

## 전도성 고분자 복합체 제조를 위한 신합성 연구 (II) : 중합변수에 따른 전도성 고분자 복합체의 전도도 변화

손 석 희 · 박 영 준 · 김 중 현

연세대학교 화학공학과 고분자 소재 연구실  
(1996년 5월 6일 접수, 1996년 11월 14일 채택)

### Process for the Preparation of Conducting Polymer Composites (II): The Effect of Polymerization Parameters on Conductivity

Suk-Hye Son, Young-Jun Pak, and Jung-Hyun Kim

Polymer Materials Laboratory, Department of Chemical Engineering, Yonsei Univ., Seoul 120-749, Korea

(Received May 6, 1996, Accepted November 14, 1996)

**요 약 :** 본 연구는 다공성 입자에 전도성 단량체를 침투시켜서 전도성 고분자 복합체를 제조하는 연구로 다단계 seed 중합법을 이용하여 입자를 제조하고, 용매추출법으로 선형 고분자를 제거하는 방법으로 specific pore volume 및 specific surface area가 각기 다른 다공성 입자를 제조하였고, 이 다공성 입자를 모체 고분자로 하여 도핑제를 산화용액에 녹여 흡수시키고 건조한 뒤 전도성 단량체를 유기용매에 녹여 다공성 입자에 침투시킨 후 중합하여 전도성 복합체를 제조하였다. 이때, 모체 고분자에 침투되는 전도성 단량체의 농도 및 유기용매와 산화제의 산화용매 등을 중합 변수로하여 이 변수들과 전도도와의 상관 관계를 살펴보았다.

**Abstract:** The conducting polymer composites were prepared by imbibing the porous particle with the  $\text{FeCl}_3$  oxidant solution, drying the imbibed porous particle, and imbibing again with pyrrole solution for polymerization to take place in the pore of porous particles. The effect of synthesis conditions on the conductivity of composite polymers were investigated. It was found that the conductivity of composite polymers was dependant on the concentration of pyrrole monomer, nature of the oxidants and solvents used for the oxidant and pyrrole, which influence the degree of penetration/distribution of polyprrole in the composite and reaction of dopant with pyrrole.

### 1. 서 론

고분자 물질의 전기전도도를 절연체의 수준으로부터 금속의 전도도 영역까지 조절할 수 있다는 사실이 밝혀진 이후로 최근 약 15년동안 전도성 고분자 물질을 합성하고 이를 실질적으로 응용하려는 수많은 연구가 이 분야에서 이루어져 왔다[1, 2]. 특히, 고분자 물질의 개발은 높은 전도성을 가지지만 재료의

한계성 때문에 금속의 사용이 어려운 분야(경량배터리 등), 금속보다는 낮은 전도도를 요구하는 분야(정전기 차폐제 등) 등의 여러 가지 방면에 그 활용이 가능하다는 점과 고분자의 뛰어난 물성을 함께 가질 수 있으므로 사용되는 제품의 경량화 및 성능 향상이 가능하다는 점에서 많은 관심의 대상이 되어 왔다[3]. 더욱이 1977년 Shirakawa 등에 의해 공액이중결합을 가진 polyacetylene을 산화제나 환원제로

도핑(doping)하면 전기전도도가 절연체 및 반도체의 영역에서 금속의 영역으로 증가한다는 사실이 알려진 후, 이 분야에 대한 연구는 질적인 면에서나 양적인 면에서 획기적인 발전을 하게 되었다[4]. 1979년에 미국의 F. Diaz에 의해 polypyrrole, 1980년에 미국의 J. Chien 등의 여러 그룹에 의해서 polyacetylene의 결정상과 유리상에서의 전도 현상이 연구되기도 하였고, 1982년 프랑스의 G. Tourillon과 F. Garnier에 의해 polythiopene 등의 여러 가지 전도성 물질들이 합성되었다[1, 5, 6].

기존의 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[7, 8]. 이러한 방법들은 전도성 고분자 소재 연구의 초기부터 많이 행해져서 소재의 전도성 향상 및 그 조절에는 어느 정도 성과를 보였으며 잠재적인 응용가능성도 가지고 있으나, 실제로 이를 전도성 고분자 물질들을 이용한 가정 또는 산업에서의 응용은 미미한 실정이다. 이는 전도성 고분자 물질들이 대부분 불용, 불용의 성질을 가지고 있어서 가공이 어렵고 열이나 주위의 환경(공기 등)에 대해 불안정하며, 고분자 물질이 가지고 있는 취약한 물성때문에 안정성과 물성의 균일도, 응용 등에서 좋은 결과를 얻지 못하고, 특히 대규모로 생산하기가 어려워 공업화되기도 어려운 실정이다[9].

이러한 문제점들을 해결하기 위하여 혼성체(hybrid)를 제조하는 방법이 최근에 제시되고 있는데, 범용 고분자와 전도성 물질과의 공중합체나 블렌드를 제조하여 기계적 물성이 어느 정도 향상되었음이 보고되었다[10, 11]. 그러나 전기 화학적인 방법으로 제조된 전도성 고분자를 모체 고분자(host polymer)와 블렌딩하는 방법은 균일한 물성을 가진 박막을 제조하기 어렵고 단시간에 대규모로 제조할 수 없는 면에서 한계가 있다. 전도성 고분자의 기계적 물성을 향상시키기 위한 또 다른 방법으로는 비다공성(nonporous) 고분자 물질에 전도성 고분자의 단량체를 도입(impregnation)한 후[12-14], 이를 산화제와 반응시켜 전도성 고분자 복합체를 제조하는 방법이다[15]. 그러나, 이는 단량체가 모체 고분자에 침투하는 양이 한정되어 있어 Ruckenstein 등에 의해 농축

유화 중합법(concentrated emulsion poly-merization method)을 이용하여 기공도를 향상시켜 단량체의 침투량을 향상시키는 연구가 진행되었다[16, 17].

그러나 그들의 연구에서는 styrene 단량체와 가교 결합체를 사용하여 단순히 유화 중합하였기 때문에 그 침투 정도를 조절하기 위해서는 모체 고분자의 가교 결합도의 조절만으로는 한계가 있었다[18, 19]. 그러므로 본 연구에서는 기공의 부피가 매우 큰 다공성 입자를 다단계 seed 유화 중합법(stepwise seed-ed emulsion polymerization method)과 용매 추출법으로 제조하고[20], 이를 B.E.T.로 분석하여 다공성 입자에 대한 specific pore volume 등을 측정하였다. 이들 다공성 입자를 모체 고분자로 하여 전도성 단량체를 침투시킴으로써 전도성 복합체를 제조하였는데, 이 방법은 산화제를 이용하는 화학적 중합이므로 에너지 비용의 절감 등 기존의 중합 방법의 장점을 고루 가지면서 공기 중에서 전도성 고분자가 가지고 있는 취약성을 보완할 수 있는 등의 새로운 이점을 가지게 된다. 또한, 이 복합체는 고분자 사슬의 비편재화된  $\pi$ 전자의 강한 van der waals 상호작용을 감소시켜 안정한 전도성 복합체를 제조할 수 있다. 이 때 복합체의 전도도에 영향을 주는 중합변수로 단량체의 유기용매와 산화제( $\text{FeCl}_3$ )의 산화용매의 종류, 전도성 단량체의 종류 및 양을 조절하므로써, 이들 변수와 전도도와의 상관관계를 찾아내어 고분자 물성 및 전도성을 조절하는데 있어서 여러 가지 공정 변수를 도입할 수 있는 새로운 방법을 제시해 보고자 한다.

## 2. 실험방법 및 측정

본 실험은 Junsei사의 methyl methacrylate와 potassium persulfate(KPS)를 사용하여 seed를 제조하였다. 이에 Wako Pure사의 divinylbenzene을 사용하여 반연속식 유화중합법을 이용한 입자를 제조하였고, hydroquinone은 Yakuri Pure사, polyvinyl pyrrolidone은 Sigma사 그리고 American Cyanamid사의 Aerosol-MA를 이용하였으며, Junsei사의  $\alpha,\alpha'$ -azobis(iso-butyronitrile)와 Fisher Scientific의 sodium bicarbonate, Duksan사의 n-hexane을 사용하여 다공성 입자를 제조하였다. 제조된 다공성 입자에 전도성을 부여하기 위하여 Janssen Chemical사의 pyrrole과 Junsei사의 aniline을 사용하였다. 또한, 도핑제(dopant)인  $\text{FeCl}_3$ 은 일급 시약으로 일본 Kanto사의

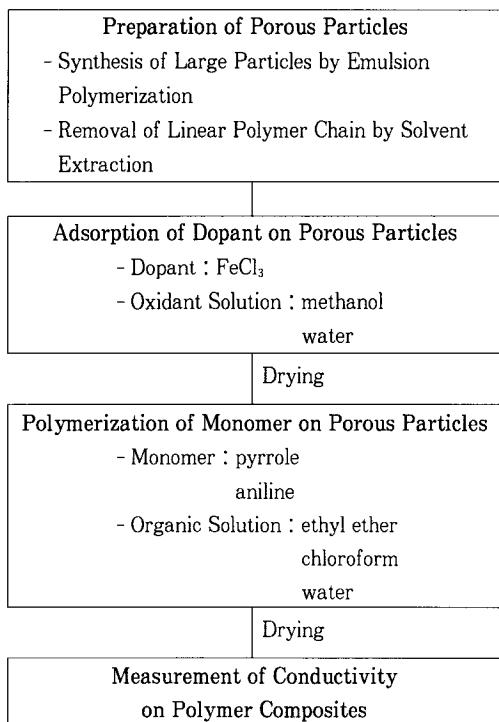


Fig. 1. Procedure for the preparation of conducting polymer composites.

것을 그대로 사용하였다. 단량체의 유기용매로 사용된 ethyl ether와 chloroform, 그리고 산화용액으로 사용된 methanol은 Duksan사의 것을 사용하였다. 본 실험에서 사용한 물은 Aqua Sense사의 Ultra Pure Water System을 이용하여 이온을 제거한 후 종류시켜 사용하였다.

전도성 고분자 복합체는 Fig. 1과 같은 방법으로 제조하였는데, 이때 각 단계별로 중합변수를 도입하여 이를 변수와 전도도와의 상관관계를 알아보았다. 전도성 복합체의 모체 고분자는 다공성 입자를 이용하였으며, 이때 주단량체로는 methyl methacrylate를 사용하여 Cheng의 방법[20]으로 제조하였다. 제조된 다공성 입자는 용매를 제거한 후에 대기중 상온에서 건조시키고, 이를 B.E.T. (Fisons MS1990)를 이용하여 입자의 specific pore volume과 specific surface area를 측정하였다.

다공성 입자에 전도도를 부여하여 전도성 복합체를 제조하기 위해서 2단계 중합법을 사용하였는데, 첫 번째 단계로 Table 1과 같이 건조된 다공성 입자에

Table 1. The First Stage Recipe for Preparation of Conducting Polymer Composites

Components	Amount
Particle (nonporous or porous)	1g
Oxidant solution	10mℓ
FeCl <sub>3</sub> (Dopant)	2g

\* Oxidant solution : water, methanol

Table 2. The Second Stage Recipe for Preparation of Conducting Polymer Composites

Components	Amount
Particle + FeCl <sub>3</sub> (Dopant)	
Organic solution	3mℓ
pyrrole or aniline	10g
(Conductive Monomer)	Variable <sup>1</sup>

\* Variable<sup>1</sup> : 2~8 g

\* Organic solution : water, chloroform, ethyl ether

도핑제인 FeCl<sub>3</sub>와 산화용액으로 사용된 water나 methanol을 대기상에서 약 15분 가량 교반하면서 도핑제를 입자에 흡수시킨 뒤에 실온에서 건조하여 용매를 증발시킨다. 두 번째 단계는 Table 2와 같이 도핑제를 흡수한 입자에 전도성 단량체인 pyrrole이나 aniline을 물이나 유기용매인 chloroform 혹은 ethyl ether에 용해시켜 약 2시간 동안 교반하여 중합한 뒤에 다시 대기 상에서 건조시켜 전도성 고분자 복합체를 제조하였다. 제조된 전도성 복합체는 지름 13mm 인 원판형 pellet으로 만들어 전도도를 측정하였다. 이때 전도도 측정은 Montgomery 방법[21-23]을 이용하여 측정하였는데, 전도도를 측정할 때 일정한 전류를 공급하기 위해서 전기 중합시 사용한 Potentiostat/Galvanostat(EG & G Model 273)를 이용하였고, 전압의 측정은 Fluke사의 45 dual multimeter를 이용하였다.

이때, 다공성 입자의 양 및 도핑제인 FeCl<sub>3</sub>의 양을 고정시키고 산화제의 매개용매, 전도성 단량체의 양, 전도성 단량체의 유기용매 등의 주요 변수들이 전도도에 어떤 영향을 미치는지 살펴보았다.

### 3. 결 과

전도성 복합체는 다공성 입자의 표면과 pore 안으

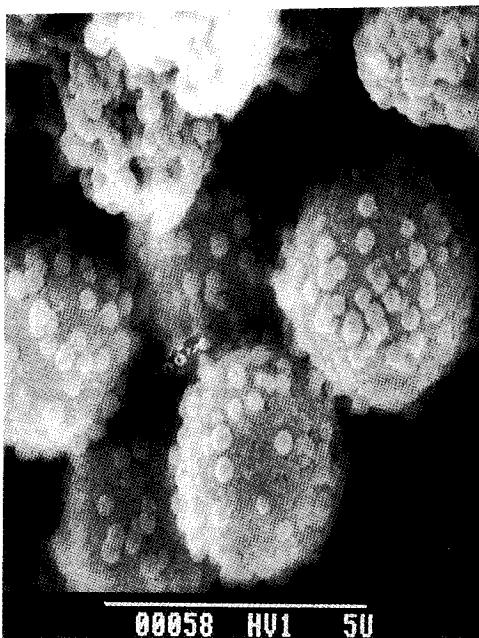


Fig. 2. Scanning electron microscopy of porous poly (MMA/DVB) particles.

로  $\text{FeCl}_3$  산화용액이 자리를 잡은 뒤에 pyrrole 유기 용액과 반응시켜 전도성 중합체를 형성하는데, 이 중합계상에서의 중합 메카니즘은  $\text{Fe}^{+3}-\text{Fe}^{+2}$ 의 redox 반응에 의하여 단량체가 산화되어 중합이 일어난다. 이때  $\text{FeCl}_3$ 로부터 생성되는  $\text{Cl}^-$ 가 중합체를 산화시켜 전도성을 띠게 하는 도핑제 역할을 하게 되는데, 일반적으로 도핑에 의해서 전도성을 갖게 되는 유기 고분자의 전자적인 특성을 설명하기 위하여 물리학에서 가져온 polaron, bipolaron 그리고 soliton의 개념을 이용하고 있다[24, 25]. 이 메카니즘을 규명하기 위하여 다공성 입자에  $\text{FeCl}_3$  2g/methanol 10ml를 교반하여  $\text{FeCl}_3$ 를 함침시킨 뒤에 pyrrole 8g/ethyl ether 10ml를 투입하여 중합하여 원심분리기로 하층부분(bottom : 입자부분)과 상층부분(serum : 기타부분)으로 나누어 전도도를 측정하였을 때, 상층부분은 전도도가 측정되지 않았고 하층부분에서만 전도도가 측정되므로서, 단량체는 입자에서 안정한 중합이 일어나 전도성 중합체를 형성함을 알 수 있었는데, 이는  $\text{FeCl}_3$ 가 입자에 함침되어 있는 곳에서  $\text{Fe}^{+3}-\text{Fe}^{+2}$ 의 형태로 존재하여 도핑제의 역할을 할 수 있기 때문이다[26].

Table 3. Specific Pore Volume and Specific Surface Area of Polymer Particles

Polymer Particles (PP.)	Specific Surface Area ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	Specific Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
PP. 20	16.01	0.16
PP. 21	22.02	0.46
PP. 22	31.99	0.73
PP. 23	40.86	0.91
PP. 24	59.43	1.48
PP. 25	81.90	1.68

### 3.1. 다공성 입자의 표면분석

물을 연속상으로하여 반연속식 유화중합법으로 제조된 입자를 용매추출법으로 선형 고분자를 추출한 뒤에 진공 진조시켜 최종적으로 다공성의 입자를 제조한 뒤에, 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy : SEM., Hitach S-800)으로 관찰하여 Fig. 2에 나타내었고, B.E.T.를 통하여 다공성 입자들의 specific pore volume과 specific surface area 등을 측정하여 Table 3에 나타내었다.

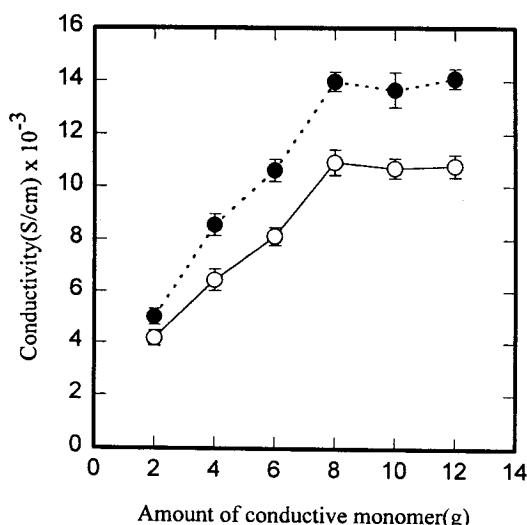
### 3.2. 전도성 단량체의 양과 종류에 따른 전도도 변화

전도도에 대한 단량체의 영향은 단량체의 농도가 증가함에 따라 입자에 흡착되는 단량체의 양뿐만 아니라 도핑제와의 중합정도 등이 중요하게 작용된다. PP. 22 입자 전도성 복합체의 전도도에 전도성 단량체가 미치는 영향을 살펴보기 위하여 공기 중에 비교적 안정하다고 알려진 pyrrole과 aniline을 전도성 단량체로 사용하여 전도도의 변화를 살펴보았다. 이때 단량체 양을 각각 2~12g까지 변화시켜 가며 중합한 후에 전도도를 측정하여 Table 4에 나타내었다. 중합시키는 단량체의 양에 따른 전도도의 변화를 살펴본 결과 8g까지는 단량체의 양이 증가할 수록 pyrrole과 aniline 모두 전도도가 증가함을 보였는데, 이는 첨가하는 단량체의 양이 많아질수록 입자의 pore 안에서 전도성 중합체의 형성 정도가 더욱 증가하여 전도도 더 증가하게 되는 것으로 사료된다. 그러나, 8g 이상일 경우에는 중합체가 형성될 pore와 표면이 더 이상 존재하지 않아 더 이상 전도도가 증가되지 않는다. 이는 단량체는 입자의 pore 및 표면에 흡착된 상태에서만 안정한 중합이 일어나 전도성 중합체를 형성할 수 있기 때문이다[26].

단량체의 종류에 따른 전도도는 Fig. 3에서 서로

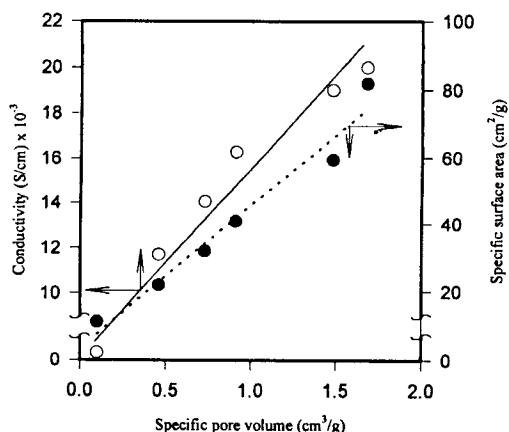
**Table 4.** The Effect of the Type of Monomer(pyrrole, aniline) on Conductivity of Polymer Composites : Specific Pore Volume 0.91 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

Oxidant Solution	pyrrole-Organic Solution (10ml)	Conductivity ( $\text{S}/\text{cm}$ )
$\text{FeCl}_3$ 2g / methanol 10m	pyrrole 2g/ethyl ether	$4.8 \times 10^{-3}$
	pyrrole 4g/ethyl ether	$8.5 \times 10^{-3}$
	pyrrole 6g/ethyl ether	$10.3 \times 10^{-3}$
	pyrrole 8g/ethyl ether	$13.8 \times 10^{-3}$
	pyrrole 10g/ethyl ether	$13.7 \times 10^{-3}$
	pyrrole 12g/ethyl ether	$14.1 \times 10^{-3}$
	aniline 2g/ethyl ether	$4.5 \times 10^{-3}$
	aniline 4g/ethyl ether	$6.3 \times 10^{-3}$
	aniline 6g/ethyl ether	$8.1 \times 10^{-3}$
	aniline 8g/ethyl ether	$10.7 \times 10^{-3}$
	aniline 10g/ethyl ether	$10.9 \times 10^{-3}$
	aniline 12g/ethyl ether	$10.5 \times 10^{-3}$



**Fig. 3.** The effect of the monomer on conductivity of polymer composites : specific pore volume 0.91( $\text{cm}^3/\text{g}$ ),  $\text{FeCl}_3$ (2g)/ methanol (10ml) : ● pyrrole(g)/ethyl ether 10ml, ○ aniline (g)/ethyl ether 10ml.

비교하여 나타내었다. 그 결과 단량체의 양이 8g일 경우에 aniline은  $10.7 \times 10^{-3} \text{S}/\text{cm}$ 의 전도도를 보였고, pyrrole의 전도도는  $4.8 \times 10^{-3} \sim 13.8 \times 10^{-3} \text{S}/\text{cm}$



**Fig. 4.** The effect of the specific pore volume on conductivity of polymer composites : pyrrole (8g)/ ethyl ether(10ml),  $\text{FeCl}_3$ (2g)/methanol(10ml).

를 보임으로써 나타나 aniline보다 pyrrole이 더 우수한 전도도를 나타냄을 알 수 있었다. 이는 산화제의 중합능력에 따라 생성된 고분자 구조 및 공액길이 (conjugated length)의 차이 때문에 공액길이가 더 큰 pyrrole이 aniline보다 더 우수한 전기 전도도를 나타내는 것으로 사료된다[27].

### 3.3. 입자의 다공성도에 따른 전도도 변화

다공성 입자를 이용한 전도성 복합체의 전도도는 입자의 표면보다는 내부의 pore내에서 단량체의 중합이 더 많이 일어난다[26]. 이를 바탕으로 본 실험에서는 단량체의 양을 8g으로 고정시키고, 입자의 다공성도에 따른 전도도를 측정하였다. Specific pore volume이 0.5~1.7 $\text{cm}^3/\text{g}$ 인 입자들의 전도도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었는데, specific pore volume이 증가할수록 specific surface area도 22.0~81.9 $\text{cm}^2/\text{g}$ 로 증가하였고, 이에 따라 전도도도  $1.17 \times 10^{-2} \sim 2.01 \times 10^{-2} \text{S}/\text{cm}$ 로 증가하였다. 이 결과로서 입자의 specific pore volume이 클수록 입자내 기공의 비표면적이 더 많이 존재하여 중합체를 형성할 수 있는 단량체의 흡착양이 증가함으로써 더 높은 전도도가 나타나는 것을 알 수 있었다.

### 3.4. 단량체의 유기용매에 따른 전도도 변화

입자의 specific pore volum을 0.91 $\text{cm}^3/\text{g}$ 과 단량

**Table 5.** The Effect of the Type of Organic Solutions on Conductivity of Polymer Composites : Specific Pore Volume 0.91(cm<sup>3</sup>/g)

FeCl <sub>3</sub> -Oxidant Solution (10ml)	pyrrole-Organic Solution (10ml)	Surface Tension (mN/m)	Polarizability	Conductivity (S/cm)
FeCl <sub>3</sub> 2g/ methanol 10ml	pyrrole 8g / water	73.1	1.5	8.2 × 10 <sup>-3</sup>
	pyrrole 8g / chloroform	27.1	9.5	12.1 × 10 <sup>-2</sup>
	pyrrole 8g / ethyl ether	14.0	10.2	13.8 × 10 <sup>-3</sup>

\* Surface Tension : ethyl ether < chloroform < water

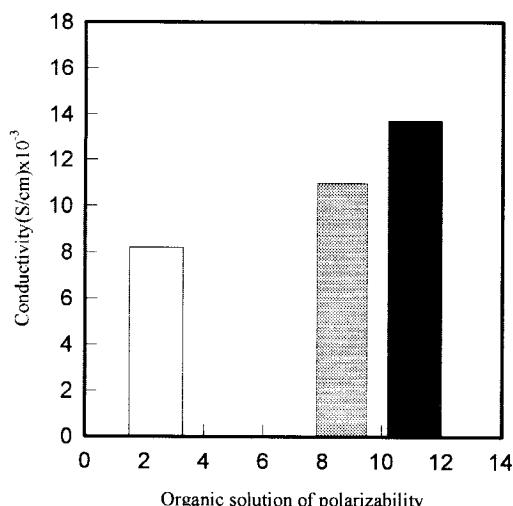
\* Polarization : ethyl ether > chloroform > water

**Table 6.** The Effect of the Type of Oxidant Solution on Conductivity of Polymer Composites : Specific Pore Volume 0.91(cm<sup>3</sup>/g)

FeCl <sub>3</sub> -Oxidant Solution (10ml)	Surface Tension (mN/m)	Polarizability (in Units of 10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> )	pyrrole-Organic Solution (10ml)	Conductivity (S/cm)
FeCl <sub>3</sub> 2g/ water 10ml	70.1	1.5	pyrrole 8g/ethyl ether	9.2 × 10 <sup>-3</sup>
FeCl <sub>3</sub> 2g/ methanol 10ml	24.5	3.3	pyrrole 8g/ethyl ether	13.8 × 10 <sup>-3</sup>

\* Surface Tension : methanol < water

\* Polarizability : methanol > water



**Fig. 5.** The effect of polarizability of organic solution on conductivity of polymer composites : specific pore volume 0.91 (cm<sup>3</sup>/g), FeCl<sub>3</sub> (2g)/methanol(10ml), pyrrole 8g : □ water, ■ chloroform, ■ ethyl ether.

체의 양을 8g으로 각각 고정시키고, 전도성 단량체를

용해시키는데 사용되었던 유기용매가 전도도에 미치는 영향에 대해 살펴보기 위하여 water, chloroform, ethyl ether를 입자에 대한 단량체의 유기용매로 사용하여 전도성 복합체를 중합하고 전도도를 측정하여 Table 5에 나타내었다. 이때 FeCl<sub>3</sub>의 산화용액으로는 methanol을 사용하였고, 이 실험 결과를 Fig. 5에서 비교하였다. 이때 water의 경우에는  $8.2 \times 10^{-3}$  S/cm를 보였고, chloroform의 경우에는  $12.1 \times 10^{-3}$  S/cm의 전도도를 보였다. 또한, 유기용매로 ethyl ether를 사용한 경우에는  $13.8 \times 10^{-3}$  S/cm의 전도도를 나타내어 ethyl ether가 가장 우수한 전도도를 나타내었다. 이는 ethyl ether가 chloroform이나 water보다 polarizability가 더 높고, 표면장력이 더 낮으므로 기공내로 침투되는 단량체의 용해도를 증가시켜 전도도가 증가한 것으로 사료된다.

### 3.5. FeCl<sub>3</sub>의 산화용매에 따른 전도도 변화

단량체인 pyrrole의 양과 입자의 specific pore volume 등을 고정시키고 FeCl<sub>3</sub>의 산화용매에 따른 전도도의 변화를 살펴보았는데, 산화용매는 FeCl<sub>3</sub>의 용해도, dielectric 상수 등의 많은 인자의 영향을 받게 된

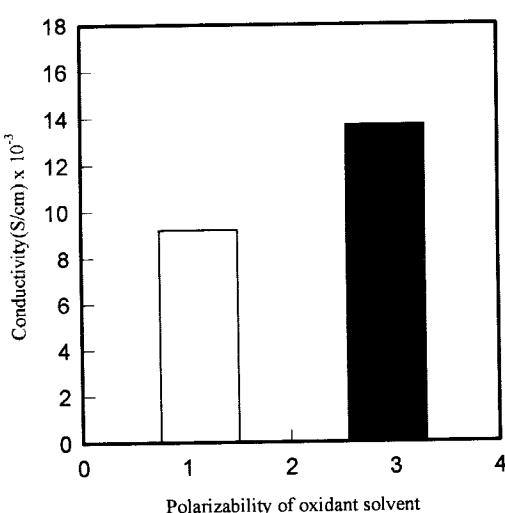


Fig. 6. The effect of polarizability of oxidant solution on conductivity of polymer composites : specific pore volume 0.91(cm<sup>3</sup>/g), pyrrole (8g)/ethyl ether (10ml) : □ water, ■ methanol.

다[16]. 본 연구에서는 위의 인자들이 가장 적절한 값을 갖게 있다고 사료되는 water와 methanol을 산화용매로 사용하여 중합 후 전도도를 측정하여 Table 6에 나열하였다. Pyrrole의 양이 증가함에 따라 water의 경우에는  $9.2 \times 10^{-3}$  S/cm를 나타내었고, methanol의 경우에는  $13.8 \times 10^{-3}$  S/cm의 전도도를 보이므로, 동일한 중합조건에서 산화용매로 methanol을 사용하는 것이 water를 사용하였을 때보다 더 우수한 전도도를 나타냄을 알 수 있었다. 이는  $\text{FeCl}_3$ 의 산화 정도가 단량체의 중합도에 커다란 영향을 주게되는 데, water보다는 methanol의 redox 전위값이 더 커서  $\text{FeCl}_3$ 의 redox 반응을 더욱 용이하게 한다.  $\text{FeCl}_3$ 의 redox 반응이 더 증가할 수록 중합도도 상승하여 더 우수한 전도도를 나타내는 것이라고 사료되며, 이 두 용매의 전도도 변화를 Fig. 6에서 비교하였다.

#### 4. 결 론

다단계 seed 유화중합법과 용매 추출법을 이용하여 제조된 다공성 입자를 모체 고분자로 하여  $\text{FeCl}_3$  산화액과 pyrrole 혹은 aniline을 전도성 단량체로 중합하여 전도도를 부가시키므로써 전도성 복합체를 제

조하였으며, 반응 변수에 따른 전도성 복합체의 전도도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 전도성 단량체로 사용된 pyrrole과 aniline의 양을 변화시켜 전도도를 측정한 결과 pyrrole의 최대 전도도는  $13.8 \times 10^{-3}$  S/cm, aniline은  $10.7 \times 10^{-3}$  S/cm로 나타나 pyrrole이 aniline보다 더 우수한 전도도를 나타냈으며, 중합체 형성에 참여하는 단량체의 양은 입자의 specific pore volume에 따라 최대점을 가지게됨을 알 수 있었다.

2. 단량체의 양을 고정시키고, B.E.T.를 통해 입자들의 specific pore volume과 specific surface area 등에 따른 전도도를 측정한 결과 입자의 specific pore volume 등이 증가할수록 전도도가 증가함을 알 수 있었다.

3. 단량체를 용해시키는 유기용매로 water, chloroform, ethyl ether를 사용하여 전도도를 측정한 결과 water은  $8.2 \times 10^{-3}$  S/cm, chloroform은  $12.1 \times 10^{-3}$  S/cm, ethyl ether은  $13.8 \times 10^{-3}$  S/cm로서 polarizability가 높고, 표면장력이 낮은 ethyl ether가 가장 우수한 전도도를 나타냈다.

4.  $\text{FeCl}_3$ 의 매개용매로 water와 methanol을 사용하였을 경우 pyrrole의 양이 증가됨에 따라 최대 전도도가 water의 경우에  $9.2 \times 10^{-3}$  S/cm, methanol의 경우에  $13.8 \times 10^{-3}$  S/cm로 나타나, redox 전위값이 더 높은 methanol을 매개용매로 사용하는 것이  $\text{FeCl}_3$ 의 redox 반응을 더 용이하게 하여 더 우수한 전도도를 나타내었다.

이상의 실험결과로서 전도성 복합체의 전도도는 단량체의 양 및 중합 후의 구조, 입자의 다공성 정도,  $\text{FeCl}_3$ 을 용해시키는데 사용되는 산화용매의 redox 전위값 및 단량체를 용해시키는데 사용되는 유기용매의 polarizability 등의 영향을 받음을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1994)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- Kanatzidis, M. G., "Conductive Polymers", C&

- EN., December 3, 36-54(1990).
2. Skotheim, T. J., Ed., "Handbook of Conducting Polymers", Marcel Dekker, N.Y.(1968).
3. Alcacer, L., Ed., "Conducting Polymers : Special Applications", Reidal. D., N.Y.(1987).
4. Brédar, J. L., et al, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 309 (1985).
5. Linford, R. G., Ed., "Electrochemical Science and Technology of Polymers-1", Elsevier, N.Y. (1987).
6. Armes, S. P. and Vincent, B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 288(1987).
7. Candau, F., "Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Application", p. 486, Kluwer Academic Publishers(1988).
8. Cotts, D. B. and Reyes. Z., "Electrically Conductive Organic Polymers for Advanced Applications", Noyes.(1986).
9. Kulkarni, V. G., et al, *Synthetic Metals*, **1009**, 41 (1991).
10. Beoman, M. and Armes, S. P. et al, *Colloid & Polym. Sci.*, **271**, 70(1993).
11. Beadle, P. and Armes, S. P., *Macromol.*, **25**, 2526(1992).
12. Merkel, M. P., "Morphology of Core/Shell Latexes and Their Mechanical Properties", Ph.D. Thesis, Lehigh Univ.(1986).
13. M. Okubo and M. Shiozaki, et al, *Colloid & Polym. Sci.*, **222**, 222(1991).
14. C. M. Cheng and F. J. Micale, et al, *J. Colloid & Interface Sci.*, **222**, 2(1992).
15. M. L. Digir and S. N. Bhattacharyy, et al, *Polymer*, **35**, 2(1991).
16. E. Rukenstein and J. S. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 925(1991).
17. E. Rukenstein and J. H. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1209(1991).
18. El-Aasser, M. S., et al : "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology", Lehigh Uinv.(1992).
19. C. M. Cheng and F. J. Micale, et al, *J. Polym. Sci., Part A ; Polym. Chem. Ed.*, **30**, 235(1992).
20. C. M. Cheng and J. W. Vanderhoff, et al, *J. Polym. Sci., Part A ; Polym. Chem. Ed.*, **30**, 245 (1992).
21. Montgomery, H. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2971(1971).
22. Logan, B. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2975 (1971).
23. Schimmel, Th., et al, "Conjugated Polymers", Ed. by Brédas, J. L., p. 53, Kluwer Academic Publishers(1991).
24. Salaneck, W. R., et al, "Conjugated Polymers and Related Materials", Oxford University Press(1991).
25. Chance, R. R., et al, "Handbook of Conducting Polymers", Ed. by Skotheim, T. J., p. 825, Marcel Dekker, N. Y.(1986).
26. S. H. Son, Y. J. Park, and J. H. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **2**, 393(1996).
27. S. Y. Oh and H. C. Koh, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **6**, 1108(1995).