J. Korean Ind. Eng. Chem.,
Vol. 10, No. 2, April 1999, 281-286

Nylon6,6/Polypyrrole 전도성 복합체의 제조에 관한 연구

이 완 진† · 김 효 용

전남대학교 공과대학 응용화학공학부
(1998년 9월 30일 접수, 1998년 12월 22일 채택)

A Study on the Preparation of Nylon6,6/Polypyrrole Conducting Composite

Wan-Jin Lee† and Hyo-Yong Kim

Faculty of Applied Chemistry, College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received September 30, 1998; accepted Deccember 22, 1998)

요 약: Nylon6,6를 matrix로 사용하여 전도성 고분자인 polypyrrole (PPy)과의 전도성 복합체를 블렌딩 방법에 의하여 제조하였다. PPy를 화학적으로 중합시키는데 있어서 $FeCl_3$를 산화제로 사용하였으며, dopant로서 camphorsulfonic acid (CSA)와 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)와 같은 알킬 벤젠 술폰산를 사용하였다. 제조된 전도성 복합체에 대하여 dopant의 종류에 따라 또는 PPy의 함량에 따라 전기전도도 및 몰포로지 그리고 기계적 물성 등을 측정·분석하였다. PPy 착체의 함량이 증가할수록 전기전도도는 증가하였으며, 알킬사슬의 길이가 긴 DBSA로 도핑된 25 wt % PPy 착체와 nylon6,6 복합체의 전기전도도는 0.64 S/cm까지 향상되었다.

Abstract: The conducting composites were prepared by blending polypyrrole (PPy) as a conducting polymer and nylon6,6 as a matrix. In chemical polymerization of PPy, the oxidizing agent was $FeCl_3$ and dopant was alkylbenzenesulfonic acid, such as camphorsulfonic acid (CSA) or dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA). The electrical conductivity and mechanical properties were measured for the amount of dopant and PPy complex, and these morphology observed. When it was doped with DBSA having long alkyl chain and added the PPy complex of 25 wt %, the electrical conductivity was incresed up to 0.64 S/cm.

***Key words**: Nylon6,6, Polypyrrole, Conducting Polymer, Percolation Threshold*

1. 서 론

최근 전도성 고분자의 용도가 지난 20여년 동안 2차전지, 전자소자 등 전기·전자 분야에 있어서 확대되고 있는 가운데, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Polyaniline, polypyrrole (PPy) 및 polythiophene과 같은 전도성 고분자는 공액이중결합을 가지고 있어서 반도체 영역의 전도도를 가지고 있다[1-3]. 그러므로 이들의 특성을 이용하여 전기전도도를 향상시키므로써 응용분야를 보다 넓게 확대시킬 수 있으므로 이에 대한 연구를 미국·일본 등 외국에서는 국가적인 프로젝트로 시행하고 있으며, 특히 국내에서는 전지 및 전자소자 등의 성능향상 또는 개발에 심혈을 기울이고 있다[1-3].

그러나 전도성 고분자들은 대기 중의 산소나 수분과 반응하는 등 매우 불안정하며 가공이 어렵고 기계적 성질이 좋지 않아 응용면에서 문제점[4-6]을 가지고 있으므로, 이러한 불용 및 불융의 전도성 고분자의 단점을 개선하기 위해 가공성이 우수한 열가소성 고분자와의 복합화하는 방안이 제시되고 있다[7]. 이러한 경우, 소량의 전도성 고분자를 넣어 높은 전기전도도를 나타내면서 열가소성 고분자의 가공성이 유지되는 전도성 고분자 복합체를 제조하기 위해서는 전도성 고분자가 매트릭스에 고르게 분포되어 연속적인 망상구조를 이루어야 한다. 그러나 일반적으로 전도성 고분자와 열가소성 고분자는 열역학적으로 상용성이 없기 때문에 상분리를 초래하게 되어 전도성 고분자는 독립적인 분산상으로 분리되어 연속상내에 분포하게 된다. 따라서 높은 전도도를 얻기 위해서는 많은 양의 전도성 고분자가 복합체내에 필요하게 되므로 결국은 열가소성 수지의 물성은 현저히 감소하게 된다. 그러므로 이러한 전도성 고분자와 열가소성 고분자간의 상용성을 증대시키기 위해 polyaniline 및 polypyrrole (PPy)을 camphorsulfonic acid (CSA)나 dodecylbenzene-sulfonic acid (DBSA)와 같은 큰 분자량의 유기산으로 도핑하였을 때, 전도성 고분자간의 상호인력이 감소하여 유기용매와의 가용성을 가지며, 열가소성 고분자와의 상분리를 최대한 억제할 수 있다[8-10].

본 연구에서는 흡수성, 내약품성, 내마모성 및 기계적 성질이 우수한 엔지니어링 플라스틱의 하나인 nylon6,6을 matrix로 사용하고, PPy를 화학적 산화중합에 의해 합성하여 nylon6,6/polypyrrole 전도성고분자 복합체를 제조하였다. Solution casting에 의해 제조된 복합체 필름은 4 단자법에 의해 -196~160 ℃의 온도범위에서 PPy 함량에 따라 전기전도도를 측정하였다. 또한 PPy를 중합시킬 때 사용한 dopant의 종류에 따른 전기전도도의 변화와 기계적 성질을 측정하였으며, 전도성고분자 복합체의 morphology는 SEM으로 관찰하였다.

† 주 저자 (e-mail: wjlee@chonnam.chonnam.ac.kr)

2. 실 험

2.1. 재 료

본 실험에 matrix로 사용된 Nylon6,6은 Dupont사의 Zytel resin을 사용하였으며 pyrrole monomer (Aldrich)와 산화제로 $FeCl_3$ (Aldrich)를 사용하였다. Dopant로써 (1R)-10-camphorsulfonic acid (CSA)는 Aldrich사의 시약을 사용하였고 Dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)는 Kanto사의 시약을 사용하였다. Nylon6,6의 용매로는 formic acid (Yakuri pure chemicals Co., Ltd)를 사용하였으며 또한, PPy의 용매로서는 acetonitrile (CH_3CN) (Yakuri pure chemicals Co., Ltd)을 사용하였다.

2.2. Polypyrrole의 합성

PPy를 화학적으로 합성하기 위해 *in situ* doped polymerization으로 정의된 일반적인 방법으로 soluble PPy를 제조하였다. 사용된 dopant의 종류는 camphorsulfonic acid (CSA)와 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)와 같은 알킬 벤젠 술폰산을 사용하였으며 Dopant/pyrrole = 0.5 molar ratio의 비율로 acetonitrile (CH_3CN)내에서 15 wt %의 조성으로 격렬한 교반과 함께 용해시켰다. 여기에 $FeCl_3$/pyrrole monomer = 0.5 molar ratio의 비율로 증류수내에서 30 wt %의 조성으로 용해시킨다음 교반과 함께 천천히 적하한다. 반응은 0 ℃ (±3 ℃)에서 24시간 동안 수행되었으며 과량의 증류수를 부음으로써 반응을 종결시켰다. 반응물은 여과와 함께 증류수와 methanol로 연속적으로 세척하여 불순물을 제거하였으며 진공오븐에서 25 ℃를 유지시키면서 48시간 동안 건조하여 검은색의 PPy 분말을 얻을 수 있었다. PPy의 doping여부는 FT-IR로 구조를 분석하므로써 확인하였다.

2.3. 용액 블렌딩 및 복합체 필름 제조

전도성 고분자 복합체는 Figure 1과 같은 방법으로 제조하였다.

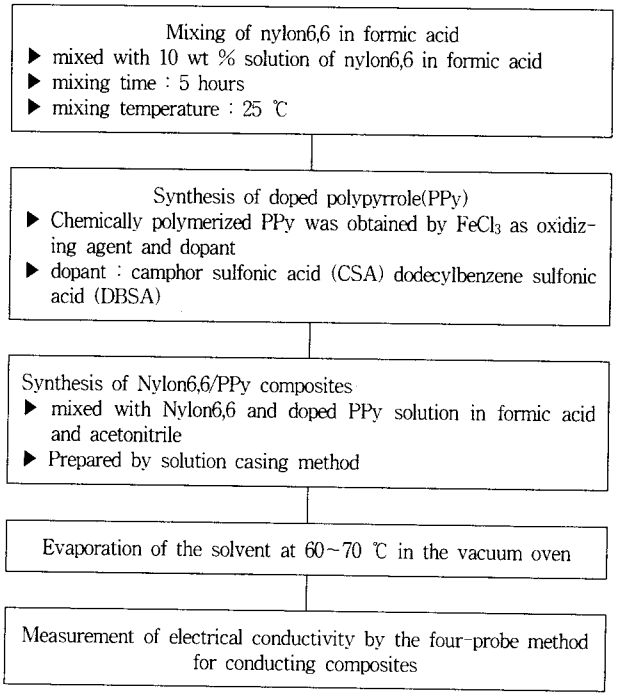


Figure 1. Process for the preparation of conducting polymer composites.

Matrix로 사용된 10 wt % nylon6,6를 용매인 formic acid에 혼합한 후, 상온에서 기계적 교반을 통해 완전히 용해시켰다. 화학적으로 중합된 PPy 분말을 다시 acetonitrile내에서 10 wt %의 조성으로 용해시킨 다음 formic acid에 용해된 nylon6,6과 기계적 교반을 통해 혼합하였다. 혼합된 용액을 일정한 두께로 유리판에 casting한 후 진공 오븐에서 70 ℃를 유지시키면서 용매를 완전히 증발시켜 필름을 제조하였다.

2.4. 전기전도도 측정

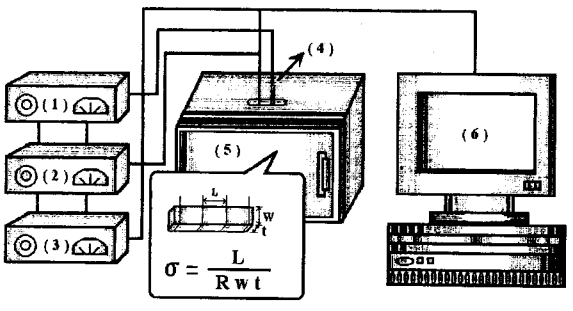
전기 전도도 측정은 자동계측 system으로 구성된 장치를 사용하여 전도성 복합체 시편의 전기전도도를 측정하였다. 제조된 시편은 1 cm×4 cm의 크기로 절단한 후 시편과 단자간의 저항을 최소화하기 위하여 silver paste로 각각 백금선을 부착하였다. 백금선의 지름은 0.076 mm를 사용하였으며 4단자법에 의해 -196~160 ℃의 온도범위에서 전기전도도를 측정하였으며 sulfonation의 영향과 각각의 PPy 함량에 따른 전도도의 변화를 측정하였다. Figure 2는 전기전도도 측정장치를 나타낸 것이다. 전기전도도 측정 장치의 구성은 programmable DC power supply, programmable multimeter 및 programmable thermometer가 GP-IB cable에 의하여 connection되어 있으며 이들은 다시 GP-IB cable에 의하여 main computer에 의하여 연결되어 monitor를 사용하여 모든 process를 control하였다. 온도제어를 위하여 제조된 전도성 복합체 시편은 oven에 장착되는데, oven은 sensor에 의하여 온도를 감지하며 DC power supply, multimeter 및 thermometer와 다시 연결되어 있다.

2.5. FT-IR, UV-VIS 분석

적외선 분광분석기 (FT-IR spectrometer, Unicam Co. Mattson 1000)를 사용하여 화합물의 구조를 확인하고 UV-VIS (Hitachi, U-3501)을 이용하여 PPy의 doping 여부를 확인하였다.

2.6. Nylon6,6/PPy 복합체 필름의 기계적 성질

전도성 고분자 복합체의 기계적 성질을 알아보기 위하여 Instron (Uniframe TC-55, Satec System, U.S.A)을 사용하여 인장강도를 측정하였다. 이때 load cell : QS 5863 (200 lbs), cross-head speed : 3.0 mm/min으로 하였으며 시편은 ASTM D638의 규격에 의해 측정하였다. 측정 data는 실온에서 3회 측정하여 평균값을 취하였다.



(1) Programmable thermometer, (2) Programmable DC power supply, (3) Programmable multimter, (4) Thermocouple, (5) Thermostat oven, (6) Computer Connected with GP-IB card.

Figure 2. Schematic drawing of electrical conductivity measurements.

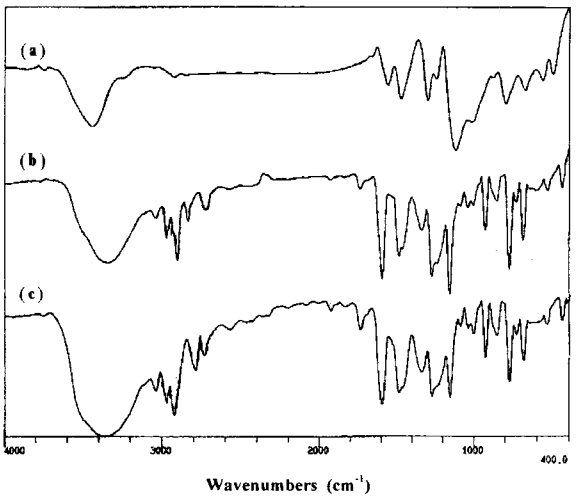


Figure 3. FT-IR spectra of protonated PPy solution in acetonitrile: (a) PPy; (b) PPy/CSA; (c) PPy/DBSA.

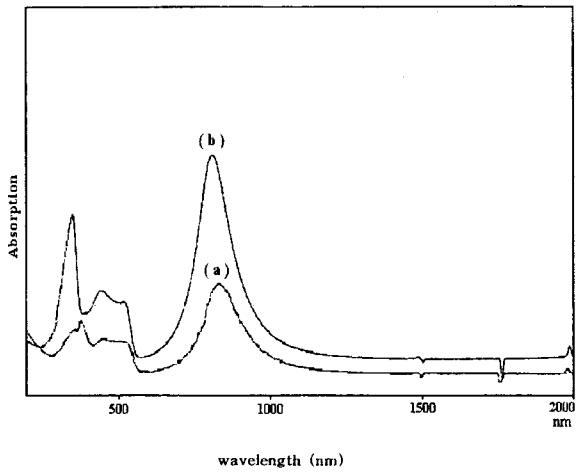


Figure 4. UV/VIS/NIR spectra of doped-PPy in acetonitrile: (a) PPy/CSA; (b) PPy/DBSA.

2.7. Morphology 조사

SEM (Jeol Co. JSM-5400)을 사용하여 전도성 고분자 복합체의 표면 구조와 절연성 고분자 내에서 전도성 고분자의 분산성을 조사하였다. 또한 dopant의 종류와 각각의 PPy 함량에 따라 복합체 필름 내에서 전도성 입자의 분산성 향상에 따른 전도도 증가의 상관관계를 morphology를 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Dopant에 의한 polypyrrole의 FT-IR, UV-VIS 분석

Figure 3은 CSA 및 DBSA를 dopant로 사용하여 PPy를 화학적 중합에 의하여 분말상태로 제조하였을 때 doping 여부를 FT-IR로 분석하였다. 이러한 PPy/CSA의 특성 peak는 S=O stretching에 의한 band가 1200 cm^{-1} 부근에서 나타나고 cyclohexanone의 C=O band가 ring strain의 영향을 받아 1600 cm^{-1} 부근에서 나타난다. 또 DBSA로 doping 시켰을 때의 peak는 aromatic ring의 C-H band가 3000 cm^{-1}의 왼쪽에서 나타나고 긴 alkyl chain에 의한

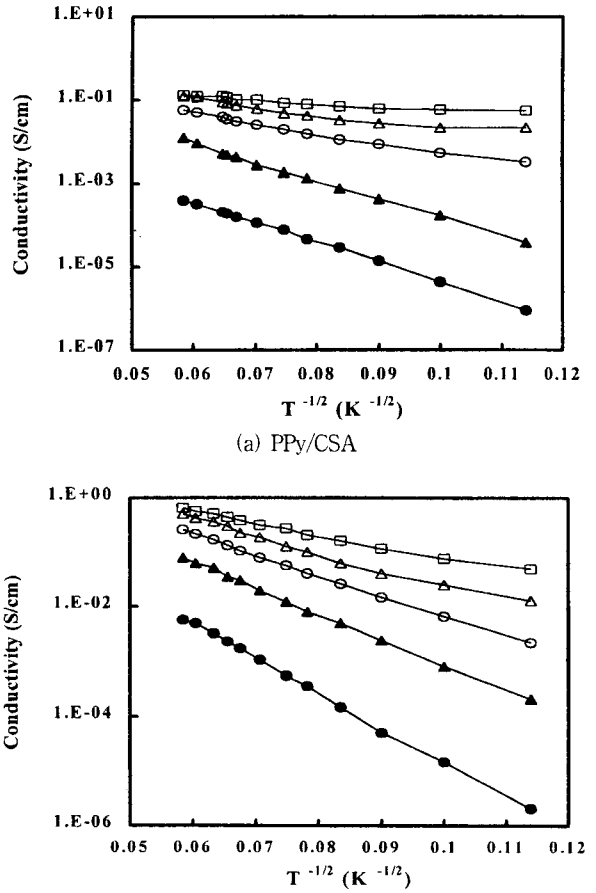


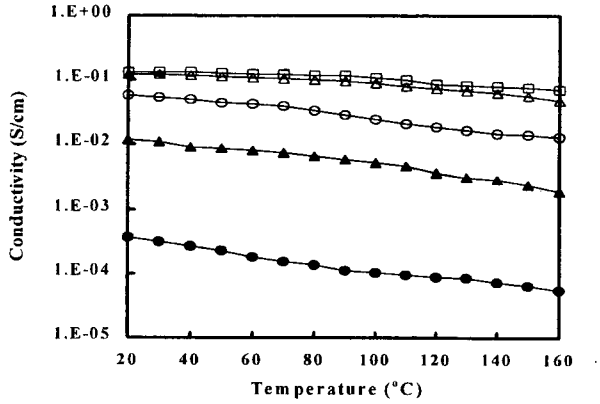
Figure 5. Electrical conductivity of composites between -196 ℃ and 20 ℃. (● PPy(5 wt %); ▲ PPy(10 wt %); ○ PPy(15 wt %); △ PPy(20 wt %); □ PPy(25 wt %)): (a) Nylon6,6/PPy-CSA; (b) Nylon6,6/PPy-DBSA.

aliphatic $-CH_3$, $-CH_2-$ peak가 2990~2850 cm^{-1}에서 나타나며, 역시 S=O stretching에 의한 band가 1200 cm^{-1} 근처에 나타남을 확인하였다. 또한 Figure 4의 UV-VIS data로써 370, 410, 그리고 850 nm에서 각각 $\pi-\pi^*$전이, palaron, bipolaron 흡수 peak가 나타남을 확인 하므로써 PPy가 dopant에 의해 doping되었음을 확인하였다.

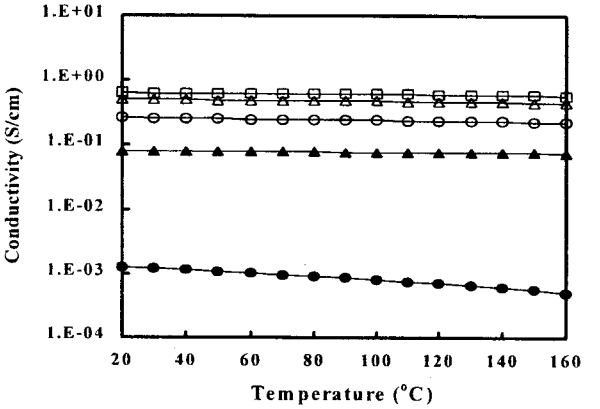
3.2. PPy 복합체의 전기전도도에 대한 온도 의존성

Figure 5는 nylon6,6/PPy 전도성 복합체에 대한 -196~20 ℃ 구간의 영역에서의 온도의존성을 나타낸 것으로써 온도가 증가함에 따라 전기전도도의 증가가 관찰되었다. 이것은 반도체 영역에서의 전하수송 모델인 hopping현상으로 설명할 수 있는데, 무질서한 구조에 의해 전자 상태가 국소화된 경우 전하가 이웃상태로의 공간적인 이동을 위해서는 활성화 에너지를 필요로 하므로 절대온도 0도에서의 전기전도도는 존재하지 않으며 온도가 높을수록 전기전도도가 증가하여 양의 온도계수를 나타낸다[11]. 전기전도도를 온도지수의 함수로써 나타낼 수 있는데 본 연구에서는 온도지수가 1/2일 때 선형적으로 증가하였으며 이것은 불균일 구조 또는 Coulomb상호작용이 고려된 결과라고 생각된다.

Figure 6은 상온에서 고온영역의 온도의존성을 나타낸 것인데 온도증가에 따라 약간의 저항증가가 관찰되었다. 이것은 matrix의 열진동에 기인한 것으로 인접한 전도성 입자들사이의 간격을 증가



(a) PPy/CSA



(b) PPy/DBSA

Figure 6. Electrical conductivity of composites between 20 ℃ and 160 ℃ (● PPy(5 wt %); ▲ PPy(10 wt %); ○ PPy(15 wt %); △ PPy(20 wt %); □ PPy(25 wt %)): (a) Nylon6,6/PPy-CSA; (b) Nylon6,6/PPy-DBSA.

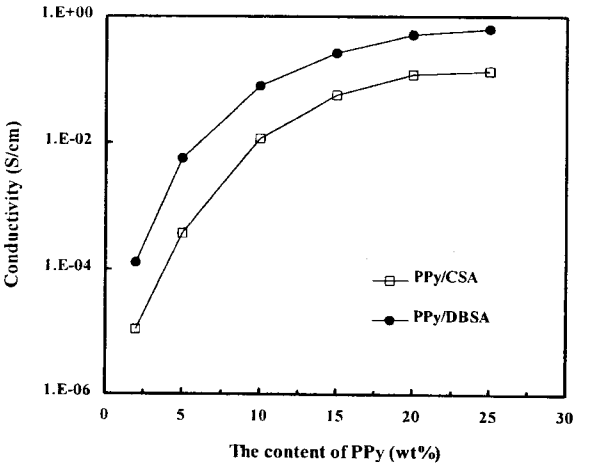


Figure 7. Electrical conductivity vs PPy content in nylon6,6/PPy composites according to the dopint agents.

시켜 저항이 증가된 것으로 생각된다. 그리고 전기 전도도는 자유 전자의 수와 전자이동도에 비례하는데 온도가 증가할수록 전자이동도는 증가하지만 열진동과 격자 불규칙성은 전자 산란의 중심체

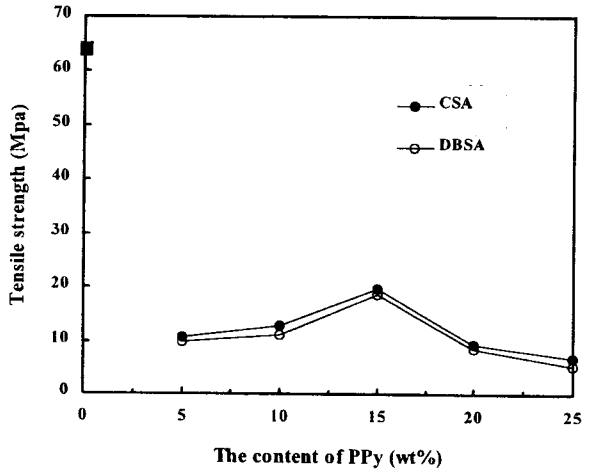


Figure 8. Ultimate tensite strength of nylon6,6/PPy composite films; (■ Nylon6,6; ● Nylon6,6/PPy-CSA; ○ Nylon6,6/ PPy-DBSA).

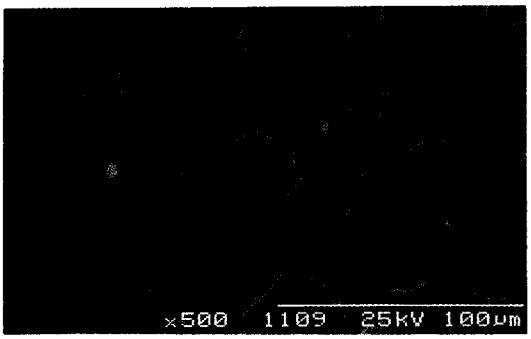
역할을 한다. 이러한 산란 현상은 전류의 흐름에 대한 저항으로 표현되고 있다[12]. 결과적으로 전자들 끼리의 충돌로 인하여 순수한 전자의 이동을 방해하고 전자들의 산란을 증가시킴으로써 저항의 증가를 초래한 것으로 생각된다.

3.3. Dopant 종류에 따른 전기 전도도

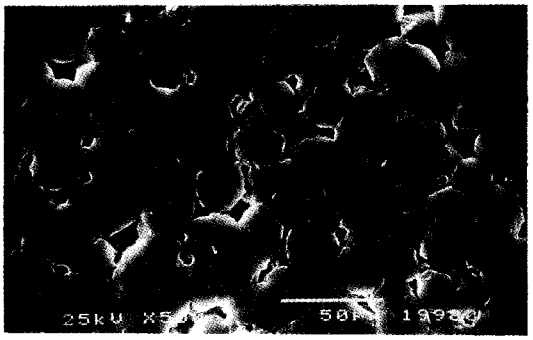
Figure 7은 dopant의 종류에 따른 PPy 함량에 대한 전기전도도의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼 DBSA로 PPy를 doping 시켰을 때 CSA로 doping시킨 것보다 전기전도도가 증가된 것을 볼 수 있다. 이것은 구조가 큰 dopant로 doping되었기 때문에 고분자 사슬간의 인력이 약해지게 되어 사슬이 어느정도 펼쳐지게 되고, 알킬사슬의 길이가 길어질수록 고분자 사슬내 도핑수준이 증가하므로써 PPy사슬내에서 양전하들간의 정전기적 인력이 증가하여 배위구조가 확장된 코일 (coil) 형태로 변하게 된다. 이러한 경향은 고분자 사슬의 선형성을 증가시켜 결과적으로 결정성을 향상시키므로써 전기전도도가 향상된 것으로 생각된다[13-15]. 또한 PPy의 함량이 증가함에 따라 전도도가 증가하였으며 PPy의 함량이 12 wt % 정도에서 침투통로 (percolation threshold)가 관찰되었다.

3.4. 복합체 필름의 기계적 물성

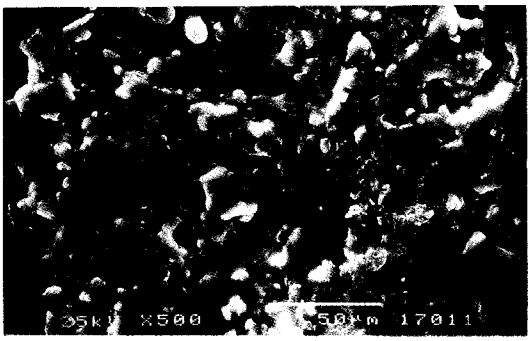
Nylon6,6/PPy 복합체의 dopant 종류에 따른 기계적 물성을 알아보기 위해 시편을 ASTM 638D 규격에 맞춰 인장강도를 측정하였다. Figure 8은 PPy 함량의 증가에 따른 nylon6,6/PPy 복합체 필름의 응력-변형 곡선이다. 복합체 필름에서 PPy를 DBSA로 doping 시켰을 때보다 CSA로 doping 시켰을 때 다소 높은 인장강도를 나타내었다. 이것은 DBSA로 doping 시켰을 때 PPy 고분자 사슬간의 인력이 감소하여 free volume을 증가시켜 인장강도가 감소한 것으로 생각된다. PPy 함량 변화에 대한 인장강도의 변화는 15 wt % 이하에서는 전도성 고분자인 PPy가 matrix에 대해서 defect로 작용하여 기계적 물성이 저하됐지만 15 wt % 정도에서 기계적 물성이 증가하였다. 그 이유는 전도성 고분자인 PPy 입자가 percolation threshold effect의 영향으로 matrix인 nylon6,6내에서 spanning cluster를 형성함으로써 3차원 망목구조를 형성하게된다. 결과적으로 이러한 망목구조의 형성으로 nylon6,6과 PPy사이의 수소결합 및 Coulombic interaction을 강화시켜 기계적 물성이



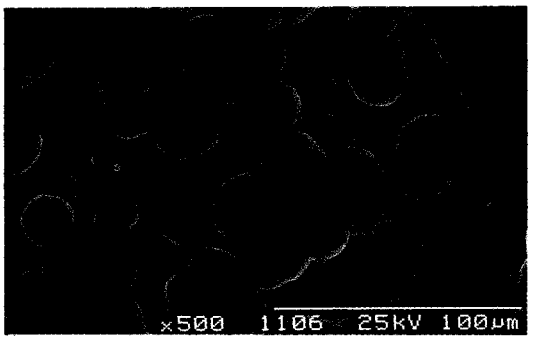
(a) PPy/CSA (5 wt %)



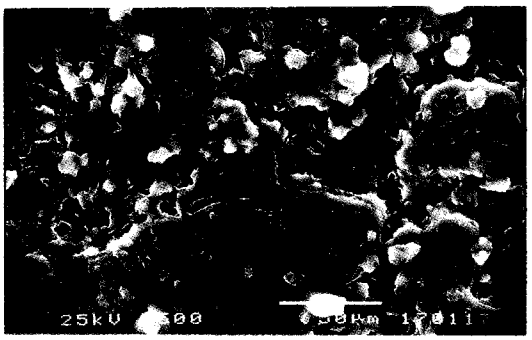
(b) PPy/CSA (15 wt %)



(c) PPy/CSA (25 wt %)



(d) PPy/DBSA (5 wt %)



(e) PPy/DBSA (15 wt %)

(f) PPy/DBSA (25 wt %)

Figure 9. SEM micrograph of electrical conducting composites: (a)~(c); Nylon6,6/PPy-CSA composites, (d)~(f); Nylon6,6/PPy-DBSA composites.

향상된 것으로 생각된다. 그리고 15 wt % 이상에서는 전도성 고분자의 임계 volume fraction을 넘어서게 되어 비록 spanning cluster는 존재하게 되지만 약간 고립되고 non-spanning cluster의 영향으로 인장강도가 감소한 것으로 생각된다[16].

3.5. Morphology 조사

PPy가 nylon6,6 film에 어떤 구조의 형태로 형성되었는지를 조사하기 위하여 전자 주사현미경을 사용하여 nylon6,6/PPy 복합체 film의 표면을 관찰하였다. Figure 9(a)~(c)는 nylon6,6과 CSA로 doping된 PPy 함량에 따라 제조된 복합체 표면의 전자 주사현미경 사진이다. 그리고 Figure 9(d)~(f)는 PPy를 DBSA로 doping시킨 복합체 필름의 주사 전자현미경 사진이다. Figure 9(a)~(c)의 결과는 PPy 함량이 증가할수록 더 많은 양의 작은 구상 형태인 PANI 착체가 잘 분산되어 있음을 볼 수 있다. 그렇지만 PPy와 nylon6,6 사이에는 두 상간의 자체인력이 작용하므로써 상분리는 여전히 존재하게 되며 PPy의 함량이 증가하므로써 두 상간의 상분리를 초래하여 matrix 고분자의 물성 저하를 가져오게 된다. 그러므로 이와 같은 문제점을 극복하기 위해서는 두 상간의 상분리를 효과적으로 억제하는 것이 필요하다. Figure 9(d)~(f)의 결과는 PPy의 함량이 낮음에도 불구하고 dopant인 DBSA의 영향으로 CSA에 비해 상분리정도가 감소하였으며 함량이 증가할수록 PPy 입자가 matrix내에 골고루 분산되었다. 이것은 PPy를 DBSA로 doping시켰을 때 전도성 고분자간의 상호작용 인력이 감소하여 nylon6,6과의 상용성이 증대되어 상분리가 최대한 억제되었다고 생각된다.

4. 결 론

Matrix로 사용된 nylon6,6과 화학적 산화 중합에 의해 제조된 PPy를 블렌딩시키므로써 전도성고분자/절연성고분자의 복합체를 제조하여 solution casting에 의해 시편을 제조하였다. 제조된 전도성 복합체 시편으로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) Nylon6,6/PPy 복합체는 PPy의 함량이 증가함에 따라 전도도의 증가가 관찰되었으며 PPy의 함량이 12 wt % 정도에서 침투경로 (percolation threshold)가 나타났다.

2) 전도성 복합체의 저온 영역에서의 온도의존성은 온도가 증가함에 따라 전도도의 증가가 관찰되었는데 이것은 반도체 영역에서의 전하수송 모델인 hopping현상으로 설명할 수 있고 활성화 에너지와 전자상태구조에 의존한다. 그리고 상온에서 고온영역에서의 온도증가에 따른 저항 증가는 matrix의 열진동과 전자의 산란 현상으로 인해 전자의 이동도를 감소시킴으로써 저항이 증가된 것으로 생각된다.

3) 복합체 필름의 기계적 성질은 PPy를 CSA로 doping시켰을 때 높은 결과가 나타났으며, 이것은 matrix와 전도성 입자간의 물리적인 결합력이 원인으로 생각된다.

4) DBSA로 PPy를 doping시켰을 때 CSA로 doping시킨 것보다 전기전도도가 증가되었는데 이것은 구조가 큰 DBSA로 PPy를 doping시켰을 때 PPy 사슬간의 인력이 감소하여 배위구조가 확장된 코일 (coil) 형태로 변하게 된다. 이러한 경향은 고분자 사슬의 선형성을 증가시켜 결과적으로 결정성을 향상시키므로써 전기전도도가 향상된 것으로 생각된다.

5) nylon6,6/PPy 전도성 복합체의 전기 전도도는 dopant의 종류에 따라서 변화를 보였는데, DBSA로 doping시킨 Nylon6,6/PPy (25 wt %) 일때 전기 전도도는 0.637 S/cm까지 향상되었다.

감 사

본 연구는 1998년 한국과학재단 핵심전문연구 (과제번호 981-1109-045-2)의 일환으로 진행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. McDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **578**, (1977).
2. L. W. Shachlette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller and R. H. Baughman, *Synth. Met.* **1**, 307(1980).
3. A. F. Diaz, K. Kanazawa and G. D. Gadini, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 636(1979).
4. J. F. Rabolt, T. C. Clarke, K. K. Kanazawa, J. R. Reynolds and G. B. Street., *ibid.*, 347(1980).
5. H. W. Gibson, F. C. Bailey, A. J. Epstein, H. Romelmann and J. M. Bochan., *ibid.*, 426(1980).
6. M. E. Galvin and G. E. Wnek., *Polymer. Comm.*, **23**, 795 (1982).
7. Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992).
8. J. Y. Lee, D. Y. Kim and C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **74**, 103 (1995).
9. Y. Cao, G. M. Treacy, P. Smith and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2711(1992).
10. Y. Cao and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **52**, 193(1992).
11. K. Lee, A. J. Heeger and Y. Cao, *Phys. Rev.* B, **48**, 14884 (1993).
12. W. D. Callister, "Materials Science and Engineering", 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc. (1994).
13. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **65**, 103 (1994).
14. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85(1995).
15. J. K. Avlyanov, Y. Min, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **72**, 65(1995).
16. A. Lekatou, S. E. Faidi, S. B. Lyon and R. C. Newman, *Materials Research Society.*, **11**, 5(1996).