

(研究論文(學術))

## Thiophene 의 氣相重合에 의한 制電性 Nylon 6/PVA 블렌드 필름의 製造

朴然欽 · 扈堯承

成均館大學校 工科大學 纖維工學科  
(1989. 11. 6 접수)

## Preparation of Antistatic Nylon 6/PVA Blend Films by Vapor-phase Polymerization of Thiophene

Yun Heum Park and Yo Seung Ho

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea  
(Received November 6, 1989)

**Abstract**—It has been attempted to improve the anti-static property of Nylon 6 by means of Vapor-phase polymerization of thiophene in Nylon 6/PVA blend films impregnated with aluminium chloride as an oxident.

After polymerization of thiophene for two hours in Nylon 6/PVA blend films the conductivity increased from  $10^{-12}$ – $10^{-13}$  S/cm to  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  S/cm, and the conductivity of composite films increased with increasing the concentration of aluminium chloride, the content of PVA and polymerization time of thiophene. Polythiophene introduced in Nylon 6/PVA blend films has been confirmed by FT-IR spectra and scanning electron micrographs.

### 1. 서 론

아크릴, 폴리에스테르 등과 함께 주요 합성섬유로 널리 사용되어지고 있는 Nylon 6은 유연성, 염색성 및 고강성 등의 우수한 물성으로 인해 dresswear, apparel, stocking 그리고 carpet 등의 섬유소재로써 광범위하게 사용되어지고 있지만 Nylon 6가 지니고 있는 높은 소수성과 전기저항에 의해 야기되어지는 정전기 때문에 일상생활용품은 물론 산업용품으로써도 사용에 많은 문제점을 야기시키고 있다.

두 물체를 단순히 접촉시키거나 마찰시키면 유전율이 높은 부분은 (+)로 대전되고 낮은 부분은 (-)로 대전되어 표면에 전자가 배치되어, 분리시키면 정전기가 발생하게 되고 이러한 전하가 부도체의 경우에는 흐르지 못하게 되어 쌓여서 전하량이 어느 정도 이상이 되면 전기불꽃이나 전기충격 등의 방법을 통하여 방전하게 된다. 따라서 대전

을 방지하기 위해서는 (+), (-)로 분리된 대전체 사이에 도전성 물질을 삽입시키면 도전성 물질의 주위에 강한 전자의 구역이 형성되므로 주위의 공기를 이온화시켜 제전성을 부여하게 된다.

일반적으로 합성섬유에 제전성을 부여하는 방법으로서 전기저항이 낮고 친수기 및 극성기를 함유하는 수지를 섬유표면에 형성시켰으나 이 방법은 섬유의 촉감이 딱딱해지고 세탁에 의한 내구성이 떨어지는 단점을 지니고 있으므로 점차 원사 자체에 도전성 물질을 혼합하여 제전성을 부여하는 방법이 주목을 받게 되었다.

도전성 물질을 혼합하여 제전성이 우수한 합성 섬유를 제조하는 방법으로서 방사시 도전성 물질인 carbon black 성분을 기존 고분자와 혼합 방사하는 방법이 널리 사용되어 왔지만, 이 방법은 carbon black이 지니고 있는 검은 색상에 의해 용도가 제한되는 단점을 지니고 있다.

이에 본 연구에서는 산화제를 함유하고 있는

Nylon 6 복합체 필름 내에 thiophene 증기를 확산시켜 산화제의 작용으로 전도성 고분자인 Polythiophene(PTP)을 형성시켜<sup>2-4)</sup> Nylon 6 복합체에 제전성을 부여하고자 했다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 Nylon 6는 상대점도가 2.60인 chip을 Soxhlet 장치를 사용하여 Acetone으로 7회의 사이펀닝을 거친 다음 진공오븐 중에서 Acetone을 제거시켜 사용하였고 PVA 중합도가 500~1000 정도인 일본 Goshei사가 제조한 flake를 정제하지 않고 사용했다.

Nylon 6와 PVA 용제로는 Formic acid(일본, Hayashi Pure Chem.社 제조)시약 1급을, 산화제로는 염화알루미늄(일본, Hayashi Pure Chem.社 제조)시약 1급을<sup>5,6)</sup>, thiophene으로는 미국 Sigma Chem.社의 특급시약을 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 기상중합에 사용될 Nylon 6/PVA 블렌드의 필름제조

Nylon 6 chip과 PVA를 합한 중량의 10배인 Formic acid에 일정량의 Nylon 6 chip과 PVA를 용해시켰다. 균일한 상을 만들기 위해서 6시간 동안 Magnetic-stirrer를 사용하여 교반하였고 염화알루미늄은 그 중량의 10배인 Formic acid에 용해시킨 후 Nylon 6 chip과 PVA가 용해되어 있는 용액에 첨가하였다.

필름 Casting에 알맞는 점도와 일정한 두께의 필름을 제조하기 위해서 Formic acid를 먼저 일정량만큼 제거시키고 난 후 다시 3시간 동안 교반 후에 농축된 용액을 유리판 위에 Casting하여 진공오븐 중에서 24시간 동안 용제를 제거시켰다.

이렇게 해서 제조된 필름의 두께는 20-30  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 2.2.2 Nylon 6/PVA 블렌드 필름 내에 thiophene의 기상중합

기상중합용기는 Fig.1과 같이 압력계와 전기전도도 측정장치가 부착된 자체 제작한 용기를 사용하였고 필름과 thiophene을 같이 용기 내에 방치

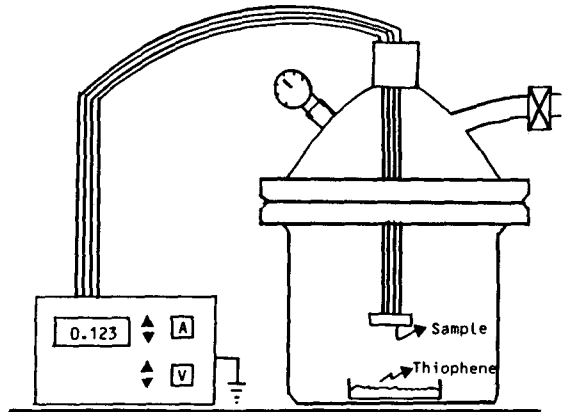


Fig. 1. Apparatus for the preparation of antistatic Nylon 6 composite films.

하고 압력은 300 torr로 하여 thiophene이 기화하도록 하여 필요시간만큼 중합반응이 일어나도록 했다.

#### 2.2.3 전기전도도 측정

전기전도도는 4단자법으로 측정하였다.<sup>7)</sup> 4단자는 매 2회 측정을 하고 교환했으며 단자간의 거리는 5 mm이었다.

#### 2.2.4 적외흡수 Spectrum 측정

산화제가 첨가된 Nylon 6 블렌드 필름 및 thiophene을 각각 1시간과 5시간 중합시킨 복합체필름에 대하여 Nicolet DX FT-IR spectrometer를 사용하여 측정하였다.

#### 2.2.5 전자현미경에 의한 표면 및 단면구조 조사

Thiophene을 중합시키기 전과 후의 필름에 대하여 각각 표면과 단면을 관찰하였다. 시료를 먼저 gold coating한 후 전자주사현미경(model JSM-35 CF JEOL社제)으로 조사하였다.

#### 2.2.6 X-ray diffraction 측정

일본 Rigaku사제(Rigaku RAD-C model) X-ray diffractometer를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

산화제가 함유된 Nylon 6 블렌드 필름과 액체 thiophene을 압력이 300 torr로 유지되는 중합용기 내에 방치시킴으로써 thiophene 증기가 발생하여 블렌드 필름 내에 존재하는 산화제의 작용으로 PTP가 형성됨을 FT-IR spectra와 SEM 사진

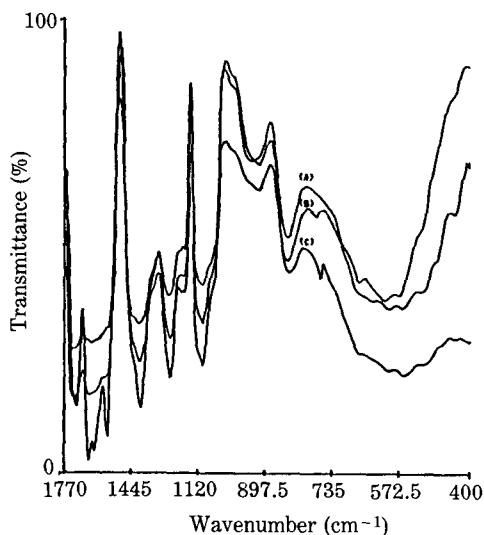


Fig. 2. FT-IR spectra of AlCl<sub>3</sub>-impregnated Nylon 6 (70 wt. %)/PVA (30 wt. %) blend (A) and Nylon 6/PVA/PTP composite films; polymerization time of thiophene, 1 hr. (B) and 5 hrs. (C).

을 통해 관찰하였다.

Fig.2는 Nylon 6/PVA 복합체에 Thiophene의 중합시간을 변화시켜 제조한 Nylon 6/PVA/PTP 복합체의 FT-IR spectra이다. (A)와 (B), (C)에서 750 cm<sup>-1</sup>에서의 peak의 강도를 비교하면 thiophene을 중합시키지 않은 (A)에서는 peak가 나타나지 않았지만 (B)와 (C)에서는 peak가 나타났으며 중합시간이 길어짐에 따라 peak의 강도가 증가함을 알 수 있는데 이는 thiophene ring의 =C-H의 Out-of-plane bending vibration에 의한 것이라 생각되며 따라서 PTP가 복합체 내에 형성되었음을 확인할 수 있다.<sup>8,9)</sup>

Fig.3과 4는 Nylon 6/PVA 블렌드와 Nylon 6/PVA/PTP 복합체의 SEM 사진을 나타내어주고 있다. Fig.3의 (A)에서의 표면은 매우 smooth한데 비해 PTP가 도입된 복합체(B)의 표면은 매우 bulky함을 볼 수 있는데 이는 thiophene이 복합체 내부에 함유되어 있는 산화제의 작용을 받아 표면에서부터 중합이 진행되어 내부로 성장함에 기인하며 Fig.4로부터 PTP가 표면으로부터 내부로 균일하게 성장 분포되었음을 확인할 수 있다.

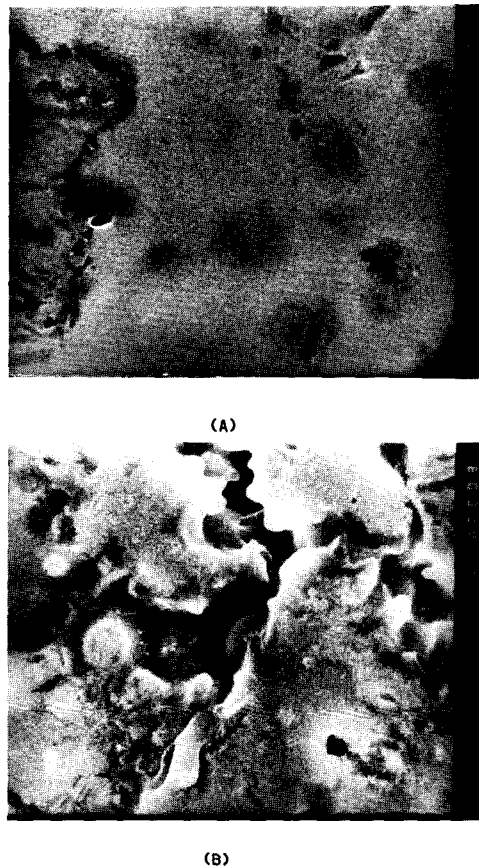


Fig. 3. Scanning electron micrographs of 30 wt. % of AlCl<sub>3</sub>-impregnated Nylon 6 (70%)/PVA (30%) blend (A) and Nylon 6/PVA/PTP composite films (B) (polymerization time of thiophene, 5 hrs).

Fig.5는 Nylon 6와 PTP가 도입된 Nylon 6 복합체의 X-선 회절곡선으로써 thiophene이 중합되어 PTP가 Nylon 6/PVA 블렌드에 도입됨에 따라 Nylon 6 결정의 특성 peak가 감소하면서 점차 무정형의 구조로 바뀌어짐을 나타내고 있는데 이는 PTP가 Nylon 6의 결정을 파괴하면서 내부에 형성되어지는 것으로 생각되며 또한 내부에 형성된 도전성 고분자인 PTP가 무정형 구조를 나타내고 있음을 알 수 있다.<sup>10)</sup>

Fig.6은 산화제인 염화알루미늄의 함량에 따른 Nylon 6/PVA/PTP 복합체의 전기 전도도를 나타낸 것이며 여기에서 Nylon 6 복합체 내에 산화제의 함량이 10 wt.%에서 30 wt.%로 증가함에 따라 전도도는 최고 약 100배 정도 증가하였는데 이

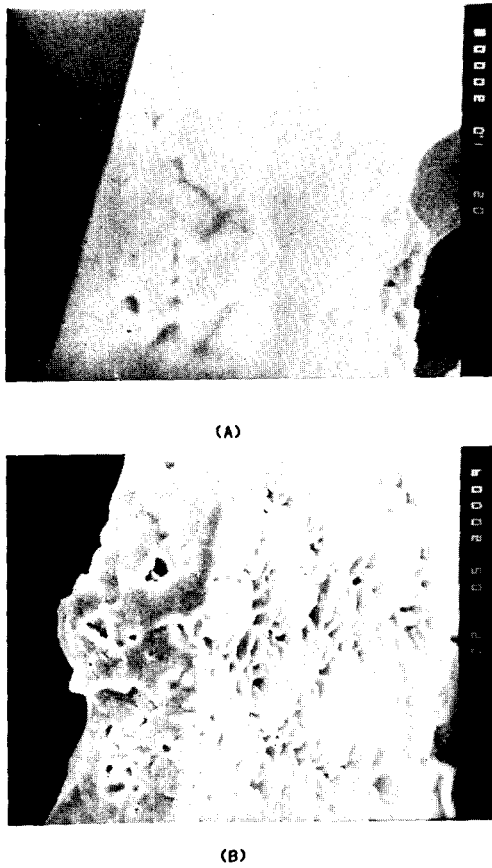


Fig. 4. Scanning electron micrographs of film cross section: 30 wt.% of  $AlCl_3$ -impregnated Nylon 6 (70%)/PVA (30%) blend (A) and Nylon 6/PVA/PTP composite films (B) (polymerization time of thiophene, 5 hrs).

는 복합체 내부에 산화제의 양이 증가함에 따라 이의 작용에 의해 형성된 PTP의 양이 증가함에 따른 결과라고 생각되어진다.

Fig.7은 복합체에서의 PVA composites에 따른 전도도의 변화를 나타낸 것으로써 중합시간이 5시간일 때 PVA의 함량이 10 wt.%에서 90 wt.%로 증가함에 따른 전도도는 산화제의 함량이 30 wt.%일 때 약 1000배 정도 증가하는데 이는 PVA의 함량이 증가할수록 Nylon 6의 물리적 구조가 점점 무정형으로 변하여 Nylon 6/PVA 복합체 내부에 PTP가 침투하기 쉬워져서 결과적으로 PTP가 형성될 수 있는 공간이 증가함에 따른 것이라 생각된다.

Fig.8의 (a), (b)는 산화제의 함량이 각각 10

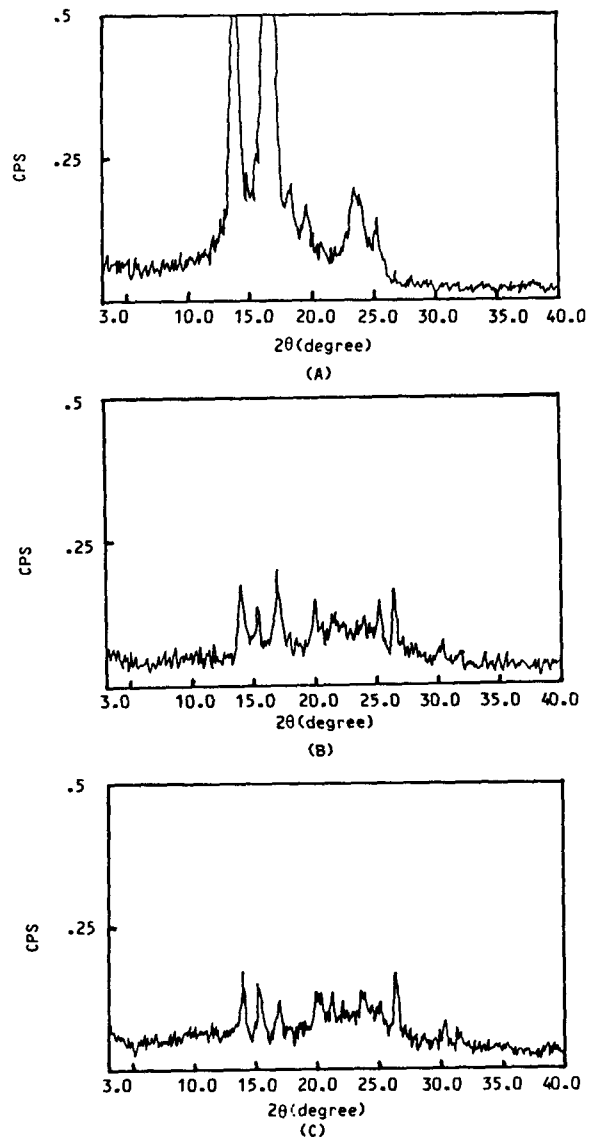


Fig. 5. X-ray diffraction curves of Nylon 6 (A) and Nylon 6/PVA/PTP composite films; polymerization time of thiophene, 1 hr (B) and 5 hrs (C).

wt.%와 30 wt.%일 때의 PVA의 함량과 중합시간에 따른 전도도의 변화를 나타낸 것으로써 산화제의 함량이 많고 적음에 관계없이 전도도는 중합 초기에 빠른 속도로 증가하지만 특히 PVA의 함량이 많아질수록 급격히 증가하는 반면에 중합시간이 2시간을 지나면서부터는 전도도의 증가가 둔화하여 거의 일정한 값을 나타냄을 알 수 있었다.

Fig.9는 중합시간에 따라 복합체의 내부에 형성

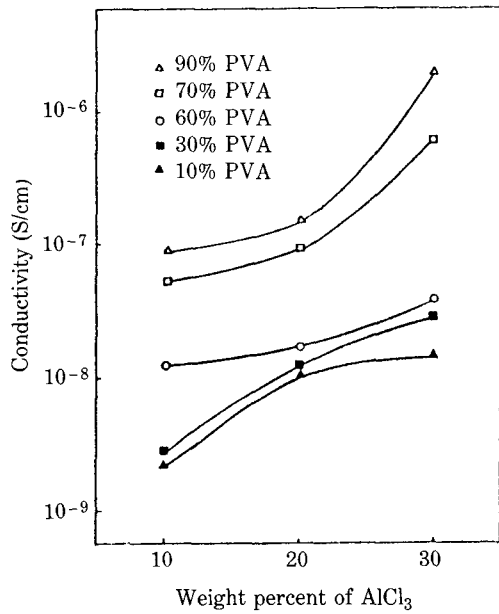


Fig. 6. Electrical conductivity of Nylon 6/PVA/PTP composite films at various content of AlCl<sub>3</sub>.

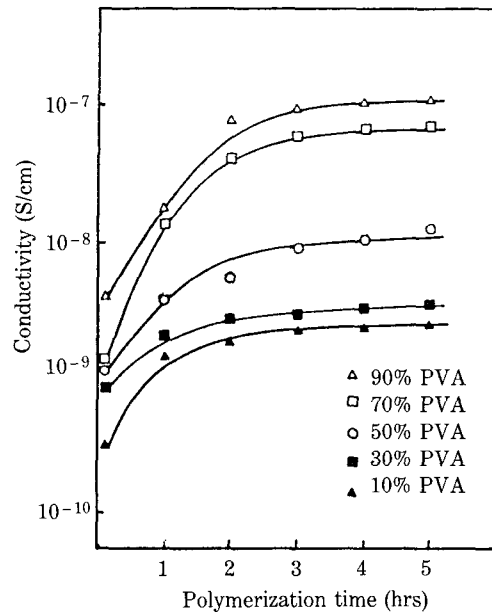


Fig. 8. (a) Electrical conductivity of Nylon 6/PVA/PTP composite films containing 10 wt.% AlCl<sub>3</sub> at various content of PVA and polymerization time.

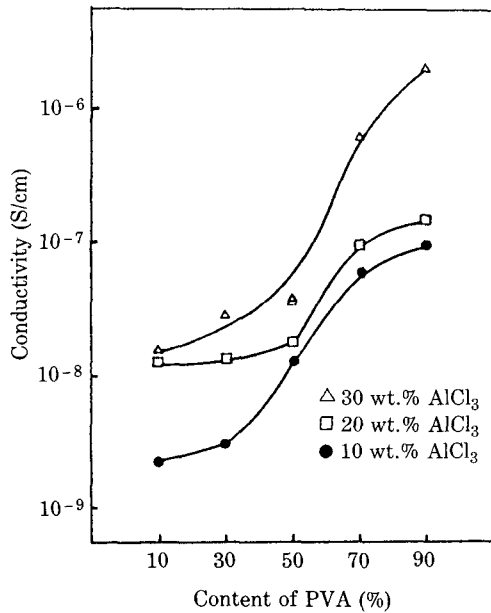


Fig. 7. Electrical conductivity of Nylon 6/PVA/PTP composite films at various content of PVA and AlCl<sub>3</sub> concentration.

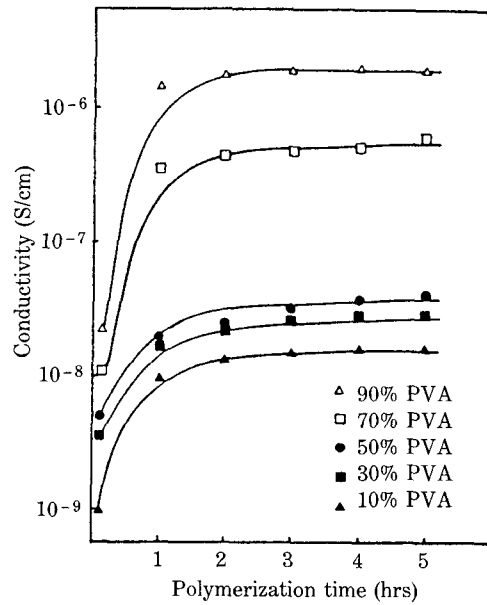


Fig. 8. (b) Electrical conductivity of Nylon 6/PVA/PTP composite films containing 30 wt.% AlCl<sub>3</sub> at various content of PVA and polymerization time.

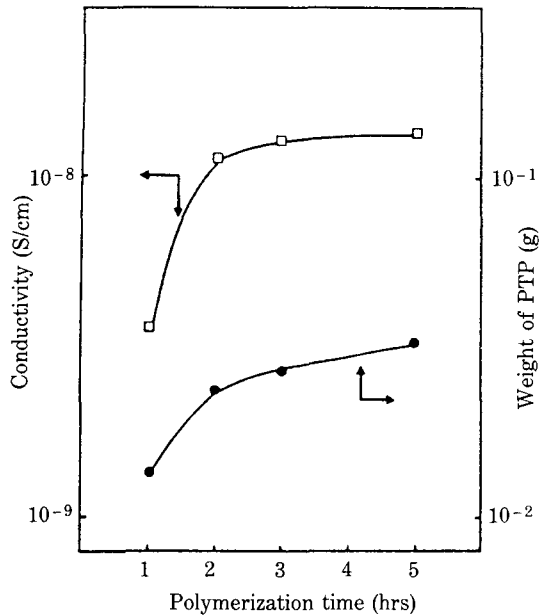


Fig. 9. Relationship between electrical conductivity and weight of PTP per 1g Nylon 6 film as a function of polymerization time.

된 PTP의 양과 전도도의 관계를 나타낸 것으로써 중합시간이 증가함에 따라 PTP의 생성량이 증가하였으며 이와 일치하여 전도도 또한 증가하였음을 알 수 있다. 이로써 Nylon 6의 전도도의 변화에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 PTP의 생성량을 보여주었다.

#### 4. 결 론

산화제인 염화알루미늄을 함유하고 있는 Nylon 6/PVA 블렌드에 도전성 고분자 PTP를 기상중합 방법으로 도입하여 다음과 같은 결론을 얻었다; FT-IR spectra와 SEM 사진을 통하여 Nylon 6/PVA 블렌드 내에 PTP의 형성을 확인할 수 있었으며 Thiophene의 산화제인 염화알루미늄이 포함된 Nylon 6/PVA 블렌드의 전기전도도

가 산화제의 함량 및 Nylon 6와 PVA의 조성비에 따라  $10^{-5} \sim 10^{-7}$  S/cm의 전도도를 가지는 제전성 복합체를 얻을 수 있었다. 복합체 내부에 함유된 염화알루미늄의 함량과 PVA의 조성비율이 높아질수록 전기전도도는 증가하였지만 이는 염화알루미늄이 thiophene을 산화시켜 PTP가 형성될 수 있는 좌석이 되며 PVA는 Nylon 6의 구조를 더 한층 무정형으로 변화시켜 thiophene 증기의 확산을 용이하게 하여 PTP의 생성량을 증가시킴으로써 전도도를 상승시켰다. 여러가지 산화제의 함량과 Nylon 6와 PVA의 조성에서 thiophene의 중합시간 2시간 이내에 빠른 속도로 전도도가 증가하여 그 이상의 중합시간에서는 전도도가 포화치에 접근했다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Lowell and J.E. McIntyre, *J. Electrostatics*, **4**, 267 (1978).
2. T. Yamamoto, K. Somechika and A. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9 (1980).
3. K. Kaneto, K. Yoshino and Y. Inuishi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **4**, 9 (1982).
4. G. Tourillon and F. Garnier, *J. Polym. Sci.*, **22**, 33 (1984).
5. P. Kovacic and K. Mcfarland, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1963 (1979).
6. J.S. Ramsey and P. Kovacic, *J. Polym. Sci. A-1*, **7**, 127 (1989).
7. C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park and A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
8. D.L. Pavia, G.M. Lampman and G.S. Kriz, Jr. Ed., "Introduction to Spectroscopy", p.38, Saunders, London, 1979.
9. G. Socrates, Ed., "Infrared Characteristic Group Frequencies", p.83, Wiley-Interscience, 1980.
10. T. Skotheim, Ed., "Handbook of Conducting Polymers", Dekker, New York, 1986.