



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

생활과학석사 학위논문

알칼리 감량 후 피롤중합/표면소수화 가공을
이용한 자가세정 전기전도성 의류소재 개발

2017년 8월

서울대학교 대학원

의류학과

이 수 진

알칼리 감량 후 피롤중합/표면소수화
가공을 이용한 자가세정 전기전도성
의류소재 개발

지도 교수 박 정 희

이 논문을 생활과학석사 학위논문으로 제출함
2017 년 7 월

서울대학교 대학원
의류학과
이 수 진

이수진의 석사 학위논문을 인준함
2017 년 7 월

위 원 장 _____ (인)
부위원장 _____ (인)
위 원 _____ (인)

국문초록

최근 전자파 차폐 소재, IT 기술 융합 소재에 대한 관심이 증가하고 전도성직물 개발에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 기존의 전도성 직물은 금속과 같은 전자전도 물질을 부여하여 제작하는데, 이는 사용 중 외력에 의해 전도물질이 쉽게 탈락하는 등 관리 및 지속성의 문제가 지속적으로 제기되고 있다. 이에 본 연구에서는 폴리에스터 직물을 기반으로 전도성 고분자의 합성을 통해 전도성을 부여하고자 한다. 이때, 의류소재로서의 실용화 가능성을 높이기 위하여 전기전도성과 함께 초소수성을 가지는 직물을 개발하고자 한다.

본 연구에서는 다양한 농도의 알칼리 수용액에 시료를 침지하여 나노 거칠기를 형성하고 피롤과 산화제, 그리고 소수화 물질인 perfluorodecyltriethoxysilane (FAS)를 사용하여 기상 중합법을 통해 폴리에스터 직물에 전기전도성과 초소수성을 부여하였다.

산화제 농도와 알칼리감량 조건을 설정한 후, 전기전도성 및 표면소수화의 처리순서를 달리하여 처리과정이 각각의 성능에 미치는 영향을 관찰하였다. 알칼리 감량을 처리 한 폴리에스터 직물에 소수화 물질과 산화제를 동시 부여한 뒤 피롤 중합을 진행한 경우, 최소 $0.42\text{k}\Omega/\square$ 의 표면저항 값을 나타내어 가장 우수한 전기전도성을 나타내었으나, 이 조건의 경우 물방울에 대한 정적접촉각은 148.1° , 동적접촉각 10° 이상의 값을 보여 초소수성이 발현되지 않음을 확인하였다.

반면 알칼리 감량을 진행한 폴리에스터 직물에 산화제를 부여하여 피롤 중합을 진행한 뒤, 소수화 물질을 순차적으로 부여한 경우 $0.59\text{k}\Omega/\square$ 의

표면저항 값을 보이고 물방울에 대하여 정적접촉각 157.6° , 동적접촉각 4.5° 의 값을 보여 초소수성이 구현되었음을 확인하였다.

주요어 : 초소수성, 전기전도성, 폴리피롤, 기상 중합법

학 번 : 2015-23100

목 차

제 1 장 서 론	1
1. 연구의 필요성 및 목적.....	1
제 2 장 이론적 배경	3
1. 초소수성 표면.....	3
2. 전도성 직물	7
2.1. 전도성 고분자	8
2.2 기상 중합법.....	11
제 3 장 실험	13
1. 시료 및 시약	13
1.1. 시료	13
1.2. 시약	14
2. 가공	15
2.1. 알칼리 감량	18
2.2. 전기전도성 부여 가공	19
2.3. 표면소수화	19
2.4. 전기전도성 부여 / 표면소수화 동시가공	20
3. 시료 특성 평가.....	21
3.1. 전기전도성	21
3.2. 표면젖음성	22
3.3. 표면형태	22

3.4. Add-on	23
3.5. 두께 및 무게	23
3.6. 인장강도	23
3.7. 공기 투과도	24
3.8. 투습도	25
제 4 장 결과 및 고찰.....	26
1. 알칼리 처리에 따른 특성변화	26
1.1. 무게 및 두께	26
1.2. 표면형태	30
1.3. 인장강도	33
2. 표면소수화에 의한 표면젖음성 변화.....	35
3. 피롤중합에 의한 전기전도성 변화.....	38
3.1. 산화제 농도가 전기전도성에 미치는 영향.....	38
3.2. 알칼리 감량이 전기전도성에 미치는 영향.....	41
4. 초소수성/전기전도성 처리 순서에 따른 특성변화	45
4.1. 전기전도성	45
4.2. 표면젖음성	49
4.3. 표면형태.....	54
4.4. 공기투과도.....	58
4.5. 투습도	60
제 5 장 결론.....	63

참고문헌..... 66

Abstract 73

표 목차

Table 1. Specimen code and description of the experimental process.	17
Table 2. Shedding angles of hydrophobized polyester knitted fabrics.	37
Table 3. Shedding angles of polypyrrole and FAS treated polyester knitted fabrics.	52

그림 목차

Figure1. Wetting state on the surface : Young' s state (a), Wenzel state (b) and Cassie–Baxter state (c).	6
Figure2. Illustration of conjugated polymer.....	10
Figure3. Molecular structure of the conductive PPy in a doping state with acceptor dopant (FeCl_3) and its polymerization mechanism [22].	10
Figure4. Procedure for making PPy–FAS patterns on fabrics by vapour phase polymerization [27].	12
Figure5. The formation of self–assembled PEDOT nanofilms and micro patterning by using the vapour deposition polymerization technique [28].	12
Figure6. SEM Image of untreated polyester knitted fabric.	13
Figure7. Schematic illustrations of the fabrication of electrically conductive and superhydrophobic textiles.	14
Figure8. Illustration of copper parallel electrode.	21
Figure9. Weight loss of polyester knitted fabrics treated at 70°C for 60 min in different NaOH concentration.	28
Figure10. Thickness of polyester knitted fabrics treated at 70°C for 60 min in different NaOH concentration.	28
Figure11. Mechanism of hydrolysis of PET in alkaline medius [34].	29
Figure12. FE–SEM images of polyester knitted fabrics treated at 70°C for 60 min in different NaOH concentration.	32
Figure13. Tensile strength loss of polyester knitted fabrics treated at 70°C for 60 min in different NaOH concentration.	34

Figure14. Static contact angle on hydrophobized polyester knitted fabrics.	37
Figure15. Sheet resistance of polypyrrole treated polyester knitted fabrics by using different FeCl ₃ oxidant concentration.	40
Figure16. Contact angle on untreated and alkaline treated polyester knitted fabrics.	43
Figure17. Add-on ratio of polypyrrole treated polyester knitted fabrics.	43
Figure18. FE-SEM images of polypyrrole treated polyester knitted fabrics.	44
Figure19. Sheet resistance of polypyrrole treated polyester knitted fabrics by using different FeCl ₃ oxidant concentration.	47
Figure20. Sheet resistance of polypyrrole treated polyester knitted fabrics treated in different NaOH concentration.	48
Figure21. Static contact angles on polypyrrole and FAS treated polyester knitted fabrics.	51
Figure22. Images of water droplets on polypyrrole and FAS treated polyester knitted fabrics.	51
Figure23. Application to electronic circuits by using A12/P12/F specimen.	53
Figure24. FE-SEM images of FAS and polypyrrole treated polyester knitted fabrics [P+F].	56
Figure25. FE-SEM images of FAS and polypyrrole treated polyester knitted fabrics [P→F].	57

Figure26. Air permeability of different specimens.	59
Figure27. Water vapor transmission of different specimen.	62

제 1 장 서 론

1. 연구의 필요성 및 목적

의류 및 패션소재의 기능은 IT (Information technology) 융합 섬유 발전으로 정보의 이동매체 기능, 정보입력기능, 열 에너지 생산 및 축적기능, 센서와 모니터링 등의 기능 활용이 가능한 형태로 진화하고 있다[1]. 스마트 의류소재의 중추적 역할을 수행하는 전도성 소재는 “전기가 흐르는 섬유 소재”로 전통적인 섬유제품에 전기, 전자 등의 첨단기술을 적용하여 새로운 부가가치를 제공하도록 개발된 신개념 섬유이다. 전기전도성 직물의 경우 일반 의류소재와 같이 신축성, 드레이프성을 갖추어 유연성이 뛰어나고 얇고 평활한 형태를 가져 취급하기 용이하다는 장점이 있다.

전도성 직물 제작에는, 전도성 금속물질을 섬유고분자 물질과 혼합하여 제조하는 혼합 용융방사를 진행하여 직조하는 방법과 섬유 혹은 직물의 표면에 은, 니켈, 구리 등과 같은 나노크기의 전도성 금속물질을 부여하는 방법이 주로 사용되고 있다[2].

그러나 텍스타일 기반의 IT융합 제품은 소재의 특성상 물 세탁이 불가능하거나 세탁과정에서 발생하는 마찰에 대한 낮은 견뢰도로 전도물질의 탈락을 야기한다. 이는 곧 전기전도성 감소 및 디바이스의 성능 저하로 이어질 뿐 아니라, 탈락한 나노 물질의 인체유입 가능성이 제기되어 의류소재로서의 실용화 가능성이 부족한 실정이다.

이에 본 연구에서는, 대기안정성이 우수하고 비교적 높은 전기전도성을 갖는 전도성 고분자인 폴리피롤을 사용하여 폴리에스터 직물에

전기전도성을 부여하고, 전기전도성 직물의 내구성과 실용성을 높이기 위하여 초소수성 표면을 동시에 구현하고자 한다.

이를 위하여 첫째, 실제 산업에서 일반적으로 폴리에스터 소재에 처리하는 알칼리감량 가공을 이용하여 나노 거칠기를 부여하고, 표면소수화를 진행하였다. 둘째, 산화제의 농도를 조절하여 전기전도성이 최대로 발현하는 조건을 모색하였으며, 마지막으로 초소수성과 전기전도성을 부여하는 순서가 각각의 성능에 미치는 영향을 확인하고 두 성능이 상호 최대로 발현되는 조건을 밝히고자 하였다.

제 2 장 이론적 배경

1. 초소수성 표면

연잎효과(lotus effect)라고도 불리는 자가세정효과(self-cleaning)가 연잎 표면의 마이크로·나노 스케일의 이중거칠기 구조와 낮은 표면에너지에서 기인한다는 사실이 밝혀진 이래로, 학계의 초소수성 표면에 대한 관심이 집중되고 있으며 자가세정효과를 모방하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다[3]. 자가세정효과를 가지는 표면은 물방울에 대하여 150° 이상의 정적접촉각을 가지며 10° 미만의 동적접촉각으로 액적이 쉽게 굴러 떨어진다는 특징을 가지며, 이와 같은 현상이 나타나는 표면을 초소수성 표면(superhydrophobic surface)이라고 정의한다[4].

물방울이 섬유표면에 놓일 경우, 섬유-기체의 계면은 섬유-액체의 계면으로 전환된다. 이때 고체-기체의 경계면에서 평형상태에 이르는 힘은 Figure 1과 같다. Young' s equation은 Figure 1-a과 같이 이상적으로 편평한 고체표면을 가정하였을 때, 표면의 표면젖음성이 고체-액체-기체 간 계면의 표면에너지와 관계를 식(1)을 통해 나타낸 것이다[5].

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

여기서 γ 은 고체(S), 액체(L), 기체(V) 사이의 조합에서 발생하는 계면장력을 나타내며, θ 는 액적의 표면에 대한 접촉각을 나타낸다. 이 식은 액체의 표면장력 (γ_{LV})과 고체와 액체의 계면장력(γ_{SL})이 작고, 고체의 표면장력(γ_{SV})이 크면, 접촉각이 작아져 고체표면에 잘 침윤됨을 설명한

다. 이때, 접촉각 θ 가 90° 이상일 경우 소수성 표면, 90° 이하일 경우 친수성 표면으로 정의한다. Young's equation의 경우 이상적으로 평편한 표면에서의 표면젖음성만을 설명하는데 한계가 있다.

거칠기가 있는 표면에 대한 표면젖음성 이론은 1936년 Wenzel [6]과 1944년 Cassie 와 Baxter [7]에 의해 정립되었다. Wenzel은 거칠기가 존재하는 표면에서 액체가 고체 표면의 거칠기에 의해 형성된 빈 공간의 끝까지 액체가 접해있을 때의 상태를 Figure 1-b와 같이 가정하고, Young의 식(1)을 수정하여 식(2)를 유도하였다.

$$\cos \theta' = r \cos \theta \quad (2)$$

여기서 θ' 는 Wenzel state 에서 실제 측정된 접촉각을 의미하며, r 은 고체 표면의 거칠기 정도를 의미하는 roughness factor, θ 는 평편한 표면에서의 접촉각을 의미한다. 이때, roughness factor는 식(3)과 같이 정의된다.

$$\text{roughness factor } (r) = \frac{\text{actual surface}}{\text{geometric surface}} \quad (3)$$

Actual surface란 표면에 거칠기에 의해 생성된 모든 면적을 포함하는 실제 접촉면적이며, geometric surface는 평편한 표면에서 고체-기체의 투영면적이다. 예를 들어 거칠기계수(r)가 1인 경우 이상적으로 평편한 표면을 의미하며 1이상의 경우 거칠기가 존재하는 표면임을 나타낸다. 이와 같은 Wenzel state를 가정한 식(2)에서는 거칠기계수(r)이 1이상일 경우

에, 친수성 표면($\theta < 90^\circ$)에서는 평편한 표면($r=1$)에서의 접촉각에 비해 더 낮아지고, 소수성 표면($\theta > 90^\circ$)에서는 접촉각이 더 증가하는 결과를 설명하고 있다.

반면, Cassie-Baxter는 거칠기가 있는 표면에 떨어진 물방울이 고체에 접촉할 뿐 아니라 거칠기 사이에 형성된 공기와의 접촉하면서, Figure 1-c와 같이 물방울이 고체와 공기로 이루어진 돌기 위에 얹어진 상태를 가정하고 식(4)를 유도하였다.

$$\cos \theta_{cb} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (4)$$

여기서 θ_{cb} 는 Cassie-Baxter state에서 실제 측정된 접촉각이며, f_1 은 액체-고체와의 접촉면적, f_2 은 액체-기체의 접촉면적을 나타낸다. 또한, θ_1 은 평편한 표면에서의 정적접촉각을, θ_2 은 시료표면에 갇힌 기체에 대한 액체의 접촉각을 의미한다. 즉, 식(4)는 거칠기가 있는 고체표면위에 놓여진 액체의 계면은 액체-고체의 계면(f_1), 액체-기체 (f_2)이 함께 상호작용하는 것을 의미한다.

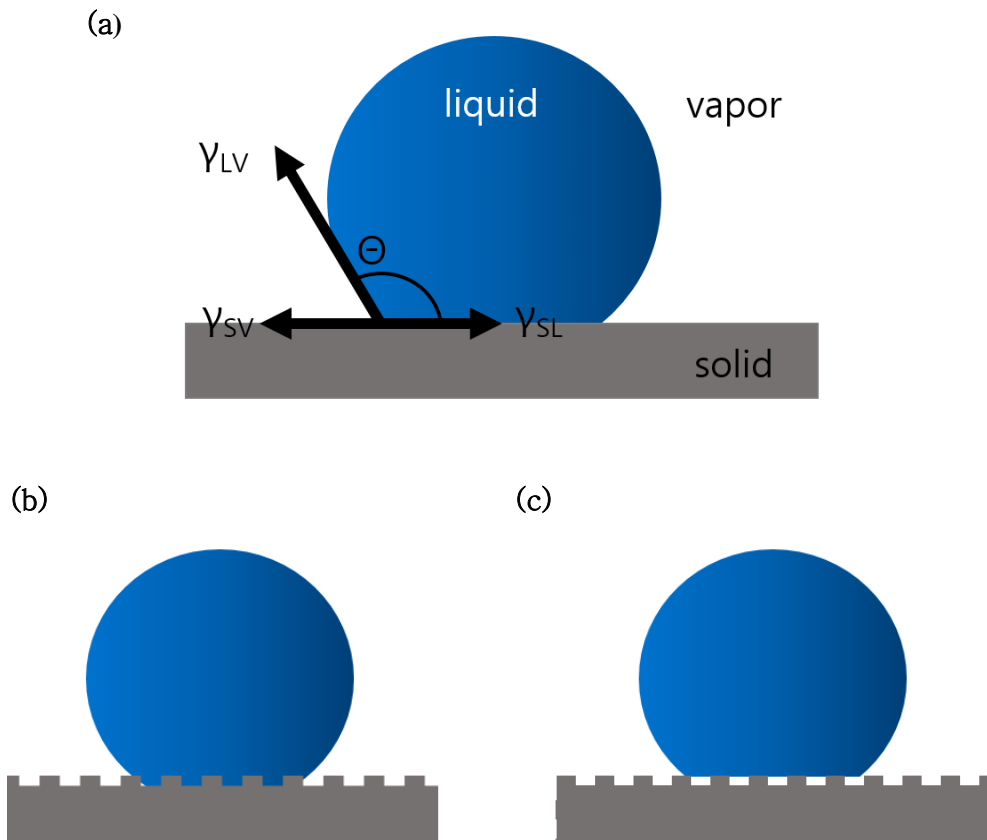


Figure 1. Wetting state on the surface :

Young's state (a), Wenzel state (b) and Cassie-Baxter state (c).

2. 전도성 직물

전도성 직물이란 금속 반도체, 금속 산화물 등의 전자전도 물질을 직물에 적용하여 직물 고유의 특성을 유지하면서 전기적 특성을 나타내는 직물로 정의할 수 있다. 최근 과학문명이 급격히 발전함에 따라 증가하는 고주파 전기·전자 통신기기의 확대 등으로 인해 전자파 차폐 섬유 제품에 대한 관심이 증가하고[8], IT(Information Technology) 융합기술이 발전 함에 따라 스마트 의류가 각종 전자 디바이스를 대체하거나 IT기기 간의 인터페이스로의 활용가능성이 제기되어[9] 유연한 의류소재 기반의 전도성 직물에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

전도성 직물의 제작법은 크게 전도성사(Conductive yarn), 전자전도물질 코팅, 전도성 잉크, 전도성 고분자 중합의 활용으로 분류할 수 있다[10].

전도성사를 이용한 방법은 제직, 제편 단계에서 금속의 전도성사를 사용하는 방식으로 제작된다[11, 12]. 직물에 얇은 직경의 금속사를 수놓듯이 적용하여 전자회로 패턴을 구현할 수 있어 정밀한 회로를 구성하는데 주로 사용된다.

전자전도물질 코팅을 통한 전도성 직물 제작법은 금속, 탄소 등과 같이 전기적 성질을 갖는 물질을 직물에 부여함으로써 구현할 수 있다[13-15]. 그러나 이 방법을 통해 제작된 전도성 직물의 경우 대기에 노출된 금속이 부식되거나 외력에 의한 물질 탈락이 일어나 주로 산업분야와 실내 내장재 분야에서 한정적으로 활용되고 있다.

전도성 잉크를 이용하여 직물 기반의 회로기판을 제작하기도 하는데[16], 기존의 잉크에 탄소, 구리, 금, 은 과 같은 금속을 섞어 프린팅한다. 주로 전기제품, 기기장비 등에 내장될 정밀한 회로를 구성하는데 사용된다.

2.1. 전도성 고분자

1977년 일본의 CK Chiang et al에 의해 폴리아세틸렌을 합성한 후 요오드로 도핑하여 전도성 고분자의 전기전도성을 금속과 같은 영역으로 증가시킨 연구[17]가 발표된 후 전도성 고분자 합성이 주목 받기 시작하여 본격적 연구가 이루어 졌다. 기존의 전자전도물질로 사용되던 철, 니켈, 구리 등의 금속은 중량이 무겁고 형태가공이 용이하지 않다는 문제점과 대기 중에서 쉽게 산화한다는 단점이 존재했는데, 전기전도성 고분자는 경량이고 가공성이 우수하며, 특정 고분자의 경우 상대적으로 뛰어난 대기 안정성을 가져 여러 분야의 응용가능성이 제시된 바 있다[8].

특히 직물과 같이 유연성, 탄성 등 기계적 특성이 우수한 비전도성의 바탕섬유에 전도성고분자를 부여한 복합체의 경우 직물의 유연성, 통기성, 강도 등이 유지되어 전자파 차폐[16, 18], 정전기 방지 [19], 화학 센서 [20, 21] 등 다양한 형태의 착용 가능한 기기(wearable device), 스마트 의류 등에 접목한 연구들이 활발히 이루어지고 있다.

전도성 고분자란 금속의 전기적, 광학적, 자기적 성질을 갖는 동시에 고분자의 기계적 특성 및 가공성을 갖는 물질이다. 구조적으로는 고분자의 주쇄를 따라 단일결합과 이중결합이 순차적으로 반복되는 π 결합 구조를 가진다(Figure 2). σ -결합보다는 핵과의 거리가 상대적으로 멀어 느슨하게 결합된 π -결합에 있는 전자는 자유롭게 이동할 수 있는 비편재화된 상태가 된다. 이때, 비편재화란 두 분자가 접근하였을 때, 한쪽 분자에서 다른 쪽 분자로 전자가 이동하는 현상으로 정의된다. 이렇게 비편재화된 구조를 가지고 도핑 후 π -오비탈을 따라 전자를 쉽게 여기시키는 고분자를 전도성 고분자라고 부른다[23]. 대표적인 전도성 고분자로는 폴리아닐

린, 폴리피롤, 폴리타이오펜, 폴리아세틸렌 등이 있다.

전도성 고분자 중 폴리피롤은 1916년 처음으로 화학 중합하여 필름형태로 얻어지면서[24] 관심을 받기 시작하였다. 이 당시에 생성된 폴리피롤은 중합 후 검은색을 띄어 ‘피롤블랙’으로 불려졌으며, 유기용매에 녹지 않는 불용성고분자로 분류되었다. 전도성 고분자를 이용하여 전도성직물을 제작함에 있어 전도성고분자 막은 매우 얇은 형태로 부여되기 때문에, 환경에 대한 안정성이 매우 중요한 요소이다. 폴리피롤의 경우 공기 중에서 열적 대기안정성이 우수하고 전기 화학중합이 용이하며 비교적 높은 전기 전도성을 나타내어[25] 응용가능성이 많은 물질로 분류되어 섬유복합체 제조에 적극적으로 활용되고 있다.

피롤 단량체의 중합메커니즘은 Figure 3과 같다[22]. 전자가 풍부한 피롤 단량체가 화학적 산화에 의하여 라디칼 양이온 (radical cation)을 형성하게 되고, 이러한 상태의 두 분자들이 서로 결합하여 전자가 2개 부족한 이량체를 형성하게 된다. 이 후 이량체는 2개의 수소원자를 잃어버리고 방향족성을 회복하게 된다. 이렇게 형성된 이량체는 지금까지의 과정을 반복하고, 도핑과정을 거친 후 전기전도성 폴리피롤로 중합된다.

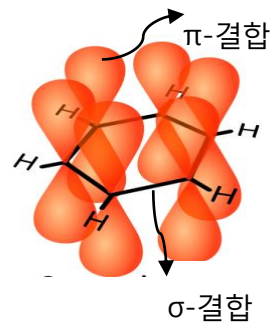


Figure 2. Illustration of conjugated polymer.

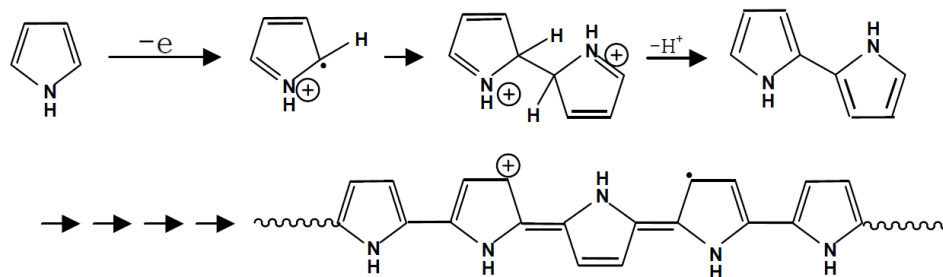


Figure 3. Molecular structure of the conductive PPy in a doping state with acceptor dopant ($FeCl_3$) and its polymerization mechanism [22].

2.2 기상 중합법

기상 중합법(Vapour phase polymerization)은 유기 및 유기금속의 가스상태로 단량체들이 산화제나 반응촉매에 접촉하면서 중합이 일어나는 합성과정으로 나노 입자나 필름 형태 또는 분말로 합성되는 것을 말한다 [22].

기상 중합법은 기상으로 활성화된 단량체가 자기조립(self-assembly) 과정을 통해 고분자로 성장하는 메커니즘을 가져 복잡한 정제공정이나 용제가 필요하지 않다는 특징을 가진다. Bottom-up 방식으로 중합체가 성장하기 때문에 기판 재료의 구조에 따라 다양한 형태로 구조물을 형성시킬 수 있으며 건조한 조건에서 별도의 첨가물질 없이 중합이 이루어져 규칙성이 크게 향상된 순수한 전도성 고분자를 형성한다는 장점이 있다[26].

일반적으로 기상 중합을 이용한 전기전도성 나노 구조의 제조법은 다음과 같다. 반응을 유도하고자 하는 부위를 선정하여 유기용제에 산화제 혹은 촉매를 용해한 용액을 코팅한다. 그 후 기상의 단량체가 활성화되어 있는 반응 챔버에 노출하여 표면에서의 화학적 산화중합을 통해 전기전도성 고분자의 자가조립을 유도한다. Wang, H et al.의 연구에서는 Figure 4에 나타낸 바와 같이 FeCl_3 를 산화제로 사용하여 피롤의 기상 중합을 진행하였고, $0.5 \text{ k}\Omega/\square$ 의 표면저항 값을 가지는 폴리에스터 직물을 개발한 바 있다[27]. Kim, J. Y. et al. 은 Figure 5에 나타난 것과 같이 micro contact printing법을 이용하여 산화제를 기질에 선택적으로 부여하였고, 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)가 기상으로 존재하는 챔버에 노출시켜 다결정질 구조의 얇은 PEDOT 박막을 형성하였다[28].

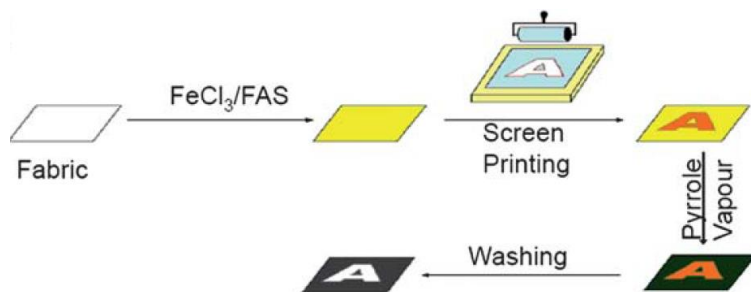


Figure 4. Procedure for making PPy-FAS patterns on fabrics by vapour phase polymerization [27].

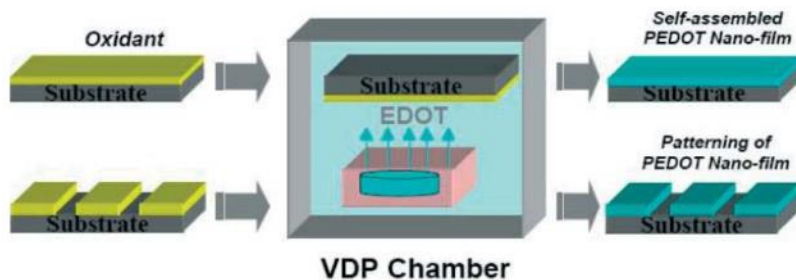


Figure 5. The formation of self-assembled PEDOT nanofilms and micro patterning by using the vapour deposition polymerization technique [28].

제 3 장 실 험

1. 시료 및 시약

1.1 시료

본 연구에서 사용한 시료는 Testfabrics Korea, Inc. 에서 구입한 100% 폴리에스터 시료를 호발 정련하여 사용하였다. 시료의 조직은 텍스처드 인터락편(양면편)이고, 중량은 106g/m^2 이다. 시료의 SEM 이미지는 Figure 6에 나타내었다.

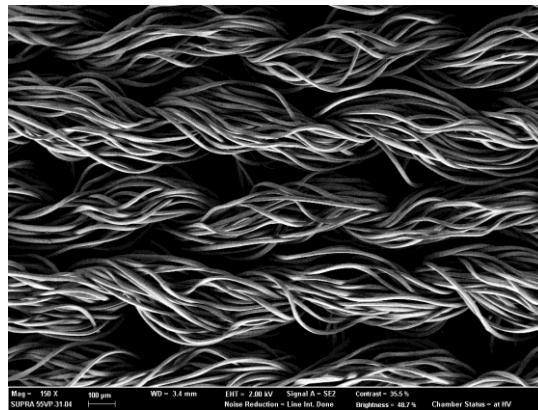


Figure 6. SEM Image of untreated polyester knitted fabric.

폴리에스터 편물은 음이온 계면 활성제인 sodium dodecyl benzene sulfonate 5g/L와 sodium carbonate anhydrous 5g/L의 수용액을 제조하여 호발 정련하였다. 시료의 질량을 기준으로 액량비 30:1로 준비한 뒤, 50℃에서 45분간 침지하여 호발 정련 한 후 흐르는 증류수를 사용하여 수세한 뒤 상온에서 자연 건조하였다.

1.2 시약

본 연구에서 사용한 시약은 다음과 같다.

먼저, 정련에 사용된 60%-sodium dodecyl benzene sulfonate은 대정 화금(주)(한국)에서 chemical pure 등급을 구입하였고, sodium carbonate anhydrous는 JUNSEI(일본)에서 guaranteed reagent 등급을 구입하여 사용하였다.

알칼리 감량가공을 위한 수산화나트륨은 JUNSEI(일본)에서 guaranteed reagent 등급을 구입하였다.

전기전도성 고분자 중합을 위해 사용된 Pyrrole과 Iron(III) chloride hexahydrate ($\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 표면에너지 제어를 위해 사용된 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane (FAS)는 Sigma-Aldrich Co. LLC(미국)에서 구입하여 사용하였다. 이때, Pyrrole은 reagent 등급 98%, Iron(III)chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)는 reagent 등급 \geq 98%, 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluor dodecyltriethoxysilane는 reagent 등급 97% 제품을 구입하였다.

또한 본 실험에서 용매와 세척용으로 사용한 Ethyl alcohol anhydrous, 99.9%를 대정화금(주)(한국)에서 guaranteed 등급으로 구입하여 사용하였다.

투습성 평가에서 흡습제로 사용된 calcium chloride, granular는 SHOWA CHEMICAL CO.LTD (일본)에서 구입하여 사용하였다.

모든 시료는 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

2. 가공

본 실험의 과정을 모식도로 나타내면 Figure 7과 같다.

소수성 표면의 개질과 거칠기 부여를 위하여 알칼리 수용액의 농도를 조절하여 알칼리감량을 진행하였다. 또한, 전기전도성 가공과 표면소수화 처리 순서를 달리하여 실험을 진행하였다.

먼저, 산화제의 농도를 조절하여 소수화 물질인 FAS를 동시에 부여한 뒤 기상의 피롤이 존재하는 진공의 반응 챔버에 5분간 노출하여 폴리피롤 박막을 성장시킨 시료는 [P+F]로 나타내었다.

알칼리감량을 마친 시료에 산화제를 부여하여 전기전도성만 먼저 부여한 뒤, 소수화 물질인 FAS를 부여하여 시료를 제작한 경우, [P/F]로 나타내었다.

각 시료의 처리 조건에 따른 샘플코드를 Table1 과 같이 나타내었다.

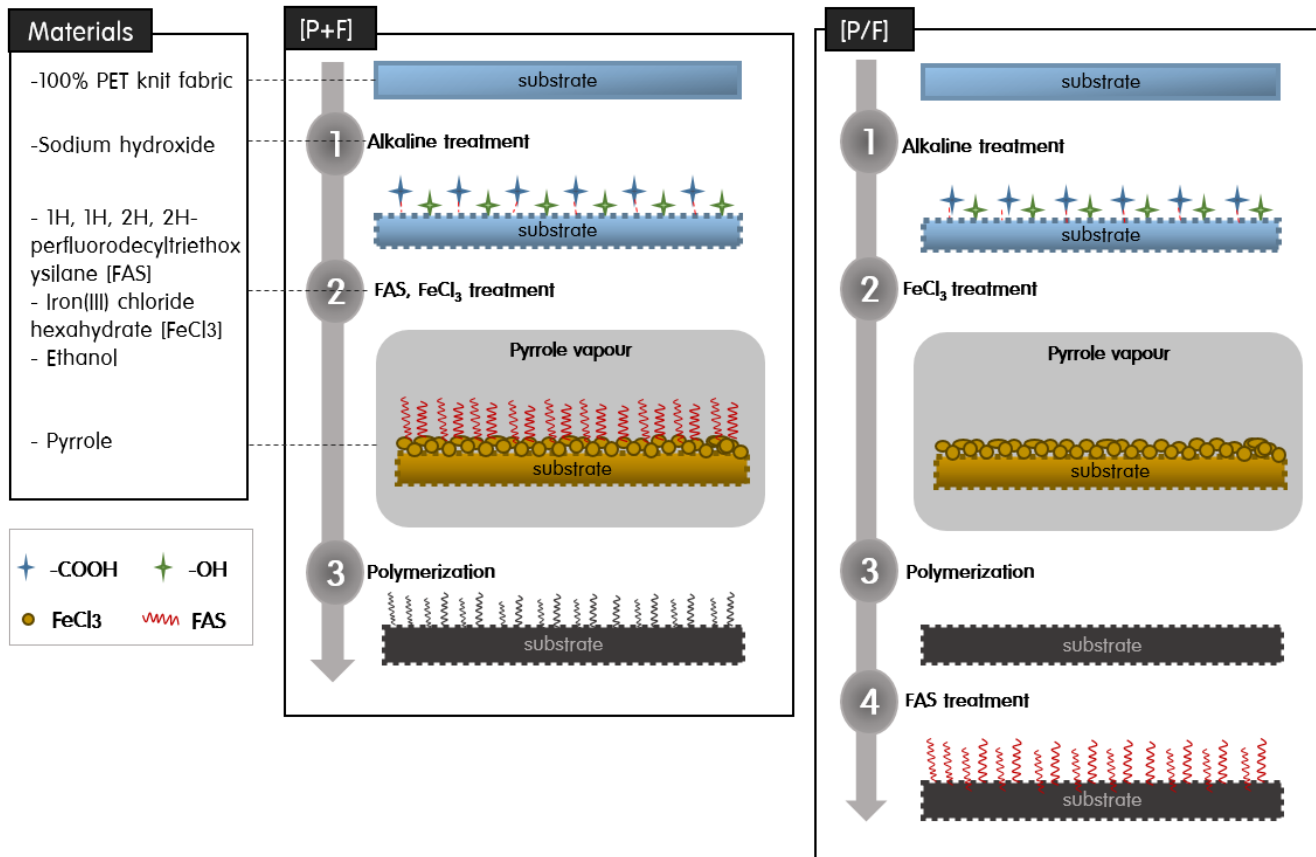


Figure 7. Schematic illustrations of the fabrication of electrically conductive and superhydrophobic textiles.

Table 1. Specimen code and description of the experimental process

Code composition	Treatment code	Description
1	UT	Untreated
	A8, A10, A12, A16, A20	Alkaline treatments with 8,10,12,16,20 % alkaline solution
2	P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P14	Polymerizing pyrrole with 7,8,9,10,11,12,13,14 wt.% oxidizing agent
3	F	1 wt.% FAS treated

[Example] A8/P7+F: Polyester knitted fabric treated with an aqueous 8% alkaline solution was used.

7% oxidizing agent and FAS was added simultaneously.

A8/P7/F: Polyester knitted fabric treated with an aqueous 8% alkaline solution was used.

7% oxidizing agent was added to polymerize polypyrrole followed by FAS treatment.

2.1 알칼리 감량

알칼리 감량 가공을 위해 가열과 교반이 가능한 반응조를 준비한다. 시료의 무게를 기준으로 액비 30:1로 증류수를 준비한 후, 8, 10, 12, 16, 20%의 수산화나트륨(NaOH)를 넣고 70℃에서 20분간 교반하여 수산화나트륨 수용액을 제조하였다. 이때, 알칼리 수용액의 농도를 조절한 것은 처리 조건에 따른 미세 거칠기의 형태, 두께 및 무게, 인장강도 등 폴리에스터 시료의 물성변화를 비교 분석하여 초소수성과 전기전도성이 최대로 구현하는 조건을 밝히기 위한 것이다.

제조된 알칼리 수용액을 70℃로 준비한 후, 폴리에스터 시료를 60분간 침지하였다. 침지가 끝난 후, 증류수를 이용하여 충분히 세척하여 pH 7에 도달하도록 하였다. 모든 공정이 끝난 폴리에스터 시료는 상온에서 자연 건조하여 사용하였다.

2.2 전기전도성 부여 가공

전기전도성을 부여하기 위하여 에탄올을 용매로 사용하여 FeCl_3 용액을 제조하였다. 이때, 폴리피롤의 전기전도성이 최대로 발현하는 조건을 밝히기 위하여 산화제의 농도를 7~14wt.%로 조절하였으며, 용질이 용매에 균일하게 분산될 수 있도록 10분간 초음파 처리를 진행하였다.

위의 과정을 통해 제조한 FeCl_3 용액에 시료를 딥코팅한 뒤, 용매로 사용된 에탄올이 완전히 증발하도록 상온에서 1시간 건조를 진행하였다.

FeCl_3 가 부여된 시료를 진공 조건의 반응 챔버 안의 기상의 피롤 단량체에 5분간 노출시키는 방법을 사용하여 중합을 진행하였다.

중합을 마친 시료는 대기 중에서 30분간 건조 한 후, 반응에 사용되지 않은 잔여 물질을 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 충분히 세척하였다. 세척 후에는 상온에서 건조를 진행하였다.

2.3 표면소수화

에탄올을 용매로 사용하여 1wt.% FAS 용액을 제조하였다. 이때, 용질이 용매에 균일하게 분산될 수 있도록 10분간 초음파 처리를 진행하였다. 1wt.% FAS 용액에 시료를 딥코팅한 뒤 상온에서 건조하였다.

2.4 전기전도성 부여 / 표면소수화 동시가공

전기전도성과 초소수성을 동시에 부여하기 위하여 에탄올을 용매로 사용하여 FeCl_3 -FAS 용액을 제조하였다. 산화제인 FeCl_3 의 농도를 7~14wt.%로 조절하였으며, FAS의 경우 1wt.%로 고정하여 사용하였다. 이때, 용질이 용매에 균일하게 분산될 수 있도록 10분간 초음파 처리를 진행하였다.

위의 과정을 통해 제조한 FeCl_3 -FAS 용액을 딥코팅 하여 시료에 부여하고, 용매로 사용된 에탄올이 완전히 증발하도록 상온에서 1시간 건조를 진행하였다.

제조한 FeCl_3 -FAS가 부여된 시료를 진공 조건의 반응 챔버 안에 존재하는 기상의 피롤 단량체에 5분간 노출시키는 방법을 사용하여 중합을 진행하였다.

중합을 마친 시료를 대기 중에서 30분간 건조 한 후, 중합 반응에 사용되지 않은 잔여 물질을 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 충분히 세척하였다. 세척 후에는 상온에서 건조를 진행하였다.

3. 시료 특성 평가

3.1 전기전도성

전기전도성 평가를 위하여 표면전기저항을 측정하였다. AATCC test method 76-1995 [29] 측정법을 토대로 DC 밀리옴미터(Good Will Instrument Co., Ltd, GOM 805)를 사용하여 Four-probe 방법으로 전기저항을 측정하였다. 본 실험에서는 표면저항을 측정하기 위해 1kg 하중의 구리 지그를 이용한 parallel electrode 법을 사용하였고, 식(5)을 통하여 표면저항을 도출하였다. 사용한 지그의 형태는 Figure 8로 나타내었다.

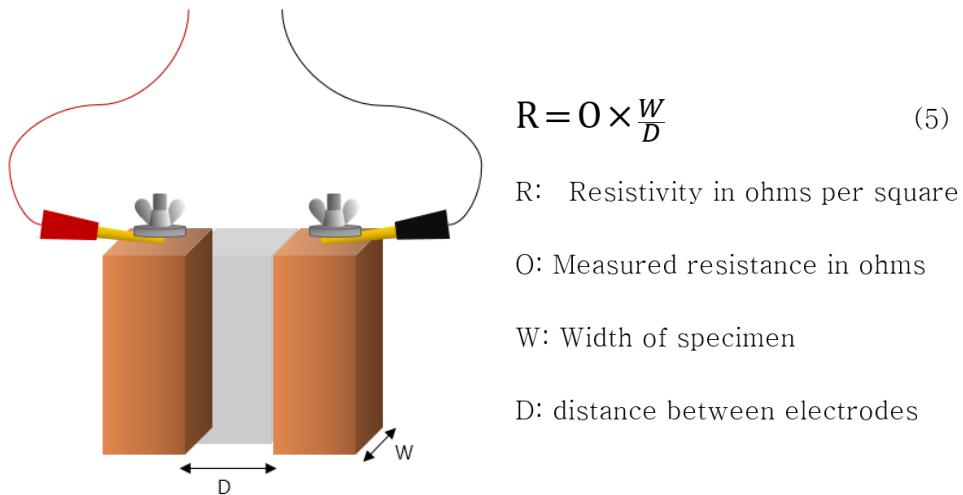


Figure 8. Illustration of copper parallel electrode.

전기전도성 평가는 시료 제작 후 건조과정을 마친 뒤 바로 측정하였으며, 각 조건당 3개의 시료를 제작하여 각 시료마다 측정위치를 다르게 하여 5번 이상 측정하여 평균하였다.

3.2 표면젖음성

초소수성 평가를 위하여 접촉각 측정장치 (Theta Lite optical tensiometer, KSV Instruments)를 사용하여 정적접촉각과 Shedding angle을 실온에서 측정하였다.

정적접촉각은 증류수를 사용하여 $3.3 \pm 0.3 \mu\text{l}$ 의 액적을 시료의 수직방향 1cm 위에서 떨어뜨렸다. 떨어진 용액은 1초 후의 이미지를 통해 왼쪽과 오른쪽 접촉각의 평균값을 기록하였으며, 모든 시료는 서로 다른 위치에서 각 5회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

동적접촉각을 측정하기 위해 cradle(Attention theta lite)을 사용하여 시료의 기울기 각도를 조절하였다. 시료가 놓인 측정판을 0.5° 씩 기울여 가면서 시료 위 1cm위치에서 $12.5 \pm 0.3 \mu\text{l}$ 의 물방울을 떨어뜨렸다. 이때 시료에 떨어진 물방울이 2cm 이상 굴러 흘러내린 각도를 shedding angle 값으로 기록하였다. 모든 시료는 서로 다른 위치에서 5회씩 측정하여 평균값을 사용하였다.

3.3 표면형태

시료의 표면구조를 확인하기 위하여 전계 방출 전자 주사 현미경(Carl Zeiss, SUPRA 55VP)을 이용하여 표면을 관찰하였다. FE-SEM이미지를 측정하기 앞서, 비 전도성인 미처리시료의 경우 스퍼터링 코팅법을 사용하여 약 180~300초 동안 백금을 시료 표면에 부여하였으며, 전기전도성이 부여된 시료의 경우 180초 백금코팅 전 처리를 진행하여 FE-SEM 촬영 시 전자가 누적되는 charge-up현상이 나타나는 것을 방지하였다.

3.4 Add-on

미처리 시료와 알칼리 감량을 진행한 시료를 대상으로 폴리피롤 고분자를 부여하여 add-on을 계산하였다. 시료는 완전히 건조된 상태에서 중량을 측정하여 식(6)을 통해 add-on ratio를 계산하였다. 총 3회 반복 실험하였으며, 각 시료에 대하여 3회 무게를 반복 측정하여 평균하였다.

$$\text{Add-on ratio(\%)} = \frac{(W_a - W_b)}{W_b} \times 100 \quad (6)$$

Wa: 처리 후 건조된 시료의 무게

Wb: 처리 전 건조된 시료의 무게

3.5 두께 및 무게

알칼리 감량 시 알칼리수용액의 농도조절이 두께 및 무게변화에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 먼저 두께의 경우 인디게이터 (Mitutoyo Corporation, ID-C112)를 사용하여 측정하였다. 측정은 서로 다른 위치에서 5회 이상 반복 측정하여 평균하였다. 무게는 분석용 저울 (OHAUS®, Pioneer®)을 사용하였으며, 3회 반복 측정하여 평균하였다.

3.6 인장강도

처리 공정에 따른 시료의 인장에 견디는 능력을 평가하기 위하여 ASTM D 5035 스트립법[30]에 의거하여 인장 강신도를 측정하였다. 시료는 폭 2.5cm, 길이 15cm로 준비하였으며, 클램프의 간격은 7.6cm, 하중 10N, 인장속도 50mm/min로 설정하여 실험을 진행하였다. 실험에는 하부 클램프는 움직이지 않고 상부 클램프가 시료를 일정한 속도로 신장

시키는 정속 인장식의 만능재료시험기(Universal testing machine, Instron-5543)를 사용하였다.

모든 시료는 폴리에스터 니트의 코스방향에 대하여 측정하였으며 서로 다른 부분에서 채취하여 5회 이상 반복 측정하여 평균값을 구하였다.

3.7 공기 투과도

미처리시료, 알칼리감량시료, 최적조건 가공시료의 의류소재로서의 적합성을 비교 평가하기 위하여 ASTM D 737 [31] 프래지어법에 의거하여 단위면적, 단위시간당 통과하는 공기의 양을 air permeability tester (TEXTTEST, FX3300)을 이용하여 측정하였다.

측정은 시료의 수직방향에 대하여 단위 면적(38.3cm^2)에 일정한 압력(125Pa)을 가하여 공극으로 투과되는 공기의 양을 기록하였으며, 한 시료에 대해 각각 다른 부위에서 3회 측정하여 평균을 사용하였다.

3.8 투습도

실험 대상인 시료로 덮은 투습컵 속의 수증기압과 실험 환경의 수증기압의 차이를 유발시켜 시료를 통해 전달되는 수분의 양을 측정하기 위하여 ASTM E96-80 (Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials) [32] 에 의거하여 투습성 평가를 진행하였다.

실험을 진행하기 앞서, 투습컵과 고무패킹 등 투습도 측정에 필요한 모든 부품을 $40\pm 2^{\circ}\text{C}$, $90\pm 5\%RH$ 의 항온항습기에서 24시간 컨디셔닝하여 사용하였다.

투습성 측정 대상인 시료를 지름 7cm의 크기로 준비한 후, 33g의 염화칼슘이 담긴 투습컵 위로 3mm의 간격을 두고 얹었다. 이때, 시료와 투습컵 사이에 틈이 생기지 않도록 시료 위에 얇은 고무패킹과 넓은 고무패킹을 순차적으로 얹은 후 나비 너트를 사용하여 조립하였다. 완벽한 밀봉을 위하여 투명테이프를 사용해 투습컵의 가장자리를 감싸주었다.

시료가 올려진 투습컵은 $40\pm 2^{\circ}\text{C}$, $90\pm 5\%RH$ 의 공기가 순환하는 항온항습기에 넣어 1시간 동안 안정화 시킨 후 초기무게를 측정하였고, 다시 시험체를 항온 항습기에 넣어 1시간 뒤 무게를 측정하였다.

이는 1시간 동안 항온 항습기 내의 수분이 시료를 통과하여 투습컵 안에 담긴 염화칼슘에 흡수된 수분의 질량으로, 본 연구에서는 식(7)과 같이 24시간 동안의 투습량으로 환산하여 단위면적당 투습량을 구하였다. 이때, 같은 조건의 시료는 5개씩 측정하여 평균을 구하였다.

$$P = \frac{a_2 - a_1}{S} \times 24 \quad (7)$$

P: 투습도 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$)

$a_2 - a_1$: 1시간 경과 후 시험체의 질량 변화(g) S: 투습 면적(m^2)

제 4 장 결과 및 고찰

1. 알칼리 처리에 따른 특성 변화

1.1 무게 및 두께

알칼리 감량이 폴리에스터 시료의 물성변화에 미치는 영향을 파악하고자 알칼리 용액의 농도 변화에 따라 중량과 두께의 변화를 측정하였으며 그 결과는 Figure 9, Figure 10에 나타난 바와 같다.

8%, 10%, 12%, 16%, 20%로 알칼리 용액의 농도가 증가함에 따라 폴리에스터 시료의 무게는 감소하는 경향을 보였다. 두께 또한 알칼리 용액의 농도가 증가함에 따라 선형적으로 감소하여 0.429mm 였던 Untreated(UT)시료의 두께가 20% 농도의 알칼리 용액에서 처리한 A20 조건의 경우 0.327mm 로 감소하는 결과가 나타났다.

알칼리수용액의 농도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 무게와 두께는 수산화나트륨 수용액과 폴리에스터간의 반응이 섬유 표면에 한정하여 나타나는 topochemical 반응이라는 점으로 설명할 수 있다. 폴리에스터의 수산화나트륨에 대한 가수분해는 Figure 11의 반응식과 같이 에스테르 결합의 카보닐 탄소와 하이드록시 이온과 반응함으로써 시작된다. 이때 형성된 카보닐기는 카르복실레이트 음이온으로 전환되어 짧은 고리로 떨어져 나오게 되며 최종적으로 disodium terephthalate로 가수분해된다. 이때 생성된 테레프탈레이트 음이온은 Na^+ 이온과 염의 형태로 반응계에서 제거되기 때문에 반응은 표면에서 계속 진행된다[33].

이러한 이유에서 알칼리 수용액의 농도가 높아질수록 높은 농도의

하이드록시 이온에 의한 반응이 더욱 활발해지고 표면에서부터 발생하는 식각이 빠르게 진행된 것으로 사료된다. 따라서 알칼리수용액 농도 변화에 따른 시료의 두께와 무게의 선형적인 감소는 시료표면에서의 감량효과로 인해 시료를 구성하는 섬유직경 감소에 의한 것으로 사료된다.

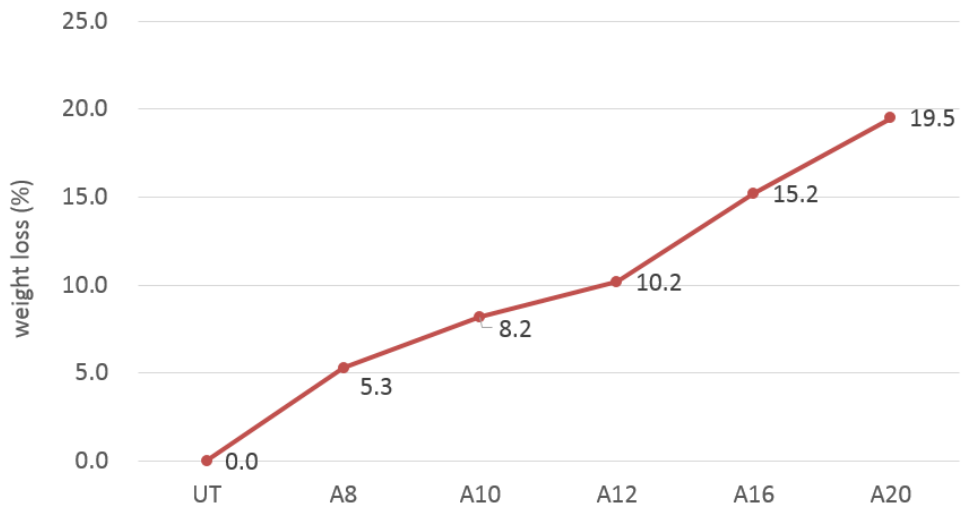


Figure 9. Weight loss of polyester knitted fabrics treated at 70°C for 60 min in different NaOH concentration.

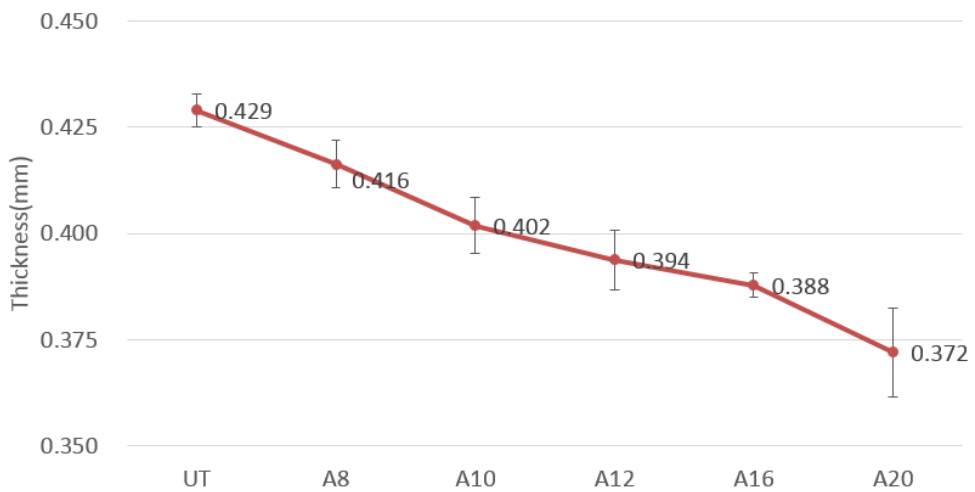


Figure 10. Thickness of polyester knitted fabrics treated at 70°C for 60 min in different NaOH concentration.

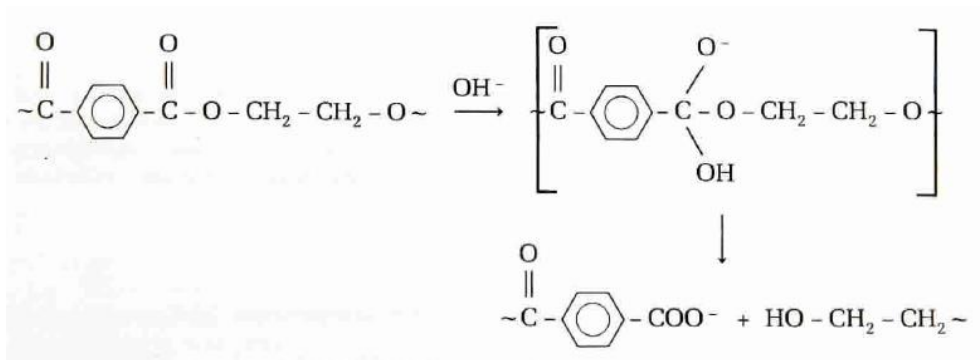


Figure 11. Mechanism of hydrolysis of polyester in alkaline medium [34].

1.2 표면형태

본 연구에서는 전기전도성과 초소수성이 동시에 구현될 수 있는 표면구조를 형성하기 위하여 알칼리 수용액의 농도를 조절하여 감량을 진행하였고, SEM을 통해 표면형태를 관찰하였다. 그 결과는 Figure 12에 나타난 바와 같다.

알칼리감량 미처리 시료는 매끈한 표면을 보이다가 알칼리감량을 진행함에 따라 섬유표면에 나노사이즈의 거칠기가 나타난다. 8% 알칼리수용액의 경우 섬유 축 방향으로 움푹 패어 들어간 홈이 거의 관찰되지 않는다. 10% 알칼리감량 조건부터는 홈이 나타나는데, 이는 농도가 높아짐에 따라 나타나는 빈도가 높아지고 그 형태도 짙어지다가 16~20%부터는 그 형태가 점차 섬유 폭 방향으로 확장되어 둥글어지는 형상이 관찰된다. 섬유 축 방향으로 배향된 홈은 fiber matrix에 포함된 TiO_2 입자가 알칼리 처리로 인하여 섬유 표면에서 탈락되어 생성되는 것으로 보고된 바 있다[35]. 또한, 알칼리 가수분해의 초기에는 섬유 전체의 표면에서 나타나지만 중량감소가 10% 이상이 되면, 생성된 홈의 표면에서 내부로 식각되듯 가수분해가 나타난다[36]. 따라서, 중량 감소율이 10.5%인 12% 감량조건까지는 pits의 개수의 증가가 관찰되지만, 중량 감소율이 각각 15.1%, 19.5%인 알칼리 수용액 농도 16%, 20% 감량 조건에선 형태가 섬유의 폭 방향으로 확장된 pits가 관찰된 것으로 사료된다.

고배율 관찰 시, 섬유 표면 전반에 나노 사이즈 거칠기가 관찰되는데, 알칼리 수용액의 농도가 변화함에 따라 거칠기의 형태가 달라짐을 확인할 수 있다. 8~10% 알칼리 수용액에서 감량한 시료는 매끈한 표면의 미처리 시료에 비하여 정교한 거칠기가 형성되었다. 나노 사이즈 거칠기는 12%

감량조건에서 뚜렷하게 깊어지는데 이는 알칼리수용액의 농도가 높아짐에 따라 가수분해를 개시하는 수산화이온의 농도가 높아져 감량이 활발하게 일어났기 때문으로 사료된다. 알칼리 수용액의 농도가 16%, 20%로 증가할수록 고배율 이미지에서 관찰된 나노 크기의 거칠기가 다소 뭉그러지는 형상을 보인다.

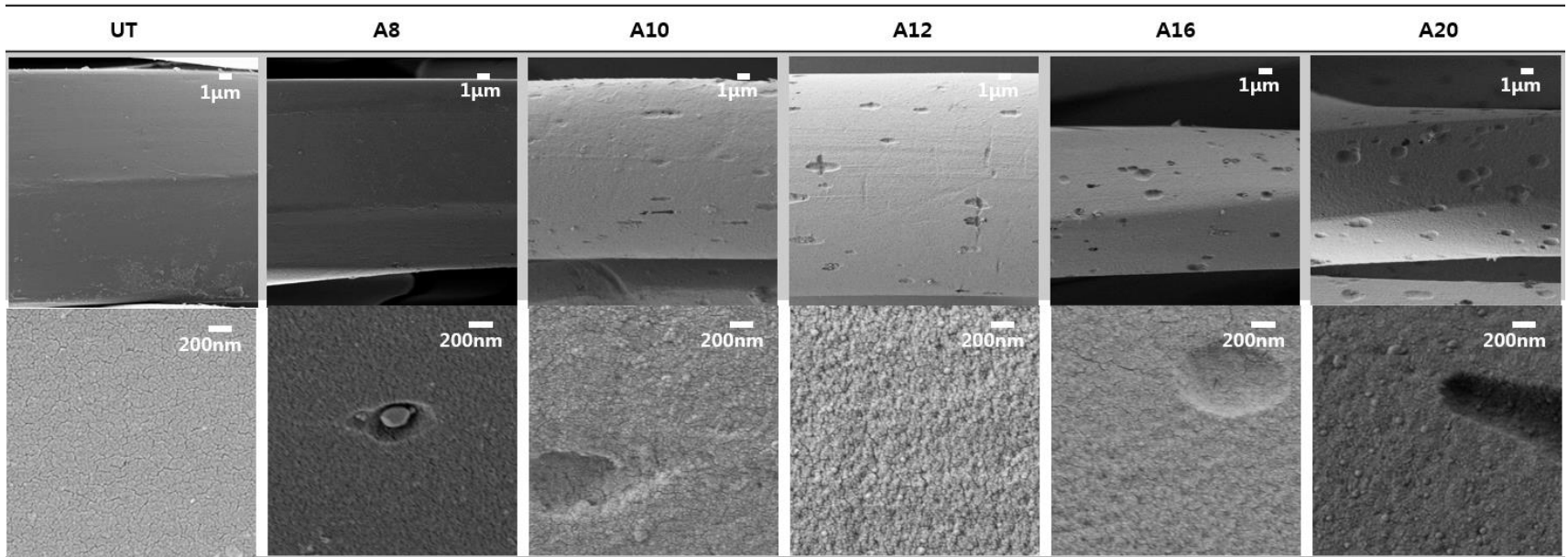


Figure 12. FE-SEM images of polyester knitted fabrics treated at 70°C for 60 min in different NaOH concentration.

1.3 인장강도

섬유의 물리적 성질은 형태 및 내부구조에 의해 변화하게 되는데, 알칼리감량으로 인한 섬유의 형태 변화가 인장강도에 미치는 영향을 알아보고 최적조건 선정 시 고려하기 위하여 ASTM D 5035 스트립법을 사용하여 평가를 진행하였다. 실험에 대한 결과는 Figure 13로 나타내었다.

선형적으로 감소하는 무게, 두께와는 달리 인장강도의 경우 미처리 시료 대비 감소율이 농도증가에 따라 다소 증가하다가, 16% 감량 조건부터 급격한 증가를 보인다. 이는 알칼리 수용액의 농도가 증가함에 따라 섬유표면에 축 방향으로 발생하는 pits에 인장응력이 집중적으로 전달되기 때문으로 사료된다. 또한, 인장강도에 대한 가수분해 효과는 섬유 표면에 형성된 pits의 개수 보다는 크기에 더 영향을 받는데, 이것은 pits의 크기가 불균일해질수록 장력의 분포가 고르지 못해 부분적으로 stress가 집중될 가능성이 더욱 크기 때문이다[33]. 이에 상응하는 결과로 SEM 이미지에서 관찰되는 바와 같이 pits의 깊이가 깊어지고 섬유 폭 방향으로 확장되기 시작한 16%, 20% 알칼리 수용액을 사용한 감량시료의 인장강도 감량율의 급격한 증가가 관측된다.

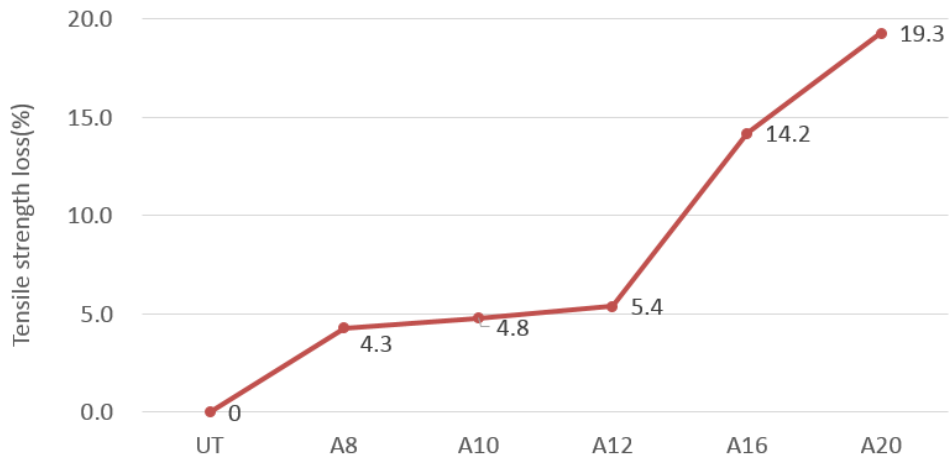


Figure 13. Tensile strength loss of polyester knitted fabrics treated at 70°C for 60 min in different NaOH concentration.

2. 표면소수화에 따른 표면젖음성 변화

전기전도성 부여를 진행하기 앞서 알칼리감량을 진행하였다. 이때 알칼리감량으로 인해 생성된 마이크로-나노사이즈의 거칠기가 표면젖음성에 미치는 영향을 파악하고자 미처리 시료와 알칼리감량 처리 시료에 FAS를 사용하여 표면소수화를 진행한 후 정적접촉각과 동적접촉각을 측정하였다. 실험의 결과는 Figure 14, Table 2 로 나타내었다.

본 연구에서 사용한 폴리에스터 시료(UT)는 $3.5\mu\text{l}$ 의 물방울에 대해 118.3° 의 정적접촉각, 10° 이상의 동적접촉각을 보인다. 1wt.%의 FAS용액을 사용하여 표면소수화를 진행한 시료(UT/F)의 경우 136.1° 의 정적접촉각과 10° 이상의 동적접촉각을 나타냈다.

고체 표면 위에서 액체가 이루는 정적접촉각을 통해 고체표면의 표면젖음성을 평가하는데, 고체 표면에 대한 물방울의 접촉각 θ 가 90° 보다 작을 경우 친수성 표면(Hydrophilic surface)으로 정의하고, 물방울의 접촉각 θ 가 90° 보다 클 경우 소수성 표면(Hydrophobic surface)이라 일컫는다[4]. 위와 같은 기준에 따라, 본 연구의 실험에 사용한 시료는 본래 소수성 표면을 가진다고 정의할 수 있다.

수산화나트륨 8%, 10%, 12%, 16%, 20%의 수용액을 사용하여 70°C 에서 60분간 처리한 모든 시료의 정적접촉각은 $3.5\mu\text{l}$ 의 물방울을 적하한 직후 스며드는 0° 를 기록하여 초친수성 표면에서 나타나는 현상을 보였다. 이는 에스터 결합이 절단되며 섬유 표면에 생성된 하이드록시기(-OH), 카르복시기(-COOH)등 극성기 도입에 의해 표면에너지가 낮아져 친수화 된 것으로 사료된다.

그러나, 다양한 농도에서 알칼리 감량을 진행하여 마이크로-나노 사이즈의 거칠기가 형성된 시료에 1wt.%의 FAS용액을 사용하여 표면소수화를 진행한 결과, 모든 조건에서 초소수성 표면으로 전환되었음을 확인하였고 처리한 알칼리 수용액의 농도가 가장 높은 조건 (20A/F)에서 164.8° 의 정적접촉각과 6° 의 동적접촉각을 보였다.

Park, S. et al 연구[37]에서는 마이크로 수준의 거칠기는 없고 매우 큰 종횡비의 nano-pillar만 존재하는 필름의 표면에서도 초소수성이 구현됨을 확인하였지만, 직물 고유의 구조에서 기인하는 마이크로 수준의 거칠기가 존재할 경우에는 짧은 종횡비의 나노수준 거칠기로도 초소수성이 구현됨을 확인한 바 있다. 본 연구에서도 이와 상응하는 결과의 표면젖음성을 보였는데, 폴리에스터 시료를 노출시킨 수산화나트륨 수용액의 농도가 높아질수록 깊고 선명하게 형성되는 거칠기와 감소하는 섬유 직경으로 인해 증가한 섬유 사이의 공극이 물방울과 공기의 접촉 면적을 증가시켜 정적 접촉각이 높아진 것으로 사료된다.

나노 사이즈 거칠기가 형성된 8%, 10% 수용액 조건에서 각 150.4° , 154.0° 의 정적 접촉각으로 초소수성표면에서 관측되는 현상이 나타나기 시작하고, 나노 사이즈의 거칠기는 다소 둔화되었지만 pits의 개수가 증가하고 섬유의 직경이 최대로 얇아진 16%, 20% 감량조건에서의 정적접촉각이 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 물방울이 접촉하는 표면에 대해 완전한 접촉 상태가 아니고, 시료 고유의 굴곡에 따른 마이크로 거칠기와 나노 거칠기의 조화에 의해 공기접촉면이 증가하여 초소수성이 극대화 된 것으로 보인다.

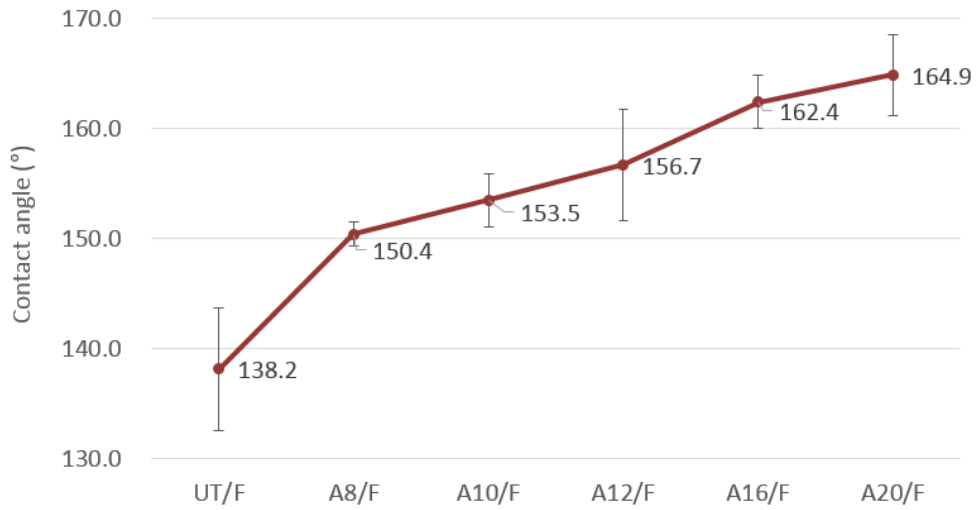


Figure 14. Static contact angle on hydrophobized polyester knitted fabrics.

Table 2. Shedding angles of hydrophobized polyester knitted fabrics

Specimen	Shedding angle (°)
UT/F	>10
A8/F	10
A10/F	10
A12/F	8.5
A16/F	8
A20/F	6

3. 피롤중합에 의한 전기전도성 변화

3.1 산화제 농도가 전기전도성에 미치는 영향

전기전도성이 최대로 발현하는 조건을 찾기 위하여 산화제 농도변화에 대한 표면전기저항 변화에 대한 실험을 진행하였고 결과는 Figure 15에 나타내었다. 산화제의 농도가 증가함에 따라 시료의 표면저항이 선형적으로 낮아지는 경향을 나타낸다. 특히, 산화제 농도 12wt.%까지 표면저항이 최대로 낮아지다가, 13wt.%에서 다시 다소 증가하는 추세가 나타난다.

FeCl_3 를 개시제로 사용한 폴리피롤의 중합 매커니즘은 Figure 3에 표현된 것과 같다. $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 의 산화-환원 반응에 의하여 피롤 단량체가 산화되어 전자를 잃고 이러한 형태의 두 분자가 결합하여 전자가 2개 결합된 형태의 이량체를 형성한다. 이후 이량체는 수소원자를 잃고 방향족성을 회복하게 된다. 이렇게 생성된 피롤 이량체는 위 과정을 다시 반복하여 폴리피롤을 형성한 후, Cl^- 에 의한 도핑을 거쳐 개선된 전기전도성을 얻게 된다. 이때, 본 실험조건에서의 산화제 농도 7~11wt.%와 같이 산화제가 적정수준 미만일 경우에는 개시제의 양이 폴리피롤 중합에 절대적으로 부족하여 중합이 충분히 이루어지지 않으며 Cl^- 도판트에 의한 도핑레벨이 낮아져 전기전도성이 떨어진 것으로 사료된다[19]. 반면, 13~14wt.%와 같이 산화제의 농도가 피롤 단량체에 비하여 과하게 높아지게 되면, 중합 반응속도와 Cl^- 도판트에 의한 도핑속도가 달라지게 된다. 즉, 산화제의 산화환원 준위가 폴리피롤의 중합과 도핑에 필요한 에너지를 앞서게 되는데, 이러한 경우에는 처음에

형성된 높은 도핑레벨로 형성된 폴리피롤 구조인 비편재화된 파이 시스템이 파괴되어 전기전도성이 저하된다고 밝혀진 바 있다[38].

본 실험을 통해, 산화제의 농도조절이 전기전도성에 영향을 미쳐 특정 농도에서 전기전도성이 최대로 발현됨을 확인하였고, 산화제 농도 조건이 12wt.%일 때 $0.55 \text{ k}\Omega/\square$ 의 표면저항 값으로 전기전도성이 최대가 됨을 확인하였다.

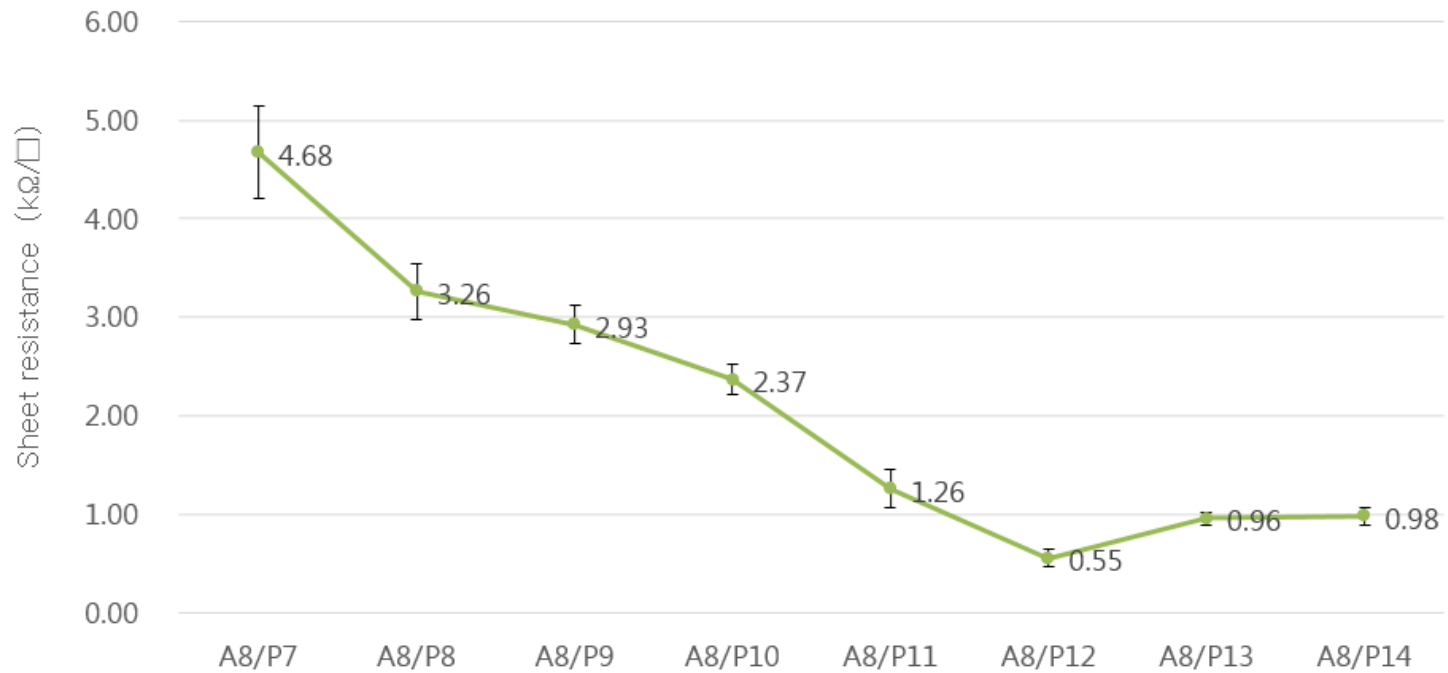


Figure 15. Sheet resistance of polypyrrole treated polyester knitted fabrics by using different FeCl₃ oxidant concentration.

3.2 알칼리감량이 전기전도성에 미치는 영향

본 연구에서는 소수성인 폴리에스터 표면에 미세한 거칠기를 형성는 동시에 극성기를 부여하는 알칼리감량을 통한 표면 개질을 진행하여 전도성 코팅과 폴리에스터 시료와의 결합력(adhesion)을 높이고 균일성(continuity)을 부여하여 전기전도성을 개선하고자 하였다.

먼저, 알칼리감량 전 후의 표면성질을 비교하고자 접촉각을 측정하였고, Figure 16에 결과를 나타내었다. 본래 접촉각 118 °의 소수성을 띄는 폴리에스터 시료가 알칼리 감량을 진행한 경우 물방울을 적하하는 즉시 스며드는 0°의 접촉각을 보임을 관찰하였다. 이는 알칼리감량으로 가수분해된 폴리에스터 시료 표면의 하이드록시기(-OH), 카르복시기(-COOH)등 극성기 증가로 표면에너지가 증가하면서 친수성 표면으로 개질된 것으로 사료된다.

나아가, 소수성 폴리에스터와 친수화된 폴리에스터의 전도성 고분자에 대한 반응성과 결합력(adhesion)을 비교하기 위해 미처리 폴리에스터 시료와 12% 알칼리수용액에서 감량을 진행한 시료를 사용하여 산화제 농도 12wt.% 조건에서 폴리피롤 중합을 진행하였고 단위중량당 중량 증가율을 비교하고 표면형태를 관측하여 결과를 Figure 17과 Figure 18로 나타내었다.

먼저, 전도성 코팅 처리 전후의 중량비를 계산하여 전도성 코팅 물질의 부착 정도를 add-on을 통해 비교하였는데 친수화된 표면은 단위 중량당 6.3% 증가한 반면, 소수성의 경우 5.3% 증가에 그쳤다. 이는 polar group이 존재하지 않는 표면은 폴리피롤에 대한 반응성이 떨어지고 형성된 코팅의 균일성 또한 부족하다는 선행연구[39,40]의 결과와

상응하였다. 또한, 알칼리감량 진행을 통해 섬유표면에 형성된 거칠기로 인해 증가한 표면적이 전도성 고분자와의 반응면적으로 작용하여 Add-on ratio 증가의 원인이 된 것으로 사료된다.

이는 수소결합과 높은 반데르발스 인력을 가지는 면 섬유와 소수성의 폴리에스터 시료에 전자전도물질인 CNT를 부여한 슈퍼캐패시터를 제작하는 실험을 진행하여 면 섬유를 사용한 경우 더 높은 에너지 저장능력을 갖는 슈퍼캐패시터가 개발됨을 확인한 윤태광 et al.연구[41]와도 상응하는 결과이다.

다음은 SEM이미지를 통해 소수성 시료의 경우 섬유 표면에 응집된 덩어리 형태로 드문드문 전자전도 물질이 부착되어 균일하지 못한 표면형태를 보임을 확인할 수 있다. 그러나 친수성 표면으로 개질된 시료의 경우 섬유 표면에 형성된 나노스케일의 거칠기가 보존되는 얇고 균일한 코팅이 이루어졌음을 확인할 수 있다. 이는 전도성 고분자의 중합을 개시하는 산화제가 친수성 표면에서 더욱 균일하게 도포되어 코팅의 연속성이 개선된 것으로 사료된다.

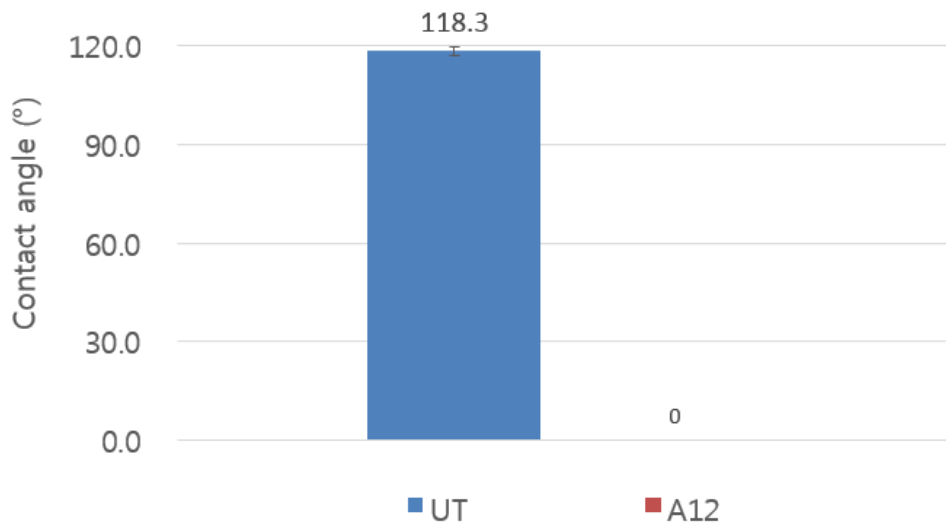


Figure 16. Contact angle on untreated and alkaline treated polyester knitted fabrics.

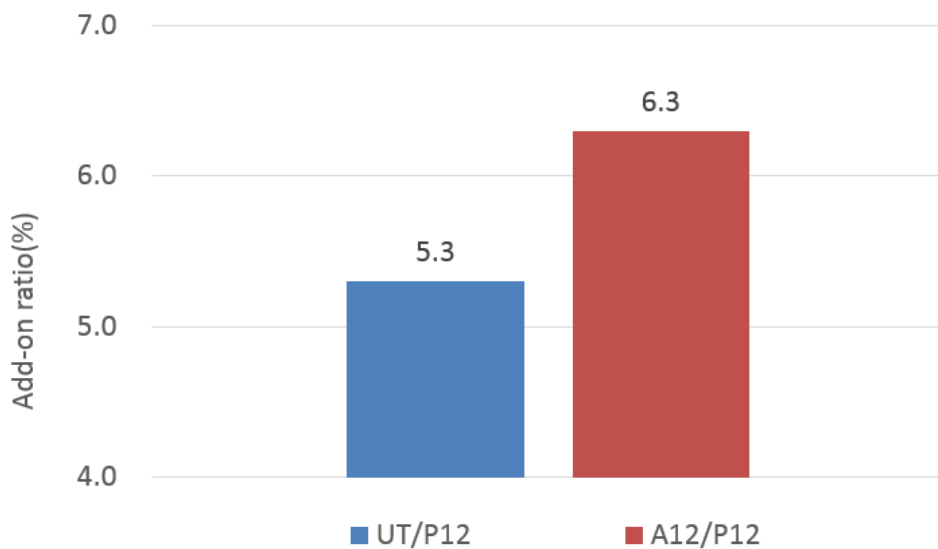


Figure 17. Add-on ratio of polypyrrole treated polyester knitted fabrics.

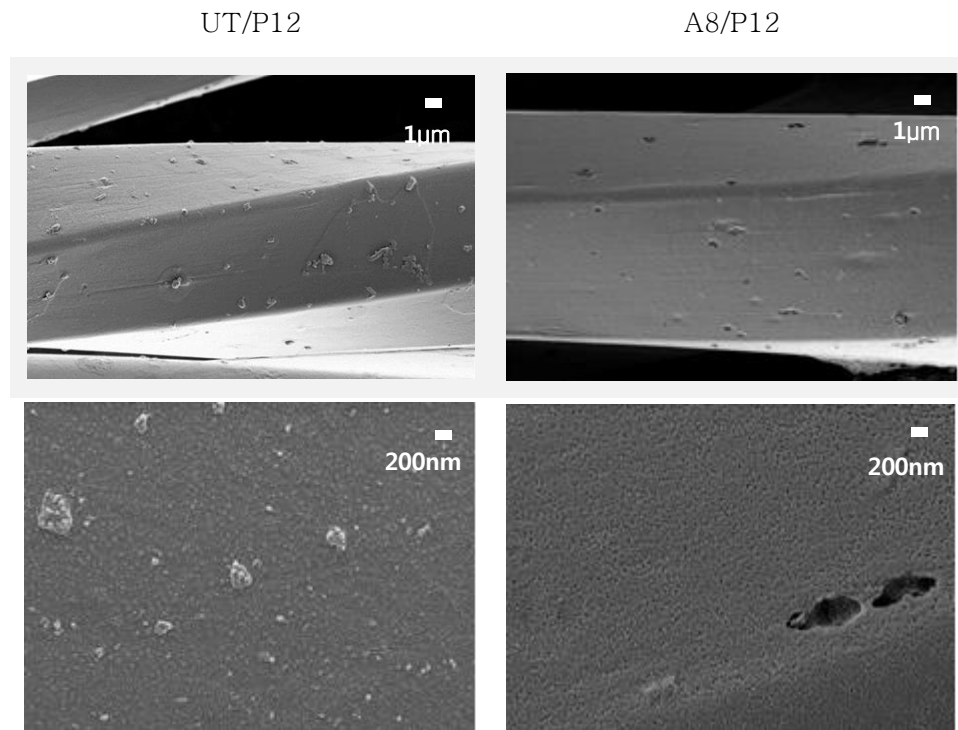


Figure 18. FE-SEM images of polypyrrole treated polyester knitted fabrics.

4. 초소수성 전기전도성 처리순서에 따른 특성변화

4.1 전기전도성

전기전도성 및 초소수성을 동시에 구현하는 최적조건을 찾기 위해, 불소계 고분자인 FAS 존재 하에 폴리피롤 중합을 진행하여 폴리피롤 고분자 층 내부에 FAS가 부여된 [P+F]과 폴리피롤 중합 후 표면 위에 FAS를 처리하여 소수화를 진행 한 [P/F]로 과정을 달리하여 전기전도 성능을 평가하는 실험을 진행하였다. 전기전도성 측정 결과는 Figure 19에 나타내었다.

[P+F], [P/F] 두 조건의 경우 산화제 농도 7wt.%~14wt.% 로 조절함에 따라 산화제 농도 12wt.%에서 각각 0.87, 0.55 $K\Omega/\square$ 으로 가장 높은 전기전도성을 보이고 13wt.%에서부터 다소 감소하는 추세가 나타난다.

이는 본 연구에서 앞서 진행한 전기전도성만을 부여하는 실험에서도 관측된 것과 같은 결과로, 산화제의 농도가 피롤 단량체에 비하여 과하게 높아져 산화제의 산화환원 준위가 폴리피롤의 중합과 도핑에 필요한 에너지를 앞서, 폴리피롤의 구조인 비편재화된 파이 시스템이 파괴되어 13wt.% 조건부터는 전기전도성이 다소 감소하는 경향을 나타낸 것으로 사료된다. 따라서 [P+F], [P/F] 두 조건 모두에서 전기전도성이 최대로 발현되는 산화제의 농도 12wt.%를 최적 조건으로 설정하였다.

나아가, 알칼리 감량 조건에 따른 전기전도성의 변화를 파악하기 위하여 수산화나트륨 8%, 10%, 12%, 16%, 20%로 수용액의 농도를

달리 처리한 시료를 사용하여 실험을 진행하였다. 이때, FAS는 1wt.%를 사용하였고, 산화제의 농도는 본 연구에서 최적조건으로 선정한 12wt.%로 설정하였다. 이에 대한 결과는 Figure 20과 같다. 모든 조건의 시료에서 산화제와 FAS를 동시에 부여한 [P+F]의 전기전도성이 중합을 마친 후 FAS를 부여한 [P/F]보다 높게 나타났다. 이는 [P+F]가 소수성 물질과 산화제가 동시에 부여되어 시료의 표면을 완전히 덮는 안정적인 전기전도층을 형성하였기 때문으로 사료된다.

반면, 전도성 코팅 층 위에 소수화 물질을 순차적으로 부여한 [P/F]의 경우 소수성 피막이 전기전도성 코팅층 위에 부여되는 형태로, [P+F]보다 비교적 낮은 전기전도성을 보인다. 이는 시료의 최외층에 전기전도성 피막이 노출된 [P+F]조건과는 달리 [P/F]의 경우 소수성 피막이 최외층으로 노출되어 있어, 시료의 표면저항 측정시 불리하게 작용한 것으로 사료된다.

알칼리 수용액의 농도에 따른 전기전도성의 변화는 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다. 그러나, UT 시료의 전기전도성과 알칼리감량을 진행한 후 시료의 전기전도성을 비교해 보았을 때, 알칼리 수용액에 시료를 노출함으로써 이루어진 표면개질이 전기전도성에 긍정적으로 작용함을 확인할 수 있다.

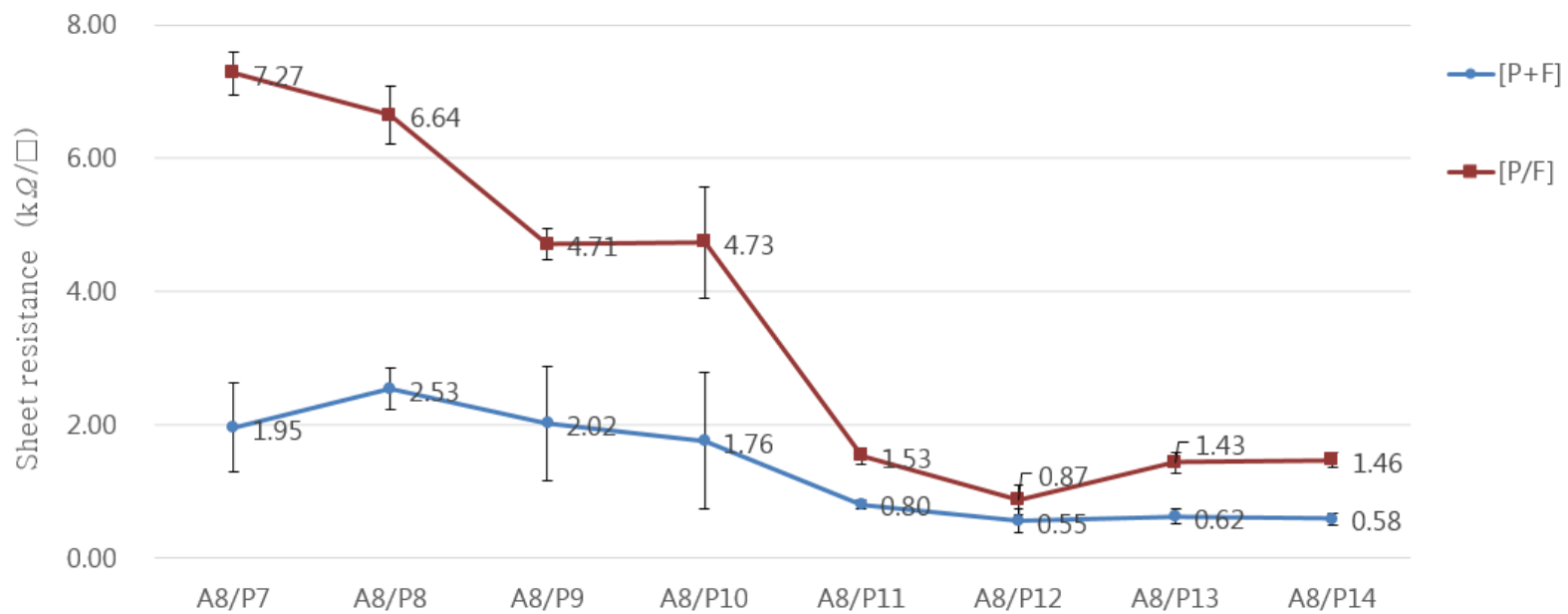


Figure 19. Sheet resistance of polypyrrole treated polyester knitted fabrics by using different $FeCl_3$ oxidant concentration.

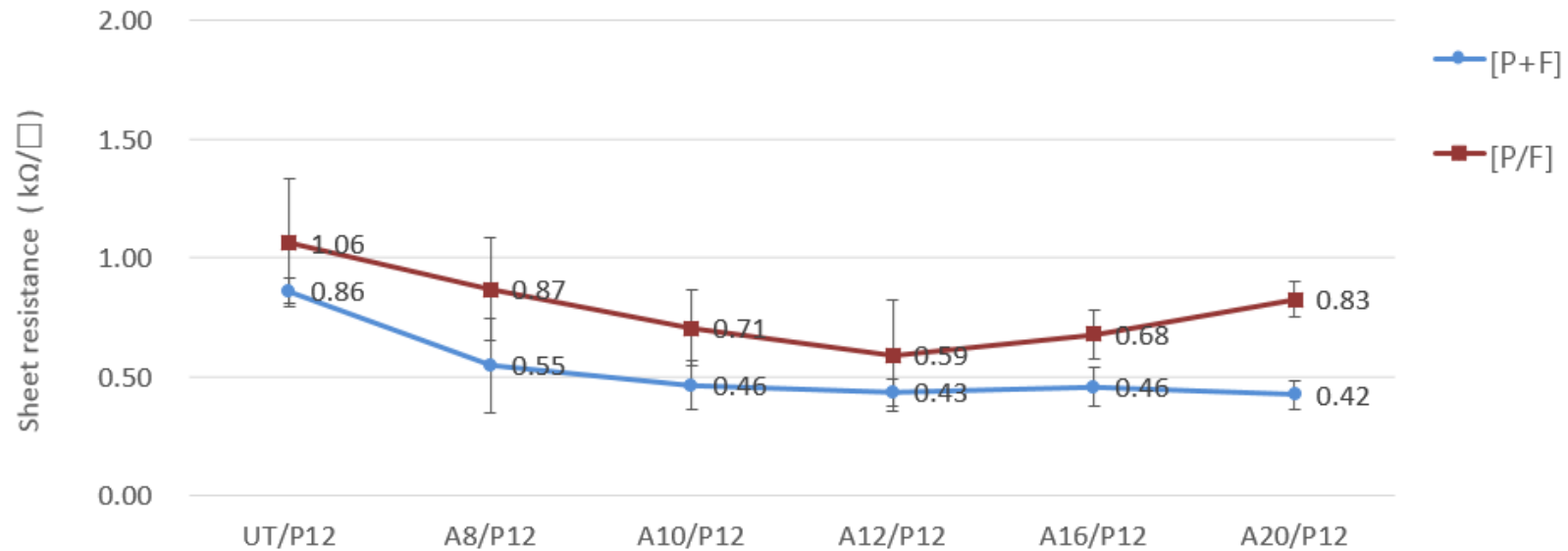


Figure 20. Sheet resistance of polypyrrole treated polyester knitted fabrics treated in different NaOH concentration.

4.2 표면젖음성

전기전도성 고분자와 소수성 물질이 각 성능 구현에 미치는 영향을 파악하고 상호 최대의 성능이 발휘되도록, 산화제와 FAS를 동시에 부여하여 중합을 진행한 [P+F]와 산화제를 부여한 후 중합한 뒤 FAS를 처리하여 소수화를 진행한 [P/F]로 처리조건을 달리하여 표면젖음성에 대한 평가를 진행하였다. 결과는 Figure 21, Figure 22, Table3 으로 나타내었다.

8%, 10%, 12%, 16%, 20% 알칼리 수용액 농도를 사용하여 감량한 시료를 사용하여 산화제와 소수성 물질인 FAS를 동시에 부여한 [P+F]의 경우 정적접촉각 변화가 뚜렷하게 나타나지 않는다. 알칼리감량 미처리 시료를 사용한 시료(UT/P12+F)의 경우 138.8° 의 접촉각을 보이고 알칼리감량을 진행함에 따라 약 10° 가량씩 증가하지만, 모두 150° 이하의 정적접촉각을 나타낸다. 또한 모든 조건에서 동적접촉각은 10° 이상을 기록하여 소수성의 표면에서 나타나는 현상을 보였다. 이때, 알칼리 수용액의 농도에 따른 표면젖음성 경향은 나타나지 않는다.

반면 [P/F]의 경우, 알칼리 미처리 시료를 사용하여 소수성과 전기전도성을 부여한 시료(UT/P12/F)의 경우 147.6° 의 정적접촉각 값을 가진다. 또한 8%, 10%, 12%, 16%, 20%으로 알칼리수용액 농도가 증가함에 따라 153.4° 에서 157.9° 까지 정적접촉각이 선형적으로 증가하는 경향을 보이고, 동적접촉각의 경우 모두 10° 미만의 값을 가져 모든 조건에서 초소수성 표면이 구현되었음을 확인하였다. 이에 본 연구에서는 비슷한 표면젖음성을

보이는 조건 A12/P12/F, A16/P12/F, A20/P12/F 중 인장강도 감소율이 가장 적은 시료(A12)를 기질로 사용한 A12/P12/F조건을 최적조건으로 선정하였다.

A12/P12/F 조건을 통해 개발한 초소수성의 전기전도성 폴리에스터 시료는 정적접촉각은 157.6° , 동적접촉각은 4.5° 로 우수한 초소수성을 보이며 동시에 $0.59k\Omega/\square$ 의 표면저항을 나타낸다. 본 조건을 통해 구현한 시료는 figure 23에 나타낸 바와 같이 물방울에 대하여 초소수성 성능을 보임과 동시에 간단한 전자회로로의 기능을 유지함을 확인하였다.

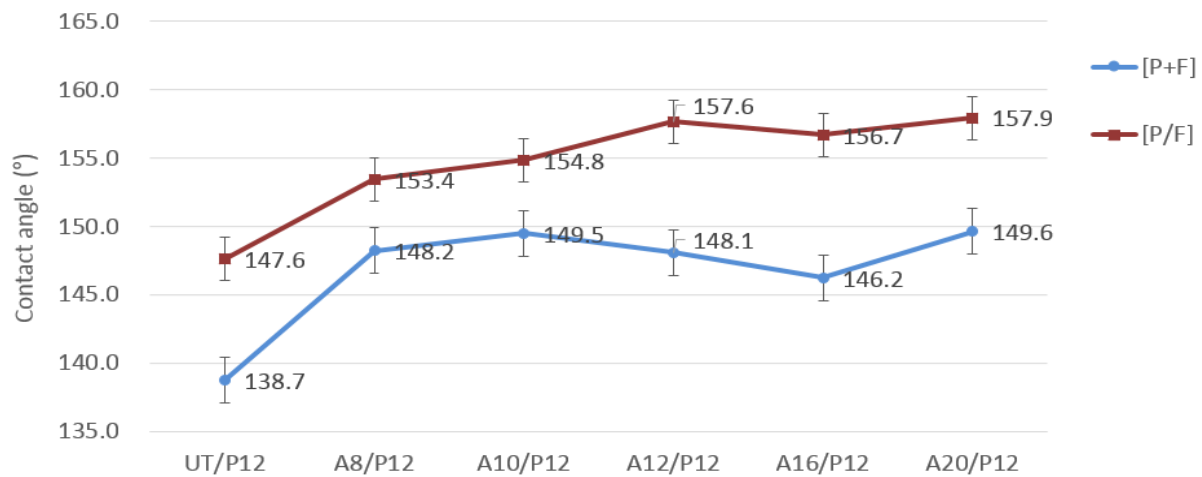


Figure 21. Static contact angles on polypyrrole and FAS treated polyester knitted fabrics.

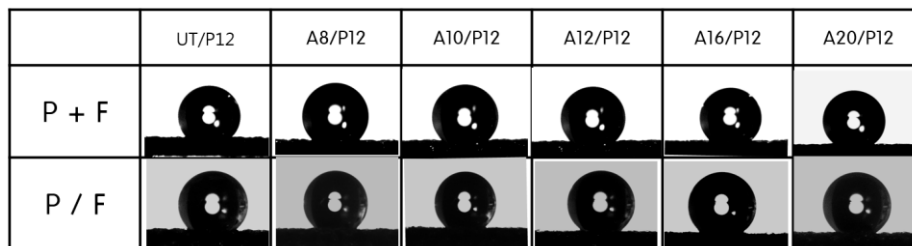


Figure 22. Images of water droplets on polypyrrole and FAS treated polyester knitted fabrics.

Table 3. Shedding angles of polypyrrole and FAS treated polyester knitted fabrics

Specimen	Shedding angle(°)
UT/P12+F	>10
A8/P12+F	>10
A10/P12+F	>10
A12/P12+F	>10
A16/P12+F	>10
A20/P12+F	>10

Specimen	Shedding angle(°)
UT/P12/F	>10
A8/P12/F	5.0
A10/P12/F	4.8
A12/P12/F	4.5
A16/P12/F	4.5
A20/P12/F	4.8

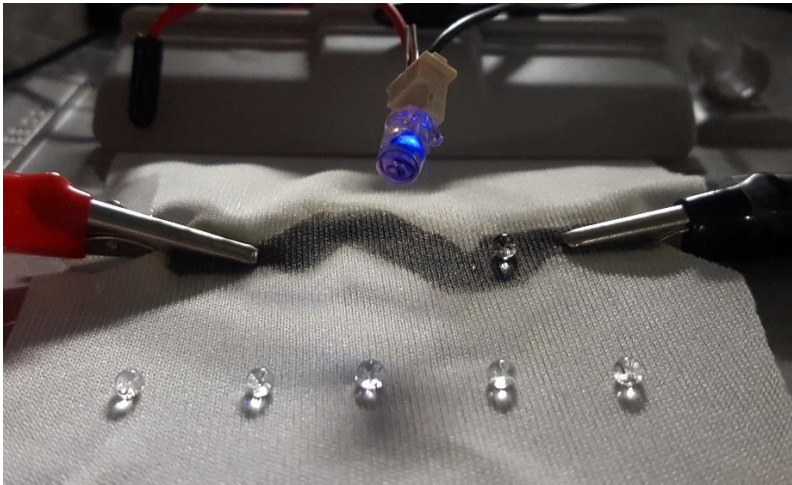


Figure 23. Application to electronic circuits by using A12/P12/F specimen.

4.3 표면형태

[P+F]과 [P/F]로 전기전도성 물질과 소수화 물질을 부여하는 순서를 달리하여 실험을 진행하였는데, 두 조건에서 나타난 전기전도성과 초소수성에 뚜렷한 차이가 관측되었다. 이러한 성능의 차이는 처리 시료의 표면형태에서 기인하는 것으로 사료되어 SEM 이미지를 통하여 표면형태를 분석하였고, 그 결과는 Figure 24, Figure 25와 같다.

산화제와 표면에너지 제어를 위해 사용된 FAS를 동시에 용해한 용액을 부여하여 중합을 진행한 [P+F]의 경우, 섬유표면 위에 두껍고 불규칙한 피막이 형성되었음을 확인하였다. 이때, 피막의 두께가 두꺼워 알칼리감량으로 생성된 모든 거칠기를 덮어 처리 수용액의 농도에 따른 표면형태 변화는 관측되지 않았다.

이러한 형상의 피막은 전기 전도층이 안정적으로 형성되어 낮은 표면저항을 나타내지만, 알칼리감량으로 생성된 마이크로-나노사이즈의 거칠기를 모두 덮어 초소수성 구현에는 부정적으로 작용한 것으로 사료된다. 즉, 형성된 전기전도성 피막 내부에 포함된 FAS물질이 표면에너지를 제어하여 FAS가 포함되지 않은 시료 대비 물방울에 대한 정적접촉각이 증가하였지만, 미세한 거칠기가 존재하지 않는 표면구조로 인해 초소수성 표면에서 나타나는 roll-off 현상이 나타나지 않고, 정적접촉각 또한 150 °미만을 나타낸 것으로 사료된다. [P+F]조건에서 두껍고 불균일한 피막을 형성한 것은 FeCl_3 -FAS 용액 제조시 FAS분자내 fluorinated alkyl기의 낮은 표면에너지로 인해 용매에 균일하게 분산되지 않고 FAS가

응집되어 섬유표면에서 뭉쳐 나타난 것으로 해석된다.

반면, 전기전도성을 부여한 뒤 소수성 물질을 부여하여 피막을 형성한 [P/F]의 경우, 알칼리감량을 통해 생성된 거칠기가 유지됨을 확인하였다. 이는 친수성으로 개질된 폴리에스터 표면에 일차적으로 부여한 산화제의 흡수가 고르게 진행되어 얇고 균일한 전도성 막을 형성할 수 있었고, 그 위에 얇은 소수성 막이 부여되면서 나노 거칠기가 유지된 것으로 보인다. 또한, FeCl_3 용액과 FAS 용액을 따로 제조하여 용액내에서 물질의 표면에너지 차이에 따른 뭉침 현상이 나타나지 않은 것으로 사료된다.

이러한 표면형상의 [P/F]는 알칼리 감량을 통해 부여한 마이크로-나노 거칠기가 유지되고 FAS 코팅층이 최외층에 노출되어 초소수성에는 유리하게 작용한 것으로 사료된다. 반면 FAS코팅층이 폴리피롤 피막을 덮는 구조가 형성되어 전기전도성에는 다소 부정적인 영향을 미쳐 [P+F]에 비하여 다소 낮은 전기전도성을 보였다.

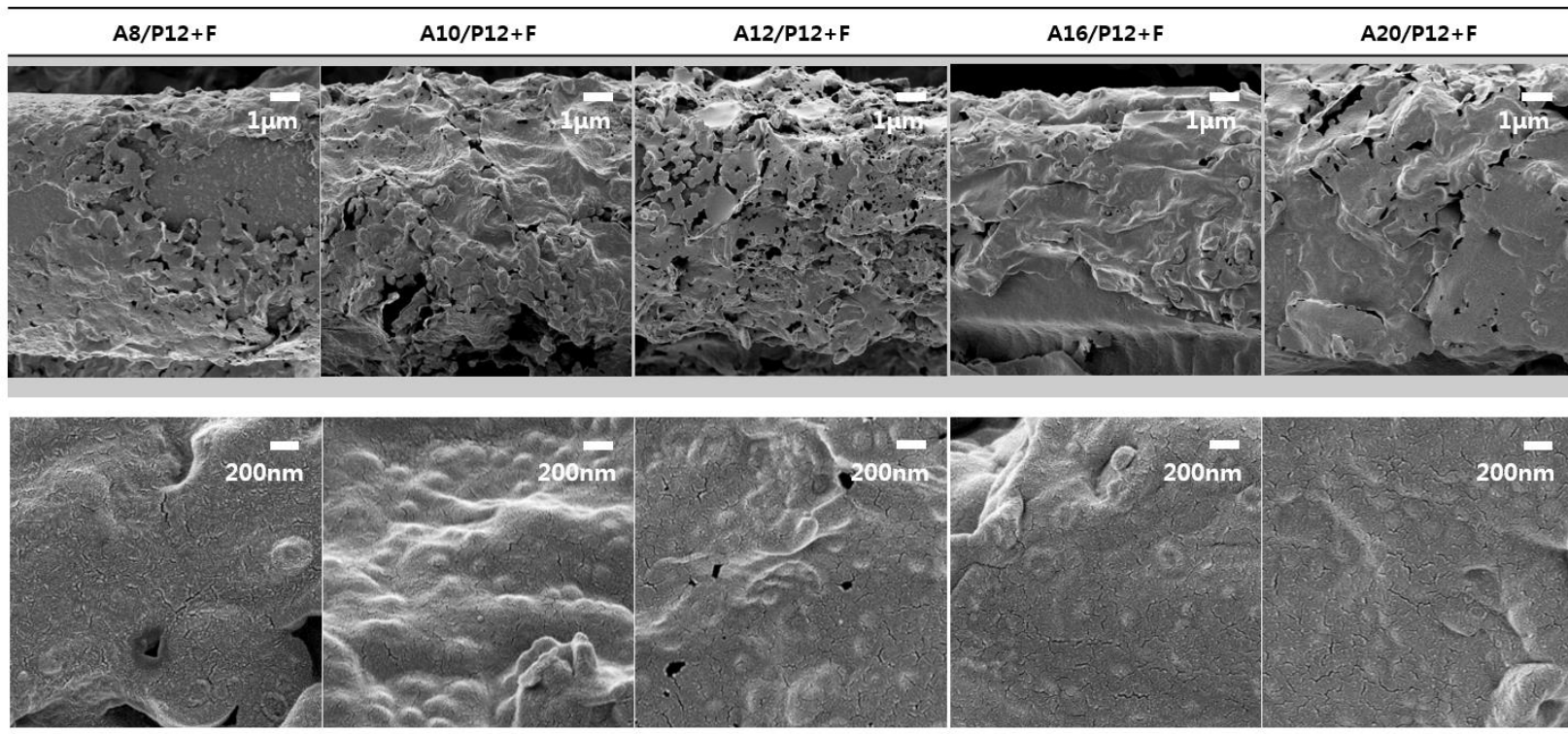


Figure 24. FE-SEM images of FAS and polypyrrole treated polyester knitted fabrics [P+F].

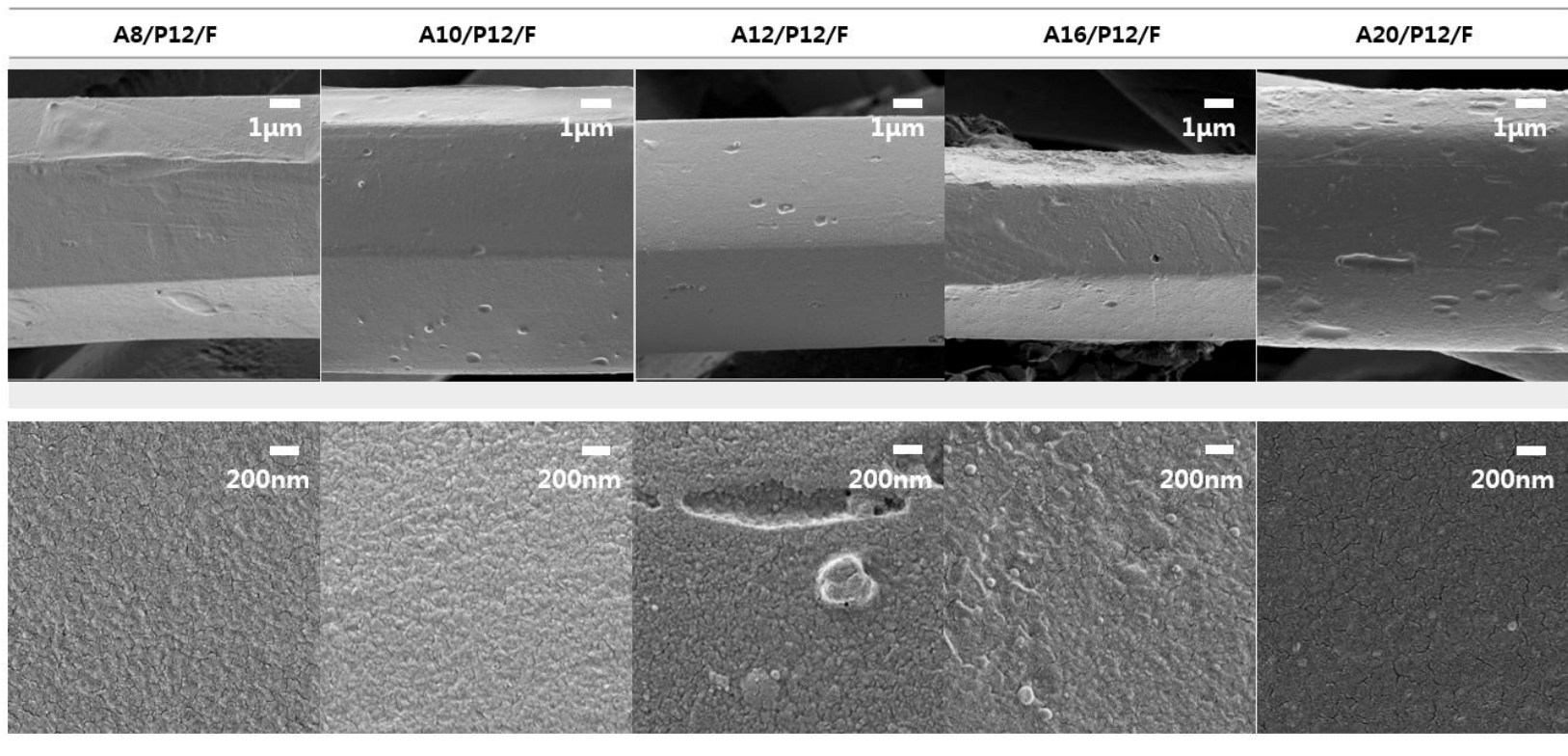


Figure 25. FE-SEM images of FAS and polypyrrole treated polyester knitted fabrics [P→F].

4.4 공기투과도

의류소재의 공기투과도는 기공도와 크게 관련이 있는 요인으로 분류되며, 공기투과도가 좋을수록 기체상태의 수분을 잘 전달하여 투습성에 긍정적인 영향을 미친다[42]. 본 실험에서는 최적조건으로 선정한 조건(A12/P12/F)의 쾌적성을 평가하고자 공기투과도를 평가하였다. 이때, 각 처리공정이 공기투과도에 미치는 영향을 파악하고자 미처리시료(UT), 알칼리 감량시료(A12)를 대조군으로 설정하여 비교분석하였고, 그 결과는 Figure 26에 나타낸 것과 같다.

미처리시료(UT)의 공기투과도는 384.0cfm으로 알칼리 감량을 진행함에 따라 386.0cfm으로 다소 증가한다. 그러나 알칼리감량 처리시료를 대상으로 전기전도성 가공 및 표면소수화를 진행한 시료(A12/P12/F)의 공기투과도가 364.1cfm으로 눈에 띄게 감소한 것을 확인하였다.

미처리 시료에 비하여 알칼리 감량을 진행한 시료의 공기투과도가 다소 증가한 것은 알칼리 감량 과정에서 얇아진 섬유 직경에 의해 넓어진 공극이 공기가 이동할 수 있는 통로로 작용했기 때문으로 사료된다. 반면, 알칼리감량 시료를 기질로 가공을 진행한 조건(A12/P12/F)의 경우 섬유의 표면에 순차적으로 부여된 피막에 의해 섬유의 직경이 증가하였고, 이로 인해 기공이 감소하여 공기의 흐름이 원활하지 않았던 것으로 사료된다.

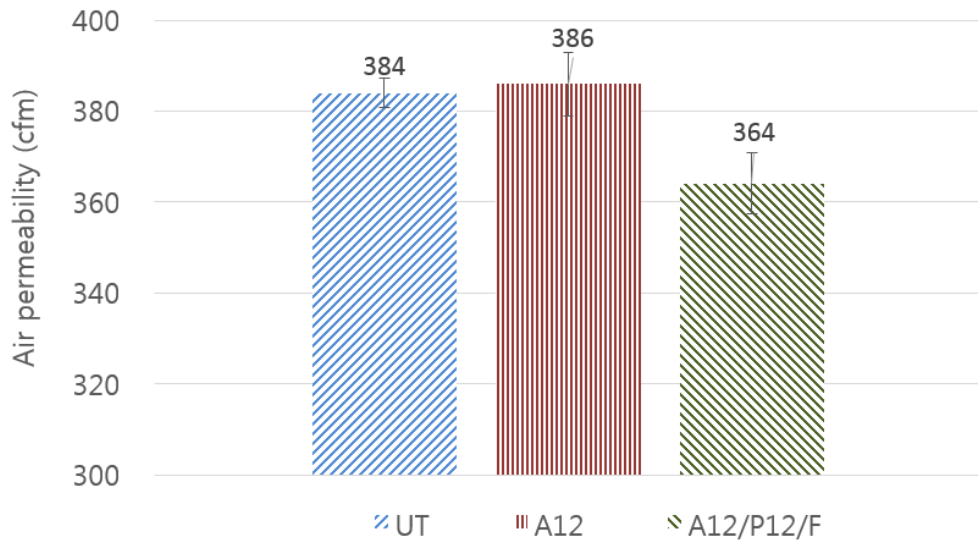


Figure 26. Air permeability of different specimens.

4.5 투습도

투습성은 의복을 통한 수분전달특성으로 의복 내 기후의 쾌적한 환경에 큰 영향을 주는 인자이다. 의류소재로 활용되기 위해서는 인체의 불감증설으로 생성되는 의복 내 수분을 적절히 외부로 투과하여 습도를 유지하는 투습 성능을 갖는 것이 바람직하다. 이때, 의류소재의 투습성은 섬유의 친수성, 직물의 기공도, 두께, 공기투과도, 표면섬유 그리고 가공에 의해 영향을 받는다[43].

본 연구에서는 인체에서 발생한 수분이 수증기 형태로 시료를 통과하는 정도를 파악하기 위하여 실험법에 따라 $40\pm 2^{\circ}\text{C}$, $90\pm 5\%\text{RH}$ 의 환경에서 단위 면적의 시료로 단위 시간당 통과한 수증기의 양을 측정하였다. 수증기 확산에 의한 직물의 투습도 측정방법은 크게 증발법과 흡습법으로 구분할 수 있는데, 본 연구에서는 흡습법으로 분류되는 염화칼슘법을 사용하였다.

측정시료는 미처리시료(UT), 알칼리감량 시료(A12), 최적조건으로 선정된 초소수성의 전기전도성 코팅 시료(A12/P12/F) 3가지로 선정하여 각각의 처리과정이 투습도에 미치는 영향에 대하여 알아보고자 하였다. 실험의 결과는 Figure 27에 나타난 바와 같다.

투습도를 측정한 결과, $6261\text{ g/m}^2\cdot 24\text{h}$ 의 미처리 시료(UT)에 비하여 알칼리 감량을 진행한 시료(A12)는 $6735\text{ g/m}^2\cdot 24\text{h}$ 의 측정값을 보여 투습 성능이 향상되었음을 확인하였다. 일반적으로 수증기의 확산은 섬유자체의 투과성능에 영향을 받으며, 수분의 확산은 섬유의 표면의 친수성에 의해 좌우되는데[44], 알칼리 처리시료는 미처리 시료에 비하여 섬유표면이 친수화되어 수분 확산에 유리해졌으며 얇아진 섬유직경으로

인한 공극 증가와 두께 감소가 수증기 투과성능에 긍정적으로 작용한 것으로 사료된다. 반면, 피롤중합과 FAS처리를 통해 전기전도성의 초소수성을 구현한 시료(A12/P12/F)의 경우 $6591 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 의 값을 보여 알칼리감량만 진행한 시료에 비해 투습 성능이 다소 감소함을 확인하였다. 이는 처리과정에서 시료에 부여된 얇은 피막으로 인해 공극이 감소하였기 때문에 수증기 투과성능에 불리한 조건이 형성되었고, 표면이 소수화 됨으로 인해 수분 확산에 의한 수분 전달 현상 또한 감소하였기 때문으로 사료된다. 그러나, $6261 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 의 투습 성능을 보였던 미처리시료(UT)에 비하여 높은 투습 성능을 보이고 있다.

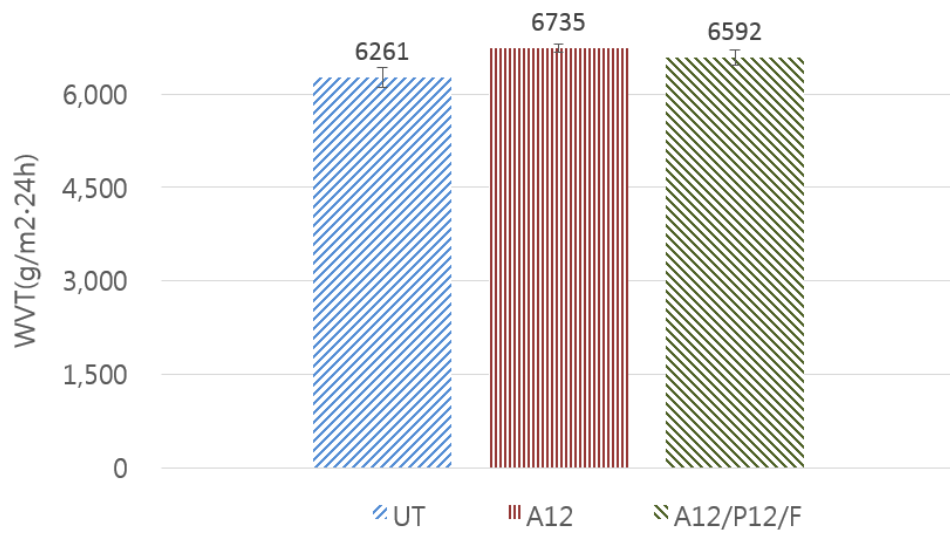


Figure 27. Water vapor transmission of different specimen.

제 5 장 결 론

본 연구에서는 폴리에스터 시료를 사용한 전기전도성의 초소수성의류소재를 개발하고자 하였다. 알칼리 감량 시 사용된 알칼리수용액의 농도, 폴리피롤 중합시 산화제로 사용된 FeCl_3 의 농도, 마지막으로 초소수성과 전기전도성의 가공순서를 달리하여 실험을 진행하였고 그에 따른 특성변화를 살펴본 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 표면소수화를 진행한 미처리시료(UT/F)는 물방울에 대해 정적접촉각 136.1° , 동적접촉각 10° 이상을 보이는 반면, 알칼리 처리 후 표면소수화를 진행한 시료는 모두 정적접촉각 150° 이상, 10° 미만의 동적접촉각을 나타내어 초소수성 표면으로 전환되었음을 확인하였다. 이때, 알칼리 감량농도 20%에서 처리한 시료(A20/F)의 정적접촉각은 164.9° 동적접촉각 6° 로, 가장 우수한 초소수성을 나타내었다. 이는 높은 농도에서 처리하여 최대한 감소한 섬유 직경이 시료 공극의 크기를 증가시켜 마이크로 거칠기로 작용하였기 때문으로 사료된다.
2. 폴리에스터 시료에 부여한 산화제의 농도를 7wt.%~14wt.% 로 달리하여 폴리피롤 중합을 진행한 결과, 12wt.%까지 전기전도성이 높아지다가 13wt.%에서 다시 감소하는 경향이 나타났다. 이는 산화제의 농도가 너무 높으면 폴리피롤의 비편재화된 파이구조가 파괴되고 그로 인해 전기전도성이 감소하는 것으로 사료된다. 이에 본 연구에서 산화제 농도 12wt.%를 전기전도성 가공의 최적조건으로 선정하였다.

3. 폴리에스터 표면에 알칼리감량 공정을 진행한 후 폴리피롤 중합을 진행하여 Add-on을 측정하였다. 알칼리 감량 처리 전 시료는 단위중량 당 5.3% 증가한 반면, 알칼리 감량 처리 시료는 6.3%의 증가율을 보여 알칼리감량에 의한 전기전도성 물질의 부착량이 증가하였음을 확인하였다.
4. 소수화 물질인 FAS와 산화제를 동시에 부여한 뒤 피롤중합을 진행한 경우, 12%알칼리 수용액, 12wt.%의 산화제를 사용한 조건에서 0.43 $k\Omega/\square$ 의 표면저항 값을 나타낸다. 그러나 이 경우 정적접촉각 148.1° , 동적접촉각 10° 이상의 값을 보여 초소수성이 발현되지 않는다. 이는 두껍고 불균일한 피막이 섬유표면의 나노 구조를 모두 덮었기 때문임을 표면형태 관찰을 통해 확인하였다.
5. 시료의 표면에 폴리피롤을 중합하고 표면소수화를 진행한 경우, 12%알칼리 수용액, 12wt.%의 산화제를 사용한 조건에서 0.59 $k\Omega/\square$ 의 표면저항을 나타내었다. 동시에 물방울에 대하여 정적접촉각 157.6° , 동적접촉각 4.5° 을 보여 본 연구의 최적조건으로 설정하였다.
6. A12, A12/P12/F, UT 순으로 수분투과성능이 감소함을 확인하였다. 이를 통해 최적조건의 시료(A12/P12/F)가 미처리 시료(UT)보다도 더 높은 수분투과 성능을 보임을 확인하였다.

본 연구에서는 폴리에스터 시료에 범용적으로 사용되고 있는 알칼리 감량과 전도성 고분자인 폴리피롤을 사용하여 전기전도성의 초소수성의류소재를 개발하였다. 최적의 조건은 12% 알칼리 수용액에 시료를 침지하여 감량하고, 12wt.%의 FeCl_3 산화제를 사용하여 폴리피롤 중합을 진행한 후, 1wt.%의 FAS 용액에 딥코팅 처리한 조건으로 선정하였다. 이 조건은 $0.59 \text{ k}\Omega/\square$ 의 표면저항을 가지며, 정적접촉각 157.6° , 동적접촉각 4.5° 로 초소수성을 보인다. 이때 개발된 소재는 전기전도성은 반도체로 적용되는 범위에 있으므로 전자파 차폐복, 대전방지제, 방진복 등으로의 활용가능성을 가지며 동시에 자가세정효과를 가져 사용 중 외부 오구로 인한 오염 발생을 최소화하였다는 의의를 가진다. 이는 소재의 세탁횟수를 줄임으로 인해 외력에 의한 전도성 코팅 손상을 줄여 전기전도성의 저하를 방지할 것으로 사료된다.

향후 폴리피롤 중합 환경인 챔버의 온도 및 습도를 조절하고, 산화제의 종류를 달리하여 도체 범위의 전기전도성의 초소수성 의류소재를 구현한다면, 활용범위 및 실제 산업에서의 적용가능성이 증가할 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] 조광년, & 정재석. (2013). IT 융합 섬유제품을 위한 전도성 섬유의 개발동향. *정보과학회지*, 31(1), 88-96.
- [2] 김동현, & 이성준. (2015). 도전섬유의 전자파 차폐특성에 미치는 섬유구조 및 도금방법의 영향. *한국표면공학회지*, 48(4), 149-157.
- [3] Kwon, S. O., Kim, J., Moon, M. W., & Park, C. H. (2017). Nanostructured superhydrophobic lyocell fabrics with asymmetric moisture absorbency: moisture managing properties. *Textile Research Journal*, 87(7), 807-815.
- [4] Celia, E., Darmanin, T., de Givenchy, E. T., Amigoni, S., & Guittard, F. (2013). Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 402, 1-18.
- [5] Young, T. (1805). An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87.
- [6] Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988-994.
- [7] Cassie, A. B. D., & Baxter, S. (1944). Wettability of porous

- surfaces. *Transactions of the Faraday society*, 40, 546–551.
- [8] 이준영, & 주진수. (2003). 전자파 차폐 섬유소재. *섬유기술과 산업*, 7(1), 28–44.
- [9] 박성규, & 김원근. (2013). [일반총설] 전자섬유 소개 및 기술 개발 동향. *Polymer Science and Technology*, 24(1), 38–44..
- [10] 김영환, 손재기, 황태호, & 김동순. (2013). 스마트 섬유기반의 의류시스템 개발 동향. *정보과학회지*, 31(1), 78–87.
- [11] Linz, T., Kallmayer, C., Aschenbrenner, R., & Reichl, H. (2005, October). Embroidering electrical interconnects with conductive yarn for the integration of flexible electronic modules into fabric. In *Wearable Computers, 2005. Proceedings. Ninth IEEE International Symposium on* (pp. 86–89). IEEE.
- [12] Linz, T., Kallmayer, C., Aschenbrenner, R., & Reichl, H. (2006, April). Fully untegrated EKG shirt based on embroidered electrical interconnections with conductive yarn and miniaturized flexible electronics. In *Wearable and Implantable Body Sensor Networks, 2006. BSN 2006. International Workshop on* (pp. 4–pp). IEEE.
- [13] 임윤지, 서민강, 김학용, & 박수진. (2012). 다중벽 탄소나노튜브 강화 폴리프로필렌 나노복합재료의 전자파 차폐효과 및 기계적 특성. *폴리머*, 36(4), 494–499.

- [14] 장원석, 황준연, & 한창수. (2012). 개별 수직성장된 나노튜브와 금속의 복합 구조체 제작 및 분석. *대한기계학회 논문집 B 권*, 36(1), 25–29.
- [15] Mates, J. E., Bayer, I. S., Palumbo, J. M., Carroll, P. J., & Megaridis, C. M. (2015). Extremely stretchable and conductive water-repellent coatings for low-cost ultra-flexible electronics. *Nature communications*, 6, 8874.
- [16] Locher, I., & Tröster, G. (2007). Screen-printed textile transmission lines. *Textile Research Journal*, 77(11), 837–842.
- [17] Chiang, C. K., Fincher Jr, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., ... & MacDiarmid, A. G. (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, 39(17), 1098.
- [18] Duran, D., & Kadoğlu, H. (2015). Electromagnetic shielding characterization of conductive woven fabrics produced with silver-containing yarns. *Textile Research Journal*, 85(10), 1009–1021.
- [19] 홍경화, & 오경화. (1999). 전기전도성 의류소재의 제조 및 물성에 관한 연구. *한국섬유공학회지*, 23(4).
- [20] Waghuley, S. A., Yenorkar, S. M., Yawale, S. S., & Yawale, S. P. (2008). Application of chemically synthesized conducting

- polymer–polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128(2), 366–373.
- [21] Stoppa, M., & Chiolerio, A. (2014). Wearable electronics and smart textiles: a critical review. *Sensors*, 14(7), 11957–11992.
- [22] Kim, J., Sohn, D., Sung, Y., & Kim, E. R. (2003). Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin film prepared by in situ vapor–phase polymerization. *Synthetic metals*, 132(3), 309–313.
- [23] Winther–Jensen, B., Chen, J., West, K., & Wallace, G. (2004). Vapor phase polymerization of pyrrole and thiophene using iron (III) sulfonates as oxidizing agents. *Macromolecules*, 37(16), 5930–5935.
- [24] Angeli, A., & Alessandri, L. (1916). The electrochemistry of conducting polymers. *Gazz. Chim. Ital*, 46, 279–285.
- [25] Heisey, C. L., Wightman, J. P., Pittman, E. H., & Kuhn, H. H. (1993). Surface and adhesion properties of polypyrrole–coated textiles. *Textile Research Journal*, 63(5), 247–256.
- [26] 김진열. (2009). 기상중합법을 이용한 고분자 나노소재의 합성 및 응용. *Polymer Science and Technology*, 20(5).
- [27] Wang, H., Xue, Y., & Lin, T. (2011). One–step vapour–phase

formation of patternable, electrically conductive, superamphiphobic coatings on fibrous materials. *Soft Matter*, 7(18), 8158–8161.

- [28] Kim, J. Y., Kwon, M. H., Min, Y. K., Kwon, S., & Ihm, D. W. (2007). Self-Assembly and Crystalline Growth of Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Nanofilms. *Advanced Materials*, 19(21), 3501–3506.
- [29] Electrical Resistivity of Fabrics, Am. Assoc. Tex. Chem. Color. AATC 76–1995.
- [30] ASTM, D. (1993). 5035–90: Standard Test Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics (Strip Method). *American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA*.
- [31] ASTM, D. (2004). 737–04 Standard Test Method for Air Permeability of Textile Fabrics. *ASTM International, PA, USA*.
- [32] Hoffee, A. R. (1989). Variability of Water Vapor Transmission Rates of Extruded Polystyrene Using ASTM E 96–80 (Desiccant Method). In *Water Vapor Transmission Through Building Materials and Systems: Mechanisms and Measurement*. ASTM International.
- [33] 안은정. (2014). 알칼리 가공을 활용한 폴리에스터 섬유 염색 연

- 구. *기초조형학연구*, 15(3), 185-193.
- [34] Zeronian, S. H., & Collins, M. J. (1989). Surface modification of polyester by alkaline treatments. *Textile Progress*, 20(2), 1-26.
- [35] 이정순. (1996). 보문: TiO₂ 로 소광가공된 폴리에스터 직물의 알칼리 유연가공에 관한 연구. *한국의류학회지*, 20(1), 157-169
- [36] Zeronian, S. H., & Collins, M. J. (1989). Surface modification of polyester by alkaline treatments. *Textile Progress*, 20(2), 1-26.
- [37] Park, S., Kim, J., & Park, C. H. (2017). Influence of micro and nano-scale roughness on hydrophobicity of a plasma-treated woven fabric. *Textile Research Journal*, 87(2), 193-207.
- [38] Chen, X., Issi, J. P., Devaux, J., & Billaud, D. (1995). Chemically oxidized polypyrrole: Influence of the experimental conditions on its electrical conductivity and morphology. *Polymer Engineering & Science*, 35(8), 642-647.
- [39] Gupta, N. D., Das, S., Das, N. S., Banerjee, D., Sarkar, D., & Chattopadhyay, K. K. (2014). Improvement of adhesion and continuity of polypyrrole thin films through surface modification of hydrophobic substrates. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(2).

- [40] Mehmood, T., Kaynak, A., Dai, X. J., Kouzani, A., Magniez, K., de Celis, D. R., ... & du Plessis, J. (2014). Study of oxygen plasma pre-treatment of polyester fabric for improved polypyrrole adhesion. *Materials Chemistry and Physics*, 143(2), 668-675.
- [41] 윤태광, 오민섭, 현승민, & 한승민. (2013). 유연소재 천 기반의 슈퍼캐패시터 저장체의 전기화학적 성능 향상. *한국진공학회 학술발표회초록집*, 697-698.
- [42] 김은애, 박명자, 신혜원, & 오경화. (1997). 의류소재의 이해와 평가. *교문사, 서울*, 182-186.
- [43] Ji, D. S. 직물의 투습성에 관한 연구 (rn).
- [44] Watkins, D. A., & Slater, K. (1981). 2—The moisture-vapour permeability of textile fabrics. *Journal of the Textile Institute*, 72(1), 11-18.

Abstract

Development of self-cleaning and electrically conductive clothing material using pyrrole polymerization / surface hydrophobization after alkali reduction

Lee, Su Jin

Department of Textiles, Merchandising
And Fashion Design
The Graduate School
Seoul National University

Recently, interest in electromagnetic shielding materials and IT technology convergence materials has increased and researches on the development of conductive fabrics have been actively carried out.

Conductive fabric is produced by applying to the electronic conduction material such as metal, which is continuously raised as a problem of management and persistent, such as easy falling off the conductive material by an external force during use.

Therefore, in this study it is aimed to give conductivity through the synthesis of conductive polymer based on polyester fabric. In order to increase the possibility of practical use as a clothing textiles, an attempt is made to develop a fabric having electrical conductivity and superhydrophobicity.

Polyester fabric with nanoscale roughness formed by immersion in alkaline aqueous solution of various concentration was used. The

electro conductive process was vapor phase polymerized using oxidizing agent (FeCl_3) and pyrrole, and the superhydrophobic process was performed using perfluorodecyltriethoxysilane (FAS).

After setting the oxidizer concentration and alkali reduction conditions, the effect of the treatment process on the performance was examined by varying the process order of pyrrole polymerizing and surface hydrophobization.

The samples which were subjected to the pyrrole polymerization after the hydrophobic material and the oxidizer were simultaneously applied to the polyester fabric treated with the alkali reduction exhibited excellent electrical conductivity ($0.42 \text{ k}\Omega/\square$). However, in this case, the static contact angle of the water droplet was 148.1° , and the shedding angle was above 10° , thus confirming that the superhydrophobic property was not exhibited.

On the other hands, it was confirmed that the samples subjected to the hydrophobic processing after the pyrrole polymerization were simultaneously realized the electrical conductivity and the superhydrophobicity. The polyester sample had a surface resistance of $0.59 \text{ k}\Omega/\square$ and the static contact angle 157.6° , shedding angle 4.5° for water droplets. Thus it was confirmed that conductivity and excellent self-cleaning effect was exhibited.

Keywords: superhydrophobicity, electrically conductivity, polypyrrole, vapour phase polymerization

Student Number: 2015–23100