

Dimethyl dipropargylmalonate의 cyclopolymerization에서 초임계용매의 영향

허영재, 조현남*, 이창하**, 이윤우
 국가지정 초임계유체연구실, 정보재료·소자연구센터*,
 한국과학기술연구원(KIST), 연세대학교 화학공학과**

The Effects of Supercritical Fluids with Cyclopolymerization of Dimethyl dipropargylmalonate

Young-Jae Hur, Hyun-Nam Cho*, Chang-Ha Lee**, Youn-Woo Lee
 National Research Lab for Supercritical Fluid,
 Electronic Materials & Devices Research Center*, KIST
 Dept. of Chem. Eng., Yonsei University**

서론

폴리아세틸렌은 고분자 사슬의 비편재화된 π 전자간의 강한 Van der Waals 상호작용으로 유기용매에 용해되지 않고 용융되지도 않아 고분자의 특성분석 및 가공이 곤란하다는 단점을 가지고 있다. 따라서 전기전도도 자체는 다소 떨어지더라도 유기용매에 용해하여 가공이 용이한 치환기를 갖는 폴리아세틸렌 유도체의 합성 및 그 특성에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다[1]. 폴리아세틸렌 유도체들 중에서 흥미를 끌고 있는 것은 중합체내에 공액구조와 고리구조를 동시에 포함하고 있는 공액고리 중합체이다. 단순한 폴리아세틸렌 유도체는 치환기의 입체적 장애로 인해 고분자 주쇄에 이상적인 공액구조가 유지되지 않는데 반해 공액고리 중합체에서는 치환기에 의한 공액구조의 파괴를 극소화하여 높은 전기전도도를 보이는 것이 특징이다[2].

이러한 고분자들은 고분자 주쇄에 공액이중결합을 갖고 있어 전기 전도성 (electrical conductivity)을 보이며 상자성 (paramagnetism)이고 에너지의 이동과 전환 (migration and transfer of energy)이 가능하며 화학반응성과 착물형성능력 (chemical reactivity and complex formation ability)이 있는 등의 특성을 보인다.

아세틸렌 및 그 유도체들의 중합은 양이온 (cationic), 음이온 (anionic), 유기금속 촉매 (organometallic catalysts)등 다양한 개시 system에 의해서 진행되며 이를 통하여 고분자 주쇄 (polymer mainchain)에 공액이중결합 (conjugated double bond)을 갖는 고분자가 합성된다. 이러한 공액고리 중합체는 중합자체의 안정성이나 고리화 중합의 전이상태에 의해서 six-membered rings 구조를 갖는 고분자가 주로 생성되는 것으로 판단되어진다[3]. 그러나 일반적으로 유기용매에서 중합되어진 공액고리 중합체는 five-membered rings과 six-membered rings의 혼합구조를 갖는 것으로 알려졌다. 이에 본 연구에서는 CO₂와 다른 초임계 용매에서 중합되어진 Poly(Dimethyl Dipropargylmalonate)의 용매에 따른 구조적 선택성에 관해 연구하였다.

실험

단량체 DMDPM을 합성하기 위해 dimethyl malonate (Aldrich Chemical Co, 99%), propargyl bromide (Aldrich Chemical Co, 80 wt% solution in toluene)을 사용하였으며, 용매로서 CO₂ (순도 99%이상), HFC-134a (CF₃CH₂F), Propane (CH₃CH₂CH₃), DME (dimethyl ether, CH₃OCH₃)를, 촉매로서 MoCl₅ (Aldrich Chemical Co, 순도 99.6%)를 사용하였다. 반응기는 Stainless steel로 제작하였으며, 내부 부피가 37ml 이었다. 반응기내부의 공기를 질소로 치환한 다음 단량체 DMDPM를 일정량 정확히 측정해 넣고 건조한 질소분위기 하에 촉매의 무게를 측정하여 반응기 안에 넣는다. 반응기를 circulation oven

에 setting시킨 후, CO₂로 2-3회 반응기 내부를 치환한 다음 고압펌프로 약 50~200bar의 CO₂를 반응기에 주입한다. 반응기 내부 유체를 교반하면서, 원하는 반응온도에 도달했을 때 펌프로 CO₂를 보충하여 요구하는 압력에 달하게 한다. 반응온도와 압력을 유지하며 환화중합 반응을 진행하며, 규정한 반응시간이 되면 가열과 교반을 정지하고 온도를 내린 후 출구 밸브로 CO₂를 서서히 배출한다. 반응생성물을 CHCl₃으로 용해하여 cross link된 불용 고분자(I)를 여과한 다음, 여과액에 methanol을 첨가하여 cross link되지 않은 고분자(II)를 침전, 여과해 얻는다. 여과해 얻은 두 고분자(I&II)를 진공 상에서 40°C 24시간 건조해 각기 무게를 측정하여 전환율과 수율을 계산하였다. Poly(DMDPM)의 화학적 구조를 규명하기 위해 ¹H-NMR 과 ¹³C-NMR(Varian unity Plus 600MHz spectrometer)을 이용하여 관찰하였으며, 화학적 이동(chemical shift)은 TMS(tetramethylsilane)을 내부표준 물질로 하여 ppm단위로 기록하였다. Infrared spectrum(Bruker IFS 120 spectrometer)은 분말시료를 KBr pellet으로 만든 후 측정하였다. Poly(DMDPM)의 결정성 여부를 판별하기 위해 X-Ray Diffraction (RIGAKU, D/MAX-2500, CuK α Radiation, 2 θ =5°~90°)를 통해 분석하였다.

결과 및 토론

Fig. 2 는 초임계CO₂를 용매로하여 중합한 poly(DMDPM)의 분말시료를 KBr 펠렛으로 만든 후 측정된 FT-IR 스펙트라이다. 그림에서 보듯이 monomer에서 관찰되었던 3300cm⁻¹ 부근에서의 acetylenic carbon-hydrogen stretching band(\equiv C-H)와 2200cm⁻¹ 부근에서의 carbon-carbon triple bond stretching band (C \equiv C)에 해당하는 특성 peak들이 사라지는 대신 1614cm⁻¹ 부근에서 새로운 carbon-carbon double bond stretching band가 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이것은 공액구조 고분자 주쇄의 C=C 신축띠에 기인한 것이다. Fig. 3은 단량체인 Dimethyl Dipropargylmalonate와 초임계CO₂를 용매로하여 DMDPM을 중합한 Poly(DMDPM)의 ¹³C-NMR Spectra이다. 그림에서 보듯이 모노머의 ¹³C-NMR Spectrum의 71ppm과 77ppm에서 나타났던 아세틸렌의 탄소 peak가 중합체의 ¹³C-NMR Spectrum에서는 사라지는 대신에 공액이중결합 탄소에 해당하는 두 peak가 123ppm과 137ppm에서 새로이 보여주고 있다. 이는 CO₂가 monomer DMDPM을 공액이중결합을 가진 Poly(DMDPM)으로 중합하는데 사용되어질 수 있음을 의미한다.

Fig. 4는 CCl₄, HFC-134a, Propane, 그리고 DME를 용매로 하여 중합한 Poly(Dimethyl Dipropargylmalonate)의 ¹³C-NMR Spectra이다. HFC-134a(T_c=101.11°C, P_c=40.67bar)와 Propane(T_c=96.68°C, P_c=42.48bar)을 용매로 중합시에는 임계온도와 임계압력 이상인 초임계상에서 중합을 했으며, DME(T_c=126.85°C, P_c=53.7bar)를 용매로 하여 중합시에는 임계온도 이하인 아임계(액상)에서 중합하였다. Fig. 4의 ¹³C-NMR Spectrum 그림에서 볼 때, CO₂와 다른 용매(CCl₄, HFC-134a, Propane, 그리고 DME)와의 차이점은 고분자구조의 five-membered rings과 six-membered rings을 나타내는 57ppm과 53ppm의 존재여부이다[4]. 이는 CO₂를 용매로하여 DMDPM을 중합한 Poly(DMDPM)의 ¹³C-NMR Spectrum에서는 five-membered rings을 나타내는 57-58ppm peak는 없고, six-membered rings을 나타내는 53ppm peak만 나왔지만, 유기용매(CCl₄)와 HFC-134a, Propane, DME를 용매로하였을 경우에는 모두 five-membered rings을 나타내는 57-58ppm peak와 six-membered rings을 나타내는 53ppm peak가 함께 나왔다. 즉, CO₂를 용매로 하였을 경우에는 고분자의 주쇄구조가 기본적으로 six-membered rings이지만, 유기용매(CCl₄)와 HFC-134a, Propane, DME를 용매로하였을 경우에는 five-membered rings과 six-membered rings의 혼합구조임을 증명한다.

결론적으로 Poly(DMDPM)은 촉매활성부분이 단량체에 공격하는 방법에 따라 생성된 고분자가 five-membered rings과 six-membered rings의 반복고리구조를 갖게 되는데,[5] 고리구조 공액구조 고분자인 경우 한 유형의 고리구조만을 갖는(즉 five-membered rings

혹은 six-membered rings) 고분자나 head-to-tail과 같은 입체규칙성을 갖는 고분자를 합성하는 것이 중요한 관점이며, 이번 실험에서 유기용매나 HFC-134a, Propane, 그리고 DME와 같은 용매에 비해 CO₂용매가 β -addition에 의해 monosubstituted alkylidene complex를 통해서 six-membered rings 구조를 반복단위로 갖는 고분자를 생성시키는 원인이라고 사료되어진다. 이 결과는 디프로파길 유도체의 고리화 중합반응의 반응기구에 관한 연구가 아직 확실하게 밝혀지고 있지 않듯이, 향후 이에 관한 체계적인 연구가 필요한 것으로 사료되며, 특히 CO₂와 특성이 비슷한 용매를 선정하여 DMDPM을 중합해 봄으로써 CO₂가 디프로파길 유도체의 중합에서 고분자구조의 선택성에 끼치는 영향을 알아낼 수 있을 것이다.

Fig. 5는 Poly(DMDPM)의 X-ray diffraction 분석 결과이다. 회절패턴에 나타나는 peak가 broad하고 diffraction angle에 대한 half-height width의 ratio가 0.42였고, 이것은 0.35보다 크므로 다른 유사한 폴리아세틸렌 유도체와 같이 본 고분자도 무정형(amorphous)인 것으로 밝혀졌다[6].

Fig. 6은 고분자의 중합반응에서 CO₂의 밀도 변화에 따른 고분자 수율의 변화를 나타낸 그림이다. 즉 반응 온도와 반응 압력을 각각 다르게 함으로써 중합 용매의 밀도를 다르게 실험한 것인데, 대체로 반응 온도가 낮고 반응 압력이 높을수록 고분자의 수율은 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

- (1) 제갈영순, 이원철, 장상희, 이형중, 진성호, *Polymer(Korea)*, 21, 737(1997)
- (2) Y. S. Gal, S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, 13, 188(1989)
- (3) G. B. Butler, M. A. Raymond, *J. Polym. Sci. Part A*, 3, 3413(1965)
- (4) H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. Lin, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 2827(1994)
- (5) H. H. Fox, R. R. Schrock, *Polym. Prepr.* 33, 327(1992)
- (6) Sang-Jun Park, Sang-Seob Lee, Yeong-Soon Gal, Seong-Ha Park, *Polymer(Korea)*, 22, 74(1998)

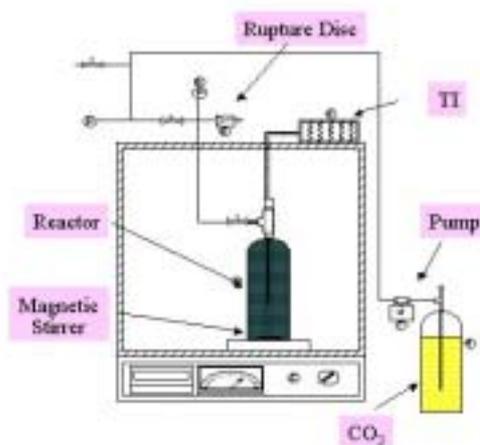


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for polymerization of poly(DMDPM)

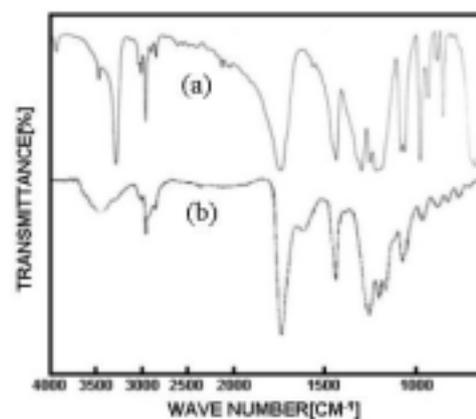


Fig. 2 IR spectra of Dimethyl Dipropargyl malonate(a) and poly(DMDPM) polymerized in scCO₂(b)

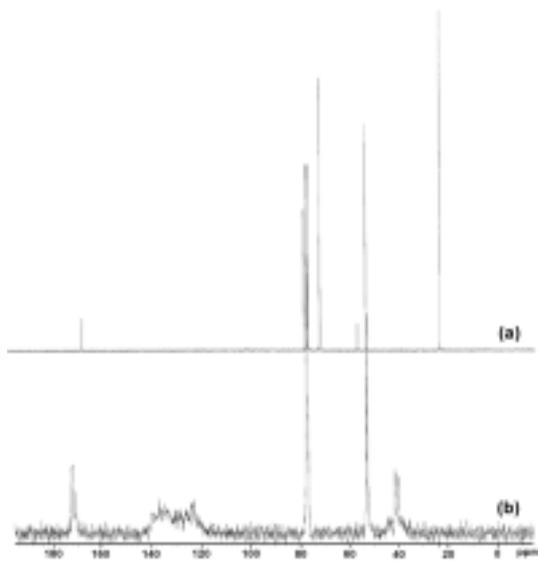


Fig. 3 ¹³C-NMR spectra of Dimethyl Dipropargylmalonate(a) and poly(DMDPM) polymerized in scCO₂ (b)

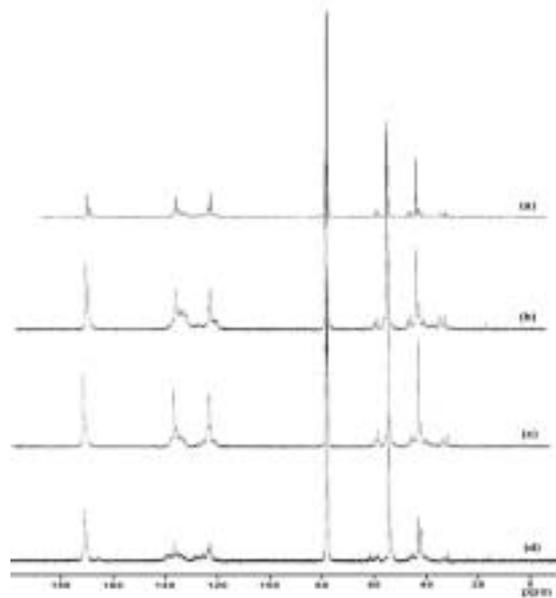


Fig. 4 ¹³C-NMR spectra of poly(DMDPM) polymerized in CCl₄(a), HFC-134a(b), propane(c), and DME(d)

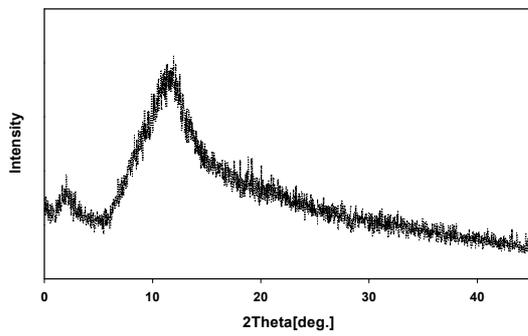


Fig. 5 X-ray diffractogram of poly(DMDPM)

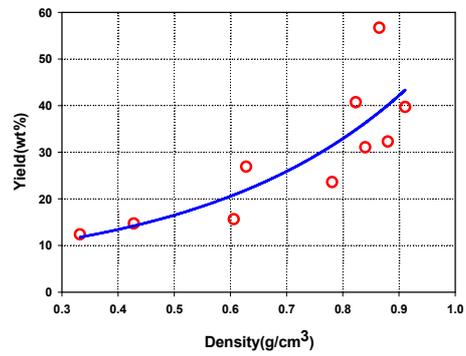


Fig.6 Density-Yield plots of poly(DMDPM)