

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H01B 1/12

C08G 73/08

(45) 공고일자 1991년05월22일

(11) 공고번호 특1991-0003209

|            |                                  |                  |               |
|------------|----------------------------------|------------------|---------------|
| (21) 출원번호  | 특1983-0005465                    | (65) 공개번호        | 특1984-0006502 |
| (22) 출원일자  | 1983년11월17일                      | (43) 공개일자        | 1984년11월30일   |
| (30) 우선권주장 | 442,399 1982년11월17일 미국(US)       |                  |               |
| (71) 출원인   | 세브런 리써취 캄파니                      | 제이. 에이. 부캐넌, 주니어 |               |
|            | 미합중국 캘리포니아주 샌프란시스코시 마케트 스트리트 525 |                  |               |

|          |                                   |
|----------|-----------------------------------|
| (72) 발명자 | 쉬게토 수주키                           |
|          | 미합중국 캘리포니아주 샌프란시스코시 12 애비뉴 679    |
|          | 빅터 피. 쿠르코프                        |
|          | 미합중국 캘리포니아주 샌 라파엘시 테라스 던프라이스 66   |
|          | 알버트 에이취. 슈 레더                     |
|          | 미합중국 캘리포니아주 리취몬드시 웨스트 찬슬러코트 6     |
|          | 피터 데니세비취 주니어                      |
|          | 미합중국 캘리포니아주 웨어헅스 케이스 케이드 드라이브 402 |
| (74) 대리인 | 황주명                               |

심사관 : 허상무 (책자공보 제2299호)

(54) 헤테로디아졸 전기활성중합체

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

헤테로디아졸 전기활성중합체

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 전기활성 유기중합물질에 관한 것이다. 보다 상세히 말하자면 본 발명은 사계에 도판트로서 알려진 전기활성제를 유기중합체와 결합시키는 것에 관한 것이다.

최근 유기중합물질을 전자를 내거나 받아 들이는 분자들과 반응시킴으로써 그들 유기중합물질의 실온 전기전도성을 조절하기 위한 연구가 행하여진바 있다. 전자를 내거나 받아들이는 분자들은, 사계에 일반적으로 각기 n-형 도판트와 p-형 도판트로 알려졌 있는 바, 이들은 유기중합물질들을 변형시킬 수 있으며, 이들 변형유기중합물질들은 반도체나 금속과 같은 실온 전기전도성을 띌 수 있는 것이다. 도판트 분자를 흡수함으로써 그 실온 전기전도율이 절연상태를 벗어나 필요에 따라 여러가지 크기로 조절될 수 있는 유기중합물질의 한 예로서 폴리아세틸렌이 있는 바, 이는 에이.제이.히이거의 수명의 미국특허 제4, 222, 903호로써 본 출원에 참고로 인용될 것이다. 도판트 분자를 흡수하여 절연상태를 벗어나 실온 전기전도율이 여러가지 필요한 크기로 제고될 수 있는 유기중합물질의 다른 예로서는 폴리-p-페닐렌, 폴리피롤, 폴리-1,6-헵타디엔 및 폴리페닐렌 비닐렌 등이 있다. 그러나 위 열거예들은 그 모두가 용해성 또는 용융성을 전혀 가지지 못하는 것들이고 따라서 다루기가 전혀 힘든 유기중합물질들인 것이다.

도판트의 도움을 받아 그 실온 전기전도성이 조절될 수 있는 유기중합체의 또다른 예로서 황화 폴리페닐렌과 폴리-m-페닐렌이 있다. 그러나 이들은 그 원래의 무가공상태에서는 다룰수가 있지만, 그들의 실온 전기전도성을 조절해 주는 도판트와 반응하고서는 불가역적 화학적 성질을 가지고야 만한다. 이 불가역성은 도판트로 처리된 유기중합물질들을 처리 불가상태로 만들어 버리는 것이다.

도판트제를 제거하더라도 이들 물질을 도판트에 의하여 조절되기 전에 그들이 고유하게 가지고 있던 화학적 구조를 회복하지 못한다. 무기물질인 질화물 화합물도 전도성 중합체로서 꼽을 수 있다. 그러나 이 또한 앞서든 중합물질과 마찬가지로 그 처리가 전혀 곤란한 물질이다.

아이 쇼포프 등은 "고분자 화학"지 179권(1978년간) 제 1 호 63-71면에서 (1, 3, 4-옥사디아졸-2, 5-디일-에티닐렌) 중합체와 (1, 3, 4-옥사디아졸-2, 5-디일-에티닐렌) 중합체의 합성에 관하여 설명하고 있다. 쇼포프 절연체의 성질을 가지는 이들 미처리 옥사디아졸 중합체가 전기전도성을 띌 수 있음을 증명하고 있다.

폭넓은 변화가 가능한 일정한 실온전도성을 가지는 전기전도성 유기중합물질을 가용화하는 것은 광

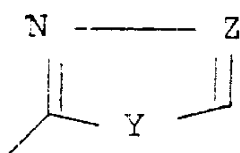
범위한 전자 장치에 공여하기 위하여 지극히 바람직한 일이다. 그 변화의 폭은 미처러 유기중합물질의 절연체 상태에서부터 반도체성을 지나 고도의 전도성을 지니는 금속상태에 이르기까지 넓으면 넓을수록 좋다.

그리고 이들 전기전도성 유기중합물질들은 필요에 따라 여하한 형태와 크기의 것도 만들어 낼 수 있도록 그 처리가 가능할 것이 요구된다. 처리 가능한 유기중합체들이란 액체 상태 즉 용융성과 유동성을 가지는 유기질 상태나 당해 유기중합물질의 중합화 반응 후의 용액상태로부터 필요한 대로 형성, 조형, 주형, 압착, 주조 등을 뜻대로 해낼 수 있는 물질을 말한다.

본 출원인들은 그 실은 전기전도성을 자유자재로 통어할 수 있는 도판트 함유 전기활성중합물질 즉 도판트 처리 유기중합체를 개발해 내었다. 전기활성중합체란 전자 수용 도판트 또는 전자 공여 도판트로써 처리되어 당해 중합체의 처녀상태시의 전도성보다 더 큰 전도성을 갖게된 중합체라고 정의된다. 이 전기활성 유기중합물질은, 그 자체로서 처리하기가 아주 쉽고 산화작용에 의한 분해를 거의 받지 아니하면 월등한 역활적, 열처리적성질을 지니는 중합체의 원상대로부터 그 중합체를 전도화 처리제 즉 전자받음 도판트나 전자 수용 도판트를 써서 변화 처리함으로써 제조된다. 그 전기활성 유기중합 물질은 이중원자로서 산소나 유황을 함유하는 1, 3, 4-헤테로디아졸의 순환단위와 전도화 처리제로서 구성되어 있다. 보다 상세하게 말하자면, 위 전기활성중합체는 전하상쇄이온성 도판트 즉 그 중합체의 전하와 반대의 성질을 가지는 전하를 띤 이온들을 충분한 농도까지 흡수한 하전 중합체이다. 이온성 도판트의 충분한 농도란 당해 중합체와 결합하여 그 중합체의 전도성을, 10% 또는 그 이상으로 현저하게 증대시키는 농도를 말한다. 순환단위들의 기는 2중 기이다. 2중 기들은 상호 직결되어 있으며, 접합 단위들을 통하여 연결되어 있는 수도 있다. "접합단위"란 위 2중 래디칼들을 연결시켜 중합체 고리를 만들 수 있는 원자 또는 원자단을 말한다.

본건 출원은 1982년 11월 17일 우리가 출원하여 현재제류중에 있는 공통된 내용을 가지는 일련번호 제 442, 397호의 "헤테로아졸 전기활성중합체"건 및 일련번호 제442, 398호의 "트리아졸 전기활성중합체"건과 관련된 것이다. 이들 출원건들은 그 각각이 모두가 5번 복구환식 고리계로 된 이중기 순환단위를 가지는 전기 활성중합체를 내보이고 있을 정도로 상호 밀접한 관련이 있는 것이다.

그리고 그들 고리계는 고리내에 1개 이상의 질소원자를 함유하고 있으며, 일반적으로 다음과 같은 구조식으로 표시될 수 있다.

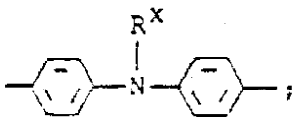
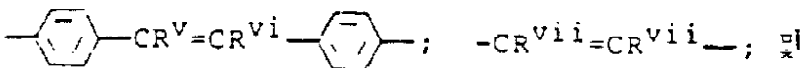
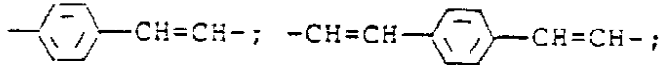
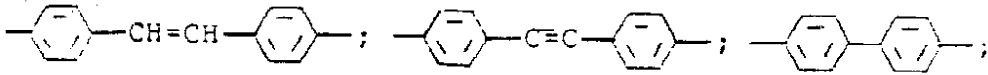
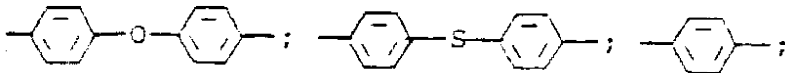
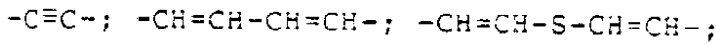
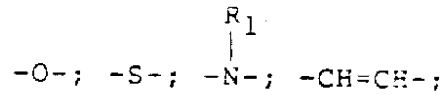


위 식에서 Y는 산소, 유황 또는 N-R인데, 여기서 R이라 함은 탄소원자를 1개 내지 6개 가지는 알킬기 또는 페닐기를 말한다. 또 위 식에서 질소 또는 탄소 R'인데, 여기서 R'은 수소, 1 내지 5개의 탄소원자를 가지는 알킬기, 페닐기 또는 중합체 사슬결합을 말한다. 이때 R'이 중합체 사슬결합이면 나머지 탄소원자 R기와 R'기들은 각각 별개의 헤테로디아졸 고리들인데 이들은 이종원소로서 산소 또는 유황을 함유하고 있다. 보다 상세히 말하자면, R와 R'는 다음 식을 가지는 것들로부터 추출된 옥사디아졸 2중기 또는 티아디아졸 2중기들이다.



보다 상세히 말하자면  $R$ 과  $R'$ 는 위에는 헤테로디아졸 2중기들이거나 아니면 직접 또는 접합단위들이  $X'$ 와  $Y'$ 를 다리하여 상호 결합된 이중기들의 결합체들이다.

접합단위인 X'와 Y'는 다음과 같은 것들로부터 선택할 수 있다.



여기서 R<sub>1</sub>은 로우어 알킬 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, 아릴, 싸이클로알킬 및 알콕시이고, R<sup>V</sup>, R<sup>VI</sup> 및 R<sup>VIII</sup>은 수소 또는 메틸, 메톡시, 할로겐 및 그 결합체들이며, R<sup>X</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬이다.

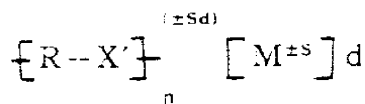
4, 4'-비페닐렌, 비닐렌, 1,4-페닐렌 및 아세틸렌 접합기들이 접합단위로서 좋다. 그중에서도 특히 좋은 접합단위는 1, 4-페닐렌과 4, 4'-V-알킬아미노디페닐렌이다.

분자의 중량이 전기활성중합체의 물리적 성질을 결정한다. n의 크기는 분자의 무게에 의한다. 줄기로는 n이 5에서 500사이의 것일때이다. 가장 줄기로는 n이 10에서 300사이의 것일 때이다. 중합체분자의 무게는 250에서 250,000사이이어야 한다. 줄기로는 10,000이상이 좋다. 처리하기 좋은 필름들은 분자의 무게가 10,000 이상 나가도록 n이 조정된 전기활성중합체를 써서 만든다.

전기활성중합체의 전도성을 원상중합체의 전도성보다 높이 제고하는 것은 d에 달려있다. d이 가(價)는 2n을 넘지 못한다. d를 증대시키면 전도성이 증대 조정된다. 반도체가 가지는 정도의 전도성을 일반적으로 d가 n가의 약 5%일때 즉 n이 100이라면 d가 5일때 얻어질 수 있다.

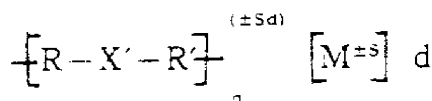
좋은 전기활성중합체는  $1 \times 10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  이상의 전도성을 가지도록 처리된 중합체들이고 줄기로는  $1 \times 10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  이상의 것이 가장 좋다. 전하상쇄이온성 도판트 M의 농도를 증대시켜가면 전도성이 높아져 금속과 같은 전도성을 가지게 된다. 전하상쇄 양이온성 또는 음이온성 도판트 M은 위예든 도판트들 사이에서 선택된다. M은 아래에서 선택하는 모든 중합체들에 대하여 효과가 있다.

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 들은 동종일 수도 이종일 수도 있다. a가 1이고 b와 c가 0이면 R'와 Y'는 없어지게 되어 그 중합체는 다음과 같은 식을 가지게 된다.



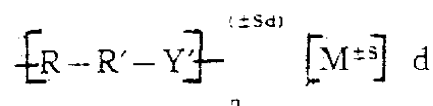
위 식에 해당하는 엔형 중합체로서는 전도화처리제로 처리된 폴리-1, 4-페닐렌-2, 5-(1, 3, 4-옥사디아졸)을 꼽을 수 있다. 또 위 식에 해당하는 피형 중합체로서는 전도화처리제로 처리된 폴리-4, 4'-엔-메틸아미노디페닐렌-2, 5-(1, 3, 4-옥사디아졸)을 꼽을 수 있다.

a와 c가 1이고 b가 0이면 Y'는 없어지게되어 그 중합체는 다음과 같은 식을 가지게 된다.

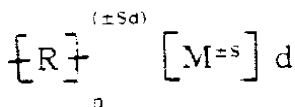


위 식에 해당하는 엔형중합체로서는 전도화 처리제로 처리된 폴리-5, 5'-(1, 4-페닐렌-비스-2, 2'-(1, 3, 4-옥사디아졸))을 꼽을 수 있다.

a가 0이고 b와 c가 1이면 X'는 없어지게 되어 그 중합체는 다음과 같은 식을 가지게 된다.



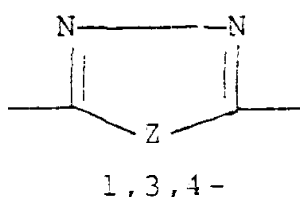
a, b 및 c가 0이면 R', X', Y'가 없어지게 되어 그 중합체는 다음과 같은 식을 가지게 된다.



위 식에 해당하는 엔형 중합체로서는 전도화처리제로 처리된 폴리-2, 5-(1, 3, 4-옥사디아졸)을 꼽을 수 있다.

본 발명의 중합체들은 결합중합시스템을 형성하기 위하여 상호결합된 이종원자단 고리화합물들이다. 여기서 관찰할 이종원자고리들은 이종원자로서 산소와 유황을 함유하는 헤테로디아졸들이다. 이 종류에 속하는 고리계로서는 옥사디아졸과 티디아졸의 2종이 있다.

본 발명의 대칭고리계에는 1, 3, 4-옥사디아졸과 티디아졸이 있다. 이들 고리계들은 직접적으로는 1개 또는 수개의 접합기(들)를 통하여든 서로 결합하여 250 내지 250,000 사이 (10,000이상이면 더 좋다)의 분자무게를 가지는 중합체를 형성한다. 그 고리계들을 결합시켜 중합체로 되게 하는 결합은 탄소원자들에게서 이루어진다. 이들 고리계들은 다음과 같은 식으로 가진다.



여기서 Z는 산소나 유황이다. 여기서 나오는 중합체들은 1, 3, 4-옥사디아졸 고리를 가지는 것들이다.

본 발명의 중합체들은 헤테로디아졸만 가지고서도 만들어 낼 수 있지만, 보다 좋은 것은 접합단위를 이루는 다른 기를 통하여 결합된 헤테로디아졸 고리들을 함유하고 있는 혼성중합체들이다. 이때 일반적으로 접합단위들은 헤테로디아졸 고리들의 결합을 유지시켜야 하며 접합단위 자체는 이종원자 고리계와 결합하거나 파이케도 중첩을 유지하여야 한다.

접합단위들은 산소, 유황, 셀레늄, 텔루리움, 단일치환 질소, 인, 비소나 안티몬을 포함하여 주기율표의 5B족 및 6B족 원소들과 같은 이종원자들로부터 가려 뽑을 수 있다. 좋기로는 이 접합단위들이 올레핀계나 아릴고리계와 같은 탄소공액근계일 때가 좋다. 접합단위들은 또 이종원자고리계로부터도 선택될 수 있다.

올레핀계 접합단위들은 올레핀계 2중결합이나 이중결합공액근계의 끝에서 수소원자를 제거함으로써 얻어지는 접합단위들이다. 전형적인 올레핀계 접합단위들은 에틸렌, 부타디엔, 씨클로펜타디엔, 디비닐에테르 등으로부터 얻어지는 접합단위들이다.

아릴고리계 접합단위들은 방향족화합물로부터 방향족 고리계안의 탄소원자들에 붙어있는 수소원자를 2개 제거함으로써 얻어진다. 전형적인 방향족 접합기로서는 벤젠, 나프탈렌, 디페닐, 디페닐에테르, 황화디페닐, 디페닐알킬아민, 안트라센 등으로부터 얻어지는 것들을 들 수 있다. 다른 아릴계 접합기들은 알킬계 또는 알케닐계 방향족화합물로부터 그 고리내의 또는 알케닐기내의 수소원자를 1개 또는 2개 제거함으로써 얻어진다. 이러한 접합기중 전형적인 것으로는 스티렌, 디비닐벤젠, 스티벤 등으로부터 얻어지는 것들을 들 수 있다.

이종원자 고리계접합단위들은 1개 이상의 질소원자를 함유하는 수 많은 5변 및 6변 이종원자고리계로부터 얻어지는 것들이다. 이들 이종원자고리계접합단위들은 n-형 중합체에 흡수되는 것이 좋다. 이들접합단위 들은 고리계를 이루고 있는 두개의 탄소원자 각각으로부터 수소원자를 1개씩 제거함으로써 얻을 수 있다. 전형적인 6변 접합단위로서는 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 1, 2, 4-트리아진, 1, 3, 5-트리아진 등으로부터 얻어낸 것들을 들 수 있다. 전형적인 5변 접합단위로서는 1, 3-디아졸, 1, 3-옥사졸, 1, 3-티아졸, 1, 3, 4-트리아졸 등으로부터 얻어진 것들을 들 수 있다. 결합되어 있거나 파이케도 중첩을 유지하는 용융이종원자고리계도 접합단위로써 적합하다.

본 발명의 전기활성중합체로 제조회에 있어서 시발적 물질은 헤테로디아졸 순환단위를 가지는 중합체 및 혼성중합체이다. 이때 그 순환단위는 이종원자로서 산소 또는 유황을 함유하고 있다. 구체적으로 말하자면 그 순환단위들은 옥사디아졸 또는 티아디아졸들이다. 이들 중합체 및 혼성중합체는 여러가지 방법으로 합성되어 잘 알려진 물질들이다.

본 발명의 화합물들은 헤테로다이졸 중합체를 화학적 또는 전기화학적으로 처리하여 준비한다. 이들 중합체들은 시발물질이 무엇이냐, 얻어내고자 하는 헤테로디아졸 고리계가 무엇이냐에 따라 여러가지로 선택이 가능한 과정들을 거쳐 만들어 진다. 만족스러운 방법은 아래에 보는 바와 같다.

#### [1, 3, 4-헤테로디아졸]

1, 3, 4-옥사디아졸은 히드라진과 2염기산 또는 그 유도체로부터 만들어진다. 한가지 방법은 산과

히드라진의 물의 수를 같게 하여 높은 온도에서 반응시켜 미처리 중합체를 만들어 내는 것이다. 이 과정은 문헌으로 발표된 바 있다(제이.폴링, 싸이언스, 3, 45(1965)참조). 위 반응은 폴리포스포릭 애시드 또는 황산 등과 같은 안정온도하의 불활성용매내에서 수행되어야 한다. 반응온도는 섭씨 100도 내지 250도면 되는데, 좋기로는 140도 내지 180도가 좋다.

본 발명에 있어서와 같은 미처리중합체를 준비하는 또 한가지 방법은 2염기산의 디히드라지드를 준비하여 이를 같은 물의 2염기산과 반응시키는 것이다. 이 방법은 2개의 다른 접합단위들은 번갈아 흡수될 수 있어 좋다. 디히드라지드의 준비과정은 잘 알려져 있다(제이.폴링, 싸이언스 A2, 1157(1964)). 이 방법은 제 2 단계 조건은 위에 설명한 제 1 방법의 조건과 동일하다.

티다이줄계 화합물들은 옥사디아줄을 준비할때 사용되는 방법과 동일한 과정에 의하여 2티온산으로부터 만들어진다. 나아가 옥사디아줄 중합체를 5황화인과 함께 다중인산과 같은 고온에서 끓인 산성 용매에 넣고 가열하면 그 옥사디아줄 중합체가 티아디줄 중합체로 변환되는 수가 있다. 이 반응의 온도는 섭씨 150도 내지 300도이면 되지만 좋기는 200도 내지 250도가 좋다.

본 발명에 있어서 티아디아줄 중합체를 준비하는 또 하나의 방법은 먼저 같은 물의 적당한 2염기 산 염화물과 히드라진으로부터 선행의 폴리히드라지드를 뽑아내어, 위에서 본 바와 같이 고온으로 끓인 용매속에서 가열하여 황화인과 반응시키는 것이다. 이 방법이 좋은 방법이다.

티아디아줄 중합체를 만드는 또 다른 한 방법은 히드라진이나 그 염을 같은 물의 적당한 디티오아미드와 반응시키는 것이다. 이 과정의 용매조건 및 반응조건은 위 다른 방법에서 본 바와 동일하다. 시발물질은 디티오아미드는 황화수소와 디니트릴을 반응시켜 얻을 수 있다.

위 과정들에 있어서 유용한 2염기산은 이전에 설명된 바 있고 자요로이 사용할 수 있는 잘 알려진 화합물이다. 히드라진도 상업적으로 이용 가능한 물질이다. 이는 그대로 사용될 수도 있으나 다루기 쉽도록 염의 상태의 사용함이 보통이다. 그러한 염으로서 황산염, 4불화염, 할로겐화염 또는 인산 염 등이 좋다.

중합화의 결과로 섬유, 리본 또는 프리-스탠딩 필름같은 물질들이 용액으로부터 생성된다. 이 용액은 바라는 중합체를 황산, 포름산, 메탄 술폰산 또는 다중인산 따위의 용매에 용해시켜 만든다. 용해온도는 일반적으로 섭씨 20도 내지 100도이다. 중합체들은 염기성 응고배드에서 섬유, 리본 또는 프리-스탠딩필름과 같은 고품으로 응고된다. 프리-스탠딩 필름은 위 용매에 2 내지 25%의 중합체를 용해시킨 용액으로부터 생성된다. 농도가 10%를 넘을 경우 생성되는 필름은 비등방제로 나타난다. 이 비등방성은 비등방성 방향으로 전도성을 높여준다. 물과 같은 양자성 용매에 용해시킨 트리에틸 아민 따위의 아민계 물질 특히 에틸알콜이 응고 배드로서 좋다. 배드는 용매내의 중합체 용해온도보다 저온을 유지하여야 한다. 보통 응고 배드의 작동온도로서 실내온도가 이용된다. 생성물된 물질은 건조시켜야 하는데, 온도를 보통 섭씨 60도쯤으로 높이고 압력을 낮추는 것이 건조 과정을 가속시킨다. 건조 작업은 중량저감 현상이 멎을때까지 계속한다. 대안으로서는, 필름들은 물로된 응고배드에 넣어 중탄산염 수용액으로 중화시키는 방법이 있다. 중화시킨 필름들은 물에 씻어 섭씨 60도 내지 100도로 온도를 높이고 압력을 낮춘 상태에서 건조시킨다.

위에서 본 과정에 의하여 이중원자고리계 중합체들로부터 바라는 물질을 만들어 낸 후에는, 그 물질을 예컨대 화학적 또는 전기화학적으로 처리하여 전기적으로 활성화시킨다. 위 물질들은 중합체와 도판트를 안정상태에 둘 수 있는 기체중에서 그 물질들을 적당한 전도화 처리제 즉 도판트와 접촉시킴으로써 전기적으로 활성화될 수 있다. 안정기체는 그 대기가 중합체나 도판트 또는 전기활성중합체와 반응하지 아니하는 기체를 말한다. 예컨대, 아르곤이나 헬륨 또는 질소따위가 그것이다. 위 처리 작업은 또 테트라하이드로푸란이나 아세토니트릴 따위의 액체성 안정매체속에서도 수행될 수 있다.

도판트들은 산성화분자(전자수용분자)이거나 환원화분자(전자방출분자)이면 된다. 어느 도판트고 간에 기체 또는 증기상태이거나 수용액 또는 수용액인 것이다. 좋기로는 산소와 습기가 도판트 처리과정중에서 그후에는 제거되는 것이 좋은데, 이는 전도성 중합체들이 산소나 습기와 접촉하면 전도성을 잃는 성질이 있기 때문이다.

중합체는 이를 테트라하이드로푸란 수용액내에서 예컨대 나프탈렌화 나트륨이나 나프탈렌화 칼륨 또는 안트라센화 나트륨 따위의 나프탈렌화 알칼리 또는 안트라센화 알칼리의 전도화 처리제와 접촉시킬 수 있다. 전도화 처리제의 농도는 테트라하이드로겐이나 기타의 적당한 용매내서 0.001 내지 1몰이면 족하고, 좋기로는 0.01 내지 0.5몰이 좋다. 다른 도판트 처리방법은 미국특허 제4, 204, 216호에서 시사되고 있으며 본 출원에도 참고로 소개한다.

전도성의 제고 및 도판트의 중합체 주입현상은 중합체의 색깔이 변화하는 것을 보고 관찰할 수 있다. 예컨대, 원상중합체는 황색이나 오렌지색 또는 갈색인데, 도판트 처리를 하게 되면 금속성 광택을 가진 녹색이나 청색 또는 흑색으로 변한다. 그리고 전도성은 그 색깔에 따라 여러가지 강도로 제고된다.

위와는 달리 전기화학적 기술을 사용하여서도 중합체들은 전도체로 산화시키거나 환원시킬 수 있다. 전기화학적 도판트 처리방법에 관하여 말하자면, 이 방법에 있어서는 중합체를 적당한 전해질 용액에 넣어 그 중합체를 전류의 방향에 따라 환원되거나 산화되며, 주어진 전해질로부터 나오는 전하상쇄양이온 또는 음이온은 중합체에 흡수된다. 이 처리방법 또한 위에 말한 바와 같은 색깔의 변이를 수반한다. 이와 같이 중합체는 전해질용액에 어떠한 하전이온이든지 적당히 있거나 하면 그 이온으로써 전기화학적으로 도판트처리가 가능한 것이다. 전해질 용액은 용매에 용해시킨 염으로 구성된다. 적당한 용매로서는 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란, 2-메틸-테트라하이드로푸란, 탄산프로필렌, 디메틸포름아미드, 술폰시하디메틸 등을 들 수 있다. 그밖의 전해질로서 들 수 있는 것에 관하여는 1981년 12월 28일 출원된 제국 "전기활성중합체로 제조된 전지"이 미국특허 제334, 509호에서 자세히 설명되고 있으며, 이는 본 출원에서도 참고로서 전적으로 인용한다. 적당한 양이온으로서

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$  및  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ 를 들 수 있다. 적당한 음이온으로서는  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  및  $\text{PF}_6^-$ 를 들 수 있다. 도판트처리도는 사용전류를 강도를 제어하거나(전류적 조절) 상대전극에 대한 중합체 전극의 전위를 제어함으로써(전위적 조절) 중합체에 주입되는 전하량을 전기화학적으로 조정하여 쉽게 조절할 수 있다.

위에서 본 전기화학적 도판트 처리방법은 완전한 가역성을 가진다. 도판트 처리과정에서 사용된 것과 반대의 전류를 통하기만 하면 중합체는 역처리되어 그 원래의 중성적 절연상태로 되돌아 간다. 역처리를 완전히 하면 중합체의 색깔은 그 원래의 색으로 환원된다. 그리하여 예컨대 환원된 전동성 폴리옥사디아졸 중합체는 중성적 절연체로 다시 완전히 산화될 수 있으며, 이때 전기화학적 환원과 정에서 흡수된 전하상쇄 양이온들을 전기화학적 재산화 과정에서 당해물질로부터 추출된다.

위에서 염기성 이중원자고리계의 제조방법을 설명하였는바, 이제 본 발명의 몇가지 예를 다음과 같이 예시하나 본 발명의 범위가 이들에 국한되는 것은 아니다. 본 발명의 주안점은 이 방법의 표준적 기수를 자리잡은 처리법에 있다.

#### [실시에 1]

폴리-1, 4-페닐렌-2, 5-(1, 3, 4-옥사디아졸)

#### [가. 조제]

온도계, 교반기 및 깔대기가 장치된 200밀리리터들이 3경부 플라스크에 115.4%짜리 다중인산 110그램과 황산 히드라진 6.6그램(0.05몰)을 채웠다. 이 혼합물을 섭씨 130도로 가열하고, 이때 테레프탈산 6.93그램(0.0417몰)을 첨가하였다. 온도를 섭씨 140도까지 올려 그 상태로 5시간 동안 놓아두었다. 마지막으로 온도를 180도로 올려 3시간을 더 놓아 두었다. 이 과정은 통하여 이 조반응 혼합물의 점성이 증가하였다.

이 중간생성물인 조탄력성 물질을 반응 플라스크로부터 꺼내서 물과 함께 비이커에 넣었다.

이 질퍽한 물질을 혼합기에 넣고 세척수가 중성이 될때까지 되풀이하여 세척했다. 그리고 나서 고흡 중합체를 5% 짜리 탄산나트륨 500밀리리터 속에 넣고 16시간 동안 교반하였다. 고체를 여과시켜 물로 씻고 건조시킨 다음 여기에서 열은 오렌지색의 폴리-1, 4-페닐렌-2.5-(1, 3, 4-옥사디아졸) 6.1그램을 넣었다. 이 생성물은 농축황산에 용해될 수 있었다. 황산에 대한 무게비 0.276퍼센트의 용액을 만드니 그 점성은 1.1223센티스토크로 나타났다.

#### [나. 화학적 도판트처리]

실시에 1-가의 생성물 0.5184그램을 농축황산 9.9416그램에 넣고 용해시켜 무게비 4.96퍼센트의 농도를 가지는 밀랍빛 용액을 만들었다. 7밀리짜리 따뜻한 닥터 블레이드를 사용하여 이 용액으로부터 필름상태의 물질을 건져 유리접시에 놓았다. 필름이 담긴 유리접시를 즉시 트리에틸아민 10%의 에탄올수용액에 넣었다. 그 필름은 접시로부터 떨어져 나와 부유했다. 중화 후에 이 필름은 수은계 압력 25밀리리터, 온도 섭씨 60도에 진공관에서 16시간 동안 건조되었다.

중화 후에 이 필름은 수은계 압력 25밀리리터, 온도섭씨 60도의 진공관에서 16시간 동안 건조되었다. 건조된 필름의 두께는  $6.14 \times 10^{-4}$  센티미터, 색깔은 노란크림이었다.

건조된 필름을 유리슬라이드에 놓고 테트라하이드로푸란으로 적셨다. 그런 다음에 그것을 안트라센화 나트륨 0.088몰의 테트라하이드로푸란 수용액과 접촉시켰다. 필름은 붉은 색으로 변하더니 이윽고 녹색 금속성 광택을 띠었다. 4-포인트 시험장치를 사용하여 전도율을 측정하였더니 이 화학적 처리필름은 10지이멘스 퍼 센티미터의 전도율을 보였다.

#### [다. 중합체의 금속산성 전기화학적 처리]

실시에 1-가의 생성물을 농축 황산에 용해시켜 무게비 2.56퍼센트가 되게 하였다. 직경 0.5밀리미터 짜리 플라티늄선을 위 용액에다 담그었다. 플라티늄선을 용액에서 꺼낸 다음 묻은 액체를 부드럽게 닦아내고 나서 다시 그것을 순환 대기상태에서 30분간 수조에 넣었다. 그리고 나서 그것을 5%의 중탄산나트륨 용액에 16시간 동안 담그었다. 그런 다음 그것을 물로 세척하고, 아세톤으로 헹구고 나서는 진공 상태에서 건조시켰다.

생성된 중합체 껍질의 그 금속선을 순환볼타계로 분석했다. 이 분석에 사용된 전해질은 4불화 4에틸 암모니움 0.1몰 농도의 아세토니트릴 수용액이었다. 대로 전극을 은과 질산은으로 하여 측정하여 이를 표준 카로멜전극을 써서 볼타지로 전환시켰다. 그 결과 표준카로멜전극에 대한 가역적 환원전위 -2.1볼트가 나왔다.

#### [라. 필름의 전기화학적 도판트 처리]

3밀리 짜리 닥터블레이드를 사용하여 실시에 1-나에서와 같은 처리법을 써서  $1.2 \times 10^{-3}$  센티미터 두께의 필름을 준비하였다. 이 필름을 4불화 4에틸암모니움 0.1몰 농도의 아세토니트릴 수용액에 넣었다. 필름을 평평하게 펴서 황금 작용 전극에다 견고하게 접촉시켰다. 은과 질산은의 대조전극 및 플라티늄 보조전극을 용액에 넣었다. 작용전극전위를 차당 10밀리볼트의 비율로 -0.5볼트로부터 -2.5볼트로 만들었다. 그러고나서는 전기화학적 도판트처리를 일으키기 위하여 10분간을 -2.5볼트로 유지시켰다.

그 10분이 지나 필름을 전해질로부터 꺼내어 아세토니트릴로 적셔서 4분간 건조시켰다. 위에 말한 4-포인트 시험장치가 이 필름의 전도율을 측정하는데 사용되었다. 평균치가 1.01씨이멘스 퍼 센티미터로 측정되었다.

[마. 조 제]

다중이산에다 같은 물의 테레프탈산과 테레프탈오일 디히드라지드를 넣고 혼합하여 반응시켜 동일한 중합체를 준비하였다.

[실시에 2]

1, 3- 및 1, 4-페닐렌 단위 함유 1, 3, 4-옥사디아졸의 임의 혼성중합체

[가. 조 제]

실시에 1-가의 장치에 110그램의 다중인산을 장전하였다. 섭씨 140도를 가열한 후, 여기에다 6.6그램(0.05몰)의 황산 히드라진을 첨가하고 나서 이소프탈산과 테레프탈산을 각 3.47그램(0.0417몰)씩 넣고 뒤섞었다. 가열은 섭씨 140도로 4시간 계속되게 하고 나서 2시간 동안 180도로 가열되었다.

생성물을 실시에 1-가에서 본 혼합기에 넣고 분쇄했다. 그다음 그것을 10%의 트리에틸아민 에탄올 용액과 섞어 중화시켰다. 에탄올로 세척하고 건조시킨 후 6.11그램의 바라던 혼성중합체를 얻어 내었다. 무게비 0.272퍼센트의 농축황산 용액을 만들고 보니 0.715센티스투우크의 점성을 보였다.

[나. 화학적 도판트 처리]

실시에 2-가의 중합체 0.52그램을 10.05그램의 메탄술폰산에 용해시켜 4.29%의 용액을 만들었다. 7밀리 닥터 블레이드를 사용하여 그 용액으로부터 필름을 추출했다. 생성된 필름을 10%의 트리에틸아민-에탄올용액에 넣어 중화시켰다. 앞에서와 같이 건조시키니 필름은 투명하고 옅은 크림색을 띠었다.

위 필름을 테트라하이드로푸란과 접촉시킨 다음 안트라센화 나트륨 0.088몰 농도의 테트라하이드로푸란 수용액에 담그었다. 필름의 색깔은 암갈색으로 바뀌었다. 4-포인트 시험장치의 압력으로 필름이 각각이 찢어지는 바람에 전도성 측정은 실패로 돌아갔다.

[실시에 3]

대용 1, 3- 및 1, 4-페닐렌 단위 함유 1, 3, 4-옥사디아졸 혼성중합체

[가. 조 제]

실시에 1-가의 장치에 110그램의 다중인산, 3.49그램(0.0291몰)의 이소프탈산, 4.07그램(0.021몰)의 테레프탈오일 디히드라지드 및 1.04그램(0.008몰)의 황산히드라진을 장전했다. 이 혼합물을 섭씨 140도로 60시간, 180도로 8시간 가열하였다.

실시에 2-가에서와 같은 작업을 한 후, 16시간에 걸쳐 에탄올을 써서 중합체를 추출해냈다(속슬레 추출기). 진공관에 넣고 섭씨 60도에서 건조시킨 후, 1, 3, 4-옥사디아졸 단위를 가지거나 아니면 2, 5-위치를 통하여 1, 4-페닐렌 및 1, 3-페닐렌 접합단위에 부착된 중합체를 5.92그램 얻어냈다.

[나. 전기화학적 도판트처리]

플라티늄선에 실시에 1-다의 처리법을 써서 실시에 3-가의 중합체로 껍질을 씌웠다. 순환볼타게 분석을 앞에서 본 바와 같이 시행하니 표준카로멜 전극에 대한 환원전위 가-2.1볼트로 나왔다. 장전, 비장전을 반복적으로 계속하니 전류가 누에 띠게 떨어졌다.

[실시에 4]

1, 4-페닐렌 접합단위를 가진 옥사디아졸과 티아디아졸의 임의 혼성 중합체

[가. 조 제]

교반기, 온도계, 질소주입튜브 및 냉각기가 달린 200밀리리터들이 3경부 플라스크에 다중인산 120그램을 넣었다. 이것을 섭씨 140도로 가열한 후 황산 히드라진 7.8그램(0.06몰)을 첨가했다. 그 다음 테레프탈산 6.93그램(0.0417몰)과 5황화인 4.44그램(0.02몰)의 혼합물을 첨가했다. 140도로 가열하기를 24시간 계속했다.

이 생성물에서 실시에 1-가에서 설명한 작업을 가하여 원하던 혼성중합체 5.92그램을 얻었다. 유황 분석을 하니 옥사디아졸 단위의 수가 티아디아졸 단위의 수보다 많은 것으로 나타났다.

[나. 화학처리]

실시에 4-가의 혼성중합체를 써서 두께  $9.67 \times 10^{-4}$  센티미터의 필름을 만들었다. 실시에 1-나의 처리법을 써서 그 필름을 처리, 전도성을 검사했다. 4-포인트 시험장치를 써보니 0.5279씨이멘스 퍼센티미터의 전도치로 나타났다.

[다. 전기화학처리]

실시에 4-가의 중합체를 써서 실시에 1-다와 같은 방법으로 금속선에 껍질을 씌웠다. 가역적 환원전위는 표준 카로멜 전극에 대하여 -2.1볼트였다.

[실시에 5]

옥사디아졸 및 티아디아졸의 임의 혼성중합체

[가. 조 제]

실시에 4-가의 처리법을 따랐다. 다만 가열만은 섭씨 140도로 24시간 가열한 후, 온도를 170도로 높였다. 이 온도를 3시간 지속시킨 후, 43.5그램의 다중인산을 넣고 180도로 5시간 가열했다.

중합체 생성물은 매우 거칠었다. 그것을 혼합기에 넣고서 정교한 입자로 분해했다. 중합체를 여과시켜 분리하고, 트리에틸아민으로 중화시켜 뜨거운 에탄올로 세척한 다음 속슬레 추출기에서 약 60시간에 걸쳐 에탄올을 써서 중합체를 뽑아내었다. 건조시킨 후의 생성물은 무게가 6.7그램이었다. 유황분석을 해보니 그 중합체는 티아디아졸 단위가 옥사디아졸 단위보다 더 많은 것으로 나타났다.

#### [나. 화학처리]

실시에 5-가의 혼성중합체를 실시에 1-나의 방법을 써서 두께  $1.11 \times 10^{-3}$  센티미터의 필름으로 만들었다. 그러나 용매는 황산을 쓰지 않고 메탄 술폰산을 사용하였다. 4-포인트 시험기술을 전도성을 측정하니 0.185씨이멘스 퍼 센티미터로 나타났다.

#### 다. 전기화학처리

플라티늄선에 실시에 5-가의 혼성중합체 껍질을 입혔다. 이 물질을 순환 볼타계로 분석하니 표준카로멜전극에 대한 가역적 환원전위가 -2.0볼트로 나왔다.

#### [실시에 6]

폴리-1, 4-페닐렌-2, 5-(1, 3, 5-티아디아졸)

#### [가. 폴리-1, 4-페닐렌디히드라지드의 준비]

실시에 1-가의 장치에 헥사메틸포라미드 100밀리리터와 리튬염 15그램을 넣었다. 실온 상태에서 약 10분간을 교반한 후 테레프탈오일 디히드라지드 3.88그램(0.02몰)(제이.에이.씨.에스. 88, 950(1966)참조)을 첨가하고 온도를 섭씨 50도로 올렸다. 그 혼합물이 기본적인 용액으로 완성될 때까지 교반했다. 그러고나서 그 혼합물을 섭씨 약 0도로 냉각시키고 테레프탈오일염 4.06그램(0.02몰)을 30분 이상에 걸쳐 4차례로 나누어 온도를 5도 이하로 유지하면서 첨가하였다. 첨가작업을 끝내고 그 혼합물을 섭씨 5도에서 1시간 동안 교반하고 또 1시간 동안 섭씨 20도에서 교반하였다. 마지막으로 그 중간반응혼합물을 얼음에다 쏟아 여과시켰다. 고형생성물을 물로 씻어 중화시켰다. 건조시키고 나니 6.71그램의 폴리-1, 4-페닐렌 디히드라지드가 얻어졌다.

#### [나. 중합체의 준비]

실시에 1-가에서와 같이 장치된 100밀리리터들이 3경부 플라스크에다 다중인산 110그램, 폴리-1, 4-페닐렌 디히드라지드 3.0그램(0.015몰) 및 5황화인 2.5그램(0.011몰)을 채웠다. 그 혼합물을 16시간 동안 140도로 가열했다. 그러고나 다음 온도를 4시간 동안 180도로 높여 놓았다.

그 중간생성물을 물과 함께 혼합기에 넣고 정교한 입자로 분쇄했다. 이 입자들을 여과하여 분리한 다음 10%의 에탄올릭 트리에틸아민으로 중화시켰다. 그리하여 만든 물질을 3일간에 걸쳐 속슬레 추출기안에 넣고 에탄올을 써서 추출하였다. 건조시키고 나니 생성물은 무게가 2.22그램이었다.

#### [다. 전기화학처리]

플라티늄선에 실시에 1-나의 방법을 써서 실시에 6-나의 중합체로된 껍질을 입혔다. 순환 볼타계 분석결과 표준 카로멜전극에 대한 가역적 환원전위는 -2.0볼트였다.

#### [실시에 7]

폴리-4, 4'-N-메틸아미노 디페닐렌-2, 5-(1, 3, 4-옥사디아졸)

#### [1. 조 제]

기계교반기 및 질소주입기가 달린 100밀리리터들이 3경부 플라스크에다 N-메틸디페닐아민-4, 4'-디카르복실산 1.0그램(0.004몰), 히드라진 하이드로클로라이드 0.27그램(0.004몰) 및 다중인산 40그램을 채워넣었다.

그 혼합물을 16시간 동안 섭씨 60-70도에서 교반하고 4시간 동안 온도를 125도로 높였다. 125도의 온도를 16시간 유지시켰는데 그동안 이 갈색용액의 점성도가 크게 증가했다. 샘플을 추출하여 순환 볼타계검증을 위해 플라티늄선에다 껍질로서 씌웠다. 그 나머지는 또 다시 24시간 동안 125도를 유지시킨 다음 물에다 부었다. 이 황록색의 탄력있는 침전물을 밤새껏 10%의 탄산나트륨수용액에서 스퀴즈 시켰다. 그러고 나서 물로 씻고 에탄올로 세척한 다음 마지막으로 클로로포름을 써서 씻어 내었다. 이 중합체를 적외선 분광기로 분석하여 보니 옥사디아졸이 가지는 C-N신축성을 띤 스트롱 밴드가  $1600 \times 1/\text{센티미터}$ 일뿐 잔여 카르보닐기는 보이지 않았다.

#### [나. 전기화학처리]

플라티늄선에 실시에 1-나의 방법을 사용하여 중합체 껍질을 입혔다. 순환볼타계 분석결과 표준카로멜전극에 대한 가역적산화전위가 +0.8볼트로 나타났다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

이중원자로서 산소와 유황을 함유하는 1, 3, 4-헤테로디아졸의 순환단위의 하전 중합체 줄기를 구성하는 전기활성중합체 및 그와 결합된 충분한 농도의 전하보정이온성 도판트.

#### 청구항 2

1, 3, 4-옥사디아졸, 1, 3, 4-티아디아졸 및 그 혼합물로 구성되는 기로부터 선택되는 순환단위를 함유하는, 청구범위 1에 의한 전기활성중합체.



### 청구항 3

순환단위로서 1, 3, 4-옥사디아졸을 함유하는 청구범위 2에 의한 전기활성중합체.

### 청구항 4

순환단위로서 1, 3, 4-티아디아졸을 함유하는 청구범위 2에 의한 전기활성중합체.

### 청구항 5

순환단위가 접합단위 혼재하는 청구범위 1에 의한 전기활성중합체.

### 청구항 6

1, 4-페닐렌, 4, 4'-비페닐렌, 비닐렌 및 에티닐렌으로 구성되는 기로부터 선택되는 접합단위를 함유하는 청구범위 5에 의한 전기활성중합체.

### 청구항 7

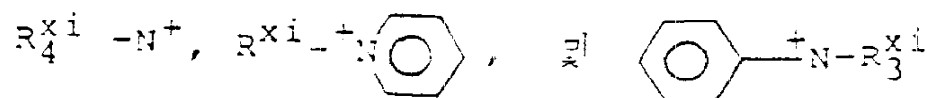
접합단위로서 1, 4-페닐렌을 함유하는 청구범위 6에 의한 전기활성중합체.

### 청구항 8

접합단위로서 4, 4'-N-알킬아미노-디페닐렌을 함유하는 청구범위 5에 의한 전기활성중합체.

### 청구항 9

전하보정이온성 도판트로서 알칼리 메탈이온, 알킬리어어드 메탄이온, 그룹 III 메탈이온으로 구성되는 기로부터 선택한 양이온을 함유하는 청구범위 1에 의한 전기활성중합체.



위 식에 R<sup>Xi</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 직쇄 또는 측쇄알킬기이거나 위에 말한 양이온들의 혼합체이다.

### 청구항 10

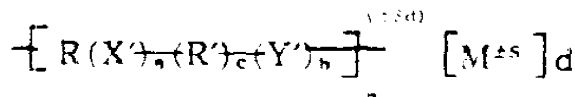
중합체줄기가 250 내지 250,000의 분자무게를 가지는 청구범위 1에 의한 전기활성중합체.

### 청구항 11

중합체줄기가 10,000 이상의 분자무게를 갖는 청구범위 10에 의한 전기활성중합체.

### 청구항 12

하전중합체줄기를 함유하는 전기활성중합체 및 다음식의 것과 결합된 전하보정이온성 도판트.



위 식에서 a, b, c는 각각 0이거나 1이고, n은 2 내지 1,000의 정수이고, d는 1 내지 2,000의 정수이고, S는 1 내지 3의 정수이고, R 및 R'는 이종원자로서 산소와 유황을 함유하는 각각 별개의 1, 3, 4-헤테로디아졸들이고, X'와 Y'는 각각 별개의 접합단위들이고, M은 중합체줄기의 전하와는 반대 전기전하를 띠는 전하보정이온성 도판트이다.

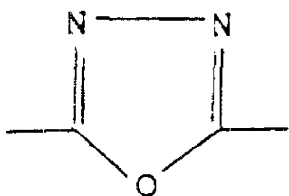
### 청구항 13

다음과 같은 식을 가지는 것들로부터 선택된 각각 별개의 2중기들인 R과 R'를 함유하는 청구범위 12에 의한 전기활성중합체.



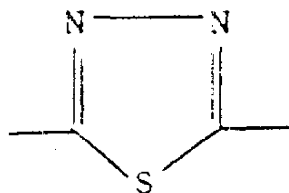
### 청구항 14

다음 식과 같은 2중기들인 R과 R'를 함유하는 청구범위 13에 의한 전기활성중합체.



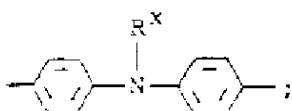
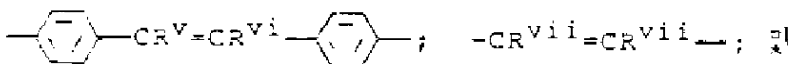
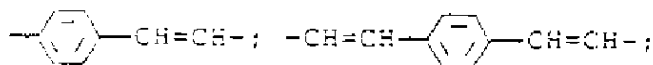
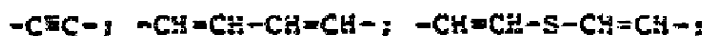
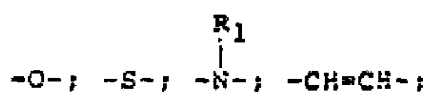
#### 청구항 15

다음 식과 같은 2중기들인 R과 R'를 함유하는 청구범위 13에 의한 전기활성중합체.



#### 청구항 16

다음과 같은 식들의 그룹으로부터 선택한 X' 및 Y'를 함유하는 청구범위 12에 의한 전기활성중합체.



여기서 R<sub>1</sub>은 로우어 알킬 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>아릴, 싸클로아킬 및 알콕시기이고, R<sup>V</sup>, R<sup>VI</sup> 및 R<sup>VII</sup>은 수소, 메틸, 메톡시, 할로겐 및 그 화합물들이고, R<sup>X</sup>는 C<sup>1</sup>-C<sup>4</sup>알킬이다.

#### 청구항 17

1, 4-페닐렌, 4, 4'-비페닐렌, 비닐렌 및 에티닐렌으로 구성되는 그룹으로부터 각각 선택한 X'와 Y'를 함유하는 청구범위 12에 의한 전기활성중합체.

#### 청구항 18

X'와 Y'로서, 1, 4-페닐렌을 함유하는 청구범위 17에 의한 전기활성중합체.

#### 청구항 19

X'와 Y'로서, 4, 4'-N-알킬아미노디페닐렌을 함유하는 청구범위 16에 의한 전기활성중합체.

#### 청구항 20

n이 5 내지 500인 청구범위 12에 의한 전기활성중합체.

#### 청구항 21

