

폴리피롤/공중합폴리에스테르 전도성 복합필름의 전기전도성에 미치는 고분자 블렌드의 효과

이성모, 김길래, 백두현
충남대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

전기 전도성 고분자는 전하 이동체의 종류에 따라 이온과 전자 전도성 고분자로 구분되며 전자 전도성 고분자는 절연체인 고분자에 전도체를 혼합하는 전도성복합체와 본질적으로 전도성을 갖는 고분자로 나뉘어진다¹⁾. 전도성복합체는 제법이 간단하여 이미 전기·전자산업에 많이 이용되고 있지만 일정한 전도도의 유지와 가공성 향상 및 염가의 제품 제조는 아직 과제로 남아있다.

앞의 연구에서는 전도성 고분자의 복합체의 기질고분자로서 다양한 주쇄구조를 가지면서 측쇄에 다양한 함량의 $-SO_3Na$ 기를 갖는 음이온형 폴리에스테르 공중합체를 합성하고 이들 공중합체에 산화제를 첨가하여 기상화학중합 방법에 의해 polypyrrole(PPy) 복합체를 제조하였을 때 전기전도도변화가 음이온기의 함량 및 주쇄의 구조에 따라 어떻게 달라지는지를 고찰하였다. 그 결과 전기전도도는 음이온기의 함량이 증가함에 따라 증가하며, DMS 함량이 10mol%일 때 최대의 전기전도도를 나타낸다는 사실을 알았다. 그러나 DMS 함량이 10mol% 정도 되면 이 고분자는 수용성고분자가 되어 섬유로서의 이용이 어려워진다.

본 연구에서는 앞선 연구에서 합성한 공중합폴리에스테르를 PET(polyethylene terephthalate)와 블렌드 하였을 때 복합체의 전기적 성질이 블렌드의 특성에 따라 어떻게 변하는지를 조사함으로써 PET와의 복합화 가능성을 고찰하였다.

2. 실험

공중합폴리에스테르는 앞선 연구²⁾에서 제조된 즉, diacid 유도체로써 DMT(dimethyl terephthalate), DMI(dimethyl isophthalate), 및 DMS(5-sodiosulfodimethyl isophthalate)를 사용하고, diol 유도체로써 EG(ethylene glycol)와 DEG(diethylene glycol)을 사용하여 다양한 주쇄구조를 가지면서 측쇄에 $-SO_3Na$ 기를 갖는 음이온형 폴리에스테르 공중합체인 A 및 B-series 공중합폴리에스테르를 사용하였다.

공중합폴리에스테르와 PET의 블렌드 필름은 A-series 및 B-series 공중합폴리에스테르 시료를 미리 정한 비율로 PET와 함께 공용매인 Phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane 1:1 혼합용액에 녹인 후 유리판 위에 casting하여 진공건조기에서 72시간 건조시켜 제조하였다. 이때 필름의 두께는 약 50~70 μm 가 되도록 용액의 농도를 조절하였으며 용액에는 고분자 중량의 30%에 해당하는 $FeCl_3$ (Kando Chem. Co.)를 함께 녹였다. 블렌드 비율은 블렌드 내의 DMS 함량이 각각 3.5mol% 및 6.1mol%가 되도록 정하였다. 한편 이렇게 준비된 필름을 압력이 조절되는 cell안에 넣고 감압하면서 pyrrole을 증기상태로 흡착시켜 polypyrrole 복합체를 제조하였다. 이때 필름은 유리판 위에 놓인 채로 cell 안에 넣었으며 pyrrole의 증착은 유리판에 접하지 않는 다른 한 면에 의하여 이루어지도록 하였다. 앞선 연구에서 고찰한 결과 증착시간 60분 이후에는 전기전도도의 변화가 거의 없다는 사실에 기인하여 증착시간은 15분, 30분, 60분으로 조절하였다.

공중합폴리에스테르와 PET 블렌드 필름의 열적성질을 조사하기 위하여 Perkin Elmer사의 DSC Model-4 및 TA사의 DSC 2910을 이용하여 질소 기류 하에서 측정하였으며 승온 및 냉각 속도는 모두 20 $^{\circ}C/min$ 으로 하였다. T_g 는 1차 승온 후 급랭한 시료를 다시 20 $^{\circ}C/min$ 의 속도로 승온하면서 얻은 thermogram으로부터 구하였다.

polypyrrole 복합체 필름의 전기전도도는 van der Pauw방식³⁾에 의해서 상온에서 측

정하였다. 측정은 일정한 전류(I)를 sample에 흘려 보냈을 때 전압(V)의 drop을 측정하여 식 $\sigma = (\ln 2 / \pi d)(I/V)$ 에 의해서 전도도(σ)를 계산하였다. 단, 이 식에서 d는 필름의 두께를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에는 앞선 연구에서 합성된 공중합체로부터 제조된 polypyrrole 복합체의 전기전도도를 나타내었다.

Table 1. 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 1~6은 DMS의 평균함량이 3.5mol% 와 6.1mol%가 되도록 제조한 PET/(B-series) 블렌드의 polypyrrole 복합체의 전기전도도를 나타낸 것으로 각각 증착시간 15, 30 및 60분으로 제조된 복합체의 전기전도도를 동일한 DMS 함량의 공중합폴리에스테르인 A-3 와 A-5 시료의 전기전도도와 비교하여 나타내었다.

Figure 1~3에서 볼 수 있듯이 블렌드의 전기전도도는 동일 DMS의 함량(3.5mol%)의 공중합체 A-3 보다 더 큰 전기전도도를 보이고 있으며 그 차이는 증착시간이 길어질수록 더 현저해지는 것을 알 수 있으며, Figure 4~6 에서 볼 수 있듯이 평균함량 6.1mol%인 경우에도 비슷한 경향을 보이고 있다. 공중합폴리에스테르를 PET와 블렌드 하였을 때 블렌드의 비결정상이 상용성을 갖지 못하고 상분리 된다면 DMS는 블렌드의 전 영역에 걸쳐 고르게 분포되는 대신에 블렌드의 비결정상 가운데 공중합폴리에스테르가 주가 된 상에 편재하게 될 것을 예상할 수 있다. 이렇게 될 경우 DMS 사이의 거리는 동일한 DMS 함량의 공중합폴리에스테르보다 가까워지게 되어 궁극적으로는 더 큰 전기전도도를 나타낼 것으로 생각된다.

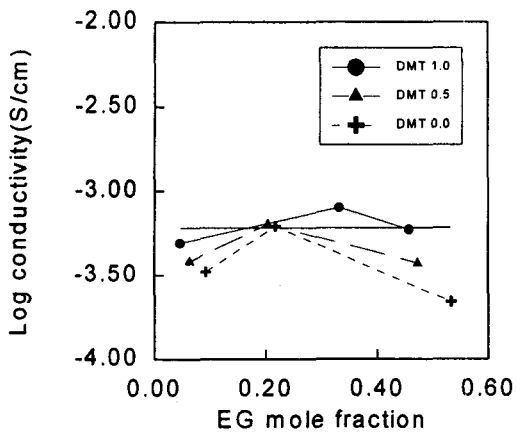


Figure 1. Variation of conductivity with EG contents for blends (DMS 3.5 mol%) and A-3 copolyester(-) at the exposure time of 15min.

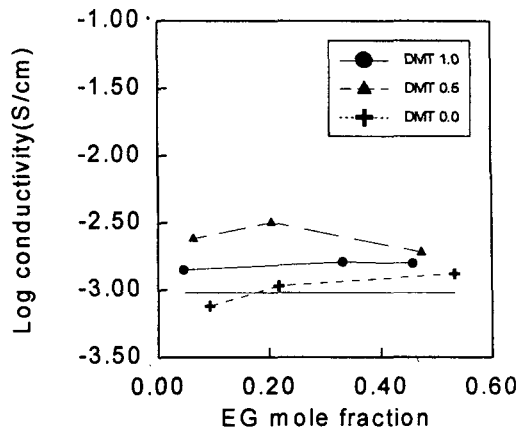


Figure 2. Variation of conductivity with EG contents for blends (DMS 3.5 mol%) and A-3 copolyester(-) at the exposure time of 30min.

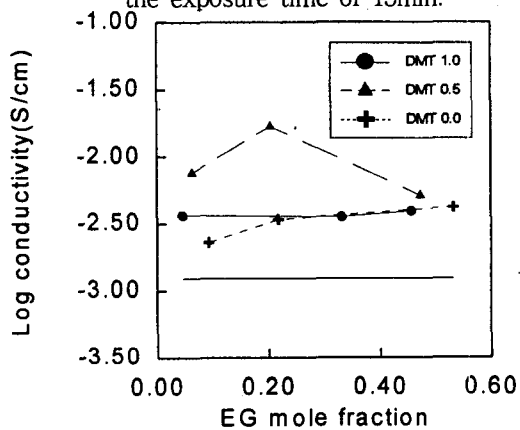


Figure 3. Variation of conductivity with EG contents for blends (DMS 3.5 mol%) and A-3 copolyester(-) at the exposure time of 60min.

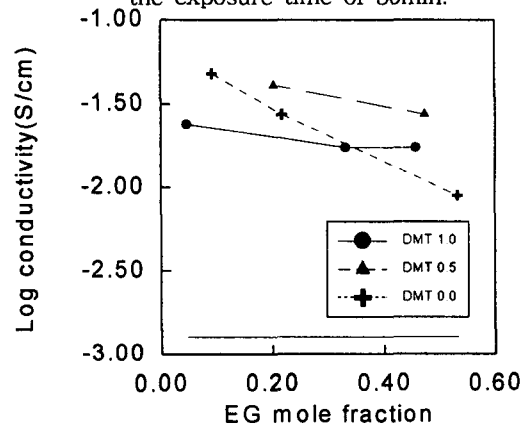


Figure 4. Variation of conductivity with EG contents for blends (DMS 6.1 mol%) and A-3 copolyester(-) at the exposure time of 15min.

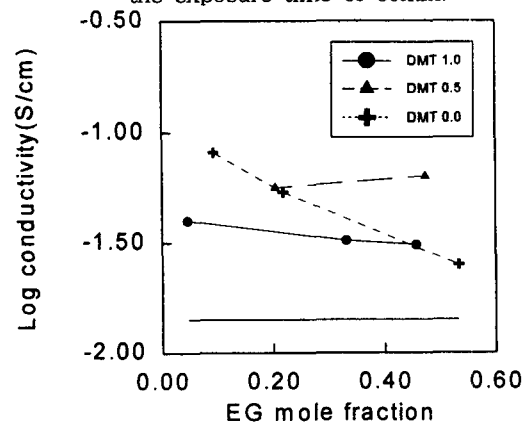


Figure 5. Variation of conductivity with EG contents for blends (DMS 6.1 mol%) and A-5 copolyester(-) at the exposure time of 30min.

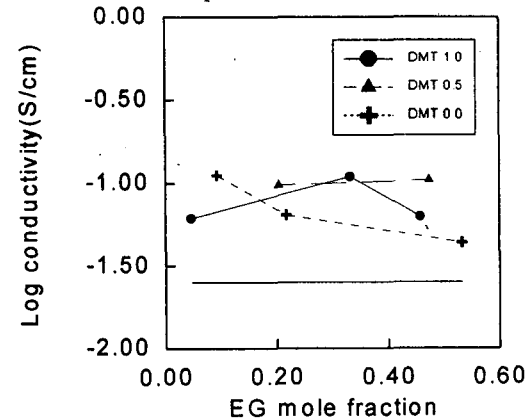


Figure 6. Variation of conductivity with EG contents for blends (DMS 6.1 mol%) and A-5 copolyester(-) at the exposure time of 60min.

Figure 7은 블렌드의 전기전도도가 동일 함량의 공중합폴리에스테르의 전기전도도 보다 큰 이유가 과연 블렌드의 상분리에 기인하는지 확인하기 위해서 블렌드 시료를 DSC로 분석한 것이다. PET와 B-2를 각각 평균 DMS 함량이 3.5mol% 및 6.1mol%가 되도록 블렌드 한 시료의 DSC thermogram을 나타낸 것으로 두 시료 모두 두 개의 유리전이온도를 나타내고 있으며 6.1mol%의 경우가 보다 분명한 상분리를 보이고 있음을 보여주고 있다.

Figure 8은 DMS의 평균함량이 6.1mol%가 되도록 A-6(DMS 7.3mol%)과 B-1(DMS 10.3 mol%)을 PET와 블렌드한 시료의 전기전도도를 나타낸 그림으로써 동일한 평균 DMS 조성을 갖는 경우라도 PET를 DMS 함량이 큰 시료와 블렌드하는 것이 유리한지 아니면 DMS 함량이 작은 것과 섞는 것이 유리한지를 비교하기 위한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 동일한 평균조성을 갖는 경우라도 DMS 함량이 큰 것과 PET를 블렌드 했을 때 더 큰 전기전도도를 갖는 것을 알 수 있다.

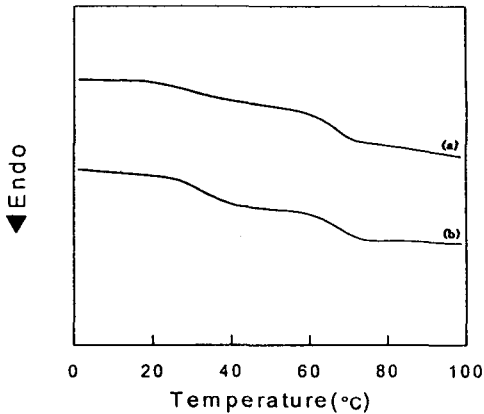


Figure 7. DSC thermogram of PET/B-2 blend (a) DMS 3.5 mol%, (b) DMS 6.1 mol%.

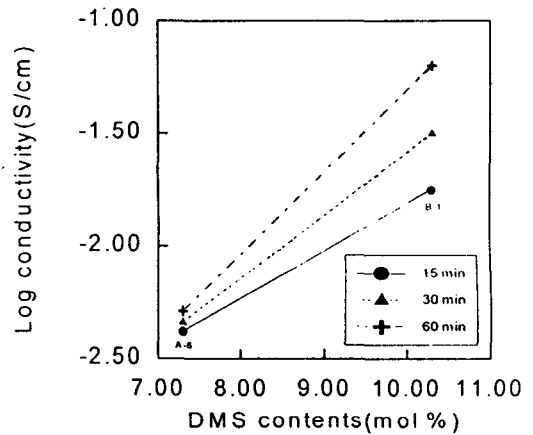


Figure 8. Variation of conductivity in PET/A-6 blend and PET/B-1 blend containing 6.1 mol% of DMS.

4. 결론

공중합폴리에스테르를 PET와 블렌드한 필름으로부터 제조한 polypyrrole 복합체의 전기 전도성을 분석한 결과 DMS함량이 약 10mol%인 B-series 공중합체를 PET와 블렌드한 경우에는 블렌드의 평균 DMS 함량과 동일한 함량의 공중합체보다 블렌드의 전기전도도가 더 큰 것을 확인하였으며 그 이유는 PET와 공중합폴리에스테르의 비결정상에서의 상분리에 기인한다는 사실을 확인하였다. 즉, DMS 함량이 10mol% 또는 그 이상인 공중합폴리에스테르를 만들고 이를 PET와 블렌드한 시료에 pyrrole을 증착시켜 polypyrrole 복합체를 제조할 경우의 전기전도도는 이 공중합체를 단독으로 사용할 때와 거의 유사하면서도 블렌드 내에 포함된 PET에 의해 물성을 개선할 수 있을 뿐 아니라 비교적 값이 싼 PET를 혼합함에 따른 경제적인 이득도 기대할 수 있을 것이라는 가능성을 확인하였다.

References

1. KRI International, Inc., Japanese R & D Trend Analysis: Advanced Materials, Report No. 1: Electroconductive Polymers, April (1987)
2. D. H. Baik, G. L. Kim, Y. H. Park, Y. Lee, and Y. Son, *Polymer Bulletin*, 39(4), 473-479, (1997)
3. T. A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Vol. 1, Marcel Dekker, New York, (1986)