

## Polyisoxazoline 및 Polyisoxazole의 電氣的 特性和 그 應用에 關한 研究

洪 錫 柱

(접수 73. 4. 20)

### Electrical Properties of Polyisoxazoline and Polyisoxazole and Their Applications.

Suck-Ju Hong

Dept. of Chem. Eng., Kon-Kuk University.

#### Abstract

Highly crystalline polyisoxazoline and polyisoxazole were synthesized via addition-condensation polymerization by the reactions of terephthalohydroxamoyl chloride (TPHC) with diolefins in a non-polar solvent. And the physical properties of the produced polymers were clarified. The electrical properties of polyisoxazoline, polyisoxazole, and their molding compounds with epoxy resin were investigated on the basis of physical properties of the polymers. The following results were obtained:

(1) Polyisoxazoline (I-A) ( $\rho_{28^\circ\text{C}}=10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ), the reaction product of TPHC with m-phenylenedimaleimide, and (II-A) ( $\rho_{28^\circ\text{C}}=10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ) from the reaction of TPHC with ethylenebisacrylamide have shown the semi-conductive characters.

(2) Polyisoxazole (III-A), the reaction product of TPHC with 1,4-diethynylbenzene, has shown characteristics of a positive thermistor.

(3) I-A, II-A-, and III-A-Epon 828 molded compounds, cured with ethylenediamine at room temperature, have shown small electrical energy losses.

(4) 10%-I-A- -II-A- and -III-A-Epon 828 molded compounds were found to be very thermally sensitive resistors in the temperature range of 25-90°C. These newly molded compounds from heterocyclic polymers, such as polyisoxazoline and polyisoxazole, were found to have the characteristics of the thermistors.

#### 요 약

Terephthalohydroxamoyl chloride 와 diolefin 의 부가-축합중합에 의하여 합성된 결정성 polyisoxazoline 및 polyisoxazole 의 전도성과 구조와의 관계를 물성론적 입장에서 검토한바, imide 결합 또는 amide 결합을 갖는 polyisoxazoline 은 전형 유기반도체임을 알아냈다. 그러나 polyisoxazole(III-A)는 positive thermistor 의 특성을 나타냈다. 한편 이들 복소환고분자와 epoxy 수지의 복합성형물의 전기적 특성을 검토한 결과, 이들 복합물의 dielectric loss 는 매우 적고 또한 저전력의 비교적 낮은 온도영역(25~90°C)에서 감온소자용 저항체로 사용할 수 있다는 것을 알아냈다.

#### 序 論

主鎖에 複素環을 포함하는 高分子은 그 分子構造의 設計에 따라 多様한 구조와 이에 연유하는 廣汎한 物

性이 예상되므로 工業材料로서 여러가지 측면에서 검토되고 있다. 특히 芳香族環이 도입된 複素環高分子은 그 分子構造가 강직하기 때문에 熱的 安定性이 널리 연구되어 왔고, 耐熱性 高分子材料로서 우주산업에도 크

게 이바지 하였다. 그러나 그 전기적 특성에 관하여는 널리 알려져 있지 않을뿐만 아니라 應用的 立場에서의 개발연구 또한 드물다.

원래 많은 高分子材料는 그 비저항( $\rho$ )이 매우 높다 ( $\rho \sim 10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ ). 따라서 주로 電氣絶緣材料로서 그 가치가 높이 평가되어 왔다. 그런데 최근 10여년 간에 비저항이 낮은 고분자들이 합성되어 절연체( $\rho = 10^{16} \sim 10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ )와 導體( $\rho = 10^{-4} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ )의 중간에 속하는 이른바 半導體的 立場에서의 연구가 진행되어 왔다. 이러한 有機半導體에 관한 연구는 1940年代 後半期에  $\pi$ -電子를 가진 conjugated double bond의 平面網目構造의 誘연의 전기전도가 알려진 以來<sup>1)</sup> anthracene 등의 縮合多環 芳香族有機化合物의 구조와 半導體의 相關性에 관한 연구등에서 비롯한 低分子 有機半導體들<sup>2-6)</sup>에 연유하고 있다. 그러나 高分子化合物의 電氣傳導에 관한 이론적 연구는 그 분자구조의 복잡성 때문에 많은 어려움을 내포하고 있다. 따라서 高分子의 電導性에 관한 연구는 低分子 有機化合物에 비해서 뒤늦은 감이 있을 뿐만 아니라 半導體材料로서의 응용면에 있어서도 無機化合物 보다 훨씬 활발하지 못하다.

일반으로 有機高分子에서도 低分子化合物에서와 같이 conjugated double bond가 존재하거나 分子間에서  $\pi$ -전자가 쉽게 중첩되어 상호 이동 할 수 있도록 分子間의 相互作用이 커야하고 結晶性이 높아야 한다는 것이 電導性을 부여할 수 있는 構造的 要因이 된다.

이와 같은 관점에서 電導性 高分子에 관한 연구가 꾸준히 展開되어 왔다. 지금까지의 電導性 高分子에 관한 研究를 살펴보면 polyacetylene<sup>7-8)</sup>, polyphenylacetylene<sup>9-10)</sup>, polypyridylacetylene<sup>11)</sup>, polyvinylchloride<sup>12)</sup>, polyphenylene<sup>13)</sup>, polybenzimidazole<sup>14)</sup>, polyschiff base<sup>15-17)</sup>, polyacetonitrile<sup>18)</sup>, polyacene<sup>19)</sup>, polyaminoquinone<sup>20)</sup>, polyphthalocyanine<sup>21-22)</sup>, 熱處理 polyacrylonitrile<sup>23)</sup>, polysulfur nitride<sup>24)</sup>, charge transfer 형 고분자<sup>25-27)</sup>, polyrhodanine<sup>28)</sup>, polythiohydantoin<sup>29)</sup>, polyoxazole<sup>30)</sup>, polypyrrole<sup>31)</sup> 등이 있다. 이들 중에서 복소환을 포함하는 polybenzimidazole, polyrhodanine, polythiohydantoin, polyoxazole, polypyrrole 등은 그 比抵抗이  $10^{12} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비교적 높은 값을 나타내고 있다. 그러나 polyisoxazoline 및 polyisoxazole 등에 관하여는 그 構造와 電氣傳導의 相關性 및 이들을 응용면에 까지 連結시킨 연구는 없다.

따라서 著者는 付加一 縮合重合의 2段階反應의 新 規合成法으로<sup>32)</sup> 結晶性이 좋은 polyisoxazoline 및 polyisoxazole 을 만들고 이들의 物性에 관한 知見을<sup>33)</sup>

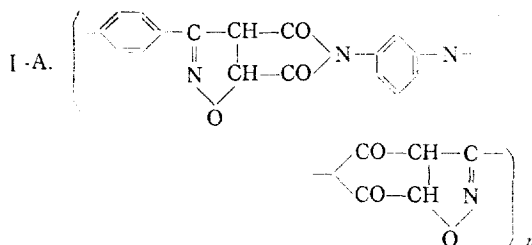
基礎로 하여, 이들의 電氣的特性 및 그 應用에 대하여 一連의 研究를 展開하였다.

따라서 本研究에서는 polyisoxazoline 및 polyisoxazole 등의 複素環高分子에 관하여 (1) 構造와 半導性(semiconductivity), (2) 이들과 epoxy 樹脂와의 複合成型物에 대한 誘電特性, (3) 이들 複合成型物의 半導性抵抗體 材料로서의 工學的 價値에 대하여 記述코자 한다.

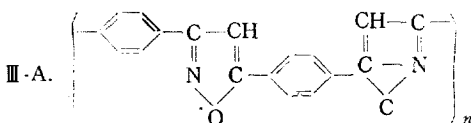
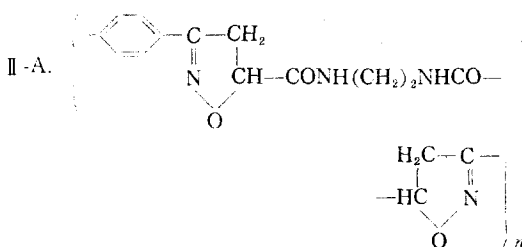
## 結果 및 考察

### (I) Polyisoxazoline 및 Polyisoxazole의 半導性

Terephthalohydroxamoyl chloride (TPHC) 와 各種 diolefin 을 非極性溶媒인 toluene 중에서 付加一縮合重合의 2段階反應을 시키면 結晶性이 좋은 polyisoxazoline 또는 polyisoxazole 이 生成된다. 이와같은 新 規合成法으로 얻은 polyisoxazoline 및 polyisoxazole 중 에서<sup>32)</sup>, 電導性의 基本因子인 결정성에 着眼하여, 먼저 [I]에서는 결정성이 좋은 TPHC 와 m-phenylenedimaleimide (I-A) 또는 ethylenebisacrylamide (II-A)의 반응에 의한 polyisoxazoline 과 TPHC 와 1,4-diethy-



$\eta_{sp}/C = 0.11$  in 0.2g/dl of DMF at 30°C.



$\eta_{sp}/C = 0.24$  in 0.5g/dl of 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 30°C.

nylbenzene의 반응에 의한 polyisoxazole(III-A)을 시료로 하여 電導性を 검토하였다.

비저항의 溫度依存性은 시료를 원판형으로 성형한후 상온에서 140°C까지의 온도 범위에서 昇溫法으로 측정하였다. 그 結果를 종합하면 Table 1, 2, 3과 같다.

Table 1, 2, 3의 비저항의 대수값에 대한 온도의존성을 도시하면 Fig. 1과 같다. Fig. 1의 각 직선의 기울기와 다음 (A)식에서 energy gap ( $\Delta E_g$ )를 구한 결과를 종합하면 Table 4와 같다.

Table 1. Electric conductivity dependence of I-A on temperature.\*

Temp(°C)	1/T×10 <sup>-3</sup> (°K)	I(Amp)	R(Ω)	ρ(Ω.cm)	σ(Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
28	3.3206	1.925×10 <sup>-3</sup>	1.582×10 <sup>8</sup>	3.80×10 <sup>8</sup>	2.630×10 <sup>-10</sup>
46	3.1333	3.350 "	9.104×10 <sup>4</sup>	2.19 "	4.560 "
57	3.0289	4.500 "	6.778 "	1.63 "	6.130 "
78	2.8478	7.400 "	4.122 "	9.92×10 <sup>5</sup>	1.008×10 <sup>-9</sup>
140	2.4204	2.500×10 <sup>-7</sup>	1.220 "	2.94 "	3.407 "

\* Sample thickness (l)=0.543mm. Surface area (S)=1.3067cm<sup>2</sup>. Applied voltage =3.05 Volt.

Table 2. Electric conductivity dependence of II-A on temperature.\*

Temp(°C)	1/T×10 <sup>-3</sup> (°K)	I(Amp)	R(Ω)	ρ(Ω.cm)	σ(Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
29	3.3096	2.500×10 <sup>-7</sup>	1.220×10 <sup>7</sup>	3.05×10 <sup>8</sup>	3.281×10 <sup>-9</sup>
49	3.1041	8.000 "	3.466×10 <sup>6</sup>	8.66×10 <sup>7</sup>	1.155×10 <sup>-8</sup>
72	2.8973	3.600×10 <sup>-5</sup>	8.472×10 <sup>5</sup>	2.12 "	4.726 "
96	2.7089	1.800 "	1.694×10 <sup>5</sup>	4.23×10 <sup>6</sup>	2.363×10 <sup>-7</sup>
125	2.5116	4.200 "	7.262×10 <sup>4</sup>	1.81 "	5.513 "

\* Sample thickness (l)=0.523mm. Surface area (S)=1.3067cm<sup>2</sup>. Applied voltage =3.05 Volt.

Table 3. Electric conductivity dependence of III-A on temperature.\*

Temp(°C)	1/T×10 <sup>-3</sup> (°K)	I(Amp)	R(Ω)	ρ(Ω.cm)	σ(Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
28	3.3206	3.00×10 <sup>-9</sup>	5.267×10 <sup>9</sup>	1.15×10 <sup>11</sup>	8.688×10 <sup>-12</sup>
48	3.1138	1.30 "	1.257×10 <sup>10</sup>	2.16 "	3.766 "
93	2.7311	7.00×10 <sup>-10</sup>	2.257 "	4.93 "	2.028 "
113	2.5897	3.50 "	4.514 "	9.86 "	1.014 "
130	2.4805	2.10 "	7.524 "	1.64×10 <sup>12</sup>	6.083×10 <sup>-13</sup>

\* Sample thickness (l)=0.598mm. Surface area (S)=1.3067cm<sup>2</sup>. Applied voltage =15.8 Volt.

Table 4. Activation energies of I-A, II-A and III-A.

Run No.	Temp range (°C)	ΔE <sub>g</sub> (e.v)
I-A	8~140	0.486
II-A	29~125	1.107
III-A	28~130	-0.510

$$\rho^{-1} = \rho_0 e^{\Delta E_g / 2kT} \dots (A)$$

ρ<sub>0</sub>: T→∞때의 비저항.

ΔE<sub>g</sub>: energy gap에 해당한다. Activation energy.

K: Boltzmann constant, 8.616×10<sup>-5</sup> e.v/deg.

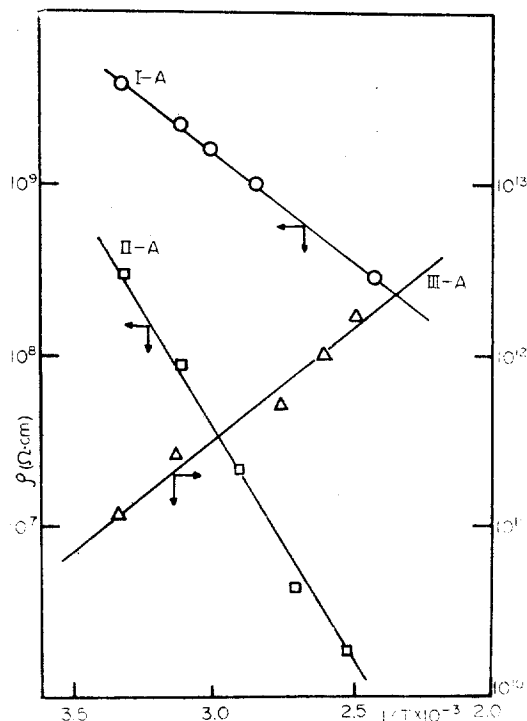
T: Temp(°K).

Table 1, 2 및 Fig. 1에서와 같이 I-A 및 II-A의 비저항(ρ)은 온도가 높아짐에 따라 적어지고 전기 전도도(σ)는 커졌다. 즉 ρ의 온도 의존성은 負의 係數를 가지며 ρ가 10<sup>6</sup>~10<sup>8</sup> Ω.cm 범위로서 다른 고분자 물질보다 훨씬 낮은 값을 나타내고 있다(Table 5 참조). 이것들은 분명히 반도체 영역<sup>1)</sup>에 속하고 있다.

III-A의 polyisoxazole의 ρ는 온도에 대하여 正의 係數를 갖는 半導體이다. 즉 온도가 올라감에 따라 비저항이 증가하였다. (Table 3과 Fig. 1 참조). 비저항은 II-A<I-A<III-A의 순서로 커졌다. 따라서 전기 전

Table 5. Comparisons of resistivities of I-A and II-A with those of other polymers.

polymer	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ (room temp)	$\Delta E_g$ (e. v)
Polyphenylacetylene <sup>10)</sup>	$10^{16}$	0.963
Polybenzimidazole <sup>14)</sup>	$10^{16}$	2.900
Polyrhodanine <sup>28)</sup>	$10^{12}$	1.550
Polythiohydantoin <sup>29)</sup>	$10^{12}$	1.400
I-A	$10^9$	0.486
II-A	$10^8$	1.107

Fig. 1. Resistivity -  $\frac{1}{T}$  relations for I-A, II-A and III-A.

도도는  $\text{II-A} > \text{I-A} > \text{III-A}$ 의 순서로 작아졌다. 한편 Table 4의 활성화에너지( $\Delta E_g$ )를 보면  $\text{II-A} > \text{I-A}$ 가 되고  $\text{III-A}$ 는  $\rho$  값이 온도에 대하여 正의 係數를 가지므로 負의  $\Delta E_g$  값을 나타냈다.

I-A 및 II-A는 半導體이고, III-A에서는 분자구조중에 aliphatic chain을 포함하고 있지만 낮은 비저항을 나타내고 있다. 따라서 동일한 isoxazoline 고리를 포함하고 있지만 결정성이 좋고  $\text{-NHCO-}$  결합을 이루고 있는 것이 전도도에 보다 더 영향을 미친다는 사실을 알 수 있다.

Polyisoxazoline I-A, II-A의 비저항과 主鎖에 aromatic ring을 포함하는 다른 고분자의 그것과 비교하면 Table 5와 같다.

Table 5에서와 같이 polyisoxazoline은 다른 고분자들 보다 비저항이 적을 뿐만 아니라  $\Delta E_g$  값도 적어 쉽게 전도성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 특히 완전 공액계가 아닌 polyrhodanine 및 polythiohydantoin

과 비교하면 전도성도 좋고  $\Delta E_g$  값도 적다. 따라서 이들 보다는 I-A, II-A가 온도에 따른 電導度變化가 큰 반도체라는 것을 알 수 있다. 그러나 polyacrylonitrile의 열처리물인 pyropolymer<sup>23)</sup> ( $\rho = 10^8$ ,  $\Delta E_g = 0.3$ )와 II-A는 같은 값을 가지나, II-A는 완전공액계가 아니기 때문에 전도의 activation energy  $\Delta E_g$ 는 큰 값을 나타내고 있다.

따라서 이상의 결과에서 구조전체가 완전공액계가 아닌 중합물에 있어서는 Hirohashi 등의 설파<sup>28-29)</sup>같이 벤젠고리의 hetero atom의 unpaired electron이 전기 전도에 관여할 수 있는 것이라고 생각된다. 그러나 그 전기 전도의 기구는 分明하지 않다.

Polyisoxazole III-A는 Table 3 및 4 그리고 Fig. 1에서와 같이 온도가 높아짐에 따라 비저항이 커지고 전기 전도가 저하되었다. I-A 및 II-A와는 반대 현상이 일어났다. 이와같이  $\rho$ 가 온도에 대하여 positive dependence를 갖는 것은 正의 感溫 半導體<sup>34)</sup>(positive thermistor)에서 볼 수 있는 현상과 동일하다. 한편 III-A의 이성체인 polyoxazole<sup>30)</sup> ( $\rho = 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ )와

III-A를 비교하면 본 연구의 경우가  $\rho$  값이 적다. 그러나 무기질의 positive thermistor인  $\text{BaTiO}_3$ 제의 것과 비교하면 ( $R = 10^3 \Omega$ ,  $50^\circ\text{C}$ 에서)<sup>35)</sup> 높은 저항치를 나타내고 있다.

III-A가 온도의 상승에 따라  $\rho$ 가 커지고 전도도가 감소하는 것은 그 결정구조에 기인되는 것이라고 생각된다. 이미 앞에서 설명한바와 같이 온도가 낮아질수록 결정층간의 상호 작용이 커진다<sup>33)</sup>. 그러나 온도가 상승함에 따라 이러한 결정층간의 상호 작용(charge transfer 형의 interaction)은 점점 작아져서 마침내는 高溫에서 이러한 結晶層間의 相互作用은 없어질 것이다. 그리고 III-A 분자 자신의 열운동이 커지고 電子의 mobility는 감소하므로 전기 전도는 적어지게 될 것이다. 그러므로 온도 상승에 따르는 분자의 열운동 때문

에 비저항이 커졌다고 생각된다. 그러나 完全한 電導機構은 아직 不明이다.

이상과 같은 결과에서 polyisoxazoline I-A, II-A는  $\rho$ 가 負의 溫度係數를 갖는 半導體(semiconductor)로서 -NHCO- 결합을 갖는 II-A가 비저항이 가장 낮고 polyisoxazole III-A는  $\rho$ 의 온도 의존성이 正인 positive thermistor 라는 것을 알 수 있다.

## (II) Polyisoxazoline 또는 Polyisoxazole과 Epoxy 수지의 복합성형물의 誘電特性

Polyisoxazoline I-A, II-A 및 polyisoxazole III-A는 單獨으로 結着成型이 不可能하다. 따라서 本研究에서는 化學的으로 安定하고 絶緣효과가 좋은 epoxy 수지를 基質로 하여 여기에 半導體를 갖는 polyisoxazoline I-A, II-A 그리고 polyisoxazole III-A를 添加 成型하여 그 電氣的特性을 비교 검토하였다.

따라서 (II)에서는 一定량의 I-A, II-A, III-A를 epoxy 수지 (Epon 828)과 混合하여 ethylenediamine으로 상온에서 硬化성형한 복합물의 전기적 capacitance를 測定하고 誘電率, 誘電正接( $\tan \delta$ )를 각각 구하여 I-A, II-A, III-A의 添加效果를 比較檢討하였다.

I-A, II-A 및 III-A를 각각 0.1~10% 包含하는 Epon 828 수지의 복합물에 대하여 24°C에서 Q-meter를 사용하여 전기적 capacitance ( $C_s$ )를 測定하고 誘電率(dielectric constant,  $K'$ ), 誘電正接(D)을 구한 결과를 종합하면 Table 6와 같다.

Table 6에서 Epon 828 수지중의 I-A, II-A 및 III-A의 함량(%)과 誘電率의 관계를 표시하면 Fig. 2와 같다.

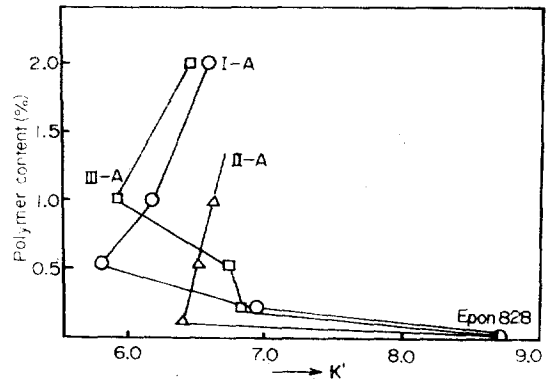


Fig. 2. Dielectric constant ( $K'$ ) plots against I-A, II-A and III-A content in Epon 828.

Table 6. Electric capacitances, dielectric constants, and dissipation factors of I-A, II-A and III-A-Epon 828 molded compounds at 24°C.\*

Sample	$C_1$ (PF)	$C_2$ (PF)	$\Delta C$	$Q_1$	$Q_2$	$\Delta Q$	$S$ (cm <sup>2</sup> )	$l$ (cm)	$C_v$	$K'$	D
Blank (Epon 828)	90.40	86.05	4.35	242	192	50	3.29896	0.58572	0.49869	8.7229	0.02236
I-A-1 (0.2%)	90.30	84.60	5.70	"	182	60	3.29896	0.35378	0.82564	6.9037	0.02158
2 (0.5%)	"	82.17	8.13	"	172	70	"	0.21098	1.38450	5.8720	0.01868
3 (1%)	"	82.50	7.80	"	144	98	"	0.23250	1.25630	6.2087	0.032557
4 (2%)	"	84.30	6.00	"	179	63	"	0.32044	0.91150	6.5826	0.02189
5 (10%)	90.47	88.38	2.09	237	209	28	2.68700	0.16960	1.40280	1.4899	0.02450
II-A-1 (0.1%)	90.30	83.75	6.55	242	166	76	3.29896	0.28629	1.02026	6.4199	0.02608
2 (0.5%)	"	83.85	6.45	"	167	75	"	0.29634	0.98570	6.5436	0.02598
3 (1%)	"	84.32	5.98	"	158	84	"	0.3240	0.90151	6.6333	0.03317
4 (10%)	90.47	88.31	2.16	237	187	50	2.31800	0.1889	1.08650	1.9880	0.04730
III-A-1 (0.1%)	90.30	84.85	5.45	242	176	66	3.29896	0.36894	0.79176	6.8839	0.02567
2 (0.5%)	"	84.31	5.99	"	157	85	"	0.32672	0.89400	6.7000	0.03373
3 (1%)	"	82.45	7.85	"	152	90	"	0.21975	1.32919	5.9059	0.02815
4 (2%)	"	83.70	6.60	"	162	80	"	0.28569	1.02240	6.4554	0.02792
5 (10%)	90.47	88.28	2.19	237	209	28	2.31400	0.1931	1.06100	2.0641	0.02340

\*  $C_1$ ,  $C_2$ : Capacitance of standard coil and sample.

IPF =  $10^{-12}$  Farad.  $Q_1$ ,  $Q_2$ : Quality factor of standard coil and sample.

$\Delta C = (C_2 - C_1)$ .  $\Delta Q = (Q_2 - Q_1)$ .  $S$  = Surface area of electrode.

$l$  = Thickness of sample.  $C_v$ : Capacitance of sample when  $K' = 1$ .

$$K'(\text{dielectric constant}) = \frac{\Delta C}{C_v} \quad D(\text{dissipation factor}) = \frac{C_1 \Delta Q}{Q_1 Q_2 \Delta C}$$

이 결과에서 보면 Epon 828의 誘電率이 가장 크고 I-A, II-A, III-A를 첨가함에 따라 복합 성형물의 유전율을 감소하였다. 특히 중합물 I-A, II-A의 함량이 10%가 되었을 때는 현저하게 減少하였다. 이러한 현상은 중합물을 Epon 828에 첨가하므로써 I-A, II-A, III-A 분자 자체의 分極이 일어나서 이것과 Epon 828의 분극 작용이 상쇄되어 가는데 기인한다고 생각된다.

I-A, II-A 및 III-A가 각각 10% 함유된 Epon 828 수지 복합물의 경우 유전율은 III-A 복합물 > II-A 복합물 > I-A 복합물의 순서이다.

따라서 기질수지인 Epon 828과 첨가 복소환고분자간의 분극의 상쇄효과의 순위는 I-A > II-A > III-A라고 볼 수 있다.

I-A, II-A, III-A의 함량이 10% 이하에서는 phenol樹脂<sup>36)</sup> ( $K'=5.0\sim6.5$ )보다는 복합물의 유전율이 크다. 따라서 복소환고분자 I-A, II-A, III-A의 함량이 2% 이하에서 이들과 Epon 827 수지의 복합물이 phenol 수지의 경우 보다 電氣的 capacitance가 크다는 것을 알 수 있다.

한편 Table 6에서 알 수 있는 바와 같이 I-A, II-A, III-A의 Epon 828 복합물과 기질수지인 Epon 828 자체의 誘電正接(D)간에는 큰 변화가 없다.

또 이들의 값(D)은 매우 작다. 따라서 에너지의 손실은 극히 적다는 것을 알 수 있다. 이와같은 결과에서 Epon 828에 I-A, II-A, III-A를 첨가하여도 에너지의 손실에 미치는 영향은 극히 적다는 것을 알 수 있다. 또한 phenol樹脂보다는 ( $D=0.06\sim0.10$ )<sup>36)</sup> 본 연구의 경우가 훨씬 에너지 손실이 적다.

Table 7. Electric conductivity dependence of base resin (Epon 828) on temperature.

Temp(°C)	$1/T \times 10^{-3} (^{\circ}K)$	I (Amp)	R(Ω)	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	$\sigma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
25	3.30	$6.20 \times 10^{-13}$	$8.065 \times 10^{14}$	$4.069 \times 10^{15}$	$2.457 \times 10^{-16}$
52	3.00	$4.90 \times 10^{-12}$	$1.020 \times 10^{14}$	$5.146 \times 10^{14}$	$1.943 \times 10^{-15}$
77	2.80	$5.20 \times 10^{-11}$	$9.615 \times 10^{12}$	$4.851 \times 10^{13}$	$2.061 \times 10^{-14}$
90	2.70	$1.35 \times 10^{-10}$	$3.704 \times 10^{12}$	$1.869 \times 10^{13}$	$5.350 \times 10^{-14}$

Base resin cured with ethylenediamine at room temperature. Applied voltage=500 Volts/min. Surface area (S)=2.9548 cm<sup>2</sup>. Sample thickness (L)=0.58572 cm.

Table 8. Electric conductivity dependence of I-A-Epon 828 resin molded compound on temperature.

Temp(°C)	$1/T \times 10^{-3} (^{\circ}K)$	I (Amp)	R(Ω)	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	$\sigma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
25	3.30	$9.10 \times 10^{-5}$	$5.495 \times 10^9$	$8.706 \times 10^{10}$	$1.148 \times 10^{-11}$
52	3.00	$1.0 \times 10^{-6}$	$5.000 \times 10^8$	$7.922 \times 10^9$	$1.262 \times 10^{-10}$
77	2.80	$4.1 \times 10^{-6}$	$1.220 \times 10^8$	$1.933 \times 10^9$	$5.173 \times 10^{-10}$
90	2.70	$5.2 \times 10^{-6}$	$9.615 \times 10^7$	$1.523 \times 10^9$	$6.565 \times 10^{-10}$

Applied voltage=500 Volts/min. Surface area (S)=2.687cm<sup>2</sup>. Sample thickness (L)=0.1696cm.

이상의 결과에서 I-A, II-A, III-A를 epoxy 수지에 첨가했을 때 첨가복소환고분자의 분극작용 때문에 유전율은 저하되지만 에너지의 손실면에서는 큰 변화가 없다는 것이 特徵이라 하겠다.

### 〔Ⅲ〕 Polyisoxazoline 또는 Polyisoxazole 와 Epoxy 수지의 복합성형물의 電導性과 그 응용

반도체 및 誘電體 분야의 연구는 대부분 무기물을 素材로 하여 材料組成面에서 다각적인 검토가 거듭되어 전자공업재료로서 널리 實用化되고 있다.

한편 최근 유기반도체 분야에서도 그 材料組成面에서 예리한 검토가 이룩되고 있지만 그 活用面에 있어서는 무기물에 미치지 못하고 있다. 특히 無機複合體에서와 같이 합성고분자의 복합물에 관하여 感溫抵抗素子로서의 可能性을 검토한 연구는 아직 거의 없다.

따라서 본 연구〔Ⅲ〕에서는 半導性 polyisoxazoline 및 polyisoxazole 과 epoxy 수지의 복합성형물에 대하여 그 전도성과 感溫抵抗體로서의 특성 및 응용성 등 공학적 가치에 관하여 검토하였다.

I-A, II-A, III-A를 각각 10% 포함하는 Epon 828 수지 복합물에 대하여 25~90°C 범위에서 전기 전도도의 온도 依存性을 測定한 결과를 종합하면 Table 7, 8, 9, 10과 같다.

Table 7은 기질수지인 Epon 828 만을 상온에서 ethylenediamine을 써서 경화시킨 성형물의 電導도와 온도의 관계를 나타낸다.

Table 9. Electric conductivity dependence of II-A-Epon 828 resin molded compound on temperature.

Temp(°C)	1/T×10 <sup>-3</sup> (°K)	I (Amp)	R(Ω)	ρ(Ω.cm)	σ(Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
25	3.30	2.90×10 <sup>-8</sup>	1.724×10 <sup>10</sup>	2.116×10 <sup>11</sup>	4.725×10 <sup>-12</sup>
52	3.00	1.20×10 <sup>-6</sup>	4.167×10 <sup>8</sup>	5.113×10 <sup>9</sup>	1.955×10 <sup>-10</sup>
77	2.80	4.10×10 <sup>-6</sup>	1.220×10 <sup>8</sup>	1.497×10 <sup>9</sup>	6.680×10 <sup>-10</sup>
90	2.70	5.20×10 <sup>-6</sup>	9.615×10 <sup>7</sup>	1.180×10 <sup>9</sup>	8.474×10 <sup>-10</sup>

Applied voltage=500 Volts/min. Surface area (S)=2.318cm<sup>2</sup>. Sample thickness (l)=0.1889cm.

Table 10. Electric conductivity dependence of III-A-Epon 828 resin molded compound on temperature.

Temp(°C)	1/T×10 <sup>-3</sup> (°K)	I (Amp)	R(Ω)	ρ(Ω.cm)	σ(Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
25	3.30	4.10×10 <sup>-11</sup>	1.220×10 <sup>13</sup>	1.462×10 <sup>14</sup>	6.839×10 <sup>-15</sup>
52	3.00	8.40×10 <sup>-13</sup>	5.952×10 <sup>11</sup>	7.133×10 <sup>12</sup>	1.401×10 <sup>-13</sup>
77	2.80	9.30×10 <sup>-9</sup>	5.376×10 <sup>10</sup>	6.442×10 <sup>11</sup>	1.552×10 <sup>-12</sup>
90	2.70	2.40×10 <sup>-8</sup>	2.083×10 <sup>10</sup>	2.496×10 <sup>11</sup>	4.006×10 <sup>-13</sup>

Applied voltage=500 Volts/min. Surface area (S)=2.314cm<sup>2</sup>. Sample thickness (l)=0.1931 cm.

Table 7, 8, 9, 10 에서와 같이 온도가 높아짐에 따라 비저항(ρ)은 낮아졌다.

Epon 828 은 가장 높은 ρ 값을 나타내지만 이것을 기질로 하여 I-A, II-A, III-A 를 10%씩 각각 포함한 복합물의 비저항은 현저하게 낮아졌다. 그러나 복합물이 아닌 I-A, II-A, III-A 의 경우(Table 1, 2, 3)보다는 비저항이 크졌다. 이것은 기질로 사용한 Epon 828 자체가 비저항이 큰 것에 기인된다.

한편 순수한 III-A 의 ρ 의 온도 의존성은 正의 係數를 가졌으나(Fig. 1) III-A-Epon 828 복합물의 경우는 이와 반대로 負의 온도 의존성을 나타내고 있다. 이것은 Epon 828 때문에 charge carrier 의 數가 많아지는 데 起因하는 것으로 推測된다.

主鎖에 isoxazoline 고리를 갖는 I-A 및 II-A 를 포함하는 Epon 828 복합물의 비저항은 근소한 차이를 나타내고 있다.

Epon 828 복합물의 비저항의 순위는 Table 1, 2, 3 의 순수한 I-A, II-A, III-A 에서의 결과와 동일한 경향을 보여주고 있다. 따라서 Epon 828 에 半導性을 갖는 I-A, II-A, III-A 를 첨가 하므로써 그 복합물이 반도체적 저항 특성을 갖게 되고 온도가 비저항에 예민한 영향을 미친다는 사실을 알았다.

그러므로 이 복합물들(10% -I-A, -II-A, -III-A)은 감온저항체<sup>34)</sup> (Thermally sensitive resistor; Thermistor)로서의 특성을 지니고 있다는 것을 알 수 있다.

Table 7, 8, 9, 10 의 ρ 의 對數値와 1/T 의 관계를 표시하면 Fig. 3 과 같다.

log ρ 와 1/T 사이에 직선 관계가 성립되는 온도 범위

에서의 thermistor constant (B)를 다음의 thermistor 의 온도 특성식에<sup>34)</sup> 의하여 계산한 결과는 Table 11 과 같다.

$$B = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} 2.303 \log \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

ρ<sub>1</sub>, ρ<sub>2</sub>: T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>(°K)에서의 비저항.

Table 11. Thermistor constants(°K)(B) of 10% -I-A-, -II-A- and -III-A-Epon 828 molded compounds.

Sample Temp(°C)	I-A	II-A	III-A	Epon 828
25-52	—	13356	—	7398
25-77	7638	—	—	—
52-77	—	5589	—	—
77-90	2575	2340	—	—
25-90	—	—	10608	—

Fig. 3 및 Table 10 에서와 같이 전 측정온도범위(25~90°C)에서 ρ 와 1/T 사이에 직선 관계가 성립되는 것은 10%-III-A-Epon 828 복합물로서 비저항의 temperature gradient 또한 큰 값을 나타내고 있고 기질수지인 Epon 828 보다 훨씬 온도에 대하여 비저항이 민감한다.

10% -II-A-Epon 828 복합물은 25~52°C 에서 가장 큰 temperature gradient(B)를 나타냈으나 52°C 와 77°C 에서 B의 굴곡점이 있고, B값은 급격하게 저하되었다.

10%-I-A-Epon 828 복합물의 경우는 25~77°C 간에서 직선 관계가 성립하고 다른 II-A, III-A 보다도 가장 B값이 적고 77°C 에서 B의 굴곡점이 있다.

그런데 I-A 및 II-A 복합물은 77~90°C 에서 ρ 에

대한 temperature gradient는 가장 적고 급격한 B값의 저하가 있으므로 이 온도범위에서는 감온저항체로서의 유용성은 희박하다.

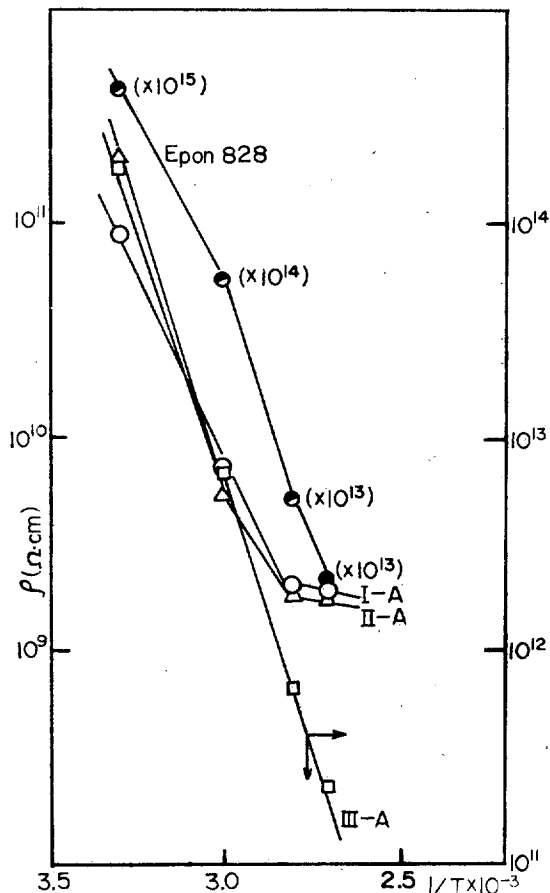


Fig. 3. Temperature dependence of  $\log \rho$  of molded compound.

Epon 828의 B값은 25~52°C에서 비교적 크지만 비저항이 크기 때문에 thermistor로서 부적당하다.

이상의 결과에서 polyisoxazoline I-A, II-A 및 polyisoxazole III-A를 10%씩 epoxy 수지에 첨가하여 복합물을 만들면 비저항에 대한 온도 의존성은 커지며 온도에 대하여 민감한 반도체 재료를 제조할 수 있다.

25~52°C의 저온에서 가장  $\rho$ 가 온도에 대하여 민감한 것은 II-A 복합물로서 이 온도범위에서의 thermistor로서 가장 좋다.

한편 10% I-A, II-A 및 III-A-Epon 828 복합물의 thermistor 정수 B값을 1300°C에서 소결시킨  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ <sup>37~38)</sup> 계 ( $B \approx 2500$ , 20~200°C에서  $R_{20^\circ\text{C}} = 30 \text{ K}\Omega$ ) 및  $\text{NiO-Mn}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$  계<sup>37~38)</sup> ( $B = 4500^\circ\text{K}$ ,

20~200°C에서  $R_{20^\circ\text{C}} = 10 \text{ K}\Omega$ )의 온도 보상용 thermistor와 비교하여 보면 저온부에서는 본 연구의 경우가 훨씬 온도에 대하여 예민하다는 것을 알 수 있다. 그러나 저항은 이들 무기물 보다 훨씬 크다.

따라서 10% I-A, II-A, III-A-Epon 828 복합물은 각각 27~77°C, 25~52°C, 25~90°C 간에서 thermistor로서 적합하다. 특히 100°C 이하의 온도(25~90°C) 범위에서는 III-A의 복합물이 가장 유용하다.

이상의 실험 결과에서 무기물처럼 고온(1300~1500°C)에서 燒結<sup>39)</sup>하지 않고, I-A, II-A의 polyisoxazoline, III-A polyisoxazole을 10%씩 Epon 828에 첨가하여 ethylenediamine으로 상온에서 간단하게 성형하여 비교적 저온 부분의 온도에 극히 민감한 새로운 감온抵抗體를 제조할 수 있다.

## 結 論

TPHC와 *m*-phenylenedimaleimide (I-A) 및 ethylenebisacrylamide (II-A) 그리고 1,4-dietheynylbenzene (III-A)를 각각 非極性溶媒 내에서 付加-縮合重合의 2段階反應으로 結晶성이 좋은 polyisoxazoline 및 polyisoxazole을 合成하고, 이들의 電導성과 구조와의 關係를 物性論의立場에서 檢討하고, 또한 이들 複素環高分子과 epoxy 수지의 複合成型物에 대한 電氣의 特性에 關하여 一聯의 연구를 한바 그 결과로서 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 結晶성이 좋은 polyisoxazoline I-A ( $\rho_{28^\circ\text{C}} = 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ) 및 II-A ( $\rho_{29^\circ\text{C}} = 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ )는 비저항이 온도에 對하여 負의 係數를 갖는 半導體이다.

(2) Polyisoxazole (III-A)는 비저항이 온도에 對하여 正의 係數를 갖는 positive thermistor의 特性을 가지고 있다.

(3) I-A, II-A 및 III-A와 Epon 828 수지의 複合成型物의 dielectric loss는 매우 적다.

(4) 10% I-A, II-A, III-A-Epon 828 수지 複合物은 비교적 낮은 온도 영역에서의 예민한 抵抗體를 이루며, 이들 複合物은 실온에서 ethylenediamine으로 硬化시켜 쉽게 製造할 수 있다.

(5) 10% I-A, II-A, III-A-Epon 828 複合物은 25~77°C, 25~52°C, 25~90°C 범위에서 그 비저항이 온도에 대하여 극히 민감한 感溫特性을 갖고 있는 새로운 高分子材料이다.



## 실 험

### (1) 중합물의 합성

중합반응의 대표적 예는 다음과 같다<sup>12)</sup>. TPhC 2.33g (0.01mole)와 ethylenebisacrylamide 1.68 g (0.01 mole)를 30 ml의 toluene에 넣어 27 시간 환류시켰다. 반응의 종점은 측합에 의한 HCl 개스의 발생이 멈추어질 때로 하였다(Beilstein test). 반응후 중합물용액을 여과후 끓는 메타놀중에서 세척 감압 건조하여 담황색분말 3.2 g(수율 96.7%)를 얻어 측정용시료로 하였다.

### (2) 중합물의 전기 전도도 측정

표면적 1.307 cm<sup>2</sup>의 stainless 판을 teflon 재 증공원통에 끼운다음 여기에 일정량의 건조(110°C/aspirator에서 10 시간) 분말시료를 평량하여 넣고 IR 측정용 tablet 성형기로 가압(200 kg/cm<sup>2</sup>) 성형하여 측정용시료로 하였다. 그리고 이것을 가열 장치가 달린 측정용 cell에 넣어 가압(40~50 kg/cm<sup>2</sup>) 하면서 직류 전류계(Takeda Riken TR-84)로서 전류를 측정하였다. 측정온도는 실온에서 140°C까지이다. 측정온도에서 시료를 30 분간 유지한후 전압을 부가하여 평형전류에도달시킨후 전류를 측정하였다.

측정후 시료의 두께를 Dial gauge micrometer로 재어서 비저항( $\rho$ )을 계산하였다. 전기저항( $R$ ), 비저항( $\rho$ ), 전기전도도( $\sigma$ )는 다음식에 의하여 계산 하였다.

$$R(\Omega) = E(\text{Volt}) / I(\text{Amp}). \quad \rho(\Omega \cdot \text{cm}) = R \cdot \frac{S}{l}.$$

$$\sigma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 1/\rho.$$

$l$ : 측정시료의 두께 (mm)  $S$ : 측정시료의 표면적 (cm<sup>2</sup>).

본실험에 사용한 중합물은 결정성이 좋은 I-A, II-A, III-A이다.

### (3) 중합물과 epoxy 수지와와의 複合成型物の 전기적 성질

(3)-1. 중합물과 epoxy 수지와와의 複合成型物の 조제. Epoxy 수지(Epon 828, Shell Chemical Co. liquid diglycidylether of bisphenol-A, epoxy equivalent 185~192)와 前記方法으로 얻은 분말 중합물 polyisoxazoline 및 polyisoxazole의 소정량을 각각 평량하여 polyethylene 재 원형 cap container에 넣어 충분히 개어서 섞은 다음 소정량의 ethylenediamine 경화제를 가하여 혼합하였다. 실온에서 일주야 방치하여 원형으로 경화성형하였다. 시료의 배합예를 표시하면 다음과

같다. 40 g의 Epon 828에 중합물 (I-A) 0.4 g, 경화제 3 g을 섞었다. 이 경우를 base resin (Epon 828)에 대하여 1%로 편의상 정하였다.

경화제는 Epon 828의 epoxy equivalent를 190으로 해서 40 g의 Epon 828에 대하여 계산한 값으로<sup>10)</sup> 중합물의 양과는 무관하다. 본실험에서의 다른 시료에 대하여도 이와 동일한 방법을 採擇하였다.

### (3)-2. 複合成型物の 誘電率 및 誘電正接

위의 방법으로 조제한 複合성형물의 표면을 균일하게 milling 한 다음 trichloroethylene, 메타놀의 순서로 세척하여 70°C에서 24 시간 건조하여 측정용시료로 하였다. 그리고 시료 원판상의 10點을 취하여 micro-meter(Toyoseiki Co.)로 두께를 측정하여 그 평균치를 취하였다. 이 시료의 전기적 capacitance는 Q-meter를 써서 ASTM D257-61에 의거하여 24°C, 1 기압하에서 Fig. 4와 같이 장치를 갖추어 수은법으로 주파수 1KHz에서 측정하였다. 원판시료의 한면에는 silver paint를 도포하여 구리판을 接合시켰다.

처음에는 시료판을 회로에 연결하지 않고 표준코일의 전기용량  $C_1$ 과 quality factor  $Q_1$ 을 Q-meter(Boonton Radio Co-260A)로서 측정하였다. 그리고 시료판을 회로에 연결하여 30분간 정치후 이때의 전기용량  $C_2$ 와  $Q_2$ 를 각각 측정하였다. 이들의 값에서 유전율, 유전정접을 각각 산출하였다.

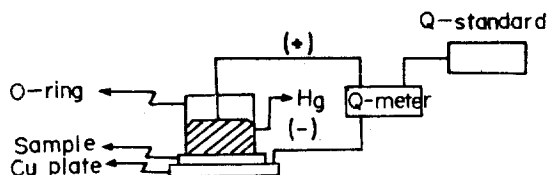


Fig. 4. Measurement of electric capacitance.

(3)-3. 複合성형물의 비저항과 온도의 관계. ASTM D0257-6에 의거하여 다음과 같이 측정하였다. 複合성형물시료(10%-I-A, -II-A, -III-A를 각각 포함)를 유전율을 측정할때와 같은 방법으로 표면을 milling하고 세척하여 70°C에서 24 시간 conditioning 하였다. 그리고 두께를 측정한후 다음 Fig. 5와 같이 silver paint를 얇게 도포하여 導線을 연결시켰다. 그리고 시료의 한면 (B)의 全面에 silver paint를 도포하여 Cu-plate에 接合시키고 導線을 달아 상온에서 정화시켰다. 이와 같이 만든 시료 전극판을 향온 장치(Subzerocabinet,

Aminco Co)에 넣어 Fig. 6 과 같이 연결하여 소정 온도(25°C, 52°C, 77°C, 90°C)에서 30 분간 유지한 후 전류계(Keithley-610)로서 전류를 각각 3회씩 측정하여 그 平均值를 취하였다. 이 값에서  $R$ ,  $\rho$ ,  $\sigma$ 을 각각 산출하였다. 印加전압은 500 Volt(직류)로서 전압을 check 하기 위하여 differential voltmeter(D.F. Keithley-662)를 회로에 연결하였다.

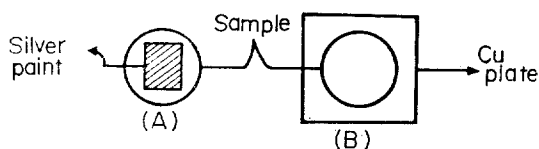


Fig. 5. Preparation of sample for resistivity measurement. (A) Upper side of sample, (B) bottom side of sample.

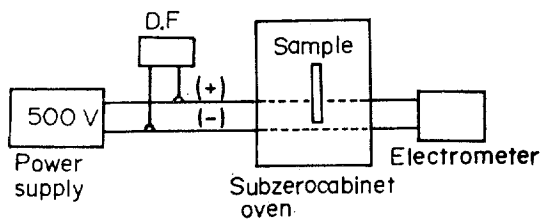


Fig. 6. Measurement of electric current.

끝으로 본 연구를 수행함에 있어서 지도편달하여 주신 서울工大의 심정섭교수님, 이정환교수님에게 진심으로 감사드리며 아울러 측정에 협조하여 주신 한국과학기술연구소의 김은영박사님에게 사의를 표합니다.

## 文 獻

- 1) F. Gutman, "Organic Semiconductors," John Wiley & Sons, New York (1967).
- 2) H. Akamatsu, H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.*, **18**, 810 (1950).
- 3) H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, **24**, 222 (1951).
- 4) H. Inokuchi, *ibid.*, **25**, 28(1952).
- 5) R. C. Nelson, *J. Chem. Phys.*, **22**, 890 (1954).
- 6) J. Kommander, *ibid.*, **28**, 582 (1958).
- 7) M. Hatano, S. Kambara, *J. Polymer Sci.*, **51**, 156(1961).
- 8) M. Benes, J. Peska, *ibid.*, **C-1**, 1377 (1962).
- 9) A. A. Berlin, *ibid.*, **55**, 621 (1961).
- 10) Y. Okamoto, A. Cordon, *Chem. & Industry*, 2004 (1961).
- 11) D. Alia, Y. Okamoto, *ibid.*, 1311 (1964).
- 12) F. H. Winslow, W. O. Baker, W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4751 (1955).
- 13) S. B. Maithia, P. L. Kronick, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2509 (1962).
- 14) H. A. Pohl, R. P. Chartoff, *J. Polymer Sci.*, **2**, 2787 (1964).
- 15) J. W. Akitt, B. E. Lee, *Makromol. Chem.*, **56**, 195 (1962).
- 16) H. A. Phol, E. H. Engelhardt, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2085(1962).
- 17) J. Pankäuser, G. Manecke, *Makromol. Chem.*, **84**, 238 (1965).
- 18) E. Oikawa, S. Kambara, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **37**, 1849 (1964).
- 19) R. McNeil, D. E. Weiss, *Proc. Fourth Carbon Conference, Buffalo*, p. 281, Pergamon Pergamon Press, New York (1960).
- 20) N. N. Semenov, *J. Polymer Sci.*, **55**, 563(1961).
- 21) A. Epstein, B. S. Wildi, *J. Chem. Phys.*, **32**, 324 (1960).
- 22) A. A. Berlin, *J. Polymer Sci.*, **55**, 621 (1961).
- 23) A. Rembaum, *ibid.*, **C**, No. 29, 157 (1970).
- 24) M. Goehin g, *Quart. Rev.*, **10**, 437 (1956).
- 25) A. Ottenberg, M. E. Brown, *J. Polymer Soc., C*, No. 17, 135 (1967).
- 26) H. Kuroda, I. Ikemoto, H. Akamatsu, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **39**, 547 (1966).
- 27) A. M. Herman, A Rembaum, *J. Polymer, Sci., C*, 107 (1967).
- 28) R. Hirohashi, Y. Hishika, *Kogyo Kagaku Zasshi.*, **71**, 1744 (1968), **73**, 1450 (1970).
- 29) R. Hirohashi, *ibid.*, **72**, 1394 (1969).
- 30) S. Ishikawa, R. Hirohashi, *Polymer*, **11**, 297 (1970).
- 31) H. A. Botto, D. W. Weiss, *Australian J. Chem.*, **16**, 1076 (1963).
- 32) S. J. Hong, *Polymer J.*, **2**, 36 (1971).
- 33) S. J. Hong, *Polymer*, **12**, 526 (1971).

- 34) H. Hutaki, "Thermistor and it's Application" Nichikan Kogyo Press Co., Tokyo. (1966)
- 35) Y. Matsuo, National Tech. Report, Japan, **13**, 95 (1967).
- 36) S. Murayama, "Phenol resin" p.202, Nichikan Kogyo Press Co. Tokyo(1966).
- 37) S. Azo, S. Onuki, *J. Electrochem. Soc.*, Japan, **19**, 295 (1950).
- 38) S. Azo, *ibid.*, **19**, 145 (1950).
- 39) T. Kawaguchi, "Chemistry of Semiconductor" p. 160, Maruzen Pub. Co., Tokyo (1967).
- 40) H. Lee, K. Neville, "Handbook of Epoxy Resine" McGraw Hill Book Co., New York (1967).