

Polyaniline을 이용한 코팅막의 전기적 특성

Electrical Properties of Coatings of Polyaniline

김언령*, 김종은, 서광석

Eon Ryoung Kim, Jong Eun Kim, Kwang S. Suh

Abstract

Polyaniline Emeraldine Base (PANI EB) polymerized by chemical oxidative polymerization was doped with Camphorsulfonic Acid(CSA). Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt(PANI-CSA ES) solutions were solved in organic solvents and sonificated at the room temperature for different solvents in PANI-CSA ES solution and sonification time. PANI-CSA ES solutions was coated on PET films using bar coater. 1-Step oxidatively-polymerized Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt(PANI-CSA ES) was solved in m-cresol:chloroform 1:1 co-solvents and their solution was bar-coated on PET film. The surface resistivities of these coated films were measured, The surface resistivity of PANI-CSA ES solution in m-cresol:chloroform 1:1 co-solvent system was $5 \times 10^2 \Omega/\square$.

Key Words(중요용어) : Polyaniline, Camphorsulfonic Acid, bar coating, surface resistivity,

1. 서론

Polyaniline은 여러 가지 전도성 고분자 가운데 가격이 낮으며 고분자와 그 치환체의 합성이 쉽고 전기전도도와 열과 수분에 대한 안정성이 높다는 장점이 있다[1]. 그러나 Polyaniline은 고분자 주쇄가 phenyl 기로 구성된 비극성 방향족 화합물이므로 유기 용매에 대한 용해도가 낮고, 가시광선을 흡수하여 짙은 색을 띤다.

Polyaniline은 일반적인 유기 용매에 대한 용해도가 낮기 때문에 용액을 이용한 가공법 응용에 제한을 받게 된다. 따라서 Polyaniline의 가공성을 향상시키기 위하여 유기 용매에 대한 용해도를 증가시켜야

한다. 이에 대한 시도로 Polyaniline 도핑시 용매와 상용성이 있는 작용기가 치환된 유기 양성자산을 도판트로 사용하여 용해도를 증가시킬 수 있다[2-4].

본 연구에서는 Polyaniline을 Camphorsulfonic Acid로 도핑하여 유기 용매에 용해시킬 때 초음파 중탕 시간과 유기 용매의 종류를 달리하여 이에 따른 표면 저항의 변화를 측정하였다. 1-step Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt를 합성하여 코팅할 때 표면저항을 측정하였다.

2. 실험

2.1. Polyaniline Emeraldine Base 합성

Aniline 20 ml을 1 M HCl 300 ml에 첨가하여 자석교반을 시키면서 0 °C로 조절하고 Ammonium Persulfate(APS) 11.5 g을 1 M HCl 200 ml에 용해시켜 0 °C로 조절한 후, Aniline 용액에 APS 용액을 첨가하여 0 °C에서 1.5 시간 자석교반을 실시하였다.

* 고려대학교 재료금속공학부
(서울시 안암동 고려대학교,
Fax: 02-927-4546
E-mail : cielx@mail.korea.ac.kr)

반응액을 여과시켜 1 M HCl로 세척하여 얻은 filter cake를 500 ml의 1 M HCl을 이용하여 상온에서 15 시간 자석교반시킨 뒤 같은 방법으로 여과, 1 M HCl 세척을 실시하여 filter cake를 얻는다. filter cake를 500 ml의 0.1 N NH₄OH을 이용하여 상온에서 15 시간 자석교반한 뒤 여과, 0.1 N NH₄OH로 세척하고 80 °C 진공오븐에서 건조시켜 Polyaniline Emeraldine Base(PANI EB)를 얻었다.

2.2. Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt 제조 및 용액 제조

PANI EB와 Camphorsulfonic acid(CSA)를 PANI EB tetrameric unit 1 몰당 CSA 2 몰이 되게 평량한 뒤 30분간 교반시켜 Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt(PANI-CSA ES)를 얻었다.

PANI-CSA ES를 m-cresol:chloroform 1:1 혼합용매에 무게비율 3 wt%가 되게 평량을 한 뒤, 10 시간부터 35 시간까지 시간을 달리하여 상온에서 초음파중탕을 실시하였다.

PANI-CSA ES를 m-cresol, m-cresol:chloroform 1:1 혼합용매, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIPA), N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP), NMP:DMF(N,N'-dimethylformamide) 1:1 혼합용매, NMP:chloroform 1:1 혼합용매에 각각 무게비율 3 wt%가 되게 평량하여 상온에서 35 시간 초음파중탕을 실시하였다.

초음파중탕이 끝난 용액은 주사기를 이용하여 잔류 미용해 성분을 제거하였다.

2.3. 1-Step Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt 합성

Aniline 6.66 ml와 CSA 17.034 g을 240 ml의 물에 용해시켜 0 °C로 조절하고 APS 5.858 g을 60 ml의 물에 용해시켜 0 °C로 조절한 뒤, Aniline과 CSA 수용액에 APS 수용액을 천천히 첨가하고, 반응액을 0 °C가 되게 유지시키면서 20 시간 자석교반을 실시하였다. 반응액을 여과시키고 300 ml의 물로 세척한 뒤 80 °C 진공오븐에서 24 시간 건조시켰다.

2.4 1-step PANI-CSA ES 용액 제조

건조된 1-step PANI-CSA ES와 CSA로 다시 도핑한 것을 m-cresol: chloroform 1:1 혼합용매에 무게비율 3 wt%가 되게 평량하여 상온에서 35 시간 초음파중탕을 실시하였다. 용액의 잔류 미용해 성분을 제거하기 위하여 주사기를 이용하여 용액을 여과시켰다.

2.5. 코팅

제조한 용액을 PET 필름 위에 bar coater(R.D.S. #7)을 이용하여 코팅한 뒤 60 °C 오븐에서 30 분간 건조시켰다.

2.6. 표면저항 측정

PET 필름 위에 코팅한 PANI-CSA ES의 표면저항을 multimeter (Fluke model 19)와 표면저항측정기(PINION SRM-110)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초음파중탕 시간에 따른 Polyaniline의 표면저항 변화

그림 1은 PANI-CSA ES 용액 제조시 초음파중탕 시간을 변화시킨 경우 Polyaniline의 표면저항의 변화를 측정한 것이다. 초음파중탕 시간이 증가할수록 Polyaniline의 표면저항이 감소하였고 35 시간 초음파 중탕 시 표면 저항이 $5 \times 10^2 \Omega/\square$ 이었다. 문헌에 의하면 Polyaniline을 m-cresol에 용해시킬 경우 m-cresol 분자와 Polyaniline 고분자 사슬 간의 상호작용에 의하여 Polyaniline 고분자 사슬 구조가 더 펼쳐지게 되는 conformation 상의 변화가 일어나고 이러한 구조에서는 Polyaniline의 공액 길이가 늘어나게 되어 전기전도도가 증가한다고 하며, m-cresol에서 Polyaniline 고분자 사슬이 용해되어

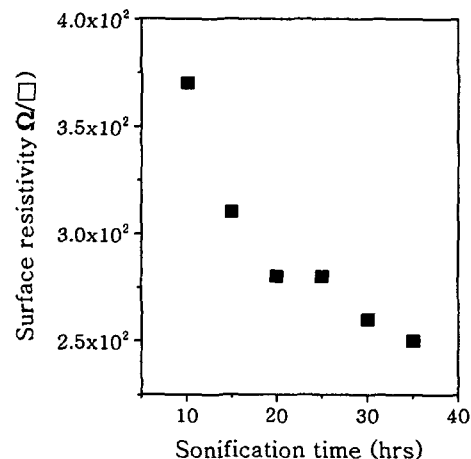


그림 1. 초음파 중탕 시간에 따른 표면저항
Fig. 1. Surface resistivity as function of sonification time

conformation이 변화하는 것은 kinetic process에 의한 것이므로 이 process가 시간의존적이라고 한다 [3,5]. 이러한 이유로 초음파중탕 시간에 따른 표면저항이 감소하는 것으로 사료된다.

3.2. 유기 용매의 종류에 따른 PANI-CSA ES의 표면저항

표 1은 PANI-CSA ES를 여러 가지 유기 용매에 용해시켜 용액을 제조한 경우 Polyaniline의 표면저항을 측정된 것이다. m-cresol, m-cresol:chloroform 1:1 혼합용매, HFIPA를 이용한 PANI-CSA ES 용액이 $3.2 \times 10^2 - 1.4 \times 10^3 \Omega/\square$ 의 낮은 표면저항을 보였다. m-cresol 용액의 경우 m-cresol과 Polyaniline 분자 간 상호작용에 의한 2차 도핑 효과에 의한 것으로 추정되며, m-cresol:chloroform 혼합용매의 경우도 Polyaniline에 대한 m-cresol 분자의 2차 도핑 효과로 낮은 표면저항을 나타내는 것으로 생각된다[5]. Polyaniline을 acidic alcohol계 용매에 용해시킬 때 용매 분자가 m-cresol과 비슷한 작용을 하여 Polyaniline 분자의 conformation을 변화시켜 전기전도도를 변화시킬 수 있다고 한다[5]. 이 실험에서 HFIPA 용액이 낮은 표면저항을 나타낸 것이 이러한 이유에서 비롯되었다고 생각된다. 그러나 NMP, DMF, chloroform의 경우 이러한 용매 내에서는 m-cresol과 반대로 Polyaniline 고분자 사슬의 형태가 더 꼬여진 구조를 갖게 된다고 하였고, Polyaniline 고분자 사슬이 구부러지게 되면 공액 길이가 감소하게 되어 전기전도도가 낮아진다고 한다 [5]. 이러한 이유로 이들 용매를 이용한 Polyaniline 용액의 표면저항이 높은 것으로 사료되며, 이 용액들을 PET 필름 위에 bar coating할 경우 건조 후 코팅면이 제대로 형성되지 않았으며, 코팅층의 색이 짙은 녹색이었다.

3.3. 1-step Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt(1-step PANI-CSA ES)의 표면저항

표 2는 PANI-CSA ES를 1-step 산화중합하여 용액을 제조하여 코팅하였을 때 코팅면의 표면저항을 측정된 것이고, 이를 3-step 산화중합하여 얻은 Polyaniline을 이용한 것의 표면저항 측정치와 비교하였다. 1-step PANI-CSA ES의 표면저항은 multiterster로 측정이 불가능하였고, 1-step PANI-CSA ES를 재도핑한 경우 6 k Ω 의 표면저항을 나타내었으나 3-step으로 산화중합한 PANI-CSA ES의 표면저항에 비해 높은 표면저항을 나타내었다.

표 2. 용매에 따른 Pani의 표면저항
Table 2. Surface resistivity of PANI as a function of solvents

Solvents	Surface resistivity (Ω/\square)
m-cresol	4.5×10^2
m-cresol+CHCl ₃	3.2×10^2
HFIPA	1.4×10^3
NMP	1.4×10^4
NMP+DMF	5×10^5
NMP+CHCl ₃	2×10^5

표 3. 1-step 산화중합 PANI-CSA ES의 표면저항

Table 3. Surface Resistivity of 1-step polymerized PANI-CSA ES

	Surface resistivity (k Ω)
1-step PANI-CSA ES	-
1-step PANI-CSA ES (재도핑)	6
3-step PANI-CSA	0.3

4. 결론

Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt(PANI-CSA ES)를 m-cresol: chloroform 1:1 혼합용매에 초음파중탕을 이용하여 용해시킨 결과 초음파중탕을 더 오랜 시간 실시할수록 코팅시 표면저항이 더 낮아짐을 알 수 있고, 35 시간 초음파중탕을 실시한 용액을 이용한 코팅의 표면저항이 260 Ω 으로 가장 낮았다.

PANI-CSA ES를 m-cresol, m-cresol: chloroform 1:1 혼합용매, HFIPA에 용해시킨 용액의 저항이 $3.2 \times 10^2 - 1.4 \times 10^3 \Omega/\square$ 로 NMP, NMP: DMF 1:1 혼합용매, NMP:chloroform 1:1 혼합용매에

녹인 용액의 저항($1.4 \times 10^4 - 5 \times 10^5 \Omega/\square$)보다 더 낮았고, 이것은 유기용매의 종류에 따라 용액 내의 PANI 고분자 사슬의 conformation의 변화에 의한 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] E. J. Oh, "Conducting Polymer : Polyaniline", *Chemworld*, Vol. 33, No. 5, pp.328-327, (1993).
- [2] Y. Cao et al., "Counter-ion Induced Processibility of Conducting Polyblends of Polyaniline in Bulk Polymers", *Synth. Met.*, Vol. 48, pp.91-97, (1992).
- [3] Y. Cao et al., "Effect of Solvents and Co-solvents on the Processibility of Polyaniline : I. Solubility and Conductivity Studies", *Synth. Met.*, Vol. 69, pp.187-190, (1995).
- [4] Y. Cao et al., "Solution-cast Films of Polyaniline " Optical-quality Transparent Electrodes". *Appl. Phys. Lett.* Vol. 60, No. 22, pp. 2711-2713, (1992).
- [5] D. L. Wise et al., *Electrical and Optical Polymer Systems*, Marcel Dekker, pp.359-376, (1998).