

## 폴리톨루이딘 합성 및 전기화학적 특성분석

朴洙範\* · 李成柱† · 金銀玉

수원대학교 자연과학대학 화학과

스마트텍, NKIC

(2002. 2. 18 접수)

### Synthesis and Electrochemical Characterization of Poly-*o*-toluidine

Soo Beom Park\*, Sung Joo Lee†, and Eun Ok Kim

Department of Chemistry, The University of Suwon, Kyunggi 445-742, Korea

Smart materials technology Inc. NKIC, Seodaemun-gu, Seoul 120-100, Korea

(Received February 18, 2002)

**요약.** 폴리아닐린에 전자주기기(-CH<sub>3</sub>)를 치환하여 전자효과(electronic effect)와 입체장애효과(steric effect)를 확인하기 위하여 폴리아닐린 유도체인 폴리톨루이딘(POT)을 화학적 및 전기화학적으로 합성한 결과 입체장애효과가 더 우세하였다. 순환전압 전류법(Cyclic Voltammetry)과 전위차벗김 분석법(Constant Current Potentiometric Stripping Analysis)을 사용한 결과 POT의 IP는 4.95 eV, EA는 3.24 eV, E<sub>g</sub>는 1.71 eV임을 확인하였다.

**주제어:** 폴리톨루이딘, 순환전압 전류법, 전위차벗김 분석법, 밴드갭

**ABSTRACT.** Poly-*o*-toluidine (POT) was chemically and electrochemically synthesized for the study of the electronic and steric effect of methyl substituents. It was found that the steric effect was dominant in POT. The IP 4.95 eV, EA 3.24 eV, E<sub>g</sub> 1.71 eV of POT were found by the CV (Cyclic Voltammetry) and CCPSA (Constant Current Potentiometric Stripping Analysis).

**Keywords:** Polytoluidine, CV, CCPSA, Band gap

## 서 론

본 연구의 주요 관점은 poly-*o*-toluidine(POT)에서 -CH<sub>3</sub>기에 의한 고분자 골격의 뒤블림으로 인해 동일한 조건에서 합성된 폴리아닐린보다 서분자량이 되는 입체효과(steric effect)와 전자주기기(electron donating group)의 전자효과(electronic effect)<sup>2,3</sup>를 확인하는 것이다.

POT는 폴리아닐린과 마찬가지로 완전환원형(POT-LEB), 중간산화형(POT-EB), 완전산화형(POT-PB) 등 여러 가지 산화상태를 갖는다. Fig. 1에 POT의 구조를 나타내었다. 순환전압 전류법(Cyclic Voltammetry)과 일정전류 전위차벗김 분석법(Constant Current Potentiometric Stripping Analysis)을 이용하여 유기전기발광물질의 이

온화에너지(IP), 전자전도도(EA) 및 밴드갭(E<sub>g</sub>)을 확인하였으며, UV 측정으로 얻은 E<sub>g</sub>와 비교 분석하였다.

## 실 험

### POT-EB 화학적 합성

0°C의 1 M HCl 용액 내에서 *o*-toluidine monomer에 산화제 ammonium peroxydisulfate를 첨가하여 150분간 산화중합한 후, 1 M HCl 용액 내에서 15시간 양성자화하여 50% 양성자화된 POT emeraldine salt(POT-ES)를 얻었다. 이 POT-ES를 0.1 M NH<sub>4</sub>OH용액에서 24시간 탈양성자화 시키고 진공건조하여 POT-EB상태 분말을 얻었다.

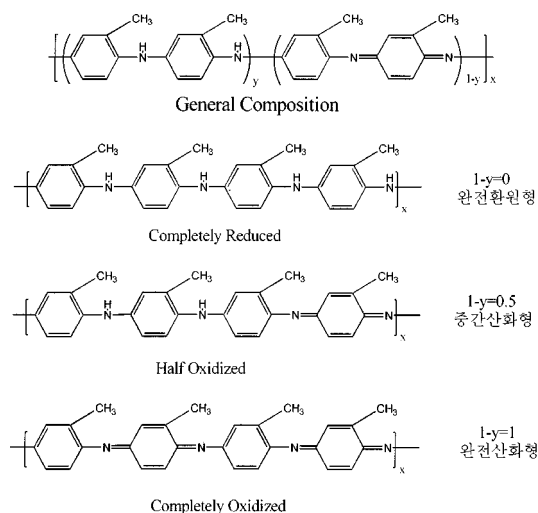


Fig. 1. General composition and various oxidation states of poly-*o*-toluidine.

### POT-LEB 제조

메탄올에 화학적으로 합성한 POT-113 분말과 환원제 hydrazine을 혼합하여 질소대기하에서 48시간 교반 후 진공건조하여 회색빛 POT-LEB 분말을 얻었다.

### POT-EB 전기화학적 합성

*o*-Toluidine 5 ml를 HCl이 전해질인 증류수 100 ml에 넣고 자석젓개로 저어주며 방치한 후 CV로 POT-ES를 합성하였다. 기준전극은 Ag/AgCl, 작업전극은 백금판 (3×2.5 cm), 상대전극은 백금선(0.6 mm)을 사용하였다. 백금 산화전극의 전위를 -0.2 V~0.8 V에서 주사속도 (scan rate) 20 mV/sec로 변화시키며 시료를 작업전극위에 도포 한 후 전압을 0.7 V로 유지시켜 POT-ES가 입혀진 것을 확인하였다. 이 POT-ES를 0.1 M Ni(OH) 용액에서 24시간 탈양성자화하여 POT-EB를 얻었다.

### GPC 분석

이동상은 0.5 M LiCl/NMP 용액, 흐름 속도: 0.8 ml/min, 시료 주입량은 50  $\mu$ l, styragel HT3와 styragel 6c 관의 온도는 100  $^{\circ}$ C, 검출기 온도는 50  $^{\circ}$ C 이었고, 표준물질 polystyrene으로 보정하였다.

### 전기화학적 측정<sup>4)</sup>

CV와 CCPSA로 유기전기활물질의 IP, EA,  $E_g$ 를 확인하고, UV의  $E_g$ 와 비교 분석하였다. 분석장치는 PIMACS사 Electrochemical Analysis System 300이었고, 상대전극은 백금선(0.6 mm), 기준전극은 0.1 M Ag/Ag<sup>+</sup>을 이용하였다. 그리고 산화반응은 ITO 작업전극,

환원반응은 Al 작업전극을 사용하였다. 필름의 두께는 1000Å이었고, 유기용매는 acetonitrile, 전해질은 13<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, 표준물질은 ferrocene을 사용하였다.

### UV-Vis.

고분자를 유기용매인 NMP에 녹이고 표준용기에 넣은 후 산화상태를 변화시키며 Spectrophotometer(Hewlett-Packard 8453)로 300~800 nm영역에서 측정하였다.

### FT-IR

고분자들의 작용기에 관한 정보를 얻기 위하여 시료를 KBr 펠렛으로 만든 후 FT-IR(Perkin Elmer System 2000)을 4000~400 cm<sup>-1</sup> 영역에서 측정하였다.

### TGA-DSC 분석

고분자의 열적 안정성 및 용매의 함유량을 알아보기 위해 TGA-DSC(NETZSCH STA 409C)에서 N<sub>2</sub>기체를 흘려주면서 상승속도 10  $^{\circ}$ C/min로 상온에서 800  $^{\circ}$ C까지 측정하였다.

## 결과 및 고찰

표준물질로 polystyrene을 사용하여 측정된  $M_w$ (무게 평균 분자량)는 24,000,  $M_n$ (수평균 분자량)은 11,700 이었고,  $M_w/M_n$  다분산지수(polydispersity)는 2.05 이었다. 이는 이전에 보고된 0  $^{\circ}$ C, 1 M HCl 하에서 합성된 POT 평균 분자량과 비슷한 값을 보여주고 있다.<sup>4)</sup>

UV-Vis.<sup>5)</sup>과 FT-IR<sup>6)</sup>로 화학적 및 전기화학적으로 합성한 POT-EB와 EB를 확인하였다. POT의 UV-Vis. 스펙트럼에서 317 nm에서 나타난 넓은 피크는  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이(band gap 전이)에 기인된 것으로서, 폴리아닐린의 327 nm 보다 단파장이동 즉 blue shift 함으로서 밴드갭이 증가한 것을 알 수 있었다. 615 nm에 중심을 둔 벤젠형 고리(benzenoid ring) 피크는 역시 blue shift하였다. 따라서 폴리아닐린에 메틸기를 치환하였을 때에는 전자효과 보다 입체장애 효과가 더 우세한 것으로 나타났다.

또한 Fig. 2의 벤젠형 고리(benzenoid ring)에 중심을 둔 원자들의 전자전이 조합으로부터 나온 산화상태(LEB와 EB의 함량)를 변화시켜 측정된 UV-Vis. 스펙트럼에서 LEB 함량이 증가해도  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이는 거의 일정했는데 이는 벤젠형고리와 퀴논형고리의 비가 3:1이므로 퀴논형고리가 비록 감소하더라도  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이에는 큰 영향을 미치지 않는 것이다. Fig. 3에서  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이의  $\lambda_{max}$ 와 분자역시론<sup>11,12)</sup> 전이의  $\lambda_{max}$  비는 EB 함량이

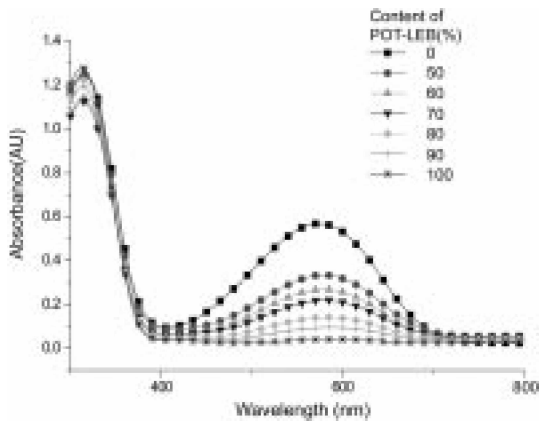


Fig. 2. UV-Vis. spectra of poly-*o*-toluidine for the contents of POT-LEB in chloroform solution.

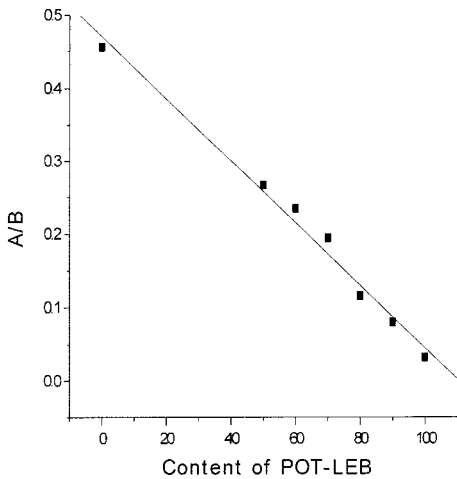


Fig. 3. Correlation diagram for the contents of POT-LEB and  $\lambda_{max}$  of molecular exciton (A) ratio  $\pi-\pi^*$  (B).

증가할수록 직선적으로 증가하는 것을 확인하였다.

Fig. 4: POT에 대한 CV와 CCPSA 결과이다. CV의 산화전위 시작점은 +0.15 V이므로 IP는 4.95 eV. 환원전위 시작점은 -1.54 V 이므로 EA는 3.26 eV. 산화/환원전위 시작점 차인 전기화학적  $E_p$ 는 1.69 eV이다. 그리고 CCPSA의 산화전위 시작점은 +0.15 V이므로 IP는 4.95 eV. 환원전위 시작점은 -1.56 V 이므로 EA는 3.24 eV. 전기화학적  $E_p$ 는 1.71 eV이다. 따라서 전기화학적 분석에 의한  $E_p$ 는 734~725 nm이다. Fig. 2에서 POT-LEB에 대한 UV 스펙트럼의 AU max는 317 nm에서 1.19 eV, 615 nm에서 0.73 eV이었다. 그리고 615 nm 봉우리의 edge는 747 nm에서 나타났으므로 분광학적  $E_p$

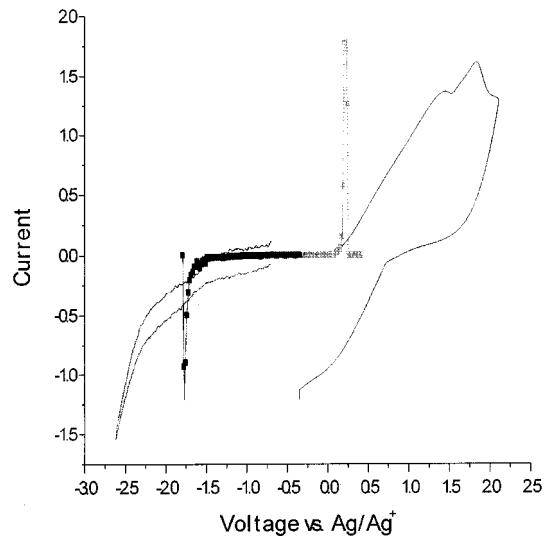


Fig. 4. CV (—) and CCPSA (—■) of POT.

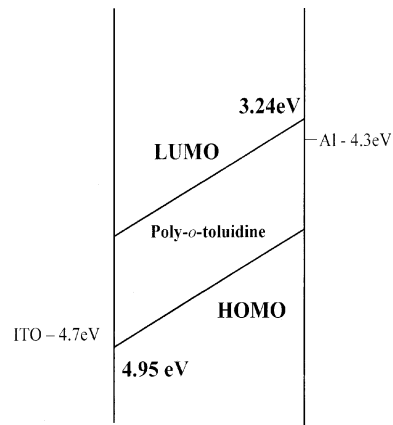


Fig. 5. Energy level diagram of poly-*o*-toluidine.

는 1.66 eV이다. 이때 615 nm의 신호크기가 0.73이므로 edge의 오차범위 ( $\pm 0.2$  eV) 를 고려할 때 738 nm 이하에서 나타날 것이다. 그러므로 UV 스펙트럼의 edge 747~738 nm(1.66~1.68 eV)는 CV와 CCPSA의 범위인 734~725 nm 임을 확인하였다. POT의 에너지 준위를 Fig. 5에 나타내었다.

POT-EB와 POT-LEB에 대한 TGA와 DSC 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었는데, 400 °C까지는 거의 안정하다가 400 °C에서 500 °C까지 급격하게 무게감소가 있음을 확인하였다. POT-EB보다 POT-LEB가 더 급격한 감소를 보였는데 이것은 이중결합의 차이에 의해 결합 세기가 POT-EB가 더 강한 이유로 해석할 수 있다. 초기

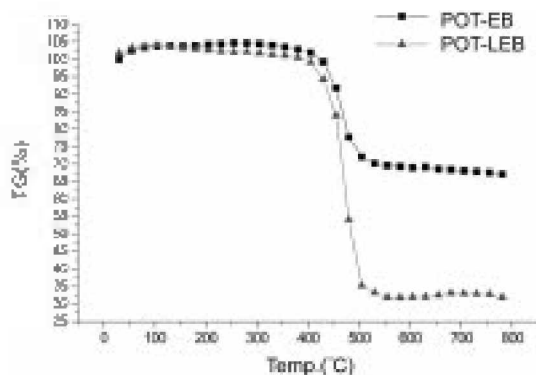


Fig. 6. TGA thermogram of POT-EB and POT-LEB.

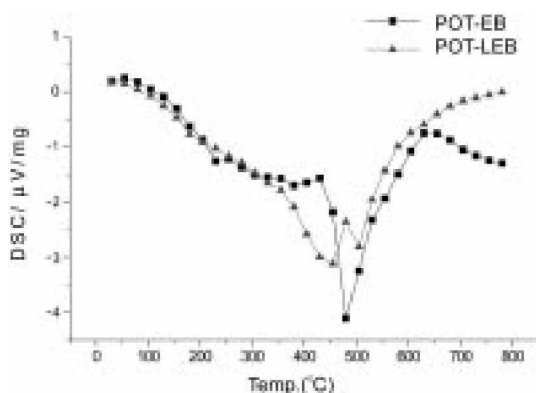


Fig. 7. DSC thermogram of POT-EB and POT-LEB.

무게가 100%를 넘는 현상은 기기장치 안에 시료와 같이 있던 공기의 열적팽창 때문이다. 400 °C까지 시료가 안정하므로 발광고분자로서 열적 안정성이 확인되었다.

## 결론

0 °C, 1 M HCl 용액에서 합성한 POT의 분자량은 고분자공격의 뒤틀림(steric effect)으로 인해 폴리아닐린(51,000) 보다 감소한 24,000이었고, 이로 인해 용해도가 증가하였다. 또한  $-CH_3$ 기가 전자주게(electron donating group) 이므로 이것의 전자효과(electronic effect)를 확인하기 위해 전기화학적 분석방법을 사용하여 POT의 밴드갭을 조사하였다. CV 측정 결과 폴리아닐린의 밴드갭은 1.65 eV, POT는 1.69 eV이었다. CCPSA로 측정된 밴드갭은 폴리아닐린이 1.60 eV, POT가 1.71 eV

임을 확인하였는데, 이치럼 밴드갭이 증가한 이유는 비록  $-CH_3$ 기가 전자주게이지만 electronic effect 보다는 steric effect가 더 우세하기 때문이었다. LEB 함량이 증가(산화상태 감소) 할수록  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이가 장파장으로 이동하고, 분자예시톤 세기가 감소하는 것을 확인하였다. TGA-DTA 측정 결과 POT-EB와 LEB는 폴리아닐린과 마찬가지로 높은 열적 안정성( $\geq 400$  °C)을 가지므로 발광소자에 적합함을 확인하였다.

UV-Vis, 스펙트럼에서 분자예시톤 피크는 환원형이 증가할수록 세기가 감소하는 것을 확인하였다. 폴리톨루엔의 밴드갭은 CV로 1.69 eV, CCPSA로 1.71 eV임을 확인하였다. GPC로 확인한 폴리톨루엔의 분자량은 24,000이었고, TGA-DSC 측정결과 완전환원형과 중간산화형 모두 400 °C 정도에서 중량감소가 나타나므로 고분자 발광소자 제작시 높은 열적 안정성이 기대된다.

## 인용문헌

1. Manohar, S. K. *Synthesis and Characterization of Polyaniline and Its Derivatives*, 1996.
2. Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G. J. *Chem. Soc.* **1986**, 82, 2385-2400.
3. Ray, A.; MacDiarmid, A. G. J. *Phys. Chem.* **1989**, 93, 1.
4. Skoog, D. A. *Principle of Instrumental Analysis*; Saunders college Publish, Newyork, 1985.
5. Choi, D. S.; Kim, Y. K.; Lee, J. W. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **2000**, 349, 399-403.
6. Choi, D. S.; Pyo, S. W.; Kim, Y. K. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **2000**, 349, 417-421.
7. Choi, D. S.; Lee, K. Y.; Kim, Y. K. *Thin Solid Films* **2000**, 363, 225-228.
8. 류광선, *연세대학교 대학원 박사학위논문*, 1994.
9. Nalwa, H. S. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons Ltd, 1997; Vol. 2.
10. Roe, A. G.; Ginder, J. M.; Wiger, P. E.; Epstein, A. J.; Angelopoulos, M.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 6, 2789.
11. Duke, C. B.; Conwell, E. M.; Paton, A. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 82.
12. Conwell, E. M.; Duke, C. B.; Jayadev, S. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88(5).
13. Lu, F. L.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8311.