

폴리아닐린 블렌드의 전기적 특성

김원중, 김윤상, 김태영, 김종은, 서광석
고려대학교 재료공학과

Electrical Properties of Polyaniline Blends

Won Jung Kim, Yun Sang Kim, Tae Young Kim, Jong Eun Kim, Kwang S. Suh
Department of Materials Science and Engineering, Korea University

Abstract - This paper describes electrical properties such as electrical conduction characteristics and space charge distributions of polyaniline/polystyrene conducting blends. It is interesting to note that the charging current decreased as the temperature was elevated when DC voltage was applied, and also the hopping distance decreased with the increase of temperature for the PANI/HIPS blends, while generally, the hopping distance decreases as the charging current increases. It is exposed that this result is opposed to widely known phenomenon. It could be examined viewing space charge distributions by a pulsed electroacoustic (PEA) method.

1. 서 론

전도성 고분자는 주쇄 (backbone)에 단일결합과 이중결합이 교대로 나타나는 공액 이중결합을 가지는 고분자로서 도핑 (doping)을 통해 전자나 정공을 주입하면 금속과 비슷한 정도의 전기전도도를 가진다는 것이 밝혀진 이후 [1], 전자파 차폐 및 정전기 방지, 2차 전지, 디스플레이에 사용가능한 투명전극, OLED의 transfer layer 등 많은 분야에 적용이 가능한 것으로 각광을 받고 있다 [2]. 그러나 전도성 고분자는 도핑이 내구성을 유지할 만큼 안정적이지 않으며 기계적 물성, 가공성 등이 취약한 단점을 가지고 있다 [3]. 이를 보완하기 위해 가공성과 물성이 양호한 범용 고분자와의 복합체를 제조하는 등 상업화를 위한 많은 노력을 기울이고 있다.

복합체 제조에는 용융 블렌드법, solution casting 등의 여러 방법이 있는데 [4], 본 연구에서는 전도성 고분자 중, 상대적으로 전기전도도가 높고 안정성이 뛰어난 폴리아닐린과 강도가 높고 성형가공성이 우수한 폴리스타이렌을 용융 블렌드하였다. 여기서는 차후에 대전방지 물질로서의 효과를 보기 위해 폴리아닐린을 소량 첨가하여 전도도가 그리 높지 않은 복합체를 제작하였고, 전기전도도와 공간전하분포를 측정하여 재료 내부의 전하 거동을 살펴보았다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 시편제작

폴리아닐린 블렌드는 가공성이 우수한 폴리스타이렌에 폴리아닐린 각 1, 3, 5 phr (part per hundred resin)를 혼합하여 제작하였다. 폴리아닐린은 DBSA로 도핑(doping)된 폴리아닐린에 일정량의 ZnO 분산제가 첨가되어있는 Panipol사의 panipol CX (PANI)를 사용하였고, 기저고분자로 사용된 폴리스타이렌은 스타이렌 모노머 (styrene monomer)와 폴리부타다이엔 (polybutadiene:PBR)을 공중

합시켜 만든 높은 충격강도를 가지는 그레이드로서 금호석유화학의 HI425E (HIPS) 제품을 사용하였다.

실험에 사용된 시편은 batch type kneader를 사용하여 190 ℃에서 20분간 혼합하여 제조한 후 hot press (Carver lab. Corp.)를 사용하여 180 ℃에서 압축 성형을 하였다.

2.1.2 실험방법

전기전도도 측정을 위하여 hot press를 사용하여 두께 약 60 ~ 80 μm의 시편을 제작하였다. 전기전도도 측정에 사용된 장치의 개략도는 그림 1에 나타내었는데, 실험장치는 직류 고전압 발생장치 (Keithley 248), 전류계 (Keithley 617), 전극 시스템, 그리고 GPIB를 내장한 컴퓨터로 구성되어 있다. 전극 시스템에서는 guard ring을 설치하여 시편 표면을 따라 흐르는 전류가 측정된 전류값에 영향을 주지 않도록 하였다. 본 연구에서는 50 ~ 1600 V의 직류전압을 가하여 30분이 지난 후를 정상상태 전류 (steady state current)로 가정하여 마지막 20개의 측정치를 평균하여 일정전압에서의 전도전류로 택하였다.

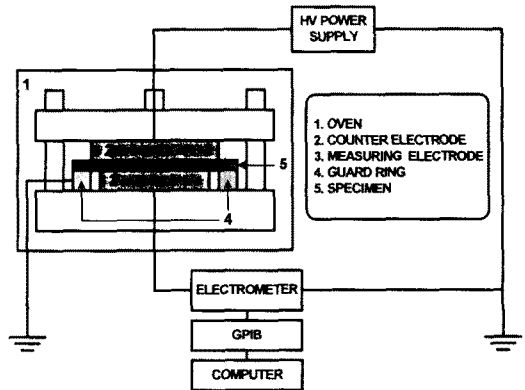


그림 1. 전기전도도 시스템의 개략도

공간전하분포는 전기용량 펄스법 (PEA method)을 이용하여 측정하였다. 공간전하분포에 사용된 시편은 앞의 시편제작에서 언급한 방법으로 지름 75 mm, 두께 약 550 μm의 디스크 형태로 압축성형하고, 이 시편의 한 면에 지름이 10 mm이고 두께가 200 μm인 반도체성 전극을 실리콘 오일로 부착하였다. 반도체성 전극은 EVA에 전도성 카본블랙을 혼합하고 산화방지제와 가교제인 DCP 및 가공조제를 혼합하여 만드는데, hot press를 사용하여 제작 후, 80 ~ 100시간 동안 진공처리 하였다. 그

림 2에 공간전하분포 측정 장비의 개략도를 나타내었다. 공간전하분포의 측정은 그림에 있는 상부전극에 5 kV의 전압을 30분간 인가한 후 펄스 폭이 5 ns이고 크기가 500 V인 전기펄스를 가하여 시편 내부에 축적된 공간전하분포를 오실로스코프로 측정하였다.

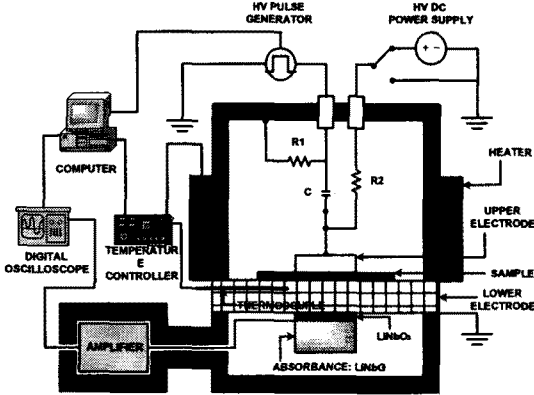


그림 2. PEA 측정 장비의 개략도

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 전기전도도 측정

그림 3에 각 시편 당 온도변화에 따른 전류밀도 (J)와 전기장 (E)의 특성 곡선을 나타내었다.

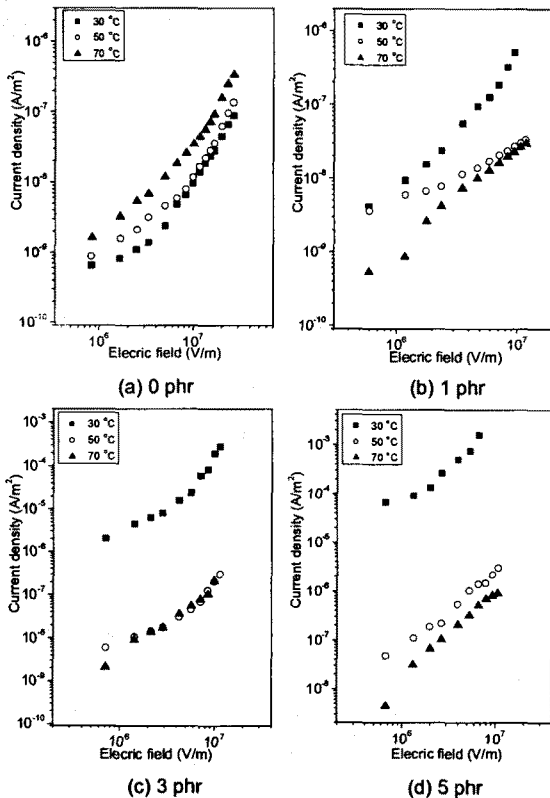


그림 3. PANI 함유량에 따른 J - E 커브

그림을 보면 기준시편인 HIPS의 경우, 각 온도에서 전류밀도는 전기장이 증가함에 따라 증가하며 일정 전기장 하에서는 측정온도가 높을수록 높게 나타난다는 것을 알 수 있다. 그러나 PANI가 소량 포함되어서부터 전류밀도는 전기장이 증가함에 따라 증가하지만 측정온도가 높을수록 일정 전기장 하에서의 전류밀도는 오히려 낮은 것을 볼 수 있다. 이런 현상의 원인중의 하나는 본 실험에 사용된 PANI가 DBSA로 도핑이 되어있는 물질인데, 상온 이상의 온도에서는 도핑의 비활성과 변형으로 인하여 전도성을 잃기 때문이라고 판단된다. 그림 4에 PANI의 Dielectric Analyzer (DEA) 결과를 나타내었는데, 이를 보면 상온근처에서 존재하는 전이점을 확인할 수 있다. 낮은 온도에서 전이점을 가지는 물질은 도펀트 (dopant)로 사용된 DBSA인데, 전도실험의 결과를 미루어볼 때 30 ℃를 지나면서부터 DBSA의 변형이 크게 이루어진다고 사료된다.

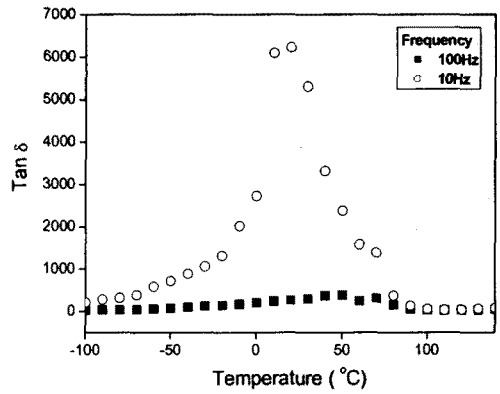


그림 4. PANI의 DEA spectra

고분자 재료에서 전하는 국부적인 에너지 준위 (localized energy level)들 사이를 호핑 (hopping)에 의하여 이동한다고 알려져 있다 [5]. 일반적으로 주입되는 전하의 양이 줄어들게 되면 전하가 이동할 수 있는 호핑 거리 (hopping distance)는 늘어나게 된다. 그러나 PANI 블렌드의 경우에는 그림 3에서 보듯이 온도가 증가하면 주입되는 전하의 양이 줄어들어도 불구하고 호핑 거리는 오히려 감소하는 것으로 관찰 되었다. 호핑 거리는 아래의 식 (1)로부터 구할 수 있다 [6].

$$J = 2n_{av} \exp(-U/kT) \sinh(eEa/2kT), \quad (1)$$

여기서 e , n , a , v , U , k , 그리고 T 는 각각 기본전하량, 전하밀도, 호핑 거리, 여기주파수, 활성화 에너지, 볼츠만 상수, 절대온도를 나타낸다.

표 1. 온도변화에 따른 PANI블렌드의 호핑 거리 (nm)

	0 phr	1 phr	3 phr	5 phr
30 ℃	3.60	8.36	9.46	9.67
50 ℃	3.33	3.70	8.02	4.71
70 ℃	3.23	3.12	7.51	3.58

각 시편의 온도변화에 따른 호핑 거리는 표 1에 나타내었다. 이런 현상은 전기전도도 측정만으로는 정확한 원인을 파악하기 힘들다. 따라서 재료 내부의 전하거동을 살펴봄으로써 더욱 정확한 분석이 가능할 것이라 생각된다.

2.2.2 공간전하분포 측정

공간전하분포의 측정은 온도 변화에 따라 5 kV의 전압을 30분 동안 인가하면서 300초 간격으로 측정하여 시간에 따른 전하의 이동을 살펴보았다. 이를 그림 5에 나타내었다.

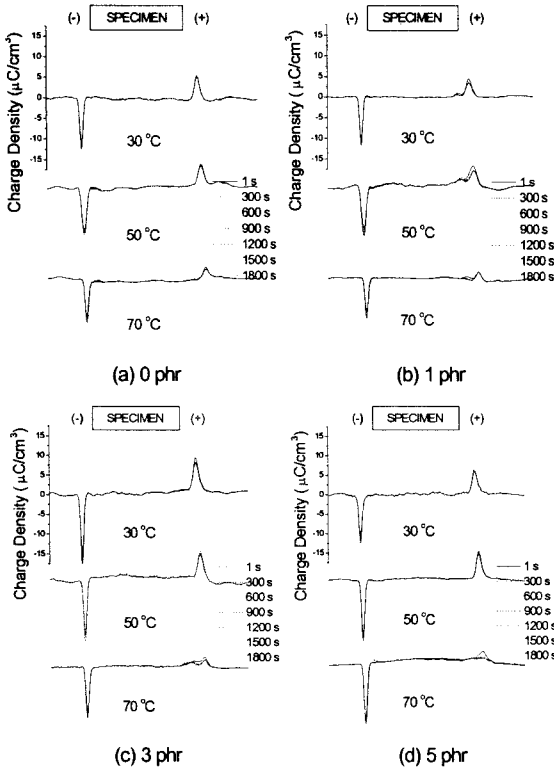


그림 5. PANI 함량별 공간전하분포 (30분 동안 5 kV 전압 인가 후 측정)

온도가 증가할수록, 그리고 PANI의 함량이 많아질수록 시편 내부에는 양전하가 쌓이는 것을 관찰할 수 있었고, 특히 PANI가 기저고분자인 HIPS에 5 phr가 첨가되었을 때는 시편 내부에 양전하가 넓게 분포되는 것을 알 수 있었다. 전기전도도 측정 결과와 공간전하분포 측정 결과를 미루어 보면 이런 현상의 원인은 PANI의 영향으로 고분자 재료가 uniform distribution일 가능성이 높다고 사료된다. 즉 uniform distribution이라는 것은 외부의 에너지에 의해 재료 내부로 주입된 전자가 재료의 외부로 빠져나가지 않고 재료의 내부로 빠르게 이동하게 되는데 이런 경우에는 위의 전기전도도 측정 결과와 마찬가지로 일반적인 유전체의 성질과는 다르게 온도가 상승하더라도 측정된 전류의 양은 감소를 하게 되고 호핑 거리를 감소하게 된다.

3. 결 론

PANI와 HIPS 블렌드를 제작하여 전기전도도를 측정해 보았다. 본 연구에서는 온도가 올라가면 측정되는 전류의 양이 증가하는 일반적인 고분자 재료의 특성과는 다르게 온도의 증가에 따라 주입되는 전류의 양은 오히려 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 호핑 거리를 측정 한 결과 전류의 양이 감소하면서도 호핑 거리는 줄어

드는 것을 확인하였다. 이는 고분자 재료가 uniform distribution인 경우에 나타나는 양상으로 이를 확인하기 위하여 공간전하분포를 측정 한 결과 PANI 블렌드 내부로 전하가 이동하는 것을 관찰할 수 있었고 이 결과를 통해 이는 uniform distribution일 가능성이 높다고 사료된다.

[참 고 문 헌]

- [1] H. Shirakawa et al., "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x", J. Chem. Soc. Chem. Commun, Vol. 97, pp. 578-580, 1977.
- [2] E. J. Oh, "Conducting Polymer: Polyaniline", Chemworld, Vol. 33, pp. 328-337, 1993.
- [3] T. A. Skotheim et al., Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1 and 2, Marcel Dekker, 1998
- [4] E. Benseddik, et al, "XPS studies of environmental stability of polypyrrol-poly(vinyl alcohol) composites", Synth. Met., Vol. 72, pp. 237-242, 1995.
- [5] 서광석 et al, "전하분포 측정기술을 이용한 고분자 블렌드의 상용성 연구", Polymer(Korea), Vol. 19, pp. 254-258, 1995.
- [6] Kwang. S. Suh et al, "Electrical conduction in polyetherimide", J. Appl. Phys. Vol. 80, pp. 6333-6335, 1996.