

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

장승한, 이준영, 김영준, 박연흠
성균관대학교 섬유공학과

1. 서 론

전도성 고분자의 취약점인 가공성, 유연성, 용해성 등의 물리적 성질이 불량한 단점을 극복하기 위해서 물성이 좋은 범용성 고분자를 matrix 물질로 사용하여 전도성 고분자를 합성함으로써 두가지 고분자의 복합체³⁾ 또는 공중합체¹⁾를 만들어 물리적 성질을 향상시키는 방법²⁾등이 연구되고 있다. 그러나, 전도성 복합체의 경우엔 matrix로 사용된 범용성 고분자와 전도성 고분자 사이가 서로 물리적인 결합만으로 이루어져 있어, 시간이 지남에 따라 전도성 고분자의 일부가 떨어져 나가 점진적으로 전기전도도의 상실⁴⁾을 가져올 뿐만 아니라 열에 노출되는 경우 열적노화(thermal ageing)에 의해 전기전도도가 떨어지는 단점을 지니게 된다. 따라서, 본 연구에서는 Poly(acrylonitrile)(PAN)과 Poly(pyrrole)(PPy)간의 공중합체를 합성하여 전도도의 안정성을 높이고자 하였다.

2. 실험

2. 1. Poly(acrylonitrile-co-chloromethylstyrene)(PANCMS) 공중합체의 제조

질소 기류하에서 3구 flask에 단량체와 부피비로 1:3이 되도록 용매인 DMF를 넣은 후 단량체인 acrylonitrile과 chloromethylstyrene을 넣고 2시간이상 질소를 bubbling하여 용액 속의 산소를 제거하였다. 그 다음 개시제로써 0.1mol%의 AIBN을 넣은 후 60℃에서 24시간 동안 질소 기류하에서 반응시켜 PANCMS를 합성한 후 비용매인 methanol에 침전시켜 여과하여 얻어진 공중합체를 진공 건조한 후 용매인 DMF에 녹여 침전된 가교결합이 일어난 공중합체를 제거한 뒤 재침전법에 의해서 정제하여 상온에서 72시간 진공건조하였다.

2. 2. Poly(acrylonitrile-co-pyrrolylmethylstyrene)(PANPMS)의 제조

Pyrrole과 금속 Potassium을 -30℃, 질소 분위기 하에서 DMF를 용매로 하여 합성한 Potassium pyrrole salt 현탁액이 합성된 flask에 20wt.%의 PANCMS/DMF용액을 syringe로 주입하여 질소 분위기 하, 상온에서 24시간동안 반응시켜 Poly(acrylonitrile-co-pyrrolylmethylstyrene)(PANPMS)를 제조하였다. 얻어진 생성물은 methanol에 침전시켜 여과, 진공건조한 후 재침전법에 의해 정제하여 상온에서 76시간 이상 진공건조하였다.

2. 3. PANPMS-g-PPy의 제조

위에서 제조한 전구체 고분자인 PANPMS를 용매인 DMF에 용해시킨 후 원형백금전극상에 스펀코팅하여, 진공상태에서 12시간 건조하여 용매를 제거한 뒤 3전극 cell을 사용해 전기화학방법에 의해 PANPMS-g-Polypyrrole(PANPMS-g-PPy)을 제조하였다. 이 때 pyrrole 중합시 용매로는 acetonitrile를 지지 전해질은 Et_4NBF_4 를 사용하였고, 작업전극은 위에서 제조한 PANPMS가 코팅된 원형백금전극을 사용하였으며, 상대전극으로써는 평판형태의 백금전극, 기준전극으로써는 SCE를 사용하였다.

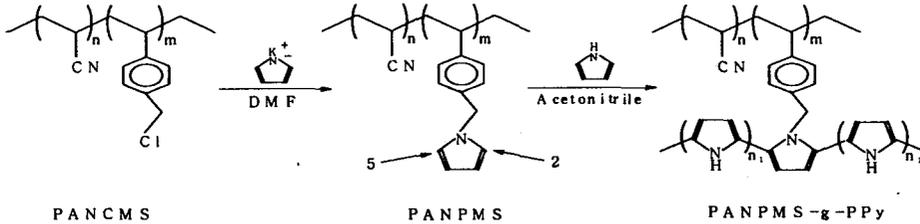


Fig. 1. Overall experimental scheme.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 적외선 흡수 분광분석

Fig. 2에 PAN film과 본 실험에서 합성한 PANCMS(단량체 공급비; acrylonitrile : chloromethylstyrene = 9.5 : 0.5), 그리고 PANCMS를 potassium pyrrole salt와 반응시킨 PANPMS film의 FT-IR 흡수스펙트럼들을 나타내었다. PANCMS film(B)의 경우 PAN film(A)에서는 나타나지 않았던 benzene ring에 의한 aromatic band가 712cm^{-1} 부근에서 나타나는 것으로 보아 PANCMS의 합성을 확인할 수 있었으며, PANPMS film(C)의 경우 1228cm^{-1} 부근에서 pyrrolylmethyl기에 존재하는 C-N결합에 의한 peak가 나타남으로서 PANPMS의 합성을 확인할 수 있었다.

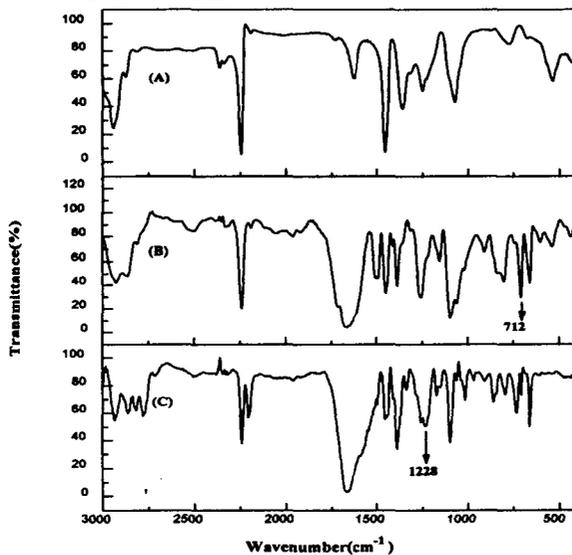


Fig. 2. FT-IR spectra of (A) Polyacrylonitrile, (B) PANCMS, (C) PANPMS.

3. 2. 핵자기공명 분석

Fig. 3은 acrylonitrile과 chloromethylstyrene의 단량체 공급비율을 9.5 : 0.5로 하여 합성한 PANCMS의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum으로서 4.7ppm부근에서의 PANCMS내의 chloromethyl기의 proton에 의한 peak를 통해 PANCMS의 합성을 확인할 수 있었으며, 2.0ppm 부근에서 주쇄내의 proton에 의한 peak와의 면적비 계산을 통해서 chloromethyl기의 함량이 5.3%임을 알 수 있다. Fig. 4는 PANCMS(단량체 공급비; acrylonitrile : chloromethylstyrene = 9.5 : 0.5)를 potassium pyrrole salt와 반응시켜 제조한 PANPMS의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum으로서 4.7ppm부근에서 PANCMS에선 나타난 chloromethyl기의 proton에 의한 peak가 완전히 사라지고 5.1ppm부근에서 pyrrolylmethyl기의 proton에 의한 peak가 나타나는 것을 통해 PANCMS의 chloromethyl기가 전부 potassium pyrrole salt와 반응하여 pyrrolylmethyl기로 전환된 것을 알 수 있다. 따라서 PANPMS의 합성을 확인할 수 있었다. 또한 1.9ppm부근에서의 주쇄내의 proton에 의한 peak와의 면적비 계산을 통해 PANPMS내의 pyrrolylmethyl기의 치환율이 5.0%임을 확인할 수 있었다.

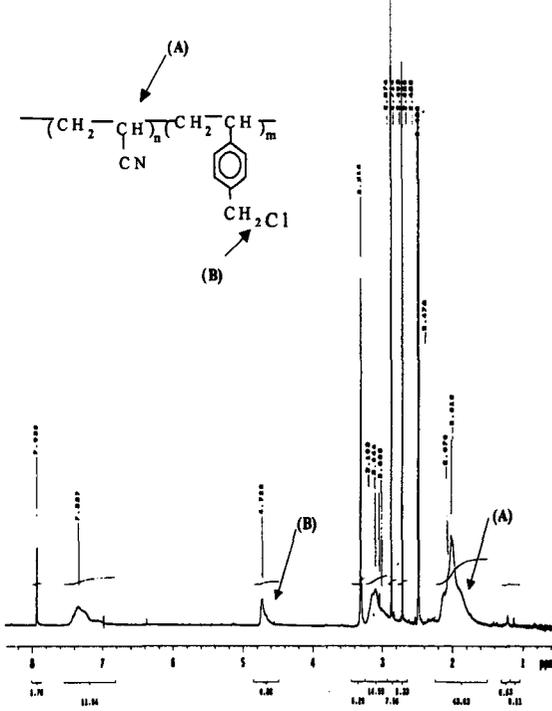


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PANCMS.

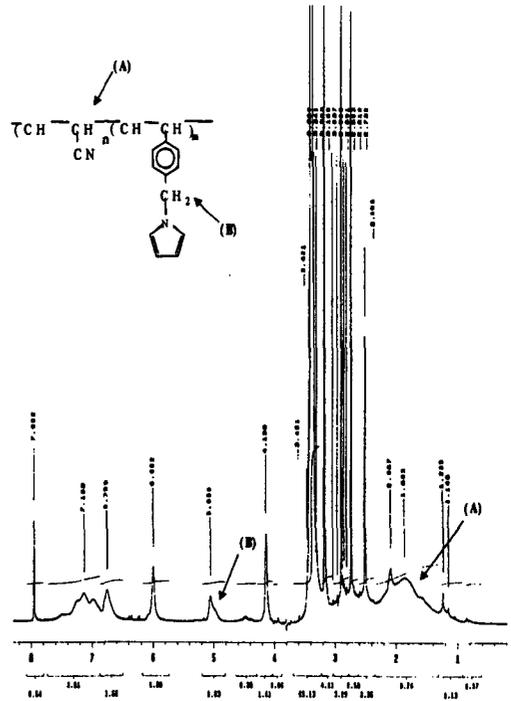


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PANPMS.

3. 3 전기화학적 방법에 의한 PANPMS-g-PPy의 합성

Fig. 5는 단량체로서 0.1M의 pyrrole을, 지지전해질로써 0.1M의 Et_4NBF_4 를 사용하여 acetonitrile과 dichloromethane의 공용매 하에서 전기화학적으로 PANPMS-g-PPy를 합성할 경우의 cyclic voltammogram을 나타낸 것이다. 공용매로서 dichloromethane을 사용할 경우 첨가된 dichloromethane의 양이 증가할수록 산화전류의 흐름의 크기 또한 증가하는 것을 볼 수가 있다.

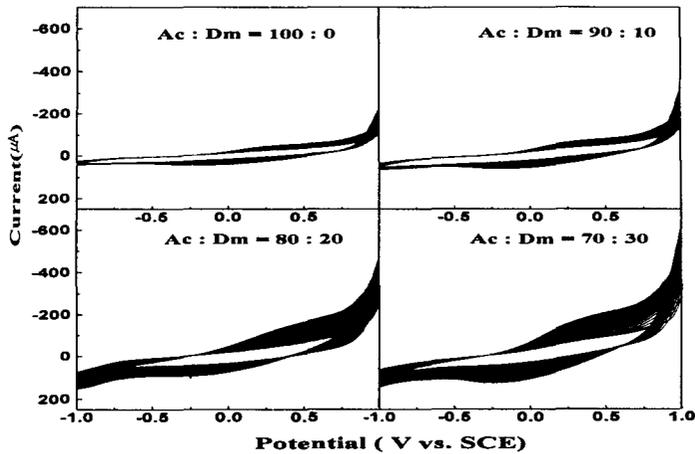


Fig. 5. Cyclic voltammograms of the pyrrole polymerization on a PANPMS coated Pt electrode depending on the composition of solvent mixture.

4. 결론

1. 반응성이 우수한 chloromethyl기를 가지는 단량체인 chloromethylstyrene 과 acrylonitrile을 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 PANCMS공중합체 합성 여부와 PANPMS공중합체 내의 C-N 결합에 의한 흡수피크를 확인함으로써 전구체 고분자내에 pyrrolyl기가 도입된 것을 확인할 수 있었으며 $^1\text{H-NMR}$ spectra의 면적비 계산을 통해 PANPMS내의 pyrrolylmethyl기의 함량을 확인할 수 있었다.
3. PANPMS전구체를 이용하여 전기화학적으로 pyrrole용액(용매, acetonitrile) 반응시켜 PANPMS-g-PPy공중합체의 합성을 cyclic voltammogram으로 부터 확인할 수 있었으며, acetonitrile과 공용매로서 dichloromethane을 사용할 경우 dichloromethane의 양이 증가할수록 산화전류의 흐름의 크기 또한 증가하는 것을 볼 수가 있었다.

참고문헌

1. M. Aldissi and A. R. Bishop, *Polymer*, **26**, 622 (1985).
2. S. E. Lindsey and G. B. Street, *Synth Met.*, **10**, 67 (1984).
3. H. Miyama, J. Yokiyama and Y. Nosaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2273 (1990).
4. Mária Omastová, Stanislav Ko iná, Jürgen Pionteck, Andreas Janke, Juraj Pavlinec, *Synth Met.*, **81**, 49(1996).