

전기화학 중합에 의한 전도성 PAC-g-PPy 공중합체의 합성 및 성질

김광원, 박연흠, 이준영, 백두현*, 박종래**, 박종민***

성균관대학교 섬유공학과, *충남대학교 섬유공학과, **서울대학교 재료공학부,

*** (주)코오롱 중앙연구소

Electrochemical Polymerization of Conducting PAC-g-PPy Copolymer and Their Properties

Kwang Won Kim^a, Yun Heum Park^{a,b}, Jun Young Lee^a,
Doo Hyun Baik^{*}, Jong Rae Park^{**} and Jong Min Park^{***}

^aDepartment of Textile Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

^b Hyperstructured Organic Materials Reserch Center, Seoul, Korea

^{*}Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

^{**}Enviro-Polymers Design Lab., and Hyperstructured Organic Materials Reserch Center,
and School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea

^{***}KOLON Group Central Research Institute, Youngin, Korea

1. 서론

전기전도성 고분자는 전하이동체의 종류에 따라 전자전도성 고분자와 이온전도성 고분자로 구분할 수 있으며, 전자전도성 고분자는 다시 전도성 복합체와 본질적 전도성 고분자로 나뉘어진다. 본질적 전도성 고분자는 금속이나 이온으로 도핑을 하면 산화 또는 환원상태가 되어 분자내 또는 분자간에 전자가 쉽게 이동할 수 있으며, 그에 따라 전기전도도를 반도체영역에서 도체 영역까지 변화시킬 수 있다. 산화환원상태는 열역학적으로 가역적이어서 이론적으로는 계속해서 순환이 가능한 전기적 활성을 유지할 수 있으며, 전기변색현상도 나타난다.

전도성고분자가 지니는 전기적 성질에 의해 플라스틱 축전지, EMI 차폐제, 전기 변색 display device, gas separation membrane, smart window등과 같은 분야에 널리 응용 가능성이 있고 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있지만 일반 고분자에 비해 성형 가공성, 기계적 성질, 용해성 등과 같은 단점들 때문에 응용에 제한을 받고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위한 방법으로서 단량체를 개질하거나¹⁾, 전도성 고분자와 일반 범용성 고분자간의 복합체^{2,3)} 및 공중합체의 합성^{4,5)} 등의 연구가 보고되고 있다.

따라서 본 연구에서는 물리적 성질이 우수하고 반응성이 좋은 chloride기를 가지고 있는 poly(acryloyl chloride)(PAC)를 matrix 물질로 사용하여, 전기 전도성이 좋은 물질인 pyrrole과 전기화학적인 방법에 의해 PAC-g-Polypyrrole 공중합체를 합성함

으로써, 전도성 고분자가 지니는 단점을 개선하고자 하였다.

2. 실험

2.1 Poly(acryloyl chloride)(PAC)의 합성

CaCl₂ trap을 꽂은 reflux condenser를 장치한 2구 flask에 질소를 흘려주면서 AIBN을 넣고, 새롭게 정제한 acryloyl chloride를 dropping funnel을 통해서 천천히 적가하면서 magnetic bar를 사용하여 70℃에서 1시간 bulk 중합하였다.

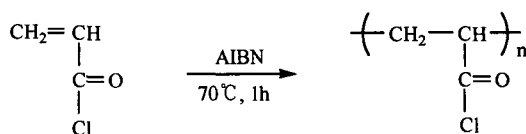


Fig. 1. Synthesis of PAC

2.2 Potassium pyrrole salt의 합성

3구 flask에 질소를 흘려주면서 금속 분말 형태의 potassium hydride를 n-hexane으로 mineral oil을 제거한 후 넣고, 정제한 THF를 대기와의 접촉을 피하기 위하여 주사기를 이용하여 주입하였다. magnetic bar를 사용하여 상온에서 반응액을 교반하면서 새로 정제한 pyrrole을 당량비로 주입하고 상온에서 4시간 동안 반응시켜 potassium pyrrole salt를 합성하였다.

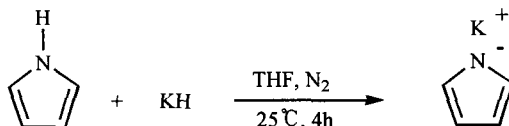


Fig. 2. Synthesis of potassium pyrrole salt

2.3 Poly(acryloyl pyrrole)(PAP)의 합성

위에서 합성한 potassium pyrrole salt에 새롭게 정제한 acryloyl chloride를 THF에 녹여서 dropping funnel을 통해 30분에 걸쳐 천천히 적가하였다. 적가시 심한 발열을 피하기 위해 ice bath를 사용하였고, 적가 완료후에 다시 상온에서 4시간 동안 반응시켜 합성하였다.

Acryloyl pyrrole이 합성된 flask에 개시제인 AIBN을 THF에 녹여서 넣고 70℃에서 8시간 동안 반응시켜 Poly(acryloyl pyrrole)을 합성하였다.

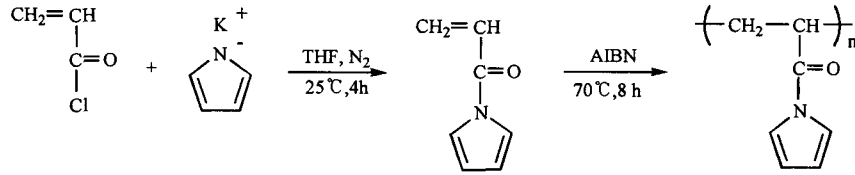


Fig. 3. Synthesis of PAP

3. 결과

3.1 적외선 흡수 분광분석

Fig. 4에서 740cm^{-1} 부근에서 C-Cl 결합에 의한 peak가 나타나는 것으로 보아 chloride가 존재한다는 것을 알 수 있으며, 1780cm^{-1} 부근에서 C=O 결합에 의한 강한 peak로부터 PAC가 합성되었음을 알 수 있다. PAP의 경우 740cm^{-1} 부근의 C-Cl결합에 의한 peak가 감소하고, C-N결합에 의한 1066cm^{-1} 부근의 peak가 나타남으로써 PAP의 합성을 확인할 수 있었다.

3.2 핵자기 공명 분석

Fig. 5는 PAP의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum으로써 1ppm부근에서 주쇄내 CH_2 의 proton에 의한 peak와 5.6ppm부근의 pyrrole에 의한 peak와의 면적비 계산을 통해서 치환된 pyrrole의 함량이 34%임을 알 수 있었다.

4. 결론

1. 반응성이 우수한 chloride기를 가지는 단량체인 acryloyl chloride를 potassium pyrrole salt와 반응을 시켜 고분자 주쇄내에 polypyrrole의 성장을 위한 핵이 될 수 있는 pyrrolyl기를 가지는 전도성 고분자 전구체를 합성할 수 있었다.

2. 적외선흡수 분광분석을 통해서 전구체 안에 C-N결합에 의한 흡수피크를 확인 하므로써 pyrrolyl기가 도입되었음을 확인할 수 있었고, 핵자기 공명분석을 통해서 주쇄내의 proton에 의한 peak와 면적비 계산을 통해 pyrrolyl기의 함량을 알 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) N. Kizilyar, L. Toppare, A. Ören, Polym. Bull., 40, 639(1998)

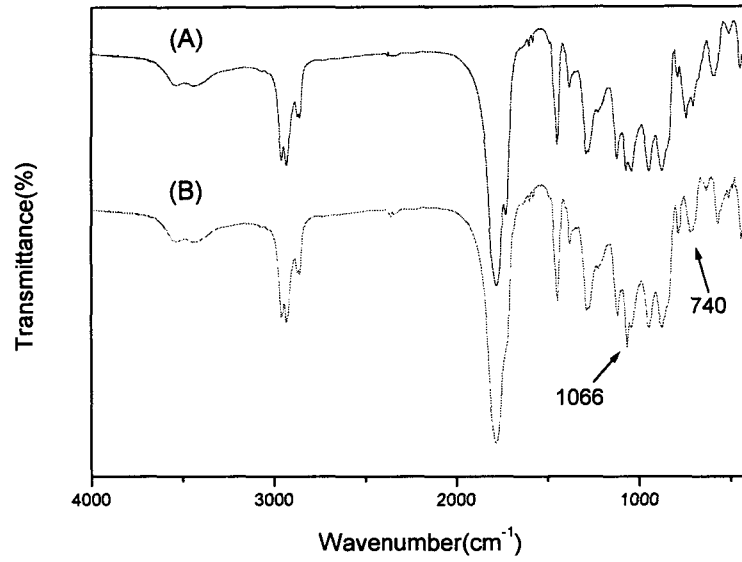


Fig. 4. FT-IR spectra of PAC(A) and PAP(B)

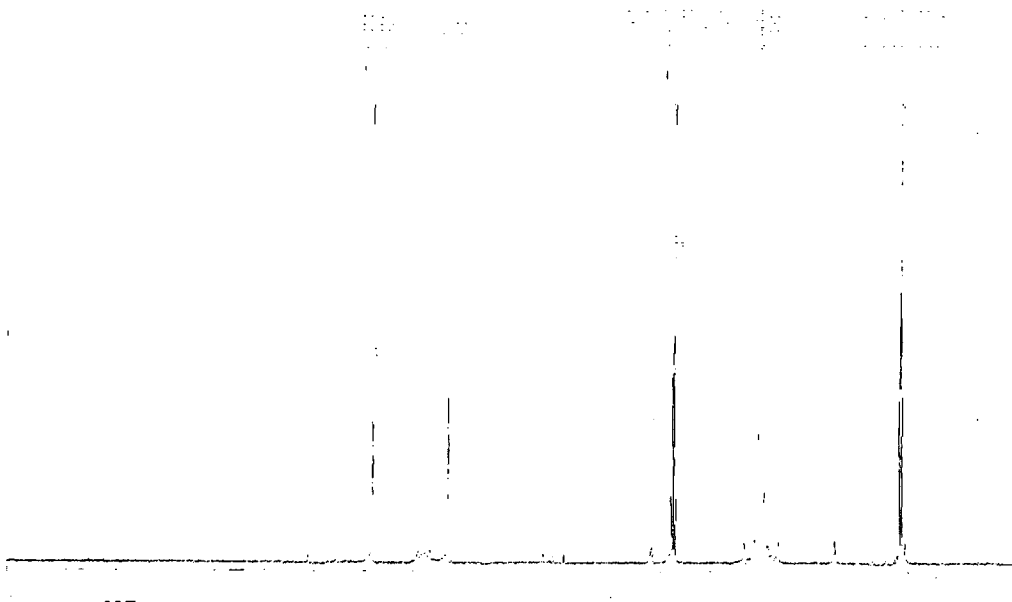


Fig. 5. ¹H-NMR spectrum of PAP