

전기전도성 다공질 나일론 6-폴리피롤 복합필름

임 승 순·강 은 영·정 상 기

한양대학교 공과대학 섬유공학과

(1990년 5월 24일 접수)

Electroconductive Porous Nylon 6-Polypyrrole Film

Sung Soon Im, Eun Young Kang, and Sang Ki Chung

Dept. of Textile Engineering, College of Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

(Received May 24, 1990)

요약 : 나일론 6 필름의 표면 및 체적전도도를 향상시키기 위하여 다공질 나일론 6 필름을 제조하였으며, FeCl_3 수용액에 침지시켜 산화제를 도입한 후 pyrrole로써 기상중합하였다. 수용액 내에서 산화제를 도입하는 방법으로 최대전도도에 도달하는 피롤의 중합시간을 크게 단축시킬 수 있었다. 이 복합재료의 전기전도도는 10^1 S/cm 까지 증가하였으며, 전류-전압 특성과 전기전도도의 온도의존성 및 시간의존성 실험으로부터 전자전도가 우세함을 알 수 있었다.

Abstract : To improve the surface and volume conductivity of Nylon 6 film, porous Nylon 6 film was prepared and impregnated in FeCl_3 aqueous solution in order to introduce oxidant and then carried gas state polymerization of pyrrole. The polymerization time of pyrrole when reaches maximum conductivity was considerably decreased by using the method of introduction of oxidant by means of impregnation in aqueous solution. The electrical conductivity of these composites were increased up to 10^1 S/cm , we can conclude that the conduction mechanism of them mainly depends on electronic conduction from the current-voltage characteristics, the temperature dependence and the time dependence of conductivities.

서 론

Polypyrrole(PPy)과 같은 polyheterocyclic polymers는 polyacetylene 등의 다른 도전성 물질 보다 대기안정성이 우수하여¹ 연구가 활발히 진행되고 있다.

PPy를 제조하는 방법은 다음의 세가지로 구분할 수 있다. 첫째는 산화제를 함유하는 용매에 피롤을 첨가해 용액 내에서 화학적으로 중합하는 방법²으로서 최종생성물이 'pyrrole black'이라는 분말상으로

얻어져 가공이나 성형상 난점이 있고, 둘째는 전해액 내의 전극에서 전기분해중합하는 방법³으로서 현재 까지 많은 연구가 집중되어있는 방법이다. 이 생성물은 높은 전기 전도도와 유연성을 소유하나 생성물이 전극의 크기에 제한되고, 연속적인 생성이 불가능한 단점이 있으며, 셋째는 피롤의 기화성질을 이용하여 기체상태에서 중합하는 chemical vapor deposition 방법⁴으로서 산화제를 함유한 모체 고분자에 피롤을 균일하게 중합시켜 유연성, 신축성, 가공성, 경제성 등이 우수한 고분자 재료에 도전성을 부

여하기에 적합한 방법이며, 대량생산도 가능하리라고 본다.

이전의 연구에서 다공질 필름형성에 의한 전도도 향상과⁵ 나일론 6-폴리피롤 전도성 필름의 전기적 성질⁶을 조사하였다. 나일론 6-폴리피롤 전도성 복합필름을 제조하는데 있어서 나일론 6 필름과 FeCl_3 를 formic acid에 동시에 용해시켜 casting한 후 피롤을 기상중합하여 얻었으나 산화제의 농도와 기상 중합 시간에 따른 변화를 충분히 검토하지 못하였다. 한편 Bocchi 등은^{7,8} 산화제 수용액 내에서 피롤의 용액중합을 하였는데 역시 산화제의 농도와 중합시간에 따른 결과가 충분하지 못하였다. 따라서 본 실험에서는 다공질 나일론 6필름을 제조하였고, 이 필름의 우수한 흡습성질을 이용하여 산화제 수용액에 침지시켜 산화제를 도입하였으며 피롤을 기상중합하여 전기전도성 다공질 나일론 6-폴리피롤 복합필름(N-PPy)을 얻었고, 이 복합필름의 형태학적, 전기적 성질을 조사하였다.

실험

시료 및 시약

두께 $15\mu\text{m}$ 인 나일론 6 필름(Unitika Co.)을 메탄올로 24시간 Soxhlet 추출한 후 진공건조하였고, pyrrole 단량체는 Fluka Chemie AG Co.의 특급시약으로서 감압증류법으로 정제하였다. ferric chloride, hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Hayashi Pure Chemical Ind. Ltd.), calcium chloride(CaCl_2 : Shin Yang Chemical Co. Ltd.), methanol, ethanol은 시약급으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

다공질 나일론 6 필름의 제조

정제를 목적으로 메탄올로써 나일론 6 필름을 24시간 Soxhlet 추출하여 완전히 진공건조한 후, 50°C 의 1.44M CaCl_2 /메탄올의 혼합용액에 4 wt%의 나일론 6 필름을 넣어 교반하여 용해시켰다. film casting하여 50°C 의 물에 1시간동안 침지시켰으며 이 때 CaCl_2 가 녹아 나오면서 pore가 발생하였고, 이 필름

을 진공건조하여 두께 약 $110\mu\text{m}$ 정도의 다공질 나일론 6 필름을 얻었다.^{9,10}

다공질 나일론 6-폴리피롤 복합필름(N-PPy)의 제조

다공질 나일론 6 필름은 ferric chloride, hexahydrate를 증류수에 녹인 여러가지 농도의 FeCl_3 수용액에 침지시켜 산화제를 도입하였으며 이 때 침지시간은 균일하게 10분으로 하였다.

산화제가 도입된 필름을 상온에서 약 700 torr의 압력 하에서 pyrrole 증기에 노출시켜 기상중합법에 의해 N-PPy를 제조하고, 에탄올로 수세하여 미반응 FeCl_3 등의 불순물을 제거한 후 완전히 진공건조하여 약 $170\mu\text{m}$ 정도의 N-PPy를 얻었고, 부재와 두께의 증가를 살펴 보았다.

전자현미경 관찰, FT-IR 측정, 전기전도도의 측정, 전도 메카니즘의 조사 등을 전고^{5,6}와 동일한 방법으로 하였다.

결과 및 고찰

다공질 나일론 6 필름과 N-PPy의 형태확인

Fig. 1의 (a), (b)는 다공질 나일론 6 필름의 SEM 표면 사진으로서 (a)는 liquid side, (b)는 glass side의 것이다. film casting하여 물에 침지하는 과정에서 CaCl_2 가 물에 용해되어 빠져 나오면서 liquid side에 pore가 형성되고, glass side에는 거의 pore가 없음을 알 수 있다. (c)와 (d)는 각각 30% FeCl_3 수용액에 침지시키고, 피롤 증기에 15 분간 중합시킨(이하(FeCl_3 (30%), Py(15min.))로 표기) N-PPy, N-PPy(FeCl_3 (50%), Py(24hr.))의 SEM 표면 사진으로서 FeCl_3 수용액의 농도와 피롤의 중합시간이 증가함에 따라 pore를 덮어감을 알 수 있다. Fig. 2는 SEM 단면 사진으로서 (a)는 다공질 나일론 6 필름, (b)는 N-PPy(FeCl_3 (5%)), Py(5 min.)), (c)는 N-PPy(FeCl_3 (30%)), Py(15min.))의 것이다. 사진에서 시료의 좌측이 liquid side이고, 우측이 glass side인데 FeCl_3 수용액의 농도와 피롤의 중합시간이 증가함에 따라 liquid side에서 glass

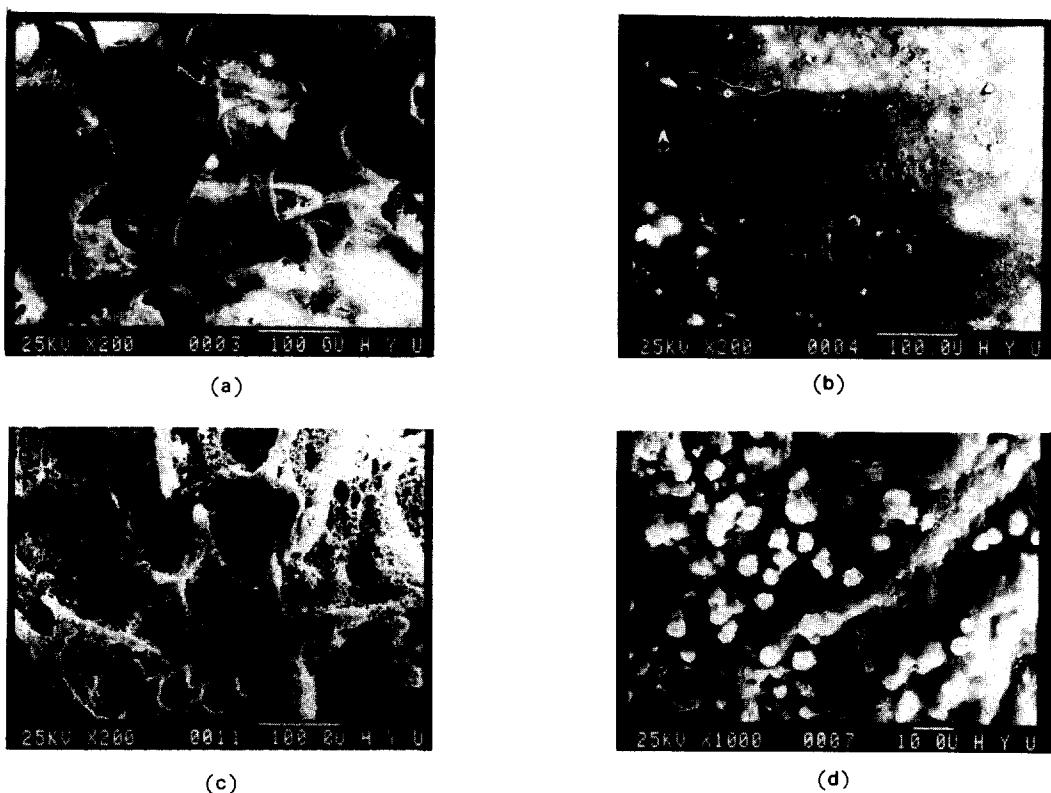


Fig. 1. SEM for surface of (a) porous Nylon 6 film(liquid side), (b) porous Nylon 6 film(glass side), (c) N-PPy ($\text{FeCl}_3(30\%)$, Py(15min.)), (d) N-PPy($\text{FeCl}_3(50\%)$, Py(24hr.)).

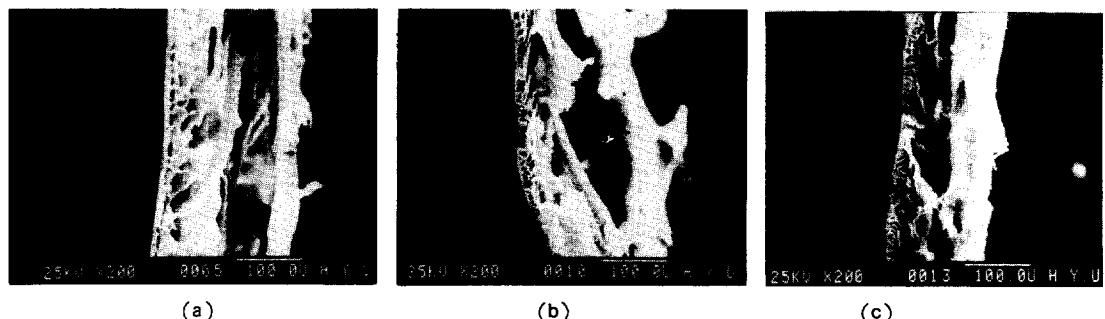


Fig. 2. SEM of fractured surface of (a) porous Nylon 6 film, (b) N-PPy($\text{FeCl}_3(5\%)$, Py(5min.)), (c) N-PPy ($\text{FeCl}_3(30\%)$, Py(15min.)).

side 쪽으로 중합이 진행됨을 알 수 있다.

N-PPy의 형성 확인

Fig. 3은 다공질 나일론 6 필름과 N-PPy($\text{FeCl}_3(30\%)$, Py(30min.))의 FT-IR spectra이다. 다공

질 나일론 6 필름 것의 경우 $-\text{NH}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}$, $-\text{CH}_2$ 등의 확인으로 original Nylon 6 film 의 것¹¹과 거의 동일함을 알 수 있고, N-PPy에서 900 , 1040 , 1115 , 1417 , 1530 cm^{-1} 등에서 pyrrole

ring의 특성 peak¹²가 나타나므로 다공질 나일론 6 필름 내에 피롤이 중합되었음을 확인할 수 있다.

전기적 성질

산화제 도입 및 피롤 중합시간의 영향

Table 1은 FeCl_3 수용액의 농도와 피롤의 중합시

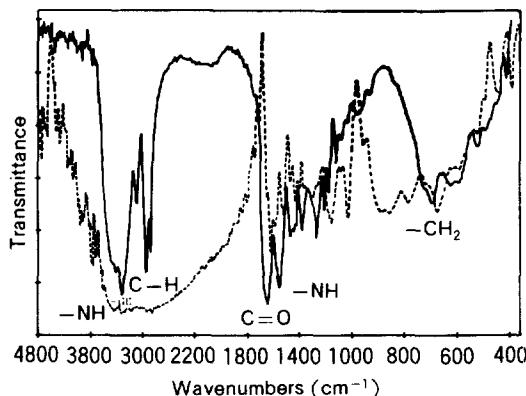


Fig. 3. FT-IR spectra of porous Nylon 6 film(—) and N-PPy(FeCl_3 (10%), Py(30min.))(----).

간에 따른 표면전도도의 결과이다. FeCl_3 의 농도가 낮은 경우에는 중합시간이 증가함에 따라 전도도값이 일정한계치까지 점진적으로 증가함을 알 수 있다. 농도가 증가할수록 짧은 시간(1분) 내에 전도도가 급격히 증가하는데 산화제 수용액의 농도가 30% 이상이 되면 중합시간에 따른 전도도의 변화가 거의 없으며 50%의 경우 중합시간 30분을 경계로 약간 감소하여 감을 보이고 있으며 이와 더불어 물성도 더욱 취약해 짐을 알 수 있는데 이는 일정치 이상의 피롤이 중합되어 곳곳에 덩어리 형태로 존재하기 때문이라고 생각된다. 최대 전도도는 약 10^{-1} S/cm까지 얻어졌으며 이는 다공질 필름이 아닌 경우⁶보다 $10^2 \sim 10^3$ 정도 증가된 값이다.

Table 2는 FeCl_3 수용액의 농도와 피롤의 중합시간에 따른 체적전도도의 결과이다. Table 1의 결과와 유사하며, 다공질 나일론 6 필름의 사용으로 짧은 시간 내에 피롤이 필름의 내부까지 잘 중합되었음을 알 수 있다.

Table 1. Surface Conductivity of N-PPy at Various Concentration of FeCl_3 Aqueous Solution(impregnated 10min.) and Polymerization Time of Pyrrole (S/cm)

FeCl_3 Conc.(%)	Time								
	1min.	3	5	10	15	30	3hr.	12	24
1	2.51×10^{-9}	4.00×10^{-8}	2.32×10^{-7}	3.75×10^{-6}	8.37×10^{-6}	2.49×10^{-5}	2.51×10^{-5}	8.89×10^{-5}	1.89×10^{-4}
5	8.78×10^{-7}	4.25×10^{-5}	1.09×10^{-4}	1.85×10^{-4}	4.63×10^{-4}	5.41×10^{-4}	5.58×10^{-4}	1.97×10^{-3}	1.21×10^{-3}
10	9.28×10^{-6}	9.79×10^{-4}	2.59×10^{-3}	3.90×10^{-3}	6.89×10^{-3}	8.89×10^{-3}	4.31×10^{-3}	3.24×10^{-3}	3.22×10^{-3}
20	4.49×10^{-5}	7.39×10^{-4}	9.58×10^{-4}	3.78×10^{-3}	5.85×10^{-3}	1.96×10^{-2}	1.76×10^{-2}	8.20×10^{-3}	9.90×10^{-3}
30	3.09×10^{-4}	1.54×10^{-3}	2.18×10^{-3}	3.74×10^{-3}	8.90×10^{-3}	4.70×10^{-3}	2.05×10^{-3}	4.56×10^{-3}	6.10×10^{-3}
50	1.63×10^{-3}	3.95×10^{-3}	9.89×10^{-3}	1.35×10^{-2}	1.39×10^{-2}	1.65×10^{-1}	2.51×10^{-2}	1.57×10^{-2}	3.64×10^{-2}

Table 2. Volume Conductivity of N-PPy at Various Concentration of FeCl_3 Aqueous Solution(impregnated 10min.) and Polymerization Time of Pyrrole (S/cm)

FeCl_3 Conc.(%)	Time								
	1min.	3	5	10	15	30	3hr.	12	24
1	5.01×10^{-10}	2.07×10^{-9}	5.00×10^{-9}	7.60×10^{-9}	1.11×10^{-8}	1.67×10^{-7}	5.45×10^{-7}	8.78×10^{-6}	1.24×10^{-6}
5	3.33×10^{-9}	4.34×10^{-8}	7.60×10^{-8}	1.47×10^{-6}	6.35×10^{-5}	9.55×10^{-4}	6.12×10^{-4}	1.45×10^{-4}	3.70×10^{-4}
10	2.20×10^{-7}	1.45×10^{-5}	5.33×10^{-4}	7.52×10^{-4}	1.27×10^{-3}	2.78×10^{-3}	9.93×10^{-3}	3.73×10^{-3}	7.73×10^{-3}
20	5.88×10^{-6}	1.24×10^{-4}	2.22×10^{-4}	1.25×10^{-3}	9.23×10^{-3}	6.01×10^{-3}	5.68×10^{-3}	1.67×10^{-3}	6.60×10^{-3}
30	1.46×10^{-5}	2.11×10^{-4}	5.47×10^{-4}	2.41×10^{-3}	5.21×10^{-3}	5.44×10^{-3}	1.99×10^{-3}	3.93×10^{-2}	1.29×10^{-3}
50	3.24×10^{-5}	5.27×10^{-4}	1.25×10^{-3}	4.63×10^{-2}	8.81×10^{-1}	2.92×10^{-1}	1.27×10^{-2}	3.61×10^{-2}	8.45×10^{-2}

Table 3. Increasement of Thickness, Weight, and Surface Conductivity for N-PPy Impregnated 20% FeCl₃ Aqueous Solution for 10min

	Time								
	1min.	3	5	10	15	30	3hr.	12	24
$\frac{t-t_0}{t} \times 100(\%)$	8.7	11.5	16.7	28.6	34.4	38.9	42.1	43.3	43.5
$\frac{W-W_0}{W} \times 100(\%)$	18.0	25.0	31.0	39.7	44.7	47.5	44.8	58.0	61.7
Conductivity (S/cm)	4.49×10^{-5}	7.39×10^{-4}	9.58×10^{-4}	3.78×10^{-3}	5.85×10^{-3}	1.96×10^{-2}	1.76×10^{-2}	8.2×10^{-3}	9.9×10^{-3}

Table 3은 피롤의 중합시간의 영향을 살펴보기 위해 20% FeCl₃ 수용액에 침지한 필름으로 피롤 중합한 N-PPy들의 두께의 증가율, 무게의 증가율, 그리고 표면전도도의 결과를 나타낸 것이다. 30분 까지는 중합시간이 증가함에 따라 두께, 무게의 증가율과 전도도 값이 비례하여 증가하나, 그 후에는 두께와 무게가 계속 증가하여도 전도도 값은 오히려 감소하는 경향이 나타나고 있다. 이는 Table 1, 2의 결과와도 부합하는데 일정치 이상의 피롤이 중합되면 전도도 향상에 기여하지 못하는 것으로 보인다.

Fig. 4는 다공질 나일론 6 필름을 침지하여 산화제를 도입시키는 FeCl₃ 수용액의 농도가 전도도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 10 분간 피롤 중합시킨 각 N-PPy의 체적전도도(Table 2)로 나타낸 것이다. FeCl₃ 수용액의 농도가 10% 까지 전도도가 급격하게 증가하고, 그 후에는 FeCl₃ 수용액의 농도가 증가함에 따라 서서히 증가함을 알 수 있다.

이상의 결과로 N-PPy 형성과정에서 FeCl₃ 수용액의 농도, 피롤의 중합시간이 전도도에 큰 영향을 미치며, 수십분 이내에 피롤의 중합반응이 최적조건에 도달함을 알 수 있다.

전도도의 온도의존성

Fig. 5는 다공질 6 필름의 체적전도도의 온도의 존성을 20°C~180°C 영역에서 측정한 것으로서 Seanor¹³에 의해 보고된 나일론 6의 sigmoidal한 거동과 거의 유사하며, 온도의 증가에 따라 전도도가 증가하는 일반적인 고분자의 특징을 나타낸다.

Fig. 6은 최대전도도를 나타낸 N-PPy(FeCl₃(50

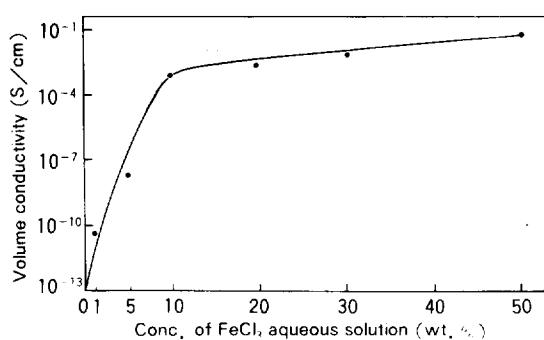


Fig. 4. Dependence of FeCl₃ solution concentration on volume conductivity for N-PPy polymerized with pyrrole for 10min.(at 25°C).

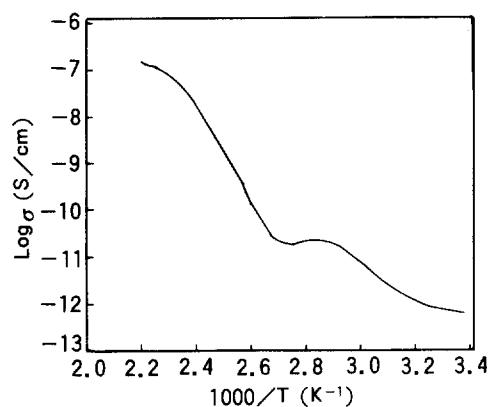


Fig. 5. Temperature dependence of volume conductivity for porous Nylon 6 film.

%), Py(30min.))의 체적전도도의 온도의존성 결과이다. 약 120°C까지 온도증가에 따라 거의 일정한 값을 유지하면서 다소 증가하나 그 이후 감소하는

경향이 나타나며, 또한 Fig. 7은 N-PPy(FeCl_3 (20%), Py(15min.))의 표면전도도의 온도의존성 결과로서 역시 120°C 부근에서 전도도가 감소하기 시작한다. 이는 Fig. 8의 저농도의 FeCl_3 수용액에 침지시킨 후 짧은 시간동안 괴를 증기에 노출시킨 N-PPy(FeCl_3 (5%), Py(1min.))의 표면전도도의 온도의존성 결과에서도 유사한 경향이 나타나는데 Osagawa 등³의 보고에 의하면 전해중합한 PPy의 EPMA(electron probe microanalysis) 측정을 통하여 dopant인 Cl^- 의 함량이 약 150°C에서 감소하며 이와

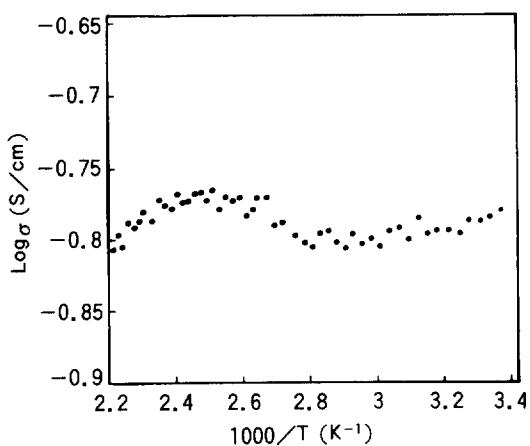


Fig. 6. Temperature dependence of volume conductivity for N-PPy(FeCl_3 (50%), Py(30min.)).

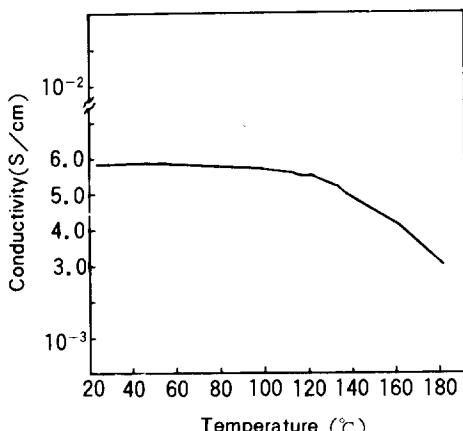


Fig. 7. Temperature dependence of surface conductivity for N-PPy(FeCl_3 (20%), Py(15min.)).

동시에 전도도의 감소가 발생한다고 하였는데 본 실험의 결과에도 적용이 된다고 생각한다.

이상의 결과로 다공질 N-PPy의 전기적 성질은 일

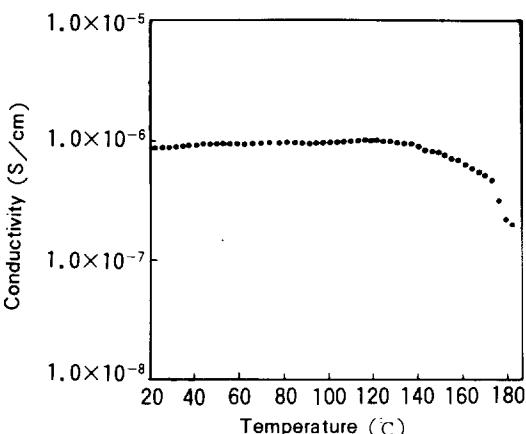


Fig. 8. Temperature dependence of surface conductivity for N-PPy(FeCl_3 (5%), Py(1min.)).

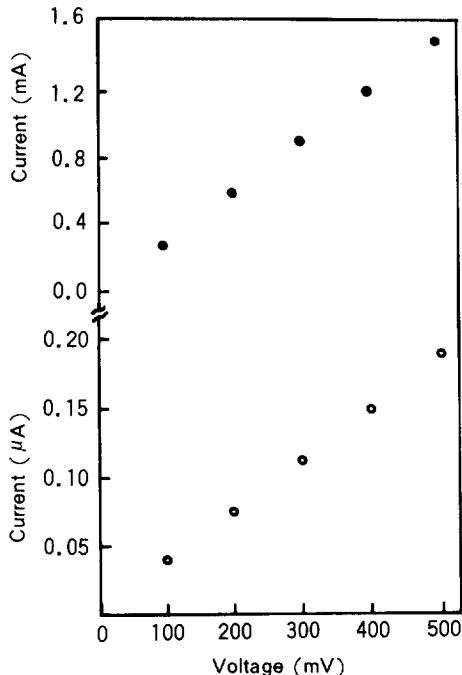


Fig. 9. Dependence of current on applied potential for N-PPy(FeCl_3 (20%), Py(15min.)) (●) and N-PPy(FeCl_3 (5%), Py(1min.))(○).

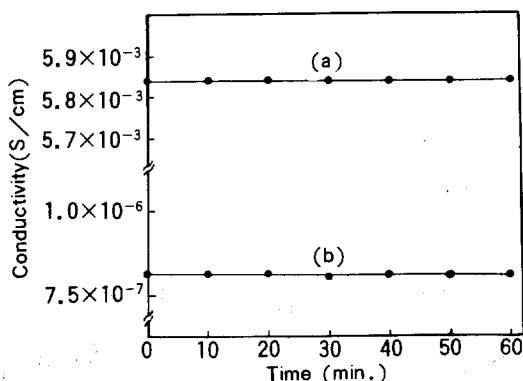


Fig. 10. Time dependence of surface conductivity for N-PPy under constant applied voltage (2V) (a) N-PPy(FeCl_3 (20%), Py(15min.)) (b) N-PPy(FeCl_3 (5%), Py(1min.)).

정온도에서 전도도가 감소하므로 PPy의 영향이 우세하며, 이는 피롤이 많이 중합된 것 뿐만 아니라 피롤이 적게 중합된 것에서도 유사한 경향이 나타남을 알 수 있다.

전도 메카니즘

Fig. 9는 인가전압을 변화시킴에 따라 전류의 변화를 측정하여 전류-전압 특성을 살펴본 것이다. N-PPy(FeCl_3 (20%), Py(15min.)), N-PPy(FeCl_3 (5%), Py(1min.))의 경우 모두 직선적 기울기 관계, 즉 ohmic한 경향이 나타난다.

Fig. 10은 2V의 인가전압 하에서 60분까지 매 10분마다의 표면전도도를 나타낸 것으로서 N-PPy(FeCl_3 (20%), Py(15min.)), N-PPy(FeCl_3 (5%), Py(1min.))의 경우 모두 시간에 따라 전도도의 변화가 거의 없다.

이상의 결과와 전도도의 온도의존성 결과를 볼 때 다공질 N-PPy는 피롤이 많이 중합된 것, 적게 중합된 것 모두 전자전도가 우세하게 나타남을 알 수 있다.

결 론

다공질 나일론 6 필름을 제조하여 산화제인 FeCl_3 수용액에 침지시킨 후 피롤을 기상중합하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

전기전도성 다공질 나일론 6-폴리피를 복합필름을 얻었고, 수용액 내에서 산화제를 도입하는 방법으로 중합시간을 크게 단축시킬 수 있었으며, 산화제의 농도 및 피롤의 중합시간이 전기전도도에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한 이때의 전기전도도는 10^{-1} S/cm 까지 향상되었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(860515, 890405)에 의해 수행되었으므로 심심한 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- Terje A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker Inc. New York, 1,266, 1986.
- Taina H. Chao and Juan March, *J. Polym. Sci. Part A*, **26**, 743 (1988).
- M. Osagawa, K. Funahashi, T. Demura, T. Hagiwara, and K. Iwata, *Synth. Met.*, **14**, 61 (1986).
- Takaki Ojio and Seijo Miyata, *Polym. J.*, **18**, 95 (1986).
- S. S. Im, H. S. Im, and E. Y. Kang, *Polymer(Korea)*, **12**, 757 (1988).
- S. S. Im, E. Y. Kang, and S. W. Byun, *Polymer (Korea)*, **14**, 62 (1990).
- V. Bocchi, G. P. Gardini, and S. Pari, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1283 (1987).
- V. Bocchi, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **148** (1986).
- Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81,08,441 (1981).
- Teijin Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,137,141 (1980).
- Melvin. I. Kohan, *Nylon Plastics*, John Wiley and Sons., New York, 91, 1973.
- Pachler, Klaus G. R., *Merck FT-IR Atlas*, VCH, New York, 136, 1988.
- D. A. Seanor, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 463 (1968).