

## Polyaniline계 전도성 고분자의 열안정 특성

## Thermal stability of polyaniline based conductive polymer blend

백운석, 고려대학교 재료공학과  
 윤호규, 고려대학교 재료공학과  
 서광석, 고려대학교 재료공학과

Woon Seok Paik, Department of Material Science, Korea University

Ho Gyu Yoon, Department of Material Science, Korea University

Kwang S. Suh, Department of Material Science, Korea University

## Abstract

The thermal stability of polyaniline-camphorsulfonic acid(PANI-CSA) film was studied as a function of temperature and time. A decrease in electrical conductivity of PANI-CSA film occurred when PANI-CSA film is subjected to temperature above 60°C. From the result of thermogravimetry (TG), it was thought that the deterioration in electrical conductivity of PANI-CSA film was due to evaporation of water and residual solvent.

**Key Words(중요 단어)** : polyaniline, camphorsulfonic acid, electrical conductivity, thermal stability

## 1. 서론

지난 수십년간 전도성을 갖는 유기고분자의 합성과 관련된 연구가 수행되어 많은 새로운 전도성 고분자가 개발되었다. 이들 전도성 고분자의 공통점은 도핑후에 비편재화된 전자밀도를 가질수 있도록 넓게 펼쳐진  $\pi$ -Conjugation을 고분자 사슬에 가진다는 것이다. 그러나 이러한 전도성 고분자 물질은 불용, 불용으로써 가공상에 큰 문제점이 있으며 이러한 문제점을 해결하기 위해 많은 연구가 진행되었다. 근래 Cao등에 의해 polyaniline(PANI)을 크고 긴 알킬기를 갖는 dodecylbenzenesulfonic acid(DBSA)나 camphorsulfonic acid(CSA)의 유기산으로 도핑할 경우 유기 용매에 대한 용해도가 증가하며 전기 전도도가 크게 향상된다고 알려졌다<sup>1)</sup>. 또한 도핑된 PANI의 열안정성은 시편의 형태, 도판트의 종류 및 분위기에 따라서 차이가 있다고 알려져 있다.<sup>2, 3)</sup>

본 연구에서는 이러한 PANI를 합성하여 도핑한 후 용액 캐스팅 방법에 의해 고분자와 블렌드하여 전기 전도도 특성을 평가하였다. 또한 CSA로 도핑된 PANI 필름의 시간 및 온도 변화에 따른 전도도의 변화를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

## 2.1. 시료 및 시약

도판트로 사용한 CSA는 Acros사의 DL-10-camphorsulfonic acid를 사용하였다. 용매로 사용한 m-cresol은 시판되는 특급시약을 다른 처리없이 사용하였다. 기저수지로는 PMMA를 사용하였다.

## 2.2. 중합

문헌<sup>4)</sup>에 제시된 방법에 의해 아닐린 단량체를 1M HCl 수용액에서 ammonium persulfate(APS)를 개시제로 사용하여 중합을 하여 HCl로 도핑된 emeraldine salt(ES)의 PANI 갈색 분말을 얻었다. 이를 0.1N NH<sub>4</sub>OH로 중화시켜 dedoping된 PANI를 얻었다.

## 2.3. PANI 착체 및 필름 제조

PANI 분말과 CSA의 몰비가 1:2가 되게 평량하여 막자사발에서 30분 정도 잘 교반한 후 균일하게 혼합된 PANI-CSA 분말을 m-cresol에 무게비율로 3wt%가 되게 녹인 후 초음파중탕에서 35시간 처리하였다. 용해되지 않는 부분은 유리솜을 주사기내에서 필터로 사용하여 제거하였으며 용액의 색깔은 진

한 녹색을 띄었다. 이 용액을 수평이 조절된 사알레에 부은 후 60℃로 유지된 oven내에서 52시간 건조시킨 후 3시간 진공을 걸어 필름을 제조하였다. 건조 전,후의 무게변화로부터 PANI착체의 m-cresol에 대한 용해도는 약 2%였다.

#### 2.4. 용액 블렌딩 및 필름 제조

PANI 착체 용액과 PMMA가 용해된 용액 (8wt%)을 일정한 조성( PMMA에 대해 PANI 착체의 무게분율이 3.9, 15wt%)이 되게 평량하여 혼합한 후 1시간 정도 교반하여 블렌드 용액을 제조하였다. 블렌드 필름의 제조도 PANI 착체 필름의 조건과 동일하게 하였다.

#### 2.5. 전기 전도도 측정

용액 캐스팅에 의해 제조된 PANI 착체 및 블렌드 시편의 전기 전도도는 4-probe method를 이용하여 측정하였다. 시편의 두께는 마이크로미터를 이용하여 측정하였다.

#### 2.6. FT-IR 분석

합성된 PANI의 구조에 관한 정보를 얻기 위하여 FT-IR spectrum(Perkin Elmer 2000)을 측정하였다.

#### 2.7. PANI 착체의 열안정성

PANI 착체 필름을 40, 60, 100℃로 유지된 oven에 넣고 일정 시간이 경과한 후 상온에서 전기 전도도를 측정하였다. 또한 Thermogravimetry(TGA2010)를 이용하여 질소분위기하에서 10℃/min로 승온하면서 무게변화를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PANI의 FT-IR 분석

합성된 PANI의 산화상태 및 작용기에 관한 정보를 얻기 위하여 FT-IR을 측정하였다. 그림 1에 합성된 PANI의 FT-IR의 스펙트럼을 나타내었다. 합성된 PANI은 중간 산화 상태인 emeraldine base의 산화상태로 1596, 1502cm<sup>-1</sup>의 강한 두 개의 피크의 비로부터 산화상태를 알 수 있다고 알려져 있는데<sup>5)</sup> 그 비는 1.1 정도로 중간 산화 형태임을 알 수 있다. 또한 3100~3400cm<sup>-1</sup>의 약간 굴곡이 있는 피크는 N-H의 신축 진동에 의한 것으로 Rubner등의 결과<sup>3)</sup>와 잘 일치하였다.

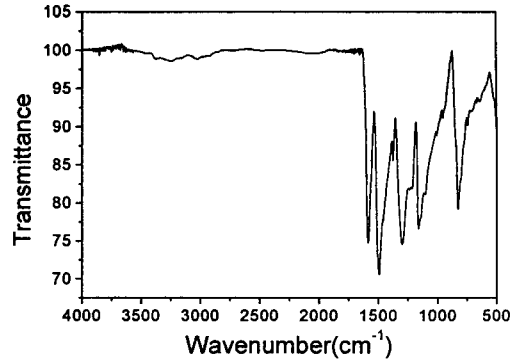


그림 1. Emeraldine base의 FT-IR 스펙트럼.

#### 3.2. PANI 착체의 함량에 따른 블렌드의 전기 전도도

용액 캐스팅 방법으로 제조된 PANI착체의 상온에서의 전기 전도도는 10~52S/cm였으며 두께는 30~70μm였다. MacDiarmid등<sup>6)</sup>에 의하면 캐스팅 조건에 따라서 PANI 착체의 전기 전도도가 차이 있다고 하였다. Yoon등<sup>7)</sup>에 의하면 용액 캐스팅 방법으로 공기 중에서 50℃에서 24시간 건조시켜 20~40μm 정도의 두께로 제조된 PANI 착체의 경우 상온에서의 전도도가 200~300S/cm 정도된다고 발표하였는데 끓는점 온도가 202℃인 m-cresol이 이러한 조건에서 제대로 제거되었는지 캐스팅 조건에 대해서는 좀 더 연구가 필요하다. 그림 2에 용액 캐스팅 방법으로 제조된 PANI 착체/PMMA 블렌드의 PANI 착체의 함량에 따른 전기 전도도를 나타내었다. PANI 착체의 함량이 증가할수록 블렌드의 전기 전도도는 증가하였으며 9wt%이상에서는 크게 증가하지 않음을 알 수 있다.

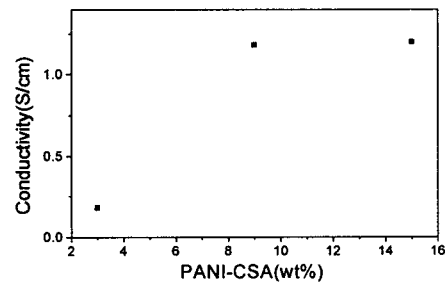


그림 2. PANI 착체/PMMA 블렌드의 PANI 착체 함량에 따른 전기전도도 변화.

### 3.3. PANI 착체 필름의 열안정성

실험결과를 나타내지는 않았지만 동일한 캐스팅 조건 및 PANI 착체 함량에서 블렌드의 전기 전도도는 PANI 착체 자체의 전기 전도도에 따라 변하는 것으로 보아 PANI 착체와 PMMA간에는 상호 작용이 없는 것으로 판단되어 PANI 착체 자체만의 열안정성을 평가하였다. 그림 3에 PANI 착체를 40, 60, 100°C에서 방치한 후 시간에 따른 상온에서의 전기 전도도의 변화를 나타내었다. 40°C에서는 시간이 경

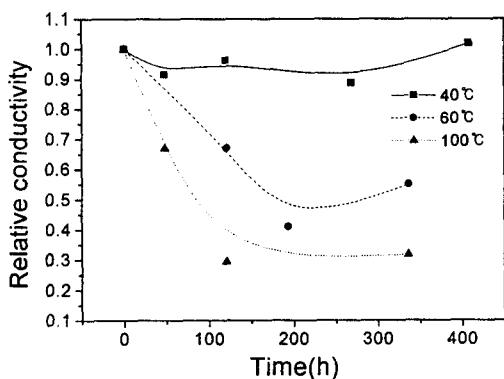


그림 3. PANI 착체 필름의 시간에 따른 전기전도도 변화 ( ■ 40°C, ● 60°C, ▲ 100°C ).

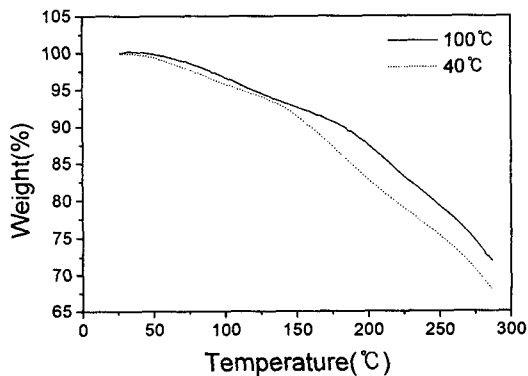


그림 4. 최종 경시 평가물의 열분해 곡선.

과 하여도 전기 전도도에 큰 변화가 없으며 온도가 60, 100°C로 올라감에 따라 전기 전도도가 저하됨을 알 수 있다. 도핑된 PANI의 경우 수분에 의하여 전도도가 증가하는 것으로 알려져 있으며<sup>8)</sup> 실험시 수분의 영향을 배제하기 위하여 oven에서 샘플링하여 곧바로 dessicator에 보관하여 측정하였다. 그림 4는 40, 100°C에서 최종 열안정성을 평가한 시편에 대해

수분량과 잔류 m-cresol의 양을 알아보기 위해 TG를 분석한 결과이다. 40°C 시편이 100°C 시편보다 수분에 의한 무게 감량 및 잔류 용매에 의한 무게 감량이 큼을 알 수 있다. Macdiarmid등에 의하면 용액 캐스팅에 의해 제조된 PANI 착체내에 12~14wt%정도의 m-cresol이 CSA와 강한 결합을 하고 있다고 하였다<sup>9)</sup>. 또한 실험에서 시간이 지날수록 시편 자체가 취약해졌는데 잔류 용매의 휘발로 판단된다. 따라서 시간과 온도가 증가함에 따라 전기 전도도가 감소하는 이유는 수분 및 잔류 용매의 휘발에 의한 것으로 판단되며 분자 구조적인 관점에서의 연구가 더 필요하다고 사료된다.

### 4. 결론

PANI 착체/PMMA 블렌드의 전기전도도는 PANI 착체의 함량에 따라 증가하였다. PANI 착체의 함량이 9wt%이상의 블렌드에서는 크게 증가하지 않았다. 착체 필름의 열안정성은 60°C이상의 온도에서 수분과 잔류 용매의 휘발로 저하되었다.

### 감사의 글

본 연구는 정보통신 연구관리단의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger, *Synth Met.*, 48, 91, 1992.
2. T. Hagiwara, M. Yamaura and K. Iwata, *Synth Met.*, 25, 243, 1988.
3. Y. Wang and M.F. Rubner, *Synth Met.*, 47, 255, 1992.
4. 오용주, *화학세계*, 33, 328, 1993.
5. A. Ray, A. F. Richter and A.G. Macdiarmid, *Synth Met.*, 29, E151, 1989.
6. A. G. Macdiarmid and A. J. Epstein, *Synth Met.*, 65, 103, 1994.
7. C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses and A. J. Heeger, *Synth Met.*, 63, 47, 1994.
8. T. Taka, *Synth Met.*, 55, 5014, 1993.
9. A. G. Macdiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 69, 85, 1995.