

## Cellulose-Acrylamidoxime 공중합체의 합성과 전기 전도성에 관한 연구

송해영·박정기\*·백중현\*\*·김형년  
충남대학교 고분자공학과, \*\*재료공학과, \*한국과학기술원 화학공학과  
(1992년 8월 12일 접수)

### A Study on the Synthesis and Electrical Properties of Cellulose-Acrylamidoxime Copolymer

H. Y. Song, J. K. Park\*, J. H. Baek\*\*, and H. N. Kim

*Dept. of Polymer Engineering*

*\*Dept. of Chemical Engineering, KAIST*

*\*\*Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University*

(Received August 12, 1992)

**요약** : 전도성 셀룰로오스-아크릴아미드옥심 착물을 합성하여 착물의 형성 및 전기전도성을 조사하였다.  $Cu_xS$ 를 도입한 필름의 전기전도도는 반도체 영역임을 알았으며,  $Cu_x$ -cell-AA의 전기전도도는  $Cu_xS$ -cell-AN 착물보다 높게 나타났다. DSC 분석 결과,  $Cu_xS$ -cell-AA가  $Cu_xS$ -cell-AN보다  $T_m$  값이 18°C 정도 낮게 나타났으며, 착물의 표면 구조는 전자 현미경 사진으로 관찰하였는데 착물이 형성됨에 따라 더욱 조밀해진 것으로 보아 공중합체에  $Cu_xS$ 가 도입되었음을 확인할 수 있었다.

**Abstract** : Conducting cellulose-acrylamidoxime complex was synthesized, then their complex formation and electrical conductivity were examined. Electrical conductivity of  $Cu_xS$  complex films is in the range of semiconductors. The electrical conductivity of  $Cu_xS$ -cell-AA complex is higher than that of  $Cu_xS$ -cell-AN complex. In the results of DSC, the melting temperature of  $Cu_xS$ -cell-AA complex was 18°C lower than that of  $Cu_xS$ -cell-AN complex. The morphology of complex was also investigated by SEM. It could be confirmed that  $Cu_xS$  has been introduced into cell-AN and cell-AA from the change of surface structure, which was more compact with increasing the degree of complex formation.

### 서론

합성섬유는 최근에 이르러 그 용도가 기존 의류용에 국한되지 않고, 정전기 제거, 반도체 공장의 청정실에서의 무진, 전파 흡수제, 향균 및 방취 등<sup>1,2</sup>의

특수용도로 활용되고 있으며, 그 수요가 점차 증대되고 있다. Tomible 등<sup>3~7</sup>은 nylon, polyester, wool 및 silk 섬유에 아미드기 및 시아노기를 공중합한 후 이들 공중합체에 구리 1가 이온을 도입한 후 활성화된 황원자를 반응시켜  $Cu_xS$ 로 치환하여 전도성 고

## 실 험

분자를 얻었으며, 금속도금 섬유, 탄소 섬유 및 탄소 복합섬유 등<sup>8,9</sup>이 상품화되고 있다.

셀룰로오스는 직물로서 가장 광범위하게 사용되는 데 자연으로부터 저렴한 값으로 얻을 수 있으며 강도, 내구성, 열안정성, 기계적 성질, 흡수성, 염색성 등이 직물로서 적합하기 때문이다. 그러나 보통 용매에 난용성이고, 구김 저항이 약하고, 열가소성이 결핍, 치수안정성의 결핍 및 박테리아의 공격에 의한 분해 및 팽윤성 등의 결점이 있어 이러한 성질을 개선하기 위하여 셀룰로오스에 기능성기의 도입 및 셀룰로오스에 다른 종류의 고분자를 blending하여 물리 화학적 성질의 변화에 관한 연구를 많은 과학자들이 활발하게 진행하였다. 이들의 보고서 중에서 셀룰로오스에 기능성기를 도입시키거나 모노머와 그래프트 공중합체의 합성은 Phillips 등<sup>10,11</sup>이 셀룰로오스에 xanthate 유도체를 도입시켰으며, Hebeish 등<sup>12,13</sup>은 셀룰로오스를 아세틸화한 후 methyl methacrylate와 그래프트 공중합하였다.

이들 공중합체는 셀룰로오스보다 박테리아 공격에 대한 저항성이 현저하게 커져 내부식성이 향상되고, 직접 염료 및 반응성 염료에 대한 염색효과가 있음을 발표하였다.

Reinhardt 등<sup>14,15</sup>은 셀룰로오스에 아크릴로니트릴(AN)을 반응시켜서 cyanoethylated cellulose를 합성하였다. 이는 셀룰로오스보다 산과 기계적 파손에 의한 내부식성, 과열강도, 내열성 및 염색성 등이 향상되었음을 보고하였다.

본 연구에서는 이상과 같은 합성방법을 참고하여, cellulose와 AN의 공중합체를 합성하고, AN에 존재하는 nitrile group을 hydroxylamine과 반응시켜 금속 이온과 친화력이 좋은 amidoxime group으로 치환시켜 cellulose-acrylamidoxime 공중합체를 합성하고 Cu<sub>2</sub>S 착물을 형성시켜 분광분석 X-ray 분석, SEM 사진 관찰 및 열분석 등으로 합성확인 및 착물 형성 여부를 알아보고, 전도성 cellulose계 재료로서 활용성을 알아보기 위하여 표면 저항, 부피 저항 및 I-V 특성 등을 검토하였다.

### 시약 및 기구

본 실험에 사용된 시약으로는 acrylonitrile, ceric ammonium sulfate(CAS)은 Aldrich제, hydroxylamine sulfate, sodium thiosulfate, cupric sulfate, EDTA, cellulose membrane은 Sigma제, hydroxylamine hydrochloride, sodium hydroxide, hydrochloric acid, acetone, dimethylformamide 등은 일급 및 특급시약을 상용의 방법에 따라 정제 또는 그대로 사용하였으며, cellulose film과 AN의 공중합체를 합성하기 위해 1000 ml의 3 neck flask, nitrogen bottle, thermostat 등을 사용하였으며, 또한 전기적 성질을 알아보기 위하여 2840 A Quartz thermometer(Hewlett Packard) 및 Programmable Electrometer(Keithley 617) 등을 사용하였다.

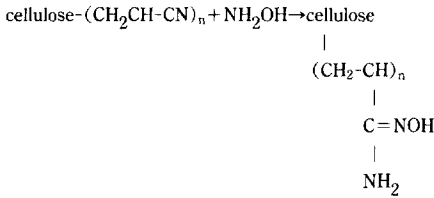
### 실험방법

#### Cellulose-Acrylonitrile(Cell-AN)공중합체의 합성

: 우선 2N-NaOH 용액에 cellulose film 0.041 g을 2시간 침적한 후 이 film을 환류 냉각기 및 교반기가 장치된 1ℓ 삼구 플라스크에 60 ml An 모노머와 함께 플라스크에 주입하고 개시제로서 1 mole의 CAS 수용액을 cellulose film이 충분히 침적하도록 50 ml 가한 후 교반하면서 반응온도를 30°C 또는 40°C로 유지하고 질소기류하에서 3시간 반응시킨 후 생성물을 냉각시켜 초산 및 증류수로 여러번 세척한 후 50°C 진공오븐에서 건조하여 cell-AN 공중합체를 합성하였다.

**Cell-AN의 아미드옥심화**<sup>16</sup>: 시료를 아미드옥심화하기 위하여 hydroxylamine hydrochloride 105 g과 NaOH 60 g을 2ℓ 증류수에 녹인 수용액을 pH를 7, 시료/용액의 비율을 1/2몰비로 조절한 후 40°C에서 3시간동안 반응시켰다. 반응 생성물을 아세톤을 사용하여 24시간 동안 soxhlet 장치로 세척한 후 40°C 진공 오븐에서 건조하여 cellulose-acrylamidoxime 공중합체를 합성하였다.

\* CN기의 아미드옥심화



**Cu<sub>x</sub>S의 도입** : 공중합체 Cu<sub>x</sub>S를 도입하기 위하여 1,000 ml 삼각플라스크를 95℃의 항온조에 설치하고, 공중합체 및 환원제인 hydroxylamine sulfate, cupric sulfate, sodium thiosulfate를 각각 0.2 mole/l씩 넣고 교반하면서 1시간 동안 반응시킨 후 충분히 수세하여 건조시켜 Cu<sub>x</sub>S를 도입하였다.

**FT-IR 스펙트럼 분석** : 공중합체의 구조를 확인하기 위하여 미국 Beckmann Co.의 FT-IR Spectrophotometer를 이용하여 KBr법으로 4000 cm<sup>-1</sup> - 700 cm<sup>-1</sup> 범위에서 스펙트럼 분석하였다.

**C·H·N 원소분석** : 공중합체의 조성은 W. C. Heraeus C·H·N 원소분석기를 사용하였는데 운반기체로는 헬륨의 유속을 180 ml/min, 산소의 유속을 150 ml/min로 하여 시료를 연소 후 연소가스를 흡수관에 흡수시켜 시료 중의 C·H·N 비를 분석하였다.

**열분석** : 착물의 형성조건을 알아보기 위하여 Perkin-Elmer로 100℃에서 450℃(승온속도 20℃/min)까지의 DSC를 조사하였다.

**X-ray 분석** : 합성한 착물의 구조를 확인하기 위하여 MAC Science Co.(Japan)의 Model MXP18 X-ray Diffractometer로 Ni-filtered Cu-Kα radiation을 이용하여 분석하였다.

**전자현미경 사진 관찰** : 합성한 공중합체 및 공중합체 착물의 표면 및 단면의 morphology를 관찰하기 위하여 JEOL Model(JSM-840 A) 전자현미경을 사용하여 각각의 시료 위에 gold를 증착하여 시편을 제조한 후 배율을 300배, 500배로 하여 배율에 따른 시료의 표면 구조형태를 관찰하였다.

**전기전도도 측정** : Cu<sub>x</sub>S로 처리된 시료의 표면저항은 Electrometer(Keithley 617), 체적저항은 전류

**Table 1.** Degree of Grafting with Relation to Reaction Condition for cell-AN Copolymer

Initiator	time(hr)					temperature(℃)			
	1	2	3	4	5	20	30	40	50
CAS	12	14	16	16	16	87	122	122	122

(Graft율:%)

**Table 2.** The Amount of C·H·N with Relation to cell-AN & cell-AA Copolymer

Sample name	element name	N%	C%	H%
Cell-AN		2.78	45.57	6.17
Cell-AA		4.69	41.36	6.15

차와 함께 적류 2단자법으로 시료의 양표면에 silver paste로 코팅한 후 전극간 거리를 10 mm로 하여 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**공중합체의 조성**

Table 1은 cellulose 0.041g에 대해 AN을 4 ml씩 각각에 대하여 넣고 가하여 공중합체를 합성하였다. 위 도표에서 보는 바와 같이 CAS 개시제를 사용했을 때는 3시간, 30℃에서 그래프트화율이 가장 높았음을 알았다.

**C·H·N 분석**

Table 2는 cell-AN과 cell-AA 공중합체의 C·H·N 원소 분석을 통하여 얻은 값인데 셀룰로오스에 AN이 그래프트되면 N의 함유율이 2.78%이며, cell-AN의 시아노기가 아미드옥심기로 변하면, 질소의 함유율이 2.78%에서 4.69%로 증가한 것으로 보아 아미드옥심화 되었음을 알 수 있다.

**IR 스펙트럼 분석**

합성물들에 대한 FT-IR 스펙트럼 분석결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 셀룰로오스와 cell-AN 공중합체의 IR 특성을 보면, -CN의 특성피크가 2245 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 것으로 보아 셀룰로오스에 AN이 그래프트화되었음을 알 수 있으며, cell-AA공중합체

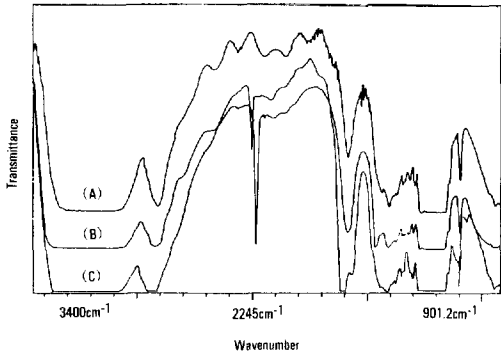


Fig. 1. FT-IR spectra of (A) cellulose, (B) cell-AN, and (C) cell-AA copolymer.

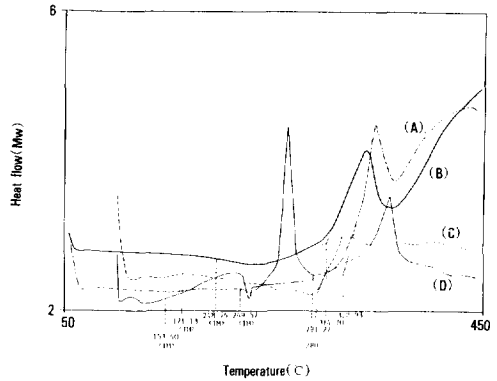


Fig. 2. DSC curve of (A) cell-AN, (B) cell-AA (C) Cu<sub>x</sub>S-cell-AN, and (D) Cu<sub>x</sub>S-cell-AA.

는 3400 cm<sup>-1</sup> 부근에서 -OH기와 -NH<sub>2</sub>기의 band가 넓게 형성되어 나타나고, 아미드옥심기인 -C=N- 및 =N-O-의 피크가 각각 1641.7 cm<sup>-1</sup>과 901.2 cm<sup>-1</sup>에서 나타나 있는 것으로 보아 아미드옥심화가 되었음을 알 수 있다.

**DSC에 의한 열적 성질 변화의 관찰**

Fig. 2는 착물의 형성에 따른 열적 변화를 알아보기 위하여 측정한 DSC 곡선으로 시료의 T<sub>m</sub> 값은 cell-AN > cell-AA > CuS-cell-AN > Cu<sub>x</sub>S-cell-AA 순으로 감소하며, Cu<sub>x</sub>S-cell-AA가 Cu<sub>x</sub>S-cell-AN 보다 T<sub>m</sub> 값이 18°C 정도 낮았는데 이는 cell-AA가 cell-AN보다 구리이온이 더 많이 도입되어<sup>17</sup> 열전도율이 크기 때문에 열분해를 촉진<sup>18</sup>하는 것으로 생각된다.

**X-ray 분석**

Fig. 3은 합성물에 대한 Cu<sub>x</sub>S를 도입한 것과 Cu<sub>x</sub>S 분말의 X-ray 회절 곡선으로 7°에서 polymer의 특성 피크가 나타났으며, 20, 29.8, 32, 48.5와 59.2°의 피크가 CuS 결정의 특성 피크가 일치하는 것으로 보아 합성물에 Cu<sub>x</sub>S가 도입된 것을 확인할 수 있었다.

**전자 현미경 사진 관찰**

합성물과 이들의 Cu<sub>x</sub>S를 도입한 것에 대한 morphology를 알아보기 위하여 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 찍은 사진은 Fig. 4와 같다.

사진에서 보면 Cu<sub>x</sub>S를 도입했을 때 morphology가 변화함을 알 수 있다. 일반적으로 이들의 Cu<sub>x</sub>S가

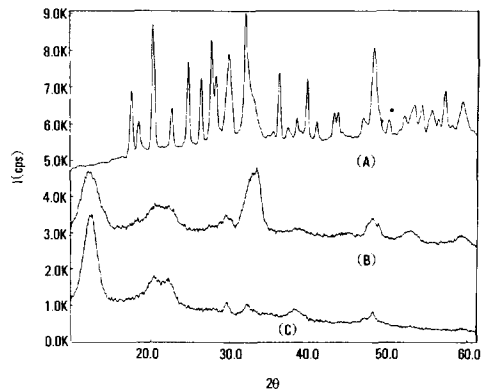


Fig. 3. X-ray diffraction intensity curve of (A) Cu<sub>x</sub>S powder (B) Cu<sub>x</sub>S-cell-AA, and (C) Cu<sub>x</sub>S-cell-AN.

도입되었을 때 금속 이온들이 서로 모여서 domain이나 cluster 현상이 생긴다. Cu<sub>x</sub>S를 도입한 것의 morphology는 합성물보다 더욱 조밀함을 알 수 있다.

**전기 전도도**

착물의 전기 전도도 : Table 3은 시료들을 25°C에서 표면 비저항과 체적 비저항을 측정한 값으로 Cu<sub>x</sub>S-cell-AN이 Cu<sub>x</sub>-cell-AA보다 체적 고유 저항이 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup>배 정도 증가되었음을 알 수 있는데, 전기 전도도(σ)는 전기비저항(ρ)의 역수관계이므로 체적 비저항 값을 전도도의 대수 Scale로 환산하여 보면, Cu<sub>x</sub>S-cell-AA는 -3.5- -3.4이고, Cu<sub>x</sub>S-cell-AN

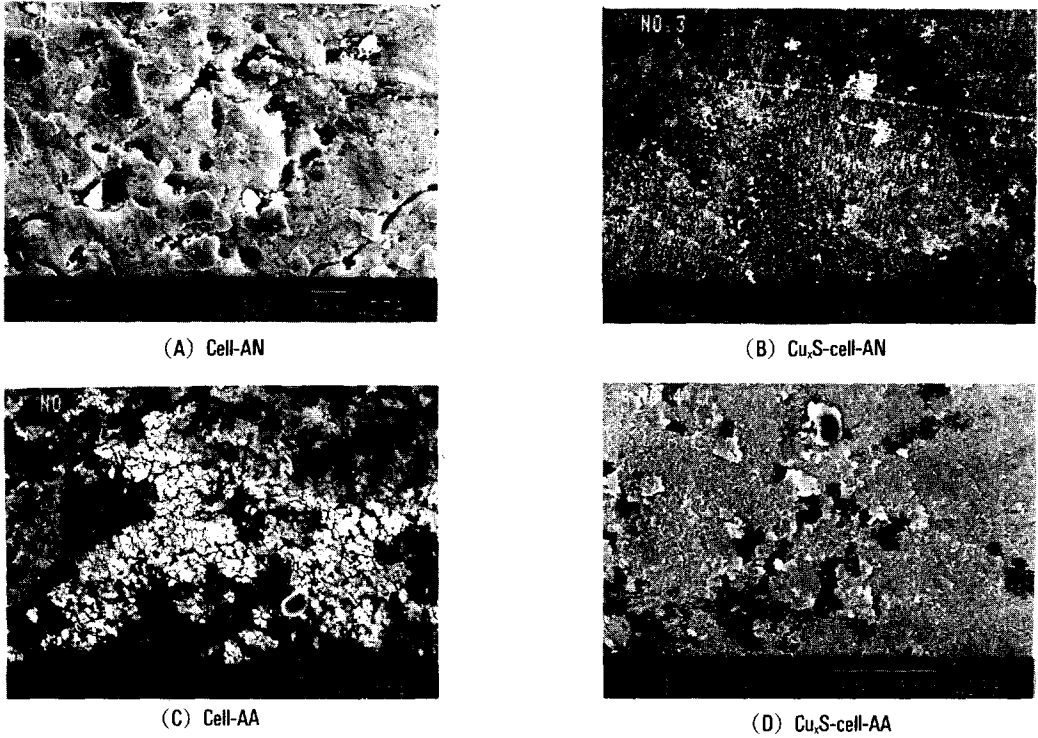


Fig. 4. SEM microphotographs of synthetic polymer complex.

Table 3. Test Results of Volume and Surface Resistivities

Sample	Thickness ( $\mu$ )	volume resistivity ( $\Omega\text{cm}$ )	surface resistivity ( $\Omega\text{cm}$ )
Cu <sub>x</sub> S-cell-AN	25	$5.8 \times 10^5$	$1.9 \times 10^6$
	26	$1.2 \times 10^5$	$1.5 \times 10^6$
Cu <sub>x</sub> S-cell-AA	26	$3.2 \times 10^3$	$1.6 \times 10^3$
	33	$2.9 \times 10^3$	$1.1 \times 10^3$

은  $-6.7 \sim -5.1$ 로서, 이 값은  $-10 \leq \log \sigma \leq 2$ 에 속하므로, 반도체 영역에 속하며<sup>19</sup> cell-AA가 cell-AN보다 전도도 값이 큰것은 아미드옥심기가 AN기보다 구리친화력이 크기 때문에 구리 이온이 더 많이 도입된 것으로 사료된다.

**I-V 특성**

Fig. 5, Fig. 6은 위의 사실들을 좀더 확인 규명하기 위하여 Cu<sub>x</sub>S가 도입된 film들의 I-V 특성을 상

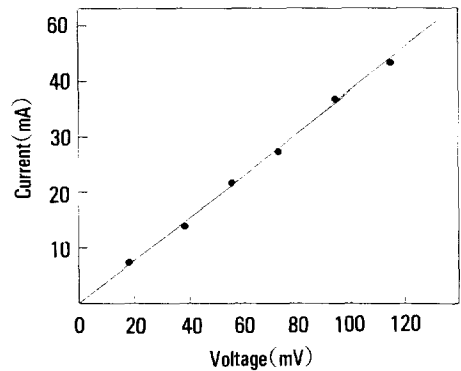


Fig. 5. Dependence of current on applied potential for Cu<sub>x</sub>S-cell-AA at 25°C.

온에서 시료별로 조사하였다.

전압의 변화에 따른 전류의 변화가 직선관계 즉 Ohm의 법칙 관계를 나타내므로, 이는 확실히 Cu<sub>x</sub>S가 도입된 film들이 electronic conduction에 우세하게 작용함을 알 수 있다.

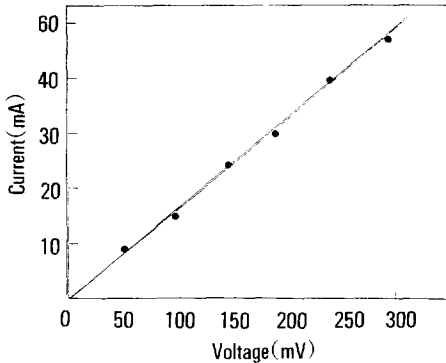


Fig. 6. Dependence of current on applied potential for  $\text{Cu}_x\text{S-cell-AN}$  at  $25^\circ\text{C}$ .

## 결 론

Cell-AN, Cell-AA를 합성하여  $\text{Cu}_x\text{S}$ 를 도입하고, FT-IR, C·H·N 분석, 열분석, X-ray 분석, 전자현미경(SEM), 전기전도도, I-V 특성을 관찰하여 본 결과는 다음과 같다.

1. C·H·N 원소분석 결과, 셀룰로오스에 AN이 그래프트된 공중합체의 N의 함유율은 2.78% 이었으며, Cell-AN 공중합체의 시아노기가 아미드옥심기로 변하면, 2.78%에서 4.69%로 증가한 것으로 보아, 아미드옥심화가 되었음을 알았다.

2. FT-IR 분석 결과, Cell-AN 공중합체는  $2245\text{ cm}^{-1}$ 에서 -CN 특성피크가 나타났고, Cell-AA는 -C=N-, =N-O- 피크가 각각  $1641.7\text{ cm}^{-1}$ ,  $901.2\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것으로 보아, 아미드옥심화가 되었음을 알았다.

3. DSC 분석 결과에서, Cell-AN이 Cell-AA보다 열안정성이 좋으며, 또한  $\text{Cu}_x\text{S-cell-AA}$ 가  $\text{Cu}_x\text{S-cell-AN}$ 보다  $T_m$  값이 약  $18^\circ\text{C}$  정도 낮은 데 이는 열전도율이 크기 때문에 열분해를 촉진시킨 것으로 생각된다.

4. X-Ray 분석결과, 비결정성인 공중합체에 구리이온이 도입되어 이들의 결정체 피크가 공중합체에서 나타난 것으로 보아, 착물이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

5.  $\text{Cu}_x\text{S-cell-AN}$ 이  $\text{Cu}_x\text{-cell-AA}$ 보다 체적 비저항

값이  $10^2-10^3$ 배 더 증가한 것으로 보아 아미드옥심화된  $\text{Cu}_x\text{S-cell-AA}$ 의 전기 전도도가 더 향상되었음을 알 수 있었다.

6. 전압의 변화에 따르는 전류의 변화는 직선관계이므로 electronic conduction이 우세함을 알 수 있다.

이 논문은 1991년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술 연구 조성비에 의하여 연구되었음.

## 참 고 문 헌

1. 白川, 壽榮松, 高分子學會稿集 31, 3 (1982).
2. 稿本, 石野, 電氣通信學會, 83, MW 83-53 (1983).
3. S. Tomoble, R. Gomibuchi and K. Takashi, U. S. Patent, 4,378,226 (1983).
4. S. S. Im and S. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **10**, 165 (1986).
5. S. S. Im, E. Y. Kang and J. W. Kim, *Korea. Soc., Text. Eng. Chem.*, **22**, 48 (1985).
6. E. Y. Kang and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **10**, 354 (1986).
7. E. Y. Kang, E. J. Chung and S. S. Im, *J. Appl. Poly. Sci.*, **33**, 317 (1987).
8. 持良寬久, 日本纖維學會誌, **40**, **4**, 333 (1984).
9. 中川威雄, 柳澤章, 日本纖維學會誌, **42**, **2**, 44 (1986).
10. Phillips B. Svensk, *Papperstidn*, **60**, 88 (1957).
11. J. J. Willard and E. Pacsu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4347 (1960).
12. O. J. Mcmillan Jr., K. M. Decosas, A. S. Cooper Jr, C. Hamalainen, A. L. Murphy and E. F. Pollard, *Amer. Dyestuff Rept.*, **49**, 839 (1960).
13. A. Hebeish, A. El Kantouch and M. H. Rafie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 11 (1971).
14. J. Compton, W. H. Martin and D. M. Gargarine, *Textile Res. J.*, **40**, 813 (1970).

15. J. Hamaya and S. Yamada, *J. Appl. Poly. Sci.*, **22**, 875 (1978).
16. K. Sakane, K. Sugasaka, etc., *Water Sci., JPN.*, **36**, 101 (1982).
17. H. Y. Song, etc., *Polymer(Korea)*, **16**, **1**, 4 (1992).
18. 北條郡正, 耐熱性 高分子의 合成과 構造, 培風館, 117-136 (1970).
19. 省部博之 導電性 高分子 材料, *CMC*, **42**, 1 (1983).