

# Sulfonated-Poly(amideimide)/Polypyrrole 전도성 복합재료의 제조 및 물성

송 한 석 · 손 용 근\* · 이 영 관†

성균관대학교 화학공학과, \*화학과

(1996년 2월 28일 접수)

## The Preparation of Sulfonated-Poly(amideimide)/Polypyrrole Conducting Composite and Their Physical Properties

Hanseok Song, Yongkeun Son\*, and Youngkwan Lee †

Dept. of Chemical Engineering, \*Dept. of Chemistry,

Sungkyunkwan Univ., Suwon 440-746, Korea

(Received February 28, 1996)

요약: Poly(amideimide) (PAI)를 매트릭스로 하여 전도성 고분자인 polypyrrole (PPy)과의 복합재료를 제조하였다. 복합재료 각성분간의 정전기적 인력을 유도하기 위하여 PAI의 구조에 sulfonate기를 도입하고 sulfonated poly(amideimide) (SPAI) 아이오노머를 제조하였으며 도입된 이온이 기계적, 열적 성질에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 복합재료의 morphology, 기계적 성질, 도판트의 종류 등을 비교 검토하여 PPy와 SPAI의 정전기적 인력의 유무를 간접적으로 확인하였으며, 복합재료 제조시에 매트릭스의 종류, 산화제/용매 시스템, 반응시간 등이 전기전도도에 미치는 영향을 검토하였다. 그 결과, 아세토니트릴/메탄올 (90/10) 용매시스템에서 pyrrole의 중합이 가장 잘 일어났으며, 약 2 wt.%의 PPy가 SPAI 매트릭스에서 증합되었을 때  $7 \times 10^{-2}$  S/cm의 전기전도도를 나타내었다.

ABSTRACT: A conducting composite of poly(amideimide)/polypyrrole was prepared. A sulfonate group was introduced into the structure of poly(amideimide) (PAI) in order to enhance the coulombic interaction between each phase of composite. The effect of ionic group in sulfonated PAI was monitored by mechanical and thermal properties measurement. The presence of coulombic interaction was indirectly monitored by the examination of morphology, mechanical properties, dopant of composite materials. In the preparation of a conducting polymer composite, the effect of matrix, oxidants/solvent system, and reaction time on the conductivity was examined. As a result, acetonitrile/methanol (90/10) was the best solvent to polymerize pyrrole, and the conductivity was reached to  $7 \times 10^{-2}$  S/cm with the incorporation of 2 wt.% of polypyrrole into the matrix.

Keywords: conducting composite, poly (amideimide), polypyrrole, coulombic interaction.

### 서 론

전도성 고분자는 범용 고분자와 비교하여 전기적 성질은 우수하지만, 기존의 고분자에서 기대되는 성

형 가공성, 유연성, 용해성 등의 물리적 성질은 열등하여 그 사용범위가 매우 제한적이었다. 이들의 응용성을 향상시키기 위하여는 가공상의 문제점 및 물성을 보완하여야 하는데, 단량체의 변성이나, 용해성

이 있는 전구체 (precursor)를 이용하는 방법과,<sup>1</sup> 기계적 성질 및 물리적 성질이 뛰어난 범용성 고분자를 이용하여 전도성 고분자 블렌드나 복합재료의 제조 등의 여러 가지 시도가 진행되고 있다. 전도성 고분자 블렌드의 제조 예를 살펴보면, poly(pyrrole) (PPy)을 이용하여 PMMA,<sup>2</sup> PVA,<sup>3</sup> 등의 범용 고분자를 매트릭스로 이용하여 블렌드를 제조하여 전도성 고분자의 취약한 물성만을 개선하려는 시도가 보고되었다. 그러나, 이와 같이 제조된 전도성 고분자 복합재료는 단순히 PPy와 범용성 고분자를 물리적으로 혼합한 것에 불과하며, PPy의 함량이 증가함에 따라 내부 각 성분간의 상분리를 초래하여 범용성 고분자가 갖고 있는 성질마저 떨어뜨리는 효과를 초래한다. 따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여는 각 성분간의 상분리 현상을 최대한 억제해야만 원하는 물성을 기대할 수 있다.

전도성 고분자가 중성인 상태에서는 전기적 부도체이지만, 화학적으로 또는 전기화학적으로 산화(도핑)시켜 고분자 주쇄에 이온을 형성시키면 이들이 전하 이동체의 구실을 하게되어 전기전도성을 나타내게 된다. 이때에 고분자의 주쇄에 형성된 전하를 안정화시키기 위해 반대이온(도판트)을 필요로 하게되며, 사용되는 도판트에 따라 여러 가지 물리적 성질이 좌우되는데, 일반적으로 무기 이온보다 유기 이온이 도핑되면 보다 유연한 PPy 필름을 전기화학적으로 제조할 수 있음이 알려졌다.<sup>4</sup>

본 연구에서는 물성이 우수한 방향족 poly(amideimide) (PAI)를 개질하여 고분자 구조에 음이온을 도입하고, 이를 매트릭스 고분자로 사용하여 전도성 고분자인 PPy와의 복합재료를 형성하고자 하였다. PAI는  $T_g$ 가 270~285 °C인 무정형 고분자로 열적, 기계적 성질이 우수한 엔지니어링 플라스틱이다. 이온 함유 고분자를 매트릭스로 하여 제조한 복합재료의 장점은 매트릭스가 polymeric dopant로 작용하여 각 성분간의 쿨롱 상호 작용에 의한 분자 복합체를 형성하여, 보다 균일한 전도성 고분자의 분산을 유도할 수 있으며 우수한 기계적 성질 및 전기 전도성을 보유할 수 있을 것으로 예측된다. 고분자 매트릭스에 도입된 이온의 영향을 검증하기 위하여 PAI/PPy와 SPAI/PPy 복합재료를 제조하고 이들의 물플로지, 기계적 성질, 유입된 도판트의 종류 등

을 비교 검토하여 PPy와 SPAI의 쿨롱 상호 작용의 존재를 확인하였으며, 또한 이들의 제조시에 사용된 산화제와 용매에 따른 용액 시스템이 전기 전도도에 미치는 영향을 검토하였다.

## 실 험

시 약. PAI는 TMAC(trimellitic anhydride chloride)/ODA(oxydianiline)/m-PDA(m-phenylenediamine)를 10/6.5/3.5의 mole 비로 합성하였으며, 100 °C에서 24시간 진공 건조하여 사용했다. 제조된 PAI의 imidization 분율은 약 90% 정도에 달하는 것으로 예측할 수 있으며,  $\eta_{inh}$ 는 0.3 dL/g (DMAc, @ 30 °C)이었다.

무수 DMSO, DMF, DMAc 등은 CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaSO<sub>4</sub>를 각각 넣고, 충분히 교반후 진공 증류하여 사용하였다. Sodium hydride와 1,3-propanesultone은 그대로 사용하였다. Pyrrole은 150 mesh 크기의 중성 aluminum oxide로 정제하여 진공 증류하여 사용하였다.

고분자 전해질(SPAI)의 합성. PAI의 metallation 반응은 무수 DMSO와 NaH의 반응으로 형성된 dimsyl 음이온을 이용하였으며, sulfonate 기는 1,3-propanesultone과의 개환 반응으로 도입되었다(Fig. 1). 자동 온도조절기가 붙어 있는 실리콘 oil bath에 1000 mL 3구 플라스크를 장치하고 건조 질소를 유입하여 반응기에 DMSO와 NaH를 넣고 80 °C에서 2시간 동안 반응시켜 노란색의 dimsyl 음이온을 제조하였다. 반응기를 40 °C로 냉각하여 여기에 PAI를 부가하고 24시간 반응하여 얻어진 진한 홍색을 띤 고점성의 polyanion을 제조한 후 술폰화제인 1,3-propanesultone을 부가하여 같은 온도에서 72시간 반응하여 고분자 전해질을 만든다. 이 용액을 메탄올에 침전시킨 후 여과하여 diethylether를 사용하여 수차례 세척 후 진공 건조기에서 70~80 °C로 24시간 동안 건조하였다.

전도성 복합재료의 화학적 제조. SPAI와 PAI를 DMF에 용해시켜 약 50~200  $\mu$ m 두께의 필름을 용액 주조하여 pyrrole/acetonitrile (10/90, v/v)의 단량체 용액에 약 9시간 동안 함침시킨 후 FeCl<sub>3</sub>나, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 산화제를 1 M의 메탄올이나 acetonitrile

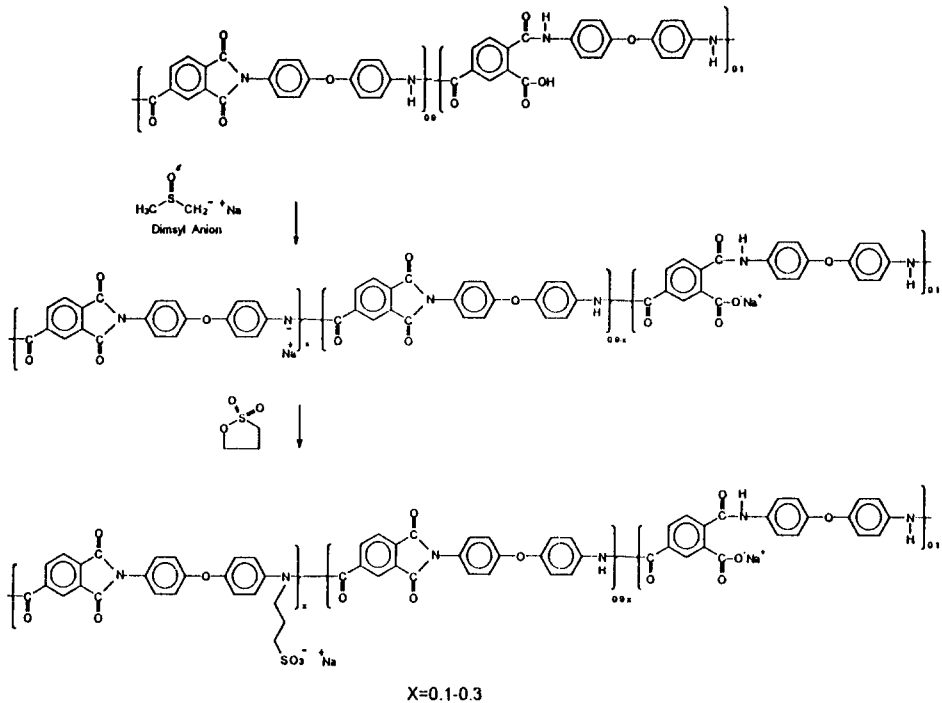


Figure 1. Reaction scheme of SPAI preparation.

용액시스템에서 중합 시간과 사용된 용매를 변수로 하여 상온에서 PPy를 중합하였다. 제조한 SPAI/PPy와 PAI/PPy는 다량의 메탄올용액으로 3시간 동안 세척 후, 50 °C에서 진공 건조하여 보관하였다.

전도성 복합재료의 전기화학적 제조. 전해중합은 BAS 100 W potentiostat을 전위 cyclic mode로 이용하였다. 작업전극을 indium-tin-oxide (ITO)로, 반대전극을 탄소전극으로, 기준전극을 Ag/AgCl로 사용하였다. 전해중합 방법으로 SPAI와 PAI를 DMF에 녹인 후 각각의 작업전극인 ITO에 먼저 5~10 μm 정도의 두께로 스펠코팅한 후, 질소기류하에서 pyrrole 단량체 1 M, lithium perchlorate 0.1 M의 수용액 전해질에서 50 mV/sec의 주사속도로 상온에서 중합하였다.

Characterization. SPAI의 화학구조는 MATTSON 1000 FT-IR을 사용하여 확인하였고, 열적 성질은 Perkin-Elmer사의 DSC 2910과 TA사의 TGA7을 이용하여 10 °C/min의 heating rate로 분석하였다. 물폴로지 관찰을 위해 시편을 gold-코팅하여 JEOL

사의 JSM-35 SEM을 사용하여 분석하였으며, 도판트의 종류를 알기 위하여 JEOL SEM에 장착된 Tracor Northern사의 EDS (energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 정성적인 원소분석을 행하였다. PAI에 치환된 sulfonate group의 양은 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Na<sup>+</sup>에 존재하는 Na의 농도를 Hitachi사의 Z-6100 AAS (atomic absorption spectrophotometer)를 사용하여 정량분석하였다. 기계적 성질은 Instron사의 tensile tester 4204를 이용하여 인장강도, 탄성율, 그리고 연신율을 측정하였다. 전도도 측정을 위해 YOKOGAWA사의 2553-4 current/voltage source와 KEITHLEY사의 2000 multimeter를 사용하여 four probe method로 상온에서 측정하였다.

### 결과 및 고찰

SPAI의 합성 및 구조분석. PAI에 술폰산기가 치환된 SPAI의 FT-IR 흡수스펙트럼을 Fig. 2에 수록하였다. PAI에서는 관찰되지 않은 술폰산기에 의한

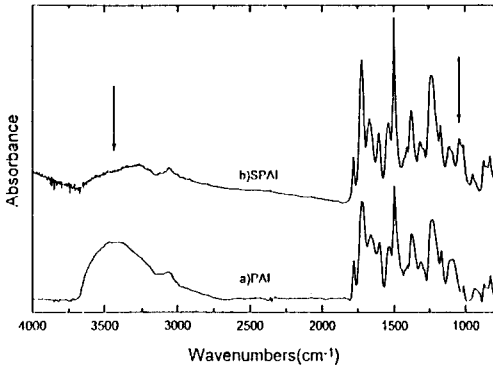


Figure 2. FT-IR spectra of PAI and SPAI.

S=O stretching band가  $1043\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났으며,  $3400\text{ cm}^{-1}$ 에서의 amide linkage에 존재하는 N-H stretching band의 감소가 관찰되었고,  $2860\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ 에서 치환된 alkyl sulfonate에 의한 aliphatic C-H stretching band의 생성이 관측됨으로 보아 N 위치에 aliphatic sulfonyl group이 치환되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 1,3-propane-sultone의 개환에 의하여 치환된 술폰산기는 모두 Na-salt 형태로 존재하기 때문에 원자흡광분석기(AA)를 이용하여 SPAI에 존재하는 Na의 함량을 분석하여 술폰화도를 측정하였으며 술폰화도는 고분자의 반복단위당 10~30%였다. 또한, imidization의 분율이 약 90% 정도인 것을 고려하여, amic acid에 존재하는  $-\text{COOH}$ 와 dimsyl anion과의 산/염기 중화반응에 의한  $-\text{COO}^{-}\text{Na}^{+}$ 기의 생성을 예측할 수 있으며 이들의 존재가 SPAI의 물리적 성질 및 복합재료에서의 분자간 인력에도 영향을 미칠 수 있는 요인으로 생각할 수 있다.

SPAI의 열적 성질. Fig. 3에 PAI와 SPAI의 TGA thermogram을 나타내었다. 분해된 중량을 고려하여 볼 때 치환된 alkyl sulfonate group에 존재하는  $-\text{SO}_3^{-}\text{M}^{+}$ 는 약  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서, alkyl group은  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 분해되는 것으로 생각된다. 따라서, 개질하기 전의 PAI와 비교하여 볼 때 열적 안정성은 떨어지는 것으로 나타났으며, 열적 안정성의 저하는 imide로 전환되지 않고 남아있는 amic acid salt에 의한 영향으로도 고려할 수 있다. PAI와 SPAI의  $T_g$ 는 약  $276\text{ }^{\circ}\text{C}$  정도에 나타났으며, 이온화 개질 후

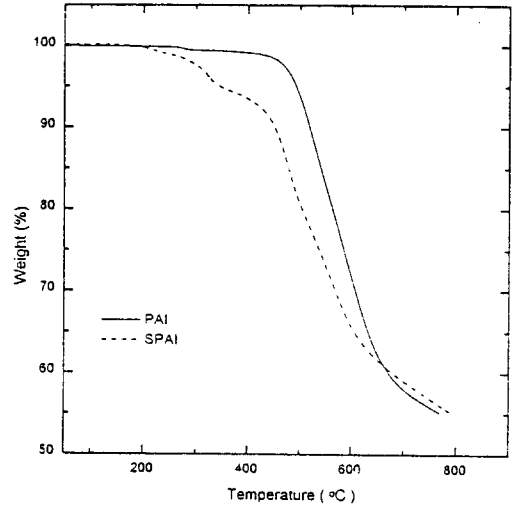


Figure 3. TGA thermograms of PAI and SPAI.

Table 1. Solubility of PAI and SPAI Ionomers (+) Soluble, (-) Insoluble +: ( )% of Sulfonate Group Incorporated

solvent	PAI	SPAI(41.2%) <sup>+</sup>	SPAI(20%) <sup>+</sup>
DMF	+	+	+
DMAc	+	+	+
DMSO	+	+	+
water	-	-	-
m-Cresol	-	+	+
water/THF(40/60)	-	+	-
chlorobenzene	-	+	-

의  $T_g$ 의 이동은 관찰되지 않았다.

용해도. PAI의 구조에 alkyl sulfonate기가 치환된 후에는 용해도의 변화가 나타났다. 극성기의 도입으로 인하여 보다 극성의 용매에 잘 용해되는 성질을 나타내고 있으며 sulfonation degree에 따른 각각의 용해도 특성은 Table 1과 같다.

SPAI의 기계적 성질. Fig. 4는 PAI와 PAI에 술폰산기를 도입한 SPAI의 용력-변형 곡선이이다.  $100\sim 200\text{ }\mu\text{m}$  두께의  $1\times 5\text{ cm}$ 의 시편을 사용하여 측정된 용력-변형 곡선에서는 sulfonate기의 도입에 따른 탄성율의 변화는 관찰되지 않았으며 연신율이 다소 증가되었고 항복점이 관찰되었다. 이와 같은 현상은 폴리에틸렌과 같은 유연한 고분자 주쇄에 이온기를 치환하였을 때와는 다른 현상인데, 유연한

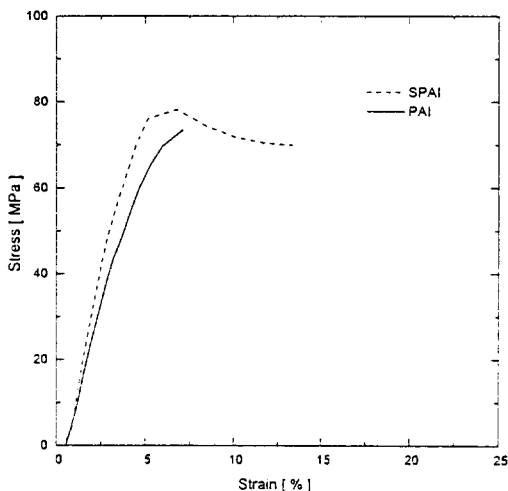


Figure 4. Stress-strain curves of PAI and SPAI.

고분자에 이온이 도입되면 이온간의 회합이 ionic crosslink를 형성할 수 있기 때문에 탄성율과 인장강도는 높아지는 반면에 연신율의 감소가 나타난다.<sup>5</sup> 고분자 주쇄의 유연성의 정도는 이온간의 회합을 결정하는 커다란 요인으로서 작용한다. SPAI의 경우에는 주쇄의 유연성이 낮아 이온의 회합이 용이하지 않으며 이온기가 PAI간의 인력을 방해하는 역할을 하면서 동시에 그들 자체의 새로운 분자간 움직임을 유도하여 신장율의 증가가 관찰된 것으로 사료된다.<sup>6</sup>

**전도성 복합재료의 합성.** 전도성 복합재료의 합성은 매트릭스 고분자를 이용하여 필름을 먼저 제조한 후에, pyrrole당량체 용액에 일정시간 동안 먼저 함침하여 pyrrole을 매트릭스에 도입한 후, 산화제용액에 함침하여 중합을 유도하였다. 산화제용액을 매트릭스 필름에 먼저 함침시킨 후 pyrrole용액을 도입하여 중합하였을 때에는 PPy의 형성이 관찰되지 않았다. 이러한 현상은 산화제용액이 필름속으로 함침되는 양이 극히 미량인 것 때문으로 생각되어진다. 따라서 pyrrole을 MeCN 용매에 10% (v/v) 정도로 희석한 용액에 PAI와 SPAI의 필름을 함침하여 pyrrole을 매트릭스 필름 내부로 도입한 후 산화제 (FeCl<sub>3</sub>) 용액에 함침하여 PPy를 중합하였다. 다양한 종류의 용매를 이용하여 산화제용액을 만들어 중합하였는데 DMSO용매에서는 산화제가 용해되지 않았고, DMF용액에서는 중합이 이루어지지 않았다.

이것은 DMSO나 DMF와 같이 전자공여체 (electron donor, Lewis base)를 갖는 용매는 Lewis 산인 ferric chloride와 배위를 이루어 산화제의 활성을 감소시켰기 때문으로 생각한다. 그리고, 물, MeCN, 메탄올 용매의 FeCl<sub>3</sub> 용액에서 대부분 PPy는 빠른 속도로 중합되었고 필름과 용액의 색은 검게 변화되었다. 그러나 ammonium persulfate 수용액에서는 용액의 색은 변하지 않았고 필름만 검푸르게 변색되면서 깨끗하게 중합이 진행되었다.

PAI를 매트릭스로 사용하였을 때에는 PPy가 필름의 표면에 고르게 중합되지 않으며 균대균대에 가만점을 형성하였으나, SPAI가 매트릭스로 이용되었을 때는 필름 표면 전체가 검게 변하며 고르게 중합이 되었다. 이는 중합이 일어날 때에 SPAI에서는 PPy가 고르게 분산이 되지만, PAI에서는 PPy가 형성될 때 고르게 분산되지 않음을 의미하며 이는 매트릭스에 존재하는 carboxylate기와 sulfonate기가 PPy의 분산에 작용을 하는 것으로 생각된다. PPy가 중합이 되면 주쇄에 양이온을 형성하게 되는데 형성된 양이온을 안정화시키기 위하여 Cl<sup>-</sup>이온이 반대이온으로 작용하게 된다. 이 때에 Cl<sup>-</sup>이온의 유통성은 PAI 내부에서 원활하지 않은 반면, SPAI의 경우에는 매트릭스 내부에 존재하는 음이온의 영향으로 고르게 분산되어 중합이 되는 것으로 사료된다.

**전도성 복합재료의 구조분석.** 매트릭스 고분자에 PPy가 합성되었는지를 FT-IR를 통하여 확인하였으며 그 결과는 Fig. 5에 수록하였다. 1400~1600 cm<sup>-1</sup> 사이에서 매트릭스에 존재하는 방향족 벤젠환과 pyrrole환의 C=C stretching band가 중첩되어 직접 확인할 수 없었고, 3400 cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타난 pyrrole환에 있는 N-H의 강한 stretching band의 흡수가 나타나는 것을 통하여 SPAI 매트릭스상에서 PPy가 중합되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 6은 화학적인 방법과 전기화학적 방법으로 제조된 복합재료의 UV/VIS spectra이다. 이들을 살펴보면 420 nm에서 π-π\* 전이가 나타나고 800-900 nm에서는 도핑에 의해 생성된 새로운 흡수 밴드를 나타낸다.<sup>7</sup> 이들 흡수 밴드를 비교해 보면, 화학적으로 제조된 복합재료에서는 도핑에 의한 흡수 밴드가 상대적으로 낮은 것으로 보아 중합된 PPy는 부분적으로 환원된 것으로 보인다.

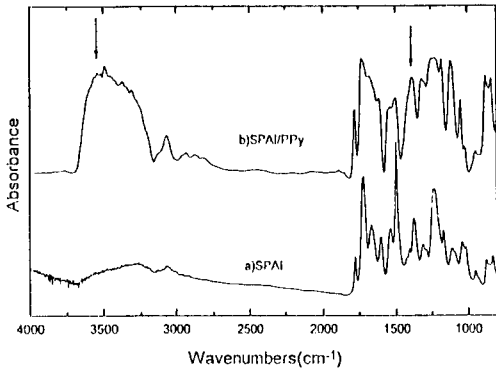


Figure 5. FT-IR spectra of SPAI and SPAI/PPy composites.

PAI/PPy와 SPAI/PPy의 열적 및 기계적 성질. 제조한 복합재료의 PPy 함량이 낮기 때문에 TGA thermogram의 커다란 변화는 관측할 수 없었다. PAI와 PAI/PPy 복합재료의 용력-변형 시험에서는 커다란 변화가 관찰되지 않았다. SPAI/PPy 복합재료의 용력-변형 곡선을 Fig. 7에 나타내었는데, 10 분 동안 반응한 SPAI/PPy는 인장강도가 약 6 MPa 정도 증가하였으며, 반응시간이 점차 증가함에 따라 SPAI/PPy 복합재료의 연신율과 인장강도가 현저하게 감소하였다. 이와 같은 현상은 반응시간이 증가함에 따라 PPy의 함량이 증가하여 SPAI<sup>-</sup>/PPy<sup>+</sup> 간의 쿨롱 상호 작용이 균형을 잃게 되며 SPAI 필름 내부에서 상분리를 초래하게 되어 연신율과 인장강도를 감소시킨 것으로 생각된다.

PAI/PPy와 SPAI/PPy의 물폴로지. PAI를 매트릭스로 이용하여 PPy를 중합하였을 때는 필름의 표면에 까만점을 형성하였으며, 육안으로 식별할 수 있을 만큼 중합된 형태가 고르지 못하였다. 그러나 SPAI를 매트릭스로 이용하였을 때는 필름전체가 검게 변하며 PPy가 매트릭스의 표면에 고르게 중합되었음을 알 수 있었다. 중합된 부분의 미세구조를 확인하기 위하여 SEM을 이용하여 분석하였다. Fig. 8은 복합재료의 SEM 사진이다. 동일한 실험 조건에서 중합된 PAI/PPy와 SPAI/PPy의 물폴로지를 비교해 보면, 반응초기에 PAI에서 중합된 PPy의 domain이 SPAI에서 중합된 것보다 매우 크며 두 상간의 분리가 뚜렷하게 관찰이 된다. 이는 SPAI/PPy 복합재료에서는 SPAI에 존재하는 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 COO<sup>-</sup>

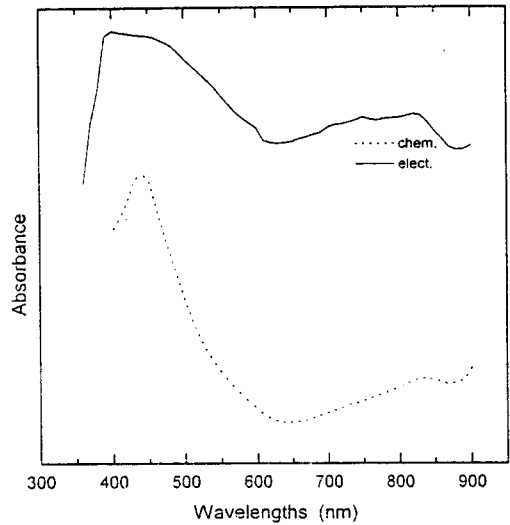


Figure 6. UV spectra of SPAI/PPy composites.

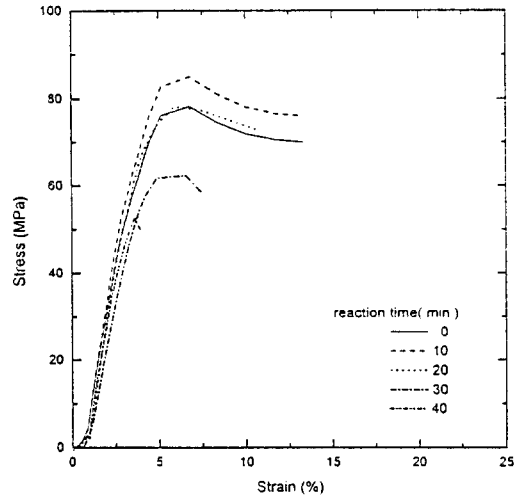
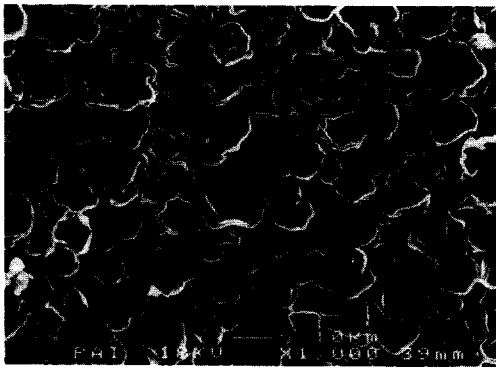


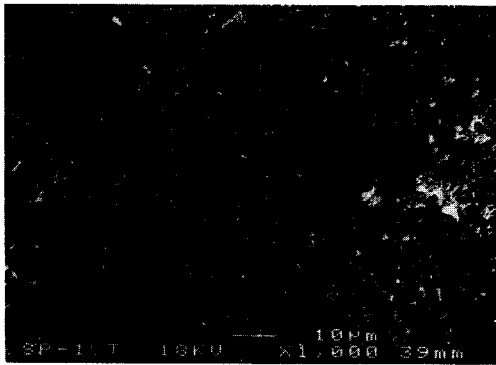
Figure 7. Stress-strain curves of SPAI/PPy composites.

와 PPy<sup>+</sup> 간의 쿨롱 상호 작용이 존재하여 보다 작은 크기의 PPy domain이 SPAI 매트릭스 상에서 균일한 형태로 분포된 복합재료가 제조된 것으로 생각된다.

복합재료의 전기적 성질. PPy의 전기전도도는 산화제의 종류, 용매의 종류, 반응온도와 시간, 산화제와 단량체의 비율, 그리고 반응매체의 산화전위 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>8,9</sup> 산화전위는 산화제와 용매를 적당히 선택하거나, 산화제 및 환원제를



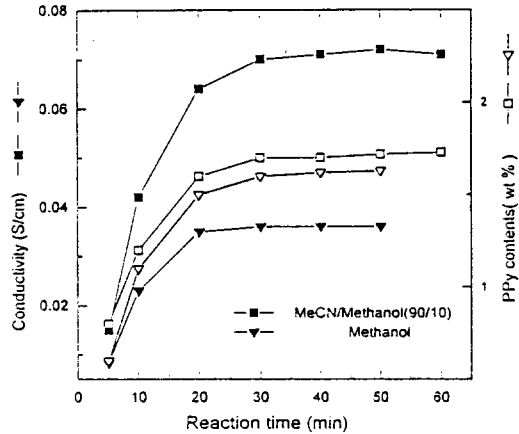
(a) PAI/PPy



(b) SPAI/PPy

**Figure 8.** SEM images of PAI/PPy and SPAI/PPy composites.

함께 사용하여 조절이 가능하다. 중합전위가 최적의 전위보다 높은 시스템에서 중합시  $\alpha/\beta$ 의 짝지음 반응이 발생하거나, pyrrole환의 이중 결합에 수소가 첨가되어 결과적으로  $\pi$ 전자의 편재화가 발생하여 전기전도도를 감소시키게 된다. 반대로 낮은 산화전위에서는 저분자량의 PPy가 합성되어 공액 이중결합 길이가 짧아지는 현상이 발생할 수 있다. 따라서 PPy를 합성할 때 최적의 potential을 찾는 것이 중요하다. 본 연구에서는, ferric chloride 용액의 산화력 (oxidation power)을 적절한 용매의 선택으로 조절하였다. Acetonitrile 용액에서 SCE (saturated calomel electrode)를 기준으로 할 때  $\text{FeCl}_3$ 의 산화전위는 1360 mV로써 과산화 (over oxidation)가 발생하여 좀 더 불안정한  $\pi$ 시스템을 형성하여 전기적 성질을 떨어뜨리기 때문에 상대적으로 산화력을 낮출 수 있는 메탄올 (550 mV vs. SCE)을 첨가하여



**Figure 9.** Conductivity of SPAI/PPy composites.

$\text{FeCl}_3$ 의 산화력을 낮추어 중합함으로써 SPAI/PPy 복합재료는 좀 더 좋은 전기 전도도를 얻을 수 있었다. 동일한 조건의 ammonium persulfate 수용액에서 중합된 PPy는 전도도가 현저히 낮게 나타난다. 이것은 산화 potential이 낮아 저분자량의 PPy가 합성되었기 때문으로 생각된다. Fig. 9는 각각의 용매 시스템에서 시간에 따른 PPy의 함량과 SPAI/PPy의 전기 전도도를 나타낸다. 약 30분 정도가 경과한 후에는 PPy 함량의 변화가 거의 없었으며 이는 도입된 pyrrole의 함량의 최대값으로 생각된다. PPy 함량의 변화에 따른 전기전도도의 변화도 거의 선형적으로 변하는 것을 알 수 있으며 각각의 용매에서 전기전도도의 차이는 아마 몰폴로지의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

본 실험에서 PAI/PPy 복합재료를 제조하는데 있어서는 PPy가 PAI의 매트릭스 상에서 균일하게 중합이 되지않아 전기전도도 측정을 할 수 없었으며 매트릭스의 변화에 따른 전기전도도의 직접적인 비교를 할 수 없었다.

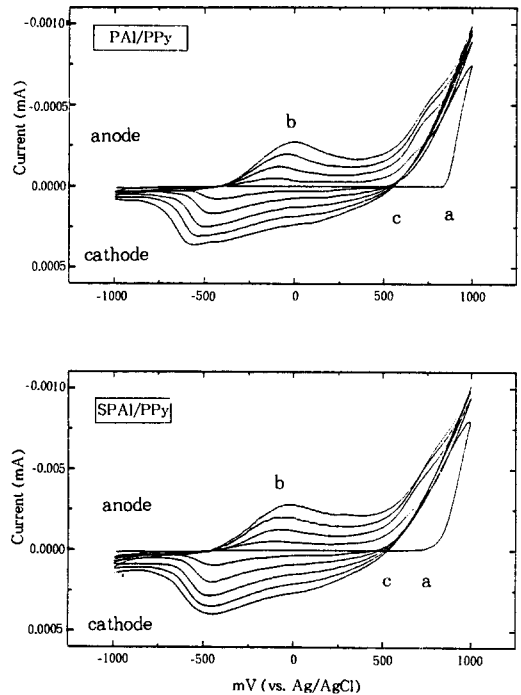
**복합체의 도판트 종류.** 제조한 복합재료에 유입된 도판트의 종류를 확인함으로 매트릭스 고분자에 존재하는 술폰산기 ( $\text{SO}_3^-$ )와 산화된  $\text{PPy}^+$  간의 쿨롱 상호 작용의 존재를 확인하기 위하여 EDS를 이용하여 원소분석 실험을 행하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. PAI/PPy의 내부에 존재할 수 있는 도판트 음이온은  $\text{Cl}^-$  뿐이며, SPAI/PPy에서 도판트로 작용이 가능한 음이온은  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{COO}^-$ 와  $\text{SO}_3^-$ 이다.

**Table 2. Energy Dispersive Spectroscopy for PAI/PPy and SPAI/PPy**

specimen composition	PAI/PPy composite	SPAI/PPy composite
Cl	80.6%	28.5%
S	0.0%	52.2%
Fe	19.4%	19.3%
Fe/anion	1/4	1/4
Fe/Cl/SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe <sub>1</sub> Cl <sub>4</sub>	Fe <sub>1</sub> Cl <sub>1.5</sub> (SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sub>2.5</sub>

PAI/PPy에서는 도판트 음이온으로 Cl<sup>-</sup>만이 검출되었으나, SPAI/PPy에서는 Cl<sup>-</sup>가 28% 정도 검출되고 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 52% 정도로 상대적으로 많은 양이 검출되었다. 이것은 SPAI/PPy에서는 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 Cl<sup>-</sup>가 동시에 도판트로 작용하고 있으며, 상대적으로 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 더 많은 비중을 차지하는 것을 입증하고 있다. 이와 같은 현상은 PPy의 중합이 일어날 때 생성되는 Cl<sup>-</sup>의 일부는 hard-soft acid-base interaction에 의하여 SPAI에 매트릭스내의 ionic group (-COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>)에 존재하는 Na<sup>+</sup>와 결합하여 좀 더 안정한 Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>의 salt을 형성하게 되며, 도판트 음이온의 역할을 매트릭스의 -COO<sup>-</sup>와 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 담당하기 때문에 생각된다.<sup>10</sup> 이러한 결과로 산화된 PPy<sup>+</sup>와 SPAI에 존재하는 음이온기 간의 쿨롱 상호 작용의 존재가 간접적으로 확인되었다.

**전기화학적으로 중합된 복합재료의 전기적 성질.** PPy는 전기화학적인 산화환원 과정에서 PPy사슬에 형성된 전하의 중화를 위하여 전해질에 존재하는 반대 음이온의 유출입이 발생하게 된다. 그러나 SPAI와 같이 고분자 매트릭스에 음이온이 존재하고 있는 경우에는 다른 양상이 나타날 수 있다. 이온이 없는 PAI와 이온이 함유된 SPAI를 이용하여 중합된 PPy 복합재료는 CV(cyclic voltametry)를 이용하여 분석하였으며, Fig. 10은 SPAI/PPy와 PAI/PPy의 CV이다. 초기에 주사된 potential에서 pyrrole 단량체가 그림 (a)(약 950 mV vs. Ag/AgCl)에서 산화되어 중합이 이루어지고 중합된 PPy가 다시 환원되며 두번째 potential이 주사될 때는 첫번째와는 다르게 (b)(약 0 mV vs. Ag/AgCl)에서 산화 전류가 미세하게 나타나고, pyrrole 단량체가 950 mV 이하에서 보다 쉽게 산화가 이루어진다. 계속하여 potential이 주사됨에 따라서 PPy



**Figure 10.** Cyclic voltammogram of PAI and SPAI cast Pt electrodes in pyrrole/LiClO<sub>4</sub>/MeCN solution.

의 함량이 증가하여 산화 및 환원전류가 점점 증가함을 볼 수 있다. 그리고, PAI/PPy와 SPAI/PPy에서  $E_{pa}$ (anode peak potential) 즉, 산화 피크 potential이 보다 우측으로 이동되고,  $E_{pc}$ (cathode peak potential) 즉, 환원 피크 potential은 좌측으로 이동되었다. 이것은 PAI와 SPAI에 PPy의 함량이 증가됨에 따라 ion transport가 어려워지며 또한 필름 전체의 저항이 증가되어  $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$ 가 점점 증가되기 때문이다. 그리고, 두 그림을 비교하여 볼 때 SPAI/PPy의  $\Delta E_p$ 가 더욱 작은 값을 나타낸다. 이것은 이온이 없는 PAI/PPy보다 고분자 매트릭스에 이온(-COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>)을 포함한 SPAI/PPy에서 산화 및 환원의 가역성이 더욱 우수한 것을 나타낸다. 이것을 규명하기 위해서는 좀 더 구체적인 실험이 필요하지만, 전해질에 존재하는 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>보다 양이온(Na<sup>+</sup> 또는 Li<sup>+</sup>)이 유동하기 쉽기 때문에 산화 환원 과정에서 반대 양이온의 유출입이 발생되어 양이온 도핑이 이루어진 것으로 추측할 수 있다.



## 결 론

1. SPAI ionomer는  $-SO_3^-$  group의 도입으로 다소 열분해 온도는 감소하나 연신율의 증가, 용해성의 변화가 관측되었다.

2. 반응초기의 동일 조건에서 제조된 PAI/PPy보다 SPAI/PPy 전도성 고분자 복합재료의 기계적 성질 및 몰폴로지가 우수하였다.

3.  $FeCl_3$ 를 산화제로 하여 PPy를 중합하였을 때, 메탄올 용매에서보다 MeCN/메탄올 (90/10)의 용매에서 전기 전도도가 우수하였다.

4. Ammonium persulfate 수용액 시스템에서 중합된 SPAI/PPy의 몰폴로지는 우수하였으나, 전도도가 현저히 낮았다.

5. PPy를 ionic group( $SO_3^-$ )이 존재하는 매트릭스에서 중합할 때 도판트 음이온은 작은 크기의  $Cl^-$  이온보다 매트릭스 내의 ionic group임을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구에 사용된 PAI 샘플을 공급하여 주신 화학연구소의 최길영, 이미혜 박사님께 깊은 감사를 드립니다. 이 논문은 1995년도 한국학술진흥

재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J. H. Edwards and W. J. Feast, *Polymer*, **21**, 595 (1980).
2. D. Stanke, M. L. Hallensleben, and L. Toppare, *Synth. Met.*, **72**, 89 (1995).
3. E. Benseddik, M. Makhlonki, J. C. Bernede, S. Lefant, and A. Pron, *Synth. Met.*, **72**, 237 (1995).
4. T. A. Skotheim ed., "Handbook of Conducting Polymer", vol. 1, p. 83, Marcel Dekker, New York, 1986.
5. P. K. Agarwal and R. D. Lundberg, *Macromolecules*, **17**, 1918 (1984).
6. 이영관, 이창현, *Polymer(Korea)*, **20**(2), 191 (1996).
7. M. J. Nowak, D. Spiegel, S. Hotta, A. J. Heeger, and P. Pincus, *Macromolecules*, **20**, 212 (1989).
8. R. S. Myer, *J. Electronic Mat.*, **18**, 95 (1986).
9. S. Machida, S. Miyata, and A. Techagumpuch, *Synth. Met.*, **31**, 311 (1989).
10. N. S. Issacs, "Physical Organic Chemistry", p. 239, John Wiley & Sons, New York, 1987.