

투명한 전도성 복합재료 PAN/ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)의 제조 및 물성

이영관[†] · 이정희 · 손용근* · 박연홍** · 백두현***

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

(1999년 2월 25일 접수)

Preparation and Physical Properties of PAN/ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Transparent Conductive Composite

Youngkwan Lee[†], Junghee Lee, Yongkeun Son*, Yun Heum Park**, and Doo Hyun Baik***

Department of Chemical Engineering, *Department of Chemistry,

**Department of Textile Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

***Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Taejeon, Korea

[†]e-mail: yklee@yurim.skku.ac.kr

(Received February 25, 1999)

요약: 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 매트릭스로 하여 투명한 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)과의 복합재료를 제조하였다. 양이온기를 포함하는 전도성 PEDOT과 PAN과의 정전기적 인력을 유도하기 위하여 PAN의 구조에 소량의 음이온기를 도입하였다. 복합 재료를 제조하는데 있어서는 전도성 고분자를 매트릭스 상에서 *in-situ*로 중합하는 방법을 이용하였으며, 또한 이 기술을 실제 공정에 도입하기 위하여 PAN직물을 매트릭스로 이용하였다. 이때 전기적 성질과 전기전도도의 안정성에 관한 실험을 통하여 전도성 PEDOT와 직물간의 정전기적 인력을 확인하였다. 또한 PEDOT의 투명한 성질을 이용하여 전도성 복합재료의 염색 가능성을 확인하였으며, 염색이후의 전기적 성질을 관찰하였다.

ABSTRACT: A transparent conducting polymer composite was prepared using poly(acrylonitrile) (PAN) matrix and transparent and electrically conductive poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) (PEDOT). In order to enhance the electrostatic interaction between the two components, a small amount of anionic group was introduced into the matrix. The conductive composite was prepared by the *in-situ* polymerization of EDOT in the PAN film. PAN fabric was also used as a matrix material to utilize this technique in the practical application. The presence of electrostatic interaction between conducting PEDOT and anion-containing matrix was monitored by the examination of the electrical properties and their stability. The dyeing process was also performed on the transparent conductive fabric, and the variation of electrical property was also monitored.

Keywords: transparent conducting polymer composite, electrostatic interaction, dyeing process.

서 론

Poly(acrylonitrile) (PAN)은 섬유재료로서 여러 가지 우수한 물리적 성질을 보유하고 있으나 정전기의

발생으로 인하여 많은 문제점들을 야기하게 된다.¹ 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.² 이상과 같은 문제점들을 해결하기 위하여, 본 연구실에서는 전도성 고분자를 이용하여 PAN에 방전 성능을 부여하고자 하는 연구를 수행하여 왔다.²⁻⁵ 최근 독일의 Bayer사에서 thiophene의 구조에 ethylenedioxy그룹을 ring의 형태로 갖고 있는 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)이라는 전도성 고분자 단량체를 개발하여 시판하고 있는데, 이 단량체는 3,4번 위치에 치환되어 있는 ethylenedioxy기에 의한 전자 공여 효과에 의하여 thiophene보다 낮은 optical band gap (760-780 nm or 1.6-1.7 eV)을 갖고 있으며, 이는 방전성 코팅 물질에 응용이 가능하고 전기적으로 산화/환원의 가역 반응에 의하여 새로운 발색단을 나타내는 electrochromic 물질 등에 응용이 가능하며 또한 이 물질은 산화 상태에서 기존의 전도성 고분자에 비하여 매우 투명한 성질을 가지고 있다.⁶⁻⁸ 본 연구에서는 PAN을 매트릭스로 하여 PEDOT과 전도성 복합재료를 제조하는 연구를 수행하고자 하였다. 이때 전도성 고분자의 주쇄에 존재하는 양이온과의 정전기적 인력을 유도하고자 PAN을 화학적으로 개질하여 구조에 소량의 음이온기를 도입하였다. 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.⁵ 전도성 복합재료를 제조하는데 있어서 EDOT과 개시제 용액을 고분자 매트릭스 필름 상에서 중합할 수 있는 *in-situ*로 제조하는 공정을 개발하였다. EDOT의 양과 개시제의 함량 및 중합조건을 조절하여 중합속도를 조절하고자 하였으며, 개시제의 종류, 반응용액의 조성, 복합재료의 제조시간, 도판트의 종류, 복합재료의 제조온도, 염색유무 등의 변수가 전기전도도에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 제조된 복합재료의 전도도를 오랫동안 유지할 수 있는 조건을 확인하기 위하여, 고온에서의 전도도의 감소 경향, 열적성질 등을 관찰하였으며 우수한 물성의 복합재료를 제조할 수 있는 최적 조건을 확립하기 위한 연구를 수행하였다.

실 험

시 약. 아크릴로니트릴은 150 mesh의 중성 알루미늄 칼럼을 통과시켜 중합금지제를 제거한 후 감압 증류하여 사용하였다. PAN 직물 (acrylonitrile/methylacrylate=92/8, 한일합섬 제조)은 정제 없이 사용하였다. 4-Styrenesulfonic acid sodium salt는 정제 없이 사용하였으며 EDOT은 150 mesh의 중성 알루미늄 칼럼을 통과시켜 산패된 EDOT을 정제하여 사용하였다. 중합 용매인 anhydrous 메탄올을 사용하였고 그 밖의 시약은 정제 없이 사용하였다.

공중합. PAN의 구조에 음이온인 술포산기 ($\text{SO}_3^- \text{M}^+$)를 도입한 공중합체는 기존의 방식으로 합성하였으며 고분자 매트릭스 필름은 poly(styrenesulfonate) (PSS)를 3.9% 함유하고 있는 공중합체 PAN-co-PSS를 사용하였다.²

PAN/PEDOT 전도성 복합재료 필름의 제조. (PAN-co-PSS)와 PAN은 DMSO를 이용하여 용액 주조 방법으로 약 30~100 μm 두께의 필름 형태로 제조하였다. 이 필름을 EDOT과 도판트를 함유한 메탄올 용액에 침지한 후 산화제 수용액을 투입하여 복합재료를 제조하였다. 이때 산화제, 제조 시간, 반응 용액에 도입되는 EDOT의 농도를 변화시켜가며 제조하였다. 산화제는 FeCl_3 와 ferric toluene sulfonate (FTS)를 사용하였으며 이들의 함량은 EDOT의 2.33 당량비로 고정하였다.⁹ 제조된 복합재료는 메탄올과 증류수로 표면을 세척한 후 25 $^\circ\text{C}$ 에서 24 시간 동안 건조시켰다.

전도성 PAN 직물의 제조. PAN 섬유에 음이온기를 도입하기 위하여, 가수분해 반응을 유도하였으며, 이 반응으로 직물의 표면에 carboxylate기를 도입하였다.¹⁰ 가수분해 반응을 위하여, 직물을 NaOH 수용액상에서 침지한 후 초음파 발생기 안에서 일정시간 동안 가열하였다. 2×2 (cm) 크기의 개질된 PAN 직물은 EDOT, 도판트, 산화제를 포함하는 메탄올 혼합용액에 침지후 곧바로 꺼내어 convection oven에서 약 70 $^\circ\text{C}$ 로 15분간 가열하여 용매를 제거함과 동시에 EDOT을 중합함으로써 복합재료를 제조하였다. 이때 제조 시간, 산화제 농도, 반응용액에 도입되는 EDOT의 농도, 제조 온도를 변화시켜 반응하였다. 제조된 복합재료는 미반응 단량체와 산화제 등을

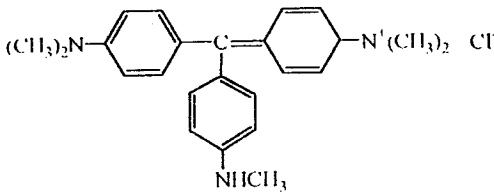


Figure 1. Basic Violet 1.

제거하기 위하여 메탄올과 증류수로 표면을 수차례 세척한 후 25 °C에서 24시간 동안 건조시켰다.

전도성 PAN 직물의 염색 공정. 전도성 PAN 직물을 염색하는데 있어서 음이온을 포함하는 매트릭스 고분자와의 정전기적 인력을 가질 수 있도록 양이온 염료인 Basic Violet 1을 사용하였으며, 그의 구조는 Fig. 1과 같다. 전도성 PAN 직물의 염색은 15% Violet 1 수용액에 직물을 함침한 후 70 °C에서 15분간 방치한 다음 제거하여 물로 수회 세척한 후 25 °C에서 24시간 건조하였다.

분석 장치. 매트릭스 필름의 투명도는 ATI사의 UV2를 사용하여 분석하였다. 전기전도도의 열안정성은 고온에서 일정시간 열처리후 전기전도도를 측정하여 시간에 따른 전기전도도의 변화를 측정하였다. 전도도 측정은 KEITHLEY사의 236 source measure unit를 사용하여 four probe method로 상온에서 측정하였다.

결과 및 고찰

전도성 복합재료 필름의 제조. 복합재료를 제조하기 위하여 먼저 매트릭스로 이용할 PAN-co-PSS를 용액주조방법에 의하여 필름 형태로 제조하였다. 매트릭스 필름의 두께는 약 30~100 μm이었다. PEDOT은 중합 용매로 물보다 메탄올이 사용되었을 경우에 더 높은 전도도를 나타내는 것으로 알려져 있으며,¹¹ 따라서 중합 용매는 메탄올을 사용하였다. 이때 산화제의 농도는 최상의 전도도를 얻기 위하여 문헌상에 나타난 대로 EDOT의 함량의 2.33배로 고정하였다.⁹ FTS를 사용하였을 때 (10⁻² S/cm)가 FeCl₃를 사용했을 때 (10⁻³ S/cm)보다 높은 전기전도도를 나타내었으며, FeCl₃ 사용할 때는 매트릭스 표면에 코팅되어 있는 PEDOT이 불균일한 형태를 띠고 있

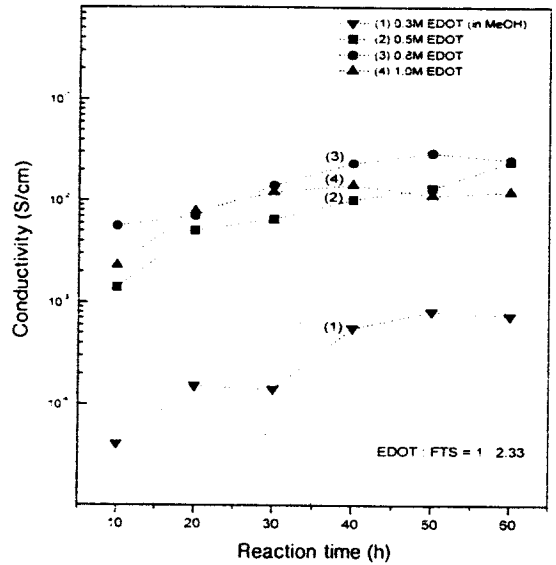


Figure 2. Conductivities of PAN/PEDOT composite films depending on EDOT content and reaction time.

으며 투명도가 낮아서 염색에는 단점을 가지고 있음을 알 수 있었다. 이는 아마도 FeCl₃ 상에서는 EDOT이 너무 빠른 속도로 중합이 되어 매트릭스 표면에 고르게 분포할 수 없기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 개시제를 FTS로 고정하고 EDOT의 함량을 변화시켜 가면서 중합시간에 따른 전기전도도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 이때, EDOT의 농도가 0.5 M 이상일 때는, 농도 변화에 따른 복합재료의 전기전도도의 커다란 변화는 관찰되지 않았다. 이는 전도성 복합재료의 제조시, PAN 필름과 결합할 수 있는 PEDOT의 최대함량은 EDOT의 초기 농도와는 관계가 없는 것으로 간주할 수 있다. 이는 기존의 연구에서 나타난 바와 같이, 전도성 복합재료 제조시 양이온을 포함하는 전도성 고분자의 함량은 매트릭스 필름의 음이온의 함량에 크게 의존하는 것으로 사료된다.⁴

전도성 복합재료 필름의 염색 제조된 복합재료를 염색하기 위하여 PAN-co-PSS의 sulfonate기와 안정적으로 반응할 수 있는 양이온 염료인 Basic Violet 1 (Methyl Violet 2B)으로 염색하였다. 이때, 염색 이후의 전기전도도의 변화를 Table 1에 나타내었다. 도표에 나타난 바와 같이 염색 후에는 전도도가 떨어지는 현상을 보이는데 이는 매트릭스에 존재하는

Table 1. Conductivities of PAN/PEDOT Composite Films (Reaction Condition ; 0.6 M EDOT in MeOH, at 20 °C)

sorts of composite film	conductivity (S/cm)		
	10 h	40 h	60 h
PAN/PEDOT composite film	0.005	0.024	0.01
PAN/PEDOT composite film (after dyeing)	0.0012	0.005	0.026

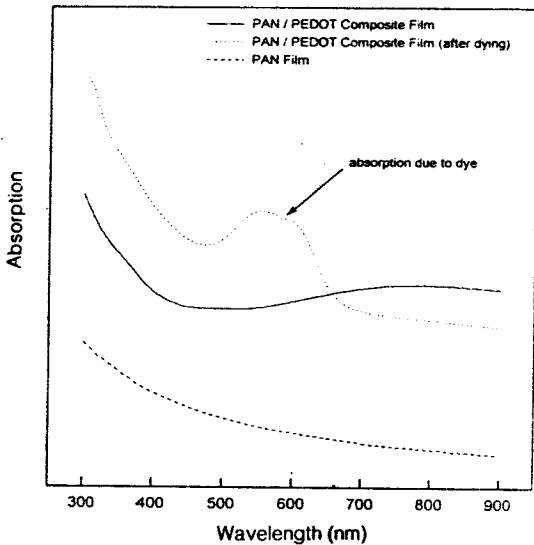


Figure 3. UV-Vis spectra of PAN/PEDOT composites.

음이온과 결합하고 있는 양이온 함유 PEDOT 사이에 새롭게 함유된 염료 양이온이 매트릭스와 결합함으로써 염색과정에서 매트릭스와 결합하고 있는 PEDOT의 분자간 거리가 증가하며, 이로 인하여 PEDOT 분자간 전하이동이 제한을 받기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 3에서는 복합재료 필름의 염색 전후의 UV/Vis 스펙트럼을 나타내었다. 매트릭스 필름에 PEDOT이 결합되어 복합재료를 형성함에 따라 약 500 nm에서부터 흡수밴드가 서서히 증가하는 것으로 보아 charge carrier가 형성되어 전기전도도를 나타낼 수 있다. 염색 후에는 584 nm에서 염료에 의한 강한 흡수밴드가 관찰되어 염색이 효율적으로 됨을 알 수 있으며, 또한 charge carrier의 흡수밴드의 감소에 따른 전기전도도의 감소를 관찰할 수 있었다.

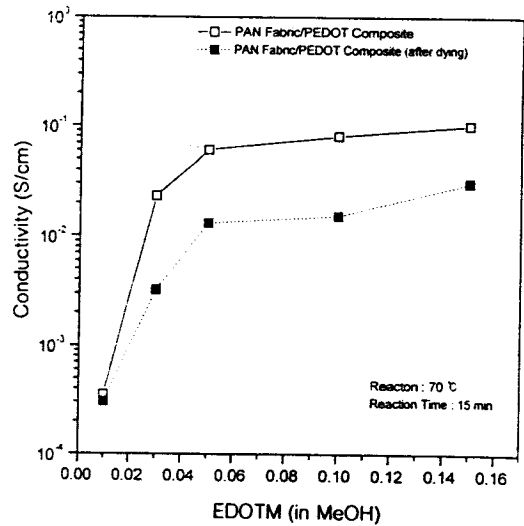


Figure 4. Conductivities of PAN/PEDOT conductive fabrics depending on EDOT content.

전도성 PAN 직물의 제조 및 염색. 전도성 필름의 제조시에 습득한 기술을 실제 직물에 응용하기 위하여 PAN 직물을 매트릭스로 사용하였다. 질소기류하에서 EDOT, 도판트, 산화제를 함유하는 메탄을 혼합용액을 제조한 후 곧바로 직물을 함침시킨 후 제거하여 약 70 °C에서 15분간 가열하여 용매를 제거함과 동시에 EDOT를 중합함으로써 복합재료를 제조하였다. 복합재료 제조시, 반응시간, 온도, 개시제량을 고정하고 도입되는 EDOT의 농도에 따른 전도도의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응계에 도입되는 EDOT의 양이 증가함에 따라 중합속도와 전기전도도는 점점 증가하였으며, EDOT의 함량이 0.05 M 이상일 때는 거의 일정한 전기전도도를 나타내었다. 이와 같이 제조한 전도성 PAN 직물을 염색한 후의 전기전도도 변화를 함께 도식하였다. 염색 후에는 필름에서와 같이 전기전도도가 떨어지는 것을 관찰하였으며, 이러한 이유는 필름의 경우와 동일한 것으로 간주할 수 있다.

전도성 PAN 직물의 전기전도도의 안정성. 복합재료에 있어서 전기전도도를 일정하게 유지하는 것은 높은 전기전도도를 얻는 것만큼이나 중요하다. 본 실험에서는 150 °C 고온에서 복합재료의 전기전도도의 안정성에 관한 연구를 수행하였다. 150 °C에서 시간에 따른 전기전도도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

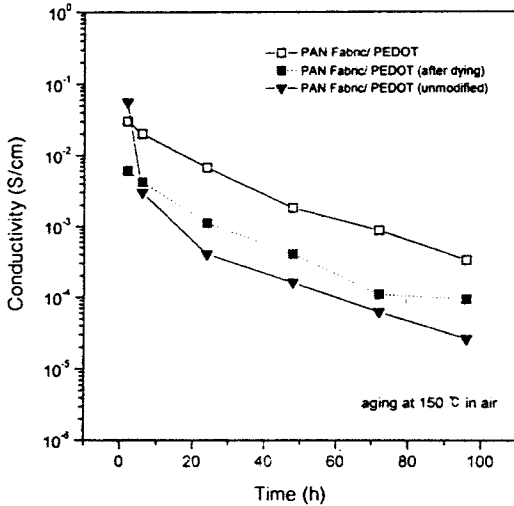


Figure 5. Conductivities of PAN/PEDOT conductive fabrics at 150 °C.

150 °C에서는 시간이 경과함에 따라 전도도가 떨어지는 현상을 보이는데, 이는 문헌에 나타난 대로 PEDOT은 150 °C 이상에서는 탈도핑 현상을 수반하며 전기전도도의 안정성을 잃는 것으로 보인다.¹² 특히 매트릭스 표면에 이온을 함유하지 않은 개질되지 않은 PAN/PEDOT 복합재료의 경우 더욱 크게 전기전도도가 떨어지는 현상을 보이는데, 이 경우에는 PEDOT의 도판트로 산화제에서 기인하는 음이온이 작용하고 있으며, 이에 비해 매트릭스에 음이온을 함유하는 복합재료의 경우는 고분자 음이온이 도판트로 작용하고 있다. 이때 고온에서의 탈도핑 현상은 분자의 크기가 작을수록 쉽게 일어나는 것으로 유추할 수 있다. 따라서 전도성 직물의 제조시에는 매트릭스의 표면에 음이온을 함유하는 것이 우수한 전기적인 성질을 제공할 수 있는 조건임을 확인할 수 있었다.

결 론

1. 복합재료 제조시 EDOT의 산화제로는 FTS가 FeCl₃ 보다 우수한 전기적, 광학적 성질을 나타내었다.
2. 복합재료 필름의 제조시 EDOT의 함량은 0.5 M 이상일 경우는 농도변화에 따른 전기전도도의 변화는 관찰되지 않았다.

3. 복합재료 필름을 양이온 함유 염료를 사용하여 염색 후에는 전기전도도가 약 10배 정도 감소함을 관찰하였으며, 이는 염료가 전도성 고분자와 경쟁적으로 매트릭스에 결합하여 전도성 고분자간의 전하이동에 제한이 생기기 때문으로 사료된다.

4. PAN 직물을 이용하여 전도성 직물을 제조하였으며, 이때 반응의 최적조건은 EDOT 함량이 0.05 M 인 것으로 나타났다.

5. PAN/PEDOT 전도성 직물의 전기전도도의 안정성을 실험한 결과, 매트릭스에 음이온을 함유한 복합재료가 고온에서 더 안정함을 알 수 있었으며, 이는 매트릭스가 PEDOT의 고분자 도판트로 작용하기 때문으로 사료된다.

감사의 글: 이 논문은 1997년도 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. J. Cho and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **22**(1), 167 (1998).
4. Y. Lee, D. Shin, J. Cho, Y. H. Park, and Y. Son, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**(13), 2641 (1998)
5. Y. Lee, D. Cho, Y. H. Park, Y. Son, and D. H. Baik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **316**, 313 (1998).
6. P. Qibing, G. Zuccarello, M. Ahlskog, and O. Inganas, *Polymer*, **35**, 1347 (1994).
7. H. Yamato, K. Kai, M. Ohwa, T. Asakura, T. Koshiba, and W. Wernet, *Synth. Met.*, **83**, 125 (1996).
8. W. Bantikassegn and O. Inganas, *Thin Solid Films*, **293**, 138 (1997).
9. T. Yoshikawa and S. Miyata, *Polym. J.*, **22**(1), 1 (1990).
10. J. McMurry, "Organic Chemistry 4th Ed", Brooks/Cole Pub. co. Pacific Grove, Ca, 1996.
11. Y. Lee, S. Park, and J. Lee, *Polymer(Korea)*, **23**(1), 122 (1999).
12. J. S. Kim and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, in press.