

## Poly(thiophene-co-pyrrolyl undecanoic acid) LB film 제조 및 성질

장지임<sup>1,3</sup>, 박연흠<sup>1,3</sup>, 김건형<sup>2,3</sup>, 조원호<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>성균관대학교 응용화학부, <sup>2</sup>서울대학교 재료공학부, <sup>3</sup>고차구조형 유기산업재료 연구 센터

### PREPARATION OF ELECTROCONDUCTIVE POLY(THIOPHENE-CO-PYRROLYL UNDECANOIC ACID) LANGMUIR-BLODGETT FILMS

Ji Im Jang<sup>1,3</sup>, Yun Heum Park<sup>1,3</sup>, Keon Hyeong Kim<sup>2,3</sup>, Won Ho Jo<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>School of Applied Chemistry and Chemical engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea

<sup>3</sup>Hyperstructured Organic Materials Research Center, Seoul, Korea

#### 1. 서론

금속과 유사한 전도성을 가진 공액이중결합의 전기전도성 고분자를 사용한 Langmuir-Blodgett (LB) 막의 제조에 관한 연구는 그 범위가 넓으며, 지금까지 많은 연구 논문들이 보고되고 있다[1]. 특히 전도성이 뛰어난 polyaniline, polypyrrole, polythiophene은 전도성과 stability가 우수하여 전기 전도성 LB 막에 대한 연구들이 많이 진행되어 왔다[2]. 본 연구에서는 이와 같은 전기전도성 유기물질을 사용한 전도성 LB막이 수직방향에 비해 수평방향의 전기전도도가 크다는 전기적 장점을 이용하여 전도성 LB막을 제조하기 위해 새로운 전도성 고분자를 합성하여 전기 전도성을 띄는 LB 막을 제조하였다[3,4]. 전도성 유기물질로, pyrrole에 지방산을 결합시켜 양친매성을 나타나게 한 pyrrole 유도체와 thiophene을 사용하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 시료 및 시약

Pyrrole(Aldrich)과 thiophene(Aldrich)은 모두 정제 후 사용하였고, potassium hydride(Aldrich)는 n-hexane을 사용하여 oil을 제거하여 사용하였다. 용매로는 acetone(Aldrich), tetrahydrofuran(Aldrich), chloroform(Fluka)를 사용하였고 이들 역시 모두 정제하여 사용하였다.

##### 2.2 11-pyrrolyl undecanoic acid(11-PUA)의 합성

질소 기류 하에 pyrrole과 potassium hydride를 상온에서 4hr동안 반응시켜 potassium pyrrole salt를 합성하였다. 11-PUA를 합성하기 앞서서 11-bromo undecanoic acid(11-BUA)의 carboxyl기(-COOH)의 부반응을 막기 위해 에스테르화(-COOCH<sub>3</sub>)시켜 11-bromo methyl undecanoate(11-BMU)를 합성하였다. 11-BMU와 potassium pyrrole salt를 질소 기류 하에 상온에서 6hr 반응시켜 11-pyrrolyl methyl undecanoate(11-PMU)를 합성하였다. 단분자 LB막을 제조하기 위해 합성한 11-PMU를 HCl을 사용하여 deprotection시켜 11-PUA를 제조하였다.

##### 2.3 Poly(thiophene-co-pyrrolyl undecanoic acid)(poly(thio-co-PUA) LB 막의 제조

합성한 11-PUA와 thiophene을 chloroform 용매에 넣어 1wt.% FeCl<sub>3</sub>가 포함되어 있는 수면 위에 microsyringe를 사용하여 100 $\mu$ l를 분사하여 poly(thio-co-PUA) 공중합체 LB 막을 제조하였다 (Figure 1). LB 막 제조의 적합한 조건을 찾기 위해 온도와 pH를 변화시켜 각기 다른 등온곡선의 결과를 얻어냈다. 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH 용액을 사용하여 pH를 조절하였다.

##### 2.4 분석

적외선 흡수분광분석은 Perkin-Elmer사 2000 FT-IR spectrometer를 사용하였고, 핵자기 공명분석은 500MHz <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy를 사용하였다. 또 UV/Vis (Perkin-Elmer사)와 XRD를 사용하였다. 전기전도도는 45 Dual display multimeter를 이용하여 표면 저항을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

모든 합성한 물질은  $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR로 구조를 확인 하였다. Fig. 2에서 (a)는 온도 변화에 따른 등온곡선이며(13°C, 15°C, 17°C, 21°C), (b)는 17°C에서 pH 변화에 따른 등온곡선이다(pH 3.5, 5.3, 7.0). Fig. 2의 결과로 온도가 17°C이고 pH가 5.3일 때 공중합 LB 막을 제조하기 위한 최적의 조건임을 알 수 있었다. 본 연구에서는 이 결과에 따라 온도가 17°C이고 pH가 5.3이고 표면압 40mN/m의 최적의 조건으로 Y-type 형태의 poly(thio-co-PUA) 공중합체 LB 막을 제조하였고 전기전도도는  $7.15 \times 10^{-5}$  S/cm이었다.

### 4. 결론

1) 11-BUA를 에스테르화시켜 11-BMU를 제조하였고, pyrrole과 반응시켜 11-PMU를 제조하여, thiophene과 공중합 시킨 후 deprotection시켜 poly(thio-co-PUA) 공중합체를 제조하였고,  $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR로 그 구조를 확인 하였다.

2) PUA와 Thiophene을 1wt.%  $\text{FeCl}_3$ 가 포함되어 있는 수면 위에 분사하여 중합과 동시에 poly(thio-co-PUA) 공중합체 LB 막을 제조하였다. LB 막 제조의 적합한 조건을 찾기 위해 온도와 pH를 변화시켜 각기 다른 등온곡선의 결과를 얻었으며, 최적 조건인 온도가 17°C이고 pH가 5.3이고 표면압 40mN/m임을 알아냈으며, 이 조건으로 Y-type 형태의 poly(thio-co-PUA) 공중합체 LB 막을 제조하였다. 제조된 poly(thio-co-PUA) 공중합체 LB 막은 UV/Vis와 XRD를 통해서 그 성질을 알아보았다.

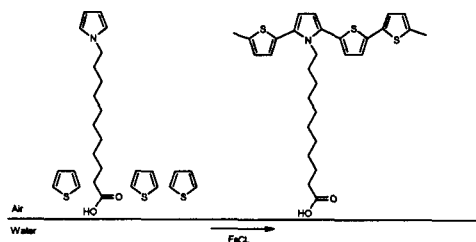


Fig. 1 Copolymerization of thiophene and PUA at the air-water interface

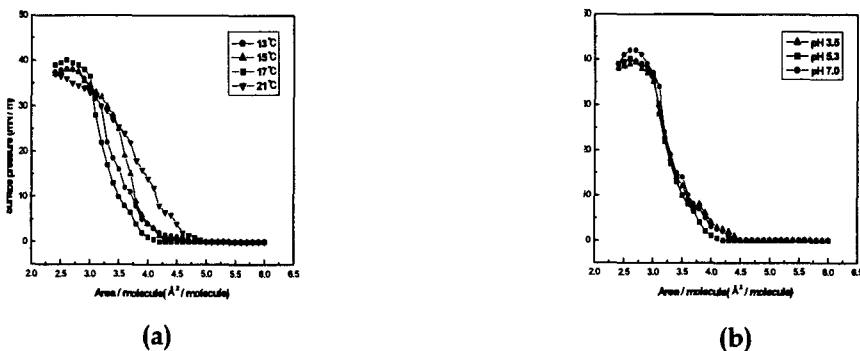


Fig. 2  $\pi$ -A isotherms of poly(thio-co-PUA); (a) at different subphase temperature; (b) at different subphase pH at 17 °C

### 5. 참고 문헌

- [1] K. Ochiai, Y. Tabuchi, M. rickukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Thin Solid Films*, **327-329**, pp.454-457(1998).
- [2] S. V. Mello, A. Dhanabalan, R. F. Bianchi, R. Onmori, R. A. J. Janssen, *Colloids and Surfaces*, **198-200**, pp45-51(1999)
- [3] Y. H. Park, S. J. Kim, and J. Y. Lee, *Thin Solid Films*, **425**, pp.233-238(2003).
- [4] A. F. DiAx, J. Crowley, J. Baryon, G. P. Gardini, and J. B. Torrance, *J. Electranal. Chem.*, **121**, pp.325(1981).