

## 전기화학적 중합으로 제조된 ABS/PPy 복합 박막의 전도특성

김 진 · 윤도영<sup>†</sup> · 김대흠 · 한 춘 · 김상용\*

광운대학교 공과대학 화학공학과, 한국생산기술연구원\*

(2002년 7월 11일 접수: 2002년 7월 29일 채택)

## Conducting Characteristics of ABS/PPy Composite Film Prepared by Electrochemical Polymerization

J. Kim, D.-Y. Yoon<sup>†</sup>, D.H. Kim, C. Han, and S. Kim\*

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701

(Received July 11, 2002 : Accepted July 29, 2002)

### 요 약

본 연구에서는 ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)을 주-고분자로 사용하여 산화안정성이 개선된 ABS/Polypyrrole 복합박막을 전기화학적 방법으로 합성하였다. 우선 acetonitrile계의 용매로 주-고분자를 팽창시켰으며, pyrrole과 지지전해질이 백금전극에 미리 코팅된 ABS내부로 투과하여 백금 전극표면에 ABS/PPy 복합체가 형성되도록 하였다. 결과적으로 전도성 ABS/PPy 복합박막은 polypyrrole과 비교하여 일정한 저항을 유지하였으며, 산화안정성도 향상되는 것으로 나타났다.

**Abstract :** ABS/Polypyrrole composite film has been synthesized by means of electrochemical polymerization in order to enhance the oxidant stability by using ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) as a host-polymer. While the acetonitrile as a solvent swells the host-polymer ABS on Pt plate, and then the pyrrole in an electrolyte penetrates the pre-coated ABS film during electrochemical polymerization. Comparing with the single-component polypyrrole film, the resulting conducting ABS/PPy composite film shows the good reliability for the uniform resistance and the enhancement of the oxidant stabilization.

**Key words :** Conducting, ABS/Polypyrrole composite film, electrochemical polymerization, oxidant stabilization

### 1. 서 론

Pyrrole과 thiophene등의 다양한 이성고리화합물 단량체(heterocyclic monomer)의 새로운 합성으로 인해 공기중에서 훨씬 안정한 전기전도성 박막을 전기화학적 중합이 가능하다. 이성고리화합물 유도체를 만드는 다양한 전기화학기술은 상당히 향상된 특성을 가진 전도성 고분자의 합성에서도 적용이 가능하며, 이와같은 전기전도성 고분자박막은 재충전 배터리와 변색 출력장치등 그 응용범위가 넓혀지고 있다<sup>1,2)</sup>. 현재 일반적인 PVC나 PVA등의 범용 고분자와 이성고리화합물 고분자를 이용한 복합체의 합성이 연구되고 있으며, 보다 물성이 우수한 다른 종류의 주-고분자와 복합화하여 전도도의 감소없이 기계적인 물성을 향상시키려는 연구가 다양하게 진행되어 오고 있다.

전도성 고분자의 전기화학적 중합방법은 Dall'Olio 등에 의해 개발되었으며<sup>3)</sup>, 그들은 당시 "Pyrrole Black"이라 불리는 분말의 polypyrrole 박막을 합성하였다. 그후 Diaz 등에 의해서

free-standing polypyrrole이 처음으로 합성되었는데, 그 당시 전기전도도는 100 S/cm이었다<sup>4)</sup>. 공유결합성 고분자의 사슬의 높은 결정화도는 일반 용매에서 불용성이 되게하는 경향이 있으며, 그것은 고분자량을 가진 유기 전도성 고분자의 가공을 어렵게 하였다. 최근의 발전된 기술은 고분자의 도핑(doping) 또는 전도성(conductive)상태에서 가공성을 가지게 할 수 있으며, 그것은 궁극적으로 상업적 이용이 가능한 물질을 얻는데 그 주안점이 있다. 일반적인 가공성 향상을 위한 방법으로 분자량이 작거나, 주변사슬(side chain)에 치환기를 붙여서 고분자의 결정성을 저하시켜 특정 용매에 가용성인 전기 전도성 고분자를 합성하기도 하지만, 이 경우 대개 합성된 고분자의 전기적 성질이 매우 저하되는 경향이 있어 상업적 응용에 많은 문제를 가지고 있다. 이와 관련하여 PVC나 PVA 등의 범용 고분자와 이성고리화합물 고분자를 이용한 복합체의 합성이 연구되고 있으며, 보다 물성이 좋은 다른 종류의 주-고분자(host-polymer)와 복합재료화하여 전도도의 감소 없이 인장강도와 연신력을 향상시키려는 연구가 계속되어지고 있다. 이를 위하여 Diaz는 PVC를 미리 전극에 피복시킨 뒤 acetonitrile(AcN) 계에서 pyrrole을 전

<sup>†</sup>E-mail: yoondy@daisy.kwangwoon.ac.kr

체 중합하여 물성이 개선된 전도성 polypyrrole 박막을 합성하였다<sup>5)</sup>. 또한 Lindsy와 Street는 PVA에 pyrrole을 함침 중합하여 polypyrrole의 전도도를 유지하면서 물성이 향상된 polypyrrole 박막을 합성하였다<sup>6)</sup>. 한편 Bi는 PU(PolyUrethan)에 polypyrrole을 함침 중합하는 방법으로 역학적 물성이 매우 우수한 PU/PPy 복합 박막을 합성하기도 하였다<sup>7)</sup>. 그러나, PVC/PPy 복합 박막과 PVA/PPy 복합 박막의 경우 인장강도가 polypyrrole에 비해 많이 저하되는 단점이 있고, PU/PPy 복합 박막의 경우에는 물성은 상당히 효과적으로 개선되었으나, 전도도에서 polypyrrole에 비해 현격하게 떨어지는 경향이 있다. 즉, 주-고분자는 전도성 복합체의 전체 물성을 결정할 필요가 있다. 가장 중요한 주-고분자의 조건으로, 탄성과 신율이 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<sup>8)</sup>.

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.

## 2. 실험

실험장치는 기본적으로 정전류 전해 중합 장치인 potentiostat (BANK, Model 87)을 이용하며, 중합 용기로 250 ml 반응셀을 사용하였다. 합성에 사용되는 작업 전극으로 세로 2.3 cm, 가로 2.0 cm의 백금으로 제조한 판을 사용하고 상대 전극으로는 세로 4.0 cm, 가로 2.5 cm의 백금판(Pt plate)를 사용하며, 표준 전극은 포화칼로멜 전극(Saturated Calomel Electrode)를 사용하였다. 합성에 필요한 기본 중합 장치는 Fig. 1에 나타내었다.

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

질소분위기에서 4°C에서 보관하였다.

250 ml의 반응셀에 용매, 공용매, pyrrole, 도핑물(dopant)를 채우고 준비된 주-고분자의 작업 전극과, 상대전극 그리고 기준 전극을 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 1시간동안 soxhlet 정제한 후 진공 오븐 (60°C)에서 30분간 건조시켰다. 건조된 박막은 멀티미터와 마이크로게이지를 이용하여 저항과 두께를 측정하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3.1. Polypyrrole의 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 어느정도 중합의 진행에 대하여 가시적인 변화를 보여주었으며, 이때 측정된 저항과 두께는 각각 6.2 Ω/cm와 2.7 μm로 측정되었다. 이후에는 저항이 급격히 감소되었으며, 두께는 서서히 증가하는 경향을 보여주었다. 그림에 보이는 바와 같이 PPy는 중합시간이 경과함에 따라 중합개시 후 60분까지는 저항이 급격히 감소하였으며, 그때의 저항은 2.8 Ω/cm로서 초기 30분에서보다 절반으로 감소되었다. 이후 반응시간이 경과함에 따라 저항값은 매우 서서히 감소하여 150분 이후에는 1.6 Ω/cm의 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 시점 이후에는 그 두께가 6.5 μm로서 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.

### 3.2. ABS/PPy 복합박막의 전해중합특성

주-고분자막과 전극의 표면에서 반응이 진행되는 것으로 알

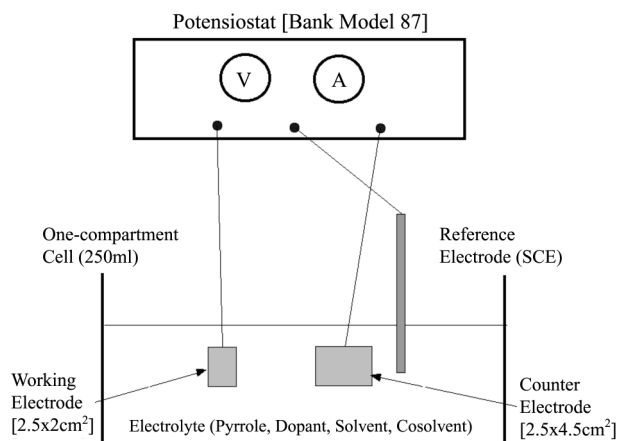


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup.

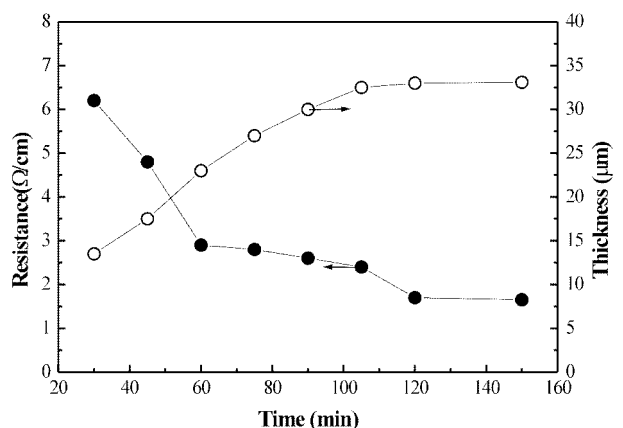


Fig. 2. Kinetics of electrochemical polymerization of polypyrrole.

려져 있으므로, 주-고분자 인 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-Acrlitrile)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 g/100ml 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 1g에서 8g 까지 1g 단위로 증가시키면서 실험하였다. 이때 AcN의 함량은 33.3 wt%로 일정하게 고정하였다. ABS의 함량별 전해중합 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서와 같이 1g에서 3g까지의 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 g/100 ml~4 g/100 ml 정도로 ABS 용액의 농도를 정하는 것이 가장 적합한 것으로 보여진다.

피복되는 PPy의 전해도금액특성과 ABS의 함량별 ABS/PPy 복합박막의 전해중합 특성을 기초로 하여 최적 전해중합특성을 조사하였다. 도핑물은  $\text{ClO}_4$ 를 사용하였고, AcN 33.3%의 전해질을 이용하여 10분에서 150분까지 ABS/PPy 복합 박막의 저항 및 두께변화를 조사하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. PPy과 마찬가지로 120분까지 저항이 감소하다가 그 이후에는 일정한 값을 유지하였다. 중합시간 변화에 따른 전해액 층의 저항 측정을 한 결과 ABS/PPy 복합 박막의 합성시 polypyrrole이 전극과 주-고분자의 계면에서부터 전해액방향으로 자라나감

을 확인할 수 있었다. 두께 역시 120분까지는 증가하다가 그 이후에는 변화하지 않는 것으로 나타났다. PPy와의 차이점은 두께에 있는데, 앞서 설명한 바와 같이 중합 시작후 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  $23 \mu\text{m}$ 과  $0.7 \Omega/\text{cm}$ 으로 나타났다. 이때 연신강도(tensile strength)와 인장파괴(elongational break)는 각각  $13.7 \text{ N/mm}^2$ 과 6.4%으로 측정되었다.

### 3.3. ABS/PPy 복합박막의 산화안정성

전도성 고분자의 연구에서 가장 중요시되는 실험의 하나로 산화 안정성의 측정이 있으며 이것은 전도성 고분자의 실용화에 중요한 조건이 된다. 산화 안정성의 측정은 합성된 복합 박막을 상온에 방치한 후 1주 단위로 저항을 측정하여 6주까지의 저항변화를 관찰하는 방법으로 진행되었다. 산화안정성을 측정한 Fig. 5를 보면 polypyrrole의 경우 처음 1주부터 6주까지 기울기는 조금씩 작아지지만 계속해서 저항이 증가하는 형태를 보여주고 있으며, ABS를 주-고분자로 합성한 ABS/PPy 복합 박막은 처

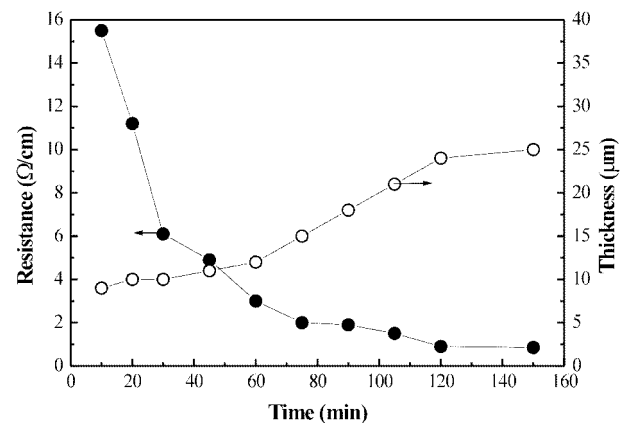


Fig. 4. Resistance and thickness of ABS/PPy composite film.

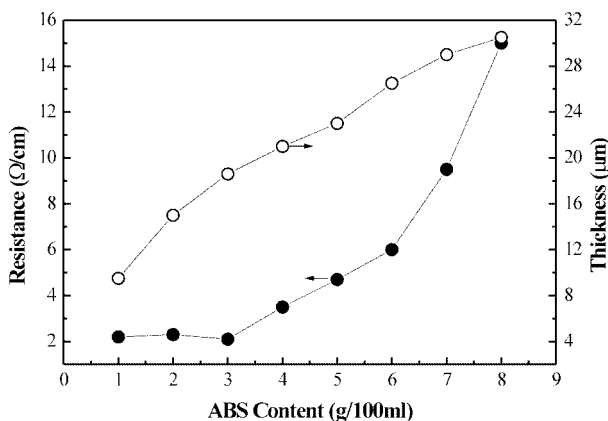


Fig. 3. Effects of ABS contents on ABS/PPy composite film.

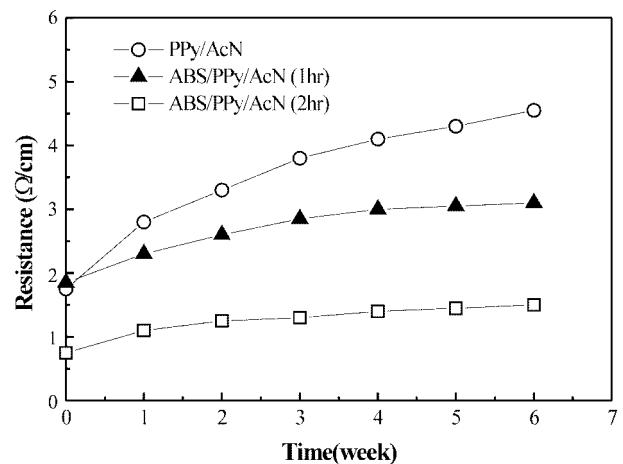


Fig. 5. Oxidation stability of PPy and ABS/PPy films.

음 2주나 3주까지 천천히 증가하다가 그 이후에는 일정한 값을 유지하고 있다. 이는 주-고분자인 ABS가 polypyrrole 사슬의 피막 역할을 하여 산소와 결합하거나 도핑물이 빠져나가는 것을 방지해 주기 때문인 것으로 생각된다. 그림에서 보는 바와 같이 전반적으로 ABS/PPy 복합박막의 경우에 PPy 단독의 경우에 비하여 저항값들이 낮은 수치로 나타나고 있었으며, 이와같은 경향은 시간이 경과하여도 유사한 형태를 보여주었다. 즉,  $\text{ClO}_4$ 로 도핑한 두 개의 실험조건에서도 저항은 다르지만 산화 안정성은 향상된 형태를 보여주었다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여, 전기 전도성 polypyrrole 복합 박막의 실용화에 가장 중요한 관건인 산화 안정성에 대한 가능성을 제시하였다. 전해중합조건은 반응시간(120 min), 용매/공용매 함량(33.3%/66.7%), dopant( $\text{BF}_4$ , 0.02M), ABS/THF 용액(3-4 g/100 ml), 공용매(ethylene glycol)과 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.

#### 감사의 글

본 연구는 2000년도 광운대학교 연구년 지원프로그램의 일환으로 이루어졌으며, 본 연구의 진행에 대한 학교당국의 지원에 감사드리는 바입니다.

#### 참고문헌

1. K. I. Lee and H. Jopson, "Polymers in Electronics", ACS Press, Washington D.C., (1984).
2. A. F. Diaz and J. Bargon "Handbook of Conducting Polymers" vol. 1, 81 (1986).
3. A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca and V. Bocchi, Comptes Rendus C, 267, 433(1968).
4. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa and G. P. Gardini, F., Chem. Soc. Chem. Commun., 635(1979)
5. A. F. Diaz and B. Hall, IBM J. Res. Dev., 27, 342(1983).
6. S. E. Lidensey and G. B. Street, Synthetic Metals, 10, 67(1985).
7. X. Bi and Q. Pei, Synthetic Metals, 22, 145 (1987).
8. R. S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem, 36, 706 (1964).