

도판트의 알킬 사슬 길이에 따른 폴리아닐린의 물성 변화

신 준 식 · 송 민 규 · 오 세 용 · 이 회 우[†] · 김 진 환* · 차 국 헌**

서강대학교 화학공학과, *성균관대학교 고분자공학과, **서울대학교 화학공학과

(1996년 10월 28일 접수)

Effect of Alkyl Chain Length of Dopant on Properties of Polyaniline

Joon-Sik Shin, Min-Kyu Song, Se Young Oh, Hee-Woo Rhee[†], Jinhwan Kim*, and Kookheon Char**

Dept. of Chem. Eng., Sogang University, 1-1 Shinsoo-Dong, Mapo-Ku, Seoul 121-742, Korea

* Dept. of Polym. Sci. and Eng., SungKyunKwan University, Suwon, Kyunggi 440-746, Korea

**Dept. of Chem. Eng., Seoul National University, 56-1 Shinlim-Dong, Kwanak-Ku, Seoul 151-742, Korea

(Received October 28, 1996)

요 약: Emeradine base (EB)를 benzenesulfonic acid (BSA), *p*-toluenesulfonic acid (TSA), butylbenzenesulfonic acid (BBSA) 및 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)와 같은 알킬벤젠술포산을 도판트로 사용하여 *m*-cresol 용매하에서 채도평시킨 polyaniline (PANi)의 물성을 비교조사하였다. 일반적으로 도판트의 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 도핑된 PANi의 전기 전도도와 *m*-cresol에 대한 용해도는 증가하는 것으로 나타났다. 알킬벤젠술포산과 같이 거대한 도판트로 도핑을 시키는 경우 분자간의 인력의 감소로 용해도가 80 wt% 이상이었으며, 특히 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 계면활성제로서의 효과가 커지고, 자유 부피 (free volume)가 증가하여 용해도가 증가하게 된다. 전기 전도도는 3.4~110 S/cm 범위의 값을 가지며 알킬 사슬이 길어짐에 따라 전기 전도도가 증가하는 것은 고분자 사슬내의 도핑 수준의 증가로 분자내에서의 전기 전도가 용이해지기 때문이라고 생각된다. 또한 도핑 수준의 증가로 인해 고분자 사슬내의 양전하를 띤 이온이 늘어나면서 정전기적 반발력 (electrostatic repulsion)이 커지게 되고, 고분자 사슬의 배위 구조가 'expanded coil' 형태로 변하게 되어 분자간 전기 전도 역시 용이해지는 것으로 생각된다.

ABSTRACT: We investigated the influence of alkyl chain length of dopants on the properties of polyaniline (PANi) when it was doped in *m*-cresol with various alkylbenzenesulfonic acids. The dopants were benzenesulfonic acid (BSA), *p*-toluenesulfonic acid (TSA), butylbenzenesulfonic acid (BBSA) and dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA). In general, the solubility and electrical conductivity of doped PANi increased with longer alkyl chain length of dopants. When PANi was doped with bulky alkylbenzenesulfonic acid, the solubilities were more than 80 wt% because the bulky dopants decreased interactions between polymer chains. The solubility of PANi increased with longer alkyl chain length of dopants because the longer alkyl chain acted as a better surfactant and increased free volume between polymer chains. The electrical conductivities ranged from 3.4 to 110 S/cm. Conductivity also increased with alkyl chain length of dopants. The increased conductivity with longer alkyl chain length may be related to the increased doping level measured by electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). Increased doping level may make *intra*-molecular conduction facile. Also electrostatic repulsion due to more polarons on the polymer chain may induce chain conformation into expanded coil. Thus, the conformational change will result in easier *inter*-molecular conduction.

Keywords: polyaniline, alkylbenzenesulfonic acid, spin density, conductivity, solubility.

서 론

Polypyrrole, polythiophene 및 polyaniline (PANi) 등의 전도성 고분자를 이차전지,¹ 축전기, 광전 소자, 전자파 차폐재, ECD² 등으로 응용하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔으나 일반적으로 전도성 고분자는 고분자 사슬의 비편재화된 π 전자의 강한 van der Waals 상호작용으로 인하여 산화 상태에서 불용·불용으로 가공성이 없어 응용에 크게 제약을 받아 왔다.

최근에는 중성 상태의 PANi (emeraldine base, EB)를 camphorsulfonic acid (CSA) 또는 DBSA와 같은 구조가 큰 (bulky) 기능성 유기산으로 재도핑시킬 경우에 고분자 사슬간의 인력이 감소되어 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), *m*-cresol 및 chloroform과 같은 유기 용매에 대한 가용성이 증가하는 것으로 보고되었다.^{3,4} 특히, DBSA의 경우는 긴 알킬 사슬이 계면활성제로 작용을 하여 높은 용해도를 갖게 되는데, 이는 긴 알킬 사슬의 무극성부분과 술폰산기의 극성부분이 독립적으로 작용하여 다른 무극성 부분이나 극성부분과 상호작용을 하기가 용이하기 때문에 극성 용매나 극성이 적은 용매에도 가용성을 보인다고 알려져 있다.^{5,6} 한편 MacDiarmid⁶⁻⁸ 등은 구조가 큰 도판트로 도핑시킬 경우 고분자 사슬간의 인력의 감소로 인하여 고분자와 용매사이의 인력이 커지고, 특히 *m*-cresol을 용매로 사용할 경우 용매와 PANi간에 수소 결합으로 인하여 용매화 (solvation) 능력이 커져서 배위 구조 (conformation)가 'expanded coil' 형태로 변하게 되며, 이로 인하여 높은 전기 전도도를 갖는다고 보고하였다.

PANi의 유기 용매에 대한 가용성의 증가는 고분자 특유의 가공성과 기계적 성질을 효과적으로 이용할 수 있으므로 flexible light emitting diode (LED)의 개발에도 응용되고 있고,^{9,10} 또, PANi을 poly(methyl methacrylate) (PMMA), polystyrene (PS), polyethylene (PE), poly(vinyl chloride) (PVC) 등과 같은 범용 고분자와 블렌드하여 전자파 차폐재 등에 응용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, PANi/PMMA 블렌드의 경우 PANi을 5 wt%만 첨가해도 1 S/cm의 높은 전도도를 가지는 것으로 알려져 있으며^{3,4,11} DBSA로 도핑된 PANi/PS 블렌드

의 경우에는 PANi를 5 wt%를 첨가했을 때 5 S/cm의 전도도가 나온다고 발표되었다.¹²

본 연구에서는 구조가 큰 알킬벤젠술폰산을 도판트로 사용하여 도판트의 알킬 사슬 길이의 조절에 따라 계면활성제로서의 역할 정도와 자유 부피의 차이에 따른 용해도의 변화를 고찰하였다. 또한 도판트의 알킬 사슬 길이 변화에 따른 스핀 농도를 구하여 도핑 수준의 차이를 확인하여 분자내 전기 전도도의 영향을 살펴보고 고분자 사슬의 배위 구조의 변화로부터 분자간 전기 전도도의 영향을 살펴보고 알킬 사슬의 길이에 따른 전기 전도도의 차이를 확인하고자 하였다.

실 험

아닐린 단량체 (Yakuri)는 사용하기 전에 감압증류하여 4 °C에서 보관하였고 중합 및 탈도핑에 사용된 HCl (Baker), ammonium persulfate (APS, Kanto) 및 NH₄OH (Baker)와 용매인 *m*-cresol (Junsei) 및 NMP (Aldrich), 도판트인 BSA (TCI), TSA (Aldrich) 및 DBSA (Kanto)는 분석급의 시약을 더 이상의 정제없이 사용하였다. 도판트 중 BBSA는 160 °C에서 butylbenzene (TCI)을 H₂SO₄ (Baker)로 술폰화시킨 후, ether와 증류수를 이용하여 분리하고 분리된 수용액층을 NaOH 수용액으로 적정하여 butylbenzenesulfonic acid, sodium salt (BBSNa)를 얻었다. 얻어진 BBSNa를 에탄올에 녹여서 재결정한 후, 이온교환 수지 (삼양사, DIAION PK 218)를 통과시켜 BBSA를 얻었다. 이때 butylbenzene의 술폰화는 NMR spectrometer (Varian, Gemini-200)를 사용하여 확인하였으며, GC-Mass spectrometer (VG-Biotect, Trio-2000)로 분자량을 조사하여 이온교환이 되었음을 확인하였다.

PANi의 중합은 1.5 M HCl 수용액에 들어 있는 아닐린 단량체에 산화제 [(NH₄)₂S₂O₈]가 들어 있는 같은 물의 HCl 수용액을 일정 속도로 떨어뜨리며 교반하여 얻었다.¹³ 이때 중합온도는 0 °C, 단량체와 산화제의 비는 2로 유지하였다. 중합된 PANi-Cl 착체는 메탄올과 증류수로 충분히 세척한 후 진공 오븐에서 건조하였다. PANi 사슬에 도핑된 Cl⁻를 제거하기 위하여 PANi-Cl 착체를 3 wt% NH₄OH 수용액

중에서 12시간 동안 교반하여 중성 상태의 EB를 제조하였다.

EB를 알킬벤젠설폰산으로 재도핑하기 위하여 EB/*m*-cresol 용액 (2 wt%)과 알킬벤젠설폰산/*m*-cresol 용액 (2 wt%)을 50 °C에서 6시간 동안 ultrasonic bath 내에서 기계적으로 교반하였다. PANi는 단위 구조 1몰당 0.5몰의 도판트가 결합할 때 전기 전도도가 가장 우수한 것으로 알려져 있으므로, PANi 1몰당 0.5몰의 도판트 비로 실험을 진행하였으며, 전체 사용된 0.5 g의 PANi의 양에 대해서 녹은 PANi의 양으로 용해도 (wt%)를 나타내었다. 재도핑된 EB/*m*-cresol 용액을 70 °C의 진공 오븐에서 건조하여 필름 상태의 PANi를 제조하였다.

PANi 필름의 전기 전도도는 4-탐침법을 사용하여 측정하였고 광학적 특성은 UV/VIS/NIR spectrophotometer (Shimadzu UV-3101PC)를 사용하여 조사하였다. 또한 electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR, Bruker ER200E-SRC)를 사용하여 스핀 농도를 얻어서 전기 전도도와 관계를 조사하였다. 스핀 농도를 구하기 위해서 PANi 필름의 EPR 스펙트럼을 2차 적분한 후 기준물질인 2,2-di(4-*tert*-octylphenyl)-1-picrylhydrazyl (DPPH, Aldrich)을 이용하여 보정하였다.

결과 및 고찰

도판트로 사용된 알킬벤젠설폰산의 알킬 사슬의 길이에 따른 PANi의 물성 변화를 조사하기 위하여 EB를 *m*-cresol 용매하에서 BSA, TSA, BBSA 및 DBSA 등으로 재도핑하였다. 알킬벤젠설폰산의 구조는 Fig. 1과 같으며, BBSA는 본 실험실에서 butylbenzene을 H₂SO₄로 술폰화시켜 얻어진 BBSNa 중간체를 이온교환하여 얻게 되는데 이의 ¹H-NMR 스펙트럼을 butylbenzene과 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 0.9 ppm은 butyl기에서의 CH₃(1), 1.3과 1.6 ppm은 CH₂(2, 3), 2.6 ppm은 벤젠고리와 결합한 CH₂의 피이크(4)에 해당되며, 벤젠고리의 CH(5)에 의해 나타난 7.2 ppm에서의 피이크(5)가 butylbenzene을 술폰화시킨 이후에는 술폰산 음이온의 영향으로 7.2 ppm (5)과 7.7 ppm (6)으로 분리되었으며, 후자는 벤젠 고리에서 술폰산 음이온

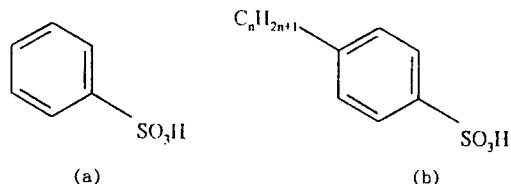


Figure 1. Structure of alkylbenzenesulfonic acids: (a) BSA and (b) $n=1$, TSA; $n=4$, BBSA; $n=12$, DBSA.

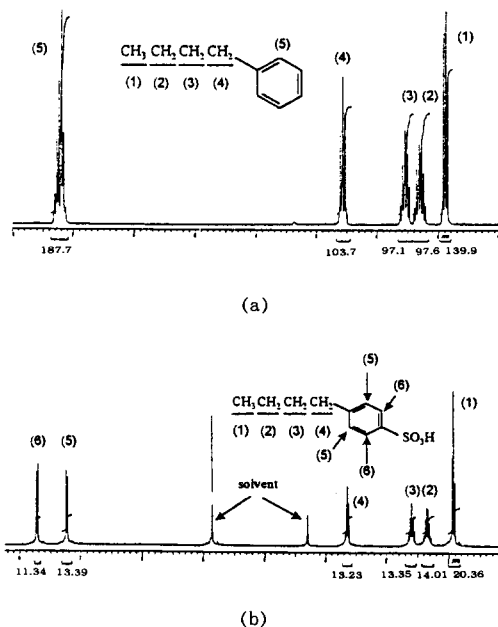


Figure 2. ¹H-NMR spectra of (a) butylbenzene and (b) BBSNa.

옆의 CH에 의한 피이크로서 이로부터 butylbenzene이 술폰화된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 합성된 BBSNa는 이온교환 수지를 통과시켜 BBSA로 양이온이 치환되었으며, 이를 GC-Mass spectrometer로 확인하였다.

Fig. 3은 EB를 각각 NMP와 *m*-cresol에 녹인 회색 용액 (1 wt%)의 UV/VIS/NIR 스펙트럼이다. NMP 용매하에서 EB를 녹인 용액 (EB/NMP)에서는 330 nm와 635 nm에서 두 개의 피이크를 보이고 있는데 이는 부도체인 EB의 전형적인 흡수 스펙트럼으로서 즉, 330 nm에서 나타나는 피이크는 EB의 quinoid 및 benzoid 고리에 의한 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이 즉,

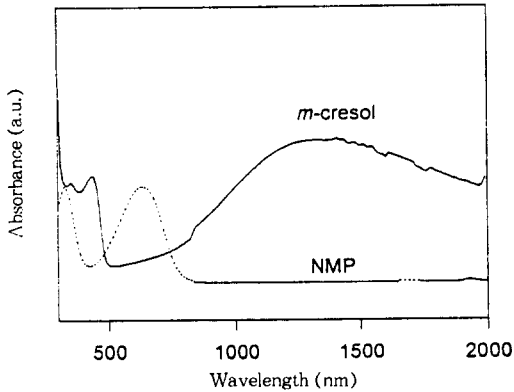


Figure 3. UV/VIS/NIR spectra of EB in NMP and in *m*-cresol.

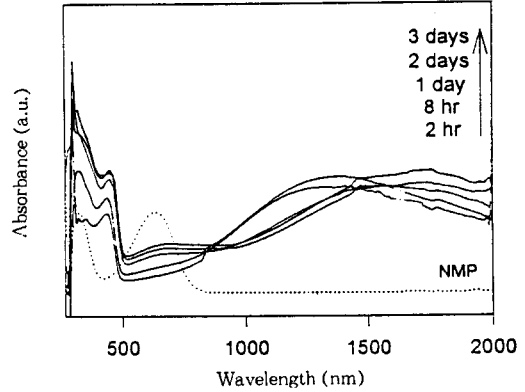


Figure 4. UV/VIS/NIR spectra of EB in NMP and in *m*-cresol with time.

band gap 전이를 나타내고, 635 nm에서 나타나는 피크는 국부적인 benzoid-quinoid-benzoid 고리에서의 전하 이동에 의한 피크이다.^{14,15} *m*-cresol 용매하에서 EB를 녹인 용액 (EB/*m*-cresol)의 경우에는 430 nm에서 비편재화된 전자에 의한 새로운 피크가 나타나고 1200 nm부근의 near IR 영역에서 폭이 넓은 피크가 나타나고 있다. 이러한 피크들은 EB를 유기산으로 도핑했을 때 나타나는 것으로서 MacDiarmid 등은⁶⁻⁸ 이러한 변화는 *m*-cresol이 고분자 사슬간의 인력보다 고분자 사슬과 용매간의 인력이 증가하여 고분자 사슬의 용매화가 쉬워지고, 이로 인해 PANi의 배위 구조가 'expanded coil' 형태로 존재하며 이것은 벤젠 고리의 꼬임 (twisting)에 의한 사슬 내에서의 π -conjugation 결함 (defect)이 줄어들어 더 높은 전기 전도도를 갖는다고 설명하였으며, 배위 구조가 'expanded coil' 형태로 존재할 때, UV/VIS/NIR 스펙트럼에서 free-carrier tail이 나타난다고 하였다. 또한 EB를 NMP와 *m*-cresol에 용해시켰을 때 시간에 따른 EB의 UV/VIS/NIR 스펙트럼 변화를 조사하였다 (Fig. 4). EB/NMP의 경우에는 시간에 따른 스펙트럼의 변화가 거의 없으나, EB/*m*-cresol의 경우에는 하루 정도 교반한 이후에는 1200 nm에서의 피크가 오른쪽으로 이동하면서 free-carrier tail이 나타나 용매인 *m*-cresol이 이차도판트로서 작용함을 확인할 수 있었으며, EB/*m*-cresol 용액의 색깔도 부도체 EB의 푸른색에서 전도체가 되었을 때 나타나는 녹색으로 바뀔을 확인하

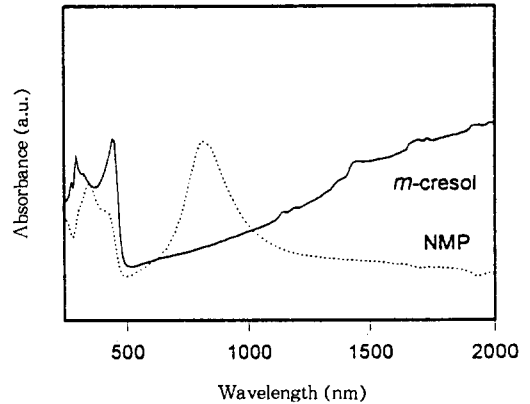


Figure 5. UV/VIS/NIR spectra of PANi/CSA in NMP and in *m*-cresol.

였다.

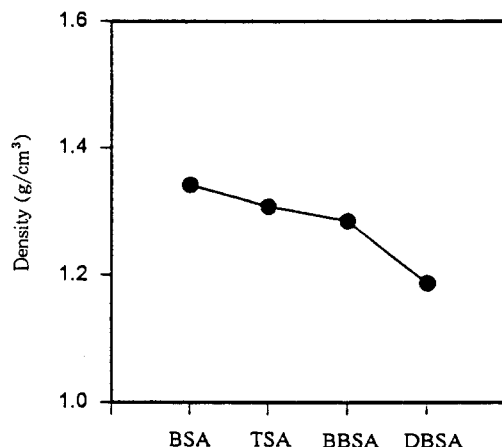
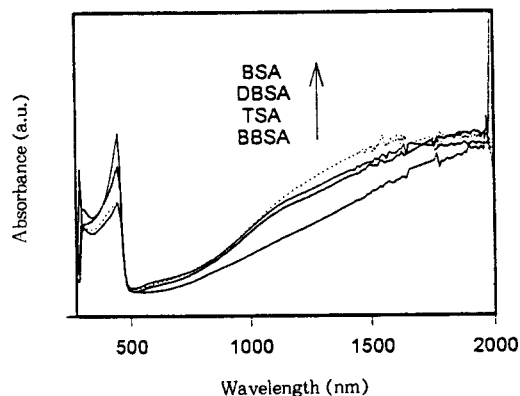
Fig. 5는 CSA를 도판트로 사용하여 EB를 NMP와 *m*-cresol을 재도핑했을 때 UV/VIS/NIR 스펙트럼으로서 용매가 NMP인 경우에는 나타나지 않았던 free-carrier tail이 *m*-cresol을 용매로 사용하였을 때에는 아주 뚜렷하게 나타나고 있다. 또한 CSA로 재도핑된 PANi 필름의 전도도는 NMP에서는 약 7.7×10^{-4} S/cm, *m*-cresol에서는 56 S/cm로 *m*-cresol을 용매로 사용할 경우에 높은 전기 전도도를 나타내었으며, 이는 Heeger 등이^{16,17} 밝힌 결과와 일치하고 있다. 특히, NMP를 용매로 사용하였을 경우 전도도가 10^{-4} 정도의 낮은 전도도가 나온 이유는 NMP에서의 C=O 기가 도판트와 수소결합을 형성

Table 1. Solubility of PANi/Dopant Solution

solubility (wt%)	
BSA	82.54
TSA	93.16
BBSA	94.78
DBSA	96.24

하여서 도판트에 의한 PANi의 도핑을 방해하기 때문인 것으로 알려져 있다.¹⁸ 따라서 *m*-cresol이 PANi에 대한 좋은 용매 (good solvent)임이 확인되어 EB를 알킬벤젠설폰산으로 재도핑할 때, *m*-cresol을 용매로 사용하였다.

알킬벤젠설폰산으로 재도핑된 PANi의 *m*-cresol에 대한 용해도를 Table 1에 나타내어 비교하였다. 도판트로 사용된 BSA, TSA, BBSA 및 DBSA 모두 벤젠고리를 갖는 거대한 도판트이므로, 고분자 사슬 간의 인력이 작아지게 되고, 고분자 사슬과 용매 간의 인력이 크게 되어서 80 wt% 이상의 용해도를 갖게됨을 알 수 있다. 또한 도판트의 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 *m*-cresol에 대한 용해도는 더욱 커짐을 알 수 있다. 도판트의 알킬 사슬 길이에 따른 용해도 차이는 다음과 같은 두 가지의 영향이 있다고 예측해볼 수 있다. 첫째, 도판트의 알킬사슬의 길이가 길어질수록 무극성 부분인 알킬사슬이 길어지므로써 PANi 사슬과 용매간에 충분한 계면활성제의 역할을 하게 되어 용해도가 증가되었다고 생각된다. 다른 한편으로는 배위 구조에 따른 고분자 사슬의 자유 부피의 차이로 인하여 용해도의 차이가 생겼다고 판단된다. 즉, 도판트의 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 PANi 사슬의 자유부피가 커지게 되고, 자유부피의 증가에 의해 *m*-cresol의 용매화 능력이 높아져서 PANi의 가용성이 증가하게 된다고 생각된다. PANi의 자유 부피의 증가를 확인하기 위해서 필름의 밀도를 측정함으로써 간접적으로 확인하였는데, 도판트의 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 PANi의 자유 부피가 증가한다면 측정된 PANi 필름의 밀도는 작아지리라 예상할 수가 있다. 따라서 밀도구배관을 이용하여 필름의 밀도를 측정한 결과 BSA, TSA, BBSA 및 DBSA로 도핑된 PANi 필름의 밀도는 각각 1.342, 1.308, 1.285 및 1.187 g/cm³로서 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 밀도가 감소됨을 확인하였다. 따라서 도판트의 알킬 사슬의 길이가 길어질수록


Figure 6. Density of PANi/dopant films.

Figure 7. UV/VIS/NIR spectra of PANi/dopant in *m*-cresol.

PANi 사슬의 자유 부피가 증가하여 용매의 용매화 능력이 높아지고, 이로 인해서 용해도가 증가하는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 7은 EB/*m*-cresol을 BSA, TSA, BBSA 및 DBSA와 같은 알킬벤젠설폰산으로 재도핑시킨 PANi의 UV/VIS/NIR 스펙트럼인데, 도판트에 따라 약간의 차이는 있으나, Fig. 3에서 EB/*m*-cresol의 UV/VIS/NIR 스펙트럼에서 약하게 보였던 430 nm에서 피크가 확실히 커지게 되며, 모든 도판트에 대하여 free-carrier tail이 나타나고 있다. 따라서 EB/*m*-cresol 용액으로부터 확인된 것과 같이 *m*-cresol을 용매로 사용하였을 때, 용매의 작용

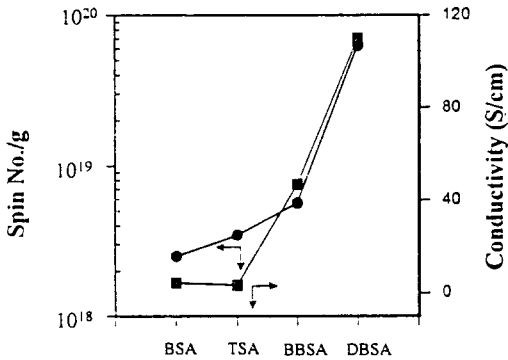


Figure 8. Spin density and conductivity of PANi/dopant films.

으로 인하여 도핑된 필름은 전반적으로 우수한 전기 전도도를 가지는 것으로 판단된다. Fig. 8은 도판트에 따른 PANi 필름의 전기 전도도와 스핀 농도를 나타내고 있는데 도판트의 알킬 사슬의 길이가 길어짐에 따라 스핀 농도와 전기 전도도가 증가하는 경향을 보이고 있다. BSA, TSA, BBSA 및 DBSA로 도핑된 PANi 필름은 각각 4.5, 3.4, 46.9 및 110 S/cm의 전기 전도도를 나타내었다. 이와 같이 도판트의 알킬 사슬 길이가 길어질수록 전기 전도도가 증가하는 것은 크게 두 가지 요인으로 생각된다. 첫째는 고분자 사슬내의 도핑 수준의 차이로서 EPR을 사용하여 구한 스핀 농도를 통해서 확인한 결과, 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 스핀 농도는 2.51×10^{18} , 3.46×10^{18} , 5.66×10^{18} 및 6.32×10^{19} spin No./g로 증가하는 것을 알 수 있으며, 이로써 도핑 수준이 증가하는 것을 간접적으로 확인하였다. 따라서 도판트의 알킬 사슬의 길이에 따른 도핑 수준의 차이는 PANi 사슬의 분자내 (*intra-molecule*)의 전기 전도에 영향을 주는 것으로 생각된다. 한편 도판트를 같은 몰비로 반응시킨 PANi의 도핑 수준에 차이가 나는 것은 도판트간의 인력 차이 때문인 것으로 생각된다. 알킬벤젠술포산은 극성인 $-\text{SO}_3\text{H}$ 과 무극성인 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (C_6H_5)- 부분으로 이루어져있으므로, 알킬 사슬이 짧아지면 무극성 부분이 약해지게 되어, 도판트간의 인력이 강해져서 도판트와 radical cation의 결합을 방해하므로 도핑수준이 감소하게 된다. 반면에 알킬 사슬의 길이가 길어지면 극성인 술포산기와 무극성인 긴 알킬벤젠부분이 같이 존재하므로 도판트

간의 인력이 약해져서 도판트가 고분자 사슬의 radical cation과 쉽게 결합할 수 있어서 도핑 수준이 높아진다고 판단된다. 둘째는 도판트에 의한 고분자 사슬의 배위 구조 변화를 들 수가 있다. 구조가 큰 도판트로 도핑되었기 때문에 고분자 사슬간의 인력이 약해지게 되어 사슬이 어느 정도 펼쳐질 것이다. 또, 스핀 농도의 결과로부터 알킬사슬의 길이가 길어질수록 고분자 사슬내 도핑 수준이 증가하므로, 이에 따라 고분자 사슬 내에 양전하가 많아짐을 예상할 수 있다. 따라서 PANi 사슬내에서 양전하들간의 정전기적 반발력이 커지게 되어서 배위 구조가 좀더 'expanded coil' 형태로 되고 이러한 경향은 고분자 사슬의 선형성 (linearity)을 증가시켜 결정성을 향상시킨다고 알려져 있으며, 이러한 고분자 사슬의 배위 구조의 변화가 PANi의 고분자 사슬간 (*inter-molecule*)의 전기 전도에 영향을 주는 것으로 생각된다.^{6,7} 즉, Fig. 8과 같은 경향으로부터 도판트의 알킬 사슬 길이의 변화에 따른 도핑 수준의 변화와 배위 구조의 변화로 인한 전기 전도도의 변화를 확인할 수 있었다. 아직까지 도핑 수준과 관련된 분자내의 전기 전도와 배위 구조 변화에 관련된 분자간의 전기 전도 중 어느 것이 전도도 향상에 큰 영향을 미치는지는 명확하게 규명되지 않았으나, 도판트의 알킬사슬이 길어질수록 분자내 전기 전도와 분자간의 전기 전도 모두가 향상됨은 확인할 수 있었다.

결론

EB를 알킬벤젠술포산을 도판트로 사용하여 채도 팽하였을 때 알킬 사슬의 길이에 따른 PANi의 물성을 조사하였다. *m*-cresol 용매하에서 도판트의 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 용해도와 전기 전도도가 증가하였다.

거대한 도판트로 도핑된 PANi는 PANi 사슬간의 인력의 감소에 의하여 *m*-cresol 용매에 대하여 80 wt% 이상의 용해도를 갖게 되었다. 특히, DBSA와 같은 도판트는 긴 알킬 사슬이 계면활성제 역할을 하기 때문에 아주 높은 용해도를 갖게 되며, 알킬 사슬의 길이가 짧아질수록 계면활성제로서의 능력이 떨어져서 용해도가 조금씩 줄어드는 경향을 보이고 있다. 또 도판트의 알킬 사슬의 길이가 길어질

수록 정전기적 반발력이 커져서 배위 구조의 변화가 오며, 이와같은 배위 구조의 변화는 PANi 사슬의 자유 부피를 증가시켜 용매의 용매화 능력을 높이므로 용해도의 향상이 이루어진다고 생각된다.

전기 전도도 역시 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 증가하였는데, 이는 알킬 사슬이 길어질수록 도핑 수준이 높아지는 것을 확인하므로써 분자내 전기 전도의 향상이 예상되며, 정전기적 반발력의 증가에 따른 고분자 사슬의 배위 구조의 변화로 분자간 전기 전도가 용이하게 될 것으로 생각된다. 고분자 사슬의 배위 구조의 변화는 필름의 밀도를 구하여 간접적으로 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 가장 긴 알킬 사슬을 가지는 DBSA가 도판트로 사용되었을 때 PANi의 용해도 및 전기전도도가 가장 우수한 것으로 확인되었다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구 지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. B. Park, *Polym. Tech.*, **29**, 59 (1994).
2. P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, and R. W. Gymer, *Nature*, **356**, 47 (1992).
3. Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992).
4. Y. Cao, G. M. Treacy, P. Smith, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(22), 2711 (1992).
5. C. L. Gettinger, A. J. Heeger, D. J. Pine, and Y. Cao, *Synth. Met.*, **74**, 81 (1995).
6. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **65**, 103 (1994).
7. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85 (1995).
8. J. K. Avlyanov, Y. Min, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **72**, 65 (1995).
9. C. J. Lee, *Polym. Sci. and Tech.*, **3**(5), 417 (1992).
10. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klaretter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
11. Y. Cao and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **52**, 193 (1992).
12. B. Kim, J. Kim, H. W. Rhee, and K. Char, *Polymer (Korea)*, **20**(4), 722 (1996).
13. Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, and P. Smith, *Polymer*, **30**, 2035 (1989).
14. Y. J. Oh, *The Kor. Chem. Soc.*, **33**, 328 (1993).
15. W. S. Huang and A. G. MacDiarmid, *Polymer*, **34**(9), 1833 (1993).
16. Y. Cao, J. Qiu, and P. Smith, *Synth. Met.*, **69**, 187 (1995).
17. Y. Cao, J. Qiu, and P. Smith, *Synth. Met.*, **69**, 191 (1995).
18. K. G. Neoh, M. Y. Pun, E. T. Kang, and K. L. Tan, *Synth. Met.*, **73**, 209 (1995).