

전도성 섬유의 합성에 관한 연구
(구리이온을 도입한 Acrylonitrile-Acrylic
Acid 계 공중합체의 도전성에 관한 연구)

Study on the Synthesis of Conducting Polymer
(Study on the Electrical Conductivity of Acrylonitrile-Acrylic
Acid Series Copolymers Induced by Cu Ion)

김동철*·송해영**·한상옥***·전재완*

(Dong-Cheol·Kim·Hae-Young Song·Sang-Ok Han·Jae-Wan Jeon)

요 약

Acrylonitrile-Acrylic acid 공중합체와 이를 amidation 시킨 공중합체에 구리착물을 형성시켜 IR spectrum 분석, 점도측정, 전자현미경관찰, 열분석, 전기전도성등을 검토하였다.

AN-AA 공중합체-Cu(II)와 아미드화 AN-AA 공중합체-Cu(II) 착물은 pH9의 범위에서 가장 안정한 값을 가지며, 착물이 형성되거나 Cu_xS 가 도입된 공중합체는 그 구조가 compact 해집을 알 수 있었다.

공중합체에 Cu(II) 착물이 형성되면 열안정성이 감소되며 Cu(II) 착물은 아세톤 용액에서 요오드로 dope 될 때 저항값이 $10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot cm$ 를 나타냈다. 저항값은 $CuCl_2$ 와 I_2 의 양에 영향을 받으며 20 wt % 이상의 $CuCl_2$ 와 1.0 wt % I_2 로 처리하였을 때 반도체영역의 저항값을 보였다. 또 Cu_xS 를 도입할 경우 $CuSO_4$ 의 농도가 30g/l로, 3시간 반응시켰을 때 가장 만족스러운 전도도값을 나타냈다. 공중합체-Cu(II)보다 구리이온을 도입한 Cu_xS -공중합체의 전도도값이 10^4 정도로서, 공중합체-Cu(II)보다 높은 전도성을 나타냈다.

ABSTRACT

The AN-AA Copolymer-Cu(II) and Amidated AN-AA Copolymer-Cu(II) complex were the most stable in the pH range of 9.

The morphology of Cu(II) complex and Cu_xS -induced had changed into compact form.

The thermal stability for Cu(II) complex and Cu_xS -induced Copolymer had been determined through DTA and TGA measurement.

As result, it has been observed that thermal stability for Cu(II) complex were stabilized less than that of Copolymer.

* 충남대학교 섬유공학과

** 충남대학교 고분자공학과

*** 충남대학교 전기공학과

The Cu(II) complex exhibited volume resistivity around 10^5 - $10^6 \Omega \text{ cm}$ when doped iodine in acetone. The resistivity was significantly affected by the amounts of added cupric chloride, iodine and results were satisfactorily obtained by adding more than 20wt% of cupric chloride and about 1.0wt% iodine.

The optimum condition for the introducing of CuxS was at the CuSO_4 concentration of 30g/l and the reaction time of 3 hrs.

The electrical conductivity of CuxS-induced Copolymer was higher by order of 10^4 than that of the Cu(II) complex.

1. 서 론

폴리아크릴로니트릴을 주성분으로 하는 아크릴계 섬유는 수소결합에 의한 분자결합이 강하여 가열하면 용융분해하기 때문에 용융방사를 할 수 없다. 그러나 IG (Interessen-Gemeinschaft Farbenindustrie Aktiengesellschaft)사의 Resin이 로만염, 염화아연 등의 진한수용액을 사용하여 섬유를 방사한 이래 많은 용제가 개발되었고 또 공중합 시킴으로써 용해성을 증대시키며 염색성 등 섬유의 성능을 향상시켜 여러가지 방법으로 아크릴계 섬유가 공업화되었다.¹⁻¹⁰⁾

W.A. Little¹¹⁻¹²⁾이 Conjugated된 불포화화합물에 대한 전도본을 발표한 이후 전기 및 전자재료로 이용가능한 전도성고분자의 개발은 첨단신소재로서 활발히 연구가 진행되고 있으며¹³⁻¹⁷⁾ 전도성도료, 전도성접착제, 전도성섬유, 전도성 고무, 센서, 전지 등에 부분적으로 상품화되고 있다. 미국, 일본 등지에서는 이 분야에 집중투자하고 있는 실정이며 우리나라에서도 늦은감이 있으나 필연적으로 연구하여야 할 당면과제이다

전도성 섬유는 금속도금섬유, 탄소 섬유 및 탄소복합 합성섬유 등이 상품화 되고 있으며 이들 상품 등은 일반적으로 섬유에 전도성을 부여하기 위하여 섬유 및 섬유제품의 표면을 대전방지제로 처리하여 일시적인 효과를 얻는 방법과 섬유제품에 전도성 섬유를 혼입

하여 영구적 효과를 얻는 방법이 있다¹⁸⁻²⁴⁾

본 연구에서는 Acrylonitrile-Acrylic Acid 공중합체와 이를 Amidation 시킨 공중합체에 구리착물을 형성시켜 IR, Spectrum 분석, 점도측정, 전자현미경 관찰, 열분석 등을 통하여 착물형성 최적조건을 규명하고 도전성 섬유로서의 기능을 알아보기 위하여 전기전도성을 검토하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료의 제작

본 실험에 사용한 시약으로는 Acrylonitrile, Acrylic acid, ammonium persulfate, D.M.F, Sodium bisulfate, Aluminum sulfate, Cupric chloride, 1,4-Butyrolactone, α - β -Aminopyridine, Thionyl chloride, Methanol, H_2SO_4 , KMnO_4 , H_2O_2 , Hydroxylamine sulfate, Cupric sulfate, Sodium thiosulfate 등의 1급 또는 특급시약을 사용하였으며 Acrylonitrile과 Acrylic acid의 공중합체를 합성하기 위하여 1,000ml의 삼각프라스크 nitrogen bottle, bunsen 밸브, 깔때기, Thermostat 등을 사용하였다.

① AN-AA 공중합체합성

물 900 parts 를 HCl 수용액으로서 pH3으로 조절하고 플라스크내에 Ammonium persulfate 1 part 와 Sodium bisulfate 0.5

parts 를 첨가하고 여기에 Acrylonitrile 95 parts 와 Acrylic acid 5parts 를 첨가하였다. 그리고 반응기 내에서 deoxygenation하기 위하여 50 [C] 질소주입하에 24시간 교반하면서 반응을 시킨후 증류수로 혼합물의 미반응 모노머를 제거하기 위하여 적은양의 Aluminum sulfate 를 반응기의 혼합물에 첨가하여 고분자를 여과분리하여 수세한후에 메틸알콜로 세척하여 50 [C] 감압하의 Oven 속에서 건조하였다.

② Amidated AN-AA 공중합체의 합성1)

AN-AA 공중합체를 과잉의 Thionyl chloride 로 reflux 하여 acid group 을 chloride acid group 로 전환시킨후 pyridine amide 를 형성시키기 위하여 α -와 β -Amino p yridine 의 혼합물과 반응시켰다. Amidation 의 더욱 효과적인 방법은 과잉의 Thionyl chloride 로 reflux 한 5parts 의 AN-AA 공중합체와 γ -Butyrolactone 에서 α -와 β -Aminopyridine 을 녹인 혼합물을 4.5 parts 를 130 [C]에서 1시간동안 가열한다. 이들 polymer 를 물과 메틸알콜로 세척한 후 감압하에 50 [C]로 oven 속에서 건조시켰다.

③ AN-AA-Cu(II)와 Amidated AN-AA-Cu(II)착물의 제조 17-19)

4×10^{-2} unit mole 의 copolymer 를 현탁시킨 수용액 50 ml 를 200ml 의 삼각플라스크에 넣고 여기에 $5 \times 10^{-3} M$ -CuCl₂ 50ml 를 넣고 0.1M-HCl 과 0.1M-NaOH 용액을 가하여 pH를 조절한 후 KNO₃ 용액으로 착물의 이온강도를 유지하고 실온에서 24시간 방치한 후 착물이 형성되었다.

2.2. 실험방법

① 전기적 특성실험

AN-AA-Cu(II) 및 Amidated AN-AA-Cu(II) 착물의 전기전도도 측정시 Sampling 방법으로 17-19) 합성한 이들 시료들을 doping시키기 위하여 I₂가 녹아있는 아세톤 용액 100ml 에 침지시킨후 공기중에서 10분간 건조시켰다. 다음에 과량의 요오드와 용매를 제거하기 위하여 100 C의 oven에서 건조하였다. Cu_xS도입 20-25) 은 95 C의 항온조에 장치된 50ml 시험관의 수용액에서 환원제인 Hydroxylamine sulfate ((NH₂OH)₂SO₄) Cupric sulfate (CuSO₄), Sodium thiosulfate (Na₂S₂O₃)의 농도를 변화시켜 가면서 다음과 같은 반응을 하였다.

Cupric sulfate 와 Hydroxylamine sulfate 로 이루어진 수용액 중에 AN-AA와 Amidated AN-AA 공중합체로 만든 film을 침지시켜 제 1동 이온이 충분히 흡착되도록 1시간동안 침지한 후 Sodium thiosulfate 를 첨가하고 반응시간을 변화시켜 가면서 반응시켰다. 반응이 끝난 시료는 꺼내어 수세하고 충분히 건조시킨후 IR pellet 장치를 이용하여 500kg/cm²의 압력을 주어 두께를 0.5~1 mm의 disc로 제작하여 전극의 단면적이 10 cm²가 되도록 silver paste로 도포하여 전극을 형성한 후 진공항온조에 넣어 10⁻³

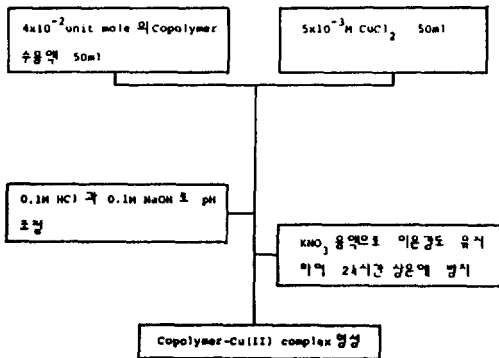


그림 1. 착물제조 방법의 블럭선도
Fig 1. Block Diagram of Preparation Method of complex.

Torr 로 30 분간 진공건조하고 나서 측정용 장치에 옮겨 실험하였다.

실험에 사용한 기기는 Electrometer (K - eithley 616) 및 Potentiometer (Keithley 642) 등을 사용하였으며 Cu_xS 가 도입된 film의 표면전도를 측정하기 위하여 4-probe 도 이용하였다.

② IR-spectrum 분석

KBr pellet 법으로 Sampling 하여 Perkin-Elmer Co의 IR-spectrophotometer 710B를 사용하였다.

③ 점도 측정

일정한 농도의 pH별로 형성시킨 착물수용액을 25℃의 항온조에서 Ubbelohde 점도계로 측정하였다.

④ 전자현미경 관찰

Sample 을 각각 gold로 증착한 후 JEOL Ltd. JSM-35F를 사용하여 배율을 20,000 배로 확대하여 찍은 사진의 morphology 를 관찰하였다.

⑤ 촉매활성도 측정

제조한 착물을 사용하여 과산화수소가 분해할 때 촉매의 활성도를 알아보기 위하여 각각의 용기에 서로다른 농도의 착물수용액 10 ml 를 $5 \times 10^{-3} M - H_2O_2$ 10ml 에 가한 후 $2N - H_2SO_4$ 5ml 를 넣고 분해하지 않고 남아있는 과산화수소의 양을 $4 \times 10^{-3} N - KMnO_4$ 용액으로 적정하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2 은 AN-AA Copolymer-Cu(II) / AN-AA Copolymer 와 Amidated AN-AA Copolymer-Cu(II) / Amidated AN-AA Copolymer 의 상대점도비를 도시한 것이다.

Fig. 2의 (1)(2)에서 나타난 것처럼 착물은 pH9 영역에서 상대점도비가 최소값을 나타

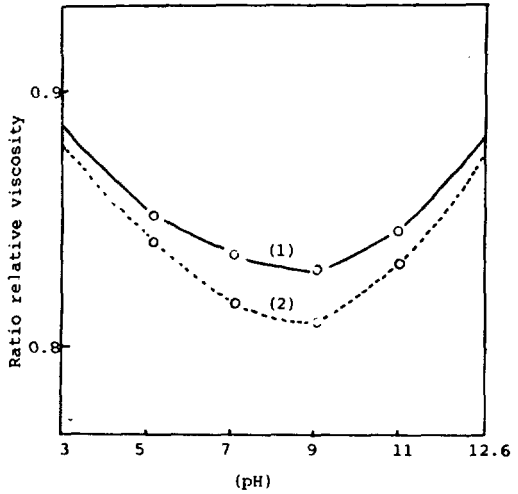


그림 2 . pH의 변화에 따른 상대점도비 (25℃)

- (1) AN-AA 공중합체 -Cu(II) / AN-AA공중합체
- (2) 아미드화 AN-AA 공중합체 - Cu(II) / 아미드화 AN-AA 공중합체

Fig 2 . Ratio of relative viscosity for various pH at 25℃

- (1) AN-AA Copolymer -Cu(II) / AN-AA Copolymer
- (2) Amidated AN-AA Copolymer / Amidated AN-AA Copolymer

냈기 때문에 착물이 가장 잘 형성됨을 알 수 있다.

합성된 AN-AA Copolymer 와 Amidated AN-AA Copolymer 및 이들 Cu(II) 착물과 Cu_xS 를 도입한 착물에 대한 IR-spectrum 분석결과는 Fig. 3 과 같다. Fig. 3에서 보면 σ 결합의 CH_2 에 의한 흡수대가 $2,940 cm^{-1}$ 및 $1,458 cm^{-1}$ 영역에서 나타나 있다. 또한 $1,365 cm^{-1}$ 영역에서 CH peak 가 나타나 있다. (4)의 $1,620 cm^{-1}$ 영역에서 amide 에 의한 흡수대가 나타나 있으며 $2,245 cm^{-1}$ 영역에서 -CN기에 의한 흡수대가 나타나 있다. (3)에서 $1,735 cm^{-1}$ 영역과 $1,226 cm^{-1}$ 영역에서 COOH 흡수대가 나타나 있지만 AN-AA 공중합체를 amidation 하면 이들 영역에서의

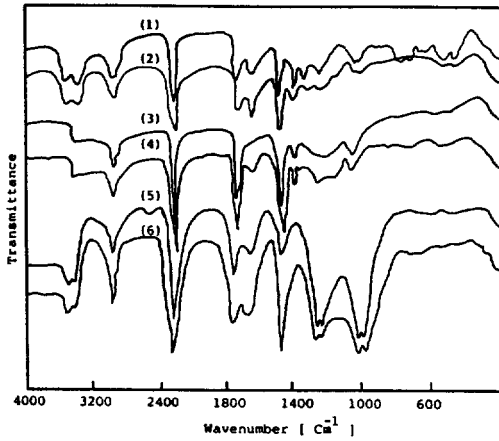


그림 3. KBr disc 방법에 의한 합성 고분자-금속착물의 IR-spectra

- (1) AN-AA 공중합체 -Cu(II)
- (2) 아미드화 AN-AA 공중합체-Cu(II)
- (3) AN-AA 공중합체
- (4) 아미드화 AN-AA 공중합체
- (5) Cu_xS-AN-AA 공중합체
- (6) Cu_xS-아미드화 AN-AA 공중합체

Fig 3. The IR-spectra of synthetic polymer-metal complex with KBr disc method.

- (1) AN-AA Copolymer -Cu(II)
- (2) Amidated AN-AA Copolymer-Cu(II)
- (3) AN-AA Copolymer
- (4) Amidated AN-AA Copolymer
- (5) Cu_xS-AN-AA Copolymer
- (6) Cu_xS-Amidated AN-AA Copolymer

흡수대가 CONH₂와 COOH기가 중첩되어 흡수대가 broad하게 나타남을 알 수 있다. (1)의 3,356~3,518cm⁻¹영역에서 새로운 peak가 나타나는데 이는 Cu(II)금속이 고분자에 흡착되어 나타나는 것으로 생각되며 1,735cm⁻¹ 흡수대가 없어지고 1,651~1,589cm⁻¹의 흡수대 및 1,350~1,400cm⁻¹영역과 1,050~1,100cm⁻¹영역의 흡수대가 갈라지는 것은 고분자-금속착물에서 나타나는 특징으로 생각된다.²⁵⁾ (2)를 보면 AN-AA Copolymer-Cu(II) 착체보다 약한 흡수대가 관

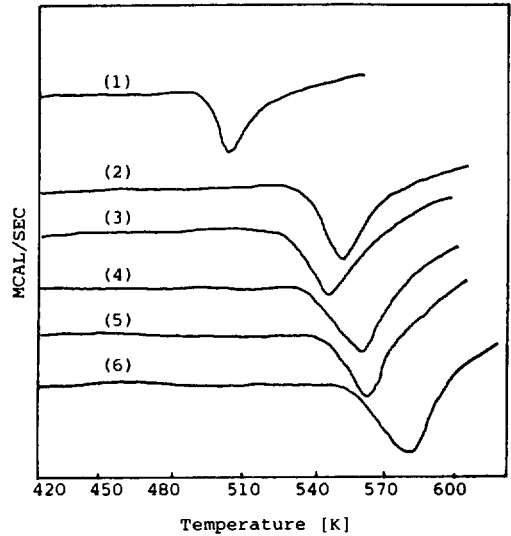


그림 4. 공중합체-금속착물의 DSC 곡선

- (1) AN-AA 착물
- (2) 아미드화 AN-AA 착물
- (3) AN-AA 공중합체
- (4) 아미드화 AN-AA 공중합체
- (5) Cu_xS-AN-AA 공중합체
- (6) Cu_xS-아미드화 AN-AA 공중합체

Fig 4. DSC Curves of Copolymer-metal Complex

- (1) AN-AA Complex
- (2) Amidated AN-AA Complex
- (3) AN-AA Copolymer
- (4) Amidated AN-AA Copolymer
- (5) Cu_xS-AN-AA Copolymer
- (6) Cu_xS-Amidated AN-AA Copolymer

측된다. 이는 고분자 구조에서 Cu(II) Complex가 적게 생긴 것으로 생각되며 또한 이는 열안정성과 전도성에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 화학적인 방법으로 Cu_xS를 도입한 (5)와 (6)을 보면 금속과 결합한 고분자의 특성 peak가 3,518~3,356cm⁻¹영역과 1,651~1,589cm⁻¹, 1,400~1,350cm⁻¹, 1,100~1,050cm⁻¹영역에서 나타나므로 Cu_xS가 도입되었음을 알 수 있다.

Fig.4은 AN-AA Copolymer와 Amidated AN-AA copolymer 및 이들 Cu(II) 착물과

Cu_xS를 도입한 것의 DSC분석 결과이다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 열안정성은 A-N-AA Copolymer-Cu(II), AN-AA Copolymer, Amidated AN-AA Copolymer-Cu(II), Amidated AN-AA Copolymer, Cu_xS-AN-AA Copolymer, Cu_xS-Amidated AN-AA Copolymer 순으로 나타나 있다. 여기에서 AN-AA Copolymer 보다 Amidated AN-AA Copolymer 가 열안정성이 좋아진 것은 수소결합이 강화되기 때문이며 착물의 열안정성이 낮아지는 현상은 공중합체에 결합된 Cu(II)이 열분해를 촉진하기 때문이며 착물의 열안정성이 낮아지는 현상은 공중합체에 결합된 Cu(II)이 열분해를 촉진하기 때문이며

또한 화학적인 방법으로 Cu_xS를 도입한 것이 열안정성이 높은 것은 Cu_xS가 착체형태로 형성되어 free rotation을 방해하는 현상으로 24) 생각된다.

Fig. 5는 합성된 시료들에 대한 TGA(Thermogravimetric Analysis) 분석 결과이다.

TGA곡선에서 AN-AA Copolymer는 287~510℃영역에서 열분해에 의한 예리한 중량감소가 있음을 알 수 있고 그 이상의 온도에서는 낮은 중량감소가 되며 이의 Cu(II) complex는 100℃에서부터 서서히 중량감소가 일어나고 230~510℃영역에서 완만한 곡선을 나타내는 반면에 Amidated AN-AA Copolymer는 180℃에서 서서히 중량감소가 일어나다가 300~510℃ 영역에서 급격한 중량감소가 일어남을 알 수 있으며 이는 Cu(II)

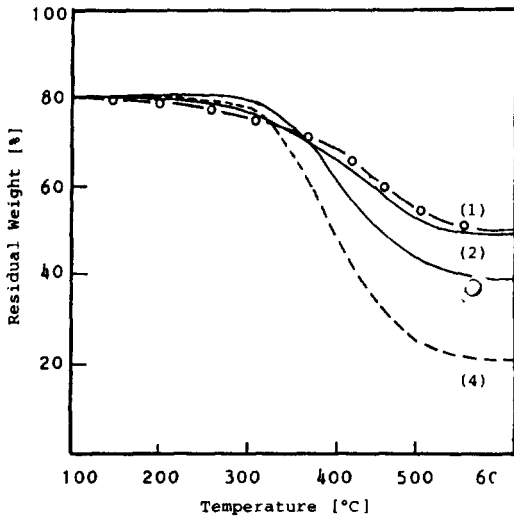


그림 5. 공중합체-Cu(II) 착물의 TGA 곡선
 (1) AN-AA 공중합체-Cu(II)
 (2) 아미드화 AN-AA 공중합체-Cu(II)
 (3) AN-AA 공중합체
 (4) 아미드화 AN-AA 공중합체

Fig 5. TGA Curves of Copolymer-Cu(II) complex.

- (1) AN-AA Copolymer-Cu(II)
- (2) Amidated AN-AA Copolymer-Cu(II)
- (3) AN-AA Copolymer
- (4) Amidated AN-AA Copolymer

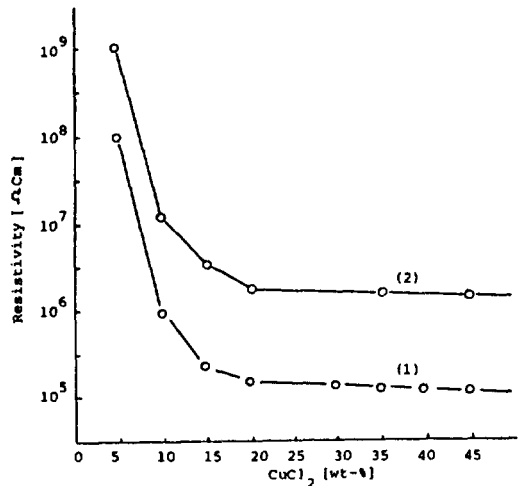


그림 6. 염화구리의 농도에 따른 AN-AA 공중합체-Cu(II) 착물과 아미드화 AN-AA 공중합체-Cu(II) 착물의 전기저항
 (1) AN-AA 공중합체-Cu(II)
 (2) 아미드화 AN-AA 공중합체-Cu(II)

Fig 6. Electrical resistivity of AN-AA Copolymer-Cu(II) and Amidated AN-AA Copolymer-Cu(II) Complex with amount of CuCl₂.

- (1) AN-AA Copolymer-Cu(II)
- (2) Amidated AN-AA Copolymer-Cu(II)

complex는 150 ℃에서부터 서서히 중량감소가 일어나다가 220~510 ℃ 영역에서 완만한 곡선을 나타내지만 중량감소가 크다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 Cu(II) 착물들이 Copolymer 보다 낮은 온도에서 중량감소가 일어나는 것은 Cu(II) 이온이 고분자의 열분해를 촉진시키는 것으로 생각되며 이는 금속 원자가 열전도율이 크기 때문에 고분자의 열분해에 영향을 미치기 때문이라고 생각된다.

Fig. 6는 일정한 I₂의 량(3wt %)으로 d-doping 한 AN-AA-Cu(II) 착물과 Amidated AN-AA-Cu(II) 착물의 CuCl₂의 양에 따른 체적저항을 나타낸 것이다. CuCl₂가 약 20wt %를 넘게 되면서부터 저항율이 낮아져

서 AN-AA-Cu(II)가 10⁵[Ω·cm]이고 Amidated AN-AA-Cu(II)는 10⁶[Ω·cm]인 반도체영역의 체적저항을 갖는다. AN-AA Copolymer-Cu(II)가 Amidated AN-AA-Copolymer-Cu(II) 보다 더욱더 착체가 잘 되기 때문에 체적저항이 적게 나타난다고 생각되며 여러가지 분석결과와 잘 일치한다.

Fig. 7은 Cu_xS-AN-AA 및 Cu_xS-Amidated AN-AA의 일정한 온도하에서 CuSO₄ 농도변화에 따른 저항값을 나타내었다. 이들 두 경우 CuSO₄ 농도가 증가함에 따라 전기저항값이 감소함을 알 수 있었으며 30 g/l 이상의 농도에서는 더 이상의 전기저항값이 감소하지 않음을 볼 수 있다.

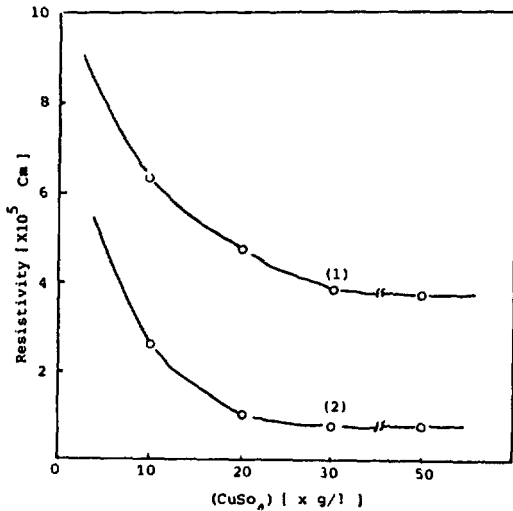


그림 7. CuSO₄의 농도변화에 따른 공중합체 - Cu_xS의 전기저항
: 반응시간 3시간
: 온도 95 ℃
(1) 아미드화 AN-AA 공중합체
(2) AN-AA 공중합체

Fig 7. Electrical resistivity of Copolymer - Cu_xS at different CuSO₄ Concentration.
: Reaction time, 3hours
: Temp, 95 ℃
(1) Amidated AN-AA Copolymer
(2) AN-AA Copolymer

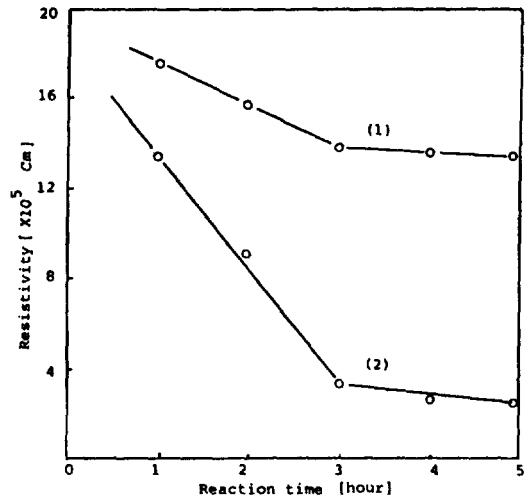


그림 8. 반응시간의 변화에 따른 Cu_xS-공중합체의 전기저항
: 온도, 95 ℃
: CuSO₄의 농도, 30 g/l
(1) 아미드화 AN-AA 공중합체
(2) AN-AA 공중합체

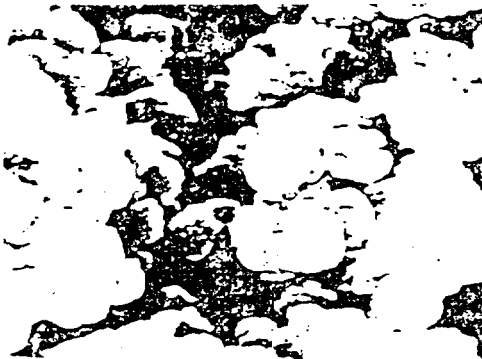
Fig 8. Electrical Resistivity of Cu_xS-Copolymer at different reaction time.
: Temt, 95 ℃
: CuSO₄, 30 g/l
(1) Amidated AN-AA Copolymer
(2) AN-AA Copolymer

Fig.8 은 Cu_xS -AN-AA 및 Cu_xS -Amidated AN-AA의 반응시간의 변화에 따른 전기저항값을 나타내었다.

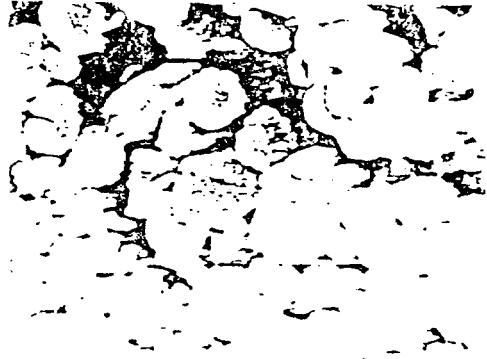
이들 두 경우에 모든 반응시간이 증가함에 따라 전기저항값이 점차 감소함을 알 수 있었으며 반응시간이 3시간 이후에는 전기저

항값이 일정하였다.

AN-AA Copolymer 와 Amidated AN-AA Copolymer 및 이들의 $Cu(II)$ 착물과 Cu_xS 를 도입한 것에 대한 morphology를 알아보기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 찍은 사진을 photo.1 과 같다.



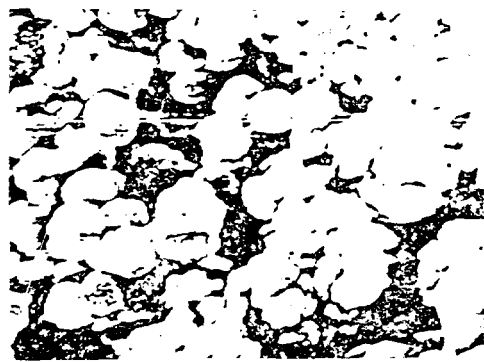
(1) AN-AA Copolymer - $Cu(II)$



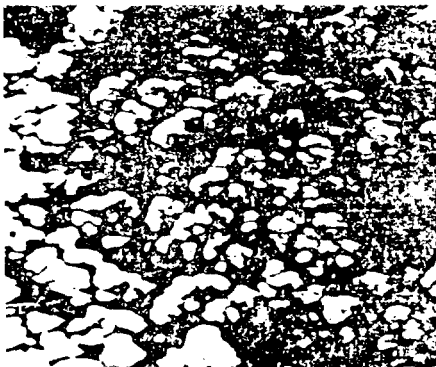
(2) Amidated AN-AA Copolymer - $Cu(II)$



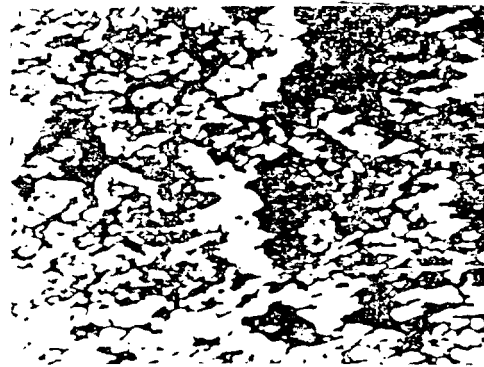
(3) AN-AA copolymer



(4) Amidated AN-AA Copolymer



(5) Cu_xS -AN-AA copolymer



(6) Cu_xS -Amidated AN-AA Copolymer

사진 1. 고분자- $Cu(II)$ 착물의 전자 현미경 사진

Photo 1. Scanning Electron microscope pictures of Polymer- $Cu(II)$ Complex

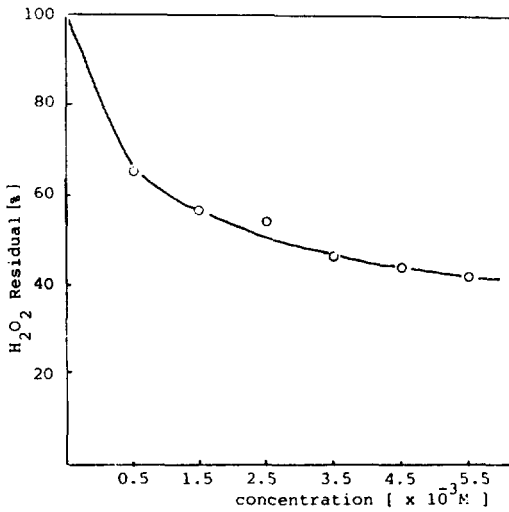


그림 9. AN-AA 공중합체-Cu(II) 착물의 과산화수소에 대한 분해반응

Fig 9. Decomposition of Hydrogen peroxide by AN-AA Copolymer-Cu(II) Complex.

사진에서 보면 Cu(II) 착물이 이루어졌거나 Cu_xS 를 도입했을 때 morphology가 변화함을 알 수 있었다. 일반적으로 이들의 착물이 형성되었거나 Cu_xS 가 도입되었을 때 금속이온들이 Aggregation이 생겨 그들의 Domain이나 Cluster 현상이 생긴다. 착물이나 Cu_xS 를 도입한 것의 morphology는 Copolymer보다 더욱 compact하게 되어 있음을 알 수 있다.

Fig.9는 pH 9.에서 AN-AA Copolymer-Cu(II) 착물을 형성하여 착물의 농도변화에 따른 과산화수소의 분해반응을 측정하였다. 반응시간 20분 동안 남아있는 과산화수소의 양을 측정하여 나타낸 결과 AN-AA Copolymer-Cu(II) 착물의 촉매활성은 착물의 농도에 의존하며 반응액의 pH가 일정할 때 착물의 농도가 증가할수록 촉매의 활성이 증가한다. $5 \times 10^{-5} M$ 이상의 농도에서는 AN-AA Copolymer-Cu(II) 착체가 거의 비슷한 촉매활성을 띠고 있음을 알았다.

4. 결 론

본 연구에서 AN-AA 공중합체와 이를 Amidation시킨 공중합체에 구리착물을 형성하거나 Cu_xS 를 도입하여 IR-spectrum 분석 점도측정, 전자현미경관찰 열분석을 통해 검토한 결과는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) AN-AA-Cu(II)와 Amidated AN-AA-Cu(II) 착물은 pH 9영역에서 착물이 잘 형성되며 표면구조는 AN-AA와 Amidated AN-AA보다 더욱 Compact해짐을 알았다.

2) 열안정성은 Cu(II) 착물을 형성하는 것이 순수한 Copolymer보다 낮으며 Cu_xS 를 도입한 것은 높게 나타난다.

3) AN-AA-Cu(II)와 Amidated AN-AA-Cu(II) 착물의 전도도가 좋아지기 위해서는 $CuCl_2$ 의 양이 20wt% 이상이 되어야 한다.

4) Cu_xS 를 도입시킬 때 $CuSO_4$ 농도는 $30 g/l$, 반응시간은 3시간으로 하였을 때 최소의 전기저항값을 얻을 수 있다.

5) Cu(II) 착물이나 Cu_xS 를 도입한 것의 전도도값은 반도체 영역의 전도도값에 포함되며 Cu(II) 착체의 경우보다 Cu_xS 를 도입한 경우가 더욱 높은 전기전도성을 나타낸다.

※ 이 논문은 1986년도 문교부 자유과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- 1) G.F.D. Alello; "Dye Receptive Acrylonitrile polymerization", U.S. Pat, 2, 734, 888(1956)
- 2) G.E. Schildknecht; "Solution polymerization of Acrylonitrile", U.S. Pat, 2, 768, 148(1956)
- 3) J.C. Richards; U.S. Pat, 2, 528, 710(1950)

- 4) H.W. Arnold: "Acrylonitrile-vinylpyridine copolymers," U.S. Pat, 2, 491, 471(1949)
- 5) G. W. Stanton: "Salt solutions of High Acrylonitrile polymers," U.S. Pat, 2, 648, 646(1951)
- 6) G.W. Stanton: "polymerization Acrylonitrile in Aqueous mixed salts," U.S. Pat, 2, 648-647(1951)
- 7) C.S. Marrel: "Compositions containing a polymer of acrylonitrile and N. N Dimethylacetamid," U.S. Pat, 2, 649, 427(1949)
- 8) G.H. Latham: "polymer products," U.S. Pat, 2, 404, 714 (1949)
- 9) R.C. Houtz: "preparation of solutions," U.S. Pat, 2, 404, 717(1944)
- 10) M.M Brubaker: "Organic Compound polymerization process," U.S. Pat, 2, 462, 354(1942)
- 11) W.A. Little, *phys. Rev.*, 135(6A) A1416(1964)
- 12) W.A. Little, *J. phys.Rev.*, CNo17, 3(1967)
- 13) C. K. Chiang, Y.W. Park, A.J. Heeger and H. Shirakawa, Conducting polymers: "Halogen doped polyacetylene," *J. chem. phys.*, 69, 5098(1978)
- 14) W.D. Gill, *J. Appl. phys.*, 43, 5033(1972)
- 15) D.A. Seaner, "Electrical properties of polymers" Academic press, New York, (1982)
- 16) H.Block, *Adv. poly. Sci.*, 33, 93(1979)
- 17) K. Kamisako, H. Sasabe and K. Shinihara, "Charge Storage, Charge Transport and "Electrostatics With their Application," Kodansha, Tokyo (1979)
- 18) F. Higashi, C.S. Cho and H.K Kakinoki, *J. poly. sci, poly. chem. Ed.*, 1, 15, 2303(1977)
- 19) G.C. Robert, M. Reinhart, "Cation Exchange Materials from cotton and polyvinyl phosphate," *Ind. Eng. chem.*, 46, 1043(1960)
- 20) K. Araya, K. *Kobunshi* 35, 136(1986)
- 21) S. Tomibe, R. Gomibuchi and K. Takahashi, U.S. pat, 4, 378, 226(1983)
- 22) M. Okoniewaki, J. Keprowaka and J. Sojka-Ledakowicz, Pd, PL110, 244(1981) Pol,
- 23) E.E Magat and D. Tanner, U.S. Pat, 3, 413, 378(1968)
- 24) 장홍운, 임승순, 허영우, 김진우, "도전성, polyester 섬유 및 필름에 관한 연구," 한국 고분자학회지, 9, 1 (1985)
- 25) E.Y. Kang, S.G. Lee and S.S. Im, "Properties of Cuxs-induced, Conductive PET film," *polymer(korea)* 10, 2, 165(1986)