

Polyzine의 합성과 導電性

李 龍 均 · 鄭 夏 植

漢陽大學校 自然大 化學科

(1984년 10월31일 접수)

Synthesis and Electrical Conductivity of Polyazine

Yong Kyun Lee and Ha Sik Chung

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received October 31, 1984)

Abstract: Electrically conductive polymers, polyazines (I) [$\{C=N-N=C\}_n$] and polyazines (II) [$\{C-\text{C}_6\text{H}_4-C=N-N\}_n$] were prepared by condensation reaction of hydrazine hydrate with glyoxal in water, and with terephthalaldehyde in methanol respectively. Degrees of polymerization was studied by varying temperature and concentration of reactants. The presence of polyazine structure in products was identified by a characteristic peak of $-C=N-$ group in IR spectra at $1620-1640\text{cm}^{-1}$. It was found that both polyazines (I) and polyazines (II) are insoluble in thirty kinds of solvents. Electrical conductivities of polyazines measured by a 4-point probe DC method were comparable to that of polyacetylene (PA).

1. 서 론

도전성 고분자 (Conducting polymer : CP) 에 관하여 주목을 끌게 된것은 최근의 일이다. Ge, Si와 같은 무기반도체에 대해서 많은 연구가 진행되어 왔으나 새로운 기능성 전자재료의 초점은 유기재료면, 특히 고분자 면으로 전환되어 갔다. 유기 고분자는 성형 가공성과 유연성이 우수함으로 응용면에서 극히 유리한 입장이다.

1964년 W. A. Little² 이 Conjugate 구조를 가진 불포화 고분자 화합물에 관하여 고온초전도론을 발표한 것이 시초이다.

실제로는 1975년 고분자로서는 처음으로 초전도성 무기재료인 polythiazyle, (SN)³ 가 발

표되었으며, 1977년 A. J. Heeger, H. Shirakawa 등이 polyacetylene, (PA)^{4,5,6}에 관하여 많은 연구를 진행시킨 결과 donor-불순물(예 : alkali 금속) 또는 acceptor-불순물(예 : halogen, AsF₅), 을 dope하면 금속적 전도성이 나타남을 알았다. 이외에 poly(p-phenylene), (PPP)^{7,8}, poly(p-phenylene sulfide), (PPS) 등이 비교적 연구가 진행된 CP이다.

상기한 PA, PPP 등은 일반적으로 탄소-탄소 결합으로 형성된 conjugated polymer 이다. Little²은 극성기를 측쇄에 가지고있는 conjugated polymer에서는 비편재화 π -전자가 carrier 로 되어 이동함으로 초전도성을 띄게 된다고 보고하였다.

본 실험은 hetero atom의 고립전자쌍이 π -전자에 밀려 이동하여 segment의 전자밀도가 높아짐에 따라 carrier수가 많아지며 전하이동이 용이하게 되어 도전성이 촉진될 것이라는 예상 아래 azine구조(-C=N-N=C-)로 형성된 conjugated polymer 합성에 착수하였다.

Azine구조를 갖고 있는 aliphatic polyazine(I)과 aromatic polyazine(II)를 합성하여 이들의 전기 전도도를 측정하였으며, 또 각각을 I₂와 Br₂로 dope하여 전기전도도 증가효과와 차이점을 비교 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시약

Hydrazine hydrate, glyoxal, bromine은 일본 Junsei chemical Co. 제의 시약 1급을, methanol, iodine은 일본 Wako Pure Chemical Co. 제의 시약 1급을, 그리고 terephthal dialdehyde는 일본 Tokyo Kasei제 시약 1급을 그대로 사용하였다.

2-2. Polyazine (I), (II)의 중합

Polyazine (I)은 40% glyoxal 수용액과 80% hydrazine hydrate 수용액을 각각 0.2mole씩 동시에 혼합하여 중합시켰으며 이때 사용한 용매는 물이고 그 양은 0, 100, 200, 300ml를 사용하였다.

polyazine (II)는 benzene핵이 들어있는 terephthal dialdehyde와 80% hydrazine hydrate 수용액을 각각 0.2mole씩 사용하여 중합시켰으며 이때 사용한 용매는 methanol이고, 그 양은 100, 200, 300 ml를 사용하였다.

중합온도는 모두 26°C와 80°C로 구분하였으며 얻어진 polyazine의 정제를 완전화 시키기위

해 물을 사용하여 수차례에 걸쳐 세척하였다. yield는 polyazine (I) polyazine (II) 모두 82%이었다.

중합된 물질은 진공 desiccator속에서 30일 이상 건조시켰다.

polyazine (I), (II)의 반응은 식(1), (2)와 같다.

2-3. IR Spectra

KBr pellet법으로 Sampling하였고 Beckmann 사 제품 AccuLab 8을 사용하였다.

2-4. 전기 전도도 측정시 Sampling 방법

시료는 진공 desiccator 속에서 30일 이상 건조시킨후 doping에 이용하였다.

polyazine (I), (II)는 고체 분말인 관계로 IR pellet 장치를 이용하여 두께 0.1-0.3 mm의 disk를 만들었고 이것을 I₂와 Br₂증기가 들어있는 밀폐된 desiccator에 넣어 I₂의 경우 3~5 일 Br₂의 경우 5~20분 정도 방치하여 doping⁴하였다.

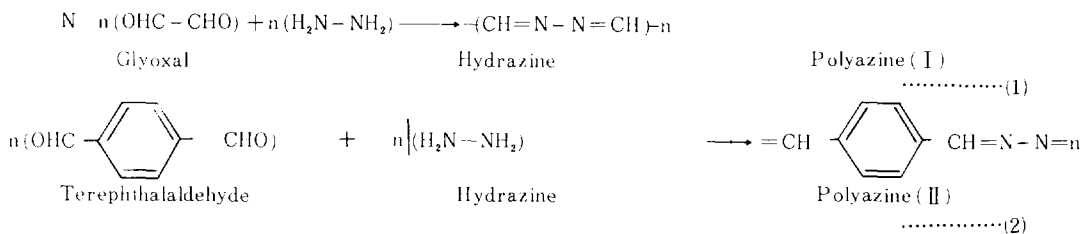
Doping시간에 따른 대략적인 doping량을 Table 1, 2에 표시했다.

Table 1. Doping Level for I₂ Doping Time

Time (day)	1	2	3	4	5
Polyazine (I)	0.020	0.060	0.100	0.160	0.250
Polyazine (II)	0.060	0.160	0.250	0.370	0.580

Table 2. Doping Level for Br₂ Doping Time

Time (min.)	5	10	15	20
Polyazine (I)	0.040	0.100	0.180	0.300
Polyazine (II)	0.100	0.250	0.450	0.700



2-5. Doping량과 전기 전도도 측정방법

Doping량은 dope한 고분자의 조성비로 나타냈다. Polyazine (I)의 경우 중합단위가 $-CH=N-$ 이므로 $(CHN I)_x$, $(CHN Br_y)_x$ 로 표시했고, polyazine (II)의 경우는 중합단위가 $=CH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH=N-N}=-$ 이므로 조성식은 C_4H_3N 이 되어 $(C_4H_3NI_y)_x$, $(C_4H_3N Br_y)_x$ 로 표시 하였으며 y의 값은 doping량을 나타낸다. doping량 측정은 weight up take method⁴ 로 하였다.

전기 전도도는 상온에서 측정하였고 측정방

노란색으로 진행되는데 Table 3에 표시한 시간은 gel상태의 노란색이 될때까지의 시간이다.

Polyazine (I), (II)의 색상은 Table 4에서 보는 바와 같이 모두 노란색 분말 형태로 얻어졌으며 polyazine (II)가 polyazine (I)보다 밝은 노란색을 나타냈다.

I₂로 doping 하면 polyazine (I)은 진한갈색 polyazine (II)는 광택있는 검은색을 나타냈으며 Br₂으로 doping하면 모두 주홍색을 나타냈다.

Disk의 성형 가공성은 polyazine (II) 보다 polyazine (I)이 우수했으며 polyazine (I)의 경

생성된 물질은 일반적으로 schiff base라 불리우나 질소와 질소가 결합되어 conjugate된 이중결합 (C=N-N=C)을 형성함으로써 azone 구조라 불리운다.

Fig.1 은 중합온도 80°C에서 용매로 물 200ml를 사용하여 얻은 polyazine (I)의 IR spectrum인데 3200~3400cm⁻¹에서 polyazine의 hydrate 결합이 나타났으며 1620cm⁻¹에서 polyazine의 전형적인 -C=N-기 즉, schiff base의 특성 peak를 확인하였다.

26°C와 용매량 0, 100, 300ml에서 얻어진 polyazine (I)의 IR Spectrum도 모두 동일하였다.

Fig.2 는 중합온도 80°C에서 용매로 methanol 200ml를 사용하여 aromatic dialdehyde로부터 얻은 polyazine (II)의 IR spectrum이며 역시 1640cm⁻¹에서 -C=N-기 즉, schiff base의 특성 peak를 확인하였고 1420cm⁻¹에서 benzene 고리의 -C=C-결합을 확인하였다.

26°C와 용매량 100, 300ml에서 얻어진 poly-

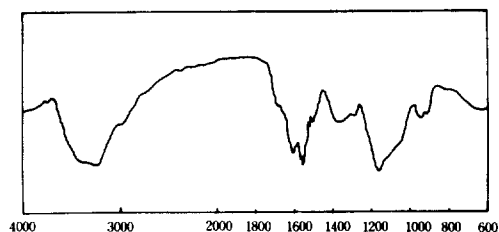


Fig. 1. IR spectrum of polyazine (I) polymerization condition: 80 C, 200ml (water).

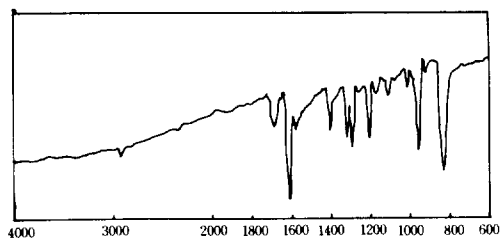


Fig. 2. IR spectrum of polyazine (I) polymerization condition; 80 C, 200ml (water).

azine (II)의 IR spectrum도 모두 동일하였다. 이상의 IR spectrum 결과를 토대로 예측할 수 있는 polyazine (I), (II)의 구조는 Fig. 3과 같다.

3-4. Polyazine의 전기 전도성

Polyazine을 disk형태로 성형하여 I₂와 Br₂ 증기가 들어있는 밀폐된 desiccator에 넣어 doping 한 것을 4-point probe DC method로 전기 전도도 측정을 하였다.

Doping량 (y값)은 I₂로 doping한 polyacetylene의 경우 조성식 (CHI_y)_x에서 구하였으며 본 실험에 있어서도 polyazine (I)의 경우는 (CHNI_y)_x로, polyazine (II)의 경우는 (C₆H₃NI_y)_x에서 구하였다.

전도도는 다음 식에 의해 구했다.

$$\text{전도도 } (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\text{sample의 저항 } (\Omega) \times \text{sample두께 (cm)}}$$

3-4-1. Polyazine (I)의 전기 전도성

Table 5~6에서 보는바와 같이 polyazine (I)의 자체 전도도는 중합조건에 관계없이 6.4 × 10⁻⁸ Ω⁻¹cm⁻¹ 이었다.

상온 (26°C)에서 중합한 polyazine (I)을 I₂와 Br₂으로 doping하였을 때의 전기 전도도는 Ta-

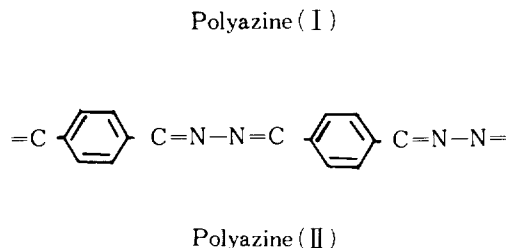
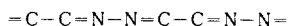


Fig. 3. Structure of polyazine (I), (II).

Table 5. Electrical Conductivity of Polyazine (I) Doped with I₂ at 26°C (Unit : Ω⁻¹cm⁻¹)

0 ml*	y	100ml*	y	200ml*	y	300ml*	y
6.4 × 10 ⁻⁸	0.000	6.4 × 10 ⁻⁸	0.000	6.4 × 10 ⁻⁸	0.000	6.4 × 10 ⁻⁸	0.000
5.1 × 10 ⁻⁷	0.021	5.4 × 10 ⁻⁷	0.023	5.2 × 10 ⁻⁷	0.021	6.3 × 10 ⁻⁷	0.024
3.2 × 10 ⁻⁴	0.054	3.7 × 10 ⁻⁴	0.051	4.2 × 10 ⁻⁴	0.053	3.6 × 10 ⁻⁴	0.051
2.0 × 10 ¹	0.099	2.5 × 10 ¹	0.104	2.5 × 10 ¹	0.098	2.3 × 10 ¹	0.109
1.7 × 10 ¹	0.131	1.7 × 10 ¹	0.130	2.3 × 10 ¹	0.110	1.9 × 10 ¹	0.136
9.3 × 10 ⁰	0.164	9.2 × 10 ⁰	0.161	1.0 × 10 ¹	0.150	9.1 × 10 ⁰	0.175
6.0 × 10 ⁰	0.191	7.3 × 10 ⁰	0.194	7.2 × 10 ⁰	0.194	6.3 × 10 ⁰	0.195
1.9 × 10 ⁰	0.294	3.0 × 10 ⁰	0.263	3.1 × 10 ⁰	0.281	2.9 × 10 ⁰	0.232

* : quantity of solvent in polymerization

Table 6. Electrical Conductivity of Polyazine (I) Doped with Br₂ at 26°C (Unit : Ω⁻¹cm⁻¹)

0 ml*	y	100ml*	y	200ml*	y	300ml*	y
6.4 × 10 ⁻⁸	0.000	6.4 × 10 ⁻⁸	0.000	6.4 × 10 ⁻⁸	0.000	6.4 × 10 ⁻⁸	0.000
1.1 × 10 ⁻⁵	0.050	1.4 × 10 ⁻⁵	0.050	1.7 × 10 ⁻⁵	0.052	1.4 × 10 ⁻⁵	0.049
3.2 × 10 ⁻⁴	0.092	3.5 × 10 ⁻⁴	0.091	3.2 × 10 ⁻⁴	0.091	3.6 × 10 ⁻⁴	0.093
7.2 × 10 ⁻¹	0.156	7.2 × 10 ⁻¹	0.167	7.0 × 10 ⁻¹	0.170	7.2 × 10 ⁻¹	0.155
6.9 × 10 ⁻¹	0.181	5.6 × 10 ⁻¹	0.209	6.0 × 10 ⁻¹	0.206	7.0 × 10 ⁻¹	0.185
3.8 × 10 ⁻¹	0.226	3.8 × 10 ⁻¹	0.237	9.8 × 10 ⁻²	0.291	3.5 × 10 ⁻¹	0.226
9.0 × 10 ⁻²	0.301	9.5 × 10 ⁻²	0.291	4.0 × 10 ⁻²	0.347	8.3 × 10 ⁻²	0.301
3.3 × 10 ⁻²	0.386	2.5 × 10 ⁻²	0.342	1.2 × 10 ⁻²	0.429	2.0 × 10 ⁻²	0.385

* : quantity of solvent in polymerization

Table 5와 Table 6에서 보는 바와 같이 I₂doping의 경우 y값이 0.098~0.109일때 Br₂doping의 경우 y값이 0.155~0.170일 때 각각 2.5 × 10¹ × Ω⁻¹cm⁻¹, 7.2 × 10¹ Ω⁻¹cm⁻¹의 최고 전도도를 나타냈다.

이후 doping량이 커질수록 전도도는 점차 감소하였으며 그 감소율은 doping량이 커질수록 증가했다.

Fig. 4는 Table 5와 6에 준하여 작성한 것이다.

80°C에서 중합한 polyazine (I)을 I²와 Br²으로 doping 하였을 때의 전기 전도도는 I²doping의 경우 y값이 0.097~0.109일때

Br²doping의 경우 y값이 0.146~0.162일때 각각 2.0 × 10¹ Ω⁻¹cm⁻¹, 7.1 × 10¹ Ω⁻¹cm⁻¹의 최고

전도도를 나타냈으며 이 값은 26°C에서 중합한 polyazine (I)의 전도도 값과 비슷한 결과이다.

이후 doping량이 커지면 26°C 때와 같은 감소 현상이 나타났다.

3-4-2. Polyazine(II)의 전기 전도성

Aromatic dialdehyde로 형성된 polyazine (II)는 Table 7과 8에서 보는 바와 같이 상온(26°C)에서 중합한 자체 전도도는 1.2 × 10⁻⁸ Ω⁻¹cm⁻¹이었다. I₂와 Br₂로 doping 하였을 때는 I₂doping의 경우 y값이 0.236~0.252일때, Br₂doping의 경우 y값이 0.357~0.386일때, 각각 8.0 × 10⁻¹ Ω⁻¹cm⁻¹, 2.0 × 10¹ Ω⁻¹cm⁻¹의 최고 전도도를 나타냈다.

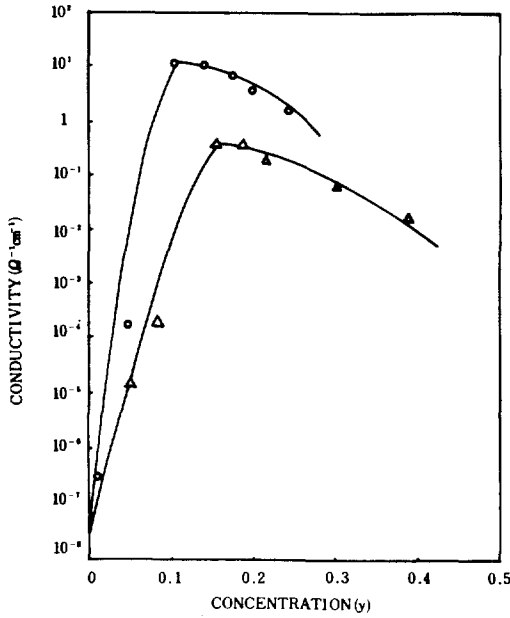


Fig. 4. Electrical conductivity of polyazine (I) as a function of iodine and bromine concentration. Polymerization condition; 26°C, 100ml (water)

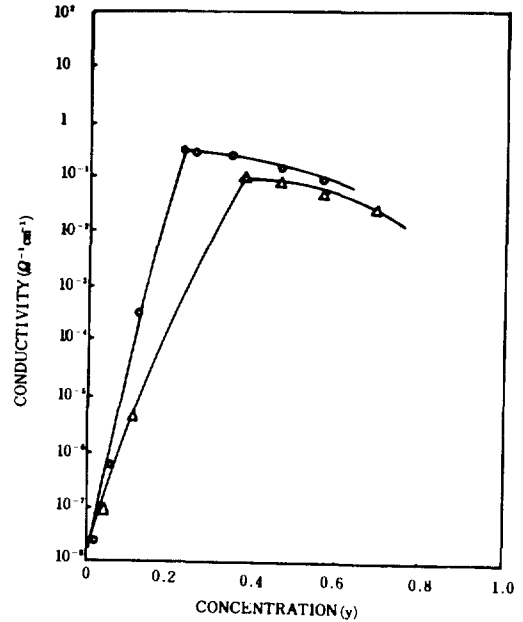


Fig. 5. Electrical conductivity of polyazine (II) as a function of iodine and bromine concentration. polymerization condition; 26°C, 100ml (methanol)

Table 7. Electrical Conductivity of Polyazine (II) Doped with I₂ at 26°C (Unit : Ω⁻¹·cm⁻¹)

100ml*	γ	200ml*	γ	300ml*	γ
1.2 × 10 ⁻⁸	0.000	1.2 × 10 ⁻⁸	0.000	1.2 × 10 ⁻⁸	0.000
2.4 × 10 ⁻⁸	0.018	3.2 × 10 ⁻⁸	0.021	4.5 × 10 ⁻⁸	0.022
8.2 × 10 ⁻⁷	0.058	9.2 × 10 ⁻⁷	0.054	8.7 × 10 ⁻⁷	0.057
6.2 × 10 ⁻⁴	0.122	5.8 × 10 ⁻⁴	0.116	5.9 × 10 ⁻⁴	0.132
6.3 × 10 ⁻¹	0.239	8.0 × 10 ⁻¹	0.236	8.0 × 10 ⁻¹	0.252
6.2 × 10 ⁻¹	0.267	8.0 × 10 ⁻¹	0.262	7.5 × 10 ⁻¹	0.284
5.8 × 10 ⁻¹	0.343	5.4 × 10 ⁻¹	0.371	5.9 × 10 ⁻¹	0.381
3.9 × 10 ⁻¹	0.460	3.6 × 10 ⁻¹	0.450	3.6 × 10 ⁻¹	0.497
2.2 × 10 ⁻¹	0.555	2.0 × 10 ⁻¹	0.680	2.1 × 10 ⁻¹	0.584

* : quantity of solvent in polymerization

이후 doping량이 커질수록 전도도는 점차 감소했는데 감소율은 polyazine (I)보다 작았다.

Fig. 5는 Table 7과 8에 준하여 작성한 것이다.

Table 9에 polyazine (I), (II)와 polyacety-

lene (PA), poly (p-phenylene) (PPP), poly (p-phenylene sulfide) (PPS)의 전도도를 비교 표시하였다.

PA에 있어서 I₂와 Br₂의 doping량이 적을때는 전하이동반응이 일어나지만 doping량이 커

Table 8. Electrical Conductivity of Polyazine (II) Doped with Br₂ at 26°C (Unit : Ω⁻¹cm⁻¹)

100ml*	y	200ml*	y	300ml*	y
1.2×10 ⁻⁸	0.000	1.2×10 ⁻⁸	0.000	1.2×10 ⁻⁸	0.000
8.8×10 ⁻⁸	0.046	6.5×10 ⁻⁸	0.039	8.7×10 ⁻⁸	0.046
7.4×10 ⁻⁶	0.104	9.5×10 ⁻⁶	0.107	7.8×10 ⁻⁶	0.102
2.0×10 ⁻¹	0.381	2.0×10 ⁻¹	0.357	1.6×10 ⁻¹	0.368
1.8×10 ⁻¹	0.459	1.2×10 ⁻¹	0.476	1.3×10 ⁻¹	0.460
8.0×10 ⁻²	0.560	7.1×10 ⁻¹	0.728	6.0×10 ⁻²	0.717
1.0×10 ⁻²	1.031	5.0×10 ⁻²	0.954	3.5×10 ⁻²	1.021

* : quantity of solvent in polymerization

Table 9. Electrical Conductivity of Each Conducting polymer (CP)

(Unit : Ω⁻¹cm⁻¹)

CP \ Dopant	(Unit : Ω ⁻¹ cm ⁻¹)			
	UNDOPED	I ₂	Br ₂	A ₅ F ₅
PA	5.0×10 ⁻⁵	3.8×10 ¹	5.0×10 ⁻¹	5.0×10 ⁴
PPP	1.0×10 ⁻¹⁰	————	————	2.0×10 ⁴
PPS	insulator	————	————	1.0×10 ¹
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	————

cf. Cu : 5.8×10⁵
 Ge : 1.0×10⁻²
 Ge(doped) : 2.0×10⁻¹

지면 친전자 부가반응이 진행하여 conjugate된 이중결합이 부분적으로 파괴되므로 전도도가 감소한다¹고 발표된 바 있다. 또한 PA cis-form의 여기상태인 trans-form 사이에서 Diels-Alder 반응과 같은 분자내 가교결합이 실온에서 진행되어 PA의 이중결합의 결합교체가 소실되어 (Fig. 6참조) 탄소와 탄소간의 결합거리도 같아지며 전도성이 저하된다고 추측하고 있다.

이 점에 비추어 볼때 polyazine에 있어서도 부분적으로 conjugate된 이중결합의 소실로 인해서 전도성이 저하되는 것으로 추측되며 doping량의 어느 한계점에서 전도도가 최대가 되고 그 이후 전도도의 점차적인 감소 현상은 PA의 경우와 같이 부분적으로 부가반응을 일으키기 때문이라고 생각된다. I₂보다 Br₂의 부가반응이 용이하여 Br₂ doping한 polyazine이 I₂ dop-

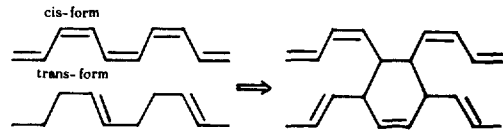


Fig. 6. Cross-linkage of PA.

ing한 polyazine 보다 낮은 전도도를 나타내는 것으로 본다.

또한 polyazine (I)이 polyazine (II) 보다 전도도가 높았는데 그 이유는 aliphatic 구조로서 -C=N- 만으로 구성된 polyazine (I)이 aromatic 구조로서 -C=N-과 benzen ring으로 구성된 polyazine (II) 보다 질소에 있는 비공유 전자의 이동에 의한 전도도 증가 효과가 크기 때문이라고 추측된다. 이것은 polyacetylene과 poly(p-phenylene)의 도전성에서 aliphatic 구조인 PA이 aromatic구조인 PPP보다 도전성이 높다는 것과 유사하다.

4. 결 론

Polyazine (I), (II)의 전기 전도도 측정 결과 다음과 같은 내용을 알았다.

1. Polyazine (I)의 자체 전도도는 6.4×10⁻⁸ Ω⁻¹cm⁻¹이고 polyazine (II)의 자체 전도도는 1.2×10⁻⁸Ω⁻¹cm⁻¹이었다.
2. I₂로 doping 할 때가 Br₂로 doping 할 때 보다 높은 전도도를 나타냈다.
 polyazine (I)의 I₂ doping의 경우 값

0.098일때 Br_2 doping의 경우 y 값 0.155일 때 각각 $2.5 \times 10^1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $7.2 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전도도를 나타냈고 polyazine (II)의 I_2 doping 경우 y 값 0.236일때 Br_2 doping의 경우 y 값 0.357일때 각각 $8.0 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $2.0 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전도도를 나타냈다.

참 고 문 헌

1. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **39** (17), 1098 (1977).
2. W. A. Little, *Phys. Rev.*, **135** (6A), A1416-A1424 (1964).
3. 金藤敬一, 谷村勝己, 吉野勝美, 犬石嘉雄; 應用物理, **46**, 299 (1977)
4. C. K. Chiang, Y. W. Park, and A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, **69** (11), 5098 (1978).
5. C. K. Chiang, M. A. Drug, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013 (1978).
6. L. R. Anderson, G. P. Pez, and S. L. Hsu, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1066 (1978).
7. L. W. Shacklette, H. Eckhardt, R. R. Chance, G. G. Miller, D. M. Ivory, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **73** (8), 4098 (1980).
8. L. W. Shacklette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller, and R. H. Baughman, *Synthetic Metals*, **1**, 307 (1980).
9. T. C. Clarke, K. K. Kanazawa, V. Y. Lee, J. F. Rabolt, J. R. Reynolds, and G. B. Street, *J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed.*, **20**, 117 (1982).
10. C. S. Marvel and H. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4819 (1950).
11. V. V. Korshik, "The Chemical Structure and Thermal Characteristics of Polymer", Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem (1971).
12. B. G. Zimmerman and H. L. Lochte, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 948 (1936).