

# Polyaniline중합방법에 따른 전도성 Nylon 직물의 특성

홍경화, 오경화  
중앙대학교 가정교육학과

## 1. 서 론

전도성 고분자들은 그 도전성과 제전성에 주목을 받아 다양한 공액계에 유래하는 많은 기능이 발견되면서 가공성과 안정성이 개선된 새로운 폴리머가 출현되어 다양한 용도 전개가 실현되고 있다. 특히 전도성을 지닌 의류소재 개발을 위한 다양한 고분자들 중 최근 합성이 쉽고 가격이 싸며 우수한 전도도와 물성을 부여하는 Polyaniline에 관한 관심이 집중되고 있어 이에 관한 활발한 응용 연구가 진행되고 있다. 하지만 기존의 Polyaniline 복합체에 관한 연구[1,2]는 주로 film의 상태에서 이루어져 왔으며 의류소재로 이용될 수 있는 직물에 대한 연구[3,4]는 미비한 실정이다. 그러나 피복재료에 응용되어 제전복 뿐만 아니라 전자파 차폐 성능을 이용한 레이다 감지 방해재료[5]나 화학적 센서[6] 등으로 다양하게 이용될 수 있으므로 직물상태에서의 aniline의 중합과 전도성에 대한 연구와 이들 복합직물의 실용성에 대한 연구가 무엇보다 필요하다고 본다. 따라서 본 연구에서는 aniline을 Nylon직물에 in-situ중합시켜 보다 경제적인 방법으로 전도성이 우수한 피복재료를 개발하고자 하며 이를 수행하기 위해 산화 중합의 최적 가공조건을 제시하고, 의류소재로서의 실용성 평가로 일광, 마찰, 세탁견뢰도에 관한 특성도 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 시료는 경 위사 각각 70d이고, 실의 밀도는 경사 214올/5cm, 위사 150올/5cm인 100% Nylon 6 (KATRI, 평직) 직물이다.

Aniline(SHINY PURE CHEMICALS CO., LTD.)은 진공 정제하여 사용하였고 산화제로 ammonium peroxodisulfate,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (JUNSEI CHEMICAL Co., Ltd.)을, dopant로는 무기산인 HCl (DUKSAN PURE CHEMICAL Co., Ltd.)를 사용하였다.

### 2.2. 전도성 복합 직물의 제조

Nylon 6 직물을 7cm × 7cm로 잘라 준비한 후, 정제한 aniline 용액을 각각 100%용액과 0.5M%, 0.33M%, 0.2M%, 0.1M%의 농도로 1M의 HCl로 희석한 용액속에 함침시켜 40°C에서 확산시킨 후 (1)확산용액에서 직물을 꺼내 blotting으로 표면을 닦은 후 욕비가 1: 50

이 되도록 준비한 산화제와 dopant의 중합용액( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1\text{M HCl}$ )에 넣고 중합하는 방법(Diffusion and Polymerization in Separate Bath : DPSB)과 (2) 중합용액을 확산용액에 부어 일정시간 중합시키는 방법(Diffusion and Polymerization in Mixing Bath : DPMB)으로 실험하였다.

### 2.3. 측정 및 분석

처리 직물의 전기 전도도는 four probe method로 keithley 238로 일정 전압 V를 걸어주고 두 line probe 사이의 전류량을 측정하여 계산하였다. 가공 후 색상변화는 Macbeth Color Eye 2145로  $\Delta E$ 값을 구하여 평가하였다. 전도성 복합직물의 용융온도 ( $T_m$ )와 용융열( $\Delta H_f$ )의 변화 및 결정화도는 DSC(Du Pont DSC 2100V 4.1C, 승온속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , under  $\text{N}_2$  gas)로 측정하였으며, TGA(Perkin-Elmer TGA 7, 승온속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , under  $\text{N}_2$  gas)를 이용하여 온도변화에 따른 질량 감소율을 구하였다. 직물표면의 변화는 주사전자현미경으로 관찰하였다. 처리 직물의 내구성은 세탁견뢰도(KS K 0430), 마찰견뢰도(KS K 0650)와, 일광견뢰도(KS K 0700)로 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

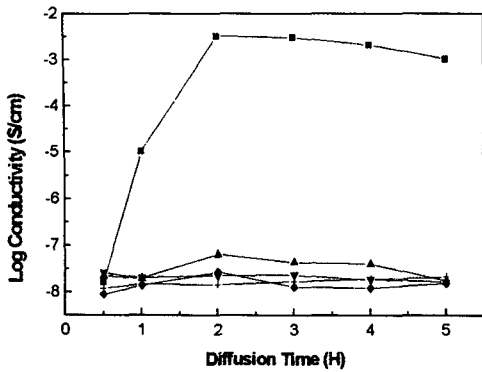
### 3.1. 중합 조건에 따른 전기적 성질

#### 3.1.1. 확산시간의 영향

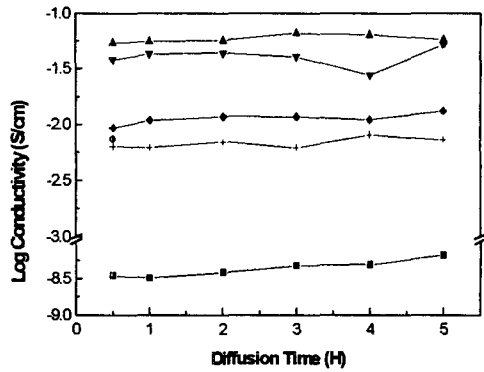
DPSB와 DPMB방법으로 aniline의 농도를 달리하여 각각 중합시간에 따른 전도도를 살펴본 결과 DPSB법으로 처리한 경우에는 100%aniline으로 확산시켜 중합시킨 경우에만 유의할만한 전도도 값이 부여되었으며 level-off되는 시점은 약 2시간 이후인 것으로 나타났다. DPMB법으로는 100%aniline을 제외하고는 확산용액 내에서의 aniline농도가 커질수록 전도도 값이 증가하였는데, 이 방법에 있어서는 중합시간에 따른 영향이 비교적 적어 DPSB법에 비해 중합시간을 단축시킬 수 있다. DPSB법 보다 DPMB법에 의한 중합시 적은 양의 aniline으로도 높은 전도도를 부여하였다. 그러나 DPSB법은 aniline의 재사용이 가능하여 폐수를 줄이고 생산공정 중 자원의 낭비를 줄일 수 있는 장점이 있다.

#### 3.1.2. 중합시간의 영향

두 방법의 확산시간에 따른 실험결과 각 방법별로 유의할 만한 전도도가 부여되는 확산용액 조건만을 선정하여 중합시간에 따른 전도도를 살펴보았다. 100% aniline 용액에서의 확산을 통한 DPSB에서는 60분일 때 최고의 전도도를 보였으며 DPMB에서는 전반적으로 중합시간 약30분에서 전도도 값이 level-off되는 경향을 보였다. DPSB는 중합시간이 증가할수록 전도도 값이 최상에 도달한 후 점차적으로 감소하는 경향을 보이고, DPMB는 0.2M 이상에서 중합시간에 따른 변화가 없었다.



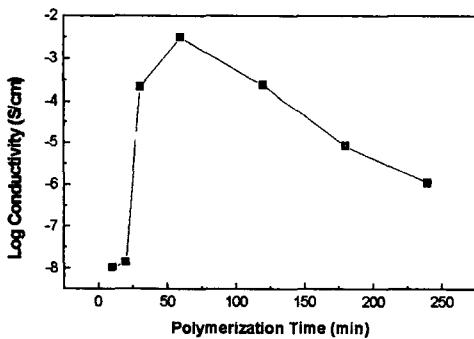
(a)



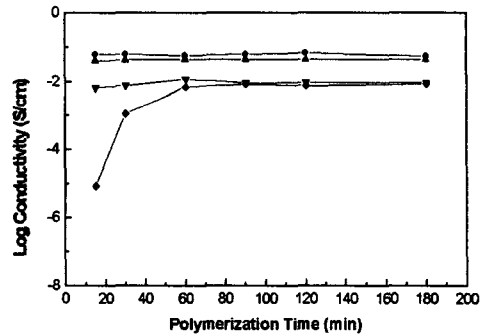
(b)

Figure 1. Effect of Diffusion Time (a) DPSB (b) DPMB

■ : 100% aniline, ▲ : 0.5M aniline, ▼ : 0.33M aniline, ◆ : 0.2M aniline, + : 0.1M aniline



(a)



(b)

Figure 2. Effect of Polymerization Time (a) DPSB (b) DPMB

■ : 100% aniline, ● : 0.5M aniline, ▲ : 0.33M aniline, ▼ : 0.2M aniline, ◆ : 0.1M aniline

### 3.1.3. 산화제의 농도변화에 따른 영향

DPMB법으로 중합시 최종 중합속에서 aniline과 산화제의 비율에 따라 산화제 농도를 변화시켜 본 결과 1: 1일 때 가장 우수한 전도도를 나타내었고, DPSB에서는  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 농도가 0.25mol%일 때 최대 전도도값을 보였다. 이는 산화제 농도가 적정수준 미만일 경우에는 개시제의 양이 PAn의 충분한 도핑에 절대적으로 부족하여 중합이 미진해지기 때문이며, 산화제 농도가 지나치게 높아지면 aniline의 과산화로 인해 선상고분자형성이 어려워 PAn을 통한 전류의 원활한 흐름이 단절되기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.2. 복합직물의 구조와 특성

복합직물의 내부구조의 변화는 FT-IR spectrum과 DSC, TGA, X-ray분석으로 분석하였으며 표면상태는 SEM으로 관찰하였다.

복합직물의 FT-IR spectrum 분석결과 순수한 PAn에서 관찰되는 C=C ring band가 낮은 파장( $\text{cm}^{-1}$ )쪽으로 이동함을 볼 수 있는데 이는 PAn과 Nylon 6간의 수소결합이 일어나고 있음을 보여준다. DSC와 TGA를 통한 열적 성질을 분석한 결과 복합직물의 경우 Nylon 직물보다 낮은 온도에서 분해가 시작되었는데 aniline을 DPSB법으로 중합한 경우 Nylon 직물의 결정성이 감소하였으나 DPMB법으로 처리한 경우에는 결정성에 별 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 100% aniline으로 DPSB법에 따라 처리한 경우 단량체가 섬유내부로 확산되어 Nylon의 결정성에 영향을 준 반면 저농도에서 DPMB법으로 중합시킨 경우에는 주로 표면에서 중합이 일어나 섬유내부구조를 변화시키지 않은 것으로 나타났다. 한편 X-ray분석 결과, aniline 중합으로 결정형태의 변화는 없는 것으로 나타났다.

복합직물의 표면상태를 SEM으로 살펴본 결과 DPSB법으로 100% aniline으로 중합한 시료의 경우 섬유내부로의 확산으로 인해 표면에서는 비교적 균일하고 매끄러운 상태를 보이고 있으나 DPMB법으로 처리한 시료에서는 표면중합에 의하여 섬유표면에 PAn이 부착되어 있음이 확인되었다.

### 3.3. 복합직물의 안정성 (일광, 마찰, 및 세탁견뢰도)

복합직물의 안정성은 일광견뢰도, 마찰견뢰도, 산, 알칼리견뢰도 및 세탁견뢰도로 평가하였다. DPSB와 DBMB로 처리한 시료 모두 일광, 마찰견뢰도 뿐만아니라 산, 알칼리 반복처리에 대한 안정성도 우수하였으나 세탁에 의해 전도도가 많이 저하되는 것으로 나타났다. 특히 세탁견뢰도는 사용한 용수와 세제에 의해 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 일반적으로 전도도값의 손실률을 비교해 보면 DPSB법에 의해 중합한 경우가 DPMB법에 비해 다소 감소율이 적은 것으로 나타났다. 이는 DPSB의 경우 섬유내부에 PAn이 중합되었기 때문에 내구성이 향상된 것으로 생각된다.

## 4. 참고문헌

1. Sung Soon Im and Sung Weon Byun, J. Applied Polymer Sci., 51, 1221 (1994).
2. Show-An Chen and Hsun-Tsing Lee, Am. Chem. Soc. 28, 2858 (1995).
3. C.L. Heisey, E.H. Pittmann, and H.H. Kuhn., Textile Res. J., 63(5), 247 (1993).
4. J.L. Forveille and L. Olmedo, Synthetic Metals, 65, 5 (1994).
5. H.H. Kuhn, A.D. Child, and W.C. Kimbell, Synthetic Metals, 71, 2139 (1995).
6. G.E.Collins, L.J.Buckley, Synthetic Metals, 78, 93 (1996)