

The Color and Spectroscopic Properties of Polyacetylene Derivatives(IV): Synthesis and Properties of Poly(2-ethynylpyridinium bromide) Having Propargyl Side Chains

이원철, 제갈영순*, 진성호**, 김삼수***, 임용진****

경일대학교 섬유패션학과, *경일대학교 교양학부, **부산대학교 과학교육학부, ***영남대학교 섬유패션학부, ****경북대학교 염색공학과

1. 서론

공액구조 고분자는 공액이중결합의 영향으로 다양한 색을 보이며, 또한 발광특성을 보이므로서 다양한 분야에의 응용이 기대되고 있다. 고분자 주쇄에 공액이중결합을 도입하는 방법은 다음과 같이 여러 가지가 있다.¹⁻³ 첫째는 촉매나 개시제를 사용한 부가중합에 의한 것으로 가장 많이 이용되고 있는 방법이다.⁴⁻⁶ 둘째는 dialdehyde와 diamine을 축합반응시켜 polyazine이나 polyazomethine을 합성하는 것이며, 셋째는 티오펜이나 피롤과 같은 방향성 헤테로고리 화합물을 전기화학중합시켜 폴리(티오펜)이나 폴리(피롤)을 만드는 것이고, 넷째는 공액이중결합을 포함하고 있지 않은 고분자(prepolymer)를 합성한 후 이것을 반응시켜 공액이중결합을 포함하는 중합체를 합성하는 방법이다. 이밖에도 개환중합에 의하거나 디아세틸렌화합물의 고상중합에 의한 방법 등이 알려져 있다.

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.⁷⁻¹⁵

1974년 일본의 Masuda등에 의하여 지금까지 주로 cycloolefin의 metathesis중합에

사용되어온 텅스텐 및 몰리브덴계 촉매가 페닐아세틸렌의 중합에 매우 효과적이라는 사실이 밝혀졌다. 본 연구진등은 이러한 텅스텐 및 몰리브덴계 촉매를 사용한 단일 및 이중치환된 아세틸렌 유도체의 중합과 디프로파길 유도체의 고리화중합에 대한 일련의 연구결과를 발표한 바 있다.¹⁶⁻¹⁸ 그 후 아세틸렌 유도체들의 중합에 관한 수많은 연구가 진행되어 왔다.

다양한 형태의 아세틸렌 유도체 중에서 이온을 포함하는 아세틸렌 유도체들의 중합에 관한 연구는 지금까지 다음과 같은 경우만 알려져 있었다.¹⁹⁻²¹ (i) γ -선 조사에 의한 propiolic salt의 고상중합(solid-state polymerization), (ii) poly(6-bromo-1-hexyne)의 4차염화반응에 의한 수용성 폴리엔(polyene)고분자 합성, (iii) 에티닐피리딘(ethynylpyridine)을 강한 전자끌개 치환기 (electron withdrawing substituent)와 반응시킴으로서 아세틸렌기의 활성화를 통한 치환된 이온성 폴리아세틸렌의 합성.

최근에 본 연구진 등은 피리딘기를 포함하는 일련의 수용성 공액구조 고분자를 합성하고 그 특성을 연구하였다.^{20,21} 본 연구에서는 가교화가능 프로파길 기를 갖는 수용성 고분자인 poly(2-ethynylpyridinium bromide)의 합성과 그 분광학적 특성에 관한 연구내용을 다루었다.

2. 실험

2.1. 재 료 (Materials)

2-에티닐피리딘(2-EP)은 2-비닐피리딘의 bromination-dehydrobromination 과정을 거쳐서 합성하였다. 프로파길 브로마이드(propargyl bromide, PB, Aldrich Chemicals., 80wt%의 톨루엔 용액)는 CaH_2 로 건조한 후 단순 증류하여 사용하였다. 단량체 합성 및 중합에 사용된 용매는 CaH_2 , MgSO_4 등의 건조제를 사용하여 환류시킨 후에 증류하여 사용하였다.

2.2. 고분자합성 (Polymer Synthesis)

Reflux condenser를 장착한 2구 250 mL flask에 200 mL의 메탄올을 투입하고 ($[M]_0 = 0.194 \text{ M}$), 여기에 4.0g의 2-EP (38.79 mmol) 와 5.00g (42.03 mmol)의

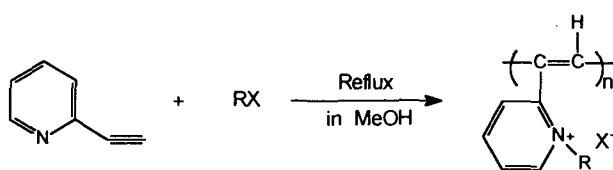
propargyl bromide를 투입하고 반응용기를 질소분위기로 바꾼 후 메탄올 reflux 조건 하에서 반응을 시작하였다. 반응시작 직후부터 반응용액의 색이 진해지기 시작했으며 2 시간 후부터는 진한 붉은 색의 균일 용액상이었다. 시간 경과에 따른 중합결과를 알아보기 위하여 반응 과정중에 5mL씩 중합용액을 주사기로 꺼내어 Work-up하였다. 24시간 반응 완료 후 이 용액을 에테르에 침전시키고 glass filter를 사용해서 거른 후 40°C 진공 오븐에서 건조하였다.

2.3. 분석장비 및 측정 (Instruments and Measurement)

합성한 단량체 및 고분자의 NMR 스펙트럼은 Bruker사의 AM-200 Spectrometer를 이용하여 측정하였으며 화학적 이동(chemical shift)은 TMS (tetramethylsilane)를 내부표준물질로하여 ppm단위로 기록하였다. FT-IR스펙트럼은 Bruker사의 EQUINOX 55 spectrometer를 이용하여 분말시료를 섞은 KBr pellet을 만든 후 측정하였다. UV-visible 스펙트럼은 Perkin Elmer Lambda 40 spectrophotometer로 용매를 변수로하여 측정하여 그 거동을 관찰하였다. 열중량분석은 DuPont 2200 thermogravimetric analyzer를 이용하여 10°C/min 의 승온 속도로 측정하였다. 광발광 스펙트럼을 측정하기 위한 여기 광원(excitation source)으로 488nm의 Ar 레이저를 이용하였다. 각 레이저의 앞에는 레이저의 플라즈마 선들을 제거하기 위해 band pass 필터를 설치하였고, 분광기 앞에는 loss pass 필터를 설치하여 레이저 파장보다 짧은 플라즈마 선의 2 차 회절광을 제거하였다. 광발광 신호는 레이저 빛이 시료에 입사된 다음 발생하므로, 배경 잡음을 제거해 주기 위해 레이저 앞에 chopper를 설치하여 Lock-in Amplifier의 reference 신호로 사용하였다. 시료 앞쪽으로 산란되어 나오는 광발광 신호는 집광렌즈로 모아서 Spex 사의 750M 분광기에 입사시켜 단색화한 후 Hamamatsu R943-02 PM tube detector로 그 세기를 측정하였다. PM tube로부터의 신호는 EG&G 사의 5101 Lock-in Amplifier에서 증폭하였고 Autoscan system에서 디지털 신호로 변경하여 컴퓨터로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

2-EP와 R-Br (R=alkyl chain)의 직접중합 (direct polymerization)을 통한 Poly(2-ethynylpyridinium bromide)계 공액구조고분자의 합성은 아래 반응 Scheme 1과 같이 단일 반응과정 (one step process)으로 이온성 공액구조 고분자를 효율적으로 합성할 수 있는 방법이다.¹⁹⁻²¹



Scheme 1. Direct Polymerization of 2-EP by Alkyl Halides

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 0.15-0.21 dL/g로 나타났는데 이 값은 dihexyldipropargylammonium salts나 propargyltriphenylphosphonium bromide와 같은 이온성 아세틸렌 단량체들을 촉매를 사용해서 합성한 고분자들의 inherent viscosity 값보다는 큰 값이다. 이 중합반응에서 반응용매의 영향을 조사하였는데 메탄올, 아세토니트릴, NMP, DMSO 등과 같은 용매에서 중합반응이 잘 진행됨을 알 수 있었다.

Fig.1은 2-EP와 propargyl bromide의 메탄올 reflux 조건하에서 반응시간에 따른 시료의 UV-visible 스펙트럼을 표시한 것이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 반응초기에는 공액구조고분자 주쇄의 탄소-탄소 이중결합의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인하는 장파장 영역 (400-700nm)에서 전혀 peak를 보여주지 않았으나 30분 후부터는 524nm 부근에서 λ_{max} 값을 보이는 특징적인 변화가 관찰되고 있다. 반응시간이 경과함에 따라 UV-visible 스펙

트럼상의 λ_{max} 인 524nm에서의 peak에서는 큰 변화가 없는 반면에, 단량체의 특성 peak인 300nm 이하에서의 peak 들이 매우 broad해짐을 확인할 수 있었다.

합성한 고분자 용액의 색 (color)은 진한 붉은 색이었으며 이 용액을 에테르에 침전하고 건조하여 얻은 시료는 검은색의 분말 상이었다.

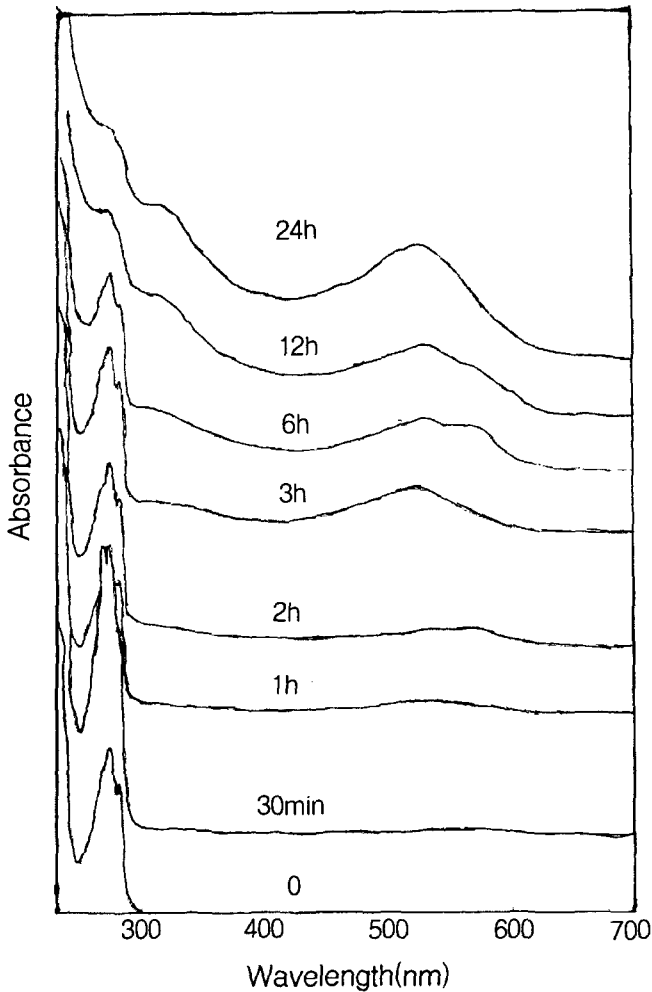


그림 1. UV-visible spectra for the polymerization of 2-EP and propargyl bromide according to the polymerization time.

측쇄의 메틸렌 탄소에 해당하는 peak가 58.5 ppm에서 관찰되었다.

이상의 분석결과와 UV-visible스펙트럼으로부터 합성한 고분자가 원하는 피리딜기를 갖는

합성한 고분자의 분자구조를 확인하기 위하여 여러 가지 분석 장비를 사용하였다. 합성한 고분자의 원소분석 결과치는 이론적으로 계산한 값과 비교적 잘 일치하였다. 고분자의 IR 스펙트럼에서는 2-EP의 IR 스펙트럼에서 관찰된 2120 cm^{-1} 에서의 아세틸렌 $\text{C}\equiv\text{C}$ 신축띠와 3293 cm^{-1} 에서의 아세틸렌 $\equiv\text{C-H}$ 신축띠가 관찰되지 않는 대신, 1623 cm^{-1} 에서의 peak가 강해지는데 이것은 공액이중결합의 -C=C- 신축띠에 기인한 것이다.

합성한 고분자의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 관찰한 결과 6.5-10.0 ppm 사이에서 피리딜기의 방향족성 수소와 공액이중결합의 수소에 해당하는 peak가 나타났으며, 2.6-4.5 ppm사이의 peak는 프로파길기의 메틸렌 수소에 해당하는 것이다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼상에서 피리딜기와 공액이중결합의 탄소에 해당하는 peak가 115-155 ppm 사이에서 관찰되었으며 프로파길

공액구조 고분자임을 확인할 수 있었다.

아울러 본 연구에서 합성한 것과 같은 공액구조 고분자는 기본적으로 특징적인 색을 갖는데 합성한 수용성 공액구조 고분자의 용매에 따른 흡수특성과 광발광 특성에 관한 연구결과를 제시하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 분야의 응용이 기대되는 수용성 공액구조 고분자의 하나인 poly(2-ethynylpyridinium bromide)를 합성하고 이의 여러 가지 분광학적인 특성을 조사하였다. 어떠한 촉매나 개시제의 사용없이 2-에티닐피리딘과 프로파길 브로마이드만의 반응으로 원하는 공액구조 고분자를 높은 수율로 합성할 수 있었다. 여러 가지 장비를 사용하여 고분자의 구조를 확인한 결과 Br⁻ 이온을 counter ion으로 갖는 피리딜기가 치환된 공액구조 고분자가 합성되었음을 알 수 있었다. 이 고분자는 물, 메탄올, DMF, DMSO, formic acid 등에 완전히 용해하여 필름 casting이 용이하였다. 합성한 고분자의 여러 가지 특성에 관하여 연구하였으며, 아울러 이들의 특성과 UV-visible 흡수특성을 측정 용매를 변수로 하여 연구하였다. 이 고분자 필름의 유전상수를 측정하여 계산한 전기전도도는 7.3×10^{-10} S/cm였다.

5. 참 고 문 헌

1. H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2574 (2001).
2. A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2591 (2001).
3. S. K. Choi, Y. S. Gal, S. H. Jin, and H. K. Kim, *Chem. Rev.*, **100**, 1645 (2000).
4. E. M. Smolin and D. S. Hoffenberg, "Acetylene and Acetylenic Polymers", *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 1, pp46, John Wiley & Sons, Inc., 1964.
5. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
6. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1943 (1975).
7. C. K. Chiang, E. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1098 (1977).

8. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
9. C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013 (1978).
10. Y. S. Gal, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **11**, 694 (2000).
11. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
12. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121 (1987).
13. S. K. Choi, J. H. Lee, S. J. Kang, and S. H. Jin, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 693 (1997).
14. Y. S. Gal and S. H. Jin, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **12**, 367 (2001).
15. Y. S. Gal, W. C. Lee, S. S. Lee, J. S. Bae, B. S. Kim, S. H. Jang, S. H. Jin, and J. W. Park, *Korea Polym. J.*, **8**, 131 (2000).
16. J. K. Stille and D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1697 (1961).
17. H. W. Gibson, F. C. Bailey, A. J. Epstein, H. Rommelmann, S. Kaplan, J. Harbour, X.-Q. Yang, D. B. Tanner, and J. M. Pochan, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4417 (1983).
18. H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2827 (1994).
19. A. Subramanyam and A. Blumstein, *Macromolecules*, **24**, 2668 (1991).
20. Y. S. Gal and S. K. Choi, *European Polym. J.*, **31**, 941 (1995).
21. Y. S. Gal, W. C. Lee, S. J. Lee, J. W. Park, J. M. Ko, and J. H. Chun, *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, **A36**, 1503 (1999). 23.