

전기전도성을 갖는 금속황화합물-아미드옥심화 PAN 복합필름

임승순·김동국*·노시태**·강은영·전동원***

한양대학교 공과대학 섬유공학과 · *한양대학교 이과대학 화학과 ·

한양대학교 공과대학 화학공학과 · *이화여자대학교 의류직물학과

(1990년 2월 8일 접수)

Electroconductive Metal Sulfide-Amidoximated PAN Composite Film

Sung Soon Im, Dong Kook Kim,* Si Tae Noh,** Eun Young Kang, and Dong Won Jeon***

Department of Textile Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791 Korea

**Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-170 Korea*

***Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, 425-170 Korea*

****Department of Clothing and Textile, Ewha Women's University, Seoul, 120-750 Korea*

(Received February 8, 1990)

요 약 : PAN film의 cyano group을 여러가지 반응조건에서 hydroxylamine과 반응시켜 amidoxime group으로 치환하여 질소함량을 측정하고 적외선 분광기로 amidoxime group을 확인하였다. Amidoximated PAN film의 흡착능은 Cu 이온농도가 진할수록 회수율은 저하되지만 수지 1그램당 Cu의 흡착물수는 증가하였다. Cd의 경우에는 50ppm, 100ppm용액에서 회수율이 거의 100%였지만 500 ppm 용액에서 회수율과 수지 1그램당 Cd의 흡착물수가 감소하였다. PAN film에 도입된 Cu와 Cd 이온을 thioacetamide를 이용하여 CuS와 CdS로 치환하고 X-선 회절분석으로 확인하였다. CuS와 CdS가 도입된 film의 전기전도도는 각각 10^{-1} S/cm, 10^{-7} S/cm로 반도체영역에 속하는 전도값을 나타냈으며, 전도특성은 CuS와 CdS 결정에 의해 지배됨을 알수 있었다.

Abstract : Cyano group of PAN film was substituted for amidoxime group by reacting with hydroxylamine under various reaction conditions. Nitrogen content of amidoximated PAN film was measured by Kjeldahl method. Recovery ratio of Amidoximated PAN film for Cu^{2+} ion was decreased as the concentration of Cu^{2+} ion was increased, but absorption mole ratio per 1g PAN was increased. In the case of Cd^{2+} ion, recovery ratio of amidoximated PAN film was 100% in 50ppm and 100ppm solution, but recovery ratio and absorption mole ratio per 1g PAN was decreased in the case of 500ppm solution. Sulfur ion was treated with Cu^{2+} and Cd^{2+} -absorbed PAN film by reaction with thioacetamide and CuS-, CdS- composite PAN films were prepared. Electrical conductivity of CuS- and CdS- composite film was 10^{-1} S/cm and 10^{-7} S/cm, respectively. Electrical properties of CuS- and CdS- composite film were dependent on CuS and CdS crystal, and the conduction is mainly electronic.

서 론

학계와 산업계는 지난 수 십년간 전기전도성 고분자의 발전에 많은 관심을 가지고 연구를 하고 있다. 대표적인 전도성고분자로 polyacetylene,^{1,2} poly(*p*-phenylene),^{3,4} poly(*p*-phenylenevinylene),^{5,6} polypyrrole,^{7,8} polythiophene^{9,10}과 polyaniline^{11,12} 등이 알려져 있으며 이러한 전도성고분자들은 대부분 dopant의 종류와 도핑정도에 의해서 전도도를 변화시킬 수 있다. 그러나 이러한 전도성고분자를 실제 용도에 사용하기에는 고분자물질의 종류가 한정되어 있으며 또한 대기중에서의 불안정성과 가공성등이 문제점으로 대두되고 있다. 따라서 범용 고분자 물질에 전도성을 부여하는 문제에 관해서도 많은 연구가 진행되고 있다. 현재까지 연구되어 온 전도성 고분자는 단순한 복합재료적인 측면에서는 전도성 입자를 고분자속에 분산 충전하는 방법¹³과 분자의 표면을 etching하여 금속입자를 plating시키는 방법이 있으나 후자는 복잡한 공정이 필요하며 고분자재료의 크기와 모양이 한정되며 전자는 다량의 전도성 입자를 충전함으로 강도 및 성형성이 현저히 저하되는 단점을 갖고 있다.

최근 범용성고분자인 PET와 Nylon에 amide group이나 cyano group을 graft 공중합하여 matrix PET와 Nylon에 Cu 2가 이온을 환원조건에서 반응시켜 Cu 1가 이온을 도입한 후 활성화 sulfur원자를 반응시켜 Cu_sS로 치환하여 전도성 고분자재료를 얻은 보고^{14~17}도 있다.

본 연구는 grafting 중합 방법을 사용하지 않고 범용고분자인 Polyacrylonitrile에 존재하는 cyano group을 hydroxylamine과 반응시켜서 금속이온과 친화력이 좋은 amidoxime group으로 치환시키고 Cd와 Cu의 2가 이온을 amidoxime group의 chelating반응을 이용하여 Polyacrylonitrile film에 금속을 도입시켰다. Amidoximation반응조건과 pH에 따른 chelating 반응의 금속흡착능 변화를 조사하였다. 또한 금속이 도입된 polyacrylonitrile film에 활성화 sulfur 원자를 도입하여 Cd와 Cu 2가 이온을 CdS와

CuS로 변화시켜서 얻은 고분자재료의 전도특성을 측정하였다.

실 험

시료 및 시약

Polyacrylonitrile(PAN)은 methylacrylate(8%)가 공중합된 섬유용으로 한일합성회사 제품을 사용하였고 *N,N*-dimethylformamide(DMF), sodiumhydroxide, hydroxylamine hydrochloride (Hayashi Pure Chemical Ind.), thioacetamide (Aldrich Chemical Co.), Cu²⁺, Cd²⁺의 1000 ppm 표준 용액 (Junsei Chemical Co., Ltd.), pH 4, 7, 10의 완충 용액 (Shinyo Pure Chemical Co.) 등의 시약을 그대로 사용하였다.

PAN Film의 제조

100ml DMF에 PAN 20g을 용해시켜서 doctor-blade로 캐스팅한 후 진공 오븐 속에서 40℃로 3일간 건조하여 두께 50 μm의 film을 제조하였다.

PAN Film의 Amidoximation

2중류수에 hydroxylamine hydrochloride 105g과 sodium hydroxide 60g을 용해시켜 hydroxylamine 수용액을 제조하였다. Methyl orange를 지시약으로 사용하여 hydroxylamine 용액의 농도를 1N HCl 용액으로 측정하였다. 이 용액을 물로 희석하여 2%, 5%, 8%의 hydroxylamine 수용액을 만들었다.

-CN/NH₂OH의 몰비율을 1/2로 조절하고 반응온도를 40℃와 60℃로 유지시키면서 PAN film을 일정 시간 반응시킨 후 아세톤을 용매로하여 24시간동안 soxhlet에서 추출후 진공오븐에서 amidoximated PAN film을 40℃를 유지하면서 48시간동안 건조하였다.

Amidoximated PAN Film의 질소함량측정

시료를 켈달 플라스크속에서 분해시킨다음 NaOH 용액에서 중화시키고 수증기를 통과시켜서 발생하는 암모니아가스를 boric acid 10ml에 포집하여 0.02N 황산용액으로 적정하여 질소의 함량을 계산하였다.

Amidoximated PAN Film의 금속흡착능 측정

1000 ppm 표준금속이온용액을 pH 4, 7, 10의 완충용액으로 희석하여 50, 100, 500 ppm의 금속이온을 제조하였다. Amidoximated PAN film 0.1g을 10 ml 금속이온에 25°C에서 3일간 침지시킨 후 여액의 금속이온을 atomic adsorption spectrometer (Perkin Elmer Model No. 80)로 측정하여 금속흡착능을 계산하였다.

Metal Sulfide-PAN Composite Film 제조

금속이 도입된 PAN film 0.5g을 50ml의 0.2M thioacetamide 수용액에 침지하여 90°C에서 2시간 반응시켜서 Cu^{2+} 와 Cd^{2+} 를 CuS와 CdS로 치환시켰다.

표면구조의 관찰

Original PAN film, amidoximated PAN film, 및 metal sulfide가 도입된 PAN film의 표면형태를 Jeol JSM-350CF SEM으로 관찰하였다.

전기전도도의 온도의존성

Metal sulfide가 도입된 PAN film의 경우 four probe method를 사용하여 상온에서 180°C까지 전기전도도의 온도의존성을 측정하였다.

I-V 특성 측정

각 시료의 전도 mechanism을 규명하기 위하여 I-V 특성을 측정하였다. 인가전압을 50mV에서 500mV까지 변화시켰을 때 전류의 변화를 측정하여 조사하였다.

광전도성질의 측정

CdS를 도입한 PAN composite film에 대하여 광

전도 성질을 조사하였다. Sample을 암실에서 30분간 안정시키고 75W 백열전구에 15분간 노출시킨 후 전도도를 측정하였다.

Amidoximation 및 금속이온흡착의 확인

Original PAN film과 amidoximated PAN film에 대하여 관능기인 amidoxime group의 도입여부를 확인하고 금속이온을 흡착시킨 PAN film에 대하여 금속이온의 도입여부를 확인하기 위하여 Nicolet DX FT-IR spectrometer로 각 film의 FT-IR spectra를 얻었다.

Metal Sulfide 도입의 확인

Rigaku D/Max X-ray Diffractometer로 Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation을 이용하여 CuS 및 CdS의 결정체 형성을 확인하였으며 EDAX (Energy Disperse X-ray Analysis)를 이용하여 CuS 및 CdS의 도입을 확인하였다.

결과 및 고찰

PAN Film의 Amidoximation 확인

일반적으로 PAN film을 amidoximation 시킬 때 hydroxylamine의 용매로서 메탄올^{18,19}이나 물²⁰을 사용하고 있는데 본 연구에서는 고농도의 hydroxylamine 용액을 제조하기 쉽고 반응온도도 높일 수 있는 물을 사용하였다.

반응조건에 따른 amidoxime group의 도입을 조사하기 위하여 hydroxylamine의 농도, 반응온도 및 반응시간을 변화시켜 얻어진 amidoximated PAN

Table 1. Nitrogen Content of Amidoximated PAN Film (%)

Reaction Temp.(°C)		40						60				
NH ₂ OH conc. (%)		Reaction time(hr)										
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
2.		20.46	20.74	21.57	22.52	22.46	22.85	22.31	22.66	24.47	24.31	^b
5.		20.12	20.48	22.51	24.80	24.46	24.57	24.11	^b	^b	—	—
8.		21.34	22.68	24.09	25.32	25.78 ^a	25.37 ^a	—	—	—	—	—

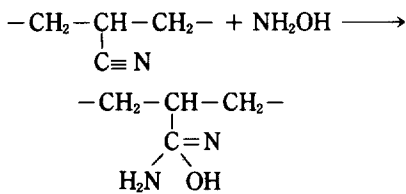
^a Bad condition of film

^b Destruction of film

film의 질소함량을 측정하여 Table 1에 나타내었다. 반응온도 40°C에서 hydroxylamine 농도가 증가되면 같은 반응시간에서 얻어진 amidoximated PAN film의 질소함량이 증가하였으며 같은 농도에서는 반응시간이 길어지면 질소함량이 증가하였다.

그러나 NaOH 8% 농도에서는 반응시간이 5~6시간이 되면 film이 서서히 용해되면서 파괴되기 시작하였으며 60°C에서는 PAN film이 급격히 파괴되어 적합하지 못하였다.

이와 같은 PAN의 amidoximation은 PAN의 작용기인 cyano group이 hydroxylamine과 반응하여 amidoxime group으로 치환되는 것으로 생각할 수 있다.



이러한 반응을 확인하기 위하여 Fig.1에 PAN film과 amidoximated PAN film의 FT-IR Spectra를 비교하였다.

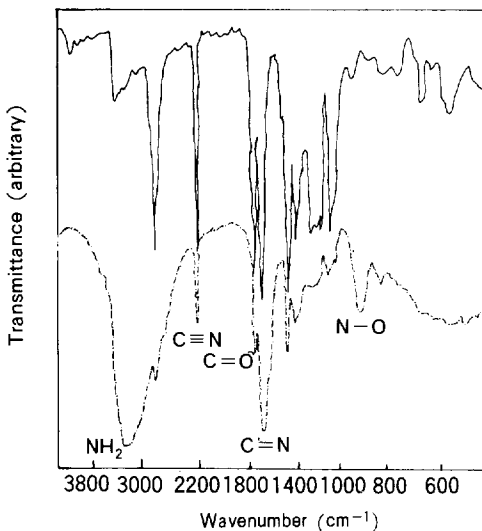


Fig. 1. IR spectra of original dense PAN film (—) and amidoximated PAN film (---).

PAN film의 IR특성을 보면 PAN의 특성인 $\text{---C}\equiv\text{N---}$ band가 2245 cm^{-1} 에서, 공중합체의 다른 성분인 methylacrylate의 특성인 ---C=O--- band가 1730 cm^{-1} 에 나타나고 있다. 반면에 amidoximated PAN film의 IR-Spectrum에는 3400 cm^{-1} 부근에서 ---OH group 과 ---NH_2 group의 band가 넓게 형성되어있고 amidoxime group의 ---C=N--- band와 N---O band 가 각각 1660 cm^{-1} 과 920 cm^{-1} 에 나타나 있으므로 amidoxime group이 PAN film에 도입된 것을 알 수 있었다.

Amidoximated PAN film의 IR-spectrum 에서 2245 cm^{-1} 에 nitrile group의 특성 band가 많이 감소되었지만, 남아 있는것은 amidoximation 반응이 불균일반응으로 hydroxylamine이 PAN film 내부를 깊숙히 침투하지 못하기 때문이다.

Amidoximated PAN Film의 금속 흡착능

PAN film의 amidoxime group에 의해서 금속이온이 chelating되는 양을 측정하기 위해서 pH 4, 7, 10으로 조정된 금속용액에 amidoximated PAN film을 침지시켰다.

Table 2에 표시된 Cu^{2+} 의 흡착 결과를 보면 5%, 8% hydroxylamine으로 반응시켜 얻은 amidoximated PAN film이 pH 7과 pH 10인 500ppm 용액에서 100% 회수율을 나타냈으나 이온농도가 증가되면 회수율이 감소되어도 수지 1g 당 흡착하는 물 수는 증가하였다. 8% hydroxylamine, 반응시간 2~3시간, 반응온도 40°C에서 얻은 PAN film의 흡착능이 가장 좋았다.

Table 3의 Cd^{2+} 이온 흡착결과를 보면 amidoximation 반응조건 보다는 pH에 의해서 Cd와의 chelating 반응이 많은 영향을 받고있다. pH 7과 pH 10인 50 ppm, 100 ppm 용액에서 회수율이 거의 100%이지만 500 ppm용액에서는 회수율이 급격히 감소하였고 흡착 물 수도 감소하였다.

Fig.2는 Cu^{2+} 이온을 도입시킨 PAN film의 FT-IR spectrum으로 N-O-M같이 금속과 배위결합을 하였을 때 나타나는 band가 1150 cm^{-1} 에 있고, 620 cm^{-1} 에 Cu-O의 특성 band가 형성되어 있는 것으로 보아

Table 2. Recovery Ratio of Amidoximated PAN for Cu^{2+} Ion in Buffer Solution % ($10^{-3}\text{mmol/lg PAN}$)

Reaction Temperature (°C)		40										60												
NH ₂ OH CONC.(%)		2.										2.												
Metal CONC. (ppm)	pH	Reaction Time																						
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
50	4	0(0)	5(4)	10(8)	15(12)	20(16)	20(16)	5(4)	15(12)	10(8)	45(36)	5(4)	55(43)	10(8)	15(12)	50(40)	90(71)	90(71)	100(79)	10(8)	20(16)	95(75)	30(24)	60(47)
	7	20(16)	15(12)	20(16)	35(28)	70(55)	16(24)	15(12)	39(24)	60(47)	100(79)	100(79)	95(75)	15(12)	65(51)	100(74)	100(79)	100(79)	100(79)	35(28)	95(75)	100(79)	80(63)	—
	10	20(16)	45(36)	85(67)	100(79)	100(79)	100(79)	20(8)	50(40)	100(79)	100(79)	100(79)	100(79)	50(40)	100(79)	100(79)	100(79)	100(79)	25(20)	100(79)	100(79)	100(79)	100(79)	100(79)
100	4	0(0)	0(0)	10(16)	10(16)	40(63)	35(55)	5(8)	10(16)	30(79)	70(110)	85(133)	85(133)	0(0)	20(31)	75(118)	85(133)	85(133)	90(141)	15(24)	60(94)	90(141)	55(86)	15(24)
	7	5(8)	5(8)	10(16)	15(24)	25(39)	25(39)	5(8)	15(24)	30(47)	55(86)	80(126)	75(118)	10(16)	25(39)	70(110)	85(133)	95(149)	95(149)	—	30(47)	90(141)	50(79)	45(71)
	10	15(24)	15(24)	20(31)	15(24)	35(55)	40(63)	10(16)	10(16)	50(79)	90(141)	95(149)	100(157)	10(16)	35(35)	75(118)	90(141)	100(157)	100(157)	25(39)	35(55)	100(157)	70(110)	50(79)
500	4	5(39)	35(275)	5(39)	10(79)	0(0)	60(472)	5(39)	0(0)	40(315)	0(0)	0(0)	35(275)	0(0)	25(197)	90(708)	100(787)	75(590)	35(275)	55(433)	25(197)	60(147)	30(236)	25(197)
	7	25(197)	0(0)	25(197)	25(197)	95(747)	25(197)	0(0)	10(79)	25(197)	75(590)	30(236)	75(590)	55(433)	30(236)	—	85(669)	20(157)	5(39)	30(236)	25(197)	25(197)	30(236)	25(197)
	10	10(79)	30(246)	5(39)	10(79)	5(39)	30(236)	30(236)	85(665)	30(236)	25(197)	25(197)	25(197)	—	95(747)	85(669)	80(630)	35(275)	25(197)	75(590)	65(512)	10(79)	55(433)	25(197)

Table 3. Recovery Ratio of Amidoximated PAN for Cd^{2+} Ion in Buffer Solution % ($10^{-3}\text{mmol/lg PAN}$)

Reaction Temperature (°C)										40										60												
NH ₂ OH CONC.(%)					2.					5.					8.					2.					5.							
Metal CONC. (ppm)		pH		Reaction Time																												
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
50	4	0(0)	10(15)	0(8)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	8(4)	0(0)	10(5)	0(0)	30(14)	8(4)	5(2)	0(0)	20(9)	30(14)	20(9)	0(0)	8(4)	5(2)	10(5)	8(4)								
	7	35(16)	95(12)	95(43)	90(41)	95(43)	100(45)	92(41)	95(43)	95(43)	92(41)	90(41)	85(38)	100(45)	93(42)	100(45)	93(42)	90(41)	90(41)	93(42)	100(45)	100(45)	95(43)	92(41)								
	10	80(36)	100(45)	100(45)	92(41)	100(45)	100(45)	94(42)	96(43)	100(45)	100(45)	95(43)	100(45)	100(45)	100(45)	100(45)	95(43)	100(45)	100(45)	100(45)	65(29)	100(45)	100(45)	100(45)	100(45)							
100	4	0(0)	0(0)	5(4)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	8(7)	0(0)	18(16)	20(18)	24(21)	0(0)	5(4)	13(12)	20(18)	20(18)	28(25)	0(0)	13(12)	0(0)	5(4)	9(8)								
	7	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	95(85)	100(89)	100(89)	100(89)	95(85)	95(85)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	92(82)	76(68)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)								
	10	100(89)	100(89)	90(80)	100(89)	100(89)	100(89)	95(85)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	92(82)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)	100(89)							
500	4	0(0)	0(0)	5(22)	5(22)	5(22)	0(0)	5(22)	5(22)	0(0)	15(68)	5(22)	15(68)	0(0)	5(22)	10(45)	10(45)	15(68)	10(45)	0(0)	5(22)	10(45)	15(68)	10(45)								
	7	15(68)	15(68)	10(45)	15(68)	10(45)	10(45)	20(89)	15(68)	15(68)	15(68)	10(45)	20(89)	15(68)	5(22)	10(45)	20(89)	15(68)	20(89)	10(45)	10(45)	10(45)	15(68)	15(68)								
	10	5(22)	5(22)	35(156)	20(89)	—	—	5(22)	5(22)	5(22)	20(89)	10(45)	5(22)	5(22)	5(22)	10(45)	10(45)	10(45)	5(22)	5(22)	5(22)	5(22)	5(22)	5(22)	10(45)							

Cu^{2+} 가 chelating 되어있음을 알 수 있었다.

Metal Sulfide PAN Composite Film

PAN film에 도입된 Cu^{2+} 와 Cd^{2+} 이온을 thioacetamide를 이용하여 각각 CuS와 CdS로 치환하였다.

Fig.3은 CuS-PAN composite film과 CuS powder의 X-ray 회절곡선으로 17° 부근에서의 PAN의 특성 peak가 나타났으며 29.8° , 31.7° 와 48.3° 의 peak가 CuS 결정의 특성 peak와 일치하는 것으로 보아 PAN film에 CuS가 도입된 것을 알 수 있었다.

CdS-PAN composite film과 CdS powder의 X-ray 회절곡선을 Fig.4에 나타냈으며 17° 부근에서 PAN

특성 peak와 26.8° , 43.8° 및 52.4° 의 peak가 CdS 결정의 특성 peak가 일치함으로 PAN film에 CdS가 도입된 것을 확인할 수 있었다.

또한 Fig.5,6는 각각 CuS 및 CdS가 도입된 PAN film의 EDAX spectrum이다. spectrum에 나타난 바와 같이 CuS 및 CdS가 올바르게 도입 되었음을 확인할 수 있었으며, 다른 불순물이 포함되지 않았음을 알 수 있었다.

표면구조의 관찰

Fig.7은 amidoximated PAN film의 SEM 사진으로 film의 표면에 crack이 형성된 것을 볼 수 있다. 이것은 PAN에 methylmethacrylate가 공중합된 것을

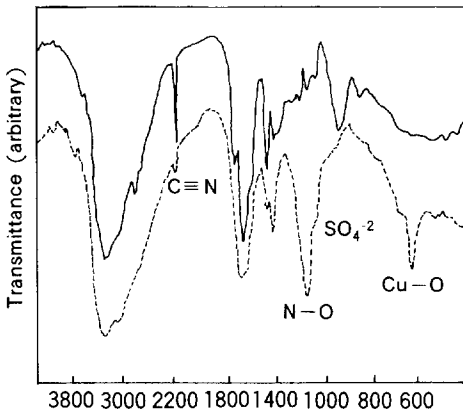


Fig. 2. IR spectra of Amidoximated PAN film (—) and Cu-PAN composite film (---).

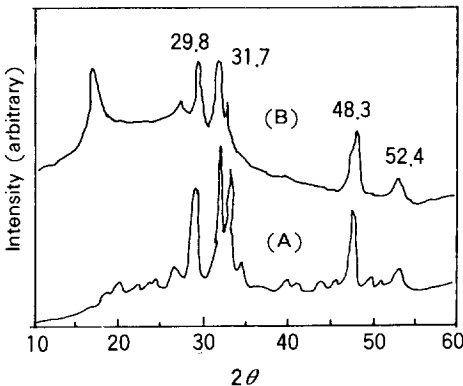


Fig. 3. X-ray diffraction intensity curves of CuS powder (A) and CuS-PAN composite film (B).

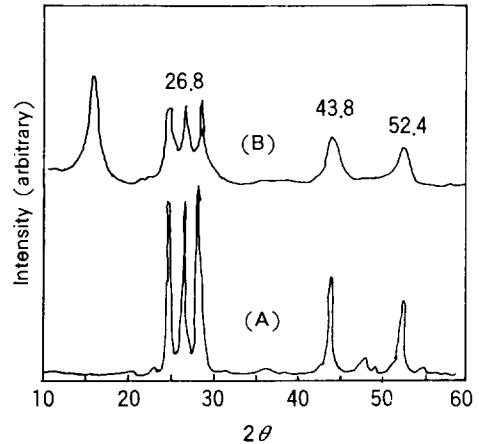


Fig. 4. X-ray diffraction intensity curves of CdS powder (A) and CdS-PAN composite film (B).

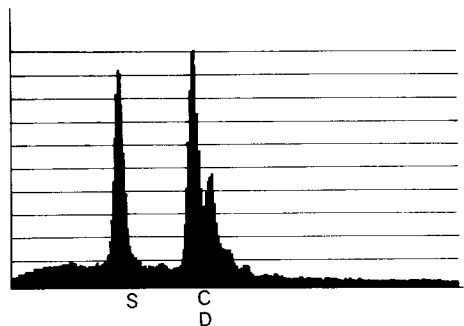


Fig. 5. Graphical X-ray microanalysis data for CdS-amidoximated PAN film (pH=6).

사용하여 생긴 것으로, MMA의 ester기가 분해에 기인한 것으로 생각된다. Fig.8은 CdS가 도입된 SEM 사진으로 CdS가 조금은 불균일 하게 분포되었음을 볼 수 있는 반면에, Fig.9의 CuS 경우는 보다

균일하고 규칙적으로 CuS 결정이 분포되어 있음을 볼 수 있다. 역시 metal sulfide가 도입된 경우에도 amidoximation에서 생긴 crack이 존재함을 알 수 있었다.

Metal Sulfide Composite Film의 전기적 특성

Fig.10은 CuS가 도입된 film의 전기전도도의 온도

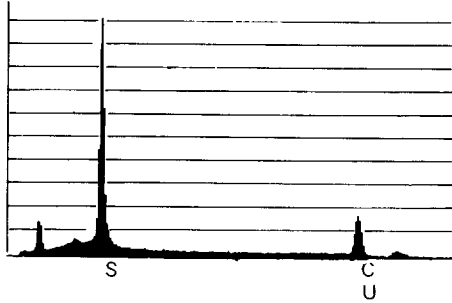


Fig. 6. Graphical X-ray microanalysis data for CuS-amidoximated PAN film (pH=6).

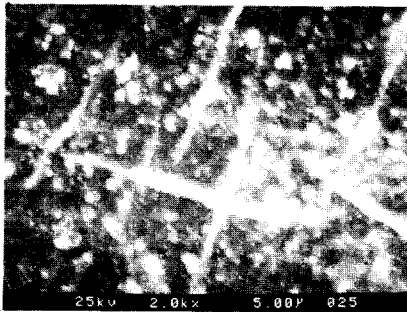


Fig. 7. SEM of amidoximated PAN film (8% NH_2OH , 80°C , 40 min.).

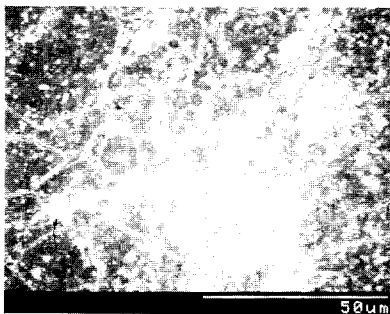
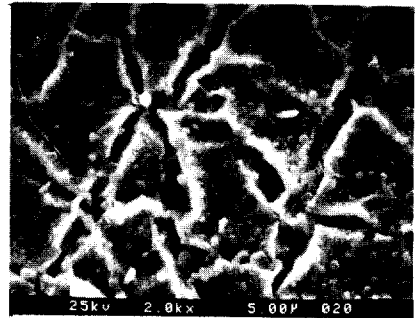
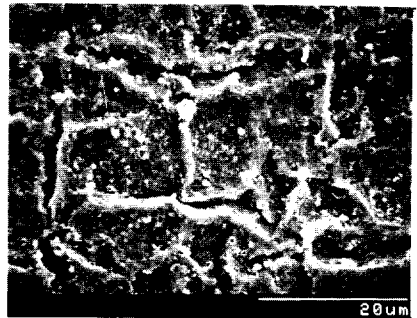


Fig. 8. SEM of CdS-amidoximated PAN film (pH=6).



(A)



(B)

Fig. 9. SEM of CuS-amidoximated PAN film (A) pH=4 (B) pH=6.

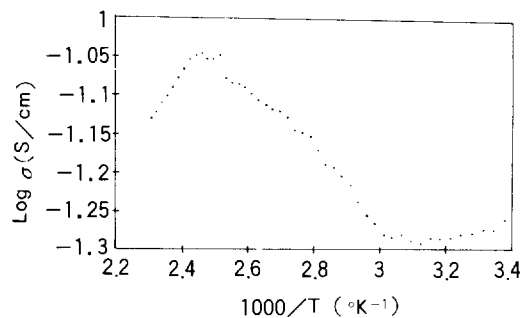


Fig. 10. Temperature dependence of conductivity for CuS-amidoximated PAN film.

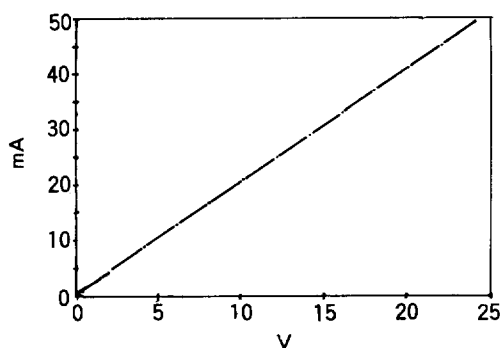


Fig. 11. I-V characteristics of CuS-amidoximated PAN film.

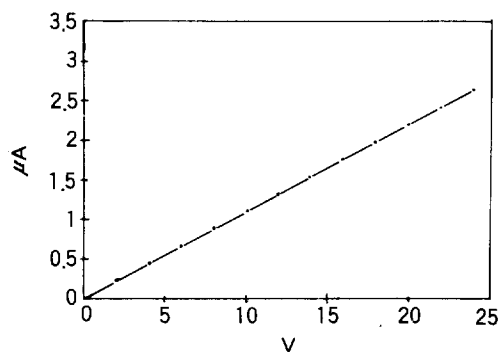


Fig. 13. I-V characteristics of CdS-amidoximated PAN film.

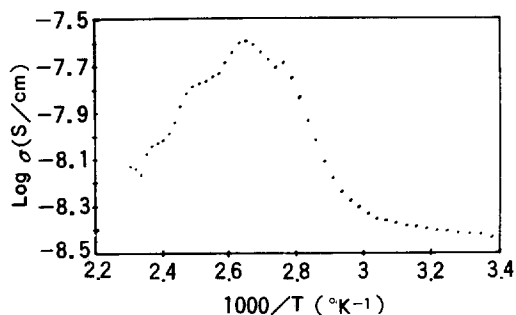


Fig. 12. Temperature dependence of conductivity for CdS-amidoximated PAN film.

의존성을 나타낸 것으로서 120℃까지는 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가하는 일반적인 반도체의 특성을 나타내다가 120℃ 이상에서는 온도가 증가함에 따라 전도도가 급격히 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이는 표면 구조에서도 관찰된바와 같이 고온에서는 표면에 발생했던 crack이 좀 더 길어짐에 따라 CuS 결정들이 멀리 떨어지게되어 CuS 간의 접촉이 감소하기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다.

Fig. 11은 CuS composite film의 I-V 특성으로 인가전압의 변화에 따른 전류의 변화가 직선인 관계, 즉 ohmic한 관계를 나타냄으로서 electronic conduction이 우세하게 일어남을 알 수 있었다.

Fig. 12, 13은 CdS composite film의 온도 의존성 및 I-V 특성을 나타낸 것으로 CuS의 경우와 유사한 현상을 나타내고 있다.

Table 4. Conductivity Data of Amidoximated Cd^{2+} -PAN and CdS-amidoximated PAN at Various pH

pH	PAN- Cd^{2+} $\rho_d(\text{G})$	PAN-CdS $\rho_d(\text{G})$	PAN-CdS $\rho_p(\text{G})$	PAN-CdS ρ_d / ρ_p
2	1.35	36.00	14.01	2.57
4	2.85	80.00	54.00	1.48
6	0.98	4.10	1.00	4.10
8	1.195	13.00	8.80	1.48

ρ_d : dark resistivity

ρ_p : photoresistivity

CdS Composite Film의 광전도성

CdS 결정은 광전도성을 갖고 있음이 일반적으로 알려져 있으며, CdS composite film도 역시 광전도성이 있을 것으로 생각되어 실험실적인 간편한 방법으로 광전도성의 존재 여부만 확인 하였으며 구체적인 광전도 특성은 현재 광전도성 측정기기를 사용하여 측정중에 있다.

Table 4는 CdS composite film의 암저항/광저항의 비율을 나타낸 것으로 ρ_p / ρ_d 의 비율이 pH 6에서 Cd^{2+} 를 도입한 경우 4.10으로 가장 컸으며, 모든 sample이 어느 정도의 광전도성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

결 론

1. Amidoximation의 최적조건은 40℃, hydroxy-

lamine농도 8%, 반응시간 2-3시간임을 알 수 있었다.

2. Amidoximated PAN film의 흡착능은 Cu 이온 농도가 진할수록 회수율은 저하되지만 수지 1g당 Cu의 흡착물수는 증가하였다.

3. Cd의 경우는 50ppm, 100ppm 용액에서 회수율이 거의 100%였지만 500ppm 용액에서 회수율과 수지 1g당 Cd의 흡착물수는 감소하였다.

4. CuS와 CdS가 도입된 PAN film의 전기전도도는 각각 10^{-1} S/cm, 10^{-7} S/cm로 반도체영역에 속하는 전도도값을 나타내었다.

5. CuS와 CdS가 도입된 PAN film의 전도특성은 CuS와 CdS의 결정에 의해 지배되는 electronic conduction임을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 1989년도 한국 학술 진흥재단 연구비지원에 의해서 이루어 진것으로 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *Chem. Commun.*, 578 (1977).
2. 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).
3. L. W. Shacklett, H. Eckhardt, R. R. Chance, G. G. Miller, D. M. Ivory, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **73**, 4098 (1980).
4. L. W. Shacklett, R. R. Chance, G. G. Miller, D. M. Ivory, and R. H. Baughman, *Synth. Met.*, **1**, 307 (1980).
5. G. E. Wnek, J. C. W. Chien, F. E. Karasz, and C. P. Lillya, *Polymer*, **20**, 1441 (1979).
6. D. R. Gagnon, J. D. Capistran, F. E. Karasz, R. W. Lenz, and S. Antoun, *Polymer*, **28**, 567 (1987).
7. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and Gardini, *Chem. Commun.*, 635 (1979).
8. K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. D. Gardini, and J. F. Kwak, *Synth. Met.*, **1**, 329 (1980).
9. G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electron. Chem.*, **135**, 173 (1982).
10. G. Kossmehl and G. Chatzitheodorou, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 551 (1981).
11. J. C. Chiang and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **13**, 193 (1986).
12. A. G. MacDiarmid, J. D. Chiang, A. F. Richter, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **18**, 285 (1987).
13. K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, and K. Ishikawa, *J. Mat. Sci.*, **17**, 1610 (1982).
14. S. S. Im and S. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **10**, 165 (1986).
15. S. S. Im, E. Y. Kang, J. W. Kim, and J. I. Park, *J. Korea Soc. Text. Eng. Chem.*, **22**, 48 (1985).
16. E. Y. Kang and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **10**, 354 (1986).
17. E. Y. Kang, E. J. Chung, and S. S. Im, *J. Appl. Poly. Sci.*, **33**, 317 (1987).
18. H. J. Lee, S. S. Im, and D. W. Jeon, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **26**, 10 (1989).
19. T. Hirotsu, S. Katoh, and K. Sugasaka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1970 (1987).
20. L. Asteimer, H. J. Schenk, E. G. Witte, and K. Schwochau, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 307 (1983).