

핵심성장자리 수 조절을 통한 다양한 분자량을 갖는 폴리아닐린 합성

홍장후[†] · 장관식 · 문우연

서울산업대학교 정밀화학과
(2006년 7월 18일 접수, 2006년 9월 6일 채택)

Synthesis of Various Molecular Weight Polyaniline by Controlled Nucleation Site Number

Jang Hoo Hong[†], Kwan Sik Jang, and Woo Yeon Moon

Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea
(Received July 18, 2006; accepted September 6, 2006)

사슬성장의 핵심성장자리인 dimer (*p*-aminodiphenylamine)의 비율을 조절하여 아닐린 중합반응 과정에 첨가함으로써 oligomer에서 저분자량($M_w \sim 40000$)까지의 폴리아닐린 분자량이 조절되었다. 상대점도분자량 및 GPS 측정을 통하여 합성된 폴리아닐린의 분자량을 확인하였으며, UV, FT-IR, 전기전도도 등을 측정하여 분자량에 따른 폴리아닐린의 물리적, 화학적 성질을 조사하였다.

Molecular weight of polyaniline is controlled in the range of oligomer to low molecular weight by controlling the ratio of aniline dimer (*p*-aminodiphenylamine) to monomer. Aniline dimers act as nucleation sites in chain growth during the polymerization of aniline. The molecular weights of polyanilines are estimated by GPS and relative viscosity measurement. The physical and chemical properties of polyanilines with various molecular weights are studied by UV-Vis, FT-IR, and electrical conductivity measurements.

Keywords: polyaniline, nucleation sites, dimer, reaction rate, molecular weight

1. 서 론

폴리아닐린은 높은 전기전도도, 대기 안정성, 용액가공성 및 원료가 저렴하고 합성이 간단하여 여러 전도성 고분자 중 가장 폭넓게 응용(2차 전지용 전해질, 전기변색소자, 분자 센서, 전자파차폐 등)되고 있다[1-4].

폴리아닐린은 비극성인 방향족 화합물로서 약 10여년 전까지는 합성방법과 관계없이 대부분의 유기용매나 물에는 잘 녹지 않아 응용면에 상당한 제약이 되었다. 그러나 Angelopoulos 등[5]에 의해 emeraldine base가 NMP (*N*-methyl-2-pyrrolidone)에 용해됨이 보고되었으며, 이로부터 필름, 섬유, 탄성체 등의 가공이 가능하게 되었다. 이 후 여러 가지 방법을 응용하여, 폴리아닐린의 가공성을 높이기 위하여, 폭넓게 연구가 진행되고 있다.

폴리아닐린은 일반적으로 아닐린을 1 M HCl 수용액에서 아닐린과 산화제[(NH₄)₂S₂O₈]의 몰비를 4 : 1로 조절하여 0 °C에서 중합을 하게 되면 분자량이 53000~60000 정도인 폴리아닐린이 합성된다[6].

Manohar는[7] 폴리아닐린의 중합시 충분한 양의 LiCl을 첨가하여 -20 °C ~ -30 °C에서 중합 할 경우 분자량이 440000 정도인 높은 분자량의 폴리아닐린을 중합하였다. 또한 필름 및 섬유 등으로 가공 시 높

은 기계적 강도를 나타내는 것으로 확인되었다. 그러나 전기전도도는 10¹ S/cm 정도로 octamer의 전기전도도(10⁰ S/cm)와 비슷한 값을 보여 분자량에 큰 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다[8]. 또한 높은 분자량의 폴리아닐린은 사슬간 뒤얽힘(entanglement)의 증가 등으로 인해 유기용매에 대한 용해도 감소 및 짧은 겔화시간으로 인한 저장안정성의 문제 등으로 응용에 큰 제약이 되었다.

Inoue 등은 아닐린을 유기 용매내에서 중합하여 저분자량의 폴리아닐린을 합성하였으며, 도핑된 형태는 DMSO 등에 용해됨을 보고하였다[9]. Tzou 등은 아닐린을 acetic acid/water의 혼합용액에서 중합을 수행하여 acetic acid의 비율이 증가함에 따라 상대적으로 저분자량의 폴리아닐린이 생성됨을 보고하였다[10]. 또한 합성된 저분자량 폴리아닐린은 겔화 현상이 현저히 감소하고, 유기산(sulfosalicylic acid)으로 도핑된 후 용해도도 상당히 증가함을 보고하였다.

일반적으로 폴리아닐린은 자체물성이 약해 상용고분자들과 블렌딩에 의해 상용화되고 있다. 이러한 관점에서 폴리아닐린 중합도의 조절은 상용화에 있어 중요한 일부분이다.

폴리아닐린의 분자량은 합성시 반응물의 농도, 중합온도, 중합시 중합 환경(pH, 용매, 염의 첨가 등)에 따라 조절될 수 있다. 일반적으로 라디칼 중합반응에서 분자량조절에 가장 중요한 인자는 초기반응속도이다. 즉 라디칼 사슬성장반응은 라디칼과 라디칼간의 결합에 의해 빠른 속도로 진행된다. 이때 제한된 반응물(단량체)에서 사슬이 성장

[†] 주 저자 (e-mail: hjhong@snut.ac.kr)

Table 1. Amounts of Aniline Monomer and Dimer (*p*-aminodiphenylamine) Used In Chemical Polymerization of Aniline

Sample	Dimer (<i>p</i> -aminodiphenylamine)	Monomer (aniline)
A	0.506 g (0.0027 mol)	20 mL (0.22 mol)
B	1.013 g (0.0055 mol)	20 mL (0.22 mol)
C	2.026 g (0.011 mol)	20 mL (0.22 mol)
D	4.053 g (0.022 mol)	20 mL (0.22 mol)

할 때 사슬성장을 할 수 있는 핵심성장자리의 수(dimer)에 따라 분자량이 결정된다.

따라서 본 연구에서는 아닐린의 화학적 중합시 산화제의 투입속도를 달리하여 초기 핵심성장자리의 수를 조절하거나 핵심성장자리의 역할을 하는 dimer (*p*-aminodiphenylamine)를 사슬성장단계에 투입하여 oligomer에서 저분자에 이르는 다양한 분자량을 갖는 폴리아닐린을 합성하고자 한다.

2. 실험

2.1. 아닐린의 중합

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

우선 500 mL 1 M HCl 용액을 제조하였다. 이 후 20 mL의 아닐린을 300 mL 1 M HCl 용액에 녹여 0 °C로 냉각시켰다. 이때 반응용기 내에 SCE와 백금전극을 이용한 Open-circuit potential 측정장비와 온도계를 장치하여 반응 온도와 전위차를 동시에 측정하였다. 별도로 11.5 g의 [(NH₄)₂S₂O₈]을 200 mL 1 M HCl 용액에 녹인 후 0 °C로 냉각시켰다. 이 후 산화제가 포함된 용액을 아닐린이 포함된 용액에 자석젓개로 저어주며 분별깔때기를 이용하여 55 min에 걸쳐 방울방울 천천히 첨가(첨가속도: 0.06 mL/s)하였다. 100 min이 지난 후 침전물을 Whatman 거름종이(#2)를 이용하여 아스피레이터와 연결된 뷔흐너 깔때기 내에서 여과하였다. 이 후 처리는 일반적 중합법과 같이 처리하여 폴리아닐린을 합성하였다.

2.2. 반응물의 농도 및 산화제 첨가속도조절에 의한 저분자량 폴리아닐린 제조

80 mL (0.88 몰)의 아닐린을 600 mL 1 M HCl에 녹여 0 °C로 냉각시켰다. 별도로 46 g (0.2 몰)의 (NH₄)₂S₂O₈을 400 mL 1 M HCl에 녹인 후 0 °C로 냉각시켰다. 아닐린이 포함된 용액을 자석젓개로 빠르게 저어주며 산화제가 포함된 용액을 10 sec에 걸쳐 첨가하였다. 반응물을 계속 자석젓개로 저어주며 온도와 전위차를 90 min 동안 측정하였다. 침전물을 Whatman 거름종이(#2)를 이용하여 아스피레이터와 연결된 뷔흐너 깔때기 내에서 여과하였다. 이후의 과정은 일반적 중합법과 같이 하여 폴리아닐린을 제조하였다.

2.3. 핵심성장자리(dimer)의 조절에 의한 폴리아닐린 제조

본 실험에서는 dimer로 *p*-aminodiphenylamine을 사용하였으며, Table 1과 같이 dimer와 아닐린의 사용량을 조절하여 실험하였다. 각각 다른 몰수로 준비된 *p*-aminodiphenylamine을 50 mL DMF와 100 mL 1

M HCl로 혼합된 용액에 녹여 0 °C로 냉각시켰다. 이때 *p*-aminodiphenylamine이 1 M HCl용액에 대한 용해도가 낮기 때문에 용해도를 높이기 위하여 DMF를 사용하였다.

20 mL (0.22몰)의 아닐린을 200 mL 1 M HCl에 녹여 0 °C로 냉각시켰다. 별도로 11.5 g (0.05몰)의 (NH₄)₂S₂O₈을 200 mL 1 M HCl에 녹였다. 0 °C가 된 후 아닐린이 포함된 용액을 자석젓개로 저어주며 산화제가 포함된 용액을 30 sec에 걸쳐 첨가하였다.

5 min 정도 지난 후 용액이 반응하기 시작하여 푸른빛을 나타낼 때, 반응용액을 미리 준비된 *p*-aminodiphenylamine이 용해된 용액에 가하였다. 이 후 반응용액은 계속 자석젓개로 저어주면서 반응용액의 온도와 전위차(Voc)를 90 min 동안 측정하였다.

반응용기의 색은 일반적인 폴리아닐린의 중합 때와는 달리 구리빛 광택이 생성되지 않았다. 침전물을 Whatman 거름종이(#2)를 이용하여 아스피레이터와 연결된 뷔흐너 깔때기 내에서 여과하였다. 이후의 과정은 일반적 중합법과 같이 하여 폴리아닐린을 제조하였다.

2.4. 측정

합성된 시료를 KBr 분말과 잘 섞어 혼합물로 만들고 15~20 psi의 압력을 가하여 KBr 펠렛(pellet)을 만든 후 IR (Perkin Elmer System 2000 FT-IR) 스펙트럼을 4000~370 cm⁻¹의 영역에서 측정하였다. 또한 합성된 emeraldine base 분말을 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.

Viscosity의 측정은 Cannon사의 제품인 Ubbelohde 모세관 점도계(1C C632 @viscometer constant 0.02794 mm²/s²)를 사용하였다. 여러 조건에서 합성된 폴리아닐린을 NMP 100 mL에 0.1 g씩 넣은 후 자석젓개로 30 min 정도 처리하고, 이 용액 중 남아 있는 불용성물질을 최소화하기 위하여 60 °C로 조절된 초음파중탕(ultrasonic bath) 내에서 1 h 처리하였다. 이때 측정용액은 0.22 μm fluoropore membrane filter (millipore)를 사용하여 완전히 필터한 후 사용하였다.

평균분자량을 확인하기 위하여 GPC를 이용하였다. 측정용시료는 다음과 같은 과정에 의해 제조하였다. 먼저 2.5 g LiCl을 500 mL NMP에 완전히 용해시켜 냉장고에서 보관한다(무색이 되어야 함 : 노란색을 나타내면 수분이 함유되어있는 것으로 판단). 이때 LiCl을 NMP에 용해하여 용매로 사용하는 이유는 LiCl을 사용하여 폴리아닐린을 NMP에 용해하면 용해도가 증가하여 GPC elution pattern이 unimodal pattern으로 나타나기 때문에 LiCl이 0.5% 용해된 NMP를 용매로 사용하였다[10,11].

분자량 조절에 의해 준비된 폴리아닐린 시료 0.01 g을 용매(LiCl/NMP 0.5% wt/vol) 10 mL에 자석젓개로 저어주며 완전히 용해시킨다. 미용해된 시료는 0.5 μm micropore syringe 필터를 사용하여 완전히 제거하여 시료를 준비하였다.

GPC 측정시 column과 검출기의 온도는 30 °C로 일정하게 유지하였으며, 이동상(mobile phase)으로는 LiCl/NMP 0.5 w/vol%를 사용하였고, 이동상의 흐름속도(flow rate)는 1 mL/min을 유지하였다. 이때 사용된 기기는 Waters 150 CV이고, column은 Waters styragel HT 6E 2개와 μ-styragel HT 500 A를 연결하여 사용하였다.

표준물질로는 polystyrene (molecular weight range : 580, 1300, 1926, 9680, 28551, 65931, 172101, 629440 ; Waters)을 사용하였으며, 표준용액은 polystyrene 0.01 g을 용매(LiCl/NMP 0.5 w/vol%) 10 mL에 자석젓개로 30 min간 저어주며 용해시킨 후 사용하였다.

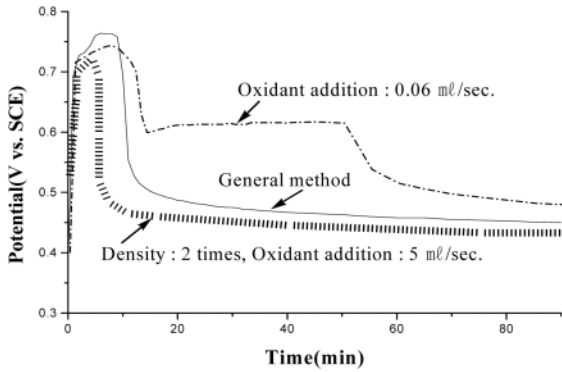


Figure 1. Potential-time profiles of aniline polymerizations as a function of rate oxidant addition.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응물의 농도 및 산화제 첨가속도조절에 의한 폴리아닐린

폴리아닐린의 분자량은 합성시 반응물의 농도, 중합온도, 중합시 중합 환경(pH, 용매, 염의 첨가 등)에 따라 조절될 수 있다. 일반적으로 라디칼 중합반응에서 분자량조절에 가장 중요한 인자는 초기반응속도이다. 즉 라디칼 사슬성장반응은 라디칼과 라디칼간의 결합에 의해 빠른 속도로 진행된다. 이때 제한된 반응물(단량체)에서 사슬이 성장할 때 사슬성장을 할 수 있는 핵심생성자리의 수에 따라 분자량이 결정된다.

본 연구에서는 온도를 0 °C, 아닐린과 산화제의 몰비를 1 : 0.23으로 각각 고정하고, 초기 핵심생성자리수의 조절에 의한 분자량조절의 가능성을 확인하기 위한 실험을 수행하였다. 먼저 1 M HCl 용액에서 반응물(아닐린, 산화제)의 농도를 일반적 중합조건보다 2배로 높여 반응속도를 빠르게 하였고, 반응용액에 산화제는 10 sec에 걸쳐 빠르게 가하였으며, 이때 반응물은 빠른 속도로 자석젓개로 저어주었다.

또한 아닐린과 산화제의 몰비(1 : 0.23)를 고정시키고, 산화제를 방울방울 천천히 반응용기에 투여(첨가속도 : 0.06 mL/s)하여 초기단계의 반응속도를 느리게 하였다. 반응속도는 전위차(Voc)를 측정하여 확인하였으며, 일반적인 방법으로 중합시 측정된 전위차와 비교하여 Figure 1에 나타내었다.

초기단계의 반응속도를 빠르게 하기 위하여 반응물의 농도를 높이고, 산화제를 빠르게 첨가해준 경우, 산화제를 투여한지 30 sec 후에 용액의 색이 푸르게 변하였으며, 3 min 뒤 반응용기에 구리 빛 광택이 관찰되었다. 중합반응은 산화제 첨가 5 min 후 종결(Voc = 0.45)되었으며, 중합온도는 최고 14 °C까지 높아졌다. 일반적 중합법과 비교 할 때 초기 반응속도가 상당히 빨라지고, 종결반응이 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.

초기단계의 반응속도를 낮추기 위하여 산화제를 방울방울 천천히 투여한 경우, 산화제를 투여한지 6 min이 지난 후 용액의 색은 푸른색을 띄기 시작하였고, 13 min이 지난 후 용기표면에 구리 빛 광택이 관찰되었다. 전위는 산화제를 완전히 투여할 때까지 0.64~0.62 V로 유지되었고, 반응용액의 온도도 3 °C로 일정하게 유지되었다. 일반적 중합법과 비교하면 초기 반응속도와 사슬성장반응이 매우 느리게 진행됨을 알 수 있었다.

고분자의 분자량을 결정하는 데는 여러 가지 방법이 이용될 수 있으나 본 연구에서는 점도 측정을 통하여 다른 조건하에서 합성된 폴리아닐린과 상대적인 분자량을 비교하였다.

Table 2. Various Parameters of Emeraldine Base-NMP Solutions as a Function of Concentration

Sample	Density (g/mL)	Drop time (sec)	Relative viscosity ($\eta_{rel} = t/t_0$)	Specific viscosity ($\eta_{sp} = \eta_{rel}-1$)	Reduced viscosity ($\eta_{red} = \eta_{sp}/c$)	Gel time
NMP	-	63.2	-	-	-	-
A	0.0011	68.8	1.0886	0.0886	80.55	48 hrs.
B	0.0011	68.1	1.0775	0.0775	70.45	22 day
C	0.0011	73.4	1.1613	0.1613	146.63	3 min.

※ Sample A : General method.

B : Drop speed of oxidant addition is 5 mL/sec.

C : Drop speed of oxidant addition is 0.06 mL/sec.

초기단계의 반응속도를 느리게 한 경우가 상대적으로 높은 환산점도 값을 나타내었고, 초기반응속도를 빠르게 한 경우는 낮은 환산점도 값을 나타내었다. 동일한 농도에서 측정된 점도 값을 Table 2에 나타내었다.

폴리아닐린(emeraldine base)을 NMP에 높은 농도로 용해시켜 방치할 경우 고분자 사슬과 사슬간의 강한 물리적 가교결합으로 인하여 용액으로부터 젤이 형성된다. 이때 젤이 형성되는 시간은 일반적으로 고분자의 농도와 분자량에 영향을 받는다[12].

본 연구에서는 점도를 측정된 3개의 폴리아닐린 시료를 같은 농도(3 wt%)로 NMP에 용해하여 젤화시간(gelation time)을 측정하였으며, 측정결과를 Table 2에 나타내었다. 여기서 젤화시간은 NMP 용액에 폴리아닐린 시료를 녹이기 시작한 시간부터 용액을 만들어 유리 tube 내에 넣고 마개를 막은 후 일정시간(1 min 간격)마다 튜브를 뒤집어 용액이 흐르지 않을 때까지의 경과시간으로 정의하였다.

반응속도를 느리게 하여 제조된 시료 C는 NMP용액에 용해된지 3 min 경과 후 젤 현상이 나타나기 시작하여 20 min 경과 뒤 완전한 젤로 변하였으며, 일반적 방법에 의해 중합된 시료 A는 약 48 h 뒤 완전한 젤이 되었다. 그러나 반응속도를 빠르게 하여 제조된 시료 B는 젤이 형성되는데 약 22일 정도 소요되었으며, NMP에 가장 잘 용해되는 것으로 확인하였다. 이상의 결과로 초기단계의 반응속도를 조절함으로써 분자량의 조절가능성을 확인하였다.

3.2. 핵심생성자리 수 조절에 따른 폴리아닐린

상기 결과를 바탕으로 본 연구에서는 아닐린 중합반응에서 사슬성장을 할 수 있는 핵심생성자리인 dimer로서 미리 합성된 *p*-aminodiphenylamine를 이용하여 분자량을 조절하였다.

먼저 아닐린 monomer와 산화제를 반응시켜 용액의 색깔이 푸른빛(아닐린 dimer 생성단계)을 나타낼 때 dimer가 용해된 용액을 반응용기에 투여하였다. Dimer를 아닐린과 개시단계에서부터 반응시키지 않는 이유는 dimer가 아닐린보다 반응성이 우수(oxidation potential ; 아닐린 dimer : 0.5 V, 아닐린 monomer : 1.1 V) 하기 때문이다.

산화제는 아닐린 모노머보다 dimer들과 우선적으로 반응하게 되고, dimer 라디칼 사이의 결합으로 머리-머리(N-N)가 결합된 tetramer를 형성하게 되어 핵심생성자리로서의 역할을 못하게 된다. 따라서 본 연구에서는 아닐린을 먼저 산화시켜 아닐린 라디칼을 만든 후 dimer들과 반응시켰다.

Dimer와 아닐린의 사용량은 Table 1에서 나타난 것과 같이 조절하여 사용하였으며, 이때 반응용기의 색은 일반적으로 중합할 때와는 달리 구리 빛 광택을 나타내지 않았다. 침전물은 Whatman 거름종이

Table 3. Reduced Viscosity, Molecular Weight (GPC) and Conductivity of Polyaniline Synthesized with Various Aniline Dimer/Monomer Ratios

Dimer	Monomer	Reduced viscosity ($\eta_{red} = \eta_{sp}/C$)	Molecular weight (Mw)	Conductivity *
0.506 g (0.0027 mol)	20 mL (0.22 mol)	85.45	38,312	5
1.013 g (0.0055 mol)	20 mL (0.22 mol)	75.45	21,083	3
2.026 g (0.011 mol)	20 mL (0.22 mol)	35.45	12,410	6×10^{-1}
4.053 g (0.022 mol)	20 mL (0.22 mol)	30.01	8,227	2×10^{-1}

* 1 M HCl doped polyaniline (pellet)

Table 4. Comparison of the Absorption of the $\pi \rightarrow \pi^*$ and Excitonic Transition in the UV/Vis. Spectra of Polyaniline Synthesized in Different Aniline Dimer/Monomer Ratio

Dimer	Monomer	$\pi \rightarrow \pi^*$ (327 nm)	Excitonic transition (637 nm)
0.506 g (0.0027 mol)	20 mL (0.22 mol)	327 nm	631 nm
1.013 g (0.0055 mol)	20 mL (0.22 mol)	327 nm	623 nm
2.026 g (0.011 mol)	20 mL (0.22 mol)	325 nm	611 nm
4.053 g (0.022 mol)	20 mL (0.22 mol)	323 nm	604 nm

(#2)를 이용하여 아스피레이터와 연결된 뷔흐너 깔때기 내에서 여과 하였다.

사용된 dimer의 양이 증가할수록 여과시 걸리는 시간은 증가하였으며, 특히 사용된 dimer의 양이 0.022몰일 경우 2 h 정도 소모되었다. 이후의 과정은 일반적 중합법과 같이 하여 폴리아닐린을 제조하였다. 각각 물비를 달리하여 중합된 폴리아닐린 시료의 점도측정으로부터 계산된 환산점도(reduced viscosity), GPC 측정결과 및 1 M HCl 도핑후의 전기전도도를 Table 3에 나타내었다.

Table 3의 결과에서 보듯이 사용된 dimer의 양이 증가할수록 환산 점도는 상대적으로 낮아지는 경향을 나타내었으며, GPC 측정으로 확인된 평균분자량도 뚜렷이 감소하는 경향을 나타내었다. 이로부터 핵심성장자리의 수(dimer의 양)가 증가할수록 상대적으로 분자량이 감소함을 확인하였다. 이상의 결과로부터 dimer인 *p*-aminodiphenylamine이 첨가될수록 사슬성장을 할 수 있는 핵심성장 자리수가 증가하게 됨으로써 초기 반응속도를 높일 수 있었으며 또한 사슬성장 반응 속도가 빨라져 폴리아닐린이 저분자화 됨을 확인할 수 있었다. 즉, 폴리아닐린의 성장 반응인 라디칼 중합 반응에서 분자량 조절에 가장 중요한 인자는 초기 반응 속도이다. 라디칼 성장 반응은 라디칼과 라디칼의 결합에 의해 빠른 속도로 진행된다. 이때 제한된 양의 반응물(monomer)에서 사슬이 성장할 때 사슬 성장의 중심이 되는 핵심성장자리(dimer)의 수에 따라 분자량이 결정된다[11]. 폴리아닐린의 경우 제한된 monomer 분자로부터 사슬 성장이 진행시 초기 반응 속도가 느릴 경우 핵심성장자리의 수가 적게 생성되고, 하나의 핵에 대하여 계속적으로 성장이 진행되어 분자량이 크게 증가하게 된다[11]. 그러나 본 실험에서는 폴리아닐린 중합 반응시 dimer양을 조절하여 첨가함에 따라 핵심 성장 자리의 수(dimer)가 상대적으로 많이 생성되

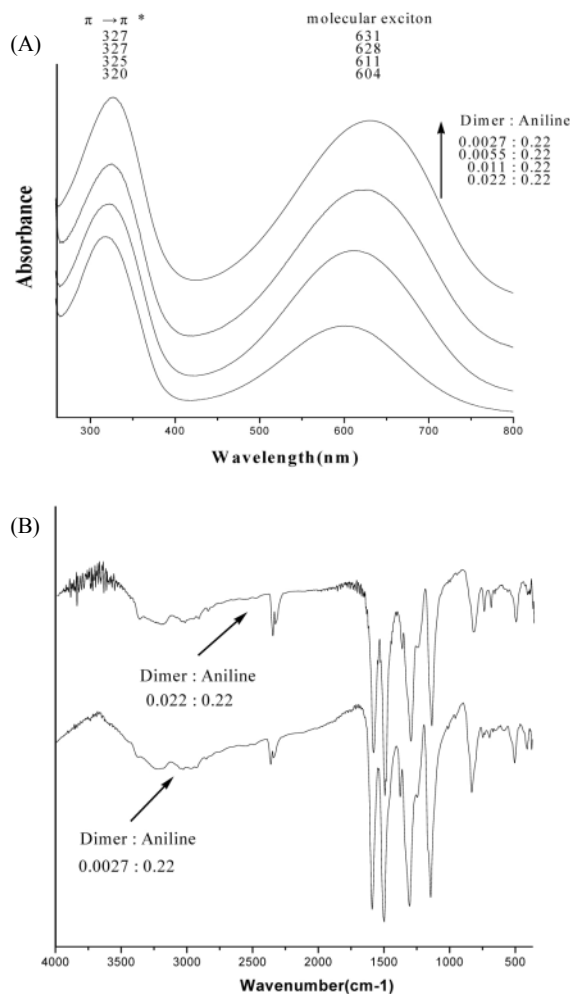


Figure 2. UV/Vis. (A) and FT-IR (B) spectra of polyaniline synthesized using various ratios of aniline dimer and monomer in aq. 1 M HCl.

어 초기 반응 속도가 빨라져 각각의 dimer가 핵심 생성 자리로 나누어 사슬 성장에 참여하게 되므로 분자량이 크게 증가하지 않게 됨을 확인 하였다.

또한 물비를 각각 달리하여 제조된 시료의 산화상태 및 분자구조를 확인하기 위하여 UV/Vis., FT-IR 스펙트라를 측정하여 Figure 2에 나타내었다.

FT-IR 스펙트라에서는 모든 시료가 1597, 1507 cm^{-1} 에서 나타나는 벤젠형 고리에 의한 C=C 신축진동 피크를 강하게 나타냈으며, 폴리아닐린(emeraldine base)의 특징적인 피크들과 일치함을 볼 수 있어 합성된 시료는 동일한 구조를 가지고 있으며 emeraldine의 산화상태임을 확인할 수 있었다.

UV/Vis. 스펙트라에서는 dimer (*p*-aminodiphenylamine)의 비가 증가 할수록 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 엑시톤에 해당하는 특징적인 피크가 전체적으로 단파장 이동을 함을 볼 수 있었다. 특히 분자엑시톤에 해당하는 흡수피크가 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당하는 피크의 세기보다 상대적으로 감소하는 경향을 나타내었다. Dimer와 아닐린의 물비에 따라 확인된 흡수파장($\pi \rightarrow \pi^*$, 분자엑시톤)의 변화를 Table 4에 나타내었다.

Table 5. Dependency of $\pi \rightarrow \pi^*$ Transition (λ_{\max}) in the UV/Vis. Spectra on Number of Rings[12]

	Number of rings (benzene)			
	3	4	5	7
$\pi \rightarrow \pi^*$ transition (λ_{\max})	306 nm	320 nm	321 nm	323 nm

1968년 J. Honzl[12]은 여러 종류의 아닐린 올리고머(oligomer)를 합성하고 UV/Vis. 스펙트럼분석을 통하여 Table 5와 같이 벤젠링의 수와 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이(λ_{\max})의 변화를 확인하였다.

이러한 Honzl의 연구결과와 본 연구에 의해 중합된 시료의 UV/Vis. 스펙트럼의 결과를 비교하여 oligomeric aniline이 중합되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 아닐린 중합반응 과정에서 초기 사용된 아닐린 monomer(0.22 몰) 대비 dimer (*p*-aminodiphenylamine)의 양을 0.0027, 0.0055, 0.011, 0.02 몰로 각각 달리 첨가하여 핵심생성자리의 수를 조절함에 따라 분자량 38,312, 21,083, 12,410, 8,227의 oligomer에서 저분자량의 폴리아닐린을 합성할 수 있었다. 즉, dimer인 *p*-aminodiphenylamine이 첨가될수록 사슬성장을 할 수 있는 핵심생성 자리수가 증가하게 됨으로써 사슬성장 반응 속도가 빨라져 저분자량의 폴리아닐린이 합성됨을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 서울산업대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구하였으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. M. Genies, P. Hany, and C. Santier, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 751 (1988).
2. T. Kobayashi, H. Yoneyama, and H. Tamura *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 419 (1984).
3. P. N. Bartlett and P. R. Birkin, *Synth. Met.*, **61**, 15 (1993).
4. J. Joo and A. J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2278 (1994).
5. M. Angelopoulos, A. Ray, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **21**, 21 (1987).
6. A. G. Macdiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85 (1995).
7. S. K. Manohar, A. G. Macdiarmid, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **41**, 711 (1991).
8. F. L. Lu, F. Wudl, M. Nowak, and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8311 (1986).
9. M. Inoue, R. E. Navarro, and M. B. Inoue, *Synth. Met.*, **30**, 199 (1989).
10. K. Tzou and R. V. Gregory, *Synth. Met.*, **53**, 365 (1993).
11. K. Tzou and R. V. Gregory, *Synth. Met.*, **47**, 267 (1992).
12. J. Honzl and M. Tlustakova, *J. Polymer Sci.*, **22**, 451 (1968).