

KI를 사용하여 제조한 Poly(vinyl alcohol)-I₂ 착체 필름의 편광특성 및 열저항에 관한 연구

오 세 용[†] · 신 동 윤

서강대학교 화학공학과

(1999년 3월 23일 접수, 1999년 5월 26일 채택)

A Study on the Heat Resistance and Polarization Characteristics of Poly(vinyl alcohol)-I₂ Complex Films Prepared with a Potassium iodide

Se Young Oh[†] and Dong Yoon Shin

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

(Received March 23, 1999; accepted May 26, 1999)

요약: Potassium iodide(KI)를 함유하는 poly(vinyl alcohol)(PVA) 필름의 산화공정에 의해 제조된 PVA-iodine 착체물(PVA-KI계)의 편광특성을 조사하였다. PVA-KI계 편광필름의 UV-visible 스펙트럼은 220 nm, 290~360 nm와 650 nm에서 I⁻, I₃⁻와 I₅⁻ 발색단에 해당되는 흡수밴드를 각각 나타냈다. PVA-KI계 필름의 편광효율과 투과도는 산화시간, 연신비율, KI 농도 등에 크게 의존하였다. 제조된 편광필름은 99.5%와 45%의 높은 편광효율 및 투과도를 나타냈다. 특히 산화공정에 의해 제조된 편광필름의 열저항성은 기존의 PVA-I₂계 편광필름에 비하여 뛰어났다. 이러한 결과는 PVA 편광필름의 산화공정의 차이에 기인된다고 생각된다.

Abstract: The polarization characteristics of poly(vinyl alcohol)-iodine complex, (PVA-KI system) prepared by the oxidation process of PVA film containing a potassium iodide (KI) were investigated. The UV-visible spectrum of the PVA-KI system polarizing film showed absorption bands corresponding to I⁻, I₃⁻ and I₅⁻ chromophoric species at 220 nm, 290~360 nm and 650 nm, respectively. The polarization efficiency and transmittance of PVA-KI system film were significantly influenced by oxidation time, stretching ratio and concentration of KI. The prepared polarizing film exhibited a high polarization efficiency(99.5%) and transmittance(45%). Especially, the heat resistance of the polarizing film was higher than that of a commercial PVA-I₂ polarizing film. It may be argued that the result should come from a difference in oxidation process of PVA polarizing film.

Key words: PVA-KI system, Polarizing film, Polarization efficiency, Transmittance, Heat resistance

1. 서 론

정보통신 산업의 급속한 성장과 컴퓨터·멀티미디어 분야의 발달로 평판 표시소자(flat panel display)의 개발에 많은 관심이 모아지고 있다. 평판 표시소자 중에서 액정 표시소자(liquid crystal display, LCD)는 전자 계산기, 전자 시계, 노트북 PC, 벽걸이 TV, 산업현장의 각종 표시 패널 등 다양한 분야로 사용되고 있으며 이에 따른 액정 표시소자와 관련된 부품 및 소재의 중요성이 더욱 강조되고 있다. 특히 액정 표시소자의 주시장이 노트북 PC에서 모니터, 멀티미디어와 자동차용 네비게이터 등으로 확대되면서 소재 및 부품의 성능향상이 절실히 요구된다. 또한 LCD의 가장 중요한 개선점으로 주목되는 저소비 전력화, 광시야각화, 대형화, 그리고 내구성 향상을 위해서는 고품질 편광필름의 개발이 수반되어야 할 것으로 생각된다.

편광필름은 일반적으로 poly(vinyl alcohol)(PVA) 또는 polyene 구조를 갖는 고분자의 연신필름을 요오드로 염착하여 편광성을 부여시켜 사용되어 왔다. 이와 같은 방법으로 제조된 PVA-I₂ 편광필름의 구조는 고분자의 나선형 구조에 폴리요오드가 존재하는 helix

model과 미셀구조에 착화합물을 형성하는 aggregate model로 설명되지만 아직 정확한 구조는 밝혀지지 않고 있다[1-5]. 한편 PVA-I₂계 편광필름은 편광특성이 뛰어나지만 요오드의 큰 승화성 때문에 내열성이 떨어지고 습도에 대한 낮은 저항성 때문에 LCD 구동시 성능 저하라는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 편광필름의 양면에 보호필름을 사용하는 방법이 보고되었지만 편광필름 자체의 내구성 향상이 이루어지지 못하는 점과 제조공정의 복잡 및 물리적 특성의 저하라는 또 다른 문제점이 여전히 남아 있다[6]. 최근 이색성 직접염료를 사용하여 제조한 PVA 또는 polyolefine계 고분자 편광필름은 내구성 및 내습성이 뛰어나지만 편광특성이 PVA-I₂계 편광필름에 비해 떨어지고, 여러 단계의 제조공정에 의한 가격 경쟁력 때문에 아직은 상업화가 어려운 것으로 알려져 있다[7-11].

본 연구에서는 PVA-I₂계 편광필름의 열 및 습도에 대한 안정성을 향상시키기 위해 KI를 함유하는 PVA 고분자의 산화공정에 의해 편광필름을 제조하는 새로운 공정을 개발하였다. 본 논문에서는 이와 같은 공정에 의해 제조한 PVA-KI계 편광필름의 구조, 편광특성과 열 및 습도에 대한 내구성 등에 관해 논하고자 한다.

[†] 주 저자 (e-mail: syoh@ccs.sogang.ac.kr)

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서 사용한 PVA 고분자는 Polyscience Inc.으로부터 구입한 수평균 분자량 78000(saponification: 99.7%)의 고분자를 사용하였다. 편광필름 제조에 사용하는 KI는 E. Marck Darmstast사에서, hydrogen peroxide(H_2O_2)와 boric acid는 Aldrich사에서 구입하여 정제과정 없이 사용하였다.

2.2. KI의 산화공정에 의한 편광필름 제조

PVA- I_2 계 편광필름은 일반적으로 PVA 고분자의 캐스팅 필름을 I_2 , KI 및 boric acid의 용액에 침적시키며 연신시켜 제조한다. 하지만 이와 같은 방법에서는 폴리 요오드 이온이 고분자 필름 내부로 확산되기 어려워 표면 근처에 요오드 이온이 많이 존재하게 되고, 결과적으로 열에 의해 쉽게 승화되기 때문에 편광필름의 내구성이 떨어진다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 KI와 PVA 고분자를 용액하에서 혼합시킨 후 캐스팅에 의해 필름을 제조하고, 화학적 처리에 의해 산화시켜 폴리 요오드 이온을 형성시켜 편광필름(PVA-KI계 편광필름)을 제조하는 경우 필름 내부에 폴리 요오드 이온의 양이 많아져 내구성이 뛰어난 것으로 기대된다. KI의 산화공정에 의한 PVA-KI계 편광필름의 자세한 제조공정은 다음과 같다. 정제된 물이 함유된 라운드 플라스크에 PVA 고분자 5 wt %를 넣고 85 °C에서 2시간 동안 교반하여 용해시켰다. PVA 고분자 수용액에 상온에서 PVA 1 g당 일정량의 KI를 첨가한 후 캐스팅에 의해 필름을 제조하였다. 이 필름을 40 °C에서 24시간 동안 건조시킨 후 120 °C에서 20분간 더 건조시켰다. PVA 고분자 수용액의 농도와 분자량에 따른 캐스팅 필름의 두께를 조사한 결과 고분자 농도의 증가에 따라 필름의 두께가 증가하는 반면 고분자 분자량의 크기는 필름 두께에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 토대로 본 실험에서는 50 μ m의 일정한 두께의 PVA 필름을 제조하여 사용하였다.

이와 같이 제조된 PVA 캐스팅 필름을 5 wt %의 H_2O_2 수용액에 넣고 5 °C에서 일정시간 동안 산화시킨 후 30 °C하에서 3 wt %의 boric acid 수용액에서 연신시켰다. 최종적으로 연신된 필름을 물로 여러 번 세척한 후 40 °C에서 5시간 동안 진공건조시켰다.

2.3. 편광특성 및 내구성 측정

PVA-KI계 편광 필름의 연신율은 (1) 식에 의해 구하였다.

$$\epsilon (\%) = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100 \quad (1)$$

(1) 식에서 l_0, l 은 각각 연신전후 필름의 길이를 의미한다.

여러 조건(KI의 농도, 산화시간, 필름의 연신율 등)에서 제조한 편광필름의 편광효율은 UV-visible spectrometer(Jasco UV-570)를 사용하여 (2) 식에 의해 계산하였다[12,13].

$$PE (\%) = \sqrt{\frac{T_{//} - T_{\perp}}{T_{//} + T_{\perp}}} \times 100 \quad (2)$$

(2) 식에서 PE는 편광효율을 나타내고, $T_{//}, T_{\perp}$ 은 각각 연신한 두 장의 필름을 평행, 수직하게 놓았을 때의 투과도를 나타낸다. 편광필름의 열 및 습도에 대한 내구성 측정은 항온·항습장치를 사용하여 행하였다. 적절한 온도 및 습도가 유지된 항온·항습 장치에 편광필름을 넣고 시간에 따른 UV-visible 스펙트럼의 변화로부터 투과도 및 편광효율의 변화를 조사하였다.

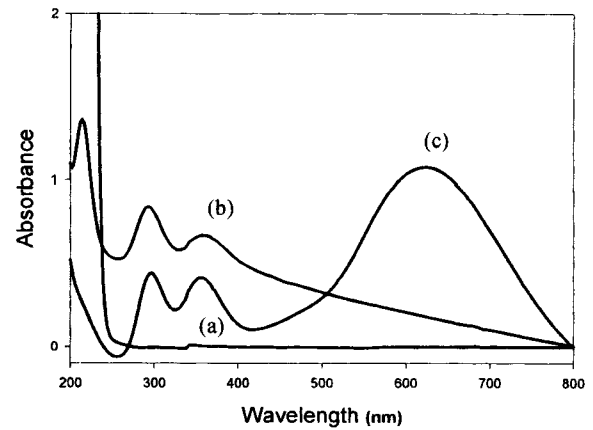


Figure 1. UV-Visible spectra of PVA-KI film (a) before oxidation, (b) after oxidation, and (c) after dipping in boric acid.

3. 결과 및 고찰

PVA 고분자 수용액에 1 wt % KI를 첨가하여 제조한 캐스팅 필름을 H_2O_2 로 산화시키고 boric acid에 침적시킨 후 UV-visible spectrometer를 사용하여 고분자의 구조변화를 조사하였다. 이 결과를 Figure 1에 나타내었다. 산화되기 전 PVA 고분자의 스펙트럼에서는 220 nm에서 I^- 요오드 이온 밴드에 해당되는 흡수 피크가 나타난다. 이 고분자를 H_2O_2 로 산화시키면 290과 360 nm에서 두개의 새로운 흡수 피크가 나타나고, boric acid에 침적시킨 후에는 650 nm의 장파장에서 최대 흡수 피크가 나타난다. 여기서 290과 360 nm의 흡수 피크는 I^- 이온이 산화된 I_3^- 의 이온에 해당되고, 650 nm의 피크는 boric acid에 의해 I_5^- 또는 폴리 요오드 이온이 생성되어 blue complex가 형성된 것을 나타낸다[3]. 이와 같은 흡수 스펙트럼의 결과로부터 KI를 사용한 산화공정에 의해 제조된 PVA-KI계 필름에 폴리 요오드가 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 결과적으로 이러한 폴리 요오드 흡수 밴드에 의해 편광특성이 나타나게 된다. 편광필름은 한쪽 방향의 전기장만을 흡수하는 물리적 성질 때문에 편광특성을 가지게 된다. 이와 같이 전기장을 흡수하기 위해서는 고분자에 전도성이 부여되어야 하는데, 한쪽 방향으로 연신한 PVA- I_2 착체 필름은 이온화된 폴리 요오드 분자간 전도에 의해 전도성을 가지며, 고분자의 연신에 의해 한 방향으로의 전기장을 흡수하여 편광특성을 나타낸다고 알려져 있다[14].

Figure 2는 PVA 고분자 1 g 당 0.5 mmol의 KI가 함유되어 있는 PVA-KI계 필름의 산화시간에 따른 편광효율과 필름의 단판 투과도의 변화를 나타낸 것이다. 산화시간이 증가할수록 편광효율은 증가하지만 반면에 필름의 투과도는 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 PVA 필름 내부의 KI가 산화시간이 증가함에 따라 I_3^- , I_5^- 또는 폴리 요오드 이온 등으로 전환되는 양이 점점 증가하여 blue complex를 형성하기 때문이라고 생각된다. 산화시간이 증가함에 따라 편광효율이 약 20%에서 90% 가까이 증가하지만 편광효율 값이 기대치 값인 99%에 미치지 못하였다. 산화시간이 120초 후에는 더 이상 투과도 값이 크게 감소하지 않는 것으로 보아 PVA의 내부에 들어있는 KI가 거의 모두 산화된 것으로 생각된다. 따라서 PVA 1 g당 0.5 mmol의 KI가 포함되어 있는 필름은 폴리 요오드 이온으로 전환된 KI의 양이 적기 때문에 높은 편광효율을 얻기가 곤란하다고 생각된다.

Figure 3은 PVA 고분자 1 g 당 1 mmol의 KI가 함유되어 있는 PVA-KI계 편광필름의 산화시간에 따른 편광효율과 투과도의 변

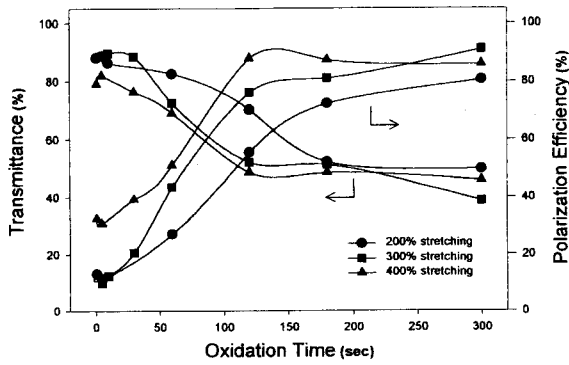


Figure 2. The effect of oxidation time on the polarization efficiency and transmittance of PVA films containing 0.5 mmol KI.

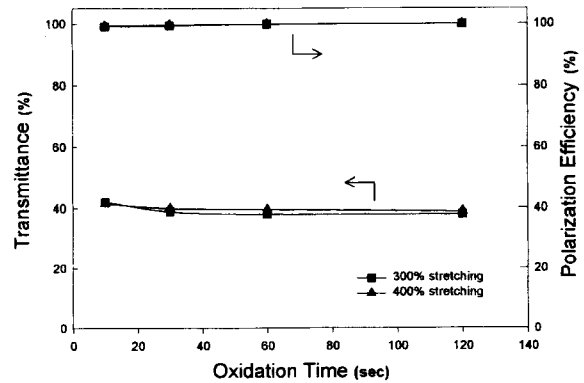


Figure 4. The effect of oxidation time on the polarization efficiency and transmittance of PVA films containing 1.5 mmol KI.

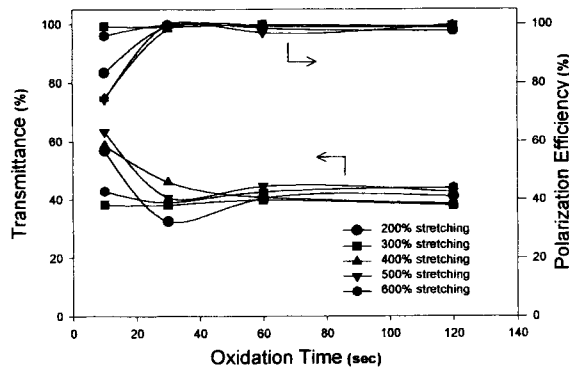


Figure 3. The effect of oxidation time on the polarization efficiency and transmittance of PVA films containing 1.0 mmol KI.

화를 나타낸 것이다. 편광효율은 0.5 mmol의 KI가 포함된 필름과는 달리 빠른 시간내에 증가하여 30초를 경과하면 100% 가까이 도달한 후 일정한 값을 나타내었다. 반면에 필름의 투과도는 산화시간의 증가에 따라 급격히 감소하다가 60초 근처에서 필름내에 존재하는 KI가 모두 산화되어 투과도의 변화가 없었다. 이와 같이 KI의 농도가 큰 경우에는 I⁻ 이온이 빠른 시간에 폴리 요오드 이온으로 전환되어 보다 쉽게 blue complex를 형성하기 때문에 짧은 시간에 높은 편광효율을 나타내는 것으로 생각된다. 특히 필름의 연신비에 따른 투과도의 변화로부터 산화시간이 30초, 필름의 연신율이 400%인 편광필름은 단판 투과율이 45%, 편광효율이 100%에 가까운 뛰어난 편광특성을 가지는 것을 알 수 있었다.

Figure 4는 1.5 mmol의 KI를 갖는 편광필름의 투과도와 편광효율의 변화를 나타낸 것이다. Figure 4의 결과로부터 알 수 있듯이 1.5 mmol KI 필름의 경우 10초의 짧은 산화시간도 불구하고 99% 이상의 높은 편광효율 값을 나타내었다. 하지만 필름의 단판투과도 값이 산화시간 10초를 초과하게 되면 40% 이하의 낮은 값을 가지게 되고, 빠른 산화속도 때문에 산화반응을 조절하여 최적의 편광효율과 투과도를 얻기 어려웠다. 따라서 KI의 산화공정에 의해 단판 투과율이 40% 이상, 편광효율 99% 이상의 값을 갖는 편광필름을 제조하기 위해서는 PVA 1 g당 KI의 농도가 1 mmol을 사용하는 것이 가장 적합하다는 것을 알 수 있었다.

PVA-KI계 편광필름의 연신율에 대한 편광특성의 변화를 살펴 보면 Figure 2에 나타낸 바와 같이 PVA 1 g당 KI가 0.5 mmol 함유된 경우 동일한 산화시간에서 필름의 연신율이 증가할수록 필름의 투과도는 감소하고, 편광효율은 증가하는 것을 알 수 있었다.

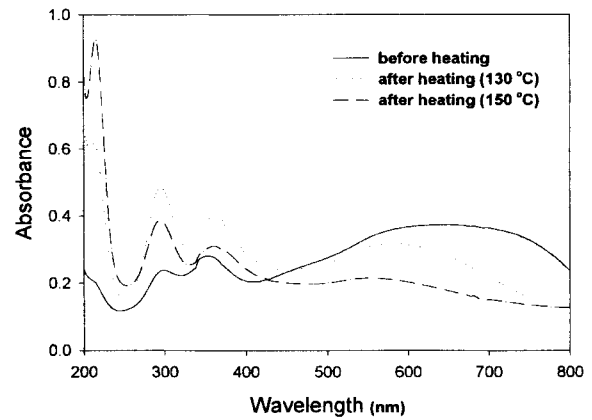


Figure 5. UV-Visible spectral changes of PVA-I₂ films after various heat treatments for 2 hrs.

이러한 결과는 PVA 고분자 사슬의 배향 정도가 클수록 착체되는 폴리 요오드 이온 역시 한 방향으로 정렬되고, 또한 고분자의 결정성이 증가하면서 boric acid에 의한 I₃⁻ 이온의 산화반응이 효율적으로 진행되어 I₅⁻ 착체 화합물이 빠르게 생성되기 때문이라고 사료된다. 한편 KI의 농도가 1.0~1.5 mmol과 같이 높은 경우에는 빠른 시간내에 산화된 폴리 요오드 이온들이 많이 생성되어 포화상태에 이르게 되므로 편광필름의 연신율 차이에 따른 편광특성의 변화가 작았다.

PVA 캐스팅 필름을 I₂-KI 용액 하에서 염착시켜 제조한 기존의 PVA-I₂계 편광필름은 일반적으로 요오드의 큰 승화성 때문에 열 또는 습도 하에서 편광특성이 크게 떨어진다고 알려져 있다. 특히 이와 같은 방법으로 제조된 편광필름의 경우 필름 내부로 폴리 요오드 이온 분자의 확산이 어렵고, 결과적으로 필름 표면 근처에 존재하는 요오드 이온 분자는 높은 온도에서 쉽게 승화될 수 있다. 본 연구에서는 이와 같은 단점을 개선하기 위해 KI를 함유하는 PVA 고분자의 용액을 이용하여 캐스팅에 의해 필름을 제조한 후 화학적 처리에 의해 PVA-KI계 편광필름을 제조하여 기존의 PVA-I₂계 편광필름과의 내구성 차이를 조사하였다.

Figure 5와 6은 PVA-I₂계 편광필름과 PVA-KI계 편광필름의 열처리 온도에 따른 UV-visible 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. PVA-I₂계 편광필름의 경우 열처리 온도의 증가에 따라 I₅⁻ 이온에 해당되는 650 nm에서의 흡광도가 감소하고, 반면에 I⁻ 또는 I₃⁻ 이온에 해당되는 흡광도가 약간 증가하는 결과를 나타내었다. 특히

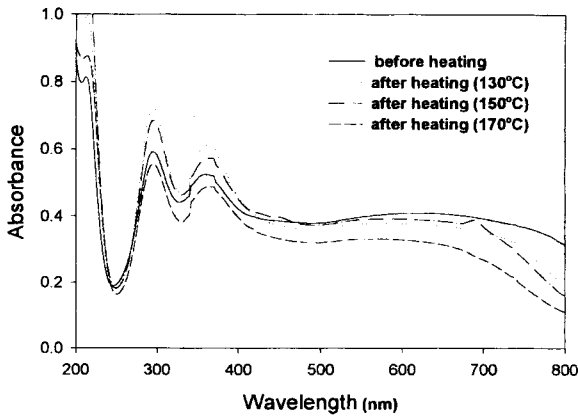


Figure 6. UV-visible spectral changes of PVA-KI films after various heat treatments for 2 hrs.

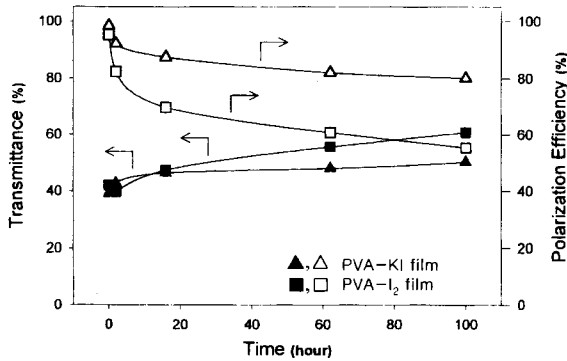


Figure 7. Heat resistance of PVA-KI and PVA-I₂ films at 130 °C.

150 °C에서 2시간 동안 열처리를 행한 후에는 I₅⁻ 이온의 흡수 피크가 거의 사라지면서 필름의 색깔도 매우 옅은 투명한 파란색으로 변화했다. 이와 같은 결과로부터 기존의 PVA-I₂계 편광필름은 내열성이 매우 떨어져 130~150 °C 열처리에 의해 폴리 요오드 이온이 분해되어 I⁻ 또는 I₃⁻의 이온으로 전환되면서 쉽게 승화되어 편광특성이 현저히 떨어지는 것을 알 수 있었다. 한편 Figure 6에 나타낸 PVA-KI계 편광필름의 스펙트럼에서는 150 °C의 열처리 후 I₅⁻의 흡광도가 크게 감소하지 않았으며 170 °C에서도 그 감소폭이 작았다. 이와 같은 결과로부터 KI 산화공정에 의해 제조된 PVA-KI계 편광필름은 기존의 PVA-I₂계 편광필름보다 열적으로 안정한 것을 알 수 있었다.

PVA-KI계 편광필름과 PVA-I₂계 편광필름의 온도와 습도에 대한 내구성 측정에 관한 결과는 Figure 7과 8에 각각 나타내었다. Figure 7은 130 °C에서 100시간 동안 두 종류의 편광필름을 항온·항습장치에 넣고 시간에 따른 UV-visible 스펙트럼의 변화를 조사하여 열처리 시간에 따른 편광필름의 편광효율과 투과도의 변화를 도시한 것이다. Figure 5와 6의 결과에서와 마찬가지로 PVA-I₂계 필름의 편광효율은 열처리 시간에 따라 크게 감소하여 100시간 방치 후 55%의 낮은 편광효율을 나타낸 반면 PVA-KI계 필름의 경우에는 그 감소폭이 작아 100시간 방치 후에도 80%의 비교적 높은 편광효율을 유지하였다. 편광필름의 투과도는 열처리 시간에 따라 폴리 요오드의 분해에 따른 승화때문에 증가하였고, 이 결과에서도 PVA-KI계 필름의 투과도 변화의 증가폭이 작았다. Figure 8은 80 °C 상대습도 70%하에서 두 가지 종류의 편광필름

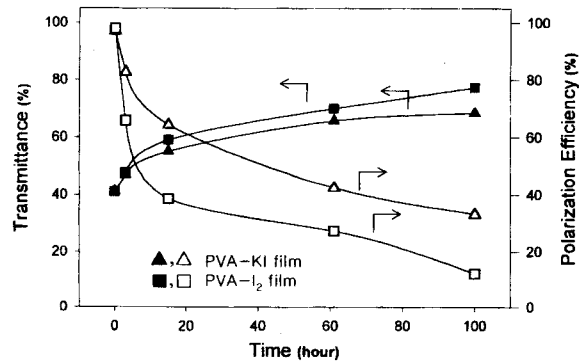


Figure 8. Heat and humidity resistance of PVA-KI and PVA-I₂ films at 80 °C and RH 70 %.

을 100시간 동안 방치하면서 시간에 따른 편광필름의 편광효율과 투과도의 변화를 나타낸 것이다. 열처리에 따른 편광필름의 편광효율 감소폭보다 상대습도 70%하에서는 두 종류의 편광필름 모두 편광효율이 크게 감소하였다. 이와 같은 결과는 PVA 고분자가 수분에 대해 낮은 저항성을 가지기 때문에 높은 습도 하에서는 낮은 온도에서도 PVA 고분자 필름의 손상으로 인해 요오드 분자의 승화가 쉽게 일어나기 때문이라고 생각된다. 두 가지 편광필름의 열 및 습도에 대한 내구성 측정에서도 PVA-KI계 편광필름이 기존의 PVA-I₂계 필름보다 안정한 것을 알 수 있었다.

KI 산화공정에 의해 제조된 PVA-KI계 편광필름의 열 또는 습도에 대한 내구성 향상의 원인은 편광필름의 제조과정에서 KI를 필름 내부에 함유시킨 후 산화반응에 의해 blue complex를 형성시키기 때문에 PVA 고분자와 폴리 요오드 분자간 더욱 안정한 complex가 필름 내부에 형성되기 때문이라고 생각된다.

본 연구에서 개발한 KI 산화공정에 의한 PVA 편광필름의 제조 공정으로 열적으로 안정한 편광필름의 제조가 가능하였고, 이 공정은 염료를 사용하는 편광필름의 제조공정에도 응용이 가능하리라고 생각된다. 한편 KI 산화공정에 의해 제조한 편광필름의 내구성 향상에 대하여 고분자의 구조 측면에서 검토하기 위해 X-ray와 Raman 분광학 장치를 사용하여 검토중에 있다.

4. 결 론

기존의 요오드를 사용하는 편광필름의 제조공정에 있어서 KI의 산화공정에 의한 새로운 방법으로 제조한 PVA-KI계 편광필름의 편광특성과 내구성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 편광필름의 제조공정에서 기존의 I₂-KI 용액하에 PVA 필름을 염착시키는 공정대신 필름내부에 KI를 첨가한 후 화학적으로 산화시키는 공정을 사용하여 편광필름을 제조할 수 있었다.
- 2) PVA-KI계 편광필름의 편광특성은 KI 농도, 산화시간과 필름의 연신비 등 제조조건에 크게 의존하였다.
- 3) KI 농도가 PVA 고분자 1 g당 1 mmol, 산화시간 30초와 필름의 연신율이 400%의 조건에서 제조된 편광필름의 편광효율과 단판 투과도는 99.5%와 45%의 높은 값을 나타냈다.
- 4) PVA-KI계 편광필름은 130 °C하에서 100시간 방치 후에도 80%의 편광효율을 나타내어 기존의 편광필름에 비해 내구성이 뛰어난 것을 알 수 있었다.
- 5) 본 연구에서 개발한 편광필름의 제조공정 방법은 염료를 사용하는 편광필름의 제조공정 등에 응용이 가능하리라 생각된다.

감 사

본 연구는 산업자원부와 과학기술부 '97년도 선도 기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. M. Zwick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2393(1965).
2. M. M. Zwick, *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 1642(1966).
3. T. Yokota and Y. Kimura, *Macromol. Chem.*, **185**, 749(1984).
4. H. Takamiya, Y. Tanahashi, T. Matsuyama, T. Tanigami, K. Yamaura, and S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1807(1993).
5. Y. Oishi, H. Yamamoto, and K. Miyasaka, *Polym. J.*, **19**, 1261(1987).
6. E. H. Land, *J. Opt. Soc. Am.*, **41**, 12, 957(1951).
7. K. Miyasaka, *Adv. Polym. Sci.*, **108**, 91(1992).
8. E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light*, Applied Science Publishers, London(1988).
9. R. Mizoguchi, K. Kobayashi, T. Shimomura, and S. Kobayashi, *Display*, 201(1983).
10. C. Bastiaansen, H. W. Schmidt, T. Nishini, and P. Smith, *Polymer*, **34**, 3951(1993).
11. S. Y. Oh and D. Y. Shin, *화학공학의 이론과 응용*, **4**, No. 2, 3965(1998).
12. Standards of Electronic Industries Association of Japan: LD-201(1983).
13. W. G. Driscoll and W. Vaughan, "Handbook of Optics", Chap. 10, McGraw-Hill, New York(1978).
14. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. McDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578(1977).