

전기화학법에 의한 전도성 ABS/PPy 복합소재의 합성

탁현오, 윤도영, 김진, 김대흠, 한춘, 김상용*
 광운대학교 공과대학 화학공학과, 한국생산기술연구원*

Electrochemical Synthesis of Conducting ABS/PPy Composite Films

H.-O. Tark, D.-Y. Yoon, J. Kim, D.H. Kim, C. Han and S. Kim*
 Department of Chemical Engineering Kwangwoon University, KITECH*

서론

Pyrrole과 thiophene등의 다양한 이성고리화합물 단량체(heterocyclic monomer)의 새로운 합성으로 인해 공기 중에서 훨씬 안정적인 전기전도성 박막의 생성이 전기화학적 중합의 방법을 통해 가능하다. 이성고리화합물 유도체를 만드는 다양한 전기화학기술은 상당히 향상된 특성을 가진 전도성 고분자의 합성에서도 적용이 가능하며, 이와 같은 전기전도성 고분자박막은 재충전 배터리와 변색출력장치 등 그 응용범위가 넓혀지고 있다. 현재 일반적인 PVC나 PVA등의 범용 고분자와 이성고리화합물 고분자를 이용한 복합체의 합성이 연구되고 있으며, 보다 물성이 우수한 다른 종류의 주-고분자와 복합화하여 전도도의 감소 없이 기계적인 물성을 향상시키려는 연구가 다양하게 진행되어 오고 있다.[1-6]

가장 중요한 주-고분자의 조건으로, 탄성과 연신율이 우수해야 하며, 특정 용매에 가용성이면서 전해액에 의해 팽창될 수 있을 것이다. 반면에 ABS는 내충격성이 우수한 단단한 플라스틱의 일종으로 깨지기 쉬운 polypyrrole의 물성보완에 효과적일 것이므로 주-고분자로서 바람직할 것으로 전망된다.

본 연구에서는 깨지기 쉬운 단점으로 인해 가공에 많은 어려움을 가지고 있는 polypyrrole전도성 박막의 물성을 개선하기 위하여 물성이 우수한 ABS수지와 복합체를 형성하여 고유의 전도도를 유지하면서 물성이 우수한 ABS/polypyrrole복합체를 전기화학적 방법으로 합성하고 산화안정성에 관한 특성을 평가하였다.

실험

실험 장치는 기본적으로 정전류 전해 중합 장치인 potentiostat(BANK, Model 87)을 이용하며, 중합 용기로 250ml 반응셀을 사용하였다. 합성에 사용되는 작업 전극으로 세로 2.5 cm, 가로 2.0 cm의 백금으로 제조한 판을 사용하고 상대 전극으로는 세로 4.0cm, 가로 2.5cm의 백금판(Pt plate)를 사용하며, 표준 전극은 포화카로멜 전극(Saturated Calomel Electrode)를 이용하였다. 합성에 필요한 기본 중합 장치는 Fig. 1 에 나타내었다.

주-고분자로의 전해도금을 위하여 THF(tetrahydrofuran, Fischer) 100 ml를 채우고 교반하면서 ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene, 제일모직 base resin) 3g을 용해시켰다. 완전히 용해된 ABS 용액에 작업 전극을 담근 후 꺼내어 수평을 유지시키며 상온에서 2시간가량 건조시켰다. 단량체(monomer)인 pyrrole(0.05M Fisher)은 30 wt%의 NaOH와 혼합하여 2일간 교반한 후 감압증류에 의해 정제하였으며, 산화방지를 위하여 질소분위기에서 4°C에서 보관하였다.

250 ml의 반응셀에 용매, 공용매, pyrrole, 도핑물(dopant)를 채우고 준비된 주-고분자의 작업전극과, 상대전극 그리고 기준전극을 반응셀에 장치하였다. 정전류 전해 중합장치를 이용하여 1.5V의 전압을 인가하면 작업 전극에서 ABS/PPy 박막이 합성되었다. 합성된 ABS/PPy 복합 박막은 전해질과 전해액을 제거하기 위하여 ethanol이나 n-hexane을 사용하여 1 시간동안 soxhlet 정제한 후 진공 오븐 (60°C)에서 30 분간 건조시켰다. 건조된 박막은 멀티미터와 마이크로게이지를 이용하여 저항과 두께를 측정하였다.

결과 및 검토

1. Polypyrrole 의 전해중합특성

우선 PPy(PolyPyrrole)의 전해중합 특성을 조사하기 위하여 acetonitrile과 ethylene glycol 함량 1/1인 전해질에서 중합개시 후 150분까지 중합시간의 변화에 대한 PPy(PolyPyrrole)의 저항과 두께를 측정하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응개시 후 30분 이후에 어느 정도 중합의 진행에 대하여 가시적인 변화를 보여주었으며, 이때 측정된 저항과 두께는 각각 $6.2 \Omega/\text{cm}$ 와 $2.7 \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 이후에는 저항이 급격히 감소되었으며, 두께는 서서히 증가하는 경향을 보여주었다. 그림에 보이는 바와 같이 PPy은 중합시간이 경과함에 따라 중합개시 후 60분까지는 저항이 급격히 감소하였으며, 그때의 저항은 $2.8 \Omega/\text{cm}$ 로서 초기 30분에서보다 절반으로 감소되었다. 이후 반응시간이 경과함에 따라 저항값은 매우 서서히 감소하여 150분 이후에는 $1.6 \Omega/\text{cm}$ 의 저항을 보여주었다. 반면에 두께는 시간이 증가함에 따라 반응 후 100분까지는 거의 선형적으로 증가하였다. 이는 중합초기부터 PPy는 사슬이 겹치면서 자라나기 때문에 일정 속도로 성장하기 때문인 것으로 예상된다. 반면에 이 시점이후에는 그 두께가 $6.5 \mu\text{m}$ 로서 거의 일정하게 유지되었다. 이러한 현상은 중합시간 경과에 따라 PPy 사슬(chain)의 치밀도가 증가하여 결정화도가 높아지고 이는 다시 전자가 사슬의 치밀도가 증가하여 결정화도가 높아지고 이는 다시 전자가 사슬에서 사슬로 도핑하여 전류를 흐르게 하는 데에 도움이 되기 때문인 것으로 고려된다.

2. ABS/PPy 복합박막의 전해중합특성

주-고분자막과 전극의 표면에서 반응이 진행되는 것으로 알려져 있으므로, 주-고분자인 ABS는 전해질 내에서 최소의 용해도와 최대의 팽창비를 갖도록 하여야한다. 본 실험에서는 중합시간, 전극전위 및 코팅되는 ABS의 두께를 변경하여 최소저항을 갖는 조건을 확립하기 위하여, 용매의 변화가 중합속도, 물성 및 저항에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위하여 우선 용매인 AcN(AcetoNitrile)을 공용매인 ethylene glycol과 혼합하여 0 %에서 100 % 까지 변화시키면서 ABS의 잔류량을 측정하였으며, 그결과 AcN(AcetoNitrile) 함량 50 % 이하에서는 10 wt% 가량의 SAN(Styrene-AcridoNitrile)이 녹아 나오면서 대부분 팽창(swelling)되는 것을 관측할 수 있었다. 이때 AcN의 함량에 대한 각각의 실험치는 전극에 ABS를 피복한 후 1시간 동안 전해질 용액에 담가두었다가 무게변화를 측정하는 방법으로 측정하였다. 피복전 ABS 용액의 농도는 $3\text{g}/100\text{ml}$ 로 피복된 두께는 일정하게 하였다. ABS/PPy 복합 박막의 저항은 AcN 함량이 감소함에 따라 감소하였다가 실험치가 33.3 wt % 이하에서 최소값을 보였으며, 그 이하로 함량을 줄이면 다시 저항이 증가하였다. 이는 용매의 함량이 줄면서 주-고분자인 ABS를 충분히 팽창(swelling)시키지 못하기 때문에 pyrrole 단량체가 전극 계면까지 투과해 들어가기 어려워지기 때문인 것으로 고려된다. 이를 근거로 ABS 용액농도에 따른 전도특성 변화를 조사하였다. THF를 용매로 하여 100 ml 당 ABS 함량을 1 g에서 8 g 까지 1 g 단위로 증가시키면서 실험하였다. 이때 AcN의 함량은 33.3 wt%로 일정하게 고정하였다. ABS의 함량별 전해중합특성을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서와 같이 1 g에서 3 g 까지의 저항은 $2.4 \Omega/\text{cm}$ 정도로 비슷하지만 그 이후에는 점차 증가하여 8 g/100 ml 용액에서는 $14.96 \Omega/\text{cm}$ 를 나타내었다. 이와 같은 결과는 피복된 ABS의 두께가 증가함에 따라 전해질이 주-고분자 내부로 침투하기 어려워지기 때문으로 일정한 전도도를 유지하면서 가능한한 ABS의 특성을 많이 갖게 하기 위해서는 약 $3 \text{ g}/100 \text{ ml} \sim 4 \text{ g}/100 \text{ ml}$ 정도로 ABS 용액의 농도를 정하는 것이 가장 적합한 것으로 보여진다.

피복되는 PPy의 전해도금특성과 ABS의 함량별 ABS/PPy 복합박막의 전해중합 특성을 기초로 하여 최적 전해중합특성을 조사하였다. 도핑물은 ClO_4 를 사용하였고, AcN 33.3 %의 전해질을 이용하여 10 분에서 150 분까지 ABS/PPy 복합 박막의 저항 및 두께변화를

조사하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. PPy 과 마찬가지로 120 분까지 저항이 감소하다가 그 이후에는 일정한 값을 유지하였다. 중합시간 변화에 따른 전해액 측의 저항 측정을 한 결과 ABS/PPy 복합 박막의 합성시 polypyrrole이 전극과 주-고분자의 계면에서부터 전해액방향으로 자라나감을 확인할 수 있었다. 두께 역시 120분까지는 증가하다가 그 이후에는 변화하지 않는 것으로 나타났다. PPy와의 차이점은 두께에 있는데, 앞서 설명한 바와 같이 중합 시작 후 45분 이후부터 증가하는 경향을 보인다. Polypyrrole의 경우 처음부터 사슬이 겹치면서 자라나기 때문에 일정 속도로 성장하지만 ABS/PPy 복합 박막은 초기에 ABS와 백금표면의 계면에서 박막이 형성되고 그 이후에는 ABS의 팽창된 사슬 사이로 침투하게 되어 ABS/PPy 복합 박막의 팽창된 틈이 조밀해지는 45분 이후부터 두께가 증가함을 보인다. 최종 두께와 저항은 각각 23 μm 과 0.7 Ω/cm 으로 나타났다. 이때 연신강도(tensile strength)와 인장파괴(elongational break)는 각각 13.7 N/mm^2 과 6.4% 으로 측정되었다.

3. ABS/PPy 복합박막의 산화안정성

전도성 고분자의 연구에서 실용화에 중요한 조건이 되는 실험의 하나로 산화 안정성의 측정이 있다. 본 실험에서는 산화 안정성 측정을 위해 합성된 복합 박막을 상온에 방치한 후 1주 단위로 저항을 측정하여 6주까지의 저항 변화를 관찰하는 방법으로 진행되었다. 산화안정성을 측정한 Fig. 5 를 보면 polypyrrole의 경우 처음 1주부터 6주까지 기울기는 조금씩 감소하지만 지속적으로 저항이 증가하는 형태를 보여주고 있으나, ABS를 주-고분자로 합성한 ABS/PPy 복합 박막은 처음 2주나 3주까지 천천히 증가한 이후에는 일정한 값을 유지하고 있다. 이는 주-고분자인 ABS가 polypyrrole 사슬의 피막 역할을 하여 산소와 결합하거나 도핑물이 빠져나가는 것을 방지해 주기 때문인 것으로 생각된다. 그 래프에서 보는 바와 같이 전반적으로 ABS/PPy 복합박막의 경우에 PPy 단독의 경우에 비해 저항 값들이 낮은 수치로 나타나고 있으며, 이와 같은 경향은 시간이 경과하여도 유사한 형태를 보여주었다. 즉, ClO_4 로 도핑한 두 개의 실험조건에서도 저항은 다르지만 산화 안정성은 향상된 형태를 보여주었다.

결론

본 연구를 통하여, 전기 전도성 polypyrrole 복합 박막의 실용화에 가장 중요한 관건인 산화 안정성에 대한 가능성을 제시하였다. 전해중합조건은 반응시간(120min), 용매/공용매 함량(33.3%/66.7%), dopant(BF_4 , 0.02M), ABS/THF 용액(3-4g/100ml), 공용매(ethylene glycol)와 용매(AcN)으로 최적화되었다. 그 결과 합침 중합을 통해 제조된 ABS/PPy 복합 박막은 polypyrrole과 비교하여 고유 저항을 유지하면서 산화 안정성이 향상되었다. 보다 우수한 물성 갖는 전도성 복합 박막을 합성하기 위해서는 향후 중합온도, 중합 전위 등의 변경을 통하여 전도성과 물성의 보완이 필요하며, 가장 중요한 factor인 용매와 공용매의 영향이 지속적으로 조사되어야 할 것이다.

참고문헌

1. A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca and V. Bocchi, *Comptes Rendus C*, **267**, 433(1968).
2. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa and G. P. Gardini, F., *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635(1979)
3. A. F. Diaz and B. Hall, *IBM J. Res. Dev.*, **27**, 342(1983).
4. S. E. Lidensey and G. B. Street, *Synthetic Metals*, **10**, 67(1985).
5. X. Bi and Q. Pei, *Synthetic Metals*, **22**, 145 (1987).
6. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).

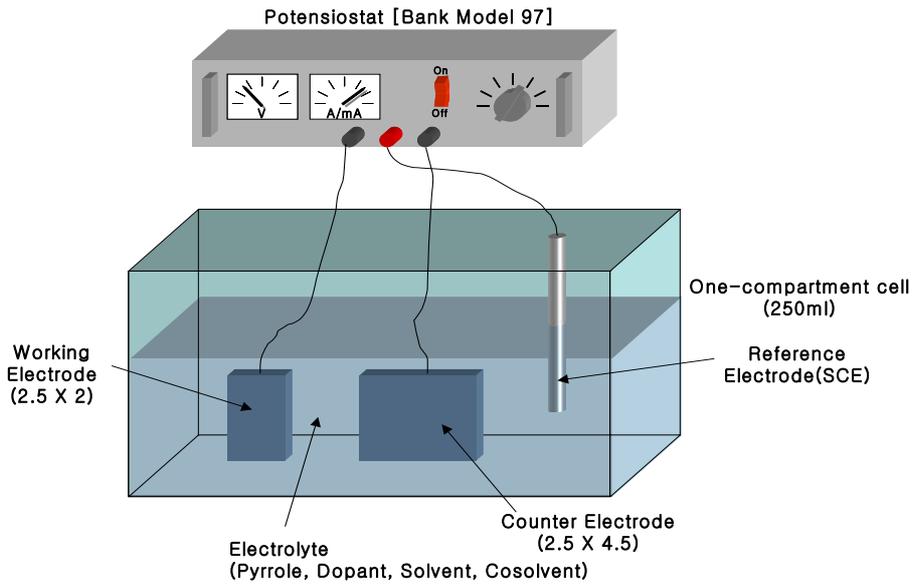


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup.

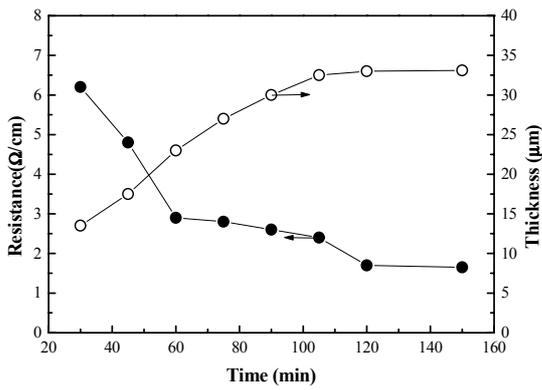


Fig. 2. Kinetics of electrochemical polymerization of polypyrrole.

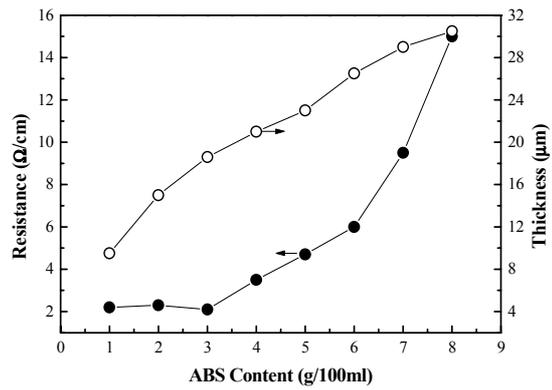


Fig. 3. Effects of ABS Contents on ABS/PPy composite film.

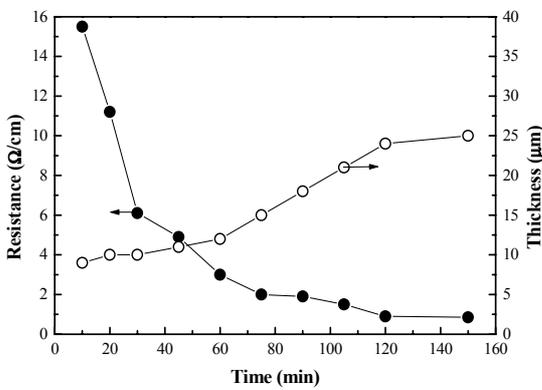


Fig. 4. Resistance and thickness of ABS/PPy composite film.

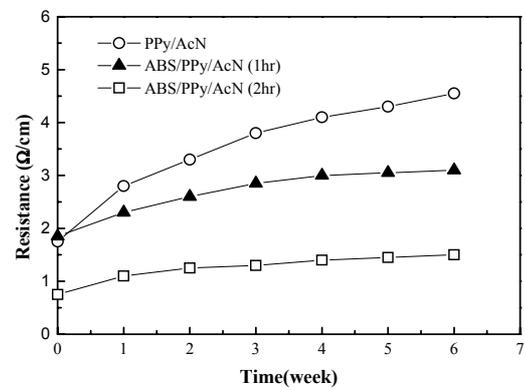


Fig. 5. Oxidation stability of PPy and ABS/PPy films.