

도전성 고분자와 PMMA 및 Eccogel Blend의 열적 성질 및 전기적 특성에 관한 연구

박 성 자 · 김 병 철 · 김 동 건 · 설 수 덕

동아대학교 공과대학교 화학공학과

(1989年 8月17日 接受)

Thermal and Electrical Properties of Conductive Polymer and PMMA, Eccogel Blend

Seong-Ja Park, Byung-Chul Kim, Dong-Keun Kim, Soo-Duk Seul

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dong-A University.

(Received August, 17, 1989)

ABSTRACT

The thermal degradation of the homopolymer poly (methyl methacrylate) (PMMA)/tetra cyano quino dimethane (TCNQ) blend and Eccogel/TCNQ blend were carried out using the thermogravimetric method in the stream of nitrogen gas with 60ml/min at various heating rate from 1 to 20°C/min.

Friedman and Ozawa mathematical methods were used to obtain the value of activation energy. Produced electrical properties and activation energy by electric conductivity method that used LCR meter

1. 서 론

과거의 고분자재료들은 대부분 전기적으로 절연체인 것에 비해 도전성 유기 고분자는 도체이고 금속화합물보다 가볍고 합성이나 가공이 용이하므로 최근 학계나 산업계에 많은 관심을 끌고있고 이에 대한 개발이 활발하다.¹⁻²⁾

일반적으로 유기 고분자 화합물은 그 전기전도도가 $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이하의 절연체로서 전기적 특성을

나타내지 않는다. 이것은 탄소원자가 sp^2 혼성 궤도의 전자구조를 갖는 $c-c$ 포화결합으로 되어 있기 때문이다.

1950년 Oakes 등은³⁾ 다환 방향족 화합물이 $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 전도성을 나타내는 것을 알았으며 이와 같은 화합물과 charge transfer complex : (C T)로 되면 $0.12 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 정도의 높은 전도도를 가진다는 것을 알았다.

1977년에 이르러서야 Heeger, Shirakawa 등이⁴⁻⁷⁾ polyacetylene (PA)을 film 형태로 합성하고 PA

film에 alkali금속과 같은 전자공여체와 halogen 같은 전자 수용체 dopant를 doping 하면 금속과 유사한 전도성을 (10^{-2} ~ $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) 를 나타내는 것을 알았다. 특히 경량화와 내부식성이 요구되는 전기, 전자분야의 소재로서는 금속보다 더 우수한 실용가치가 있게되었다.

전도체로 사용되는 tetra cyano quino dimethane (TCNQ)⁸⁻¹⁰은 질소를 포함하는 복소환식 화합물로서 강력한 전자수용체이다. 이것이 대표적으로 T.T.F와 C.T가 되면 10^{12} ~ 10^{14} 정도의 높은 전도성을 가지는 양도체 고분자이다. 그러나 salt 자체가 부서지기 쉽고 열과 빛에 매우 불안정하고 고가라는 점에서 실용성이 매우 낮다.

절연체로 사용된 polymethyl methacrylate (PMMA)는 내열성이 우수하고 투광성, 성형가공성이 좋으면 값이 저렴하여 고분자재로서 다양한 용도로 사용되고 있다. PMMA에 대한 난연성, 내열성에 관한 연구,¹² PMMA의 구조와 온도변화에 따른 유전흡수율의 연구¹³ 및 PMMA-구리착화합물의 도전성과 열적성질에 대한 연구가¹⁴ 활발히 진행되고 있다.

본 연구는 PMMA와 TCNQ, Eccogel과 TCNQ 를 Matrix로 하였다.

열분석법으로는 열중량법(TCA)과 시차열분석법(DTA)를 사용하여 미분법¹⁵⁻²⁰과 적분법²¹⁻²³으로 열분해활성화에너지를 산출하여 내열성, 기계적강도, 내약품성, 내후성, 난연성등이 우수한 최적혼합범위를 구하였다.

그리고 전기전도도법²⁰으로 LCR meter 를 이용하여 전기적강도, 활성화에너지값을 고찰함으로써 공업적으로 유효한 분극전계의 저하가 최대로 되는 유전율범위를 측정하여 ceramic/polymer composit의 유전을 저하조건을 결정하는데 필요한 기초자료를 수집하였다.

이 결과로 수중침음기나 transducer 의 부품소재로서 실용화될수있는 유전율을 가지면서 화학적, 물리적으로 기능이 우수한 최적의 polymer matrix를 개발하는데 그 목적이 있다.

2. 이 론

1. 열 중량법에 의한 해석

1.1 Friedman법⁽¹⁸⁾

고분자물질의 고체-기체 불균일계 분해반응 속도식은

$$\frac{dc}{dt} = k(1-C)^n \dots\dots\dots(1)$$

반응속도를 Arrhenius 식으로 표현하면

$$k=A \exp (-E/RT) \dots\dots\dots(2)$$

(2)식을 (1)식에 대입하면

$$\frac{dc}{dt} = A(1-C)^n \exp(-E/RT) \dots\dots(2)$$

(3)식의 양변에 대수를 취하면

$$\ln\left(\frac{dc}{dt}\right) = \ln A(1-C)^n - E/RT \dots\dots(4)$$

$$\ln[Af/(1-c)] = \ln A + n \ln(1-c) \dots\dots(5)$$

(4) 식에서 (1-C)ⁿ을 f(1-C)로두고 빈도계수를 곱하고 대수를 취한후 주어진 각각의 전환율에서 가열속도를 매개변수로 하여(4)식을 plot하여 ln(dc/dt)와 1/T와의 관계에서 기울기로부터 활성화에너지 값을 구하고 (5)식을 plot하여 X축과 Y축 관계에서 기울기로부터 반응차수를 절편에서 빈도계수를 구한다.

1.2 Ozawa 법⁽²³⁾

식(3)에 가열속도 ($\beta = \frac{dT}{dt}$)를 도입하고 변수분리하면

$$\frac{dc}{(1-C)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \dots\dots\dots(6)$$

(6)의 우변을 f(1-C)로 두고 적분하면

$$f(1-C) = \frac{AE}{\beta R} [P(X) - P(X_0)] \dots\dots\dots(7)$$

$$X = \frac{E}{RT}, \quad X_0 = \frac{E}{RT_0} \dots\dots\dots(8)$$

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx, \quad p(x_0) = \frac{e^{-x_0}}{x_0} - \int_{x_0}^\infty \frac{e^{-x}}{x_0} dx \dots\dots\dots(9)$$

p(x₀) 매우 작은 값이므로 p(x)-p(x₀)=p(x)라 둘 수 있다.

따라서 (7)식은

$$f(1-C) = \frac{AE}{\beta R} P(x) \dots\dots\dots(10)$$

양변에 대수를 취하고 Dolyl근사법을 사용하여 적분한 후 일정한 전환율에서 미분하면

$$d \log \beta / d(d/T) = 0.4567E/R \dots\dots\dots(11)$$

식(11)의 주어진 전환율에서 log β와 1/T의 관계에서 기울기로부터 활성화에너지를 구한다.

2. 전기적 특성

2.1 비유전율의 온도의존성

비유전율은 온도변화에 따라 식(12)와 같다.

$$\epsilon'_r = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots(12)$$

여기서 완화시간 τ는 식(13)으로 되고

$$\tau_0 = \frac{\epsilon_{r0} + 2}{\epsilon_{r\infty} + 2} \tau \dots\dots\dots(13)$$

완화인자와 미찰인자 ξ와의 관계는 식(14)로 된다.

$$\tau = \frac{\xi}{2KT} \dots\dots\dots(14)$$

2.2 비유전율의 도전성 효과

복소비유전율 ε*_r은 식(15)와 같다.

$$\epsilon_r^* = \epsilon' - i \frac{\sigma_{AC}}{\omega \epsilon_0} \dots\dots\dots(15)$$

$$\text{여기서 교류 도전율 } \sigma_{AC} = \sigma_{DC} + \omega \epsilon_0 \epsilon'' \dots\dots\dots(16)$$

2.3 비유전율의 주파수 의존성

복소비유전율 ε*의 주파수 변화에 따라 식(17)이 되고.

$$\epsilon^* = \epsilon - j \epsilon'' \dots\dots\dots(17)$$

$$\epsilon' = \epsilon_{00} + \Delta \epsilon \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots(18)$$

$$\epsilon'' = \Delta \epsilon \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots(19)$$

이다.

또한 유전체손실 P_d는 식(20)이 된다.

$$P_d = \omega C V^2 \tan \epsilon \dots\dots\dots(20)$$

3. 시 료

실험에 사용된 고분자물질은 PMMA, Eccogel, TCNQ이다.

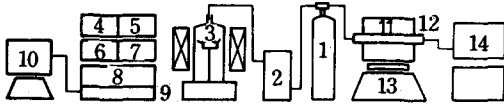
PMMA-TCNQ 97/3(p97),95/5(p95),90/10(p90)의 혼합비로서 chloroform에 용해시켜 수일간 건조시킨것을 시료로 사용하였으며, Eccogel-TCNQ는 20/30(E75),20/2(E50),20/(E25)의 혼합비로서 균일혼합물이 되도록 교반시킨후 70C 감압 상태에서 건조시킨것을 사용하였다.

Fig.1은 본실험에 사용된 열분석장치이다.

일정 질소기류하에서 sample holder에서 시료를 열화시켜 열분석장치내의 컴퓨터에서 열중량법 중 미분법과 적분법을 이용하여 data를 시뮬레이션하여 분해속도 parameter를 구하였다.

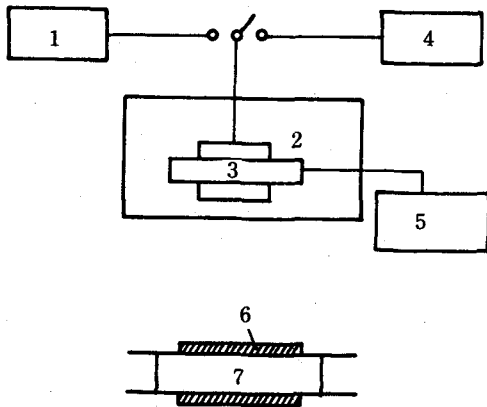
Fig.2는 본실험에 사용된 전기전도도법 측정장치이다.

dry oven 내에서 시료에 silver판을 도포 시킨후 온도변화와 주파수변화에 따라 LCR meter에서 유전율과 저항값을 측정하였다.



- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1. nitrogen cylinder | 8. temperature controller |
| 2. atmosphere control unit | 9. recorder |
| 3. sample holder | 10. data station |
| 4. DTG unit | 11. thermocouple |
| 5. TG unit | 12. alumina tube |
| 6. CSC unit | 13. temperature controller |
| 7. CTA unit | 14. infrared spectrometer |

Fig. 1. Schematic diagram of experiment apparatus.



- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1. LCR meter(Phillips
PM 6030) | 4. electrometer Keithley
617 |
| 2. dry oven | 5. temperature controller |
| 3. specimen | 6. siever paste |
| 7. sample | |

Fig. 2. Schematic diagram of experiment apparatus.

4. 결과 및 고찰

Fig.3은 PMMA와 TCNQ의 95/5 혼합비에서의 TG와 DTG곡선이다.

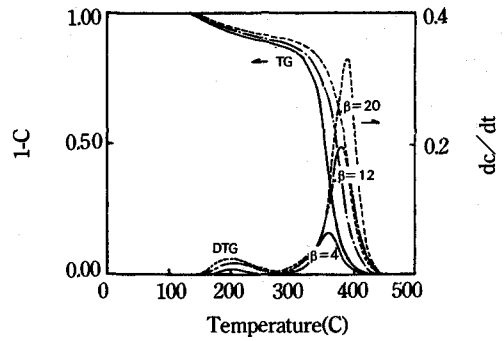


Fig.3. TG and DTG curves of 95/5 mixtures of PMMA and TCNQ in the thermal decomposition at various heating rates.

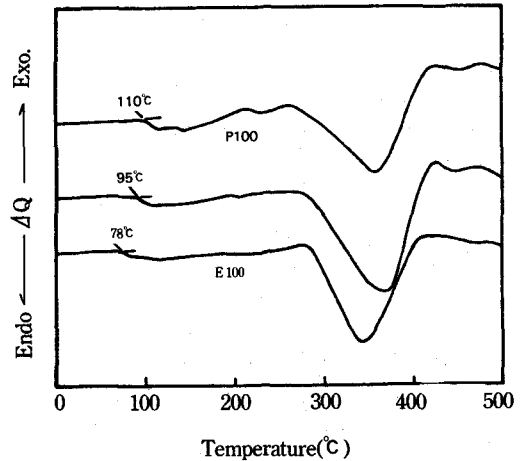


Fig. 4. DSC traces for PMMA/TCNQ blends at 10°C/min heating rate.

가열속도가 증가함에 따라 분해율이 감소함을 알 수있고 미분곡선의 정점의 온도가 증가 하였다. Fig.4은 순수 PMMA와 순수 Eccogel 그리고 PMMA에 TCNQ가 10% 혼합된 경우 유리전이온도 변화를 나타낸 그림이다 여기서 TCNQ의 함량이 10% 첨가된 경우의 것이 순수 PMMA보다 유리전이온도값이 낮게 나타났다.

Fig.5는 TCNQ 5%가 첨가된 경우 미분법을 이용하여 일정한 전환율에서 활성화 에너지값을 구한 그림이다.

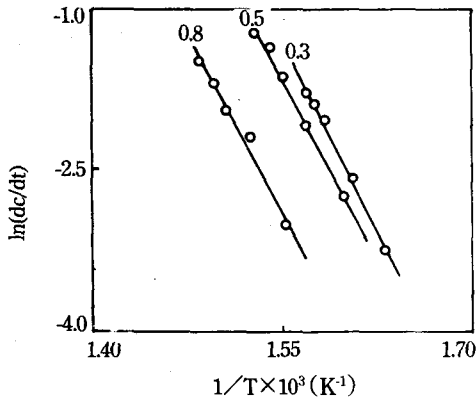


Fig. 5. Friedman plots for the various fractional weight losses in the thermal decomposition of 95/ mixture of PMMA and TCNQ.

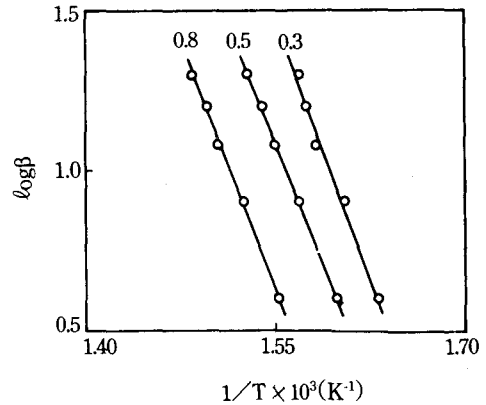


Fig. 6. Ozawa plots for the various fractional weight losses in the thermal decomposition of 95/5 mixtures of PMMA and TCNQ.

Table 1. Activation energy of mixtures of PMMA and TCNQ by TG.

Sample	Fractional weight loss C	Friedman method				Ozawa method
		Activation energy E (Kcal/mol)	Reaction order n	Preexponential factor A (min ⁻¹)	C.R	Activation energy E (Kcal/mol)
P100	0.39-0.99	43.4 ± 4.2	1.3	9.6 × 10 ¹⁴	0.9939	36.8 ± 4.1
97	0.27-0.96	58.9 ± 5.2	1.9	5.8 × 10 ¹⁹	0.9977	53.7 ± 6.0
95	0.18-0.98	48.9 ± 5.6	1.5	1.9 × 10 ¹⁶	0.9947	46.3 ± 2.4
90	0.34-0.92	40.0 ± 4.3	1.2	1.5 × 10 ¹³	0.9851	46.7 ± 1.5
0	0.08-0.97	25.0 ± 1.9	0.2	8.5 × 10 ⁸	0.9590	26.9 ± 1.4

Table 2. Activation energy of mixtures of Eccogel and TCNQ by TG.

Sample	Fractional weight loss C	Friedman method				Ozawa method
		Activation energy E (Kcal/mol)	Reaction order n	Preexponential factor A (min ⁻¹)	C.R	activation energy E (Kcal/mol)
E100	0.04-0.97	48.4 ± 8.2	1.6	7.4 × 10 ¹⁵	0.9969	43.6 ± 5.7
E75	0.16-0.98	49.9 ± 8.1	1.9	2.8 × 10 ¹⁶	0.9965	51.2 ± 4.8
E50	0.03-0.97	50.8 ± 7.1	1.7	5.3 × 10 ¹⁶	0.9980	46.1 ± 4.2
E25	0.12-0.95	38.7 ± 4.2	1.2	3.2 × 10 ¹²	0.9921	36.5 ± 3.2
E0	0.08-0.97	25.0 ± 1.9	0.2	8.5 × 10 ⁸	0.9590	26.9 ± 1.4

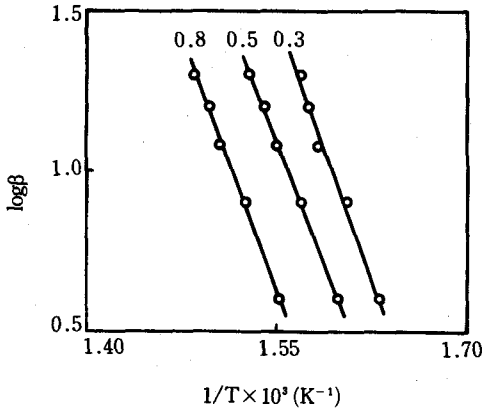


Fig. 7. Plot of the determination of A and kinetic order of 97/3 mixture of PMMA and TCNQ.

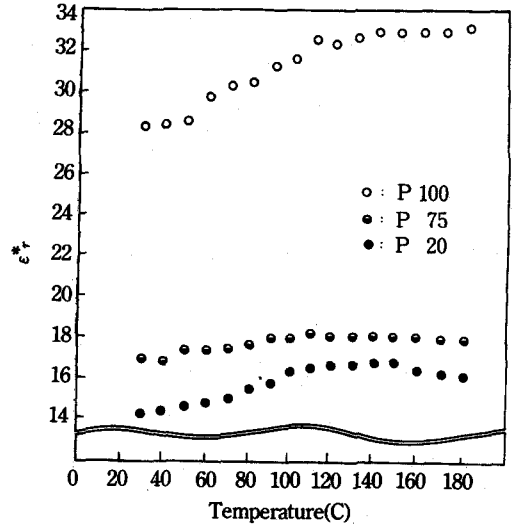


Fig. 9. Temperature dependence of the dielectric constant of various PMMA/TCNQ at 1KHz .

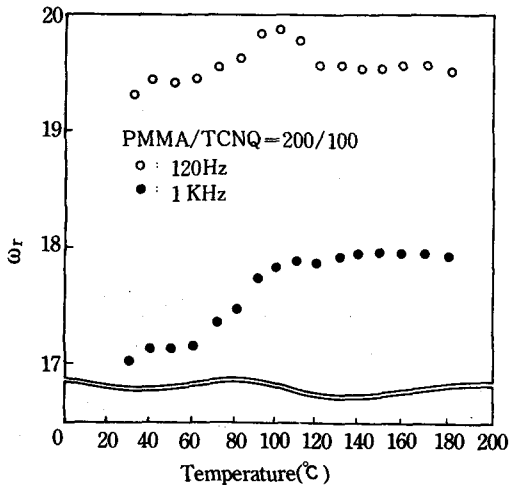


Fig. 8. Dielectric constant versus temperature at various frequencies.

1/T와 $\ln(dc/dt)$ 와의 관계로부터 각각의 전환율에서 기울기로부터 활성화 에너지값을 구하였다. Fig.6은 TCNQ 5%가 첨가된 경우 적분법을 이용하여 일정한 전환율에서 1/T와 $\log \beta$ 와의 관계에서 기울기로부터에서 활성화에너지값을 구한 그림이다.

Fig.7은 TCNQ가 3%첨가된 경우에 열중량법중 미분법인 Friedman법을 이용하여 빈도계수와 반응차수를 구하는 그림으로 $\ln(w/w_0)$ 와 $\ln[Af(W/$

$W_0)$ 의 관계로부터 기울기에서 반응차수를 절편에서 빈도계수를 구할 수 있다.

Table 2는 Eccogel과 TCNQ의 성분변화에 따른 반응 속도 parameter를 나타내는 그림이다. Eccogel 50의 경우가 가장 높은 활성화에너지값이 나타났다.

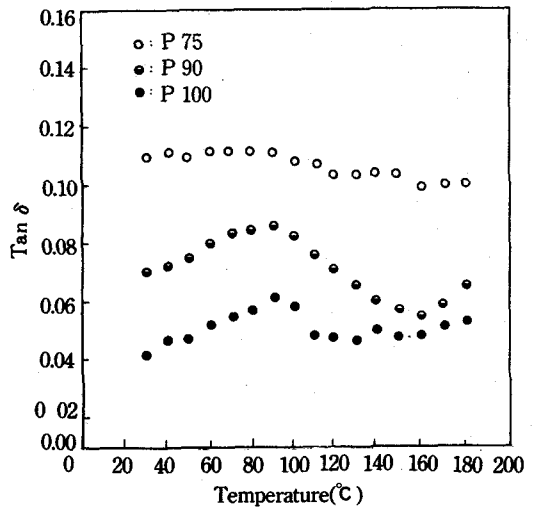


Fig.10. Temperature dependence of the dielectric loss tangent of various PMMA/TCNQ at 1KHz.

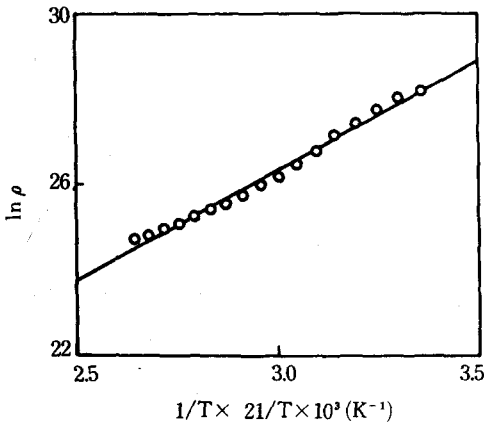


Fig. 11. Arrhenius plot between resistivity and reciprocal absolute temperature on the PMMA/TCNQ (97/3)

Fig. 8은 PMMA와 TCNQ의 일정성분과 인접주파수에 따라 온도에 따른 유전율의 변화를 나타낸 것이다. 온도에 따라 유전율의 증가를 알 수 있고 주파수가 높을수록 유전율이 높음을 알 수 있었다. Fig. 9은 일정주파수에서 PMMA와 TCNQ의 성분비에 따라 유전율의 변화를 나타낸 그림이다. 도전율이 증가함에 따라 유전율이 감소함을 보여 주고 있으며 온도의 증가에 따라 유전율이 서서히 증가함을 알 수 있다.

Fig. 10 각 성분비에서 온도 증가에 따른 유전체손실의 변화를 나타내는 그림으로 온도 변화에 따라 유전체손실 값이 급격히 증가하는 이유는 유리전이 온도에서 결정화에 따른 현상으로 문헌에 따른 현상과 유사하였다. 또한 도전율이 증가함에 따라 유전체손실은 증가하고 유전율이 증가함에 따라 유전체손실이 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 11은 PMMA/TCNQ(97/3)에 대한 전도도의 온도의존성을 나타내는 Arrhenius 곡선이다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT) \quad \dots\dots\dots(21)$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E/kt \quad \dots\dots\dots(22)$$

σ : 전도도 σ_0 : 비례상수 k : Boltzmann 상수
 T : 절대온도

E : 전기전도도에 의한 활성화에너지

Table 3. Activation energy of mixtures of PMMA, Eccogel and TCNQ by electric conductivity.

Sample	Ed (eV)	Ed (Kcal/mol)	C.R
P100	0.753	17.62	0.9976
P97	0.446	10.44	0.9942
P90	0.435	10.18	0.9899.
P75	0.471	11.02	0.9976
P75	0.373	8.73	0.9943
E50	0.485	11.35	0.9942

$1/T$ 과 $\ln \sigma$ 의 관계로부터 기울기에서 전기전도도에 의한 활성화에너지값을 구할 수 있다.

Table 3은 PMMA, TCNQ, Eccogel의 각 혼합성분비 변화에 따른 전기전도도에 의한 활성화에너지값의 도표이다.

이 경우 순수 PMMA경우가 가장 높게 나타났다.

5. 결 론

PMMA와 TCNQ 그리고 Eccogel과 TCNQ를 혼합비 변화에 따라 열분석법 그리고 전기전도도법을 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 온도가 증가함에 따라 비유전율이 증가하고 주파수가 증가함에 따라 도전율이 증가함을 알 수 있었다.
- 2) 도전율의 증가는 유전율을 저하시키는 것을 확인하였다.
- 3) 유전율이 증가는 유전체손실이 감소함을 알 수 있다.
- 4) 열중량법에 의한 열분해 활성화에너지값은 PMMA과 TCNQ의 matrix에서 97/3 그리고 Eccogel과 TCNQ의 matrix에서 20/50(g/mg)의 경우 가장 내열성이 우수하게 나타났다.
- 5) 전지전도도법에 의한 활성화에너지값은 PM

MA/TCNQ matrix 중에서 75/25 그리고 Eccogel /TCNQ matrix 중에서는 (25/50)(g/mg)이 가장 높았다.

참 고 문 헌

1. 雀部傳之, 導電性 高分子材料, CMC, 1983
2. Bridge Stone, Polymer-Lithium 이차전지, OHM, p. 112, 1987
3. W.G.Oakes and D.W.Robinson, *J. of Polymer Sci.*, 14, 505(1954)
4. C.K.Chiang, C.R.Fincher, and A.J.Heeger, *Phys. Rev.Lett.*, 39(17), 1098(1977)
5. *Ibid.*, *J. Chem. Phys.*, 69 (11), 5098(1978)
6. C.K.Chiang, M.A.Drug, S.C.Gau, E.J.Louis, A.J. Heeger, and H.Shirakawa, *J. Ame. Chem. Soc.*, 100, 1013(1978)
7. L. R. Anderson, G. P. Pez. and S. L. Hsu, *J. Chem. Soc. Chem.Comm.*, 1066(1978)
8. 野守弘之, 旗昌弘, 神原周, *Jap. Ind. Chem. Soc.*, 67, 10 (1964)
9. D.B.Chesnut, W.D. Phillips, *J. Chem. Phys.*, 35 1002 (1961)
10. D.S.Aeker, W.R.Heitler, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3 370 (1963)
11. a) R.G Kepler, *J. Chem. Phys.*, 39, 3528(1963)
b) J.H.Lupinski and K.D.Kopple, *Science*, 146, 1038 (1964)
12. D.K.Kim, S.D.Seul and J.E.Sohn, *J of the Korean Inst. of Rubb. Ind.*, 22.324(1984)
13. G.P.Mikhailov and T.L.Borisova, *Polym. Sci. USSR*, 2, 387(1961)
14. A.Hasegawa, O.Senine and S.Teramachi Ronbunshi, 42, 311(1985)
15. H.E.Kissinger, *J. Reserch. Natl. Bureau Stands*, 57, 217(1956)
16. E.S.Freeman and B. Carroll, *J. Polymer, Science*, 62, 394(1950)
17. P.K.Chatteiee and C.M.Conrad, *J. Polym. Sci. Part 1, 6*, 3217(1968)
18. H.L.Friedman, *J. Polym. Sci. Part C*, 6.183(1963)
19. T.R.Ingraham and P.Marrier. Can., *J. Chem. Eng.*, 161(1964)
20. J.Vachuska and M.Voboril, *Thermochim Acta*, 2, 379(1971)
21. H.H.Horowitz and G.Metger, *Anal. Chem.*, 35, 14 68(1968)
22. A.W.Coats, J.P.Redrern, *Nature*, 68, 201(1968)
23. T.Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1882(1965)
24. 和田入三久, 高分子の電氣物性, 裳華房, 1987.