

Cu_xS가 도입된 Acrylonitrile-Vinylphosphate공중합체의 합성과 전기전도도에 관한 연구

송해영 · 황택성* · 김동철** · 손원근 · 박요한 · 박정섭 · 박정기***

충남대학교 공과대학 고분자공학과 · *천안공업전문대학 공업화학과

섬유공학과 · *한국과학기술원 화학공학과

(1991년 5월 1일 접수)

Studies on the Electrical Conductivity and Synthesis of Acrylonitrile-Vinylphosphate Copolymer Introduced Cu_xS

Hae-Young Song, Taek-Sung Hwang*, Dong-Chul Kim**, Won-Gen Son*,
Jo-Han Park, Jeong-Seob Park, and Jung-Ki Park***

Dept. of Polymer Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea

**Dept. of Industrial Chemistry, Cheonan National Junior Technical College, Cheonan, 330-240, Korea*

***Dept. of Textile Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea*

****Dept. of Chemical Engineering, KAIST, Daejeon, 305-701, Korea*

(Received May 1, 1991)

요 약 : 본 연구는 전도성 고분자 착물을 합성하여 착물의 구조 및 최적 착물 형성 조건과 전기전도도를 규명하였다. AN-VP-Cu(II)와 A-AN-VP-Cu(II)착물은 pH 11 영역에서 가장 잘 형성됨을 알았으며, Cu(II) 이온이나 Cu_xS를 도입한 필름의 전기전도도는 반도체 영역임을 알았다. 또한 Cu(II) 이온 보다는 Cu_xS를 도입한 경우가 더욱 높은 전기전도도를 나타냄을 알았다. 그리고 Cu(II) 이온이나 Cu_xS를 도입한 AN-VP, A-AN-VP는 각각 110°C와 70°C에서 최대 전기전도도 값을 나타냈으며 아마이드옥심기를 가지는 공중합체가 더욱 높은 전기전도도 값을 나타냈다. 한편 DSC분석 결과 Cu_xS-A-AN-VP가 Cu_xS-AN-VP 보다 T_m 값이 15°C정도 낮게 나타났다. 착물의 표면 구조는 전자현미경 사진으로 관찰되었는데 착물이 형성됨에 따라 더욱 compact해진 것으로 보아 공중합체에 Cu_xS가 도입되었음을 확인하였다.

Abstract : Conducting polymer complexes were synthesized and their structure, optimum formation conditions and electrical conductivity were examined. We have found that both samples, AN-VP-Cu(II) and A-AN-VP-Cu(II) form complex in pH 11 range very well. Electrical conductivity of Cu(II) or Cu_xS composite films is in the range of semiconductors. The electrical conductivity of Cu_xS composite film is higher than that of Cu(II) composite film and AN-VP and A-AN-VP with Cu(II)ion or Cu_xS have maximum electrical conductivity at 110°C and 70°C, respectively. Copolymer with amidoxime group showed higher electrical conductivity than copolymer without amidoxime group. In the results of DSC, the melting temperature of Cu_xS-A-AN-VP was 15°C lower than that of Cu_xS-AN-VP.

The morphology of complex was also investigated by SEM. It could be conformed that Cu_xS has been introduced into both AN-VP and A-AN-VP from the change of surface structure, which was more compact with increasing the degree of complex formation.

서 론

실 험

최근 공업의 발달과 더불어 새로운 고분자 소재에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 현재 대부분 고분자들은 전기전도성이 나빠 절연재료 등으로 이용되고 있는데 이러한 고분자중 Trans-polyacetylene,¹⁻³ polypyrrole^{6,7}과 같이 분자 구조내에 conjugated 이중결합을 가진 물질이나 고분자에 전이금속을 도입한 고분자는 전도성을 나타내며, 전도성 도료, 섬유, 온도센서 및 태양전지, 반도체, 배터리 소자 등으로 사용되고 있다. 지금까지 이 분야에 대한 연구 결과를 살펴보면 1965년 W.A. Little^{8,9} 등이 공액이중결합 구조를 가진 물질이 도전성을 지닌다고 발표하였으며 F. Higashi¹⁰ 등은 polyacrylamide-Cu(II)을 합성하여 전도성을 부여하기 위해 I_2 증기 도핑한 후 유기 고분자 반도체로서의 활용성에 관한 연구를 하였다. 또한 Tomible¹¹ 등은 나일론, polyester, wool 및 견사와 같은 섬유에 아미드와 시안기를 도입시켜 금속 착물형 전도성 고분자에 관하여 보고한 바 있다. 이밖에 최근에는 탄소섬유 및 탄소섬유 복합재료등 전도성 고분자^{12,13}가 시판되고 있으나 아직까지 이 분야에 대한 연구가 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 Acrylonitrile-vinylphosphate 공중합체(이하 AN-VP라 칭함)를 합성한 후 아미드옥심화하여 Amidoximated acrylonitrile-vinylphosphate 공중합체(이하 A-AN-VP라 칭함)를 합성하였다. 그리고 이들 시료에 Cu(II)이온 및 Cu_xS 를 도입하고 EDTA적정, IR분석, X-ray분석, 전자현미경사진 관찰 및 열분석 등을 통하여 합성 유무 및 구리이온의 도입여부를 확인하였다. 또한 전도성 고분자재료로서의 활용성을 알아보기 위하여 착물의 전기저항을 측정하였다.

시 료

본 실험에 사용한 시약은 acrylonitrile, D.M.F, EDTA, MX, vinyl acetate, hydroxylamine hydrochloride, sodium hydroxide, HCl, ammonium persulfate, methanol, H_2SO_4 , $KMnO_4$, sodiumthiosulfate 등의 일급 및 특급시약을 상용의 방법에 따라 정제 또는 그대로 사용하였으며 공중합체를 합성하기 위하여 환류냉각기와 질소치환이 가능한 장치가 부착된 삼구 플라스크를 사용하였다.

Acrylonitrile-vinylacetate 공중합체(이하 AN-VA공중합체라 칭함)의 합성¹⁴

환류냉각기 및 교반기가 장치된 1ℓ삼구 플라스크에 60ml AN 모노머 및 VA 모노머를 주입하고 과황산칼륨 수용액 48.6ml를 가한 다음 전체부피가 600ml가 되게 한 후 교반하면서, 반응온도를 80°C로 유지하고 질소기류하에서 2시간 반응시킨 후 생성물을 냉각하고 증류수로 여러번 세척한 후 여과하고 50°C 진공오븐에서 24시간 건조하여 중합체를 제조하였다.

AN-VP의 합성¹⁵

시료를 아미드옥심화 하기 위하여 hydroxylamine hydrochloride 105g과 NaOH 60g을 2L 증류수에 녹여 수용액을 제조하고 pH를 조절한 후 시료/용액의 비율을 1/2몰비로 조절한 후 40°C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응생성물을 아세톤을 용매로하여 24시간동안 속시렛장치로 세척한 후 40°C 진공 오븐에서 24시간 건조하여 시료를 합성하였다.

Cu(II) 이온 및 Cu_xS 의 도입^{17~21}

합성한 공중합체와 구리 이온과의 착물을 제조하기 위하여 200ml 삼각플라스크에 4×10^{-2} mole의 공중합체 50ml와 5×10^{-3} mole $CuCl_2$ 용액 50ml를 넣

고, 0.1N HCl, 0.1N NaOH 표준용액으로 pH를 조절한 후 착물의 이온강도를 유지하기 위하여 질산 칼륨 용액을 가한 후 실온에서 24시간 방치하여 착물을 제조하였다. 한편 공중합체 내에 Cu_xS를 도입하기 위하여 200ml 삼각플라스크를 95°C 항온조에 설치하고 공중합체 및 hydroxylamine sulfate, sodium thiosulfate를 넣고 가끔씩 교반하면서 1시간 동안 반응시켜 공중합체 내에 Cu_xS를 도입하였다.

FT-IR 스펙트럼 분석

공중합체의 구조를 확인하기 위하여 Perkin Elmer사제의 FT-IR spectrophotometer를 이용하여 KBr법으로 시료를 조제한후 4000cm⁻¹~400cm⁻¹ 파장범위에서 스펙트럼 분석하였다.

CHN 원소분석

공중합체의 조성을 컴퓨터가 부착된 Yanaco Coder MT-3 CHN 원소분석기를 이용하여 운반기체로 헬륨을 사용하였으며, 유속을 180ml, 산소의 유속을 150ml로 하여 시료를 연소 후 연소가스를 흡수관에 흡수시켜 시료중의 CHN ratio를 분석하였다.

X-ray 분석

합성한 착물의 구조를 확인하기 위하여 Rigaku 사제의 Model 2028 X-ray Diffractometer로 Ni-filtered Cu-Kα Radiation을 이용하여 구조 분석을 하였다.

EDTA 적정

공중합체의 pH에 따른 최적 착물 형성 조건을 알아보기 위하여 지시약으로 MX(Murexide)를 사용하여 0.02N EDTA 표준용액으로 적정하였다.

전자현미경에 의한 표면 고찰

합성한 공중합체 및 공중합체 착물의 표면 및 단면의 morphology를 관찰하기 위하여 Model, JEOL JSM-35CF 전자현미경을 사용하여 각각의 시료를 gold 증착하여 시편을 제조한 후 배율을 200배로 하여 시료의 표면구조 형태를 관찰하였다.

착물의 전기전도성 측정

AN-VP-Cu(II) 및 A-AN-VP-Cu(II) 착물의 전기전도성을 측정하기 위하여 직경 1cm, 두께 0.1mm의 pellet를 제조한 후 전극면의 접촉저항을 줄이기

위하여 양표면에 silver paste로 코팅한 후 체적저항을 측정하였고 Cu_xS가 도입된 것을 용매법으로 필름을 제조한 후 4단계법으로 온도변화에 따라 체적저항을 측정하여 전도성을 측정하였다.

결과 및 고찰

공중합체의 조성

본 연구에 사용한 공중합체는 현탁중합 방법에 의해 합성하였으며 이때 사용한 시료의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1에서 보는바와 같이 AN모노머를 91.34 mole%, vinylacetate 모노머를 8.66mole% 비로 하여 반응시켰다. 반응 생성물의 조성을 원소분석에 의해 분석한 결과 모노머 및 comonomer의 조성비는 94.0% mole% 및 6mole%이었다.

IR 스펙트럼 분석

Fig. 1의 IR 스펙트럼은 합성한 AN-VA, AN-VP 및 A-AN-VP 공중합체의 구조를 확인하기 위한 분석결과인데 (B)의 AN-VA 공중합체의 -CN기의 특성피크가 2245cm⁻¹에서 나타나고 CH₂에 의한 흡수대가 2930cm⁻¹ 영역에서 비대칭 신축진동이, 1450 cm⁻¹ 영역에서는 굽힘운동이 나타나 있으며, 1738 cm⁻¹에서 C=O의 신축진동과 1200cm⁻¹ 영역에서 C-O기의 흡수대가 나타나 있다.

한편 스펙트럼(A)는 AN-VP 공중합체로 970cm⁻¹ 영역에서 PO₃H의 특성피크가 나타나고 2245cm⁻¹에서 CN기의 특성 피크 및 2930cm⁻¹의 CH에 의한 신축진동 피크가 나타나는 것으로 보아 공중합체의 인산화반응이 이루어 졌음을 알 수 있었으며, 또한 스펙트럼(C)는 공중합체(B)를 아미드옥심화시킨 후 측정된 것으로 (B)에서는 나타나지 않던 3400cm⁻¹

Table 1. Conditions of Copolymerization of Acrylonitrile(M₁) and Vinylacetate(M₂) Monomers

Monomer Feed		Reaction Time	Copolymer		
[M ₁]	[M ₂]		N content (wt%)	[M ₁] mole%	[M ₂] mole%
91.34	8.66	2hr	23.84	94.00	6.00

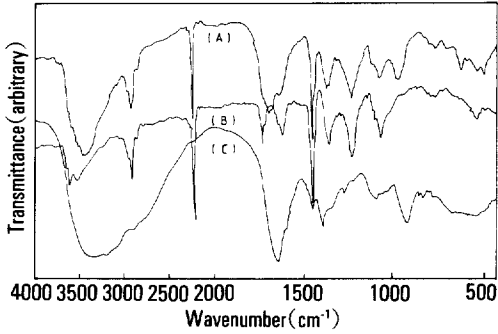


Fig. 1. FT-IR spectra of (A) AN-VP, (B) AN-VA, and (C) A-AN-VP.

부근에서 -OH기와 -NH₂기의 band가 넓게 형성되어 나타나고, 아미드옥심기중의 -C=N- 및 =N-O-의 피크가 각각 1660cm⁻¹과 920cm⁻¹에서 나타난 것으로 보아 AN-VP 공중합체가 아미드옥심화 되었음을 알 수 있었다.

EDTA 적정

Fig. 2는 전기전도성을 부여하기 위해 합성한 공중합체를 pH를 변화시켜 가면서 Cu(II)이온을 도입하여 착물을 형성시킨 후 착물의 형성량과 최적 착물 형성조건을 알아보기 위하여 EDTA용액 적정법으로 적정하여 얻은 값과 pH와의 관계를 나타낸 그림이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH가 증가함에 따라 EDTA의 량은 감소하였으며 pH 11에서 최소가 되는 것을 알 수 있었다. 이와같은 원인은 착물이 compact하게 형성됨에 따라 용액중의 구리이온의 농도가 감소되어 적정시 EDTA의 소비량이 적어졌기 때문이며 따라서 착물은 최소값을 가지는 pH 11 영역에서 가장 compact하게 형성됨을 알 수 있었다.

전기전도도 측정

Fig. 3은 A-AN-VP-Cu(II) 및 AN-VP-Cu(II) 착물의 온도변화에 따른 전기전도도값을 나타낸 것으로 Fig. 3에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 전기전도도값은 일정하게 증가하다 감소하였으며 AN-VP-Cu(II) 착물은 110°C에서 그리고 A-AN-VP-Cu(II) 착물은 70°C에서 최대 전기전도도값을 나타내었다. 그러나 이 이상의 온도에서 균열이 생기기 때문에 전도도가 떨어진다고 생각되며, 또한 공중합

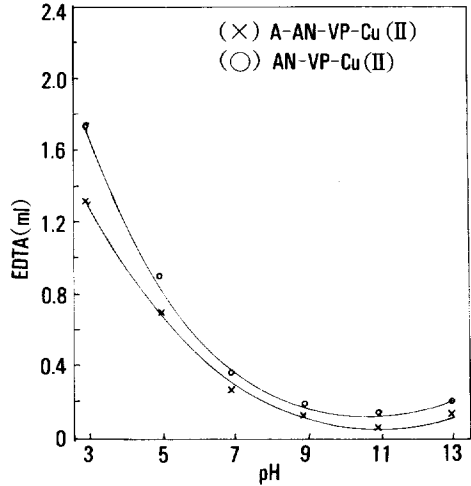


Fig. 2. EDTA curve of Cu(II) complex at different pH.

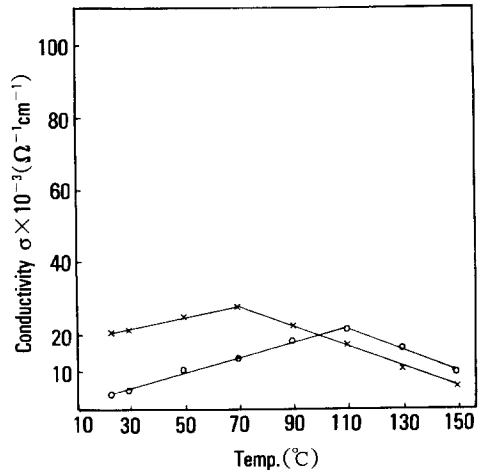


Fig. 3. Temperature dependence of conductivity of A-AN-VP-Cu(II)(X) and AN-VP-Cu(II)(O).

체 착물을 아미드옥심화한 것이 더욱 높은 전기전도도값을 나타내는데 이것은 아미드옥심화기에 구리이온이 도입되어 더 많은 착물을 형성하기 때문이라 생각되었다. 따라서 고분자의 전도성을 증가시키기 위해서는 구리이온과 착물을 형성할 수 있는 관능기를 많이 부여해야 한다는 것을 알았다.

한편 Fig. 4는 Cu_xS-AN-VP 및 Cu_xS-A-AN-VP 공중합 착물의 온도변화에 따른 전기 전도도의 변화를 알아보기 위하여 온도변화와 전기전도도값을

plot한 것이다. Fig. 4에서 보는바와 같이 온도의 변화에 따른 전기전도도값은 Fig. 3의 경우처럼 일정 비율로 증가하다 감소하였으며 아미드옥심화시킨 착물이 더욱 높은 전기전도도값을 나타내었으며 최대 전기전도도값을 갖는 온도는 각각 Cu_xS-AN-VP는 110°C, Cu_xS-A-AN-VP는 70°C였다. 또한 Cu_xS를 사용하여 형성한 착물이 Cu(II)를 직접 도입하여 제조한 착물의 경우보다 더욱 좋은 전기전도성을 나타내는데 이는 착물 형성시 Cu(II)보다는 Cu_xS가 관능기와의 반응성이 더 커 착물이 compact하게 형성되었기 때문으로 생각되었다.

DSC에 의한 Tm 변화의 관찰

Fig. 5는 착물의 형성에 따른 Tm의 변화를 알아보기 위하여 측정한 DSC곡선이다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 Cu_xS-A-AN-VP의 발열곡선이 Cu_xS-AN-VP의 발열곡선보다 15°C정도 낮은데 이는 A-AN-VP가 AN-VP보다 구리이온이 더 많이 도입되어 열전도율이 크기 때문에 열분해를 촉진하는 것으로 생각된다.²²

X-ray 분석²³

Fig. 6은 Cu_xS-AN-VP와 Cu_xS-A-AN-VP 및 Cu_xS의 X선 회절 곡선으로 17°부근에서 폴리머의 특성피크가 나타났으며 2θ가 각각 29.8°, 31.7°, 48.5°의 피크가 Cu_xS 결정의 특성 피크와 일치하는

것으로 보아 AN-VP와 A-AN-VP에 Cu_xS가 도입된 것을 알 수 있었다.

착물의 표면구조 관찰

Fig. 7 및 Fig. 8은 A-AN-VP, AN-VP 공중합체 및 Cu_xS-AN-VP, Cu_xS-A-AN-VP 공중합체 착물의 morphology를 관찰하기 위한 전자현미경 사진으로 Fig. 7과 Fig. 8에서 보는 바와 같이 착물이 형성된 구조에서는 금속이온들 사이에 aggregation이 생겨

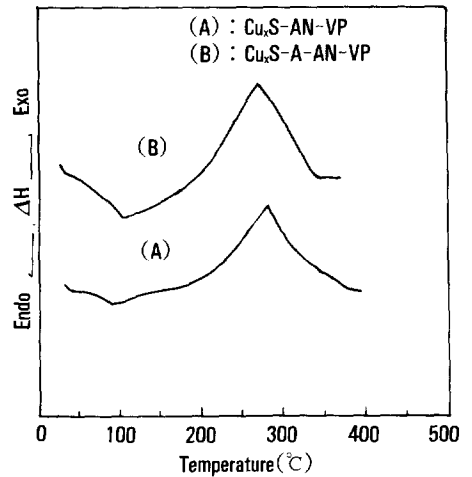


Fig. 5. DSC curves of Cu_xS-AN-VP and Cu_xS-A-AN-VP.

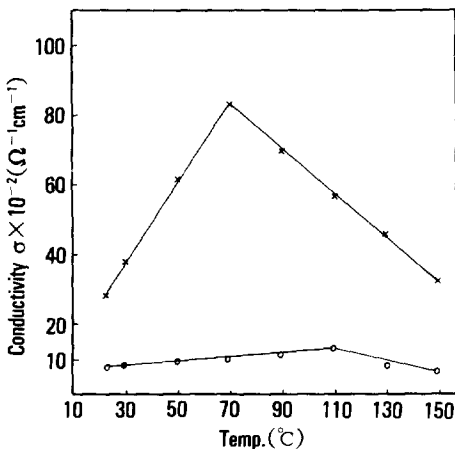


Fig. 4. Temperature dependence of conductivity of Cu_xS-A-AN-VP(X) and Cu_xS-AN-VP(O).

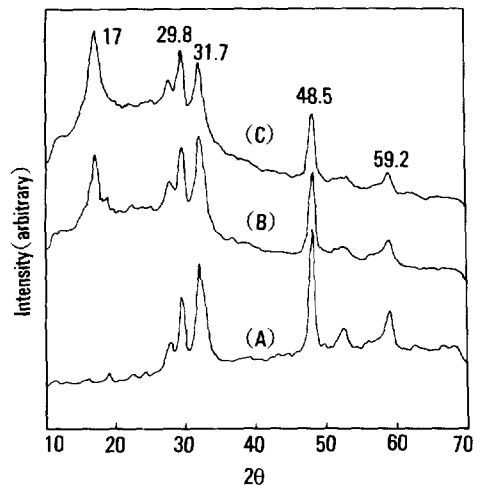
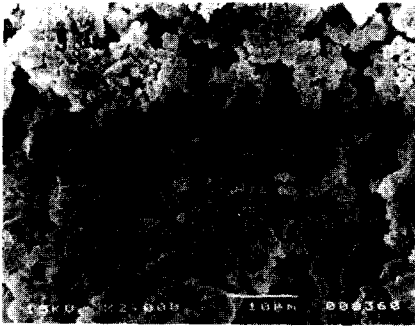
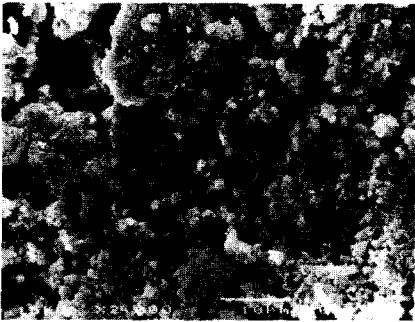


Fig. 6. X-ray diffraction intensity curves of Cu_xS Powder(A), Cu_xS-A-AN-VP(B), and Cu_xS-AN-VP(C).



(A) AN-VP



(B) Cu_xS-AN-VP

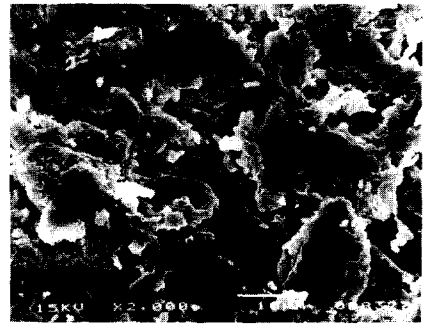
Fig. 7. SEM microphotographs of AN-VP and Cu_xS-AN-VP.

그들의 Domain이나 cluster현상이 생기나 그들의 크기나 구체적인 형태는 본 실험결과로써는 잘 알 수 없으나 착물이 형성된 구조가 상당히 compact해짐을 알 수 있다. R.D.Engelken²⁴ 등은 고분자가 Cu_xS, Cu_{1+x}S 및 Cu_{2-x}S 등과 착물을 형성할 경우 이들은 각각 스폰지, 바늘 및 원주 등의 모양을 갖는다고 보고 하였다.

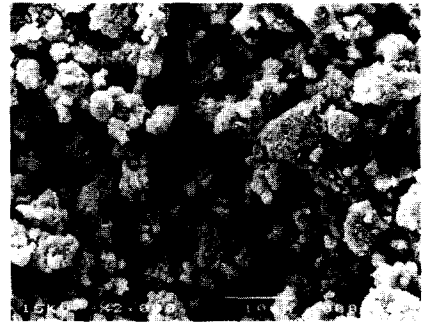
결 론

AN-VP, A-AN-VP 공중합체를 합성하여 Cu_xS 및 Cu(II) 구리착물을 제조하여 FT-IR, 열분석, EDTA적정, X-ray분석, 전자현미경사진 관찰을 통해 얻은 결과는 다음과 같다.

1. AN-VP-Cu(II)와 A-AN-VP-Cu(II) 착물은 pH 11 영역에서 가장 잘 형성됨을 알았다.



(A) A-AN-VP



(B) Cu_xS-A-AN-VP

Fig. 8. SEM microphotographs of A-AN-VP and Cu_xS-A-AN-VP.

2. Cu(II) 착물이나 Cu_xS를 도입한 것의 전기전도도도 값은 반도체 영역의 전도값에 포함되며 Cu(II) 착제 보다는 Cu_xS를 도입한 경우가 더욱 높은 전기전도성을 나타냄을 알았다. 또한 Cu(II)착물이나 Cu_xS를 도입한 AN-VP, A-AN-VP는 각각 100°C, 70°C에서 최대 전기전도도 값을 나타냈으며 아미드 옥심기를 가지는 공중합체의 경우 같은 온도에서 더욱 높은 전기전도도 값을 나타냈다.

3. DSC분석 결과 Cu_xS-A-AN-VP가 Cu_xS-AN-VP보다 Tm 값이 15°C 정도 낮는데 이는 열전도율이 크기 때문에 열분해를 촉진시킨 것으로 생각된다.

4. X-ray 분석 결과 비결정성인 공중합체 내에 구리 이온이 도입되어 이들의 결정체 피크가 공중합체에서 나타나는 것으로 보아 착물의 형성을 확인하였다.

5. 공중합체 착물의 표면 구조는 착물이 형성됨에

따라 더욱 compact해짐을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 연구비에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. W. Park, A. J. Heeger, M. A. Druy, and Macdiarmid, *J. Chem. Phys.*, **73**, 946 (1981).
2. T. C. Clarke and G. B. Street, *Synthetic Metals*, **1**, 119 (1980).
3. T. C. Chung, A. Feldblem, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarimid, *J. Chem. Phys.*, **74**, 5504 (1981).
4. L. W. Shacklette, et al., *J. Chem. Phys.*, **73**, 4098 (1980).
5. G. B. Street, T. C. Clarke, and R. H. Geiss, *Polymer*, **23(1)**, 117 (1982).
6. R. Nout, A. J. Flank, and A. J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1849 (1981).
7. A. J. Flan and K. Honda, *Polymer*, **23(1)**, 135 (1982).
8. W. A. Little, *Phys. Rev.*, **135(6A)**, 1416 (1964).
9. W. A. Little, *J. Polym. Rev.*, **17**, 3 (1967).
10. F. Higasi, C. S. Cho, and H. Kakinoki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2303 (1977).
11. S. Tomobi, R. Gomibuchi, and K. Takahashi, U. S. Patent, 4,378,226 (1983).
12. 揆良寛久, 日本 纖維學會誌, **40(4)**, 333 (1984).
13. 中川威雄, 柳澤章, 日本 纖維學會誌, **42(2)**, 44 (1986).
14. D. W. Chaney, U. S. Patent, 2,537,031 (1951).
15. G. C. Daul, J. D. Reid, and R. M. Reinhardt, *Ind. Engr. Chem.* **46**, 1042 (1954).
16. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. of Appl. Polym. Sci. & Polym. Sci.*, **30**, 2,967 (1985).
17. G. C. Robert and M. Reihardt, *Ind. Engr. Chem.*, **46**, 1,403 (1960).
18. K. Araya, 日本高分子學會誌, **35**, 136 (1986).
19. S. Tomobi, R. Gomibuchi, and K. Takahashi, U. S. Patent, 4,378,226 (1983).
20. M. Okoniewaki, J. Koprrow, and J. S. Ledakowicz, *Polymer*, **110**, 244 (1981).
21. E. E. Magat and D. Tanner, U. S. Patent, 3,413,378 (1968).
22. 北條郡正, 耐熱性高分子의 合成과 構造, 培風館, 117~136 (1970).
23. S. S. Im, D. K. Kim, S. T. Noh, E. Y. Kang, and D. W. Jeon, *Polymer(Korea)*, **14**, 257 (1990).
24. R. D. Engelken and H. E. McCloud, *J. Electrochem. Soc.*, **32**, 568 (1985).