

단 신

폴리피롤을 이용한 전도성 아크릴 직물의 제조 및 물성

이영관<sup>†</sup> · 조재춘

성균관대학교 화학공학과  
(1999년 5월 19일 접수)

Preparation and Physical Properties of Conductive Poly(acrylonitrile) Fabrics Containing Polypyrrole

Youngkwan Lee<sup>†</sup> and Jaechoon Cho

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

<sup>†</sup>e-mail : yklee@yurim.skku.ac.kr

(Received May 19, 1999)

요 약: 폴리아크릴로니트릴 (PAN) 직물을 매트릭스로 하여 전도성고분자인 폴리피롤 (PPy)과 전도성 복합재료 직물을 제조하였다. 복합재료의 제조는 PAN 직물을 피롤과 산화제를 포함하는 용액에 일정 시간동안 함침하여 직물상에서 전도성 고분자의 중합을 *in-situ*로 유도하는 방법을 이용하였다. 복합재료의 물성을 최적화 하기 위한 반응 조건을 설정하였으며, 이때 arylsulfonate 계통의 도판트를 부가적으로 첨가하여 이들이 복합재료의 물성에 미치는 영향을 검토하였다. 본 연구에서 실험한 다양한 종류의 도판트 중에서 antraquinonesulfonate (AQSA)가 부가적으로 첨가된 전도성 PAN 직물이 가장 우수한 전기전도도와 열적 안정성 및 세탁 견뢰도를 나타내었다.

ABSTRACT: A conductive poly(acrylonitrile)/polypyrrole composite fabric was prepared. A conductive composite was prepared by the impregnation of PAN fabric into a mixed solution of pyrrole and oxidant in order to induce the *in-situ* polymerization of a conducting polymer into the matrix fabric. In the composite formation, the reaction condition was optimized to achieve the best properties, and the effect of the externally-added arylsulfonate dopants on the physical properties was examined. As a result, the best properties of electrical conductivity, thermal stability, and fastness to washing, was observed in the composite containing an antraquinonesulfonate (AQSA) dopant.

Keywords: conductive fabric, PAN, polypyrrole, antraquinonesulfonate (AQSA), fastness to washing.

서 론

Poly(acrylonitrile) (PAN)은 범용 섬유재료로서 여러 가지 우수한 물리적 성질을 보유하고 있으나 정전기의 발생으로 인하여 많은 문제점들을 야기하게 된다.<sup>1</sup> 정전기 발생에 따른 여러 가지의 문제점을 극복하기 위하여, PAN에 방전성의 신기능을 부여한

제품들이 소개된 바 있다. 그 예로서, 탄소분말을 이용한 도전성 부여, 이온성 물질의 도포 등의 여러 가지 방법이 소개되었지만 가공상의 어려움을 유발하거나, 방전성능의 수명이 제한적인 문제점들이 발생하였다.<sup>2</sup> 이상과 같은 문제점들을 해결하기 위하여, 본 연구실에서는 전도성 고분자를 이용하여 PAN 필름과 복합재료를 제조하였으며 제조조건에 따른 물성의

변화 등에 관한 연구를 수행하여왔다.<sup>3-5</sup>

본 연구에서는 지금까지 연구된 기본지식을 바탕으로, 실제 응용 가능성을 확인하기 위하여 PAN 직물에 전기전도성을 부여하고자 하였다. 전도성 복합재료를 제조하기 위한 방법으로는, 매트릭스로 사용되는 PAN 직물을 피롤과 개시제를 포함하는 혼합용액에 일정시간 동안 함침하여 단량체 용액을 직물 사이에 스며들게 함과 동시에 피롤을 매트릭스 내에서 중합할 수 있는 *in-situ* 공정을 이용하였다. 복합재료 제조시 반응조건을 조절하여 최적의 전기 전도도를 나타낼 수 있는 조건을 확인하고자 하였으며, 이와 같은 최적의 반응조건에서 전도성 고분자의 전기 전도도를 더욱 향상시키기 위하여 도판트로 술폰산염기가 치환되어있는 방향족환 화합물을 부가적으로 도입하였다. 본 연구에서는, 이와 같이 부가적으로 첨가된 다양한 종류의 도판트가 복합재료의 물리적인 성질에 미치는 영향을 조사하였으며, 전도성 직물이 실제 사용될 때 열에 노출이 되거나 세척과 같은 기계적인 힘을 받게될 때에 가장 안정한 전도도를 나타낼 수 있도록 복합재료 제조시의 최적조건을 확립하고자 하였다.

## 실 험

**시 약.** PAN 직물은 한일합섬에서 제조한 것으로 (acrylonitrile/methylacrylate, 92/8) 별다른 정제 없이 사용하였다. 피롤은 150 mesh의 중성 알루미늄아 클릴을 통과시킨 후 감압 증류하여 사용하였다. 중합 용매인 증류수는 초순수 증류기로 증류한 3차 증류수를 사용하였고 그 밖의 시약은 정제 없이 사용하였다.

**전도성 PAN직물의 제조.** 전도성 PAN 직물을 제조하기 위한 방법으로는, 직물과 피롤 단량체, 도판트를 함유한 물/메탄올 혼합용액에 산화제 수용액을 투입함으로써 복합재료를 제조하였다. 이때 제조 시간은 30분으로 고정하였으며, 반응용매는 물/메탄올을 90/10으로 조절하였다. 또한, 산화제는 FeCl<sub>3</sub>를 사용하였으며 피롤의 2.33당량 비로 고정하였다.<sup>6</sup> 제조된 복합재료는 미 반응 단량체와 산화제 등을 제거하기 위하여 메탄올과 증류수로 표면을 여러 번 세척한 후 상온에서 24시간 동안 진공 조건에서 건조시켰다. 이때, 반응용액에 도입되는 피롤의 농도를 변

화시키며 제조된 직물의 전기전도도를 측정하였다. 복합재료 제조 시, 폴리피롤의 전기적 성질을 향상시키기 위하여 부수적으로 aryl sulfonate 화합물을 첨가하였으며, 그 농도는 약 0.015 M로 조절하였다. 이들은 Figure 1에 나타난 바와 같이 anthraquinone-2-sulfonate (AQSA), 2-naphthalene sulfonate (NSA), 2,6-naphthalenedisulfonate (NDSA), *p*-toluenesulfonate (PTS), naphthol yellow S (NYS), 3-nitrobenzenesulfonate (NBSA) 등을 이용하였다.

**분석장치.** 전도도 측정은 Keithley사의 236 source measure unit를 사용하여 four probe 방법으로 상온에서 측정하였다. 고온에서의 전기전도도의 안정성 분석은 110 °C의 convection oven 안에서 일정시간 동안 열처리 후에 꺼내어 전기전도도 측정장치를 이용하여 각각의 시간에 따른 전기전도도의 변화를 측정하였다.

**세탁에 대한 전기전도도 안정성 시험.** 세척과정에 따른 전기전도도의 안정성 분석은 세탁에 대한 염색 견뢰도 시험방법 (Testing Method for Colorfastness to Washing; KS K 0430)을 이용하여 측정하였다. 약 450 mL의 시험병에 시편과 5 g/L의 표준비누 수용액 100 mL 그리고 스테인리스 강철구슬 10개를 넣고 40 °C에서 30분간 세척을 1회 세척으로 한 후 건조하여 전기 전도도를 측정하였다.

## 결과 및 고찰

**전도성 PAN직물의 제조.** 전도성 필름의 제조시에 선택한 기술을 실제 직물에 응용하기 위하여 PAN 직물을 매트릭스로 사용하였다. PAN 직물은 한일합섬에서 생산하는 직물을 이용하였으며 염색을 위하여 소량의 allyl sulfonate기를 포함하고 있는 직물이다. 일반적인 복합재료 제조 방법은 실험 편에서 기술한 바와 같다. 먼저 복합재료 제조시 용액내의 피롤의 도입량의 변화에 따른 전기전도도의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 이전의 연구결과를 살펴보면, 매트릭스로 필름을 사용하였을 경우에는 피롤의 함량이 0.04 M에서 percolation threshold를 나타내지만,<sup>3</sup> 직물일 경우에는 그보다 10배 이상 낮은 농도인 0.005 M에서 효과적으로 높은 전기전도도를 얻을 수 있었다.

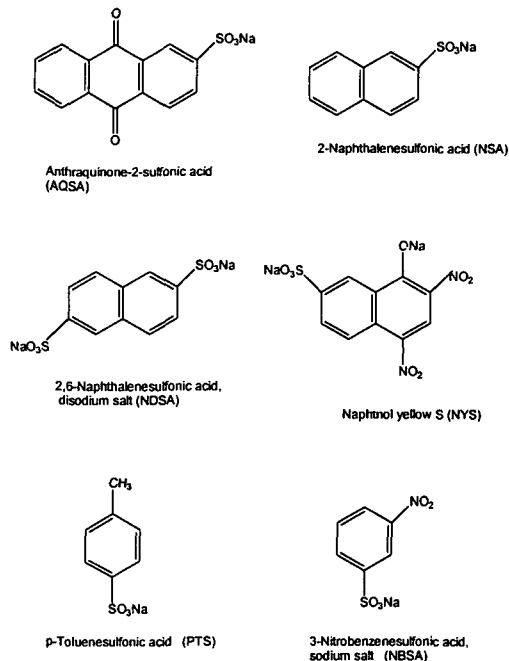


Figure 1. Structures of externally added dopants.

이러한 현상은 직물의 경우에는 전도성 고분자의 흡착이 보다 용이하며 낮은 농도에서도 percolation이 가능하기 때문으로 생각할 수 있다. PAN 직물은 필름에 비하여 표면적이 훨씬 넓어서 낮은 농도에서도 보다 많은 양의 폴리피롤이 보다 효율적으로 흡착할 수 있으며, 또한 섬유들이 직조되어 있기 때문에 섬유구조사이의 비어있는 미세공간으로 피롤 용액이 보다 쉽게 침투할 수 있어 낮은 농도에서도 전도성 고분자의 percolation이 가능할 것으로 생각할 수 있다.

온도에 대한 PAN/PPy 전도성 직물의 전기전도도의 안정성. 전도성 직물 제조시에 다양한 종류의 aryl sulfonate 도판트를 부수적으로 첨가하여 전기전도도의 안정성에 관한 연구를 수행하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 기존의 연구에서는 PTS와 같은 aryl sulfonate기가 Cl<sup>-</sup>보다 안정하다는 연구결과가 발표되었는데,<sup>7,8</sup> 본 연구에서는 보다 다양한 종류의 도판트를 첨가하여 이들의 효과를 보다 자세히 검토하고자 하였다. 복합재료 제조시 첨가한 도판트의 적정 농도를 확인하기 위하여 농도 변화에 따른 전기전도도의 변화를 관찰하였으며 이를

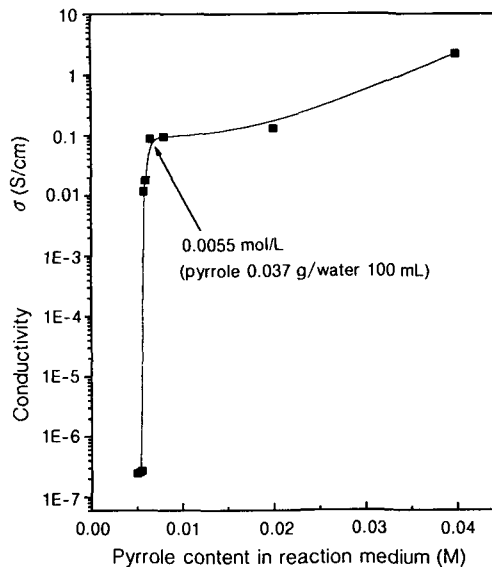


Figure 2. Conductivities of PAN/PPy fabrics depending on pyrrole content.

Figure 4에 나타내었다. 이때 도판트의 종류로는 예비실험을 통하여 가장 우수한 전기전도도를 나타낼 수 있는 AQSA로 정하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 AQSA의 함량이 증가할수록 안정성도 증가하였으며 도입량이 0.0075 mol/L일 때와 0.015 mol/L일 때의 안정성에는 별다른 차이가 관찰되지 않았다. 따라서 실제 직물의 제조에는 도판트의 농도를 0.015 M로 고정하였다. 전기전도도의 안정성은 110 °C의 convection 오븐에 넣은 후 일정시간 후에 시편을 제거하여 전도도를 측정하였다. Figure 3에서 나타난 바와 같이 도판트의 종류에 따라 초기 전기전도도에는 커다란 차이가 없으며, 시간이 지남에 따라 모든 경우에 전기전도도의 현저한 감소가 관찰되었다. 그러나 별도의 도판트를 사용하지 않았을 경우 (Cl<sup>-</sup>)와 도판트로 AQSA와 같은 aryl sulfonate기를 첨가한 복합재료를 비교해 보면 후자가 열에 훨씬 안정한 것을 알 수 있다. 이는 기존의 결과에서 나타난 바와 같이, 부수적으로 첨가된 aryl sulfonate기가 평면형태의 구조로 인하여 고온에서도 폴리피롤의 conformation을 보다 잘 유지시켜줄 수 있으며, 동시에 분자의 크기가 Cl<sup>-</sup>에 비하여 크고 안정하기 때문에 고온에서의 탈도핑 현상이 억제되는 등의 이유로 생각할 수 있다.<sup>9-11</sup> 도판트에 따른 안정성의 결과를 보다 자세히

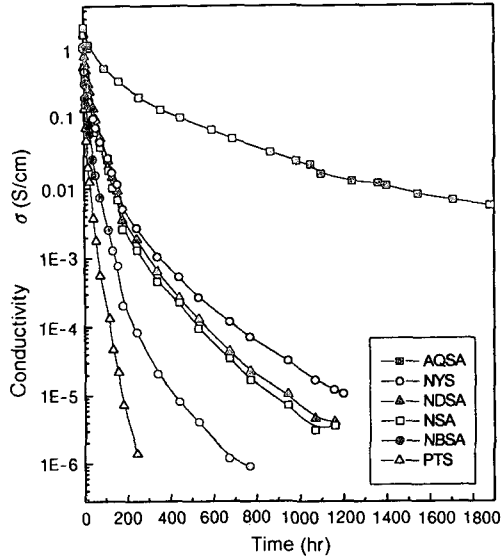


Figure 3. Conductivity of PAN/PPy fabrics depending on aging time at 110 °C.

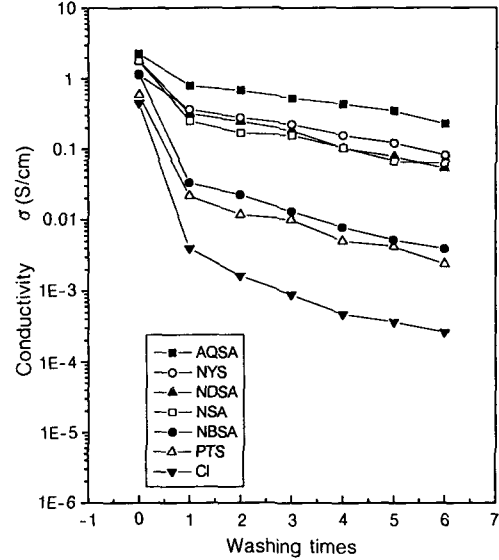


Figure 5. Conductivity of PAN/PPy fabrics depending on washing times.

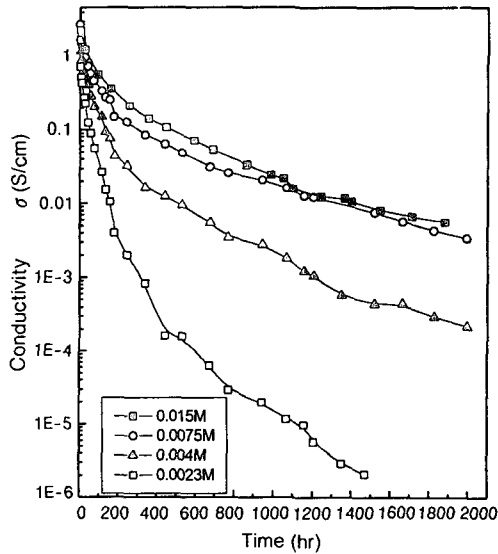


Figure 4. Conductivity of PAN/PPy fabrics containing AQSA dopant depending on aging time at 110 °C.

살펴보면 AQSA > NYS > NDSA > NSA > NBSA > PTS > Cl 순임을 알 수 있다. 이 중에서 AQSA는 2개의 벤젠환 사이에 6각형의 고리를 갖고있는 가장 커다란 평면환의 형태를 띄고 있으며, NYS에서

NSA는 치환된 나프탈렌 구조를 나타내고, NBSA와 PTS는 치환된 벤젠환의 구조를 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 aryl sulfonate 도판트 중에서는 도판트의 크기가 클수록 전기전도도의 안정성은 우수한 것으로 알 수 있으며 방향족환에 치환되어 있는 작용기는 그다지 커다란 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

세척에 따른 PAN fabric/PPy composite의 전기전도도의 안정성. 실제 직물을 응용할 때를 고려하여 세척과정에 따른 전기전도도의 안정성에 관한 실험을 수행하였다. Figure 5에 나타난 바와 같이 세척의 횟수가 반복될수록 전기전도도가 감소하였다. 전기전도도의 감소량을 자세히 살펴보면, 처음 세척시에 가장 급격한 손실이 일어나며, 그 후부터는 서서히 감소함을 알 수 있다. 본 연구에서 제조한 복합재료의 구성을 살펴보면, 전도성 고분자인 PPy와 매트릭스인 PAN 직물 사이에는 dipole-dipole 인력이 가능하지만, 대부분이 물리적으로 흡착되어 있기 때문에 기계적인 힘에 의하여 쉽게 제거될 수 있다. 따라서 1차 세척시에 발생하는 전도도의 저하는 매트릭스의 표면에 흡착되어있는 전도성 고분자가 직물로부터 분리되기 때문으로 생각할 수 있다. 반복되는 세척시에는 전도도의 감소가 보다 완만하게 이루어 지고 있음

며 이는 폴리피롤의 물리적인 탈착뿐만 아니라 다른 요인에 의한 복합적인 현상으로 해석할 수 있다. 기존의 연구에서 밝혀진 수분의 전기전도도에 미치는 영향을 살펴보면, 폴리아닐린의 경우에는 수분으로부터 건조되는 과정에서 탈도핑(deprotonation) 현상이 발생하여 반복되는 흡수/건조 조건에서 전기전도도가 감소됨이 보고된바 있다.<sup>12</sup> 또한 폴리피롤의 경우에는 피롤의 β 위치에 수분에 의하여 친핵성 치환반응이 일어나 히드록시기를 생성하게 되고 이는 계속하여 카르보닐기로 산화되며 사슬이 절단되어 전기전도도가 감소되는 것으로 보고되었다.<sup>13</sup> 따라서 반복되는 세척에 의하여 전도도가 저하되는 요인은 전도성 고분자의 물리적인 탈착과 산화에 의한 폴리피롤의 분해때문인 것으로 사료된다. 본 연구에서는 세척에 따른 전도성 PAN 직물의 전기전도도의 안정성 실험에서도 열에 대한 안정성 실험과 유사한 결과를 얻었으며 AQSA를 도판트로 사용하였을 경우에 가장 우수한 전기전도도의 안정성을 나타냄을 알 수 있으며, 또한 도판트의 크기가 증가함에 따라 세척에 대한 안정성이 증가함을 알 수 있었다.

### 결 론

1. 반응계에 도입되는 피롤의 양이 증가함에 따라 중합속도와 전기전도도는 점차로 증가 하였으며, 초기 도입되는 피롤의 양은 0.00055 M 이상에서는 일정한 전기전도도를 나타내었다.
2. 열에 대한 안정성 시험에서는 aryl sulfonate기와 같은 별도의 도판트를 사용하였을 경우에는 우수한 안정성을 나타내었으며, AQSA를 사용하였을 경

우에는 110 °C에서 약 2000시간 후에도 약 10<sup>-2</sup>S/cm의 전기전도도를 나타내었다.

3. 세탁에 대한 견뢰도 시험에서도 aryl sulfonate기와 같은 별도의 도판트를 사용하였을 경우에 우수한 전기전도도의 안정성을 나타내었다.

### 참 고 문 헌

1. F. M. Peng, "Encycl. Polym. Sci. Eng.", John Wiley & Sons, Vol. I, 426, New York, 1985.
2. Y. Yoshino, "Functional Fibers", Toray Research Center, Shiga, 1993.
3. D. K. Shin, J. Cho, and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **21**(1), 161 (1997).
4. Y. Lee, D. Shin, J. Cho, Y. H. Park, and Y. Son, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**(13), 2641 (1998).
5. Y. Lee, J. Cho, Y. H. Park, Y. Son, and D. H. Baik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **316**, 313 (1998).
6. T. Yoshikawa and S. Miyata, *Polym. J.*, **22**(1), 1 (1990).
7. B. C. Ennis and V. T. Truong, *Synth. Met.*, **59**, 387 (1993).
8. J. C. Thieblemont, M. F. Planche, C. Petrescu, J. M. Bouvier and G. Bidan, *Synth. Met.*, **59**, 81 (1993).
9. K. Amano, H. Ishikawa, A. Kobayashi, M. Satoh, and E. Hasegawa, *Synth. Met.*, **62**, 229 (1994).
10. Y. Lee, J. Cho, Y. H. Park, Y. Son, and D. H. Baik, *Polymer(Korea)*, **22**(1), 167 (1998).
11. W. Li and M. Wan, *J. Appl. Poly. Sci.*, **71**, 615 (1999).
12. K. Ogura, T. Saino, M. Nakayama, and H. Shiigi, *J. Mater. Chem.*, **7**(12), 2362 (1997).
13. J. Mansouri and R. P. Burford, *Polymer*, **38**(24), 6055 (1997).