

# Polycarbonate/Polyaniline 전도성 복합체의 제조 및 전기적 성질

이 완 진<sup>†</sup> · 김 용 주

전남대학교 공과대학 응용화학부  
(1998년 10월 1일 접수, 1998년 12월 22일 채택)

## Preparation of Polycarbonate/Polyaniline Conducting Composite and Their Electrical Properties

Wan-Jin Lee<sup>†</sup> and Yong-Ju Kim

Faculty of Applied Chemistry, College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea  
(Received October 1, 1998; accepted December 22, 1998)

**요 약:** Polycarbonate (PC)를 matrix로 사용하여 전도성 고분자인 polyaniline (PANI)과의 복합체를 블렌딩 방법에 의하여 제조하였다. 용매로는 chloroform을 사용하였으며 PANI는 전하수송을 가능하게 하고 유기용매에 잘 용해될 수 있도록 camphorsulfonic acid (CSA) 혹은 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)와 같은 알킬 벤젠 술폰산으로 양성화시켰다. 또한, 전도성 복합체의 전기전도성은 압축성형이 아닌 solution casting법에 의하여 향상시켰다. 아울러 양성화제 유무, PANI의 함량 또는 온도에 따라 전기전도도, 물포로지 및 인장강도 등을 측정·분석하였다. PANI 착체의 함량이 많을수록 전기전도도는 증가하였으며 알킬사슬이 긴 DBSA로 양성화된 25 wt % PANI 착체의 전도성 복합체의 전기전도도는 3.18 S/cm까지 향상되었다.

**Abstract:** The conducting composites were prepared by solution blending of polyaniline (PANI) as a conducting polymer and polycarbonate (PC) as a matrix in chloroform. Also the composite film was prepared by solution casting method. The PANI was protonated with alkylbenzenesulfonic acids, such as camphorsulfonic acid (CSA) or dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA). The electrical conductivity of composites prepared by solution casting was enhanced compared with that of compression molding. The electrical conductivity, tensile strength and morphology were observed as a function of the amount of protonating agent as well as PANI complex content. In general, as the PANI complex content was increased, the electrical conductivity increased. In the case of the composite film containing 25 wt % of PANI complex doped with DBSA, the electrical conductivity exhibited 3.18 S/cm.

**Key words:** Polycarbonate, Polyaniline, Conducting Polymer, Percolation Threshold

### 1. 서 론

고분자는 일반적으로 전기절연체로 알려져 있으나, 공액 이중결합을 갖는 고분자가 반도체 또는 전도체로서의 이용 가능성을 갖게 된 후, 전도성 고분자를 이용하려는 수많은 연구가 이루어져 왔다[1-2]. Shirakawa 등은 polyacetylene을 합성하여 I<sub>2</sub>와 같은 산화제로 doping하면 전기전도도가 향상된다는 보고를 한 이래[3], polypyrrole (PPy) 및 polyaniline (PANI)과 같은 전도성고분자를 사용하는 연구가 집중되고 있다. 최근 이들 전도성고분자는 발광소자, 전지 등의 전기·전자분야에 이용이 확산되고 있는 가운데, 특히 충방전이 반복 가능한 2차전지의 전극재료로서의 연구가 급증하고 있다. 이는 전기전도성이 10<sup>-3</sup> S/cm 정도이면 좋은 전지로서의 응용가치가 있기 때문에 국내외에서 국가적인 프로젝트로서 집중 육성하고 있다.

그러나 전도성 고분자는 대기 중의 산소나 수분과 반응하는 등의 산화안정성이 나쁘고 기계적 물성이 좋지 않으며 고분자 사슬에 존재하는 분자간의 인력으로 인한 불용성 때문에 가공성이 취약하여 그 응용면에서 많은 문제점을 지니고 있다. 이러한 문제점

을 해결하기 위하여 고분자 블렌드에 있어서 copolymer를 상용화제로 사용하거나, 기계적 성질이 우수한 절연성 고분자와 전도성 고분자를 블렌딩하여 복합체를 solution casting 또는 압축성형 (compression molding)을 하여 복합체를 제조하고 있다[4-6].

압축성형에 의한 복합체 제조 방법은 제조과정이 간편하고 제조시간이 짧은 장점이 있으나 가공온도가 높은 온도를 요구하기 때문에 고분자에 열화가 발생하여 전기전도도나 기계적 성질을 감소시키는 단점을 지니고 있다. 현재 압축성형 또는 전기중합법에 의하여 제조된 Polycarbonate (PC)/PANI 또는 PPy복합체의 전기전도도는 10<sup>-1</sup>~10<sup>-2</sup> S/cm 정도의 값을 보이고 있다[7,8]. 그러나 solution casting에 의한 복합체 제조 방법은 압축성형에 비해서 복합체 제조과정이 번거롭고 필름으로 제조하기가 어렵다는 단점이 있으나 matrix로 쓰이는 절연성 고분자와 전도성 고분자간의 상분리를 최대한 억제할 수 있어서 전기전도도를 향상시킬 수 있다. 현재 PC는 무정형고분자이기 때문에 전도성고분자와의 solution casting에 의한 필름제조가 쉽지 않아 이에 대한 전기전도도 향상

에 대한 보고가 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 전도성 고분자인 PANI를 camphorsulfonic acid (CSA) 혹은 dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) 등과 같은 도핑제에 의하여 양성화 시키므로서 bipolaron을 형성시켜 전하수송을 원활하게 함과 동시에[9-10], 투명성 및 기계적 성질이

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: wjlee@chonnam.chonnam.ac.kr)

우수한 절연성 고분자인 PC를 사용하여 전기전도성 복합체를 제조하였다. 아울러 두상간의 상분리를 최소화하기 위하여 solution casting 법에 의하여 필름을 제조하여 전기전도도와 기계적 성질을 향상시킬 수 있었다. 전도성 복합체는 양성화 시약의 종류, PANI 함량 또는 온도 의존성에 따라 전기전도도를 측정하였고 기계적 성질을 알아보기 위하여 인장강도를 측정하였다. 필름의 morphology는 전자주사현미경 (SEM)으로 관찰하였으며, PANI의 양성화 여부는 FT-IR, UV-Vis로 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

Matrix로 사용된 polycarbonate (PC)는 Sumitomo사의 type 201-15 resin을 사용하였으며, emeraldine base 상태의 polyaniline (PANI)과 양성화 시약인 (1R)-10-camphor sulfonic acid (CSA) 또는 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)는 Aldrich사의 시약을 사용하였다. 용매로 사용된 chloroform은 Junsei chemical Co.의 순도 98 % 시약을 사용하였다.

### 2.2. PANI의 양성화

PANI를 양성화시키기 위해 양성화 시약인 CSA 또는 DBSA를 [acid mole]/[PANI mer]=0.5의 molar ratio로 제조한 후 chloroform 내에서 10 wt %의 조성으로 40 °C에서 24시간 교반시켜 용해시켰다. 양성화되는 과정에서 색깔은 짙은 녹색으로 변화하였다. 양성화 여부는 FT-IR, UV-Vis로 조사하였다.

### 2.3. 용액 블렌딩 및 복합체 필름 제조

전도성 고분자 복합체는 Figure 1과 같은 방법으로 제조하였다. PANI를 5, 10, 15, 20 및 25 wt %의 함량을 변화시키고, PC와 CSA 또는 DBSA로 양성화된 PANI를 혼합한 후 교반기를 500 rpm로 유지시키면서 24시간 동안 충분히 교반하여 잘 혼합된 블렌드 용액을 제조하였다. 혼합된 블렌드 용액을 50 μm 이내의 두께로 유리판에 casting한 후 진공 오븐에서 55 °C를 유지시키면서 용매를 완전히 증발시켜 시편을 제조하였다.

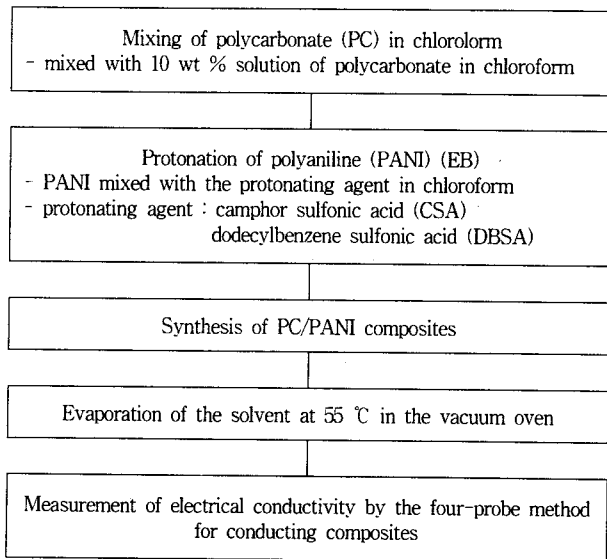
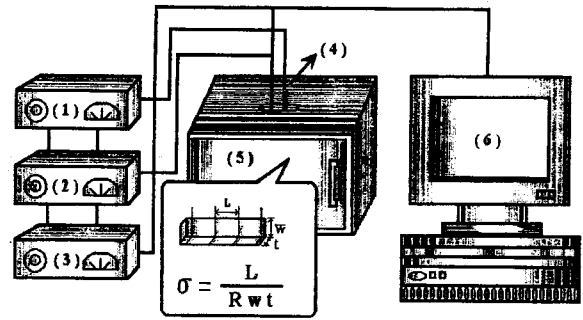


Figure 1. Process for the preparation of conducting polymer composites.



(1) Programmable thermometer, (2) Programmable DC power supply, (3) Programmable multimeter, (4) Thermocouple, (5) Thermostat oven, (6) Computer connected with GP-IB card.

Figure 2. Schematic drawing of electrical conductivity measurements.

### 2.4. 전기전도도 측정

전기 전도도 측정은 자동계측 system으로 구성된 장치를 사용하여 전도성 복합체 시편의 전기전도도를 4단자법에 의하여 측정하였다. 제조된 시편은 1×4 cm의 크기로 절단한 후 일정간격의 4 단자를 silver paste로 백금 선을 부착하여 만들었다. 또한 4단자법에 의해 -196~160 °C의 온도범위에서 전기전도도를 측정하였으며 각각의 PANI 함량에 따른 전기전도도를 측정하였다. Figure 2는 전기전도도 측정장치를 나타낸다. 전기전도도 측정 장치의 구성은 programmable DC power supply, programmable multimeter 및 programmable thermometer가 GP-IB cable에 의하여 connection되어 있으며 이들은 다시 GP-IB cable에 의하여 main computer에 의하여 연결되어 monitor를 사용하여 모든 process를 control하였다. 온도제어를 위하여 제조된 전도성 복합체 시편은 oven에 장착되는데, oven은 sensor에 의하여 온도를 감지하며 DC power supply, multimeter 및 thermometer와 다시 연결되어 있다.

### 2.5. FT-IR, UV-Vis 분석

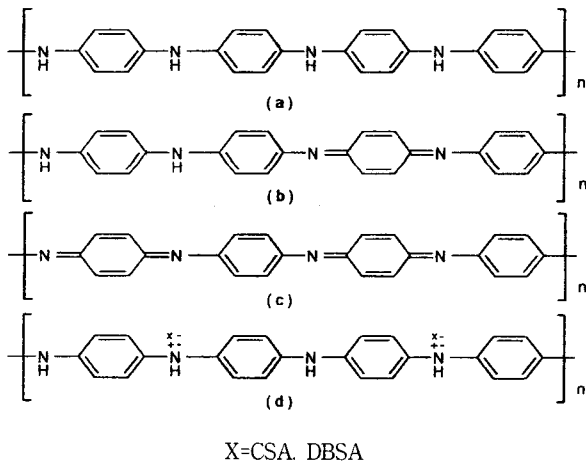
적외선 분광분석기 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR: Unicam Co. Mattson 1000)를 사용하여 화합물의 구조를 확인하고 PANI의 양성화 여부를 확인하였다. UV-VIS (Hitachi, U-3501)을 이용하여 PANI의 doping 여부를 확인하였다.

### 2.6. Morphology 조사

시험편(1×1 mm)의 파단면을 금으로 증착시킨 후, 주사전자현미경 (Scanning Electron Micrograph, SEM; Jeol Co. JSM- 5400)을 사용하여 전도성 고분자 복합체의 표면 구조와 절연성 고분자 내에서 전도성 고분자의 분산성을 조사하였다. 시험에 사용한 배율은 500배였고 가속전압은 25 KV를 인가하였다.

### 2.7. 인장강도 측정

전도성고분자 복합체의 기계적 성질을 알아보기 위하여 Instron (Uniframe TC-55, Satec System, U.S.A.)을 이용하여 인장강도를 측정하였다. 이때 load cell은 QS 6511 (200 lbs)를 쓰고 cross-head speed는 1.0 mm/min으로 하였으며 시편은 ASTM D638의 규격에 의해 측정하였다. 측정 data는 실온에서 3회 측정하여 평균 값을 취하였다.



※ CSA (camphorsulfonicacid) DBSA (dodecylbenzenesulfonicacid)

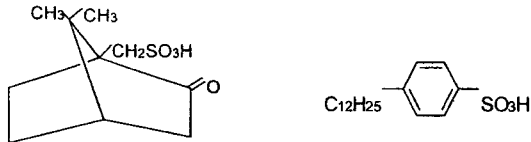


Figure 3. Four forms of polyaniline by protonation : (a) leucoemeraldine base; (b) emeraldine base; (c) pernigraniline base; (d) metallic emeraldine salt.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. CSA 및 DBSA에 의한 PANI의 양성화

Polypyrrole 또는 polyaniline과 같은 전도성고분자는 분자간의 인력이 커서 일반 유기용매에 쉽게 용해되지 않는 단점을 가지고 있으나, CSA 및 DBSA 등과 같은 매우 큰 유기산으로 도핑시키면 분자간의 인력이 감소하여 가용성인 PANI 착체를 얻을 수 있다. 이것은 HCl과 같은 작은 분자로 도핑시켰을 때보다 열적으로 안정한 특성을 지니고 있다. PANI는 emeraldine base상태에서는 전기 전도도를 띄지 않지만 CSA 또는 DBSA로 양성화시켰을 때 emeraldine salt상태가 되어 전기전도도를 띄게 되는데 반응 mechanism은 Figure 3에 나타내었다. PANI에 CSA 또는 DBSA와 같은 분자가 매우 큰 유기산으로 도핑된 PANI의 양성화 여부를 확인하기 위하여 FT-IR 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. 이러한 PANI/CSA의 특성 peak는 chloroform을 용매로 사용하여 PANI에 CSA를 양성화시켰으므로 나타난다. S=O stretching에 의한 band가 1200 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나고 cyclohexanone의 C=O band가 ring strain의 영향을 받아 1600 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난다. 또 DBSA로 양성화 시켰을 때의 peak는 aromatic ring의 C-H band가 3000 cm<sup>-1</sup>의 왼쪽에서 나타나고 긴 alkyl chain에 의한 aliphatic -CH<sub>2</sub>- peak가 2990~2850 cm<sup>-1</sup>에서 나타나며, 역시 S=O stretching에 의한 band가 1200 cm<sup>-1</sup> 근처에 나타남으로써 도핑된 것을 알 수 있다. 또한 Figure 5의 UV-VIS data로써 300, 그리고 800 nm에서 각각 π-π\*전이, polaron, bipolaron 흡수 peak가 나타남을 확인하므로써 PANI가 dopant에 의해 도핑되었음을 확인하였다.

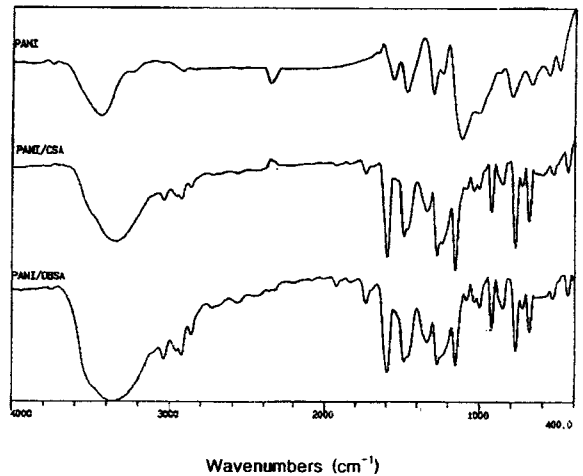


Figure 4. FT-IR spectra of protonated PANI solution in chloroform: (a) PANI; (b) PANI/CSA; (c) PANI/DBSA.

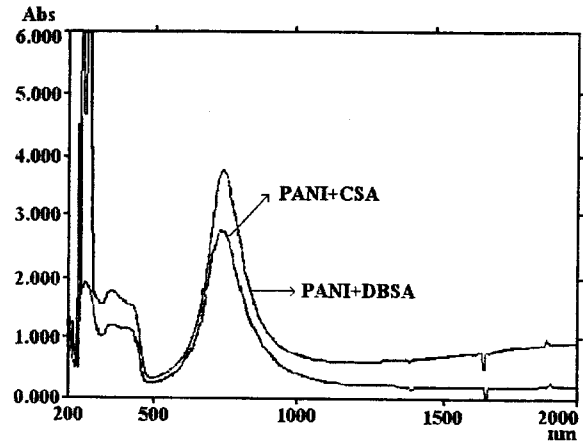


Figure 5. Changes in UV/Vis spectra of doped PANI solution in chloroform.

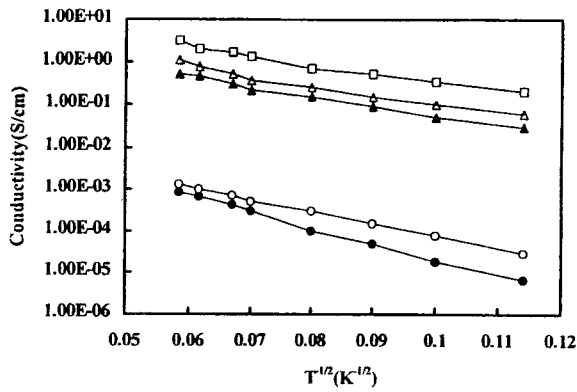
#### 3.2. 전기 전도도의 온도 의존성

Figure 6은 CSA 또는 DBSA로 양성화한 PANI 함량에 따른 전도성 복합체에 대한 -196~20 °C의 저온영역에서 전기전도도의 결과를 나타낸 것이다. 이 결과는 전기전도도의 온도의존성은 전하수송 모델인 hopping 현상으로 설명할 수 있는데, 이는 온도지수의 함수로 나타낼 수 있으며 다음 식과 같다.

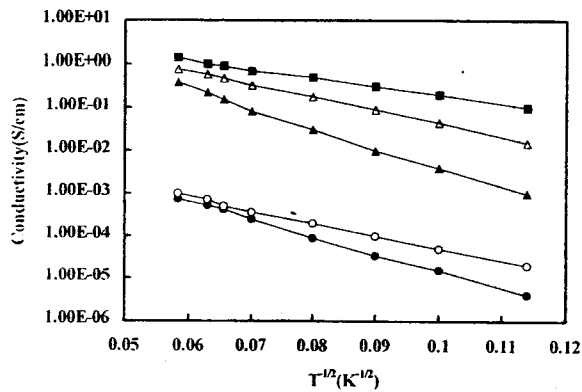
$$\sigma(T) \propto \exp(-\alpha T^x)$$

여기에서  $\sigma$ 는 전기전도도이고,  $x$ 는 온도지수를 나타낸다. 본 연구의 결과는 온도지수  $x$ 가 1/2일 때 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 선형적으로 증가하였다. 그러므로 저온영역에서 PANI 복합체의 전기전도도는 온도의존성이 매우 강한 것으로 해석할 수 있는데 이는 전형적인 반도체의 경우와 매우 흡사하다. 이와 같은 현상은 전하 수송 mechanism에 관여하는 PANI 착체가 불균일한 무질서 구조를 이루며 3차원적인 hopping에 의해 전하를 수송한 결과라고 생각된다[11].

Figure 7은 20~160 °C의 온도 범위에서의 전기전도도의 측정 결과를 나타낸다. 일반적으로 전도성 고분자는 고온에서 가공되고 또

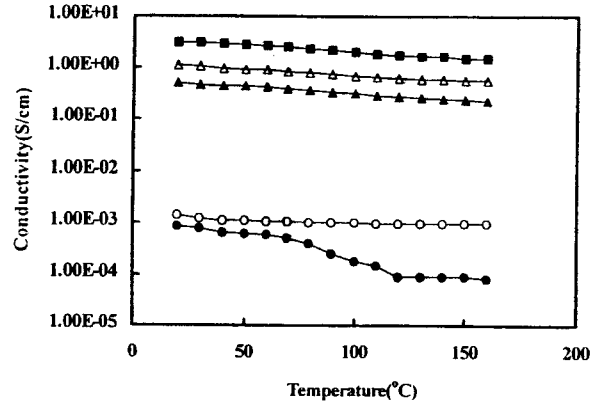


(a)

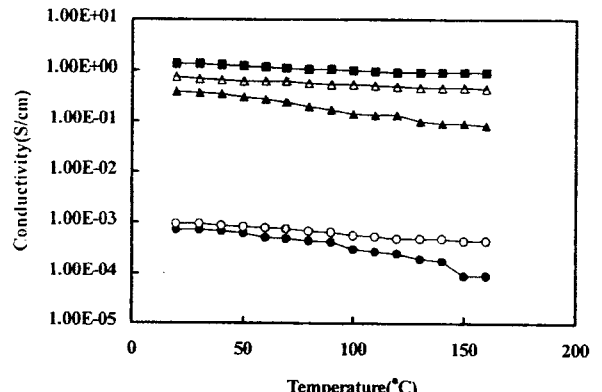


(b)

Figure 6. Electrical conductivity of composites between -196 °C and 20 °C: (● PANI(5 wt %); ○ PANI(10 wt %); ▲ PANI(15 wt %); △ PANI(20 wt %); ■ PANI(25 wt %)): (a) PC/PANI-DBSA; (b) PC/PANI-CSA.



(a)



(b)

Figure 7. Electrical conductivity of composites between 20 °C and 160 °C: (● PANI(5 wt %); ○ PANI(10 wt %), ▲ PANI(15 wt %); △ PANI(20 wt %); ■ PANI(25 wt %)): (a) PC/PANI-DBSA; (b) PC/PANI-CSA.

한 사용되기 때문에 열에 대해서 안정해야 된다. 사용된 matrix의 유리전이 온도과 melting point 근처에서 시편의 저항은 급격히 변화하는데 이러한 열적 안정성과 온도증가에 따른 전기전도도의 변화는 전도성 복합체에 있어서 중요한 성질중의 하나이다. Figure 7은 고온영역에서 온도의존성을 나타낸 것으로 온도가 증가함에 따라 약간의 저항의 증가 또는 약간의 전기전도도 감소를 관찰할 수 있다. 그 이유는 온도가 증가하면 복합체의 열진동과 격자 불규칙성이 증가하여 전자가 열진동과 충돌하는 횟수가 늘어나게 되어 전자의 이동은 감소하게 되어 전기전도도가 약간 감소하기 때문인 것으로 생각된다[12]. 결과적으로 전자들끼리의 충돌로 인하여 순수한 전자의 이동을 방해하고 전자들의 산란을 증가시킴으로써 저항의 증가를 초래한 것이다. 부연하면, 온도 증가에 따른 열진동은 전류 흐름에 대한 저항으로 생각할 수 있다.

3.3. 양성화 시약의 종류에 따른 전기전도도

Figure 8은 양성화 시약의 함량에 따른 PANI 전도도의 관계를 나타낸 것으로 PANI 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하였다. 그림에서 보는 것처럼 DBSA로 PANI를 양성화시켰을 때 CSA로 양성화시킨 것보다 PANI 함량이 25 wt %일 때 1.38 S/cm에서 3.18 S/cm로 전기전도도가 증가된 것을 볼 수 있다. 이는 CSA로 PANI를 양성화시켰을 때 보다 DBSA로 PANI를 양성화시켰을 때 PANI에 알킬 사슬이 길어져 배위구조가 확장된 코일 (coil)

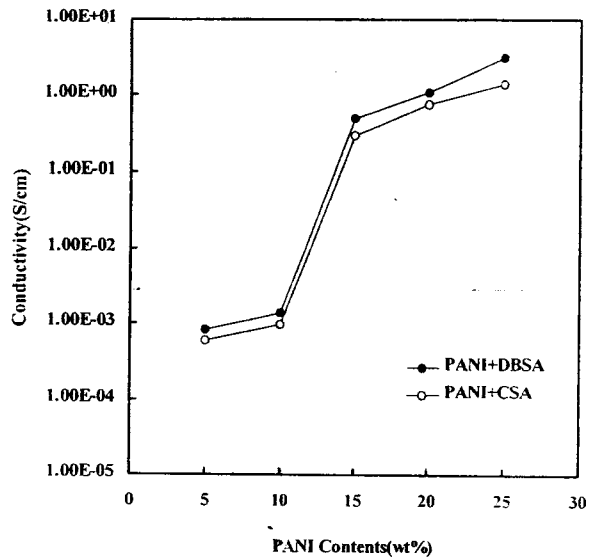


Figure 8. Electrical conductivity vs PANI content in PC/PANI composites according to the protonating agents.

의 형태로 변하게 된다. 결과적으로 고분자 사슬 간의 인력의 감소

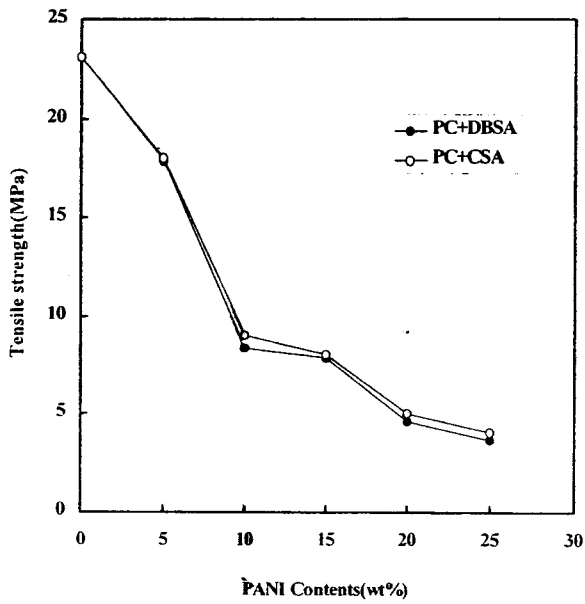


Figure 9. Tensile strength for the composite of different PANI contents.

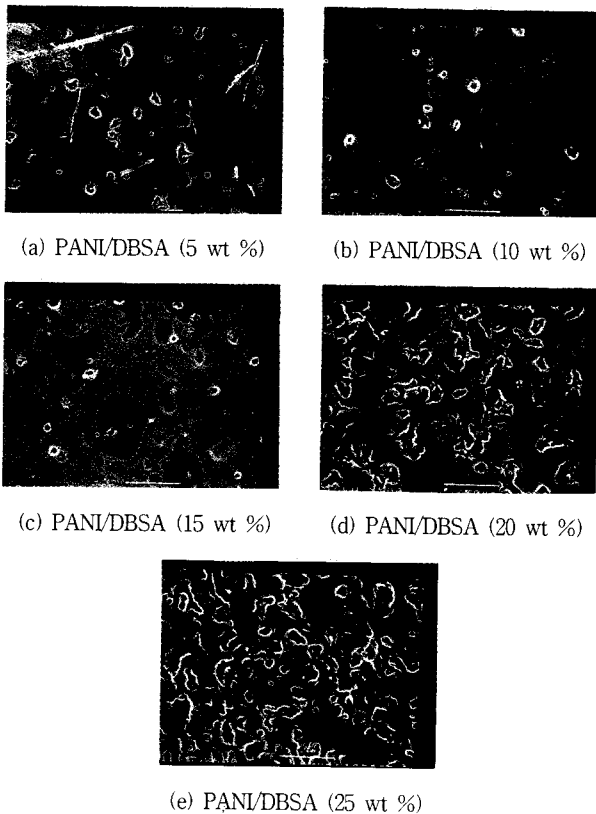


Figure 10. SEM micrograph for electrical conducting composites of PANI/DBSA and PC/PANI composites.

로 전기전도도가 향상된 것으로 생각된다[13-15]. 아울러 PANI 구상입자들은 서로 3차원적 접촉에 의하여 전기전도도를 나타내게 되는데 PANI의 최소최적 혼합비에 의한 전기전도도의 침투문턱

(percolation threshold)은 PANI함량이 15 wt % 정도인 것으로 생각된다. 따라서 PANI 함량이 15 wt %를 초과하면 전기전도도는 포화상태에 도달하는 것을 볼 수 있다.

3.4. 전도성 복합체의 기계적 성질

Figure 9는 PANI 함량의 증가에 따른 PC/PANI 복합체의 응력-변형 곡선이다. PANI 함량이 5 wt %에서 25 wt %로 증가함에 따라 기계적 성질은 17.9 MPa에서 3.6 MPa로 감소하였다. 이는 가공성이 취약한 전도성 고분자인 PANI의 함량이 증가함에 따라 matrix인 PC사이에 분산상으로서, PC와 PANI 각각이 고유한 인력이 존재하여 PC와 PANI 상간에는 상분리를 초래하므로써 인장강도가 감소한 것으로 생각된다. 또한 PANI를 CSA로 양성화시켰을 때 DBSA로 양성화시켰을 때보다 PANI 복합체의 인장강도가 약간 향상되었는데 이것은 도판트의 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 PANI의 free volume을 증가시켜 인장강도가 감소한 것으로 생각된다.

3.5. Morphology 조사

PANI 착체가 matrix인 PC속에 어떤 구조의 형태로 형성되었는지를 조사하기 위하여 전자 주사현미경을 사용하여 PANI/PC 복합체 film의 표면을 관찰하였다. Figure 10 (a)~(e)는 PC와 DBSA로 양성화한 PANI 함량에 따라 제조된 복합체 표면의 전자 주사현미경 사진이다. Figure 10 (a)~(e)의 결과는 PANI 함량이 증가할수록 더 많은 양의 작은 구상 형태인 PANI 착체가 잘 분산되어 있음을 볼 수 있다. 이는 DBSA에 의해 양성화된 PANI의 양이 증가하므로써 전하를 이동시키는 통로가 더 많이 형성하게 되므로써 전기전도도가 향상된 것으로 생각된다.

4. 결 론

양성화된 PANI 함량에 따라 전도성고분자 (PANI)/절연성고분자 (PC)의 복합체를 solution casting법에 의해 얇은 필름으로 제조하였다. 제조된 전도성 복합체의 시편으로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) PANI/PC 전도성 복합체의 전기전도도는 PANI 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 PANI 함량이 15 wt % 정도에서 침투문턱 (percolation threshold)을 보였다.
- 2) 저온영역에서 전도성 복합체의 온도의존성은 온도지수가 1/2로서 전하수송 모델인 hopping 현상으로 설명할 수 있다. 이와 같은 현상은 PANI 착체가 불균일한 무질서 구조를 이루며 3차원적인 hopping에 의해 전하를 수송한 결과라고 해석할 수 있다.
- 3) 고온영역에서 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 약간 감소하였다. 이는 matrix의 열진동과 전자의 산란 현상으로 인하여 전자의 이동도가 감소되기 때문으로 생각된다.
- 4) Solution casting법에 의해 전도성 복합체의 필름을 제조하여 최대 3.18 S/cm의 전기전도도 값을 얻을 수 있었다.
- 5) DBSA로 PANI를 양성화시켰을 때 CSA로 양성화시킨 것보다 PANI 함량이 25 wt %일 때 1.38 S/cm에서 3.18 S/cm로 전기전도도가 증가되었다. 이는 DBSA로 PANI를 양성화시켰을 때 PANI에 알킬사슬이 길어져서 배위구조가 확장된 코일 형태로 변한 결과로 생각된다.
- 6) PANI/PC 복합체의 인장강도는 PANI 함량이 증가할수록 감소하였다. 또한, 침투문턱 (percolation threshold)을 보이는 PANI 함량이 15 wt %일 때 인장강도는 8.3 Mpa이었다.

## 감 사

본 연구는 1998년 한국과학재단의 핵심전문연구과제 (과제번호 981-1109-045-2)의 일환으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. M. G. Kanatzidis, "Conductive Polymer", **3**, 36(1990).
2. T. J. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymer", Marcel Dekker, N.Y.(1968).
3. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578(1977).
4. O. Niwa and T. Tamamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 817(1984).
5. S. Yang and E. Ruckenstein, *Polym. Commun.*, **31**, 275(1990).
6. E. Benseddik, M. Makhlonki, J. C. Bernede, S. Lefant and A. Pron, *Synth. Met.*, **72**, 237(1995).
7. S. Y. Oh and H. C. Koh, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **6**, 1108(1995).
8. H. S. Wang, L. Toppare and J. E. Fernandez, *Macromolecules*, **23**, 1053(1990).
9. Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **57**, 3514(1993).
10. Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91(1992).
11. M. Reghu, Y. Cao and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **65**, 167(1994).
12. W. D. Callister, "Materials Science and Engineering", 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc.(1994).
13. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **65**, 103(1994).
14. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85(1995).
15. J. K. Avlyanov, Y. Min, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **72**, 65(1995).