

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 11월 15일 (15.11.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/153972 A2

- (51) 국제특허분류:
C08G 73/00 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
C08G 77/445 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)
C08L 79/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/003599
- (22) 국제출원일: 2012년 5월 8일 (08.05.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0044197 2011년 5월 11일 (11.05.2011) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 아주대학교 산학협력단 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 경기도 수원시 영통구 원천동 산 5, 443-479 Gyeonggi-do (KR). 한국과학기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1, 136-791 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 권오필 (KWON, O Pil) [KR/KR]; 경기도 수원시 영통구 원천동 원천주공아파트 2단지 209동 903호, 443-380 Gyeonggi-do (KR). 이석현 (LEE, Suck Hyun) [KR/KR]; 경기도 과천시 중앙

동 19-9, 427-010 Gyeonggi-do (KR). 김태자 (KIM, Tae Ja) [KR/KR]; 경기도 시흥시 정왕동 1871번지 건영 3차아파트 306동 603호, 429-450 Gyeonggi-do (KR). 홍은영 (HONG, Eun Young) [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 청덕동 물푸레마을 204동 1604호, 446-915 Gyeonggi-do (KR). 황승상 (HWANG, Seung Sang) [KR/KR]; 서울특별시 노원구 하계동 288현대 2차아파트 211동 503호, 139-230 Seoul (KR). 백경열 (BEAK, Kyung Youl) [KR/KR]; 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 KIST 과학자 아파트, 136-130 Seoul (KR). 최승석 (CHOI, Seung Seok) [KR/KR]; 경상북도 구미시 인의동 대광 2차아파트 202동 102호, 730-320 Gyeongsangbuk-do (KR). 이동기 (LEE, Dong Ki) [KR/KR]; 경기도 안양시 만안구 안양 2동 825-4호, 430-012 Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 한라특허법인 (HALLA PATENT&LAW FIRM); 서울시 강남구 도곡동 949-3 캠퍼스타워 9층, 135-270 Seoul (KR).

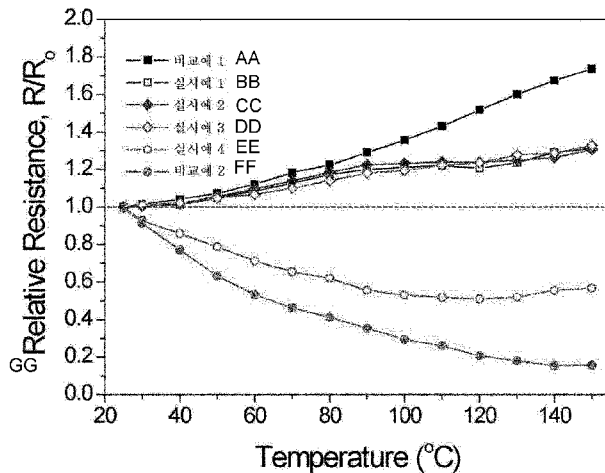
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYANILINE CONDUCTOR DOPED WITH SULFONATED POLYPHENYLSILSESQUOXANE AND DOPANT TO HAVE POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT RESISTANCE, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산 및 양의 저항온도계수를 가지기 위한 도판트가 도핑된 폴리아닐린 도전체와 그의 제조방법

[Fig. 1]



AA ... Exemple comparatif 1
BB ... Exemple 1
CC ... Exemple 2
DD ... Exemple 3
EE ... Exemple 4
FF ... Exemple comparatif 2
GG ... Résistance relative, R/R0
HH ... Température (°C)

(57) Abstract: The present invention relates to a polyaniline conductor doped with sulfonated polyphenylsilsesquioxane and a dopant to enable having a positive temperature coefficient resistance. When doped in a polyaniline, the sulfonated polyphenylsilsesquioxane allows the doped polyaniline to have high heat resistance and a negative temperature coefficient resistance. It is possible to control the temperature coefficient resistance of a doped polyaniline by simultaneously doping sulfonated polyphenylsilsesquioxane to have a negative temperature coefficient resistance and a dopant to have a positive temperature coefficient resistance.

(57) 요약서: 본 발명은 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산 및 양의 저항온도계수를 가지게 하는 도판트로 도핑된 폴리아닐린에 관한 것이다. 상기 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산은 폴리아닐린에 도핑 시 높은 내열성을 가지게 하며 또한 도핑된 폴리아닐린이 음의 저항온도계수를 갖게 한다. 음의 저항온도계수를 가지기 위한 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산과 양의 저항온도계수를 가지기 위한 도판트가 동시에 도핑됨으로써 도핑된 폴리아닐린의 저항온도계수를 조절할 수 있게 된다.



MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산 및 양의 저항온도계수를 가지기 위한 도판트가 도핑된 폴리아닐린 도전체와 그의 제조방법

기술분야

- [0001] 본 발명은 높은 내열성을 가지고 음의 저항온도계수 (Negative Temperature Coefficient of Resistance (NTCR))를 가지게 하는 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산 (S-PPSQ) 및 양의 저항온도계수 (Positive Temperature Coefficient of Resistance (PTCR))를 가지는 도판트가 도핑되어 저항온도계수 (Temperature Coefficient of Resistance (TCR))가 조절된 폴리아닐린과 그의 제조방법에 관한 것이다.

[0002]

배경기술

- [0003] 전도성 플라스틱은 미국의 A. J. Heeger 와 A. G. MacDiarmid 그리고 일본의 H. Shirakawa 교수가 2000년에 노벨화학상을 받으면서 일반 대중에게 알려진 고분자이다. 이들은 폴리아세틸렌이라는 고분자가 도핑이라는 공정을 거쳐 전기를 통한다는 사실을 1977년에 최초로 보고하였으며 그 이후 현재까지 전도성 플라스틱에 대한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다.

- [0004] 전도성 고분자는 흔히 제4세대 플라스틱으로 불리는데 이들의 특징은 플라스틱의 역할이 더 이상 절연체 등과 같이 수동적이지 않고 유기 반도체처럼 능동적 역할을 하는데 있다.

- [0005] 전도성 고분자는 전도도에 따라 $10^{-13} \sim 10^{-7} \text{S/cm}$ 는 대전방지물질(Antistatic materials), $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{S/cm}$ 는 정전기제거 물질(Static discharge materials), 1 S/cm 이상은 전자파 차폐용 물질(EMI shielding materials) 또는 배터리 전극, 반도체나 태양전지 등에 적용되는데, 그 전도도 수치를 향상시키면 훨씬 더 다양한 용도개발이 가능하게 된다.

- [0006] 따라서, 전도성 고분자들은 고분자 고유의 우수한 기계적 특성 및 가공성에 더하여 금속의 전기적, 자기적, 광학적 특성을 동시에 나타내므로 합성화학, 전기화학, 고체물리학 등의 학문분야 뿐만 아니라 그 잠재적인 실용성으로 인하여 각종 산업분야에서 커다란 연구대상으로 부각되고 있다.

- [0007] 현재 알려져 있는 중요한 전도성 고분자로는 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리티오펜(Polythiophene), 폴리페닐렌비닐렌{Poly(p-phenylene vinylene)}, 폴리파라페닐렌{Poly(p-phenylene)}, 폴리페닐렌설파이드(Polyphenylene sulfide:PPS) 등이 있다.

- [0008] 이 중에서도 폴리아닐린은 공기중 안정성이 크고 산업화가 용이하여 가장 많은

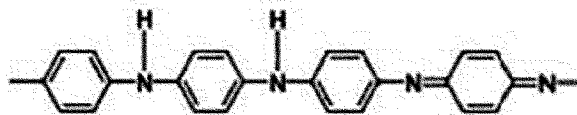
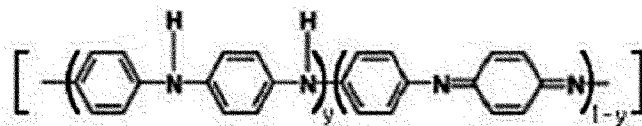
주목을 받아 왔으며, 근년 디스플레이의 혁신을 가져온 유기전기발광소자(OLED), 전계효과트랜지스터(FET) 등 중요 소자 제작에 필수적인 역할을 기대하고 있다.

- [0009] 폴리아닐린은 교차고리 이중원소 주사슬(Alternating ring heteroatom backbone) 구조를 갖는 유기고분자로서, 그 폭넓은 유도체들은 벤젠고리(Benzene ring) 또는 질소원자(Nitrogen atom)에 치환함으로써 합성할 수 있으며, 하기 화학식 1에서와 같이 그 산화상태에 따라 부분 산화형($y=0.5$)인 에머랄딘 염기(Emeraldine Base)와 완전 환원형($y=1.0$)인 류코에머랄딘 염기(Leuco-emeraldine Base) 및 완전 산화형($y=0.0$)인 퍼니그르아닐린 염기(Pernigraniline Base)로 분류할 수 있다.

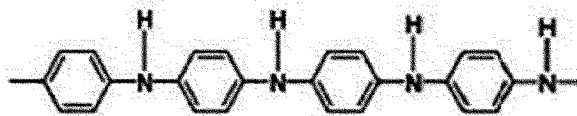
[0010] [화학식1]

[0011]

General Composition



Emeraldine Base
 $y = 0.5$



Leucoemeraldine Base
 $y = 1.0$



Pernigraniline Base
 $y = 0.0$

- [0012] 이민질소원자(Imine nitrogen atom)는 양성자산(Protonic acid) 수용액에 의해 전체 또는 부분에 양자가 가해질 수 있는데, 그렇게 되면 다른 도핑레벨(doping level)을 갖는 에머랄딘 염(Salt)이 되고, 동시에 파우더 및 필름형태 모두에서의 전기 전도도는 10^{-8} 에서 $1 \sim 100$ S/cm까지 증가된다.
- [0013] 이 같은 폴리아닐린을 합성하는 방법은 크게 전하이동반응(Electrically charge transfer reaction)에 의한 전기화학적 방법과 산화환원반응 또는 산/염기반응을 통한 프로톤화(Protonation)에 의한 화학적 산화 방법으로 구분될 수 있는데, 폴리아닐린을 산업적 규모에서 대량 생산하고자 하는 경우에는 화학적 산화방법이 적합한 것으로 알려져 있다.
- [0014] 이와 같이, 폴리아닐린은 다른 여러 전도성 고분자와 비교하여 볼 때

상대적으로 합성하기 쉽고, 또한 그 산화상태에 따라 전기적인 성질을 조절할 수 있는 장점이 있으며, 두 가지의 다른 독립된 도핑으로 부도체인 중간 산화형태인 에머랄딘염기(emeraldine base:EB)로부터 전도성을 지닌 에머랄딘 염(emeraldine salt:ES)형태로 바꿀 수 있는 특성을 이용하여 TFD-LCD에 들어가는 기존 ITO의 대체, 반도체 회로 공정의 단순화, 초고속 스위치, 비선형 광학소자 등 많은 응용연구들이 진행되고 있다.

[0015] 특히, 폴리아닐린에 일정한 물질을 도핑시켜 폴리아닐린의 전기전도도 향상을 꾀하는 연구들이 진행되고 있는데, 도데실벤젠술포산(dodecylbenzene sulfonic acid:DBSA)이나 캄포술포산(camphorsulfonic acid:CSA)과 같은 분자 크기가 큰 유기산으로 도핑시키는 기술이 개시되었다.

[0016] 도핑한 후에 높은 전기전도도를 보임은 물론 도핑 형태와 비도핑 형태 모두 열적 및 대기 안정성이 우수하여 전기가 통하는 플라스틱, 투명한 전도체, 전자파 차폐용 박막, 이차전지, 전기변색소자, 발광다이오드 등으로 이용될 수 있는 고분자가 개발이 요구되는 실정이다.

[0017]

발명의 요약

기술적 과제

[0018] 본 발명은 저항온도계수가 조절되며, 전기 전도도 및 내열성이 우수한 전도성 폴리아닐린 및 그 제조방법을 제공하여, 내장형 캐패시터(embedded capacitor), 레지스터(resistor), 대전 방지, 정전기 제거, 전자파 차폐, 배터리, 전극 반도체, 태양전지 등 다양한 분야에서 활용하는 것을 목적으로 한다.

[0019]

과제 해결 수단

[0020] 상기 목적을 해결하기 위해서 본 발명은 술포화된 폴리페닐실세스퀴옥산(S-PPSQ) 및 양의 저항온도계수(Positive Temperature Coefficient of Resistance(PTCR))를 가지기 위한 도판트가 도핑된 폴리아닐린 및 그의 제조 방법을 제공한다.

[0021] 상기 술포화된 폴리페닐실세스퀴옥산은 폴리아닐린에 도핑 시 높은 내열성을 가지게 하며 또한 도핑된 폴리아닐린이 음의 저항온도계수를 갖게 한다. 음의 저항온도계수를 가지기 위한 술포화된 폴리페닐실세스퀴옥산과 양의 저항온도계수를 가지기 위한 도판트가 동시에 도핑됨으로써 도핑된 폴리아닐린의 저항온도계수를 조절할 수 있게 된다.

[0022]

발명의 효과

[0023] 본 발명의 전도성 폴리아닐린은 기존의 양의 저항온도계수를 나타내는 전도성 플라스틱과 달리 양의 저항계수를 가지게 하는 도판트와 음의 저항온도계수를 가지게 하는 술포화된 폴리페닐실세스퀴옥산을 다양한 혼합비율로 동시에

이용함으로써 저항온도계수를 조절할 수 있다. 따라서 이를 이용하여 이상적인 내장형 캐패시터(embedded capacitor)나 레지스터(resistor), 대전 방지, 정전기 제거, 전자파 차폐, 배터리, 전극 반도체, 태양전지 등 다양한 분야에서 활용이 가능하다.

[0024]

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 실험예에서 저항온도계수와 관련된 온도 변화에 따른 저항값 변화의 결과를 나타낸 그래프이다.

[0026]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[0027] 본 발명은 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산 및 양의 저항온도계수를 가지게 하는 도판트로 도핑된 폴리아닐린에 관한 것이다.

[0028] 상기 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산은 폴리아닐린에 도핑 시 높은 내열성을 가지게 하며 또한 도핑된 폴리아닐린이 음의 저항온도계수를 갖게 한다. 음의 저항온도계수를 가지기 위한 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산과 양의 저항온도계수를 가지기 위한 도판트가 동시에 도핑됨으로써 도핑된 폴리아닐린의 저항온도계수를 조절할 수 있게 된다.

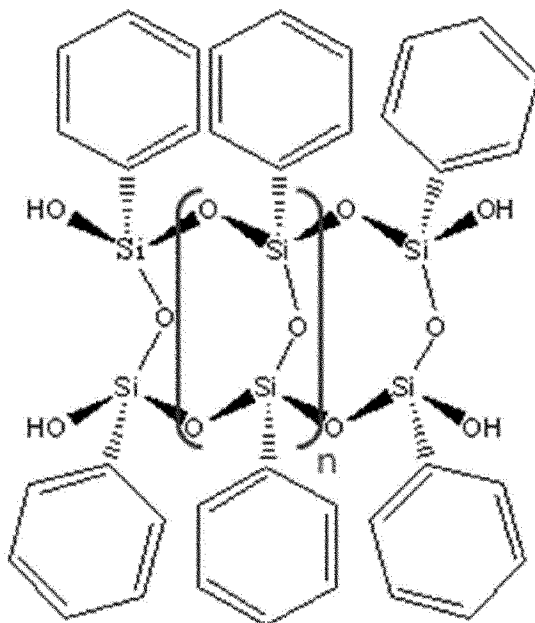
[0029] 상기 양의 저항온도계수 (PTCR)를 가지게 하는 도판트로는 캄포술포닉산(Camphor Sulfonic Acid, CSA), 도데실벤젠술폰산(dodecylbenzene sulfonic acid:DBSA)등 일반적으로 폴리아닐린에 이용되는 도판트가 사용 가능하다.

[0030]

[0031] 상기 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산은 하기 화학식 2로 표시되는 폴리페닐실세스퀴옥산을 술폰화한 것이다.

[0032] [화학식 2]

[0033]



[0034] 상기 화학식 2에서 n 은 5 내지 20000의 정수이다.

[0035]

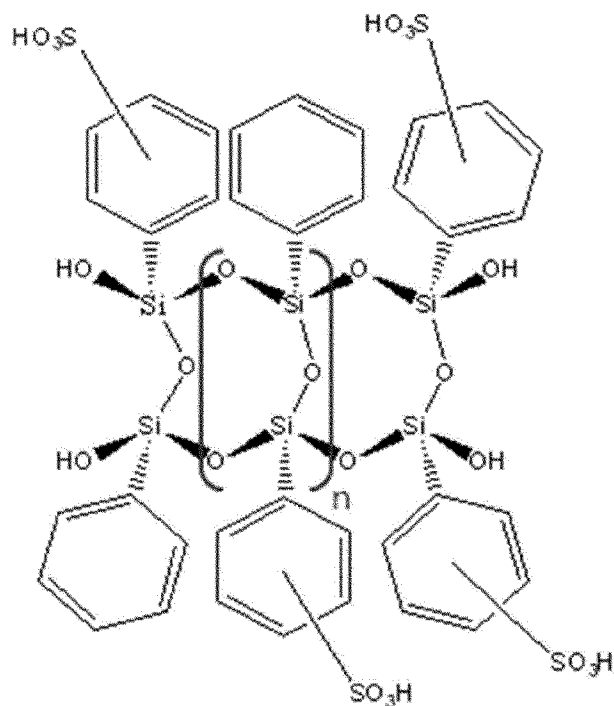
[0036] 상기 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산의 술폰화도는 10 내지 100% 인 것이 바람직하다. 본 발명에서 술폰화도란 단위 페닐실세스퀴옥산에서 술폰기가 치환될 수 있는 전체 치환기 중에 술폰기가 얼마나 치환되었는지를 의미한다. 술폰화도가 10 미만인 경우 산성의 성질이 미약하여 전기 전도도의 향상이 미약한 문제가 있다.

[0037] 상기 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산의 일예는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0038]

[0039] [화학식 3]

[0040]



[0041] 상기 화학식 3에서 n 은 5 내지 20000의 정수이다.

[0042] 상기 술폰기는 화학식 3 이외에도 술폰기의 수와 위치에 제한 없이 다양하게 상기 폴리페닐실세스퀴옥산의 벤젠고리에 치환이 가능하다.

[0043]

[0044] 상기 화학식 3에서 표시되는 것처럼 술폰화된 벤젠고리가 산성 성질을 나타내고 술폰화 되지 않은 벤젠고리가 비산성 성질을 나타내면서 이러한 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산이 도핑될 시 전기 전도도가 향상되고 내열성이 향상되게 된다.

[0045] 상기 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산은 예를 들어,

[0046] 테트라하이드로퓨란(THF) 수용액과 같은 용매에

트리메톡시페닐실란(trimethoxyphenylsilane)을 투여하여 반응시킨 후,

- 폴리페닐실세스퀴옥산 성분이 용해된 용액을 분리하는 단계; 분리된 용액을 건조하여 폴리페닐실세스퀴옥산 분말을 얻는 단계; 및 상기 폴리페닐실세스퀴옥산 분말을 술폰화하는 단계; 를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0047] 상기 폴리페닐실세스퀴옥산을 술폰화하는 단계는 일반적인 술폰화 반응을 제한없이 사용할 수 있으며, 폴리페닐실세스퀴옥산 분말을 유기용액에 녹인 후, 염화황산을 투여하는 방법으로도 가능하다.
- [0048] 상기 도판트인 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산의 술폰산기와 양의 저항온도계수를 가지게 하는 도판트의 몰비는 1 : 0.1 ~ 10인 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산의 술폰산기 및 양의 저항온도계수를 가지게 하는 도판트는 아닐린 1 몰에 대하여 0.1 ~ 3.0의 몰비로 도핑되는 것이 바람직하다. 0.1 미만인 경우 도판트의 양이 적어 전기 전도도의 향상과 내열성 향상을 꾀할 수 없으며, 3.0을 초과하는 경우 아닐린의 비율이 상대적으로 줄게 되어 전기 전도도가 하락하게 되는 문제가 있을 수 있다. 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 2.0이 될 수 있다.
- [0050] 상기 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산 (S-PPSQ) 및 양의 저항온도계수를 가지기 위한 도판트를 도핑한 폴리아닐린은 에머랄딘베이스 (Emeraldinebase, EB) 폴리아닐린 및 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산을 유기용매에 용해하고 교반하여 제 1용액을 제조하는 단계; 에머랄딘베이스 (Emeraldinebase, EB) 폴리아닐린 및 양의 저항온도계수를 가지기 위한 도판트를 유기용매에 용해하고 교반하여 제 2용액을 제조하는 단계; 상기 제1용액 및 제2용액을 혼합하는 단계; 및 이를 건조하는 단계를 포함하여 제조할 수 있다. 또한 에머랄딘베이스 (Emeraldinebase, EB) 폴리아닐린과 음의 저항온도계수를 가지게 하는 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산, 양의 저항온도계수를 가지게 하는 도판트를 동시에 유기용매에 용해하는 단계; 및 이를 건조하는 단계를 포함하는 방식으로 제조할 수 있다.
- [0051] 상기 제조 시에 사용되는 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산 및 양의 저항온도계수를 가지기 위한 도판트의 양을 조절함으로써 제조되는 폴리아닐린의 저항온도계수를 조절하는 것이 가능하다. 저항온도계수의 절대값을 0에 가깝도록 함으로써 온도에 따른 저항 변화 폭을 감소시킬 수 있다.
- [0052] 일반적으로 내장형 캐패시터(embedded capacitor)나 레지스터(resistor)에서 온도에 따른 저항변화율을 줄여 일정한 전류가 흐르게 해야 한다. 그런데 금속입자가 플라스틱에 주입된 대부분의 전도성 플라스틱은 온도가 상승하면 저항이 높아지므로 이를 줄일 필요가 있다. 이때 본 발명 물질을 사용한다면 온도에 따른 저항치 상승을 상쇄시킬 수 있기 때문에 적절하게 복합재료를 구성하여 변화가 거의 없는 이상적인 내장형 캐패시터(embedded capacitor)나 레지스터(resistor)를 제조할 수 있다.
- [0053] 상기 유기용매는 폴리아닐린, 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산 및 양의 저항온도계수를 가지기 위한 도판트를 모두 용해시킬 수 있는 유기 용매는 제한

없이 가능하나, 메타-크레졸, N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 페놀류, 디클로로아세트산, 이소프로필알콜 또는 테트라히드로퀴논을 선택하는 것이 폴리아닐린의 용해도가 우수하여 바람직하다.

[0054] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 하나, 하기한 실시예는 본 발명을 예증하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아님을 이해하여야만 할 것이다.

[0055]

[0056] 제조예 : 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산(S-PPSQ)의 합성

[0057] 1 L 둥근 플라스크에 탈이온수 24g(1.33mol)과 염기 촉매를 충전하고 약 10분 교반하였다. 무수 테트라하이드로퓨란(THF) 40g(0.56mol)을 투여하여 30분 더 교반하였다. 이후, 트리메톡시페닐실란(trimethoxyphenylsilane) 79.32g(0.4mol)을 질소 대기하에서 투여하고 36시간 동안 상온에서 교반하여 반응시켰다. 36 시간 이후에 용액은 무색 액체와 흰색의 액체로 분리되는데, 디컨테이션에 의해 흰색의 점성을 갖는 생성물을 분리할 수 있었다.

[0058] 상기 흰색의 점성 생성물을 메틸렌클로라이드(MC) 150 ml에 분산시키고, 탈이온수 200 ml를 두시간에 걸쳐 추출하였다. 그 후, MC 용액은 $MgSO_4$ 와 함께 약 24시간 동안 건조하였다. MC 용액은 무수의 $MgSO_4$ 를 필터를 이용하여 걸러낸 후, 40°C의 온도에서 기화시켜 순수한 폴리페닐실세스퀴옥산(PPSQ) 분말 49.1g(수율 95%)을 얻었다.

[0059] 상기 폴리페닐실세스퀴옥산 분말(M_w : 약 10,000g/mol, M_n 4,700g/mol, PDI 2.13)을 진공 오븐에서 50 °C로 24시간 동안 건조시켰다. PPSQ와 MC용액을 환류 냉각기가 장착된 반응기에서 단일상 용액이 될 때 까지 교반하였다. 염화황산을 천천히 투여하여 단일상의 PPSQ/MC 용액을 술폰화 시켰다.(PPSQ와 염화황산은 1:1.2의 몰비). 동일상의 PPSQ/MC/염화황산은 12시간 60°C에서 교반시켜 혼합하였다. 반응이 완료된 후, 혼합용액을 조심스럽게 이소프로필 알콜(IPA)에 투여하였다. 침전물을 걸러내고 중성용액으로 여러번 세척한 후, 40 °C에서 24시간 건조하여 S-PPSQ를 얻을 수 있었다.

[0060] 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산과 폴리페닐실세스퀴옥산의 분광 분석 그래프를 도 1에 표시하였다. 전 부분에서 거의 유사하나 3000 ~ 3300에서 일부 차이가 있으며, 이 부분이 술폰기를 나타내는 것으로 술폰화가 원활히 이루어졌음을 확인하였다. 적정법을 사용하여 술폰화도를 측정하였으며 73% 정도의 술폰화도를 나타내었다.

[0061]

[0062] 실시예 1

[0063] 폴리아닐린(PANI)은 한국특허 10-0648894에 따라 제조하였으며 이렇게 제조된 에머랄딘베이스 폴리아닐린 0.2624g, 상기 제조예에서 제조한 S-PPSQ 0.1398 g을 막자와 막자사발을 이용하여 약 30분간 갈았다 (PANI의 아닐린 :

S-PPSQ의 술폰산기의 몰비 = 2 : 1). 또한 에머랄딘베이스 폴리아닐린 0.2624g 및 CSA 0.3376 g을 막자와 막자사발을 이용하여 약 30분간 갈았다 (PANI의 아닐린 : CSA의 몰비 = 2 : 1). PANI/S-PPSQ 분말과 PANI/CSA 분말을 30 ml 메타-크레졸(m-cresol)에 각각 여러 번에 나누어 투입하였다. 두 용액을 약 2 주간 상온에서 교반하였으며, PANI의 아닐린 : S-PPSQ의 술폰산기 : CSA의 몰비가 2 : 0.02 : 0.98 이 되도록 두 용액을 혼합하여 2.5 x 2.5 cm 슬라이드 글라스에 일회용 피펫을 이용하여 PANI/S-PPSQ/CSA 용액을 도포하였다. 깔때기로 덮어서 50°C 전열기에서 약 3일간 건조하였다.

[0064]

[0065] 실시예 2

[0066] PANI의 아닐린 : S-PPSQ의 술폰산기 : CSA의 몰비를 2 : 0.05 : 0.95로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.

[0067]

[0068] 실시예 3

[0069] PANI의 아닐린 : S-PPSQ의 술폰산기 : CSA의 몰비를 2 : 0.10 : 0.90 로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.

[0070]

[0071] 실시예 4

[0072] PANI의 아닐린 : S-PPSQ의 술폰산기 : CSA의 몰비를 2 : 0.90 : 0.10 로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.

[0073]

[0074] 실시예 5

[0075] 폴리아닐린(PANI)은 한국특허 10-0648894에 따라 제조하였으며 이렇게 제조된 에머랄딘베이스 폴리아닐린 0.2624g 및 CSA 0.3308 g, S-PPSQ 0.0028 g을 막자와 막자사발을 이용하여 약 30분간 갈았다 (PANI의 아닐린 : S-PPSQ의 술폰산기 : CSA의 몰비가 2 : 0.02 : 0.98). PANI/S-PPSQ/CSA 분말을 30 ml 메타-크레졸(m-cresol)에 각각 여러 번에 나누어 투입하였다. 두 용액을 약 2 주간 상온에서 교반하여 2.5 x 2.5 cm 슬라이드 글라스에 일회용 피펫을 이용하여 PANI/S-PPSQ/CSA 용액을 도포하였다. 깔때기로 덮어서 50°C 전열기에서 약 3일간 건조하였다.

[0076]

[0077] 비교예 1

[0078] 폴리아닐린(PANI)은 한국특허 10-0648894에 따라 제조하였으며 이렇게 제조된 에머랄딘베이스 폴리아닐린 0.2624g 및 CSA 0.3376 g을 막자와 막자사발을 이용하여 약 30분간 갈았다 (PANI의 아닐린 : CSA의 몰비 = 2 : 1). m-cresol이 30 ml가 든 70ml 유리병에 소량씩 여러 번에 나누어 PANI/CSA 분말을 넣었다. 약 2 주간 상온에서 교반하였다.

[0079] 2.5 x 2.5 cm 슬라이드 글라스에 일회용 피펫을 이용하여 PANI/CSA 용액을

도포하였다. 깔때기로 덮어서 50°C 전열기에서 약 3일간 건조하였다.

[0080]

[0081] **비교예 2**

[0082] 폴리아닐린(PANI)은 한국특허 10-0648894에 따라 제조하였으며 이렇게 제조된 에머랄딘베이스 폴리아닐린 0.2624g, 상기 제조예에서 제조한 S-PPSQ 0.1398 g을 막자와 막자사발을 이용하여 약 30분간 갈았다.

메타-크레졸(m-cresol)이 30 ml가 든 70ml 유리병에 소량씩 여러 번에 나누어 PANI/S-PPSQ 분말을 넣었다. 약 2 주간 상온에서 교반하였다.

[0083] 2.5 x 2.5 cm 슬라이드 글라스에 일회용 피펫을 이용하여 PANI/S-PPSQ 용액을 도포하였다. 깔때기로 덮어서 50°C 전열기에서 약 3일간 건조하였다.

[0084]

[0085] **실험예 : 저항온도계수 테스트**

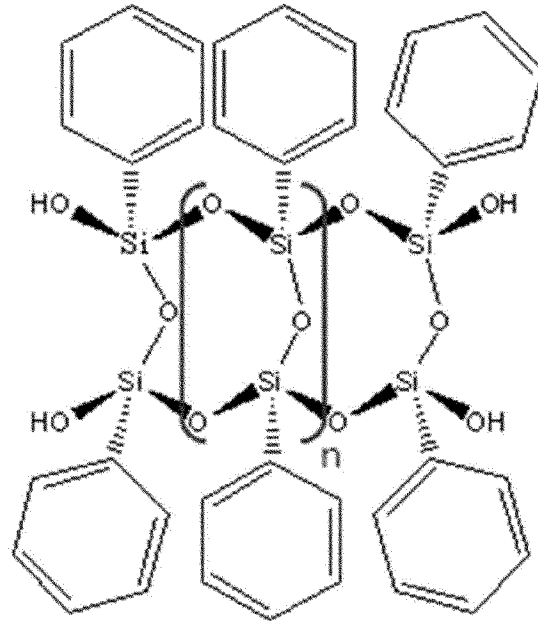
[0086] 실시에 1 ~ 4 및 비교예 1, 2에서 제조한 필름을 온도를 20 ~ 180 °C에서 변화시켜 가며 저항값, 저항/두께, (20 °C에서의 저항)/(현재 온도의 저항) 을 측정하여 도 1에 나타내었다. 도 1에서도 나타나듯이 S-PPSQ나 CSA 단독으로 도핑한 폴리아닐린에 비하여 S-PPSQ와 CSA를 혼합할 시, 그 혼합의 양이 작다 하더라도, 온도 변화에 따른 저항값의 변화가 비약적으로 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 또한 PANI/S-PPSQ용액과 PANI/CSA 용액의 혼합을 통한 조성물 뿐만 아니라 PANI/S-PPSQ/CSA를 같이 갈아서 제조한 도전성 폴리아닐린도 단독으로 도핑 되었을 때 보다 온도 변화에 따른 저항값의 변화가 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 술평화된 폴리페닐실세스퀴옥산 및 양의 저항온도계수를 가지게 하는 도판트로 도핑된 폴리아닐린.

[청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 술평화된 폴리페닐실세스퀴옥산은 하기 화학식 2로 표시되는 폴리페닐실세스퀴옥산을 술평화한 것을 특징으로 하는 폴리아닐린.

[화학식 2]

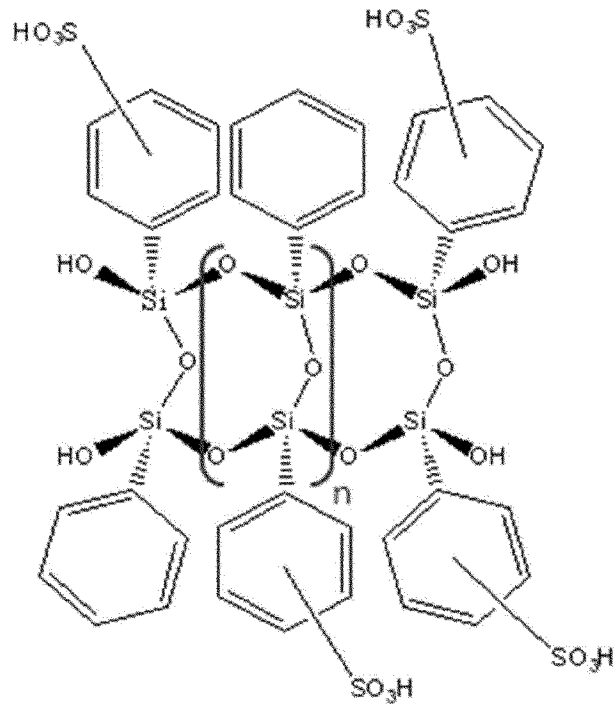


상기 화학식 2에서 n은 5 내지 20000의 정수이다.

[청구항 3] 제 2항에 있어서, 상기 술평화된 폴리페닐실세스퀴옥산의 술평화도가 10 내지 100%인 것을 특징으로 하는 폴리아닐린.

[청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 술평화된 폴리페닐실세스퀴옥산은 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리아닐린.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서 n 은 5 내지 20000의 정수이다.

[청구항 5]

제 1항에 있어서, 상기 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산의 술폰산기 및 양의 저항온도계수를 가지게 하는 도판트는 아닐린 1 몰에 대하여 0.1 ~ 3.0의 몰비로 도핑 된 것을 특징으로 하는 폴리아닐린.

[청구항 6]

제 1항에 있어서, 상기 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산의 술폰산기와 양의 저항온도계수를 지니게 하는 도판트의 몰비가 1: 0.1 ~ 10 인 것을 특징으로 하는 폴리아닐린.

[청구항 7]

에머랄딘베이스, 폴리아닐린 및 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산을 유기용매에 용해하고 교반하여 제1용액을 제조하는 단계;
에머랄딘베이스, 폴리아닐린 및 양의 저항온도계수를 지니게 하는 도판트를 유기용매에 용해하고 교반하여 제2용액을 제조하는 단계;
상기 제1용액과 제2용액을 혼합하는 단계; 및
혼합한 용액을 건조하는 단계;
를 포함하는 폴리아닐린의 제조 방법.

[청구항 8]

에머랄딘베이스 폴리아닐린, 술폰화된 폴리페닐실세스퀴옥산 및 양의 저항온도계수를 지니게 하는 도판트를 유기용매에 용해하고 교반하는 단계; 및
교반한 용액을 건조하는 단계;
를 포함하는 폴리아닐린의 제조 방법.

[청구항 9]

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 상기 유기용매는 메타-크레졸, N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 페놀류, 디클로로아세트산, 이소프로필알콜 또는 테트라히드로퀴논인 것을 특징으로 하는 폴리아닐린의 제조 방법.

[Fig. 1]

