

# Polycarbonate/Polypyrrole 전도성 복합체의 제조와 전기적 성질에 관한 연구

김 용 주 · 김 남 인\* · 이 완 진†

전남대학교 공과대학 응용화학부, \*로켓전기 기술연구소  
(1999년 7월 10일 접수, 1999년 8월 6일 채택)

## A Study on the Preparation of Polycarbonate/Polypyrrole Conducting Composite and Their Electrical Properties

Yong-Ju Kim, Nam-In Kim\*, and Wan-Jin Lee†

Faculty of Applied Chemistry, College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

\*Rocket Technical Center, Kwangju 506-250, Korea

(Received July 10, 1999; accepted August 6, 1999)

**요약:** 침전중합에 의하여 polycarbonate(PC)/polypyrrole(PPy) 전도성 복합체를 제조하였다. 이때 산화제로서  $FeCl_3$ 를 단량체로서 pyrrole를 용매로서 chloroform을 사용하였다. PPy의 함량이 증가함에 따라 전기전도도는 증가하였으며 기계적 물성은 감소하였다. PPy의 함량이 25 wt %일때 전기전도도는 0.23 S/cm까지 향상되었다. 전도성 복합체의 대기중의 산화안정성, 전기전도도의 온도의존성, 몰포로지, 그리고 기계적 물성 등을 측정·분석하였다.

**Abstract:** Polycarbonate(PC)/polypyrrole(PPy) conducting composites were prepared by precipitation polymerization.  $FeCl_3$ , pyrrole and chloroform were used as oxidant, monomer, and solvent, respectively. The electrical conductivity was increased with increasing the amount of PPy, while the mechanical property was decreased. When the PPy content was 25 wt %, the electrical conductivity of the composites was increased up to 0.23 S/cm. The electrical conductivity, the stability of conductivity in air and mechanical properties of the composites of different PPy content were investigated and the morphology of the composite films was observed.

**Keywords:** polycarbonate, polypyrrole, conducting composite, precipitation polymerization

### 1. 서 론

Polyacetylene, polyaniline, polypyrrole(PPy) 등과 같은 전도성고분자는 주쇄에 공액이중결합을 가지고 있으므로  $I_2$ , HCl,  $BF_4^-$  등으로 doping하면 반도체와 같은 전기적 성질을 나타내므로 화학·물리·전기·전자 분야 등의 연구자들에게는 매우 높은 관심의 대상이 되고 있다. 따라서, 전도성고분자에 대한 연구가 활발히 진행됨으로써 미소소자, 센서, 전지 등의 전기·전자 분야에 있어서 적용 범위가 나날이 확대되고 있다[1-3]. 그러나 전도성고분자는 사슬간의 인력이 매우 강하여 범용고분자와는 달리 가공성, 유연성, 용해성 등의 물리적 성질이 취약하여 산업적으로 널리 응용되기에 는 문제점을 지니고 있다[4,5].

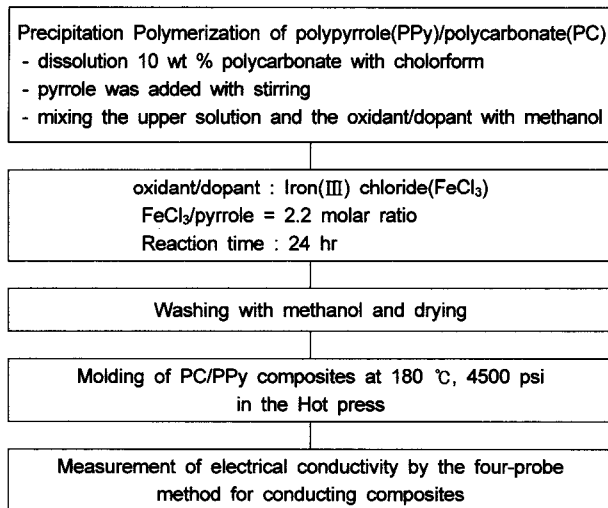
전도성고분자인 PPy는 대기안정성이 우수하고 높은 전기전도도를 지니며 또한 전기화학중합법[6,7]과 화학산화중합법[8,9]으로 비교적 용이하게 합성이 된다. 그러나 기존의 polyacetylene, polyaniline 등의 전도성고분자와 같이 가공·용해의 어려움으로 인한 기계적 성질이 취약하여 필름상으로의 가공에 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 가공상의 문제점과 기계적 물성의 개선이 필수적이므로 열적·기계적 성질이 우수한 범용고분자와의 전도성고분자 복합체를 제조하는 방법의 노력이 계속되고 있다[10-15].

전도성고분자와 범용고분자와의 복합체 제조는 1) 범용고분자가 도포된 전극에 전도성고분자의 단량체를 중합하여 전도성고분자 복합체를 제조하는 전기화학적인 방법, 2) 범용고분자와 전도성고분자와의 blending에 의한 film casting법, 3) 비다공성 고분자에 전도성 고분자의 단량체를 도입한 후 고분자 필름의 계면에서 단량체를 산화 중합하는 용액 침지법, 4) 전도성고분자의 단량체를 모체고분자(matrix)에 직접 도입시키는 침전중합법 등이 있다.

그러나 전기화학적 방법으로 제조한 전도성 복합체는 전기전도도는 높으나 복합체의 크기가 전극의 면적에 의존하므로 제조장치가 복잡하며 대량생산에 제약을 받는 단점이 있다[16]. Casting법은 전도도 향상에는 어느 정도 성과를 보였으나 균일한 물성을 가진 복합체를 제조하기 어렵고 또한 단시간의 대량생산에 문제점을 가지고 있다[17]. 용액 침지법은 기계적 성질은 우수하나 단량체가 모체 고분자에 침투하는 양이 한정되어 있어 전기전도도가 비교적 낮고 제조과정이 번거로운 것이 단점이다[18]. 그러나 침전중합법은 전도성고분자를 화학적 산화에 의해 복합체 내부에 균일하게 분산시켜 전기전도도를 향상시킬 수 있고, 또한 산화제를 이용한 화학산화중합법을 사용하므로 에너지 비용의 절감, 대량생산 등의 장점을 가지고 있다[19-20].

본 연구에서는 기계적 성질이 우수한 엔지니어링 플라스틱의 하나인 polycarbonate(PC)를 matrix로 사용하고, 전기적 성질이 우수하고 전기화학적 또는 화학적으로 쉽게 합성할 수 있으며 공기중에서도 비교적 안정한 PPy를 침전중합법에 의하여 PC/PPy 전도성고분자 복합체를 제조하였다. 열압착에 의해 제조된 전도성고분

† 주 저자 (e-mail: wjlee@chonnam.chonnam.ac.kr)



**Figure 1.** Process for the preparation of conducting polymer composites.

자 복합체 필름은 4단자법에 의해  $-196 \sim 160$  °C의 온도범위에서 PPy 함량에 따라 전기전도도를 측정하였다. 또한 PPy의 대기 산화안정성을 알아보기 위해 대기 중에 30일간 방치하였을 때의 전기전도도를 측정하였다. 전기전도성 복합체의 기계적 성질을 알아보기 위해서 인장강도를 측정하였으며, 전도성고분자 복합체 내에서 PPy 착체의 분산성을 알아보기 위하여 복합체의 morphology를 SEM으로 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

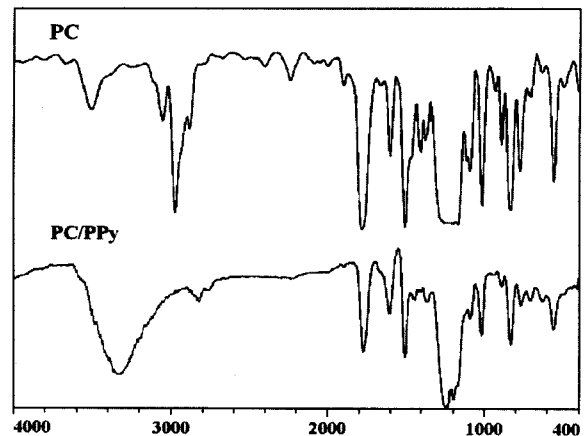
본 실험에 사용된 polycarbonate(PC)는 Sumitomo사(type 201-15)의 resin을 50 °C에서 3시간 동안 건조하여 수분을 제거한 후 사용하였다. 전도성고분자 단량체인 pyrrole은 Acros사(순도 99%)의 시약을 사용하였고, 용매로 사용된 chloroform은 Junsei Chemical사(순도 98%)의 시약을 사용하였다. 또한, 산화제와 dopant로 사용된  $\text{FeCl}_3$ 는 Kanto Chemical사(순도 97%)의 시약을 메탄올에 녹여 사용하였다.

### 2.2. Polycarbonate/Polypyrrole의 복합체 제조

전도성고분자 복합체는 Figure 1과 같은 침전중합법으로 제조하였다. 10 wt %의 PC를 용매인 chloroform을 사용하여 상온에서 기계적 혼합에 의하여 완전히 용해시켰다. 그리고, 질소기류 하에서 환류용축기가 장착된 4구 flask내에 상기용액과 단량체인 pyrrole를 각각의 조성(wt %)에 따라 잘 혼합하였다. 그 후 산화제인  $\text{FeCl}_3$ 를 pyrrole의 조성(wt %)에 따라  $\text{FeCl}_3$ /pyrrole = 2.2 molar ratio[21]로 메탄올에 완전히 용해시킨 용액을 강렬한 교반하에서 40분간 서서히 적하시키면서 상온에서 24시간 동안 중합[22]을 하였다. 제조된 복합체는 메탄올과 증류수로 여러번 세척하여 불순물을 제거시킨 후 24시간 동안 50 °C에서 건조하여 진한 청색의 분말을 얻었다. 상기 분말을 이용한 복합체의 필름은 hot press(80 °C, 4500 psi, 20 min)를 이용하여 약 0.2 mm 두께로 제조하였다[23].

### 2.3. 전기전도도 측정

전기 전도도 측정은 programmable DC power supply, program-



**Figure 2.** FT-IR spectra of PC/PPy(25 wt %).

grammable multimeter, programmable thermometer, GP-IB cable로 구성된 장치를 사용하여 전도성 복합체 시편의 전기전도도를 측정하였다. 제조된 시편은 4단자법에 의해  $-196 \sim 160$  °C의 온도범위에서 전기전도도를 측정하였으며 각각의 PPy 함량에 따른 전도도의 변화를 측정하였다. 또한 대기중에 30일간 방치했을 때의 전도도를 측정하였다.

### 2.4. FT-IR, UV-VIS 분석

PPy 함량이 25 wt %인 전도성 고분자 복합체를 100 °C, 500 mmHg의 상태에서 1시간 동안 건조시킨 후, 적외선 분광분석기(FT-IR spectrometer, Unicam Co. Mattson 1000)를 사용하여 화합물의 구조를 확인하고, PPy의 doping 여부를 확인하기 위하여 PPy 함량이 25 wt %인 전도성 고분자 복합체를 chloroform에 40 °C, 400 rpm으로 녹인 후, UV-VIS(Hitachi, U-3501)을 이용하여 측정하였다.

### 2.5. Polycarbonate/Polypyrrole 복합체의 기계적 성질

전도성 고분자 복합체의 기계적 성질을 알아보기 위하여 Instron(Uniframe TC-55, Satec System, U.S.A)을 사용하여 인장강도를 측정하였다. 이때 load cell은 QS 5863 (200 lbs)을 사용하였으며, cross-head speed는 3.0 mm/min으로 하였으며, 시편은 ASTM 638 D의 규격에 의해 측정하였다. 측정 data는 실온에서 3회 측정하여 평균값을 취하였다.

### 2.6. Morphology 조사

주사전자현미경(Scanning Electron Micrograph, SEM; Jeol Co. JSM-5400)을 사용하여 전도성 고분자 복합체의 표면 구조와 절연성 고분자 내에서 전도성 고분자의 분산성을 조사하였다. 시험에 사용한 배율은 1500배였고 가속전압은 25 KV를 인가하였다. 각각의 PPy 함량에 따라 복합체 내에서 PPy 입자의 분산성 향상에 따른 전도도의 증가와 기계적 성질 향상의 상관관계를 morphology를 통해 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Polypyrrole의 FT-IR, UV-VIS 분석

PPy의 중합 여부를 확인하기 위하여 FT-IR 분석결과를 Figure 2에 나타내었다.  $1400 \sim 1600$   $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=C, C-C의 stretching band peak가 나타나고  $1470$   $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-N의 stretching band peak가 나타나며,  $3400$   $\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H의 강한 stretching band

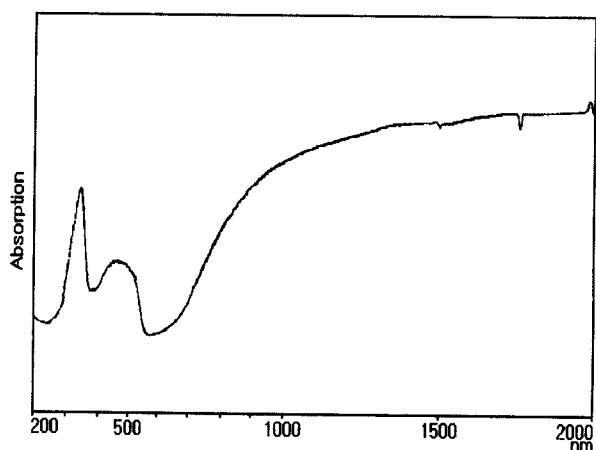


Figure 3. UV/VIS/NIR spectra of PC/PPy(25 wt %) in chloroform.

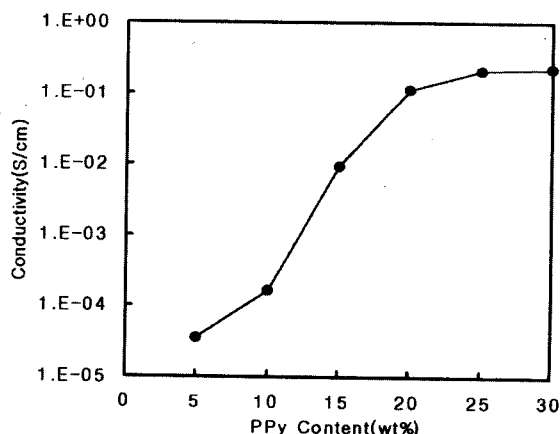


Figure 4. Electrical conductivity of the PC/PPy composites as a function of PPy contents.

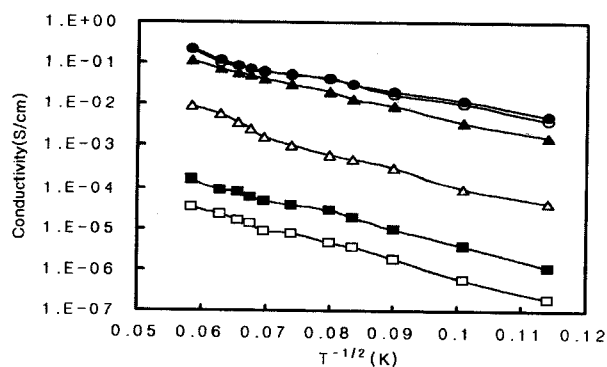
peak가 나타나는 것을 통하여 PPy가 중합되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 3의 UV-VIS 분석 결과로써 410과 850 nm에서 각각  $\pi-\pi^*$ 전이, polaron 흡수 peak가 나타남을 확인하므로써 PPy가  $FeCl_3$ 에 의해서 doping되었음을 확인하였다.

### 3.2. Pyrrole 함량에 따른 전기전도도

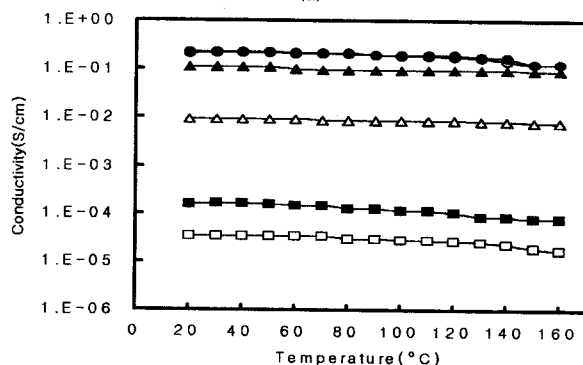
본 실험에서는 산화제인  $FeCl_3$ 의 양을 pyrrole의 조성에 따라 중합의 최대치에 이르는 2.2 molar ratio[21]로 일정하게 하였으며 또한 중합시간은 중합의 포화값에 이르는 24시간[22]으로 하였다. Figure 4는 pyrrole 함량에 따른 전도성 고분자 복합체의 전기전도도를 측정된 결과이다. PPy의 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하였으며 PC/PPy 복합체의 무게비에 대해 25 wt % 정도에 달하면 전기전도도가 0.23 S/cm의 일정한 포화값에 접근함을 알 수 있다. 또한 PPy의 함량이 약 15 wt % 정도에서 최소 체적 혼합비인 침투문턱(percolation threshold)이 관찰되었다.

### 3.3. 전도성 복합체의 전기전도도에 대한 온도 의존성

Figure 5(a)는 PC/PPy 전도성 복합체에 대한  $-196 \sim 20^\circ C$  구간의 영역에서의 온도의존성을 나타낸 것이다. 이 결과에 대한 전기전도도의 온도의존성은 전하수송 모델인 hopping 현상으로 설명할 수 있으며[24], 다음 식과 같은 온도지수의 함수로 나타낼 수 있다.



(a)



(b)

Figure 5. Electrical conductivity of the PC/PPy composites as a function of temperature: (a)  $-196 \sim 20^\circ C$ ; (b)  $20 \sim 160^\circ C$  ( $\square$ : PPy(5 wt %),  $\blacksquare$ : PPy(10 wt %),  $\triangle$ : PPy(15 wt %),  $\blacktriangle$ : PPy(20 wt %),  $\circ$ : PPy(25 wt %),  $\bullet$ : PPy(30 wt %)).

$$\sigma(T) \propto \exp(-\alpha T^{-x})$$

여기에서  $\sigma$ 는 전기전도도이고,  $x$ 는 온도지수를 나타낸다. 본 연구의 결과는 온도지수  $x$ 가 1/2일 때 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 거의 선형적으로 증가하였다. Epstein[25]은 이 결과를 불균일 구조 또는 Coulomb 상호작용이 고려된 결과라고 해석하였다. 따라서 전도성 복합체의 전기전도도는 온도의존성이 매우 큰 것으로 생각할 수 있는데, 이는 전형적인 반도체의 경우와 매우 흡사하다.

Figure 5(b)는  $20 \sim 160^\circ C$ 의 온도 범위에서의 전기전도도를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 극히 작은 값의 전기전도도의 감소, 즉 약간의 저항이 증가함을 알 수 있다. 온도가 증가하면 복합체의 열진동(thermal vibration)이 커지게 되므로 격자 불규칙성이 증가하고 전자가 열진동과 충돌하는 횟수가 늘어나게 된다. 따라서 전자 이동도는 감소하게 되어 전기전도도가 약간 감소하는 것으로 생각할 수 있다[26]. 결과적으로 전자간의 충돌이 증가하게 되어 순수한 전자의 이동을 방해하고 전자들의 산란을 증가시킴으로써 저항의 증가를 초래한 것으로 설명할 수 있다.

### 3.4. 전도성 복합체의 대기중 산화안정성

Figure 6은 PC/PPy 복합체 필름의 산화안정성을 알아보기 위하여 30일간 대기 중에 방치했을 때의 전기전도도를 측정된 결과이다. 전기전도도는 PPy의 함량에 관계없이 대기 중에 방치하기 전의 전기전도도의 값에 비하여 1 order 정도 감소하는 경향을 보인다. 화학산화중합법에 의하여 중합된 PPy는  $Cl^-$ 의 anion을 함유한 salt 형태인 carbonium ion 구조를 가지게 된다. 일반적으로 carbonium ion 구조를 가지는 물질은 salt 형태로 존재하기 때문에

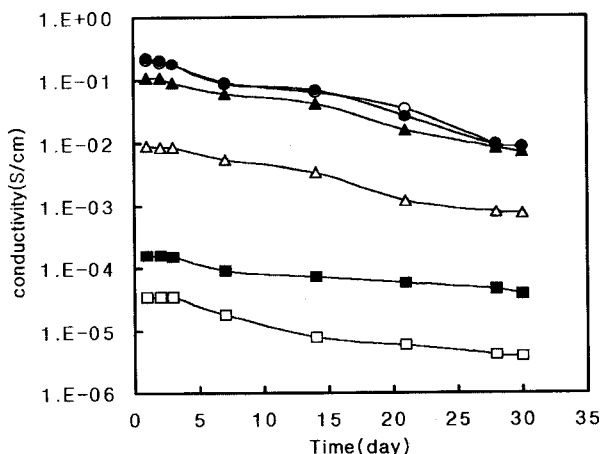


Figure 6. Electrical conductivity vs. time of ambient air exposure for PC/PPy composite.

(□: PPy(5 wt %), ■: PPy(10 wt %), △: PPy(15 wt %), ▲: PPy(20 wt %), ○: PPy(25 wt %), ●: PPy(30 wt %)).

산소나 수분과의 반응성이 매우 크므로 전도성고분자 내의 공액이 증결합의 연속성을 감소시키므로써 전기전도도의 저하를 초래하게 된다[27]. 그렇지만 Figure 6에서 보는 것처럼 PC/PPy 복합체의 전기전도도는 30일 동안에 걸쳐서 약간씩의 감소를 보이고 있지만 비교적 안정한 상태로써 이는 PC/PPy 복합체의 전기전도도가 PPy의 함량에 따라서 부도체 영역에서 반도체 영역까지 넓은 범위에 걸쳐있음을 감안하면 이 정도의 전도도 감소는 중요한 의미를 가지지 않는다. 이것은 PPy의 대기중의 산소 또는 수분과의 반응을 matrix인 PC가 방해하는 역할을 하므로 PC/PPy 복합체의 전기전도도의 감소가 매우 미미한 것으로 생각할 수 있다. 따라서 PC/PPy 복합체는 대기중의 산화안정성이 좋다고 할 수 있다.

### 3.5. 복합체 필름의 기계적 물성

Figure 7은 PPy 함량의 증가에 따른 PC/PPy 복합체의 응력-변형 곡선을 나타낸 것이다. PPy 함량이 5 wt %에서 25 wt %로 증가함에 따라 기계적 성질은 33.0 MPa에서 5.1 MPa로 감소하였다. 이는 가공성이 취약한 전도성고분자인 PPy의 함량이 증가함에 따라 matrix인 PC사이에서 분산상으로서, PC와 PPy 각각이 고유한 인력이 존재하여 PC와 PPy 상간에는 상분리를 초래하므로써 인장강도가 감소한 것으로 생각된다.

### 3.6. Morphology 조사

PPy 착체가 matrix인 PC속에 어떤 구조의 형태로 형성되었는지를 조사하기 위하여 전자주사현미경을 사용하여 PC/PPy 복합체 film의 표면을 관찰하였다. Figure 8(a)~(f)은 PPy 함량에 따라 제조된 복합체 표면의 전자 주사현미경 사진이다. Figure 8(a)~(f)의 결과는 PPy 함량이 증가할수록 더 많은 양의 작은 구상 형태인 PPy 착체가 잘 분산되어 있음을 볼 수 있다. 이는 PPy의 함량이 증가하므로써 전하를 이동시키는 전도성 통로가 더 많이 형성하게 되므로써 전기전도도가 향상된 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

PPy 함량에 따른 절연성고분자 (PC)/전도성고분자 (PPy)의 복합체를 침전중합법에 의해 중합하여 분말을 얻은 후, 열압착을 하므로써 얇은 필름으로 제조하였다. 제조된 전도성 복합체의 시편으

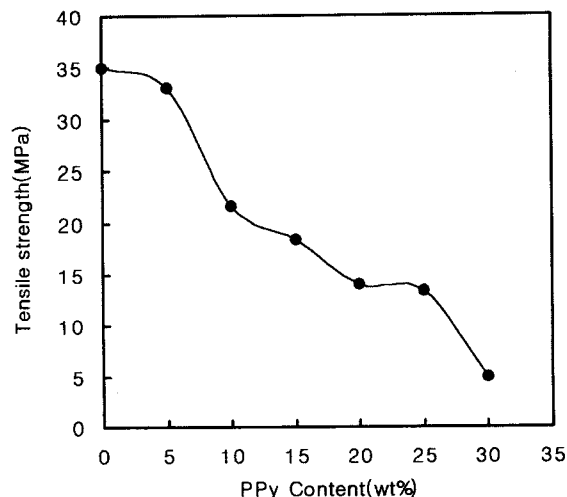


Figure 7. Ultimate tensile strength of PC/PPy composite films.

로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

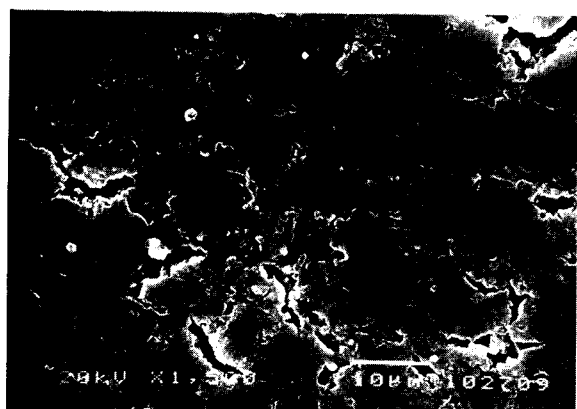
- 1) PC/PPy 복합체의 전기전도도는 PPy 함량이 25 wt %로 증가함에 따라 0.23 S/cm까지 증가하였으며 PPy 함량이 약 15 wt % 정도에서 침투문턱(percolation threshold)을 보였다.
- 2) 저온영역에서 전도성 복합체의 온도존성은 온도지수가 1/2 이었다. 이는 전하수송 모델인 hopping 현상으로 설명할 수 있는데 PPy 착체가 불균일한 무질서 구조가지므로써 전하를 3차원적인 hopping에 의해 수송한 결과라고 해석할 수 있다.
- 3) 고온영역에서 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 약간 감소하였다. 온도가 증가함에 따라 전자이동도는 감소하게 되는데 이는 matrix의 열진동과 전자의 산란현상때문인 것으로 생각된다.
- 4) PC/PPy 복합체의 산화안정성은 대기중에서 복합체를 30일 정도 방치하였을 때 전기전도도가 1 order의 감소를 보인 것으로 보아 매우 양호하다고 할 수 있다.
- 5) PC/PPy 복합체의 인장강도는 PPy 함량이 증가할수록 감소하였다. 또한, 침투문턱(percolation threshold)을 보이는 PPy함량이 15 wt %일 때 인장강도는 18.3 MPa이었다.

## 감 사

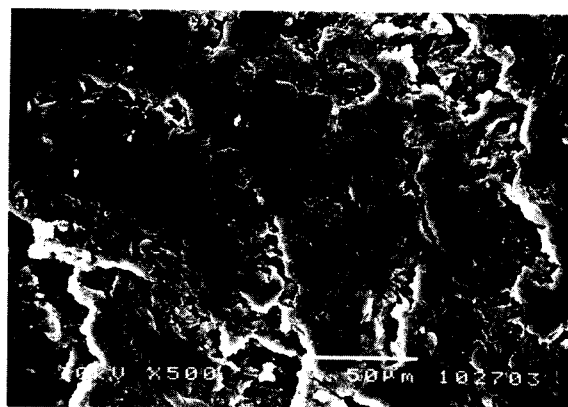
본 연구는 1998년 한국과학재단의 핵심전문연구과제(과제번호 981-1109-045-2)의 일환으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

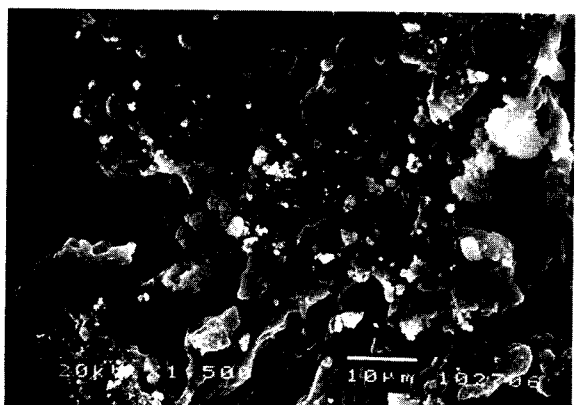
1. M. G. Kanatzidis, "Conductive Polymer," 3, 36 (1990).
2. T. J. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymer," Marcel Dekker, N.Y. (1968).
3. S. K. Dhawan and D. C. Trivedi, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 563 (1992).
4. D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shachlette, R. R. Chance, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1505 (1979).
5. H. Goto, K. Akagi, H. Shirakawa, S. Y. Oh, and K. Araya, *Synth. Met.*, **71**, 1899 (1995).
6. A. F. Diaz, K. Kanawawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 635 (1979).
7. M. Tsutomu, D. Hidehara, and K. Takahiro, *The Chem. Soc.*



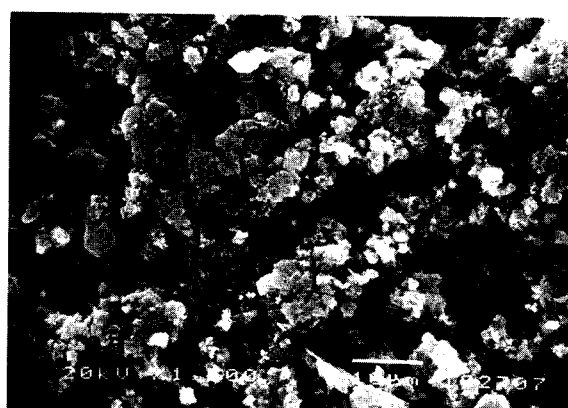
(a) PC/PPy (5 wt %)



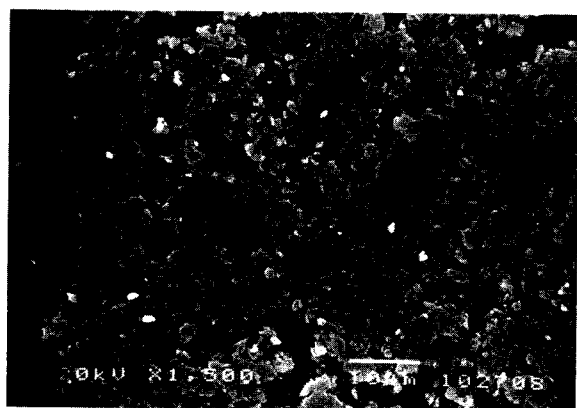
(b) PC/PPy (10 wt %)



(c) PC/PPy (15 wt %)



(d) PC/PPy (20 wt %)



(e) PC/PPy (25 wt %)



(f) PC/PPy (30 wt %)

Figure 8. SEM micrograph of electrical conducting composites: (a)~(f); PC/PPy composites.

- of Jpn.*, 1 (1990).
8. V. Bocchi and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 148 (1948).
  9. R. B. Bjorklund and I. Lundstrom, *J. Electron. Mater.*, 13, 211 (1984).
  10. O. Niwa and T. Tamamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 817 (1984).
  11. S. Yang and E. Ruckenstein, *Polym. Commun.*, 31, 275 (1990).
  12. E. Benseddik, M. Makhlonki, J. C. Bernede, S. Lefant and A. Pron, *Synth. Met.*, 72, 237 (1995).
  13. S. E. Lindsey and G. B. Street, *Synth. Met.*, 22, 145 (1987).
  14. W. P. Roberts and A. Schutz, U.S. Pat 4,604,427 (1986).
  15. R. B. Bjorklund and I. Lundstrom, *J. Electron. Mater.*, 13, 211 (1984).
  16. Y. H. Park, M. K. Lee, and Y. K. Kim, *Polymer(Korea)*, 15, 1 (1991).
  17. V. G. Kulkarni et al., *Synthetic Metals*, 41, 1009 (1991).
  18. D. K. Shin, J. Cho, and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, 21, 161 (1997).
  19. K. Yoshino, X. H. Yin, S. Morita, Y. Nakanishi, S.

- Nakagawa, H. Yamamoto, T. Watanuki, and I. Isa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 979 (1993).
20. E. Rukenstein and J. S. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 925 (1991).
21. S. S. Im and S. W. Byun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1221 (1994).
22. K. Ishizu, H. Tanaka and R. Saito, *Polymer.*, **37**, 863 (1996).
23. M. Omastova et al. *Synthetic Metals.*, **81**, 49 (1996).
24. M. Reghu, Y. Cao, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **65**, 167 (1994).
25. Z. H. Wang, C. Li, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1745 (1991).
26. William D. Callister, "Materials Science and Engineering," 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc. (1994).
27. H. Munsted, *Polymer.*, **29**, 296 (1988).