

말단이 페닐아세틸렌으로 치환된 Schiff 염기 단량체에 의한 전도성 고분자 (II)

김 일

울산대학교 화학공학과
(1997년 7월 29일 접수)

Electroconductive Polymers from Schiff's Base Monomers End-capped with Terminal Phenylacetylene Groups (II)

Il Kim

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan, P. O. Box 18, Ulsan 680-749, Korea
*e-mail : ilkim@uou.ulsan.ac.kr

(Received July 29, 1997)

요약: *o*-, *m*-, *p*-phenylethynylbenzaldehyde (PEBA)와 4,4'-methylenedianiline (*p*-MDA), *p*-aminophenylether (*p*-APE), *p*-aminophenylsulfone (*p*-APS) 및 *p*-aminophenyldisulfide (*p*-APDS)를 반응시켜 사슬의 양 말단이 페닐아세틸렌기로 치환된 12가지의 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 성형할 수 있으며, 연이은 가열에 의해 중합이 진행되면서 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 질소 분위기에서 800 °C 까지 서서히 상승시키는 2단계 중합을 행함으로써 고분자가 $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 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, 산화에 대단히 안정한 특징을 갖고 있어 공기 중에 노출하여도 전도도가 상실되지 않았다.

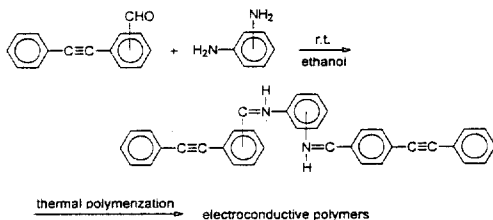
ABSTRACT: Schiff's base monomers of 12 different structures end-capped with terminal phenylacetylene groups have been synthesized by the reactions of *o*-, *m*-, *p*-phenylethynylbenzaldehyde (PEBA) and 4,4'-methylenedianiline (*p*-MDA), *p*-aminophenylether (*p*-APE), *p*-aminophenylsulfone (*p*-APS), and *p*-aminophenyldisulfide (*p*-APDS). The first-stage thermal polymerization was carried out at a melting point of each monomer in an air environment. Since the monomers are changed to viscous liquid during the first-stage polymerization, they could be fabricated and solidified into moldings, castings, and prepregs. The processing temperature range was varied to a great extent with the monomer structure. The second-stage 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 heat treatment, the polymers became electroconductive showing a bulk conductivity of $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$. Monomers synthesized by *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.

Keywords: conducting polymers, terminal phenylacetylene, Schiff's base monomer.

서론

도핑과 같은 후처리를 하지 않고도 천연 상태에서 전도도를 보이는 고분자는 공기나 열에 약한 전도성 고분자의 일반적인 약점을 보완할 수 있는 방법으로서 많은 장점이 있다. Schiff 염기 단량체를 이용한 고분자는 천연 상태에서 전도도를 보이는 고분자의 한가지의 예로서 단량체의 양끝이 아세틸렌기로 된 Schiff 염기 단량체를 열중합하여 10^{-1} S/cm 정도의 전도도를 얻을 수 있음이 밝혀졌다.¹⁻⁸ 이들 단량체는 열중합에 의해 자연적으로 3차원의 공액 고분자 매트릭스를 형성하기 때문에 열 안정도가 뛰어나고 천연적으로 전도성을 보이게 된다. 또한 전도도를 갖게 하기 위하여 도핑과 같은 방법을 사용하지 않기 때문에 도핑처리 된 고분자와 비교하여 안정하다. 이 단량체는 열중합하는 과정에서 액상을 거치게 되므로 전래의 성형방법에 의해 성형이 가능하다는 장점도 갖고 있다.

앞선 연구에서는 *o*-, *m*- 및 *p*-bromobenzaldehyde와 phenylacetylene (PA)을 반응시켜 합성한 *o*-, *m*- 및 *p*-phenylethynylbenzaldehyde (PEBA)를 *o*-, *m*- 및 *p*-phenylenediamine과 반응시켜, 사슬의 양끝이 PA기로 치환되어 있는 다양한 구조의 Schiff base 단량체를 합성하였으며, 이 단량체를 전래의 열중합법을 채용하여 전도성 고분자를 합성하였다.⁹



이들 고분자의 전도도는 10^{-2} - 10^{-3} S/cm이었으며, 열과 산화에 대단히 안정한 특징을 갖고 있었다. 또한 3차원의 공액 구조로 된 고분자로 중합되는 과정에서 액상을 거치게 때문에 원하는 모양으로 성형할 수 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구는 이 연구의 계속으로 *o*-, *m*- 및 *p*-PEBA를 4,4'-methylene-dianiline (*p*-MDA), *p*-aminophenylether (*p*-APE),

p-aminophenylsulfone (*p*-APS) 및 *p*-aminophenyldisulfide (*p*-APDS)와 반응시켜 Schiff 염기 단량체를 합성하였다. 이들 단량체를 앞선 연구에서와 같이 열중합을 행하여 구조가 다른 12가지의 전도성 고분자를 합성하고, 고분자의 사슬 구조가 전도도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 열중합 과정을 자세히 조사하여 전래의 성형방법을 채용할 수 있는지에 대한 가능성을 검토하였다.

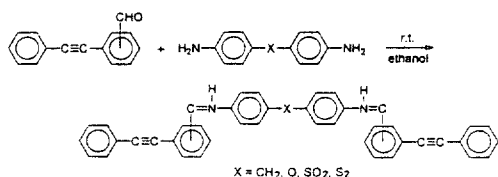
실험

시약 및 기기. Aldrich사로부터 구입한 *o*-, *m*- 및 *p*-bromobenzaldehyde (BBA)는 톨루엔에서 재결정하였고, PA, *p*-MDA, *p*-APE, *p*-APS 및 *p*-APDS는 Aldrich사로부터 구입한 것을 그대로 사용하였다. 그밖에 triphenylphosphine (Ph₃P)은 Fluka사, Cuprous Iodide (CuI)는 Janssen사에서 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. 용매로서 벤젠과 톨루엔 (동양화학), 석유에테르와 헵탄 (Junsei), 이소프로필 알코올과 triethylamine (TEA, Showa사)은 사용 전 나트륨 하에서 분별증류에 의해 정제하였다.

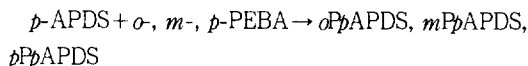
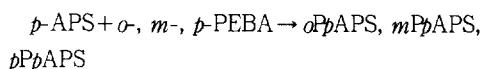
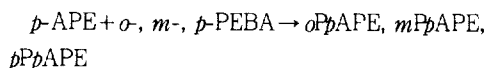
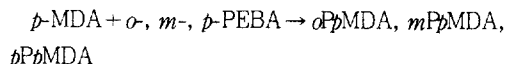
반응에서 합성된 생성물은 FTIR (Bomen MB-100), ¹H NMR (Bruker AW-300, 300 MHz, CDCl₃ 용매), UV/VIS (Shimatshu DU-65, THF 용매) 분광 분석기를 사용하여 분석하였다. 단량체의 합성 과정에서 반응의 진행도는 Carbowax 20M 컬럼을 갖춘 기체크로마토그래피 (HP5890 Series II)로 확인하였으며, 화합물의 원소(C, H, N)함량은 Hearus의 원소분석기로 측정하였다. 합성된 단량체와 고분자의 열적인 성질(TGA, DSC)은 DuPont사의 TA910을 이용하여 조사하였다.

PEBA의 합성. *o*-, *m*- 및 *p*-PEBA는 자석식 교반기, 환류냉각기, 가열기, 온도계가 장착되어 있는 250 mL용량의 둥근 플라스크를 이용하여 합성하였으며, 상세한 합성 방법은 앞선 논문에서 발표하였다.⁹

Schiff 염기 단량체의 합성. 앞서 합성한 전조체인 *o*-, *m*-, *p*-PEBA를 아민화합물인 *p*-MDA, *p*-APE, *p*-APS 및 *p*-APDS와 반응시켜 12가지의 Schiff 염기 단량체를 합성하였다.



본 연구에서는 위에서 합성한 12가지의 단량체에 대한 명명을 다음과 같이 하였다.



모든 단량체는 유사한 방법으로 합성하였으며, 대표적으로 *o*-PEBA와 *p*-MDA의 반응 예를 아래에 나타냈다. *o*-PEBA 합성법에서 사용한 반응기를 이용하여 60 mL의 에탄올에 *o*-PEBA 5.00 g (24.2 mmol)을 질소 분위기하에서 가하여 반응 온도를 50 °C로 조절한 후 *p*-MDA 2.28 g (11.5 mmol)을 30분 동안 적가한 뒤 상온으로 냉각시켜 12시간 동

안 반응시켰다. 반응과정에서 기체크로마토그래피에 의해 *p*-MDA의 소비량을 확인하여 반응이 종결되는 것을 확인하였다. 얻어진 반응 생성물을 여과하여 황 갈색의 고체를 얻을 수 있었으며, 이 생성물을 노르말헵탄과 톨루엔을 1:1로 혼합한 용매로부터 재결정하여 오렌지색의 생성물을 얻었다 (5.15 g, 수율 = 77.7%).

이와 유사한 방법으로 합성하고 정제한 12가지 단량체들의 반응 수율과 FTIR, ¹H NMR, UV/VIS, 원소분석 자료를 Table 1에 요약하였다.

Schiff 염기 단량체의 중합. 단량체의 중합은 직경이 1인치인 석영 관을 갖춘 가열로에서 행하였다. 가교도를 최대로 함으로써 전도도를 향상시키기 위하여 열중합은 두 단계로 나누어 실행하였다. 먼저 중합 전과 중합 후 전도도의 측정을 위하여 결정 혹은 분말상태의 단량체 0.5-1.0 g을 지름이 15 mm인 알루미늄으로 된 둥근 형틀에 도입하였다. 1단계 중합으로서 알루미늄 형틀에 담긴 단량체를 가열로에 수평으로 도입하여 상온에서 DSC분석으로부터 미리 구한 단량체의 용융점까지 1 °C/min의 속도로 서서히 승온시켰다. 이 과정에서 50 mL/min의 유속으로 공기를 흘렸으며, 5일간 열중합을 행하였다.

1단계 중합에서 얻어진 진한 갈색의 금속 질감을 가진 고분자의 경화반응을 완전히 하여 3차원의 구조를 갖도록 하기 위하여 석영관 내부로 질소를

Table 1. Analysis of Schiff's Base Monomers

Schiff's base	reac. yield, %	FTIR, cm ⁻¹ (KBr pellet)				¹ H NMR, ppm (CDCl ₃)			UV/VIS (THF) max.nm	element analysis, % ^a		
		C≡C	CN=N	Ar-O-Ar	SO ₂	CH=N s, 2H	Ar-H m, 26H	-CH ₂ - s, 2H		C	H	N
<i>oPpMDA</i>	77.7	2216	1620	-	-	7.9	7.1-7.8	3.9	288	89.48	5.51	5.01
<i>mPpMDA</i>	80.3	2142	1624	-	-	8.5	7.3-8.0	3.9	298	89.71	5.31	4.92
<i>pPpMDA</i>	78.6	2222	1609	-	-	8.5	7.1-8.0	3.9	325	89.74	5.33	4.91
<i>oPpAPE</i>	92.9	2216	1620	1250	-	7.9	7.0-7.8	-	293	87.12	4.97	4.74
<i>mPpAPE</i>	97.2	2213	1623	1250	-	8.5	7.3-8.0	-	295	87.32	4.92	4.83
<i>pPpAPE</i>	93.6	2215	1610	1250	-	8.5	7.0-8.0	-	326	87.68	4.96	4.82
<i>oPpAPS</i>	81.6	2214	1593	-	1164	8.4	7.1-8.0	-	292	80.62	4.63	4.58
<i>mPpAPS</i>	92.3	2214	1628	-	1166	8.5	7.4-8.0	-	298	80.71	4.48	4.53
<i>pPpAPS</i>	77.2	2214	1597	-	1166	8.5	7.4-8.0	-	321	80.84	4.42	4.54
<i>oPpAPDS</i>	83.1	2216	1620	-	-	7.9	7.0-7.8	-	298	80.64	4.65	4.55
<i>mPpAPDS</i>	99.4	2218	1620	-	-	8.6	7.1-8.3	-	272	80.70	4.49	4.51
<i>pPpAPDS</i>	86.7	2214	1604	-	-	8.6	7.0-8.0	-	324	80.62	4.57	4.54

^a Calculated value: for *o*-, *m*- and *pPpMDA*; C, 89.86%, H, 5.26%, N, 4.87%; for *o*-, *m*- and *pPpAPE*; C, 87.47%, H, 4.89%, N, 4.86%; for *o*-, *m*- and *pPpAPS*; C, 80.75%, H, 4.52%, N, 4.48%; for *o*-, *m*- and *pPpAPDS*; C, 80.74%, H, 4.52%, N, 4.48%.

50 mL/min의 유속으로 흘리면서 상온에서 800 °C 까지 5 °C/min로 승온시켜 2단계 중합을 행하였다.¹ 승온이 완료된 후에는 온도를 상온까지 급속히 냉각하여 흑색의 금속성 광택을 가진 등근 디스크형의 고분자를 얻었다.

전기 전도도의 측정. 전기 전도도는 4탐침법 (in-line four point probe)을 이용하여 측정하였다. 피상 저항도 (bulk resistivity)와 피상 전도도 (bulk conductivity)는 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

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

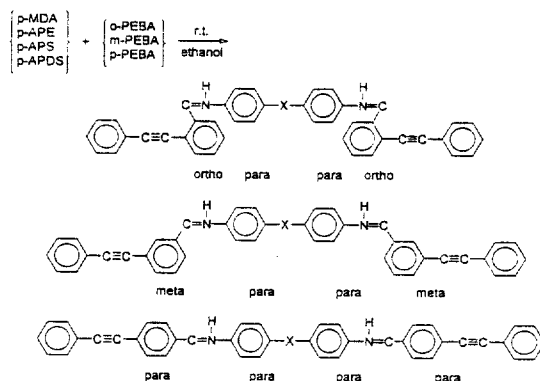
$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

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

결과 및 고찰

Schiff 염기의 합성과 열분석. TEA 용매 하에서 팔라듐 촉매 CUI조촉매를 이용한 *o*-, *m*-, *p*-BBA와 PA와의 재조합 반응은 비활성 분위기의 75-85 °C의 반응 온도에서 24시간 이내에 종결되었다. 사용한 TEA용매는 위의 에틸일화 반응에서 생성되는 HBr을 적절히 제거함으로써 반응의 종결을 돕는 역할을 하였다. 반응의 수율은 79.5-87.9%로 높게 나타났다. 이렇게 하여 얻어진 *ortho*, *meta*, *para* 위치에 페닐기를 말단기로 갖는 *o*-, *m*-, *p*-PEBA를 Schiff 염기를 합성하는데 사용하였다.

합성된 *o*-, *m*-, *p*-PEBA를 *p*-MDA, *p*-APE, *p*-APS 및 *p*-APDS와 반응시켜 사슬의 중심이 각각 페닐렌, 에테르, 술폰, 이황화물로 되어 있고 사슬의 양 끝이 페닐아세틸렌으로 되어 있는 단량체를 합성하였다. 이들 단량체는 사슬의 중심을 이루는 기능이 다를 뿐만 아니라 페닐 환에 치환된 위치가 서로 다르다. 예를 들면 *p*-MDA를 *o*-, *m*- 및 *p*-PEBA와 반응시켜 합성한 Schiff 염기 단량체의 구조는



와 같으며, 양 끝이 페닐아세틸렌으로 치환되어 있으며 페닐 환을 중심으로 그 구조가 각각 *o-p-p-o*, *m-p-p-m*, *p-p-p-p*로 되어 있다. 여기에서 X = CH₂, O, SO₂, S₂이다.

위에 보여준 Schiff 염기는 반응 시에 특별한 주의를 기울이지 않아도 높은 수율로 합성할 수 있었으며, 재결정에 의한 정제도 톨루엔, 석유에테르, 헵탄, 이소프로필 알코올 등의 용매를 조합하여 쉽게 할 수 있었다. 모든 단량체를 높은 수율로 합성할 수 있었으나, 그 중에서도 *m-p-p-m* 구조로 된 단량체를 가장 높은 수율로 합성할 수 있었다 (Table 1). 단량체의 사슬구조가 *p-p-p-p*로 직쇄형인 *pPpMDA*와 비틀린 구조인 *mPpMDA* (*m-p-p-m*) 및 *oPpMDA* (*o-p-p-o*)의 여러 가지 분광분석 결과를 살펴본다 (Table 1) 구조의 차이가 FTIR과 ¹H NMR 스펙트럼에 미치는 영향은 크지 않음을 알 수 있다. 같은 결과를 *o*-, *m*-, *p*-PEBA와 *p*-APE, *p*-APS 및 *p*-APDS를 반응시켜 얻은 단량체에서도 확인할 수 있었다. 다만 THF 용매 하에서 측정된 UV/VIS 분광 분석에서의 최대 피이크의 위치가 상당히 다르게 나타나는 것이 구조의 차이를 반영한 결과로 나타났다.

구조의 영향으로 각각의 Schiff 염기가 보이는 열적 성질은 큰 차이를 보였다. 합성된 단량체의 열적 성질을 조사하기 위하여 상온에서 400 °C까지 승온시키며 DSC에 의한 열분석을 행하여 그 결과를 Fig. 1에 나타냈다. *o*-PEBA를 이용하여 합성된 단량체의 경우 (Fig. 1(a)-(d)) T_m 은 관찰되지 않았으며 2-4개의 발열 피이크만 관찰되었다. 여러 개의 발열 피이크는 경화에 의한 것이라기 보다는 비틀린

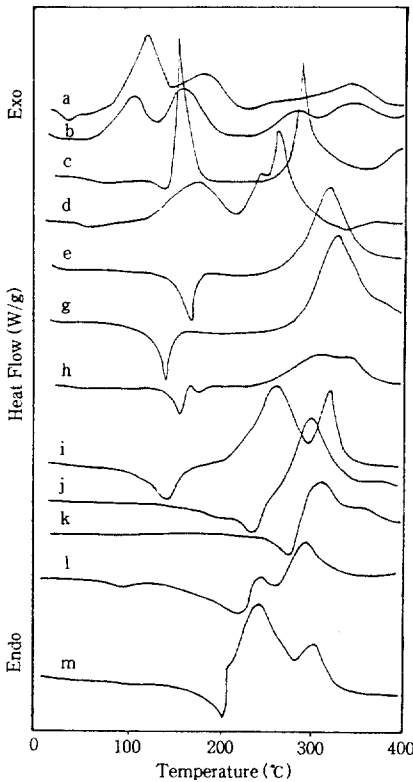


Figure 1. DSC thermograms of (a) *oPp*MDA, (b) *oPp*APE, (c) *oPp*APS, (d) *oPp*APDS, (e) *mPp*MDA, (g) *mPp*APE, (h) *mPp*APS, (i) *mPp*APDS, (j) *pPp*MDA, (k) *pPp*APE, (l) *pPp*APS, and (m) *pPp*APDS.

구조로 되어 있는 사슬들의 열분해 반응에 의해 야기된 것으로 예상된다. 낮은 온도에서 열분해가 일어나 단량체의 구조가 파괴되기 때문에 3차원의 공액 구조를 가진 고분자 매트릭스를 형성하기 힘들다는 것을 예상할 수 있다. 낮은 온도에서 관찰되는 발열 피이크가 열분해에 의한 것임은 TGA 분석 결과로부터 확인할 수 있었다. Fig. 2에는 질소 분위기에서 온도를 상온에서 900 °C 까지 승온시켜 얻은 열분해 곡선을 나타냈다. *oPp*MDA와 *oPp*APE의 경우 DSC 곡선에서 발열 피이크가 나타나는 낮은 온도에서도 상당한 무게 감량을 보였으며, 350 °C 근처의 온도에서 급격한 열분해가 일어나 남이 관찰되었다. *oPp*APS와 *oPp*APDS는 더욱 낮은 온도에서 급격한 무게 감량이 일어났다. 이와 같은 결과는 비틀린 구조로 된 단량체 (*o-p-p-o*)의 입

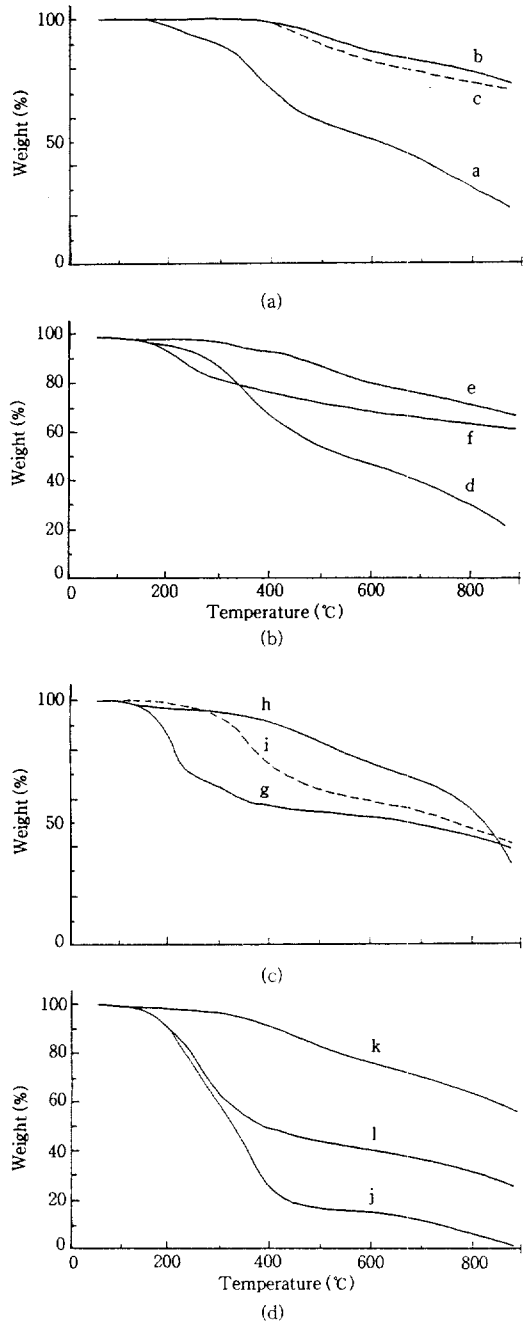


Figure 2. TGA thermograms recorded under a nitrogen circumstance: (a) *oPp*MDA, (b) *mPp*MDA, (c) *pPp*MDA, (d) *oPp*APE, (e) *mPp*APE, (f) *pPp*APE, (g) *oPp*APS, (h) *mPp*APS, (i) *pPp*APS, (j) *oPp*APDS, (k) *mPp*APDS, and (l) *pPp*APDS.

체 장애 효과에 기인되는 것으로 보이며, 승온 과정에서 열경화 반응과 열분해 반응이 동시에 일어나기 때문에 본 연구에서 채용한 2차 열중합 온도인 800 °C 온도에서는 탄소 잔류물이 과량 생성되어 3차원 구조의 고분자 매트릭스 즉, 필름 형태의 고분자로 형성되지 못하고 탄소가 과량 함유된 분말 형태의 중합물만을 얻을 수 있었다. TGA 분석 결과 800 °C 에서 *o*-PEBA를 기초로 한 *oPp*MDA, *oPp*APE, *oPp*APS 및 *oPp*APDS 단량체는 질소 분위기에서 각각 36.1%, 31.8%, 49.3%, 4.8%의 잔량을 나타냈다.

m-PEBA를 기초로 한 *mPp*MDA T_m 은 170 °C, T_c 는 325 °C로 뚜렷한 용융과 경화 피이크가 나타났다. 용융 피이크와 경화 피이크 사이에서 단량체는 용액 상태를 유지하고, 경화 피이크를 넘어서면서 고화가 일어나므로 전래의 성형 방법에 의해 성형이 가능하다. 이 영역을 성형창 (processing window)이라 정의하면 *oPp*MDA의 성형창은 155 °C 정도로 상당히 넓음을 알 수 있다. *mPp*APE 단량체의 T_m 은 135 °C, T_c 는 326 °C로 성형창은 191 °C, *mPp*APS의 T_m 은 159 °C, T_c 는 304 °C로 성형창은 145 °C, *mPp*APDS의 T_m 은 143 °C, T_c 는 261 °C로 성형창은 118 °C이었다. 성형창은 *mPp*APE가 가장 넓었으며, *mPp*APDS의 경우에는 경화 피이크가 뚜렷하게 2개로 나타났다 (Fig. 1(i)). *m*-PEBA를 기초로 하여 얻어진 단량체에서 나타나는 흡열과 발열 피이크는 단량체의 용융과 열중합에 의한 경화에 기인한 것이었으며, 이와 같은 사실은 Fig. 2와 3에 나타난 TGA 분석을 통하여 알 수 있었다. *m*-PEBA를 기초로 하여 합성된 *mPp*MDA, *mPp*APE, *mPp*APS, *mPp*APDS에 해당하는 TGA곡선을 살펴보면 *o*-PEBA를 기초로 하여 합성된 단량체와는 비교되지 않을 정도로 열에 안정함을 알 수 있다. *mPp*MDA, *mPp*APE, *mPp*APS, *mPp*APDS는 질소 분위기의 800 °C에서 각각 72.3%, 75.6%, 56.2%, 60.8%의 잔량을 나타냈다. 본 연구에서 기계적 성질에 미치는 온도의 영향을 조사하지는 않았으나, 이와 같은 동적인 무게감량 측정 결과는 본 연구에서 얻어진 고분자들은 기존의 열 안정성 고분자들과 견줄만할 것으로 판단된다.¹⁰

p-PEBA를 기초로 한 단량체에서도 뚜렷한 흡열

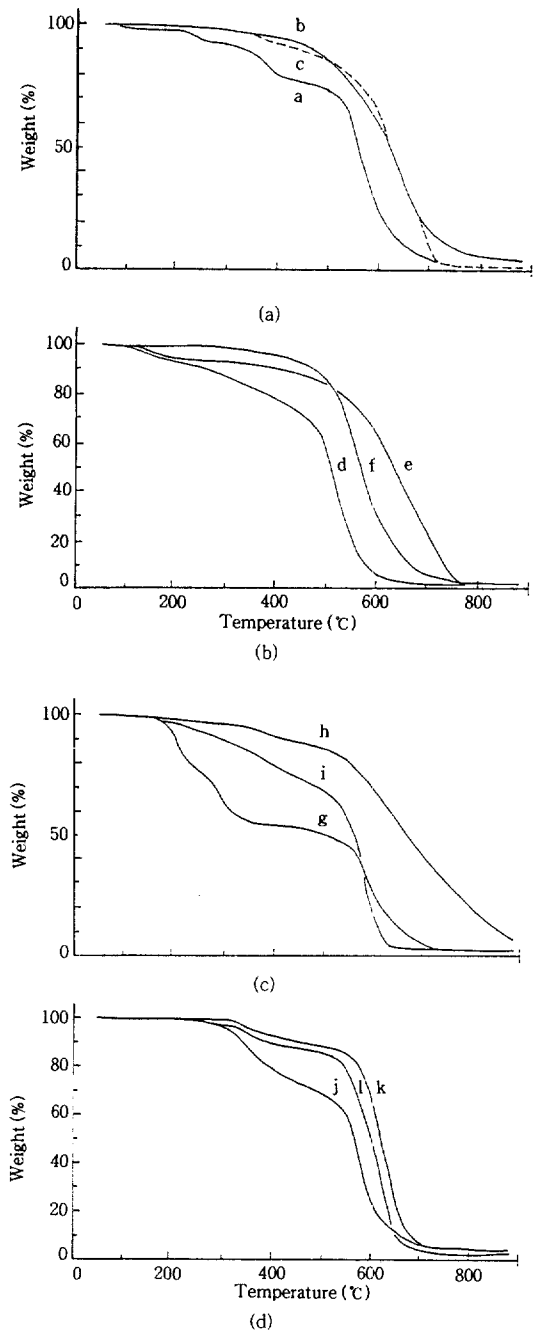


Figure 3. TGA thermograms recorded under an air circumstance: (a) *oPp*MDA, (b) *mPp*MDA, (c) *pPp*MDA, (d) *oPp*APE, (e) *mPp*APE, (f) *pPp*APE, (g) *oPp*APS, (h) *mPp*APS, (i) *pPp*APS, (j) *oPp*APDS, (k) *mPp*APDS, and (l) *pPp*APDS.

피이크와 발열 피이크가 나타났다 (Fig. 1). 직쇄형의 *pPpMDA*의 T_m 은 238 °C, T_c 는 301 °C로 *mPpMDA*보다는 훨씬 좁지만 63 °C 범위의 성형창을 나타냈고, *pPpAPE*의 T_m 은 278 °C, T_c 는 311 °C로 33 °C의 성형창을 나타냈다. 황 함유 단량체인 *pPpAPS*와 *pPpAPDS*의 경우에는 뚜렷한 T_m 과 T_c 피이크가 나타났으나, 양 피이크가 접해 있어 성형창이 거의 나타나지 않았다. 이와 같이 구조에 따라 성형창의 차이가 나타나는 것은 발열 피이크보다는 흡열 피이크의 차이에 기인하였다. 즉, Schiff 염기 단량체의 구조의 차이가 용융온도에는 큰 영향을 미치나 경화 온도에는 큰 영향을 미치지 않았다. *m-PEBA*를 기초로 하여 합성된 단량체와 마찬가지로 *pPpMDA*, *pPpAPE*, *pPpAPS*, *pPpAPDS*에서 나타나는 흡열과 발열 피이크도 단량체의 용융에 이은 열중합에 의한 경화에 의한 것임을 TGA 분석을 통하여 확인할 수 있었다 (Figs. 2, 3). *p-PEBA*를 기초로 한 *pPpMDA*, *pPpAPE*, *pPpAPS*, *pPpAPDS*는 질소 분위기의 800 °C에서 각각 71.5%, 58.6%, 46.8%, 29.7%의 잔량을 나타냈다. 잔량을 미루어 볼 때 *pPpAPS*와 *pPpAPDS*의 경우에는 온도가 상승함에 따라 열중합에 의한 경화와 상당한 정도의 열분해가 동시에 일어남을 짐작할 수 있다.

공기 분위기에서 측정된 TGA 곡선을 보아도 (Fig. 3) *m-p-p-m*이나 *p-p-p-p*의 구조로 된 단량체가 *o-p-p-o*의 구조된 것에 비교하여 산화에 안정함을 알 수 있었다. 500 °C까지의 잔량을 비교하여 보면 *m-p-p-m*구조의 *mPpMDA*, *mPpAPE*, *mPpAPS* 및 *mPpAPDS*가 각각 86.7%, 85.3%, 86.4%, 87.8%의 잔량을 보였고, *p-p-p-p*구조의 *pPpMDA*, *pPpAPE*, *pPpAPS* 및 *pPpAPDS*가 각각 86.2%, 83.2%, 70.2%, 85.2%의 잔량을 나타내 산화에 대단히 안정함을 알 수 있었다. 그러나, *o-p-p-o*구조의 *oPpMDA*, *oPpAPE*, *oPpAPS* 및 *oPpAPDS*는 73.8%, 58.5%, 50.5%, 63.2%의 잔량을 보여 상대적으로 산화에 약함을 알 수 있었다.

Schiff 염기 단량체의 중합. Schiff 염기 단량체의 DSC 분석 결과로부터 얻은 용융 온도를 근거로 시료가 점성을 지닌 상태에서 중간 알루미늄 형틀을 이용하여 1단계 열중합을 행하였다. 단량체의 용융온도에서 50시간 동안 공기 분위기 하에서 열중합할 경

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

Schiff's base *	the first polymerization temperature (°C)	weight loss after 1st polymerization (%)	weight loss after 2nd polymerization (%)	electrical conductivity (S/cm)
<i>oPpMDA</i>	200	24.8	-	-
<i>oPpAPE</i>	200	22.3	-	-
<i>oPpAPS</i>	200	28.7	-	-
<i>oPpAPDS</i>	200	25.2	-	-
<i>mPpMDA</i>	180	1.1	21.9	9.7×10^{-2}
<i>mPpAPE</i>	145	2.1	22.3	1.1×10^{-1}
<i>mPpAPS</i>	169	3.1	28.8	1.2×10^{-2}
<i>mPpAPDS</i>	153	4.9	27.1	2.8×10^{-2}
<i>pPpMDA</i>	248	1.2	32.4	1.8×10^{-3}
<i>pPpAPE</i>	288	8.1	29.6	4.6×10^{-3}
<i>pPpAPS</i>	240	1.3	51.4	-
<i>pPpAPDS</i>	217	19.8	61.2	-

우 단량체는 질은 갈색의 고체로 변화하였으며, 이들 고체는 여러 가지 유기 용매에 녹지 않았다. *o-p-p-o*구조로 된 단량체들에서는 뚜렷한 흡열 피이크를 보이지 않았기 때문에 200 °C에서 중합을 행하였다. 1단계 중합의 진행도를 알아보기 위하여 중합 후의 무게 감량을 측정하였다. 그 결과를 Table 2에 정리하였다.

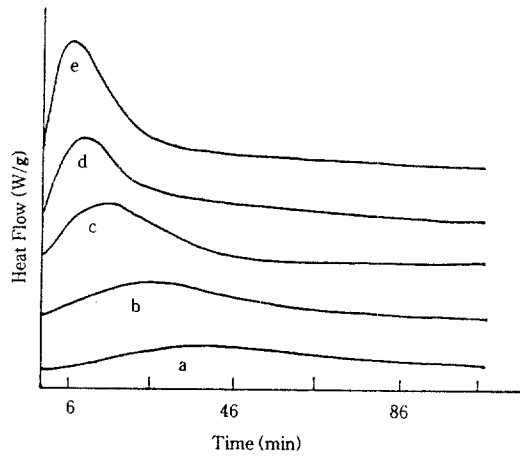
*o-p-p-o*구조의 단량체들은 1단계 중합에서의 무게 감량이 20% 이상으로 상당히 컸으나, *m-p-p-m*이나 *p-p-p-p*구조의 단량체의 무게 감량은 크지 않았다. 다만 *pPpAPDS*는 무게 감량이 19.8%로 크게 나타났다. 무게 감량이 작은 단량체들은 1단계 중합에서 중심 부위에 약간의 수축이 일어났으나 알루미늄 형틀 모양의 흑갈색 고체상태로 변했다. 이 때가열로에서 용융온도까지 올리는 속도를 빠르게 하면 시료가 부서지거나 기포가 발생하였다. 그러나, 무게 감량이 심한 *o-p-p-o*구조의 단량체나 *pPpAPDS*는 세심한 주의를 기울여도 중합과정에서 분해 산물에 의해 거품이 발생되어 매끄러운 표면을 유지하지 못하였고, 쉽게 부서지는 특징을 보였다. 이상의 결과를 중합하여 볼 때 단량체의 용융온도에서 실행한 1단계 중합에서 일련의 복잡한 부가반응과 가교반응에 의해서 중합이 진행되는 것으로 보이며 (*o-p-p-o*구조 단량체와 *pPpAPDS*는 제외), 반응기구는 사슬의 양끝에 아세틸렌 말단기를 갖는 다른 Schiff 염기 단

량체의¹⁻⁸ 것과 유사하리라 믿어진다.

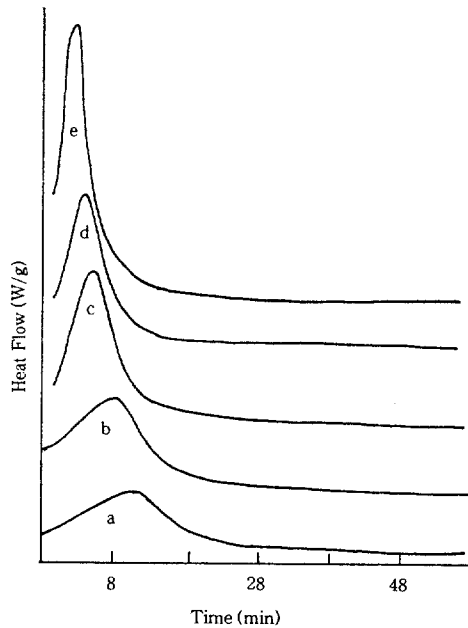
중합속도를 알아보기 위하여 *mPp*APE와 *pPp*APE를 선정하여 여러 온도에서 등온 열중합을 행하였다. 열중합에서 얻은 DSC 곡선을 Fig. 4에 나타냈다. 이 그림에서 알 수 있듯이 구조에 따라 다르기는 하나 중합이 용융 온도에서는 대개 30분 이내에 상당히 진행되고, 중합 온도가 높아질수록 그 시간은 짧아졌다. 용융 온도에서의 중합 속도는 *pPp*APE가 *mPp*APE보다 빠른 것으로 나타났으며, 두 단량체 모두 중합 초기에 반응속도가 낮고 중합이 진행됨에 따라 속도가 가속되어 최대 값을 보인 후 속도가 서서히 떨어졌다. 이와 같은 속도 곡선은 중합과정에서 생성된 여러 가지 화학 종들이 촉매역할을 하여 반응속도를 증진시키는 자동 촉매반응에서 흔히 나타나는 것으로 Schiff 염기 단량체의 열중합도 유사한 기구로 경화가 진행되는 것으로 보인다.

1단계 중합에 의하여 얻어진 등근 펠렛형의 중합물의 전도도를 측정할 결과 전도성을 보이지 못하였다. 이는 고분자 사슬간의 가교가 완전하지 못하여 3차원의 공액 구조로 되지 못하였음을 의미하며, 일단계 중합을 거친 중합물의 FTIR분석을 통하여 확인할 수 있었다. 2210 cm^{-1} 근처에서 나타났던 Schiff 염기의 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 는 (Table 1) 열중합에 의한 부가반응으로 -C=C- 로 변하여 1640-1680 cm^{-1} 에서 나타났고, 단량체의 -C=N- 밴드 (1610-1625 cm^{-1} 사이, Table 1)는 피이크의 세기가 약화되기는 하였으나 5-10 cm^{-1} 정도로 단파장으로 이동되어 1620-1635 cm^{-1} 에서 나타났다. 중합과정에서 가교 역할을 해야 할 -C=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 등근 펠렛형으로 얻어진 고분자를 상온에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열한 후 상온으로 급랭시켰다. 1단계 중합에서 얻어진 고분자중 등근 펠렛형을 얻는데 실패한 *o-p-p-o* 구조의 단량체는 2단계 중합을 실시하지 않았다. 2단계 중합에서 얻어진 고분자는 금속성의 광택을 가진 흑색이었으며, Table 2에 나타낸 것과 같이 22.3~32.4%의 무게 감량이 있었으나 1단계 중합에서



(a)



(b)

Figure 4. Isothermal polymerization rate curves of (A) *mPp*APE at (a) 135, (b) 180, (c) 230, (d) 270, and (e) 300 $^{\circ}\text{C}$, and (B) *pPp*APE at (a) 270, (b) 280, (c) 290, (d) 300, and (e) 310 $^{\circ}\text{C}$.

얻어진 등근 펠렛 형태를 유지하였다. 그러나, *pPp*APS와 *pPp*APDS는 무게 감량이 각각 51.4%와 61.2%로 펠렛에 기포가 심하게 발생하여 전도도의

측정이 불가능할 정도로 기계적 강도가 대단히 약했다. 이렇게 하여 얻어진 고분자의 FTIR 분석 결과 1 단계 중합에서 나타났던 $-C=N-$ 밴드는 완전히 사라져 목표로 한 가교반응이 성공적으로 진행된 것을 확인할 수 있었다. pPp APS와 pPp APDS의 경우는 $-C=N-$ 밴드 뿐만 아니라 $-C=C-$ 밴드도 사라졌는데, 이는 2단계 중합과정에서 분해에 의한 탄소화가 진행되었기 때문이다. 이상의 결과를 종합하여 보면 Schiff 염기의 $-C\equiv C-$ 기는 부가반응에 이용되고 $-C=N-$ 기는 가교에 의해 3차원의 공액 구조를 형성하도록 돕는 역할을 하는 것으로 판단된다.

전기전도도. 2단계 중합에서 얻어진 둥근 펠렛형의 고분자를 이용하여 4탐침법에 의해 전도도를 공기 중에서 측정하였다. 그 결과를 Table 2에 나타냈다. o -PEBA를 기초로 한 o - p - p - o 구조의 단량체는 1단계 중합과정에서 열분해가 일어나 펠렛형의 3차원 고분자 매트릭스로 얻을 수 없었고 분말형태로 얻어져 전도도를 측정할 수 없었다. p - p - p - p 구조의 pPp APS와 pPp APDS의 경우 1단계 중합에서는 둥근 펠렛형의 가교 고분자를 얻을 수 있었으나 2단계 중합에서 열분해가 심하게 일어나 (2단계 중합 후의 무게 감량이 각각 51.4%와 61.2%임) 분말 형태로 변하였다. 측정이 가능한 시료 중에서는 mPp APE가 1.1×10^{-1} S/cm으로 가장 좋은 전도도를 보였다. 대개 m - p - p - m 구조의 단량체로 합성된 고분자의 전도도가 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ S/cm으로 10^{-3} S/cm인 p - p - p - p 구조로 합성된 고분자보다 우수한 전도도를 보였다. 이들 고분자의 산화 및 열 안정도를 알아보기 위하여 2단계 중합에서 얻어진 mPp APE와 pPp APE를 중합하여 얻은 고분자를 끓는 물에 24시간 방치하여 진공 건조 후 전도도를 측정하였다. 전도도는 각각 9.8×10^{-2} S/cm와 3.8×10^{-3} S/cm으로 처리전의 값인 1.1×10^{-1} S/cm와 4.6×10^{-3} 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 안정한 특징을 보였다.

결 론

o -, m -, p -PEBA와 p -MDA, p -APE, p -APS,

p -APDS를 이용하여 사슬의 중앙이 각각 $-CH_2-$, $-O-$, $-SO_2-$, $-S-S-$ 로 되어있고 다양한 구조 (o - p - p - o , m - p - p - m , p - p - p - p)를 가진 12가지의 Schiff 염기 단량체를 77.2~99.4%의 높은 수율로 합성하였다. DCS분석 결과 o - p - p - o 구조의 Schiff 염기는 분해에 의하여 뚜렷한 흡열 피이크를 보이지 않았으나, m - p - p - m , p - p - p - p 구조의 Schiff 염기들은 뚜렷한 흡열 (용융)과 발열 (경화) 피이크를 보였다. 흡열 피이크와 발열 피이크 사이 즉, Schiff 염기가 열가소성 액체상태로 존재하여 성형이 가능한 온도영역인 성형창은 m - p - p - m 구조의 Schiff 염기가 118~191 °C로 p - p - p - p 구조된 Schiff 염기의 성형창보다 넓었다. 이들 Schiff 염기를 각각의 용융점 근처 (o - p - p - o 구조 단량체는 200 °C)에서 5일간 1단계 열중합을 실행한 결과 o - p - p - o 구조의 Schiff 염기와 pPp APDS는 중합과정에서 열분해 되었고, 나머지의 Schiff 염기들은 중합과정의 무게감량이 1.1-8.1%로 자동축매 반응으로 예상되는 반응기구에 의해 중합이 진행되었다. 이렇게 하여 얻어진 고분자들은 전도성을 나타내지 않았다. 1단계 중합에서 얻어진 고분자들을 상온에서 800 °C까지의 온도로 질소 분위기 하에서 상승시키는 2단계 중합을 실시하였다. 2단계 중합에서 둥근 펠렛형의 중합물을 얻을 수 있는 시료의 무게감량은 21.9~32.4%이었으며, $1.1 \times 10^{-1} \sim 1.8 \times 10^{-3}$ S/cm의 전기전도도를 보였다. 이와 같은 과정을 통하여 합성된 전도성 고분자는 산화 및 열에 안정하여 끓는 물에 24시간 방치하여도 전도도를 잃지 않았다.

감사의 글: 본 연구는 울산대학교의 교비 연구비 (1996)에 의해 수행되었기에 감사드리며, 전기 전도도의 측정을 위하여 적극적으로 협조해 주신 현대전자(주) 연구소에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- (a) T. R. Walton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 292 (1985);
(b) T. R. Walton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 971 (1987);
(c) T. R. Walton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1921 (1989).
- J. L. Koenig and C. M. Shields, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 845 (1985) and references therein.

말단이 페닐아세틸렌으로 치환된 Schiff 염기 단량체에 의한 전도성 고분자 (II)

3. P. M. Hergenrother, *Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C19**, 1 (1980).
4. K. S. Tau, W. J. Kelleghan, R. H. Boschan, and N. Bilow, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3009 (1983).
5. F. L. Hedberg and F. E. Arnold, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 763 (1979).
6. A. Rembaum, *J. Polym. Sci., C*, **29**, 160 (1970).
7. JP 63-256623 to Mitsubishi Materials Co. (1988).
8. D. B. Cotts, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1823 (1983).
9. I. Kim and D. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**(1), 148 (1996).
10. J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, "Heat-resistant Polymers", Plenum Press, New York, 1983.