

Aniline Terminated Waterborne Polyurethane과 PEDOT/PSS의 블렌딩에 의한 대전방지 코팅용액의 제조

홍민기 · 허우영 · 변태강* · 송기창†

건양대학교 화공생명학과

320-711 충남 논산시 내동 26

*건양대학교 식품생명공학과

320-711 충남 논산시 내동 26

(2012년 1월 4일 접수, 2012년 2월 7일 채택)

Preparation of Antistatic Coating Solutions by Blending Aniline Terminated Waterborne Polyurethane with PEDOT/PSS

Min Gi Hong, Woo Young Huh, Tae Gang Byun* and Ki Chang Song†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea

*Department of Food and Biotechnology, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea

(Received 4 January 2012; accepted 7 February 2012)

요 약

Poly (carbonate diol), isophrone diisocyanate와 dimethylol propionic acid로부터 제조된 폴리우레탄 prepolymer의 말단 NCO 기를 aniline으로 capping시켜 aniline terminated waterborne polyurethane dispersion (ATPUD)을 합성하였다. 이 ATPUD와 순수한 waterborne polyurethane dispersion (PUD)을 각각 전도성 고분자인 polystyrene sulfonate로 도핑된 poly (3,4-ethylenedioxythiophene)[PEDOT/PSS]과 블렌딩시켜 대전방지용 코팅 용액을 제조한 후, 이것을 polycarbonate 기재 위에 도포하여 코팅 도막을 형성하였다. PEDOT/PSS가 2.5 g 이하로 적당량 첨가된 경우에는 ATPUD로 제조된 코팅 도막의 표면저항 값은 $1.0 \times 10^{11} \sim 2.5 \times 10^8 \Omega/\text{cm}^2$ 로 순수한 PUD로부터 제조된 코팅 도막의 $5.0 \times 10^{11} \sim 6.3 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 보다 우수한 전기전도도를 나타내었다. 그러나 PEDOT/PSS가 3.0 g으로 과량 첨가된 경우에는 ATPUD로부터 제조된 코팅 도막과 PUD로부터 제조된 코팅 도막은 비슷한 전기전도도를 나타내었다.

Abstract – Polyurethane prepolymers were prepared from poly (carbonate diol), isophrone diisocyanate and dimethylol propionic acid. Then, aniline terminated waterborne polyurethane dispersion (ATPUD) was synthesized by capping the NCO group of the prepolymer with aniline monomer. Subsequently, ATPUD and waterborne polyurethane dispersion (PUD), respectively, were blended with conducting polymer, poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/polystyrene sulfonate [PEDOT/PSS], to yield antistatic coating solutions, and the mixture was coated on the polycarbonate substrates. At adequate addition amounts of PEDOT/PSS less than or equal to 2.5 g, the surface resistances ($1.0 \times 10^{11} \sim 2.5 \times 10^8 \Omega/\text{cm}^2$) of coating films from ATPUD showed better electronic conductivities than those ($5.0 \times 10^{11} \sim 6.3 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$) from PUD. However, at excess amount of PEDOT/PSS of 3.0 g, the surface resistance from ATPUD showed similar electronic conductivity with that from PUD.

Key words: Aniline Terminated Waterborne Polyurethane Dispersion, Electronic Conductivity, Surface Resistance, PEDOT/PSS, Antistatic

1. 서 론

정전기는 절연체 등이 다른 물체와의 접촉에 의해 충돌, 박리 및 마찰시 절연체 표면 원자의 핵으로부터 가장 먼 궤도상의 전자가 접촉된 물체로 이동됨에 따라 접촉한 한쪽의 소재는 전자를 얻어 (-) 전하로 대전되고 다른 한쪽의 소재는 전자를 잃어 (+)전하로 대전

되어 발생된다. 즉, 양 물질 간의 전자가 이동하여 생성된 전하가 누설되지 않고 표면에 축적되어 정전기가 형성된다고 알려져 있다 [1,2]. 반도체 공장, 석유화학 공장, 정밀기계 공장 등과 같은 산업현장 내에서 정전기로 인한 장애는 생산 로봇의 오작동, 품질저하 및 크게는 방전 spark로 인한 인화 및 폭발 사고를 초래하기도 하며 특히 전자기기가 많은 항공기나 수술실 등에서의 정전기 발생은 큰 사고를 일으킬 수 있다[3]. 이러한 정전기 현상 방지를 위해 4가 암모늄염, 이온성 화합물, 계면 활성제, 카본블랙, 탄소나노튜브, 전도성

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

고분자 등을 절연체 내부에 첨가하거나 표면에 코팅 층을 형성하여 전하의 발생 속도를 감소시키거나 방전 속도를 증가시키는 대전방지에 관한 연구들이 활발히 진행되고 있다[4,5].

전도성 고분자 중 polythiophene은 높은 전기 전도도와 열적 안정성으로 인하여 전도성 고분자 중에서도 많은 관심을 받아왔으며, polythiophene 중 ethylenedioxy 기를 갖고 있는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [PEDOT]은 ethylenedioxy 기에 의한 전자공여 효과에 의해 낮은 광학적 금지대폭(band gap)을 갖고 있어 가시광선 영역에서 투명성을 지니며 높은 화학적 및 전기 안정성으로 인하여 많은 연구가 이루어지고 있다[6,7]. 특히 수용성 도판트인 polystyrene sulfonate (PSS)로 도핑된 PEDOT/PSS는 물에 분산이 가능하며, 가공성이 뛰어나고, 다른 고분자들과의 혼합이 가능하여 대전방지 및 OLED 등의 넓은 분야에서 응용되어지고 있다[8].

고분자 소재 중 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 2개 이상의 hydroxyl group (-OH)을 지닌 polyol과 isocyanate group (-NCO)을 지닌 diisocyanate의 관능기 간의 반응에 의해 생성된 우레탄 결합(-NHCOO-)의 구조를 반복적으로 갖는 고분자다. PU는 연질 분절(soft segment)과 경질 분절(hard segment)의 함유량에 따라 다양한 물성제어가 가능하며 이에 따라서 도로, 고무, 피혁, 섬유 등의 접착제 및 유리나 금속 재료 등의 코팅제로 광범위한 방면에 널리 활용되고 있다[9-11]. 최근에는 PU 합성 중 carboxylate 혹은 sulfonate 형의 극성 이온기를 도입하여 ionomer 형으로 유도한 후 소수성인 PU를 안정적으로 수분산시키는 친환경적인 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, PUD) 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[12,13].

본 연구에서는 poly(carbonate diol) (PCD), isophorone diisocyanate (IPDI)와 dimethylol propionic acid (DMPA)로부터 제조된 폴리우레탄 prepolymer의 주쇄 중의 말단 NCO 기를 aniline 단량체를 이용해 잔여 NCO 기를 capping시켜 aniline terminated waterborne polyurethane dispersion (ATPUD)을 합성하였다. 이 ATPUD와 전도성 고분자인 PEDOT/PSS를 블렌딩시켜 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 용액을 제조한 후 이 용액을 polycarbonate 기재 위에 도포하여 코팅 도막을 형성하였다. 이 과정에서 aniline 및 PEDOT/PSS의 첨가량 변화가 코팅 도막의 표면 저항, 연필 경도 및 부착력 등의 물성에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 원료

본 연구에서는 isocyanate로 지방족 계열인 isophorone diisocyanate (IPDI, 98%, Aldrich)를 사용하였고, poly(carbonate diol) (PCD, 1000 g/mol, Asahi Kasei)을 polyol로 사용하였다. 수분산을 위해 첨가되는 음이온기로서 dimethylol propionic acid (DMPA, 98%, Aldrich), DMPA를 용해시키기 위한 용매로는 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99%, Aldrich) 또한 촉매로서 dibutyltin dilaurate (DBTL, 95%, Aldrich)를 사용하였다. 연이진 폴리우레탄 prepolymer의 잔여 NCO 기를 방향족 구조를 갖고있는 aniline (99.5%, Aldrich)으로 capping시켰으며, DMPA의 중화제로는 triethylamine (TEA, 99.5%, Aldrich)을 사용하였고 또한 사슬연장제로는 1,4-butanediol (1,4-BD, 99%, Aldrich)을 사용하였다. 그리고 ATPUD와 혼합시킬 전도성 고분자로는 poly(styrene sulfonate)로 도핑된 poly(3,4-ethylenedioxy-

Material	Abbreviation	Structural formula	Chemical formula	Molecular weight(g/mol)
Isophorone diisocyanate	IPDI		$C_{15}H_{24}N_2O_2$	222.29g/mol
Polyhexamethylene Carbonate Diol	PCD	$HO-R-(CH_2)_6-O-C(=O)-O-(CH_2)_6-OH$	—	1000g/mole
Dimethylol propionic acid	DMPA		$C_5H_{10}O_3$	134.13g/mole
1-Methyl-2-pyrrolidinone	NMP		C_5H_9NO	99.13g/mol
Dibutyltin dilaurate	DBTL	$CH_3(CH_2)_{10}COO-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2COO(CH_2)_4CH_3$	$C_{32}H_{64}O_4Sn$	631.56g/mol
Triethylamine	TEA	$CH_3CH_2CH_2N(CH_2CH_3)_3$	$C_6H_{15}N$	101.19g/mol
Aniline	-		$C_6H_5NH_2$	93.13g/mol
1,4 butane diol	1,4-BD	$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	$C_4H_{10}O_2$	90.12g/mol

Fig. 1. Structures and molecular weights of chemicals used in this work.

thiophene) [PEDOT/PSS, Heraeus]을 사용하였다. 코팅 도막의 경화 속도 및 표면 경도를 향상시키기 위한 첨가제로서 멜라민 계통의 경화제인 Cymel 327 (CYTEC INC, USA)을 사용하였다. 사용된 시약들은 정제 및 약품처리 과정없이 그대로 사용하였으며, 본 연구에서 사용된 주요 실험 물질들의 구조식과 분자량을 Fig. 1로 나타내었다.

2-2. 합성방법

온도계, 응축기, 항온수조 및 교반기가 연결된 500 mL 4구 둥근 플라스크에 IPDI와 PCD, NMP에 용해시킨 DMPA를 첨가한 후 75에서 500 rpm으로 3 hr 동안 반응시켜 NCO terminated prepolymer를 제조하였다. 그 후 aniline을 첨가하여 50 °C에서 2 hr 동안 반응시킴에 의해 prepolymer의 잔여 NCO 기를 aniline으로 capping시켜 aniline terminated prepolymer를 제조하였다. 사슬연장제로 1,4-BD를 사용해 50 °C에서 1 hr 동안 반응시킨 후 DMPA의 첨가로 인해 형성된 prepolymer 내의 COOH (carboxyl acid) 기를 TEA를 첨가해 50 °C에서 1 hr 동안 중화시켜 물에 안정하게 분산시킬 수 있는 형태로 전환시켰다. 이 후 일정량의 증류수를 첨가하여 1,000 rpm으로 20 min 동안 수분산시켜 ATPUD를 제조하였다. 본 연구에서 제조된 ATPUD의 화학적 조성을 Table 1로 나타내었으며, 이 때 NCO/OH의 몰 비율은 1.3으로 고정시켰다.

그 후 aniline의 첨가량을 변화시켜 제조된 ATPUD (Table 1의 A0-A3) 10 g 썩과 PEDOT/PSS를 각각 1 hr 동안 블렌딩시키고 일정량의 멜라민 가교제(Cymel 327)를 첨가하여 Table 2에 나타난 대전방지용 코팅 용액을 제조하였다. Fig. 2에 대전방지용 코팅 용액의 제조공정을 나타내었으며 제조된 코팅 용액을 polycarbonate (PC) 기재 위에 spin coating 후, 120 °C에서 30 min 동안 열 경화시켜 코팅 도막을 제조하였다.

2-3. 시료 분석

2-3-1. FT-IR

Aniline terminated prepolymer의 구조분석을 위해 시료를 KBr 판에 얇게 도포한 후 FT-IR (FTIR-8400S, Shimadzu)을 사용하여 주요 관능기와 NCO 기의 반응 진행여부를 측정하였다.

Table 1. Recipe for the preparation of aniline terminated waterborne polyurethane dispersion

Sample code	Soft segment		hard segment		chain extender	Catalyst	Neutralizer
	PCD mol	IPDI mol	DMPA mol	Aniline mol	1,4-BD mol	DBTL mol	TEA mol
A0	0.052	0.117	0.038	0	0.027	0.000045	0.038
A1	0.052	0.117	0.038	0.013	0.02	0.000045	0.038
A2	0.052	0.117	0.038	0.017	0.018	0.000045	0.038
A3	0.052	0.117	0.038	0.026	0.014	0.000045	0.038

Table 2. Properties of coating films prepared from antistatic coating solutions with different amounts of PEDOT/PSS

Sample code	The amount of A0 (g)	The amount of A1 (g)	The amount of A2 (g)	The amount of A3 (g)	The amount of PEDOT/PSS (g)	Coating thickness (μm)	Pencil hardness	Adhesion
A0-P0	10				0	13	2B	5B
A0-P1	10				1.0	13	2B	5B
A0-P2	10				1.5	10	2B	5B
A0-P3	10				2.0	11	2B	5B
A0-P4	10				2.5	12	3B	5B
A0-P5	10				3.0	10	3B	5B
A1-P0		10			0	13	2B	5B
A1-P1		10			1.0	13	2B	5B
A1-P2		10			1.5	10	2B	5B
A1-P3		10			2.0	11	2B	5B
A1-P4		10			2.5	12	3B	5B
A1-P5		10			3.0	10	3B	5B
A2-P0			10		0	14	2B	5B
A2-P1			10		1.0	12	2B	5B
A2-P2			10		1.5	10	2B	5B
A2-P3			10		2.0	11	2B	5B
A2-P4			10		2.5	12	3B	5B
A2-P5			10		3.0	11	3B	5B
A3-P0				10	0	15	2B	5B
A3-P1				10	1.0	14	2B	5B
A3-P2				10	1.5	12	2B	5B
A3-P3				10	2.0	13	2B	5B
A3-P4				10	2.5	12	3B	5B
A3-P5				10	3.0	11	3B	5B

2-3-2. 입도

제조된 순수한 PUD와 ATPUD의 입도를 분석하기 위해 dynamic light scattering을 이용한 입도분석기(Nicomp, model 380, USA)를 사용하였다.

2-3-3. 고형물 함유량

제조된 PUD와 ATPUD 내의 고형물 함유량을 측정하기 위해 105 °C에서 적외선 습윤계(FD-610, Kett, Japan) 분석을 실시하였다.

2-3-4. 투과율과 내마모도

가시광선 영역에서의 대전방지용 코팅 도막의 투과율 변화를 측정하기 위해 제조된 코팅 용액들을 기재인 PC 시트 위에 코팅 후 건조시켜 도막을 형성한 뒤, UV-Visible Spectrometer (UV-2450, Shimadzu, Japan)를 사용하여 200-800 nm의 파장 범위에서 투과율을 측정하였다. 또한 PC 시트 위에 코팅된 코팅 도막의 내마모도를 측정하기 위해 Taber abraser (QM600T, Qmesys, Korea)를 사용하여 500 g의 하중 하에서 70 rpm의 속도로 100회 마모시킨 후 UV-Visible Spectrometer (UV-2450, Shimadzu, Japan)를 사용하여 600 nm의 파장에서 투과율을 측정하였다.

2-3-5. 연필 경도

연필 경도는 연필 경도 측정기(CT-PC1, CORE TECH, Korea)에 연필 경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중(1 kg)을 가하면서 이것을 밀어 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-3-6. 접착력

ASTM D 3359[14]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수직 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3 M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 갯수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

2-3-7. 도막 두께

코팅 도막의 두께를 측정하기 위해 도막 두께 측정기(Model-S112, Japan)를 사용하여 코팅되기 전의 PC 기재의 두께를 기본으로 하여 경화된 도막의 두께를 측정하였다.

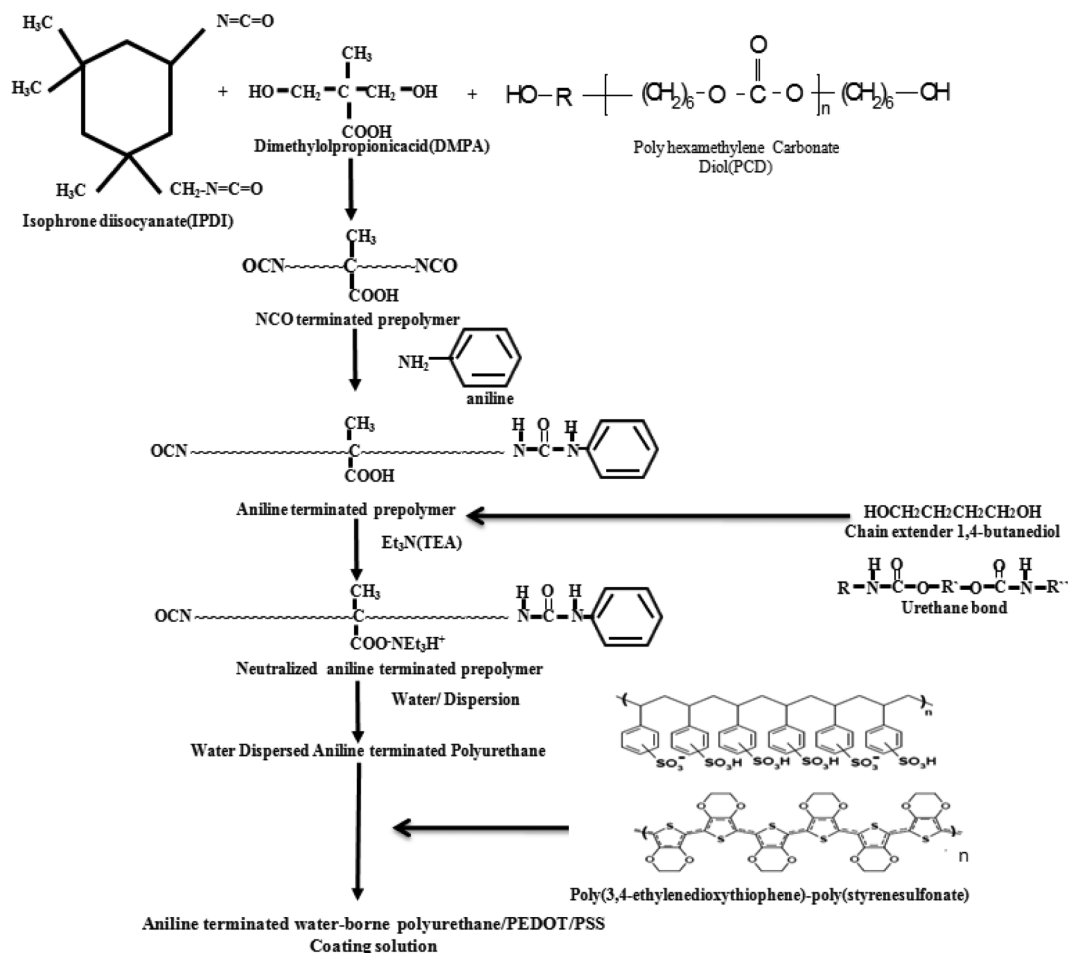


Fig. 2. Overall reaction scheme to prepare antistatic coating solutions.

2-3-8. 표면 저항

PC 기재 위에 코팅된 대전방지용 코팅 도막의 표면저항을 측정하기 위해 항온, 항습이 유지된 조건에서 표면 저항 측정기(SIMCO, ST-3, Japan)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 폴리우레탄 prepolymer의 구조분석

Fig. 3은 aniline terminated prepolymer의 화학적 구조분석 결과로 a), b), c) 모두 Table 1의 A3 시료에 대한 결과이다. Fig. 3a)는 polyol, diisocyanate와 DMPA를 3 hr 동안 반응시켜 얻어진 폴리우레탄 prepolymer의 FT-IR spectra로 3,300 cm⁻¹ 부근에서 -NH stretching peak, 1,700 cm⁻¹ 근방에서 -C=O band, 2,900 cm⁻¹ 영역에서 -CH₂ band, 1,100 cm⁻¹ 부근에서 -C-O band, 또한 2,260 cm⁻¹ 부근에서 -NCO peak가 확인됨으로서 폴리우레탄 prepolymer가 합성되었음을 알 수 있었다[9-11]. 또한 Figs. 3b-c)는 폴리우레탄 prepolymer와 aniline을 각각 1 hr, 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 aniline terminated prepolymer의 FT-IR spectra이다. 이 그림으로부터 aniline 첨가 후에 반응시간이 길어짐에 따라 2,260 cm⁻¹ 부근에서의 NCO stretching 피크의 강도가 약해지는 것으로부터 폴리우레탄 prepolymer 측쇄의 NCO 관능기가 aniline으로 capping되는 것을 확인할 수 있었다.

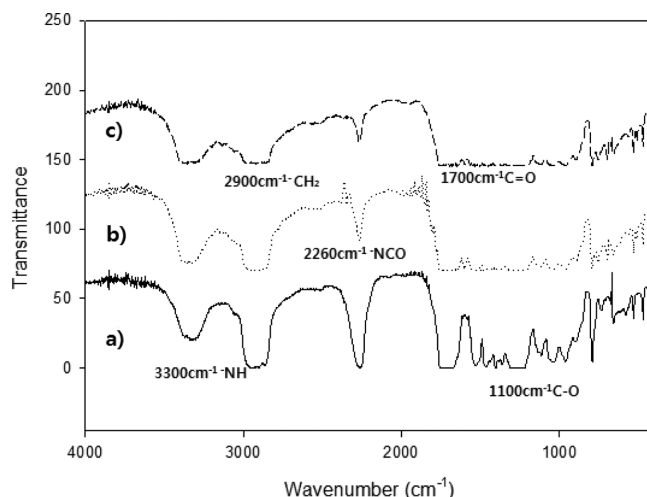


Fig. 3. FT-IR spectra of aniline terminated polyurethane prepolymers obtained after reacting with aniline monomer during different reaction times. a) 0 hr, b) 1 hr and c) 2 hr.

3-2. 입도 및 고형분 함량

Table 1의 코팅 용액인 A0-A3의 평균 입경을 dynamic light scattering을 이용한 입도 분석기를 사용하여 조사하였다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 aniline이 첨가되지 않았던 순수한 PUD인 A0의 평

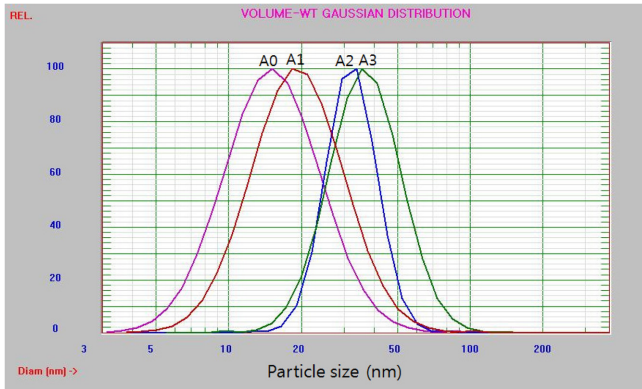


Fig. 4. Particle size distributions of aniline terminated waterborne polyurethane dispersions prepared with different amounts of aniline monomer in Table 1.

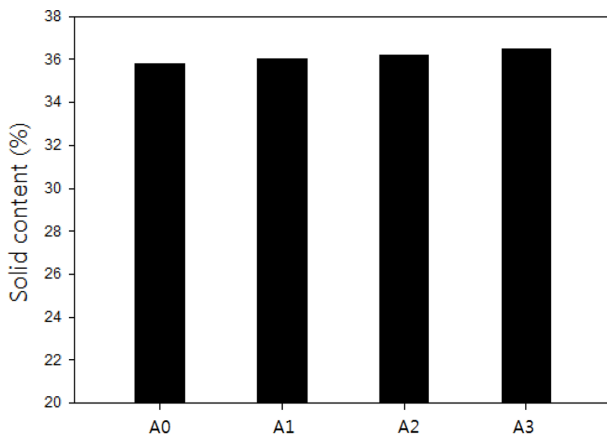


Fig. 5. Solid content of aniline terminated waterborne polyurethane dispersions prepared with different amounts of aniline monomer in Table 1.

균 입경은 14 nm를 보였으나, A1, A2, A3 시료는 각각 18 nm, 32 nm, 34 nm의 평균입경을 보여 aniline의 첨가량이 증가할수록 평균 입경이 증가하는 경향을 보였다. 이는 합성 중에 aniline이 많이 첨가될수록 폴리우레탄 주사슬에 aniline이 더 많이 capping되므로 형성된 입자의 크기를 증가시켜 ATPUD의 평균 입도가 증가된다고 판단된다. 또한 Fig. 5는 순수 PUD(A0)와 ATPUD(A1-A3)의 고형분 측정 결과이며 aniline 첨가량의 증가에 따라 각각 35.8, 36.0, 36.2, 36.5%의 고형분 함유량을 보여 용액 내의 고형분 함유량도 약간 증가하는 경향을 보였다.

3-3. 코팅 도막의 표면 저항

Fig. 6은 Table 1에서 aniline이 첨가되지 않은 순수한 PUD인 A0 시료와 aniline이 각각 0.013, 0.017, 0.026 mol 첨가되어 제조된 A1, A2, A3 시료들의 PEDOT/PSS 첨가량 변화에 따른 코팅 도막의 표면 저항 측정결과이다. A0 시료의 경우 PEDOT/PSS 첨가량이 2.0 g까지는 거의 일정한 표면 저항치($5.0 \times 10^{11} \Omega/\text{cm}^2$)를 보이다 PEDOT/PSS 첨가량이 2.0 g 이상인 경우에는 급격한 표면 저항의 감소를 보여 3.0 g인 경우에 $2.5 \times 10^8 \Omega/\text{cm}^2$ 의 우수한 전기 전도도를 나타내었다. 반면에 ATPUD 시료들인 A1, A2, A3는 PEDOT/PSS의 첨가량 증가에 따라 일정한 표면 저항의 감소를 보

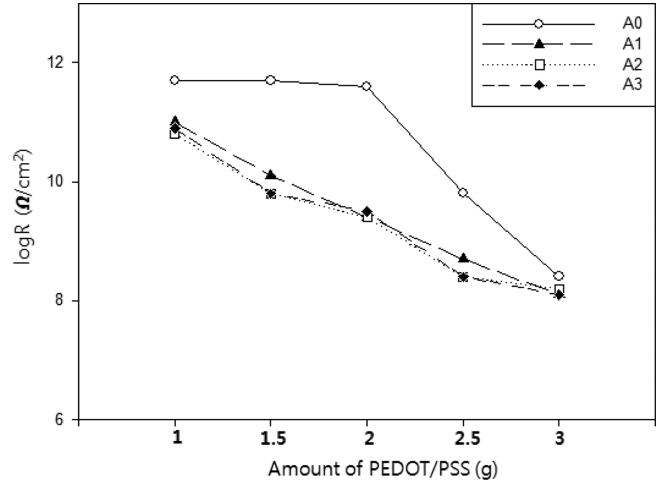


Fig. 6. Surface resistance of coating films obtained from antistatic coating solutions in Table 2.

여 PEDOT/PSS 첨가량이 1.0 g에서 $1.0 \times 10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ 의 저항치가 PEDOT/PSS 첨가량이 3.0 g에서는 $1.5 \times 10^8 \Omega/\text{cm}^2$ 로 크게 표면 저항이 감소하였다. 그러나 PUD 사슬 중의 aniline 첨가량 변화는 ATPUD 시료들의 표면 저항에 큰 영향을 주지 못해 거의 일정한 전기 전도도를 나타내었다. 이를 통해 폴리우레탄 측쇄에 capping되어진 aniline의 aromatic ring은 폴리우레탄 수지와 적당량의 PEDOT/PSS가 혼합되었을 시 전기 전도도를 향상시키나, PEDOT/PSS의 첨가량이 3.0 g으로 비교적 과량 첨가될 경우에는 우레탄 구조 내의 aromatic ring의 유무와는 상관없이 비슷한 표면 저항을 보여 전기 전도도를 크게 향상시키지 못함을 알 수 있었다.

3-4. 코팅 도막의 연필 경도, 부착력, 코팅 두께 및 투과율

Table 2는 여러 조건으로 제조된 코팅 도막의 연필 경도, 부착력 및 코팅 두께를 나타낸 표이다. 코팅 도막의 두께는 10~15 μm 로 거의 비슷한 두께를 보였으며, PEDOT/PSS의 첨가량이 0~2.0 g으로 비교적 적당히 첨가된 시료들은 2B의 연필 경도를 나타내었으나 2.5 g 이상으로 과량으로 첨가된 시료들은(A0-P4, A0-P5, A1-P4, A1-P5, A2-P4, A2-P5, A3-P4, A3-P5) 3B의 낮은 연필 경도를 나타내었다. 이는 코팅 용액 내에 기계적 강도가 낮은 전도성 고분자의 함유량이 증가되어 나타난 결과라 사료된다. 또한 aniline 첨가량의 변화에 따른 연필 경도의 향상은 없었으며 코팅 도막의 부착력은 모두 5B로 우수한 결과를 보였다.

Fig. 7은 UV-Visible Spectrometer를 사용해 200~800 nm의 파장에서 Table 2의 시료 A3-P0, A3-P1, A3-P2, A3-P3, A3-P4, A3-P5로부터 얻어진 코팅 도막의 투과율을 측정된 결과이다. PEDOT/PSS가 첨가되지 않은 시료인 A3-P0은 평균 90%의 높은 투과율을 나타냈지만 PEDOT/PSS가 첨가된 시료들은 PEDOT/PSS의 첨가량이 증가할수록 도막의 투과율이 감소하였으며 특히 PEDOT/PSS의 첨가량이 가장 많은 A3-P5는 도막의 평균 투과율이 70% 이하로 가장 좋지 못한 투과율을 보였다. 이는 코팅 용액 내에 짙은 푸른 색상을 띠는 PEDOT/PSS의 첨가량이 증가되었기 때문으로 판단된다.

3-5. 내마모성

코팅 도막의 내마모도는 70 rpm, 100회전의 조건에서 500 g 중

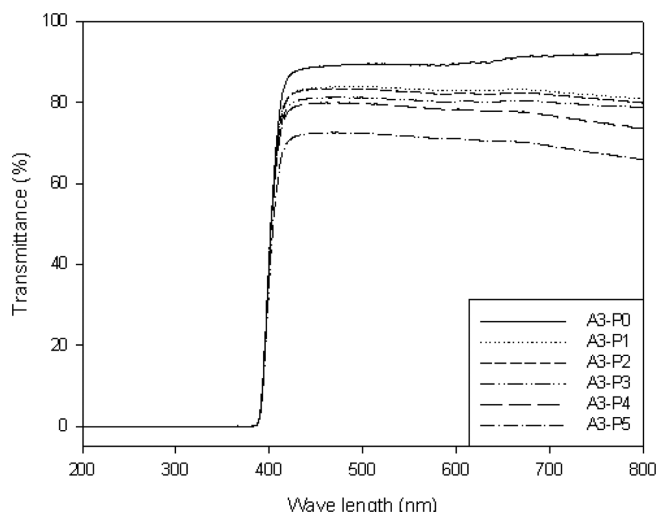


Fig. 7. UV-Visible transmission spectra of coating films obtained from antistatic coating solutions in Table 2.

량의 내마모 황로 PC 기재 위에 형성된 코팅 도막을 마모시킨 후 마모 정도를 UV-Visible Spectrometer를 사용해 600 nm 파장에서 코팅 도막의 투과율을 측정하여 결정하였다. 코팅 도막의 내마모도는 다음과 같이 투과율 손실 % (Transmittance Loss %)를 정의하여 결정하였으며, 투과율 손실 %가 클수록 도막의 내마모도가 좋지 못함을 의미한다[15].

$$\text{Transmittance Loss \%} = 100(B-A)/B$$

A = 시료의 내마모도 측정 후의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

B = 시료의 내마모도 측정 전의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

Fig. 8은 순수한 PUD인 A0 시료와 aniline이 첨가된 ATPUD인 A3 시료(Table 1 참조)에 PEDOT/PSS의 첨가량을 각각 변화시켜 제조된 코팅 도막의 투과율 손실 %이다. 순수 PUD로부터 제조된 시료들은 PEDOT/PSS 첨가량 증가에 따라 코팅 도막의 투과율 손실 %가 18.1에서 27.8%로 증가하였으며, 또한 ATPUD인 A3 시료도 PEDOT/PSS 첨가량이 증가할수록 투과율 손실 %가 21.1에서

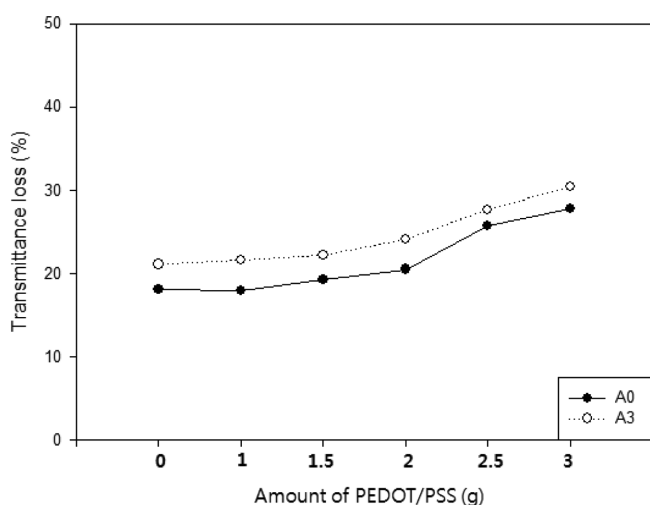


Fig. 8. Transmittance loss % of coating films prepared from A0 and A3 with different amounts of PEDOT/PSS.

30.4%로 증가하여 내마모성이 좋지 못한 경향을 보였다. 이는 전술한 바와 같이 기계적 강도가 낮은 전도성 고분자의 함유량이 증가되어 나타난 결과라 사료된다. 또한 순수 PUD로 제조된 시료보다는 ATPUD로 제조된 시료들의 투과율 손실 %가 커서 내마모성이 좋지 못한 것을 알 수 있는데 이로부터 폴리우레탄 측쇄에 capping되어진 aniline의 aromatic ring은 코팅 도막의 내마모성을 좋지 못하게 하는 역할을 함을 알 수 있었다.

4. 결 론

IPDI와 PCD를 반응시켜 얻어진 부분 중합체에 음이온기인 DMPA를 첨가한 후 잔여 NCO 그룹을 aniline으로 capping시켜 aniline terminated prepolymer를 제조하였으며, 이때 첨가되는 aniline의 양을 각각 0.013, 0.017, 0.026 mol로 변화하였다. 그 후 이 용액을 사슬연장 및 수분산시켜 ATPUD를 제조하였다. 이 용액과 전도성 고분자인 PEDOT/PSS를 혼합하여 대전방지용 코팅 용액을 제조하였다. 이 때 코팅 용액의 입도와 코팅 도막의 표면 저항, 연필 정도, 부착력, 내마모도 등의 물성에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) FT-IR을 통한 aniline terminated prepolymer의 구조분석 결과 aniline 단량체 첨가 후에 반응시간이 길어짐에 따라 $2,260\text{ cm}^{-1}$ 부근에서의 NCO stretching 피크의 강도가 약해지는 것으로부터 폴리우레탄 prepolymer 측쇄의 NCO 관능기가 aniline으로 capping되는 것을 확인할 수 있었다.

(2) 순수한 PUD인 A0의 평균입경은 14 nm로 측정되었으며, A1, A2, A3 시료는 각각 18, 32, 34 nm의 평균입경을 보여 aniline의 첨가량이 증가할수록 평균 입경이 증가하는 경향을 보였으며, aniline 첨가량의 증가에 따라 용액 내의 고형분 함유량도 증가하였다.

(3) PEDOT/PSS 첨가량이 2.5 g 이하인 시료들의 경우 순수 PUD 보다는 PUD 측쇄 중에 aniline이 결합된 시료들이 우수한 전기 전도도를 보였다. 이는 PEDOT/PSS가 혼합되었을 경우, 폴리우레탄 측쇄에 capping 되어진 aniline의 aromatic ring으로 인해 우수한 전기 전도도를 보이기 때문이라고 판단된다. 그러나 3.0 g으로 과량의 PEDOT/PSS가 첨가될 경우에는 우레탄 구조 내의 aromatic ring의 유무와는 상관없이 PUD와 ATPUD가 비슷한 표면 저항을 보였다.

(4) PEDOT/PSS가 2.5 g 이상으로 비교적 과량 첨가된 시료들의 연필 정도는 모두 3B로, PEDOT/PSS가 2.0 g 이하로 첨가되었던 시료들의 2B에 비해 좋지 못한 연필 정도를 보였다. 이는 코팅 용액 내에 기계적 강도가 작은 전도성 고분자의 함유량이 증가되어 나타난 결과라 사료된다. 또한 aniline 첨가량의 변화에 따른 연필 정도의 향상은 없었으며 코팅 도막의 부착력은 모두 5B로 우수한 결과를 보였다. 한편 PEDOT/PSS의 첨가량이 증가할수록 코팅 도막의 투과율 손실 %가 증가하는 경향을 보여 내마모성이 좋지 못함을 알 수 있었으며, 순수 PUD 보다는 aniline이 첨가된 ATPUD의 투과율 손실 %가 커 코팅 도막의 내마모성이 좋지 못함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 2011년도 중소기업청 산·학·연 공동기술개발 컨소시엄 사업 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, H. S., Park, D. W. and Kim, W. J., "Studies on the Durable Antistatic Agent of Sulfated Polyacrylate and Additives," *HWAHAK KONGHAK*, **28**(4), 403-410(1990).
2. Kim, S. J., Kim, H. K., Keun, J. H. and Park, H. S., "Synthesis and Characterization of Water-soluble Polyamine Durable Anti-static Agent," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**(3), 466-477(1994).
3. Hwang, Y. H., Sung, K. C. and Park, H. S., "Antistatic Agents for Plastics," *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **19**(1), 1-9(2002).
4. Ha, J. W. and Whang, K. H., "Formulation of a Thermally Curable Coating Composition with Anti-Static Function," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(1), 27-33(2001).
5. Lee, J. K., Choi, H. O., Kim, E. B., Kim, S. Y. and Ju, C. D., "Surface Resistance and Tensile Strength of Polyester Resin by Antistatic Agents," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(5), 638-642(2010).
6. Kim, K. Y., Seo, K. I. and Chung, I. J., "A Study on the Polymerization of Conductive Polymer PEDOT/PSSA and Its Electrical Properties," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **4**(2), 3833(1998).
7. Lee, W. J. and Kim, Y. J., "Preparation of Polycarbonate/Polyaniline Conducting Composite and Their Electrical Properties," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(2), 287-292(1999).
8. Park, C. M., Kim, T. Y., Kim, W. J., Kim, Y. S. and Suh, K. S., "Solvent Effects on the Charge Transport Behavior in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Synthesized with Iron(III)-p-toluene-sulfonate," *Polymer(Korea)*, **29**(4), 363-368(2005).
9. Hong, M. G., Shin, Y. T., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation of Silylated Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Colloidal Silica," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(5), 561-567(2010).
10. Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation and Properties of Aminosilane Terminated Waterborne Polyurethane," *Ibid.*, **48**(4), 434-439(2010).
11. Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Addition of Pentaerythritol Triacrylate on the Properties of Waterborne Polyurethane," *Ibid.*, **49**(4), 411-416(2011).
12. Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation of Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Tetraethylorthosilicate," *Ibid.*, **48**(4), 428-433(2010).
13. Shin, Y. T., Hong, M. G., Kim, B. S., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Types of Acrylate Monomers on the Properties of Waterborne Polyurethane Dispersion," *ibid.*, **49**(5), 548-553(2011).
14. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
15. Hwang, J. H. and Song, K. C., "Preparation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coatings Using Alumina Sols and Acrylate Monomers," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**(3), 277-284(2011).