

에멀전중합법으로 제조된 폴리아닐린과 폴리스타이렌과의 전도성블렌드에 대한 연구

The research of one-step emulsion polymerization of aniline and its conducting blends with polystyrene

이보현, 김태영, 김종은, 서광석
(Bo Hyun Lee, Tae young Kim, Jong Eun Kim, Kwang S. Suh)

Abstract

Stable polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid (PANI-DBSA) fully dissolved in toluene was obtained by a direct one-step emulsion polymerization technique. The polymerization of aniline was carried out in an emulsion comprising water, toluene and DBSA acting both as a surfactant and a dopant for PANI. After the proper washing process was performed, the conductivities of obtained PANI-DBSA complexes increased with increase APS/Aniline molar ratio and DBSA/Aniline molar ratio. The UV-Vis absorption spectra and TGA thermograms of PANI-DBSA complexes also supported these results. PANI-DBSA/PS blends were prepared by mixing PANI-DBSA complexes with PS in toluene. These blends exhibited electrical conductivity of 0.371S/cm at a low PANI-DBSA content (7 wt.%).

Key Words : polyaniline, DBSA, emulsion, blend, conductivity

1. 서론

최근 전도성고분자는 발광소자, 폴리머2차전지, 전자기차폐 및 대전방지 재료와 같은 첨단 전자소재에의 적용에 대한 놀라운 잠재력 덕분에 활발히 연구되고 있다[1-2]. 그중 특히 많이 연구되고 있는 폴리아닐린은 환경적인 안정성, 값싼 원료 그리고 비교적 간편한 중합공정 등의 장점을 가지고 있으나 실용적 응용면에서 가장 중요한 요소인 가공성(processibility)에서 취약성을 드러낸다. 폴리아닐린은 녹는점 이하에서 decomposition이 일어나므로 melt processing이 불가능하고, NMP (N-methyl-pyrrolidone), pyrrolidine등과 같은 몇몇 특정용매를

제외한 일반 유기용매에는 용해되지 않아 가공이 어렵다[3-4]. 본 연구에서는 DBSA가 도판트와 설펙턴트의 역할을 동시에 수행하는 에멀전중합을 실시해 한단계의 공정으로 일반적인 유기용매인 톨루엔에 안정하게 용해된 상태의 폴리아닐린 (이하 PANI)-DBSA 용액을 얻어 물성을 관찰하고 폴리스타이렌 (이하 PS) 과 블렌드하였다.

2. 실험

중합에 사용한 아닐린단량체는 Acros Organics의 Aniline 99.8%시약을 별다른 처리없이 사용하였다. 도판트이자 설펙턴트인 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)는 Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 에서, 산화제인 ammonium persulfate (APS) 는 Acros Organics 에서 각각 구입하여 사용하였다. 그 외의 증류수와 톨루엔, 에틸렌글리콜 등은 시판되는 특급

고려대학교 재료공학과
(서울 성북구 안암동 고려대학교,
Fax: 02-927-4546
E-mail:02-927-4546)

시약을, 전도성 블렌드에 사용된 PS (Polystyrene)는 금호케미칼의 일반용 PS수지인 GP125를 이용하였다. 중합은 DBSA를 톨루엔과 물에 넣어 교반하여 0°C로 유지한 후 아닐린단량체를 첨가한 뒤 APS 수용액을 천천히 적하하며 교반하면서 실시하였다. 이때 APS와 아닐린단량체의 몰비 및 DBSA와 아닐린단량체의 몰비를 변화시켜가며 중합하였다. 0°C를 계속 유지하며 12시간 교반한 후 분별깔때기에 부어 실온에 방치, 분리하였다. 분리가 이루어진 후 최상층 (SAS: Separated After Synthesizing)을 적량의 에틸렌글리콜로 세척 후 분리된 최상층 (WAS : Washed After Separating)를 얻었다. 이 WAS를 UV-VIS absorption spectroscopy (Shimadzu UV 3101PC Spectrometer)와 TGA (Thermogravimetric analysis; TA instrument, TGA2050)을 이용, 중합된 폴리아닐린의 특성과 열감광곡선을 측정하였다. WAS와 PS의 20wt.% 톨루엔 용액을 블렌드한 뒤 WAS, 블렌딩용액을 각각 PET 필름에 바코터 R.D.S #5로 코팅하여 70°C오븐에 2분간 건조하였으며 casting film으로도 제조하였다. 제조한 casting film을 4-point probe method을 이용, 전기전도도를 측정하였다. PET 필름의 코팅면은 Surface resistivity meter (Pinion corporation, model SRM 110)으로 표면저항을 측정하였다. 또한 AFM (Atomic Force Microscopy; Park Scientific Instruments, Autoprobe Electronics module)으로 코팅표면의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 APS/아닐린단량체, DBSA/아닐린단량체의 몰비를 변화시켜 중합한 SAS와 WAS의 고형분 함량변화이다. APS/아닐린단량체, DBSA/아닐린단량체와의 몰비가 각각 1.0 이상일 때부터 뚜렷하게 2층분리가 이루어져 아래층에 불순물이 함유된 물층이 가라앉아 상대적으로 불순물 함량이 적은 SAS를 얻을 수 있었다. Fig. 2는 위와 같이 중합한 PANI-DBSA 용액의 코팅면의 표면저항 및 전기전도도 변화를 나타내고 있다. DBSA/아닐린단량체의 몰비가 일정할 때 APS/아닐린단량체의 몰비가 증가함에 따라 전기전도도는 증가하고 코팅면의 표면저항은 감소하며 그 반대의 경우에도 같은 양상을 보인다. 특히 APS/아닐린단량체의 몰비가 1.0이고 DBSA/아닐린단량체의 몰비가 1.2 일때 제일 높은 전기전도도를 (6.94 S/cm) 나타내었다. 즉, 중합된 폴리아닐린의 전기전도도 및 표면저항은 산화제인

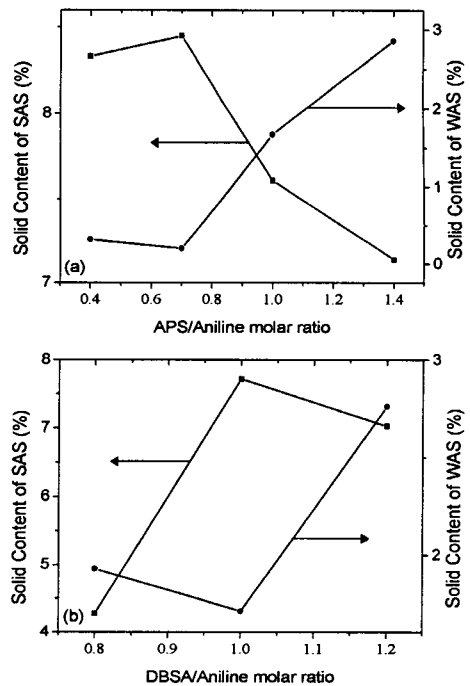


Fig. 1. The solid content of SAS and WAS (a) various APS/Aniline molar ratio (b) various DBSA/Aniline molar ratio

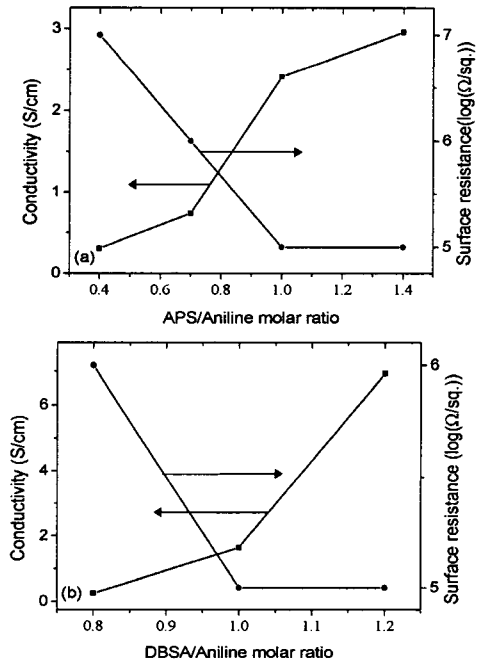


Fig. 2. The conductivity and surface resistance of PANI-DBSA (a) various APS/Aniline molar ratio (b) various DBSA/Aniline molar ratio

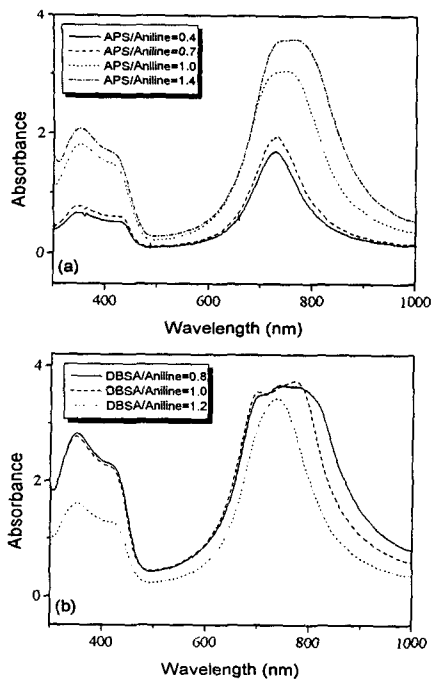


Fig. 3. The UV-Vis absorption spectra of PANI-DBSA (a) various APS/Aniline molar ratio (b) various DBSA/Aniline molar ratio

APS, 도판티자 선택턴트인 DBSA와 아닐린단량체와의 몰비율과 깊은 연관을 갖고 있으며 가장 이상적인 몰비율을 이를 기준으로 찾아낼 수 있을 것으로 보인다. Fig. 3은 APS/아닐린단량체, DBSA/아닐린단량체의 몰비를 변화시켜 중합한 PANI-DBSA 용액의 UV-Vis absorption spectra이다. 몰비의 변화에 따라 약간의 wavelength 차이를 보이나 대체적으로 전형적인 emeraldine salt spectrum인 350, 420-430, 720-740nm의 세 흡수 피크를 나타내고 있다. 이 중 350nm의 흡수 피크는 benzenoid ring의 transition에 의한 것이며 420-430nm와 730-740nm의 두 흡수 피크는 polaron band transition에 의한 것으로 보인다[5]. DBSA/아닐린단량체의 몰비가 일정할 때 APS/아닐린단량체의 몰비가 0.4에서 1.4로 증가함에 따라 polaron band transition에 의한 흡수 피크가 726nm에서 756nm로 red shift 하였다. (Fig. 3.a) 이는 APS/아닐린단량체의 몰비가 증가할수록 고분자내의 polaron들의 비편재화가 증가하기 때문이다[6] 이는 APS/아닐린단량체의 몰비가 증가할수록 전기전도도가 증가하는 Fig. 2의 결과와도 부합되는 것이다. Fig. 4는 APS/아닐린단량체, DBSA/아닐린단량체의 몰비를 변화시켜 중합한

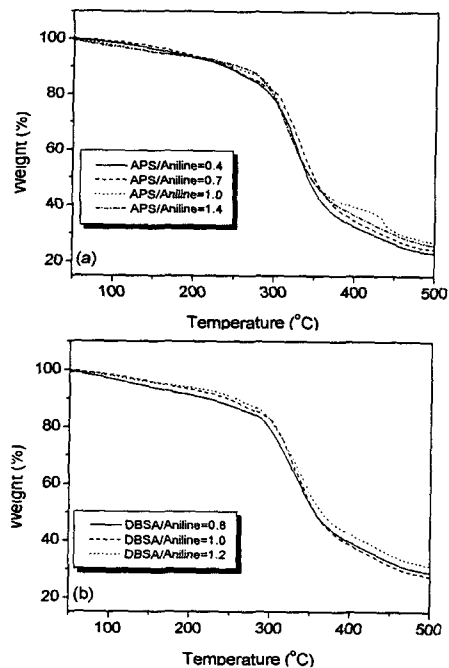


Fig. 4. The TGA thermograms of PANI-DBSA (a) various APS/Aniline molar ratio (b) various DBSA/Aniline molar ratio

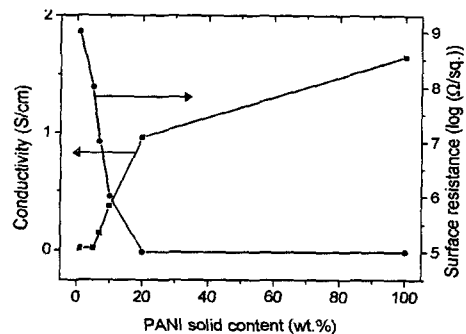


Fig. 5. The conductivity and surface resistance of PANI-DBSA/PS blends

PANI-DBSA의 TGA thermogram이다. DBSA는 315°C부근에서 decomposition이 일어나 무게감소가 나타나는데[7], APS/아닐린단량체, DBSA/아닐린단량체의 몰비가 증가할수록 315°C부근의 무게감소 정도가 감소하는 결과가 관찰되었다. 용액 속에 존재하는 도핑되지 않은 상태의 DBSA가 도핑된 DBSA보다 더 먼저 decomposition된다고 볼 때, APS/아닐린단량체, DBSA/아닐린단량체의 몰비가 클수록 더욱 많은 양의 DBSA가 안정하게 도핑되어 있고 도핑되지 않은 채 잔존하는 DBSA의 양이 적

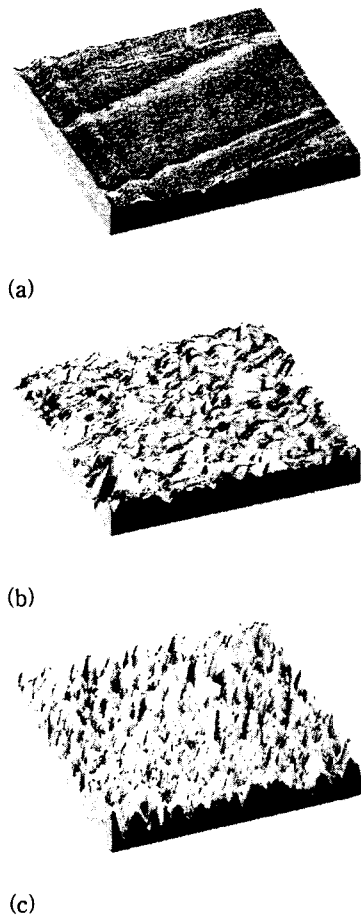


Fig. 6. AFM 3-D images of coating layers (a) PS (b) PANI-DBSA/PS blends (PANI 20 wt.%) (c) PANI-DBSA; Each image is 20 μ m*20 μ m

다고 생각할 수 있으며 또한 이는 전기전도도의 결과로도 입증된다. 또한 폴리아닐린은 520 $^{\circ}$ C 부근에서 decomposition이 일어난다고 알려져 있는데[7] 본 실험 결과에서는 430 $^{\circ}$ C 정도의 비교적 낮은 온도에서 decomposition이 일어났다. 이는 주로 중합된 폴리아닐린의 분자량 차이로 인한 결과로 사료된다. Fig. 5는 PANI-DBSA/PS blend의 폴리아닐린 함량 변화에 따른 코팅면의 표면저항과 캐스팅필름에 대한 전기전도도의 변화 그래프이다. 비교적 낮은 5-20wt.%의 폴리아닐린 함량에서 0-1 S/cm의 전기전도도와 10^8 - 10^5 Ω /sq.의 표면저항이 관찰되었다. Fig. 6은 PS, PANI-DBSA 그리고 PANI-DBSA/PS blends (PANI 20wt.%)의 코팅표면의 AFM 3-D image이다. PS의 코팅표면은 평활한 편인 반면 PANI-DBSA의 함유량이 높아질수록

표면의 평활도가 감소하는 양상을 나타내었다.

4. 결론

(1) 에멀전 합성법을 이용하여 한단계만으로 톨루엔에 안정하게 용해된 상태의 PANI-DBSA용액을 얻을 수 있었다. 얻어진 PANI-DBSA용액은 적절한 세척과정을 거친 후 PET 필름에 코팅가능하였고 DBSA/아닐린단량체, APS/아닐린단량체의 물비가 증가함에 따라 전기전도도는 증가하고 코팅면의 표면저항은 감소하였다. APS/아닐린단량체, DBSA/아닐린단량체의 물비를 변화시키며 합성한 PANI-DBSA의 UV-Vis absorption spectra와 TGA thermograms의 결과 또한 위의 결과를 뒷받침하였다.

(2) 중합한 PANI-DBSA용액을 PS 톨루엔 용액과 블렌딩하여 얻어진 PANI-DBSA/PS blend에서 PANI-DBSA의 함량이 비교적 낮은 5-20wt.%일때 0-1 S/cm의 전기전도도와 10^8 - 10^5 Ω /sq.의 표면저항이 관찰되었다. 또한 코팅면의 AFM 3-D image 분석 결과, PANI-DBSA의 함량이 증가할수록 표면의 평활도가 감소하는 경향을 보였다.

참고 문헌

- [1] Y.Cao et al., *Synth.Met.*, Vol.48, pp.91-97, 1992.
- [2] J.E.Kim et al., *J.KIEEME*, Vol.13, No.1, pp.52-59, 2000.
- [3] E.R.Kim et al., *J.KIEEME*, Vol.14, No.3, pp.215-222, 2001.
- [4] J.W.Kim et al., *J.KIEEME*, Vol.10, No.1, pp.54-60, 1997.
- [5] F.L.Liu et al., *J.Am.Chem.Soc.*, Vol.108, pp.8311, 1986.
- [6] W.Yin et al., *Synth.Met.*, Vol.108, pp.39-46, 2000.
- [7] B.H.Jeon et al., *Synth.Met.*, Vol.104, pp.95-100, 1999