

Cu_xS가 導入된 傳導性 PET Film의 物性

康 銀 英 · 李 承 求 · 任 承 淳

한양대학교 공과대학 섬유공학과
(1986년 2월 13일 접수)

Properties of Cu_xS-induced Conductive PET Film

Eun Young Kang, Sung Goo Lee, and Sung Soon Im

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

(Received February 13, 1986)

Abstract: Electrically conducting PET film was prepared by introducing amide group or cyano group into the PET film and then subjecting Cu_xS, which is known as the p-type semiconductor, into the grafted PET film. The effect of emulsifier on grafting of acrylamide on PET film was investigated and optimum conditions for the introducing of Cu_xS ([CuSO₄] 30 g/l, reaction time 3hrs) was studied. The Cu_xS-induced electrical conductivity of PET film was higher by order of 10⁻¹³ than that of the original PET film. Using recently developed FT-IR, trans-gauche configuration was investigated. From energy dispersion X-ray analysis, Cu/S of Cu_xS-induced PET film was calculated. The morphology of Cu_xS-induced PET film surface was investigated with SEM.

緒 論

高分子의 傳導性을 높여 半導性, 나아가서는 金屬과 같은 傳導體로 하기 위한 研究가 最近 활발하게 進行되고 있다^{1~5}. 傳導率을 높이기 위하여는 carrier의 濃度를 增加시키던가 혹은 carrier 移動度를 크게 할 필요가 있다. 이와같은 要求를 만족시키기 위하여 π 電子를 갖는 共役系高分子² (polyacetylene이 代表的인 例이다)를 重合하던지 혹은 AsF₅, I₂, Br₂ 등을 doping³ 하던가 또는 charge transfer complex를 形成시키기도 하지만 그 적용 대상인 母體高分子系의 수는 극히 限定되어 있다⁴. 최근 國內에서도 上記와 같은 方法으로 연구·검토되어 進行中인 것으로 알고 있으나 아직 명확한 結果는 없다. 따라서 우리가 日常生活에서 항상 使用하고 있는 一般 汎用性高分子系를 化學處理하여 傳導性을 부여한다는 것은 커다란 意味를 갖는다고

생각되어 지고 있다.

예를 들면, 絶緣材料의 代表的인 材料인 polyethylene(PE)에 I₂, Br₂, AsF₅ 등을 dope 하면 傳導率은 10⁻¹⁸ Ω⁻¹cm⁻¹로 부터 7 자리 이상이나 增加하게 된다⁵. 그러나 7 자리 이상 증가하여도 10⁻¹⁰ Ω⁻¹cm⁻¹ 정도가 maximum으로 “傳導性 附與”에까지는 이르지 못하게 된다. 最近 선진 제외국의 特許 등을^{6~9} 참조하면 PAN을 化學處理하여 일종의 金屬 complex를 만들면 10⁻² Ω⁻¹cm⁻¹ 정도, 즉 半導體特性을 附與할 수 있다는 보고가 있다. 즉 이는 汎用性 高分子에 金屬鹽 등과 일종의 chelate를 形成할 수 있는 官能基, 예를들면 cyan group, amide group 등을 導入함으로써 “傳導性附與”의 可能性을 시사하는 것이라고 생각된다.

前報^{9,10}에서는 acrylamide(AM), acrylonitrile(AN) 單量體를 PET film에 導入시키는 graft 共重合反應의 最適條件 및 共重合反應速

도를 産出하였다. 또한 Cu_xS 를 導入시킬 때의 pH의 영향을 검토하였다. 結果로 電氣比抵抗을 측정한 바, Cu_xS -AM-g-PET의 경우는 $1780\Omega cm$, Cu_xS -AN-g-PET의 경우는 $600\Omega cm$ 로 original PET에 비하여 10^{11} 배 정도 電氣傳導도가 向上됨을 볼 수 있었다.

本 研究에서는 前報^{9,10}에서는 다루지 않았던 graft重合時의 乳化劑의 영향 및 Cu_xS 導入時의 最適條件에 대하여 검토하였다. 또 FT-IR, DSC, SEM 및 EDAX를 使用하여 각 sample의 物性を 조사 검토하였다.

實 驗

試料 및 試藥 PET film (鮮京化學(株); 結晶化度 4%, 두께 $250\mu m$)을 室溫에서 methanol에 24時間 浸漬시키고 난 후 증류수로 洗滌하고 眞空乾燥시켜 試料로 使用하였다. 單量體인 acrylamide(AM)는 methanol에 再結晶하여 사용하였으며, 또한 acrylonitrile(AN)은 常法에 따라 精製후 사용하였다. 開始劑인 benzoyl peroxide(BPO)는 Vanino-Herzer法¹¹에 따라 再結晶하여 使用하였다. 그 外의 monochlorobenzene(Shimakyu Chemical Co.), tetrachloroethane (Junsei Chemical Co.), Monopol-1025, Emulon S 133D (以上, 東南合成), hydroxylamine sulfate (Junsei Chemical Co.), cupric sulfate (Shinyo Pure Chemical Co.) 및 sodium thiosulfate (Kanto Chemical Co.)는 特級品을 그대로 使用하였다.

폴리에스테르 필름의 前處理 폴리에스테르 필름의 反應性を 높이기 위하여 monochlorobenzene/tetrachloroethane (2/3, V/V) 混合溶媒로 常溫에서 3時間 前處理한 후 끓는 물로 세척한 다음 眞空乾燥後 graft重合에 사용하였다.

Graft 共重合反應 50ml 試驗管에 所定量의 BPO, 5ml의 tetrachloroethane/monochlorobenzene (2/3, V/V), 2ml의 乳化劑 (Monopol-1025, Emulon S 133D) 및 물을 添加하여 乳

化分散液을 만들었다. 이 乳化分散液에 PET film을 넣은 후, 所定온도에 到達하면 AM 및 AN을 添加하였다. AM의 graft 경우는 所定反應時間 후에 film을 꺼내어 깨끗이 씻은 후 끓는 물로 2時間 處理하고, 다시 끓는 물로 2時間, 0.2% Na_2CO_3 水溶液으로 2時間 Soxhlet 抽出하여 homopolymer 및 gum狀物質을 除去하였다. 한편 AN의 graft 경우는 反應이 끝난 시료를 깨끗이 씻은 후 DMF로 5時間 Soxhlet 抽出하여 homopolymer를 除去하였다. 이때 乳化劑가 graft共重合에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 非이온 界面活性劑와 陰이온 界面活性劑의 mole比를 바꾸어 가면서 混合하여 使用하였다.

이때의 graft率は 다음과 같은 式을 使用하여 算出하였다.

$$\text{graft率}(\%) = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100$$

W_o : 原試料의 무게

W_g : graft 共重合된 試料의 무게

Cu_xS 의 導入 95℃의 恒溫槽에 裝置된 50 ml 試驗管에서 水溶液의 pH를 AM-g-PET 및 AN-g-PET의 경우 각각 3, 4로 유지시키고 還元劑인 hydroxylamine sulfate [(NH_2OH), SO_4], cupric sulfate ($CuSO_4$), sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$)의 농도를 變化시켜 가면서 다음과 같은 反應을 하였다. cupric sulfate와 hydroxylamine sulfate로 이루어진 水溶液中에 AM-g-PET 및 AN-g-PET film을 0.5g 浸漬시켜 제 1銅ion이 충분히 吸着되도록 1시간 담그어 둔 후 sodium thiosulfate를 첨가하고 反應時間을 變化시켜가면서 反應시켰다. 反應이 끝난 試料는 꺼내어 水洗하고 충분히 건조시킨 후 使用하였다.

物性測定

FT-IR PET의 ethylene glycol linkage의 trans-gauche configuration을 조사하기 위하여 Nicolet DX System FT-IR spectrometer를 사용하였다.

Tg 및 Tm 측정 Daini Seiko SSC/560

DSC를 使用하여 PET, AM-g-PET, AN-g-PET, Cu_xS-AM-g-PET 및 Cu_xS-AN-g-PET의 DSC curve 및 T_g, T_m 값을 얻었다.

結晶化度 測定 密度勾配管에 의한 結晶化度 測定은 carbon tetrachloride/n-heptane(1/1, V/V)의 밀도구배관 (density range: 1.35~1.45 g/cm³)으로 測定한 密度를 이용하여 다음 式으로 算出하였다.

$$\text{結晶化度 (\%)} = \frac{d_{\text{exp}} - d_a}{d_c - d_a}$$

d_{exp} : 測定한 試料의 密度

d_a : amorphous PET의 密度 (=1.335g/cm³)

d_c : crystalline PET의 密度 (=1.455g/cm³)

또한 DSC에 의한 試料의 結晶化度 測定은 融解熱 (mcal/mg)을 계산하고, 100% 結晶時의 融解熱을 27cal/g¹²이라고 하여 백분율로 結晶化도를 얻었다.

表面構造 試料에 Au도금을 한 후 HITA-CHI S-510 SEM을 사용하여 graft된 PET 및 Cu_xS가 導入된 PET film의 表面構造를 관찰하였다.

表面電氣抵抗 測定 Hung Chang 703 Multimeter를 사용하여 一定 間격에서의 電氣抵抗을 測定하였다.

電氣傳導度 測定 電氣傳導度는 Electrometer (Keithley 616) 및 Potentiometer (Keithley 642)를 사용하여 four probe method로 測定하였다. four probe method의 裝置는 Fig. 1과 같다. 즉 양끝 침상전극으로 균일한 電流를 흘리면서 가운데 전극에 걸리는 電位를 測定하는 것이다. 이때 傳導度는 다음과 같은 式을 사용하여 求하였다.

$$\sigma = \frac{1}{2\pi s} \times \frac{I}{V} \text{ (s/cm)}$$

이때 σ 는 전도도, s 는 침간거리, I , V 는 각각 電流 및 電壓을 나타낸다.

본 實驗에서는 침간거리는 2mm, 전극재료는 백금전극을 사용하였다.

X-ray microanalysis 元素分析을 目的으

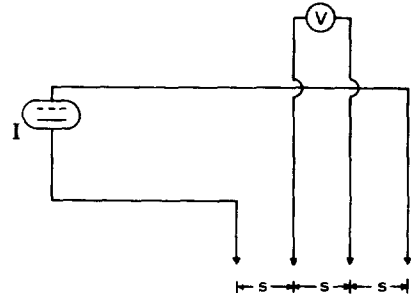


Fig. 1. Four probe method.

V: Potentiometer

I: Constant current source

S: Distance of each probe

로 하여 전자빔으로 X-線を 發生시키는 것은 電子探針質量分析機에서 잘 알려져 있다. 本實驗에서는 分析方法中 EDAX (energy dispersion X-ray analysis, 에너지分散法)를 使用하여 Cu_xS-AM-g-PET 및 Cu_xS-AN-g-PET의 Cu/S값, 즉 x값을 산출하였다. 또한 film内部까지 어느 정도 Cu_xS가 導入되었는가를 역시 EDAX로 확인하였다.

結果 및 考察

Graft 共重合의 最適條件

Table 1에 graft率에 영향을 미치는 因子, 즉 開始劑 濃度, 單量體 濃度, 時間, 溫度를 變化시킨 條件을 나타내었다.

AM을 graft시킨 경우에는 [BPO] 3.2×10^{-3} mol/l, [AM] 1.13mol/l, 反應溫度 85℃일 때가 最適條件이었으며, 이때의 graft率은 9.62%를 얻었다. 한편 AN을 graft시킨 경우에는 [BPO] 4.95×10^{-3} mol/l, [AN] 0.65mol/l, 反應溫度 80℃일 때가 最適條件이었으며, 이때의 graft率은 12.14%를 얻었다.

AN의 grafting이 AM의 grafting보다 잘 일어나는 原因으로는 solubility parameter의 개념으로 해석할 수 있다. Ohguchi¹³등은 PET의 δ (10.7)에 가까운 δ 를 갖는 單量體 일수록 높은 graft率을 나타내는 경향이 있다고 보고하

Table 1. Conditions for the Grafting of Acrylamide and Acrylonitrile on PET

Sample description	Conditions maintained							
	Acrylonitrile				Acrylamide			
	BPO ($\times 10^{-3}$ mol/l)	Monomer (mol/l)	Time (hrs)	Temp. (°C)	BPO ($\times 10^{-3}$ mol/l)	Monomer (mol/l)	Time (hrs)	Temp. (°C)
A. Critical conc. of BPO	3.30		1/2		0.8			
	4.13	0.65	to	80	1.6	1.13	2	85
	4.95		3		2.4			
	5.77				3.2			
					4.8			
B. Critical conc. of monomer		0.30	1/2			0.28	1/2	
	4.95	0.46	to	80	3.2	0.56	to	85
		0.61	3			0.85	3	
		0.65				1.13		
		0.75				1.41		
C. Effect of time			1/2				1/2	
	4.95	0.65	to	80	3.2	1.13	to	85
			3				3	
D. Effect of temp.			1/2	70			1/2	55
	4.95	0.65	to	80			to	65
			3	90	3.2	1.13	3	75
								85
								95

Material : Liquor ratio=1 : 100 — : Optimum condition

Table 2. Effect of Emulsifier on Grafting of Acrylamide on PET

Emulsifier (*) No. (wt. ratio)	Weight increase (%)		
	(A) without extraction (only rinse with boiling water)	(B) extraction with boiling water	(C) extraction with boiling 0.2% Na ₂ CO ₃ aq. soln (2 hrs)
1. N/A=100/0	13.04	10.86	8.0
2. N/A=75/25	12.98	9.94	7.86
3. N/A=50/50	10.6	7.72	7.32
4. N/A=25/75	11.66	8.58	7.4
5. N/A=0/100	7.98	5.98	5.44

(*) Emulsifier : N (Nonion ; MONOPOL 1020) = Polyoxyethylene nonylphenyl ether.

A (Anion ; Emulon S 133D) = Ammonium polyoxyethylene nonylphenyl ether sulfate.

Grafting Condition ; [BPO] 3.2×10^{-3} mol/l, [AM] 1.13 mol/l, 3 hrs, 85°C

고 있다. 즉 PET의 solubility parameter는 10.7인 반면 AM의 solubility parameter는 22.1~30.1. AN의 경우는 10.5로서 AN의 solubility parameter값이 AM에 비하여 PET와 비슷하기

때문에 grafting이 잘 일어난다고 볼 수 있다. 乳化劑가 graft重合에 미치는影響 graft重合時 PET表面에는 粘着性の gum物質이 응착되어 있으며, 이 gum物質은 알칼리水溶液

에는 쉽게 녹지만 酸性 또는 中性水溶液에는 溶解되기 어려웠으며, homopolymer와는 매우 다른 形狀이었다. 이러한 gum物質은 乳化劑의 polyoxyethylene과 homopolymer의 會合體라고 알려져 있다^{14,15}. 또한 이러한 gum物質을 없애려면 高温에서 可溶化力이 큰 음이온계 界面活性劑를 비이온계 界面活性劑와 병용하거나 음이온·비이온 界面活性劑를 사용하면 反應系의 可溶化力이 커지는 것으로 알려져 있다.

Table 2에 음이온界面活性劑와 비이온界面活性劑의 mole比를 變化시켜가면서 混合·使用한 結果를 나타내었다. 表에서 A値와 C値의 差가 클수록 gum狀 物質의 UNG작이 많은 것을 의미하고, B와 C値의 差가 적을수록 抽出處理가 용이하고 熱水抽出도 可能함을 의미한다. 結果적으로 비이온/음이온을 50/50으로 混合한 경우가 A値와 C値의 差 및 B値와 C値의 差가 가장 작은 것으로 보아 graft film表面의 gum狀 物質의 UNG작이 적고 抽出處理도 용이함을 알 수 있었다.

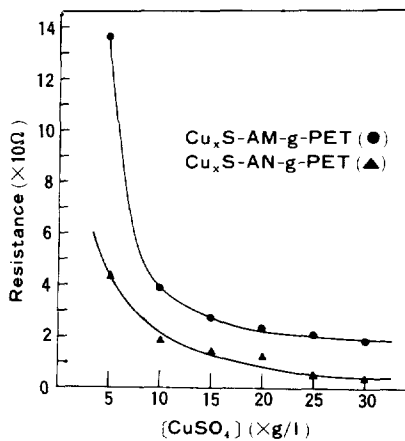


Fig. 2. Resistance of Cu_xS-AM-g-PET and Cu_xS-AN-g-PET at different CuSO₄ concentration, g/l.
;Material : liquor ratio=1 : 100
;Reaction time, 3 hrs
;Temp., 95°C
;pH, 3 (Cu_xS-AM-g-PET), 4 (Cu_xS-AN-g-PET)

Cu_xS 導入의 最適條件

CuSO₄ 濃度 Fig. 2에 Cu_xS-AM-g-PET (A) 및 Cu_xS-AN-g-PET (B)의 一定 溫度下에서 CuSO₄ 濃度 變化에 따른 表面電氣抵抗값을 나타내었다. (A), (B) 두 경우에 CuSO₄ 濃度가 增加함에 따라 電氣抵抗값이 감소함을 알 수 있었으며, 30g/l 以上の 濃度에서는 더 이상의 전기저항이 감소하지 않음을 볼 수 있었다.

反應時間 Fig. 3에 Cu_xS-AM-g-PET (A) 및 Cu_xS-AN-g-PET (B)의 反應時間變化에 따른 電氣抵抗값을 나타내었다. (A), (B) 경우 모두 反應時間이 增加함에 따라 전기저항값이 점차 減少함을 알 수 있었으며, 反應時間 3時間以後에는 電氣抵抗값이 一定하였다.

T_g 및 T_m의 變化

Table 3에 DSC를 사용하여 구한 graft重合된 PET 및 Cu_xS가 導入된 PET의 T_g, T_m값을 나타내었다. 表에서 보는 바와 같이 T_m에는 큰 變化가 없지만 T_g는 약간 低下하는 경향을 나타내고 있다. T_m의 變化가 거의 없다는 것은 AM 및 AN의 grafting이 PET film의 非結晶 영역에서 發生하였음을 의미하는 것이며, T_g의 低下는 bran-

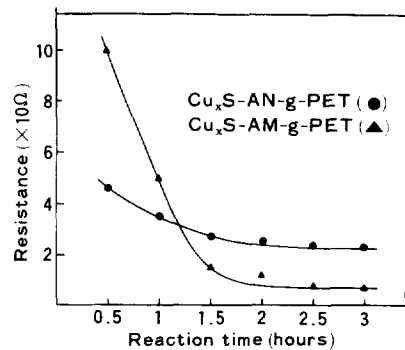


Fig. 3. Resistance of Cu_xS-AN-g-PET and Cu_xS-AM-g-PET at different reaction time, hrs.
;Material : liquor ratio=1 : 100
;Temp., 95°C
;[CuSO₄], 30g/l
;pH, 3 (Cu_xS-AM-g-PET), 4 (Cu_xS-AN-g-PET)

Table 3. Tg and Tm of PET, AM-g-PET, AN-g-PET, Cu_xS-AM-g-PET and Cu_xS-AN-g-PET

No.	Material	Tg(°C)	Tm(°C)
1	Original PET	72	250
2	AM-g-PET	64	250
3	AN-g-PET	64	248
4	Cu _x S-AM-g-PET	68	249
5	Cu _x S-AN-g-PET	70	248

Table 4. Characteristics of Infra-red Absorption Bands of PET

Absorption band(cm ⁻¹)	Absorption group	Characterization
795	in-plane bending of ring CH	Orientation sensitive
845	methylene HCH rocking	trans
895	methylene HCH rocking	gauche
973	CO stretching	trans
1370	HCH deformation to the plane of CH ₂	gauche
1453	methylene HCH bending	gauche

ching effect에 起因하는 現象으로 非結晶 영역의 構造變化 즉, branch가 生成되었음을 나타낸다. 그러나 Cu_xS가 導入된 PET의 경우가 graft된 PET의 경우보다 Tg값이 큰 것은 Cu_xS가 錯體形態로 形成되어 free rotation을 방해하는 現象에 起因된다고 추측할 수 있다.

Trans-gauche configuration

IR spectrum에는 두가지 形態의 absorption band가 存在한다. 즉 構造와 配向에 sensitive한 band와 配向에만 sensitive한 band가 存在한다. Table 4에 PET의 absorption band를 나타내었다. 이렇게 構造와 配向에 sensitive한 band는 ethylene glycol linkage의 特性을 나타낸다고 알려져 있으며, 이와 같은 ethylene glycol linkage는 trans form과 gauche form으로 존재한다고 생각된다^{16~18}. Fig. 4에는 이러한 trans form과 gauche form을 모식적으로 나타내었다. Miyake¹⁸ 등은 solvent處理에 의하여 ethylene

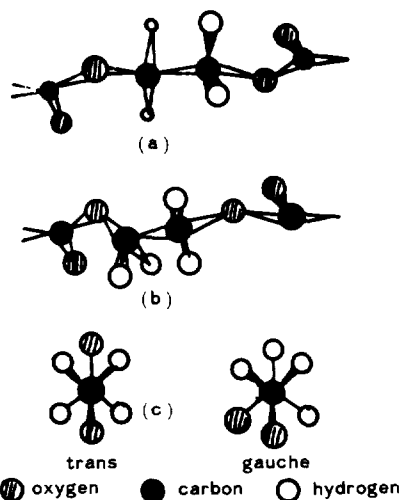


Fig. 4. Diagram of (a) the crystalline trans configuration; (b) the gauche configuration which is present in amorphous regions; (c) end views.

glycol linkage의 rotational isomerization이 일어나서 非結晶 영역에서의 gauche form이 結晶化에 의해 trans form으로 變化한다고 밝혔다. Fig. 5는 600~1,800cm⁻¹ 영역에서의 original PET, solvent處理한 PET, graft한 PET 및 Cu_xS가 導入된 PET film의 FT-IR spectrum이다. trans configuration의 特性 peak인 845cm⁻¹, 973cm⁻¹는 solvent處理 및 graft 共重合에 의하여 현저히 增加하였으며, gauche configuration의 特性 peak인 895cm⁻¹는 減小하였음을 볼 수 있다. 즉 solvent處理 및 graft 共重合에 의하여 gauche form이 trans form으로 變化하였음을 알 수 있었다. Table 5는 配向에만 sensitive한 795cm⁻¹를 基準으로 한 trans peak인 973cm⁻¹ 및 gauche peak인 895cm⁻¹의 相對的인 peak強度를 나타낸 것이다. Table에서 볼 수 있는 것과 마찬가지로 solvent處理 및 graft 共重合에 의하여 trans band의 相對的 強度는 증가하였고, gauche band의 相對的 強度는 감소하였다. 즉 solvent處理 및 graft 共重合에 의하여 結晶化도는 증가하게 되었으며 이러한 結晶化도의 變化는 다음 項에서 논의하

는 結晶化度의 變化와 一致한다.

結晶化度變化

PET의 結晶化에 대한 graft重合의 影響을 검토하기 위하여 DSC에 의한 溶融挙動을 조사하였다. 融解熱로 부터 結晶化度를 구하여

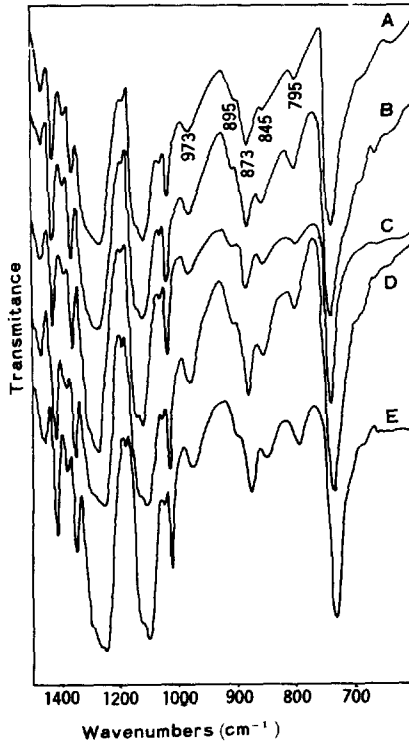


Fig. 5. FT-IR spectra (1,500~600cm⁻¹) of original PET (A), swelling PET (B), AM-g-PET (C), AN-g-PET (D) and Cu_xS-AM-g-PET (E).

Table 5. Relative Peak Intensity of Infrared Absorption of Original PET, Swelling PET, Grafted PET and Cu_xS Induced PET

Sample	A 973 / 795	A 895 / 793
Original PET	1.083	0.417
MCB/TCE swelling PET	1.313	0.406
AN-g-PET	1.472	0.389
AM-g-PET	1.486	0.385
Cu _x S-AM-g-PET	1.423	0.385

Table 6에 나타내었다. Table 3에 의하면 PET固有의 融點은 graft重合에 의하여 거의 變化하지 않지만, solvent處理에 의하여 結晶化가 進行되었다가 graft共重合에 의해 다시 結晶化가 감소하는 現象을 나타내고 있다. Ohguchi¹⁴ 등에 의하면 이러한 현상은 graft重合時 PET結晶附近에서 非晶化가 進行되고 있기 때문이라고 밝히고 있으며, 특히 graft率이 높을 때는 결정과괴가 일어난다고 예상하고 있다. 또한 graft重合한 polypropylene에 이러한 결정과괴현상이 보고된 바 있다¹⁹. 즉 graft重合은 결정부근에서 부터 비결정영역에 걸쳐 일어나므로 PET固有의 融點은 變化하지 않지만 結晶化를 나타내는 發熱peak는 감소하게 된다.

表面構造

Fig. 6은 AM-g-PET (A) 및 AN-g-PET (B)의 表面構造를 電子顯微鏡으로 5,000배 확대한 사진으로서 AM 및 AN이 均一하게 共重合되었음을 확인할 수 있다. 또한 AN-g-PET (B)가 AM-g-PET (A) 보다 均一하게 分布되어 있음을 볼 수 있다.

Fig. 7은 Cu_xS-AM-g-PET (A) 및 Cu_xS-

Table 6. Crystallinity(%) of PET Films Determined by Density Gradient Column(A) and Heat of Fusion Measured with DSC Curves(B)

Sample	(A)	(B)
Original PET	4.83	8.59
Benzyl alcohol 1)*	26.25	34.85
swelling PET 2)*	44.58	41.29
MCB/TCE swelling PET 3)*	39.69	36.15
AM-g-PET		32.76
AN-g-PET		23.85
Cu _x S-AM-g-PET		37.51
Cu _x S-AN-g-PET		35.77

*1) swelling for 3 days at 25°C

2) swelling for 2 hrs at 125°C

3) swelling for 2 hrs at 25°C

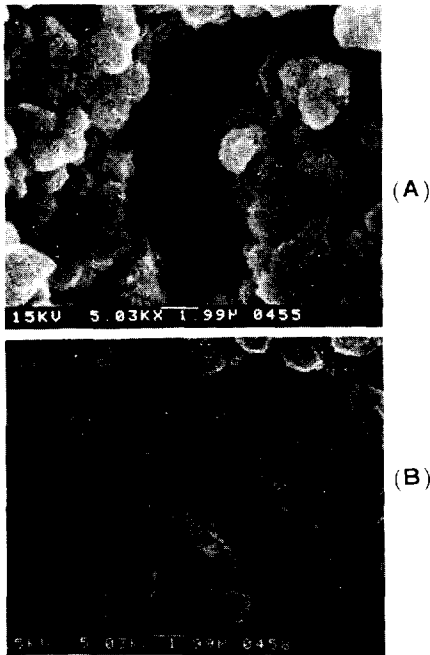


Fig. 6. SEM of AM-g-PET(A)
AN-g-PET(B) film surface ($\times 5,000$).

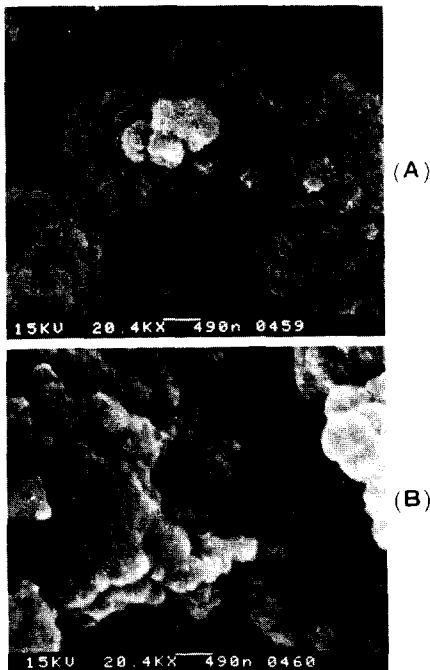


Fig. 7. SEM of Cu_xS -AM-g-PET(A),
 Cu_xS -AN-g-PET(B) film surface
($\times 20,000$).

AN-g-PET(B)의 表面構造를 관찰하기 위한 電子顯微鏡사진이다($\times 20,000$).

Engelken²⁰에 의하면 Cu_xS 結晶體를 SEM 으로 관찰하여보면 다음과 같은 4가지 形態로 나눌 수 있다고 한다. 즉 ①작은 혹 (nodular) ②스폰지 또는 뇌형태 (sponge-or brain-like) ③원주 (columnar) 및 ④바늘 또는 수염형태 (needle-like) 또한 스폰지 및 원주형태는 Cu_{2-x}S 에서 나타나며, 바늘과 같은 형태는 Cu_{1-x}S 를 의미한다고 밝히고 있다. 따라서 Fig.7 의 Cu_xS -AM-g-PET(A)는 바늘과 같은 結晶이 一定한 크기의 球體를 형성하고 있으므로 Cu_xS 가 Cu_{1-x}S 의 형태로 存在할 것이며, Cu_xS -AN-g-PET(B)는 스폰지와 같은 형태를 나타내므로 Cu_{2-x}S 의 형태를 이를 것으로 예상한다. 이와 같은 예상은 다음 項에서 論議하는 元素分析의 結果와 잘 一致하고 있다.

X-ray microanalysis

Fig.8은 에너지分散法인 EDAX를 利用하여 元素分析한 data이다. energy peak는 왼쪽으로 부터 오른쪽으로 CuK_α , CuK_β , SK_α 및 CuK_γ 를 나타낸다. 이러한 peak로부터 이 두 強度의 比는 백그라운드, 原子番號, 吸光 및 螢光에 대한 補定을 한 다음 그 元素의 무게百分率로 볼 수 있다²¹. 이들 因子에 대하여 보정을 한 다음 구한 Cu/S 값을 Table 7에 나타내었다. 結果로 Cu_xS -AM-g-PET의 Cu_xS 는 $\text{Cu}_{1.2738}\text{S}$ 로 Cu_{1-x} 가 되며, Cu_xS -AN-g-PET의 경우는 $\text{Cu}_{1.9129}\text{S}$ 가 되므로 Cu_{2-x} 가 된다. 이러한 元素分析結果는 Fig. 7에서의 SEM의 結果와 一致한다.

Fig. 9는 역시 EDAX로 관찰한 film 단면의 Cu元素에 대한 X-ray microanalysis data이다. 가로축은 film의 1/2두께 ($112.7\mu\text{m}$)를 나타내고, 세로축은 相對 peak 強度를 나타낸다. Cu_xS -AM-g-PET(A)는 $47.25\mu\text{m}$ 까지, Cu_xS -AN-g-PET(B)는 $56.7\mu\text{m}$ 까지 Cu_xS 가 導入 되었으며, Cu_xS -AN-g-PET가 Cu_xS -AM-g-PET보다 더 깊숙히 film 内部로 導入되었음을 확인하였다.

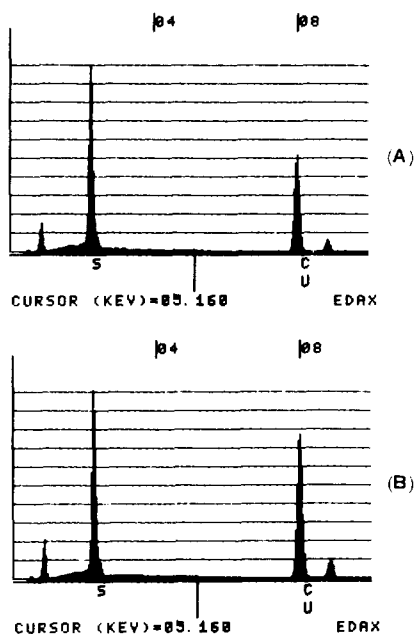


Fig. 8. Graphical X-ray microanalysis data for Cu_xS-AM-g-PET (A) and Cu_xS-AN-g-PET (B).

Table 7. Atom Analysis Data for Cu_xS-AM-g-PET and Cu_xS-AN-g-PET by EDAX

Sample		wt%	AT%	%S.E.	Cu/S
Cu _x S-AM-g-PET	S K	28.38	43.98	0.31	1.2738
	Cu K	71.62	56.02	0.37	
Cu _x S-AN-g-PET	S K	20.87	34.33	0.33	1.9129
	Cu K	79.13	65.67	0.31	

電氣傳導度

Table 8은 original PET, graft共重合한 PET 및 Cu_xS가 導入된 PET film의 電氣傳導度값을 나타낸 것이다. Cu_xS가 導入된 PET film의 電氣傳導度는 Cu_xS-AM-g-PET가 1.8×10^{-2} S/cm, Cu_xS-AN-g-PET가 2.1×10^{-2} S/cm로 original PET보다 10^{13} 배 정도가 向上되었으며, 이러한 傳導度 값은 半導體 영역의 電氣傳導度값에 포함시킬 수 있다. 또한 Cu_xS-AN-g-PET의 경우가 Cu_xS-AM-g-PET의 경우보다 電氣傳導性이 우수한 것으로 나타나 있는데, 이것은 앞에서 論議한

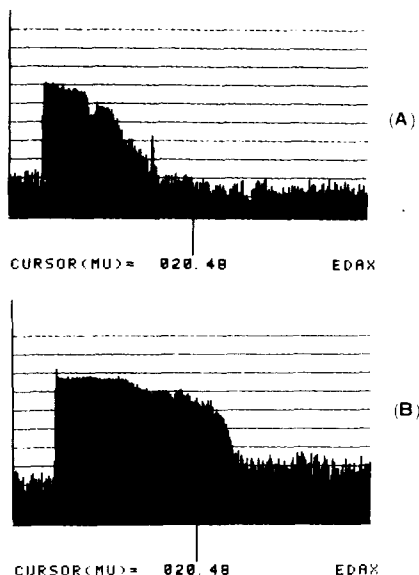


Fig. 9. Graphical X-ray microanalysis data of Cu element for Cu_xS-AN-g-PET (A) and Cu_xS-AN-g-PET (B) film fracture.

Table 8. Conductivity of PET, AM-g-PET, AN-g-PET, Cu_xS-AM-g-PET and Cu_xS-AN-g-PET (at 24 °C)

Sample	Conductivity (S/cm)
PET	1.15×10^{-15}
AM-g-PET	6.35×10^{-14}
AN-g-PET	3.70×10^{-14}
Cu _x S-AM-g-PET	1.80×10^{-2}
Cu _x S-AN-g-PET	2.10×10^{-2}

SEM 사진, EDAX에 의한 X-ray microanalysis data와 一致하는 현상이다.

그 외에 Cu_xS가 導入된 PET film의 傳導 mechanism, 傳導度의 溫度依存性 및 dynamic mechanical 성질에 관하여는 다음 論文에서 發表할 예정이다.

結 論

1. graft 重合時 乳化劑를 비이온/음이온 = 50/50으로 使用한 경우가 가장 PET film 表面에 gum狀 物質의 응착이 적고 抽出處理도 용이하였다.

2. Cu_xS 를 도입 시킬 때 CuSO_4 濃度는 30g/l , 反應時間을 3時間으로 하였을 때 最小의 電氣抵抗값을 얻었다.

3. PET의 ethylene glycol linkage는 solvent 處理 및 graft重合에 의하여 gauche form에서 trans form으로 變化하였다.

4. graft重合한 PET의 熔融舉動으로부터 graft重合은 PET結晶附近에서부터 非結晶附近에 걸쳐 일어나므로 PET는 graft重合에 의하여 固有의 融點은 變化가 없지만 結晶化度는 감소한다.

5. EDAX分析 結果, $\text{Cu}_x\text{S-AM-g-PET}$ 의 경우는 Cu_xS 의 x 값이 1.2738, $\text{Cu}_x\text{S-AN-g-PET}$ 의 경우는 1.9129였다.

6. Cu_xS 結晶體는 $\text{Cu}_x\text{S-AM-g-PET}$ 의 경우 $47\mu\text{m}$, $\text{Cu}_x\text{S-AN-g-PET}$ 는 $57\mu\text{m}$ 까지 film 内部로 分散되었다.

7. Cu_xS 를 도입시킨 PET film의 電氣傳導度값은 $\text{Cu}_x\text{S-AM-g-PET}$ 가 $1.8 \times 10^{-2}\text{S/cm}$, $\text{Cu}_x\text{S-AN-g-PET}$ 가 $2.1 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ 으로서 original PET보다 10^{13} 배 向上되었다.

참 고 문 헌

1. D. A. Seanor, "Electrical Properties of Polymers", Academic Press, New York, 1982.
2. H. Block, *Adv. Poly. Sci.*, **33**, 93 (1979).
3. C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger and H. Shirakawa, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5098 (1978).
4. W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972).
5. K. Kamisako, H. Sasabe, and K. Shinihara,

- "Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Application", Kodansha, Tokyo (1979).
6. S. Tomibe, R. Gomibuchi and Kiyofumi Takahashi, U.S. Pat. 4,378,226 (1983).
7. M. Okoniewaki, J. Koprowska and J. Sojka-Ledakowicz, Pol. PL 110,244 (1981).
8. E. E. Magat and D. Tanner, U.S. Pat. 3,413,378 (1968).
9. H. W. Chang, J. W. Kim, S. S. Im and Y. W. Huh, *Polymer (Korea)*, **9**, 48 (1985).
10. J. I. Park, E. Y. Kang, S. S. Im and J. W. Kim, *J. Kor. Soc. Tex. Eng. Chem.*, **22**, 48 (1985).
11. L. Vanino and F. Herzer, *Arch. Pharm.*, **253**, 426 (1915).
12. R. P. Daubeney and C. W. Bunn, *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, **226**, 531 (1954).
13. M. Ohguchi, K. Igeta, and T. Yasumura, *SEN-I GAKKAISHI*, **35**, T-28 (1978).
14. M. Ohguchi and T. Yasumura, *SEN-I GAKKAISHI*, **37**, T-354 (1981).
15. M. Ohguchi, K. Igeta and T. Yasumura, *SEN-I GAKKAISHI*, **36**, T-435 (1980).
16. W. W. Daniel and R. E. Kiston, *J. Polym. Sci.*, **33**, 161 (1958).
17. I. M. Ward, *Tex. Res. J.*, **31**, 650 (1961).
18. A. Miyake, *J. Polym. Sci.*, **38**, 479 (1959).
19. T. Ikeda, et al., *SEN-I GAKKAISHI*, **29**, T243 (1973).
20. R. D. Engelken and H. E. McCloud, *J. Electrochem. Soc.*, **32**, 568 (1985).
21. P. J. Grundy and G. A. Jones, 'Electron Microscopy in the study of Materials Adward Arnold, London, 124, 1975.