

큰 치환기를 갖는 아세틸렌 유도체의 중합: 전이금속 촉매를 사용한 폴리(프로파길 트리메틸암모늄 테트라페닐보레이트)의 합성과 그 특성

제갈영순[†] · 이원철^{*} · 장상희^{**} · 이형중^{***} · 진성호^{****}

경일대학교 교양학부, ^{*}섬유공학과, ^{**}구미전문대학 섬유과, ^{***}전자통신연구원 광교환연구실,

^{****}삼성종합기술원 삼성화학 중앙연구소

(1997년 7월 4일 접수)

Polymerization of Acetylene Derivative Having a Highly Bulky Substituent : Synthesis of Poly(propargyl trimethylammonium tetraphenylborate) Using Transition Metal Catalysts and Its Characterization

Yeong-Soon Gal[†], Won-Chul Lee^{*}, Sang-Hee Jang^{**}, Hyung-Jong Lee^{***}, and Sung-Ho Jin^{****}

Polymer Chemistry Laboratory, College of General Education, ^{}Department of Textile Engineering,*

Kyungil University, Hayang 712-701, Kyungsangbuk-Do, Korea

*^{**}Department of Textile, Kumi College, ^{***}Photonic Switching Section, ETRI*

*^{****}Central Research Institute of Chemical Technology, Samsung Advanced Institute of Technology, Taejeon, Korea*

(Received July 4, 1997)

요약: 본 논문은 큰 치환기인 메틸렌 트리메틸암모늄 테트라페닐보레이트를 치환기로 갖는 공액구조 고분자인 폴리(프로파길 트리메틸암모늄 테트라페닐보레이트)의 합성과 그 특성조사에 관한 연구내용을 다룬 것이다. PdCl_2 , PtCl_2 , RuCl_3 등의 전이금속 촉매를 사용해서 중합시켰을 경우 중합반응이 잘 진행되었으며 비교적 높은 수율(67-99%)의 중합체를 얻을 수 있었다. 합성한 중합체는 그 합성방법에 관계없이 유기용매에 대부분 용해하지 않았으며 갈색 혹은 검은색의 분말상이었다. 본 중합체 구조에 대한 기기분석 결과 이 고분자는 치환기로 메틸렌 트리메틸암모늄 테트라페닐보레이트를 갖는 공액구조 고분자임을 확인할 수 있었다. X-선 회절분석 결과 본 중합체는 대부분 무정형임을 알 수 있었다.

ABSTRACT: This paper deals with the synthesis of poly(propargyl trimethylammonium tetraphenylborate) having a highly bulky substituent, methylene trimethylammonium tetraphenylborate on the acetylene carbon, and its characterization. The polymerizations of propargyl trimethylammonium tetraphenylborate using transition metal catalysts including PdCl_2 , PtCl_2 , RuCl_3 , etc. were proceeded well to give a relatively high yields of polymer (67-99%). The resulting polymers were mostly insoluble in common organic solvents, and separated as a brown and black solids. Instrumental analyses on the polymer structure suggested that the resulting polymer had a conjugated polymer backbone with the methylene trimethylammonium tetraphenylborate substituent. X-ray diffraction analysis revealed that the polymer is amorphous.

Keywords: conjugated polymer, polyelectrolyte, transition metal catalyst, morphology.

서 론

아세틸렌 및 그 유도체들의 중합은 양이온(cationic), 음이온(anionic), 유기금속 촉매(organometallic catalysts) 등 다양한 개시 system에 의해서 진행되며 이를 통하여 고분자 주쇄(polymer main chain)에 공액이중결합(conjugated double bond)을 갖는 고분자가 합성된다.¹⁻⁵ 지난 40여년간 아세틸렌 및 그 유도체들의 중합을 통한 공액고분자 합성과 그 특성에 관하여 광범위하게 연구되어 왔다.⁵ 이러한 고분자들은 고분자 주쇄의 공액이중결합 system에 기인하는 다음과 같은 특징을 갖고 있다.⁶ (i) 전기전도성(electrical conductivity), (ii) 상자성(paramagnetism), (iii) 에너지의 이동과 저장(migration and transfer of energy), (iv) 색(color), 및 (v) 화학반응성 및 착물형성능력(chemical reactivity and complex formation ability).

Ziegler-Natta 촉매의 일종인 $Ti(O-Bu)_4/Et_3Al$ 에 의하여 필름상태의 폴리아세틸렌이 합성된 이래⁷ 이를 이용한 고분자 배터리나 태양전지 등의 용도로 사용하기 위한 연구가 진행되었다.⁸ 1987년 BASF의 Naarmann 등은 금속인 구리의 전기전도도보다 약간 낮은 전기전도도(약 $147000 \Omega^{-1}cm^{-1}$)를 보이면서 공기산화 조건하에서 수주간 안정한 폴리아세틸렌 필름의 제조를 발표하였다.¹⁰⁻¹³

그러나 폴리아세틸렌은 유기용매에 불용성이며 공기산화에 상대적으로 불안정한 단점이 있다. 따라서 전기전도도 자체는 다소 떨어지더라도 유기용매에 용해하여 가공이 용이한 치환기를 갖는 폴리아세틸렌 유도체의 합성 및 그 특성에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다.¹⁴ 이러한 중합체들은 기능기(functional groups)의 종류에 따라 전기전도성,¹⁴ 기체 및 액체의 선택분리성,¹⁵ 조사 분해성,¹⁶ 결가지 사슬액정,¹⁷ 및 비선형 광학특성¹⁸ 등의 고유한 특성을 보인다.

여러가지 폴리아세틸렌 유도체들 중에서 특히 많이 연구된 고분자는 치환기가 페닐인 폴리페닐아세틸렌이며 이 단량체는 거의 모든 종류의 중합개시제에 의해서 중합되었다. 특히 $W(CO)_6-CCl_4-h\nu$ 혹은 $Mo(CO)_6-CCl_4-h\nu$ system을 사용했을 경우 거의 정량적인 수율로 분자량이 10만에 가까운 고분자가 합성되었다.¹⁹ 치환기를 갖는 폴리페닐아세틸렌의 기하학

적 이성질체는 고분자 주쇄에 있는 이중결합과 단일결합의 입체적 형태에 따라서 4가지 형태의 이성질체(trans-transoidal, trans-cisoidal, cis-cisoidal, cis-transoidal)가 존재할 수 있는데, 사용된 촉매 system과 반응 조건에 따라서 달라진다.²⁰

페닐아세틸렌 외에 연구된 방향성 아세틸렌 화합물로는 β -naphthylacetylene,²¹ 9-ethynylanthracene,²² *p*-methoxyphenylacetylene²³ 등이 있으며 방향성 헤테로고리 치환기로는 2-thienyl,²⁴ 2-furyl,²⁵ 2(4)-pyridyl,^{26,27} ferrocenyl²⁸ 등이 있다.

최근에 고분자 자체에 이온성 부분(ionic moiety)을 가짐으로서 고분자 전해질(polymer electrolyte)로 사용될 수 있는 이온성 공액구조 고분자(conjugated ionic polymers)는 고분자 자체가 전기전도(electrical conductivity) 및 이온전도(ionic conductivity) 특성을 동시에 보이는데 이러한 자체 도핑형(self-doped) 공액구조 고분자에 관한 연구가 최근에 활발히 진행되었다.²⁹ 그 대표적인 예가 counter 음이온으로 Br^- , BPh_4^- , $CF_3SO_3^-$ 등을 갖는 poly(dialkyldipropargyl amine) 유도체이다.³⁰⁻³³ 이러한 이온성 공액구조 고분자들은 반도체, 에너지 저장용 장치, 및 투과선택막 등으로 사용될 수 있다.²⁹

본 연구에서는 이온성 공액구조 고분자 합성의 일환으로 매우 큰 치환기 즉, methylene trimethylammonium tetraphenylborate를 갖는 단량체인 propargyl trimethylammonium tetraphenylborate (PTT)를 합성하고 여러가지 전이금속 촉매를 사용한 이의 중합거동(polymerization behaviors)과 생성된 고분자인 poly(PTT)의 구조와 특성에 관해서 연구하였다.

실 험

재 료 (Materials). Propargyl bromide (Aldrich Chemicals, 80 wt% toluene solution)를 CaH_2 로 건조한 후 증류하여 사용하였다. Trimethylamine (Fluka, 30 wt% 에탄올 용액)과 tetraphenylboron sodium ($NaBPh_4$, Aldrich Chemicals, 99.5+%)은 별도의 정제없이 그대로 사용하였다. 중합촉매인 $PdCl_2$, $PtCl_2$, 및 $RuCl_3$ (Aldrich Chemicals) 역시 그대로 사용하였다. $(Ph_3P)_3PdCl_2$ 는 문헌에 있는 방

법에 따라서 합성하였다.³⁴ 반응 및 중합용 용매는 건조한 후에 증류하여 사용하였다.

Propargyl Trimethylammonium Bromide 합성. 200 mL의 ethyl ether를 포함한 플라스크에 trimethylamine (8.28 g, 0.14 mol)을 투입한 후 환류시켰다. 여기에 propargyl bromide (29 g, 0.168 mol)를 100 mL의 ethyl ether에 혼합한 후 이 용액을 trimethylamine 용액에 부가하였다. 바로 흰색의 침전물 (precipitant)이 생기기 시작하였는데 실온에서 약 6시간 계속 환류한 후 glass sintered filter를 사용해서 걸렀다. 이 백색의 침전물을 에탄올을 사용해서 2회 재결정하였다 (수율 73%).

¹H-NMR (δ , ppm) : 2.99(-CH₃, 9H),

3.16(≡C-H, 1H), 4.12(-CH₂-, 2H).

¹³C-NMR (δ , ppm) : 72.8, 83.2(C≡C),

53.8(-CH₃), 57.6(-CH₂-).

FT-IR (wavenumbers, cm⁻¹) :

3151(≡C-H stretching), 2118(C≡C stretching).

Propargyl Trimethylammonium Tetraphenylborate (PTT) 합성. 250 mL의 메탄올을 포함한 1000 mL 플라스크에 5 g의 propargyl trimethylammonium bromide (28.1 mmol)를 넣어 녹인 후 여기에 10.27 g의 NaBPh₄ (30.0 mmol)를 녹인 200 mL의 메탄올 용액을 환류시키면서 적가하였다. 두 용액이 혼합되는 순간 바로 흰색의 분말이 생성되었다. NaBPh₄ 용액을 투입완료한 후 계속해서 실온에서 2시간 환류시킨 후 반응용기 하단에 가라 앉은 흰색의 침전물을 glass sintered flask를 사용해서 거르고 메탄올로 수회 세척하여 미반응의 반응물을 제거하였다 (수율 85%).

¹H-NMR (δ , ppm, Fig. 1) : 3.07(-CH₃, 9H),

4.01(≡C-H, 1H), 4.30(-CH₂-, 2H), 6.79, 6.93, 7.18(phenyl, 20H).

¹³C-NMR (δ , ppm, Fig. 2) : 52.14(-CH₃),

55.22 (-CH₂-), 72.55, 82.92(C≡C),

121.70, 125.45, 135.60(phenyl carbon).

FT-IR(wavenumbers, cm⁻¹, Fig. 3) :

3258(≡C-H stretching), 2135(C≡C stretching).

중합과정 (Polymerization Procedure). 중합의 전 과정은 질소분위기 하에서 수행하였다. 먼저 촉매를 weighing한 후 중합용매를 포함한 시험관에 넣고 촉

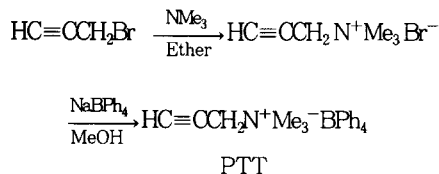
매의 용해도를 증가시키기 위하여 80 °C 오븐에서 일정시간 방치한 후 단량체를 투입하여 중합반응시켰다. 중합완료 후 중합반응 용기에 10 mL의 DMF를 추가하여 혼든 후 과량의 ethyl ether에서 침전시켰다. 가라앉은 고분자를 glass sintered filter를 사용해서 거르고 40 °C 진공오븐에서 12시간 이상 건조시켰다.

PdCl₂에 의한 PTT의 중합. 7.08 mg (3.99×10^{-5} mol)의 PdCl₂를 2.86 mL의 중합용매인 dimethyl formamide (DMF)를 포함하고 있는 시험관에 넣고 80 °C 전기오븐에서 20여분간 방치하여 촉매를 녹인 후 여기에 0.5 g (1.20 mmol)의 PTT를 투입하고 질소로 purging한 후 90 °C oil bath에서 24시간 중합시켰다.

장비 및 측정 (Instruments and Measurement). NMR (¹H- 및 ¹³C-) 스펙트럼은 Bruker AM-200 spectrometer를 사용해서 측정하였으며, 화학적 이동 (chemical shifts)은 내부표준물질로 tetramethylsilane (TMS)을 사용하여 ppm 단위로 나타내었다. 적외선 분광스펙트럼 (Infrared spectra)는 브롬화 칼륨 (KBr) 펠렛을 제조한 후 Bomem MB-100 spectrometer를 사용해서 측정하였다. 시료의 열중량분석 (TGA)은 DuPont 1090 analyzer를 사용하여 700 °C까지 분당 10 °C의 승온속도로 질소분위기 하에서 측정하였으며 원소분석은 240C elemental analyzer를 사용하여 수행하였다. 고분자 분말시료의 X-선 회절분석은 Waurus의 평판형 카메라를 장착한 Rigaku Geigerflex X-선 회절분석기를 사용하여 분당 4°의 주사속도로 측정하였다.

결과 및 고찰

단량체 (PTT) 합성. 이온성 아세틸렌 화합물인 propargyl trimethylammonium bromide (PB-TMA)는 propargyl bromide와 trimethylamine (Me₃N)의 친핵성 치환반응으로 합성하였다. 그 화학구조는 NMR, IR 등 분석장비를 사용하여 확인하였다. 단량체인 PTT는 PB-TMA의 브로마이드 이온을 NaBPh₄의 tetraphenylborate 음이온과의 이온교환반응 (ion exchange reaction)으로 합성하였다. 단량체 합성반응은 Scheme 1과 같다.



Scheme 1. Synthesis of PTT.

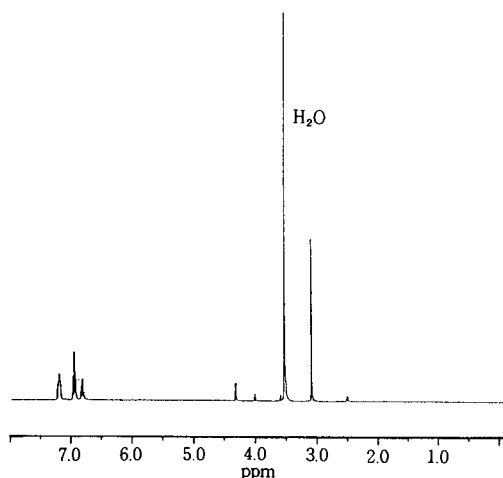
Figure 1. ^1H -NMR spectrum of propargyl trimethylammonium tetraphenylborate in DMSO-d_6 .

Fig. 1은 합성한 단량체 PTT를 DMSO-d_6 에 녹여 측정된 ^1H -NMR 스펙트럼이다. 3.07 ppm에서 트리메틸아민의 메틸 (CH_3)에 해당하는 peak를 보여주고 있으며 4.01 ppm에서 아세틸렌 $\equiv\text{C-H}$ 의 수소 peak를, 4.30 ppm에서 메틸렌 ($-\text{CH}_2-$) 수소 peak를 보여주고 있다. 그리고 6.79, 6.93, 7.18 ppm의 방향족 수소 영역에서 보론에 치환된 페닐기의 수소 peak를 보여주고 있다.

Fig. 2는 PTT의 ^{13}C -NMR 스펙트럼이다. 아세틸렌 탄소의 특성 peak들이 72.55 및 82.92 ppm에서 나타나고 있으며 트리메틸아민의 메틸 (CH_3) 탄소 및 메틸렌 ($-\text{CH}_2-$) 탄소 peak를 각각 52.14 ppm 및 55.22 ppm에서 보여주고 있다. 그리고 방향족 페닐기의 탄소 peak들이 121.70, 125.45, 및 135.60 ppm에서 나타나고 있다.

Fig. 3은 합성한 PTT의 FT-IR 스펙트럼을 표시한 것이다. 3258 cm^{-1} 에서 아세틸렌의 $\equiv\text{C-H}$ 신축 락을 2135 cm^{-1} 에서 아세틸렌의 $\text{C}\equiv\text{C}$ 신축 락을 보

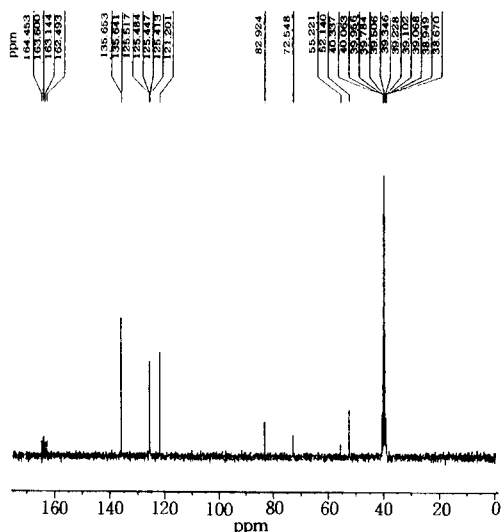
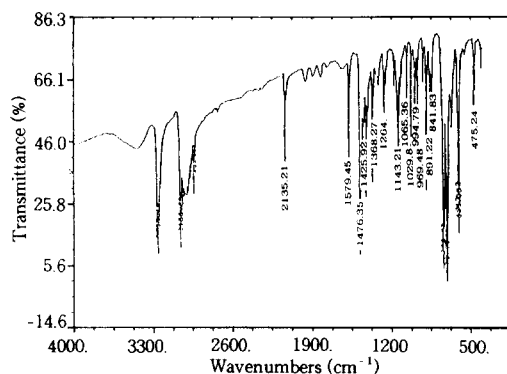
Figure 2. ^{13}C -NMR spectrum of propargyl trimethylammonium tetraphenylborate in DMSO-d_6 .

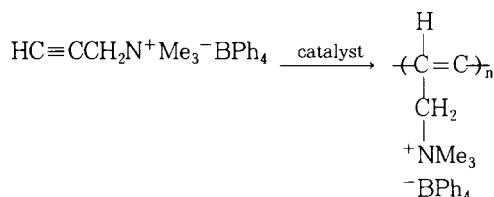
Figure 3. FT-IR spectrum of propargyl trimethylammonium tetraphenylborate in KBr pellet.

여주고 있다.

합성한 PTT에 대한 이상의 구조분석 결과로부터 아세틸렌 기능을 갖는 이온성 단량체가 합성되었음을 알 수 있다.

중 합 (Polymerization). 매우 큰 치환기를 갖는 PTT의 중합을 여러가지 다양한 전이금속 촉매를 사용하여 시도하였다 (Scheme 2).

WCl_6 및 MoCl_5 계 촉매를 사용한 중합실험에서는 PTT의 chlorobenzene 용액에 촉매용액을 주입했을 경우 촉매용액이 초기의 진한 갈색에서 무색으로 변



Scheme 2. Polymerization of PTT.

색되면서 deactivation되어 전혀 중합반응이 진행되지 않았다. 본 단량체가 salt형 이어서 W- 및 Mo-계 촉매 system의 활성부분에 촉매독 (catalytic poisoning)으로 작용하는 것으로 판단된다. 따라서 본 중합은 고전촉매인 Pd, Pt, Ru-클로라이드계 촉매 system을 사용해서 시도하였다. Table 1은 그 중합 결과를 나타낸 것이다. 이러한 촉매를 사용했을 경우 중합수율이 낮은 것이라는 예상과는 달리 대부분 비교적 높은 수율의 중합체가 생성되었다 (중합수율 67-99%). PdCl₂를 촉매로 사용하고 촉매 대 단량체의 몰비 (monomer to catalyst mole ratio, M/C)를 25, 초기단량체 농도 (initial monomer concentration, [M]₀)를 0.3 M로 했을 경우 중합수율은 89%였으며, M/C를 증가시켰을 때에는 중합수율이 10% 정도 감소하였다. 반면에 초기단량체 농도를 0.3에서 1.0까지 증가 (exp. no : 1, 3, 4) 했을 경우는 중합수율에 큰 영향이 없었다. DMSO를 중합용매로 사용했을 경우는 거의 정량적인 수율의 고분자가 얻어졌으며 *m*-cresol을 사용했을 경우 역시 높은 수율의 중합체가 합성되었다. Pyridine 및 formic acid를 중합용매로 사용했을 경우는 각각 80%, 75% 수율의 중합체가 합성되었다. 비스트리페닐 포스핀의 팔라듐 착물인 (PPh₃)₂PdCl₂를 중합촉매로 사용했을 경우는 가장 낮은 수율의 중합체가 얻어졌으며, PtCl₂와 RuCl₃를 사용해서 중합시킨 경우는 각각 79%, 84% 수율의 중합체가 얻어졌다. 치환기가 매우 크면서도 이러한 촉매 system에 의해서 중합반응이 잘 진행되는 이유는 큰 치환기에 의한 입체적 장애요인을 아세틸렌 반응기와 치환기 사이에 메틸렌 (-CH₂-)기가 완하시켜주기 때문으로 판단된다.

대부분의 본 중합은 90 °C oil bath에서 중합개시 후 약 2분이 경과하면 초기의 무색에서 갈색으로 점차 변하며, 시간이 점차 경과함에 따라 반응용기 하

Table 1. Polymerization of PTT by Transition Metal Catalysts^a

exp. no	catalyst system	M/C ^b (mole ratio)	[M] ₀ ^c (M)	solvent	polymer yield ^d (%)
1	PdCl ₂	30	0.3	DMF	89
2	PdCl ₂	50	0.3	DMF	79
3	PdCl ₂	30	0.5	DMF	85
4	PdCl ₂	30	1.0	DMF	86
5	PdCl ₂	30	0.3	DMSO	99
6	PdCl ₂	30	0.3	pyridine	80
7	PdCl ₂	30	0.3	<i>m</i> -cresol	95
8	PdCl ₂	30	0.3	formic acid	89
9	(PPh ₃) ₂ PdCl ₂	30	0.3	DMF	67
10	PdCl ₂	30	0.3	DMF	79
11	RuCl ₃	30	0.3	DMF	84

^a Polymerization was carried out at 90 °C oil-bath for 24 hours.

^b Monomer to catalyst mole ratio. ^c Initial monomer concentration. ^d Polymer yield (%).

단에 검은색의 침전물이 생성됨과 동시에 반응 상층액의 점도가 증가하는 경향을 보였다. 중합반응이 진행됨에 따라 생성되는 poly (PTT)가 공액구조를 가지고 활성화된 알릴 수소 (activated allyl proton)를 갖게 되는데, 이것이 중합반응 중 혹은 중합반응 후에 work-up하는 과정에 인접분자와의 가교화 (cross-linking) 반응에 의해서 불용성의 고분자가 생성되는 것으로 추정된다. 이러한 경향은 단일 프로파길 (monopropargyl)기를 갖는 단량체인 propargyl ethers,³⁵ *N*-propargylcarbazole,³⁶ propargyl benzene-sulfonate,³⁷ propargylamines³⁸ 등의 중합에서도 관찰되었다. 중합반응 중에는 균일 용액상으로 보이던 검은색의 상층액 역시 nonsolvent인 메탄올에 침전 (precipitation)시켜서 거르고 진공건조한 후에는 대부분의 유기용매에는 녹지 않는 경향을 보였다.

고분자 구조 (Polymer Structure). 합성한 고분자가 대부분의 유기용매에 용해하지 않기 때문에 용액 상태로 측정할 수 있는 NMR, UV-visible 스펙트럼 등을 얻을 수가 없으므로 고분자의 구조확인이 매우 어렵다. 따라서 본 연구에서 합성한 고분자 [poly (PTT)]의 구조는 FT-IR과 원소분석 방법을 사용하여 그 구조를 분석/확인하였다. Fig. 4는 poly (PTT)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 단량체의 FT-IR 스펙트럼에서 관찰되었던 아세틸렌 특성

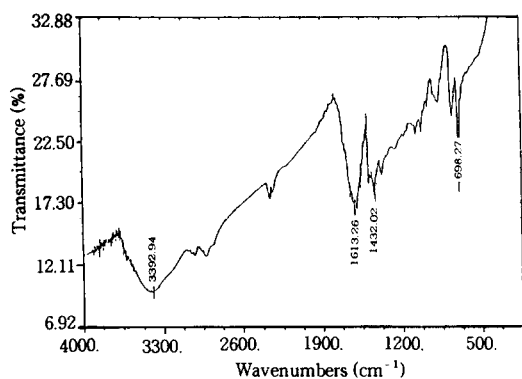


Figure 4. FT-IR spectrum of poly(propargyl trimethylammonium tetraphenylborate) in KBr pellet.

peak (Fig. 3 : 2135 cm^{-1} , 3258 cm^{-1})들이 관찰되지 않으며 1613 cm^{-1} 부근에서 단량체의 IR 스펙트럼의 peak보다 훨씬 강한 peak가 특징적으로 관찰되는데, 이것은 고분자 주쇄에 존재하는 공액이중결합과 테트라페닐보론에 있는 페닐기의 C=C 신축띠 (stretching band)에 기인하는 것이다. 3392 cm^{-1} 부근에서 관찰되는 큰 peak는 본 중합체가 이온성이므로 중합 완료 후 work-up 과정 등에서 흡수된 소량의 수분 등에 기인한 것이다. 또한 고분자의 FT-IR 스펙트럼은 2945 cm^{-1} , 3017 cm^{-1} 에서 각각 지방족 및 방향족 C-H 신축띠에 해당하는 peak를 보여주고 있다.

Table 2는 합성한 고분자의 원소분석 결과치를 나타낸 것이다. 분석결과치는 이론적으로 계산한 값과 거의 일치함을 알 수 있었다.

합성한 중합체가 유기용매에 녹지 않는 관계로 본 중합체의 정확한 구조를 직접적으로 확인하는데는 어려움이 있으나 본 단량체의 경우에는 중합기능기가 한개이므로 중합체의 활성화된 알릴수소에 의한 가교화 반응(cross-linking reaction) 외에는 다른 부반응이 없는 것으로 추정된다.

이상의 분석결과로부터 본 중합체는 치환기로 매우 bulky한 methylene trimethylammonium tetraphenylborate를 치환기로 갖는 공액구조 고분자임을 추론할 수 있다.

고분자 특성 (Polymer Properties). 합성한 고분자인 poly(PTT)는 대부분 갈색 혹은 검은색의 분말상이었다. 앞 절에서 언급한 바와 같이 본 중합체는 대부분의 유기용매에 용해하지 않았다. 지금까지 알려진

Table 2. Elemental Analysis Data of Poly(PTT) Prepared by PdCl_2

	element (%)			
	C	H	N	B
calcd	86.33	7.73	3.35	2.59
found	86.10	7.62	3.46	2.82

예를 살펴보면 단일 프로파길기를 갖는 아세틸렌 유도체 (예 : propargyl benzenesulfonate,³⁷ propargylamine,³⁸ 1,1-diethylpropargylamine,³⁸ propargyl trimethylammonium bromide)로부터³⁹ 합성된 고분자들은 중합촉매나 중합방법에 관계없이 유기용매에 용해하지 않았다. 반면에 단량체내에 고리화중합이 가능한 두개의 프로파길기를 갖는 디프로파길 암모늄 유도체 (예 : dihexyldipropargylammonium salts,³⁰ 4-methoxybisphenyloxy-(*N,N'*-dipropargyl)undecane amide)로부터⁴⁰ 합성한 중합체들은 특정 유기용매에 대부분 용해하였다. 즉 디프로파길 유도체인 경우는 고리화중합 반응기구 (cyclopolymerization mechanism)와 고리화중합 확률 (cyclopolymerization probability) 관점에서⁴¹ 이상적인 6각형 고리구조를 갖는 고분자가 주로 생성되는 것으로 판단되었다. 물론 이 경우도 생성된 중합체가 활성화될 수 있는 알릴 수소를 갖고 있으나 질소원소에 붙어 있는 두 개의 프로파길 치환기에 의해서 이상적인 고리화중합반응이 진행되어 부반응으로 판단되는 가교화반응이 억제되었기 때문으로 추정된다. 그러나 본 중합의 경우는 중합기능기가 하나인 단일 프로파길 유도체이며 분자 구조상 큰 치환기를 가짐으로서 중합반응이 진행되기 어려운 점이 있다. 따라서 비교적 높은 온도 조건에서 중합반응을 진행시켜야 하며, 이러한 원인 등으로 가교화되는 부반응이 이상적인 중합과 동시에 일어나기 때문에 생성된 중합체가 유기용매에 녹지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 본 중합체의 TGA thermogram을 나타낸 것이다. 온도의 증가에 따라 무게감소가 점진적으로 일어나고 있음을 알 수 있다. $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지는 무게감소 (weight loss)가 완만하다가 이 온도 이상부터 다소 급격하게 무게감소가 일어남을 알 수 있다. 온도에 따른 잔사량 (residual weight)은 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 97.8%, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 96.5%, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 80.2%, 그리고 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 최종 잔사량은 63.1%였다.

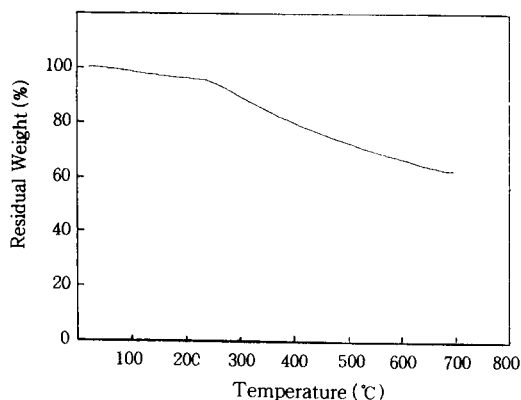


Figure 5. TGA thermogram of poly(propargyl trimethylammonium tetraphenylborate) under nitrogen atmosphere.

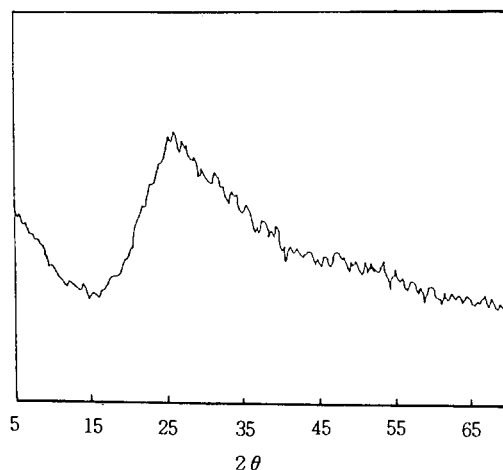


Figure 6. X-ray diffractogram of poly(propargyl trimethylammonium tetraphenylborate).

합성한 poly(PTT)의 morphology를 X-선 회절분석을 통해서 확인하였다. Fig. 6은 poly(PTT)의 X-선 회절분석 그림을 나타낸 것이다. 회절패턴상의 peak가 특징없이 매우 broad하며, 회절각에 대한 반높이 폭의 비($\Delta 2\theta/2\theta$)가 0.35보다 크기 때문에 본 연구에서 합성한 poly(PTT)는 결정성이 없는 무정형 (amorphous) 상으로 밝혀졌다.

결 론

본 연구를 통하여 매우 큰 치환기 (bulky substitu-

ent)를 갖는 아세틸렌 유도체인 PTT를 Pd, Pt, Ru-클로라이드계 촉매 system을 사용하여 효과적으로 중합시킬 수 있었다. 중합촉매로 PdCl_2 를 사용하여 DMSO 용매에서 중합시켰을 경우는 정량적인 수율로 중합체를 합성할 수 있었다. 치환기가 매우 크면서도 중합반응이 잘 진행되는 이유는 큰 치환기에 의한 입체적 장애요인을 아세틸렌 반응기와 치환기 사이에 메틸렌 ($-\text{CH}_2-$)기가 상쇄시켜 주기 때문으로 판단되었다.

합성된 중합체는 중합반응 조건에 관계없이 유기용매에 용해하지 않았는데 이것은 중합반응이 진행됨에 따라 생성된 중합체가 활성화된 (activated) 알릴 수소를 포함하게 되고 이것이 인접분자와의 가교화반응을 촉진시키는 것으로 판단되었다.

합성한 고분자의 구조를 원소분석, FT-IR 등으로 분석한 결과 본 중합체는 매우 큰 치환기, 메틸렌 트리메틸암모늄 테트라페닐보레이트 (methylene trimethylammonium tetraphenylborate)를 갖는 공액구조 고분자임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. G. Chauser, Yu. M. Rodionov, V. M. Misin, and M. I. Cherkashin, *Russ. Chem. Rev.*, **45**, 384 (1976).
2. T. J. Katz, T. H. Ho, N. Y. Shih, Y. C. Ying, and Van I. W. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2659 (1984).
3. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
4. Y. S. Gal and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **13**, 188 (1989).
5. S. H. Jin, Y. S. Gal, and S. K. Choi, *Polymer Science and Technology(Korea)*, **3**, 455 (1992).
6. T. Masuda and T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 51 (1984).
7. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
8. C. K. Chiang, *Polymer*, **22**, 1454 (1981).
9. J. R. Ellis and R. S. Schotland, "Market Opportunities for Electrically Conductive Polymeric Systems", Princeton Polymer Lab. Inc., and Schotland Business Research Institute, Inc., Princeton, N. J., 1981.
10. N. Basescu, Z.-X. Lie, D. Moses, A. J. Heeger, H. Naarmann, and N. Theophilou, *Nature*, **327**, 43 (1987).

11. P. Zurer, *Chem. Eng. News*, June 22, 20 (1987).
12. H. Haberkorn, W. Heckmann, G. Kohler, H. Naarmann, J. Schlag, P. Simak, N. Theophilou, and R. Voelkel, *Eur. Polymer J.*, **24**, 497 (1988).
13. H. Naarmann and N. Theophilou, *Synth. Met.*, **22**, 1 (1987).
14. Y. S. Gal, B. Jung, and S. K. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1793 (1991).
15. Y. Nagase, K. Sugimoto, Y. Takamura, and K. Matsui, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1227 (1991).
16. Y. Muje, Z. Jian, L. Aibing, S. Zhiquan, Z. Mingjian, and L. Senhao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 3829 (1989).
17. S. H. Jin, S. H. Kim, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **24**, 6050 (1991).
18. H. J. Lee, J. M. Oh, S. J. Choi, H. K. Kim, and S. K. Choi, *Polym. Bull.*, **32**, 433 (1994).
19. T. Masuda, Y. Kuwane, Y. Yamamoto, and T. Higashimura, *Polym. Bull.*, **2**, 823 (1980).
20. C. I. Simionescu, S. Dumitrescu, and V. Percec, *Polymer J.*, **8**, 313 (1976).
21. T. Ohotori, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polymer J.*, **11**, 805 (1979).
22. R. H. Michel, *J. Polym. Sci., A-1*, **5**, 920 (1967).
23. A. G. Hankin and A. M. North, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1525 (1967).
24. Y. S. Gal, H. N. Cho, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2021 (1986).
25. Y. S. Gal, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Polymer (Korea)*, **10**, 688 (1986).
26. Y. Okamoto and D. Alia, *Chem. Ind.*, July 18, 1311 (1964).
27. Y. S. Gal, H. N. Cho, S. K. Kwon, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **12**, 30 (1988).
28. M. Buchmeiser and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **28**, 6642 (1995).
29. A. Blumstein and S. Subramanyam, U. S. Patent 5, 037,916 (1991).
30. K. L. Kang, S. H. Kim, H. N. Cho, K. Y. Choi, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **26**, 4539 (1993).
31. Y. S. Gal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 327 (1994).
32. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 267 (1994).
33. M. A. Tlenkopatchev, J. Navarro, C. Sanchez, M. A. Canseco, and T. Ogawa, *Vysokomol. Soedin.*, **37**, 1212 (1995).
34. M. H. Colguhoun, J. Holton, D. J. Thompson, and M. V. Twigg, "New Pathway for Organic Synthesis", p. 383, Plenum Press, New York and London, 1984.
35. W. C. Lee, M. W. Huh, Y. S. Gal, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **13**, 520 (1989).
36. S. H. Han, Y. S. Gal, S. K. Kwon, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **12**, 448 (1988).
37. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **16**, 191 (1992).
38. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 2657 (1992).
39. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Korea Polymer J.*, **2**, 104 (1994).
40. S. J. Choi, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Polym. Bull.*, **32**, 179 (1994).
41. G. B. Butler and M. A. Raymond, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 3413 (1965).