

**폴리스타이렌/폴리아닐린 전도성 블렌드의 전하분포 특성**

김원중, 고정우, 박창모, 서광석  
고려대학교 재료공학부

**Charge Distribution Characteristics of Polystyrene/Polyaniline Conducting Blends**

Won Jung Kim, Jung Woo Ko, Chang Mo Park, Kwang S. Suh  
Department of Materials Science and Engineering, Korea University

**Abstract** - Space charge distributions and behaviors of polystyrene/polyaniline conducting blends were investigated using a pulsed electroacoustic(PEA) method. It was found that positive charges were accumulated near the cathode with increasing polyaniline content in polystyrene/polyaniline when electric field was applied. Breakdown phenomena was investigated by breakdown test and it was observed that dielectric strength was diminished as polyaniline content was increased. By Scanning Electron Microscopy, corss-sectional views of polystyrene/polyaniline conducting blends were observed that the particles of polyaniline were well distributed in polystyrene.

혼합하여 제조하였다. 그 후 hot press(Carver lab. Corp.)를 사용하여 140 °C에서 압축 성형 제작하였다.

**2.1.2 실험 방법**

공간전하 분포는 전기음향 펄스법(PEA method)을 이용하여 측정하였다. 공간전하 분포 측정에 사용된 시편은 앞서 시편 준비에 언급한대로 hot press를 이용하여 지름 90 mm, 두께 약 700~800 μm의 디스크 형태로 압축성형하고, 이 시편의 양면에 지름이 18 mm이고 80 °C 100시간 동안 진공처리한 반도체성 전극을 silicon oil을 사용하여 부착하였다. 그림 1에 공간전하 분포 측정장치의 개략도를 나타내었다. 공간전하 분포의 측정은 그림에 나타낸 상부 전극에 10 kV/mm부터 40 kV/mm까지의 직류 전기장을 10 kV/mm씩 단계적으로 증가시켜 각각 30분 동안 전압을 인가한 후 폭이 10 ns이고 크기가 2 kV인 전기펄스를 가하여 시편 내부에 축적된 공간전하의 분포를 오실로스코프를 이용해 측정하고 이를 GPIB(general purpose interface board)를 통하여 컴퓨터에 저장하였다. 또한 각 단계에서 30분간 인가한 전압을 제거한 후의 잔류 공간전하 분포도 측정하였다.

**1. 서 론**

일반적으로 고분자 재료는 전기절연체로서 알려져 왔으나 1977년 Shirakawa 등에 의해 iodine으로 도핑된 polyacetylene이 금속과 비슷한 정도의 전기전도도를 갖는다는 것이 밝혀진 이후 [1], 금속의 대체물질로서 일반 고분자의 특성을 가지는 새로운 유기재료에 대한 관심이 높아지고 있다 [2]. 지금까지 알려진 대표적인 전도성 고분자로는 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리티오펜(polythiophene), 그리고 폴리아닐린(polyaniline) 등을 예로 들 수 있는데 전도성 고분자는 전기전도체로서 일반적인 응용 뿐 만 아니라 발광소자, 센서, 전자파 차폐재 등의 다양한 분야에 응용이 가능하며 이에 대한 활발한 연구가 진행 중이다. 이 중에서도 폴리아닐린은 높은 전기전도도와 안정성, 값싼 원료 등의 장점을 가지고 있어 많은 주목을 받고 있다 [3].

본 연구에서는 강도가 높고 성형가공성이 우수한 폴리스타이렌에 전도성 고분자인 폴리아닐린을 1 phr부터 5 phr까지 첨가하여 블렌딩하였을 때의 공간전하 분포 특성을 알아보았다. 또한 절연파괴 강도를 측정함으로써 기저고분자인 폴리스타이렌과 폴리스타이렌/폴리아닐린 전도성 블렌드를 비교해보았고 SEM사진을 통해 시편의 단면을 관찰해보았다.

**2. 본 론**

**2.1 실험**

**2.1.1 시편제작**

폴리아닐린 블렌드는 먼저 폴리아닐린 마스터배치를 제조한 후 범용고분자인 폴리스타이렌에 혼합하여 제작하였다. 기저수지로 사용된 폴리스타이렌은 styrene monomer와 polybutadiene(PBR)을 공중합시켜서 만든 높은 충격강도를 가지는 그레이드(high impact polystyrene:HIPS)로 금속회색유화학의 HI 425E 제품을 사용하였다. 폴리아닐린은 도핑(doping)된 폴리아닐린에 일정량의 ZnO 분산제가 첨가되어있는 Panipol사의 그레이드(Panipol CX:PANI)를 사용하였다.

블렌드 시편은 기저고분자인 HIPS와 PANI를 batch type kneader를 사용하여 190 °C에서 20분간

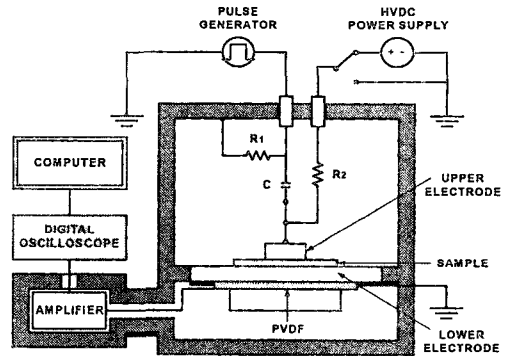


그림 1. PEA system의 개략도

전도성 블렌드의 절연파괴강도를 관찰하기 위하여 ASTM D149에 따라 AC 절연파괴 시험을 하였다. 절연파괴시험은 1 mm 두께의 디스크 형태의 시편을 제작한 후 반경 1 "인 구전극을 사용하여 60 Hz의 교류전압을 500 V/s의 전압 상승 속도로 전압을 인가하여 파괴가 일어난 전압을 시편 하나의 절연파괴 강도로 잡았다. 절연파괴 시험장비는 Phenix 6CC100-5를 사용하였고 한 개의 시편 당 5번씩 측정하였다.

SEM의 경우 시편의 단면을 관찰하기 위해서 액체질소를 사용하여 파단하였고 홀더에 부착한 뒤 금 증착한 후 HITACHI S430 Model 주사 전자현미경으로 1000배의 배율에서 시편의 단면을 관찰하였다.

## 2.2. 결과 및 고찰

### 2.2.1 공간전하 거동

그림 2에 10 kV/mm부터 40 kV/mm까지의 전기장을 각각 30분 동안 인가한 후 측정된 전하분포를 나타내었다. 단 기저고분자에 PANI를 5 phr 첨가하였을 때는 장비상의 한계로 인하여 높은 전기장을 인가하지 못하고 5 kV/mm부터 10 kV/mm까지 만의 결과만 얻을 수 있었다.

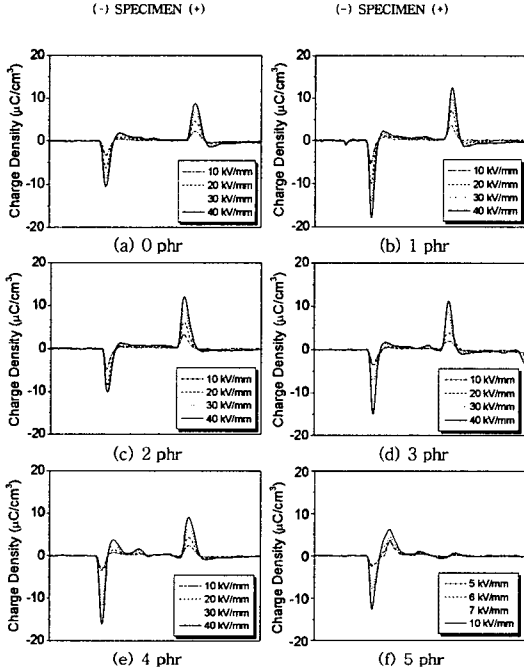


그림 2. PANI 함량에 따른 블렌드의 공간전하 분포 (30분 동안 전압인가 후 측정)

대부분의 모든 고분자 재료가 전기장내에 있게 되면 크게 두가지 현상, 즉 분극(polarization)과 전하주입(charge injection)현상이 일어난다 [4]. 분극(polarization)이란 dipole 등이 배향하는 현상을 말하며 dipole의 배향은 가해진 전압에 비례하여 증가한다 [5]. 전압이 더욱 높아지면 dipole의 배향 이외에 전극으로부터 전하가 재료 내로 주입되는 현상이 발생하는데 이를 전하주입(charge injection) 현상이라 한다 [5].

기저고분자에 PANI가 함유될수록 체적저항이 낮아지는데 이를 그림 3에 나타내었다. 그림 2에서 보는 바와 같이 PANI를 4 phr이상 첨가하면서부터 전하가 양전극에서 음전극으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었고 높은 전기장에서 음전극 위치에 양전하가 급격히 쌓이는 것을 볼 수 있었다. 분극현상은 전압에 비례해서 전하량이 증가하는 것이지만 이처럼 전하량이 급격히 증가하는 것은 분극현상이 아니라 불순물의 영향 때문이라고 생각된다. 그러나 PANI는 폴리아닐린에 대하여 ZnO 분산체가 첨가되어 있는 그레이드이므로 이런 현상이 일어나는 이유가 어느 물질 때문인지, 어떤 메커니즘에 기인한 것인지는 이 실험만으로는 알 수 없었다. 이에 대해서는 HIPS에 폴리아닐린과 분산제만을 각각 첨가한 시편을 제작, 실험을 하여 정확한 확인이 필요할 것이다.

그림 4는 실험 시 가장 높은 전기장을 30분간 인가한 후 바로 전압을 제거한 직후의 잔류 공간전하 분포를 측정된 결과이다. 그림에 나와 있는 바와 같이 PANI의

함량이 3 phr까지는 HIPS와 비슷한 양상을 보이다가 4 phr부터 극성의 변화가 생기고 음극쪽에 양전하가 축적되는 것이 관찰되었다. 5 phr의 경우는 장비의 한계로 인하여 전기장을 최고 10 kV/mm까지밖에 인가하지 못하여 직접비교는 힘들지만 일반적으로 전기장이 높아지면 잔류전하량도 그에 비례하여 증가하는 것으로 미루어보면 5 phr의 경우 많은 양의 양전하가 축적될 것이라 생각된다. 전도성 고분자인 PANI의 첨가에 따라 전도도의 증가효과가 있을 것으로 사료되고 이에 따라 전압이 제거되었을 때 시편내의 전하가 더 빠르게 이동하여 빠져나가는 것으로 생각된다. 이에 대해서는 전도 실험을 통한 확인이 필요할 것이다.

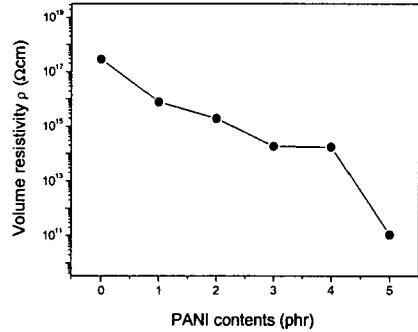


그림 3. PANI 함량별 체적저항(ρ) 측정

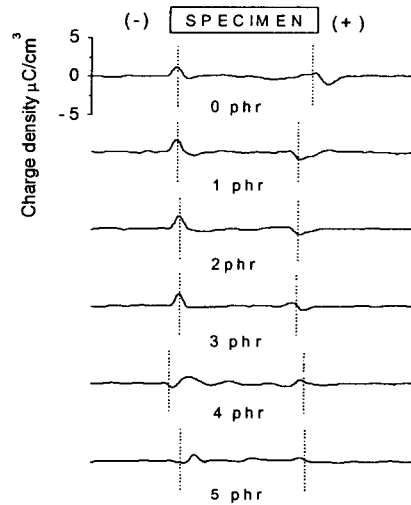


그림 4. PANI 함량별 블렌드의 40 kV/mm 전기장 제거 직후의 잔류 공간전하 분포(5 phr는 10 kV/mm 전기장 제거 직후)

### 2.2.2 절연파괴 강도(Breakdown strength) 측정

절연파괴 시험의 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에 나와 있는 바와 같이 PANI함량이 증가할수록 절연파괴 강도는 차츰 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 일반적으로 폴리아닐린의 전도성 블렌드는 폴리아닐린의 작은 입자의 분포와 입자사이를 연결하는 short range fibril구조로 이루어져 연속적인 전도성 통로를 형성한다 [6]. 즉 PANI의 함량이 늘어날수록 이런 전도성 영역이 증가하게 되고 전자의 주입 또한 증가됨에 따라 절연파괴 경로가 쉽게 형성되어 기저고분자의 절연파괴 강도를 저

하시키는 원인으로 작용되었을 것이라 생각된다.

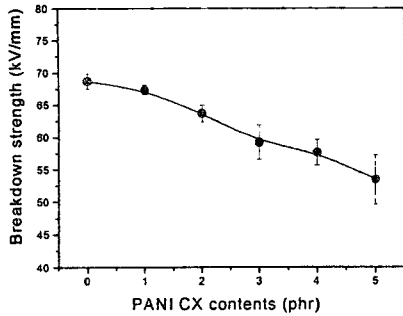


그림 5. PANI의 함량에 따른 AC 절연파괴 시험

### 2.2.3 주사 전자현미경(SEM)관찰

주사 전자현미경(SEM)으로 시편의 단면을 관찰하였다. 그림 6은 PANI의 함량에 따른 단면의 변화를 관찰한 사진이다. PANI가 기저고분자에 함유되면 사진에 보이는 바와 같이 HIPS에서는 보이지 않는 기공처럼 생긴 것들이 보이는데 PANI의 함량이 증가하게 되면 이 흔적이 점점 많아지고 조밀하게 분산되는 것을 미루어보아 이 부분이 PANI임을 알 수 있고 절연파괴 실험에서 절연파괴 경로로 작용했을 것이라고 생각된다.

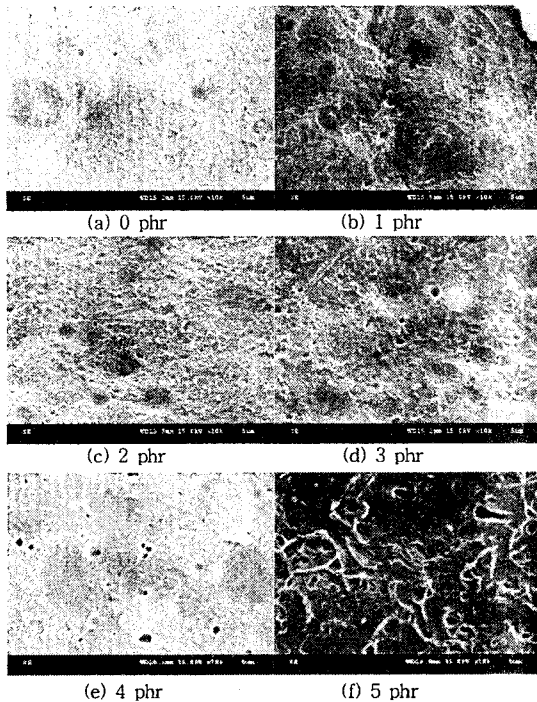


그림 6. PANI 함량변화에 따른 블렌드의 SEM 사진

## 3. 결 론

기저고분자인 HIPS에 전도성 고분자인 PANI를 블렌딩하여 PANI의 함량에 따른 공간전하분포 특성과 절연파괴 강도 등을 관찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. PANI가 기저수지에 4 phr이상 함유됨에

따라 높은 전기장이 가해질수록 시편 내부에 양전하가 축적되는 것을 알 수 있었고 양전극 쪽에서 음전극으로 전하가 움직이는 현상을 관찰하였다. 그러나 이런 원인은 전도성 고분자인 PANI안에 폴리아닐린 이외에 ZnO 분산제가 들어있으므로 어떤 물질이 어떤 메커니즘으로 이런 현상을 일으키는지는 알 수 없었다. 분산제와 폴리아닐린을 따로 분리하여 공간전하 실험을 통해 정확한 확인이 필요할 것이다. 그리고 절연파괴 실험을 통해 PANI의 함유량이 늘어날수록 절연파괴 경로가 쉽게 형성되어 절연파괴강도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 또한 재료의 단면을 관찰하기위해 SEM 사진을 찍음으로써 기저고분자에 함유된 PANI의 분포를 확인 할 수 있었다.

### [참 고 문 헌]

- [1] H. Shirakawa et al., "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene,  $(CH)_x^+$ ", J. Chem. Soc. Chem. Commun, Vol. 97, pp. 578-580, 1977.
- [2] E. J. Oh, "Conducting Polymer: Polyaniline", Chemworld, Vol. 33, pp. 328-337, 1993.
- [3] T. A. Skotheim et al., Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1 and 2, Marcel Dekker, 1998.
- [4] 서광석, "폴리에틸렌의 공간전하 측정 및 특성", Polymer Science and Technology, Vol. 9, No. 5, 1998.
- [5] K. S. Suh et al., "Interfacial Charge in Polyethylene/Ethylene Vinylacetate Laminates", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 3, pp. 758-764, 1996.
- [6] J. Laska et al., "Conducting blends of polyaniline conventional polymers", Synth. Met., Vol. 81, 1995.