

Some Physical Properties of the Polymers with Heterocyclic Rings

洪 錫 柱*

Some Physical Properties of the Polymers with Heterocyclic rings

*Suck-Ju Hong

Kon-Kuk University, Seoul, Korea.

Abstract

The polyphenyleneisoxazolines were prepared by the condensations of m-Phenylenebismaleimide and ethylenebisacrylamide with terephthalohydroxamoyl chloride. Then their physical properties, solution property, crystallinities, and electronic properties, were investigated.

1. 서 론

最近 functional polymer 즉 機能性高分子材料의 開發研究에 따라 분자의 main chain에 heterocyclic ring 을 포함하는 polyaromatics 의 합성연구가 활발히 전개 되어 내열성을 비롯하여 분자의 결정구조와 electric conductivity 와의 관련등 물리적 특성의 해명이 흥미있는 과제로서 등장하고 있다. 이러한 고분자의 구조와 물성의 관련연구는 재료화학적 견지에서 기초 연구로서 매우 중요한 의미가 있다. 또한 용액중에서의 고분자의 거동 역시 흥미있는 과제의 하나이다.

고체물성면의 연구성과로서는 Polyacetylene¹⁾, Polyene²⁾, Polyschiff base³⁾, Polyacene quinone polymer, Heterocyclic bisbenzimidazole polymer⁴⁾, Polycopper-phthalocyanine⁵⁾, Polypyrroles 등의 Polyheterocyclics⁶⁾ 등 주로 polymer의 chain이 conjugated system

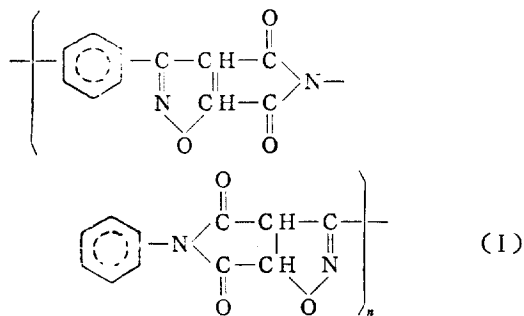
로 이루어진것들에 대한 전기전도도에 관한 연구는 흥미있는 대표적 예들이고, 이들 외에도 많은 연구가 오늘에 이르기까지 부단히 시도되고 있다. 그러나 최근에 이르러서는 분자 구조가 완전공액체(fully conjugated)가 아닌 heterocyclics polymer 에 관한 연구가 되고 있는바 main chain에 rhodanine ring 을 포함하는 고분자의 전기물성⁷⁾은 이방면 연구의 approach로서 흥미있는 성과의 하나이다. 일반적으로 분자구조가 완전공액체가 아닌 heterocyclic ring 을 포함하는 고분자에 대한 용액론 및 고체물성에 관한 연구는 문헌에 그 기제가 희소(稀少)하다. 따라서 본연구에서는 분자의 main chain에 heterocyclic ring 인 isoxazoline ring 을 포함하는 polyaromatics 를 전보⁸⁾와의 관련 연구로써, 이들의 공액에서의 점도특성 및 결정성과 전기전도도에 대하여 기술코자 한다.

2. 실험결과 및 고찰

*建國大學校化學工學科

점도특성

Terephthalohydroxamoyl chloride와 m-phenylene-bismaleimide의 중축합으로 얻는 polyphenylene-isoxazoline (I)를 시료로 하여 30°C에서 ubbelohde viscometer를 써서 점도를 측정하였다.



Decomposing point > 262°C

$[\eta] = 0.1$ de/g in DMF at 30°C

DMF 중에서 측정한 점도치 ($[\eta] = 0.1$)에서 Huggins $k'^{10)}$ 값은 0.58이 된다. 이와같이 큰 k' 값을 나타내는 것은 DMF 용매와 분자간의 interaction이 비교적 적기 때문에 용매중에서 비교적 rigid coiled molecule로서 존재하기 때문이라고 생각된다¹⁰⁾.

이 polymer는 heterocyclic ring을 포함하는 polyphenylene type의 것에서 흔히 볼 수 있는바와 같이 aromatic hydrocarbon에는 잘 녹지 않으나 DMF 등의 polar solvent에는 녹는다.

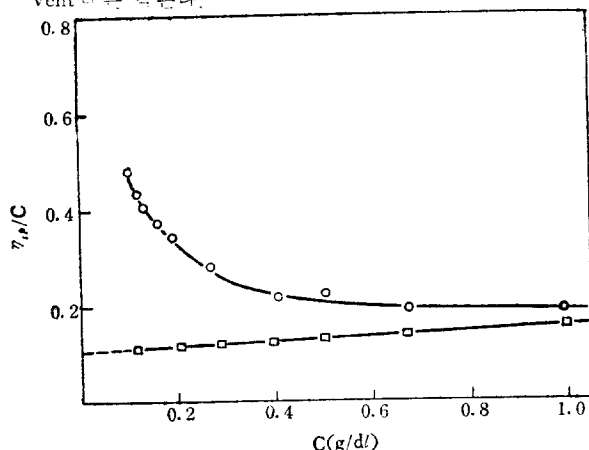


Fig. 1 The Dependence of η_{sp}/C on Concentration.
□, in DMF △ in 98% Sulfuric Acid

그러나, Fig. 1에서 보는 바와 같이 98% 황산중에서의 (I)의 reduced viscosity는 polymer의 농도가 희석됨에 따라 상승하여 DMF 중에서의 점도와는 상반되는 concave-upward의 곡선을 나타낸다. $C^{\frac{1}{2}}$ 와 C/η_{sp}

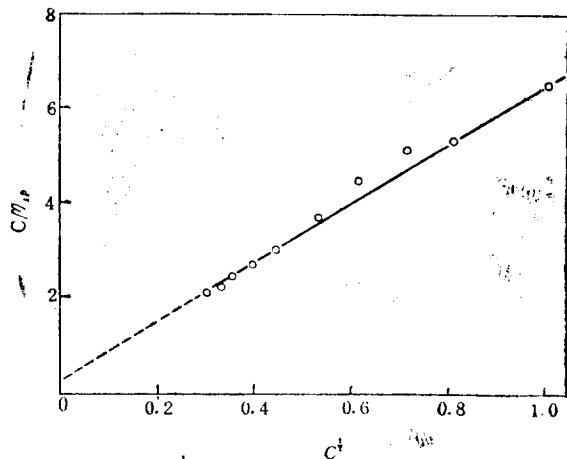


Fig. 2 $C^{\frac{1}{2}}$ Versus C/η_{sp} According to the Fuoss Empirical Equation

의 관계를 Fuoss empirical equation¹¹⁾에 따라 plot 하면 직선이 얻어진다(Fig. 2).

$$\eta_{sp}/C = A(1 + BC^{\frac{1}{2}})$$

C: 농도, A: 농도가 0으로 접근할 때의 limiting viscosity number,

B: Polyion과 counter ion 간의 electrostatic force로서 $A \times \text{Slope } (B/A)$.

이와같은 결과로서 (I)은 98% 황산중에서 고분자 전해질적 점도특성을 나타냈다. (I)은 염기성 고분자이므로¹²⁾ 황산중에서 isoxazoline ring 중의 unpaired electron에 황산의 proton이 protonation을 일으키고 있는 것으로 생각된다. 이와같이 protonation에 의해서 positively charged polymer가 정전기적으로 서로 반발하게 되고 고분자의 농도를 희석하여가면 polymer의 positive charge가 커지고 황산중에서의 coiled polymer의 expansion이 점차 확대되어 간다. 따라서 고분자의 농도가 희석됨에 따라서 reduced viscosity는 커지게 된다고 믿는다.

(I)-황산용액을 물로써 침전시켜 물 및 5%-sodium carbonate solution으로 충분히 세척, 정제후 회수된 polymer (I-R)의 원소분석 및 IR 측정을 한바 황산용액중에서의 점도측정에서 isoxazoline의 ring opening으로 인한 polymer의 hydrolysis이 일어나지 않았다는 것을 확인하였다. 이러한 실험결과는 황산용액 중에서의 reduced viscosity의 증가는 위에서 말한 protonation에 의한다는 것을 뒷받침하여 주고 있는듯 하다.

Calculated for $(C_{22}H_{12}O_6N_4)_n$ (I): N 13.08%

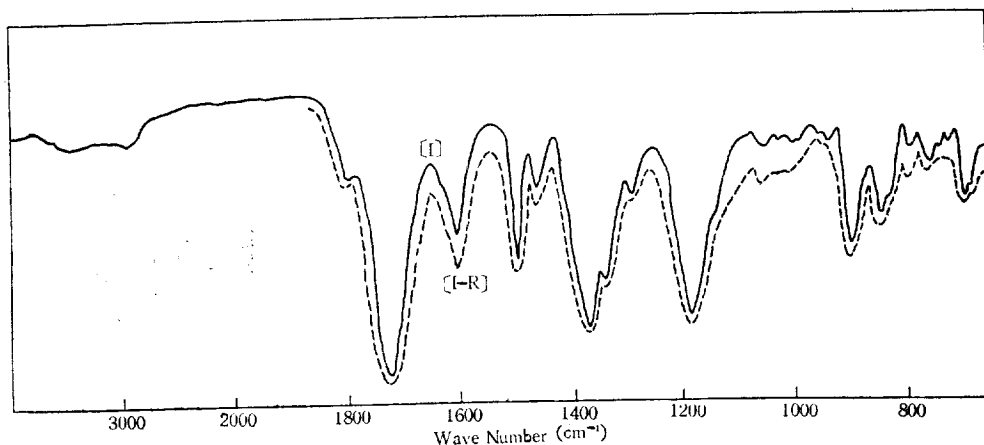


Fig. 3 The IR Spectra of Polyphenylene-Isoxazolines, (I) and (I-R). $\mu_c=0$ of Imide: $1790, 1725\text{cm}^{-1}(\text{KBr})$

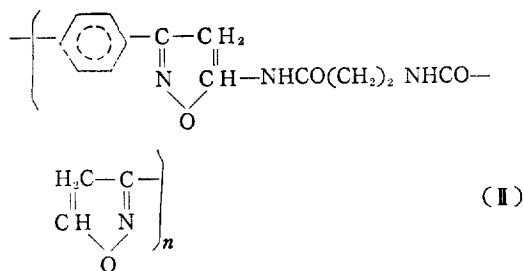
Found for (I): N. 12.06%

Found for (I-R): N. 12.02%

결합에 의한 수소결합으로 말미암아 3 차원적 구조를 형성하는데 기인된다고 생각 된다.

X-선회절도

Fig. 4는 isoxazoline ring의 사이에 NHCO 결합을 포함하는 (II)와 (I)의 X-선회절도이다. (I)에서는 분자중의 모든 phenylene group가 p-position으로 link되어 있지 않기 때문에 Δ^2 -isoxazoline linkage의 configuration unit. (dl 및 meso의) random ordination¹³⁾이 예상되어 질수 있다. 따라서 결정구조가 규칙적으로 배열되지 못하므로써 결정성의 저하 (poor crystallinity)를 초래하였다고 생각 된다. 그러나 amide group (NHCO)를 포함하는 (II)는 높은 결정성을 보여 주고



$\eta_{sp}/C=0.25$ (0.1 g/dl-dichloroacetic acid)
at 30°C

IR: $\nu_{N-H}=3475\text{ cm}^{-1}$ (Nujol)

있다. 이것은 결정의 배열이 규칙적이고 또한 NHCO

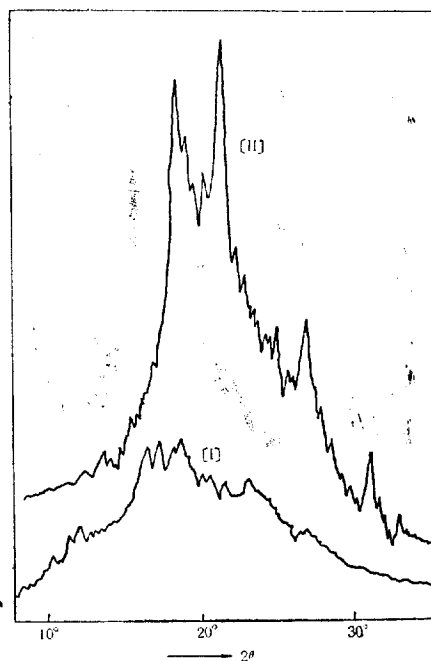


Fig. 4 The X-ray Diffraction Diagrams of (I) and (II)

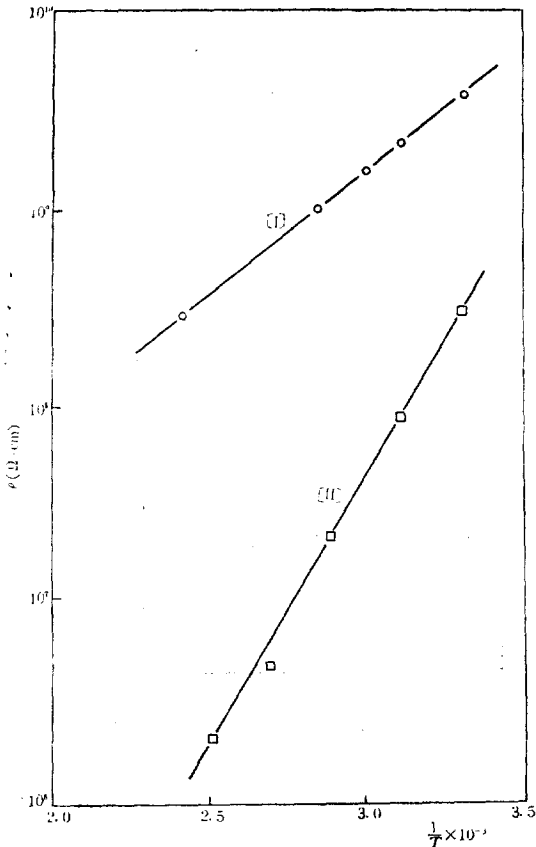
다음 Table 1. 은 승온법에 의한 (I) 및 (II)의 전기전도도의 측정결과이다.

Table 1.의 결과에서 ρ 와 $1/T$ 의 관계를 plot하면 그림과 같은 직선이 얻어 진다.

Table 1. Electric Conductivities of (I) and (II)**

Temp (°C)		$1/T \times 10^{-3} (^{\circ}\text{K})$		I(Amp)		R(Ω)		$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$		$\sigma(\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
28		3,3206		1.925×10^{-8}		1.582×10^8		3.800×10^9		2.63×10^{-10}	
	29		3,3096		2.500×10^{-7}		1.220×10^7		3.048×10^5		3.281×10^{-9}
46		3,1333		3.350×10^{-8}		9.104×10^7		2.190×10^9		4.56×10^{-10}	
	49		3,1041		8.800×10^{-7}		3.466×10^6		8.658×10^7		1.155×10^{-8}
57		3,0289		4.500×10^{-8}		6.778×10^7		1.631×10^9		6.131×10^{-10}	
	72		2,8973		3.600×10^{-6}		8.472×10^7		2.116×10^7		4.726×10^{-8}
78		2,8478		7.400×10^{-8}		4.122×10^7		9.918×10^8		1.008×10^{-9}	
	96		2,7089		1.800×10^{-6}		1.694×10^7		4.232×10^6		2.363×10^{-7}
	125		2,5116		4.2×10^{-5}		7.262×10^4		1.814×10^5		5.313×10^{-7}
140		2,4202		2.500×10^{-7}		1.220×10^7		2.935×10^8		3.407×10^{-9}	

※ Sample weight: (I)=92.5mg (II)=74.5mg
 Sample thickness (l): (I)=0.543mm (II)=0.523mm
 단면적 (S): (I)=1.3067cm² (II)=1.3067cm²
 전압 (E): $E_{(I)}=3.05$ Volt $E_{(II)}=3.05$ Volt
 $R=E/I$ $\rho=R \cdot \frac{S}{l}$ σ (전기전도도)= $1/\rho$

Fig. 5 Electric Conductivities Versus $1/T$

(I) 및 (II)의 저항의 변화는 intrinsic semiconductor에 적용되는 일반식을 만족하고 있다.

$$\rho = \rho_0 e^{\Delta E_g / 2kT} \quad k: \text{Boltzmann's Constant}$$

$$\Delta E_g: \text{energy gap}$$

그림에서의 직선의 slope에서 구한 highest filled energy level와 lowest unfilled energy level과의 energy gap 즉 활성화에너지는 각각 다음과 같다.

$$\Delta E_g(\text{I}) = 0.486 \text{ e.v (28—140}^{\circ}\text{C)}$$

$$\Delta E_g(\text{II}) = 1.107 \text{ e.v (29—125}^{\circ}\text{C)}$$

Table 1. 및 그림에서의 결과로서 본연구에서 (I) 및 (II)는 전형적 semiconductor의 성질을 나타내고 있다.

(I)이 높은 전기전도도를 나타내는 것은 Fig. 3에서 보는바와 같이 crystallinity가 낮고 그분자의 단위 구조중에 phenyl group가 보다 많이 들어 있어 mobile π -electron의 수가 많은데 기인한다고 생각 된다. 즉 분자간에서 π -전자계의 over-lap의 possibility가 (II)보다 크고 interaction의 가능성 역시 크고, highest filled energy level와 lowest unfilled energy level 간의 $\Delta E_g(\text{I})$ 가 낮기 때문에 electric conductivity가 커지게 된다고 생각 된다. 완전공액계는 아니지만 이와같이 phenyl group가 많이 포함되어 있는 heterocyclic ring polymer에서도 분자간의 excited electron의 수급(受給)이 비교적 용이하므로써 전기전도가 있게 된다는 것을 알 수 있다. 그러나 methylene group와 amide group를 분자중에 포함하고 있는 (II)는 그 결

정도(crystallinity)가 높고 NHCO 결합에 의한 분자간의 수소결합에 의하여 3 차원적결정구조가 기대 되기 때문에 전기전도도를 나타내는 기본인자를 갖추고 있다고 생각 된다. 즉 분자구조단위가 비교적 규칙으로 연속되어 결정성이 비교적 좋은 반면에 공액하고(conjugation) 있는 부분이 적기때문에 위에서 말한 π -electron 간의 상호작용이 적다고 생각 되므로 ΔE_g (II)는 크고, 전기전도도가 (I)보다 적다고 추론 된다. 또한 heterocyclic ring 즉 isoxazoline 중의 unpaired electron 이 전기전도도에 기여하는 요인의 하나라고 생각 된다¹⁴⁾. 즉 이것에 의한 분자간의 상호작용도 예상할 수 있기 때문이다.

지금 (I)의 고체상태에서의 electron spin resonance를 관찰하면 singlet의 상자성공흡수를 나타내고 있다. 이때 흡수곡선의 minimum과 maximum point 간의 거리 즉 ΔH_{msl} 는 20.9 gauss로서 line width가 넓다. 이로써 electric conductivity를 나타낼 수 있는 기본조건인 unpaired electron의 존재를 확인할 수 있다. 이상과 같은 결과로써 (I)과 (II)는 고분자반도체라고 결론지을 수 있다. 그러나 전도의 기구(Conduction mechanism)에 대하여는 아직 불명하고 이에 관한 연구는 현재 검토중이다.

3. 실험 방법

시 료

Terephthalohydroxamoyl chloride와 m-phenylene-bismaleimide (I)와 ethylene bisacrylamide (II)를 톨루엔 중에서 각각 환류 증류합성시켜 얻은 반응생성물을 여과한후 메타놀로서 침전시켜 고체 polymer를 단리하였다. 그리고 이들을 다시 메타놀중에서 가열 추출(20시간)하여 충분히 정제하여 진공건조시킨후 측정용 시료로 하였다.

점도의 측정

30°C로 조절된 물이 들어 있는 항온조속에서 ubbelohde viscometer를 써서 측정 하였다.

X-선회절도

위의 방법으로 충분히 정제한 시료를 측정용 cell에 고정하여 powder method로써, nickel-filtered CuK_{α} 를 사용하여 X-선회절도를 관측 하였다. 사용한 기계는 Rigaku-Denki 회사의 X-선 분석장치 이다.

전기전도도의 측정

미분말시료를 약 110°C/aspirator 하에서 10시간 건조후 200 kg/cm²로 가압 성형하였다. 그리고 정평하여 전기전도도로 측정 cell에 넣어 가압(40~50 kg/cm²)하에

서 승온법으로 측정 하였다. 일정온도에서 30분간 유지하여 전압을 부가한 후 평형에 도달시킨 후 측정하였다.

e. s. r

(I)을 고체상태로 측정용 cell에 넣어 26°C에서 측정하였고 사용한 기계는 Jeol 사제 electron spin resonance model ME-3X였다.

끝으로 본연구의 편지와 유익한 조언을 하여주신 동경대학의 이와꾸라교수 및 우노교수, 그리고 전도도의 측정편의를 도모하여 주신 지바대학의 히로하시씨에게 깊은 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

- (1) M. Hatano, S. Kambara and S. Okamoto, *J. Polymer Sci.*, **51**, 156 (1961).
- (2) I. Moritani, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 296 (1965).
- (3) A. V. Topchiev, V. V. Korshak, *J. polymer Sci.*, **C1**, 1305 (1963).
- (4) H. A. Pohl, *J. polymer Sci.*, Part A, **2787** (1964).
- (5) N. Grassie, J. N. Hay, *ibid.*, **56**, 189 (1962).
- (6) R. McNeill et al., *Australian J. Chem.*, **16**, 1056 (1963).
B. A. Bolto et al., *ibid.*, **16**, 1090 (1963).
" " " 1076 (1963).
- (7) A. Hirohashi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **71**, 1744 (1968).
- (8) S. J. Hong, Y. Iwakura, and K. Uno, *Polymer Journal* No. 2, vol 7. 1971. (in press).
- (9) M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64** 2716 (1942).
- (10) M. L. Miller, "The structure of polymers", Reinhold publishing Corporation, New York, p. 181 (1966).
- (11) R. M. Fuoss, *J. Polymer Sci.*, **3**, 603 (1948).
- (12) R. J. Gillespie, J. A. Leiten, *Quarterly Reviews*, **8**, 40 (1954).
- (13) S. Shiraish, M. Akiyama, Y. Iwakura, *Bull. Chem. Soc., Japan* **41**, 1648 (1968).
- (14) A. Hirohashi in PhD Thesis. Tokyo, Japan, (1970).