

대기압 플라즈마를 이용한 전도성 고분자 코팅 필름 제조

정진석 · 양인영 · 명성운 · 최호석[†] · 김종훈*

충남대학교 공과대학 화학공학과, * (주) 해동화학
(2007년 1월 25일 접수, 2007년 5월 16일 채택)

Fabrication of a Film Coated with Conducting Polymer Using One Atmospheric Pressure Plasma

Jin-Suk Jung, In-Young Yang, Sung-Woon Myung, Ho-Suk Choi[†], and Jong-Hoon Kim*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
220 Gung-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Haedong Chemical Co. Ltd.,

Shinnil-Dong, Daeduk-Gu, Daejeon 306-230, Korea

(Received January 25, 2007; Accepted May 16, 2007)

초록 : 범용 고분자 표면에 전도성 부여와 범용 고분자와 전도성 고분자층의 접합력 향상을 목적으로 폴리우레탄 (PU)-graft-poly(acrylic acid) (PAAC)/폴리아닐린(PU-*g*-AAc/PANI) 복합체 필름을 제조하였다. ATR-FTIR과 XPS분석 결과, 각 처리 절차에 대응하는 특성피크를 관찰하였고, 이를 통하여 각 단계의 실험이 성공적으로 수행되었음을 확인할 수 있었다. 표면저항을 측정한 결과, 2×10^3 ohm/sq으로 절연성인 폴리우레탄 필름에 전도도가 부여됨을 알 수 있었고, PU-*g*-AAc/PANI 필름에서 폴리아닐린에 대한 도판트 역할을 하는 아크릴산의 양이 증가할수록 표면저항은 감소함을 알 수 있었다.

Abstract : A composite film of polyurethane(PU)-graft-poly(acrylic acid) (PAAC)/polyaniline (PU-*g*-AAc/PANI) was successfully fabricated for the purpose of adding conductivity on the surface of a general purpose polymer and improving adhesive property between the general purpose polymer and conducting polymer layer. The results from ATR-FTIR and XPS analyses also supported the successful synthesis of the composite film by showing characteristic peaks for every step. A low surface resistivity of 2×10^3 ohm/sq proved the surface conductivity of synthesized PU-*g*-AAc/PANI film and the surface resistance decreased with increasing the amount of grafted AAc, which acted as a dopant for PANI film.

Keywords : atmospheric pressure plasma, polyurethane film, conducting polymer, acrylic acid, polyaniline.

서 론

대표적인 전도성 고분자로는 polyacetylene, polyaniline, poly-phenylene, polypyrrole, polythiophene 등이 있다.¹ 이중, polyaniline(PANI)은 높은 전도성, 제조의 용이성, 우수한 열적·화학적 안정성 그리고 도핑에 따라 전기전도도의 크기를 조절할 수 있어 많은 연구가 진행되고 있다.²⁻⁶ 그러나 이러한 장점에도 불구하고 PANI는 사슬을 따라 비편재화된 π 전자의 강한 van der Waals 상호작용으로 인해 분자간 인력이 강하여 가공성, 유연성 등의 기계적 성질이 취약하다는 단점을 지니고 있다. 이를 극복하기 위하여 화학적 개질을 하였으나 대부분의 전도성 고분자는 개질 후 전기전도도가 현저히 떨어지는 문제점이 발생하였다. 따라서, 고분자 본래의 물성을 유지하면서 전기전도도를 부여하는 범용 고분자/

PANI 복합체 필름 제조는 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방안 중의 하나로 연구되고 있다.⁷⁻¹⁰ 범용 고분자/PANI 복합체 필름은 상이한 두 상의 접착이 중요하므로 두 소재의 표면자유에너지의 차이를 고려해야 한다. 즉, 단순한 두 상의 혼합은 상분리를 초래할 수 있으므로 이를 최대한 억제시키기는 방안을 마련하여야 한다. 본 연구에서는 대기압 플라즈마 표면처리와 아크릴산의 그래프트 공중합을 이용하여 범용 고분자인 폴리우레탄(PU) 필름에 carboxylate anion (COO⁻)과 같은 음이온 기를 도입하여 서로 다른 두 상간의 산-염기 반응을 통하여 접합성을 향상시키며, 아울러 도입된 다량의 아크릴산이 전도성 고분자인 PANI의 도판트 역할을 통하여 전하수송을 원활하게 함으로써 기계적 성질과 전기적 성질이 향상된 전도성 고분자 코팅 필름을 제조하고자 한다.

이를 위하여 본 연구에서는 PU 필름의 대기압 플라즈마 처리, 아크릴산 그래프팅, PANI 코팅과 같은 세 가지 절차에 의해 PU-*g*-AAc/PANI 복합체 필름을 제조하였다. 즉, 범용 고분자인 PU

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hchoi@cnu.ac.kr

필름을 대기압 플라즈마로 전처리하여 과산화물을 형성시킨 후, 아크릴산으로 그래프팅을 하여 PU 필름에 카복시산 group을 도입시킴으로써 표면개질을 하였다. 선행 연구를¹¹ 통하여 대기압 플라즈마 공정 변수인 처리 시간, 플라즈마 RF power, Ar 가스 유속 등이 접촉각과 표면자유에너지 변화에 미치는 영향을 알아보고, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH) 법을 사용하여 PU 필름 표면 위에 도입된 과산화물을 정량하였고, 최대 과산화물 도입을 위한 최적의 플라즈마 공정 조건을 선정하였다. 본 연구에서는 PU 필름 표면의 아크릴산 그래프팅에 대한 반응 온도, 시간, 농도의 영향을 조사하고, 이렇게 표면 개질이 된 PU 필름 위에 아닐린을 산화 중합시킴으로써 PU-g-AAc 필름 위의 아크릴산과 아닐린 사이의 산-염기 상호반응을 조사한 후, 도판트 역할을 하는 아크릴산의 grafting degree와 표면저항 사이의 관계를 조사하였다.

실 험

실험 재료. PU 필름은 상업용 시트형(진흥우레탄(주))이며 대기압 플라즈마 처리를 위한 기질로 사용되었다. 사용된 아르곤 가스는 고순도(99.9999%)이고, 벤젠과 에틸 알코올(99.8%)은 Duksan Chemical Co.에서 구입하였다. 아크릴산(99%)은 일본 Junsei Chemical Co. 제품을 구입하여 그래프팅에 사용하였고, (주)덕산화학에서 제조하는 에틸 알코올(99.8%)은 세척용으로 이용하였다. 그리고 Sigma-Aldrich에서 아닐린(99.5+%)과 ammonium peroxydisulfate (APS, 99.99%), Jin Chemical Co.에서 hydrochloric acid(extra pure)를 구입하여 아닐린 산화중합에 사용하였다.

실험 장치. 대기압 플라스마 장치는 30~300 W의 낮은 전력을 갖는 13.56 MHz의 radio frequency(RF) 전원으로 플라스마를 발생시키는 저온 DBD 평판형 장치 ((주)창조엔지니어링)이며, 이전 논문에서 자세한 장치의 설명이 되어 있다.¹¹ 대기압 플라스마 처리 전 시료 표면의 오염물질을 제거하기 위해 세척 온도 및 세척 시간 조절이 가능한 BRANSON사의 Ultrasonic Cleaner를 사용하였다. 액상 그래프팅 중합 반응기의 경우, 온도조절이 가능한 항온조 안에 플라스크를 넣고 질소가스를 흘려줌으로써 단량체의 농도 및 반응온도를 변화시키면서 그래프팅이 가능하도록 설계하였다.

대기압 플라즈마 처리. 2×2 cm 크기로 자른 PU 필름을 2차 증류수와 에틸알코올에 각각 20분 동안 초음파 세척기에서 세척을 하였다. 그 후 필름에 남아있는 세척액을 제거하기 위해 진공 데시케이터 안에서 증발시키고 건조된 PU 필름은 대기 중의 산소나 수분과의 차단을 위해 진공데시케이터 안에 보관하였다. 플라즈마 처리를 위해 PU 필름을 sample die에 올려놓은 후 글로우 방전의 하단부에 위치하도록 고정시켰다. 그리고 구동 시스템 장치와 연결된 personal computer(PC)의 control software에서 처리 시간, 처리 범위, 그리고 처리 속도를 정해주고 아르곤 가스를 흘려주면서 RF-generator를 작동시켜 처리하고자 하는 RF-power를 인가하여 플라즈마를 발생시켰다. 본 연구에서는 플라즈마 처리 시간(10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 s), RF-power(60, 80, 100, 120, 140, 160 W) 그리고 아르곤 가스 유속(3, 4, 5, 6, 7 LPM)을 변화시

켜 플라즈마 처리조건을 최적화 하였다. 플라즈마 처리 후 접촉각을 측정하기까지의 대기 중 노출시간은 5분으로 고정하였다.

아크릴산 그래프팅. 대기압 플라즈마로 처리된 PU 필름을 질소 분위기에서 반응온도는 30, 40, 50, 60, 70 ℃, 아크릴산 농도는 10, 20, 30, 40%로 변화시키면서 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4시간 동안 처리하여 PU 필름에 아크릴산 그래프팅을 실시하였다. 그래프팅하기 전에 아크릴산 용액 안에 있는 산소를 제거하기 위해서 30분 동안 용액 안에 질소가스를 purge시키고, 반응 후에 PU 필름에 붙어 있는 미반응된 잔류 물질과 단일중합체를 제거하기 위해 에틸알코올을 이용한 Soxhlet extractor를 24시간가량 작동시켰다. 세척된 PU 필름을 대기 중에서 24시간 동안 진공건조시킨 후 무게를 측정하였다.

PU-*g*-AAc/PANI 필름의 합성. 대기압 플라즈마와 아크릴산 그래프팅으로 표면개질된 PU 필름 위에 전도성 고분자인 PANI를 코팅하기 위해 PU 필름을 아닐린의 diffusion-oxidative polymerization 반응을 하였다. 우선, 표면개질된 PU 필름에 아닐린 단량체를 확산시키기 위해서 0.1 M 아닐린 수용액에 필름을 일정시간(1, 2, 3, 4, 5, 6 h) 담가 두었다. 그런 다음, 그 용액에 0.1 M의 APS와 2 M HCl을 가해 일정시간 동안 산화중합을 하여 PU-*g*-AAc/PANI 필름을 만들었다. Figure 1은 본 연구의 전반적인 메커니즘

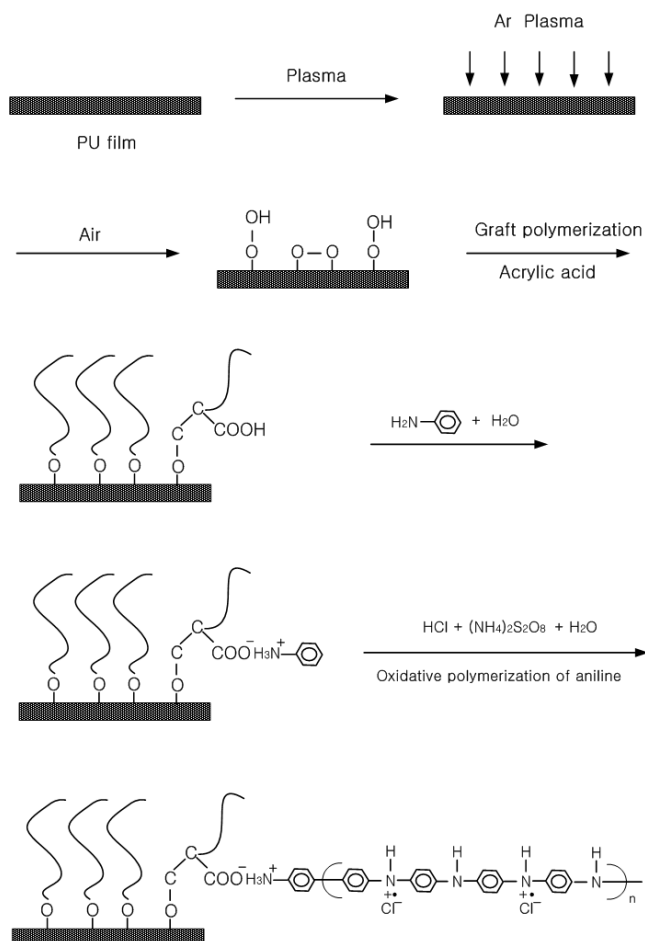


Figure 1. Overall reaction mechanism.

을 도시하고 있다.

Grafting Degree(GD) 산출. PU 필름의 표면에 존재하는 carb-oxylic acid group을 정량하기 위해 무게측정법을 이용하였다. 플라즈마 처리 전 PU 필름의 무게와 아크릴산 그래프팅 후의 무게 차를 이용하여 GD를 계산하였다. 또한 각각의 처리에 따른 무게차를 이용하여 GD를 계산하였다. GD 계산식은 아래와 같다.

$$\text{Grafting Degree (wt\%)} = [(W - W_0) / W_0] \times 100$$

여기서, W 는 반응 후 필름의 무게이고 W_0 는 처리 전 무게를 나타낸다.

표면 분석. Digilab FTS-165 FTIR Spectrometer와 ESCALAB MK II, V. G. Scientific LTD, East Grinstead UK (MG ka 1,253 eV, 90)를 이용하여 PU 필름의 표면 구성원소와 화학적 결합상태를 정성·정량 분석하였다.

표면저항 측정. AIT사가 JANDEL사로부터 probe를 직접 공급받아 장착한 표면저항측정기인 CMT-SR 2000을 사용하여 PU-g-AAC/PANI 필름의 표면저항을 측정하였다. 표면저항은 보통 단위 ohm/sq로 표시된다. 일반적인 선 저항은 두 개의 probe로 임의의 거리에 대한 저항을 측정하지만, 표면저항의 경우에는 동일한 간격의 4개의 탐침으로 측정하게 된다. 이때 쓰이는 probe가 four point probe이다. 보통 탐침은 1 mm 간격으로 일렬로 구성된 probe를 사용하며, 4개의 탐침으로 전류와 전압을 이용하여 $V/I = \text{ohm}$ (저항값)을 구한 후, 표면저항 단위인 ohm/sq로 계산하기 위해 보정 계수를 곱해준다.

결과 및 토론

Grafting Degree의 변화.

PU-g-AAC 필름: 그래프트 중합 시 단일중합은 항상 경쟁적으로 발생하게 되므로 적절하게 표면을 개질하기 위해서는 반응 조건을 조절하는 것이 가장 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 반응 온도, 처리시간, 아크릴산 농도를 각각 변화시켰을 때 grafting degree의 변화를 비교하여 각각의 영향을 조사하였다. 플라즈마 처리 조건은 이전 연구에서¹¹ DPPH method를 이용하여 얻은 최적화된 조건으로 고정하였고, 반응 시간 2시간, 아크릴산 농도 30%로 그래프팅 조건을 일정하게 한 후 액상 반응을 통해 반응온도에 따른 GD의 변화를 측정하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 40 °C까지는 GD의 변화가 저조하다가 40 °C 이상에서는 급격하게 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 온도가 증가하면서 PU 필름 표면의 과산화물의 열분해로 인해 자유라디칼이 증가하였기 때문이다. 따라서 화학 반응 속도가 빨라졌으며 PU 필름 표면으로의 단량체 확산이 원활하게 이루어졌음을 알 수 있다. 70 °C 이상에서는 PU 필름의 물성이 악화되어 시료의 채취에 어려움이 발생하였다.

Figure 3은 그래프팅 반응시간에 따른 GD의 변화를 보여주고 있다. 반응온도에 따른 영향에서와 같이 플라즈마 처리조건을 최적화된 조건으로 고정하였고, 반응시간을 제외한 그래프팅 조건을 반응 온도 60 °C, 아크릴산 농도 30%로 고정하여 반응시간에 따른 GD의 변화를 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 전반적으로 반응시간이 증가함에 따라 GD는 점차적으로 증가하고 3시간 후에는 거의

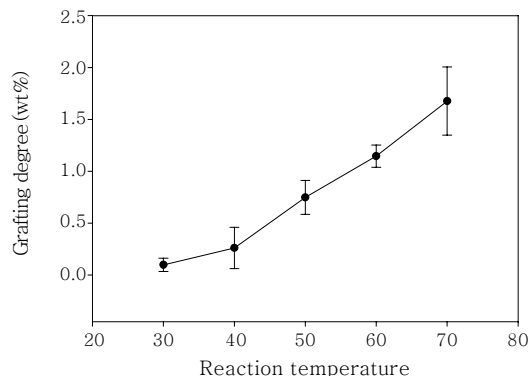


Figure 2. Effect of reaction temperature on the grafting of AAC onto PU film (plasma treatment conditions : 30 s treatment time, 80 W power, 6 LPM Ar gas flow rate; grafting conditions : 2 h reaction time, 30% AAC concentration).

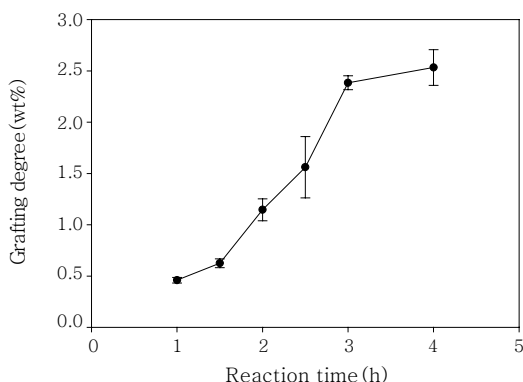


Figure 3. Effect of reaction time on the grafting of AAC onto PU film (plasma treatment conditions : 30 s treatment time, 80 W power, 6 LPM Ar gas flow rate; grafting conditions : 60 °C reaction temperature, 30% AAC concentration).

일정하게 유지됨을 알 수 있다. 즉 3시간 이전까지는 PU 필름 표면의 hydroperoxide가 중합 반응에 의해 열분해 되면서 그래프팅 반응이 활발하게 진행되나 그 이후에는 종결반응이 일어나는 것으로 사료된다. 아울러 시간이 증가함에 따라 많은 단일중합체가 형성되는 것을 관찰할 수 있었고, 5시간 이상에서는 PU 필름의 물성이 악화되어 기계적 강도가 떨어지며 swelling 현상이 심하게 발생하여 시료의 채취에 어려움이 발생하였다.

Figure 4는 아크릴산 농도에 따른 GD의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 단량체 농도가 증가함에 따라 GD가 선형적으로 증가하였다. Yeom 등은¹² 아크릴산 그래프트를 통해 관능기가 도입된 PU 품의 제조에 관한 연구를 하였다. 이 연구는 단량체 농도가 50%를 지나 60% 지점에서 최고점을 나타냈으며 70%에서 오히려 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 현상은 다른 연구에서도 보고된 적이 있는데, Lei 등은¹³ LDPE, Aliev 등은¹⁴ poly-carbonate, Park과 Jin은¹⁵ 셀룰로오스에 아크릴산을 그래프트시킨 결과, 이와 유사한 결과를 보고하고 있다. 이것을 Trommsdorff 효과[자체촉진 효과(autoacceleration effect)] 또는 겔 효과라고 하는데, 이러한 현상은 중합이 진행됨에 따라 반응계의 점도 증가,

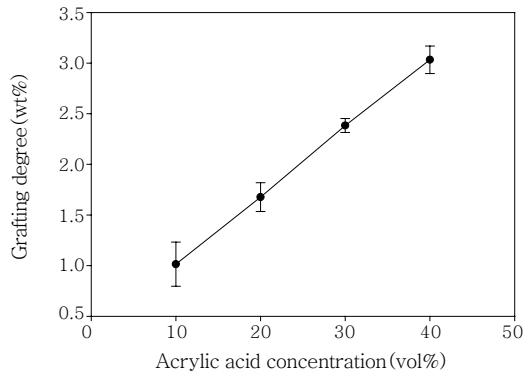


Figure 4. Effect of acrylic acid concentration on the grafting of AAc onto PU film (plasma treatment conditions : 30 s treatment time, 80 W power, 6 LPM Ar gas flow rate; grafting conditions : 3 h reaction time, 60 °C reaction temperature).

충돌빈도 감소, entanglement 증가로 인하여 정지반응이 어려워 중합속도가 급격히 증가하는 현상에서 비롯된다.^{16,17} 보통 용매를 사용하는 그래프트 용액중합반응에서 단량체의 농도가 높을수록 현저하게 나타난다. 단량체의 농도가 낮을 때는 단일중합체의 형성보다는 활성점에서의 성장반응이 더욱 빠르게 진행된다. 하지만 단량체 농도가 증가함에 따라 한정된 과산화물에서 성장하는 반응에 비해서 단일중합체의 생성반응이 더욱 빠르게 진행된다. 즉, 일정농도를 넘어서면 단량체 사이의 반응이 우세하여 GD는 오히려 낮아지게 되는 것으로 사료된다. 본 연구에서는 아크릴산의 농도가 50% 이상에서 PU 필름의 물성이 악화되어 시료의 채취에 어려움이 발생하였다.

PU-*g*-AAc/ANI 필름 : 대기압 플라즈마 처리와 아크릴산 그래프팅으로 표면개질이 된 PU 필름 위에 전도성 고분자인 PANI를 코팅하기 위해 아닐린의 diffusion-oxidative polymerization을 수행하였다.^{18,19} 우선, PU-*g*-AAc 필름을 아닐린 수용액에 확산시키기 위해 0.1 M의 아닐린 수용액에 담가 놓았다. 이때 아크릴산의 카복시산 group이 아닐린 단량체와 산-염기 반응을 하여 결과적으로 PU 필름과 PANI 코팅 층의 접합력이 향상되게 된다. 따라서 아닐린 수용액에 PU-*g*-AAc 필름을 충분히 담그는 것이 중요하다. Figure 5는 PU-*g*-AAc 필름을 아닐린 수용액에 담금 시간에 따른 아닐린의 grafting degree를 나타낸 것이다. 담금 시간에 따라 grafting degree가 증가하는 경향을 보이고 5시간이 최적점임을 알 수 있었다. Figure 6은 PU 필름 위에 그래프팅된 아크릴산의 grafting degree에 따른 아닐린의 중합도 변화를 나타낸 것이다. 아닐린 수용액 내에서 반응한 시간은 Figure 5에서 얻은 5시간으로 고정하였다. PU 필름 위에 그래프팅된 아크릴산의 grafting degree가 증가할수록, 그에 따라 반응하는 아닐린의 양은 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

PU-*g*-AAc/PANI 필름 : PU-*g*-AAc 필름에 아닐린 단량체를 충분히 확산시킨 용액에 산화제인 APS와 HCl을 가해 산화 중합을 하였다. 이렇게 산화 중합이 된 PU 필름 표면에 green 색의 PANI 전도성 고분자가 코팅되어 PU-*g*-AAc/PANI 필름을 만들었다. Figure 7은 PU-*g*-AAc/ANI 필름의 아닐린을 산화 중합시킬 때, 시간에 따른 PANI의 중합도 변화를 나타낸 것이다. 산화 중합 시간

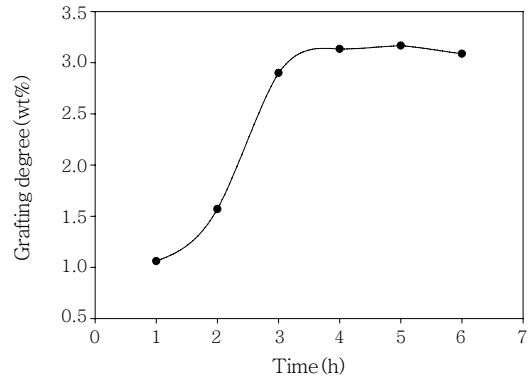


Figure 5. Effect of diffusion time on grafting degree of PU-*g*-AAc/ANI film.

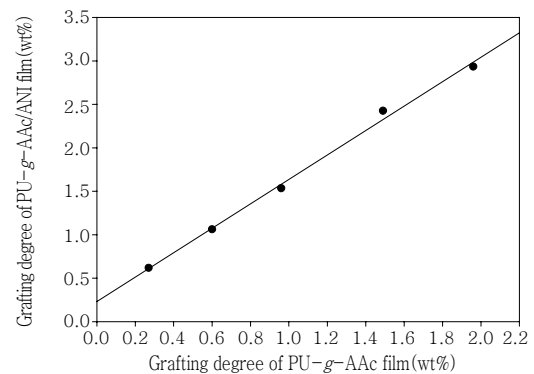


Figure 6. Effect of grafting degree of PU-*g*-AAc film on the grafting degree of PU-*g*-AAc/ANI film (0.1 M aniline concentration, 5 h reaction time).

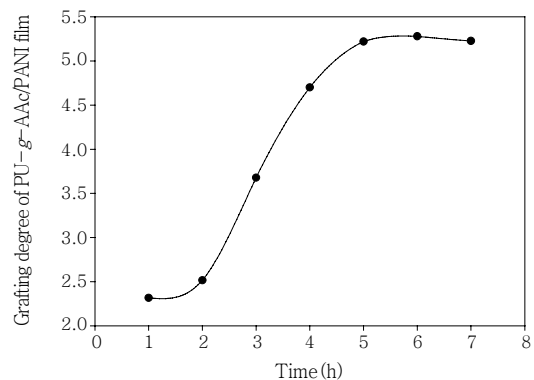


Figure 7. Effect of oxidative polymerization time on grafting degree of PU-*g*-AAc/PANI film.

에 따라 PANI의 양이 증가하는 경향을 보이고 6시간이 최적임을 알 수 있었다. Figure 8은 PU 필름 위에 그래프팅된 아크릴산의 grafting degree에 따른 PANI의 중합도 변화를 나타낸 것이다. 산화 중합 시간은 Figure 7에서 얻은 6시간으로 고정하였다. 그림에서 나타내었듯이 PANI 사슬의 'roots' 역할을 하는 아크릴산의 grafting degree가 증가할수록, 그에 따라 반응하는 PANI의 양도 증가함을 알 수 있다.

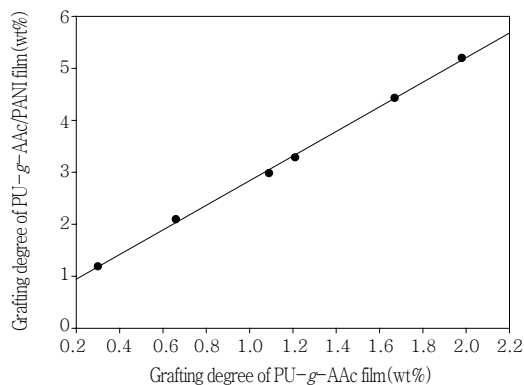


Figure 8. Effect of grafting degree of PU-*g*-AAc film on the grafting degree of PU-*g*-AAc/PANI film at the 0.1 M aniline concentration.

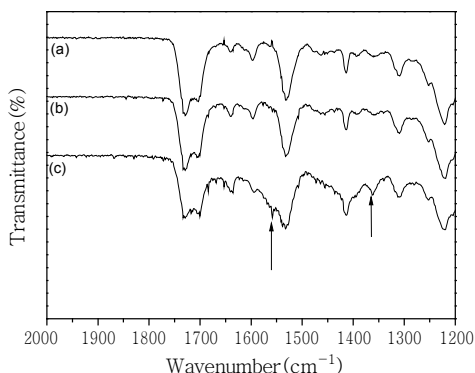


Figure 9. ATR-FTIR spectra of (a) untreated PU, (b) plasma-treated PU, and (c) PU-*g*-AAc film.

ATR-FTIR 분석. PU 필름 표면에 도입된 아크릴산의 카복실기의 IR스펙트럼은 PU 자신의 우레탄기의 흡수와 1700 cm^{-1} 부근에서 겹쳐져 나타나므로 구분하기 힘들다. 따라서 카복실기의 도입을 확인하기 위해 아크릴산이 그래프트된 PU 필름을 4 N NaOH 수용액에 적시어 $-\text{COOH}$ 를 $-\text{COONa}$ 로 바꾸어 주었다. 미처리 및 PU- COONa 필름의 ATR-FTIR 스펙트럼을 Figure 9에 나타내었다. PU- COONa 필름에서 carboxylate anion(COO^-)의 대칭신축운동과 비대칭신축운동에 기인하는 흡수피크가 1558 cm^{-1} 및 1361 cm^{-1} 부근에 각각 나타나고 있어 PU 필름에 아크릴산이 그래프트되었음을 보여주고 있다. Figure 10은 PU-*g*-AAc/ANI 필름과 PU-*g*-AAc/PANI 필름의 ATR-FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 우선 PU-*g*-AAc/ANI 필름을 보면 1558 cm^{-1} 부근에 아크릴산의 carboxylic group이 아닐린 단량체와 반응한 carboxylate anion(COO^-)의 흡수피크가 보이고, 1600 cm^{-1} 부근에 NH_2 의 변형에 기여한 흡수 피크가 보인다. 이것으로 보아 PU-*g*-AAc 필름에 아닐린 단량체가 확산되었음을 알 수 있고, 아크릴산의 carboxylic group이 아닐린 단량체와 산-염기 반응을 함을 알 수 있다. PU-*g*-AAc 필름/PANI 필름에서도 역시 1558 cm^{-1} 부근에 carboxylate anion(COO^-)의 흡수 피크가 보이고, PANI의 세 개의 특성 피크들이 각각 1298 cm^{-1} (C-N stretching), 1496 cm^{-1} (C=C

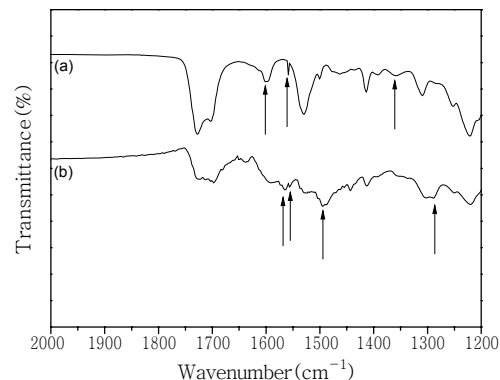


Figure 10. ATR-FTIR spectra of (a) PU-*g*-AAc/ANI film and (b) PU-*g*-AAc/PANI film.

stretching vibration of benzenoid ring), 1570 cm^{-1} (C=C stretching vibration of quinoid ring)에서 보인다. 이 결과 PANI이 PU-*g*-AAc 필름에 코팅되었음을 알 수 있다.

XPS 분석. Figure 11은 untreated PU, plasma-treated PU, PU-*g*-Aac, PU-*g*-AAc/PANI 필름의 C1s spectra를 deconvolution한 결과인데 각 처리 후 표면이 가지고 있는 관능기를 확인할 수 있다. Table 1은 C1s 성분들에 대한 피크 면적을 계산하고, 각각의 % 기여도를 나타낸 것이다. Figure 11(a)의 PU 필름에서는 284.6 eV (C-C), 286.1 eV (C-O or C-OH), 287.7 eV (C=O or N-C=O), 288.9 eV (COO or NCOO)에서 각 특성 피크들이 나타나며, Figure 11(b)에서는 플라즈마 처리 후 대기 중에 노출되면서 286.1 , 287.7 , 288.9 eV 에서의 피크들이 증가하는데, 특히 286.1 eV 에서 피크가 크게 증가하였다. 이것은 플라즈마에 의해 과산화물의 필름 표면 위에 대량 도입되었기 때문으로 사료된다. Figure 11(c)의 PU-*g*-AAc 필름에서는 286.1 eV 에서의 피크가 다소 감소한 반면 288.9 eV 의 피크가 증가하였는데, 이로 인해 필름 표면에 아크릴산이 그래프트되었음을 알 수 있다. Figure 11(d)의 PU-*g*-AAc/PANI 필름에서는 285.5 eV 에서 C-N 그룹이 나타났고, 이로 인해 PU-*g*-AAc 필름 위에 PANI이 성공적으로 코팅되었음을 알 수 있다.

표면저항 분석. 전기전도도는 고분자 사슬 전체가 잘 퍼져 전하 운반체가 편재화 되지 않게 하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 PU 필름에 PANI를 코팅하기 전에 표면개질을 하여 PU 필름에 균일하고 많은 관능기를 도입시키고자 하였다. 우선, 플라즈마 처리에 의해 PU 필름 표면에 균일하고 많은 활성점을 도입시키고, 아크릴산을 이용하여 플라즈마 유도 그래프트 공중합(plasma-induced graft copolymerization)을 하였다. 여기에서 PU 필름에 그래프팅된 아크릴산은 도판트 역할을 하고, 이것의 관능기인 $-\text{COOH}$ 기는 아닐린 단량체와 산-염기 상호반응을 하여 PU-*g*-AAc/PANI 필름에서 PANI 사슬에 대한 'roots' 역할을 한다. 앞의 결과에서 나타내었듯이, PU 필름에 그래프팅된 아크릴산의 grafting degree가 증가함에 따라 PANI이 많이 코팅되었음을 볼 수 있었다. 그러므로 본 연구에서는 PU-*g*-AAc 필름에 코팅된 PANI의 grafting degree와 표면저항의 관계를 알아보았다. Figure 12에서 보는 바와 같이 필름의 표면저항은 PANI의 중합도가 증가할수록 감소하는 경향을

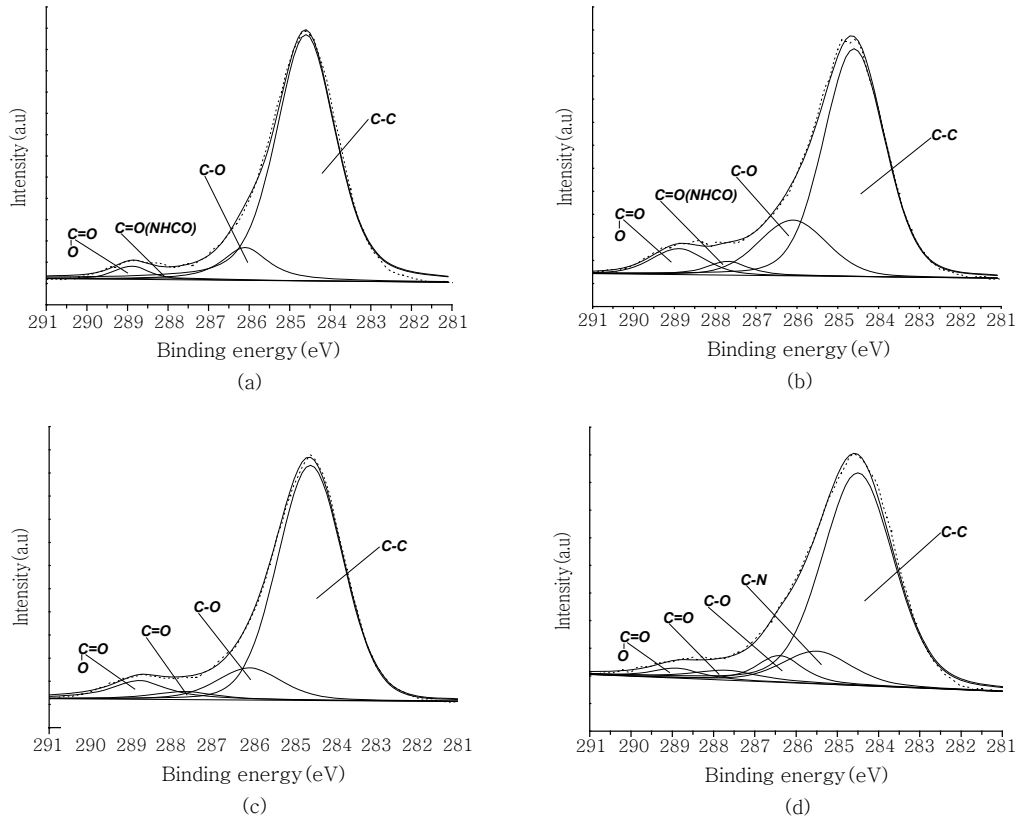


Figure 11. XPS C1s core level scan spectra of (a) untreated PU, (b) plasma-treated PU, (c) PU-*g*-AAc, and (d) PU-*g*-AAc/PANI film.

Table 1. Percent Contribution of XPS C1s Components of (a) Untreated PU, (b) Plasma-Treated PU, (c) PU-*g*-AAc, and (d) PU-*g*-AAc/PANI Film

Substrate	Contribution of C1s components(%)				
	C-C (284.6 eV)	C-O (286.1 eV)	C=O (287.7 eV)	COO (288.9 eV)	C-N (285.5 eV)
(a)	85.7	10.4	1	3	—
(b)	70.5	18.8	3.4	7.2	—
(c)	77.4	11.6	3.4	7.5	—
(d)	74.6	6.9	4.1	2.9	11.4

보였다. Four-point probe method로 표면저항을 측정한 결과, 2×10^3 ohm/sq으로 절연성인 PU 필름에 전도도가 부여되었다.

결론

본 연구에서는 범용 고분자 표면에 전도성 부여와 범용 고분자와 전도성 고분자층의 접합력 향상을 목적으로 polyurethane (PU)-graft-poly (acrylic acid) (PAAc)/polyaniline (PU-*g*-AAc/PANI) 복합체 필름을 제조하여 표면 특성과 전기적 특성을 조사하였다. 필름의 제조는 다음의 세 단계 절차를 사용하였는데, PU 필름의 대기압 플라즈마 처리, 플라즈마 처리된 PU 필름 위에 아크릴산(AAc)의 그래프트 공중합, 아크릴산으로 그래프트된 PU 필름 위에 PANI 코팅의 순으로 진행되었다. 본 연구에서 얻어진 결과를 요약하면 다

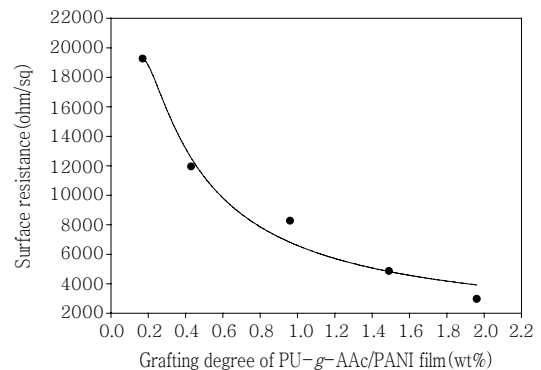


Figure 12. Effect of grafting degree of PU-*g*-AAc/PANI film on the surface resistance.

음과 같다.

1) 플라즈마 유도 그래프트 공중합을 위한 전처리 공정으로서의 대기압 플라즈마 처리의 최적 조건은 처리 시간 30초, RF-power 80 W, 아르곤 가스 유량 6 LPM이었으며, 이 조건에서 PU 필름 표면에 가장 많은 과산화물이 생성되었다. DPPH 법으로 정량한 과산화물의 최대 농도는 2.1 nmol/cm^2 이고, 이것은 플라즈마 유도 그래프트 공중합의 개시제로서의 역할을 수행하였고, 본 연구에서는 상기 조건에서 필름을 플라즈마로 처리하였다.

2) ATR-FTIR과 XPS분석 결과, 각 처리 절차에 대응하는 특성

피크들을 확인할 수 있었고, 따라서 각각의 처리 단계에서 합성 및 제 조가 성공적으로 진행되었음을 확인할 수 있었다. 특히, PU-*g*-AAc/ANI 필름의 ATR-FTIR 스펙트럼에서 1558 cm⁻¹ 부근에 아크릴 산의 carboxylic group이 아닐린 단량체와 반응한 carboxylate anion(COO⁻)의 흡수 피크가 보이고, 1600 cm⁻¹ 부근에 NH₂의 변형에 기여한 흡수 피크가 보임으로 보아 PU-*g*-AAc 필름에 아 닌린 단량체가 충분히 확산되었음을 알 수 있고, 아크릴산의 카복시 산 group이 아닐린 단량체와 산-염기 반응을 함을 알 수 있었다.

3) Four-point probe method로 표면저항을 측정한 결과, 2×10^3 ohm/sq으로 절연성인 PU 필름의 표면저항이 감소함을 알 수 있었고, PU-*g*-AAc/PANI 필름에서 PANI에 대한 도판트 역할을 하는 아크릴산의 양이 증가할수록 표면저항은 감소함을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 과제(결과물)는 (주)해동화학과 대전시 및 중소기업청의 지원 하에 수행된 “산학연 공동기술개발 컨소시엄사업” 개발 과제의 연구 결과입니다.

참 고 문 헌

1. Z. H. Ma, H. S. Han, K. L. Tan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **19**, 359 (1999).
2. Y. Fu and R. L. Elsenbaumer, *Chem. Mater.*, **6**, 671 (1994).
3. J. Laska, *J. Mol. Struct.*, **701**, 13 (2004).
4. Y. Chen, E. T. Kang, K. G. Neoh, and K. L. Tan, *Polymer*, **41**, 3279 (2000).
5. S. A. Chen and H. T. Lee, *Macromolecules*, **28**, 2858 (1995).
6. H. Q. Xie and Q. Xiang, *Eur. Polym. J.*, **36**, 509 (2000).
7. A. Pud, N. Ogursov, A. Korzhenko, and G. Shapoval, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1701 (2003).
8. Y. Fu and R. A. Weiss, *Synthetic Met.*, **84**, 129 (1997).
9. H. Zhang and C. Li, *Synthetic Met.*, **44**, 143 (1991).
10. M. Wan and J. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1639 (1993).
11. I.-Y. Yang, S.-W. Myung, H.-S. Choi, and I.-H. Kim, *Polymer(Korea)*, **29**, 581 (2005).
12. Y. H. Yeom, S. W. Myung, and H. S. Choi, *HWAHAK KONGHAK*, **42**, 89 (2003).
13. J. Lei and X. Liao, *Eur. Polym. J.*, **37**, 771 (2001).
14. R. Aliev, P. Garcia, and G. Burillo, *Radiat. Phys. Chem.*, **58**, 299 (2000).
15. S. J. Park and J. S. Jin, *J. Korean. Ind. & Eng.*, **11**, 762 (2000).
16. J. Lu, J. Li, and H. Ha, *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 625 (2001).
17. A. Matsumoto, D. Mitomi, H. Aota, and J. Ikeda, *Polymer*, **41**, 1321 (2000).
18. W. Zhong, Y. Yang, and W. Yang, *Thin Solid Films*, **479**, 24 (2005).
19. H. Hu, J. M. Saniger, and J. G. Banuelos, *Thin Solid Films*, **347**, 241 (1999).