

Physical Properties of Camphorsulfonic acid doped polyaniline/Polyimide Blends.

한문규, 변성원, 임승순, 최영엽
한양대학교 섬유공학과

서론

전기전도성 고분자중 polyaniline(PANI)은 열적, 대기적 안정성이 뛰어나고, 도핑후 상당히 높은 전기전도도를 보여 그 응용범위가 넓지만, 최근 camphorsulfonic acid (CSA)나, dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) 같은 거대 dopant로 doping할 경우 우수한 전기전도도와 더불어 다양한 용매를 사용하여 processing을 할 수 있다는 것이 발견된 이래 이들 dopant로 doping한 PANI와 범용성 고분자와의 blend에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻² 본 연구에서는 CSA로 doping된 PANI를 pyromellitic dianhydride (PMDA)와 4, 4'-oxydianiline (ODA)을 사용하여 합성한 polyamic acid (PAA)와 공용매인 N-methylpyrrolidinone (NMP)를 사용하여 solution blending 하고 solvent casting 방법에 의해 필름으로 성형하여 그 전기적 성질을 조사하였다. 또한 제조된 폴리아닐린과 PAA의 blend film을 열적으로 이미드화하여 폴리이미드의 장점인 열적·기계적 성질의 우수성과 폴리이미드 주쇄의 배향성을 이용한 전도성 폴리아닐린의 배향효과를 부여한 기계적 성질이 우수한 전도성 폴리아닐린/폴리이미드 복합 재료를 제조하였고, 이들의 전기적 성질, 물리적 성질 및 열안정성등을 연구하였다.

실험

Polyaniline은 산화제를 이용하여 화학적으로 합성하였고³, polyaniline과 dopant인 CSA를 1:2의 몰비로 잘 혼합하여 NMP에 녹여서 polyaniline solution을 만들었고, polyamic acid(PAA)는 ODA를 NMP에 녹인 용액에 10℃를 유지하면서 PMDA를 부분적으로 첨가하는 방법으로 합성하였다(얻어진 PAA, NMP/PAA = 23.3 몰비). 각각 합성한 polyaniline과 polyamic acid를 폴리아닐린의 함량을 각각 10, 20, 30, 50 % 질량비로 달리하여 잘 혼합한 후 깨끗한 유리판에 부어서 진공오븐에서 60℃로 용매를 증발시켜서 PANI/PAA blend 필름을 제조하였고, 이를 유리판에서 잘 분리후 여러단계 (80, 100, 120, 150℃)의 열적 imidization에 의해서 PANI/PI blends를 형성하였다. Keithley 617과 keithley 179A multimeter를 사용하여 4 단자법(four-probe method)으로 얻어진 blends의 전기전도도를 측정하였고, Rigaku Denki 사의 X-ray diffractometer를 사용하여 WAXD 측정을 하였고, Du Pont DSC 2100 을 사용하여 10

℃/min의 승온속도로 350℃ 까지 열적성질을 측정하였고, Perkin-Elmer TGA 7 으로 열적안정성을 측정하였다. 한편, KBr method를 이용하여 pellet 형태로 $2000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 FT-IR (Prospect-IR, MIDAC Co.) 분석을 하였고, UNICAM 8700 series UV/Vis spectrometer를 사용하여 UV-Vis spectra의 변화를 확인해보았다.

결과 및 고찰

Figure 1은 얻어진 CSA로 도핑된 PANI와 PAA blends(PANI-CSA/PAA)의 PANI content에 따른 전기전도도를 보여주는 그림인데, PANI의 함량이 증가할수록 블렌드물의 전기전도도 역시 증가하는 경향을 보였고, 특히 PANI의 함량이 30% 에서 50%로 증가하는 동안 급격히 전도도가 증가하는 경향을 보여주고 있다.

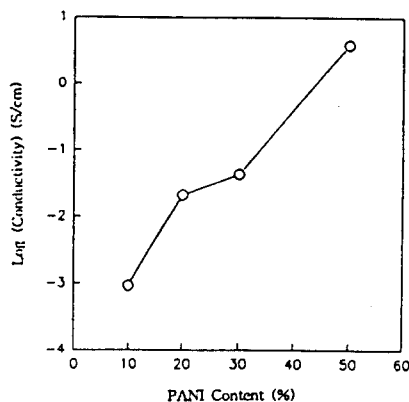


Figure 1. Conductivity of PANI-CSA/PAA blends with PANI content.

Figure 2는 PANI-CSA/PAA의 UV-vis spectrum을 보였는데, 263 nm와 627nm에서의 흡수 peak는 각각 $\pi-\pi^*$ transition과 quinoid ring의 excitation에 해당되는 peak들로 생각되고, 일반적인 polyaniline salt form과는 달리 320 nm 부근에서 bipolaron의 흡수 peak로 여겨지는 새로운 peak가 나타났다.

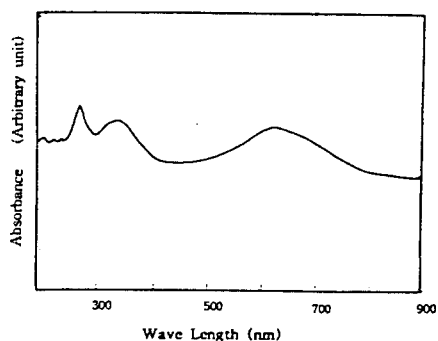


Figure 2. UV-Vis spectra of PANI-CSA/PAA

Figure 3는 PANI-CSA/PAA 필름의 전기전도도의 열안정성을 보여주는 그림이다. 이들 data는 $\log[\sigma_0 / (\sigma_0 - \sigma_t)]$ 로 normalize된 전도도의 변화값을 시간에 대해 plot하여 나타냈는데, 여기서 σ_0 와 σ_t 는 각각 주어진 온도에서 시간이 0일때와 일정시간 후의 전도도의 값을 나타낸다. 초기 전도도의 증가는 분자의 mobility와 도핑되지 않은 잔여 CSA의 활성화로 이루어진 결과라고 생각되고, 100°C 에서는 시간이 흐름에 따라 별다른 전도도의 감소는 보이지 않았지만, 온도가 올라갈수록 전도도의 감소폭이 큰 경향을 보였다.

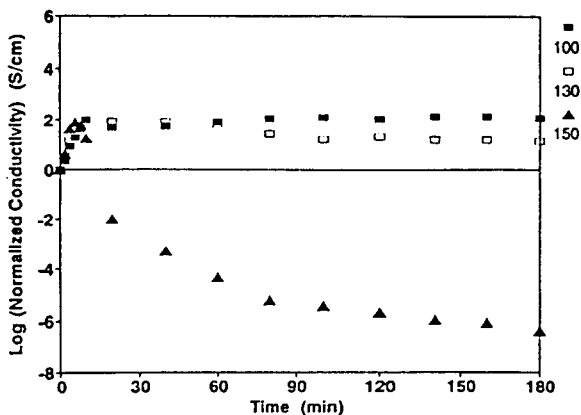


Figure 3. Conductivity stability of PANI-CSA/PAA film at elevated temperatures.

결론

얻어진 PANI-CSA/PAA film은 PANI의 함량이 많을수록 전도도가 높았고, PANI의 함량이 50%일 때는 순수한 PANI-CSA film보다도 더 높은 전도도를 보였다. 이러한 전도도의 증가는 polyimide가 이끄는 배향성의 결과라고 생각되어지고, 130°C 까지의 온도에서는 시간이 지나도 전도도의 별다른 감소현상이 보이지 않았는데, 150°C 이상에서는 전도도가 큰폭으로 감소하는 경향을 보였다.

참고문헌

1. C. Y. Yang, Y. Cao, Paul Smith and A. J. Heeger, *Synth Met.*, 53 (1993) 293-301
2. S. Yang, E. Ruckenstein, *Synth Met.*, 59 (1993) 1-2
3. Y. Wei, G. W. Jang and K. F. Hsueh, *Polymer*, 1992 vol. 33, Num. 2 314-322