

용매증발에 의해 유도되는 피롤 단량체의 중합에 의해 제조된 폴리피롤/ 폴리비닐아세테이트 블렌드의 전기전도도 특성에 관한 연구

이 동 규·임 광 모·차 국 현[†]·이 회 우*·김 진 환**

서울대학교 화학공학과, *서강대학교 화학공학과, **성균관대학교 고분자공학과

(1997년 5월 19일 접수)

Characteristics of Electric Conductivity of Polypyrrole/Poly(vinyl acetate) Blends Prepared by *In-Situ* Polymerization of Pyrrole Due to Solvent Evaporation

Dongkyu Lee, Kwangmo Lim, Kookheon Char[†], Hee-Woo Rhee*, and Jinhwan Kim**

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, SungKyunKwan University, Suwon, Kyunggi-Do 440-746, Korea

(Received May 19, 1997)

요약: 전도성 고분자인 폴리피롤(PPy)과 열가소성 매트릭스 고분자인 폴리비닐아세테이트(PVAc)가 혼합된 블렌드 제조를 위하여 메탄올에 피롤 단량체와 PVAc 및 산화제(FeCl_3)와 환원제(FeCl_2)를 일정량 넣고 교반조에서 일정시간 교반한 후, 용액을 캐스팅하여 용매의 증발에 의하여 피롤 단량체의 중합이 유도된 PPy/PVAc 블렌드를 얻었다. 교반조 내의 피롤 단량체 및 산화제의 양이 많아질수록 피롤 단량체의 중합은 빠르게 진행됨을 관찰하였으며, 교반조 내의 체류시간(holding time)에 따라 PPy/PVAc 블렌드의 전기전도도가 변함을 확인하였다. 또한 용액 내의 산화제와 환원제의 상대적인 양이 몰비로 5:1인 경우 전기전도도가 0.1 S/cm까지 상승하여 최적의 값을 보임을 관찰하였다. PPy/PVAc 블렌드 내의 피롤의 양 증가에 따른 전기전도도의 상승을 관찰하였고, FT-IR 스펙트럼으로부터 산화제의 농도변화와 공액길이의 변화가 전기전도도에 영향을 미침을 알았다.

ABSTRACT: Polypyrrole (PPy)/poly(vinyl acetate) (PVAc) blends were prepared by solution casting of pyrrole/PVAc with a given amount of oxidant (FeCl_3) and reductant (FeCl_2) in methanol. During the evaporation of methanol the cast blend films induced *in-situ* polymerization of pyrrole and phase separation of PPy and PVAc at the same time. As the initial amount of oxidant and pyrrole in the mixture was increased we observed that the pyrrole polymerization proceeded faster and the electric conductivity of the resulting PPy/PVAc blends varied depending on the holding time in the stirred tank before casting. It was noted that there exists an optimum ratio between oxidant and reductant at 5:1 molar ratio to obtain a blend with a high electric conductivity up to 0.1 S/cm. As the pyrrole content in the PPy/PVAc blends was increased, the increase in electric conductivity of the blend was observed. It was also found from the FT-IR spectra that the variation in oxidant amount and conjugation length of PPy in the blend combined to affect the electric conductivity.

Keywords: polypyrrole (PPy), poly(vinyl acetate) (PVAc), PPy/PVAc blend (s), electric conductivity, phase separation.

서 론

일반적으로 전자제품의 하우징으로 사용되는 고분자 재료는 장파장에 대한 흡수도가 높지 않기 때문에 전자기파를 흡수할 수 있는 방법이 강구되어야 하는데, 지금까지는 단순히 도전재료의 코팅 또는 카본블랙, 알루미늄 박편 (flake) 및 금속 섬유 등을 고분자 재료와 혼합하여 전자파 차폐재로 사용하였다. 이렇게 코팅된 고분자 차폐재는 코팅이 벗겨질 위험이 있고, 도전성 충전재와 혼합된 고분자 차폐재는 기계적 물성이 저하되고 외관이 고르지 못하여 복잡한 형태의 제품에 적용하기가 힘들다. 따라서 차폐효과가 우수한 고분자 복합체 제조에 대한 관심이 고조되고 있는 시점에서 polyaniline (PANi), polypyrrole (PPy), polythiophene 등의 본질적 전도성 고분자 (intrinsically conducting polymer; ICP)가 개발되었다. 그러나 전도성 고분자만으로는 고분자 사슬을 따라 비편재화 (delocalized)된 π 전자 사이의 강한 van der Waals 인력으로 인하여 불용 및 불용이기 때문에 가공이 어렵다는 단점을 가지고 있으며, 이는 전도성 고분자의 응용에 제한을 두고 있다.

이러한 불용 및 불용의 본질적 전도성 고분자의 단점을 개선하기 위해 가공성이 우수한 열가소성 고분자와의 복합화 방안이 제시되었다. 소량의 전도성 고분자를 넣어 높은 전기전도도를 나타내면서 열가소성 고분자의 가공성이 유지되는 전도성 고분자 블렌드를 제조하기 위해서는 투입된 소량의 전도성 고분자가 수십 nm 두께의 연속적 망상구조 (network)를 이루면서 매트릭스 수지에 고르게 분포되어 있어야 한다.¹

이러한 형태학을 갖는 전도성 고분자 블렌드를 얻기 위해서는 두가지 방법이 가능하다. 첫번째는 단순히 전도성 고분자와 열가소성 고분자를 용액이나 용융상태에서 섞는 방법이다. 일반적으로 전도성 고분자와 열가소성 고분자는 열역학적으로 상용성이 없기 때문에 상분리 구조가 생기게 되고, 상분리된 구조는 전도성 고분자 상의 망상구조 보다는 각각의 전도성 고분자 상이 독립적인 분산상으로 분리되어 연속상 내에 분포하게 된다. 따라서 높은 전기전도도를 얻기 위해서는 많은 양의 전도성 고분자를 투입해야 하고, 이에 의해 열가소성 수지의 물성을 현저히 변화시키게 된다. 이러한 전도성 고분자와 열가소성 고분자

간의 상용성을 증대시키기 위하여 최근 PANi 및 PPy를 camphorsulfonic acid (CSA)나 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)와 같은 분자크기가 큰 유기산으로 도핑하였을 때, 전도성 고분자간 상호작용 인력이 감소하여 유기용매에 가용성을 나타내고 열가소성 고분자와의 상용성이 증대됨을 보고한 바가 있다.¹⁻⁴ 또한 최근에 알킬사슬이 긴 DBSA를 도판트로 사용하여 제조된 PANi와 polystyrene (PS)의 용액 혼합에 의해 제조된 PANi/PS 블렌드의 경우, PANi이 5 wt% 첨가된 PANi/PS 블렌드의 전기전도도가 5 S/cm 정도의 높은 전기전도도를 나타냄을 보고하였다.⁵

두번째 방법은 전도성 고분자를 이루는 단량체를 외부의 조건 변화에 의하여 중합을 진행시키면서 열가소성 고분자와의 상분리가 동시에 진행되어 전도성 블렌드를 제조하는 방법이다. 특히 용액 캐스팅에 의해 제조된 막의 용매가 증발하여 전도성 단량체의 중합이 진행되면서 열가소성 고분자와의 상분리가 유도되는 전도성 블렌드 제조가 보고된 바 있다.⁶ 단량체의 중합에 의해 전도성 고분자의 분자량이 커지게 되면 열가소성 고분자와의 상용성이 떨어지게 되어 스핀노달 분해 (spinodal decomposition)에 의해 상분리가 유발된다. 용매가 상분리 도중에 적절히 증발하여 상분리 과정의 속도가 늦추어지게 되면 스핀노달 분해 도중의 구조가 유지되어 전도성 고분자 상이 연속적 망상구조를 이루면서 열가소성 고분자 매트릭스에 분포하게 된다. 일반적으로 전도성 단량체의 중합에 의해 상분리가 유도되면서 제조된 전도성 블렌드가 용액 또는 용융 혼합한 블렌드보다 소량의 전도성 고분자로 높은 전기전도도를 나타낸다고 보고하고 있다.⁶ 또한 다양한 구조를 가진 다공성 섬유상에서 합성된 폴리피롤 필름도 높은 전기전도도를 나타냄을 발표하였다.^{7,8}

전도성 단량체의 중합에 의해 상분리가 유발되어 제조된 전도성 블렌드의 형태학을 정확히 조절하기 위해서는 전도성 단량체의 중합 메커니즘을 이해해야 하고, 상분리에 미치는 인자들을 정확히 파악해야 한다. 예를들어 피롤 단량체를 가지고 전도성 블렌드를 제조하기 위해서는 교반온도 및 시간, 단량체 및 산화제의 양, 산화제/환원제의 비 등이 중요하게 되고, 열가소성 수지와 전도성 단량체를 함께 혼합하는 공

용매의 선정 및 상분리에 관계되는 열가소성 고분자의 분자량, 용매증발 온도 및 시간, 용액의 점도 등이 중요하게 된다. Han 등은⁶ 피롤 및 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 사용한 전도성 블렌드 제조에 관한 보고를 처음 하였으나, 앞서 언급한 각 인자의 보다 정량적인 해석이 부족하였다.

본 연구에서는 Han 등이⁶ 수행한 피롤 및 PVAc를 모델계로 하여 앞서 언급한 피롤의 중합에 미치는 인자 및 피롤 단량체의 중합에 의해 유도되는 열가소성 고분자와의 상분리에 영향을 주는 인자들을 보다 정량적으로 살펴봄으로써 형태학이 전기전도도에 미치는 영향에 대한 방향을 제시하고자 한다.

실 험

전도성 고분자로 사용된 피롤(Aldrich)은 사용 전에 감압증류하여 약 4 °C에서 보관하였고, 열가소성 수지로는 분자량이 다른 두가지의 PVAc(Aldrich, $M_n=500000$ 및 $M_n=83000$)와 poly(ethylene glycol)(PEG)(Aldrich, $M_n=20000$)을 사용하였다. 산화제 및 환원제로 사용된 $FeCl_3$ (Aldrich)와 $FeCl_2$ (Aldrich)는 구입한 시약을 그대로 사용하였다.

교반조의 온도를 일정하게 유지할 수 있도록 항온조를 준비한 후, 매트릭스 고분자(PEG 또는 PVAc)를 산화제인 $FeCl_3$, 환원제인 $FeCl_2$ 와 함께 메탄올에 녹여 교반조에 넣었다. 용매로써 메탄올을 사용한 이유는 Machida 등이 피롤을 화학적으로 중합할 때 사용한 여러 가지 용매 중에서 메탄올을 사용했을 경우 가장 높은 전기전도도를 나타내었기 때문이며,⁹ 피롤 단량체와 매트릭스 고분자가 모두 잘 녹는 공용매이기 때문이다. 용매 및 매트릭스 고분자가 담겨있는 교반조 내에 피롤 단량체를 투입시킨 후 교반조 내에서의 체류시간(holding time)을 변화시켜 가면서 교반조 내의 용액을 적당량 추출하여 표면 처리된 페트리디쉬에 캐스팅한 후, 데시케이터에 3-4일간 보관하여 용매가 완전히 증발하도록 하였다. 본 실험에서 사용한 교반조의 온도는 피롤의 전기전도도가 높게 나오는 것으로 알려져 있는 0 °C로 유지하였다.⁹

페트리디쉬의 표면은 일반적으로 친수성을 나타내기 때문에 용액을 표면처리없이 부으면, 용매가 증발

된 후 시편이 표면에 붙어서 떨어지지 않기 때문에 페트리디쉬의 표면을 소수성을 갖게 하기 위해 표면 처리를 하여야 한다. 우선 페트리디쉬를 깨끗하게 하기 위해 염기용액에 하루 정도 보관한 후 이를 다시 황산 용액에 넣어서 하루 정도 보관하였다. 이를 증류수로 수차례 씻고난 후 건조기에서 건조한 다음, coupling agent인 dimethyl-dichloro silane(Fluka) 시약을 부었다. 이를 건조시킨 후 다시 증류수로 수차례 씻고 다시 건조시켰다.

본 연구실에서 직접 제작한 4단자법을 사용하여 일정한 전류(I)를 걸어주었을 때 이로 인해 생기는 전압차(V)를 측정하여 제조된 PPy/열가소성 고분자 블렌드의 전기전도도를 아래식을 사용하여 결정하였다.

$$\sigma(S/cm) = \frac{s}{wt} \times \frac{I}{V}$$

여기서 s 는 단자간의 거리를 나타내며, t 와 w 는 각각 시편의 두께와 폭을 나타낸다. 이 때 시편의 두께는 마이크로미터를 이용하여 측정하였다.

FT-IR(Bomem; BA8)을 사용하여 1470 cm^{-1} 와 1550 cm^{-1} 의 피크의 상대적 면적비로부터 열가소성 고분자 내의 PPy의 공액길이(conjugated length)와 전기전도도와의 관계를 조사하였다. 각각의 시료는 KBr과 혼합하여 펠렛 형태로 만들어서 측정하였고, 분해능은 4 cm^{-1} 로 하였다.

형태학(morphology)을 관찰하기 위하여 제조된 필름을 액체 질소 분위기에서 파단시편을 만들었다. 파단된 면을 진공 하에서 Au 코팅처리를 한 후 주사전자현미경(SEM; JSM-840A)을 사용하여 파단면의 형태학을 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 교반조의 온도를 0 °C로 고정된 후 결정성 고분자인 PEG 또는 비결정성 고분자인 PVAc와 피롤의 질량비를 70:30으로 고정하고, 산화제와 환원제의 물비를 5로 하였을 때, PPy/PEG 또는 PPy/PVAc 블렌드의 전기전도도를 보여주고 있다. PVAc를 매트릭스 수지로 사용했을 때의 전기전도도

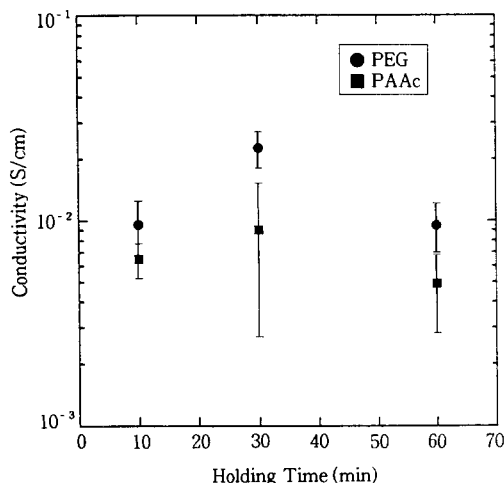


Figure 1. Effect of matrix polymer on electric conductivity as a function of holding time; pyrrole/matrix polymer=3/7 by wt, FeCl₃/pyrrole=2.5 by mole, FeCl₃/FeCl₂=5 by mole.

가 PEG를 사용한 경우에 비해 낮은 것으로 나타났지만, 제조된 필름의 상태를 보면 PPy/PEG 블렌드 필름은 쉽게 부서지고 표면에 여러 개의 반점들이 형성되는 것이 관찰되어, 비결정성인 PVAc를 매트릭스 고분자로 사용하는 것이 형성된 전도성 고분자 블렌드 시편의 균일성이 향상되어 PVAc를 사용하기로 하였다. PEG를 사용했을 때 시편의 외관이 고르지 못한 이유는 PEG 수지 자체가 상분리 과정을 거치면서 결정화가 동시에 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 2는 교반조내의 조성을 FeCl₃/피롤 몰비 2.5 및 피롤/PVAc의 질량비 30:70로 고정하고 산화제 및 도판트로로서의 역할을 하는 FeCl₃의 양을 증가시키면서 교반조 내의 산화제, 피롤 단량체 및 PVAc의 양(solid content)을 증가시켰을 때의 전기전도도 변화를 보여주고 있다. Holding time이 10분이고, FeCl₃의 농도가 2.5 M일 때 전기전도도가 가장 높은 것으로 나타났다. Bjorklund는¹⁰ 피롤의 중합속도는 아래와 같은 초기의 전자이동 반응(electron transfer reaction)의 속도에 의해 결정된다는 것을 보였다.

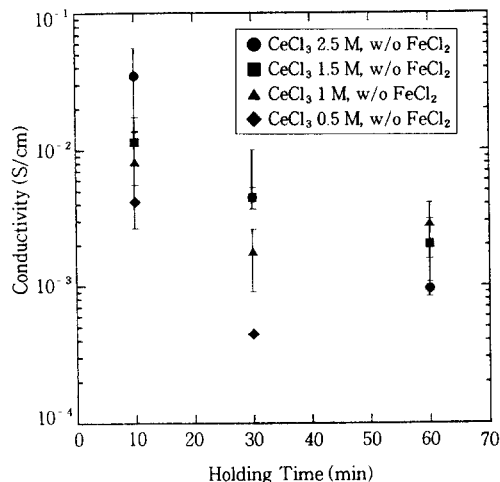
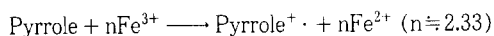


Figure 2. Effect of initial FeCl₃ concentration in the mixture solution on electric conductivity as a function of holding time; pyrrole/PVAc=3/7 by wt, FeCl₃/pyrrole=2.5 by mole, without FeCl₂.

여기서 Pyrrole⁺·은 리디칼 양이온을 의미한다. 따라서 피롤의 중합속도는 피롤 단량체와 산화제인 FeCl₃의 초기농도에 따라 변할 수 있다. 본 실험에서와 같이 산화제인 FeCl₃과 피롤의 몰비를 2.5:1로 고정하여도 용액 내의 초기 FeCl₃ 및 피롤의 절대농도가 증가되면 피롤의 중합이 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 이러한 높은 초기 산화제 및 피롤의 농도를 가진 용액을 캐스팅 하여 용매를 증발시키게 되면 피롤의 중합이 매우 빠르게 진행되어 PVAc와의 상분리가 일어나게 되면서 높은 전기전도도를 나타낸다. 반면에 초기에 높은 산화제 및 피롤 농도를 함유한 용액을 오랜시간 동안 교반조에서 교반시키게 되면 교반조 내에서 피롤의 중합이 진행되어 용액 캐스팅 시 피롤 고분자와 PVAc의 용액 혼합처럼 상분리가 많이 진행되어 전도성 피롤 고분자의 망상구조 보다는 피롤 고분자 분산상이 독립적으로 존재하여 전기전도도가 급격히 떨어지는 것으로 생각된다. 높은 초기 산화제 및 피롤 농도를 함유한 용액에 의해 제조된 전도성 블렌드의 전기전도도가 holding time에 대해 매우 민감한 반면, Fig. 2에서 보는 바와 같이 초기 산화제 및 피롤의 절대농도를 낮추면 제조된 블렌드의 전기전도도가 용액의 교반조 내의 holding time에 덜 영향을 받는다는 사실로부터 앞서의 가정이 옳

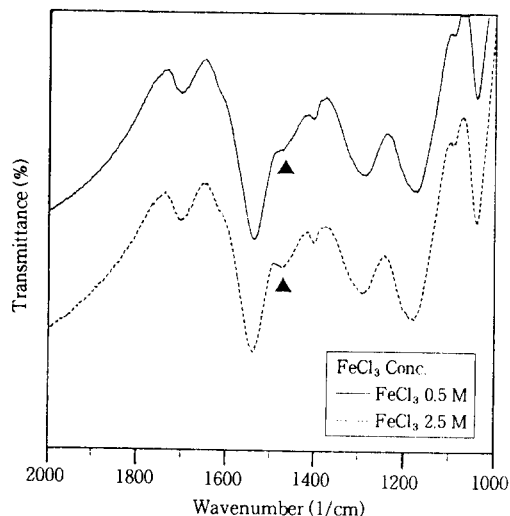


Figure 3. Effect of initial FeCl_3 concentration on FT-IR spectra of PPy/PVAc blends; pyrrole/PVAc = 3/7 by wt, FeCl_3 /pyrrole = 2.5 by mole.

음을 알 수 있다.

Fig. 3은 Fig. 2의 결과로부터 초기 산화제의 농도에 따른 FT-IR 스펙트럼을 보여주고 있다. Tian과 Zerbi의¹¹ 이론적 연구와 Lei 등의¹² 실험적 연구는 순수 피롤 고분자의 경우 FT-IR 진동밴드 중 피롤 ring의 수축, 팽창운동 (ring breathing vibration)에서 $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ 그리고 $\text{C}-\text{N}$ 의 신축 (stretching) 진동을 나타내는 1470 cm^{-1} 밴드와 $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ 의 신축진동을 나타내는 1550 cm^{-1} 밴드와의 상대적인 비가 비편재화 정도를 나타내고, 중합된 피롤 고분자의 공액길이가 상관관계가 있음을 밝힌 바 있다. 즉 I_{1550}/I_{1470} 값의 비가 적을수록 피롤 고분자의 공액길이가 길고 따라서 높은 전기전도도를 나타내는 것으로 보고하고 있다. 본 실험에서는 전기전도도 차이가 가장 큰 초기산화제 FeCl_3 의 농도가 2.5 M과 0.5 M일 때의 FT-IR 스펙트럼을 조사해 본 결과 FeCl_3 의 농도가 증가할수록 1470 cm^{-1} 밴드 크기가 1550 cm^{-1} 밴드의 크기에 비하여 상대적으로 증가함을 알 수 있다. 또한 Fig. 4는 FeCl_3 의 농도변화에 따른 1470 cm^{-1} 와 1550 cm^{-1} 피크의 상대적인 면적비와 전기전도도와와의 관계를 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 산화제의 농도가 증가할수록 I_{1550}/I_{470} 상대비가 감소함이 관찰되었고, 이는 중합된 피롤의

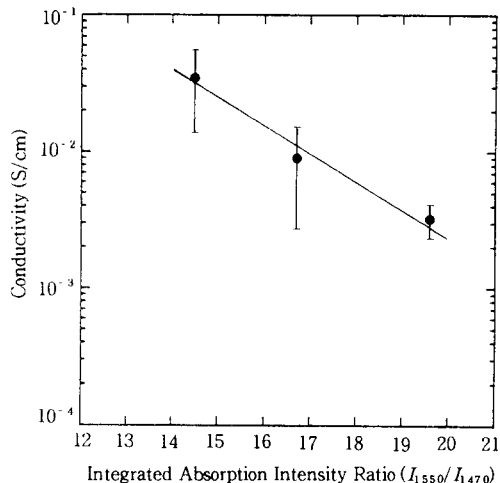


Figure 4. Electric conductivity of PPy/PVAc blends as a function of integrated absorption intensity ratio of 1470 and 1550 cm^{-1} bands; pyrrole/PVAc = 3/7 by wt, FeCl_3 /pyrrole = 2.5 by mole.

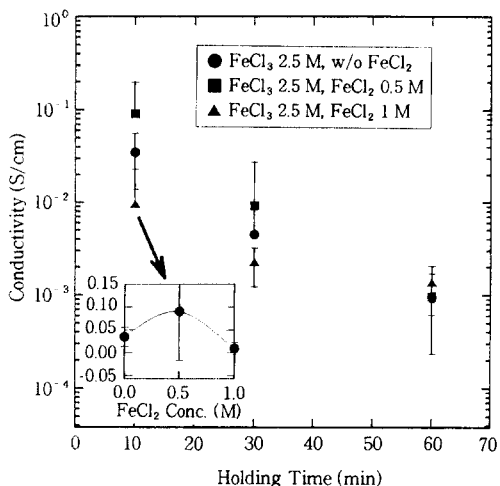


Figure 5. Effect of molar ratio of $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ on electric conductivity of PPy/PVAc blends as a function of holding time; pyrrole/PVAc = 3/7 by wt, FeCl_3 /pyrrole = 2.5 by mole.

공액길이가 증가하여 높은 전기전도도를 나타냄을 시사하고 있다.

Fig. 5는 Fig. 2의 결과로부터 초기 산화제의 농도를 2.5 M로 고정하고 환원제인 FeCl_2 의 농도를 변화시켜 가면서 제조한 블렌드의 전기전도도를 보여주

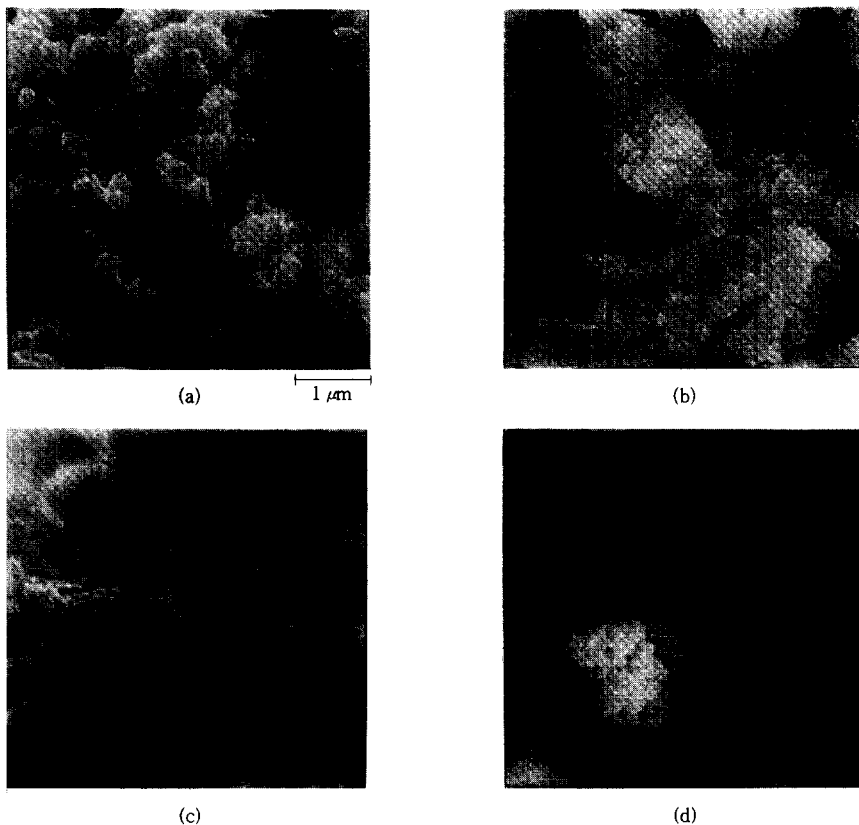


Figure 6. Effect of holding time on the morphology of PPy/PVAc blends. (a) pure PPy, holding time=10 min, (b) PPy/PVAc blends, holding time=10 min, (c) PPy/PVAc blends, holding time=30 min, (d) PPy/PVAc blends, holding time=60 min; pyrrole/PVAc=3/7 by wt, $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}=2.5$ by mole, $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2=5$ by mole.

고 있다. 피롤의 중합 및 중합된 피롤 고분자의 전기 전도도는 용액의 산화 포텐셜 (oxidation potential)에 의해 영향을 받게 되는데 다음 Nerst식과 같이 산화제와 함께 환원제를 넣으면 산화제와 환원제의 농도 비에 따라 산화 포텐셜 (E) 값이 변하게 되어 피롤의 중합속도를 조절할 수 있다.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{re}} \quad E_0 = 420 \text{ mV (vs. SCE)}$$

여기서 C_{ox} 와 C_{re} 는 각각 산화제의 농도와 환원제의 농도를 말하며, n 은 이온의 이온가이고, R 은 기체상수, F 는 Faraday 상수이고 T 는 절대온도이다. 환원제인 FeCl_2 의 첨가로 인해 산화 포텐셜 E 값이 낮아지게 되어 피롤의 중합속도를 늦춰주는 역할을

하게 된다. Fig. 5의 삽입된 그림에서 보는 바와 같이 환원제인 FeCl_2 농도가 산화제인 FeCl_3 의 농도 2.5 M에 대해 0.5 M인 경우가 가장 높은 전기전도도를 보였다. 따라서 높은 전기전도도를 지닌 블렌드를 제조하기 위해서는 최적의 산화제/환원제 물비가 존재하며, 이는 피롤의 중합속도를 제어하여 전기전도도가 높게 나오는 구조를 형성하는 것을 시사하고 있다. 환원제가 전혀 없는 경우에 비해 산화제/환원제의 물비가 5인 경우 전기전도도가 약 2배 이상 상승하여 0.1 S/cm의 값을 보이고 있다. 또한 본 실험에서 $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ 의 물비가 5인 경우 Caromel 전극으로 측정한 산화 포텐셜 값은 약 450-470 mV이고, Machida와 Miyata의⁹ 순수 피롤 중합의 경우 최적의 산화 포텐셜 값이 500 mV임을 고려하면 본 실험에서도 환원제인 FeCl_2 를 소량 투입함으로써 최적의

피롤 중합속도에 의해 전도성 블렌드를 제조했다고 할 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5의 결과로부터 산화제의 농도가 2.5 M이고 $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ 의 몰비가 5일 때의 holding time에 따른 형태학 변화를 나타낸 것이다. Fig. 6(a)는 참고로 중합조건은 PPy/PVAc 블렌드 제조 조건과 같으나 holding time이 10분이고 PVAc 매트릭스 수지가 없는 순수 폴리피롤의 형태학을 나타낸 것인데 구형형태의 폴리피롤이 아주 조밀하게 생성됨을 관찰할 수 있었다. 이는 Wang 등의¹¹ 폴리피롤과 폴리비닐메틸케톤(PVMK)의 블렌드에서 폴리피롤의 형태학 결과와 매우 일치하고 있다. 또한 Fig. 6(b)-(d)는 피롤 고분자 및 PVAc 블렌드의 형태학을 나타낸 것으로, 이를 좀더 자세히 살펴보면 holding time이 길어질수록 피롤 고분자가 더욱 독립적으로 존재하는데, 이는 앞서 언급한 바와 같이 높은 초기 산화제 및 피롤농도를 함유한 용액은 holding time에 대해 매우 민감하여 시간이 지날수록 교반조 내에서 중합이 진행되고 그로 인해 상분리가 많이 진행되어 피롤 고분자의 분산상이 독립적으로 존재함을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 FeCl_3 /피롤의 몰비를 2.5로 고정하고 $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ 의 몰비를 5로 유지하면서 블렌드 내의 피롤 양을 변화시키면서 제조한 블렌드의 전기전도도를 교반조 내의 holding time에 따라 나타낸 그림이다. 또한 Fig. 8에서는 블렌드 내의 피롤 양에 따른 전기전도도의 변화를 나타내었다. 블렌드 내의 피롤 양이 증가할수록 전기전도도가 상승함을 알 수 있으며, PVAc 내의 피롤의 양이 5 wt% 되면 전기전도도가 급격히 상승하는 Han 등의⁶ 결과와는 다소 상이한 결과를 나타내고 있다. 본 실험에서는 산화제인 FeCl_3 의 초기농도를 0.62 M로 일정하게 고정시킨 후 블렌드를 제조한 반면 Han 등은⁶ 정확히 어떤 조건에서 높은 전기전도도를 얻었는지 알 수가 없었다. 하지만 앞서 설명한 것처럼 초기의 산화제인 FeCl_3 의 농도를 증가시키고 용액의 PVAc 첨가에 의한 점도를 조절하면 전기전도도가 상승할 것으로 예상할 수 있다. 이에 대한 보다 자세한 연구를 지금 현재 진행 중에 있다. PVAc 매트릭스 수지 내의 피롤의 양을 줄이면 전기전도도가 감소하는 것은 전도성 피롤의 절대량이 모자라서 망상구조가 깨지는 이유도

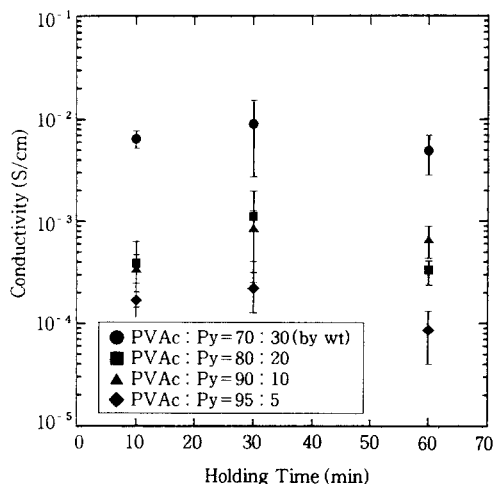


Figure 7. Effect of pyrrole content on electric conductivity of PPy/PVAc blends; FeCl_3 /pyrrole=2.5 by mole, $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ =5 by mole.

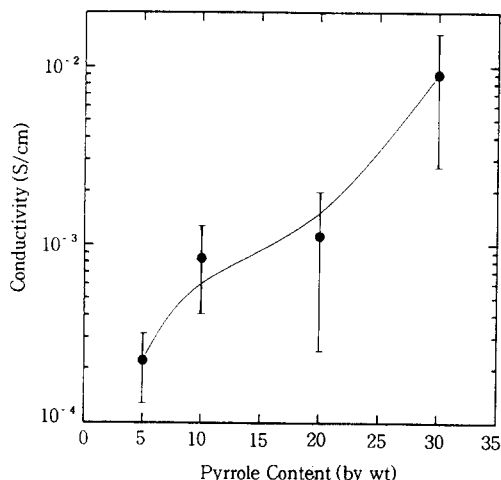


Figure 8. Variation of electric conductivity as a function of pyrrole content at a holding time of 30 min; other conditions are the same as Fig. 5.

있겠지만 중합된 피롤 고분자의 사슬 및 공액길이가 변하는 것에 의해서도 전기전도도가 떨어지게 된다.

Fig. 9는 매트릭스 고분자인 PVAc의 분자량이 블렌드의 전기전도도에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 용액을 캐스팅한 후 용매를 증발시킴에 따라 유도되는 피롤의 중합에 의한 PVAc와의 상분리가 유도되는데, 피롤의 중합조건을 일정하게 하여도

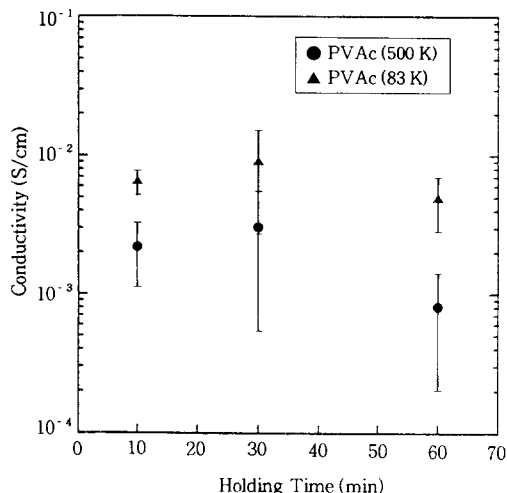


Figure 9. Effect of number average molecular weight of PVAc on electric conductivity of PPy/PVAc blends as a function of holding time; pyrrole/PVAc=3/7 by wt, FeCl₃/pyrrole=2.5 by mole, FeCl₃/FeCl₂=5 by mole.

PVAc의 분자량이 커지게 되면 상분리된 두개의 상 영역이 넓어지면서 상분리가 촉진되어 매트릭스 고분자 내에 피롤의 망상구조가 형성되지 않고 피롤만의 독립된 분산상이 존재하게 되어 전기전도도가 감소한다고 볼 수 있다. 그러나 일반적 상분리 구조는 방금 설명한 열역학적인 측면과 동적 상분리 중 하나인 분자의 유동성 (mobility)이 호작용한다고 볼 수 있다. 만일 분자의 유동성이 열역학적인 측면보다 주어진 실험조건에서 중요하다면 분자량이 커질수록 용액의 점도가 상승하여 상분리의 속도가 감소하게 되어 오히려 블렌드의 전기전도도를 높일 경우가 있다. 용액 혼합에 의한 PANi/PS 블렌드의 경우⁵ 매트릭스 고분자의 분자량이 커질수록 블렌드의 전기전도도가 상승함을 관찰하였다. 그러나 본 실험에서는 분자의 유동성 보다는 PVAc의 분자량 증가에 의한 상분리 영역의 확장에 의한 상분리 촉진에 의해 전기전도도가 떨어지는 것이 더 중요하다는 것을 시사하고 있다.

Fig. 10에 용매의 증발온도에 따른 블렌드의 전기전도도 변화를 나타내었다. 공용매로 사용한 메탄올의 증발온도를 10 °C에서 5 °C로 낮춘 결과 전기전도도가 급격히 감소함을 나타내고 있다. 이는 온도를 낮출수록 용매의 증발속도가 감소하여 캐스팅된 필름

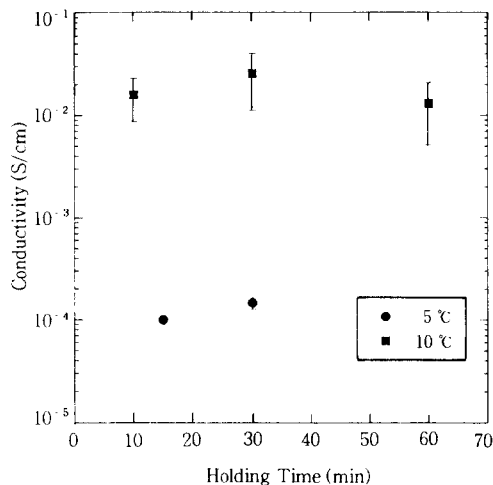


Figure 10. Effect of evaporation temperature on electric conductivity of PPy/PVAc blends; pyrrole/PVAc=3/7 by wt, FeCl₃/pyrrole=2.5 by mole, FeCl₃/FeCl₂=5 by mole.

내의 유동성이 상승하고 피롤의 중합에 의하여 상분리가 촉진되어 전도성 고분자가 연속적인 망상구조보다는 독립된 분산상으로 존재하여 전기전도도가 떨어지는 것으로 생각할 수 있다.

결론

본질적 전도성 고분자인 폴리피롤과 열가소성 매트릭스 고분자인 PVAc가 혼합된 블렌드를 제조하기 위하여 메탄올 공용매에 피롤 단량체와 PVAc 및 산화제 (FeCl₃)와 환원제 (FeCl₂)를 일정량 넣고 교반조에서 일정온도와 일정시간 교반한 후, 용액을 캐스팅하여 용매의 증발에 의하여 피롤의 중합이 유도된 PPy/PVAc 블렌드를 얻고, 얻어진 블렌드의 전기전도도를 측정된 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 교반조 내의 초기 산화제 및 피롤의 농도를 증가시키면 산화제와 피롤의 물비를 고정시켜도 피롤의 중합이 촉진되어 제조된 블렌드는 높은 전기전도도를 나타내었고, 교반조 내의 holding time을 증가시키면 따라 전기전도도가 급격히 감소함을 알았다.

2) 산화제와 환원제의 물비를 조정함으로써 용액의 산화 포텐셜 값을 변화시켜 피롤의 중합속도를 조절할 수 있었으며, 최적의 산화제와 환원제의 비에서

블렌드의 전기전도도가 높게 나옴을 확인하였다.

3) PPy/PVAc 블렌드에서 피롤의 양을 증가시키기에 따라 전기전도도가 상승함을 관찰하였고, 이는 피롤의 양을 증가시키기에 따라 상분리된 피롤 고분자의 연속적인 망상구조가 용이하게 형성되는 것과 중합된 피롤 고분자의 공액길이가 증가하여 전기전도도가 높게 나오는 것으로 생각된다.

4) PVAc의 분자량이 클수록 제조된 블렌드의 전기전도도가 감소하는 결과로부터 본 실험의 경우는 열역학적인 측면과 동적 상분리의 인자 중 하나인 분자의 유동성 중에서 열역학적인 측면이 더 중요함을 알았다.

5) 용매의 증발온도를 바깥에 따라 상분리 과정에서 분자 유동성에 변화를 주어 형성된 상분리 구조가 영향을 받고 전기전도도에 큰 영향을 미침을 알았다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 교육부 학술연구 조성비(신소재분야) (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다. 또한 본 연구 수행에 많은 조언을 해주신 한국과학기술연구원 김동영 박사님과 송기태 연구원에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992).
2. J. Y. Kim, D. Y. Kim, and C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **74**, 103 (1995).
3. Y. Cao, G. M. Treacy, P. Smith, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(22), 2711 (1992).
4. Y. Cao and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **52**, 193 (1992).
5. B. Kim, J. Kim, H. Rhee, and K. Char, *Polymer(Korea)*, **20**(4), 722 (1996).
6. J. H. Han, T. Motobe, Y. E. Whang, and S. Miyata, *Synth. Met.*, **45**, 261 (1991).
7. J. C. Thiebiement, M. F. Planche, C. Petrescu, J. M. Bouvier, and G. Bidan, *Synth. Met.*, **59**, 81 (1993).
8. R. V. Gregory, W. C. Kimbrell, and H. H. Kuhn, *Synth. Met.*, **28**, C823 (1989).
9. S. Machida and S. Miyata, *Synth. Met.*, **31**, 311 (1989).
10. R. B. Bjorklund, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 1507 (1987).
11. B. Tian and G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3802 (1990).
12. J. Lei, Z. Cai, and C. R. Martin, *Synth. Met.*, **46**, 53 (1992).
13. H.-L. Wang and J. E. Fernandez, *Macromolecules*, **25**, 6179 (1992).