

Toluene 용액 캐스팅에 의한 사출용 전도성 Polyaniline-HIPS 블렌드 제조

이종혁 · 김은옥[†]

수원대학교 자연과학대학 화학과

(2008년 10월 20일 접수, 2009년 1월 13일 수정, 2009년 1월 19일 채택)

Preparation of the Conducting Polyaniline-HIPS Blends for Injection Molding by Toluene Solution Casting

Jong-Hyeok Lee and Eun-Ok Kim[†]

Department of Chemistry, The University of Suwon,

Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-743, Korea

(Received October 20, 2008; Revised January 13, 2009; Accepted January 19, 2009)

초록: 화학적 산화중합에 의한 polyaniline emeraldine salt(PANI-salt)는 도펀트로 존재하는 HCl과 같은 양성 자산으로 인한 금속성 사출금형 부식이 발생한다. 본 연구에서는 비극성 유기용매인 톨루엔, 도펀트와 계면활성제 역할을 하는 dodecylbenzenesulfonic acid(DBSA)를 사용하여 유화 중합법으로 PANI-salt를 합성한 후, 공용매 toluene에서 PANI-salt와 high impact polystyrene(HIPS)를 다양한 비율로 solution-cast 혼합하여 PANI-HIPS 블렌드를 얻었다. FT-IR과 UV-Vis로 PANI-salt 구조를 확인하였고, PANI-HIPS 블렌드의 모폴로지, 열적 및 전기적 특성을 확인하였다. PANI(50 mL)와 HIPS(1 g)을 혼합하여 사출온도 103 °C, 사출압력 120 psi 하에서 사출한 PANI-HIPS 사출품에서 가장 높은 전기전도도(6.02×10^{-5} S/cm)가 나타났다.

Abstract: Polyaniline Emeraldine salt (PANI-salt) prepared by the common chemical oxidative polymerization caused the corrosion of the metallic injection mold by protonic acid such as HCl which used as a dopant. PANI-salt, polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA), was obtained by the emulsion polymerization in nonpolar organic solvent, toluene. In this study DBSA was used as a dopant along with a surfactant. PANI-salt and high impact polystyrene (HIPS) have a good solubility in toluene. Blends with different ratio of PANI and HIPS were prepared through a solution-cast blending. The structure of PANI-salt was characterized by FT-IR and UV-Vis. The morphology, thermal, and electrical properties for PANI-HIPS blends were investigated. Injection molded under 103 °C, 120 psi, PANI-HIPS showed the highest electrical conductivity (6.02×10^{-5} S/cm) after blending PANI (50 mL) and HIPS (1 g).

Keywords: injection molding, polyaniline-HIPS blend, solution-cast blending, emulsion polymerization, conducting polymer.

서 론

Polyaniline(PANI)은 대표적인 전도성 고분자로 가격이 저렴하고, 열적 안정성 및 대기 안정성이 우수하고, 유도체 제조와 전기전도도 조절이 용이하므로 전기·전자 등 각종 첨단 소재로 응용성이^{1,2} 기대된다. 그러나, PANI는 기계적 특성과 가공성이 낮아서 응용성에 제약 을 받고 있다.³⁻⁵ 그러므로 열가소성 수지 high impact polystyrene (HIPS)와 PANI를 혼합함으로써 가공성을 향상하여⁶ 보다 저렴한 생산가로 복잡한 형태의 제품을 효율적으로 생산할 수 있는 사출성 형용 전도성 PANI-HIPS 블렌드 원료를 제조하는 것이다.

일반적인 화학적 산화중합에 의한 전도성 PANI-salt(Emeraldine

·HCl)는 사슬 간 또는 사슬 내의 강한 인력과 결합 때문에 일반적인 유기용매에 대한 낮은 용해도로 인해 응용성이 제한되므로 PANI 중 간 산화상태인 emeraldine base(PANI-EB)화한 후 다시 HCl로 양성자산 도핑을 하여 얻어진다.⁷⁻⁹ PANI-salt인 Emeraldine ·HCl 을 HIPS와 물리적으로 혼합한 후 사출성형을 시도하였으나 dopant인 HCl에 의해 금속성 사출금형이 부식되는 것을 관찰하였다.

PANI-EB에 긴 알킬사슬을 갖는 유기 양성자산 dodecylbenzene-sulfonic acid(DBSA)를 도핑하면 고분자 사슬간의 강한 인력이 감소 되어, 비극성 유기용매 toluene에 대한 용해도가 크게 증가한다는 연구발표가 있다.¹⁰

본 연구에서는 가공성을 향상시키고, 중합공정을 단순화하기 위하여 aniline monomer, 산화제 ammonium persulfate(APS), 도펀트 와 계면활성제 역할을 하는 유기 양성자산 DBSA, H₂O, 비극성 유기

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: eokim@suwon.ac.kr

용매 toluene을 사용하여 중합과 분리를 연속적으로 진행시키는 유화 중합법으로 전도성 PANI-salt를 제조하였다. 그리고, 사출용 전도성 PANI-HIPS 블렌드를 제조하기 위해 기존에 kneeder를 이용하여 열과 압력으로 혼합하던¹¹ 것을 유화 중합 시 사용한 toluene을 공용매로 하여 solution-cast 혼합하였다.

다양한 비율의 PANI-HIPS 블렌드의 전기전도도를 측정하여, PANI 함량이 증가함에 따라 블렌드의 전기전도도가 증가함을 확인하였고, 전기전도도가 높고 기계적 특성이 우수한 PANI(50 mL)-HIPS(1 g) 블렌드의 최적 사출 온도와 압력을 확인하였다. 또한, FT-IR과 UV-Vis.로 PANI-salt 구조를 확인하였고, PANI-HIPS 블렌드의 형태학, 열적 및 전기적 특성을 확인하였다.

실 험

시약. Aniline monomer(Duksan pure chemical, 99%), HIPS resin(금호석유화학 HI425E), DBSA(Duksan pure chemical), APS(ammonium persulfate, Duksan pure chemical), toluene(Duksan pure chemical), monoethylene glycol(Duksan pure chemical), 및 ZnO(Aldrich chemical company, Inc.) 등은 정제 없이 사용하였다.

사출. 유압식 사출기(JUNYOUNG 1000, 5 TON)를 이용하여 최적의 금형온도(103~120 °C)와 사출압력(100~120 psi)에서 사출한 성형품은 42 mm(가로)×62 mm(세로)×2.54 mm(두께)였다.

유화 중합. 도펀트겸 계면활성제인 DBSA 49.7 g을 toluene 400 mL와 H₂O 400 mL에 넣고 0 °C에서 교반 후, 혼합물에 aniline monomer 9.8 mL를 첨가한 후, APS 9.4 g와 H₂O 20 mL를 혼합한 수용액을 천천히 적하하며 교반한다. 0 °C에서 15시간 교반한 혼합물을 분별깔때기에 부어 실온에서 12시간 방치 후 1차 분리한다. 또한, 300 mL ethylene glycol로 세척 후 2차 분리하여 불순물이 제거된 상태인 PANI-salt/toluene용액에 분산제 ZnO 1 g을 첨가하여 상온에서 교반한다.

Solution-cast 혼합. PANI-salt/toluene에 HIPS를 첨가하여 얻은 PANI-HIPS 블렌드 용액에서 공용매인 toluene을 제거하여 사출용 원료를 얻었다. 1 g의 HIPS를 기준으로 하여 PANI-salt/toluene 각각 20, 50, 75, 100, 125, 150 mL씩 혼합하였다.

측정. 합성된 PANI-salt의 산화 상태와 doping여부, 구조 확인을 위하여 UV/Vis. absorption spectrometer(SCINCO, S-3100), FT-IR spectrometer(MIDAC, M2000)를 사용하였다. PANI-salt/toluene과 HIPS의 비율에 따른 블렌드의 형태학을 관찰하기 위해 SEM(JSM 5600)을 사용하였으며, PANI-HIPS 사출품을 TGA(NETZSCH, STA 409)로 온도 범위 30~600 °C, 승온속도 10 °C/min로 열분석하였다.

사출품은 2-point probe method인 DC power supply(ED, ED-330)를 이용하여 임의 3 point(P1, P2, P3)를 선택하여 표면저항(Ω/sq)을 측정 후 평균치를 계산하였다. 이때 $\Omega/\text{sq} \times \text{thickness}(\text{cm}) = \Omega \cdot \text{cm}$ 이므로 전기전도도 $\sigma(\text{S/cm}) = 1/(\Omega \cdot \text{cm})$ 이다.

결과 및 토론

DBSA는 극성이 큰 sulfonic acid와 비극성인 긴 alkyl chain을 동시에 가지고 있는 형태이기 때문에 극성용매 H₂O와 비극성 유기용매 toluene에 모두 용해될 수 있다.

PANI-salt의 유화 중합은 toluene에 H₂O, aniline monomer, DBSA를 첨가하게 되면 H₂O와 유기용매의 계면에 DBSA가 흡수되어 H₂O 입자 주위를 둘러싸면서 emulsion이 형성된다. 이때 첨가된 산화제 APS는 유기용매에 녹지 않는 성질 때문에 emulsion내부의 H₂O 입자에 수용액으로 존재하게 되고, H₂O 입자와 유기용매의 계면 사이에서 aniline의 산화와 DBSA의 doping이 이루어지면서 PANI-salt는 toluene 속으로 녹아 들어간다. 중합 후 emulsion의 분해로 인한 층분리가 일어나지 않기 때문에 ethylene glycol을 첨가하여 강제로 emulsion을 파괴하여¹² 합성된 PANI-salt/toluene을 분리해냈다. Figure 1은 PANI-salt의 유화 중합 공정이다.

Figure 2는 PANI-salt의 분자구조, 전자전이, 도핑상태를 확인하기 위한 UV-Vis. spectrum 측정 결과이다. Benzenoid ring의 $\pi-\pi^*$ transition에 기인된 350 nm에 중심을 둔 피크와 polaron band transition에 의한 430 nm와 730 nm에 중심을 둔 특징적인 피크가 나타났다. 이 피크들은 Emeraldine base와 비교하여 red shift 되었으므로 도펀트 DBSA의 -SO₃H group과 인접한 phenyl ring의 수소원자 사이의 입체장애가 약화되면서 conjugation length가 확장된 것이다.¹³

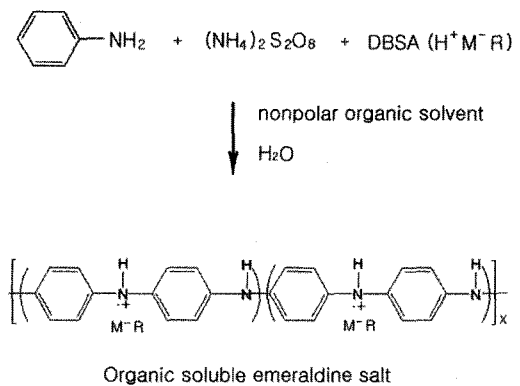


Figure 1. PANI-salt emulsion polymerization.

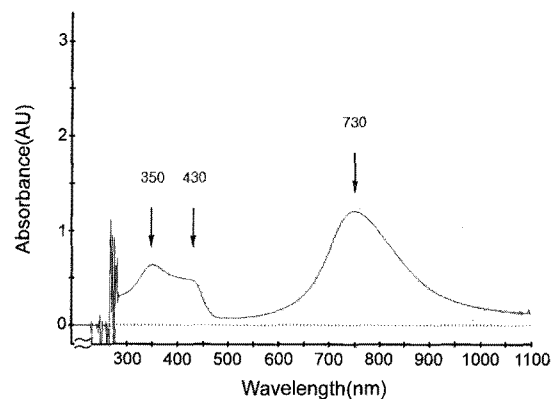


Figure 2. UV-Vis. absorption spectrum of PANI-salt.

Figure 3은 PANI-salt의 구조 및 작용기에 관한 정보를 위해 측정한 FT-IR spectrum이다.

3100~3400 cm^{-1} 부근에서 N-H bond의 stretch에 의한 피크, 1000~1300 cm^{-1} 부근에서 -C-NH-의 stretch에 의한 피크, 2000~1650 cm^{-1} 영역의 피크들로 para-벤젠 치환체임을 확인하였다. 1500~1600 cm^{-1} 부근에 있는 두개의 피크는 각각 quinoid ring과 benzenoid ring의 C=C stretch에 의한 것이며, benzene ring에 의한 피크가 더 강하게 나타났다. 이로써 합성된 PANI가 Emeraldine salt 형태임을 알 수 있다.¹⁴

본 연구에서는 유화 중합 후 HIPS 1 g에 다양한 비율의 PANI-salt를 첨가하여 solution-cast 혼합한 후, PANI-HIPS 블렌드의 morphology를 SEM으로 확인하였다.

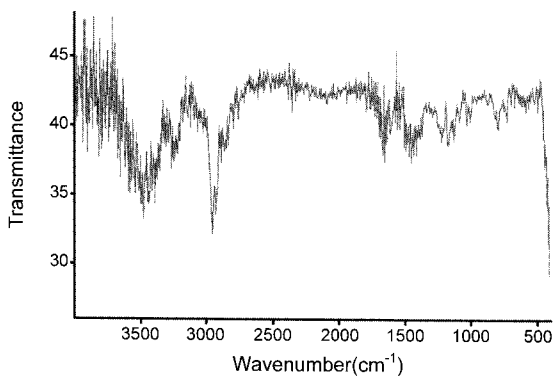


Figure 3. FT-IR spectrum of PANI-salt.

PANI-salt와 HIPS의 함량에 따른 morphology 변화를 Figure 4에 나타내었다.

PANI 100%는 needle-like 형상을 보였다.¹⁵ PANI의 함량이 적을수록 HIPS의 형상과 같은 구형을 띄며,¹⁶ PANI 함량이 증가할수록 블렌드는 homogeneous한 needle-like 형상이 관찰되었다.

Figure 5는 PANI(50 mL)-HIPS(1 g) 블렌드 사출원료의 TGA 열분석 결과이다. 그래프에서는 세 단계의 중량감소가 관찰되었다. 상온에서 300 °C까지의 온도 범위에서는 잔류용매 및 수분증발, 저분자량 올리고머의 분해에 의한 중량감소가 관찰되었다. 300~330 °C에서 DBSA 분해, 380~420 °C에서 HIPS 분해, 440~450 °C에서 PANI 분해에 의한 중량감소가 관찰되었으므로 전도성 블렌드의 우수한 열적 특성을 확인하였다.

PANI(50 mL)-HIPS(1 g) 블렌드 사출품의 금형온도와 압력변화에 따른 전기전도도는 Table 1과 같다. 금형온도 103~120 °C 범위에서는 전기전도도의 뚜렷한 변화를 보이지 않았으나, 압력이 100에서 120 psi로 증가함에 따라 전기전도도는 2.94×10^{-5} 에서 6.02×10^{-5} S/cm로 증가되었다.

결론

1) 화학적 산화중합에 의한 PANI-salt는 도펀트로 존재하는 HCl 때문에 금속성 사출금형의 부식이 발생한다. 본 연구에서는 비극성 유기용매 toluene, 도펀트와 계면활성제 역할을 하는 DBSA를 사용하여 유화 중합법으로 PANI-salt를 합성하여 금형의 부식을 방지하였다.

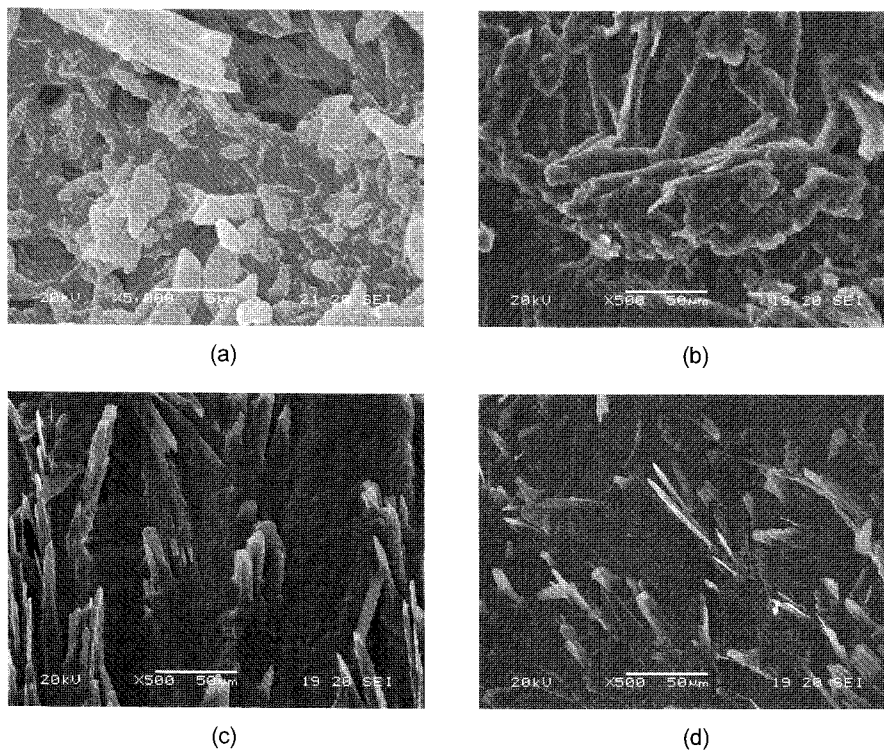


Figure 4. SEM of PANI(mL)-HIPS(g) blends: (a) PANI(10)-HIPS(1); (b) PANI(40)-HIPS(1); (c) PANI(50)-HIPS(1); (d) PANI(100%).

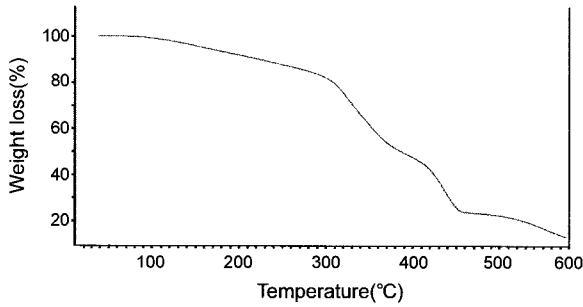


Figure 5. TGA thermogram of PANI(50 mL)-HIPS(1 g) blend.

Table 1. Electrical Conductivity of PANI(50 mL)-HIPS(1 g) Blend

Temp. (°C) -Pressure (psi)	Samples	Conductivity (x 10 ⁻⁵ S/cm)	
103-100	PH-1	P1	2.11
		P2	2.79
		P3	3.91
		Avg.	2.94

103-120	PH-2	P1	6.38
		P2	7.28
		P3	4.39
		Avg.	6.02

120-100	PH-3	P1	2.75
		P2	2.33
		P3	2.17
		Avg.	2.42

2) 유화 중합으로 비극성 유기용매 toluene에 용해된 PANI-salt의 UV-Vis. spectrum과 FT-IR spectrum으로 합성된 PANI가 전도성 emeraldine salt 형태임을 확인하였다.

3) 공용매 toluene에서 PANI-salt와 HIPS를 다양한 비율로 solution-cast 혼합하여 PANI-HIPS 블렌드 사출원료를 제조하였다.

4) SEM으로 PANI와 HIPS의 함량에 따른 모폴로지 변화를 관찰하였다. PANI 양이 적을 경우 HIPS와 유사한 구형의 형상을 보이지만, 점차 PANI 양이 늘어 가면서 HIPS와 PANI가 매우 균일한 형태로 혼합되어 needle-like 형상을 보였다.

5) PANI(50 mL)-HIPS(1 g) 블렌드는 약 380~420 °C에서 HIPS가 분해되었으며, 440 °C에서 PANI가 분해되므로 우수한 열적 특성을 보였다.

6) 사출품의 전기전도도는 균형온도 103 °C일 경우, 사출압력이 100 psi에서 120 psi로 상승함에 따라 2.94×10^{-5} S/cm에서 6.02×10^{-5} S/cm로 증가하였다.

참 고 문 헌

1. T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker, New York, 1986.
2. H. W. Rhee and C. Y. Kim, *Polymer Science and Technology*, **2**, 149 (1991).
3. P. K. Kahol, *Solid State Commun.*, **117**, 37 (2001).
4. J. E. Frommer and R. R. Chance, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, N.Y., Vol **5** (1988).
5. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, Vol **1** and **2** (1988).
6. W. J. Kim, T. Y. Kim, J. W. Ko, Y. S. Kim, C. M. Park, and K. S. Suh, *KIEE*, **53**, 305 (2004).
7. H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley N.Y., pp 506-572 (1997).
8. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, pp 707-726 (1998).
9. A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Wu, and S. I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 173 (1985).
10. K. Levon, K. H. Ho, and W. Y. Zheng, *Polymer*, **36**, 2733 (1995).
11. W. J. Kim, *Electrical Properties of Polyaniline/Polystyrene Blends*, Master's thesis, The Korea Univ. (2003).
12. B. H. Lee, *Polyaniline Prepared by One-Step Emulsion Polymerization and Properties of its Conducting Blends*, Master's thesis, The Korea Univ. (2001).
13. J. Y. Kim, S. J. Kwon, S. W. Han, and E. R. Kim, *Polymer*, **27**, 549 (2003).
14. D. S. Kim, *Melt Processible Conducting Polyaniline Blends: Mechanical and Electrical Properties*, Master's thesis, The Korea Univ. (2003).
15. Y. Haba, E. Segal, M. Narkis, G. I. Titelman, and A. Siegmund, *Synthetic Met.*, **106**, 59 (1999).
16. H. J. Lim, K. Y. Kim, and S. J. Lee, *Theories and Applications of Chem*, Proceedings of KICHe Meetings, **8**(2), 4902 (2002).