Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 15, No. 2, p. 153, February 2002.

논 문 15-2-8

원-스텝 에멀젼 중합법으로 제조된 폴리아닐린과 이를 이용한 전도성 블렌드

Polyaniline Prepared by One-step Emulsion Polymerization and Its Conducting Blends

이보현, 김태영, 김종은, 서광석

(Bo Hyun Lee, Tae Young Kim, Jong Eun Kim, and Kwang S. Suh)

Abstract

Stable polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid(PANI-DBSA) fully dissolved in toluene was obtained by a direct one-step emulsion polymerization technique. By using the proper molar ratio of APS/aniline monomer and DBSA/aniline monomer, the highest conductivity(7 S/cm) of PANI was obtained. The UV-Vis absorption spectrum of PANI confirmed PANI is emeraldine salt form. PANI/styrene polymers (polystyrene and styrene-butadiene copolymer) blends were prepared by mixing PANI solution with polymers in toluene. These blends exhibited the conductivity of 10^{-4}~10^{-3} S/cm at 1 wt. % of PANI content. The mechanical property of conducting blend was decreased and TGA thermograms of conducting blends were similar to that of PANI. It had been checked that the flatness of coating layers of conducting blends decreased with increasing conducting components. It was also found that the morphology of blends was setting closer to that of PANI at higher conducting component contents.

Key Words : Polyaniline, Emulsion polymerization, Blend, Conductivity

1. 서 론

일반적으로 고분자 재료는 전기 절연체로 알려져 왔으나 1977년 iodine으로 도핑된 polyacetylene이 금속과 비슷한 정도의 전기전도도를 갖는다고 보고된 이후[1], 금속의 전기적, 자기적, 광학적인 성질을 지닌 새로운 유기 재료에 대한 관심이 고조되었다[2,3]. 그 이후 주쇄에 단일 결합과 이중 결합이 교대로 나타나는 공액 결합 구조를 가진 고분자에 도핑(doping)을 통하여 전자나 정공을 주입하면 전기전도도를 띠게 됨이 알려지면서[3], polyaniline, polypyrrole, polythiopene, poly(p-phenylene)등 다양한 전도성 고분자가 합성되었다. 이러한 전도성 고분자는 전기 전도체로써의 일반적인 응용 분야 뿐만 아니라, 투명 전극, 발광소자, 센서, 2차 전지, 전자기파 차폐재, 대전 방지제 등 다양한 분야에 응용이 가능하며 이에 대한 연구가 활발히 진행 중이다[4-6]. 전도성 고분자 중 특히 많이 연구되고 있는 폴리아닐린(polyaniline; 이하 PANI)은 높은 전기전도도와 안정성, 값싼 원료 그리고 비교적 간편한 중합 공정의 장점[7]을 지니고

고려대학교 재료공학과 서울 안암 5-1
Fax: 02-929-4408
E-mail: satacure@hanmail.net
2001년 9월26일 접수, 2001년 10월17일 1차심사완료
2001년 11월13일 2차심사완료, 2001년 12월3일 3차심사완료

있어 특히 주목을 받고 있지만 고분자 사슬의 비편재화된(delocalized) π 전자의 강한 상호작용으로 인해 일반적인 유기 용매에 용해되지 않으며 녹는 점 이하에서 분해되어 용융 가공이 불가능한 등 가공성(processibility)이 좋지 않아 실제적 응용에 큰 문제가 되고 있다[8]. 이러한 좋지 못한 PANI의 가공성을 개선하기 위해 많은 연구가 시도되어져 왔다. 90년대 초 PANI의 중간 산화 형태인 emeraldine base에 camphorsulfonic acid(CSA)나 dodecylbenzenesulfonic acid(이하 DBSA) 등과 같은 적당한 유기 양성자산(organic protonic acid)을 도핑시키면 극성이 약한 유기용매에 용해된다는 연구결과가 발표되었으며[9], 중합된 emeraldine salt를 emeraldine base로 환원시킨 뒤 다시 유기 양성자산으로 재도핑하여 PANI의 가공성을 개선하고자 하는 연구도 수행되었다[9,10]. 그러나 이렇게 만들어진 PANI는 자일렌과 같은 비극성 용매에 매우 극소량(0.5 wt.% 이하)만이 용해되는 등[10] 가공성이 크게 개선되지는 못했다. 한편, 재도핑의 과정 없이 원하는 유기 양성자산이 도핑된 emeraldine salt 형태의 PANI를 직접 얻기 위해, 유기 양성자산과 아닐린 단량체, 산화제, 물 그리고 톨루엔이나 자일렌 등의 비극성 유기용매로 구성된 에멀젼 중합법(emulsion polymerization)[11, 12]이 시도되었다. 그러나, 대부분의 경우 반응 종료 후에 에멀젼이 깨지지 않아 그 안에 중합된 PANI와 반응 부산물, 과량의 산화제 및 도판트(dopant)가 같이 갇혀 있어 분리가 되지 않으므로 아세톤과 같은 emulsion breaker를 가하여 에멀젼을 깬 뒤 석출되는 PANI를 걸러내어 세척해야 하는 번거로움이 있었다[11,12]. 한편, 전도성 고분자와 일반 절연 고분자와의 전도성 블렌드에 대한 연구는 전도성 고분자의 다양한 응용 가능성 중에서도 가장 관심을 끄는 분야 중의 하나인데, 이는 일반 절연 고분자에 전기전도성을 부여하기 위한 통상적인 방법인 카본 블랙이나 금속 입자와 같은 전도성 입자를 충진하는 방법에 개선이 요구되기 때문이다[13,14]. 일반 절연 고분자에 전도성 물질을 첨가하여 블렌딩할 경우 그 블렌드가 전기전도도를 띠기 시작하는 percolation threshold가 있는데, 전도성 고분자를 이용한 블렌드는 percolation threshold가 5-15 wt.%인 반면 카본 블랙이나 금속 입자와 같은 전도성 입자의 경우엔 15-30 wt.%에 달하여 기저 수지의 물성과 가공성에 좋지 않은 영향을 미친다[13]. 이제까지 PANI와 polystyrene[14], poly(methylmethacrylate)[15], poly(vinyl chloride)[16] 등 다양한 고분자와의 블렌드가 시도되었으며, 그의 percolation threshold와 전기적 성질, 기계적 물성, 모폴로지 등이 관찰되었다.

본 연구에서는 아닐린 단량체, 산화제, 도판트와 설퍽턴트의 역할을 동시에 수행하는 DBSA, 물 그리고 물과 섞이지 않는 비극성 유기용매인 톨루엔으로 구성된 에멀젼 중합법으로 PANI의 제조를 시도하였다. 본 연구에서 수행한 에멀젼 중합법은 이제까지 보고된 에멀젼 중합법[11-12]과는 달리 중합 종료 후 실온 상태에 방치하는 것만으로 에멀젼이 파괴되어, 중합된 PANI가 톨루엔 층에 녹아 분리된다는 것이 특징이다. 본 연구에서 시도한 에멀젼 중합법으로 중합된 산물이 이처럼 특징적인 분리 특성을 보이는 이유는 중합 용매에서 물이 차지하는 비율 때문으로 보인다. 본 연구에서는 톨루엔과 물을 1:1의 부피비로 사용한 반면, 종래의 에멀젼 중합법[12]에서는 비극성 유기용매와 물과의 부피비가 11:1로 매우 소량이었다. 에멀젼 중합이 종료되면 도핑된 emeraldine salt가 분산된 비극성 유기용매와 함께 반응 부산물, 과량의 DBSA가 둘러싸고 있는 물 입자가 공존하는 에멀젼 상태의 산물이 얻어진다. 물은 중합에 사용된 비극성 유기용매보다 비중이 크므로 오래 방치하면 아래로 가라앉아 분리가 일어날 것으로 기대할 수 있으나 에멀젼 중합에 사용한 물의 양이 종래의 방법처럼 소량일 경우, 그만큼 물 입자를 둘러싸고 있는 설퍽턴트의 양이 많아 안정하게 에멀젼을 유지하려는 효과가 증대되므로 에멀젼의 파괴 및 분리의 효과를 기대하기 어렵다[17]. 분리된 PANI 용액을 적합한 세척용매로 세척하여 잔류하는 반응 부산물 및 과량의 산화제와 도판트를 제거해, 최종적으로 톨루엔에 안정하게 용해된 상태의 PANI 용액을 얻어 전기전도도를 비롯한 물성을 측정한 후 스티렌 계 고분자와 용액 블렌딩하였는데, 이는 PANI의 도판트가 극성이 작은 긴 알킬 사슬과 방향족 고리를 포함한 DBSA임을 감안할 때 스티렌 계 고분자와의 상용성이 우수할 것으로 예상되었기 때문이다[14,18]. 폴리스티렌(polystyrene; PS)과 스티렌 계열이면서 PS보다 기계적 물성이 우수한 스티렌-부타디엔 공중합체(styrene-butadiene copolymer; SBC)를 톨루엔에 녹인 용액을 PANI 용액과 교반하여 전도성 블렌드를 제조한 후 전기전도도와 기계적 물성, 단면 모폴로지 등을 관찰하였다.

2. 실 험

중합에 사용한 아닐린 단량체는 Acros Organics의 Aniline 99.8% 시약을 별다른 처리없이 사용하였다. 도판트이자 설퍽턴트인 DBSA는 Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.에서, 산화제인 ammonium persulfate(이하 APS)는 Acros Organics에서 각각 구입하여 사용하였다. 그 외의 실험에 사용된 시약은 시판되는 특급시약을, 전도성 블렌드에 사용된 PS와 SBC는 각각 금호 케미칼의 GP 125와 Chevron Phillips Chemical Company의 microcrystalline wax가 미량 첨가된 KR03을 이용하였다. 중합은 DBSA를 톨루엔과 물에 넣어 교반하여 0 ℃로 유지한 후 아닐린 단량체를 첨가한 뒤 APS 수용액을 천천히 적하하며 교반하면서 실시하였다. 0 ℃를 계속 유지하며 12시간 교반한 후 분별깔때기에 부어 실온에 12시간 동안 방치, 1차 분리하였다. 1차 분리가 이루어진 후 최상층을 적당량의 에틸렌글리콜로 세척한 후 같은 방법으로 최종 분리하여 불순물이 제거된 PANI 용액을 얻었다. 이 때 우수한 물성을 가지면서 용액 내에 불순물로 작용할 수 있는 과량의 산화제와 도판트를 최소한으로 포함하는 PANI 용액을 중합하기 위한 적당한 산화제(APS)와 도판트 겸 설퍽턴트 (DBSA)의 양을 찾기 위해 이들의 몰 비율을 변화시켜 가며 실험하였다. 우선 DBSA/아닐린 단량체의 몰 비를 J. E. Osterholm과 그의 공동 연구자들이 보고한 에멀젼 중합 시의 몰 비인 1.5[12]로 고정하고 APS/아닐린 단량체의 몰 비를 0.4에서 1.4까지 변화시켜 중합한 뒤 1차 분리하여 에틸렌 글리콜로 세척, 최종 분리하였다. 최종 분리된 PANI 용액의 전기전도도 및 표면저항을 측정하여 이 결과를 토대로 APS/아닐린 단량체의 몰 비를 결정한 다음, DBSA/아닐린 단량체의 몰비를 0.8에서 1.7까지 변화시켜 중합한 뒤 전기적 성질을 측정하여 DBSA/아닐린 단량체의 몰 비를 결정하였다. 실험을 통하여 결정된 가장 적합한 APS와 DBSA의 몰 비로 중합하여 얻은 PANI 용액에 PS 및 SBC의 20 wt.% 톨루엔 용액을 함량 별로 가하고 60 ℃에서 15분간 기계적으로 교반하여 블렌드하였다. PANI 용액과 전도성 블렌딩 용액을 각각 polyethylene terephthalate(PET) 필름에 바코터 R.D.S #5로 코팅하여 70 ℃ 오븐에 1분 30초간 건조하였다. 또한 전기전도도를 측정하기 위해 수평을 맞춘 샬레에 용액을 부어 40 ℃에서 48시간 실온 건조 및 36시간 진공 건조를 통하여 캐스팅 필름을 제조하였다. 제조된 전도성 블렌드 중 PS보다 기계적 물성이 우수한다고 알려진 SBC의 전도성 블렌드(PANI 5 wt.%)의 기계적 물성 변화의 측정을 위해, 블렌드 용액을 충분히 건조시킨 후 180 ℃에서 10분간 압축 성형하여 시편을 제작하였다.

중합된 PANI의 스펙트럼을 UV/VIS absorption spectroscopy(Shimadzu,UV 3101PC Spectrometer)로 관찰하였다. 제조한 캐스팅 필름을 4-point probe method를 이용하여 전기전도도를, PET 필름의 코팅면은 Surface resistivity meter(Pinion corporation, model SRM 110)로 표면저항을 측정하였다. TGA(Thermogravimetric analysis; TA Instrument, TGA2050)로 PANI와 전도성 블렌드 제조에 사용된 고분자 및 이들의 전도성 블렌드의 열 감량 곡선을 관찰하였다. SBC의 전도성 블렌드(PANI 5 wt.%)의 기계적 물성의 변화를 UTM (Universal test machine; Shimadzu, model AGS-1000D)을 이용, ASTM D-638에 따라 측정하였다. SEM(Scanning electron microscopy; Hitachi, S4300)과 AFM(Atomic force microscopy; Park scientific instruments, Autoprobe electronics module)으로 각각 캐스팅 필름의 파단면과 코팅면의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

APS/아닐린 단량체 및 DBSA/아닐린 단량체의 몰 비를 달리하여 중합한 PANI 용액의 코팅면의 표면저항과 캐스팅 필름의 전기전도도 변화를 그림 1에 나타내었다. DBSA/아닐린 단량체의 몰 비를 고정하고 APS/아닐린 단량체의 몰비를 변화시켜가며 중합한 경우(그림 1.(a)), APS/아닐린 단량체의 몰비가 증가할수록 전기전도도는 증가하고 표면저항은 감소하는 결과를 보였다. 그러나 APS/아닐린 단량체의 몰비가 1.0보다 큰 경우, 분산 상태가 좋지 않아 분리 도중 서로 엉겨 붙으므로 APS/아닐린 단량체의 몰비를 1.0으로 고정하고 DBSA/아닐린 단량체의 몰비를 변화시켜가며 중합하였다(그림 1.(b)). DBSA/아닐린 단량체의 몰비가 증가할수록 전기전도도가 증가하다 1.3 이상이 되면 감소하는 경향을 나타내었으며 중합 산물의 1차 분리 특성 또한 감소하여 DBSA/아닐린 단량체의 몰비가 1.7에 이르면 장시간 방치하여도 에멀젼이 깨지지 않았다. 이는 에멀젼 내에 설퍽턴트가 에멀젼을 안정하게 유지할 만큼 충분히 존재하기 때문으로 보인다. DBSA/아닐린 단량체의 몰 비가

1.5인 경우 1차 분리는 일어났지만 세척 과정에서 PANI 용액에 존재하는 필요 이상의 많은 DBSA를 다 제거해내지 못해 이들이 불순물로 작용하여 전기전도도가 감소한 것으로 사료된다. 그 결과 APS/아닐린 단량체의 몰 비가 1.0이고 DBSA/아닐린 단량체의 몰 비가 1.3일 때 1차 분리 특성과 전기적 물성이 우수한 PANI 용액을 얻을 수 있었다. 따라서 이 몰 비로 중합한 PANI 용액을 스티렌 계 고분자와의 전도성 블렌드의 제조에 이용하였다.

그림 2는 위 실험에서 결정한 중합 몰 비인, APS/아닐린 단량체, DBSA/아닐린 단량체의 몰 비를 각각 1.0과 1.3으로 하여 중합한 PANI 용액의 UV/Vis 스펙트럼이다. 벤제노이드 링(benzenoid ring)의 π-π^*전이에 의한 350 nm의 흡수 피크, 폴라론(polarlon) 밴드 전이에 의한 430과 730 nm의 흡수 피크 등 세 흡수 피크가 관찰되었는데, 이는 전형적인 emeraldine salt 스펙트럼을 구성하는 피크들로 알려져 있다[19].

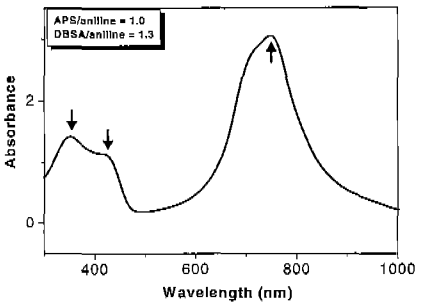

그림 2. PANI의 UV/Vis 흡수 스펙트럼.

Fig. 2. The UV/Vis absorption spectrum of PANI.

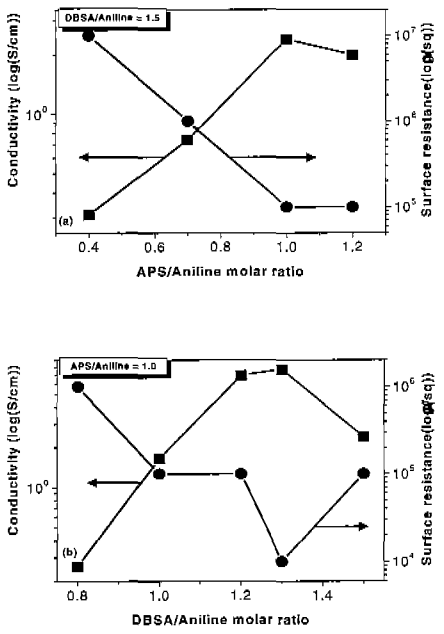

그림 1. PANI의 전기전도도와 표면저항 (a) APS/아닐린 단량체의 몰비 변화 (b) DBSA/아닐린 단량체의 몰비 변화.

Fig. 1. The electrical conductivity and surface resistance of PANI for (a) various APS/aniline molar ratio (b) various DBSA/aniline molar ratio.

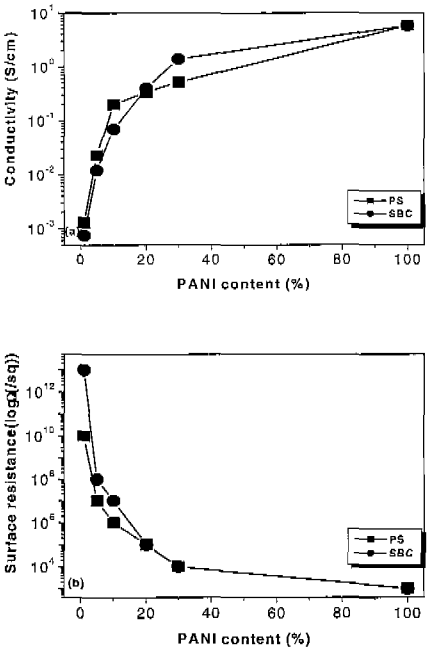

그림 3. 전도성 블렌드의 PANI 함량에 따른 (a) 전기전도도와 (b) 표면저항.

Fig. 3. The electrical conductivity (a) and surface resistance (b) as a function of PANI contents in conducting blends.

PANI 함량을 변화시켜 제조한 PANI/PS 및 SBC 전도성 블렌드의 전기전도도와 코팅면의 표

면저항의 변화를 그림 3에 나타내었다. 두 고분자의 전도성 블렌드는 전기전도도와 표면저항 값에서 큰 차이를 보이지 않았으며 PANI 함량 1 wt.%에서 10^{-4}-10^{-3} S/cm의 전기전도도 값을 가져 블렌드에 사용한 고분자 수지에 비해(PS의 전기전도도는 10^{-17}-10^{-19} S/cm) 급격한 전기전도도 증가를 보여 낮은 percolation threshold값을 나타내었다. 또한 PANI 함량이 비교적 낮은 5-10 wt.%에서 두 전도성 블렌드 모두 전기전도도 10^{-2}-10^{-1} S/cm와 표면저항 10^{6}-10^{8} Ω/sq의 우수한 전기적 물성을 보였다. 이는 황산으로 도핑된 PANI를 dedoping한 후, 다시 DBSA를 열 도핑(thermal doping)시켜 PS와 melt mixing한 연구[14]에서 보고된 바와 비교해 볼 때 매우 우수한 값이었다. 이 연구 결과에서는, PANI/PS 전도성 블렌드의 percolation threshold는 5 wt.%이며, PANI가 10 wt.% 함유되었을 때 10^{-6} S/cm의 전기전도도를 나타낸다고 보고하였다[14].

이 중 PS에 비해 기계적 물성이 우수한 재료로 알려진 SBC의 전도성 블렌드(PANI 함량 5 wt.%)의 기계적 물성을 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다. PANI가 첨가됨에 따라 인장 강도(tensile strength)와 파괴점 신장율(elongation at break)값이 감소하는 등 기계적 물성이 저하되었으며 특히 신장율 값이 큰 감소를 보였다. 문헌에 의하면, PANI의 전도성 블렌드는 작은 PANI 입자의 분포인 primary 구조와 그 입자 사이를 연결하는 short-range fibril 구조로 이루어진 연속적인 conductive path를 가진다고 하는데[14], 이러한 전도성 영역이 매트릭스 고분자 내에서 결함(defect)으로 작용하기 때문인 것으로 보인다[8, 20]. 기계적 물성이 다소 저하되었지만 그림 3에서 알 수 있듯이 PANI/SBC blend(PANI 5 wt.%)의 전기전도도는 1.2×10^{-2} S/cm로 일반적으로 electrostatic dissipation(ESD)에 응용될 수 있다고 알려진 전기전도도 범위인 10^{-5}-10^{-9} S/cm[16]를 크게 웃도는 값이므로 요구되는 전기전도도 범위와 기계적 물성에 맞게 PANI의 함량을 조절한다면 앞으로의 다양한 응용을 기대해 볼 수 있다고 사료된다.

표 1. PANI/SBC blend(PANI 5 wt.%)의 기계적 물성.

Table 1. The mechanical property of PANI/SBC blend(PANI 5 wt.%).

	tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
SBC	17	330
PANI/SBC blend (PANI 5 wt.%)	13	220

그림 4는 PANI와 전도성 블렌드에 사용된 두 고분자 및 두 가지의 전도성 블렌드의 TGA 열분석 결과이다. PANI의 경우 세 단계의 중량 감소가 관찰되었는데, 이는 다른 연구에서 보고한, DBSA가 도핑된 PANI의 경우와 크게 다르지 않았다[8, 20].상온에서 300 °C까지의 온도 범위에서의 중량 감소는 잔류용매 및 공기 중에서 흡수된 수분의 증발과 저분자량 올리고머(oligomer)의 분해(decomposition)에 의한 것이고, 300-330 °C 온도 범위에서는 DBSA의 분해에 의한 중량 감소가, 440-

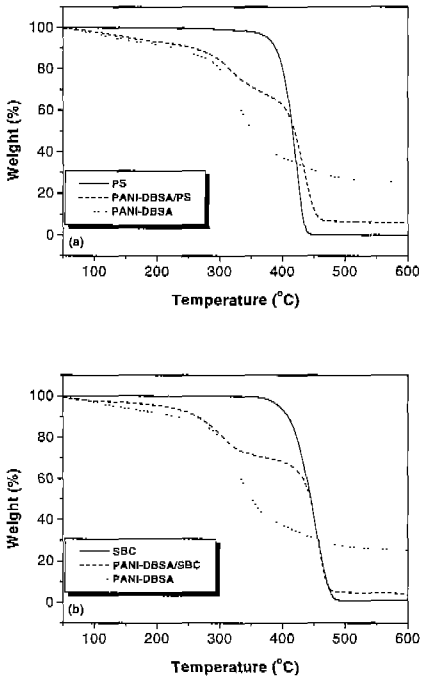

그림 4. TGA 열 감량 곡선 (a) PANI/PS blends (b) PANI/SBC blends.

Fig. 4. The TGA thermograms of (a) PANI/PS blends (b) PANI/SBC blends.

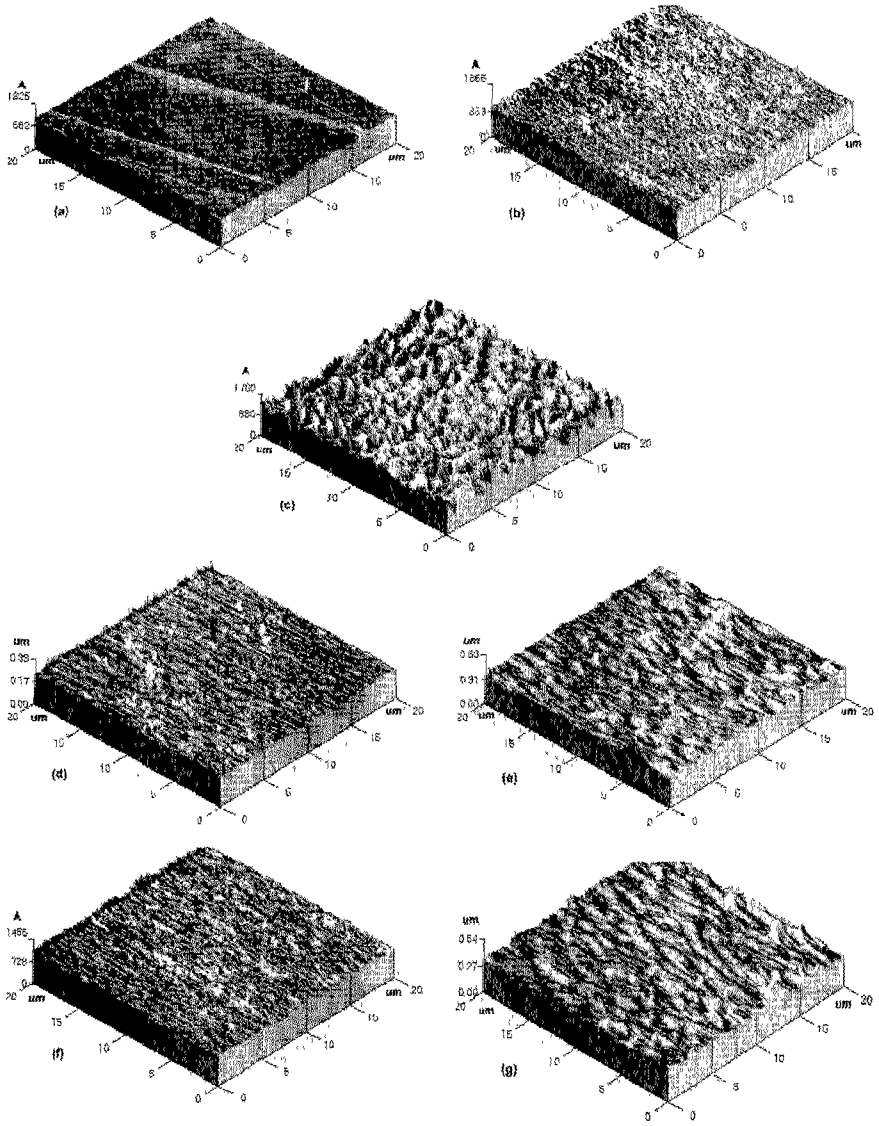

그림 5. 코팅면의 AFM 3차원 이미지 (a) PS 20 wt.% 톨루엔 용액 (b) SBC 20 wt.% 톨루엔 용액 (c) PANI 용액 (d) PANI/PS blend(PANI 5 wt.%) (e) PANI/PS blend(PANI 20 wt.%) (f) PANI/SBC blend (PANI 5 wt.%) (g) PANI/SBC blend(PANI 20 wt.%).

Fig. 5. AFM 3-D images of coating layers (a) PS 20 wt.% in toluene (b) SBC 20 wt.% in toluene (c) PANI solution (d) PANI/PS blend(PANI 5 wt.%) (e) PANI/PS blend(PANI 20 wt.%) (f) PANI/SBC blend(PANI 5 wt.%) (g) PANI/SBC blend(PANI 20 wt.%).

0 ℃ 온도 범위에서는 PANI의 분해에 의한 중량 감소가 일어난다[8,20]. 전도성 블랜드에 사용된 고분자는 모두 420-450 ℃에서 한 단계의 중량 감소를, 이들의 전도성 블렌드는 상온-300 ℃, 320 ℃, 430-460 ℃의 세 단계의 중량 감소를 보였다. 이는 PANI의 열분석 결과와 크게 다르지 않은데, 첫 번째와 두 번째 온도범위에서의 중량감소 원인은 PANI의 그것과 같으며, 세 번째 430-460 ℃의 온도범위에서는 PANI와 블렌드에 사용된 매트릭스 고분자의 분해가 같이 일어나는 것으로 보인다.

그림 5는 PANI 용액, 고분자의 20 wt.% 톨루엔 용액 및 이들의 전도성 블렌드 용액의 코팅 표면의 AFM 삼차원 이미지이다. PS와 SBC의 톨루엔 용

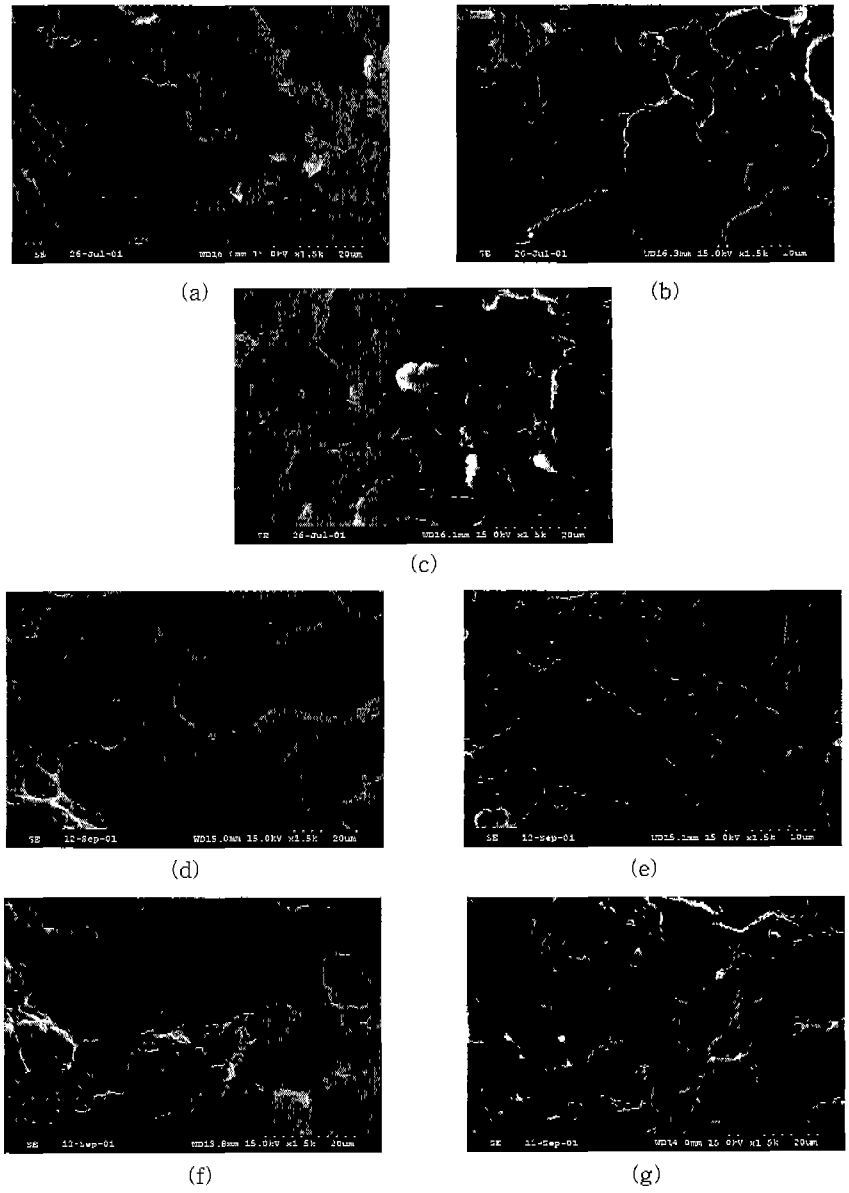

그림 6. 파단면의 주사형 전자현미경 사진 (a) PS (b) SBC (c) PANI (d) PANI/PS blend(PANI 5 wt.%) (e) PANI/PS blend(PANI 20 wt.%) (f) PANI/SBC blend(PANI 5 wt.%) (g) PANI/SBC blend(PANI 20 wt.%).

Fig. 6. SEM fractographs of (a) PS (b) SBC (c) PANI (d) PANI/PS blend(PANI 5 wt.%) (e) PANI/PS blend(PANI 20 wt.%) (f) PANI/SBC blend(PANI 5 wt.%) (g) PANI/SBC blend(PANI 20 wt.%).

액의 코팅 표면(그림 5 (a), (b))은 대체적으로 평활하고 균일한 반면 PANI 용액의 코팅표면(그림 5 (c))은 뭉친 덩어리가 비교적 많으며 거칠었는데 이는 PANI가 용액 내에 입자 형태로 존재함을 의미한다. 두 종류의 전도성 블렌드 용액의 코팅 표면(그림 5 (d), (e), (f), (g)) 또한 PANI 함량이 증가할수록 표면에 뭉친 입자가 발생하고 그 크기가 커지면서 평활함이 감소하는 양상을 나타내었다.

이는 용액 블렌딩을 통해 PANI가 기저 수지와 분자 단위로 섞이는 것이 아니라 입자 상태로 분산되었기 때문으로 보인다.

그림 6은 PANI, 블렌드에 사용된 두 고분자 그리고 이들의 전도성 블렌드의 캐스팅 필름 단면 모폴로지이다. PANI의 단면(그림 6(c))에서는 3-5 μm 크기의 비교적 큰 구상입자가 불규칙적으로 분포된 모습이 관찰되었다. 이는 PANI 용액 중의 PANI의 구조와 관련이 있다. 발표된 연구 결과에 의하면, DBSA처럼 설퍽턴트 성질을 가지며 고분자 사슬의 전하와 반대 전하를 갖는 도판트가 도핑된 PANI는 사슬 주위에 설퍽턴트가 흡수되어 둘러싸 마치 "진주목걸이"같은 micelle-like 구조를 이루어 비교적 큰 구상 입자로 이루어진 모폴로지가 관찰된다고 한다[21]. 반면에 황산이 도핑된 PANI의 단면은 0.2-0.5 μm 정도의 미세한 구상 입자군으로 이루어진 길이 10-20 μm의 사슬 모양의 모폴로지가 관찰되었다고 보고된 바 있다[14]. PANI/PS 및 SBC의 두 전도성 블렌드의 단면은 (그림 6(d), (e), (f), (g)) PANI 함량이 증가할수록 PANI의 구상 입자가 눈에 띄기 시작했으나, 앞선 연구에서 보고된[14] 연속적인 전도성 영역의 생성은 확인되지 않았다.

4. 결 론

일반적으로 비극성 유기 용매에 대한 용해도가 좋지 않다고 알려진 폴리아닐린을 한 단계의 중합 공정만으로 톨루엔에 안정하게 용해된 용액 상태로 얻기 위해 에멀젼 중합을 수행하였다. 도판트인 DBSA의 극성이 작은 긴 알킬 사슬의 작용으로 극성이 비교적 작은 스티렌 계 고분자와 상용성이 좋을 것으로 기대하여 폴리스티렌(polystyrene; PS) 및 스티렌-부타디엔 공중합체(styrene-butadiene copolymer; SBC)와 용액 블렌딩을 실시하여 앞으로의 응용 가능성을 타진해 보았다.

(1) 중합 시 산화제인 APS와 아닐린 단량체의 몰비와 도판트이자 설퍽턴트인 DBSA와 아닐린 단량체의 몰비를 적절히 조절하여 가장 우수한 전기전도도를 가지는 PANI 용액을 제조하였다. UV/Vis 흡수 스펙트럼의 결과로 보아 중합된 PANI가 emeraldine salt 형태임을 확인할 수 있었다.

(2) 세척된 PANI 용액과 고분자 수지(PS와 SBC)의 톨루엔 용액을 기계적으로 교반하여 블렌딩하였다. 얻어진 전도성 블렌드는 매우 낮은 PANI 함량(1 wt.%)에서 10^{-4}-10^{-3} S/cm의 전기전도도를 보였으며 그 중 PANI/SBC blend(PANI 5 wt.%)는 기저 수지에 비해 기계적 물성은 다소 감소하였지만 1.2×10^{-2} S/cm의 전기전도도를 가지며 ESD 분야를 비롯한 전도성 블렌드가 이용될 수 있는 다양한 분야로의 응용이 기대된다.

(3) 전도성 블렌드의 TGA 열 감량 곡선은 PANI의 그것과 유사한 온도 범위와 중량감소 단계를 나타냈다. AFM 3차원 이미지로 본 결과, 전도성 블렌드에 PANI 함량이 증가할수록 표면의 평활도가 감소하는 경향을 알 수 있었다. PANI 캐스팅 필름의 단면은 3-5μm 크기의 구상입자가 불규칙적으로 분포된 모습이며, 두 전도성 블렌드의 단면은 PANI 함량이 증가할수록 PANI의 구상 입자가 눈에 띄기 시작했으나, 앞선 연구에서 보고된 연속적인 전도성 영역의 생성은 확인되지 않았다.

참고 문헌

[1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$", J. Chem. Soc. Chem. Commun., Vol. 97, p. 578, 1977.

[2] E. J. Oh, "Conducting polymer: polyaniline", Chemworld, Vol. 33, p. 328, 1993.

[3] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, "Handbook of Conducting Polymers", Marcel Dekker, p. 707, 1998.

[4] J. W. Kim, "Electrical and electromagnetic shielding properties of polyaniline films with *different degrees of crosslinking*", J. of KIEEME, Vol. 10, No. 1, p. 54, 1997.

[5] J. W. Kim, "Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding characteristics of polyaniline films with adding material", J. of KIEEME, Vol. 11, No. 1, p. 1, 1998.

[6] J. E. Kim, J. H. Shim, K. S. Suh, H. G.

Yoon, M. W. Kim, and K. H. Hwang, "Preparation and characteristics of transparent anti-static films", J. of KIEEME, Vol. 13, No. 1, p. 52, 2000.

[7] H. S. Nalwa, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", Wiley N. Y., p. 506, 1997.

[8] B. H. Jeon, S. Kim, M. H. Choi, and I. J. Chung, "Synthesis and characterization of polyaniline - polycarbonate composites prepared by an emulsion polymerization", Synth. Met., Vol. 104, p. 95, 1999.

[9] Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, "Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers", Synth. Met., Vol. 48, p. 91, 1992.

[10] Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, "Processible forms of electrically conductive polyaniline", US Patent 5,232,631, 1993.

[11] Y. Cao and J. E. Osterholm, "Electrically conducting polyaniline: method for emulsion polymerization", US Patent, 5,324,453, 1994

[12] J. E. Osterholm, Y. Cao, F. Klavetter, and P. Smith, "Emulsion polymerization of aniline", Synth. Met., Vol. 55, p. 1034, 1993

[13] P. Chandrasekhar, "Conductive Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach", Kluwer Academic Publishers, p. 254, 1999.

[14] M. Zilberman, G. I. Titelman, A. Siegmann, Y. Haba, M. Norkis, and D. Alperstein, "Conductive blends with thermoplastic polymers", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 66, p. 243, 1997.

[15] Y. Haba, E. Segal, M. Norkis, G. I. Titelman, and A. Siegmann, "Polyaniline-DBSA/polymer blends prepared via aqueous dispersions", Synth. Met., Vol. 110, p. 189, 2000.

[16] R. K. Paul and C. K. S Pillai, "Melt/-solution processable conducting polyaniline with novel sulfonic acid dopants and its thermoplastic blends", Synth. Met., Vol. 114, p. 27, 2000.

[17] P. J. Kinlen, J. Liu, Y. Ding, C. R. G ranham, and E. E. Remsen, "Emulsion polymerization process for organically soluble and electrically conducting polyaniline", Macromolecules, Vol. 31, p. 1735, 1998.

[18] K. Levon, K. H. Ho, and W. Y. Zheng, "Thermal doping of polyaniline with dodecylbenzenesulfonic acid without auxiliary solvents", Polymer, Vol. 36, No. 14, p. 2733, 1995.

[19] W. Yin and E. Ruckenstein, "Soluble polyaniline co-doped with dodecylbenzenesulfoonic acid and hydrochloric acid", Synth. Met., Vol. 108, p. 39, 2000.

[20] G. M. O. Barra, M. E. Leyva, B. G. Soares, L. H. Mattoso, and M. Sens, "Electrically conductive melt-processed polyaniline/EVA blends", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 82, p. 114, 2001.

[21] C. L. Gettinger, A. J. Heeger, D. J. Pine, and Y. Cao, "Solution characterization of surfactant solubilized polyaniline", Synth. Met., Vol. 74, p. 81, 1995.