

Iodine-Doping에 의한 비공액계 고분자의 전도거동에 대한 치환체와 Blends의 효과

임승순·유의상·노시태*
한양대학교 섬유공학과, * 화학공학과
(1993년 6월 4일 접수)

The Effect of Substituents and Blends on the Conduction Behavior of Iodine-Doped Polydienes

Seung Soon Im, Yeo Sang Yoo, and Si Tae Noh*
Dept. of Textile Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791 Korea
**Dept. of Chemical Eng., Hanyang Univ., Ansan 425-170 Korea*
(Received June 4, 1993)

요 약 : Iodine-doping에 의한 diene계 고분자의 전도 발현에 있어 고분자의 치환체가 전도도에 미치는 영향을 고찰하여 보았다. 전자 공여성 치환체인 methyl-group을 갖는 polyisoprene(PI)과 polydimethylbutadiene(PDMBD)의 경우 iodine-doping에 의해 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{S/cm}$ 정도의 전도도를 나타내었다. 또한 치환체가 없는 polybutadiene(PBD)는 약 10^{-7}S/cm 의 값을 나타내었으며, 전자 흡인성 치환체인 chloro-group을 갖는 polychloroprene(PC)은 전도도가 발현되지 않았다. 이러한 결과는 methyl 치환체가 이중결합의 전자밀도를 높여줌으로서 고분자와 iodine 간의 착체의 형성을 용이하게 하여주기 때문으로 생각된다. 고분자와 iodine간의 착체의 형성 반응에 있어 착체의 형성효율을 알아 보고자 Benesi-Hildebrand plot을 이용하여 평형상수 값을 계산한 결과 PI, PBD, PDMBD 및 PI/PBD copolymer가 각각 40, 31, 44.8, 37.5의 값을 나타내었다. 또한 PC/PDMBD 및 PC/PBD blends를 제조하여 각 혼합물에 있어 함량에 따른 전도도의 변화를 관찰하여, 낮은 농도의 PDMBD 및 PBD 함량에서는 전도도가 임계 percolation 농도에 의존한다는 것을 알 수 있었다.

Abstract : The effect of substituents on the conductivity of the Iodine-doped polydienes such as polyisoprene(PI), polybutadiene(PBD), polydimethylbutadiene(PDMBD) and polychloroprene(PC) was studied. PI and PDMBD having electron-releasing substituent(methyl-group) turned black upon doping and conductivities were in the range of $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{S/cm}$. The conductivity of PBD having no substituent was about 10^{-7}S/cm and, in the case of PC having electron-withdrawing substituent(chloro-group), remained as low as it was before treatment($\sim 10^{-12} \text{S/cm}$). These results showed that the inductive effect of the methyl substituent on the double bond enhances the electron-releasing tendency, so that the complex between polymer and iodine was formed with ease. In the reaction of complex formation, the equilibrium constant was calculated, using the Benesi-Hildebrand plots. The equilibrium constant of PI, PBD, PDMBD and PI/PBD copolymer were 40, 31, 44.8 and 37.5, respectively. PC/PDMBD,

PC/PBD and PI/PB blends were prepared and the conductivity was measured as a function of the component content. The conductivity of blends depended on the critical percolation concentration at the low concentration of a conductive component.

서 론

1987년 M. Thakur는 전자공여성 치환체를 갖는 비공액형 고분자를 iodine으로 doping하여, 약 10^{-2} S/cm 정도의 전기전도도를 얻음으로써 과거, 공액형 이중결합의 구조가 필수적인 요소로 인식되어 왔던 전기전도성 고분자의 전도기구 해석에 새로운 전도기구 model을 제시^{1,2}하였다. 곧 이어 B. S. Hudson등도 iodine-doping에 의한 비공액형 고분자의 전도발현에 대한 연구결과를 발표³하였으며 이러한 비공액형 이중결합을 갖는 고분자의 전도기구의 해석은 학계의 새로운 쟁점으로 부각되었다.⁴

비공액계 고분자의 iodine-doping에 의한 전기 전도기구는 크게 2가지로 제시된 바 있다. M. Thakur는 고분자 내부 이중결합의 산화에 의한 radical cation의 형성과 이에 따른 고분자 backbone을 통하여 일어나는 intra 및 inter hopping에 의한 전도기구²를 제시하였으며, G. E. Wnek 등^{4,5}은 iodine과 고분자의 이중결합 간에 형성되는 σ -complex에 의해 생성되는 counter ion인 polyiodide 사슬을 통한 전도기구를 주장하였다.

현재는, 용융상태의 iodine이 10^{-2} S/cm 정도의 전기 전도도를 갖는다는 사실⁶과 비공액 이중결합을 갖는 고분자의 산화 potential 조사를 통하여 선택된 iodine 이외의 다른 산화제로 doping 하였을 경우 전기 전도가 발현되지 않는다는 사실,⁵ 그리고 본 연구실에서도 확인한 바와 같이 ESR(Electron Spin Resonance)에 의해 radical cation의 존재를 확인할 수 없다^{5,7}는 사실등을 근거로 하여 G. E. Wnek등이 주장하는 I_3^- 와 I_5^- 등의 polyiodide chain을 통하여 이루어지는 hole에 의한 hopping mechanism^{3,4,5,8}이 설득력있는 학설로 인식되고 있는 실정이다.

본 연구실에서는 지난 연구⁷에서 비공액 이중결합을 갖는 polydiene계 고분자로서 trans-polyisoprene

(PI)과 cis-polybutadiene(PBD)을 선정하여 iodine-doping에 의한 전기적 성질을 조사한 바 있으며, ESR 과 UV- 및 IR-Spectroscope등의 분광학적 분석을 통해 전기 전도기구를 해석한 결과, iodine과 고분자의 이중결합간에 형성되는 착체인 polyiodide 사슬을 통해 전도가 이루어지는 것으로 추론^{3,5}하였으며, 전도발현에 기여하는 착체의 형성효율을 비교함으로써 각 고분자의 전도도 차이를 해명하였다.⁷

이번 연구에서는 비공액계 고분자의 iodine-doping에 의해 나타나는 전기 전도의 발현에 대한 치환체의 효과를 고찰하여 보고자, 중합물의 미세구조의 제어가 가능한 음이온 중합법을 이용하여 1,4-poly(2,3-dimethylbutadiene)(PDMBD)과 poly(isoprene-butadiene) block co-polymer(PI/PB copolymer)를 제조하여 iodine-doping에 의한 전도도의 변화를 살펴보았다. 또한, diene계 고분자들의 blends에 있어서 각 고분자의 함량에 따른 혼합상태와 전도도의 변화를 비교 분석하여 공중합체와 blends의 전도거동의 차이를 관찰하였으며, Benesi-Hildebrand plot^{9,10}을 이용하여 착체에 의한 전도도의 차이와 착체형성효율의 상관관계를 고찰하였다.

실 험

음이온 중합. 고분자의 미세구조 제어가 가능한 음이온 중합을 이용하여 PDMBD과 PI/PB AB block copolymer를 제조하였다. Block copolymer는 PI와 PB가 7 : 3이 되도록 설계하였으며 monomer로서는 PDMBD의 경우 2,3-dimethylbutadiene을, 그리고, copolymer의 경우 isoprene과 butadiene을 사용하였고, 개시제로는 두 경우 모두 secondary butyl lithium을 사용하였다. 정제된 THF(Tetrahydrofuran)을 용매로 하여 homopolymer의 경우 약 2시간 그리고 block copolymer의 경우 약 12시간 반응시켰

으며, 수율은 PDMBD와 PI/PB가 각각 75%, 80% 정도였다. 중합된 고분자는 핵자기 공명법(Nuclear Magnetic Resonance, Bruker AM-200)을 통하여 그 구조를 확인하였고, GPC(Gel Permeation Chromatography, Spectra-Physis SP 8810)에 의해 확인한 결과 중량평균분자량이 각각 65,000, 72,000 정도임을 알 수 있었다.

Blending. PDMBD와 polychloroprene(PC) 그리고 PBD와 PC를 chloroform을 용매로 하여 wt% 함량비가 각각 35 : 65, 50 : 50, 75 : 25로 하여 blending 하였다. 준비된 혼합용액은 spin coating법에 의하여 박막으로 제조하였으며 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-35CF)을 이용하여 제조된 film내의 각 고분자 함량에 따른 혼합 상태를 관찰하였다.

Iodine Doping 및 전도도 측정. 준비된 diene계 고분자들은 정제된 chloroform에 녹여 상온에서 1000~1200 rpm의 spin coating에 의해 10~15 μ m의 박막으로 제조하였다. Keithley 617 Programmable Electrometer를 이용한 4-probe 전기전도도 측정 장치의 전극과 연결된 백금선에, 준비된 film을 silver paste를 이용하여 line contact으로 접속시킨 후, 10⁻⁵ torr 정도의 진공 상태에서 iodine-doping과 동시에 전도도를 측정하여 시간에 따른 변화를 관찰하였다.

착체 형성 반응의 평형상수 계산. 비공액계 고분자를 iodine으로 doping하였을 때, 고분자 이중결합 내의 치환체에 따른 전도도의 차이가 나는 이유를 알아보기 위해, 연속 변환법에 의한 Benesi-Hildebrand plot^{9,10}을 함으로써 착체 형성효율을 비교하였다. 고분자와 iodine을 각각 chloroform에 녹여 농도 1.0~10⁻² 몰의 용액을 만들고, 각 용액의 적당량을 취하여 전체 농도가 1.0~10⁻² 몰로 일정한 혼합 용액을 만든 후, 혼합비에 따른 자외선-가시광선 분광 분석을 하였으며, 이 때 I₃의 몰흡광계수와 고분자 반복 단위의 농도를 이용, Benesi-Hildebrand plot을 함으로써 평형 상수 k를 구하였다.

결과 및 고찰

치환체에 따른 전기전도도의 변화. 지난 연구는 문⁵에서 자외선-가시광선 및 적외선 분광분석을 통하여 밝힌 바와 같이, iodine-doping에 의한 diene계 고분자의 전도 발현은 고분자내 이중 결합과 iodine 간에 형성된 착체에 의해 생성된 counter anion인 polyiodide chain을 통하여 이루어진다고 생각된다. 결국 doping중에 일어나는 전도 거동은 착체의 형성 효율에 의존하게 되며 이러한 이론에 근거하여 PI와 PBD의 전도 거동의 차이는 각 고분자에 존재하는 이중 결합의 착체 형성능력, 즉 이중결합의 전자 밀도에 따른 차이 때문이라고 추론하였다. 또한 이러한 결과는 Benesi-Hildebrand plot에 의해 구한 평형 상수값과 일치함을 보여 주었다.

고분자내 이중 결합의 전자밀도는 치환기의 종류에 따라 변하며, 결과적으로 iodine-doping에 의해 발현되는 전도도에 차이가 생기게 된다. 이러한 치환체에 따른 전도도 발현 거동을 doping 시간의 함수로써 Fig. 1에 나타내었다. 전자공여성인 methyl기로 치환된 PI 및 PDMBD의 경우 상대적으로 빠른 전도도의 증가를 보여, 약 20시간만에 포화전도도인 10⁻²~10⁻³S/cm 정도의 전도도를 보이고 있으나, 치

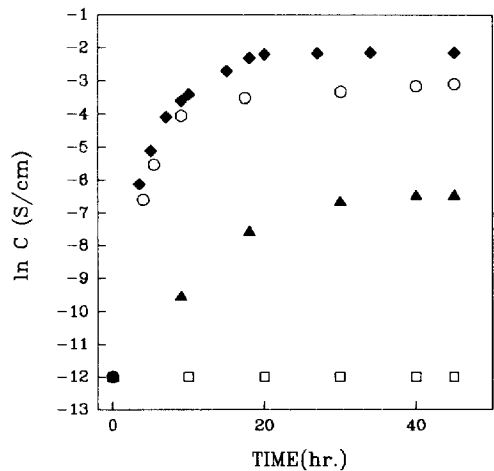


Fig. 1. Electrical conductivities of iodine-doped polydienes as a function of doping time. □— : PC, ▲— : PBD, ○— : PI, ◆— : PDMBD.

환체가 없는 PB의 경우에는 보다 완만한 전도도의 증가를 보여 약 30시간 후 $5 \sim 10^{-7} \text{S/cm}$ 의 전도도값을 얻을 수 있었다. 이러한 PI 및 PDMBD와 PB의 전도발현거동의 차이는 치환체에 의한 고분자내 이중결합의 전자밀도 차에 의한 것으로 해석할 수 있다. PC의 경우, 전도도의 발현을 전혀 볼 수 없었으며, 이는 전자 흡인성 치환체인 chloro-group에 의해 이중결합의 전자밀도가 낮아져 착체 형성에 어려움이 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 2는 PI/PBD AB copolymer 및 이와 같은 mole·비로 준비한 PI/PBD blends의 doping시간에 따른 전도도의 변화이다. Trans-PI와 cis-PBD는 상호 miscibility가 뛰어나 chloroform을 용매로하여 상온에서 blending하였을 경우 이 혼합물은 단일상을 나타낸다. PI/PBD blends를 이용하여 제조한 film의 iodine-doping에 의한 전도거동은 PI/PBD copolymer와 유사한 전도 거동을 보이는 것으로 보아 이때 전도도는 두 homopolymer의 혼합상태와는 관계없이 blends 또는 copolymer 단일부피내의 charge carrier의 농도에 의존하는 값이라 생각된다.^{11,12} PI/PBD의 copolymer와 PI 및 PBD homopolymer에 있어서 iodine concentration(고분자의 반복 단위 하

나당 도입된 iodine의 몰수)에 따른 전도도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 고분자의 반복 단위당 도입된 iodine의 몰수는 고분자 박막의 무게와 doping후 weight uptake 증가량의 차이로부터 계산하였다. PI의 경우 약 0.6몰의 iodine concentration에서 포화 전도도 값에 이르고 있음을 알 수 있으며¹³ PI와 PBD의 두 homopolymer의 경우에 있어 포화 전도도 이상에서의 iodine concentration의 증가는 단순히 film 표면에 증착되는 것으로 사려된다.⁵ Iodine concentration이 0~0.4몰의 범위에서 PI/PBD copolymer의 전도도값이 homopolymer에 비해 낮음을 볼 수 있는데 이는 고분자 내부로의 iodine 도입량이 적을 경우, PI/PBD 내부에 상대적으로 높은 전자밀도의 이중결합을 갖는 PI가 착체를 형성하기가 보다 용이하여 PBD보다는 우선적으로 착체가 형성되고, 이때 착체가 형성되지 못한 PBD는 오히려 전도를 방해¹⁴하는 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다. 0.4몰 이상에서는 copolymer의 전도도는 PBD의 포화 전도도값보다 더 높아지며 결국에는 PI와 유사한 전도도값을 얻을 수 있었다.

Blends의 함량에 따른 전기전도도의 변화. PD-MBD/PC, PI/PB, PBD/PC blends의 함량에 따른

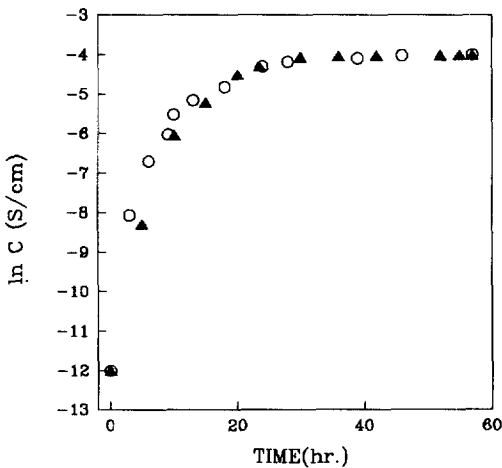


Fig. 2. Electrical conductivities of iodine-doped polydienes as a function of doping time. —▲— : PI/PBD block copolymer ; mol ratio(7 : 3), —○— : PI/PBD blends ; mol ratio(7 : 3).

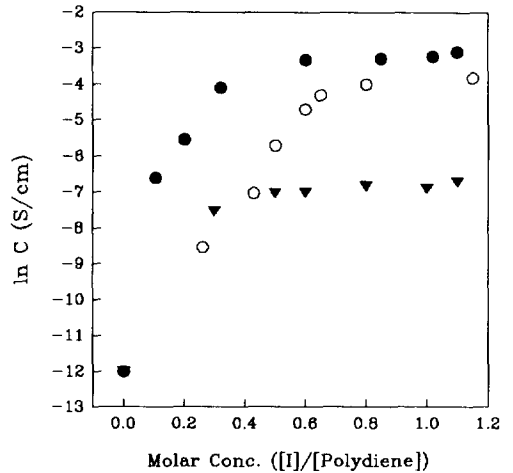


Fig. 3. Variation of electrical conductivity with molar concentration of iodine per a repeating unit of polydienes. —●— : PI, —▼— : PBD, —○— : PI/PBD block copolymer ; mol ratio(PI : PB = 7 : 3).

혼합상태 및 전도도의 변화를 관찰해 보았다. PI/PB blends는 두 homopolymer 간의 상용성이 매우 좋아 혼합비에 관계없이 상온에서 단일상을 보여주는 반면, PDMBD/PC와 PBD/PC의 blends는 상온에서 상분리가 일어난다. Fig. 4에는 PDMBD/PC 및 PBD/PC의 blends의 함량에 따른 혼합상태를 나타내었다. 중합하여 사용한 PDMBD은 PC에 비해 점도가 매우 낮아 Fig. 4의 (a)에서 보는 바와 같이

PDMBD/PC의 wt% 함량비가 35 : 65인 경우에는 흰 부분의 PC내에 PDMBD가 불연속적인 상을 형성하고 있음을 볼 수 있으며, PDMBD의 양이 50, 75 wt%로 커지는 Fig. 4의 (b)와 (c)의 경우 PDMBD의 연속된 상이 형성되고 있음을 알 수 있다. 또한, 점도가 비교적 높은 PBD와 PC의 blends에 있어서는 PBD/PC의 wt% 함량비가 35 : 65인 경우에도 PBD의 연속된 상을 관찰할 수가 있으며, PBD의 함량이

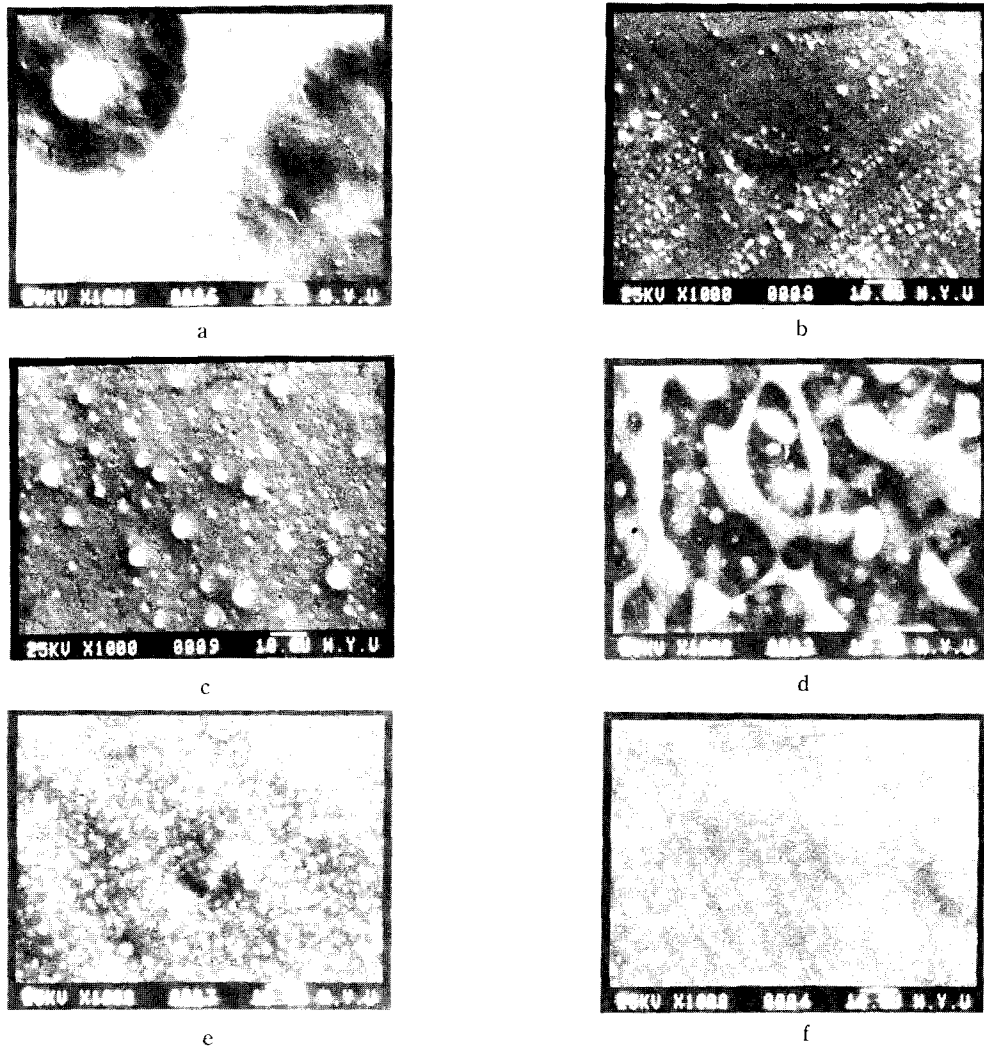


Fig. 4. Scanning electron micrographs for surface of polydienes blends ; PDMBD/PC[wt% ; 35 : 65(a), 50 : 50(b), 75 : 25(c)], PBD/PC[wt% ; 35 : 65(d), 50 : 50(e), 75 : 25(f)].

커질수록 PC가 작은 domain을 형성하여 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다.

이러한 결과는 Fig. 5의 iodine doping시 blend의 혼합비에 따른 전도도의 변화와 일치하고 있다. Fig. 5에서 단일상의 PI/PBD blend는 PI의 함량이 증가함에 따라 iodine-doping에 의한 포화전도도값이 약 10^{-7} S/cm에서 10^{-3} S/cm정도까지 직선적으로 변화하고 있으나, PDMBD/PC blends의 경우에는 PD-MBD의 양이 약 35 wt% 정도까지는 전도도가 발현되지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 앞의 SEM결과에서 보듯이 PDMBD의 양이 적을 경우 blend내에 PD-MBD의 불연속상이 형성되기 때문이라고 생각되며, PDMBD 함량 70 wt% 이상에서의 완만한 전도도의 증가는 blends내의 PDMBD가 이미 순수한 PD-MBD의 포화전도도값을 나타낼 수 있는 연속상을 형성하였기 때문이라고 생각된다.¹⁵ 이러한 결과는 PBD/PC blends의 경우에서도 나타나 PBD의 양이 20 wt%까지는 전도가 발현되지 않다가 PBD 함량 약 50 wt% 이상에서는 순수한 PBD만의 포화전도도값에 근접하고 있는데, 이는 Fig.4에 PBD/PC의 혼합비 35 : 65의 그림 (d)에서와 같이, 이미 연속상이 형성되기 시작한 것과 일치하고 있다. 결과적으로

PC를 포함한 blends의 iodine-doping에 의한 전도도의 변화는 blends내의 iodine doping에 의한 전도기구를 형성할 수 있는 PDMBD 및 PBD의 percolation 임계농도¹⁶에 의존하며 그 이상의 함량에서 blend film의 전도도값은 blend 내의 PDMBD 및 PBD의 양에 의해 결정되는 charge carrier의 양과 mobility에 의해 결정된다고 생각된다.

Fig. 6에는 혼합비가 65 : 35인 PDMBD/PC와 PBD/PC의 iodine doping 시간에 따른 전도 발현 거동을 나타내었다. Fig. 1의 iodine doping에 의한 homopolymer의 전도도 결과에서 나타난 바와 같이 전도 발현속도 및 포화전도도값이 PDMBD보다 낮은 PBD의 경우가 blends의 전도 발현거동에 있어 PC의 영향을 더욱 크게 받아 50~70시간이 경과한 후에야 안정한 전도도값에 이르고 있다.

착체 형성 효율의 비교. Iodine-doping에 의한 diene계 고분자의 전기전도도는 iodine과 고분자내 이중결합간에 형성되는 착체에 의해 생성된 polyiodide chain을 따라 일어난다고 생각되기 때문에, 전자 수용체인 iodine과 전자 공여체인 고분자 간에 다음과 같은 착체 형성반응을 가정함으로써 평형상수

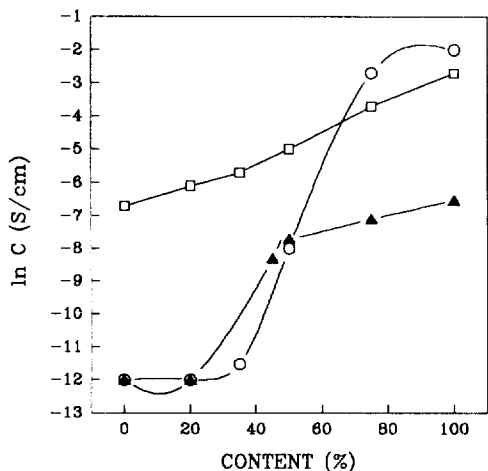


Fig. 5. Electrical conductivities of iodine-doped polydiene-blends with content of PDMBD(○), PBD(▲), and PI(□). —○— : PDMBD/PC blend, —▲— : PBD/PC blend, —□— : PI/PBD blend.

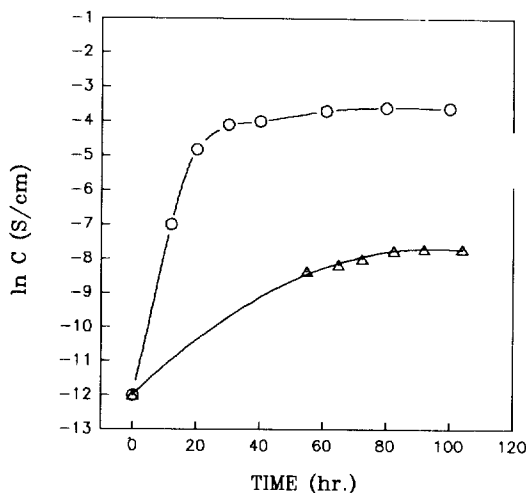


Fig. 6. Electrical conductivity of iodine-doped polydiene-blends as a function of doping time, —○— : PDMBD/PC ; wt% conc. ratio(65 : 35), —△— : PBD/PC ; wt% conc. ratio(65 : 35).

K 값을 구하여, diene계 고분자의 착체에 따른 전도도의 차이를 설명할 수 있다.



D : polymer(electron donor)

I_2 : iodine(electron acceptor)

식 (1)의 반응으로부터 구한 평형상수 K에 관한 식과 Lambert-Beer의 흡광도-농도에 관한 식¹⁷을 조합하여 식(2)를 구하였고, 연속변환법에 의해 구한 고분자내 이중결합의 농도 및 iodine의 농도와, I_3^- counter anion의 흡광도로부터 Benesi-Hildebrand plot을 작성하였다.

$$[I_2]/abs = \frac{1}{k \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{1}{[D]} + \frac{1}{\epsilon_0} \quad (2)$$

ϵ_0 : I_3^- 의 흡광도

l : sample cell의 길이(1 cm)

Fig. 7에 D-iodine system과 PI/PB blend-iodine system에 있어서의 Benesi-Hildebrand plot을 도시하였으며 외삽에 의해 구한 ϵ_0 를 이용하여 평형상수

Table 1. Equilibrium constants and Molar Extinction Coefficients of Polyisoprene and Polybutadiene with Iodine as an Electron Acceptor

Donor	Acceptor	ϵ_1	k
polyisoprene	iodine	961	40
polybutadiene	iodine	912	31
polydimethylbutadiene	iodine	1176	44.8
PI/PBD blend and copolymer (mol ratio 7 : 3)	iodine	960	37.5

K값을 구하였다. 이 결과를 지난 연구 논문에서 구한 PI, PB의 결과와 함께 Table 1에 나타내었다. Fig. 1의 전도도 결과와 어느 정도 일치하는 경향을 보이고 있으며 결과적으로, 전자공여성기로 치환된 이중결합일수록 전자밀도가 커져 iodine과의 착체 형성효율이 높아지는 것으로 생각되고, 이에 기인하여 포화 전도도값도 커지는 것으로 생각된다.

결론

본 연구에서는 비공액형 이중결합을 갖는 diene계 고분자를 iodine으로 doping함에 있어 고분자내 이중결합의 치환체에 따른 전도거동의 차이와 diene계 고분자의 blends에 있어 혼합비에 따른 전도도의 차이를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전자공여성기인 methyl기로 치환되어 있는 PI와 PDMBD의 경우, 치환체가 없는 PBD보다 전도발현속도와 포화전도도값이 크게 나타났으며, 이는 전자공여성치환체에 의해 이중결합의 전자밀도가 높아져 iodine과 착체를 형성하기가 보다 용이하기 때문으로 생각된다.

2. Diene계 고분자들의 blends를 iodine으로 doping하였을 경우의 전도도발현은 iodine과 착체를 형성할 수 있는 PDMBD 및 PBD의 percholation 임계 농도(각각 35, 20 wt%)에 의존하며, 이 이상의 함량에서의 전도도는 blends 내의 PDMBD 및 PBD의 양에 의해 결정되어지는 charge carrier의 양과 mobility에 의존한다고 생각된다.

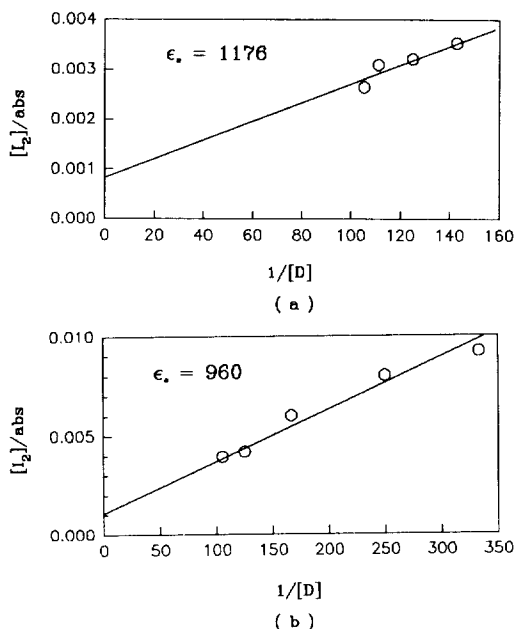


Fig. 7. Benesi-Hildebrand plots for (a) PDMBD-iodine system, (b) PI/PBD blend-iodine system.

3. Benesi-Hildebrand plot을 이용하여 착체 형성 반응의 평형상수를 통한 착체 형성효율을 알 수 있었으며, 이는 치환체에 따른 전도도값과 잘 일치하여 diene계 고분자의 iodine-doping에 의한 전도발현이 고분자와 iodine 간에 형성되는 착체 농도에 의존함을 확인하였다.

본 연구는 문교부 1992년도 교육부 신소재분야(비공액계 전도성 고분자) 학술연구조성비 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사의 뜻을 전합니다.

참 고 문 헌

1. M. Thakur, *Macromolecules*, **21**, 661 (1988).
2. M. Thakur and B. S. Elman, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2042 (1989).
3. Q. Y. Shang, S. Pramanick, and B. Hudson, *Macromolecules*, **23**, 1886 (1990).
4. S. Broman, *C & EN* May 7, 53 (1990).
5. D. H. Suh and G. E. Wnek, *Polym. Prepr.*, **31**(1), 410 (1990).
6. I. Rubinstein and E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.*, **108**, 191. (1980).
7. S. S. Im, S. T. Noh, D. K. Kim, and B. S. Kang, *Polymer(Korea)*, **16**(4), (1992).
8. S. N. Mott, "Conduction in Non-Crystallin Materials" Clarendon Press-Oxford, P. 27 (1987).
9. H. A. Bensi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
10. E. T. Kang, *Eur. Polym. J.*, **21**, 919 (1985).
11. H. K. Shim, R. W. Lenz, and J. I. Jin, *Makromol. Chem.*, **389**, 190 (1989).
12. R. M. Gregorius and F. E. Karasz, *Synthetic Metals*, **11**, 53 (1992).
13. Yoshinori KUWANE, *Polymer J.*, **12**(6), 387 (1980).
14. B. I Shklovskii and A. L. Efros "Electronic Properties of Doped Semiconductor" Navka Publishing House, Moscow, P.137 (1979).
15. J. L. Bredus and R. Silbeyeds, "Conjugated Polymers", Kluwer Academic Publishers, Netherland, P.179 (1991).
16. B. I Shklovskii and A. L. Efros "Electronic Properties of Doped Semiconductor", Navka Publishing House, Moscow, P.130 (1979).
17. J. F. Rabek "Experimental Methods in Polymer chemistry", John Wiley & Sons, P. 212 (1980).