

전기전도성 폴리아닐린/폴리스티렌 블렌드의 전기전도도에 영향을 미치는 인자들에 관한 연구

김 병 렬·김 진 환[†]·이 회 우*·차 국 헌**

성균관대학교 고분자공학과, *서강대학교 화학공학과, **서울대학교 화학공학과
(1996년 4월 3일 접수)

Studies on the Factors Affecting Electric Conductivity of Conducting Polyaniline/Polystyrene Blends

Byeongyeol Kim, Jinhwan Kim[†], Hee-woo Rhee*, and Kookheon Char**

Dept. of Polymer Sci. & Eng., SungKyunKwan University, Suwon, Kyunggi-Do 440-746, Korea

*Dept. of Chemical Eng., Sogang University, 1 Shinsoo-Dong, Mapo-Ku, Seoul 121-742, Korea

**Dept. of Chemical Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received April 3, 1996)

요약: Emeraldine base (EB) 형태로 합성된 polyaniline (PANI)과 polystyrene (PS)의 블렌드의 전기전도도에 영향을 미치는 인자들에 관하여 연구하였다. 블렌드는 m-cresol을 용매로 사용하여 용액 블렌딩 방법에 의하여 제조하였으며, 혼입제로는 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)와 camphorsulfonic acid (CSA) 두 가지를 사용하였다. 혼입제의 구조와 양에 따른 블렌드의 전기전도도의 변화를 살펴보고 용매 증발시의 조건이 전기전도도에 미치는 영향도 살펴보았다. 또한 PS를 함유하지 않은 도핑된 순수 PANI착체의 전기전도도에 영향을 미치는 인자들에 관해서도 연구하였다. 순수 PANI착체나 블렌드 모두 CSA를 사용했을 때에 비해 DBSA를 사용했을 때 높은 전기전도도를 얻었으며 혼입제의 함량이 당량비로 0.5일 때 최고의 전기전도도를 나타내었다. 블렌드의 경우 PANI착체의 함량이 증가할수록 전기전도도는 증가하였고 DBSA를 혼입제로 사용했을 경우 PANI착체의 함유량이 5 wt%만 되어도 약 5 S/cm의 높은 값을 나타내었다. 또한 용매 증발시의 조건에 따라 블렌드의 전기전도도는 크게 달라짐을 알 수 있었으며, 이는 상분리와 밀접한 관계가 있음이 밝혀졌다. 전기전도도와 상분리 사이의 상호관계를 규명하기 위하여 분자량이 다른 세 가지의 단분산 PS를 사용하여 블렌드를 제조하여 분자량이 전기전도도에 미치는 영향도 검토하였다.

ABSTRACT: The factors affecting electric conductivity of blends of emeraldine base polyaniline (PANI) with polystyrene (PS) were investigated. Blend specimens were prepared using m-cresol as a solvent. Dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) and camphorsulfonic acid (CSA) were employed as dopants. The effects of dopant type and content, and the solvent evaporation conditions on the electric conductivity of pure (PANI+dopant) complexes and their blends with PS were studied. In both cases, DBSA was found to be more superior dopant to CSA. The maximum electric conductivity were obtained when 0.5 mole of dopant were used. For the blends, the electric conductivity was increased with the amount of PANI complex. And it was also found that the solvent evaporation conditions affect very significantly the electric conductivity of blends due to the phase separation behaviors. Three nearly mono-disperse PS's differing in molecular weight were employed to investigate this behavior in more detail.

Keywords: polyaniline, (PANI+dopant)complex, dodecylbenzenesulfonic acid, camphorsulfonic acid.

서 론

전기를 전도할 수 있는 성질은 금속만이 가질 수 있는 것으로 알려져 있었으나 1977년에 iodine이 도핑된 polyacetylene의 전기전도도가 10^3 S/cm로 금속에 버금간다는 사실이 밝혀진 이후^{1,2} polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy), polythiophene 등의 다양한 본질적 전도성 고분자 (intrinsically conducting polymer; ICP)가 존재한다는 사실이 밝혀졌다.

전도성 고분자는 사슬을 따라 비편재화된 π 전자 사이의 Van der Waals 상호작용으로 인한 분자간 인력이 강하여 불용이어서 가공이 어렵다는 큰 단점을 지니고 있다. 이를 극복하기 위하여 단량체의 수소대신 긴 알킬기를 치환하는 등의 화학적 개질에 의해 전기전도도는 그대로 유지하면서 가공성은 향상시키고자 많은 연구가 진행되어 왔으나 특수한 단량체 몇 가지를 제외하고는 대부분의 전도성 고분자는 개질 후 전기전도도가 현저히 떨어지는 문제점이 발생한다. 하지만, 최근에 Heeger 등은 camphorsulfonic acid (이하 CSA)나 dodecylbenzenesulfonic acid (이하 DBSA)와 같이 분자의 크기가 큰 유기산을 혼입제 (dopant)로 사용하면 분자간 인력이 줄어들어 도핑된 착체가 전기전도도는 그대로 유지하면서도 유기용매에 용해될 수 있음을 보고하였다.³ 또한 그들은 위와 같은 방법으로 제조된 가용성 (PANI+혼입제)착체 (이하 PANI착체)를 poly(methyl methacrylate) (PMMA)에 5 wt%만 첨가해도 1 S/cm의 높은 전기전도도를 얻을 수 있음을 보고하였고, 이는 PANI의 분자구조에 기인한 섬유상 (fibrillar) 구조가 3차원적 망상구조를 효과적으로 형성하기 때문이라고 밝혔다. 그 후 이러한 성질을 이용하면 매트릭스 수지의 기계적 물성을 그대로 유지하면서도 기존의 전자과 차폐용 고분자 복합체보다 전도성이 뛰어난 새로운 전자과 차폐용 고분자 블렌드의 제조가 가능함을 보고하였다.⁴ 그러나 현재까지의 연구 결과는 근본적인 원인 규명보다는 각각의 개별적인 현상에 대한 현상학적인 해석에 그치고 있는 등 이

분야에 관한 연구는 현재로는 지극히 초보적인 단계에 머물러 있는 실정이다.

본 연구에서는 이 분야에 관한 이해를 넓히고 또한 전자과 차폐제로의 응용가능성을 알아보기 위하여 전기전도성이 우수하면서도 안정성이 뛰어난 PANI를 전도성 고분자로 선택하고 열가소성 고분자로 폴리스티렌 (PS)을 선택하여 전도성 고분자/열가소성 고분자 블렌드에서 전기전도성에 영향을 미치는 인자들에 관하여 검토하였다. 이를 위하여 가용성 PANI를 합성하여 열가소성 고분자인 PS와 용액혼합 후 캐스팅 방법에 의해 필름형태의 블렌드 시편을 제조하고 제조된 시편의 전기전도도를 측정하여 PANI/열가소성 고분자 블렌드의 상분리 과정이 블렌드의 전기적 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 그리고 혼입제와 용매의 종류 및 농도 등의 변화가 블렌드의 전기적 특성에 미치는 영향도 살펴 보았다.

실 험

시료 및 시약. 혼입제로 사용한 DBSA는 Kanto사의 특급시약을, CSA는 Aldrich사의 \pm , +, -의 세 종류를 사용하였다. 용매로 사용한 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)는 Aldrich사의 특급시약, *m*-cresol과 클로로포름은 시판되는 특급시약을 다른 처리없이 사용하였다. PS는 음이온 중합을 통해 합성된 분자량이 다른 세 가지의 PS와 한 가지의 다분산 PS를 사용하였다. 다분산 PS는 제일모직의 HR-2390으로 $M_w=236000$, $M_n=69000$ 이며 이후 PS로 표기하였으며, 단분산 PS는 PSI, PSII, PSIII로 표기하였으며 각각의 분자량은 다음과 같다. PSI; $M_w=275000$, $M_n=244300$, PSII; $M_w=114800$, $M_n=106100$, PSIII; $M_w=28000$, $M_n=27000$.

중합, PANI착체 및 블렌드 용액제조.

중합: 문헌에⁵ 제시된 방법에 따라 아닐린 단량체를 HCl 수용액에서 ammonium persulfate (APS)를 개시제로 사용하여 중합을 시행하여 HCl로 도핑된 emeraldine salt (이하 EB) 형태의 PANI 갈색 분

말을 얻었다. 이를 3% 암모니아 수용액에서 6시간 씩 2회에 걸쳐 dedoping 과정을 통해 짙은 청색의 dedoping된 PANI를 얻었다.

PANI착체 제조: Dedoping된 PANI를 증류수로 충분히 세척하고 상온에서 건조한 후, 용매인 m-cresol에서 CSA 혹은 DBSA를 혼입제로 하여 2차로 도핑하여 PANI착체를 제조하였다. 이를 위하여 dedoping된 PANI 파우더를 용매인 m-cresol에 무게분율로 0.5%의 농도가 되도록 측정하여 첨가하고 1시간 정도 자석교반기에서 교반한 후, m-cresol에 같은 농도로 용해된 혼입제 용액을 조금씩 떨어뜨려 혼합하고 혼합액을 상온에서 5시간 정도 교반하여 2차 도핑을 수행하였다. 교반시간이 경과함에 따라 용액 색깔이 짙은 청색에서 짙은 녹색으로 변화하는 것으로 보아 도핑이 된다는 것을 확인할 수 있었다. 5시간 이상 교반을 할 경우 겔화가 발생해 용해되지 않는 부분이 많아지는데 이는 도핑된 PANI 사슬의 유체역학적 부피의 증가로 인해 물리적인 가교가 일어난 때문으로 생각된다. 따라서 교반은 5시간만 수행하였다. 한편, EB 형태의 PANI 분말을 180 °C에서 열처리할 경우 화학적인 가교도 일어나게 된다고 보고되었다.⁶

용액 블렌딩: 2차로 도핑된 PANI착체 용액과 PS가 용해된 용액(통상 10 wt%)을 정해진 조성(PS와 무게분율로 5, 10, 20 wt%)을 가지도록 측정하여 혼합한 후 교반기를 사용하여 3시간 정도 충분히 교반하여 혼합된 블렌드 용액을 제조하였다.

시편제조: PS가 포함되지 않은 순수 PANI착체 및 블렌드 용액을 캐스팅 방법에 의해 용매를 증발시켜 필름형태(통상 두께 80-150 μm)의 시편을 제조하였다. 용매의 증발조건에 따른 전기전도도의 변화를 알아보기 위하여 hot-plate 위에서 공기중에 노출시킨 채로 용매를 증발시키는 방법과 진공건조기를 사용해 증발시키는 방법 두 가지를 사용하였다. Hot-plate의 온도는 70 °C 한 가지를 사용하였고 진공건조기를 사용한 경우에는 50, 70 및 90 °C의 세 가지 다른 온도에서 용매를 증발시켰다.

실험방법.

전기 전도도 측정: PANI착체 및 블렌드의 표면 전기전도도는 Fig. 1에 제시한 4단자법(4 probe method)을^{7,8} 이용하여 측정하였다. 각 단자간의 거리, s,

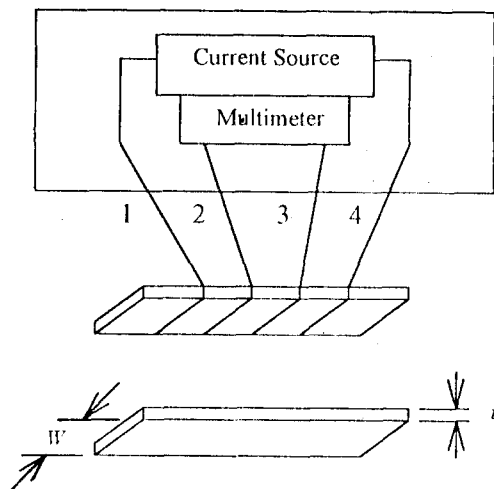


Figure 1. Schematic diagram for the apparatus for measuring electric conductivities.

는 0.1 cm이고 1번과 4번 단자를 통해 일정량의 전류, I ,를 흘려주면서 2번과 3번 단자 사이의 전위차, V ,를 읽은 후 다음 식을 사용하여 전기전도도, σ ,를 구했다.

$$\sigma \text{ (in S/cm)} = \frac{s}{w \times t} \times \frac{I}{V}$$

여기에서 t 와 w 는 각각 시편의 두께와 폭이다.

UV/Vis 분석: 도핑 전후에서의 PANI의 산화 상태를 알아보기 위해 캐스팅 전의 용액뿐 아니라 용매가 제거된 필름을 재용해시킨 용액을 ATI사의 UV2를 이용하여 UV/Vis 스펙트라를 측정하였다. 재용해된 시료의 경우 농도는 용해된 고형분이 0.1 wt% 이었다.

모폴로지 관찰: 캐스팅에 의해 제조된 필름의 혼입제의 종류 및 증발온도에 따른 모폴로지를 관찰하기 위하여 제조된 시편을 액체 질소에 3분간 담군 다음 꺼내어 파단하였다. 파단면을 진공하에서 Au/Pd 코팅처리 후 Hitachi사의 주사전자현미경(SEM) S-2400을 사용하여 파단면의 모폴로지를 관찰하였다.

결과 및 고찰

순수 PANI착체의 전기전도도와 그에 영향을 미치

는 인자. PANI/열가소성 고분자 블렌드의 전기전도도에 영향을 미치는 인자를 연구하기 위하여, 우선 열가소성 고분자가 포함되지 않은 순수 PANI의 전기전도도에 영향을 미치는 인자는 무엇이며 어떠한 조건에서 제조해야 가장 높은 전기전도도를 얻을 수 있는지를 검토하였다. 일반적으로 전도성 고분자의 전기전도도는 혼입제의 화학구조와 양, 용매 및 가공 조건 등에 따라 크게 달라지는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 이러한 조건들을 변화시키면서 시편을 제작하여 전기전도도를 측정하였고 그 결과를 Table 1에 제시하였다.

혼입제의 화학구조: 전도성 고분자에 영향을 미치는 여러 인자중 영향이 가장 큰 것은 혼입제의 화학구조와 양으로 알려져 있다. 이를 확인하기 위하여 지금까지 가장 효과적인 혼입제로 알려진 CSA와 DBSA의 두 가지 혼입제를 사용하였다. 중합에서 얻어진 PANI이 EB 형태라면 PANI를 도핑시키기 위해 필요한 혼입제의 양은 당량비로 0.5몰일 것이다. 이러한 가정 하에서 PANI 1몰과 혼입제 0.5몰을 m-cresol에 용해한 후 용액을 70 °C에서 진공건조하여 필름형태의 시편을 얻어 전기전도도를 측정하였다.

(PANI+(±)CSA)착체의 경우 17 S/cm, (PANI+DBSA)착체의 경우 185 S/cm의 높은 전기전도도를 나타내었다. 이러한 결과는 지금까지의 발표된 결과,^{3,9} 즉 DBSA에 비해 CSA를 사용했을 때 높은 전기전도도가 얻어진다는 결과와는 상반되는 것이다. 하지만, 지금까지 발표된 연구결과는 용액으로부터 회전 도포법에 의해 시편을 제조해 얻은 결과로 본 연구에 사용된 시편제조법과는 그 제조방법에 있어 차이점이 많다. 일반적으로 전도성 고분자의 경우 전기전도도가 시편 제조방법에 따라 크게 달라지는 것으로 알려져 있으며 CSA로 도핑한 PANI착체의 전기전도도는 용액으로부터 시편이 캐스팅되는 과정, 방법 및 용매의 증발조건 등에 따라 크게 달라짐이 보고되었다.¹⁰ CSA의 이성질체에 따른 전기전도도의 변화를 살펴보면 순수한 (+)CSA 혹은 (-)CSA를 혼입제로 사용한 경우 약 50 S/cm의 전기전도도를 나타내어 (±)CSA를 사용한 경우에 비해 약 3배의 전기전도도 증가가 관측되었다. 이와 같은 결과는 본 연구자들이 알기에는 아직은 발표된 적이 없는 매우 흥미있는 결과로 그 이유는 명확하지 않으며

Table 1. Electrical Conductivities of Various Solution Cast (PANI + dopant)Complexes (m-cresol as a solvent)

dopant	variables		conductivity (S/cm)
	molar ratio to PANI	evaporation temp.(°C)	
DBSA	0.50	70	185
	1.00	70	127
	0.50	50	146
(±)CSA	0.25	70	14
	0.50	70	17
	1.00	70	15
(+)CSA	0.5	70	52
(-)CSA	0.5	70	54

현재로서는 다음과 같은 추론만을 할 뿐이다. Xia와 MacDiarmid는⁹ 도핑된 PANI의 전기전도도는 PANI 배위구조 (conformation)와 직접적으로 관련이 있다고 밝혔다. 즉, 배위구조가 'compact coil' 형태를 가질 때에 비해 'expanded coil' 형태로 존재할 경우 주쇄에 존재하는 벤젠고리의 꼬임에 의한 π-conjugation 결합이 감소해 전기전도도가 증가한다고 보고하였다. DBSA가 CSA에 비해 또한 CSA의 경우 (+)나 (-)만 사용했을 때 (+)와 (-) 혼합체를 사용한 것에 비해 높은 전기전도도가 얻어지는 것은 이러한 배위구조와 관련이 있으리라 사료되나 정확한 이유에 대해서는 향후 연구가 필요하다.

혼입제의 양: 혼입제의 양을 변화시키면서 전기전도도를 측정하였고 그 결과를 Table 1에 제시하였다. 중합된 PANI이 EB 형태라면 적절한 혼입제의 양은 당량비로 0.5몰일 것이고 당량비를 사용할 경우 전기전도도가 가장 높을 것으로 예상된다. Table 1에 제시된 결과를 살펴보면 DBSA와 CSA 모두 0.5몰을 사용했을 때 최고의 전기전도도를 가지는 것을 알 수 있으며, 이는 본 연구에 사용된 PANI가 EB 형태임을 증명해 주고 있다.

용매의 화학구조: 사용하는 용매의 화학구조가 전기전도도에 어떠한 영향을 미치는지를 살펴보기 위해 혼입제의 양은 0.5몰로 고정한 채 m-cresol, NMP, 클로로포름의 3가지 용매를 사용하여 시편을 제작한 후 전기전도도를 측정하였다. NMP, 클로로포름을 사용한 경우 제조된 샘플의 상태가 좋지 못하여 정확한 전기전도도값을 얻지는 못하였으나 NMP의 경우

약 10^1 , 클로로포름의 경우 10^{-1} S/cm 정도의 전기 전도도를 나타내었다. 이는 m-cresol을 사용한 경우에 비해 약 10^{-1} - 10^{-3} 정도의 전기전도도 저하를 나타내는 것으로 MacDiarmid 등의¹¹ 연구결과와 Cao 등의¹² 연구결과에서도 동일한 연구결과가 얻어졌으며, 그들은 그 이유로 m-cresol과 같이 극성과 수소 결합이 큰 용매를 사용할수록 고분자사슬과 용매간, 또는 반대 이온과 용매간의 상호작용이 좋아져 PANI착체 사슬의 유체 역학적 부피가 증가해 고분자사슬이 더욱 'expanded coil' 형태가 되기 때문인 것으로 해석하였다. MacDiarmid 등은 또한 m-cresol은 단순한 용매가 아닌 '2차 혼입제'의 역할을 한다고 밝혔다.^{9,11,13} 이를 확인하기 위해 dedoping된 PANI를 CSA나 DBSA를 가하지 않은 채 용매에만 녹인 후 Fig. 2에 제시된 UV/Vis 스펙트라를 얻었다. Fig. 2를 보면 NMP를 사용한 경우 330 nm와 640 nm에서 피이크가 관찰된다. 이 피이크는 편재화된 polaron의 특성 피이크로 알려져 있다. 반면에 m-cresol에 용해된 경우 330 nm와 640 nm에서의 피이크는 사라지고 440 nm에서 비편재화된 전자의 특성 피이크가 관찰된다. 또한, 500 nm 이후부터는 NMP용액에서는 발견되지 않던 'free carrier tail' 피이크가 시작됨이 관찰된다. 이 또한 비편재화된 전자와 관련이 있는 것으로 알려져 있다. Fig. 2에 제시된 결과로부터 m-cresol은 단순한 용매가 아닌 혼입제의 역할을 한다는 사실을 알 수 있다. 한편, Fig. 2에 제시된 결과는 DBSA를 1.0몰 사용한 경우 0.5몰 사용했을 때에 비해 440 nm에서의 피이크와 500 nm 이후의 'free carrier tail'의 크기가 감소해 앞에서 논의한 바와 같이 0.5몰이 당량비라는 것을 재확인해 주고 있다.

증발온도: Table 1에 제시된 결과는 70 °C에서 제조된 시편이 50 °C에서 제조된 시편에 비해 높은 전기전도도를 가짐을 보여주고 있다. 이러한 증발온도가 전기전도도에 미치는 영향에 대해서는 추후 블렌드의 결과를 논의하면서 다시 논의하고자 한다.

이상의 결과로부터 PANI의 경우 i) CSA보다는 DBSA가 효과적인 혼입제이며 ii) EB형태의 PANI와 혼입제의 당량비는 0.5이며 iii) m-cresol이 가장 효과적인 용매이며 m-cresol은 단순 용매가 아닌 '2차 혼입제'의 역할을 한다는 결론을 내릴 수 있다.

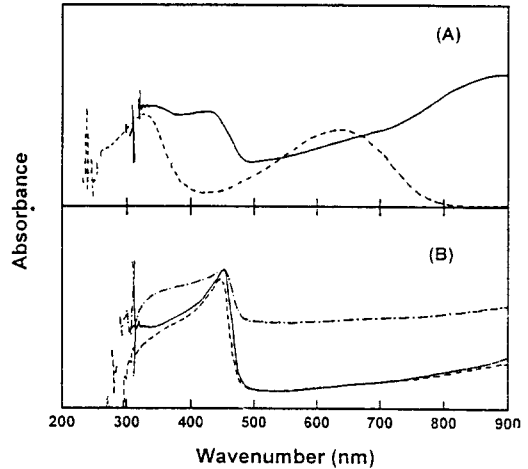


Figure 2. Changes in UV/Vis spectra of (A) dedoped PANI solution in NMP(----); and in m-cresol(—); and (B) (PANI+0.5 DBSA)complex solution(----); (PANI+1.0 DBSA)complex solution(—); and resolved (PANI+0.5 DBSA)complex solution(-.-.-).

PANI착체/PS 블렌드의 전기전도도와 그에 영향을 미치는 인자. PANI착체/PS 블렌드의 전기전도도와 그에 영향을 미치는 인자를 검토하기 위하여 혼입제로는 CSA와 DBSA 두 가지를 사용하였으며 용매로는 m-cresol을 사용하였고 실험부분에서 제시된 캐스팅 방법에 의해 시편을 제조하였다. 70 °C에서 진공건조된 블렌드 시편의 전기전도도를 측정하였고 그 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

Fig. 3과 4에 제시된 결과는 다음과 같이 요약될 수 있다: i) PANI착체의 함유량이 증가할수록 전기전도도는 증가한다; ii) 혼입제로 DBSA를 사용한 경우 PANI착체가 5 wt%만 포함되어도 5 S/cm의 높은 전기전도도가 얻어진다; iii) PANI착체에 포함된 혼입제의 양이 0.5몰일 경우 가장 높은 전기전도도가 얻어진다; iv) CSA보다 DBSA를 사용하면 더 높은 전기전도도가 얻어진다. 한편, 실험결과를 제시하지는 않았으나 NMP를 용매로 사용했을 경우 m-cresol을 사용한 경우에 비해 전기전도도가 약 10^{-1} 이상 떨어졌다. 이상과 같은 결과들은 앞서 논의된 PS를 포함하지 않은 순수 PANI착체의 전기전도도에 영향을 미치는 여러 인자들이 블렌드에서도 같은 영향을 미치고 있음을 뜻한다. 따라서, PS의 존재가 전기전도성을 가지는 PANI착체의 배위구조

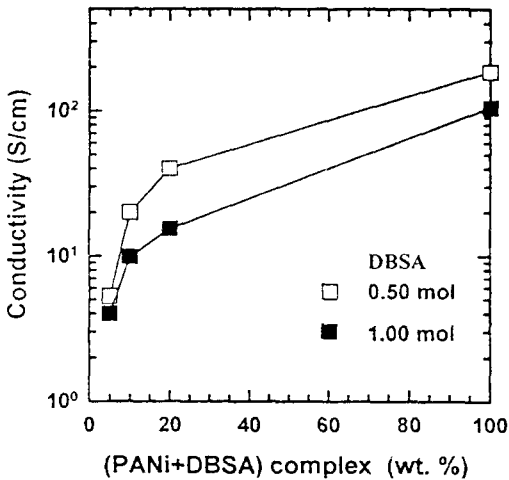


Figure 3. Electrical conductivity against complex weight% for the solution cast PS/(PANI+DBSA) blends with different DBSA molar ratio.

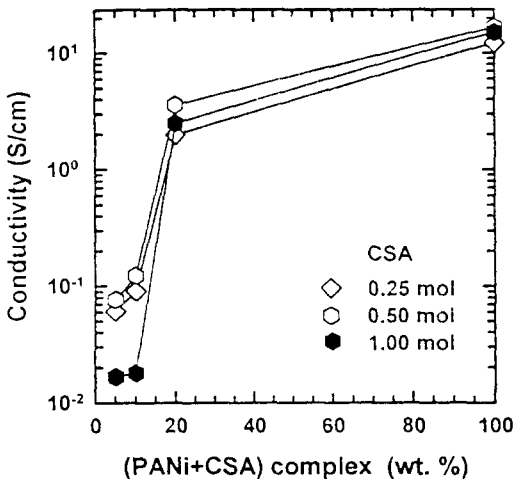


Figure 4. Electrical conductivity against complex weight% for the solution cast PS/(PANI+CSA) blends with different CSA molar ratio.

와 그에 따른 전기전도도에는 큰 영향을 미치지 못하고 있음을 뜻한다. 즉, PS는 블렌드에서 상분리된 PANI착체와는 전혀 상호작용이 없는 단순한 매트릭스 역할만을 한다고 생각할 수 있다. 따라서, 블렌드의 전기전도도는 PANI착체의 함유량이 증가할수록 높아지게 된다.

이와같이 PS와 PANI착체 사이에 상호작용이 없

을 경우 블렌드의 전기전도도는 상분리 정도와 밀접한 관계가 있게 된다. Heeger 등은 블렌드에서 PANI착체가 거대 상분리가 일어나지 않고 매트릭스를 이루는 고분자와 상호 연속적(co-continuous)인 모폴로지를 형성하면서 PANI의 섬유상 구조가 삼차원적 망상구조를 이루게 되면 PANI를 소량만 첨가해도 전자가 섬유상 구조를 따라 흐르게 되어 높은 전기전도도를 가지게 된다고 밝혔다.⁴ 이러한 사실이 맞다면 거대 상분리가 일어날수록 같은 전기전도도를 얻기 위해서는 많은 양의 전도성 고분자가 필요하게 된다.

이와같이 PS와 PANI착체 사이의 상호작용이 없을 경우 블렌드의 전기전도도는 상분리 정도와 밀접한 관계가 있게 된다. 비상용성 블렌드에서 상분리 정도는 구성 고분자간의 상호작용 정도와 mobility에 의해 좌우된다. 본 연구에 사용된 물질은 PANI와 PS로 고정되어 있으므로 상분리를 결정짓는 요인은 mobility일 것이다. 특히 용융 블렌딩에 비해 공용매에 용해된 블렌드 용액으로부터 용매를 증발시켜 상분리를 유도시킬 경우 mobility가 더욱 중요하게 된다. 이 경우 변화가 가능한 변수는 용액의 농도와 증발속도일 것이다. 본 연구의 경우 블렌드 용액의 농도를 약 9 wt%로 유지하였으므로 상분리는 증발속도에만 영향을 받게된다. 증발속도가 빠르면 상분리가 적게 진행된 상태에서 블렌드의 모폴로지가 고정돼 상호연속적인 모폴로지를 얻을 수 있어 같은 양의 전도성 고분자를 사용했을 경우 높은 전기전도도를 얻을 수 있다. 따라서, 높은 전기전도도를 얻기 위해서는 증발속도를 빠르게 해야 하므로 고온에서의 진공건조가 가장 효과적인 방법이다. 하지만, 증발온도가 높아질수록 증발은 빨라지지만 상분리 또한 빨리 진행되게 된다. 즉, 상호작용이 없는 블렌드의 경우 증발온도가 높아질수록 증발속도는 빨라져 모폴로지가 빨리 고정되나 상분리되는 속도 또한 빨라진다. 증발온도가 낮으면 상분리 속도는 늦어지나 모폴로지가 고정되기까지 허용되는 시간이 길어진다. 상분리 정도는 상분리 속도와 모폴로지가 고정되기까지 걸리는 시간의 곱으로 생각할 수 있으므로 증발온도에 따라 이러한 두 가지 요인이 경쟁적으로 작용하게 되어 상분리를 가장 적게 시키는 특정 온도가 존재하게 된다. 이러한 생각에서 진공건조기위 온도를 다르게 하

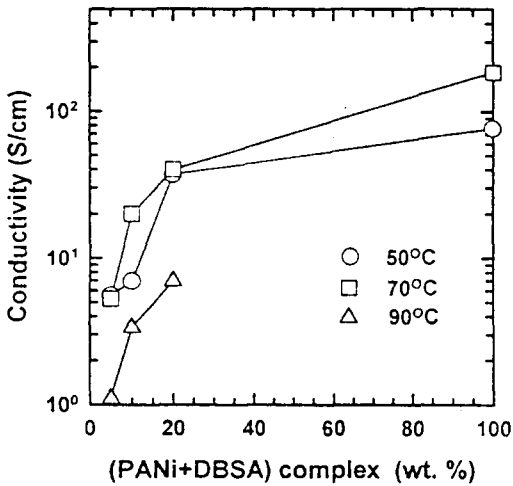
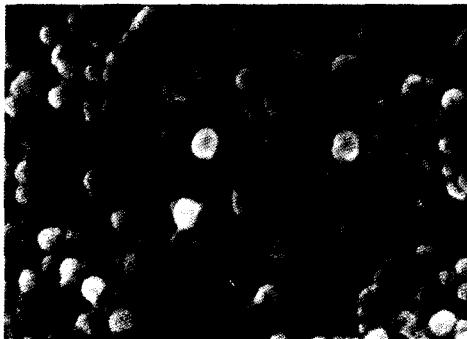


Figure 5. Electrical conductivity against complex weight % for the solution cast PS/(PANI+0.5 DBSA) blends. The numbers in the figure denotes the evaporation temperature.

여 제조된 시편의 전기전도도를 측정하였고 그 결과를 Fig. 5에 제시하였다. Fig. 5의 결과는 70 °C에서 제조된 경우 가장 높은 전기전도도가 얻어짐을 보이고 있어 위의 논의가 타당하다는 것을 입증해 주고 있다. 또한 Fig. 6에 제시된 블렌드 시편의 모폴로지를 SEM으로 관찰한 결과를 보아도 이를 알 수 있다. *그림에서 구형이 연결된 globule 형태의 PANI 착체가 시편 전체에 고르게 분산되어 있음을 볼 수 있으며 이들이 전자가 이동하는 통로 (conducting path)를 형성해 블렌드에 전도도를 부여함이 명백하다. 같은 증발온도에서 제조된 시편의 경우 PANI착체의 함유량이 증가할수록 PANI착체의 밀도가 조밀해짐을 볼 수 있으며 이는 곧 전자의 이동통로가 많이 형성됨을 뜻하며 따라서 전도도가 높아지게 된다. 조성이 같은 경우 70 °C에서 제조된 시편이 90 °C에서 제조된 시편에 비해 PANI착체의 밀도가 훨씬 조밀해 높은 전도도가 예상되며 이는 실험결과와 정확



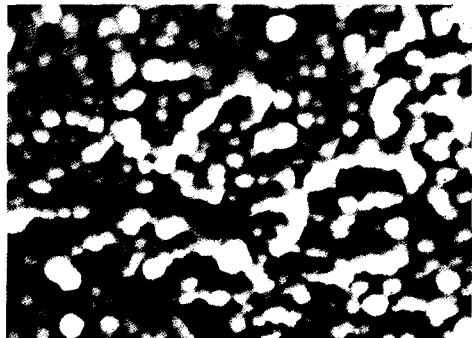
(A)



(B)



(C)



(D)

Figure 6. SEM micrographs of the fracture surfaces of PS/(PANI+0.5 DBSA) complex blends with different composition and evaporation temperature: (A) 95/5, 70 °C; (B) 90/10, 70 °C; (C) 95/5, 90 °C; and (D) 90/10, 90 °C.

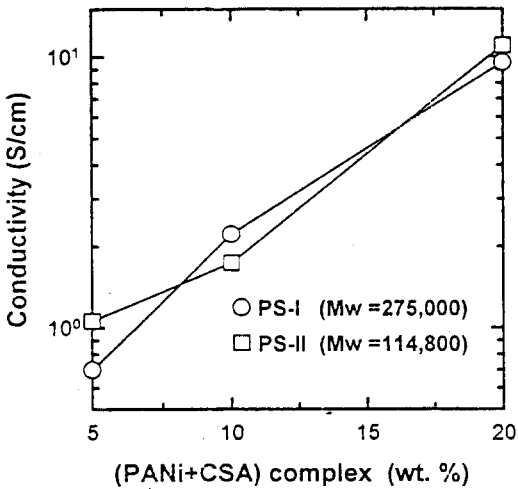


Figure 7. Electrical conductivity against complex weight% for the solution cast PS/(PANI+0.5 CSA) blends with different molecular weight of PS.

히 일치하고 있다. 한편, 공기중에서 노출시킨 채 hot-plate에서 건조된 시편의 경우 진공건조기에서 제조된 시편에 비해 전기전도도가 10^{-1} 정도 저하되었으며 이는 상분리를 억제하는 효과가 진공건조에 비해 떨어지기 때문인 것으로 사료된다.

PANI착체/단분산 PS 블렌드. 앞에서 캐스팅 방법에 의해 블렌드 시편을 제조할 경우 블렌드의 전기전도도는 구성 고분자간의 상호작용과 mobility에 의해 결정됨을 밝혔다. 구성 고분자의 종류를 고정하고 용액의 농도와 증발온도를 동일하게 할 경우 구성 고분자의 분자량이 높아질수록 mobility는 저하되고 그에 따라 상분리가 늦게 진행되어 같은 양의 전도성고분자로 높은 전기전도도를 얻을 수 있을 것이다. 이를 검증하기 위해 본 실험실에서 음이온 중합에 의해 합성된 분자량이 다른 세 가지의 단분산 PS를 PANI 착체와 블렌드하여 전기전도도를 측정하였고 그 결과를 Fig. 7에 제시하였다. 분자량이 가장 낮은 PSIII와 블렌드한 시편의 경우 육안으로 관찰될 정도로 상분리가 진행되어 전기전도도를 측정할 수 없었다. 이러한 사실과 함께 Fig. 7의 결과를 살펴보면 PS의 분자량이 높아질수록 우수한 전기전도도가 얻어져 위의 논의가 맞다는 것을 입증하고 있다.

결론

EB형태로 합성된 PANI에 혼입제로 DBSA 혹은 CSA를 사용하여 전도성 PANI착체를 제조하고 이를 PS와 용액 블렌딩에 의해 제조된 블렌드의 전기전도도에 미치는 인자들에 관하여 연구하였다. PS가 포함되지 않은 순수 PANI착체의 전기전도도는 CSA보다 DBSA를 사용할 때가, 혼입제의 양은 EB형태의 PANI에 당량비인 0.5 몰을 사용할 때가, 용매로는 m-cresol을 사용할 때가 높음을 알았다. 블렌드의 경우에도 위에서 논의된 인자들이 전기전도도에 동일한 영향을 미치고 있어 PANI와 PS 사이에는 상호작용이 전혀 없음을 알 수 있었다. 블렌드에서 PANI착체의 함량이 높을수록 전기전도도는 증가하였으며 DBSA를 혼입제로 사용했을 때 PANI착체를 5 wt%만 첨가해도 5 S/cm의 높은 전기전도도를 얻을 수 있었다. 용매 증발시의 증발속도와 같은 가공조건의 변화에 따라 블렌드의 전기전도도는 상당히 달라짐을 관찰하였고, 이는 상분리 정도와 밀접한 관계가 있음을 말해주고 있다. 하지만, 지금까지의 연구결과는 전기전도도에 영향을 주는 요인이 분자간 혹은 분자내의 전자흐름 중 어느 것과 더욱 관련이 있는지, 또한 그 상대적 크기는 어떠한지에 대해 명확한 해답을 제시하지는 못하고 있다. 그러한 상관관계를 좀 더 명확히 규명하기 위해서는 향후 보다 근본적인 연구가 수행되어야 한다.

감사의 글: 본 연구는 교육부 신소재 특성화 과제 연구에 의해 지원되었기에 이를 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. K. Chiang, R. Spal, A. Deninstein, N. D. Miru, and A. G. MacDiarmid, *Solid State Commun.*, **22**, 293 (1977).
2. S. Li, Y. Cao, and Z. Xue, *Synth. Met.*, **20**, 141 (1987).
3. Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992).
4. C. Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **53**, 293 (1995).
5. Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **32**,

- 263 (1989).
6. 오용주, *화학세계*, **33**, 328 (1993).
 7. J. K. Hargreaves and D. Millard, *Brit. J. Appl. Phys.*, **13**, 231 (1962).
 8. D. K. Schroder, in "Semiconductor Material and Device Characterization", p. 2, John Wiley and Sons, New York, 1990.
 9. Y. Xia and A. G. MacDiarmid, *Macromolecules*, **27**, 7212 (1994).
 10. C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **63**, 47 (1994).
 11. A. G. MacDiarmid and J. Epstein, *Synth. Met.*, **65**, 103 (1994).
 12. Y. Cao, J. Qiu, and P. Smith, *Synth. Met.*, **69**, 187 (1995).
 13. A. G. MacDiarmid and J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85 (1995).