

전도성 블렌드의 AC와 DC에 대한 전기적 특성

이태희, 김종은, 김운상, 서광석
고려대학교 재료공학과

Electrical Properties of Conducting Blends for AC & DC

Tae Hee Lee, Jong Eun Kim, Yun Sang Kim, Kwang S. Suh
Department of Materials Science & Engineering, Korea University

Abstract - Molecular motions of polyaniline conducting blends were prepared. Surface resistance of its blends was investigated by a Surface Resistance Meter. DC electrical properties were investigated by Thermally Stimulated Currents(TSC) method and AC dielectric properties were investigated by Dielectric Thermal Analyzer (DETA) in the temperature range from -50°C to 120°C at $1\text{E}0\text{ Hz} \sim 1\text{E}7\text{ Hz}$ for a comparative study of molecular relaxation. Using Scanning Electron Microscopy(SEM), relations of both microstructure and conduction behaviors was observed.

1. 서 론

Shirakawa 등에 의해 폴리아세틸렌이 발명된 이래에 전도성 고분자는 일반적으로 절연체인 고분자와는 다른 전도성으로 인하여 많은 사람들에게 의해 연구되어 왔다. 그러나 전도성 고분자는 전도성을 나타내지만 그 기계적 성질, 가공성 및 대기 안정성 등의 문제 때문에 실제 응용에 많은 제한이 따르고 있다. 이와 같은 전도성 고분자의 단점을 극복하기 위하여 여러 가지 방법들이 제안되었다. 그 중 전도성 고분자의 취약한 기계적 성질을 향상시키기 위한 방법으로, 다른 범용고분자와 블렌딩을 통한 성질의 개선이 가장 널리 알려져 있는 방법이다. 이러한 전도성 블렌드는 기존 범용 고분자의 기계적 성질은 잃지 않으면서, 전기적으로도 전도성 고분자의 성질을 띄기 때문에, 전도성 고분자의 응용 범위를 더욱 넓힐 수 있다.[1]

열자극 전류법(Thermally Stimulated Currents)은 고분자 재료 본래의 분자 거동이나 캐리어 전자의 트랩 등을 관찰하는데 있어서 매우 유용한 방법으로 알려져 있다.[2][3] 열자극 전류법은 그 방법에 따라 크게 TSPC(Thermally Stimulated Polarization Currents)와 TSDC(Thermally Stimulated Depolarization Currents)로 나뉜다.[4] TSDC는 TSPC에 비해 측정할 수 있는 범위가 pico ampere 정도로 매우 낮아서 그 측정이 어렵기 때문에 여기서는 TSPC의 방법을 사용하였다.

온도에 따른 교류 전압이 시료에 미치는 전기적 특성을 TSC의 DC 전압이 시료에 미치는 특성과 비교하기 위해 DETA(Dielectric Thermal Analyzer)를 사용하였다. AC의 낮은 주파수 영역에서는 그 주파수가 0에 가까워진다. 그러므로 DC를 가한 전기적 성질과 서로 비교 분석할 수 있다.

본 연구에서는 폴리아닐린(Polyaniline)/폴리스타이렌(Polystyrene) 블렌드를 폴리아닐린의 함량별로 준비하였다. TSC와 DETA를 사용하여 이 블렌드의 전기적 특성을 관찰하였으며, 그 전이 온도를 살펴보았다. 또한, SEM(Scanning Electron Microscopy)를 이용하

여, 이 블렌드의 미세 조직과 전기적 성질과의 연관성을 알아보았다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 시편의 준비

폴리아닐린(Polyaniline)의 master batch로서 400C에서 48시간 진공 건조시킨 PANIPOL CX(이하 PANI)를 전처리 과정 없이 사용하였다. 준비된 PANI를 기저수지에 대하여 함량별로 0.5,10,15phr를 batch type kneader를 사용하여 190°C 에서 20분간 교반하였다. 기저 수지는 금호석유화학의 GP125를 폴리스타이렌의 첨가제를 제거하기 위해, 아이소프로필알콜로 24시간 추출한 후, 48시간동안 40°C 진공오븐에서 건조하여 사용하였다. TSC와 DETA, SEM을 위한 시편은 핫프레스로 140°C 에서 12ton의 압력으로 10분간 몰딩하여 $200\mu\text{m}$ 정도의 사편을 얻었다. 또한, soft type DBSA(dodecylbenzenesulfonic acid, TCI Tokyo Kasei)를 특급시약으로 구입하여 전처리 과정 없이 사용하였다.

2.1.2 측정 장비

시편의 표면저항 측정은 Pinion사의 SRM110을 사용하였다.

AC 전도도와 ϵ'' 은 DETA(broadband dielectric analyzer, Novocontrol GmbH)를 사용하였다. $2.0\text{E}-3\text{ mb}$ 의 N_2 분위기에서 $1\text{E}0\text{ Hz} \sim 1\text{E}7\text{ Hz}$ 의 주파수 범위에서 측정하였으며, $-50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온율로 측정하였다.

또한 직류 전도도와 열자극 전류법 측정 장비의 모식도를 Fig.1에 나타내었다. 온도 범위는 DETA의 범위와 같게 측정하였다.

또한, AC, DC의 전도도와 미세조직을 비교하여 그 연관성을 관찰하기 위하여 SEM(scanning electron microscope, Hitachi, model S-4300)을 사용하였다.

2.2 결과

2.2.1 표면 저항 측정

Fig.2에 GPPS와 PANI 블렌드의 함량별 표면 저항 측정의 결과를 나타내었다. PANI의 함량이 증가할수록 표면 저항이 감소함을 알 수 있으며, 폴리스타이렌을 아이소프로필알콜에 추출하였을 경우, 그 표면 저항이 조금 높아지는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 폴리스타이렌 내의 아이소프로필알콜로 추출 가능한 다른 물질이 전도에 관여했기 때문으로 사료된다.

2.2.2 SEM

Fig.3은 PANI의 함량에 따른 SEM 이미지이다. 함량이 늘어날수록 단면의 거칠기가 줄어들을 볼 수 있다. 이는 PANI가 기저수지인 폴리스타이렌의 조직에 침가 되었을 때, 그 기계적 물성의 변화함을 단편적으로 보여 준다. 또한, 폴리스타이렌의 사진을 미루어보아, 사진의 기공들은 PANI의 흔적으로 예상되며, PANI의 함량이 늘어날수록 기공끼리의 간격이 조밀해짐을 알 수 있다. 그러므로 재료내의 전자 전도를 일으키는 폴리아닐린의 분포가 많아지고 조밀해질수록, 전도도가 증가함을 알 수 있다.

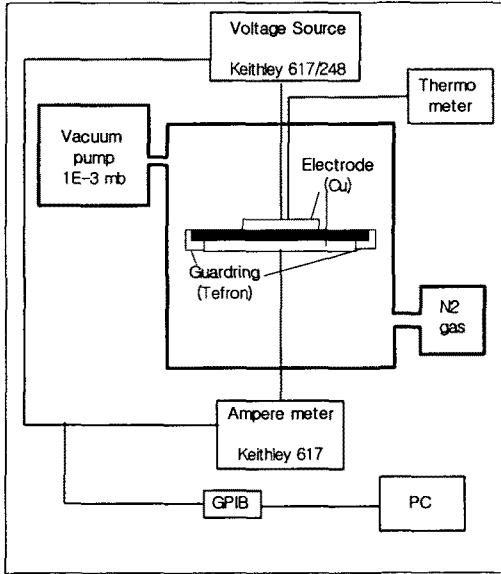


Fig.1. Thermally stimulated current (TSC) measurement kit

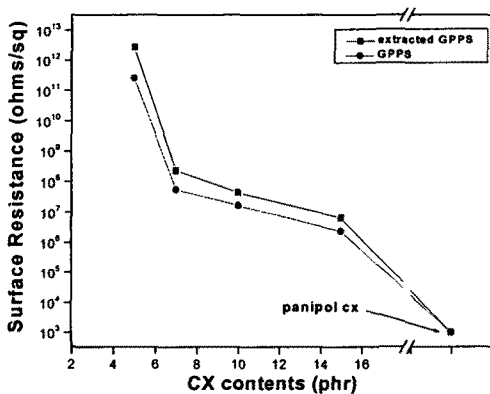


Fig.2. Surface resistance of PANI/GPPS conducting blends

2.2.2 DETA Spectra

Polyaniline의 도판트가 미치는 전기적 특성을 보기 위하여, Fig.3에 -150°C 에서 200°C 까지 100Hz의 주

파수로 측정된 DBSA(dodecylbenzenesulfonic acid)의 DETA spectra를 나타내었다. Resistivity를 살펴 보았을 때, $20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 부근에서 급격한 증가를 보였다. 이는 DBSA의 flash point가 23°C 이기 때문으로 사료된다.

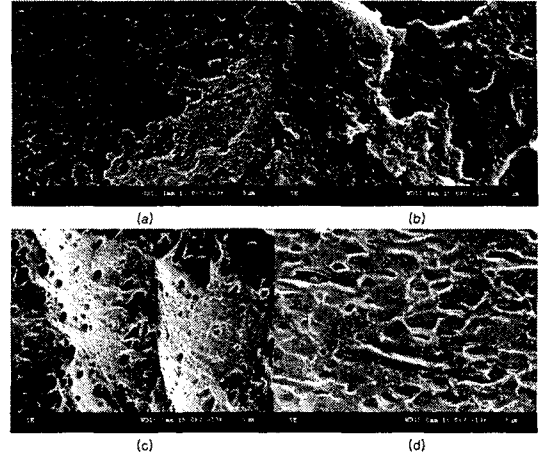


Fig. 3. SEM images of conducting blends with increase PANI contents (a)polystyrene (b)5phr (c)10phr (d)15phr

Fig.4는 PANI의 $\tan\delta$ spectra를 나타내었다. DBSA의 resistivity 결과와 비교해 보았을 때, 30°C 부근에서의 피크는 DBSA의 영향으로 사료된다. 또한, 주파수가 낮아질수록 $\tan\delta$ 의 변화량이 커짐을 알 수 있다. 이는

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

에서, 주파수가 낮아질수록 손실부인 ϵ'' 가 커지고 실수부인 ϵ' 는 상대적으로 작아지기 때문으로 사료된다.

Fig.6와 Fig.7은 1Hz에서 ϵ'' 과 AC 전도도를 온도의 함수로 나타낸 그래프이다. $20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 부근의 피크는 폴리스타이렌의 피크에서는 볼 수 없는 것으로서 PANI에 의한 것이라고 사료된다. 또한 PANI의 함량이 커질수록 그 피크의 크기도 커지고, 자체의 ϵ'' 과 AC 전도도도 높아짐을 알 수 있다.

Fig.8은 폴리스타이렌/PANI 15phr의 온도에 따른 ϵ'' 그래프이다. 그림과 같이 주파수가 낮아질수록 그 변화량의 관찰이 쉬움을 알 수 있다.

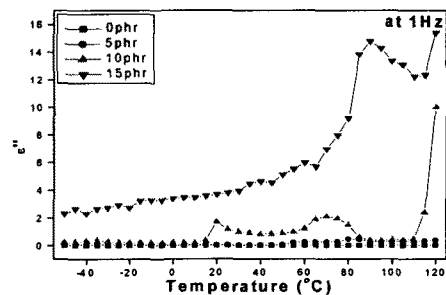


Fig.6. DETA spectra of ϵ'' by PANI content at 1Hz.

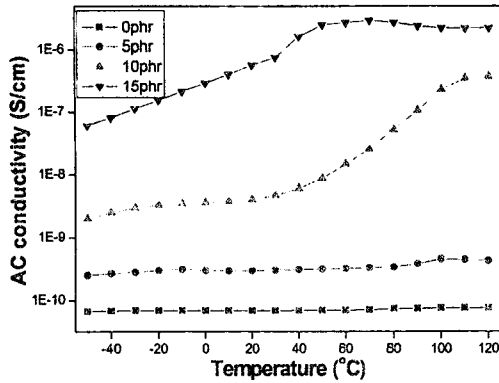


Fig.7. DETA spectra of increasing PANI content at 100Hz

2.2.3 TSPC Spectra

Fig.8은 폴리스타이렌과 PANI 10phr의 블렌드의 TSPC spectra이다. 대체적인 모양은 문헌에서와 같이 ϵ'' 의 spectra와 비슷한 형상을 하고 있다.[3] 그러나 PANI의 피크는 발견되지 않았으며, 80°C~100°C의 피크는 전기장의 크기에 따라 조금씩 이동되지만, 폴리스타이렌의 유리전이온도를 나타내고 있다. 또한, 전기장이 높아질수록 분자 거동의 변화를 쉽게 확인할 수 있다.

3. 결 론

폴리스타이렌/폴리아닐린 블렌드의 표면 저항은 PANI의 함량에 따라 감소하였으며, 그 감소의 원인은 SEM 사진의 관찰로서 증명되었다. PANIPOL CX의 함량이 늘어날수록 그 분포가 조밀해짐으로서 전자 이동을 원활하게 함으로써 그 표면 저항을 낮출 수 있었다.

20°C ~ 80°C에서의 폴리스타이렌/폴리아닐린 블렌드의 DETA spectra 피크는 폴리아닐린의 도판트인 DBSA의 영향으로 사료된다. 또한 그 주파수가 작아질수록 그 변화가 커짐을 확인할 수 있었다.

TSPC의 spectra로서는 DBSA의 영향은 측정할 수 없었으며, 그래프의 형태는 ϵ'' 의 DETA spectra와 비슷하였다.

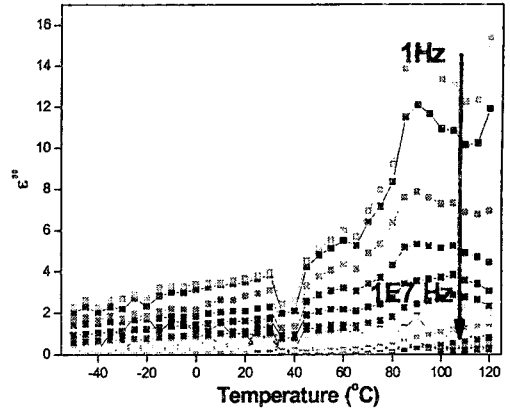


Fig.8. DETA spectra of ϵ'' of polystyrene/PANI 15phr by frequency.

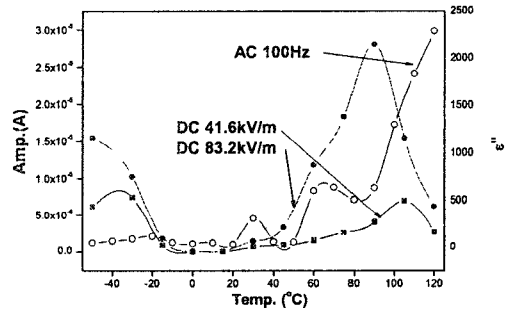


Fig. 9. DETA spectra and TSPC spectra of polystyrene/PANI 10phr

[참 고 문 헌]

- [1] 김동현 et. al., "폴리아닐린 블렌드의 물성", 2002년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집, 1428~1430
- [2] K. S. Suh et. al., "What is TSC?" ,IEEE Electrical Insulation Magazine, vol.8, No.6, 1992
- [3] Kwang S. Suh et. al., "Charge Trapping Mechanism of PE/Ionomer Blends", Polymer(Korea) Vol. 16, No. 2, pp 145-151, 1992
- [4] P. Braunlich et. al., "Thermally stimulated relaxation in solids", p 140, 1979