

## 공액 전도성 고분자와 이온성 액체 간에 상호작용 연구

김중일 · 김도영\* · 김인태†

†광운대학교 화학과, \*광운대학교 전자바이오횰리학과  
(2014년 3월 29일 접수; 2014년 8월 29일 수정; 2014년 9월 2일 채택)

### Interaction of Conjugated Conducting Polymer with Ionic Liquids

Joong-Il Kim · Do-Young Kim\* · In-Tae Kim†

†*Department of Chemistry, Kwangwoon University, 39-701, Korea*  
\**Department of Electrical and Biological Physics, Kwangwoon University, 139-701, Korea*  
(Received March 29, 2014; Revised August 29, 2014; Accepted September 2, 2014)

**요약** : 이 논문은 온도차에 따라 변화되는 이온성 액체와 낮은 밴드갭을 갖는 고분자인 poly(2-heptadecyl-4-vinylthieno[3,4-d]thiazole)(PHVTT) 간의 상호작용 및 고분자의 거동을 조사하였다. 이온성 액체는 methyl imidazolium chloride([MIM]Cl), butyl methyl imidazolium chloride([BMIM]Cl), tri-butyl methyl ammonium methyl sulfate([TBMA][MeSO<sub>4</sub>])를 사용하였으며, 21, 28, 32, 37°C로 온도를 변화시키며 상호작용의 변화를 UV-vis spectroscopy, FT-IR spectroscopy, photoluminescence spectroscopy를 통해 확인한 결과 이온성 액체인 [MIM]Cl, [TBMA][MeSO<sub>4</sub>]와 PHVTT의 상호작용은 점차 약해짐을 확인할 수 있었지만, [BMIM]Cl은 온도 변화에 따른 상호작용의 변화를 보이지 않았다.

**주제어** : 낮은 밴드갭을 갖는 고분자, 이온성 액체, 상호작용, 적외선 분광기, 온도

**Abstract** : In this paper, we have examined the interaction of low bandgap polymer {poly(2-heptadecyl-4-vinylthieno[3,4-d]thiazole)(PHVTT)} with ionic liquids. Further, we have studied the temperature dependent interactions between the ionic liquids [tri-butyl methyl ammonium methyl sulfate ([TBMA][MeSO<sub>4</sub>)], methyl imidazolium chloride ([MIM]Cl) and butyl methyl imidazolium chloride ([BMIM]Cl)] and polymer using UV-vis spectroscopy, FT-IR spectroscopy, photoluminescence (PL) spectroscopy, as a function of temperature at 21, 28, 32, 37°C. These experimental results suggest that interactions of polymer with ionic liquids ([MIM]Cl, [TBMA][MeSO<sub>4</sub>]) showed weak interactions by increasing temperature but [BMIM]Cl has no significant effect with increase in temperature.

**Keyword** : low bandgap polymer, Ionic liquid, Interaction, FT-IR spectroscopy, Temperature

---

†Corresponding author  
(E-mail: tkim@kw.ac.kr)

## 1. 서론

이온성 액체는 유기 양이온과 유, 무기 음이온으로 구성되어 있으며, 과학 분야에서 그 응용성 및 유용성이 증명되고 있다. 이러한 이온성 액체는 유기 양이온과 무기 또는 유기 음이온 형태를 이루고 있으며 약한 배위결합을 진행하고 있다.[1-9]. 이온성 액체의 응용성은 수많은 과학자들에게 의해 밝혀지며, 점차 그 응용 분야가 증가하는 추세이다 [10-15]. 이러한 구조적 특성으로 인해 갖게 되는 높은 전도도, 넓은 전기화학적 창, 높은 화학적, 열적 안정성은 고분자와 이온성 액체 혼합물의 사용과 특성 연구에 도움을 줄 것이다. Homopolymer[16], copolymer[17], crosslinked polymer[18], block copolymers [19-24]을 이온성 액체와 혼합하였을 때 기존보다 전도도가 증가한다는 연구가 발표되었다. 이러한 이온성 액체의 연구는 최근까지 많은 분야에서 연구 되었지만, 전도성 고분자와의 상호작용이 온도에 의해서 어떠한 영향을 받는지에 대한 것에는 아직 연구가 진행되지 않아 문헌적으로 매우 부족하다. 현재 활발히 연구되고 있는 고분자는 유기 태양전지 분야에서 주목받고 있다. 그 이유는 저가로 대량생산이 가능하며, 열적 안정성과 가공성이 매우 뛰어나며, 열적 안정성이 좋고, 매우 빠르게 공정이 가능하기 때문이다. 최근 상온에서 이온성 액체와 고분자사이의 상호작용을 토의하였으며, 아직 온도가 상호작용에 어떠한 영향을 미치는지에 대해서는 관련 지식이 부족한 실정이다. 고분자와 이온성 액체인 tri-Butyl ammonium methyl sulfonate ([TBMA][MeSO<sub>4</sub>]), methyl imidazolium chloride ([MIM]Cl), butyl methyl imidazolium chloride ([BMIM]Cl), 를 혼합한 후 온도에 따른 상호작용에 변화를 UV-vis spectroscopy, FT-IR spectroscopy, photoluminescence spectroscopy를 통하여 관찰하였다.

## 2. 실험

고분자와 이온성 액체의 합성에 이용되는 시료들은 시그마 알드리치(미국)에서 공급받았으며, 추가적인 순수화 없이 사용하였다. [MIM]Cl (methyl imidazolium chloride) 역시 시그마 알드리치에서 주문하였으며, 99.8%의 순도를 지녔기

에 추가적인 정제 없이 사용하였다. 나머지 이온성 액체는 연구실에서 합성하였으며, <sup>1</sup>H-NMR을 이용해 분석하였다.

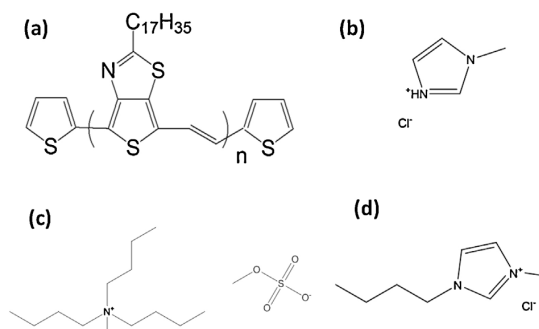


Fig. 1. Structure of new low bandgap polymer and ionic liquids.

- (a) Poly(2-heptadecyl-4-vinyl-thieno[3,4-d]thiazole(PHVTT), (b) [MIM]Cl, (c) [TBMA][MeSO<sub>4</sub>] and (d) [BMIM]Cl.

### 2.1 이온성 액체(ILs)의 합성

#### 2.1.1. Butyl-3-methylimidazolium Chloride ([BMIM]Cl)의 합성

1-Methylimidazole(1.21 mol)을 toluene (121 mL)에 녹인 후 0°C에서 1-chlorobutane (1.38 mol)을 넣은 후 110°C로 가열하며 24시간 동안 환류 시킨다. 그 후 -20°C에서 12시간 동안 냉각 시킨다. 톨루엔을 제거하면 점성이 있는 오일/세미 솔리드가 되는데 이를 acetonitrile로 재결정을 한 후 ethyl acetate로 재결정을 다시 하면 하얀 결정 고체가 생성된다. 이를 감압 건조시키면 [BMIM]Cl을 86%의 수율로 얻을 수 있다. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 10.54 (1H, s), 7.55 (1H, m), 7.37 (1H, m), 4.26 (2H, t, *J* = 7.3 Hz), 4.11 (3H, s), 1.82 (2H, m), 1.28 (2H, m), 0.89 (3H, t, *J* = 7.3 Hz).

#### 2.1.2. Tri-butylmethylammonium methyl sulfate ([TBMA][MeSO<sub>4</sub>])의 합성

dimethyl sulfate (0.1 mol)을 건조된 toluene (50 mL)에 혼합한 후, tributylamine (0.2 mol)을 toluene (150 mL)에 녹인 용액을 질소가스 하에서 21°C에서 천천히 적가 하여 넣는다. 그 후 상온에서 6시간 혼합시킨다. 이온성 액체 상태는

ethyl acetate (3 × 15 mL)를 이용해 씻어준다. 그 후 남은 물을 감압하고 가열하여 제거하면 [TBMA][MeSO<sub>4</sub>]를 89%의 수율로 얻을 수 있다. <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 3.36 (s, 3H), 3.20 (m, 6H), 2.95 (s, 3H), 1.60 (m, 6H), 1.28 (6H, q, *J* = 7.5 Hz), 0.92 (9H, t, *J* = 7.3 Hz).

## 2.2. 고분자(PHVTT)의 합성[25]

### 2.2.1. 4,6-Dibromo-2-heptadecyl-thieno[3,4-d]thiazole(2)의 합성

250 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 2-heptadecyl-thieno[3,4-d]thiazole(1) (0.5 g, 1.317 mmol) 과 건조된 THF 50 mL 를 혼합하여 용해한 후 -78°C에서 N<sub>2</sub> gas를 순환시키면서 교반하였다. *N*-bromosuccinimide (NBS) (0.49 g, 2.766 mmol)를 고체 상태로 빠르게 첨가하고 1 시간 동안 온도를 서서히 상온으로 올린다. 상온에서 2 시간 동안 교반한 후 THF를 감압제거한 후 혼합물을 triethyl amine으로 중화하고 silica gel 컬럼으로 정제하여 밝은 오렌지색 고체인 4,6-dibromo-2-heptadecyl-thieno[3,4-d]thiazole (0.67 g, 95%)를 얻을 수 있었다. <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.98(t, 2H), 1.80(m, 2H), 1.21(br, 28H), 0.87(t, 3H) ppm; <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 180.41, 95.31, 95.21, 32.59, 31.91, 29.67, 29.64, 29.60, 29.54, 29.39, 29.34, 29.20, 29.08, 29.03, 22.68, 14.11 ppm.

### 2.2.2. Poly(2-heptadecyl-4-vinylthieno[3,4-d]thiazole) (PHVTT) (3)의 합성

환류 콘덴서가 설치된 100 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 magnetic bar를 넣고, 4,6-dibromo-

2-heptadecyl-thieno[3,4-d]thiazole (0.32 g, 0.650 mmol)과 1-(dibutyl ((E)-2-(tributylstannyl)vinylstannyl)butane (0.39 g, 0.650 mmol)를 toluene(20 mL)에 넣고 질소를 흘려준다. 이 용액을 교반시키면서 온도를 서서히 올려 혼합물들이 투명한 용액이 되면 곧 바로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0)(0.02 g,0.021 mmol)을 첨가하고 온도를 120°C 까지 서서히 올린다. 이때 색이 급격하게 어두워지며 용액은 전체적으로 보라색 빛이 약간 도는 검은 색을 띤다. 72시간가량 교반시키면 색 변화는 더 이상 일어나지 않으며, 반응이 거의 종결되었음을 TLC를 통해서도 확인할 수 있다. 반응이 완결되면 고분자의 끝부분에 남은 Br과 Sn을 제거해 주기 위해 2-tri butylstannylthiophene과 2-bromothiophene을 1 시간 간격으로 첨가해 준다. 혼합물은 상온으로 서서히 냉각시키고 용매를 증류시켜 제거해준다. 그 후, 메탄올, 아세톤이 순환되는 Soxhlet extractor를 이용하여 고분자의 정제과정을 거치면 검은색의 필름 형태인 PHVTT(0.22 g, 81%)을 얻을 수 있다. Mn= 9980, Mw= 26499, PD = 2.655. <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.19(m,1H), 7.17(m,1H), 2.92(m,2H), 1.79(m,2H), 1.22 (m,28H), 0.81 (m, 3H) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.71, 29.37, 29.79, 31.95, 76.68, 77.00, 77.32, 133.01, 137.97, 142.91, 170.90 ppm.

## 2.3. 분석 방법

합성된 고분자와 이온성 액체가 합성되었음을 확인하기 위하여 Jeol MSL 280 spectrometer를 사용하여 <sup>1</sup>H NMR과 <sup>13</sup>C NMR 데이터를 얻었으며, THF 용매 하에서 폴리스티렌을 기준물질로 사용하는 영린기기사(Gel permeation chromatography (GPC))를 통해 분자량을 확인하

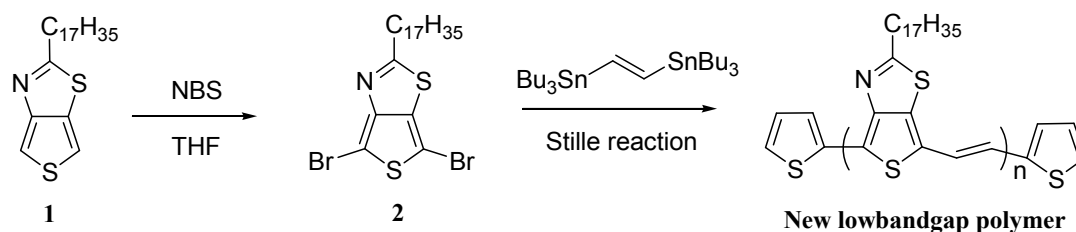


Fig. 2. Synthesis of new low bandgap polymer.

였다. 흡수 파장 영역은 scinco사의 S-3100 UV-vis spectrophotometer를 사용하여 확인하였고 분해능은 0.95 nm 이며 파장 정확도는  $\pm 0.5$  nm, 파장 재현성은  $\pm 0.02$  nm 이다. FT-IR spectrometer는 Bohem MB series MB100이며 Photoluminescence spectroscopy는 Perkin elmer사의 LS 50B를 이용했으며, 제논 방전램프는 50 Hz에서 7.3 W인 것을 사용하였다. 실험 방법은 0.001 g의 고분자(PHVTT)와 0.003 g의 methyl imidazolium chloride([MIM]Cl), butyl methyl imidazolium chloride([BMIM]Cl), tri-butyl methyl ammonium methyl sulfate([TBMA][MeSO<sub>4</sub>])를 각각 클로로포름 3 mL에 녹인다. 그 후 21, 28, 32, 37°C에서 8시간 교반하여 만들어진 이온성 액체/PHVTT 혼합물의 물성을 UV-vis spectroscopy과 FT-IR spectroscopy를 이용하여 측정하였다. 또한, Nile-red를 추가로 첨가한 후 각각의 온도에서 8시간 교반하여

photoluminescence spectroscopy를 이용해 결과를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. UV-vis spectroscopy를 이용한 PHVTT와 이온성 액체 혼합물 사이에 온도에 따른 상호작용 변화 연구

이번 연구를 위해 합성된 PHVTT(PHVTT)의 경우 상온에서 750 nm 영역에서 최대 흡수 파장을 보인다는 것을 확인하였으며, 온도가 PHVTT에 미치는 영향을 UV-vis spectroscopy를 이용하여 조사하였다. 온도를 상승 시키며 확인해보았을 때, 28°C 에서 745 nm, 32°C 에서 741 nm, 37°C에서 738 nm 의 최대 흡수 파장을 나타냈다. 이러한 변화를 나타낸 이유는 합성된 PHVTT의 안정성이 온도가 증가할수록 감소하기 때문이다.

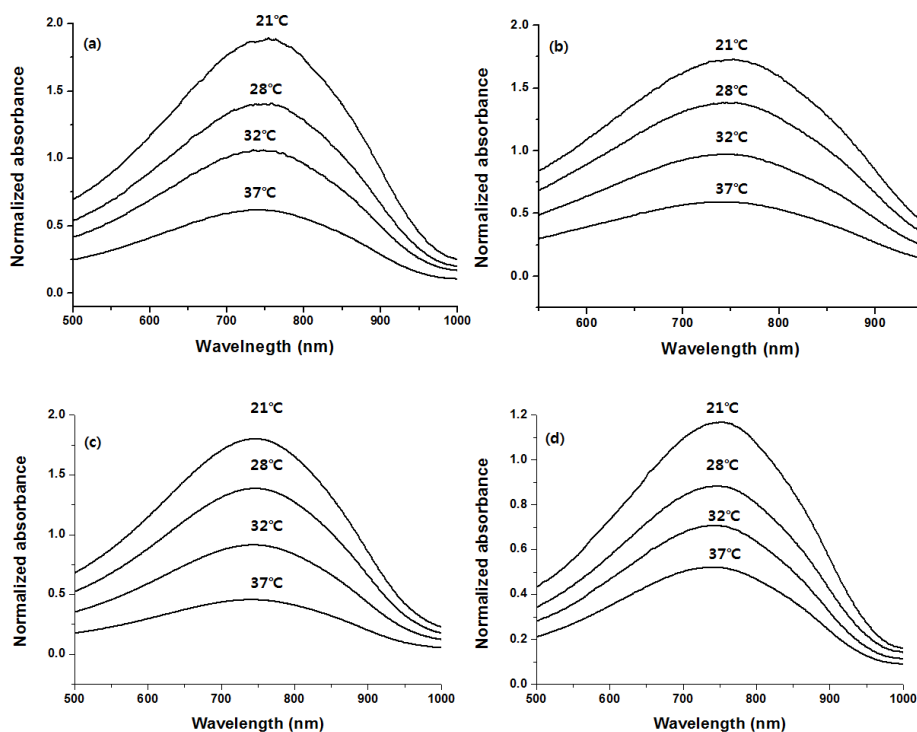


Fig. 3. UV-vis spectra of PHVTT and PHVTT/ILs mixture in CHCl<sub>3</sub> {(a)PHVTT, (b)[MIM]Cl/PHVTT, (c)[BMIM]Cl/PHVTT, (d)[TBMA][MeSO<sub>4</sub>]/PHVTT at 21, 28, 32, 37 °C}

이는 열에 의한 구조적 장애가 발생함으로써 PHVTT의 흡수 기능이 약화됨을 의미한다. 이러한 열에 의한 PHVTT의 변화를 관찰한 이후 이온성 액체와 PHVTT(PHVTT)를 혼합하여 같은 방법으로 온도를 증가시키면서 분자간 상호작용의 광학적 물성 변화를 Fig. 3에 표시하였다.

이온성 액체인 [TBMA][MeSO<sub>4</sub>], [MIM]Cl, [BMIM]Cl을 각각 PHVTT와 혼합한 후 21 °C에서 측정하였을 때 최대 흡수 파장은 781, 795, 790 nm를 보인다. 28°C에서 UV-vis 흡수 파장은 [TBMA][MeSO<sub>4</sub>], [MIM]Cl은 약간의 blue shift 되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 [BMIM]Cl과 PHVTT의 혼합물은 전혀 변화가 없었다. 그리고 32°C와 37°C에서 각 혼합물을 재조사하였고, 28 °C에서 나타난 측정값과 변함없이 일정한 값으로 측정되는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 보았을 때, [BMIM]Cl과 PHVTT사이의 일어나는 파이-파이 겹침 상호작용이 다른 이온성 액체와 PHVTT사이의 상호작용과 비교하였을 때 가장 강하게 일어남을 알 수 있었다.

### 3.2. Photoluminescence spectroscopy를 이용한 PHVTT와 이온성 액체 혼합물 사이에 온도에 따른 상호작용 변화 연구

추가적인 광학적 특성을 확인하기 위하여 나일 레드를 소량 첨가한 후 PHVTT와 PHVTT+이온성 액체 혼합물의 발광 특성을 조사하였으며 위 데이터는 Fig. 4에 나타내었다.. 우선 PHVTT의 경우 21°C에서 597 nm에서 발광 특성을 보였으며, 28°C와 32°C에서는 약간 red shift된 599 nm에서 발광 특성을 보였다. 그리고 37°C에서는 최대 발광 파장 영역은 변하지 않고, 피크가 넓어진 형태를 나타내었다. 이러한 현상은 온도가 상승할수록 구조적 장애가 진행된다는 것을 나타낸다. 반면에 이온성 액체인 [MIM]Cl, [TBMA][MeSO<sub>4</sub>], [BMIM]Cl과 PHVTT를 혼합한 후 같은 방식으로 실험을 진행하였을 때 전혀 다른 특성을 보였다. [MIM]Cl/PHVTT 혼합물의 경우 21°C에서 587 nm에서 최대 발광 파장을 보였으며, 28°C까지는 변화를 일으키지 않았다. 하지만 32, 37°C에서는 피크가 현상을 나타냈으

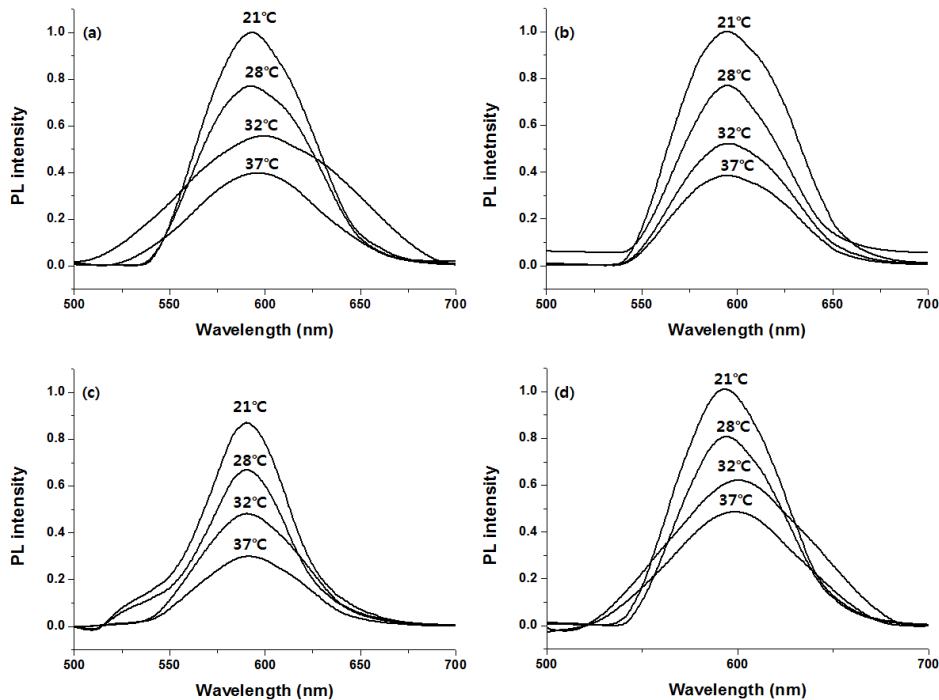


Fig. 4. Photoluminescence spectra of PHVTT and PHVTT/IL mixture in CHCl<sub>3</sub>.  
 {(a)PHVTT, (b)[MIM]Cl/PHVTT, (c)[BMIM]Cl/PHVTT, (d)[TBMA][MeSO<sub>4</sub>]/PHVTT at 21, 28, 32, 37 °C}

며, 이러한 특징 역시 열에 의한 상호작용 및 구조적인 장애가 진행됨을 알 수 있다. [TBMA][MeSO<sub>4</sub>]/PHVTT 혼합물은 [MIM]Cl/PHVTT 혼합물과 다른 유형을 보여주었는데, 21°C부터 37°C까지 지속적으로 Red shift가 진행되었다. [BMIM]Cl/PHVTT 혼합물은 최대 발광파장인 592 nm는 변함이 없이 온도가 상승할수록 피크가 더 넓어지는 특징을 나타냈다. 이는 결과적으로 UV-vis spectrum에서 보여주었던 것과 같은 PHVTT와의 상호작용이 [BMIM]Cl과 가장 강하게 일어나고 있음을 알 수 있었다.

### 3.3. FT-IR spectroscopy를 이용한 PHVTT와 이온성 액체 혼합물 사이에 진행되는 상호작용 규명

FT-IR spectroscopy는 PHVTT와 이온성 액체 사이의 상호작용을 연구하는데 있어 또 다른 중요한 방법이 된다. PHVTT와 PHVTT/이온성 액체 혼합물의 IR spectra는 Fig. 5에서 보듯이 피크의 일치하지만 주 피크들이 shift가 진행되었음을 알 수 있다. PHVTT의 IR spectrum을 분석해보면 알킬체인의 경우 2851, 2920 cm<sup>-1</sup>, C=C

결합은 1465, 1521 cm<sup>-1</sup>에서 peak가 나타난다. 비양자성 이온성 액체인 [TBMA][MeSO<sub>4</sub>] 상호작용을 진행하였을 때에는 알킬 체인이 2963 과 2876 cm<sup>-1</sup>, C=C 결합은 1636, 1470 cm<sup>-1</sup>으로 더 긴 파장에서 나타났다. 이러한 흡수 구간의 shift는 [TBMA][MeSO<sub>4</sub>]와의 상호작용에 의하여 변화한 것이다. 또한 양자성 이온성 액체인 [MIM]Cl의 경우에서도 알킬 체인은 2622, 2971 cm<sup>-1</sup>, C=C 결합은 1551, 1584 cm<sup>-1</sup>로 변화되었으며 비양자성 이온성 액체인 [BMIM]Cl과 상호작용을 진행한 후에는 알킬체인이 2873, 2961 cm<sup>-1</sup>, C=C 결합은 1465, 1572 cm<sup>-1</sup>로 변화되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 PHVTT와 이온성 액체 사이의 상호작용에 의한 것으로 확인하였다. 이러한 결과를 본 후 온도를 21~37°C까지 상승시키며 PHVTT과 이온성 액체/PHVTT 혼합물의 FT-IR을 확인해 보았고, 아무런 변화가 일어나지 않는 것을 확인하였다. 이는 온도가 상승하면서 구조적, 상호작용의 일부 장애가 일어나지만, 이온성 액체와 PHVTT간의 상호작용은 지속적으로 진행되고 있음을 보이는 것이다.

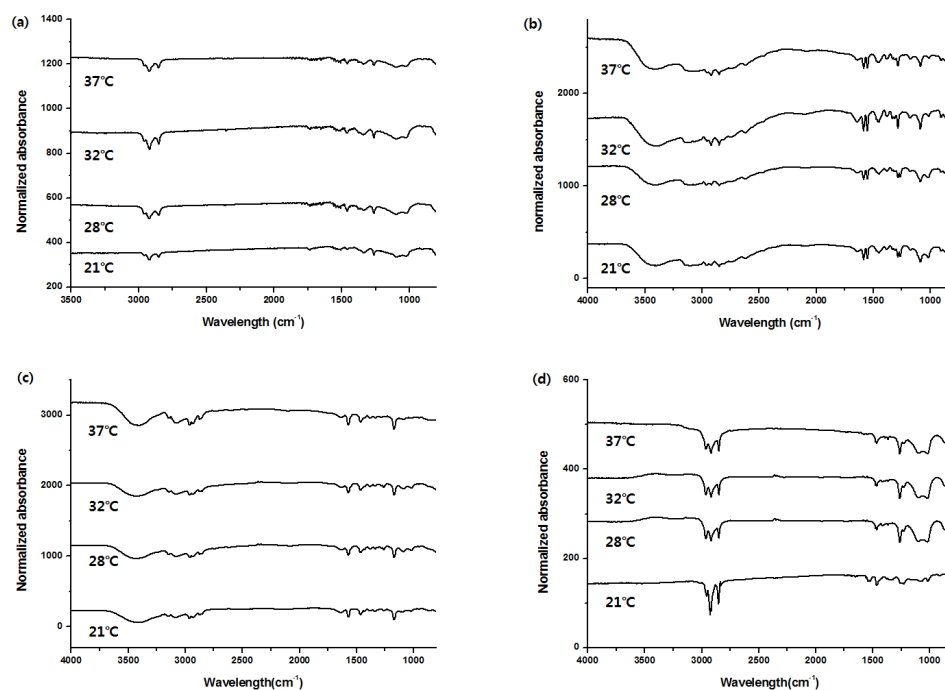


Fig. 5. FT-IR spectra of PHVTT and PHVTT/ILs mixture (a)PHVTT, (b)[MIM]Cl/PHVTT, (c)[BMIM]Cl/PHVTT, (d)[TBMA][MeSO<sub>4</sub>]/PHVTT at 21, 28, 32, 37°C

#### 4. 결 론

이번 실험적인 데이터는 이온성 액체가 서로 다른 형태로 온도에 의해 상호작용이 진행된다는 것을 UV-vis, FT-IR, Photoluminescence spectroscopy를 이용하여 확인할 수 있었다. 이온성 액체 중 [TBMA][MeSO<sub>4</sub>], [MIM]Cl은 온도가 상승하면서 PHVTT와의 상호작용이 약해짐을 보였지만, [BMIM]Cl은 온도가 상승하여도 PHVTT와의 강한 상호작용에 의하여 거의 상온과 비슷한 특징들을 지속적으로 보여주었다. 이러한 결과들을 토대로 이온성 액체를 활용하여 PHVTT의 광학적 디바이스의 효율 상승 연구, 태양 전지 및 전기 디바이스 연구 분야에도 활용될 수 있을 것이라 기대된다.

#### 감사의 글

본 논문은 국방화생탐지 특화연구센터를 통한 국방과학연구소에서 지원하여 연구하였으며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

#### References

1. Y. Liu, C. Lu, S. Twigg, M. Ghaffari, J. Lin, N. Winograd, Q. M. Zhang, Direct observation of ion distributions near electrodes in ionic polymer actuators containing ionic liquids, *Sci. Rep.* **3**, 1-7 (2013).
2. Y. S. Ye, J. Rick, B. J. Hwang, Ionic liquid polymer electrolytes, *J. Mater. Chem.* **A1**, 2719-2743 (2013).
3. D. S. Rajput, K. Yamada, S. S. Sekhon, Study of ion diffusional motion in ionic liquid-based polymer electrolytes by simultaneous solid state NMR and DTA, *J. Phys. Chem. B.* **117**, 2475-2481 (2013).
4. H. Cheng, C. Zhu, B. Huang, M. Lu, Y. Yang, Synthesis and electrochemical characterization of PEO-based polymer electrolytes with room temperature ionic liquids, *Electrochim. Acta.* **52**, 5789-5794 (2007).
5. Q. Zhao, S. Soll, M. Antonietti, J. Yuan, Organic acids can crosslink poly(ionic liquids) into mesoporous polyelectrolyte complexes, *Polym. Chem.* **4**, 2432-2435 (2013).
6. T. L. Greaves, C. Drummond, Protic ionic liquids: properties and applications, *J. Chem. Rev.* **108**, 206-237 (2008).
7. M. J. Park, I. Choi, J. Hong, O. Kim, Polymer electrolytes integrated with ionic liquids for future electrochemical devices, *J. Appl. Polym. Sci.* doi:10.1002/APP. 39064 (2013).
8. P. Attri, P. M. Reddy, P. Venkatesu, A. Kumar, T. Hofman, Measurements and molecular interactions for N,N-dimethyl formamide with ionic liquid mixed solvents, *J. Phys. Chem. B.* **114**, 6126-6133 (2010).
9. B. Qiu, B. Lin, F. Yan, Ionic liquid/poly(ionic liquid)-based electrolytes for energy devices, *Polym. Int.* **62**, 335-337 (2013).
10. T. Welton, Room-temperature ionic liquids solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.* **99**, 2071-2084 (1999).
11. Rogers, R. D.; Seddon, K. R. Ionic liquids-solvents of the future? *Science.* **302**, 792-793 (2003).
12. Davis, J. H. Task-specific ionic liquids, *Chem. Lett.* **33**, 1072-1077 (2004).
13. J. Megaw, A. Buseti, B. F. Gilmore, Isolation and characterization of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid-tolerant and biodegrading marine bacteria, *PLoS ONE.* **8**, e60806, doi:10.1371/journal.pone.0060806 (2013).
14. X. D. Hou, Q. P. Liu, T. J. Smith, N. Li, M. H. Zo, Evaluation of toxicity and biodegradability of cholinium amino acids ionic liquids, *PLoS ONE.* **8**, e59145, doi:10.1371/journal.pone.0059145 (2013).
15. P. Attri, P. Venkatesu, A. Kumar, Activity and stability of  $\alpha$ -chymotrypsin in biocompatible ionic liquids: enzyme refolding by triethyl ammonium acetate,

- Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 2788–2796 (2011).
16. A. Martinelli, A. Matic, P. Jacobsson, L. Borjesson, M. A. Navarra, S. Panero, B. Scrosati, A structural study on ionic-liquid-based polymer electrolyte membranes, *J. Electrochem. Soc.* **154**, G183.G187 (2007).
  17. S. S. Sekhon, J. S. Park, E. Cho, Y. G. Yoon, C. S. Kim, W. Y. Lee, Morphology studies of high temperature proton conducting membranes containing hydrophilic/hydrophobic ionic liquids, *Macromolecules*. **42**, 2054–2062 (2009).
  18. M. Susan, T. Kaneko, A. Noda, M. Watanabe, Ion gels prepared by in situ radical polymerization of vinyl monomers in an ionic liquid and their characterization as polymer electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4976–4983 (2005).
  19. Y. He, Z. Li, P. Simone, T. P. Lodge, Self-assembly of block copolymer micelles in an ionic liquid, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2745–2750 (2006).
  20. Y. He, T. P. Lodge, The micellar shuttle: thermo reversible, intact transfer of block copolymer micelles between an ionic liquid and water, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12666–12667 (2006).
  21. Y. Y. He, P. G. Boswell, P. Bühlmann, T. P. Lodge, Ion gels by self-assembly of a triblock copolymer in an ionic liquid, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4645–4652 (2007).
  22. P. M. Simone, T. P. Lodge, Micellization of PS-PMMA diblock copolymers in anionic liquid, *Macromol. Chem. Phys.* **208**, 339–348 (2007).
  23. Z. Bai, Y. He, T. P. Lodge, Block copolymer micelle shuttles with tunable transfer temperatures between ionic liquids and aqueous solutions, *Langmuir* **24**, 5284–5290 (2008).
  24. P. M. Simone, T. P. Lodge, Lyotropic phase behavior of polybutadiene-poly(ethylene oxide) diblock copolymers in ionic liquids, *Macromolecules* **41**, 1753–1759 (2008).
  25. I. T. Kim, J. H. Lee, S. W. Lee, New Low Band Gap Conjugated Conducting Poly(2-nonylthieno[3,4-d]thiazole): Synthesis, Characterization, and Properties. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **28**, 2511–2513 (2007).