

폴리아닐린 블렌드의 물성

김동현¹, 이태희, 김종은, 서광석
고려대학교 재료공학과

Properties of Polyaniline Blends

Dong Hyun Kim, Tae Hee Lee, Jong Eun Kim, Kwang S. Suh
Department of Materials Science, Korea University

Abstract - Polyaniline/polystyrene conducting blends were prepared and measured with the mechanical properties such as tensile strength and elongation and the electrical properties such as surface resistance, electrical conductivity and dielectric loss tangent. The percolation threshold concentration of blends was 5phr of polyaniline and the morphology of blends was setting colser to that of polyaniline at higher concentration. The dielectric loss increased up to 10^5 at the 50 % of polyaniline and was much influenced by frequency than temperature at higher concentration of polyaniline.

폴리아닐린 블렌드는 먼저 폴리아닐린 마스터배치를 제조한 후 범용고분자에 혼합하여 제조하였다. 분자량이 작고 도핑된 폴리아닐린을 한단계 중합법을 이용하여 톨루엔에 녹아있는 도핑된 폴리아닐린 용액을 제조한 후 [2] 이 용액의 고형분 함량을 확인하고 폴리아닐린에 대하여 일정비율의 ZnO 분산체를 첨가하여 상온에서 일정 시간 교반하여 혼합 한 후 rotary evaporator를 이용하여 용매인 톨루엔을 제거하였다. 폴리아닐린과 블렌드 하기 위해 사용된 범용 고분자는 국내 생산중인 폴리스티렌 중 높은 충격강도를 가지는 그레이트 (High Impact Polystyrene: HIPS)를 선택하였고 기계적 물성을 향상을 위하여 스티렌계 공중합 고분자 (Styrenic Copolymer)를 일정 비율로 혼합하여 제조하였다.
블렌드의 제조는 배치타입 KNEADER를 이용하였고 기저수지에 대하여 폴리아닐린 함량을 4-100phr로 조절하여 180-200도 사이에서 제조하였다.

1. 서 론

투명전극, 발광소자, 전지, 전자기파 차폐재료로서 다양한 응용성을 가지는 전도성 고분자중 폴리아닐린 (Polyaniline, PANI)은 높은 전기전도도와 도핑 후 안정성, 비교적 간단한 중합방법 등으로 인하여 많은 연구가 이루어 지고 있다. 전도성 고분자는 고분자 체인에 반복되는 공액 이중결합을 가지고 있어 용해도가 떨어지나 도핑 시 도판트 (dopant)의 물성에 따라 다양한 용매에 대한 용해도가 증가하여 용액상태로 용용이 가능하며 추후 도핑 및 용해과정을 간단하게 하기 위하여 한단계로 중합을 실시하여 액에 녹아있는 도핑된 폴리아닐린을 제조하는 연구가 이루어지고 있다 [1]. 또한 전도성 고분자는 녹기 전해 탈도핑 (de-doping) 및 분해 과정이 일어나기 때문에 범용 고분자와의 용용 블렌드가 어려운 단점을 가지고 있다. 그러나 분자량을 작게 조절하고 기저 고분자와 상용성이 우수한 도판트를 도입하고 블렌드 가공성 증진을 위한 충전제를 사용하면 용용 블렌드가 가능하고 이를 이용하면 전도성을 가지는 고분자를 만들 수 있다. [1]. 이러한 전도성 고분자 블렌드는 전자파 차폐 및 정전기 방지 목적으로 사용되던 기존 카본블랙을 혼합한 고분자에 비하여 적은 양의 혼합으로 전기적 물성을 낼 수 있기 때문에 기계적 성질의 저하를 방지하고 전기적으로 전도성을 가지는 고분자를 만들 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 전도성 고분자중 폴리아닐린을 이용하여 범용 수지인 스티렌 계열 고분자와 용용 블렌드 하여 고분자간 혼합형상을 관찰하고 표면저항, 전기전도도, Tan δ 등의 전기적 특성과 인장강도, 신율 등의 기계적 물성을 측정하였다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 폴리아닐린 블렌드 제조

2.1.2 물성측정

ASTM D-638에 따라 UTM (Universal Test Machine: UTM, Shimadzu, model AGS-1000D)를 이용하여 인장강도 (tensile strength)와 파괴점 신장율 (elongation at break)를 측정하였다.

전기전도도는 4-point probe method를 이용하여 측정하였고 Surface Resistivity Meter (Pinion corporation, model SRM 110)를 이용하여 표면저항을 측정하였다.

제조한 블렌드의 storage 및 loss modulus를 측정하기 위하여 50~100℃ 까지는 DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) 방식을 이용하였고 100~180℃ 까지는 ARES (Advanced Rheometric Expansion System: ARES, Rheometric Science, Advanced Rheometric Extension System)를 이용하였다.

고분자 혼합 상태 morphology를 관찰하기 위하여 고온 프레스 가공된 시편을 액체질소로 냉각하여 파단면을 만들어 SEM (Scanning Electron Microscope: SEM, Hitachi S-4300)을 이용하여 측정하였다.

온도 및 주파수에 따른 AC 전기전도도 및 Tan δ는 복소유전율 측정기 (Broadband Dielectric Analyzer: DEA, Novocontrol GmbH)를 이용하여 20-150℃의 온도에서 100Hz-2GHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 기계적 물성

폴리스티렌에 전도성 물질로 사용한 폴리아닐린을 함량별 혼합한 시료에 대한 기계적 성질을 측정된 결과가 그림 1에 나와있다. 그림을 보면 기저 고분자로 사용한 폴리스티렌 대하여 폴리아닐린 함량이 증가함에 따라 인장강도는 직선적으로 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 폴리아닐린 자체는 실험을 진행 할 수 없을 정도도 취성이 강한 고분자이기 때문에 이 폴리아닐린 함량이 증가함에 따라 블렌드의 인장강도가 감소함을 알 수 있다.

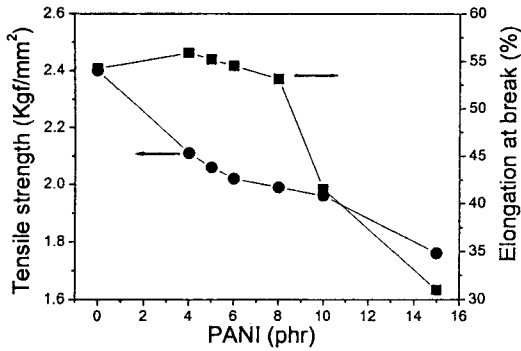


그림 1. 폴리아닐린 함량에 따른 인장강도, 파괴점신율

파괴점에서의 신율을 보면 폴리아닐린이 8phr 첨가될 때까지는 감소를 보이지 않으나 10phr 이상에서는 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 적은양을 혼합할 경우 전도성 물질인 폴리아닐린이 고분자 형태이기 때문에 신율 특성을 크게 저하시키지 않으나 10phr 이상에서는 폴리아닐린 자체가 늘어날 수 있는 정도를 벗어나기 때문인 것으로 사료된다. 일반적으로 폴리아닐린의 전도성 블렌드는 폴리아닐린의 작은 입자의 분포와 입자 사이를 연결하는 short-range fibril 구조로 이루어져 연속적인 전도성 통로를 형성하는데 이렇게 분포된 전도성 영역이 기저수지의 기계적 물성을 저하시키는 원인으로 작용할 수 있다 [3]

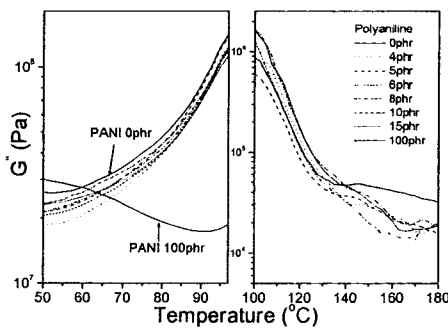
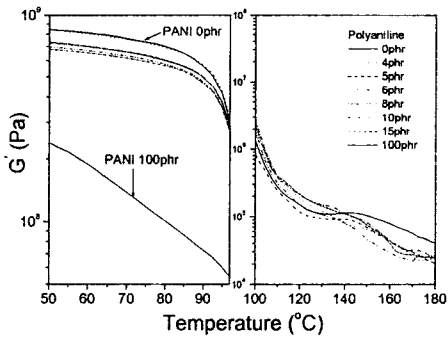


그림 2. 온도에 따른 폴리아닐린 블렌드의 modulus

그림 2는 폴리아닐린 블렌드의 storage modulus와 loss modulus를 측정 한 것인데 사용한 기저 고분자인 폴리스티렌의 문헌상 유리전이온도 (Glass Transition Temperature: T_g)가 100°C 부근이어서 DMTA를 이용할 경우 시편제조 후 온도 상승 시 시편이 유연해져 95°C 까지 데이터를 얻고 시편이 brittle 하여 tip으로 측정이 끝

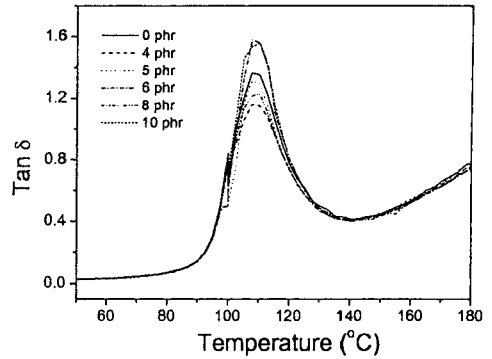


그림 3. 폴리아닐린 블렌드의 Tan δ

가능한 ARES는 폴리스티렌의 T_g 이상에서 측정 한 후 두 데이터를 연속으로 도시하여 관찰하였다. 그림을 보면 폴리아닐린 자체의 modulus는 매우 작으며 폴리아닐린이 첨가됨에 따라 modulus가 감소함을 알 수 있다. 또한 그림 3을 보면 Tan δ 가 급격히 변하는 온도는 대략 100°C로 관찰되는데 이는 폴리스티렌의 T_g 와 일치하는 값이며 폴리아닐린이 첨가되어도 T_g 의 변화는 크게 관찰되지 않는 것을 알 수 있다.

2.2.2 전기전도도 및 표면저항

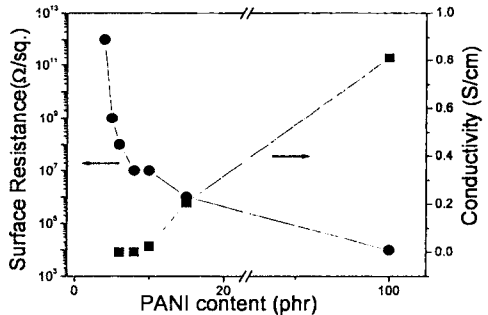


그림 4. 폴리아닐린 블렌드의 표면저항 및 전기 전도도

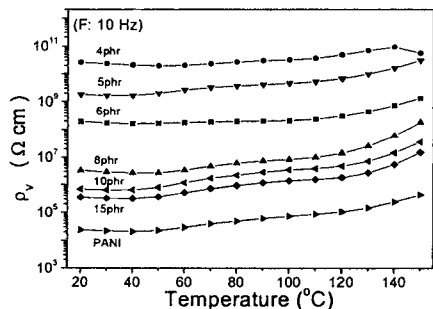


그림 5. 폴리아닐린 블렌드의 온도에 따른 체적저항

그림 4와 5에는 폴리아닐린 블렌드의 표면저항, 전기 전도도 및 체적저항이 나와 있다. 폴리스티렌과 혼합하기 전 폴리아닐린 자체의 전기전도도는 대략 6.99 S/cm 이고 표면저항은 대략 $10^4 \Omega/\square$ 인데 이 폴리아닐린이 절연체인 폴리스티렌에 첨가되면 대략 폴리아닐린 5phr 에서부터 전기 전도도를 가지며 표면저항이 $10^9 \Omega/\square$ 인 데 전기전도가 시작되는 폴리아닐린의 percolation

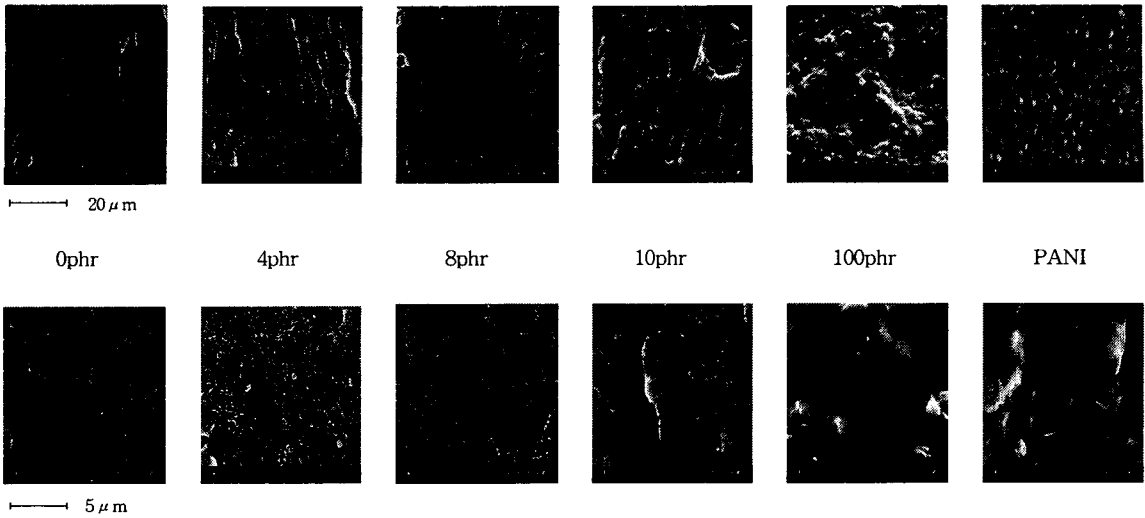


그림 6. 폴리아닐린 함량 변화에 따른 블렌드의 물포로지 변화

threshold 지점이 대략 5phr임을 말해주는 것이다. 이는 용액 블렌드의 경우 분자량을 작게 조절하고 고분자와 폴리아닐린이 잘 녹는 용매에 상용성이 좋은 도판트를 이용한 경우에 대략 2-3%인 것을 감안하면 용융이 일어나지 않는 전도성 고분자인 폴리아닐린을 이용한 점을 감안하면 매우 낮은 percolation 농도를 갖는 것을 알 수 있다.

2.2.3 Morphology

폴리아닐린 마스터배치 자체는 첨가된 ZnO 의 입자에 폴리아닐린이 함침되고 일부는 폴리아닐린 자체로 존재하는데 그 형상은 그림 6에 폴리아닐린 자체 SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 고분자에 입자가 분산되어 있는 micelle-like 형상이다 [4]. 이 폴리아닐린이 폴리스티렌에 첨가되면 점차 입자의 형태는 사라지게 되면 소량 첨가 시 기저 수지인 폴리스티렌 자체와 비슷하나 대략 10phr 이상 첨가되면 입자의 형태가 관찰되나 그 분산 형태는 매우 균일함을 관찰할 수 있다.

2.2.4 온도와 주파수에 따른 전기적 특성

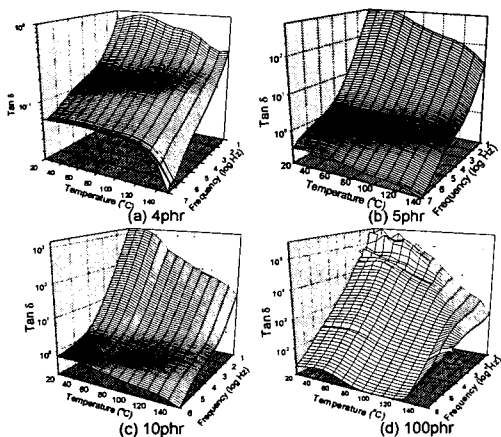


그림 7. 온도와 주파수에 따른 AC Tan δ

그림 7은 온도와 주파수 변화에 따른 Tan δ 이다. 온도는 상온에서 150°C 까지 올리면서 관찰하였고 주파수는 10Hz에서 10MHz까지 변화시켜 가면서 AC 상태에서 impedance를 측정 후 Tan δ 를 구하였다 [5]. 폴리아닐린에 소량 첨가되었을 때는 Tan δ 의 최대가 10정도이나 폴리아닐린이 100phr 첨가된 경우는 저항이 낮아지고 전기 전도도가 높아지면서 Tan δ 도 10^5 까지 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 주파수가 증가함에 따라 Tan δ 가 감소하며 폴리아닐린이 아주 적게 첨가되었을 경우와 100phr 첨가되었을 경우가 5-10phr 첨가된 경우보다 온도 의존성이 큰 것이 관찰되었다.

3. 결 론

전도성 고분자인 폴리아닐린을 폴리스티렌과 혼합하여 기계적 물성과 전기적 특성을 관찰한 결과 전기전도의 percolation threshold는 5phr 정도로 관찰되었으며 SEM 이미지를 보면 매우 균일한 분산상을 확인할 수 있었다. 또한 폴리아닐린의 함량이 증가되어도 기저 수지인 폴리스티렌과 비교하여 유리전이온도가 전이되지 않았으며 전도성 고분자 특유의 취약한 물성을 갖는 폴리아닐린의 함량이 증가되어도 기계적 물성 감소는 작게 관찰되었다.

(참 고 문 헌)

- [1] Y. Cao et al., "Electrically conducting polyaniline: for emulsion polymerization", *Synth. Met.*, Vol 1034, 1993
- [2] Kwang. S. Suh et al., "Polyaniline prepared by o emulsion polymerization and its conducting blend *KIEME*, Vol 15, p. 153, 2002
- [3] J. Laska et al., "Conducting blends of polyaniline conventional polymers", *Synth. Met.*, Vol. 84, p. 117
- [4] C. L. Gettinger et al., "Solution characteriza surfactant solubilized polyaniline", *Synth. Met.*, Vo 81, 1995
- [5] A. R. Blythe, "Electrical properties of polymers", *Ca university press*, p. 70