

용액중합에 의해 제조된 폴리아닐린/폴리에틸렌옥사이드 블렌드의 전기전도도 특성에 관한 연구

이동규 · 차국현[†] · 이희우* · 김진환^{**†}

서울대학교 응용화학부, *서강대학교 화학공학과, **성균관대학교 고분자공학과
(1999년 4월 23일 접수)

The Electrical Conductivity Characteristics of Polyaniline/ Poly(ethylene oxide) Blends Prepared by *In-Situ* Polymerization of Aniline

Dongkyu Lee, Kookheon Char[†], Hee-Woo Rhee*, and Jinhwan Kim^{**†}

Division of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Chemical Engineering, Soğang University, Seoul 121-742, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, SungKyunKwan University,

Suwon, Kyunggi-Do 440-746, Korea

[†]e-mail : khchar@plaza.snu.ac.kr

(Received April 23, 1999)

요 약: 메탄올/물의 혼합용매에 아닐린 단량체, 산화제, 도판트 그리고 PEO를 넣어 일정시간 교반한 후, 용액을 캐스팅하여 용매를 증발시켜 전도성 고분자인 폴리아닐린(PANi)과 열가소성 매트릭스 고분자인 폴리에틸렌옥사이드(PEO)가 혼합된 블렌드를 얻었다. 블렌드 내의 중합된 PANi의 양이 많아질수록 전기전도도가 증가함을 알 수 있었고, PANi의 함유량이 11 wt%만 되어도 전기전도도가 약 0.15 S/cm값을 나타내었다. 교반조 내의 체류시간에 따라 PANi/PEO 블렌드의 형태학이 변함을 관찰하였으며, 이러한 형태학이 전기전도도에 영향을 미침을 알았다. 또한 도판트의 분자크기가 커질수록 제조된 블렌드의 전기전도도가 증가함을 관찰하였다. 매트릭스 고분자로 사용된 PEO 분자량을 변화시키며 블렌드를 제조하였을 때, PEO의 분자량이 클수록 제조된 PANi/PEO 블렌드의 전기전도도가 증가함을 관찰하였다.

ABSTRACT: Polyaniline (PANi)/Poly(ethylene oxide) (PEO) *in-situ* blends were prepared by inducing phase separation through solvent evaporation after casting from solutions containing aniline monomer, oxidant (initiator), dopant and PEO in methanol/water mixed solvent. It was observed that the electrical conductivity first increases rapidly as PANi amount in the PANi/PEO blend increases and then slowly increases as the weight percentages of polyaniline become above 11 wt% in the blend. We also noted that the morphology of PANi/PEO blends changes when the holding time in a stirrer at constant temperature is varied and eventually affects the electrical conductivity. As the length of alkyl group in dopants increases, the electrical conductivity of doped blends increases. The PANi/PEO blend prepared with a high molecular weight of PEO yields higher electrical conductivity.

Keywords: polyaniline (PANi), poly(ethylene oxide) (PEO), PANi/PEO blend (s), electrical conductivity, phase separation.

서 론

최근 전자파 차폐효과가 우수한 고분자 복합체 제조에 대한 관심이 고조되고 있는 시점에서 polyaniline (PANi), polypyrrole (PPy) 및 polythiophene 등의 전도성 고분자가 개발되었다. 특히 이러한 전도성 고분자 중에서도 열적 안정성과 화학적 안정성이 뛰어난 PANi에 대하여 가장 많은 관심과 연구가 진행되어오고 있다. 또한 PANi은 산화상태에 따라 전기적인 성질을 조절할 수 있는 장점이 있으며,¹ 두가지의 다른 독립된 도핑에 의해 부도체인 중간산화 형태의 emeraldine base (EB)로부터 전도성을 지닌 emeraldine salt 형태 (Figure 1)로 바꿀 수 있다고 보고되었다.² 이러한 장점에도 불구하고 PANi 등과 같은 전도성 고분자는 불용 및 불용이기 때문에 가공의 어려운 문제들을 지니고 있다. 불용 및 불용의 전도성 고분자의 단점을 극복하기 위해 Heeger 등은 dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA)나 camphorsulfonic acid (CSA)와 같은 분자 크기가 큰 유기산으로 도핑시킬 경우 PANi이 클로로포름이나 자일렌 등과 같은 유기용매에 가용성을 나타낸다고 보고한 바가 있다.² 이로 인해 가용성을 지닌 PANi과 가공성이 우수한 열가소성 고분자를 복합화함으로써 전도성 고분자에 의한 높은 전기전도도를 유지하면서 열가소성 고분자에 기인한 가공성이 유지되는 전도성 고분자 블렌드에 관한 연구가 현재 진행되고 있다. 단순히 전도성 고분자와 열가소

성 고분자를 섞는 블렌드로써 특히 PANi/PMMA 블렌드의 경우 PANi이 5 wt%만 첨가되어도 1S/cm의 높은 전기전도도를 나타내는 것으로 발표되었다.²⁻⁴

전도성 고분자의 가공성 향상을 위하여 앞서 설명한 단순 블렌드 외의 또 다른 복합화 방안은 전도성 고분자를 이루는 단량체를 외부의 조건 변화에 의해 중합을 진행시키면서 도핑이 이루어지고 열가소성 고분자와의 상분리를 동시에 일으키게 하는 전도성 고분자 블렌드 제조방법이다. Ruckenstein 등은 PANi/polystyrene (PS)과의 복합체를 유화중합으로 합성함으로써 PS의 성질을 유지하면서 전기전도도를 띠는 전도성 고분자 복합체를 제시하였다.⁵ 위와 같은 재도핑 과정을 거치지 않고 바로 염산이나 유기산으로 도핑시키면서 중합과 동시에 블렌드를 시키는 경우에는 적절한 용매 증발속도에 의해 상분리 속도가 늦추어 지게 되면 전도성 고분자 상이 연속적으로 3차원적 망상구조를 이루면서 열가소성 고분자 매트릭스에 균일하게 분포하게 된다. 이로 인해 열가소성 고분자의 가공성을 유지하면서 높은 전기전도도를 가지는 전도성 고분자 블렌드를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 분자 크기가 큰 유기산으로 재도핑으로 되어진 가용성의 PANi과 열가소성 고분자를 용액 상태에서 단순하게 섞는 블렌드가 아닌 아닐린 단량체가 중합되면서 도핑이 일어나고 열가소성 고분자와의 블렌드가 형성되는 계를 살펴보았다. 전도성 고분자로 PANi를 선택하고, 열가소성 고분자로 PEO를 선택하여 앞서 언급한 *in-situ* 블렌드로 PANi/PEO 복합체를 제조하여 전기전도도에 영향을 미치는 인자들을 살펴보았다. 또한 제조된 블렌드의 전기적 특성에 영향을 주는 도판트와 아닐린 단량체를 포함한 혼합용액의 반응 교반조 내의 체류시간 등에 따른 형태학을 검토함으로써 형태학이 전기전도도에 미치는 영향도 살펴보았다.

실 험

본 연구에 사용된 아닐린 (Junsei에서 구입) 단량체는 사용 전에 감압증류하여 약 4 °C에서 보관하였고, 열가소성 고분자로는 분자량이 다른 두가지의

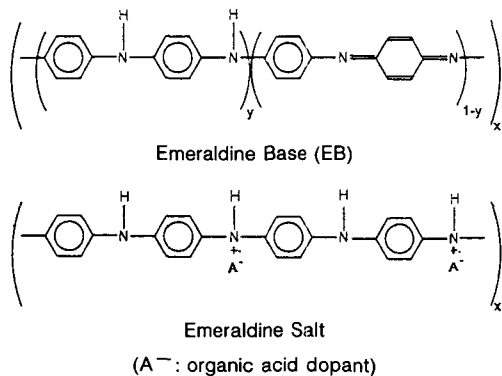


Figure 1. Structures of emeraldine base (EB) and emeraldine salt of polyaniline.

poly(ethylene oxide) (PEO, ACROS, $M_n=6000$ 및 300000)를 사용하였고 이들을 간단히 PEO6k, PEO300k로 명명하겠다. 중합의 산화제로 사용된 ammonium persulfate (APS, KANTO) 및 도판에 사용된 benzenesulfonic acid (BSA, TCI), *p*-toluenesulfonic acid (TSA, Aldrich) 및 dodecyl-benzenesulfonic acid (DBSA, Junsei)는 각각 구입한 시약을 그대로 사용하였다.

향은 순환기를 이용하여 반응 교반조의 온도를 일정하게 유지할 수 있도록 준비한 후, 매트릭스 고분자 (PEO)를 아닐린 단량체와 함께 메탄올/물=3 (vol/vol)의 혼합용매에 녹여 교반조에 넣었다. 이러한 혼합용매를 사용한 이유는 산화제인 APS가 물에서만 선택적으로 용해되며, 또한 매트릭스 고분자인 PEO가 모두 잘 녹는 용매이기 때문이다. *In-situ* 중합을 유도하기 위해 메탄올/물 혼합용매에 도판트인 BSA, TSA 또는 DBSA에 산화제인 APS를 함께 녹여 앞서 준비된 아닐린 단량체와 매트릭스 고분자가 녹아있는 용액에 일정 속도로 떨어뜨리며 교반하여 폴리아닐린의 중합과 동시에 매트릭스 고분자와의 블렌드 용액을 제조하였다. 블렌드 필름제조는 교반조 내에 산화제와 도판트를 투입시킨 후 교반조 내의 체류시간을 변화시켜 가면서 용액을 적당량 추출하여 표면 처리된 페트리디쉬에 캐스팅한 후, 데시케이터에 3-4일간 보관한 후 진공건조기를 사용해 용매가 완전히 증발하도록 하였다. 본 실험에서 사용한 교반조의 온도는 폴리아닐린의 중합시 전기전도도가 높게 나오는 것으로 알려져있는 0 °C로 유지하였다.⁶

페트리디쉬의 표면은 일반적으로 친수성을 나타내기 때문에 중합된 블렌드 용액을 표면처리없이 부으면, 용매가 증발된 후 시편이 표면에 붙어서 떨어지지 않기 때문에 페트리디쉬의 표면을 소수성을 갖게 하기 위해 표면처리를 하여야 한다. 우선 페트리디쉬를 깨끗하게 하기 위해 염기용액에 하루 정도 보관한 후 이를 다시 황산 용액에 넣어서 하루 정도 보관하였다. 이를 증류수로 수차례 씻고난 후 건조기에서 건조한 다음, 결합제인 dimethyl-dichloro silane (Fluka) 시약을 부었다. 이를 건조시킨 후 다시 증류수로 수차례 씻고 다시 건조시켰다.

블렌드 필름의 전기전도도 측정은 본 연구실에서 직접 제작한 4단자법을 사용하여 일정한 전류 (I)를

걸어주었을 때 이로 인해 생기는 전압차 (V)를 측정하여 제조된 PANi/PEO 블렌드의 전기전도도를 아래식을 사용하여 결정하였다.

$$\sigma (\text{S/cm}) = \frac{s}{wt} \times \frac{I}{V}$$

여기서 s 는 단자간의 거리를 나타내며, t 와 w 는 각각 시편의 두께와 폭을 나타낸다. 이 때 시편의 두께는 마이크로미터를 이용하여 측정하였다.

FT-IR (Nicolet; Impact 410)을 사용하여 열가소성 고분자 내에 중합된 폴리아닐린의 양에 따른 블렌드 필름의 특성피크를 조사하였다. 각각의 시료는 KBr과 혼합하여 펠렛 형태로 만들어서 측정하였고, 분해능은 4 cm^{-1} 로 하였다.

형태학을 관찰하기 위하여 제조된 필름을 액체질소 분위기에서 파단시편을 만들었다. 파단된 면을 진공하에서 Au 코팅처리를 한 후, 주사전자현미경 (SEM; JSM-840A)을 사용하여 파단면의 형태학을 관찰하였다.

결과 및 고찰

Table 1은 아닐린 단량체와 매트릭스 고분자인 PEO가 녹아있는 용액 속에 산화제인 APS와 도판트인 DBSA를 포함한 용액을 떨어뜨리면서 중합과 동시에 블렌드를 하였을 때 얻은 PANi/PEO 블렌드 필름의 아닐린과 PEO의 무게비에 따른 수율, 블렌드 필름 내의 PANi의 양 및 전기전도도를 나타내었

Table 1. Characteristics of PANi/PEOK6k *In-Situ* Blends Prepared in This Study (Ani/APS=2 by mole, Ani/DBSA=1 by mole, and Holding Time=24 hr)

initial ratio of aniline/PEO6k (wt/wt) ^a	yield (%)	PANi content (wt%) ^b	conductivity (S/cm)
1:20	95	3	5.4×10^{-4}
1:10	91	6	4.0×10^{-3}
1:5	83	8	1.1×10^{-2}
1:2.5	72	11	1.5×10^{-1}
1:1	50	25	2.2×10^{-1}

^a Dopant not included. ^b Determined by weight measurement.

다. 이때 교반조 내의 조성은 aniline (Ani)/APS 몰비 2 및 Ani/DBSA의 몰비를 1로 하고 체류시간을 24시간으로 고정하였다. 초기 아닐린과 PEO의 무게비에 따라서 아닐린의 양이 PEO에 비해 증가할수록 블렌드의 수율은 감소하지만 블렌드 내의 중합된 PANi의 양과 전기전도도는 증가함을 보여주고 있다. Figure 2는 Table 1에서 주어진 조건으로 제조된 블렌드의 블렌드 내의 PANi 무게분율에 따른 전기전도도의 변화를 보여주고 있다. 블렌드 내의 PANi이 증가함에 따라 초기에는 급격히 증가하다가 PANi의 무게분율이 약 11 wt% 정도에서 부터는 전기전도도가 천천히 증가함을 알 수 있다. PANi이 단지 10.7 wt%만 되어도 전기전도도가 0.15 S/cm 가 됨을 알 수 있었는데 이는 전형적인 침투 문턱(percolation threshold) 거동을 나타내고 있다. 일반적으로 매트릭스 고분자 내에 전기전도성 입자들이 포함되어 있는 복합체의 경우에 나타나는 이론상 침투문턱은 16 wt% 정도인데,⁷⁻⁹ 본 연구에서 얻은 침투문턱은 16 wt%보다 상당히 낮은 값을 나타내고 있다. 또한 전기전도도가 급격히 변하는 임계 무게분율은 약 3-10 wt%의 범위로 관찰되었으며, 이는 폴리피롤/열가소성 고분자 블렌드에서 관찰된 20-

30 vol%보다 매우 낮은 값을 알 수 있다.¹⁰ Cao 등이² DBSA로 도핑된 PANi과 polyethylene (PE)의 블렌드에서 폴리아닐린의 양에 따른 전기전도도의 침투문턱(약 10 wt%)이 본 연구에서의 침투문턱 값과 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 또한 Gospodinova 등의¹¹ 연구에서도 PANi와 poly(vinyl alcohol) (PVA) 블렌드의 침투문턱 값이 본 실험에서 얻어진 값과 일치함을 알 수 있었다.

위와 같은 전도성 고분자 블렌드에서의 임계 무게분율에 영향을 주는 인자들은 형태학, 즉, 분산상인 아닐린 고분자의 크기와 분포 등이 중요하다고 생각되어지는데, Figure 3은 이를 확인하기 위해 Figure 2와 같은 조건으로 제조된 PANi/PEO 블렌드의 PANi의 양에 따른 블렌드의 형태학 변화를 나타낸 것이다. Figure 3(a)는 참고로 PANi의 중합조건은 PANi/PEO의 블렌드 조건과 같으나 PEO 매트릭스 수지가 없는 순수 폴리아닐린의 형태학을 나타낸 것으로 0.5 μ 이하의 구형형태의 폴리아닐린이 조밀하게 분포하고 있음을 관찰할 수 있다. 이는 Kim 등의¹² PANi과 polystyrene (PS)의 용액 블렌드에서 폴리아닐린의 형태학 결과와 매우 일치하고 있다. PANi의 양을 25.1 wt%를 포함한 PANi/PEO 블렌드(Figure 3(b))에서 PANi의 형태는 순수 PANi의 독립적인 구형크기와 거의 유사하며, Figure 3의 (b)~(d)는 PANi의 양이 감소할수록 아닐린 고분자의 분산상이 PEO 매트릭스 수지 내에 점차 독립적으로 존재함을 확인할 수 있다. 전도성 고분자 블렌드의 경우 매트릭스를 이루는 열가소성 고분자와 전도성 고분자가 상호연속적인 형태학을 형성하면서 블렌드 필름에 고르게 분산되어 있을수록 높은 전기전도도를 보이는 것으로 보고된 바가 있는데,¹³ 본 연구에서도 Figure 2의 PANi의 양이 증가할수록 전기전도도가 증가하는 것은 PANi/PEO 블렌드 내에 PANi의 양이 증가할수록 Figure 3의 형태학 결과가 보여주듯이 분산상인 폴리아닐린이 좀더 조밀하게 분산되어 전기전도도에 직접적으로 영향을 주고 있음을 확인하였다.

Figure 4는 순수한 PANi 및 PEO 그리고 PANi/PEO 블렌드 내의 PANi양 변화에 따른 FT-IR 스펙트럼을 보여주고 있다. PEO의 양이 증가할수록 PEO에 관련된 C-H 지방족 신축진동을 나타내는

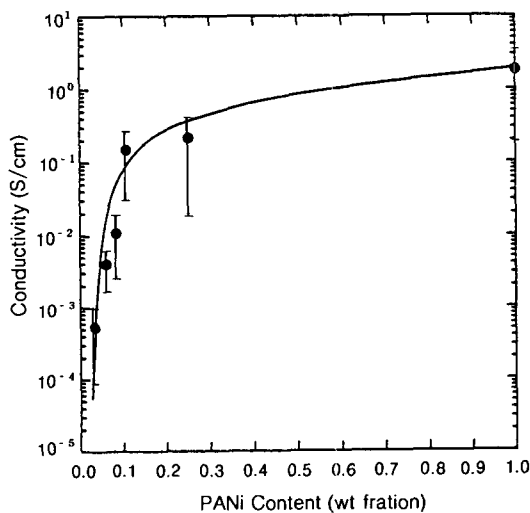


Figure 2. Electrical conductivity of PANi/PEO6k blends as a function of PANi weight fraction; aniline/APS=2 by mole, aniline/DBSA=1 by mole, holding time=24 hr.

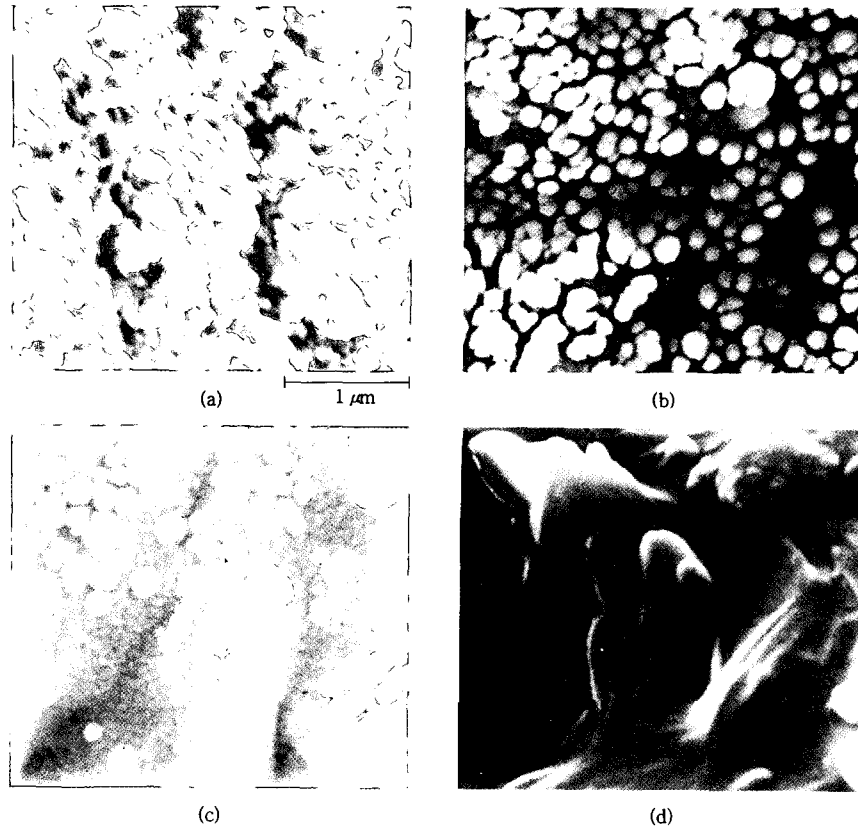


Figure 3. Effect of PANi content on morphology of PANi/PEO6k blends: (a) pure PANi, (b) PANi/PEO6k blends with PANi content=25.1 wt%, (c) PANi/PEO6k blends with PANi content=6.1 wt%, (d) PANi/PEO6k blends with PANi content=3.3 wt%; aniline/APS=2 by mole, aniline/DBSA=1 by mole, holding time=24 hr.

3000-2850 cm^{-1} 밴드와 C-O의 신축을 나타내는 1100 cm^{-1} 밴드가 강하게 나타나며, PANi의 벤젠과 퀴논링의 변형을 나타내는 1556 cm^{-1} 과 1475 cm^{-1} 밴드가 PANi의 양이 소량(3.3 wt%) 첨가되어도 계속 나타남을 알 수 있다. 특히 PANi의 양을 25.1 wt% 포함한 PANi/PEO 블렌드의 FT-IR 스펙트럼은 순수한 PANi의 스펙트럼과 거의 비슷함을 알 수 있고, 이러한 FT-IR 스펙트럼 결과와 앞서 Figure 3에서 설명한 형태학의 결과로부터 PANi의 양을 많이 포함한 PANi/PEO 블렌드의 전기전도도가 순수한 PANi의 전기전도도와 유사한 값을 나타내는 이유를 알 수 있었다.

Figure 5는 교반조의 조성을 Ani/PEO의 질량비를 1:5로 고정하고, Ani/APS 몰비 2 및 Ani/

DBSA 몰비를 1로 했을 때 체류시간에 따른 전기전도도 변화를 보여주고 있다. 체류시간이 30분까지는 낮은 전기전도도를 나타내다가 1시간 이후부터 전기전도도가 급격히 증가하는 것으로 나타나고, 2시간 이후에는 전기전도도의 변화가 거의 없이 초기의 전기전도도 값보다 약 100배(2 order) 증가된 높은 전기전도도를 보이고 있다. 이는 2시간 이전에 아닐린 단량체의 중합이 거의 다 진행되었으며, 이로 인한 PEO와 PANi 상호간의 형태학이 일정하게 결정됨을 시사하고 있다. Figure 6은 Figure 5의 블렌드 제조 조건과 동일하게 하였을 때 체류시간에 따른 형태학의 변화를 나타내었다. 교반조 내의 아닐린 단량체가 거의 다 중합되지 않은 체류시간(10분, 30분)과 비교하여 같은 용매중합 조건에서 체류시간이 1시간

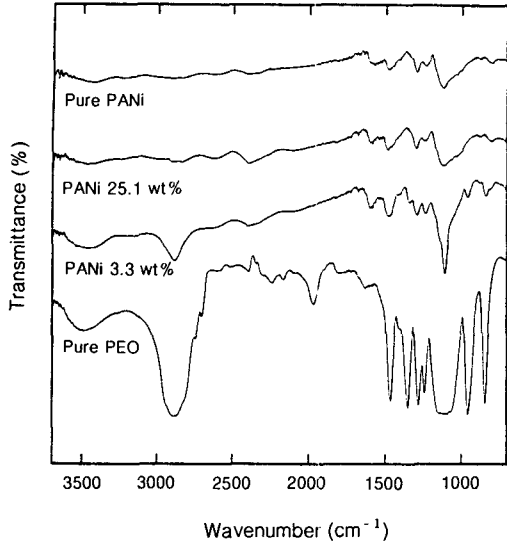


Figure 4. Effect of PANi content on FT-IR spectra of PANi/PEO6k blends; aniline/APS=2 by mole, aniline/DBSA=1 by mole, holding time=24 hr.

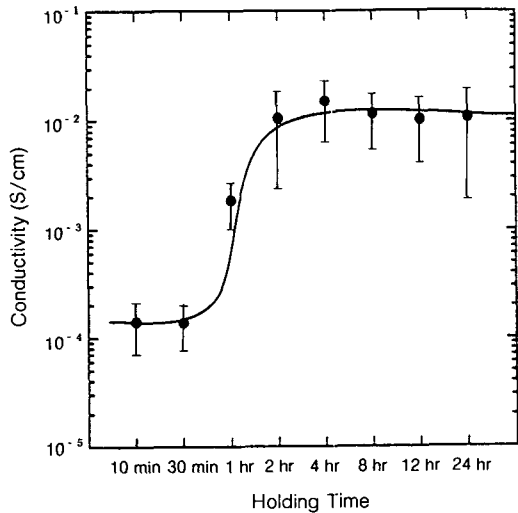


Figure 5. Effect of holding time on electrical conductivity of PANi/PEO6k blends; aniline/PEO6k=1/5 by wt, aniline/APS=2 by mole, aniline/DBSA=1 by mole.

이후부터 중합된 PANi 상이 뚜렷하게 나타나고 체류시간이 2시간일 때는 구형형태의 PANi 상이 상당히 조밀하게 분포하고 있음을 볼 수 있다. Figure 6의 형태학의 결과로부터 Figure 5의 체류시간이 1

시간 전보다 2시간 이후에 높은 전기전도도를 나타내는 이유를 이해할 수 있다.

Figure 7은 Figure 5와 같은 조성으로 중합을 하지만 산화제인 APS와 도판트인 DBSA를 일정속도로 떨어뜨리지 않고 초기에 이들을 교반조에 모두 넣어서 중합과 함께 *in-situ* 블렌드를 제조하였을 때의 전기전도도를 나타낸 것이다. Figure 5와 비교해 보면 체류시간이 2시간 이후부터는 전기전도도가 거의 비슷하게 유지되지만, 체류시간이 10분, 30분 그리고 1시간인 경우를 비교해보면 전기전도도가 다소 감소함을 볼 수 있다. Cao 등은⁶ 순수한 폴리아닐린의 중합에서 아닐린 단량체의 산화는 상당한 발열 반응이므로 반응 온도를 일정하게 유지하기 위해 산화제를 아닐린 단량체를 함유한 반응기에 넣는 방법으로 앞서 설명한 두가지를 밝힌 바가 있다. 본 연구에서도 Figure 7에서 보는 바와 같이 체류시간이 10분, 30분 및 1시간일 때 전기전도도가 산화제를 일정속도로 떨어뜨릴 때와 비교해서 낮은 값을 보인 것은 초기에 산화제와 도판트를 모두 넣어서 중합할 때는 산화제를 떨어뜨릴 때와 비교해서 아닐린의 급격한 발열반응이 아닐린의 중합 및 분자량에 영향을 미침을 알 수 있다.

Figure 8은 PEO/Ani 무게비를 2.5로 고정하고 Ani/APS의 몰비를 2, Ani/도판트의 몰비는 1로 유지하고 체류시간을 24시간으로 하였을 때 DBSA로 도핑시킨 순수한 폴리아닐린과 도판트의 종류의 변화에 따른 PANi/PEO 블렌드의 전기전도도 변화를 비교하여 보여주고 있다. BSA, TSA 및 DBSA를 이용해서 블렌드를 하였을 때 알킬사슬 길이가 긴 DBSA를 사용했을 때가 BSA와 TSA에 비해 높은 전기전도도를 보였다. MacDiarmid 등은¹⁴⁻¹⁶ 분자구조가 큰 도판트로 도핑시킬 경우 고분자 사슬간의 인력의 감소로 고분자와 용매사이의 인력이 커지 *m*-cresol을 용매로 사용했을 때는 용매화 능력이 커져서 사슬배치가 「expanded coil」형태로 되어 높은 전기전도도를 갖는다고 보고하였다. Shin 등은¹⁷ 폴리아닐린 중합시 도판트의 알킬사슬의 길이가 길어질수록 높은 전기전도도를 나타내는 것은 알킬사슬이 길어질수록 도핑 수준이 증가하여 분자 내 전기전도의 향상과 정전기적 반발력 증가에 의한 폴리아닐린 사슬의 배위구조 변화로 분자간 전기전도가 용이하기

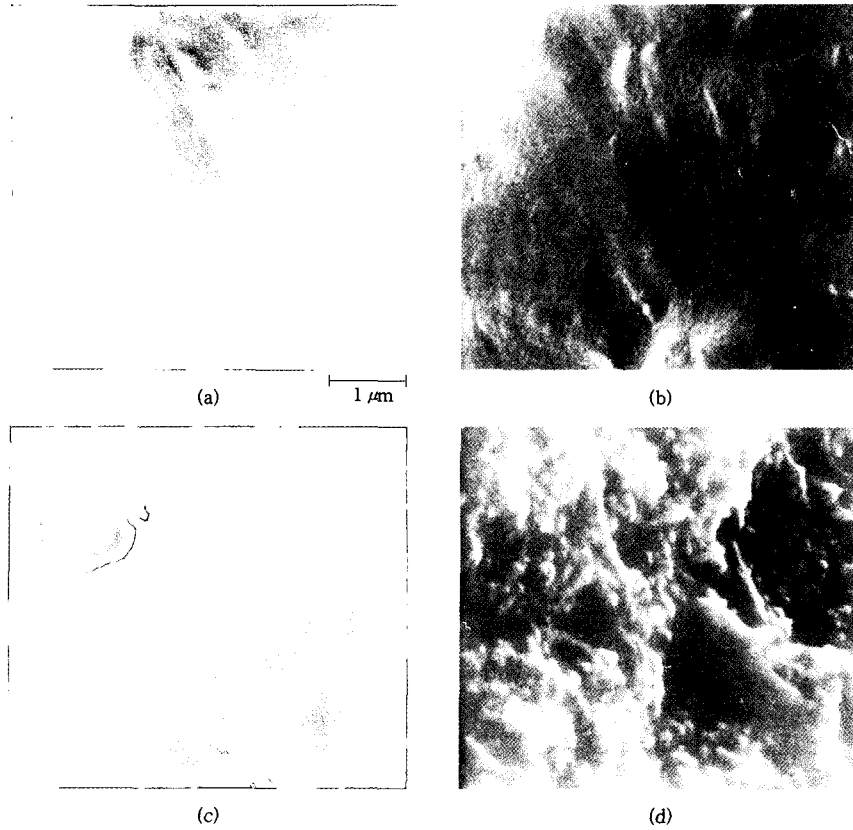


Figure 6. Effect of holding time on morphology of PANi/PEO6k blends: (a) holding time=10 min, (b) holding time=30 min, (c) holding time=1 hr, (d) holding time=2 hr; aniline/PEO6k=1/5 by wt, aniline/APS= 2 by mole, aniline/DBSA=1 by mole.

때문으로 밝힌 바 있다.

본 연구의 PANi/PEO 블렌드에서도 같은 매트릭스 고분자 내에 분산되는 폴리아닐린의 전기전도도에 대한 도판트의 효과가 폴리아닐린의 중합 시 위에서 설명한 알킬사슬이 긴 도판트를 사용하여 도핑과 함께 중합된 폴리아닐린이 블렌드 내에서 분자 내 그리고 분자간의 전기전도도가 용이하기 때문에 긴 알킬사슬을 가진 도판트 즉, DBSA를 사용했을 때 높은 전기전도도를 가지는 것으로 판단된다.

Figure 9는 교반조 내의 조성을 Ani/APS 몰비 2 및 Ani/DBSA의 몰비를 1로 유지하고 체류시간을 24시간으로 하였을 때 매트릭스 고분자인 PEO의 분자량을 변화시키면서 제조한 블렌드의 전기전도도를 교반조 내의 아닐린/PEO의 초기 무게비에 따라

나타낸 그림이다. 용매증발에 의해 상분리가 유도되는 폴리아닐린/PEO 비상용성 블렌드에서 상분리 구조는 구성 고분자간의 상호작용과 동적 상분리 인자의 하나인 분자의 유동성이 상호작용한다고 볼 수 있다. 구성 고분자간의 상호작용, 즉 열역학적인 측면이 중요하다면 PEO의 분자량이 커지면 상분리된 두 개의 상 영역이 커지면서 상분리가 촉진되어 PEO내에 폴리아닐린이 망상구조로 형성되지 않고 독립된 분산상으로 존재하여 전기전도도가 감소한다고 생각할 수 있다. 그러나 본 실험에서는 열역학적 측면보다 분자의 유동성이 더욱 중요하게 되어 매트릭스 고분자 즉 PEO의 분자량이 커질수록 용매가 증발하면서 블렌드 내의 점도가 상승하여 유동성이 감소하기에 따라 상분리의 속도가 감소하게 되어 높은 전기

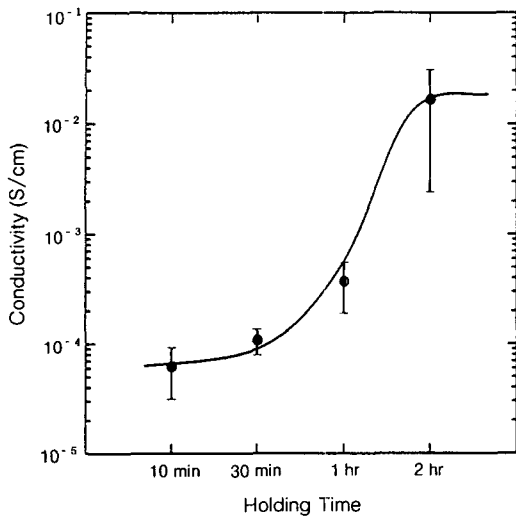


Figure 7. Effect of holding time on electrical conductivity of PANi/PEO6k blends prepared with APS and DBSA as well as aniline and PEO6k mixed all together at once; aniline/PEO6k=1/5 by wt, aniline/APS=2 by mole, aniline/DBSA=1 by mole.

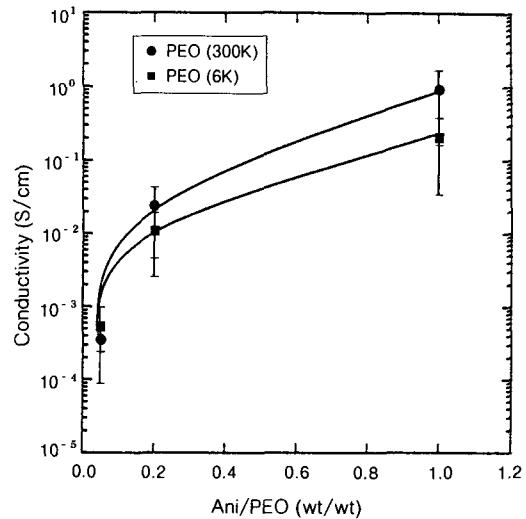


Figure 9. Effect of number average molecular weight of PEO on electrical conductivity of PANi/PEO blends as a function of initial weight ratio of aniline to PEO; aniline/APS=2 by mole, aniline/DBSA=1 by mole, holding time=24 hr.

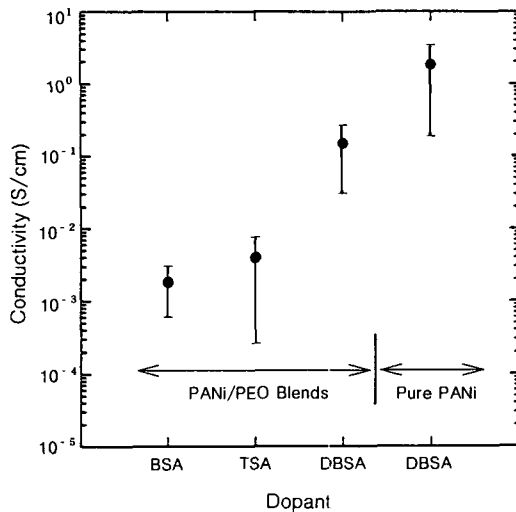


Figure 8. Effect of type of dopant on electrical conductivity of PANi/PEO6k blends; aniline/PEO6k=1/2.5 by wt, aniline/APS=2 by mole, aniline/dopant=1 by mole, holding time=24 hr.

전도도를 얻을 수 있음을 시사하고 있다. 용액 혼합에 의한 PANi/PS 블렌드의 경우¹² 매트릭스 고분자

인 PS의 분자량이 커질수록 전기전도도가 증가하는 것과 일치하는 결과를 보이고 있다.

결론

도판트인 DBSA, TSA 또는 BSA로 도핑되어진 전도성 고분자인 폴리아닐린과 열가소성 매트릭스 고분자인 PEO가 혼합된 블렌드를 제조하기 위해 메탄올/물 혼합용매 속에 아닐린 단량체, 산화제, 도판트 그리고 PEO를 넣고 교반조에서 일정시간 교반한 후, 용액을 캐스팅하여 용매를 증발시켜 PANi/PEO 블렌드를 얻었다. 얻어진 블렌드의 전기전도도는 블렌드 내의 PANi의 양이 많아질수록 증가함을 알 수 있었고, PANi이 약 11 wt%만 되어도 0.15 S/cm의 높은 전기전도도를 나타내었다. 교반조에서의 체류시간에 따른 전기전도도의 영향은 주사전자현미경 결과가 보여주듯이 체류시간이 2시간 이후부터는 중합된 폴리아닐린이 상당히 조밀하게 분산되어 있는 일정한 형태학을 관찰할 수 있었으며, 이로 인해 최적의 상분리된 PANi/PEO 블렌드의 형태학에서 높은 전기전도도를 나타냄을 알 수 있었다. 또한 도판트의 분

자크기가 커질수록 전기전도도가 증가함을 알 수 있었다. 매트릭스 수지로 사용된 PEO의 분자량이 클수록 제조된 블렌드의 전기전도도가 증가하는 결과로부터 구성 고분자간의 상호작용과 동적 상분리의 인자 중 하나인 분자의 유동성 중에서 분자의 유동성이 더욱 중요함을 알았다.

감사의 글: 본 연구는 1998년도 교육부 학술연구 조성비 (신소재분야) (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1998)에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. G. MacDiarmid, in "Conjugated Polymers and Related Materials", p. 73, Oxford University Press, New York, 1993.
2. Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992).
3. Y. Cao, G. M. Treacy, P. Smith, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(22), 2711 (1992).
4. Y. Cao and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **52**, 193 (1992).
5. E. Ruckenstein and Y. Shiyong, *Synth. Met.*, **52**, 281 (1993).
6. Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, and P. Smith, *Polymer*, **30**, 2035 (1989).
7. S. Hotta, S. D. D. V. Rughooopath, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **22**, 79 (1987).
8. M. Aldissi and A. R. Bishop, *Polymer*, **26**, 622 (1985).
9. M. H. Naitove, *Plast. Technol.*, **37**, 19 (1991).
10. E. C. Cooper and B. Vincent, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, 1580 (1989).
11. N. Gospodinova, P. Mokreva, T. Tsanov, and L. Yerlemezyan, *Polymer*, **38**, 743 (1997).
12. B. Kim, J. Kim, H. Rhee, and K. Char, *Polymer (Korea)*, **20**(4), 722 (1996).
13. C. Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **53**, 293 (1995).
14. A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **65**, 103 (1994).
15. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85 (1995).
16. J. K. Avlyanov, Y. Min, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **72**, 65 (1995).
17. J. Shin, M. Song, S. Oh, H. W. Rhee, J. Kim, and K. Char, *Polymer(Korea)*, **20**(6), 932 (1996).