

폴리아크릴로니트릴 아이오노머/폴리피롤 전도성 복합재료의 제조 및 물성

이 영 관[†] · 신 동 기 · 조 재 춘 · 이 수*

성균관대학교 화학공학과, *창원대학교 공업화학과

(1996년 11월 14일 접수)

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

Youngkwan Lee[†], Dongki Shin, Jaechoon Cho, and Soo Lee*

Dept. of Chemical Engineering, Sungkyunkwan Univ., Suwon 440-746, Korea

*Dept. of Industrial Chemistry, Changwon National Univ.

(Received November 14, 1996)

요 약: 폴리아크릴로니트릴 (Poly(acrylonitrile)) (PAN)을 매트릭스로 하여 전도성고분자인 폴리피롤 (polypyrrole) (PPy)과의 복합재료를 제조하였다. 양이온기를 포함하는 전도성 PPy와 PAN과의 정전기적 인력을 유도하기 위하여 PAN의 구조에 소량의 carboxylate기나 sulfonate기 등의 음이온을 도입하여 ionomer를 제조하였다. 복합재료 제조시에 매트릭스의 종류, 용매시스템, 반응시간 등이 복합재료의 열적, 전기적성질과 물폴로지에 미치는 영향을 검토하였다. 그 결과, 이온기를 포함하는 아이오노머가 매트릭스로 사용되었을 때가 전기적성질이 우수하였으며 $\sim 10^{-1}$ S/cm 수준의 전기전도도를 나타내었다.

ABSTRACT: Conducting polymer composites were prepared by the polymerization of pyrrole on the poly(acrylonitrile) matrix film. In order to introduce the electrostatic interaction between the two phases, a small amount of anionic moieties, such as carboxylate or sulfonate groups was incorporated into the PAN structure to yield an ionomer structure. The effects of matrix, solvent system, and reaction time on the thermal, electrical, and morphological properties of the composites were examined. As a result, ionomer/PPy composite systems exhibit superior electrical and morphological properties to the PAN/PPy systems.

Keywords: conducting polymer composite, electrostatic interaction, ionomer, poly(acrylonitrile), polypyrrole.

서 론

Poly(acrylonitrile) (PAN)은 우수한 물성을 보유하고 싼 가격으로 공급되어 의류, 카펫, 침구 등의 생활용품으로, 또한 탄소 섬유 등의 원료 및 석면 대체용품 등의 용도로 널리 응용되고 있다. PAN은 양모와 같은 천연 섬유의 촉감을 갖고 있으며 우수한 기계적 강도, 열적 안정성, 화학적 안정성 등의 여러 가지 장점을 갖고 있으나, 동시에 전기 전도도가 낮

아 정전기를 발생할 수 있는 단점이 있다.¹ 마찰에 의한 정전기 발생은 우리의 일상 생활이나 산업 현장에서 여러 가지 문제점을 야기하게 된다.²

정전기 발생에 따른 여러 가지의 문제점을 극복하기 위하여 방전성 섬유의 개발이 시작되었다. 섬유 재료에 방전성의 신기능을 부여한 제품들이 미국과 일본 등의 선진국에서 소개 되었는데, 제조 방법을 살펴보면 다음과 같다. 섬유의 표면에 방전효과가 뛰어난 유기 또는 무기물질을 첨가하여 섬유 표면에 피

복하거나, 특수한 방사 공정을 사용하여 섬유 제조시에 탄소나 금속과 같은 도전체를 첨가하여 복합 섬유의 제조하는 것이다. 피복에 적용된 방전성 부여 방법은 반복되는 세척과정이나 착용시 마찰과정에서 첨가제의 농도가 희석되어 전기전도도가 현저히 격감하여 방전성능이 없어지는 문제점이 있으며, 복합 방사에 의한 방법은 반 영구적으로 방전성을 부여할 수 있으나 유동성이 없는 고체분말을 이용함에 따라 균일한 분산이 불가능하여 가공상의 어려움을 초래하며, 또한 물성 저하, 착색 불량(특히 탄소분말의 경우), 산화에 의한 변색(구리의 경우) 등과 같은 새로운 문제점을 야기하게 된다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 노력으로 PPy, polyaniline, polythiophene 등의 전도성고분자를 이용하여 복합재료를 만드는 방법이 연구되어 왔다. 이러한 연구를 살펴보면, Nylon 6,³ PAN과^{4,5} 같이 섬유용 소재로 널리 쓰이는 고분자물질을 매트릭스로 하여 여기에 전도성고분자를 저압에서 기상으로 중합한 후 물폴로지와 전도도의 안정성을 연구한 내용이 보고된 바 있다. 그러나 기상으로 중합하여 제조된 복합재료는 전도도가 비교적 낮고 또한 제조시간이 오래걸리는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 열적, 기계적 성질이 우수하여 일반 섬유재료로 광범위하게 사용되고 있는 PAN의⁶ 구조에 공중합방법에 의하여 음이온기를 도입하고, 이를 매트릭스 고분자로 사용하여 전도성 고분자인 PPy와의 복합재료를 새로운 방법으로 제조하여 복합재료의 물성변화에 대한 연구를 수행하였다.

이온 함유 고분자를 매트릭스로 하여 제조한 복합재료의 장점은 매트릭스가 고분자 도판트로 작용하여 각 성분간의 쿨롱 상호작용(coulombic interaction)에 의한 분자 복합재료를 형성하여, 보다 균일한 전도성 고분자의 분산을 유도하여 상분리 현상을 방지할 수 있으며 우수한 기계적 성질 및 전기 전도성을 보유할 수 있을 것으로 예측된다. 이미 sulfonated-poly(amideimide)와 PPy를 사용한 전도성 복합재료의 연구를 통해 매트릭스 고분자내에 도입된 이온기와 전도성 고분자 사이에 상호작용이 있으며, 매트릭스 고분자내에 있는 이온기가 고분자 도판트로 작용한다는 사실이 밝혀졌다.⁷ 본 연구에서는 고분자 매트릭스에 도입된 이온의 영향을 검증하기 위하여 PAN/

PPy와 아이오노머/PPy 복합재료를 제조하고 이들의 물폴로지 및 도입된 이온의 농도가 전기 전도도에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 복합재료의 제조시에 기상 및 액상에서의 제조방법에 따른 전기전도도의 변화 및 제조시간 등에 관해 연구하였다.

실 험

시 약. Acrylonitrile과 acrylic acid는 Junsei사의 특급시약을 150 mesh의 중성 aluminum oxide로 정제한 후 감압증류하여 사용하였다. 중합 용매인 증류수는 초순수 증류기로 증류한 3차 증류수를 사용하였고 피물은 150 mesh의 중성 aluminum oxide로 정제하여 사용하였다. 그밖의 시약은 1급시약을 정제없이 사용하였다.

공중합. 공중합에 사용된 단량체는 acrylic acid와 styrene sulfonate 이며 이들이 PAN의 주쇄에 도입되면 carboxylate ($\text{COO}^- \text{M}^+$)와 sulfonate기 ($\text{SO}_3^- \text{M}^+$)로 전환이 가능하다. 중합 방법은 redox중합법을 이용하였으며 일반적인 제법은 다음과 같다.⁸ 먼저 교반기 및 환류냉각기가 장치된 500 mL 삼구플라스크에 증류수와 개시제인 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 과 NaHSO_3 를 넣고 질소기류하에서 교반시켜 개시제를 녹인 후 40 °C로 안정화시킨 후 반응기내에 단량체 혼합용액을 투입한 다음 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 침전상태로 얻어진 고분자물질을 증류수와 메탄올로 수회 세척하여 미반응의 단량체와 개시제를 제거하였다. 정제된 고분자물질은 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조시켰다.

전도성 복합재료의 액상제조. Acrylonitrile과 acrylic acid의 공중합체인 poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) (PAN-co-PAA)를 dimethylformamide (DMF)에 녹인 후 동일한 이온농도의 NaOH/EtOH 용액과 반응시켜 carboxylate기의 proton을 Na^+ 로 치환하여 아이오노머로 만든 후 20-50 μm 두께의 필름으로 용액 주조하였다. 이 필름을 acetonitrile/pyrrole/ H_2O (70/20/10, v/v/v) 혼합용액에 넣어 필름이 swelling되면서 pyrrole 단량체가 필름의 내부에 침투할 수 있도록 하였다. 그후 FeCl_3 수용액 (0.1 M)에 필름을 넣어 pyrrole을 중합시켜 복합체를 제조하였다. 제조된 중합체는 증류수로 표면

을 3-4회 세척한 후 40 °C에서 24시간 동안 건조시켰다.

전도성 복합재료의 기상제조. Acrylonitrile과 sodium styrene sulfonate의 공중합체 poly(acrylonitrile-*co*-sodium styrene sulfonate) (PAN-*co*-PSS)를 dimethylsulfoxide (DMSO)에 녹이고 여기에 산화제인 FeCl₃를 10-30 wt% 정도로 함께 녹인 후 용액 주조하여 FeCl₃를 균일하게 함유하는 두께 50-120 μ m 정도의 필름을 제조하였다. 이렇게 제조된 필름을 진공하에서 pyrrole 단량체의 증기에 노출시켜 복합체를 형성하도록 하였다. 제조된 복합체는 40 °C에서 24시간 동안 건조하였다.

분석장치. 공중합체의 화학구조는 MATTSON사의 1000 FT-IR을 사용하여 확인하였고, 열적 성질은 Perkin-Elmer사의 DSC 2910과 TA사의 TGA7을 이용하여 10 °C/min의 승온속도로 분석하였다. 물폴로지 관찰을 위해 SEM을 사용하여 분석하였다. 공중합체에 있는 이온의 함량은 산/염기 적정법과 Hitachi사의 Z-6100 Atomic Absorption Spectrophotometer와 Elemental Analysis를 사용하여 정량 분석하였다. 전도도측정을 위해서 YOKOGAWA사의 2553-4 current/voltage source와 KEITHLEY사의 2000 multimeter를 사용하여 four probe method로 상온에서 측정하였다.

결과 및 고찰

공중합체의 합성 및 구조분석. 공중합에 의해서 제조된 PAN-*co*-PAA와 PAN-*co*-PSS의 FT-IR 흡수스펙트럼을 PAN과 함께 Fig. 1에 나타내었다. Acrylic acid와의 공중합체는 carboxylate기에 있는 C=O stretching band가 1730 cm⁻¹에서 나타났으며 2240 cm⁻¹에서 나타나는 nitrile 특성 peak가 함께 존재하는 것으로 보아 공중합이 되었음을 확인할 수 있었다. Sodium styrene sulfonate와의 공중합체는 1046 cm⁻¹에서 나타나는 S=O stretching band와 2240 cm⁻¹에서의 nitrile peak가 함께 나타나는 것으로 보아 공중합이 이루어졌음을 알 수 있었다.

공중합체에 포함되어 있는 acrylic acid의 함량은 고분자를 DMF에 녹인 후 NaOH/EtOH 용액을 사

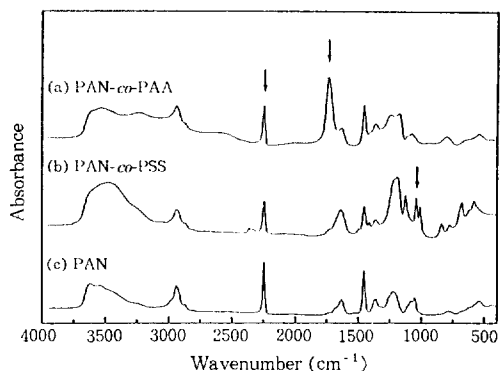


Figure 1. FT-IR spectra of PAN, PAN-*co*-PSS, and PAN-*co*-PAA.

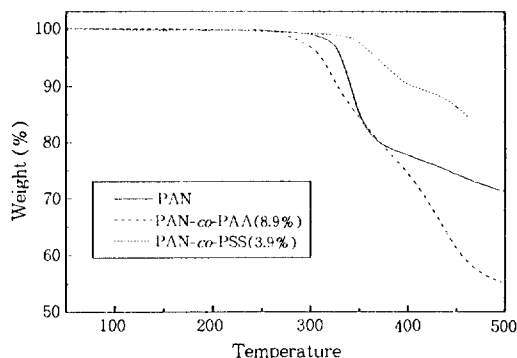


Figure 2. TGA thermograms of PAN, PAN-*co*-PAA, and PAN-*co*-PSS.

용하여 산/염기 적정법으로 측정하였으며, 그결과 반응조건에 따라 고분자의 반복단위당 3.5~12 mol%로 나타났다. PAN-*co*-PAA에 도입되는 acrylic acid의 양은 반응에 투입하는 단량체의 양과 비례하였으며 함량 조절이 가능하였다. PAN-*co*-PSS에 함유되어 있는 sulfonate기의 함량은 원자흡광분석기(AA)와 원소분석기(EA)를 사용하여 측정하였다. 두 방법으로 측정한 결과는 비슷하게 일치하였으며 반응조건에 따라 고분자의 반복단위당 3.5~11%로 나타났다.

공중합체의 열적 성질. PAN과 공중합체에 대한 TGA thermograms을 Fig. 2에 나타내었다. PAN은 300 °C에서부터 분해되기 시작하였으나 PAN-*co*-PAA는 280 °C에서 분해되기 시작하였고 PAN-*co*-PSS는 360 °C에서 분해가 일어났다. PAN-*co*-PAA

의 경우에는 열적 안정성이 약한 acrylic acid로부터 decarboxylation 현상에 의하여 분해온도가 낮아지는 현상으로 생각되며, PAN-*co*-PSS의 경우에는 열안정성이 우수한 벤젠환을 주쇄에 도입하였기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다. 유리전이온도 (T_g)는 PAN의 경우 $\sim 92^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었는데 PAN-*co*-PAA에서는 T_g 의 변화가 관찰되지 않았고, PAN-*co*-PSS의 T_g 는 DSC로 관찰되지 않았다.

용해도. 용해도는 시험관에 가루형태의 PAN이나 공중합체의 시편 40 mg과 각종 용매 10 mL를 넣고 48시간 동안 방치한 후의 상태를 측정하였다. 극성이 있는 공단량체의 도입으로 인하여 보다 극성의 용매에 잘 용해되는 성질이 나타나고 있으며 Table 1에 용해도를 나타내었다.

복합재료의 액상제조. 복합재료를 제조하기 위하여 먼저 매트릭스로 이용할 PAN과 PAN-*co*-PAANa를 용액주조방법으로 필름 형태로 제조하였다. 매트릭스 필름의 두께는 약 20-50 μm 이었으며 복합재료를 제조하기 위하여 먼저 매트릭스내에 pyrrole 단량체를 침투시키고 후에 산화제인 FeCl_3 수용액을 접촉하여 pyrrole이 매트릭스상에서 중합되게 하였다. Pyrrole을 매트릭스 필름으로 함침하기 위하여 여러 가지의 용매 시스템을 이용하였는데, 순수 pyrrole이나 acetonitrile/pyrrole 시스템의 경우에는 전혀 함침이 일어나지 않았으며, 용매에 물을 함유한 경우에만 함침이 잘 되었다. Pyrrole의 함침단계에서 PAN은 거의 swelling되지 않기 때문에 필름내부로 단량체가 침투할 수 없었고 따라서 산화제 용액에서도 중합이 일어나지 않았다. 그러나 PAN-*co*-PAANa 매트릭스는 pyrrole용액에 쉽게 swelling되는 것을 관찰할 수 있었는데, 이것은 공중합체에 분포되어 있는 이온기와 단량체 혼합용액과의 친화력이 작용하여 쉽게 매트릭스안으로 침투해 들어갈 수 있었던 것으로 생각이 된다. 매트릭스의 이온기의 농도가 높아질수록 단량체 용매와의 친화력이 높아져 빠른 시간내에 swelling이 일어났다. 단량체를 함침하기 위한 최적의 용매 시스템을 선정하기 위하여 acetonitrile/pyrrole/ H_2O 의 조성을 바꿔가며 실험한 결과, 부피분율이 70/20/10 일때 가장 swelling이 잘 일어났다. Swelling이 된 필름을 산화제 용액안에 넣게 되면 빠른 속도로 중합이 일어나게되는데, 이 때 필름의 표면에 검푸르게

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

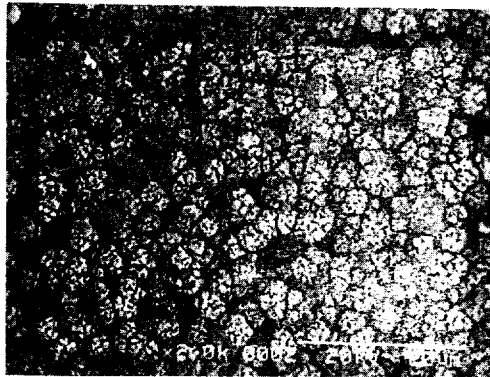
solvent	PAN	PAN- <i>co</i> -PAA 11%
acetone	×	×
acetonitrile	×	×
benzene	×	△
chloroform	×	×
<i>m</i> -cresol	×	△
DMAc	○	○
DMF	○	○
DMSO	○	○
ethanol	×	×
methanol	×	×
THF	×	×
toluene	×	×
water	×	△

○: Soluble, △: Swelling, ×: Insoluble.

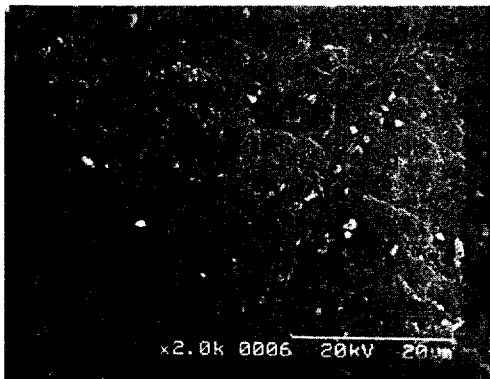
보이는 polypyrrole이 관찰되었으며 필름은 수분내에 중합이 진행되어 검은색으로 변화였다. 중합은 필름 전체에 걸쳐 고르게 분포되며 일정시간 이상에서는 더 이상의 중합이 이루어지지 않았다. 따라서, 액상중합법에 의하여 복합재료를 제조할 때는, 매트릭스의 구조에 따라 pyrrole 단량체의 도입량이 결정되며 이온함유 고분자가 매트릭스로 사용될 때에 보다 많은 량의 pyrrole이 도입 가능하다는 사실을 알 수 있었다.

복합재료의 기상제조. PAN-*co*-PSS를 이용한 복합재료는 기상중합법에 의하여 제조하였으며, 매트릭스 필름은 공중합체와 산화제를 DMSO 용매에 녹여 산화제를 함유한 필름을 제조하였으며 이 필름을 진공하에서 pyrrole 증기에 노출시켜 복합체를 제조하였다. PAN이나 공중합체의 필름은 시간이 지남에 따라 서서히 검게 변하며 중합이 일어나는 것이 관찰되었다. 기상중합에서는 산화제를 함유하는 양이 높은 필름일수록 중합이 빨리 진행되는 것이 관찰되었고 이온의 함량이 높을수록 같은 중합시간이라도 필름의 색깔이 더 검게 변하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 액상중합방법과 비교하여 보면 액상중합법에 의하여 제조한 복합재료의 전기전도도는 약 1분 후에는 커다란 변화가 관찰되지 않지만, 기상중합에서는 거의 24시간까지 계속 증가되는 것이 관찰되었다. 따라서 액상 제조법에 비하여 훨씬 비효율적임을 알 수 있다.

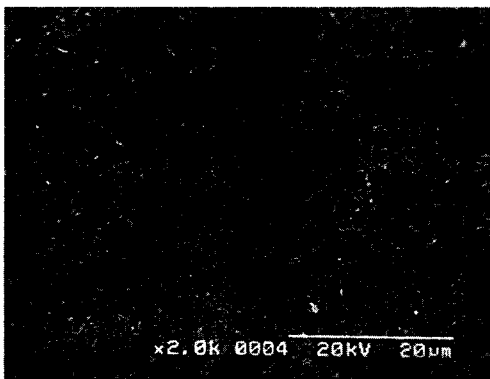
복합재료의 물폴로지 및 열적, 전기적 성질. 복합



PAN/PPy (기상중합)



PAN-co-PAANa/PPy (액상중합)



PAN-co-PSS/PPy (기상중합)

Figure 3. SEM pictures for surface of PAN/PPy, PAN-co-PAANa/PPy, and PAN-co-PSS/PPy.

재료의 물폴로지는 SEM을 이용하여 분석하였다. Fig. 3에 나타난 SEM 사진을 관찰해 보면 PAN을 매트릭스로 하여 기상중합을 시킨 복합재료에서는 대

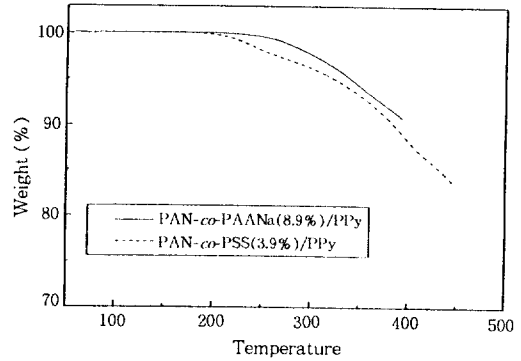


Figure 4. TGA thermograms of PAN-co-PAANa/PPy and PAN-co-PSS/PPy.

트릭스 필름 표면에 형성된 polypyrrole이 커다란 domain을 형성하였으며, 이것은 PPy와 필름이 상호간에 친화력이 크지 않아 두 상이 잘 섞이지 않고 분리된 결과로 생각할 수 있다. 이러한 물폴로지에 의하여 후에 논의할 전기전도도 또한 낮게 측정되었다. 그러나 acrylic acid나 sodium styrene sulfonate와의 공중합체를 매트릭스로 한 복합재료에서는 PPy의 domain은 거의 확인되지 않았으며, 이것은 필름에 있는 COO⁻, SO₃⁻ 두 음이온과 PPy 주쇄의 양이온과의 상호인력으로 인해 상분리 현상이 감소되어 보다 균일한 구조의 복합재료가 형성되었음을 나타내는 것으로 생각된다.

복합재료가 TGA thermograms을 Fig. 4에 나타내었다. 상대적으로 열에 약한 PPy가 필름에 도입됨으로 인해 열분해온도는 기존의 매트릭스의 분해온도보다 약간 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다.

복합재료의 전기전도도는 four probe method를 이용하여 측정하였으며, 약 5번의 측정값을 평균하여 나타내었다. 식은 다음과 같고 여기에서 d 는 probe 사이의 거리이고 t 는 필름의 두께 (cm)이고 l 은 probe의 길이이다. A 와 V 는 각각 전류와 전압을 나타낸다.

$$\sigma (\text{S/cm}) = \frac{d}{t \times l} \frac{A}{V}$$

액상중합으로 얻은 PAN-co-PAANa/PPy 복합재료의 전도도를 Fig. 5에 나타내었다. 이온을 함유하지 않은 PAN/PPy 복합재료에서는 본 연구에 사

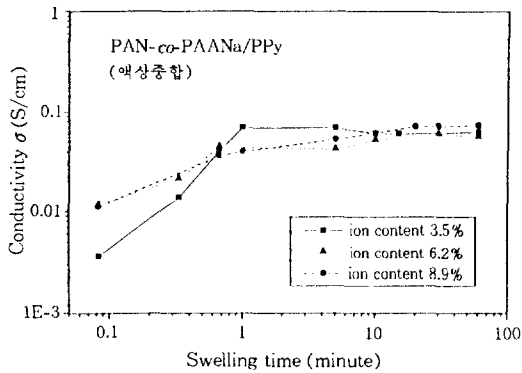


Figure 5. Conductivities of PAN-co-PAANa/PPy composites.

용된 측정기기로는 전기전도도를 측정할 수 없었으며, 이는 매트릭스내로 pyrrole이 전혀 함침되지 않기 때문으로 생각된다. 이온을 함유한 ionomer가 매트릭스로 사용되었을 때에는 pyrrole의 함침이 훨씬 용이하여 높은 전기전도도를 나타내었다. 이는 앞에서 서술한 바와 같이 이온함유 매트릭스와 pyrrole 용액간의 친화력으로 인하여 보다 쉽게 함침되는 이유로 생각된다. 그래프 초기시간에 보이는 급격한 전도도의 증가는 pyrrole의 매트릭스 내부로의 함침이 아주 짧은 시간내에 일어나기 때문이며 약 1분 후에는 거의 변화가 없었다. 따라서 ionomer를 매트릭스로 이용한 전도성 복합재료는 액상에서 단시간내에 제조가 가능하다는 결론을 얻을 수 있었다. 이온함량에 따른 전기전도도의 차이도 아주 미세한 것으로 나타났다.

기상중합으로 얻은 PAN-co-PSS/PPy 복합재료의 전도도를 Fig. 6에 나타내었다. 이때에는 액상중합과는 달리, 전기전도도가 초기 24시간까지 서서히 증가하며 그후에는 변화가 관찰되지 않았다. 이는 pyrrole이 기화되어 매트릭스에서 중합이 되는데에 보다 많은 시간을 요하고 있는 것을 나타낸다. 기상중합법에 의한 복합재료의 제조에서는 필름에 도입된 이온의 함량에 따라 전기전도도의 차이가 나타났다. 이온의 함량이 많은 매트릭스에서 보다 높은 전기전도도가 관찰되었는데 이것은 액상 중합과는 달리 단량체가 천천히 필름 내부로 스며들며 중합이 되며 매트릭스의 구조에 따라 도입될 수 있는 pyrrole의 함량에 차이가 있는 것으로 사료되지만, 명확한 원인을

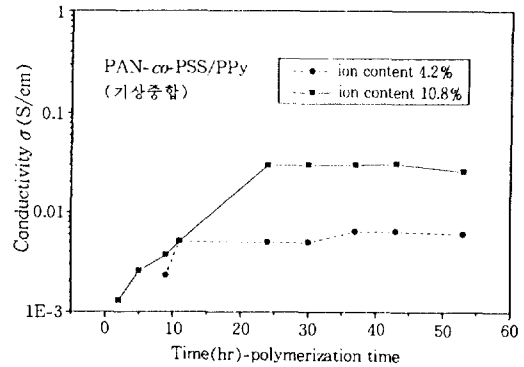


Figure 6. Conductivities of PAN-co-PSS/PPy composites.

규명하기 위해서 보다 자세한 연구를 진행할 예정이다.

결론

1. 공중합 방법에 의하여 PAN의 구조에 acrylic acid기와 styrene sulfonate기를 효율적으로 도입할 수 있었으며, 이온기의 도입으로 인하여 용해도 및 열분해온도의 차이를 확인할 수 있었다.

2. 제조된 PAN과 그의 공중합체를 이용하여 PPy와의 복합재료를 기상 및 액상중합방법으로 제조하였는데 액상방법이 보다 빠른 시간내에 효율적으로 제조되었다.

3. 복합재료의 표면 물폴로지를 관찰한 결과 ionomer를 매트릭스로 이용한 경우에 PPy가 훨씬 미세하고 고르게 분산되며, 액상중합방법에 의하여 제조한 복합재료의 전기전도도는 매트릭스내의 이온함량에 관계없이 약 10^{-1} 에 도달하였다.

4. 기상중합법에 의하여 제조한 복합재료는 매트릭스내의 이온의 함량에 따라 전기전도도의 차이가 나타났다으며 이온함량이 증가할수록 높은 전기전도도를 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. F. M. Peng, "Encycl. Polym. Sci. Eng.", vol. 1, p.

- 426, John Wiley & Sons, NewYork, 1985.
2. N. Schiff and P. Bourdelle, *Text. World*, May, 52 (1979).
3. S. S. Im, E. Y. Kang, and S. W. Byun, *Polymer (Korea)*, **14**, 62 (1990).
4. Y. Park, Y. Kim, and D. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1487 (1990).
5. Y. Park, Y. Kim, and S. Nam, *J. bAppl. Polym. Sci.*, **43**, 1307 (1991).
6. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd ed., p. V/57, John Wiley & Sons, NewYork, 1989.
7. H. Song, Y. Son, and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**(5), 744 (1996).
8. P. Bajaj, D. K. Paliwal, and A. K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 823 (1993).