J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 1, February 2009, 75-79

p-aminodiphenylamine을 이용한 폴리아닐린 분자량 조절

홍장후† · 전제열

서울산업대학교 정밀화학과
(2008년 11월 6일 접수, 2009년 1월 6일 채택)

Control of Polyaniline Molecular Weight Based on *p*-aminodiphenylamine

Jang-Hoo Hong† and Je Yeoul Jeon

Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea
(Received November 6, 2008; accepted January 6, 2009)

아닐린 단량체(monomer)의 화학적 중합시 사슬성장의 핵심생성구간에서 아닐린 이합체(dimer, *p*-aminodiphenylamine)의 몰 비율을 조절하여 반응용액에 첨가함으로써 분자량(Mw, 20000～10000) 조절이 가능한 폴리아닐린을 합성 하였다. 중합반응의 개시로 부터 측정된 반응시간에 따른 open-circuit potential 측정결과 첨가된 이합체의 몰수가 증가할수록 중합속도가 빨라짐을 확인하였다. 첨가된 이합체의 몰수가 증가할수록 UV/Vis. 측정결과 합성된 폴리아닐린의 흡수띄가 단파장으로 이동하였으며, GPC 측정결과 분자량이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

The ratio of aniline dimer (*p*-aminodiphenylamine), which is a nucleation site of chain growth in a chemical polymerization of aniline monomer, to aniline monomer was controlled to synthesize polyaniline with the molecular weight (M_w) between 10000 and 20000 g/mol. The result of OCP measurement showed that the reaction rate of polymerization was increased as the mole ratio of dimer was increased. The increase in the molar ratio of dimer resulted in the shift of absorption wavelength of polyaniline to the short wavelength region on measurement of UV/Vis and the decrease of molecular weight on the measurement of GPC.

***Keywords**: polyaniline, p-aminodiphenylamine, molecular weight, nucleation site, dimer*

1. 서　　론

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

폴리아닐린의 분자량은 합성시 합성조건(반응물의 농도, 중합온도, 중합시 pH, 용매, 염의 첨가 등)에 따라 조절될 수 있다. 일반적으로 라디칼 중합반응에서 분자량조절에 가장 중요한 인자는 초기 반응속도이다. 즉 라디칼 사슬성장반응은 라디칼간의 결합에 의해 빠른 속도로 진행된다. 이때 제한된 반응물(단량체, monomer)에서 사슬이 성장할 때 사슬성장이 일어날 수 있는 핵심생성자리의 수에 따라 분자량이 결정된다[8-13].

최근까지 아닐린의 화학적중합시 반응속도에 관한 연구는 여러 연구자들에 의해 폭넓게 연구되어지고 있으며, 현재까지 일반적으로 알려진 결과는 초기 이합체의 생성까지의 반응은 느리게 진행되며(속도결정단계) oligomer 등이 생성된 이후의 반응은 자동가속화 되어 중합이 빠르게 진행되는 것으로 보고되고 있다[14-16].

일반적으로 고분자의 합성시 반응온도를 높일 경우 분자량은 낮아지는 것으로 알려져 있다. 그러나 높은 온도에서 중합된 폴리아닐린은 페닐링에 여러 가지의 치환반응이 일어나 오히려 일반적인 유기용매에 낮은 용해도와 낮은 전기전도도를 나타내어 중합 온도에 의한 분자량 조절은 크게 주목을 받지 못하였다[17]. 따라서 폴리아닐린의 중합도를 조절함에 따른 octamer～저분자량의 폴리아닐린 합성은 가공성을 높이는 측면에서 중요한 부분이다. 전기적 특성을 유지하며 높은 가공성을 갖는 폴리아닐린의 제조는 중요한 의미를 갖게 되며, 이를 위하여 합성기술 및 폴리아닐린이 적정 분자량을 갖도록 하는 분자량조절기술이 뒷받침되어져야 한다.

분자량조절과 관련된 연구가 이루어지면서 저분자량쪽으로 많은 관심이 주어진 것은 저분자량의 폴리아닐린이 일반적인 중합[18]에서 얻어지는 분자량(Mw : 53000～60000)을 가진 폴리아닐린의 전기전도도(5 S/cm)와 큰 차이를 보이지 않기 때문이었다. Heeger에 의해 octamer의 전기전도도가 10° S/cm라고 보고[19]된 이후 용해도가 보다 높은 저분자량으로의 합성에 관심이 집중되기 시작하였다.

본 연구에서는 핵심생성자리수의 조절에 의한 저분자량 폴리아닐린 합성 방법과 분자량 조절 가능성을 시도하였으며, open-circuit potential (Voc)의 측정을 통하여 폴리아닐린 중합시 핵심생성자리수에 따른 중합속도의 변화를 조사하였다.

† 교신저자 (e-mail: hjhong@snut.ac.kr)

2. 실 험

2.1. 폴리아닐린(emeraldine base : EB) 합성[18].

20 mL (0.22 mol)의 아닐린($C_6H_5NH_2$, 99.5%, Aldrich Co.)을 1 M HCl 300 mL에 녹인 후 0 ℃로 냉각시켰다. 별도로 11.5 g (0.05 mol)의 $(NH_4)_2S_2O_8$ (Aldrich Co.)을 1 M HCl, 200 mL에 녹이고 0 ℃로 냉각한 후 산화제가 포함된 용액을 아닐린이 포함된 용액에 자석젓개로 저어주며 15 sec에 걸쳐 첨가하였다. 1 min 30 sec 정도가 지나면서 용액은 짙은 녹색을 띄기 시작하였고, 시간이 지남에 따라 구리빛 광택이 용액표면에 나타났다. 온도를 0 ℃로 맞추고 반응물을 계속 자석젓개로 저어주며 90 min간 방치하였다. 90 min이 지난 후 반응침전물을 #1 Whatman 거름종이를 이용하여 water aspirator와 연결된 Buchner funnel 내에서 여과하였다. 이 걸러진 조각을 다시 100 mL의 1 M HCl 용액에 넣어 유리막대로 저어 혼탁액을 만들고, 이를 500 mL 1 M HCl 용액에 넣어 자석젓개로 저어주며 15 h 방치 후 water aspirator와 연결된 Buchner funnel 내에서 여과하였다. 여과시 1 M HCl 2 L를 사용하여 여과액이 완전히 무색이 될 때까지 씻어주었다. 이렇게 하여 50% protonate된 폴리아닐린을 얻었다. 이 50% protonate된 emeraldine hydrochloride 조각을 다시 500 mL의 0.1 N NH_4OH 용액속에 넣고 15 h 동안 자석젓개로 저어주었으며 이때 pH는 9로 유지하였다.

15 h 후 1 L의 0.1 N NH_4OH로 세척하고 여과한 후 얻어진 조각을 진공라인과 연결된 drying tube 내에 넣어 48 h 동안 dynamic vacuum (~10^{-3} torr)하에서 건조 시켰고 건조된 분말을 막자사발 내에서 20 min간 교반하여 균일하게 만든 후 실험에 사용하였다.

2.2. 초기 혼합(monomer + dimer)아닐린의 중합

300 mL의 1 M HCl용액 내에서 0.0022 mol, 0.0043 mol, 0.0065 mol, 0.0087 mol의 이합체[dimer, *p*-aminodiphenylamine (Aldrich Co.)] 각각에 대해 20 mL (0.22 mol)의 아닐린을 첨가하여 녹인 후 0 ℃로 냉각시켰다. 별도로 11.5 g (0.05 mol)의 $(NH_4)_2S_2O_8$을 200 mL의 1 M HCl에 녹이고 0 ℃로 냉각시킨 후 산화제가 포함된 용액을 아닐린과 *p*-aminodiphenylamine이 포함된 용액에 자석젓개로 저어주며 15 sec에 걸쳐 첨가하였다. 이후 반응용액을 계속 자석젓개로 저어주며 반응용액의 온도와 전위차(Voc)를 측정하였다. 반응은 일반적인 합성의 경우보다 빠르게 진행되었고 이후 과정은 일반적인 폴리아닐린 합성법과 동일하게 수행되었다[18].

2.3. 핵심생성구간의 이합체 첨가에 의한 폴리아닐린 합성

각각 0.0022 mol, 0.0043 mol, 0.0065 mol, 0.0087 mol로 준비된 *p*-aminodiphenylamine을 50 mL DMF와 1 M HCl 100 mL가 혼합된 용액에 녹여 0 ℃로 냉각시켰다. 이때 이합체(dimer, *p*-aminodiphenylamine)의 1 M HCl 용액에 대한 용해도가 낮기 때문에 용해도를 높이기 위하여 DMF를 사용하였다.

20 mL (0.22 mol)의 아닐린을 1 M HCl 200 mL에 녹여 0 ℃로 냉각시켰다. 별도로 11.5 g (0.05 mol)의 $(NH_4)_2S_2O_8$을 1 M HCl 200 mL에 녹이고 0 ℃로 냉각시킨 후 산화제가 포함된 용액을 아닐린이 포함된 용액에 자석젓개로 저어주며 15 sec에 걸쳐 첨가하였다.

4 min 정도가 지나 용액이 푸른빛을 나타낼 때, 미리 준비된 이합체(dimer, *p*-aminodiphenylamine)가 용해된 용액을 반응용액에 가하였다. 이후 반응용액을 계속 자석젓개로 저어주며 반응용액의 온도와 Voc를 측정하였다.

이때 일반적인 폴리아닐린의 합성시와는 달리 반응용액에서 구리빛 광택이 나타나지 않았다. 침전물을 Whatman 거름종이(#2)를 이용하여 aspirator와 연결된 Buchner funnel 내에서 여과하였다. 이후의 과정은 일반적인 폴리아닐린 합성법과 동일하게 수행되었다[18].

2.4. 측정

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^{-1}의 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)와 백금전극(Pt)을 사용하여 측정하였다. 합성된 폴리아닐린의 상대적인 분자량을 확인하기 위하여 Cannon사의 제품인 Ubbelohde 점도계(1C C632 @viscometer constant 0.02794 mm^2/s^2)를 사용, 점도분석 실험을 실시하였다. 본 실험에서는 평균분자량을 확인하기 위하여 GPC를 이용하였다. 측정용 시료는 다음의 과정에 의해 제조하였다. 먼저 2.5 g의 LiCl을 500 mL NMP에 완전히 용해시켜 냉장고에서 보관한다. 분자량이 조절된 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 제거하였다.

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

표준물질로는 polystyrene (분자량범위: 580, 1300, 1926, 9680, 28551, 65931, 172101, 629440; Waters)을 사용하였으며, 용매[LiCl/NMP 0.5% (w/vol), 10 mL]에 자석젓개로 30 min간 저어주며 polystyrene 0.01 g을 용해시킨 후 표준용액으로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 화학적으로 폴리아닐린 합성과정에서 초기 핵심생성자리수 조절에 의한 분자량조절의 가능성을 확인하기 위해, 합성온도 및 아닐린과 산화제의 몰비를 0 ℃, 1 : 0.23으로 각각 고정하고, 아닐린 단량체(monomer) 중합 과정에 있어 핵심생성구간에서 아닐린 이합체(dimer)인 *p*-aminodiphenylamine를 첨가하여 화학적으로 폴리아닐린을 합성하였다.

본 연구에서 먼저 본 실험과 상대비교를 위해 일반적인 방법[12]에 의해 분자량(Mw) 53279로써 일반적으로 보고[18]된 중간분자량 폴리아닐린을 합성하였으며, UV/Vis. [$\pi \rightarrow \pi^*$ 전이 (327 nm), molecular exciton전이(637 nm)] 및 FT-IR스펙트럼 측정[3100 cm^{-1}~3400 cm^{-1} (N-H의 신축진동), 1309 cm^{-1} (-C=N과 -C-NH-의 신축진동), 1597, 1507 cm^{-1} (benzenoid ring과 quinoid ring의 C=C 신축진동)]으로 기초 물성을 확인하였다.

본 연구에서는 이합체로서 *p*-aminodiphenylamine을 사용하였으며, 먼저 Voc 측정장치를 설치한 후 0 ℃로 냉각시킨 아닐린 단량체와 산화제를 반응시켜 용액이 푸른빛(이합체 생성단계, 핵심생성구

Table 1. Conductivity, Reduced Viscosity and Molecular Weight of Polyaniline Synthesized using Various Ratios of Dimer (*p*-aminodiphenylamine) Addition in Nucleation Site

이합체의 양	전기전도도 (S/cm)	환산점도 ($\eta_{red}=\eta_{sp}$/C)	GPC (M_w)	수평균분자량(Mn)	Polydispersity
0 g	5	344.58	53,270	16,116	3.3053
0.8 g (0.0043 몰)	2.2	128.04	17,920	9,649	1.8572
1.2 g (0.0065 몰)	4.3×10^{-2}	115.24	14,394	6,663	2.1602
1.6 g (0.0087 몰)	2.6×10^{-2}	84.44	12,372	5,158	2.3985

* 아닐린 단량체량은 0.22 몰로 고정하였음.

Table 2. $\pi \rightarrow \pi^*$, and Excitonic Transition Wavelengths in UV/Vis. Spectra of Polyaniline Synthesized using Various Ratios of Dimer (*p*-aminodiphenylamine) Addition in Nucleation Site

이합체의 양	단량체의 양	$\pi \rightarrow \pi^*$ (327 nm)	분자엑시톤 (637 nm)
0.8 g (0.0043 몰)	20 mL (0.22 몰)	326 nm	622 nm
1.2 g (0.0065 몰)	20 mL (0.22 몰)	325 nm	610 nm
1.6 g (0.0087 몰)	20 mL (0.22 몰)	323 nm	603 nm

간)을 나타낼 때 이합체가 용해된 용액을 반응용기에 가하였다 [14-16].

아닐린을 먼저 산화시켜 아닐린 라디칼을 만든 후 이합체들과 반응시켰다. *p*-aminodiphenylamine을 몰 비율로 첨가시켰고, 이로부터 합성된 폴리아닐린 분말을 1 M HCl 용액에서 doping한 후에 펠렛을 제조하여 전기전도도를 측정하였다.

합성된 폴리아닐린을 NMP 100 mL에 0.1 g씩 자석젓개로 저어주며 녹인 후 용액을 60 ℃로 조절된 초음파중탕(ultrasonic bath) 내에서 1 h 처리하여 점도를 측정하였다. 전기전도도, 점도 및 분자량 측정결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 첨가된 이합체인 *p*-aminodiphenylamine 몰 비율 증가에 따라 점도가 감소함을 볼 수 있었다.

또한, 이합체인 *p*-aminodiphenylamine 몰 비율 증가에 따른 분자구조와 전자전이를 확인하기 위하여 UV/Vis. spectra을 측정하여 Table 2에 나타내었다. UV/Vis. 측정결과 *p*-aminodiphenylamine의 양이 증가할수록 327 nm (3.79 eV)에 중심을 둔 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이(band gap전이)에 기인된 피크와 637 nm (1.94 eV)에 중심을 둔 분자 엑시톤에 해당하는 특징적인 피크가 전체적으로 단파장 이동을 하였다. 특히 분자 엑시톤에 해당하는 피크가 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당하는 피크보다 상대적으로 흡수세기가 감소하는 경향을 나타내었다.

분자엑시톤에 해당하는 특징적인 피크가 전체적으로 단파장 이동을 함은 이합체인 *p*-aminodiphenylamine 몰 비율 증가에 따라 저분자량의 폴리아닐린이 합성되었음을 의미한다. 1968년 J. Honzl[20]은 여러 사슬길이의 아닐린 올리고머(oligomer)를 합성하고 UV/Vis. 스펙트럼분석을 통하여 벤젠링의 수에 따른 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이 파장(λ_{max})의 변화와 분자량과의 관계를 확인하였다. 이러한 Honzl의 연구결과와 본 연구에 의해 중합된 시료의 UV/Vis. 스펙트럼의 결과를 비교하여 분자량이 감소했음을 간접적으로 예상할 수 있었으며, 직접적으로도 GPC 측정 결과(Table 1) 분자량이 감소하여 Mw 10000～20000의 저 분자량이 합성 되어졌음을 확인 할 수 있었다.

특히, 아닐린 단량체(monomer) 중합 과정에 있어 핵심생성구간에서 아닐린 이합체(dimer)인 *p*-aminodiphenylamine를 몰 비율로 첨가하여 화학적으로 폴리아닐린을 합성할 경우, 첨가된 몰 비율에 비례하여 분자량이 순차적으로 감소 함을 볼 수 있었으며, Potential-time profiles 측정 결과에서도 첨가된 *p*-aminodiphenylamine의 양이 증가할수록 반응 시간이 순차적으로 감소함을 potential의 변화로 확인할 수 있었다. Figure 1에 아닐린 단량체(monomer) 중합 과정에 있어 핵심생성구간에서 아닐린 이합체(dimer)인 *p*-aminodiphenylamine를 몰 비율 첨가에 따라 측정된 Potential-time profiles을 나타내었다.

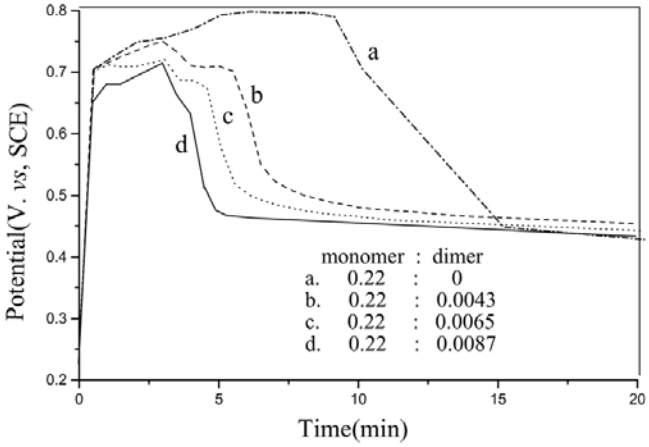

Figure 1. Potential-time profiles of aniline polymerizations using various ratios of dimer (*p*-aminodiphenylamine) addition in nucleation site.

상기의 결과는 화학적으로 아닐린 단량체를 중합시 이합체가 형성되는 핵심생성구간에서 같은 형태의 이합체인 *p*-aminodiphenylamine 첨가를 통해 핵심생성자리수 비율을 증가시킬 수 있기 때문에 반응속도를 증가시킬 수 있고, 저 분자량 폴리아닐린이 합성될 수 있음을 의미한다, 또한 이합체인 *p*-aminodiphenylamine 첨가 비율을 통해 핵심생성자리수 증가 비율을 조절할 수 있기 때문에 반응 속도 조절에 따른 분자량 조절이 가능함을 확인 할 수 있었다.

즉, 아닐린 단량체를 산화시켜 라디칼을 만든 후 이합체와 반응시키면 반응성이 비슷한 단량체 라디칼과 이합체들에 의해 핵심생성자리수가 증가하기 때문에 반응 속도가 빨라진다. Figure 2에 화학적으로 아닐린 단량체를 중합시 이합체가 형성되는 핵심생성구간에서 같은 형태의 이합체인 *p*-aminodiphenylamine 첨가를 통해 핵심생성자리수 비율 증가 반응 메카니즘을 나타내었다.

본 연구에서는 아닐린 단량체의 중합시 핵심생성구간에 이합체를 첨가하지 않고, 처음부터 아닐린 단량체와 이합체를 함께 혼합

Table 3. Conductivity, Reduced Viscosity and Molecular Weight of Polyaniline Synthesized using Various Ratios of Aniline Monomer and Dimer (*p*-aminodiphenylamine) in aq. 1 M HCl

이합체의 양	전기전도도 (S/cm)	환산점도 ($\eta_{red} = \eta_{sp}/C$)	GPC (M_w)	수평균분자량(Mn)	Polydispersity
0.8 g (0.0043 몰)	1.2	135.32	19,962	8,434	2.367
1.2 g (0.0065 몰)	1.3×10^{-1}	118.44	18,433	7,594	2.427
1.6 g (0.0087 몰)	2.1×10^{-2}	129.76	19,112	7,969	2.398

* 아닐린 단량체량은 0.22 몰로 고정하였음.

Table 4. $\pi \rightarrow \pi^*$, and Excitonic Transition Wavelengths in UV/Vis. Spectra of Polyaniline Synthesized using Various Ratios of Aniline Monomer and Dimer (*p*-aminodiphenylamine) in aq. 1 M HCl

이합체의 양	단량체의 양	$\pi \rightarrow \pi^*$ (327 nm)	분자엑시톤(637 nm)
0.8 g (0.0043 몰)	20 mL (0.22 몰)	328 nm	633 nm
1.2 g (0.0065 몰)	20 mL (0.22 몰)	328 nm	637 nm
1.6 g (0.0087 몰)	20 mL (0.22 몰)	327 nm	635 nm

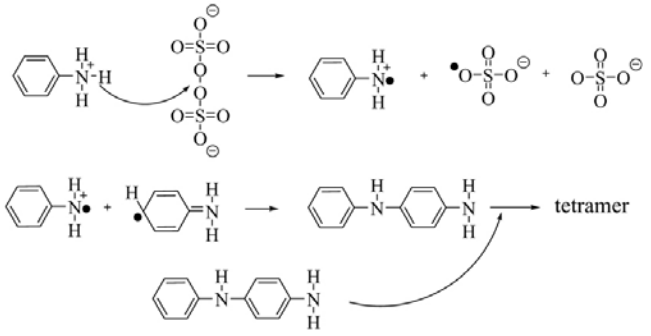

Figure 2. Mechanism of aniline polymerizations using dimer (*p*-aminodiphenylamine) addition in nucleation site.

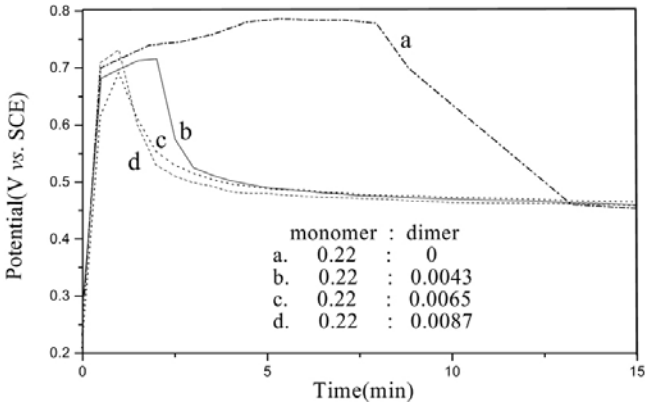

Figure 3. Potential-time profiles of polyaniline synthesized using various ratios of aniline monomer and dimer (*p*-aminodiphenylamine) in aq. 1 M HCl.

한 용액으로부터 아닐린을 중합하였다. 이는 중합속도에 대한 이합체의 영향과 반응 초기 이합체의 핵심생성자리의 역할 여부 및 이에 따른 폴리아닐린 분자량의 변화여부를 확인하기 위함이다.

우선 반응전에 아닐린 이합체(*p*-aminodiphenylamine)를 몰 비율로 아닐린 단량체와 혼합하고, 중합반응의 개시와 동시에 Potential-time profiles을 측정하기 시작하였으며, 이 후 과정은 일반적인 폴리아닐린 합성법[18]과 동일하게 수행하였다. 합성된 폴리아닐린 분말을 1 M HCl 용액에서의 doping한 후 건조시키고 펠렛을 제조하여 전기전도도를 측정하였고, 합성된 폴리아닐린 0.1 g을 NMP 100 mL에 자석젓개로 저어주며 가하여 녹인 후 용액을 60 ℃로 조절된 초음파중탕(ultrasonic bath) 내에서 1 h 처리하여 점도를 측정하였다. 측정된 전기전도도, 환산점도 및 분자량을 측정하여 Table 3에 나타내었다.

초기 혼합(단량체 + 이합체)아닐린 합성의 분자구조 및 전자전이 현상을 측정하기 위하여 UV/Vis. spectra을 측정하여 Table 4에 나타내었다. 측정결과 emeraldine base의 특징적인 밴드와 일치함으로써 합성된 모든 시료는 동일한 구조를 가지며, emeraldine의 산화상태임을 확인할 수 있었다.

초기 혼합(단량체 + 이합체)아닐린로 합성된 폴리아닐린의 UV/Vis. 측정결과(Table 4)는 아닐린 단량체의 중합시 핵심생성구간에서 이합체를 첨가한 경우와는 달리 흡수파장의 변화는 나타나지 않았다. 이는 분자량의 변화가(Table 3) 일어나지 않았다는 간접적인 결과로 반응 개시전에 아닐린과 혼합시킨 이합체가 핵심생성자리의 역할을 하지 못하는 것으로 예측되어진다.

Table 3의 결과로부터 *p*-aminodiphenylamine 첨가시 분자량은 일반적인 중합 방법과 비교시 16962 (0.0043 몰), 18434 (0.0065 몰), 19112 (0.0087 몰)로 감소하였지만 첨가된 *p*-aminodiphenylamine의 몰 비율이 증가함에 따라 일정한 분자량 변화의 규칙성은 나타나지 않았다. 또한, Potential-time profiles 측정 결과에서도 초기 첨가된 *p*-aminodiphenylamine의 양이 증가할수록 반응 시간이 순차적으로 감소하는 규칙성은 나타나지 않았다. Figure 3에 아닐린 단량체(monomer) 중합 과정에 있어 합성 초기 아닐린 이합체(dimer)인 *p*-aminodiphenylamine를 몰 비율 첨가에 따라 측정된 Potential-time profiles을 나타내었다.

이러한 결과는 혼합[단량체 + 이합체(*p*-aminodiphenylamine)]아닐린의 중합시 *p*-aminodiphenylamine의 산화전위(0.5 V)가 아닐린 단량체의 산화전위(1.1 V)보다 낮기 때문에 *p*-aminodiphenylamine이 아닐린 단량체보다 먼저 산화제에 의해 라디칼을 형성하여 *p*-aminodiphenylamine 서로간의 중합으로 인해 저분자량의 폴리아닐린

이 합성되기 때문이며, 초기 *p*-aminodiphenylamine의 첨가는 *p*-aminodiphenylamine 라디칼이 먼저 생성되기 때문에 폴리아닐린 합성시 핵심성장구간에서의 속도조절 역할이 없어짐을 알 수 있었다 (Figure 3). 즉, 초기 혼합[단량체 + 이합체(*p*-aminodiphenylamine)]아닐린 중합의 경우 저 분자량의 합성은 가능하나 핵심생성자리수 조절이 어렵기 때문에 분자량 조절에 어려움이 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

화학적으로 아닐린 단량체를 중합시 단량체와 이합체를 조절하여 저 분자량 폴리아닐린을 합성할 수 있었다. 중합 초기 혼합[단량체 + 이합체(*p*-aminodiphenylamine)]아닐린 중합과정에서는 핵심생성자리 수 조절이 어려워 분자량 조절에 어려움이 있었으나, 아닐린 단량체 중합 과정의 핵심생성구간에 아닐린 이합체인 *p*-aminodiphenylamine을 몰 비율로 첨가 할 경우 이합체가 형성되는 핵심생성구간에서 이합체인 *p*-aminodiphenylamine 첨가는 효과적인 핵심생성자리수 역할을 하여 분자량 조절이 가능함을 확인 하였다.

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. Metals*, **74**, 81 (1995).
4. C. Y. Yang, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Synth. Metals*, **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. G. MacDiarmid and J. C. Chiang, *Synth. Met.*, **13**, 193 (1986).
9. A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, *Faraday Discuss Chem. Soc.*, **88**, 333 (1989).
10. Y. Wei, W. W. Focke, G. E. Wnek, A. Ray, and A. G. MacDiarmid, *J. Phys. chem.*, **93**, 495 (1989).
11. A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Wu, and S. I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **21**, 173 (1985).
12. W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1784 (1987).
13. A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M Halpern, W. S. Huang, J. R. Krawczyk, R. J. Mammone, S. L. Mu, and W. Wu, *Polym. Prepr.*, **24**, 248 (1984).
14. Y. B. Shim and S. M. Park, *Synth. Met.*, **29**, 169 (1989).
15. A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, and M. Nechtschein, *Synth. Met.*, **24**, 193 (1988).
16. R. V. Gregory, W. C. Kimbrell, and H. H. Kuhn, *Synth. Met.*, **28**, 823 (1989).
17. F. L. Lu, F. Wudl, M. Nowak, and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8311 (1986).
18. A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Wu, and S. I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 173 (1985).
19. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, 60, 78 (1989).
20. J. Honzl and M. Tlustakova., *J. Polymer Sci.*, **22**, 451 (1968).