

제조 조건에 따른 Polyaniline의 전기적 성질

Electrical Properties of Polyaniline according to Preparation Conditions

김언령*, 김태영*, 이보현*, 김종은**, 서광석*, 배종현***

(Eon-Ryoung Kim*, Tae-Young Kim*, Bo-Hyun Lee*, Jong-Eun Kim**, Kwang S. Suh*, Jong-Hyun Bae***)

Abstract

Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt(PANI-CSA ES) was prepared by doping Polyaniline Emeraldine Base(PANI EB) with DL-10-Camphorsulfonic Acid(CSA). PANI-CSA ES was solved in an organic solvent by ultrasonification for different periods of time and its surface resistivity was measured. Several PANI-CSA ES solutions solved in different organic solvents were prepared and their surface resistivities were measured. Thermal stability of film casted with PANI-CSA ES solution in m-cresol was estimated by measuring its surface conductivity and the content of its moisture and organic solvents. PANI-CSA ES was blended with different polymeric binders to improve its physical properties and the surface resistivities of several kinds of PANI-CSA ES blends were measured as a function of the content of PANI-CSA ES. PANI-CSA ES polymerized by 1-step oxidative polymerization was prepared and its surface resistivity was measured.

Key Words : Polyaniline, Substituted Polyaniline, Surface resistance, dopant, sonification

1. 서론

산업 분야나 실생활에서 광범위하게 응용되고 있는 고분자는 가볍고 우수한 기계적 물성과 재료에 비해 뛰어난 가공성을 지니며 그 대부분이 전기적으로 절연체이다. 그러나 이러한 고분자의 기계적 물성을 유지하면서 금속과 같은 전기전도성을 지닌 전도성 고분자가 발견되어, 최근 수십 년 간 여러 종류의 전도성 고분자의 합성과 그 특성에 대한 연구, 그리고 이러한 전도성 고분자를 전자기파 차폐·대전 방지 재료, 폴리머 2차 전지의 전극, 발광 소자 등과 같은 첨단 전자 소재에 응용하려는 연구가 많

이 이루어져 왔다[1-6].

전도성 고분자는 고분자 주사슬을 구성하는 원자 간에 단일 결합과 이중 결합이 교차 배열되어 있는 공액 구조로 이루어져 있고, 공액 구조에서 이중 결합의 π 결합 전자가 비편재화되어 전기전도도를 띠게 된다[7]. 그러나 전도성 고분자가 갖는 공액 구조로 인하여 유기 용매에 대한 용해도가 낮아서 가공성이 좋지 않고, 전도성 고분자의 전기전도도가 열이나 수분과 같은 환경적인 요인에 의하여 크게 좌우될 수 있다는 단점이 전도성 고분자의 응용에 큰 장애물이 되고 있다[7].

Polyaniline(PANI)은 다른 전도성 고분자에 비해 그 단량체인 Aniline의 단가가 낮고, 비교적 쉽게 Polyaniline을 합성하거나 Polyaniline 치환체를 만들 수 있으며, 전기전도도와 열, 수분 등에 대한 안정성이 높다는 장점을 지니고 있다[7]. 그러나 Polyaniline은 비극성 방향족 화합물이기 때문에 이를 용해시킬 수 있는 용매의 종류가 적다는 단점이 있다.

* : 고려대학교 재료공학과
(서울특별시 성북구 안암동 5-1 고려대학교,
E-mail : subkwang@mail.korea.ac.kr)

** : 고려대학교 공학기술 연구소

*** : 경희대학교 화학공학과

2000년 10월 14일 접수, 2001년 1월 15일 1차심사완료
2001년 2월 19일 2차심사완료

Polyaniline의 유기용매에 대한 용해도를 증가시키기 위한 시도가 여러 각도에서 이루어지고 있는데, 그 중 Polyaniline을 작용기가 치환된 유기산으로 도핑하는 방법이 있다[2,8-9]. $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$ 와 같은 친수성 작용기가 치환된 유기산으로 도핑을 하여 상대이온의 Polyaniline 사슬을 용매화시켜 유기용매에 대한 용해도를 증가시키는 방법이다[2,8-9].

Polyaniline을 용액으로 제조하여 고분자 기관에 코팅을 하게 될 경우 기관과 Polyaniline 간의 접착력 등의 코팅층의 물성 강화를 위하여 Polyaniline을 고분자 바인더와 블렌드하여 사용할 수 있는데, 이 경우 고분자 바인더와 Polyaniline의 상용성에 따라 각각의 블렌드의 전기적 성질이 달라질 수 있다[10].

본 연구에서는 전기 절연체인 고분자 기관의 대전 방지 또는 전자파 차폐 등의 효과를 얻기 위하여 전도성 고분자인 Polyaniline을 기관에 코팅하여 표면에 전기전도성을 부여하고자 하였고, 이에 따른 코팅층의 전기적 성질을 측정하였다. 우선 Polyaniline Emeraldine Base(PANI EB)를 합성하고, 합성한 PANI EB를 DL-10-Camphorsulfonic Acid(CSA)로 도핑하여 얻은 Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt(PANI-CSA ES)를 초음파중탕을 시간을 달리하여 m-cresol:chloroform 1:1 혼합용매에 용해시킬 때 표면저항의 변화를 측정하였다. PANI EB를 CSA로 도핑하여 m-cresol, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, m-cresol: chloroform 1:1 혼합용매 등과 같은 다른 유기용매에 용해시켜 용액을 제조하였을 때 표면저항을 측정하였다. CSA로 도핑된 PANI를 m-cresol에 용해시켜서 casting film을 제조하여 40, 60, 100 °C에서 열안정성 평가를 하였으며, 여러 가지 고분자 바인더에 블렌드하여 PANI-CSA ES의 함량에 따른 표면저항의 변화를 측정하였다. PANI 합성 시 CSA를 첨가하여 간단한 방법으로 PANI-CSA ES를 형성하는 실험을 하여 그것의 표면저항을 측정하였다.

2. 실험

2.1 Polyaniline의 합성과 물성

2.1.1 Polyaniline Emeraldine Base(PANI EB) 합성 및 분석

문헌에 제시된 바와 같이 Aniline 단량체 20 ml(0.22 mole)을 1 M HCl 수용액에서 Ammonium Persulfate(APS) 11.5 g(0.05 mole)을 개시제로 사용하여 0 °C에서 1.5 시간 자석교반시켜 42 % protonated Polyaniline (PANI)을 얻었다[7]. 이를 과량의

1 M HCl 수용액에 상온에서 15 시간 반응시켜서 50 % protonated PANI를 얻고, 다시 0.1 N Ammonia 수용액에서 상온에서 15 시간 반응시킨 뒤 80 °C 진공오븐에서 건조시켜 3-step 산화중합된 Polyaniline Emeraldine Base(PANI EB)를 얻었다.

2.1.2 Polyaniline-Camphorsulfonic Acid

Emeraldine Salt 제조와 용액 제조 및 시편 제작

PANI EB와 dopant인 DL-10-Camphorsulfonic Acid(CSA)를 PANI EB tetrameric unit 대 dopant의 몰 비가 1:2가 되게 각각 평량한 뒤 이를 막자사발에 30 분간 교반시켜 Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt(PANI-CSA ES)를 얻었다. PANI-CSA ES를 m-cresol:Chloroform 1:1 혼합용매에 무게비율로 3 wt%가 되게 평량하여 상온에서 초음파중탕을 실시하였다. 초음파중탕을 끝낸 용액에서 용해되지 않은 성분을 주사기를 이용하여 제거하였다. 초음파중탕은 10 시간에서 5 시간씩 증가시켜가며 35 시간까지 실시하였다.

CSA를 이용하여 doping한 PANI-CSA ES를 m-cresol, m-cresol:Chloroform 1:1 혼합용매, 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol(HFIPA), N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP), NMP:DMF (N,N'-dimethylformamide) 1:1 혼합용매, NMP:Chloroform 1:1 혼합용매와 같은 여러 가지 유기 용매에 각각 무게비율로 3 wt%가 되게 평량하여 용해시켜 상온에서 35 시간 동안 초음파 중탕을 실시한 뒤 각 PANI 용액에 남아있는 미용해 성분을 주사기를 이용하여 제거하였다.

앞서 제조한 각각의 PANI 용액은 bar coater (R.D.S. #7)를 이용하여 Polyethylene terephthalate (PET) 필름에 coating하여 60 °C 오븐에서 30 분간 건조시켰다.

PANI-CSA ES의 m-cresol 용액을 수평이 조절된 사알래에 부어 60 °C 오븐에서 52 시간 건조시킨 후 3 시간 동안 진공을 걸어 PANI-CSA ES 필름을 제조하였다.

2.1.3 Polyaniline-Camphorsulfonic Acid

Emeraldine Salt Blend 제조 및 코팅

PANI-CSA ES를 m-cresol에 용해시킨 용액을 Polymethylmethacrylate(PMMA), Nylon, Polyacrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS), Polycarbonate(PC), Polystyrene(PS) 와 같은 여러 가지

고분자 바인더를 함께 혼합하여 PANI-CSA ES와 고분자 바인더 블렌드 용액을 제조하였다. PANI-CSA ES를 고분자 바인더 질량에 대하여 0~100 % 까지 혼합하였다. 제조한 PANI 블렌드 용액을 PET 필름에 bar coater(R.D.S. #7)로 coating하여 60 °C 오븐에서 30 분간 건조시켰다.

2.1.4 물성 분석

FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)과 EA(Elemental Analysis)를 이용하여 진공처리한 PANI EB의 구조를 분석하였다.

PET 필름에 코팅한 PANI-CSA ES 코팅층의 표면 저항은 표면저항측정기(PINION SRM -110)와 multiterster(Fluke)를 이용하여 코팅면의 표면저항을 측정하였다.

PANI-CSA ES casting 필름을 40, 60, 100 °C 오븐에 넣어 aging시키면서, 일정 시간이 지난 후 시편을 오븐에서 꺼내어 aging 시간에 따른 전기전도도 변화를 상온에서 측정하였다. PANI-CSA ES 필름의 전기전도도는 4-probe method를 이용하여 측정하였다. Thermogravimetry(TGA2010)을 이용하여 질소 분위기에서 10 °C/min으로 승온시키면서 각 시편의 무게변화를 측정하였다.

2.2 1-step Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt의 합성과 분석

Aniline 단량체 3.33 ml(0.037 mole)와 dopant인 CSA 8.517 g(0.037 mole)를 120 ml 1 M HCl 수용액에, 개시제인 APS 2.929 g (0.013 mole)을 30 ml 1 M HCl 수용액에 용해시켜서 0 °C로 유지한다. APS 용액을 Aniline과 CSA의 용액에 천천히 첨가하여 0 °C에서 20시간 자석교반을 실시하였다. 이를 filtration시키고 2차 증류수와 methanol로 세척하여 80 °C 진공오븐에서 건조시켜서 1-step 산화중합된 PANI-CSA ES를 얻었다. 이렇게 얻은 PANI -CSA ES를 m-cresol과 m-cresol, chloroform의 1:1 혼합 용액에 무게비율로 3wt%가 되게 평량하여 녹인 후 상온에서 35 시간 초음파충탕을 실시한 뒤 PANI-CSA ES 용액에 잔류하는 미용해 성분을 주사기를 이용하여 제거하여 용액을 얻었다. 또한 1-Step 산화중합된 PANI-CSA ES를 PANI repeating unit당 CSA 비를 1:2 물 비로 다시 도핑하여 같은 방법으로 용액을 제조하였다.

PET 필름에 bar coater(R.D.S. #7)를 이용하여 PANI 용액을 coating하였고, 60°C 오븐에서 30 분간

건조시켰다.

FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)과 EA(Elemental Analysis)를 이용하여 진공처리한 1-step 합성 PANI-CSA ES의 구조를 분석하였다. PET에 코팅된 1-step PANI-CSA ES 코팅층의 표면저항은 표면저항측정기(PINION SRM-110)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PANI EB의 분석

그림 1에서 PANI EB의 합성 경로를 나타내었다. 그림 2와 표 1은 산화중합법으로 합성한 PANI EB로 분석한 FT-IR 결과와 원소분석 결과이다. 문헌에 의하면 PANI EB는 827, 1150, 1320, 1501, 1591 cm⁻¹에서 강한 흡수를 일으킨다고 하며, 그림 2에서도 알 수 있듯이 합성한 PANI EB의 흡수 peak가 비슷한 파장대에서 나타난다[11]. PANI의 산화상태에 민감하게 FT-IR 스펙트럼이 변화하므로 FT-IR의 스펙트럼으로 PANI의 구조를 파악할 수 있는데 그림 2에서 1587, 1493 cm⁻¹의 두 개의 peak의 강도비가 거의 비슷하다는 사실을 발견할 수 있으며, 이로써 합성한 PANI가 중간 산화 형태인 PANI EB임을 알 수 있다. 표 1의 원소분석 결과에 의하면 그림 1에 나타난 PANI EB의 repeating unit의 y값이 0.5에 미치지 않음을 알 수 있다. 그 원인이 PANI EB는 공기 중에서 쉽게 수분과 반응하여 산화 상태

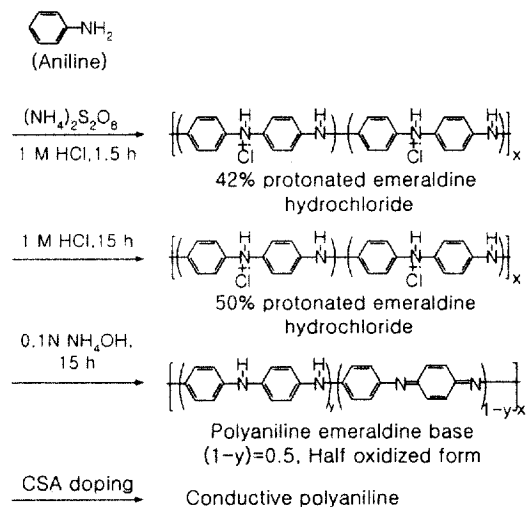


그림 1. PANI EB의 합성경로.

Fig. 1. Synthesis of PANI EB.

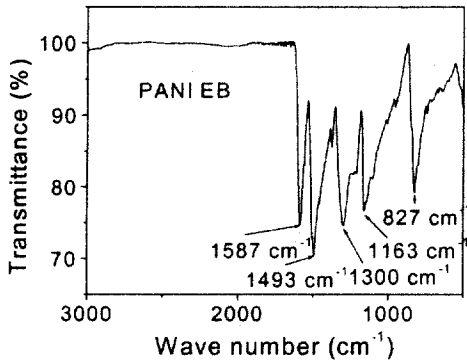


그림 2. PANI EB의 FT-IR 스펙트럼.
Fig. 2. FT-IR Spectrum of PANI-EB.

표 1. PANI EB의 원소분석 결과.

Table 1. Elemental Analysis of PANI EB.

%	C	H	N	Total	y value
Theoretical	79.56	4.97	15.47	100.0	0.5
Experimental	77.23	4.96	15.01	97.2	0.486

가 변할 수 있다는 사실인 것으로 추정된다[11].

3.2 초음파중탕 시간에 따른 PANI-CSA ES 전기적 성질의 변화

그림 3은 PANI EB를 CSA로 도핑하여 m-cresol: Chloroform 1:1 혼합용매에 용해시켜 용액을 제조시 초음파중탕 시간에 따른 전기전도도의 변화를 측정 한 것이다. 초음파 중탕 시간이 길어질수록 PANI-CSA ES 용액을 이용한 코팅의 전기전도도가 증가 함을 볼 수 있다. M-cresol을 용매로 사용할 경우 m-cresol은 PANI 고분자 사슬을 단순히 용매화시키는 역할뿐만 아니라 m-cresol 분자 자체가 PANI 고분자 사슬의 conformation을 더 펼쳐진 형태의 conformation으로 변화시키는 dopant의 역할을 하게 된다[8,11]. 이를 2차 도핑 효과라고 한다[8]. 즉, 초음파중탕 시간을 증가시킬수록 PANI 사슬의 conformation이 더 펼쳐지므로 표면저항이 낮아짐을 추정할 수 있고, 이 실험 결과 35 시간 초음파중탕

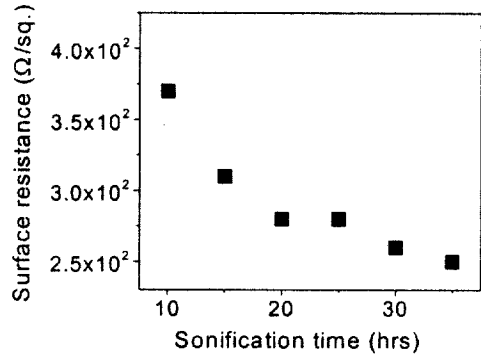


그림 3. Sonification 시간에 따른 표면 저항.
Fig. 3. Surface resistivity as function of sonification time.

을 실시할 경우 표면저항이 가장 낮았다.

3.3 유기용매의 종류에 따른 PANI-CSA ES 전기적 성질

표 2는 PANI EB를 CSA로 도핑한 PANI-CSA ES를 여러 가지 용매에 용해시켜서 상온에서 35시간 초음파중탕을 하여 용액을 제조한 뒤 코팅했을 때 코팅면의 전기저항 변화를 측정 한 결과이다. m-cresol, m-cresol:chloroform 1:1 혼합용매, HFI-

표 2. 용매에 따른 PANI의 용해도 확인.

Table 2. Solubility of PANI as a function of solvents.

solvents	Surface resistivity (Ω/sq.)
m-cresol	4.5×10^2
m-cresol+chloroform	3.2×10^2
HFIPA	1.4×10^3
NMP	1.4×10^4
NMP+DMF	5×10^5
NMP+chloroform	2×10^5

PA를 이용한 PANI-CSA ES 용액에서 450~1400 Ω의 표면저항을 보였고, NMP, NMP:DMF 1:1 혼합용매, NMP:chloroform 1:1 혼합용매를 사용했을 경우 0.2~1.4 MΩ의 표면저항을 보였다. 약한 산성인 phenyl계 용매인 m-cresol이 용매로 사용될 경우 m-cresol의 phenyl group 간의 수소결합력에 의하여 형성되는 network로 인하여 고분자 사슬에 있던 상대이온이 제거되고, 상대이온 제거로 인해 고분자 사슬에 존재하는 전하운반체 사이의 정전기적 반발력이 생기게 되므로 고분자 사슬의 conformation이 더 펼쳐진 형태의 것으로 바뀌게 된다[8]. 고분자 사슬이 extended conformation을 가질수록 π 전자의 비편재화가 더 많이 이루어지게 되어 PANI-CSA ES의 m-cresol 용액에서 낮은 표면저항을 나타내게 된다[11]. acidic alcohol의 경우에도 m-cresol과 같이 용매 분자가 고분자 사슬의 상대이온을 제거하여 PANI 분자의 conformation을 더 펼쳐진 conformation으로 변화시킬 수 있게 된다[8]. 따라서 pKa가 9.3으로 pKa가 10.01인 m-cresol과 비슷한 mild acidity를 갖는 HFIPA 용액의 표면저항이 낮은 것이 PANI 사슬의 conformation 변화에 기인한 것임을 추정할 수 있다. 반대로 chloroform, NMP, DMF 등과 같은 용매에서 PANI 고분자 사슬은 더 많이 꼬인 conformation을 갖게 되어 π 결합 전자의 비편재화가 덜 이루어져 공액 길이가 감소하게 되므로 높은 표면저항을 띠게 된다[8,11]. m-cresol:chloroform 1:1 혼합용매를 사용한 PANI-CSA ES 용액은 m-cresol과 거의 비슷한 정도로 낮은 표면저항을 보이는데 이것은 혼합용매 내에 있는 m-cresol 분자와 PANI 사슬의 상호작용에 의한 것으로 사료된다.

3.4 PANI-CSA ES의 열안정성

그림 4는 aging 온도별 시간에 따른 PANI-CSA ES casting 필름의 전기전도도 변화를 측정하였다. 40 °C에서 aging한 시편의 전기전도도는 시간에 따른 변화가 크게 없었으며, 60 °C, 100 °C에서 aging한 시편은 시간에 따른 전기전도도의 변화가 다소 있었다. 문헌에 의하면 casting 필름 내에 잔류하는 m-cresol 분자는 PANI 고분자 사슬과 상호작용을 하여 약간의 dopant 역할을 할 수 있는데 고온에서 필름이 방치될 경우 m-cresol 분자가 제거되면 de-doping되거나 필름 표면에서 산화 상태가 변화하여 필름의 표면 물성이 변화할 수 있기 때문에 PANI-CSA ES를 고온 장시간 방치할 경우 전기전

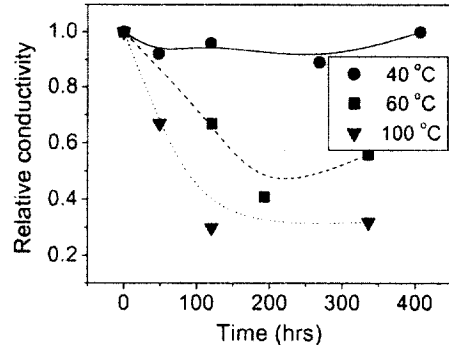


그림 4. PANI 필름의 aging 시간에 따른 전기전도도 변화.

Fig. 4. Conductivity of PANI film as a function of period of aging.

도도가 변화할 수 있다고 한다[12]. 이 실험에서도 고온에서 장시간 방치해 둔 PANI-CSA ES casting 필름의 전기전도도가 감소하는 것이 casting 필름 내에 어느 정도 잔류하는 m-cresol과 수분의 휘발에 의한 것으로 추정된다.

그림 5는 40 °C, 100 °C에서 aging한 시편의 수분량과 잔류 m-cresol의 양을 알아보기 위해 열분석(TGA)를 분석한 결과이다. 100 °C의 시편보다 40 °C의 시편에서 수분에 의한 무게 감량 및 잔류 용매에 의한 무게 감량이 크다는 사실을 알 수 있다. 이는 고온 aging 시 전기전도도 감소에 대한 설명을

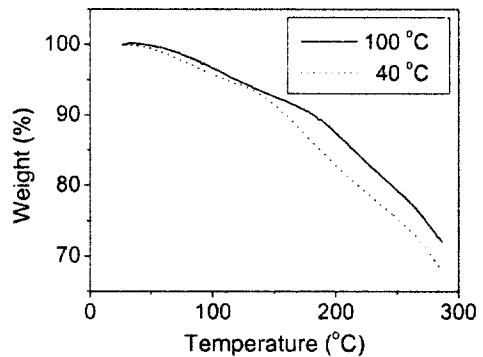


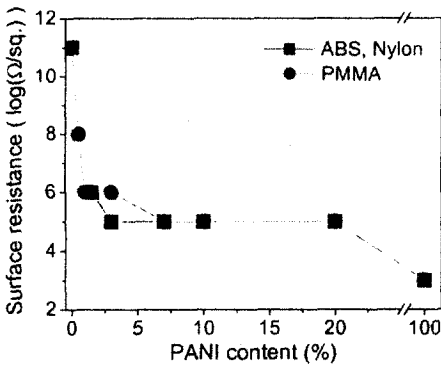
그림 5. 열안정성 평가 후 PANI의 열분해 곡선.

Fig. 5. TGA thermograms of PANI film after aging test.

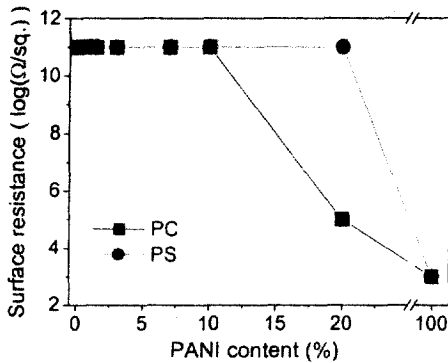
뒷받침해줄 수 있다고 사료된다.

3.5 PANI와 고분자 바인더 블렌드의 전기적 성질

그림 6의 (a)와 (b)에서 PANI-CSA ES와 고분자 바인더 블렌드의 표면 저항을 나타냈는데, 두 가지 경향을 알 수 있다. PMMA, Nylon, ABS 의 경우 고분자 바인더에 PANI-CSA ES를 2 %만 첨가하여도 표면저항이 $10^6 \Omega/\square$ 로 크게 감소하는 것을 볼 수 있으나 PC와 PS의 경우 PANI-CSA ES를 각각 20 %, 35 % 이상 첨가하여야 $10^5 \Omega/\square$ 로 감소한다



(a)



(b)

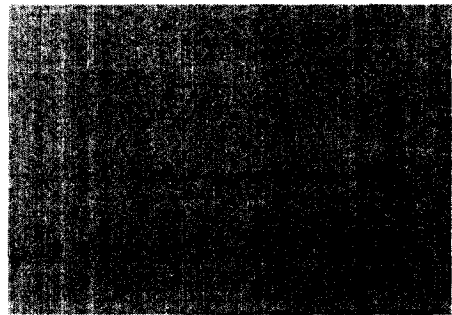
그림 6. Binder 종류에 따른 표면 저항 변화.

(a) PMMA/Nylon/ABS, (b) PC/PS

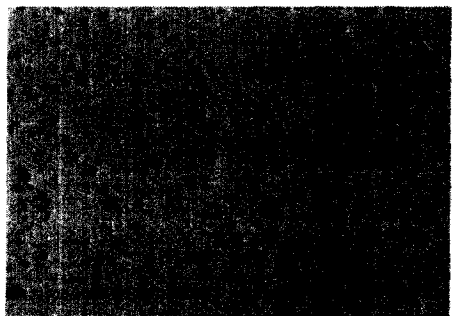
Fig. 6. Surface resistivity as a function of binder.

(a) PMMA/Nylon/ABS, (b) PC/PS

는 것을 알 수 있다. PANI 자체는 비극성 고분자이지만, dopant로 사용된 CSA의 극성 sulfonic acid group으로 인하여 도핑 레벨이 7 정도가 되어도 PANI-CSA ES가 극성을 띌 수 있고 PMMA, ABS, Nylon의 경우 dielectric constant가 3.3~3.5, PC, PS의 dielectric constant는 2.8~3.0이 되므로, dielectric constant가 높은 PMMA, ABS, Nylon이 PANI와의 상용성이 있어 소량을 첨가해도 낮은 표면저항을 보이고, PC, PS의 경우 PANI와 블렌드하여 코팅한 후 건조시킬 때 PANI와 상분리가 일어나 많은 양의 PANI-CSA ES를 첨가하여야 낮은 표면저항을 보인다고 생각할 수 있다[7]. 그림 7은 PMMA와 PS를 사용한 경우 코팅 표면의 광학현미경 사진인데, PMMA의 경우 PS를 이용한 블렌드보다 PANI-CSA ES 입자가 더 고르게 분산되어 있음을 알 수



(a)



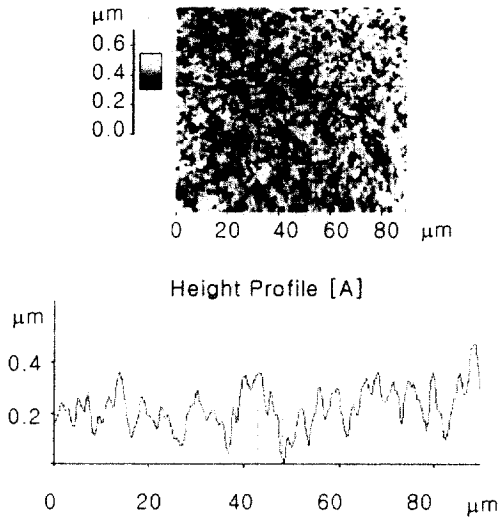
(b)

그림 7. PANI/고분자 바인더 블렌드의 광학현미경 사진.

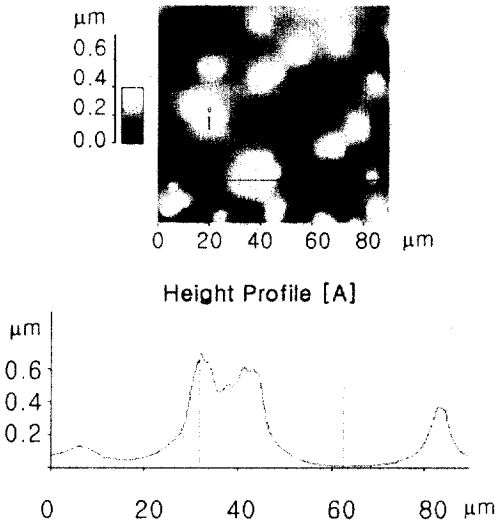
(a) PMMA, (b) PS

Fig. 7. Image of coating layer using PANI/polymeric binder blend.

(a) PMMA, (b) PS



(a)



(b)

그림 8. PANI/고분자 바인더 블렌드의 AFM 결과.

(a) PANI/PMMA, (b) PANI/PS

Fig. 8. AFM results of coating layer using PANI/polymeric binder blends.

(a) PANI/PMMA, (b) PANI/PS

있다. 그림 8은 각각 PMMA와 PS를 바인더로 사용한 PANI-CSA ES 블렌드 코팅면의 AFM 결과이다. PMMA 블렌드가 PS 블렌드보다 더 균일한 조도를

가짐을 확인할 수 있었고, 이것은 PMMA 블렌드에서 PMMA와 PANI-CSA ES의 상이 더 균일한 것이기 때문에 조도 또한 균일한 것이라고 추정할 수 있다[10].

3.6 1-step PANI-CSA ES의 전기적 성질

표 3은 합성한 1-step 산화중합 PANI-CSA ES 용액과 1-step PANI-CSA ES를 CSA로 재도핑한 착체를 이용하여 만든 용액에 대한 표면저항을 나타낸 것이다. 1-Step 산화중합 PANI-CSA ES 용액으로 코팅한 결과 표면저항이 아주 높아 multimeter로 측정이 불가능했고, 1-step PANI-CSA ES를 다시 CSA로 재도핑하여 제조한 PANI-CSA ES 용액으로 코팅한 결과 표면저항이 감소하였는데, 이는 1-step 산화중합 후 실시하는 PANI-CSA ES 세척 시 CSA가 제거되어 높은 표면저항을 나타내는 것으로 보인다. 그리고 1-step 산화중합법으로 합성한 PANI-CSA ES를 재도핑하였을 때 표면저항은 3-step 산화중합한 PANI-CSA ES의 것보다 높았다.

표 3. 1-step 산화중합 PANI-CSA ES의 표면저항.

Table 3. Surface Resistivity of 1-step polymerized PANI-CSA ES .

solvent	1-step PANI-CSA ES	1-step PANI-CSA ES (redoped)
m-cresol	-	70 k Ω
m-cresol:chloroform m 1:1	-	6 k Ω

4. 결론

(1) Polyaniline-Camphorsulfonic Acid Emeraldine Salt(PANI-CSA ES)를 m-cresol: chloroform 1:1 혼합용매에 초음파중탕을 이용하여 용해시킨 결과 초음파중탕을 더 오랜 시간 실시할수록 코팅 시 표면저항이 더 낮아짐을 알 수 있고, 35 시간 초음파중탕을 실시한 용액을 이용한 코팅의 표면저항이 260 Ω 으로 가장 낮았다.

(2) PANI-CSA ES를 m-cresol, m-cresol:chloroform 1:1 혼합용매, HFIPA에 용해시킨 용액이 저항이 450~1400 Ω 로 NMP, NMP:DMF 1:1 혼합용매, NMP:chloroform 1:1 혼합용매에 녹인 용액의 저항(0.2~1.4 M Ω)보다 더 낮다는 결과를 얻을 수 있고, 이것은 유기용매의 종류에 따라 용액 내의 PANI 고분자 사슬의 conformation이 달라질 수 있다는 것에 의한 것으로 추정된다..

(3) PANI-CSA ES 필름을 40 $^{\circ}\text{C}$, 60 $^{\circ}\text{C}$, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 장시간 방치한 결과, 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 시간경과에 따른 전기전도도의 변화가 거의 없었으며, 60 $^{\circ}\text{C}$, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 방치한 결과 시간경과에 따라 전기전도도가 감소함을 측정할 수 있었다. 열처리 온도에 따른 전기전도도의 변화는 시편 내에 잔류해 있는 수분과 유기용매에 의한 것으로 사료되며, 40 $^{\circ}\text{C}$, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 장시간 방치시킨 시료를 열분석한 결과가 이를 뒷받침해 줄 수 있다.

(4) PANI-CSA ES는 dielectric constant가 높은 PMMA, Nylon, ABS와 같은 고분자와 블렌드한 결과 균일한 상을 이루어 소량의 PANI-CSA ES를 첨가하여도 코팅면의 표면저항이 크게 감소하나 PC, PS와 블렌드하게 되면 균일하게 혼합되지 못하여 상당량의 PANI-CSA ES를 첨가하여야 코팅면의 표면저항이 감소하게 됨을 알 수 있다.

(5) 1-step 산화중합한 PANI-CSA ES를 코팅하여 얻은 코팅면의 표면저항은 3-step 산화중합법으로 PANI-CSA ES의 표면저항에 비해 높음을 알 수 있었다.

참고 문헌

[1] C. Y. Yang et al., "Thermal Stability of Polyaniline Networks in Conducting Polymer Blends", *Synth Met.*, Vol. 79, pp. 27-32, 1996.
[2] Y. Cao et al., "Counter-ion Induced Processibility of Conducting Polyaniline and of Conducting Polyblends of Polyaniline in Bulk Polymers", *Synth Met.*, Vol. 48, pp. 91-97, 1992.
[3] T. Mäkelä et al., "Thin Polyaniline Films in EMI Shielding", *Synth Met.*, Vol. 85, pp. 1335-1336, 1997.
[4] J. W. Kim, "Electrical and Electromagnetic Shielding Properties of Polyaniline Films with Different Degrees of Crosslinking", *J.*

KIEEME, Vol. 10, No. 1, pp. 54-60, 1997.

- [5] J. W. Kim, "Electrical Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Characteristics of Polyaniline Films with Adding Material", *J. KIEEME*, Vol. 11, No. 1, pp. 1-6, 1998.
[6] J. E. Kim et al., "Preparation and Characteristics of Transparent Anti-static Films", *J. KIEEME*, Vol. 13, No. 1, pp. 52-59, 2000.
[7] E. J. Oh, "Conducting Polymer : Polyaniline", *Chemworld*, Vol. 33, No. 5, pp. 328-337, 1993.
[8] Y. Cao et al., "Effect of Solvents and Co-solvents on the Processibility of Polyaniline : I. Solubility and Conductivity studies", *Synth Met.*, Vol. 69, pp. 187-190, 1995.
[9] Y. Cao et al., "Solution-cast Films of Polyaniline: Optical-quality Transparent Electrodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 60, No. 22, pp. 2711-2713, 1992.
[10] K. S. Suh et al., *Final Report : Development of EMI Shielding Technique for Electronic Equipments using Transparent Conductive Polymers*, 2000.
[11] D. L. Wise et al., *Electrical and Optical Polymer Systems*, Marcel Dekker, pp. 359-376, 1998.
[12] A. G. Macdiarmid et al., "Secondary Doping in Polyaniline", *Synth Met.*, Vol. 69, pp. 85, 1995.