

Polydiene계 고분자의 Iodine-Doping에 의한 전기적 성질과 전도 Mechanism의 해석

임 승 순 · 노 시 태* · 김 동 국** · 강 병 수 · 유 의 상
한양대학교 공과대학 섬유공학과 · *한양대학교 공학대학 화학공학과
**한양대학교 이과대학 화학과
(1992년 5월 21일 접수)

Electrical Properties and Mechanism of Iodine-Doped Polydienes

Seung Soon Im, Si Tae Noh*, Dong Kook Kim**, Byeng Soo Kang, and Yeo Sang Yoo

Dept. of Textile Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-701, Korea

**Dept. of Chemical Eng., Hanyang Univ., Ansan 425-170, Korea*

***Dept. of Chemistry, Hanyang Univ., Ansan 425-170, Korea*

(Received May 21, 1992)

요 약 : 비공액형 이중결합을 갖는 polyisoprene, polybutadiene 등의 polydiene계 고분자에 전자수용체인 iodine으로 doping하여 doping시간 및 dopant도입량에 따른 전도도변화를 살펴보았다. Doping 후 undoped polymers보다 5~9 orders의 전도도 증가를 이룰 수 있었으며 고분자 반복단위 1몰당 iodine 약 0.65몰이 도입되었을 때 최대 전기전도도값을 나타냈다. 전자공여체와 전자수용체간의 doping mechanism은 polymer 필름의 자외선-가시광선 흡수스펙트럼을 조사한 결과, 322nm와 260nm에서 각각 착체의 형성과 polyiodide counter anion의 존재를 확인하였다. 또한 적외선 흡수스펙트럼에서는 1665 cm^{-1} 의 -C=C- stretching에 의한 흡수밴드가 1590 cm^{-1} 으로 red-shift 함으로서 착체가 형성됨에 따라 이중결합의 특성이 약화됨을 알 수 있었다. 착체형성반응에 있어서는 Benesi-Hildebrand plot을 이용하여, 착체의 흡광도와 polymer 및 iodine의 농도로부터 평형상수(K)값을 산출하였다. polyisoprene의 경우 약 40, polybutadiene의 경우 약 31의 K값을 얻었으며, 이 결과는 같은 조건에서 iodine-doping을 행할 경우 각 polymer의 전기전도도 증가속도와 포화전도도값이 다소 차이가 나는 사실과 부합된다.

Abstract : Polydiene polymers (e.g. polyisoprene, polybutadiene) were doped with electron acceptor (e.g. iodine) and the changes of conductivity in doped polydienes were studied as a function of doping time and weight gains of dopant. After doping, the conductivities of doped polydienes were improved by 5~9 orders of magnitude compared to those of undoped ones and represented the maximum value at ca. 0.65 mole of iodine per 1 mole of polymer unit. UV/Vis. spectrum at about 260nm and 322nm indicated that the complex was formed between polydienes and iodine and polyiodide counter anions were created, respectively. In the FT-IR spectra, there is a red shift of -C=C- stretching peak from 1665 cm^{-1} to 1590 cm^{-1} . The change in the -C=C- stretch indicated a weakening of the double bond.

In the reaction of complex formation, the equilibrium constant(K) calculated by using Benesi-Hildebrand plot with optical density of the complex and concentration of polymer and iodine. Values of K were about 40 and 31 in the case of polyisoprene and polybutadiene, respectively. This result seemed to relate to the differences of electrical properties of polyisoprene and polybutadiene which were doped by iodine under same conditions.

서론

전도성 polyacetylene film이 합성되고 iodine등의 전자수용체로 doping하여 12~13 orders의 전기전도도를 향상시킬 수 있다¹는 것이 알려진 이래 전도성 고분자의 합성 및 구조분석에 대한 실험적 연구와 전도기구에 대한 이론적 연구가 매우 폭넓게 이루어져 왔다. 대표적인 전도성 고분자로서는 고분자 연쇄내에 공액형 이중결합(conjugated double bond)을 갖는 polyacetylene을 중심으로 poly(p-phenylenesulfide),^{2~3} poly(p-phenylenevinylene),^{4~5} polypyrrole,^{6~7} polythiophene^{8~9} 및 polyaniline^{10~11} 등이 있으며 soliton, polaron, bi-polaron과 charge-transfer complex등의 이론적 모델에 의한 전도기구 해석에 있어서도 상당한 수준에 도달되어 있는 실정이다.¹² 공액형 이중결합을 갖는 고분자는 이중결합과 단일결합의 공액화(conjugation)에 의해 전자밀도가 비편재화되며 전도대(conduction band)와 가전도대(valence band)사이의 energy gap이 줄어들어 전도가 발현된다. 또한 위의 고분자들은 전자공여체나 전자수용체와 같은 적절한 dopant와 반응하여 전도성 전하이동착체를 형성하며, 이때 charge carrier는 공액계 분자내의 낮은 에너지 장벽을 갖는 전도성 sites를 이동할 수 있기 때문에 전도가 더욱 용이해 진다. 그러므로 지금까지는 전도성 고분자에 있어서 공액형 이중결합 구조는 필수 조건으로 여겨져 왔다.

그러나 최근들어 유리계 이중결합(isolated double bond)을 갖는 polydiene구조의 고분자도 적절한 치환기의 유도효과와 iodine doping에 의해서 높은 수준의 전기전도도를 가질 수 있다는 것이 알려졌으며,¹³ isomer 함량비와 미세구조등이 전도도에 미치

는 영향도 연구되고 있다. 한편 doped polymer의 전도기구 해석에 있어서는 Fig. 1에 나타난 것처럼 두가지 개념으로 대별되고 있다. 첫째는 radical-cation species에 의한 전도개념(I)으로서 doping후 이중결합의 π -electron이 제거되어 형성된 radical-cation species에 기인하여 polymer backbone을 통해 전도가 이루어진다는 개념¹⁴으로서 EPR(electron paramagnetic resonance), magnetic susceptibility 실험으로 그 존재를 입증하고 있다. 한편 radical-cation 개념은 기본적인 의문점이 제기되기 때문에 Hudson등¹⁵은 inclusion polymerization에 의해서 polydiene계 고분자를 합성하고 I₂ doping에 의한 전도성 부여와 그 분석실험을 통하여 π -complex의 형성을 주장하고 있으며(II) 또다른 연구팀인 Wnek등¹⁶은 π -complex를 중간체로 하는 π -complex구조(III)를 제안하고 있다. 이들은 또한 I⁺ ion이 이중결합과 결합한 후 polyiodide anions(I₃⁻ 또는 I₅⁻)이 balanced 되어 안정한 착체를 이루며, 형성된 polyiodide chains을 통한 charge carrier의 이동으로 전도가 이루어진다는 전도기구개념을 제안하고 있다.

본 연구에서는 유리계 비공액형 고분자를 전자수용체인 iodine으로 doping 하였을때 전기전도의 발현

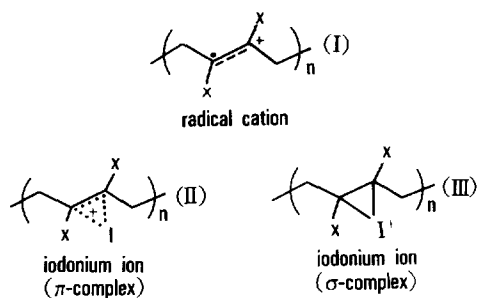


Fig. 1. Hypotheses for doped polymer structure.

여부와 전기적 특성 및 전도 mechanism을 규명하기 위하여, 비공액형 이중결합을 갖는 고분자 매트릭스로서 trans-polyisoprene과 cis-polybutadiene을 택하고 전자수용체로서는 iodine을 선정하여 doping 시간 또는 dopant 도입량에 따른 전기전도도의 변화를 측정하였다. 또한 자외선-가시광선 및 적외선 분광분석을 통하여 전도기구를 고찰하였으며 polydiene계 고분자의 doping에 의한 전기전도 발현에 있어서 치환체의 효과를 알아보았다.

실 험

시료 및 시약

polydiene계 고분자로서는 Aldrich사에서 구입한 trans-polyisoprene과 cis-polybutadiene을 사용하였다. Table 1은 이들 고분자 재료의 특성을 나타내고 있다.

전자수용체인 iodine(99%)은 Shinyo Chemical사의 일급시약을 승화 및 재결정법으로 추가 정제후 사용하였으며 자외선-가시광선 분광분석 실험과 고분자박막 제조에 사용되는 용매로는 국산화화학제품인 특급 chloroform을 정제없이 사용하였다.

시편의 제조

상온에서 chloroform을 용매로하여 3wt%의 polyisoprene 용액과 5wt%의 polybutadiene 용액을 각각 제조한 후, rpm 1000~1200 으로 spin coating하여 두께 10~15 μ m의 고분자 박막을 제조하여 iodine doping 실험에 사용하였으며, 같은 방법으로 두께 0.15cm, 가로 0.9cm, 세로 4cm의 수정판위에 coating을 하여 적외선-가시광선 분광분석에 사용하였다.

Table 1. Microstructure and Molecular Weight of Polydienes

sample	microstructure		M _w
	cis %	trans %	
polyisoprene	—	98	410,000
polybutadiene	98	—	2,000,000

Doping 장치

Doping중에 수분 및 산소등의 영향을 제거하기 위하여 Fig. 2와 같은 고진공 iodine-gaseous doping 장치를 설계, 제작하였다. Silver paste를 사용하여 aluminum foil 위에 coating된 polydiene계 고분자박막을 백금선 하단부에 붙인후 aluminum foil을 떼어내고 line contact에 의한 4-probe method로 접촉을 시켰다. Conductivity chamber와 iodine chamber는 각각 6 $\times 10^{-5}$ torr 정도의 진공을 유지하여 착체형성에 방해가 되는 수분과 산소를 충분히 제거한 다음 stopcock 2를 열어 dopant가 필름에 도입되도록 하였다.

전기적 성질의 측정

전기 전도도는 Keithley 617 Programable Electrometer를 사용하여 doping과 동시에 doping 시간에 따른 전도도 변화를 상온에서 측정하였다.

전기 전도도(σ)는 다음과 같이 계산하였다.

$$\sigma = \frac{d}{S} \frac{I}{V} \quad (\text{S/cm}) \quad (1)$$

d : 전극간 거리(cm)

S : 전극과 시편의 접촉 면적(cm²)

I : 시편을 흐르는 전류(Amp)

V : 안쪽 두 전극간 전위차(Volt)

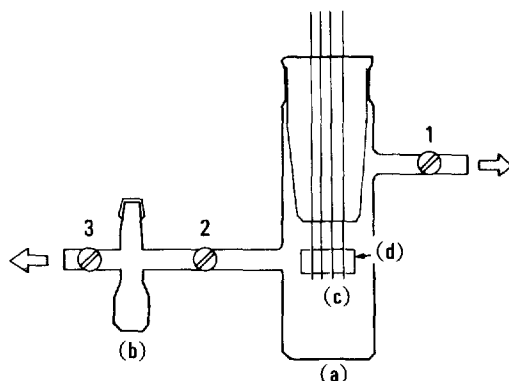


Fig.2. Schematic diagram of the gas-phase doping apparatus : (a) conductivity chamber, (b) iodine chamber, (c) Pt. wire (d) sample film, 1~3 : teflon vacuum stopcock.

또한, 전류-전압특성을 알아보기 위하여 인가전압을 0.5V에서 3V까지 변화시켜 가며 0.5V 마다 전류의 변화를 측정하였다.

자외선-가시광선 분광분석 I

전자공여체(polymer)와 전자수용체(iodine)간의 착체 형성을 확인하기 위하여 수정을 이용하여 UV 측정용 진공 cell을 제작하였다. Cell 안에 iodine을 넣고 polyisoprene이 coating된 수정판을 삽입하였다. 진공을 걸어준 후 cock를 닫아 dopant가 필름에 도입되도록 하였으며, 충분한 시간이 경과한 후에 cell을 진공 system과 분리하여 Shimadzu사의 UV-240분광 분석기로 자외선-가시광선 분광분석을 실시하였다. 흡수스펙트럼의 분석을 위하여 전자수용체와 전자공여체 각각의 흡수스펙트럼을 조사하여 doping된 물질의 흡수스펙트럼과 비교하였으며, doping중 생성되는 I_3^- counter ion의 흡수 밴드를 알아보기 위하여 pyridine과 iodine를 혼합한 후 자외선-가시광선 분석 실험을 행하였다.

자외선-가시광선 분광분석 II

Polyisoprene과 polybutadiene을 각각 전자수용체인 iodine으로 doping하였을 때 전도도(σ)의 차이가 나타나는 이유를 알아보기 위하여 polymer와 iodine 각각을 $CHCl_3$ 에 녹여 농도 $1.0 \times 10^{-2}M$ 의 용액을 만들어 각각의 용액 적당량을 취해 비율을 달리하며 혼합하여 용액의 전체 농도가 $1.0 \times 10^{-2}M$ 로 일정한 polymer/iodine 혼합용액을 마련한 후 각각에 대해 자외선-가시광선 분광분석을 행하였다.

적외선 분광분석

Doping중에 일어나는 분자구조의 변화를 살펴보기 위하여 Nicolet 5DX FT-IR spectrophotometer를 이용하여 lightly doping 및 heavily doping된 polyisoprene과 undoped polyisoprene의 적외선 흡수스펙트럼을 각각 조사하였다.

결과 및 고찰

Doped Polydienes의 전기적 특성

Polyisoprene과 polybutadiene의 doping 시간에

따른 전도도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Polyisoprene의 경우, 8시간의 doping후 색상의 변화와 함께 약 7 orders 정도의 급격한 전도도의 증가가 있었으며 이후 완만한 전도도의 증가를 이루어 15~20시간 doping후 약 $5 \times 10^{-4}S/cm$ 의 포화값에 도달하고 있다. Doping되지않은 polyisoprene은 전도도 $10^{-12}S/cm$ 이하의 전기절연성 고분자이나 iodine doping에 의해 9 orders 정도의 전도도 증가를 기할 수 있었다. Polybutadiene의 경우도 비슷한 변화를 보이고 있으나 포화 전도도값에 도달하는 시간이 약 30시간으로서 polyisoprene에 비해 늦으며, 포화 전도도값 또한 약 $5 \times 10^{-7}S/cm$ 로서 polyisoprene에 비해 3~4 orders 정도 낮음을 알 수 있다. 이러한 doping 속도 및 포화 전도도값의 차이는 polydiene계 고분자의 치환기인 methyl group의 전자 방출효과에 의한 고분자내 이중결합의 전자 밀도 증가에 기인된다¹³고 생각하며, 실제 doping에서도 색상 변화의 속도차이로서도 확인할 수 있었다.

Fig. 4에 시간에 따른 iodine concentration(polyisoprene의 반복단위의 몰수당 도입된 iodine의 몰수)의 변화를 나타내었으며, Fig. 5에는 iodine concentration에 따른 전도도의 변화를 나타내었다. Polyisoprene의 반복단위의 몰수당 도입된 iodine의 몰수는 고분자 박막의 무게와 doping후 weight uptake

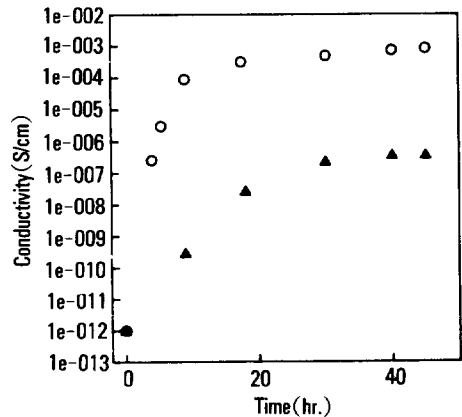


Fig. 3. Electrical conductivity of iodine-doped polydienes as a function of doping time ; \circ : polyisoprene, \blacktriangle : polybutadiene.

증가량으로부터 계산하였다. Fig. 4에서 iodine concentration은 doping 시간에 따라 증가하는 경향을 보이고 있으며, Fig. 5에서 iodine concentration 0.6~0.65 몰에서 전도도가 포화값에 이르는 것으로 보아, 0.65몰 이상에서의 증가량은 iodine이 고분자 필름 표면에 단순히 증착하는 것으로서 전도도에는 기여하지 못하는 것을 알 수 있었다.

다음은 형성된 착체의 stability를 살펴보기 위해 doped polymer를 계속 진공하에 방치하여 dedoping 하였으며 일정시간이 지나 안정한 상태가 된 후 다시 처음과 같은 조건하에서 redoping 하였다. Fig. 6은

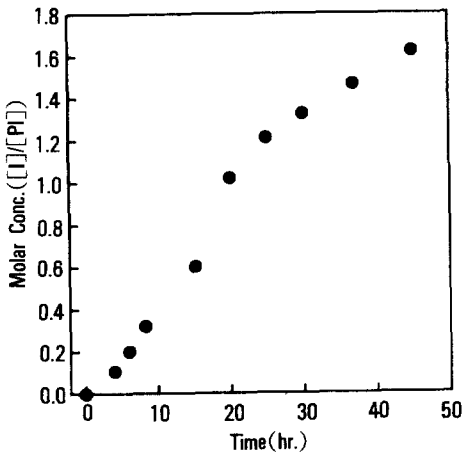


Fig. 4. Variation of molar conc. of iodine per unit mole of polyisoprene as a function of time.

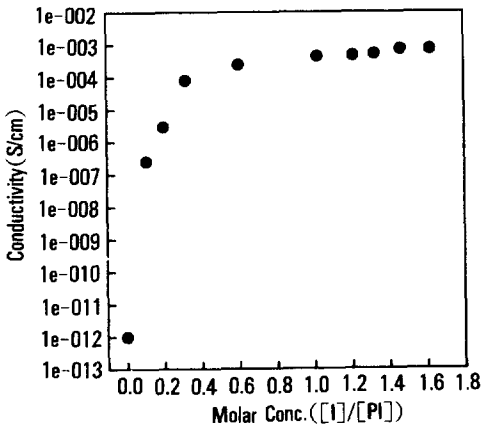


Fig. 5. Variation of electrical conductivity with molar concentration of iodine per unit mole of polyisoprene.

그 결과를 시간에 따른 전도도의 변화로서 표시한 것으로서 일종의 hysteresis 현상을 볼 수 있다. Dedoping에서 약 2.5시간이 경과 했을때 4 orders 정도의 급격한 전도도의 감소가 있었으며 그 이상의 시간에서는 점차 안정한 값에 도달하고 있음을 알 수 있는데, 이는 비록 형성된 착체라 하더라도 진공에 의해 I₃⁻ counter ion이 desorption되기 때문이라 사료된다. Redoping 과정에서는 10여 시간이 경과한 후 처음 doping을 행하였을 때의 포화 전도도값인 5 × 10⁻⁴S/cm에 도달함으로써 보다 단시간내에 최대 전도도를 부여할 수 있음을 나타내고 있다. 이는 고분자가 일단 doping된 후에는 착체를 형성했던 성질이 남아 있는 것으로 생각되며, 한편으로는 doping 시에 고분자의 morphology가 변화하기 때문으로 사료된다. 이러한 고분자의 doping, dedoping 및 redoping 중의 변화에 대해서는 본 연구실에서 계속 연구중에 있다.

Fig. 7에 doped polymer의 전도기구를 규명하기 위하여 polyisoprene의 전류-전압 특성을 나타내었다. 인가전압에 대하여 전류가 직선적 관계를 나타내고 있으며 polybutadiene의 경우도 같은 경향을 나타내는 것으로 보아 두경우 모두 ohmic conduction이 우세하게 일어남을 알 수 있었다.

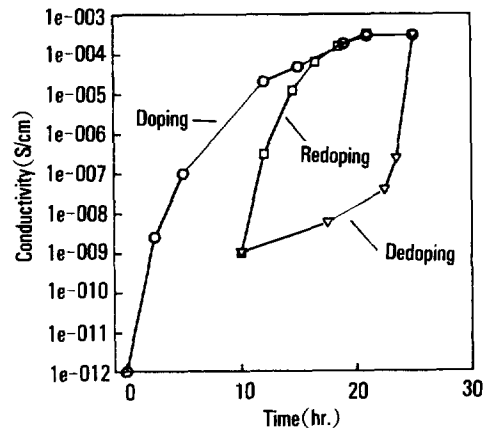


Fig. 6. Hysteresis of doping, dedoping and redoping for polyisoprene ; ○— : doping, —▽— : dedoping, —□— : redoping.

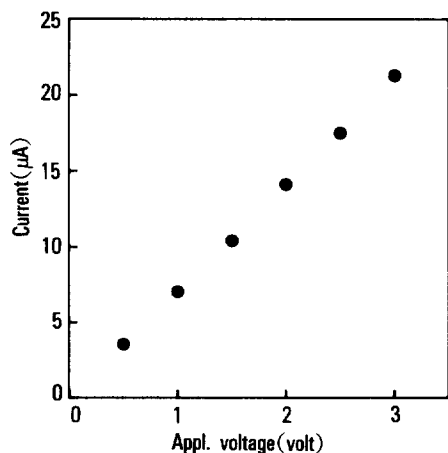


Fig. 7. The dependence of current on applied potential for iodine-doped polyisoprene.

Doping Mechanism에 대한 고찰

유리계 비공액형 고분자인 polyisoprene의 iodine doping에 의한 전도 mechanism을 알아보기 위해 특별히 제작된 UV cell 안에서 doping을 함으로서 전도가 발현되는 상황과 같은 고진공의 조건에서 자외선-가시광선 분광분석을 할 수 있도록 하였으며 같은 두께의 undoped polyisoprene 박막을 reference로 사용하였다.

Fig. 8의 (a)에 나타난 결과를 보면, doped polyisoprene의 경우 전자공여체인 undoped polyisoprene과 전자수용체인 iodine 각각에는 없는 새로운 흡수밴드가 260nm와 322nm 부근에서 나타나고 있다. 또한 Fig. 8의 (b)에는 pyridine과 iodine을 반응시켜 자외선-가시광선 흡광분석한 결과를 나타내었는데, 이 Pyridine과 iodine간에 형성되는 complex에 대한 자외선-가시광선 분광분석은 Bist & Person¹⁷등에 의해 이미 보고된 바 있으며, 이들에 따르면 Fig. 8의 (b)에서 263nm 부근의 흡수밴드는 I_3^- ion에 의한 것으로, 그리고 408nm 부근에서의 흡수밴드는 pyridine-iodine complex에 의한 것으로 확인된다. 이러한 결과를 바탕으로하여 볼 때 Fig. 8의 (a)의 iodine-doped polyisoprene의 흡수스펙트럼에서 260nm에 나타나는 흡수밴드는 I_3^- 에 의한 것으로 생각되며, 322nm 근처에서의 흡수밴드는 전

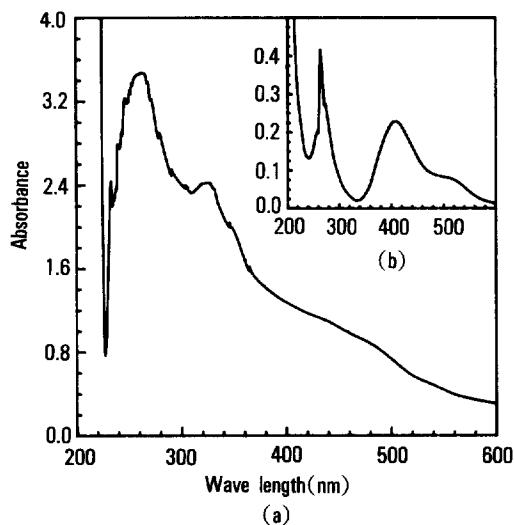


Fig. 8. UV/Vis. spectroscopy of (a) doped polyisoprene film and (b) pyridine-iodine mixture in n-hexane solution.

자공여체인 polyisoprene과 전자수용체인 iodine간에 형성된 complex에 의한 것으로 생각된다. 한편, iodine-doped polyisoprene에 대한 ESR(electron spin resonance)분석에 의해서는 라디칼의 존재를 확인하지 못하였기 때문에 radical cation species에 의한 전도도의 발현 가능성은 배제하였다.

Fig. 9에 heavily doping된 polyisoprene과 undoped polyisoprene의 적외선 흡수스펙트럼을 나타내었다. Undoped polyisoprene의 경우 $1665cm^{-1}$ 에서 $-C=C-$ stretching에 의한 흡수 peak가 나타나고 있으나 iodine-doped polyisoprene에서는 $1665cm^{-1}$ 의 흡수 peak가 red shift하여 $1590cm^{-1}$ 에서 나타나고 있다. 이것은 착체가 형성됨에 따라 polyisoprene에 존재하는 이중결합의 특성이 약화되었기 때문으로 생각되며, 결과적으로 $-C=C-$ 의 흡수밴드가 소멸되지 않은 것으로 보아 형성된 착체는 π -complex라고 생각된다. 또한 $844cm^{-1}$ 부근의 $=C-H$ bending에 의한 흡수밴드가 doped polyisoprene에서는 현저하게 감소함으로써 착체가 형성되었음을 강하게 시사해 주고 있으며, 이 사실은 doping후 필름이 매우 brittle해진다는 사실과도 일치하고 있다.

이상의 자외선-가시광선 분광 분석과 적외선 분광

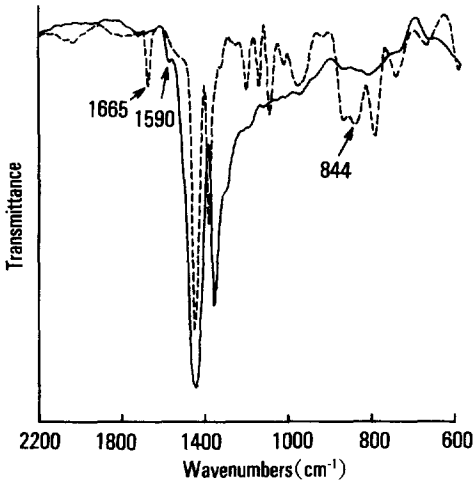


Fig. 9. FT-IR spectroscopy of polyisoprene films ; ---- : undoped, — : heavily doped by iodine.

분석 결과를 종합하여 볼 때, 분자상태의 iodine이 고분자 매트릭스 내에서 양이온과 음이온 상태로 해리되어 양이온인 I^+ 가 고분자내의 이중결합과 착체를 형성하며 동시에 I_3^- 또는 I_5^- 음이온이 형성된 착체에 counter ion으로 존재¹⁵함으로써 전도 발현에 기여한다고 사료된다.

전도가 발현되는 고진공 doping system에서는 고분자 박막의 자외선-가시광선 분광분석 방법을 이용한 정량적인 분석이 매우 어렵기 때문에, 전하이동 착체 형성에 관한 반응비를 알아보기 위해서 chloroform을 용매로 하여 액상의 자외선-가시광선 분광분석을 행하였다. Fig. 10에 polyisoprene과 iodine 및 polyisoprene-iodine 용액 각각의 chloroform 용액 ($1.0 \sim 10^{-2}M$)에 대한 자외선 흡수스펙트럼을 나타내었다. polyisoprene-iodine 용액의 경우 polyisoprene의 농도를 일정하게 하고 첨가하는 iodine의 양을 점차 증가시켜가며 흡수스펙트럼을 조사하였다. Polyisoprene-iodine 용액의 흡수스펙트럼에서 전자수용체인 polyisoprene과 전자공여체인 iodine 각각에서는 볼수 없는 새로운 흡수밴드가 290~300nm 부근에 나타나고 있다. 이 액상의 흡수스펙트럼을 doping된 필름의 자외선 흡수스펙트럼과 비교하여 볼 때, 290~300nm의 흡수밴드는 I_3^- 에 의한 것으

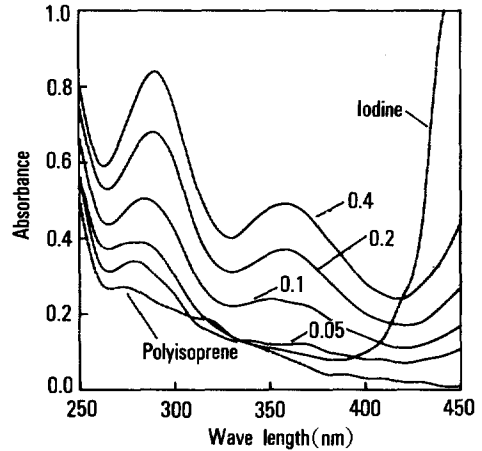


Fig. 10. UV/Vis. spectroscopy of polyisoprene with increasing amounts of iodine.(polyisoprene : iodine mole fraction)

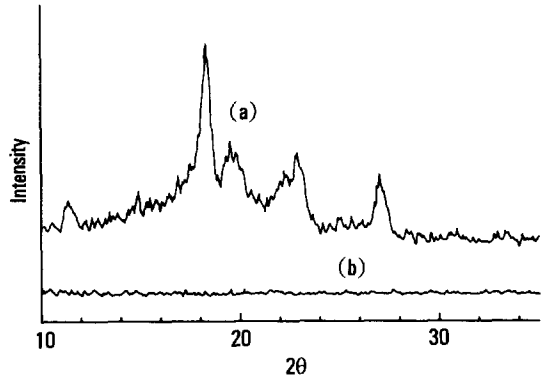


Fig. 11. X-ray diffraction intensity for trans-polyisoprene film ; (a) before doping, (b) after doping.

로 그리고 360~370nm의 흡수밴드는 polyisoprene과 iodine간에 형성된 착체에 의한 것이라고 간주될 수 있다. 또한 dopant농도가 증가 할수록 착체와 I_3^- counter ion의 특성 흡수밴드의 강도가 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 11에서는 doping이 polyisoprene 박막의 X-ray 회절 스펙트럼에 어떠한 영향을 미치는 가를 살펴해보았다. doping의 결과로 스펙트럼이 매우 broad해지며 heavily doped polyisoprene의 경우에는 결정에 의한 회절곡선을 전혀 볼 수 없는데 이는 doping과정에서 dopant species가 결정면 사이에 inte-

recalation되어 기존의 형성된 결정을 파괴하기 때문이라 사료된다.²⁰

Doping에 관여하는 치환체의 효과

전기전도가 전하이동 착체에서의 counter ion(I₃⁻ 또는 I₅⁻)에 기인한다고 생각되기 때문에, 전자공여체와 전자수용체간의 착체형성효율을 비교하여 봄으로서 polyisoprene과 polybutadiene를 같은 조건에서 doping하였을때 나타나는 전기전도도 증가의 차이를 설명할 수 있다. 착체의 형성효율은 각 system의 평형상수(K)값을 통하여 비교할 수 있으며, 평형상수(K)값은 Benesi-Hildebrand plot^{18~19}을 이용하여 iodine의 몰수 및 polydiene계 고분자의 반복단위의 수와 착체의 흡광도로부터 산출할 수 있다. 실험은 polymer와 iodine 각각의 용액을 제조, 혼합하여 전체 농도(polymer의 반복단위수와 iodine 분자수의 합)를 일정하게 한 상태에서 하였으며, polymer : iodine 몰분율이 0.4이하의 low doping level에서 하였다. 이러한 방법은 식 (2)와 같은 전자공여체와 iodine간의 착체형성반응을 가정한다.



D : electron donor

I₂ : iodine(electron acceptor)

이때 평형상수 K는 식 (3)과 같이 정의된다.

$$K = \frac{[C]}{([I_2] - [C])([D] - [C])} \quad (3)$$

[C] : 착체의 농도

[D] : 전자공여체의 농도

이때 [D] ≫ [C]이므로 [D] - [C]를 [D]로 대치하였으며, 식 (3)를 Lambert-beer의 흡광도와 농도에 관한 식 (4)과 조합하여 식 (5)를 얻을 수 있다. 1/[D]에 대해서 [I₂]/abs를 plotting하여 직선의 y절편으로부터 착체의 몰 흡광계수를 구하고 그 기울기로부터 평형상수값을 계산하였다.

$$\epsilon_c = (\log I_0/I) / [C] \cdot \ell \quad (4)$$

$$[I_2]/abs = \frac{1}{k \cdot \epsilon_c} \cdot \frac{1}{[D]} + \frac{1}{\epsilon_c} \quad (5)$$

ε_c : 착체의 흡광도

ℓ : sample cell의 길이(1cm)

Fig. 12에 polyisoprene과 polybutadiene의 경우에 Benesi-Hildebrand plots을 도시하였으며 Table 2에 그 결과를 나타내었다. Polyisoprene의 평형상수값이 polybutadiene보다 다소 크며, 이는 같은 조건에서 polyisoprene이 polybutadiene보다 높은 전기전도도를 나타내는 것과는 연관성이 있는 것으로 생각된다. 즉 고분자 이중결합의 전자밀도를 높게 하는 전자공여성 치환기의 효과에 의한 것으로, 전자공여성인 methyl group이 반복단위 하나당 치환된

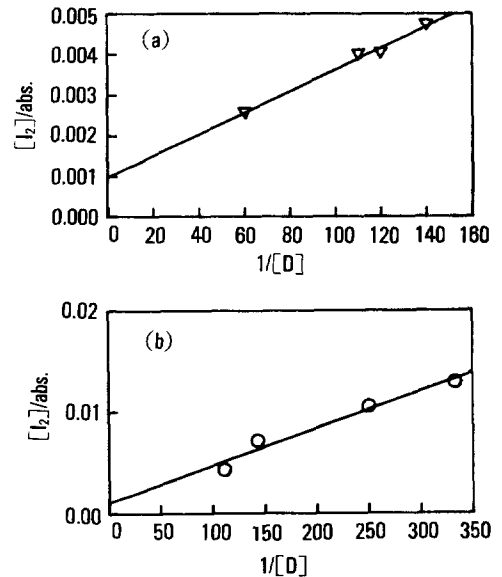


Fig. 12. Benesi-Hildebrand plots for (A) polyisoprene-iodine system, (B) polybutadiene-iodine system.

Table 2. Equilibrium Constants and Extinction Coefficients of Polyisoprene and Polybutadiene with electron Acceptor

Donor	Acceptor	λ _{complex}	ε	K
polyisoprene	I ₂	367nm	961	40
polybutadiene	I ₂	367nm	912	31

polyisoprene은 polybutadiene보다 전자밀도가 높아서 전자수용체와 쉽게 착체를 형성하기 때문이라 여겨진다.

본 연구실에서는 이러한 polydiene계 고분자의 iodine doping에 의한 전기전도도 발현에 있어 치환체에 대한 효과를 더 효과적으로 알아보고자, 음이온 중합에 의한 2,3-dimethyl polybutadiene과 polyisoprene-polybutadiene block copolymer등을 합성하여 계속 연구중에 있다.

결 론

본 연구에서는 비공액형 이중결합을 갖는 polydiene계 고분자에 전자수용체인 iodine을 doping하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. polyisoprene의 경우 iodine doping에 의해 9 orders 정도의 전도도 향상을 기할 수 있었으며 고분자 반복단위 1몰당 iodine 0.6~0.65몰이 도입되었을때 전도도가 포화값에 도달하였다.

2. doping 및 redoping 실험에서 최대 전도도에 도달하는 시간이 상당한 차이를 보이고 있으며 이는 doping된 고분자는 dedoping 후에도 착체를 형성하려는 성질이 남아 있기 때문으로 생각된다.

3. 자외선-가시광선 및 적외선 분광분석을 통하여 전자공여체인 polydiene계 고분자와 전자수용체인 iodine간에 π -complex의 형성과 I_3^- counter ion의 존재를 확인하였으며, 이 polyiodide counter anion chain을 통한 charge carrier의 이동으로 전기전도도가 이루어지는 것으로 사료된다.

4. Benesi-Hildebrand plot을 사용하여 polydiene계 고분자와 iodine간의 착체 형성반응의 평형상수 (K)값을 계산하였으며, polyisoprene과 polybutadiene의 doping에 의한 전기전도도의 차이는 치환체에 의한 착체 형성능력의 차이때문으로 생각된다.

본 연구는 문교부 1991년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사의 뜻을 표하는 바이다.

참 고 문 헌

1. H. Shirakawa, A.J. Heeger et.al., *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
2. L. W. Shackett and H. Eckhardt et.al., *J. Chem. Phys.*, **73**(8), 4098 (1980).
3. L. W. Shacklett and R. R. Chance et.al., *Synth. Met.*, **1**, 307 (1980).
4. G. E. Wnek and J. C. W. Chien, *Polymer*, **20**, 1441 (1979).
5. D. E. Gagnon and J. D. Capistran, *Polymer*, **28**, 577 (1987).
6. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and Gardidi, *Chem. Commun*, 635 (1979).
7. K. K. Kanazawa and A. F. Diaz et.al., *Synth. Met.*, **1**, 329 (1980).
8. G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electronal. Chem.*, **135**, 179 (1982).
9. G. Kossmehl and G. Chatzitheodorou, *Macromo. Chem., Rapid commun.*, **2**, 551 (1981).
10. J. C. MacDiarmid and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **13**, 193 (1986).
11. A. G. MacDiarmid and J. D. Chiang et.al., *Synth. Met.*, **18**, 285 (1987).
12. J. E. Formmer and R. R. Chance, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, vol. 5, 462, 1986.
13. M. Thakur, *Macromolecules*, **21**, 661 (1988).
14. M. Thakur and B. S. Elman, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2042 (1989).
15. Q. Y. Shang, S. Pramanick, and B. Hudson, *Macromolecules*, **23**, 1886 (1990).
16. S. Broman, *C & EN*, May 7, 53 (1990).
17. H. D. Bist and W.B. Person, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2750 (1967).
18. H. A. Bensi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
19. E. T. Kang, *Eur. Polym. J.*, **21**, 919 (1985).
20. R. H. Baughman and S. L. Hsu, *J. Chem. Phys.*, **68** (12), 5405 (1978).