는 반면, 순수한 터폴리머의 기계적 에너지 밀도는 단지  $23 \text{ J}/\text{m}^3$ 이다.
- [0139] 실제 적용에서, DEHP는 전기장의 상당한 감소 (5.5배로)를 허용한다. 그 결과, DEHP의 사용 또는 임의의 다른 프탈레이트계 가소제의 사용은 순수한 터폴리머를 이용한 것보다 매우 약한 전기장에서 상기 터폴리머의 물리적 성질을 이용할 수 있도록 하는 실제적인 해결책이다.

[0140] 독자는 본원에 기재된 새로운 지식 및 이점을 실질적으로 벗어나지 않고 수많은 변형이 상기 복합 재료 및 상기 제조 방법에 대하여 이루어질 수 있음을 이해 할 것이다.

[0141] 예를 들면, 상기 실시예에서, 가소제는 DEHP였다. 예를 들어 하기와 같은 다른 형태의 가소제가 사용될 수 있다:

[0142] - 디소노닐 프탈레이트 (DINP), 또는

[0143] - 디-2 프로필 헵틸 프탈레이트 (DPHP), 또는

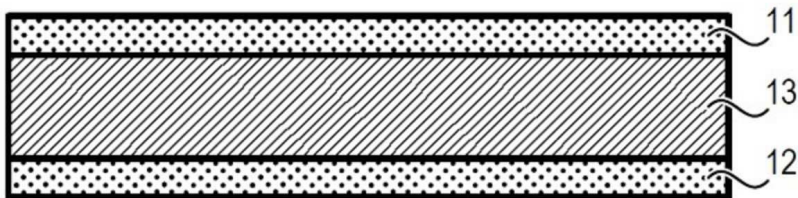
[0144] - 디이소데실 프탈레이트 (DIDP), 또는

[0145] - 당업자가 아는 프탈레이트계의 임의의 다른 가소제.

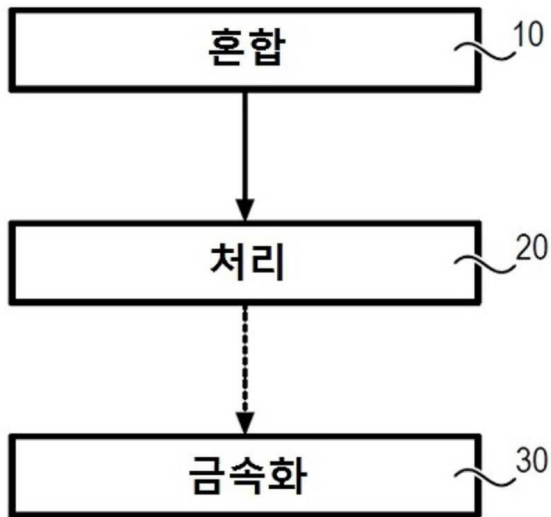
[0146] 결론적으로, 이러한 유형의 모든 변형은 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다.

**도면**

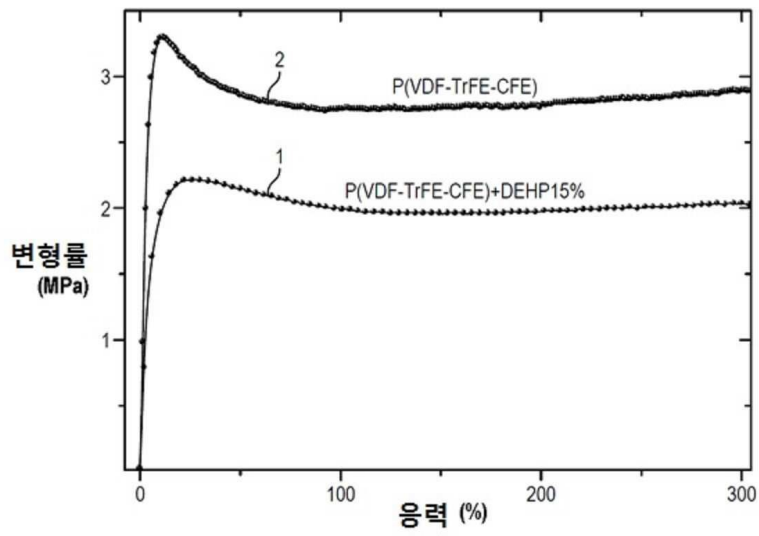
**도면1**



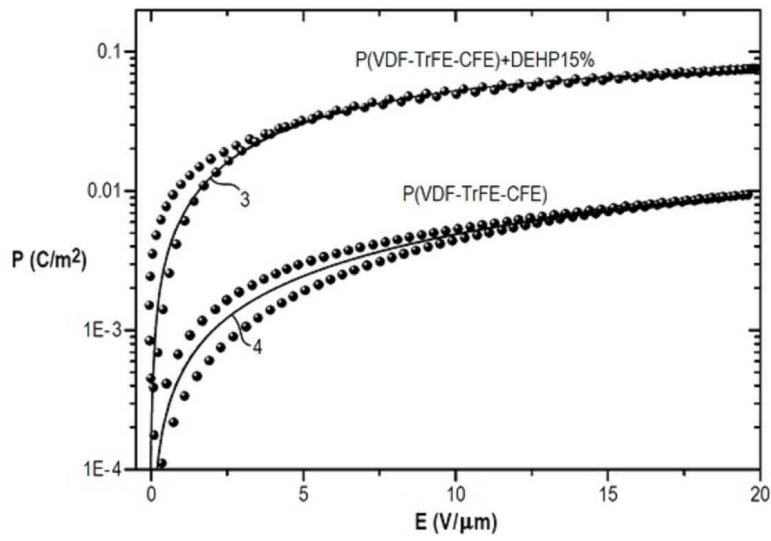
**도면2**



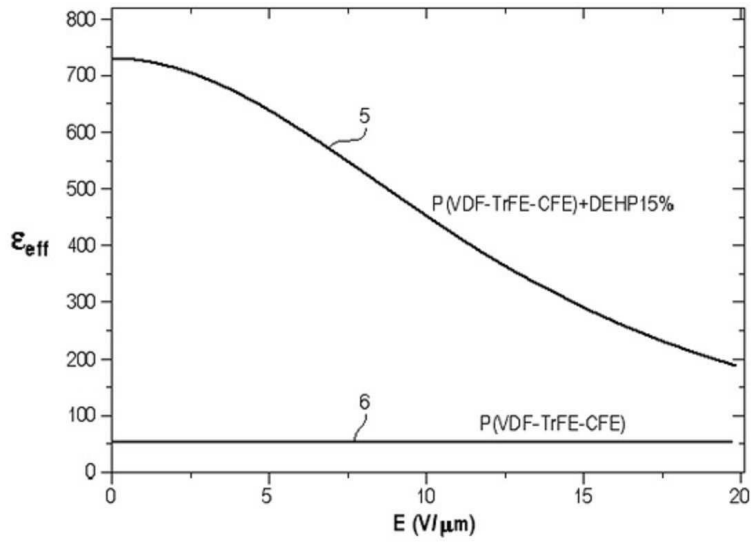
도면3



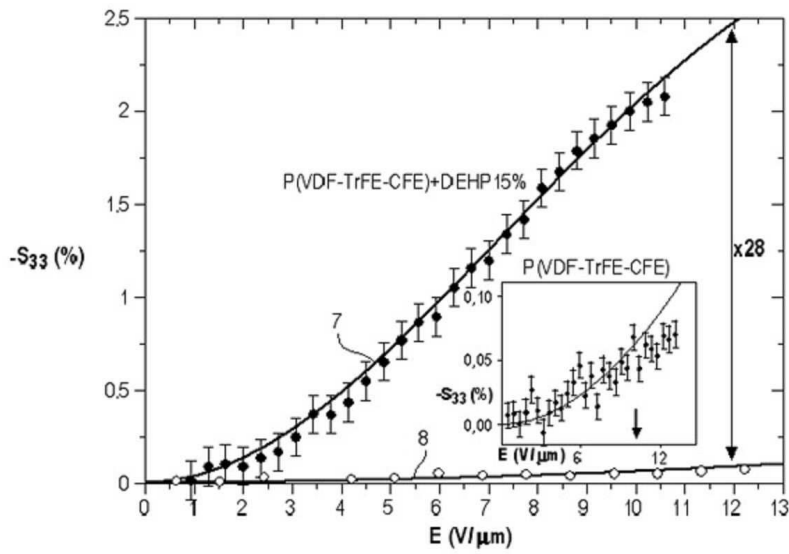
도면4a



도면4b



도면5



도면6

