

폴리우레탄/폴리피롤 전도성 복합재료의 제조 및 물성

이영관[†] · 김종성

성균관대학교 화학공학과

(1998년 4월 13일 접수)

The Preparation of Polyurethane/Polypyrrole Conducting Composite and Their Physical Properties

Youngkwan Lee[†] and Jongsung Kim

Department of Chemical Engineering, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea

[†]e-mail : yklee@yurim.skku.ac.kr

(Received April 13, 1998)

요약: 폴리우레탄(PU)을 매트릭스로 사용하여 전도성 고분자인 폴리피롤(PPy)과의 전도성 복합재료를 제조하였다. 전도성 복합재료의 물성을 향상하기 위하여 양이온기를 포함하는 전도성 PPy와 정전기적 인력을 유도하고자 하였으며, 이를 위하여 PU에 음이온기를 도입하였다. 전기적 성질과 전기전도도의 안정성 실험을 통하여 매트릭스에 도입된 음이온기와 전도성 PPy와의 정전기적 인력을 확인하였으며, 복합재료 제조 조건에 따른 물성의 변화를 확인하였다. 매트릭스에 음이온기의 함량이 약 6 wt% 까지 증가함에 따라 복합재료 내의 PPy가 보다 균일하게 분산되었으며, 전기전도도 또한 점차로 증가하였다.

ABSTRACT: The conducting polymer composite was prepared using polypyrrole (PPy) and polyurethane (PU) as a conducting polymer and a matrix polymer, respectively. In order to enhance the physical properties of a conducting composite, the electrostatic interaction between cation containing PPy and PU matrix was introduced by the incorporation of anionic moieties into the PU structure. The presence of the electrostatic interaction between the matrix anions and conducting PPy was monitored by electrical measurement. The physical properties of the composite were also monitored with varying preparation condition. As the ionic content was increased up to 6 wt%, the electrical conductivity as well as surface-morphological property was enhanced.

Keywords: conducting polymer composite, polypyrrole (PPy), polyurethane (PU), electrostatic interaction.

서 론

전도성 고분자는 전기적 성질이 우수한 반면 열등한 기계적 물성, 가공상의 어려움, 산화에 의한 안정성 저하 등의 문제점 때문에 실제적인 응용에 많은 제약을 받고 있다.¹ 이러한 전도성 고분자의 단점을 보완하기 위한 여러 가지 방법들이 선을 보이고 있다. 단량체의 구조를 변형하여 가용성을 부여하거나

가용성 전구체를 제조하여 가공하는 방법이 소개되었으며, 또한 기계적 성질과 안정성이 우수한 범용고분자와 블렌드를 제조하거나 범용고분자 매트릭스에서 전도성 고분자를 *in-situ*로 중합하여 복합재료를 제조하는 방법들이 시도되었다.²⁻⁸ 이와 같은 방법 중에서 복합재료를 제조하는 것은 전도성 고분자와 범용고분자의 물성을 동시에 이용할 수 있는 장점이 있으며 또한 가장 간단한 방법이기 때문에 널리 이용될

수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 PU를 매트릭스로 하여 PPy와의 전도성 복합재료를 제조하고자 하였다. 일반적으로 전도성 고분자를 탄성체와 블렌딩하면 두 성분 사이에서 상분리가 일어나서 탄성의 성질이 없어지는 것으로 알려져 있다.⁹ 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는, 매트릭스의 표면 층에서 전도성 고분자를 *in-situ*로 중합하고자 하였으며, 또한 매트릭스에 음이온기를 도입하여 두 성분 사이에 정전기적 인력을 유도함으로써 강한 접착력을 부여하여 보다 강한 기계적 성질을 얻고자 하였다. PU에 이온기를 도입하는 방법은 소량의 dimethylolpropionic acid (DMPA)를 diol의 성분과 함께 공단량체로 이용하여 중합한 뒤 염기로 중화하여, 환경 친화적이며 제조 및 보관이 용이한 수분산체의 형태로 제조하였다. 전도성 고분자의 합성 방법에 있어서는 전기 화학적 방법에 비해 다량 제조에 알맞은 화학적 방법을 사용하였다. 본 연구에서는 매트릭스인 PU의 이온 함량 변화에 따른 복합재료의 전기적 성질 및 기계적 성질의 변화를 관찰하였다.

실 험

시 약. 수분산 PU 제조에 사용된 폴리올은 분자량 2000인 polytetramethylene glycol (PTMG)을 감압 증류를 통해 수분을 제거한 후 사용하였으며, 디이소시아네이트는 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H_{12} MDI)를 추가정제 없이 사용하였다. 이온기 도입을 위해 사용된 dimethylolpropionic acid (DMPA)는 Aldrich사의 1급 시약을 정제 없이 사용하였으며, 촉매로는 dibutyltin dilaurate (DBTDL)를 사용하였다. 중화제로 사용된 triethylamine (TEA)은 Kanto사의 1급 시약을 정제 없이 사용하였으며 용매로 사용된 *N*-methylpyrrolidone (NMP)과 *N,N*-dimethylformamide (DMF)는 각각 Lancaster사와 Junsei사의 특급 시약을 정제 없이 사용하였다. 설펜장 반응을 위한 ethylenediamine (EDA)은 Kanto사의 1급 시약을 사용하였다. 전도성 고분자 제조를 위한 피롤은 Aldrich사의 1급 시약을 150 mesh의 중성 알루미늄 컬럼을 통과시킨 후 감압증류하여 사용하였다. 분산매인 증류수

는 1차 증류수를 질소기류 하에서 3시간동안 산소를 제거한 후 사용하였고 중합 용매인 증류수는 초순수 증류기로 증류한 3차 증류수를 사용하였다.

수분산 폴리우레탄 (PU)의 제조. PTMG와 H_{12} MDI에 친수성인 DMPA를 NMP에 녹여 혼합한 후 DBTDL을 촉매로 하여 질소기류 하, 70 °C에서 3시간 중합하여 pre-polymer를 제조하였다. 이때 $[NCO]/[OH]=1.5$ 몰 비로 하였다. 또한 중화제로 TEA를 사용하고 50 °C에서 증류수를 첨가한 후 급격히 교반하여 수분산체를 제조하였다. 이후 설펜장 반응을 위해 EDA를 물과 함께 첨가하여 최종 수분산 PU를 제조하였다.¹⁰ 수분산 PU 제조 시 친수성 음이온기를 도입하기 위하여 DMPA의 함량을 2, 4, 6, 10 wt%로 변화를 주었으며 DMPA를 사용하지 않은 PU 제조는 DMF를 용매로 하여 합성하였다.¹¹ 제조된 수분산 PU는 매트릭스 필름으로 사용하기 위해 유리판 위에 유연시킨 후 상온에서 24시간, 60 °C에서 12시간, 상온의 진공 중에서 24시간 건조하여 기포가 생기지 않도록 건조하였으며 그 두께는 약 100-200 μm 였다.

전도성 복합재료의 제조. 제조된 PU 필름과 피롤/증류수 용액을 산화제 수용액에 동시에 투입하여 복합재료를 제조하였다. 이때 제조시간, 반응 용액의 조성, 반응 용액에 도입되는 피롤의 농도를 변화시켜가며 제조하였다. 산화제인 $FeCl_3$ 의 함량은 물비로 피롤의 2.33배로 고정하였다.¹² 또한 사용된 매트릭스 필름의 음이온기 함량을 변화시켜가며 제조하였다. 제조된 복합재료는 증류수로 표면을 깨끗이 세척한 후 40 °C에서 24시간동안 진공 건조시켰다.

분석장치. 매트릭스 필름과 복합재료의 기계적 물성은 Instron사의 universal testing machine을 사용하여 tensile test를 시행하였으며, 열분해온도 (T_d)는 DuPont사의 thermogravimetric analyzer (TGA 2050)를 사용하여 10 °C/min의 승온 속도로 분석하였다. 복합재료의 모폴로지를 관찰하기 위하여 시편의 표면을 Hitachi사의 S-2400 scanning electron microscope (SEM)로 관찰하였다. 전도도 측정에는 Keithley사의 236 source measure unit를 사용하여 four-in-line probe method로 상온에서 표면 전도도를 측정하였다.

결과 및 고찰

복합재료의 제조. 복합재료를 제조하기 위하여 먼저 산화제 수용액을 제조한 후에 질소기류 하에서 피롤/메탄올 수용액과 매트릭스 필름을 동시에 투입하여 복합재료를 제조하였다. 복합재료 제조 시 가장 높은 전기전도도를 얻기 위한 최적조건을 결정해 주기 위하여 반응 용액의 조성, 제조시간, 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.¹² 제조 용매에 따른 전기전도도의 변화를 관찰하기 위해 물과 메탄올 혼합 용액의 조성에 변화를 주어 0.04 몰 농도의 피롤 하에서 1시간 중합하여 제조하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 피롤의 중합 용매로 물보다 메탄올이 사용되었을 경우에 보다 높은 전도도를 나타내는 것으로 알려져 있으나,¹² 본 실험의 복합재료 제조에서는 순수한 물을 사용하였을 경우에 보다 높은 전도도를 나타내었다. 이는 이온을 함유한 매트릭스가 순수한 물에 의하여 팽윤이 보다

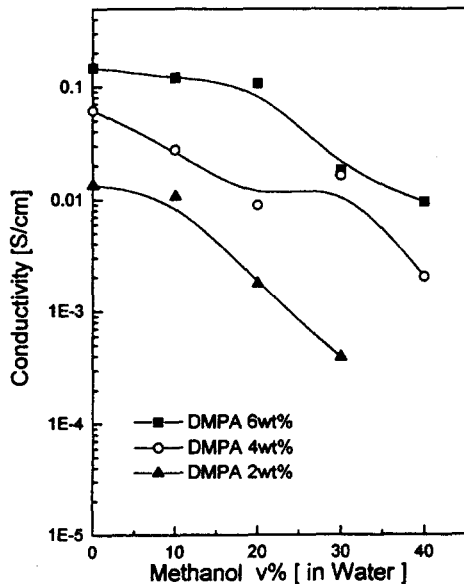


Figure 1. Conductivities of PU/PPy composites depending on reaction medium.

잘 되며, 따라서 피롤이 필름 내부까지 침투하기가 용이하여 보다 많은 양의 PPy가 중합되기 때문인 것으로 생각할 수 있다.¹³

복합재료 제조 시, 반응 용액의 조성 및 매트릭스 필름에 함유된 이온기의 함량(DMPA의 함량)을 6 wt%로 고정시키고 제조시간과 피롤의 농도에 따른 전기전도도의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 제조시간은 60분, 피롤의 농도는 0.04몰 농도에서 최적의 전기전도도를 나타내었다. 이 때 사용된 매트릭스 필름은 약 2 cm×2 cm×(100-200 μm) 크기의 필름을 사용하였다.

복합재료 제조시간과 반응 용액의 조성, 그리고 도입된 피롤의 농도를 고정하고 매트릭스 필름에 함유된 DMPA의 함량 변화에 따른 전기전도도의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 제조시간은 1시간, 반응 용매는 물, 피롤의 농도는 0.04몰 농도로 고정하였으며, 이후의 본 실험에서 제조된 모든 복합재료는 이 반응 조건을 이용하였다. 매트릭스 필름에 함유된 음이온의 양(DMPA 함량)이 증가함에 따라 전기전도도는 증가하며 6 wt% 이상에서 일정한 값을 나타낸다. 이것은 매트릭스 필름에 음이온이

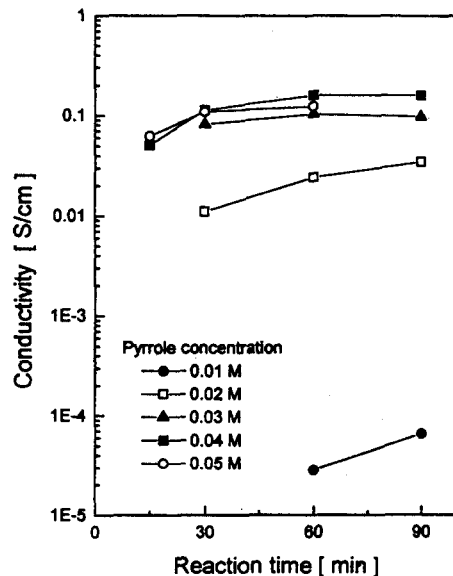


Figure 2. Conductivities of PU/PPy composites depending on reaction time & pyrrole content.

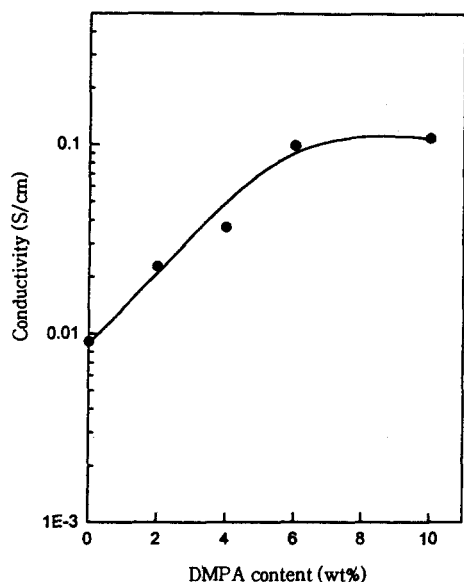


Figure 3. Conductivities of PU/PPy composites depending on DMPA content.

존재하지 않거나 그 양이 적은 경우 용매인 물과의 상호간 친화력이 크지 않아 매트릭스가 물에 대해 변형이 되지 않았으며 따라서 물에 용해되어있는 피롤이 필름 내부로 쉽게 침투되지 못하였기 때문이며, 표면 부근에서 중합된 PPy의 경우 또한 필름의 음이온과 폴리피롤의 양이온간의 상호인력이 크지 않아 커다란 domain을 형성한 채 고르게 분산되어지지 않았기 때문인 것으로 사료된다. 이와는 반대로 DMPA의 함량이 6 wt% 이상인 매트릭스 필름의 경우는 필름의 음이온과 물과의 상호간 친화력으로 인해 물에 용해되어 있는 피롤이 필름 내부로 쉽게 침투되었으며, 필름의 음이온과 필름 내부에서 중합된 PPy의 양이온간의 상호인력으로 인해 상분리 현상이 감소되어 PPy가 매트릭스 필름의 안쪽에 보다 균일하게 존재하는 구조의 복합재료가 형성되었을 것으로 사료된다.

이러한 사실은 SEM을 이용해 복합재료 표면의 morphology를 관찰함으로써 알 수 있다. Fig. 4는 DMPA 2 wt%인 매트릭스를 사용한 복합재료 (a)와 DMPA 10 wt%인 매트릭스를 사용한 복합재료 (b)의 표면 사진이다.

복합재료의 전기전도도의 안정성. 복합재료에 있어

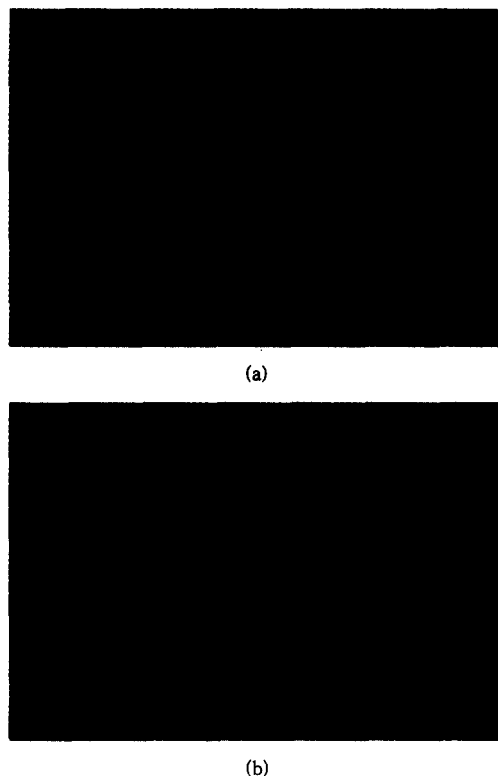


Figure 4. SEM images for the surface of (a) DMPA 2 wt% PU/PPy composite & (b) DMPA 10 wt% PU/PPy composite.

서 일정한 전기전도도를 오랫동안 유지하는 것은 실제 제품으로 적용 시에 매우 중요한 성질이다. 본 실험에서는 60 °C 대기 중에서 180시간동안 복합재료의 전기전도도의 안정성에 관한 연구를 수행하였다. DMPA 함량에 따른 전기전도도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 매트릭스 필름에 이온기가 포함되어 있는 경우 이온기가 없는 경우보다 월등하게 전기전도도의 안정성이 뛰어남을 알 수 있었고, 이온기의 함량이 증가할수록 전기전도도의 안정성이 높아짐을 알 수 있었다. 또한 이온기를 가지고 있는 DMPA의 함량이 6 wt% 이상일 경우 전기전도도의 안정성에 변화가 없음이 관찰되었다. 매트릭스 필름에 이온기의 함량이 낮을 경우에는 전도성 PPy의 반대이온으로 Cl^- 를 포함하게 되는데 온도가 높아짐에 따라 Cl^- 는 전도성 PPy로부터 HCl의 휘발 등, 탈도판트 (dedoping) 현상이 발생하여 전기전도도가 급격히

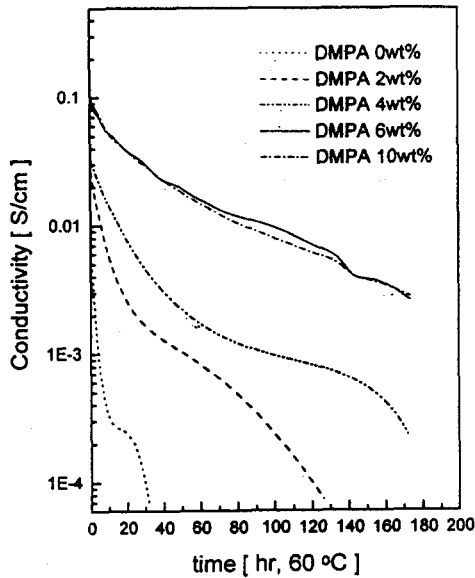


Figure 5. Conductivities of composites depending on DMPA content during thermal aging.

감소함을 알 수 있다.¹⁴ 또한 매트릭스 필름에 음이온기를 함유하고 있는 경우 이 음이온기가 고분자 도판트로 작용하여 탈도판트 현상을 억제한 것으로 사료된다. 이 결과로부터 양이온기를 포함하는 PPy의 도판트로 고분자 음이온이 작용함을 알 수 있으며, 이 고분자 도판트로 인하여 전기전도도의 안정성이 보다 오랫동안 유지됨을 확인할 수 있다. 또한 복합재료와 매트릭스의 열적 성질은 TGA를 이용하여 분석하였으며, 복합재료 제조로 인한 매트릭스의 열적 성질에는 커다란 변화가 없음을 발견하였다. 이는 복합재료가 소량의 PPy만을 함유하기 때문인 것으로 사료된다.

복합재료의 기계적 물성 변화. 복합재료 후의 물성의 변화를 관찰하기 위하여 tensile 시험을 수행하였으며, DMPA 함량 변화에 따른 매트릭스와 복합재료의 물성 변화를 Fig. 6에 나타내었다. PU 제조 시 $[NCO]/[OH]$ 비율을 일정하게 유지하였으므로 DMPA를 사용한 시편의 경우는 상대적으로 PTMG의 함량이 감소하게 된다. DMPA를 이용하여 제조한 PU 시편의 경우, DMPA의 함량이 증가함에 따라 이온기간의 인력의 증가로 인해 인장강도는 증가하는 반면 소프트세그먼트인 PTMG 함량의 감소로 인하여 신율은 감소됨을 볼 수 있다. 한편 복합재료

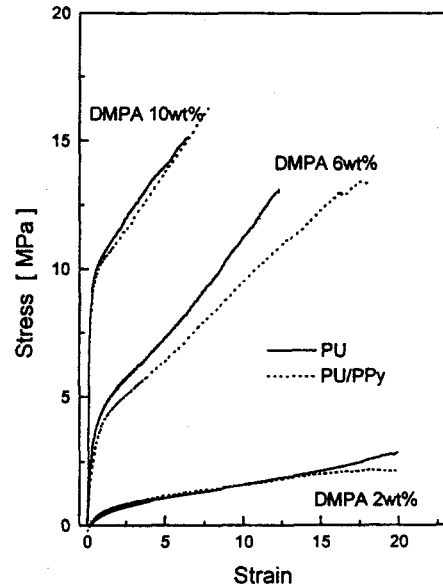


Figure 6. Stress-strain data of matrixes & composites depending on DMPA content.

제조에 따른 물성 변화는 매트릭스와 비교하여 거의 유사한 것을 알 수 있었다. 이는 *in-situ* 중합에 의하여 PPy는 대부분이 매트릭스의 표면에 위치하고 있으며, 또한 구조 내부로 침투한 PPy도 매트릭스와의 정전기적 인력을 유지하여 상분리 현상을 최대한 억제함으로써 매트릭스의 기계적 성질을 그대로 보존하기 때문인 것으로 사료된다.

복합재료의 인장변형에 따른 전기전도도의 변화. 본 실험에서 제조된 복합재료의 인장변형에 의한 전기전도도의 변화를 확인하고자 하였다. Fig. 7에서는 신장에 의한 전기전도도 변화를 DMPA 함량의 변화에 따라 나타내었다. 일반적으로 복합재료 시편은 신장률이 증가함에 따라 전기전도도의 감소가 관찰되었다. 이는 복합재료 내의 PPy는 주로 표면에 존재하며 따라서 매트릭스의 신장에 따라 전도성 고분자 사슬간의 거리가 멀어져서 전하의 이동이 제한되기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 매트릭스 필름의 이온 함량이 증가함에 따라 신장률에 대한 전기전도도의 감소가 작아짐을 알 수 있다. 특히, DMPA 함량이 10 wt%인 경우 신장률 300%에서도 전기전도도가 급격한 감소를 나타내지 않고 있다. 반면, DMPA 함량이 4 wt% 이하에서는 신장률 100%를 넘어서는

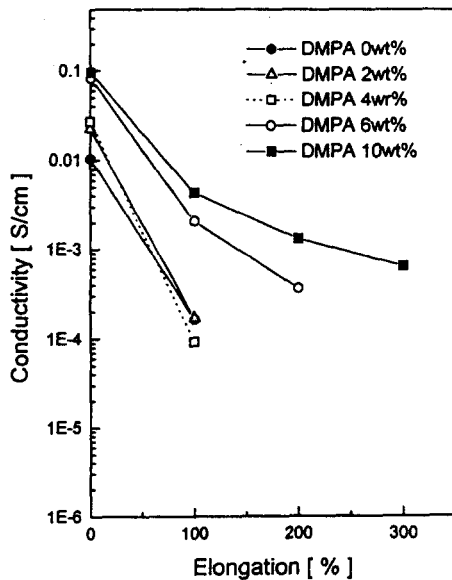


Figure 7. Conductivities of composites during tensile deformation.

경우 전기전도도가 급격한 감소를 나타내어 10^{-6} S/cm 이하로 떨어짐을 볼 수 있다. 이러한 전기전도도의 급격한 감소는 DMPA 함량에 따라 도입되는 PPy의 함량에 차이가 있으며 따라서 많은 양이 도입된 복합재료는 더 많은 신장률까지 전기전도도를 보유하는 것으로 이해된다.

결 론

1. 복합재료 제조 시 중합 용매는 순수한 물상에서 가장 높은 전도도를 나타내었다.
2. 제조시간이 증가함에 따라 전기전도도는 점점 증가하였으며, 약 60분 경과 후에 거의 일정한 전기전도도를 나타내었다.
3. 반응계에 도입되는 피롤의 양이 증가함에 따라 중합속도와 전기전도도는 점점 증가하였으며, 피롤의 양이 0.04 M 이상일 때는 거의 일정한 전기전도도를 나타내었다.
4. 매트릭스 필름의 음이온기를 나타내는 DMPA의 함량이 증가함에 따라 복합재료의 전기전도도는 점점 증가하다가 6 wt% 이상에서 일정한 전기전도도를 나타내었다.

5. 매트릭스 필름의 DMPA 함량이 증가함에 따라 PPy가 균일한 분포를 나타내는 복합재료가 제조되었다.

6. 복합재료의 전기전도도 안정성 실험에서 DMPA의 함량이 증가함에 따라 복합재료의 안정성이 증가하였으며 6 wt% 이상에서 열안정성과 신장에 대한 안정성 모두 우수한 성질을 나타내었다.

7. 매트릭스와 복합재료의 기계적 물성 비교 결과 매트릭스나 복합재료의 신장율과 인장강도는 유사하였다.

감사의 글: 본 연구는 1997년 교육부 신소재 연구 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. MacDiarmid and R. Kaner, "Handbook of Conducting Polymers", ed by T. Skotheim, p. 689, Marcel & Dekker, N. Y., 1986.
2. R. V. Gregory, W. C. Kimbrell, and H. H. Kuhn, *Synth. Met.*, **28**, C823 (1989).
3. S. Yang and E. Ruckenstein, *Synth. Met.*, **60**, 249 (1993).
4. J. H. Edward and J. Feast, *Polymer*, **21**, 595 (1980).
5. D. Stanke, M. L. Hallensleben, and L. Toppare, *Synth. Met.*, **72**, 89 (1995).
6. L. Y. Chiang, Y. W. Lee, C. S. Kuo, J. G. Lin, and C. Y. Huang, *Synth. Met.*, **84**, 723 (1997).
7. Y. Lee, D. Shin, J. Cho, and S. Lee, *Polymer(Korea)*, **21** (1), 161 (1997).
8. Y. Lee, J. Cho, Y. H. Park, Y. Son, and D. H. Baik, *Polymer(Korea)*, **22**(1), 167 (1998).
9. R. A. Zoppi, M. I. Felisberti, and M. A. DePaoli, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 1001 (1994).
10. D. Dieterich, *Progress in Organic Coatings*, **9**, 281 (1981).
11. H. H. Byun, I. K. Kang, H. S. Lim, J. H. Lee, and H. B. Lee, *Polymer(Korea)*, **17**, 186 (1993).
12. S. Machita, S. Miyata, and A. Techagumpuch, *Synth. Met.*, **31**, 311 (1989).
13. T. Yoshikawa and S. Miyata, *Polym. J.*, **22**(1), 1 (1990).
14. L. A. Samuelson and M. A. Drury, *Macromolecules*, **19**, 824 (1986).