

폴리아세틸렌 및 그 유도체 : 합성과 기능

갈 영 순 · 최 삼 권*

서 언

고분자 주쇄에 공액이중결합을 도입하는 방법은 다음과 같이 여러 가지가 있다. 첫째는 촉매나 개시제를 사용한 부가중합에 의한 것으로 가장 많이 이용되고 있는 방법이다.^{1,2} 둘째는 dialdehyde와 diamine을 축합반응시켜 polyazine이나 polyazomethine을 합성하는 것이며,^{3~5} 셋째는 티오펜이나 피롤과 같은 방향성 헤테로고리 화합물을 전기화학중합시켜 폴리(티오펜)이나 폴리(피롤)을 만드는 것이며,^{6~9} 넷째는 최근에 연구되고 있는 방법으로서 공액이중결합을 포함하고 있지 않은 고분자(prepolymer)를 합성한 후 이것을 반응시켜 공액이중결합을 포함하는 중합체를 합성하는 방법이다.¹⁰ 이밖에도 개환중합에 의하거나 디아세틸렌 화합물의 고상중합에 의한 방법등이 알려져 있다.

고분자 주쇄에 공액이중결합을 포함하는 고분자들은 일반적으로 전기전도성을 보이며 상자성이고 에너지의 이동과 전환이 가능하며 화학반응성과 착물형성능력이 있는 등의 특성을 보인다. 지난 10여년간 이들 중합체를 이용한 고분자 배터리, 태양

전지, EMI차폐기, 분리기능막등으로의 응용에 관한 연구가 광범위하게 진행되어 왔다. 전도성 고분자에 대한 관심이 고조됨에 따라 국내에서도 많은 연구자들이 전도성 고분자에 관계되는 논문^{11~15}이나 총설^{16~24}을 학술지에 발표한 바 있다.

본 총설에서는 지금까지 많이 연구되어온 여러 형태의 전도성 고분자중 폴리아세틸렌 및 그 유도체들의 합성에 관한 연구동향을 간단히 설명하고 그 전기전도성과 최근에 연구되고 있는 흥미로운 몇가지 신기능에 대해서 설명하고자 한다.

합 성(Synthesis)

폴리아세틸렌(Polyacetylene)

1931년 Nieuwland등²⁵에 의해 아세틸렌을 염화구리의 산성용액(pH=1.5)에 통과시킴으로서 이량체(dimers), 삼량체(trimers), 및 올리고머(oligomers)로 이루어진 화합물이 처음으로 합성되었다. 폴리아세틸렌의 합성에 관한 본격적인 연구가 시작된 것은 Ziegler-Natta 촉매가 개발되고난 이후이다. Ziegler-Natta 촉매나 이와 유사한 다른 촉

Polyacetylene and Its Derivatives: Synthesis and Functions

국방과학연구소(Yeong-Soon Gal, Agency for Defense Development, 2-4-5, P. O. Box 35, Daejeon 300-600, Korea)

*한국과학기술원 화학과(Sam-Kwon Choi, Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, P. O. Box 150, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

매에 의해서 제조된 폴리아세틸렌은 잿빛 혹은 검은 색의 준결정성 분말로서 어떠한 유기용매에도 용해하지 않고 녹기전에 분해하며 공기산화에 매우 약하다.

1960년 $[P(C_4H_9)_3]_2NiCl_2$ 와 $NaBH_4$ 를 THF에 녹인 Wilkinson 촉매가 개발되었으며²⁶ 그 밖에도 많은 전이금속계 촉매가 개발되어 사용되었다.^{27~29}

1974년 일본의 Shirakawa 등은 기계적으로 강한 free-standing 필름을 만들기에 이른다.^{30,31} 이들은 $Ti(O-Bu)_4-Et_3Al(Al/Ti=3\sim 4)$ 촉매용액에 아세틸렌 가스를 통과시킴으로써 폴리아세틸렌 필름을 제조하였는데 $-78^\circ C$ 이하에서는 완전히 cis 구조를 갖는 중합체가, $150^\circ C$ 이상에서는 완전히 trans 구조를 갖는 중합체가 얻어졌다. 이 Shirakawa 방법은 가공성이 나쁜 폴리아세틸렌의 단점을 어느 정도 개선시킨 방법이기도 하나 이 역시 불용이며 공기산화에 민감 하기 때문에 유기용매에 용해하는 폴리아세틸렌을 합성하고자 하는 시도가 이루어졌다. 즉 폴리아세틸렌을 폴리(스티렌)이나 폴리(이소프렌)에 그래프트 시킴으로써 용해성을 갖는 폴리아세틸렌을 합성하였다.^{32,33}

폴리아세틸렌 합성의 또 다른 방법으로는 서론에서 간단히 언급한 바와 같이 prepolymer를 먼저 합성한 후 고분자 반응에 의해서 폴리아세틸렌을 합성하는 것이다. 이 방법의 장점은 일반적으로 생성된 최종 고분자가 유기용매에 불용성이며 불용성이기 때문에 용액 및 용융가공이 불가능한데 반해 폴리아세틸렌의 prepolymer는 유기용매에 용해하여 분자량 측정이나 구조확인등이 가능하고 가공이 용이하여 간단한 고분자 반응으로 폴리아세틸렌을 합성할 수 있기 때문에 최근 많이 연구되고 있다.

1987년 BASF의 Naarmann 등은 도핑에 의하여 구리의 전기전도도보다 약간 낮은 전기전도도(약 $147,000\Omega^{-1}cm^{-1}$)를 보이면서 공기산화에 수 주간 안정한, 혁기적인 폴리아세틸렌 필름의 제조를 발표하였다.^{34~37} 이들은 $Ti(OC_4H_9)_4/Et_3Al$ 을 포함한 실리콘 오일 반응용액에서 아세틸렌을 중합시

켜 균일하고 결함이 없으면서 약 550%의 연신율을 보이는 폴리아세틸렌 필름을 합성하였다.

단일치환된 폴리아세틸렌 (Monosubstituted Polyacetylene)

단일치환된 아세틸렌들 역시 열, 빛, 방사선조사 (radiation), 이온 개시제등에 의하여 중합이 시도되었으나 대부분의 경우 치환기의 입체장애로 인하여 고 분자량의 중합체가 얻어지지 않고, 선형 올리고머나 시클로트라이머가 주로 생성되었다.³⁸

1974년 일본의 Masuda 등에 의하여 지금까지 주로 cycloolefin의 metathesis 중합에 사용되어온 W- 및 Mo-계 촉매가 페닐아세틸렌의 중합에 매우 효과적이라는 사실이 밝혀졌다.³⁹ 대부분의 중합이 한 시간 이내에 완결되며 80%이상의 중합수율과 10,000을 넘는 분자량의 폴리(페닐아세틸렌)이 합성되었다. 여러가지 형태의 조촉매(특히 유기티네 화합물)를 사용함으로써 거의 정량적인 수율과 높은 분자량을 갖는 중합체를 합성하였다.⁴⁰

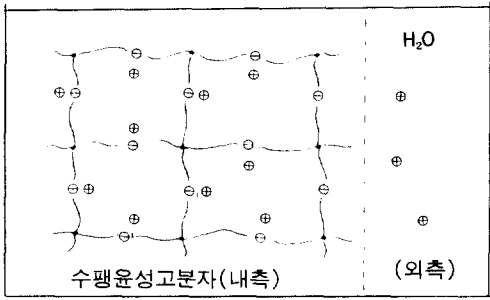
CCl_4 용매에서 $W(CO)_6$ 을 자외선 조사시켜 만든 촉매 system으로 페닐아세틸렌을 중합시킨 결과, 분자량이 십만에 가까운 폴리(페닐아세틸렌)이 합성되었다.^{41,42}

최근에 WCl_6 혹은 $MoCl_6$ 와 $EtAlCl_2$ 로 조성된 촉매 system이 2-에틸닐피리딘이나 프로파길 할라이드의 중합에서 다른 어떤 촉매 system 보다 효과적이라는 사실이 밝혀졌다.^{43~45}

양쪽치환된 폴리아세틸렌 (Disubstituted Polyacetylene)

Disubstituted 아세틸렌의 중합 역시 많은 연구 대상이 되어 왔는데 이들은 monosubstituted 아세틸렌의 경우보다 입체적 요인에 의해서 일반적으로 중합수율이 낮고 분자량이 크지 않다.⁴⁶

Disubstituted 아세틸렌의 중합은 1960년대로 거슬러 올라간다. 한쪽 치환기가 $-CO_2Me$ 이고 다른 치환기가 phenyl, methyl, CO_2Me 인 경우 DMF, DMSO, HMPA 등의 용매에서 5~10mol%의 $PhS-Na^+$ 나 $t-BuO^-K^+$ 를 개시제로 하여 중합시켰는데 이 경우 중합수율이 낮고 분자량은 2000~3000 정



(-) : 고분자 전해질, (+) : 가동이온, (●) : 가교점

Fig. 4. 수팽윤성고분자 구조의 이론적 모형도

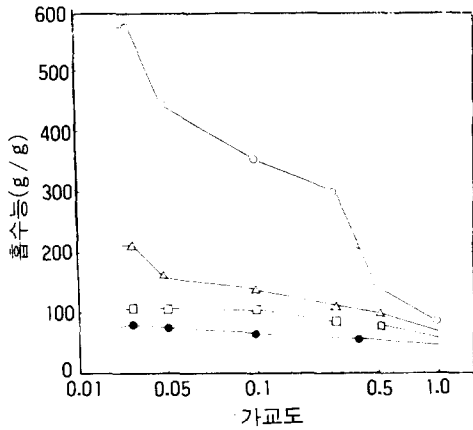


Fig. 5. 수팽윤성 고분자의 흡수능에 미치는 가교도 효과

- : Starch-poly(sodium acrylate),
- △ : Poly(sodium acrylate)
- : Carboxymethyl cellulose
- : Poly(vinyl alcohol)

할 수 있다. 한편 중합체의 표면적이 클수록 흡수속도는 높아지나 실제로 너무 미세한 분말상 가루는 팽윤시 서로 뭉쳐 팽윤이 방해되므로 거친 입자로서 표면적을 증가 시키는 다공질 제품이나 비늘편상의 flake가 높은 흡수속도를 보인다. 섬유상 제품은 모세관 현상으로 인하여 흡수속도가 다공성이나 flake상보다 높지만 흡수능이 매우 낮은 단점이 있다. 그러므로 제품의 용도에 따라 상기한 3가지 흡수능을 조절하는 상품설계가 필요하다.

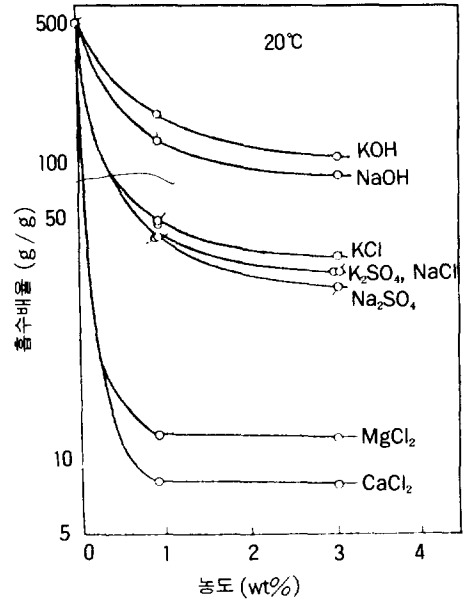


Fig. 6. 전해질 용액들 중에서의 흡수능

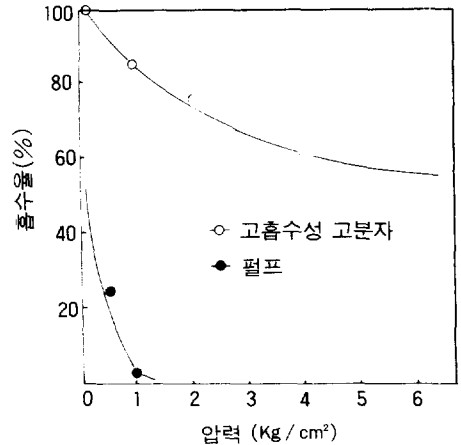


Fig. 7. 압력하에서의 흡수율

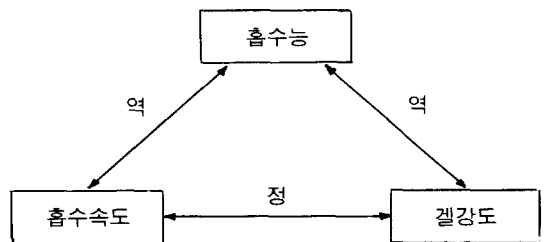


Fig. 8. 수팽윤성고분자 물성의 상호관계

도였다.^{46,47}

1967년 Ph_3P , Et_2PH , 및 Me_3N 의 존재하에서 hexafluorobut-2-yne를 중합시켜 합성한 중합체가 열중량분석 결과 425°C까지 전혀 무게감소를 보이지 않는, 즉 열적으로 아주 안정하다고 발표한 바 있다.

1980년대에 들어서기까지는 위에서 설명한 몇 연구를 제외하고는 거의 체계적인 연구가 이루어지지 않았지만 80년대에 들어와 큰 입체적 장애를 받는 system에 적합한 촉매 system이 속속 개발되고 실리콘을 포함한 양쪽 치환된 폴리아세틸렌이 매우 높은 기체투과성을 보임에 따라 disubstituted 폴리아세틸렌에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Disubstituted 아세틸렌의 중합에 사용된 촉매는 주로 전이금속계 촉매로서 W, Mo, Ta등을 포함한다. 1982년 Masuda등은 1-chloro-2-phenylacetylene의 중합에서 $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-CCl}_4\text{-hv}$ system이 중합수율과 분자량면에서 기존의 어떤 촉매 system보다 효과적이라는 사실을 발표했다.⁴⁸

Trimethylsilyl기를 포함하는 disubstituted 폴리아세틸렌의 산소투과성이 매우 우수하다는 사실이 밝혀진 이후⁴⁹ 이와 유사한 유도체들의 합성과 이들의 특성에 관한 연구가 최근에 많이 진행되고 있다.^{50~53}

비공액 디인(Nonconjugated Diyne)의 고리화중합 중합체내에 고리(ring)구조를 생성시키면서 진행되는 고리화중합(cyclopolymerization)은 1940년대 말 미국의 Butler등이^{51,52} diallyl 화합물의 4차 암모늄염을 라디칼 중합시킴으로서 처음 시도된 이래 계속 연구되어 오고 있으며, 이러한 diallyl계 중합체를 이용하여 음이온 교환수지나 정전기 방지제, 의약품의 용도로 사용하고자 하는 연구가 활발히 진행되어 왔다.⁵³

반면에 단일치환된 아세틸렌의 일종인 비공액 디인(nonconjugated diyne)들의 중합에 관한 연구는 1961년 Stille등에⁵⁴ 의해서 $\text{TiCl}_4 / (i\text{-Bu})_3\text{Al}$ (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.

1980년 미국의 Gibson등은^{55,56} 액상의 모노머인 1,6-heptadiyne을 Ziegler-Natta계 균일 촉매 [$\text{Ti}(\text{OR})_4 / \text{Et}_3\text{Al}$, $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, and $n\text{-C}_3\text{H}_7$]하에서 특수한 장치를 사용하여 중합시킴으로서 금속광택을 보이는 불용의 free standing 필름을 처음으로 합성하였다.

최근에 유사한 구조를 포함하면서 치환기를 도입함으로써 유기용매에 용해하여 film casting이 용이하고 공기산화에 안정한 여러 중합체들의 합성과 그 물성에 관한 연구가 수행되었다. 그 대표적인 예가 poly(dipropargyl silane)s,^{57,58} poly(diphenyldipropargyl methane),⁵⁹ Poly(dipropargyl sulfone)^{60,61} 등이다. 이들의 경우 여러가지 촉매 system에 의해 중합이 시도되었는데 주촉매로 WCl_6 나 MoCl_5 를 사용하고 조촉매로 EtAlCl_2 와 같은 유기알루미늄 화합물을 사용했을 경우 높은 중합수율의 중합체를 합성할 수 있었다. 또한 치환기가 클수록 중합수율이 높았고 용매에 대한 용해성도 우수했다.

폴리아세틸렌 및 그 유도체들의 기능 (Functions of Polyacetylene and Its Derivatives)

전기 전도성

폴리아세틸렌 및 그 유도체들은 주쇄에 공액이 중결합을 포함하므로 여러 dopant로 도핑시키면 반도체 영역($10^{-9} \sim 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)의 전기전도도를 보인다. 이 중에서 가장 간단한 구조를 갖는 것이 폴리아세틸렌으로서 이에 대한 연구는 1974년 Shirakawa 등에^{30,31} 의해 균일한 폴리아세틸렌 필름이 합성된 이래 이것을 이용한 전도성 및 그 응용에 관한 연구가 본격적으로 진행되었다.

폴리아세틸렌 필름 자체만의 전기전도도는 cis

형인 경우가 $1.7 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, trans형인 경우가 $4.4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이며 여러가지 dopant를 사용하여 도핑시켰을 때 전도도는 현저히 증가하며 AsF_5 를 도펀트로 사용한 경우가 $5.6 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로 가장 높다.

1987년 Naarmann 등이^{34,35} 새로운 방법으로 합성한 폴리아세틸렌 필름은 공기산하에 매우 안정하며 도핑시 전기전도도가 약 $147,000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 값을 보인다고 발표했다.

이 폴리아세틸렌 필름은 합성조건에 따라 다소 차이는 있지만 적외선 분광 스펙트럼으로 확인한 결과 cis형의 비율이 70~80%였다. 또한 중합체내에 포화된 SP^3 탄소가 없다는 사실이 $^{13}\text{C-NMR}$ 분석에 의해서 확인되었다(Shirakawa 방법에 의해서 합성한 폴리아세틸렌 필름의 경우 포화된 SP^3 탄소는 4%이다).

폴리아세틸렌 유도체들의 전기전도도는 치환기에 의해서 입체적 장애를 받기 때문에 효과적인 공액구조가 파괴되므로 치환기가 없는 폴리아세틸렌보다 훨씬 떨어진다. 반면에 이들은 유기용매에 대부분 완전히 용해하며 공기산하에 안정하기 때문에 이들의 전도성에 관한 연구도 활발히 진행되어 왔다. 지금까지 가장 많이 연구된 폴리(페닐아세틸렌)의 전기전도도는 AsF_5 및 I_2 로 도핑시켰을 때 각각 $1.1 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 및 $1.8 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 였다. 치환기가 방향족 헤테로고리 화합물인 경우 이들의 전기전도도는 헤테로 원소가 없는 경우보다 다소 높았으며⁶² 치환기가 N-methyl-3-carbazolyl인 경우가 $8.0 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로 가장 높은 전도도를 보였다.⁶³

폴리아세틸렌 유도체들 중에서 최근에 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.

그 대표적인 예가 poly(1,6-heptadiyne)인데 실온, 진공조건하에서 poly(1,6-heptadiyne) 필름을 I_2 증기로 도핑시킨 결과 약 1시간 후에 전기전도도는 $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 에서 $10^{-2} \sim 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로 급격히 증가한다.⁵⁶ 이같이 최대값을 보인 후 계속 도핑이 진행되면 전도도는 약 10배 감소한 후 일정한 값을 유지한다. 최대 전도도를 보인 후 도핑이 더 진행됨에 따라 전도도가 감소되는 것은 과량의 I_2 에 의한 주쇄에 있는 공액이중결합의 재배열(rearrangement)에 의해서 공액구조가 부분적으로 파괴되기 때문이다. Poly(1,6-heptadiyne) 자체도 폴리아세틸렌과 마찬가지로 공기산하에 매우 민감하며 유기용매에 녹지 않는 단점이 있다.

최근에 공액주쇄와 떨어진 위치(β -position)에 치환기를 도입함으로써 치환기 도입에 따른 전도도 감소를 극소화시키면서 용해성을 부여하여 쉽게 필름으로 캐스팅할 수 있는 새로운 소재들이 개발되었다. 그 대표적인 예가 poly(dipropargyl silane)s와 poly(dipropargyl sulfone)이다. 이들로 부터 제조한 pellet를 I_2 로 도핑한 후 측정된 전기전도도는 조건에 따라 다소 차이는 나지만 $10^{-3} \sim 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 값을 보였다.⁵⁷ 이들로 부터 제조한 film을 I_2 로 도핑한 후 측정된 전기전도도는 약 $10^0 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로 높게 나타났다.

기체 투과성

최근에 막분리가 에너지 절약의 중요한 한 방법으로서 각광을 받게됨에 따라 고분자 분리막에 관한 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 예를 들면 산소부화막, 헬륨의 분리, 천연가스로 부터 CO_2 나 SO_2 의 제거에 관한 연구등이다.⁶⁴

1983년 Masuda 등에 의해 폴리아세틸렌 유도체들중의 하나인 poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]의 산소투과성에 관한 연구 결과, 지금까지 알려진 고분자 중에서 가장 높은 산소투과상수를 보이는 폴리(디메틸 실옥산)⁶⁵ ($P_{\text{O}_2} = 6.0 \times 10^{-8}$, $P_{\text{N}_2} = 3.1 \times 10^{-8}$, $P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2} = 1.9$; $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ScmHg}$) 보다 10배 큰 산소투과성 ($P_{\text{O}_2} = 61 \times 10^{-8} \sim 83 \times 10^{-8}$)을 보이는 것으로 밝혀졌다(Table 1).

Table 1. Gas Permeability of Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]^a

Catalyst	P _{O₂} ^b	P _{N₂} ^b	P _{O₂} / P _{N₂}
N _b Cl ₅	72 × 10 ⁻⁸	42 × 10 ⁻⁸	1.7
N _b Br ₅	83 × 10 ⁻⁸	49 × 10 ⁻⁸	1.7
TaCl ₅	61 × 10 ⁻⁸	34 × 10 ⁻⁸	1.8
TaBr ₅	63 × 10 ⁻⁸	37 × 10 ⁻⁸	1.7

^aMeasured at 25°C. ^bIn units of cm³ (STP) / cm / (cm² s cmHg).

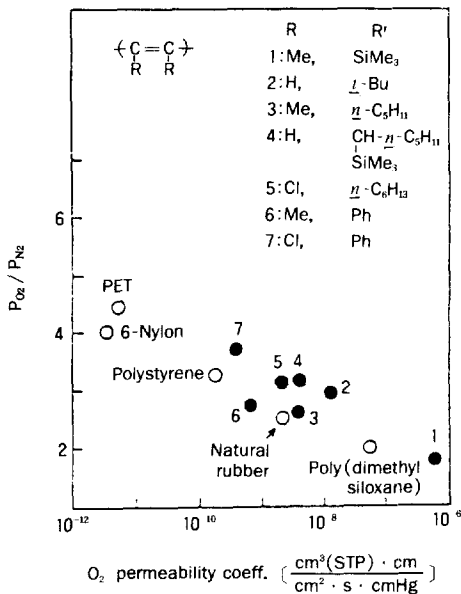


Fig. 1. Oxygen permeability coefficient (P_{O₂}) and selectivity (P_{O₂} / P_{N₂}) of typical polymers and substituted polyacetylenes (membrane thickness ~30 μm, 25°C).

이것의 투과선택도(P_{O₂} / P_{N₂})은 폴리(디메틸실옥산)보다 다소 낮은데 이것은 투과성이 우수할수록 투과선택성이 떨어지는 분리막의 일반적인 경향과 일치한다.

Fig. 1은 대표적인 상용고분자와 폴리아세틸렌 유도체(특히 양쪽치환된 폴리아세틸렌)의 산소투과계수(P_{O₂})와 투과선택도(P_{O₂} / P_{N₂})를 표시한 것이다.

Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]을 제외한

Table 2. Oxygen permeability coefficient (P_{O₂}) and P_{O₂} / P_{N₂} of substituted polyacetylenes (membrane thickness ~30 μm, 25°C)

-(C=C) _n -		P _{O₂} ^a	P _{O₂} / P _{N₂}
R	R'		
Me	SiMe ₃	6100	1.8
Me	SiEt ₃	860	2.0
Me	SiMe ₂ CH ₂ SiMe ₃	81	3.6
Me	SiMe ₂ CH ₂ CH ₂ SiMe ₃	45	3.4
Me	SiMe ₂ - <i>n</i> -C ₆ H ₁₃	17	3.2
H	CH(SiMe ₃)- <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	42	3.1
H	CH(SiMe ₃)- <i>n</i> -C ₇ H ₁₅	27	3.0
H	<i>t</i> -Bu	300	3.0
Me	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	34	2.5
Me	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	38	2.7
Me	Ph	7.5	2.7
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	Ph	33	3.1
Cl	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	22	3.1
Cl	Ph	8	4.7

^aUnit: 10⁻¹⁰cm³(STP) · cm / (cm² · sec · cmHg)

다른 폴리아세틸렌 유도체들의 산소투과성은 10⁻⁹ ~ 10⁻⁸cm³(STP) · cm / (cm² · sec · mmHg)로서 폴리(디메틸실옥산)보다 떨어지지만 투과선택도는 폴리(디메틸실옥산)보다 우수하다.

Table 2는 지금까지 연구된 폴리아세틸렌 유도체들의 P_{O₂} 및 P_{O₂} / P_{N₂}값을 표시한 것이다. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]이 가장 높은 P_{O₂} 값을 보이는 것은 먼저 설명한 바와 같으며 poly[1-(triethylsilyl)-1-propyne]과 poly(*t*-butylacetylene)의 경우도 역시 비교적 높은 산소투과성을 보인다.

Fig. 2은 여러 종류의 기체에 대한 폴리아세틸렌 유도체들의 투과계수를 도식적으로 나타낸 것이다.

여기에서 세가지 폴리아세틸렌 유도체들 모두가 유사한 polygonal line을 보이는 것으로 봐서 폴리아세틸렌 유도체로 부터 만든 고분자 막의 기체투과기구(permeation mechanism)가 유사하리라는 것을 예상할 수 있다. 즉 주사슬에 있는 공액이중결합과 그 인접 치환기가 기체투과에 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다.

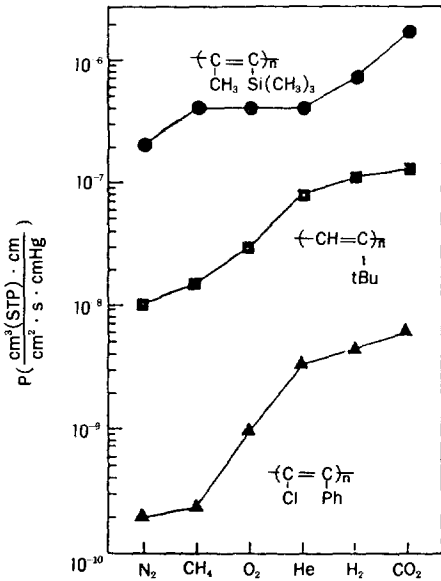


Fig. 2. Gas permeability through different types of polymers and substituted polyacetylenes (25°C).

폴리아세틸렌 유도체들의 기체투과성에 관한 연구로부터 다음과 같은 특성을 관찰할 수 있다.

첫째, 폴리(디메틸실록산)은 고무상($T_g < r.t.$)인데 반하여 poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne)이나 다른 폴리아세틸렌 유도체들은 유리상($T_g > 200^\circ\text{C}$)이다. 따라서 폴리아세틸렌 유도체들의 기체투과기구는 다른 상용고분자 막의 투과기구와는 다를 것이며 이들의 투과기구에 관한 연구는 진행중이나 아직 분명한 결과는 나와 있지 않은 상태다.

둘째, 대부분의 고분자 막은 온도가 올라갈수록 기체를 빨리 투과시키지만 poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne)의 P_{O_2} 및 P_{N_2} 에 대한 활성화에너지는 각각 -0.3 및 -0.2 Kcal/mol 로서 그 반대이다.

셋째, poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne)의 P_{O_2} 값은 실온에서 수개월 방치한 후 다시 측정하면 원래값의 1%까지 현저히 떨어진다. 이것은 poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne)막이 제조된 직후에는 많은 분자단위의 hole을 포함하지만 시간이 경과함에 따라 구조의 이완(relaxation)에 의하여 hole의 수가 줄어들고 그 크기가 작아지기 때문이다.

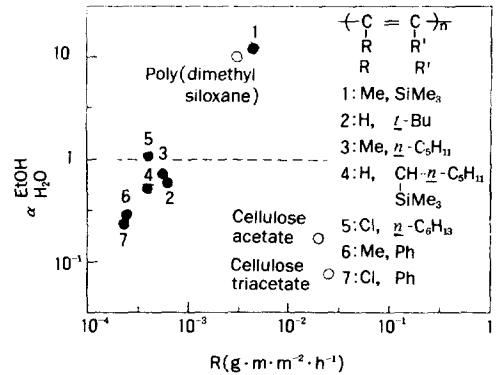


Fig. 3. Separation factor ($\alpha_{H_2O}^{EtOH}$) and specific permeation rate (R) of substituted polyacetylenes and other polymers in pervaporation (30°C).

이상에서 설명한 바와 같이 몇가지 폴리아세틸렌 유도체들의 기체투과성이 아주 우수하고 계속해서 새로운 소재의 개발이 예상되지만 앞으로 투과기구의 규명, 시간에 따른 투과도의 현저한 감소 방지등이 해결해야 할 문제점으로 남아 있다.

액체 혼합물의 분리

막을 통한 액체 혼합물의 분리는 흥미있는 새로운 분리방법이다. 저 효율의 증류법 대신 투과증발법(pervaporation)은 묽은 수용액으로부터 에탄올을 분리시키는 효과적인 방법으로 간주된다.

투과증발법은 혼합물의 액상(upstream side)과 기상(downstream side)사이에서 고분자 막을 사용하는 분리법이다. 에탄올과 물 혼합물의 투과증발에 대한 막의 성능은 분리인자(separation factor, $\alpha_{H_2O}^{EtOH}$)와 비투과속도(Specific permeation rate)에 의하여 결정된다. $\alpha_{H_2O}^{EtOH}$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$\alpha_{H_2O}^{EtOH} = \frac{Y_{EtOH} / (1 - Y_{EtOH})}{X_{EtOH} / (1 - X_{EtOH})}$$

여기서 X_{EtOH} 및 Y_{EtOH} 는 feed와 permeate에서 에탄올의 무게분율이다. 폴리(디메틸실록산)을 제외한 셀룰로오스 아세테이트, 폴리(페닐렌 옥사이드), 나일론, 폴리에틸렌, 및 네피온(nafion)과 같

은 대부분의 중합체들은 에탄올보다 물을 먼저 투과시키는 것으로 알려져 있다.^{66,67}

수용액으로 부터 에탄올을 분리하기 위해서는 에탄올을 먼저 투과시키는 막(ethanol-permselective membrane)을 사용하는 것이 좋다.

Fig. 3은 폴리아세틸렌 유도체들로부터 만든 분리막과 상용 분리막의 분리인자와 비투과속도를 표시한 것이다.

Poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne)을 제외한 다른 폴리아세틸렌 유도체들은 거의 투과증발능력이 없거나 물을 먼저 투과시키는(water-permselective) 데 반해 poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne)은 비투과속도가 클 뿐만 아니라 에탄올을 먼저 투과시킨다.

조사분해

포도레지스트 및 전자-빔 레지스트는 대 용량의 집적회로에서 중요한 역할을 한다.⁶⁸

폴리아세틸렌 유도체들 중에서 지방족 치환기를 갖는 중합체들은 일반적으로 조사(radiation)에 의해서 분해되는 성질이 있다.⁶⁹ 2-Octyne같은 지방족 양쪽치환 아세틸렌으로부터 합성한 중합체들의 경우 γ -선으로 조사시켰을 때 분자량이 현저히 감소한다(Fig. 4). 이와 같은 조사-분해 성질을 이용하여 지방족 치환기를 갖는 폴리아세틸렌 유도체들을 전자-빔 레지스트의 새로운 소재로 사용

할 가능성이 있다.

Poly(2-octyne)의 조사-분해는 산소 존재하에서 일어난다. 분해된 생성물은 carbonyl 및 hydroxyl기를 포함하므로 아세톤과 같은 극성용매에 완전히 용해한다. 이와 같은 용해도 차이가 레지스트 재료의 기본이다. Poly(2-octyne)의 G_s 값(흡수한 dose 100eV에 대해 주사슬이 끊어지는 수)은 약 12이다. 이 값은 현재 전자-빔 레지스트로 사용되고 있는 poly(methyl methacrylate) ($G_s \approx 2$)과⁷⁰ 비교하면 훨씬 우수함을 알 수 있다. 그러나 이러한 신소재가 실제 사용되기 위해서는 가공성과 경제성이 먼저 해결되어야 할 것이다.

고분자 반응

치환된 아세틸렌들로부터 합성한 중합체들을 화학반응시킴으로서 새로운 형태의 고분자 합성이 가능하다. Scheme I은 그 전형적인 예를 표시한 것이다.

(1)은 주사슬의 이중결합을 OH로 바꾼 것이며 (2)와 (3)은 desilylation을 통해 폴리아세틸렌과 폴리(페닐아세틸렌)을 합성하고자 하는 시도이다. 특히 (3)의 경우에는 완전히 desilylation이 되는데 이것은 (2)에서는 생성된 것이 불용성의 폴리아세틸렌을 포함하기 때문에 반응성이 떨어져서 완전히 desilylation되지 않지만 (3)의 경우는 생성물인 폴리(페닐아세틸렌)이 용매에 완전히 용해

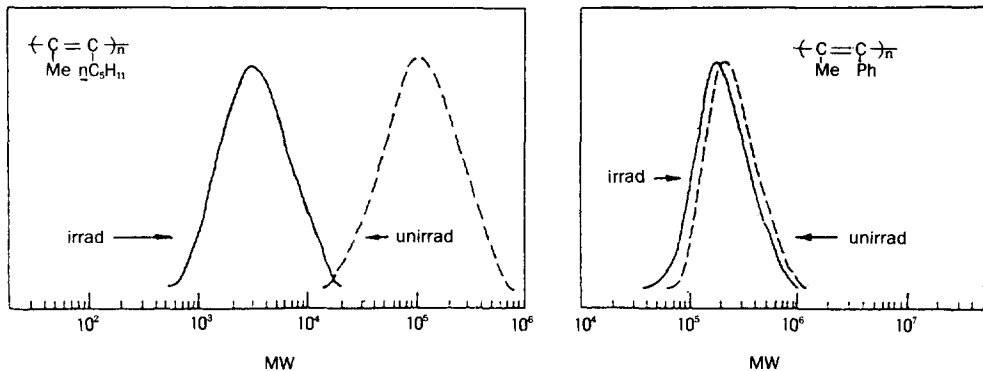
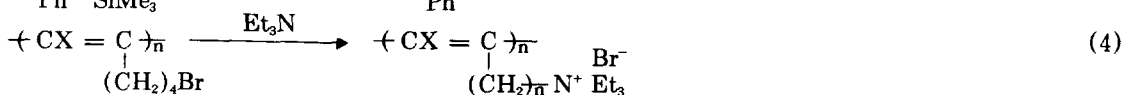
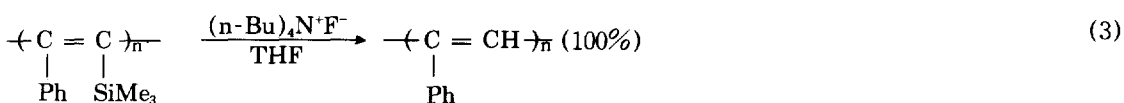
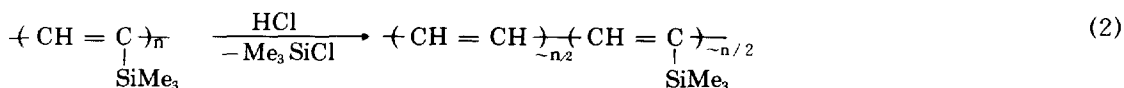
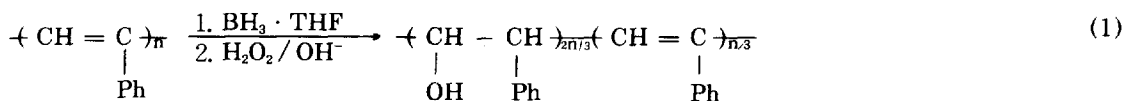


Fig. 4. Effect of γ -irradiation on the MW of substituted polyacetylenes : in air, 60°C, film (~0.1mm), total dose 40 Mrad, dose rate 2.2 Mrad · h⁻¹.



(X = H, Br)

Scheme I. Reactions of Polyacetylene Derivatives.

하기 때문에 desilylation이 용이하기 때문으로 생각된다.

Hydrophilic기를 갖는 아세틸렌계 중합체는 촉매를 사용한 직접중합법에 의해서는 만들 수 없기 때문에 (4)와 같이 중합체내 측쇄기의 반응에 의해서 합성하였다.

결 언

지금까지 폴리아세틸렌 및 그 유도체들의 합성과 여러가지 기능에 관하여 알아 보았다.

이들에 관한 연구는 다음과 같이 몇가지 분야로 나누어 질 수 있다. 첫째는 더 효과적인 촉매 system의 개발이며, 둘째는 새로운 단량체 및 그 중합체의 합성이며, 셋째는 블록 및 그래프트 공중합체를 합성하기 위한 새로운 고분자의 설계이며, 넷째는 고분자 구조확인과 그 물성에 관한 체계적인 연구이며, 끝으로 중합체의 새로운 기능개발에 관한 연구이다.

이러한 과제들이 성공적으로 수행되기 위해서는 고분자과학, 촉매화학, 유기화학, 재료과학등 여러 관련 학문분야에 종사하는 연구자들의 유효적절한 협력이 선행되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121(1987).
2. M. G. Chauser, Yu. M. Rodionov, V. M. Misin, and M. I. Cherkashiin, *Russ. Chem. Rev.*, **45**, 695(1976).
3. A. V. Topchiev, B. A. Kretsel, Yu. A. Popov, and L. D. Rosenstein, *J. Polym. Sci.*, **C4**, 1305 (1963).
4. C. F. D'Alelio and R. K. Schoening, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C3**, 105(1-969).
5. G. Manecke, W. E. Wille, and G. Kossmehl, *Makromol. Chem.*, **160**, 111(1972).
6. E. M. Genies, G. Bidan, and A. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 101(1983).
7. R. J. Waltman, J. Bargon, and A. Diaz, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1459(1983).
8. G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 173(1982).
9. H. S. C. Chan, H. S. Munro, C. Davies, and E. T. Kang, *Synth. Met.*, **22**, 365(1988).
10. J. H. Edwards, W. J. Feast, and D. C. Batt, *Polymer*, **25**, 395(1984).

11. T. J. Moon, C. H. Choi, and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **7**, 307(1983).
12. Y. K. Lee and H. S. Chung, *Polymer(Korea)*, **9**, 117(1985).
13. E. Y. Kang, E. J. Chung, and S. S. Im, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 317(1987).
14. Y. W. Park, C. Park, B. C. Lee, J. I. Jin, and K. S. Min, *J. Korean Phys. Soc.*, **20**, 89(1987).
15. J. K. Kim, J. S. Kim, S. I. Hong, and C. Y. Kim, *Polymer (Korea)*, **12**, 364(1988).
16. K. D. Ahn, *Polymer (Korea)*, **7**, 267(1983).
17. C. Y. Kim, *Polymer (Korea)*, **11**, 91(1987).
18. M. H. Lee, *Lucky Polym. Tech.*, 12(1987).
19. S. B. Lee and H. K. Kim, *J. Korean Text. Eng.*, **21**, 115(1984).
20. J. I. Jin, *Polymer (Korea)*, **12**, 301(1988).
21. Y. W. Park, *Polymer (Korea)*, **12**, 315(1988).
22. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **12**, 324(1988).
23. C. Y. Im and E. Y. Kang, *Polymer (Korea)*, **12**, 339(1988).
24. S. S. Im and E. Y. Kang, *Polymer (Korea)*, **12**, 339(1988).
25. J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing, and A. S. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4197 (1931).
26. M. L. H. Green, M. Nehme, and G. Willcinson, *Chem. Ind., (London)*, 1136(1960).
27. L. B. Luttinger, *J. Org. Chem.*, **27**, 1591(1962).
28. L. B. Luttinger, *Chem. Ind. (London)*, 1135 (1960).
29. R. Van Helden and E. C. Kooyman (Shell Oil Co), *Can. Pat.* 602,459(1960).
30. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11(1974).
31. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1943(1975).
32. F. S. Bates and G. L. Baker, *Macromolecules*, **16**, 77(1983).
33. F. S. Bates and G. L. Baker, *Macromolecules*, **16**, 1013(1983).
34. P. Zurer, *Chem. Eng. News*, June 22, 20(1987).
35. N. Basescu, Z-X. Lie, D. Moses, A. J. Heeger, H. Naarmann, and N. Theophilou, *Nature*, **327**, 43(1987).
36. H. HaberKorn, W. Heckmann, G. Kohler, H. Naarmann, J. Schlag, P. Simak, N. Theophilou, and R. Voelkel, *Eur. Polym. J.*, **24**, 497(1988).
37. H. Naarmann, and N. Theophilou, *Synth. Met.*, **22**, 1(1987).
38. T. Masuda and T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 51(1984).
39. T. Masuda, K. Hasegawa, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **7**, 728(1974).
40. N. Sasaki, T. Masuda, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **9**, 664(1976).
41. T. Masuda, Y. Kuwane, K. Yamamoto, and T. Higashimura, *Polym. Bull.* **2**, 823(1980).
42. T. Masuda, K. Yamamoto, and T. Higashimura, *Polymer*, **23**, 1663(1982).
43. Y. S. Gal, H. N. Cho, S. K. Kwon, and S. K. Choi, *Polymer (Korea)*, **12**, 30(1988).
44. W. C. Lee, J. E. Sohn, Y. S. Gal, and S. K. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **9**, 328(1988).
45. W. C. Lee, J. E. Sohn, Y. S. Gal, and S. K. Choi, *Polymer (Korea)*, **12**, 720(1988).
46. J. P. Allison and R. E. Michel, *Chem. Commun.*, 762(1966)
47. N. M. Soboleva, T. F. Karpenko, and G. F. Dvorko, *Dokl. Akad. Nauk. Ukrain. RSR*, **B**, 542(1973).
48. T. Masuda, Y. Kuwane, and T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1043(1982).
49. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473(1983).
50. E. Isobe, T. Masuda, T. Higashimura, and A.

- Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 1839(1986).
51. T. Masuda, E. Isobe, T. Hamano, and T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1353(1987).
 52. Y. S. Gal and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2323(1987).
 53. Y. S. Gal, S. K. Choi, and J. Y. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 31(1989).
 54. J. K. Stille and D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1697(1961).
 55. H. W. Gibson, F. C. Bailey, A. J. Epstein, H. Rommelmann, and J. M. Pochan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 426(1980).
 56. 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).
 57. Y. H. Kim, Y. S. Gal, E. Y. Kim, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **21**, 1991(1988).
 58. Y. H. Kim, Y. S. Gal, and S. K. Choi, *Macromol. Chem.*, in press.
 59. M. S. Jang, Y. S. Gal, and S. K. Choi, unpublished data.
 60. Y. S. Gal, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **26**, 115(1988).
 61. Y. S. Gal and S. K. Choi, unpublished data.
 62. Y. S. Gal, H. N. Cho, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2021(1986).
 63. S. H. Han, Y. S. Gal, S. K. Kwon, and S. K. Choi, *Polymer (Korea)*, **12**, 448(1988)
 64. H. K. Lonsdale, *J. Membrane Sci.*, **10**, 81(1982).
 65. T. Takada, H. Matsuya, T. Masuda, and T. Higashimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1605(-1985).
 66. S. Kimura and T. Nomura, *Membrane*, **7**, 353 (1982).
 67. M. H. V. Mulder, J. O. Hendrikman, H. Hegemans, and C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, **16**, 269(1983).
 68. H. Steppan, G. Buhr, and H. Vollmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 455(1982).
 69. T. Higashimura, B-Z Tang, T. Masuda, H. Yamaoka, and T. Matsuyama, *Polymer J.*, **17**, 393(1985).
 70. A. Chapiro, "Polymer Handbook", 2nd ed., p481, Wiley-Interscience, N. Y. 1975.
 71. T. Masuda, T. Ohtori, and T. Higashimura, *Polymer J.*, **11**, 849(1979).
 72. Y. Okano, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polym. Preprints, Jpn.*, **31**, 1189(1982).
 73. M. Kawasaki, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polymer J.*, **15**, 767(1983).