

전기화학적으로 합성된 폴리피롤의 열안정성

최 재 순·김 경 립·김 동 영*†·이 준 영*·김 정 업*

연세대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원 고분자연구부

(1995년 11월 10일 접수)

Thermal Stability of Electrochemically Synthesized Polypyrrole

J. S. Choi, K. L. Kim, D. Y. Kim*†, J. Y. Lee*, and C. Y. Kim*

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

*Polymer Division, Korea Institute of Science and Technology

(Received November 10, 1995)

요약: 여러가지 도핑제를 사용하여 전기화학적으로 폴리피롤을 합성하고 전기전도도 측정과 열안정성 실험을 행하였다. 도핑제에 따라서 4 S/cm로부터 130 S/cm까지 넓은 범위의 전기전도도를 나타내었으며 열안정성도 도핑제의 종류에 크게 영향을 받았다. 열분석 결과, 확연한 질량감소가 관찰되는 온도가 200 °C에서 400 °C 사이로 도핑제에 따라 달랐으며 이러한 질량감소가 도핑제의 열분해에 의한 것임을 확인하였다. 열분석 실험에서 열분해 온도가 높았던 안트라퀴논-2-술폰산, 안트라퀴논-2,6-술폰산나트륨염 및 구리프탈로시아닌나트륨염을 전해질로 사용하여 얻은 폴리피롤은 200 °C와 250 °C에서 열처리할 때 전기전도도의 감소가 아주 작았으나 분해온도가 낮은 전해질을 사용하여 얻은 시료들은 전기전도도의 감소가 매우 큼을 알 수 있었으며 이로부터 전기전도도의 감소는 도핑제의 열분해와 직접적인 관계가 있음을 알 수 있었다. UV-VIS 분석 결과, 전기전도도의 열안정성이 나쁜 시료들은 열처리할 때 480 nm 근처의 흡수밴드가 청색이동을 하였는데 이는 도핑제의 열분해에 의하여 폴리피롤 중의 공액이중 결합길이의 감소에 의한 것으로 판단된다.

ABSTRACT: Polypyrrole (PPy) films synthesized electrochemically with various dopants were investigated in terms of thermal stability and electrical conductivity at high temperatures. The conductivity of PPy films ranged from 4 S/cm to 130 S/cm depending greatly on the kinds of dopants used. A considerable weight loss was observed in a temperature range of 200~400 °C on thermogravimetric analysis (TGA). PPy doped with a thermally stable dopant such as anthraquinone-2-sulfonate ion lost its weight slightly at 250 °C on TGA but the conductivity changed little on isothermal heating at 200 °C as well as at 250 °C. But a PPy film doped with a thermally less stable dopant showed a large decay in the conductivity as well as the weight loss on heating at 200 °C. In the case of thermally unstable samples, a blue shift of the absorption band at 480 nm was observed possibly due to a reduction in π -conjugation length on the thermal degradation of the polymers or the dopants.

Keywords: polypyrrole, electrical conductivity, thermally stable dopant, electrochemical polymerization.

서 론

절연체로서 주로 응용되어 왔던 합성 고분자 물질이 높은 전기전도도를 가질 수 있다는 사실이 밝혀진

이래로 많은 연구들이 이 분야에서 이루어지고 있다.¹ 그러나 이들 전기전도성 고분자 물질들을 이용한 실제적인 응용은 미미한 실정이다. 이는 대부분의 전도성 고분자 물질들이 불용, 불용이어서 가공이 어렵고

열뿐만 아니라 공기나 습기에 대해서도 불안정하기 때문이다.² 따라서 위의 문제점을 개선하기 위한 노력들이 기울어져 오고 있으며 합성이 대체로 쉬운 폴리피롤(polypyrrole, PPy), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene) 등의 헤테로고리화합물들에 대한 열안정성에 대한 연구가 집중되고 있다.³⁻⁵

지금까지의 연구 결과들은 PPy의 열안정성에 영향을 주는 대략적인 인자들을 추정해냈을 뿐 아직 확실한 원인규명에는 크게 미치지 못하고 있는 실정이다. 이는 같은 PPy 일지라도 중합조건 및 특성시험 조건에 따라 샘플의 물성이 달리 나타나기 때문이다. 열안정성에 영향을 주는 인자로 생각하고 있는 것들은 열처리온도, 도핑제(dopant)의 종류, 합성된 필름의 두께, 열처리 시 사용되는 대기 등 여러가지가 있으며, 열처리에 따른 샘플의 전기전도도 감소를 야기시키는 인자로는 도핑제의 화학 변화, 산화에 의한 고분자의 분자구조 변화, 고분자 분해, 고분자간의 가교, 또는 도핑제와 고분자와의 반응 등이 원인일 수 있다.⁶⁻⁸ 이들 반응들은 공액이중 결합길이의 감소를 가져와 시료의 전기전도도를 저하시키는 것이 분명하지만 위의 어떤 인자가 전기전도성 저하에 핵심적인 역할을 하는지는 밝혀지지 않고 있다.

본 연구에서는 여러가지 전해질을 사용하여 전기화학적으로 PPy 필름을 합성하고 일반 고분자의 가공 온도에서 도핑제가 전기전도도 및 열안정성에 미치는 영향을 검토하였다.

실 험

시 약. 단량체로는 피롤(pyrrole: Aldrich)을 CaH_2 로 탈수한 후 감압증류하여 사용하였고, 용매로는 acetonitrile (ACN) 또는 증류수를 사용하였다. 사용된 전해질 중 tetrabutylammonium dodecylsulfate (TBADS)는 문헌에 알려진 방법에⁹ 의하여 실험실에서 합성하여 사용하였으며, sodium dodecylsulfate (NaDS) (98% purity, Aldrich), *p*-toluenesulfonic acid (*p*-TS) (Shinyo Pure Chemicals), lithium perchlorate (LiClO_4) (95% purity, Aldrich), dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) (Tokyo Kasei Organic Chemicals), sodium copperphthalocyanine-3,4',4'',4'''-tetrasulfonate (NaCuPh4S)

(~85% dye content, Aldrich), sodium anthraquinone-2-sulfonate monohydrate (NaA2S) (Tokyo Kasei Organic Chemicals), 그리고 sodium anthraquinone-2,6-disulfonate (NaA26S) (Tokyo Kasei Organic Chemicals) 등은 정제하지 않고 사용하였다.

기 기. 전기중합 때 사용한 potentiostat/galvanostat는 Yokogawa Electric Works, Ltd.사의 Model 2553이었고 전도도 측정용 multimeter로는 Fluke사의 45 Dual을 사용하였다. 열분석(TGA)은 Shimadzu사의 TGA-50 thermogravimetric analyzer로 행하였고, 시료의 열처리 및 열처리 시간에 따른 전기전도도의 변화 측정실험은 Mettler사의 hot stage (FP82HT)와 central processor (FP90)를 퍼스널 컴퓨터에 연결하여 행하였다. UV-VIS 분광분석은 Hewlett Packard사의 8452A diode array spectrophotometer를 이용하였다.

PPy의 합성 및 전기전도도 측정. 작업전극으로는 백금이나 스테인레스 스틸, 상대전극으로는 백금전극을 사용하고 피롤 단량체 0.1 mol/L과 0.036 mol/L의 여러가지 전해질 용액을 사용하여 2 mA/cm²의 일정 전류밀도로 90분간 전기중합하여 시료를 필름 형태로 합성하였다. 합성된 필름은 전극에서 제거하여 전해질 용액에 사용된 용제로 2시간 동안 세척하여 미반응 물질을 제거한 후 다음 실험 때까지 데시케터에서 보관하였다. 필름의 전기전도도는 Montgomery 방법으로¹⁰ 상온에서 측정하였다.

열분석. 합성된 시료의 열적거동을 살펴보기 위하여 TGA를 행하였다. ClO_4^- 로 도핑된 PPy (PPy/ ClO_4^-)를 제외하고는 시료를 300 °C까지 가열하면 공기 중에서 질량변화는 질소 분위기에서 질량변화와 같은 결과를 얻었다. 질소 분위기에서 600 °C까지 가열하면서 열분석도를 얻은 후 확인한 질량감소를 보이는 온도를 측정하였으며, 공기 중에서 시료의 열처리에 따른 전기전도도 변화 및 UV-VIS 측정 결과와의 비교를 위한 기초 자료로 사용하였다. 또한 시료의 열분석도와 각 시료의 전해질의 열분석도를 비교하여 각 시료가 보이는 질량감소가 전해질의 분해에 의한 것인지 확인하여 보았다.

PPy의 열처리 시간에 따른 전기전도도 변화 측정. 열처리온도 및 시간이 PPy의 전기전도도 변화에 주는 영향을 살펴보기 위하여 시료를 200 °C 및

250 °C에서 등온열처리 하면서 *in-situ* 전기전도도의 변화를 측정하였다. 열처리 실험은 공기 분위기에서 했으며 각 온도에서 시간에 따른 전기전도도의 변화를 토대로 전기전도도의 열안정성에 미치는 도핑제의 영향을 살펴보았다.

UV-VIS 분광분석. 열처리 때 일어나는 고분자의 구조변화를 살펴보고 이를 통하여 구조변화와 전기전도도 변화와의 상관관계를 규명하기 위하여 각 시료를 열처리 전후에 UV-VIS 분광분석을 하였다. UV-VIS 분광측정은 indium-tin oxide (ITO) 유리판을 작업전극으로, 백금전극을 상대전극으로 사용하고 1 mA/cm²의 일정 전류밀도로 50초간 중합하여 ITO 유리판 위에 0.25 μm 두께로 얻어진 PPy를 사용하였다. 열처리 때의 온도는 150, 200 °C 그리고 250 °C였으며 각 시료에 대해 열처리 전 분광도를 얻은 후 위의 각 온도와 공기 분위기에서 열처리를 시켜가면서 계속하여 분광도를 측정하여 열처리에 따른 분광도의 변화양상을 살펴보고 각 시료간의 분광도 변화를 서로 비교하였다.

결과 및 고찰

합성된 시료들의 전기전도도를 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 볼 수 있는 바와 같이 동일한 조건에서 중합하여 얻어진 필름이지만 PPy의 상대이온으로 사용된 도핑제에 따라서 전기전도도는 4 S/cm에서 130 S/cm까지의 분포를 나타내었다. 전도성 고분자의 전기전도도는 분자내 및 분자간에 전자가 얼마나 용이하게 움직여 다닐 수 있는가에 좌우되기 때문에 이러한 이동에 직접적인 영향을 주는 사슬의 배향성 및 공액이중 결합길이가 중요한 인자이며 이러한 인자들에 관계하여 사슬간의 전자 이동에 영향을 주는 도핑제의 특성도 매우 중요하다.¹¹ 본 실험결과에서와 같이 동일한 단량체, 중합방법 및 중합조건 하에서도 도핑제에 따라 전기전도도에 약간이라도 차이가 나타난다는 것은 사슬의 배향성 및 공액이중 결합길이 등에 도핑제가 영향을 주기 때문이라 생각된다.

PPy/CuPh4S의 전기전도도가 본 연구에서 가장 낮은 4 S/cm 밖에 되지 않으며 높은 전기전도도를 얻기 위한 도핑제로서는 적합하지 않다는 것을 알 수

Table 1. Conductivity of Electrochemically Synthesized Polypyrroles with Various Dopants

sample name	electrolyte	solvent	conductivity (S/cm)
PPy/A2S	sodium anthraquinone-2-sulfonate monohydrate	water	130
PPy/A26S	sodium anthraquinone-2,6-disulfonate	water	80
PPy/TBADS	tetrabutylammonium dodecylsulfate	ACN	60
PPy/DS	sodium dodecylsulfate	water	50
PPy/p-TS	p-toluenesulfonic acid	water	40
PPy/ClO ₄	lithium perchlorate	ACN	25
PPy/DBSA	dodecylbenzenesulfonic acid	water	20
PPy/CuPh4S	tetrasodiumcopperphthalocyanine-3,4,4',4''-tetrasulfate	water	4

있다. 한편 전기화학중합을 수용액에서나 유기용매에서 했을 때 전기전도도에는 크게 영향을 미치지 않으며 구체적인 예로 PPy/DS는 NaDS 수용액에서 얻은 것과 ACN에 녹인 TBADS 전해질로 얻은 것은 서로가 화학구조는 같은 것으로 나타났고 전기전도성도 거의 비슷하다. 그러나 TBADS일 때가 표면형태가 균일하고 인장강도 및 밀도가 NaDS일 때보다 높은 것으로 나타났다. 한편 사용된 도핑제는 주로 유기계 설펜산 이온을 사용했는데 그 이유는 무기계에 비해 물리적 성질이 우수한 필름을 얻을 수 있었기 때문이다.¹² 그러나 전기전도성의 크기에만 국한한다면 ClO₄⁻ 이온을 도핑제로 썼을 때도 25 S/cm의 전기전도성을 나타낸 것으로 보아 도핑제의 한가지 인자만으로 전기전도성 고분자 물질의 전기전도도를 예측하기는 어렵다는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 가장 높은 전기전도도를 나타낸 PPy/A2S는 도핑제의 분자구조가 방향족으로서 평면상이므로 PPy의 반복 단위들과 이상적인 공간적 배열을 이루어 공액이중 결합길이의 증가를 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

합성된 시료들의 열분석 결과를 Fig. 1에서와 같이 상호 비교하였는데 100 °C 이하에서의 미세한 질량의 감소는 시료에 남아있던 휘발성 용매의 기화에 의한 것이라고 판단된다. 시료에 따라서 상당한 질량 감소가 200 °C와 300 °C 부근에서 각각 관찰되었다. 이 결과는 다른 연구자들의 결과와¹³ 일치하는 것인

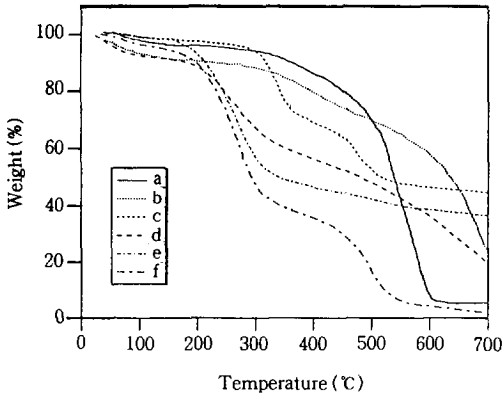


Figure 1. TGA thermograms of polypyrroles with various dopants: (a) NaCuPh4S, (b) NaA2S, (c) DBSA, (d) LiClO₄, (e) NaDS, and (f) TBADS.

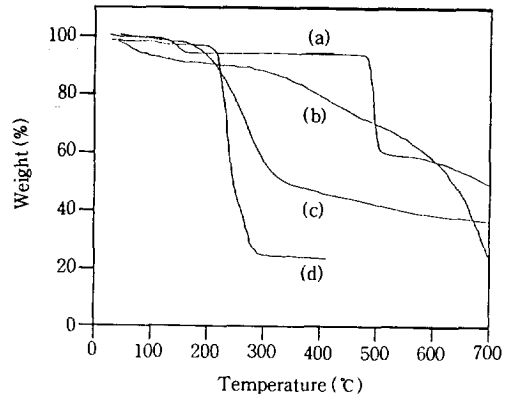


Figure 2. TGA thermograms of (a) NaA2S, (b) PPy/A2S, (c) PPy/DS, and (d) NaDS.

데 이들의 논문에서는 이러한 두번째의 질량감소는 도핑제의 분해나 고분자사슬 자체의 분해에 의한 것이라고 추정하였다. ClO₄⁻로 도핑된 PPy는 가열하면 무게가 아주 빨리 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 ClO₄⁻ 자체가 산화제 역할을 하기 때문일 것이다. PPy/CuPh4S나 PPy/A2S의 경우는 400 °C 이상에서 비로서 질량감소를 크게 나타낸 것으로서 이와 같은 도핑제를 사용하여 열적 성질을 측정된 결과가 문헌에서는 발견되지 않고 있다. Fig. 1에서 관찰된 빠른 질량감소 부분이 도핑제의 열분해와 관계가 있는 것인지 확인하기 위하여 도핑제의 모체인 전해질의 열분석을 행하여 PPy/도핑제의 열분석 결과와 비교한 것을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 전해질 NaA2S는 약 500 °C에서 NaDS는 약 200 °C에서 빠른 열분해가 일어남을 알 수 있는데 이는 각 시료의 두번째 열분해온도와 거의 일치함을 알 수 있다. 이 결과에 의하면 본 실험에서 합성한 PPy/도핑제의 열분해는 주로 도핑제의 열분해에 의한 것임을 알 수 있으며 도핑제가 열에 강한 경우 전기전도성 고분자 자체도 열에 강함을 알 수 있다.

열분석에서 각 시료들이 보이는 빠른 질량감소가 열처리 때 나타나는 전기전도도 감소의 주원인인지를 확인하기 위하여 열분해온도가 비교적 낮은 시료들이 빠른 질량감소를 보이는 200 °C와 250 °C에서 열처리 시간에 대한 전기전도도 변화를 Fig. 3과 Fig. 4에 각

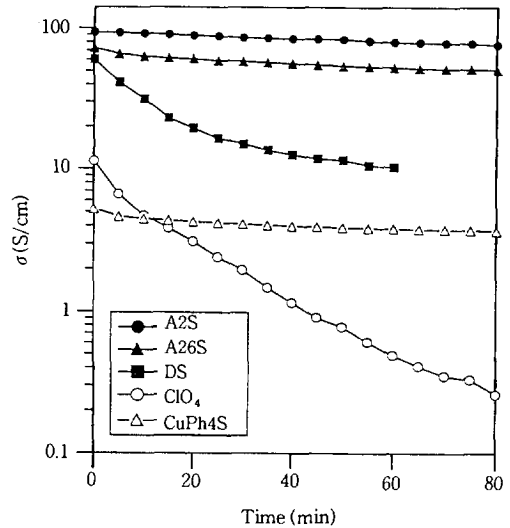


Figure 3. Conductivity changes of PPy with different dopants treated at 200 °C in air.

각 나타내었다.

Fig. 3에서는 열처리에 따른 전기전도도 변화를 크게 두 무리로 나눌 수 있다. Dodecyl sulfate ion (DS⁻)이나 perchlorate ion (ClO₄⁻)이 도핑제로 된 PPy는 전기전도도가 200 °C의 열처리에 의해 빠른 속도로 감소하여 약 1시간 후에는 전기전도도가 1 order 이상 감소한다. 반면에 anthraquinone계 (A2S⁻ 또는 A26S⁻²)나 phthalocyanine (CuPhS⁻)의 황산이온으로 도핑된 PPy는 200 °C의 열처리로

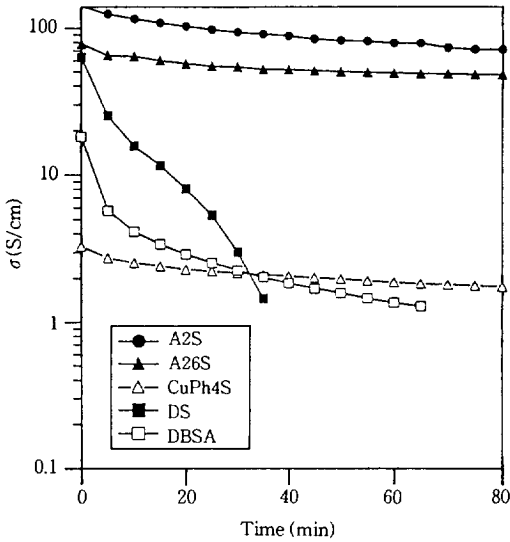


Figure 4. Conductivity changes of PPy with different dopants treated at 250 °C in air.

는 약 1시간이 지나도 0.2 order 이하의 전기전도성만이 떨어지며 이 값은 전기전도성을 기준했을 때 그 변화를 무시할 수 있는 값이다.

두 무리로 나눌 수 있는 경향은 Fig. 4에서와 같이 250 °C에서 열처리했을 때도 마찬가지이다. 첫 무리는 약 30분간의 열처리로도 전기전도성이 1 order 이상 떨어지는 반면 둘째 무리는 1시간이 지나도 전기전도성이 크게 감소하지 않는다. PPy/Cl₄와 PPy/DS는 20~30분의 열처리로 전기전도성이 크게 감소한다. 이들 이온의 염들은 높은 온도에서 쉽게 분해가 되며 따라서 PPy는 도핑제를 잃게 되고 공기중의 산소와 반응하면서 PPy 분자 자체의 분해 등에 의해 전기전도도가 떨어지게 된다. 반면에 A2S⁻, A26S⁻² 및 CuPhS⁻로 도핑된 PPy는 2시간이 지나도 전기전도성이 50% 밖에 감소하지 않으며 열처리 전의 전기전도도가 100 S/cm라 했을 때 열처리 후는 50 S/cm로서 전기전도성 면에서는 크게 변화가 일어난 것은 아니다.

Fig. 5에서는 200 °C에서 열처리 시간에 따라 전체적으로 흡광도가 점진적으로 증가하고 있으며 480 nm의 흡수대가 단파장 쪽으로 이동하면서 흡광도가 증가하는 것이 특징이다. 480 nm의 흡수대는 PPy가 전기전도성을 나타내기 위한 기본구조인 바

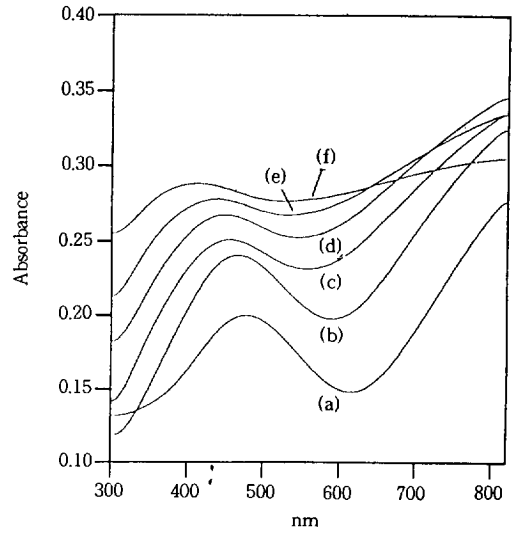


Figure 5. UV-VIS spectra of PPy/DS treated at 200 °C for (a) as grown, (b) 1, (c) 8, (d) 15, (e) 30, and (f) 60 min in air.

이폴라론 (bipolaron)에 의한 것이며 이 구조를 가졌을 때 작은 에너지로도 전자이동이 쉽게 일어남을 나타낸다.¹⁴ 즉 π 결합의 밴드 갭 (band gap) 사이에 바이폴라론의 결합-비결합 (bonding-antibonding) 에너지 준위가 생겨나고 π 결합의 전자가 바이폴라론의 비결합 준위로 여기될 때의 에너지가 480 nm로 나타나며 2.5 eV를 가진다. 이 상태에서는 공액 이중결합으로 연결된 고분자 주쇄에 전자가 비편재화되어 전기전도성이 크게 향상되는 것으로 알려져 있다.¹⁵ PPy를 전기화학적으로 산화상태에서 환원을 시키면 480 nm 흡수대는 일단 장파장 쪽으로 이동하게 되고 그 원인은 전자를 하나 받은 바이폴라론이 폴라론 (polaron)으로 변하기 때문이다.¹⁶ 이 폴라론은 환원이 계속되면 그 농도가 줄어들고 대신에 420 nm에 새로운 흡수대가 발생하게 되며 이것은 여기되지 않은 공액 이중결합의 전자가 $\pi-\pi^*$ 전이를 하기 위해 높은 에너지를 필요로 하기 때문이다.

Fig. 6에서 나타난 것과 같이 열처리 과정에서는 480 nm 흡수대가 시간에 따라 단파장 쪽으로 이동하는 것으로 보아 바이폴라론이 전기화학적 환원에서와 같이 폴라론 상태가 일단 되었다가 전기화학적 환원이 끝나지 않고 480 nm 흡수대가 바로 단파장 쪽으로 옮겨졌다. 따라서 열처리에 의해서 PPy는 환

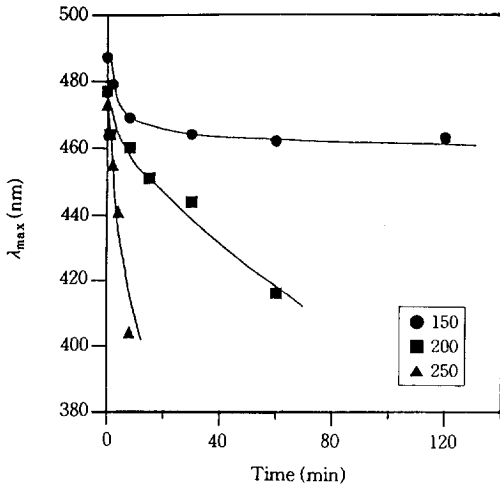


Figure 6. Plot of λ_{\max} in UV-VIS spectra vs. time for PPy/DS during heat-treatment at different temperatures.

원상태가 되고 공액 이중결합의 길이가 짧아지는 효과를 얻게 된 것을 알 수 있다. 공액 이중결합의 길이가 짧아지기 위해서는 분자쇄의 절단이 일어나든지 또는 공기 중에서 가열할 때 산화되면서 피롤 단량체의 3 또는 4 위치의 수소가 산소로 치환됨으로서 PPy 분자내의 공액 이중결합 특성을 잃게 될 때이다.¹⁷ 열처리에서는 피롤 반복단위의 3 또는 4 자리에 산소에 의한 수소 치환의 가능성이 크다고 본다.¹⁸

가열온도를 250 °C로 올렸을 때도 200 °C로 열처리했을 때와 근본적으로 전자배열 변화의 경향은 같지만 변하는 속도가 빠르고 단파장 쪽으로 훨씬 크게 이동한다는 것을 알 수 있다. 또한 150 °C에서 1시간 열처리하면 480 nm에 있던 흡수대가 460 nm로 옮겨지며 전자가 비편재화될 수 있는 공액 이중결합의 길이가 짧아짐과 동시에 전기전도성이 감소되는 결과를 낳게 한다. 250 °C에서의 가열은 위의 변화를 더 촉진하여 8분간의 열처리에서 480 nm의 흡수대를 390 nm까지 이동시켰다.

PPy가 산화상태이면 바이폴라론이 전기전도성의 핵심구조가 되며 이때 π 결합의 전자가 바이폴라론의 결합준위로 여기되기 위해서는 아주 낮은 에너지가 필요하고 도핑된 PPy의 경우 대체로 근적외선 영역인 800 nm에서 3000 nm까지 흡수대가 넓게 분포되며 1560 nm에서의 흡광도가 전기전도성에 비례하

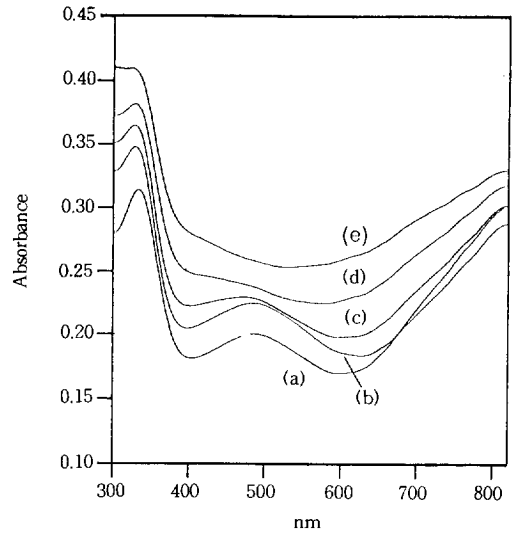


Figure 7. UV-VIS spectra of PPy/A2S treated at 250 °C for (a) as grown, (b) 1, (c) 7, (d) 15, and (e) 30 min in air.

는 것으로 나타났다.¹⁹ 800 nm에서의 흡광도로 정확한 전기전도성을 파악할 수는 없지만 정성적인 판단은 할 수 있으며 특히 480 nm 흡수대에 비해 800 nm에서의 흡광도가 높을 때 전도성이 높은 것으로 측정되었다.

열처리에 따른 800 nm 흡광도는 초기에는 모두 상승하며 전기전도도가 가열에 의해 초기에는 증가함과 일치하고 있다. 처리 초기에 전기전도도가 모두 상승하는 것으로 보아 PPy는 금속의 전기전도성과는 다른 기구를 가지고 있음을 나타낸다. 금속은 가열하면 전자의동이 어려워져 저항이 증가하지만²⁰ PPy는 분자배열이 불규칙하여 금속에 비해 전기전도성이 근본적으로 낮으며 가열을 하게 되면 분자배열이 전자의동을 향상시키는 결과를 가져와 전기전도성이 반도체를 가열했을 때와 같이 상승하게 된다.²¹ 800 nm에서의 흡광도는 150 °C에서 열처리하면 2시간까지 서서히 증가하지만 200 °C에서 열처리하면 1시간 후에는 800 nm의 흡광도가 떨어지고 같은 현상이 250 °C에서는 8분만에 일어남을 알 수 있다. 특히 480 nm에 있던 흡수대의 크기와 비교하면 상대적으로 크게 위축되었으며 전기전도도가 떨어졌다는 것을 간접적으로 나타내고 있다.

Fig. 7은 PPy/A2S의 열처리에 따른 UV-VIS 분

광도이다. 480 nm 흡수대는 다른 도핑제 때와 비슷하며 800 nm에서도 높은 흡광도를 나타낸다. 그러나 다른 도핑제에 비해서는 800 nm에서의 흡광도가 250 °C에서 30분 열처리했을 때에도 여전히 크다는 것이고 따라서 전기전도도가 크게 변하지 않는 것과 일치하고 있다. 330 nm에서의 흡수대는 도핑제로 사용한 A2S⁻ 이온 중의 안트라퀴논기의 흡수대이다. 250 °C에서 30분간 열처리했을 때 흡광도가 약간씩 증가는 하였지만 흡수대의 위치가 변하지 않고 전체의 모양이 원래의 모양을 유지한다. 800 nm의 흡광도가 약간 증가하는 것으로 미루어 전기전도도가 약간 증가할 것으로 예측된다. PPy/A2S를 250 °C에서 열처리했을 때 전자구조 변화가 없다는 것은 우선 도핑제의 열안정성이 높고 또한 PPy 자체도 도핑된 상태에서는 열안정성이 매우 높다는 것을 뜻한다.

결 론

본 연구에서는 도핑제를 달리하여 전기화학적으로 PPy를 합성하고 각 시료의 전기전도도와 전기전도도의 열안정성을 서로 비교해 보았다. 합성된 시료는 사용된 전해질을 바꿈으로써 전기전도도에 차이를 보였는데 이는 도핑제에 따라서 분자사슬의 배향성이나 공액이중 결합길이 등이 달라지기 때문이라고 생각된다. 열분석 결과에 의하면 사용된 도핑제에 따라 높은 질량감소가 관찰되는 온도는 시료에 따라 달랐으며 이 질량감소는 도핑제의 열분해에 의한 것임을 확인하였다. 전기전도도의 열안정성은 열분석에서 무게감량 온도가 높았던 시료들이 높았고 감량온도가 비교적 낮았던 시료들은 전기전도도의 저하가 매우 큼을 알 수 있었다. UV-VIS 분광분석 결과에 의하면 전기전도도의 열안정성이 나쁜 PPy/DS는 열처리할 때 π - π^* 전이에 기인한 480 nm 근처의 흡수대가 높은 에너지 쪽으로 이동을 하였지만 열안정성이 좋은 PPy는 그 흡수대가 변하지 않았다. 바이폴라론의 농도와 깊이의 관계가 있으며 따라서 전기전도도와 직접 연관이 있는 800 nm 부근의 흡광도는 전기전도성 고분자의 열안정성을 판단케 하며 PPy/A2S는 250 °C에서 30분간 열처리해도 800 nm에서 흡광도가 오히려 증가하여 가열에 의해 상승하는 유기 전기전도성

고분자의 특성을 그대로 나타낼 정도로 내열성이 극히 뛰어난 전기전도성 고분자로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. "Handbook of Conducting Polymers", ed. by T. J. Skotheim, Marcel Dekker Inc., 1986.
2. H. M. Stedt, *Polymer*, **29**, 296 (1988).
3. Y. Wang and M. F. Rubner, *Synth. Met.*, **41**, 1103 (1991).
4. J. C. Thiélemont, M. F. Planche, C. Petrescu, J. M. Bouvier, and G. Bidan, *Synth. Met.*, **59**, 81 (1993).
5. R. P. Burford and B. K. Moss, *J. Intell. Mat. Sys. Struct.*, **5**, 749 (1994).
6. K. G. Neoh, E. T. Kang, and K. L. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 573 (1991).
7. L. A. Samuelson and M. A. Druy, *Macromolecules*, **19**, 824 (1986).
8. B. C. Ennis and V.-T. Trung, *Synth. Met.*, **59**, 387 (1993).
9. K. S. Min, J. K. Kim, H. W. Rhee, and C. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**, 302 (1993).
10. H. C. Montgomery, *J. Appl. Phys.*, **42**, 2971 (1971).
11. R. Qian and J. Qiu, *Polym. J.*, **19**, 157 (1987).
12. J. M. Ko, H. W. Rhee, and C. Y. Kim, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **33**, 353 (1990).
13. J. C. Thiélemont, A. Brun, J. Marty, M. F. Planche, and P. Calo, *Polymer*, **36**, 1605 (1995).
14. J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, and G. B. Street, *Phys. Rev. B*, **30**, 1023 (1984).
15. A. O. Patil, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Chem. Rev.*, **88**, 183 (1988).
16. J. H. Kaufman, N. Colaneri, J. C. Scott, and G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1005 (1984).
17. O. Nishikawa and H. Kato, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6758 (1986).
18. J. Y. Lee, D. Y. Kim, K. T. Song, S. Y. Kim, and C. Y. Kim, *ANTEC '96*, 1422 (1996).
19. J. Y. Lee, D. Y. Kim, K. T. Song, S. Y. Kim, and C. Y. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **280**, 135 (1996).
20. B. R. Coles and A. D. Caplin, "The Electronic Structures of Solids", Edward Arnold Ltd., London, 1976.
21. M. A. Omar, "Elementary Solid State Physics", Addison Welsely, Reading, 1975.