

폴리아닐린의 화학적 중합 시 반응속도에 미치는 양성자산의 영향

홍장후 · 장범순[†]

서울산업대학교 정밀화학과
(2005년 6월 9일 접수, 2005년 7월 25일 채택)

Effect of Protonic Acids on the Reaction Rate in Chemical Polymerization of Polyaniline

Jang-Hoo Hong and Beom Soon Jang[†]

Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea
(Received June 9, 2005; accepted July 25, 2005)

산도가 각기 다른 양성자산(HF, HCl, HBr, HI, H₂SO₄)의 수용액내에서 아닐린을 중합하였다. 이때 산도(pH)와 상대이온(counter ion)의 반응성에 따른 반응속도에 관하여 조사하였다. 반응속도에 대한 양성자산의 영향을 조사하기 위하여, open-circuit potential을 측정하였다. 그 결과 HF 수용액내에서 중합속도가 가장 느리게 나타났고, HI 수용액내에서는 중합반응이 진행되지 않았으며, 이러한 결과들을 산도(pH)와 산화력과의 관계로 설명하였다. 양성자산의 종류에 따라 dimer들의 생성비율도 각기 다르게 나타났으며, 이러한 결과들을 상대이온(음이온)의 친핵성도(nucleophilicity), 용매화효과 및 이동도의 영향으로 설명하였다.

Aniline was polymerized in various protonic acid (HF, HCl, HBr, HI, H₂SO₄) aqueous solutions with different acidity. During the reaction, the dimer formation and the reaction rate were examined as functions of acidity (pH) and the size of counter ions. Open-circuit potential measurements were carried out to investigate the effect of protonic acid on the reaction rate. The results showed that polymerization rate in HF aqueous solution was very slow and polymerization did not occur in HI aqueous solution. These results were explained in terms of acidity and power of oxidation. The ratio of formation of dimers varied with the kind of protonic acid, and the results were explained with the nucleophilicity, solvation effect, and mobility of counter ions.

Keywords: Polyaniline, open-circuit potential measurement, protonic acid, reaction rate, counter ions

1. 서 론

폴리아닐린의 합성, 중합 메커니즘, 특성, 가공에 관한 연구는 학문적인 면 뿐 아니라[1-3] 기술적 응용성(secondary batteries, electrochromic displays, molecular sensors, electromagnetic interference shielding 등)으로 인하여 폭넓게 수행되어 왔다[4-7].

폴리아닐린은 일반적으로 산성 용액내(HCl, H₂SO₄ 등)에서 전기화학적인 방법[8]과 화학적 방법[9]으로 아닐린의 산화중합에 의해 합성되어지며, 사용되는 산성 수용액의 산도(pH)에 따라 중합 속도 및 수율, 합성된 폴리아닐린의 사슬구조, 전기전도도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[10-12].

Lux 등[11]은 H₂SO₄의 산 수용액에서 산의 농도가 높아짐에 따라 폴리아닐린의 수율이 감소함을 확인하였으며, Kang 등[13]은 hydrochloric acid의 수용액내에서 폴리아닐린을 중합할 경우 폴리아닐린의 사슬구조에 염소(Cl)가 일부 공유결합을 형성함을 XPS를 사

용하여 확인하였다. 또한 Gustavo[12] hydrochloric acid의 농도(1 M ~ 6 M)가 높아짐에 따라 Cl의 결합이 증가됨을 FT-IR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

일반적으로 아닐린의 화학적 중합시 반응속도에 관한 연구는 linear sweep cyclic voltammetry[14], gas chromatography[10], ¹H NMR 등[15]의 실험기술을 이용하여 중합반응 중 아닐린의 소모량을 monitoring 하여 확인하고 있다.

최근까지 아닐린의 화학적 중합 시 반응속도에 관한 연구는 여러 연구자들에 의해 폭넓게 연구되어지고 있으나 아직까지 완전히 이해되지 않고 있으며, 대부분 hydrochloric acid에 관한 연구결과만이 보고되고 있다.

따라서 본 연구에서는 아닐린을 각기 다른 양성자산(할로젠화 수소산과 황산)의 수용액내에서 합성하여 양성자산의 산도와 상대이온의 크기 및 반응성에 따른 중합속도에 관한 연구를 통하여 양성자산과 반응속도와의 관계를 보다 명확히 규명하고자 한다.

[†] 주 저자(e-mail: hjhong@snut.ac.kr)

Table 1. pH Values of Various 1 M Protonic Acids Aqueous Solutions and Observed Phenomena in the Chemical Polymerization of Aniline

양성자산 pH (pKa)	생성된 아닐린염의 색깔	양성자산에 산화제 첨가 시의 색깔	초기의 색 변화*	초기의 색 변화까지의 소요시간*
1 M HF 3.6 (3.18)	무색투명	무색투명	연한녹색	3 min 30 sec
1 M HCl 10.23 (-3)	무색투명	무색투명	푸른빛	3 min
1 M HBr 0.09 (-9)	무색투명	무색투명	푸른빛	3 min
1 M HI 0.08 (-11)	흰색결정	진한갈색	진한갈색	30 sec
1 M H ₂ SO ₄ 0.29 (-2)	흰색결정	무색투명	푸른빛	3 min

*아닐린/양성자산 용액에 산화제 첨가시 반응용액의 색

2. 실험

2.1. 아닐린(aniline)의 중합

아닐린(C₆H₅NH₂, 99.5%, Aldrich Co.)은 진공증류장치를 이용, 정제하여 사용하였고, 갈색병에 넣어 냉장고에 보관하였다. 산화제인 ammonium persulfate [(NH₄)₂S₂O₈]와 양성자산 및 NH₄OH는 구입(Aldrich Co.)하여 그대로 사용하였다.

아닐린의 중합은, 다음의 대표적 합성방법[9]에 따라, 산도가 각기 다른 양성자산(HF, HCl, HBr, HI, H₂SO₄)의 수용액내에서 수행되었다. 10 mL (0.11 몰)의 아닐린을 150 mL 1 M HCl (HF, HBr, HI, H₂SO₄)에 녹여 0 °C로 냉각시켰다. 이때 중합반응의 전 과정을 추적하기 위하여 반응용기(HF:플라스틱용기사용)내에 open-circuit potential 측정 장비와 온도계 그리고 pH미터(Fisher Scientific, accumet[®] model 15)를 장치하여 반응 온도, 전위차, pH를 동시에 측정하였다.

별도의 비이커에 5.75 g (0.025 몰)의 (NH₄)₂S₂O₈을 100 mL 1 M HCl (HF, HBr, HI, H₂SO₄) 수용액에 녹인 후 0 °C로 냉각시켰다. 0 °C가 된 후 산화제가 포함된 용액을 아닐린이 포함된 용액에 자석젓개로 저어주며 15 sec에 걸쳐 첨가하였다. 반응물은 계속 자석젓개로 저어주며 30 sec 간격으로 Voc와 온도, pH를 120 min 동안 측정하였다.

120 min이 지난 후 침전물은 아스피레이터와 Whatman 거름종이(#1)를 사용하여 뷔흐너 깔때기로 여과하였으며, 여과액은 미 반응물과 부 반응물을 확인하기 위하여, 1 M NaOH로 처리하여 염기로 만든 후 methylene chloride 300 mL와 분별 깔때기내에서 혼합하고 잘 흔들어 물 층(무기불순물과 염)을 제거하고 methylene chloride층(유기아민들)을 분리하였다. 유기물 층은 무수 MgSO₄로 탈수하였고, 남은 용매(methylene chloride)를 회전증발기(rotary evaporator)를 이용하여 농축시킨 후 GC와 GC-MSD 측정에 사용하였다.

미 반응물을 조사하기 위하여 FID 검출기와 HP-1 column을 갖는 GC (Hewlett Packard 5890 series II)를 사용하였으며, 유기물들의 분자량을 조사하기 위하여 GC-MSD (HP 5971)을 사용하였다.

침전물은 사용된 각각의 양성자산으로 씻어주었다. 이 걸러진 조각을 다시 10 mL 1 M HCl (HF, HBr, HI, H₂SO₄) 수용액내에서 혼합액을 만들고, 250 mL 1M HCl (HF, HBr, HI, H₂SO₄) 용액에 넣어 자석젓개로 저어주며 15 h 방치 후 아스피레이터를 사용하여 뷔흐너 깔때기로 여과하였다. 이때 1 M HCl (HF, HBr, HI, H₂SO₄) 수용액 2 L를

사용하여 여과액이 완전히 무색이 될 때까지 씻어주어 50% 양성자화된 폴리아닐린을 얻었다.

이 50% 양성자화된 emeraldine salt 조각을 다시 250 mL 0.1 N NH₄OH 용액내에서 15 h 동안 자석젓개로 저어주며 방치하였고, 이때 1 N NH₄OH용액을 사용하여 반응용액을 pH 9로 맞추었다. 15 h이 지난 후 반응용액을 여과하였고, filter cake을 0.1 N NH₄OH로 씻어주었다. 걸러진 조각은 진공라인과 연결된 건조튜브 내에 넣어 48 h 동안 진공(약 10⁻³ torr)하에서 건조하였다. 건조된 분말은 막자사발 내에서 20 min간 골고루 갈아서 균일하게 만든 후 구조분석(FT-IR, UV/Vis. 측정)에 사용하였다.

2.2. 측 정

합성된 시료를 KBr 분말과 잘 섞어 혼합물로 만들고 15~20 psi의 압력을 가하여 KBr 펠렛(pellet)을 만든 후 Fourier Transform Infrared (Perkin Elmer System 2000 FT-IR) 스펙트럼을 4000~370 cm⁻¹의 영역에서 측정하였다. 또한 합성된 emeraldine base분말을 용매인 NMP에 소량 녹이고 표준용기(cell)에 넣은 후 UV-Vis./NIR 분광기(Shimadzu Model UV-3100)를 이용하여 300 nm~2600 nm의 영역에서 측정하였다. Open-circuit potential 측정[16]은 기준전극(reference electrode)으로 포화칼로멜 전극(SCE : saturated calomel electrode)과 백금전극(Pt)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

여러 가지 양성자산을 사용하여 아닐린을 일반적으로 알려진 방법에 따라 화학적으로 중합하였다[9]. 각각의 양성자산에서 합성된 용액들은 서로 다른 pH값을 나타내었다.

본 연구에서는 균일한 용액에서 초기 색 변화까지 소용되는 시간을 측정한 결과 HF, HCl, HBr, H₂SO₄ 양성자산에서 모두 3 min 정도로 비슷하게 나타났다. 이러한 초기 균일한 용액에서의 반응속도는 산성 용액의 pH에 의존하지 않는 K. Tzou등[10]의 실험결과와 같은 결과를 나타내었다.

HF의 수용액내에서 반응 초기 색은 연한 녹색으로 나타났으며, 그 외 다른 산성용액에서는 푸른빛을 나타내었다. 그러나 HI의 경우는 푸른빛으로 반응이 진행되지 않고 산화제 투여 후 약 5 min 정도 뒤 비취색 광택을 나타내는 결정이 형성되었다. 1 M HI와 H₂SO₄ 수용액의 경우 아닐린을 첨가 시 물에 녹지 않는 흰색 결정(아닐린 염)을 형성하였다. 이러한 아닐린의 중합시 양성자산의 변화에 따라 관찰된 반응용액의 초기 색과 초기 색 변화 시까지 소요시간을 Table 1에 나타내었다.

일반적으로 여러 가지 양성자산 수용액 내에서의 아닐린은 화학적 중합시 산화제 투여 후 약 5 min이 지난 후 결정이 생성되었다. 본 연구에서는 양성자산의 종류에 따른 폴리아닐린 중합 반응속도의 관계를 확인하기 위하여, 반응용기 내에 SCE 전극, 백금전극을 이용한 open-circuit potential (Voc) 측정장치와 온도계를 설치하여 반응 온도와 전위차를 동시에 측정하였다.

본 연구에서 각기 다른 산의 분위기 하에서 측정된 Voc 값은 상당히 다른 결과를 보였으며, 특히 HI의 경우는 중합반응이 진행되지 않음을 전위차의 측정결과로 확인하였다. 양성자산인 HF, HCl에서 아닐린의 중합시 측정된 Voc 값을 Figure 1에 나타내었다.

중합시간은 Wei 등이 제안한 반응 시간 (t₁+t₂)을 측정하였다. 즉 아닐린이 포함된 산 용액에 산화제를 첨가한 시간으로부터 전위차가 완

Table 2. Comparison of Open-circuit Potentials (Voc) of Oxidants in Various Conditions

pH의 변화에 따른 Voc		다른 양성자산에서의 Voc	
pH	Voc (V)	양성자산 (pH)	Voc (V)
7	0.505	1 M HF (3.6)	0.625
5	0.580		
3	0.635	1 M HCl (0.23)	0.86
1	0.760		
0.5	0.803	1 M HBr (0.09)	0.735
0.1	0.840		
-0.2	0.875	1 M HI (0.08)	0.260
-1.92	0.870		

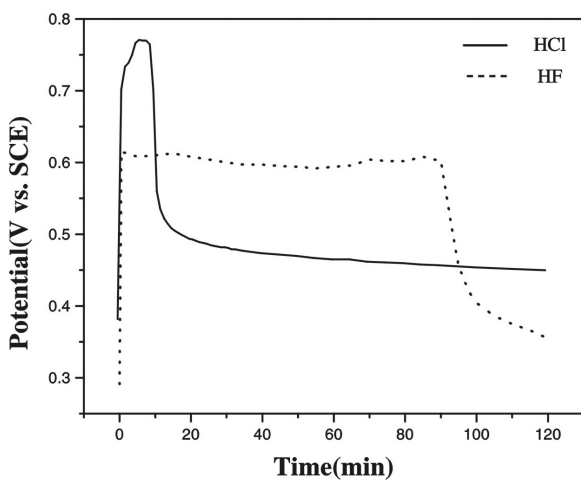


Figure 1. Potential-time profiles of aniline polymerization in aqueous 1 M HF and HCl.

전산화상태(Voc=0.77)에서 급격히 감소하여 중간산화상태(Voc=0.5)로 떨어질 때까지의 시간을 측정하였다. Voc 측정결과 HF의 경우가 가장 긴 중합시간(약 90 min)을 나타내었으며, HCl, HBr, H₂SO₄ HF의 순으로 반응속도가 느리게 나타났다. 또한 최고 높은 Voc의 값도 HCl (0.77 V), HBr (0.742 V), H₂SO₄ (0.740 V), HF (0.622 V)순으로 나타났으며, HI 수용액내에서는 아닐린 중합시 Voc가 0.25 V로 일정하게 유지되어 사슬성장반응이 진행되지 않았으며 비취색 결정화합물이 생성됨을 확인하였다.

약산인 1 M HF (pH=3.6) 수용액내에서 아닐린의 중합속도가 가장 느린 이유를 높은 pH로 인한 산화력의 감소로 예측하였으며 이를 확인하기 위하여 산화제의 Voc를 측정하여 산도(pH)에 따른 산화력과의 관계를 조사하였다. 이때 pH는 HCl의 농도에 의해 조절되었으며, 또한 각각 다른 1 M 양성자산내에서의 산화제의 Voc를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

산도에 따른 Voc의 측정결과 산의 세기가 강해질수록 환원전위가 비례하여 높아졌다. 이러한 결과는 양성자산이 산화제의 산화력에 큰 효과를 나타냄을 의미한다. 즉 양성자산이 이온화되면 수소이온은 강한 친 전자체로 작용하여 산화력을 증가시키는 것으로 생각된다. 따라서 산도가 높은 HF 수용액내에서는 상대적으로 산화력이 낮아 반응속도가 느려지는 것으로 판단된다. HI 수용액내에서 중합반응이 진행되지 않는 이유도 산화제의 Voc가 0.26 V로 낮아짐에 따른 산화력

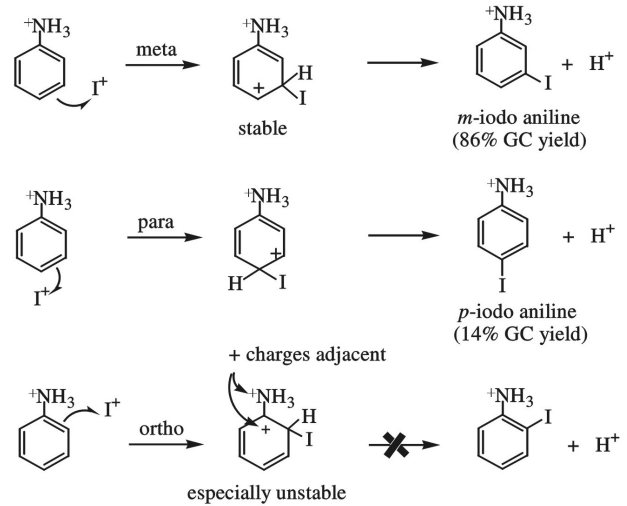


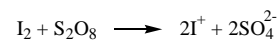
Figure 2. Mechanism of *p*-iodoaniline and *m*-iodoaniline formation in the chemical polymerization of aniline in aqueous 1 M HF.

의 감소 때문으로 생각된다.

또한 1 M HI 수용액내에서는 pH가 0.08인 강한 산성 용액이므로 더 높은 산화력(높은 Voc)을 보여야 함에도 불구하고 낮은 전위값 (Voc=0.26 V)을 나타내었으며, 중합반응이 진행되지 않고 비취색 결정 화합물이 생성됨을 볼 수 있었다. 본 연구에서는 HI 산성용액에서 생성된 비취색 결정의 화합물을 염기로 처리하고, 반응용액으로부터 분리 정제 한 후 기기 분석(GC, GC-MSD, FT-IR)을 실시한 결과 분자량이 219.03인 *p*-iodoaniline (14% GC yield), *m*-iodoaniline (86% GC yield)과 같은 아닐린 유도체가 형성되었음을 확인하였다.

HI 산성 용액에서와 같이 낮은 Voc 값과 중합반응이 진행되지 않고 아닐린유도체가 생성됨을 다음과 같이 설명할 수 있다.

일반적으로 I⁺이온은 불안정하므로 공기 중에서 쉽게 산화되어 I₂를 형성한다. 따라서 1 M의 HI 용액내에서 과량의 I⁺이온은 산화제에 의해 쉽게 산화되어 I₂를 형성하고, 그후 강한 산화제인 (NH₄)₂S₂O₈에 의해 요오도늄이온(iodonium ion, I⁺)을 형성한다. 이 과정에서 산화제의 대부분은 소모하게 되며 산화력은 감소하게 된다.



이 후 산화제와 요오도늄이온이 포함된 용액을 아닐린염이 존재하는 반응용기에 투여하게 되면 요오도늄이온이 벤젠고리에 대한 친 전자체로 작용하여, 친 전자성 방향족 치환반응(electrophilic aromatic substitution)을 일으키는 것으로 설명할 수 있다. 이 때 일반적으로 아미노기(amino group)같은 비 결합 전자쌍이 있는 질소원자는 강력한 활성화기로 작용하여 ortho나 para 지향성기로 작용한다. 그러나 본 연구에서 아닐린은 강한 산성용액(HI)내에서 존재하여 양성전하를 띤 암모늄염을 형성하게 된다. 따라서 -NH₃⁺ 기는 비 활성화기로 작용하여 Figure 2에 나타난 것과 같이 meta 지향성기로 작용하게 된다.

이러한 메커니즘에 의해 생성된 iodoaniline의 경우 높은 전자 받게 그룹인 요오드기의 영향과 산화제의 산화력 감소로 인해 사슬성장 반응이 진행되지 않는 것으로 판단된다.

양성자산 H₂SO₄와 HCl, HBr에서 아닐린의 중합시 측정된 Voc와 Wei 등이 제안한 1 M HCl 산성 수용액에서 반응 단계별 t₁, t₂, t₃의 영역을 Figure 3에 나타내었다.

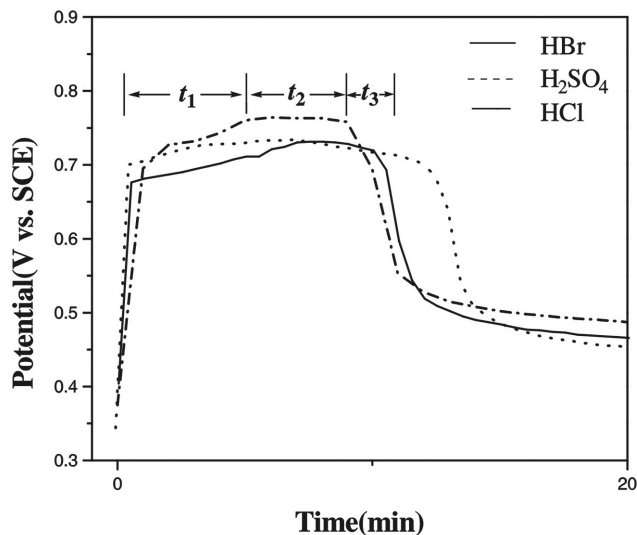


Figure 3. Potential-time profiles of aniline polymerization in aqueous 1 M HBr, HCl and H₂SO₄.

HBr의 산성용액 내에서 중합시 측정된 Voc는 HCl의 산성용액에서와 같이 Wei 등이 제안한 t₁의 구간이 명확히 나타났으며, HCl용액에서 보다 t₁의 시간이 길게 나타났다. 그러나 H₂SO₄ 산성수용액 내에서 중합시 측정된 Voc에서는 HCl과 HBr과 달리 t₁의 영역이 형성되지 않았으며, 산화제 투여와 동시에 최고 높은 Voc의 값에 도달하여 일정하게 유지되었다. 이러한 결과는 HF의 수용액 내에서 중합시 측정된 Voc (Figure 1)에서도 볼 수 있었다.

일반적으로 t₁의 구간에서는 persulfate이온에 의해 아닐린 모노머가 산화되어 radical cations을 형성하고 사슬성장을 위한 초기핵심생성자리(dimer)가 만들어지는 영역으로 반응용액의 색이 서서히 변하게 되는 것으로 알려져 있다. Wei 등[16]은 아닐린의 화학적 중합시 산화제로 (NH₄)₂S₂O₈ 대신에 Na₂Cr₂O₇을 사용한 경우에도 H₂SO₄의 수용액 내에서 측정된 것과 같이 t₁의 영역이 형성되지 않으며, 중합시 첨가물(benzidine, *p*-aminodiphenylamine, *p*-hydroquinone 등)에 의해서도 반응속도(t₁+t₂)가 변하게 된다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 아닐린의 중합시 양성자산과 산화제의 변화에 따른 t₁ 구간의 존재 유무를 중합 초기 단계에서의 부반응에 의해 생성되는 아닐린 유도체의 영향으로 판단하였다. 이를 확인하기 위하여 중합반응이 종결된 후 필터에 의해 걸러진 용액으로부터 유기물을 분리한 후 농축하여 GC와 GC-MSD를 사용하여 확인하였다.

HF와 H₂SO₄ 반응용액으로부터 분리된 유기물층을 GC로 분석한 결과 시료를 주입시킨 후 4.96 min대에 피크가 100% (GC yield)로 나타났다. 4.96 min 대에 나타난 유기물은 GC-MSD를 이용하여, 분자량이 93인 미 반응 아닐린 단량체임을 확인하였으며, 부반응에 의해 생성된 유기물은 존재하지 않는 것으로 확인되었다.

HCl과 HBr의 산성수용액에 존재하는 유기물은 미 반응 아닐린외에도 부반응에 의해 생성된 유기물이 존재하였다.

HCl의 경우 반응용액으로부터 분리된 유기물 층을 GC와 GC-MSD를 이용하여 분석한 결과 시료를 주입시킨 후 4.96 min 대의 미 반응 아닐린 모노머(99.83%) 외에도 6.509 (0.076%, Mw: 133) min대와 7.453 (0.048%, Mw: 127) min대의 부반응에 의해 생성된 유기물이 존재함을 확인하였다. 특히 7.453 min대의 유기물은 분자량과 Mass data의 fragmentation의 경향과 Hewlett Packard사에서 제공하는 표준

Table 3. Conductivities of Free Standing Films of Polyaniline Synthesized in Various Protonic Acid Aqueous Solutions

	HF	HCl	HBr	H ₂ SO ₄
전기전도도(S/cm)	1.5 × 10 ⁻²	5.47	4.75	6.41

Mass data와 비교 확인한 결과 97%의 정확도로 Chloroaniline으로 확인되었다.

HBr의 수용액내에서 분리된 유기물층의 경우 시료를 주입시킨 후 4.96 min 대의 미반응 아닐린 모노머(98.9%)외에도 7.704 (0.4%, Mw 171) min대와 8.710 (0.6%, Mw : 171) min대의 부반응에 의해 생성된 유기물이 HCl에 비하여 더 높은 비율로 존재함을 확인하였다. 특히 8.710 min 대의 유기물은 분자량과 Mass data의 fragmentation의 경향과 Hewlett Packard사에서 제공하는 표준 Mass data와 비교 확인한 결과 98%의 정확도로 Bromoaniline 으로 확인되었다. 그리고 친 전자성 방향족 치환반응(electrophilic aromatic substitution)에 의하여 생성되는 Bromoaniline은 Chloroaniline에 비하여 높은 비율로 생성됨을 확인하였다.

아닐린의 중합시 친 전자성 방향족 치환반응(electrophilic aromatic substitution)과 같은 부반응은 상대이온의 안정성에 따라 큰 영향을 받으며, 상대이온의 크기가 증가할수록 수용액 내에서 음이온으로 존재가 불안정하여 Cl⁻<Br⁻<I⁻의 순으로 부반응이 증가함을 보였으나, HF, H₂SO₄ 산성용액에서는 부반응이 전혀 일어나지 않음을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 이러한 부반응의 영향이 초기 아닐린의 산화속도에 영향을 크게 미치게 되고 결국 중합초기에 t₁ 구간의 형성에 영향을 주게됨을 알 수 있었다.

또한 Figure 3에서 H₂SO₄ 산성용액에서의 산화력(Table 2의 측정결과)이 HCl, HBr과 비교하여 비슷하거나 더 높은 데 반하여, 중합 속도가 가장 느리게 나타났다. 이러한 결과는 산화력에 의한 반응속도의 영향으로만 설명이 불가능하여 개시단계와 사슬성장단계에서의 아닐린염(상대이온과 아닐린)의 결합력으로 설명할 수 있었다. 즉 아닐린의 화학적 중합은 O-H의 작용기를 가지고 있는 물과 같은 양성자성 용매(protic solvent)내에서 이루어지며 이들 작용기는 음으로 하전된 상대이온들과 수소결합(용매화)을 형성한다. 그러나 Table 1의 결과에서 확인된 것과 같이 황산이온(SO₄²⁻)이 존재하는 H₂SO₄ 수용액의 경우 아닐린을 첨가 시 물에 녹지 않는 흰색 결정(아닐린염)을 형성하였다. 이것은 양성전하를 띤 -NH₃⁺기와 상대이온(SO₄²⁻) 사이에 결합력이 높아 용매화가 일어나지 않았음을 의미한다. 이러한 결합력의 증가는 개시단계의 아닐린염의 산화와 사슬성장 단계에서의 두 단량체 사이의 결합에서 구조적 장애(steric hindrance)를 유발하여 중합속도가 느려지는 것으로 여겨진다.

양성자산 수용액내에서 중합된 폴리아닐린의 전기적 특성을 확인하기 위하여 emeraldine base 분말을 NMP (N-methyl-2- pyrrolidine)에 녹여 3 wt% 용액으로 제조하였다. 이 용액을 micro slide glass 위에서의 solution casting에 의해 필름을 형성(HF는 필름이 잘 부스러짐)한 후 1 M HCl로 도핑하고 건조시켜 전기전도도를 측정하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

HF의 경우 전기전도도가 상대적으로 상당히 낮게 나타났다. 그 이유를 설명하기 위하여 합성된 폴리아닐린의 UV와 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 산화상태 및 분자구조를 확인할 수 있었다. 측정된 UV와 FT-IR 스펙트럼을 다른 양성자산 수용액내에서 제조된 폴리아닐린의 결과와 비교하여 Figure 4에 나타내었다.

UV 스펙트럼에서는 HF 수용액내에서 중합된 아닐린을 제외하고

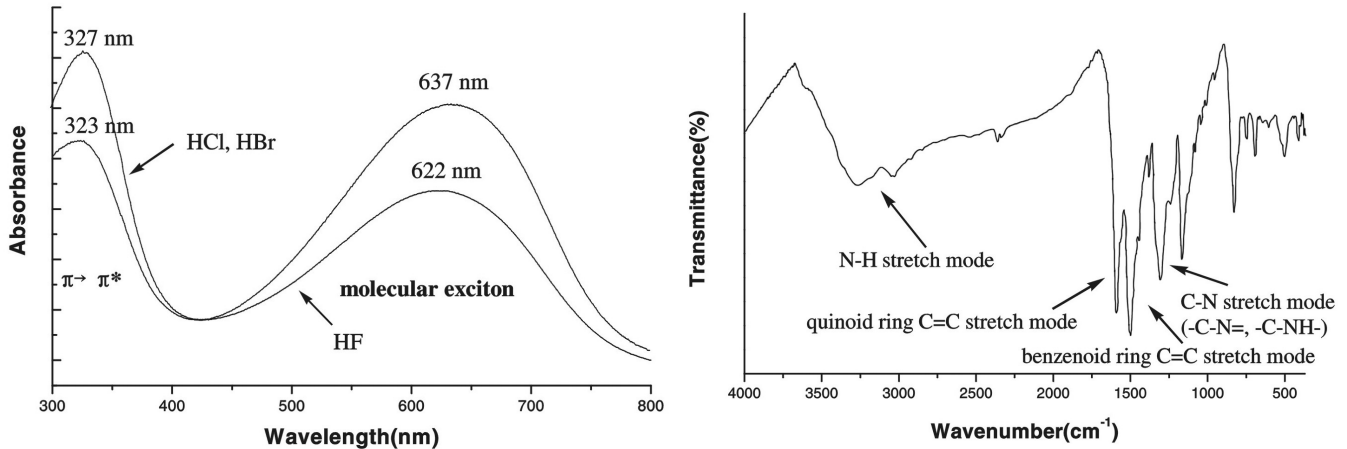


Figure 4. (a) UV/Vis. Spectra of Polyaniline Synthesized in aq. 1 M HF, HCl and HBr. (b) FT-IR Spectrum of Polyaniline Synthesized in aq. 1 M HF.

모두 327 nm (3.79 eV)에 중심을 둔 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이(band gap 전이)에 기인된 피크와, 637 nm (1.94 eV)에 중심을 둔 분자 엑시톤(molecular exciton)으로 불리는 편재화된 3개의 고리 전하 띠(localized three ring charge transfer band)에 나타나는 특징적인 피크를 나타내었다. 그러나 HF의 경우는 흡수피크들이 모두 단파장으로 이동(323 nm, 622 nm)한 경향을 나타내었다.

FT-IR 스펙트럼에서 3100~3400 cm^{-1} 부근에서 나타나는 중첩된 피크는 -C=N과 -C-NH-의 신축진동에 의한 것으로 보여지며, 2000~1650 cm^{-1} 영역의 피크로 보아 벤젠 치환체임을 알 수 있다. 또한 1597, 1507 cm^{-1} 에서의 피크는 각각 퀴논 형 고리와 벤젠 형 고리의 C=C 신축진동에 의한 것이며, 벤젠 형 고리에 의한 피크가 더 강하게 나타났다. 이로 보아 합성된 폴리아닐린은 모두 emeraldine 산화상태임을 확인할 수 있었으며, HF의 경우도 다른 양성자산과 같은 형태를 나타내었다. 또한 각각의 시료를 NMP에 동일한 농도(3 wt%)로 녹여 필름을 제조할 경우 HF의 경우 필름이 잘 형성되지 않았으며, 상당히 잘 부스러지는 경향을 나타내었다. 이러한 결과로부터 1 M HF의 수용액내에서 제조된 폴리아닐린을 사용한 경우 전기전도도가 상대적으로 낮은 이유는 공액길이의 감소에 의한 것으로 판단된다.

4. 결 론

양성자산(HF, HCl, HBr, HI, H₂SO₄)의 수용액내에서 아닐린 중합 시 양성자산의 영향을 조사하기 위하여 open-circuit potential을 측정하였다. Voc 측정결과 HCl, HBr, H₂SO₄, HF의 순으로 반응속도가 느리게 나타났으며, Voc 값도 HCl (0.77 V), HBr (0.742 V), H₂SO₄ (0.740 V), HF (0.622 V) 순으로 나타났다. 이러한 결과를 산도(pH)와 산화력과의 관계로 설명할 수 있었다. 아닐린 중합 시 HF와 H₂SO₄ 수용액에서는 부반응에 의해 생성된 유기물이 존재하지 않았으나, HCl과 HBr 수용액에서는 미 반응 아닐린 외에도 부반응에 의해 생성된 유기물이 존재하였다. 이러한 결과를 상대이온(음이온)의 친 핵성도(nucleophilicity)로 설명할 수 있었다.

감 사

이 논문은 서울산업대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구하였으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. G. Macdiarmid and A. J. Epstein, *J. Chem. Soc. Faraday Disc.*, **88**, 317 (1989).
2. T. Vikki, L. O. Pietila, H. Osterholm, L. Ahjopalo, A. Takala, A. Toivo, K. Levon, and O. Ikkala, *Macromolecules*, **29**, 2945 (1996).
3. C. L. Gettinger, A. J. Heeger, D. J. Pine, and Y. Cao, *Synth. Met.*, **74**, 81 (1995).
4. C. Y. Yang, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Synth. Met.*, **79**, 27 (1996).
5. J. Yue and A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2800 (1990).
6. J. M. Ginder and A. J. Epstein, *Physical Review B*, **41**, 10674 (1990).
7. J. Joo and A. J. Epstein, *Appl. phys. Lett.*, **65**, 2278 (1994).
8. A. F. Diaz and J. A. Bargon, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 112 (1980).
9. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85 (1994).
10. K. Tzou and R. V. Gregory, *Synth. Met.*, **47**, 267 (1992).
11. F. Lux, *Polymer*, **35**, 2915 (1994).
12. M. Gustavo, M. Llusa, C. Maria, and C. Barbero, *Polymer*, **38**, 5247 (1997).
13. E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, and H. K. Wong, *Synth. Met.*, **48**, 231 (1992).
14. Y. Wei, X. Tang, Y. Sun, and W. W. Focke, *J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem.*, **27**, 2385 (1989).
15. M. T. Gill, S. E. Chapman, C. L. DeArmitt, F. L. Baines, C. M. Dadswell, J. G. Stamper, G. A. Lawless, N. C. Billingham, and S. P. Armes, *Synth. Met.*, **93**, 227 (1998).
16. Y. Wei, K. H. Hsueh, and G. W. Jang, *Polymer*, **35**, 3572 (1994).
17. S. K. Manohar, A. G. Macdiarmid, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **41**, 711 (1991).