

히드록실아민/히드라진 전처리와 황화구리 코팅에 의한 내열 도전성 폴리아크릴로니트릴 필름 및 섬유의 제조

박희정 · 오필록 · 김영호[†]

송실대학교 유기신소재 · 파이버공학과

(2015년 3월 24일 접수, 2015년 5월 1일 수정, 2015년 5월 4일 채택)

Preparation of Heat-Resistant, Electrically Conductive Polyacrylonitrile Films and Fibers by the Hydroxylamine/Hydrazine Pretreatment and Copper Sulfide Coating

Hee Jung Park, Pilrok Oh, and Young Ho Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received March 24, 2015; Revised May 1, 2015; Accepted May 4, 2015)

초록: 폴리아크릴로니트릴(PAN) 필름 및 섬유에 히드록실아민(HA)과 히드라진을 함께 전처리한 후, 황화구리를 코팅시켜 도전성이 우수하면서 고온에서도 도전성을 유지하는 내열, 도전성 PAN 필름과 섬유를 제조하는 방법에 대해서 연구하였다. HA와 히드라진을 동시에 PAN 시료에 전처리하여, PAN을 가교시킴과 동시에 아민기와 히드록시기를 도입하여 우수한 형태안정성과 내열성이 부여된 개질 PAN(tPAN) 시료들을 얻었으며, 이렇게 얻은 tPAN 필름을 황산구리/티오황산나트륨 수용액에서 코팅시켜 도전성이 우수한 황화구리 코팅 PAN(CuS-tPAN) 시료를 얻을 수 있었다. CuS-tPAN 필름은 CuS-PAN 필름과는 달리 200 °C 이상의 고온에서도 도전성을 유지하였는데, EDS 분석 결과 이는 시료의 산화가 늦어지기 때문이었다. CuS-tPAN 필름 제조와 동일한 방법을 사용하여 난연성과 도전성을 갖는 CuS-tPAN 섬유를 제조할 수 있었다.

Abstract: Methods to prepare heat-resistant, electrically conductive PAN films and fibers which maintain their electric conductivity at high temperatures have been studied. Modified PAN (tPAN) films which contained amino and hydroxyl groups and exhibited a high dimensional stability were obtained first by a pretreatment of PAN films with hydroxylamine (HA)/hydrazine solution. Then the tPAN films were coated with copper sulfide (CuS) in an aqueous solution of copper sulfate and sodium thiosulfate. Surface resistance tests of the CuS-tPAN films obtained at various conditions showed that they exhibited better electrical conductivity compared to CuS-PAN films. They maintained their electrical conductivity at temperatures above 200 °C, while CuS-PAN film did not. Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis revealed that the loss of electrical conductivity arose from the oxidation of the samples at high temperatures. Electrically conductive CuS-tPAN fibers with a flame retardant property were also prepared using the same method of HA/hydrazine pretreatment, followed by CuS coating.

Keywords: polyacrylonitrile (PAN), film and fiber, hydroxylamine/hydrazine pretreatment, copper sulfide coating, heat-resistant, electrical conductivity.

서 론

초기에 개발된 도전성 원사(도전사)는 도전성이 금속에 비해 현저히 떨어져 대전방지나 전자파 차폐 등의 용도에 국한되어 사용되었으나, 점차 도전성이 크게 향상되어 휴대전화나 MP3 및 게임기 등을 의류에 부착시키는 분야나 각종 센

서를 의류에 삽입시켜 의료 정보를 관련 종사자들에게 전달하는 목적으로 활용하는 단계에 이르고 있다.^{1,4} 최근에는 고분자 소재로는 주로 폴리피롤,³ 폴리아닐린,^{5,6} 폴리아크릴로니트릴(PAN)이,^{7,8} 복합재료나 코팅법을 이용하는 방법에는 주로 CNT와 같은 탄소소재나^{4,9,10} 나노입자를 이용하는¹¹ 방향으로 연구가 진행되고 있다.

이러한 도전사의 여러 응용 분야 중에서 군사용 의류에 도전성 섬유를 적용하여 전투시 병사의 건강 상태, 부상 정도, 병사의 위치 등을 파악하거나 상호 통신 등의 용도로 활용하는 분야에도 관심이 집중되고 있다.^{12,13} 도전성과 경량성을 활

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ssykim@ssu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

용하여 각종 첨단 관측 장치에 노출되지 않도록 군사 시설을 위장하기 위한 위장망 등의 제조에도 도전성 원사가 사용되고 있는데, 이 경우 도전사의 전기전도도보다 제품의 인장강도 등에 영향을 주는 섬유로서의 특성이 훨씬 중요하기 때문에 금속선을 포함한 도전사보다 섬유를 개질하여 도전성을 부여한 제품이 훨씬 유용하다.^{14,15}

도전사를 제조하는 방법 중에서, PAN 섬유에 구리를 코팅시키는 방법이 있다.^{8,12} PAN 섬유에는 니트릴기가 있기 때문에 이를 이용하여 구리나 구리 화합물을 코팅시킬 수 있다. 또한 니트릴기는 반응성이 크기 때문에 이를 개질시켜 구리나 구리화합물이 보다 쉽게 코팅되게 할 수 있다. 구리는 높은 도전성을 가진 금속이지만 대기 중에서 산화가 잘 일어나는 문제점이 있다. 그러나 황과 결합하여 황화구리(CuS) 화합물을 형성시키면 산화가 일어나지 않으면서 전기가 잘 통하는 도전성을 가지게 된다.^{7,13-15} 이러한 특성으로 인해 황화구리 화합물이 섬유 등에 도전성을 부여하기 위한 코팅 물질로 많이 사용된다. 그러나 이러한 황화구리 코팅 PAN 섬유는 180 °C 이상의 높은 온도에서 도전성이 쉽게 상실되며, 이에 따라 도전성 섬유를 고온에서 프로세싱시켜 다른 제품으로 응용할 수 없다.

본 연구에서는 이러한 점들을 고려하여 도전성이 우수하면서 내열성을 갖는 도전성 PAN 섬유를 제조하고자 하였다. 그런데 도전성 섬유를 제조하는 방법을 연구하는 경우, 섬유를 직접 시료로 하여 연구를 진행시키는 것은 시료의 특성을 분석하는데 여러가지 제약이 따른다. 따라서 본 연구에서는 PAN 필름을 모델 시료로 하여 먼저 실험을 진행한 후, 그 결과를 PAN 섬유에 적용하는 방법을 사용하였다.

한편, 저자들은 전보에서¹⁶ PAN 필름에 히드록실아민(HA)과 히드라진을 반응시켜 형태안정성과 친수성을 향상시키면서 히드록시기와 아민기를 도입시키는 방법에 대해서 보고한 바 있다. HA와 히드라진 반응에 의하여 PAN 고분자에 가교결합이 형성되고 동시에 아민기와 히드록시기가 도입되는데, 이러한 PAN 필름은 비공유 전자쌍을 포함하는 질소와 산소 원소가 풍부하기 때문에 양이온을 띠는 구리 이온을 효과적으로 흡착시킬 수 있어 PAN 필름 표면에 황화구리를 쉽게 코팅시킬 수 있다.

본 연구에서는 이들 HA/히드라진 개질 PAN 필름 시료에 구리이온을 제공하는 화합물인 황산구리와 황 원자를 포함하는 환원제인 티오황산나트륨을 사용하여 PAN 필름에 CuS를 코팅시켜 도전성을 부여하는 방법을 제시하고, 처리 조건에 따른 특성 변화를 검토하였다. 또한 필름 시료에 대한 실험 결과를 바탕으로, PAN 섬유에 대해서도 HA/히드라진 처리를 한 후 황화구리를 코팅시키는 실험을 진행하였다. 이러한 방법으로 황화구리 층이 표면에 형성된 PAN 필름이나 섬유는 기존의 PAN 필름이나 섬유에 황화구리 층을 형성한 경우보다 도전성과 열안정성이 우수하여 보다 높은 온도에서도

도전성을 유지할 수 있으며, 이에 따라 고온 프로세싱에 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

실 험

시약. 히드라진(1수화물)은 TCI사, hydroxylamine hydrochloride는 Aldrich사, 황산구리(5수화물)(CuSO₄)는 Yakuri사, 티오황산나트륨(5수화물)(Na₂S₂O₃)은 대정사의 제품을 정제하지 않고 사용하였다. 그 밖의 시약들은 1급 이상의 시약을 정제하지 않고 사용하였다.

PAN 섬유 및 필름. PAN 섬유는 태광산업 제품으로 아크릴로니트릴 함량이 90%이면서 비닐아세테이트 함량이 10%인 75D/40F를 사용하였다. PAN 섬유를 N,N'-디메틸포름아미드(DMF)에 8%(w/w) 농도로 용해시킨 후 캐스팅 방법으로 PAN 필름을 제조하였다. 캐스팅한 후 60 °C에서 72시간 동안 진공건조시킨 후, 시료에 남아있는 잔여 DMF를 제거하기 위하여 아세톤을 용매로 하여 24시간 동안 Soxhlet 장치에서 추출시켰다. 최종 건조 후 얻어진 필름의 두께는 약 150 μm이었다.

PAN 시료의 가교 및 HA 반응. PAN 필름 또는 섬유를 3M(9.9%(w/v)) HA와 8%(w/v) 히드라진 혼합용액(액비 1:100)에 넣고 100 °C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 후 시료를 다량의 증류수에 넣고 24시간 동안 수세하여 미반응 물질을 제거한 후, 70 °C에서 진공 건조하였다.

PAN 시료에의 황화구리 코팅. 황산을 사용하여 제조한 pH 1인 용액에, PAN 필름 또는 PAN 섬유와 황산구리 및 티오황산나트륨을 넣고 60~80 °C에서 0~100분 동안 처리하였다. 이때 액비는 1:100으로 고정시켰다. 반응 후 다량의 증류수에 넣고 24시간 동안 수세하여 미반응 물질을 제거한 후, 70 °C에서 24시간 진공 건조하였다.

분석. 시료를 백금 코팅한 후 Jeol사의 FE-SEM(JSL-6700F)를 사용하여 시료의 표면을 FE-SEM/EDS 분석하였다. Jaesung Engineering Co.(한국)의 표면저항 측정기(ZRM 202)를 이용하여 필름 및 섬유의 표면저항을 측정하였고, ASTM D2863에 의거하여 섬유의 한계산소지수(LOI)를 측정하였으며, Seiko사의 TG/DTA 6200를 이용하여 공기기류 하에서 20 °C/min의 승온 속도로 TGA 곡선을 얻었다.

결과 및 토론

PAN 필름에의 HA/히드라진 처리. PAN 필름에 HA를 반응시키면 PAN의 니트릴기가 아미독심기로 전환되어 아민기와 히드록시가 형성되는데,¹⁷ 반응도가 커질수록 도입된 친수성기가 많아져 개질 PAN 필름의 수 팽윤도가 증가하여 형태안정성이 떨어진다. 한편, PAN 필름에 히드라진을 처리하면 PAN 고분자들 사이에 가교결합이 생성되며, 일부 가교되지

않고 한 쪽만 반응된 히드라진으로부터는 아민기가 잔존한다. 이러한 사실을 이용하여 PAN 필름에 친수성을 도입시키고 동시에 형태안정성을 부여하기 위하여 HA와 히드라진을 함께 처리하는 방법이 있다. PAN 필름에 히드라진을 먼저 반응시킨 후 HA를 반응시키면 가교 결합된 PAN 필름에 아미독심기를 도입시킬 수 있다. 그러나 사전 처리제인 히드라진의 농도가 커지수록 가교가 많이 생성되어 필름 시료의 형태안정성이 커지지만 아미독심기를 많이 도입시키기는 곤란하다. 이에 비해, 히드라진과 HA를 동시에 반응시키면 PAN 필름의 형태안정성과 기능기 도입, 친수성을 동시에 향상시킬 수 있음을 전보에서¹⁶ 보고한 바 있다. 이 논문에서는 이들 기능기 도입과 이에 따른 시료들의 형태안정성, 열적 특성 변화 등을 자세히 설명하였다.

이러한 전보의¹⁶ 연구 결과들을 바탕으로, 본 연구에서는 8%(w/v) 히드라진 및 3.0 M(9.9%(w/v)) HA를 동시에 포함하는 수용액으로 PAN 필름을 100 °C에서 3시간 동안 반응시켜 가교결합과 기능기들을 도입하였다. 이렇게 개질시킨 PAN 필름은 이하에서 “HA/히드라진 전처리 PAN 필름”으로 명명하기로 한다.

PAN과 HA/히드라진 전처리 PAN 필름에의 황화구리 코팅 및 특성 분석. 일반적으로 섬유나 필름에 무전해 도금법(electroless plating)에 의해 도전성을 부여하기 위해서는 화학적 에칭(chemical etching), 민감화(sensitization), 활성화(activation) 등의 공정을 거친 후 구리나 니켈과 같은 금속을 침착(deposition)시키게 된다.^{5,18} 그러나 PAN 필름에 아민기와 히드록시기들이 도입되면, 비공유 전자쌍이 존재하는 니트릴기와 이들 기능기들을 이용하여 위와 같은 복잡한 과정 없이 무전해 코팅법에 의한 황화구리 코팅이 가능하다.⁷

본 연구에서는 PAN 필름 표면에 황화구리 층을 형성시키기 위해 구리이온을 제공하는 화합물인 황산구리와 불안정한 구리이온을 안정화시키는 황 원자가 포함된 환원제인 티오황산나트륨을 사용하였으며,^{14,19} 환원제를 용해시키기 위해서 황산으로 조절된 산성 조건에서 코팅 처리를 진행하였다. 적절한 코팅 조건을 알아보기 위하여, 전처리하지 않은 PAN 필름과 HA/히드라진 전처리 PAN 필름을 시료로 하면서 코팅 용액의 pH, 코팅 시간과 온도, 황산구리 및 티오황산나트륨의 농도 등을 변화시키면서 황화구리를 코팅시키고, 얻어진 필름 시료들의 도전성을 표면저항을 측정하여 평가하였다. 이때 표면저항은 동일한 간격의 4개 탐침으로 측정하였는데, 1 mm 간격으로 일렬 구성된 probe를 사용해 4개의 탐침으로부터 전류와 전압을 측정하여 저항 값을 구한 후, 표면저항 단위인 Ω/sq 로 계산하였다.²⁰

PAN 시료들을 황화구리로 코팅시킬 때, 황산은 환원제를 용해시키는 역할을 하기 때문에 용액의 pH를 적절히 조절하는 것이 필요하다. Figure 1은 코팅시 처리액의 pH를 변화시켜가며 코팅한 결과를, 얻어진 PAN 필름 시료의 표면저항을

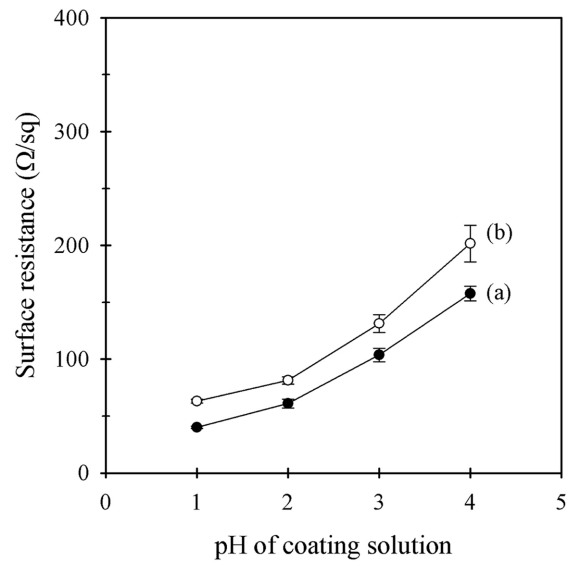


Figure 1. Changes in surface resistance of PAN films according to pH of coating treatment solution. Treated at 80 °C for 80 min with solutions of 20% CuSO_4 and 20% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Samples for coating: (a) HA/hydrazine pretreated PAN film; (b) untreated PAN film.

측정하여 나타낸 것이다. 처리 시간과 처리 온도를 각각 80 분과 80 °C, 황산구리와 티오황산나트륨의 농도를 각각 20%(owf)로 고정한 후, 황산을 사용하여 pH를 1~4로 변화시킨 용액으로 도전성 PAN 필름을 제조하였다. 코팅용 시료로는 HA/히드라진으로 전처리한 PAN 필름과 전처리하지 않은 PAN 필름을 사용하였다. Figure 1을 보면 두 종류 시료 모두 코팅 처리 용액의 pH가 증가할수록 처리된 PAN 필름의 표면저항이 증가하였으며, 전체적으로 HA/히드라진으로 전처리한 PAN 필름의 표면저항이 전처리하지 않은 PAN 필름보다 낮게 나타났다.

코팅하지 않은 PAN 필름은 저항값이 높아 표면저항 측정이 불가능하였으나, 황화구리 코팅 처리된 필름들은 40~200 Ω/sq 의 표면저항을 나타내 도전성이 크게 향상되었다. 이러한 10² Ω/sq 정도의 표면저항은 10⁶ Ω/sq 정도인 금속의 표면저항보다는 큰 값이지만, 일반 유기화합물보다는 매우 낮은 값이며, 전자파 차폐 또는 레이더 회피용 스텔스 분야 등에는 충분히 적용할 수 있는 값이다.^{12,19} Figure 1의 결과에 의하면, 열안정성을 거론하지 않더라도 HA/히드라진으로 전처리한 PAN 필름의 표면저항이 전처리하지 않은 PAN 시료보다 훨씬 낮아 도전성이 좋음을 알 수 있다. Figure 1에서 코팅 처리 용액의 pH를 낮출수록 표면저항은 낮아지는 경향을 나타내었지만, 용액의 pH를 지나치게 낮추면 PAN 시료가 손상을 입게 되기 때문에 이후의 실험은 pH를 1로 맞추어 진행하였다.

Figure 2는 처리 용액의 pH를 1, 황산구리 농도 20%(owf), 티오황산나트륨 농도 20%(owf)로 고정한 후, 80 °C에서 처

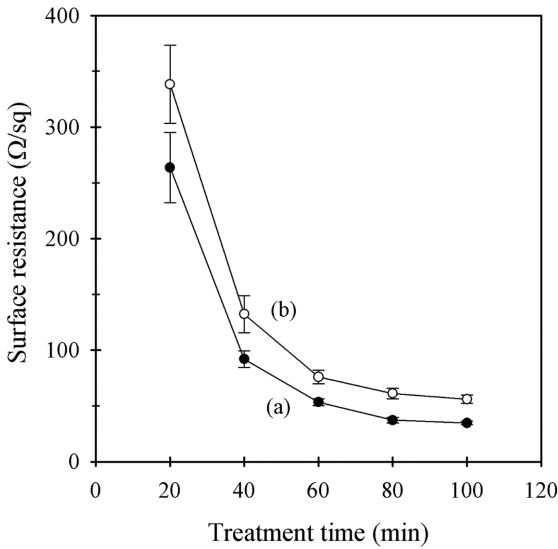


Figure 2. Changes in the surface resistance of PAN films according to coating treatment time. Treated at 80 °C with solutions of pH 1, 20% CuSO₄, and 20% Na₂S₂O₃. Samples for coating: (a) HA/hydrazine pretreated PAN film; (b) untreated PAN film.

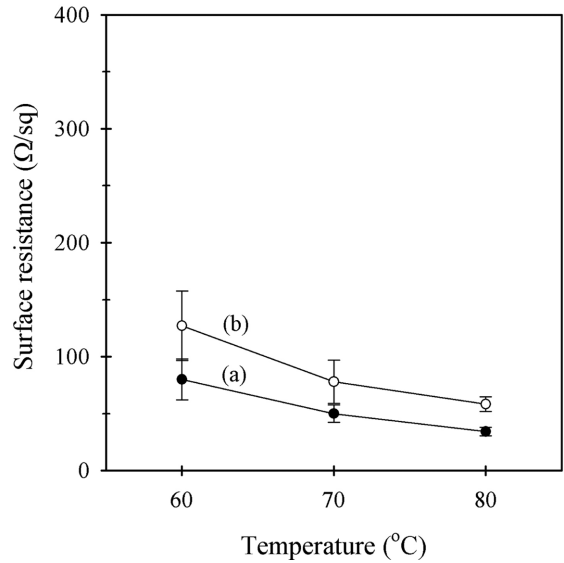


Figure 3. Changes in the surface resistance of PAN films according to coating treatment temperature. Treated for 80 min with solutions of pH 1, 20% CuSO₄, and 20% Na₂S₂O₃. Samples for coating: (a) HA/hydrazine pretreated PAN film; (b) untreated PAN film.

리 시간을 변화시키면서 코팅한 PAN 필름의 표면저항을 나타낸 것이다. HA/히드라진 전처리 유무와 관계없이 두 종류 시료 모두 처리 시간 60분까지는 표면저항이 크게 감소하다가 80분 정도에서 감소 정도가 둔화되고, 그 이상의 시간에서는 거의 일정한 값에 도달하였다. 또한 Figure 1 결과와 마찬가지로, 전체적으로 HA/히드라진으로 전처리한 PAN 필름의 경우가 전처리하지 않은 PAN 필름의 경우보다 더 우수한 도전성을 나타내었다.

Figure 3은 처리 용액을 pH 1, 황산구리 농도 20%(owf), 티오황산나트륨 농도 20%(owf)로 고정한 후, 처리 온도를 변화시키면서 80분 동안 코팅한 시료들의 표면저항을 나타낸 것이다. 전체적으로 HA/히드라진 전처리 시료들의 표면저항이 더 낮게 나오면서, 처리 온도가 높아질수록 표면저항 값들이 조금씩 감소하였다. 그런데 코팅시 처리 온도를 90 °C 이상으로 할 경우 반응물을 포함하는 수용액이 비등하기 시작하여 코팅 처리 중에 PAN 필름의 형태가 일그러졌다. 따라서 본 연구에서 코팅시의 적절한 처리 온도는 80 °C라고 판단되었다.

황화구리를 PAN 필름에 코팅시킬 때 주 코팅 재료인 황산구리와 환원제인 티오황산나트륨의 적절한 비율이 중요하다. 이 두 약제의 적절한 비율을 알아보기 위해, 처리 시간 80분, 처리 온도 80 °C, 용액의 pH를 1로 고정하고, 황산구리와 티오황산나트륨의 농도를 서로 변화시켜 가면서 코팅하여 얻어진 시료들의 표면저항을 측정하였다. Figure 4는 환원제인 티오황산나트륨의 농도를 모두 20%(owf)로 고정하고 황산구리의 농도를 증가시키면서 코팅한 결과를 나타낸 것이

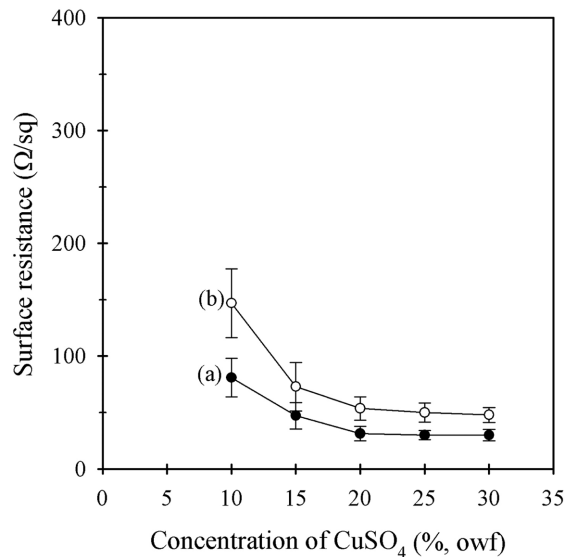


Figure 4. Changes in the surface resistance of PAN films according to CuSO₄ concentration of coating treatment solution. Treated at 80 °C for 80 min with solutions of pH 1 and 20% Na₂S₂O₃. Samples for coating: (a) HA/hydrazine pretreated PAN film; (b) untreated PAN film.

다. 환원제의 양을 일정하게 한 경우 황산구리의 농도가 증가할수록 얻어진 시료들의 표면저항 값은 감소하였지만, 황산구리의 농도가 20%(owf) 이상으로 되면 표면저항이 거의 일정한 값을 나타내었다. 이때 전처리하지 않은 PAN 필름 시료는 황산구리의 농도를 높여도 50 Ω/sq 이상의 값을 나

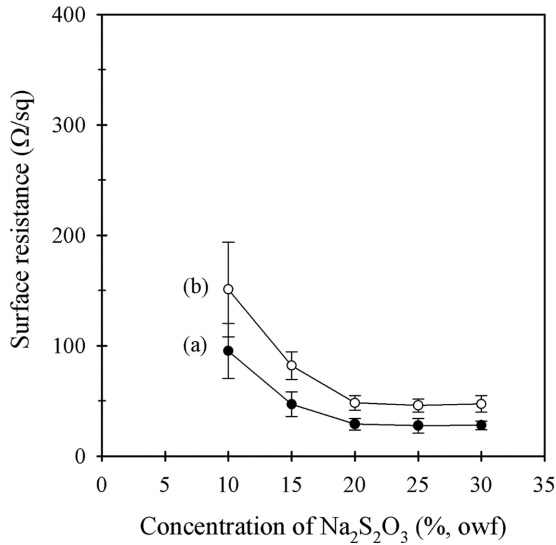


Figure 5. Changes in the surface resistance of PAN films according to Na₂S₂O₃ concentration of coating treatment solution. Treated at 80 °C for 80 min with solutions of pH 1 and 20% CuSO₄. Samples for coating: (a) HA/hydrazine pretreated PAN film; (b) untreated PAN film.

타내었지만 HA/히드라진 전처리한 시료는 35 Ω/sq를 나타내, PAN에 반응시킨 HA와 히드라진이 CuS 코팅 층을 형성하는데 크게 기여한다는 것을 알 수 있다. Figure 5는 황산구리의 농도를 20%(owf)로 고정하고 환원제의 농도를 증가시키면서 코팅한 결과를 나타낸 것이다. 주 약제인 황산구리와 마찬가지로 환원제인 티오황산나트륨의 양이 증가함에 따라 처리된 시료들의 표면저항 값들이 감소하였다. 즉, 황산구리를 일정량 사용하더라도 티오황산나트륨의 양이 부족하면 도전성이 크게 증가하지 않는다는 것을 나타내는데, 이는 시료에 생성된 도전성 물질이 황이 포함된 황화구리(CuS) 화합물이기 때문으로 판단된다. 황산구리의 농도를 20%로 한 경우 티오황산나트륨의 농도도 20%(owf) 이상일 때 거의 일정한 표면저항 값에 도달하였다. 따라서 황산구리와 티오황산나트륨의 비율은 1:1인 경우가 적절하다고 판단되었다.

황산구리와 환원제의 비율을 1:1로 고정하고, 이들 각각의 농도를 증가시키면서 코팅한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 앞의 결과와 마찬가지로 HA/히드라진으로 전처리한 PAN이 미처리 PAN 필름보다 낮은 표면저항을 나타내었다. 그런데 미처리 PAN 필름의 경우 황산구리와 티오황산나트륨 농도에 따라 표면저항이 크게 감소하는 경향을 보이는 반면, HA/히드라진 전처리 PAN 시료는 황산구리와 황산나트륨 농도가 증가하더라도 표면저항이 크게 감소하지 않았다. 이는 HA/히드라진으로 전처리된 시료는 코팅 용액의 농도가 낮더라도 비교적 쉽게 일정량의 코팅이 형성된다는 것을 나타내는 것으로, HA와 히드라진 전처리에 의해 도전성 시료를 더 쉽게 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다. HA로 인해 도입된 산소

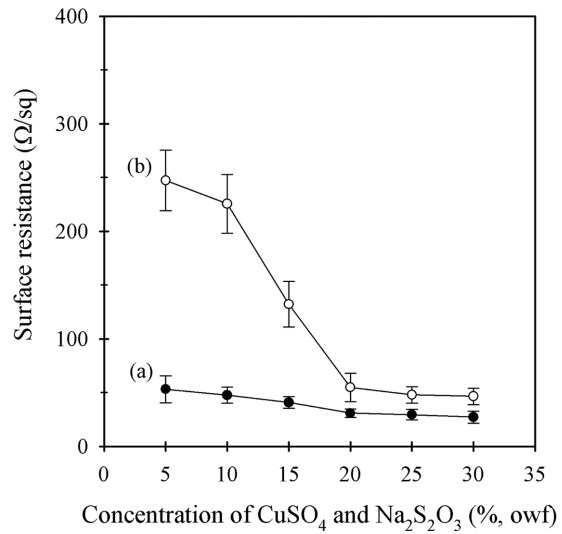


Figure 6. Changes in the surface resistance of PAN films according to CuSO₄ and Na₂S₂O₃ (1:1) concentration of coating treatment solution. Treated at 80 °C for 80 min with solutions of pH 1. Samples for coating: (a) HA/hydrazine pretreated PAN film; (b) untreated PAN film.

와 HA와 히드라진으로 인해 도입된 질소와 산소 모두 비공유 전자쌍이 존재하여 양이온을 띠는 구리이온을 효과적으로 배위결합시킬 수 있기 때문으로 판단된다.

이상의 연구 결과들을 바탕으로, 별도의 설명이 없는 한 이후의 실험에서는 20%(owf) 황산구리, 20%(owf) 티오황산나트륨, pH 1인 코팅 용액을 사용하여 80 °C에서 80분간 처리한 PAN 필름을 시료로 사용하였으며, HA/히드라진 전처리 PAN 필름을 이 같은 조건에서 황화구리 코팅시킨 시료를 “CuS-tPAN 필름”으로, HA/히드라진 전처리를 하지 않은 PAN 필름을 같은 조건에서 황화구리 코팅시킨 시료를 “CuS-PAN 필름”으로 명명하였다.

이들 황화구리 코팅된 시료들의 열안정성을 알아보기 위하여 시료들을 TGA로 분석하여 Figure 7에 나타내었다. CuS-PAN의 경우 미처리 PAN과 비슷한 열분해 거동을 보이는 반면, CuS-tPAN의 경우는 완전히 다른 열분해 거동을 보였다. 즉, 열분해 개시온도는 낮아졌으나, 훨씬 많은 양의 CuS가 코팅되어 600°C 이상 고온에서의 잔량 무게는 증가하였다.

본 연구에서는 우수한 도전성 부여와 함께 고온에서도 도전성을 유지하는 PAN 시료를 제조하고자 하였다. 고온에서의 도전성 유지 여부를 확인하기 위하여, CuS-PAN 및 CuS-tPAN 시료를 각각 100~240 °C에서 30분간 열처리시킨 후 표면저항을 측정하여 Figure 8에 나타내었다. 아무런 전처리를 하지 않은 PAN 필름에 코팅시킨 CuS-PAN의 경우, 150 °C 이하에서는 낮은 표면저항 값을 보였지만 200 °C 이상의 온도에서 열처리하는 경우 표면저항이 급격히 증가하기 시작하여 220 °C에서 열처리한 시료는 거의 측정이 불가능하였다.

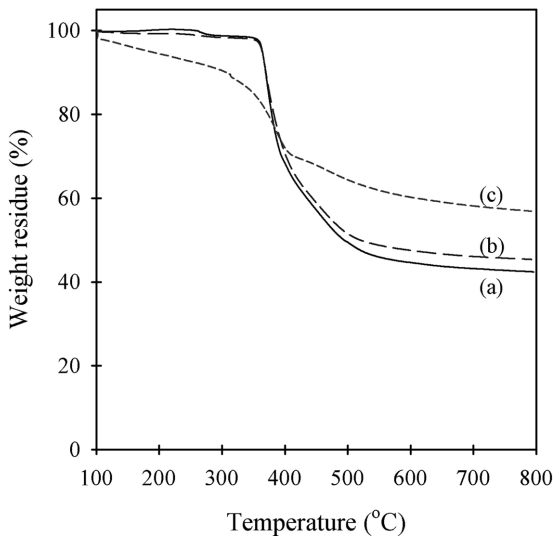


Figure 7. TGA curves of the PAN films: (a) untreated PAN film; (b) CuS-PAN film; (c) CuS-tPAN film.

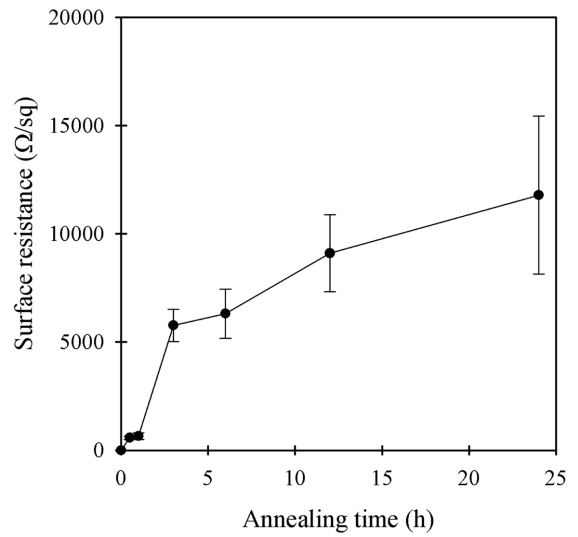


Figure 9. Surface resistance of the CuS-tPAN film annealed at 240 °C for different times.

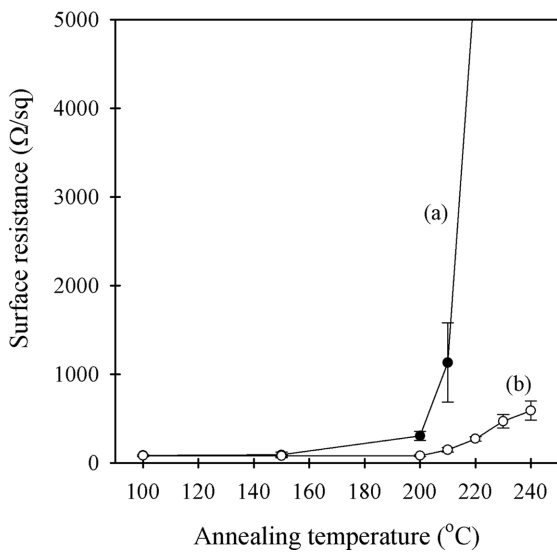


Figure 8. Surface resistance of the CuS-coated PAN films annealed at various temperatures for 30 min: (a) CuS-PAN film; (b) CuS-tPAN film.

이는 도전성을 완전히 상실하였다는 것을 의미한다. 반면, HA/히드라진으로 전처리한 PAN 필름에 코팅시킨 CuS-tPAN의 경우는 200 °C에서 열처리하여도 낮은 표면저항을 유지하였으며, 240 °C까지 온도를 증가시켜도 표면저항이 증가하기는 하지만 도전성을 완전히 상실할 정도로 크게 높아지지는 않았다. 이를 통하여 PAN 필름을 HA와 히드라진으로 전처리함으로써 고온에서 도전성이 유지되는 도전성 필름을 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다.

고온에서의 도전성 유지 여부를 좀 더 자세히 알아보기 위

하여, HA/히드라진으로 전처리시킨 후 황화구리 코팅한 CuS-tPAN 필름을 240 °C에서 시간을 달리하여 24시간까지 열처리한 후 이들의 표면저항을 측정하여 Figure 9에 나타내었다. CuS-tPAN 필름 시료를 240 °C에서 1시간 열처리하면 표면저항이 600 Ω/sq 정도를 유지하였지만, 이보다 열처리 시간이 길어지면 3시간 이후 약 6000 Ω/sq로 되고, 이후 24시간 후에는 12000 Ω/sq로 크게 증가하였다. 이는 코팅된 Cu가 고온에서 점차 산화되어 도전성을 상실하기 때문으로 판단되며, 이에 대해서는 다음의 EDS 결과에서 설명하기로 한다. 다만 본 연구에서 미처리 PAN 필름에 황화구리를 코팅시킨 경우보다 HA/히드라진 전처리 PAN 필름에 황화구리를 코팅시킨 경우 고온에서 열처리하여도 도전성이 비교적 장시간 유지되는 결과를 얻었으며, 도전성 시료를 고온에서 프로그래밍하더라도 대부분 1시간 이내의 공정을 거치므로 어느 정도의 실용화에 문제가 없을 것으로 판단된다. 이러한 결과를 바탕으로 내열성을 갖는 도전성 PAN의 응용 분야를 한층 확대시킬 수 있을 것으로 판단된다.

고온에서 열처리한 PAN 필름의 표면 상태를 알아보기 위하여 FE-SEM과 EDS를 사용하여 분석하였다. Figure 10의 FE-SEM 사진은 CuS-PAN 필름과 CuS-tPAN 시료들을 220 °C에서 30분 동안 열처리한 후와 열처리 전 상태를 나타낸 것이다. CuS-PAN 시료에는 Cu가 소량 코팅되어 있으며, 이를 220 °C에서 열처리하면 불규칙적인 작은 입자들이 생성되면서 형태 변화가 심하였다. 반면, CuS-tPAN 시료에는 많은 양의 입자들이 코팅되어 있으며, 고온 열처리 후에도 입자 형태의 변형이 별로 나타나지 않았다.

Figure 11은 CuS-PAN 및 CuS-tPAN 필름 및 이들을 220 °C에서 30분간 열처리시킨 후 EDS로 분석한 결과이다. EDS

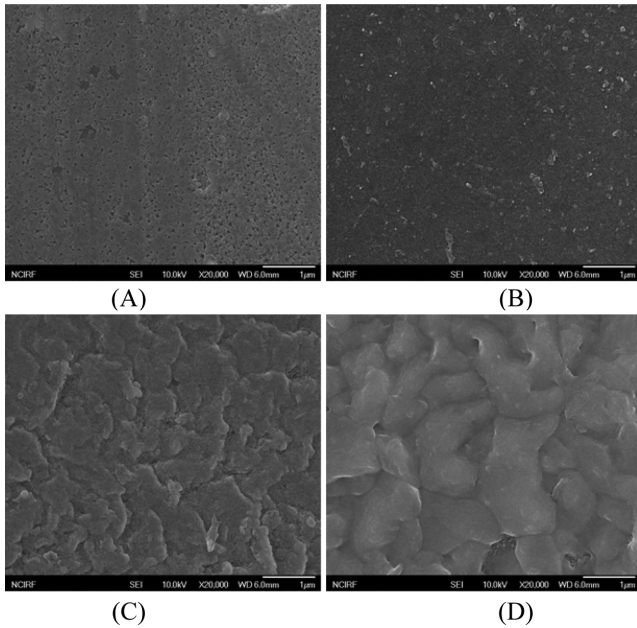


Figure 10. FE-SEM images of the CuS-coated PAN films: (A) CuS-PAN film; (B) CuS-PAN film annealed at 220 °C for 30 min; (C) CuS-tPAN film; (D) CuS-tPAN film annealed at 220 °C for 30 min.

스펙트럼에서 0.28 keV에서 탄소의 K_{α} , 0.52 keV에서 산소의 K_{α} , 8.046 keV에서 구리의 K_{α} , 2.31 keV에서 황의 K_{α} 피크가 나타났다.²¹ CuS-PAN의 경우 탄소, 구리, 황에 의한 피크가 잘 나타나고 있지만, 산소 피크에 비해 구리나 황 원자 피크가 매우 작게 나타나고 있다. 이를 220 °C에서 열처리하면, 열처리하기 전에 작게 나타났던 0.52 keV에서의 산소 피크가 구리나 황 피크보다 크게 나타났다. 즉, 220 °C에서의 열처리에 의해 시료들이 산화되고 이에 따라 도전성을 상실한 것을 알 수 있다. 반면, CuS-tPAN의 경우에는 처음부터 산소 원자에 의한 피크가 크게 나타나고 있다. 이는 HA/히드라진 전처리에 의해 산소를 포함하는 기능기들이 도입되었기 때문이다. 이 스펙트럼에서 탄소 피크보다 산소 피크 크기가 컸으며, 대략 황 원자 피크 정도의 크기였다. 이를 열처리하면 0.52 keV의 산소 피크 크기가 증가하였지만, 탄소 원자와 비교한 구리와 황 원자 피크의 크기 비는 크게 변하지 않았다. 즉, 상대적으로 CuS-tPAN 필름을 열처리하면 산화가 느리게 진행되어 도입된 산소의 양이 상대적으로 작으며, 이에 따라 CuS-PAN 필름에 비해 고온에서 도전성을 유지하는 것으로 판단된다.

이상의 EDS 분석 결과에 의해 고온에서 황화구리 코팅된 시료들의 산화에 의해 도전성이 상실되며, HA/히드라진으로 전처리한 후 코팅시킨 CuS-tPAN 시료가 산화에 대한 저항성이 커서 고온에서 비교적 장시간 동안 도전성을 유지한다는 것을 알 수 있다.

PAN 섬유에 황화구리 코팅. 앞의 실험을 통하여 고온에

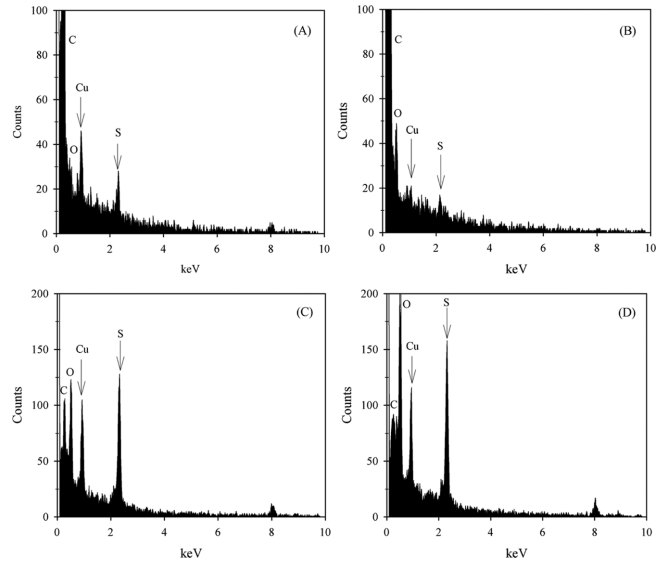


Figure 11. EDS spectra of (A) CuS-PAN film; (B) CuS-PAN film annealed at 220 °C for 30 min; (C) CuS-tPAN film; (D) CuS-tPAN film annealed at 220 °C for 30 min.

서도 도전성이 유지되는 도전 PAN 필름을 제조할 수 있다는 사실을 알았으므로, 이러한 방법을 PAN 섬유에도 적용시켜 고온에서 도전성이 유지되는 도전 PAN 섬유를 제조하고자 하였다. 이를 위하여 필름 시료와 마찬가지로 먼저 PAN 섬유를 HA/히드라진으로 동시 전처리한 후, 여기에 무전해 코팅법으로 황화구리 층을 형성시켰다. Figure 12는 미처리 PAN 섬유와 HA/히드라진 전처리 PAN 섬유에 황화구리를 코팅시킨 CuS-tPAN 섬유의 SEM 사진이다. 미처리 PAN 섬유는 표면에 주름이 있는 전형적인 습식방사 PAN 섬유를 보여주고 있으며, 여기에 CuS가 코팅됨에 따라 CuS-tPAN 섬유에서는 표면의 틈새들이 매워지고 무기물질(황화구리)이 코팅되어 있는 것을 볼 수 있다.

한편, 황산구리와 환원제의 양을 달리하면서 얻은 CuS-tPAN 섬유 시료들의 TGA 곡선을 Figure 13에 나타내었다. 이를 보면 CuS-tPAN 섬유는 Figure 7의 CuS-tPAN 필름의 경우와 거의 같은 열분해 거동을 보이고 있다. 즉, 시료의 중

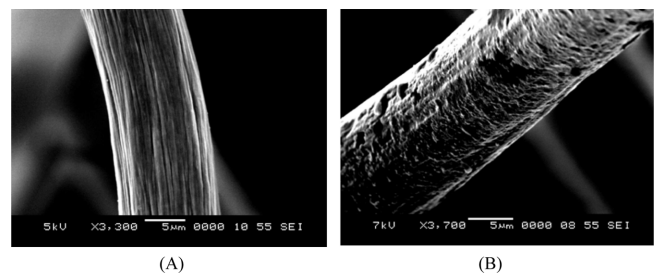


Figure 12. SEM images of (A) untreated PAN fiber; (B) CuS-tPAN fiber.

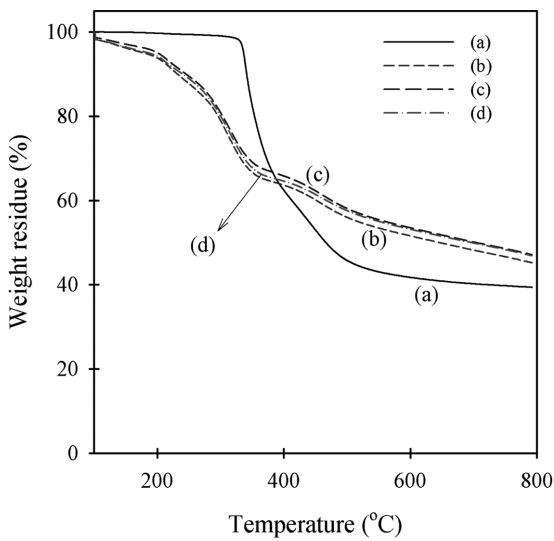


Figure 13. TGA curves of PAN fibers: (a) untreated PAN fiber; (b-d) CuS-tPAN fibers treated with CuSO₄ and Na₂S₂O₃ solution of (b) 10; (c) 20; (d) 30%(owf).

류를 필름에서 섬유로 바꾸었지만 나타나는 열분해 거동은 같다. PAN 섬유가 320 °C까지 분해되지 않고 있는 반면, 여러 가지 기능기들이 도입되고 황화구리가 코팅된 CuS-tPAN 섬유는 200 °C부터 열분해가 시작되고 있으며 코팅시 사용한 황산구리 및 환원제의 양이 많아짐에 따라 생성된 CuS의 양이 많아져 600 °C 이상에서의 잔류무게가 증가하였다.

이같이 CuS-tPAN 섬유도 CuS-tPAN 필름과 유사한 열분해 거동을 보임에 따라, PAN 섬유를 출발 물질로 한 도전성 CuS-tPAN 섬유를 제조하면 고온에서도 도전성이 유지되는 도전성 섬유를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 도전성이 우수하면서 고온에서도 도전성이 유지되는 도전성 섬유나 필름을 제조하고자 하였지만, 이 과정에서 HA/히드라진을 반응시킬 때 가교 및 관능기들이 도입되고 이로 인해 PAN이 쉽게 고리화되어 고온에서의 내열성과 난연성이 향상되는 부수효과가 나타났다. 실제 CuS-tPAN 섬유가 난연성을 보이는지 확인하기 위해, 이들의 한계 산소지수(LOI)를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 아무런 처리가 되어 있지 않은 PAN 섬유의 LOI가 18인데 비하여, CuS-tPAN 섬유의 LOI는 28을 나타내었다. 일반적으로 LOI가 26~27 이상이면 대기 중에서 난연성이 있다고 판단하는데, CuS-tPAN의 LOI가 28이기 때문에 충분히 난연성을 갖는다고 볼 수 있다. 이는 히드라진에 의한 가교결합 도입과 코팅된 CuS의 영향 때문으로 판단된다. 그러나 이러한 난연성 증가가 가교결합 도입과 CuS 코팅 중 어느 것에 의한 영향이 더 큰지에 대해서는 좀 더 자세한 연구가 필요하다. 다만 PAN에 HA/히드라진을 동시 처리하고 여기에 CuS를 코팅시킴으로써, 고온에서 도전성이 유지되면서 난연성까지 보

Table 1. LOI(%) of Untreated PAN Fiber and CuS Coated tPAN Fiber

	PAN fiber	CuS-tPAN fiber
LOI (%)	18	28

이는 PAN 섬유나 필름을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

결론

PAN 필름 및 섬유에 HA와 히드라진을 동시에 전처리시키고, 여기에 황산구리와 티오황산나트륨 용액을 사용하여 여러 가지 조건에서 황화구리를 코팅시킨 후 여러 분석을 진행하여 다음과 같은 결론들을 얻었다.

PAN 필름을 HA/히드라진 용액으로 전처리함으로써 가교결합과 기능기들을 동시에 도입시킬 수 있으며, 이에 따라 형태안정성과 친수성, 고온 열안정성이 증가한다. 이 HA/히드라진 전처리 필름(tPAN 필름)을 황산구리와 티오황산나트륨 용액에서 처리하여 CuS가 코팅된 도전성 CuS-tPAN 필름을 얻을 수 있다. 이때 우수한 도전성을 나타내게 하는 적절한 용액의 pH, 적절 처리 온도와 시간이 존재하며, 황산구리와 티오황산나트륨 농도는 동일하게 하는 것이 효과적이다.

용액의 pH를 1로 하고 황산구리와 황산티오나트륨 농도를 각각 20%(owf)로 하여 80 °C에서 80분 동안 tPAN 필름을 코팅시켜 얻은 CuS-tPAN 필름은 35 Ω/sq 정도의 표면저항을 갖는 도전성을 나타내며, 이들은 CuS-PAN 시료와는 달리 200 °C 이상의 고온에서 열처리하더라도 도전성이 유지된다. 220 °C 이상의 고온 열처리에 의해 CuS-PAN 시료가 급격히 산화되는 반면, CuS-tPAN은 산화되는 양이 적어 상대적으로 더 오래 도전성이 유지된다.

CuS-tPAN 필름 제조와 동일한 방법으로 CuS-tPAN 섬유 시료를 제조할 수 있다. CuS는 섬유 표면에 균일하게 코팅되며, CuS-tPAN 섬유 시료는 난연성을 나타낸다.

감사의 글: 이 연구는 산업통상자원부 산업핵심기술개발사업의 지원으로 수행되었음(과제번호 10042691).

참고 문헌

1. T. Bashir, M. Skrifvars, and N. K. Persson, *Polym. Adv. Tech.*, **22**, 2214 (2011).
2. J. P. Wang, P. Xue, and X. M. Tao, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 2863 (2011).
3. J. Wang, P. Xue, X. Tao, and T. Yu, *Adv. Eng. Mater.*, **16**, 565 (2014).
4. P. Xue, K. H. Park, X. M. Tao, W. Chen, and X. Y. Cheng, *Compos. Struct.*, **78**, 271 (2007).
5. K. W. Oh, D. J. Kim, and S. H. Kim, *Polym. Korea*, **25**, 302 (2001).

6. S. Ivanov and V. Tsakova, *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 701 (2002).
7. S. Baseri, A. Zadhoush, M. Morshed, M. Amirasr, and M. Azarnasab, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 2579 (2007).
8. S. Deng, R. Bai, and J. P. Chen, *J. Colloid Interf. Sci.*, **260**, 265 (2003).
9. S. J. Lim, J. G. Lee, S. H. Hur, and W. N. Kim, *Macromol. Res.*, **22**, 632 (2014).
10. L. Y. Meng and S. J. Park, *Macromol. Res.*, **19**, 209 (2011).
11. J. K. Kim and H. Ahn, *Macromol. Res.*, **16**, 163 (2003).
12. C. C. Chen, C. W. Hung, S. Y. Yang, and C. Y. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3679 (2008).
13. I. Ancutiene, V. Janickis, and R. Ivanauskas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **252**, 4218 (2006).
14. M. L. Roan, Y. H. Chen, H. H. Liao, C. Y. Huang, K. N. Chen, and J. T. Yeh, *J. Macromol. Symp.*, **286**, 116 (2009).
15. Y. H. Chen, C. Y. Huang, F. D. Lai, M. L. Roan, K. N. Chen, and J. T. Yeh, *J. Thin Solid Films*, **517**, 4984 (2009).
16. H. J. Park and Y. H. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 394 (2015).
17. P. Bajaj, A. K. Agrawal, A. Dhand, and N. Kasturia & Hansraj, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, **40**, 309 (2000).
18. X. Tang, M. Cao, C. Bi, L. Yan, and B. Zhang, *Mater. Lett.*, **62**, 1089 (2008).
19. M. H. Kunitaa, E. M. Girottoa, E. Radovanovica, M. C. Gonc, O. P. Ferreirab, E. C. Muniza, and A. F. Rubira, *J. Appl. Surf. Sci.*, **202**, 22231 (2002).
20. R. Rymaszewski, *J. Electronics*, **3**, 58 (1967).
21. C. R. Trivedy, K. A. A. S. Warnakulasuriya, T. J. Peters, R. Senkus, V. K. Hazarey, and N. W. Johnson, *J. Oral Pathol. Med.*, **29**, 241 (2000).