

p-Doped Polypyrrole 및 Composition Latex의 제조와 전도성 및 물성연구

한유동 · 김중현 · 김중인*

연세대학교 화학공학과

*Monsanto(USA)

Preparation of p-Doped Polypyrrole and its Composition Latex and Study on its Electrical Properties

Yu Dong Han, Jung Hyun Kim, Joong In-Kim*

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, *Monsanto(USA)

초 록 본 연구에서는 안정제를 이용하는 반회분식 분산 중합(semi-batch dispersion polymerization) 공정으로 전도성 고분자인 p-Doped polypyrrole 입자를 제조하였다. 반회분식 분산 중합은 단량체를 monomer-starved 조건하에서 연속 주입하여 중합시키는 방법으로써 polyvinylalcohol (PVA)을 안정제로 사용한 경우 평균 50nm, methylcellulose를 안정제로 사용한 경우 평균 95nm 정도의 입자 크기를 갖는 dispersion을 제조할 수 있었으며, 이의 입자 크기 및 전도도는 단량체 투입 속도, 개시제 농도와 안정제의 종류, 분자량 및 농도에 따라 변화하였다. 이는 도입 성분중 개시제와 안정제의 역할(친수성 정도, 분자량)에 따라 달라지는 것으로, 이에 따른 물성의 최적점을 찾을 수 있었다.

Abstract The work present here shows the technique to produce p-Doped polypyrrole particles by semi-batch dispersion polymerization using steric-stabilizer. Monomer-starved polymerization process was successful to increase the particle size up to 50 nm in case of polyvinylalcohol (PVA) stabilizer, and up to 95 nm in case of methylcellulose stabilizer. The particle size and the bulk conductivity changed with the feed rates of monomer, the concentrations of initiator (dopant) and the type, molecular weight, concentrations of steric-stabilizer.

1. 서 론

전도성 소재로서의 고분자 물질의 개발은, 높은 전도성을 가지지만 재료의 한계성 때문에 금속의 사용이 어려운 분야(경량 배터리 등), 금속보다는 낮은 적절한 전도도를 요구하는 분야(정전기 차폐제 등) 등의 여러 가지 방면에 그 활용이 가능하다는 점과 고분자의 뛰어난 물성을 함께 가질수 있으므로 사용되는 제품의 경량화 및 성능 향상이 가능하다는 점에서 많은 관심의 대상이 되어 왔다.^{1,2)} 더우기 공액의 전자 결합에 의해 전자의 이동이 고분자내에서 가능하다는 사실이 밝혀짐에 따라 여러 가지 전도성 고분자 물질들이 합성되었다.^{1,2,3,4)} 이 중에서 polypyrrole은 공기중에서의 물질의 안정도가 비교적 뛰어나며 전도

도도 타 물질들에 비하여 우수한 것으로 알려져서, 현재 많이 연구되고 있다.¹⁾

지금까지 전도성 고분자는 i) 전해질내에서의 전극을 이용하는 전극 중합법, ii) 용매에 단량체를 용해시켜 화학적 산화제를 이용하여 중합하는 화학 중합법, iii) 고분자 필름의 계면에서 단량체를 산화 중합하는 용액 침지법, iv) 기상의 단량체에 개시제를 미립자 형태로 분무하여 중합하는 기상 중합법으로 주로 필름의 형태로 제조되어 왔다.^{5,6)} 이 방법들은 소재의 전도성 향상 및 그 조절에는 어느 정도 성과를 보아왔으나, 전도성 고분자물질의 취약한 물성때문에 안정성과 물성의 균일도, 응용 및 가공성 등에서 좋은 결과를 얻지 못하고 있다. 이를 개선하기 위해 입자 형태의 전도성 고분자를 개발하려는 연구가 진행되었

는데, 전도성 고분자의 중합은 개시제 자체가 산화 환원제로 사용되므로, 유화제의 정전기적 반발력을 이용하여 입자를 제조하는 유화 중합 공정으로는 이를 제조 할 수 없었다. 그러나 80년대 중반, 미국의 S. Armes와 B. Vincent에 의해 화학적 산화제(dopant)와 안정제를 써서 연속상과 단량체의 안정한 분산상내에서 중합을 진행하는 분산중합법으로 polypyrrole을 합성하는데 성공한 이후, 다른 전도성 고분자 입자의 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{5,6,7,8)} 이 방법은 다른 중합법에 비해서 그 전도도는 떨어지지만 입자 형태의 고분자의 제조가 가능하고, 분산 중합 공정의 특성상 고분자 물성 및 전도성을 조절하는데 있어서 여러 가지 공정 변수를 도입할 수 있으며, 산화제를 이용하는 화학적 중합이므로 에너지 비용이 절약되는 등의 기존 중합 방법의 장점을 고루 가지고 있다. 또한 미립자 분산상 형태의 제품이므로 정전기 차폐제 등의 여러 가지 응용이 가능하고 공기중에서의 전도성 고분자의 취약성을 보완할 수 있다.^{5,6,7)}

p-Doped polypyrrole latex는 1985년 이후 여러가지 안정제를 사용하여 약 100-200nm 정도의 입자 크기를 갖는 dispersion이 합성되고 있다.^{6,9,10,11,12)} 그러나 도입되는 성분의 조성 변화에 따른 물성의 변화와 그 이유에 대한 고찰은 밝혀져 있지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 분산중합실험에서 보고된 안정제들의 역할 (친수성 정도, 분자량)에 초점을 맞추어 반회분식 중합법으로 p-Doped polypyrrole을 제조하였고, 공정 변수 및 성분들이 입자 크기와 전도성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 실험 재료

본 실험에서 사용한 Janssen Chemical사의 pyrrole (Py) 단량체는 순도 99.9%의 중합 금지제가 첨가되지 않은 시약이므로 정제과정을 거치지 않았으며 사용할때까지 -5°C로 보관하였다. Polyvinyl Alcohol-co-Acetate (PVA)는 미국 Aldrich사의 분자량 1,000에서 100,000 사이의 5가지 (2,400, 36,000, 60,000, 78,000, 100,000) 제품을 선택하였고 Methyl-

cellulose는 일본 Hayashi사의 제품을 사용하였다. 일본 Kanto사의 무수 염화제이철(anhydrous FeCl₃)은 일급 시약으로 그대로 사용하였다. 본 실험에서 사용한 물은 Aqua Sense사의 Ultra Pure Water System을 이용하여 이온을 제거한 후 증류시켜 사용하였다.

2-2. 반회분식 교반 반응기에 의한 분산상의 제조

반회분 중합을 200ml 플라스크안에서 시행하였다. 안정제와 개시제를 완전히 용해시킨 물을 플라스크안에 채우고 실리콘 마개로 막고 주사기를 이용하여 질소를 통과(purge)시켜 산소를 제거하였다. 그 후 syringe pump와 주사기를 이용하여 단량체를 일정한 속도로 투입하여 반회분 중합을 20°C에서 진행하였으며 완전히 반응시키기 위하여 충분한 시간 동안 400rpm으로 교반을 유지하였다.

PVA를 안정제로 사용한 경우에는 단량체 공급속도, 안정제의 분자량 및 농도 그리고 dopant의 농도를 변화시키며 실험하였고, Methylcellulose를 사용한 경우에는 안정제의 농도와 dopant의 농도를 변화하며 실험을 수행하였다. PVA 또는 Methylcellulose를 안정제로 사용한 경우의 각각의 실험 조건을 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

2-3. Doped polypyrrole 분산상의 정제

본 실험에서는 연속상에 용해된 dopant 이온의 분리가 필요하므로, 중합된 p-Doped polypyrrole 분산상을 100 mesh 망으로 여과하여 응집된 것 (coarse particle)을 제거한 후 Hitach사 (model : 20 PR-52D)의 원심 분리기로 20°C에서 15,000 rpm으로 30분간 분리시킨 후 수상에 남아있는 미반응 단량체, 여분의 개시제 (dopant)를 제거하였다. 다음에 침전된 중합체를 초순수에 재분산시켰다.

2-4. 입자 크기 및 입자 크기의 분포 측정

라텍스의 입자 크기 및 분포는 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy : TEM., Hitach H-600)과 입자 크기 분석기 (particle size analyzer : PSA, Matec CHDF-1100)로 측정하였다.

2-5. FT-IR에 의한 중합체의 분석

Pyrrole (Py)이 중합, 산화되어 p-Doped polypyrrole이 합성된 것을 정성적으로 확인하기 위해 FT-IR (Shimazu IR-440)를 사용하

Table 1. Experimental Conditions for Semi-Batch Dispersion Polymerization of Pyrrole with Stabilizer (PVA).

		Experiment Conditions
Monomer Feed Rate (ml/hr)	0.5	Dopant Conc. : 3.7×10^{-2} mol/l Stabilizer : 12 wt% for Solids Stabilizer M.W : 78,000
	1.00	
	2.00	
	3.00	
Stabilizer M.W.	2400	Monomer Feed Rate : 1.0 ml/hr Dopant Conc. : 3.7×10^{-2} mol/l Stabilizer : 12 wt% for Solids
	36000	
	62000	
	78000	
	100000	
Stabilizer wt% for Solids	6.00	Monomer Feed Rate : 1.0 ml/hr Dopant Conc. : 3.7×10^{-2} mol/l Stabilizer M.W : 78,000
	12.00	
	18.00	
	24.00	
Dopant concentration ($\times 10^{-2}$ mol/l)	1.2	Monomer Feed Rate : 1.0 ml/hr Stabilizer : 12 wt% for Solids Stabilizer M.W : 78,000
	3.7	
	7.4	
	12.4	
	18.6	

Table 2. Experimental Conditions for Semi-Batch Dispersion Polymerization of Pyrrole with Stabilizer (Methylcellulose).

		Experiment Conditions
Stabilizer wt% for Solids	10	Monomer Feed Rate : 1.0 ml/hr Dopant Conc. : 12×10^{-2} mol/l D.P. of Stabilizer : 1.5
	18	
	25	
	32	
Dopant Concentration ($\times 10^{-2}$ mol/l)	5	Monomer Feed Rate : 1.0 ml/hr Stabilizer : 12 wt% for Solids D.P. of Stabilizer : 1.5
	12	
	22	
	28	

여 흡수 스펙트럼을 조사하였다. 중합된 고분자 분산상을 15,000 rpm으로 30분간 원심 분리하여 수상에 남아있는 미반응 단량체, 여분의 개시제(dopant)를 제거한 후 하부에 있는 것을 건조시켜 KBr가루와 혼합하여(KBr 100mg + 시료 1 mg) 시편을 제작한 후 이를 측정하였다.

2-6. Dopant와 polypyrrole의 결합 결정성 분석

p-Doped polypyrrole과 dopant의 결합 유무를 판별하기 위하여 X-ray diffraction (X-

RD) 분석을 실시하였다. X-RD는 전술한 방법에 의해 세척된 분산상을 100°C 열풍 건조기에서 건조시킨 다음 이를 powder로 만들어 측정하였다.

2-7. p-Doped polypyrrole과 안정제의 Tg분석

제조한 분산상을 100°C 열풍 건조기에서 건조하고 powder로 만들어 2가지의 열분석기 differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA)를 이용하여 Tg를 측정하였다.

2-8. 전도도 분석

전도도 측정을 위해 분산성을 세척하여 연속상내의 전해질 및 불순물을 정제하고 100 °C 열풍 건조기에서 건조시켜 powder로 만든 다음에 ASTM (American Standard Testing Method) ES783, D257에 명시된 규격의 pellet을 만들어 conductivity meter를 사용하여 4탐침법 (4 point probe method)으로 전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. FT-IR에 의한 중합체의 확인

Pyrrole (Py)이 중합, 산화되어 p-Doped polypyrrole 이 합성된 것을 정성적으로 확인

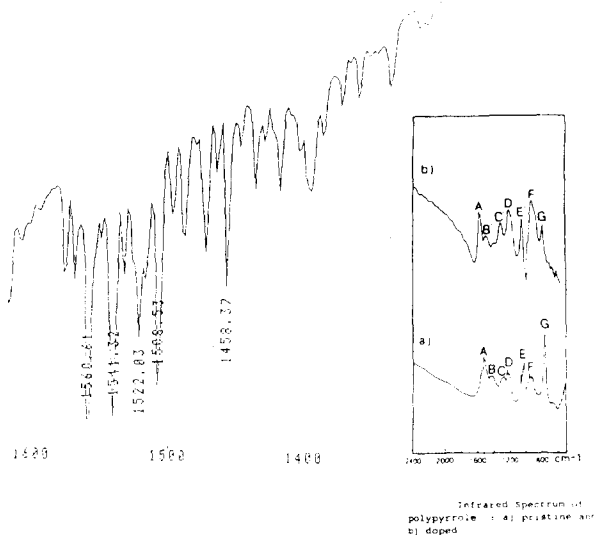


Fig. 1. The FT-IR spectra of p-Doped polypyrrole.

하기 위해 FT-IR 흡수 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 문헌의 그림과 비교하여 알수 있듯이¹³⁾ 전형적인 p-Doped polypyrrole의 흡수 스펙트럼 피크가 1300-1900cm⁻¹에 나타나는 것을 알 수 있었다.

3-2. Dopant와 polypyrrole의 결합 유무 확인

p-Doped polypyrrole의 전도성은 dopant의 산화 작용에 의한 것이므로 이의 결합 유무를 판별하기 위하여 X-ray diffraction (X-RD) 분석을 Fig. 2에 나타내었다. FeCl₃의 33-43° 결합 피크와 비교해 볼 때 p-Doped polypyrrole은 결합 피크를 보이지 않으므로 dopant 이온은 polypyrrole과 결합하지 않고 입자 표

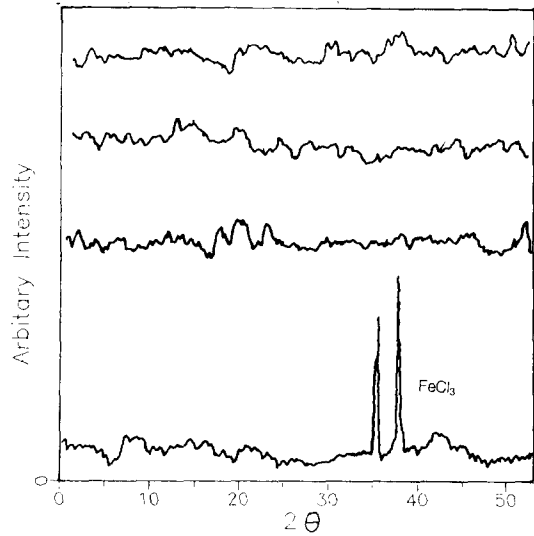


Fig. 2. The X-ray diffraction spectra of p-Doped polypyrrole.

면에서 단순한 전자의 전이 현상으로 전도성을 띄게 한다고 볼 수 있다.

3-3. 단량체 공급 속도의 영향

개시제와 안정제 농도를 일정하게 유지하고 단량체 투입 속도를 변화시켜서 최종 입자 크기와 전도도에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 3을 보면 단량체 공급 속도가 빠를수록 입자 크기가 증가하는 경향을 볼 수 있는데, 이는 단량체 공급 속도가 증가함에 따라 형성

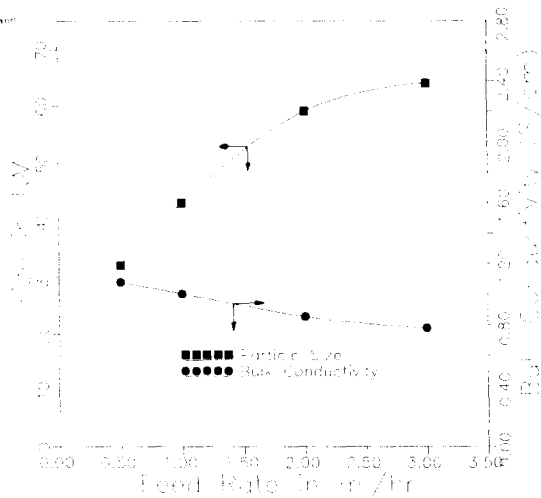
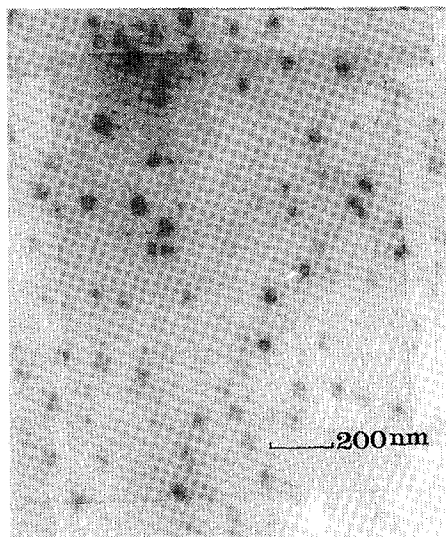
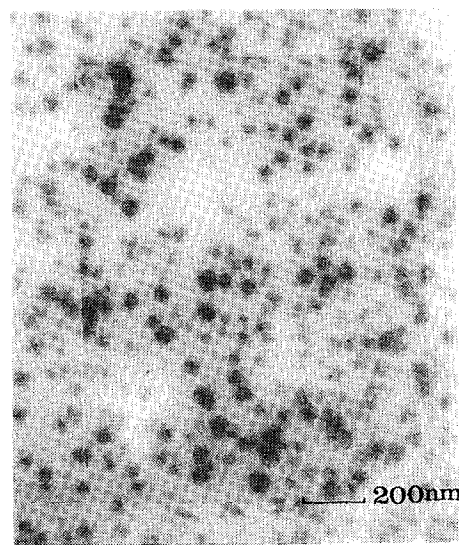


Fig. 3. Particle size and conductivity of p-Doped polypyrrole by semi-batch polymerization with PVA as monomer feed rate.

되는 입자핵의 수가 적어지기 때문이라고 생각된다. 그럼에도 불구하고 균일한 입자 크기 분포를 보이는 것은 충분한 양의 단량체와 안정제를 투입하고 반응 시간을 공급 시간보다 훨씬 길게 설정하였으므로 각 입자들이 평형 상태까지 완전히 성장했기 때문으로 생각된다. 입자 크기와 달리 전도도는 단량체 공급 속도에 따라 감소하는 경향을 보였다. 입자 크기가 증가하면 총 입자 표면적이 줄어들어 각 입자당 흡착된 안정제의 양이 증가하게 된



[A]



[B]

Fig. 4. TEM of p-Doped polypyrrole polymerized with PVA in semi-batch reactor as monomer feed rate. [A] : feed 0.5 ml/hr, [B] : feed 1.0 ml/hr

다. 이로 인해 입자 표면에서 산화 작용을 하는 dopant ion의 밀도(사슬의 pyrrole 단위당 dopant ion의 수)가 낮아져 전도도가 감소한다고 사료된다.¹⁴⁾

Fig. 4에 단량체 공급 속도 0.5 ml/hr 및 1.0 ml/hr 조건하에서 합성된 입자의 TEM 사진을 나타내었다.

3-4. 개시제의 영향

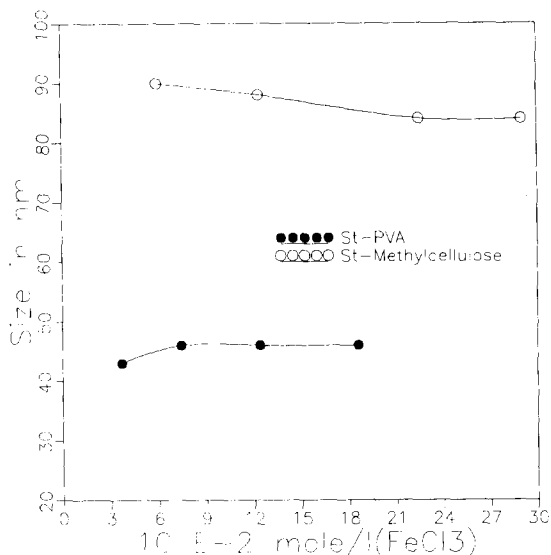


Fig. 5. Particle size of p-Doped polypyrrole by semi-batch polymerization as concentration of dopants.

Fig. 5에서 알 수 있듯이 dopant의 양에 따라서는 입자 크기의 변화가 거의 없었다. 이 결과로 보아 dopant가 아닌 개시제로 쓰이는 FeCl₃의 양은 소량으로 한정되어 있고, 나머지 FeCl₃는 모두 dopant로 사용된다고 생각된다. 다른 조건이 일정하다면 개시 단계의 입자수도 같게 되므로 반응이 완전히 진행된 후의 입자 크기가 균일하게 된다. Fig. 6에 나타난 TEM사진에서도 이 결과를 확인하였다. 또한 dopant의 양에 따른 전도도의 변화는 Fig. 7에 나타내었다. Dopant의 농도가 증가하면 입자내 dopant ion의 밀도가 증가하므로 전도도가 증가하지만 그 증가의 기울기가 감소하는 것으로 보아 입자내 dopant ion의 밀도가 최적 조건(pyrrole단위 3.3 : dopant ion 1)을 넘어서는 dopant 농도에서는 전도도에 대한 기여도가 떨어진다고 생각된다. 안정제 종류

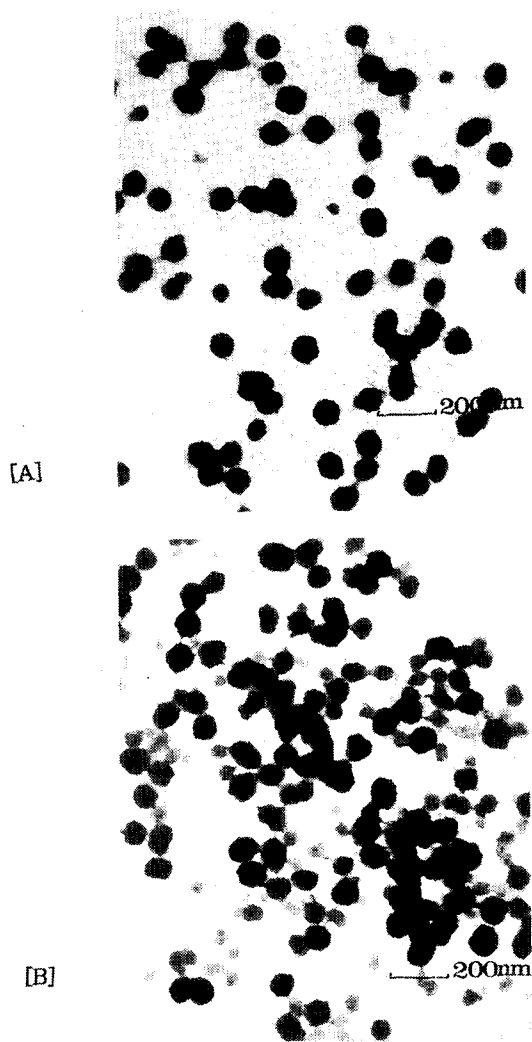


Fig. 6. TEM of p-Doped polypyrrole by semi-batch polymerization with methylcellulose as concentration of dopants.

[A] : dopant 12×10^{-2} mol/l,
 [B] : dopant 22.5×10^{-2} mol/l

에 따라 입자 크기 및 전도도가 다른 이유는 각 안정제의 구조 및 특성 (분자량, 극성기 함량 등)이 다르기 때문이다. 본 실험에서도 PVA의 친수성기(-OH)의 함량이 methylcellulose보다 높기 때문에 dopant ion의 입자 표면에서의 밀도가 높으므로 전도도 곡선의 기울기가 높다고 사료된다.

3-5. 안정제의 영향

안정제의 분자량에 따른 최종 입자 크기 및

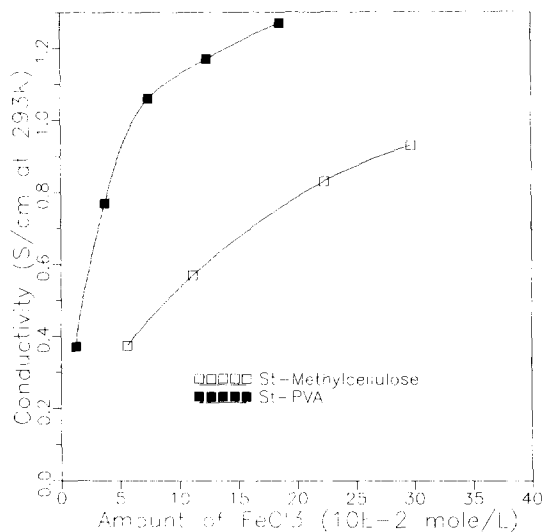


Fig. 7. Conductivity of p-Doped polypyrrole by semi-batch polymerization as concentration of dopants.

전도도의 변화를 Fig. 8에 나타내었고, 입자크기를 확인하기 위해 Fig. 9에 TEM 사진을 실었다. 안정제로 PVA를 사용하였을 경우 안정제의 분자량이 커지면 입자에 흡착되는 안정제의 분자의 사슬 길이가 길어지게 되어 입자 내부의 단량체의 투과율과 dopant ion의 입자 표면에서의 밀도를 떨어뜨리게 된다. 따라서 입자는 작아지고 전도도는 약간의 감소 경향을 보이게 된다. Fig. 10의 열분석 그래프는

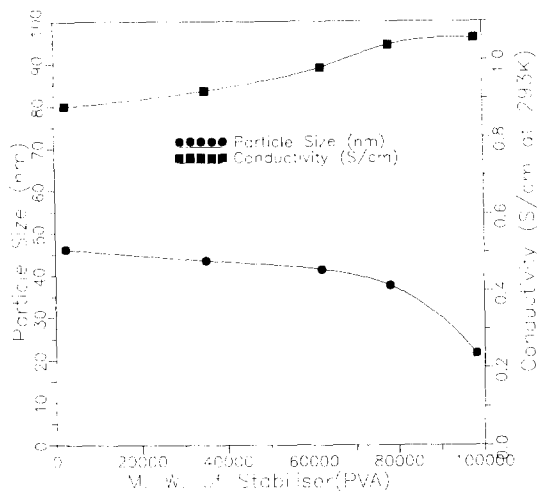


Fig. 8. Particle size and conductivity of p-Doped polypyrrole by semi-batch polymerization as M.W. of stabilizer(PVA).

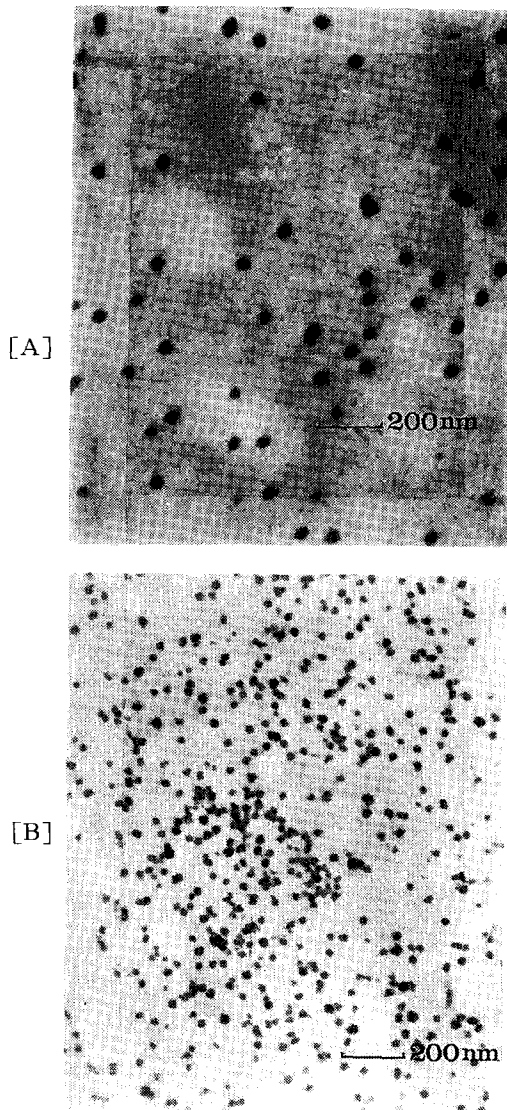


Fig. 9. TEM of p-Doped polypyrrole by semi-batch polymerization as M.W. of stabilizer (PVA).

[A] : PVA M.W. 2,400,
[B] : PVA M.W. 100,000

안정제(methylcellulose)의 농도에 따라 p-doped polypyrrole의 Tg 변화를 살펴본 것이다. Tg 피크가 두개 (안정제의 Tg 피크, p-Doped polypyrrole의 Tg 피크) 나타나는 점에서 안정제는 입자 표면과 공중합하는 것이 아니라 단지 흡착에 의해서 입자의 안정성을 유지한다는 것을 알 수 있으며, 안정제 농도가

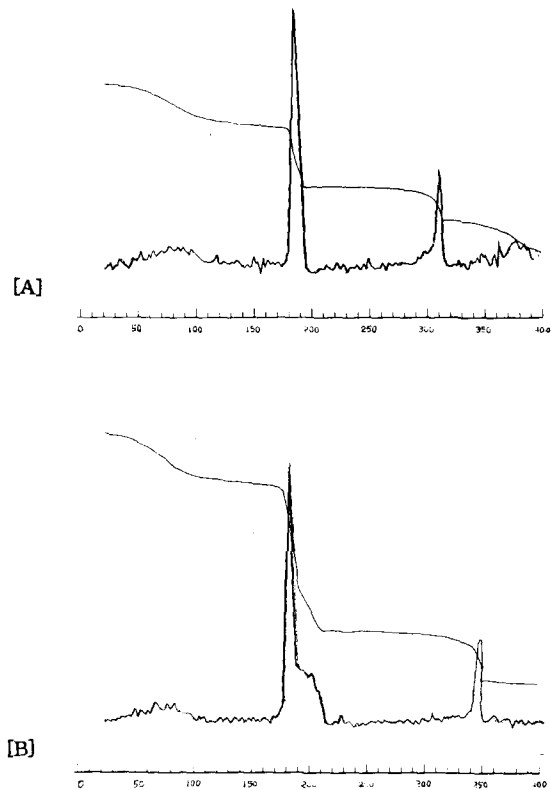


Fig. 10. Glass transition of p-Doped polypyrrole and stabilizer as concentration of stabilizer(Methylcellulose). [A] : St 10 wt%, [B] : St 18 wt%

높아짐에 따라 p-Doped polypyrrole의 Tg가 높은 온도로 이동한다는 점에서 고분자량의 p-Doped polypyrrole이 생성됨을 볼 수 있었다. 이 사실로 보아 안정제 농도가 높아지면 라디칼의 입자내로의 투과율이 낮아져서 고분자량의 중합체가 생성되며 입자 표면의 안정제는 반응에 관여하는 물질의 전달 및 표면의 do-pant ion 밀도에 관여하여 분자량 및 전도도에 영향을 끼친다고 생각할 수 있다. Fig. 11에서는 안정제의 농도가 증가하면 입자의 크기가 감소되는 경향을 볼 수 있는데, 이는 안정제의 농도가 높을 수록 생성되는 입자수가 많아지기 때문이다. Fig. 12에 나타난 전도도곡선에서는 PVA, methylcellulose의 경우에 각각 단량체 대비 12 wt%, 25 wt%에서 최고 전도도를 보이는데 안정제가 dopant ion의 입자 표면에서의 산화에 관여하여 각각 그 농도에서 최적 ion 밀도 (pyrrole 단위 3.3 : do-

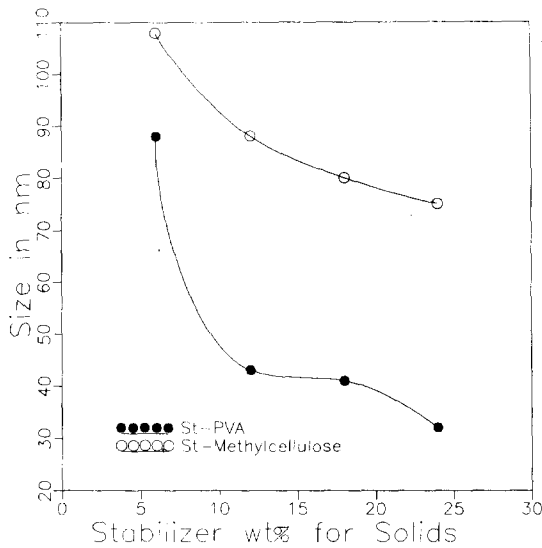


Fig. 11. Particle size of p-Doped polypyrrole by semi-batch polymerization as concentration of stabilizer.

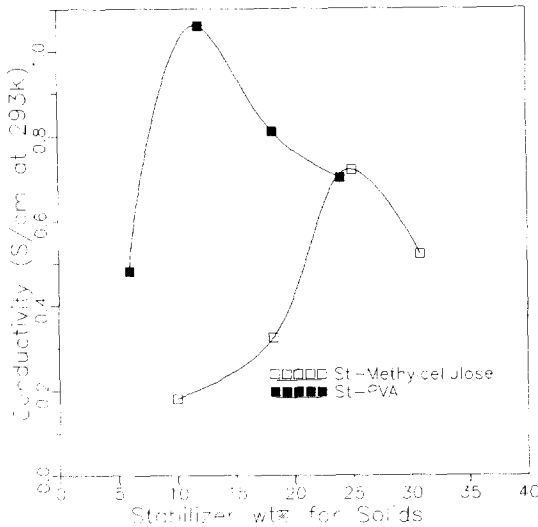


Fig. 12. Conductivity of p-Doped polypyrrole by semi-batch polymerization as concentration of stabilizer.

pant ion 1)를 가지기 때문으로 생각된다. PVA의 경우에 입자가 작고 전도도가 큰 이유는 안정제의 친수성기 (-OH) 함량이 methylcellulose보다 훨씬 많아서 단량체의 투과율은 낮고 표면에서의 dopant ion의 산화율은 높기 때문이라 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 단량체인 pyrrole을 안정제를 이용하는 반회분식 분산 중합 공정을 행하여 전도성 고분자인 p-Doped polypyrrole dispersion을 제조하였으며, 여러 가지 중합 공정 변수에 따라 pyrrole의 분산 중합을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 안정제로 PVA를 사용하여 분산 중합을 행한 결과, FT-IR 분석으로 산화 중합체를 확인하였고, X-RD 분석으로 dopant 이온은 polypyrrole과 결합하지 않고 입자 표면에서 단순한 전자의 전이 현상으로 전도성을 띄게 한다는 것을 알 수 있었다.
2. 단량체를 feed로 하는 반회분식 분산중합 실험결과 PVA를 안정제로 사용한 경우 평균 50 nm, methylcellulose를 안정제로 사용한 경우 평균 95 nm 정도의 입자 크기를 갖는 dispersion을 제조할 수 있었으며, 이의 입자 크기 및 전도도는 단량체 투입 속도, 개시제 농도와 안정제의 종류, 분자량 및 농도에 따라 변화하였다.
3. 반회분식 분산 중합으로 제조한 p-Doped polypyrrole의 전도도는 여러 변수에 따른 입자 표면에서의 dopant ion의 밀도에 의해 결정되며 절대 전도도는 0.5-1.5 S/cm의 범위를 가짐을 알 수 있었다.
4. 전도도 곡선에서 PVA, methylcellulose의 경우에 각각 단량체 대비 12 wt%, 25 wt%에서 최고 전도도를 보이는데 안정제가 dopant ion의 입자 표면에서의 산화에 관여하여 각각 그 농도에서 최적 ion 밀도(pyrrole 단위 3.3 : dopant ion 1)를 가지기 때문으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 교육부 학술 연구 조성비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kanatzidis. M. G., "Conductive Polymers" C & EN., December 3, 36-54 (1990)
2. Alcacer. L., editor. "Conducting Polymers: Special Application", D. Reidal., N. Y. (1987)

3. Cotts. D. B., Reyes. Z., "Electrically Conductive Organic Polymers for Advanced Applications" Noyes., (1986)
4. Linford. R. G., editor., "Electrochemical Science and Technology of Polymers -1" Elsevier. N. Y., (1987)
5. Vincent. B., "Conducting Polymer Latex Particles" Elsevier. N. Y. (1988)
6. Armes. S. P., Vincent. B., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 288 (1987)
7. Bjorklund. R. B., Liedberg. B., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1293 (1986)
8. Cawdery. N., Obey. T. M., Vincent. B., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1189 (1988)
9. Bjorklund. R., Liedberg. B., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1293 (1986)
10. Armes. S. P., Miller. J., Vincent. B., J. Colloid Interface Sci., 118. 410 (1987)
11. Armes. S. P., Vincent. B., J. Colloid & Interface Sci., 141. 119 (1991)
12. Armes. S. P., Vincent. B., Synth. Met., 37. 137 (1990)
13. Bredas. J. L., Silbey. R., editor., "Conjugated Polymers" Kluwer Academic, (1991)
14. Aldissi. M., Adv. Mater., 5, 60 (1993)