

수분산 Polyurethane/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) 혼성 필름의 물리화학적 특성 향상

고영수 · 임진형*[†]

공주대학교 천안공과대학 화학공학부, *공주대학교 천안공과대학 신소재공학부
(2013년 3월 7일 접수, 2013년 4월 5일 수정, 2013년 5월 6일 채택)

Improvement of Physicochemical Properties of Waterborne Polyurethane/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Hybrid Thin Films

Young Soo Ko and Jin-Heong Yim*[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Budeadong 275, Chungnam 330-717, Korea
*Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Budeadong 275, Chungnam 330-717, Korea
(Received March 7, 2013; Revised April 5, 2013; Accepted May 6, 2013)

초록: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)은 높은 전기 전도도, 광학적 투과성 및 좋은 화학적 안정성을 가지고 있는 반면 낮은 물리화학적 물성을 가지고 있다. 본 연구의 목적으로 PEDOT의 내용제성 및 필름경도와 같은 물리화학적 특성을 향상시키고자 하였다. 음이온성 수성폴리우레탄(WPU)이 가지는 카르복실기는 아지리딘 존재 하에서 효과적인 가교반응이 일어나 물리화학적 특성이 개선된 WPU/PEDOT 혼성 전도성 박막을 제조할 수 있다. 다양한 WPU 및 고형분 함량별로 WPU/PEDOT 유기-유기 혼성 박막을 제조하여 전기적/물리화학적 특성을 비교하였다. 고형분 함량이 증가할수록 투과율과 표면저항은 감소하였다. WPU/PEDOT 혼성 전도성 박막의 연필경도와 내용제성이 WPU가 가지는 카르복실기의 가교반응에 의해 효과적으로 증가하였다.

Abstract: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) has good properties such as high conductivity, optical transmittance, and chemical stability, while offering relatively weak physicochemical properties. The main purpose of this paper is the improvement of physicochemical properties such as solvent resistance and pencil hardness of PEDOT. Carboxyl groups in the anionic type waterborne polyurethane (WPU) chains can effectively crosslink each other in the presence of aziridine, resulting in physicochemically robust PEDOT/WPU organic-organic hybrid conductive thin films. The electrical conductivity, optical properties, and physicochemical properties of the hybrid conductive film were compared by varying the solid content and WPU portion in the coating precursor solution. From the results, the transparency and surface resistance of the hybrid film show a decreasing tendency with increasing solid content in the coating precursor. Moreover, solvent resistance and hardness were dramatically enhanced by hybridization of PEDOT and crosslinked WPU due to curing reactions between carboxyl groups.

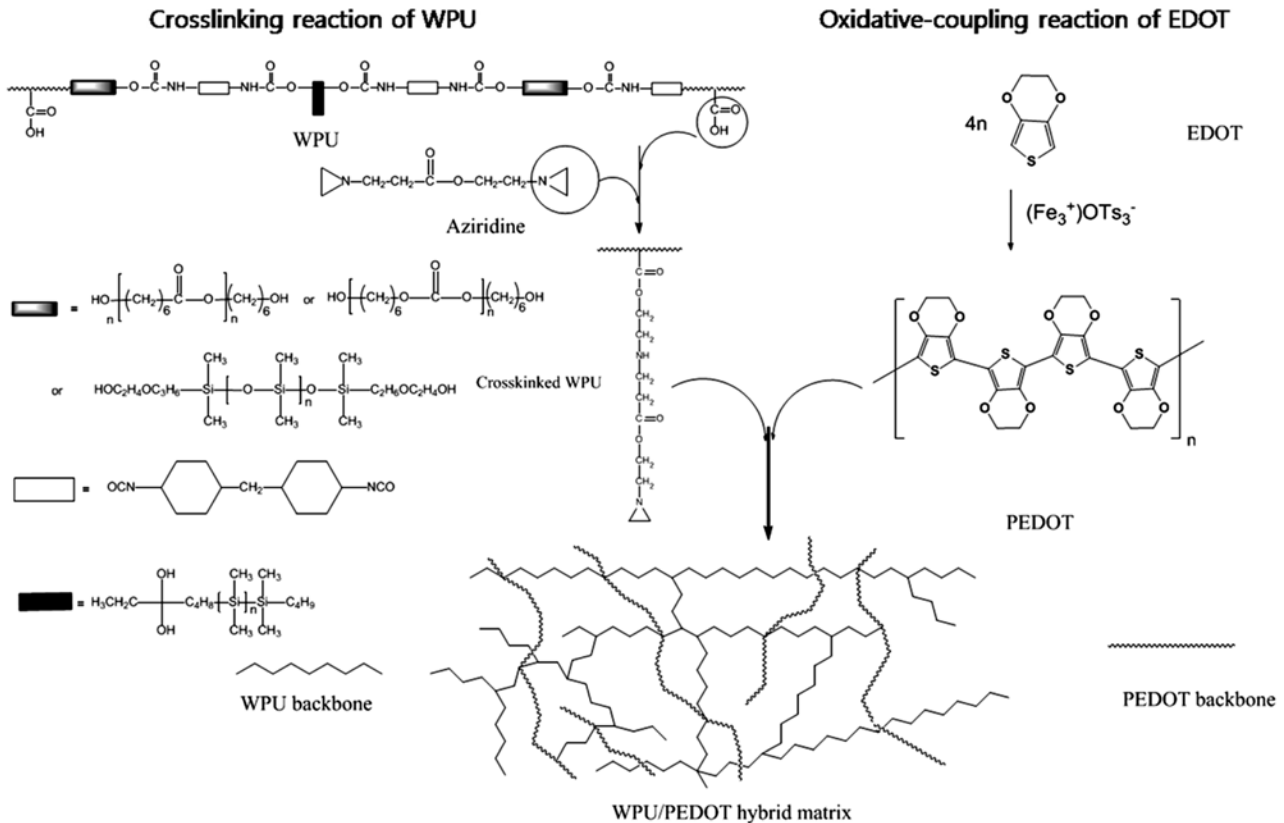
Keywords: conducting polymer, PEDOT, waterborne polyurethane, aziridine, hardness, solvent resistance.

서 론

1977년 전도성 고분자 polyacetylene의 발견 이후 전도성 고분자의 연구는 지속적으로 연구되어 왔다.^{1,2} 대표적인 예로 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT), polyaniline(PANI), polypyrrole(PPy), polythiophene(PT)은 π -공명구조를 가지는 컨쥬게이트(conjugated) 결합을 가지고 있는 intrinsic conductive polymers(ICPs) 라고 알려져 있다. 특히 PEDOT은 높은 전기

전도도, 좋은 열 안정성 및 화학적 안정성과 함께 대략 1.6 eV의 낮은 광학적 밴드갭을 지니고 있고, *in-situ* 방법에 의하여 높은 전도도(550 S/cm)를 나타낸다고 보고된 바 있다.³⁻⁵ PEDOT 박막의 형성을 위한 습식 방법인 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 바(bar) 코팅, 딥(dip) 코팅 법이 주로 사용되고 있으나, 표면이 균일하지 못하다는 좋지 못한 단점이 있다. 1986년에 Mohammadi 등에⁶ 의해 전도성 고분자의 CVD(chemical vapor deposition)법이 소개된 이후로 PEDOT의 높은 전기 전도도(500~1000 S/cm), 투과도, 표면거칠기(surface roughness)를 향상시키는 기상중합법(vapor phase polymerization; VPP)에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.⁷⁻¹⁰ 한편, 전도성 고분

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



Scheme 1. Plausible mechanism of WPU/PEDOT hybridization.

자 박막의 열악한 물리화학적 특성(내용제성, 연필경도)은 박막 신뢰성에 대한 중요한 요소로 작용한다. 이러한 전도성 고분자의 물리화학적 특성을 개선하기 위해 여러 가지 유기-무기 혼성화 방법이 제안되어 왔다. Lee 등은¹¹ 유기 규소화합물인 tetraethylorthosilicate(TEOS)와 PEDOT 복합재료를 *in-situ* 졸-겔 방법으로 PEDOT의 기계적 성질을 증가시켰으며, Choi 등은¹² ethylenedioxythiophene(EDOT) 기를 가지는 T 타입의 silsesquioxane 실리콘 전구체로 PEDOT의 기계적 물성을 높인 유기-무기 하이브리드 PEDOT 박막을 보고한 바 있다. Han 등은 VPP 방법으로 실란 전구체와 EDOT를 공증발시켜 물리화학적 특성이 개선된 유기-무기 혼성 PEDOT/ASSQ 박막을 제조한 바 있다.¹³

폴리우레탄(PU)은 soft segment(SS)와 hard segment(HS)로 이루어진 segmented block copolymer라고도 불리며, soft-hard segment를 구성하는 단량체의 종류 및 비율을 조절하여 매우 다양한 구조와 특성을 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다. HS는 저분자량의 디올과 사슬연장제가 디이소시아네이트와의 반응으로 생성되어 PU의 기계적 특성을 발현한다. SS는 1000~3000 가량의 분자량을 갖는 폴리에스터 디올 또는 폴리 에테르 디올로부터 구성되며, PU의 저온특성과 유리전이 온도(T_g)에 많은 영향을 주는 것으로 보고되고 있다.¹⁴⁻¹⁷ 과거

에는 PU물성 개선을 위한 개발이 우선시 되었지만, 최근 환경에 대한 세계적인 관심이 증대되면서 사람의 건강과 환경에 대한 부정적인 영향을 주는 유기용제 사용에 규제를 받기 시작했다. 이에 대한 방안으로 유기용제 사용에 따른 단점을 보완하고 환경을 오염시키지 않는 물을 용제로 사용한 환경 친화적인 waterborne polyurethane(WPU)에 대한 관심이 높아지고 있으며, 다양한 응용분야에 적용되고 있다.¹⁸⁻²²

본 연구에서는, PEDOT의 물리화학적 특성을 개선하기 위해서 WPU와 아지리딘 존재하에서 PEDOT을 *in-situ* 중합 및 WPU의 가교반응을 동시에 유도하여 분자수준에서의 유기-유기 혼성화된 전도성 박막을 제조하였다. Scheme 1에 본 연구에서의 WPU와 PEDOT의 혼성화 반응 메커니즘을 나타내었다. WPU 및 고형분 함량별로 제조된 여러 가지 WPU/PEDOT 유기-유기 혼성 전도성 박막의 전기/광학적 특성과 내용제성 및 표면경도와 같은 물리화학적 특성을 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. PEDOT 제조에 사용된 단량체인 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT)과 산화제인 iron(III) *p*-toluenesulfonate(FTS)는 알드리치사의 시약을 사용하였고, 중합

용매 1-butanol은 Junsei Chemical 사의 시약을 사용하였다. 코팅시 사용할 기질로 투명한 poly(ethylene terephthalate) (PET, SFC) 필름을 사용하였다. WPU 제조시 사용된 폴리올로는 Daicel Chemical Industries사의 poly(caprolactone) glycol(PCL, $M_w=2000$), Asahi Kasei Corporation사의 poly(hexamethylene carbonate) glycol(PCD, $M_w=2000$), Chisso Corporation사의 polydimethylsiloxane- α -butyl- ω -(3-(2,2-dihydroxy-ethylbutoxy)propyl))(PDSBP, $M_w=5000$)을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 다이소시아네이트로는 BASF사의 4,4-dicyclohexyl methane diisocyanate(H_{12} MDI)를, 이온기 도입을 위해 Pestorp사의 dimethylol propionic acid(DMPA)를, DMPA를 녹이기 위한 용제로 Samchun Pure Chemical사의 *n*-methylpyrrolidone(NMP)를 사용하였다. 중화제와 사슬연장제로 각각 Junsei Chemical사의 triethyl amine(TEA), ethylene diamine(EDA)를 사용하였다. 또한 WPU와 함께 사용된 경화제 aziridine(아지리딘)은 (주)은성 제품을 사용하였다.

WPU의 제조. WPU의 제조를 위해서 이전에 보고된 문헌의 실험 방법을 사용하였다.²⁰ 교반기, 온도센서, 가열시스템을 장치한 1000 mL 4구 플라스크에 폴리올(PCD, PCL, PDSBP), DMPA, NMP을 칭량하여 반응기에 투입한 후 90 °C까지 승온시켜 1시간 동안 용융 혼합한다. 70 °C까지 냉각시킨 후 H_{12} MDI를 투입한 후 1시간 동안 교반시키고, 85 °C로 승온시켜 3.5시간 동안 반응을 진행시킨다. 55 °C로 냉각시켜 계산된 양의 TEA를 투입하고 0.5시간 동안 중화반응을 진행하여 폴리우레탄 프리폴리머를 제조한다. 40 °C로 냉각시킨 후 증류수를 칭량하여 반응기에 투입하면서 500 rpm의 속도로 1시간 동안 강하게 분산시킨다. 계산된 양의 EDA를 증류수에 희석시켜 반응기에 투입하여 반응을 진행한 후 최종 사슬 연장된 WPU를 합성하였다. 고형분 함량은 30 wt%로 하였다.

WPU/PEDOT 혼성 전도성 박막의 제조와 특성분석. FTS와 약염기를 1-butanol에 첨가하여 용해시킨 후 THF에 용해된 WPU를 넣고 3분간 교반을 한다. 이 혼합액에 경화제인 아지리딘을 WPU 대비하여 4 wt%를 넣고 5분간 교반한다. 이 용액에서 PEDOT이 *in-situ* 산화·환원 중합이 일어나게 하기 위해서 단량체인 EDOT을 초기에 투입한 FTS의 몰비로 1/3의 양을 첨가하여 10초간 교반을 진행하고 최종 코팅 전구체를 제조하였다. 코팅 전구체 내의 WPU 함량 및 전체 고형분 함량 효과를 보기 위해 고형분 함량은 10~30 wt%으로 WPU의 함량은 10~40 wt%로 조절하여 제조하였다. 아래의 식에서 고형분 함량과 WPU 함량을 정의하였다.

$$\text{고형분 함량(\%)} = \frac{(\text{PEDOT의 무게} + \text{WPU의 무게})}{(\text{PEDOT의 무게} + \text{WPU의 무게} + \text{용제의 무게})} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{WPU 함량(\%)} = \frac{\text{WPU의 무게}}{(\text{PEDOT의 무게} + \text{WPU의 무게})} \times 100 \quad (2)$$

전도성 혼성 박막의 제조를 위해 테프론 주사기 필터(5.0 μm)로 PET 필름 위에 상기에서 제조된 코팅 전구체를 필터하였다. 1000 rpm/20 s 스핀코팅하고 80 °C 오븐에서 5분에 걸쳐 중합 및 건조과정을 진행하였다. PET 위에 코팅된 박막은 증류수로 충분히 세척하여 미반응 FTS 산화제를 완전히 제거하고 상온에서 충분히 건조하였다.

4-probe point(CMT-SR1000N, AiT)를 이용하여 박막의 표면저항을 측정하였다. 필름의 투과도는 UV-Vis spectroscopy (Optizen 2120V plus, Mecasys)를 통하여 가시광선 영역인 550 nm 단파장 영역에서 측정하였고, 필름의 내용제성은 isopropyl alcohol(IPA)를 면봉에 적시고 일정한 힘으로 박막을 rubbing시켜 박막이 벗겨질 때까지의 횟수로 측정하였다. 또한 필름의 연필경도는 ASTM D3363규격에 의거하는 연필경도 테스터로 측정하였다.

결과 및 토론

WPU/PEDOT 혼성 전도성 박막의 전기/광학적 특성과 물리화학적 물성(내용제성, 연필경도)을 알아보기 위하여 고형분 함량을 20 wt%로 고정하고 코팅 전구체 내의 WPU 함량 효과를 Table 1에서 살펴보았다. WPU가 혼성화되지 않은 PEDOT은 상대적으로 낮은 표면저항을 보이지만 내용제성이 나 연필경도가 매우 열악함을 볼 수 있다. 하지만, 아지리딘에 의해 가교된 WPU가 PEDOT 박막 내에 혼성화됨에 따라 광학적 특성과 기계적 물성이 크게 개선되는 것을 볼 수 있다.

이는 절연체인 PU 매트릭스가 박막 내에 도입됨으로써 전기 전도도는 감소시키지만 다른 물리화학적 성능은 크게 개선된다는 결과를 알 수 있다. 이것은 Scheme 1에서 보여준 것처럼 아지리딘이 WPU의 카르복실기와 반응하여 PU 주사슬끼리의 가교반응을 유도하여 기계적 물성이 향상되었고, 또한 투명한 PU의 함량이 높아져 투과도도 증가된다고 판단된

Table 1. Summary of Opto/Electrical and Mechanical Properties of Various WPU/PEDOT Hybrid Conductive Films^a

WPU contents (wt%)	Surface resistance ($\cdot\text{sq}^{-1}$)	Transparency (%)	Solvent resistance (times)	Pencil hardness (H)
0	1.3	54.1	0	n.m. ^b
10	28.1	68.8	20	1
20	13.0	72.8	31	2
30	10.5	80.6	40	3
40	8.7	82.1	>50	3

^aEDOT:FTS = 1:3(mole ratio), total solid content = 20 wt%.

^bn.m. = not measured.

다. WPU의 R-COOH의 카르복시기와 아지리딘의 RNH(CH₂)₂의 에틸렌아민 작용기가 만나 가교가 일어나게 되어 R-CO₂-CH₂CH₂-NHR'인 아미노에스터 형태로 만들어진다.

Figure 1은 WPU의 함량을 20 wt%로 고정하고 고형분 함

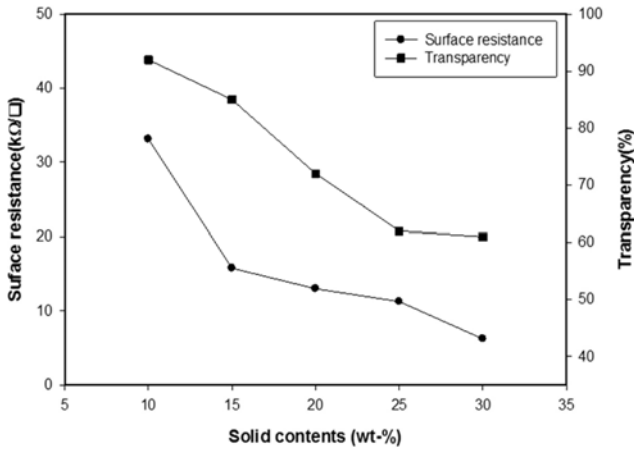


Figure 1. Surface resistance and transparency of WPU/PEDOT hybrid conductive films prepared with 20 wt% of WPU content as a function of solid content.

량을 변화시켜 WPU/PEDOT 박막의 표면저항과 투과도 변화를 나타내었다.

고형분 함량이 늘어날수록 표면저항과 투과도는 감소하는 경향을 보인다. 이것은 고형분 함량이 증가할수록 박막의 두께가 증가하여 열린 청색(밴드갭=1.6 eV)을 띠는 PEDOT에 기인한 것이다. 표면저항은 고형분 함량에 따라 감소하는 일반적인 경향을 보인다. 최적의 광학/전기적 특성과 우수한 기계적 물성을 가지는 WPU/PEDOT 박막을 구성하는 코팅 전구체의 조성을 알기 위해서 다양한 고형분 함량과 WPU 함량에 대한 효과를 살펴보았다. Figure 2에서는 고형분 함량과 WPU 함량을 각각 10~30 및 10~40 wt% 변화시키며 WPU/PEDOT 박막의 내용제성과 연필경도 변화를 나타내었다. 고형분과 WPU의 함량이 증가할수록 박막의 기계적 물성이 증가하였다. 특히, WPU의 함량이 40 wt%에서 고형분의 함량이 20 wt% 이상이 되면 혼성 박막의 내용제성이 50회, 연필경도 3H 이상의 우수한 기계적 물성을 보였다. 이것은 혼성 박막 매트릭스 내부에 아지리딘에 의해 가교된 PU의 구성비가 높아지면서 내용제성과 연필경도가 증가되는 것이라 생각된다.

Figure 3에는 고형분 함량과 WPU 함량을 변화시키며

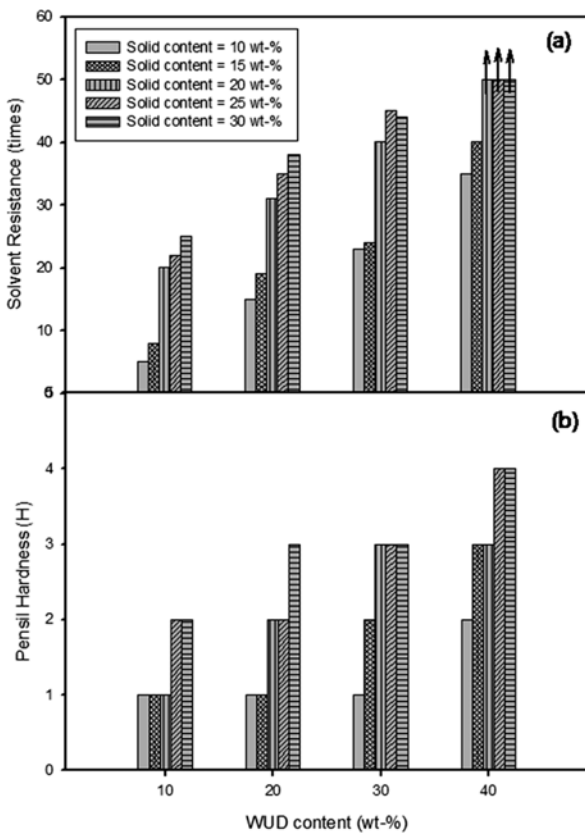


Figure 2. Solvent resistance and pencil hardness of WPU/PEDOT hybrid conductive films as a function of solid content.

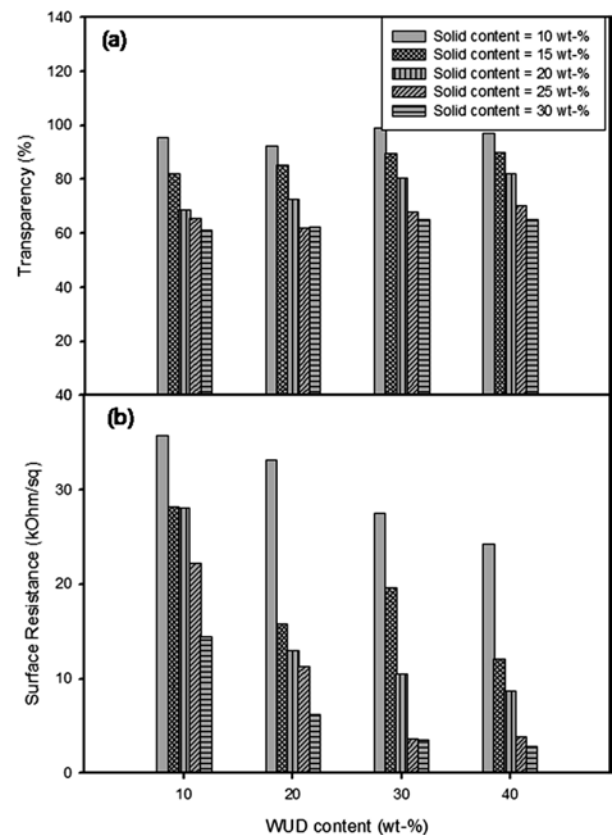


Figure 3. Surface resistance and transparency of WPU/PEDOT hybrid conductive films as a function of WPU content.

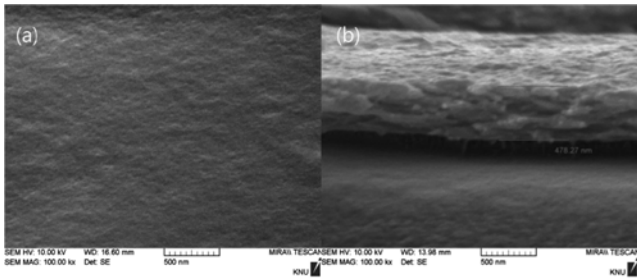


Figure 4. (a) Surface; (b) cross sectional SEM images of WPU/PEDOT hybrid film prepared with 20 wt% of total solid content and 40 wt% of WPU content.

WPU/PEDOT 박막의 광학/전기적 특성을 나타내었다.

코팅 전구체내의 고형분 함량이 증가할수록 혼성 박막의 투과도는 낮아지지만 전기 전도도는 측면에서는 향상되는 일반적인 거동을 보이며, 이는 박막의 두께가 두꺼워지기 때문이다. WPU 함량이 증가할수록 혼성 박막의 투과도가 조금씩 증가하는 경향을 보인다. 이는 투명한 WPU의 함량이 박막 내에 증가하기 때문이다. 흥미롭게도 코팅 전구체 내에 PU 함량이 증가할수록 표면저항이 떨어지는 결과를 보였다. 일반적으로 PU는 절연체로 전도성을 가지지 않아 박막 내에 함량이 높아지면 표면저항이 증가할 것이라 예상하였다. 이것은 혼성 박막 제조 시에 PEDOT의 중합과 WPU의 경화가 동시에 진행되어 WPU 매트릭스가 전도성 PEDOT 사슬이 균일하게 분산된 결과라고 추정되나 정확한 원인에 대한 체계적 메카니즘 연구는 현재 진행 중에 있다.

Figure 4는 WPU/PEDOT 혼성 전도성 박막의 표면과 단면의 미세구조를 나타내었다. 일반적으로 PEDOT을 *in-situ* 습식 중합법으로 박막을 제조하면 매우 거친 표면을 얻게 되어 약염기를 첨가하거나 또는 VPP 방법을 통하여 PEDOT 박막을 제조한다.¹⁰ 하지만, 본 연구의 방법으로 제조된 WPU/PEDOT 혼성 박막은 약염기의 첨가 없이도 비교적 균일한 표면과 단면의 형상을 보여주고 있다.

결 론

카르복실기를 가지는 음이온성 WPU를 아지리단을 이용하여 경화를 시키는 동시에 PEDOT을 중합하여 제조된 WPU/PEDOT 혼성 전도성 박막의 물리화학적 물성(내용제성, 연필경도)이 효과적으로 개선되었다. WPU의 함량이 40 wt%이고, 전체 고형분의 함량이 20 wt%인 코팅 전구체를 이용하여 제조된 혼성 박막은 비교적 높은 투과도(~80%)와 ~약 10 kΩ/sq의 표면저항을 유지하면서 우수한 연필경도(3H)와 내용제성(>50회)을 가졌다. 본 연구를 통하여 친환경 WPU 박막에 기계적 물성 향상과 동시에 전도성/투과성을 부여하는 효과적인 경로를 제공할 수 있어 기능성 코팅제 분야에 다양하게 활용할 수 있을 것이라 전망한다.

감사의 글: 이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(No. 2011-0021218).

참 고 문 헌

1. C. K. Ching, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
2. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
3. K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, and R. Feidenhans'l, *Synth. Met.*, **101**, 561 (1999).
4. L. A. A. Pettersson, T. Johansson, F. Carlsson, H. Arwin, and O. Inganäs, *Synth. Met.*, **101**, 198 (1999).
5. K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, and S. Ferrer, *Synth. Met.*, **113**, 93 (2000).
6. A. Mohammadi, M. Hasan, B. Liedberg, I. Lundstrom, and W. Salaneck, *Synth. Met.*, **14**, 189 (1986).
7. T. L. Truong, D.-O. Kim, Y. Lee, T.-W. Lee, J. J. Park, L. Pu, and J.-D. Nam, *Thin Solid Films*, **516**, 6020 (2008).
8. B. Winther-Jensen, D. W. Breiby, and K. West, *Synth. Met.*, **152**, 1 (2005).
9. B. Winther-Jensen and K. West, *Macromolecules*, **37**, 4538 (2004).
10. J. S. Choi, K. Y. Cho, and J.-H. Yim, *Eur. Polym. J.*, **46**, 389 (2010).
11. Y. Lee, J. Kim, and Y. Son, *Polymer(Korea)*, **23**, 443 (1999).
12. J. S. Choi, J.-K. Jeon, Y. S. Ko, Y.-K. Park, S.-G. Kim, and J.-H. Yim, *Thin Solid Films*, **517**, 3645 (2009).
13. Y.-H. Han, J. Travas-Sejdic, B. Wright, and J.-H. Yim, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 521 (2011).
14. B. K. Kim and J. C. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1095 (1996).
15. G. Jimenez, S. Asai, A. Shishido, and M. Sumita, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2039 (2000).
16. L.-H. Bao, Y.-J. Lan, and S.-F. Zhang, *J. Polym. Res.*, **13**, 507 (2006).
17. M. Melchioris, M. Sonntag, C. Kobusch, and E. Jurgens, *Prog. Org. Coat.*, **40**, 99 (2000).
18. Z. W. Wicks, Jr., D. A. Wicks, and J. W. Rosthauser, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 161 (2002).
19. S. G. Kang, C. J. Park, J. S. Jang, and H. Ryu, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 46 (2002).
20. J.-W. Lim and J.-H. Yim, *Polymer(Korea)*, **33**, 569 (2009).
21. C. Zhang, X. Zhang, J. Dai, and C. Bai, *Prog. Org. Coat.*, **63**, 238 (2008).
22. F. S. Chuang, H. Y. Tsi, J. D. Chow, W. C. Tsen, Y. C. Shu, and S. C. Jang, *Polym. Derad. Stabil.*, **93**, 1753 (2008).