

〈研究論文(學術)〉

Poly(acrylonitrile)/Poly(pyrrole) 복합체의 제조 및 기계적 성질

박연흠 · 이민구 · 김용권*

성균관대학교 공과대학 섬유공학과
(1990. 3. 28 접수)

Preparation of Poly (acrylonitrile)/Poly (pyrrole) Composite and Its Mechanical Properties

Yun Heum Park, Min Koo Lee and Yong Kweon Kim

Department of Textile Eng., College of Eng., Sung Kyun Kwan Univ., Su Won, Korea

*Present address; Korea Vylene Co., R & D Center

(Received March 28, 1990)

Abstract—The polyacrylonitrile (PAN)/polypyrrole (PPy) composite films have been prepared by exposing the PAN films containing oxidizing agent such as ferric chloride or cupric chloride to pyrrole vapor. The formation of PPy in PAN was confirmed by means of IR spectroscopy and scanning electron microscopy and the X-ray diffraction study showed the amorphous structure of PPy.

The breaking strength of PAN/PPy composite films was 3-5 times lower but the breaking elongation of them was 4-5 times higher than that of PAN film.

1. 서 론

지난 수년간 연구대상이 되어온 전기전도성 고분자들은 주로 Poly(acetylene)과 유도체,¹⁾ Poly(P-phenylene)과 유도체,²⁾ 그리고 Poly(heterocyclic) cation과 그 유도체³⁾ 등 3가지 형태의 고분자에 중점을 두고 있다. 그러나 이러한 전기전도성 고분자들은 대기 중의 산소나 수분과 반응하는 등 매우 불안정하며 가공이 어렵고 기계적성질이 좋지않아 응용면에서 문제점을 갖고 있다.^{4,5)}

이러한 문제점들을 해결하기 위하여 Copolymer를 합성하거나,⁶⁾ 전도성 고분자/절연성 고분자 복합체를 합성하는 연구가 진행되어 왔다.^{9,11)} 전도성 고분자/절연성 고분자 복합체의 제조에 있어서는 절연성 고분자가 coating된 전극에 전도성 고분자의 monomer를 중합하는 전기화학적 중합방법과 산화제를 첨가시킨 절연성 고분자내에 전도성 고분자의 monomer를 기체상태로 절연성 고분자 내에서 중합하여 전도성 고분자/절연성 고분자 복합체를 만드는 기상중합법이 이용되어 있다.¹²⁾

전기화학적 중합방법을 이용하여 제조한 전도성

복합체 film은 전기전도성은 높지만 복잡한 장치를 필요로 하고 복합체 film의 크기가 전극의 면적에 좌우되므로 film의 크기가 제한을 받는 단점이 있다. 반면 기상중합법은 장치가 간단하며 복합체의 크기를 자유롭게 변화시킬 수 있으며, monomer를 기화시키므로서 절연성 고분자내에 전도성 고분자를 균일하게 도입할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 matrix 고분자로 PAN, 그리고 산화제로 염화제 2구리 혹은 염화제 2철을 함께 공용매에 용해하여 casting법으로 film을 제조한 후 pyrrole 증기내에 노출시켜 전도성 PAN/PPy 복합체를 제조하였다. 제조된 복합체 film에 대해 IR spectrum 및 전자현미경 사진을 측정하여 PPy 형성여부를 확인하고 아울러 복합체 film의 물리적 구조 및 기계적 성질을 조사 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

Tow 상태의 PAN(Polyacrylonitrile의 함량이 87.9%인 공중합체)을 Soxhlet 장치를 사용하여 에틸알

콜로 충분히 세척한 후 진공 건조기 내에 에칠알콜을 제거하였다. 염화제2철(Sigma Chem. 社製), 염화제2구리(Junsei Chem. 社製) 및 Dimethylformamide (DMF) (Junsei Chem. 社製)은 특급 시약을 각각 정제하지 않고 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 산화제가 첨가된 PAN Film의 제조

Tow 상태의 PAN을 DMF에 완전히 용해시킨 후 산화제를 PAN용액내에 주어진 양만큼 첨가하였으며 그 양은 PAN의 무게에 대한 중량퍼센트로 나타내었다. 산화제가 첨가된 PAN 용액을 24시간 동안 충분히 교반한 후 film 형태로 casting하고 실온에서 12시간 동안 진공오븐내에서 용매를 완전히 제거하였다. 이렇게 얻은 film의 두께는 50-80 μm 정도이었다.

2.2.2 PAN film상에서의 pyrrole의 기상중합

산화제가 첨가된 PAN film을 pyrrole 용액과 함께 이전의 연구¹²⁾에서 설명한 바와 같이 동일한 중합 용기내에 넣고 60 torr로 감압하여 일정시간 동안 pyrrole 증기를 발생시켜 산화제의 작용으로 중합이 되게 함으로써 PAN/PPy 복합체를 제조하였다.

2.2.3 IR spectrum 측정

IR spectrometer(Hitachi 社製 260-30)를 사용하여 PAN film과 산화제가 첨가된 PAN film, 그리고 복합체 PAN/PPy film의 IR spectra를 측정하였다.

2.2.4 X-ray 회절 측정

PAN/PPy 복합체 film의 물리적 구조를 조사하기 위해 X-ray 회절 장치(Rigaku 社製, D/MAX-III)를 사용하여 회절 곡선을 측정하였다.

2.2.5 Morphology 조사

SEM(Jeol 社製, JSM-35 CF)을 사용하여 복합체 film의 표면 및 단면 사진을 촬영하여 morphology를 관찰하였다.

2.2.6 기계적 성질조사

Instron(Zwick 社製, 1425)을 사용하여 복합체 film의 절단강도 및 절단신도를 측정하였다. 시편은 폭 0.5 cm, 길이 5 cm, 두께 50-80 μm 로 만들어 측정하였다. Cross-head speed는 200 mm/min으로 하였으며 실온에서 10회 측정하여 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 IR spectrum에 의한 PAN내에 PPy의 합성 확인

본 실험에서 제조한 복합체 film내에 PPy가 형성되었는가를 확인하기 위하여 순수한 PAN film, 산화제가 첨가된 PAN film, 그리고 이 산화제가 포함된 PAN film에 pyrrole을 중합시킨 PAN/PPy 복합체 film의 IR spectrum을 각각 얻었다.

Fig. 1은 PAN(A), PAN에 염화제2구리를 50 wt.% 첨가한 시료(B) 및 PAN/PPy 복합체 시료(C)의 IR spectra이다. Fig. 1-C에서 PPy의 특성 peak인 3400~3200 cm^{-1} 에서의 N-H stretching vibration, 1290~1000 cm^{-1} 에서 Aromatic ring의 C-H in-plane deformation vibration, 760-750 cm^{-1} 에서의 N-H wagging vibration으로 나타나는 PPy의 특성 peak의 생성으로 PAN 막막내에 PPy가 형성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 단지 산화제로 염화제2철을 사용한 시료들에 대한 IR spectra로써 PAN시료(A) 및 염화제2철이 포함된 PAN시료(B)에서 볼 수 없는 3410-3200 cm^{-1} 에서 N-H stretching vibration, 1290-1000 cm^{-1}

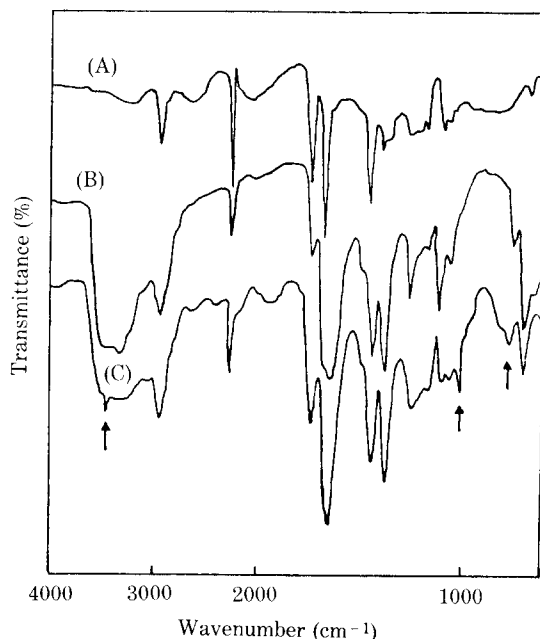


Fig. 1. IR spectra of PAN (A), 50 wt.% CuCl_2 -impregnated PAN (B), and PAN/PPy composite synthesized with 50 wt. % CuCl_2 (C).

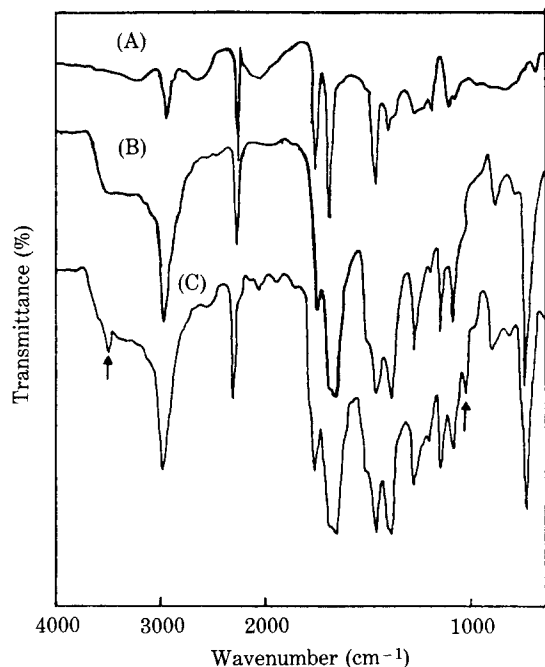


Fig. 2. IR spectra of PAN (A), 50 wt.% FeCl_3 -impregnated PAN (B), and PAN/PPy composite synthesized with FeCl_3 (C).

에서의 Aromatic ring의 C-H in-plane vibration의 새로운 peak가 PAN/PPy 복합체 시료(C)에 나타남으로써 PPy가 PAN내에 형성되었음을 알 수 있으며 이는 PPy 특성 peak에 대한 문헌 결과¹³⁻¹⁵⁾와 일치하였다.

3.2 X-ray 회절에 의한 구조확인

Fig. 3은 PAN film(A), 산화제가 첨가된 PAN film(B) 및, PAN/PPy 복합체 film(C)의 X-ray 회절곡선으로서 PAN film에서는 $2\theta = 17^\circ$ 부근에서 비교적 broad한 peak가 관찰된다. PAN에 산화제인 염화제2구리를 넣었을 경우, 산화제의 결정에 의한 특성 peak는 관찰되지 않았고, 염화제2구리가 PAN의 극성기와 complex를 형성하면서 $2\theta = 17^\circ$ 의 peak는 더욱 broad 해짐을 알 수 있다. 이것으로써 염화제2구리가 PAN matrix내에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.¹⁶⁾

또한, PAN/PPy 복합체 film의 경우 $2\theta = 17^\circ$ 의 특성 peak는 더욱 broad해져 결정영역이 거의 사라졌음을 알 수 있으며 이는 PAN에 균일하게 분포되어 있는 산화제의 영향으로 pyrrole이 중합되면서 파괴

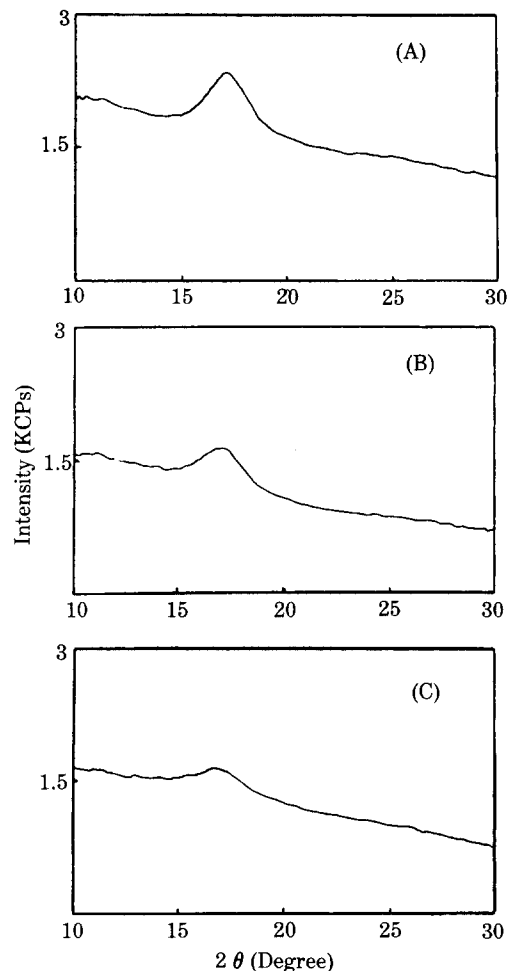


Fig. 3. X-ray diffraction curves of PAN (A), 10 wt.% CuCl_2 -impregnated PAB (B), PAN/PPy composite films (C).

된 것이라 생각된다. 이것은 PPy가 무정형이라는 보고와도 일치한다.^{17,18)}

이상의 결과로써 산화제로서 첨가된 염화제2구리는 PAN matrix내에 complex를 형성하여 균일하게 분포되어 있으며, PAN/PPy 복합체의 구조가 무정형임을 알 수 있다.

3.3 Morphology

PPy가 PAN film에 어떤 형태로 형성되어 있는지를 조사하기 위하여 주사전자현미경을 사용하여 PAN/PPy 복합체 film의 표면 및 단면을 관찰하였다. Fig. 4는 산화제로 염화제2구리를 사용하고 그 함량을 30 wt.%로 고정시킨 후 pyrrole을 각각 10분, 30분 중

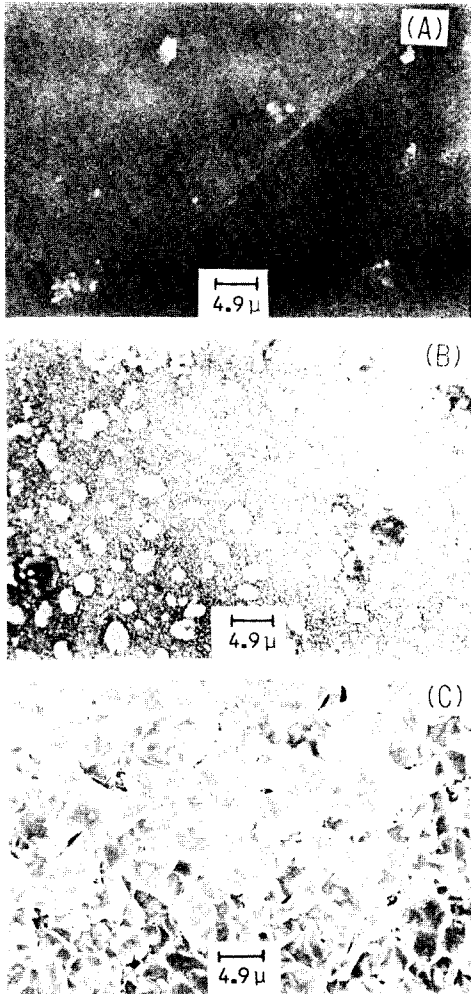


Fig. 4. Scanning electron micrographs of 30 wt.% CuCl_2 -impregnated PAN (A), after 5 min polymerization of pyrrole (B), and after 30 min polymerization of pyrrole (C).

합합 후의 표면변화를 나타낸 전자현미경 사진이다. 그림에서 볼수 있듯이 중합초기에 PAN film 표면에서 pyrrole의 중합이 처음 진행되다가 중합 30분 후에는 완전히 성장하여 표면에 균일하게 도포된 형태로 존재한다. 또한 Fig. 5는 PPy가 PAN film 내부까지 형성되었는지를 알아보기 위하여 산화제로 염화제2철을 사용하여 pyrrole을 5분, 30분 동안 중합하여 그 표면 및 단면의 변화를 관찰한 전자현미경 사진이다. 그림에서 보면 산화제로 염화제2구리를 사용했을 때와 마찬가지로 중합시간이 경과할수록 film 표면에 PPy가 더욱 균일한 형태로 형성되었음을 알

수 있다. 또한 단면을 관찰해보면 중합시간 5분일 때에는 (Fig. 5-B) 단지 film 표면에만 PPy가 형성되지만 30분 중합하였을 때에는 (Fig. 5-D) film 내부까지 PPy가 존재하고 있음을 알 수 있다.

3.4 기계적 성질

PAN에 산화제의 첨가 및 PPy의 도입으로 복합체를 형성시킴으로써 기계적 성질이 어떻게 변하는가를 조사하기 위해 PAN, 산화제가 포함된 PAN과 PAN PPy 복합체의 절단강도 (Fig. 6과 8)와 절단신도를 측정하였다 (Fig. 7과 9). PAN은 시안기를 포함하고 있어 인접 수소원자와 강한 수소결합을 하고 있어 660 kg cm^{-2} 정도의 절단 강도와 100% 정도의 절단신도를 나타내었다.

Fig. 6은 산화제로 염화제2구리를 사용하여 제조한 PAN PPy 복합체 film의 절단강도를, Fig. 7은 절단신도를 나타내었다. 산화제만 첨가된 PAN film의 경우 절단강도는 산화제의 함량에 따라 $230\text{-}380 \text{ kg cm}^{-2}$ 정도로 감소하나 절단신도는 200-230% 정도로 증가한다. 또한 PAN/PPy 복합체 film의 절단강도는 산화제의 함량에 관계없이 $200\text{-}220 \text{ kg cm}^{-2}$ 를 나타내며 절단신도는 산화제의 함량이 5%일 때는 280%로 증가하지만 산화제의 함량이 20%일 경우는 410%로 크게 증가하였다.

Fig. 8과 9는 산화제로 염화제2철을 사용한 경우의 절단강도와 절단신도를 나타내어 주고 있다. 염화제2구리의 경우와 마찬가지로 산화제만 첨가된 PAN film의 절단강도는 $320\text{-}430 \text{ kg cm}^{-2}$ 으로 감소하였으나 절단신도는 100-220% 정도로 증가하며 PPy를 PAN 내에 형성시킨 복합체에서는 절단강도는 $260\text{-}150 \text{ kg/cm}^2$ 정도로 급격히 감소하며 절단신도는 산화제의 함량에는 관계없이 430-500%로 증가하였다.

이 결과는 PAN에 산화제를 첨가하면 인접 분자쇄에 포함되어 있는 시안기와 수소간의 수소결합이 사라지고 산화제의 금속원자와 시안기 간에 결합력이 다소 약한 complex를 형성하므로써 절단강도는 감소하고 절단신도는 증가한 것으로 생각되며, 더구나 PAN내에 PPy가 형성되므로써 앞의 X-ray 회절 실험결과에서 지적한 바와 같이 PAN의 결정이 대부분 사라지고 무정형의 PAN PPy 복합체가 됨으로써 절단강도는 더욱 더 감소하고 절단신도는 더욱 더 증가하는 것으로 생각된다.

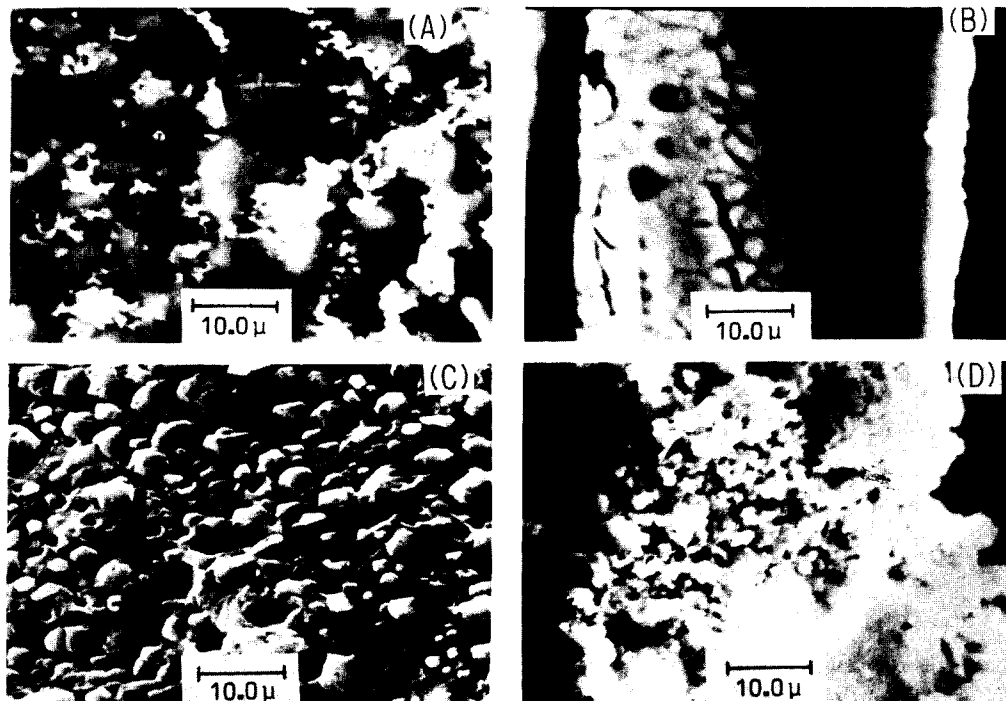


Fig. 5. Scanning electron micrographs of PAN/PPy composite film surfaces and cross-sections synthesized with 50 wt.% FeCl_3 ; after 5 min polymerization of pyrrole: (A) surface, (B) cross-section. after 30 min polymerization of pyrrole: (C) surface, (D) cross-section.

4. 결 론

PAN에 기상중합법을 이용하여 pyrrole을 중합하여 PAN/PPy 복합체를 제조하여 PPy의 형성을 확인하고 PAN/PPy 복합체의 기계적 성질을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PAN에 산화제를 넣어 기상중합법으로 PAN/PPy 복합체를 제조하여 IR-spectra 및 SEM의 표면과 단면사진으로 PPy의 형성을 확인하였다.

2. PAN/PPy film에 대해 X-ray 회절을 조사하여 PPy의 물리적 구조가 무정형임을 확인하였다.

3. PAN/PPy 복합체 film를 Instron을 사용하여 기계적 성질의 변화를 조사한 결과 순수한 PAN의 절단강도 보다 PAN/PPy 복합체의 절단강도는 3-5배 정도 감소하였으나 절단신도는 4-5배 정도의 향상을 보였다.

참고문헌

- H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. McDiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 578, (1977).
- L.W. Shachlette, R.R. Chance, D.M. Ivory, G.G. Miller and R.H. Baughman, *Synth. Met.* **1**, 307 (1980).
- A.F. Diaz, K. Kanazawa and G.D. Gadini, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 636 (1979).
- J.F. Rabolt, T.C. Clarke, K.K. Kanazawa, J.R. Reynolds and G.B. Street., *ibid.*, 347 (1980).
- H.W. Gibson, F.C. Bailey, A.J. Epstein, H. Romelmann and J.M. Bochan., *ibid.*, 426 (1980).
- M.E. Galvin and G.E. Wnek., *Polymer. Comm.*, **23**, 795 (1982).
- J.C.W. Chien, G.E. Wnek, F.E. Karasz and J.A. Hirsch., *Macromolecules.*, **14**, 479 (1981).
- W. Deits, P. Cukor, M. Rubner, H. Jopson., *Synth. Met.*, **4**, 199 (1982).
- E.K. Schel and M.F. Rubner., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1629 (1985).
- R.B. Bjofklund and I. Lundstrom., *J. Elec. Mat.*, **13**, 211 (1984).
- J.M. McChado J.B. Schlenoff and F.E. Karasz., *Macromolecules.*, **22**, 1964 (1989).
- Y.H. Park and J.S. Cheung., *J. Kor. Soc. Tex.*

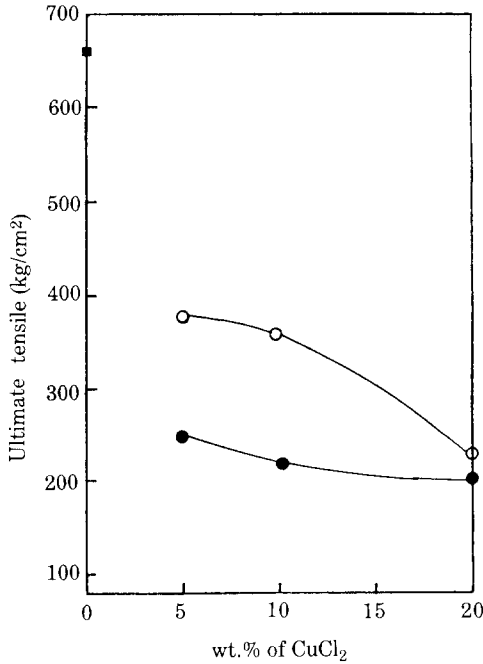


Fig. 6. Ultimate tensile strength of PAN (■), CuCl₂-impregnated PAN (○), and PAN/PPy composite films (●), polymerization time of pyrrole; 1 hr.

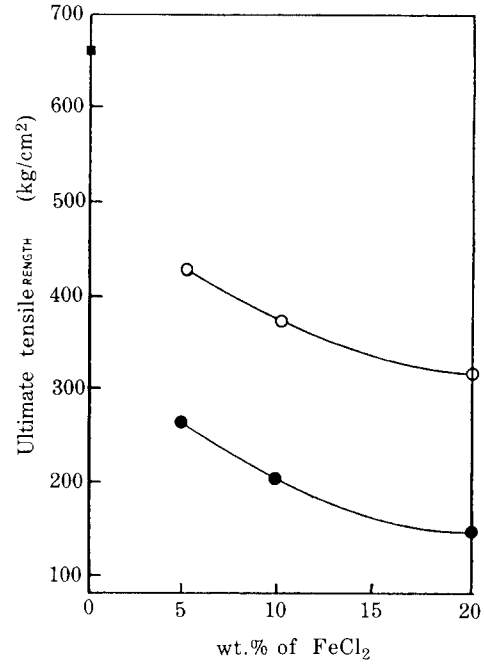


Fig. 8. Ultimate tensile strength of PAN (■), FeCl₃-impregnated PAN (○), and PAN/PPy composite films (●), polymerization time of pyrrole; 1 hr.

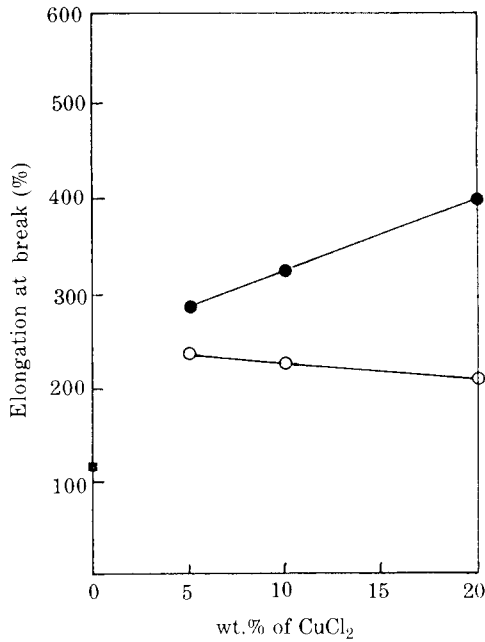


Fig. 7. Elongation at break of PAN (■), CuCl₂-impregnated PAN (○), and PAN/PPy composite films (●), polymerization time of pyrrole; 1 hr.

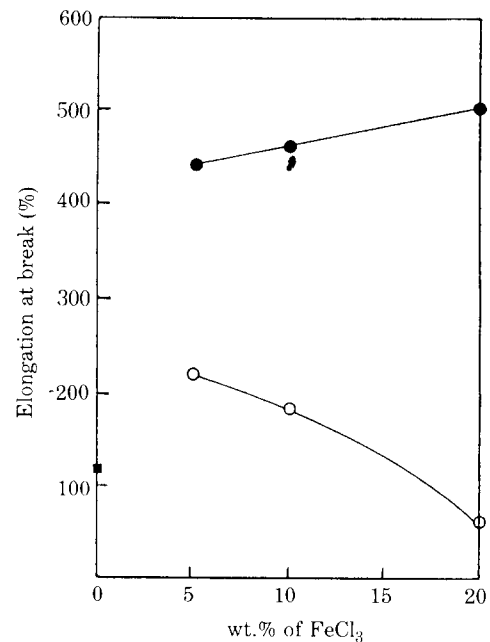


Fig. 9. Elongation at break of PAN (■), FeCl₃-impregnated PAN (○), and PAN/PPy composite films (●), polymerization time of pyrrole; 1 hr.

- Eng. and Chem.*, **26**, 65 (1989).
13. T.O. Saka, Y. Ohunuki and N.Oyama., *J. Electronal. Chem.*, **161**, 399 (1984).
 14. J. Langer, *Solid State Comm.*, **26**, 839 (1987).
 15. W.R. Salanek, B. Liedberg, O. Inganas, R. Erlands-son and I. Lundstrom., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 191 (1985).
 16. A. Pron, M. Zagorska and M. Nishimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1693 (1988).
 17. R.H. Geiss, G.B. Street, W. Volsken and J. econo-my., IBM. *J. Res. Dev.*, **27**, 321 (1983).
 18. M. Okasawara, K. Funahashi, T. Medura, T. Hagiwara and K. Iwata., *Synth. Met.*, **14**, 61 (1986).