(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 38/02
C08F 138/00

(45) 공고일자 1999년03월20일
(11) 등록번호 특0165310
(24) 등록일자 1998년09월16일

(21) 출원번호 특1994-040136
(22) 출원일자 1994년12월30일
(65) 공개번호 특1996-022586
(43) 공개일자 1996년07월18일

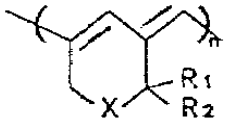
(73) 특허권자 삼성전관주식회사 윤종용
경기도 화성군 태안읍 신리 575번지
(72) 발명자 진성호
경기도 수원시 팔달구 매탄1동 139-12 태양주택 201호
강신웅
서울특별시 구로구 독산3동 887-43
(74) 대리인 이영필, 권석흠, 윤창일

심사관 : 조성신

(54) 가용성 전도성 고분자, 그 제조방법 및 이를 채용한 표시소자

요약

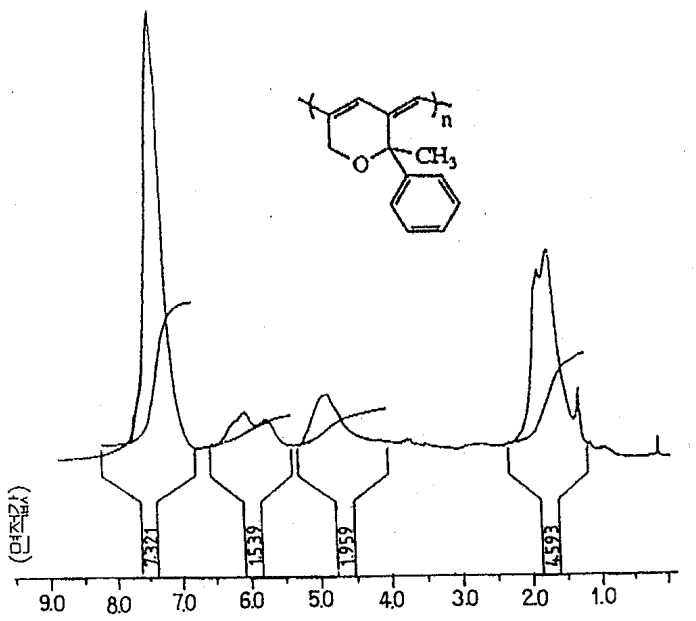
본 발명에는 프로파길 할로게나이드와 알킨 유도체를 반응시켜 프로파길 유도체를 합성한 다음 전이금속 촉매하에서 상기 프로파길 유도체 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 하기 일반식(I)로 표시되는 가용성 전도성 아세틸렌계 유도체의 고분자를 제조하는 방법, 이러한 신규의 고분자 및 이 고분자를 채용한 표시소자가 개시되어 있다.



(I)

(여기에서, X는 산소원자 또는 황원자이고 R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{10} 알킬 및 C_2-C_{10} 알케닐로부터 선택되거나 또는 R_1과 R_2중의 하나가 페닐기인 경우, 다른 하나는 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬이며, n은 50-200의 정수이다.) 본 발명의 가용성 전도성 고분자는 용이하게 중합될 수 있고, 안정성이 우수하고 전기변색특정이 있다. 따라서 본 발명의 가용성 전도성 고분자를 채용한 표시소자에 의하면 가공성과 산화안정성이 우수하여 응답특성 및 수명이 크게 개선된다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

가용성 전도성 고분자, 그 제조방법 및 이를 채용한 표시소자

[도면의 간단한 설명]

제1도는 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴)의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

제2도는 2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴 모너머 (A)와 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴) (B)의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

제3도는 치환기의 종류 (a: R_1=H, R_2=CH_3, b: R_1=H, R_2=페닐, c: R_1=R_2=사이클로펜틸, d: R_1=H, R_2=페닐)에 따라 공기 산화안정성을 관측한 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

제4도는 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴)의 스캐닝 속도(a: 20mV/s, b: 30mV/s, c: 50mV/s, d: 70mV/s e: 100mV/s)에 따른 사이클릭 볼타모그램의 결과를 나타내는 도면이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 가용성 전도성 물질인 아세틸렌계 유도체 폴리머, 그 제조방법 및 이를 채용한 표시소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 새로운 합성법 및 분자구조 설계에 의하여 불용성의 전도성 프로파길 유도체로부터 일반적인 용매에 용해될 수 있는 전도성의 아세틸렌계 유도체 폴리머를 합성하는 방법, 이렇게 하여 합성된 가용성 전도성 폴리머 및 이를 채용함으로써 산화안정성과 응답특성을 개선시킨 표시소자에 관한 것이다.

최근 전기변색 특성을 이용한 표시소자의 개발에 많은 관심이 집중되고 있으며 특히 가공성과 안정성, 응답속도 등이 우수한 전도성 고분자 신소재 개발이 매우 중요하다. 현재 크게 두 가지 형태의 가용성의 전도성 고분자가 알려져 있는데, 즉 폴리(3-알킬 치환된 티오펜)과 폴리아닐린이 그것들이다.

3-위치가 알킬기로 치환되어 있는 티오펜 중에서도 옥틸기로 치환되어 있는 것이 용해성이 우수한 것으로 밝혀졌다. 옥틸티오펜을 화학적으로 산화중합시킨 뒤 메탄올로 세척하면 클로로포름, 톨루엔 등에 용해되는 형태의 고분자가 얻어진다. 이러한 폴리(옥틸티오펜)은 용액주조(solution casting)된 뒤 전기화학적 또는 화학적인 방법으로 도핑될 수 있다. 최근, 맥디아르미드 등(MacDiarmid et al.)과 리 등(Li et al.)은 용매에 용해될 수 있는 폴리아닐린을 제조하는 방법에 대해 발표한 바 있다. 그러나 이와 같은 고분자는 중합방법이 어렵고, 산화안정성이 디스플레이 소자로 이용될 정도로는 우수하지 못하다.

전도성 고분자를 이용한 전기변색장치의 특성으로는 흡수 스펙트럼, 광학적 밀도의 변화, 변색속도 및 수명 등을 들 수 있다. 전도성 고분자의 산화, 환원 반응은 도핑-탈도핑(doping-dedoping) 반응으로 특징지워진다. 전기화학적인 도핑반응은 다음의 식으로 설명될 수 있다.

반응식 1

$$Pl_o + mX^{n-} \rightarrow Pol^{m+} \cdot m^{n-} + ne-$$

여기서, Pol은 도핑되기 전의 중성인 폴리머이며, X^{n-}는 음이온이고, Pol^{m+}는 산화된 폴리머를, ne-는 반응

에 소모된 전기적인 양을 나타내며, m 및 n은 원자가를 나타내는 정수이다.

상기식에서, 산화되기 전의 폴리머와 산화된 후의 폴리머의 색깔이 다르게 나타난다. 이러한 성질을 이용한 전기변색장치는 전도성 고분자의 산화, 환원속도로서 그 표시소자의 응답속도가 결정되며, 산화, 환원 반응이 얼마나 가역적으로 오랫동안 반복될 수 있는가에 따라 그 안정성이 결정되는 특징을 가지고 있다. 또한, 전위를 바꾸었을 때의 색상변화는 전류의 변화와 직접적으로 연관되어 있으며, 이러한 전도성 고분자의 응답시간은 고분자의 두께와 걸어준 전위 및 폴리머의 구조와 모두 연관되어 있다. 일반적으로 100msec보다 작은 응답시간을 갖는 소자는 전기변색장치의 표시소자로서의 사용가능성이 있는 것으로 알려져 있다.

전기변색성 물질을 사용한 표시장치의 제조방법으로는 열증발(WO_3), 스퍼터링(WO_3), 아노드 산화(Ir_2O_3), 승화(프탈로시아닌)과 딥코팅(deep coating)(용해성 폴리머) 방법을 들 수 있으며, 전극상에 전도성 폴리머필름을 형성시키는 방법으로서 아노드 산화와 딥코팅방법을 들 수 있다. 실제로 대부분의 전도성 폴리머들은 용매에 용해되지 않기 때문에 양극 산화법에 의해 전극상에 제조된다. 이 경우 필름의 두께는 사용되는 전기량에 따라 조절될 수 있지만, 그 두께가 300nm보다 얇은 필름만이 표시소자로 사용되고 있다.

수명은 전도성 고분자에 있어서 가장 문제가 되는 점인데 원래의 전기적 특성이 약 50%정도까지 유지되는 시간을 측정하여 정한다. 대부분의 경우 산소가 없는 조건에서 약 1000회 전도의 수명의 갖는다. 수명의 관점에서 폴리피롤과 폴리티오펜일 경우 안정하다고 알려져 있으며 최근에는 폴리아닐린의 경우에도 10^4회 정도까지 견딜 수 있는 것으로 나타났지만, 아직도 많은 개선이 요청되고 있는 수준이라고 하겠다.

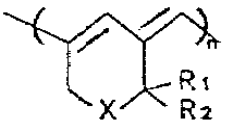
본 발명자들은 이와 같은 문제점을 해결하고 또한 산화, 환원반응, 즉 산소에 대한 안정성에 있어서도 기존의 전도성 고분자보다 월등히 우수한 특성을 보이는 가용성 전도성 고분자를 합성하기 위해 연구를 거듭한 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

그러므로, 본 발명의 목적은 산화안정성과 가공성을 증가시킨 새로운 프로파길 에테르 또는 설퍼 형태의 모노머로부터 합성된 가용성 전도성 아세틸렌계 유도체의 고분자 및 그 합성방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 본 발명에 따른 가용성 전도성 고분자를 채용함으로써 산화안정성과 응답특성을 개선시킨 표시소자를 제공하는 것이다.

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따르면, 프로파길 할로게나이드와 알킨 유도체를 반응시켜 포르파길 유도체를 합성한 다음 전이금속 촉매하에서 상기 프르파길 유도체 모노머를 중합함으로써 가용성 전도성 아세틸렌계 유도체의 폴리머를 제조하는 방법 및 이 방법에 따라 형성되며 하기 일반식(I)로 표시되는 신규의 가용성 전도성 아세틸렌계 유도체의 고분자가 제공된다.

화학식 1



(I)

여기에서, X는 산소원자 또는 황원자이고, R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{10} 알킬 및 C_2-C_{10} 알케닐로부터 선택되거나 또는 R_1과 R_2중의 하나가 페닐기인 경우, 다른 하나는 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬이며, n은 50-200의 정수이다.

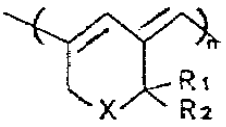
상기 일반식(I)로 표시되는 가용성 전도성 고분자 중 α-위치에 CH_3와 페닐, X=O가 치환된 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴) 고분자인 프로파길 에테르형 유도체의 고분자가 바람직하다.

바람직하기로는, 상기 가용성 전도성 고분자의 분자량은 2.0×10^4-8.0×10^4이고, 분자량 분포는 2.0-4.5범위이다.

상기 중합과정에서는, 전이금속 촉매로서 $MoCl_5$와 WCl_6가 이용되는 것이 바람직하며, $(n\text{-}Bu)_4Sn$, $EtAlCl_2$가 조촉매로서 이용될 수 있다. 또한 상기 프로파길 할로게나이드로는 프로파길 브로마이드가 바람직하게 이용되며, 알킨 유도체로는 2-페닐=3-부틴-2-올이 바람직하다.

또한 상기 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따르면, 하기 일반식(I)로 표시되는 가용성 전도성 아세틸렌계 유도체의 고분자를 채용함으로써 산화안정성과 응답특성이 개선된 표시소자가 제공된다.

화학식 2



(I)

여기에서, X는 산소원자 또는 황원자이고, R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{10} 알킬 및 C_2-C_{10} 알케닐로부터 선택되거나 또는 R_1과 R_2중의 하나가 페닐기인 경우, 다른 하나는 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬이며, n은 50-200의 정수이다.

바람직하기로는, 상기 가용성 전도성 고분자의 분자량은 2.0×10^4-8.0×10^4이고, 분자량 분포는 2.0-4.5 범위이다.

상기 일반식(I)로 표시되는 가용성 전도성 고분자 중 α-위치에 CH_3와 페닐, X=O가 치환된 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴) 고분자인 프로파길 에테르형 유도체의 고분자를 포함하는 표시소자가 바람직하다.

이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명의 예시일뿐 본 발명의 범위를 이들로서만 제한하는 것은 아니다.

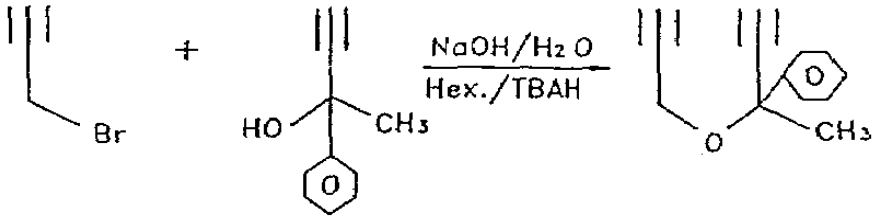
[실시예 1]

[2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴의 합성 및 ^{1}H-NMR 분석]

1) 2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴의 합성

이 화합물의 합성은 수용층과 유기층의 계면반응에 의하여 다음과 같이 진행되었다.

반응식 2



프로파길 브로마이드(22g, 0.15mol)를 140㎖의 n-헥산에 용해한 후 2-페닐-3-부틴-2-올(14.6g, 0.1mol)과 NaOH(60g, 1.5mol) 및 촉매량의 테트라부틸암모늄 하이드로겐 설페이트/물(120㎖)을 혼합한 후 상온에서 24시간 반응시킨 후 다시 30분동안 환류시켰다. 반응종료 후 상온으로 냉각시킨 후 물(100㎖)을 넣은 후 유기층은 30㎖의 n-헥산으로 3번 추출하였다. 추출된 유기용액은 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후 여과하고 증류하여 분리하였다. b.p.=61℃/0.5mmHg; 수율 65%, MS: m/e 184(모체), 129(베이스).

2) 2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴에 대한 ^{1}H-NMR 분석

상기 1)과정에서 합성된 2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴에 대하여 ^{1}H-NMR 분석을 실시하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) 1.78 (s, 3H, $-CH_3-$), 2.4 (t, 1H, J=2.5, $CH_2C{=}CH$), 2.8 (s, 1H, =CH), 3.8 (d of d, 1H, J=14.7, $-CH_2-$), 4.3 (d of d, 1H, J=14.6, $-CH_2O$), 7.3-7.6 (m, 5H, 페닐): ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) 32.7 ($-CH_3-$), 53.1 ($-CH_2O-$), 73.7 (-C-), 76.4, 76.6 (HC=), 80.1 ($=C-CH_2$), 82.8 (=C-C-), 125.7, 128.1, 141.3 (페닐)

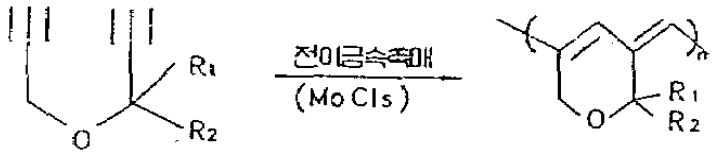
[실시예 2]

[중합에 의한 디프로파길 에테르 유도체 고분자의 합성 및 그 특성]

1) 디프로파길 에테르 유도체 고분자의 합성

촉매의 제조 및 중합은 질소분위기 하에서 실시되었으며, 하기 표 1과 같은 조건에서 중합반응이 이루어졌다. 촉매로는 $MoCl_5$를 사용하여 0.2M의 용액으로 제조하고 20㎖의 중합반응기에 촉매, 용매 및 모노머를 주입시킨 후 30℃에서 24시간 반응시켰다. 중합반응의 종료는 메탄올을 소량 중합용기에 첨가함으로써 이루어졌다. 얻어진 고분자를 클로로포름에 용해한 후 많은 양의 메탄올에 넣고 침전시킨 후 진공여과후 건조시켰다.

반응식 3



[표 1]

α-위치에 치환기를 갖는 디프로파길 에테르 유도체의 중합

실험No.	R1	R2	초기 농도(M)	중합 시간(h)	수율 (%)	분자량 ($\times10^3$)	분자량 분포
1	H	H	1.5	24	100		
2	H	CH_3	0.5	2	84	29.4	3.1
3	H	페닐	0.25	24	92	73	4.0
4	CH_3	페닐	1	24	100	24.3	2.4
5	사이클로펜틸	사이클로펜틸	1	24	80	24.5	2.5

상기 합성된 고분자중에서 실험번호 4의 고분자 (X=O, R=CH, R=phenyl)인 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴)에 대하여 여러 가지 특성을 조사하였다.

2) H-NMR 분석 및 FT-1R 분석

제1도는 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴)의 H-NMR 분석결과를 나타낸다. 제1도로부터 중합이 진행됨에 따라 2.3ppm과 2.7ppm의 아세틸렌 피크는 사라지고 6.0-7.0ppm의 콘쥬게이티드 비닐 피크가 나타나는 것을 알 수 있다.

제2도는 α-위치에 CH와 페닐, X=O가 치환된 모노머로서의 2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴에 대한 FT-1R 분석결과 (A)와 고분자인 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴) (B)에 대한 FT-1R 분석결과를 나타낸다. 모노머의 경우에는 3275cm와 2150cm의 아세틸렌 작용기의 피크가 나타나지만, 고분자의 경우에는 상기의 피크는 나타나지 않고 대신 3275cm의 새로운 피크가 보인다.

3) 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴)의 열적 성질 및 형태

통상의 방법에 따라 열적 성질을 살펴본 경로가 200℃에서 완전히 분해가 되는 것으로 나타났다. 한편 고분자의 형태를 조사하기 위하여 X-선 회절분석(X-ray diffraction analysis)을 실시하였다. Δ2θ/2θ (half-height width to diffraction angle)가 0.62인 것으로 나타났는데, 일반적으로 무정형 고분자의 경우에는 그 값이 0.35보다 크고 결정형 고분자인 경우에는 0.05보다 작다는 점을 고려해볼 때, 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴)은 무결정형의 고분자인 것으로 판단된다.

[실시예 3]

[표시소자로의 응용성에 대한 실험]

1) 산화안정성 조사

표시소자로 응용되기 위해서는 무엇보다도 산소에 대한 안정성이 매우 중요하기 때문에 FT-1R 스펙트럼으로 공기 산화안정성을 조사하였다. 그 결과가 제3도에 나타나 있다. 산화안정성은 α-위치에 도입된 치환기의 구조에 의존하는 것으로 밝혀졌다. α-위치에 CH와 H, 페닐과 H, X=O가 치환된 경우에는 1주일 후에 1700cm에서 카르보닐 피크가 나타나고 있으나 α-위치에 CH와 페닐, X=O이 치환된 모노머인 2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴의 경우 1달 후에도 어떠한 흡수 피크도 나타나지 아니하였다. 따라서 산소에 대한 안정성이 매우 우수하다고 할 수 있다.

2) 전기화학특성 및 전기변색특성 조사

폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴)을 에틸 아세테이트(EA)에 용해한 후 백금판에 박막형태로 얇게 딥코팅하고 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltamogram)으로 전기화학특성을 조사하였다. 전해질 용액은 0.1M의 테트라부틸암모늄 퍼클로레이트(TBACIO)의 아세토니트릴 용액을 사용하였고 기준전극으로는 Ag/AgCl 표준

전극을 사용하였다.

제4도는 스캐닝 속도를 변화시키면서 측정한 사이클릭 볼타모그램이며, 산화피크 전류는 스캐닝 속도에 비례하고 있음을 알 수 있다. 이는 전형적인 전도성 고분자의 전기화학 특성과 일치하는 것이다.

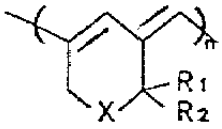
전기변색특성을 알아보기 위하여 백금판에 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴)을 코팅하여 전기화학적인 방법으로 전위차를 0-1.4V로 변화시키면서 UV-가시광선 스펙트럼을 측정하였다. 0V로 환원된 상태에서 400nm의 최대흡수치를 나타내며 엷은 노랑색인 반면 1.1V로 산화시키면 850nm의 최대흡수치를 나타내며 짙은 녹색을 나타낸다. 이 결과로부터 가시영역에서 흡광도의 차이가 많이 보이며 전기변색 특성이 있는 고분자임을 알 수 있다.

이상 살펴본 바와 같이, 본 발명의 가용성 전도성 고분자는 용이하게 중합될 수 있고, 안정성이 우수하고 전기변색특성이 있다. 따라서 본 발명의 가용성 전도성 고분자를 채용한 표시소자에 의하면 가공성과 산화안정성이 우수하여 응답특성 및 수명이 크게 개선된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 구조식으로 표시되며, 프로파길 에테르형 유도체 모노머로부터 중합된 가용성 전도성 아세틸렌계 유도체의 고분자인 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴) 고분자.



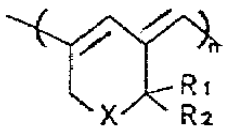
여기에서, n은 50-200의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가용성 전도성 고분자의 분자량은 2.0×10^{4}-8.0×10^{4}이고, 분자량 분포는 2.0-4.5 범위인 것을 특징으로 하는 고분자.

청구항 3

프로파길 할로게나이드와 알킨 유도체를 반응시켜 프로파길 유도체를 합성한 다음 전이금속 촉매하에서 상기 프로파길 유도체 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 하기 일반식(I)로 표시되는 가용성 전도성 아세틸렌계 유도체의 고분자를 제조하는 방법.



(I)

여기에서, X는 산소원자 또는 황원자이고, R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{10} 알킬 및 C_2-C_{10} 알케닐로부터 선택되거나 또는 R_1과 R_2중의 하나가 페닐기인 경우, 다른 하나는 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬이며, n은 50-200의 정수이다.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 프로파길 할로게나이드가 프로파길 브로마이드인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 알킨 유도체가 2-페닐-3-부틴-2-올인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

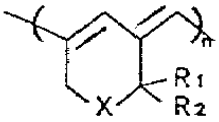
제3항에 있어서, 상기 중합과정의 전이금속 촉매가 $MoCl_5$ 또는 WCl_6인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 중합과정에서 $(n\text{-}Bu)_4Sn$ 또는 $EtAlCl_2$가 조촉매로서 이용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

하기 일반식(I)로 표시되는 가용성 전도성 아세틸렌계 유도체의 고분자를 채용함으로써 산화안정성과 응답특성이 개선된 표시소자.



(I)

여기에서, X는 산소원자 또는 황원자이고, R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{10} 알킬 및 C_2-C_{10} 알케닐로부터 선택되거나 또는 R_1과 R_2중의 하나가 페닐기인 경우, 다른 하나는 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬이며, n은 50-200의 정수이다.

청구항 9

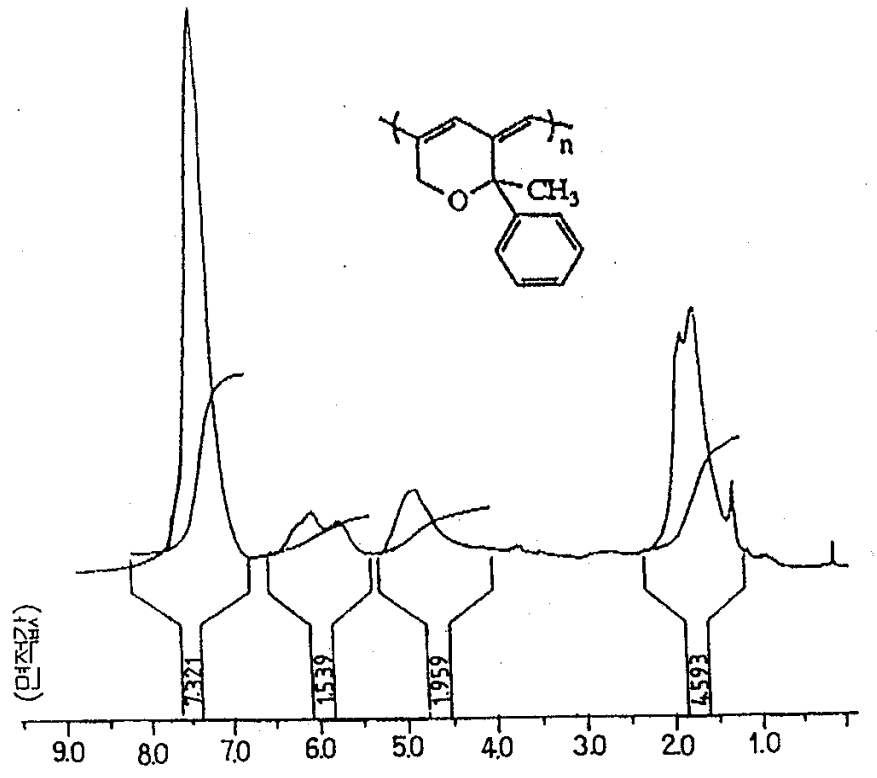
제8항에 있어서, 상기 가용성 전도성 고분자의 분자량은 2.0×10^4-8.0×10^4이고, 분자량 분포는 2.0-4.5 범위인 것을 특징으로 하는 표시소자.

청구항 10

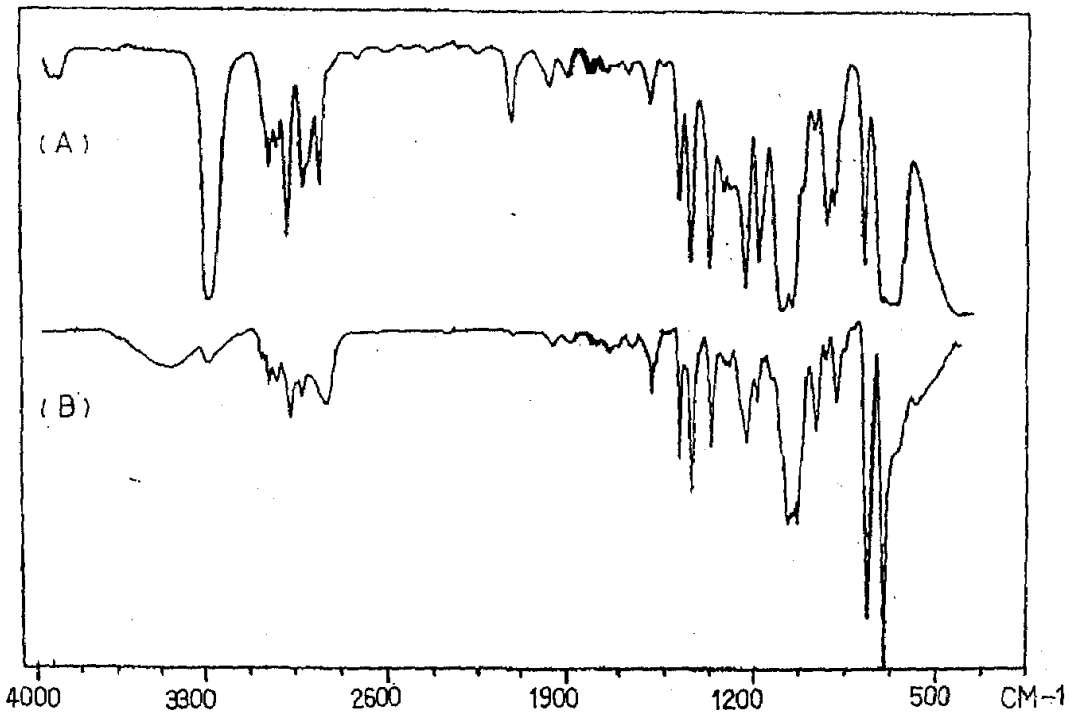
제8항에 있어서, 상기 일반식(I)로 표시되는 가용성 전도성 고분자가 α-위치에 CH_3와 페닐, X 위치에 산소원자가 치환되어 있고 프로파길 에테르형 유도체의 모노머로부터 중합된 폴리(2-프로파길옥시-2-페닐-3-부틴) 고분자인 것을 특징으로 하는 표시소자.

도면

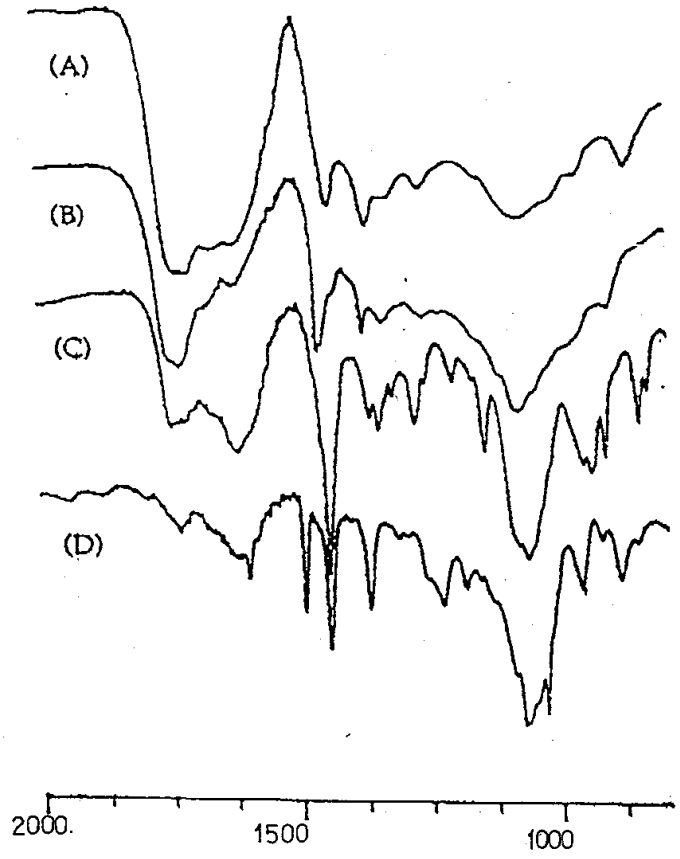
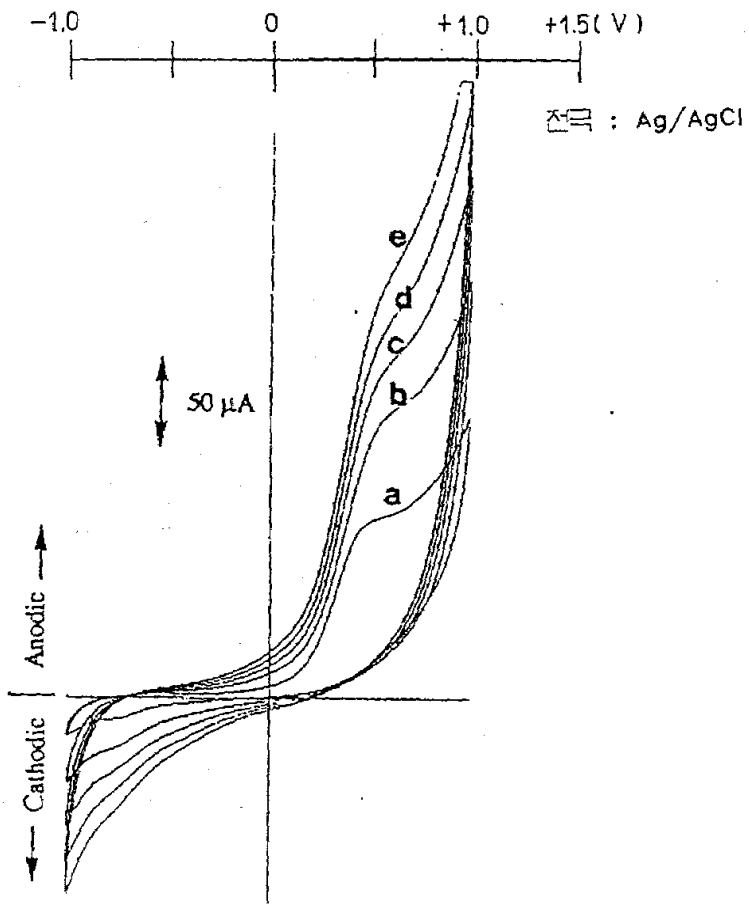
도면1



도면2



도면3



도면4