

# PSPMS전구체를 이용한 전도성 PSPMS-g-PPy 공중합체의 제조와 그 전기적 성질(II)

신희철, 김영준, 박연흠  
성균관대학교 섬유공학과

## 1. 서 론

Polypyrrole, polythiophene, polyaniline 등의 유기전도성 고분자와 그 유도체들은 전도성을 가질 뿐만 아니라 금속에 비해 가벼우며, 산화 환원 반응을 통해 전기 에너지를 저장할 수 있으므로 플라스틱 축전지, EMI차폐재, 방전 및 제전성 소재 등에 이용될 수 있다<sup>1)</sup>. 이들 전도성 고분자는 비록 우수한 전기적 성질을 갖지만 기존의 고분자 재료에 비해 가공성, 유연성, 용해성 등이 불량하므로 이러한 취약점을 극복하기 위해서 단량체를 개질하거나<sup>2)</sup>, 물성이 좋은 범용성 고분자와 복합체를 만드는 방법<sup>3)</sup> 등이 연구되고 있다. 하지만 복합체의 경우엔 시간이 경과함에 따라 상분리가 일어나 전도도가 점진적으로 떨어지는 단점이 있다<sup>4)</sup>. 따라서 본 연구에서는 내구성 있는 전기전도성을 가지는 전도성 고분자를 합성하기 위해 고분자 주쇄내에 pyrrole 중합시 핵이 될 수 있는 pyrrolyl 기를 가지는 전구체 고분자인 poly(styrene-co-pyrrolylmethylstyrene)(PSPMS)을 합성하였다. 이 전구체 고분자를 전기화학적 방법에 의해 pyrrole 과 공중합시켜 전도성 PSPMS-g-polypyrrole (PSPMS-g-PPy)공중합체를 합성함으로써 복합체가 가지는 단점을 개선하고자 한다.

## 2. 실험

### 2. 1. Poly(styrene-co-chloromethylstyrene) 공중합체의 제조

질소 기류하에서 3구 flask에 단량체와 부피비로 1: 2가 되도록 용매인 toluene을 넣은 후 단량체인 styrene 과 chloromethylstyrene 을 넣고 3시간동안 질소를 bubbling 하여 용액 속의 산소를 제거하였다. 개시제로써 0.1mol% 의 AIBN을 넣은 후 75℃에서 30시간동안 질소 기류하에서 반응시켜 poly(styrene-co-chloromethylstyrene)(PSCMS)을 합성하였다.

### 2. 2. PSPMS의 제조.

Tetrahydrofuran(THF)을 용매로 하여 pyrrole과 금속 potassium을 질소 기류하 -30℃에서 직접 반응시켜 현탁액 상태의 potassium pyrrole salt를 합성한 후, PSCMS의 THF용액을 주입하여 상온으로 승온시킨 후 질소 기류하에서 24시간동안 반응시켜 PSPMS를 제조하였다.

## 2. 2. PSPMS-g-PPy의 제조.

위에서 제조한 전구체 고분자인 PSPMS를 dichloromethane에 녹여 백금 전극상에 스펀 코팅한 후 acetonitrile과 dichloromethane의 혼합액을 용매, LiClO<sub>4</sub>를 전해질로 하여 전기화학적 방법에 의해 SCE를 기준전극으로 하는 일반적인 3전극 cell에서 pyrrole과 공중합시켜 PSPMS-g-PPy를 합성하였다.

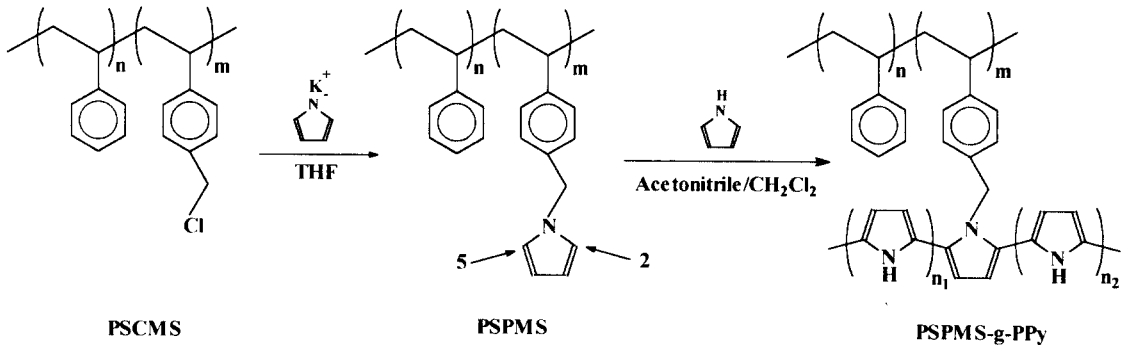


Fig. 1. Overall experimental scheme.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 공중합체 및 pyrrolyl 기 도입여부의 확인

PSCMS내의 chloromethyl기와 PSPMS내의 pyrrolyl 기의 존재 여부를 확인하기 위하여 polystyrene 필름과 본 실험실에서 합성한 PSCMS, PSPMS필름의 FT-IR spectra 를 Fig. 2. 에 나타내었다. PSCMS필름의 경우 polystyrene 필름에선 나타나지 않았던  $1267cm^{-1}$  부근에서 chloromethyl 기의 것으로 보이는 peak 가 나타나는 것으로 보아 chloromethyl 기가 공중합체 내에 존재한다는 것을 알 수 있었으며, PSPMS필름의 경우 chloromethyl 기에 의한 특성 피크인  $1267cm^{-1}$  에서의 흡수강도가 감소하고 C-N 결합에 의한 특성 피크인  $1084cm^{-1}$  에서의 피크의 강도가 상대적으로 강해진 것을 볼 때 chloromethyl 기의 일부가 pyrrolyl 기로 치환된 것을 알 수 있었다. Fig. 3. 는 PSCMS와 PSPMS의 <sup>1</sup>H-NMR spectra 로써 4.4ppm에서 chloromethyl기에 의한 peak, 4.9ppm에서 pyrrolylmethyl기에 의한 peak가 나타나고 있는데 이들의 면적비 계산으로부터 PSPMS의 경우 chloromethyl기가 모두 pyrrolylmethyl기로 전환된 것을 알 수 있었으며, pyrrolylmethyl기의 함량은 4.7%였다.

### 3. 2. 전기화학적 방법에 의한 PSPMS-g-PPy의 합성

PSPMS를 matrix flim으로 하여 pyrrole과 공중합시켜 PSPMS-g-PPy를 제조할 경우 acetomitrile만을 용매로 사용하면 matrix flim을 팽윤시키지 못하므로 산화전류가 흐르지 못하였다. 공용매로써 dichloromethane 또는 THF를 첨가해 주면 matrix flim이 공용매에

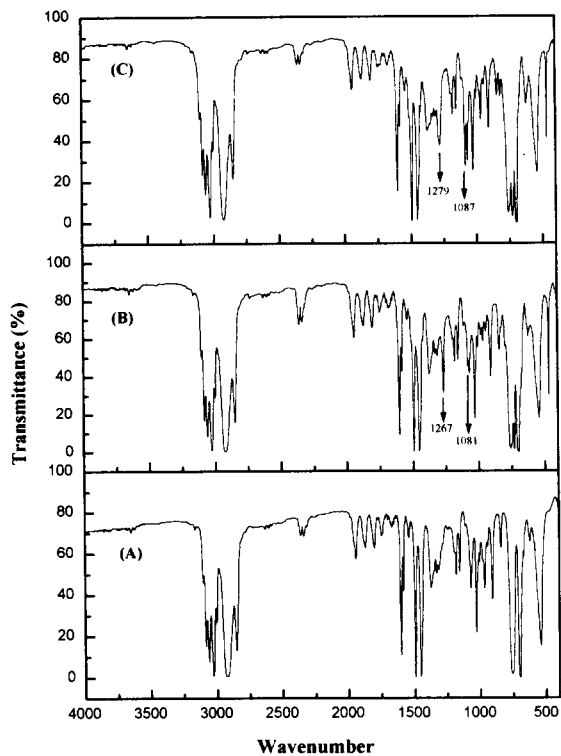


Fig. 2. FT-IR spectra of (A) polystyrene, (B) PSCMS and (C) PSPMS.

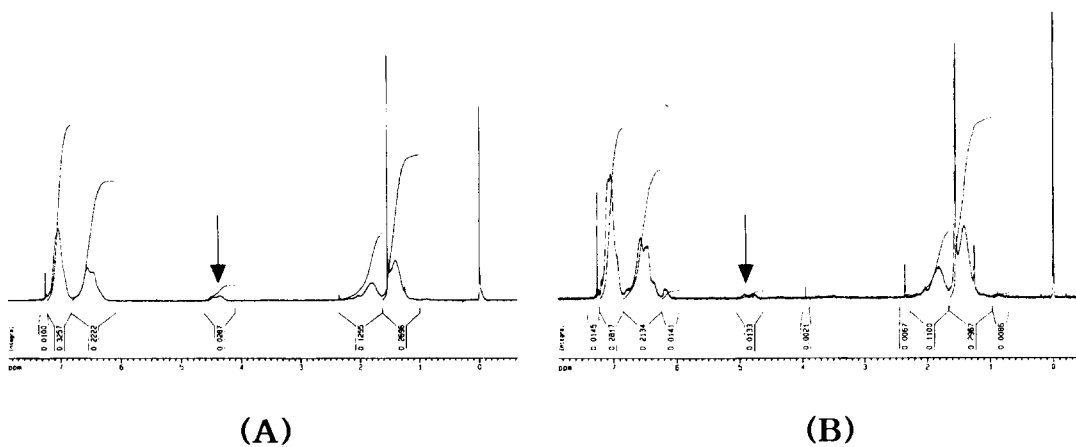


Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR spectra of PSCMS(A) and PSPMS(B).

의해 팽윤되어 전류가 흐르게 되므로 PSPMS-g-PPy공중합체를 제조할 수 있었는데 산화 전위와 그때의 전류응답을 고려해 볼 때 공용매로써 20%의 dichloromethane을 acetonitrile에 첨가했을 경우가 최적의 공용매 조성임을 알 수 있었다.

PSCMS와 PSPMS를 작업전극에 스핀코팅하여 0.75V의 일정전위를 가하여 제조한 PSCMS/PPy복합체와 PSPMS-g-PPy공중합체의 chronoamperogram을 Fig. 4.에 보였다. PSCMS/PPy 복합체의 경우에는 시간이 경과해도 전류의 증가가 거의 없는 반면, PSPMS-g-PPy공중합체의 경우에는 시간이 지남에 따라 응답전류가 점차로 증가하고 있으며 특히 중합초기에 큰 폭의 증가가 있었다. 하지만 0.9V의 전위를 가하여 중합한 경우에는 두 물질간에 별다른 차이점을 발견할 수 없었다. 이상의 실험 결과로부터 PSPMS전구체 내의 pyrrolylmethyl기가 polypyrrole중합시 핵으로써 작용한다고 볼 수 있었으며 더욱 낮은 산화전위에서도 중합이 잘 됨을 알 수 있었다.

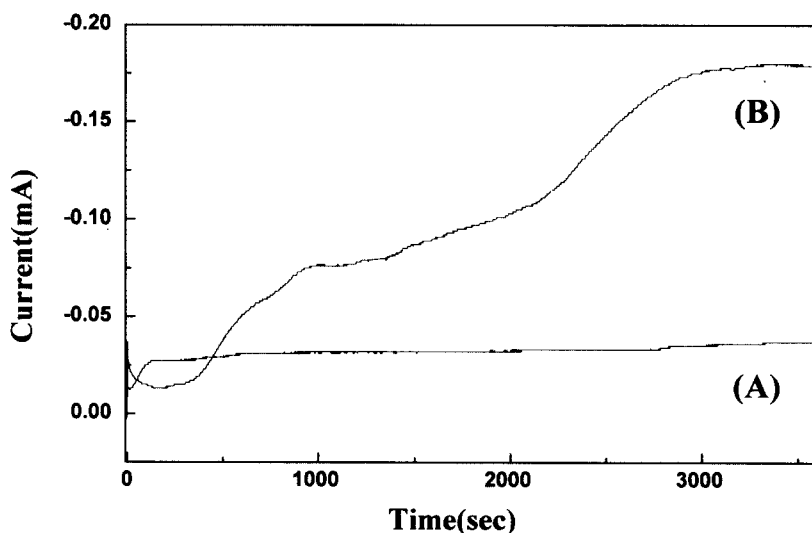


Fig. 4. Chronoamperograms of PSCMS(A) and PSPMS(B).

#### 4. 결론

1. 반응성이 우수한 chloromethyl기를 가지는 단량체인 chloromethylstyrene 과 styrene을 공중합시킴으로써, potassium pyrrole salt 와의 반응을 통해 고분자 주쇄내에 polypyrrole의 성장을 위한 핵이 될 수 있는 pyrrolyl 기를 가지는 전도성 고분자 전구체를 합성할 수 있었다.
2. FT-IR 분광분석을 통하여 PSCMS공중합체 내의 chloromethyl기의 존재 여부와

PSPMS공중합체 내의 C-N 결합에 의한 흡수피크를 확인함으로써 전구체 고분자내에 pyrrolyl기가 도입된 것을 확인할 수 있었으며 <sup>1</sup>H-NMR spectra의 면적비 계산을 통해 PSPMS내의 pyrrolylmethyl기의 함량이 4.7%임을 알 수 있었다.

3. PSCMS 와 PSPMS를 matrix로 하여 pyrrole과 전기화학적으로 중합시킨 경우의 chronoamperogram으로부터 PSPMS전구체를 이용하여 전기화학적으로 pyrrole과 공중합시켜 PSPMS-g-PPy공중합체를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

## 참고문헌

1. D. MacInnes, M. A. Druy, P. J. Nigrey, D. P. Nains, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 317(1981).
2. K. Y. Jen, G. C. Miller and R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1346 (1986).
3. M. Morita, I. Hashida and M. Nishimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1639(1988).
4. Mária Omastová, Stanislav Koina, Jürgen Pionteck, Andreas Janke, Juraj Pavlinec, *Synth Met.*, **81**, 49(1996).