

'자기안정화 분산기법' 이용한 플라스틱 개발현황

이 석 현* 아주대학교 분자과학기술학과 교수 e-mail:hyja@ajou.ac.kr

플라스틱 하면 우리는 값싼 포장재나 다양한 사출 압출 성형품 등을 연상한다. 일반적으로 이들 고분자는 전기나 열을 잘 통하지 않아 절연체로써 전선코팅이나 단열재 등으로 이용되어 왔다. 그런데 이런 플라스틱을 근본적으로 바꾸어 놓은 과거에는 상상도 못할 플라스틱이 최근 개발되어 쓰이기 시작하고 있다. 전도성 플라스틱이 그것이다. 이들 플라스틱은 이제 투명한 전극, 2차 전지, 전자파차폐용 도료, 발광다이오드, 전기변색소자 등 오늘날 전자공학의 중심에선 소재로 인식되기에 이른 것이다. 시설투자가 1조원이 든다는 실리콘 반도체 산업에 비하면 값이 훨씬 싸고 가공성이 용이한 플라스틱의 출현은 우리미래를 또 한번 놀라게 할 것이다.

전도성 플라스틱은 1970년대 말 미국의 A. J. Heeger 와 A. G. MacDiarmid 그리고 일본의 H. Shirakawa 교수가 2000년에 노벨화학상을 받으면서 일반 대중에게 알려진 고분자이다. 이들은 폴리아세틸렌이라는 고분자가 도핑이라는 공정을 거쳐 전기를 통한다는 사실을 1977년에 최초로 보고하였으며 그 이후 현재까지 폭발적인 연구가 이루어지고 있다. 전도성 고분자는 흔히 제4세대 플라스틱으로 불리는데 이들의 특징은 플라스틱의 역할이 더 이상 절연체 등과 같이 수동적이지 않고 유기 반도체처럼 능동적 역할을 하는데 있다. 현재 알려져 있는 중요 전도성 고분자로는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리페닐렌셀라이드, 폴리파라페닐렌 등



학사 : 서울대학교 화학과 (1974), 이학사
석사 : 한국과학원 화학 및 화학공학과 (1976), 이학석사
엔지니어 : 프랑스 Ecole d'application des hauts polymere
박사 : 프랑스 루이파스티르대학(1981), 이학국가박사
1981 현재 아주대학교 교수 1988~1989 미국 코네티컷대학교 방문 교수
2001~2006 아주대학교 분자과학기술학과 BK21 사업단장

이 있다. 이들 중에서도 폴리아닐린은 공기 중 안정성이 크고 산업화가 용이하여 가장 많은 주목을 받아 왔으며 근년 디스플레이의 혁신을 가져온 유기전기 발광소자(OLED), 전계효과트랜지스터(FET) 등 중요 소자 제작에 필수적인 역할을 기대하고 있다. 뿐만 아니라 우리나라 10대 성장 동력의 하나인 플렉시블 디스플레이 분야에서도 투명전극, 홀이동박막 그리고 유기반도체로서 그 역할이 중요하게 인식되고 있다. 이러한 산업적 가치 때문에 세계적으로 지금까지 지난 20 여 년 동안 일만 건 이상의 연구논문과 팔백 건 이상의 특허가 출원 되어 있는 실정이다. 지금까지 이런 많은 연구노력에도 불구하고 현재 알려져 있는 전도성 플라스틱은 저온에서 저항이 증가하는 절연체 특성을 보여주고 있으며 이것이 플라스틱 한계로 여겨져 왔다. 그러나 아주대학교 고분자물성연구실에서 최근 개발한 자기안정화 기법에 의해 제조된 폴리아닐린은 그 한계를 넘어 새로운 지평을 열어주고 있다. 이들 폴리아닐린은 전도도가 1,000 S/cm 이상으로 대단히 높고 전도성 플라스틱이 발명된 이래 최초로 순수 금속성 전도거동 즉 저온에서 저항이 감소하는 특성을 보여주어 물성 측정을 주도한 부산대 이광희 교수실과 공동으로 최근 저명 학술지 Nature에 보고되었으며 여기서는 이들 폴리아닐린을 중심으로 그 학술적 의의와 산업적 응용가능성을 소개하려 한다.

고분자 중합

고분자는 단위체를 반복적으로 연결하는 중합공정을 통해 제조된다. 이들 공정 중 많은 열이 방출되는 첨가중합은 반응이 짧은 시간에 연쇄적으로 일어나 너무 격렬해지기 때문에 폭발을 일으키기도 한다. 이

러한 반응열을 제어하기 위하여 흔히 반응매체로 물을 이용 한다. 그런데 대부분의 고분자는 비극성 단위체로부터 만들어지고 이들 단위체는 물에 녹지 않는다. 뿐만 아니라 생성되는 고분자도 물에 녹지 않아 반응을 효율적으로 수행하기 위하여 여러 가지 불균질 중합방식이 이용되어 왔다. 이들 중 분산 중합이란 중합법은 생성되는 고분자의 침전을 막고 동시에 최종형태로 마이크론 크기의 안정한 미세입자를 얻기 위해 중합과정 중에 고분자 입자를 입체적으로 안정화 시키는 안정제를 사용한다. 그런데 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자는 제조할 때 안정제를 사용하면 반응 후 제거가 어려워 전기전도도가 급격히 감소하는 문제점이 제기 생긴다. 이런 이유로 지난 80년대 중반 노벨상을 수상한 맥디아미드 교수는 폴리아닐린을 합성할 때 입체 안정제를 사용하지 않고 바로 수용액상에서 반응을 실시하였고 이 방식이 전 세계 거의 표준화된 방식으로 이용되어 왔다. 이 맥디아미드 방식은 다행히 아닐린 단위체가 염산 수용액 매질에 녹기 때문에 중합반응 초기에는 문제가 없으나 고분자가 커가면서 침전이 일어나 분자량을 높이거나 부 반응을 억제하는데 어려움이 있다.

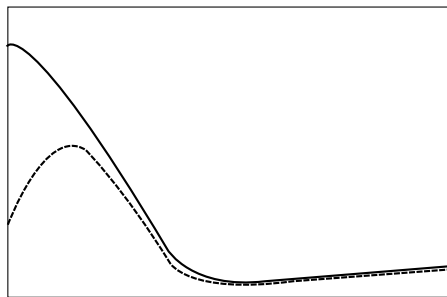
자기안정화 분산기법이란

아주대학교 고분자물성 연구실에서는 위에 언급한 문제점을 전혀 다른 방식으로 해결하였다. 생성된 고분자의 침전을 방지하기 위해 외부에서 안정제를 투입하는 대신 일부러 물과 섞이기 힘든 유기용매를 수용액상에 첨가하여 아닐린 단위체와 생성되는 폴리아닐린 고분자가 유기용매입자의 안정제 역할을 할 수 있도록 반응계를 설계하였다. 반응 종료 후에는 이들 유기용매는 쉽게 제거되므로 일종의 주물 틀과

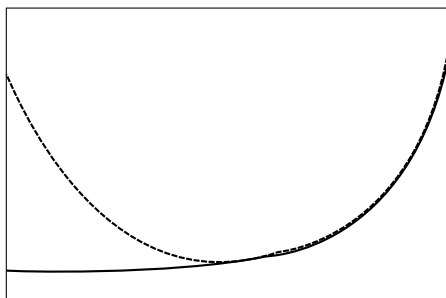
같은 역할만 하는 것이다. 이러한 자체분산중합은 고분자 중합역사상 최초이며 이렇게 합성된 폴리아닐린은 부 반응이 거의 일어나지 않고 또한 분자량이 낮은 올리고머 등은 유기용매에 녹아 스스로 제거되기 때문에 획기적인 중합방식으로 평가된다. 뿐만 아니라 종래의 맥디아미드 방식에 비하여 반응시간이나 수득율 등도 비교되지 않을 정도로 개선되었다. 이러한 자기안정화 분산기법은 폴리아닐린 뿐만 아니라 폴리피롤 그 밖에 다른 범용성 고분자 합성에도 광범위하게 이용될 수 있을 것이다.

금속-절연체 전이를 넘어

금속의 전도현상을 설명하는 이론으로 널리 받아들여지고 있는 Drude 모형을 보면 기체의 분자 운동



빛의 에너지



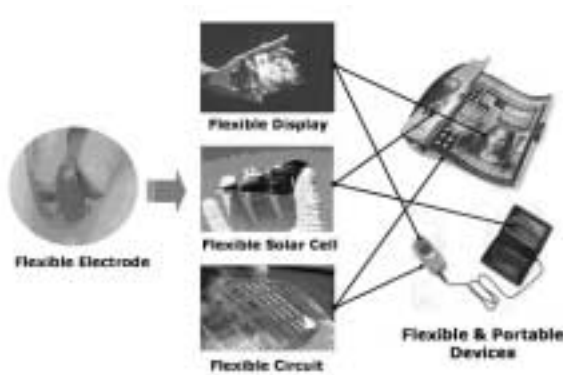
1.

론과 같은 운동론을 전자에 적용한 것으로 고체 내에서 전자도 기체처럼 자유롭게 움직이고 서로 충돌하면서 이동한다. 일종의 전자기체이다. 이 고전적인 모형은 놀랍게도 금속의 직류 교류 전도뿐만 아니라 홀 효과와 열전도 현상도 잘 설명해준다. 그런데 대부분의 전도성 플라스틱은 아래 그림 1에 나타낸 것처럼 일반 금속과는 다른 거동을 보여왔다. 직류이거나 주파수에 의존하는 광학적 전도이거나 저온, 저에너지에서 저항이 증가한 것이다.

이러한 현상은 무질서계 금속 (Disordered Metal)의 대표적인 모습이며 도전성 플라스틱에서도 물질 내에 존재하는 질서결함 때문에 나타나는 현상으로 이해되며 기존의 전도성 고분자를 이용하려는 여러 응용연구에서 항상 걸림돌이 되어 왔다. 그러나 아주 대학에서 개발한 폴리아닐린은 부산대학교 이광희 교수실에서 전도도를 측정한 결과 직류 전기는 절대 온도 5K 까지 저항이 감소하고 광학적 전도도 또한 더 이상 낮은 빛 에너지에서 피크를 보이지 않고 증가하여 순수 금속성을 보여주는 것으로 확인 되었다.

도전성 플라스틱 응용의 새 지평을 열어

폴리아닐린 응용은 문헌에 이미 자세히 소개되고 있다. 그러나 전기전도도가 기대했던 것보다 낮아 산업적 응용은 아직도 초기 단계에 머무르고 있다. 이론적인 전도도는 구리 수준으로 예측되고 있으나 현재 세계적으로 실현되고 있는 수준은 0.1% 즉 100 S/cm 이다. 자체분산 중합으로 제조된 폴리아닐린은 이들 수준을 1% 즉 1,000 S/cm 이상 끌어 올린 것으로 무엇보다도 각종 플라스틱 전극으로 이용될 수 있다. 차세대 디스플레이로 대두되고 있는 플렉서블 디스플레이나 태양전지 등에서 기존 유리기관을 대체



2.

해 플라스틱 기판이 이용되면 고분자필름과 전극으로 쓰인 무기산화물 또는 금속전극박막과의 큰 물성 차이로 인해 접착력과 잔류응력 등의 문제가 발생한다. 현재 유기전극재료로써 전도성 고분자는 전도도가 낮아 탄소나노튜브를 혼합한 혼합물이 투명전극으로 시도하고 있는데 만일 폴리아닐린과 같은 고분자 투명전극이 이용될 수 있다면 일거에 이런 문제점들을 해결할 수 있을 것이다. 전도도(저항 100Ω/□ 이하) 뿐만 아니라 디스플레이용 전극재료는 투과도 80% 이상 등이 동시에 해결되어야 한다. 폴리아닐린은 근원적으로 약간의 초록색을 띠나 두께가 얇아지면 투명성을 충족시킬 수 있으며 이미 부산대 이광희 교수 실험실에서 시험제작에 성공하였다.

전도도가 낮아 걸림돌로 작용했던 또 다른 응용 분야는 전자파 차폐분야이다. 시중에서 팔리고 있는 전자파 차폐재료 제품은 대부분 금속물질 또는 카본블랙과 같은 분말이 혼입된 도료가 주종이다. 금속물질이 혼입된 도료의 경우 고가, 가공성, 유연성, 용해성 등의 단점이 있어 대체 물질개발이 절실하다. 만일 전도성 고분자가 이용되면 이러한 단점을 극복할 수 있고 동시에 섬유화나 박막화가 가능하여 다양한 소재 개발이 용이하다. 최근 전도성 고분자를 이용한

전자파 차폐재료개발이 관심을 끌고 있지만 차폐효율 면에서 성능이 떨어져 상업적 제품으로 개발된 예는 없다. 유해전자파 차폐효율을 높이기 위한 기술의 핵심은 종래의 도전성플라스틱의 전기전도도 수준을 훨씬 능가하는 높은 전도도(300 S/cm이상) 확보에 있고 아주대학에서 새로 개발한 폴리아닐린은 이를 가능하게 해줄 것으로 믿고 있다. 이미 미국 ASTM 규격으로 측정한 결과이 폴리아닐린은10 마이크론 정도의 박막으로 30 dB이상의 차폐효율을 보여준 바 있다. 앞으로 이런 폴리아닐린 소재를 이용 전자파 제거 도료나 섬유가 개발되면 군수 분야에도 중요소재가 될 수 있다. 예를 들면 군사제품에 스텔스 기능을 부여하거나 레이더 마스킹 등에 이용되는 등 다양한 용도가 기대되며, 각종 전극이나 유기 반도체로 이용되면 미래의 두루마리 TV, 태양전지를 이용한 휴대용 충전장치 및 입을 수 있는 디스플레이나 보온 의류 등과 같은 꿈의 소재개발에도 한걸음 다가갈 수 있을 것이다(그림2). 아주대학 물성 연구실에서는 이들 폴리아닐린에 대한 특허를 국내외에 출원하여 이미 등록을 완료하였거나 일부는 현재 심사 중에 있으며 이 기술을 시장으로 연결하는 기업형 연구개발을 서두르고 있다. 바라기는 대학의 기초연구가 결실을 맺어 원천기술을 확보하고, 국가 차원에서 지혜를 모아 산업화에 성공함으로써, 디스플레이 강국에 걸맞는 우리나라 최초의 정보전자소재 플라스틱이 될 수 있기를 기대해본다.