

전기전도특성을 갖는 다공성 Nylon 6 필름

임 승 순 · 강 은 영 · 이 승 구* · 김 낙 중**

한양대학교 공과대학 섬유공학과

*대전 기계창 · **한국과학기술원 고분자화학실

(1987년 3월 20일 접수)

Electroconductive Porous Nylon 6 Films

Sung Soon Im, Eun Young Kang, Sung Goo Lee,* and Nakjoong Kim**

Dept. of Textile Eng., College of Engineering, Hanyang Univ., Seoul 151, Korea

*Daejeon Machine Depart., Daejeon, Korea

* Korea Advanced Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Dongdaemun, Seoul, Korea

(Received March 20, 1987)

요 약 : 다공성 nylon 6 필름에 전기 전도성을 부여하고자 p형 반도체로 알려진 Cu_xS 를 도입하였다. 좀더 필름 내부로 Cu_xS 를 분산시키기 위해 다공성 구조를 형성하였다. 다공성 필름의 생성 조건 및 형태를 관찰하였고, Cu_xS 도입의 최적 조건을 결정하였다. Cu_xS 가 도입된 필름의 표면전도도는 약 $10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 정도이고 체적전도도는 $10^{-8}\sim 10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 정도의 값을 나타내었다. 전도도의 온도 의존성을 측정한 결과로 부터 표면전도도의 전도특성은 주로 electronic한 전도를 따르며 Cu_xS 가 도입된 필름의 체적전도도는 체적전도가 모체인 nylon 6의 열적 성질에 의해 지배되기 때문에 ionic한 특성을 나타낸다.

Abstract : Electroconductivity was to be imparted to porous Nylon 6 films by introducing Cu_xS , which is known as p-type semiconductor. Firstly we produced porous structure in the films to distribute Cu_xS into the inside of those films more deeply. The formation conditions and morphology of the porous films were observed and the optimum conditions for inducing Cu_xS into those films were determined. The surface conductivities of Cu_xS -treated films were about $10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ and the bulk conductivities of those films were in the range of $10^{-8}\sim 10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. From the results of temperature dependence of conductivities, we can conclude that the conduction characteristics of the surface conductivities mainly depend on electronic conduction. But we also conclude that the bulk conduction of Cu_xS -treated films should be ionic characteristics because the bulk conduction mechanism of those films is predominated by the thermal properties of the matrix polymer.

서 론

일반적으로 전기절연재료로서 널리 사용되어 오던 고분자물질에 도전성을 부여하는 문제에 대

하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 이러한 전기전도성 고분자를 만들려는 이유는 고분자만이 가질 수 있는 가공성, 경량성 및 경제성 등의 장점과 더불어 축전지, 광전지나 chemical sensor 등의

특수한 용도에 사용될 수 있는 독특한 기능성을 가지고 있기 때문이다. 현재까지 연구되어 온 전도성 고분자로는 단순한 복합재료적인 측면에서는 용융시에 금속입자를 첨가하는 방법이나 고분자의 표면을 etching하여 금속입자를 plating시키는 방법 및 전도성 입자를 filler로 충전¹하는 등의 물리적인² 방법이 있으나 복잡한 공정이 필요하며 또한 물성이 크게 저하되는 결점을 갖고 있다.

한편 고유전도성고분자(intrinsic conductive polymer)로는 금속성 전도도를 나타내는 polysulfur-nitrogen²이나 방향족 vinyl polymer와 전자수용성 저분자화합물의 결합에 의한 전하이동착체³ 등이 있고 그 외에 graphite 충전화합물⁴ 등을 들 수 있다. 또한 근래 개발되고 있는 π -전자를 갖는 conjugate polymer인 polyacetylene⁵⁻¹¹과 그 유도체에 적절한 dopant를 사용하여 doping 함으로써 높은 전도도를 얻을 수 있으며 polypyrrole,^{12,13} polythiophene^{14,15} 등의 polyheterocyclic compound 등에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다.

그러나 이러한 전도성 고분자를 실제 용도에 사용하기에는 모체가 되는 고분자물질의 종류가 매우 한정되어 있으며 또한 전도도의 대기중 불안정성과 취약한 물성 및 insolubility 등이 큰 문제점으로 나타나고 있다. 그러므로 고분자 자체의 물성에는 큰 영향을 주지않고 높은 전도도를 부여하는 것이 앞으로의 연구에서 해결되어야 할 과제로서 최근에는 범용성 고분자에 대한 도전성의 부여가 큰 관심을 모으고 있다. 이에 대한 연구들은 matrix가 되는 고분자의 양호한 기계적 성질에다 전도성 고분자의 높은 전기전도도를 결합시키는 복합재료화에 중점을 두고 있는데 이러한 시도로서는 polyethylene 및 polybutadiene 등의 matrix내에서 polyacetylene을 중합시켜 blend로^{16,17} 만드는 방법이 연구되고 있으며 또한 polyvinyl chloride matrix 내에서 polypyrrole을 전해 중합¹⁸ 하는 등의 연구가 진행되고 있으나 아직까지 종래의 결점들을 완전히 극복하지 못하고

있는 실정이다.

최근의 보고들에¹⁹⁻²² 의하면 범용성 고분자인 PET 및 nylon 등에 p형 반도체인 Cu_xS 를 도입시켜 높은 전도도를 가진 전도성 고분자재료를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있는데 이는 제1동이온과 친화력이 있는 amide group이나 cyano group을 graft공중합에 의하여 matrix인 PET 및 nylon등에 도입한 후 활성 S원자를 반응시켜 polymer matrix 내에 Cu_xS 결정체를 분산시키는 것이다. 이렇게 하여 만들어진 고분자 film은 $10^0 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 에 이르는 높은 전도도를 가질 수 있으나 Cu_xS 의 도입이 표면부근에서만 이루어지게 되어 film에 coating되는 정도로써 film 내부로의 체적전도(bulk 전도)는 일어나지 않는 단점이 발견되고 있다. 이때 nylon의 경우에는 자체내에 amide group을 가지고 있으므로 graft 공중합에 의한 관능기의 도입이 없어도 어느정도 Cu_xS 를 nylon film내에 분산시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 graft 공중합 과정을 생략함으로써 공정을 단축하고 matrix polymer의 기계적 성질에 큰 영향을 주지 않게 하였다. 또한 Cu_xS 를 좀 더 film내부로 도입하여 상기의 표면전도도만 향상되고 bulk 전도도는 향상되지 않는 단점을 개선하려는 시도로서 먼저 film내에 기공을 형성시켜 porous film으로 만든 후 Cu_xS 를 분산시켰다.

실 험

시료 및 시약

Nylon 6 chip은 KOLON사의 성형용(R.V.=2.6~2.8)을 사용하였고 결정성 고무인 poly-octenamer (TOR)는 trans 함량 80%로서 서독 Chemisch Werke Hüls 사의 Vestenamer 8012를 사용하였다. Cupric sulfate 및 sodium thio-sulfate (Shinyo Pure Chemical Co.)와 hydroxylamine sulfate (Junsei Chemical Co.) 등의 시약은 G.P. 급을 사용하였고 decahydro-naphthalene(Junsei Chemical Co.)은 E.P. 급을 그대로 사용하였다.

Porous Film의 제조

Porous film의 제조는 두 과정으로 나누어지는데 먼저 nylon 6에 polyoctenamer (TOR)를 각각 2wt% 및 3wt%씩 혼합하여 extruder를 사용하여 260~50 rpm 으로 용융압출한 후 heat press로 두께 100 μ m 정도의 film으로 만들었다.

그 다음 과정으로 이 film을 60 % formic acid로 2시간동안 swelling 한 후 희석 ammonia water 및 증류수로 수세하여 상온에서 진공건조한 다음에 soxhlet 장치를 사용하여 TOR의 solvent인 decahydronaphthalene (Decalin)으로 6시간 동안 extraction하였다.

Extraction 한 후에 증류수로 수세하고 진공건조하여 실험에 사용하였다.

Extraction 전후의 무게측정

TOR이 함유된 film으로부터의 TOR의 추출량을 측정하기 위하여 extraction 전후의 무게를 측정하여 film의 무게감량 M을 계산하였다.

$$M = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100$$

이때 W_0 는 extraction 전의 film의 건조중량이고 W 는 extraction 후의 film의 건조중량이다.

기체투과실험

Decalin으로 extraction한 이후의 시료를 진공건조하여 직경 4 cm의 원형으로 만든 후 기체투과측정 cell에서 50 psi부터 250 psi에 이르는 압력으로 질소기체를 투과시켜 압력변화에 따른 유속의 변화를 관찰하였다.

전자현미경

TOR를 혼합한 시료 및 solvent extraction한 시료 그리고 Cu_xS 가 도입된 film들에 대하여 각각 표면 및 단면을 관찰하였다. 시료는 먼저gold coating을 한 후 Hitachi S-510 scanning electron microscope로 측정하였다.

X-Ray 회절

Cu_xS 가 도입된 film 및 반응중 생성된 침전물

에 대하여 Rigaku D / Max X-ray Diffractometer로 Ni-filtered $CuK\alpha$ radiation을 이용하여 측정함으로써 Cu_xS 의 도입을 확인하였다.

표면저항의 측정

Porous film에 대한 Cu_xS 도입의 최적조건을 결정하기 위하여 Cu_xS 도입 반응시의 각 조건들에서 film의 표면저항을 측정하였다. 전극은 2-probe 법으로 일정거리(1 cm) 사이의 저항을 Keithley 617 Electrometer를 사용하여 측정하였다.

전기적 성질의 측정

표면전도도의 전기적 특성 측정: Cu_xS 가 도입된 film에 대하여 Fig. 1과 같은 4-probe 장치로 온도변화에 따른 표면전도도를 측정하였다. 이때 표면전도도는 film의 표면에 형성된 Cu_xS 층에 의한 전도도를 나타낸다.

측정 cell은 진공상태로 20 $^{\circ}C$ 에서 180 $^{\circ}C$ 까지의 온도범위에서 승온속도는 0.3 $^{\circ}C/min$ 로 하였으며 Keithley 617 Electrometer 와 Keithley 179A TRMS Multimeter를 사용하여 측정하였다. 측정은 양끝의 probe로 전류 I 를 흘려준 후 가운데 두 probe 사이에 걸리는 전위차 V를 측정하여 다음의 식²³에 의하여 표면전도도 δ_s 를 계산하였다.

$$\delta_s = \frac{1}{2\pi S} \cdot \frac{1}{V} (\Omega^{-1}cm^{-1})$$

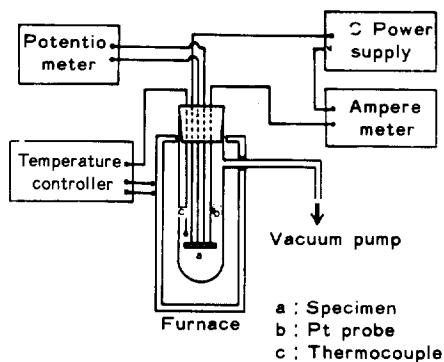


Fig. 1. Schematic diagram of measurement apparatus for electronic conductivity.

단, S 는 probe 사이의 거리로서 2mm로 일정하게 하였다. 또한 20℃에서 진공상태로 1시간동안 시간에 따른 전도도의 변화를 측정하여 전도도의 시간의존성을 관찰하였고 상온에서 인가전압을 50 mV에서 500 mV까지 변화시켰을 때의 전류의 변화를 측정하여 전도도의 전압-전류 특성을 관찰하였다.

다음은 표면전도도에 대한 hall effect 실험에 대한 것으로 hall effect 측정은 일반적인 반도체의 기초실험으로서 전류가 흐르는 시료에 수직방향으로 강한 자장을 인가하면 전류 및 자장의 직각방향으로 hall 전압이 유기되는데 이것으로부터 carrier의 종류와 농도 및 이동도를 구할 수 있게 된다. 측정시료의 크기는 4 mm×4 mm로서 백금을 sputtering하여 전극을 만들고 curve tracer (Tektronix type 576)로 ohmic contact를 확인한 후 van der Pauw법으로 측정하여 다음의 식으로 Hall 계수 R_H 및 carrier 이동도 μ , carrier 농도 n 을 계산한다.

$$R_H = \frac{V_H \cdot d}{I \cdot B} \times 10^8 (\text{cm}^2 / \text{A} \cdot \text{sec})$$

$$\mu = \frac{V_H \cdot d}{I \cdot B \cdot R} \times 10^8 (\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec})$$

$$n = \frac{1}{R_H \cdot e (\text{cm}^{-3})}$$

이때 d 는 시료의 두께, V_H 는 hall 전압, e 는 전자의 전하량이며 B 는 인가자장의 크기로 9,000 Gauss로 측정하였으며 R 은 시료의 저항이다. 측정은 Keithley system 300과 Fieldial Mark II field regulated magnet power supply 및 Varian magnet 3,000을 사용하여 25℃에서 측정하였다.

Bulk 전도도의 전기적 특성 측정

TOR의 blend된 시료들의 전도도는 시료의 영면에 silver paste로 일정크기의 전극을 만들어 측정하였고 Cu_xS 가 도입된 film들은 시료의 각 측면부위를 모두 제거한 후 양면에 silver paste로

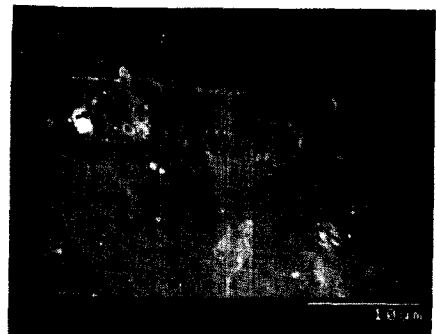
전극을 만들어서 순수하게 체적으로만 흐르는 bulk 전도도 σ_b 를 측정하였다. 이때 전도도는 다음의 식으로 계산하였는데 t 는 시료의 두께이며 A 는 전극의 면적, R 은 측정된 시료의 저항이다.

$$\sigma_b = \frac{1}{R} \cdot \frac{t}{A} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$$

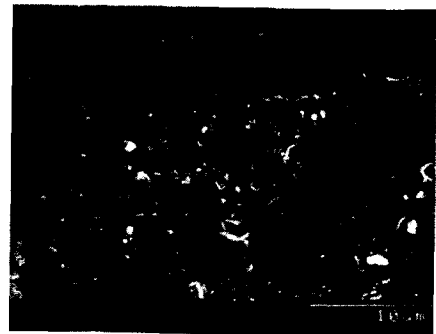
측정 cell은 진공으로 하여 20℃에서 180℃까지의 온도범위에서 승온속도는 0.3℃/min 정도로 하여 전도도의 변화를 관찰하였다.

기계적 성질의 측정

Original nylon 6 및 TOR이 blend된 film과 Cu_xS 가 도입된 film들에 대하여 tensilon (Toyo Baldwin Co.) 으로 상온에서 cross head speed를 5 mm/min



(A)



(B)

Fig. 2. SEM micrographs of the surface of untreated samples ($\times 3000$).

(A) 2wt% TOR-nylon and
(B) 3wt% TOR-nylon.

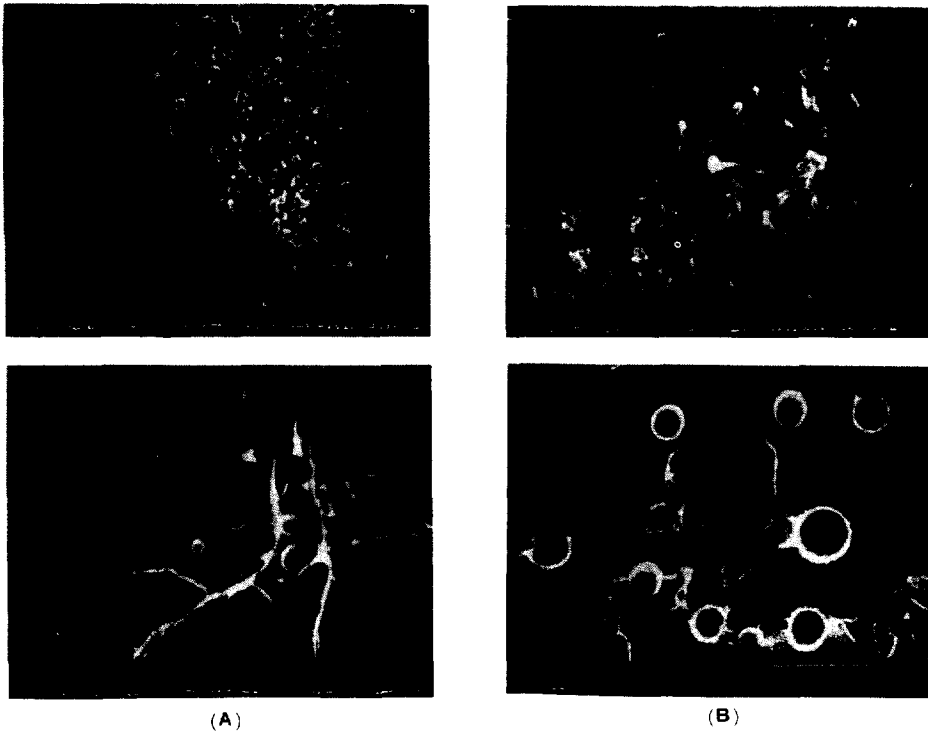


Fig. 3. SEM micrographs for the surface and fracture surface of solvent extracted samples ($\times 3000$), (A) 2wt % TOR-nylon, (B) 3wt % TOR-nylon.

으로 하여 tensile strength 및 modulus를 측정하였다.

결과 및 고찰

Extraction처리 Film에 대한 Porous 구조의 확인

Fig. 2는 TOR이 blend된 film의 표면 SEM사진으로 (A)는 2wt %, (B)는 3wt %의 경우로 nylon 6와 TOR은 compatibility가 그리 좋지 않은 것으로 생각된다. Fig. 3은 TOR를 decalin으로 extraction한 이후의 표면 및 단면의 SEM사진으로서 표면의 구조 및 단면에서 쉽게 기공을 발견할 수 있는데 기공들의 크기는 약 1μ 에서 5μ 정도이며 (B)의 3wt % TOR이었던 경우 더욱 크고 많은 기공이 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 4는 solvent extraction한 이후의 film에 대한 질소기체투과 실험의 결

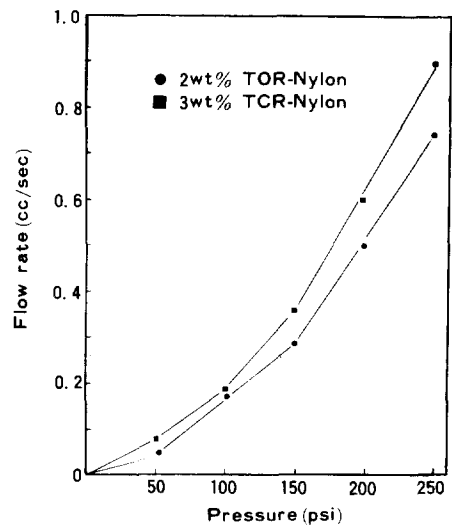


Fig. 4. Gas permeability of the solvent treated samples.

과로서 압력에 따라 투과하는 유속이 크게 변화하는 양상을 보이며 3wt% 이었던 경우 더욱 큰 압력의존성을 나타내는데 이것은 시료가 dense한 구조가 아닌 porous한 구조를 가짐을 나타낸다. 이러한 앞의 결과들로부터 swelling처리 및 TOR의 추출로 인하여 film내에 다수의 기공이 형성되어 porous한 구조로 되었음을 알 수 있다.

Cu_xS 도입의 최적조건

Cu_xS의 도입반응은 두 과정으로 나누어지는데 첫 단계로는 Cu⁺⁺ 이온을 Cu⁺ 이온으로 환원시켜 film내의 amide기와 chelate를 형성시키는 반응

으로 Fig. 5는 이 단계에서의 반응 용액중의 pH 조건을 나타낸 것으로서 TOR이 2wt%, 3wt% 이었던 경우 모두 pH5에서 최소 저항치를 나타내어 Cu_xS가 가장 잘 도입되었음을 알 수 있다. Fig. 6은 반응용액 중의 cupric sulfate의 농도를 변화시킨 것으로서 0.2 M/1일때 최소저항치를 나타내었다. 또한 Fig. 7은 반응용액중의 환원제인 hydroxylamine sulfate의 농도를 변화시킨 것으로 역시 0.2 M/1일 때 최적치임을 알 수 있었다.

Cu_xS 도입반응의 두번째 단계로서 활성 S원자

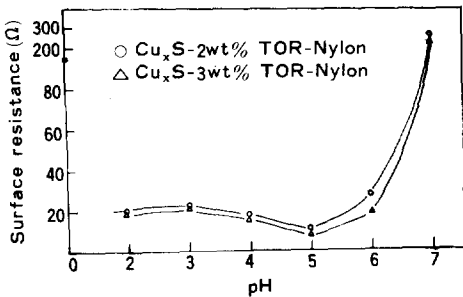


Fig. 5. Surface resistance at various pH values. CuSO₄ : 0.2M, reduction time : 2hrs; Na₂S₂O₃ : 0.2M, total reaction time : 4hrs; liquor ratio=1 : 200

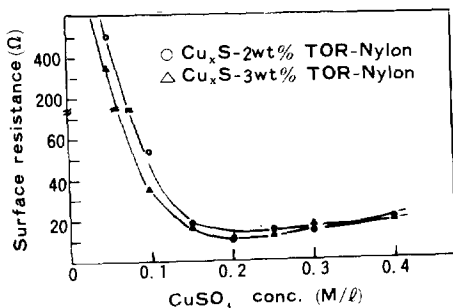


Fig. 6. Surface resistance at various CuSO₄ concentration. (NH₂OH)₂H₂SO₄ : 0.2M, reaction time : 90°C; Na₂S₂O₃ : 0.2M, reduction time : 2hrs; liquor ratio=1 : 200, total reaction time : 4hrs; pH=5

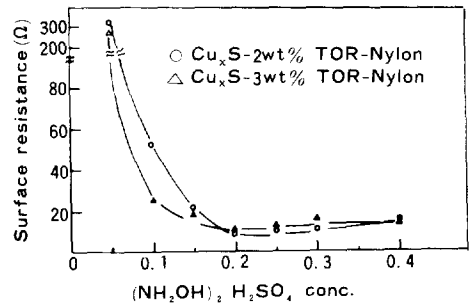


Fig. 7. Surface resistance at various (NH₂OH)₂H₂SO₄ concentration. CuSO₄ : 0.2M, reaction temp. : 90°C; Na₂S₂O₃ : 0.2M, reduction time : 2hrs; liquor ratio=1 : 200, total reaction time : 4hrs; pH=5

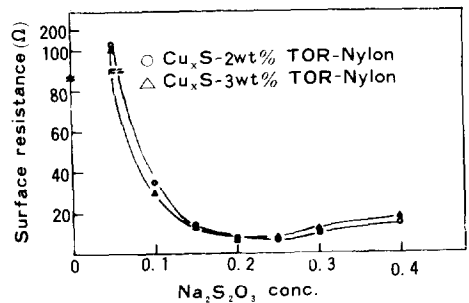


Fig. 8. Surface resistance at various Na₂S₂O₃ concentration. CuSO₄ : 0.2M, reduction time : 2hrs; liquor ratio=1 : 200, total reaction time : 4hrs; pH=5

를 film내에 흡착된 Cu^+ 이온과 반응시켜 용액 중 농도를 나타낸 것으로서 TOR이 2wt%와 3wt%이었던 경우 모두 0.2 M/1일 때가 최적치임을 알 수 있다. 이러한 결과들로부터 Cupric Sulfate, 환원제 및 sodium thiosulfate의 반응용액중의 mole 비가 1:1:1 일 때 가장 Cu_xS 가 잘 도입된다고 할 수 있다. Fig. 9은 sodium thiosulfate를 반응시킬 때의 반응시간을 나타낸 것으로서 2시간 이후는 거의 일정한 저항치를 보이고 있다.

Cu_xS 도입의 확인

Fig.10은 Cu_xS 가 도입된 film 및 반응중 생성

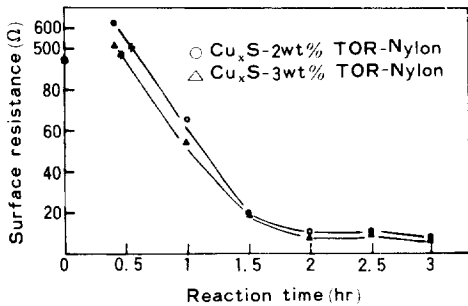


Fig. 9. Surface resistance at various $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ reaction time.

$\text{CuSO}_4 \cdot 0.2\text{M}$, reaction temp. $\cdot 90^\circ\text{C}$;
 $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0.2\text{M}$, reduction time $\cdot 2\text{hrs}$,
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{M}$, pH=5, liquor ratio=1 : 200

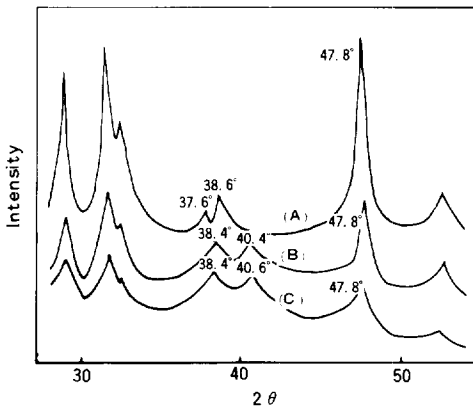
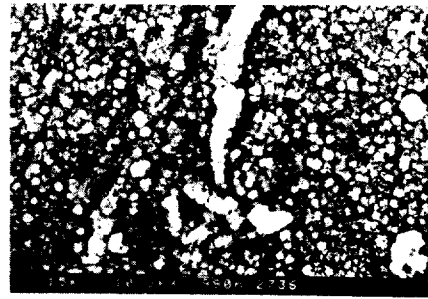
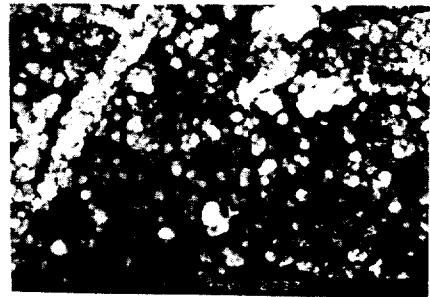


Fig. 10. X-ray diffraction intensity curve of Cu_xS powder(A), Cu_xS -3wt% TOR-nylon(B) and Cu_xS -3wt% TOR-nylon(C).



(A)



(B)

Fig. 11. SEM micrographs for the surface and fracture surface of Cu_xS treated samples ($\times 1000$) (A) Cu_xS -2wt% TOR-nylon and (B) Cu_xS -3wt% TOR-nylon.

된 침전물의 X-ray 회절곡선으로 다소 shift된 것도 있으나 거의 일반적인 Cu_xS 의 특성 peak²⁴와 일치하고 있으므로 시료내에 Cu_xS 가 형성되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 11는 Cu_xS 가 도입된 film들에 대한 표면 및 단면 SEM사진으로 (A)와 (B)는 각각 TOR이 2wt% 및 3wt% 이었던 경우이다. 표면의 형태에서는 Cu_xS 의 일반적인 needlelike나 brain-like²⁴한 형태를 쉽게 발견할 수 있으며 Cu_xS 가 많이 밀집되어 잘 도입되었음을 알 수 있다. 그러나 단면의 경우에는 시료의 어느 정도 두께까지는 층을 이루며 잘 도입되어 있으나 그 내부로는 Cu_xS 가 잘 도입되지 않고 부분적으로 소량분산되어 있는 양상을 나타내는데 (B)의 경우에는 좀 더 많은 양의 Cu_xS 가 내부로 분산됨을 알 수 있으며 이때에도 film내부에서 많은 기공을 발견할 수 있다. 이러한 결과는 (B)의 경우 (A)보다 더 크고 많은 기공이 존재하므로 시료내부로 Cu_xS 가 더 많이 도입되지만 두 경우 모두 Cu_xS 결정체를 완전하게 film내부까지 분산시킬 수는 없음을 나타낸다.

Film 내부까지 완전하게 Cu_xS 가 도입되지 못하는 원인으로는 Cu^+ 이온과 amide기와의 chelate 형성시 표면에 먼저 흡착된 Cu^+ 이온이 층을 형성하여 여분의 Cu^+ 이온이 흡착될 때 장애요인으로 작용한다고 생각할 수 있으며 또한 반응의 두번째 단계인 Cu^+ 이온과 활성 S원자와의 반응시 표면부근에서 먼저 형성된 Cu_xS 결정체가 층을 이루어 더 이상의 S원자가 film내부로 확산되는 것을 방해하기 때문이라고 생각할 수 있다.

전기적 성질

Cu_xS 가 도입된 Film의 표면전도도의 전도특성

Fig. 12는 4-probe법으로 측정한 표면전도도의 온도의존성을 나타낸 것인데 (A)와 (B)는 각각 TOR이 2wt% 및 3wt% 이었던 경우이다. 일반적으로 stoichiometric한 화합물인 Cu_xS 는 p형 반도체로서 결정상의 전이에 따라 110°C 이하에서의 γ -phase, 110°C에서 470°C 사이의 β -phase 그리고 470°C 이상에서의 β -phase 등의 polymorphism

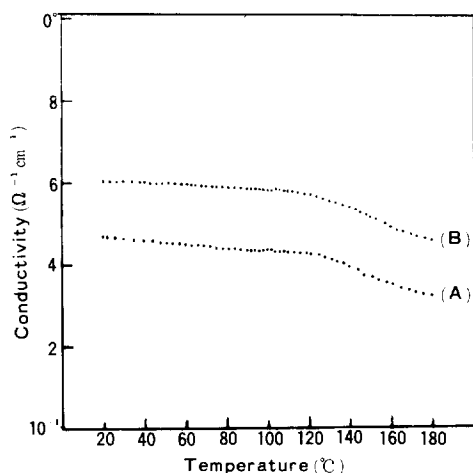


Fig. 12. Temperature dependence of surface conductivity for (A) Cu_xS -2wt% TOR-nylon and (B) Cu_xS -3wt% TOR-nylon.

을²⁵⁻²⁷ 갖게 되는데 비해 non-stoichiometric 화합물인 Cu_xS 의 경우에는 그 meta-stable한 결정구조로 인하여 γ -phase에서 β -phase로의 전이시 90°C에서 180°C에 이르는 넓은 상전이영역을 갖는 것으로 알려져 있다.^{28,29} 이러한 현상은 전도도의 온도의존성에서도 관찰되는 것으로서 X값에 따라 전도도가 90°C에서 100°C 사이의 전이점을 거쳐 180°C 정도까지 점차 감소되다가 그 이후 안정된 값을 갖게 되는데 이것은 γ -phase에서 β -phase로 상전이가 일어남에 따라 결정구조가 사방정계 혹은 등방정계에서 육방정계 등으로 변화됨에 기인한 것으로 해석되고 있다.²⁸⁻³¹

Fig. 12에서도 100°C 부근의 전이점을 거쳐 180°C까지 점차 전도도가 감소하는 경향을 볼 수 있는데 이런 현상은 Cu_xS 의 고유한 전도특성이라 할 수 있다. 일반적으로 Cu_xS 의 γ -phase에서는 electronic conduction만이 일어나며 β -phase에서는 어느 정도의 ionic conduction도 일어나지만 electronic conduction에 비해서는 극히 미미한 정도라고 알려져 있다.^{28,29,32}

Fig. 13는 표면전도도의 시간의존성으로서 (A)와 (B) 모두 시간에 따라 전도도의 변화가 거의

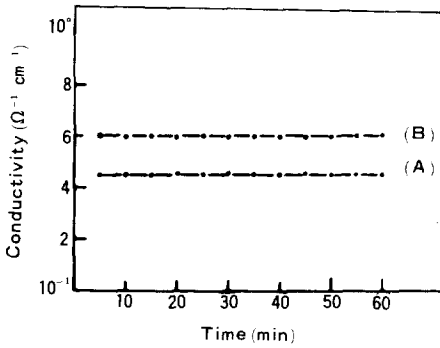


Fig. 13. Time dependence of surface conductivity for (A) Cu_xS -2wt% TOR-nylon and (B) Cu_xS -3wt% TOR-nylon under constant applied voltage (200mV).

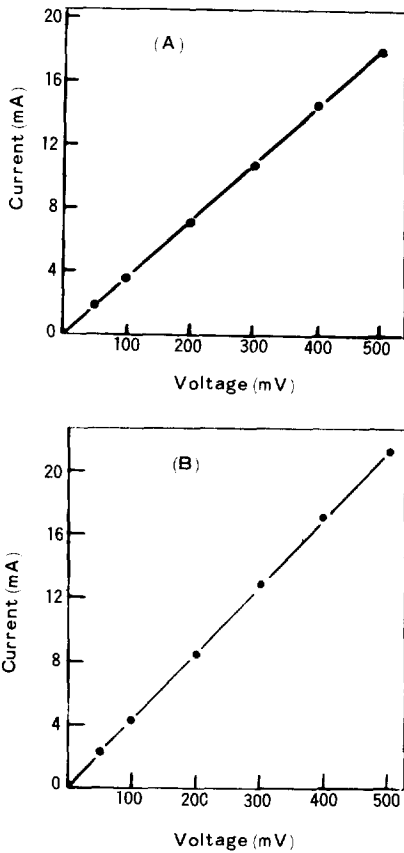


Fig. 14. Dependence of current on applied potential for (A) Cu_xS -2wt% TOR-nylon and (B) Cu_xS -3wt% TOR-nylon.

Table 1. Hall Effect Measurement of Cu_xS -2wt% TOR-Nylon

Hall coefficient [$\text{cm}^2/\text{A.s}$]	Carrier mobility [$\text{cm}^2/\text{V.s}$]	Carrier concentration [cm^{-3}]
3.467×10^{-2}	1.56	1.8×10^{20}

conductivity type : p-type
magnetic field : 9000 Gauss
temperature : 25°C

없는데 이것은 electronic conduction이 우세하게 일어남을 증명해 주고 있다.

이러한 사실은 Fig. 14의 표면전도도의 전압 전류 특성실험의 결과에서도 잘 나타나고 있는데 인가전압의 변화에 따른 전류의 변화가 직선관계 즉, ohmic한 관계를 나타내므로 역시 electronic conduction이 훨씬 우세하게 일어남을 확인할 수 있다. 이러한 결과들은 Cu_xS 의 고유한 전도특성과 잘 일치하므로 Cu_xS 가 도입된 시료의 표면전도는 matrix인 nylon의 전기적 성질과는 관계없이 Cu_xS 의 전도 network 형성에 따라 Cu_xS 자체만의 전도특성에 의해 지배된다고 할 수 있다. Table 1은 TOR은 2wt%이었던 경우의 Cu_xS 가 도입된 film에 대한 hall effect를 측정된 결과로서 hall 계수 및 carrier 이동도와 농도를 결정할 수 있었다. 특히 carrier의 종류가 p형으로 판명되어 p형 반도체로 알려진 Cu_xS 와 일치하는 결과를 보이고 있으며 역시 main carrier는 hole임을 확인할 수 있다.

각 시료들의 Bulk 전도도의 전도특성

일반적인 고분자의 전기적 성질은 고분자의 열적 성질에 크게 좌우되는데 특히 T_g 에 의해 큰 영향을 받게 된다.^{33,34} Fig. 15는 TOR이 blend된 film의 bulk 전도도의 온도의존성으로 (A)와 (B)는 각각 TOR이 2wt% 및 3wt% 함유된 경우로서 (A)와 (B) 모두 T_g 부근에서 다소 전도도가 증가되는 S자형의 곡선을 나타내는데 이것은 Seanor 등에 의해 보고된 nylon의 sigmoidal 한 curve³⁵와 잘 일치하고 있다. 그러므로 TOR를 2wt% 및

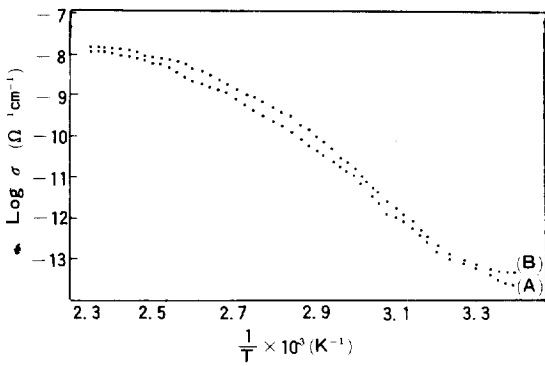


Fig. 15. Temperature dependence of bulk conductivity for (A) 2wt % TOR-nylon and (B) 3wt % TOR-nylon.

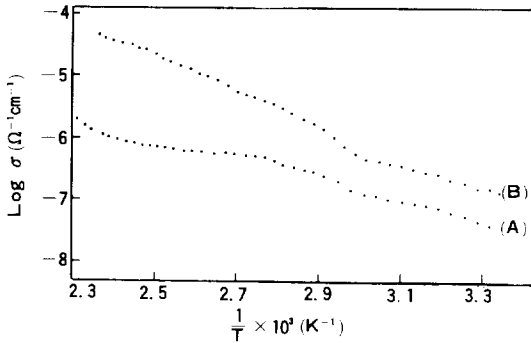


Fig. 16. Temperature dependence of bulk conductivity for (A) Cu_xS-2wt % TOR-nylon and (B) Cu_xS-3wt % TOR-nylon.

3wt % blend 한 것이 nylon의 전기적 성질에는 거의 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

이때의 전도활성화 에너지는 (A)의 경우 1.73 eV, (B)의 경우 1.67 eV 이었다.

Fig. 16은 Cu_xS가 도입된 film의 순수하게 체적으로만 통과하는 bulk 전도도의 온도의존성에 대한 것으로서 (A)와 (B) 모두 T_g 부근에서 급격한 전도도의 증가를 나타내는데 이것은 matrix 내에서 trap 되어 있던 전하가 nylon의 열운동에 의해 풀려나와 전도에 참여하게 되는 것으로 생각되며 이때 부분적으로 분산되어 있던 Cu_xS 입자가 전도에 어느 정도 기여할 수 있을 것으로 생각된다. 이때의 전도특성은 matrix인 nylon의

Table 2. Electroconductivity of Various Samples at 20°C

Sample	Conductivity (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
Nylon 6	10 ⁻¹⁴ –10 ⁻¹³
2wt % TOR-Nylon	10 ⁻¹³
3wt % TOR-Nylon	10 ⁻¹³
Cu _x S-2wt % TOR-Nylon	10 ⁻² –10 ^{-1*}
Cu _x S-3wt % TOR-Nylon	10 ⁻⁸ –10 ^{-7**}

* Surface Conductivity

** Bulk Conductivity

Table 3. Tensile Strength and Tensile Modulus of Various Samples

Sample	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (MPa)
Original Nylon	57.62	512.18
2wt % TOR-Nylon	25.81	251.17
3wt % TOR-Nylon	15.68	121.83
Cu _x S-2wt % TOR-Nylon	28.75	670.09
Cu _x S-3wt % TOR-Nylon	32.17	784.78

열적 성질에 의해 지배되므로 ionic conduction이 우세할 것으로 생각되는데 이것은 시간에 따라 전도도가 급격히 변화하는 현상으로 부터도 확인할 수 있다. Fig. 16으로부터 계산된 전도활성화 에너지는 (A)의 경우 0.66eV, (B)의 경우 0.463eV 이었다.

각 시료들의 전도도 비교

앞에서의 각 시료들에 대한 전도도를 상온에서 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. Original nylon이나 TOR를 2wt % 및 3wt % blend 한 경우의 전도도는 10⁻¹⁴에서 10⁻¹³ Ω⁻¹cm⁻¹로서 original nylon 6 보다 10¹²배 이상 전도도가 향상되었으며

bulk 전도도의 경우에는 $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 정도로 original nylon 보다 10^6 배 이상 향상되었다.

기계적 성질

Table 3은 각 시료들에 대한 tensile strength 및 modulus를 측정한 결과로서 original nylon에 비하여 TOR를 blend한 경우에는 tensile strength와 modulus가 많이 감소하였다. Cu_xS 를 도입한 시료의 경우에는 TOR를 blend한 경우보다 tensile strength는 약간 증가하고 modulus는 크게 증가하여 물성이 다소 rigid하여지는 것을 알 수 있다.

그러나 이 정도의 물성변화는 모체고분자인 nylon의 기계적 성질에서 크게 벗어나지 않은 것이라고 할 수 있다. Cu_xS 가 도입된 film들에서의 이러한 높은 전도도와 전도도의 대기안정성 및 양호한 기계적 성질 등은 소기의 목적에 어느 정도 도달한 것이라고 할 수 있을 것이다.

결 론

Nylon 6 film내에 기공을 형성시켜 만든 porous nylon 6 film에 대하여 p형 반도체인 Cu_xS 를 도입시키므로써 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. Graft 공중합에 의한 관능기의 도입없이 nylon 6 자체만의 amide기에 의해서도 Cu_xS 를 도입할 수 있었으며 이때 표면전도도의 경우에는 $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 에 이르는 높은 값을 나타내었다.
2. Matrix인 고분자가 어느 정도 porous한 구조로 된다고 해도 Cu_xS 결정체를 완전하게 film 내부까지 도입시킬 수 없었는데 이것은 표면에서 먼저 형성된 Cu^+ 나 Cu_xS 의 층이 더 이상의 Cu^+ 및 S의 확산을 방해하기 때문이라고 생각할 수 있다.
3. Cu_xS 가 도입된 film의 표면전도도는 matrix인 nylon의 전기적 성질과는 관계없이 Cu_xS 자체만의 전도특성을 나타내었다.
4. Cu_xS 가 도입된 film의 bulk 전도도는 matrix인 nylon의 열적 성질에 의해 지배되는 ionic

conduction을 나타내며 $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 정도로 original nylon 보다 10^6 배 이상 전도도가 향상되었다.

5. Cu_xS 가 도입된 porous film은 물성이 다소 rigid하여지지만 original nylon과 큰 차이는 없었다.

후기: 본 논문은 한국과학재단 연구비의 지원으로 이루어진 연구결과의 일부로 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, and K. Ishikawa, *J. Mat. Sci.*, **17**, 1610(1982).
2. V. V. Walatka, M. M. Labes, and J. H. Perlstein, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1139(1973).
3. W. R. Hertler, *J. Org. Chem.*, **41**, 1421(1976).
4. J. Schultz "Polymer Materials Science" 1974, p.419.
5. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11(1974).
6. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098(1977).
7. C. K. Chiang, Y. W. Park, and A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5098(1978).
8. G. Lieser, G. Wegner, W. Müller, and V. Enkelmann, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1**, 621(1980).
9. R. Huq and G. C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1432(1985).
10. F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2093(1985).
11. J. C. W. Chien, J. M. Warakowski, F. E. Karasz, and M. A. Schen, *Macromolecules*, **18**, 2380(1985).
12. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 635(1979).
13. A. F. Diaz and B. Hall, *IBM J. Res. Dev.*, **27**, 342(1983).
14. G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 173(1982).

15. G. Tourillon and F. Garnier, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2289(1983).
16. M. E. Galvin and G. E. Wnek, *Polymer*, **23**, 795(1982).
17. M. F. Rubner, S. K. Tripathy, J. Georger, Jr., and P. Cholewa, *Macromolecules*, **16**, 870 (1983).
18. M. D. Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz, and J. Bargon, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **23**, 1687(1985).
19. 장홍운, 임승순, 허영우, 김진우, *폴리머*, **9**, 13 (1985).
20. 박재일, 강은영, 임승순, 김진우, *한국섬유공학 회지*, **22**, 48(1985).
21. 강은영, 이승구, 임승순, *폴리머*, **10**, 165(1986).
22. E. Y. Kang, E. J. Chung, and S. S. Im, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 317(1987).
23. A. R. Blythe, "Electrical properties of polymers", cambridge univ. press 1979, p.137.
24. R. D. Engelken and H. E. McCloud, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 567(1985).
25. E. Hirahara, *J. Phys. Soc. Japan*, **2**, 211(1947).
26. E. Hirahara, *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 428(1951).
27. S. Miyatani, *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 1059(1956).
28. K. Okamoto and S. Kawai, Japan, *J. Appl. Phys.*, **12**, 1130(1973).
29. R. T. Shuey, "Semiconducting Ore-minerals", Elsevier Scientific Publishing Co., 1975, p.230.
30. N. Morimoto and G. Kullerud, *American Mineralogist*, **48**, 110(1963).
31. Hans Rau, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 903(1967).
32. J. B. Wagner and C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1602(1957).
33. 雀部博之, "導電性 高分子材料", C. M. C. Press 1984, p.3
34. D. A. Seanor, "Electrical Properties of Polymers", Academic press, 1982, p.5.
35. D. A. Seanor, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 463(1968).