

# 플리아닐린의 in situ 중합에 의한 전도성 나일론 직물의 제조

홍경화 · 김은애\* · 오경화

중앙대학교 가정교육학과, \*연세대학교 의류환경학과

## Electrically Conductive nylon 6 fabric prepared by in situ Polymerization of Polyaniline

Kyung Hwa Hong · Eun Ae Kim\* · Kyung Wha Oh

Dept. of Home Economics Education, Chung-Ang University

\*Dept. of Clothing and Textiles Yonsei University

(1998. 12. 3 접수)

### Abstract

Polyaniline(PAn)-nylon 6 composite fabrics were prepared by immersing the nylon 6 fabrics in 100% distilled aniline for specified diffusion time and drawn out. Then the excess aniline on the fabric surface was blotted and successive polymerization was initiated by immersing them into oxidant and dopant solution for in situ polymerization of polyaniline.

Consequently, highly conductive PAn-nylon 6 composite fabrics could be obtained and the conductivity reaches as high as  $10^{-2}$  S/cm. The maximum conductivity was obtained when the fabric was immersed in 100% aniline at 40°C for 3hours and polymerization was proceeded in 0.25M ammonium peroxydisulfate solution at 5°C for 1hour.

**Key words** : conductive polymer, polyaniline, dopant : 전도성 복합직물, 중합, 도핑

### I. 서 론

기존 의류소재에 전도성을 부여하는 대전방지 가공으로 크게 후처리방법과 혼합방사액에 의한 방법을 들 수 있는데, 이중에서도 주로 직물단계에서 가공이 가능한 후처리방법은 오늘날 의복에 널리 사용되는 가공기술이다. 이러한 후처리방법은 처리물질에 따라 금속코팅에 의한 후가공, 전도성물질을 포함한 수지가공, 구리화합물에 의한 처리, 그리고  $\pi$ -전자를 가진 복합 유기화합물로의 코팅등으로

나뉘어진다. 금속코팅의 경우 전도성이 우수하다는 장점을 지니지만 신도와 내구성이 다른 섬유에 비해 떨어지고 인장, 굴곡, 마찰 등에 의해 쉽게 코팅이 벗겨지는 단점을 지닌다. 전도성물질을 포함하는 수지를 통한 후가공은 섬유나 직물에 금속이나 탄소를 접착하는 방법으로 세탁이나 마찰에 의해 처리효과가 감소하거나 입자가 충분히 작고 고르지 않을 경우 직물의 촉감이 나빠질 수 있는 단점을 지닌다. 또한 구리화합물을 화학적으로 부착하는 경우에는 구리이온과 반응하여 복합물을 형성할 수 있는 시안기(-CN)를 가진 섬유에만 적합하다는 제한

성을 지닌다. 한편  $\pi$ -전자를 가진 전도성 고분자로 코팅하는 방법은 접촉이 견고하고 단단하며 전도성이 우수하다는 점에서 다양한 응용이 기대된다<sup>1)</sup>. 다만 이중결합의 형성으로 고분자가 단단하거나 고른 코팅이 어려울 수 있으므로 차후 내구성이 우수하고 전도성이 높은 유기 단량체의 중합을 통하여 피복재료에 전도성을 부여하는 연구가 필요하다.

전도성 고분자는 고분자 주쇄를 따라 단일결합과 이중결합이 순차적으로 연결된 공액이중결합의 구조에 의해 전기 전도성을 갖는 특이한 고분자로서 금속의 전기적, 광학적, 자기적 특성과 종래의 고분자의 기계적 성질 및 가공성을 동시에 가지는 물질이다. 특히 의류분야에 응용하면 대전방지용 재료로서 정전기방지 소재나 발생된 정전기를 빨리 방전시키는 기능을 지닌 소재로서 인화물, 연료가스 및 화학물질을 취급하는 곳의 작업복이나 반도체 공장, 또는 위생이나 식품 분야에서 먼지와 세균의 부착을 방지하는 제전 작업복에 사용될 수 있을 것으로 기대된다. 이밖에도 전도성 고분자를 이용한 전자파 차폐에 대한 연구 역시 매우 활발히 진행되고 있는데 다만 아직까지는 극저주파영역에서의 자기파 차폐에 다소 문제가 있어 전도성이 큰 금속과의 혼합이나 다층구조의 개발과 같은 응용이 요구되고 있다. 한편 전도성 고분자가 마이크로 웨이브파의 흡수에 용이하다는 점을 이용하여 미국의 Milliken 사에 의해 레이다감지 방해 재료가 개발되어 시판되고 있다<sup>2)</sup>.

전도성을 지닌 의류소재 개발을 위한 다양한 고분자들중 최근 합성이 쉽고 가격이 싸며 우수한 전도도와 물성을 부여하는 폴리아닐린(PAn)에 관한 관심이 집중되고 있어 이에 관한 활발한 응용 연구가 진행되고 있다. 특히 MacDiarmid 연구진에 의해 개발된 PAn의 화학적 합성법에 의하여 우수한 물성을 갖고 분자량이 매우 큰 PAn필름을 대량으로 합성할 수 있게 되면서 점차 응용분야가 확대되고 있다<sup>3)</sup>. 하지만 기존의 PAn 복합체에 관한 연구는 주로 필름 상태<sup>4-6)</sup>에서 이루어져 왔고 따라서 보편적인 의류소재가 되는 직물에 적용하기에는 다소 문제가 있으므로 의류소재에 실질적인 적용이 가능한 직물상태에서의 아닐린 중합과 전도성에 대한

연구가 무엇보다 필요하다고 본다.

따라서 본 연구에서는 아닐린을 나일론 직물에 in situ중합시켜 보다 경제적인 방법으로 전도성이 우수한 피복재료를 개발하고자 하였으며 이를 수행하기 위해 중합가공시 최적의 온도와 시간조건, 산화제와 도판트의 농도조건을 결정하고자 하였다.

## II. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 시료는 경 위사가 각각 70d이고 경사밀도 214올/5cm, 위사밀도 150올/5cm인 100% nylon 6 (KATRI) 평직 직물이다.

황산단량체로는 아닐린 (Shiny Pure Chemicals Co., Ltd.)을 진공 정제하여 사용하였고 산화제로 사용한 ammonium peroxydisulfate,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Junsei Chemical Co., Ltd.)는 특급시약을 그대로 사용하였으며 용매로는 증류수를 사용하였다. 폴리아닐린의 중합을 위한 도판트로는 무기산인 HCl (Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)을 사용하였다.

### 2.2. 전도성 복합 직물의 제조

나일론 6 직물을 7cm×7cm로 잘라 준비한 후, 정제한 100% 아닐린 용액에 함침시켜 항온수조속에서

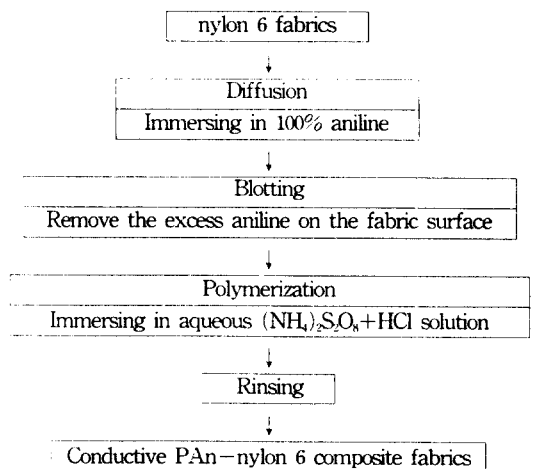


Fig. 1. PAn-nylon 6 composite fabric preparation process.

고반하여 단량체를 직물내로 확산시킨다. 확산이 끝난 직물은 흡습지로 표면을 닦은 후 욕비가 1:50이 되도록 준비한 산화제와 도판트가 함유된 중합용액에서 일정시간동안 중합한 다음 수세, 건조하였다. 실험과정은 Fig. 1과 같다.

2.3. 측정 및 분석

직물에 중합된 PAn의 양을 알아보기 위해서 부착량(% add-on)은 다음 식에 의해 계산 하였다.

$$\text{Add-on}(\%) = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} \times 100$$

이 때,  $W_0$ ,  $W_1$ 는 각각 가공 전후의 시료의 무게이다.

처리 직물의 전기 전도도는 Four probe method<sup>7)</sup>를 사용하여 Keithley 238로 일정 전압(V)을 걸어주고 양 끝의 두 단자 사이의 전류량(I)을 측정하여 다음 식으로 부터 전도도값을 계산하였다.

$$\sigma(\text{S/cm}) = \frac{l}{dW} \cdot \frac{I}{V}$$

이 때, l은 단자와 단자사이의 거리(0.3cm), d는 시료의 두께(0.0111cm), W는 단자선의 길이(1cm), I는 시료에 가하는 전류(A), V는 시료에 걸리는 전압(V)이다.

열중량분석은 thermogravimetric analyser (TGA, Perkin-Elmer TGA 7, 승온속도 10°C/min, under N<sub>2</sub> gas)를 이용하여 온도변화에 따른 질량의 감소율을 구하였다.

전도성 복합직물의 용융온도( $T_m$ )와 용융열( $\Delta H_f$ )의 변화는 differential scanning calorimeter (DSC, Du Pont DSC 2100V 4.1C, 승온속도 10°C/min, under N<sub>2</sub> gas)로 측정하였으며, 결정 용융열의 변화로부터 결정화도( $X_c$ )를 다음의 식으로부터 계산하였다.

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_c} \times 100$$

여기서  $\Delta H$ 는 측정 시료의 용융열이고,  $\Delta H_c$ 는 100% 결정의 용융열을 나타낸다. 100% 결정의 용융열은 nylon 6의 경우 254J/g이다<sup>8)</sup>.

FT-IR spectrum은 Nicolet 5 DX system FT-IR spectrometer를 사용하여 얻었으며, 이때 scan 수는 16이고 분해능은 4cm<sup>-1</sup>이다. 순수한 PAn은 emeraldine salt powder를 KBr pellet로 만들어 측정하였다.

결정 구조의 변화를 알아보기 위해 Cu K $\alpha$  Ni filtered X-선 회절기 (Rigaku Denki, RAD-C system)를 사용하여 측정하였으며 이때  $2\theta$ 를 10°에서 35°까지 equatorial scanning하여 X-선 회절 강도 곡선을 얻었다.

직물표면의 중합상태를 관찰하기 위하여 시료를 금과 팔라듐의 합금으로 피복한 다음 주사현미경 (International Scientific Instruments DS 130, Japan)을 이용하여 5000배로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 중합 조건에 따른 전기적 성질

1) 확산시간과 온도의 영향

최적의 확산시간과 온도를 선정하기 위하여 100% 아닐린 용액에 준비한 nylon 6 직물을 각각 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 시간 동안 20°C, 40°C, 60°C에서 중합하여 Fig. 2와 같은 전기전도도값을 얻었다.

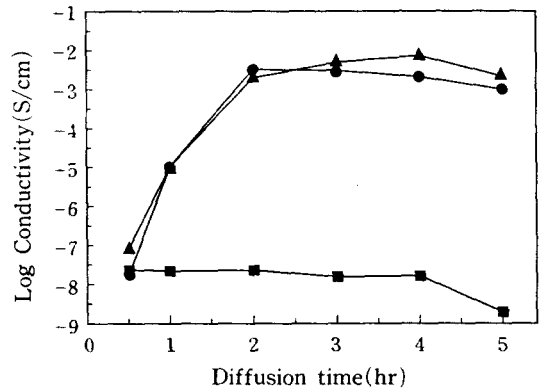


Fig. 2. Effect of diffusion time and temperature on the conductivity of PAn-nylon 6 composite fabrics. ■: 20°C, ●: 40°C, ▲: 60°C

Fig. 2의 결과에 의하면 확산시 용액의 온도가 증

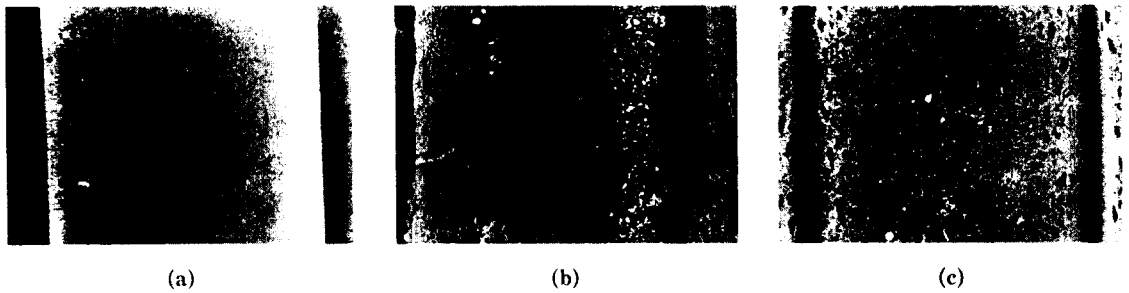


Fig. 3. Effect of diffusion time and temperature on the surface morphology of PAN-nylon 6 composite fabrics.  
(a) 20°C, (b) 40°C, (c) 60°C

가할수록 나일론 복합직물의 전도도값이 증가하는 것으로 나타났다. 20°C에서는 아닐린이 나일론 직물 내로 원활히 확산되지 못하고 확산용액내에서도 아닐린 단량체들의 활성화가 낮아 거의 전도성을 띠지 못하는 반면, 40°C 이후에는 나일론 섬유에 팽윤이 일어나 단량체의 확산운동으로 인해 유의할만한 전기적 성질을 띠기 시작하는 것으로 보인다.

확산시간에 따른 전도도의 변화를 살펴보면 중합온도가 20°C인 경우에는 거의 변화가 없었으나 40°C 이상인 경우에는 점차 증가하다 약 2시간 이후에 일정하게 되는 경향을 보였다.

Fig. 3은 확산온도가 PAn의 중합에 미치는 영향을 표면상태의 관찰을 통해 살펴본 것이다. 여기서 알 수 있듯이 확산온도가 20°C인 경우에는 나일론직물의 표면에 절대적인 PAn 부착량이 부족한 것을 알 수 있고, 40°C에서는 PAn이 내부로 침투한 흔적과 표면에 부착된 것이 동시에 관찰되었으며 나일론의 T<sub>g</sub>이상인 60°C에서는 나일론 고분자가 유연해지고 PAn의 움직임도 활발해져서 PAn이 보다 고르게 나일론의 내부로 침투되었으며 표면의 중합은 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 확산온도가 높아지면 단량체가 나일론 섬유의 내부로 침투하여 보다 우수한 전도성을 부여하게 됨을 알 수 있다.

2) 초음파가 확산에 미치는 영향

초음파 에너지는 액체속에서 전기 에너지를 어쿠스틱 에너지 전환하는 변환기에 의해 생성되며 변환기는 진동요소를 구성하여 특정 주파수를 생성하게 된다. 이러한 원리를 이용하여 초음파 세척기는 액체내에서 고주파의 소리 진동의 작용에 의해 효

과가 발생하며 이러한 작용은 수만개의 구멍을 통해 순간적으로 형성되었다 사라지는 cavitation (추진기 등의 뒤에 생기는 진공 현상) 이나 또는 작은 틈새속 액체에서까지 발생하는 거품들에 의해 이루어지는 것이다.

본 실험에서는 확산시 기존의 항온수조에 의한 교반·확산대신 초음파를 통한 확산으로 아닐린분자의 운동성을 달리 해 본 결과 Fig. 4와 같이 그 효과가 항온수조를 통한 단순한 교반보다는 우수한 것으로 나타났으며 특히 저온확산에서 그 효과가 뛰어난 것을 알 수 있었다.

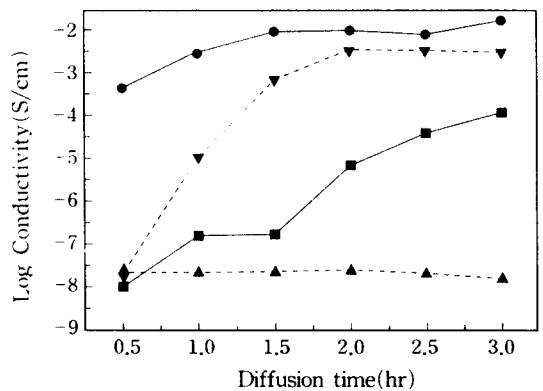


Fig. 4. Effect of agitation conditions on the surface conductivity of PAN-nylon 6 composite fabrics.  
 ■ : diffusion at 20°C in ultrasonic bath  
 ● : diffusion at 40°C in ultrasonic bath  
 ▲ : diffusion at 20°C in water bath  
 ▼ : diffusion at 40°C in water bath

3) 중합시간과 온도의 영향

아닐린 단량체를 nylon 6 직물에 소정의 시간 (3hrs)과 온도(40°C)에서 확산시킨 후 산화제 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 0.25M과 도판트(HCl) 0.35M이 함유된 용액 내에서 각각 5°C와 30°C로 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240분 동안 중합하여 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다. 두 온도대 모두 일정시점, 즉 5°C인 경우에는 60분 그리고 30°C인 경우에는 20분에서 가장 높은 전도도값을 부여하였으며 그 이상으로 중합시간이 길어지면 전도도값이 감소하는 경향을 보였다.

중합시간이 증가할수록 전도도값이 최상에 도달한 후 점차적으로 감소하는 것은 시간이 경과할수록 수용성 산화제 용액에서 중합이 끝난 PAn의 dedoping이 발생하고, 화학적 산화 분해가 발생하여 전자의 흐름이 원활하지 못하기 때문인 것으로 생각된다<sup>9)</sup>.

중합온도가 전도도에 미치는 영향을 살펴보면 5°C에서의 저온중합이 30°C에서의 중합보다 우수한 것을 알 수 있다. 이는 중합온도가 높을수록 PAn의 생성이 빠르게 진행되는 반면 그 결정이 급격하게 성장함으로써 표면에 불균일한 고분자의 망상구조가 형성되어 전류의 흐름을 방해하므로 복합직물의 전도도값을 감소시키는 것으로 생각된다<sup>10)</sup>.

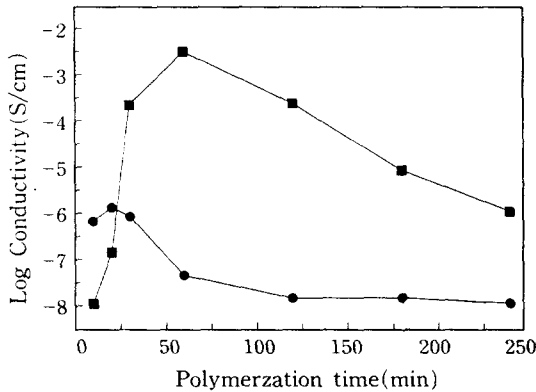


Fig. 5. Effect of polymerization time and temperature on the surface conductivity of PAn-nylon 6 composite fabrics. ■ : 5°C, ● : 30°C

4) 산화제의 농도변화에 따른 영향

기존의 연구들에 따르면 PAn의 중합시 이용될

수 있는 여러 산화제 중에서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>와 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>이 높은 전기 전도도와 점도(viscosity) 및 수율을 부여한다고 알려져 있다<sup>16)</sup>. 특히 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>은 우수한 전기적 성질을 부여하는 산화제로 평가되므로 본 실험에서는 산화제로 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>를 선택하여 농도변화에 따른 전도도값의 변화를 살펴보았다. 중합은 5°C에서 1시간동안 교반을 통하여 실시하였고 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>의 농도는 각각 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0M로 변화시켜가며 전도도값의 변화를 살펴보았다. Fig. 6에 나타난 실험결과에 의하면 산화제의 농도가 0.25M일 때 최대 전도도값이 나타나고 그 이상의 농도에서는 다시 감소하는 경향을 보이는데 이는 산화제 농도가 0.25M보다 적은 경우에는 개시제의

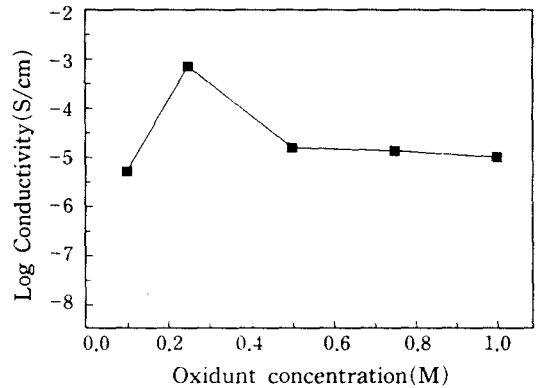


Fig. 6. Effect of oxidant concentration on the surface conductivity of PAn-nylon 6 composite fabrics.

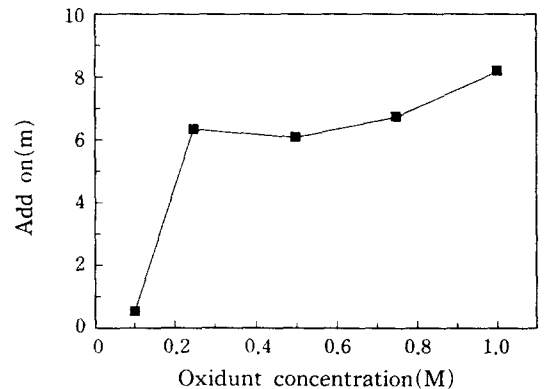


Fig. 7. Effect of oxidant concentration on the add-on(%) of PAn-nylon 6 composite fabrics.

양이 PAn을 충분히 중합시키기에 절대적으로 부족하여 전도도값이 낮은 것이고, 산화제의 농도가 0.25M보다 많은 경우에는 아닐린의 과산화로 인해 PAn의 주쇄에 고분자의 비선형 구조가 형성되어 전자의 흐름을 방해하기 때문에 전기적 성질이 감소하는 것으로 생각된다<sup>11)</sup>. 이는 Fig. 7에 나타난 결과와 같이 산화제의 농도가 증가할수록 PAn의 부착량은 많아지고 있는 것으로 보아 전도도값이 낮아지는 이유가 절대적인 PAn양이 부족하기보다는 부적절한 고분자 구조가 형성되었기 때문으로 생각할 수 있다.

5) 도판트(HCl)의 농도변화에 따른 영향

전도성 고분자는 금속이나 이온으로 도핑을 하면 산화 또는 환원 상태가 되어 분자내 또는 분자간에 전자가 쉽게 이동할 수 있어 보다 높은 전기 전도도를 갖게 되는 특징을 갖는다.

이제까지 전도성 고분자 제조에 이용되는 도판트로는 protonic acid<sup>12)</sup>, ionic salt<sup>14)</sup>, polymeric acid<sup>15)</sup> 등이 이용되어 왔는데 특히 1984년 MacDiarmid에 의해 protonic acid의 폴리아닐린에 대한 우수한 doping성이 보고된 이후 많은 연구를 거쳐 전기 전도도에 가장 효과적인 도판트로 HCl이 주목받아 왔다. HCl doping에 의한 폴리아닐린의 중합 메카니즘은 Fig. 8과 같다.

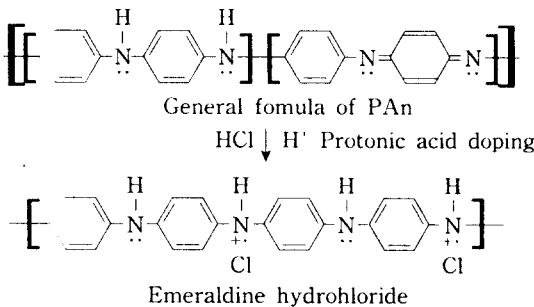


Fig. 8. HCl doping mechanism of polyaniline.

전도성 고분자들의 전도성과 안정성은 중합중에 첨가되는 도판트의 종류와 농도에 따라 크게 영향을 받으므로 기존의 필름 상태로 이루어진 폴리아닐린 복합체 제조에 있어서 도판트에 관한 연구는 활발히 진행되어 왔다. 특히 변<sup>12)</sup>에 따르면 투명한

전도성 polyaniline-nylon 6 composite film (PAn-N)의 열안정성은 도판트의 종류에 의존하였으며, 순수한 PAn만의 전기 전도도 열분해 거동과 상당한 차이를 보인다고 하였다. 이는 PAn과 nylon 6간의 수소결합과 같은 상호인력으로 인해 도판트와 PAn간의 상호작용이 약화되어 나타난 결과로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 선행연구<sup>16)</sup>에서 도핑성이 우수한 것으로 알려진 HCl을 선정하여 농도별 전기 전도도를 살펴 보았다.

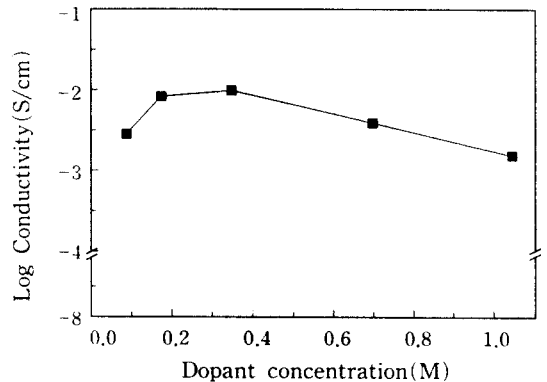


Fig. 9. Surface conductivity of PAn-nylon 6 composite fabrics with dopant (HCl) concentration.

Fig. 9의 결과에 의하면 전반적으로 PAn-nylon 6 복합직물의 제조에 있어서 HCl 농도의 영향은 그리 크지 않은 것으로 나타났다. 다만 약 0.35M을 정점으로 전도도값이 농도의 증가에 따라 점차 상승하다가 다시 하락하는 경향을 보이는데 이는 HCl의 양이 0.35M 이하에서는 중합체내에서 도판트의 양이 부족하여 원활한 전기적 흐름을 달성하지 못하는 반면 그 이상의 농도에서는 지나친 Cl<sup>-</sup>이온의 고분자내 부착으로 인해 고분자 주쇄에 존재하고 있는 H와 상호작용이 발생하여 고분자 사슬이 선상구조를 유지하지 못하고 서로 엉키거나 꼬이게 되어 원활한 전기적 흐름을 방해하기 때문인 것으로 생각된다<sup>13)</sup>.

2. 복합직물의 구조와 특성

1) FT-IR spectrum의 변화

Fig. 10에서는 nylon 6 직물과 화학적으로 중합시

킨 PAn-nylon 6 복합직물의 FT-IR spectra를 나타낸 것이다. 여기서 보이는 것처럼 nylon 6의 경우에는 amide의 N-H stretching 과 bending (amide II band)에 의한 peak가  $3309\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있고, C=O (amide I band)와 C-N stretching (amide III band)에 기인하는 peak가 각각  $1659$ 와  $1116\text{cm}^{-1}$ 에서, aliphatic C-H stretching이  $2940\text{cm}^{-1}$  부근에서 흡수 peak를 나타내고 있다. PAn-nylon 6의 경우 PAn이 nylon 6의 특성 peak에 겹쳐 나타나고 있는데 순수한 PAn에서 관찰되는  $1483\text{cm}^{-1}$ 에서의 aromatic C=C band가  $1465\text{cm}^{-1}$ 로 이동되어 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 PAn과 nylon 6간에 원활한 전기적 흐름을 방해하는 수소결합이 일부 발생하였음을 보여주는 것이다<sup>2)</sup>.

2) 열적 성질

Fig. 11과 Table 1은 확산온도에 따른 PAn-nylon 6 복합 직물의 DSC 곡선과 그 결과값을 나타

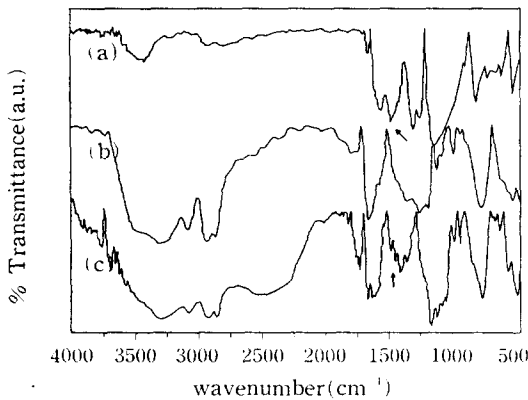


Fig. 10. FT-IR spectra of polyaniline (a), control nylon 6 fabric (b) and PAn-nylon 6 composite fabric.

낸 것이다. Fig. 11에서 보듯이 복합직물의 제조시 확산온도가 상승할수록  $T_m$ 이 nylon 6 원포 보다 점차 저온쪽으로 이동하고 있으며 용융열과 결정성도 감소하고 있다. 이는 복합직물의 형성시 기질 고분자인 nylon 6의 결정 영역이 감소함을 의미하는데 이는 확산온도가 증가할수록 아닐린 단량체가 기질 내부로 보다 원활히 침투함으로써 기질의 결정영역을 파괴하기 때문으로 생각할 수 있다. 다만 확산온도  $20^\circ\text{C}$ 에서는 단량체가 나일론내로 확산하지 못하여 나일론의 결정영역은 파괴하지 못한채 표면에서 PAn의 결정만이 다소 더해져서 전체적인 결정성이 증가한 것으로 보인다.

Fig. 12는 복합 직물의 TGA 결과를 나타낸 것이다. PAn-nylon 6 복합직물의 경우 약  $180^\circ\text{C}$  부근에서 아닐린 단량체의 해리에서 기인하는 것으로 생

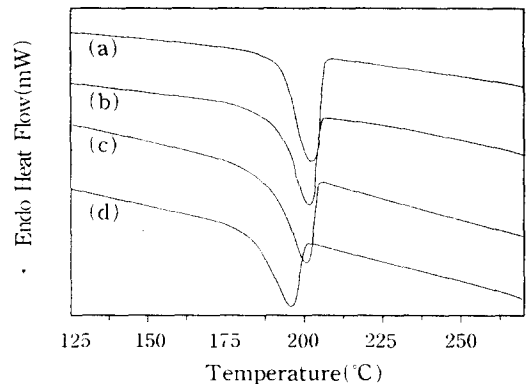


Fig. 11. DSC thermograms of control nylon 6 fabric and PAn-nylon 6 composite fabrics at various diffusion temperatures.

(a) control nylon, (b)  $20^\circ\text{C}/3\text{hrs}$ , (c)  $40^\circ\text{C}/3\text{hrs}$ , (d)  $60^\circ\text{C}/3\text{hrs}$

Table 1. Variation of heat of fusion, melting temperature and crystallinity of control nylon 6 fabric and PAn-nylon 6 composite fabrics.

Sample ( 확산온도/ 확산시간 )	Heat of Fusion, $\Delta H_f$ (J/g)	Melting Point, $T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	Crystallinity, $X_c$ (%)
control nylon 6	65,071	219,000	25,619
N-PAn( $20^\circ\text{C}/3\text{hrs}$ )	71,928	218,166	28,318
N-PAn( $40^\circ\text{C}/3\text{hrs}$ )	56,017	217,000	22,054
N-PAn( $60^\circ\text{C}/3\text{hrs}$ )	54,950	211,468	21,634

각되는 질량 손실이 관찰된다. 또한 nylon 6의 분해 온도보다 낮은 온도에서 분해가 시작되는데 이는 중합된 PAn이 nylon 6간의 수소결합을 파괴하고 또 이들이 내부에 존재함으로 인해 nylon 6의 내부에 미세공이 형성되는 효과를 가져와 열분해가 빨리 일어나기 때문이라고 생각된다. 특히 중합온도가 높을 수록 분해 개시온도가 더 낮은 온도에서 나타나고 있는데 이는 높은 온도일수록 PAn에 의한 nylon 6의 결정역 손실에 더 많은 영향을 받았기 때문인 것으로 생각된다.

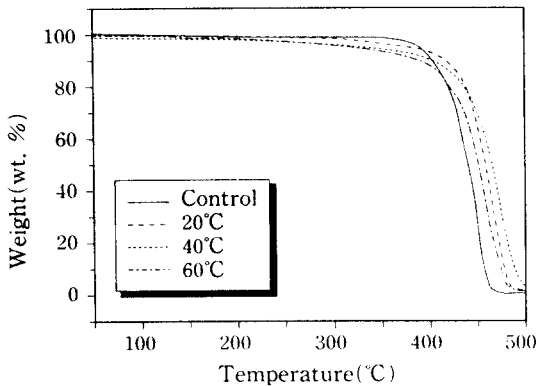


Fig. 12. TGA thermograms of control nylon 6 fabrics and PAn-nylon 6 composite fabrics at various diffusion conditions.

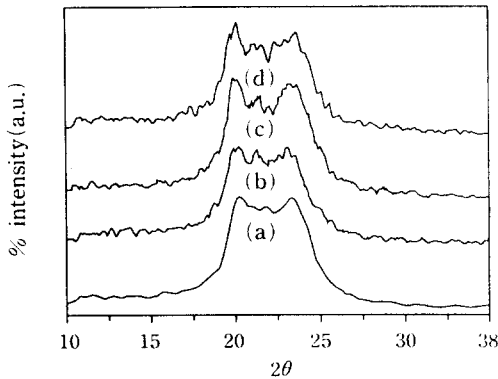


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of control nylon 6 fabric and PAn-nylon 6 composite fabrics at various diffusion temperatures. (a) control nylon, (b) 20°C/3hrs, (c) 40°C/3hrs, (d) 60°C/3hrs

### 3) 결정 구조의 변화

XRD에 따른 결정구조의 변화를 살펴보면 PAn-nylon 6 복합직물의 경우 결정 peak의 강도는 모두 nylon 6의 결정 peak의 강도보다 다소 감소하는 경향을 보이며, 2θ의 값은 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 따라서 nylon 6 직물 내부에서 PAn의 형성은 나일론의 결정형태에는 영향을 미치지 않고 다만 결정성의 감소만을 야기시키는 것으로 생각된다.

## IV. 결론

전도성 나일론 복합직물을 제조하기 위해 기존의 전도성 고분자들 중 물성과 대기안정성이 우수하고 가격이 저렴하여 응용가능성이 높은 폴리안일린을 나일론직물에 중합시켰으며 확산과 중합조건에 따른 전도도의 변화를 살펴본 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 확산온도가 증가할수록 내부로 침투한 아닐린의 양이 증가하여 전기 전도도를 증가시켰으며 약 3시간 이후에 확산평형에 도달하였다. 또한 초음파를 이용하여 저온확산이 가능하고 평형에 도달하는 확산시간도 단축할 수 있는 것으로 나타났다.

2. 중합온도가 낮을수록 균일한 Network를 형성하여 전도도가 향상되었으며 중합시간은 1시간이 적절한 것으로 나타났다.

3. 산화제와 도판트의 농도가 증가할수록 전도도가 증가하다가 일정농도(산화제 0.25M, 도판트 0.35M) 이상에서는 다시 전도도가 감소하였다. 이는 과도한 산화제와 도판트 농도하에서는 선상구조의 PAn의 형성이 어려워져 전자의 흐름이 원활하지 못하기 때문이다.

4. FT-IR분석결과 PAn과 nylon 6간의 수소결합이 관찰되었으며 DSC와 TGA 분석결과 확산온도가 증가할수록 용융온도와 열분해개시온도는 낮아지고 용융열이 감소하여 nylon 6의 결정화도가 감소함을 나타내었다. 그러나 XRD분석결과 nylon의 결정형태는 거의 변화하지 않았다.

감사의 글 : 이 연구는 1998년도 중앙대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.



## 참고 문헌

1. Y. Washino "Functional Fibers trends in Technology and Product Development in Japan", Toray Research Center, Inc., p.16, Asahi Kosoku Insatsu K. K., 1993.
2. 이창진·이명훈, "전도성 고분자의 응용" 물리학과 첨단기술, 3, pp. 10-17(1994).
3. 심홍구, "전도성 고분자", 물리학과 첨단기술, 3, pp. 18-24(1994).
4. D. Abraham, A. Bharathi and S. V. Subramanyam, "Highly conducting polymer blend film of polyaniline and nylon 6 by cosolvation in an organic acid", *POLYMER*, 37(23), pp.5295-5299(1996).
5. Y. Wei and K. F. Hsueh, "Thermal Analysis of Chemically Synthesized Polyaniline and Effects of Thermal Aging on Conductivity", *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, 27, pp. 4351-4363(1989).
6. Ty T. Nguyen, Paul Kasai, James L. Miller, and Arthur F. Diaz, "Synthesis and Properties of Novel Water-Soluble Conducting Polyaniline Copolymers", *American Chemical Society*, 27, pp. 3625-3631(1994).
7. S. M. Sze, "Visi Technology", p.300(1988).
8. J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd Ed., John Wiley Sons Press, 1989.
9. C. L and Z. Song, "Diffusion-oxidative polymerization of transparent and conducting polypyrrole-poly(ethylene terephthalate) composites", *Synth. Met.*, 40, 23(1996).
10. 문용익, "전기 전도성 직물의 제조와 물성", 한양대학교 석사학위논문(1993).
11. S. Machida and S. Miyata, "Chemical Synthesis of Highly Electrically Conductive Polypyrrole", *Synth. Met.*, 31, pp. 311(1989).
12. 변성원, "투명한 전도성 고분자 복합재료의 제조 및 구조 물성", 한양대학교 박사학위논문(1994).
13. A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, "The concept of secondary doping as applied to polyaniline", *Synth. Met.*, 65, pp. 103-116(1994).
14. S. A. Chen and L. C. Lin, "Polyaniline Doped by the New Class of Dopant, Ionic Salt: Structure and Properties" *Macromolecules*, 28, pp. 1239-1245(1995).
15. S. A. Chen and H. T. Lee, "structure and Properties of Poly(acrylic acid)-Doped Polyaniline", *Macromolecules*, 28, pp. 2858-2866(1995).
16. 김일주, "여러가지 도판트로 도핑된 전도성 폴리아닐린의 제조 및 도판트 크기에 따른 열적 특성에 관한 연구", 서강대학교 석사학위논문(1997).