

전기화학 중합에 의한 전도성 Polystyrene-g-Polypyrrole 공중합체의 제조와 그 전기적 성질(I)

신희철, 김영준, 박연홍
성균관대학교 섬유공학과

1. 서 론

고분자 재료가 금속과 구분되는 가장 큰 특징은 전기를 통하지 않는 절연 특성이다. 그러나 1964년 W. A. Little 에 의해 공액이중결합 구조를 가진 화합물은 기존의 고분자 재료와는 달리 상당한 정도의 전기를 통하게 할 수 있다는 이론¹⁾이 발표되었다. 그 후 1977년 Shirakawa 에 의해 poly(acetylene)을 요오드로 도핑 시킬 경우 10억배 이상 전기전도도가 증가한다는 보고²⁾가 있는 후 전기전도성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되었으며, 현재에는 이와 유사한 공액이중결합 구조를 가지는 polypyrrole, polythiophene, polyaniline 등의 유기전도성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들 전도성 고분자는 금속에 비해 가벼우며, 산화 환원 반응을 통해 전기 에너지를 저장할 수 있고, 산화, 환원시 색상의 변화를 동반하기 때문에 플라스틱 축전지, smart window, display device, 방전소재, 전자파 차폐재 등에 이용될 수 있으며, 현재 많은 연구가 진행중에 있다.

전도성 고분자를 합성하는 방법으로는 화학적인 방법³⁾과 전기화학적 방법⁴⁾이 있다. 이 중 화학적인 제조 방법은 비교적 간단하고 대량생산이 용이하지만 생성물의 전도도가 다소 떨어지는 단점이 있다. 반면 전기화학적 제조 방법은 전극의 크기에 제한을 받기 때문에 대량생산이 곤란하지만, 전극에 가해주는 전위를 조절함으로써 도핑 수준의 제어가 쉽고 높은 전기 전도도를 갖는 생성물을 얻을 수 있는 장점이 있다. 이러한 전도성 고분자는 우수한 전기적 성질을 갖지만, 기존의 고분자 재료에 비해 가공성, 유연성, 용해성 등이 불량한 단점이 있다. 이러한 취약점을 극복하기 위해서 단량체를 개질⁵⁾하거나, 물성이 좋은 범용성 고분자와 복합체⁶⁾ 또는 공중합체⁷⁾를 만드는 방법 등이 연구되고 있다. 그러나 복합체에 대한 연구가 활발한 반면 공중합체에 대한 연구는 상대적으로 미약한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 높은 전기 전도성과 우수한 기계적 성질을 같이 가지는 전도성 고분자를 합성하기 위해 고분자 주쇄내에 pyrrole 중합시 핵이 될 수 있는 pyrrolyl 기를 가지는 전구체 고분자인 poly(styrene-co-pyrrolylmethylstyrene)을 합성하였다. 이 전구체 고분자를 전기화학적 방법에 의해 pyrrole 과 공중합시켜, 화학적인 결합을 가지는 전도성 PS/polypyrrole(PPy) 공중합체를 합성함으로써 복합체가 가지는 단점, 즉 장시간 사용시에 두 고분자 재료의 상분리에 의한, 시간에 따른 전도성의 점진적 상실 등을 개선하고자 한다.

2. 실험

2. 1. poly(styrene-co-chloromethylstyrene) 공중합체의 제조

질소 기류하에서 3구 flask에 단량체와 부피비로 1: 1이 되도록 용매인 toluene을 넣은 후 단량체인 styrene 과 chloromethylstyrene 을 몰비로 9: 1 이 되도록 넣고 3시간동안 질소를 bubbling 하여 용액속의 산소를 제거하였다. 개시제로써 0.1mol% 의 AIBN을 넣은 후 75℃에서 30시간동안 질소 기류하에서 반응시켜 poly(styrene-co-chloromethylstyrene)을 합성한 후 비용매인 methanol 에 침전시켜 여과하여 얻어진 공중합체를 72시간동안 70℃에서 진공 건조하였다.

2. 2. potassium pyrrole salt 의 합성

3구 flask 에 질소를 계속 흘려주면서 금속 potassium 을 넣고 잔존하는 수분을 제거하기 위해 flask를 gas torch 로 살짝 가열한 후 정제된 THF 를 대기와의 접촉을 피하기 위해 주사기를 사용하여 주입하였다. magnetic bar 를 사용하여 반응액을 교반하면서 ice bath 를 사용하여 -30℃의 온도를 유지하며 정제한 pyrrole(5% 과량) 을 주사기로 주입한 후 질소 분위기 하에서 -30℃의 온도를 유지하며 10시간동안 반응시켜 potassium pyrrole salt(유백색의 현탁액)를 합성하였다.



Fig. 1. Synthesis of potassium pyrrole salt.

2. 3. Poly(styrene-co-pyrrolylmethylstyrene)의 제조.

Potassium pyrrole salt와 Poly(styrene-co-chloromethylstyrene)을 반응시켜 Poly(styrene-co-pyrrolylmethylstyrene)을 제조하였다. 반응은 질소분위기하, 상온에서 행하였다. 이렇게 해서 얻은 생성물을 methanol 에 침전시켜 거름종이로 걸러서 72시간동안 상온에서 진공 건조하였다.

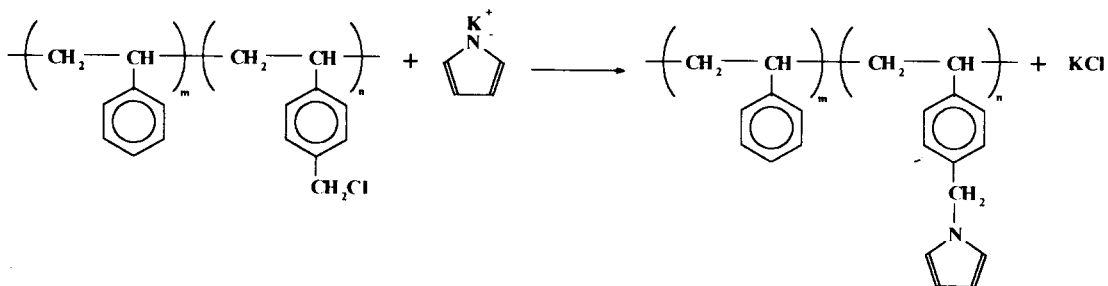


Fig. 2. Synthesis of poly(styrene-co-pyrrolylmethylstyrene).

2. 4. 적외선흡수 분광분석

Poly(styrene-co-chloromethylstyrene) 내의 chloromethyl 기($-\text{CH}_2\text{Cl}$)의 도입여부와 Poly(styrene-co-pyrrolylmethylstyrene) 매트릭스 필름내에 pyrrolyl 기의 도입여부를 적외선흡수 분광분석을 통하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 공중합체 및 pyrrolyl 기 도입여부의 확인

Poly(styrene-co-chloromethylstyrene)공중합체 내의 chloromethyl기와 Poly(styrene-co-pyrrolylmethylstyrene)내의 pyrrolyl 기의 존재 여부를 확인하기 위하여 polystyrene 필름과 본 실험실에서 합성한 Poly(styrene-co-chloromethylstyrene) 필름, 그리고 Poly(styrene-co-pyrrolylmethylstyrene)의 FT-IR spectra 를 Fig. 3. 에 나타내었다.

Poly(styrene-co-chloromethylstyrene) 필름의 경우 polystyrene 필름에선 나타나지 않았던 1266.5 cm^{-1} 부근에서 chloromethyl 기의 것으로 보이는 peak 가 나타나는 것으로 보아 chloromethyl 기가 공중합체 내에 존재한다는 것을 알 수 있었으며, Poly(styrene-co-pyrrolylmethylstyrene) 필름의 경우 chloromethyl 기에 의한 특성 피크인 1266.5 cm^{-1} 에서의 흡수강도가 감소하고 C-N 결합에 의한 특성 피크인 1084 cm^{-1} 에서의 피크의 강도가 상대적으로 강해진 것을 볼 때 chloromethyl 기의 일부가 pyrrolyl 기로 치환된 것을 알 수 있었다.

4. 결론

1. 반응성이 우수한 chloromethyl기를 가지는 단량체인 chloromethylstyrene 과 styrene을 공중합시킴으로써, potassium pyrrole salt 와의 반응을 통해 고분자 주쇄내에 polypyrrole의 성장을 위한 핵이 될 수 있는 pyrrolyl 기를 가지는 전도성 고분자 전구체를 합성할 수 있었다.
2. FT-IR 분광분석을 통하여 poly(styrene-co-chloromethylstyrene)공중합체 내의 chloromethyl기의 존재 여부와 poly(styrene-co-pyrrolylmethylstyrene)공중합체 내의 C-N 결합에 의한 흡수피크를 확인함으로써 전구체 고분자내에 pyrrolyl기가 도입된 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. W. A. Little, *Phys. A*, **314**, 1416(1964).
2. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098(1977).
3. D. C. Bookbinder and M. S. Wrighton, *J. Electrochem. Soc.*, **130**(5), 1080(1983).

4. G. Taurillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 173(1982).
5. K. Y. Jen, G. C. Miller and R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1346 (1986)
6. M. Morita, I. Hashida and M. Nishimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1639(1988).
7. A. I. Nazzari and G. B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **375** (1985).

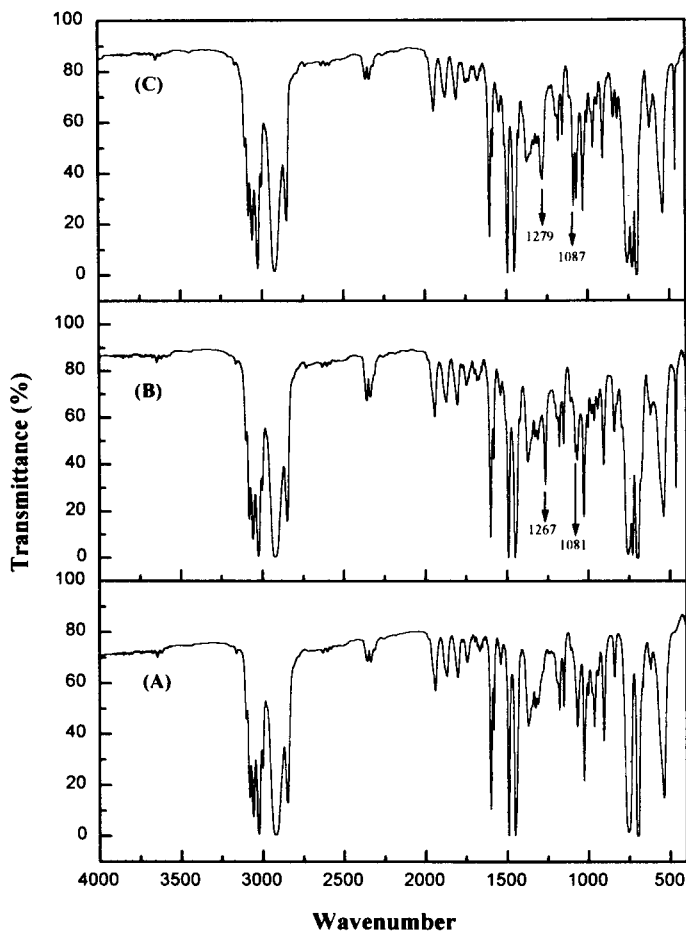


Fig. 3. FT-IR spectra of (A) polystyrene, (B) poly(styrene-co-chloromethylstyrene), and (C) poly(styrene-co-pyrrolylmethylstyrene)