

Polyazomethine의 합성과傳導性

李 龍 均 · 張 承 文

漢陽大學校 自然大 化學科

(1985년 12월 2일 접수)

Synthesis and Electrical Conductivity of Polyazomethines

Yong Kyun Lee and Seung Moon Jang

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received December 2, 1985)

Abstract: This paper compares the electrical conductivity of three related conjugated and pseudoconjugated polyazomethine. The polymers were prepared by the condensation of glyoxal with p-phenylene diamine, benzidine and p,p'-diamino-diphenylene ether in DMSO respectively. IR absorption spectroscopy was used to elucidate the structure of polymers. The characteristic peak of polyazomethine, carbon-nitrogen double bond was found to absorb at $1600 - 1620\text{ cm}^{-1}$. It was insoluble in common organic solvents and only slightly soluble in concentrated sulfuric acid. Electrical conductivities of polyazomethines measured by a 4-point probe technique were comparable to that of polyacetylene (PA), poly (p-phenylene) (PPP) and polyazine.

서 론

W. A. Little^{1,2}이 conjugate된 불포화 화합물에 대한 전도론을 발표한 후로, 이에 입각하여 여러 연구가 발표되었고 저자들은 전도성 고분자 재료로서 hetero atom(여기서는 질소)을 포함하는 conjugate된 불포화 고분자 화합물과 이 질소의 고립전자쌍이 전기전도도에 미치는 영향을 검토한 polyazine 구조 -(C-C=N-N)-_n 를 가진 화합물에 대해서는 이미 발표한 바 있다.³

본 연구는 azine 구조를 확장시켜 hetero atom인 N과 N 사이에 aromatic group이 존재하여 전 분자쇄가 conjugate로 형성된 polyazomethine 구조 -(C-C=N-Z-N)-_n 를 가진 일련의 화합물에 대한 것이며 이러한 polyazomethine 화합물^{4~6}에 관해서는 내열성 측면은 이미 많은 연구가 되었으나, 전도성 측면에서는 아직 연구

가 되어있지 않다. polyazomethine은 여러 중합조건하에서 중합하였으며 이들의 전기 전도도를 측정하고 또 각각을 I_2 와 Br_2 으로 dope하여 전기전도도 증가효과와 차이점을 그리고 doping level에 따른 전도도의 증감효과도 비교 검토하였다.

실 험

시 약

p-phenylene diamine은 일본 Junsei Chemical Co. 제의 CP급을 benzidine은 일본 Chameleon Chemical Co. 제의 GR급을 p,p'-diaminodiphenyl ether는 Tokyo Kasei제의 GR급을 glyoxal, DMSO, ethanol, bromine은 일본 Junsei Chemical Co. 제의 시약 1급을 iodine은 일본 Wako Pure Chemical Co. 제의 시약 1급을 그대로 사용하였다.

Polyazomethine (I), (II), (III)의 중합

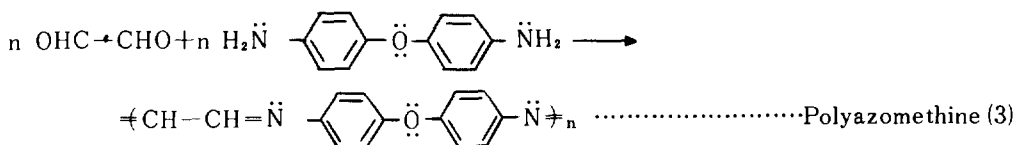
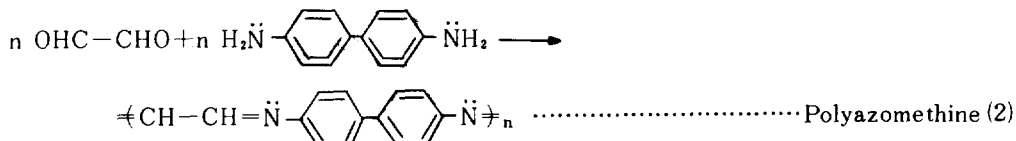
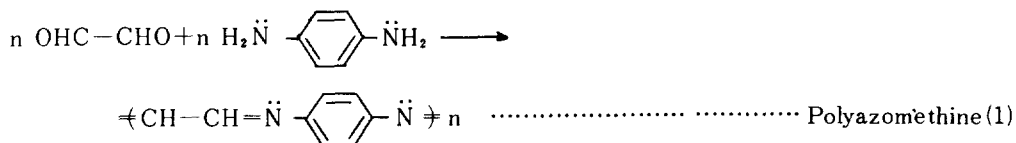
Polyazomethine (I)은 40% glyoxal 수용액과 benzene 핵을 1개 갖고 있는 p-phenylene diamine을 각각 0.01 mole씩 동시에 혼합하여 중축합시켰으며 이때 사용한 용매는 DMSO(dimethyl sulfoxide)이며 그 양은 100ml, 300ml를 사용하였다.

polyazomethine (II)는 40% glyoxal 수용액과 benzene 핵을 2개 갖고 있는 benzidine을 각각 0.01mole씩 동시에 혼합하여 중축합시켰으며 이때 사용한 용매는 DMSO이며 그 양은 100ml, 300ml를 사용하였다.

Polyazomethine (III)는 40% glyoxal 수용액과 benzene 핵을 2개 그리고 benzene 핵 사이에 고립전자쌍을 가지고 있는 산소로 구성된 p, p'-diaminodiphenyl ether를 각각 0.01mole씩 동시에 혼합하였고 이때 사용한 용매 역시 DMSO이고 그 양은 100ml, 300ml를 사용하였다. 중합온도는 모두 RT(26°C), 100°C, reflux로 구분하였고 중합시간은 RT의 경우는 5일과 10일, 100°C, reflux의 경우에는 5시간으로 하였으며 얻어진 polyazomethine의 정제를 완전히 하기 위해 증류수와 ethanol을 사용하여 수차례에 걸쳐 세척하였다.

얻어진 중합물은 vacuum drying oven 속에서 수주일 이상 건조시켰다.

polyazomethine (I), (II), (III)의 합성 반응



식은 (1), (2), (3)과 같다.

IR spectra

KBr pellet법으로 sampling하였고 Beckmann사 제품 AccuLab 8을 사용하였다.

전기 전도도 측정시 sampling방법

시료는 vacuum drying oven속에서 수 주일간 건조시킨 다음 doping에 사용하였다.

polyazomethine (I), (II), (III)은 고체 분말인 관계로 IR pellet 장치를 이용하여 10 ton의 압력을 주어 두께 0.1-0.2mm의 disk를 만들었고 이것을 I₂와 Br₂ doping에 사용했으며 I₂ doping의 경우 밀폐된 desiccator에 넣어 I₂증기를 켜었으며 Br₂ doping의 경우 진공 상태에서 doping 하였다.

Doping 량과 전기 전도도 측정법

Doping량은 dope한 고분자의 조성비로 나타내었다.

polyazomethine (I)의 경우 중합단위가 $\text{--[CH=CH=N--C}_6\text{H}_4\text{--N]}_n$ 이므로 조성식은 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 이 되어 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NI}_x)_x$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr}_x)_x$ 로 나타내었고 polyazomethine (II)의 경우 중합단위가 $\text{--[CH=CH=N--C}_6\text{H}_4\text{--C}_6\text{H}_4\text{--N]}_n$ 이므로 조성식은 $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ 이 되어 $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NI}_x)_x$, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NBr}_x)_x$ 로 나타내었다.

polyazomethine (III)의 경우는 중합 단위가 $\text{--[CH=CH=N--C}_6\text{H}_4\text{--O--C}_6\text{H}_4\text{--N]}_n$ 이므로 $(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OI}_{2x})_x$, $(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OBr}_{2x})_x$ 로 나타내

었으며 여기서 y 값은 dopant의 량을 나타낸다. dope된 dopant의 량의 측정은 weight up-take method⁷로 하였다.

전기 전도도는 상온(26°C)에서 측정하였고 측정방법은 반도체의 저항측정에 많이 사용되는 4-point probe technique⁸을 사용하였으며 이때 사용한 기기는 hp 3435A DIGITAL MULTIMETER (HEWLETT PACKARD 사 제품), Keithley 619(Keithley Instruments Inc. 제품)를 사용하였고 4-point probe는 Sinaton 제품을 사용하였으며 이때 사용한 전극간의 거리는 1mm이다.

Fig. 1는 linear 4-point probe를 나타낸 것이다.

결과 및 고찰

Polyazomethine (I), (II), (III)의 형상

polyazomethine의 축합 반응은 amine 기와 carbonyl 기의 반응으로서 이 반응은 상당히 급격하게 일어나서 용매량을 100ml, 300ml로 사용하여 고분자의 성장효과를 알아보려 하였으나 다음절에서 밝힌 바와 같이 분자량 측정이 불가능하였으므로 성장효과는 발견하지 못했다.

polyazomethine의 중합온도를 RT, 100°C,

reflux로 구분하여 온도가 축합반응에 미치는 영향을 관찰한 결과 RT에서의 중합은 5일과 10일동안 반응시켰으나 침전이 형성되지 않아 열음물을 사용하여 침전을 형성시켰으며, 100°C보다 reflux했을때가 침전이 빨리 형성되었다.

이로써 polyazomethine의 축합반응은 중합온도에 민감하다는 것을 알수 있었고 중합온도가 높을수록 얻어진 고분자의 색상이 짙었다.

또 polyazomethine (I), (II), (III)은 모두 분말형태로 얻어졌으며 Table 1에 각 중합조건에 따른 색상과 침전 생성 시간을 나타내었다.

용해도

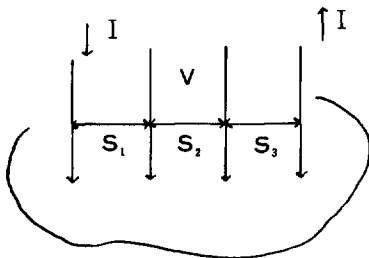
polyazomethine (I), (II), (III)의 용해도 시험결과 극성, 무극성의 일반적인 유기용매에 불용이었으며 용매량에 관계없이 RT와 100°C에서 얻은 중합물은 conc-H₂SO₄, 50%-H₂SO₄, formic acid에 용해하였으나 그 정도가 너무 작았고 reflux해서 얻은 중합물은 conc-H₂SO₄에만 약간 용해하였다.

이 결과는 conjugate된 불포화 고분자가 대체적으로 모든 용매에 불용이라는 문헌의 보고와 일치한다^{5,6}.

그래서 점도법에 의한 분자량 측정이나, 말단

Table 1. Polymerization Condition and Color of Polyazomethine (I), (II), (III)

Polymer	Temp. (°C)	Solvent (ml)	Color
Polyazomethine (I)	RT	300	Red
	100	100	Yellow
		300	—Red
	reflux	100	Dark Brown
Polyazomethine (II)	RT	300	Yellow —Red
	100	100	Yellow
		300	—Red
	reflux	100	Dark Brown
Polyazomethine (III)	RT	300	Yellow
	100	100	Yellow
		300	



$$\rho = \frac{2\pi(V/I)}{1/S_1 + 1/S_2 - 1/(S_1 + S_2) - 1/(S_2 + S_3)}$$

$$S_1 = S_2 = S_3$$

$$\rho = 2\pi S \frac{V}{I}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{I}{2\pi S V}$$

Fig. 1. Linear 4-point probe.

기 정량에 의한 분자량 측정 또는 삼투압에 의한 분자량 측정이 불가능하여 고분자 물질의 기본조건인 분자량 측정을 하지 못했다.

IR spectra 에 의한 구조 확인

amine 화합물과 carbonyl 화합물의 반응 결과 생성된 물질은 $=C-C=N-Z-N=$ 을 포함하고 있으므로 azomethine 또는 schiff base라 불리운다.

Fig. 2는 중합온도 100°C 용매로 DMSO 100ml를 사용하여 얻은 중합단위에 benzene 핵이 1개 포함된 polyazomethine(I)의 IR spectrum인데 1605 cm^{-1} 에서 polyazomethine의 전형적인 $-C=N-$ 기, 즉 schiff base의 특성 peak를 확인하였고 1500 cm^{-1} 에서 benzene 핵의 $-C=C-$ 결합을 확인하였다. 용매량과 중합온도를 달리한 polyazomethine (I)도 모두 동일하였다.

Fig. 3은 중합온도 100°C, 용매로 DMSO 100ml를 사용하여 얻은 중합체단위에 benzene 핵이 2개 들어있는 polyazomethine(II)의 IR spectrum인데, 1610 cm^{-1} 에서 $-C=N-$ 기, 즉 schiff base 구조를 확인하였고 1480 cm^{-1} 에서 ben-

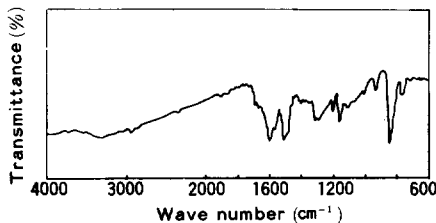


Fig. 2. IR spectrum of polyazomethine(I).

*polymerization condition; 100°C, 300 ml.

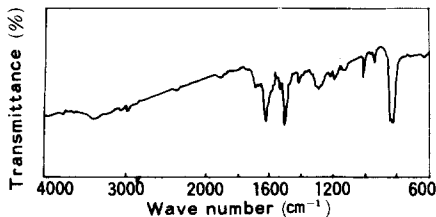


Fig. 3. IR spectrum of polyazomethine(II).

*polymerization condition; 100°C, 300 ml

zene 핵의 $-C=C-$ 결합을 확인하였다. 용매량과 중합온도를 달리한 polyazomethine (II)의 IR spectrum도 모두 동일하였다.

Fig. 4는 중합온도 100°C, 용매로 DMSO 100ml를 사용하여 얻은 중합단위에 benzene 핵이 2개 그리고 benzene 핵 사이에 ether 결합이 있는 polyazomethine (III)의 IR spectrum인데 역시 1615 cm^{-1} 에서 $-C=N-$ 기 즉, schiff base의 특성 peak를 확인하였고 1500 cm^{-1} 에서 benzene 핵의 $-C=C-$ 결합, 그리고 1240 cm^{-1} 에서 ether 결합을 확인하였다. 용매량과 중합온도를 달리한 polyazomethine (III)의 IR spectrum도 모두 동일하였다.

Polyazomethine의 전기 전도성

polyazomethine을 IR pellet장치를 이용하여 disk형태로 성형하여 I_2 와 Br_2 증기가 들어 있는 desiccator에 넣어 doping한 것을 4-point probe technique을 사용하여 저항을 측정하였으며, 이 측정된 저항을 이용하여 전도도를 구했다.

Dopant의 량(y값)은 I_2 로 dope한 PA(polyacetylene)의 경우 조성식 $(CHI_x)_x^7$ 로 나타내었으므로 본 연구에 있어서도 polyazomethine (I)의 경우 $(C_4H_5NI_x)_x$ 로 polyazomethine (II)의 경우 $(C_7H_5NI_x)_x$ 로 polyazomethine (III)의 경우는 $(C_{14}H_{10}N_2OI_{2x})_x$ 로 나타내었다.

전도도는 Fig. 1에서 설명한 것과 같이 다음식에 의해서 구했다.

$$\sigma(\text{전도도} : \Omega^{-1}cm^{-1}) = \frac{1}{2\pi S(\text{probe간의 간격} : cm)} \times \frac{I(\text{sample에 가한 전류})}{V(\text{측정된 전압})}$$

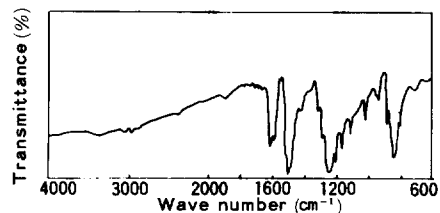


Fig. 4. IR spectrum of polyazomethine(III).

*polymerization condition; 100°C, 300 ml

Polyazomethine (I)의 전기 전도성 Table 2에서 나타낸 것과 같이 polyazomethine (I)의 자체 전도도는 중합온도 RT, 100°C의 경우 용매량에 관계없이 $8.4 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이며 reflux의 경우는 $9.3 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었다.

각 중합조건에서 중합된 polyazomethine (I)을 I_2 와 Br_2 로 하였을때의 전기 전도도는 Table 2에서 보는 바와 같이 I_2 로 dope 했을때 RT에서 중합한 것은 y값이 0.30-0.37일때 $5.36 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 중합온도 100°C의 경우는 y값이 0.34-0.39일때 $8.75 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, reflux의 경우는 y값이 0.35-0.41일때 $9.8 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전도도를 나타내었다.

Br_2 로 dope 했을때는 RT의 경우 y값이 0.41-0.46일때 $3.1 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이고 100°C에서는 y값이 0.41-0.46일때 $3.9 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이고 reflux의 경우는 0.38-0.45일때 $8.1 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전도도를 나타내었다.

두가지 doping 모두 전도도는 용매량에는 무관하나 중합온도가 높을수록 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 최고 전도도를 나타낸 후로 dopant량이 증가할수록 중합조건에 관계없이 전도도의 감소 현상이 나타나며 I_2 보다 Br_2 dope 때 감소가 크게 나타났다.

Polyazomethine (II)의 전기전도성 Table 3에서 나타낸 것과 같이 polyazomethine (II)의

자체 전도도는 중합온도 RT의 경우 $4.9 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이고 100°C의 경우는 $5.6 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이고 reflux의 경우는 $6.3 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 으로 나타났다.

각 중합조건에서 중합된 polyazomethine (II)를 I_2 와 Br_2 로 dope 하였을때 위 전기 전도도는 Table 3에 나타내었다.

I_2 로 dope 했을때 RT에서는 y값이 0.41-0.48일때 $1.5 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이고 100°C의 경우는 y값이 0.41-0.48일때 $2.7 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었고 reflux의 경우는 y값이 0.42-0.45일때 $4.9 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전도도를 나타내었다.

Br_2 로 dope 했을때는 RT의 경우 y값이 0.55-0.58일때 $9.7 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었고 100°C의 경우는 y값이 0.53-0.58일때 $1.6 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었고 reflux의 경우는 y값이 0.54-0.62일때 $1.8 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전도도를 나타내었다. 두가지 doping 모두 전도도는 용매량에는 무관하나 중합온도가 높을수록 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 최고 전도도를 나타낸 후로 dopant량이 증가할수록 중합조건에 관계없이 전도도의 감소현상이 나타나며 I_2 보다 Br_2 dope 때 감소가 크게 나타났다.

Polyazomethine (III)의 전기 전도성 Table 4에서 나타낸 것과 같이 polyazomethine (III)의 자체전도도는 중합온도 RT의 경우 1.2×10^{-12}

Table 2. Electrical Conductivity of Polyazomethine (I) Doped with I_2 and Br_2 in DMSO 300 ml
(Unit : $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

I_2						Br_2					
RT			100°C			RT			100°C		
y			y			y			y		
0.00	8.4×10^{-11}		0.00	8.4×10^{-11}		0.00	8.4×10^{-11}		0.00	9.3×10^{-11}	
0.04	3.7×10^{-10}		0.05	2.7×10^{-9}		0.08	4.4×10^{-9}		0.14	5.2×10^{-8}	
0.13	5.6×10^{-7}		0.13	7.6×10^{-7}		0.17	8.4×10^{-7}		0.25	9.4×10^{-6}	
0.19	3.5×10^{-5}		0.21	7.3×10^{-4}		0.25	1.7×10^{-3}		0.29	8.7×10^{-3}	
0.25	4.9×10^{-3}		0.28	9.0×10^{-2}		0.30	9.7×10^{-1}		0.36	3.5×10^{-3}	
0.29	9.8×10^{-2}		0.34	8.7×10^{-1}		0.35	9.8×10^{-1}		0.41	3.1×10^{-2}	
0.31	5.3×10^{-1}		0.39	8.6×10^{-1}		0.41	9.3×10^{-1}		0.46	2.1×10^{-2}	
0.37	5.2×10^{-1}		0.47	7.4×10^{-1}		0.54	7.3×10^{-1}		0.54	9.7×10^{-3}	
0.44	3.0×10^{-1}								0.54	1.0×10^{-2}	
									0.48	6.6×10^{-3}	

Table 3. Electrical Conductivity of Polyazomethine(II) Doped with I_2 and Br_2 in DMSO 300ml
(Unit : $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

I_2						Br_2					
RT		100°C		Reflux		RT		100°C		Reflux	
y		y		y		y		y		y	
0.00	4.9×10^{-11}	0.00	5.6×10^{-11}	0.00	6.3×10^{-11}	0.00	4.9×10^{-11}	0.00	5.6×10^{-11}	0.00	6.3×10^{-11}
0.06	1.2×10^{-9}	0.04	2.3×10^{-10}	0.07	3.1×10^{-9}	0.15	7.5×10^{-9}	0.17	1.3×10^{-8}	0.16	5.4×10^{-9}
0.13	2.3×10^{-7}	0.13	6.1×10^{-8}	0.18	2.1×10^{-7}	0.27	5.7×10^{-7}	0.26	3.8×10^{-7}	0.27	4.3×10^{-7}
0.29	8.7×10^{-4}	0.25	4.5×10^{-5}	0.25	2.3×10^{-5}	0.39	3.9×10^{-4}	0.38	3.1×10^{-4}	0.39	6.2×10^{-4}
0.35	4.2×10^{-2}	0.31	2.3×10^{-2}	0.29	9.4×10^{-3}	0.48	8.5×10^{-3}	0.44	8.9×10^{-3}	0.45	1.1×10^{-2}
0.41	1.5×10^{-1}	0.35	6.5×10^{-2}	0.35	5.4×10^{-2}	0.55	9.7×10^{-3}	0.59	1.6×10^{-2}	0.56	1.6×10^{-2}
0.48	1.2×10^{-1}	0.40	1.4×10^{-1}	0.42	4.9×10^{-1}	0.58	9.5×10^{-3}	0.64	1.4×10^{-2}	0.68	9.7×10^{-3}
0.54	1.1×10^{-1}	0.44	2.5×10^{-1}	0.49	4.8×10^{-1}	0.63	8.9×10^{-3}	0.73	9.5×10^{-3}		
		0.51	2.3×10^{-1}								

Table 4. Electrical Conductivity of Polyazomethine(III) Doped with I_2 and Br_2 in DMSO 300ml
(Unit : $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

I_2				Br_2			
RT		100°C		RT		100°C	
y		y		y'		y	
0.00	1.2×10^{-12}	0.00	2.1×10^{-12}	0.00	1.2×10^{-12}	0.00	2.1×10^{-12}
0.04	1×10^{-11}	0.05	2.3×10^{-11}	0.16	2.3×10^{-10}	0.13	2.2×10^{-10}
0.15	2.1×10^{-8}	0.17	3.4×10^{-8}	0.25	1.1×10^{-8}	0.25	1.2×10^{-8}
0.23	3.5×10^{-7}	0.24	7.3×10^{-6}	0.31	9.7×10^{-8}	0.38	9.4×10^{-7}
0.35	9.7×10^{-5}	0.37	6.2×10^{-4}	0.46	4.9×10^{-6}	0.43	6.2×10^{-6}
0.44	1.0×10^{-2}	0.45	1.2×10^{-2}	0.54	2.2×10^{-3}	0.56	2.3×10^{-3}
0.47	1.1×10^{-2}	0.47	1.2×10^{-2}	0.59	2.1×10^{-3}	0.64	1.1×10^{-3}
0.55	9.8×10^{-3}	0.53	9.4×10^{-3}	0.69	4.3×10^{-4}	0.72	9.9×10^{-4}

$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이고 100°C의 경우는 $1.4 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 으로 나타났다.

각 중합조건에서 중합된 polyazomethine(III)를 I_2 와 Br_2 으로 dope 하였을때의 전기 전도도는 Table 4에 나타내었다. I_2 로 dope 했을때 RT의 경우는 y값이 0.44-0.47일때 $1.1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었고 100°C의 경우는 y값이 0.45-0.47일때 $1.2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전도도를 나타내었다.

Br_2 로 dope 했을때 RT의 경우는 y값이 0.54-0.59일때 $2.2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었고 100°C의 경우는 y값이 0.57-0.62일때 $2.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전도도를 나타내었다.

polyazomethine(III) 역시 두가지 doping 모두 전도도는 용매량에는 무관하나 중합온도가 높을수록 약간씩 증가하는 경향을 보였으며 최고 전도도를 나타낸 후로 dopant의 양이 증가할수록 중합조건에 관계없이 전도도의 감소현상이 나타나며 I_2 보다 Br_2 dope 때 감소가 크게 나타났다.

Fig. 5, 6, 7은 Table 2, 3, 4에 준하여 작성한 것이다.

기존의 Conductive polymer 와의 비교

Table 5에 탄소와 탄소로 conjugate 이중결합의 구조를 이루고 있는 PA(polyacetylene)^{9~13}, PPP(poly(p-phenylene))^{16~18}, PPS(poly(p-

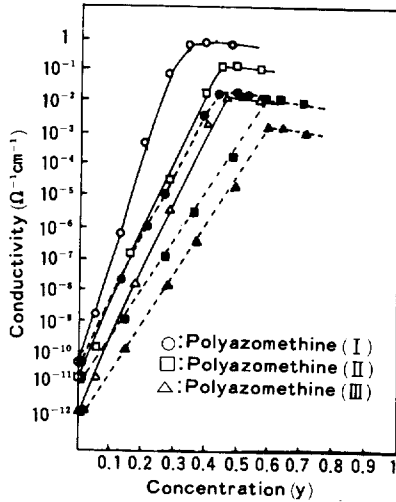


Fig. 5. Electrical conductivity of polyazomethine (I), (II), (III) as a function of iodine and bromine concentration.

*polymerization condition : RT, 300 ml

———— : iodine - - - - - : bromine

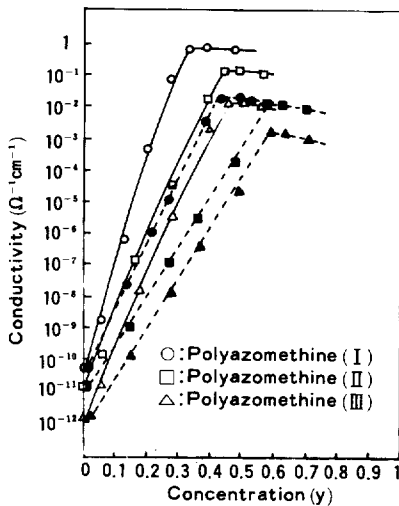


Fig. 6. Electrical conductivity of polyazomethine (I), (II), (III) as a function of iodine and bromine concentration.

*polymerization condition : 100°C, 300 ml.

———— : iodine - - - - - : bromine

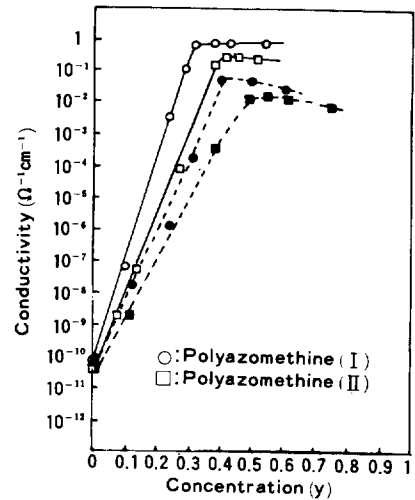


Fig. 7. Electrical conductivity of polyazomethine (I), (II) as a function of iodine and bromine concentration.

*polymerization condition : reflux, 300 ml.

———— : iodine - - - - - : bromine

Table 5. Electrical Conductivity of Each Conducting Polymer (CP)

	Undope	I ₂	Br ₂	AsF ₅
PA	5.0×10^{-8}	3.8×10^1	5.0×10^{-1}	5.0×10^4
PPP	$< 10^{-11}$	$< 10^{-4}$	-	5.0×10^2
PPS	Insulator	$< 10^{-4}$	-	3
Polyazine (I)	6.4×10^{-8}	2.5×10^1	7.2×10^{-1}	-
Polyazine (II)	1.2×10^{-8}	8.0×10^{-1}	2.0×10^{-1}	-
Polyazomethine (I)	9.3×10^{-11}	9.8×10^{-1}	7.8×10^{-2}	-
Polyazomethine (II)	6.3×10^{-11}	4.9×10^{-1}	1.8×10^{-1}	-
Polyazomethine (III)	2.1×10^{-12}	1.2×10^{-2}	2.4×10^{-1}	-

(Unit : $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

cf) Cu : 5.8×10^5

Ge : 1.0×10^{-2}

Ge(doped) : 2.0×10^{-1}

(I), (II), (III)의 전기 전도도를 비교 표시하였다.

PA에서 Br₂의 doping 량이 적을때는 전하 이동 반응이 잘 일어나서 전도도가 향상되지만 일정량 이상이 doping 되면 친전자 부가반응이 일어나서 conjugate 된 이중결합을 파괴하고 부가반응이 진행됨으로서 전도도가 감소한다고 발표된 바 있다.

phenylene sulfide)) 와^{16~18} 본 연구실에서 이미 발표한 탄소와 질소로 conjugate 이중결합이 구성된 polyazine (I), (II)와 polyazomethine

이점에 비추어 볼때 polyazomethine 에 있어서도 최고 전도도 이후에서 전도도가 감소하는 것은 PA 의 경우와 마찬가지로 부분적으로 conjugate가 파괴되고 부가반응이 일어난다고 생각된다. 그리고 I_2 보다 Br_2 의 부가반응이 용이하여 Br_2 dope 한 polyazomethine 이 I_2 dope 한 polyazomethine 보다 낮은 전도도를 나타내는 것으로 본다.

또한 polyazomethine (I) 과 polyazomethine (II) 의 전도도를 비교할때 benzene 핵이 많아질수록 전도도가 감소되는 방향적인 benzene 핵은 전하이동을 용이하게 하지 못함을 나타내며 전도도를 감소 시키는 요인이라 생각할 수 있다. 이것은 aliphatic 구조인 PA 의 전도도가 aromatic 구조인 PPP 보다 크며 polyazine (I) 의 전도도가 benzene 핵이 삽입된 polyazine (II) 보다 우수한 것을 보면 알 수 있다. 유사 conjugate 구조를 형성하고 있는 polyazomethine (III) 는 conjugate 구조를 형성하고 있는 polyazomethine (I), (II) 보다도 낮은 전도도를 나타내었다. 이것으로 보아 benzene 핵 사이에 들어있는 ether형 산소의 고립전자쌍은 전하이동에 아무런 영향을 미치지 못함을 알게 되었다.

결 론

polyazomethine (I), (II), (III) 의 전기 전도도 측정 결과 다음과 같은 내용을 알게 되었다.

1. polyazomethine (I) 의 자체 전도도는 용매량에 관계없이 중합온도 RT, 100°C 일때는 $8.4 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, reflux 일때는 $9.3 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었고, polyazomethine (II) 는 RT 일때 $4.9 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 100°C 일때 $5.6 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, reflux 일때 $6.3 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었으며, polyazomethine (III) 는 RT 일때 $1.2 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 100°C 일때 $1.4 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었다. 이것으로 중합온도가 높을수록 약간씩 전도도가 높아진다는 것을 알았다.

2. I_2 로 dope 했을때가 Br_2 로 dope 한것보다 높은 전도도를 나타내었다.

polyazomethine (I) 의 경우에 I_2 dope 했을때 y 값이 0.35 일때 Br_2 dope 했을때 y 값이 0.38 일때 각각 $9.8 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $8.1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전도도를 나타냈고, polyazomethine (II) 에서는 I_2 dope 의 경우 y 값 0.42 일때 Br_2 dope 의 경우 y 값이 0.61 일때 각각 $4.9 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $1.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전도도를 polyazomethine (III) 에서는 I_2 dope 의 경우 y 값이 0.47, Br_2 dope 의 경우 y 값이 0.56 일때 각각 $1.2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $2.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전도도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. W.A. Little, *Phys. Rev.*, 135(6A), A 1416 (1964).
2. W.A. Little, *J. Poly. Sci.*, C No. 17, 3 (1967).
3. Yong Kyun Lee and Ha Sik Chung, *Polymer (Korea)*, 9, 117 (1985).
4. B.G. Zimmerman and H.L. Lochte, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 948 (1936).
5. C.S. Marvel and H.W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4819 (1957).
6. G.F. D'Alelio, J.V. Crivello, R.K. Schoenig, and T.F. Huemmer, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A1, 1161 (1967).
7. C.K. Chiang, Y.W. Park, and A.J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, 69, 5098 (1978).
8. C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, and A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098 (1977).
9. C.K. Chiang, M.A. Drury, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1013 (1978).
10. L.R. Anderson, G.P. Pez, and S.L. Hsu, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1066 (1978).
11. H. Shirakawa, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger, *J.C.S. Chem. Comm.*, 578 (1977).
12. C.R. Fincher, D. Peebles, L. Lauchlan, A.J. Heeger, and A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* 20, 1589 (1979).
13. Y.W. Park, A.J. Heeger, M.A. Drury, and G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, 73, 946 (1980).

14. D.M. Ivory, G.G. Miller, J.M. Sowa, R.R. Chance, and R.H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1506 (1979).
15. L.W. Shacklette, R.R. Chance, D.M. Ivory, *J. Chem. Phys.*, **73**, 4098 (1980).
16. H. Eckhardt, R.H. Baughman, J.L. Bredas, R.R. Chance, R.L. Elsenbaumer, and L.W. Shacklette, *Materials Science*, **7**, 2-3, 121 (1981).
17. J.F. Rabolt and T.C. Clarke, *J.C.S. Chem. Comm.*, 347 (1980), 348 (1980).
18. L.W. Shacklette, R.R. Chance, and R.H. Baughman, *J. Chem., Phys.*, **75**, 1919 (1981).