

전기화학적 방법을 이용한 중합반응

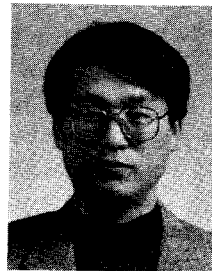
이 창 진 · 강 영 구

1. 서 론

전기화학적 중합법은 고분자 합성법에 있어 극히 일부분을 담당하고 있으며 대부분의 경우 전도성 고분자인 폴리피롤, 폴리아닐린 및 폴리티오펜 등의 필름을 제조하는데 이용되고 있다. 이 이외는 활성화된 이중결합(activated olefin)을 중합시키는데 사용되고 있다. 전기화학적 방법은 아직 일반적인 화학적 중합법에 비해 그 장점이 크게 부각되고 있지 않아 그 사용이 매우 미미하나 최근 그 반응기구에 대한 연구가 진행되고 또한 전극에 잘 달라붙어 있는 고분자 필름을 제조하는데 유리하여 점차 그 연구가 확산되고 있다. 전도성 고분자의 경우 전극에 코팅된 필름은 그 자체로 전기화학적인 활성을 보이므로 센서, 전기변색소자 및 이차전지의 전극 등으로 응용이 가능하며 아크릴아미드 등의 전기중합으로 코팅된 전극은 표면이 개질화된 금속이나 카본피이버를 제조하는데 유리하므로 이들을 이용한 복합재료(composite)의 개발이 시도되고 있다.

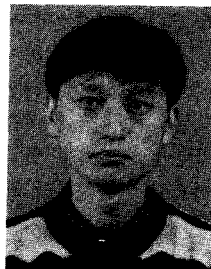
전기화학적 중합법에 대해 더욱 자세히 기술하기 전에 전기화학적 반응을 시작할 수 있는 장비, 주변장치 그리고 여러가지 전기화학적 기법에 대해 간략한 설명이 필요하다. 일단 전기화학 반응을 하기 위해서는 정전류기(galvanostat)나 정전압기(potentiostat) 같은 전원 공급장치가 필요하다. 특히 전기화학적 분석이 아니라 합성에 이용하기 위해서는 상당히 큰 전류와 전압을 감당하여야 하는데 연구적인 목적을 위해서는 정전압과 정전류를 같이 사용할 수 있는 장비를 구입하여 사용하는 것이 효과적이다. 아마도 플라스크와 시약만 있으면 일단 반응시킬 수 있는 일반 고분자 중합에 비해 전기화학적 중합법이 많이 사용되고 있지 못한 이유가 상당히 고가의 장비를 구입해야 한다는데 있는 것 같다.

장비에서 이미 정전류기와 정전압기의 구분이 있는 만큼 반응에서도 정전류법(constant current electrolysis; CCE)과 정전압법(constant potential electrolysis; CPE)으로 구별할 수 있다. 정전류법은 작업전극과 대전극 간에 일정한 전류를 계속 공급함으로써 반응을 진행하는 것인데 이 경우 양전극 사이의 전압은 계속적으로 변화하게 된다. 따라서 만약 높은 전압에서 부반응이 일어날 수 있는 물질이나 과산화 또는 과환원 반응을 피해야 될 필요가 있는 경우 불리하다. 반면 정전압법은 작업전극과 기준전극 혹은 대전극 사이의 전압을 일정하게 유지 시킴으로 반응을 진행한다. 이때 반응이 진행됨에 따라 전류가 점차 감소하게 됨으로 다량의 물질을 합성하는데



이창진

1981 서울대학교 화학과(학사)
 1983 서울대학교 화학과(석사)
 1989 University of Minnesota (박사)
 1991 University of Texas at Austin 화학과(Post-Doctor)
 1991~ 한국화학연구소(선임연구원)
 현재 한국화학연구소(책임연구원)



강영구

1984 서강대학교 화학과(학사)
 1986 서강대학교 화학과(석사)
 1991 한국화학연구소(연구원)
 1997 Texas A & M University 화학과(박사)
 1997~ 한국화학연구소(선임연구원)
 현재

Polymerization Using Electrochemical Method

한국화학연구소(Changjin Lee and Yongku Kang, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang Dong, Yusung, Taejon)

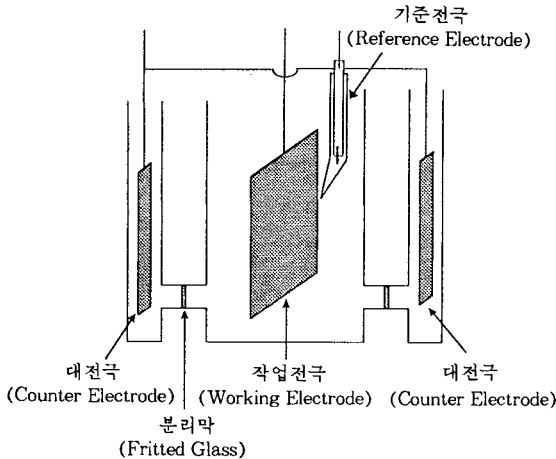


그림 1. Schematic diagram of the electrochemical cell for electropolymerization.

는 유리하지 않다. 그러나 두가지 이상의 반응기가 존재하는 시스템에서 한가지의 반응기만을 선택적으로 반응시킬 때 유리하다.

전기화학 반응에 사용될 수 있는 전극물질로는 주로 백금, 스테인레스 강, 흑연 등이 사용되나 최근 니켈, 구리, 철 등도 선택적으로 사용되고 있다. 특히 복합재료에 사용되는 탄소섬유, 니켈섬유 등의 표면개질을 위해서는 이들을 직접 전극으로 사용, 표면에 전기중합법으로 원하는 고분자를 코팅한다.^{1,2} 전기화학적 반응을 시키는 용기를 전해조라고 부르는데 전해조의 구조 역시 반응에 따라 여러가지 형태를 취할 수 있다. 작업전극에서 생성되는 반응물이 대전극에서 반응하거나 혹은 대전극에서 생성되는 물질과 반응하는 것을 방지하기 위해서는 작업전극과 대전극 사이를 다공성의 막으로서 분리한다. 이러한 분리막으로는 소결유리(fritted glass)나 부직포 등을 사용하여 분자의 크기가 작은 이온의 이동은 허용하되 작업전극과 대전극간의 반응물의 교류는 상당히 방지할 수 있다. 그러나 분리막을 사용할 경우 항상 전해조 전체의 저항성분이 증가하여 반응에 필요한 전압이나 전류를 조절하는데 문제가 생기기도 한다. 그림 1에 간단한 전해조의 구조를 보인다. 작업전극의 양면을 동시에 활용하기 위해서 같은 거리에 양쪽으로 두개의 부극을 두는 것이 유리하다. 정전압법에서는 작업전극의 전위를 기준전극에 대해 일정하게 유지시켜야 하므로 작업전극에서 가까운 위치에 기준전극을 설치한다. 정전류법에서는 기준전극이 필요 없다.

전해질 용액의 경우 단량체와 올리고머 및 중합체의 용해도 그리고 반응을 시킬 수 있는 전위의 범위를 고려하여 선택하여야 하는데 수용액에서 반응을 시킬 수 있는 경우 전해질 용액의 저항이 가장 낮으므로 유리하나 대부분의 단량체의 용해도가 문제가 되므로 물과 유기용매의

표 1. 전해질용매와 지지전해질질의 전기화학적 전위영역³

Solvents and electrolyte system	Potential range(Volts vs. SCE)
1M H ₂ SO ₄ (Pt)	+1-0
1M KCl(Hg)	-2-0
1M HClO ₄ (C)	+1.5-0
CH ₃ CN, 0.1M TBABF(Pt)	-2.5-+2.5
CH ₃ CN, LiClO ₄ (Pt)	-3.5-+2.5
Benzonitrile, 0.1M TBABF (Pt)	-2-+2.5
DMF, 0.1M TBAP(Pt)	-2.5-+1.7
TMS, NaClO ₄ (Pt)	-4-+2.5
THF, 0.1M TBAP(Pt)	-3-+2.5
PC, 0.1M TEAP(Pt)	-2.5-+2.5
CH ₂ Cl ₂ 0.1M TEAP(Pt)	-1.5-+2.0
SO ₂ , 0.1M TBAP(Pt)	+3.5-0.0
NH ₃ , 0.1M KI(Pt)	-3.5-0.0
CH ₃ OH, TEAP(Hg)	-2.0-0.0
HMPA, LiClO ₄ (Hg)	-3.5-+1.0
Pyridine, LiClO ₄ (Hg)	-2.5-+1.5
DMSO, TEAP(Hg)	-2.5-+1.0

TBAP:tetrabutylammonium perchlorate, DMF:dimethylformamide, TBABF:tetrabutylammonium tetrafluoroborate, PC:propylene carbonate, TEAP:tetraethylammonium perchlorate, TMS:tetramethylene sulfone, HMPA:hexamethylenephosphoramide, DMSO:dimethyl sulfoxide.

표 2. 단량체의 산화/환원 전위³

Monomer	Anodic Peak Potential (Volts vs. SCE)	Cathodic Peak Potential (Volts vs. SCE)
acrolein	2.95	-2.30
acrylamide	2.90	-2.85
acrylonitrile	3.50	-2.90
allylbromide	3.50	-2.90
carbon disulfide	3.00	-2.40
<i>t</i> -cinnamaldehyde	2.00	-2.00
indene	1.40	-2.90
α -methyl styrene	1.85	-
propylene oxide	2.30	-
propylene sulfide	2.90	-3.50
styrene	1.80	-3.20
2-vinyl pyridine	2.55	-2.95
4-vinyl pyridine	3.30	-2.60
<i>N</i> -vinyl-2-pyrrolidone	1.30	-
tetrabutylammonium tetraborate-acrylonitrile system	3.50	-3.50

혼합용액을 대부분 사용한다. 전기화학 반응에 주로 사용되는 전해질 용액과 이들이 사용될 수 있는 전위의 범위를 표 1에, 그리고 몇가지 올레핀을 포함하는 단량체의 산화 환원 전위를 표 2에 보인다.³ 여기서 주의할 것은 이들의 전위값은 절대적인 것이 아니며 전해질 용액에 따라 산 또는 염기의 존재에 의해 약간씩 변하며 또한 표에 보인 전위값은 피크전위이므로 이보다 훨씬 낮은 전위에서도 반응이 일어난다는 사실이다. 그러나 이러한 단량체들의 산화 환원 전위를 참조하여 전기화학적 환원반응을 이용할 것인지 산화 반응을 이용하여 중합을 시킬 것인지

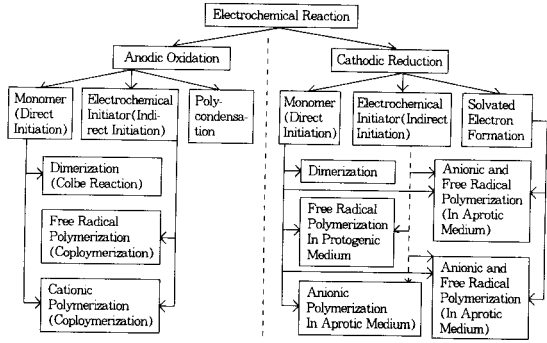


그림 2. Types of electrochemical initiation.

를 고려할 수 있으며 사용될 수 있는 전해질 용액에 대한 선택의 기준을 삼을 수 있다.

전기화학적으로 개시되는 중합법의 여러가지 반응 경로에 대해 그림 2에 도시하였다. 크게 전기화학적 반응은 산화반응과 환원반응으로 분류될 수 있으며 각 반응에서 단량체를 직접 산화 환원시켜서 중합을 개시하는 경로와 다른 개시제나 전해질을 산화 환원시켜 중합을 개시하는 경로가 가능하다. 이외에도 반응기나 반응의 종류에 따른 분류가 가능하나 여기서는 산화반응과 환원반응으로 구분하여 전기화학적 중합반응의 몇가지 대표적인 예를 소개하고자 한다.

2. 전기화학적 환원 반응을 이용한 중합법

2.1 아크릴아미드(Acrylamide)의 전기화학적 중합

먼저 묽은 황산 수용액을 전해질 용액으로 사용하여 아크릴아미드를 전기화학적으로 중합시키는 방법에 대해 살펴보면, AS-4 흑연 피아버를 작업전극으로 그리고 작업전극과 대전극을 fritted glass로 분리한 전해조를 사용하여 정전류법으로 반응시키면 전극표면에 폴리아크릴아미드가 침적되며 이 경우 두 종류의 다른 폴리아크릴아미드가 얻어진다고 보고되어 있다.⁴ 이때 전극에 코팅된 폴리아크릴아미드 중의 약 55%는 묽은 물에 녹으며 나머지는 녹지않는다. 물에 녹는 폴리아크릴아미드의 점도 측정으로 생성된 고분자의 분자량을 결정하였는데 사용된 전류밀도가 1, 50, 100 mA/g일 때 각기 430,000, 220,000, 193,000의 평균 분자량을 보이며 이 결과는 폴리아크릴아미드의 중합이 전기화학적으로 개시된 라디칼 중합에 따른 것이라고 설명되었다. 즉 전류밀도는 개시제의 농도로 고려될 수 있으므로 개시제의 농도와 분자량이 역비례하는 라디칼반응과 유사하다고 볼 수 있다. 그리고 $\ln R_p$ (rate of polymerization: 중합속도)를 $\ln C_d$ (current density: 전류밀도)에 대해 도시하여 그 기울기로부터 $R_p \propto C_d^{0.54}$ 의 상관관계를 얻었으며 또한 $\ln R_p$ 와 \ln

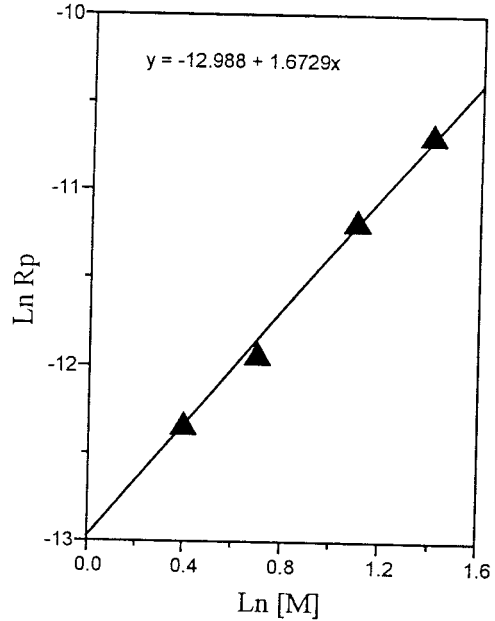
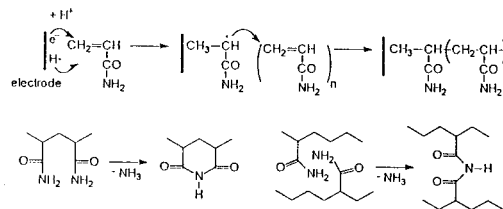


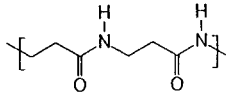
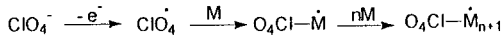
그림 3. Determination of monomer concentration exponent.

$[M]$ (단량체의 농도)를 도시하여(그림 3) $R_p \propto [M]^{1.67}$ 의 상관관계를 얻었다.

라디칼이 생성되는 반응기구는 전극에서 아크릴아미드로의 전자전달이나 전극에서 생성된 수소 라디칼의 부가 반응으로 제안되었으며 이후 전과단계를 거쳐 고분자가 생성되었다고 볼 수 있다(Scheme 1). 이때 특기할 사항은 라디칼이 생성 되기 위해서는 산성 조건이 꼭 필요하다는 것인데 중성의 조건에서는 라디칼 음이온이 생성되며 이 경우 주로 dimer나 oligomer가 주로 합성된다. 그리고 녹지않는 부분의 폴리아크릴아미드는 부분적으로 고리화반응이나 교차결합 반응을 하였기 때문에 설명하고자 하였다(Scheme 2). 이 폴리아크릴아미드의 T_g 는 240 °C로 상당히 높았으며 TGA에서 350 °C까지 안정함을 보였고 카르보닐기의 IR 흡수피크가 1700 cm^{-1} 으로 이동한 것이 관측되었는데 이러한 결과들을 이용하여 고리화 반응이나 crosslinking 반응이 일어났다고 시



Scheme 1. Electrochemical polymerization of acrylamide and partial imidization of the resulting polyacrylamide via cyclization and crosslinking.



Scheme 2. Electrochemically generated perchlorate radical initiated polymerization in anodic compartment and structure of poly- β -aniline produced on the cathode.

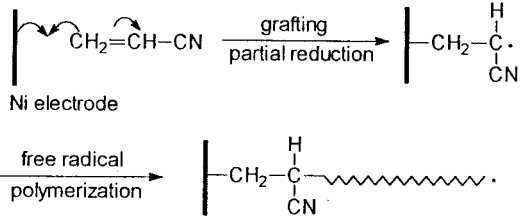
II 3. Postelectropolymerization of Acrylamide in a Electrolysis Cell Containing 2 M Acrylamide Solution and 0.25 M Sulfuric acid Solutions Using Graphite-fiber Working Electrode

Weight of fiber (g)	Weight of coating(g)	Current off time (min)	Current on time (min)	$W_{\text{coating}}/W_{\text{fiber}}$
0.017	0.036	0	20	2.11
0.0147	0.056	20	20	3.81
0.0160	0.096	40	20	6.00
0.0163	3.180	856	20	195

사하고자 하였으나 결정적인 증거는 되지 못한다고 볼 수 있다. 이러한 고리화 및 교차 결합반응은 이 코팅 필름을 열처리하여 더욱 촉진시킬 수 있는데 이는 코팅의 내구성을 증가시킬 수 있는 방법으로도 이용될 수도 있다.

아크릴아미드의 전기화학적 중합이 라디칼중합과 유사하다는 결과는 지속적인 전류의 공급이 없어도 된다는 것을 암시하는데 지속적인 전원의 공급보다는 전류펄스를 이용하여 중합시킬 수 있다는 연구가 발표되었다.⁵ 같은 조건에서 20분간 전류를 흘린 후 전류 공급을 중단하고 일정 시간 후에 전극에 코팅된 폴리아크릴아미드의 무게 변화를 관측하였다. 표 3에 실험결과를 보이는데 전원을 제거한 후에도 일정시간 동안 계속적으로 중합이 일어나는 것을 알 수 있다. 여러가지 다른 전류펄스와 관측된 중합속도로 부터 아크릴아미드 라디칼의 수명은 약 5초 정도로 추정되었다.

이상은 산성인 수용액에서 아크릴아미드를 전기화학적으로 중합시키는 결과에 대한 것이며 수용액 대신 아세트 니트릴과 tetrabutylammonium perchlorate(TBAP)를 전해질로 사용한 아크릴아미드의 전기중합에 대해서는 위와는 상당히 다른 결과가 보고되어있다.⁶ Samal과 Nayak은 정전류법을 이용하여 음극과 양극을 fritted glass로 분리시킨 전해조에서 이 반응을 진행시켰는데 양극에서는 폴리아크릴아미드가 생성되고 음극에서는 폴리- β -아닐린(poly- β -aniline)이 생성된다고 보고하였다. 이들 생성물은 각기 NMR로 확인되었는데 음극에 코팅된 폴리- β -아닐린은 분자량이 작은 올리고디의 형태의 점착성이 있는 고분자로 얻어졌다. 양극에서는 TBAP의 perchlorate 음이온이 산화되어 라디칼을 생성하고 이것이 아크릴아미드와 반응한다고 제안되었다. 이 논문에서는 Breslow 등이 제안한 염기 촉매에 의한 아크릴아미드



Scheme 3. Electrochemical polymerization of acrylonitrile using nickel electrode showing the grafting of PAN onto electrode.

의 중합반응을⁷ 원용하여 음이온 중합에 의한 폴리- β -아닐린의 생성을 설명하고자 하였으나 이보다는 전기화학적 생성된 염기에 의한 중합으로 설명하는 것이 더 합리적으로 생각된다.

2.2 아크릴로니트릴(Acrylonitrile:AN)의 전기화학적 중합

니켈을 작업전극으로 사용하여 AN을 전기중합할 경우 전극에 접목된(graft) polyacrylonitrile(PAN)이 생성된다고 Boiziau와 Lecayon 등이 발표하였다.⁸ 최근 Mertens 등은 이 반응을 더욱 자세히 조사하여 발표하였는데 약 -1.8 volt 근처의 전위에서는 라디칼중합 반응을 통하여 니켈전극에 PAN이 graft되며 -2.4 volt의 전위에서는 음이온을 통한 PAN이 생성되며 이때는 니켈전극에 graft되지 않는다는 것을 밝혔다.⁹ 즉, -1.8 volt의 전위에서는 Scheme 3에 보인 것같은 반응으로 PAN이 니켈전극에 graft되며 2,2-bis(4-tert-octylphenyl)-1-picrylhydrazyl(DPPH)에 의해 chain termination이 일어나며 전극에 코팅된 PAN에서 DPPH의 존재를 SIMS를 이용하여 관측할 수 있다. 이렇게 graft된 PAN은 DMF같은 PAN을 녹이는 용매를 사용하여 세척하여도 전극표면에 그대로 남아있으며 ESCA를 이용하여 Ni-C의 결합을 확인하였다. 이러한 결과는 니켈전극에 graft된 아크릴로니트릴에 의한 라디칼중합에 대한 증거로 사용될 수 있다. 또한 -2.4 volt에서 음이온 중합이 진행된다는 것을 ϵ -caprolactone(ϵ -CL)을 첨가할 경우 PAN과 ϵ -CL의 공중합체가 생성된다는 사실로 증명하였다. 이 전위에서도 니켈전극 상에 PAN은 코팅이 되나 DMF로 세척하면 PAN을 전극 상에서 완전히 녹여 낼 수 있다.

일반적으로 AN을 아세트니트릴 같은 용액에서 전기화학적으로 환원시키면 2 전자전달에 의한 환원반응이 일어나므로 라디칼이 생성되는 것은 불가능하지만 니켈의 경우 AN이 전극 상에 흡착이 되어 이와 같은 특별한 반응이 가능한 것으로 생각되며 이러한 흡착이 가능한 단량체와 전극의 조합을 찾으면 비슷한 결과를 얻을 수 있리라 기대된다.

Methacrylonitrile을 전해중합시킬 시에도 위와 비슷한 결과가 관측되었는데 이 경우에는 니켈전극의 전위뿐

만 아니라 단량체의 농도도 영향을 주는 것으로 발표되었다.¹⁰ 즉, 단량체인 methacrylonitrile의 부피농도가 30-90%일 경우 600 Å 정도의 두께를 갖는 용매에 녹지않고 전극에 graft된 필름을 얻을 수 있다.

2.3 Maleimide와 Styrene의 전기화학적 중합

Maleimide와 styrene의 교대 공중합체는 라디칼반응에서 매우 잘 알려져 있다. 전기화학적 방법으로도 이러한 교대 공중합체를 합성할 수 있는데 용매로는 묽은 황산 수용액과 DMAC를 같이 사용하여 maleimide의 용해도를 높였다. 작업전극으로는 AS-4 graphite fiber를 사용하였고 정전류법을 이용하여 전해중합시켰다.¹¹ 반응은 전기화학적으로 개시된 라디칼중합이며 반응시간과 단량체의 농도를 조절하여 상당히 두꺼운 필름(3 μm 정도)을 전극 상에 코팅할 수 있었다. Iroh 등은 이 방법으로 poly(*N*-(3-carboxyphenyl)maleimide-*c**o*-styrene)이 코팅된 carbon fiber를 제조하고 이 thermoplastic carbon fiber prepreg로 부터 제조된 composite의 기계적 강도와 shear strength를 조사하였다.¹² 약 1800 MPa의 flexural strength와 230 kJ/m²의 impact strength가 부피로 40% 정도의 매트릭스 고분자를 갖는 복합체로부터 얻어졌다. 이는 상당히 우수한 물성을 갖는 복합체이며 interlaminar shear strength는 60 MPa정도인데 파괴의 표면처리 등의 방법으로 향상의 여지가 있다.

이 이외에 소모전극(sacrificial anode)를 사용하여 dialkyldichlorosilane이나 alkyltrichlorosilane 등을 환원시켜 polysilane이나¹³ polysilyne을¹⁴ 합성하는 방법이 보고되었다.

3. 전기화학적 산화 중합

3.1 방향족 헤테로고리 화합물의 전기중합(전도성 고분자의 전기화학적 합성)

전기 산화 중합으로 전도성 고분자가 합성된 것은 1968년 Dall'Olio에 의하여 "폴리피롤 블랙"이 합성된 것이 최초인데¹⁵ 이들은 피롤이 함유되어 있는 황산 수용액을 전기화학적 방법으로 산화시켜 백금전극 부근에서 분말 상태인 검은색 침전물이 생성되는 것을 보고하였다. 이 침전물을 원소 분석한 결과 76%는 폴리피롤이고 나머지는 sulfate 이온인 것으로 밝혀졌으며 전기 전도도는 8 S/cm 이었다. 그러나 이들의 실험은 1979년 Diaz 등에 연구 결과에 의해 전도성 고분자의 합성에 있어서의 전기화학적 방법의 의한 합성에 대한 자세한 연구가 있기까지는 크게 주목을 받지 못하였다. Diaz 등은 tetraalkylammonium salt가 포함된 아세토니트릴 용액 중에서 피롤을 산화 중합한 결과 필름형태의 폴리피롤을 얻었으며 필름의 전기 전도도는 100 S/cm으로 발표되었

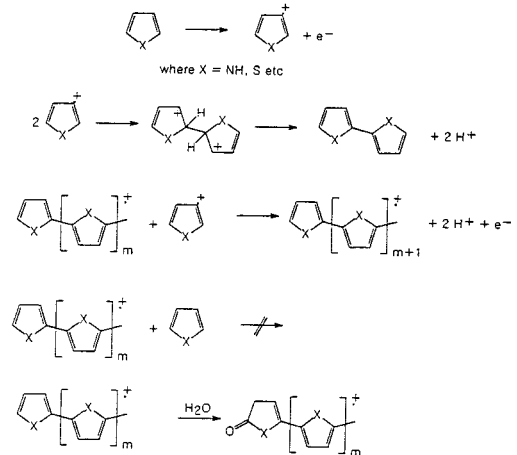


그림 4. Mechanism of the electrochemical polymerization of the heteroaromatic monomers.

다.¹⁶ Diaz 등이 폴리피롤의 산화 중합을 발표한 뒤 아닐린, 티오펜 등 방향족 헤테로고리 화합물(heteroaromatic compounds)에 대한 연구가 지난 20년 동안 활발하게 진행되었다.

이들 방향족 헤테로고리 화합물의 산화 중합에 대한 연구가 크게 관심을 끌게된 이유는 첫째, 단량체로 부터 비교적 간단한 방법으로 쉽게 박막 또는 free-standing 필름을 얻을 수 있었으며, 둘째, 전기 산화 중합으로 얻어진 고분자는 높은 전기 전도도를 가지며, 셋째, 공기중에서 전기적 특성이나 물성이 비교적 안정하며, 넷째, 전기화학적으로 가역적인 산화/환원 반응이 일어나기 때문에 축전지,¹⁷ 전기변색소자(electrochromic device),¹⁸ 광전지,¹⁹ 전기화학적 촉매,²⁰ 센서²¹ 등에 이용될 수 있기 때문이다.

피롤의 전기 산화 중합 반응 기구는 그림 4와 같은 과정을 거치는 것으로 알려져 있다.²² 처음에는 중성인 단량체가 산화되어 양이온 라디칼이 형성되고 이 라디칼이 결합과정을 거쳐 deprotonation되고 난 다음 방향성을 유지하기 위하여 coupling된 중간체가 산화하여 종결된다. 이 반응 기구에서 보는 바와 같이 산화 과정에서 생성된 양이온 라디칼은 다른 라디칼과 반응하든지 또는 중성인 다른 단량체와 반응할 가능성이 있다. 그러나 작업전극의 전위가 충분히 높다면 전극 주변에 중성인 단량체의 농도는 거의 무시할 수 있게 되어 생성된 라디칼이 다른 중성인 단량체와 반응하는 경우는 거의 없게 된다. 따라서 산화중합에 의한 고분자의 합성속도는 일정 전위법으로 합성할 경우 중합에 사용된 총 전하량과 시간에 비례하게 되며, 전해질 용액 중의 단량체의 농도에는 거의 무관하게 된다.

전기 산화 중합에 사용되는 단량체는 다음과 같은 기본적인 특성을 가져야 한다. 첫째, 단량체는 일반적으로 방

표 4. 전기 산화 중합에 사용되는 방향족 단량체의 구조와 산화전위

단량체	구조	산화전위 (volts)
Pyrrrole		1.2
Bipyrrole		0.55
Terpyrrole		0.26
Thiophene		2.07
Bithiophene		1.31
Terthiophene		1.05
Azulene		0.91
Pyrene		1.23
Carbazole		1.30

향성(aromaticity)이 있어야 하며 용매나 전해질 용매이나 전해질 염이 분해되지 않는 비교적 낮은 전위에서 산화되어야 한다. 표 4는 전기 산화 중합이 가능한 방향족 단량체의 산화전위를 나타내었다. 둘째, 단량체는 방향성이 유지되면서 친전자성 치환반응(electrophilic substitution reaction)이 일어나야 한다. 셋째, 단량체가 산화하여 생성된 양이온 라디칼은 고분자 필름을 형성하기 위하여 적당한 반응성을 가져야 한다. 만약 양이온 라디칼이 너무 안정하다면 생성된 라디칼은 전극 표면에서 용액 중으로 확산되어 나가서 가용성의 물질을 생성할 것이며, 반응성이 너무 크다면, 전해용액 및 전극 주변에 존재하는 다른 친핵성 물질과 반응하게 되므로 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 없게 된다.

전기 산화 중합은 양이온 라디칼을 중간체로 하는 반응이므로 전극 주변에 있는 전해질 용액의 친핵성에 크게 영향을 받는다. 따라서 용매는 약한 친핵성이어야 한다. 또한 전기 중합이 가능하도록 전해질 염을 녹일 수 있어야 하므로 polar aprotic 용매가 적당하다. 흔히 쓰이는 전해질 용매는 CH_3CN , CH_2Cl_2 , propylene carbonate 등이며, 약한 친핵성 용매인 DMF 등도 사용된다.

전해질염이 가져야 할 특징으로는 전해질 용매에서의 높은 용해도, 높은 해리도 및 낮은 친핵성이다. 이러한 이유로 가장 흔히 사용되는 전해질염으로는 polar

aprotic solvent에 잘 녹고 해리도가 좋은 tetraalkylammonium 염이며, lithium perchlorate 등의 염도 사용된다.

전기화학적으로 중합된 전도성 고분자들은 대부분 기계적 물성이 나쁘고 가공성이 거의 없다는 단점이 있다. 최근에는 이러한 물성을 보강하기 위하여 기계적인 물성이 우수한 고분자가 미리 코팅된 전극을 이용하여 고분자 복합체를 만드는 연구가 진행되고 있다. PVC, NBR 또는 polytetrahydrofuran이 코팅된 전극 위에 피롤을 전기화학적으로 중합시켜 전도성 고분자 복합체를 합성하는 연구가 알려져 있다.²³⁻²⁵ 이들 복합체들은 전도고분자의 전도도 및 전기화학적 특성은 거의 그대로 유지하며 기계적 물성이 뛰어난 복합체를 얻을 수 있었다.

3.2 Divinylbenzene의 전기화학적 중합

Divinylbenzene을 Bu_4NBF_3 를 함유한 아세토니트릴 용액에서 전기중합시키면 흰색의 부분적으로 가교가 된 고분자를 생성한다.²⁷ 음극과 양극을 분리시킨 전해조에서는 양극에서만 고분자가 생성되며 hydroquinone을 첨가하여도 반응에 별 영향을 주지않은 것으로 미루어 이 반응은 양극에서 생성된 양이온에 의해 개시되는 중합반응으로 생각된다. 이 반응은 전원공급을 중단한 후에는 더이상의 중합반응이 일어나지 않으므로 전파반응에 참여하는 물질의 수명이 매우 짧다는 것을 짐작하게 하며 15 mA의 전류로 약 10시간 반응시킨 전기중합의 conversion은 약 12% 정도이다.

이와 유사한 반응으로 이소프렌을 Bu_4NBF_3 를 함유한 디클로로메탄에서 전기중합시키면 역시 양이온에 의한 중합반응이 일어난다.²⁷ 이 경우에는 정전압법을 사용하여 +2.3 V의 전위에서 반응을 시켰는데 10 °C에서 5시간 반응 후 약 32%의 conversion을 보였다. 생성된 고분자의 분자량은 약 2,400 정도이며 IR 분석한 결과 cyclopolysisoprene의 구조를 갖는 것으로 추정되었다.

또한 styrene과 4-methoxystyrene의 공중합 역시 가능한데 Toppare 등은 1,2-dichloroethane에서 공중합을 시킬 때 작업전극의 전위를 조절함으로써 생성되는 공중합체의 단량체의 비율을 조절할 수 있다고 발표하였다.²⁸ 즉, 4-methoxystyrene의 산화전위가 낮으므로 낮은 산화전위에서는 4-methoxystyrene의 함량이 공중합체에서 많으며 높은 전위를 사용하면 styrene의 비율이 증가함을 발견하였다. 이렇게 전위를 조절함으로써 공중합체의 조성비를 조절할 수 있다는 것은 전기화학적 방법을 이용한 중합법의 장점으로 볼 수 있다.

4. 결 론

이상으로 전기화학적 중합반응에 대해 개략적으로 살

과해보았다. 헤테로고리를 갖는 방향족 물질의 경우에는 계속적인 단량체의 산화반응이 진행되어야 전도성고분자가 생성되었으나 이중결합을 가지고 있는 단량체인 경우 전기화학적 반응은 단지 중합을 개시하는 용도로만 사용된다. 이 경우 이미 알려져 있는 라디칼, 음이온, 양이온 중합법에 비해 분자량과 수율 등이 낮다. 따라서 현재는 전기중합을 이용하여 다량의 고분자를 생산하는 방법보다는 전기중합법으로 전극표면에 고분자를 코팅하는 방법으로 주로 활용을 하려고 하고 있으며 이러한 예는 앞서 기술한 아크릴아미드나 말레이미드-스티렌 공중합체 이외에도 glycidyl methacrylate²⁹ vinyl isocyanate³⁰ 등의 전기화학적 중합에서 찾을 수 있다. 이러한 전기화학적 방법을 이용하여 고분자를 금속표면에 직접 코팅하는 방법은 편향 등의 결점이 생기지 않는 더욱 완전한 코팅법이라는데 그 장점이 있다고 본다. 또한 단량체의 종류에 따라 코팅 후 교차결합 등의 반응을 통하여 잘 녹지않는 접착력과 내부식성이 우수한 코팅을 형성할 수 있다.

그러나 아직 전기화학 반응은 전극에서의 반응 기작이 자세히 알려지지 않았을 뿐만 아니라 전극물질과 전해질 등에 따른 변수가 많아서 아직 원하는 대로 반응을 조절할 수 있는 일반적인 법칙이 없다는 단점이 있다. 또한 일반적으로 전기화학 반응에서 잘 알려져 있는 전기화학적으로 생성된 산이나 염기를 이용한 중합법이나 매개체를 이용한 전기중합법(electromediated polymerization) 등의 새로운 방식의 중합법에 대한 개발도 부진하다. 따라서 이러한 점들을 보완하면 앞으로 전기중합법이 고분자 합성의 한가지 중요한 기법으로 활용될 수 있다고 사료된다.

참 고 문 헌

1. J. O. Iroh, Y. Suhng and M. M. Labes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1230 (1994).
2. E. B. Trostanskaya, V. V. Antonov and A. K. Shibanob, *Fibre. Chem. Engl. Tr.*, **26**, 118 (1994).
3. W. Yuan and J. O. Iroh, *TRIP*, **1**, 388 (1993).
4. J. O. Iroh, J. P. Bell and D. A. Scola, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2237 (1991).
5. J. O. Iroh and M. M. Labes, *Macromol.*, **25**, 5178 (1992).
6. S. K. Samal and B. Novak, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Chem.*, **26**, 1036 (1988).
7. D. S. Breslow, G. E. Hulse and A. S. Matlack, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3760 (1957).
8. C. Boiziau and G. Lecayon, *La Recherche*, **19**, 888 (1988).
9. M. Mertens, C. Calberg, L. Martinot and R. Jerome, *Macromolecules*, **29**, 4910 (1996).
10. J. Tanguy, G. Deniau, C. Auge, G. Zalczner and G. Lecayon, *J. Electroanal. Chem.*, **377**, 115 (1994).
11. J. O. Iroh, J. P. Bell and D. A. Scola, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 93 (1993).
12. J. O. Iroh, J. P. Bell and D. A. Scola, *Chem. Mater.*, **5**, 78 (1993).
13. C. Jammegg, S. Graschy and E. Hengge, *Organometallics*, **14**, 2397 (1994).
14. A. Watanabe, O. Ito and T. Miwa, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **34**, L1164 (1995).
15. A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca and B. Bocchi, *Comptes Rendus*, C267:433 (1968).
16. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 635 (1979).
17. S. B. Rhee, *Polymer Science and Technology*, **1**, 331 (1990).
18. S. B. Rhee and M. H. Lee, *Polymer Science and Technology*, **3**, 3 (1992).
19. G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **2**, 287 (1990).
20. R. J. Mammone, "Conducting Polymers, Special Applications", ed. by L. Alcacer, p. 161, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, 1987.
21. J. J. Miasic, A. Hooper, P. T. Moseley and B. C. Tofield, "Conducting Polymers, Special Applications", ed. by L. Alcacer, p. 189, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, 1987.
22. E. M. Genies, G. Bidan and A. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1685 (1985).
23. M. A. De Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz and J. Bargon, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **23**, 1687 (1985).
24. K. Naoi and T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2479 (1987).
25. Y. Kang, M. H. Lee and S. B. Rhee, *Synth. Metals*, **47**, 157 (1992).
26. P. K. Mahata and B. Novak, *Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1017 (1990).
27. U. Akbulut, L. K. Toppare and B. Yurittas, *Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **24**, 185 (1986).
28. L. K. Toppare, S. Eren, O. Ozel and U. Akbulut, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A21**, 1281 (1984).
29. S. K. Samal and B. Novak, *Polymer*, **29**, 2015 (1988).
30. T. E. Lipatova, V. G. Matyushova and J. B. Donnet, *Carbon*, **23**, 59 (1985).