Polymer(Korea). Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 9, No. 1, 1985

導電性 Polyester纖維 및 필름에 關한 硏究

張紅雲, 任承淳, 許泳祐, 金鎭佑

한양대학교 공과대학 섬유공학과
(1984년 10월 23일 접수, 1984년 11월 29일 심사완료)

Study of Conductive Polyester Fiber and Film

Hong-Un Chang, Sung-Soon Im, Young-Woo Huh and Jin-Woo Kim

Dept. of Textile, College of Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133, Korea

Received October 23, 1984 ; Accepted November 29, 1984)

Abstract: Electroconductivity was to be imparted to poly(ethylene terephthalate) (PET) film by introducing Cu_xS, which is known as p-type semiconductor. This process can be devided into three stages as followed. (a) Graft copolymerization of acrylamide (AM) monomer, which is capable of coordinating to cuprous ion. (b) Adsorption of the cuprous ions to the coordinating sites. (c) Ion exchange reaction with active S atom to impregnate Cu_xS crystals. Optimum condition and kinetic reaction rate of the graft copolymerization were determined, and optimum pH condition for the introduction of Cu_xS was studied. Electrical resistivity of the Cu_xS-AM-g-PET film was 1,780Ω·cm, which was lower by factor of 10^{11} than that of the original PET film. In the case of TSC of the Cu_xS-AM-g-PET electret, compared with TSC of the original PET electret, the current generated by migrating of the mobile charges was predominant.

1. 緖 論

一般的으로 合成有機高分子物質은 그 電氣絕緣性이 優秀하여 電氣·電子材料分野에서 導線의 皮覆材料와 같은 絕緣體로써 主로 使用되고 있다. 그런데 近來에 와서 이런 合成有機高分子物質에 導電性을 附與하려는 試圖에서 많은 硏究들이 行해지고 있다[1~6]. 이러한 硏究들을 方法的인 面에서 大別하여 보면, 物理的인 方法과 化學的인 方法으로 區分할 수 있다. 物理的인 方法[7]의 하나로서 高分子物質의 表面에 金屬을 plating시키는 方法이 있는데, 이 方法에서는 plating에 앞서 高分子의 表面을 etching시키는 等 複雜한 工程을 거쳐야 하며, 또한 最終 高分子物質의 感觸이나 柔軟性 等 그 物性이 처음과 判異하게 다르다는 缺點이 있다. 또 다른 方法으로서는 高分子의 溶融紡糸時 金屬粒子를 添加시키는 複合材料的인 方法이 있다. 이 境遇, 紡糸할 때 金屬粒子에 依한 nozzle의 clogging現象 等으로 工程이 妨害를 받을 수 있으며 또한 金屬粒子의 含量이 增加하면 導電性은 增加하나 機械的 性質이 低下하는 等 物性面에서 바람직하지 못하다.

한편 化學的 方法에 依한 導電性高分子의 合

成이 最近에 相當히 活發하게 進行되고 있다[8]. 그 중에 하나로서 TTF-TCNQ와 같이 電子供與體와 電子受與體의 雙으로 形成되는 電荷移動錯體가 있는데, 이러한 物質은 常溫에서의 導電性 및 極低溫에서의 超傳導性을 나타내고 있다[9]. 또한 π-電子의 겹침으로 이루어진 graphite化合物과 같은 層間化合物에 金屬粒子를 intercalation시켜 金屬領域의 導電性을 나타내는 化合物도 있다[10]. 그리고 McDiarmid와 Porter 等은 共役系高分子物質의 하나인 polyacetylene에 適切한 方法으로 dopant를 doping시켜, 이러한 導電性高分子를 太陽電池와 같은 尖端科學分野에 應用하여 그 實用性은 立證한 바 있다[2].

그러나 前述한 바와 같은 化學的 方法에 依한 導電性高分子의 合成은 그 母體高分子物質의 選擇에 있어 그 數가 매우 限定되어 있는 것이 事實이다. 따라서 이러한 觀點에서 생각해 볼 때, 一般的으로 널리 使用되고 있는 汎用性高分子에 電氣傳導性을 附與하는 것은 特別한 意味를 지닌다고 할 수 있겠다. 그러므로 本硏究에서는 商業的으로 重要한 poly(ethylene terephthalate) (PET) film에 化學的 處理를 加하여 導電性이 附與된 變性 PET에 關하여 論하고자 한다.

一般的으로 半導體硏究分野에서는 Cu_xS는 p-型 半導體로, 그리고 CdS는 n-型 半導體로 잘 알려져 있다[11]. 따라서 이러한 物質을 母體高分子인 PET에 導入시킬 수 있다면, 母體高分子 PET에 導電性이 附與되리라는 豫測은 쉽게 할 수 있을 것이다. 한편 acrylonitrile이나 acrylamide 같은 몇몇 acryl系列 高分子는 第1銅(cuprous) ion에 對히 强한 親和力이 있다는 것은 잘 알려진 事實이다[12,13]. 이러한 現象의 機構는 官能基의 非共有電子雙과 第1銅 ion間의 ligand形成에 起因한다고 믿어지고 있다. 이 原理를 利用하여 Okonieweki와 Shinje 等은 母體高分子物質의 內部에 第1銅 ion이 吸着되기에 充分한 雰圍氣를 만들어 그 ion을 吸着시킨 후, 適切한 黃化合物로 處理하여, 母體高分子物質의 內部에 Cu_xS를 形成시켜 導電性의 附與를 꾀하였다[12].

이러한 點들을 考慮해 볼 때, 앞서 말한 p-型 半導體 Cu_xS를 PET에 導入시키기 위해서는 이 金屬 ion에 對하여 吸着能이 있는 官能基의 導入이 先決問題로 要求된다고 할 수 있겠다. 따라서 本硏究에서는 우선 第1銅 ion에 對하여 吸着能이 있는 acrylamide(AM)單量體를 PET에 導入시키는 graft共重合反應의 最適條件을 産出하였으며, 그후 AM이 graft共重合된 PET(AM-g-PET) film에 第1銅 ion을 吸着시켰다. 이렇게 吸着된 第1銅 ion에, 活性S原子를 지닌 黃化合物 Na_2S를 加하므로서, ion交換反應을 시켜 Cu_xS型의 結晶體를 PET film에 分散시켰다. 그후 이 Cu_xS-AM g-PET에 對한 導電性의 向上은 여러가지 裝置를 利用하여 確認하였다.

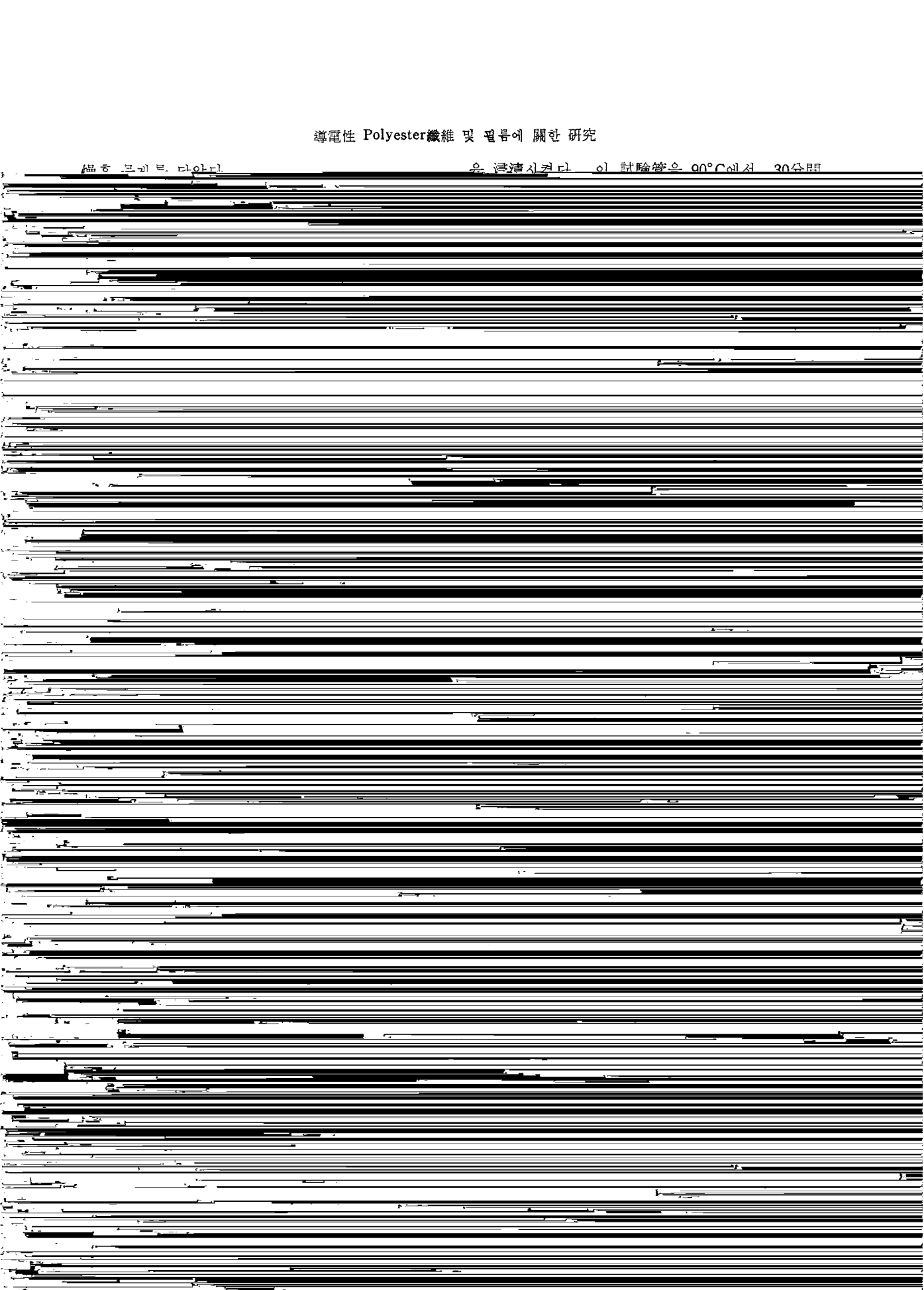
2. 實 驗

2-1. 試料 및 試藥

PET film(鮮京化學(株); 結晶化度 4%; 두께 250μ)을 methanol로 24時間 soxhlet 抽出하여 蒸溜水로 씻은 다음, 乾燥시켜 試料로 使用하였다. benzoyl peroxide(BPO)는 Vanino·Herzer法[14]에 따라 再結晶하여 使用하였으며, AM은 methanol溶液으로 再結晶하여 使用하였다. hydroxylamine sulfate, monochlorobenzene, tetrachloroethane(以上, Junsei Chemical Co. Ltd.), cupric sulfate(Shinyo Pure Chemical Co.Ltd.) 및 sodium sulfate(Hayashi Pure Chemical Co. Ltd.) 等은 特級品을 精製하지 않고 實驗에 使用하였다.

2-2. graft 共重合

PET에 對한 AM의 graft共重合反應은 50ml試驗管에서 행하였는데, 所定量의 BPO, 2ml의 乳化劑(Monopol-25; 東南合成), 5ml의 monochloroethane/tetrachloroethane(3/2, v/v) 및 물로 이루어진 50ml의 乳化液을 만들어 使用하였다. 이 乳化液에 0.5g의 PET film을 집어넣은 후, 이 試驗管을 恒溫槽에 담궈 所定의 溫度에 到達하게 한 후, 所定量의 AM 單量體를 添加하였다. 反應도중 때때로 흔들어 주었으며, 所定反應時間 후에 試料를 試驗管에서 꺼내어 溫水와 冷水로 수차례 씻어 105°C의 乾燥器속에서 5時間 乾



帶電體電荷의 消失에 의한 電位의 減少樣式을 나타내고 있다. 試料에 電源 V_0로부터 電荷를 印加한 후, 電荷의 分布가 定常狀態가 될 때를 기다려 電源 V_0를 끊는다. 이때 試料의 電位를 E_0라 하면 t秒 후에는 漏電流에 依한 減少分만큼 試料의 電位가 降下하기 때문에, 그때의 減少한 電位 E_t는 試料의 漏抵抗 R_c와 靜電容量 c에 依해

$$E_t=E_0-E_0e^{-t/CR_c} \quad \cdots\cdots(2)$$

로 주어진다. 式 (2)로부터

$$R_c=\frac{t}{c\cdot\ln\frac{E_0}{E_0-E_t}} \quad \cdots\cdots(3)$$

로 나타낼 수 있으며, $E_t=E_0/2$가 될 때까지의 時間 t를 半減期로 하여 測定하면 이때 R_c는

$$R_c=t_{1/2}/c\cdot\ln 2 \quad \cdots\cdots(4)$$

로 된다.

한편 記錄計에 記錄된 E_0의 크기는 試料에 帶電된 電荷에 比例하는 相對値이며, 絕緣物에 가까울수록 E_0가 높아지고 $t_{1/2}$가 커진다.

2-4-3-2. 熱刺戟電流(TSC) 測定

PET, AM-g-PET 및 Cu_xS-AM-g-PET를 各各 熱刺戟電流測定裝置(TSC ; TOYO SEIKI)의 試片으로 使用하였다. Fig. 3은 이 TSC의 模式圖이다.

film狀 試片의 上下面에 直徑 20mm 圓形狀의 aluminium foil을 附着하여 兩電極間에 挿入하였고, 試片의 溫度를 유리轉移溫度 이상(80°C)으로 올려 一定溫度를 維持하면서 K_1의 switch를 連結하여 上下電極間에 200V의 直流電壓을 印加하여 試片을 分極시켰다. 다음에 電壓을 印加하면서 常溫으로 急冷시킨 후, K_1의 switch를 껐다. 그후 K_2의 switch를 連結하여 回路를 高感度電流計에 接續하고, 試料를 一定昇溫速度($\beta=5$°C/min)로 加熱시키면, 이 回路에 熱刺戟電流가 흘러 溫度의 函數로서 記錄되면서, 分子運動 및 可動電荷의 移動에 對應하는 溫度域에서 그 peak를 나타낸다. 따라서 熱刺戟電流(i), 溫度(T)와 時間(t)의 函數가 同時에 記錄計에 記錄된다. 또 熱刺戟電流와 時間의 函數로부터 各 轉移溫度에서 凍結되어 있는 電荷量 Q를 다음 式으로부터 구할 수 있다.

$$Q=\int idt \quad \cdots\cdots(5)$$

3. 結果 및 考察

3-1. graft率에 影響을 미치는 因子

3-1-1. 反應溫度

反應溫度에 따른 graft率의 變化를 Fig.4에 나타내고 있는데, 85°C 以下에서는 溫度가 上昇함에 따라 그 graft率 및 graft 速度가 增加하고 있다. 그러나 95°C에서 初期 graft速度는 急激히 增加하고 있으나 最大 graft率에 있어서는 85°C나 75°C에서 얻은 그것보다 작은 값을 나타내고 있다.

한편 이 graft 共重合反應에 도움이 되는 溫度의 效果는 PET의 膨潤化 및 BPO와 單量體의 擴散, BPO의 free radical化, 그리고 graft 共重合의 活性點인 PET macroradical의 生成 等이 있을 수 있다[15]. 그런데 95°C에서 낮은 graft率을 보이는 것은 이 溫度以上에서는 위에서 말한 效果보다 生成된 free radical의 消滅 및 單量體의 homopolymerization이 더욱 優勢하게 일어나기 때문이라고 推測된다.

3-1-2. 開始劑의 濃度

PET film의 graft率에 對한 BPO濃度의 效果를 Fig. 5에 나타냈다. 最大 graft率은 3.2×10^{-3} mol/l의 BPO濃度에서 實現되고 있으며 이보다 다소 高濃度인 4.8×10^{-3}mol/l의 BPO濃度에서는 graft率이 오히려 減少하고 있는 것을 볼 수 있다.

單量體 AM의 homopolymerization에 關與하는 BPO濃度의 影響을 無視하고, graft共重合만을 考慮해 볼 때, BPO의 free radical(C_6H_5COO 또는 C_6H_5)은 크게 2가지의 效果를 나타낼 수 있다[16]. 첫째 PET主鎖로부터 水素를 除去하여 PET macroradical을 生成하므로서 graft共重合의 活性點을 提供하는 것과, 둘째 單量體 AM이 graft共重合에 依해 成長反應을 하고 있는 PET 側鎖나 이미 生成된 PET macroradical과 停止反應을 일으키는 것 等이다. 따라서 3.2×10^{-3}mol/l

以下의 BPO濃度에서는 이러한 PET macrordaical의 活性點提供이 諸般停止反應보다 優勢하게 일어나며, 4.8×10^{-3}mol/l 以上의 BPO濃度에서는 그 反對되는 現象이 優勢하게 일어나 graft率이 減少하는 것으로 推測할 수 있다.

Table 1은 開始劑 BPO의 濃度變化에 따른 graft共重合反應速度의 變化를 整理해 본 것이며 Fig. 6은 Table 1을 〔BPO〕對 R_p로 plot시킨 것이다. Fig. 6에 나타난 直線의 기울기로부터 BPO의 濃度變化에 따른 graft共重合反應速度式

$$R_p=k[\mathrm{BPO}]^{0.7}[\mathrm{AM}]^B$$

을 구할 수 있었다.

3-1-3. 單量體의 濃度

AM濃度의 變化에 따른 graft率의 變化를 Fig.7에 나타냈다. Fig. 7을 살펴보면 AM의 濃度가 g. 85mol/l에서 1. 13mol/l로 變化할 때 graft速度 및 graft率이 急激히 增加하고 있음을 알 수 있다. 그러나 AM의 濃度가 1. 41mol/l가 되면 그 graft率 및 graft速度가 減少하는 傾向을 나타내고 있는데 이러한 事實로 미루어 보아 이 graft共重合反應에 最適인 AM의 濃度는 1. 13mol/l라고 할 수 있겠다. 이 以上의 濃度에서는 AM의 單量體 및 homopolymer가 PET film 表面에 物理的으로 粘着되어 開始劑 BPO 및 單量體 AM이 PET

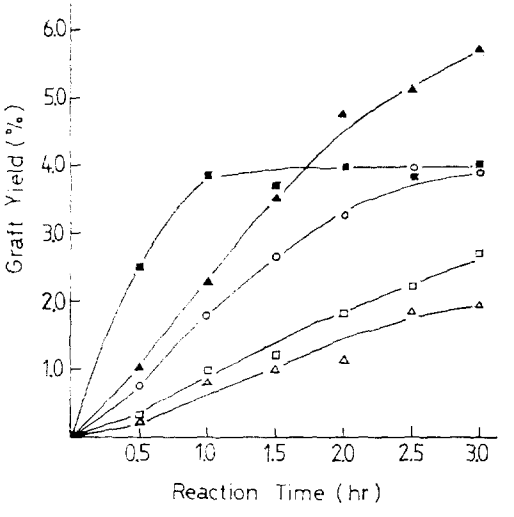


Fig. 4. Rate of grafting of AM onto PET at different temperatures, °C
(△) 55, (□) 65, (○) 75, (▲) 85, (■) 95
〔AM〕, 1. 13mole/1; 〔BPO〕, 3.2×10^{-3}mole/1
Material : Liquor ratio=1 : 100

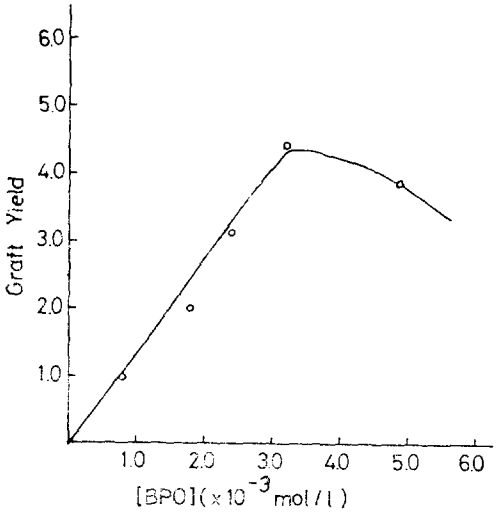


Fig. 5. Grafting of AM onto PET at different concentrations of BPO.
; 〔AM〕, 1. 13mole/1 ; Temperature, 85°C
; Material : Liquor ratio=1 : 100
; Reaction Time, 2 hrs.

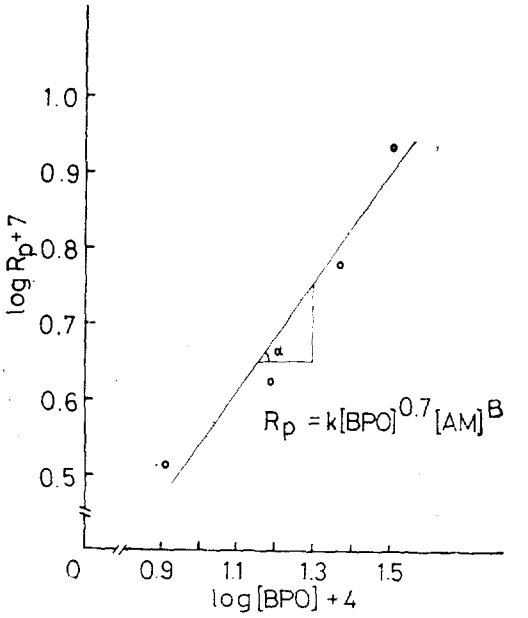


Fig. 6. Rate of grafting (R_p) vs. 〔BPO〕
; 〔AM〕, 1. 13mole/1 ; Temperature, 85°C
; Material : Liquor ratio=1 : 100

Table 1. Dependence of Rate of Grafting (R_p) on Concentration of BPO

[BPO]/(mole/l)	Log[BPO]	Log[BPO]+4	R_p/(mole/l. sec)	Log R_p	LogR_p+7
0.8×10^{-3}	−3.0969	0.9031	3.2863×10^{-7}	−6.4833	0.5167
1.6×10^{-3}	−2.7959	1.2041	4.2252×10^{-7}	−6.3741	0.6259
2.4×10^{-3}	−2.6198	1.3802	6.1031×10^{-7}	−6.2144	0.7856
3.2×10^{-3}	−2.4949	1.5051	8.6070×10^{-7}	−6.0652	0.9348

Table 2. Dependence of Rate of Grafting (R_p) on Concentration of AM

[AM]/(mole/l)	Log[AM]	Log[AM]+1	R_p/(mole/l. sec)	Log R_p	LogR_p+7
0.2817	−0.5502	0.4498	1.8779×10^{-7}	−6.7263	0.2737
0.5634	−0.2492	0.7508	2.6603×10^{-7}	−6.5751	0.4249
0.8451	−0.0731	0.9269	4.0687×10^{-7}	−6.3905	0.6095
1.1268	0.0518	1.0518	5.9466×10^{-7}	−6.2257	0.7743

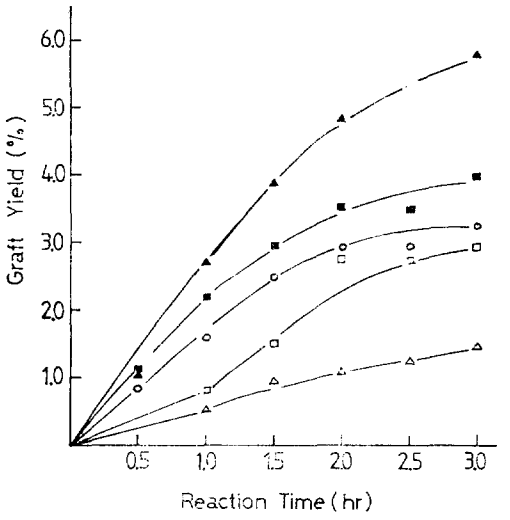


Fig. 7. Rate of grafting of AM onto PET at different concentrations of AM;[AM], mole/l.
; (△) 0.28, (□) 0.56, (○) 0.85, (▲) 1.13, (■) 1.41 ; [BPO], 3.2×10^{-3} mole/l ; Temperature, 85°C ; Material : Liquor ratio=1 : 100.

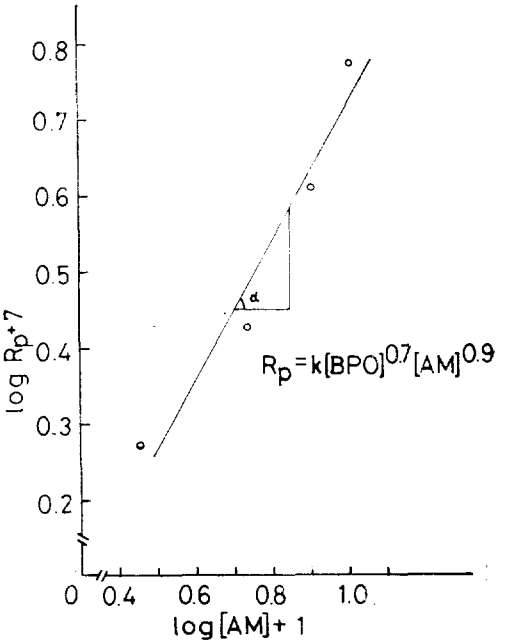


Fig. 8. Rate of grafting (R_p) vs. [AM] ; [BPO], 3.2×10^{-3}mole/l ; Temperature, 85°C ; Material : Liquor ratio=1 : 100.

內部로 擴散하는 것을 妨害하여 그 graft率의 低下를 가져오는 것이라고 여겨진다.

單量體 AM의 濃度를 變化시키면서 얻은 graft 共重合反應速度를 Table 2에 整理하였으며, 이것을 Fig. 8에 R_p 對 [AM]으로 plot시켰다. Fig. 5와 Fig. 8에 나타난 直線의 기울기들을 구하여, BPO의 濃度變化 및 AM의 濃度變化에 대한 全 graft 共重合反應速度式

$$R_p=k[\mathrm{BPO}]^{0.7}\cdot[\mathrm{AM}]^{0.9}$$

를 구할 수 있었다. 즉 反應速度 R_p는 BPO濃度의 0.7冪에, AM濃度의 0.9冪에 比例한다.

3-2. Cu_xS 導入의 確認

Fig. 9의 (A)는 沈澱物의 X線回折强度曲線인

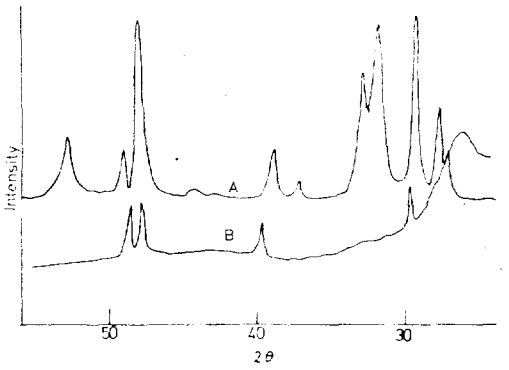


Fig. 9. X-Ray diffraction intensity curve of Cu_xS powder(A), Cu_xS-AM-g-PET(B).

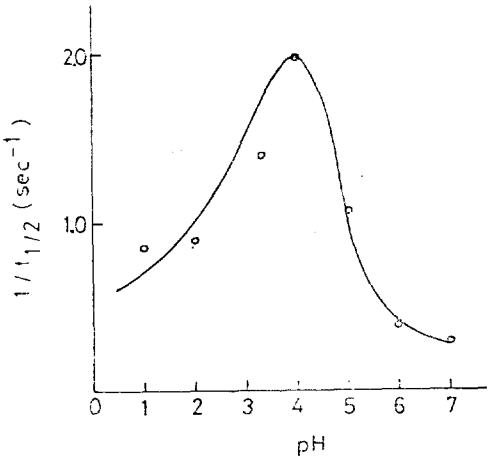


Fig. 10. Half life time of electric potential of Cu_xS-AM-g-PET vs. PH's of reaction medium.
; $CuSO_4$, 5g/l ; $(NH_2OH)_2SO_4$, 3g/l
; Na_2S, 3g/l ; Temperature, 90°C
; Material : Liquor ratio=1 : 100
; Reaction Time, 2.5 hrs.

데, 2θ가 49°, 48°, 38.7°, 37.2° 附近에서 그 peak가 나타나고 있다. 이것들은 Cu_xS($1.8 \leqq x \leqq 1.96$)의 一般的인 特性 peak라고 할 수 있는데 x값에 따라 약간의 變化가 있다[17]. 한편 Fig. 9의 (B)는 Cu_xS-AM-g-PET의 回折强度曲線인 바, (A)의 peak와 類似한 48.5°, 47.4°, 39.5° 附近의 2θ에서 그 peak가 나타나 있는 것으로 미루어 보아 Cu_xS가 PET film에 導入되었다고 생각할 수 있겠다. 但, 導入된 Cu_xS 結晶의 x값은

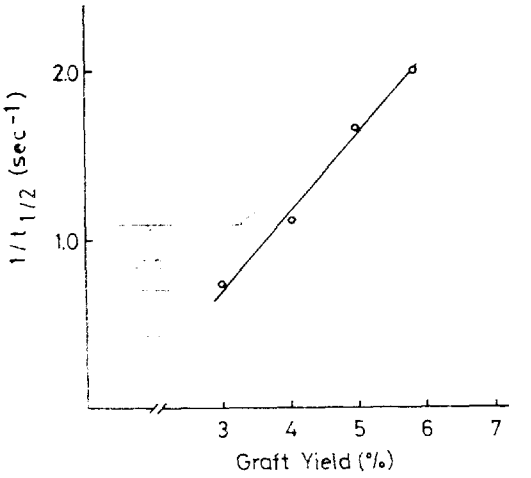


Fig. 11. Half life time of electric potential of Cu_xS-AM-g-PET vs. graft yield.
; $CuSO_4$, 5g/l ; $(NH_2OH)_2SO_4$, 3g/l
; Na_2S, 3g/l ; Temperature, 90°C
; Material : Liquor ratio=1 : 100
; Reaction Time, 2.5 hrs.

決定하기가 어려웠다.

3-3. Cu_xS導入에 影響을 미치는 因子

3-3-1. pH의 影響

acryl纖維를 酸性染料로 染色할 때, 그 纖維중에 (+)荷電된 染着座席을 만들기 위하여 第1銅 ion을 吸着시키는데, 이때 그 ion의 吸着程度가 pH에 敏感하다는 것은 잘 알려진 事實이다[18]. 따라서 AM-g-PET에 Cu_xS를 導入시키기 위한 第1段階過程인 第1銅 ion의 吸着도 역시 pH에 影響을 받으리라는 것을 쉽게 豫測할 수 있을 것이다.

Cu_xS를 AM-g-PET에 導入시킬 때, 反應媒體인 水溶液의 pH를 달리하여 얻은 試料의 帶電半減期를 Fig. 10에 나타내고 있는데 pH4를 最小로 漸次 그 값들이 增加하고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 이 Cu_xS 導入의 最適 pH는 4라는 結論을 얻을 수 있었다.

3-3-2. graft率과 半減期

Fig. 11은 graft率이 各各 다른 PET film에 Cu_xS를 導入시킨 후, 그 半減期를 測定한 決果이다. 그림에서 알 수 있듯이 graft率이 增加할수록 半減期는 減小하고 있는데, 이것은 Cu_xS가 많이 導入되었다는 것을 意味한다고 할 수 있겠

Table 3. Resistivity of PET, AM-g-PET, Cu_xS-AM-g-PET.

PET[a)]	$1.03\times10^{14}\Omega\cdot$cm(at 24°C), $4.12\times10^{14}\Omega\cdot$cm(at 22°C)
AM-g-PET[a)]	$2.85\times10^{13}\Omega\cdot$cm(at 24°C), $5.95\times10^{13}\Omega\cdot$cm(at 22°C)
Cu_xS-AM-g-PET[b)]	$1,780.8\Omega\cdot$cm(at 24°C), $1,663.5\Omega\cdot$cm(at 22°C)

a) measured by insulation multimeter.
b) measured by LCR meter.

다. 또 이러한 關係가 線型的으로 이루어진 것으로 미루어 보아, AM-g-PET에 吸着되는 第1銅 ion의 濃度는 PET film에 存在하는 amide官能基의 濃度에 比例한다는 事實을 짐작할 수 있었다.

3-4. 導電性

Cu_xS結晶의 電氣傳導에 關하여서는 오래 전부터 相當한 硏究가 進行되어 왔다. Cu_xS는 Cu(Ⅰ) ion들과 S ion들로 構成된 ionic compound로서, $x=1.8$일 때, digenite로 $x=1.96$일 때, djurleite 等으로 불리워지며, Cu(Ⅰ) ion 空格子點(vacancy lattice)이 acceptor로 作用하여 部分的으로는 ion性傳導를, 또 部分的으로는 電子性傳導를 나타내는 p-型 半導體性質을 띠고 있다[19]. 또한 Cu_xS의 電氣傳導度는 $x=2\sim1.8$로 變함에 따라 $0.07\sim2,400\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$으로 變化한다[20]. 즉 이 物質의 電氣傳導度는 結晶體중에 存在하는 Cu(Ⅰ) ion 空格子點의 量에 크게 依存한다고 볼 수 있다.

Table 3에 이러한 電氣的性質을 띠는 結晶體를 分散시킨 Cu_xS-AM-g-PET와 AM-g-PET, original PET의 比抵抗을 나타냈다. PET와 Cu_xS-AM-g-PET의 比抵抗을 比較해 보면 10^{14} order에서 10^3order로 變化하여 그 電氣傳導度가 무려 10^{11}倍나 向上되었음을 알 수 있다. 따라서 化學的으로 改質시킨 變性PET, Cu_xS-AM-g-PET는 그 電氣傳導特性에 있어 半導體의 領域에 包含시킬 수 있을 것이다[21]. 또한 이런 導電性의 向上은 帶電壓計로 測定한 各 試料의 半減期를 比較하므로서도 立證할 수 있는데 Fg. 12는 各試料에 對한 印加電位의 減少樣式을 보여준다. (a)는 original PET로서 그 半減期가 約 577.5秒에

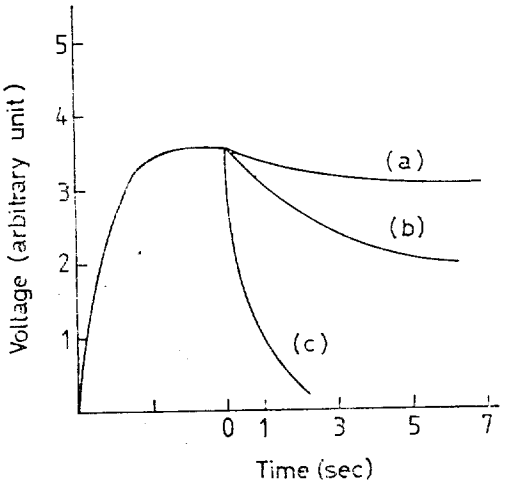


Fig. 12. Electric potential decrease curve of PET(a), AM-g-PET(b), Cu_xS-AM-g-PET(c).

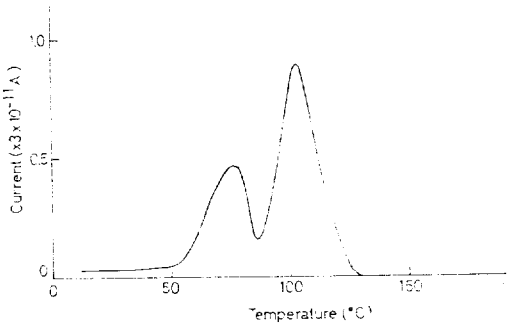


Fig. 13. Thermostimulated discharge current obtained by PET electret. ($T_b=353K$, $V_b=200V$, $\beta=5°C/min$)

이르고 있으며, Cu_xS-AM-g-PET(c)는 半減期가 約 0.5秒에 不過하였다. AM-g-PET(b)는 親水性單量體인 acrylamide의 寄與로 (a)보다 다소 작은 값을 나타내고 있다.

3-5. 熱刺戟電流에 依한 分析

PET, AM-g-PET 및 Cu_xS-AM-g-PET film은 高溫에서 强한 直流電壓을 加한 후, 이 電壓下에서 常溫으로 急冷시키면, 그 자체로써 electret를 形成시킬 수 있다. 이러한 electret 狀態의 形成은 分子內의 雙極子에 依한 分極 및 表面 또는 體積電荷의 分極에 依한다[22].

Fig. 13은 PET의 TSC曲線인데, 유리轉移溫度

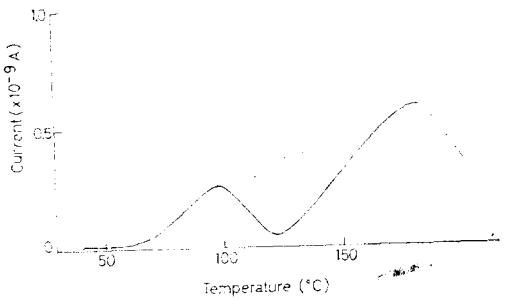


Fig. 14. Thermostimulated discharge current obtained by AM-g-PET electret. (T_b=353K, V_b=200V, β=5°C/min)

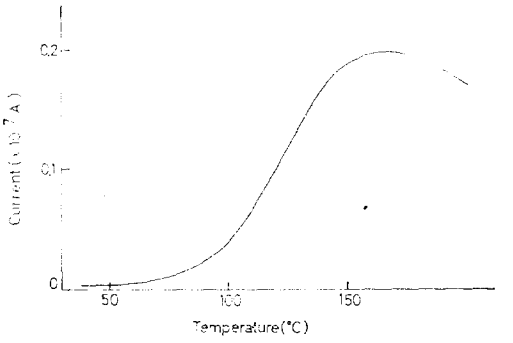


Fig. 15. Thermostimulated discharge current obtained by Cu_xS-AM-g-PET electret. (T_b=353K, V_b=200V, β=5°C/min)

附近에서 雙極子의 脫分極에 依한 α-peak가 나타나고 있다. 또한 T_g보다 다소 높은 溫度에서 또 다른 peak를 보이고 있는데 이것은 PET內部에서 分極된 電荷가 移動하므로서 생기는 ρ-peak라는 事實이 報告되어 있다[23]. 이와 같이 極性有機高分子物質은 유리轉移溫度에서 雙極子의 脫分極에 의한 TSC peak를, 이어서 凍結되어 있던 電荷의 移動에 依한 TSC peak를 나타내는 것이 通例이다[22].

Fig. 14는 AM-g-PET의 TSC曲線이다. 이 境遇 acrylamide의 $-CONH_2$가 雙極子分極에 寄與하며, 또한 graft共重合時 film內에 浸透된 不純物(물, 單量體, 開始劑 等)이 移動電荷로서 寄與하므로, 그 peak가 broad해지면서 큰 값을 나타내는 것으로 생각되어진다.

한편 PET는 永久雙極子 이외에 可動電荷를 包含하고 있는데, 이 可動電荷들은 ion 또는 電子들이다. 따라서 electret를 形成시키는 동안 形成電位에 依해 陽電荷는 陰電極으로, 陰電荷는 陽電極으로 移動한다. 이렇게 移動된 電荷들이 차츰 電極의 周圍에 모여 急冷시킬 때 凍結되는데, 이러한 電荷의 分極을 위해서는 充分히 큰 可動性을 지니는 電荷들이 있어야 한다. 즉 바꾸어 말하자면, PET의 傳導特性이 좋아질수록 電荷의 分極은 容易하게 일어날 수 있다는 것이다.

Cu_xS-AM-g-PET의 TSC曲線을 Fig. 15에 나타내고 있는 바, 그림에서 알 수 있듯이 PET의 T_g 附近에서 雙極子의 脫分極에 의한 peak가 보이지 않고 있는데, 이러한 現象은 純粹한 極性高分子物質에서는 볼 수 없는 에이다. 한편 電荷移動에 의한 original PET의 總電荷量은 3.06×10^{-9} C·cm^{-2}인 반면, Cu_xS-AM-g-PET에서 移動한 總電荷量은 6.5×10^{-6} C·cm^{-2}이었다. 이와 같은 移動總電荷量의 差를 考慮해 볼 때, 雙極子의 脫分極에 의한 電流値가 移動電荷에 의한 電流値에 비해 無視할 程度에 이르러 그 peak가 消滅되는 것이라고 推測할 수 있었다. 이 結果는 一般的인 半導體에서 흔히 나타나는 樣式으로서 4項의 比抵抗値와 함께 생각하면 이 Cu_xS-AM-g-PET가 半導體의 特性을 띄고 있다고 結論지울 수 있겠다.

4. 結　論

1. 反應溫度 85°C, 〔BPO〕 3.2×10^{-3}mol/l, 〔AM〕 1.13mol/l일 때가 이 graft 共重合反應의 最適條件이었으며, 이 graft 共重合의 反應速度 $R_p=k$〔BPO〕$^{0.7}\cdot$〔AM〕$^{0.9}$를 구할 수 있었다.

2. AM-g-PET에 Cu_xS 結晶體를 導入시킬 때 反應媒體인 水溶液의 最適 pH는 4이었다.

3. original PET는 比抵抗이 $1.03\times10^{14}\Omega\cdot$cm인 반면, Cu_xS-AM-g-PET의 比抵抗은 1,780.8 $\Omega\cdot$cm의 값을 나타내므로서 그 電氣傳導度가 무려 10^{11}倍나 向上되었다.

4. TSC曲線을 利用하여 總移動電荷量을 구해본 結果, original PET의 境遇는 3.06×10^{-9} C·

cm^{-2}, Cu_xS-AM-g-PET의 境遇는 6.5×10^{-6} C·cm^{-2}이었다. 또한 Cu_xS-AM-g-PET의 TSC曲線에서는 T_g 附近에서 그 特性 peak가 보이지 않는 것으로 미루어보아 可動電荷에 의한 TSC가 支配的이라는 事實을 惟推할 수 있었다.

感謝의 말씀 ; 本 硏究는 1983年度 韓國學術振興財團의 支援硏究費로 遂行되었으므로 關係機關에 感謝를 드립니다.

參 考 文 獻

1. J. E. Katon, Organic Semiconducting Polymers, Marcel Dekker, New York (1970).
2. A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger. *Synth. Metals*, **1**, 101 (1979).
3. P. L. Kronic, H. Kaye, E. Chapman, S. B, Maintha and M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **36**, 2235 (1962).
4. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
5. D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance and P. H. Baugh man, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1506 (1979).
6. T. Yamamoto, K. Sanechika and A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9 (1980).
7. Raymond B. Seymour, *Polymer News*, 8, 41 (1982).
8. 白川英樹, 山邊時雄, 合成金屬, 化學同人 (1980).
9. J. Farraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973).
10. F. L. Vogel, *J. Mater. Sci.*, **982**, 12 (1977).
11. R. B. Hall and V. P. Singh, *J. of Appl Phys.*, **50**, 6406 (1979).
12. Shinje Tomibe, Reizo Gomibuchi and Kiyofumi Takahashi, *U.S. Pat.* **4**, 378, 226 (1983).
13. Marian Okoniewaki, Joanna Koprowska, Jadwiga Sojka-Ledakowicz, Witold Rakowski, Danuta Zyzka, Pol. PL 110, 244 (1981) ; Chem. Abstr., 96, 124483m(1982).
14. L. Vanino and F. Herzer, *Arch. Pharm.*, **253**, 426 (1915).
15. S. E. Shalaby, A. M. Bayzeed and A. Hebeish, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1359 (1978).
16. Masakatsu Ohguchi, Kikuji Igeda and Tomohide Yasumura, *Sen-i* Gakkaishi, 35, T-28 (1978).
17. N. Morimoto and G. Kullerud, The American Mineralogist, Vol. 48, 110 (1963).
18. E. R. Trotman, Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers, Charles Griffin and Company Ltd., London (1975).
19. Isaaki Yokota, *J. Phys. Soc. Japan*, 8, 595 (1953).
20. Kimihiko Okamoto and Shichio Kawai, *Japan. J. Appl. Phys.* **12**, 1130 (1973).
21. D. A. Seamor, Electrical Properties of Polymers, AcademicPress, New York (1982).
22. J. van Turnhout, Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, Krips Repro B. V., Meppel (1972).
23. 金子雙男, 山下建, 姜道烈, 日野太郎, 日本電氣學會合同硏究會資料, 資料番號 ED-78-45, EIM-78-46 (1978).