

# 전도성 폴리에스테르복합체의 제조와 전기적 특성

김길래, 백두현

충남대학교 공과대학 섬유공학과

## 1. 서 론

전도성고분자는 전기전도도 및 전자상태를 자유롭게 제어 할 수 있다는 특징 때문에 기초 연구 및 응용 연구의 양면에서 활기를 띠어왔다. 그러나 전도성고분자의 기본구조인 공역구조는 내부에너지가 낮기 때문에 고분자의 내열성을 높이는 데는 유리하지만 대부분 불용, 불용이기 때문에 가공이 어렵고 기계적 성질이 나빠서 실제적인 응용에 여전히 제한을 받고 있다. 이러한 전도성 고분자의 취약한 물성을 개선시키기 위해 공중합체를 합성하거나 기계적 성질이 우수한 절연성 고분자와 혼합하여 전도성 고분자의 복합체를 제조하는 방법들이 제안되고 있다<sup>1-3</sup>. 본 연구에서는 기질 고분자로  $-SO_3Na$ 를 갖는 다양한 음이온형 폴리에스테르 공중합체를 합성하고 polypyrrole(PPy)이 기질 고분자와 복합체를 형성하였을 때 전도도변화를 조사하였다. 또한 공중합 폴리에스테르와 PET를 블렌드 하였을 때 전기적 성질이 어떻게 달라지는지를 블렌드의 상구조 측면에서 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 공중합 폴리에스테르의 합성

중합은 내부용적이 1300ml의 stainless steel autoclave에서 하였으며 통상적인 2단계 반응으로 진행하였다. 1단계 ester interchange 반응은 모노머인 dimethylterephthalate(DMT), dimethyl isophthalate(DMI), 5-sodiosulfodimethyl isophthalate(DMS), ethylene glycol(EG), diethylene glycol(DEG)와 촉매인 zinc acetate, tetrabutyl titanate(TBT)등을 반응기에 넣고 2시간정도 반응시켜 부산물인 메탄올이 거의 이론치의 100%가 유출될 때까지 반응하였다. ester interchange 반응을 끝내고 0.5-1.0 torr의 진공하에서 polycondensation 반응을 행하였다. 공중합체는 DMS의 함량을 다양하게 변화시킨 A-series와 동일한 DMS 함량에 대하여 주쇄의 구조를 변화시킨 B-series의 두 종류 총 16개의 폴리에스테르를 합성하였다.

### 2.2 Pyrrole 중합

기질고분자에  $FeCl_3$ 를 30wt% 혼합시킨 용액으로부터 film을 제조하고 이 film에 pyrrole을 기상으로 흡착시켜 pyrrole을 중합시켰다. 용기안에 pyrrole과 film을 넣고 감압 하에서 15, 30, 60분 동안 pyrrole을 증착시켜 전도성 폴리에스테르복합체를 제조하였다.

### 2.3 블렌드 시료의 제조

주쇄에 다양한 구조를 갖는 폴리에스테르 공중합체를 PET와 phenol/1,1,2,2

-tetrachloroethane 혼합 용매를 사용해서 DMS의 평균 mol%가 각각 3.5, 6.1이 되도록 블렌드 film을 만들고 2.2절의 방법으로 전도성 폴리에스테르복합체를 제조하였다.

## 2.4 고유 점도 측정

각 공중합체는 phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane(volume ratio 1:1)의 혼합 용매를 사용하여 농도를 변화시켜 30℃의 항온 수조에서 ubbelohde 점도계를 사용하여 고유 점도를 구하였다.

## 2.5 AA 분석

각 공중합체 내에 존재하는 DMS의 함량을 분석하기 위해 Perkin Elmer사의 Atomic Absorption Spectrometer Model-3300을 이용하여 분석하였다. 이 때 시료는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>로 분해하였으며 표준 용액으로부터 미리 구한 검량선을 이용하여 Na함량을 계산하였다.

## 2.6 GC분석

각 공중합체내에 존재하는 diol의 함량을 구하기 위해 Hewlett Packard사의 Gas Chromatography HP 5890 Series II를 사용하였으며 검출기로는 thermal conductivity detector (TCD)를 사용하였다. 이때 column은 HP-20M(Carbowax 20M)을 사용하였다. 시료는 전처리 과정으로 soxhlet장치 속에서 KOH/methanol로 methanolysis 하였으며 TPA를 가하여 산도를 조절한 후 여과하여 용액을 얻었다.

## 2.7 열분석

Perkin-Elmer DSC-4을 이용하여 질소 기류하에서 측정하였으며 승온 및 냉각 속도는 모두 20℃/min로 하였다. Tg는 1차 승온 후 급냉한 시료를 다시 20℃/min의 속도로 승온하면서 얻은 thermogram으로부터 구하였다.

## 2.8 전기전도도 측정

전도성 폴리에스테르복합체 필름의 전기전도도는 van der Pauw방식에 의하여 상온에서 측정하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1 DMS 함량에 따른 전기전도도의 변화

A-series 공중합체는 PET 구조에 DMS를 다양한 함량으로 공중합시킨 것으로써 Table 1에는 A-series 공중합체의 조성과 고유점도 및 열적성질을 나타내었다. Fig.1은 A-series 공중합체로부터 제조된 전도성복합체의 전기전도도 변화를 DMS 함량에 대하여 도시한 것으로 DMS 함량이 증가할수록 전도도가 상승하며 특히 DMS의 함량이 5% 이상일 때 급격한 전도도 상승이 일어나는 것을 알 수 있다. 이것은 DMS의 -SO<sub>3</sub>Na기가 FeCl<sub>3</sub>와 함께

dopant로 PPy에 작용하여 complex를 형성하며 기질고분자내에 어느정도의 PPy가 성장하여 밀도가 증가하면 전도체의 분자간 거리가 가까워져 순간적으로 conduction path를 형성하고 상호간의 전하 이동이 용이하게 됨으로써 전도도가 상승하는 것으로 생각된다. 또한 DMS 함량이 10mol%에 가까워지면 전도도가 거의 변하지 않는 것으로부터 전도성 폴리 에스테르복합체 제조에 적합한 DMS 함량은 10mol%인 것으로 생각된다..

Table 1. Properties of A-series copolyesters

sample	DMS (mol%)	diol composition(mol%)			IV (dl/g)	Tg (°C)	Tm (°C)
		EG	DEG	TEG			
A-1	1.3	93.0	7.0		0.724	75.9	239.7
A-2	2.5	95.2	4.8		0.571	76.3	237.6
A-3	3.5	92.2	7.8		0.448	75.1	228.7
A-4	4.7	93.3	6.7		0.506	70.9	224.8
A-5	6.1	96.3	3.7		0.360	74.7	220.0
A-6	7.3	90.3	9.7		0.311	78.4	-
A-7	8.7	81.8	16.8	1.4	0.310	70.7	-

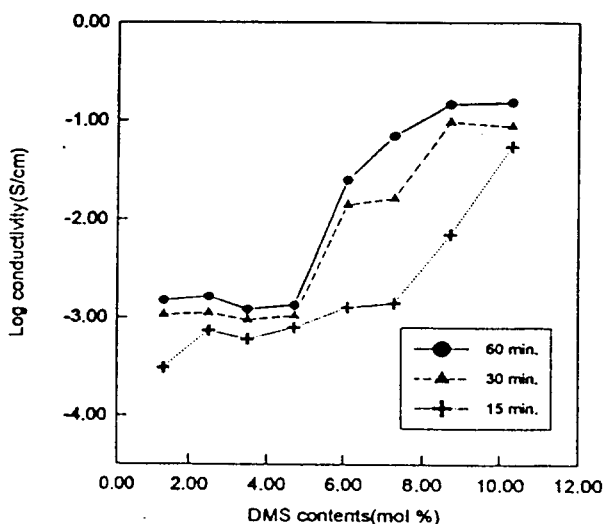


Fig. 1 Variation of conductivity with DMS contents in copolyesters at various exposure times.

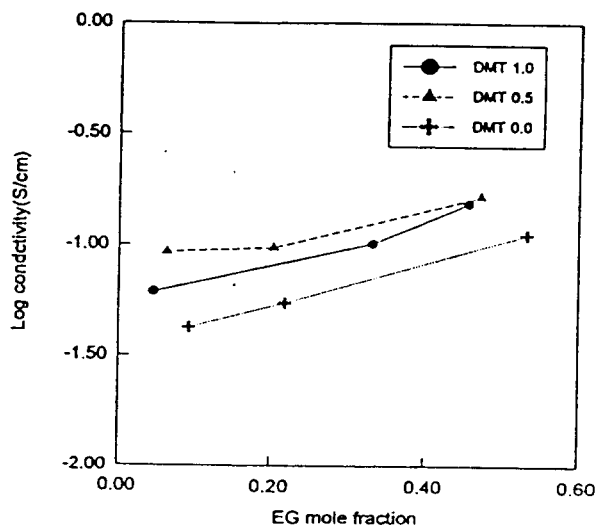


Fig. 2 Variation of conductivity with EG contents for B-series copolyesters at the exposure time of 60 min.

### 3.2 분자구조에 따른 전기전도도의 변화

DMS의 함량을 10mol%로 고정시키고 copolyester의 주쇄에 DMT/DMI/EG/DEG의 함량을 변화시킨 B-series 공중합체의 조성과 고유점도 및 열적성질을 Table 2에 나타내었다. Fig.2는 B-series 공중합체로부터 제조된 전도성 고분자복합체의 전기전도도 변화를 나타낸 것으로 전기전도도는 EG함량이 증가할수록 약간씩 증가하고 DMT와 DMI가 함께 copolyester의 주쇄를 구성하고 있을때 높은 전도성을 나타내는 것을 알 수 있다.

Table 2. Properties of B-series copolyesters

sample	feed ratio				diol composition (mol%)			DMS (mol%)	IV (dl/g)	T <sub>g</sub> (°C)
	DMT	DMI	EG	DEG	EG	DEG	TEG			
B-1	1	0	1	0	45.7	28.5	25.8	10.3	0.313	32.2
B-2	0.5	0.5	1	0	47.3	37.2	15.5	10.3	0.434	32.6
B-3	0	1	1	0	53.2	33.1	13.5	10.8	0.317	32.2
B-4	1	0	0.5	0.5	33.1	46.0	20.9	11.6	0.397	25.9
B-5	0.5	0.5	0.5	0.5	20.3	56.9	22.8	10.0	0.414	24.4
B-6	0	1	0.5	0.5	21.7	53.2	25.1	10.4	0.450	22.8
B-7	1	0	0	1	4.6	91.4	3.9	9.5	0.462	28.1
B-8	0.5	0.5	0	1	6.3	85.6	8.0	10.6	0.470	23.5
B-9	0	1	0	1	9.2	76.2	14.6	10.5	0.476	24.4

### 3.3 블렌드의 전기전도도

Fig.3은 DMS B-series 공중합체를 PET와 블렌드하여 블렌드 시료 내의 DMS함량이 각각 3.5와 6.1mol%가 되도록 하였을 때 이로부터 제조된 전도성고분자복합체의 전기전도도를 동일 DMS 함량의 공중합체(A-3, A-5)와 비교한 것으로 동일한 DMS 함량에서도 블렌드시료가 더 높은 전기전도도를 보이고 있음을 알 수 있다. 블렌드 시료의 용점은 거의 PET의 용점과 동일하고 Fig.4에서 볼 수 있듯이 두 개의 T<sub>g</sub>를 보이고 있는 것으로 미루어 B-series 공중합체와 PET는 비상용성 블렌드를 형성하며 결정상은 거의 PET로 구성되어 DMS를 함유하는 분자쇄는 비결정상에서도 PET와 분리되어 별도의 상으로 존재한다고 볼 수 있다. 이때 pyrrole은 copolyester 부분에서 성장하여 conduction path를 만들 것이고 이 부분은 마치 DMS 10%의 기질 고분자와 비슷한 거동을 할 것이다. 따라서 전체적인 DMS의 함량이 동일하다고 하더라도 블렌드 시료의 경우 DMS의 집중도가 높아서 conduction path를 형성하는데 보다 효과적이기 때문에 더 높은 전기전도도를 갖는 것으로 생각된다.

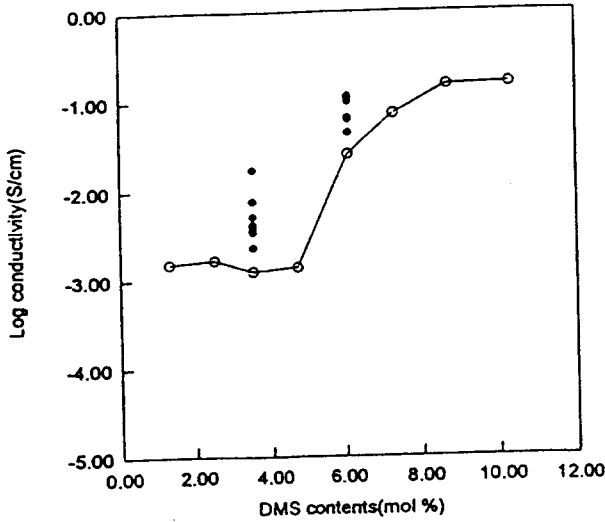


Fig. 3 Variation of conductivity with DMS contents in copolyesters(○) and blends(●) at the exposure time of 60 min.

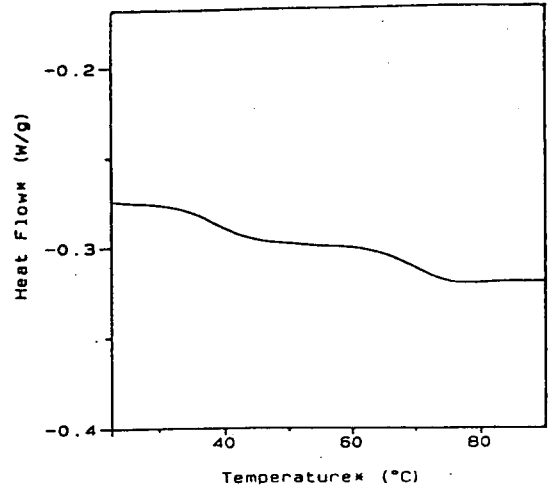


Fig. 4 DSC thermogram of PET/B-2 blend.

#### 4. 결론

DMS를 포함하는 공중합 폴리에스테르는 pyrrole과 전도성고분자복합체를 형성하여 좋은 전기전도성을 보였으며 특히 DMS의 함량이 5mol% 이상일 때 전도도 상승이 컸다. 폴리에스테르의 분자구조가 전도도에 미치는 효과를 고찰한 결과 전기전도도는 EG함량이 증가할수록 약간씩 증가하고 DMT와 DMI가 함께 copolyester의 주쇄를 구성하고 있을때 높은 전도성을 나타내는 것을 알았다. 공중합체와 PET를 블렌드 하였을 때 동일한 DMS 함량의 공중합체보다 높은 전기전도도를 보였는데 이는 블렌드 시료의 경우 상분리에 의해 DMS의 집중도가 높아서 conduction path를 형성하는데 보다 효과적이기 때문으로 생각된다.

#### References

1. Marco-A. De Paoli, R. J. Waltman and A. F. Diaz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 23, 1687~1698(1985)
2. Mukul Biswas and Anindita Roy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 1483~1489(1994)
3. Hsing-Lin Wang and Jack E. Fernandez, *Macromolecules*, 26, 3336~3339(1993)