

기상 중합법에 의한 Nylon 6-Polypyrrole Conductive Composite Film의 제조와 성질

임 승 순 · 강 은 영 · 변 성 원

한양대학교 공과대학 섬유공학과

(1989년 8월 22일 접수)

Preparation and Properties of Nylon 6-Polypyrrole Conductive Composite Films Prepared by Gas State Polymerization

Sung Soon Im, Eun Young Kang, and Sung Weon Byun

Department of Textile Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791 Korea

(Received August 22, 1989)

요 약 : FeCl₃를 함유하는 Nylon 6 film을 pyrrole monomer의 증기에 노출시켜 높은 전기전도성을 갖는 Nylon 6-polypyrrole composite를 화학적으로 제조하였다. 이 복합재료의 표면과 체적전도도는 FeCl₃의 농도와 중합시간에 따라 10^{-12} — 10^{-3} S/cm의 범위를 나타내었다. 전류-전압 특성과 전기전도도의 온도의존성 실험으로 부터 Nylon 6-polypyrrole composites의 전도 mechanism은 주로 electronic conduction mechanism을 나타내었다. 이 composite film에 대하여 FT-IR spectrum분석과 광각 X-ray 산란 (wide angle X-ray scattering) 실험을 행하였으며, 광각 X-ray 산란 실험으로 부터 이 복합재료의 결정구조는 큰 변화는 없었으나, pyrrole이 중합됨에 따라 Nylon 6의 α -type 결정의 형성이 억제되었다. 동력학적 성질 및 기계적 성질을 Rheovibron과 Instron으로 조사하였으며, 그 결과 이 복합재료의 물성은 상당히 우수하였다.

Abstract : Highly conducting Nylon 6-polypyrrole composites can be chemically obtained by exposing Nylon 6 films containing FeCl₃ to vapour of pyrrole. The surface and bulk conductivities of these composites were in the range of 10^{-12} — 10^{-3} S/cm depending on the concentration of FeCl₃ and the polymerization time. From the current-voltage characteristics and temperature dependence of conductivities, we can conclude that the conduction mechanism of Nylon 6-polypyrrole composites mainly depends on electronic conduction. These composite films were analysed by FT-IR spectroscopy and wide angle X-ray scattering(WAXS). From the WAXS study, there are no appreciable changes of the crystal structure of Nylon 6 composite films, but the formation of α -type crystal of Nylon 6 is suppressed during the polymerization of pyrrole. The dynamic and static mechanical properties were studied with Rheovibron and Instron, respectively. These composite films exhibited good mechanical properties.

서 론

Heterocyclic 화합물인 pyrrole 및 그 유도체는 전기화학적으로 쉽게 중합되어 높은 전도도를 갖는 polypyrrole(PPY) 고분자 및 그 유도체로 얻어질 수 있으며¹⁻³ 도핑된 상태에서 좋은 대기안정성과 유연성을 갖는다고 알려져 있다. 그러나 기계적 성질의 취약함과 경제성에 입각한 대량생산이 불가능하여 화학적인 방법에 의한 중합이 시도되고 있다.

Pyrrole은 FeCl_3 , quinone 및 persulfate와 같은 산화제로써 화학적 산화중합에 의해 pyrrole black이 얻어지며 최근 각종 산화제에 의한 PPY의 전기적 특성이 속속 발표되고 있다.^{4,5} 이들 화학적 방법으로 중합된 PPY는 전기화학적으로 중합된 PPY보다 대기안정성이 떨어지며 필름형성능이 없다. 따라서 절연고분자재료인 PVC 또는 polypropylene 등에 FeCl_3 , MoCl_5 와 RuCl_3 와 같은 산화제 또는 촉매를 이용하여 pyrrole을 기상중합시켜 복합재료필름을 얻고자 하는 많은 연구가 수행되었다.^{8,9}

본 연구에서는 보다 나은 역학적 물성을 갖는 전도성 복합재료필름을 얻기 위하여 Nylon 6에 FeCl_3 를 산화제로 이용하여 pyrrole을 기상중합한 복합필름을 얻어 역학적 특성과 전기전도특성을 검토하였다.

실 험

시료 및 시약

두께 $20\mu\text{m}$ 인 Nylon 6 film (Unitica社製)을 진공 건조하여 사용하였고, pyrrole monomer는 Fluka Chemie AG社의 특급시약을 사용하였다. ferric chloride($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), formic acid 및 ethanol 등의 시약은 1급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

Nylon 6-Polypyrrole 복합필름(N-PPY)의 제조 방법

N-PPY의 제조 과정은 다음과 같이 2단계로 나눌 수 있다.

먼저 formic acid에 Nylon 6 film과 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 상온에서 함께 녹인 후, solvent casting하여 FeCl_3 를 균일하게 함유하는 두께 $50\mu\text{m}$ 정도의 Nylon 6 film을 제조하였다. 이렇게 제조된 film을 진공 하에서 pyrrole 단량체의 증기에 노출시켜 두께 $70\mu\text{m}$ 정도의 N-PPY를 제조하고, ethanol로 닦아준 후 완전히 진공건조하여 시료로 사용하였다.

전자 현미경 관찰

전자 현미경은 Hitachi S-510 Scanning Electron Microscope를 사용하였으며, 시료를 먼저 gold coating 한 후, 표면과 단면의 변화를 관찰하였다.

FT-IR Spectra

KBr pellet법으로 Nicolet DX system FT-IR Spectrometer를 사용하였다.

질소 분석과 염소 분석

질소 분석은 Kjeldahl법을 이용하여 측정하였으며, 염소 분석은 연소 플라스크법을 이용하였다.

동력학적 성질과 기계적 성질 측정

동력학적 성질은 Direct Reading Dynamic Viscoelastometer (DDV-II-C, Toyobaldwin Co. Ltd.)를 이용하였으며, 이때 온도의 범위는 $25^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 에서 측정하였고, 시료의 크기는 길이 $3\text{cm} \times$ 폭 $0.3\text{cm} \times$ 두께 $70\mu\text{m}$ 로 하였다.

또 기계적 성질은 Tensilon / UTM-4-100 (Toyobaldwin Co. Ltd.)으로, 상온에서 crosshead speed를 4mm/min 로 하여 인장강도 및 탄성률을 측정하였다.

전기 전도도의 측정

N-PPY의 표면 전도도의 측정은 4-probe method를 이용하여 측정하였으며, 체적 전도도의 변화는 2-probe method를 사용하였다.

X-Ray 회절

X-ray 회절강도곡선은 Rigaku 社의 RAD-C model로 Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용하여 광각회절을 행하였다.

결과 및 고찰

N-PPY의 형성

Original Nylon 6 film과 촉매인 FeCl_3 를 70:30 wt %의 비율로 formic acid에 용해시킨 후 casting한 film을 24시간 pyrrole 단량체에 노출시켜 만든 N-PPY의 FT-IR spectrum은 Fig. 1과 같다. Nylon 6의 특성 peak인 1650cm^{-1} 의 amide-CO stretching, 1550cm^{-1} 의 amide C-N stretching, 690cm^{-1} 의 NH out of plane deformation 등이 나타나 있고, Nylon 6에는 없는 1520, 1460, 1420, 1040, 860cm^{-1} 에서 pyrrole ring의 stretching vibration에 의한 특성 peak⁹가 나타나고 있어 Nylon 6 film안에 pyrrole의 중합이 이루어졌음을 알 수 있으며 이는 Table 1의 결과와도 잘 일치한다.

Fig. 2는 중합시간을 24시간으로 일정하게 한 후 FeCl_3 의 wt %를 10~30 % 까지 변화시켰을 때의 N-PPY의 표면과 단면의 morphology변화를 전자현미경으로 조사한 것이다. 표면과 단면 모두, 전체적으로 불규칙한 ridges와 furrows의 덩어리를 나타내고 있으며, FeCl_3 의 함량이 증가함에 따라 표면에는 고르게, 큰 덩어리로 분포되어 있고, 파단면에는

PPY가 film 내부에도 형성되어 표면에서와 유사한 형태의 morphology를 나타냄을 알 수 있다.

Table 1은 original Nylon 6 film에 대한 FeCl_3 의 함량을 10~30wt %까지 변화시키면서 24시간 중합시킨 N-PPY들에 대한 질소분석과 염소분석의 결과를 표면 전기 전도도의 변화와 함께 나타낸 것이다. original Nylon 6 film에서의 질소함량은 약 10 % 정도였는데, pyrrole 단량체가 기상중합됨

Table 1. Percent Nitrogen and Chlorine Content

FeCl_3 (%)	Nitrogen Content (%)	Chlorine Content (%)	Conductivity (S / Cm)
Original Nylon 6	10.00	0.00	6.50×10^{-12}
10 %	11.74	6.28	7.22×10^{-7}
15 %	12.25	7.83	9.44×10^{-6}
20 %	13.51	10.37	3.38×10^{-5}
30 %	15.53	14.06	6.01×10^{-4}

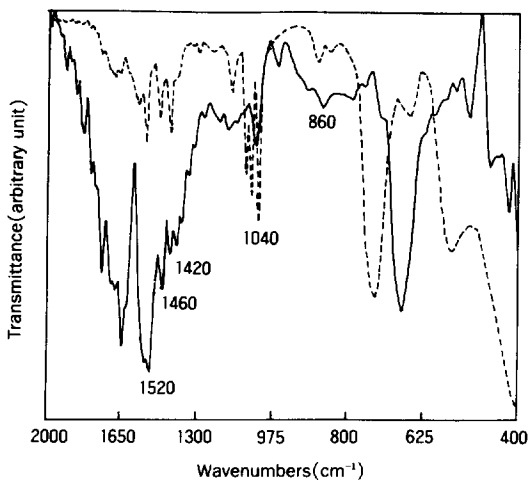
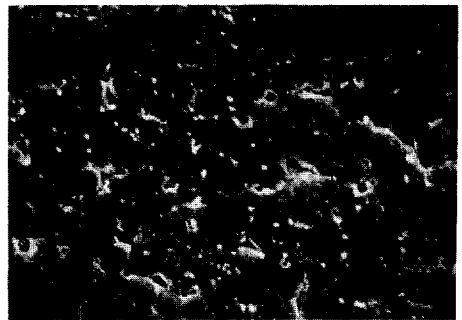
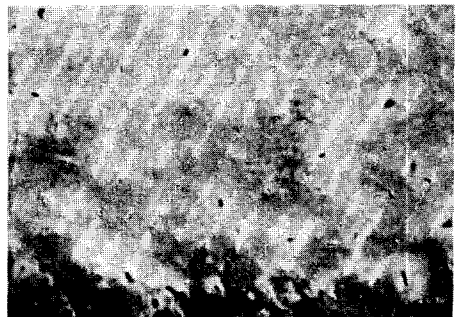


Fig. 1. FT-IR Spectrum of pyrrole(----) and N-PPY(—).



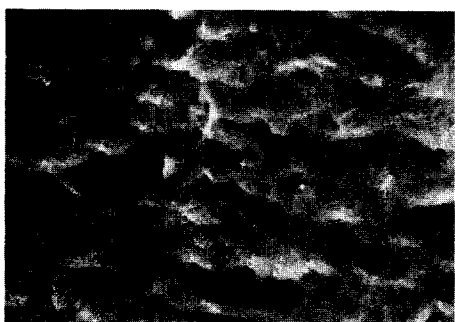
(a) FeCl_3 10%, 24hrs.



(b) FeCl_3 15%, 24hrs.



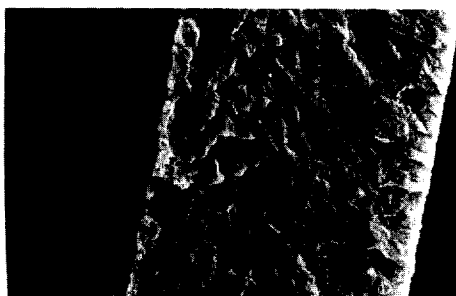
(c) FeCl₃ 20%, 24hrs.



(d) FeCl₃ 30%, 24hrs.



(e) FeCl₃ 20%, 24hrs.



(f) FeCl₃ 10%, 24hrs.

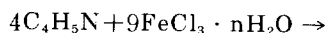


(g) FeCl₃ 30%, 24hrs.

Fig. 2. SEM for surface cross section of N-PPY: surface, (a), (b), (c), (d) : cross section, (e), (f), (g).

에 따라 약 15.5% 까지 증가하였다. 일반적으로 질소함량의 증가로 PPY의 존재를 확인할 수 있었으며, 염소함량의 증가가 전도도에 영향을 미쳐 전도도가 10⁸ 정도 증가함을 알 수 있었다.

이제 까지 FeCl₃에 의한 pyrrole의 기상중합 반응은 다음과 같이 가정되고 있다.¹⁰



이 scheme에서 Cl⁻는 oxidation동안에 polymer chain의 positive charge를 중화시키는 dopant로서 작용한다고 생각될 수 있다. 따라서 염소함량의 증가가 전도도에 영향을 미치는 것은 Cl⁻이온의 영향이라고 생각할 수 있으나 FeCl₄⁻의 존재도 가능성이 있어 금후의 과제라고 생각된다.

N-PPY의 동력학적 성질

Fig. 3은 formic acid에 녹인후 solvent casting한 Nylon 6 film의 동력학적 성질을 측정된 것으로 T_g가 84℃임을 알 수 있다.

Fig. 4는 FeCl₃를 30 wt% 함유하고 있는 Nylon 6 film에 pyrrole 단량체를 기상중합한 N-PPY의 동력학적 성질을 측정된 결과로서 PPY가 Nylon 6 matrix에 중합됨에 따라 T_g가 78℃로 original Nylon 6 film보다 약간 감소함을 알 수 있다.

또한 N-PPY의 탄성율은 Nylon 6보다 감소하

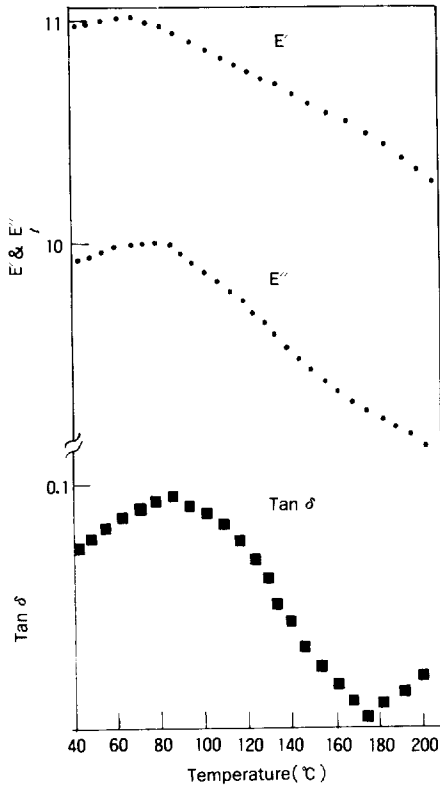


Fig. 3. Storage modulus, loss modulus and loss tangent vs. temp. of Nylon 6 film.

지만 180°C 정도까지 거의 일정함을 보이고 있으며 $\tan \delta$ 값도 Nylon 6보다 낮은 값을 보이고 있다. 이는 Nylon 6 film 안에서 중합된 pyrrole이 물성을 보다 stiff하게 함을 나타낸다.

N-PPY의 X-Ray 회절

Nylon 6, FeCl_3 를 30 wt% 함유하고 있는 N-PPY, 그리고 N-PPY를 I_2 로 다시 도핑한 film의 X-ray diffraction pattern을 Fig. 5에 나타내었다.

지금까지 Nylon 6의 결정구조에 대해서 많은 연구가 수행되어 왔으며, 보통 α 형과 γ 형의 두가지 상이한 결정구조가 존재하는 것으로 알려져 있다. 또 이들 결정들은 열처리 및 연신조건 등에 따라 상이하게 형성되는 것으로 보고되었다.¹¹ α 형 결정은 $2\theta=20.5^\circ$ 부근에서 (200)면을, 그리고 $2\theta=23.8^\circ$

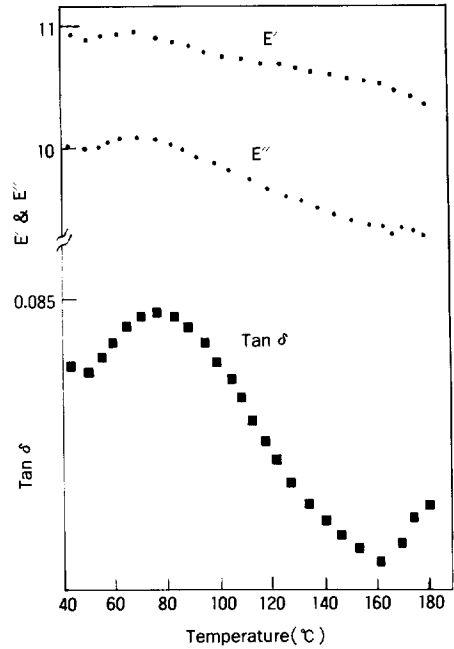


Fig. 4. Storage modulus, loss modulus and loss tangent vs. temp. of N-PPY.

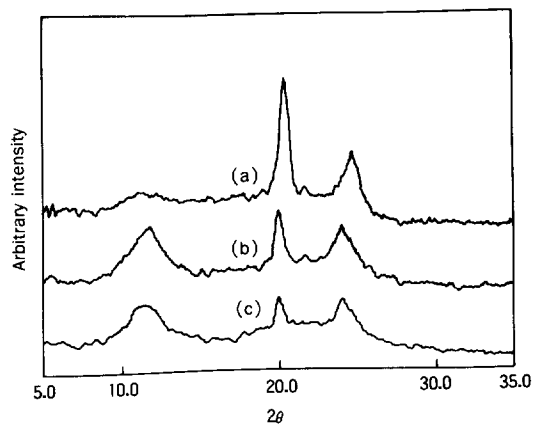


Fig. 5. X-ray diffraction intensity curves: (a) original Nylon 6, (b) N-PPY, (c) I_2 -doped N-PPY.

부근에서 (020)면을 나타내는 두개의 뚜렷한 회절 peak로써 확인되며, γ 형 결정형태는 $2\theta=21.6^\circ$ 부근에서 (200)면을 보이는 것으로 구분된다.

Fig. 5의 (a)는 본 실험에 사용된 Nylon 6 film의 결정형태를 나타낸 것으로 $2\theta=20.5^\circ$ 와 $2\theta=23.8^\circ$

4.7°에서 peak를 나타내는 것으로 보아 Nylon 6의 결정형태가 α 형임을 알 수 있다. 그리고 (b)에서 PPY가 중합됨에 따라 $2\theta=20.5^\circ$ 에서의 peak intensity는 현저히 감소하고 아울러 $2\theta=20.0^\circ$ 부근으로 peak가 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 또 $2\theta=24.7^\circ$ 부근의 peak intensity는 거의 변하지 않고, $2\theta=24.0^\circ$ 부근으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 또 $2\theta=11.5^\circ$ 부근에서 Nylon 6에는 없는 새로운 peak가 관찰되는데 이것은 pyrrole이 중합됨에 따라 나타난 peak라고 생각된다. Fig. 5의 (C)에서는 N-PPY를 I_2 로 다시 도핑한 것이다. $2\theta=20.5^\circ$ 부근의 peak intensity는 더욱 감소하고 $2\theta=11.5^\circ$ 부근의 peak intensity도 약간 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 Nylon 6의 α 형 결정구조에 대한 결정형성 저해는 FeCl_3 의 함량변화에 따른 모든 N-PPY에서 나타났다.

N-PPY의 전기적 성질

Fig. 6은 중합시간을 24시간으로 하고, FeCl_3 의 wt % 변화에 따른 N-PPY의 표면 전도도의 변화를 상온에서 측정한 것을 나타낸 것이다. FeCl_3 의 wt %가 10% 정도부터 급격한 전도도의 증가가 있었으나 30 wt % 이상에서 부터는 그렇게 큰 증가

를 보이지 않았다. 따라서 30wt %가 전도도 향상의 임계점임을 암시하고 있다.

Fig. 7은 중합시간 변화에 따른 N-PPY의 표면 전도도의 변화를 나타낸 것으로 FeCl_3 의 함량은 30wt %로 일정하게 하였다. 중합 초기에는 전도도의 값이 급격히 증가하였으나 24시간 이상에서는 전도도의 변화가 거의 없었다. 이것으로 보아 PPY의 중합반응은 수시간 안에 일어남을 알 수 있었다.

Fig. 8은 N-PPY의 표면 및 체적 전도도의 전류-전압 특성을 상온에서 조사한 것이다. 인가전압을 변화시키기에 따라 전류의 변화가 직선적인 관계, 즉 ohmic한 관계를 나타내었으며, 대기 중에서 상당히 안정한 전도도를 지속적으로 나타내었다.

Fig. 9는 FeCl_3 를 30wt % 함유하는 N-PPY의 표면 전도도의 온도의존성을 4-probe method로 측정한 것이다. 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가하는 일반 절연체 및 반도체의 특성을 나타내는데 이것은 주로 PPY에 의한 것으로 생각되고, 일정 온도 이상에서는 반대로 전도도가 감소하기 시작하는데 이는 온도 상승시 전도도가 감소하는 금속의 온도의존성경향을 나타내는 것으로 생각할

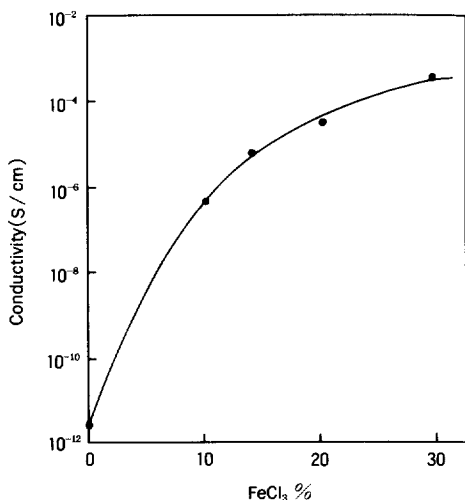


Fig. 6. FeCl_3 concentration dependence of surface conductivity for N-PPY at 25°C.

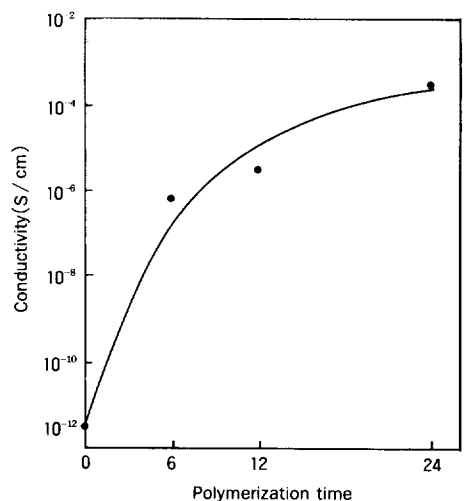


Fig. 7. Dependence of surface conductivity of N-PPY on polymerization time measured at 25°C.

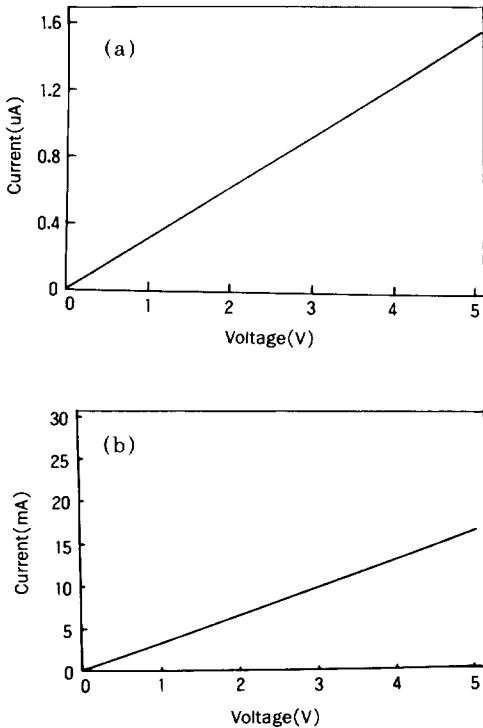


Fig. 8. Dependence of current on applied potential for N-PPY with FeCl₃ 30% (24hrs) at 25°C: (a) surface, (b) bulk.

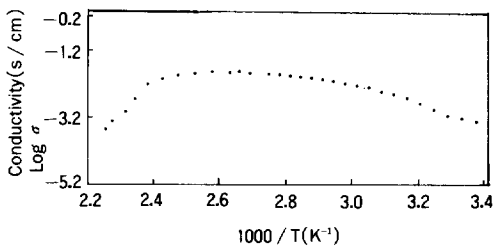


Fig. 9. Temperature dependence of surface conductivity for N-PPY with FeCl₃ 30% (24hrs).

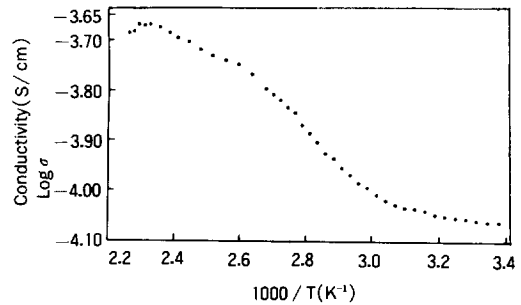


Fig. 10. Temperature dependence of surface conductivity for I₂-doped N-PPY with FeCl₃ 30% (24hrs).

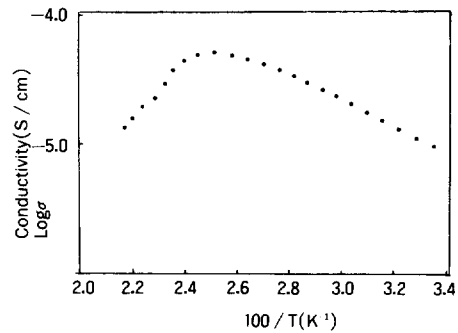


Fig. 11. Temperature dependence of bulk conductivity for N-PPY with FeCl₃ 30% (24hrs).

Table 2. Tensile Strength and Modulus of N-PPY

	Young's Modulus	Tensile Strength(Kgf / cm ²)	
		Yield	Breaking
Original Nylon 6	6980	329	382
FeCl ₃ 10%	3189	279	323
15%	2927	250	287
20%	2480	237	264
30%	2381	226	259

수 있다. Fig. 10은 이 N-PPY를 다시 I₂로 도핑하였을 때의 온도의존성 결과이고, Fig. 11은 N-PPY의 체적 전도도의 온도의존성 결과이다. 역시 표면에서와 유사한 거동을 보이고 있다.

이상의 결과로 부터 N-PPY의 전기전도 mechanism은 주로 electronic conduction 이라고

생각된다.

N-PPY의 기계적 성질

Table 2는 original Nylon 6 film과 FeCl₃ wt %에 따른 N-PPY에 대해 tensile strength와 modulus를 측정 한 결과이다. original Nylon 6 film에 비하여 FeCl₃의 함량이 증가함에 따라 N-PPY의

tensile strength 및 modulus가 모두 감소하는 경향을 나타내고 있지만, 화학적으로 중합된 순수 PPY가 powder상으로 얻어지거나, film을 형성하더라도 매우 brittle하여 다루기 어려울 정도인 점을 생각해 볼 때 이 정도의 물성저하는 실용적인 면에 응용하는데에는 큰 어려움이 없을 것으로 생각된다.

결 론

Heterocyclic monomer인 pyrrole을 Nylon 6에 화학적으로 기상중합하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. Lewis acid인 FeCl_3 를 촉매로 사용하여 Nylon 6 film에 PPY를 중합시킬 수 있었으며, 전도성이 부여된 N-PPY를 얻을 수 있었다.

2. 기상중합법에 의해 제조된 N-PPY는 original Nylon 6 film에 비해 표면과 체적전기전도도가 10° 정도 향상됨을 알 수 있었다.

3. X-ray 회절 연구에 의해, N-PPY는 Nylon 6의 결정구조를 그대로 유지하고는 있으나 PPY가 중합됨에 따라 Nylon 6의 α 형 결정형성을 억제하는 것을 알 수 있었다.

4. N-PPY의 기계적 성질은 original Nylon 6 film에 비해 그렇게 큰 차이가 없이 우수한 성질을 나타냄을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1986년도 한국과학재단의 연구비(860515)로써 행하여졌으므로 동 재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Kaneto, K. Yoshino, and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L567 (1982).
2. T. Ohsawa, K. Kaneto, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L 527 (1984).
3. K. Yoshino, K. Kaneto, S. Inoue, and K. Tsukagoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L701 (1983).
4. R. Bjorklund and I. Lundstrom, *J. Electron. Mat.*, **13**, 211 (1984).
5. P. Audebert and G. Bidan, *Synth. Metals*, **14**, 71(1986).
6. T. Ojio and S. Miyata, *Polymer J.*, **18**, 95 (1986).
7. R. Sugimoto, H. B. Gu, S. Hayashi, and K. Yoshino, *Synth. Metals*, **18**, 247 (1987).
8. A. Pron, Z. Kucharski, C. Budrowski, M. Zagorskaa, S. Krichene, J. Suwalski, G. Dehe, and S. Lefrant, *J. Chem. Phys.*, **83**, 5923 (1985).
9. K. Nakanishi and P. N. Solomon, "Infrared absorption Spectroscopy", Holden-Day, San Francisco, 1977.
10. A. Pron, M. Zagorska, and W. Fabianowski, *Polym. Comm.*, **28**, 19 (1987).
11. J. P. Parker and P. H. Lindenmeyer, *J. Phys. Sci.*, **21**, 821 (1977).