

폴리아닐린/나일론 6 복합직물의 전기 전도도 향상 연구

오경화[†] · 성재환* · 김성훈*

중앙대학교 가정교육학과, *한양대학교 섬유고분자공학과 기능성고분자신소재연구센터
(2000년 5월 23일 접수)

Conductivity Improvement of Polyaniline/Nylon 6 Fabrics

Kyung Wha Oh[†], Jea Hwan Seong*, and Seong Hun Kim*

Department of Home Economics Education, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

*Center for Advanced Functional Polymers,

Department of Fiber & Polymer Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail : kwahoh@cau.ac.kr

(Received May 23, 2000)

요약: 플라즈마 처리가 나일론 6 직물의 표면 특성과 폴리아닐린/나일론 6 복합직물의 전도도에 미치는 영향을 연구하였다. 산소 플라즈마로 처리한 나일론 6 직물의 표면을 XPS 분석을 통해 확인한 결과 C-O, C-OH 등의 관능기가 도입되었으며, 이는 직물과 폴리아닐린의 결합력을 향상시켜 전기 전도도와 폴리아닐린 부착량을 증가시켰다. 또한 산소 플라즈마로 처리된 폴리아닐린/나일론 6 복합직물은 세탁과 마모에서도 우수한 안정성을 나타내었다. 초음파 처리는 매질에 발생된 cavitation과 진동에 의해 직물 내부로 아닐린을 확산시키는데 효과적이었으며, 이는 폴리아닐린/나일론 6 복합직물의 전기 전도도를 크게 향상시켰다. 아닐린의 농도와 중합욕에 침지 횟수가 증가함에 따라 전기 전도도와 복합직물의 형태안정성에 대한 영향을 살펴보았는데, 단량체 농도는 0.5 M 까지는 증가함에 따라 전도도가 향상되었으며, 침지 횟수가 증가함에 따라 전도도가 향상되었다.

ABSTRACT: Electrically conductive composites have been prepared by treating fabrics with oxidizing agent and exposing them to aniline, which deposited a substantial amount of conductive polymer within the interstices of the material. However the conductivity of the composite fabrics was limited by the irregular deposition of the conductive polymer layer. To improve the conductivity of polyaniline/nylon 6 composite fabrics, we modified the surface characteristics of nylon 6 fabrics by various plasma treatments and increased diffusion and adsorption of aniline by ultrasonic treatments. By the oxygen plasma treatment, attachment of functional groups such as C-O and C-OH increased on the surface of nylon 6 fiber, which promoted adhesion to polyaniline resulting in the higher add-on and electrical conductivity. Electrical conductivities of polyaniline/nylon 6 composite fabrics were highly increased by ultrasonic treatment, which assisted the diffusion of aniline into the inside of nylon fabrics by cavitation and vibration. Also, the effects of monomer concentration and the number of deposition cycles on the nylon 6 fabric conductivity were investigated. As a result, the fabric conductivity increased with the monomer concentration and the number of polymerization deposition cycles.

Keywords: plasma treatment, surface modification, ultrasonic treatment, conductive composite, polyaniline, nylon 6.

서 론

전도성 고분자는 고분자 주쇄를 따라 단일결합과 이중결합이 교호로 연결된 공액 이중결합의 구조에 의해 전기 전도성을 갖는 고분자로서 전기적, 광학적, 자기적 특성과 고분자 고유의 우수한 기계적 성질 및 가공성을 동시에 가지는 물질이다.¹⁻³ 이러한 전도성을 가지는 고분자들 중 폴리아닐린은 전도성이 높고 대기안정성과 부착성이 뛰어나며, 비교적 가격이 저렴하다는 장점을 갖고 있어 응용전개가 확대되고 있다.^{1,3}

전도성 고분자를 직물에 적용하면 대전방지용 재료로서 정전기 방지 소재나 정전기 신속 방전 소재로 이용될 수 있다.⁴ 이들은 인화물, 연료가스 및 화학물질을 취급하는 현장에서의 작업복이나 반도체, 식품·위생분야에서 먼지와 세균의 부착을 방지해야 하는 제전 작업복 등에 사용될 수 있다.

전도성 고분자를 이용한 전자파 차폐에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 특히 폴리아닐린을 poly(methyl methacrylate), polystyrene, polyethylene, poly(vinyl chloride) 등과 같은 범용 고분자와 혼합하여 전자파 차폐재료로의 응용 전개 연구가 진행되고 있다. 그러나 현재 개발된 방법은 대부분이 필름상태로 이루어져 있어 섬유소재에 실질적인 적용이 어렵고, 고주파 영역의 전자파를 차폐하는데에는 전도성 고분자의 전도도가 충분히 높지 않아 이를 개선하려는 노력이 진행중이며, 저주파와 중간대역의 전자파 차폐에 전도성 고분자의 사용을 고려하고 있다.

또한 마이크로 웨이브파의 흡수가 용이하다는 점을 이용하여 레이더감지 방해 재료로 개발되었는데, 미국의 Milliken & Company 에서 생산된 Contex[®]는 폴리에스터에 폴리피롤을 화학중합방법으로 피복한 것으로 이를 이용하여 근적외선 감지를 피하는 위장막을 제작하는데 사용하고 있다.⁵

전도성 고분자를 직물에 피복한 전도성 복합체는 용액 *in situ* 중합법에 의해 용이하게 제조할 수 있다.⁶ 이 방법으로 폴리에스터, 나일론 등의 직물을 아닐린 단량체의 수용액이나 유기용매에 침적한 후 중합하면 직물을 구성하고 있는 섬유에 박막의 전도성 고분자 층이 형성되어 전도성을 갖게 된다.^{6,7} 이 경우 섬유재료 고유 물성에는 거의 영향을 주지 않으므로 강도나 유연성이 그대로 유지되는 장점이 있다.^{8,9}

폴리아닐린/나일론 6 복합직물의 전도도는 섬유간극과 표면에 침적된 폴리아닐린의 함량과 분자량에 의해 결정되며, 폴리아닐린과 섬유간의 결합력은 섬유의 표면적, 표면에너지 증가에 의한 섬유와 폴리아닐린의 수소결합에 의해 향상될 수 있다.^{4,9} 이와 같이 섬유간의 표면에너지를 증대시킬 수 있는 방법으로는 플라즈마 처리와¹² 초음파 처리가²⁵ 효과적이라고 생각된다.

글로우 방전에 의한 저온 플라즈마는 열평형의 부재로 인해 플라즈마 중의 전자는 계속적인 이온화, 화학결합의 절단, 분자의 여기 등 높은 에너지의 화학반응을 유발하면서도 반응공간의 온도는 거의 실온 정도로 유지할 수 있으며, 간단한 저압 방전장치에 의해 플라즈마 상태를 유지할 수 있어, 열적으로 민감한 고분자물질의 표면처리에 유용하다.¹³⁻¹⁵ 또한 저온 플라즈마 처리는 건식 공정이므로 환경오염문제가 없고, 절수, 에너지 절약의 장점이 있으며, 섬유재료의 대부분 특성에는 전혀 영향을 주지 않고 표면에만 작용하는 특징도 가지고 있다.¹²

초음파를 액체속에서 방사하면 cavitation (空洞現象)이 발생하는데, cavitation이 시료에 부딪혀 합쳐지고 다시 파괴될 때 생기는 고압 현상으로 인해 교반작용, 입자파괴작용, 발열작용이 생겨 유탄화 분산 등에 효과적으로 이용될 수 있다.²⁵ 또한 저주파 및 보통의 강도에서도 cavitation이 쉽게 일어나고 전력 소모도 적어 에너지 활용면에서 효율적이다.

따라서 본 연구에서는 전기적 성질이 우수하고 내구성이 뛰어난 폴리아닐린 복합직물을 제조하기 위하여 플라즈마 처리 기체의 종류에 따른 직물의 표면 특성 변화를 관찰하였으며, 플라즈마 처리한 직물로 전도성 복합직물을 제조하여 직물의 표면 개질에 따른 전도도 변화에 대해 조사하였다. 또한 초음파처리를 통해 아닐린의 직물의 확산과 그에 따른 전도도의 변화를 조사하였다. 또한 최적의 전도도를 가진 복합직물을 얻기 위해 단량체의 농도 변화와, dedoping-redoping한 후 복합직물의 침지 횟수를 변화시켜 그에 따른 전도도를 관찰하였다.

실 험

시료 및 시약. 정련된 나일론 6 직물 (70d×70d, 43×30 cm, KATRI) 을 증류수에 수세하여 사용하

였다. 확산 단량체로는 아닐린 (Shinyo Pure Chemical Co.)을 감압 증류로 정제하여 사용하였다.

산화제로는 ammonium peroxydisulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Junsei Chemical Co.)를 특급시약 그대로 사용하였으며, 폴리아닐린 중합을 위한 도판트로는 HCl (덕산화학)을 사용하였다.

내세탁성 시험시 사용한 세제로는 음이온과 비이온 계면활성제가 혼합되어있는 중성세제 (애경산업제 울샴푸, 3종)를 사용하였다.

플라즈마 처리. 플라즈마 처리장치는 용량결합형 저압 글로우 방전 장치를 사용하였고, Figure 1에서 이의 개략도를 나타내었다. 글로우 방전용 전력은 라디오파 발전기 (13.56 MHz, 0~300 W 용량)와 임피던스 정합장치를 통하여 스테인레스 스틸 재질의 직경 15 cm인 상부전극으로 공급하였고, 하부전극과의 거리는 3.5 cm로 하였다. 또 전극과 반응기 외벽에는 냉각수 순환용 코일을 부착시켜 방전중 반응기 내부의 온도를 일정하게 유지시켰다. 기체의 공급속도는 미세유량 조절밸브를 조절하여 반응기 내부로 도입하였다. 진공펌프는 기계적 진공펌프 (Edward 사제, model E2M-18)를 사용하였으며, 반응기내의 압력은 MKS Baratron gauge로 측정하였다.

플라즈마 처리 기체로는 산소, 암모니아, 아르곤을

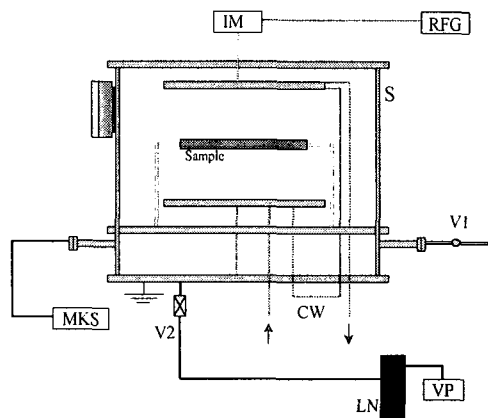


Figure 1. Schematics of capacitively coupled plasma treatment system; RFG: radio frequency generator, IMC: impedance matching circuit, MKS: MKS Baratron gauge, S: radio frequency shield, V1: metering valve, V2: throttle valve, LN: liquid nitrogen trap, VP: vacuum pump, CW: cooling water.

사용하였다. 플라즈마 처리는 반응기의 상부전극과 하부전극 사이에 시료 지지대로 나일론 6 직물을 고정시키고, 기체 도입구를 포함한 전체 시스템을 8 mTorr이하의 기본진공으로 감압시킨 후 미세유량 조절밸브를 조절하여 기체를 반응기 내부로 도입시켰다. 반응기 내부가 100 mTorr로 안정화되었을 때, 60 W의 방전 출력으로 10분간 플라즈마 처리하였다.

폴리아닐린/나일론 6 복합직물의 제조. 각기 다른 가스로 플라즈마 처리한 나일론 6 직물을 7×7 cm로 잘라 준비한 후, 정제한 아닐린을 0.35 M의 HCl로 희석한 수용액속에 직물을 함침시켜 40 °C의 항온수조 속에서 2시간 동안 교반을 통해 확산시킨 다음 산화제와 도판트를 확산액에 첨가하여 일정시간 중합하는 방식으로 실험하였다.

중합과정은 확산액에 ammonium peroxydisulfate (APS)와 HCl을 포함하는 산화제/도판트 용액을 같은 양으로 혼합시킨 후, 중합액이 1 : 0.7 : 1 (Aniline : HCl : APS)일 때, 5 °C에서 30분 동안 중합하였다. 중합 반응 후 제조된 폴리아닐린/나일론 6 복합직물은 20 °C의 증류수에 20분간 수세하였으며, 진공 오븐에서 건조시켰다.

폴리아닐린/나일론 6 복합직물을 제조하기 위한 개략적인 절차는 Figure 2에 나타내었다.

초음파 처리. 초음파는 아닐린을 확산시키는 과정에서 처리하였다. Aniline 혼합액을 degassing으로 안정화시키고 나일론 6 직물을 침지시켜 40 °C을 유지하면서 60분간 처리하였다. 초음파 처리기 (BRANSONIC 3510R-DTH, BRANSON Ultrasonic Corp.)는 100 W의 42 KHz의 주파수로 처리하였다.

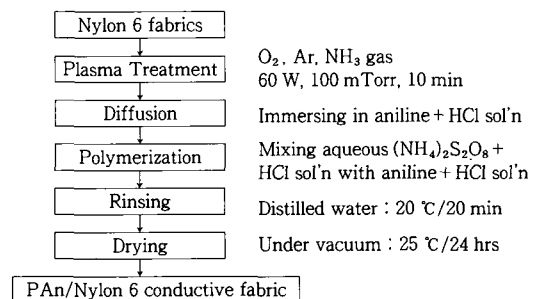


Figure 2. Schematic diagram of PAN/Nylon 6 fabric preparation process.

폴리아닐린 부착량. 직물에 중합된 폴리아닐린의 부착량은 처리전 직물의 무게 (W_0)와 처리 후 직물의 무게 (W_1) 차이로 측정하였다.

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

전기 전도도 측정. 처리 직물의 전기 전도도는 four straight lines와 equidistant points 방식으로 측정하였다. 전극을 제작하여 양단 두 단자 사이에 일정한 전류를 걸어주고 중앙의 단자 사이 전압을 측정하여 다음 식으로부터 전도도 값을 계산하였다.

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

- 여기서 l : 단자 사이의 거리,
- W : 단자선의 길이,
- d : 시료의 두께,
- I : 시료에 가하는 전류,
- V : 시료에 걸리는 전압

XPS 표면분석. 플라즈마 처리로 개질된 직물표면의 화학적 조성변화를 알아보기 위해 SSI 2803 X-ray photoelectron spectroscopy (VG MICROTCH., Ltd)를 사용하여 처리시료의 C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} 피크를 얻었으며, C_{1s} 피크는 파형 분리하였다.

복합직물의 표면 관찰 및 내구성 평가. 폴리아닐린과 직물과의 부착상태는 주사전자현미경 (SEM, JOEL JSM-6300)으로 3000배율에서 관찰하였다.

또한 의류재로 전도성 직물의 유용성을 파악하기 위해 내마모성 실험 (AATCC 8-1988)과 내세탁성 실험 (AATCC 16-1986)을 한 후 전도도 변화를 관찰하였다.

결과 및 고찰

플라즈마 처리에 의한 나일론 6 직물의 표면 특성 변화. 산소, 암모니아, 아르곤 플라즈마 처리를 나일론 6 직물 위에 처리한 후 개질된 시료표면의 화학적 조성변화를 알아보았다.

표준시료 나일론 6 직물과 플라즈마 처리한 나일

Table 1. Surface Compositions in Relative Atom %

sample core level	control	O ₂ plasma treatment	NH ₃ plasma treatment	Ar plasma treatment
C _{1s}	72.7%	70.6%	69.3%	68.3%
N _{1s}	5.4%	3.6%	6.5%	5.9%
O _{1s}	21.9%	25.8%	24.2%	25.8%

Table 2. Atomic Composition Ratio of Nylon 6 and Plasma Treated Nylon 6 Surfaces Measured by XPS

sample core level	control	O ₂ plasma treatment	NH ₃ plasma treatment	Ar plasma treatment
N _{1s} /C _{1s}	0.075	0.051	0.094	0.087
O _{1s} /C _{1s}	0.301	0.364	0.349	0.378

론 6 직물표면의 원자구성비는 Table 1에서 보는 바와 같이 XPS에 의해서 얻어진 결과로부터 계산하였으며, N_{1s}와 O_{1s} 강도를 C_{1s} 강도로 나누어 플라즈마 처리로 표면에 도입된 원자의 상대비를 비교하였다 (Table 2).

미처리 시료에 비해서 플라즈마 처리한 시료의 C_{1s}의 강도는 상당히 감소하였으며, O_{1s}, N_{1s} 강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 산소 플라즈마 처리후에는 O_{1s} 강도가, 질소 플라즈마 처리후에는 N_{1s} 강도가 크게 증가하였다.

Table 2에서 플라즈마 처리하지 않은 표준 시료의 O_{1s}/C_{1s} 상대강도는 0.301였으나, 산소 플라즈마를 처리한 경우에는 0.364로 증가하였다. 산소 플라즈마 처리에 의해 나일론 6 섬유표면에 많은 산소기가 도입되었는데 이는 아닐린의 중합을 도와줄 것으로 사료된다. 암모니아 플라즈마 처리를 한 경우 N_{1s}/C_{1s} 상대강도는 0.094로, 다른 플라즈마 처리 시료보다 질소기가 높은 값을 나타내었다.

아르곤은 비반응성 기체로서, 플라즈마 처리시 직물표면을 정련하고 필름표면을 에칭하는 역할을 한다.^{18,19} 아르곤 플라즈마 처리시 O_{1s}/C_{1s} 상대강도와 N_{1s}/C_{1s} 상대강도 모두 표준시료에 비해 증가하였는데^{16,17} 이는 플라즈마 처리후 표면에 생성된 라디칼이 공기와 반응하여 도입될 수 있으며, 아르곤 플라즈마 처리는 공기중에 노출시 고분자 표면 내에 일정한 양의 산소를 혼입한다고 보고되어져 있으며,¹² 폴리아닐린의 그래프트 중합에도 이용되고 있다.^{21,22}

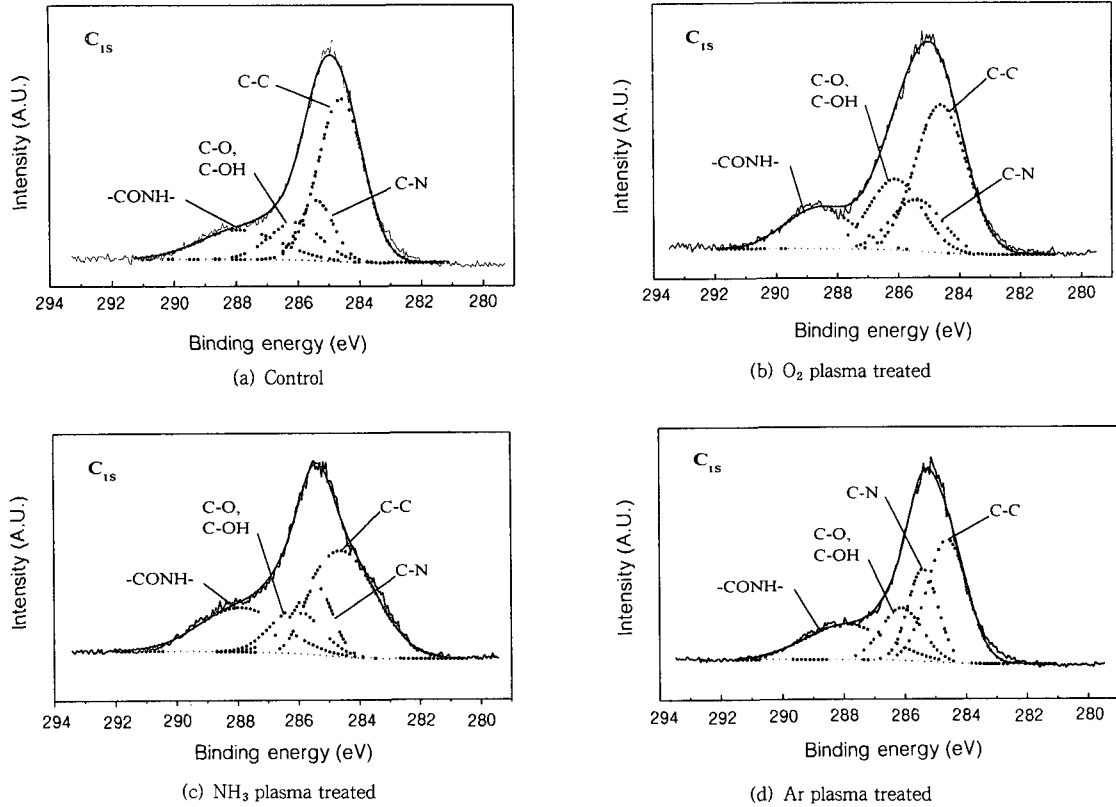


Figure 3. XPS C_{1s} core level spectra of (a) control, (b) oxygen, (c) ammonia, and (d) argon plasma treated Nylon 6 surfaces at take-off angle of 35°

실제로 폴리아닐린과 반응가능한 작용기를 알아보기 위하여 나일론 6 직물의 C_{1s} 스펙트라를 파형 분리하면 4개의 작용기 피크를 관찰할 수 있는데, 파형 분리된 피크는 Figure 3에 나타내었으며, 각 피크가 가지는 결합에너지 값은 Table 3에 나타내었다.

산소 플라즈마 처리된 나일론 6 직물의 경우, C-O와 C-OH의 강도는 표준시료보다 높았으며, 반면에 암모니아와 아르곤 플라즈마 처리를 한 나일론 6 직물의 C-N의 강도는 산소 플라즈마 처리한 직물이나 표준시료보다 보다 높았다.

C-C의 강도에 대한 각 작용기의 강도의 상대비는 Figure 4에 계산하여 나타내었다. 산소 플라즈마와 아르곤 플라즈마 처리한 나일론 6 직물의 C-C 강도에 대한 C-O와 C-OH 강도의 상대비는 표준시료와 암모니아 플라즈마 처리한 직물과 비교해서 매우 높게 나타났다. 암모니아 플라즈마 처리시에는 C-C의

Table 3. Deconvoluted Peak Assignment of the XPS Spectra for the Plasma Treated Nylon 6 Fabrics^{23,24}

functional group	binding energy (eV)		
	C_{1s}	N_{1s}	O_{1s}
C-C	284.6	-	-
C-N	285.4	-	-
C-O, C-OH	286.1	-	531.6
CONH	287.9	399.4	532.3
C=O	-	-	531.1

강도에 대한 CONH 강도의 상대비가 높게 나타났다.

플라즈마 처리에 의한 전도도의 변화. 산소, 암모니아, 아르곤 플라즈마 처리한 나일론 6 직물을 $40^\circ C$ 에서 0.5 M의 아닐린과 0.35 M의 HCl가 혼합된 수용액에 2시간 동안 침지시켜 아닐린을 나일론 6 직물에 확산시킨 후, 0.5 M의 APS와 0.35 M의 HCl을 첨가시켜 $5^\circ C$ 의 저온에서 30분간 중합시켜 폴리

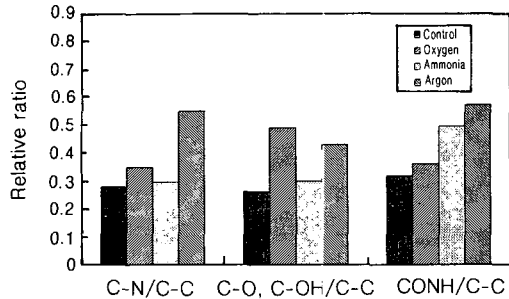


Figure 4. Relative composition changes of functional groups with various plasma treatment (C_{1s}).

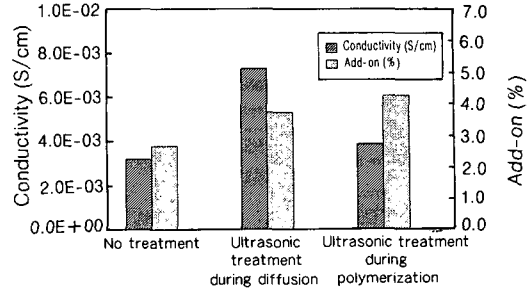


Figure 5. Effect of ultrasonic treatment on the conductivity and add-on of PAn/Nylon 6 fabrics.

아닐린/나일론 6 복합직물을 제조하였다.

아닐린을 HCl로 희석한 수용액 속에 함침시켜 40 °C의 항온수조에서 확산시켰는데, 이는 HCl이 첨가되어 아닐린의 확산을 도와주며, 단량체가 직물내로 침투하여 안정화되는 정도를 고려할 때 40 °C가 가장 적합한 것으로 나타났기 때문이다.

또한 5 °C의 저온에서 중합한 것은 중합시 온도가 높으면 폴리아닐린의 생성이 빠르게 진행되지만 결정이 급격하게 성장함에 따라 불규칙한 망상구조를 형성시키며, 부반응을 야기하여 전도도를 저하시키는 요인이 되기 때문이다.

여러 가지 가스로 플라즈마 처리한 후 제조된 폴리아닐린/나일론 6 복합직물의 전도도를 측정된 결과, 산소 플라즈마 처리시는 3.3×10^{-2} S/cm, 아르곤 플라즈마 처리시는 2.1×10^{-2} S/cm, 암모니아 플라즈마 처리시는 2.0×10^{-2} S/cm의 전기 전도도를 나타내었으며, 플라즈마 처리하지 않고 제조한 표준시료의 전도도는 2.1×10^{-2} S/cm이었다.

산소 플라즈마 처리하고 폴리아닐린을 중합시킨 나일론 6 직물이 가장 큰 전기 전도도를 나타내었는데 이는 산소 플라즈마 처리에 의해 생성된 C-OH, C=O, C-O와 같은 산성기가 나일론 6 직물위에 도입되어 아닐린의 산화중합을 촉진시키고 결합력을 향상시키기 때문으로 사료된다.

암모니아 플라즈마 처리한 폴리아닐린/나일론 6 복합직물의 전기 전도도는 증가되지 않았으며, 표준시료와 비교해서 오히려 조금 감소하였다. 이것은 암모니아 플라즈마 처리에 의해 생성된 amide와 amine기가 섬유표면에서 폴리아닐린의 카운터 이온과 반응하여 도핑수준을 감소시키기 때문으로 생각된다.

알려진 바와 같이 전도성 고분자는 산성 도핑수준에 강하게 의존하며,¹⁰ amine과 imine기를 가진 emeraldine base가 전도성의 emeraldine hydrochloride가 되기 위해서는 protonic acid 도핑하기 위한 acidity가 필요하다. 따라서 암모니아 플라즈마 처리한 직물의 표면은 폴리아닐린 도핑수준과 전도성 증가에 도움이 되지 못함을 알 수 있다.

초음파 처리에 의한 전도도의 변화. 초음파 처리하지 않고 중합한 시료와 초음파 처리한 시료의 전기 전도도와 부착량의 변화를 Figure 5에 나타내었다. 초음파를 고주파로 처리할 경우에는 분자가속은 좋으나 파의 진폭이 작으므로 파의 에너지가 열에너지로 변환되어 매질의 온도가 급격히 올라가게 되는 문제점이 있다.²⁵ 따라서 여기서는 42 KHz의 저주파로 처리하였는데 이는 저주파가 보통의 강도에서도 cavitation이 쉽게 일어나며 열에너지로의 변환과 전력 소모도 적어 분산에 더 효율적이기 때문이다. 초음파 처리시 전기 전도도는 크게 증가하였는데 이는 초음파의 cavitation에 의한 격렬한 진동으로 아닐린이 직물 안으로 잘 침투되어 중합시 직물의 내부에 안정적으로 결합되었기 때문이라 사료된다. 이는 부착량의 증가로도 확인할 수 있었다.

중합시 초음파 처리를 한 경우는 크게 전기 전도도가 증가하지 않았는데 이는 초음파 처리가 중합반응의 속도를 급격히 촉진시켜 폴리아닐린의 분자구조는 불규칙한 망상구조를 갖게 되며, 일정 반응이 진행된 후에는 depolymerization반응을 유발시키므로 생성된 폴리아닐린의 수율이 증가함에도 불구하고, 폴리아닐린의 전도도를 감소시키기 때문으로 생각된다.

폴리아닐린/나일론 6 복합직물의 내세탁성과 내마

Table 4. Electrical Conductivity of PAn/Nylon 6 Fabrics with Washing Cycles

fabric	number of washing cycles			
	1	2	3	5
no treatment (S/cm)	2.5×10^{-1}	7.9×10^{-2}	1.8×10^{-2}	1.5×10^{-2}
O ₂ plasma treatment (S/cm)	4.4×10^{-1}	1.7×10^{-1}	1.2×10^{-1}	1.0×10^{-1}

Data were normalized to their initial values.

모성. 수 차례 직물을 세탁한 후 폴리아닐린/나일론 6 복합직물의 전도도 변화를 관찰하였다. 시료로는 위의 실험결과 가장 좋은 전도도를 보인 산소 플라즈마 처리 복합직물과 플라즈마 처리하지 않은 복합직물을 선택하여 비교 실험하였다.

세탁시 직물의 전도도 감소는 폴리아닐린에 존재하는 HCl 음이온의 dedoping과 직물의 표면에 부착된 폴리아닐린의 양에 의존한다. 본 연구자들은 폴리아닐린/나일론 6 복합직물은 알칼리 세제에서 수세할 때 크게 전도도가 감소하는 것을 보고한 바 있다.^{10,11} 이는 세탁에 의해 폴리아닐린 고분자가 직물에서 탈리되는 것이 아니라 알칼리와 반응하여 전도성 고분자의 음이온이 dedoping되기 때문이다.

그러므로 이 실험에서는 폴리아닐린과 나일론 직물과의 결합력과 세탁시 안정성을 파악하기 위해 화학 반응이 없는 중류수에서 중성세제로 세탁하였다.

Table 4는 모든 복합직물이 세탁횟수가 증가함에 따라 전도도가 감소되는 경향을 보이며, 특히 플라즈마 처리하지 않은 복합직물이 산소 플라즈마 처리한 복합직물보다 전도도의 감소경향이 더 큰 것을 보여주고 있다. 이는 산소 플라즈마 처리한 복합직물에서 폴리아닐린과 직물과의 결합력이 우수함을 보여주는 것이다.

내마모성 실험에는 마찰을 10, 20, 30, 40, 50회 까지 실시하여, 그에 따른 전도도 변화를 측정하였다. Figure 6에 나타난 마찰에 대한 견뢰도를 살펴보면 두 시료 모두 마찰횟수 증가에 따른 전도도 변화는 크지 않았다. 특히 산소 플라즈마 처리한 복합직물은 50회 마찰에도 전도도의 변화가 거의 없는 것으로 보아 나일론 6 직물 위에서 폴리아닐린 층과 우수한 접착력으로 결합되어 있음을 확인할 수 있었다.

De-Redoping한 복합직물의 전도도 변화. 복합직물 제조시 전도도의 조절과 넓은 범위의 전도도를 얻

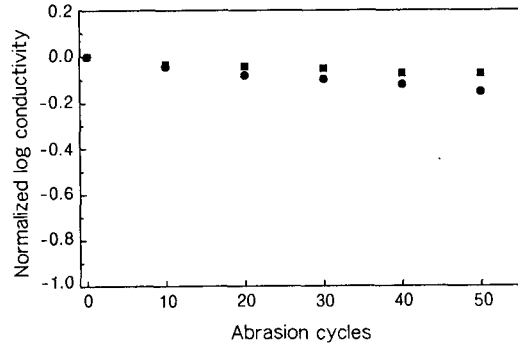


Figure 6. Electrical conductivity change of PAn/Nylon 6 fabrics with abrasion cycles; ■ with oxygen plasma treatment, ● without plasma treatment.

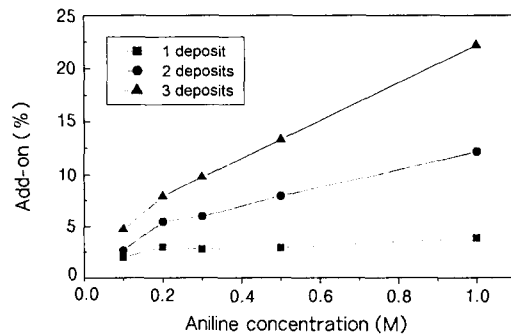


Figure 7. Add-on percent of PAn/Nylon 6 fabrics as a function of multiple deposit and monomer concentration.

기 위해 단량체 농도와 복합직물의 침지 횟수를 변화시키며 그에 따른 전도도를 관찰하였다.

도판트, 산화제 농도의 몰비는 여러 실험을 통해 적정조건이라고 평가된 0.7 : 1로 고정하여 실험하였다. 아닐린 농도는 0.1 M에서 1 M까지 변화시켰으며, 침지 횟수는 3회까지 변화시켰다. 중합욕에서 침지과정을 거친 복합직물은 0.1 M NH₃OH로 1시간 동안 dedoping하여, 전도도의 감소를 야기할 우려고 또 는 단량체의 불규칙한 침전물을 제거한 후 0.35 M HCl로 3시간 redoping하였다.

Figure 7은 침지 횟수와 아닐린 농도변화에 따른 부착량(% add-on)을 나타내었으며, Figure 8은 침지 횟수와 농도변화에 따른 전기 전도도를 나타내었다.

아닐린의 농도가 증가함에 따라 전기 전도도와 부착량은 증가하였고, 침지 횟수의 증가에 따라서도 역

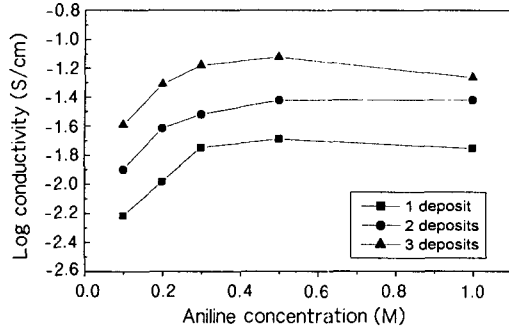
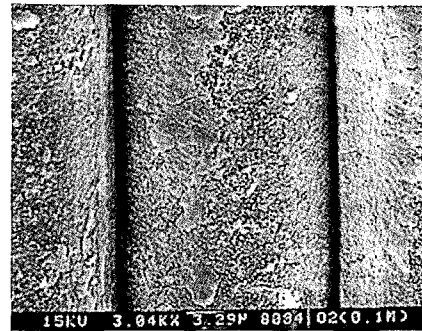


Figure 8. Electrical conductivity of PAN/Nylon 6 fabrics as a function of multiple deposits and monomer concentration.

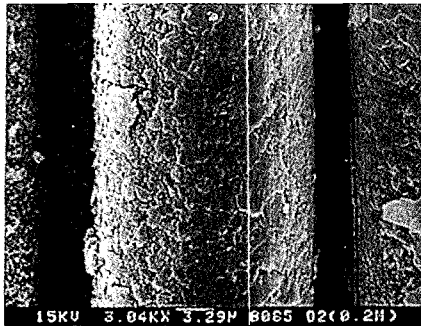
시 전기 전도도와 부착량이 증가하였다. 복합직물의 전기 전도도는 아닐린 농도 0.5 M까지 전기 전도도가 상승하였으며 그 후 감소하였다. 이는 최적의 중합비가 존재하며 아닐린이 산화제의 1 M배일 때 가장 높은 전도도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 복합

직물은 1회 침지했을 때 $6.3 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 전도도를 보이며, 2회 침지시 $1.2 \times 10^{-2} \sim 3.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 3회 침지시에는 $2.5 \times 10^{-2} \sim 7.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 로 증가하였다. 만약 그 이상으로 침지횟수를 늘려간다면 전도도는 최소 $2.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 이상의 전도도를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

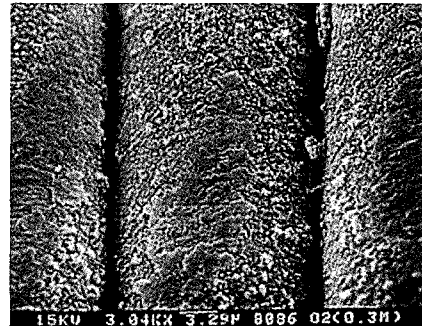
Figure 9는 아닐린의 농도 변화에 따라 3번 침지한



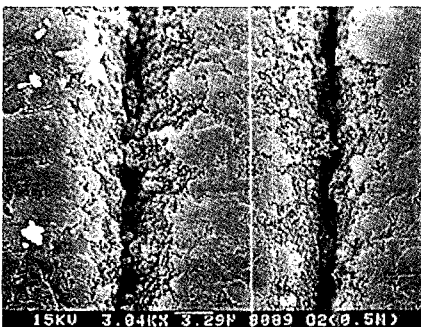
(a)



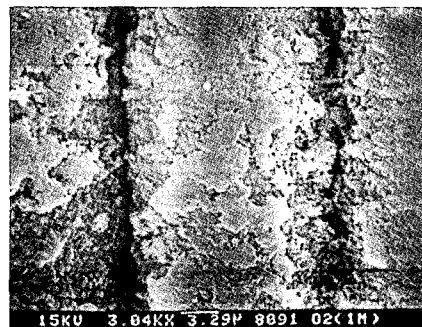
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 9. SEM surface photographs of Nylon 6 fiber treated with polyaniline by 3 deposits ($\times 3040$); (a) 0.1 M, (b) 0.2 M, (c) 0.3 M, (d) 0.5 M, (e) 1.0 M aniline.

폴리아닐린/나일론 6 직물의 표면 형태를 나타내었다. 아닐린 농도 증가에 따라 폴리아닐린이 과량 부착되어 폴리아닐린 층의 두께가 급격히 증가되는 것을 확인할 수 있으며, 또한 폴리아닐린 층은 균일하게 증가하지 않고, 표면에 응집되어 가는 것을 알 수 있었다.

결 론

플라즈마 처리에 의한 직물의 표면 특성의 변화와 이 직물로 제조한 폴리아닐린/나일론 6 복합직물의 전도도 변화를 연구하였다. 산소 플라즈마로 처리한 폴리아닐린/나일론 6 복합직물은 높은 전도도를 가지며, 폴리아닐린의 부착량도 많았다. 나일론 6 섬유 표면은 산소 플라즈마 처리로 강하게 변화되어, COOH와 C=O와 같은 극성 작용기가 나일론 6 섬유 표면에 도입된 것을 XPS 분석으로 확인하였다. 따라서 산소 가스는 이 공정에서 암모니아, 아르곤 가스와 비교하여 가장 효과적인 플라즈마 가스로 평가된다. 산소 플라즈마 처리한 폴리아닐린/나일론 6 복합직물의 전도도는 플라즈마 처리하지 않고 제조한 폴리아닐린/나일론 6 복합직물보다 우수하며, 세탁이나 마모에도 더 안정하였다.

초음파 처리한 경우에서도 전도도가 향상되었는데 이는 cavitation에 의해 아닐린이 직물내부에 깊이 침투하였기 때문이라고 생각된다. 또한 고주파의 초음파 처리는 cavitation의 발생효율이 좋지 못하고 진폭이 작아 탈리의 효과를 나타낼 수 있으므로, 저주파 초음파 처리가 cavitation 발생이나 전력 소모 면에서 보다 효율적이라고 생각된다.

아닐린의 농도와 중합욕에 침지 횟수가 증가함에 따른 전도도와 복합직물의 형태 안정성에 대해 연구하였는데, 단량체 농도는 0.5 M까지 증가함에 따라 전도도가 향상되었으며, 침지 횟수가 증가함에 따라 전도도가 향상됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Y. Wei and K. F. Hsueh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **27**, 4351 (1989).
2. D. Abraham, A. Bhaeathi, and S. V. Subramanyam, *Polymer*, **37**, 5295 (1996).
3. J. L. Forveille and L. Olmedo, *Synth. Metals*, **65**, 5 (1994).

- (1994).
4. R. V. Gregory, W. C. Kimbrell, and H. H. Kuhn, *Synth. Metals*, **28**, C823 (1989).
5. C. L. Heisey, J. P. Wightman, E. H. Pittman, and H. H. Kuhn, *Textile. Res. J.*, **63**, 247 (1993).
6. K. H. Hong, E. A. Kim, and K. W. Oh, *J. Korean Soc. Clothing and Textiles*, **23**, 326 (1999).
7. S. W. Byun and S. S. Im, *Synth Metals*, **55**, 3501 (1993).
8. K. W. Oh and K. H. Hong, *J. Korean Soc. Clothing and Textiles*, **23**, 584 (1999).
9. H. H. Kuhn, *Textile Chem. Color*, **29**, 17 (1997).
10. K. W. Oh, K. H. Hong, and S. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2094 (1999).
11. K. W. Oh, K. H. Hong, and S. H. Kim, *ACS Polym. Mat. Sci. Eng.*, **80**, 400 (1999).
12. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, New York, 1985
13. E. M. Liston, L. Martinu, and J. Wertheimer, *Adhesion Sci. Technol.*, **7**, 1090 (1993).
14. J. W. Chin and J. P. Wightman, *J. Adhesion*, **36**, 25 (1991).
15. L. J. Gerenser, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**, 1019 (1993).
16. S. H. Kim and S. Sawan, *Korea Polymer J.*, **2**, 96 (1994).
17. S. H. Kim, D. K. Lim, S. G. Lee, and Y. Y. Choi, *ACS, Polym. Mat. Sci. Eng.*, **76**, 329 (1997).
18. H. V. Boenig, "Plasma Science and Technology", Cornell University Press, Ithaca, NY, 1982.
19. M. Keil, C. S. Rastmjee, A. Rajagopal, H. Sotobayashi, A. M. Bradshaw, C. L. A. Lamont, D. Gador, D. Buchberger, R. Fink, and E. Umbach, *Applied Surface Science*, **125**, 273 (1998).
20. M. Keil, C. S. Rastomjee, and A. Rajagopal, *Appl. Surface Sci.*, **125**, 273 (1998).
21. E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Y. Uyama, N. Morikawa, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **25**, 1959 (1992).
22. E. T. Kang, K. G. Neoh, and K. L. Tan, *Macromolecules*, **25**, 6842 (1992).
23. R. Foerch and D. H. Hunter, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 279 (1992).
24. H. Yasuda and H. C. Marsh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **15**, 991 (1977).
25. M. Y. Seo and S. Y. Lee, *J. of Korea Soc. of Dyers and Finishers*, **8**, 325 (1996).