

결사슬에 액정기를 갖는 전도성 폴리아세틸렌 유도체의 합성

오세용, Kazuo Akagi\*, Hideki Shirakawa\*  
 서강대학교 화학공학과, 쯔꾸바대학교 물질공학과\*

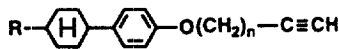
Synthesis of Conducting Polyacetylene Derivatives  
 with a Liquid Crystalline Moiety in the Side Group

Se-Young Oh, Kazuo Akagi\* and Hideki Shirakawa\*  
 Department of Chemical Engineering, Sogang University,  
 Institute of Materials Science, Tsukuba University\*

서론

폴리아세틸렌은 가장 단순한 공액 구조를 가지는 전도성 고분자로 응용분야에서 많은 관심을 모으고 있으나[1], 고분자 사슬간의 강한 Van der waals의 상호작용으로 유기용매에 용해되지 않고 용융되지도 않아 고분자의 특성 분석 및 가공이 곤란하다는 단점을 가지고 있다. 한편 결사슬에 치환기를 갖는 폴리아세틸렌은 대부분의 유기용매에 용해되지만, 치환기와 고분자 골격과의 입체적 장애에 의해서 전기전도도가 감소된다.

본 연구에서는 Scheme 1과 같이 치환기로 액정 moiety를 갖는 아세틸렌 유도체를 Ziegler-Natta와 metathesis 촉매로 중합한 후, 자기장으로 생성된 고분자의 결사슬을 일정한 방향으로 배열시켜 고분자 골격을 배향시키고, 결과적으로 치환폴리아세틸렌의 전도도를 증가시키고자 한다. 본 발표에서는 Scheme 1에 나타낸 7 종류의 단량체[여기서 PCH, R, 0, n과 A는 각각 phenylcyclohexane의 mesogenic moiety, cyclohexyl기에 붙어있는 alkyl기의 수, ether linkage, phenoxy와 acetylene기 사이의 methylene 수와 말단 acetylene을 나타내며, BP503A에서 BP는 biphenyl기를 나타낸다]에 대해서 두 가지 촉매의 중합반응에 따른 고분자(PPCHR0nA, PBP503A; 맨 앞의 P는 중합체를 나타냄)의 분자량 및 구조와의 상관관계를 비교 검토한 결과를 보고한다.



R=H, n=1 PCH001A

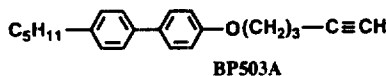
R=H, n=3 PCH003A

R=H, n=4 PCH004A

R=n-Propyl n=3 PCH303A

R=n-Pentyl n=3 PCH503A

R=n-octyl n=3 PCH803A



scheme 1.

## 실험

Scheme 1에 나타난 단량체의 합성은 문헌 [2]에 보고하였다. 단량체의 중합은 다음과 같이 행하였다.  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  0.011 g [또는  $\text{MoCl}_5$  0.0088 g]을 톨루엔 2.2 ml가 들어있는 Schlenk flask에 첨가하여 교반한 후, 조촉매로  $\text{AlEt}_3$  0.025 ml [Mo이 주촉매인 경우,  $\text{Ph}_4\text{Sn}$  0.006 g]를 천천히 적하시키고 30분 동안 숙성시켰다. 3 mmol의 단량체를 넣어 21시간 중합시킨 후, 다량의 메탄올에 중합용액을 떨어뜨려 생성된 고분자를 침전시키고, 세척 및 여과 후 진공 건조시켰다. 고분자의 분자량은 GPC로 측정하였고, IR, NMR, UV-visible 분광학 장치를 사용하여 고분자의 구조를 조사하였다.

## 결과 및 토론

1. *Ziegler-Natta와 metathesis 촉매에 의한 중합* :  $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$  촉매 용액에 PCH003A의 단량체를 첨가하자 빠르게 중합이 진행되어  $1\text{-}3\times 10^6$ 의 큰 중량평균분자량을 가지는 고분자가 생성되었는데, 이것은 중합반응중 back-biting[3] 반응에 의한 cyclotrimerization이 억제되기 때문인 것으로 생각된다. Fe 촉매에 의한 PCH00nA(n=1, 3, 4)의 중합에서 생성된 고분자의 수율과 분자량은 그림 1과 2와 같이 spacer로 첨가한 methylene 수(n)가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인다. 이와 같은 결과는 methylene 수의 증가가 acetylene기를 전기음성도가 큰 phenyl moiety로부터 분리시켜 줌으로서, acetylene기 주위의 전자분포를 풍부하게 하여 촉매의 active site인  $\text{Fe}^{3+}$ 로 단량체의 공격을 수월하게 해주고, crankshaft와 같은 내부회전이 가능하여 중합반응중 치환기의 입체적 장애를 감소시켜 주기 때문인 것으로 사료된다.  $\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$  촉매로 중합한 고분자의 분자량은 spacer로 첨가한 methylene 수와 관계없이  $3.0\text{-}3.1\times 10^4$ 의 중량평균분자량을 나타내었다.

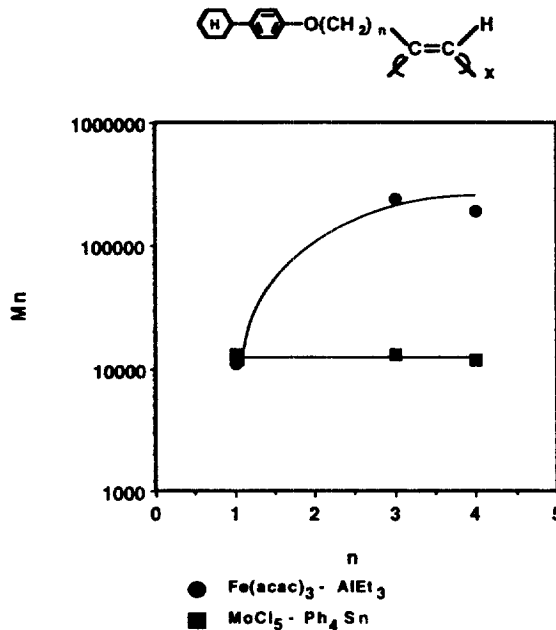


Figure 1. Effects of the numbers of methylene chain as a spacer on production molecular weight for the polymerization of PCH00nA.

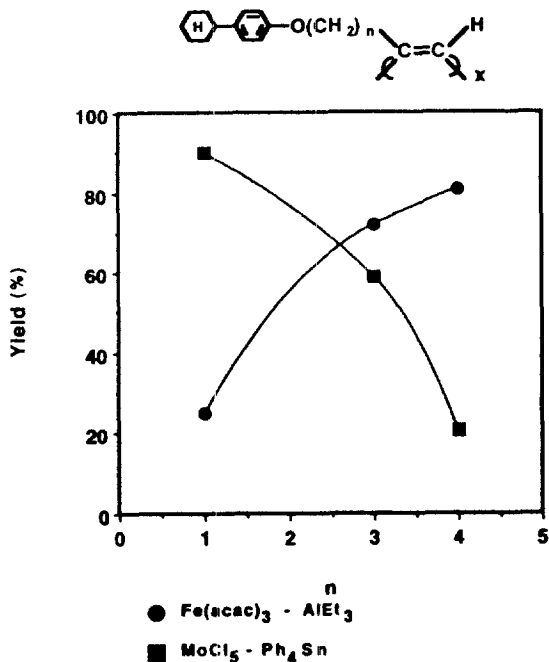


Figure 2. Effects of the numbers of methylene chain as a spacer on production yield for the polymerization of PCH00nA.

Table 1에 PCHR03A(R=H, n-propyl, n-pentyl, n-octyl)의 중합 결과를 나타내었다. Run No. 1-3에서 알 수 있듯이 Fe 촉매로 중합한 PPCH303A가 V, Ti 촉매에 의해서 생성된 고분자보다 50배 큰 분자량을 가지는 것으로 보아, Fe을 base로 한 촉매의 중합활성이 V과 Ti의 촉매보다 큰 것을 알 수 있었다. PCHR03A의 중합에서는 cyclohexylphenyl기에 치환된 alkyl기(R)의 종류에 상관없이 Fe과 Mo 촉매는 각각  $1.8-2.6 \times 10^6$ ,  $2.7-3.4 \times 10^4$ 의 중량평균분자량을 가지는 고분자를 생성하여, PCH003A의 중합과 비슷한 결과를 나타내었다.

Table 1. Polymerization of acetylene derivatives by Ziegler-Natta and  $MoCl_5-Ph_4Sn$  catalysts.<sup>a</sup>

Run No.	Polymer	Catalyst	Yield(%)	$M_n$	$M_w$	$M_n/M_w$
1	PPCH303A	$Fe(acac)_3-AlEt_3$	71	$5.5 \times 10^5$	$2.6 \times 10^6$	4.7
2	PPCH303A	$Ti(OBu)_4-AlEt_3$	41	$1.3 \times 10^4$	$5.9 \times 10^4$	4.5
3	PPCH303A	$V(acac)_3-AlEt_3$	30	$1.1 \times 10^4$	$1.7 \times 10^5$	15.5
4	PPCH503A	$Fe(acac)_3-AlEt_3$	70	$4.5 \times 10^5$	$1.8 \times 10^6$	4.0
5	PPCH803A	$Fe(acac)_3-AlEt_3$	67	$5.2 \times 10^5$	$2.6 \times 10^6$	5.0
6	PPCH303A	$MoCl_5-Ph_4Sn$	61	$1.5 \times 10^4$	$3.4 \times 10^4$	2.3
7	PPCH503A	$MoCl_5-Ph_4Sn$	67	$1.4 \times 10^4$	$3.3 \times 10^4$	2.4
8	PPCH803A	$MoCl_5-Ph_4Sn$	73	$1.2 \times 10^4$	$2.7 \times 10^4$	2.3
9	PBP503A	$Fe(acac)_3-AlEt_3$	65	-	-	-
10	PBP503A	$MoCl_5-Ph_4Sn$	85	$7.5 \times 10^3$	$6.8 \times 10^4$	9.1

<sup>a</sup>Polymerized in toluene for 21 h at room temperature. <sup>b</sup>Insoluble in the range of room temperature to 90°C. [monomer] = 3 mmol, [catalyst] = 0.01 mol/L, [Al]/[catalyst] = 6,  $[Ph_4Sn]/[Mo] = 0.5$ .

2. 고분자 구조 : 단량체의 IR과 NMR 스펙트럼에서 삼중결합에 해당되는 피

크가 고분자의 스펙트럼에서 사라진 것으로 보아, 중합이 진행된 것을 확인할 수 있었다. 특히 고분자의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서 올레핀에 해당되는 수소의 위치로부터 *cis* 또는 *trans*형의 구조를 확인할 수 있다[4]. 그림 3과 같이 Fe 촉매로 중합한 PPCH303A의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서는 *cis*형 구조의 예리한 올레핀 수소피크가 5.98 ppm에서 관측되었으나, Mo계의 고분자에서는 발견되지 않았다. 이러한 결과는 *cis*형에서 *trans* 구조로 이성화반응이 진행될 때 나타나는 발열피크가 Mo계 고분자의 DSC curve에서는 발견되지 않은 것과 잘 일치한다. 따라서 Mo 촉매는 *trans*형 또는 *trans* rich 구조의 고분자를 생성하는 것을 알 수 있었다. 한편 Fe 촉매로 중합한 고분자는 Mo계의 고분자보다 분자량이 크에도 불구하고  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서 예리한 피크를 나타내었다. 이와 같은 결과들로부터  $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$  촉매는 poly-4-phenyl-1-butyne의 경우와 마찬가지로[4] *cis*형 구조를 나타내고 입체 규칙성이 우수한 고분자를 생성하는 것을 알 수 있었다.

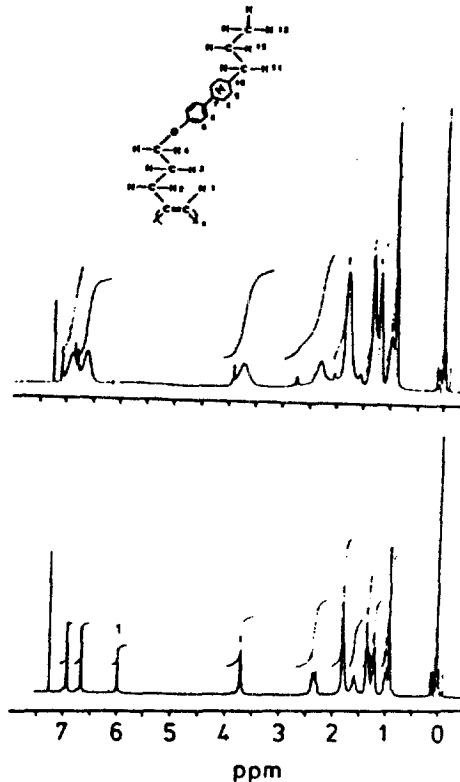


Figure 3.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PPCH303A prepared by the  $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$  (bottom) and  $\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$  (upper) catalysts.

#### 참고문헌

1. Oh, S. Y., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *Synth. Met.*, **32** D1(1989)
2. Oh, S. Y., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *화학공학 제출증*
3. Masada, T. and Higashimura, T.: *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121(1987)
4. Oh, S. Y., Oguri, F., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31** 781(1993).