

폴리알킬티오펜 유도체의 합성

이 창 진[†] · 이 서 봉 · 김 정 중^{#, *} · 주 혁 중^{*}

한국화학연구소 고분자소재부, *충남대학교 고분자공학과

(1995년 6월 15일 접수)

Synthesis of Polyalkylthiophene Derivatives

Changjin Lee[†], Suh Bong Rhee, Kyung Joong Kim^{#, *}, and Hyeok-jong Joo^{*}

Advanced Polymer Research Div., KRICT, P.O. Box 107, Yusung, Taejeon 305-600, Korea

^{*}Department of Polymer Science and Engineering, Chung Nam National University,

Taejeon 305-764, Korea

(Received June 15, 1995)

요 약 : 프로판오익산과 티에닐에탄올로부터 티에닐에틸 프로판오에이트(TEP)를 합성한 뒤 이를 산화중합시켜 에스테르기가 측쇄에 치환되어 있는 폴리(3-프로판오일옥시에틸티오펜)(PPET)을 합성하였다. 그리고 TEP와 3-옥틸티오펜과의 공중합체도 합성하였다. 이와 같이 합성된 폴리알킬티오펜 유도체들은 무게평균분자량이 40,000 g/mol에서 70,000 g/mol 정도로 나타났으며 클로로포름이나 테트라히드로퓨란 등에 녹아 폴리옥틸티오펜과 유사한 가공성을 보였다. 공중합체의 NMR 분석으로 옥틸티오펜과 에스테르가 치환된 티오펜의 조성비는 임의로 조절이 가능함을 알 수 있었으며 조성비에 따른 공중합체의 유리전이온도(T_g)는 옥틸티오펜의 함량이 증가할수록 감소하였다. 에스테르가 치환된 폴리알킬티오펜 유도체는 폴리옥틸티오펜과 비교하여 최대흡광도(λ_{max})가 짧은 파장쪽으로 이동함을 보였으며 고분자내의 에스테르기가 치환된 티오펜이 증가할수록 고분자 필름의 결정성은 감소함을 보였다. 이는 고분자 필름의 평면적구조가 에스테르기의 도입으로 방해를 받아 이중결합의 공액성이 감소함으로 설명할 수 있다. 또한 산화제이철로 도핑된 폴리알킬티오펜 필름의 전기전도도는 폴리옥틸티오펜에 비해 감소함을 보였다.

Abstract : The oxidative polymerization of 2-(3-thienyl)ethyl propanoate (TEP), which was prepared from propanoic acid and 2-(3-thienyl)ethanol, produced poly(3-propanoxyethylthiophene) (PPET) with the ester group in the side chain. TPE was also copolymerized with 3-octylthiophene to produce the corresponding copolymers. The prepared polymers had the weight average molecular weight between 40,000 g/mol and 70,000 g/mol and were soluble in THF and CHCl_3 . The NMR analysis of the copolymers showed that the content ratio of 3-octylthiophene and the ester substituted thiophene can be tailored. As the content of 3-octylthiophene unit in the copolymers increased, the glass transition temperature (T_g) decreased. Compared with poly(octylthiophene), polyalkylthiophenes with ester group in the side chain exhibited blue shift of UV absorption maxima and decrease of crystallinity due to the perturbation of chain ordering. The electrical conductivities of the doped polymer film decreased as the content of ester substituted unit in the polymers increased.

Keywords : poly(propanoxyloxyethylthiophene-co-octylthiophene), NMR, X-ray, UV-vis absorption spectra.

[#] 현소속 : 대우중공업, 우주항공연구소.

서 론

공액 이중 결합이 계속적으로 연결된 구조를 갖고 있는 전도성고분자는 화학적 또는 전기화학적 방법으로 도핑을 하면 그 전기전도도가 급격히 증가한다. 이러한 전기전도도의 증가를 이용하려는 연구가 계속되고있으나, 최근 이와는 별도로 도핑이 되지않은 부도체 혹은 반도체적인 성질을 갖는 중성의 전도성고분자 그 자체에 대한 연구도 매우 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 연구는 중성의 전도성고분자를 이용한 광전자용 소자의 개발가능성이 높아지면서 점점 가속화 되고 있다. 최근에 경쟁적으로 연구 발표되고 있는 전도성고분자를 이용한 전기발광소자의 개발은 그 한 예이다.

이러한 광전자용 소자로의 응용은 전도성고분자의 광화학/물리적 성질을 매우 잘 이해하여야 가능하다. 따라서 이들 물질의 기본적인 물성의 이해가 매우 중요해지고 있다.

그러나 전도성고분자는 고분자 사슬의 경직성으로 인하여 용융가공이 불가능할 뿐 아니라 일반적인 유기용매에도 잘 녹지 않는다.^{1,2} 이러한 가공성이 없는 전도성고분자에 가공성을 부여하는 한가지 방법으로 측쇄에 유연한 알킬 사슬을 가진 치환기를 도입시키는 방법이 있다. 그 예로 티오펜의 3 위치에 4개 이상의 탄소를 지닌 알킬기가 치환된 폴리알킬티오펜은 유기용매에 녹으며 또한 용융 가능하여 가공이 가능하다고 알려져 있다.^{3~6} 이러한 유기용매에 녹는 전도성고분자의 합성은 그 가공성을 이용하여 전도성고분자의 실용화에 도움을 줄 수 있을 뿐만 아니라, 일반적인 고분자의 특성을 연구할 때 사용하는 방법을 그대로 적용하여 전도성고분자의 구조 및 물성을 조사하는데 이용할 수 있으므로 전도성고분자를 이해하는데 큰 도움을 줄 것이다.

따라서, 폴리알킬티오펜의 경우 알킬사슬 길이에 따른 물성의 변화 즉, 유리전이온도,⁷ 산화안정성⁸ 및 전기광학적 변화⁹ 등에 대해서 많은 연구가 진행되고 있다. 이 외에 폴리알킬티오펜의 측쇄에 순

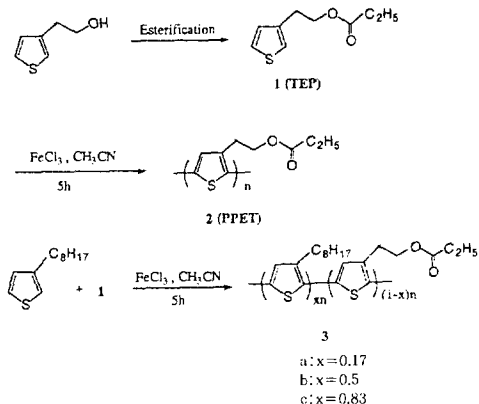
수한 알킬 사슬대신 알킬에테르기, 알킬아미노산기 및 알킬황산기 등의 치환기에 따른 물성의 변화도 최근 발표되고 있다.^{10, 11} 이러한 치환기의 변화에 따른 물성의 변화에 관한 연구는 추후 원하는 물성을 갖는 전도성고분자의 설계에 활용이 될 수 있을 것이다. 특히 최근에는 폴리알킬티오펜의 입체규칙성을 조절할 수 있는 방법이 고안되어 고분자 사슬에서의 평면성(coplanarity) 및 결정성을 증가시킬 경우 전도도의 향상과 밴드 갭의 감소를 가져옴을 보여주고 있다.¹² 이러한 연구는 고분자의 분자구조의 설계가 고분자의 전기 광학적 성질을 잘 조절할 수 있음을 보여주는 예이다.

한편 측쇄에 에스테르기가 치환된 poly(3-hexanoyloxyethylthiophene)(PHET)은 2-(3-thienyl)ethyl hexanoate의 화학적 산화중합으로 합성될 수 있음이 Andreani등에 의해 발표되었는데, 이 경우 제조된 PHET는 CHCl_3 나 THF같은 유기용매에 잘 녹는다.¹³

본 논문에서는 위와 유사한 방법을 사용하여 2-(3-thienyl)ethyl propanoate (TEP)를 합성한 뒤, 이들을 화학중합하여 poly(3-propanoyloxyethylthiophene)(PPET)를 합성하였다. 또한 3-octylthiophene(3-OT)과 TEP의 공중합체도 제조하여 이들과 poly(3-octylthiophene)(POT)과 비교하여 에스테르기의 도입이 폴리알킬티오펜에 미치는 물성 및 광학적 특성 변화를 관측하였다.

이와는 별도로 치환된 에스테르기의 변화 즉 알킬 사슬의 길이의 변화와 이중결합을 포함하는 에스테르기의 합성 및 특성에 관해서는 이미 발표가 된 바 있다.¹⁴

PPET 및 3-OT와의 공중합체는 Scheme 1에 보인 반응경로를 통하여 합성되었다. 티에닐에탄올을 프로판옥산과 반응시켜 TEP(1)를 합성하고 이를 염화제2철로 산화화합중합하여 PPET(2)를 합성하였다. 또한 TEP와 3-OT의 공중합체(3)도 유사한 방법으로 합성하였다. TEP는 간단한 에스테르화 반응으로 얻을 수 있으므로 공기와 수분에 불안정한 그리나드시약과 촉매를 사용하여 제조하



Scheme 1

는 3-알킬티오펜 보다 합성이 용이하다. 따라서 일반적인 유기용매에 녹으며 폴리알킬티오펜과 유사한 성질을 갖는 폴리알킬티오펜 유도체의 합성은 매우 유용한 결과가 될 것이다.

실 험

티오펜 유도체의 합성을 위해 2-(3-thienyl)ethanol (Aldrich), p-toluenesulfonic acid (Aldrich), propanoic acid (Aldrich), n-octyl bromide (TCI), 3-bromothiophene (Aldrich)을 사용하였다. 합성된 TEP를 화학적으로 산화중합 시키기 위해 산화제인 무수 염화제2철은 승화로 정제하여 사용하였으며 용매류는 문헌에 발표된 방법을 따라서 정제하여 사용하였다.

핵자기 공명 분광 분석은 BRUKER AM-300을 이용하였으며 용매는 $CDCl_3$ 를 사용하였고 기준물질로는 TMS를 사용하였다. 분자량 측정은 Waters model R401 GPC로 폴리스티렌을 표준시료로 하여 측정하였다. 고분자의 열적 특성은 DuPont 910 DSC를 이용하여 측정하였으며 시료를 $200^\circ C$ 까지 $10^\circ C/분$ 의 승온속도로 1차 가열하고 $-50^\circ C$ 까지 냉각한 후 다시 $200^\circ C$ 까지 2차 가열하여 측정하였다. 에스테르기가 도입된 PPET의 친수성을 알아보기 위하여 RAN-HART model

100을 사용하여 물과의 접촉각을 측정하였다. 이를 위해 고분자를 클로로포름에 녹인 후 유리판 위에 회전 코팅한 다음 진공 오븐에서 말린 후 물방울을 떨어뜨려 물과의 접촉각을 측정하였다.

UV-vis 분광기는 Guided Wave사의 spectrophotometer를 사용하였고 X-선 회절실험은 Rigaku D/MAX III X-ray diffractometer를 사용하였다. 시료를 클로로포름에 녹여 슬라이드 글라스 위에 캐스팅하여 공기건조 후 메탄올에 침지시켜 약 $20\mu m$ 두께의 필름을 유리판에서 분리한 다음 진공 오븐에서 24시간 건조시킨 후 측정하였다.

3-Octylthiophene. 3-OT는 니켈 촉매와 그리냐드시약을 사용하여 합성하였다.¹⁵ 질소 대기하에서 250 mL 삼구플라스크에 마그네슘(5.5 g)과 diethyl ether (50 mL)를 넣은 후 교반시키면서 요오드(0.1 g)를 넣는다. n-Octylbromide(40 g)을 100 mL의 diethyl ether로 녹여 이 용액을 천천히 적하시킨다. n-Octylbromide의 적하속도를 조절하여 약한 환류상태에서 반응이 진행되게끔 한다. n-Octylbromide 용액의 적하가 끝난 뒤 약 1시간 정도 가열하여 환류를 시킨다. 생성된 그리냐드시약을 물과 얼음을 이용하여 냉각시킨 후 $Ni(dppp)Cl_2$ (0.3 g)을 가한다. 여기에 3-bromothiophene (43.9 g, 0.27 mol)이 녹아 있는 diethyl ether (60 mL) 용액을 적하시키고 10시간 동안 상온에서 환류시킨다. 반응용액에 증류수(50 mL)를 부운 뒤 diethyl ether (100 mL)로 추출하고 유기층을 분리한 뒤 무수황산 마그네슘으로 건조한다. 회전식 증발기로 낮은 끓는점을 가진 물질을 제거하고 남아있는 오일을 감압증류하여 37 g (70%)의 3-OT를 무색의 액체로 얻었다; b. p.: $60^\circ C$ (0.2 mmHg).

2-(3-Thienyl)ethyl propanoate 1. Propanoic acid (101.4 mmol), 2-(3-thienyl)ethanol (78 mmol), p-toluenesulfonic acid (0.53 mmol)을 150 mL의 벤젠에 녹인 뒤 Dean-Stark 기구를 통해 환류시키면서 생성되는 물을 제거시킨다. 약

10시간 정도 반응 시킨 후 무수 Na_2SO_4 로 건조시킨다. 여과한 후 회전식 증발기를 사용하여 낮은 끓는점을 가진 물질을 제거하고 남은 오일을 진공 증류하여 10 g (71%)의 TEP를 무색의 액체로 얻었다; b. p. : 52°C (0.5 mmHg); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.14 (3H, t), 2.30 (2H, d), 2.95 (2H, t), 4.26 (2H, t), 6.87 (1H, m), 7.01 (1H, m), 7.20 (1H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 9.0, 27.5, 29.8, 64.0, 121.8, 125.6, 128.1, 138.0, 174.6; IR(neat) 3105, 2981, 1735, 1462, 1184, 775 cm^{-1} .

Poly(3-(2-propanoyloxy)ethylthiophene)

2. 질소 대기하에서 무수 염화제2철(21.6 mmol)을 아세토니트릴(40 mL)에 녹인 용액에 적하 깔때기를 이용하여 정제된 TEP(5.4 mmol)을 0°C 에서 천천히 적하한다. 5시간 동안 교반시킨 후 1 L의 메탄올에 부어 침전시킨 뒤 여과하여 검은색 고체를 얻는다. 검은색 고체를 메탄올로 더 이상 무수 염화제2철의 노란색 용액이 녹아 나오지 않을 때까지 속슬렛 추출기 장치를 이용하여 세척한다. 남아있는 고체를 40°C 에서 24시간 동안 말려 고동색 고체 PPET(45%)를 얻었다.

Poly(3-octylthiophene). 위와 같은 방법을 사용하여 3-OT로 부터 65%의 수율로 POT를 합성하였다.

Poly[(3-(2-propanoyloxy)ethylthiophene)-co-(3-octylthiophene)] 3b. 질소 대기 하에서 무수 염화제2철(85.6 mmol)을 아세토니트릴(80 mL)에 녹인 용액에 적하 깔때기를 이용하여 3-OT(5.4 mmol)와 TEP(5.4 mmol)을 0°C 에서 천천히 적하한다. 5 시간 동안 교반시킨 후 1 L의 메탄올에 부어 침전시킨 뒤 여과하여 검은색 고체를 얻는다. 검은색 고체를 메탄올로 더 이상 무수 염화제2철의 노란색 용액이 녹아 나오지 않을 때까지 속슬렛 추출기 장치를 이용하여 세척한다. 남아있는 고체를 40°C 에서 24시간 동안 말려 poly[(3-octylthiophene)-co-(3-(2-propanoyloxy)ethylthiophene)] 3b(50%)를 고동색 고체로 얻

었다. 다른 비율의 공중합체도 적절한 비율의 단량체를 사용하여 같은 방법으로 얻었다.

결과 및 고찰

일반적으로 폴리알킬티오펜의 합성은 무수 염화제2철이 서스펜션된 클로로포름에서 알킬티오펜을 적하하여 산화중합 시킨다. 이렇게 생성되는 검은색 고체를 메탄올로 세척을 하여 디도핑시키면 클로로포름이나 THF에 녹는 중성의 폴리알킬티오펜이 제조된다. 그러나 TEP를 같은 방법으로 중합하였을 경우 생성된 고분자는 메탄올을 사용하여 디도핑한 후에도 단지 30% 정도만 부분적으로 녹았다. 산화제가 완전히 녹지 않는 클로로포름에서 반응이 천천히 진행됨에 따라 부분적인 가교화 반응이 일어난 것으로 추정되나 정확한 원인은 아직 규명되지 않았다. 이러한 용해도의 문제는 용매를 아세토니트릴로 사용하여 FeCl_3 를 완전히 녹인 용액을 사용하여 반응시킴으로 해결하였는데 이렇게 합성된 PPET는 메탄올로 디도핑한 후에 클로로포름과 THF에 녹았다. 따라서 본 연구에서 제조된 폴리알킬티오펜 유도체는 모두 아세토니트릴을 용매로 사용하여 합성하였다.

합성된 폴리알킬티오펜의 분자량을 GPC로 측정하여 그 결과를 Table 1에 수록하였다. 용매를 아세토니트릴로 사용한 경우 합성된 POT의 무게평균 분자량은 클로로포름을 사용하여 합성된 POT의 무게평균분자량($M_w=77,000$)과 보다 약간 작게 나타났으나 이러한 분자량의 차이가 용해도에 영향을 미친 것으로는 생각되는 않는다. 한편 Pomerantz 등은 폴리스티렌을 표준시료로 사용하여 GPC로 측정한 폴리알킬티오펜의 무게평균분자량($M_w=77,000$)은 multiangle laser light scattering (MALLS)방법으로 측정한 절대분자량($M_w=204,000$)보다 작게 나타나는 것으로 발표하였다.¹⁶ 또한 측쇄의 알킬사슬의 길이가 서로 다른 폴리알킬티오펜 공중합체에 있어서 알킬사슬의 길이가 짧아 질수록 평균분자량이 감소함을 관측하였다.¹⁷

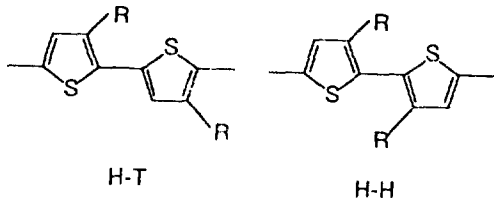


Fig. 1에 POT, PPET와 공중합체 3a, 3b, 3c의 핵자기 공명 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 1에 표시된 것처럼 에스테르기의 산소와 결합한 메틸렌기의 수소 H_a 와 티오펜의 α 위치에 있는 메틸렌의 수소 H_b 와 H_c 는 각각 4.3, 3.2 및 2.8 ppm 근처에서 두개의 다른 피이크로 나뉘어져 나타났다. 하나는 고분자 사슬을 따라 head-to-tail(H-T)로 결합한 경우에서 또 다른 하나는 head-to-head(H-H) 결합으로 생긴 경우에서 나타나며, 이들 피이크의 적분으로부터 H-T 결합이 약 70% 정도 존재하는 것으로 관측되었다. 폴리알킬티오펜 내에서 H-H 결합의 비율이 증가하면 이중결합의 공액 길이가 짧아져서 전기전도도 및 UV-vis 흡광도의 청색이동이 일어난다. 이는 측쇄에 치환된 알킬사슬의 입체적 장애에 의한 것인데, 99% H-T 결합을 갖는 폴리알킬티오펜의 경우 필름에서의 packing이 훨씬 쉬워서 매우 높은 결정성을 갖는다. 이것을 UV-vis 흡광도가 장파장쪽으로 이동한다는 사실과 비교하면 쉽게 이해가 된다.¹⁸ 측쇄에 에스테르기의 도입으로 H-H 결합의 비율이 약간 증가함을 Fig. 1로 부터 알 수 있다.

공중합체에 있어서 3-OT와 TEP의 조성비는 feed ratio로 쉽게 조절할 수가 있었다. 비록 Table 1에서 2의 수율이 POT 보다 낮으나 공중합체의 합성에서는 이들의 반응성 비가 거의 비슷하게 나타났다. 이것은 블록 공중합체보다 랜덤공중합체가 형성됨을 추측하게 해준다. 이와 유사한 결과는 3-hexylthiophene 혹은 3-octylthiophene과 3-methylthiophene의 공중합에서도 잘 알려져있다.¹⁷

이러한 공중합체의 특성은 DSC에서도 잘 관측된다. 일반적으로 탄소가 4개 이상되는 알킬사슬을

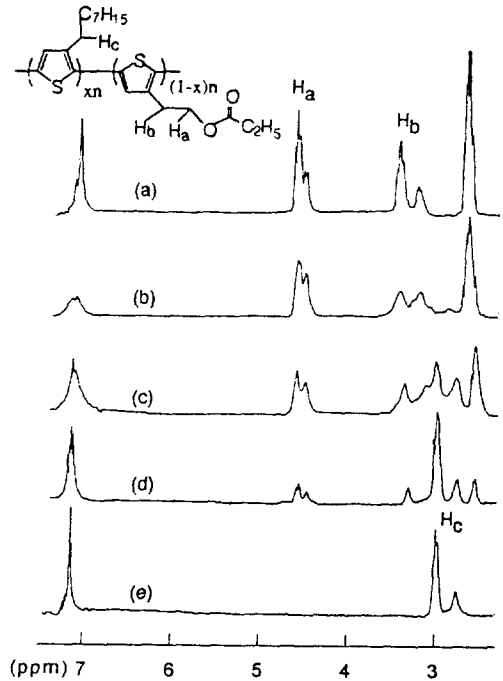


Fig. 1. NMR spectra of poly(alkylthiophenes): (a) PPET, (b) 3a, and (c) 3b, (d) 3c, and (e) POT (To clarify, regions between 2.5 and 7.5 ppm were shown).

갖는 폴리알킬티오펜들은 유연하며 그 알킬사슬이 길어질수록 유리전이온도(T_g)와 녹는점이 감소하는 것으로 보고되어 있다.¹⁹ 본 연구에서 합성된 POT, PPET와 3의 열적 특성을 Fig. 2에 보였다.

POT는 -20℃ 근방에서 T_g 로 보이는 피이크가 관측되어 문헌치와 잘 일치하였으며¹⁷ PPET는 31℃ 부근에서 T_g 를 갖는 것으로 관측되었다. Poly(3-hexylthiophene)(PHT)의 T_g 가 33℃이므로 비록 알킬기 대신 에스테르기가 도입되었지만 실제적으로 비슷한 측쇄의 사슬길이를 갖는 PHT는 비슷한 T_g 값을 갖는 것을 알 수 있다. 공중합체 3에서는 3-OT의 조성이 커짐에 따라 T_g 가 점차 감소함을 보인다. 그러나 본 연구에서 합성된 PPET와 3은 200℃까지 녹지 않았으며 이 이상의 온도에서는 분해되는 것이 TGA에서 관측되었다.

Fig. 3은 합성된 고분자를 클로로포름에 녹여 캐

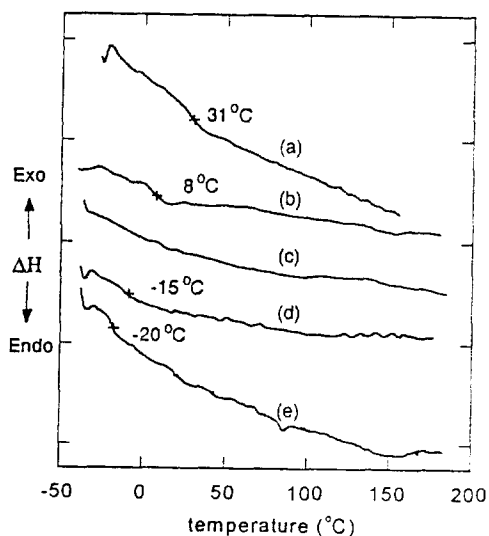


Fig. 2. DSC thermograms of poly(alkylthiophenes): (a) PPET, (b) 3a, (c) 3b, (d) 3c, and (e) POT.

스트한 폴리알킬티오펜 유도체의 필름들의 X-선 회절 실험 결과이다. Yoshino등이 발표한 폴리알킬티오펜의 X-선 회절 실험 결과를²⁰ 이용하여 Fig. 3을 분석하여 보면 고분자 사슬간의 거리 a 는 3a의 21.64 Å ($2\theta=4.08$ degree)에서 3b의 20.44 Å ($2\theta=4.32$ degree), 3c의 18.24 Å ($2\theta=4.84$)로 점차 줄어드는 것이 관측되었다. 이는 측쇄에 옥틸기보다 길이가 짧은 propanoyloxyethyl기의 도입으로 인한 치환기의 평균적인 길이의 감소로 설명할 수 있다. 그러나 POT(20.823 Å ($2\theta=4.24$ degree))보다 3a에서 사슬간 거리가 크게 나오는 이유는 잘 설명할 수가 없다.

또한 이 그림에서 공중합체의 TEP의 조성이 증가하면 전반적인 필름의 결정성이 점차 감소하는 것을 볼 수 있었다. 한편 단일중합체인 PPET에 있어서는(Fig. 3의 a) 거의 비결정성에 가까운 것을 볼 수 있다. 이는 측쇄에 카르보닐기를 포함한 에스테르기의 도입으로 규칙적으로 사슬이 배열되려고 하는 것을 방해하여 결정성을 감소시키는 것 때문으로 설명할 수 있다.

POT, 2 및 3의 UV-vis spectra를 측정하여 치

Table 1 GPC Molecular Weight Determination (Polystyrene Standards)

Polymer	M_w	M_n	M_w/M_n	Conv. (%)
POT	6.5×10^4	8.6×10^3	7.5	60
2	7.8×10^4	1.3×10^4	5.9	45
3B	5.4×10^4	1.9×10^4	2.7	50

Table 2. λ_{max} , Electrical Conductivities and Water Contact Angles of the Prepared Polymer

Polymer	$\lambda_{max}(nm)$ (in $CHCl_3$)	Electrical conductivity (S/cm)	Water contact angle (degree)
POT	434	5.1	100
2	412	1.8×10^{-3}	72
3b	432	1.4×10^{-1}	97
3	420	1.0×10^{-2}	97
3c	412	1.0×10^{-3}	90

환기의 변화가 주는 영향을 알아보았다. Table 2에 그 결과를 보였는데 에스테르기의 도입으로 λ_{max} 는 짧은 파장으로 이동됨을 알 수 있다. 이는 에스테르기로 인하여 티오펜 고리의 planar 구조의 뒤틀림을 유도하여 공액이중결합의 길이를 감소 시킴으로 밴드 갭에 따른 흡수가 더 높은 에너지에서 일어나기 때문이다. 여기서 에틸프로판오에이트 기의 크기는 헥실기와 비교할 때 큰 차이는 없을 것이나 C-O 결합을 사이에 두고 일어나는 회전 운동이 C-C 간의 회전보다 낮은 에너지를 갖으므로 상온에서 더 많은 입체적 장애를 유발하는 것으로 생각된다. 폴리알킬티오펜에 있어서 이러한 λ_{max} 의 청색이동은 50%의 head-to-head 결합을 갖는 PHT(λ_{max} 420 nm)와 크기가 매우 큰 치환체를 갖는 poly(3-cyclohexylthiophene)(λ_{max} 402 nm) 등에서 관측이 되었는데²¹ 모두 입체적 장애에 의한 티오펜 고리의 평면성의 파괴로 인한 공액이중결합 길이의 감소로 설명이 되고 있다.

위에서 관측한 결정성의 감소와 티오펜 고리의 평면성의 감소는 당연히 전기전도도의 값을 낮게 하리라고 예측된다. 이러한 예측은 전기전도도 측정에서 매우 잘 나타났다. Table 2에 POT와 2 및 3을 캐스트한 필름을 0.1M $FeCl_3/CH_3CN$ 에 함침

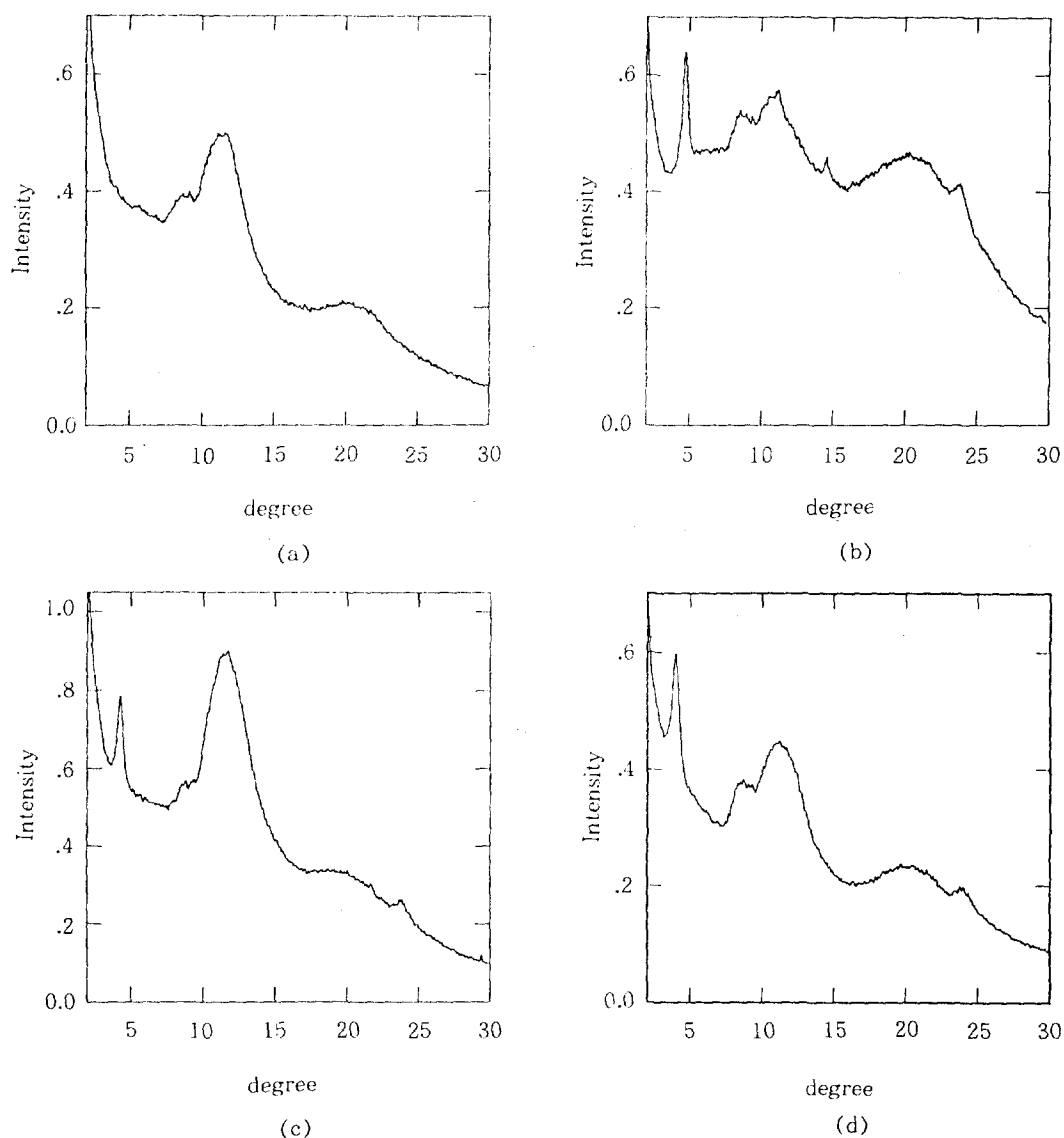


Fig. 3. X-ray diffraction of poly(alkylthiophenes): (a) PPET, (b) 3a, (c) 3b, and (d) 3c.

하여 도핑한 후 이를 산화제가 없는 아세토니트릴로 세척하고 건조시킨 필름의 전기전도도를 측정함으로써 보인바, 본 연구에서 합성된 POT의 전기전도도값은 5.1 S/cm으로 가장 높게 나타났으며, 2와 3의 전도도값은 이보다 낮게 나타났다.

POT, 2와 3b를 유리판에 회전 코팅한 후 필름 표면의 접촉각을 측정하여 Table 2에 같이 보였다.

극성기가 도입된 2는 측쇄가 알킬사슬로 이루어진 POT에 비해 친수성이 증가하였음을 보였다. 반면에 공중합체 3b의 경우 TEP 조성이 증가함에 따라 물과의 접촉각은 줄어들었으나 POT와 비교할 때 큰 차이를 나타내지는 못했다. 따라서 공중합체 3b은 유리에 코팅하였을 경우 대부분의 에스테르기는 알킬기에 의해 가려진다는 것을 짐작하게 한다.

결 론

에스테르기가 치환된 TEP를 합성하여 이를 화학적으로 산화중합시켜 PPET와 공중합체 3을 얻었다. 화학적중합의 반응성비는 3-OT와 비슷하며 3-OT와의 원하는 조성비를 지니는 공중합체의 합성이 가능하며, 이들 모두는 클로로포름이나 테트라히드로퓨란에 녹았다.

결사술에 에스테르기의 도입으로 일어나는 폴리알킬티오펜의 물성의 변화는 다음과 같다. 필름의 결정성이 에스테르기의 도입으로 점차 감소하였고 이에 따라 UV-vis에서의 최대흡광도가 짧은 파장값으로 이동함을 보였고 전기전도도는 감소하였다. 이는 에스테르기의 도입으로 티오펜고리의 평면성을 파괴하여 공액이중결합의 길이가 짧아지기 때문인 것으로 추정된다. 이러한 에스테르기의 도입으로 POT보다 친수성이 증가됨을 보였다.

이러한 폴리알킬티오펜 유도체들은 photoluminescence와 electroluminescence 등에서 POT보다 짧은 파장의 빛을 방출할 것이며 이에 대한 응용이 기대된다.

참 고 문 헌

1. G. Tourillon, "Handbook of Conducting Polymers", ed. by T. A. Skotheim, vol. 1, p. 293-350, Marcel Dekker, New York, 1986.
2. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G. P. J. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979).
3. M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 873(1986).
4. K. Y. Jen, G. G. Miller, and R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1346(1986).
5. S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Macromolecules*, **20**, 212(1987).
6. R. Sugimoto, S. Takeda, and K. Yoshino, *Chem. Express*, **1**, 635(1986).
7. A. C. Chang, R. L. Blankespoor, and L. L. Miller, *J. Electroanal. Chem.*, **236**, 239(1987).
8. S. Tanaka, M. A. Sato, and K. Kaeriyama, *Synth. Mat.*, **25**, 277(1988).
9. M. Feldhues, G. Kampf, H. Litterer, T. Mecklenburg, and P. Wegener, *Synth. Met.*, **2**, C487 (1989).
10. A. O. Patil, Y. Ikenoue, N. Basescu, and N. Colaneri, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **20**, 151(1988).
11. L. Coche, A. Deronzier, and J. C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.*, **198**, 187(1986).
12. H. Mao, B. Xu, and S. Holdcroft, *Macromolecules*, **26**, 1163(1993).
13. F. Andreani, P. C. Bizzari, C. D. Costa, and E. Salatelli, *Polym. Bull.*, **27**, 117(1991).
14. C. Lee, K. J. Kim, and S. B. Rhee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **247**, 31(1994); C. Lee, K. J. Kim, and S. B. Rhee, *Synth. Met.*, **69**, 295(1995); T. J. Kang, J. Y. Kim, K. J. Kim, C. Lee, and S. B. Rhee, *Synth. Met.*, **69**, 377(1995).
15. K. Tomao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, and S. Suzuki, *Tetrahedron*, **38**, 3347(1982).
16. M. Pomerantz, J. J. Tseng, H. Zhu, S. J. Sproull, J. R. Reynolds, R. Unitz, H. J. Arnott, and M. I. Haider, *Synth. Met.*, **32**, 825(1991).
17. S. Hotta, M. Soga, and N. Sonoda, *Synth. Met.*, **26**, 267(1988).
18. R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. William, R. D. Lowe, and M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4910(1993).
19. K. Yoshino, S. Nakajima, S. Fujii, and R. I. Sugimoto, *Polym. Commun.*, **28**, 309(1987).
20. K. Yoshino, S. Nakajima, and K. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1038(1987).
21. B. Xai and S. Holdcroft, *Macromolecules*, **26**, 4457(1993); M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerstrom, and T. Hjertberg, *Adv. Mater.*, **6**, 488(1994).