



- (51) 국제특허분류:
C08F 216/06 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)
C08F 16/30 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/003115
- (22) 국제출원일: 2012 년 4 월 23 일 (23.04.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0038577 2011 년 4 월 25 일 (25.04.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 아주 대학교산학협력단 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206 (원천동), 443-749 Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (71) 출원인 : 이석현 (LEE, Suck Hyun) [KR/KR]; 경기도 과천시 중앙동 19-9 번지, 427-010 Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 권오필 (KWON, O Pil) [KR/KR]; 경기도 수원시 영통구 원천동 주공아파트 209 동 903 호, 443-756 Gyeonggi-do (KR). 김태자

(KIM, Tae Ja) [KR/KR]; 경기도 시흥시 정왕 2 동 건영 3 차아파트 307 동 604 호, 429-756 Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 엠에이피에스 (MAPS INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 서울 서초구 사평대로 343 4 층 (반포동, 제일약품빌딩), 137-810 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, 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.

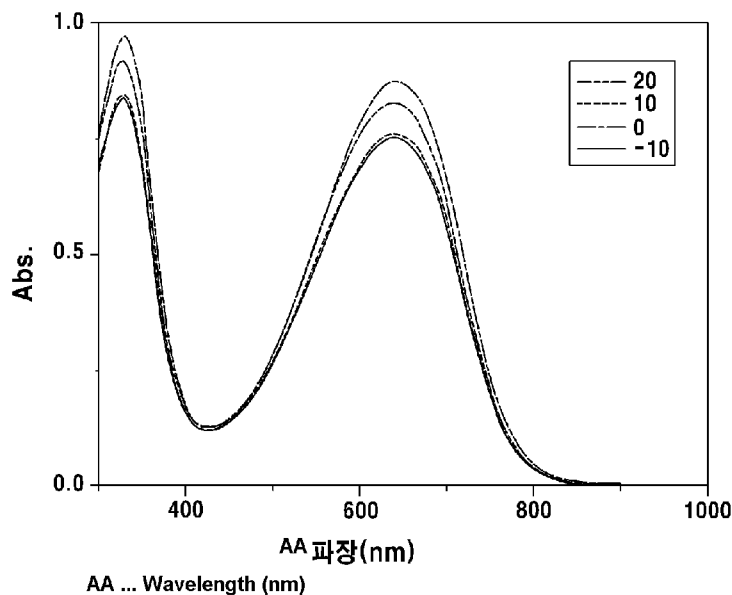
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYVINYL COPOLYMER, DOPANT HAVING SAME, CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE HAVING THE DOPANT

(54) 발명의 명칭 : 폴리비닐계 공중합체, 상기를 포함하는 도판트, 및 상기 도판트를 포함하는 전도성 고분자 복합체

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a polyvinyl copolymer having one or more lateral branch sulfonic acids attached on the hydroxy group of a polyvinyl alcohol or a polyvinyl phenol and a preparation method therefor, a dopant having same, and a conductive polymer composite having the dopant and a conductive polymer, and a preparation method therefor, wherein the electrical conductivity, dispersibility, solubility, heat resistance and environmental resistance of the conductive polymer composite is enhanced by using the dopant having the copolymer.

(57) 요약서: 본원은 폴리비닐알콜 또는 폴리비닐페놀의 하이드록시기에 하나 이상의 결가지 술폰산이 부착된 폴리비닐계 공중합체 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 도판트 및 상기 도판트와 전도성 고분자를 포함하는 전도성 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 공중합체를 포함하는 도판트를 이용하여 전도성 고분자 복합체의 전기전도도와 분산성 및 용해성, 그리고 내열, 내환경성을 향상시킬 수 있다.



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 공개:
국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

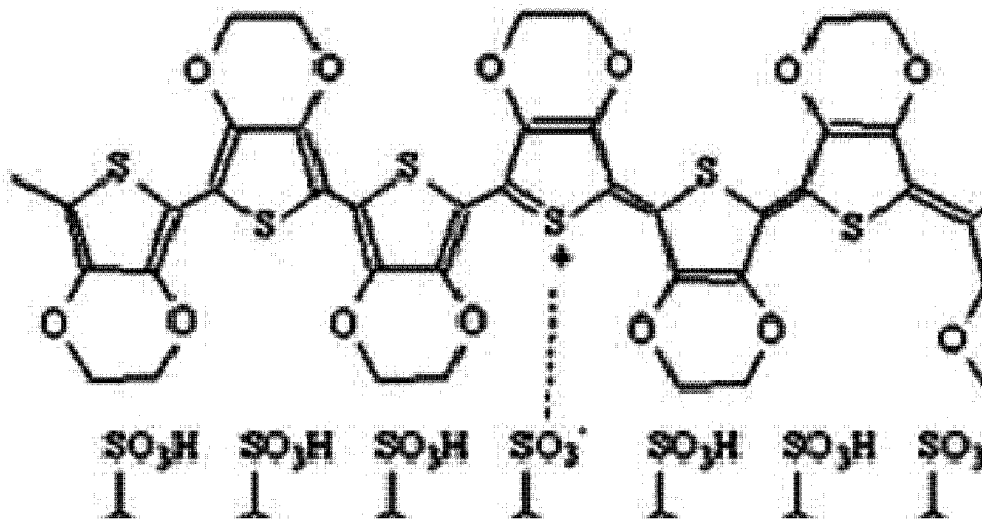
발명의 명칭: 폴리비닐계 공중합체, 상기를 포함하는 도판트, 및 상기 도판트를 포함하는 전도성 고분자 복합체

기술분야

- [1] 본원은, 하이드록시기 및 하나 이상의 곁가지 술폰산기를 포함하는 폴리비닐계 공중합체 및 이의 제조방법, 상기 폴리비닐계 공중합체를 포함하는 도판트, 상기 도판트와 전도성 고분자를 포함하는 전도성 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

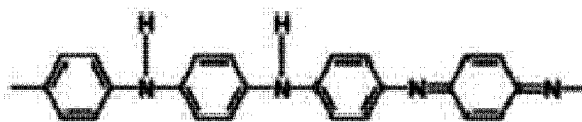
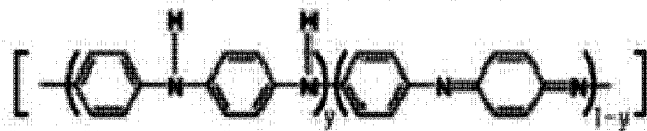
- [2] 전도성 플라스틱은 미국의 A. J. Heeger 와 A. G. MacDiarmid 그리고 일본의 H. Shirakawa 교수가 2000년 노벨화학상을 받으면서 다시 주목받고 있는 고분자이다. 이들이 폴리아세틸렌이라는 고분자가 도핑이라는 공정을 거쳐 전기를 통한다는 사실을 1977년에 최초로 보고한 이후 현재까지 전도성 플라스틱에 대한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다. 2000년부터 2009년까지 공개 문헌수는 18,000에서 42,000으로 두 배 이상 증가하고 있는 것이 이를 대변한다.
- [3] 전도성 고분자는 흔히 제4세대 플라스틱으로 불리는데 이들의 특징은 플라스틱의 역할이 더 이상 절연체 등과 같이 수동적이지 않고 유기 반도체처럼 능동적 역할을 하는데 있다. 이들은 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 적용될 수 있는데, 그 전도도 수치를 향상시키면 투명전극 등 훨씬 더 다양한 첨단 용도개발이 가능하게 된다.
- [4] 현재 알려져 있는 중요한 전도성 고분자로는 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리티오펜(Polythiophene), 폴리-p-페닐렌비닐렌{Poly(p-phenylene vinylene)}, 폴리파라페닐렌{Poly(p-phenylene)}, 폴리페닐렌설파이드(Polyphenylene sulfide:PPS) 이 있다.
- [5] 폴리티오펜은 티오펜 고리에 치환기가 도입된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene, (PEDOT, EU 특허 제339 340호) 가 현재 상업화되어 널리 쓰이고 있다. 폴리티오펜의 화학구조는 아래와 같다:
- [6]



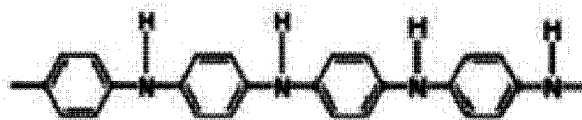
- [7] 폴리아닐린은 교차고리 이종원소 주사슬(Alternating ring heteroatom backbone) 구조를 갖는 유기고분자로서, 벤젠고리(Benzene ring) 또는 질소원자(Nitrogen atom)에 다양한 치환기가 도입될 수 있으며, 하기 구조에서와 같이 그 산화상태에 따라 부분 산화형($y=0.5$)인 에머랄딘 염기(EB, Emeraldine Base)와 완전 환원형($y=1.0$)인 류코에머랄딘 염기(Leuco-emeraldine Base, LE) 및 완전 산화형($y=0.0$)인 퍼니그르아닐린 염기(Pernigraniline Base, PN)로 분류할 수 있다.

[8]

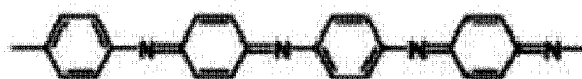
General Composition



Emeraldine Base
 $y = 0.5$



Leucoemeraldine Base
 $y = 1.0$



Pernigraniline Base
 $y = 0.0$

- [9] 이들 전도성 고분자는 전기적 방법 외에도 산-염기 반응에 의해서 도핑과 탈도핑 될 수 있다. 특히 폴리아닐린은 이러한 산염기 반응을 이용하여 전도성을 조절할 수 있기 때문에 널리 활용되고 있으나 산의 유형에 따라 전도도뿐만

아니라 내열 내환경 안정성이 크게 영향을 받는다. 폴리아닐린은 골격에 포함된 두 개의 질소원자 그룹의 pK_a 값이 $(-NH_2^+)$ 와 $(-NH^+)$ 각각 2.5 와 5.5이며 따라서 $pK_a < 2.5$ 이하인 강산은 이들 두 개의 그룹에 양성자를 줄 수 있고 도핑이 가능하다. 후자의 이민질소원자(Imine nitrogen atom)는 양성자산(Protonic acid) 수용액에 의해 전체 또는 부분적으로 양성자 첨가가 가능해질 수 있는데, 그렇게 되면 도핑레벨(doping level)을 조절할 수 있는 에머랄딘 염(Emeraldine Salts, ES)이 되고, 동시에 파우더 및 필름형태 모두에서의 전기 전도도는 $10^{-8} S/cm$ 에서 $1 \sim 100 S/cm$ 까지 급격하게 증가된다. 이들 도핑공정은 무수히 많은 연구들을 통해 잘 이해되고 있으며 크게 1차 도핑과 용매 등에 의한 2차 도핑 방법이 알려져 있다. 가장 많은 주목을 받아온 Cao 등[Y, Smith P, Heeger AJ. Synth Met 1993; 55-57: pp3514]이 제안한 술폰산 도판트의 짝이온을 변화시켜 도핑하는 방식은 유기용매에서 전도성고분자 복합체의 용해도를 증진시켜 가공성을 높여 주는 것으로 알려져 있다. 그러나, 폴리아닐린은 분자량이 낮은 것(고유점도 $0.8-1.2 dl/g$)은 1-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해되고, 10-캄포술폰산(10-camphorsulfonic acid; CSA)로 도핑한 에머랄딘 염(ES/CSA)은 메타크레졸에 용해되지만 상온에서 보관할 때 겔이 되어버리는 문제가 있다. 또한, 도데실벤젠 술폰산(Dodecylbenzensulfonic acid, DBSA), 아크릴아미도메틸술폰산(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, AMPSA)이나 캄포술폰산(CSA)처럼 비교적 거대한 유기산을 이용하여 전도성 고분자 블렌드를 제조하여도 여전히 내환경성이나 내열성의 문제가 있다. 특히 얇은 박막형태의 폴리아닐린 제품에서는 도판트의 공기 중 소실 등에 의해 전도도 감소가 중요한 문제가 된다.

- [10] 그 밖에 계면활성제(micelles)나 안정제(stabilizers) 또는 가소제 형 도판트로서 DEHEPSA(di-2-ethylhexylester of 1,2 benzene dicarboxylic-4-sulfonic acid; Kulszewicz-Bajer et al., Synthetic Metals, 101, 1999, pp.713-714)를 넣어 중합하거나, 폴리비닐알콜 등을 안정화제(steric stabilizer)로 사용하여 분산 중합을 하거나(J. Stejskal et al, Polymer, 37, 1996, pp367), 이미 중합하여 얻은 폴리아닐린에 이들을 첨가하여 가공성과 안정성을 향상시키는 방법이 공개되고 있지만 이들 모두 전도성 고분자복합체의 전기전도도가 급격히 감소하는 문제점이 발생한다.
- [11] M. Jayakannan 등(US Pat. Appl. US2009/0314995)과 Paul 등(미국특허 제6552107호)은 카다놀을 기반으로 유도체를 만들어 도판트로 활용하는 방법을 개시하고 있다. 이들은 각각 아조(azo) 술폰산 유도체와 3-펜타데실 페놀 유도체를 도판트의 주요 구조로 하여 여기에 히드록시기와 알킬 결가지를 도입함으로써 용해도를 높이고 동시에 캐슈넛 껍질 천연물을 이용하는 재생 가능성의 장점이 있으나 아조기는 열에 의한 변성이 있고 결가지 알킬기는 잘 정의되어 있지 않고 이중 결합도 있을 수 있어 화학적 물리적 특성이 변하는 단점이 있다. 그 밖에도 재생 가능한 리그노술폰산에 기초한 도판트(미국특허

제5968417, 6299800, 6764617호 등)도 공개되고 있다. 그러나, 상기 언급한 대부분의 도판트는 가장 핵심 성능인 전기전도도가 10^{-3} S/cm으로 낮아 이를 효과적으로 활용하는 데는 한계가 있다.

- [12] 고분자 도판트에 대해서도 많은 연구가 진행되고 있다. 이때 이용되는 고분자는 예를 들면, 폴리아크릴산, 폴리술폰산, 셀룰로스술폰산, polyamic 산, 고분자인산, -COCl 또는 -SO₂Cl를 함유하는 고분자이다.
- [13] Makowski H. S.(미국특허 제3870841호, 1975)는 고분자형 술폰산 유도체로 폴리스티렌술폰산(PSS) 제조 방법을 공개하였다. PSS는 서로 용해되지 않는 불용성고분자혼합물이나 이온교환수지, 역삼투와 울트라여과, 가소제 등 많은 용도에 사용되고 있다. 전도성 고분자 복합물에서는 PEDOT 제조에 주로 이용되어 왔으나 고분자 수용성 분산체로서만 가능하기 때문에 응용에 제약이 따른다. 게다가 PSS는 벤젠 고리에 술폰산기가 바로 연결되어 있어 폴리아닐린과 같은 분자량이 크고 견고한 골격에 도판트로 사용하면 폴리스티렌이 갖는 취성(brittleness) 때문에 전도성고분자 복합체의 기계적물성이 취약하게 된다. 또한 폴리스티렌의 벤젠고리가 아닐린의 벤젠고리와 스택킹(stack)을 하게 되는데, 이때 폴리스티렌의 벤젠고리가 고분자 사슬을 따라 도입된 술폰산기의 분포에 따라 달라지고 사슬간의 불균일성이 물성에 영향을 미치게 된다. 뿐만 아니라 술폰산기의 함량이 높아지면 고온에서는 분자 간 또는 분자 내 두 개의 술폰산기 사이에 가교결합이 일어나 벤젠고리 간에 술폰화가 일어나므로 도판트로서 적절하지 않게 된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 종래의 도판트가 갖는 내환경성, 내열성, 가소성 등 제반 문제점을 해결하기 위하여, 본원은, 하이드록시기 및 하나 이상의 곁가지 술폰산기를 포함하는 폴리비닐계 공중합체 및 이의 제조방법, 상기 폴리비닐계 공중합체를 포함하는 도판트, 상기 도판트와 전도성 고분자를 포함하는 전도성 고분자 복합체 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [15] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [16] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은 하기 구조식 1로 표시되는, 폴리비닐계 공중합체를 제공한다:
- [17] [구조식 1]
- [18] $-\text{[(CH}_2\text{-CH(R}_1\text{))}_x\text{-(CH}_2\text{-CH(R}_2\text{))}_y\text{-(CH}_2\text{-CH(R}_3\text{))}_z\text{]}_p\text{-}$
- [19] 상기 식에서 상기 공중합체에 포함된 세 개의 고분자 블록은 각각 서로 독립적으로 선택되며,

- [20] R_1 은 -OH 또는 $-C_6H_5-OH$ 이며,
 [21] 단, R_1 가 -OH인 경우 R_2 와 R_3 는 각각 $-O-R-SO_3H$ 과 $-O-R-SO_3\cdot M^+$ 이고;
 [22] R_1 이 $-C_6H_5-OH$ 인 경우 R_2 와 R_3 는 각각 $-C_6H_5O-R-SO_3H$ 과 $-C_6H_5O-R-SO_3\cdot M^+$ 이며,
 [23] 상기 $-O-R-SO_3H$ 에 있어서 치환기 R 은 C_1-C_{20} 알킬기, 할로젠에 의하여 치환된 C_1-C_{20} 알킬기, C_2-C_{20} 알케닐기, 할로젠에 의하여 치환된 C_2-C_{20} 알케닐기, 또는 $-(CH_2CH_2O)_n$ 이고,
 [24] 상기 M^+ 는 금속의 양이온이며,
 [25] x, y, z 및 n 은 음이 아닌 정수이며, 단, y 및 n 는 각각 독립적으로 최소 1이고,
 [26] p 는 약 1 내지 약 500,000의 정수이다.
 [27] 본원의 다른 측면은 상기 폴리비닐계 공중합체의 제조방법을 제공한다.
 [28] 본원의 다른 측면은, 상기 폴리비닐계 공중합체를 포함하는 도판트를 제공한다.
 [29] 본원의 또 다른 측면은, 상기 도판트 및 전도성 고분자를 포함하는, 전도성 고분자 복합체 및 이의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [30] 하이드록시기 및 하나 이상의 겔가지 술폰산기를 포함하는 폴리비닐알콜계 고분자 또는 폴리비닐페놀계 고분자 등과 같은 폴리비닐계 공중합체를 제조하여 상기 공중합체를 도판트로서 이용하는 경우, 폴리비닐계 공중합체를 합성하기 위하여 사용되는 선구고분자의 분자량과 술폰산의 치환도, 및 치환기의 길이뿐만 아니라 술폰산과 그 금속염의 상대적 비율을 조절하여 다양한 방법으로 전도성 고분자와 반응시킴으로써 상용성, 내열환경성, 전도도 및/또는 기계적 특성이 우수한 전도성 고분자 복합체를 제조할 수 있다. 특히 저분자형 종래의 도판트에 비하여, 고분자에 유연한 겔가지로서 도판트로서 작용하는 기능기가 부착되어 있어 전도성 고분자와의 상용성과 용해도가 향상되고, 기계적 특성이 우수하고 전기전도도가 $10^3 S/cm$ 수준인 전도성 고분자 복합체를 제공할 수 있으며, 가공온도가 약 $200^\circ C$ 이상까지도 안정하기 때문에 가공성과 내환경성이 향상되어 얇은 박막형태의 필름, 섬유 등은 물론 용액 또는 용융상태에 가공되는 다양한 전도성 고분자 복합체 제품의 제조에 이용될 수 있다.
- [31] 또한, 전술한 고분자 복합체에 제2고분자를 혼합하여 블렌드를 만들어 성능을 향상시킬 수 있으며 이때의 도판트 설계는 제2고분자가 개발 고분자 복합체와 잘 섞일 수 있는 고분자를 택할 경우와 전혀 섞이지 않는 고분자를 택할 경우 다른 효과를 기대할 수 있다. 분자 수준의 잘 섞이는 고분자와 블렌딩하면 분산성을 높이고 구조의 균일성을 유지하는데 좋으며, 섞이지 않는 고분자를 택하면 연속상을 형성할 정도의 전도성고분자 복합체만을 사용하여도 높은 전도도를 실현시킬 수 있어 적은 양으로 고 전도도를 얻는 이중의 효과를 기대할

수 있다.

도면의 간단한 설명

- [32] 도 1a는 폴리아닐린(ES)의 UV-Vis 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 1b는 SUPPVA+CSA(7:3), SuPPVA, SuBPPVP, 및 CSA로 각각 도핑된 ES의 UV-Vis 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [33] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [34] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현에 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [35] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [36] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [37] 본원 명세서 전체에 있어서, 단독으로 또는 또 다른 기의 일부분으로서 용어 "알킬"은 달리 정의되지 않는다면 단독으로 또는 "알콕시", "아릴알킬", "할로알킬" 및 "알킬아미노" 와 같은 다른 용어와 함께 사용되는 경우, 1 내지 약 22 개의 탄소 원자, 또는, 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 또는, 1 내지 약 10 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 상기 또는, 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 또는, 1 내지 약 10 개의 탄소 원자, 또는 알킬기는 임의의 탄소 위치에서 다른 치환기에 의하여 치환될 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 이소헥실, 헵틸, 4,4-디메틸펜틸, 옥틸, 2,2,4-트리메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 및 이들의 이성질체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [38] 본원 명세서 전체에 있어서, 단독으로 또는 또다른 기의 일부분으로서 용어 "알케닐"은 2 내지 12개의 탄소 원자, 또는, 2 내지 약 20 개의 탄소 원자, 또는, 2 내지 약 10 개의 탄소 원자, 또는 2 내지 약 6 개의 탄소 원자를 가지며 1개 이상의 탄소 대 탄소 이중 결합을 함유하는 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 탄화수소

라디칼을 의미한다. 상기 알케닐기는 임의의 이용가능한 부착지점에서 치환될 수 있다. 예를 들어, 알케닐 라디칼의 예로는 에테닐, 프로페닐, 알릴, 부테닐 및 4-메틸부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 이소헥세닐, 헵테닐, 4,4-디메틸펜테닐, 옥테닐, 2,2,4-트리메틸펜테닐, 노네닐, 데세닐 및 이들의 이성질체 등이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 용어 "알케닐" 및 "저급 알케닐"은 "시스" 및 "트랜스" 배향, 또는 대안적으로, "E" 및 "Z" 배향을 갖는 라디칼을 포함한다.

[39] 본원 명세서 전체에 있어서, 용어 "할로젠" 또는 "할로"는 독립적인 성분에 대해 선택된 염소, 브롬, 불소 또는 요오드를 의미한다.

[40] 본원 명세서 전체에 있어서, 용어 "금속"은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 전이 금속을 의미하는 것이다. 알칼리 금속은 Na, K, Rb, Cs, Fr 등을 의미한다.

[41] 이하, 본원의 폴리비닐계 공중합체, 이의 제조방법, 상기 공중합체를 포함하는 도판트, 상기 도판트를 포함하는 전도성 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 대하여 구현에 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[42] 본원의 폴리비닐계 공중합체 도판트는 종래의 전도성 고분자의 도판트가 열 확산 또는 승화 등에 의해 소실되어 가공 중 고온에서 시간이 경과하면 전도도가 급격히 감소하거나 전도성 고분자와의 상용성이 부족하여 전기전도도와 기계적 성질 등을 높일 수 없는 문제를 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 고분자 폴리비닐알콜 또는 폴리비닐페놀의 하이드록시기에 하나 이상의 곁가지 술폰산이 치환된 공중합체 도판트와 이를 본질적으로 전기를 통하는 전도성 고분자에 정해진 비율로 첨가하여 도핑시킨 전도성 고분자 복합체를 제공한다. 이때 선구물질인 폴리비닐알콜 또는 폴리비닐페놀의 분자량과 술폰산의 치환도, 및 치환기의 길이뿐만 아니라 술폰산과 그 금속염의 상대적 비율을 조절하여 다양한 방법으로 전도성 고분자와 반응시킴으로써 상용성, 내열환경성과 전도도가 우수한 전도성고분자 복합체를 제공할 수 있다.

[43] 본원의 일 측면에 따른 폴리비닐계 공중합체는 하기 구조식 1의 구조를 갖는다:

[44] [구조식 1]

[45] $-\text{[(CH}_2\text{-CH(R}_1\text{))}_x\text{-(CH}_2\text{-CH(R}_2\text{))}_y\text{-(CH}_2\text{-CH(R}_3\text{))}_z\text{]}_p\text{-}$

[46] 상기 식에서 상기 공중합체에 포함된 세 개의 고분자 블록은 각각 서로 독립적으로 선택되며,

[47] R_1 은 -OH 또는 $\text{-C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ 이며,

[48] R_1 가 -OH인 경우, R_2 와 R_3 는 각각 $\text{-O-R-SO}_3\text{H}$ 과 $\text{-O-R-SO}_3\text{M}^+$ 이고; R_1 이 $\text{-C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ 인 경우, R_2 와 R_3 는 각각 $\text{-C}_6\text{H}_5\text{O-R-SO}_3\text{H}$ 과 $\text{-C}_6\text{H}_5\text{O-R-SO}_3\text{M}^+$ 이며,

[49] 상기 $\text{-O-R-SO}_3\text{H}$ 에 있어서 치환기 R은 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬기, 할로젠에 의하여 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬기, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알케닐기, 할로젠에 의하여 치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알케닐기, 또는 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$ 이고,

[50] 상기 M^+ 는 금속의 양이온이며,

- [51] x, y, z 및 n 은 음이 아닌 정수이며, 단, y 및 n 은 각각 독립적으로 최소 1이고,
- [52] p 는 약 1 내지 약 500,000의 정수임.
- [53] 상기 R_1 에 있어서 $-C_6H_5-OH$ 는 $-OH$ 기를 가지는 페닐 고리를 나타내며, 상기 $-OH$ 기는 상기 페닐 고리의 오르소(ortho), 메타(meta) 또는 파라(para) 위치에 존재할 수 있다.
- [54] 상기 M^+ 는 예를 들어 알칼리 금속을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [55] 일 구현예에 있어서, 상기 R 에 대하여 정의된 $-(CH_2CH_2O)_n$ 의 n 은 약 1 내지 약 10, 또는 약 1 내지 약 8, 또는 약 2 내지 약 6의 정수일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [56] 일 구현예에 있어서, 상기 $-O-R-SO_3H$ 에 있어서 치환기 R 은 C_1-C_{12} 알킬기, 할로젠에 의하여 치환된 C_1-C_{12} 알킬기, C_2-C_{12} 알케닐기, 할로젠에 의하여 치환된 C_2-C_{12} 알케닐기, 또는 $-(CH_2CH_2O)_n$ (n 은 1 내지 10임)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [57] 일 구현예에 있어서, 상기 p 는 약 1 내지 약 500,000의 정수, 또는 약 3 내지 약 500,000의 정수, 또는 약 3 내지 약 5,000의 정수, 또는 약 3 내지 약 500의 정수, 또는 약 3 내지 약 50의 정수, 또는 약 3 내지 약 10의 정수, 또는 약 5 내지 약 500,000의 정수, 또는 약 5 내지 약 5,000의 정수, 또는 약 5 내지 약 500의 정수, 또는 약 5 내지 약 50의 정수, 또는 약 5 내지 약 30의 정수일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [58] 상기 구조식 1에서, x 와 y 의 상대적 비율에 따라 상기 폴리비닐계 공중합체의 pH가 달라지고, y 와 z 의 비율에 따라 폴리비닐계 공중합체가 미세상(microphase separation)으로 분리되어 구역구조(domain structure)를 형성할 수 있기 때문에 이들 인자의 조절이 폴리비닐계 공중합체의 도판트와 계면활성제로서의 역할 및 물성조절 역할에 있어서 매우 중요하다.
- [59] 예를 들어, 상기 구조식 1에 있어서 x, y, z 의 상대적 크기를 몰비로 나타냈을 때 y 의 비율이 약 5% 이상, 바람직하게는 약 12% 이상, 더욱 바람직하게는 약 18% 이상이면 양성자를 전도성 고분자에 주어 도핑이 잘 일어날 수 있다. 도판트로서 사용되는 상기 폴리비닐계 공중합체의 x 의 크기를 조절하면, 제2의 기능성 유기산, 예를 들면, CSA 또는 DBSA 등을 저분자 보조 도판트로서 혼합사용할 때 분자인식을 통해 도핑 효율을 높이고 내열성과 내환경성을 조절할 수 있으며, z 의 상대적 크기가 약 13% 이상이면 금속이온 종류에 관계없이 나노크기의 이온고분자(ionomer) 미세상이 형성되어 가교가 일어날 수 있으며 이때 가교도를 활용하면 용해성, 가공성, 기계적 성질과 같은 중요 물성을 제어할 수 있게 된다.
- [60] 일 구현예에 있어서, 상기 폴리비닐계 공중합체가 폴리비닐알콜 술폰산계 고분자 또는 폴리비닐페놀 술폰산계 고분자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [61] 일 구현예에 있어서, 상기 할로겐에 의하여 치환된 C_1 - C_{20} 알킬기는 플루오로- C_1 - C_{20} 알킬기이고, 상기 할로겐에 의하여 치환된 C_2 - C_{20} 알케닐기는 플루오로- C_2 - C_{20} 알케닐기일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [62] 일 구현예에 있어서, 상기 -O-R-SO₃H 에 있어서 R은 C_1 - C_{12} 알킬, C_2 - C_{12} 알케닐, 할로- C_1 - C_{12} 알킬, 할로- C_2 - C_{12} 알케닐, 또는 $-(CH_2CH_2O)_n$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [63] 일 구현예에 있어서, 상기 -O-R-SO₃H 에 있어서 R은 탄소수 약 1 내지 약 20의 알킬기, 또는 탄소수 약 1 내지 약 16의 알킬기, 또는 탄소수 약 1 내지 약 12, 또는 탄소수 약 1 내지 약 10의 알킬기, 또는 탄소수 약 1 내지 약 8의 알킬기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 -O-R-SO₃H 에 있어서 R은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 데실, 또는 이들의 이성질체일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [64] 본원의 다른 측면에 따른 상기 공중합체의 제조 방법은, 폴리비닐알콜계 고분자 및 폴리비닐페놀계 고분자 중에서 선택되는 선구물질을 용매에 용해시켜 고분자 선구물질 용액을 준비하는 단계; 및 상기 고분자 선구물질 용액을 설톤계 화합물 또는 말단에 할로겐 원소를 갖는 알킬, 알케닐, 에틸렌옥시 술폰산 염 또는 그의 금속염과 반응시키는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [65] 일 구현예에 있어서, 상기 폴리비닐알콜계 고분자 및 폴리비닐페놀계 고분자의 분자량이 약 1,000 내지 1,000,000일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [66] 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 DMF, 물 및 NMP로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [67] 일 구현예에 있어서, 상기 설톤(sultone)계 화합물은 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함하는 설톤일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 설톤(sultone)계 화합물은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 16의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 12, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 포함하는 설톤일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 설톤(sultone)계 화합물은 메탄설톤, 에탄설톤, 프로판설톤, 부탄설톤, 펜탄설톤, 헥산설톤, 헵탄설톤, 옥탄설톤, 노난설톤, 또는 데칸설톤을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [68] 만일 치환기 R의 길이가 영속길이(persistence length)를 넘어 커지게 되면 하이퍼분지형 고분자(hyperbranched polymer)가 되고, 이때는 술폰산기가 골격 고분자와 완전 독립적으로 움직일 수 있으므로 도핑 효율을 더욱 높일 수 있다. 이들 고분자화합물은 디브로모알칸과 같은 알킬사슬 말단에 할로겐이 치환된 R을 선구 물질 고분자 수산기와 반응시켜 제조할 수 있다. 이들 하이퍼분지형 고분자는 길이가 너무 길면 도판트 무게 분율이 전도성 고분자에 비하여 너무 높아지고 결가지 결정화가 수반될 수 있으므로 길이를 선택하는데 제약이 따른다. 상기 R은 예를 들어, 약 6개 내지 약 18개의 탄소를 포함할 수 있으나,

- 이에 제한되는 것은 아니다.
- [69] 본원의 다른 일 측면에 따른 도판트는, 상기 본원에 따른 폴리비닐계 공중합체를 포함한다.
- [70] 본원의 또 다른 일 측면에 따른 전도성 고분자 복합체는, 상기 본원에 따른 도판트와 전도성 고분자를 포함한다.
- [71] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 치환기를 가질 수 있는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리파라페닐렌비닐렌, 폴리아진(polyazines), 폴리-p-페닐렌설파이드, 폴리퓨란, 폴리아세틸렌, 폴리셀레노펜(polyselenophenes) 및 이의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 고분자는 치환기를 가질 수 있는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 이의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 폴리아닐린을 전도성 고분자로서 사용할 경우, 폴리아닐린의 반복구조 몰(mole)수의 50% 몰수에 해당하는 비율로 본원의 도판트로서 사용되는 상기 폴리비닐계 공중합체를 나타내는 상기 구조식 1에 있어서 y 몰 비를 조절하여 폴리아닐린과 혼합하면 이론적으로 완전하게 도핑이 이루어져 최고의 전기전도도를 기대할 수 있으며, 경우에 따라 도핑공정에 따라 5-10% 과도핑(overdoping)인 55~60% 도핑도 가능하다.
- [72] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린의 에머랄딘염(ES)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [73] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린의 에메랄딘염(ES)과 제2고분자를 혼합한 폴리머블렌드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [74] 일 구현예에 있어서, 상기 제2고분자는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐리덴폴로리드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐클로리드, 폴리우레탄, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, PEEK, 폴리이미드, 에폭시수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리포스파진, NBR, 폴리실록산 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [75] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자 복합체의 전기 전도도는 약 10^{-9} S/cm 내지 약 10^3 S/cm이나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [76] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자 복합체는 저분자 보조 도판트로서 기능성 유기산을 추가로 포함할 수 있으며, 상기 기능성 유기산은 캄포술폰산(CSA), 도데실벤젠술폰산(DBSA), 아크릴아미도메틸술폰산(AMPSA), p-톨루엔술폰산(PTSA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [77] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 필름, 섬유, 입자 또는 용액 중에서

선택한 형태일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [78] 본원의 일 측면의 전도성 고분자 복합체의 제조 방법은, 전도성 고분자에 상기 도판트를 첨가하여 도핑하는 것을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [79] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 치환기를 가질 수 있는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리파라페닐렌비닐렌, 폴리아진(polyazines), 폴리-p-페닐렌설파이드, 폴리퓨란, 폴리아세틸렌, 폴리셀레노펜(polyselenophenes) 및 이의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는, 치환기를 가질 수 있는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 이의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 폴리아닐린을 전도성 고분자로서 사용할 경우, 폴리아닐린의 반복구조 몰(mole)수의 50% 몰수에 해당하는 비율로 본원의 도판트로서 사용되는 공중합체의 y 몰 비를 조절하여 혼합하면 이론적으로 완전하게 도핑이 이루어져 최고의 전기전도도를 기대할 수 있으나 실제에는 도핑공정에 따라 5-10% 과도핑(overdoping)도 가능하다.
- [80] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린의 에머랄딘염(ES)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [81] 구체적으로, 상기 전도성 고분자에 상기 도판트를 첨가하여 도핑시키는 방법은 도판트를 용매에 녹인 후 입자 또는 용액 형태의 전도성고분자와 반응시키거나 산성 수용액에서 진행되는 중합반응 공정에서 산성 도판트 물질을 첨가하여 반응시키는 방법 및 용융상태에서 플라스틱 가공법을 이용하는 방법을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [82] 상기 도판트를 이용한 도핑공정은 에머랄딘 염기 형태의 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜은 다양한 유기용매와 산성수용액에 용해될 수 있기 때문에 용액상태에서 가능하고 만일 입자, 섬유, 나노튜브 등 고상 형태의 전도성 고분자라면 단순 침적법 또는 고온 분산 용융상태에서 전통적인 플라스틱 가공법으로도 가능하다. 용액 상태 도핑에서 이용되는 유기 용매는 메타크레졸, DMSO(dimethylsulfoxide), DMF(dimethylformamide), NMP(N-methylpyrrolidinone), DMAc(dimethylacetamide), 프로필렌카보네이트, THF, 디옥산, 또는 자일렌을 포함하는 것일 수 있으며, 산성 수용액 도핑은 80% 초산, 60-99% 개미산, 디클로로아세트산, 트리플로로아세트산이며, 그 밖에 이소프로필알콜, 부톡시에타놀, 옥타놀, 클로로포름(chloroform), 메틸에틸케톤이나 데칼린, 자일렌(xylene)과 같은 용매도 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [83] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린의 에메랄딘염(ES)과 제2고분자를 혼합한 폴리머블렌드를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 제2고분자는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐리덴플로리드,

폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐클로리드, 폴리우레탄, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, PEEK, 폴리이미드, 에폭시수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리포스파진, NBR, 폴리실록산 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[84] 구체적으로, 폴리아닐린의 에메랄딘염(ES)과 제2고분자를 혼합한 폴리머 블렌드의 사용 시, 도판트의 설계는 제2고분자가 ES와 잘 섞일 수 있는 고분자를 택할 경우와 전혀 섞이지 않는 고분자를 택할 경우 다른 효과를 기대할 수 있다. 분자 수준의 잘 섞이는 고분자와 블렌딩하면 분산성을 높이고 구조의 균일성을 유지하는데 좋으며, 섞이지 않는 고분자를 택하면 ES가 ES/제2고분자 블렌드에서 연속상을 형성하여 퍼컬레이션 리미트(percolation limit)를 넘을 정도로만 사용되어도 높은 전도도를 실현시킬 수 있으므로 적은 양의 ES로 고전도도를 얻는 이중의 효과를 기대할 수 있다.

[85] 일 구현예에 있어서, 상기 도판트는 저분자 보조 도판트로서 기능성 유기산을 추가로 포함할 수 있으며, 상기 기능성 유기산은 캄포술폰산(CSA), 도데실유기술폰산(DBSA), 아크릴아미도메틸술폰산(AMPSA), p-톨루엔술폰산(PTSA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 도판트와 함께 상기 기능성 유기산을 보조 도판트로 혼합사용하여 이를 활용하면 용해성, 가공성, 기계적 성질과 같은 중요 물성을 보다 더 효과적으로 제어할 수 있게 된다.

[86] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 필름, 섬유, 입자 및 용액 중에서 선택한 형태일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[87] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[88] 본 실시예에서 용매로서 사용되는 HCl, NH₄OH와 H₂SO₄, THF는 일반 시약을, NaH, NaHCO₃, 포타슘 테르트부톡사이드(Potassium tert butoxide)는 구입한 시약, 클로로포름은 Aldrich사의 일급시약을 그대로 사용하였다. 또한 반응에 사용된 시약인 아닐린, 과황산암모늄(Ammonium persulfate), p-toluene sulfonic chloride, 그리고 (1S)-(+)-10-camphorsulfuric acid(HCSA)는 Aldrich사의 일급시약을 그대로 사용하였다.

[89] 화합물의 구조 확인에 사용된 IR은 NICOLET system 800을, UV는 Jasco V-570을 사용하였으며, 두께 측정에는 Tencor P-10 super surface profiler를 사용하였고, 스핀코팅필름(spin coating film)제조에는 HEADWAY RESERCH INC의 스핀코터를 사용하였다.

[90] 고분자의 점도 측정에는 CANNON사의 Ubbelohde 점도계를 사용하고 30°C

에서 측정하였다. 고분자 필름의 전기전도도 측정에는 KEITHLEY 사의 Source - Measure Units Model 237을 사용하였다. 열적분석 확인에 사용된 TGA, DSC는 TA TGAQ50 및 DSCQ10을 사용하였으며 입자크기분석(particle size analysis)에는 Photal사의 FPAR-1000을 사용하였다. 원소분석은 CE INSTRUMENTS의 Flash EA1112를 사용하였다.

- [91] 필름 시편의 기계적 특성은 Instron 사 UTM 5900를 이용하였으며 충격시험은 Charpy 강도는 2 mm×1 mm×10 mm 시편 크기에 부합 되도록 하여 측정하였다.
- [92] <실시에 1> 폴리비닐알콜 술폰산 유도체(Sulfopropyl poly(vinyl)alcohol, SuPPVA)의 합성(PVA와 PSul의 몰비 = 1:2)
- [93] 폴리비닐알콜(PVA)과 프로판설통(PSul)의 몰 비에 따라 치환율을 변화시킬 수 있으며, PVA와 PSul의 몰 비를 1:2로 하여 폴리비닐알콜 술폰산 유도체를 제조하였다.
- [94] 85°C에서 3-구 플라스크에 PVA 6.6 g을 DMSO 용매 200 ml에 용해시킨 후 K₂CO₃ 6.6 g 과 PSul 11.67 g을 첨가하였다. 계속해서 16 시간 동안 교반한 후 냉각하고 충분한 양의 에탄올로 세척하였다. 생성된 술폰산 염을 여과하고 증류수로 투석한 후 이온교환 수지를 이용하여 술폰산을 수득하였다. 수득한 술폰산을 냉동건조하여 최종 폴리비닐알콜 술폰산 유도체를 수득하였다. 술폰산 치환율을 K 와 S의 ICP분석으로 계산하여 측정한 결과 0.49로 나타났다. 상기 치환율은 폴리비닐알콜의 OH기가 술폰산기로 치환된 비율을 나타내는 것이다.
- [95] <실시에 2> 폴리비닐알콜 술폰산 유도체(Sulfopropyl poly(vinyl)alcohol, SuPPVA)의 합성(PVA와 PSul의 몰비 = 1:1)
- [96] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 K₂CO₃ 3.3 g과 PSul 5.8 g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 술폰산 치환율 0.31의 술폰산 유도체를 수득하였다.
- [97] <실시에 3> 폴리비닐페놀(PVP) 술폰산 유도체(Sulfobuthyl poly(vinyl) phenol, SuBPVP)의 합성
- [98] 85°C에서 3구 플라스크에 PVP 4.4 g을 DMSO 용매 125 ml에 용해시키고 K₂CO₃ 2.2 g 과 부탄설통(BSul) 4.11 g을 첨가하였다. 계속해서 24 시간 동안 교반한 후 냉각하고 충분한 양의 에탄올로 세척하였다. 생성된 술폰산 염을 걸러내고 증류수로 투석한 후 이온교환 수지를 이용하여 술폰산을 수득하였다. 수득한 술폰산을 냉동건조하여 최종 폴리비닐알콜 술폰산 유도체를 수득하였다. 술폰산 치환율은 K 와 S의 분석으로 계산하여 측정한 결과 0.43으로 나타났다.
- [99] <실시에 4> 폴리비닐알콜 술폰산 유도체 및 이의 금속염의 합성
- [100] 실시예 1의 SuPPVA 1.6 g을 200 ml THF에 용해시킨 후 1.0 g KOH를 첨가하고 3 시간 동안 상온에서 교반하였다. 침전물을 여과한 후 재결정하여 술폰산과 그 금속염(SUPPVAM)을 수득하였다.
- [101] <실시에 5> 폴리비닐페놀(PVP) 술폰산 유도체 및 이의 금속염의 합성

- [102] 실시예 3의 SuBPVP 2.4 g을 200 ml의 증류한 THF에 용해시킨 후 1.3 g KOH 첨가하고 3 시간 동안 상온에서 교반하였다. 침전물을 여과한 후 재결정하여 술폰산과 그 금속염을 수득하였다.
- [103] <제조예 1> 폴리아닐린(PANi, EB) 합성
- [104] 전도성 고분자 폴리아닐린 복합체 제조를 위하여 에머랄딘 염기를 합성하였다. 냉각순환기가 설치된 1,000ml 이중 자켓 반응기에 냉각순환기를 설치한 후 반응기의 반응온도를 20°C로 설정하고, 상기 반응기내에 4 N HCl 800 ml와 정제된 아닐린 20.0 g을 넣고 30 내지 35 분 동안 용해시킨 다음, 아닐린이 분산된 반응기내에 과황산암모늄 11.44 g을 4 M의 HCl 200 ml에 녹인 용액을 적정기로 25분 동안 적정(滴定)시키면서 반응용액이 푸른색에서 진한 청색으로 바뀔 때까지 중합반응시켰다. 중합반응이 완료된 후 그 반응용액을 2 μ m 거름종이와 뷰흐너 여과기로 여과하고, 증류수와 메탄올로 세척하여 침전물을 취한 후 0.1 M NH₄OH 800 ml에 넣어 24 시간 동안 교반시키는 방식으로 디도핑하였다. 교반 후 여과하고, 50°C로 고정된 진공오븐에서 48 시간 동안 건조시켜 검은색의 폴리아닐린 에머랄딘 염기(EB)를 수득하였다.
- [105] <시험예 1> 폴리아닐린 에머랄딘 염기(EB)의 점도(I.V.) 측정
- [106] 상기 실시예 2 에서 합성된 고분자의 점도를 측정하기 위하여, 폴리아닐린(EB) 10 mg을 10 ml의 진한 황산에 약 30 시간 동안 용해시켜 고분자 표준용액을 준비하였으며, 상기 준비된 고분자 표준용액 및 상기 시료 용액의 점도(I.V) 측정은 Ubbelohde 점도계를 사용하여 30°C에서 측정하였다.
- [107] 상기 고분자 용액의 점도를 측정하기 전에 30°C에서 진한 황산의 점도를 먼저 측정하여 점도측정시에 기준으로 사용했다. 고분자 용액과 기준 용매인 진한 황산은 측정온도의 안정화를 위해 약 1 시간 가량 항온조에 담가둔 후 측정하였다.
- [108]
- $$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta/\eta_s)}{c}$$
- [109] η_{inh} : 고유 점성 η : 용액의 점성
- [110] η_s : 용매의 점성 c : 농도
- [111] 상기의 과정대로 제조한 용액을 실린지 필터와 주사기를 사용하여 용액 중에 용해되지 않은 부분을 제거하였다. 유리판(2.5 cm×2.5 cm×0.1 cm)은 왕수에 4 시간 이상 담가둔 후 꺼내어 2차 증류수와 에탄올로 표면을 세척하여 사용하였다. 여과한 용액을 40 내지 50°C로 맞추어진 가열판(hot plate)에 놓은 유리판 위에 약 3 ml정도 가하고 48 시간 이상 건조시켜 필름을 제조하였다.
- [112] <시험예 2> 전기전도도 측정
- [113] 시료의 저항은 시료의 길이 및 단면적과 관계있으며 D.C. 전류와 전압이

가해졌을 때 D.C. 비저항(resistivity)이라는 양과 다음과 같은 관계가 성립한다.

[114] $R = \rho L / A$

[115] 여기서 ρ 는 비저항으로 ohms-cm의 단위를 가진다. L은 길이로 cm로 나타내며, A는 시료의 단면적으로 cm²으로 나타낸다.

[116] 이 비저항은 각 물질마다 모두 다르다. D.C. 비저항의 역수를 D.C. 전도도(conductivity)라 하고, 단위는 ohms⁻¹cm⁻¹과 IUPAC 단위로 S/cm (siemens per cm)를 사용한다. 이 전도도는 같은 조건하에서 제조한 같은 물질에서는 같으며 다른 물질과 구분하는데 유용하게 이용할 수 있다.

[117] 금속성 전도도를 가지는 물질에 대해 단자(probe)와 시료 사이의 전기적 접촉저항은 가끔 시료 그 자체의 저항보다 더 큰 경우가 있다. 이 같은 이유 때문에 단순한 2-단자법(two-probe method)은 널리 사용되지 않는다. 이 같은 문제는 4-단자법(four-probe method)을 사용하여 해결될 수 있다.

[118] <실시에 6> 도핑된 폴리아닐린 필름 제조

[119] (1) SuPPVA가 도핑된 폴리아닐린(ES) 용액의 제조

[120] 폴리아닐린필름의 제조에 앞서 SuPPVA가 도핑된 폴리아닐린(ES) 용액을 다음과 같이 제조하였다. 우선, 상기 실시예 1에서 제조된 SuPPVA를 이용하여 폴리아닐린을 도핑하기 위하여 EB 반복 단위체(tetramer)와 SuPPVA내의 술폰산기의 몰비를 1 : 2로 하여 이들 고분자의 전체 함량이 m-크레졸에 대해 1.5wt%가 되도록 하였다. 폴리아닐린(EB)과 SuPPVA는 균일하게 갈아 고체혼합하고, 이 혼합분말을 m-크레졸 속에 넣어 균질기(homogenizer)를 이용하여 24,000 rpm의 속도로 10 분간 용해시켰다.

[121] (2) 비교를 위한 종래방법으로 도핑한 ES 용액 제조

[122] SuPPVA 대신 유기용매에 녹는 CSA[(1S)-(+)-10-camphorsulfuric acid, 99%] 로 상기 ES 제조방식에 의해 동일하게 제조하였다.

[123] (3)폴리아닐린 필름 제조

[124] 상기의 과정대로 제조한 용액을 시린지 필터와 주사기를 사용하여 용액 중에 용해되지 않은 부분을 제거하였다. 유리판(2.5 cm×2.5 cm×0.1 cm)은 왕수에 4 시간 이상 담가둔 후 꺼내어 2차 증류수와 에탄올로 표면을 세척하여 사용하였다. 여과한 용액을 40 내지 50°C로 맞추어진 가열판(hot plate)에 놓은 유리판 위에 약 3 ml정도 가하고 48시간 이상 건조시켜 필름을 제조하였다.

[125] 전도도 측정

[126] 상기 과정을 통해 제조한 필름의 전기전도도는 금선(gold wire) 전극과 시료와의 접촉저항을 제거하기 위하여 4-단자법을 이용하여 측정하였다. 필름과 금선은 카본페이스트(carbon paste)를 사용하여 접촉시켰고, 필름의 두께는 Mitutoyo사의 마이크로미터를 사용하여 측정하였다.

[127] 전류와 전압은 KEITHLEY사의 Source-Measure Units Model 237을 이용하여 측정하였다. 측정방식은 바깥 쪽의 두 단자에 일정한 소스(source) 전류(I, DC 전류)를 걸어주었을 때, 이로 인해 생기는 전압차(V)를 안쪽의 두 단자에서

측정하는 것이다. 측정시에 소스전류는 100 μA , 1 mA, 10 mA중에 그 배의 전류에서 선형적으로 전압이 증가하는 영역을 기준으로 하였으며, 200 μA 혹은 2 mA, 20 mA의 소스 전류로 하여 측정된 전압차와 비교하였다.

[128] 전기전도도는 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

[129]

$$\sigma = \frac{(l)(I)}{(d \times t)(V)}$$

[130] σ : 전기전도도 (S cm^{-1} , Ωcm 의 역수)

[131] I: 샘플에 걸어준 일정한 source 전류 (DC 전류) (A)

[132] V: 일정한 소스 전류를 걸어주었을 때, 측정되는 전압 (V)

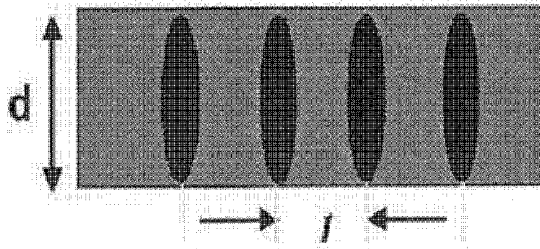
[133] t: 필름의 두께(cm)

[134] l: 전극간의 길이

[135] d: 단자와 접촉한 필름의 길이(필름의 폭)

[136] 예를 들어, 프리스탠딩 필름에 대한 4-단자방식의 전기전도도 측정은 다음과 같다:

[137]



[138] 반도체 웨이퍼나 전도성을 띠는 코팅과 같은 매우 얇은 샘플의 전기전도도를 측정시에는 collinear four-point probe 방법을 이용해서 측정하였다.

[139] Collinear four-point probe는 JANDEL사에서 구입하여 사용하였고, 이 단자를 KEITHLEY사의 Source-Measure Units Model 237에 연결하여 사용하였으며, 측정방식은 4-단자법과 같으며 계산 식은 다음과 같다.

[140]

$$\sigma (\text{S/cm}) = \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right) \left(\frac{I}{V \times t} \right)$$

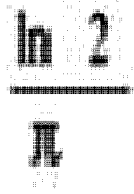
[141] σ : 전기전도도 (S cm^{-1} , Ωcm 의 역수)

[142] I: 샘플에 걸어준 일정한 소스 전류 (DC 전류) (A)

[143] V: 일정한 소스 전류를 걸어주었을 때, 측정되는 전압 (V)

[144] t: 필름의 두께(cm)

[145] : 4 개의 단자에 생기는 전기장 팩터 (constant) (1/C).



[146] <실시예 7>고분자 블렌드 EB/PVC/PVA의 제조

[147] 실시예 1의 SuPPVA 1.7 g과 PVC 2.0 g을 200 ml THF에 녹이고 24 시간 교반하여 함께 혼합하였다. 용매를 날려 보낸 후 이 SuPPVA/PVC 7 중량부와 EB 3 중량부를 THF 200 중량부에 녹인 용액에 첨가하여 48 시간 교반하였다. 이 용액을 이용하여 분자적으로 용해된(molecularly dissolved) 고분자 블렌드 EB/PVC/SuPPVA를 제조하고 실시예 6의 방법으로 필름을 만들어 전도도를 측정하였다. 도핑된 것을 확인할 수 있으며 그 전도도 측정 결과는 표 1에 나타내었다.

[148]

[149] <실시예 8>고분자 블렌드 EB/PVDF/SuPPVAP의 제조

[150] PVDF 입자 70 중량부와 실시예 6의 EB/SuPPVA 30 중량부를 용융혼합하였다. 먼저 EB/SuPPVP와 PVDF를 실험실용 단일 축 스크류 혼합기로 80-250 rpm, 170-220 °C에서 5분을 넘지 않는 시간 동안 혼합하고 시료를 취하여 두 개의 슬라이드 글라스 사이에 넣고 압착한 후 온도를 190°C에서 10 분간 유지하고 냉각하였다. 이 쉬트형 시편의 전도도를 실시예 6의 방법으로 측정하였다. 도핑된 것을 확인할 수 있으며 전도도 측정 결과는 표 1에 나타내었다.

[151] <실시예 9> 고분자 블렌드 EB/PMMA/SuPPVA의 제조

[152] 아닐린 대비PMMA 입자 70 중량부를 넣고 실시예 6의 방법으로 중합하여 ES/PMMA 블렌드를 제조하고 이를 디도핑한 후 SuPPVA이용하여 도핑하였다. 이들 블렌드는 클로로포름 용액으로부터 제조한 10~30 마이크로미터 두께의 필름을 3~5겹으로 겹쳐 소형 핫프레스를 이용하여 압착 필름성형한 후 이들 시편으로부터 물성을 측정하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[153] 표 1

개발도판트들이용한 ES 와 범용 플라스틱블렌드의 물성

시편종류/특성	EB, IV	플라스틱 소재 특성	전기전도도, S/cm	탄성율, GPa	충격강도 Charpy	비고
SuPPVAM/PVC	0.93	PVC, LG LS080S	34+/-3%	1.6	13	필름상태 양호
SuBPVP/PVDF	0.95	PVDF, Kynar 740	17 +/-3%	0.9	19	필름상태 양호
SuPPVA/PMMA	1.2	PMMA, 대산 TF8	69 +/-3%	1.8	16	필름상태 불투명

[154] <실시에 10> UV-Vis-NIR 분광학 분석

[155] 제조에 1에서 온도를 섭씨 20, 10, 0, -10°C로 달리하여 얻어진

폴리아닐린(EB)를 녹인 NMP용액을 제조한 후, 이를 수정판(quarz plate)에 스핀-코팅하여 제작한 0.1~0.2 μm 두께의 박막을 UV-Vis-NIR 분광법으로 분석하였다. 도 1a에 나타낸 바와 같이 330 nm 부근에서 π - π^* 천이(transition)에 대한 흡수가 나타나고 640~650 nm 사이에서 여기자 천이(exciton transition)의 흡수 피크가 나타나 에머랄딘 염기가 확인되었다. 실시예 6의 방법으로 섭씨 20°C에서 합성한 폴리아닐린 EB를 SUPPVA+CSA(7:3), SuPPVA, SuBPVP 및 CSA로 도핑한 ES의 도핑은 도 1b에 나타낸 바와 같이 UV데이터를 통해서 간접적으로 확인할 수 있었다. 비교를 위하여 CSA로 도핑된 폴리아닐린(ES)를 녹인 m-크레졸 용액을 제조한 후, EB와 같은 방법으로 스핀-코팅을 하여 분석하였다. 이들 모두 420 nm와 near IR영역에서 폭이 넓은 피크 즉 폴라론 피크(polaron peak)와 자유 캐리어 테일(free-carrier tail)에 관한 피크가 나타나 도핑되었음을 확인할 수 있었다(도 1b).

[156] <실시에 11> 용해도 측정

[157] 다음의 표 2는 고분자 도판트로 도핑된 폴리아닐린 ES의 용해도를 조사한 표이다. 이를 위하여, 우선 폴리아닐린 EB를 각 10 ml의 용매에 0.02 g씩 넣어서 도판트와 함께 24 시간 동안 상온에서 교반시켜 도핑함으로써 폴리아닐린 ES를 형성한 후 용해도를 관찰하였다.

[158] 표 2

고분자 도판트에 의하여 도핑된 ES 의 용해도

중합체	PANI		SuBPVP						SuPPVA					
			10 wt %		20 wt %		30 wt %		10 wt %		20 wt %		30 wt %	
용매	EB	ES	EB	ES	EB	ES	EB	ES	EB	ES	EB	ES	EB	ES
MEK	^c △	-	△	-	△	-	○	-	△	-	○	-	○	-
DMF	^a ◎	-	◎	-	◎	-	◎	-	◎	-	◎	-	◎	-
NMP	○	-	^b ◎	-	◎	-	◎	-	◎	-	◎	-	◎	-
CHCl ₃	^d X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	△	-	△	-
벤질알콜	△	X	△	X	△	X	△	X	△	X	△	X	△	X
PC	△	△	△	△	○	X	◎	X	△	X	○	X	◎	X
MeOH	X	X	X	△	△	○	○	◎	X	△	△	○	○	◎
물	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X	△	X	◎

^a◎-매우 잘 녹음, ^b◎-녹음, ^c△-약간 녹음, ^dX-녹지 않음

청구범위

- [청구항 1] 하기 구조식 1로 표시되는, 폴리비닐계 공중합체:
 [구조식 1]

$$-[(CH_2-CH(R_1))_x-(CH_2-CH(R_2))_y-(CH_2-CH(R_3))_z]_p-$$

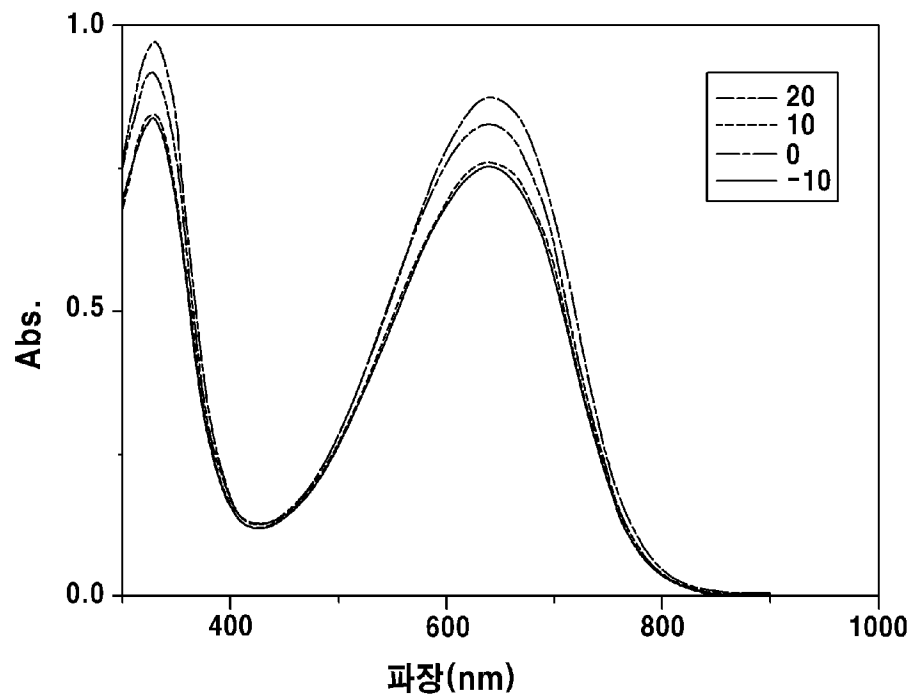
 상기 식에서,
 상기 공중합체에 포함된 세 개의 고분자 블록은 각각 서로 독립적으로 선택되며,
 R_1 은 -OH 또는 -C₆H₅-OH이며,
 R_1 가 -OH인 경우, R_2 와 R_3 는 각각 -O-R-SO₃H과 -O-R-SO₃-M⁺이고;
 R_1 이 -C₆H₅-OH인 경우, R_2 와 R_3 는 각각 -C₆H₅O-R-SO₃H과 -C₆H₅O-R-SO₃-M⁺이며,
 상기 -O-R-SO₃H에 있어서 치환기 R은 C₁-C₂₀알킬기, 할로젠에 의하여 치환된 C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, 할로젠에 의하여 치환된 C₂-C₂₀알케닐기, 또는 -(CH₂CH₂O)_n이고,
 상기 M⁺는 금속의 양이온이며,
 x, y, z 및 n은 음이 아닌 정수이며, 단, y 및 n은 각각 독립적으로 최소 1이고,
 p는 1 내지 500,000의 정수임.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 공중합체는 폴리비닐알콜 술폰산계 고분자 또는 폴리비닐페놀 술폰산계 고분자를 포함하는, 폴리비닐계 공중합체.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
 상기 할로젠에 의하여 치환된 C₁-C₂₀알킬기는 플루오로-C₁-C₂₀알킬기이고, 상기 할로젠에 의하여 치환된 C₂-C₂₀알케닐기는 플루오로-C₂-C₂₀알케닐기인, 폴리비닐계 공중합체.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
 상기 -O-R-SO₃H에 있어서 치환기 R은 C₁-C₁₂알킬기, 할로젠에 의하여 치환된 C₁-C₁₂알킬기, C₂-C₁₂알케닐기, 할로젠에 의하여 치환된 C₂-C₁₂알케닐기, 또는 -(CH₂CH₂O)_n(n은 1 내지 10임)인, 폴리비닐계 공중합체.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 상기 M⁺는 알칼리 금속의 양이온을 포함하는 것인, 폴리비닐계 공중합체.
- [청구항 6] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 폴리비닐계 공중합체를 포함하는, 도판트.
- [청구항 7] 제 6 항에 따른 도판트와 전도성 고분자를 포함하는, 전도성 고분자 복합체.

- [청구항 8] 제 7 항에 있어서,
상기 전도성 고분자는 치환기를 가질 수 있는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리파라페닐렌비닐렌, 폴리아진(polyazines), 폴리-p-페닐렌설파이드, 폴리퓨란, 폴리아세틸렌, 폴리셀레노페논(polyselenophenes) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 전도성 고분자 복합체.
- [청구항 9] 제 7 항에 있어서,
상기 전도성 고분자는 치환기를 가질 수 있는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 전도성 고분자 복합체.
- [청구항 10] 제 7 항에 있어서,
상기 전도성 고분자는 폴리아닐린의 에머랄딘염(ES)을 포함하는 것인, 전도성 고분자 복합체.
- [청구항 11] 제 7 항에 있어서,
상기 전도성 고분자는 폴리아닐린의 에메랄딘염(ES)과 제2고분자를 혼합한 폴리머 블렌드를 포함하는 것인, 전도성 고분자 복합체.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 제2고분자는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐리덴플로리드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐클로리드, 폴리우레탄, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, PEEK(Polyether ether ketone), 폴리이미드, 에폭시수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리포스파진, NBR(Nitrile butadiene rubber), 폴리실록산 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 전도성 고분자 복합체.
- [청구항 13] 제 7 항에 있어서,
상기 전도성 고분자 복합체의 전기 전도도는 10^{-9} S/cm 내지 10^3 S/cm인, 전도성 고분자 복합체.
- [청구항 14] 제 7 항에 있어서,
저분자 보조 도판트로서 기능성 유기산을 추가로 포함하는, 전도성 고분자 복합체.
- [청구항 15] 제 14 항에 있어서,
상기 기능성 유기산은, 캄포술폰산(CSA), 도데실유기술폰산(DBSA), 아크릴아미도메틸술폰산 (AMPSA), p-톨루엔술폰산(PTSA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 전도성 고분자 복합체.

[청구항 16]

제 7 항에 있어서,
상기 전도성 고분자는 필름, 섬유, 입자 또는 액상 형태를 가지는
것인, 전도성 고분자 복합체.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

