

아닐린과 그 유도체들의 중합 및 전기 전도 특성 연구

○ 강동필, 허창수, 문성인, 김형식, 윤문수
한국전기연구소 전기재료연구부

Study on the polymerization of aniline and its derivatives
and on the conductivity of those polymers

Kang-Dong Pil, Huh Chang Su, Moon Sung In, Kim Hyung Sik, Youn Moon Su
Korea Electrotechnology Research Institute

1. 서론

Polyaniline(PAn)은 1세기 이전에 알려졌지만 그것의 구조는 아직도 정확히 밝혀져 있지 않다. 최근 전도성 고분자로서의 PAn는 공기 중에서 안정하고 응용면(고분자 battery 재료, color switch)에서 좋은 특성을 가지고 있을뿐만 아니라 화학적인 방법에 의해 대단위로 합성 가능하므로 많은 관심을 갖고 있는 물질중의 하나이다.

본 연구에서는 PAn을 화학적으로 합성하고 그것의 전기전도 특성을 조사하여 최상의 합성조건을 찾았으며 동일 방법으로 aniline유도체들을 합성하여 유도체의 치환기들이 전도특성에 어떤 영향을 주는가를 조사하였다.

2. 실험

aniline은 물을 용매로 하고 산화제인 $(NH_4)_2 S_2O_8$ 을 사용하여 합성할 수 있다는 것은 알려져있다!) 좋은 수율로 전도도가 높은 PAn을 중합하기 위하여 여러 조건하에서 합성하였으며 합리적인 실험 조건을 찾아 동일 방법으로 aniline유도체들을 중합하여 전기 전도 특성을 조사하였다. 중합이 끝난뒤 그 상태로 24시간 이상 방치하여 평형 되게 하였고 산화제와 미 반응물을 제거하기 위하여 1M HCl 수용액으로 수 번 씻었다. 겉에서 수분이 완전히 빠진후 진공 oven 속에서 10일 이상 건조시켰다. 전도도를 측정하기

위하여 일정 무게를 달아 일정 압력으로 Pellet를 만들어 four probe 방법에 의해 전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 검토

aniline은 물에 잘 녹지 않으므로 용해도를 좋게하고 합성과 동시에 doping된 상태로 얻어지기 때문에 전도도를 높게 하기 위하여 HCl 조건하에서 실험하였다. PAn을 산으로 처리할때 산의 PH에 따른 전도도는 그림 1과 같이 변하는 것으로 보고 되어 있다.²⁾ 따라서 낮은 PH조건인 1M HCl로

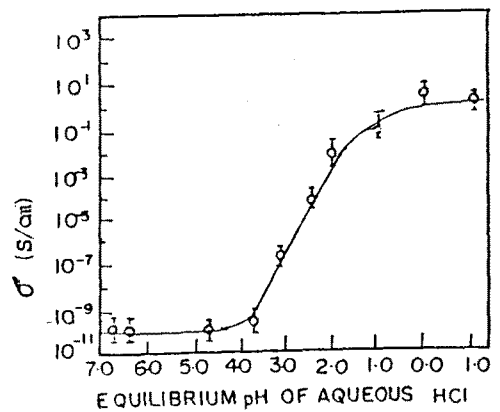


Fig 1 Relationship between the equilibrium pH of the aqueous HCl with which polyaniline is washed and the conductivity of the resulting dried powder.

산의 농도를 고정하고 aniline과 산화제인 $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 상대 농도를 변화시키면서 합성하였다. 얻어진 PAN의 수율과 그것의 전기 전도도를 측정하여 Table 1,2에 수록하였다. 실험 결과에 의하면 전도도는 aniline과 HCl의 상대 농도와 밀접한 관계가 있으며, 수율은 aniline과 산화제의 상대 농도와 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

Table1. Polymerization of aniline in H_2O under the following condition; HCl=1M, $(NH_4)_2S_2O_8=0.1M$, temp=30°C

concentration of aniline (M)	yield	conductivity (σ :s/cm)	remark
0.5	very high	5.23	soluble
1	high	2.30	soluble
2	medium	very low	insoluble

Table2. Polymerization of aniline in H_2O under the following condition; HCl=1M, $(NH_4)_2S_2O_8=0.01M$, temp=30°C

concentration of aniline (M)	yield	conductivity (σ :s/cm)	mole ratio*
0.1	very high	0.34	10
0.5	high	4.16	50
1	medium	0.034	100

* mole ratio = aniline/ $(NH_4)_2S_2O_8$

이들을 확실히 규명하기 위하여 aniline과 HCl의 농도를 같게하여 합성한 실험 결과를 table 3에, 이들을 도식화하여 그림 2에 나타내었다. 상기 data에 의하면 전도도는 전반적으로 낮았고 수율은 aniline과 $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 비에 반비례함을 알 수 있다. 이상의 실험결과로부터 합성하는데는 0.5M aniline, 0.05M $(NH_4)_2S_2O_8$, 1M HCl 농도가 합리적임을 알 수 있었다.

Table3. Polymerization of aniline having the same concentration as HCl in H_2O under the following condition; $(NH_4)_2S_2O_8=0.01M$, temp=30°C

concentration of aniline and HCl(M)	yield	mole ratio	conductivity (s/cm)
0.1	very high	10	0.05
0.25	high	25	0.015
0.5	high	50	0.32
1	medium	100	0.013
2	low	200	0.02
4	very low	400	0.025

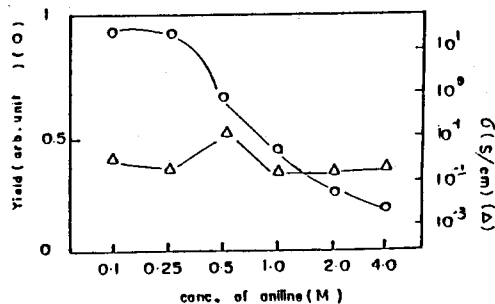
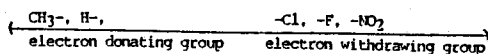


Fig2. Polymerization of aniline having the same concentration as HCl in aqueous medium at $(NH_4)_2S_2O_8=0.01M$, temp.=30°C

여러가지 화학기들을 가진 aniline유도체들을 동일한 조건하에서 합성하여 이들 화학기들이 합성할때의 반응성에 그리고 전도도에 어떻게 영향을 주는가를 조사하였다.

반응성을 정리해보면 다음의 순서와 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

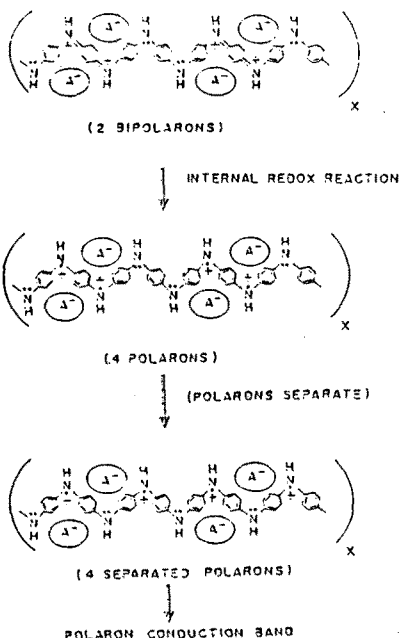


aniline유도체들을 합성한 고분자의 전기 전도도가 PAN의 경우보다 좋지 않은 것으로 나타났다. PAN의

Table 4. Polymerization of aniline derivatives

Structure of material	reaction time until dark	yield	conductivity (σ S/cm)
<chem>Nc1ccccc1</chem>	3 min	very high	6.5
<chem>Cc1ccc(N)cc1</chem>	5 min	very high	3.4
<chem>Cc1ccc(N)cc1</chem>	5 min	very high	2.2
<chem>Cc1c(C)ccc(N)c1</chem>	~30 hrs	very low	-
<chem>Clc1ccc(N)cc1</chem>	~5 hrs	low	Immeasurable
<chem>Fc1ccc(N)cc1</chem>	~40 hrs	very low	-
<chem>[O-][N+](=O)c1ccc(N)cc1</chem>	-	no reaction	-
<chem>Nc1ccc2ccccc2c1</chem>	-	low	2.5×10^{-4}

전도 mechanism을 연구한 결과들 중에서 최근 Macdiarmid는 poly(semiquinone radical cation) 구조를 다음과 같이 제안하였다.³⁾ 산으로 doping 하였을때 전기 전도도가 크게 증가하는 것을 polaron conduction band이론으로 설명하고 있다. 특히



전자 친화도가 큰 기들을 가진 유도체들의 경우에 있어서 더욱 그러한데 이것은 aniline유도체 고분자들의 전기 전도도가 PAN보다 좋지 않은것, 치환기들의 업체적인 영향으로 인해 overlapping 잘 되지 않는 이유 보다는 이들 기의 전자적인 효과로 doping이 효율적으로 되지 않거나 polaron separation 잘 되지 않아 전도도가 크게 떨어지는 것으로 생각된다. 도전성 고분자의 전도도의 온도의존성은 doping과

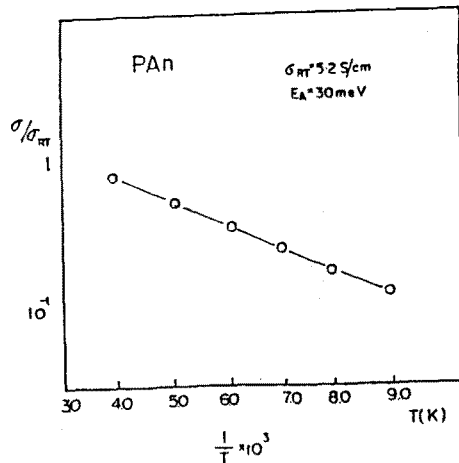


Fig 3. Conductivity variation of PAN with temperature.

undoping 상태에 따라 크게 달라지는데 doping된 PAN($\sigma_{25} = 5.3 \text{ S/cm}$)의 전도도의 온도 특성을 조사하여 그림 3에 나타내었다. 여기서 구한 활성화 에너지 $E_a = 0.03 \text{ eV}$ 의 낮은 값을 가지며 이는 PAN이 금속 전도 mechanism을 갖는 것을 의미한다.

참고문헌

- [1] A.G.Macdiarmid, M.Halpern and N.L.D. Somasiri, Proc. ICSM84
- [2] A.G.Macdiarmid, J.C.Chiang, M.Halpern, W.S.Huang Mol. Cryst. Liq. Cryst., 125, 309(1985)
- [3] A.G.Macdiarmid, A.J.Epstein, Synthetic Metals, 18, 285(1987)