



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0013601
(43) 공개일자 2017년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 61/124 (2013.01)

C08G 2261/3241 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0106465

(22) 출원일자 2015년07월28일

심사청구일자 2015년07월28일

(71) 출원인

광주과학기술원

광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동)

(72) 발명자

이광희

광주광역시 북구 첨단과기로 123(오룡동) 광주과학기술원 신소재공학과

공재민

광주광역시 북구 첨단과기로 123(오룡동) 광주과학기술원 차세대에너지연구소

(74) 대리인

특허법인이상

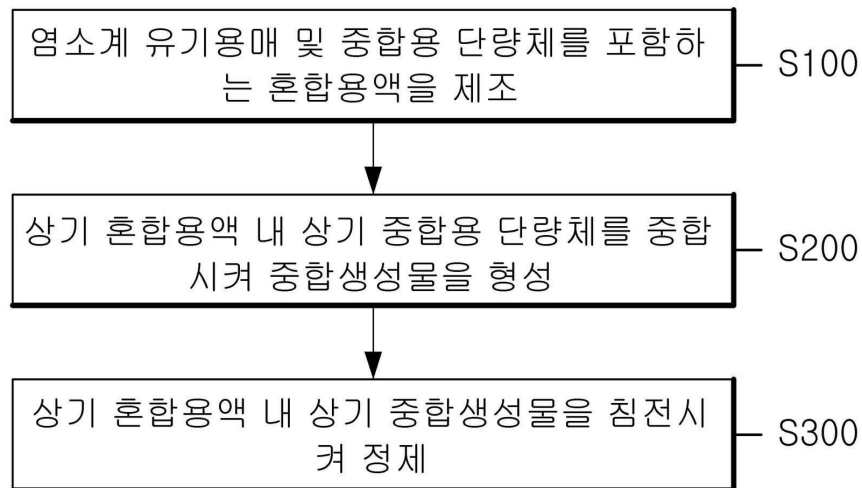
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 염소계 유기용매를 이용한 고분자 중합방법

(57) 요약

염소계 유기용매를 이용한 고분자 중합방법이 제공된다. 구체적으로, 염소계 유기용매 및 중합용 단량체를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 혼합용액 내 상기 중합용 단량체를 중합시켜 중합생성물을 형성하는 단계 및 상기 혼합용액 내 상기 중합생성물을 침전시켜 정제하는 단계를 포함하는 고분자 중합방법이 개시된다. 본 발명은 높은 용해도를 갖는 염소계 유기용매를 이용하여 고분자를 중합함으로써 중합반응 중 제어가 불가능하였던 고분자 석출 문제를 방지할 수 있다. 또한, 이를 통해 원하는 분자량 크기와 분포를 가진, 고품질의 고분자를 균일하게 수득할 수 있어, 수율 향상 및 대량생산이 가능할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 2261/3246 (2013.01)

C08G 2261/40 (2013.01)

C08G 2261/411 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

염소계 유기용매 및 중합용 단량체를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 혼합용액 내 상기 중합용 단량체를 중합시켜 중합생성물을 형성하는 단계; 및

상기 혼합용액 내 상기 중합생성물을 침전시켜 정제하는 단계를 포함하며,

상기 염소계 유기용매는 1-클로로나프탈렌(1-chloronaphthalene), 트리클로로벤젠(trichlorobenzene) 및 디클로로벤젠(dichlorobenzene) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 염소계 유기용매를 이용한 고분자 중합방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중합용 단량체는 카바졸기를 갖는 단량체, 벤조티아디아졸기를 갖는 단량체 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 염소계 유기용매를 이용한 고분자 중합방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 카바졸기를 갖는 단량체는 2,7-비스(4',4',5',5'-테트라메틸-1',3',2'-디옥사보롤란-2'-yl)-N-9"-헵타데카닐카르바졸(2,7-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-N-9"-heptadecanylethynylcarbazole)인 것을 특징으로 하는 염소계 유기용매를 이용한 고분자 중합방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 벤조티아디아졸기를 갖는 단량체는 4,7-di(2'-브로모싸이엔-5'-yl)-2,1,3-벤조티아디아졸(2'-bromothiophene-5-yl)-2,1,3-benzothiadiazole)인 것을 특징으로 하는 염소계 유기용매를 이용한 고분자 중합방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 중합용 단량체는 스즈키 커플링(suzuki coupling) 반응에 의해 중합되는 것을 특징으로 하는 염소계 유기용매를 이용한 고분자 중합방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 혼합용액은 촉매 및 염기성 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 염소계 유기용매를 이용한 고분자 중합방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 고분자 중합방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 염소계 유기 용매를 이용한 고분자 중합방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] 고분자 중합(polymerization)은 단량체(monomer) 또는 단위체가 화학반응을 통해 2개 이상 결합하여 분자량이 큰 물질인 고분자를 생성하는 반응을 말하는 것으로, 크게 용액(solution) 중합, 피상(bulk) 중합, 현탁(suspension) 중합, 유화(emulsion) 중합 또는 슬러리(slurry) 중합으로 분류된다. 일반적으로 많이 사용되고 있는, 용액 중합은 단량체 및 촉매 등을 용매에 용해시켜 중합하는 방식으로, 용매 내에서 반응이 진행되어 반응계의 점도가 낮아 교반이 용이한 특징이 있다. 이러한 고분자 중합반응에 수반되는 용매로는 주로 중합반응을 방해하지 않는 톨루엔(toluene)과 같은 비극성 유기용매가 사용되고 있다.

[0003] 하지만, 이러한 용매들은 중합 결과물인 고분자를 잘 용해하지 못하는 단점을 가지고 있어, 반응이 진행됨에 따라 고분자 생성물이 무작위적으로 석출되고, 분자량이 큰 고분자가 반응 용기 벽면에 석출되는 현상이 발생하게 된다. 이는, 비극성 유기용매의 고분자 생성물에 대한 낮은 용해도에서 기인하는 것으로, 고품질의 고분자 생성물을 균일하게 생성하는데 큰 걸림돌이 될 뿐 아니라, 생산 수율을 떨어뜨리는 문제가 되고 있어, 이에 대한 개선이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 반응 중 발생하는 석출 문제를 해결하고 고품질의 고분자를 균일하게 중합할 수 있는 고분자 중합방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 염소계 유기용매 및 중합용 단량체를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 혼합용액 내 상기 중합용 단량체를 중합시켜 중합생성물을 형성하는 단계 및 상기 혼합용액 내 상기 중합생성물을 침전시켜 정제하는 단계를 포함하며, 상기 염소계 유기용매는 1-클로로나프탈렌(1-chloronaphthalene), 트리클로로벤젠(trichlorobenzene) 및 디클로로벤젠(dichlorobenzene) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 염소계 유기용매를 이용한 고분자 중합방법을 제공할 수 있다.

[0006] 상기 중합용 단량체는 카바졸기를 갖는 단량체, 벤조티아디아졸기를 갖는 단량체 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0007] 상기 카바졸기를 갖는 단량체는 2,7-비스(4',4',5',5'-테트라메틸-1',3',2'-디옥사보롤란-2'-yl)-N-9"-헵타데카닐카르바졸(2,7-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-N-9"-heptadecanylcarbazole)일 수 있다.

[0008] 상기 벤조티아디아졸기를 갖는 단량체는 4,7-di(2'-브로모싸이엔-5'-yl)-2,1,3-벤조티아디아졸(2'-bromothien-5'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole)일 수 있다.

[0009] 상기 중합용 단량체는 스즈키 커플링(suzuki coupling) 반응에 의해 중합되는 것일 수 있다.

[0010] 상기 혼합용액은 촉매 및 염기성 첨가제를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명은 높은 용해도를 갖는 염소계 유기용매를 이용하여 고분자를 중합시킴으로써, 중합반응 중 제어가 불가능하였던 고분자 석출 문제를 방지할 수 있다.

[0012] 또한, 이를 통해 원하는 분자량 크기와 분포를 가진 고품질의 고분자를 균일하게 수득할 수 있어, 수율 향상 및 대량 생산을 실현할 수 있다.

[0013] 다만, 발명의 효과는 상기에서 언급한 효과로 제한되지 아니하며, 언급되지 않은 또 다른 효과들을 하기의 기재로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 중합방법을 설명하기 위한 플로우(flow) 차트이다.

도 2(a) 내지 도 2(b)는 본 발명의 실험예2의 비교예1 및 실시예1 PCDTBT의 분자량 분포도이다.

도 3(a) 내지 도 3(b)는 본 발명의 비교예1의 PCDTBT 중합반응을 수행한 반응기 내부를 나타낸 이미지 및 중합

생성된 PCDTBT의 GPC측정결과를 나타낸 도표이다.

도 4(a) 내지 도 4(b)는 본 발명의 실시예1 내지 실시예3의 PCDTBT 중합반응을 수행한 반응기 내부를 나타낸 이미지 및 중합생성된 PCDTBT의 GPC측정결과를 나타낸 도표이다.

도 5는 본 발명의 실시예1의 1-클로로나프탈렌의 농도에 따른 PCDTBT 고분자 분자량 분포도이다.

도 6은 본 발명의 실시예1에서 제조된 PCDTBT를 적용한 고분자 태양전지의 전류전압 특성을 나타낸 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0016] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시 예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0017] 본 명세서에 있어서, 특별히 한정하지 않는 한, "알킬기"는 탄소수 1 내지 30의 알킬기일 수 있으며, "알콕시기"는 탄소수 1 내지 30의 알콕시기일 수 있고, "사이클로알킬기"는 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기일 수 있으며, "헤테로사이클로알킬기"는 탄소수 1 내지 20의 헤테로사이클로알킬기일 수 있고, "알케닐기"는 탄소수 2 내지 30의 알케닐기일 수 있으며, "사이클로알킬기"는 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기일 수 있다. 또한, "아릴기"는 탄소수 6 내지 50의 아릴기일 수 있으며, "헤테로아릴기"는 탄소수 1 내지 20의 헤테로아릴기일 수 있고, "헤테로고리기"는 탄소수 5 내지 50의 헤테로고리기일 수 있다.

[0018] 본 명세서에 있어서, 특별히 한정하지 않는 한, "치환"은 할로젠기, 니트릴기, 시아노기, 니트로기, 아미드기, 카르보닐기, 아세틸렌기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴알케닐기, 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 치환 또는 비치환된 아민기, 및 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 의미할 수 있다.

[0019] 본 명세서에 있어서, 특별히 한정하지 않는 한, "헤테로"는 하나의 고리기 내에 N, O, S, 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 헤테로 원자를 1 내지 3개 포함할 수 있고, 나머지는 탄소를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명은 고분자 중합방법을 제공할 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 중합방법은 염소계 유기용매 및 중합용 단량체를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 혼합용액 내 상기 중합용 단량체를 중합시켜 중합생성물을 형성하는 단계 및 상기 혼합용액 내 상기 중합생성물을 침전시켜 정제하는 단계를 포함할 수 있다.

[0022] 상기 염소계 유기용매는 끓는점(boiling point)이 180℃ 내지 263℃ 정도로, 높은 끓는점을 갖는 염소계 유기용매를 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 염소계 유기용매는, 1-클로로나프탈렌(1-chloronaphthalene), 트리클로로벤젠(trichlorobenzene) 및 디클로로벤젠(dichlorobenzene) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 상세하게는, 상기 각각의 염소계 유기용매의 끓는 점은, 디클로로벤젠이 약 180℃, 트리클로로벤젠이 약 214℃, 1-클로로나프탈렌이 약 263℃ 정도일 수 있다.

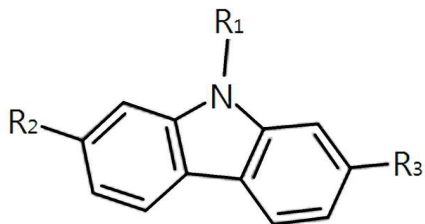
[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 중합방법을 설명하기 위한 플로우(flow) 차트이다.

[0024] 도 1을 참조하면, 먼저, 염소계 유기용매 및 중합용 단량체를 포함하는 혼합용액을 제조할 수 있다(S100). 즉, 상기 혼합용액은 상기 염소계 유기용매에 상기 중합용 단량체를 용해시킨 혼합물을 포함하는 것일 수 있다. 상세하게는, 상기 중합용 단량체는 수득하고자 하는 고분자를 형성할 중합 재료를 말하는 것으로, 제조하고자 하는 고분자의 종류에 따라 다양한 단량체를 적용하여 사용할 수 있다.

[0025] 구체적으로, 상기 중합용 단량체는 카바졸(carbazole)기를 갖는 단량체, 벤조티아디아졸(benzothiadiazole)기를 갖는 단량체 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0026] 상기 카바졸기를 갖는 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0027] [화학식 1]



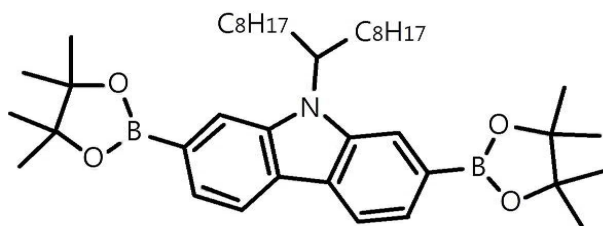
[0028]

[0029] 상기 화학식 1에서,

[0030] R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 것으로, 수소원자, 할로겐원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 헤테로사이클로알킬기, 붕소기, 아민기, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 에스테르기, 아실기, 아실옥시기, 아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 및 디옥사보로란기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 카바졸기를 갖는 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는, 2,7-비스(4',4',5',5'-테트라메틸-1',3',2'-디옥사보로란-2'-yl)-N-9"-헵타데카닐카르바졸(2,7-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-N-9"-heptadecanylcarbazole)일 수 있다.

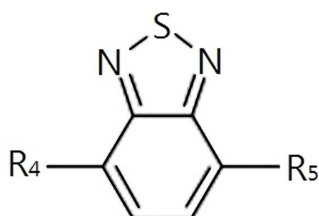
[0032] [화학식 2]



[0033]

[0034] 또한, 상기 벤조티아디아졸기를 갖는 단량체는 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0035] [화학식 3]



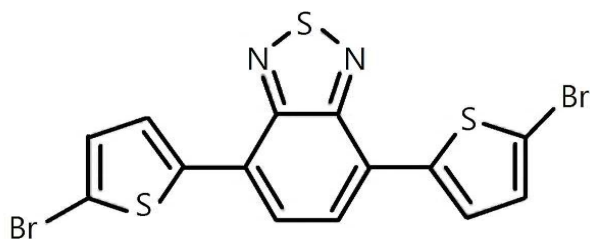
[0036]

[0037] 상기 화학식 3에서,

[0038] R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 것으로, 수소원자, 할로겐원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 헤테로사이클로알킬기, 헤테로고리기, 붕소기, 아민기, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 에스테르기, 아실기, 아실옥시기, 아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 및 디옥사보로란기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 여기서, 하나 이상의 수소 원자들은 S, SO, SO_2 , O, SR_6 , F, Cl, Br, I, CN 및 NO_2 중에서 선택되는 적어도 어느 하나가 치환된 것일 수 있다. 상기 R_6 은 탄소수 1 내지 탄소수 50의 알킬기, 탄소수 6 내지 탄소수 60의 아릴기 또는 탄소수 2 내지 탄소수 60의 헤테로고리기일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 벤조티아디아졸기를 갖는 단량체는 하기 화학식 4로 표시되는, 4,7-di(2'-브로모싸이엔-5'-yl)-2,1,3-벤조티아디아졸(2'-bromothien-5'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole)일 수 있다.

[0040] [화학식 4]



[0041]

[0042] 전술된 중합용 단량체를 상기 염소계 유기용매에 용해시켜 혼합용액을 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 염소계 유기용매(chlorinated organic solvents)로는 1-클로로나프탈렌(1-chloronaphthalene), 디클로로벤젠(dichlorobenzene) 및 트리클로로벤젠(trichlorobenzene)중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 일반적으로 염소계 유기용매는 극성을 가진 용매가 많으며, 이에, 유기계 공액 고분자들에 대해서 아주 높은 용해도를 나타내는 특징이 있다. 본 발명은 이러한 염소계 유기용매를 중합반응용 용매로 사용하여 균일한 중합생성물의 제조 및 종래의 중합과정에서의 변수들을 제어하고자 한다. 구체적으로 이는, 하기 실시예 및 도면을 통해 상세하게 설명될 수 있다.

[0044]

그런 다음, 상기 혼합용액 내 상기 중합용 단량체를 중합시켜 중합생성물을 형성할 수 있다(S200). 구체적으로, 상기 중합반응은 불활성 기체인 아르곤(Ar) 분위기하에서 100℃ 내지 110℃의 온도를 조성하여 중합반응이 충분히 진행될 수 있도록 72시간 내지 80시간 정도 중합을 수행하는 것일 수 있으나, 이는 단량체의 종류 및 농도에 따라 달라질 수 있어, 이에 한정되지는 않는다.

[0045]

상기 혼합용액은 촉매 및 염기성 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 촉매 및 염기성 첨가제는 상기 혼합용액 내 상기 중합용 단량체의 중합반응의 개시 및 중합 반응을 촉진하는 역할을 수행하는 것일 수 있다. 상기 촉매 및 염기성 첨가제는 상기 S100단계의 혼합용액 제조시 포함되는 것일 수도 있고, 또는 상기 S200단계의 상기 혼합용액 내 상기 중합용 단량체 중합시에 포함되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매는 팔라듐(Pd) 촉매 또는 구리(Cu) 촉매를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 본 발명의 일 실시예에서, 상기 촉매는 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 일 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 염기성 첨가제는 NH_4OH , NMe_4OH , NEt_4OH , NaOH 및 KOH 중에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 사용하는 것일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 본 발명의 일 실시예에서, 상기 염기성 첨가제는 NEt_4OH 를 사용할 수 있다.

[0047]

본 발명의 일 실시예에서, 상기 S200단계에서의 상기 혼합용액 내 상기 중합용 단량체는 스즈키 커플링(suzuki coupling) 반응에 의해 중합되는 것일 수 있다. 상기 스즈키 커플링은 팔라듐 등의 촉매를 사용하여 두 개 이상의 단량체를 커플링하는 공지된 기술로, 구체적으로 하나의 단량체에 포함된 비닐보론산(vinyl boronic acid) 또는 보론산(boronic acid)을 다른 단량체에 포함된 할라이드(halide)와 결합시키는 것일 수 있다. 이때, 상기 중합반응에 첨가된 촉매 및 염기성 첨가제에 의한 환원성 제거반응에 의해 크로스커플링(cross coupling)되어 중합생성물을 형성할 수 있다. 이에, 본 발명의 일 실시예에서, 상기 카바졸기를 갖는 단량체 및 상기 벤조티아디아졸기를 갖는 단량체는 각각 독립적으로 봉소기 및 할로젠기가 치환된 알콕시기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 헤테로사이클로알킬기, 또는 헤테로고리기일 수 있다.

[0049]

상기 S200단계에서 중합생성물을 형성한 이후에, 상기 혼합용액 내 상기 중합생성물을 침전시켜 정제할 수 있다(S300). 상기 침전 공정 및 상기 정제 공정은, 상기 혼합용액 내에 혼합되어 있는 중합생성물을 수득하기 위한 것이며, 또한, 상기 중합생성물 수득시 상기 중합생성물의 내부에 잔존해 있을 촉매, 염기성 첨가제 및 미반응 단량체들을 제거하기 위한 것일 수 있다.

[0050]

구체적으로, 상기 혼합용액 내 중합생성물을 침전시키는 방법은 통상의 침전법을 사용할 수 있어, 특별히 한정하지는 않는다. 예를 들어, 메탄올(methanol) 및 아세톤(acetone)이 9 대 1의 비율로 혼합된 혼합용매를 사용하여 상기 중합생성물을 침전시킬 수 있으나, 이는 중합생성된 고분자의 종류에 따라 변화될 수 있다.

[0051] 상기 침전시킨 중합생성물을 정제하는 방법은 통상의 고분자 용액중합의 정제방법을 사용할 수 있어, 특별히 한정하지는 않는다. 예를 들어, 메탄올, 아세톤, 헥세인 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 어느 하나의 정제용매를 사용하여 상기 중합생성물을 정제시킬 수 있으나, 이는 중합생성된 고분자의 종류에 따라 변화될 수 있다.

[0052] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

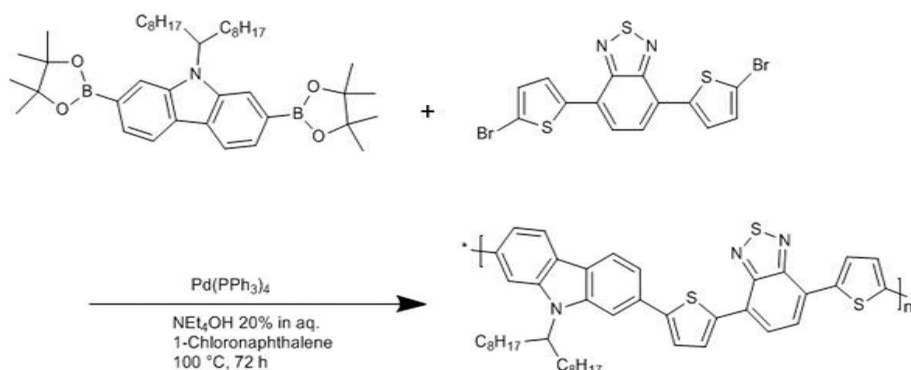
[실시예]

[실시예1: 1-클로로나프탈렌을 이용한 PCDTBT의 제조]

[0055] Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT)를 제조하기 위하여, 제1 단량체인 2,7-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-N-9"-heptadecanylcarbazole 및 제2 단량체인 4,7-di(2'-bromothiophen-5'-yl)-2,1,3-benzothiadiazole를 준비하였다. 250mg(0.30mmol)의 상기 제1 단량체 및 173mg(0.30mmol)의 상기 제2 단량체를 1-클로로나프탈렌에 용해시키고, 여기에, 22.0mg(0.15mmol)의 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 및 20% 농도의 수용액(aqueous) 상태의 NEt_4OH 를 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 중합반응은 아르곤(Ar) 분위기하에 약 100℃의 온도에서 3일 동안 중합반응을 유지시켰다. 고품질의 중합생성물 수득을 위한, 최적 조건을 찾기 위해 다른 모든 조건은 유지한 채, 1-클로로나프탈렌의 함량을 달리하여 혼합용액의 농도를 0.07mol/L, 0.15 mol/L, 0.30 mol/L 및 0.75 mol/L로 나누어 중합시켰다.

[0056] 그런 다음, 중합된 고분자 생성물을 수득하기 위해 메탄올과 아세톤이 9대 1 비율로 혼합된 혼합용매를 사용하여 침전시키고 이 후, 메탄올(methanol), 아세톤(acetone) 및 헥세인(hexane)으로 각각 6시간, 6시간, 12시간씩 속슬렛 추출(S Soxhlet extraction)법으로 상기 고분자 생성물을 정제시켜, PCDTBT를 수득하였다. 구체적인 중합반응 과정은 하기 반응식 1과 같다.

[반응식 1]



[0058] 실시예2: 트리클로로벤젠(trichlorobenzene)을 이용한 PCDTBT 중합

[0061] 상기 실시예1에서 1-클로로나프탈렌 대신에 트리클로로벤젠을 사용한 것을 제외하고는, 모든 공정조건을 동일하게 수행하여 PCDTBT를 중합생성하였다.

[0063] 실시예3: 디클로로벤젠(dichlorobenzene)을 이용한 PCDTBT 중합

[0064] 상기 실시예1에서 1-클로로나프탈렌 대신에 디클로로벤젠을 사용한 것을 제외하고는, 모든 공정조건을 동일하게 수행하여 PCDTBT를 중합생성하였다.

[0066] 비교예1: 톨루엔(toluene)을 이용한 PCDTBT 중합

[0067] 상기 실시예1에서 1-클로로나프탈렌 대신에 톨루엔을 사용한 것을 제외하고는, 모든 공정조건을 동일하게 수행하여 PCDTBT를 중합생성하였다. 배치(batch)별 고분자 중합결과를 파악하기 위하여 중합반응 배치를 A 부터 L까

지 나누어 수행하였다.

[0069] 실험예1: 실시예3의 PCDTBT에 대한 NMR측정

[0070] 실시예3의 PCDTBT에 대한 핵자기공명(nuclear magnetic resonance) 분광분석기를 이용하여 분석하였다. 분석결과는 ^1H NMR (400 MHz, 1,2-dichlorobenzene- d_4 , δ ppm): 8.42 (br, 2H), 8.35 (br, 2H), 8.01 (br, 2H), 7.89 (br, 2H), 7.80 (br, 2H), 7.44 (br, 2H), 4.73 (s, 1H), 2.68 (br, 2H), 2.15 (m, 2H), 1.30 (br, 8H), 1.23(br, 16H), 0.96 (m, 6H) 이다. 이를 통해, 기존에 합성되는 PCDTBT와 동일한 물질임을 확인할 수 있었다.

[0072] 실험예2: 실시예1 및 비교예1의 PCDTBT에 대한 GPC측정

[0073] 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)를 이용하여 상기 실시예1 및 상기 비교예1에서 중합생성된 PCDTBT의 분자량을 측정하였다. 측정결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0074]

구분	Mn(kDa)	Mw(kDa)	PDI
실시예1	61	117	1.9
비교예1(배치A)	27	73	2.7
비교예1(배치B)	33	69	2.1
비교예1(배치C)	28	67	2.4
비교예1(배치D)	39	74	1.9
비교예1(배치E)	28	65	2.3
비교예1(배치F)	38	87	2.3
비교예1(배치G)	20	58	2.9
비교예1(배치H)	27	68	2.5
비교예1(배치I)	21	63	3.0
비교예1(배치J)	13	31	2.4
비교예1(배치K)	12	28	2.3
비교예1(배치L)	6.6	14	2.1

[0076] 상기 표 1에서 Mn은 고분자의 수평균 분자량이며, Mw는 중량평균 분자량, PDI는 다분산성 지수(polydispersity index)이다. 일반적으로 PDI가 클수록 분자량 분포가 넓은 것을 의미한다.

[0077] 상기 표 1을 참조하면, 비교예1에서 수득된 고분자 생성물의 수평균 분자량이 낮은 편이며 PDI도 거의 2 내지 3 정도로 매우 높은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 종래의 톨루엔을 이용한 중합법인 비교예1의 각각의 배치에서 생성된 고분자 생성물의 분자량은, 같은 합성법 하에서 같은 합성 조건을 통해 중합되었음에도 일정치 않으며 그 크기 또한 높지 못한 것을 확인할 수 있다. 반면, 본 발명의 실시예1에서 수득된 고분자 생성물은 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량이 상대적으로 매우 높으며, PDI 또한 비교예1의 고분자보다 1에 가까운 낮은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 실시예1에서 수득된 고분자 생성물은 높은 분자량을 갖는 고품질의 고분자 위주로 형성된 것을 의미할 수 있다. 즉, 본 발명의 염소계 유기용매를 이용한 중합방법을 통해 고품질의 고분자 생성물을 균일하게 제조할 수 있음을 알 수 있다.

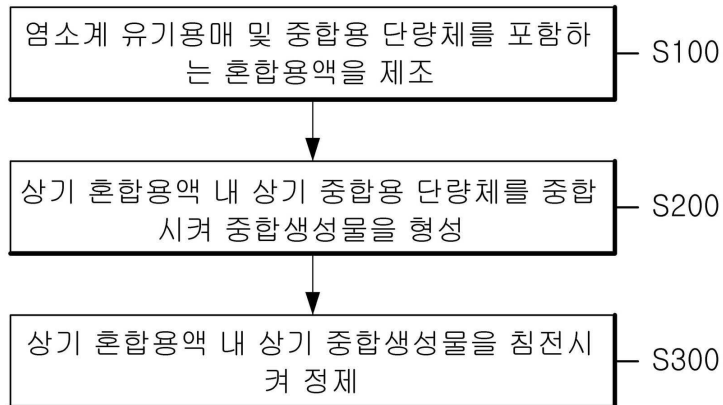
[0079] 도 2(a) 내지 도 2(b)는 본 발명의 실험예2의 비교예1 및 실시예1 PCDTBT의 분자량 분포도이다.

[0080] 도 2(a) 내지 도 2(b)를 참조하면, 비교예1의 톨루엔을 이용하여 중합생성된 PCDTBT에 비해 본 발명의 염소계 유기용매를 이용하여 중합생성된 PCDTBT가 해당 고분자 생성물 내에 높은 분자량 부분이 차지하는 비율이 상대적으로 높은 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명은 염소계 유기용매를 이용한 중합방법을 통해 높은 분자량을 갖는 고품질의 고분자 부분을 용이하게 수득(중합생성된 전체 PCDTBT의 90% 이상임)할 수 있으므로, 종래의 톨루엔을 이용한 고분자 중합방법(통상적으로, 평균 수율이 60%이하임)보다 고품질 고분자 부분에 대한 수득율을 향상시킬 수 있다.

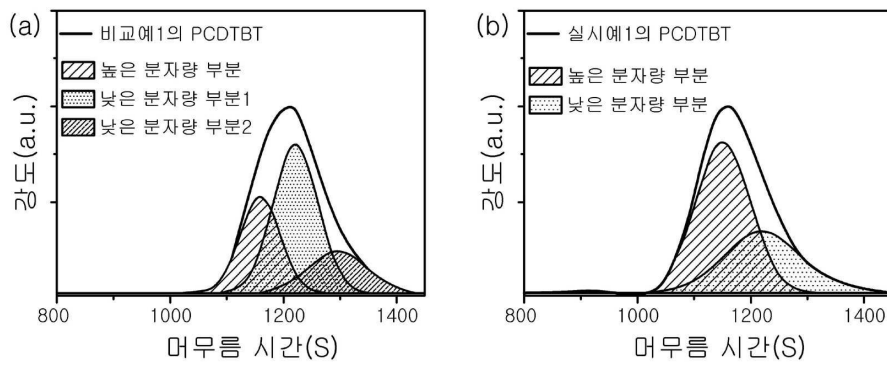
- [0082] 도 3(a) 내지 도 3(b)는 본 발명의 비교예1의 PCDTBT 중합반응을 수행한 반응기 내부를 나타낸 이미지 및 중합 생성된 PCDTBT의 GPC측정결과를 나타낸 도표이다.
- [0083] 도 3(a)는 비교예1의 톨루엔을 이용한 PCDTBT 중합반응이 수행된 반응기를 나타낸 이미지로, 반응기 벽면에 중합 생성된 고분자 일부가 석출되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 반응기에서 중합생성된 PCDTBT의 GPC분석 결과인 도 3(b)를 참조하면, 비교예1의 반응기 내에서 중합생성된 PCDTBT가 석출 부분(precipitate part)과 석출되지 않고 용해된 부분(solvated part)으로 나누어지면서 분리 생성되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 석출 부분의 PCDTBT의 머무름 시간(retention time)이 상대적으로 빠른 것을 통해 석출된 PCDTBT가 분자량이 큰 고분자임을 알 수 있다. 이를 통해, 비교예1의 톨루엔의 낮은 용해도에 의해 분자량이 큰 고분자가 용해되지 못하고 석출됨에 따라 중합 반응기 내의 환경과 중합루트가 다변화되어 동일한 합성법을 수행하여도 상기 실험예2와 같이, 분자량과 분포가 다른 고분자 물질이 생성됨을 확인할 수 있다.
- [0085] 도 4(a) 내지 도 4(b)는 본 발명의 실시예1 내지 실시예3의 PCDTBT 중합반응을 수행한 반응기 내부를 나타낸 이미지 및 중합생성된 PCDTBT의 GPC측정결과를 나타낸 도표이다.
- [0086] 도 4(a)를 참조하면, 실시예1 내지 실시예3의 반응기에서는 중합 생성된 고분자의 석출이 제어되어 반응기 벽면에 석출물이 발생하지 않은 것을 확인할 수 있다. 이러한 반응기에서 중합생성된 PCDTBT의 GPC분석결과인 도 4(b)를 살펴보면, 염소계 유기용매의 용해 능력이 높아짐에 따라 중합 생성물인 고분자의 분자량의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 용해 능력이 큰 용매를 사용함에 따라 합성되는 고분자의 분자량 분포가 넓고 기울어진 봉우리 형태에서 좁고 단봉 형태인 분포를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는, 원하는 분포대의 고분자 물질을 높은 수율로 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 상기와 같이, 본 발명의 1-클로로나프탈렌 등의 염소계 유기용매는 용해도가 높아 중합반응 중 고분자의 석출을 억제할 수 있음을 알 수 있다.
- [0088] 도 5는 본 발명의 실시예1의 1-클로로나프탈렌의 농도에 따른 PCDTBT 고분자 분자량 분포도이다.
- [0089] 도 5를 참조하면, 실시예1의 용매로 사용된 1-클로로나프탈렌의 농도를 변화시켜 이를 포함하는 중합반응물인 혼합용액의 농도를 조절함으로써, 중합생성된 PCDTBT의 고분자 분자량 분포를 함수적으로 제어할 수 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 전술된 바와 같이, 높은 용해도를 갖는 염소계 유기용매를 사용함에 따라 반응 중 제어 불가능했던 고분자의 석출 발생이 억제됨에 따라 농도조절을 통해 용이하게 고분자 분자량 분포를 제어할 수 있는 것으로 볼 수 있다.
- [0091] 도 6은 본 발명의 실시예1에서 제조된 PCDTBT를 적용한 고분자 태양전지의 전류전압 특성을 나타낸 도표이다.
- [0092] 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예1에서 생성된 PCDTBT를 적용한 태양전지의 광전 효율이 종래의 PCDTBT 고분자 기반 태양전지에서 가장 높은 광전 효율과 유사한 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 염소계 유기용매를 이용한 고분자 중합방법은 염소계 유기용매 사용 및 이의 농도 조절을 통해서도 고품질의 분자량 대를 갖는 고분자를 용이하게 제조할 수 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0094] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

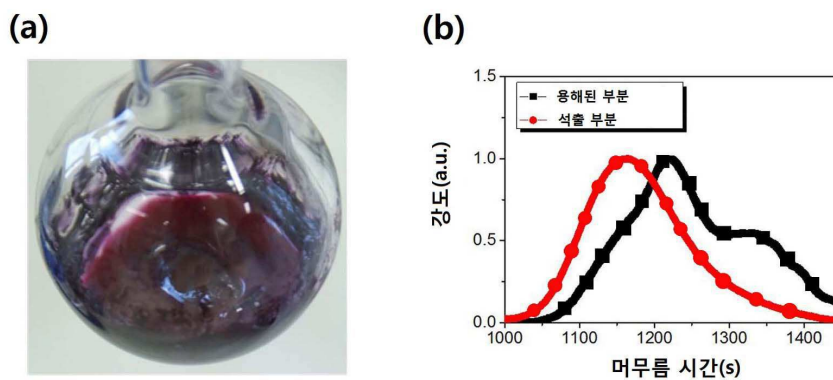
도면1



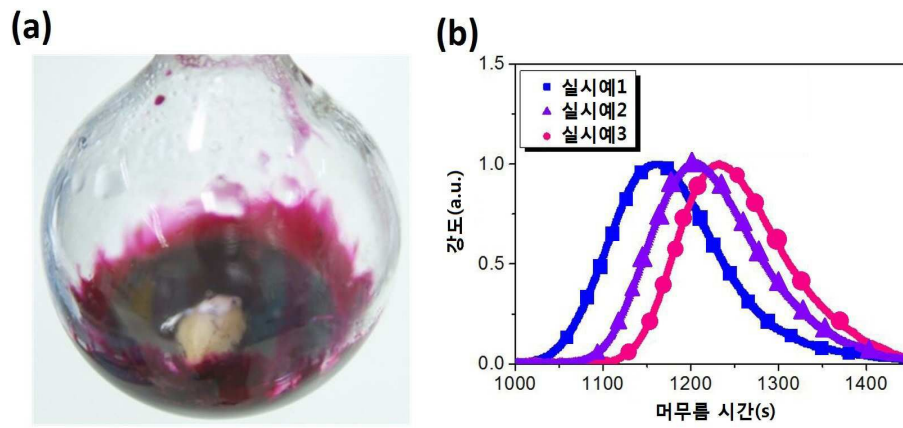
도면2



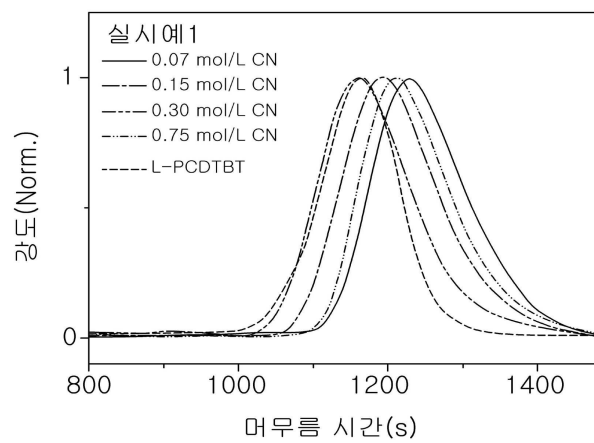
도면3



도면4



도면5



도면6

