

## 유화 중합법에 의한 유기 용매 가용형 폴리아닐린의 합성 및 그 특성

김진열<sup>†</sup> · 권시중\* · 한성원\* · 김응렬

한양대학교 화학과, \* (주)나노이닉스

(2003년 3월 27일 접수, 2003년 10월 15일 채택)

### Synthesis and Characteristics of Organic Soluble Polyaniline by Emulsion Polymerization

Jinyeol Kim<sup>†</sup>, Si Joong Kwon\*, Sungwon Han\*, and Eung-Ryul Kim

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hanyang University,

Sungdong-Gu, Seoul 133-791, Korea

\*Nanoenics, Inc., Sungdong-Gu, Seoul 133-791, Korea

<sup>†</sup>e-mail: jinyeol@unitel.co.kr

(Received March 27, 2003; accepted October 15, 2003)

**초록** : 톨루엔, 자일렌 등 유기 용매에 녹는 에머랄딘 염 형태의 폴리아닐린-도데실벤젠설포닉산 (PANI-DBSA) 이 한 단계 마이셀 유화 중합법에 의해 제조되었다. 유기 양성자산으로 DBSA가 사용되었으며, DBSA와 아닐린 단량체의 비율이 1.5:1의 중합 조건에서 용해도 및 전기적 특성이 가장 우수하였고, 이때 제조한 PANI-DBSA의 톨루엔에서 용해도는 8 wt% 정도이다. 이들은 유리 또는 플라스틱 필름 기판 위에 도포되어 필름 형상으로 얻어지며, 폴리우레탄 또는 폴리스티렌 등과도 쉽게 혼합되었다. 5 S/cm 이상의 전기 전도도와 500 nm 이하의 필름두께에서 70% 이상의 가시광선 투과도를 보이며, 필름의 표면상태가 수용액에서의 유화 중합법에 의해 제조되는 PANI-DBSA보다 매우 균일함을 AFM을 통해 관찰하였다. 반응생성물의 대부분은 톨루엔 용매에 용해되었지만 용해되지 않은 일부 PANI-DBSA는 50~400 nm 크기의 입자로 유기 용매에 분산되어 있음이 확인되었고 이들 입자의 결정상태를 XRD를 통해 관찰하였다.

**ABSTRACT** : Emeraldine salt of polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid (PANI-DBSA) in organic solvents such as toluene and xylene was obtained by a direct one-step emulsion polymerization technique. When the molar ratio of DBSA to aniline monomer was 1.5:1, its solubility and electric property showed a maximum value and then the solid contents of PANI-DBSA was 8 wt% in toluene. The cast film of PANI-DBSA with no binder was obtained on glass or plastic substrates under ambient conditions. PANI solution can be also easily blended with polyurethane and polystyrene polymers in toluene. Improved electrical performance up to 5 S/cm was achieved with good light-transmittance up to 70% at 500 nm thickness. They also showed more homogeneous morphology than that prepared with PANI-DBSA from aqueous dispersion polymerization. The partially dispersed PANI-DBSA showed particles sizes of 50~400 nm in organic solvents and their XRD pattern were observed from the powder sample.

**Keywords** : conductive polymer, polyaniline, organic soluble, emulsion polymerization.

#### 1. 서론

폴리아닐린 (Polyaniline; PANI)은 가장 대표적인 전도성 고분자로 알려져 있으며, 5 S/cm의 높은 전도도와 함께 안정하며 중합공정이 비교적 간단하다는 장점을 가지고 있어 많은 주목을 받고 있다. 그러나, 다른 공역계 고분자들과 마찬가지로 비편재화 (delocalized)된  $\pi$

전자의 강한 상호작용에 의해 일반적인 유기 용매에 용해되지 않으며  $T_g$  이상의 온도 조건에서 용융되지 않고 바로 분해되어 용융가공이 불가능한 문제 등 가공성이 좋지 않아 실제적으로 응용에 많은 한계를 가지고 있다. 현재까지 알려진 폴리아닐린의 분자량은 50000~70000 ( $M_w$ ) 정도로 용해성의 문제로 그 이상은 측정 자체가 곤란한 것으로 알려져 있다.<sup>1</sup> 고분자의 분자량과 분자량

분포는 고분자의 기계적 물성에 큰 영향을 미치는 것은 물론 전기전도도에도 대단히 중요한 의미를 가지며 그 값에 따라 학문적인 연구분야 및 실제 응용면이 달라지게 된다. 현재 이 분야의 연구에 있어서 전기적인 특성이나 기계적인 물성도 중요하지만 더욱 중요한 것은 폴리아닐린을 실제적 가공성을 갖게 하는데 있다.

일반적으로 폴리아닐린의 합성은 수용액 상에서 화학적 또는 전기적 산화 중합법에 의해 합성되었으며,<sup>2,4</sup> 1980년 후반 이후 폴리아닐린의 가공성을 개선하기 위해 많은 연구가 시도되어 왔다. 1986년 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)라는 용매에 폴리아닐린이 녹는다는 사실이 발견되었으며,<sup>5</sup> Angelopoulos 등은<sup>6</sup> 폴리아닐린의 중간산화 형태인 에머랄딘 염기 poly(phenylene amine-imine)을 NMP에 녹인 후 이로부터 free standing film을 제조하였다. 이 후에도 여러 연구자들에 의해 폴리아닐린의 가공성 향상을 위한 연구가 진행되었다.<sup>7</sup> 1992년 Cao 등은<sup>8</sup> 폴리아닐린의 중간산화 형태인 에머랄딘 염기에 camphorsulfonic acid (CSA), dinonylnaphthalenesulfonic acid (DNNSA)나 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) 등과 같은 유기 양성자산 (organic protonic acid)을 도핑시키면 극성이 약한 유기용매에 용해된다는 연구결과를 발표하였으며, 완전산화 형태인 에머랄딘 염을 고체입자 상태로 합성하여 에머랄딘 염기로 환원시킨 후 다시 유기 양성자산으로 재도핑하여 가공성을 향상시키는 연구도 수행되었다.<sup>8,9</sup> 그러나, 이들은 유기용매에 1 wt% 이하의 매우 소량만이 녹는 결과를 보였으며 실질적인 가공성을 크게 향상시키지는 못했다. 또한, 재도핑의 과정 없이 유기 양성자산이 도핑된 에머랄딘 염 형태의 폴리아닐린을 직접 얻기 위해, 유기 양성자산과 아닐린 단량체, 산화제, 물을 톨루엔 등의 비극성 유기용매와 함께 반응시키는 유화 중합법이 보고되었으나,<sup>10</sup> 대부분의 경우 반응종료 후에 에멀션이 깨지지 않아 폴리아닐린과 반응 부산물, 과량의 산화제 및 유기 양성자산이 서로 엉겨 분리되지 않아 아세트론과 같은 극성 용매로 에멀션을 깬 후 석출되는 폴리아닐린을 걸러내어 세척하는 등 분리단계에서의 어려움이 있었다. 유화 중합법을 이용한 유기 용매 가용성 폴리아닐린의 합성이 1998년 Kinlen 등에<sup>11</sup> 의해 또한 보고되었으며, 그들은 유기 용매로서 2-부톡시에탄올과 물이 혼합된 에멀션 하에서 에머랄딘 염 형태의 PANI-DNNSA를 합성하고 이들의 농축액이 자일렌 등의 유기 용매에 녹는 것을 발표하였다.

본 연구에서는 아닐린의 가공성을 높이고, 여러 단계를 거쳐야 하는 복잡한 중합공정을 단순화하기 위하여 아닐린 단량체, 산화제, 유기 양성자산으로 사용되는 DBSA, 물, 그리고 물과 상용성이 전혀 없는 비극성 유

기 용매로서 톨루엔을 사용하여 한 개의 반응조 내에서 중합과 분리를 연속적으로 진행시키는 일단계 마이셀 유화중합법에 의해 폴리아닐린 제조를 시도하였다.

## 2. 실험

실험에서 사용한 아닐린 단량체 (Yakuri Pure Chemical Co. Ltd., Japan), DBSA (Junsei Chemical Co. Ltd., Japan), ammonium persulfate (APS; Yakuri Pure Chemical Co. Ltd., Japan) 및 유기 용매로서 톨루엔 등은 특급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였으며, 유화 중합을 위해 사용된 물은 1차 증류수를 사용하였다.

중합은 먼저 0 °C 조건의 질소 분위기에서 물 200 mL에 DBSA 0.1 몰과 톨루엔 50 mL를 반응조에 서서히 투입하여 유화액을 형성시킨 후 아닐린 단량체 0.06 몰을 서서히 첨가시킨다. 상기 조건에서 1시간 정도 교반시킨 후 중합 개시제인 암모늄 퍼설페이트 0.04 몰을 물 50 mL에 용해 시켜 약 1시간 정도에 걸쳐 서서히 투입하고 15-17시간 동안 중합 반응을 지속한다. 중합 종료 후, 200 mL 정도의 톨루엔 용매를 추가 투입하여 균일한 용액상을 만든 후 1~2시간 방치하여 유기용매 층과 물 층을 분리시킨다. 이때 상부의 유기용매 층에는 에머랄딘 염 형태의 폴리아닐린이 용해되어 녹아 있으며 하부의 물 층에는 미반응의 DBSA 및 중합 개시제인 암모늄 퍼설페이트 등이 우유 빛 유화액과 함께 녹아 있는 것으로 분석되었다. 본 실험에서는 보다 최적의 반응조건을 알아보기 위해 산화제, 아닐린 단량체 및 DBSA의 양을 변화시켜 보았으며 결과적으로 아닐린 단량체 및 DBSA의 비에 따라 물성의 변화에 영향이 크게 미치고 있음이 확인되었다. 따라서 본 실험에서는 DBSA와 아닐린 단량체와의 비를 0.3:1에서 2.5:1까지 변화시켜 가며 실험을 진행시켰다. 또한 톨루엔의 양을 20에서 150 mL까지 변화시켜 가며 중합 실험을 진행시켰다. 또한, 미량의 녹지않은 폴리아닐린 입자는 여과지로 분리하였으며, 여과지에 걸러진 입자는 다시 입도측정기 (zeta sizer 1000 HSA, Malvern, U.S.A.)를 통해 입자의 크기를 확인하였고 X-선 회절분석으로 그들의 결정화 특성을 관찰하였다.

본 실험을 통해 얻어진 에머랄딘 염 형태의 폴리아닐린이 용해되어 있는 톨루엔 용액은 단독 또는 폴리우레탄, 폴리스티렌 등의 고분자 물질과 혼합되어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름 위에 쉽게 코팅할 수 있었으며, 고투명의 폴리아닐린 필름 상을 얻을 수 있었다. 폴리아닐린 필름에 기계적 강도를 향상시키기 위해 폴리우레탄, 폴리스티렌 등의 고분자 물질과 블렌드하여

캐스팅 필름을 제조하였다. 상기의 방법에 의해 만들어진 필름 상의 폴리아닐린은 4단자법을 이용하여 전기전도도를 측정하고 (Loresta-GP, Japan) UV 분광기 (Perkin Elmer Lambda25, U.S.A.)를 통하여 전자상태에 대한 정보를 얻었다. 또한, 필름상에서의 폴리아닐린 박막의 표면 특성을 Atomic Force Microscopy (AFM; Mikromasch, Russia)를 통해 관찰하였다.

### 3. 결과 및 토론

폴리아닐린의 중합 메커니즘은 그동안 많은 보고가 있어왔으며,<sup>12-15</sup> 1차적으로 아닐린 단량체가 산화제에 의해 라디칼 양이온 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub><sup>•+</sup>) 형태로 산화되고 곧 proton 1개를 상실하면서 전자1개를 생성하면서 2단계로 nitrenium 양이온 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sup>+</sup>)의 중간체를 만든 후 이들간의 연속적인 결합과정에 의해 고분자 화합물인 폴리아닐린을 만드는 것으로 설명되고 있다.

본 실험에서는 일단계 마이셀 유화 중합법에 의해 아닐린을 포함하고 있는 톨루엔 용액에서 암모늄 퍼셀레이트를 산화제로 아닐린 단량체를 중합하여 톨루엔 용매에 가용성인 폴리아닐린을 얻었다 (Figure 1). 중합은 0 °C 조건의 질소 분위기에서 이루어 졌으며, 반응 생성물인 폴리아닐린은 에머랄딘 염 형태로 존재함을 확인하였다. 산화제인 암모늄 퍼셀레이트와 아닐린 단량체의 비, 도판트점 유기 양성자산으로 사용되는 DBSA와 아닐린 단량체의 비, 및 유기용매로 사용한 톨루엔과 물의 비율 등을 변화시켜가며 중합하였다. 산화제인 암모늄 퍼셀레이트는 아닐린 단량체 1 몰 당 0.6~0.7 몰의 비로 사용하였을 때 최적의 조건을 만족 하였으며, DBSA와 아닐린 단량체의 비율은 1.5:1 몰의 비로 사용하였을 때 표면 저항치 및 톨루엔 용매에서의 용해성이 우수함을 확인하였다. 특히, 암모늄 퍼셀레이트의 몰비가 증가할수록 전기전도도는 향상되나 아닐린 단량체와 반응하는 몰수 이상의 과량을 사용할 경우는 분산상태가 좋지 않아 합성 후 분리 도중 엉겨 붙는 젤화 현상이나

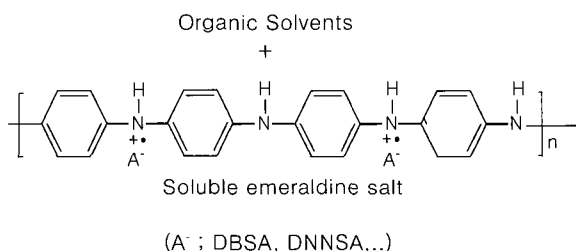


Figure 1. Molecular structure of polyaniline (PANI): Emeraldine salts form in toluene. A<sup>-</sup>: Dopant (electron donor).

타난다. Figure 2에서는 산화제인 암모늄 퍼셀레이트를 아닐린 단량체 1 몰 당 0.7 몰의 비로 고정시키고, DBSA를 아닐린 단량체 1 몰 당 0.3~2.5 몰 사이에서 변화시켜가며 중합시켰을 때, 반응 생성물인 폴리아닐린 용액을 캐스팅 필름 상태로 만들어 표면 저항치를 측정하는 것이다. DBSA와 아닐린 단량체의 몰비가 1.5:1일때 1×10<sup>6</sup> Ω/square로 가장 낮은 값을 보였으나 DBSA의 양이 2.0을 넘었을 경우에는 표면 저항치가 오히려 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 DBSA의 양이 필요 이상으로 존재할 경우 이들이 불순물로 작용하면서 전기전도도를 감소시키는 것으로 생각된다. Figure 3에서는 유화액의 조성에 있어서 물 240 mL에 유기용매인 톨루엔을 20, 40, 60, 90, 120, 150 mL 등으로 변화시켜 가며 사용했을 때, 반응 생성물인 폴리아닐린 용액을 캐스팅 필름 상태로 만들어 표면 저항치를 측정하는 것이다. 유기용매의 사용량이 많을수록 표면 저항치는 낮아지는 특성을 보이고 있으나, 일정량 이상 (120 mL)이 되면 반대로 현저하게

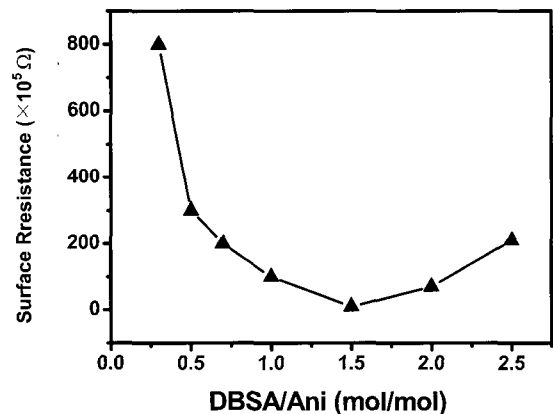


Figure 2. Surface resistance of PANI for various DBSA/aniline molar ratio.

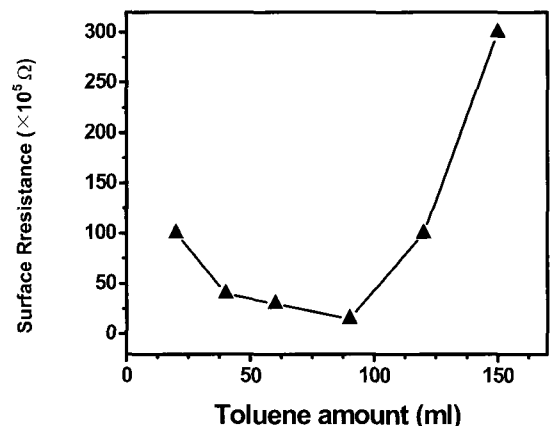


Figure 3. Surface resistance of PANI as a function of toluene amount (H<sub>2</sub>O is fixed at 240 mL).

높아지는 것을 알 수 있었다.

앞에서 설명한 중합실험을 근거로 최적의 중합조건에서 합성된 유기용매 가용형의 폴리아닐린 용액 (톨루엔 용매에서의 용해도; 8 wt%)을 스핀코팅 또는 콜코팅 방식 등에 의해 여러 가지 두께의 캐스팅 필름으로 만든 후, 전기전도도 및 광 투과 특성을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 두께 500 nm 이하의 박막 상태에서는 전기전도도  $2 \sim 4 \times 10^{-1}$  S/cm, 550 nm에서의 광 투과율 75% 이상을 보였으며 두께가 1  $\mu\text{m}$  이상인 두꺼운 필름에서는 1 S/cm 이상의 높은 전기전도도를 나타내고 있으나 광 투과율은 30% 이하로 투명성이 현저하게 낮아지는 특성을 보였다. 또한, 본 실험에 의해 제조된 폴리아닐린 용액의 전자상태를 알아보기 위하여 UV-Vis/NIR 영역에서의 전자흡수 스펙트럼을 측정한 결과 Figure 5에서와 같은 350~370 nm (피크 I), 420~435 nm (피크 II), 및 780~820 nm (피크 III) 등 3개의 특징적인 피크가 나타났다. Yin 등에<sup>16</sup> 의하면 피크 I은 DBSA가 도판트로 사용된 폴리아닐린 구조에서 benzenoid ring의  $\pi-\pi^*$  전이에 기인하며 피크 II 및 피크 III은 폴라론 (polaron

lattice)에 의한 것으로 설명된 바 있고, Chan 등은<sup>17-19</sup> 피크 I과 II는 각각 benzoid와 quinoid 구조에서 오는  $\pi-\pi^*$  전이의 특징적인 흡수피크이며 피크 III은 여기자 전이에 기인하는 것으로 설명하였다. 그러나, 이들의 피크 위치보다 본 실험에서의 흡수띠가 장파장 쪽으로 이동 (red shift)하고 있는 것으로 보아 도판트로 사용된 DBSA의  $\text{SO}_3\text{H}$ 기와 인접한 페닐 고리의 수소 원자 사이의 입체적인 장애가 약화되면서 공역쇄 (conjugation length)가 확장된 것으로 생각된다. 일반적으로 폴리아닐린의 용해도가 낮은 경우, 310 nm 근처에서 강한  $\pi-\pi^*$  전이 피크가 나타나게 되고 여기자 전이에 기인하는 피크는 약하거나 존재하지 않을 수도 있다. 또한, 공역쇄 고분자에서의 전자 흡수 스펙트럼은 도판 정도, 공역쇄의 길이, 유기 용매의 종류 등에 영향이 많은 것으로 알려져 왔다. Figure 5에서와 같은 특징의 전자 흡수 스펙트럼은 캐스팅 필름 상태에서도 또한 동일하게 관찰되었으며 Yin 등은<sup>16</sup> 이것을 폴리아닐린의 전형적인 에머랄딘 염 스펙트럼 형태로 설명하였다. 중합조건을 변화시켜

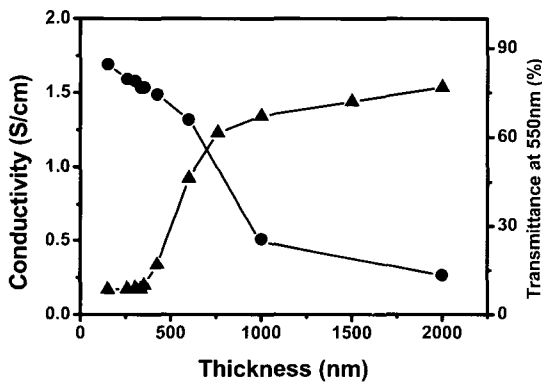


Figure 4. Electrical conductivity (▲) of PANI casting film as a function of PANI thickness and its transmittance at 550nm (●).

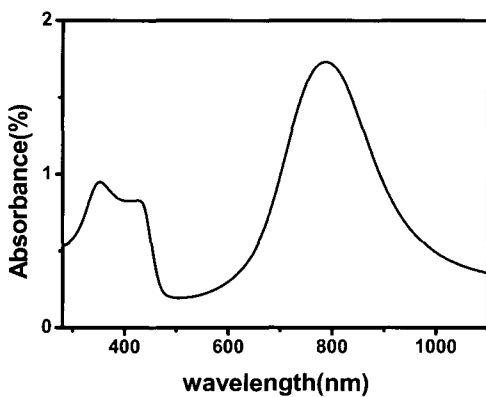


Figure 5. UV-Vis/NIR absorption spectrum of PANI solution.

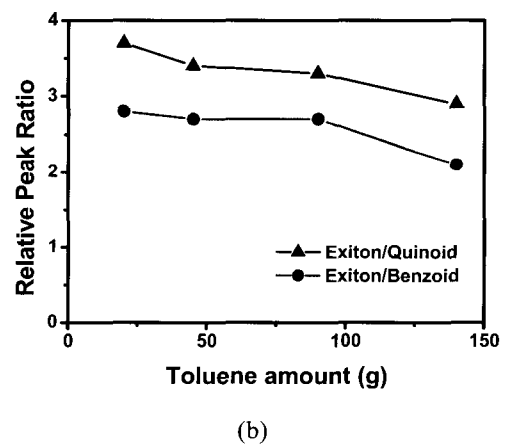
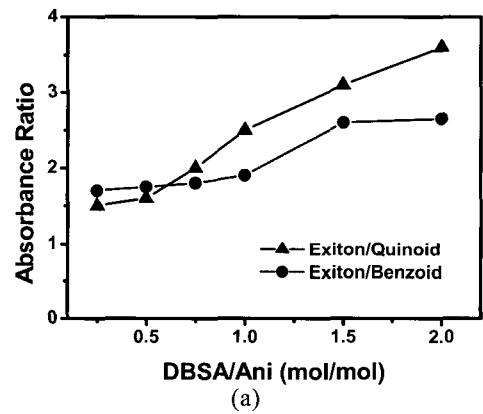


Figure 6. (a) Relative electronic absorption intensity of peak III depends on DBSA/aniline ratio. (b) Relative electronic absorption intensity of peak III depends on toluene amounts.

실험을 해 본 결과 이들의 흡수파장에는 변화가 없었으나 흡수띠 간의 강도에는 많은 변화가 관측되었다. 즉, Figure 6에서 보는 바와 같이 아닐린 단량체에 대한 DBSA의 함량이 증가됨에 따라 피크 III의 상대적 강도는 커지며 (a), 툴루엔의 사용량이 많아질수록 피크 III의 상대적 강도는 약해지고 (b) 있음을 알 수 있었다.

Figure 7은 폴리아닐린 용액을 500 nm 이하의 박막 필름 상태에서 관찰한 표면구조의 AFM 사진이다. 샘플은 폴리아닐린 용액을 스핀 코팅으로 캐스팅하여 필름으로 만든 후 사용하였으며, 대체적으로 균일하며 평활한 구조를 보이고 있고 매우 조밀한 막을 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 폴리아닐린 용액 내에 용매에 녹지 않은 입자 형태는 거의 존재하고 있지 않음을 의미한다. 또한, 여과지에 의해 걸러진 미량의 녹지않은 폴리아닐린 입자는 다시 툴루엔 용매에 희석하여 분산시킨 후 입도측정기를 통해 입자의 크기 및 분포도를 확인하였고 (Figure 8) 이들을 다시 고체의 분말 상태로 만들어 X-선 회절분석법에 의해 결정화 특성을 관찰하였다 (Figure 9). Figure 8의 입자 분포도 곡선에 의하면 PANI-DBSA 입자는 50~400 nm 크기로 툴루엔 용매에 분산되어 있음을 알 수 있었다. Figure 9는 고체 분말상태에서 측정된 X-선 패턴을 나타낸 것으로 XRD 피크에 대한 특징으로 보아 결정화 경향은 크지 않음을 알 수 있다.

본 연구에 의해서 얻어지는 폴리아닐린 용액은 폴리우레탄 (PU), 폴리스티렌 (PS)은 물론 UV 경화형 아크릴 수지 등과도 동일 용매조건에서 쉽게 혼합이 가능하며, 40~80 wt% 까지 고분자 성분을 혼합할 수 있다. 이때의 전기전도도는  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  S/cm 정도로 낮아지지

만 폴리아닐린 필름의 표면강도는 크게 향상되는 결과를 얻을 수 있다. 특히, UV 경화형 아크릴 수지와 혼합되었을 때는 표면경도가 2-3H (연필 강도)의 높은 값을 보였다. 이는 황산으로 도핑된 폴리아닐린을 탈도핑한 후 다시 DBSA로 도핑시킨 후 PS와 용융 혼합하여 캐스팅 필름으로 제조한 폴리아닐린/폴리스티렌 블렌드의 Percolation threshold가 5 wt%였으며, 폴리아닐린이 5 wt% 함유되었을 때  $10^{-6}$  S/cm의 전기전도도를 나타낸다고 보고한 다른 연구결과와<sup>20</sup> 비교할 때 매우 높은 값이다. 폴리아닐린과 다른 고분자 화합물과의 블렌드는 미세한 폴리아닐린 입자의 분포인 일차 구조와 그 입자 사이를 연결하는 short-range fibril 구조로 이루어진 연속적인 도전 경로 (conductive path)의 유지가 중요하며<sup>20</sup> 또한 폴리아닐린과 블렌드되는 고분자 화합물이 전도성 영역에서의 결합으로 작용한다. 따라서 본 연구에서 폴리아닐린/폴리스티렌 블렌드의 전기전도도 값이 높은 것은 폴리아닐린의 입자 상태가 아닌 용액 상태에서 다른 고분자 화합물과 블렌드되기 때문에 전도성 고분자인 폴리

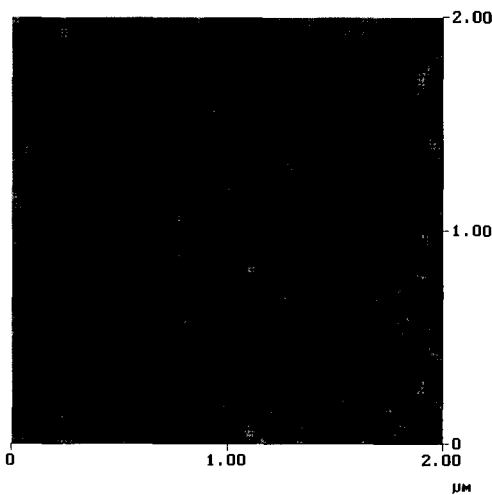


Figure 7. AFM image of PANI coating film.

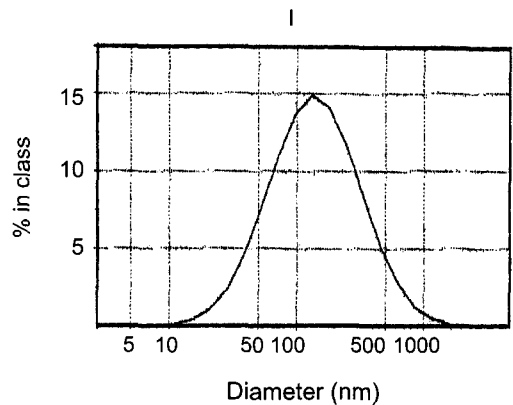


Figure 8. Size and distribution of PANI particles measured by zeta sizer.

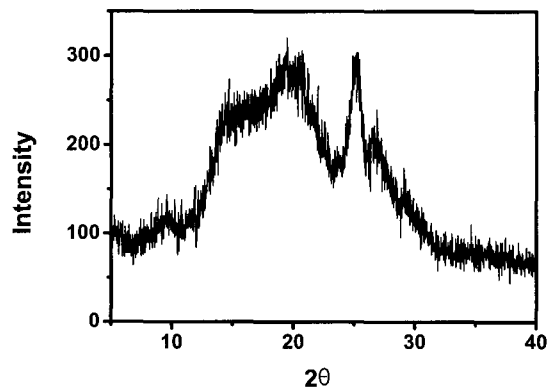


Figure 9. X-ray diffraction of PANI particles.

아닐린에 의한 연속적인 도전 경로의 유지가 용이하기 때문인 것으로 보인다.

본 연구에서 수행한 중합법은 이제까지 보고된 에멀션 중합법과는<sup>10,11</sup> 달리 반응종료 후 중합조를 실온에서 방치하는 것만으로 에멀션을 파괴시키고 중합된 폴리아닐린은 유기 용매인 톨루엔 층에 녹아 층 분리된다는 것이 특징이다. 즉, 중합이 종료되면, 에머랄딘 염 형태의 폴리아닐린이 분산된 비극성 유기 용매와 함께 반응 부산물, 즉 과량의 DBSA가 둘러싸고 있는 물 분자가 공존하는 에멀션 상태의 산물이 얻어지며, 이때 물은 중합에 사용된 비극성 유기 용매 (톨루엔) 보다 비중이 크므로 오랜 시간 방치하면 아래로 가라앉아 분리가 일어날 수 있다. 그러나, 에멀션 상태에서 중합에서 사용하는 물과 비극성 유기 용매의 비율이 맞지 않을 경우, 특히 물의 함량이 비극성 유기 용매보다 상대적으로 충분하지 않을 경우, 에멀션의 파괴와 함께 상 분리 현상은 기대하기 어렵다. 본 연구에서 시도한 일단계 마이셀 유화 중합법에서 중합된 부산물이 특징적인 상 분리 특성을 나타내는 것은 유기 양성자산으로 사용되는 DBSA와 아닐린 단량체 그리고 물과 비극성 유기 용매로서 톨루엔의 조성비를 조절하는데 있으며, 특히 물의 양이 톨루엔 보다 4배 이상 많이 사용되었기 때문인 것으로 보인다. 또한 본 연구에서의 중합법에 의하면 합성된 폴리아닐린은 유기 용매에 8 wt% 이상 용해되며 별도의 도핑을 하지 않아도 되는 에머랄딘 염 형태로 바로 얻을 수 있다. 또한 비극성 유기 용매의 하나인 자일렌에 대해서도 톨루엔과 동일한 실험 결과를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결론

대표적인 전도성 고분자로서의 폴리아닐린은 유기용매 (특히, 비극성 용매)에 대한 용해도가 좋지 않은 것으로 알려져 왔다. 본 연구에서는 톨루엔과 자일렌 등 유기용매에 녹는 PANI-DBSA가 일단계 마이셀 유화 중합법에 의해 합성하는 연구를 수행하였다. 유기 양성자산으로 DBSA가 사용 되었으며 톨루엔에서의 용해도는 8 wt%에서 안정된 용액상태를 유지할 수 있었다. 전자 흡수 스펙트럼의 결과로 보아 반응 생성물인 폴리아닐린은 에머랄딘 염 형태로 존재함을 확인할 수 있었다. 폴리아닐린의 필름표면 형태와 입자의 존재여부를 AFM 및 Zeta sizer 등으로 관찰하였으며, 여과 정제된 용액으로부터는 입자의 존재가 확인되지 않았으나, 여과에 의해 걸러진 미량의 잔유물에서는 50~400 nm 크기의 입자가 존재함을 알 수 있었다.

또한, 본 연구에 의해서 제조된 폴리아닐린은 유기 용매에 용해되어 있는 용액상태로 얻어지며, 이는 폴리아닐린 단독 또는 다른 고분자 화합물과 쉽게 블렌딩될 수 있는 특징을 가진다. 전기전도도는 폴리아닐린 단독으로 사용할 경우  $5 \times 10^0$  S/cm 이상을, 다른 고분자 화합물과 블렌딩될 경우  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  S/cm 정도를 나타내며 광학적인 효과에서도 우수한 특성을 보였다. 이는 일반적으로 electrostatic discharge (ESD)에 응용될 수 있는 충분한 전기 광학적 특성으로 전기 전자분야에의 다양한 응용을 기대해 볼 수 있다고 생각된다.

#### References

1. E. M. Genies, A. A. Syed, and C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 181 (1989).
2. Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, and P. Smith, *Polymer*, **30**, 2305 (1989).
3. W. R. Slalneck, I. Lundstrom, and B. Ranby, *Conjugated Polymer and Related Materials: The Introduction of Chemical and Electronic Structure*, Oxford Science, Oxford, 1993.
4. Y. H. Park, W. H. Cho, and S. Miyata, *Polymer (Korea)*, **12**, 686 (1988).
5. M. Angelopoulos, A. Ray, and A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **21**, 21 (1987).
6. M. Angelopoulos, G. E. Asturias, S. P. Elmer, A. Ray, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, and A. J. Heeger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, 151 (1988).
7. A. P. Monkman and P. Adams, *Synth. Met.*, **41-3**, 627 (1991).
8. Y. Cao, A. J. Heeger, and P. Smith, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992).
9. Y. Cao, A. J. Heeger, and P. Smith, U. S. Patent 5,232,631 (1993).
10. J. E. Osterholm, Y. Cao, F. Klavetter, and P. Smith, *Synth. Met.*, **55**, 1034 (1993).
11. P. J. Kinlen, J. Liu, Y. Ding, C. R. Graham, and E. E. Remsen, *Macromolecules*, **31**, 1735 (1998).
12. F. Lux, *Polymer*, **35**, 2915 (1994).
13. Y. Wei, X. Tang, and W. W. Focke, *J. Polym. Sci. Part A*, **27**, 2385 (1989).
14. N. Gospodinova, L. Terlemezyan, L. Mokreva, and K. Kossev, *Polymer*, **34**, 2434 (1993).
15. E. M. Genies and M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **236**, 189 (1987).
16. W. Yin and E. Ruckenstein, *Synth. Met.*, **108**, 39 (2000).
17. H. S. O. Chan, S. C. Ng, and P. K. H. Ho, *Macromolecules*, **27**, 2159 (1994).
18. A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, H. S. Woo, D. B. Tanner, A. F. Richter, M. Angelopoulos, W. S. Huang, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **21**, 63 (1987).
19. M. Wan, *J. Polym. Sci.*, **30**, 543 (1992).
20. M. Zilberman, G. I. Titelman, A. Siegmann, Y. Haba, M. Norkis, and D. Alperstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 243 (1997).