

폴리피롤/공중합폴리에스테르 전도성 복합필름의 전기전도성에 미치는 고분자 구조의 효과

이성모, 김길래, 백두현
충남대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

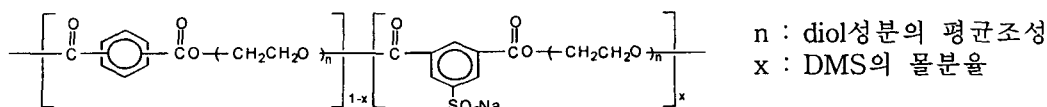
1977년 polyacetylene(PA)이 할로젠 도핑에 의해 금속에 필적하는 도전성을 나타낸다는 것이 발견된 이래 전도성 고분자는 전기 전도도 및 전자 상태를 자유롭게 제어 할 수 있다는 특징 때문에 2차 전지 및 연료 전지, 가스분리막, 우주 항공용 경량 도전재료, 대전방지제 등의 넓은 응용분야를 가지며 현재에도 기초 연구 및 응용 연구의 양면에서 활기를 띠고 있다¹⁾.

전도성 고분자의 기본구조인 공액구조는 내부에너지가 낮기 때문에 고분자의 내열성을 높이는 데는 유리하지만 대부분 불용, 불용이기 때문에 가공이 어렵고 기계적 성질이 나빠서 실제적인 응용에 여전히 제한을 받고 있다. 따라서 이러한 전도성 고분자의 취약한 물성을 개선시키기 위해 공중합체를 합성하거나 기계적 성질이 우수한 절연성 고분자와 혼합하여 전도성 고분자의 복합체를 제조하는 방법들이 고안되었는데 기질고분자(matrix polymer)로서 polyethylene²⁾, poly(vinyl chloride)³⁾, poly(ethylene oxide)⁴⁾ 등을 사용하여 polypyrrole과 복합체를 만든 것이 그 대표적인 예이다. 전도성 물질을 범용고분자에 처리하여 복합체를 만드는 방법은 크게 전기화학적 방법과 copper(II)⁵⁾, silver(I)⁶⁾, iron(III)⁷⁾ 등의 산화제를 이용하여 액체 상에서 중합하는 화학적 방법이 있으며, 근래에는 기상화학 중합(vapour-phase chemical polymerization)에 의하여 기존 화학중합의 단점이 많이 개선되었고 중합시간도 단축시킬 수 있게 되었다.

본 연구에서는 다양한 주쇄구조를 가지면서 측쇄에 다양한 함량의 $-SO_3Na$ 기를 갖는 음이온형 폴리에스테르 공중합체를 합성하고 이들 공중합체에 산화제를 첨가하여 기상화학 중합 방법에 의해 polypyrrole(PPy) 복합체를 제조하였으며 이때의 전기전도도변화가 음이온기의 함량 및 주쇄의 구조에 따라서 어떻게 달라지는지를 고찰하였다.

2. 실험

공중합폴리에스테르의 합성을 위한 중합은 통상적인 2단계 반응으로 진행하였다. 1단계 ester interchange (EI) 반응은 단량체인 dimethyl terephthalate (DMT), dimethyl isophthalate (DMI), 5-sodiosulfodimethyl isophthalate (DMS), ethylene glycol (EG), diethylene glycol (DEG)과 촉매인 zinc acetate와 tetrabutyl titanate (TBT)등을 넣고 2시간 정도 반응시켜 부산물인 메탄올이 거의 이론치의 100%가 유출될 때까지 반응시켰다. EI 반응을 끝내고 열안정제를 첨가한 후 270~275°C의 온도에서 0.5~1.0 torr의 진공하에 polycondensation 반응을 시켰다. 공중합체는 poly(ethylene terephthalate) (PET)의 구조에 DMS를 다양한 함량으로 공중합시킨 A-series와 동일한 DMS 함량에 대하여 주쇄의 구조를 변화시킨 B-series의 두 종류 총 16가지 공중합폴리에스테르를 합성하였다.



각 공중합체의 고유 점도는 phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane(volume ratio 1:1)의 혼합 용

매를 사용하여 농도를 변화시켜 30℃의 항온 수조에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 환원 점도를 측정 후 외삽하여 고유 점도를 구하였다.

각 공중합체 내에 존재하는 DMS의 함량을 분석하기 위해 Perkin Elmer사의 Atomic Absorption Spectrometer Model-3300을 이용하였고, 이때 시료는 H₂SO₄, HNO₃, HClO₄로 분해하여 표준 용액으로부터 미리 구한 검량선을 이용하여 Na함량을 계산하였다. diol 함량은 Hewlett Packard사의 Gas Chromatography HP 5890 Series II를 이용하여 결정하였으며 이때 검출기로는 thermal conductivity detector (TCD)를, column은 HP-20M(Carbowax 20M)을 사용하였고 시료는 전처리 과정으로 soxhlet장치 속에서 KOH/methanol로 methanolysis 하였으며 TPA를 가하여 산도를 조절한 후 여과하여 용액을 얻었다.

공중합폴리에스테르의 열적성질을 조사하기 위하여 Perkin Elmer사의 DSC Model-4 및 TA사의 DSC 2910을 이용하여 질소 기류 하에서 측정하였으며 승온 및 냉각 속도는 모두 20℃/min으로 하였다. T_g는 1차 승온 후 급랭한 시료를 다시 20℃/min의 속도로 승온하면서 얻은 thermogram으로부터 구하였다.

합성한 공중합폴리에스테르와 30wt%의 FeCl₃(Kando Chem. Co.)를 Phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane의 혼합용매에 함께 녹인 후 유리판 위에 두께가 약 50~70μm가 되도록 casting 하여 진공건조기에서 72시간 동안 건조시켜 필름을 만들었다. 이렇게 준비된 필름을 압력이 조절되는 cell안에 넣고 감압하면서 pyrrole을 vapour상태로 흡착시켜 PPy/폴리에스테르 복합체 필름을 제조하였다. pyrrole의 증착시간은 15분, 30분, 60분으로 하였다.

PPy/폴리에스테르 복합체 필름의 전기전도도는 van der Pauw방식⁸⁾에 의해서 상온에서 측정하였다. 측정은 일정한 전류(I)를 sample에 흘려 보냈을 때 전압(V)의 drop을 측정하여 다음 식에 의해서 전도도(σ)를 계산하였다. 단, 이 식에서 d는 필름의 두께를 나타낸다.

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \cdot \frac{I}{V}$$

3. 결과 및 고찰

Table 1과 2는 PET 구조에 DMS를 다양한 함량별로 도입한 A-series 공중합체와 DMS의 함량을 10mol%로 고정시키고 고분자의 구조를 여러 가지로 변화시킨 B-series 공중합체의 조성과 고유점도, 유리전이온도(T_g) 및 용점(T_m)을 나타낸 것이다.

Figure 1은 B-series 공중합체의 조성에 따른 고유점도를 나타낸 것으로서 DMS의 함량

Table 1. Properties of A-series copolyesters

sa- mple	feed ratio		diol composition(mol%)			DMS (mol%)	IV (dl/g)	T _g (℃)	T _m (℃)
	DMT/DMI	EG/DEG	EG	DEG	TEG				
A-1	1/0	1/0	93.0	7.0		1.3	0.724	75.9	239.7
A-1	1/0	1/0	95.2	4.8		2.5	0.571	76.3	237.6
A-3	1/0	1/0	92.2	7.8		3.5	0.448	75.1	228.7
A-4	1/0	1/0	93.3	6.7		4.7	0.506	70.9	224.8
A-5	1/0	1/0	96.3	3.7		6.1	0.360	74.7	220.0
A-6	1/0	1/0	90.3	9.7		7.3	0.311	78.4	-
A-7	1/0	1/0	81.8	16.8	1.4	8.7	0.310	70.7	-

Table 2. Properties of B-series copolyesters

sa- mple	feed ratio				diol composition (mol%)			DMS (mol %)	IV (dl/g)	T _g (℃)
	DMT	DMI	EG	DEC	EG	DEG	TEG			
B-1	1	0	1	0	45.7	28.5	25.8	10.3	0.313	32.2
B-2	0.5	0.5	1	0	47.3	37.2	15.5	10.3	0.434	32.6
B-3	0	1	1	0	53.2	33.1	13.5	10.8	0.317	32.2
B-4	1	0	0.5	0.5	33.1	46.0	20.9	11.6	0.397	25.9
B-5	0.5	0.5	0.5	0.5	20.3	56.9	22.8	10.0	0.414	24.4
B-6	0	1	0.5	0.5	21.7	53.2	25.1	10.4	0.450	22.8
B-7	1	0	0	1	4.6	91.4	3.9	9.5	0.462	28.1
B-8	0.5	0.5	0	1	6.3	85.6	8.0	10.6	0.470	23.5
B-9	0	1	0	1	9.2	76.2	14.6	10.5	0.476	24.4

이 커질수록 고유점도는 감소하는 경향을 보인다. Figure 2는 DMS함량에 따라 공중합폴리

케스테르(A-Series)의 용해거동이 어떻게 달라지는지를 나타낸 것으로서 DMS 함량이 증가함에 따라 용점이 감소하며 DMS 함량 7% 이상에서는 용점이 사라지고 거의 비결정상으로 존재하는 것을 알 수 있는데 그 원인은 DMS의 meta-치환된 벤젠고리에 $-SO_3Na$ 기가 붙어 있어서 입체장애가 크고, DMI의 경우에도 meta-치환에 의해 결정 형성에 장애가 되었기 때문으로 생각된다. 전도성 폴리에스테르복합체를 제조할 때 기질로서 사용되는 고분자는 분자구조가 덜 치밀한 것이 유리한데 이는 기체상의 pyrrole이 침투하기가 용이할 것이기 때문이다. 따라서 DMS의 함량이 증가함에 따라 시료의 결정화도는 감소하고 pyrrole의 침투는 더 좋을 것으로 예상할 수 있다.

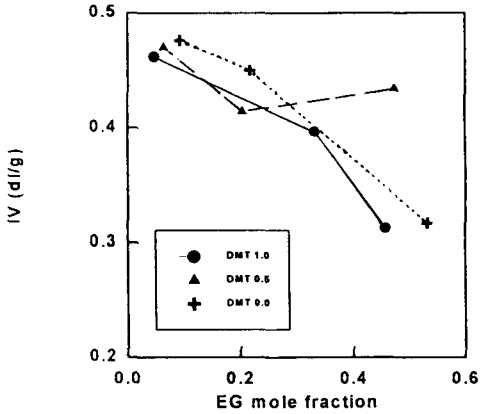


Figure 1. Variation of intrinsic viscosity, $[\eta]$, with EG mole fraction for B-series copolyesters.

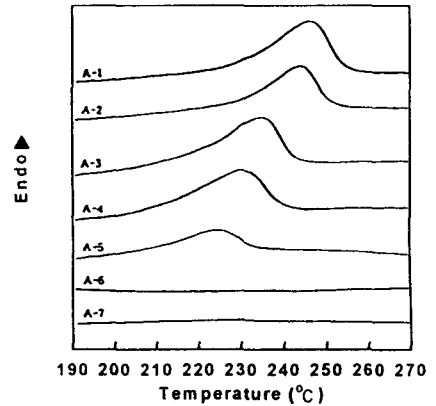


Figure 2. Melting behavior of A-series copolyesters.

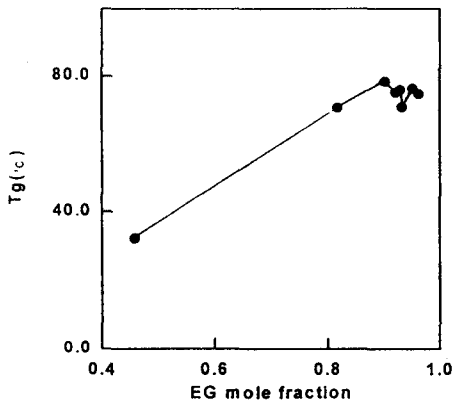


Figure 3. Relation between T_g and EG mole fraction for A-series copolyesters.

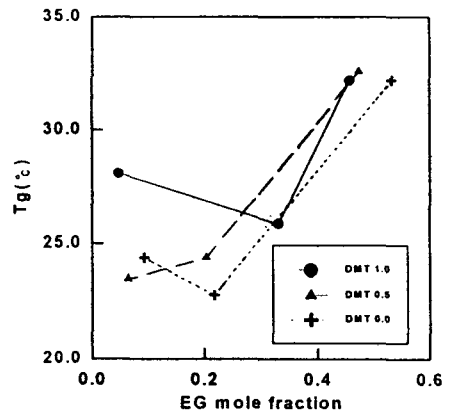


Figure 4. Relation between T_g and EG mole fraction for B-series copolyesters.

Figure 3과 4는 각각 A 및 B-series의 EG 함량에 따른 T_g 의 변화를 나타낸 것으로서 모두 EG의 함량이 증가할수록 T_g 가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 DEG나 TEG 함량이 증가하면 유연한 ether 결합이 증가하여 분자의 유연성이 커질 것이고 따라서 T_g 가 작아지는 것으로 해석할 수 있다. Figure 4에서 DMT:DMI=0:1일 때 가장 낮은 T_g 를 보이는 것은 meta-치환이 para-치환보다 분자쇄의 강직성이 작고 덜 치밀한 구조를 갖기 때문으로 생각된다.

Table 3은 이들 공중합체로부터 제조된 polypyrrole 복합체의 전기전도도를 나타낸 것이다.

Table 3. Conductivities of PPY/copolyester composites

sample	15min.	30min.	60min.
	σ (S/cm)	σ (S/cm)	σ (S/cm)
A-1	3.06×10^{-4}	1.08×10^{-3}	1.50×10^{-3}
A-2	7.40×10^{-4}	1.12×10^{-3}	1.70×10^{-3}
A-3	6.02×10^{-4}	9.53×10^{-4}	1.22×10^{-3}
A-4	7.89×10^{-4}	1.05×10^{-3}	1.35×10^{-3}
A-5	1.30×10^{-3}	1.40×10^{-2}	2.52×10^{-2}
A-6	1.40×10^{-3}	1.62×10^{-2}	7.16×10^{-2}
A-7	7.14×10^{-3}	9.68×10^{-2}	1.48×10^{-1}
B-1	5.52×10^{-2}	8.91×10^{-2}	1.55×10^{-1}
B-2	7.76×10^{-2}	1.03×10^{-1}	1.67×10^{-1}
B-3	5.50×10^{-2}	8.90×10^{-2}	1.13×10^{-1}
B-4	2.24×10^{-2}	4.46×10^{-2}	6.46×10^{-2}
B-5	2.81×10^{-2}	4.77×10^{-2}	9.77×10^{-2}
B-6	1.95×10^{-2}	2.95×10^{-2}	5.42×10^{-2}
B-7	1.41×10^{-2}	2.41×10^{-2}	7.59×10^{-2}
B-8	2.22×10^{-2}	4.45×10^{-2}	9.32×10^{-2}
B-9	1.41×10^{-2}	2.03×10^{-2}	4.27×10^{-2}

Figure 5~8은 A 및 B-series 공중합체로부터 제조한 PPy/폴리에스테르 복합체의 전기전도도의 변화를 증착시간에 대하여 각각 도시한 것이다. A-series 공중합체에서 전기전도도는 증착시간에 따라 증가하였고 DMS의 함량이 5mol% 이상에서는 전도도가 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 DMS의 함량이 증가할수록 PPy가 성장할 수 있는 site가 증가하게 되고 따라서 인접한 PPy 사이의 거리가 가까워져서 효과적인 conduction path를 형성하게 되기 때문으로 생각된다. B-series에서는 전체적으로 전기전도도는 시간에 따라 증가하면서 EG함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보이고 있으며 DMT:DMI=1:1일 때 가장 높은 전도도를 나타내고 있다. 즉 기질고분자의 분자구조가 PPy/폴리에스테르 복합체의 전기전도도에 영향을 미친다는 사실을 확인할 수 있었다.

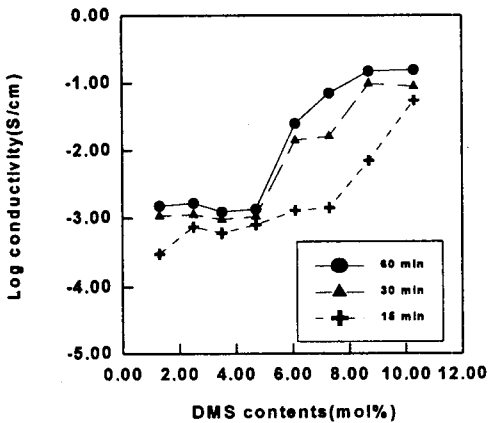


Figure 5. Variation of conductivity with DMS contents for A-series copolyesters.

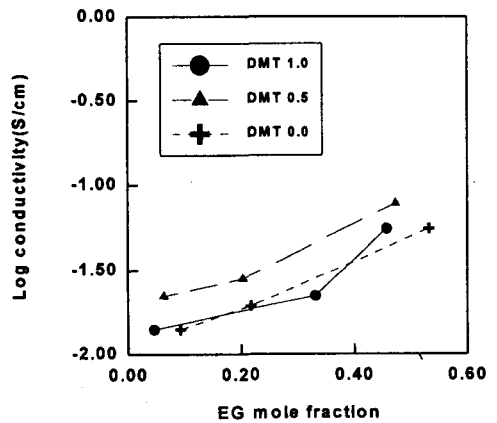


Figure 6. Plots of Log(conductivity) vs. EG mole fraction for B-series copolyesters at the exposure time of 15 min.

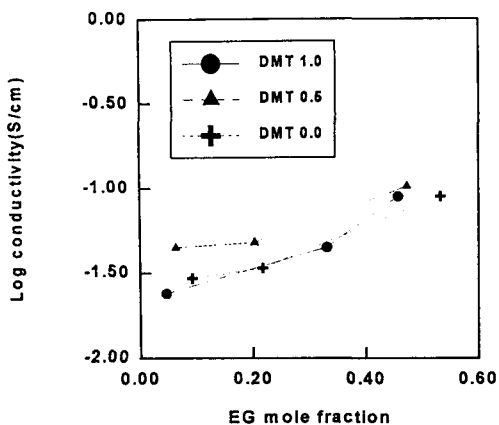


Figure 7. Plots of Log(conductivity) vs. EG mole fraction for B-series copolyesters at the exposure time of 30 min.

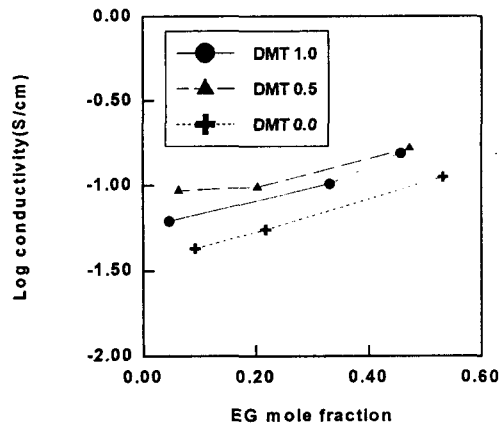


Figure 8. Plots of Log(conductivity) vs. EG mole fraction for B-series copolyesters at the exposure time of 60 min.

4. 결론

DMS의 함량을 변화시킨 공중합폴리에스테르(A-series)를 기질고분자로 사용했을 때의 전기전도도는 DMS 함량이 5mol% 이상에서 급격히 증가하였는데 이것은 DMS의 $-SO_3Na$ 기가 PPy 생성의 reaction site로 작용하기 때문에 PPy의 거리가 가까워져서 효과적인 conduction path를 형성하기 때문으로 해석된다. DMS 함량이 10mol%에 가까워지면 전도도가 거의 변하지 않는 것으로부터 PPy/폴리에스테르 복합체 제조에 적합한 DMS함량은 10mol%인 것을 알 수 있었다.

DMS의 함량을 10mol%로 고정하고 주쇄구조를 변화시킨 공중합폴리에스테르(B-series)를 기질고분자로 사용했을 때의 전기전도도는 EG함량이 증가할수록 증가하였고 에스테르 부분이 DMT와 DMI가 혼합되어 있을 때 높은 전도도를 나타내었다.

References

1. M. Golub, in "The Chemistry of Alkenes" (S. Patai, Ed.), 427(1964)
2. H. V. Dijk, O. Aagaard, and R. Schellekens, *Synth. Met.*, **55**, 1085(1993)
3. M. Nakata and H. Kise, *Polym. J.*, **25**(1), 91(1993)
4. J. F. Rabek, J. Lucki, H. Kereszti, B. Krische, B. J. Qu, and W. F. Shi, *Synth. Met.*, **45**, 335(1991)
5. T. H. Chao, and J. March, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 743(1988)
6. R. V. Gregory, W. C. Kimbrell, and H. H. Kuhn, *Synth. Met.*, **28**, C823(1989)
7. R. Quan, Y. Chen, J. He, M. Wu and J. Qiu, *Faning Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu(870916)*, Patent No. 86101389(1987)
8. T. A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Vol. 1, Marcel Dekker, New York(1986)