

말단이 페닐아세틸렌으로 치환된 Schiff 염기 단량체에 의한 전도성 고분자

김 일[†] · 이 덕 주^{*}

울산대학교 화학공학과
(1995년 10월 17일 접수)

Electroconductive Polymers by Schiff's Base Monomers End-capped with Terminal Phenylacetylene Groups

I. Kim[†] and D. J. Lee^{*}

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan,

P. O. Box 18, Ulsan, Korea

(Received October 17, 1995)

요약: o-, m-, p-phenylethynylbenzaldehyde (PEBA)와 o-, m-, p-phenylenediamine(PDA)을 반응시켜 사슬의 양 말단이 페닐아세틸렌기로 치환된 9가지의 구조가 다른 Schiff 염기 단량체를 합성하였다. 이들 각 단량체의 용융점에서 공기 중에서 1단계 열중합을 실행하였다. 단량체는 1단계 중합과정에서 점도가 있는 액체상태로 변하기 때문에 성형, 주조, 프리프레그와 같은 조작에 의해 원하는 모양으로 가공할 수 있으며, 연이은 가열에 의해 중합이 진행되면 고체상태로 변하였다. 단량체가 액체 혹은 열가소성 상태로 변화한 후 중합이 시작되어 고화되기 전까지의 성형이 가능한 온도 영역인 성형창은 단량체의 구조에 따라 크게 달랐다. 1단계 중합에서 얻어진 고분자를 질소상태 하에서 800°C까지 상승시키는 2단계 중합을 행함으로써 고분자가 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ S/cm 정도의 전도성을 갖도록 할 수 있었다. o-PEBA를 기초로 한 Schiff 염기 단량체는 중합과정에서 열분해가 일어나 전도성을 가질 수 있는 공액 3차원 구조를 형성하지 못하였다. 이와 같은 Schiff 염기 단량체에 의한 전도성 고분자는 열에 대단히 안정하였으며, 도핑과 같은 후처리를 하지 않았기 때문에 산화에 대단히 안정한 특징을 갖고 있어 공기 중에 노출하여도 전도도가 상실되지 않았다.

ABSTRACT: Schiff's base monomers of 9 different structures end-capped with terminal phenylacetylene groups have been synthesized from the reactions of o-, m-, p-phenylethynylbenzaldehyde (PEBA) and o-, m-, p-phenylenediamine (PDA). The first-stage thermal polymerization was carried out at a melting point of each monomer in an air environment. Since the monomers were changed to viscous liquid during 1st-stage polymerization, they could be fabricated and solidified into moldings, castings, and prepregs. But the processing temperature ranges were varied greatly with the monomer structures. The second-stage thermal polymerization was carried out with the polymers from the first-stage polymerization by increasing the temperature to 800°C in an inert environment. On this post-cure heat treatment, the polymers became electroconductive showing a bulk conductivity of $10^{-2} \sim 10^{-3}$ S/cm. Monomers synthesized from o-PEBA could not form the conjugated three-dimensional matrix due to the thermal decomposition during polymerization. These conductive polymers did not lose their conductivities even after exposure to an air environment, because no post-treatments like doping were not applied.

Keyword : Schiff's bases, terminal phenylacetylene, thermal polymerization, electroconductive polymers, thermally and oxidatively stable.

* 현주소 : (주)금호 연구본부

서 론

실 험

유기물질은 부도체라는 고정관념을 깨고 phthalocyanine,¹ 고농축 다환형 탄화수소,² perylene-bromide 전하이동 촉매³ 같은 유기화합물의 전도도를 연구한 선구적인 논문들이 1940년대 후반부터 1950년대 초반 사이에 발표된 이래로 지난 40여 년 간 전도성 고분자는 급속한 성장을 하였다. 특히 1977년 폴리아세틸렌이 최초로 도핑에 의해 금속에 필적하는 전도도를 나타낸다는⁴ 결과가 발표된 이래 전도성 고분자의 연구는 기초뿐만 아니라 응용분야에서도 더욱 활기를 띠어왔다. 흔히 전도성 고분자에 대한 연구는 충전제 및 산화, 환원 작용제를 이용하는 고분자를 중심으로 이루어져 대단히 우수한 전도성을 갖도록 하는데 성공하였으나, 공기나 약한 열에 노출되었을 경우 전도도가 상실될 뿐만 아니라 전래의 성형방법으로 성형을 할 수 없는 단점이 있다. 따라서, 후처리를 하지 않고도 천연 상태에서 전도도를 보이는 고분자의 출현이 필요하게 되었다. Schiff 염기 단량체를 이용한 고분자는 한가지의 예로 단량체의 양끝이 아세틸렌기로 된 Schiff 염기를 열중합하여 10^{-1} S/cm 정도의 전도도를 얻을 수 있었다.⁵⁻¹² 특히 이들 단량체는 열중합에 의해 공액 고분자 매트릭스를 형성하기 때문에 열 안정도가 뛰어나고 천연적으로 전도성을 보이게 된다. 또한 전도도를 갖게 하기 위하여 도핑과 같은 방법을 사용하지 않기 때문에 도핑 처리된 고분자와 비교하여 더욱 노출된 환경에서도 안정하다. 이 단량체는 열중합 과정에서 액체상태를 거치게 되므로 전래의 성형방법에 의해 성형이 가능하다는 장점을 갖고 있다.

본 연구에서는 아세틸렌 대신에 phenylacetylene (PA)을 기초로 하여 사슬의 양끝이 아세틸렌기 대신에 PA기로 치환되어 있고 사슬의 구조가 다양한 9가지의 Schiff 염기 단량체를 합성하여 전래의 열중합법을 채용하여 전도성 고분자를 합성하였다. 이들 고분자의 전도도를 조사함으로써 단량체의 사슬 구조가 고분자의 전도도에 미치는 영향뿐만 아니라 열중합 과정을 면밀히 조사하여 전래의 성형방법을 채용할 수 있는 지에 대한 가능성을 검토하였다.

시약 및 기기. Aldrich사로부터 구입한 o-, m- 및 p-bromobenzaldehyde (BBA)는 톨루엔에서 재결정하였고, PA, o-, m- 및 p-PDA는 Aldrich사로부터 구입한 것을 그대로 사용하였다. 그밖에 triphenylphosphine(Ph_3P)은 Fluka사, cuprous iodide(CuI)는 Jansen사에서 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. 기타 벤젠과 톨루엔(동양화학), 석유에테르와 헵탄(Junsei), triethylamine(TEA, Showa사)은 사용전 나트륨 하에서 분별증류에 의해 정제하였다.

화합물의 분석을 위하여 시료를 KBr 분말과 섞어 펠렛을 만든 후 적외선흡광분석(Bomen MB-100)을 행하였다. 또한, CDCl_3 를 용매로 사용하여 ^1H NMR(Bruker AW-300, 300 MHz)분석을 행하였으며, Shimadzu사의 DU-65를 사용하여 THF용매 하에서 UV/VIS 분석을 행하였다. 반응의 진행도는 Carbowax 20M 컬럼을 갖춘 기체크로마토그래피(HP5890 Series II)로 확인하였다(초기온도 : 100°C , 승온속도 : $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 최종온도 : 300°C). 화합물의 원소(C, H, N)함량은 Hearsus의 원소분석기로 측정하였다. 화합물의 열적인 성질(TGA, DSC)은 DuPont사의 TA910을 이용하여 조사하였다.

Schiff 염기 단량체의 중합. 단량체의 중합은 석영관을 갖춘 가열로에서 행하였다. 가교도를 최대로 하여 전기전도도를 향상시키기 위하여 열중합은 두 단계로 나누어 실행하였다. 먼저 중합과 중합후 전기전도도의 측정을 위하여 결정 혹은 분말상태의 단량체 0.5~1.0 g을 지름이 15 mm인 알루미늄으로 된 둥근 금형에 도입하였다. 1단계 중합으로 알루미늄 금형에 담긴 단량체를 가열로에 수평으로 도입하여 상온에서 DSC분석으로부터 미리 구한 단량체의 용융점까지 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시켜 50 mL/min의 유속으로 공기를 흘리면서 5일간 열중합을 행하였다.

1단계 중합에서 얻어진 진한 갈색의 금속 질감을 가진 고분자의 경화반응을 완전히 하여 3차원의 구조를 갖도록 함으로써 전도도 향상을 위하여 반응기 내부로 질소를 50 mL/min로 흘리면서 상온에서 800°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온시켜 2단계 중합을 행하였다.⁵ 승온이 완료된 후에는 온도를 상온까지 급속히 냉각하여 흑색의 금속성 광택을 가진 둥근 펠렛형

의 고분자를 얻었다.

전기전도도 측정. 전기전도도는 4탐침법(in-line four point probe)을 이용하여 측정하였다. 피상 저항도와 피상 전도도는 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\rho = \frac{\Delta V}{A} 2\pi S$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

여기에서, ΔV 는 전위차(volt), S 는 탐침간의 거리(cm), A 는 4-극된 전류(amp), ρ 는 비저항(Ω cm), σ 는 전기전도도($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)이다.

o-phenylethynylbenzaldehyde (o-PEBA)의 합성. 자석식 교반기, 환류냉각기, 가열기, 온도계가 장착되어 있는 250 mL 둥근 플라스크 내부를 질소 상태로 완전히 치환한 후 25 g(0.135 mol)의 o-BBA, 13.86 g(0.135 mol)의 PA를 100 mL의 TEA에 가한 후 환류시키면서 반응하였다. 이 때 촉매로 0.1075 g(1.53×10^{-4} mol)의 $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2/\text{CuI}$ 를¹³⁻¹⁸ 사용하였다. 이 반응 혼합물을 90°C의 온도에서 12시간 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각시켜 TEA에 함유된 HBr을 제거, 분리하기 위하여 100 mL의 에틸에테르를 가하여 1시간 동안 교반시켰다. 반응과정에서 기체크로마토그래피에 의해 o-BBA와 PA의 소비량을 확인하여 12시간 정도의 반응시간에 반응이 종결되는 것을 확인할 수 있었다. 부산물인 HBr은 여과에 의해 여제로써 분리하고, 회전식 증발기에서 여액으로부터 에틸에테르를 제거하여 노란색을 띠는 고체를 얻었다. 이 고체를 헵탄/톨루엔(1/1) 용액으로부터 -40°C에서 결정화하였다(22.1 g, 수율, 79.5%).

분석: FTIR(KBr 펠렛): 2210 cm^{-1} (C≡C, weak), 170 cm^{-1} (C=O). ^1H NMR(CDCl_3): 10.6(s, 1H, CHO), 6.9-8.0(m, 9H, Ar-H) ppm. UV/VIS(THF): 290 nm. 원소분석($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}$): 계산값, C, 87.36%, H, 4.89%, O, 7.76%; 측정값, C, 86.92%, H, 5.01%, O, 7.91%. DSC(10°C/min, N_2): m.p., 8.21°C.

m-phenylethynylbenzaldehyde (m-PEBA)의 합성. m-PEBA는 o-PEBA와 같은 방법으로 동일량의 시료를 사용하여 합성한 후 헵탄/톨루엔(1/1) 용액으로부터 결정화하였다(23.6 g, 수율, 84.7%).

분석: FTIR(KBr 펠렛): 2215 cm^{-1} (C≡C, weak), 1700 cm^{-1} (C=O). ^1H NMR(CDCl_3): δ 10.0(s, 1H, CHO), 7.3-8.0(m, 9H, Ar-H) ppm. UV/VIS(THF): 257, 270 nm. 원소분석($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}$): 계산값, C, 87.36%, H, 4.89%, O, 7.76%; 측정값, C, 87.22%, H, 5.08%, O, 7.59%. DSC(10°C/min, N_2): m.p., 47.7°C.

p-phenylethynylbenzaldehyde (p-PEBA)의 합성. p-PEBA도 o-PEBA와 같은 방법으로 동일량의 시료를 사용하여 합성한 후 헵탄/톨루엔(1/1) 용액으로부터 결정화하였다(24.5 g, 수율, 87.9%).

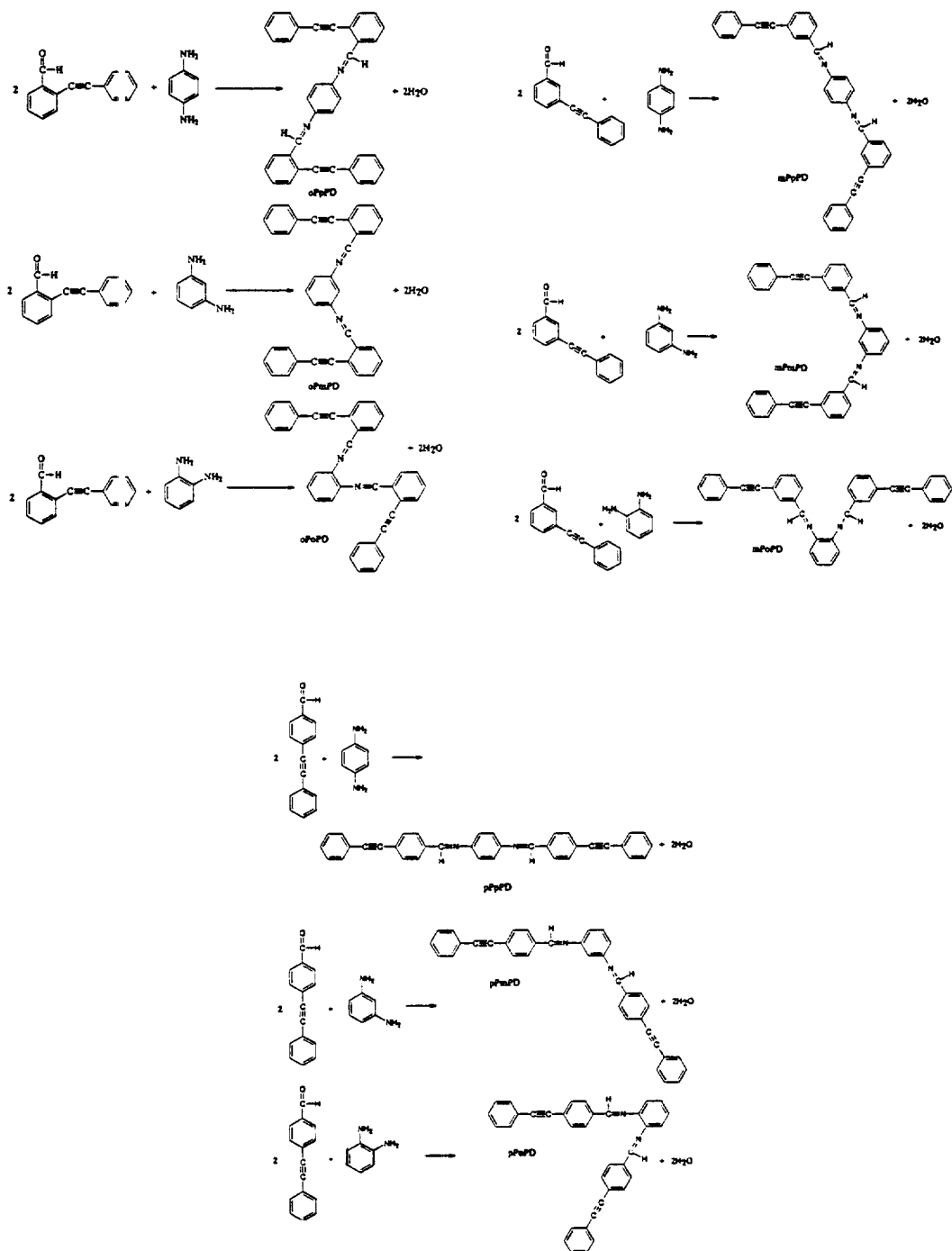
분석: FTIR(KBr 펠렛): 2215 cm^{-1} (C≡C, weak), 1700 cm^{-1} (C=O). ^1H NMR(CDCl_3): δ 10.0(s, 1H, CHO), 7.3-8.0(m, 9H, Ar-H) ppm. UV/VIS(THF): 307 nm. 원소분석($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}$): 계산값, C, 87.36%, H, 4.89%, O, 7.76%; 측정값, C, 87.60%, H, 5.01%, O, 7.53%. DSC(10°C/min, N_2): m.p., 96.5°C.

Schiff 염기 단량체의 합성. 앞서 합성한 전조체인 o-, m-, p-PEBA를 아민화합물인 o-, m-, p-PDA와 반응시켜 Scheme 1에 나타난 것과 같이 구조가 서로 다른 9가지의 Schiff 염기 단량체를 합성하였다.

모든 단량체는 동일한 방법으로 합성하였으며 대표적으로 o-PEBA와 o-PDA의 반응 예를 나타냈다. o-PEBA 합성법에서 사용한 반응기를 이용하여 50 mL의 에탄올에 o-PEBA 5.00 g(24.2 mmol)을 질소 분위기 하에서 가하여 반응 온도를 40°C로 조절한 후 o-PDA 1.24 g(11.5 mmol)을 30분 동안 적가한 뒤 상온으로 냉각시켜 12시간 동안 반응시켰다. 반응과정에서 기체크로마토그래피에 의해 o-PDA의 소비량을 확인하여 반응이 종결되는 것을 확인하였다. 얻어진 반응 생성물을 여과하여 황갈색의 고체를 얻을 수 있었으며, 이 생성물을 헵탄과 벤젠을 3:1로 혼합한 용매로부터 재결정하여 오렌지색의 생성물을 얻을 수 있었다(3.63 g, 수율, 65.2%).

이렇게 하여 합성한 단량체들의 수율과 분석자료를 Table 1에 나타냈다.

말단이 페닐아세틸렌으로 치환된 Schiff 염기 단량체에 의한 전도성 고분자



Scheme 1. The synthesis of Schiff's base monomers.

결과 및 고찰

Schiff 염기의 열분석. TEA 용매 하에서 팔라듐 촉매 CuI 조촉매를 이용한 o-, m-, p-BBA와 PA와의 커플링 반응은 대기압의 비활성분위기에서 75~85°C의 온도로 24시간 이내에 종결됨을 알 수 있었다. 사용한 TEA 용매는 위의 에틸일화반응에서 생성되는 HBr을 적절히 제거함으로써 반응의 종결을 돕는 역할을 하였다. 반응의 수율은 79.5~87.9%로 높게 나타났다. 이렇게 하여 얻어진 o-, m-, p- 위치에 페닐기를 말단기로 갖는 benzaldehyde를 Schiff 염기를 합성하는데 사용하였다.

구조가 서로 다른 Schiff 염기를 합성하기 위하여 위에서 합성된 o-, m-, p-PEBA를 o-, m-, p-PDA와 반응시켰다. 대개 Schiff 염기를 합성하기 위한 반응조건은 특별한 주의를 기울이지 않아도 되었다. 반응 결과 구조가 서로 다른 9가지의 Schiff 염기를 높은 수율로 얻을 수 있었다(Scheme 1, Table 1). pPpPD)는 직쇄형으로 얻어졌고, 반면에 o-PEBA와 o-PDA로 합성한 oPoPD는 직쇄형과는 다른 구조로 되어 있다. 이와 같은 구조의 차이가 FTIR과 NMR 스펙트럼에 미치는 영향은 크지 않았다(Table 1). 그러나, 구조의 영향으로 각각의 Schiff 염기가 보이는 열적인 성질은 큰 차이를 보였다. 9가지 서로 다른 구조의 DSC분석 결과를 Fig. 1에 나타냈다. o-PEBA를 기초로 한 Schiff 염기의

경우는 실험온도범위에서 뚜렷한 흡열 피크가 관찰되지 않았으며 여러개의 발열 피크가 관찰되었다. 이와 같은 현상은 구조적 strain으로 인하여 사슬의 유동성이 떨어져 열분해 반응이 쉽게 일어나기 때문으로 예측된다. 따라서 o-PEBA를 기초로 한 Schiff 염기는 전도도를 가질 수 있는 3차원 공액 구조의 고분자 매트릭스를 얻기 힘들다는 것을 예상할 수 있다. 열분해 반응의 증거는 Fig. 2의 질소 분위기와 Fig. 3의 공기분위기에서 진행된 TGA 분석결과로부터 확인할 수 있다. o-PEBA를 기초로 한 Schiff 염기는 Fig. 1에서 발열 피크를 보이는 온도 구간에

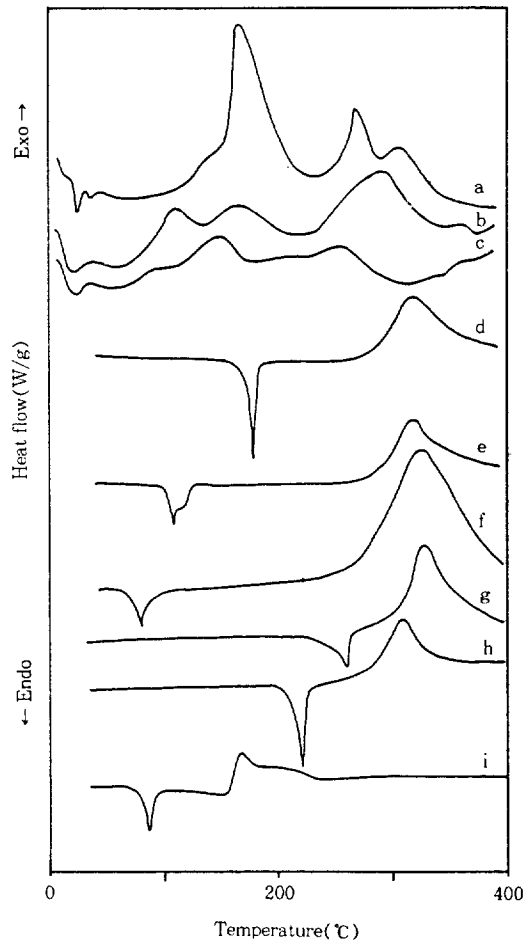


Fig. 1. DSC thermograms of (a) oPpPD, (b) oPmPD, (c) oPoPD, (d) mPpPD, (e) mPmPD, (f) mPoPD, (g) pPpPD, (h) pPmPD, and (i) pPoPD.

Table 1. Analysis of Schiff's Base Monomers

Schiff's Base ¹⁾	R _{xm} yield, %	FTIR, cm ⁻¹ (KBr pellet)		¹ H NMR, ppm (CDCl ₃)		UV/VIS (THE) max, nm	Element analysis, % ²⁾		
		C≡C	(J=N)	CH=N s, 2H	Ar-H m, 22H		C	H	N
oPoPD	65.2	2210	610	7.9	7.3-7.8	272	89.38	4.86	6.19
oPmPD	67.8	2210	610	7.9	7.4-7.8	289	89.31	4.82	5.98
oPpPD	70.3	2215	610	8.5	7.4-7.8	294	89.12	4.94	5.90
mPoPD	75.4	2220	625	8.5	7.3-8.1	299	89.38	4.86	5.84
mPmPD	88.6	2220	620	8.5	7.3-8.1	280	89.24	5.02	5.87
mPpPD	83.2	2220	620	8.5	7.3-8.2	282	89.29	4.88	5.88
pPoPD	76.5	2215	1610	8.5	7.3-8.0	312	89.06	5.11	5.87
pPmPD	88.7	2215	1625	8.5	7.3-8.0	326	89.22	5.08	5.82
pPpPD	82.4	2215	1615	8.6	7.3-8.1	274	89.14	5.04	5.84

¹⁾ Captions are in Scheme 1.

²⁾ Calculated value : C, 89.23 %, H, 4.99 %, N, 5.78 %.

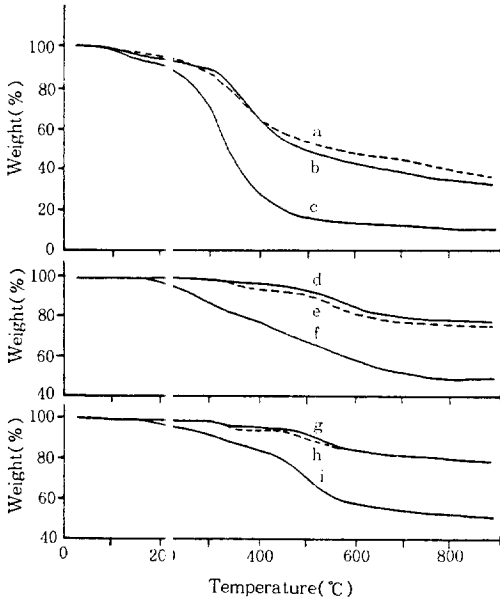


Fig. 2. TGA thermograms measured under nitrogen : (a) oPpPD, (b) oPmPD, (c) oPoPD, (d) mPpPD, (e) mPmPD, (f) mPoPD, (g) pPpPD, (h) pPmPD, and (i) pPoPD.

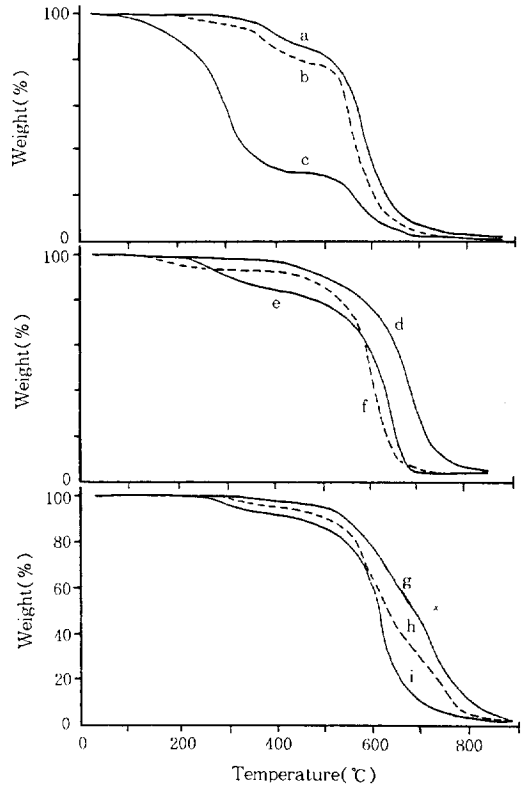


Fig. 3. TGA thermograms measured under an air circumstance : (a) oPpPD, (b) oPmPD, (c) oPoPD, (d) mPpPD, (e) mPmPD, (f) mPoPD, (g) pPpPD, (h) pPmPD, and (i) pPoPD.

서 상당한 무게 손실이 일어났음을 알 수 있다(Fig. 2). 즉, 250~300°C의 온도구간에서 급격한 무게감량이 일어나기 시작하여 질소분위기의 800°C에서 oPpPD, oPmPD, oPoPD는 각각 32.3%, 38.1%, 10.3%의 잔량을 보였으며, 공기 분위기 하에서는 무게감량이 더욱 심하여 800°C에서 oPpPD, oPmPD, oPoPD의 잔량은 각각 1.3%, 2.0%, 0.9%에 불과하였다(Fig. 3).

m-PEBA를 기초로 한 Schiff 염기는 모두 확실한 흡열과 발열 피크를 보였다. 즉, mPpPD는 183.6°C에서 흡열피크가 323.7°C에서 발열 피크가 나타났다. 이 결과는 mPpPD를 가열하면 183.6°C 근처에서 용융되어 점성을 지닌 열가소성 물질로 바뀌게 되고 323.7°C 근처에서는 열에 의한 중합이 시작되어 고형 물질로 변한다는 것을 보여주고 있다. 이렇게 하여 얻어진 고형물은 가교결합에 의해 유기용매에 녹지 않았으며 산화에도 대단히 안정한 성질을 나타냈다. 따라서 183.6°C와 323.7°C사이의 온도에서는 열가소성 수지에서 사용하는 성형조작에 의하여 원하는 모양으로 성형이 가능하게 된다. 이 두 온도

의 차이를 성형창으로 보았을 때 mPpPD의 경우 성형창은 140.1°C이다. 성형창은 mPmPD, mPoPD로 갈수록 넓어졌다. mPmPD의 흡열 피크는 111.8°C, 발열 피크는 322.3°C로서 성형창은 210.5°C이었으며, mPoPD 흡열 피크는 78.2°C, 발열 피크는 325.4°C로 성형창은 247.2°C로 나타났다(Fig. 1). 이와 같이 성형창의 차이는 발열 피크보다는 흡열 피크의 차이에 기인하였다. 즉, Schiff 염기의 구조의 차이가 용융온도에는 큰 영향을 미치나 중합온도(고화온도)에는 큰 영향을 미치지 않았다. m-PEBA를 기초로 한 mPpPD, mPmPD는 열에 대한 안정도도 우수하여 질소 분위기 하에서 500°C의 온도에서도 무게감량이 약 5% 정도이었으며 800°C에서도 각각 79.4%, 76.7%의 잔량을 나타냈다(Fig. 2). mPoPD의 경우에는 250°C이상의 온도에서 지

속적으로 무게감량이 일어나 800°C에서의 잔량은 55.9%이었다. 본 연구에서 기계적 성질에 미치는 온도의 영향을 조사하지는 않았으나 이와 같은 동적인 무게감량 측정 결과는 본 연구에서 얻어진 고분자들은 기존의 열안정성 고분자들과 견줄만할 것으로 판단된다.¹⁹ mPpPI, mPmPD, mPoPD는 산화에 대한 열안정성도 우수하여 공기 분위기에서도 500°C의 온도까지 무게감량이 크지 않았다(Fig. 3).

p-PEBA를 기초로하는 Schiff 염기의 경우에도 m-PEBA에 기초한 경우와 마찬가지로 뚜렷한 흡열과 발열 피이크를 나타냈으나 성형창이 전반적으로 좁게 나타났다(Fig. 2). pPpPD의 경우 흡열 피이크는 261.7°C, 발열 피이크는 323.5°C로서 성형창은 61.8°C이었으며, oPmPD의 흡열과 발열 피이크는 각각 220.1°C, 309.3°C로서 성형창은 89.2°C, pPoPD의 흡열과 발열 피이크는 각각 84.8°C, 162.6°C로서 성형창은 7.8°C이었다. 즉, 성형창의 크기가 61.8~89.2°C로 m-PEBA를 기초로 한 것 보다 좁게 나타났다. 이는 m-PEBA에 의한 Schiff 염기의 경우 고형화 온도는 변하지 않고 용융온도에서 차이를 보인 반면 p-PEBA를 기초로 한 경우에는 용융온도 뿐만 아니라 고형화 온도도 따라서 낮아지기 때문이었다. 열에 대한 안정성은 m-PEBA를 기초로 한 Schiff 염기의 경우와 마찬가지로 우수하여 800°C, 질소 분위기에서의 잔량이 pPpPD, pPmPD, pPoPD가 각각 78.6%, 80.8%, 52.0%이었으며(Fig. 2), 공기 분위기 하에서 500°C까지 무게감량이 크지 않은 것으로 나타났다(Fig. 3(c)).

Schiff 염기의 중합. 본 연구에서 전도성 고분자 중합은 DSC 열분석 결과로 얻어진 Schiff 염기 단량체의 용융온도를 근거로 시료가 점성을 지닌 상태에서 둥근 알루미늄 형틀에서 시행하였다. 단량체의 용융온도에서 50시간 동안 공기분위기에서 중합할 경우 단량체는 질은 갈색의 고체로 변하였으며, 이들 고체는 유기용매에 녹지 않았다. 또한 Table 2에 나타낸 것과 같이 단량체의 사슬이 직쇄와 거리가 있는 oPoPD, oPmPD, mPoPD를 제외하고는 이와 같은 1단계 중합에서 무게감량은 3% 내외로 대단히 작았으며 중심 부위에 약간의 수축이 일어났으나 알루미늄 형틀 모양으로 고체상태로 변했다. 이 때 가열로에서 용융온도까지 올리는 속도를 빠르게 하면 시료가 부서

Table 2. Polymerization of Schiff's Base Monomers and Electrical Conductivities of the Resulting Polymers

Schiff's base	1st Polymerization Temperature (°C)	Weight loss after 1st polymerization (%)	Weight loss after 2nd polymerization (%)	Electrical conductivity (S/cm)
oPoPD	100	21.4	—	—
oPmPD	100	18.2	—	—
oPpPD	100	3.9	43.3	—
mPoPD	184	13.8	—	—
mPmPD	112	2.1	18.9	5.26×10^{-2}
mPpPD	80	2.4	15.2	4.86×10^{-2}
pPoPD	262	3.2	23.2	4.54×10^{-4}
pPmPD	220	2.8	21.1	1.74×10^{-3}
pPpPD	85	2.3	16.7	6.64×10^{-3}

지거나 기포가 발생하였다. 그러나, 무게 감량이 심한 oPoPD, oPmPD, mPoPD는 세심한 주의를 기울여도 중합과정에서 분해에 의한 거품의 발생으로 매끄러운 표면을 유지하지 못하였고, 따라서 쉽게 부서지는 특징을 보였다. 이상의 결과를 종합하여 볼 때 단량체의 용융온도에서 실행한 1단계 중합에서 일련의 복잡한 부가반응과 가교반응에 의해서 중합이 진행되는 것으로 보이며(oPoPD, oPmPD, mPoPD는 제외), 반응기구는 사슬의 양끝에 아세틸렌 말단기를 갖는 다른 Schiff 염기 단량체⁵⁻¹²의 것과 유사하리라 믿어진다. 소량의 시료를 이용하여 DSC분석으로 중합을 별도로 실행하여 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 이 그림에서 알 수 있듯이 구조에 따라 다르기는 하나 중합이 용융온도에서는 대개 1시간 이내에 상당히 진행되고, 중합온도가 높아질수록 그 시간은 짧아졌다. 또한 중합 초기에 반응속도가 낮고 중합이 진행됨에 따라 속도가 가속되어 최대 값을 보인 후 속도가 서서히 떨어지는 등 중합곡선의 모양으로 보아 중합과정에서 생성된 여러 가지 화학 종들이 촉매 역할을 하여 반응속도를 증진시키는 자동 촉매반응 속도론으로 반응속도를 표현할 수 있음을 알 수 있다.

1단계 중합에 의하여 얻어진 중합물의 전도도를 측정된 결과 전도성을 보이지 못하였다. 이는 고분자 사슬간의 가교가 완전하지 못하여 3차원의 공액 구조로 되지 못하였음을 의미하며, 일단계 중합을 거친

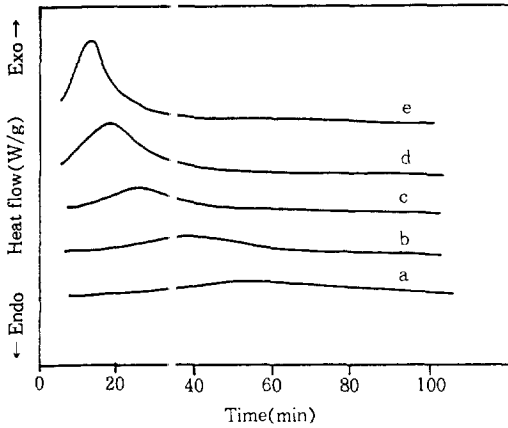
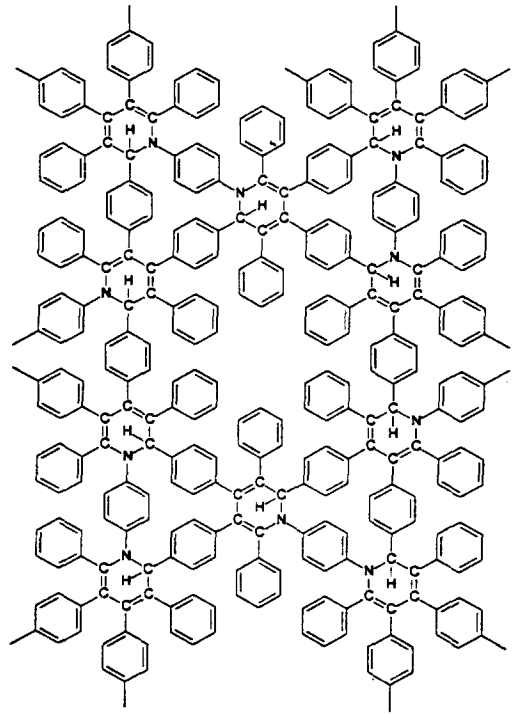


Fig. 4. Isothermal polymerization curves of mPpPD at (a) 112, (b) 15, (c) 200, (d) 250, and (e) 300 °C.

중합물의 FTIR 분석을 통하여 확인할 수 있었다. 2210 cm^{-1} 근처에서 나타났던 Schiff 염기의 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 기는 (Table 1) 1중합에 의한 부가반응으로 $-\text{C}=\text{C}-$ 기로 변하여 1640~1680 cm^{-1} 에서 나타났고, 단량체의 $-\text{C}=\text{N}-$ 기 (1610~1625 cm^{-1} 사이, Table 1)는 피이크의 세기가 약화되기는 하였으나 5~10 cm^{-1} 정도로 단 파장으로 이동되어 1620~1635 cm^{-1} 에서 나타났다. 중합과정에서 가교 역할을 해야 할 $-\text{C}=\text{N}-$ 기가 상당량 가교에 사용되지 못하였음을 의미한다.

1단계 중합에서 형성된 고분자의 가교결합이 형성되어 3차원의 매트릭스를 형성함으로써 전도성을 갖도록 하기 위하여 더욱 높은 온도에서 2단계 중합을 실시하였다. 1단계 중합에서 둥근 펠렛형으로 얻어진 고분자를 상온에서 800°C까지 10°C/min의 속도로 가열한 후 상온으로 급냉시켰다. 1단계 중합에서 얻어진 고분자중 둥근 펠렛형을 얻는데 실패한 oPoPD, oPmPD, mPoPD는 2단계 중합을 실시하지 않았다. 2단계 중합에서 얻어진 고분자는 금속성의 광택을 가진 흑색이었으며 Table 2에 나타낸 것과 같이 15.2~23.2%의 무게감량이 있었으나 1단계 중합에서 얻어진 둥근 펠렛형태를 유지하였다. 그러나, oPpPD는 무게 감량이 43.3%이었으며 펠렛에 기포가 발생하여 기계적 강도가 대단히 약했다. 이렇게 하여 얻어진 고분자의 FTIR 분석 결과 1단계 중합에서 나타났던 $-\text{C}=\text{N}-$ 기는 완전히 사라져 목표로 한 가교반응이 성공적으로 진행된 것을 확인할 수 있



Scheme 2. The crosslinked structure of electro-conductive polymer synthesized by pPpPD.

었다. oPpPD는 $-\text{C}=\text{N}-$ 기 뿐만 아니라 $-\text{C}=\text{C}-$ 기도 사라졌는데 이는 2단계 중합과정에서 분해에 의한 탄소화가 진행되었기 때문이다. 이상의 결과를 종합하여 보면 Schiff 염기의 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 기는 부가반응에 이용되고 $-\text{C}=\text{N}-$ 기는 가교에 의해 3차원 매트릭스를 형성하도록 돕는 역할을 하여 Scheme 2에 나타낸 것과 같은 구조를 이룰 것으로 판단된다. Scheme 2에 나타낸 구조는 pPpPD를 중합할 경우의 예로 중합과정에서 단량체의 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 기와 $-\text{C}=\text{N}-$ 기가 중합과 동시에 가교되어 가장 안정한 육각환 구조로 되는 형태이다. 물론 이와 같은 구조를 확인하기 위해서는 더욱 상세한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

전기전도도. 2단계 중합에서 얻어진 둥근 펠렛형의 고분자를 이용하여 4탐침법에 의해 전도도를 공기 중에서 측정하였다. 그 결과를 Table 2에 나타냈다. oPEBA를 기초로 한 Schiff 염기 단량체(oPoPD, oPmP, oPpPD)와 mPoPD는 중합과정에서 열분해가 일어나 펠렛형의 3차원 고분자 매트릭스로 얻을 수 없었고 분말형태로 얻어져 전도도를 측정할 수 없었다. 이들

을 제외하고는 mPpPD가 4.86×10^{-2} S/cm으로 가장 좋은 전도도를 보였다. 대개 10^{-3} S/cm 정도로 우수한 전도도를 보였다. 그러나, pPoPD는 전도도는 4.54×10^{-8} 으로 다른 고분자보다 훨씬 낮게 나타났다. 고분자의 산화 및 열안정도를 알아보기 위하여 2단계 중합에서 얻어진 mPmPD에 의한 고분자를 끓는 물에 24시간 방치하여 진공건조 후 전도도를 측정하였다. 전도도는 4.94×10^{-2} S/cm으로 처리전의 값인 5.26×10^{-2} S/cm (Table 2)와 큰 차이를 보이지 않았다. 이와 같이 본 연구에서 합성된 고분자들은 도핑과 같은 후처리를 하지 않은 천연 상태에서 공액 3차원 구조에 의하여 전도성을 보이므로 산화와 열에 대단히 안정하였다.

결 론

o-, m-, p-PEBA와 o-, m-, p-PDA를 이용하여 다양한 구조를 가진 9가지의 Schiff 염기 단량체를 65.2%~88.6%의 높은 수율로 합성하였다. DCS 분석 결과 o-PEBA를 기초로 한 Schiff 염기는 뚜렷한 흡열 피이크를 보이지 않았으나 m- 혹은 p-PEBA를 기초로 한 것들은 뚜렷한 흡열과 발열 피이크를 보였다. 흡열 피이크와 발열 피이크 사이 즉, Schiff 염기가 열가소성 액체상태로 존재하여 성형이 가능한 온도영역의 성형창은 m-PEBA를 기초로 한 것들이 140.1~217.2°C로 m-PEBA를 기초로 한 것들의 61.8~89.2°C보다 넓었다. 이들 Schiff 염기를 각각의 용융점에서 5일간 1단계 열중합을 실행한 결과 o-PEBA를 기초로 한 oPoPD, oPmPD와 m-PEBA를 기초로 한 mPoPD는 중합과정에서 열분해되었고 나머지의 Schiff 염기들은 중합과정의 무게감량이 2.1~3.9%로 복잡한 일련의 반응기구에 의해 중합이 진행되었음을 알 수 있었다. 그러나, 이렇게 하여 얻어진 고분자들은 전도성을 나타내지 않았다. 1단계 중합에서 얻어진 고분자들을 상온에서 80°C까지의 온도로 질소 분위기 하에서 상승시키는 2단계 중합을 실시하였다. 2단계 중합에서의 무게감량은 20%내외였으며 (oPpPD는 43.3%), 4.86×10^{-2} S/cm- 6.64×10^{-3} S/cm (pPoPD는 4.54×10^{-8} S/cm)의 전기전도도를 보였다. 이와 같은 과정을 통하여 합성된 전도성 고분자

는 산화 및 열에 안정하여 끓는 물에 24시간 방치하여도 전도도를 잃지 않았다.

감사의 글: 본 연구가 진행될 수 있도록 도와주신 현대자동차(주)에 감사드리며 전기전도도의 측정을 위하여 적극적으로 협조해 주신 현대전자(주) 연구소의 권 성구 씨께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. D. Eley, *Nature*, **162**, 819 (1984).
2. H. Akamatsu and H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.*, **18**, 810 (1950).
3. H. Akamatsu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168 (1954).
4. Y. Shirota, "Functional Monomers and Polymers", eds. by K. Takemoto, Y. Inaki, and R. M. Ottenbrite, p. 283, Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
5. T. R. Walton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 292(1985); T. R. Walton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 971(1987); T. R. Walton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1921 (1989).
6. J. L. Koenig and C. M. Shields, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 845 (1985) and references therein.
7. P. M. Hergenrother, *Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C19**, 1 (1980).
8. K. S. Tau, W. J. Kelleghan, R. H. Boschan, and N. Billow, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3009 (1983).
9. F. L. Hedberg and F. E. Arnold, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 763 (1979).
10. A. Rembaum, *J. Polym. Sci.*, **C29**, 160 (1970).
11. JP 63-256623, 1988.
12. D. B. Cotts, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1823 (1983).
13. R. F. Heck, "Palladium Reagents in Organic Syntheses", p. 18, Academic Press, New York, 1985.
14. W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, and S. Y. Kreisler, *J. Org. Chem.*, **46**, 2280 (1981).
15. J. R. Weir, B. A. Patel, and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **45**, 4926 (1980).
16. G. Francis and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **45**, 3584 (1980).
17. B. A. Patel and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **43**, 3898 (1978).

말단이 페닐아세틸렌으로 치환된 Schiff 염기 단량체에 의한 전도성 고분자

18. N. A. Cortese and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **42**, 3491 (1977).

19. J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, "Heat-resistant Polymers", Plenum Press, New York, 1983.