

## 전기화학 중합에 의한 전도성 Poly(Methyl methacrylate-co-pyrrolylmethylstyrene)-g-Polypyrrole 공중합체의 합성 및 성질

박연흠, 박순범, 박종래\*, 백두현\*\*

성균관대학교 섬유공학과, \*서울대학교 섬유고분자공학과, \*\*충남대학교 섬유공학과

### Electrochemical Polymerization of Conducting PMMAPMS-g-PPy Copolymer and Their Properties

Soon Bum Park, Yun Heum Park, \*Chong Rae Park, \*\*Doo Hyun Baik  
*Department of Textile Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon, Korea*  
*\*Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul, Korea*  
*\*\*Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea*

#### 1. 서론

전도성고분자가 지니는 전기적 성질에 의해 플라스틱 축전지, EMI 차폐제, 전기 변색 display device, gas separation membrane, smart window 등과 같은 분야에 널리 응용 가능성이 있고 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있지만 일반 고분자에 비해 성형 가공성, 기계적 성질, 용해성 등과 같은 단점들에 의해 응용에 제한을 받고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위한 방법으로서 단량체를 개질하거나<sup>1)</sup>, 전도성 고분자와 일반 범용성 고분자간의 복합체<sup>2,3)</sup> 및 공중합체의 합성<sup>4)~6)</sup> 등의 연구가 보고되고 있다.

본 연구에서는 pyrrole 중합시 핵이 될 수 있는 pyrrolylmethyl기를 가지는 전구체 고분자인 Poly(methyl methacrylate-co-pyrrolylmethylstyrene)(PMMAPMS)를 합성한 후 pyrrole과 전기화학적 방법에 의해 PMMAPMS-g-Polypyrrole 공중합체를 합성함으로써 전도성 고분자가 지니는 단점을 개선하고자 한다.

#### 2. 실험

##### 2.1 Poly(methyl methacrylate-co-chloromethylstyrene)(PMMACMS) 제조

질소기류하에서 3구 플라스크에 단량체와 부피비로 1:3이 되도록 용매인 benzene을 넣은후 0.1mol%의 AIBN을 개시제로하여 methyl methacrylate와 chloromethylstyrene을 60℃에서 36시간 반응시켜 PMMACMS(단량체 공급비율 MMA:CMS=9.5:0.5와 8.5:1.5)를 제조하였다.

## 2.2 Poly(methyl methacrylate-co-pyrrolylmethylstyrene)(PMMAPMS) 제조

질소기류하에서 4구 플라스크에 tetrahydrofuran(THF)을 용매로 넣은 후 pyrrole과 금속 potassium을  $-30^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시켜 potassium pyrrole salt를 합성하였다. 단량체 공급비율이 다른 PMMACMS를 THF에 용해시킨 후 salt가 합성된 플라스크에 주입하여 24시간 동안 상온에서 반응시켜 pyrrolylmethyl기의 함량이 다른 PMMAPMS를 제조하였다.

## 2.3 PMMAPMS-g-PPy의 제조

위에서 합성한 PMMAPMS를 THF에 용해시킨 후 이를 원형백금전극 상 위에 스펀코팅 한 후 6시간 진공건조하여 용매를 제거하였다. PMMAPMS와 pyrrole을 공중합하기 위해서 스펀코팅된 원형백금전극을 작업전극, SCE를 기준전극, 평판 형태의 백금전극을 상대전극으로하는 3전극 cell에서 용매로는 acetonitrile과 dichloromethane의 혼합 용매를 사용하였고 지지 전해질로는  $\text{LiClO}_4$ 를 사용하여 PMMAPMS-g-PPy를 제조하였다.

## 3. 결과

### 3.1 적외선 흡수 분광분석 및 핵자기 공명 분석

Fig.1과 Fig.2는 PMMA와 본 실험에서 합성한 단량체 공급비율이 다른 PMMACMS와 PMMAPMS의 FT-IR 흡수 스펙트럼으로 PMMACMS에 있어서 PMMA에 존재하지 않는  $710\text{cm}^{-1}$ 부근에서의 chloromethylstyrene에 존재하는 benzene ring에 의한 peak로 합성을 확인할 수 있었으며 PMMAPMS의 경우  $721\text{cm}^{-1}$  부근에서의 pyrrole에 의한 peak와  $1084\text{cm}^{-1}$ 부근에서의 C-N결합에 의한 peak로서 PMMAPMS의 합성을 확인하였다.

Fig.3은 단량체 공급비율이 다른 PMMACMS의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼으로서 4.7ppm 부근에서의 chloromethyl기의 proton에 의한 peak와 1ppm 부근에서의 MMA내의  $\text{CH}_3$ 의 proton에 의한 peak의 면적비 계산을 통한 chloromethyl기의 함량이 각각 7%와 14.5%임을 알 수 있다. Fig.4는 pyrrolylmethyl기의 함량이 다른 PMMAPMS의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼으로 5.1ppm에서 pyrrolylmethyl기의 proton에 의한 peak로 pyrrolylmethyl기의 함량이 각각 4.4%와 10.8%임을 알 수 있다.

### 3.2 전기화학적 방법 에 의한 PMMAPMS-g-PPy의 제조

Fig.5는 cyclic voltammetry기법을 사용하여 PMMAPMS-g-PPy 공중합체를 합성함에 있어 acetonitrile과 dichloromethane의 공용매의 조성에 따른 cyclic voltammogram을 나타낸 것으로 전해질을 용해시키기 위해 높은 유전을 상수를 가지며 단량체를 산화시키는데 필요한 전위에서 산화되지 않는 용매인 acetonitrile 하에서 중합한 경우 matrix film을 팽윤시키지 못하므로 산화전류가 흐르지 않음을 알 수 있고 공용매로 dichloromethane을 20% 첨가한 경우는 상당히 큰 산화 전류가 흐름을 알 수 있다. 이 후 dichloromethane을 20% 이상 첨가 할 경우 전극상에 코팅된

전기화학중합에의 한전도성Poly(Methylmethacrylate-co-pyrrolylmethylstyrene)-g-Polypyrrole  
공중합체의 합성 및 성질

PMMAPMS가 용해되어 버려 film형태를 얻을 수 없었다.

Fig.6은 PMMACMS와 pyrrolylmethyl기의 함량이 다른 PMMAPMS를 0.75V와 0.85V의 일정 전위하에서 1시간동안 중합한 PMMACMS/PPy복합체와 PMMAPMS-g-PPy공중합체의 chronoamperogram을 나타낸 것으로 0.75V의 일정 전위하에서 중합한 경우 복합체나 공중합체에서 산화 전류의 흐름을 볼 수 없으나 0.80V에서 중합한 경우 복합체에 있어서는 0.75V에서와 비슷한 경향을 나타내지만 공중합체에 있어서는 상당한 정도의 산화 전류가 흐름을 알 수 있고 pyrrolylmethyl기의 함량이 많을수록 더욱 높은 산화 전류의 흐름을 볼 수 있다. 0.8V보다 높은 전위에서 중합한 경우는 앞서와 비슷한 경향으로 복합체와 공중합체가 차이를 두며 산화전류가 증가되지만 0.95V 이상에서 중합을 한 경우 공중합체나 복합체의 별다른 차이점을 볼 수 없었다. 이상의 실험 결과로 polypyrrole 중합시 PMMAPMS내의 pyrrolylmethyl기가 핵으로 작용함을 알 수 있다.

#### 4. 결론

- Methyl methacrylate와 chloromethylstyrene을 공중합시킨 후 이를 potassium pyrrole salt와 반응시켜 pyrrolylmethyl기를 가지는 전구체 고분자인 PMMAPMS를 합성하였으며 chloromethyl기와 pyrrolylmethyl기의 존재 여부를 FT-IR 흡수 스펙트럼과 그 함량은 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 통하여 확인하였다.

- Cyclic voltammogram을 통하여 PMMAPMS를 pyrrole과 전기화학적으로 공중합체를 제조시 공용매인 dichloromethane의 양이 증가할수록 산화전류가 크게 나타났으며 최적의 용매의 조성은 20%의 dichloromethane과 80%의 acetonitrile의 혼합용매임을 알 수 있다.

- PMMAPMS-g-PPy의 공중합체를 제조시 전구체 고분자인 PMMAPMS에서 pyrrolylmethyl기의 함량이 많을수록 산화전류의 흐름이 증가되고 polypyrrole 중합시 pyrrolylmethyl기를 핵으로 하여 중합이 일어남을 chronoamperogram을 통해서 볼 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

- 1) N. W. Gibson, Handbook of Conducting Polymer, Marcel Dekker, Inc, N.Y.,Vol.1, 405(1986)
- 2) S. E. Lindsey and G. B. Street, Synth. Met., 10, 67(1984)
- 3) E. Ruckenstein and J. S. Park, J. Appl. Polym. Sci., 42, 925(1991)
- 4) D. Stanke, M. L. Hallensleben and L. Toppare, Synth. Met., 72, 89(1995)
- 5) 장승한, 박연흠, 김영준, 이준영, “한국섬유공학회 추계학술발표 논문집”, p. 1, 부산대학교, 1998
- 6) N. Kizilyar, L. Toppare, A. Ören and Y. Y. Agei, Polym. Bull., 40, 639(1998)

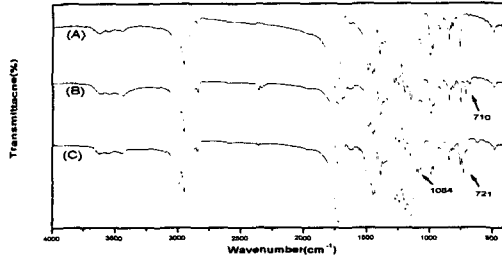


Fig.1. FT-IR Spectra of PMMA(A), PMMACMS(B) and PMMAPMS(C)  
(monomer feed ratio: MMA:CMS=9.5:0.5)

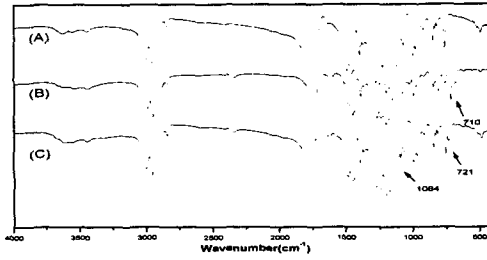


Fig. 2. FT-IR Spectra of PMMA(A), PMMACMS(B) and PMMAPMS(C)  
(monomer feed ratio: MMA:CMS=8.5:1.5)

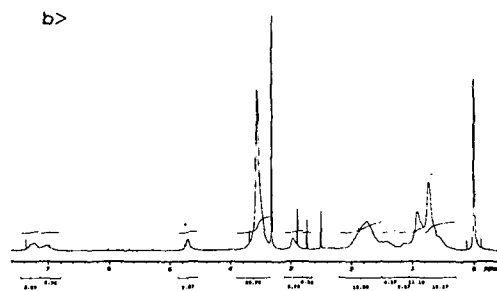
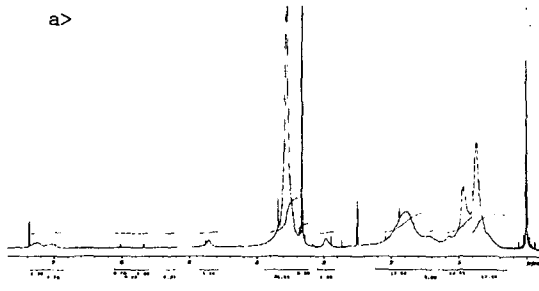


Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR spectra of PMMACMS (monomer feed ratio; a>MMA:CMS=9.5:0.5, b>MMA:CMS=8.5:1.5)

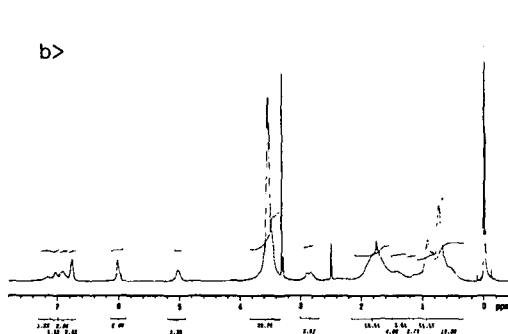
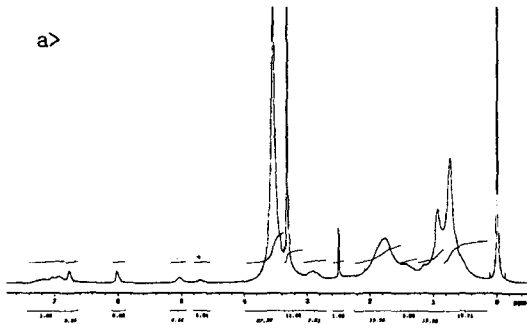


Fig. 4. <sup>1</sup>H-NMR spectra of PMMAPMS (monomer feed ratio; a>MMA:CMS=9.5:0.5, b>MMA:CMS=8.5:1.5)

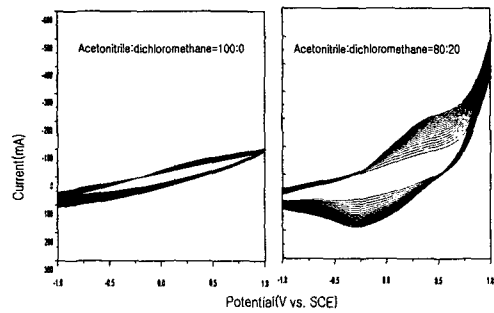


Fig. 5. Cyclic voltammograms of PMMAPMS-g-PPy polymerization

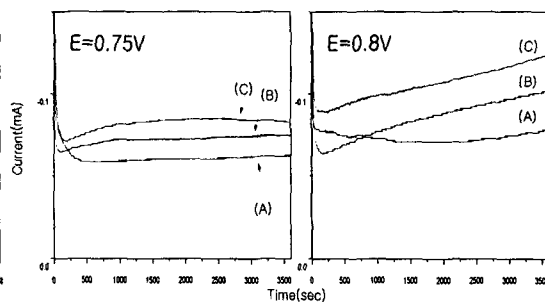


Fig. 6. Chronoamperograms of PMMACMS(A), PMMAPMS with 4.4% pyrrolylmethyl(B) and PMMAPMS with 10.8% pyrrolylmethyl(C)