

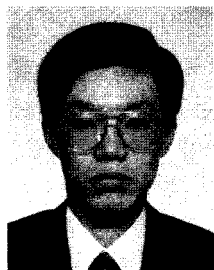
## 디아세틸렌 유도체들의 고리화 중합

진 성 호 · 갈 영 순 · 최 삼 권

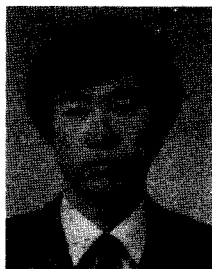
### 서 론

고리화 중합(Cyclopolymerization)이란 모노머 등을 유기용매에서 교대로 분자내-분자간 연쇄성장(alternating intramolecular-intermolecular chain propagation)을 거쳐서 고분자 주쇄에 고리구조를 도입하는 사슬증가 부가중합(chain growth addition polymerization) 반응이다. 비공액 디아세틸렌( $\alpha, \omega$ -diyne)의 중합은 1,6-heptadiyne을 제외하고는 거의 연구가 진행되지 않고 있다. 1,6-heptadiyne은 1961년 Stille 등이 처음으로 Ziegler-Natta계 촉매의 일종인  $TiCl_4-(i-Bu)_3Al$  등을 사용해서 중합시킨 결과 가용성의 다음과 같은 중합체(I)가 얻어진다고

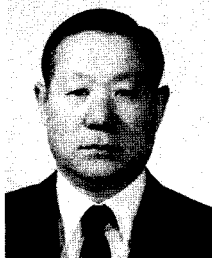
보고하였다.<sup>1</sup>



진 성 호  
1988 부산대학교 화학과(B.S)  
1990 한국과학기술원 화학과  
(M.S)  
1990~ 한국과학기술원 화학과 박  
현재 사과정



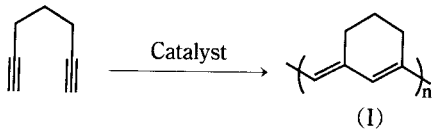
갈 영 순  
1983 경북대학교 화학과(B.S)  
1985 한국과학기술원 화학과  
(M.S)  
1988 한국과학기술원 화학과  
(Ph.D)  
1988~ 국방과학연구소 선임연구  
현재 원



최 삼 권  
1953 대구대학(현 영남대학교)  
응용화학과(B.S)  
1956 서울대학교 대학원 화학공  
학과(M.S)  
1956~ 대구대학교 응용화학과 교  
1965 수  
1969 미국 colorado 주립대학교  
화학과(Ph.D)  
1969~ 미국 colorado 주립대학교  
1970 화학과 연구원  
1970~ 미국 Alrac Corp. 연구원  
1972  
1972~ 한국과학기술원 화학과 교  
현재 수

### Cyclopolymerization of Diacetylene Derivatives

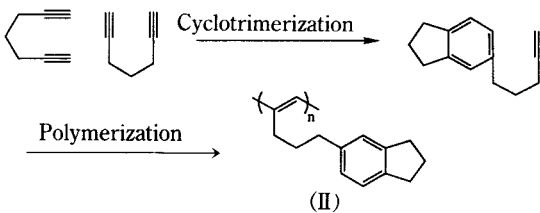
한국과학기술원, 화학과(Sung-Ho Jin, and Sam-Kwon Choi, Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1, Kusung-Dong, Yusung-gu, Taejon 305-701, Korea, Yeong-Soon Gal, Agency for Defence Development, P.O.Box 35, Yusung 305-6000, Taejon, Korea)



Catalyst :  $\text{TiCl}_4\text{-(i-Bu)}_3\text{Al(1 : 3)}$   
 $\text{TiCl}_4\text{-Et}_3\text{Al(1 : 2)}$

그러나 4년후 Hurbert 등에 의하여 가용성 생성물을 목표로한 (I)의 구조가 아니라 1,6-heptadiyne이 Cyclotrimerization된 다음에 중합되어 단일 치환된(monosubstituted) 폴리아세틸렌과 유사한 구조(II)를 갖는다는 것이 밝혀졌다.<sup>2</sup> 그러나 1983년 Gibson 등은 1,6-heptadiyne을  $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9\text{-n)}_4\text{-AlEt}_3$  촉매를 사용하여 중합체 자체의 안정성이나 고리화 중합 전이상태를 고려할 때 (I)의 6각형 고리 구조를 갖는 중합체가 가장 가능성이 큰 구조라고 주장하였고 처음으로 free standing 고분자 필름을 합성하였다.<sup>3</sup>

최근에 폴리아세틸렌 유도체들의 특성인 전기전도성, 상자성, 에너지의 이동과 전환, 화학반응성 및 착물형성 능력, 기체투과성을 이용한 분리막으로의 응용에 관한 연구 등이 광범위하게 진행되어 왔다.<sup>4-5</sup>



본 연구실에서는 이미 폴리아세틸렌의 단점인 불용, 불용성과 공기산화에 불안정성을 개선하기 위하여 방향성 헤테로 고리 화합물을 치환기로 갖는 아세틸렌 유도체와 다양한 프로파길 유도체의 중합 거동 및 그 특성에 관해서 이미 연구한 바 있다.<sup>6-19</sup> 특히 폴리아세틸렌 유도체들은 공액이중결합의 특성으로 인하여 전기전도성 및 비선형 광학 물질로

서의 응용 가능성이 매우 높기 때문에 많은 관심을 가지고 있다.

본 총설에서는 본 연구실에서 최근 연구중인 아세틸렌 유도체들의 단점을 보완하여 용해성과 공기산화안정성을 증가시키고 전기 전도도가 높을 것으로 예상하는 여러가지 디아세틸렌 유도체들의 고리화 중합 및 메카니즘 그리고 이들 중합체의 여러가지 기능성에 관하여 간단히 소개하고자 한다.

### 디아세틸렌 유도체들의 종류 및 중합 연구

본 연구실에서는 1,6-heptadiyne의 4-위치에 heteroatom, carbon 유도체, 그리고 organometal을 도입하여 모노머를 합성하였으며 이들 모노머들을 Table 1에 나타내었다.<sup>20-30</sup>

모노머들의 합성 방법 및 중합 방법을 Scheme I, II에 각각 도식하였다.

단순한 아세틸렌 유도체인 디프로파길 에테르의 고리화 중합에서 일반적으로  $\text{MoCl}_5$ -계 촉매의 활성이  $\text{WCl}_6$ -계 촉매의 그것 보다도 훨씬 우수하였으며  $\text{MoCl}_5$ 만 사용한 경우에도 거의 정량적 수율의 폴리(디프로파길 에테르)를 합성할 수 있었다.<sup>20</sup> 또 다른 헤테로 원소인 sulfur를 포함하는 디프로파길 유도체들 합성하였고 sulfur 원소를 산화시켜 디프로파길 술폭사이드(sulfoxide), 술폰(sulfone)을 합성하여 그 중합양상을 비교하였다.

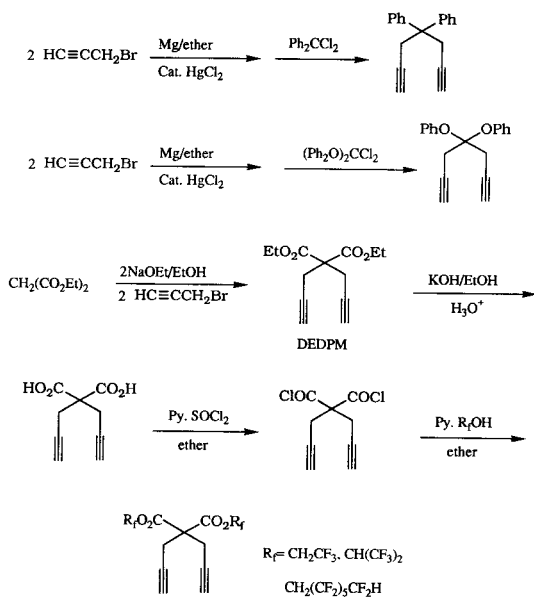
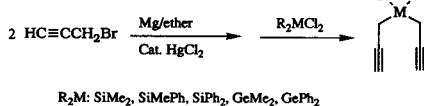
디프로파길 술폰의 중합에서  $\text{MoCl}_5$ 를 사용했을 경우 디프로파길 에테르보다는 중합수율이 낮으나 50% 내외의 중합수율을 보여 주었다. 반면,  $\text{WCl}_6$ 만을 사용한 경우에는 거의 중합이 진행되지 않았으나  $\text{EtAlCl}_2$ 를 조촉매로 사용함으로써 중합수율을 현저해 높일 수 있었다(P.Y. 91%).<sup>21</sup> 디프로파길 sulfur 유도체들의 고리화 중합에 있어서 sulfur 원소의 산화상태에 따른 중합 결과를 Table 2와 Table 3에 표시하였다.<sup>21,22</sup> 먼저 고리화중합의 대표적인 촉매 system인  $\text{WCl}_6\text{-EtAlCl}_2$ 를 사용했을 때 sulfur 원소의 산화상태가 증가할수록 중합수율이

**Table 1.** Various Diacetylenic Derivatives and Nomenclature

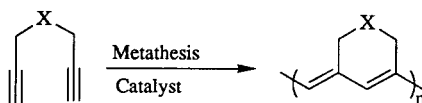
X	Nomenclature	Reference
O	DPE	20
S	DPS	21
S=O	DPSO	22
O=S=O	DPSO <sub>2</sub>	22
SiMe <sub>2</sub>	DMDPSi	23, 24
SiMePh	MPDPSi	23, 24
SiPh <sub>2</sub>	DPDPSi	23, 24
GeMe <sub>2</sub>	DMDPGe	25
GePh <sub>2</sub>	DPDPGe	25
CPh <sub>2</sub>	DPDPM	26
C(OPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	DPHD	27
C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub>	DEDPM	28
C(CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TFEDPM	29
C(CO <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HFPDPM	29
C(CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CF <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	DFHDPM	30

DPE ; Dipropargyl ether  
 DPS ; Dipropargyl sulfide  
 DPSO ; Dipropargyl sulfoxide  
 DPSO<sub>2</sub> ; Dipropargyl sulfone  
 DMDPSi ; Dimethyldipropargyl silane  
 MPDPSi ; Methylphenyldipropargyl silane  
 DPDPSi ; Diphenyldipropargyl silane  
 DMDPGe ; Dimethyldipropargyl germanium  
 DPDPGe ; Diphenyldipropargyl germanium  
 DPDPM ; Diphenyldipropargyl methane  
 DPHD ; 4,4-diphenoxy-1,6-heptadiyne  
 DEDPM ; Diethyldipropargyl malonate  
 TFEDPM ; Bis(2,2,2-trifluoroethyl)dipropargyl malonate  
 HFPDPM ; Bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propyl)dipropargyl malonate  
 DFHDPM ; Bis(2,3,4,5,6,7-dodecafluoroheptyl)dipropargyl malonate

**Scheme I**



**Scheme II**



Catalyst: MoCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub>, PdCl<sub>2</sub>

Cocatalyst: EtAlCl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub>, (n-Bu)<sub>3</sub>Sn, Ph<sub>4</sub>Sn

**Table 2.** Polymerization of Dipropargyl Sulfur Derivatives by WCl<sub>6</sub>/EtAlCl<sub>2</sub>(1/2)<sup>a</sup>

Experiment No.	(HC≡CCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> X	Polymer Yield <sup>b</sup> (%)	Color
1	S	91	dark-red
2	O=S	51	brown
3	O=S=O	32	red

<sup>a</sup> polymerization was carried out in chlorobenzene at 90°C for 24 h. Initial monomer concentration ([M]<sub>0</sub>) and monomer to catalyst mole ratio were 1.5M and 50, respectively. Mixture of WCl<sub>6</sub> and EtAlCl<sub>2</sub> was aged at 30°C for 15min before use as catalyst.

<sup>b</sup> Methanol-insoluble polymer.

**Table 3.** Polymerization of Dipropargyl Sulfur Derivatives by MoCl<sub>5</sub><sup>a</sup>

Experiment No.	(HC≡CCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> X X	Polymer	
		Yield <sup>b</sup> (%)	Color
1	S	56	brown
2	O=S	63	yellow
3	O=S=O	95	orange

<sup>a</sup> polymerization was carried out at 90°C for 24 h in chlorobenzene. Initial monomer concentration ([M]<sub>0</sub>) and monomer to MoCl<sub>6</sub> mole ratio were 1.5 M and 50, respectively.

<sup>b</sup> Methanol-insoluble polymer.

현저히 감소하는데 이것은 WCl<sub>6</sub>-계 촉매활성이 모노머의 산소원소에 의해서 Deactivation 되는 것으로 판단되었다. 이 결과는 산소원소를 포함하는 디프로파길 에테르 중합에서도 WCl<sub>6</sub>-계 촉매의 활성이 매우 낮다는 실험 결과와 일치한다. 반면에 Table 3에서 볼 수 있듯이 MoCl<sub>5</sub>를 사용한 중합에 있어서는 WCl<sub>6</sub>-계 촉매에서와는 반대로 sulfur의 산화상태가 증가할수록 중합수율이 현저히 증가하는데 이것은 MoCl<sub>5</sub> 촉매가 산소원소에 의해서 Deactivation되지 않고 오히려 모노머가 Activator로 작용하거나 sulfur의 산화상태가 증가할수록 모노머의 기하학적 구조로 인한 고리화 중합의 가능성이 증가하기 때문에 판단되었다. 이와 같은 결과는 모노머에 산소등의 원소에 의한 영향을 받지 않는 것으로 알려진 PdCl<sub>2</sub> 촉매를 사용했을 때의 결과와 일치하였다.<sup>22</sup>

1,6-heptadiyne의 4-위치에 carbon 유도체 및 organometal이 있는 디아세틸렌 유도체들의 대표적인 중합양상을 Table 4에 표시하였다. 일반적으로 MoCl<sub>5</sub>-계 촉매 system이 WCl<sub>6</sub>-계 촉매 system보다 중합수율이 월등히 높았으며 모노머의 종류에 따라서 MoCl<sub>5</sub> 단독촉매 보다는 MoCl<sub>5</sub>-조촉매 system이 보다 우수하게 나타나는 경우가 많았다.<sup>31</sup> 이때 주로 사용한 조촉매는 EtAlCl<sub>2</sub>와 (n-Bu)<sub>4</sub>Sn이었다. Table 5에는 Dipropargyl silane 유도체들의 Si에의 치

환기 종류에 따른 중합결과를 표시한 것이다. 이 경우 역시 MoCl<sub>5</sub>-촉매를 사용했을 경우가 WCl<sub>6</sub>-계 촉매를 사용했을 경우보다 중합수율이 높았으며 치환기가 bulky할수록 중합수율이 증가하는데 이것은

**Table 4.** Polymerization Behavior of Various Diacetylenic Derivatives

Monomer	Catalyst system (mole ratio)	P.Y.(%)	Mn/10 <sup>3</sup>
DMDPSi	MoCl <sub>5</sub>	48	10
MPDPSi	MoCl <sub>5</sub>	55	—
DPDPSi	MoCl <sub>5</sub>	100	16.5
DMDPGe	WCl <sub>6</sub> -EtAlCl <sub>2</sub> (1 : 2)	24	12
DPDPGe	MoCl <sub>5</sub> -EtAlCl <sub>2</sub> (1 : 4)	98	6
DPDPM	MoCl <sub>5</sub>	100	84
	WCl <sub>6</sub> -EtAlCl <sub>2</sub> (1 : 4)	84	20
DEDPM	MoCl <sub>5</sub>	91	97
TFEDPM	MoCl <sub>5</sub>	92	95
HFPDPM	MoCl <sub>5</sub>	85	215
DFHDPM	MoCl <sub>5</sub>	90	93

**Table 5.** Substituent Effect in the Polymerization of Dipropargylsilane Derivatives.<sup>a</sup>

Exp. No	Catalyst system ( ) ; mole ratio	Polymer yield(%)		
		R <sub>1</sub> :CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> :CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> :C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
		R <sub>1</sub> :CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> :C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>3</sub> :C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
1	MoCl <sub>5</sub>	48	55	100
2	MoCl <sub>5</sub> -n-Bu <sub>4</sub> Sn (1 : 4)	43	47	95
3	WCl <sub>6</sub> -EtAlCl <sub>2</sub> (1 : 4)	38	42	47
4	WCl <sub>6</sub> -Et <sub>2</sub> AlCl (1 : 4)	7	27	87
5	TiCl <sub>4</sub> -EtAlCl <sub>2</sub> (1 : 4)	16	23	55

<sup>a</sup> Polymerization was carried out at 60°C for 24 hrs. in chlorobenzene. Initial monomer concentration ([M]<sub>0</sub>) was 2M. Monomer to catalyst mole ratio was 50.

Si에의 치환기가 커질수록 고리화 중합의 확률이 증가하기 때문이다. 즉 1,6-heptadiyne의 4-위치에 bulky한 치환기가 도입될수록 중합수율이 증가하였으며 heteratom이 많이 첨가될수록 중합수율이 조금씩 감소하였다.

### 공액고리 중합체의 구조

합성한 모노머 및 폴리머의 구조분석은 여러가지 기기분석( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR, IR, UV-visible, 원소분석)을 통해서 수행하였다. 즉 모노머에서 폴리머로 변화에 따른 특성 peak의 변화로 쉽게 구조를 확인할 수 있었다. Fig. 1은 TFEDPM과 그 중합체인 Poly(TFEDPM)의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼을 대표적으로 표시한 것이다. 모노머의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼의 73.0과 77.0 ppm에서 나타나는 아세틸렌 탄소 peak가 중합체의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼에서는 사라지는 대신에 공액이중결합 탄소에 해당하는 peak를 125~138 ppm사이에서 새로이 보여주고 있다.

그리고  $^1\text{H}$ -NMR에 있어서 중합체에서 새로이 나타나는 공액 이중 결합의 비닐수소 peak를 6.0~7.4

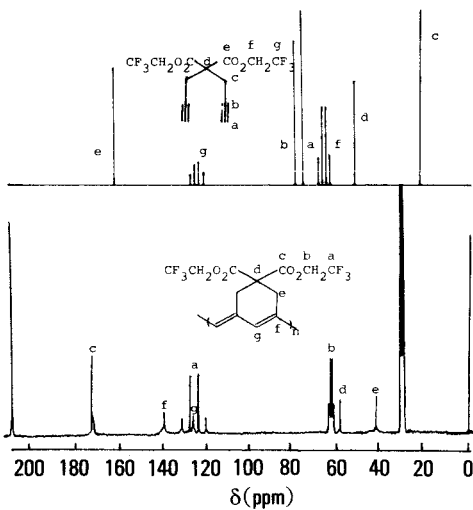


Fig. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of TFEDPM and poly(TFEDPM) in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

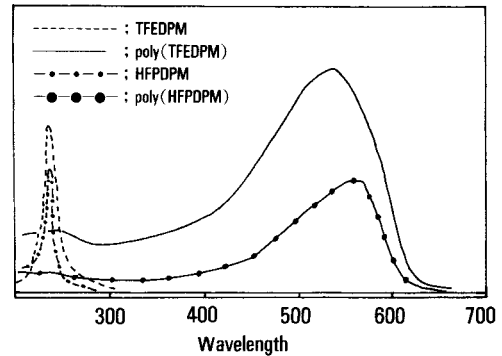


Fig. 2. UV-visible spectra of poly(TFEDPM) and poly(HFPDPM) in THF.

ppm사이에서 보여준다. IR 스펙트럼상에서는 대부분 모노머의 IR 스펙트럼에서 약  $3300\text{ cm}^{-1}$ 에서의  $\equiv\text{C-H}$  신축띠와  $2100\text{ cm}^{-1}$  부근에서의  $\text{C}\equiv\text{C}$  신축띠가 중합체의 IR 스펙트럼에서는 나타나지 않는 대신  $1600\text{ cm}^{-1}$  부근에서 공액이중결합의 특성 peak가 관찰된다. 중합진행에 따른 또 다른 특징적인 스펙트럼 변화로 UV-visible 스펙트럼을 들 수 있는데 일반적으로 모노머에서는 visible 영역의 흡수 peak를 보이지 않는 반면 중합체에 있어서는 대부분 450~600nm까지의 흡수를 보여주고 있는데 이것은 공액이중결합의  $\pi\rightarrow\pi^*$  전이에 기인 한 것이다. Fig. 2는 Poly(TFEDPM)과 Poly(HFPDPM)의 UV-visible 스펙트럼을 모노머의 스펙트럼과 같이 표시한 것이다.

### 공액 고리 중합체의 물성 및 특성

Poly(1,6-heptadiyne)의 경우 쉽게 산화되며 유기용매에 불용성의 폴리머가 얻어졌지만 4-위치에 여러가지 치환기를 도입한 모노머들은 가용성의 폴리머를 얻을 뿐 아니라 수평균 분자량( $\bar{M}_n$ )도 증가하여서 쉽게 film casting이 가능하였으며 여러가지 기계적 성질을 측정할 수 있었다.<sup>28-30</sup>

IR spectrum에 의한 poly(1,6-heptadiyne)과 치환기가 도입된 poly(1,6-heptadiyne) 유도체들의

공기 산화에 대한 안정성 비교(Fig. 3)에서 poly(1,6-heptadiyne)의 경우에는 공기중에 방치했을 경우 carbonyl peak가 단지 3일 경과 후에 나타나기 시작하였지만 DPDPM의 경우에는 6개월동안 실온에서 방치했을 경우 산화에 의한  $1650\text{ cm}^{-1}$  부근에서 carbonyl group이 나타나기 시작했다.<sup>26</sup> 한편 poly(dipropargyl silanes)와 poly(dipropargyl germaniums) 유도체들을 치환기에 의한 공기산화 안정성을 비교하였을때 dimethyl인 경우에는 1주일 이후부터 매우 빨리 산화됨을 알 수 있는 반면에 diphenyl인 경우에는 공기산화에 비교적 안정하여 3주가 경과된 후에야 carbonyl 흡수 peak가 관측되기 시작하였다.<sup>23,25</sup> 그리고 TGA data로부터 diphenyl의 경우가 dimethyl의 경우보다도 열적으로 훨씬 안정함을 알 수 있었다.

Table 6에는 여러가지 치환기를 가지는 전도성 고분자의 분자구조와 도판트(dopants)에 따른 전기 전도도를 나타내었다. Pellet 및 film-type의 poly(dipropargyl derivatives)를 전자주게도판트(electron donor dopants)등으로 도핑후의 전기 전도도 값은 대부분의 경우 약간의 차이는 있지만 도핑하지 않았을 경우의  $10^{-11}$ 에서  $10^{-1} \sim 10^{-4}$  S/cm의 비교적

높은 전기전도도 값을 보여주고 있다.

Table 7에서는 poly(dipropargyl malonates) 유

**Table 6.** Electrical Conductivity of I<sub>2</sub>-and Br<sub>2</sub>-doped Poly(dipropargyl derivatives)

Sample	Composition of Doped polymers <sup>a</sup>	Electrical Conductivity <sup>b</sup> (S/cm)
MPDPSi	(C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> Si) <sub>1</sub> (Br <sub>2</sub> ) <sub>0.37</sub>	$1.0 \times 10^{-1}$
DPDPSi	(C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Si) <sub>1</sub> (Br <sub>2</sub> ) <sub>0.18</sub>	$1.9 \times 10^{-2}$
DMDPSi	(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Si) <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> ) <sub>0.76</sub>	$1.2 \times 10^{-2}$
DPDPSi	(C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Si) <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> ) <sub>0.79</sub>	$3.1 \times 10^{-2}$
DMDPGe	(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Si) <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> ) <sub>0.78</sub>	$3.0 \times 10^{-4}$
DPDPGe	(C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Si) <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> ) <sub>0.70</sub>	$4.5 \times 10^{-4}$
DEDPM	(C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> ) <sub>0.85</sub>	$1.8 \times 10^{-3}$
TFEDPM	(C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> F <sub>6</sub> ) <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> ) <sub>0.4</sub>	$1.5 \times 10^{-2}$
DFEDPM	(C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> F <sub>12</sub> ) <sub>1</sub> (I <sub>2</sub> ) <sub>0.25</sub>	$7.5 \times 10^{-3}$

<sup>a</sup> Extent of doping was obtained by the weight uptake method

<sup>b</sup> Conductivity was measured with the 4-point probe dc method.

**Table 7.** Tensile Properties<sup>a</sup> and Gas Permeation<sup>b</sup> of Poly(dipropargyl malonate)s.

	Poly (DEDPM) <sup>c</sup>	Poly (TFEDPM) <sup>c</sup>	Poly (HFIDPM) <sup>c</sup>	Poly (DFHDPM) <sup>c</sup>
E <sup>d</sup> (MPa)	4800	1160	750	
σ <sub>B</sub> <sup>e</sup> (MPa)	104	28	18	
γ <sub>B</sub> <sup>f</sup> (%)	3.4	11.1	20	
Po <sub>2</sub> <sup>g</sup>	$3.3 \times 10^{-10}$	$12.8 \times 10^{-10}$	$71.4 \times 10^{-10}$	$80 \times 10^{-10}$
PN <sub>2</sub> <sup>g</sup>	$1.8 \times 10^{-10}$	$8.02 \times 10^{-10}$	$42 \times 10^{-10}$	$28 \times 10^{-10}$
Po <sub>2</sub> /PN <sub>2</sub>	1.8	1.6	1.7	2.8

<sup>a</sup> Tensile test were carried out at 200°C at strain rate of 86%/min by using Instron 1122.

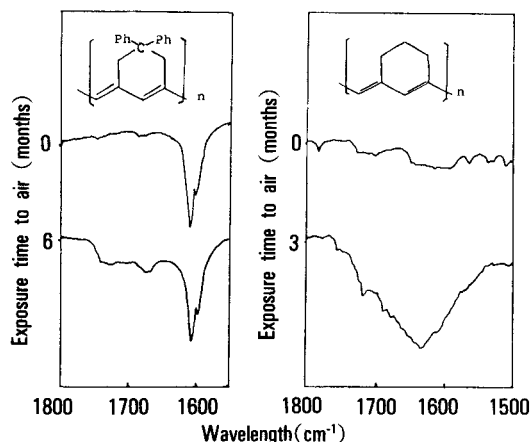
<sup>b</sup> Gas permeability were measured at 25°C.

<sup>c</sup> poly(DEDPM) = poly(diethylidipropargylmalonate), poly(TFEDPM) = poly[bis(trifluoroethyl)dipropargylmalonate], poly(HFIDPM) = poly[bis(hexafluoroisopropyl)dipropargylmalonate], poly(DFHDPM) = poly[bis(dodecafluoroheptyl)dipropargylmalonate].

<sup>d</sup> Yong's modulus. e ; Tensile strength.

<sup>f</sup> Elongation at break.

<sup>g</sup> In units of cm<sup>3</sup>(STP) · cm/(cm<sup>2</sup> · sec · cmHg).

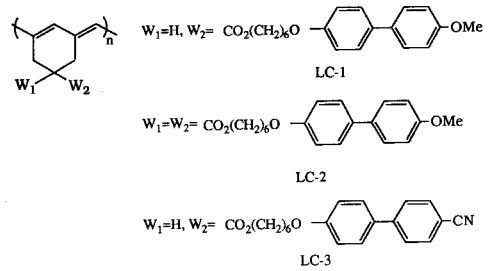


**Fig. 3.** IR spectra for oxidation stability to air at room temperature of poly(DPDPM) and poly(1,6-heptadiyne).

도체들의 기계적 성질과 기체투과성을 나타낸 것이다.<sup>28~30</sup> Poly(DEDPM)에 비해서 불소화합물이 치환된 폴리머는 Young's modulus( $E$ )와 tensile strength( $\sigma_B$ )는 작게 나타나고 elongation( $\gamma_B$ )은 크게 나타나고 있다 이것은 fluoroalkyl 치환체가 alkyl 치환체 보다도 flexible하다는 사실과 일치하고 있다. 기체투과성에 있어서는 poly(DEDPM)보다 불소가 많이 치환된 alkyl group일때 산소투과성이 우수하였는데 그이유는 불소화합물들이 산소에 대하여 높은 용해성을 가지는데 기인하고 있다.

특히 poly(DFHDPM)인 경우 산소투과계수( $P_{O_2}$ )는 80 barrer( $1 \text{ barrer} = 1 \times 10^{-1} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ )와 선택투과계수(perselectivity)가 3.0 정도의 값을 나타내는데 이 값은 치환된 폴리 아세틸렌 중에서도 매우 높은 산소투과성을 나타내는 것이다.<sup>30</sup>

최근에는 1,6-heptadiyne backbone에 여러가지 mesogenic group을 도입하여 전기전도성과 액정성과의 상호관계에 대하여 연구를 수행하였다.<sup>32,33</sup>



LC-1 폴리머의 온도변화에 따른 액정상의 변화를 편광현미경으로 관측 하였다(Fig. 4). 폴리머의 점도, 등방성(isotropization) 엔탈피의 크기 및 spherulite texture 등으로 부터 smectic 상을 나타냄을 알 수 있다. 보다 자세한 액정상을 알아보기 위하여 LC-2를 액정영역의 온도범위인 100°C에서 X-ray diffraction으로 찍은 사진 (Fig. 5)에서 discrete sharp inner-outer ring이 관측됨으로 인하여 smectic 상을 가지고 있음을 알 수 있다. 또한 시안(CN) 그룹이 Biphenyl에 치환된 LC-3의 경우에는 액정

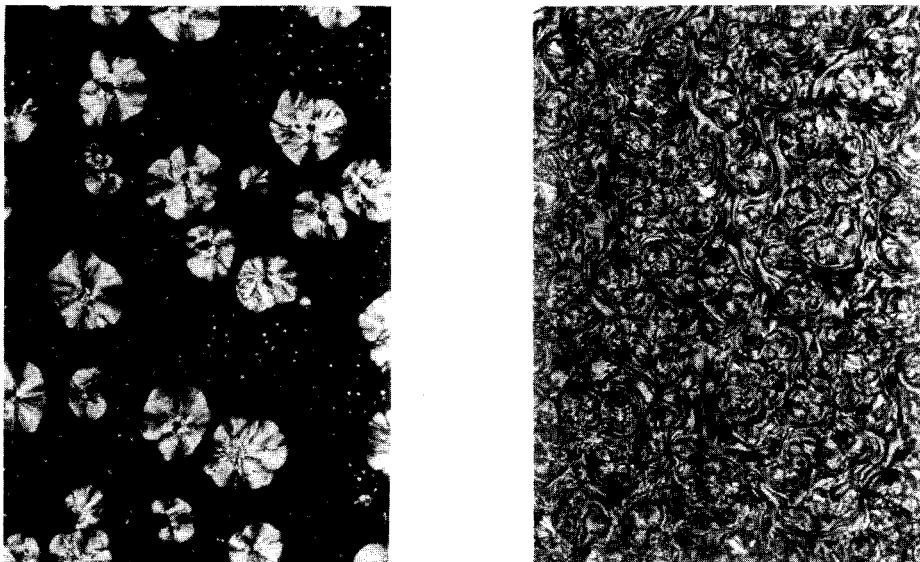


Fig. 4. Effect of temperature on the microscopic morphology of the LC-1 ; (1) annealing time,  $t_a=1\text{h}$ , taken at 105°C ; (b)  $t_a=1\text{h}$ , taken at 103°C.



Fig. 5. X-ray diffraction diagram of P-I.

상의 온도범위인 75°C에서 편광현미경과 X-ray diffraction에 의하면 nematic상을 나타내고 있다.

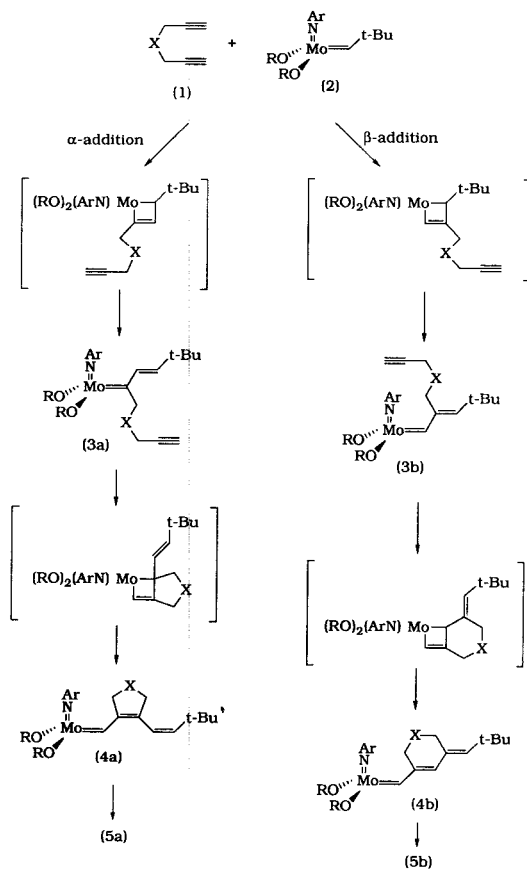
### 디아세틸렌 유도체의 중합 메카니즘

디아세틸렌 모노머의 중합 메카니즘에 대해서는 Gibson 등이 중합체의 안정성이나 고리화 중합의 전이상태에 의해서 6각형 구조를 가질것이라고 제안한 바가 있다. 그러나 최근에 Schrock group에 의하여 well-defined transition metal catalysts의 개발에 의하여 모노머와 촉매의 비율을 조절하여 저온에서 중간체를 X-선 구조 결정으로 확인함으로써 메카니즘 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>34</sup>

Scheme III은 중합 메카니즘을 간단히 도식한 것이다.

중간체를 조사한 결과  $\beta$ -addition을 통해서 Schrock촉매(2)에 의해서 3b와 같은 monosubstituted alkylidene complex를 통해서 6각형 고리구조를 반복단위로 갖는 폴리머(5b)가  $\alpha$ -addition을 통해서는 3a와 같은 disubstituted alkylidene complex를 가지므로 분자간 2nd 모노머의 첨가반응이 힘들지만 분자내 2nd 모노머 첨가반응 (intramolecular 2nd monomer addition)은 어느정도 가능하므로 5각형 구조를 갖는 폴리머 (5a)가 부반응물로서 얻어지고

Scheme III





있다. 그 증거로써 DEDPM을 Schrock 촉매 (2)로 중합시킨 폴리머를  $^{13}\text{C}$ -NMR로 관찰하면 carbonyl carbon peak 영역에서 약 3:1 비율로 carbon peak가 2개 나타나고 있다. 따라서 5각형, 6각형 고리구조가 같이 존재하는 것으로 추측하고 있으며  $\text{MoCl}_5$  촉매를 사용했을 경우에도 같은 결과의  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum(Fig. 6)을 얻었다.

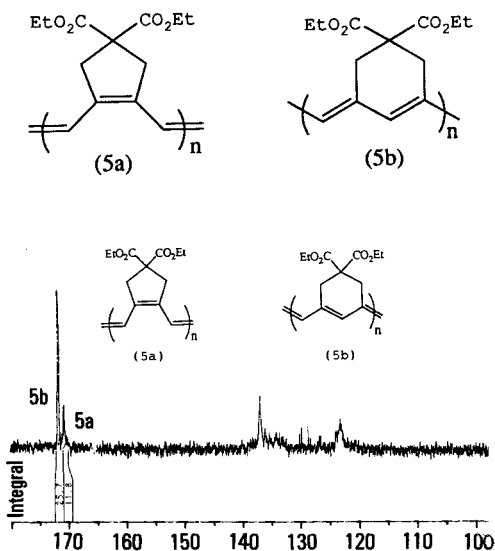


Fig. 6.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of poly(DEDPM).

## 결론

지금까지 본연구실에서 수행한 폴리디아세틸렌 유도체들의 합성과 중합양상과 중합메카니즘 그리고 결과지 액정고분자에 대해서 살펴보았다.

디아세틸렌 암모늄염 형태의 폴리머의 경우 흡수성(hygroscopic)의 성질을 이용하여 수분센서 및 알코올 센서로 가능성이 있다. 불소가 함유된 폴리머의 경우 독특한 물성 때문에 많은 관심을 가지고 있는데 특히 폴리디아세틸렌 유도체들의 경우 기계적 성질이 매우 우수할 뿐 아니라 film casting이 용이하며 또한 산소에 대한 높은 용해성으로 인하여 좋은 산소부화막으로써의 응용가능성이 또한 높아지고 있

다. 그리고 폴리디아세틸렌 유도체들은 중합도를 조절하여 가시광선 흡수파장을 단파장쪽으로 이동시킬수도 있으며 고분자 주쇄의 공액구조에 의한  $p$ -전자계의 증가로 여기(excitation) 에너지를 현저히 낮출 수 있으므로 이용항 광 정보 보관 system이나 광 인쇄용 장치의 유용한 소재로 응용될 것이 기대된다.

## 참고 문헌

1. J. K. Stille and D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1697 (1961)
2. A. J. Hubert and J. Dale, *J. Chem. Soc.*, 3160 (1965).
3. 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).
4. Y. Nagase, K. Sugimoto, Y. Takamur, and K. Matusi, *J. Appl. Poly. Sci.*, **43**, 1227 (1991).
5. K. Tsuchihara, T. Masuda, and T. Higashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8584 (1991).
6. S. K. Choi, *The Chemical Fiber*, **71**, 13 (1986).
7. Y. S. Gal and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **188** (1985).
8. Y. S. Gal, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, 361 (1985).
9. Y. S. Gal, H. N. Cho, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2021 (1986).
10. Y. S. Gal and S. K. Choi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2323 (1987).
11. Y. S. Gal, S. K. Choi, and C. Y. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **27**, 31 (1989).
12. S. H. Han, Y. S. Gal, S. K. Kwon, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **12**, 448 (1988).
13. W. C. Lee, J. E. Shon, Y. S. Gal, and S. K. Choi, *Bull Korean. Chem. Soc.*, **9**, 328 (1988).
14. W. C. Lee, J. E. Shon, Y. S. Gal, and S. K. Choi,

- Polymer(Korea)*, **12**, 720 (1988).
15. Y. S. Gal, B. Jung, H. N. Cho, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **13**, 4 (1992).
  16. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **16**, 191 (1992).
  17. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, and S. K. Choi, *J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed.*, in press (1992).
  18. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **15**, 729 (1991).
  19. Y. S. Gal, B. Jung, and S. K. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1793 (1991).
  20. Y. S. Gal and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **11**, 563 (1987).
  21. Y. S. Gal and S. K. Choi, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **26**, 115 (1988).
  22. Y. S. Gal, B. Jung, H. N. Cho, W. C. Lee, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **28**, 259 (1990).
  23. Y. H. Kim, Y. S. Gal, U. Y. Kim, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **21**, 1991 (1988).
  24. Y. H. Kim, S. K. Kwon, Y. S. Gal, and S. K. Choi, *J. Macromol. Sci.*, **A(29)(7)**, 589 (1992).
  25. O. K. Cho, Y. H. Kim, K. Y. Choi, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **23**, 12 (1990).
  26. M. S. Jang, S. K. Kwon, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **23**, 4135 (1990).
  27. H. K. Ahn, Y. H. Kim, S. H. Jin, and S. K. Choi, *Polym. Bull.*, in press (1992).
  28. M. S. Ryoo, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **23**, 3029 (1990).
  29. S. H. Han, U. Y. Kim, Y. S. Kang, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **24**, 973 (1991).
  30. K. M. Koo, S. H. Han, Y. S. Kang, and S. K. Choi, *Macromolecules*, submitted g1992).
  31. S. H. Jin, H. N. Cho, and S. K. Choi, *J. Polym. Lett. Ed.*, in press (1992).
  32. S. H. Jin, S. H. Kim, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **24**, 6050 (1991).
  33. S. H. Jin, S. J. Choi, W. Ahn, H. N. Cho, and S. K. Cho, *Macromolecules*, in press (1992).
  34. H. H. Fox and R. R. Schrock, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **33**, 327 (1992).