

전기전도성 PVC 블렌드 개발

Development of Electrically Conducting PVC Blend

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “전기전도성 PVC 블렌드 개발” 과제의 최종 보고서로 제출합니다.

1998. 7. 31.

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

총괄연구책임자 : 김 정 엽

연구 원 : 김 동 영

조 현 남

김 영 철

이 준 영

홍 재 민

김 재 경

유 회 완

유 재 웅

공동연구기관명 : (주) 한화종합화학

공동연구책임자 : 원 호 연

여 백

요 약 문

I. 제 목

전기전도성 PVC 블렌드 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

전기, 전자 및 정보산업의 급속한 발전에 따라 다양한 특성의 신소재에 대한 필요성이 대두되고 있는 현재, 높은 가공성과 다양한 기계적 물성을 가지며 경제적이지만 전기 부도체인 플라스틱에 도전성을 부여하려는 노력이 부단히 시도되고 있다.

한편 저가이며 가공성이 뛰어난 기존 범용 열가소성 고분자 수지와의 블렌딩에 의해 쉽게 여러 형태의 제품이 개발될 수 있기 때문에 기존 방법들이 갖는 분산성이나 가공성 등 여러 문제점들을 극복할 수 있는 가능성이 크다. 그러나, 지금까지의 ICP들이 분자간 강한 인력 또는 합성시 형성되는 가교결합 때문에 대부분 유기용매에 용해가 되지 않는 불용 또는 열을 가해도 용융되지 않는 불용의 물질로서 다루기가 용이하지 않고 기존 범용 고분자 수지와의 상용성도 한계를 가지고 있어 상업화에 큰 장애가 되어왔다.

그러나 이것은 ICP에 큰 크기의 치환기를 첨가하는 등의 화학적 구조의 개질을 통해 유기용매 또는 수용액에 용해될 수 있는 ICP를 합성하여 가공성을 부여할 수 있는데 치환에 의해 전기전도도가 감소하는 단점이 있다. 또한 ICP를 일정크기와 모양을 가지는 미세 입자상으로 제조하여 일반 고분자 수지와 블렌딩함으로써 블렌드내에 균일하게 분산시킴으로 요구되는 전도도를 얻을 수 있다. 또, 블렌딩 기술의 수준에 따라서는 적은 양의 ICP를 첨가하면서도 도전성 고분자재료로서 필요한 수준의 전도도(10^{-4} S/cm 이상이면 전자파차폐 및 대전방지에 사용 가능)를 얻는 것이 가능하다.

따라서 무엇보다도 가공성과 도전성 및 열안정성, 대기안정성, 화학안정성 등 안정성이 우수한 전기전도성 고분자재료를 제조하기 위해서는 새로운 ICP 중합기술의 개발과 기존 전도성고분자의 개질 및 고기능화가 요구되며 이것이 실현되는 경우 PVC등 기존 범용수지와 분산성 또는 상용성이 개선되어 응용성이 확대될 것으로 기대된다.

PVC와 블렌딩에 사용될 수 있는 가공성이 향상된 본질적 전도성 고분자는 화학중합에 의하여 대량생산이 가능하므로 기존의 방법과 기술적인 측면에서뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 충분히 경쟁이 가능하다. 본 연구에서 목표한 전기전도성 PVC 블렌드는 전자파차폐재, 대전방지포장재, 유색 도전성도료, 대전방지 접착재 등의 재료로서 광범위하게 사용됨으로써 인체에 영향을 미치는 전자파를 제어하는 등 일상생활의 질을 높이고, 전자기기의 전자파간섭 및 정전기에 의한 오동작을 없앴으로 산업재해를 방지할 수 있으며, 보다 신뢰도가 높은 국산제품의 이미지를 구축할 수 있을 것으로 기대된다.

다. 또한 관련제품의 국산화에 의한 수입대체 효과가 매우 크고 이 기술이 첨단 신소재 개발에 관한 기술이므로 향후 예측되는 기술이전의 어려움을 조기에 대처할 수 있고 자체 기술 개발에 의한 생산원가 절감과 대외 기술이전도 가능한 기술이 될 수 있다.

따라서 본 연구의 목적은 가공성 및 분산성이 우수하여 PVC 수지와 상용성이 있는 본질적 전도성 고분자의 합성연구를 통해 사출, 압출 및 압축성형이 가능한 내열성, 기계적 물성 등이 우수하며 전기 전도성을 띠어 전자파차폐 및 대전방지용 고분자 재료로 응용될 수 있는 PVC 블렌드를 개발하는데 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본질적 전기전도성 고분자인 폴리아닐린을 이용하여 일반 고분자에 전기전도성을 부여하는 연구를 수행하였다. 폴리아닐린을 이용하여 일반 고분자에 전도성을 부여하기 위하여는 폴리아닐린의 가공성 향상이 가장 중요한 선결요건으로 1차년도 연구에서는 유기용매에 쉽게 용해가 되는 폴리아닐린의 합성법에 대하여 연구를 수행하였으며 본 연구에서 합성된 가용성 폴리아닐린을 이용하여 대전방지용 PVC 바닥재의 시제품 제조에 대한 연구를 수행하였다.

2차년도에서는 본질적 전기전도성 고분자인 폴리아닐린을 사용하여 PVC 수지와 용융블렌딩을 통해 블렌드에 전기전도성을 부여하는 연구를 수행하였다. 폴리아닐린과 일반고분자를 용융블렌딩하여 블렌드에 전기전도성을 부여하기 위하여는 폴리아닐린이 가열시 용융

이 되는 용융가공성을 띠어야 한다. 따라서 용융가공성 폴리아닐린의 합성법 및 용융가공성, 전기전도도 등의 특성 평가에 관한 연구를 수행하였다. 이를 토대로 합성된 폴리아닐린과 PVC 수지의 블렌딩 실험을 하여 블렌드의 전기전도도를 평가하는 연구를 수행하였다.

3차년도에서는 2차년도 연구결과를 토대로 용융가공성 폴리아닐린의 합성법 향상 연구를 수행하여 최적의 특성을 보이는 용융가공성 폴리아닐린의 합성법에 대한 연구를 수행하였다. 이를 통하여 블렌드에 전기전도성을 부여하는 폴리아닐린의 최소임계함량을 감소시킬 수 있는 연구를 수행하였으며, 또한 블렌드의 성형가공성에 대한 연구도 수행하였다. 3차년도에서는 고분자 matrix 수지로 PVC 뿐만 아니라 PE, PP와 같은 수지와도 블렌딩을 하여 PE, PP에도 전도성을 부여하는 연구를 수행하였다.

IV. 연구개발결과

1. 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid, 산화제로 ammonium persulfate를 사용하여 수용액 상에서 1단계 반응에 의하여 클로로포름 또는 m-cresol 등의 유기용매에 용해가 되는 가용 전기전도성 폴리아닐린을 합성하였다.
2. 합성된 가용성 폴리아닐린 용액을 사용하여 PVC pellet 표면에 폴리아닐린을 코팅한 후 압축성형에 의해 전도성 타일의 시제품을 제조하였다.

3. 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid 또는 p-toluene sulfonic acid와 같은 유기산, 산화제로 ammonium persulfate를 사용하여 고상 또는 현탁액상에서 150 - 170℃에서 용융이 되고 전기전도도가 0.1 - 1.0 S/cm의 값을 가지는 용융가공성 폴리아닐린을 합성하였다.
4. Bench scale(2kg)로 합성한 용융가공성 폴리아닐린은 실험실 scale로 합성한 폴리아닐린과 동일한 용융가공성 및 전기전도도를 나타내어 대량합성 공정에서도 용융가공성 폴리아닐린을 용이하게 합성할 수 있음을 확인하였다.
5. 용융가공성 폴리아닐린을 PVC와 실험실적 scale로 블렌딩을 하여 PVC/폴리아닐린 블렌드를 제조하였는데, 제조된 블렌드는 블렌드에 함유된 폴리아닐린의 함량에 따라 넓은 범위의 전도도를 나타내었다. 무게비로 15%의 폴리아닐린이 포함되어 있는 블렌드의 체적비저항은 10^6 ohm-cm였으며 30%일 때는 10^2 ohm-cm로서 매우 높은 전도성을 나타내었다.
6. 용융가공성 폴리아닐린을 이용하여 PVC 이외에도 PP, PE 등의 고분자 수지와도 블렌딩을 하였는데, 블렌드는 수지의 종류에 관계없이 함유된 폴리아닐린의 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 향상되어 10^7 - 10^2 ohm-cm의 범위에 있었다.
7. PP/폴리아닐린 블렌드를 임의의 형태로 성형할 수 있는 가공성을 압출 또는 사출성형을 하여 평가하였는데, 블렌드의 용융점도는 PP의

용융점도에 비해 큰 증가를 보이지 않아 성형가공성이 우수한 것으로 판단되었으며 성형 후에도 전도도의 변화는 관찰되지 않았다.

8. 일반적으로 블렌드의 물성은 수지의 종류에 관계없이 급격한 저하를 보이지는 않았다.

V. 연구개발결과의 활용계획

현재에 국내는 물론 세계적으로도 전기전도성 고분자를 이용한 전기전도성 고분자 블렌드에 대한 본격적인 시장은 창출되지 않은 상태로 Monsanto, Neste 등의 외국의 5개 기업정도에서 기술개발과 여러 분야에 응용하는 시장을 창출하려는 노력을 경주하고 있다. 향후 고주파의 전자 전기기기의 보급이 더욱 확대될 것이기 때문에 기기의 대전방지 및 전자파차폐성능의 중요성은 더욱 강조될 것이다.

따라서, 경량이며 가공이 쉬운 고분자를 사용하는 고분자 부품에 대한 수요는 더욱 늘어날 것으로 전망된다. 따라서, 이에 대한 본격적인 시장이 형성되면 처음 시작하는 분야이므로 성장 가능성은 무한하리라 판단되어 본 연구를 통해서 개발된 기술은 매우 간편한 공정을 통하여 전기전도성 고분자 블렌드를 제조할 수 있는 기술이므로 지속적인 연구를 통하여 연구결과를 보완하면 본격적인 시장이 형성될 때 상업화에 바로 적용할 수 있을 것이다.

SUMMARY

I. Title

Development of Electrically conducting PVC Blend

II. Purpose and importance of Research

Plastics are used for the housings of electronic and electric equipments in large amount since they are cheap, light and easily processible in to desired shape. Since plastics are electrically insulating materials, many researches to give electrical conductivity to plastics have been carried out.

Recently developed intrinsically conducting polymer (ICP) such as polyaniline, polypyrrole, and polythiophene can be easily synthesized by chemical oxidation in bulk amount, resulting in electrically conducting fine particles. However, ICP's are generally known to be insoluble and infusible because of strong intermolecular interactions and crosslinking between molecules, limiting their practical applications. Therefore, in order to apply ICP in electrically conducting polymer blends, it is most important to develop ICP with easy processibility.

The purposes of this research are synthesis of electrically conducting polymers with easy processibility and development of electrically conducting PVC blend through the processible conducting polymer.

III. Contents of research

In this research, electrically conducting polymer blend was developed by using processible conducting polymers.

In the first period of research, a new synthetic route to polyaniline soluble in organic solvents was developed. Anti-static PVC tile sample was manufactured by applying the electrically soluble polyaniline.

In the second period of research, a new synthetic route to thermally processible polyaniline was developed. Electrically conducting PVC blend was developed thermal blending PVC with the processible polyaniline.

In the third period of research, researches were carried out to obtain thermally processible polyaniline with superior processibility and electrical conductivity on the base of the results of the second period. PP and PE were also blended with the processible polyaniline, leading to electrically conducting PP and PE blends.

IV. Results of the research

1. Polyaniline soluble in chloroform or m-cresol was synthesized by using dodecylbenzene sulfonic acid and ammonium persulfate as dopant and oxidant, respectively.
2. Anti-static PVC tile sample was manufactured by coating the soluble polyaniline on the surface of the PVC pellet, followed by compression molding.
3. Thermally processible polyaniline in small as well as large scale was synthesized by using dodecylbenzene sulfonic acid or p-toluene sulfonic acid as dopant and ammonium persulfate as oxidant.
4. Electrically conducting PVC blend with good conductivity was obtained by blending PVC with thermally processible polyaniline.
5. Electrically conducting PP and PE blends with good conductivity was also obtained by blending PVC with thermally processible polyaniline.
6. Electrically conducting PVC, PP, and PE blends showed good thermoforming processibility and mechanical properties of those

blends were not seriously decreased.

V. Plan for application of the results

Because electronic and electric equipment using high frequency will be used more widely in the future, anti-static or EMI shielding properties of the equipment will be considered to be more important. Polymeric parts with those properties will be more widely used in the future. Since this research show that electrically conducting polymer blend with superior properties can be easily obtained, the results of this research will be able to be commercialized as soon as market for electrically conducting polymer blend is formed.

CONTENTS

| | | |
|-----------|---|----|
| Chapter 1 | Introduction | 21 |
| Section 1 | Need of research and development | 21 |
| Section 2 | Purpose of research and development | 24 |
| 1 | Final purpose of research and development | 24 |
| 2 | Purpose and contents of research | 25 |
| | for each period | |
| Section 3 | Contents of the research | 26 |
| 1 | Content in the first period | 26 |
| 2 | Content in the second period | 27 |
| 3 | Content in the third period | 29 |
| | | |
| Chapter 2 | States of the technology | 31 |
| Section 1 | Electrically conducting polymers | 31 |
| 1 | Polypyrrole | 32 |
| 2 | Polyaniline | 33 |
| Section 2 | Soluble electrically conducting polymers | 35 |
| 1 | Polyaniline | 35 |
| 2 | Water-soluble substituted polyaniline | 36 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Section 3 | Electrically conducting blend using ICP | 41 |
| 1 | Electrically conducting solution blend | 41 |
| 2 | Electrically conducting blend using fine powder ICP | 41 |
| Section 4 | Versicon electrically conducting polymer | 43 |
| 1 | Chemical structure of Versicon | 43 |
| 2 | Environmental stability | 43 |
| 3 | Thermal stability | 44 |
| 4 | Solubility | 46 |
| 5 | Dispersion | 46 |
| 6 | Difference between conventional electrically conducting fillers | 47 |
| Section 5 | Thermally processible conducting polymer | 48 |
| Section 6 | Comparison between the states of the technology and the results of this research | 49 |
| 1 | Soluble polyaniline | 49 |
| 2 | Thermally processible conducting polymer | 50 |
| Chapter 3 | Contents and results of the research | 51 |
| Section 1 | Contents and results of the first period | 52 |
| 1 | Research contents | 52 |
| 2 | Results of the research | 56 |
| 3 | Patent | 58 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Section 2 | Contents and results | 84 |
| | of the second and third periods | |
| 1 | Research contents | 84 |
| 2 | Results of the research | 99 |
| Section 3 | Summary of the results | 145 |
| Chapter 4 | Attainment of the purpose | 149 |
| | and contribution | |
| Section 1 | Attainment of the purpose | 149 |
| 1 | First period | 149 |
| 2 | Second period | 152 |
| 3 | Third period | 154 |
| 4 | Total attainment of the purpose | 157 |
| Section 2 | Contribution | 157 |
| Chapter 5 | Plan for application of the results | 159 |
| Chapter 6 | References | 161 |

여 백

목 차

| | | |
|-----|------------------------|----|
| 제1장 | 서론 | 21 |
| 제1절 | 연구개발의 필요성 | 21 |
| 제2절 | 연구개발의 목표 | 24 |
| 1 | 연구개발의 최종목표 | 24 |
| 2 | 연차별 연구목표 및 범위 | 25 |
| 제3절 | 연구개발의 내용 | 26 |
| 1 | 제1차년도 연구의 내용 | 26 |
| 2 | 제2차년도 연구의 내용 | 27 |
| 3 | 제3차년도 연구의 내용 | 29 |
| 제2장 | 국내외 기술개발현황 | 31 |
| 제1절 | 전기전도성 고분자의 연구개발동향 | 31 |
| 1 | 폴리피롤 | 32 |
| 2 | 폴리아닐린 | 33 |
| 제2절 | 가용성 전기전도성 고분자 | 35 |
| 1 | 폴리아닐린 | 35 |
| 2 | 수용성폴리아닐린 유도체 | 36 |
| 제3절 | ICP를 이용한 전기전도성 블렌드 | 41 |
| 1 | 용액블렌딩을 통한 전도성 블렌드 | 41 |
| 2 | 미세입자상 ICP를 이용한 전도성 블렌드 | 41 |

| | | |
|-----|---------------------|-----|
| 제4절 | Versicon 전도성 고분자 | 43 |
| 1 | Versicon의 화학적 구조 | 43 |
| 2 | 환경안정성 | 43 |
| 3 | 열안정성 | 44 |
| 4 | 용해성 | 46 |
| 5 | 분산성 | 46 |
| 6 | 기타전도성 filler와 차이점 | 47 |
| 제5절 | 용융가공성 폴리아닐린 | 48 |
| 제6절 | 국내의 기술과 연구개발결과의 비교 | 49 |
| 1 | 가용성 폴리아닐린 | 49 |
| 2 | 용융가공성 폴리아닐린 | 50 |
| 제3장 | 연구개발 수행내용 및 결과 | 51 |
| 제1절 | 1차년도 연구내용 및 연구결과 | 52 |
| 1 | 1차년도 연구내용 | 52 |
| 2 | 1차년도 연구개발결과 | 56 |
| 3 | 출원특허 명세서 | 58 |
| 제2절 | 2, 3차년도 연구내용 및 연구결과 | 84 |
| 1 | 2, 3차년도 연구내용 | 84 |
| 2 | 2, 3차년도 연구개발결과 | 99 |
| 제3절 | 연구결과 요약 | 145 |

| | |
|-----------------------------|-----|
| 제4장 연구개발목표달성도 및 대외기여도 | 149 |
| 제1절 연구개발목표의 달성도 | 149 |
| 1 제1차년도 | 149 |
| 2 제2차년도 | 152 |
| 3 제3차년도 | 154 |
| 4 종합적 목표달성도 | 157 |
| 제2절 대외기여도 | 157 |
| 제5장 연구개발결과의 활용계획 | 159 |
| 제6장 참고문헌 | 161 |

여 백

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 필요성

전기, 전자 및 정보산업의 급속한 발전에 따라 다양한 특성의 신소재에 대한 필요성이 대두되고 있는 현재, 높은 가공성과 다양한 기계적 물성을 가지며 경제적이지만 전기 부도체인 플라스틱에 도전성을 부여하려는 노력이 부단히 시도되고 있다. 전기전도성 고분자의 응용은 1980년대부터 선진국에서 상업화를 위한 연구투자를 집중한 결과로 전도성고분자를 이용한 시제품들이 미국, 독일 및 일본의 기업과 연구소등에 의해 선을 보이고 있는데, 예를 들면 폴리아닐린, 폴리피롤 또는 폴리아센을 이용한 2차전지[1-3], 폴리피롤의 콘덴서[4-6] 그리고 전자파 차폐(EMI Shielding)용 전도성 고분자재료[7-15]가 1990년대 들어 시제품의 형태로 등장하게 되었다. 이 외에도 Allied Signal사의 Versicon[16], Zipperling의 Incoblend[17]와 같이 전도성 고분자 자체 또는 그 블렌드가 상품화가 되어 있기도 하다.

이와 같이 전도도가 금속에 버금가는 본질적 전도성 고분자(Intrinsically Conducting Polymer, ICP)인 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 등의 특징을 잘 활용하면 상기의 응용분야 이외에도 지금까지 금속이 주로 사용되어온 각종 분야를 대체하거나 신소재로서 사용될 수 있다. 예를 들어 ICP에 의한 구리, 니켈, 은 등과 같은 금속성

충진재의 대체, 필름이나 섬유의 도전성 부여를 위한 ICP의 이용, 그리고 철재의 부식을 막기 위하여 ICP로 처리한 후 재도장하는 기술 [18-26]등 상업화가 가능한 분야가 매우 광범위하다. 또, 최근에는 고분자물질에 대한 ICP의 안정화 효과가 발견되어 고분자 첨가재로서 역할도 주목을 받고 있다.

한편 저가이며 가공성이 뛰어난 기존 범용 열가소성 고분자 수지와의 블렌딩에 의해 쉽게 여러 형태의 제품이 개발될 수 있기 때문에 기존 방법들이 갖는 분산성이나 가공성 등 여러 문제점들을 극복할 수 있는 가능성이 크다. 그러나, 지금까지의 ICP들이 분자간 강한 인력 또는 합성시 형성되는 가교결합 때문에 대부분 유기용매에 용해가 되지 않는 불용 또는 열을 가해도 용융되지 않는 불용의 물질로서 다루기가 용이하지 않고 기존 범용 고분자 수지와의 상용성도 한계를 가지고 있어 상업화에 큰 장애가 되어왔다.

그러나 이것은 ICP에 큰 크기의 치환기를 첨가하는 등[27-36]의 화학적 구조의 개질을 통해 유기용매 또는 수용액에 용해될 수 있는 ICP를 합성하여 가공성을 부여할 수 있는데 치환에 의해 전기전도도가 감소하는 단점이 있다. 또한 ICP를 일정크기와 모양을 가지는 미세 입자상으로 제조하여 일반 고분자 수지와 블렌딩함으로써 블렌드 내에 균일하게 분산시킴으로 요구되는 전도도를 얻을 수 있다. 또, 블렌딩 기술의 수준에 따라서는 적은 양의 ICP를 첨가하면서도 도전성 고분자재료로서 필요한 수준의 전도도(10^{-4} S/cm 이상이면 전자파 차폐 및 대전방지에 사용 가능)를 얻는 것이 가능하다.

따라서 무엇보다도 가공성과 도전성 및 열안정성, 대기안정성, 화학안정성 등 안정성이 우수한 전기전도성 고분자재료를 제조하기

위해서는 새로운 ICP 중합기술의 개발과 기존 전도성고분자의 개질 및 고기능화가 요구되며 이것이 실현되는 경우 PVC등 기존 범용수지와의 분산성 또는 상용성이 개선되어 응용성이 확대될 것으로 기대된다.

PVC와 블렌딩에 사용될 수 있는 가공성이 향상된 본질적 전도성 고분자는 화학중합에 의하여 대량생산이 가능하므로 기존의 방법과 기술적인 측면에서뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 충분히 경쟁이 가능하다. 본 연구에서 목표한 전기전도성 PVC 블렌드는 전자파차폐재, 대전방지포장재, 유색 도전성도료, 대전방지 접착재 등의 재료로서 광범위하게 사용됨으로써 인체에 영향을 미치는 전자파를 제어하는 등 일상생활의 질을 높이고, 전자기기의 전자파간섭 및 정전기에 의한 오동작을 없앴으로 산업재해를 방지할 수 있으며, 보다 신뢰도가 높은 국산제품의 이미지를 구축할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 관련제품의 국산화에 의한 수입대체 효과가 매우 크고 이 기술이 첨단 신소재 개발에 관한 기술이므로 향후 예측되는 기술이전의 어려움을 조기에 대처할 수 있고 자체 기술 개발에 의한 생산원가 절감과 대외 기술이전도 가능한 기술이 될 수 있다.

따라서 본 연구의 목적은 가공성 및 분산성이 우수하여 PVC 수지와 상용성이 있는 본질적 전도성 고분자의 합성연구를 통해 사출, 압출 및 압축성형이 가능한 내열성, 기계적 물성 등이 우수하며 전기전도성을 띠어 전자파차폐 및 대전방지용 고분자 재료로 응용될 수 있는 PVC 블렌드를 개발하는데 있다.

제 2 절 연구개발의 목표

1. 연구개발의 최종 목표

본 연구과제를 수행하여 달성하고자 하는 최종목표는 다음과 같다.

- (1) 가공성 및 분산성이 우수하며 PVC 수지와 상용성이 있는 본질적 전도성 고분자의 합성.
- (2) 사출, 압출 및 압축성형이 가능한 전기전도성 PVC 블렌드의 개발.
- (3) 내열성, 기계적 물성, 높은 전기전도도를 가진 전기전도성 PVC 블렌드의 개발.
- (4) 전자파차폐 및 대전방지 성능을 가진 전기전도성 PVC의 개발.

2. 연차별 연구목표 및 범위

위의 최종 목표를 달성하기 위하여 다음의 표1에 나타난 바와 같이 연차별 연구목표와 연구범위를 설정하여 연구를 수행하였다.

표1. 연차별 연구목표 및 범위

| 년차 | 연구목표 | 연구범위 |
|-----|---|---|
| 1년차 | <ul style="list-style-type: none"> - 가용성 전도성 고분자 합성 - 전도성 타일 개발 | <ul style="list-style-type: none"> - 가용성 전도성 고분자의 합성 및 특성 분석 - PVC 코팅에 의한 전도성 타일 제조 |
| 2년차 | <ul style="list-style-type: none"> - 용융가공성 폴리아닐린의 합성법 개발 (전도도 : 0.1 - 1 S/cm) - 용융가공성 폴리아닐린과 PVC 전도성 블렌드 개발 (전도도 : 1000 ohm-cm) | <ul style="list-style-type: none"> - 용융가공성 폴리아닐린의 합성법 연구 - 용융가공성 폴리아닐린과 PVC 수지의 블렌딩 연구 |
| 3년차 | <ul style="list-style-type: none"> - 용융가공성 폴리아닐린의 합성법 최적화 - 전도성 PVC 블렌드 개발 (전도도 : 100 ohm-cm) - 블렌드의 성형성 향상 | <ul style="list-style-type: none"> - 용융가공성 폴리아닐린의 합성법 향상 연구 - 블렌드에서 폴리아닐린의 임계함량 감소 연구 - 블렌드의 필름 또는 sheet 등으로 성형성 향상 연구 |

제 3 절 연구개발의 내용

위에 설정한 연구목표를 달성하기 위하여 연차별로 다음에 서술한 바와 같은 연구를 수행하였다.

1. 제1차년도 연구의 내용

본질적 전기전도성 고분자인 폴리아닐린을 이용하여 일반 고분자에 전기전도성을 부여하는 연구를 수행하였다. 폴리아닐린을 이용하여 일반 고분자에 전도성을 부여하기 위하여는 폴리아닐린의 가공성 향상이 가장 중요한 선결요건으로 1차년도 연구에서는 유기용매에 쉽게 용해가 되는 폴리아닐린의 합성법에 대하여 연구를 수행하였으며 열에 의해 가공성을 보이는 용융가공성 폴리아닐린의 합성법에 대하여도 기초연구를 수행하였다. 또한 본 연구에서 합성된 가용성 폴리아닐린을 이용하여 대전방지용 PVC 바닥재의 제조 연구와 기초연구된 용융가공성 폴리아닐린을 이용하여 PVC와 기초적인 용융 블렌딩에 대한 탐색연구를 수행하였다. 그 구체적인 연구내용은 다음과 같다.

- 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid, 산화제로 ammonium persulfate를 사용하여 도판트 및 산화제의 농도, 반응온도를 변화시키면서 유기용매에 용해가 되는 폴리아닐린의 합성법에 대한 연구를 수행하였다.
- 합성된 폴리아닐린의 용해성 및 전기전도도 등과 같은 특성

- 평가에 관한 연구를 수행하였다.
- 폴리아닐린 용액을 PVC pellet 표면에 코팅한 후 압축성형에 의하여 전도성 PVC 타일의 시제품 제조 및 전기전도도 측정
에 관한 연구를 수행하였다.
 - 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid, 산화제로 ammonium persulfate를 사용하여 고상 또는 현탁액에서 용융가공성이 있는 폴리아닐린의 합성법에 관한 기초연구를 수행하였다.
 - 합성된 폴리아닐린의 전기전도도 및 용융가공성 등의 특성 평가에 대한 기초연구를 수행하였다.
 - 용융가공성 폴리아닐린과 PVC 수지의 기초적인 블렌딩 연구를 통해 블렌드가 전기전도성을 나타내는지에 대한 탐색연구를 수행하였다.

2. 제2차년도 연구의 내용

본질적 전기전도성 고분자인 폴리아닐린을 사용하여 PVC 수지와 용융블렌딩을 통해 블렌드에 전기전도성을 부여하는 연구를 수행하였다. 폴리아닐린과 일반고분자를 용융블렌딩하여 블렌드에 전기전도성을 부여하기 위하여는 폴리아닐린이 가열시 용융이 되는 용융가공성을 띠어야 한다. 또한 합성된 폴리아닐린과 일반고분자가 블렌딩된 후 블렌드의 특성에 대한 평가도 이루어져야 한다. 따라서 다음과 같이 주관연구기관과 공동연구기관이 역할 분담을 하여 연구를 수행하였다.

주관연구기관에서는 용융가공성 폴리아닐린의 실험실 scale의 합성법 및 용융가공성, 전기전도도 등의 특성 평가에 관한 연구를 수행

하였다. 이를 토대로 합성된 폴리아닐린과 PVC 수지의 블렌딩 실험을 하여 블렌드의 전기전도도를 평가하는 연구를 수행하였다. 공동 연구기관에서는 주관연구기관에서 연구된 결과를 토대로 bench scale로 용융가공성 폴리아닐린의 합성 및 평가 연구와 대량 블렌딩 및 블렌드의 전기전도도 및 물성 평가 연구를 수행하였다.

그 구체적인 연구내용은 다음과 같다.

- Doedecylbenzene sulfonic acid 및 p-toluene sulfonic acid를 도판트로 ammonium persulfate를 산화제로 사용하여 반응온도 5°C에서 수용액상에서 용융가공성 폴리아닐린 합성에 대한 연구를 수행하였다.
- 폴리아닐린을 합성할 때 산화제의 농도를 아닐린 단량체에 대해 몰비로 0.4 - 1.5배로 변화시키면서 중합하여 합성된 폴리아닐린의 전기전도도 및 용융가공성 측정연구를 수행하였다.
- 폴리아닐린을 합성할 때 도판트의 농도를 아닐린 단량체에 대해 몰비로 0.3 - 1.0배로 변화시키면서 중합하여 합성된 폴리아닐린의 전기전도도 및 용융가공성 평가 연구를 수행하였다.
- 폴리아닐린을 합성할 때 반응액에 교반의 용이성을 부여하기 위하여 소량의 surfactant를 첨가하는 폴리아닐린의 합성과 폴특성 평가에 관한 연구를 수행하였다.
- 합성된 폴리아닐린을 수세할 때 사용되는 용제의 종류에 따른 폴리아닐린의 전기전도도 및 용융가공성의 변화에 대한 연구를 수행하였다.
- 합성된 폴리아닐린을 PVC 수지와 실험실 scale의 블렌딩 (60g)을 행하고 블렌드의 전기전도도 및 물성 측정연구를 수

행하였다.

- 공동연구기관에서는 주관연구기관에서 연구된 결과를 토대로 bench scale(2kg)로 용융가공성 폴리아닐린을 합성하는 연구를 수행하였다.
- Bench scale로 합성된 폴리아닐린을 이용하여 PVC 수지와 블렌딩 및 성형가공성에 대한 연구를 수행하였다.
- 위에서 준비된 블렌드의 전기전도도 및 물성 측정 연구를 수행하였다.

3. 제3차년도 연구의 내용

2차년도 연구결과를 토대로 용융가공성 폴리아닐린의 합성법 향상 연구를 수행하여 최적의 특성을 보이는 용융가공성 폴리아닐린의 합성법에 대한 연구를 수행하였다. 이를 통하여 블렌드에 전기전도성을 부여하는 폴리아닐린의 최소임계함량을 감소시킬 수 있는 연구를 수행하였으며, 또한 블렌드의 성형가공성에 대한 연구도 수행하였다. 성형가공성을 향상시키기 위하여 여러 조건에서 합성된 폴리아닐린의 열안정성을 측정하여 가장 우수한 열안정성을 가지는 폴리아닐린의 합성에 대하여 연구하였다. 3차년도에서는 고분자 matrix 수지로 PVC 뿐만 아니라 PE, PP와 같은 수지와도 블렌딩을 하여 PE, PP에도 전도성을 부여하는 연구를 수행하였다.

그 구체적인 연구내용은 다음과 같다.

- 산화제의 농도, 도판트의 종류 및 농도, 반응온도 등을 변화시키면서 용융가공성 폴리아닐린을 합성하는 연구를 수행하여

- 우수한 용융가공성과 높은 전기전도도를 보이는 최적의 폴리아닐린의 합성조건에 대한 연구를 수행하였다.
- 위의 연구결과를 토대로 PVC와 블렌딩하는 연구를 통하여 폴리아닐린의 분산화 및 상용화 연구를 수행하여 블렌드에 전기전도성을 부여하는 최소임계함량을 감소시키는 연구를 수행하였다.
 - 블렌드를 제조한 후 성형 가공성에 대한 연구를 수행하여 성형가공성을 향상시키는 연구를 수행하였다. 이를 위하여 성형시 가해지는 열에 안정한 폴리아닐린을 합성하기 위하여 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid, p-toluene sulfonic acid, camphor sulfonic acid, anthraquinone sulfonic acid와 같은 여러 유기산 도판트를 사용하여 산화제의 농도 및 반응온도를 조절하면서 가장 우수한 열안정성을 보이는 폴리아닐린의 합성에 대한 연구를 수행하였다.
 - 고분자 수지로 PVC뿐만 아니라 PE, PP와 같은 수지를 이용하여 블렌딩을 하여 전기전도성 PE, PP 블렌드를 제조하는 연구도 수행하였다.
 - 전도성 PVC 블렌드의 전도기구 및 전도도 향상에 관한 연구를 수행하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 전기전도성 고분자의 연구개발 동향

일반적으로 고분자는 전기가 통하지 않는 부도체로서 고분자는 주로 전기절연재로서 응용이 되어 왔는데, 1970년대 초부터 고분자 자체가 전기를 흐르게 할 수 있는 고분자가 알려지기 시작했다. 대표적으로 Shirakawa 등이 polyacetylene을 요오드로 도핑하면 전기전도도가 10승 정도가 증가한다는 연구결과[37]를 발표한 이래 전기전도성 고분자에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다. 이와 같이 연구초창기에 발표된 전기전도성 고분자들은 가공성이 없고 기계적 특성이 미흡하며, 공기중에서 안정하지 못한 단점이 있었다. 하지만, 이 같은 문제점들은 쉽게 해결할 수 있으리라 기대되어 2차전지, 전선, 회로 기판, 반도체소자, 변색소자 등 여러 가지 응용에 대한 연구가 수행되어 응용가능성이 보고되었다.

또한, 전기전도성 고분자가 마이크로파를 흡수하는 특성을 이용한 응용에 관한 연구도 광범위하게 수행되어 폴리아닐린[38-45], 폴리피롤[46-51], 폴리티오펜[52-55], 폴리파라페닐렌비닐렌[56]의 마이크로파 흡수에 관한 연구도 수행되었으며 이를 이용한 고분자의 welding[57-58]에 관한 연구도 수행되었다. 또한 Milliken의

CONTEX[59-61]와 같이 직물에 전기전도성 고분자를 응용한 예도 있으며, 전기전도성 고분자의 전기변색을 이용한 smart window[62-64]에 관한 응용 예도 있다. 최근에는 전기전도성 고분자를 사용한 기체분리막[65-68], 액정표시소자의 액정배향막[69], 센서[70-77], 태양전지[78-83] 등에 대한 연구도 수행되었다. 한편, 전도성 고분자가 가지고 있는 반도체의 특성을 이용한 hetero-junction[69, 84], Schottky diode[85-89], field-effect transistor[83, 90-94] 등의 반도체 접합소자에 관한 연구도 수행되었다. 특히 biomedical [95-100]에의 응용에 대한 연구는 향후 광범위하게 진행될 전망이다.

일반적으로 대기중에서 안정하고 비교적 전기전도도가 높기 때문에 가장 많이 연구되어진 대표적인 전기전도성 고분자인 폴리피롤과 폴리아닐린의 특성은 다음과 같다.

1. 폴리피롤

Diaz등이 1979년 화학적 산화 방법에 의해 전기전도성 폴리피롤 필름을 합성한 후[101] 많은 연구와 응용에 대한 연구가 행하여졌다. 폴리피롤은 전기화학적 산화에 의해 상당히 강한 강도의 film을 얻을 수 있으며 화학적 산화방법에 의해 분말 형태로도 얻을 수 있다. 폴리피롤은 doping이 된 정도에 따라서 polaron과 bipolaron 두 가지 형태의 구조를 가질 수 있다. 하지만, 폴리피롤의 경우 강한 분자간 인력 및 합성시 형성되는 가교결합에 의해 불용, 불용의 특성을 나타내어 가공상의 문제점 때문에 실제 응용에 많은 제약이 있다. 이를 극복하기 위하여 octyl과 같은 long alkyl chain이나 ester group을 side group으로 치환된 피롤 유도체를 합성하거나[35, 36, 102-104] 또

는 공중합[105]을 통하여 가공이 가능한 전도성 고분자를 얻는 연구가 수행되었다. 하지만, 유도체나 공중합체는 전도도가 치환되지 않은 폴리피롤에 비해 낮은 경향이 있다.

2. 폴리아닐린

폴리아닐린은 현재까지 알려진 전도성 고분자중에서 단량체의 가격이 제일 싼 전도성 고분자로서 그의 응용에 대한 연구가 가장 많이 수행되어온 전도성 고분자이다. 이미 100 여년 전에 폴리아닐린의 합성에 대해서 알려져 왔지만 1968년에 pH에 따라 전도도가 급격히 변한다는 사실이 알려진 이래 1980년대 들어 산에 의해 도핑이 되는 것이 알려져 본격적인 연구가 수행되었다. 폴리아닐린은 3가지 다른 산화상태를 가질 수 있으며 그 구조를 다음의 그림1에 나타내었다.

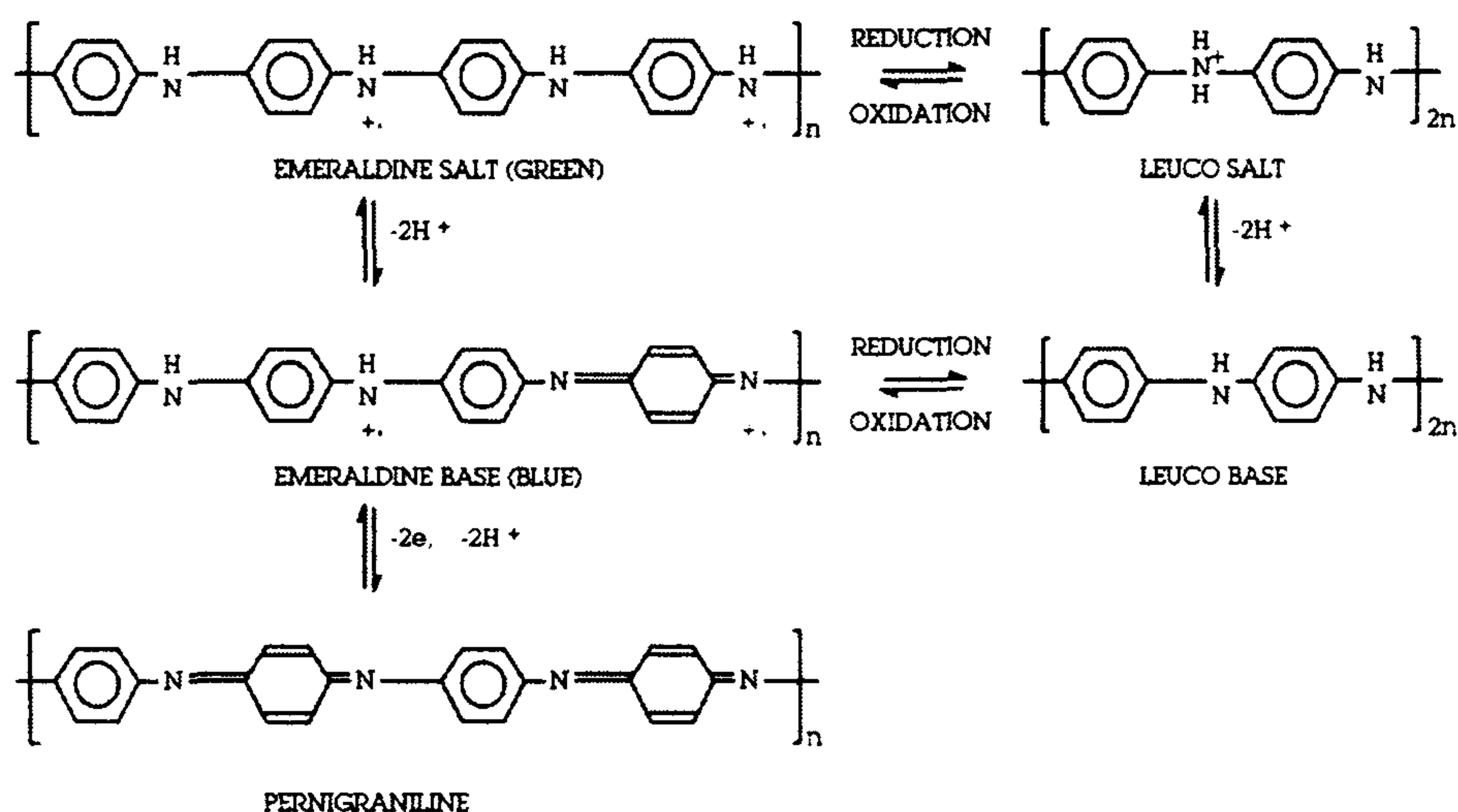


Figure 1. Chemical structures of polyaniline with various oxidation

states.

폴리아닐린이 전기전도성을 띠는 화학적 구조는 위의 그림에 보이는 바와 같이 emeraldine salt 형태로 폴리아닐린 분자쇄는 positive charge(polymeric radical cation)를 띠어 유기산(또는 무기산) 음이온과 charge complex를 이루고 있어 전기를 통할 수 있는 구조이다. 일반적인 중합방법에 의하여 폴리아닐린을 중합하면 폴리아닐린은 중간산화 상태인 emeraldine으로 중합이 되며 이것을 acid로 doping하면 전도도를 가지게 된다. 폴리아닐린의 emeraldine salt 형태는 산/염기 또는 산화/환원 반응에 의해 변할 수 있는 여러 형태 중에 하나로써 여러 가능한 화학구조는 여러 형태중에서 emeraldine salt 형태만이 전도성을 띠며 위의 그림1에서 여러 화학적 구조들은 electron transfer에 의하여 서로 가역적으로 변할 수 있으며, 따라서 폴리아닐린의 색과 전도성을 임의로 변화시킬 수 있다. 폴리아닐린은 half-oxidized (emeraldine salt와 emeraldine base) form 뿐만 아니라 완전히 환원된 상태 (leucoemeraldine salt와 leucoemeraldine base), 완전히 산화된 상태인 pernigraniline 형태를 가질 수 있다.

폴리아닐린도 폴리피롤과 마찬가지로 불용, 불용이므로 가공이 용이하지 않은 단점이 있다. 하지만 최근에 여러 유기용매에 용해시킬 수 있는 연구결과가 발표되어 다시 주목을 받고 있으며 그 향상된 가공성으로 인하여 여러 응용분야에 대한 연구가 지속적으로 수행되고 있다.

다음 절들에서는 본 연구의 목표와 연관성이 있는 기술에 대하여 서술하고 기술의 한계점에 대하여 논의하고자 한다.

제 2 절 가용성 전기전도성 고분자

전기전도성 고분자의 가공성을 향상시키기 위하여 유기용매에 또는 물에 용해가 되는 폴리아닐린에 여러 기술이 보고되었는데, 그 기술들은 다음과 같다.

1. 폴리아닐린

Emeraldine base를 NMP에 용해시킬 수 있다는 연구결과 [106-108]가 보고된 후에 폴리아닐린의 가공성에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다. 폴리아닐린은 황산과 같은 강산에서도 용해가 되는 것도 보고되었다.[109] 최근에 emeraldine base를 long alkyl chain 을 함유하고 있는 dodecylbenzene sulfonic acid나 camphor sulfonic acid와 같은 functionalized protonic acid로 도핑하면 이 폴리아닐린은 클로로포름 또는 m-cresol과 같은 유기용매에 녹일 수 있고 또한 용융이 되기 때문에 다른 고분자와 블렌딩이 가능해진다.[110-113] 이 방법은 종래의 폴리아닐린/HCl salt를 암모니아수로 환원시킨 polyaniline base에 protonic acid로 다시 재도핑하여야 하는 복잡한 경로를 거친다. 한편, 유기용매상과 수용액상의 emulsion 중합에 의하여 도핑이 합성과 동시에 이루어지는 가용성 폴리아닐린을 합성하는 방법도 보고되어 있다.[114] 하지만, 이 방법은 전도도가 비교적 낮으며 수율이 낮은 단점이 있다.

2. 수용성 폴리아닐린 유도체[115, 116]

일본의 Nitto Chemical사에서는 폴리아닐린 주쇄에 술폰산기가 도입되어 자체적으로 도핑(self-doping)이 되는 poly(aniline sulfonic acid), PAS를 개발하여 이를 대전방지용 플라스틱 필름의 코팅재, 전자소재 제조시 전하축적을 방지하는 재료로의 적합성과 코팅특성 평가에 관한 연구를 수행하였다. PAS의 화학적 구조는 다음의 그림2에 나타내었으며, 용액상태에서는 해리되어 있던 술폰산기가 용매가 증발된 후 protonic acid 도핑이 되는 자체도핑이 되어 다른 도판트가 필요없어 코팅공정이 매우 간단한 장점이 있다. 도핑기구는 다음의 그림3에 나타내었다.

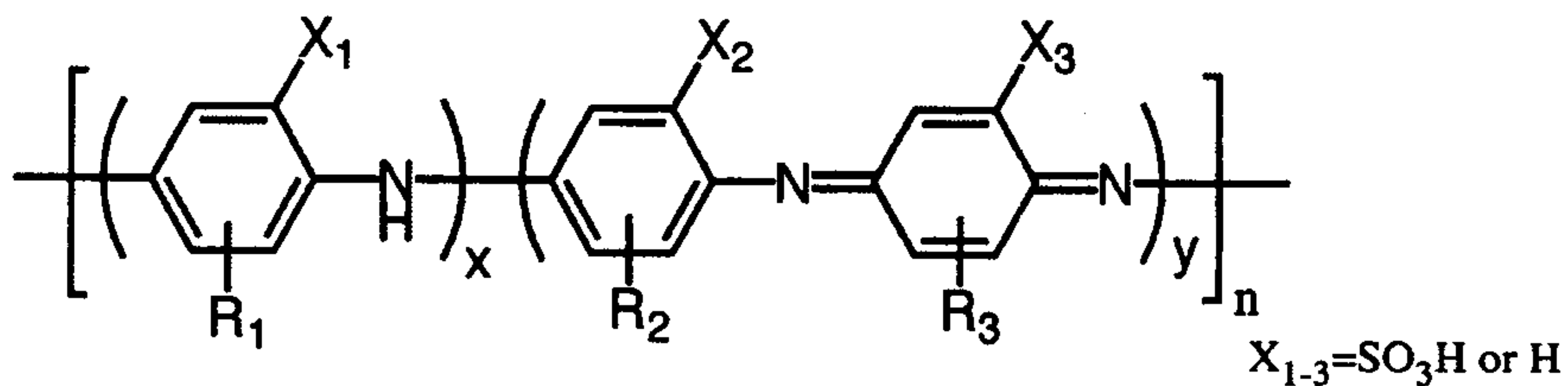


Figure 2. Chemical structure of poly(aniline sulfonic acid).

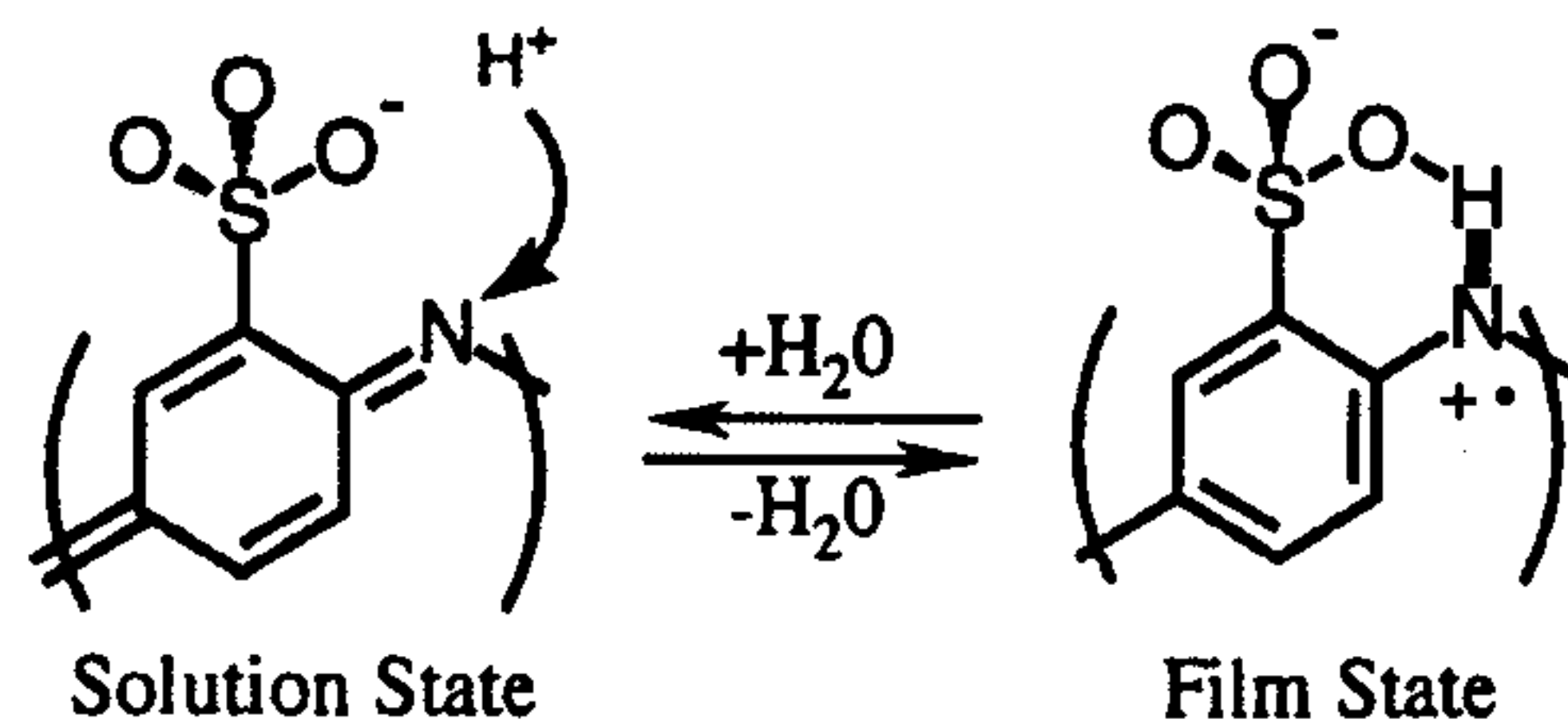


Figure 3. Doping mechanism of poly(aniline sulfonic acid).

PAS의 합성은 다음의 그림4, 5, 6에 보이는 바와 같이 3가지 route를 따라 합성할 수 있는데 그림4에 보이는 바와 같은 폴리아닐린을 합성한 후 sulfonation시키는 방법은 합성 단가도 비쌌 뿐만 아니라 용해성도 저하되는 단점이 있다. 또한 그림5에 나타낸 아닐린 단량체를 먼저 sulfonation시킨 후 중합하는 방법도 aniline sulfonic acid가 반응성이 매우 낮기 때문에 분자량이 낮아져 전도도가 낮은 단점이 있다.

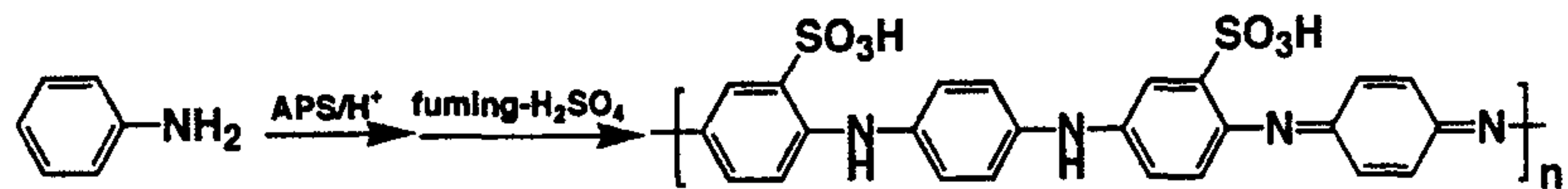


Figure 4. Synthetic route to sulfonated polyaniline through sulfonation of polyaniline.

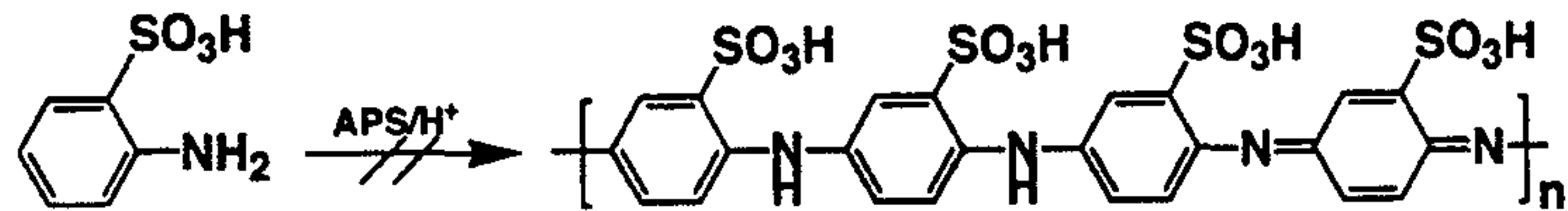


Figure 5. Synthetic route to sulfonated polyaniline from sulfonated aniline monomer.

하지만, aniline sulfonic acid의 반응성을 향상시키기 위하여 methoxy기와 같은 전자공여기를 도입하고 중합을 알카리 분위기에서 행하면 표2에서 보이는 바와 같이 전도도도 비교적 높고 분자량도 높은 poly(aniline sulfonic acid)가 얻어진다. 다음의 그림6에 그 중합

기구를 나타내었으며 표2에 중합조건과 중합결과가 요약되어 있다. 그럼에도 불구하고 전도도는 10^{-2} S/cm이고 분자량은 10,000정도로 그리 높지 않은 편이다.

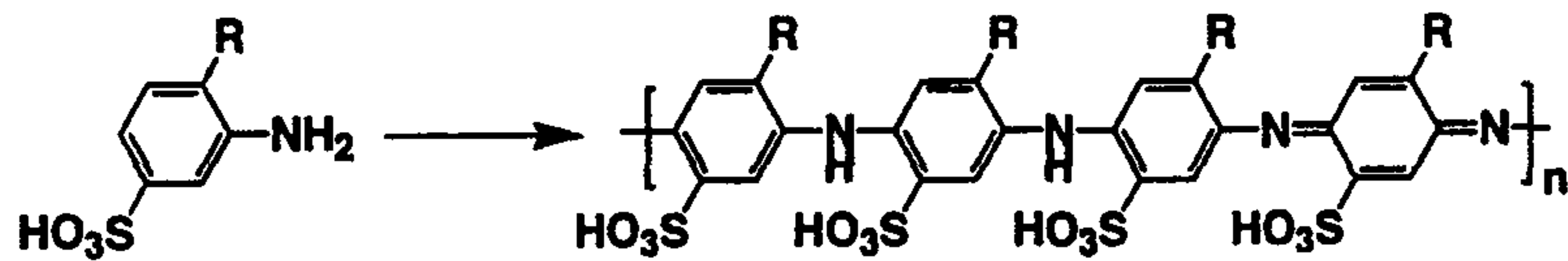


Figure 6. Synthetic route to sulfonated polyaniline.

표2. Poly(aniline sulfonic acid)의 중합조건 및 결과.

| R | condition | | conversion of monomer | isolated yield | Physical Properties | |
|-------------------|-----------|--------------------------------|-----------------------|----------------|---------------------|-------------------------|
| | amine | acid | | | MW* | Conductivity (S/cm) |
| -H | - | H ₂ SO ₄ | 25% | 0% | <2,000 | <3 X 10 ^{-6**} |
| -OCH ₃ | - | H ₂ SO ₄ | 25% | 0% | <2,000 | <3 X 10 ^{-6**} |
| -H | Pyridine | - | 99% | 0% | 3,000 | <3 X 10 ^{-6**} |
| -OCH ₃ | Pyridine | - | 99% | 96% | 10,000 | 0.04 |

*MW : GPC로 측정한 분자량 (reference : Polyethylene oxide).

** Conductivity : 반응물을 건조한 후에 측정한 전도도.

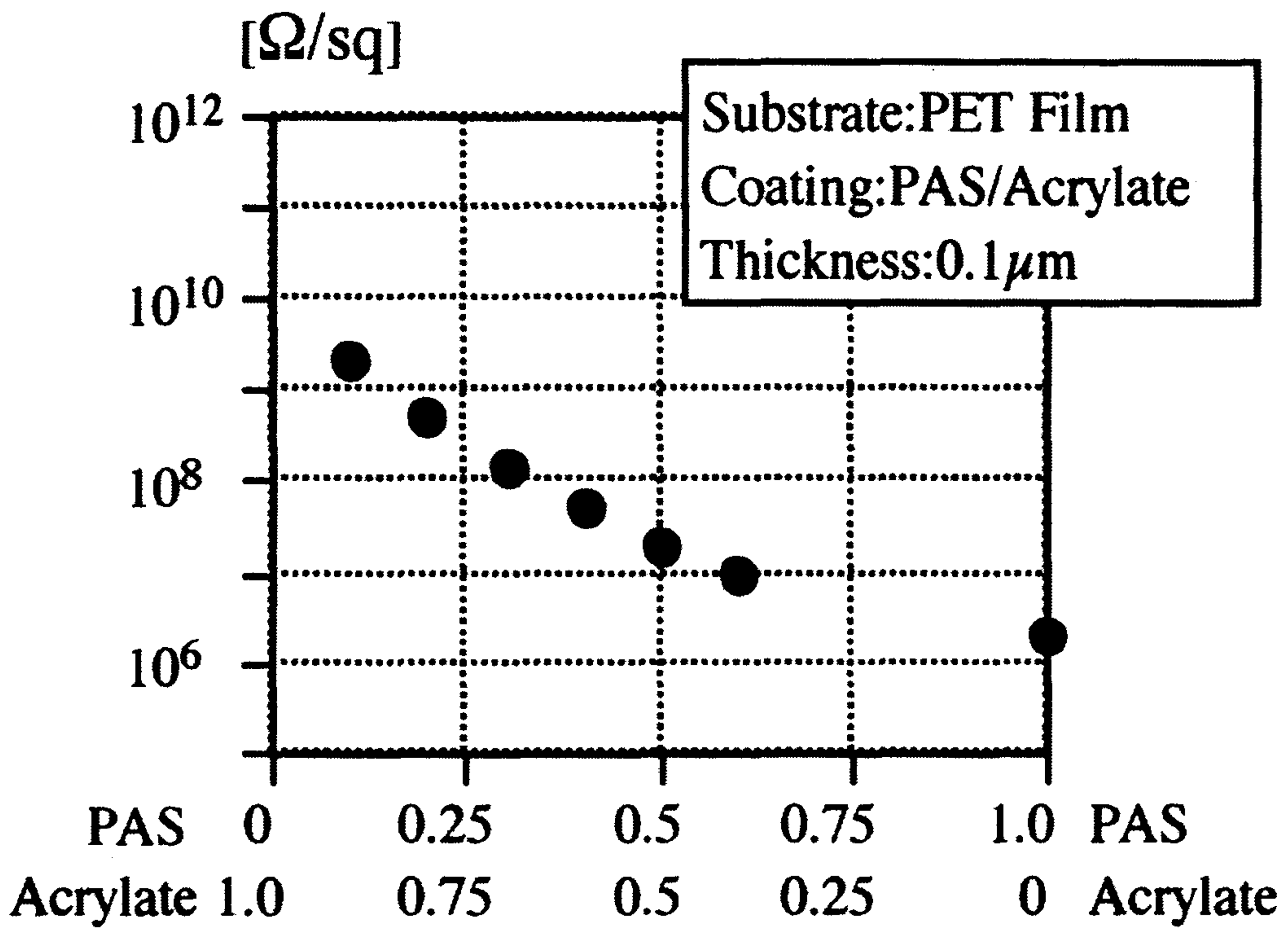
위와 같은 방법으로 중합된 PAS의 물리적 특성을 다음의 표3에 요약하였다. 용해도는 물에 매우 잘 녹아 약 30%까지도 용해가 되었으며 알코올에는 소량 용해가 되었다.

표3. Physical Properties of PAS

| Properties | | Value |
|--------------------------------|-------------|---|
| Electrical Conductivity (S/cm) | | 0.2 - 0.02 S/cm |
| Molecular Weight | | ca. 10,000 GPC, Polystyrene sulfonic acid) |
| Solubility | Water | 20 - 30 % |
| | Alcohol | Trace |
| | Ether/Ester | insoluble |
| pH of Solution | | pH 2-3 (3% water solution) |

PAS만으로는 대전방지용 코팅재료로 사용하기에는 불량한 접착력, 유연하지 못하고 brittle한 기계적 특성, 수분에 약하며 변색 또는 코팅가격이 비싼 단점이 있기 때문에 acrylate와 같은 binder resin과 블렌딩하여 사용하고 있는데, 다음의 그림7에 PAS 함량에 따른 블렌드의 표면저항을 나타내었는데 PAS가 10%가 되면 10^9 ohm/square의 표면저항을 보여 대전방지용 필름으로 응용이 가능한 전도도를 나타내었다.

결론적으로 Nitto사에서 개발한 수용성 poly(aniline sulfonic acid)는 양호한 수용성, 비교적 높은 전도도등의 장점이 있다고 하지만, 전도도를 더욱 높여야 하고, 또한 분자량도 더 높이는 연구가 필요하리라 판단된다.



PAS/Acrylate Ratio Dependence

Figure 7. Surface resistivity of PAS/acrylate film.

제 3 절 ICP 를 사용한 전기전도성 블렌드

1. 용액블렌딩을 통한 전도성 블렌드

본질적 전도성 고분자인 polythiophene에 octyl group 을 도입한 poly(3-octylthiophene) 은 용액 및 용융가공이 가능하며 요오드등으로 도핑하면 그 전도도는 20 S/cm 가 된다. 이를 이용하여 PE, PP, EVA 및 EBA 등의 다양한 가공성을 가진 타 고분자와 블렌딩한 뒤 증공 성형하여 제조된 시료는 약 1 S/cm의 전도도를 가져 전자파 차폐, 대전방지 및 고압전선의 반도체성층으로 응용될 수 있다.[117, 118] 하지만, octyl thiophene 단량체를 제조하는 단가가 매우 높기 때문에 상업적으로는 경제성이 없는 단점이 있다.

2. 미세 입자상 ICP 를 이용한 전도성 블렌드

폴리아닐린, 폴리티오펜 및 폴리피롤 등의 본질적 전도성 고분자를 크기가 500 nm 이하이며 표면적이 15 m²/g 정도의 미세 입자상으로 용액 중합하면 압축성형과 타 고분자와의 블렌딩이 가능해진다. 이를 이용하여 타고분자와 블렌드를 제조하면 낮은 농도에서도 전기전도성 블렌드가 얻어지며 가공성이 매우 뛰어나다.[119-121]

이를 이용하여 독일의 Zipperling사와 Allied Signal사에서는 Versicon이라는 브랜드 이름의 미세입자상 폴리아닐린을 사용하여 Incoblend라는 브랜드로 세계 최초로 전자파 차폐용 ICP 블렌드를 개발하여 상업화하였는데 가격이 너무 비싸 현재는 그 시장이 형성되지 않은 상태이다. 현재에는 모든 기술 권리 및 plant를 Monsanto사에

서 인수하여 이에 대한 응용연구를 지속적으로 수행하고 있다. 그 특성은 다음과 같다. Incoblend에 사용된 Versicon은 본 연구에서 연구 개발하고자 하는 전도성 고분자와 매우 흡사하므로 이에 대한 자세한 기술 현황에 대하여 다음 절에서 기술한다.

Description : The product is a flexible PVC blend based on an intrinsically conducting polymer (polyaniline). It offer electrical conductivity greater than 1 S/cm. It is intended for applications requiring high electrical conductivity, such as EMI shielding and the like.

Electrical Properties : Bulk Conductivity - greater than 1 S/cm

Mechanical Properties : Tensile, (PST) - greater than 600

Elongation, % - greater than 250

Shore A hardness - 82

Processing Condition : Compression Molding : 150°C

Injection Molding : Zones 135°C

Die 150°C

Mold 24°C

Extrusion : 135 ~ 150°C

제 4 절 Versicon 전도성 고분자[122]

Versicon은 용융성이 없는 전기전도성 고분자로서 공기중에서 안정하고 열가소성 고분자수지와 같이 임의의 형태로 가공할 때 가해지는 열에 비교적 안정한 고분자이다. Versicon은 고분자 블렌드 또는 액체에 분산되는 전기전도성 첨가제로서 여러 분야에 응용이 가능하며, 이러한 블렌드나 분산물은 정전기 소멸, 부식방지, 전기전도성 섬유, 직물 및 여러 용도에 사용될 수 있다. 특히 Versicon은 높은 전기전도도와 투명성을 가지는 전기전도성 코팅에 사용될 수도 있다. 하지만, 아직 그 가격이 비싸기 때문에 시장은 형성되지 않은 상태이다.

1. Versicon의 화학적 구조

Versicon은 그림1에 보이는 바와 같이 유기산으로 도핑된 폴리아닐린으로 전기전도성을 띠는 emeraldine salt 형태의 전기전도성 고분자로 전도도가 carbon보다는 높고 금속보다는 낮은 1 - 10 S/cm 범위에 있는 암록색의 분말 형태이다.

2. 환경 안정성

Emeraldine oxidation 상태의 폴리아닐린은 산과 염기로 처리하면 다음의 그림8에서 보이는 바와 같이 전도성 상태와 절연체 상태로 가역적으로 변화시킬 수 있다. 따라서 폴리아닐린의 환경안정성을 극대화시키기 위하여 Versicon은 도판트가 탈도핑되지 않도록 억제되

어 있다.

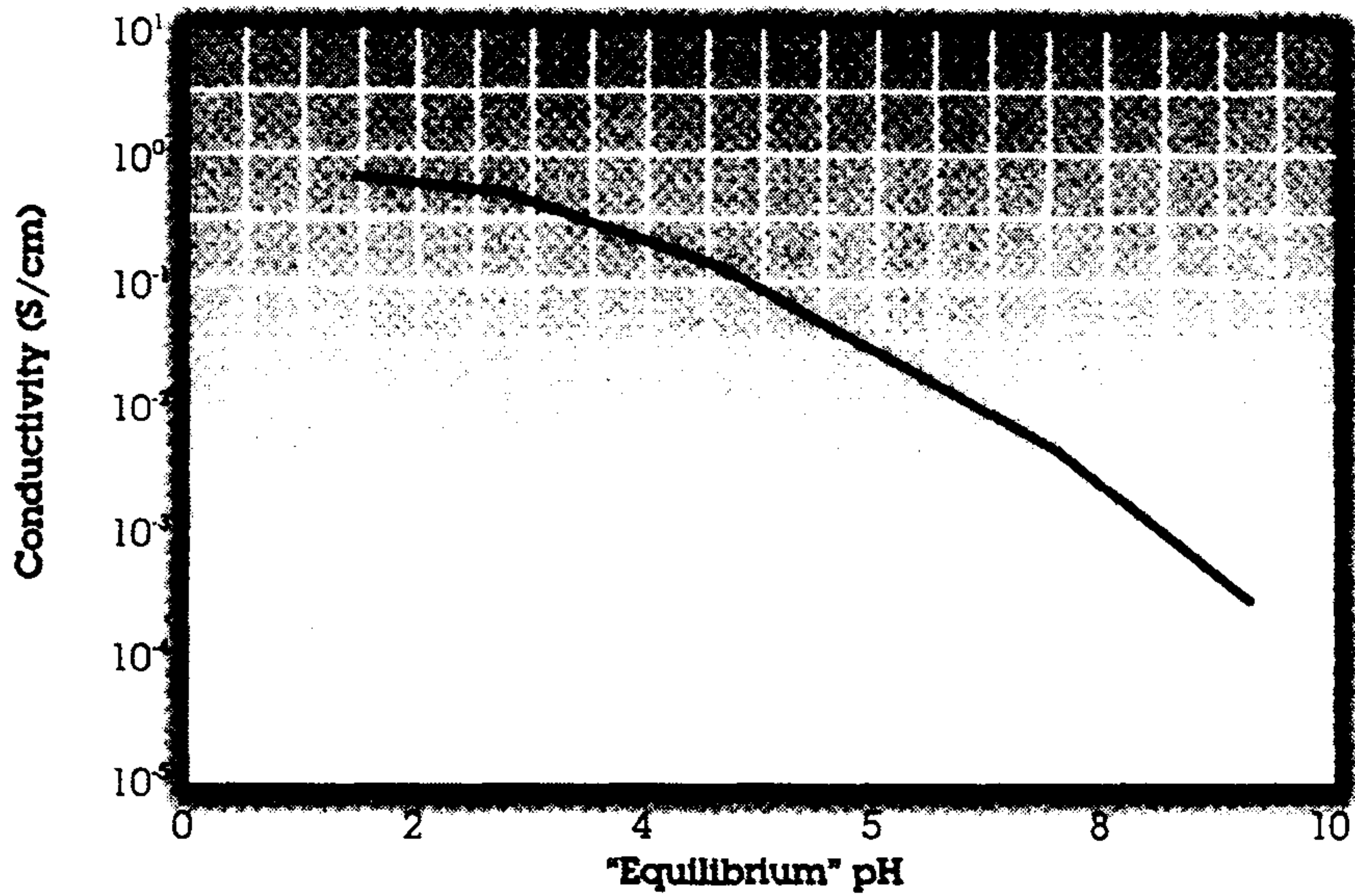


Figure 8. Electrical conductivity of Versicon treated with aqueous solution with different pH.

3. 열안정성

도핑이 안된 폴리아닐린의 열안정성은 300°C 이상에서도 안정하여 매우 높은 편이다. 하지만 도핑이 되어 전도성 salt 형태가 되면 폴리아닐린의 열안정성은 도판트의 종류에 따라 매우 영향을 받는다.

Versicon은 특허에 출원된 바와 같은 도판트를 사용하여 다른 일반 폴리아닐린보다 우수한 열안정성을 보이는 것으로 보고되었다.

Versicon의 열안정성은 Versicon 분말을 압축하여 pellet으로 시편을 제작한 후 이를 가열된 질소에 노출시켜 전도도 반감기를 측정하여 판단하였다. 전도도 반감기는 측정되는 임의의 온도에서 전도도가 원래 전도도의 반이 되도록 감소하는 데 필요한 시간으로 정의하였다. 그림9에 Versicon의 전도도 반감기를 여러 온도에서 측정한 결과를 나타내었다. 위와 같은 측정을 통하여 제시된 Versicon을 지속적으로 사용할 수 있는 최고온도는 100°C이고 짧은 시간동안 가공이 가능한 온도는 240°C라고 알려져 있지만 200°C이하에서 가공하는 것이 가장 안전하다고 알려져 있다.

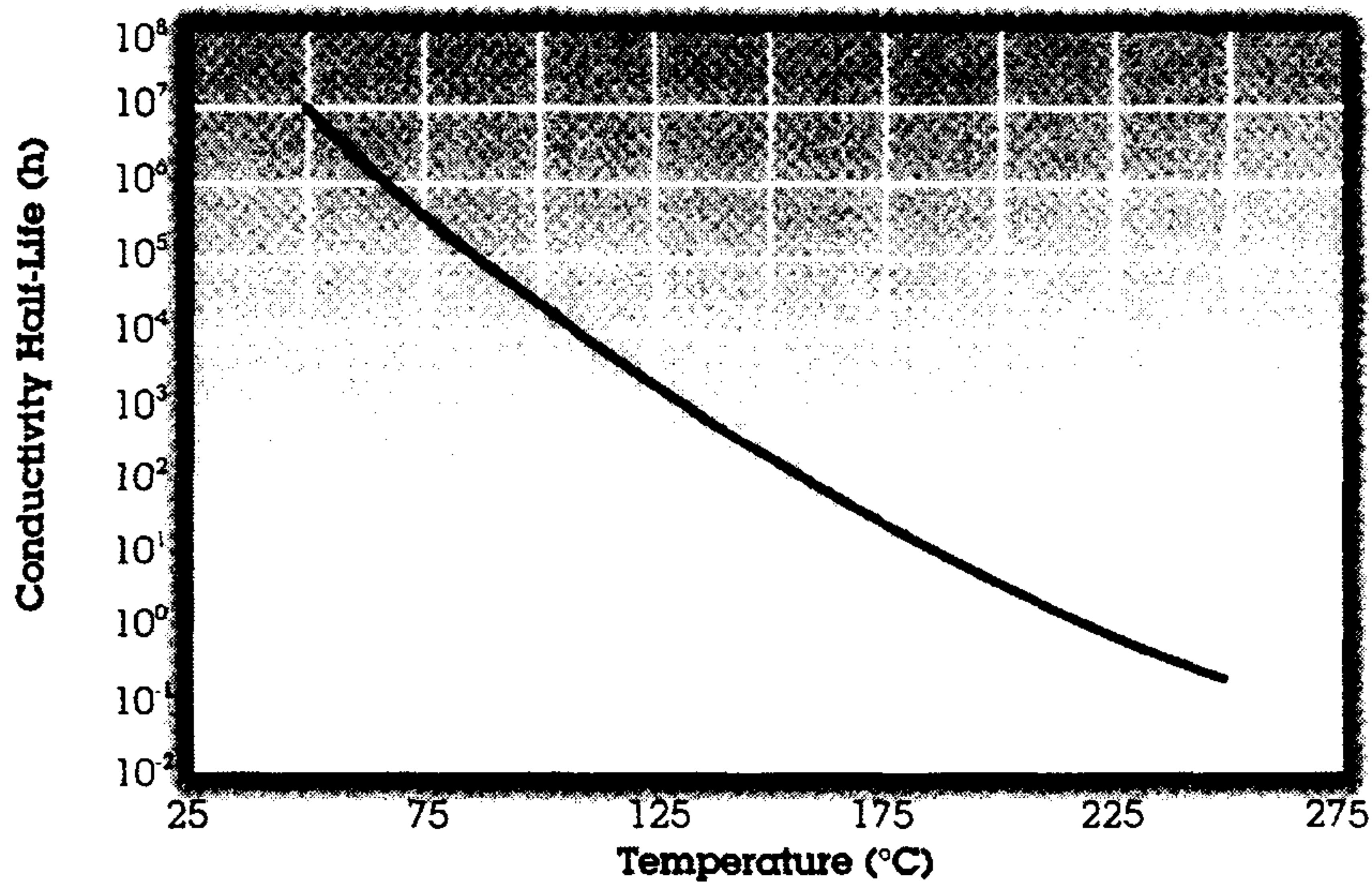


Figure 9. Thermal stability of Versicon.

4. 용해성

Versicon은 대부분의 유기용매에 불용이지만, 진한 황산이나 진한 methane sulfonic acid에는 용해가 되는 것으로 알려져 있다. 반면에 일반적으로 emeraldine base 형태는 n-methylpyrrolidone, dimethylformamide, n,n-dimethylacetamide, pyrrolidone, pyrrolidine, piperidine, pyridine 등과 같은 amine 또는 amide계 유기용매에 용해가 된다. Versicon은 acetic acid, formic acid 또는 강산에 용해가 되는 것으로 알려져 있다.

5. 분산성

Versicon은 매우 미세한 입자들이 모인 aggregate로 구성된 분말형태로 공급되는데, 이 분말들은 액체나 고체 matrix에서 분산이 될 수 있도록 설계되어 있다. 이 aggregate들은 분산공정을 통해 직경이 0.1에서 0.2 마이크론 사이즈를 갖는 일반적으로 구형인 미세입자들로 깨져 분산이 된다. 통상적으로 분산 공정중에 matrix의 종류에 따라 분산조제 및 강력한 기계적 교반이 필요하다. Versicon의 입자크기가 가시광선의 파장보다 월등히 작으므로 가시광선을 산란시키지 않아 액체에 분산시킨 분산물은 용액처럼 보이기도 한다. 열가소성 고분자에 분산시킬 때는 열가소성 고분자가 용융되는 온도로 가열하여 분산시킨다.

Versicon의 가장 중요한 특성은 성형물에서 전도성 입자들이 자발적으로 다시 모여 긴 chain을 형성하여 전기전도성 경로를 형성한다는 것이다. 따라서 Versicon의 분산성과 블렌드의 전도도는 다음의 그림10에 보이는 바와 같이 열가소성 고분자의 종류에 크게 의존

한다. 같은 함량의 Versicon을 블렌딩하였을 때 polycaprolactone의 경우가 poly(ethylene terephthalate glycol)의 경우보다 전기전도도가 2승이상 높은 결과를 나타내었다.

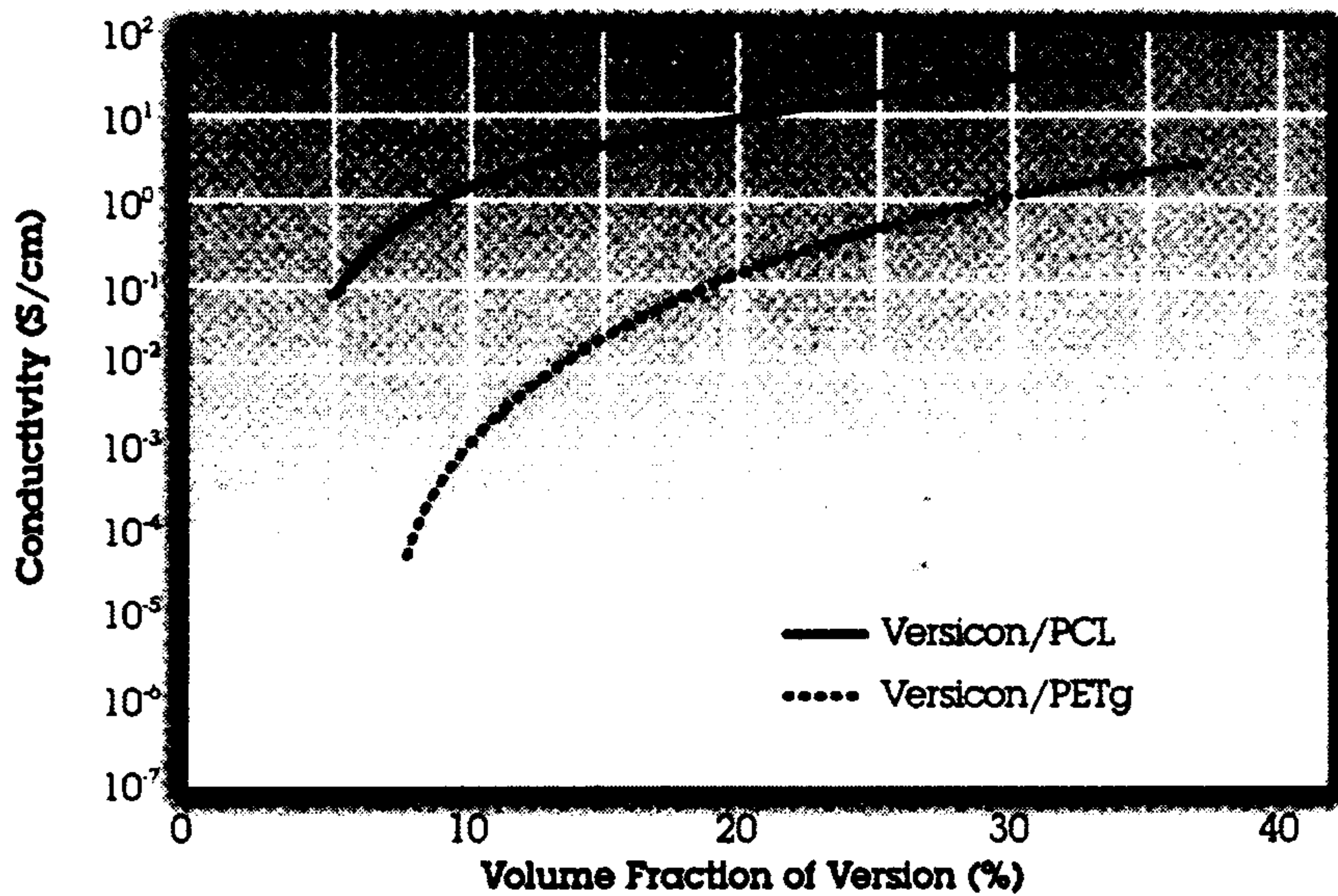


Figure 10. Percolation curves of Versicon in different polymer matrices.

6. 기타 전도성 filler와 차이점

대표적인 전도성 filler인 carbon과는 달리 Versicon은 반투명의 coating이나 옅은 색을 띠며 대전방지성능을 가진 열가소성 블렌드를 제조하는 데 이용될 수 있다. 또한 carbon보다 전도도가 우수하기 때문에 전도도를 띠게 하는 임계 함량과 가공시에 점도가 낮으며,

host matrix의 물리적 특성의 변화 또한 적다. 또한 대전방지용으로 사용되는 일반 염과는 달리 습도에 의한 전도도의 변화가 적어 저습도 환경에서도 사용이 가능하다.

금속 filler와 비교하면 Versicon의 밀도가 훨씬 낮으므로 경량의 블렌드를 얻을 수 있으며 보다 균일한 전도도를 가진 블렌드를 얻을 수 있다.

제 5 절 용융가공성 폴리아닐린[123]

미국의 Uniax사와 핀란드의 Neste Oy사는 공동으로 도판트에 의한 일반고분자와 열에 의해 블렌딩을 할 수 있는 용융가공성 폴리아닐린을 개발하였다. 제조하는 공정은 먼저 폴리아닐린을 염산과 ammonium persulfate를 사용하여 합성한 후 이를 암모니아로 처리하여 emeraldine base를 제조한다. 이 emeraldine base에 일정량의 dodecylbenzene sulfonic acid를 첨가하여 extruder에서 열을 가하며 강하게 mixing하면 도핑이 일어나면서 paste같은 상태에서 반고체같은 상으로 변환이 된다. 이를 PVC, HIPS(high impact polystyrene), 또는 PS(polystyrene)과 같은 열가소성 고분자와 블렌딩하면 낮은 폴리아닐린 함량에서도 높은 전도도를 보인다고 보고하였다.

Neste complex는 고분자 수지에서 Versicon이 percolation되어 전도성 path를 이루는 것과는 달리 폴리아닐린이 수지내에서 연속적인 network을 이루어 전기전도성을 부여하는 구조인 것으로 보고되었다. 하지만, Neste complex도 열에 매우 불안정하여 블렌딩시 블

렌딩 조건에 따라 분해되거나 하는 단점이 있으며, 또한 가격이 비싼 단점이 있어 아직은 이를 이용한 제품이 널리 이용되고 있지는 못한 실정이다.

제 6 절 국내외 기술과 연구개발 결과의 비교

본 연구를 통하여 얻어진 연구개발 결과를 앞절에서 기술한 국내외 기술개발현황과 비교하면 다음과 같다.

1. 가용성 폴리아닐린

위에 기술한 바와 같이 유기용매에 용해가 되는 가용성 폴리아닐린을 합성하는 기존의 기술은 폴리아닐린을 염산과 산화제인 ammonium persulfate를 사용하여 emeraldine salt를 제조한 후 이를 다시 알칼리 처리를 하여 emeraldine base를 제조한 후 다시 functionalized organic acid dopant로 도핑시키는 여러 단계의 공정을 거치는 단점이 있다. 또한 m-cresol과 같이 건조가 어렵고 독성이 강한 용매를 사용하여야 높은 전도도를 보이는 단점이 있다. 또, Nitto사에서 개발한 폴리아닐린 유도체인 poly(aniline sulfonic acid)는 수용성으로 환경친화적인 장점은 있지만 그 전도도가 비교적 낮은 단점이 있으며 단량체를 제조하는데 원가가 높아지는 경제성의 문제점이 있다.

하지만, 본 연구의 1차년도 연구를 통해 개발된 가용성 폴리아닐린의 합성은 수용액상에서 1단계 중합법에 의하여 매우 높은 수율로

합성이 되어 다른 단계의 처리를 거치지 않고도 클로로포름 같은 유기용매에 쉽게 용해가 되는 장점이 있고, 전도도도 필름으로 캐스팅하면 50 S/cm로 매우 높은 전도도를 보이는 장점이 있으며, 가격이 저렴한 아닐린 단량체를 사용하기 때문에 경제성도 매우 높을 것으로 기대된다. 따라서 본 연구의 결과는 국내외 기술 현황과 비교하여 폴리아닐린의 가공성 향상이라는 측면에서 볼 때 매우 진일보한 기술이라고 판단된다.

2. 용융가공성 폴리아닐린

대표적인 용융가공성 폴리아닐린인 Neste complex는 위에서 기술한 바와 같이 여러 단계의 공정을 거쳐 합성되는 단점이 있으며 또한 열에 불안정한 특성을 보이는 데 비하여 본 연구의 2, 3차년도 연구를 통하여 개발된 용융가공성 폴리아닐린은 1단계 합성공정을 통하여 매우 높은 수율로 얻어져 경제성도 매우 높을 것으로 기대되며 또한 열에도 매우 안정하여 가공시 폴리아닐린이 분해되거나 매트릭스 수지를 변화시키는 화학반응을 일으키지 않는 장점이 있다.

따라서 본 연구의 결과는 폴리아닐린의 용융가공성 및 여러 특성 등의 기술적 측면뿐만 아니라 경제적 측면에서도 한층 진일보한 기술로 판단된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

본 연구에서는 본질적 전기전도성 고분자인 폴리아닐린의 가공성을 향상시켜 일반 고분자에 전기전도성을 부여하는 연구를 수행하였다. 1차년도 연구에서는 유기용매에 쉽게 용해가 되는 폴리아닐린의 합성법에 대하여 연구를 수행하여 본 연구에서 합성된 가용성 폴리아닐린을 이용하여 대전방지용 PVC 바닥재의 제조 연구를 수행하였다.

2, 3차년도에서는 용융가공성 폴리아닐린의 합성에 대하여 연구하여 이를 통하여 PVC 수지와 용융블렌딩을 통해 블렌드에 전기전도성을 부여하는 연구와 블렌드의 특성에 대한 연구를 수행하였다. 한편, 블렌드의 성형가공성을 향상시키기 위하여 여러 조건에서 합성된 폴리아닐린의 열안정성을 측정하여 가장 우수한 열안정성을 가지는 폴리아닐린의 합성에 대하여도 연구하였다. 3차년도에서는 고분자 matrix 수지로 PVC 뿐만 아니라 PE, PP와 같은 수지와도 블렌딩을 하여 PE, PP에도 전도성을 부여하는 연구를 수행하였다.

위에 서술한 바와 같이 1차년도 연구내용은 2, 3차년도의 내용과 연구의 관점이 다르므로 제1절에서는 1차년도에서 수행되었던 내용과 결과를 제2절에서는 2, 3차년도에서 수행되었던 연구내용과 결과를 각각 서술하였으며, 제3절에 연구결과를 요약하였다.

제 1 절 1차년도 연구내용 및 연구결과

1. 제1차년도 연구내용

가. 연구개발추진체계

1차년도에서는 다음의 그림11과 같은 연구개발추진체계를 따라 연구를 수행하였다.

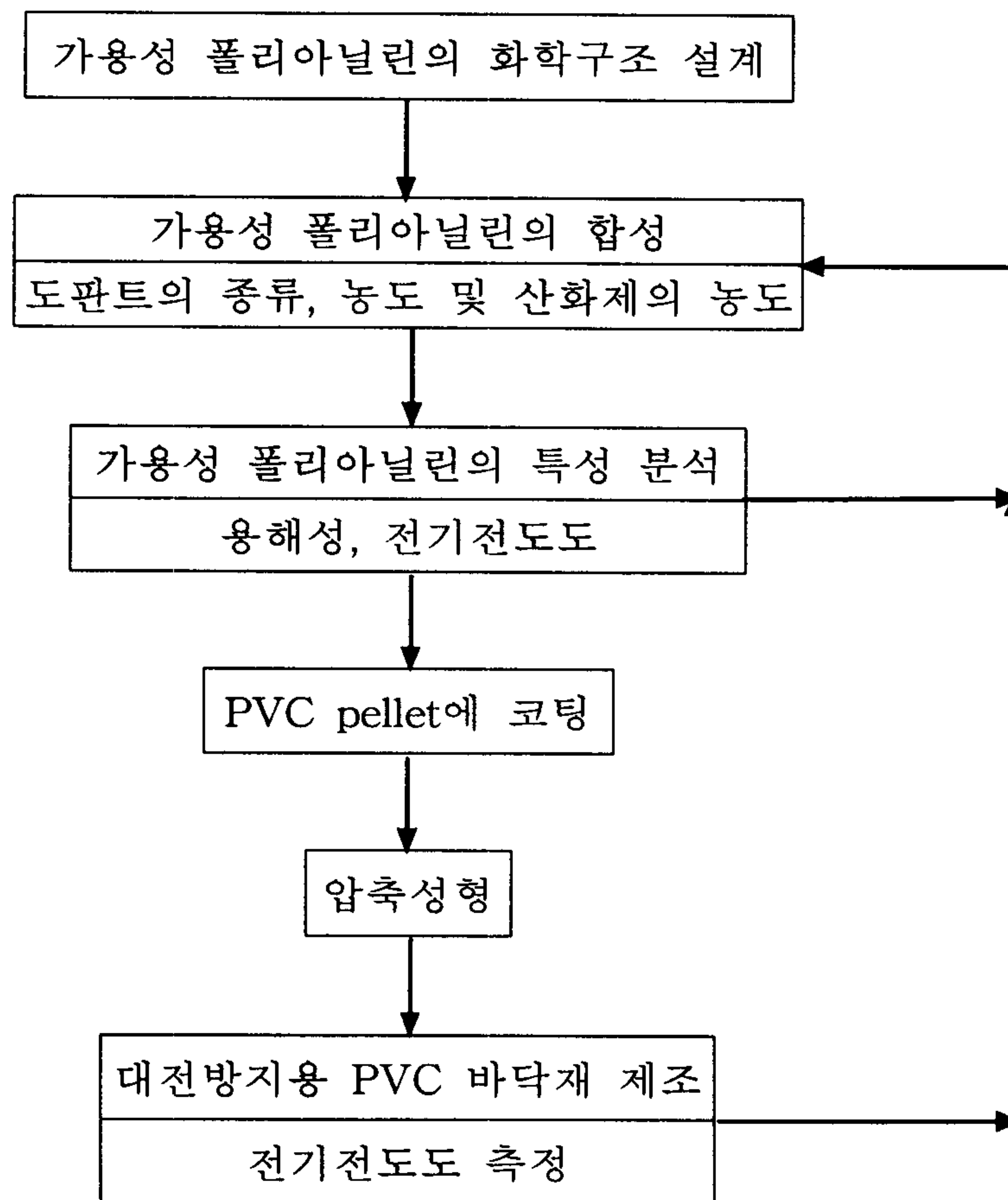


Figure 11. Flow diagram of research.

나. 가용성 폴리아닐린의 합성

폴리아닐린의 가공성을 향상시키기 위하여 유기용매에 용해가 되는 가용성 폴리아닐린의 합성에 대하여 연구하였다. 합성은 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid, 산화제로 ammonium persulfate를 사용하여 수용액상에서 폴리아닐린-DBSA를 합성하였다.

가용성 폴리아닐린의 합성은 산화제 및 도판트의 농도, 그리고 반응 온도를 변화시키면서 합성하여 여러 범위의 전도도와 용해성을 가진 폴리아닐린을 합성하였다. 대표적인 합성공정은 다음에 서술한 바와 같다.

도판트로 사용되는 dodecylbenzene sulfonic acid(Janssen Chimica)(아닐린 단량체에 대해 0.1 - 2.0 몰배)을 일정량의 증류수에 녹여 $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 로 조절되는 반응조에 넣는다. 위의 용액에 감압 증류된 아닐린(Aldrich) 단량체를 넣은 후 20분간 격렬히 교반한다. 이때 아닐린 단량체와 DBSA가 착체를 형성하여 교반이 어려우므로 교반이 수월하게 될 때까지 증류수를 첨가한다. 산화제인 ammonium persulfate(Junsei Chemical Co.)(아닐린 단량체에 대해 0.05 - 2.0 몰배)를 일정량의 증류수에 녹여 위의 단량체 용액을 격렬히 교반하면서 약 30분에 걸쳐 천천히 부가하여 반응을 시킨다. 24시간 동안 반응시킨 후 과량의 methanol을 첨가하여 반응을 종료시킨 후 침전물을 여과하였다. 여과된 폴리아닐린을 증류수, methanol, acetone으로 수 차례 세척한 후 여과하여 얻어진 분말을 진공오븐에 넣어 30°C 에서 24시간 진공 건조하였다.

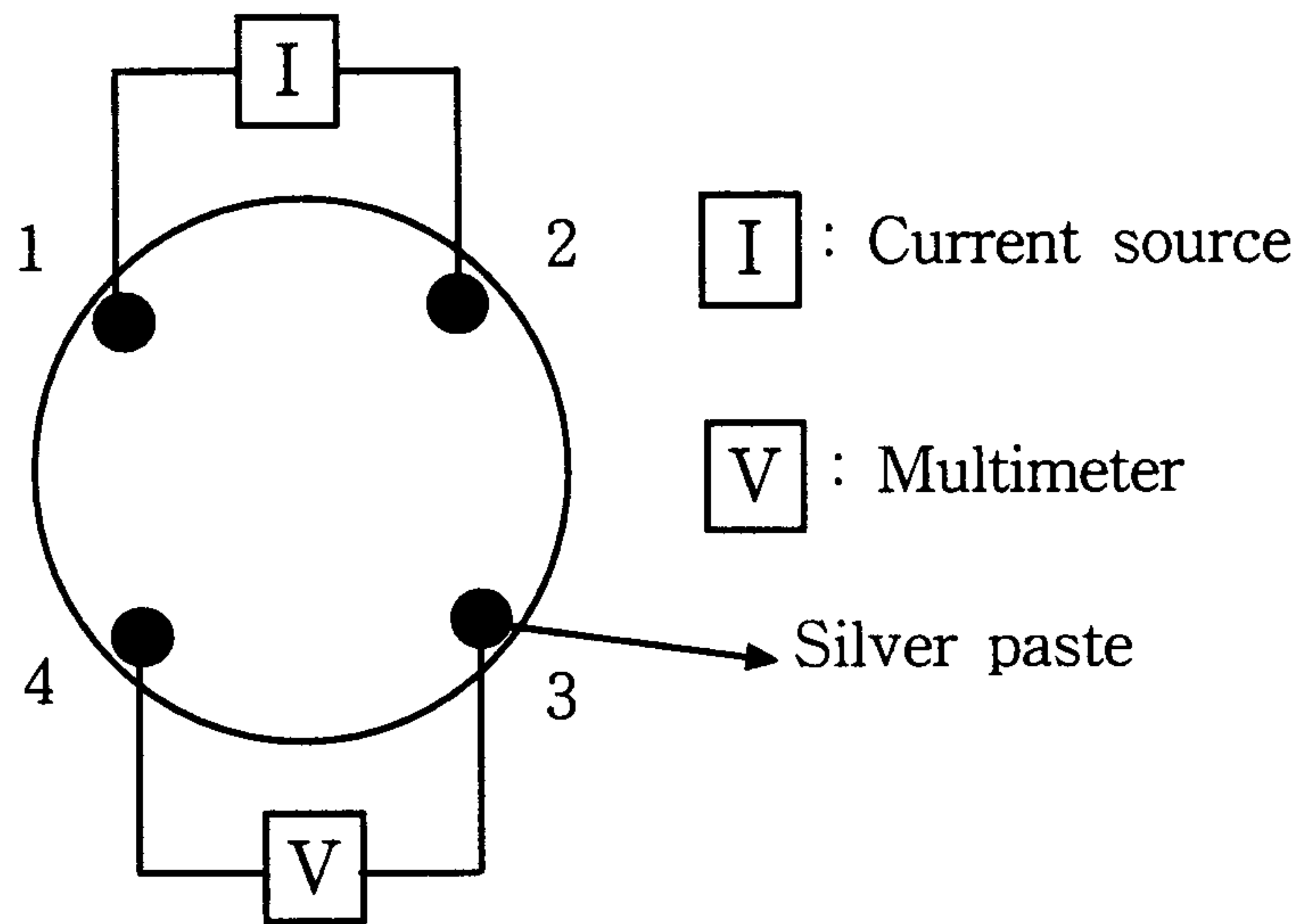
자세한 합성조건은 본 보고서에 첨부된 출원 특허의 실시예 및 비교예에 명기되어 있다.

다. 폴리아닐린의 용해성 및 전도도 측정

합성 건조된 폴리아닐린을 클로로포름, m-cresol, N-methyl pyrrolidone, dimethylformamide, dimethylsulfoxide 등의 여러 유기용매에 대한 폴리아닐린의 용해성을 평가하였다. 이 때 육안으로 관찰하여 첨가한 폴리아닐린 전부가 용해되어 깨끗한 용액이 얻어지면 용해성, 부분적으로 용해되는 부분이 있으면 부분용해, 거의 용해가 없다면 불용으로 판단하였는데, 본 연구에서는 부분용해도 실제 응용에서는 많은 문제점을 발생시킬 수 있기 때문에 용해가 되지 않는 것으로 평가하였다.

중합된 폴리아닐린 분말의 전기전도도는 IR pelletizer를 사용하여 분말을 압착하여 다음의 그림12에 보이는 바와 같이 disk형태의 시편을 제조하여 van der Pauw의 방법[124, 125]을 사용하여 측정하였다. 이 방법은 두 전극에 일정 전류를 흘리면서 걸리는 전압을 측정하여 저항을 측정하고, 다시 반대의 위치에서 같은 방법으로 저항을 측정하여 두 저항값의 평균으로부터 전도도를 다음의 식에 의하여 계산하였다. 여기서 σ 는 전도도(S/cm)이고 d는 시편의 두께(cm), $R_{12,34}$ 와 $R_{23,41}$ 은 두 위치에서 측정한 저항치이며 f는 shape factor로서 두 저항의 비가 2가 넘지 않으면 1로 생각할 수 있다.

한편, 폴리아닐린 용액으로부터 필름을 캐스팅하여 전도도를 측정하였는데, 필름은 일정농도(보통 2 - 3 wt percent)로 용액을 제조한 후 여과하여 유리판 위에 용액을 부은 후 용매를 천천히 증발시켜 건조된 필름을 유리판에서 분리하여 두께가 50 - 100 미크론인 free-standing 필름을 얻었다. 필름의 전도도도 위에 서술한 방법으로 측정하였다.



$$\sigma = \frac{2 f \ln 2}{\pi d (R_{12,34} + R_{23,41})}$$

Figure 12. Schematic diagram of conductivity measurement of polyaniline powder and film.

라. 대전방지용 바닥재

위에 서술된 방법으로 가용성 폴리아닐린을 합성하여 클로로폼에 녹여 용액을 제조한 후 PVC pellet에 대해 무게비로 0.1 - 0.5%가 되도록 박막의 폴리아닐린 필름을 코팅한 후 약 70°C에서 열처리를 행하였다. 폴리아닐린이 코팅된 PVC pellet을 170 - 190°C에서 20여분간 압착 성형한 후 일정 두께로 slicing하여 표면저항을 측정하였다.

2. 1차년도 연구개발결과

가. 가용성 폴리아닐린

가용성 폴리아닐린을 합성하는 공정중에서 도판트로 작용하는 DBSA와 아닐린 단량체가 백색의 착체를 형성하여 균일한 반응상이 형성되지 않으므로 과량의 증류수를 첨가하여 교반을 한 후에 산화제를 첨가하였다. 산화제가 첨가된 후 약 30분 후부터 반응이 시작하여 점점 진한 녹색의 용액으로 변하는 것이 관찰되었다.

아닐린 단량체에 대한 산화제의 농도가 증가할수록 고분자량의 폴리아닐린이 얻어지기 때문에 수율과 전도도는 증가하였다. 한편 투입된 아닐린 단량체의 무게에 대한 apparent yield가 100%가 넘는 경우도 있었는데, 이는 중합시 분자량이 큰 DBSA가 도핑이 되기 때문이다. 한편, DBSA의 농도와 반응온도는 중합결과에 큰 영향을 미치지 못하여 전도도와 수율에 큰 차이를 보이지 않았다. 결론적으로 가용성 폴리아닐린을 합성할 때에 가장 중요한 인자는 산화제의 농도임을 알 수 있다.

합성된 폴리아닐린은 약극성의 유기용매인 m-cresol에는 매우 잘 녹았으며, 극성의 NMP, DMF, THF등에는 잘 녹지 않았다. 클로로포름을 용매로 사용하면 클로로포름만으로는 폴리아닐린을 용해시키지 못하였지만, 적당량의 DBSA를 클로로포름에 첨가하면 용해성이 급격히 증가하여 약 7%까지 용해가 쉽게되어 녹색의 clear한 용액을 얻을 수 있었다.

합성된 폴리아닐린의 분말의 전도도는 0.1 - 1.0 S/cm의 범위에 있어 통상적인 방법으로 합성되는 폴리아닐린의 전도도와 비슷한 값

을 나타내었다. 하지만, 클로로포름 용액으로부터 캐스팅된 폴리아닐린 필름의 전도도는 50 S/cm로 높은 전도도를 나타내었다.

본 연구를 통하여 얻어진 결과를 토대로 “가용 전기전도성 폴리아닐린의 제조방법”에 대한 특허를 출원하였으며, 자세한 연구결과는 다음에 첨부된 특허명세서에 명기되어 있다.



나. 대전방지용 PVC 바닥재

폴리아닐린을 클로로포름에 녹여 무게비로 PVC pellet에 대해 0.1 - 0.5%로서 매우 낮은 함량으로 PVC pallet 표면에 코팅하면 PVC pellet 표면은 $10^3 - 10^5$ ohm-cm 범위의 전도도를 띠게 된다. 폴리아닐린으로 코팅된 PVC pellet을 hot-press mold에 넣고 압축성형한 후 slicing하면 pellet들의 계면 사이로 전도성 network이 형성되어 전도성 타일이 되었다. 압축성형한 후의 전도도는 가열하기 전의 전도도보다 약간 감소하였지만 $10^4 - 10^6$ ohm-cm범위에 있어서 압축성형에 사용된 조건에서는 폴리아닐린의 전도도 감소가 크지 않았음을 알 수 있다.

압축성형시 일반적으로 170 - 180°C에서 20분정도 열과 압력을 가하면서 성형하였는데, 가열온도가 너무 높거나 압력이 너무 높으면 코팅막 내부의 PVC가 코팅막을 부수어서 전도성 network을 파괴하여 전도도를 띠지 못하게 하였다. 또한 가열온도가 너무 낮거나 압력이 너무 낮으면 성형시 코팅막 내부의 PVC가 전혀 용융이 되지 못하여 계면의 접착력이 전혀 없어진다.

3. 출원특허 명세서

出·願 番 號 通 知 書

| | |
|---|---|
| <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">관인생략</div> 출원번호통지서 |  |
| 받는사람 (대리인) 이철 | <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">5</div> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">2</div> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">0</div> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">5</div> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">0</div> |
| 주 소 서울시 구로구 구로동 500-71 은산빌딩 7층 | |
| 출원일자: 1996.07.16. 심사청구(유) 공개신청(무) 출원번호: 1996년 특허출원 제 30273 호 출원인: 한화종합화학 주식회사(17509050) 외 1인 | |
| 특 허 청 장 |  |

* 上記 件의 審査請求日은 出願日로부터 5年입니다.

* 明細書 圖面等의 內容에 關한 自進補正은 要旨變更이 되지 않는 範圍內에서:

- (1) 出願日로부터 1年 3個月以內.
- (2) 審査請求時
- (3) 拒絕理由通知에 對한 意見書의 提出期間.
- (4) 異議答辯書 提出期間.
- (5) 拒絕査定에 對한 不服抗告審判請求日로부터 30日內에 해야 합니다.

명세서

1. 발명의 명칭

가용 전기전도성 폴리아닐린의 제조방법

2. 도면의 간단한 설명

제1도는 본 발명의 중합법에 따라 제조된 중합체를 클로로포름에 용해시켜 캐스팅한 필름의 FT-라만(Raman) 스펙트럼,

제2도는 발명에 따른 중합체를 클로로포름에 용해시켜 유리기판에 스피코팅(spin coating)시킨 필름의 UV-VIS-NIR 스펙트럼,

제3도는 본 발명에 따라 폴리아닐린을 제조 후, 세척전의 폴리아닐린 입자의 모폴로지 (morphology) (제3A도)와 증류수와 메탄올로 세척한 후의 모폴로지(제3B도) 차이를 광학 현미경으로 찍은 사진,

제4도는 본 발명에 따라 아닐린 단량체와 암모니움 퍼셀페이트의 혼합비 변화에 따른 폴리아닐린의 전기전도도 변화를 나타낸 그래프,

제5도는 본 발명에 따라 아닐린 단량체와 암모니움퍼설페이트의 혼합비 변화에 따른 폴리아닐린의 수율 변화를 나타낸 그래프.

3. 발명의 상세한 설명

본 발명은 가용 전기전도성 폴리아닐린의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 수용액 상태에서 방향족 아민 화합물인 아닐린을 단량체로 사용하고 도판트로 도데실벤젠설포산 및 산화제로 암모니움퍼설페이트를 사용하여 반응시키는 가용전기전도성 폴리아닐린의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 피롤, 티오펜, 아닐린등의 헤테로 원자를 포함하는 복소환 또는 방향족 화합물을 중합시켜 얻어지는 중합체는 대기중에서 안정하고 높은 전기전도성을 나타내기 때문에 전도성 재료로서 적합하여 이들에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이들 중합체는 일반적으로 도핑량의 변화에 따라 전기 전도도 조절이 가능하여 다양한 분야에 응용될 수 있다.

특히 본 발명에 따라 제조된 전기전도성 중합체인 폴리아닐린은 유기 용매에 쉽게 용해되는 특성으로 용액 블렌드가 가능하며 가공성이 뛰어나다. 이러한 특성은 범용 플라스틱의 대전방지용이나 전자파차폐용 코팅재료, 도료, 이차전지 및 콘덴서의 전극재료, 반도체 부품, 액정표시소자, 일렉트로루미네센스 디스플레이 등 다양한 분야에 적용이 가능하다.

전기전도성 고분자 (예를 들어, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐

린)는 주쇄에 따라 발달된 π -공액성을 나타내는 구조로서, 이들 화합물들은 그 자체로서는 전도성을 나타내지 않으며, 도판트로 도핑시켰을 때 전기전도성을 나타낸다. 전기전도성 고분자는 전기화학적 중합방법에 의해 필름 형태, 화학적 산화 중합방법에 의해 분말형태의 전기전도성 고분자가 얻어진다. 그러나, 전기화학적 중합법으로는 비교적 간단하게 전도성 고분자가 합성될 수 있으나, 필름 형성면이 전극표면에 한정되어, 큰 면적의 필름을 얻기가 곤란하며, 제조 비용이 높은 문제점이 있다.

또한, 화학산화 중합법으로 얻어진 전도성 고분자는 유기용매에 난용성으로 캐스팅법으로 필름형성이 곤란하다. 유기 용매에 용해되기 쉬운 고분자는 낮은 전도성을 나타내는 문제점 등이 있다.

한편 폴리아닐린은 화학적 산화에 의하여 비교적 간단히 중합되어지고 높은 전도성을 띤 상태에서 공기중에서도 안정한 특성이 있다. 특히, 산화-환원, 도핑-탈도핑된 상태에서 서로 다른 화학적 구조를 나타낸다. 이들 구조는 가역적으로 일어나며, 안정하고 다양한 전기화학적 특성을 나타내기 때문에 이들의 합성, 구조 연구 및 응용 등에 관한 많은 연구가 진행되어져 오고 있다. 그러나, 다른 전도성 고분자와 같이 폴리아닐린도 π -공액계가 발달된 구조로 결합되어 있어 분자쇄가 유연하지 않고, 분자간의 강한 인력이 작용하고, 도판트로 사용된 음이온의 영향 등으로 인하여 유기용매에 불용이며, 가열하여도 용융되지 않는 불용의 성질을 나타내기에, 가공성이 떨어지고, 필름형성이 되지 않는 큰 결점이 있다. 이와 같은 성질은 폴리아닐린이 여러 가지 다양한 특성과 구조 변화를 나타내는 흥미로운 물질임에도 불구하고, 실제 가공 및 응용 면에서 많은 제약이 되는 요소

이다. 이와 같은 이유로 폴리아닐린의 화학산화 중합방법에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다.

최근, 폴리아닐린의 합성법 및 구조 연구의 결과, 탈도핑 상태의 절연체 구조인 폴리아닐린 (Emeraldine base form)은 유기용매인 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)에 용해되어 필름으로 형성되는 것이 발표되었고, 도데실벤젠설포산 (Dodecylbenzene sulfonic acid, DBSA)를 도판트로 사용하여 크실렌 (Xylene) 등 유기용매 조건하에서 산화중합된 중합체는 도핑된 전도체로서 유기용매에 용해되어져 필름형성이 가능한 것으로 보고되었다.

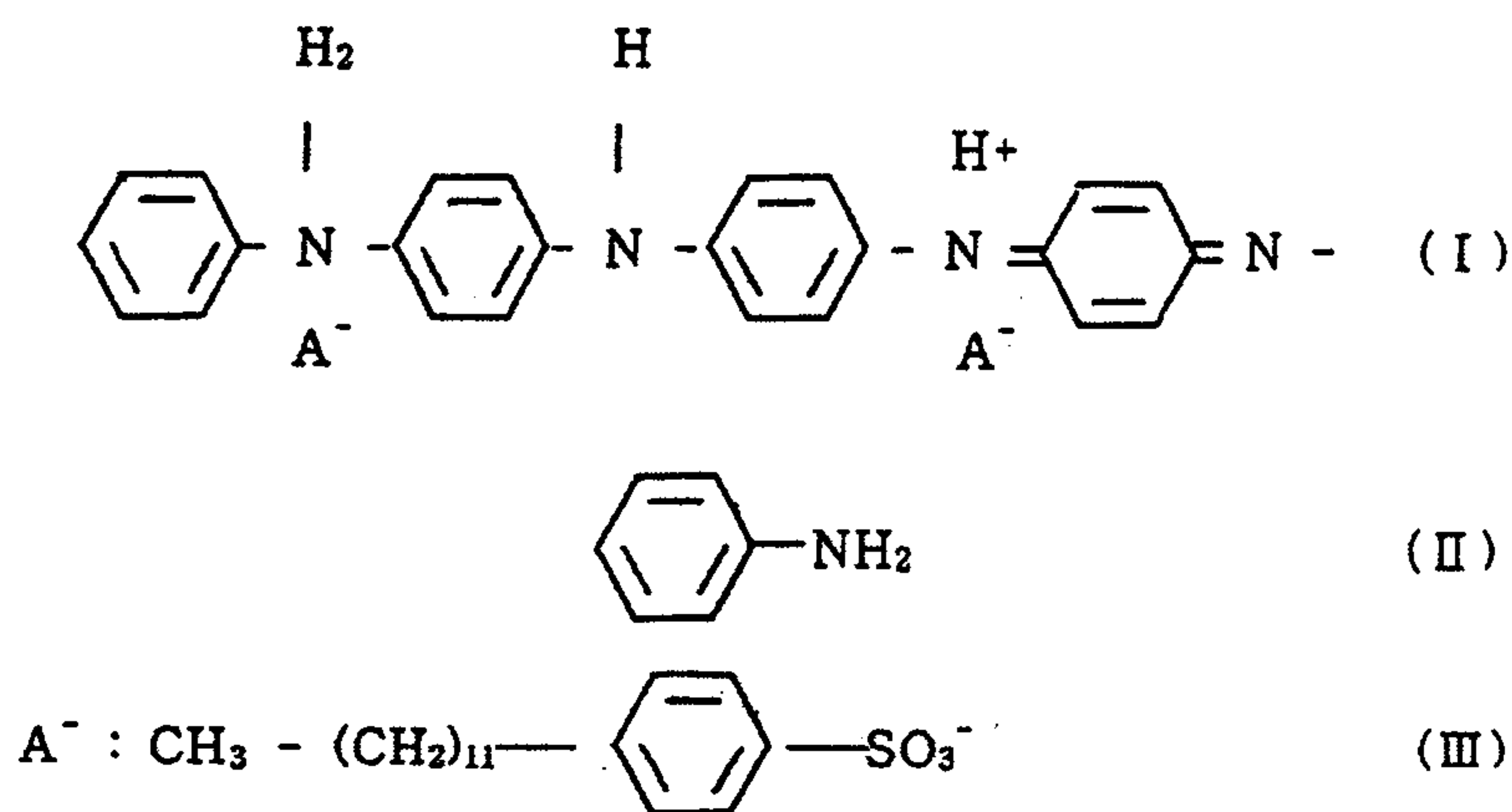
그러나, 절연체의 폴리아닐린은 필름 형성 후 전기전도성을 부여하기 위한 도핑 과정이 요구되며, 필름 표면에서만 도핑될 뿐만 아니라 공정의 복잡성 등의 단점이 있다. 또한, 크실렌 등의 유기 용매 하에서 중합된 가용성 폴리아닐린의 경우는 중합용매로서 유기용매를 사용해야 하고, 40% 이하의 낮은 수율로 중합되는 문제점이 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 높은 수율로 대량생산이 가능하고, 화학적 안정성과 가역성이 뛰어나며, 높은 전도성을 나타내고, 일반고분자와 용액 블렌딩을 통하여 전도성 복합체의 형성이 가능한 가용 전기전도성 폴리아닐린의 제조방법을 제공하는데 있다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 방법은 수용액 상태에서 하기 구조식 (II)로 표시되는 방향족 아민 화합물인 아닐린 단량체와, 도판트로서 하기 식(III)으로 표시되는 도데실벤젠설포산(DBSA) 및 산화제로 암모니움퍼설파이트(Ammonium persulfate, APS)를 반응시켜 하기 구조식 (I)로 표시되는 전기전도성 폴리아닐린을 제조한다.

이하 본 발명의 방법을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

본 발명은 상기 구조식 (II)로 표시되는 방향족 아민 화합물인 아닐린을 단량체로 하고, 도데실벤젠설포산을 도판트로, 암모니움퍼설파이드를 산화제로 사용하여, 수용액상에서 화학적으로 산화 중합시켜, 도핑된 상태에서 유기용매에 용해되는 특성을 갖는 상기 구조식 (I)로 표시되는 전기전도성 폴리아닐린의 제조방법에 관한 것이다. 여기서, 상기 구조식 (III)으로 표시되는 이온은 반응조내에서 도판트로 사용된 도데실벤젠설포산(DBSA)가 해리되어 생성된 음이온으로서 고분자내에서 도핑되어 전도성을 띠게 하는 도판트로 작용하게 된다.



본 발명의 방법에 따르면, -5°C 에서 30°C 로 온도 조절이 가능한 항온조속에 위치한 반응조속에, 증류수와 상기 구조식 (III)으로 표시되는 DBSA를 가하고 단량체로서 방향족 아민 화합물인 아닐린을 첨

가한 다음, 서서히 교반하면서, 산화제인 APS 수용액을 서서히 적가하면서 반응시킨다. 일정시간 중합 반응시킨 후 메탄올을 첨가하여 반응을 종료시키고, 합성된 분말상의 중합체를 여과하여 얻어진 분말을 진공 건조시켜 가용성 전기전도성 폴리아닐린 분말을 얻는다.

본 발명에서 중합 조건중 산화제의 농도를 변화시키면서 중합 반응시킨 결과, 아닐린 단량체에 대하여 0.05 내지 2몰배, 바람직하게는 0.5몰배 내지 1.25몰배로 산화제의 양이 증가될수록 중합 수율과 전기전도도는 증가되었다. 중합 수율은 첨부된 하기 표1에서 알 수 있는 바와 같이, 중량비로 100%이상이 되는 경우도 있었으며, 도판트를 제외한 아닐린 단위만을 기준으로 90% 이상의 높은 수율을 나타내었다. 또한, DBSA 첨가량과 중합온도는 중합 결과에 큰 영향을 미치지 않는 않지만, 최적의 반응을 위해서는 DBSA는 아닐린 몰수에 대해 0.1에서 2.0몰배가 바람직하며, 반응온도는 -5°C 에서 30°C 가 바람직하다.

한편, 얻어진 중합체의 유기용매에 대한 용해성의 결과 (실시에 참조)를 하기 표2에 나타내었다. 하기 표2에서와 같이 약극성의 유기용매인 m-크레졸(cresol)에는 매우 용해성이 우수하나, 극성용매인 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone), DMF (dimethylformamide), 또는 THF (tetrahydrofuran)에는 잘 녹지 않았다. 또한 클로로포름을 용매로 사용한 경우에도 잘 용해되지 않으나, 도판트로 사용된 DBSA를 적당량 첨가시키면 용해성이 급격히 증가되어 녹색의 용액을 얻을 수 있었다. 따라서, 폴리아닐린 100중량부에 대해 10내지 200중량부의 도데실벤젠설포산을 유기용매에 첨가하면 폴리아닐린의 용해성을 증가시킬 수 있는데, 이때 10중량부 미만이면 충분히 용해되지 않고,

200중량부를 초과하면 전도도는 증가하지 않으며 필름제막이나 코팅 등의 2차 가공후의 표면에 DBSA가 용출되어 나오는 단점이 있다.

전도성 구조를 가진 상태에서 용매에 대해 폴리아닐린이 용해성을 가진다는 것은 전기전도도를 가진 필름 형성을 가능하게 하고, 어떤 크기나 두께의 필름을 자유자재로 조절할 수 있고, 지금까지 알려진 전기전도성 고분자 필름의 유일한 제조방법인 전기화학적 방법보다 대량생산을 가능하게 하고 평활한 표면을 가진 필름 제조가 가능한 장점 등이 있다.

전도성 물질의 표면이 평활하면 할수록 이 물질을 전극재료로 사용하였을 때 전기전자 기능이 균일하여 재현성이 높은 장치를 만들 수 있다. 또한, 접착성이나 강도를 향상시키기 위해 다른 고분자 물질과 용액 블렌딩을 하여 유리판이나 고분자 필름에 코팅시킴으로써 훌륭한 전극재료를 쉽게 제조할 수 있으며, 폴리아닐린 필름의 두께를 조절하면 투명전극판의 제조도 가능하며 투명 ITO (Indium Tin Oxide) 유리판의 성능을 갖게 할 수 있는 큰 장점이 있다.

본 발명에서 얻어진 가용성 전도성 폴리아닐린의 구조는 FT-라만 스펙트로스코피 (Raman Spectroscopy)와 UV-VIS-NIR 스펙트로스코피에 의하여 확인되었다. 제1도에 본 발명의 방법에 따라 제조된 중합체를 클로로포름에 용해시켜 캐스팅한 필름의 FT-라만 스펙트럼을 나타내었다. 본 발명에 따른 중합체의 특성 피크 (peak) 는 문헌에 보고된 폴리아닐린의 특성 피크와, 1615 cm^{-1} 부근에서 퀴노이드 구조에 기인하는 흡수대 및 1570 cm^{-1} 부근에서 벤조노이드 구조에 기인되는 흡수대의 출현이 일치되는 것으로 보아 폴리아닐린과 같은 화학구조를 가지는 것으로 확인되었다. 제2도에서는 본 발명에

따른 중합체를 클로로포름에 용해시켜 유리기판에 스펀코팅한 필름의 UV-VIS-NIR 스펙트럼을 나타내었다. 상기 스펙트럼에서 알 수 있는 바와 같이, 800 nm에서 편재 (localized)된 플라론 피크 (polaron peak)가 나타나며, 선평찌꺼기 (free carrier tailing)가 그다지 크지 않게 나타나고 있다. 이 역시 이미 보고된 DBSA로 도핑된 폴리아닐린의 UV-VIS-NIR 스펙트럼과 일치하는 것으로, 본 중합법에 의하여 제조된 중합체는 폴리아닐린과 같은 화학구조를 가지고 있는 것으로 확인할 수 있었다.

제3도에서는 본 발명에 따라 폴리아닐린을 제조 후, 세척전의 폴리아닐린 입자의 모폴로지 (morphology)와 증류수와 메탄올로 세척한 후의 모폴로지 차이를 광학현미경으로 나타내었다. 제3A도에서와 같이 세척전에 나타나는 입자들은 서로 분리되어 있는데 반하여, 세척이 행하여진 후에는 제3B도와 같이 서로 뭉치는 것을 보여주고 있다. 이는 세척 전에는 여분의 DBSA가 존재하여 폴리아닐린의 분자간 인력을 약하게 하여 입자들을 서로 분리하게 하지만, 세척에 의하여 DBSA가 제거되면, 폴리아닐린 입자들간에 강한 인력이 작용하여 입자들이 서로 뭉쳐지는 것으로 판단된다.

본 발명에 의해 얻어진 폴리아닐린은 도데실벤젠설포산 음이온을 도판트로 함유하므로 이 도판트가 폴리아닐린의 분자사이에 삽입되어 있으며, 아닐린 단량체보다 분자량이 3.4배가 크므로 폴리아닐린 분자들이 직접 접촉하는 것을 방해하여 분자간의 인력을 크게 저하시키고 결과적으로 폴리아닐린의 용해성을 향상시킨다. 산화제의 양을 증가시키면 분자량이 증가하고 따라서 분자간 인력도 증가하므로 용해성이 떨어지며 중합도가 커지면서 가교결합의 기회도 많아질 수 있

으므로 용해성이 떨어지는 원인이 된다.

본 발명의 방법에 따라 제조된 용해성 폴리아닐린의 유기용매에 대한 용해도 및 전도도는 반응온도, DBSA, APS의 농도 등의 반응 조건의 변화에 의하여 조절될 수 있다. 그러나, 중합결과는 제4도 및 제5도에 나타난 바와 같이, 주로 산화제의 농도에 의하여 결정되는 것을 알 수 있다. 아닐린 단량체에 산화제인 APS의 농도를 0.5몰배에서 1.25몰배 범위까지는 농도가 증가할수록 전도도 및 수율은 증가한다. 그러나, 산화제의 농도가 더욱 증가하여 아닐린 단량체의 2몰배 이상이 되면, 분말 상태로 압축한 시료의 전도도는 증가하지만 용해성은 많이 저하된다. 이와 같이 반응조건에서 산화제의 농도를 조절하면 전도도와 용해성을 필요에 따라 임의로 조절할 수 있다.

또한, 본 발명에 따르면, 중합시 유기용매를 사용하지 않고 물을 사용함으로써 중합계가 균일계상은 아니었으나, 유기용매를 사용하였을 때보다 훨씬 높은 중합수율을 나타내었다. 중합수율은 실시예에서도 나타내었으나, 하기 표3에 기재한 바와 같이, 유기용매를 사용한 기존의 발명에 비해 2배 이상의 수율증가를 나타내었다. 따라서 본 발명에서는 용해도, 전도도의 조절뿐만 아니라 중합수율도 적절하게 조절할 수 있는 특징을 가진다.

이하 실시예를 통하여 본 발명의 방법을 좀 더 구체적으로 살펴 보지만, 하기 예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

800 ml 증류수에 DBSA 73.9g (0.23 mol)을 녹인 용액을 0°C로 조절된 항온조 안에 장치한 반응조에 넣는다. 감압증류한 아닐린 단량체 30g (0.31 mol)을 상기 용액에 넣고 기계적 교반기로 20분간 격렬히 교반한다. 이때 아닐린 단량체와 DBSA가 착체를 형성하여 교반이 어려우므로 교반이 수월하게 될 때까지 증류수를 첨가한다. 산화제인 APS 67.7g (0.31 mol)을 증류수 200 ml에 녹여 약 30분간에 걸쳐 상기 용액에 첨가하여 계속 교반하면서 24시간 동안 반응시켰다. 과량의 메탄올을 여과하여 반응액에 첨가하여 반응을 종료시키고 얻어진 미세한 폴리아닐린 분말을 얻었다. 얻어진 분말을 과량의 증류수와 메탄올로 세척하고 여과하여 DBSA가 도핑된 폴리아닐린을 얻었다. 수율은 투입된 아닐린 단량체의 무게의 105%로 매우 높았고, 압착된 분말의 전도도는 4-단자법에 의하여 2.2×10^{-1} S/cm로 측정하였다. 그 결과를 하기 표1에 기재하였다. 상기 폴리아닐린 분말을 m-크레졸, 클로로포름, THF, DMF 등의 유기용매에 녹여 용해도를 조사한 결과, m-크레졸에는 매우 잘 녹았고, THF에는 부분적으로 용해되었으며, DMF에는 녹지 않았다. 황산(97%)에도 우수한 용해성을 나타내었으며, 황산 용액하에서 상대점도(Intrinsic viscosity, 25°C)를 측정한 결과, 0.6 - 0.7 dl/g이었다. 또한, 클로로포름에는 잘 녹지 않았는데 DBSA를 폴리아닐린 무게에 대해 50%를 첨가하면 매우 잘 녹았다. 그 결과를 하기 표2에 기재하였다.

실시예 2

중합방법은 상기 실시예 1과 동일하나 산화제의 농도가 아닐린에 대해 0.75배인 0.23 mol을 사용하여 중합하였다. 수율은 90%이었으며 m-크레졸에는 매우 용해성이 우수하였고, 클로로포름에는 거의 용해되지 않았는데, 폴리아닐린 무게에 대해 50%의 DBSA를 첨가하면 용해가 잘 되었다. 압착된 분말의 전도도는 6.5×10^{-2} S/cm이었다. (하기 표1 및 2 참조).

실시예 3

중합방법은 상기 실시예 1과 같으나 산화제의 농도가 아닐린과 같은 몰인 0.15 mol을 사용하여 중합하였다. 수율은 투입된 아닐린 단량체 무게의 60%였으며, 압착된 분말의 전도도는 3.4×10^{-3} S/cm였다. 그리고 유기용매에 대한 용해성도 상기 실시예 1 및 2와 동일하였다. (하기 표1 및 2 참조)

실시예 4

합성방법은 상기 실시예 1과 같으며, 산화제 농도를 아닐린에 대해 1.25배인 0.39 mol을 사용하여 중합하였다. 수율은 아닐린 단량체 무게의 121%로 매우 높았으며, 압착시킨 분말의 전도도는 5.1×10^{-1} S/cm이었다. 유기용매에 대한 용해성은 m-크레졸에는 잘 녹으나, 클로로포름에는 부분적으로 용해가 되고, 상기 실시예 1, 2 및 3에서 부분적 용해성을 보였던 THF에는 용해가 안 되었다 (하기 표1 및 2 참조).

실시예 5

합성방법은 실시예 1과 동일하나 DBSA를 아닐린에 대해 50%수준인 0.15 mol을 사용하였고, 그 외는 실시예 1과 같이 첨가하여 중합하였다. 수율은 102%로 실시예 1과 유사하였으며, 폴리아닐린 분말을 압착하여 측정된 전도도는 1.3×10^{-1} S/cm로 나타났다. 전도도 및 수율에는 큰 차이를 보이지 않았다. 유기용매에 대한 용해도는 실시예 1, 2 및 3과 동일하게 나타났다(하기 표1 및 2 참조).

실시예 6

합성방법은 실시예 1과 동일하나 DBSA를 아닐린에 대해 75%수준인 0.23 mol을 사용하였고, 반응온도는 실온에 가까운 20°C로 조절하여 중합하였다. 합성종료 후 수율은 108%로 실시예 3과 유사하며, 분말을 압착하여 측정된 전도도는 9.8×10^{-1} S/cm로 실시예 1보다 약 28배가 높게 나타났으며, 실시예 3보다도 4배 가량 높았다. 유기용매에 대한 용해성은 실시예 1, 2, 3 및 5와 동일하게 나타났다.

비교예 1(국제공개특허 제 92/22911의 방법)

250 ml 크실렌에 DBSA 24.48g (0.075 mol)을 녹인 용액을 25°C로 조절된 항온조 안에 장치한 반응조안에 넣는다. 감압증류한 아닐린 단량체 4.65g (0.05 mol)을 상기 용액에 넣고 교반한다. 산화제인 APS 4.68g (0.02 mol)을 증류수 20 ml에 녹여 약 30분간에 걸쳐 상기 용액에 첨가하여 계속 교반하면서 24시간 동안 반응시켰다. 750 ml 아세톤 속에 반응액을 첨가하여 분말상의 폴리아닐린을 얻었다. 얻어진 분말을 150 ml의 아세톤과 증류수 및 아세톤에 각 3회씩 세척

하고 여과하여 DBSA가 도핑된 폴리아닐린을 얻었다. 얻어진 폴리아닐린 분말은 2.1g (45%)이었다. 상기 분말을 압착하여 측정된 전도도는 5×10^{-1} S/cm였다 (4-단자법으로 측정). 참고적으로, 본 발명과 국제공개특허 제 92/22911호의 방법을 일반적인 반응조건별로 비교하여 하기 표3에 기재하였다.

표1. 가용성 폴리아닐린의 합성결과 및 전기전도도

| 실 시 예 | 수 율*(%) | 전도도** (S/cm) |
|-------|---------|----------------------|
| 실시예 1 | 105 | 2.2×10^{-1} |
| 실시예 2 | 90 | 6.5×10^{-2} |
| 실시예 3 | 60 | 3.4×10^{-3} |
| 실시예 4 | 121 | 5.1×10^{-1} |
| 실시예 5 | 102 | 1.3×10^{-1} |
| 실시예 6 | 108 | 9.8×10^{-1} |
| 비교예 1 | 45 | 5.0×10^{-1} |

* 수율은 투입된 아닐린 단량체에 대해 얻어진 폴리아닐린의 중량

**전기전도도는 얻어진 분말을 압착하여 4-단자법으로 측정된 값

표2. 가용성 폴리아닐린의 용해성

| 실 시 예 | 용 매 | | | | | |
|-------|-------|-----|-----|-----|--------|------|
| | m-크레졸 | THF | DMF | NMP | 클로로포름* | 크실렌* |
| 실시예 1 | S | PS | IS | IS | S | S |
| 실시예 2 | S | PS | IS | IS | S | S |
| 실시예 3 | S | PS | IS | IS | S | S |
| 실시예 4 | S | IS | IS | IS | PS | PS |
| 실시예 5 | S | PS | IS | IS | S | S |
| 실시예 6 | S | PS | IS | IS | S | S |
| 비교예 1 | S | PS | IS | IS | S | S |

*DBSA가 용매에 첨가됨

S : 완전 용해

IS : 불용

PS : 부분적 용해

표3. 본 발명과 유사 발명과의 차이

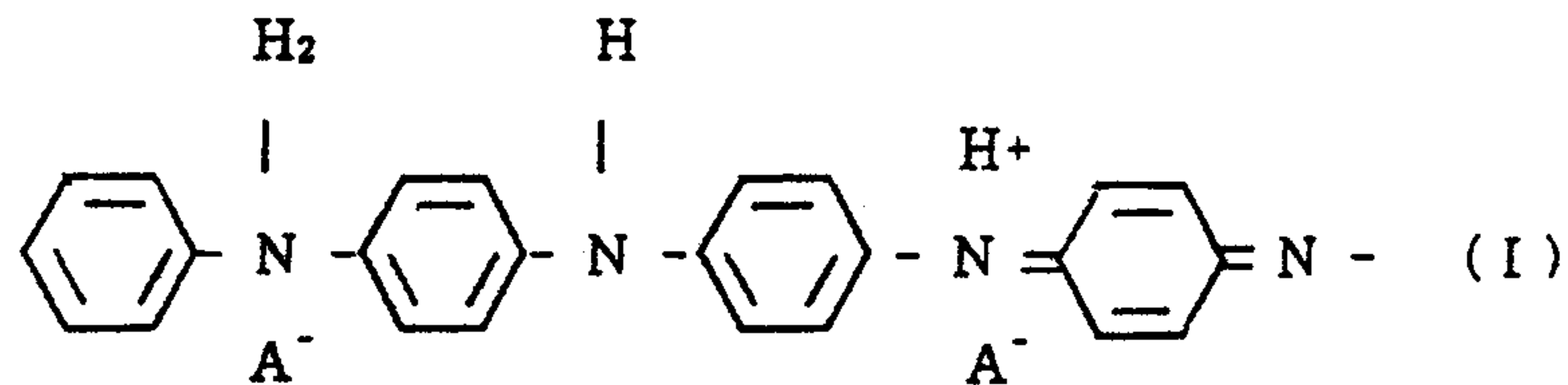
| | 본 발 명 | WO 제 92/22911호 |
|-------------------|---|---|
| 발명의 특징 | 전기전도도를 띤 상태에서 폴리아닐린이(DBSA로 도핑된 구조) 유기 용매에 가용 | 전기전도도를 띤 상태에서 폴리아닐린이(DBSA로 도핑된 구조) 유기 용매에 가용 |
| 중합 용매 | 물 (H ₂ O) | 크실렌, 클로로포름, 1,2,4-트리클로로벤젠, 톨루엔, 데칼린 |
| 중합 시간 | 24 h | 24 h |
| 중합 온도 | -10 ~ 30℃ | -10 ~ 50℃ |
| 중합 수율* | 90% 이상의 높은 수율 | 45% 이하 |
| DBSA/PhN | 0.1 ~ 0.3 | 0.3 |
| 전기전도도** (S/cm) | 10 ⁻¹ ~ 10 ⁰ | 10 ⁻¹ ~ 10 ⁰ |

* 수율은 투입된 아닐린 단량체에 대해 얻어진 폴리아닐린의 중량%

** 전기전도도는 얻어진 분말을 압착하여 4-단자법으로 측정된 값

4. 특허 청구의 범위

1. 수용액 상태에서 하기 구조식 (II)로 표시되는 방향족 아민 화합물인 아닐린 단량체와, 도판트로서 하기 식 (III)으로 표시되는 도데실벤젠설포산(DBSA) 및 산화제로서 암모니움퍼설페이트를 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 구조식 (I)로 표시되는 가용전기전도성 폴리아닐린의 제조방법.



2. 제1항에 있어서, 상기 반응조의 반응온도가 $-5 \sim 30^\circ\text{C}$ 임을 특징으로 하는 가용 전기전도성 폴리아닐린의 제조방법.
3. 제1항에 있어서, 상기 산화제의 양이 아닐린 모노머 몰수에 대해 0.05에서 2몰배임을 특징으로 하는 가용 전기전도성 폴리아닐린의 제조방법.

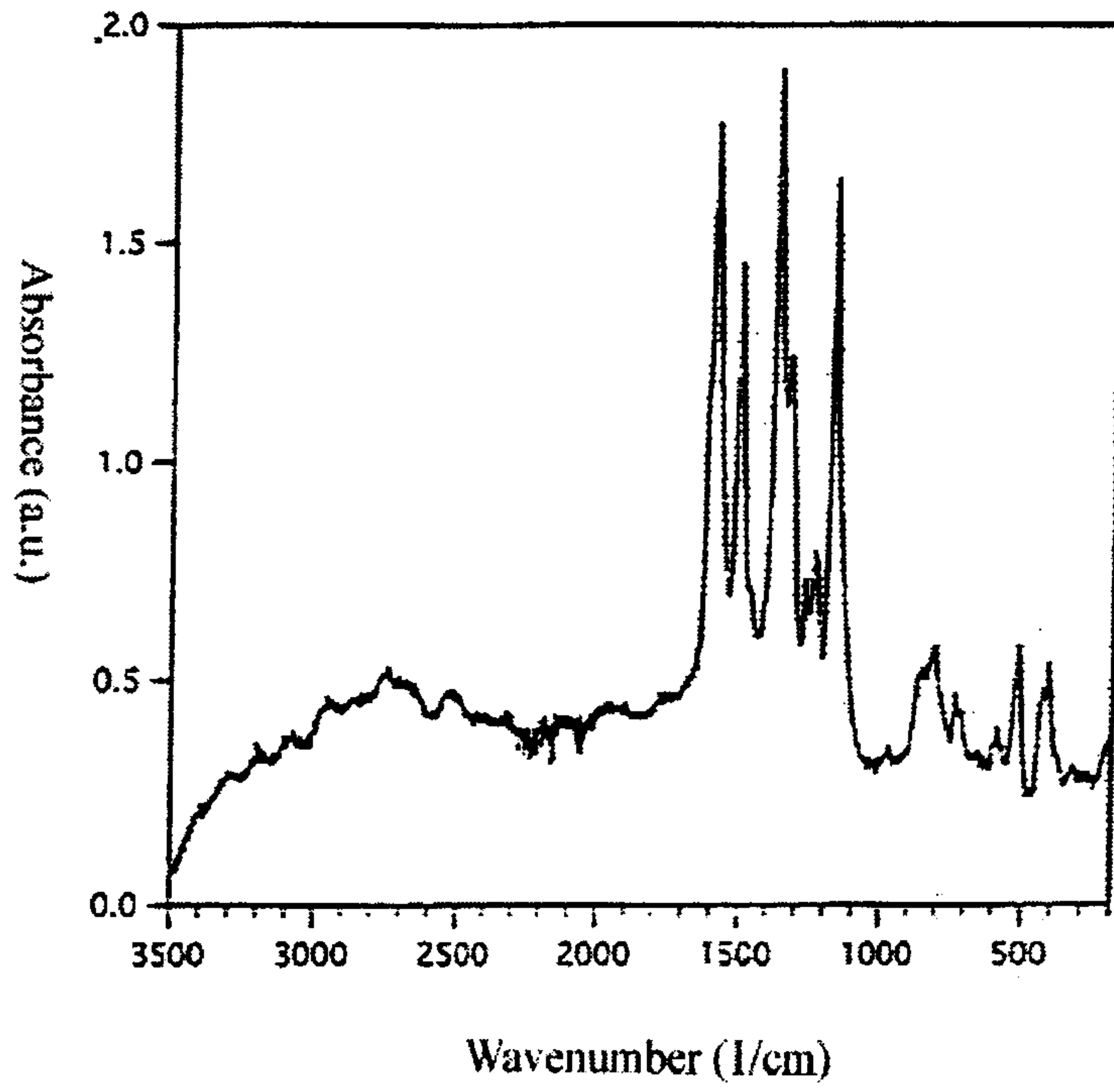
4. 제1항에 있어서, 상기 도데실벤젠설포산의 양이 아닐린 모노머 몰수에 대해 0.1에서 2.0몰배임을 특징으로 하는 가용 전기전도성 폴리아닐린의 제조방법.
5. 제1항에 있어서, 상기 반응조의 중합용매가 물임을 특징으로 하는 가용 전기전도성 폴리아닐린의 제조방법.
6. 제1항 내지 제5항 중 어느 한 방법으로 제조된 폴리아닐린을 유기용매에 용해시킬 때, 폴리아닐린 100중량부에 대해 10 내지 200중량부의 도데실벤젠설포산을 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리아닐린의 용해성의 증가방법.

요 약 서

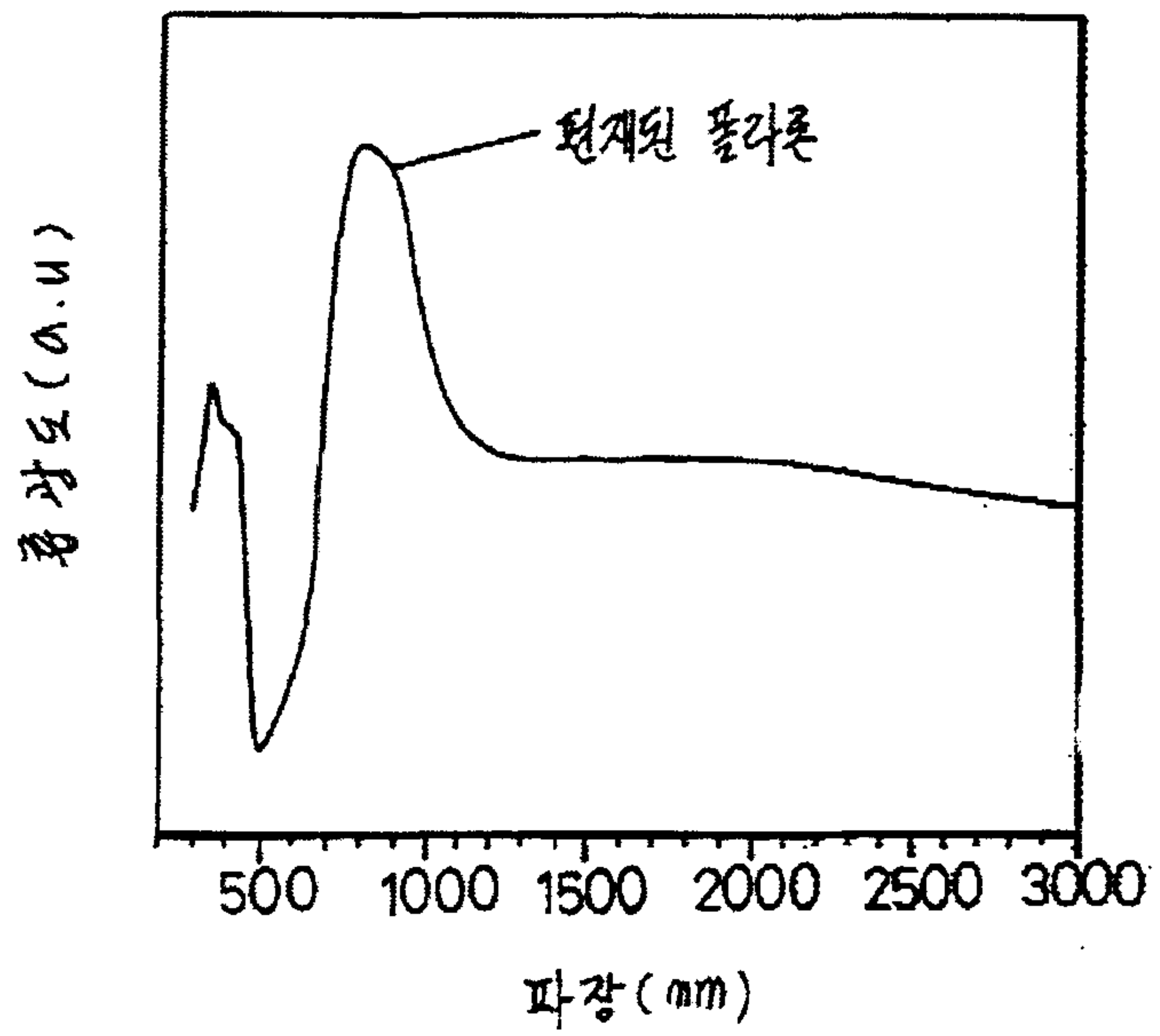
본 발명은 가용 전기전도성 폴리아닐린의 제조방법에 관한 것으로, 좀더 상세하게는 수용액 상태에서 방향족 아민 화합물인 아닐린과 도판트로 도데실벤젠설포산 및 산화제로 암모니움퍼설페이트를 반응시키는 가용 전기전도성 폴리아닐린의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 가용 전기전도성 폴리아닐린은 유기용매에 쉽게 용해되므로 가공성이 뛰어나서 전기전도성 코팅재료 및 도료, 배터리의 전극재료, 반도체 부품, 고체전해질, 축전기의 전해질 등에 쉽게 응용될 수 있다.

여 백

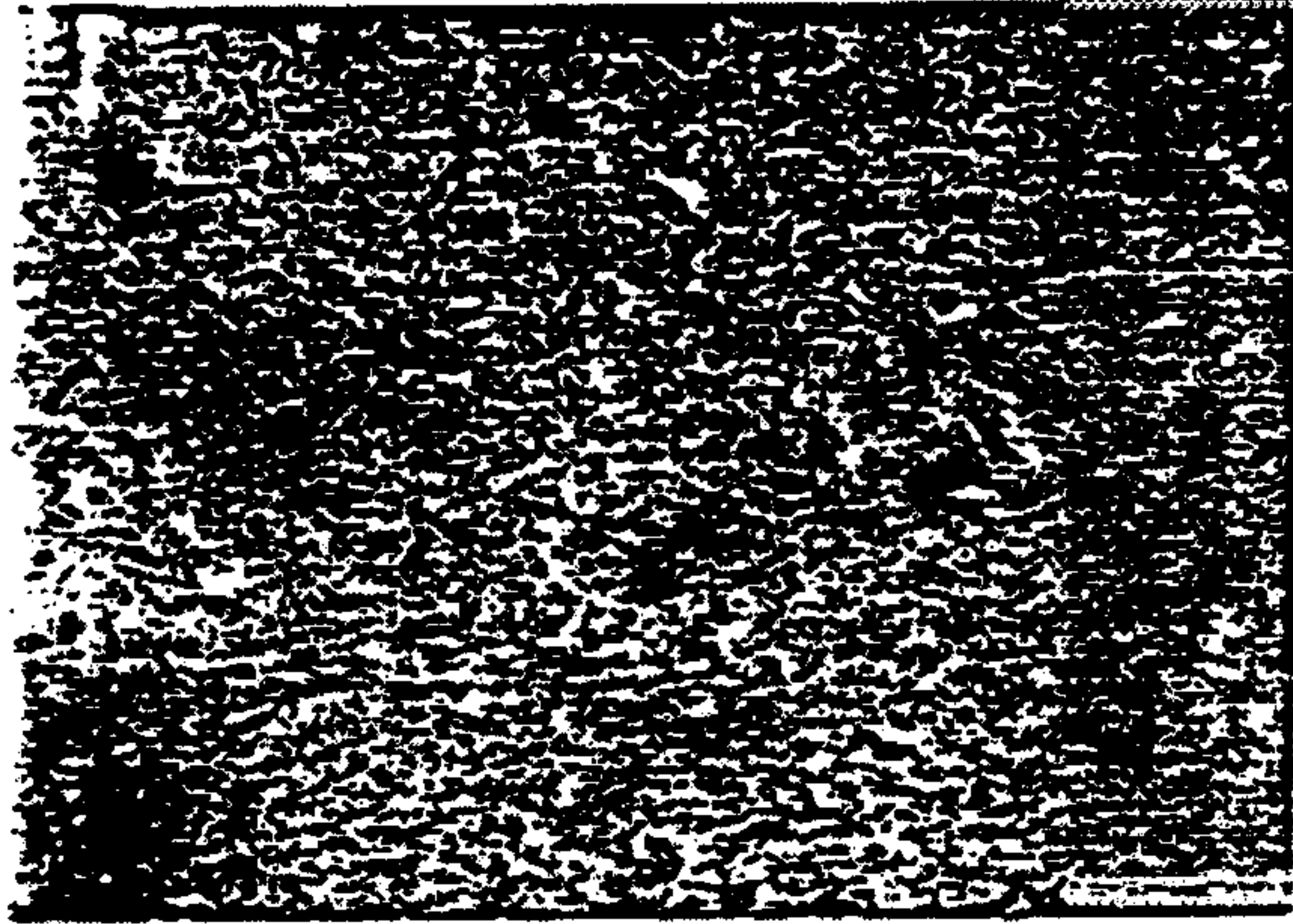
제 1 도



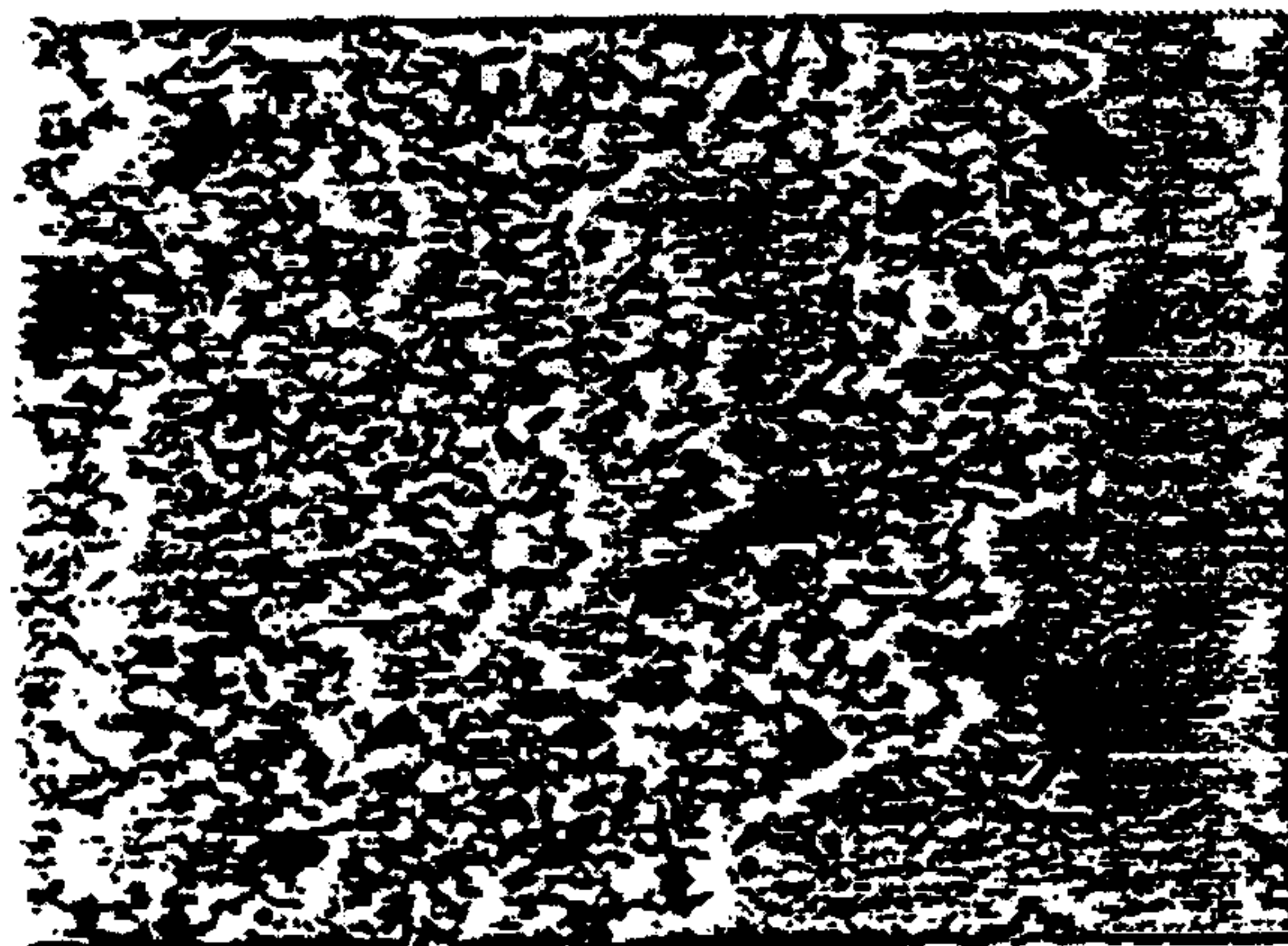
제 2 도



제 3 도



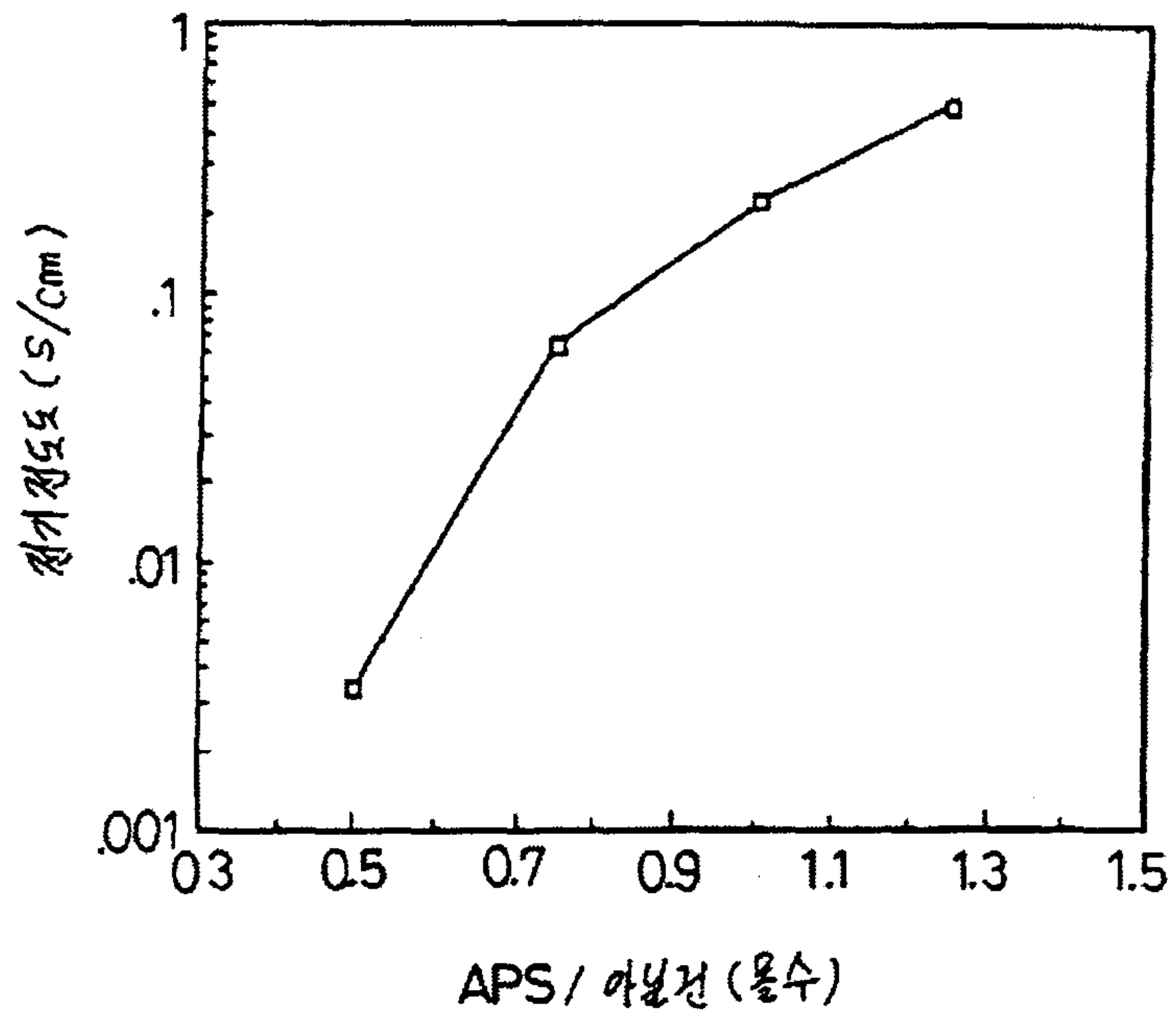
(A)



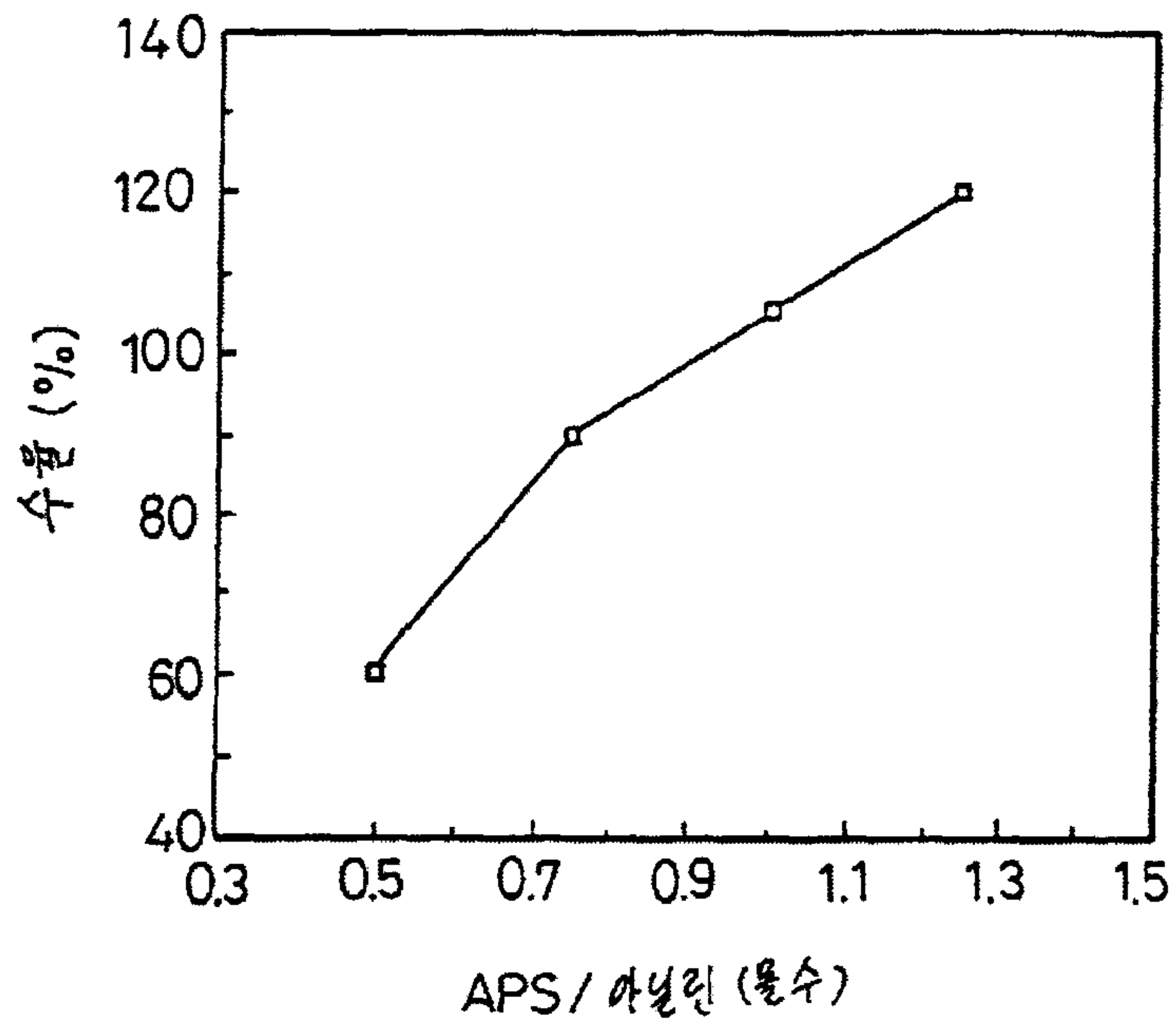
100 μ

(B)

제 4 도



제 5 도



제 2 절 2, 3차년도 연구내용 및 연구결과

1. 2, 3차년도 연구내용

가. 연구개발추진체계

2, 3차년도에서는 다음의 그림13에 보이는 바와 같은 연구개발추진체계에 따라 용융가공성 폴리아닐린을 이용한 전기전도성 PVC 블렌드에 대한 연구를 수행하였다.

나. 용융가공성 폴리아닐린의 고상중합 및 블렌딩

폴리아닐린을 용매를 사용하지 않고 아닐린 단량체와 DBSA의 착체를 형성한 후 산화제를 첨가하여 고체상에서 중합하였다. 이때 DBSA 및 ammonium persulfate의 농도 및 반응 온도를 변화시키면서 폴리아닐린을 중합하여 합성된 폴리아닐린의 전기전도도 및 용융가공성에 대한 연구를 수행하였다.

자세한 합성공정은 다음과 같다. 일정량의 DBSA(아닐린 단량체에 대해 몰비로 0.75 - 1.0배)를 일정온도(5 - 30℃)로 향한 조절된 Brabender Internal Kneader Mixer(70 cc)에 넣은 후 50 rpm의 속도로 교반하면서 아닐린 단량체를 첨가하면 점도가 매우 높은 백색의 아닐린-DBSA의 착체가 형성된다. 이때 착체가 서로 뭉쳐 균일한 상이 되지 않을 수 있으므로 균일하게 착체가 형성될 수 있도록 교반을 약 30분간 행하면 매우 미세한 입자의 착체가 형성된다. 위의 착체에 일정량의 ammonium persulfate(아닐린 단량체에 대해 몰비로 0.75 - 1.0배)를 소량의 증류수에 적셔 투입하여 중합시간을 변화시키

면서 폴리아닐린을 합성한다. 합성된 폴리아닐린을 오븐에 넣어 90°C에서 24시간동안 건조한다. 합성된 폴리아닐린의 중합조건 및 반응시간에 따른 전기전도도 및 용융가공성을 평가하였다. 자세한 합성조건은 다음의 표4에 나타내었으며 다음의 그림14에 폴리아닐린 고상중합 공정 및 블렌딩의 흐름도를 나타내었다.

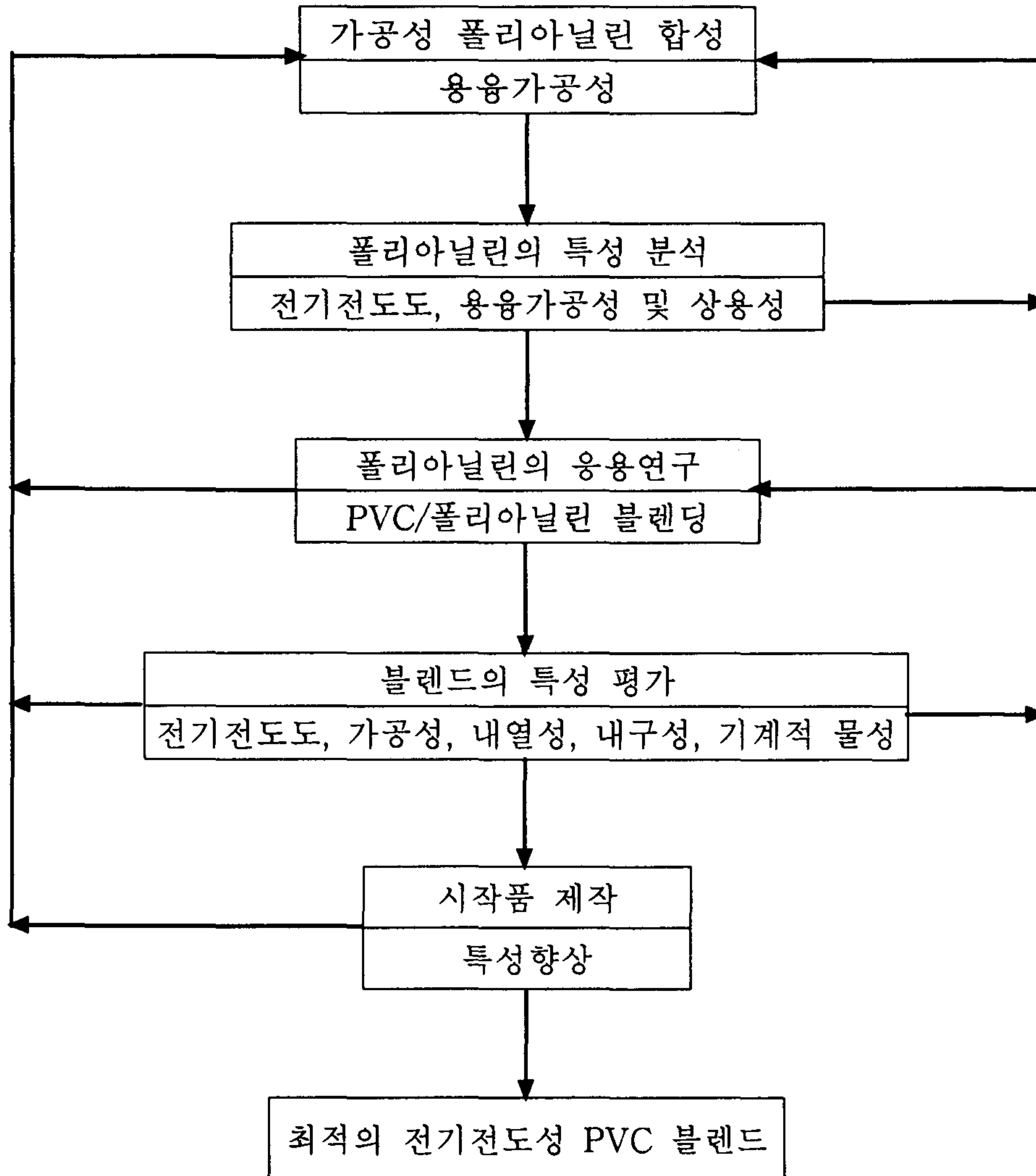


Figure 13. Flow diagram of research

위에서 얻어진 고상중합 폴리아닐린을 함량을 변화시키면서 Brabender Internal Kneader Mixer를 이용하여 170℃에서 10분간 PVC와 블렌딩을 행한 후 hot-press molder를 사용하여 압축성형하여 다음의 그림16에 보이는 바와 같이 블렌드의 전기전도도를 측정하였다.

표4. 용융가공성 폴리아닐린의 고상중합 조건.

| 중합조건 | 아닐린 (몰) | 도판트(몰) (아닐린대비 몰비) | 산화제(몰) (아닐린 대비 몰비) | 반응시간 (분) |
|------|------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| 1 | 0.12 | DBSA* 0.12 (1.0) | APS*** 0.12 (1.0) | 40, 60, 120, 180 |
| 2 | 0.12 | DBSA 0.092 (0.75) | APS 0.12 (1.0) | 40, 60, 120, 180 |
| 3 | 0.12 | DBSA 0.092 (0.75) | APS 0.092 (0.75) | 40, 60, 120, 180 |
| 4 | 0.12 | p-TSA** 0.12 (1.0) | APS 0.12 (1.0) | 40, 60, 120, 180 |

*dodecylbenzene sulfonic acid

**p-toluene sulfonic acid

*** ammonium persulfate

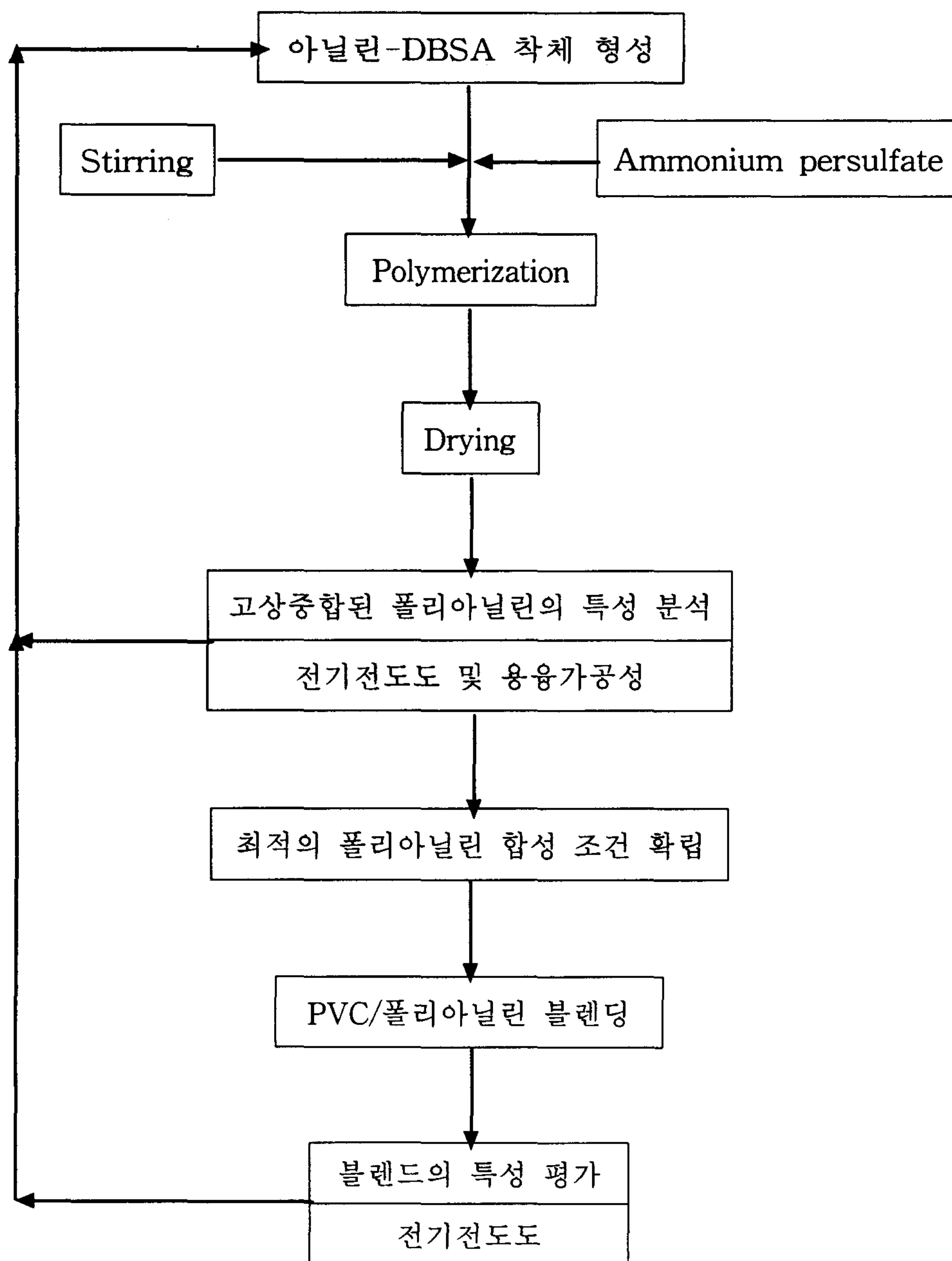


Figure 14. Schematic diagram of solid-state polymerization of processible polyaniline and blending with PVC.

다. 용융가공성 폴리아닐린의 현탁중합 및 블렌딩

위에서 서술된 고상중합에 의한 용융가공성 폴리아닐린의 합성 법과 더불어 다음에 서술하는 바와 같이 농도가 진한 상태에서의 폴리아닐린-유기산 착체 현탁액 상태에서 폴리아닐린을 중합하는 용융가공성 폴리아닐린의 합성에 대하여 연구하였다. 합성은 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid, p-toluene sulfonic acid, anthraquinone sulfonic acid 등의 유기산, 산화제로 ammonium persulfate를 사용하여 현탁액상에서 폴리아닐린을 합성하였다.

본 연구에서 수행된 용융가공성 폴리아닐린의 합성은 산화제 농도 및 도판트의 종류와 농도, 분산조제(surfactant)의 종류 및 농도, 반응 온도 및 시간, 세척조건 등을 변화시키면서 합성하여 여러 범위의 전도도와 용융가공성을 가진 폴리아닐린을 합성하였다. 대표적인 합성공정은 다음에 서술한 바와 같다.

도판트로 사용되는 dodecylbenzene sulfonic acid(아닐린 단량체에 대해 몰비로 0.3 - 0.7배)를 단독으로 또는 codopant로 p-toluene sulfonic acid 혹은 anthraquinone sulfonic acid와 함께 최소한의 증류수에 녹여 $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 로 조절되는 반응조에 넣는다. 위의 용액에 감압 증류된 아닐린(Aldrich) 단량체를 넣은 후 30분간 격렬히 교반한다. 이때 아닐린 단량체와 도판트로 쓰이는 유기산이 cake와 같은 착체를 형성하여 교반이 어려우므로 NaCl 또는 dodecylbenzene sulfonic acid sodium salt등을 증류수에 녹여 소량 첨가하면 갑자기 교반이 용이하게 되어 매우 미세한 입자의 균일한 현탁액을 형성하게 된다. 위의 현탁액에 산화제인 ammonium persulfate(Junsei Chemical Co.)(아닐린 단량체에 대해 0.6 - 2.0 몰배)를 일정량의 증

류수에 녹여 약 30분에 걸쳐 천천히 부가하여 반응을 시킨다. 24시간동안 반응시킨 후 합성된 폴리아닐린을 여과하고 증류수 단독 또는 methanol, acetone, isopropanol과 같은 유기용매와 혼합하여 세척한 후 다시 여과하여 얻어진 분말을 오븐에 넣어 80°C에서 24시간 건조하였다. 중합된 폴리아닐린 분말의 전기전도도는 IR pelletizer를 사용하여 분말을 압착하여 위의 그림12에 보이는 바와 같이 disk형태의 시편을 제조하여 van der Pauw의 방법을 사용하여 측정하였다. 자세한 합성조건은 다음의 표5에 명기되어 있으며 실험실 scale의 합성뿐만 아니라 대량의 bench scale로도 scale-up하는 연구도 수행하였다. 다음의 그림15에 용융가공성 폴리아닐린의 현탁중합과 블렌딩 공정의 흐름도를 나타내었다.

위에서 얻어진 현탁중합 폴리아닐린을 함량을 변화시키면서 Brabender Internal Kneader Mixer를 이용하여 170°C에서 10분간 PVC, PE, 및 PP등의 여러 고분자수지와 블렌딩을 행한 후 hot-press molder를 사용하여 압축성형하여 다음의 그림16에 보이는 바와 같이 블렌드의 전기전도도를 측정하였다. 특히 PVC의 경우에는 PVC 수지에서 가소제의 함량이 블렌드의 전기전도도에 주는 영향에 대한 연구도 수행하였다.

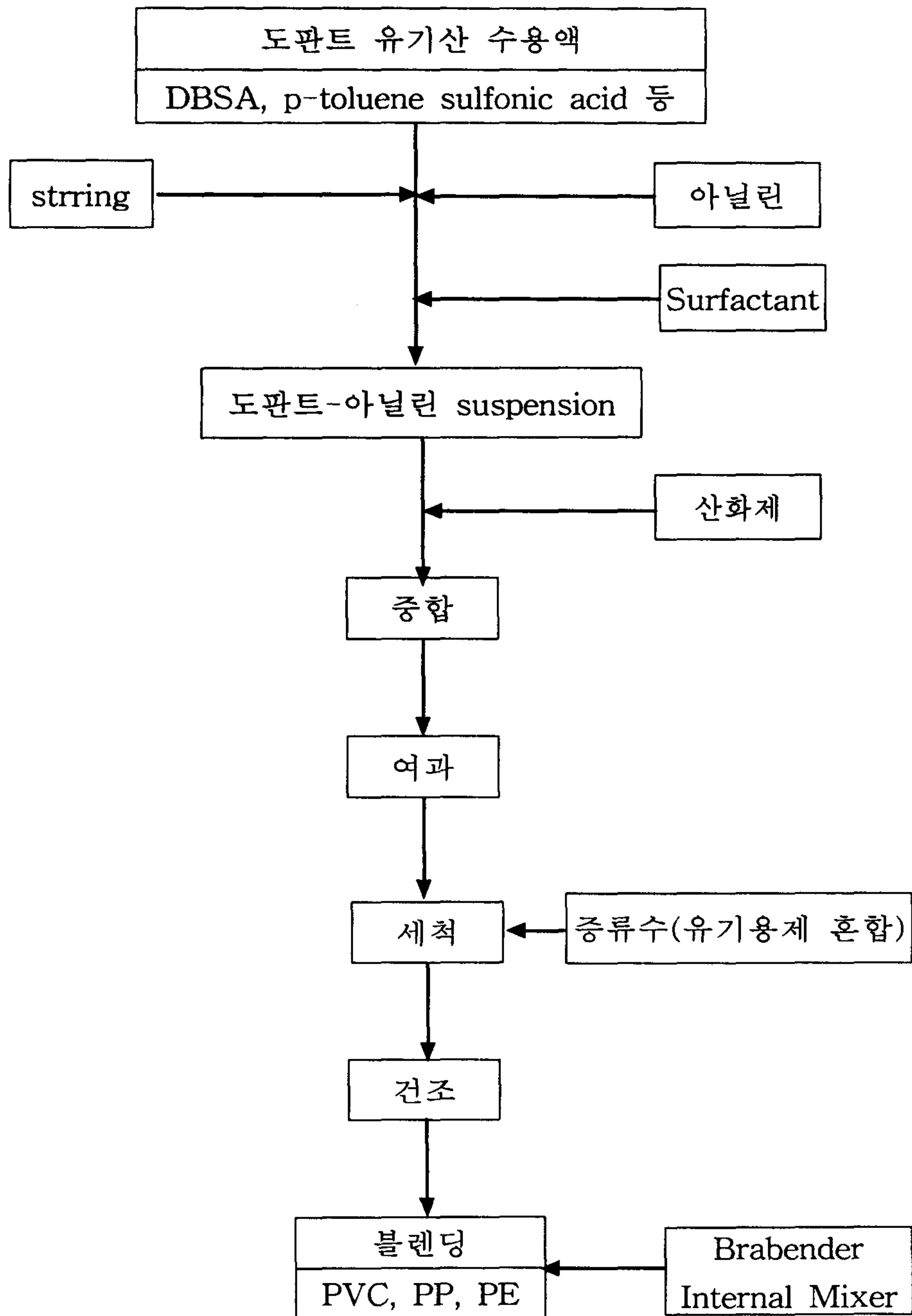


Figure 15. Schematic diagram of synthesis of thermally processible polyaniline and blending.

표 5. 용융가공성 폴리아닐린의 합성조건.

| Sample Number | Aniline(g) | Dopant (dopant/aniline) ⁽¹⁾ | APS ⁽²⁾ (g) (oxidant/aniline) ⁽¹⁾ | Surfactant |
|---------------|------------|--|---|----------------------------|
| 1 | 15 | DBSA ⁽³⁾ 24.6g (0.5) p-TSA ⁽⁴⁾ 2.9g (0.1) | 21.0 (0.6) | - |
| 2 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) AQSA ⁽⁵⁾ 8.2g (0.16) | 27.6 (0.75) | - |
| 3 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) p-TSA 6.1g (0.2) | 27.6 (0.75) | - |
| 4 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) p-TSA 6.1g (0.2) | 27.6 (0.75) | NaCl 5% solution 10 ml |
| 5 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) p-TSA 6.1g (0.2) | 27.6 (0.75) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 6 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) p-TSA 6.1g (0.2) | 27.6 (0.75) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 7 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) p-TSA 6.1g (0.2) | 27.6 (0.75) | NaCl 1% solution 10 ml |
| 8 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) p-TSA 6.1g (0.2) | 34.9 (1.0) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 9 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) p-TSA 6.1g (0.2) | 27.6 (0.75) | isopropyl alcohol 10 ml |

(1) 아닐린 단량체 몰수에 대한 도판트와 산화제 몰수의 비

(2) ammonium persulfate

(3) dodecylbenzene sulfonic acid

(4) p-toluene sulfonic acid

(5) anthraquinone sulfonic acid

| Sample Number | Aniline(g) | Dopant (dopant/aniline) | APS (g) (oxidant/aniline) | Surfactant |
|---------------|------------|---------------------------------------|------------------------------|--|
| 10 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) p-TSA 6.1g (0.2) | 34.9 (1.0) | NaCl 1% solution 10 ml isopropyl alcohol 10 ml |
| 11 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) p-TSA 6.1g (0.2) | 34.9 (1.0) | NaCl 10% solution 10 ml isopropyl alcohol 10 ml |
| 12 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) p-TSA 6.1g (0.2) | 34.9 (1.0) | NaCl 10% solution 10 ml DBSA-Na 1g |
| 13 | 20 | DBSA 31.1g (0.45) | 36.7 (0.75) | DBSA-Na 7.5g |
| 14 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) p-TSA 6.1g (0.2) | 27.6 (0.75) | NaCl 5% solution 10 ml |
| 15 | 15 | DBSA 19.7g (0.4) p-TSA 6.1g (0.2) | 69.8 (2.0) | NaCl 1% solution 10 ml DBSA-Na 1g |
| 16 | 20 | p-TSA 38.8g (1.0) | 49.0 (1.0) | DBSA-Na 7.1g |
| 17 | 20 | DBSA 19.6g (0.3) p-TSA 38.8g (1.0) | 49.0 (1.0) | DBSA-Na 7.1g |
| 18 | 20 | DBSA 48.5g (0.7) | 49.0 (0.75) | DBSA-Na 7.1g |

| Sample Number | Aniline(g) | Dopant (dopant/aniline) | APS (g) (oxidant/aniline) | Surfactant |
|---------------|------------|---------------------------------------|------------------------------|---|
| 19 | 625 | DBSA 866g (0.4) p-TSA 255g (0.2) | 1150 (0.75) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 20 | 20 | DBSA 27.7g (0.4) p-TSA 8.2g (0.2) | 36.8 (0.75) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 21 | 20 | DBSA 15.0g (0.2) p-TSA 20.4g (0.5) | 46.5 (1.0) | NaCl 10% solution 10 ml DBSA-Na 15g |
| 22 | 20 | DBSA 15.0g (0.2) p-TSA 20.4g (0.5) | 46.5 (1.0) | DBSA-Na 7.5g |
| 23 | 20 | DBSA 20.7g (0.3) p-TSA 12.2g (0.3) | 46.5 (1.0) | DBSA-Na 7.5g |
| 24 | 20 | DBSA 20.7g (0.3) p-TSA 0.2g (0.2) | 69.8 (2.0) | DBSA-Na 7.5g |
| 25 | 500 | DBSA 691g(0.4) | 1224 (1.0) | NaCl 10% solution 100ml |
| 26 | 500 | DBSA 691g(0.4) | 1040 (0.85) | NaCl 10% solution 100ml |
| 27 | 400 | DBSA 553g (0.4) p-TSA 163g (0.2) | 832 (0.85) | NaCl 10% solution 100ml |

| Sample Number | Aniline(g) | Dopant (dopant/aniline) | APS (g) (oxidant/aniline) | Surfactant |
|---------------|------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 28 | 400 | DBSA 553g (0.4) p-TSA 163g (0.2) | 735 (0.75) | NaCl 10% solution 100ml |
| 29 | 100 | DBSA 138g (0.4) p-TSA 20.4g (0.1) | 183.6 (0.75) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 30 | 100 | DBSA 138g (0.4) | 183.6 (0.75) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 31 | 100 | DBSA 138g (0.4) | 183.6 (0.75) | - |
| 32 | 100 | DBSA 138g (0.4) | 183.6 (0.75) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 33 | 30 | DBSA 46.7g (0.45) | 55.2 (0.75) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 34 | 30 | DBSA 46.7g(0.45) | 91.9 (1.25) | NaCl 10% solution 100ml |
| 35 | 30 | DBSA 67.6g(0.65) | 91.9 (1.25) | NaCl 10% solution 100ml |
| 36 | 30 | DBSA 67.6g(0.65) | 66.2 (0.9) | NaCl 10% solution 100ml |

| Sample Number | Aniline(g) | Dopant (dopant/aniline) | APS (g) (oxidant/aniline) | Surfactant |
|---------------|------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 37 | 30 | DBSA 51.9g (0.5) p-TSA 9.2g (0.15) | 66.2 (0.9) | NaCl 10% solution 10ml |
| 38 | 30 | DBSA 51.9g (0.5) p-TSA 9.2g (0.15) | 91.9 (1.25) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 39 | 30 | DBSA 72.7g (0.7) p-TSA 9.2g (0.15) | 91.5 (1.25) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 40 | 30 | DBSA 51.9g (0.5) p-TSA 9.2g (0.15) | 73.5 (1.0) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 41 | 100 | DBSA 138g (0.4) p-TSA 40g(0.2) | 183.6 (0.75) | NaCl 10% solution 10 ml |
| 42 | 128.4 | DBSA 200g (0.45) | 252 (0.8) | NaCl 10% solution 10 ml |

라. 블렌드의 전기전도도 측정

블렌드의 전기전도도는 다음의 그림16에 보이는 바와 같이 블렌드를 2 - 3 mm의 두께로 압축성형한 sheet의 형태로 시편을 준비하여 다음의 식에 의해 블렌드의 체적비저항을 측정하였다. 체적비저항은 전도도의 역수로서 체적비저항이 작을수록 전도도가 높은 블렌드이다.

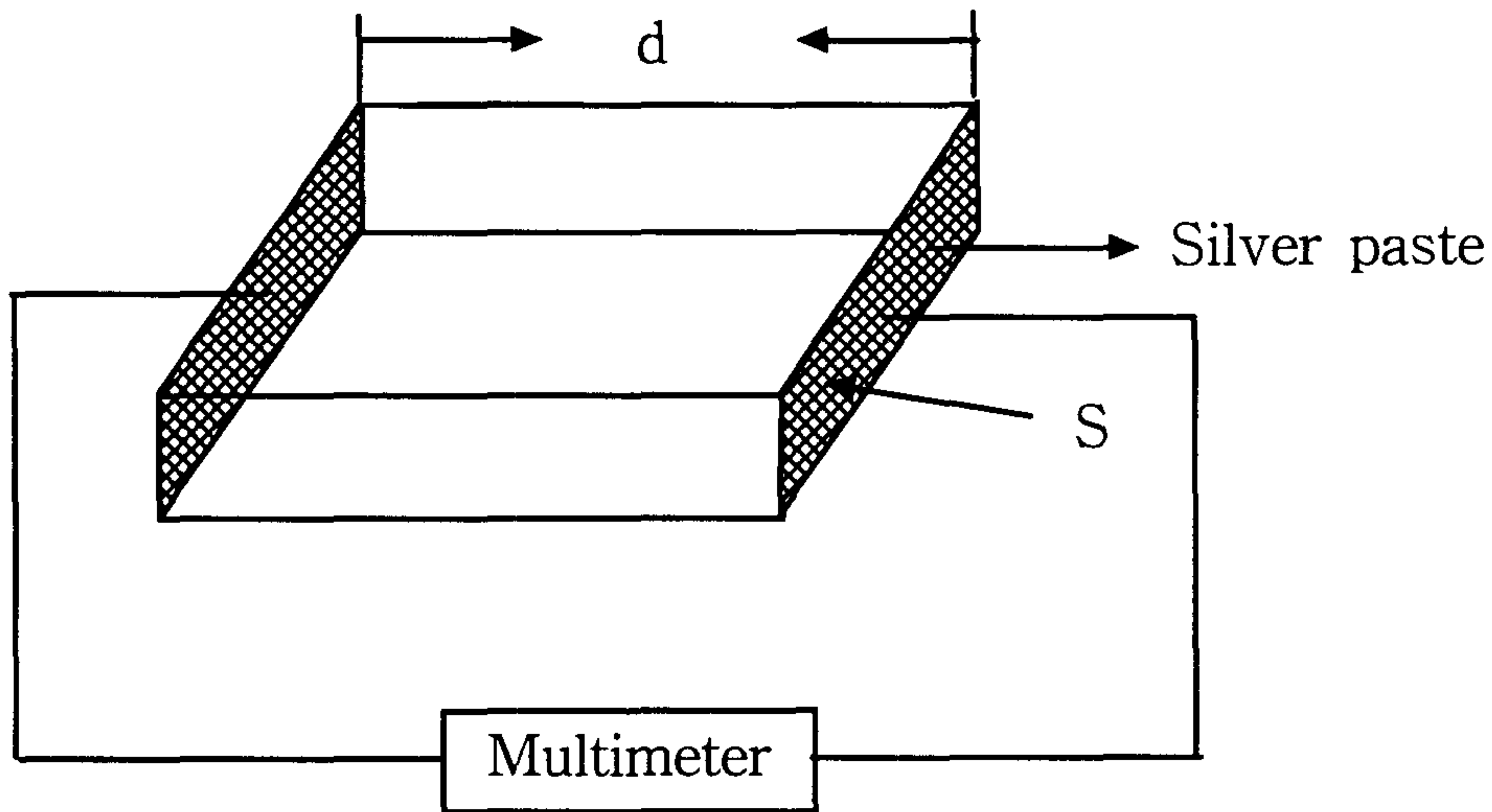


Figure 16. Schematic diagram of specific volume resistivity measurement of polymer/polyaniline blend.

$$\rho = \frac{R S}{d}$$

여기서 ρ (ohm-cm)는 체적비저항(specific volume resistivity), R (ohm)은 두 전극간에 측정된 저항값, S (cm²)는 전극의 면적, d (cm)는 전극간의 거리이다.

마. 도판트의 변화에 따른 폴리아닐린의 합성 및 열안정성

폴리아닐린을 고분자 수지와 블렌딩할 때 폴리아닐린에 가해지는 열에 대한 안정성을 평가하기 위하여 도판트의 종류를 DBSA 뿐만 아니라 camphor sulfonic acid, anthraquinone sulfonic acid, p-toluene sulfonic acid와 같은 유기산을 도판트로 하여 반응온도 및 산화제의 농도를 변화시키면서 폴리아닐린을 합성하였다. 여러 다른 도판트로 합성된 폴리아닐린을 온도를 상승시키면서 전도도의 변화를 관찰하였으며, 또한 일정온도로 온도를 상승시킨 다음 열처리 시간에 따른 전도도의 변화를 관찰하였다. 자세한 합성조건은다음의 표8에 나타내었다.

열에 의한 전도도의 변화는 다음의 그림17에 나타난 바와 같은 실험장치를 사용하여 측정하였다. 그림12에 보이는 바와 같이 합성된 폴리아닐린 분말을 disk 형태로 압축한 후 4개의 전극을 연결한 시료를 온도가 정밀하게($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)로 조절되는 heating stage(Mettler Hot Stage FP82HT)에 넣은 후 온도를 상승시키면서 또는 일정한 온도에서 열처리 시간에 따라 일정전류 상태에서 측정된 전압을 personal computer로 보내 van der Pauw 방법에 의해 전기전도도를 측정하였다.

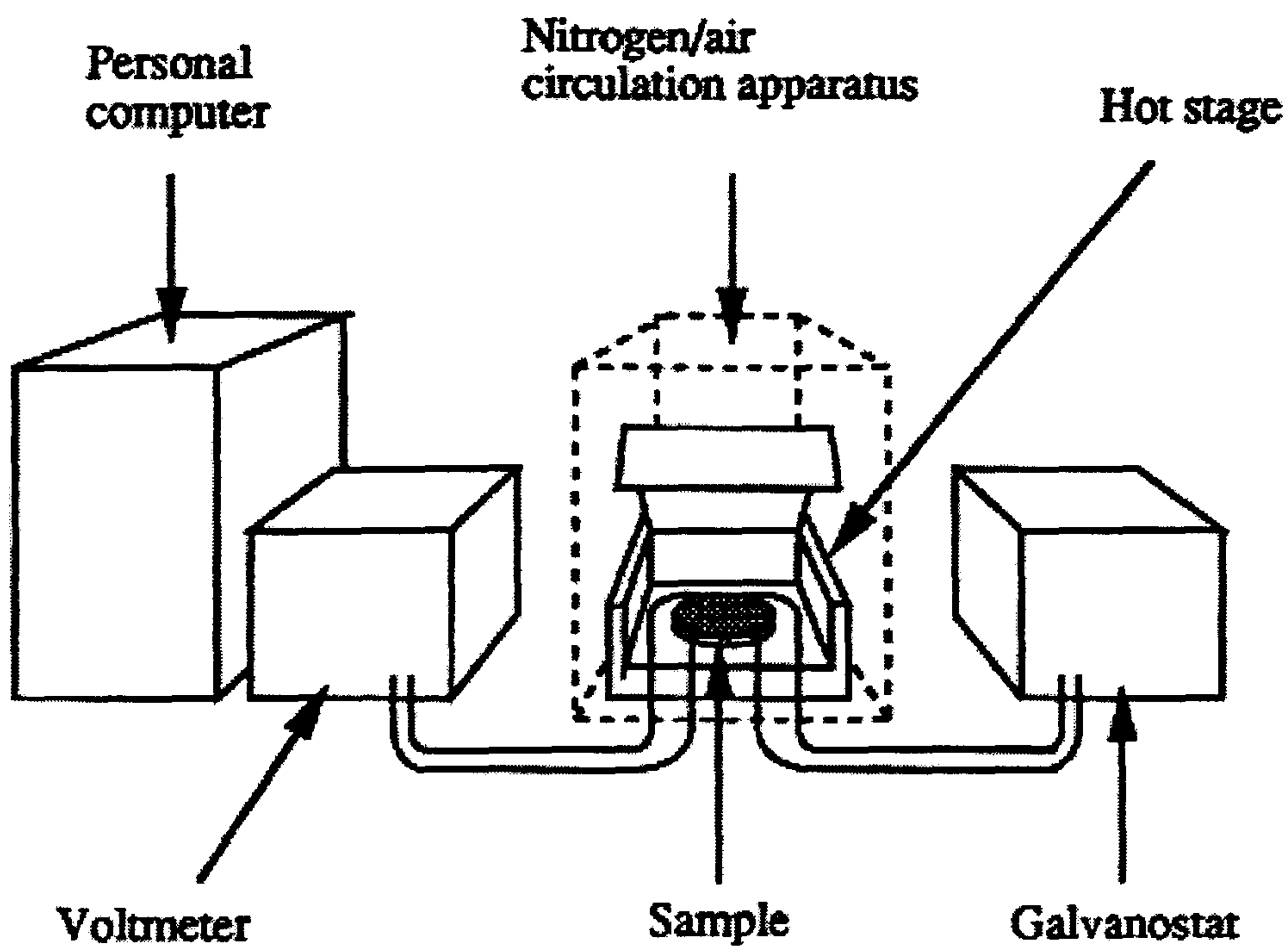


Figure 17. Schematic diagram of an apparatus for conductivity measurement upon thermal treatment.

2. 2, 3차년도 연구개발결과

가. 폴리아닐린의 고상중합 및 블렌드의 전도도

(1) 폴리아닐린의 고상중합결과

폴리아닐린을 용매를 사용하지 않고 아닐린 단량체와 DBSA의 착체를 형성한 후 산화제를 첨가하여 고체상에서 중합한 결과와 이를 이용한 PVC/폴리아닐린 블렌드의 체적비저항을 다음의 표6에 요약하였다.

표 6. 폴리아닐린의 고상중합 결과 및 블렌드의 체적비저항.

| 중합조건 | 폴리아닐린의 전도도 (S/cm) | | | | 블렌드의 체적비저항 (ohm-cm) |
|------|-------------------|-------|-------|------|------------------------|
| | 중합시간 (분) | | | | |
| | 40 | 60 | 120 | 180 | |
| 1 | 0.53 | 0.57 | 0.37 | 0.2 | 10^4 |
| 2 | 0.24 | 0.18 | 0.18 | 0.13 | 10^3 |
| 3 | 0.093 | 0.094 | 0.098 | - | 10^2 |
| 4 | 4.2 | 2.8 | 1.4 | 1.8 | 10^8 |

고상중합에서 도판트에 아닐린을 투입하면 일정시간이 지나면 발열반응을 일으키면서 아닐린과 도판트가 착체를 형성하여 백색의 cake 형태로 변하는 것이 관찰되었다. 여기에 산화제를 투입하면 매우 짧은 기간동안 반응이 지연되다가 황색의 반응물이 형성되기 시작하여 곧 급격히 반응이 진행되어 진한 암록색의 폴리아닐린이 형성되었다. 이 때 중합반응은 격렬한 발열반응으로 반응용기인 Brabender internal mixer의 외벽의 온도를 측정한 결과 반응전의 온도에 비해 약 40℃까지 증가하는 현상이 관찰되었다. 하지만, 중합반응이 진행됨에 따라 온도는 낮아져 시간이 지나면 반응이 시작되기 전의 온도로 냉각되어 반응이 초기에는 매우 격렬히 일어나다가 이후 점차 느려져 더 이상 반응이 되지 않는 것으로 판단된다.

한편 산화제를 첨가할 때, 결정상태의 ammonium persulfate를 첨가하면 반응이 매우 느리게 진행되는데 반하여 산화제를 극히 소량의 물과 함께 첨가하면 반응속도가 훨씬 빠른 것이 관찰되었다. 물과 함께 산화제를 투입하면 반응물의 점도가 투입 후에 급격히 감소하다가 반응이 진행됨에 따라 점도가 상승하여 반응이 종료될 때에는 cake와 같은 형태의 고체상의 폴리아닐린을 얻을 수 있었다. 위와 같은 고상중합을 통해 합성된 폴리아닐린의 전도도는 표6에 보이듯이 0.1 - 4 S/cm의 범위에 있어 비교적 높은 전도도를 나타냈다.

(2) 반응온도의 영향

고상중합의 반응온도를 변화시키면서 폴리아닐린을 합성하면 반응온도가 낮아질수록 반응속도가 급격히 저하되었다. Internal mixer의 표면온도가 25℃에서 폴리아닐린을 고상중합하면 반응이 지연되는

시간이 매우 짧은데 비하여 0°C에서 반응을 진행시키면 반응이 시작되기까지는 매우 오랜 시간이 소모되었다. 하지만, 저온에서 중합할 때 초기에는 반응이 지연되었지만, 일단 반응이 시작되면 매우 급격히 진행되어 상온에서 시작한 결과와 비슷한 결과를 보였다.

(3) 반응시간의 영향

반응의 최적 종료시점을 측정하기 위하여 반응시간의 변화에 따른 폴리아닐린의 전도도를 측정하였는데, 표6에 보이듯이 반응이 진행됨에 따라 반응물의 온도가 다시 반응시작전의 온도로 냉각되는 일정시간(약 40분)이 지난 후에는 전도도가 변하지 않거나 오히려 약간 감소하는 것이 관찰되었다. 이는 반응이 진행단계에서는 매우 급격히 진행되고 그 이상의 시간에서는 더 이상 반응이 진행되지 않고 종료되기 때문으로 판단되며 오히려 반응시간이 길어질수록 전도도가 약간 낮아지는 것은 depolymerization 반응이 일어나 전도도가 낮아지기 때문으로 판단된다.

(4) 도판트 종류 및 농도의 영향

표6의 폴리아닐린 sample 1과 4에서 보듯이 산화제의 농도, 도판트의 농도와 반응온도를 일정하게 고정하고 도판트로 DBSA 대신에 p-toluene sulfonic acid를 사용하면 DBSA를 사용하였을 때보다 약 10배 정도 높은 전도도를 나타내었다. 이는 p-toluene sulfonic acid가 DBSA보다는 보다 높은 분자량의 폴리아닐린이 합성될 수 있는 분위기를 제공할 수 있기 때문으로 판단되며 또한 도판트의 크기가 작기 때문에 합성된 폴리아닐린의 도핑정도도 높기 때문으로 판단

된다.

표6의 폴리아닐린 sample 1과 2에서 보듯이 산화제의 농도와 반응온도를 일정하게 고정하고 DBSA의 농도를 아닐린 단량체 대비 몰비로 1.0으로 하여 합성한 폴리아닐린은 0.75배의 DBSA를 사용하였을 때보다 약 2배 정도 높은 전도도를 나타내었다. 이는 1.0배를 사용하였을 때 도판트가 더 많이 투입되어 도핑정도가 높아지기 때문으로 판단되며 또한 폴리아닐린 중합분위기가 더욱 산성이기 때문에 높은 중합도의 고분자 폴리아닐린이 합성되기 때문으로 판단된다.

(5) 산화제 농도의 영향

표6의 폴리아닐린 sample 2과 3에서 보듯이 DBSA의 농도와 반응온도를 일정하게 고정하고 산화제의 농도를 아닐린 단량체 대비 몰비로 1.0으로 하여 합성한 폴리아닐린은 0.75배의 산화제를 사용하였을 때보다 약 2배 정도 높은 전도도를 나타내었다. 이는 1.0배를 사용하였을 때 0.75배를 사용하였을 때보다 높은 중합도의 고분자 폴리아닐린으로 합성되기 때문으로 판단된다.

(6) 폴리아닐린의 용융가공성 및 블렌드의 전도도

표6에서 보이듯이 DBSA를 도판트로 사용하여 합성한 폴리아닐린은 150 - 170℃에서 매우 우수한 용융가공성을 띠어 가열하면 용융이 되었다. 따라서 폴리아닐린을 무게비로 30% 투입하여 PVC와 블렌딩을 하면 블렌드는 $10^2 - 10^4$ ohm-cm의 매우 우수한 체적비저항을 나타내었다. 하지만, 도판트로 DBSA 대신에 p-toluene sulfonic acid를 사용하면 폴리아닐린의 전도도는 DBSA를 사용하였을 때보다

약 10배 가량 높았지만 용융가공성을 전혀 띠지 않아 30%이상의 폴리아닐린을 투입하여 PVC와 블렌딩을 하여도 블렌드는 전도도 측정 범위의 한계인 10^8 ohm-cm보다 높은 것이 관찰되었다.

따라서, 블렌드에 전기전도성을 부여하기 위하여는 합성된 폴리아닐린의 용융가공성이 가장 중요한 인자임이 확인되었다. 표의 sample 1, 2, 3에서 보이듯이, 합성된 폴리아닐린의 전도도가 가장 낮은 sample 3을 사용하여 블렌딩한 블렌드가 체적비저항은 10^2 ohm-cm로 가장 낮았다. 이는 sample 3의 합성조건을 사용하면 우수한 용융가공성을 보유하면서 전도도 또한 비교적 양호한 분자량의 폴리아닐린이 합성되어 블렌딩시 용융가공이 잘 되어 블렌드에 높은 전도성을 부여하기 때문으로 판단된다. 반면에 용융가공성을 나타내어 블렌드에 전도도를 부여하는 sample 1과 2는 분자량이 완전한 용융가공성을 나타내기에는 비교적 높아 블렌딩시 균일하지 못한 블렌드를 형성하기 때문에 블렌드의 체적비저항이 높아지는 것으로 판단된다.

나. 폴리아닐린의 현탁중합 및 블렌드의 전도도

(1) 폴리아닐린의 현탁중합결과

폴리아닐린을 아닐린 단량체와 DBSA의 착체를 분산시킨 현탁수용액 상에 산화제를 첨가하여 합성한 결과와 이를 이용한 PVC/폴리아닐린 블렌드의 체적비저항을 다음의 표7에 요약하였다.

표 7. 폴리아닐린의 현탁중합결과 및 블렌드의 전도도.

| Sample Number | Output (g) | Apparent Yield ⁽¹⁾ (%) | Electrical Resistivity (Ω -cm) | |
|---------------|------------|-----------------------------------|--|----------------------|
| | | | Polyaniline | Blend ⁽²⁾ |
| 1 | 35 | 233 | 800 | 10e8 이상 |
| 2 | 40 | 266 | 200 | 10e5 |
| 3 | 33 | 220 | 40 | 10e8 이상 |
| 4 | 36 | 240 | 10 | 10e3 |
| 5 | 33 | 220 | 30 | 10e5 |
| 6 | 33 | 220 | 200 | 10e8 이상 |
| 7 | 32 | 213 | 200 | 10e8 이상 |
| 8 | 36 | 240 | 100 | 10e8 이상 |
| 9 | 20 | 133 | 80 | 10e8 이상 |
| 10 | 20 | 133 | 70 | 10e8 이상 |
| 11 | 20 | 133 | 100 | 10e8 이상 |
| 12 | 34 | 227 | 30 | 10e5 |
| 13 | 33 | 165 | 30 | 10e3 |

(1) total output/aniline feed by weight

(2) PVC/Polyaniline Blend (70:30 by part)

| Sample Number | Output (g) | Apparent Yield (%) | Electrical Resistivity (Ω -cm) | |
|---------------|------------|--------------------|--|---------|
| | | | Polyaniline | Blend |
| 14 | 34 | 227 | 100 | 10e4 |
| 15 | 38 | 253 | 800 | 10e8 이상 |
| 16 | 34 | 170 | 20 | 10e8 이상 |
| 17 | 35 | 175 | 100 | 10e8 이상 |
| 18 | 34 | 170 | 20 | 10e5 |
| 19 | 1250 | 200 | 20 | 10e4 |
| 20 | 35 | 175 | 50 | 10e4 |
| 21 | 35 | 175 | 50 | 10e8 이상 |
| 22 | 40 | 200 | 100 | 10e8 이상 |
| 23 | 32 | 160 | 200 | 10e7 |
| 24 | 110 | 180 | 800 | 10e8 이상 |
| 25 | 1024 | 205 | 300 | 10e8 이상 |
| 26 | 980 | 196 | 100 | 10e2 |
| 27 | 815 | 204 | 300 | 10e8 이상 |
| 28 | 810 | 203 | 100 | 10e2 |

| Sample Number | Output (g) | Apparent Yield (%) | Electrical Resistivity (Ω -cm) | |
|---------------|------------|--------------------|--|---------|
| | | | Polyaniline | Blend |
| 29 | 208 | 208 | 120 | 10e3 |
| 30 | 195 | 195 | 80 | 10e3 |
| 31 | 200 | 200 | 200 | 10e3 |
| 32 | 205 | 205 | 50 | 10e3 |
| 33 | 58 | 193 | 50 | 10e2 |
| 34 | 39 | 130 | 20 | 10e8 이상 |
| 35 | 40 | 133 | 20 | 10e8 이상 |
| 36 | 60 | 200 | 30 | 10e6 |
| 37 | 78 | 260 | 50 | 10e8 이상 |
| 38 | 84 | 280 | 20 | 10e8 이상 |
| 39 | 85 | 280 | 30 | 10e8 이상 |
| 40 | 57 | 190 | 100 | 10e8 이상 |
| 41 | 210 | 210 | 200 | 10e3 |
| 42 | 250 | 195 | 100 | 10e2 |

폴리아닐린을 현탁액 상에서 중합할 때 도판트 수용액에 아닐린을 투입하면 아닐린과 도판트가 착체를 형성하여 백색의 cake 형태로 변하여 교반에 어려움이 있었다. 여기에 NaCl 또는 dodecylbenzene sulfonic acid sodium salt 등의 분산조제를 약간 첨가하면 교반이 매우 수월하게 되어 균일한 반응상을 얻을 수 있었다. 여기에 산화제를 투입하면 초기에는 반응이 지연되다가 황색의 반응물이 형성되기 시작하여 서서히 반응이 진행되어 약 10시간 이후에는 진한 암록색의 폴리아닐린 현탁액이 형성되었다.

위와 같은 현탁중합을 통해 합성된 폴리아닐린의 전도도는 표7에 보이듯이 $10^{-3} - 1$ S/cm의 범위에 있어 비교적 높은 전도도를 나타내었으며 apparent yield는 대부분의 경우에 100%를 넘어 매우 반응도가 높은 것으로 판단되며 수율이 100%가 넘는 것은 분자량이 큰 유기산이 폴리아닐린에 도핑이 되어 있기 때문이다.

(2) 반응온도의 영향

폴리아닐린을 현탁중합할 때 반응온도를 변화시키면서 폴리아닐린을 합성하면 반응온도가 낮아질수록 반응속도가 급격히 저하되었다. 중합온도를 25°C에서 폴리아닐린을 현탁중합하면 반응이 비교적 빨리 시작되는데 비하여 0°C에서 반응을 진행시키면 본격적인 중합반응이 시작되기까지는 약 2시간의 매우 오랜 시간이 소모되었다. 특히, 저온에서 중합할 때는 산화제를 투입한 후 상당히 긴 시간동안 반응이 매우 천천히 진행되었지만 일단 반응이 시작되면 비교적 급격히 진행되어 약 20시간 후에는 상온에서 시작한 결과와 비슷한 결과를 보였다.

(3) 반응시간의 영향

도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid와 p-toluene sulfonic acid를 아닐린 단량체에 대해 각각 0.4, 0.2몰배를 사용하고 산화제를 아닐린 단량체에 대해 0.75몰배, 그리고 분산조제로 10% NaCl 수용액을 사용하여 반응시간을 5, 15, 24시간동안 각각 달리하여 폴리아닐린을 합성한 결과 5시간만 중합하면 중합시간이 충분치 못해 분자량이 낮아져 폴리아닐린의 전도도가 10^{-2} S/cm로 매우 낮았지만 15시간 반응을 시키면 전도도가 1 S/cm로 높아져 중합을 완료시키기 위하여는 15시간 이상의 반응시간이 필요함을 확인하였다.

(4) 도판트 종류 및 농도의 영향

표7에서 보듯이 도판트로 DBSA만을 단독으로 사용하여 합성한 폴리아닐린의 전도도보다 p-toluene sulfonic acid 또는 anthraquinone sulfonic acid를 co-dopant로 사용하여 합성한 폴리아닐린의 전도도가 높았다. 이는 p-toluene sulfonic acid 또는 anthraquinone sulfonic acid가 DBSA보다는 높은 분자량의 폴리아닐린이 합성될 수 있는 분위기를 제공할 수 있기 때문으로 판단되며 또한 도판트의 크기가 작기 때문에 합성된 폴리아닐린의 도핑정도도 높기 때문으로 판단된다.

하지만, 본 연구에서 사용된 도판트의 농도차이에서는 합성된 폴리아닐린의 전도도는 큰 변화를 보이지 않았다.

(5) 산화제 농도의 영향

표7에서 보이듯이 본 연구에서 사용된 산화제의 농도 영역에서는 산화제의 농도가 높아질수록 합성된 폴리아닐린의 전도도는 높아졌는데, 이는 산화제의 농도가 높으면 고중합도의 폴리아닐린으로 합성되기 때문으로 판단된다.

(6) 폴리아닐린의 용융가공성 및 블렌드의 전도도

표5의 여러 조건에 따라 현탁중합에 의하여 합성된 폴리아닐린의 용융가공성을 평가한 결과 합성된 폴리아닐린의 용융가공성에 영향을 미치는 가장 중요한 인자는 산화제의 농도, 도판트의 종류 및 농도, 그리고 합성공정중의 세척용매임이 확인되었다.

산화제의 농도가 아닐린 단량체에 대해 너무 낮으면 저분자량의 폴리아닐린이 합성되어 전기전도도도 낮을 뿐만 아니라 블렌딩시에도 고분자 용융물에 비하여 용융점도가 너무 낮아 블렌딩이 균일하게 되지 않았다. 반면에 산화제의 농도가 너무 높으면 용융가공성을 띠기에는 너무 높은 고분자량의 폴리아닐린이 합성되어 블렌딩에 충분한 용융가공성을 나타내지 않아 블렌딩을 하여도 블렌드가 전기전도도를 띠지 않았다.

위에서 언급한 바와 같이 도판트로 DBSA 대신에 와 p-toluene sulfonic acid 또는 anthraquinone sulfonic acid만을 도판트로 사용하면 산화제의 농도가 아무리 낮아지더라도 합성된 폴리아닐린은 용융가공성을 전혀 띠지 않았다. 한편, DBSA와 p-toluene sulfonic acid 또는 anthraquinone sulfonic acid를 co-dopant로 사용하면 폴리아닐린의 전도도는 높아지는 데 비하여 용융가공성은 저하되었다. 즉

co-dopant의 농도가 일정이상(아닐린 단량체에 대해 몰비로 0.2배)이 되면 합성된 폴리아닐린은 용융가공성을 띠지 않아 블렌드에 전도성을 부여하지 못하였다.

한편, 용융가공성 폴리아닐린의 현탁중합공정에서 반응이 완료된 후 폴리아닐린을 세척하는 공정에서 세척에 쓰이는 용매의 종류에 따라서도 폴리아닐린의 용융가공성은 급격한 변화를 나타내었다. 세척 용매로 물만을 사용하였을 경우에는 세척 후에도 우수한 용융가공성을 나타내어 블렌드에 전기전도성을 부여할 수 있었지만, 세척용매로 methanol, acetone, isopropyl alcohol과 같은 유기용매를 조금만 사용해도 세척된 폴리아닐린은 용융가공성을 띠지 않아 블렌딩을 하여도 블렌드에 전도성을 부여하지 못하였다.

결론적으로 표7의 sample 26, 28, 29, 30의 합성조건에서 보이듯이 산화제의 농도는 아닐린 단량체에 대해 0.75 - 0.85몰배, 도판트는 DBSA 단독으로 0.4몰배, 또는 0.2몰배 이하의 p-toluene sulfonic acid를 공동도판트로 사용하여 합성한 후 세척공장에서 물만을 세척 용매로 사용하여 얻어진 폴리아닐린만이 우수한 용융가공성과 높은 전기전도도를 보이는 것으로 판단된다.

위와 같은 연구결과를 토대로 용융가공성을 보유하는 폴리아닐린을 PVC와 블렌딩을 하여 블렌드의 체적비저항을 측정한 결과를 다음의 그림18에 나타내었다. 그림에 보이듯이 폴리아닐린의 함량이 높아질수록 블렌드의 체적비저항은 감소하였는데, 블렌드가 대전방지에 충분한 10^6 ohm-cm 이하의 체적비저항을 보이는 폴리아닐린의 함량은 무게비로 15%로서 비교적 낮은 편이고 30%의 폴리아닐린을 사용하여 블렌딩을 하면 블렌드는 10^2 ohm-cm의 매우 낮은 체적비

저항을 보였으며, 그 이상으로 폴리아닐린의 함량을 증가시켜도 체적비저항은 매우 완만히 감소하여 30%이상에서는 포화되는 것으로 판단된다.

한편, 블렌딩에 사용되는 PVC에 포함되어 있는 가소제(dioctyl phthalate, DOP)의 함량도 블렌드의 체적비저항에 매우 큰 영향을 미쳤는데, 그림 19와 20에 보이듯이 DOP의 함량이 많은 PVC를 사용하여 블렌딩을 하면 블렌드의 체적비저항이 같은 폴리아닐린 함량에서도 높은 것을 알 수 있다. 이는 전기적 부도체인 가소제가 용융가공성 폴리아닐린과 친화성이 좋아 폴리아닐린 분자 주위에 퍼져 폴리아닐린의 전기전도도를 낮추기 때문으로 판단되다.

본 연구에서는 PVC 뿐만 아니라 PP, LDPE, HDPE 등의 수지와도 용융가공성 폴리아닐린을 블렌딩을 하였는데, 고분자 수지의 종류에 관계없이 모든 고분자 수지 블렌드는 PVC의 경우와 비슷한 체적비저항을 나타내었다.

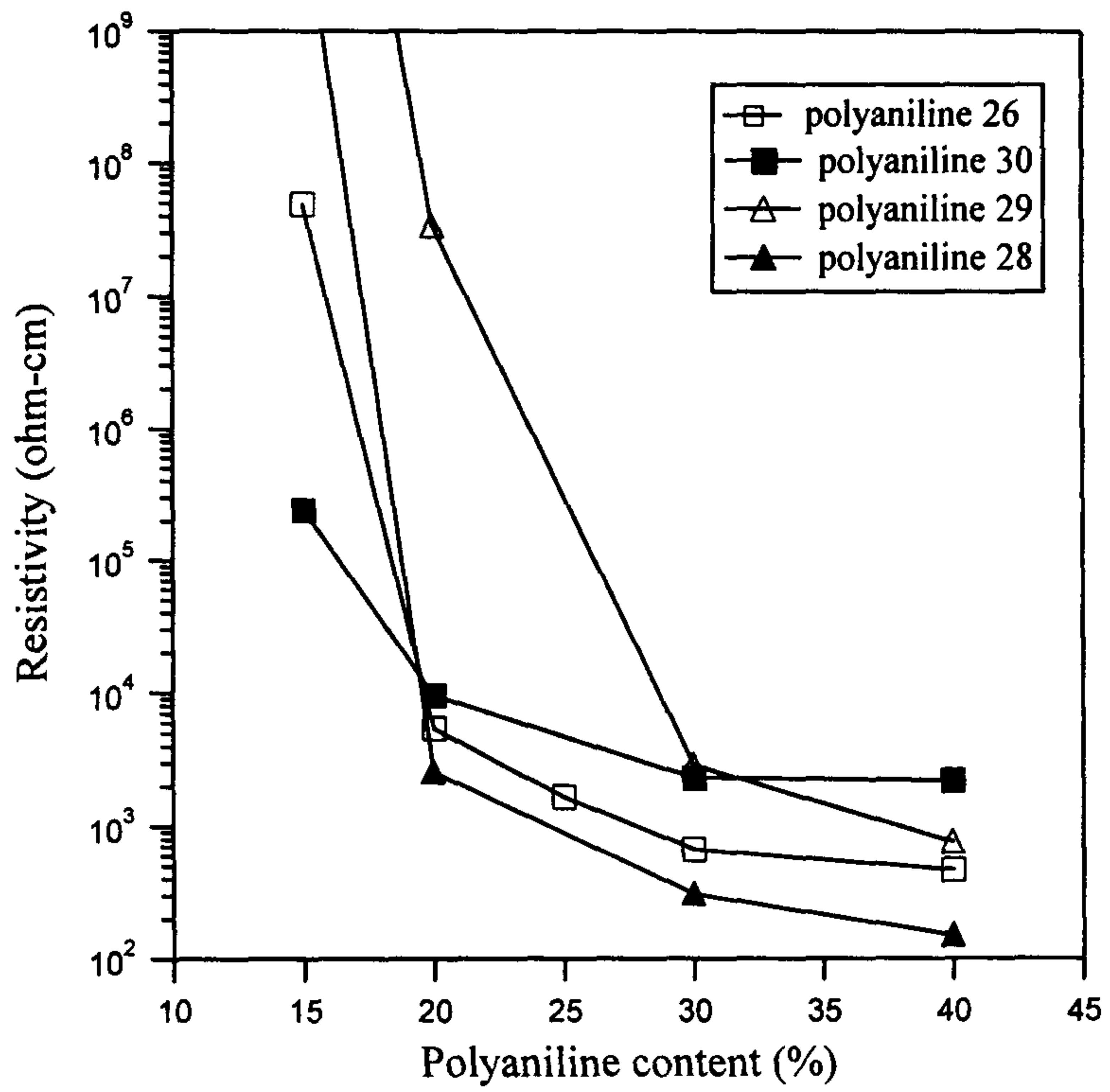


Figure 18. Specific volume resistivity of PVC/polyaniline blend as a function of polyaniline content.

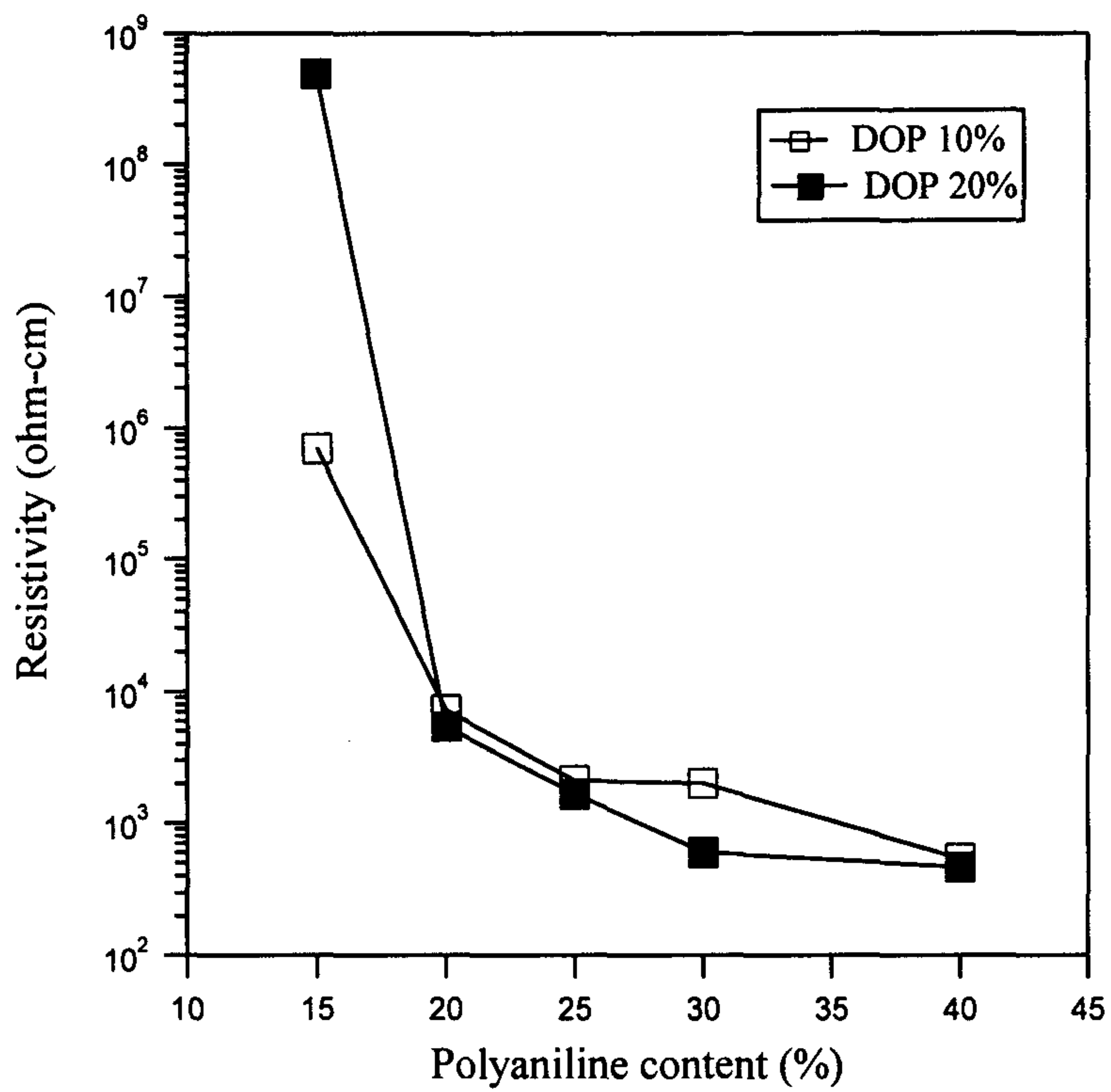


Figure 19. Specific volume resistivity of PVC/polyaniline blend as a function of polyaniline content with different amount of DOP.

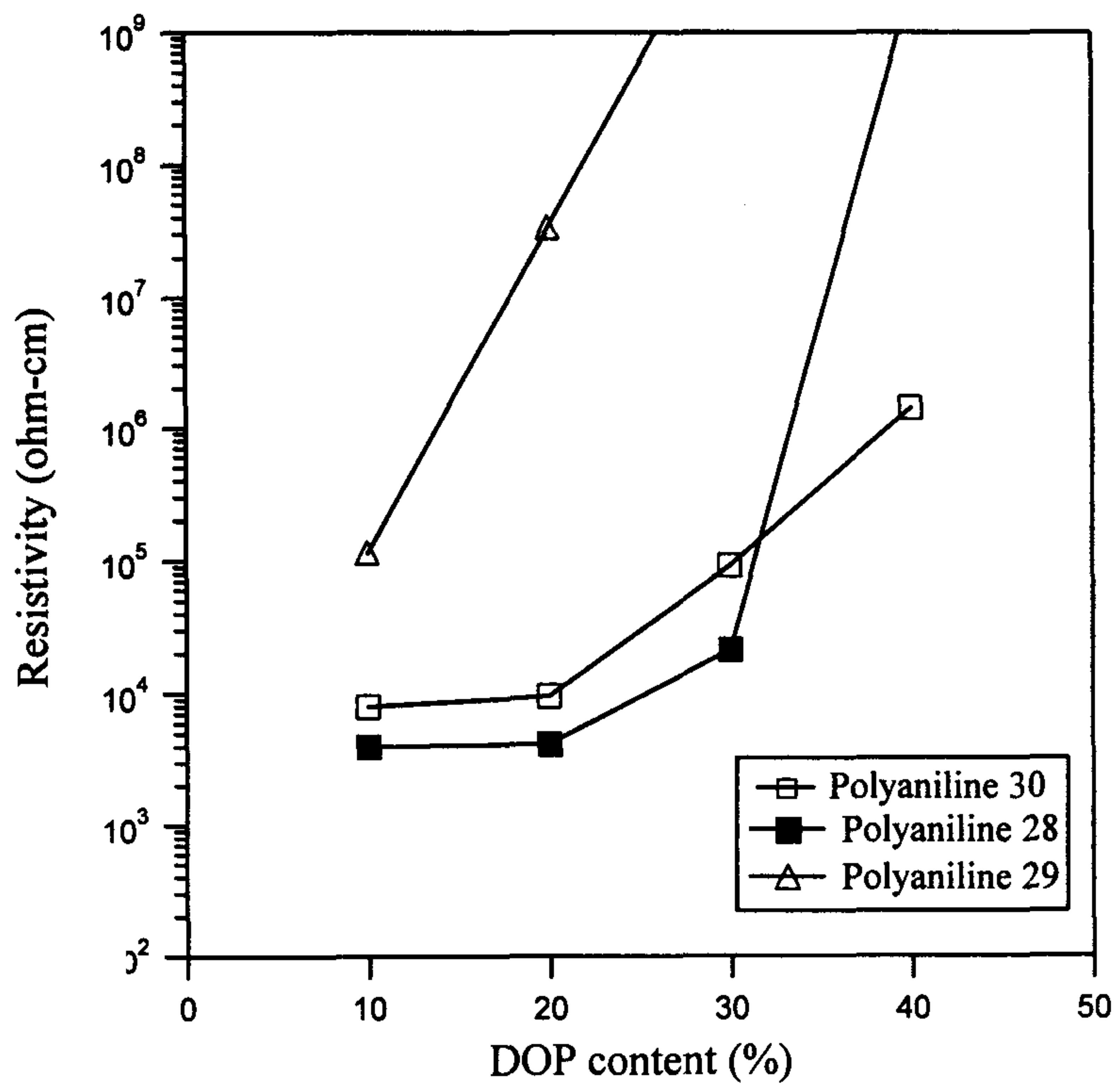


Figure 20. Specific volume resistivity of PVC/polyaniline blend as a function of DOP content in PVC resin.

다. 도판트의 변화에 따른 폴리아닐린의 합성결과 및 열안정성

블렌딩시 폴리아닐린에 가해지는 열에 대한 안정성을 평가하기 위하여 반응온도, 산화제의 농도를 변화시키면서 도판트의 농도는 일정하게 고정시킨 서로 다른 도판트로 도핑된 폴리아닐린을 합성한 결과를 다음의 표 8과 9에 나타내었으며 각 도판트에 대해 산화제의 농도 변화에 따른 폴리아닐린의 합성 수율과 전기전도도를 다음의 그림 21-28에 나타내었다. 합성된 폴리아닐린은 합성조건에 따라 표8에 보이는 바와 같이 40 - 300%의 범위의 apparent yield를 나타내었으며 표9에 보이는 것과 같이 10^{-4} - 1 S/cm의 범위의 전기전도도를 나타내었다.

(1) 도판트의 영향

대체적으로 산화제의 농도, 반응온도, 도판트의 농도 등을 고정시킨 상태에서 도판트의 종류를 변화시켜 합성한 폴리아닐린은 표9에 보이는 바와 같이 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid를 사용하였을 때가 다른 도판트에 비해 가장 높은 전도도를 나타내었으며, 사용된 도판트의 분자량이 클수록 대체로 높은 수율을 보였다.

특히, 도판트로 anthraquinone sulfonic acid를 사용하였을 경우에는 다른 유기산 도판트를 사용하여 약 24시간 이내에 반응을 종료시킬 수 있는데 비하여 반응이 매우 천천히 진행되어 48시간 이상의 반응 시간이 소모되었다.

(2) 산화제 농도의 영향

도판트가 dodecylbenzene sulfonic acid, p-toluene sulfonic acid, camphor sulfonic acid일 때 산화제의 농도를 변화시키면서 폴리아닐린 중합한 결과 apparent yield는 그림 21, 23, 27에 보이는 바와 같이 산화제의 농도가 아주 낮은 농도(아닐린 대비 0.5몰배)에서 높은 농도로 증가함에 따라 apparent yield가 증가하지만 일정농도 이상이 되면 다시 apparent yield가 농도가 증가함에 따라 감소하는 현상을 보인다. 이는 산화제의 농도가 너무 낮으면 중합반응이 충분히 진행되지 않아 수율이 낮아지며, 너무 높은 산화제의 농도에서는 반응이 너무 급격히 진행되어 수율이 다시 낮아지는 것으로 판단된다. 즉 폴리아닐린을 중합할 때에는 적당한 최적의 산화제의 농도가 존재함을 알 수 있었으며 대체로 아닐린 단량체에 대해 몰비로 약 1배정도의 산화제 농도에서 가장 좋은 수율을 나타내었다. 하지만, 도판트로 anthraquinone sulfonic acid를 사용하였을 경우에는 그림 25에 보이는 바와 같이 apparent yield는 산화제가 증가함에 따라 계속적으로 감소하였다.

여러 다른 도판트로 합성된 폴리아닐린은 apparent yield의 경우와 마찬가지로 그림 22, 24, 26, 28에 보이는 바와 같이 도판트의 종류에 관계없이 산화제의 농도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가하다가 산화제의 농도가 일정 농도 이상이 되면 산화제가 증가할수록 전도도가 감소하여 폴리아닐린을 중합할 때에는 최적의 산화제의 농도가 존재함을 알 수 있었으며 대체로 아닐린 단량체에 대해 몰비로 약 1 - 1.5배정도의 산화제 농도에서 가장 높은 전도도를 나타내었다.

(3) 합성온도의 영향

합성온도를 변화시키면서 중합한 폴리아닐린 수율은 도판트의 종류에 관계없이 같은 산화제의 농도에서 합성온도가 저온(0℃)일 때가 고온(30℃)일 때보다 높은 수율을 나타내었다. 이는 반응온도가 낮음에 따라 반응이 천천히 진행되었기 때문으로 판단된다.

한편, 그림 22, 24, 28에서 나타난 바와 같이 도판트가 dodecylbenzene sulfonic acid, p-toluene sulfonic acid, camphor sulfonic acid일 때는 같은 산화제의 농도에서 합성온도가 저온일 때가 고온에서 합성한 폴리아닐린보다 항상 높은 전도도를 보인데 비하여 그림 26에서 보이듯이 도판트로 anthraquinone sulfonic acid를 사용하였을 경우에는 반대로 고온에서 중합한 폴리아닐린이 저온에서 중합한 폴리아닐린보다 높은 전도도를 나타내었다.

표 8. 도판트의 종류에 따른 폴리아닐린의 합성 수율.

| Dopant | | Apparent yield (%) | | | | | |
|--------|------|------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| | | APS/Aniline mole ratio | | | | | |
| | | 0.5 | 0.75 | 1.0 | 1.25 | 1.5 | 2.0 |
| p-TSA | 30°C | 52.3 | 86.0 | 107.7 | 128.7 | 112.0 | 72.3 |
| | 0°C | 58.3 | - | 111.3 | - | 117.4 | 55.0 |
| CSA | 30°C | 41.3 | 63.3 | 89.3 | 111.3 | 108.7 | 60 |
| | 0°C | 50.3 | - | 109.5 | 121.0 | 115.3 | 81.0 |
| AQSA | 30°C | 287.6 | 231.8 | 216.7 | 150.2 | 121.9 | 69.1 |
| | 0°C | 348.4 | - | 285.0 | 295.8 | 220 | 162 |
| DBSA | 30°C | 85.0 | - | 175.0 | - | 125.7 | 70 |
| | 0°C | 88.7 | - | 186.3 | - | 157.3 | 44.7 |

p-TSA : p-toluene sulfonic acid

CSA : camphor sulfonic acid

AQSA : anthraquinone sulfonic acid

DBSA : dodecylbenzene sulfonic acid

표 9. 도판트의 종류에 따른 폴리아닐린의 전기전도도.

| Dopant | | Conductivity (S/cm) | | | | | |
|--------|------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | APS/Aniline mole ratio | | | | | |
| | | 0.5 | 0.75 | 1.0 | 1.25 | 1.5 | 2.0 |
| p-TSA | 30°C | 2.3×10^{-1} | 4.5×10^{-1} | 3.2×10^{-1} | 5.9×10^{-1} | 4.3×10^{-2} | 4.4×10^{-4} |
| | 0°C | 3.9×10^{-1} | - | 6.1×10^{-1} | - | 9.6×10^{-2} | 2.9×10^{-3} |
| CSA | 30°C | 8.6×10^{-2} | 9.2×10^{-2} | 3.3×10^{-1} | 2.7×10^{-1} | 3.5×10^{-2} | 4.1×10^{-4} |
| | 0°C | 1.7×10^{-1} | - | 1.0×10^{-1} | 5.9×10^{-1} | 2.4×10^{-1} | 3.8×10^{-2} |
| AQSA | 30°C | 1.1×10^{-2} | 2.2×10^{-1} | 1.3×10^{-1} | 1.9×10^{-1} | 2.8×10^{-1} | 1.5×10^{-2} |
| | 0°C | 5.2×10^{-4} | - | 2.3×10^{-2} | - | 6.3×10^{-3} | 3.3×10^{-3} |
| DBSA | 30°C | 4.4×10^{-1} | - | 1.8 | - | 6.6×10^{-1} | 2.0×10^{-1} |
| | 0°C | 2.2 | - | 2.3 | - | 1.1 | 4.1×10^{-1} |

p-TSA : p-toluene sulfonic acid

CSA : camphor sulfonic acid

AQSA : anthraquinone sulfonic acid

DBSA : dodecylbenzene sulfonic acid

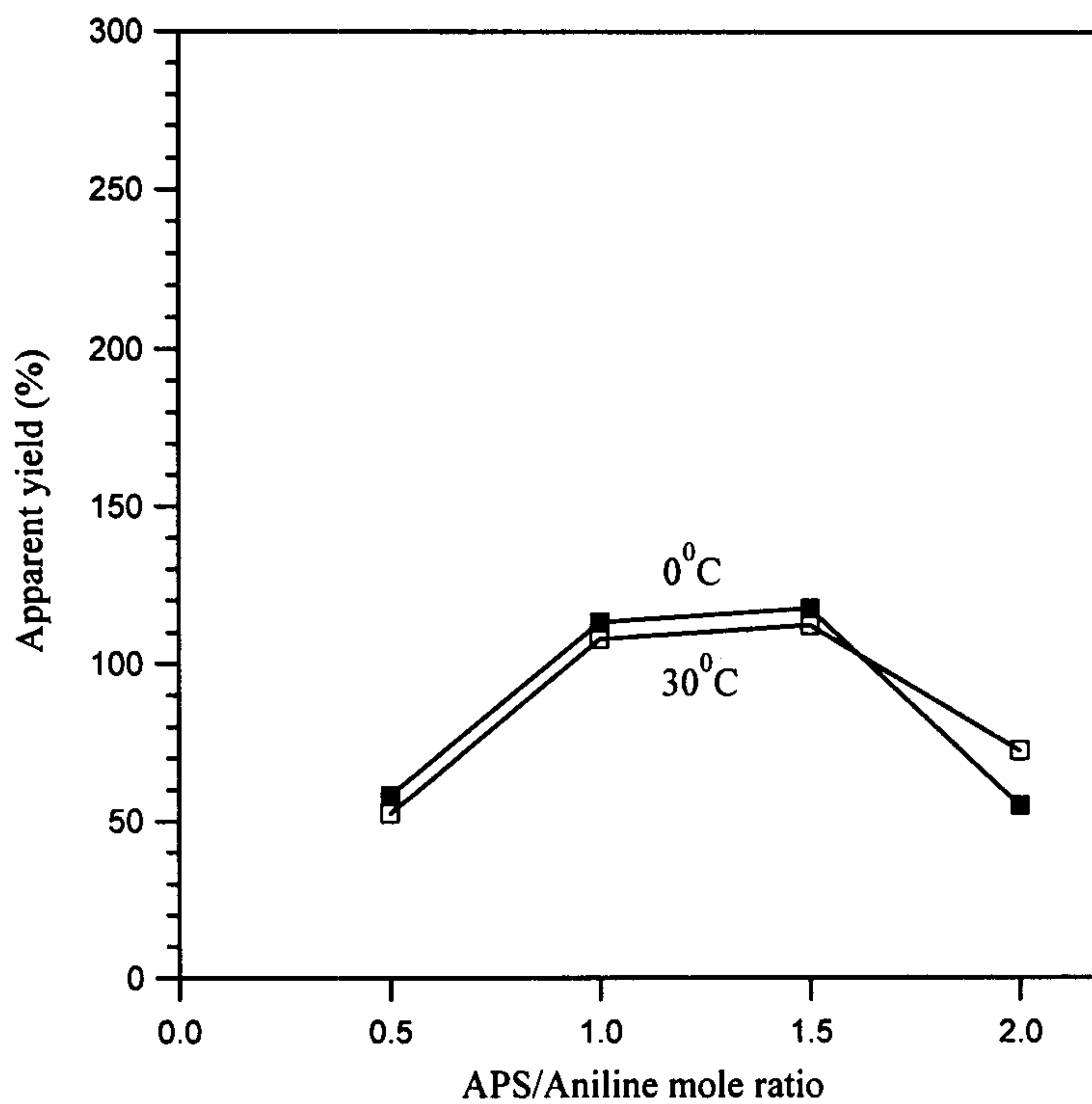


Figure 21. Apparent yield of polyaniline doped with p-toluene sulfonic acid as a function of ammonium persulfate concentration.

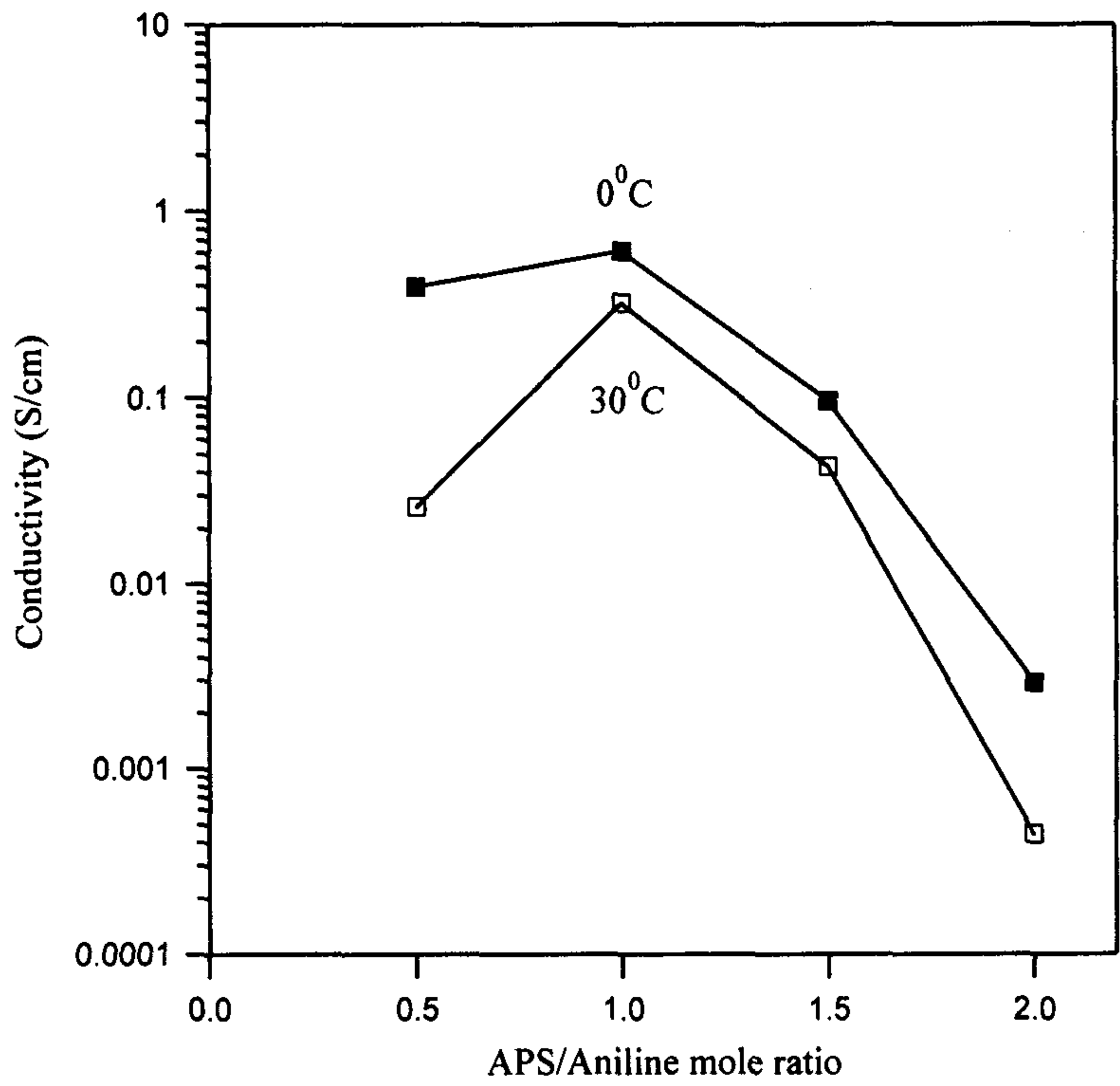


Figure 22. Electrical conductivity of polyaniline doped with p-toluene sulfonic acid as a function of ammonium persulfate concentration.

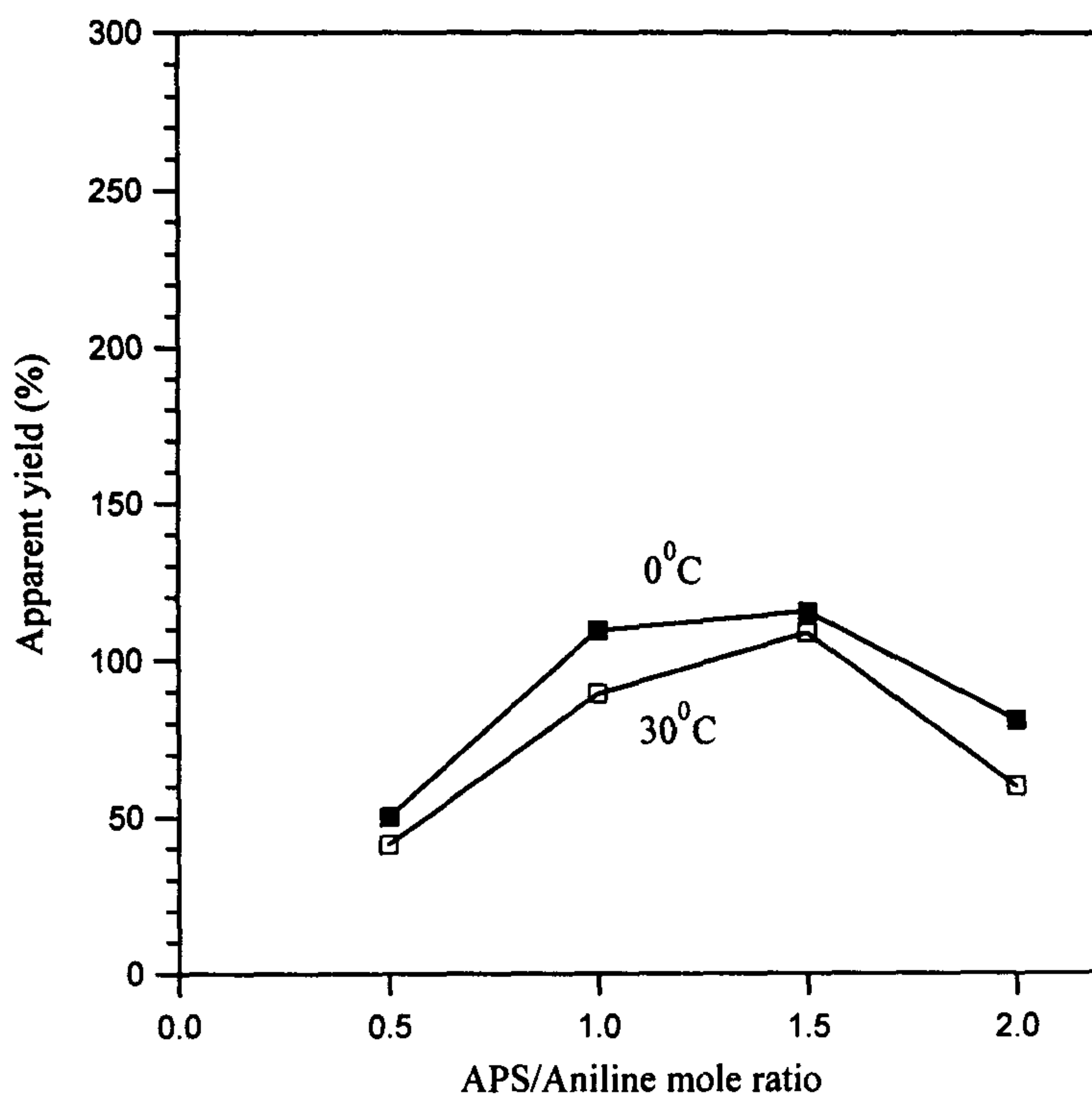


Figure 23. Apparent yield of polyaniline doped with camphor sulfonic acid as a function of ammonium persulfate concentration.

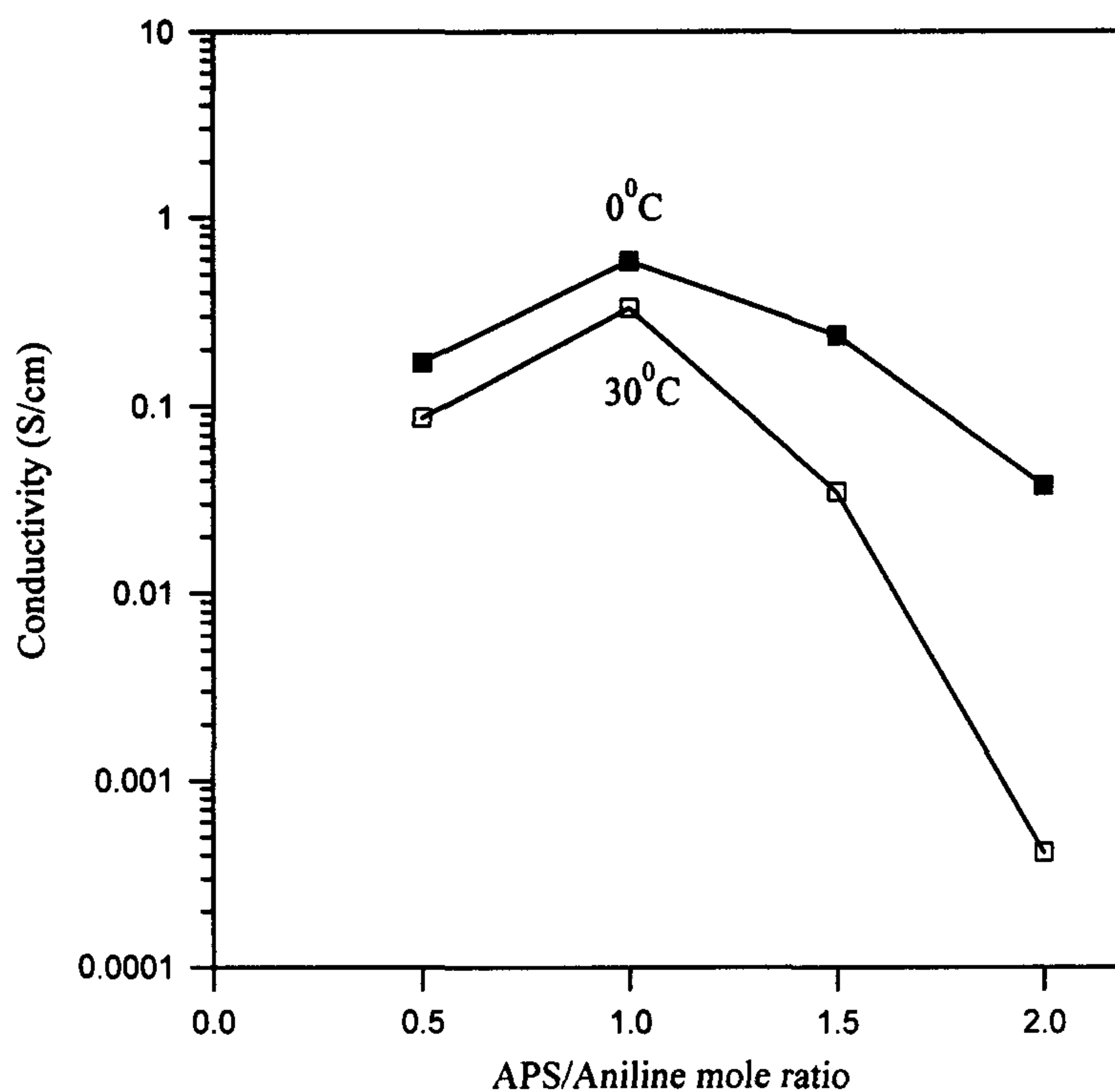


Figure 24. Electrical conductivity of polyaniline doped with camphor sulfonic acid as a function of ammonium persulfate concentration.

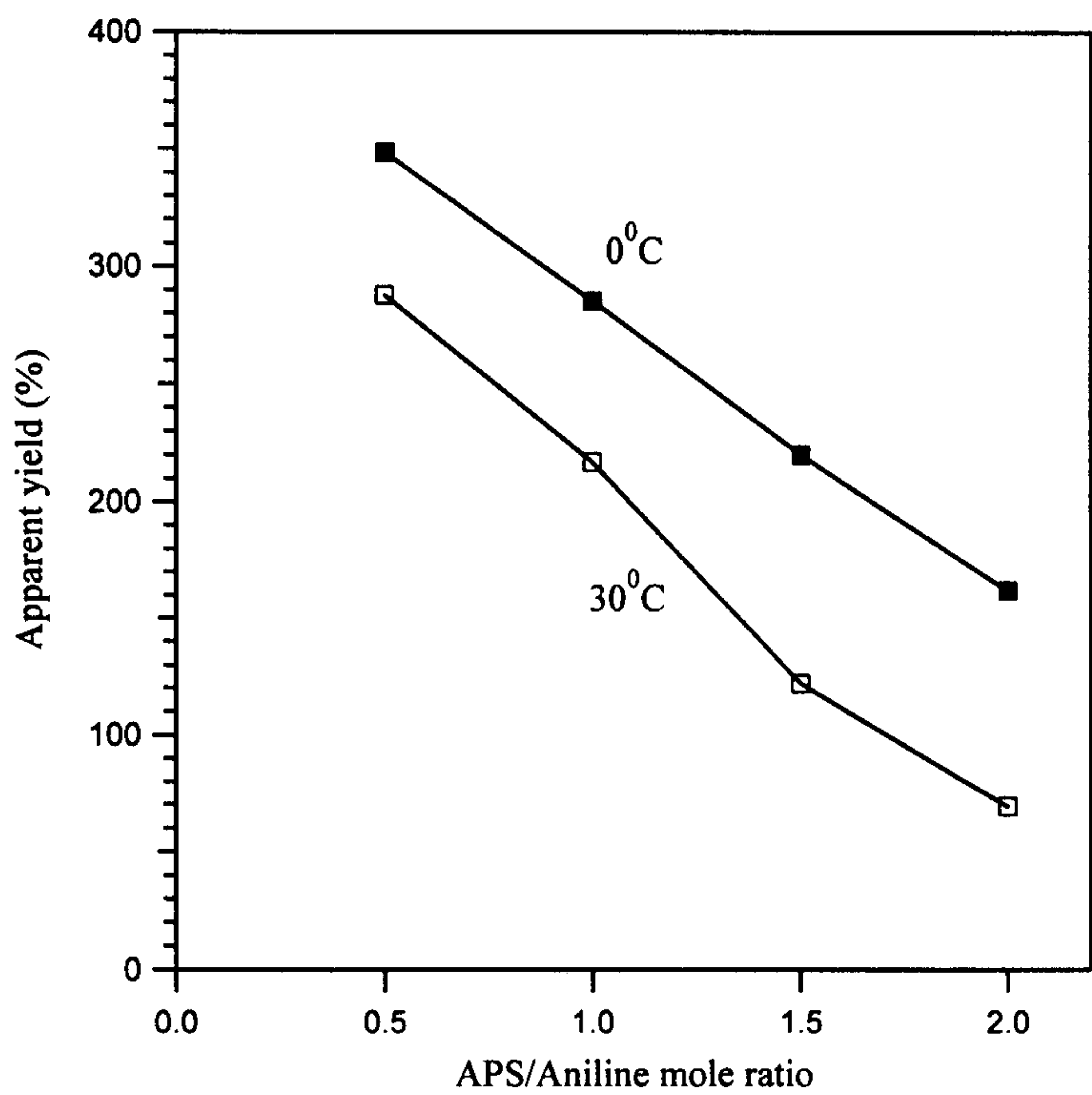


Figure 25. Apparent yield of polyaniline doped with anthraquinone sulfonic acid as a function of ammonium persulfate concentration.

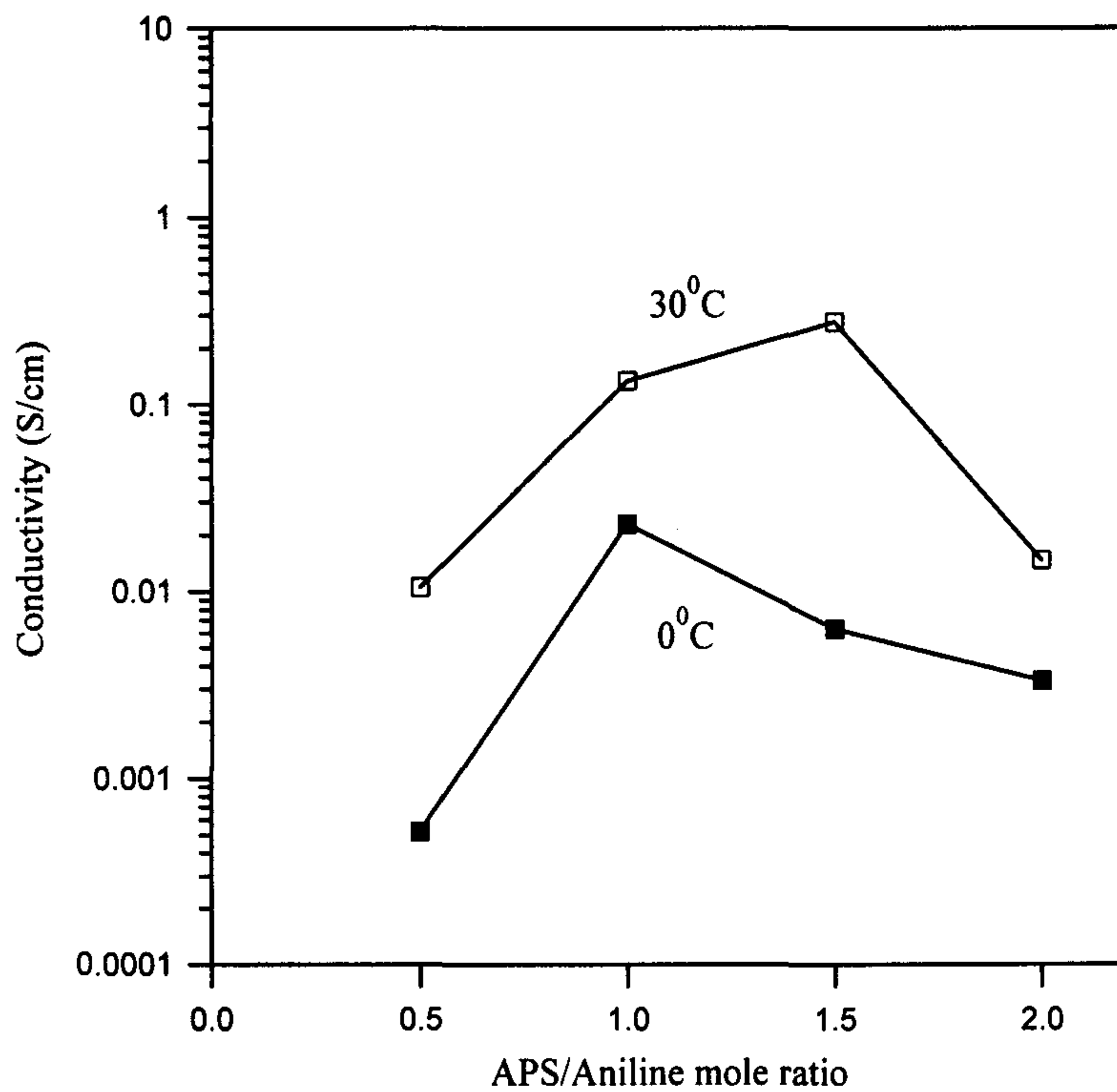


Figure 26. Electrical conductivity of polyaniline doped with anthraquinone sulfonic acid as a function of ammonium persulfate concentration.

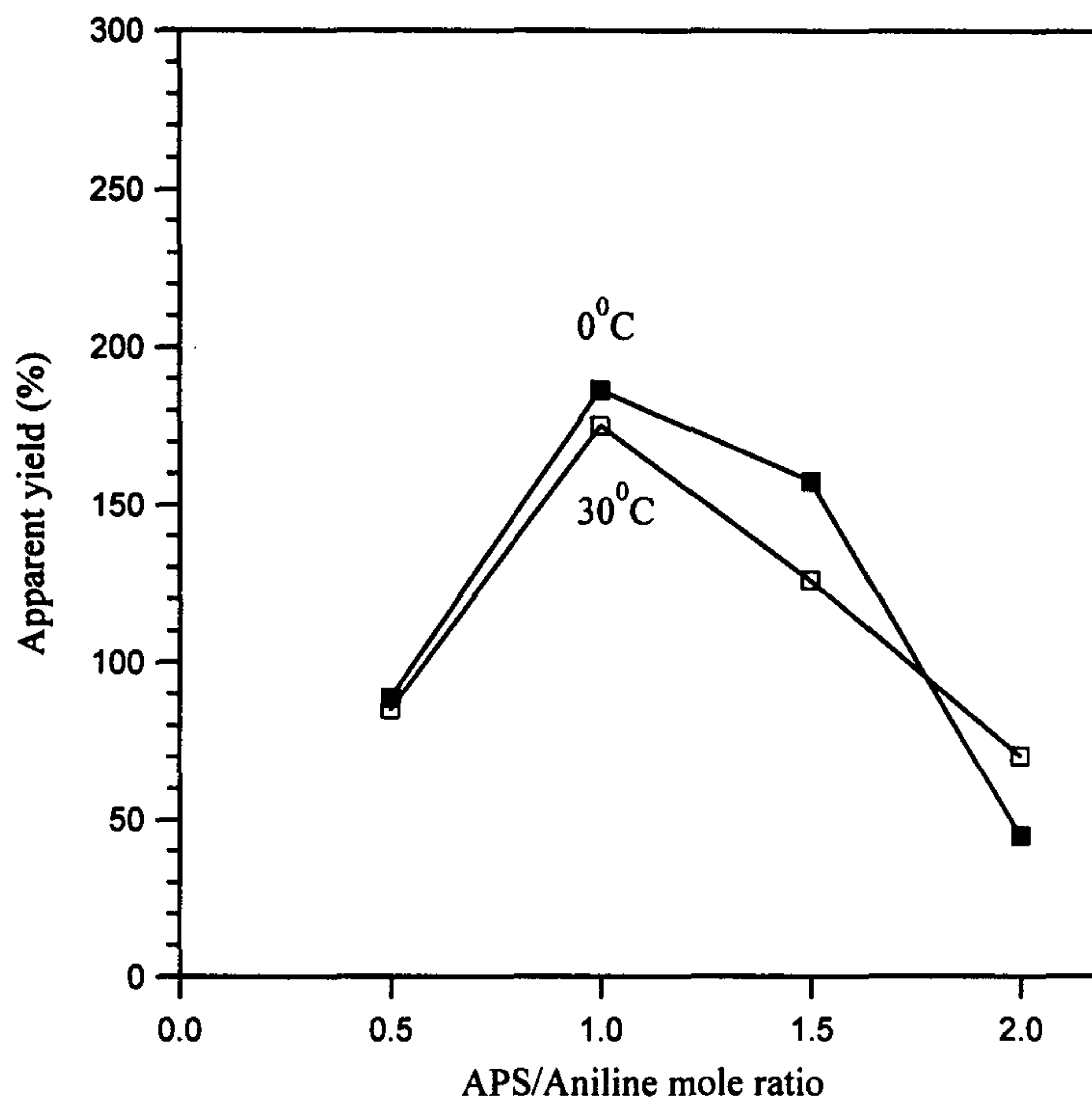


Figure 27. Apparent of polyaniline doped with dodecylbenzene sulfonic acid as a function of ammonium persulfate concentration.

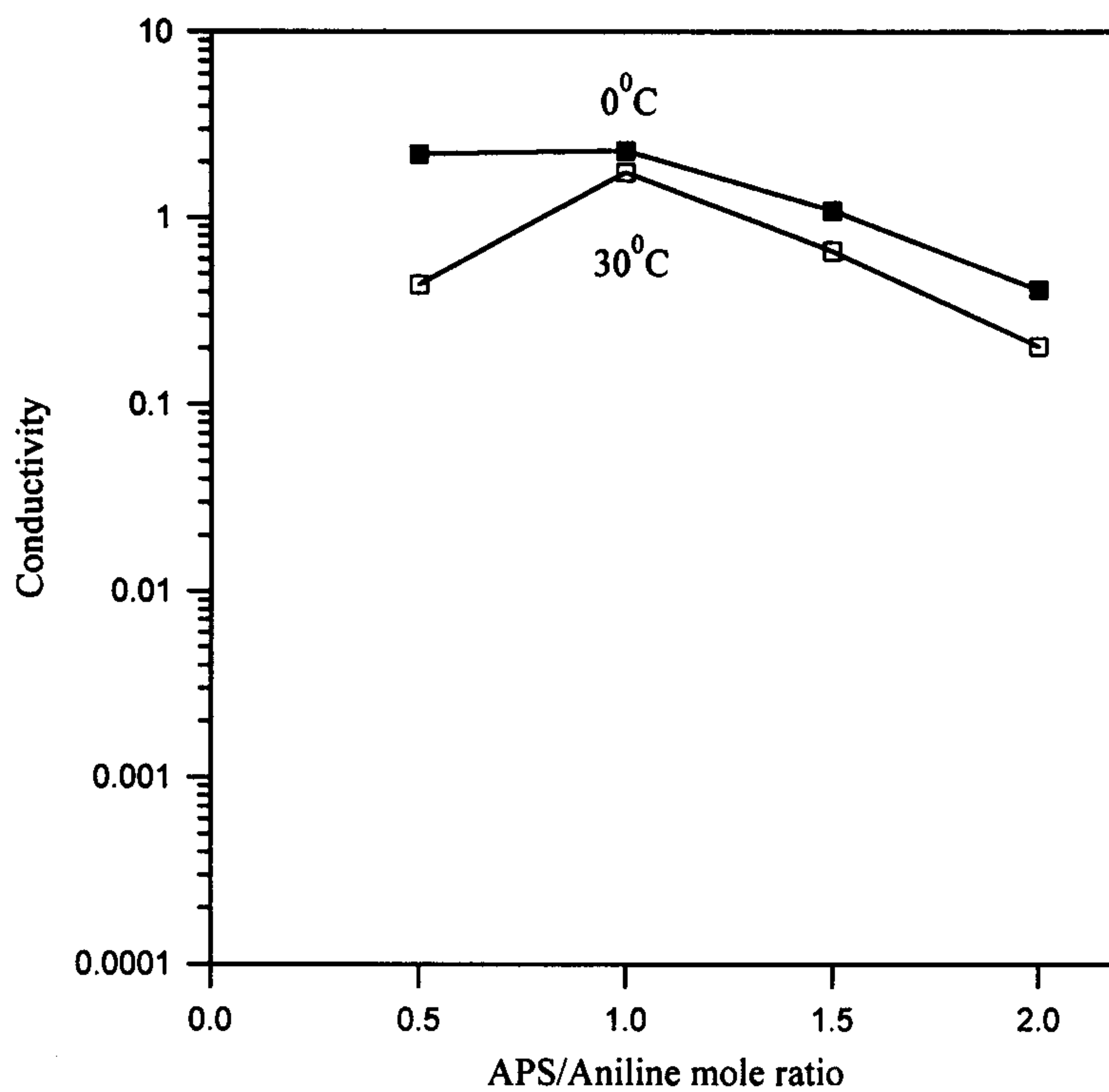


Figure 28. Electrical conductivity of polyaniline doped with dodecylbenzene sulfonic acid as a function of ammonium persulfate concentration.

(4) 폴리아닐린의 열안정성

폴리아닐린을 일반 고분자와 블렌딩할 때 가해지는 열에 대한 안정성을 평가하기 위하여 dodecylbenzene sulfonic acid, p-toluene sulfonic acid, 그리고 camphor sulfonic acid 등의 여러 다른 유기산 도판트로 합성된 폴리아닐린을 1분당 10°C의 일정속도로 공기중에서 가열하면서 전도도를 측정된 결과를 다음의 그림 29, 30, 31에 나타내었으며, 그림 32에 여러 측정온도의 전도도를 가열하기 전의 전도도로 normalization한 결과를 나타내었다.

그림 29, 30, 31에서 보이듯이 본 연구에 사용된 도판트의 종류에 관계없이 온도가 높아질수록 폴리아닐린의 전도도는 감소하였다. 이는 온도가 올라감에 따라 폴리아닐린이 공기중에 존재하고 있는 산소와 반응을 하여 폴리아닐린의 공액이중결합의 길이가 짧아져 전도도가 감소하기 때문이다.

일반적으로 분말을 압축하여 disk 형태로 시료를 준비하여 가열하면서 온도변화에 따른 전기전도도를 측정하면 공기중에 존재하고 있는 산소의 시료내로의 투과도 차이 때문에 시료 표면의 폴리아닐린만 심각하게 degradation되어 시료전체의 전기전도도와 표면의 전기전도도가 다를 수 있다. 하지만, 본 연구에서 사용된 도판트들로 합성한 폴리아닐린 분말은 온도에 따라 같은 정도의 체적전도도와 표면전도도의 감소를 나타내어 온도에 따라 측정된 전도도 결과가 폴리아닐린의 열안정성의 정확한 평가에 사용될 수 있음을 확인하였다.

도판트로 p-toluene sulfonic acid 또는 camphor sulfonic acid를 사용하였을 경우에는 그림 30과 31에서 보이듯이 온도가 올라감에 따라 비례하여 완만히 전도도가 감소하는 데 비하여 도판트로

dodecylbenzene sulfonic acid를 사용하였을 경우에는 그림 29에서처럼 120°C까지 비교적 급격히 감소하다가 120°C부터 170°C까지는 온도가 높아지면 전도도가 높아지다가 그 이상의 온도에서 다시 전도도가 감소하는 특이한 현상을 보인다. 이는 dodecylbenzene sulfonic acid로 도핑된 폴리아닐린의 경우 120°C 부근에서 폴리아닐린 분자쇄가 segmental motion과 같은 열운동을 하여 분자쇄가 더욱 전도도가 높아질 수 있는 구조로 rearrangement되어 전도도가 높아지다가 그 이상의 온도에서는 위에 설명한 바와 같이 폴리아닐린 분자쇄가 degradation하기 때문으로 판단된다.

한편, 그림 29와 32에서 보이듯이 dodecylbenzene sulfonic acid로 도핑된 폴리아닐린의 경우 200°C까지 가열을 하면 전도도는 가열전의 전도도인 1 S/cm에서 0.3 S/cm로 감소하여 약 70%의 전도도 감소가 관찰되었지만, 이는 1승 이하의 전도도 감소로서 그리 심각한 감소는 아니라고 평가할 수 있다. 즉, 블렌딩을 200°C에서 수행하여도 열에 의한 폴리아닐린의 전도도 감소는 그리 심각하지 않을 것으로 판단된다. p-toluene sulfonic acid 또는 camphor sulfonic acid를 도판트로 사용하였을 경우에도 그림 30, 31, 32에 보이는 바와 같이 가열전의 전도도인 3 S/cm와 0.7 S/cm에서 각각 1.1 S/cm와 0.2 S/cm로 감소하여 약 60%정도의 전도도 감소만이 관찰되어 이 두 도판트를 사용하여도 비교적 열에 안정한 폴리아닐린을 합성할 수 있음을 확인하였다.

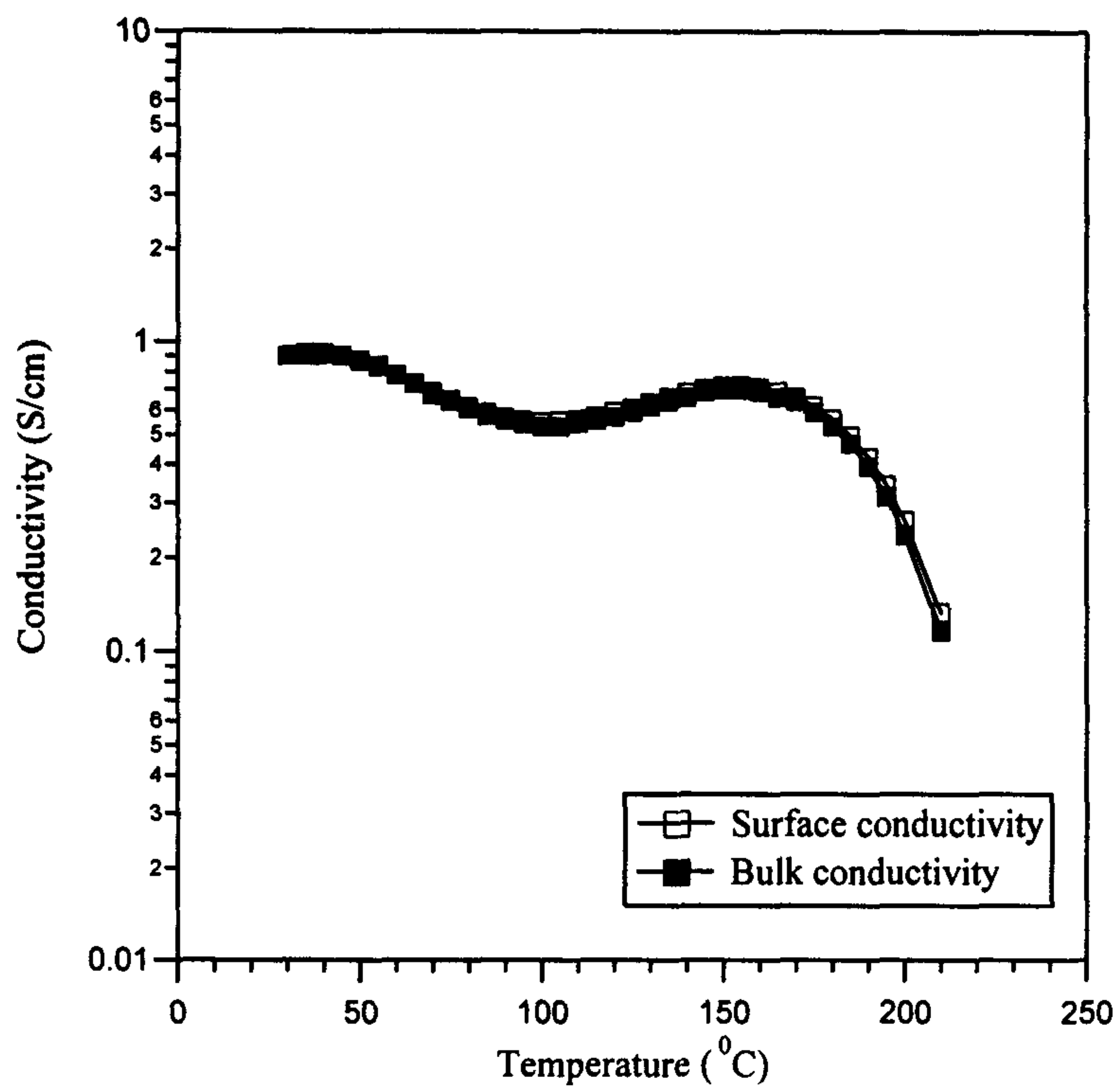


Figure 29. Electrical conductivity of polyaniline doped with dodecylbenzene sulfonic acid as a function of heating temperature with the scanning rate of 10°C/minute.

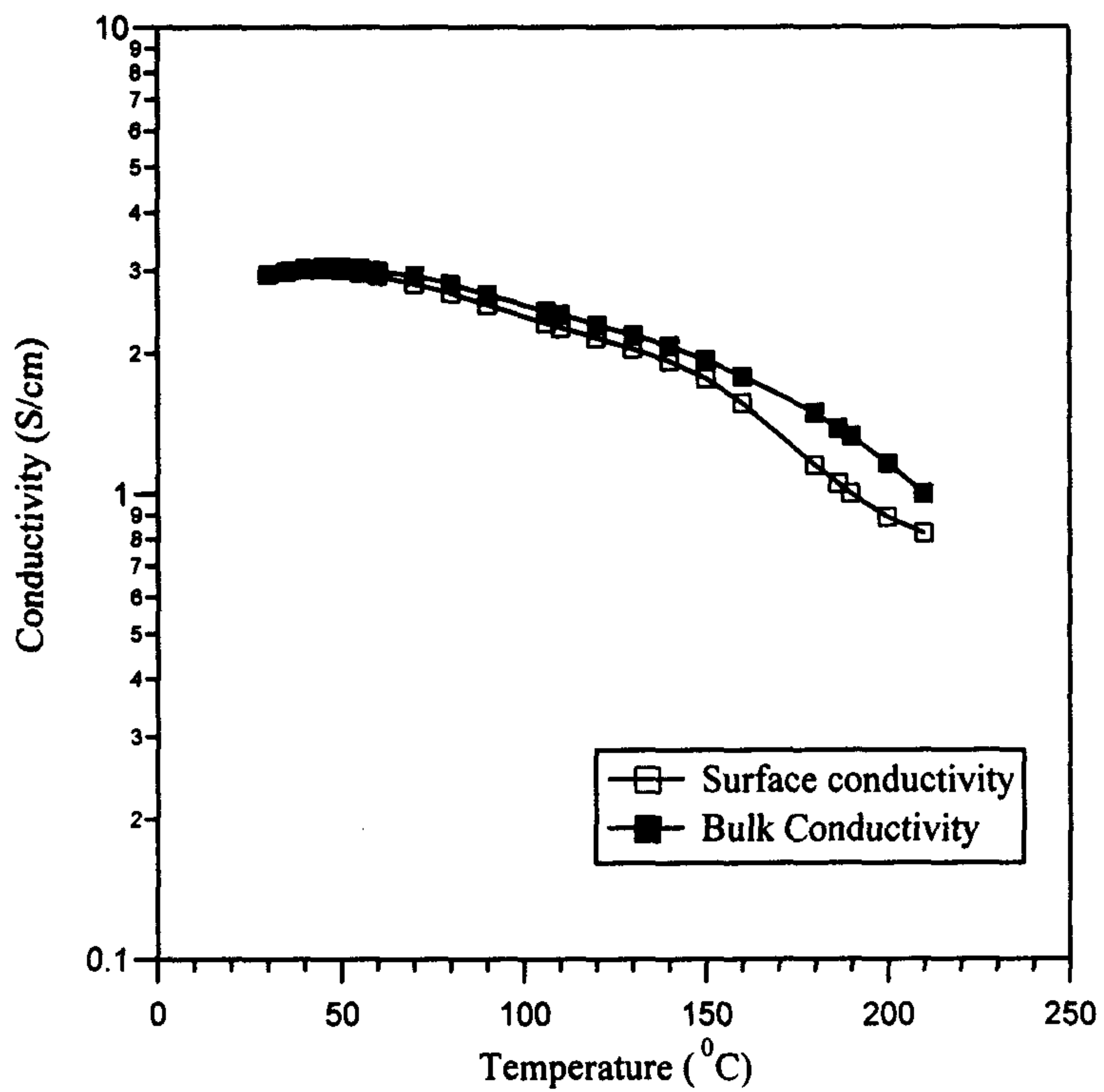


Figure 30. Electrical conductivity of polyaniline doped with p-toluene sulfonic acid as a function of heating temperature with the scanning rate of 10°C/minute.

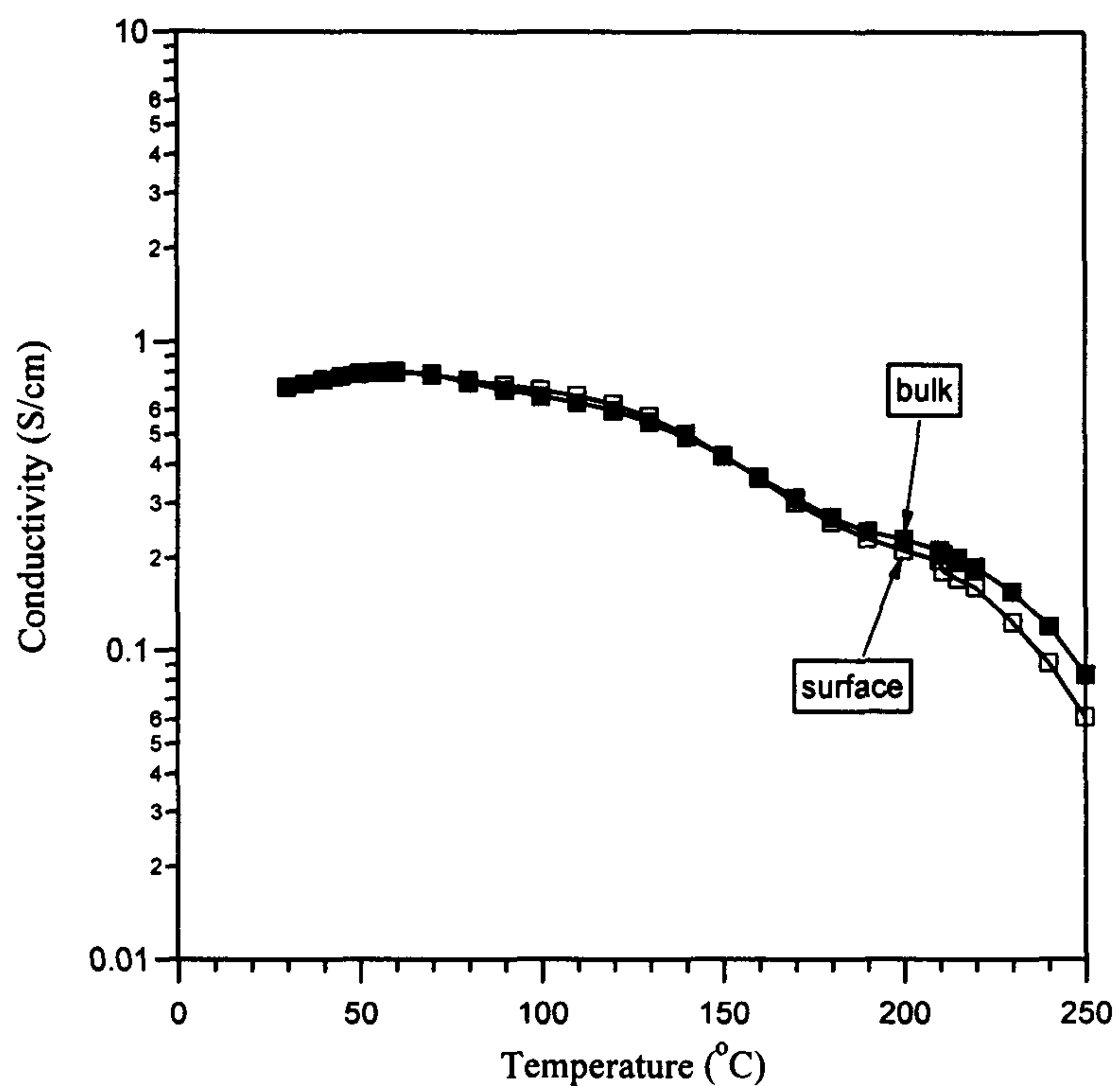


Figure 31. Electrical conductivity of polyaniline doped with camphor sulfonic acid as a function of heating temperature with the scanning rate of 10°C/minute.

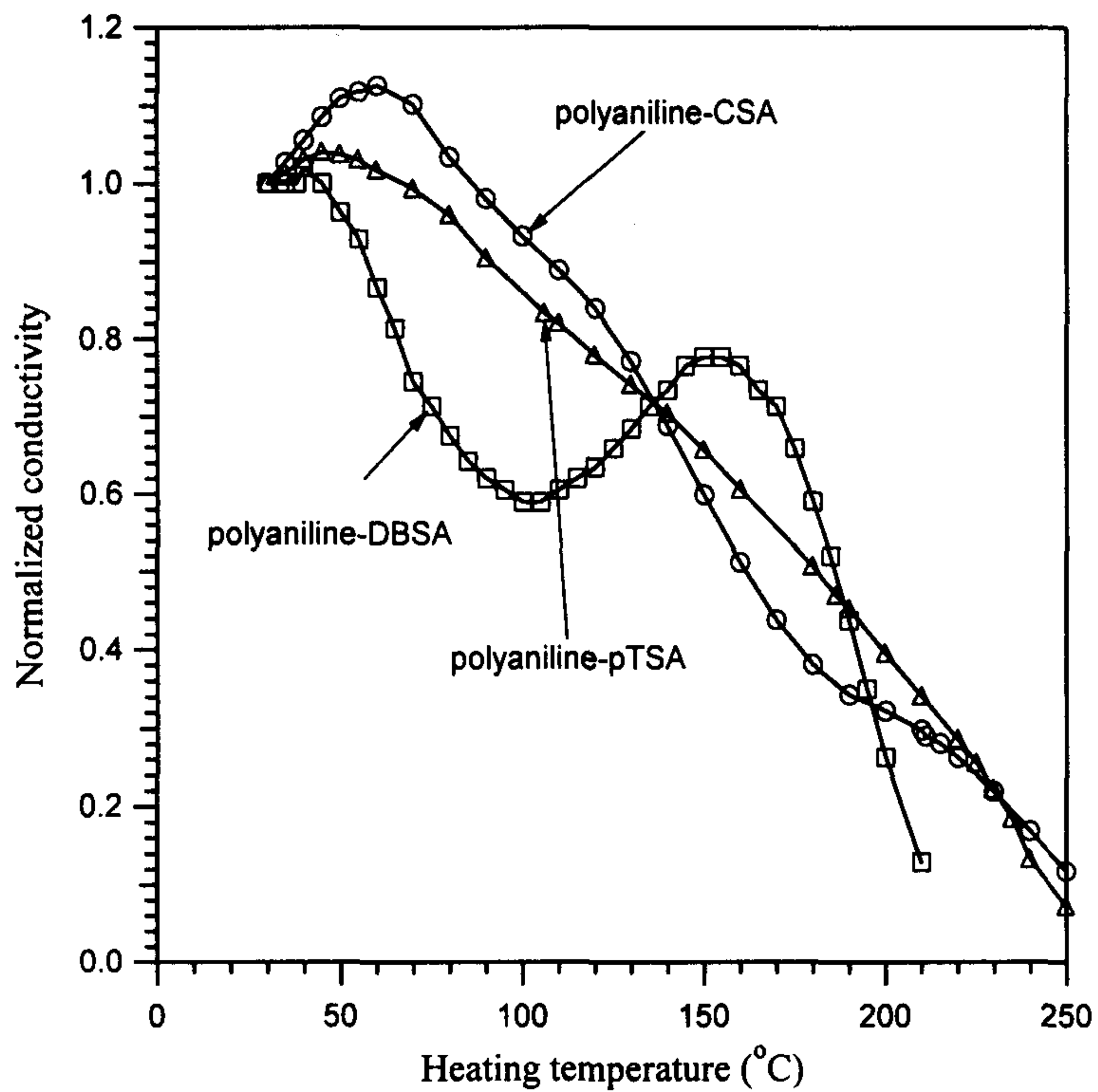


Figure 32. Normalized electrical conductivity of polyaniline doped with various dopant as a function of heating temperature with the scanning rate of 10°C/minute.

한편, 일반적으로 고분자 가공은 일정온도에서 정해진 시간동안 가열을 하면서 가공을 하는데, 블렌딩에 사용되는 폴리아닐린도 같은 시간동안 같은 온도의 열을 받기 때문에 일정온도에서 가열하면서 시간에 따른 전도도의 변화를 관찰하는 것도 매우 중요하다.

그림 33, 34, 35에 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid, camphor sulfonic acid, 그리고 anthraquinone sulfonic acid를 도판트로 사용하여 합성한 폴리아닐린을 150°C의 일정온도로 가열하면서 가열시간에 따른 전도도 변화를 측정된 결과를 나타내었으며, 그림 36에 가열시간에 다른 전도도를 가열하기 전의 전도도로 normalization 한 결과를 나타내었다.

그림 33, 34, 35에서 보이듯이 본 연구에 사용된 도판트의 종류에 관계없이 150°C에서 가열하면 가열시간에 따라 폴리아닐린의 전도도는 감소하였다. 이는 폴리아닐린이 공기중에 존재하고 있는 산소와 반응을 할 수 있는 온도인 150°C에서 지속적인 가열에 의해 폴리아닐린의 degradation이 지속적으로 일어나기 때문으로 판단된다.

하지만 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid를 사용하였을 경우 그림 33과 36에 보이는 바와 같이 150°C에서 60분간 가열을 하여도 전도도는 1 S/cm에서 0.6 S/cm로 감소하여 40%의 1승미만의 감소만을 보였으며 특히 일반적인 블렌딩 공정에 소요되는 시간인 20분간 가열을 하면 10%미만의 전도도 감소가 관찰되어 150°C에서 블렌딩을 수행할 경우 가열에 의한 폴리아닐린의 전도도 감소는 큰 문제가 되지 않을 것으로 판단된다. p-toluene sulfonic acid 또는 camphor sulfonic acid를 사용하였을 경우에도 그림 34, 35, 36에서 보이듯이 20분내에서는 전도도 변화가 거의 없었다.

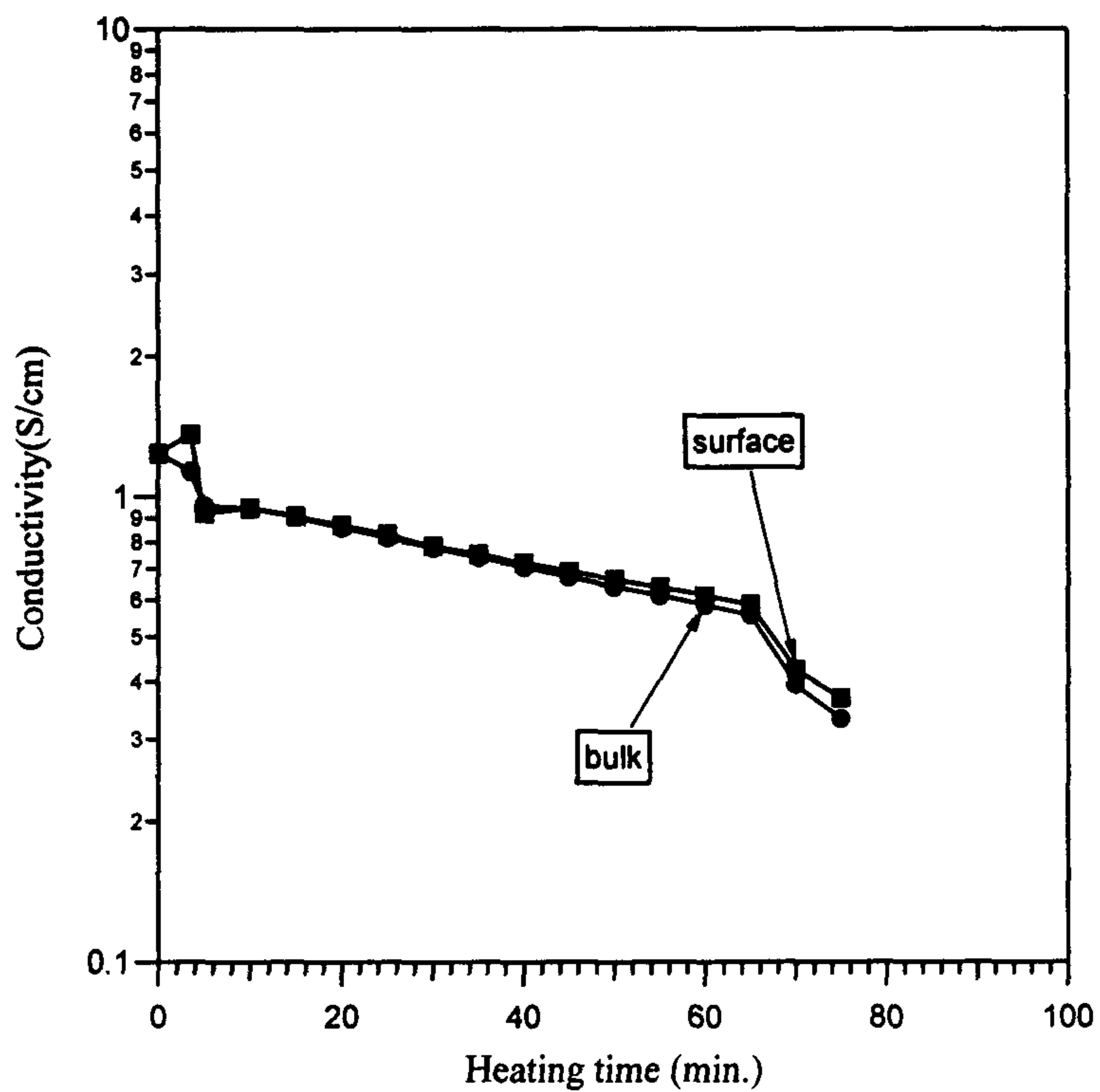


Figure 33. Electrical conductivity of polyaniline doped with dodecylbenzene sulfonic acid as a function of isothermal heating time at 150°C.

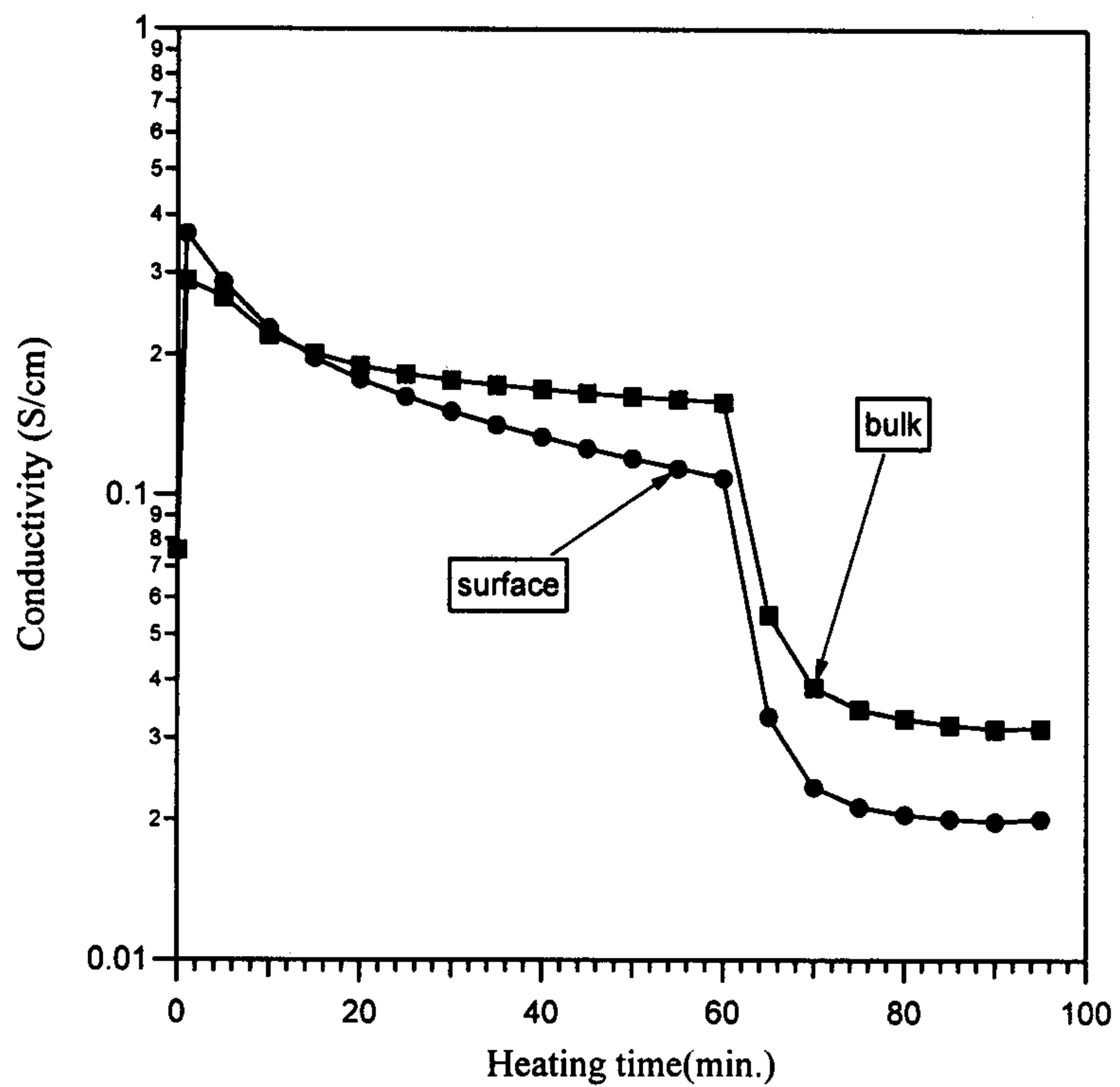


Figure 34. Electrical conductivity of polyaniline doped with camphor sulfonic acid as a function of isothermal heating time at 150°C.

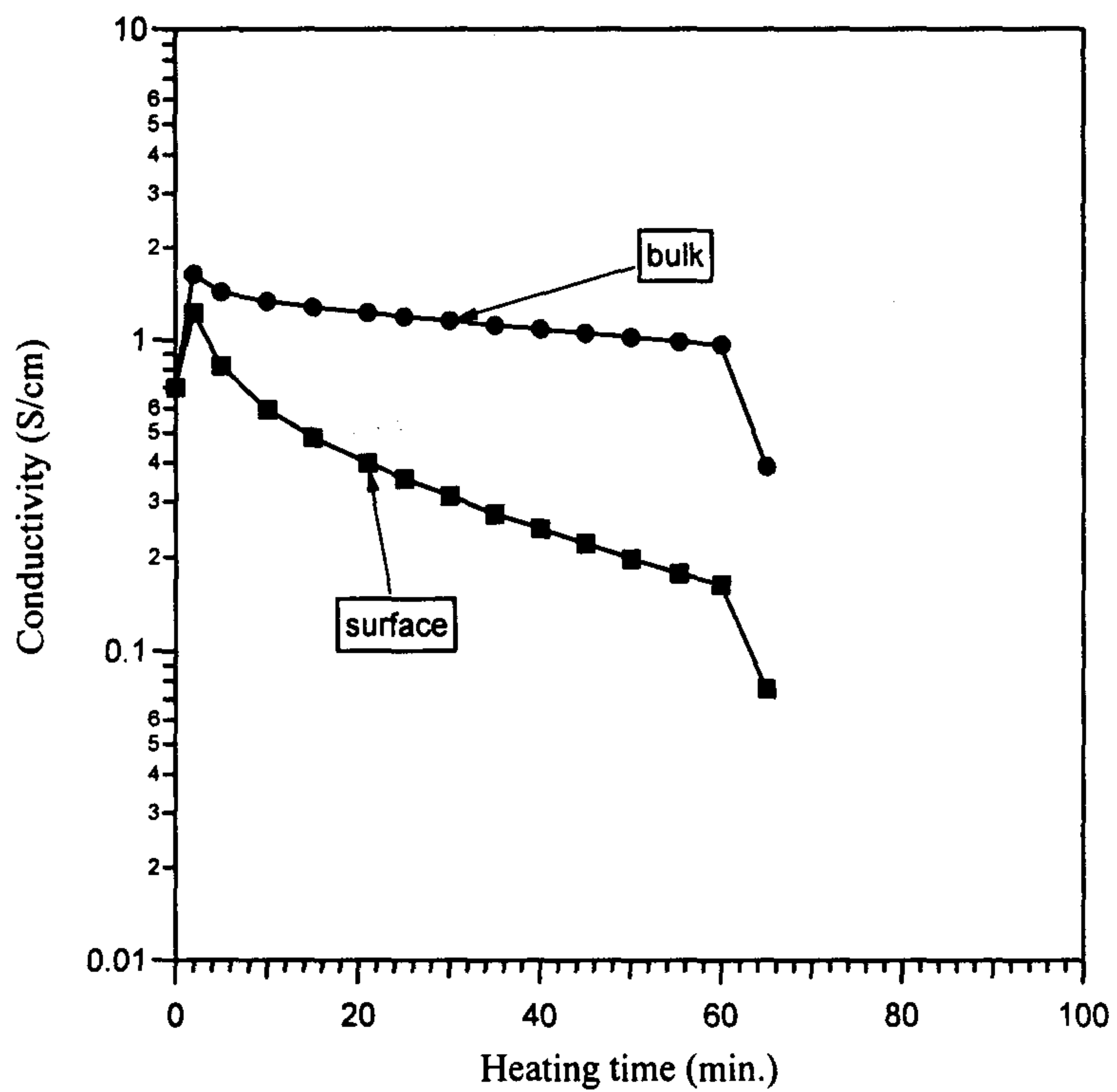


Figure 35. Electrical conductivity of polyaniline doped with anthraquinone sulfonic acid as a function of isothermal heating time at 150°C.

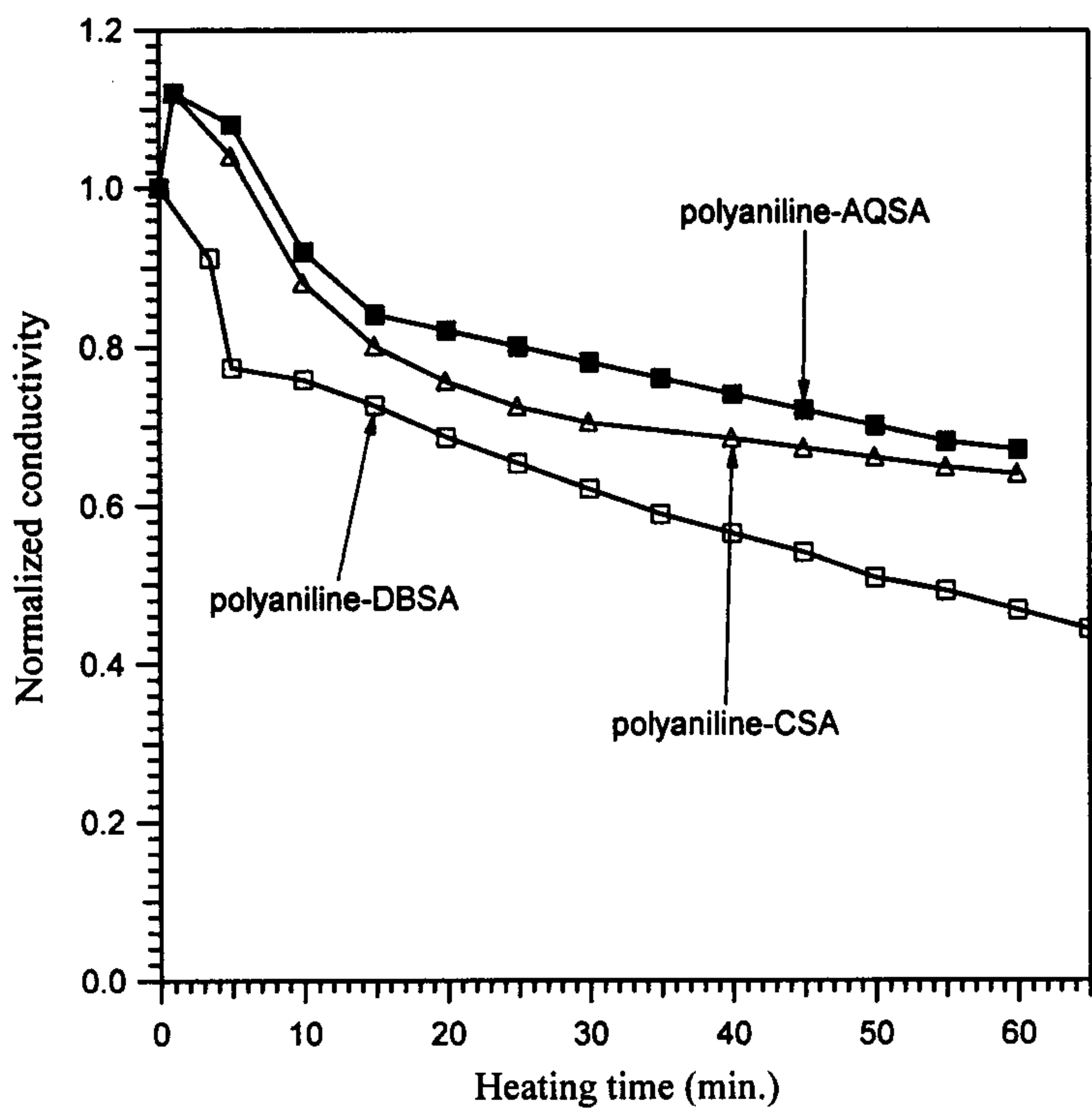


Figure 36. Normalized conductivity of polyaniline doped with various dopants as a function of isothermal heating time at 150°C.

한편, 그림 37, 38, 39, 40에 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid, camphor sulfonic acid, anthraquinone sulfonic acid, p-toluene sulfonic acid를 도판트로 사용하여 합성한 폴리아닐린을 200°C의 일정온도로 가열하면서 가열시간에 따른 전도도 변화를 측정된 결과를 나타내었으며, 그림 41에 가열시간에 따른 전도도를 가열하기 전의 전도도로 normalization 한 결과를 나타내었다.

그림 37, 38, 39, 40에서 보이듯이 본 연구에 사용된 도판트의 종류에 관계없이 200°C에서 가열하면 가열시간에 따라 폴리아닐린의 전도도는 150°C에서 가열할 때보다 비교적 급격히 감소하였다. 이는 폴리아닐린이 200°C의 높은 온도에서 공기중에 존재하고 있는 산소와 급격한 반응을 하여 폴리아닐린의 degradation이 매우 빨리 일어나기 때문으로 판단된다.

도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid를 사용하였을 경우 그림 37과 41에 보이는 바와 같이 200°C에서 60분간 가열을 하면 전도도는 1 S/cm에서 0.01 S/cm로 감소하여 2승 정도의 급격한 감소를 나타내었으며 일반적인 블렌딩 공정에 소요되는 시간인 20분간 가열을 하면 약 1승 정도의 전도도 감소가 관찰되었으며 10분간 가열을 하면 50%의 1승미만의 전도도 감소가 관찰되었다. 따라서 200°C에서 블렌딩을 수행할 경우 가열에 의한 폴리아닐린의 전도도 감소를 고려하면 될 수 있는대로 짧은 시간동안 블렌딩을 하여야 할 것으로 판단된다.

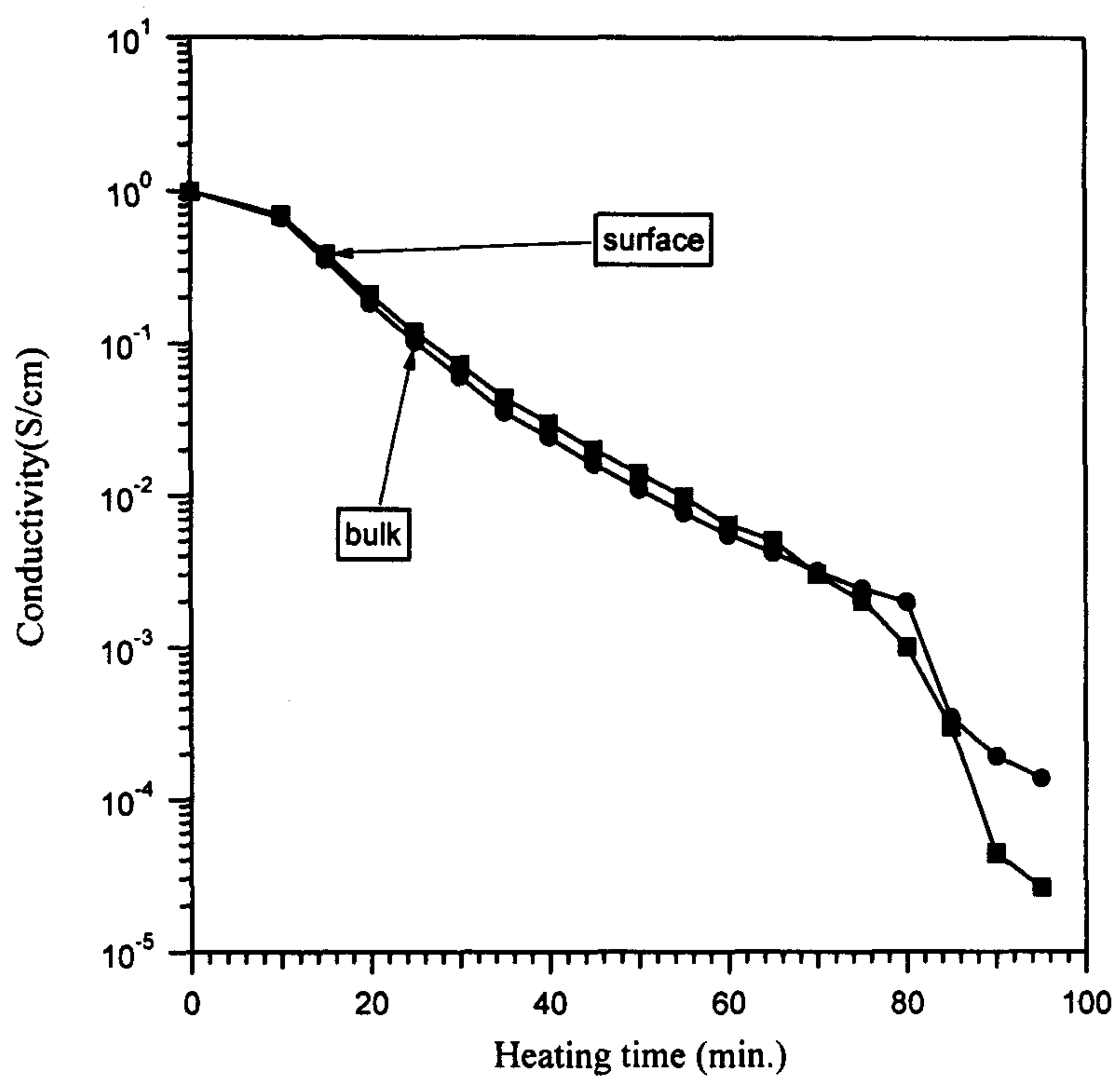


Figure 37. Electrical conductivity of polyaniline doped with dodecylbenzene sulfonic acid as a function of isothermal heating time at 200°C.

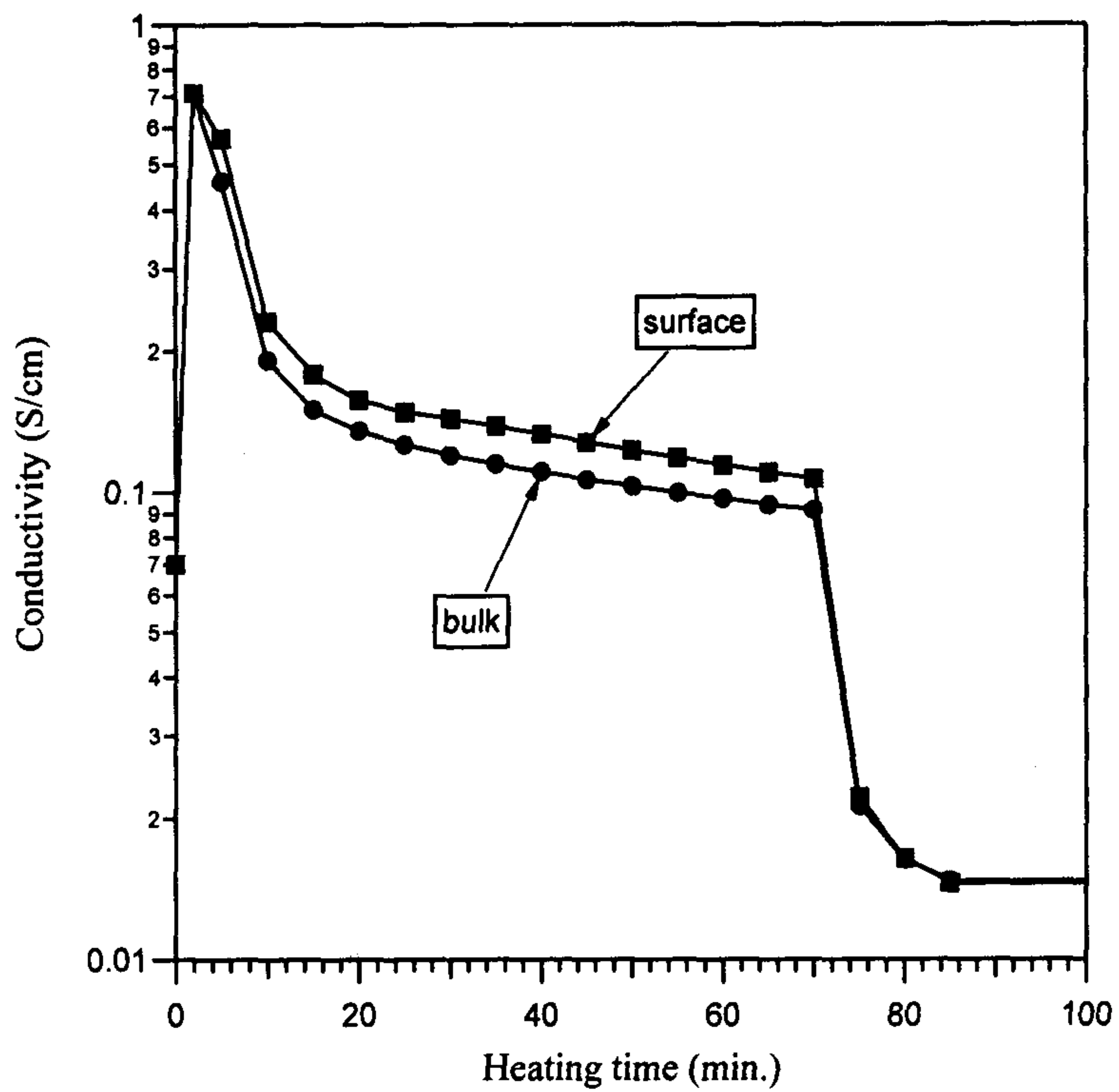


Figure 38. Electrical conductivity of polyaniline doped with camphor sulfonic acid as a function of isothermal heating time at 200°C.

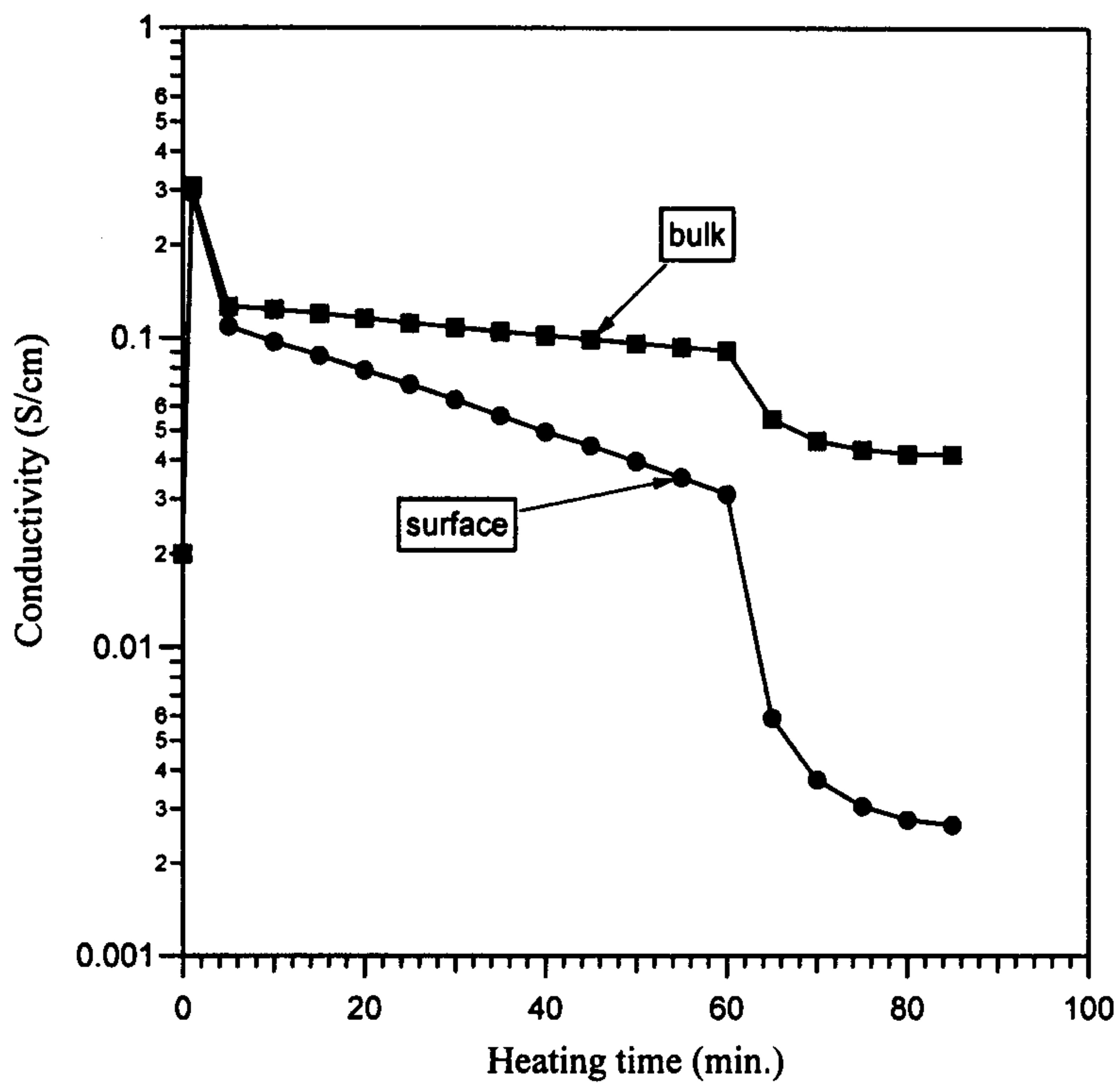


Figure 39. Electrical conductivity of polyaniline doped with anthraquinone sulfonic acid as a function of isothermal heating time at 200°C.

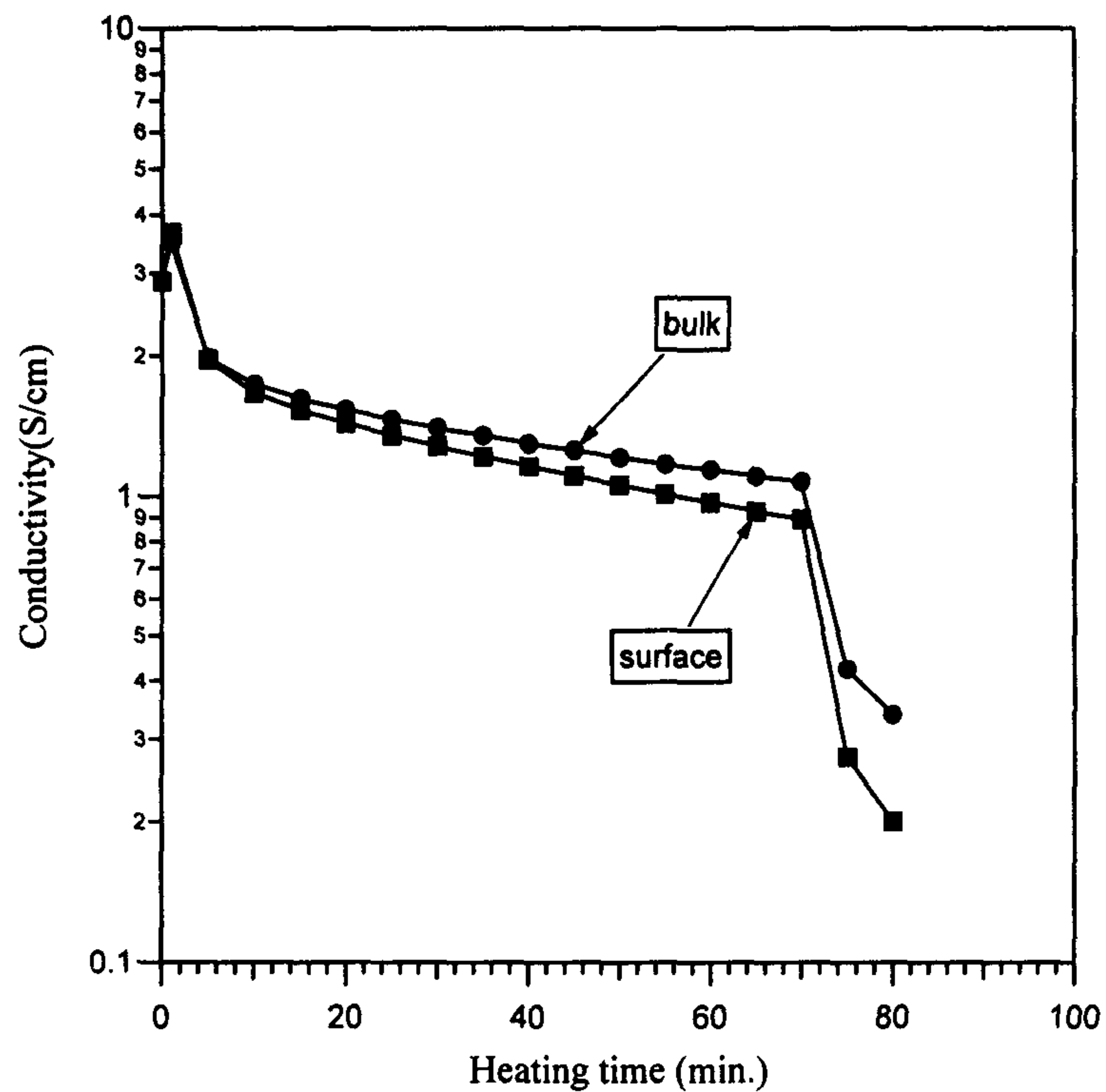


Figure 40. Electrical conductivity of polyaniline doped with p-toluene sulfonic acid as a function of isothermal heating time at 200°C.

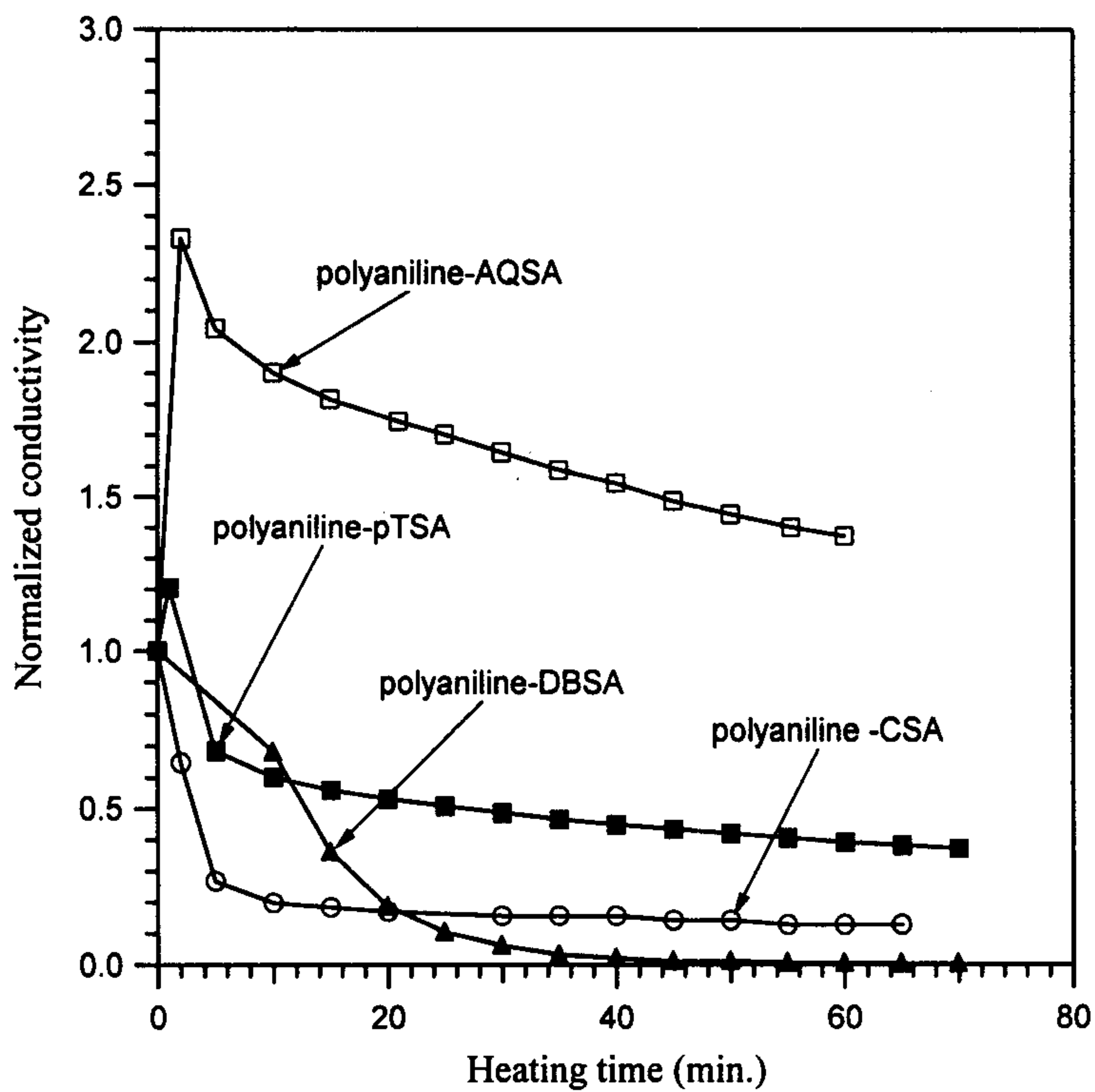


Figure 41. Normalized conductivity of polyaniline doped with various dopants as a function of isothermal heating time at 200°C.

제 3 절 연구결과 요약

본 연구를 수행하여 얻은 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid, 산화제로 ammonium persulfate를 사용하여 수용액 상에서 1단계 반응에 의하여 클로로포름 또는 *m*-cresol 등의 유기용매에 용해가 되는 가용 전기전도성 폴리아닐린을 합성하였다. 합성된 폴리아닐린의 전기전도도는 0.1 - 1 S/cm였고 클로로포름으로 캐스팅된 필름의 전도도는 50 S/cm로 매우 높았다.
2. 합성된 가용성 폴리아닐린 용액을 사용하여 PVC pellet 표면에 폴리아닐린을 코팅한 후 압축성형에 의해 전도성 타일의 시제품을 제조하였는데, 타일의 체적비저항은 $10^5 - 10^7$ ohm-cm였다.
3. 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid 또는 *p*-toluene sulfonic acid와 같은 유기산, 산화제로 ammonium persulfate를 사용하여 고상 또는 현탁액상에서 150 - 170°C에서 용융이 되고 전기전도도가 0.1 - 1.0 S/cm의 값을 가지는 용융가공성 폴리아닐린을 합성하였다.
4. 용융가공성 폴리아닐린을 현탁중합할 때 소량의 surfactant를 첨가하면 반응시 교반이 용이해져 반응도 균일하게 진행되어 미세하고 균일한 입자의 폴리아닐린이 합성되었다.

5. 용융가공성 폴리아닐린을 합성할 때 사용되는 산화제의 농도는 아닐린 단량체에 대해 몰비로 0.7 - 0.8배가 가장 적합하였다. 농도가 0.7배보다 낮으면 합성된 폴리아닐린의 분자량이 낮아 전기전도도(10^{-3} S/cm)도 낮을 뿐만 아니라 블렌딩시 용융점도가 너무 낮아 블렌딩이 잘 되지 않았다. 반면에 산화제의 농도가 너무 높으면 합성된 폴리아닐린의 분자량이 너무 높아 용융이 되지 않아 블렌딩 후에 블렌드는 전기전도성을 띠지 않았다.

6. 용융가공성 폴리아닐린을 합성할 때 사용되는 DBSA의 농도는 아닐린 단량체에 대해 몰비로 0.4 - 0.5배가 가장 적합하였다. 농도가 0.4배보다 낮으면 합성된 폴리아닐린이 용융가공성을 띠지 않아 블렌딩 후에도 블렌드는 측정한계 이상의 전기전도도를 나타내었다. 반면에 DBSA의 농도가 너무 높으면 합성된 폴리아닐린은 용융가공성을 띠었지만 블렌딩 후 블렌드에 도핑되지 않은 과량의 DBSA가 잔존하여 있어 시간이 지남에 따라 블렌드 표면으로 DBSA가 migration하여 블렌드의 물성을 저하시켰다.

7. 합성된 폴리아닐린을 여과 후 세척할 때 사용되는 용제의 종류에 따라서도 폴리아닐린의 용융가공성은 큰 차이를 보였다. 증류수만 사용하여 세척하였을 경우에는 폴리아닐린이 용융가공성을 띠어 블렌드에 전기전도성을 부여하였다. 반면에, 소량의 methanol 또는 acetone을 증류수와 같이 사용하여 세척하면 도핑되지 않은 DBSA를 완전히 세척하여 폴리아닐린이 더 이상 용융가공성을 띠지 않아 블렌드가 전기전도성을 띠지 않았다.

8. 합성된 용융가공성 폴리아닐린은 열적으로 비교적 안정하여 150℃까지는 장시간 가열하여도 전기전도도의 변화가 관찰되지 않았으며, 실제 블렌딩 온도보다 높은 200℃에서 블렌딩하는 짧은 시간동안 가열하여도 전기전도도는 급격히 저하되지 않았다.

9. Bench scale(2kg)로 합성한 용융가공성 폴리아닐린은 실험실 scale로 합성한 폴리아닐린과 동일한 용융가공성 및 전기전도도를 나타내어 대량합성 공정에서도 용융가공성 폴리아닐린을 용이하게 합성할 수 있음을 확인하였다.

10. 용융가공성 폴리아닐린을 PVC와 실험실적 scale로 블렌딩을 하여 PVC/폴리아닐린 블렌드를 제조하였는데, 제조된 블렌드는 블렌드에 함유된 폴리아닐린의 함량에 따라 넓은 범위의 전도도를 나타내었다. 무게비로 15%의 폴리아닐린이 포함되어 있는 블렌드의 체적비저항은 10^6 ohm-cm였으며 30%일 때는 10^2 ohm-cm로서 매우 높은 전도성을 나타내었다.

11. PVC 수지를 사용하여 블렌딩을 할 경우 PVC 수지에 함유된 가소제의 함량에 따라 같은 폴리아닐린 함량에서도 블렌드는 다른 전도도를 나타내었는데, 가소제의 함량이 높아질수록 같은 폴리아닐린 함량에서 블렌드의 전도도는 낮아졌다.

12. 용융가공성 폴리아닐린을 이용하여 PVC 이외에도 PP, PE 등의 고분자 수지와도 블렌딩을 하였는데, 블렌드는 수지의 종류에 관계없

이 함유된 폴리아닐린의 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 향상되어 $10^7 - 10^2$ ohm-cm의 범위에 있었다.

13. PP/폴리아닐린 블렌드를 임의의 형태로 성형할 수 있는 가공성을 압출 또는 사출성형을 하여 평가하였는데, 블렌드의 용융점도는 PP의 용융점도에 비해 큰 증가를 보이지 않아 성형가공성이 우수한 것으로 판단되었으며 성형 후에도 전도도의 변화는 관찰되지 않았다.

14. 일반적으로 블렌드의 물성은 수지의 종류에 관계없이 급격한 저하를 보이지는 않았다.

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도

제 1 절 연구개발목표의 달성도

1. 제1차년도

가. 연구목표 달성도

1차년도 연구개발 목표는 유기용매에 용해가 가능한 폴리아닐린의 합성법의 개발을 통한 전기전도성 고분자의 전도성 및 가공성 향상과 이를 이용한 대전방지용 전도성 타일의 개발로서, 연구목표를 달성하기 위하여 연구를 수행하여 클로로포름 또는 m-cresol 등에 쉽게 용해가 되는 폴리아닐린의 합성법을 개발하는 데 성공하였다. 합성된 폴리아닐린의 전도도는 0.1 - 1.0 S/cm였으며, 클로로포름 용액으로 캐스팅된 필름의 전도도는 50 S/cm로 매우 높은 값을 나타내었다. 이는 가용성 전도성 고분자 합성이라는 연구개발목표에 비추어 볼 때 연구목표를 완벽하게 달성하였다고 평가할 수 있다.

한편, 합성된 폴리아닐린 용액을 사용하여 PVC pellet 표면에 폴리아닐린을 코팅한 후 압축성형에 의해 체적비저항이 대전방지 등급에 필요한 체적비저항보다 월등히 낮은 전도성 타일의 시제품을 제

작하였다. 이 또한 연구목표에 비추어 당해년도 연구목표를 완전히 달성하였다고 판단된다.

나. 평가의 착안점에 따른 목표달성도

1차년도 연구목표의 달성도를 평가하기 위한 평가의 착안점은 본질적 전기전도성 고분자의 전기전도도(1 S/cm), 본질적 전기전도성 고분자의 가공성, 분산성 및 범용수지와와의 상용성 및 이를 이용한 대전방지용 PVC 타일의 시제품 개발 및 발표논문 및 특허 출원 등이 있는데, 본 연구에서 합성된 가용성 폴리아닐린은 유기용매에 쉽게 용해가 되며 전도도 또한 평가의 착안점인 0.1 - 1 S/cm의 범위에 있고 이를 이용한 전도성 PVC 타일 시제품의 체적비저항도 평가의 착안점보다 낮은 $10^5 - 10^7$ ohm-cm의 범위에 있었다. 한편, 가용전기전도성 폴리아닐린의 합성법은 독창적인 기술이므로 특허를 출원중이다. 이상을 종합하여 평가의 착안점에 따른 목표 달성도를 판단하면 1차년도 연구는 목표를 달성하였다고 평가할 수 있다.

다음의 표 10에 1차년도 연구개발목표, 평가의 착안점, 주요연구결과 및 연구개발목표의 달성도를 요약하였다.

표 10. 1차년도 연구개발목표, 평가의 착안점, 주요연구결과 및 연구개발목표의 달성도.

| 연구개발목표 | 연구평가의 착안점 | 주요연구결과 | 달성도 (%) |
|-----------------------------------|---|---|---------|
| 1) 가용성 전도성 고분자 합성 2) 전도성 타일 개발 | 1) 본질적 전도성 고분자의 전도도 (1 S/cm) 2) 본질적 전도성 고분자의 가공성, 분산성 및 범용 수지와와의 상용성 3) 대전방지용 PVC 타일의 시제품 개발 (체적비저항 $10^6 - 10^8$ ohm-cm) 4) 논문 및 특허 | 1) 유기용매에 쉽게 용해가 되는 폴리아닐린의 합성법 개발 (0.1-1.0 S/cm) 2) 가용성 폴리피롤을 이용한 대전방지용 PVC 타일 시제품 제조 (체적비저항 $10^5 - 10^7$ ohm-cm) 3) 가용성 폴리피롤의 합성에 대한 특허 출원 | 100 |

2. 제2차년도

가. 연구목표 달성도

2차년도 연구개발 목표는 용융가공성 폴리아닐린의 합성법 개발과 이를 통한 전기전도성 PVC 블렌드의 제조로서, 연구목표를 달성하기 위하여 본 연구를 수행한 결과 가열에 의해 용융이 되는 용융가공성 폴리아닐린을 실험실적 scale 뿐만 아니라 bench scale로 합성하는 공정을 개발하였다. 본 연구를 통해 합성된 용융가공성 폴리아닐린은 150 - 170°C에서 용융이 되고 전기전도도도 0.1 - 1 S/cm의 범위에 있어 당해년도 연구목표를 달성하였다고 판단된다. 본 연구에서 개발된 용융가공성 폴리아닐린을 이용하여 블렌딩한 PVC/폴리아닐린 블렌드는 $10^7 - 10^3$ ohm-cm 범위의 전기전도도를 나타내어 이 또한 목표를 달성하였다고 평가된다.

나. 평가의 착안점에 따른 목표달성도

2차년도 연구목표의 달성도를 평가하기 위한 평가착안점인 용융가공성 및 전기전도도를 고려하면 본 연구에서 개발된 용융가공성 폴리아닐린은 150 - 170°C에서 용융이 되고 전기전도도도 0.1 - 1 S/cm의 범위에 있어 평가의 착안점에 완전히 일치하는 것으로 판단된다. 이를 이용한 PVC 블렌드의 체적비저항은 평가의 착안점인 1000 ohm-cm보다 낮고 블렌드의 물성도 우수하여 블렌드의 특성은 평가의 착안점에 일치하는 것으로 평가된다. 결론적으로 평가의 착안점에 따른 목표 달성도를 평가하면, 합성된 용융가공성, 전기전도도 및 블렌드의 전기전도도 등이 평가의 착안점과 일치하여 연구목표를

달성하였다고 평가된다.

다음의 표 11에 2차년도 연구개발목표, 평가의 착안점, 주요연구결과 및 연구개발목표의 달성도를 요약하였다.

표 11. 2차년도 연구개발목표, 평가의 착안점, 주요연구결과 및 연구개발목표의 달성도.

| 연구개발목표 | 연구평가의 착안점 | 주요연구결과 | 달성도 (%) |
|---|---------------------------------------|--|---------|
| 1) 용융가공성 폴리아닐린의 합성법 개발 (전도도 : 0.1 - 1 S/cm) | 1) 폴리아닐린의 용융가공성 및 전도도 (0.1-1 S/cm) | 1) 150 - 170℃에서 용융이 되는 용융가공성 폴리아닐린의 합성법 개발 (0.01-1.0 S/cm) | 100 |
| 2) 용융가공성 폴리아닐린과 PVC 전도성 블렌드 개발 (1000 Ω-cm) | 2) 블렌드의 전도도 (1000 Ω-cm) 3) 논문 및 특허 | 2) 용융가공성 폴리아닐린을 이용한 전기전도성 PVC 블렌드 제조 (1000 Ω-cm) | |

3. 제3차년도

가. 연구목표의 달성도

3차년도 연구개발 목표는 용융가공성 폴리아닐린의 합성법 최적화, 이를 통한 전기전도성 PVC 블렌드의 제조와 블렌드의 성형성 향상으로, 연구목표를 달성하기 위하여 본 연구를 수행한 결과 가열에 의해 용융이 되는 용융가공성 폴리아닐린의 최적 공정을 개발하였다. 최적화된 공정에 의해 합성된 용융가공성 폴리아닐린은 150 - 170℃에서 용융이 되고 전기전도도도 0.1 - 1 S/cm의 범위에 있고 또 한 열적으로도 비교적 안정하여 150℃까지는 장시간 안정하였으며, 이보다 높은 온도인 200℃에서도 단기간 동안에는 급격한 전도도의 변화는 보이지 않아 당해년도 연구목표인 최적화 공정을 확립하였다고 판단된다. 또 최적의 공정으로 합성된 용융가공성 폴리아닐린을 이용하여 블렌딩한 PVC/폴리아닐린 블렌드는 최대 100 ohm-cm 범위의 전기전도도를 나타낼 뿐만 아니라, 본 연구에서 개발된 용융가공성 폴리아닐린은 PVC 수지 외에도 PP, PE 등의 고분자 수지와도 블렌딩이 잘 되어 블렌드는 수지의 종류에 관계없이 높은 전도성을 나타내어 목표를 달성하였다고 평가된다.

나. 평가의 착안점에 따른 목표 달성도

본 연구의 평가착안점인 용융가공성, 전기전도도를 고려하면 본 연구에서 개발된 최적의 공정에 의해 합성된 용융가공성 폴리아닐린은 150 - 170℃에서 용융이 되고 전기전도도도 0.1 - 1 S/cm의 범위에 있고, 이를 이용한 PVC 블렌드의 체적비저항은 평가의 착안점인

100 ohm-cm과 거의 일치하여 목표를 달성하였다고 평가된다. 한편, PP와 폴리아닐린 블렌드는 블렌드의 용융점도가 PP의 용융점도에 비해 큰 증가를 보이지 않아 성형가공성이 우수한 것으로 평가된다.

결론적으로 평가의 착안점에 따른 목표 달성도를 평가하면, 합성된 용융가공성, 전기전도도 및 블렌드의 전기전도도 등이 평가의 착안점과 일치하여 연구목표를 달성하였다고 평가된다.

다음의 표 12에 3차년도 연구개발목표, 평가의 착안점, 주요연구결과 및 연구개발목표의 달성도를 요약하였다.

표 12. 3차년도 연구개발목표, 평가의 착안점, 주요연구결과 및 연구개발목표의 달성도.

| 연구개발목표 | 연구평가의 착안점 | 주요연구결과 | 달성도 (%) |
|---|--|--|---------|
| 1) 용융가공성 폴리아닐린의 합성법 최적화 2) 전도성 PVC 블렌드 개발 (100 Ω-cm) 3) 블렌드의 성형성 향상 | 1) 폴리아닐린의 용융가공성 (150-170℃) 및 전도도 (1 S/cm) 2) 블렌드의 전도도 (100 Ω-cm) 3) 블렌드의 성형가공성 4) 논문 및 특허 | 1) 용융가공성 폴리아닐린의 도판트 변화에 따른 용융가공성 및 열안정성 향상 (0.01-1.0 S/cm) 2) 블렌드에 전도성을 부여하는 폴리아닐린의 임계함량 감소 3) 블렌드의 비저항이 100Ω-cm까지 감소 4) PVC 외에도 PP, PE의 전도성 블렌드 개발 | 100 |

4. 종합적 목표 달성도

위의 연차별 연구목표와 평가의 착안점에 비추어 판단한 목표달성도를 종합하여 본 연구의 목표 달성도를 판단하면, 연구의 기획단계에서 제시된 연구목표인 가공성 및 분산성이 우수하며 PVC 수지와 상용성이 있는 본질적 전도성 고분자의 합성과 이를 이용한 사출, 압출, 압축성형이 가능한 전기전도성 PVC 블렌드의 개발에 관한 연구는 목표를 완전히 달성하였다고 판단된다. 특히 본 연구에서 개발된 용융가공성 폴리아닐린의 합성은 그 공정이 매우 간편하여 대량생산이 가능할 뿐만 아니라 전기전도도 및 가공성에서도 목표에서 설정된 특성을 나타내었다. 용융가공성 폴리아닐린을 이용하여 블렌딩한 고무나 블렌드도 전기전도도 및 기계적 물성 등의 우수한 특성을 나타내어 이 또한 목표를 달성하였다고 판단된다.

이를 종합하여 연구목표와 평가의 착안점에 비추어 판단하면 본 연구는 제시된 연구목표를 충분히 달성하였다고 판단된다.

제 2 절 대외기여도

본 연구를 통하여 개발된 가용성 또는 용융가공성 전기전도성 고분자의 합성법은 PVC와 블렌딩을 통한 전기전도성 블렌드의 제조에 응용될 수 있을 뿐만 아니라 이를 이용한 도전송 도료 및 도전성 접착재로도 응용이 가능한 기술이다. 한편, 본 기술은 국내에서 독창

적으로 개발된 기술로서 국내의 전도성 고분자에 대한 기술력 및 학술적으로 크게 기여하였다고 판단된다.

현재 전도성 고분자를 이용한 전기전도성 고분자 블렌드에 대한 본격적인 시장이 국내는 물론 전세계적으로도 형성되어 있지 않아 현재에는 해당사업에 대한 파급 효과는 없지만, 시장이 형성되어 가는 과정이므로 이후 해당사업 및 관련산업분야에 대한 파급 효과는 매우 크리라 판단된다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

현재에 국내는 물론 세계적으로도 전기전도성 고분자를 이용한 전기전도성 고분자 블렌드에 대한 본격적인 시장은 창출되지 않은 상태로 Monsanto, Neste 등의 외국의 5개 기업정도에서 기술개발과 여러 분야에 응용하는 시장을 창출하려는 노력을 경주하고 있다. 향후 고주파의 전자 전기기기의 보급이 더욱 확대될 것이기 때문에 기기의 대전방지 및 전자파차폐성능의 중요성은 더욱 강조될 것이다.

따라서, 경량이며 가공이 쉬운 고분자를 사용하는 고분자 부품에 대한 수요는 더욱 늘어날 것으로 전망된다. 따라서, 이에 대한 본격적인 시장이 형성되면 처음 시작하는 분야이므로 성장 가능성은 무한하리라 판단되어 본 연구를 통해서 개발된 기술은 매우 간편한 공정을 통하여 전기전도성 고분자 블렌드를 제조할 수 있는 기술이므로 지속적인 연구를 통하여 연구결과를 보완하면 본격적인 시장이 형성될 때 상업화에 바로 적용할 수 있을 것이다.

여 백

제 6 장 참고문헌

1. L.W. Shacklette, R.R. Chance, D.M. Ivory, G.G. Miller, and R.H. Baughman, *Synth. Met.*, **1**, 101(1979).
2. T. Fuse, *Electronics*, **1987**, 38(1987).
3. BASF Plastics; Research and Development, p.37, BASF A.G. Ludwigshafen, F.R.G., 1986.
4. Y. Kudoh, S. Tsuchiya, T. Kojima, M. Fuhuyama, and S. Yoshimura, *Synth. Met.*, **41**, 1133(1991).
5. L.H.M. Krings, E.E. Havinga, and J.J.T.M. Donkers, *Synth. Met.*, **54**, 453(1993).
6. Matsushita Electric Ind., *Jap. Kokai Tokkyo* 62-181415 (1987).
7. C.K. Subramaniam, A.B. Kaiser, P.W. Gilberd, and B. Wessling, *J. of Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **31**, 1425(1993).

8. R.B. Bjorklund and B. Lidberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1293(1986).
9. M.A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz, and J. Bargon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1687 (1985).
10. S.E. Lindaey and G.B. Street, *Synth. Met.*, **10**, 67 (1984/1985).
11. H.H. Kuhn, A.D. Child, and W.C. Kimbrell, *Synth. Met.*, **71**, 2139(1995).
12. L. Olmedo, P. Hourquebie, and F. Jousse, *Advanced Materials*, **5**, 373(1993).
13. 오응주, 주진수, *화학세계*, **36**, 29 (1996).
14. J. Joo and A.J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2278(1994).
15. J. Joo, E.J. Oh, and A.J. Epstein, *Proc. of 6th Molecular Electronics and Devices Symp.*, **107**(1995).
16. Versicon Product Information Sheet (Allied Signal, USA).

17. Incoblend Product Information Sheet (Zipperling-Kessler, Germany and American, USA).
18. Y. Wei, J. Wang, X. Jia, J.-M. Yeh, and P. Spellane, *Polymer*, **36**, 4535(1995).
19. D.A. Wroblewski, B.C. Benicewicz, K.G. Thompson, and C.J. Bryan, *Polym. Prep.*, **35**, 265 (1994).
20. W.-K. Lu, R.L. Elsenbaumer, and B. Wessling, *Synth. Met.*, **71**, 2163(1995).
21. B. Wessling, *Adv. Mater.*, **6**, 226(1994).
22. N. Ahmad and A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **78**, 103(1996).
23. D.W. DeBerry, *Electrochem. Soc. J.*, **132**, 1022(1985).
24. P.J. Kinlen, D.C. Silverman, and C.R. Jeffreys, *Synth. Met.*, **85**, 1327(1997).
25. M. Fahlman, S. Hasty, and A.J. Epstein, *Synth. Met.*, **85**, 1323(1997).

26. R. Racicot, R. Brown, and S.C. Yang, *Synth. Met.*, **85**, 1263(1997).
27. W.-P. Hsu, K. Levon, K.-S. Ho, A.S. Myerson, and T.K. Kwei, *Macromolecules*, **26**, 1318(1993).
28. R.M. MacCullough, R.D. Lowe, M. Jayaraman, and D.L. Anderson, *J. Org. Chem.*, **58**, 904(1993).
29. Y. Wei and J. Tian, *Polymer*, **33**, 4872(1992).
30. H. Masuda and K. Kaeriyama, *Synth. Met.*, **13**, 461(1992).
31. S. Rapi, V. Bocchi, and G.P. Gardini, *Synth. Met.*, **24**, 217(1988).
32. D. Delabouglise and F. Ganier, *New J. of Chem.*, **15**, 233 (1991).
33. S.-A. Chem and G.-W. Hqang, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7939(1994).
34. E.E. Havinga, W. ten Hoeve, E.W. Meijer, and H. Wynberg, *Chem. Mater.*, **1**, 650(1989).

35. H. Masuda, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **11**, 725(1989).
36. P. Audebert, P. Aldebert, N. Girault, and T. Kaneko, *Synth. Met.*, **53**, 251(1993).
37. A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, C.R. Findher Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, and S.C. Gau, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098(1977).
38. H. De. Chanaterac, *Synth. Met.*, **52**, 183(1992).
39. A.J. Epstein and A.G. MacDiarmid, "Science and Applications of Conducting Polymers", Ed. W. Salaneck and D.T. Clark, pp141, Adams Hilger, 1991.
40. J.S. Miller, *Adv. Mater.*, **5**, 587(1993).
41. J.S. Miller, *Adv. Mater.*, **5**, 671(1993).
42. US Patent 5294694, 1991.
43. US Patent 5137991, 1992.

44. US Patent 5079334, 1992.
45. US Patent 5147968, 1992.
46. F. Legros and A. Fourrier-Lamer, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 1109(1984).
47. J. Unsworth, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **3**, 380(1992).
48. P.T.C. Wong, *Electron. Lett.*, **28**, 1651(1992).
49. V.T. Truong, A.R. Codd, and M. Forsyth, *J. Mater. Sci.*, **29**, 4331(1994).
50. EP Patent 473515, 1991.
51. FR Patent 2666438, 1990.
52. M. El Kadiri and J.P. Parneix, "Electronic Properties of Polymers and Related Compounds", Springer Series in Solid State Science, vol. 63, pp 183, Springer-Verlag, 1986.
53. J.P. Parneix and M. El Kadiri, "Electronic Properties of Conjugated Polymers", Springer Series in Solid State Science,

vol. 76, pp 23, Springer-Verlag, 1987.

54. J.C. Dubois, O. Sagnes, and F. Henry, *Synth. Met.*, **28**, C871(1989).
55. O. Sagnes, ANTEC' 91, Montreal, *SPE Proceedings*, **37**, 779(1991).
56. S. El Atawy and K. Davidson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 879(1994).
57. A.J. Epstein, "Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop of Intrinsically Conducting Polymer", Burlington (1992), Ed. M. Aldissi, pp165, Kluwar, Dortrecht, 1993.
58. P. Kathirgamanathan, *Polymer*, **34**, 3105(1993).
59. R.V. Gregory, W.C. Kimbrell, and H.H. Kuhn, *J. Coated Fabrics*, **20**, 1(1991).
60. H. Kuhn, R. Gregory, and W. Kimbrell, *Int. SAMPE Electron. Conf.*, **3**, 570(1989).
61. H.H. Kuhn, *NATO ASI Ser.* **246**, 25 (1993).

62. M.L. Blohm, J.E. Pickett, and P.C. VanDort, US Patent 5111327A(1992).
63. F. Ganier, G. Tourillon, M. Gazard, and J.-C. Dubois, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **148**, 299(1983).
64. T. Kobayashi, H. Yoneyama, and T. Tamura, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **177** 281(1984).
65. M.R. Anderson, B.R. Mattes, H. Reiss, and R.B. Kaner, *Science*, **252**, 1412(1991).
66. M.R. Anderson, B.R. Mattes, H. Reiss, and R.B. Kaner, *Synth. Met.*, **41**, 1151(1991).
67. B.R. Mattes, M.R. Anderson, H. Reiss, and R.B. Kaner, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **64**, 336(1991).
68. W. Liang and C.R. Martin, *Chem. Mater.*, **3**, 390(1991).
69. T. Wada, A. Takeno, M. Iwaki, H. Sasabe, and Y. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1194(1985).

70. M.D. Imisides, R. John, P.J. Reiley, and G.G. Wallace, *Electroanalysis*, **3**, 879(1991).
71. T. Shimidzu, *Reactive Polym.*, **6**, 221(1987).
72. M.S. Freund and N.S. Lewis, *Procd. Natl. Acad. Sci.*, **92**, 2652(1995).
73. P. Topart and M. Josowicz, *J. Phys. Chem.*, **96**, 7824(1992).
74. J.M. Charlesworth, A.C. Partridge, and N. Garrard, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5418(1993).
75. G. Bidan, *Sensors and Actuators B*, **6**, 45(1992).
76. P.N. Barlett and P.R. Birkin, *Synth. Met.*, **61**, 15(1993).
77. W. Schumann, *Synth. Met.*, **41-43**, 429(1991).
78. T. Iyoda, A.Ohtani, T. Shimidzu, and K. Honda, *Synth. Met.*, **18**, 725(1987).
79. T. Shimidzu, *Reactive Polym.*, **11**, 177(1989).

80. T. Shimidzu and A. Ohtani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 234 (1989).
81. T. Shimidzu, T. Iyoda, and K. Fukui, *Annu. Rep. Jpn. Fiber Res.*, **42**, 79(1985).
82. T. Shimidzu, T. Iyoda, M. Aiba, and K. Honda, *J. Chem. Soc., Faradays Trans. I.*, **84**, 3941(1988).
83. G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **2**, 287(1990).
84. M. Aizawa, T. Yamada, H. Shinohara, K. Akagi, H. Shirakawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1315(1986).
85. D. Woehrle and D. Meissner, *Adv. Mater.*, **2**, 129(1991).
86. J. Kanicki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **105**, 203(1984).
87. P.M. Grant, T. Tani, W.D. Gill, M. Krounbi, and T.C. Clarke, *J. Appl. Phys.*, **52**, 869(1981).
88. H. Koezuka and S. Etoh, *J. Appl. Phys.*, **54**, 2511(1983).

89. B.R. Weinberger, M. Akhtar, and S.C. Gau, *Synth. Met.*, **4**, 187(1984).
90. R.S. Potember, R.C. Hoffman, H.S. Hu, J.E. Cocciar, C.A. Viands, R.A. murphy, and T.O. Poehler, *Polymer*, **28**, 574 (1987).
91. E.T. Turner Jones, O.M. Chyan, and M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5526(1987).
92. J.H. Buroughes and R.H. Friend, "Conjugated polymers", ed. J.L. Bredas and R. Silbey, p.555, Kluwar, Dordrecht, 1991.
93. J.H. Buroughes, C.A. Jones, and R.H. Friend, *Nature*, **335**, 137(1988).
94. F. Ganier, G. Horowitz, X. Peng, and D. Fichou, *Adv. Mater.*, **2**, 592(1990).
95. Y.B. Moon, Y. Cao, P. Smith, and A.J. Heeger, *Polym. Commun.*, **30**, 196(1989).
96. T. Stevens, *Mater. Eng.*, **108**, 21(1991).

97. P.J. Torcha, D. Misun, D. Finley, M. Wong, and J.J. Donovan, *Adv. Mater.*, **4**, 347(1992).
98. Q. Zhou, L.L. Miller, and J.R. Valentine, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **261**, 147(1989).
99. L.L. Miller, *Funct. Polym.*, **6**, 61(1989).
100. L.L. Miller and X. Q. Zhou, *Macromolecules*, **20**, 1594(1987).
101. K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Robolt, and G.B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 854(1979).
102. P. Bauerle and K. Gaudl, *Adv. Mater.*, **2**, 185(1990).
103. M. Salmon, A.F. Diaz, A.J. Logan, M. Kobayashi, and J. Bargon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **83**, 255(1987).
104. G.B. Street, T.C. Clarke, R.H. Geiss, V.Y. Lee, A. Nazzal, P. Pfluger, and J.C. Scott, *J. Phys. Paris Collag.*, **C3**, 599(1983).
105. R.A. Simon, A.J. Rico, and M.S. Wighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2031(1982).

106. A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, "Science and Applications of Conducting polymers", ed. by W.R. Salaneck, D.T. Clarke, and E.J. Samuelson, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, p117, 1990.
107. M. Angelopoulos, G.E. Asturias, S.P. Ermer, A. Ray, E.M. Sherr, A.G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, and A.J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, 151(1988).
108. M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, **21**, 21(1987).
109. Y. Cao, P. Smith, and A.J. Heeger, "Conjugated Polymeric Materials", Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p171, 1990.
110. Y. Cao and A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91(1993).
111. A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, *Synth. Met.*, **65**, 103(1994).
112. Y. Cao, P. Smith, and A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992).

113. C.Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, and A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **53**, 293(1993).
114. U.S. Patent 5,232,631.
115. Proceeding of Workshop on Corrosion Protection using Conductive Polymers, Wollongong, Australia, 1997.
116. S. Shimizu, T. Saitoh, M.Uzawa, M. Yuasa, K. Yano, T. Maruyama, and K. Watanabe, *Abstract of Int'l Conf. on Sci. and Tech. of Synth. Met.*, H62/P3.28, 328(1996).
117. *Acta Polytech. Scand. Chem. Technol. Metall. Ser.*, **CH184**, 1 (1988)
118. EP 324842A
119. EP 132709
120. EP 131914
121. EP 123827
122. Monsanto, Product Catalog sheet.

123. O.T. Ikakala, J. Laakso, K. Vakiparta, E. Virtanen, H. Ruohonene, H. Jarvinen, T. Taka, P. Passiniemi, J.-E. Osterholm, Y. Cao, A. Andreatta, P. Smith, and A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **69**, 97(1995).
124. S. yoshimura and H. Yasujima, *Kobunshi*, **37**, 886(1988).
125. Th. Schimmel, D. Glaser, M. Schwoerer , and H. Naarman, "Conjugated Polymers", Ed. J.L. Bredas and R. Silbey, P. 53, Kluwer Academic Publishers, 1991.