

전도성 아크릴 복합체의 전기적 성질

박 연 흠 · 이 민 구 · 김 용 권*

성균관대학교 공과대학 섬유공학과 · *한국바이린(주) 기술연구소

(1990년 7월 12일 접수)

Electrical Properties of Electroconductive Acrylic Composites

Yun Heum Park, Min Ku Lee, and Yong Kweon Kim*

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Sung Kyun Kwan University, Su Won 440-746, Korea

* Present address : R&D Center, Korea Vylene Co.

(Received July 12, 1990)

요 약 : 아크릴 필름이나 직물을 피롤증기에 노출시켜 제조한 아크릴 복합체에 대해 전기전도도, 최대 마찰대전압과 반감기를 조사하였다. 또한 이들 복합체를 공기중에 노출시켰을 때 전도도의 안정성과 전도도의 온도의존성을 조사하였다. 연구결과 이들 전도성 아크릴 복합체는 높은 전기전도도와 뛰어난 제전성 그리고 우수한 안정성을 나타내었다.

Abstract : The conductivity, the maximum static charge and the half-life time of the acrylic composites prepared by exposing acrylic films or fabrics to pyrrole vapor have been investigated. The stability of conductivity in air and the temperature dependence of conductivity have also been investigated. The acrylic composites showed high electrical conductivity, very good antistatic propensity, and highly stable conductivity.

서 론

Polysulfurnitride와 polyacetylene과 같은 주쇄에 공액이중결합 구조를 가진 고분자를 AsF_5 나 I_2 등으로 doping하면 높은 전기전도도가 나타난다는 보고가^{1,2} 발표된 이래 전도성고분자에 대한 연구가^{3~5} 활발히 진행되어져 왔지만 대부분의 전도성 고분자들은 주로 분말형태로 밖에 제조할 수 없으며⁶ 대부분이 carbenium ion구조를 하고 있기 때문에 대기중의 수분이나 산소와 반응하여 전기 전도도가 감소하고⁷ 불용성, 불용성의 특성으로 인해 가공이 어렵고

기계적 성질이 좋지않아 실제적인 응용에 제한을 받고 있다.

이러한 전도성 고분자의 취약한 물성을 개선시키는 방법으로는 공중합체를 합성하거나^{8,9} 기계적 성질이 우수한 절연성 고분자와 전도성 고분자를 블렌딩하여 전도성 고분자 복합체를 제조하는 방법이 연구되어져 왔다.^{10~12}

전도성 고분자 복합체를 제조하는 방법으로는 절연성 고분자가 도포된 전극을 작용전극으로 사용해서 여기에 전도성 고분자의 단분자를 중합하여 전도성 고분자 복합체를 제조하는 전기화학적 방법과

산화제를 첨가시킨 절연성 고분자내에서 전도성 고분자의 단분자를 기체상태로 중합시키는 방법^{13,14} 등이 이용되어지고 있다. 전기화학적 방법으로 제조한 전도성 복합체는 전도도는 높으나 복합체의 크기가 전극의 면적에 의존하며 제조장치가 복잡한 단점이 있는 반면 기상중합법으로 제조한 전도성 복합체의 전도도는 전기화학적 방법으로 제조한 복합체에서 보다 다소 낮지만 복합체의 크기를 자유롭게 변화시킬 수 있으며 장치가 매우 간단한 이점을 지니고 있다.

본 연구에서는 미리 산화제를 함유시킨 필름과 직물형태의 polyacrylonitrile(PAN) 기질고분자를 감압하여 증기화시킨 pyrrole 분위기에 노출시켜 PAN/polypyrrole(PPy) 복합체를 제조하여 전도성 복합체 재료로서의 기능을 타진하기 위해 전기전도성, 마찰대전압과 반감기, 그리고 간단한 축전지에 응용했을 때 개방회로의 전압을 조사했다. 기질고분자로 사용한 PAN은 섬유 및 프라스틱 재료로서 많이 쓰이고 화학구조중에 포함되어 있는 시아노기는 산화제인 금속화합물과 complex를 이루어 산화제를 균일하게 기질고분자에 분포시킬 수 있는 등의 연구에 적합한 성질을 가지고 있다. 또한 PPy는 여러 전도성 고분자중에서 안정성이 우수하여 많은 연구의 대상이 되고 있어 이들 두 고분자를 연구의 대상재료로 선정했다.

실 험

전도성 PAN/PPy 복합체 필름의 제조

사용한 시료, 시약, 장치 및 PAN/PPy 복합체 필름의 제조방법은 이전의 연구¹⁵에서 이미 설명한 바와 같다.

제전성 아크릴직물의 제조

Methanol에 농도를 각각 다르게하여 산화제를 용해한 후 무게를 알고 있는 아크릴직물을 약 2시간 침지시킨 후 상온에서 6시간동안 진공오븐 내에서 건조시켜 methanol을 완전히 제거한 후 무게를 측정하여 첨가된 산화제의 무게를 측정한 후 이전의 연구

에서¹⁵ 사용한 피클이 들어있는 반응장치내에 직물을 넣고 60 torr로 감압시켜 필름에서와 마찬가지로 직물내에 PPy를 형성시켰다.

전기전도도 측정

전기전도도는 4단자법을 이용하여 측정했으며 전극간의 거리는 5mm로 고정하였다. 전류는 양바깥쪽의 probe를 통하게 하고 전압은 나머지 안쪽의 probe 사이에 걸리게 하였다.

온도에 따른 전기전도도의 변화

PAN/PPy복합체 필름을 oil bath내의 시험관에 넣고 4단자와 접촉시키고 온도를 50°C, 80°C, 100°C로 변화시켜 각 온도에서의 전기전도도를 측정하였다. 그리고 냉각장치를 이용하여 용기를 -20°C, 0°C로 온도를 변화시키면서 전기전도도를 측정하였다.

마찰대전압 측정

마찰대전압은 정전기 측정시험기 E.S.T-7 (Kanebo 사제)을 사용하여 측정하였다. 시료는 온도 20°C와 상대습도 40% 분위기에서 24시간 방치한 후 5회이상 측정하였으며 시료의 크기는 폭 7cm, 길이 7cm로 했다. 마찰속도는 120회/min이고 마찰압력은 1.2kg/m²이었다. 마찰 상대포로는 백색면포(경사밀도; 79올/인치, 위사밀도; 77올/인치, 평직)를 사용하였다.

축전지 제작

음극으로 aluminum판(1cm×1cm×0.05cm)을 사용하였고 양극으로는 PAN/PPy 복합체 필름(1cm×1cm×0.02cm)을 서로 1.5cm 간격을 유지시켜 사용하였으며 propylene carbonate 용액내에 전해질의 종류를 변화시켜 digital multimeter (Soar 사제 8050)로 개방회로의 전압을 시간에 따라 측정하였다. 제작한 축전지 장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

결과 및 고찰

산화제로 염화제2구리 또는 염화제2철을 사용하여 각각 주어진 함량(PAN의 무게에 대한 중량퍼센트로 표시)을 PAN필름에 첨가한 후 피클을 기화, 확산시

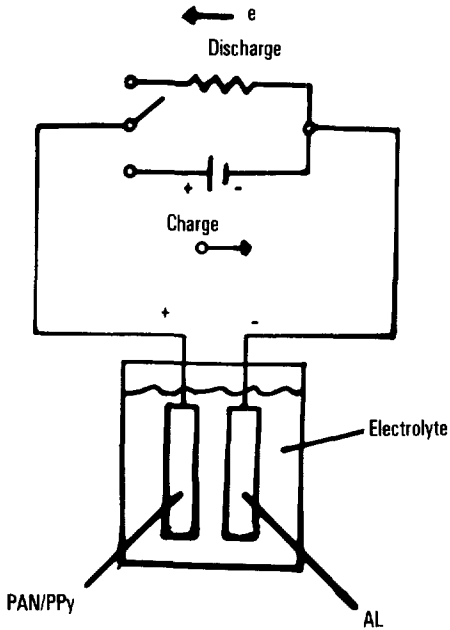


Fig. 1. Schematic diagram of PAN/PPy battery.

켜 중합시간을 달리하여 제조한 PAN/PPy 복합체 필름의 전기전도도를 측정된 결과 Fig. 2 및 Fig. 3 과 같이 나타났다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 전기전도도는 염화제2구리의 함량에 관계없이 중합시간이 5분 경과하면 10^{-3} S/cm로 증가하며 약 30분 후에 10^{-2} S/cm 정도의 전기전도도를 유지하고 있음을 알 수 있다. Fig. 3은 산화제로 염화제2철을 사용한 경우의 결과로서 Fig. 2의 결과와 비교해 보면 염화제2구리를 산화제로 사용하는 편이 보다 빠른시간내에 그리고 높은 전도도의 PAN/PPy 복합체를 얻을 수 있어 염화제2구리가 보다 효과적인 산화제임을 알 수 있다.

PAN만의 전기전도도는 $10^{-13} \sim 10^{-14}$ S/cm이고 산화제가 첨가되었을 때 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ S/cm 정도의 전기전도도를 나타내는 것과 비교하면 본 연구에 의해 전기전도성이 매우 우수한 PAN/PPy 복합체를 빠른 시간내에 얻을 수 있음을 알 수 있다.

PAN 필름내에 PPy가 얼마만큼 중합되었는지를 조사하기 위해 산화제 함량을 30~100wt. %로 변화시키고 상온에서 피를을 1시간 중합시킨 후 PPy의

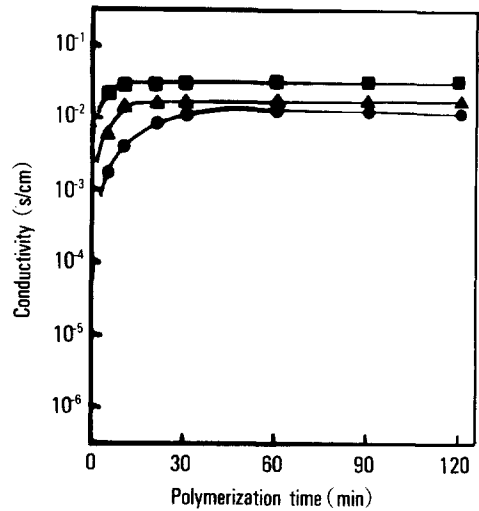


Fig. 2. Electrical conductivity vs. polymerization time of pyrrole at a given concentration of CuCl_2 for PAN/PPy composites (● : 30, ▲ : 50, ■ : 100wt. % CuCl_2).

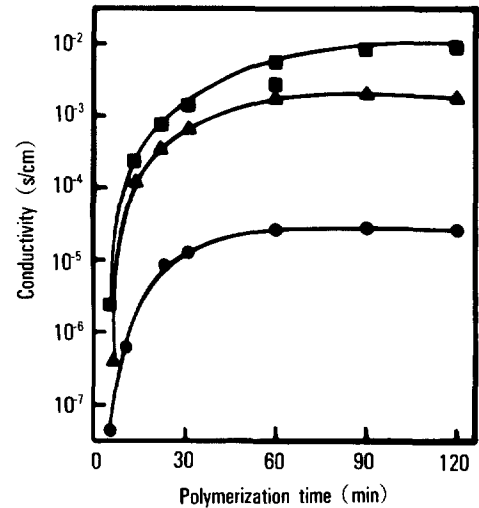


Fig. 3. Electrical conductivity vs. polymerization time of pyrrole at a given concentration of FeCl_3 for PAN/PPy composites (● : 30, ▲ : 50, ■ : 100wt. % FeCl_3).

무게를 측정하였다. 이렇게 측정된 PPy의 함량과 전도도와와의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 보면 사용한 산화제의 종류에 관계없이 중합된 PPy의 함량이 PAN/PPy 복합체의 무게비에 대해 25wt.

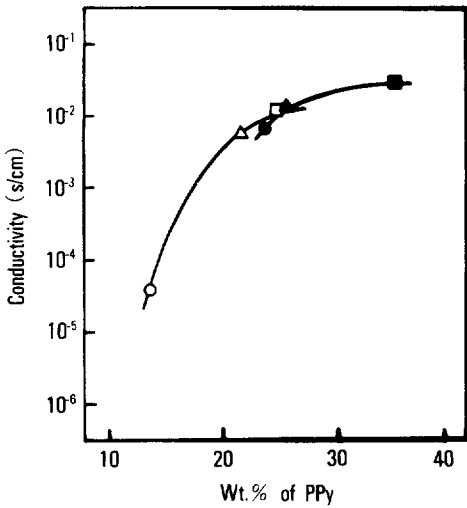


Fig. 4. Electrical conductivity vs. weight percent of PPy in PAN/PPy composites synthesized with 30(○), 50 (△), and 100(□) wt. % FeCl_3 and 30(●), 50 (▲), and 100(■) wt. % CuCl_2 .

% 정도에 달하면 전기전도도가 $5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 일정한 포화값에 접근함을 알 수 있다.

PAN/PPy 복합체 필름에서 전기전도도의 온도 의존성을 조사하기 위해 상온에서 필름을 1시간 중합시켜 얻은 PAN/PPy 복합체 필름을 온도를 각각 -20°C , 0°C , 25°C , 50°C , 80°C , 100°C 로 변화시키면서 전기전도도의 변화를 측정하여 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 사용한 산화제의 종류와 함량에 관계없이 온도가 증가하면 PAN/PPy 복합체의 전기전도도는 증가하였다. 이것은 온도가 상승함으로써 굴절이나 산란에 의해 전하의 이동도는 감소하지만 전하밀도가 증가하고¹⁶ 이 전하밀도의 증가는 전하의 이동도 감소보다 더 큰 영향을 미치기 때문이라 생각된다.

전기화학적 또는 화학적인 방법에 의하여 중합된 PPy는 anion이 있는 salt 형태 즉 carbenium ion 구조로 존재하게 된다. carbenium ion 구조는 산소나 수분과의 반응성이 매우 크기때문에 전도성고분자내의 공액 이중결합의 연속을 짧게하며 전기전도도의 저하가 온다고 보고되어져왔다.⁷ 본 연구의 PAN/PPy 복합체 필름을 대기중에 30일간 방치했을 때

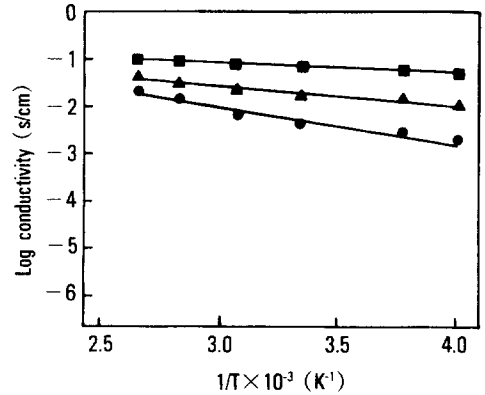


Fig. 5. Log conductivity vs. reciprocal temperature for PAN/PPy composites synthesized with various concentration of CuCl_2 (● : 30, ▲ : 50, ■ : 100 wt. % CuCl_2).

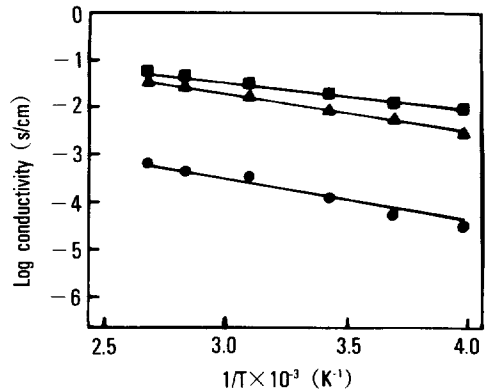


Fig. 6. Log conductivity vs. reciprocal temperature for PAN/PPy composites synthesized with various concentration of FeCl_3 (● : 30, ▲ : 50, ■ : 100 wt. % FeCl_3).

산화제의 종류, 함량에 관계없이 전기전도도는 방치하기전의 전도도값의 1 order 정도 감소하는 결과를 나타내었다(Fig. 7과 Fig. 8). 고분자 재료는 전기전도도 값이 약 10^{-16} 에서 10^3 S/cm 의 넓은 범위에 걸쳐있음을 감안하면 이 정도의 전도도감소는 중요한 의미를 가지지 않으며 본 복합체 시료가 대기중에 매우 안정하다는 것을 나타낸다. 이 결과는 기질고분자로 사용된 PAN이 전도성 고분자와 대기중의 산소 또는 수분과의 반응을 방해하는 장벽역할을 하기 때문이라 생각된다.

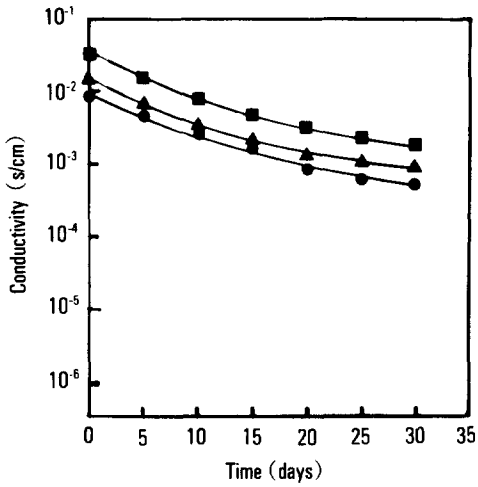


Fig. 7. Electrical conductivity vs. time of ambient air exposure for PAN/PPy composites synthesized with CuCl_2 (● : 30, ▲ : 50, ■ : 100wt. % CuCl_2).

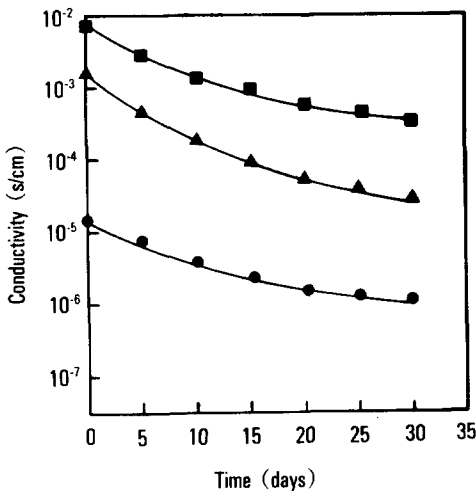


Fig. 8. Electrical conductivity vs. time of ambient air exposure for PAN/PPy composites synthesized with FeCl_3 (● : 30, ▲ : 50, ■ : 100wt. % FeCl_3).

아크릴 직물은 소수성 물질로서 정전기가 많이 발생하여 의류용이나 산업용에서 제전성을 요구받고 있다. 이러한 정전기의 발생을 제거하기 위하여 전도성 고분자인 PPy를 아크릴 직물에도 도입하여 아크릴/PPy 복합체 직물을 제조하여 마찰대전압과 반감기를 조사하여 Table 1과 2에 나타내었다. 순수 아

Table 1. Maximum Static Charges and Half-Life Times of Antistatic PAN Fabrics* Containing Various wt. Fractions of Polypyrrole

wt. %** of PPy	$V_{\max}$ (standard deviation) (V)	$t_{1/2}$ (sec)
0	13,680(19.5)	23.8
10.1	28(2.1)	0.6
33.2	20(3.0)	0.4
43.7	15(2.2)	0.3
52.0	10(3.3)	0.2

* Samples are prepared by exposing PAN fabrics containing 1.5, 11.7, 15.2, and 19.6 wt. % of CuCl_2 to pyrrole vapor for 1 hr, respectively.

** wt. % on the weight of antistatic PAN fabrics.

Table 2. Maximum Static Charges and Half-Life Times of Antistatic PAN Fabrics* Containing Various wt. Fractions of Polypyrrole

wt. %** of PPy	$V_{\max}$ (standard deviation) (V)	$t_{1/2}$ (sec)
0	13,680(19.5)	23.8
8.7	31(4.4)	0.4
31.3	23(3.0)	0.2
48.0	12(3.1)	0.1

* Samples are prepared by exposing PAN fabrics containing 2.3, 9.9, and 27.4 wt. % of FeCl_3 to pyrrole vapor for 1 hr, respectively.

** wt. % on the weight of antistatic PAN fabrics.

크릴 직물의 마찰대전압은 13680V이며, 반감기는 23.8초 정도로 매우 큰 마찰대전압과 반감기를 나타내었다. Table 1에서 산화제로 염화제2구리를 사용하고 피롤을 1시간 중합하였을 때 염화제2구리의 함량에 따라 마찰대전압이 28~10V, 반감기는 0.6초~0.2초 정도로 나타났다. 또한 Table 2에서 염화제2철을 산화제로 사용했을 경우도 마찬가지로 마찰대전압은 31~12V, 반감기는 0.4초~0.1초 정도로서 마찰대전압이 2000V 이하이면 제전성이 있다는 연구보고¹⁷와 비교해 볼 때 매우 우수한 제전성을 가지는 PAN 복합체 직물을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 제조한 전도성 PAN/PPy 복합체의

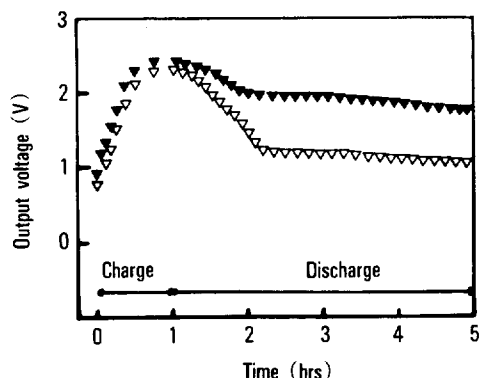


Fig. 9. Charge-discharge curves of a battery composed of a aluminum anode and a PAN/PPy cathode with $1M(C_2H_5)_4 N \cdot BF_4$ (▼) or $(CH_3CH_2)_4N \cdot ClO_4$ (▽) in propylene carbonate.

간단한 한가지 응용으로서 전도성 고분자 복합체를 전극물질로 사용하여 PAN/PPy-Al전지를 제작하여 방전시 개방회로의 전압변화를 조사하여 Fig. 9에 나타내었다. Tetraethylammonium tetrafluoroborate 또는 tetraethylammonium perchlorate와 같은 전해질을 propylene carbonate에 녹인 용액속에 PAN/PPy 전극과 aluminum 전극을 넣어서 전지를 구성하였다. PAN/PPy 복합체를 (+)극으로, aluminum을 (-)극으로 하여 외부전원으로 부터 1시간 충전시켜 방전하면서 전압을 측정하였다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 방전후 1시간 정도가 지나면 전해질로 tetraethylammonium tetrafluoroborate를 사용한 경우 방전 load 62Ω 을 통해 약 2V의 전압을 4시간 정도 유지했으며 전해질로 tetraethylammonium perchlorate를 사용하면 약 1.2V의 전압을 역시 4시간 정도 유지했다.

결 론

기상중합법을 이용하여 PPy를 PAN 필름 및 아크릴 직물내에 형성시켜 PAN/PPy 복합체를 제조하여 전기적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PAN에 PPy를 도입한 복합체는 중합시간이 5

분 경과한 후에 $10^{-3} S/cm$ 정도의 높은 전도도를 나타내고 30분 경과 후에 $10^{-2} S/cm$ 정도의 안정된 값을 유지함으로서 짧은 시간내에 순수한 PAN보다 $10^{11} \sim 10^{12}$ 배정도 높은 전기전도도를 나타내었다.

2. 아크릴 직물에 PPy를 형성하여 마찰대전압 및 반감기를 측정한 결과 마찰 대전압은 약 10~30V, 반감기는 1초 미만으로서 본래의 아크릴 직물의 대전압 13680V, 반감기 23.8초에 비교하여 매우 우수한 제전성을 나타내었다.

3. PAN/PPy 복합체의 대기중의 전도도의 안정성은 약 30일 경과 후에도 전도도는 1 order 정도의 감소만을 보여 대기중에서 매우 안정함을 보였다.

4. PAN/PPy를 전극으로 사용한 축전지 실험결과 1시간 충전후 방전시의 개방회로의 전압은 tetraethylammonium fluoroborate를 전해질로 사용했을 때 방전 load 62Ω 을 통해 2V, 그리고 tetraethylammonium perchlorate를 전해질로 사용했을 경우 1.2V를 다같이 4시간 이상 안정되게 나타내었다.

감사의 글: 본 논문은 한국 과학재단 목적 기초연구의 일환으로 수행된 연구결과와 일부분으로 연구비를 지원해주신 한국 과학재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. K. Ching, M. A. Dury, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013 (1978).
2. H. Naarmann, Symposium on Conducting Polymers: Their Emergence and Future. Am. Chem. Soc. Meeting, Denver, Col., April 8-9 (1987).
3. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 578 (1977).
4. L. W. Shachlette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller, and R. H. Baughman, *Synth. Met.*, **1**, 307 (1980).
5. A. F. Diaz, K. Kanazawa, and G. D. Gadini, *J.*

- Chem. Soc., Chem. Comm.*, 635 (1979).
6. D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shachlette, R. R. Chance, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1505 (1979).
7. H. Münster, *Polymer.*, **29**, 296 (1988).
8. J. C. W. Chien, G. E. Wnek, F. E. Karasz, and J. A. Hirsch, *Macromolecules*, **14**, 479 (1981).
9. W. Deits, P. Cukor, M. Rubner, and H. Jopson, *Synth. Met.*, **4**, 199 (1982).
10. E. K. Sicchel and M. F. Rubner, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1629 (1985).
11. R. B. Bjofklund, and I. Lundstrom, *J. Elec. Mat.*, **13**, 211 (1984).
12. J. M. McChado, J. B. Schlenoff, and F. E. Karasz, *Macromolecules*, **22**, 1964 (1989).
13. Y. H. Park, and J. S. Jung, *J. Kor Soc. Tex. Eng. and Chem.*, **26**, 65 (1989).
14. Y. H. Park, Y. K. Kim, and D. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1487 (1990).
15. 박연흠, 이민구, 김용권, 한국 염색가공 학회지, **2**, 7 (1990).
16. B. G. Street, "Solid State Electronic Devices", Prentice Hall, New York, N. Y. 75, (1986).
17. C. N. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. J. MacDiarmid, A. F. Garito, and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6358 (1975).