

## 유화 중합을 이용한 올리고티오펜 나노입자의 제조

이정열, 이정민, 김중현\*  
연세대학교 화학공학과 기능성 초미립자 공정연구실  
(jayhkim@yonsei.ac.kr\*)

### Preparation of oligothiophene nanoparticles by emulsion polymerization

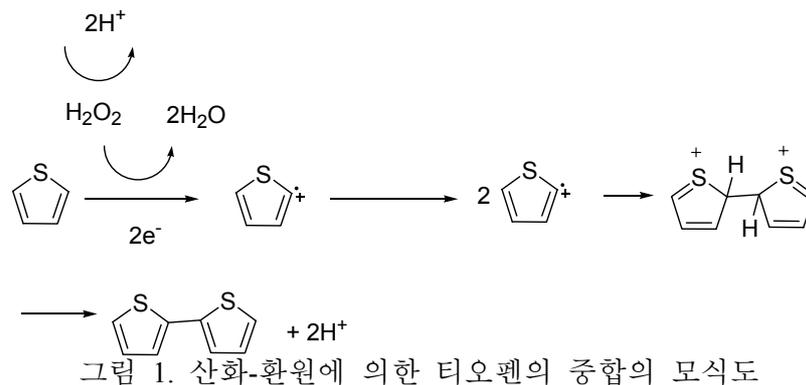
Jung Yul Lee, Jung Min Lee, Jung Hyun Kim\*  
Nanosphere Process and Technology Laboratory, Department of Chemical Engineering, Yonsei  
University  
(jayhkim@yonsei.ac.kr\*)

#### 1. 서론

과거 20년 동안에 polyaniline, polypyrrole, polythiophene과 같은 전자·전기 소재에 사용되는 물질에 대하여 수많은 연구가 진행되어 왔으며 최근에 이슈화되어 관심이 높아지고 있다. 하지만, 이물질들은 일반적인 유기용매에 대한 용해도가 낮을 뿐만 아니라 응용 측면에서 다루기 힘든 물질이라고 간주되었다. 이 문제에 대하여 올리고 분자를 이용한다면, 가공성뿐만 아니라 물리·화학적인 방법에 의해서 고분자를 특성 지을 수 있다. 화학적으로 합성이 가능한 올리고 티오펜은 조절-가능한 photoluminescence, 고분자의 주쇄 길이 조절 및 높은 안정성 때문에 전기·전자 소재로서 최상의 후보 물질중 하나이며, 높은 가공성을 갖는 올리고 티오펜은 microelectronics, 전극 물질, 전자광학, 및 센서등으로 응용 가능하며 선행연구자에 의하여 연구·발전되어졌다.[1-3] 유기 용매 상에서 올리고티오펜은 유기-금속촉매를 이용한 Kumada, Stille 및 Suzuki 반응 같은 aryl-aryl 커플링 반응이 보편적으로 이용되었다.[4] 하지만 이들 방식들은 공정상 다루기가 힘들고 절차상 복잡한 반면에 수상에서 낮은 분자량으로 합성되어진 올리고 티오펜은 용해도와 가공성을 개선할 수 있다. 이 공정을 도입하기 위해 계면 활성제를 이용하며, 산화-환원 반응에 의한 중합을 수행하였다. 이 연구에서는 중합 조건에 따른 올리고 티오펜 나노입자의 광학 특성을 알아보하고자 한다.

#### 2. 이론

일반적으로 티오펜은 수상에서 중합이 잘 되어지지 않는다고 보고되었다.[5] 티오펜을 산화중합하기 위해서는 높은 산화에너지가 필요로 하는데 그것에 충족시키는 산화제는  $\text{FeCl}_3$ 가 대표적이다. 하지만 수상에서  $\text{FeCl}_3$ 는 해리되면서 물 분자의 산소 원소로 인하여,  $\text{Fe}^{+3}$ 이온의 활성에 지대한 영향을 준다. 따라서 산소 원소의 비공유 전자쌍은  $\text{FeCl}_3$ 의 산화력을 약화 시킨다. 이를 보완하기 위해 산화-환원 시스템을 도입하였다.(그림.1)



여기서 상기해야 할 점은 전이 금속이 photoluminescence를 방해하기 때문에 본 연구에서는 산의 역할을 하는  $\text{FeCl}_3$  대신에 황산을 이용하였다. 또한 수상에서 소수성을 갖는 도메인은 올리고티오펜이 생성될 수 있는 장소를 마련해 줄 수 있으며, 이는 HLB (hydrophile-lipophile balance) 이론에 의해서 특징지어진다. 아래의 식은 Davies 와 Griffin 에 의해 정의된 관계식이다.[6,7]

$$\text{HLB} = 7 + (\text{number of hydrophilic groups}) + (\text{number of lipophilic groups})$$

### 3. 실험

#### 올리고티오펜 나노입자의 제조

과산화수소/황산 과 과산화수소/ $\text{FeCl}_3$ 에 의한 산화-환원은 유화 중합에 의해서 수행했다. 계면 활성제는 음이온성인 Sodium lauryl sulfate(SLS)를 넣어 중합하였다. 먼저, 49g의 초순수를 100ml 둥근 플라스크에 넣은 다음, 0.15g의 SLS를 넣어준다. 투명하게 되면, 5g의 티오펜, 0.5g의 28% 과산화수소 및 15mg의  $\text{FeCl}_3$ 를 넣어주고 반응온도를 70도로 유지시키며, 24시간을 저어준다. 이와 같은 방법으로,  $\text{FeCl}_3$ 를 대신해서 과산화수소/ 황산을 사용하였으며, pH를 조절하며 같은 조건에서 중합하였다.(표 1.)

샘플	티오펜	28%과산화수소	계면 활성제 SLS	산		초순수	전화율
				$\text{FeCl}_3$	황산		
1	5g	0.5g	0.15g	0.015g	-	49g	23%
2				-	0.015g		~7%
3				-	*다양한 pH		

표 1. 산화-환원 반응에 의한 올리고티오펜 제조 방법  
\*다양한 pH: 1.07, 1.94, 2.02, 2.33, 2.76

### 4. 결과 및 토론

#### 4-1 올리고티오펜 나노입자의 분석

산화제를  $\text{FeCl}_3$ 로 제조한 올리고티오펜 나노입자는 SEM(JEOL, JSM-6500F, Japan) 이미지에 의해서 판명되었으며, 입자의 크기와 분포의 영역은 비교적 넓게 나타난다. 그림 2(A)

에서 보듯이 입자 크기 약 100nm 전후로 보여주며, 그림 2(B)는 약 400nm에서 수 $\mu$ m 크기 정도의 입자로 보여준다. 이것은 전위 금속인  $Fe^{+3}$  또는  $Fe^{+2}$  이온이 입자의 전기 이중층을 붕괴시키면서 전기적으로 중성화되기 때문에 응집(coagulation)이 유도되어 입자의 크기가 커진다.

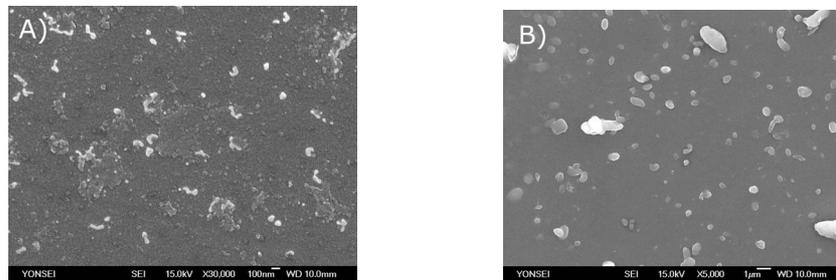


그림 2.  $FeCl_3$ 를 사용하여 중합한 올리고티오펜 입자의 SEM 이미지 A) 100nm 전후, B) 400nm ~ 수 $\mu$ m

이와 반대로 전위 금속을 사용하지 않고 과산화수소/황산을 이용하여 제조한 올리고티오펜 입자는 SEM 이미지로 입자크기와 분포를 분석한 결과, 약 100nm 내외의 크기를 가지고 있는 것을 확인하였다. 또한 그림에서 보여주지 않았지만 응집된(flocculation) 입자도 있었다. 고분자 용액은 365nm의 UV 파장 영역에서 발광을 하고 있다. 하지만, UV-visible의 최대 흡수 파장 영역을 찾을 수가 없었다. 그 이유는 낮은 전하율로 인한 티오펜 단량체가 270nm대에서 최대 흡수 파장을 하고 있기 때문이다.(그림 3.)

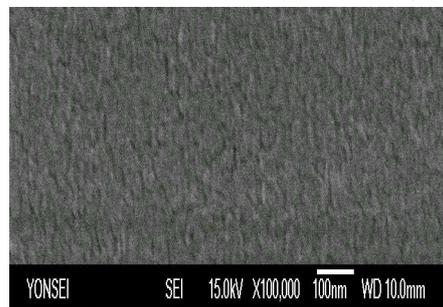


그림 3. 과산화수소/황산을 이용해, 중합된 올리고티오펜의 싱글 입자

#### 4-2 pH에 따른 올리고티오펜 입자의 발광 특성

산화-환원 반응에서 황산 수용액의 pH에 따른 영향을 보고자 (pH 1.07, pH 1.94, pH 2.02, pH 2.33, pH 2.76), 앞서 설명한 제조방법으로 올리고티오펜을 중합하였다. pH가 증가함에 따라서 Photoluminescence는 청색파장에서 녹색파장으로 다시 녹색파장에서 청색파장으로 선회하는 경향을 볼 수 있다.(그림 4.) 이에 입자 크기는 100nm 내외의 크기로 일정하게 나타나며, 올리고티오펜의 분자량은 GPC에서 검출되지 않았다. 이는 GPC에 사용되는 RI detector의 LED의 파장 영역이 중합되어진 올리고티오펜의 영역에서 빛의 상쇄가 일어난다고 간주된다. 다만, pH 2.02일때, 나머지의 pH 보다 전하율이 높았다. 이는 고분자의 사슬 길이가 증가, 고분자의 주쇄의 구조에 영향을 미친 것으로 보여진다.

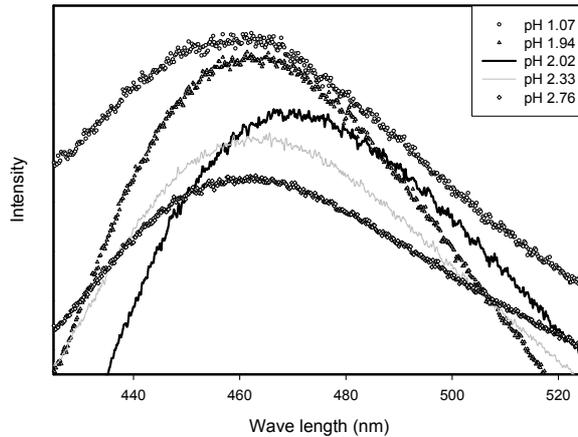


그림 4. 다양한 pH로 중합된 올리고티오펜의 PL 스펙트럼

## 5. 결론

티오펜 중합은 에멀전이라는 공정을 통해 가공성을 개선할 수 있으나 비교적 전화율이 낮은 단점이 있다. 이 연구에서는 발광특성의 방해 요소인 철을 사용하지 않고, 올리고티오펜을 수상에서 중합하였으며 PL 측정이 가능하도록 제조하였다. 이는 핸들링과 가공성이라는 관점에서는 우수하나, 올리고티오펜의 낮은 수득율은 위의 장점을 상쇄시킨다. 하지만, 앞으로의 연구자들이 수상에서 현재 보다 더 강력한 산화제를 개발·사용한다면 티오펜 중합에 커다란 전환점이 될 수 있다고 보여진다.

## 6. 참고문헌

- [1] Chan, H.S.O and Ng, S.C., Progress in Polymer Science, 23 (1998) **1167**.
- [2] Burroughes, J.H., et al., Nature(London, United Kingdom), 347 (1990) **539**.
- [3] Chan, H.S.O and Ng, S.C.,and Seow, S.H., Synthetic Metals, 66 (1994) **177**.
- [4] Otsubo, T., et al., Synthetic Metal, 133-134 (2003) **325**.
- [5] Toshima, N. and Hara, S., Progress in Polymer Science, 20 (1995) **155**.
- [6] Griffin, W.C., Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs. 28 (1956) **446**.
- [7] Klevens, H.B. and Davies, J.T., Proc. Intern. congr. Surface Activity, 2nd, London, (1957) **31**.