

The Color and Spectroscopic Properties of Polyacetylene Derivatives(III): Synthesis and Properties of Poly(diethyl dipropargylmalonate) and Its Copolymers

의원철, 제갈영순*, 진성호**, 김삼수***, 임용진****

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

1. 서론

아세틸렌(Acetylene)은 1836년 Edmund Davy에 의해서 발견된 이래 용접과정에 산소와 조합하여 사용되는 열원으로 사용되어 왔을 뿐만 아니라 플라스틱제조용 단량체, 즉 비닐 클로라이드(vinyl chloride), 클로로프렌(chloroprene), 아크리노니트릴(acrylonitrile), 비닐 아세테이트(vinyl acetate), 아크릴 에스테르(acrylic esters) 등의 제조에 중요한 중간체로 사용되어 왔다.¹ 또한 아세틸렌은 다양한 촉매 system에 의해서 쉽게 부가중합반응이 진행되어 분말상의 폴리 아세틸렌이 합성되었으며 1974년 일본의 Shirakawa 등은 Ziegler-Natta 촉매의 일종인 $Ti(OC_4H_9)_4-Al(C_2H_5)_3$ ($Al/Ti = 3-4$; 이후 Shirakawa 촉매로 알려짐) 촉매 system을 사용하고 $Ti(OC_4H_9)_4$ 의 농도를 3 mmol/L 이상으로 설정하여 실험한 결과 은빛의 필름형 PA의 합성에 성공했다고 보고했다.^{2,3} 이렇게 제조된 폴리아세틸렌 필름을 염소, 브롬, 요오드, AsF_5 와 같은 화합물을 사용하여 뚝뚝시킬 경우 획기적인 전도성증가 (10^{11} 배)에 관한 놀라운 연구결과를 보고하였다.⁴⁻⁶ 여러 가지 분석결과 약 1% 정도의 도펀트가 절연체-금속간의 전이를 가능하게 하는 것으로 나타났다. 필름형 폴리아세틸렌의 합성, 금속과 달리 전기가 통하지 않아 구리선이나 다른 전선 등의 절연체로 사용되던 고분자물질의 화학적 뚝뚝을 통한 금속에 필적할 만한 고분자 전도체 개발, 그리고 이들 연구 결과가 이후 일련의 수많은 학술적인 연구 및 전자산업 등에 미친 파급효과를 인정받아 Heeger, MacDiarmid, 그리고 Shirakawa 교수가 2000년 노벨화학상을 수상하였다.⁷

폴리아세틸렌은 균일한 필름형 시료를 얻기가 용이하고 뚝뚝시 전기전도도가 가장 높은 장점이 있음에도 불구하고 상업화에는 실패했는데 그 가장 큰 이유가 공기산화불안정성과 불용성으로 인한 가공성미비를 들 수 있다. 폴리아세틸렌의 산화불안정성과 가공성 부여를 위한 용해성 증진을 목적으로 다양한 기능기를 갖는 아세틸렌 유도체들이 설계되고 합성되었으며, 이들을 분리가능성 막, 측쇄형 액정고분자, 화학 센서, HPLC에 의한 라세메이트의 선택분리, 비선형 광학특성 및 발광특성 고분자재료 등으로의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되어 오고 있

다.⁸⁻¹¹ 고리(ring) 구조를 생성시키면서 진행되는 고리화중합(cyclopolymerization)은 1940년대 미국의 Butler 등이 diallyl화합물의 4차 암모늄염을 라디칼 중합시킴으로서 처음 시도된 이래 계속 연구되어 오고 있으며, 이러한 diallyl계 중합체를 이용하여 음이온 교환수지나 정전기 방지제, 의약품 등의 용도로 사용하고자 하는 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{11,12}

반면에 단일치환된 아세틸렌의 일종인 비공액 디인(nonconjugated diyne)들의 중합에 관한 연구는 1961년 Stille 등에¹³ 의해서 $TiCl_4/(i-Bu)_3Al$ (1 : 3) 촉매에 의한 1,6-heptadiyne의 중합이 처음 시도된 이래 거의 연구가 진행되지 않다가 80년대에 들어와 전도성 고분자에 대한 관심이 고조됨에 따라 고분자 주쇄가 conjugation되어 있을 뿐만 아니라 고리구조를 갖게 되는 dipropargyl계 전도성 고분자에 관한 연구가 수행되었다.^{14,15}

특히 다양한 기능을 갖는 디프로파길 유도체로 얻어지는 공액구조 고분자들은 기능성 뿐만 아니라 고분자주쇄의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인하는 다양한 색을 보인다. 본 연구에서는 고리화중합을 통한 여러 가지 공액구조 고분자의 합성과 합성 고분자들의 특성 및 측정용매에 따른 분광학적 특성 변화 등에 관한 내용을 다루었다.

2. 실험

2.1. 재 료 (Materials)

디에틸 말로네이트 (Diethylmalonate, Aldrich Chemicals., 99%)은 $MgSO_4$ 로 건조한 후 사용하였다. 프로파길 브로마이드(propargyl bromide, PB Aldrich Chemicals., 80wt%의 톨루엔 용액)는 CaH_2 로 건조한 후 단순 증류하여 사용하였다. 트리이서프로필실릴 클로라이드 ($[(CH_3)_2CH]_3SiCl$, Aldrich Chemicals., 97%)는 구입한 그대로 사용하였다. 아세틸렌 단량체들의 중합 (polymerization)에 사용되는 촉매인 $MoCl_5$ (Aldrich Chemicals., 99.9+%)와 WCl_6 (Aldrich Chemicals., 99.9+%)는 별도의 정제없이 0.1 혹은 0.2 M 농도로 클로로벤젠에 녹여 사용하였다. $PdCl_2$ (Aldrich Chemicals., 99.999%), $PtCl_2$ (STREM), $RuCl_3$ (Aldrich Chemicals.)는 구입한 그대로 분말 상태로 사용하였으며, 단량체 합성 및 중합에 사용된 용매는 CaH_2 , $MgSO_4$ 등의 건조제를 사용하여 환류시킨 후에 분별증류 (fractional distillation)하였다.

2.2. 중 합 (Polymerization)

촉매 system 준비 및 중합의 전 과정은 질소분위기 하에서 수행되었다. 공기중의 산소 및 수분에 매우 민감한 $MoCl_5$, WCl_6 와 같은 메타세시스 촉매 (metathesis catalyst)는 사용 전에 미리 중합용매 (보통 chlorobenzene)에 0.1 또는 0.2M의 농도로 만든 후 주사기를 이용하여 사

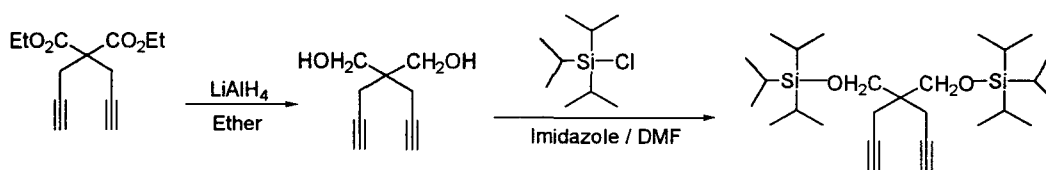
용하였다. 중합반응 후 클로로포름을 추가하여 용액을 묽히고 과량의 메탄올에 침전시키고 glass filter를 사용해서 거른 후 40°C 진공 오븐에서 건조하였다.

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 내부 표준물질로하여 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.

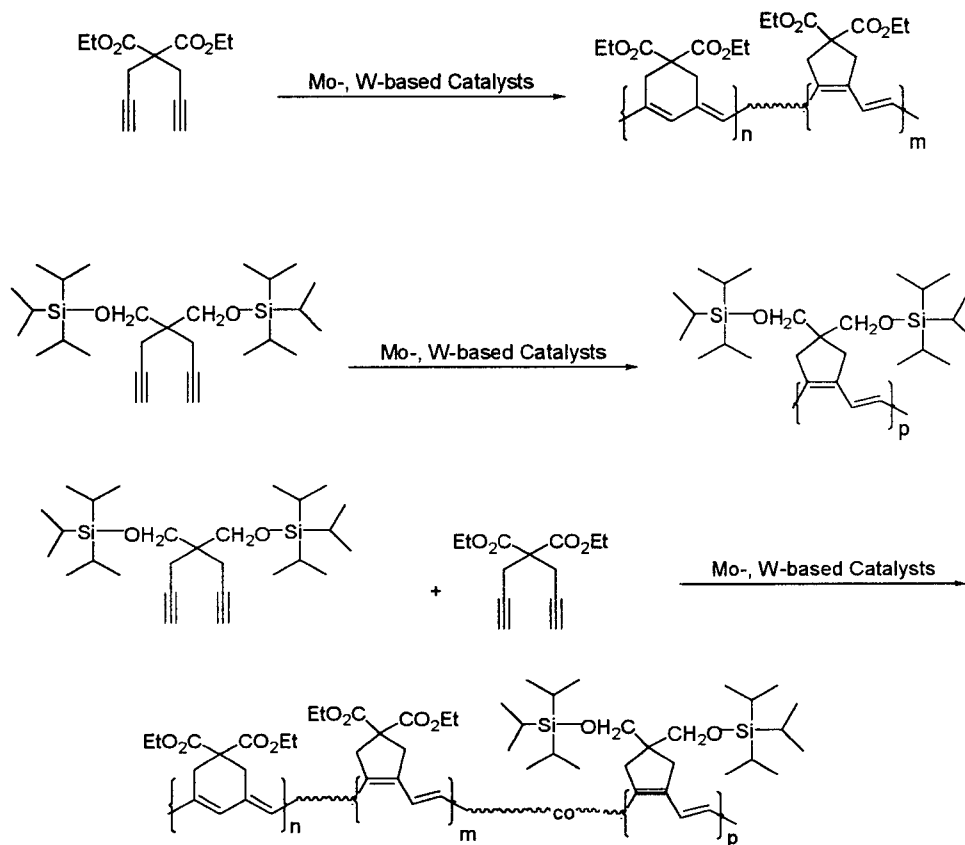
3. 결과 및 고찰

단량체중의 하나인 DEDPM은 Sodium ethoxide를 포함한 에탄올용액에 디에틸 말로네이트를 부가한 후 프로파길 브로마이드를 서서히 부가하고 약 30분 정도 환류시켰다. 이렇게 얻어진 시료를 일련의 정제과정을 거쳐서 79% 수율로 흰색의 결정성 DEDPM(M-1)을 합성하였다. 또 다른 단량체인 4,4-bis(trisisopropylsiloxymethyl)-1,6-heptadiyne (M-2)은 Scheme I 나타낸 과정에 따라서 합성하였다.



Scheme 1. Synthesis of 4,4-bis(triisopropylsiloxymethyl)-1,6-heptadiyne(M-2)

이렇게 합성한 단량체들의 단일중합 및 공중합을 Scheme II에 나타내었다.



Scheme II. Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization of Dipropargyl Derivatives

여러 가지 전이금속 촉매를 사용한 DEDPM의 중합결과를 나타낸 것이다. 페닐아세틸렌의 중합에서 매우 효과적이었던 W-계 촉매를 본 단량체의 중합에 사용한 경우 조촉매를 사용하더라도 약 10%정도의 낮은 중합수율을 보여주었다. 반면에 MoCl_5 을 촉매로 사용한 경우는 그 중합 수율이 91%였으며 분자량도 거의 10만에 가까운 섬유상의 고분자를 합성할 수 있었다. 특히 조촉매로 $(n\text{-Bu})_4\text{Sn}$ 을 사용한 경우는 중합수율이 95였으며 수평균 분자량(M_n)이 127,000으로 가장 높았다. Chlorobenzene과 CCl_4 용매에서의 중합수율은 각각 89%와 90%였으며 산소 원자를 포함하고 있는 1,4-dioxane과 ethyl acetate용매에서도 중합수율이 매우 높았다. 반면에

극성용매인 DMF에서는 중합반응이 전혀 진행되지 않았는데 그 이유는 DMF의 극성기가 촉매의 활성부분을 파괴했기 때문으로 판단된다. M-2 역시 MoCl₅ 계 촉매를 사용했을 경우의 중합수율이 W-계 촉매를 사용했을 경우 보다 훨씬 높았다. DEDPM 과 M-2의 공중합을 시도하였는데 그 중합수율은 80% 이상으로 높았으나 M-2의 함량이 높을수록 분자량이 감소하는 경향을 보였다.

합성한 Poly(DEDPM)의 ¹H-NMR 스펙트럼을 관찰해보면 5.5-8.0 ppm 사이에서 새로이 관찰되는 peak가 바로 중합반응이 진행되면서 생성된 공액이중결합의 비닐 수소에 해당하는 peak이다. 또한 poly(DEDPM)의 IR 스펙트럼에서는 아세틸렌 단량체의 특성 peak인 3310 cm⁻¹에서의 ≡C-H 신축띠와 2120 cm⁻¹에서의 C≡C 신축띠를 보이지 않는 반면에 1600 cm⁻¹부근에서의 공액 이중결합의 C=C 신축띠에 해당하는 peak가 새롭게 관찰되고 있음을 확인할 수 있었다.

측정용매 (DMF, DMSO, Benzene, 1,4-dioxane, chloroform, THF)를 바꾸어 가면서 측정된 poly(DPF)의 UV-visible 스펙트럼을 측정하였다. 대부분의 경우 500에서 600nm 사이에서 λ_{max}를 보이고 있다. 측정 용매에 대한 λ_{max} 의존성이 상당한 것으로 밝혀졌으며 이에 대한 정량화 작업이 현재 진행중이다.

4-위치에 치환기를 갖지 않았던 poly(1,6-heptadiyne)의 경우는 공기산화에 매우 약하여 수주내에 IR 스펙트럼상으로 1700 cm⁻¹부근에서 나타나는 카르보닐 특성 peak를 강하게 보여준 반면에 본 연구에서 합성한 고분자들은 그 분자구조에서도 알 수 있는 바와 같이 매우 큰 치환기를 가지고 있기 때문에 산소의 침투가 용이치 않아 공기산화에 매우 안정한 것으로 밝혀졌다.

합성한 중합체들의 용해도 실험은 소량의 분말 시료를 과량의 시험용매에 부가하여 흔들고 30여분 경과한 후 그 용해정도를 확인하였다. 합성한 Poly(DEDPM)은 CHCl₃, 1,4-dioxane, 에틸 아세테이트, THF, 및 DMF에는 완전히 용해하였으나 n-hexane, 고분자 용액의 색 (color)은 진보라색이었으며 이 용액을 메탄올에 침전하고 건조하여 얻은 시료는 갈색의 분말상이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 최근 기능성 고분자소재로 많이 연구되고 있는 다양한 기능기를 가지면서 특징적인 색을 보이는 공액구조 고분자 및 공중합체를 합성하고 이들의 구조분석 및 그 특성을 종합적으로 검토하였다. 본 연구에서 다룬 산소를 포함하고 있는 디프로파길 유도체의 중합에는 일반적으로 Mo-계 촉매 system이 W-계 촉매 system보다 훨씬 우수한 것으로 밝혀졌으며

MoCl₅ 단독촉매만을 사용한 경우도 높은 수율로 해당 고분자를 합성할 수 있었다. 합성한 고분자의 구조를 여러 가지 분석장비를 사용하여 분석한 결과 설계한 고분자가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 이들의 특성과 UV-visible 흡수특성을 측정 용매를 변수로 하여 연구하였다.

5. 참고 문헌

1. 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.
2. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
3. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1943 (1975).
4. 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).
5. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
6. 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).
7. Y. S. Gal, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **11**, 694 (2000).
8. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
9. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121 (1987).
10. S. K. Choi, J. H. Lee, S. J. Kang, and S. H. Jin, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 693 (1997).
11. S. K. Choi, Y. S. Gal, S. H. Jin, and H. K. Kim, *Chem. Rev.*, **100**, 1645 (2000).
12. 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).
13. J. K. Stille and D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1697 (1961).
14. 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).
15. 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).