

결사슬에 액정기를 갖는 전도성 폴리아세틸렌 유도체의 성질

오세용, Kazuo Akagi*, Hideki Shirakawa*
 서강대학교 화학공학과, 쓰쿠바대학교 물질공학과*

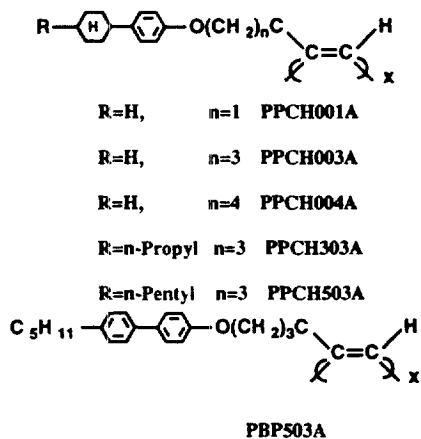
Properties of Conducting Polyacetylene Derivatives
 with a Liquid Crystalline Moiety in the Side Group

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

서론

일반적으로 치환폴리아세틸렌의 사슬은 중합과 동시에 무질서한 상태로 배열된다. 따라서 iodine으로 도핑(doping)한 치환폴리아세틸렌은 치환기의 입체적 장애와 사슬간의 접촉저항이 커서 폴리아세틸렌에 비하여 매우 낮은 전도도를 나타낸다. 전도성 고분자의 전도도를 향상시키기 위해서는 고분자 구조의 제어가 중요하다고 사료된다. 고분자의 거시적 배향은 epitaxial 중합[1], 액정을 용매로 사용한 자장 중합[2]과 기계적 연신 등에 의해서 얻을 수 있다.

본 연구에서는 결사슬에 액정기를 가지는 Scheme 1과 같은 치환폴리아세틸렌의 액정 분자를 자기장으로 배향시켜 고분자 골격을 배열시키고, 결과적으로 분자내 전도도를 향상시키고자 한다. Scheme 1에서 P, PCH, R, 0, n과 A는 각각 polymer, phenylcyclohexane, alkyl기의 수, ether linkage, methylene 수와 말단 acetylene을 나타낸다.



Scheme 1.

실험

Ziegler-Natta(Fe(acac)₃-AlEt₃)와 metathesis(MoCl₅-Ph₄Sn) 촉매를 사용하여 Scheme

1과 같은 치환폴리아세틸렌을 합성하였다. 생성된 고분자의 열적 안정성을 조사하기 위하여 아르곤 가스 분위기에서 고분자에 70, 90, 120, 180°C로 각각 50분 동안 열처리를 한 후, GPC, NMR, UV-visible 분광학 장치를 사용하여 고분자의 분자량 및 구조의 변화를 비교 검토하였다. DSC와 편광현미경을 사용하여 액정상의 구조를 관찰하였고, 고분자의 전도도는 4-probe 방법으로 측정하였다.

결과 및 토론

$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ 촉매로 중합한 PPCH003A의 분자량은 그림 1과 같이 열처리 온도의 증가에 따라 점차 감소하다가, 120°C 근처에서 크게 감소하며, $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼에서 cis형 올레핀 구조에 해당되는 5.99 ppm의 수소피크도 같은 온도에서 사라지는 것을 알 수 있었다. DSC 측정에 의하면 이 온도는 cis형에서 trans 구조로 이성화반응이 일어나는 온도에 해당되는 것을 알 수 있었고, 다른 고분자에서도 같은 결과를 나타내었다[3]. 한편 $\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 촉매로 중합한 PPCH003A는 trans rich 구조를 가지고 있어 열처리에 따른 분자량의 감소폭이 작았다. 특히 trans 구조를 형성하고 있는 PPCHR03A(R=n-propyl, n-pentyl, n-octyl)는 분자량의 감소가 거의 없어 열적 안정성이 매우 우수하였다.

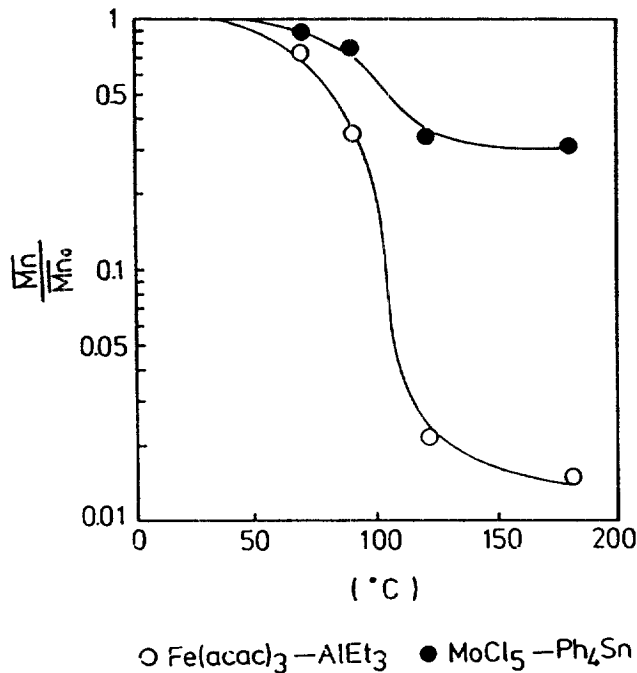


Figure 1. Thermal degradation of PPCH003A by thermal heating at 70, 90, 120 and 180°C for 50 min.

그림 2에 Fe 촉매로 중합한 PPCH803A의 DSC 측정 결과를 나타내었다. 첫 번째 가열과정에서 cis형에서 trans 구조로 열 이성화반응에 따른 발열피크가 167-176°C에서 관찰되었다. 첫 번째 냉각과 두 번째 가열과정에서 액정상으로 전이되는 피크가 발견되어 PPCH803A는 enantiotropic 성질을 나타내는 액정상을 가

지는 것을 알 수 있었다. Mo 촉매로 증합한 PPCH803A의 첫 번째 가열과정에서 Fe계의 고분자에서 나타났던 열 이성화의 발열피크가 보이지 않아, Mo 촉매가 trans형의 고분자를 생성하는 것을 DSC 측정으로도 확인할 수 있었다.

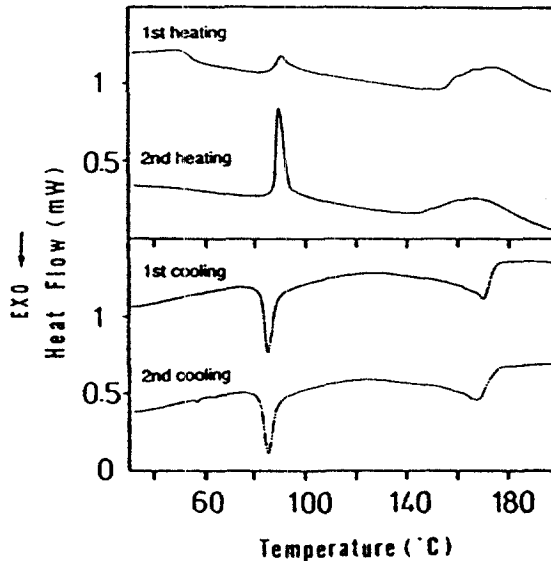


Figure 2. DSC thermogram of PPCH803A prepared by the Fe(acac)₃-AlEt₃ catalyst at a rate of 5°C/min.

PPCHR03A와 PBP503A를 DSC로 측정한 결과를 정리하면 Table 1과 같이 isotropic상에서 액정상으로 전이되는 온도 및 엔탈피는 alkyl기(R)의 증가에 따라 증가하는데, 이것은 고분자의 용점이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. Mo계의 고분자는 열에 비교적 안정하기 때문에 Fe계의 고분자보다 분자량 감소가 작아 높은 온도에서 액정상으로 전이되었고, 결과적으로 넓은 범위에서 액정상을 가지는 것을 알 수 있었다.

Table 1. DSC results of PPCHR03A prepared by the Fe(acac)₃-AlEt₃ and MoCl₅-Ph₄Sn catalysts.^a

Catalyst	Polymer	Phase transition(°C) and corresponding enthalpy changes(J/g)			
		first cooling		second heating	
		k - S _A	S _A - i	k - S _A	S _A - i
Fe(acac) ₃ -AlEt ₃	PPCH303A	60(0.7)	107(4.5)	70(0.7)	102(3.3)
	PPCH503A	98(1.1)	146(6.3)	100(1.3)	128(6.2)
	PPCH803A	81(3.2)	151(6.3)	83(3.3)	142(5.8)
	PBP503A	126(3.3)	180(3.1)	129(4.9)	171(1.0)
MoCl ₅ -Ph ₄ Sn	PPCH303A ^b		133(4.2)		134(3.7)
	PPCH503A ^b		160(6.2)		160(4.5)
	PPCH803A	8.6(3.4)	171(6.7)	91(3.7)	166(6.4)
	PBP503A	132(4.4)	189(4.5)	135(6.7)	180

^ak = crystalline, S_A = smectic A, and i = isotropic. ^bNo distinct DSC peak associated with the phase transition between the crystalline phase and smectic A phase was observed.

Mo계의 PPCH803A를 clearing point인 195℃에서 냉각시키면서 편광현미경으로 관찰하면 그림 3과 같이 165-169℃ 근처에서 smectic A 액정상이 전형적으로 보여주는 fan-shaped 구조가 나타나고, 실온까지 그 구조의 변화는 거의 없었다. 다른 고분자에서도 액정상으로 전이되는 온도 근처에서 fan-shaped 구조의 smectic A상을 나타내었다[4].

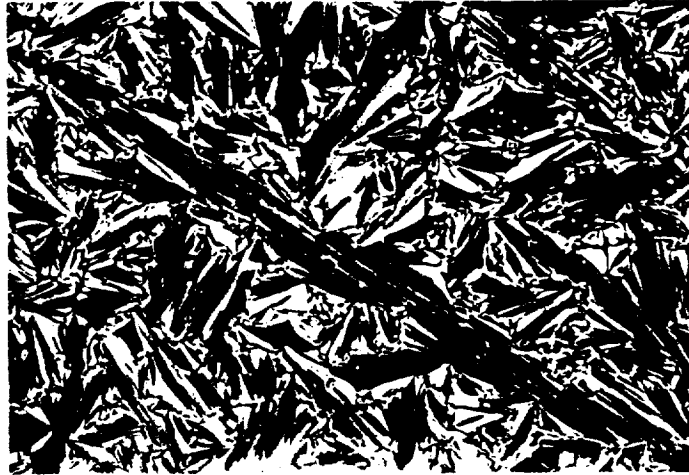


Figure 3. Polarizing optical micrograph of PPCH803A prepared by the $\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$ catalyst. Magnification $\times 200$. Fan-shaped texture of smectic A phase obtained after cooling to 136℃.

참고문헌

1. Thierry, A.: *Macromolecules*, **24**, 2662(1991)
2. Akagi, K., Katayama, S., Shirakawa, H., Araya, K. and Naraha, T.: *Synth. Met.*, **17**, 24(1987)
3. Oh, S. Y., Ezaki, R, Akagi, K. and Shirakawa.: *J. Polym. Sci., part A, Polym. chem.*, **31**, 2977(1993).
4. Oh, S. Y., Akagi, K., Shirakawa, H. and Araya, K.: *Macromolecules*, **26**, 6203(1993)