

## 폴리아크릴로니트릴 아이오노머/폴리피롤 전도성 복합재료의 제조 및 물성 (II)

이영관<sup>†</sup> · 조재춘 · 박연흠\* · 손용근\*\* · 백두현\*\*\*

성균관대학교 화학공학과, \*섬유공학과, \*\*화학과, \*\*\*충남대학교 섬유공학과

(1997년 9월 13일 접수)

### The Preparation of Poly(acrylonitrile) Ionomer/Polypyrrole Conducting Composite and Their Physical Properties (II)

Youngkwan Lee<sup>†</sup>, Jaechoon Cho, Yunheum Park\*, Yongkeun Son\*\*, and Doo Hyun Paik\*\*\*

Department of Chemical Engineering, \*Textile Engineering, \*\*Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

\*\*\*Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

<sup>†</sup>e-mail : yklee@yurim.skku.ac.kr

(Received September 13, 1997)

**요 약:** 폴리아크릴로니트릴 (poly(acrylonitrile)) (PAN)을 매트릭스로 하여 전도성 고분자인 폴리피롤 (polypyrrole) (PPy)과의 복합재료를 제조하였다. 양이온기를 포함하는 전도성 PPy와 PAN과의 정전기적 인력을 유도하기 위하여 PAN의 구조에 소량의 sulfonate기를 도입하여 아이오노머 (ionomer)를 제조하였다. 전기적 성질과 전기전도도의 안정성에 관한 실험을 통하여 매트릭스에 도입된 음이온기와 전도성 PPy와의 정전기적 인력을 확인하였다. 음이온기가 도입된 PAN을 매트릭스로 사용할 경우, 보다 우수한 전기적 성질과 전기전도도의 안정성을 나타내었으며 이로부터 두 성분간의 정전기적 인력을 확인할 수 있었다. 또한 aryl sulfonate계통의 도판트를 부가적으로 첨가했을 때, 보다 우수한 전기전도도의 안정성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

**ABSTRACT:** A conducting polymer composite was prepared by the in-situ polymerization of pyrrole in the poly(acrylonitrile) (PAN) matrix. In order to enhance the electrostatic interaction between the two components, a small amount of sulfonate ( $\text{SO}_3^-$ ) group was introduced into the matrix by copolymerization. The presence of electrostatic interaction between conducting polypyrrole and anion-containing matrix was monitored by the examination of the electrical properties and their stability. It was observed that the anion-containing matrix allowed better electrical properties and stability. It was also observed that the addition of a small amount of externally added dopants, such as aryl sulfonates, resulted in the highly improved electrical stability of the composite.

**Keywords:** conducting polymer composite, electrostatic interaction, electrical stability.

### 서 론

Poly(acrylonitrile) (PAN)은 섬유재료로서 여러 가지 우수한 물리적 성질을 보유하고 있으나 정전기의 발생으로 인하여 많은 문제점들을 야기하게 된다.<sup>1</sup> 정전기 발생에 따른 여러 가지의 문제점을 극복하기 위하여, PAN에 방전성의 신기능을 부여한 제품들이

소개되었다. 탄소분말을 이용한 도전성 부여, 이온성 물질의 도포 등의 여러 가지 방법이 소개되었지만 가공상의 어려움을 유발하거나, 방전성능의 수명이 제한적인 문제점들이 발생하였다.<sup>2</sup> 이상과 같은 문제점들을 해결하기 위하여, 본 연구실에서는 전도성 고분자인 폴리피롤 (PPy)을 이용하여 PAN에 방전 성능을 부여하고자 하였다. 이때 PAN을 화학적으로 개

질하여 구조에 소량의 음이온기를 도입하였으며 전도성 고분자의 주쇄에 존재하는 양이온과의 정전기적 인력을 유도하고자 하였다. 전도성 고분자와 개질된 PAN을 매트릭스로 하여 제조한 복합재료는 매트릭스가 고분자 도판트로 작용하여 보다 균일한 전도성 고분자의 분산을 유도할 수 있으며, 아울러 우수한 기계적 성질 및 전기전도도와 전기전도도의 안정성을 보유할 수 있다. 전도성 복합재료를 제조하기 위한 방법으로 이전 논문에서 발표하였듯이, 액상중합방법과 기상중합방법에 의하여  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  S/cm의 전기전도도를 얻을 수 있었으나 기상중합방법은 제조시간이 많이 걸리고 장치에 제한을 받으며, 액상중합방법에서는 매트릭스를 피롤 단량체 용액에 일정시간동안 함침한 후에 제조하여야 하기 때문에 제조과정이 번거롭다는 것이 문제점으로 대두되었다.<sup>2</sup>

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점들을 개선하기 위하여 피롤과 개시제, 그리고 고분자 매트릭스 필름을 한 시스템에서 한 번에 중합하는 in-situ process로 보다 간단하게 고분자 복합재료를 제조하고자 하였다. 피롤의 양과 개시제의 양을 조절하여 중합속도를 조절하고자 하였으며, 반응용액의 조성, 복합재료의 제조시간, 도판트의 종류 등의 변수가 전기전도도에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 제조된 복합재료의 전도도를 오랫동안 유지할 수 있는 조건을 확인하기 위하여, 고온에서의 전도도의 감소 경향을 관찰하였으며 전기전도도 및 그의 안정성이 우수한 복합재료를 제조할 수 있는 최적 조건을 확립하기 위한 연구를 수행하였다.

## 실 험

**시 약.** 아크릴로니트릴은 150 mesh의 중성 알루미늄 나 켈럼을 통과시켜 중합금지제를 제거한 후 감압 증류하여 사용하였다. 4-Styrenesulfonic acid sodium salt는 정제 없이 사용하였으며 피롤은 150 mesh의 중성 알루미늄 나 켈럼을 통과시켜 산폐된 피롤을 정제하여 사용하였다. 중합 용매인 증류수는 초순수 증류기로 증류한 3차 증류수를 사용하였고 그 밖의 시약은 정제 없이 사용하였다.

**공중합.** PAN의 구조에 음이온인 술포산기( $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ )를 도입하기 위하여, 열에 안정한 4-styrenesulfonic

acid sodium salt를 공단량체로 사용하였다. 교반기, 가열기, 환류 냉각기가 장치된 500 mL 삼구 플라스크에 개시제로  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NaHSO}_3$ 를 증류수에 녹여 투입하고,  $\text{NaHCO}_3$ 를 일정량 투입하여 개시제 용액의 pH를 3~4 정도로 조절하였다.<sup>3</sup> 미리 준비된 단량체 혼합용액을 dropping funnel을 통해 투입한 후 50 °C에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 침전상태로 얻어진 공중합체를 증류수와 메탄올로 수회 세척하여 미반응의 단량체와 개시제를 제거하였다. 정제된 공중합체는 60 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조되었다.

본 논문에서 제조된 고분자 시료는 다음과 같이 명명하였다.

Homo PAN → 순수한 acrylonitrile만을 중합하여 제조된 고분자

PAN-*co*-PSS (3.9 %) → acrylonitrile에 4-styrenesulfonate sodium salt가 3.9 mol% 만큼 도입된 공중합체

**전도성 복합재료의 제조.** Poly(acrylonitrile-*co*-styrene sulfonic acid sodium salt) (PAN-*co*-PSS)와 PAN을 dimethyl sulfoxide (DMSO)를 이용하여 용액주조방법으로 약 30~100  $\mu\text{m}$  두께의 필름 형태로 제조하였다. 이 필름과 피롤/메탄올 용액, 그리고 도판트를 함유한 수용액을 산화제 수용액에 동시에 투입하여 복합재료를 제조하였다. 이때 제조시간, 반응용액의 조성, 도판트의 종류, 산화제 수용액 농도, 반응용액에 도입되는 피롤의 농도를 변화시켜가며 제조하였다. 일반적인 복합재료 제조조건은, 매트릭스 필름의 무게는 0.025~0.075 g이었으며, 이 때 피롤의 농도는 약 0.04 mol/L (피롤 0.268 g/100 mL 수용액)으로 하였으며, 산화제인  $\text{FeCl}_3$ 의 함량은 1.49 g으로 mol비로 피롤의 2.33배로 고정하였다. 제조된 복합재료는 메탄올과 증류수로 표면을 세척한 후 25 °C에서 24시간 동안 건조시켰다. 복합재료 제조시 열안정성을 보완하기 위하여 별도로 aryl sulfonate 화합물을 투입하였으며, 그 농도는 약 0.015 mol/L (aryl sulfonate 화합물/100 mL 수용액)이었다. 이들은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 anthraquinone-2-sulfonic acid sodium salt

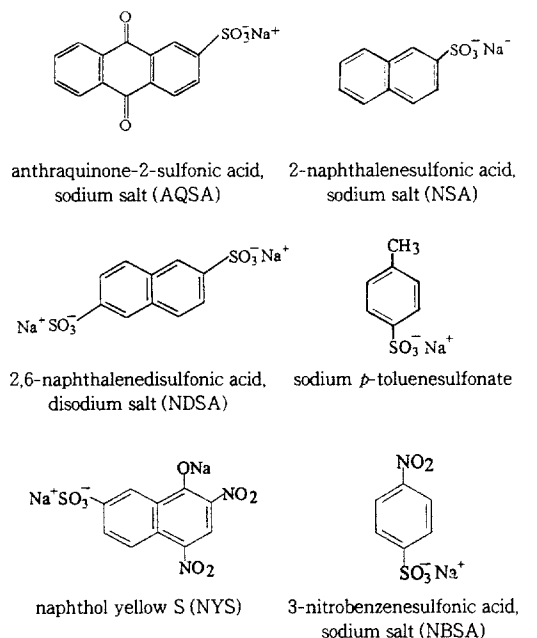


Figure 1. Externally added dopants.

(AQSA), 2-naphthalenesulfonic acid sodium salt (NSA), 2,6-naphthalenedisulfonic acid disodium salt (NDSA), sodium *p*-toluenesulfonate (PTS), naphthol yellow S (NYS), 3-nitrobenzenesulfonic acid sodium salt (NBSA) 등을 이용하였다.

본 논문에서 제조된 복합재료는 다음과 같이 명명하였다.

PAN-*co*-PSS (3.9%)/PPy → PAN-*co*-PSS (3.9%)을 매트릭스로 하여 제조된 복합재료

**분석장치.** 공중합된 고분자의 구조분석은 Unicam사의 MATTSON 1000 FT-IR (fourier transform infrared) spectroscopy를 사용하여 확인하였으며, 고분자 내에 도입된 이온의 함량은 Hitachi사의 Z-6100 atomic absorption spectrophotometer (AA), LECO사의 elemental analyzer (EA) (WR-112 carbon determinator, RO-478 oxygen determinator, CHN-900 analyzer, SC-132 sulfur determinator 장착)를 사용하였다. 중합된 고분자

Table 1. Solubilities of PAN and PAN-*co*-PSS

solvent	PAN	PAN- <i>co</i> -PSS (8.1)
acetone	×	×
acetonitrile	×	×
benzene	×	×
chloroform	×	×
<i>m</i> -cresol	×	○
DMAc	○	×
DMF	○	△
DMSO	○	○
ethanol	×	×
methanol	×	×
THF	×	×
toluene	×	×
water	×	△

○ : Soluble, △ : swelling, × : insoluble.

물질의 열분해 온도 ( $T_d$ )는 Perkin Elmer사의 thermogravimetric analyzer (TGA 7)을 사용하여 10 °C/min의 승온속도로 분석하였다. 전도도 측정은 KEITHLEY사의 236 source measure unit를 사용하여 four probe method로 상온에서 측정하였다.

## 결과 및 고찰

**공중합체의 구조분석 및 열적 성질.** 앞서 발표한 논문에서와 같이, 단량체의 비율을 조절함으로써 PAN-*co*-PSS에 도입되는 sulfonate기의 함량을 조절할 수 있었으며, 원자흡광분석기 (AA)와 원소분석기 (EA)를 사용하여 측정된 결과 두 방법으로 측정된 결과는 비슷하게 일치하였고 고분자의 반복단위당 3.5%~11%로 나타났다.<sup>2</sup> 또한 공중합에 의하여 열안정성이 우수한 벤젠환을 주쇄에 도입하였기 때문에 열분해 온도는 상승하였다.

**용해도.** 용해도는 시험관에 가루형태의 PAN이나 공중합체의 시편 40 mg과 각종 용매 10 mL를 넣고 48시간 동안 방치한 후의 상태를 측정하였다. 공중합체의 경우 이온기를 함유하고 있는 공단량체의 도입으로 인하여 물에 팽윤이 되는 현상이 나타났으며 Table 1에 용해도를 나타내었다. 공중합체에서 나타나는 물에 의한 팽윤현상은 전도성 복합재료의 제조에 영향을 미치게 되며 이에 관하여는 후에 자세히 설명하고자 한다.

**복합재료의 제조.** 복합재료를 제조하기 위하여 먼

저 매트릭스로 이용할 PAN과 PAN-co-PSS를 용액주조방법에 의하여 필름 형태로 제조하였다. 매트릭스 필름의 두께는 약 30~100  $\mu\text{m}$ 이었다. 복합재료를 제조하기 위하여 먼저 산화제 수용액을 제조한 후에 질소기류하에서 피롤/메탄올 용액과 매트릭스 필름 그리고 도판트 수용액을 동시에 투입하여 복합재료를 제조하였다. 복합재료 제조시 가장 높은 전기전도도를 얻기 위한 최적조건을 결정해 주기 위하여 제조시간, 반응용액의 조성, 도입되는 피롤의 함량, 매트릭스 고분자에 포함된 이온의 함량 등을 변수로 하여 복합재료를 제조하였다. 이때 산화제의 농도는 최상의 전도도를 얻기 위하여 문헌상에 나타난 대로 피롤의 함량의 2.33배로 고정하였다.<sup>4</sup> 피롤의 함량을 일정하게 고정하여 제조시간에 따른 전기전도도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 제조시간이 증가함에 따라 전기전도도는 점점 증가하였으며, 약 60분 경과 후에는 거의 일정한 전기전도도를 나타내었다.

복합재료 제조시에 첨가되는 피롤은 매우 소량이므로 다루기가 어려워 피롤을 잘 녹이는 중합 용매인 메탄올과 혼합하여 반응계에 투입하였다. 메탄올과 물의 공용매 사용으로 인한 복합재료의 전도도에 미치는 영향을 검증하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 소량의 메탄올을 첨가하였을 경우에는 전기전도도에 영향을 미치지 않았다. 순수한 피롤의 경우에는 중합 용매로 물보다 메탄올이 사용되었을 경우에 보다 높은 전도도를 나타내는 것으로 알려져 있으나,<sup>4</sup> 본 시스템에서는 순수한 물을 사용하였을 경우에 보다 높은 전도도를 나타내었으며 이는 이온을 함유한 매트릭스가 순수한 물을 사용하였을 경우에 보다 팽윤이 잘 되어서 피롤이 필름내부까지 침투하여 중합이 되었기 때문인 것으로 사료된다.<sup>5</sup>

복합재료 제조시간과 반응용액의 조성을 고정하고 도입되는 피롤의 농도에 따른 전도도의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응계에 도입되는 피롤의 양이 증가함에 따라 중합속도와 전기전도도는 점점 증가하였으며, 피롤의 양이 0.04 M 이상일 때는 거의 일정한 전기전도도를 나타내었다. 복합재료 제조시에 사용되는 매트릭스의 양은 종류에 따라 차이는 있지만 약 0.025~0.075 g이었으며, 위와 같이 피롤의 함량을 조절하였을 때 복합재료에 참가한 폴리피롤 외에도 복합재료에 포함되지 않고 분말상태로

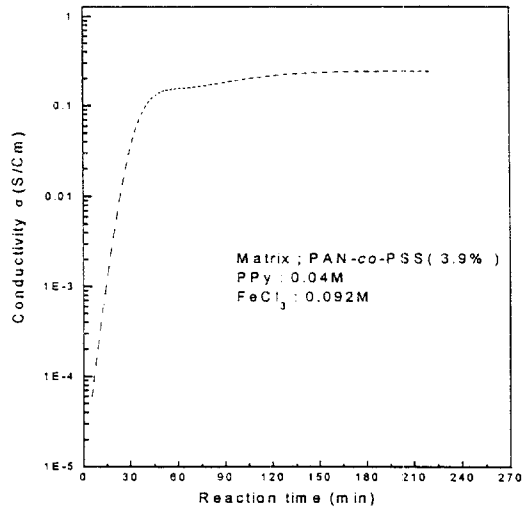


Figure 2. Conductivities of PAN-co-PSS (3.9%)/PPy composites depending on reaction time.

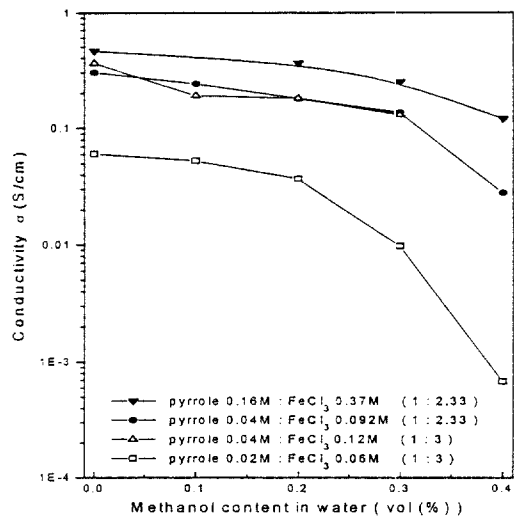


Figure 3. Conductivities of PAN-co-PSS (3.9%)/PPy composites depending on reaction medium.

존재하는 충분한 양의 폴리피롤이 관찰되었다. 따라서, 최적의 전기전도도를 얻기 위한 매트릭스의 양에 따른 피롤의 도입량은 대략적으로 계산이 가능하다.

**복합재료의 열적 성질.** 복합재료의 TGA thermograms을 Fig. 5에 나타내었으며 열에 약한 폴리피롤이 매트릭스 필름에 도입됨으로 인하여 열분

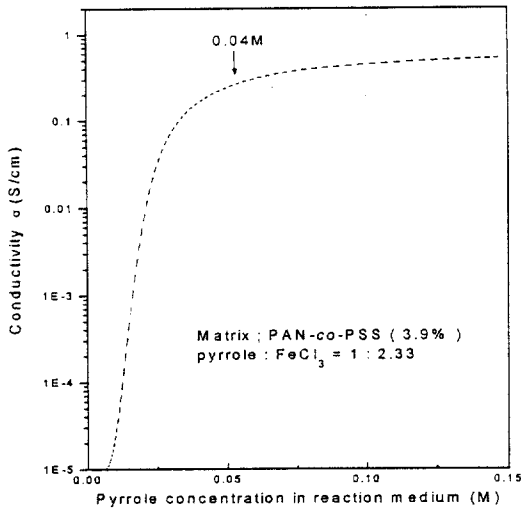


Figure 4. Conductivities of PAN-co-PSS (3.9%)/PPy composites depending on pyrrole content.

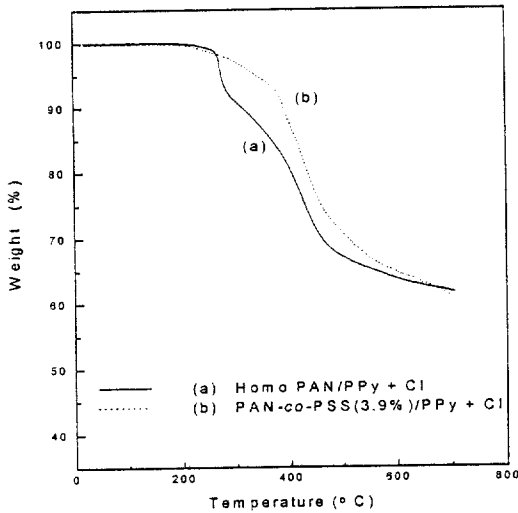


Figure 5. TGA thermograms of (a) homo PAN/PPy and (b) PAN-co-PSS(3.9%)/PPy.

해온도가 기존의 매트릭스의 분해온도보다 약간 낮아졌다.

복합재료의 전기전도도의 안정성. 복합재료에 있어서 전기전도도를 일정하게 유지하는 것이 높은 전기전도도를 얻는 것만큼이나 중요한 문제일 것이다. 따라서 본 실험에서는 110 °C 고온에서 복합재료의 전

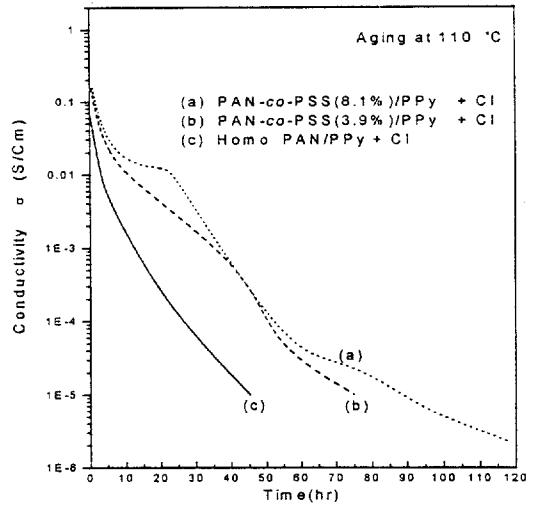


Figure 6. Stabilities of composites depending on matrix.

Table 2. EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) of Composites

composites	mol (%)	S	Cl	Fe
① homo PAN		-	83.9	16.1
② homo PAN+ AQSA		85.7	9.6	4.7
③ homo PAN+ PTS		45.2	51.7	3.1
④ PAN-co-PSS (3.9%)		56.9	32.8	10.3
⑤ PAN-co-PSS (3.9%)+ AQSA		91.3	2.28	6.42
⑥ PAN-co-PSS (3.9%)+ PTS		61.1	30.8	8.1

기전도도의 안정성에 관한 연구를 수행하였다. 먼저 산화제로 FeCl<sub>3</sub>를 사용하였을 때의 전기전도도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Homo-PAN에 피롤이 중합된 경우에는 Cl<sup>-</sup>이온만이 도판트로 작용하며, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 음이온을 포함하는 공중합체 (PAN-co-PSS)에 피롤이 중합된 경우에는 Cl<sup>-</sup>이온과 함께 이들이 고분자 도판트로 작용하게 된다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 매트릭스 필름의 이온 함량이 많아질수록 초기 전도도 및 전도도의 안정성이 높아짐을 알 수 있었다. 제조된 복합재료의 성분 확인을 위하여 energy dispersive spectroscopy (EDS)를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Homo PAN을 매트릭스로 사용하였을 경우에는 (복합재료 ①), 열에 안정하지 못한 Cl<sup>-</sup>가 도판트로 작

용하여 고온에서 전도성 폴리피롤로부터 HCl의 휘발을 수반하는 탈도판트(dedoping) 현상 등의 부반응이 발생하여 전기전도도가 급격히 감소함을 알 수 있다.<sup>6</sup> PAN-co-PSS를 매트릭스로 사용하였을 경우에는(복합재료 ④), 비록 소량이지만 매트릭스에 열적으로 보다 안정한 sulfonate 기가 고분자 도판트로 작용하여 탈도판트(dedoping) 현상을 억제한 것으로 유추된다. 이 결과로부터 양이온기를 포함하는 폴리피롤과 음이온기가 도입된 PAN과의 정전기적 인력을 확인할 수 있었다.

전기전도도의 안정성을 보다 오랫동안 유지시키기 위하여 다양한 구조의 aryl sulfonate를 별도의 도판트로 첨가하여 안정성에 관한 연구를 수행하였다. 별도의 aryl sulfonate기를 도판트로 사용하였을 경우에 보다 우수한 전기전도도의 안정성을 나타내었다. 매트릭스로는 homo-PAN과 3.9%의 이온 함유량을 가지는 PAN-co-PSS를 이용하여 AQSA를 별도의 도판트로 첨가하여 복합재료를 제조하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. AQSA가 복합재료에 첨가되었을 때 향상된 전기전도도의 안정성을 나타내는 결과는 Table 2로부터 설명이 가능하다. AQSA를 별도의 도판트로 첨가한 복합재료(②,⑤)와 AQSA를 첨가하지 않은 복합재료(①,④)의 경우를 비교해 보면 AQSA를 함유한 복합재료에서는 열에 안정한  $SO_3^-$ 가 상대적으로 열에 안정하지 못한  $Cl^-$ 보다 많은 양을 차지하는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 복합재료에 함유된  $SO_3^-$ 의 함량에 따라 전기전도도의 안정성이 영향을 받는 것을 알 수 있다.

또한 다양한 종류의 aryl sulfonate 도판트를 사용하였을 경우에 전기전도도의 안정성에 관한 연구를 수행하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. AQSA를 사용하였을 경우에 가장 우수한 전기전도도의 안정성을 나타내었으며, 이는 Kuhn의 결과와 일치하였다.<sup>7</sup> 이들 복합재료의 성분을 분석해 보면 S의 함량이 안정성에 미치는 영향을 알 수 있다. 별도의 aryl sulfonate기를 도판트로 사용하지 않았을 경우(④)와 도판트로 AQSA나 PTS를 도판트로 사용한 복합재료(⑤,⑥)를 비교해 보면 후자에 열에 안정한  $SO_3^-$ 가 상대적으로 많은 양을 차지하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 AQSA를 사용하였을 경우(⑤)가 PTS를 사용하였을 경우(⑥)보다 열에 안정

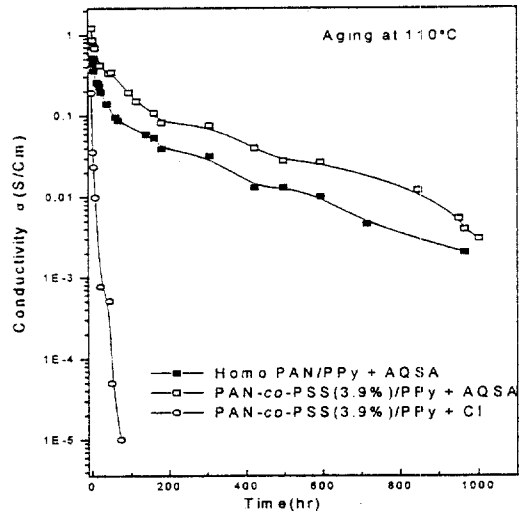


Figure 7. Stabilities of composites using AQSA as an externally added dopant.

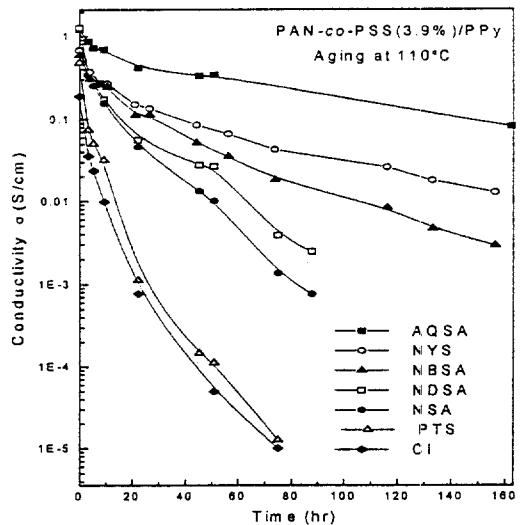


Figure 8. Stabilities of PAN-co-PSS(3.9%)/PPy composites depending on externally added dopants.

한  $SO_3^-$ 가 상대적으로 많은 양을 차지하고 있음이 확인되었다.

이와 같은 결과로부터 매트릭스 상에서 피롤이 중합될 때 aryl sulfonate 도판트가  $Cl^-$ 에 비하여 선택적으로 많이 도입됨을 알 수 있으며, 이는 보다 안정한 음이온 성질을 띄고 있는  $SO_3^-$  이온이 양이온

을 띄고 있는 전도성 폴리피롤과 보다 강한 정전기적 인력을 유발하기 때문에 사료된다. 또한 매트릭스에 존재하는 고분자 도판트가 별도로 첨가된 aryl sulfonate 도판트에 비하여 영향이 적은 것은 고분자 음이온의 유동성이 낮기 때문인 것으로 사료된다. 하지만 고분자 도판트의 장점은 매트릭스 고분자와 폴리피롤과의 정전기적 인력을 유발하기 때문에 전도성 고분자가 매트릭스와 이온결합을 유발할 수 있어 마찰등에 대한 내구성이 보다 우수할 것으로 예측되며, 이에 대한 연구 결과는 추후 발표할 예정이다.

## 결 론

1. 제조시간이 증가함에 따라 전기전도도는 점점 증가하였으며, 약 60분 경과 후에 거의 일정한 전기전도도를 나타내었다.
2. 반응계에 도입되는 피롤의 양이 증가함에 따라 중합속도와 전기전도도는 점점 증가하였으며, 피롤의 양이 0.04 M 이상일 때는 거의 일정한 전기전도도를 나타내었다.
3.  $Cl^-$ 를 도판트로 사용하였을 경우에는 PPy로부터 HCl의 휘발을 수반하는 탈 도판트(dedoping)현상 때문에 그다지 안정하지 못하다.
4. Polymeric anion들이 도판트 이온으로 작용하여 탈 도판트(dedoping) 현상을 억제하며 양이온기를 포함하는 PPy와 음이온기가 도입된 PAN과의

정전기적 인력을 확인할 수 있었다.

5. 별도의 도판트를 사용하였을 경우에 보다 우수한 전기전도도의 안정성을 나타내었으며 AQSA를 별도의 도판트로 사용하였을 경우에 가장 우수한 전기전도도의 안정성을 나타내었다.

감사의 글: 이 논문은 1996년도 교육부의 신소재 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. F. M. Peng, "Encycl. Polym. Sci. Eng.," vol. I, p. 426, John Wiley & Sons, New York, 1985.
2. D. K. Shin, J. Cho, and Y. Lee, *Polymer (Korea)*, **21**(1), 161 (1997).
3. P. Bajaj, D. K. Paliwal, and A. K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 823 (1993).
4. S. Machita, S. Miyata, and A. Techagumpuch, *Synth. Met.*, **31**, 311 (1989).
5. T. Yoshikawa and S. Miyata, *Polym. J.*, **22**(1), 1 (1990).
6. L. A. Samuelson and M. A. Druy, *Macromolecules*, **19**, 824 (1986).
7. R. V. Gregory, W. C. Kimbrell, and H. H. Kuhn, *Synth. Met.*, **28**, c823 (1989).
8. J. C. Thieblemont, M. F. Planche, C. Petrescu, J. M. Bouvier, and G. Bidan, *Synth. Met.*, **59**, 81 (1993).