

이온성 액체로 도핑된 폴리아닐린의 합성 및 특성

홍장후[†] · 조규성

서울산업대학교 정밀화학과
(2009년 11월 2일 접수, 2009년 12월 3일 채택)

Synthesis and Characterization of Polyaniline doped with Ionic Liquid

Jang-Hoo Hong[†] and Gyu Seong Jo

Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea
(Received November 2, 2009; Accepted December 3, 2009)

친핵성 첨가반응에 의한 극성 용매(NMP, DMSO, DMF, m-cresol etc.)에 용해성을 갖는 이온성 액체(1,3-dimethylimidazolium methylsulfate, I-DMS)로 도핑된 폴리아닐린(PAN/I-DMS)을 합성하였다. 극성 용매 내에서 PAN/I-DMS의 용해도는 3~6 wt%/vol.을 나타내었고, PAN/I-DMS films의 전기전도도는 10^{-2} ~7 S/cm를 나타내었다. PAN/I-DMS는 HCl로 도핑된 폴리아닐린(PAN/HCl)과 dimethylsulfate (DMS)로 도핑된 폴리아닐린(PAN/DMS)에 비하여 160 °C에서 열적 안정성과 전기 전도성이 우수함을 볼 수 있었다. 극성 용매 내에서의 용해도와 전기 전도도 증가 현상을 극성 sulfonate group과 극성 용매간의 상호 작용으로 설명하였다.

Polyaniline doped with ionic liquid (1,3-dimethylimidazolium methylsulfate, I-DMS) soluble in polar solvents (NMP, DMSO, DMF, m-cresol etc.) were synthesized by nucleophilic addition. Solubilities of PAN/I-DMS powder in polar solvents were observed in the range of 3~6 wt%/vol., respectively. The electrical conductivities of PAN/I-DMS films appeared in the range of 10^{-2} ~7 S/cm. Polyaniline doped with I-DMS (PAN/I-DMS) showed improved thermal stability and conductivity compared to that of HCl doped polyaniline (PAN/HCl) and dimethylsulfate (DMS) doped polyaniline (PAN/DMS) upon heat treatment at 160 °C. These improved conductivity and solubility in organic polar solvents was explained with the interactions between the polar sulfonate group and polar solvents.

Keywords: polyaniline, ionic liquid, nucleophilic addition, conductivity

1. 서 론

폴리아닐린은 고분자 자체가 비극성인 방향족 화합물로서 약 10년 전까지는 합성방법과 관계없이 대부분의 유기용매나 물에는 잘 녹지 않는다고 보고되어 왔다[1,2]. 그러나 용해도에 관한 연구가 계속 진행되어 emeraldine base가 80% 초산 수용액, 88% 포름산 수용액, DMSO에 부분적으로 용해됨이 보고되었다[3]. 1988년 M. Angelopoulos 등은 폴리아닐린(emeraldine base)이 비교적 약한 극성용매인 NMP (N-methyl-2-pyrrolidinone)에 향상된 용해도를 나타냄을 보고하였고[4], 이로부터 필름, 섬유, 탄성체 등의 여러 형태로 가공이 가능하게 되었다. A. G. Macdiarmid 등[5,6]에 의해 벤젠링에 사이드기가 큰 치환기(-CH₃, -OCH₃ 등)로 치환된 유도체가 사슬과 사슬간의 결합을 약하게 하여 일반적인 유기용매에 대한 용해도가 상당히 증가함을 보고하였다. 그러나 큰 치환기의 영향으로 벤젠링들 사이의 뒤틀림으로 인한 공액길이의 감소로 전기전도도가 낮게 나타났다.

1990년 Cao 등[7]은 emeraldine base가 진한 황산에 잘 녹으며 이로부터 전도성 섬유를 가공하여 약 200 S/cm의 전기 전도도를 보고하였

으며, 뒤를 이어 1992년 캠퍼솔포닉산(HCSA), 도데실벤젠술포닉산(HDBSA) 등의 기능성 산으로 도핑된 폴리아닐린은 상대이온과 용매와의 작용으로 m-cresol과 같이 약하거나 아주 비극성인 용매에 대한 용해도가 증가할 뿐 아니라 고분자의 결정성과 전자의 이동도를 증가시켜 100~400 S/cm의 높은 전기전도도를 나타낸다고 보고하였다. 또한 이를 상용고분자와 브랜드화 하여 가공성을 상당히 향상시켰다[8,9].

이온성 액체[10,11]는 양이온과 음이온으로 구성되어 있는 청정 용매로서 비휘발성, 무독성, 비가연성이며 우수한 열적 안정성, 이온전도도를 지니고 있을 뿐 아니라 극성이 커서 무기 및 유기금속 화합물을 잘 용해시키며 넓은 온도범위에서 액체로 존재하는 독특한 특성을 갖고 있다. 최근 들어, 촉매, 분리, 전기화학 등 광범위한 화학분야에 응용 가능성이 크게 부각되고 있다[12,13].

본 연구에서는 우수한 열적 안정성, 이온 전도도를 갖는 이온성 액체를 제조한 후 전도성 고분자인 폴리아닐린에 도핑시켜, 이온 전도성과 전자 전도성을 동시에 갖는 전도성 폴리아닐린을 합성하고 제조된 전도성 폴리아닐린의 물리적, 전기적 성질을 살펴보고자 한다.

[†] 교신저자 (e-mail: hjhong@snut.ac.kr)

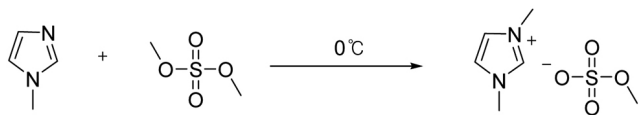


Figure 1. Structure of 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate (I-DMS).

2. 실험

2.1. 이온성 액체(ionic liquid)인 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate (I-DMS)의 합성

1-methyl imidazole 35.0 g (0.423 mol)과 dimethyl sulfate 41.0 mL (0.433 mol)을 준비한다. Toluene 150 mL에 1-methyl imidazole을 넣은 후 ice bath 상태에서 자석젓개로 저어준다. 10 min 뒤에 dimethylsulfate를 10 min에 걸쳐 첨가하였고 3 h 동안 방치한다. 3 h이 지난 후 반응을 종료하고 separatory funnel에 옮겨 층 분리한다. 아래층은 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate (I-DMS) 층이고 위에 층은 용매인 toluene 층이다. 아래층을 둥근 플라스크에 옮긴 후 vacuum distillation 하여 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate (Figure 1, I-DMS)을 수득하였다. $^1\text{H NMR}$, $_{\text{H}}$ (360 MHz, CDCl_3) 3.685 (3H, s, OCH_3), 3.991 (6H, s, NCH_3), 7.610 (2H, d, J 1.62 Hz, C(4,5)H), 9.269 (1H, s, C(2)H).

2.2. 폴리아닐린 염기(emeraldine base) 제조

아닐린($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 99.5%, Aldrich Co. 구입)은 일반적인 진공증류장치를 이용, 정제하여 사용하였고, 갈색 병에 넣어 냉장고에 보관하였다. 산화제로 사용될 과황산 암모늄[(NH_4) $_2\text{S}_2\text{O}_8$]은 구입(Aldrich Co.)하여 그대로 사용하였다.

먼저 500 mL 1몰 염산 용액을 제조하였다. 20 mL의 아닐린을 300 mL 1몰 염산 용액에 녹이고 상온에 보관하였다. 별도로 11.5 g의 [(NH_4) $_2\text{S}_2\text{O}_8$]을 200 mL 1몰 염산 용액에 녹이고 상온에 보관하였다. 산화제가 포함된 용액을 아닐린이 포함된 용액에 천천히 첨가하였다.

90 min이 지난 후 침전물을 whatman 거름종이 (#1)를 이용하여 아스피레이터와 연결된 뷔흐너 깔때기 내에서 여과하였고, 침전물은 각각 사용된 양성자산으로 씻어주었다. 이 걸러진 조각(시료)을 다시 10 mL 1몰 염산 속에서 혼탁액을 만든 후 500 mL 1몰 염산 용액에 넣어 자석젓개로 저어주며 15 h 방치 후 whatman 거름종이 (#2)를 이용하여 아스피레이터와 연결된 뷔흐너 깔때기 내에서 여과하였다. 이때 2

L의 1몰 염산을 사용하여 여과액이 완전히 무색이 될 때까지 씻어주었다. 이렇게 하여 50% 양성자화된 폴리아닐린을 얻어졌다. 50% 양성자화된 폴리아닐린 염(emeraldine hydrochloride) 조각을 다시 500 mL 0.1노르말 암모니아 용액 내에 넣어 15 h 동안 자석젓개로 저어주며 방치하였으며, 이때 0.1노르말 암모니아 용액으로 반응용액을 pH 9로 맞추었다. 반응용액은 15 h이 지난 후 여과하였고, 0.1노르말 암모니아 용액으로 씻어주었다. 걸러진 조각은 진공라인과 연결된 건조튜브 내에 넣어 48 h 동안 진공(약 10^{-3} torr) 하에서 건조하여 폴리아닐린 염기(emeraldine base)를 제조하였다[14,15].

2.3. 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate (I-DMS)가 도핑된 폴리아닐린 염(PAN/I-DMS) 및 필름제조

폴리아닐린 염기(emeraldine base) 분말 0.6 g과 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate 0.854 g을 준비한다. 여러 가지 용매(NMP, DMSO, DMF, m-cresol)에 무게 비율로 3 wt%가 되도록 둥근 플라스크에 용매 47 g과 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate 0.854 g을 50 °C에서 자석젓개로 교반하면서 폴리아닐린 염기(emeraldine base) 분말을 20 min간 걸쳐서 약수저를 이용하여 천천히 소분한다. 8 h 후에 용해되지 않는 부분은 유리솜을 주사기 내에서 필터로 사용하여 제거한 후 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate (I-DMS)가 도핑된 폴리아닐린 염(Figure 2, PAN/I-DMS) 용액을 제조하였다. PAN/I-DMS 용액을 깨끗하게 닦고 건조시킨 수평이 조절된 유리기판 위에 이 용액을 천천히 부은 후 60 °C로 유지된 hot plate에서 용매를 날려버리고 60 °C로 맞추어진 dry oven 내에서 6 h 정도 건조시켜 PAN/ I-DMS film을 제조하였다.

2.4. 시료 측정

본 실험에서는 여러 조건에서 화학적으로 합성한 폴리아닐린의 합성여부와 분광학적 특성을 알아보기 위해 NMR과 UV/Vis. 분광법을 이용하였다. 합성된 emeraldine base분말을 용매인 NMP에 소량 녹이고 표준용기(cell)에 넣은 후 UV-Vis./NIR 분광기(shimadzu model UV-3100)를 이용하여 300~1500 nm의 영역에서 측정하였으며, 합성된 물질의 구조 확인을 위하여 N.M.R (varian, 400-MR)을 사용하였다.

여러 조건에서 합성된 폴리아닐린 필름의 결정성(crystallinity) 정도를 조사하기 위하여 X-선 회절 실험을 수행하였다. 사용된 기기는 philips PW 1825/00 X-선 회절기이며, 1.5418 Å의 파장을 주사하며

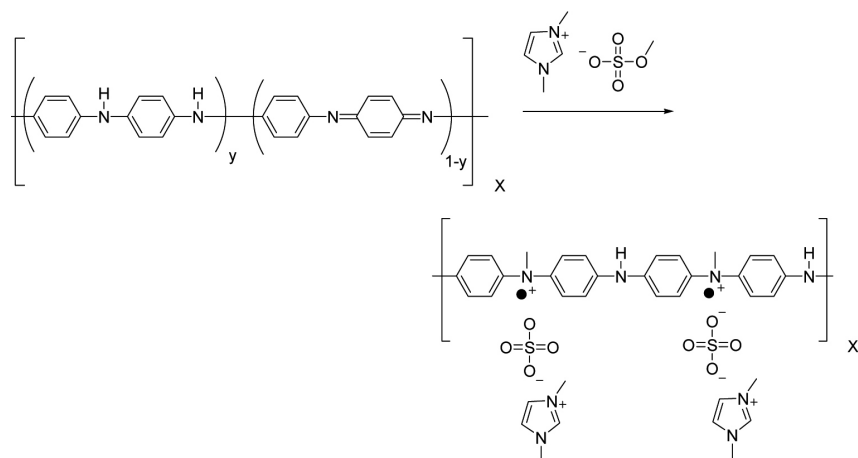


Figure 2. Structure of polyaniline salt (PAN/I-DMS) doped with 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate (I-DMS).

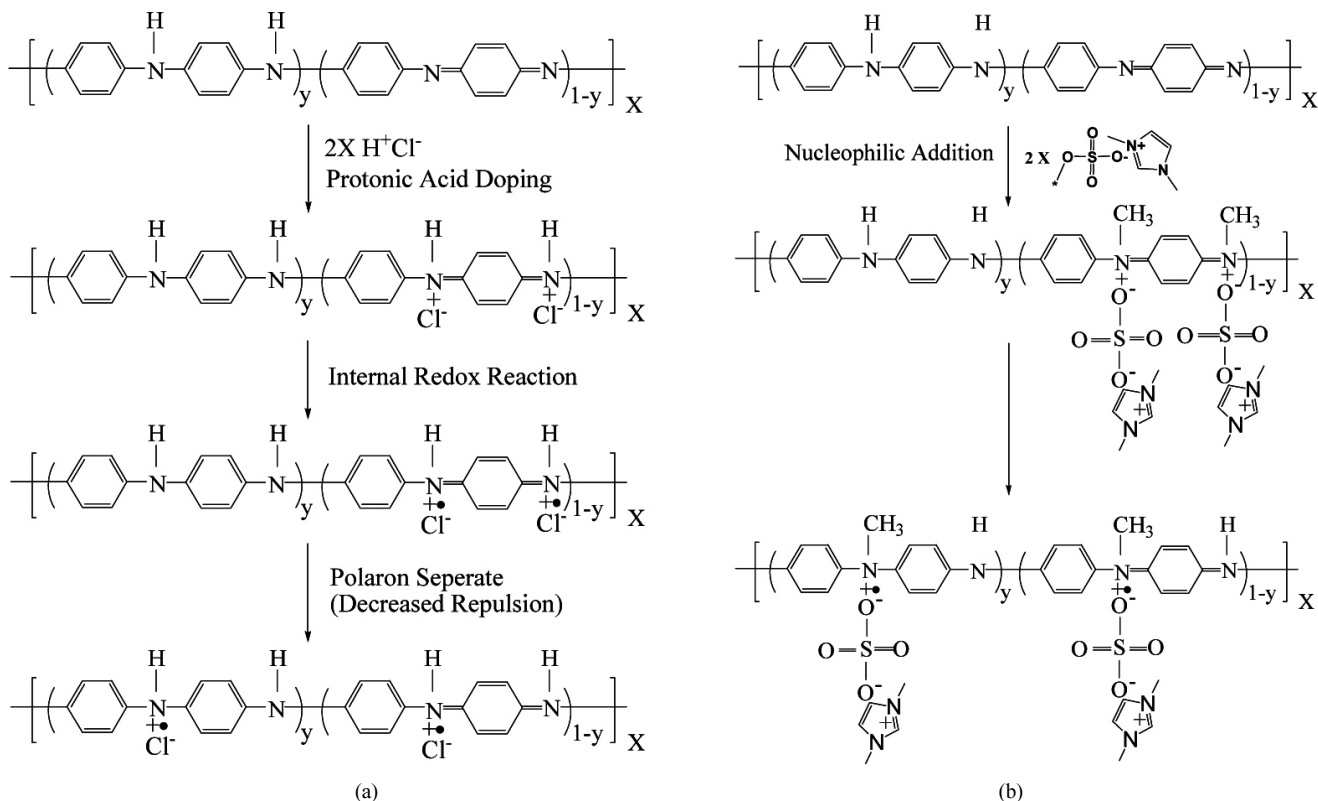


Figure 3. Protonic acid doping (a) of EB to HCl and Nucleophilic addition (b) of EB to I-DMS.

50 < 2θ < 350의 구간에서 0.05/sec의 주사속도로 X-선 회절 패턴을 얻었다.

제조된 시료의 열적안정성을 조사하기 위하여 열중량분석기(TA Instrument, TGA2950)를 사용하였다. 승온 속도 10 °C/min으로 하였고 500 °C까지 승온 하였다.

폴리아닐린 필름의 전기전도도는 백금전극과 시료와의 접촉저항을 제거하기 위하여 4-단자법을 이용하여 전위차와 전류를 각각 독립적으로 측정하였다. 전류와 전압은 Keithley model 236 source measurement unit을 이용하여 측정하였고, 필름 시료의 전기전도도는 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\sigma = \frac{l \cdot I}{(d \cdot t)(V)}$$

여기서 l은 전극간의 길이이고, d는 단자와 접촉한 필름의 길이(필름의 폭)이고 t는 필름의 두께이다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 비휘발성, 무독성, 비가연성이며 우수한 열적 안정성, 이온전도도를 갖는 청정 용매인 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate (I-DMS)을 도판트로 사용하여 폴리아닐린 염(emeraldine salt)을 제조하였다.

본 연구에서 사용된 I-DMS는 폴리아닐린 염 제조시 dimethylsulfate (DMS)의 도핑 메커니즘과 동일하게 폴리아닐린의 이민위치에 강한 전자주기에 의해 메틸기가 주입된 형태이다[16]. 일반적으로 강한 친핵체는 강한 염기로 작용을 하여 염기도(basicity)와 친핵성도(nucleophilicity)를 같은 성질로 받아들일 수 있으나 두 경우에서 친핵

Table 1. Solubilities and Conductivities of PAN/I-DMS in Polar Solvents

Solvent	NMP	DMSO	DMF	m-cresol
Solubility (wt%/vol)	3	3	5	6
Conductivity (S/cm)	8 × 10 ⁻²	3 × 10 ⁻¹	7	2

체(염기)는 서로 다른 새로운 결합을 형성한다. 따라서 I-DMS에 의한 도핑반응은 폴리아닐린의 이민위치가 친핵체로 작용해 메틸기가 결합된 친핵성 첨가반응[Figure 3(b)]으로서 기존의 양성자산에 의한 양성자성 도핑[Figure 3(a)]과는 다른 도핑 메커니즘을 갖는다[13].

폴리아닐린은 고분자 기본 구조가 비극성인 방향족 화합물로서 극성이 큰 용매에는 거의 용해되지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 사용된 I-DMS가 도핑된 폴리아닐린(PAN/I-DMS)은 DMSO, NMP, DMF, m-cresol 등에 3~6 wt% 정도 용해되었다. 극성 용매에 대한 PAN/I-DMS의 용해도와 상온 전기 전도도를 Table 1에 나타내었다.

I-DMS는 분자의 크기가 커서 고분자사슬과 사슬사이의 간격을 멀어지게 하고, I-DMS 내의 상대이온은 DMSO 등과 같은 극성용매와 구조가 비슷한 극성작용기를 포함하므로 고분자사슬과 용매사이의 친화력이 증가하여 극성용매에 용해되는 것으로 볼 수 있었다.

I-DMS가 도핑된 폴리아닐린(PAN/I-DMS)을 다양한 유기용매에 녹인 후 용매화 효과를 알아보기 위해 UV-Vis/NIR 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

NMP, DMSO 용매에 대하여 820 nm에서 전하운반체의 편재화에 의해 나타나는 localized polaron 피크가 나타났다. 이것은 수소보타 사이즈가 큰 메틸기의 주입에 의해 링과 링 사이의 뒤틀림(torsion angle)이 증가되어 전하운반체들이 편재화 되어 나타나는 것으로 여겨

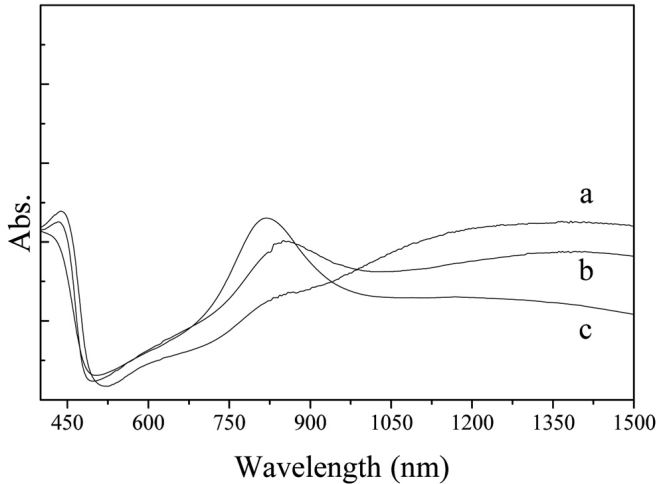


Figure 4. UV-Vis./NIR spectra of I-DMS doped polyaniline in various solvents (a. DMF, b. DMSO, c. NMP).

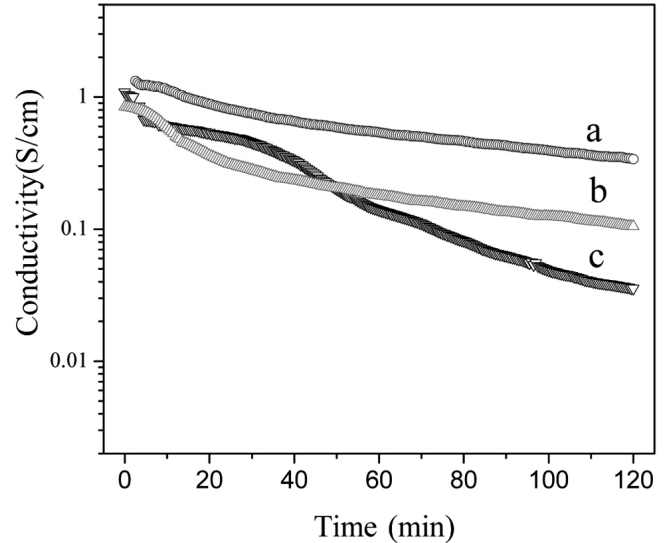


Figure 6. Conductivity (S/cm) of I-DMS (a), DMS (b) and HCl (c) doped polyaniline free standing films at 160 °C.

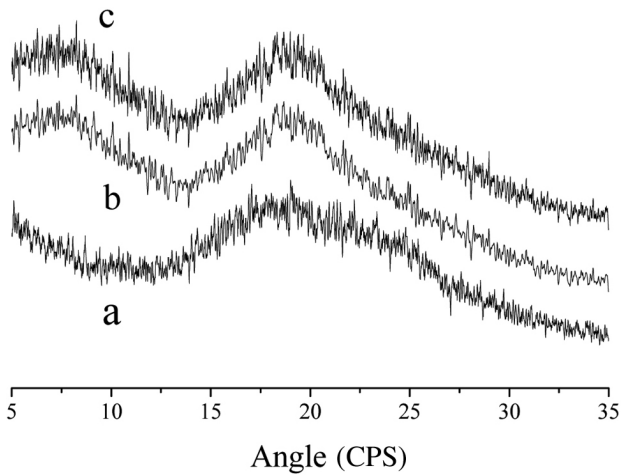


Figure 5. XRD patterns of I-DMS doped polyaniline films cast from polar solvents (a. DMF, b. DMSO, c. NMP).

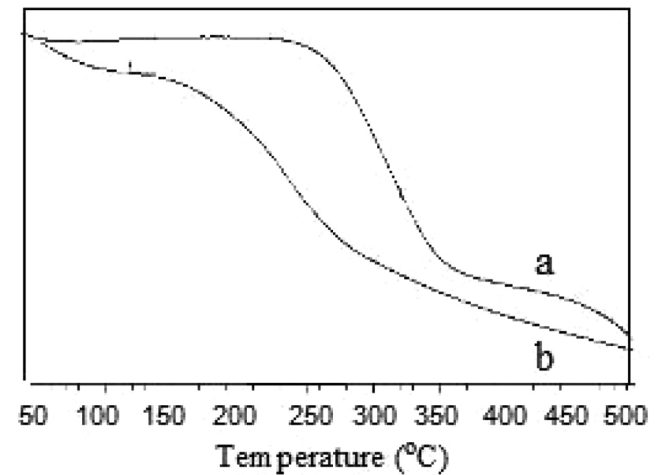


Figure 7. TGA of I-DMS (a) and DMS (b) doped polyaniline powders.

진다. 그러나 용매로 DMF를 사용 시 1000~1500 nm에서 전하운반체의 비편재화에 기인하는 근적외선 흡수피크(near-infrared absorption peak)가 약하게 나타나는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과로부터 DMF 용매는 상대이온과 고분자 사슬사이를 효과적으로 용매화시키는 좋은 용매(good solvent)로 작용 하는 것으로 볼 수 있었다.

NMP, DMSO, DMF 용매를 각각 사용하여 제조된 폴리아닐린 free standing film의 x-ray diffraction pattern을 Figure 5에 나타내었다. 극성 용매(NMP, DMSO, DMF) 내에서 제조된 PAN/I-DMS free standing film의 경우 모두 결정성이 관찰되지 않는 무정형 형태(amorphous pattern)를 보여 주었다.

I-DMS가 도핑된 폴리아닐린(PAN/I-DMS)는 DMS으로 도핑된 폴리아닐린(PAN/DMS)와 같은 도핑 메카니즘을 갖고 있으나 전기전도도 측정결과 7 S/cm로 PAN/DMS인 8×10^1 S/cm 보다 전기전도도가 우수하고, 양성자산(HCl)으로 도핑된 폴리아닐린(PAN/HCl)인 5 S/cm와 비교 시 비슷한 전기전도도를 나타내었다.

PAN/I-DMS가 PAN/DMS보다 전도도 측정결과 우수하게 나타나는 것은 도판트로 사용된 I-DMS가 DMS보다 입자 사이즈가 커서 사슬과 사슬간의 상호작용을 약화 시켜 전자 이동성을 증가 시켰을 뿐 아

니라, 이온성 액체가 함유된 I-DMS는 폴리아닐린의 도판트로 사용 시 폴리아닐린 고분자 주 사슬에서의 전자 이동성에 관여를 할뿐 아니라, I-DMS 자체도 이온 전도성(4×10^3 S/cm)을 갖기 때문에 여겨진다[17-20]. 즉, PAN/I-DMS 구조는 전자와 이온 메카니즘을 동시에 갖기 때문에 단지 전자 이동성에 의한 전도도를 갖는 PAN/DMS보다 전도도가 우수한 것으로 여겨진다.

PAN/I-DMS은 PAN/I-DMS와 PAN/DMS 시료보다 일정 고온(160 °C)에서 시간변화에 따른 전기전도도 측정결과 열적 안정성이 상당히 높게 나타났다. Figure 6에 폴리아닐린 필름의 열적안정성에 따른 전도도를 나타내었다. 160 °C에서 2 h 정도 열처리를 할 경우 PAN/HCl의 경우 5 S/cm에서 2×10^2 S/cm로 2 order 정도의 전기전도도 감소를 보여주었으나, PAN/DMS의 경우 8×10^1 S/cm에서 2×10^2 S/cm, PAN/I-DMS 경우는 7 S/cm에서 7×10^1 S/cm로 전기전도성의 감소 변화가 적게 나타났다. 이러한 이유는 도판트로 작용한 DMS와 I-DMS의 끓는점(bp)이 ~180 °C 이상으로 높고, 메틸기와 아민과의 결합력이 아민과 수소의 결합력 보다 강하기 때문인 것으로 판단된다.

또한 같은 도핑 메카니즘을 갖는 PAN/I-DMS가 PAN/DMS보다 일

정 고온(160 °C)에서 시간변화에 따른 전기전도도의 감소가 적은 것으로 측정되었다. 이는 도판트로 사용된 I-DMS가 내열성이 우수한 이온성 액체인 imidazolium[21-23]과 DMS가 결합된 형태로 DMS보다 높은 내열성을 갖기 때문이다. Figure 7에 PAN/I-DMS와 PAN/DMS의 TGA 측정결과를 나타내었다. 내열성이 우수한 I-DMS로 도핑된 PAN/I-DMS의 고분자 사슬 분해온도는 310 °C로 PAN/DMS의 고분자 사슬 분해온도 220 °C 보다 높게 측정됨을 볼 수 있었다.

4. 결 론

환경 친화형이면서 내열성이 우수한 이온성 액체(1,3-dimethylimidazolium methylsulfate, I-DMS)를 도판트로 사용하여 친핵성 첨가반응에 의해 극성 용매에 용해성(3~6 wt%/vol)을 갖는 폴리아닐린(PAN/I-DMS)을 합성하였다. PAN/I-DMS는 HCl로 도핑된 폴리아닐린(PAN/HCl)과 dimethylsulfate (DMS)로 도핑된 폴리아닐린(PAN/DMS)에 비하여 열적 안정성(> 310 °C)과 전기 전도성(7 S/cm)이 우수함을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 PAN/I-DMS에서 도판트로 사용된 이온성 액체인 I-DMS가 우수한 내열성을 갖을 뿐 아니라 자체적으로 이온 전도성을 갖고 있기 때문이다.

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. M. Angelopoulos, A. Ray, and A. G. MacDiarmid, *A. J. Chem. Aoc. Chem Commun.*, **34**, 1784 (1987).
5. A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, and W. Wu, *Polym. Prepr.*, **24**, 248 (1984).
6. G. E. Asturias, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epatein, *Synth. Met.*, **29**, 157 (1989).
7. C. Y. Yang, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Synth. Metals*, **79**, 27 (1996).
8. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85 (1994).
9. J. M. Ginder and A. J. Epstein, *Physical Review B*, **41**, 10674 (1990).
10. V. R. Koch and C. Nanjundiah, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L116 (1995).
11. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, and M. Grgtzel, *Chem. Commun.*, 2972 (2002).
12. E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, and J. D. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 926 (2002).
13. C. J. Adams, M. J. Earle, G. Roberts, and K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, 2097 (1998).
14. J. Yue and A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2800 (1990).
15. S. K. Manohar, A. G. Macdiarmid, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **41**, 711 (1991).
16. J. H. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 417 (2004).
17. R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, and Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, **99**, 1 (1999).
18. J. Yoshida and K. Itami, *Chemical Review*, **102**, 3693 (2002).
19. S. Zhang and Z. C. Zhang, *Green Chemistry*, **4**, 376 (2002).
20. S. Zhang, Q. Zhang, and Z. C. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 614 (2004).
21. W. Zhang, L. He, Y. Gu, and X. Liu, *Analytical Letters*, **36**, 827 (2003).
22. I. Okada, *J. Molecular Liquids*, **83**, 5 (1999).
23. J. L. Anthony, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, *J. Phy. Chem. B*, **106**, 7315 (2002).