

Polyazomethine의 합성과 전기전도성 (II)

이 용 균 · 오 창 현 · 백 대 진*

한양대학교 자연대학 화학과 · *서울교육대학 과학교육과

(1988년 4월 19일 접수)

Synthesis and Electrical Conductivity of Polyazomethines (II)

Yong Kyun Lee, Chang Hyun Oh, and Dae Jin Baek*

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Science Education, Seoul National Teacher's College, 1650,

Seocho-dong, Seocho-Ku, Seoul 137-070, Korea

(Received April 19, 1988)

요 약 : Polyazomethine(PAM) (IV), (V) 및 (VI)을 terephthalaldehyde와 *p*-phenylenediamine, benzidine 그리고 *p,p'*-diaminodiphenylether를 dimethylsulfoxide(DMSO) 하에서 중축합하여 얻었다. PAM(IV), (V) 및 (VI)의 IR spectra 분석결과 1620 cm^{-1} 에서 azomethine의 특성 peak인 —C=N— 기 즉 Schiff base 구조를 확인하였다. 이 중합물은 유기용매에 불용이었고 formic acid에 약간 용해하였다. 전기전도도는 4-point probe technique로 측정하였으며 polyacetylene, poly-(*p*-phenylene), polyazine 그리고 PAM(I), (II), (III)과 비교하였다. I_2 로 dope한 PAM는 Br_2 로 dope한 PAM보다 전기전도도가 높게 나타났다.

Abstract : The polymers, polyazomethine (IV), (V) and (VI) were prepared by the condensation of terephthalaldehyde 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 $1,620\text{ cm}^{-1}$. It was insoluble in common organic solvents and only slightly soluble in formic acid. Electrical conductivities of polyazomethines measured by a 4-point probe technique were comparable to that of polyacetylene, poly(*p*-phenylene) (PPP) and polyazine. Polyazomethine doped with I_2 showed higher electrical conductivity than polyazomethine doped with Br_2 .

서 론

최근 첨단과학의 한분야인 신소재개발연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서 전도성고분자도 한부분에 속한다. W. A. Little^{1,2}이 conjugate 된 불포화화합물이 전도성을 띤다는 이론을 발표한 이래 많은 논문이 발표되었다.

본 연구실에서는 hetero atom인 질소원자를 포함하는 conjugate 불포화고분자화합물과 이 질소의 고립전자쌍이 전기전도도에 미치는 영향을 검토한 polyazine(I), (II)³, PAM(I), (II), (III)⁴에 대해서는 이미 발표한 바 있다.

본 연구는 benzene 수에 따른 전도도의 증감효과를 살펴보기 위해서 먼저 발표한 $\text{PAM} \leftarrow \text{CH} \text{—} \text{CH}$

$=N-\text{C}_6\text{H}_4-N\equiv$ 구조를 확장시켜 탄소와 탄소 사이에 benzene이 존재하는 $\text{PAM} \left[\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH} \right]_n$ 구조를 가진 일련의 화합물에 대한 연구이다.

PAM는 여러 중합조건하에서 중합하여 I_2 와 Br_2 로 doping한 뒤 전도도를 측정하여 발표된 PAM와 비교하였고 doping level에 따른 전도도의 증감효과도 비교검토하였다.

실 험

시 약

p-Phenylenediamine, DMSO, ethanol, bromine은 일본 Junsei Chemical Co. 제1급을, benzidine, *p,p'*-diaminodiphenylether, terephthalaldehyde, iodine은 日本東京化成제품 1급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

PAM(IV), (V), (VI)의 중합

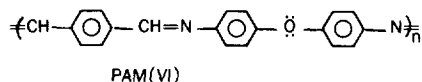
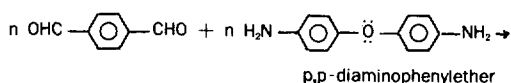
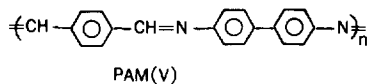
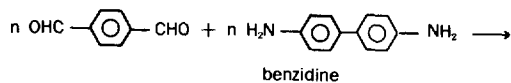
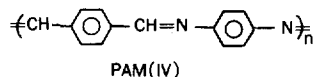
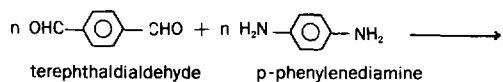
PAM(IV)는 terephthalaldehyde와 benzene핵을 1개 포함하고 있는 *p*-phenylenediamine을 각각 0.005 mol씩 동시에 혼합하여 중축합시켰으며 이때 사용한 용매는 DMSO이며 그양은 100 ml를 사용하였다.

PAM(V)는 terephthalaldehyde와 benzene핵을 2개 포함하고 있는 benzidine을 각각 0.05 mol씩 동시에 혼합하여 중축합시켰으며 이때 사용한 용매는 DMSO이며 그양은 100 ml를 사용하였다.

PAM(VI)는 terephthalaldehyde와 benzene핵을 2개 포함하고 그 benzene핵과 핵사이에 고립 전자쌍을 가지고 있는 산소가 들어있는 *p,p'*-diaminodiphenylether를 각각 0.005 mol씩 동시에 혼합하여 중축합시켰으며 이때 사용한 용매는 DMSO이며 그 양은 100 ml를 사용하였다.

각 반응은 25 °C, 100 °C, 189 °C로 구분하였고 중합시간은 20 hr로 하였으며 얻어진 PAM는 증류수와 ethanol로 여러번 세척하여 진공건조기에서 완전히 건조시켰다.

PAM(IV), (V), (VI)의 합성반응식은 다음과



같다.

IR Spectra

KBr pellet법으로 sampling하고 Beckmann사 제품 Acculab 8을 사용하였다.

전기전도도 측정시 Sampling 방법

시료는 진공건조기속에서 완전히 건조시킨 다음 doping에 사용하였다. PAM(IV), (V), (VI)는 고체분말인 관계로 IR pellet장치를 이용하여 10 ton의 압력을 주어 0.3-0.5 mm의 disk를 만들었고 이것을 밀폐된 desiccator 속에서 I_2 와 Br_2 로 찍어 doping 시킨뒤 72시간 방치시킨 다음 전기전도도를 측정하였다.

Doping 량과 전기전도도 측정법

Doping량은 dope한 고분자의 조성비로 나타내었다. PAM(IV)의 경우 중합단위가 $\left[\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \right]_n$ 이므로 조성식은 $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ 이 되어 $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NI}_y)_x$, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NBr}_y)_x$ 로 나타내었고, PAM(V)의 경우는 중합단위가 $\left[\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \right]_n$ 이므로 조성식은 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$ 이 되어 $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NI}_y)_x$, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NBr}_y)_x$ 로, PAM(VI)의 경우는 중합단위가 $\left[\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \right]_n$ 이므로 조성식은 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ 이 되어 $(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OI}_{2y})_x$, $(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OBr}_{2y})_x$ 로 나타내었다.

$\text{Br}_{2y})_x$ 로 나타내었으며, 여기서 y 는 dopant의 양을 나타낸다.

dope된 dopant의 양측정은 weight up take method로 하였다.

전기전도도는 상온(25℃)에서 측정하였고 측정방법은 반도체의 저항측정에 많이 사용되는 4-point probe technique를 사용하였으며 이때 사용한 기기는 hp-3450 A Digital multimeter (Huwlet Packard사 제품), Keithley 619(Keithley Instru. 제품)을 사용하였고 이때 사용한 probe간의 간격은 1 mm이다.

결과 및 고찰

PAM(IV), (V), (VI)의 형상

PAM의 축합반응은 amine기와 carbonyl기의 반응으로서 이 반응은 상당히 급격하게 일어나서 용매량을 100 ml로 사용하여 고분자의 성장효과를 알아보려고 하였으나, 분자량측정이 불가능하여 성장효과는 찾지 못했다. 중합온도를 25℃, 100℃, 189℃로 구분하여 온도가 축합반응에 미치는 영향을 살펴본 결과, 실온보다는 100℃, 100℃보다는 189℃일때가 침전이 빨리 형성되었다. 이로서 PAM의 축합반응은 중합온도에 민감하다는 것을 알수 있었고 중합온도가 높을수록 고분자의 색상이 짙었다. 또 PAM(IV), (V), (VI)은 모두

Table 1. Color of Each Polymer.

Polymer	Temp(℃)	Solvent(ml) (DMSO)	Color
PAM(IV)	25	100	yellow
	100	100	dark-yellow
	189	100	brown
PAM(V)	25	100	yellow
	100	100	dark-yellow
	189	100	brown
PAM(VI)	25	100	yellow
	100	100	yellow
	189	100	yellow

분말형태로 얻어졌으며, Table 1에 각 중합조건에 따른 생성물에 색상을 나타내었다.

PAM 용해도

PAM(IV), (V), (VI)의 용해도시험결과 극성, 무극성의 일반적인 유기용매에 불용이었으며, 용매량에 관계없이 25℃, 100℃에서 얻은 중합물만 formic acid에 약간 용해하였다. 189℃에서 얻어진 중합물은 용해하지 않았다. 이 결과는 conjugate 불포화고분자가 대체적으로 모든 용매에 불용이라는 문헌과 일치된다⁷⁻⁹. 그래서 점도법에 의한 분자량측정, 말단기정량에 의한 분자량측정 또는 삼투압에 의한 분자량측정이 불가능하여 고분자물질의 기본조건인 분자량을 측정하지 못하였다.

IR-Spectra에 의한 구조확인

amine화합물과 carbonyl 화합물의 반응결과 생성된 물질은 $-\text{C}=\text{N}-$ 기를 포함하고 있으므로 Schiff base화합물이라한다. 참고적으로 $=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{N}=-$ 구조를 가진것을 azine이라 한다. C와 C사이 또는 N과 N사이에 divalent group인 benzene등이 포함되면 azomethine이라 한다.

Fig. 1은 중합온도 100℃, 용매량 100 ml를 사



Fig. 1. IR spectrum of polyazomethine (IV)
polymeric condition : 100℃, 100 ml.

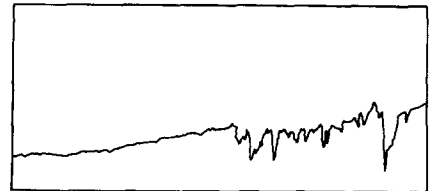


Fig. 2. IR spectrum of polyazomethine (V)
polymeric condition : 100℃, 100 ml.

용하여 얻은 PAM (IV)의 IR spectra이며 1620 cm^{-1} 에서 azomethine의 전형적인 —C=N— 기, 즉 schiff base의 특성 peak를 확인하였고, 1490 cm^{-1} 에서 benzene 핵의 —C=C— 결합을 확인하였다. 또한 중합온도를 달리한 PAM(IV)도 동일하였다.

Fig. 2는 중합온도 100°C 용매량 100ml 를 사용하여 얻은 PAM(V)의 IR spectra이며, 1620 cm^{-1} 에서 —C=N— peak를 확인하였고, 1490 cm^{-1} 에서 benzene 핵의 —C=C— 결합을, 확인하였다. 중합온도를 달리한 PAM(V)도 동일하였다.

Fig. 3은 중합온도 100°C 용매량 100ml 를 사용하여 얻은 PAM(VI)의 IR spectra이며, 1620 cm^{-1} 에서 —C=N— peak를 확인하였고, 1500 cm^{-1} 에서 benzene 핵의 —C=C— 결합을, 그리고 1250

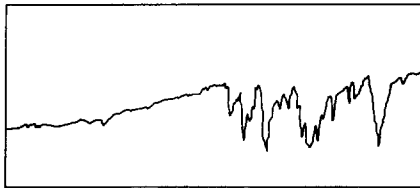


Fig. 3. IR spectrum of polyazomethine (VI)
polymeric condition : 100°C , 100 ml .

cm^{-1} 에서 ether 결합을 확인하였다. 중합온도를 달리한 PAM(VI)도 동일하였다. IR spectra와 PAM 구조와의 관계를 살펴보면 (IV), (V), (VI) 구조는 공통적으로 1620 cm^{-1} 에 —C=N— peak를 나타내었고, $1490\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 에서 benzene 핵의 —C=C— 결합이 나타났다.

PAM(IV), (V), (VI)의 전기전도성

PAM의 IR pellet 장치를 이용하여 disk를 성형하여 I_2 와 Br_2 증기가 들어있는 desiccator에 넣어 doping한 것을 4-point probe technique을 사용하여 저항을 측정하였으며 측정된 저항을 이용하여 전도도를 구하였다. Dopant량(y 값)은 I_2 로 dope한 polyacetylene의 경우 조성식 $(\text{CHI}_y)_x$ 로 나타내었으므로, 본 연구에서도 PAM(IV)의 경우 $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NI}_y)_x$ 로, PAM(V)의 경우 $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NI}_y)_x$ 로, PAM(VI)의 경우 $(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OI}_{2y})_x$ 로 나타내었다.

전도도는 다음식에 의해서 구했다.

$$\sigma (\text{전도도} : \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi s(\text{probe 간의 거리})} \times \frac{I(\text{sample에 가한 전류})}{V(\text{측정된 전압})}$$

Table 2. Electrical Conductivity of Polyazomethine (IV) Doped with I_2 and Br_2 in DMSO 100 ml (Unit : $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$).

I_2						Br_2					
25°C		100°C		189°C		25°C		100°C		189°C	
y	y	y	y	y	y	y	y	y	y	y	y
0.00	4.2×10^{-12}	0.00	4.5×10^{-12}	0.00	5.8×10^{-12}	0.00	4.2×10^{-12}	0.00	4.5×10^{-12}	0.00	3.8×10^{-12}
0.03	2.2×10^{-8}	0.04	5.2×10^{-7}	0.02	9.7×10^{-7}	0.06	8.4×10^{-8}	0.03	3.9×10^{-7}	0.05	5.3×10^{-7}
0.07	3.7×10^{-7}	0.14	1.2×10^{-5}	0.13	8.1×10^{-5}	0.13	5.3×10^{-7}	0.10	2.0×10^{-5}	0.15	5.7×10^{-5}
0.15	6.4×10^{-6}	0.22	7.7×10^{-4}	0.26	1.3×10^{-3}	0.18	1.9×10^{-5}	0.19	8.7×10^{-5}	0.28	8.9×10^{-4}
0.20	2.8×10^{-5}	0.31	4.0×10^{-3}	0.31	9.4×10^{-3}	0.24	1.0×10^{-4}	0.27	3.6×10^{-4}	0.32	5.5×10^{-3}
0.26	1.2×10^{-3}	0.37	2.9×10^{-2}	0.39	8.5×10^{-2}	0.32	2.4×10^{-4}	0.34	9.0×10^{-4}	0.48	1.8×10^{-2}
0.37	1.1×10^{-2}	0.41	3.4×10^{-2}	0.42	7.7×10^{-2}	0.40	6.7×10^{-4}	0.45	4.1×10^{-3}	0.50	8.9×10^{-3}
0.45	9.7×10^{-3}	0.47	2.6×10^{-2}	0.54	6.0×10^{-2}	0.46	1.1×10^{-3}	0.54	5.4×10^{-3}	0.59	5.7×10^{-3}
0.55	7.8×10^{-3}	0.59	1.1×10^{-2}			0.53	9.7×10^{-4}	0.61	3.7×10^{-3}		
						0.62	7.4×10^{-4}				

PAM(IV)의 전기전도도는 Table 2에서 나타난 것과 같이, 용매량이 100 ml 일때 PAM(IV)의 자체전도도는 25℃ 경우 $4.2 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이며, 100℃의 경우는 $4.5 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 189℃의 경우는 $5.8 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 을 나타내었다. 각 중합조건에서 중합된 PAM(IV)을 I_2 와 Br_2 로 doping 하

였을 때의 전기전도도는 Table 2에서 나타난 바와 같이, 용매 100 ml의 경우 I_2 로 doping 하였을 때, 25℃에서 중합한 것은 y 값이 0.37~0.45 일 때 $1.1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 100℃의 경우 y 값이 0.41~0.47 일 때 $3.4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 189℃의 경우 y 값이 0.39~0.42 일 때 $8.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고전도

Table 3. Electrical Conductivity of Polyazomethine (V) Doped with I_2 and Br_2 in DMSO 100 ml (unit : $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

I_2						Br_2					
25℃		100℃		189℃		25℃		100℃		189℃	
y		y		y		y		y		y	
0.00	3.2×10^{-12}	0.00	3.6×10^{-12}	0.00	4.1×10^{-12}	0.00	3.2×10^{-12}	0.00	3.6×10^{-12}	0.00	4.1×10^{-12}
0.05	8.1×10^{-8}	0.04	3.1×10^{-7}	0.08	1.5×10^{-6}	0.04	6.4×10^{-8}	0.08	1.0×10^{-7}	0.05	6.9×10^{-7}
0.12	1.5×10^{-6}	0.10	2.2×10^{-6}	0.15	8.9×10^{-6}	0.11	2.9×10^{-7}	0.17	7.7×10^{-6}	0.12	3.1×10^{-6}
0.25	5.9×10^{-4}	0.23	4.8×10^{-4}	0.25	6.3×10^{-4}	0.23	3.1×10^{-5}	0.25	9.5×10^{-5}	0.23	1.8×10^{-5}
0.33	1.1×10^{-3}	0.30	2.3×10^{-3}	0.34	4.9×10^{-3}	0.31	8.9×10^{-5}	0.37	1.4×10^{-4}	0.33	2.1×10^{-4}
0.38	8.4×10^{-3}	0.35	8.5×10^{-3}	0.37	2.4×10^{-2}	0.40	2.2×10^{-4}	0.44	4.8×10^{-4}	0.49	8.6×10^{-4}
0.45	7.8×10^{-3}	0.40	1.8×10^{-2}	0.41	3.0×10^{-2}	0.51	5.7×10^{-4}	0.50	5.7×10^{-3}	0.56	8.6×10^{-3}
0.50	5.8×10^{-3}	0.45	1.1×10^{-3}	0.47	1.9×10^{-2}	0.56	1.3×10^{-3}	0.65	5.0×10^{-3}	0.64	9.4×10^{-3}
0.56	5.0×10^{-3}	0.58	8.8×10^{-3}	0.55	9.8×10^{-3}	0.62	1.0×10^{-3}	0.79	3.1×10^{-3}	0.71	7.7×10^{-3}
						0.70	8.9×10^{-4}				

Table 4. Electrical Conductivity of Polyazomethine (VI) Doped with I_2 and Br_2 in DMSO 100 ml (Unit : $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

I_2						Br_2					
25℃		100℃		189℃		25℃		100℃		189℃	
y		y		y		y		y		y	
0.00	9.3×10^{-13}	0.00	1.6×10^{-12}	0.00	2.1×10^{-12}	0.00	9.3×10^{-13}	0.00	1.6×10^{-12}	0.00	2.1×10^{-12}
0.04	2.0×10^{-8}	0.06	3.3×10^{-7}	0.05	5.0×10^{-7}	0.03	1.3×10^{-8}	0.06	6.3×10^{-7}	0.08	2.9×10^{-6}
0.12	1.7×10^{-7}	0.12	5.0×10^{-7}	0.11	4.3×10^{-6}	0.14	5.7×10^{-7}	0.16	3.1×10^{-6}	0.11	4.4×10^{-6}
0.18	6.0×10^{-7}	0.25	2.2×10^{-5}	0.20	1.0×10^{-5}	0.22	1.4×10^{-6}	0.25	4.6×10^{-6}	0.25	9.3×10^{-5}
0.26	1.9×10^{-6}	0.33	1.4×10^{-4}	0.33	6.1×10^{-5}	0.33	1.2×10^{-5}	0.35	2.3×10^{-5}	0.37	1.0×10^{-4}
0.31	2.3×10^{-5}	0.39	9.1×10^{-4}	0.39	2.8×10^{-4}	0.36	3.2×10^{-5}	0.41	2.3×10^{-4}	0.48	4.4×10^{-4}
0.41	1.9×10^{-3}	0.45	5.1×10^{-3}	0.45	2.2×10^{-3}	0.45	5.4×10^{-5}	0.48	2.6×10^{-4}	0.54	9.2×10^{-4}
0.46	6.2×10^{-3}	0.50	9.1×10^{-3}	0.50	2.0×10^{-2}	0.54	4.3×10^{-4}	0.54	7.0×10^{-4}	0.63	1.1×10^{-3}
0.53	5.8×10^{-3}	0.58	8.3×10^{-3}	0.56	1.5×10^{-2}	0.66	4.4×10^{-4}	0.65	7.3×10^{-4}	0.76	8.9×10^{-4}
0.65	3.2×10^{-3}	0.70	6.1×10^{-3}	0.73	7.9×10^{-3}	0.73	2.0×10^{-4}	0.72	6.7×10^{-4}		

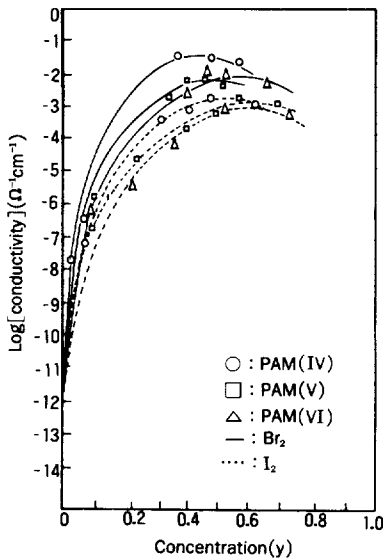


Fig. 4. Electrical conductivity of PAM(IV), (V), (VI) as a function of iodine and bromine concentration polymeric condition : 25°C, 100 ml.

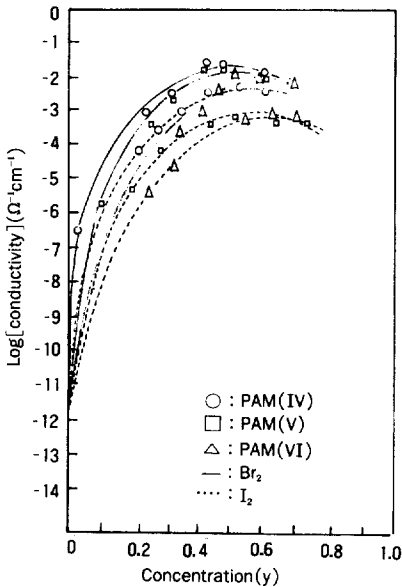


Fig. 5. Electrical conductivity of PAM(IV), (V), (VI) as a function of iodine and bromine concentration polymeric condition : 100 °C, 100 ml.

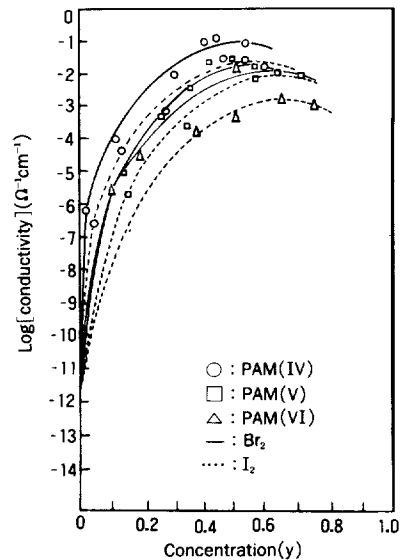


Fig. 6. Electrical conductivity of PAM(IV), (V), (VI) as a function of iodine and bromine concentration polymeric condition : 189°C, 100 ml.

도를 나타내었다.

Br_2 로 doping 했을 때는, 25°C의 경우 y값이 0.46~0.53 일때 $1.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 100°C의 경우 y값이 0.45~0.54 일때 $5.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 189°C의 경우 y값이 0.48~0.50 일때 $1.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고전도도를 나타내었다.

I_2 와 Br_2 doping 모두 전도도는 용매량이 큰 영향을 미치지 않는으나, 중합온도가 높을수록 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 최고전도도를 나타낸 후 y값이 계속 증가할수록, 중합조건에 관계없이 전도도의 감소현상이 나타났다.

PAM(V)의 전기전도도는 Table 3에 나타난 것과 같이, 용매량이 100ml 일때 PAM(V)의 자체전도도는, 25°C의 경우 $3.2 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 100°C의 경우는 $3.6 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 189°C의 경우는 $4.1 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 을 나타내었다.

각 중합조건에서 중합된 PAM(V)을 I_2 와 Br_2 로 doping 하였을 때의 전기전도도는 Table 3에서 나타난 바와 같이, 용매 100ml의 경우 I_2 로

doping 하였을 때, 25℃에서 중합한 것은 y 값이 0.38~0.45 일때 $8.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 100℃의 경우 y 값이 0.35~0.40 일때 $1.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 189℃의 경우는 y 값이 0.37~0.41 일때 $3.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고전도도를 나타내었다.

Br₂로 doping 했을 때는, 25℃의 경우는 y 값이 0.56~0.62 일때 $1.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 100℃의 경우 y 값이 0.50~0.65 일때 $5.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 189℃의 경우 y 값이 0.56~0.64 일때 $9.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고전도도를 나타내었다. I₂와 Br₂ doping 모두 전도도는 용매량에 큰 영향을 미치지 않는으나, 중합온도가 높을수록 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 최고전도도를 나타낸 후 y 값이 계속 증가할수록 중합조건에 관계 없이 전도도의 감소현상이 나타났다.

PAM(VI)의 전기전도도는 Table 4에서 나타난 것과 같이, 용매량이 100 ml 일때 PAM(VI)의 자체전도도는, 25℃의 경우 $9.3 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 100℃의 경우 $1.6 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 189℃의 경우 $2.1 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 을 나타내었다.

I₂로 doping 하였을 때, 25℃에서 중합한 것은 y 값이 0.46~0.53 일때 $6.2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 100℃의 경우 y 값이 0.50~0.58 일때 $9.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 189℃

의 경우는 y 값이 0.50~0.56 일때 $2.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고전도도를 나타내었다. Br₂로 doping 했을 때는, 25℃의 경우는 y 값이 0.54~0.66 일때 $4.4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 100℃의 경우 y 값이 0.54~0.65 일때 $7.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 189℃의 경우는 y 값이 0.54~0.63 일때 $1.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고전도도를 나타내었다.

I₂와 Br₂ doping 모두 전도도는 용매량에 큰 영향을 미치지 않는으나 중합온도가 높을수록 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 최고전도도를 나타낸 후 y 값이 계속 증가할수록 중합조건에 관계 없이 전도도의 감소현상이 나타났다.

Fig. 4~6은 Table 2~4에 준하여 작성한 것이다.

기존의 Conductive Polymers와의 비교

Table 5에 탄소와 탄소로 conjugate 이중결합의 구조를 이루고 있는 polyacetylene,^{10~14} PPP (poly-(p-phenylene)),^{15~17} PPS(poly-(p-phenylenesulfide))^{18,19} 와 본 연구실에서 이미 발표한 탄소와 질소를 conjugate 이중결합이 구성된 polyazine (I), (II), PAM(I), (II), (III)와 PAM(IV), (V), (VI)의 전기전도도를 비교하였다.

Polyacetylene에서 Br₂의 doping량이 적을 때

Table 5. Electrical Conductivity of Each Conducting Polymer.

	Undope	I ₂	Br ₂	AsF ₅
Polyacetylene	5.0×10^{-5}	3.8×10^1	5.0×10^{-1}	5.0×10^4
PPP	$<10^{-12}$	$<10^{-4}$	—	5.0×10^2
PPS	Insulator	10^{-4}	—	3
Polyazine(I)	6.4×10^{-8}	2.4×10^1	7.2×10^{-1}	—
Polyazine(II)	1.2×10^{-8}	8.0×10^{-1}	2.0×10^{-1}	—
PAM(I)	9.3×10^{-11}	9.8×10^{-1}	7.8×10^{-2}	—
PAM(II)	6.3×10^{-11}	4.9×10^{-1}	1.8×10^{-2}	—
PAM(III)	2.1×10^{-12}	1.2×10^{-2}	2.4×10^{-3}	—
PAM(IV)	5.8×10^{-12}	8.5×10^{-2}	1.8×10^{-2}	—
PAM(V)	3.6×10^{-12}	3.5×10^{-2}	1.1×10^{-2}	—
PAM(VI)	9.6×10^{-13}	2.2×10^{-2}	1.7×10^{-3}	—

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

는 전하이동이 잘 일어나서 전도도가 향상 되지만, 일정량 이상이 doping 되면 친전자부가반응이 일어나서 conjugate된 이중결합을 파괴하고 부가반응이 진행되므로 전도도가 감소한다고 발표된 바 있다. 이점에 비추어 볼때, PAM에 있어서도 최고전도도 이후에서 전도도가 감소하는 것은 Polyacetylene의 경우와 마찬가지로 부분적으로 conjugate가 파괴되고 부가반응이 용이해진다고 생각이 된다. 그리고 I_2 보다도 Br_2 의 부가반응이 더 쉽게 일어나므로 Br_2 로 doping한 PAM가 I_2 로 doping한 PAM 보다 낮은 전도도를 나타낸 것으로 본다. PAM(I) - (VI)의 전도도를 비교해보면 benzene 핵이 많을수록 전도도가 감소됨은 방향족인 benzene 핵이 들어 감으로서 PAM = CH -  - CH = N -  - N = 구조의 평면성에 영향을 미쳐 전하이동이 쉽게 일어나지 못하는 것으로 생각이 된다. 참고적으로 분자간의 각도를 살펴보면 N와 benzene (N-phenyl ring)간은 55° 와 benzene (C-phenyl ring)과는 10° 를 이루고 있다. 이것은 aliphatic 구조인 PAM의 전도도가 aromatic 구조인 PPP의 전도도 보다 크며 polyazine (I)의 전도도가 benzene 핵이 삽입된 polyazine (II)의 전도도 보다 우수한 것을 보면 알 수 있다. 또한 Table 5에서 나타난 바와 같이, conjugate 결합 사이에 ether 결합이 삽입되어 유사 conjugate 구조를 형성하고 있는 PAM(III), (VI)는, conjugate 구조를 형성하고 있는 PAM(I), (II), (IV), (V) 보다도 낮은 전도도를 나타내었다.

이것으로 보아 benzene 핵 사이에 ether형 산소의 고립전자쌍은 전하이동에 아무런 영향을 미치지 못함을 알게 되었다.

결 론

PAM(IV), (V), (VI)의 전기전도도 측정 결과 다음과 같은 내용을 알았다.

1. PAM (IV)의 자체전도도는, 25°C 의 경우 $4.2 \times 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 100°C 경우는 $4.5 \times 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

189°C 의 경우는 $5.8 \times 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 을 나타내었다. PAM(V)의 자체전도도는, 25°C 의 경우 $3.2 \times 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 100°C 의 경우는 $3.6 \times 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 189°C 의 경우 $4.1 \times 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 을 나타내었다. PAM(VI)의 자체전도도는, 25°C 의 경우 $9.3 \times 10^{-13} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 100°C 의 경우는 $1.6 \times 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 189°C 의 경우는 $2.1 \times 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 을 나타내었다.

2. I_2 로 doping 했을 때가 Br_2 로 doping한 것 보다 높은 전도도를 나타내었다.

PAM(IV)의 경우, I_2 로 doping 했을 때 y값이 0.39일 때 $8.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, Br_2 로 doping 했을 때는 y값이 0.48 일 때 $1.8 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 최고전도도를 나타내었고, PAM(V)의 경우, I_2 로 doping 했을 때 y값이 0.41 일 때 $3.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, Br_2 로 doping 했을 때는 y값이 0.64 일 때 $9.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 최고전도도를 나타내었고, PAM(VI)의 경우는, I_2 로 doping 했을 때 y값이 0.50일 때 $2.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, Br_2 로 doping 했을 때 y값이 0.63 일 때 $1.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 최고전도도를 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)*, **117**, (1985).
4. Young Kyun Lee and Seung Moon Jang, *Polymer (Korea)*, **10**, 125(1986).
5. C. K. Chiang, Y. W. Park, and A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5098(1978).
6. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
7. B. G. Zimmerman and H. L. Lochte, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 948(1936).

8. C. S. Marvel and H. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4819(1957).
9. G. F. D'Alelio, J. V. Crivello, R. K. Schoenig, and T. F. Huemmer, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A1**, 1161(1967).
10. C. K. Chiang, M. A. Druy, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013(1978).
11. L. R. Anderson, G. P. Pez, and S. L. Hsu, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1066(1978).
12. H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. C. S. Chem. Comm.*, 578 (1977).
13. C. R. Fincher, D. Peebles, L. Lauchlan, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* **20**, 1589(1979).
14. Y. W. Park, A. J. Heeger, M. A. Druy, and G. Macdiarmid, *J. Chem. Phys.*, **73**, 946(1980).
15. D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, R. R. Chance, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1506(1979).
16. L. W. Shacklette, R. R. Chance, and D. M. Ivory, *J. Chem. Phys.*, **73**, 4098(1980).
17. 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).
18. J. F. Rabolt and T. C. Clarke, *J. C. S. Chem. Comm.*, 347(1980), 348
19. L. W. Shacklette, R. R. Chance, and R. H. Baughman, *J. Chem., Phys.*, **75**, 1919(1981).
20. E. W. Neuse and L. Bednarik, *Macromolecules*, **12**, 187(1979).