

The Color and Spectroscopic Properties of Polyacetylene Derivatives(I)

이원철, 제갈영순*, 임용진**

경일대학교 섬유패션학과, *경일대학교 교양학부, **경북대학교 염색공학과

1. 서론

고분자 주쇄에 공액이중결합을 포함하는 고분자들은 일반적으로 전기전도성을 보이며 상자성이고 에너지의 이동과 전환이 가능하며 화학반응성과 착물형성능력 등의 특성을 보인다. 지난 30여년간 이들 중합체를 이용한 고분자 배터리, 태양전지, EMI 차폐기, 분리기능막, 습도센서 등으로의 응용에 관한 연구가 광범위하게 진행되어 왔다.¹⁻⁵

아세틸렌 및 그 유도체들의 중합은 비교적 간단한 방식으로 다양한 개시 방법에 의해서 중합반응이 진행되어 선형의 공액구조고분자를 쉽게 합성할 수 있는 장점이 있다. 아세틸렌 유도체들의 중합에는 열, 빛, 방사선조사(radiation), 이온 개시제등에 의하여 중합이 시도되었으나 대부분의 경우 치환기의 입체장애로 인하여 높은 분자량의 중합체가 얻어지지 않고, 선형올리고머나 시클로트라이머(cyclotrimers)가 주로 생성되었다.⁶

1974년 일본의 Masuda등에 의하여 지금까지 주로 cycloolefin의 metathesis중합에 사용되어온 텅스텐 및 몰리브덴계 촉매가 페닐아세틸렌의 중합에 매우 효과적이라는 사실이 밝혀졌다.⁷ 이 연구이후 이러한 텅스텐 및 몰리브덴계 촉매를 사용한 단일 및 이중치환된 아세틸렌 유도체의 중합과 디프로파길 유도체의 고리화중합에 대한 일련의 연구결과를 발표되었다.⁸⁻¹²

아세틸렌계 고분자들의 이러한 다양한 기능성을 이용한 반도체, 화학센서, LB(Langmuir-Blodgett) 막등의 분야에 응용되고 있으며, 1983년 일본의 Masuda group에 의해서 처음으로 합성된 Poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne)의 경우는 그때까지 알려진 가장 높은 산소투과도를 보인 poly(dimethylsiloxane)보다 10배 이상 높은 수치를 보이는 것이 발표된 이래¹³ 투과선택성증진과 그 응용을 위하여 수 많은 유사유도체가 합성되고 그 특성이 연구되어 왔다. 1991년 결가지 액정부분(side chain liquid crystalline moiety)을 갖는 공액구조 고분자가 처음으로 합성되었으며 이들의 특성과 다수의 유사계열 논문이 발표된 바 있다.¹⁴

또한 광소자 재료 물질로써 3차 비선형 광학특성을 크게 나타내는 고분자 재료가 사용되는데 이들 중에서 폴리아세틸렌은 지금까지 발표된 고분자중에서 가장 큰 3차 비선형성을 나타내고 있으나 그 가공성과 산화안정성이 문제점으로 제기되었다. 이를 해결하는 방법으로 폴리아세틸렌 유도체들을 이용할 수 있는데 최근에 국내 연구 group에 의해서 합성된

poly(diethyldipropargylmalonate)[poly (DEDDM)]¹⁵의 우수한 성형성과 안정성을 바탕으로 3차 비선형 광학특성을 연구하고 응용하고자 하는 연구가 미국 등에서 활발하게 진행되었다.^{16,17}

다양한 색깔의 높은 양자효율을 갖는 유기발광고분자재료 [light emitting diodes (LED) materials]나¹⁸ 아세틸렌 고분자의 빛이 조사된 부분과 안된 부분과의 용해도 차이를 이용하여 고감도의 photolithography를 행할 수 있으므로 high resolution용 photoresist로의 응용에 관해서도 연구되었다.^{19,20}

본 연구는 다양한 기능을 갖는 공액구조 고분자의 합성과 이렇게 합성한 공액구조 고분자들은 대부분 치환기의 종류나 사용 촉매, 분자량에 따라 특징적인 다양한 색을 보여주는 데 용매에 따른 분광학적 특성 변화 등에 관한 내용을 다룬 것이다.

2. 실험

2.1. 재 료 (Materials)

페닐아세틸렌(Aldrich Chemicals., 98%)과 2-에티닐 피리딘 (2-Ethynylpyridine, 2-EP, Farchan Lab.)은 CaH₂로 건조한 후 진공증류하여 사용하였다. 프로파길 브로마이드(propargyl bromide, PB Aldrich Chemicals., 80wt%의 톨루엔 용액)는 CaH₂로 건조한 후 단순증류하여 사용하였다. 프로파길 알콜(propargyl alcohol, Aldrich Chemicals., 99%)과 *p*-톨루엔술포닐 클로라이드(*p*-toluenesulfonyl chloride, Aldrich Chemicals., 98%)는 구입한 그대로 사용하였다. 아세틸렌 단량체들의 중합(polymerization)에 사용되는 촉매인 PdCl₂ (Aldrich Chemicals., 99.999%), PtCl₂ (STREM), RuCl₃ (Aldrich Chemicals.)는 구입한 그대로 분말 상태로 사용하였으며, WCl₆ (Aldrich Chemicals., 99.9+%)와 MoCl₅ (Aldrich Chemicals., 99.9+%)는 별도의 정제없이 0.1 혹은 0.2 M 농도로 클로로벤젠에 녹여 사용하였다. 단량체 합성 및 중합에 사용된 용매는 CaH₂, MgSO₄등의 건조제를 사용하여 환류시킨 후에 분별증류(fractional distillation)하였다.

2.2. 중 합 (Polymerization)

촉매 system 준비 및 중합의 전 과정은 질소분위기하에서 수행되었다. 공기중의 산소 및 수분에 매우 민감한 WCl₆, MoCl₅와 같은 메타세시스 촉매(metathesis catalyst)는 사용 전에 미리 중합용매(보통 chlorobenzene)에 0.1 또는 0.2M의 농도로 만든 후 주사기를 이용하여 사용하였다. 2-EP와 프로파길 토실레이트의 직접중합반응의 과정은 다음과 같다. Reflux condenser를 장착한 2구 100mL flask에 50mL의 메탄올을 투입하고 ([M]₀ = 0.20M), 여기에 1.0g의 2-EP (9.7 mmol) 와 2.27g (9.7mmol)의 propargyl tosylate를 투입하고 반응용기를 질소분위기로 바꾼 후 메탄올 reflux 조건하에서 반응을 시작하였다. 반응 시작 직후부터 반응용액의 색이 진해지기 시작했으며 2 시간후 부터는 진한 붉은색의 균일 용액상이었다. 시간 경과에 따른 중합결과를 알아 보기 위하여 반응 중간중간에 5mL씩 중합용액을 주시기로 꺼내어 Work-up하였다. 24시간 반응 완료후 이 용액을 에테르에 침전

시키고 glass filter를 사용해서 거른 후 40°C 진공 오븐에서 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

Phenylacetylene(PA), DEDPM, 및 dipropargylfluorene (DPF)의 중합에는 주로 WCl_6 및 $MoCl_5$ -계 촉매 system을 사용하여 chlorobenzene 혹은 1,4-dioxane 용매에서 중합시켰다. PA의 중합에는 WCl_6 -계 촉매 system이 $MoCl_5$ -계 촉매 system보다 훨씬 효과적인 것으로 나타났으며 WCl_6 -EtAlCl₂ 촉매 system을 사용했을 경우 중합수율은 80% 이상이었고 수평균 분자량(Mn)은 15,000이었다. 반면에 DEDPM의 경우는 WCl_6 -계 촉매를 사용했을 경우 10-15%의 낮은 중합수율을 보인 반면 $MoCl_5$ -촉매를 dioxane 용매 조건하에서 사용했을 경우 중합수율이 거의 정량적이며 합성한 고분자의 분자량도 100,000 정도로 film casting으로 균일한 film의 제조가 가능했다. DPF의 중합에서도 $MoCl_5$ 계 촉매가 효과적인 것으로 밝혀졌으며 대부분의 경우 중합수율은 80% 이상이였다.

이온성 공액구조 고분자는 별도의 촉매나 개시제의 사용없이 2-EP와 propargyl bromide 혹은 propargyl tosylate의 직접반응을 통하여 합성하였다. 2-EP와 propargyl bromide를 1:1의 몰비로 혼합한 메탄올 용액을 이의 reflux 조건하에서 24시간 반응시켰다. 중합반응이 진행됨에 따라 용액의 색이 초기의 무색에서 점차 진한 붉은 색으로 변해갔다. 중합 완료후 이 용액을 과량의 에테르 용매에 침전시켰다. 생성된 고분자는 진붉은 색의 분말상이었으며 중합수율은 95%였다. 2-EP만을 메탄올 용매의 동일조건하에 reflux시켜 보았으나 24시간 경과 후에도 용액의 색이 약간 변했을 뿐 에테르에 침전되는 고분자류는 얻을 수 없었다. 따라서 본 중합은 propargyl bromide에 의한 2-EP의 4차 염화(quarterization)에 의해서 활성화된 것으로 판단된다. 합성한 중합체들의 inherent viscosity는 0.21dL/g로 나타났는데 이 값은 dihexyldipropargylammonium salts나 propargyltriphenylphosphonium bromide와 같은 이온성 아세틸렌 단량체들을 촉매를 사용해서 합성한 고분자들의 inherent viscosity 값보다는 큰 값이다.

2-EP와 propargyl tosylate (PTsO)와의 직접중합을 통한 Poly(2-EP)계 프로파길 측쇄를 갖는 수용성 공액구조 고분자 합성 역시 이 두 반응물을 1:1 몰비로 DMF에 넣고 처음 설계한 단량체인 EPP-TsO를 만들려고 reflux시키는 과정에 원하는 단량체가 아니라 propargyl기를 측쇄로 가지면서 tosylate를 counter ion으로 갖는 재미있는 구조를 갖는 이온성 공액구조 고분자가 합성되었다

이 중합반응 역시 2-EP와 propargyl bromide를 반응시켰을 경우와 같이 잘 진행되었다. 중합시간에 따른 중합양상을 알아보기 위하여 반응시작전, 반응시작후 30분, 1시간, 3시간, 6시간, 12시간, 그리고 24시간이 경과한 시점에서 주사기를 사용하여 중합용액에서 5mL를 뽑아서 UV-visible 스펙트럼을 측정하고 나머지는 에테르에 침전시켜 중합수율과 점도를 측정하였다.

2-EP와 propargyltosylate의 메탄올 reflux 조건하에서 반응시간에 따른 시료의 UV-visible 스펙트럼을 측정하였는데 반응초기에는 공액구조고분자 주쇄의 탄소-탄소 이

중결합의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인하는 장파장 영역 (400-700nm)에서 전혀 peak를 보여주지 않았으나 30분 후부터는 519nm에서 λ_{max} 값을 보이는 특징적인 변화가 관찰되었다. 반응시간이 경과함에 따라 UV-visible 스펙트럼상의 λ_{max} 인 519nm에서의 peak에서는 큰 변화가 없는 반면에, 단량체의 특성 peak인 300nm 이하에서의 peak 들이 매우 broad해짐을 확인할 수 있었다.

합성한 고분자 용액의 색 (color)은 진붉은색이었으며 이 용액을 에테르에 침전하고 건조하여 얻은 시료는 검은색의 분말상이었다. 이 고분자의 inherent viscosity 는 0.29 dL/g 로서 앞에서 합성한 즉 counter ion이 Br^- 인 경우보다는 다소 높게 나타났다.

합성한 중합체들의 용해도 실험은 소량의 분말 시료를 과량의 시험용매에 부가하여 흔들고 30여분 경과한 후 그 용해정도를 확인하였다. Poly(PA), poly(DEDPM), poly(DPF)의 경우는 chlorobenzene, toluene, benzene과 같은 방향족성 용매나 $CHCl_3$, CCl_4 , THF 등의 용매에 완전히 용해하였다. 반면에 피리딘기를 포함하는 이온성 공액구조고분자는 물, 메탄올, DMF, DMSO 등과 같은 극성용매에 완전히 녹는 특성을 보여주었다. 프로파길기를 측쇄로 갖는 Poly(2-EP) 유도체들 ($X = Br^-$, TsO^-)의 TGA thermogram을 측정하여 비교하였다. Counter ion 이 Br^- 인 경우는 낮은 온도에서 부터 점진적인 무게감소가 관찰되는 Poly(EPPB)의 경우와 유사한 양상을 보였다. Counter ion이 TsO^- 인 경우는 100°C 이전의 낮은 온도에서 고분자재료의 work-up 과정중에서 흡수된 수분이나 휘발성 유기용매에 기인하는 약간의 무게감소를 보인 후 완만한 무게감소를 보이다가 300°C 부근에서 급격한 무게감소를 보였다. 이 경우 600°C 까지 가열한 후의 잔사량은 48%였다.

앞에서도 간단히 설명한 바와 같이 공액구조 고분자는 가시광선영역에서 특징적인 peak를 보여주고 있는데 이 peak는 분자량과 치환기의 종류, 사용 촉매 등에 의존하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 용매변화에 따른 합성한 공액구조 고분자들의 흡수 peak의 특성변화도 연구하였다.

4. 참 고 문 헌

1. J. C. W. Chien, "Polyacetylene", Academic Press, U. S. A. 1984.
2. J. S. Yang and G. H. Hsiue, J. Membrane Sci., 120, 69(1996).
3. T. Aoki, K.-I. Shinohara, T. Kaneko, and E. Oikawa, Macromolecules, 29, 4192 (1996).
4. A. Furlani, G. Iucci, M. V. Russo, A. Bearzotti, and A. D'Amico, Sensors and Actuators B, 8, 123 (1992).
5. H. Y. Xu, S. Y. Guang, D. Xu, D. Y. Yuan, Y. H. Bing, M. H. Jiang, Y. I. Song, and C. F. Li, Materials Res. Bull., 31, 351 (1996).

6. T. Masuda and T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, 17, 51(1984).
7. T. Masuda, K. Hasegawa, and T. Higashimura, *Macromolecules*, 7, 728(1974).
8. Y. S. Gal, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, 9, 361(1985).
9. Y. S. Gai and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 31, 345(1993).
10. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, H. J. Lee, and S. K. Choi, *Macromolecules*, 28, 2086(1995).
11. H. J. Lee, S. K. Choi, and Y. S. Gal, *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, A32, 1863 (1995).
12. H. J. Lee, Y. S. Gal, W. C. Lee, J. M. Oh, S. H. Jin, and S. K. Choi, *Macromolecules*, 28, 1208(1995).
13. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7473(1983).
14. S. H. Jin, S. H. Kim, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, 24, 6050(1991).
15. M. S. Ryoo, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Macromolecules*, 23, 3029(1990).
16. D. W. Samuel, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, H. H. Fox, R. R. Schrock, and R. J. Silbey, *Science*, 265, 1070 (1994).
17. C. Halvorson, A. Hays, B. Kraabel, R. Wu, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science*, 265, 1215 (1994).
18. N. G. Greenham, J. Gruner, R. N. Marks, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Synth. Met.*, 17(1-3), 3(1994).
19. H. Steppan, G. Buhr, and H. Vollmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21, 455(1982).
20. T. Higashimura, B-Z Tang, T. Masuda, H. Yamaoka, and T. Matsuyama, *Polymer J.*, 17, 393(1985).