

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년10월11일
C08G 73/02 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0633031
C08G 61/12 (2006.01)	(24) 등록일자	2006년09월29일

(21) 출원번호	10-2004-0059802	(65) 공개번호	10-2006-0011117
(22) 출원일자	2004년07월29일	(43) 공개일자	2006년02월03일

(73) 특허권자 (주)폴리메리츠
경기도 용인시 남동 명지대학교용인캠퍼스 명지대 이학관 5321

(72) 발명자 최영주
경기도 용인시 포곡면 둔전리 138번지 예원빌라 A동 301호

오응주
서울 서초구 반포동 한양아파트 6동 905호

민혜경
경기도 수원시 팔달구 영통동 청명마을4단지 삼성래미안아파트 436동 1802호

(74) 대리인 윤향식

(56) 선행기술조사문헌	
KR 1020010107502 A	KR 1020020078926 A
KR1020020078926 A	KR1020030090905 A
US5378403 B	US5780572 B

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 신귀임

(54) 혼합도판트를 사용한 유기용매 가용형 폴리아닐린 및 그제조방법

요약

본 발명은 유기용매에 가용성을 가지는 폴리아닐린 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 높은 용해성과 전도성을 가지는 유기용매 가용형 폴리아닐린 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리아닐린은 분자 내에 두 종류의 도판트가 도핑된 구조를 갖는다. 또한, 본 발명은 아닐린 단량체, 도판트, 그리고 물과 유기용매를 유화분산시켜 중합시키는 단계와, 상기 유화액에 산화제가 용해된 물을 첨가하여 반응시키는 단계와, 상기 반응액 중에서 폴리아닐린이 용해된 유기층을 분리한 다음 세척용매를 이용하여 미반응 물질과 불순물을 제거하는 단계를 포함하여 이루어지며, 상기 도판트를 두 종류의 도판트로 구성된 혼합도판트를 사용한 폴리아닐린의 제조방법을 제공한다. 본 발명에서 혼합도판트는 도데실벤젠술포산, 도데실벤젠산, 2-나프탈렌술포산 및 캄페술포산으로부터 선택된 하나의 도판트와, 극성 작용기(alkoxy, carboxyl, sulfonyl, hydroxyl, sulfosuccinate)를 가지는 도판트로 구성된다. 본 발명에 따른 폴리아닐린은 전도성이 우수하며, 비극성 용매는 물론 알콜류와 같은 다양한 극성 유기용매에도 높은 용해성을 갖는다.

색인어

폴리아닐린, 유기용매, 가용성, 전도도, 도판트

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기용매에 가용성을 가지는 폴리아닐린 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 합성 시 두 종류의 도판트를 사용함으로써, 비극성 용매는 물론 극성 용매에도 높은 용해성을 가지며 우수한 전도성을 가지는 유기용매 가용형 폴리아닐린 및 그 제조방법에 관한 것이다.

전도성 고분자는 고분자의 일반적인 물리적 기계적 성질을 유지하면서 전자기적 도체의 특성을 갖는다. 이에 따라, 전도성 고분자는 정전기 방지용, 전자파 차폐용, 적외선 차단/흡수용, 2차전지 전극, 고체전해 콘덴서, 센서, 가스분리막, 투과증 발막, 기능성 고분자 박막 및 방청제 소재용 등으로 광범위하게 사용되고 있다. 특히 폴리아닐린은 다른 전도성 고분자에 비해 비교적 값싼 모노머로부터 높은 수율로 화학적인 방법을 통해 쉽게 합성할 수 있으며, 프로톤화 도핑 또는 산화도핑을 통해 비교적 쉽게 전도성을 부여할 수 있어 매우 유용하다.

그러나 다른 전도성 고분자와 같이 폴리아닐린도 π -공액계가 발달된 구조로, 벤젠 고리가 평면 구조로 결합되어 있어 분자쇄가 유연하지 않고, 분자간의 강한 인력이 작용하며, 도판트로 사용되는 음이온의 영향 등으로 인하여 유기용매에 불용이며, 가열하여도 용해되지 않는 불용 성질을 나타내기 때문에 가공성이 떨어지고, 필름 형성이 되지 않는 등의 문제점이 있다.

이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 다양한 방법들이 시도되었다. 그 방법으로는 용해가 가능한 음이온 도판트를 사용해 고분자 사슬간의 간격을 크게 하여 가공성을 갖는 폴리아닐린을 합성하는 방법이 있다. 구체적으로, 먼저 염산, 황산, 인산 등과 같은 양성자산으로 도핑된 폴리아닐린염을 제조하고, 다시 가용성을 부여하기 위하여 수산화암모늄 등의 염기성 용액으로 디도핑시켜 폴리아닐린 염기를 제조한 후, 전도성을 조절하기 위하여 폴리아닐린 염기에 캄페실폰산, 도데실벤젠 설포산 등의 기능성 산으로 도핑 처리하여 폴리아닐린염을 제조한 다음, 다양한 유기용매에 가용성을 갖게 하는 등의 단계적 방법에 의해 제조하였다. 그러나 위와 같은 방법은 여러 단계의 공정을 거치므로 공정이 복잡해짐에 따라 상업적으로서의 실제 응용이 어려운 문제점이 있었다.

이러한 단점을 극복하기 위한 방법으로서 미국 특허 5,567,356에는 유화중합을 이용한 전도성 폴리아닐린의 중합법을 제시하였다. 그러나, 여기에 제시된 유화중합법은 비교적 공정이 단순하고 용해성 확보에는 효과적이었으나, 반응 후 유기용매 층에 남아 있는 과량의 도판트 및 불순물로 인해서 전도성이 불량해지는 문제점이 있었다.

또한, 대한민국 공개특허 제10-2003-0039153호 및 제10-2002-0003329호에는 아닐린 단량체를 유기용매에 혼합한 상태에서 중합하되, 유화중합 후 유기용매 층에 남아 있는 불순물이 제거되도록 세척단계를 거쳐 제조하는 방법이 제시되어 있다. 그러나 이는 폴리아닐린을 유기용매에 용해된 상태로 얻을 수 있으면서도 비교적 안정적인 전도성을 갖게 하였으나, 비극성 용매에만 용해되는 한정된 용해성을 갖는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 발명한 것으로, 중합시 도판트로 두 종류의 혼합도판트를 사용함으로써 비극성 용매는 물론 극성 용매에도 높은 용해성을 가짐과 동시에 전도성이 우수한 유기용매 가용형 폴리아닐린을 제공하는 데에 그 목적이 있다.

또한, 본 발명은 도판트로서 두 종류의 혼합도판트를 사용하되, 아닐린 단량체를 유기용매에 혼합한 상태에서 중합한 다음, 불순물 및 미반응물이 제거되도록 세척단계를 거침으로써 용해성 및 전도성이 우수함은 물론 유기용매에 용해된 상태로 얻을 수 있으면서도 제조가 간단한 폴리아닐린의 제조방법을 제공하는 데에 다른 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

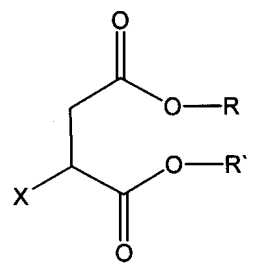
상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 두 종류의 도판트로서 도데실벤젠술폰산(dodecylbenzen sulfonic acid), 도데실벤젠산(dodecylbenzenacid), 2-나프탈렌술폰산(2-naphthalenesulfonic acid) 및 캄페술폰산(camphorsulfonic acid)으로부터 선택된 하나의 도판트와, 극성 작용기(alkoxy, carboxyl, sulfonyl, hydroxyl, sulfosuccinate)를 가지는 화합물로부터 선택된 하나의 도판트가 도핑된 유기용매 가용형 폴리아닐린을 제공한다.

또한, 본 발명은 아닐린 단량체, 도판트 및 혼합용매(물과 유기용매의 혼합)를 유화분산시켜 중합시키는 단계와, 상기 유화액에 산화제가 용해된 물을 첨가하여 반응시키는 단계, 상기 반응액 중에서 폴리아닐린이 용해된 유기용매층을 분리한 다음 세척용매를 이용하여 미반응 물질과 불순물을 제거하는 단계를 포함하여 이루어지되, 상기 도판트가 도데실벤젠술폰산, 도데실벤젠산, 2-나프탈렌술폰산 및 캄페술폰산으로부터 선택된 하나의 도판트와, 극성 작용기(alkoxy, carboxyl, sulfonyl, hydroxyl, sulfosuccinate)를 가지는 도판트로 구성된 혼합도판트가 사용된 것을 특징으로 하는 유기용매 가용형 폴리아닐린의 제조방법을 제공한다.

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 폴리아닐린은 분자 내에 서로 다른 두 종류의 혼합도판트가 도핑된 구조를 갖는다. 상기 혼합도판트는 도데실벤젠술폰산, 도데실벤젠산, 2-나프탈렌술폰산 및 캄페술폰산으로 이루어진 그룹(이하, "A그룹")으로부터 선택된 하나와, 극성 작용기를 가지는 도판트 그룹(이하, "B그룹")으로부터 선택된 하나로 구성된 2종류이다. 여기서, B그룹(극성 작용기를 가지는 도판트)은 극성 작용기로서 알콕시(alkoxy)기, 카르복실(carboxyl)기, 설포닐(sulfonyl)기, 하이드록실(hydroxyl)기, 또는 설포숙시네이트(sulfosuccinate)기를 가지는 것으로서, 이는 예를 들어 설포살리실릭산(sulfosalicylic acid), 디에틸설페이트(diethylsulfate), *p*-톨루엔술폰산, 소듐염 4-하이드록시 헥산설포네이트(sodium salt 4-hydroxy hexane sulfonat) 등을 들 수 있다. B그룹으로 사용될 수 있는 바람직한 도판트는 극성 작용기 중에서 설포숙시네이트(sulfosuccinate)기를 갖는 것으로서, 하기 화학식 1로 표시되는 알킬설포숙신산 또는 그 염이다. 더욱 바람직하게는 2-에틸헥실기와, 극성의 설포숙시네이트기를 동시에 가지는 디-2-에틸헥실설포숙신산(di-2-ethylhexylsulfosuccinic acid) 또는 그 나트륨염이다.

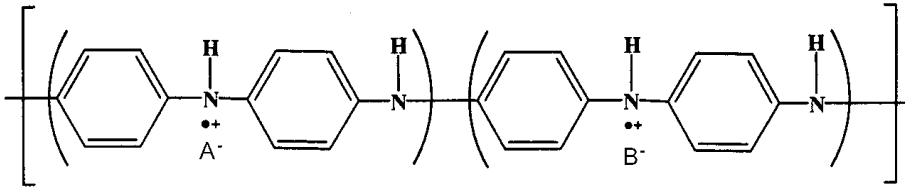
[화학식 1]



(위 식에서, R, R'는 각각 H, 또는 C1~C10의 알킬, 알콕시, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 알콕시설포닐, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 알킬실란, 알콕시실란, 아릴설포닐, 알케닐이며, X는 황산, 설폰산, 포스포릭산, 포스포닉산, 카르복실산, 또는 그 나트륨, 칼륨염이다.)

본 발명에 따른 폴리아닐린은 중합 시 A그룹에서 하나, B그룹에서 하나가 선택되어 이루어진 서로 다른 두 종류의 혼합도판트가 사용되어 두 종류의 도판트가 동시에 도핑된 구조를 가지며, 하기 화학식 2의 구조식을 가지는 폴리에머랄딘 염의 형태이다.

[화학식 2]



(위 식에서 A는 도데실벤젠술포산, 도데실벤젠산, 2-나프탈렌술포산 및 캠퍼술포산으로부터 선택된 하나이며, B는 극성 작용기를 가지는 도판트이다.)

본 발명에 따른 폴리아닐린은 두 종류의 도판트가 도핑되어 우수한 전도성과, 알콜 및 다양한 유기용매에 높은 용해성을 갖는다. 구체적으로, A그룹의 도판트는 우수한 전도성을 갖게 하고, B그룹의 도판트는 비극성 용매는 물론 극성 용매에도 높은 용해성을 갖게 한다.

상기 혼합도판트의 바람직한 조합은 A그룹의 도데실벤젠술포산과, B그룹의 디에틸설페이트 또는 *p*-톨루엔술포산의 혼합이다. 즉, 도데실벤젠술포산/디에틸설페이트 또는 도데실벤젠술포산/*p*-톨루엔술포산이다. 이는 도데실벤젠술포산에 의해 우수한 전도성을 갖게 함과 동시에 비극성 용매에만 한정되었던 용해성이 디에틸설페이트 및 *p*-톨루엔술포산에 의해 일반적인 유기용매에도 확대되어 다양한 유기용매에 범용적이고 높은 용해성을 갖게 한다.

또한, 혼합도판트의 바람직한 조합은 도데실벤젠산/디-2-에틸헥실설페이트(또는 그 나트륨염), 캠퍼술포산/디-2-에틸헥실설페이트(또는 그 나트륨염), 2-나프탈렌술포산/디-2-에틸헥실설페이트(또는 그 나트륨염)이다. 디-2-에틸헥실설페이트(또는 그 나트륨염)은 비극성 및 극성 용매에 양호한 용해성을 보이나, 도핑 시 낮은 전도성을 나타내므로, 이를 보완하기 위해 위와 같이 도데실벤젠산, 캠퍼술포산 또는 2-나프탈렌술포산이 도핑된 경우 전도성이 월등히 향상된다.

따라서 본 발명은 폴리아닐린의 분자 내에 전도성을 향상시키는 도판트(A그룹)와 용해성을 향상시키는 도판트(B그룹)가 도핑된 구조를 갖게 함으로써 전도성과 용해성을 동시에 향상시킨 것임에 특징이 있다.

본 발명의 폴리아닐린은 유기용매 가용형으로서, 분말 상태 및 유기용매에 용해되어 있는 상태를 포함한다. 또한 수용액 상, 또는 물과 유기용매가 혼합된 혼합용매 상에서 중합, 제조된 것을 포함한다. 바람직하게는 본 발명에 따라서 이하에서 설명하는 제조방법에 의해 제조된다.

본 발명에 따른 폴리아닐린의 제조방법은 아닐린 단량체, 혼합도판트, 그리고 물과 유기용매를 유화분산시켜 중합시키는 단계와(유화액 제조), 물에 산화제를 혼합한 다음 이를 상기 유화액에 첨가하여 반응시키는 단계와(반응액 제조), 이 반응액 중에서 폴리아닐린이 포함되어 있는 유기용매층을 분리한 다음, 이 유기용매층을 세척용매를 이용하여 미반응 물질과 불순물을 제거하는 단계를 포함하여 이루어진다.

상기 유화중합 시 사용되는 유기용매는 물에 용해성을 가지지 않는 용매로서, 비극성 및 극성 용매를 포함한다. 구체적으로 유기용매는 에틸렌글리콜, 올레일알콜, 2-부톡시에탄올 등과 같은 환경친화적인 알콜류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 사이크로헥산, 메틸이소부틸케톤등과 같은 케톤류; 부틸세로솔브, 에틸세로솔브등과 같은 에테르류; 아세트산에틸, 아세트산부틸과 같은 에스테르류; 그리고 톨루엔, 크실렌, 클로로포름, 및 *m*-크레졸 등으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

폴리아닐린의 합성에 주원료로 사용되는 아닐린 단량체는 아닐린 또는 그 염, 그리고 치환기를 가지는 아닐린을 포함한다. 치환기를 가지는 아닐린으로는 메톡시기, 에톡시기, 니트로기가 치환된 것을 들 수 있다.

상기 혼합도판트는 A그룹에서 선택된 하나와, B그룹에서 선택된 하나가 혼합된 두 종류의 혼합도판트로서, A그룹과 B그룹은 상기한 바와 같다. 이때 혼합도판트의 비는 중량기준으로 1 : 0.1 내지 1 : 20의 혼합 비율로 하는 것이 바람직하다. 즉, A그룹 : B그룹 = 1 : 0.1 ~ 20 이다.

폴리아닐린의 화학적 중합을 위해서 중합개시제로서 사용되는 상기 산화제는 수용성이면 어떠한 것이든 사용 가능하다. 예를 들어 과황산암모늄, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 염화제2철 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 과황산암모늄과 과황산나트륨이 좋다.

아닐린 단량체 및 혼합도판트의 혼합비는 최종 생성물인 폴리아닐린의 용해도 및 전기전도도와 밀접한 연관성이 있다. 본 발명에 따르면, 아닐린 단량체와 혼합도판트는 중량 기준으로 1 : 0.1 내지 1 : 10으로 혼합비로 사용되는 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 1 : 1 내지 1 : 2이다. 또한 중합반응은 -30℃ 내지 90℃에서 6 내지 64 시간동안 수행하며, 바람직하게는 -10℃ 내지 10℃에서 6 내지 20 시간동안 수행하는 것이 좋다.

위와 같은 반응을 진행시킨 후, 반응액을 소정의 시간동안 방치하면, 폴리아닐린이 용해된 유기층과, 물층으로 나누어지는데, 이때 폴리아닐린이 용해된 유기층을 분리수거한다. 그리고 분리된 폴리아닐린 용해액에는 불순물과 아직 미반응된 미반응물이 남아 있기 때문에 이들을 세척용매로 수회 세척하여 정제한다.

상기 세척용매는 불순물 및 미반응물의 완전 제거를 위하여 폴리아닐린 용액의 2 내지 5배를 사용한다. 세척용매로는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 에틸셀룰로오스, 부틸셀룰로오스, 에틸카비톨, 부틸카비톨, 물, 아세톤 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기와 같은 일련의 공정들은 단계적 또는 연속적인 공정으로 수행될 수 있으며, 위와 같이 합성된 폴리아닐린은 유기용매에 용해된 상태로서, 이는 비극성은 물론 극성을 가지는 유기용매와 높은 용해성을 가지며 전도성이 매우 우수하다. 즉, 혼합도판트의 사용에 의해 높은 용해성과 전도성을 동시에 가지며, 세척용매에 의해 불순물과 미반응물이 제거되어 용해성과 전도성이 크게 향상된다.

구체적으로 위와 같이 합성된 본 발명의 폴리아닐린은 $10^{-1} \sim 10^0$ S/cm의 전도도, $10^{4\sim 8}$ Ω/cm의 표면저항, 및 B 내지 1H 이상의 연필강도를 갖는다. 또한 상용 고분자와 혼합이 잘되고 폴리아닐린 단독 또는 그 복합체로서 섬유 등의 직물 또는 필름 형태의 기관에 코팅했을 때, $10^{6\sim 10}$ Ω/cm로서 낮은 표면저항을 가짐에 따라 대전방지용, 정전기 방지용, 전자파 차폐용, 기능성 고분자 박막 및 방청제 소재로 유용하게 사용할 수 있다.

이하 본 발명의 구체적인 시험 실시예 및 비교예를 설명한다. 그러나 이하의 실시예는 본 발명을 보다 더 상세히 설명하기 위해 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

0℃의 반응조 안에서 아닐린 1그램(0.01몰), 도판트인 도데실벤젠술포산 3.26그램(0.01몰)과 디에틸설페이트 1.5그램(0.01몰)을 톨루엔 100그램 및 증류수 50그램을 녹인 혼합용액에서 유화분산 시킨 후, 산화제인 과황산나트륨 2.8그램(0.01몰)을 증류수 50그램에 녹여 온도를 0℃로 맞춰 앞의 유화액에 첨가하고 16시간 반응시켰다. 시간이 지남에 따라 전체 혼합물은 점차 녹색으로 변해갔고 반응을 종료된 후에는 진한 검녹색을 가진 폴리아닐린이 합성되었다.

반응 후 분별깔대기에 24시간 방치하여 폴리아닐린이 포함된 유기층과 물층을 분리하고, 분리한 폴리아닐린 용액을 물과 알코올을 번갈아 이용하여 3회 세척하여 미반응 물질과 불순물을 제거하였다. 이렇게 얻어진 폴리아닐린을 PET 필름 상에 코팅하고 90℃에서 1분간 건조한 후, 표면저항, 투명도 및 용해도를 측정하였다. 측정결과 10^4 Ω/cm의 표면저항과, 80% 이상의 투명도를 가지는 것으로 나타났으며, 10 wt%/vol의 용해도를 가짐을 알 수 있었다.

[실시예 2]

0℃의 반응조 안에서 아닐린 1그램(0.01몰), 도판트인 도데실벤젠술포산 3.2그램(0.01몰)과 디에틸설페이트 1.5그램(0.01몰)을 2-부톡시에탄올 100그램 및 증류수 50그램을 녹인 혼합용액에서 유화분산 시킨 후, 산화제인 과황산나트륨 2.8그램(0.01몰)을 증류수 50그램에 녹여 온도를 0℃로 맞춰 앞의 유화액에 첨가하고 16시간 반응시켰다. 시간이 지남에 따라 전체 혼합물은 점차 녹색으로 변해갔고 반응을 종료된 후에는 진한 검녹색을 가진 폴리아닐린이 합성되었다.

반응 후 분별깔대기에 24시간 방치하여 폴리아닐린이 포함된 유기층과 물층을 분리하고, 분리한 폴리아닐린 용액을 물과 알코올을 번갈아 이용하여 3회 세척하여 미반응 물질과 불순물을 제거하였다. 이렇게 얻어진 폴리아닐린을 PET 필름 상에 코팅하고 90℃에서 1분간 건조한 후 표면저항, 투명도 및 용해도를 측정하였다. 측정결과 10^6 Ω/cm의 표면저항과, 80% 이상의 투명도를 가지는 것으로 나타났으며, 5 wt%/vol의 용해도를 가짐을 알 수 있었다.

[실시예 3]

0℃의 반응조 안에서 아닐린 1그램(0.01몰), 도판트인 디-2-에틸헥실설포숙신산 4그램(0.01몰)과 캄페술포산 2.1그램(0.01몰)을 톨루엔 100그램 및 1몰 HCl 50그램을 녹인 혼합용액에서 유화분산 시킨 후, 산화제인 과황산나트륨 2.8그램(0.01몰)을 1몰 HCl 50그램에 녹여 온도를 0℃로 맞춰 앞의 유화액에 첨가하고 16시간 반응시켰다. 시간이 지남에 따라 전체 혼합물은 점차 녹색으로 변해갔고 반응을 종료된 후에는 진한 검녹색을 가진 폴리아닐린이 합성되었다.

반응 후 분별깔대기에 24시간 방치하여 폴리아닐린이 포함된 유기층과 물층을 분리하고, 분리한 폴리아닐린 용액을 물과 알코올을 번갈아 이용하여 3회 세척하여 미반응 물질과 불순물을 제거하였다. 이렇게 얻어진 폴리아닐린을 PET 필름 상에 코팅하고 90℃에서 1분간 건조한 후 표면저항, 투명도 및 용해도를 측정하였다. 측정결과 10⁵Ω/cm의 표면저항과, 60% 이상의 투명도를 가지는 것으로 나타났으며, 15 wt%/vol의 용해도를 가짐을 알 수 있었다.

[실시예 4]

0℃의 반응조 안에서 아닐린 1그램(0.01몰), 도판트인 디-2-에틸헥실설포숙신산 4그램(0.01몰)과 캄페술포산 2.1그램(0.01몰)을 2-부톡시에탄올 100그램 및 1몰 HCl 50그램을 녹인 혼합용액에서 유화분산 시킨 후, 산화제인 과황산나트륨 2.8그램(0.01몰)을 1몰 HCl 50그램에 녹여 온도를 0℃로 맞춰 앞의 유화액에 첨가하고 16시간 반응시켰다. 시간이 지남에 따라 전체 혼합물은 점차 녹색으로 변해갔고 반응을 종료된 후에는 진한 검녹색을 가진 폴리아닐린이 합성되었다.

반응 후 분별깔대기에 24시간 방치하여 폴리아닐린이 포함된 유기층과 물층을 분리하고, 분리한 폴리아닐린 용액을 물과 알코올을 번갈아 이용하여 3회 세척하여 미반응 물질과 불순물을 제거하였다. 이렇게 얻어진 폴리아닐린을 PET 필름 상에 코팅하고 90℃에서 1분간 건조한 후 표면저항, 투명도 및 용해도를 측정하였다. 측정결과 10⁶Ω/cm의 표면저항과, 60% 이상의 투명도를 가지는 것으로 나타났으며, 20 wt%/vol의 용해도를 가짐을 알 수 있었다.

[비교예 1]

0℃의 반응조 안에서 아닐린 1그램(0.01몰), 도판트인 도데실벤젠술포산 7그램(0.02몰)을 톨루엔 100그램 및 증류수 50그램을 녹인 혼합용액에서 유화분산 시킨 후, 산화제인 과황산나트륨 2.8그램(0.01몰)을 증류수 50그램에 녹여 온도를 0℃로 맞춰 앞의 유화액에 첨가하고 16시간 반응시켰다. 시간이 지남에 따라 전체 혼합물은 점차 녹색으로 변해갔고 반응을 종료된 후에는 진한 검녹색을 가진 폴리아닐린이 합성되었다.

반응 후 분별깔대기에 24시간 방치하여 폴리아닐린이 포함된 유기층과 물층을 분리하고, 분리한 폴리아닐린 용액을 물과 알코올을 번갈아 이용하여 3회 세척하여 미반응 물질과 불순물을 제거하였다. 이렇게 얻어진 폴리아닐린을 PET 필름 상에 코팅하고 90℃에서 1분간 건조한 후 표면저항, 투명도 및 용해도를 측정하였다. 측정결과 10⁶Ω/cm의 표면저항과, 80% 이상의 투명도를 가지는 것으로 나타났으며, 10 wt%/vol의 용해도를 가짐을 알 수 있었다.

[비교예 2]

0℃의 반응조 안에서 아닐린 1그램(0.01몰), 도판트인 도데실벤젠술포산 7그램(0.02몰)을 2-부톡시에탄올 100그램 및 증류수 50그램을 녹인 혼합용액에서 유화분산 시킨 후, 산화제인 과황산나트륨 2.8그램(0.01몰)을 증류수 50그램에 녹여 온도를 0℃로 맞춰 앞의 유화액에 첨가하고 16시간 반응시켰다. 시간이 지남에 따라 전체 혼합물은 점차 녹색으로 변해갔고 반응을 종료된 후에는 진한 검녹색을 가진 폴리아닐린이 합성되었다.

반응 후 분별깔대기에 24시간 방치하여 폴리아닐린이 포함된 유기층과 물층을 분리하고, 분리한 폴리아닐린 용액을 물과 알코올을 번갈아 이용하여 3회 세척하여 미반응 물질과 불순물을 제거하였다. 이렇게 얻어진 폴리아닐린을 PET 필름 상에 코팅하고 90℃에서 1분간 건조한 후 표면저항, 투명도 및 용해도를 측정하였다. 측정결과 10⁸Ω/cm의 표면저항과, 60% 이상의 투명도를 가지는 것으로 나타났으며, 1 wt%/vol의 용해도를 가짐을 알 수 있었다.

[비교예 3 및 4]

0℃에서 900ml 수용액에 아닐린 0.2mol과, 도판트로서 디-2-에틸헥실설포숙신산 0.1mol을 반응용기에서 혼합한 후, 이 혼합물이 우유 빛과 같이 불투명하게 될 때까지 30분간 자석젓개로 저어주었다. 이와는 별도로 산화제로서 과황산암모늄 0.05mol을 0℃의 수용액 100ml에 용해시킨 후, 산화제가 포함된 용액을 아닐린과 도판트가 혼합된 반응용기에 첨가하고 24시간동안 자석젓개로 저어주었다. 24시간이 지난 후, 합성된 용액을 여과하여 폴리아닐린 분말을 제조하였다.

제조된 폴리아닐린 분말을 톨루엔(비교예 3), 2-부톡시에탄올(비교예 4), 에 각각 녹여 5, 5 wt%/vol의 용해도를 갖는 폴리아닐린 용액을 제조하였다. 이렇게 얻어진 폴리아닐린 용액을 PET 필름에 코팅하고 90℃에서 1분간 건조한 후, 표면저항 및 투명도를 측정하였다. 그 결과 각각의 표면저항이 10⁵, 10⁶Ω/cm이고, 50% 이상의 투명도를 가지고 있었다.

하기 [표 1] 및 [표 2]에 이상에서 설명한 실시예 및 비교예에 따른 폴리아닐린의 표면저항, 투명도 및 용해도를 나타내었다. 하기 [표 1 및 표 2]에서 표면저항은 면저항 측정기(Coan Model, SRM-100)로 측정하였고, 투명도는 UV-Vis./NIR 분광기(Shimadze Model, UV-3100)를 이용하여 300 ~ 800 nm의 영역에서 측정하였다. 또한 용해도를 측정함에 있어서는, 먼저 용매에 용해된 폴리아닐린 용액을 여과지(filter paper)를 사용하여 여과하였다. 그리고 여과지 위에 남아있는 용해되지 않은 폴리아닐린 분말을 여과지와 함께 전기오븐(80℃)내에서 12시간정도 건조시켰다. 건조된 폴리아닐린 분말이 묻어있는 여과지의 무게(B)를 소수점 둘째자리까지 측정하고, 여과지만의 무게(C)를 측정하여 각 용매에 용해되지 않은 폴리아닐린 분말만의 무게(B-C)를 측정하였다. 각 용매에 용해된 폴리아닐린 분말의 무게(D)는 A-(B-C)로 계산하였고, 용해도(Dg)는 하기 수학적식으로 계산하였다.

$$\text{용해도}(Dg, \%) = \frac{Dg}{40g + Dg} \times 100$$

[표 1]

< 측정 결과, 용매 : 톨루엔 >

비 고	도판트	표면저항 (Ω/cm)	투명도 (%)	용해도 (%wt/vol)
실시예 1	도데실벤젠술폰산/디에틸설페이트	10 ⁴	80.5	10
실시예 3	캄퍼술폰산/디-2-에틸헥실설포숙신산	10 ⁵	60.3	15
비교예 1	도데실벤젠술폰산	10 ⁶	80.4	10
비교예 3	디-2-에틸헥실설포숙신산	10 ⁵	50.1	5

[표 2]

< 측정 결과, 용매 : 2-부톡시에탄올 >

비 고	도판트	표면저항 (Ω/cm)	투명도 (%)	용해도 (%wt/vol)
실시예 2	도데실벤젠술폰산/디에틸설페이트	10 ⁶	80.1	5
실시예 4	캄퍼술폰산/디-2-에틸헥실설포숙신산	10 ⁶	60.5	20
비교예 2	도데실벤젠술폰산	10 ⁸	60.4	1
비교예 4	디-2-에틸헥실설포숙신산	10 ⁶	50.5	5

상기 [표 1] 및 [표 2]에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라서 혼합도판트가 사용된 경우 전도도(표면저항) 및 용해도가 모두 월등히 향상되었음을 알 수 있다.

구체적으로 [표 1]에서 먼저 실시예 1과 비교예 1을 대비해 보면, 톨루엔에 대하여 동등 수준의 용해도를 보이거나, 실시예 1이 비교예 1보다 월등히 우수한 전도성을 가짐을 알 수 있다. 그리고 실시예 3과 비교예 3을 대비해 보면, 동등 수준의 전도성을 보이거나, 실시예 3이 비교예 3보다 용해도가 훨씬 향상되었음을 알 수 있다.

또한 [표 2]에서 실시예 2와 비교예 2를 대비해 보면, 실시예 2가 전도성 및 용해도가 보다 더 우수함을 알 수 있고, 실시예 4와 비교예 4를 대비해 보면, 동등 수준의 전도성을 가지나, 실시예 4가 월등히 향상된 용해도를 가짐을 알 수 있다.

한편 [표 2]에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 2 및 4는 모두 극성 용매인 2-부톡시에탄올에 대하여 높은 용해성을 보이거나, 비교예 2의 경우에는 용해성이 현저히 떨어짐을 알 수 있다. 그리고 도판트로서 극성 작용기를 갖는 디-2-에틸헥실설포숙신산 1종이 사용된 비교예 4의 경우에는 극성 용매인 2-부톡시에탄올에 대하여 비교적 양호한 용해성을 가지나, 이는 전도성 및 투명도가 양호하지 못함을 알 수 있다.

발명의 효과

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리아닐린은 두 종류의 도판트가 도핑되어 우수한 전도성과 용해성을 동시에 갖는다. 특히 비극성 용매는 물론 알콜 류와 같은 다양한 극성 유기용매에도 높은 용해성을 가짐에 따라 유기용매에 대한 상용성이 높은 효과를 갖는다.

또한 본 발명의 제조방법은 전도성 및 용해성은 물론 유기용매에 용해된 상태로 얻을 수 있으면서도 제조가 간단한 효과를 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

폴리아닐린의 제조방법에 있어서,

아닐린 단량체, 도판트, 그리고 물과 유기용매를 유화분산시켜 중합시키는 단계(유화액 제조)와;

상기 유화액에 산화제가 용해된 물을 첨가하여 반응시키는 단계(반응액 제조)와;

상기 반응액 중에서 폴리아닐린이 용해된 유기층을 분리한 다음 세척용매를 이용하여 미반응 물질과 불순물을 제거하는 단계;를 포함하여 이루어져 폴리아닐린이 유기용매에 용해된 상태로 제조하되,

상기 도판트는 도데실벤젠설포산, 도데실벤젠산, 2-나프탈렌설포산 및 캄퍼설포산으로 이루어진 도판트 그룹(A그룹)으로부터 선택된 하나와, 극성 작용기(alkoxy, carboxyl, sulfonyl, hydroxyl, sulfosuccinate)를 가지는 것으로서 설포살리실릭산(sulfosalicylic acid), 디에틸설페이트(diethylsulfate), *p*-톨루엔설포산(*p*-toluenesulfonic acid), 소듐염 4-하이드록시헥산설포네이트(sodiumsalt 4-hydroxyhexanesulfonat), 디-2-에틸헥실설포숙신산(di-2-ethylhexylsulfosuccinic acid) 및 디-2-에틸헥실설포숙신산 나트륨염으로 이루어진 도판트 그룹(B그룹)으로부터 선택된 하나로 구성된 혼합도판트를 사용하고,

상기 혼합도판트는 중량기준으로 1 : 0.1 내지 1 : 20의 혼합 비율(A그룹 : B그룹 = 1 : 0.1 ~ 20)로 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리아닐린의 제조방법.

청구항 4.

제 3항에 있어서, 혼합도판트의 조합은 도데실벤젠술폰산/디에틸설페이트, 도데실벤젠술폰산/*p*-톨루엔술폰산, 도데실벤젠산/디-2-에틸헥실설포숙신산(또는 그 나트륨염), 캄퍼술폰산/디-2-에틸헥실설포숙신산(또는 그 나트륨염), 또는 2-나프탈렌설폰산/디-2-에틸헥실설포숙신산(또는 그 나트륨염)인 것을 특징으로 하는 폴리아닐린의 제조방법.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제 3항에 있어서, 아닐린 단량체와 혼합도판트는 중량 기준으로 1 : 0.1 내지 1 : 10으로 혼합비로 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리아닐린의 제조방법.

청구항 7.

제 3항에 있어서, 유기용매는 에틸렌글리콜, 올레일알콜, 2-부톡시에탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 사이크로헥사논, 메틸이소부틸케톤, 부틸세로솔브, 에틸세로솔브, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 톨루엔, 크실렌, 클로로포름 및 *m*-크레졸로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리아닐린의 제조방법.