creative commons
COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 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

dCollection

工學碩士 學位論文

도핑된 폴리아닐린과 나노 이산화 티타늄을 이용한 에폭시 코팅의 방청특성 연구

2013년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공 업 화 학 과

이 상 진

工學碩士 學位論文

도핑된 폴리아닐린과 나노 이산화 티타늄을 이용한 에폭시 코팅의 방청특성 연구

지도교수 이 근 대

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 제출함

2013년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공 업 화 학 과

이 상 진

李相進의 工學碩士 學位論文을 認准함

2013年 2月

主　審　　工學博士　　朴 振 煥 (印)

委　員　　工學博士　　朴 聖 秀 (印)

委　員　　工學博士　　李 根 大 (印)

목 차

제 1 장 서 론 …… 1

제 2 장 이 론 …… 4

2.1. TiO_2 에 대한 일반적 이론 …… 4

2.2. TiO_2 의 구조 …… 5

2.3. 수열합성법 …… 8

2.4. 나노 복합체 코팅 …… 10

2.5. 전도성 고분자 …… 13

2.6. 전도 원리와 메커니즘 …… 16

2.7. 폴리 아닐린…… 19

2.8. 폴리아닐린의 연구 동향 …… 23

2.9. 폴리아닐린의 방식기구 ……28

2.10. 에폭시 수지 …… 31

2.11. 유기도막에 의한 방식기구……33

2.12. 유기도막의 노화 매커니즘 ……36

2.12.1. 물에 의한 노화 매커니즘 ……36

2.12.2. 자외선에 의한 노화 매커니즘……38

제 3 장 실 험 …… 40

3.1. 시 약 …… 40

3.1.1. 이산화 티타늄 및 폴리아닐린 …… 40

3.1.2. 수지 및 경화제 …… 40

3.2. 나노 이산화 티타늄 의 합성 …… 41

3.3. 폴리아닐린 합성 …… 43

3.3.1 도핑된 폴리아닐린 합성 ……43

3.3.2. 이산화 티타늄이 첨가된 폴리 아닐린 ……43

3.4. 나노복합체 코팅 시험편 제작…… 46

3.5. 가속열화 시험 …… 46

3.6. 특성 분석 ……49
3.6.1. TiO_2 nano powder 의 특성 분석 …… 49
3.6.1.1. X-선 회절 분석 …… 49
3.6.1.2. FE-SEM 분석 …… 49
3.6.1.3. TEM 분석 …… 49
3.6.1.4. FT-IR 스펙트라 분석……49
3.6.2. 나노복합체 코팅의 특성 분석 …… 50
3.6.2.1. 광택 측정 …… 50
3.6.2.2. 접착성 시험 …… 50
3.6.2.3. 교류 임피던스 측정 …… 50

제 4 장 결 과 및 고 찰 …… 52
4.1. 나노 이산화 티타늄 합성 …… 52
4.2. 폴리아닐린 합성 …… 54
4.2.1. XRD분석 결과 ……54
4.2.2. FT-IR 스펙트라 분석 ……56
4.3. 도막물성 …… 58
4.3.1. 광택 및 접착성 측정 ……58
4.3.2. 교류 임피던스 측정……59
제 5 장 결 론 …… 67

참고문헌 …… 69
감사의 글 …… 72

List of tables

Table 1. Character of TiO_2 structures. ……7
Table 2. Effects of UV light-induced degradation in coating films. …39
Table 3. Specimens preparation. ……46
Table 4. Accelerated aging condition. ……48
Table 5. Measurement conditions. ……51
Table 6. Gloss and adhesion of epoxy coating with polyaniline. …58

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

List of figures

Fig. 1. Crystal structures of TiO_2 ……6
Fig. 2. Hydrothermal treatment equipment - electro oven andautoclave ……9
Fig. 3. Drawbacks of addition of conventional pigments ……11
Fig. 4. Nanocomposite coating ……12
Fig. 5. Some common families of conducting polymer. ……14
Fig 6. Electrical conductivities (S/cm) of selected materials. ……15
Fig. 7. Schematic diagram showing principles of band theory. ……18
Fig. 8. Passivation diagram of iron. ……30
Fig. 9. Type of epoxy resin. ……32
Fig. 10. Impervious coating. ……35
Fig. 11. Role of water in coating film deterioration. ……37
Fig. 12. Degradation of polymeric coatings by UV radiation. ……38
Fig. 13. TiO_2 nano powder synthesis flow chart. ……
42Fig. 14. Polyaniline synthesis flow chart. ……
… … … … … … 4 4
Fig. 15. Polyaniline synthesis with TiO_2 flow chart. ……45
Fig. 16. Schematic of epoxy coating. ……47
Fig. 17. Salt-spray test. ……48
Fig. 18. Electro chemical impedance spectroscopy. ……51
Fig. 20. FE-SEM and TEM images of TiO_2 nano powder, a) FE-SEM image x 10,000, (b) FE-SEM image x 100,000 and (c) TEM image. ……53

Fig. 21. XRD patten of polyaniline. ……55
Fig. 22. XRD patten of polyaniline + TiO_2. ……56
Fig. 23. FT-IR analysis of Polyaniline. ……57
Fig. 24. Epoxy coating formulated with polyaniline. ……58
Fig. 25. Body plot for epoxy. ……60
Fig. 26. Body plot for PANI-HCl. ……61
Fig. 27. Body plot for PANI-HClT. ……62
Fig. 28. Body plot for PANI-CSA. ……63
Fig. 29. Body plot for PANI-CSAT. ……64
Fig. 30. Body plot for PANI-SDBS. ……65
Fig. 31. Body plot for PANI-SDBST. ……66

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

A study of anti-corrosive epoxy coating doped polyaniline and nano titanium dioxide

Sang Jin Lee

Department of Industrial Chemistry, Graduate school
Pukyong National University

Abstract

Polyaniline (PANI) is one of the most intensively studied intrinsically conducting polymers because of its high polymerization yield, good environmental stability, tunable conductivity, and relatively low cost, and has received considerable attention over recent years as a promising conducting polymer for many electronic applications. This polymer has been found to be an important constituent in coatings and recently it has drawn attention as an effective material for corrosion protection. The soluble polyaniline (PANI) salts were synthesized by chemical-oxidative polymerization of aniline using ammonium per sulphate (APS) as starting materials. sodium dodecylbenzene sulfonic acid, camphor sulphonic acid and hydrochloric acid were used as dopants. The synthesized PANI were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, Fourier transform-infrared spectroscopy. The anticorrosion performance of epoxy coating was evaluated by employing EIS. In this study, the aim was to investigate the effect of dopant used for polyaniline salt on the corrosion rate of coated steel. The results showed that epoxy coating systems showed that epoxy coating systems formulated with PANI have improved corrosion protection in 3.5% saline solution.

Kewords : nanocomposite, titanium dioxide, coating, nanoparticle, EIS

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

제 1 장. 서 론

오늘날 우리사회는 토목공사, 건축공사, 배관공사 등의 각종 강 구조물에서 부식이 심각한 문제로 대두되고 있으나 이에 대한 마땅한 대처방안이 정책적으로 추진되지 못하고 있는 실정이다. 금속이 부식된다고 하는 것은 금속이 자연 상태로 되돌아가는 과정이라고 할 수 있다. 즉, 부식은 금속의 산화과정을 말하는데 모든 금속은 공기 중에 노출되면 표면에 산화막이 형성되고 내부를 보호하여 광택을 유지한다. 그러나 습기, 음이온, 기체 산화물 등이 존재하면 부식이 쉽게 진행되어 강도 및 경도에서 문제를 발생할 수 있는 금속산화물을 만든다. 부식은 서로 접촉하고 있는 다른 금속 사이의 전자 이동에 의해 발생한다.

부식된 금속은 본래의 구조나 특성을 잃기 때문에 자발 과정인 부식은 경제적으로 손실을 가져오는데, 매년 철강재의 부식으로 150조원의 손실을 가져오며, 생산되는 강철과 금속외의 20%가 녹슨 것을 대처하는데 사용된다. 따라서 부식방지는 천연 에너지 자원과 금속자원을 보존하는 중요한 방법이다.

흔히 산소나 수분으로부터 금속을 보호하기 위해 페인트나 금속 도금 등 얇은 막을 입히기도 한다. 기존의 대표적인 방청도료에는 광명단 조합페인트가 있는데 광명단과 산화철을 주성분으로 한다. 광명단 조합도료는 방청역과 방수성이 우수하여 청공이나 강판의 피복에 많이 사용되나 중금속 성분 때문에 스프레이 시에 토양오염이 발생되고, 용접과 절단 시에도 열에 휘산되어 대기오염을 발생시키시 때문에 오염이 없는 제품들이 많이 개발되고 있지만 방청력이 우수하기 때문에 가장 많이 사용하는 방청도료이다.

현재 방식을 목적으로 하는 도료에는 안료로는 금속분말, 징크로메이트,

광명단, 염기성 크롬산연, 시아나마이트연 등의 부식방지용 도료가 상품화되어 있다. 특히, 안료로 아연분말을 많이 함유하고 있는 징크리치(zincrich) 도료는 최근 주목을 받는 도료로, 이 도료가 강 면에 대해 부식 억제작용을 갖기 위해서는 도막 중의 아연과 강 면이 전기적으로 접촉되어 있어야한다. 이 도료는 전색제(vehicle) 함량이 적으므로 전색제의 종류에 따라 도막성질이 변하는데 , 보통 사용되고 있는 전색제는 유기질(에폭시, 폴리스틸렌, 염화고무 등)과 무기질(규산소오다, 에틸실리카겔 등)이 있으며, 무기질 전색제를 사용한 도료가 밀착성과 내후성이 좋으나 하지처리를 잘 해야 한다. 그러나 이 도료는 방식성이 대단히 좋으나 취급과 저장이 곤란하다.

현제 중방식 도장계로는 징크리치페인트/에폭시 수지 도료를 도장하고, 그 위에 에폭시 수지 도료를 중도로, 그리고 폴리우레탄 수지 도료, 불소수지 도료 등의 고 내후성 상도를 도장하는 도장계가 표준화되어 있다. 이때 징크리치 도료의 아연을 제외하면 주로 녹 방지 안료로 인산염, 몰리브덴산염, 호박산염 등이 사용되고 있다. 또한 징크리치 도료에서 아연은 앞으로 문제가 될지 모르기 때문에 징크리치 도료를 대신하는 반식기구의 개선이나 에폭시 수지 도료의 초벌칠에 대한 고성능화가 필요하다. 한편, 유성 알키드 수지 등을 바인더로 한 도료는 도방비 저렴, 악조건에도 적용 가능성 등의 장점이 있기 때문에 수요가 많으나 방청안료로 납화합물이 많이 사용되는 단점이 있다.

VOC(volatile organic compounds)의 대응으로 수용성화가 진행되고 있지만 바인더의 약함을 녹 방지 안료로 보강할 필요가 있고. 수용성이기 때문에 수질오염에 의한 환경에 미치는 영향이 우려되기 때문에 중금속 프리화와 방청안료 프리화가 진행되고 있다.

따라서 기존방식을 탈피한 신소재 분야의 부식방지형 도료를 개발함으로써 환경적인 측면과 더불어 경제성, 안전성 및 산업전반의 효율성의 극대화가 필요하다. 또한 방청제에 대한 효과는 많이 알려져 있지만 방청제의 종류에 따른 방식 효과, 노후된 급수관에서 방식 효과, 방청제에

따른 부식 생성물의 특성 분석, 주입방법의 개선 등에 관한 연구는 지속적으로 진행되어야 할 필요가 있다. [1]

본 연구에서는 중금속 대체소제로서 환경 및 보건 문제를 줄여 줄 수 있고, 부식방지 효과가 우수하여 현재 각광 받고 있는 새로운 소재인 전도성 고분자인 폴리아닐린을 이용하여 강 구조물용 방청도료를 제조하고, 그 특성을 알아보았다. 이를 위해 폴리아닐린을 합성하고, 기기분석(FT-IR, XRD)을 통해 폴리아닐린 구조를 확인하였다. 그리고 에폭시 수지를 사용한 코팅의 특성(접착성, 광택)과 염수분무 시험 및 기기분석(EIS)을 통하여 방청 특성을 조사 분석하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

제 2 장. 이 론

2.1. TiO_2에 대한 일반적 이론

이산화티탄(Titanium(Ⅳ) dioxide, TiO_2)은 전이금속인 티타늄 원자 하나와 산소 원자 2개가 결합된 분자로서 분자량은 79.866g/mol이며, 무미, 무취의 백색 가루이다. 티타늄을 공기 중에 노출시키면 쉽게 산소와 반응하여 이산화티탄 피막을 형성한다. 일반적 성질로는 산화력이 매우 커서 향균작용이 크고, 악취제거 및 살균작용이 있다. 은폐력 또한 매우 우수하여 거의 모든 용매에 녹지 않는 매우 안정한 물질이다. 생물학적으로 반응성이 낮아 환경 및 인체에 무해한 것으로 알려져 있다. 동질 다상의 물질로 anatase, rutile, brookite의 형태로 존재한다. 자외선 차단제 및 화장품 등으로 쓰이고, 흰색 안료 및 도료로서 널리 쓰인다. 높은 산화력으로 인해 광촉매로써 널리 사용되며, 그 외에 반도체, 태양전지 등에서 코팅 물질로 쓰이기도 한다. 공업적으로는 크게 황산법과 염소법 2가지로 제조된다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

2.2. TiO_2의 구조

TiO_2의 경우 크게 3가지 형태로 결정 모양을 설명할 수 있다. 먼저 광촉매로 많이 쓰이는 결정형인 anatase형과 백색 안료 등에 쓰이는 rutile형 그리고 brookite형이 존재하나 이는 불안정한 상으로 공업적인 용도는 없는 것으로 알려져 있다. 각각의 결정 형태 및 결정의 특징은 다음의 Fig. 1 과 Table 2. 로 나타내었다. 이러한 결정형들은 주로 $Ti4^{+}$ 이온 1개에 O^{2-} 이온 6개가 둘러싸 있는 구조로 되어있다.[2]

일반적으로 합성방법에 따라 다르지만 결정형 소성온도가 올라감에 따라 anatase에서 rutile로 전이되는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 anatase의 경우 460~770K에서 생성되는 것으로 알려져 있으며, rutile의 경우 1188K가 되면 열역학적으로 매우 안정한 (110) 면을 갖는 rutile 구조로 바뀌게 된다. 하지만, 본 연구에서와 같이 반응 물질 및 반응 조건에 따라 결정이 생성되는 온도가 바뀌는 경우가 생기기 때문에 조건에 따른 결정형의 변화를 살펴볼 필요가 있다.[3-4]

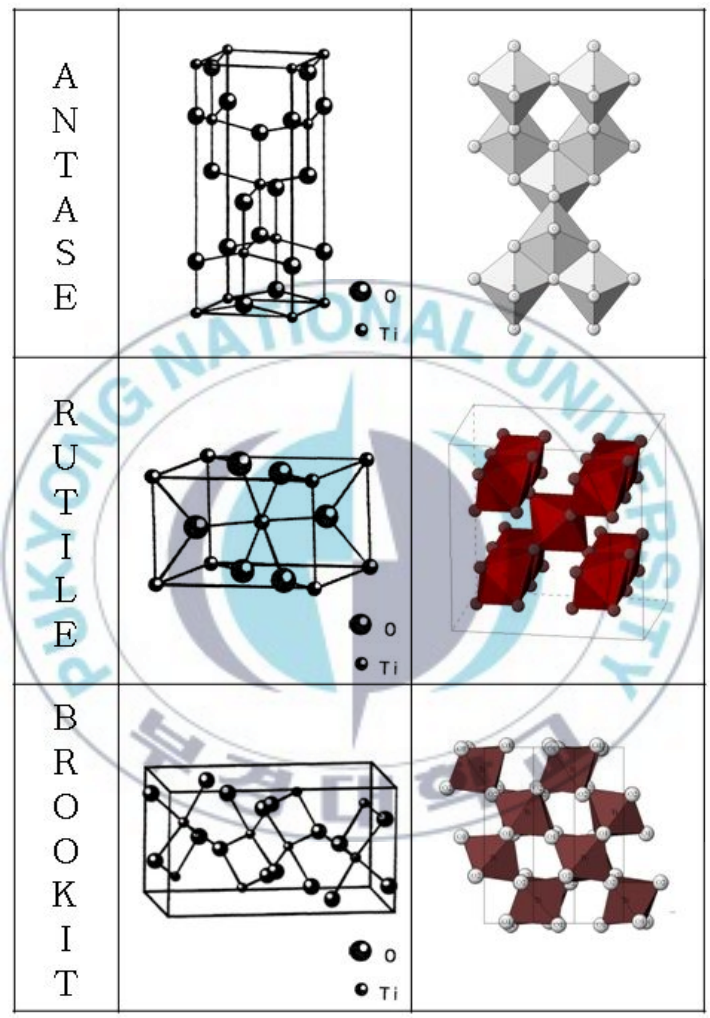


Fig. 1. Crystal structures of TiO_2.

Table 1. Character of TiO_2 structures.

Material	Anatase			Rutile			Brookite		
Composition	TiO_2								
System	Tetragonal			Tetragonal			Orthorhombic		
Temperature (℃)	25								
a,b,c(Å)	3.784 (13)	3.784 (13)	9.514 (15)	4.593 (2)	4.593 (2)	2.959 (2)	9.174 (2)	5.449 (2)	5.138 (2)
α,β,γ(deg)	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Unit cell volume ($Å^3$)	136.3			62.42			257		
Dx (g/cm^3)	3.89			4.25			4.13		
z	4			2			8		
space group	$P4_1/amd$ (No.141)			$P4_2/mnm$ (No.136)			Pbca (No.61)		

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

2.3. 수열합성법

TiO_2의 합성법은 염소법, 황산법, 졸-겔법의 3가지로 대표할 수 있다. 염소법은 원석에 염소가스를 반응시켜 $TiCl_4$를 생성시키고 반복 증류하여 다시 산소가스와 반응시켜 TiO_2를 얻는 방법이다. 일반적으로 연속공정 및 자동화가 가능하며 입자가 비교적 균일한 장점을 지닌다. 황산법의 경우 Ti원석을 황산에 용해시켜 녹지 않은 고체상의 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 제거하여 액체 상태인 $TiSO_4$를 생성시키고, 이를 다시 가수분해와 건조과정을 통해 TiO_2를 얻는 방법이다. 졸-겔법은 원료인 알콕사이드의 값이 비싸다는 단점이 있으나 품질이 정교한 TiO_2를 얻을 수 있고, 미세구조 및 물성제어 등의 정교한 특성 구현에 적합한 방법이다.

비교적 경제적인 액상합성법인 졸-겔법에 의해서는 고순도의 화학적 균일성을 갖는 단분산의 구형입자를 얻을 수 있지만[5-6], 이 방법에 의해 상온에서 제조된 분말은 비정질의 분말이므로 결정상을 얻기 위해 높은 온도의 소성과정이 필요하며, 이는 나노입자의 크기를 증가시키고 비표면적의 감소를 가져오게 된다.[7] 이에 따라 보다 효과적인 합성법이 요구된다.

다른 합성법과 달리 수열합성법은 대체적으로 열처리가 필요 없는 분말의 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 기본적으로는 금속, 무기염, 산화물, 수화물, 광물자원 등을 반응용액과 재결정화 및 결정 성장의 조절에 필요한 첨가제를 혼합하여 만든 현탁액을 반응 용기인 autoclave에 넣고 고온·고압 하에서 원하는 결정입자를 제조하는 공정으로 특성상 연속공정이 어려운 단점이 있으며, 반응용기의 선택 상 200℃ (15 atm) 이하의 반응온도 적용이 필요하다. 그러나 수열합성법에 의해 제조된 입자는 균일한 입자 모양과 입도분포를 지닌 미세 결정질 분말 제조가 가능하며, 생성 입자간의 응집현상이 적어 성형과정 중에 분산이 용이하다는 장점을 가지고 있다.

최근에는 티타늄 알콕사이드의 하나인 $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$나 티타늄 염화

물인 $TiCl_4$의 가수분해를 이용한 나노구조의 TiO_2 촉매가 합성되기도 하였다.[8]

본 연구에서는 티타늄 염화물인 $TiCl_4$ 를 가수분해하고 순차적으로 수열합성법을 통함으로써 입자간 응집이 적은 미세 분말상의 TiO_2 나노입자를 제조하였다.

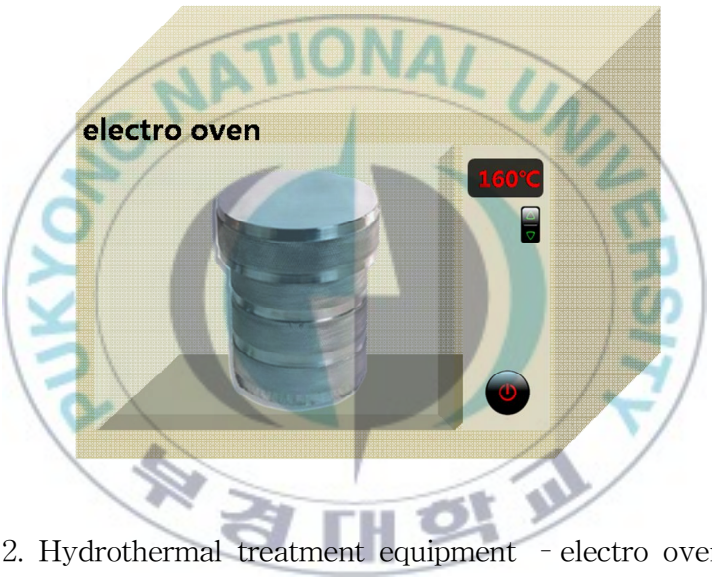


Fig. 2. Hydrothermal treatment equipment - electro oven and autoclave

2.4. 나노복합체 코팅

일반적으로 코팅 시스템에서 무기 안료의 첨가는 산업적으로 매우 유용하다. 무기 안료는 도막에 심미적인 기능뿐만 아니라 다양한 도막 물성 향상을 돕는다. 자외선에 대한 저항성을 높이고 기계적 물성을 향상시켜 마모나 스크래치에 대한 저항성을 향상시킨다. 하지만, 첨가되는 무기 안료 크기에 따른 역효과도 존재하며, 이는 도막의 물성을 저하시켜 심각한 손상을 야기하기도 한다. 따라서 무기 안료를 이용한 도막 물성의 향상과 보다 폭 넓은 산업적 응용을 위해서는 새로운 접근이 필요하며, 그 중 무기 나노 안료를 고분자 수지에 침투시켜 도막의 물성을 향상시키려는 시도가 진행 중이다.[9]

본 연구에서는 도장시스템에서 널리 사용 중인 대표적인 무기 안료인 TiO_2 rutile형을 나노 사이즈로 합성하고, 이를 유기 고분자 도막사이에 침투시켜 나노복합체 도막을 형성시킴으로써 도막의 물성을 향상시키기 위하여 연구를 진행하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

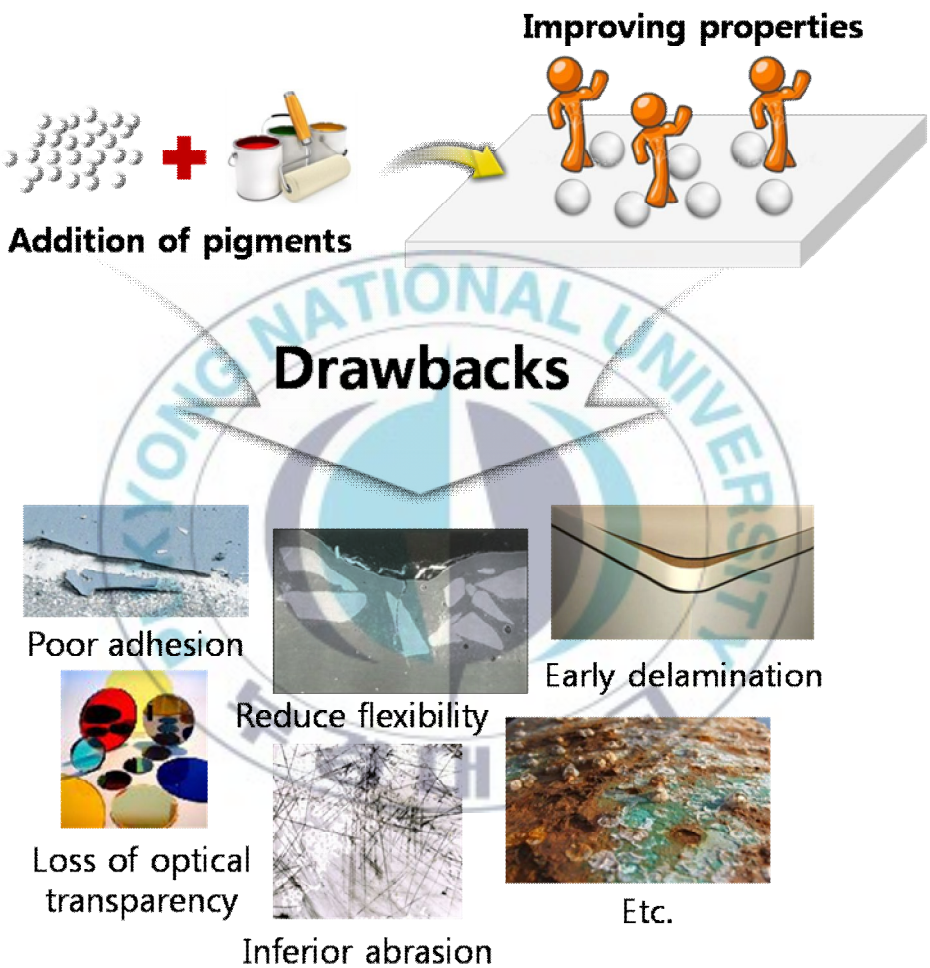


Fig. 3. Drawbacks of addition of conventional pigments

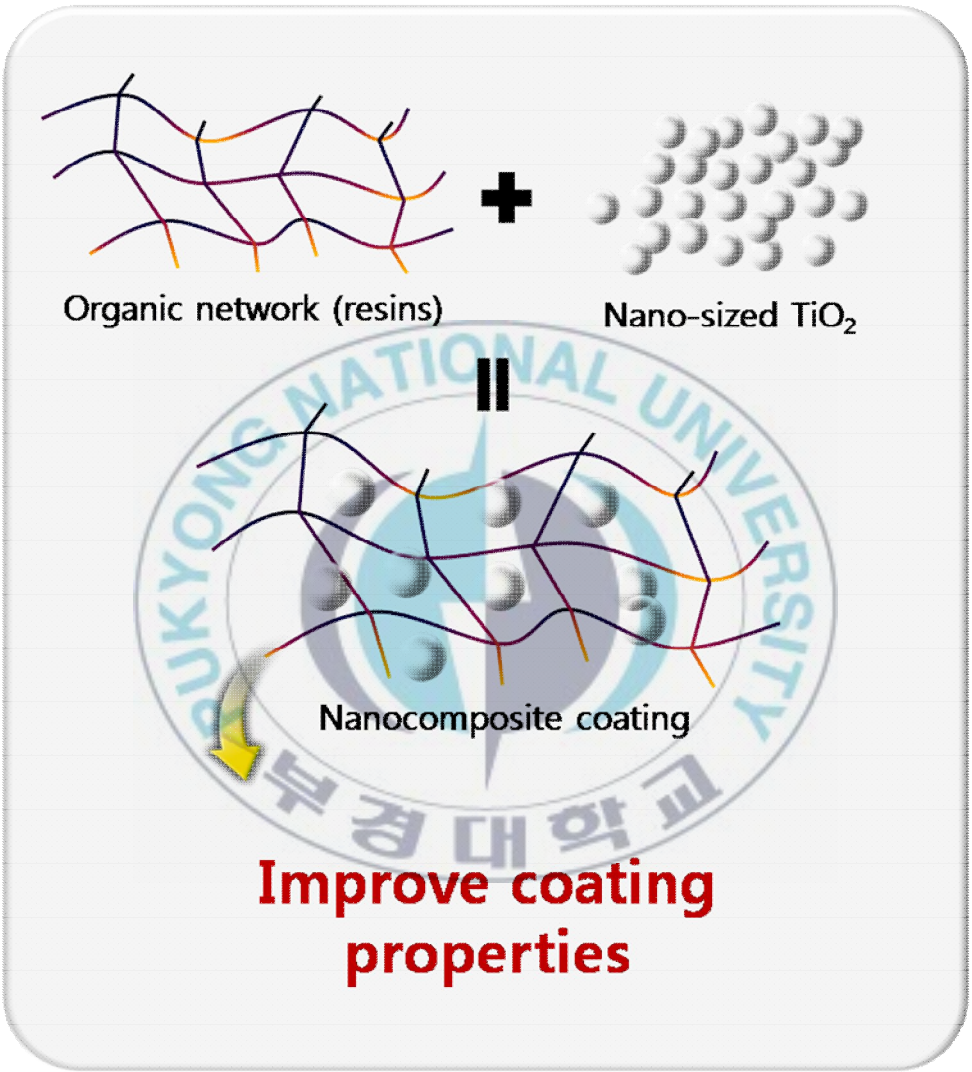


Fig. 4. Nanocomposite coating

2.5. 전도성 고분자

전도성 고분자는 고분자 기본 골격을 따라 단일결합과 이중결합이 교대오 반복되어 넓게 펼쳐진 π-콘쥬게이션(conjugation)을 가지며, 도핑에 의해 비편재화된 전자구조를 갖게 되는 특이한 유형의 고분자이다.[10-11]

1970년대 초 무기 고분자인 폴리설퍼나이트라이드, $(SN)_x$를 할로겐으로 도핑시 높은 전기전도도를 갖게 되어 최초의 전도성고분자로 보고되었다. 그 후 1976년 MacDiarmid등에 의해 최초의 유기 전도성고분자인 폴리아세틸렌이 보고되었다.[12] 폴리아세틸렌은 저온에서 할로겐원소로 도핑시 부도체에서 금속성 광택을 갖는 전도체로 변환된다.

이들은 종래의 3차원적인 무기물 금속에서와는 달리 전자나 홀(hole)dl 아닌 부분적으로 하전된 입자들(solition, polaron, bipolaron 등)의 집단운동에 의해 1차원적인 전기전도를 나타내며, 어느 도핑영역에서는 전기적으로 금속이나 자기적으로는 자유전자가 존재하지 않는 기존의 고체 물리학으로는 설명되지 않는 현상들을 나타내었다.

이러한 보고 이후 전도성고분자는 새로운 현상뿐 아니라 잠재적인 응용성으로 인하여 많은 관심의 대상이 되었으나 상온이나 대기 중에서의 안정성이 떨어지기 때문에 이를 보완하기 위하여 다른 물질들에 관한 연구가 진행되었다. 이러한 연구결과 개발되어진 대표적인 전도성 고분자를 Fig. 5에 나타내었고, 도핑에 의해 전도성고분자가 나타내는 전기전도도를 무기물과 비교하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 5에 나타낸 여러 가지 전도성 고분자중에서도 폴리아닐은 합성이 간단하고, 유도체를 만들기 쉬우며, 전기전도성과 열적, 대기 안정성이 높고, 가격이 저렴하여 많은 관심의 대상이 되어 왔다.

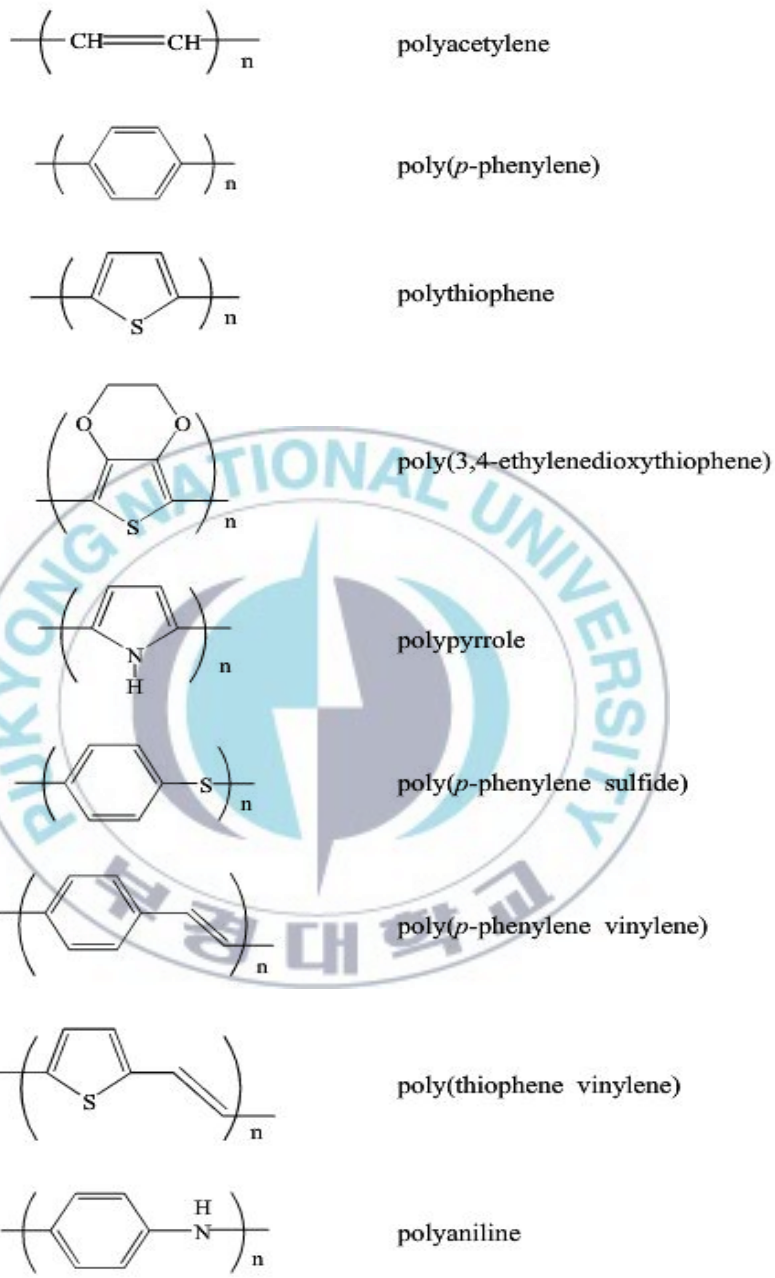


Fig. 5. Some common families of conducting polymer.

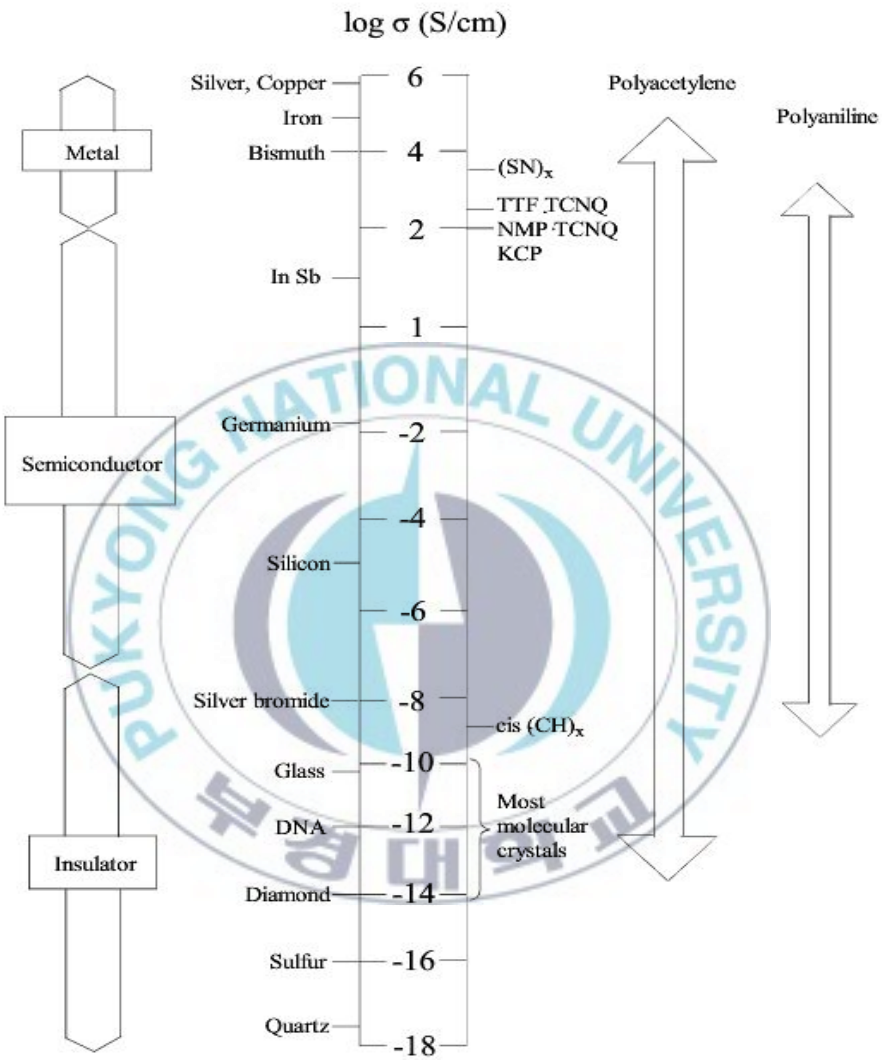


Fig. 6. Electrical conductivities (S/cm) of selected materials.

2.6. 전도 원리와 메커니즘

모든 원자들은 원자핵과 그 주위를 돌고 있는 음(-)으로 하전된 전자들로 구성되어 일정한 에너지를 가지고 그에 해당하는 일정 궤도를 돌고 있다. 구리와 같은 금속에는 자유전자가 있어 겹쳐진 전자 궤도를 통하여 원자들 사이를 자유로이 움직이므로 전도성을 나타내게 된다. 또한 본질적 전도성 고분자인 $(SN)_x$ 에도 결합에 참여하지 않는 전자가 있으므로 open electron shell 형태를 이루어 전자의 이동이 가능하다.

대표적인 전도성 고분자인 폴리아세틸렌 $(CH)_x$는 이중결합과 단일결합의 반복 형태, -CH=CH-CH=CH- 로서 C-C 결합과 C-H 결합에 전자가 모두 채워져 closed electron shell 형태를 이루므로 Backbone을 따라 이동 할 수 있는 자유전자가 없어서 전도성을 나타내지 않는다. 그러나 Bachborn에 새로운 전자를 첨가하든지 혹은 존재하는 전자를 제거하여 분자 내에 불균형을 이르게 하면 open shell 구조를 이루게 되어 전자의 이동이 가능하게 된다.

여기에서 첨가된 전자 또는 제거된 전자와 같은 역할을 하는 이른바 전자 주게 (donor) 또는 전자 받게 (acceptor)는 폴리컨쥬게이트된 중합체와 반응하여 전도성이 크게 증가된 물질을 만드는데 이러한 반응을 도핑 (doping)이라 하며 도핑에 쓰이는 물질을 도판트 (dopant)라고 한다. 구조적으로 도핑된 고분자는 이온성 화합물이며 따라서 도핑과정은 일종의 산화-환원 (redox)반응이다. 그 예로써 전자 받게인 요오도를 도판트로 사용하면 (CH)x의 이중결합에 있는 전자중의 하나가 요오드로 옮겨가서 고분자가 양(+)으로 하전 되므로 전자배치의 불균형을 이루게 된다. 마찬가지로 도판트로부터 전자를 제공받으면 음(-)이 되므로 이동할 수 있는 전자가 생성된다. 이렇게 원자내의 전자들은 특정한 에너지 준위를 가지고 있으나 원자들의 결합으로

인해 결정격자를 이루게 되면 궤도내의 원자배치가 달라질 뿐 아니라, 원자들간의 상호작용으로 인하여 전자의 에너지 준위가 분해되어 quasicontinuous energy band를 형성하므로 한 원자에 묶여있던 외부전자는 다른 원자들로부터 자유롭게 움직일 수 있게 되는 것이다.

이렇게 형성된 고체의 전기 전도도는 일반적으로 원자나 분자들이 고체 상태에서 합쳐지는 것, 최외각 전자를 포함하는 바깥 원자궤도들이 결합(bonding), 반결합(antibonding) 궤도로 나누어지는 것 그리고 가까이 위치한 에너지 준위가 두 개의 band 가 형성되어 겹치는 것이 요구되는 밴드이론으로 설명되어진다.

이용 가능한 전다들이 valence band에 부분적으로 채워지거나 이들 간에 자유롭게 움직이게 될 빈 level 속까지 변화하면서 전류가 흐르게 된다. 이것이 도체의 설명이다. 만약 반대로 valence band 는 모두 채워지고 에너지 갭에 의해 빈 conduction band 로부터 분리되어져 있다면, 전자들이 상당한 에너지가 소모되면서 빈 밴드속으로 들어가지 않는 한 외부 필드의 영향하에 전자들의 net flow는 전혀 없게 된다. 이때 conduction band 에 전자를 공유하거나(n-type doping) 전자 받게(electron acceptor를 사용하여 valence band 로부터 전자를 제거하여(p-type doping) 반도체를 만들 수 있다.

이러한 밴드 모델은 전자들이 비편재화 되고 격자를 넘을 수 있는 가정을 한다. 도핑으로 polymeric ion을 만들 때 분자로부터 전자를 제거하기 위한 에너지가 필요한데 이를 ionization potential 이라 하고 이 값이 작을수록 도핑으로 인한 전도도의 증가가 커진다.

고분자에서 전자 전도도를 고려할 때, 밴드이론은 원자들이 서로 공유 결합을 하고, 분자간의 인력이 고분자사슬을 만들기 때문에 전반적으로 적당하지 않다. 그러므로 거시적인 전기전도는 사슬뿐만 아니라 사슬 사리의 전자움직임이 요구되어 질 것이다.

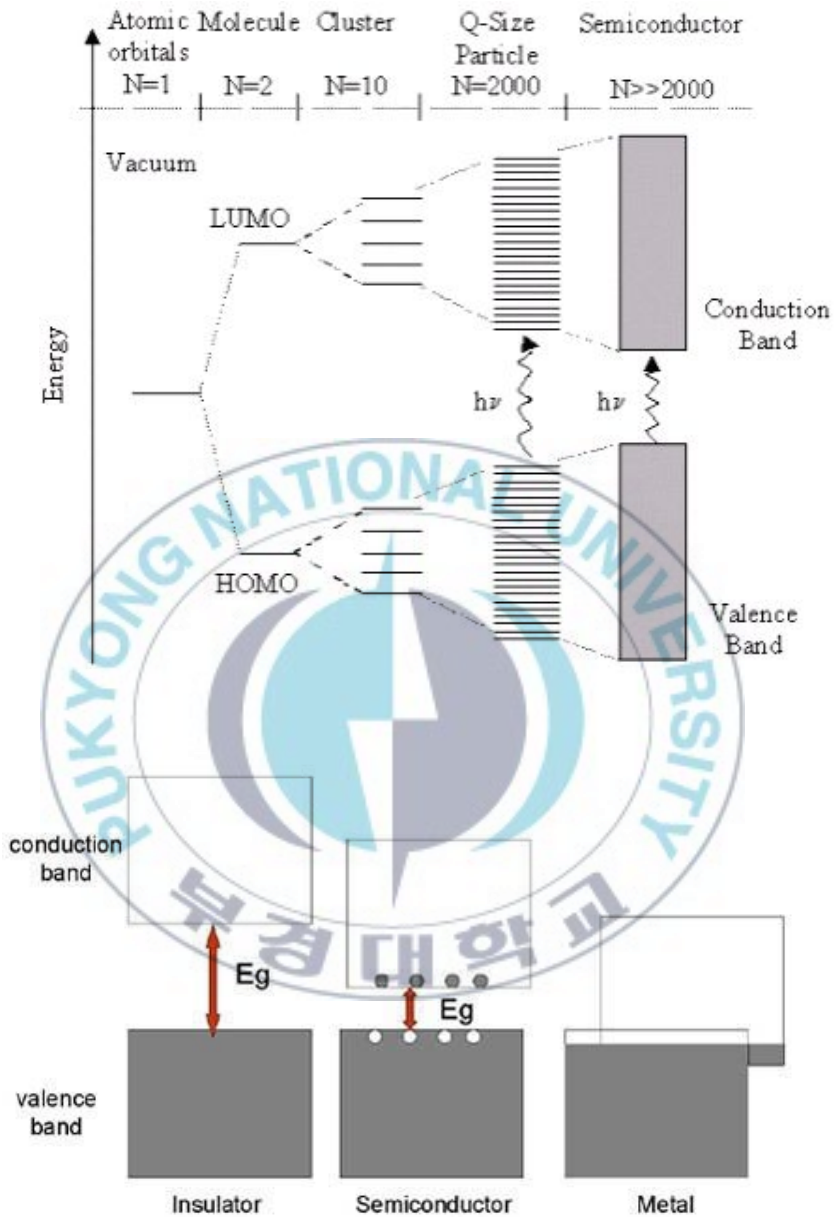


Fig. 7. Schematic diagram showing principles of band theory.

2.7. 폴리 아닐린

폴리아닐린은 organic metal로서 전기적 성질을 띄며 10 nm 정도의 매우 작은 입자로 비전도도는 5S/m이며 박막은 투명한 녹색을 띠는 레독스 활성 금속(redox-active metal)으로서 환원조건하에서는 노랑색, 산화조건에서는 청색을 띄게된다. 또한 어떤 용매에도 용해괴지 않으므로 분산하거나 혼합한 상태로, 분산상 3~5 vol.%의 낮은 농도에서 침적이나 분산방법에 의하여 매우 얇은 박막 코팅이 가능한 것으로 알려지고 있다.

폴리 아닐린은 아닐린의 산화중합에 의해 합성되는데, 단량체인 아닐린의 산화 방법으로는 전기화학적인 중합(electrochemical polymerization)[13-15]과 화학적인 중합(chemical polymerization)[16-18]이 가능하다. 전기화학적인 산화중합은 전해조 등을 필요로 하나, 고른 표면과 전압의 제어가 용이 하고, 중합과 동시에 치밀한 박막을 얻을 수 있는 장점이 있다. 반면 화학적 산화중합은 대량 생산이 가능하지만 중합 반응의 제어가 용이하지 못하므로 전도도 등에서 불리한 면이 있다.

1981년 Mengoli는 Fe sheets에서 폴리아닐린 코팅의 양극합성에 관하여 발표하였으며, 이러한 코팅에 의한 방식은 미세기공에 의해 제한되어 진다고 했으며, 1984년 Musiani는 전기 중합에 의한 향상된 폴리아닐린 코팅을 하였다.

그 후 1985년 DeBerry가 강산환경에서 부동태화한 steel위에 전착시킨 폴리아닐린이 금속의 부식보호를 강화시킨다는 것을 발견하였다. 그는 아닐린과 perchloric acid를 이용하여 stainless steel에 전기화학적으로 폴리아닐린 코팅을 행하였으며, 폴리아닐린은 산성 분위기에서 stainless steel에 강한 보호작용을 한다고 하였다. 그러나 부식과정의 복잡함과 많은 변수들의 상호작용 때문에 아직까지 확실한 부식방식 메커니즘은 규명되지 않은 상태이다.

지금까지 알려진 부식 방지 매커니즘으로는 1) 고분자 피막에 의한 산소, 수분 등의 침투 방지 효과, 2) 하부 금속과의 계면에 금속 산화 피막 형성, 3) 금속 표면에 부착되어 높은 산화 전위를 형성하여 금속에서 산화제로의 전자 이동 억제 등의 세가지 이론이 제시되고 있으며, 일반적으로 위의 세가지 효과가 동시에 일어나기 때문으로 알려져 있다.

고분자 물질들은 일반적으로 전기적인 절연체이다. 그러나 산화나 환원을 거쳐 전도성을 띠는 고분자 물질들이 점차 밝혀지고 있다. 아닐린은 1826에 인디고(indigo)의 “건식(dry)” 증류에 의해 Unverdorben에 의해 처음으로 만들어졌으며 그는 황산과 인산으로 구성된 결정염인 이 물질을 “Crystalline”이라고 불렀다. 아닐린으로부터 유도된 고분자 생성물은 1834년 초기에 알려졌으며 대부분 검은색을 띄고 있어 아닐린 블랙이라고 명명 되었고, 물에 녹지 않는 특성을 나타내었다. 아닐린 블랙은 물감으로 많이 이용되는 “ungerrnable black”으로서 green black이 염기나 중성 조건하에서 아닐린과 반응할 때 얻어지며 이 같은 이유로 해서 Calvent등은 이것을 “emeraldine”이라 불렀다. 폴리아닐린은 1910~`1912년에 각각 octamer로서 여러개의 다른 산화상태로 존재하는 것으로 알려졌다.

전도성 고분자에 대한 연구는 1982년 Lethedy에 의해 묽은 황산용액 중의 아닐린이 산화되어 전도성을 띠는 검은색의 불수용성이 폴리아닐린이 형성된 것이 처음 발견되면서 시작되었다. 하지만 연대적 의미로서 전도성 고분자에 대한 인식은 1970년대 초, 콘쥬게이션(congugation) 이중결합의 사슬골격을 가진 고분자는 상온에서 초전도성을 나타낸다는 연구 결과가 발표되면서 시작되었다.

1977년 shirakawa등은 요오드를 혼입하여 우수한 전도성을 띠는 폴리아세틸렌을 얻었으며 1979년 Diaz는 폴리피롤을 전기화학적 방법으로 산화 중합하는데 성공하였다. 폴리아닐린의 중간 산화상태인 emeraldine base가 양성자

산 도핑에 의해 전도도가 10 S/m 정도 증가한다는 것이 1980년대 중반 보도된 이루 세계의 많은 연구가들에 의해 연구되기 시작하여 이로부터 폴리아닐린이라는 물질이 전도성 고분자로서 크게 주목을 받게 되었고. 이러한 사실에 자극을 받아 전자·통신 산업이 발달한 현대에 이르기까지 전도성 유기고분자에 대한 관심이 매우 높아지고 있다.

모든 물질은 에너지 차이에 따라 절연체, 반도체, 전도체 등의 범주로 분류가 가능하다. 절연체인 경우에는 띠 에너지 차이가 매우 크며 일반적은 고분자가 이에 속한다, 반면에 대표적인 전도체에는 금속류가 있다.

다양한 전도성 고분자의 전기전도도를 기준의 전도체, 전연체와 비교하면 일반적인 금속은 100 S/cm이상, 반도체는 100 S/cm~10^{10}S/cm, 절연체는 10^{10} S/m이하의 범주에 속한다. 폴리피롤이나 폴리아닐린과 같은 이종 원자방향족의 중합체들은 전기화학 변수를 조절하여 물성을 변화시킬 수 있으며, 공기중이나 수분에 안정한 특성을 지니기 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있다. 용매에 대한 수용성을 높이기 위하여 3-alkylthiophene이나 3-alkylpyrrole 등과 같은 알킬기가 도입되거나 작용기를 치환시킨 유도체에 대한 연구도 이루어지고 있다.

기존 고분자의 가장 큰 특성 중 하나는 전기를 전도하지 않는 전기적부도체라는 점이었다. 그런 특성을 이용하여 전선 피복, 전자제품 케이스 등으로 사용하여 왔다. 1977년 유기 고분자인 폴리아세틸렌을 요오드로 도핑 하였을 때 103S/m 정도의 전도성을 띄게 된다는 Shirakawa의 획기적인 보고 이후에 폴리파라페닐렌, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린등 다양한 전도성 고분자들이 발견됨으로써 그와 같은 개념은 도전 받게 되었다.

폴리아닐린의 중합 메커니즘은 그 합성방법에 상관없이 라디칼 양이온을 거쳐 중합되는 것으로 알려지고 있다. 이와 같이 중합된 폴리아닐리은 산화상태에 따라 leucoemeraldin, emeraldine, emeraldine salt. perniganiline 등으로

나누어진다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

2.8. 폴리아닐린의 연구 동향

1985년 A.G MacDiarmid(미국 펜실베니아주립대)는 강 이외의 여러 금속에 대한 양극방식을 제안하였으나 양극 표면의 적용범위에 대한 영향은 고려하지 않았으며, 정량적 결론을 도출하지 못하였다. 또한 1985년 De Berry 등[19]은 황산용액 속에서 전기화학적으로 스테인리스 강 위에 폴리아닐린을 전착하여 연구한 결과 , 부식속도가 감소하고, 안정된 부동태 산화막이 형성함을 확인하였으며, 부동태 산화막 형성에 폴리아닐린이 참여하여 산화막 위에 폴리아닐린이 전착됨을 알 수 있었다.

1991년 Reut 등[20]은 연강(mild steel)위에 폴리아닐린과 폴리피롤을 전착한 결과, 폴리아닐린은 부식방지 효과가 없었고, 폴리피롤은 부식방지 능력을 소유하였다고 주장하였다. 1991년 Ruckenstein 등[21]은 연강에 폴리아닐린을 전기화학적으로 전착하고, 비닐(vinyl), 알킬형의 고분자(alkyl-type polymer)인 polythiophene, polyalkylamide, polyphenylene oxide등의 유도체들에 대해 연구한 결과 , 폴리 아닐린은 연강에 대한 부식방지 능력이 낮음을 주장하였다.

1996년 Ahmad 와 Macdiarmid[22]는 화학적 합성시 in-situ dip coating 방식으로 전착된 폴리아닐린의 부식억제 효과를 보고하였고, 1997년 Forsen등[23]은 0.1 M 황산 수용액 내에 연강에 전착된 폴리피롤은 부식방지 효과가 없음을 주장하였다. 이들은 에머랄딘 솔트를 스테인리스 강에 화학적으로 코팅하였으며, 이때 킬레이트 화합물의 전처리는 0.1 M HCl 용액에서 약 1개월 동안 스테인리스 강의 부식을 억제할 수 있었다고 보고하였다.

1997년 Tan등[24]은 연강에 폴리아닐린을 보호 코팅하여 해수와 산 용액에 서 방식 등을 관찰하였는데, 폴리아닐린을 철 표면에 부동태화 시

키고, 자신은 용존산소에 의하여 재 산화되는 산화 환원반응이 일어난다고 보고하였으며, 산용액 내에서는 부동태막이 손상되었을 때 다시 부동태막 형성이 우수하였고, 상도의 코팅은 부식물질의 침투에 저항력을 주어 폴리아닐린의 방식성을 높여주었다고 하였다.

또한 Wessling 등은 전도성 고분자의 철 표면의 부동태화 산화막을 XPS로 측정한 결과, 폴리 아닐린을 코팅하였을 EO Fe-폴리아닐린 복합체가 생성되었으며, 이들 복합체는 산소를 촉매적으로 환원시킨다고 하였다.

1999년 Talo 등은 폴리아닐린과 에폭시 수지를 혼합한 후 연강에 도포하여 전기화학적으로 중성, 산 및 염기성 용액에서 특성을 살펴본 결과,Nacl용액에서는 에머랄딘 베이스(EB)가 전도성을 가지는 폴리아닐린보다도 우수한 방청기능을 나타내었으나 염산용액에서는 양성자화 된 폴리아닐린이 보다 우수하였다고 하였다.

2000년 Mirmohseni등은 PVC와 같은 일반 고분자와 전도성 고분자의 방청기능을 비교하였는데, 에머랄딘 베이스가 우수한 방청기능을 나타내었다고 하였다. 그리고 2003년 Samui 등은 에머랄딘 솔트를 방청안료로 사용한 페인트를 연강에 도포하여 방청효과를 살펴본 결과, 폴리아닐린의 양이 적을 때 우수한 기능을 나타내었다고 보고하였다.

90년대 후반부터 본격적으로 실용화 연구활동이 진행되기 시작하였으며, 현재 국내 외 많은 연구실 및 산업체에서 전도성 고분자 및 폴리아닐린을 이용한 부식방지에 대한연구가 진행되고 있다. 특히 현재 독일 Ormecon사에서 polyaniline dispersion 용액이 부식방지용으로 개발되고 있으나 아직까지 국내에서는 개발이 완료되 상품이 없는 실정이다

최근 연구동향을 살펴보면, 1 M HCl 등의 양성자산 용액 내에서 ammonium peroxy disulfate(APS), $(NH_4)S_2O_8$등의 산화제를 이용한 아

닐린 단량체의 산화중합에 의해 분말형태로 합성되고 있다. 그리고 emeraldine salt는 NH_4OH등의 염기성 용액 내에서 deprotonation에 의해 절연성의 emeraldine base 로 변화된다

폴리아닐린은 염기와 염 모두 용매에 녹지 않아 가공이 어려웠으나 1986년 NMP(N-methyl-2-pyrollodinone)라는 우수한 용매가 보고된 이후 필름, 섬유, 탄성체(elastomer) 등으로 가공되었고, 필름과 섬유의 경우 4배로 잡아 늘인 후 1 M HCl로 도핑 시 220 S/cm의 전기전도도를 나타내었다.

Skerry 등은 폴리아닐린과 수소결합이 가능하고, 고리 간의 상호작용이 있는 페놀 치환체와 가공성을 높이기 위한 유기산, 금속염 등을 포함하는 액상에서 가공이 가능한 조성물을 개발하였고, 섬유를 제조하기 위하여 폴리아닐린 농도를 15w% 이상으로 환합하면 분자간 수소결합으로 인해 불안정하게 되어 곧 젤(gel)화 되무로 2차 아민류의 젤 억제제(gel inhibitator)를 첨가하여 성형 가공하는 방법을 공개하였다.

Camalet과 Heeger 등은 도데실벤젠술폰산(dodecylbezene- sulfonic acid : DBSA), 캄포술폰산(camphosulfonicacid: CSA)과 같은 분자크기가 큰 유기산 도판트로 도핑하면 폴리아닐린이 클로로포름이나 크실렌 등과 같은 유기용매에 가용성을 나타내며, 전도도와 가공성이 증가됨을 보고하였고, 그 후로도 많은 관련 특허를 등록하고 있다.

또한 Yang은 가공 공정성, 유연성 ,용해성 등을 증가시키기 위한 가소제로서 디이소옥틸포페이트를 첨가시킨 PANI의 유변학적 특성에 대하여 연구한 결과, 디이소옥팅포스페이트는 PANI에 대한 가소제로서 뿐만 아니라 일반적인 유기용매에서도 높은 용해성을 나타내어 가공성을 증가시킬 수 있었다고 하였다. 이 결과는 PANI의 아민 작용기를 환원시켜 얻어진 아민의 알킬 또는 알콕시 알킬화 반응을 통해 유기용매에 가용성인

폴리아닐린을 합성하여 전자파 차폐재료 및 정전기 방지 재료에 응용할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

그러나 이와같이 전도성 고분자의 주 사슬에 항구적으로 치환기를 도입하면 주사슬의 직선성이 감소하고, 결정성이 낮아져서 전기전도도가 크게 낮아지게 된다. 이때 필름제조 시 사용된 폴리아닐린의 분자량, 용액의 농도, 용매의 증발속도 등을 다르게 하여 가교(cross linking)정도가 조절이 되며, 이들 여러 종류의 필름은 결정성, 도핑후의 전기전도도, 전기전도 메카니즘, crystalline coherence length 및 전자기파의 차폐효율에서 서로 다른 결과를 나타내었다.

최근 comphosulfonic acid, dodecylbenzensulfonic acid 등의 기능성 산으로 도핑된 폴리아닐린의 경우 m-크레졸, 클로로포름 등의 비극성 또는 약한 극성용매에 대한 용해도가 증가하여 전도성인 상태에서 필름 또는 섬유로서 직접적인 가공이 가능하게 되었으며, 이로부터 제조된 필름의 경우 용매에 따라 최고 400 S/cm 까지의 높은 전기전도도를 나타내는 현상이 고분자 사슬 내에 만들어지는 effectively doped site 개념으로 설명되고 있다.

기존의 도핑된 폴리아닐린 필름과는 달리 이들 필름에서는 큰 음의 유전상수가 관측되었으며, 전기전도도의 온도 의존성이 거의 미약하여 금속성의 전기전도를 하는 것으로 나타났다, 또한 이를 기능성 사능로 도핑된 폴리아닐린은 PMMA, Nylon 6 등의 절연성 고분자와의 블랜드 제조 시 2.0% 이내의 loading level에서도 전기전도도와 유전상수는 순수하게 도핑된 폴리아닐린의 경우와 거의 같은 값을 나타내었다.

폴리아닐린의 전기전도도와 유전상수는 6년전에 각각 1 S/cm 및 100이었고, 3년 전에는 20 S/cm 및 4000이었으나, 최근에는 400 S/cm 및 90,000으로 빠른 증가를 보이고 있으며, 다른 전도성 고분자에 비해 가공

성이 우수하여 미국의 산업계에서는 industrial dream으로 불리고 있는 물질로, Fig. 6에 여러 형태의 원소에 대한 전기전도도 분류를 나타내었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

2.9. 폴리아닐린의 방식기구

폴리아닐린을 방청안료로 사용하였을 때 어떤 역할을 하는지 에 관한 연구가 많이 진행되어 여러 가지 방식기구가 제시되었으나 아직도 방식기구에 대하여 논란이 되고 있다. 그러나 양성자화 된 폴리아닐린(ES)를 방청안료로 사용한 경우 폴리아닐린은 철과 상호작용하여 철 표면 내 부동태화 산화물을 형성한 다는 것이 일반적이다.

Iroh 등[25]과 jansene 등[26]은 전도성 고분자는 금속의 전자가 산화시키려는 주변 물질로 흘러가는 것을 제한하는 전기장을 형성함으로써 금속부식을 막는다고 보고하였다. 또한 Talo 등[27]은 폴리아닐린과 에폭시로 코팅한 것과 에폭시로만 코팅한 후 부식 환경에 노출시켰을 때 철 표면을 육안으로 관찰한 결과, 폴리아닐린이 없는 경우 표면은 일부 부식과 더불어 불균일한 색상을 보여주는 반면에 폴리아닐린이 있는 경우에는 철과의 전기화학적 상호작용에 의해 회색의 보호층이 생성되었다고 하였다. 또한 전자분광 화학분석법(XPS)으로 관찰한 결과, 회색 표면층이 얇은 광택면에서는 순수 철 상태인 706.5 eV에서 봉우리가 나타나고, 710 eV에서 넓은 범위로 2가 철의 봉우리가 나타나서 Fe3O4 또는 Fe(OH)2에 기인하는 것으로 추정하였고, 불투명 회색 표면층의 XPS선에서 순수철의 706.5 eV는 사라지고, 주로 2가 철인 710 eV 내의 넓은 범위의 봉우리가 나타났다고 주장하였다,

Wessling 등은 양성화된 에머랄딘 솔트(ES)를 방청안료로 사용한 경우의 방식기구에 대하여 다음과 같이 설명하였다. 즉, 에머랄딘 폴리아닐린(EM)이 코팅면에서 부식의 양극방응인 철의 용해로부터 나오는 전자를 얻어 가역적으로 루코 에머랄딘(LE)으로 환원되면서 철 표면을 부동태 산화막을 형성시키고, 다시 LE는 용존산소나 공기 중 산소에 의해 다시 EM으로 되면서 철의 전위를 안정화시킴으로 부식을 억제시키는 것으로 보고하였다. 이러한 폴

리아닐린의 역할은 폴리아닐린의 표면색상이 청녹색(EM)에서 담황색(LE)로 변하는 것이 그 증거라고 설명하였다.

따라서 폴리아닐린 층의 역할은 다음과 같은 반응 기구로 표현하였다.

$$2Fe + 3EM^{2+} + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 3LE + 6H^{+} \quad (양극반응)$$

$$O_2 + LE + H_2O \rightarrow EM^{2+} + 2OH^{-} \quad (음극반응)$$

또한 Simancas 등[28]은 폴리아닐린에 의한 철의 부동태화를 Figure 8과 같이 나타내었다.

반면 양성자를 잃어버린 에머랄딘 베이스(EB)를 사용한 경우로 Fahlman 등은 에머랄딘 베이스는 부동태 산화막을 형성하기 위하여 양극반응에서 철로부터 전하를 끌어당긴다고 제시하였고, Wang 등과 Bajer 등은 에머랄딘 베이스는 조밀하고, 부착성이 우수하며, 공극이 작은 막을 형성할 수 있어서 금속표면을 염기성 환경으로 만들어 주어 부식을 억제한다고 설명하였다.

이와 같이 실험을 통해 폴리아닐린의 방식성도 우수함을 입증하고 있으나 현재까지 국내·외적으로 명확하게 폴리아닐린의 방식기구를 제시한 연구자료는 제기 된바 없는 실정이다.

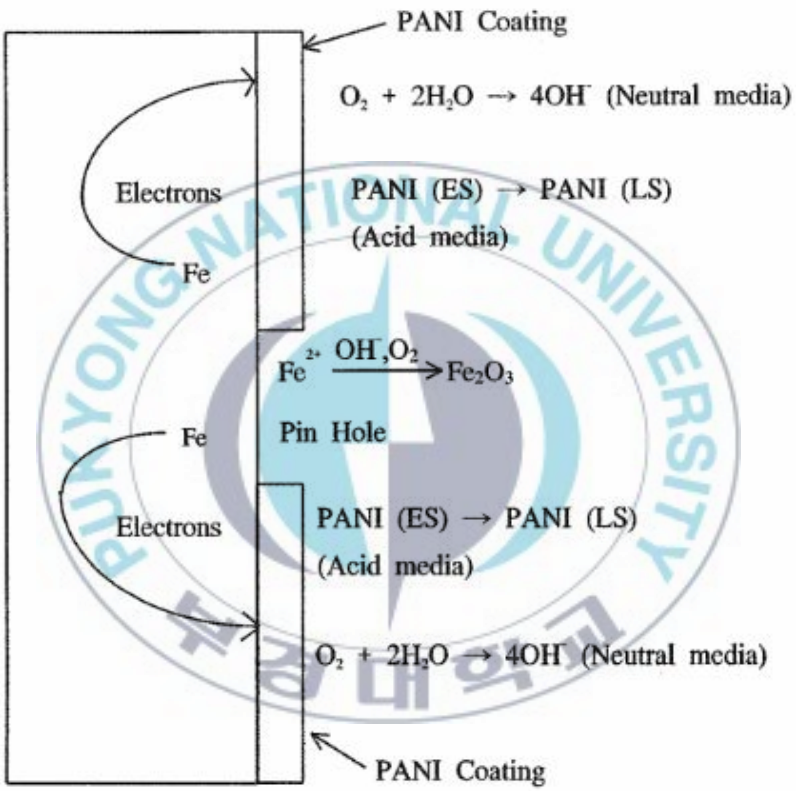


Fig. 8. Passivation diagram of iron.

2.10. 에폭시 수지

에폭시 수지는 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 올리고머상의 화합물을 말한다. 에폭시 화합물(수지)은 에폭시기를 개환 중합용 촉매 또는 경화제를 배합해서 열경화성 수지로 만들어 사용한다. 경화제에는 에폭시기에 개환부가 반응하는 1급, 2급 아민류 및 산무수물 등이 사용된다. 에폭시 수지, 촉매, 경화제의 조합에 의해 경화온도나 경화물의 물성을 용이하게 넓은 범위로 조정하는 것이 가능하다. 대표적인 에폭시 수지로서는 Fig. 9 에 나타낸 바와 같은 비스페놀형(a), 노볼락형(b), 방향족 아민형(c). 지환형(d) 등이 있다.

비스페놀 A형 에폭시 수지는 고성능 복합재료의 매트릭스 수지로서 가장 넓게 사용되고 있다. 반복 단위 수 n=0 의 수지는 상온에서 액상이지만, n=2 정도 이상에는 고상 형으로 된다. n값이 크게 됨에 따라 단위 에폭시기 당의 분자량(에폭시 당량)이 크게 되며, 에폭시기의 반응에 의해 달성 가능한 최대 가교밀도가 낮게 된다. 이 때문에 에폭시 당량이 큰 수지에서 얻어지는 경화물은 높은 인성을 나타내지만, 내열성은 저하하는 경향이 있다.

노볼락형의 에폭시 수지는 2개 이상의 에폭시기를 갖고 분자량이 크게 됨에 따라 액상에서 고상으로 된다. 그러나 분자량에 의해서 경화 후의 수지의 내열성은 거의 변화하지 않는다.

방향족 아민의 에폭시 수지는 3~4개의 에폭시기를 갖는다. 질소원소를 포함하고 있기 때문에 노볼락형에 비교해서 흡습성이 높다. 비교적 점도가 낮은 생상이고, 또한 다관능기이기 때문에 가교밀도가 높은 경화수지가 얻어진다. 이 때문에 내열성을 필요로 하는 용도의 수지로서 잘 사용된다.

본 연구에서는 대표적인 비스페놀 A형 에폭시 수지 EPOKUKDO YD-128과 경화제는 아민 값이 280~320 ㎎KOH/g로 비교적 높은 DOMIDE G-0930을 사용하여 연구를 진행 하였다.

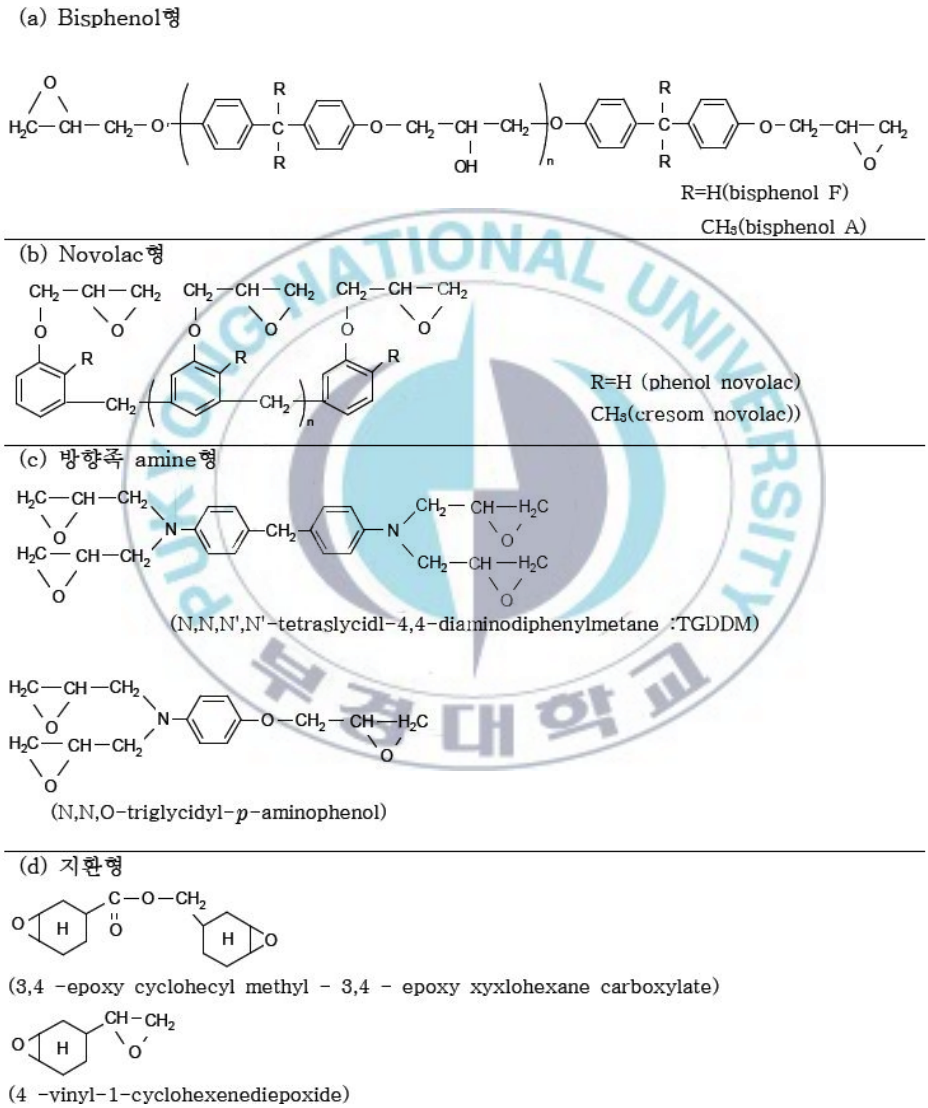


Fig. 9. Type of epoxy resin.

2.11. 유기도막에 의한 방식기구

유기 도막은 일반적인 대기환경에서부터 강한 부식 환경에 이르기까지 넓은 범위의 부식 환경에서 오랜 기간 동안 철강구조물을 보호하기 위한 목적으로 사용되고 있다. 도막은 그 자체가 구조적 강도의 역할은 할 수 없지만, 구조물의 강도유지 및 유지관리 작용을 한다. 다시 말해 도막은 구조물을 산소, 수분, 염분, 가스 및 대기 오염물들로부터 금속을 보호하는 작용을 한다. 이러한 개념은 부식전류의 차단 또는 부식인자에 대한 장벽 효과라고도 정의된다. 유기도막에 의한 금속 구조물 방식 원리는 3가지로 정리해 볼 수 있다.[29]

첫째. 유기도막은 폭로된 부식 환경으로부터 금속소지를 격리시키는 물리적 장벽기능을 수행한다. 즉 부식반응을 야기하는 물과 산소, 이온과 같은 부식인자들의 침입을 일차적으로 차단함으로써 금속소지의 부식반응을 억제시킨다. 그러나 현실적으로 유기도막이 금속소지와 부식 환경을 완벽히 차단시키는 것은 불가능하다. 이는 실제 적용되는 유기도막이 아무리 두꺼워도 수백 μm정도이고 도막 내에 형성되는 미세모세관이나 기공을 통해 부분적으로 부식인자들이 침투하기 때문이다. 따라서 이런 유기도막의 제한적인 장벽특성은 노화가 진행됨에 따라 더욱 감소하게 된다.

둘째, 도막 내의 방청안료나 부식억제제를 통해 부식으로부터 금속소지를 보호하는 기능이다. 이는 도막의 장벽특성이 감소함에 따라 도막내로 부식인자들이 다소 침투하여도 부식반응 진행을 억제하거나 침투한 부식인자와 반응하여 부동태 피막을 형성함으로써 장벽특성의 감소를 보완해 주는 역할을 한다. 그리고 희생양극을 이용한 방식기구에서 zinc rich paint의 경우 아연은 철보다 전기화학적으로 이온화 경향이 큰 금속이므

로 도막 내로 부식인자가 침투될 때 zinc rich 도막내의 아연 분말 상호간 또는 아연분말과 금속소지면 사이에 전지가 형성되고 아연이 희생양극으로 작용하여 아연에서 소지금속면으로 방식전류가 흐르는 기구가 형성되어 금속소지를 부식으로부터 보호한다. 또한 발생된 부식생성물 층은 부식인자의 침투에 대한 차단기능과 더불어 화학적 부식억제 기능도 가지고 있어 방식효과가 증대된다.

셋째, 금속소지와 도막의 우수한 접착력에 의한 방식기구를 제공한다. 이는 도막과 금속소지 계면에 존재하는 오염물의 의해 도막이 반투막으로 작용하여 외부로부터 부식인자들이 침투할 때 계면에서 blister가 발생하는 것과 전기화학적 반응에 의해 산소농담전지가 발생하게 되고 이로 인하여 양극부위의 부식반응이 촉진됨에 따라 상대적으로 음극부위에서 발생하는 blister 등 계면에서 일어나는 도막의 노화에 지대한 영향을 미치며 이를 방지하고자 도막과 금속소지 사이에 우수한 접착력이 요구된다.

본 연구에서는 첫 번째와 세 번째에서 언급된 보호 방법을 목적으로 TiO_2 나노입자를 도막 사이에 침투시킴으로써 표면적을 증가시키고 가교 결합내의 표면에너지를 증가시켜 유기도막이 가지는 장벽역할과 소지와 유기도막간의 접착력 증대를 목적으로 진행되었다.

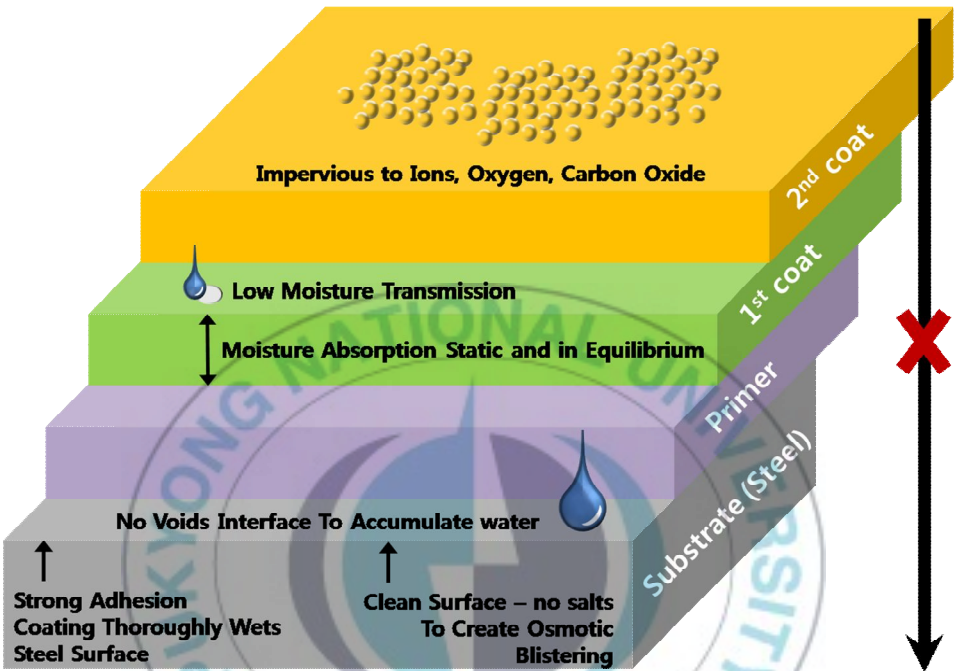


Fig. 10. Impervious coating.

2.12. 유기도막의 노화 메커니즘

2.12.1. 물에 의한 노화 메커니즘

유기도막의 노화에 있어 물은 가장 중요한 인자 중의 하나이다. 물은 비나 눈, 얼음, 이슬 또는 습기의 형태로 어디에나 존재하기 때문에 산소 및 자외선과 결합하여 Fig. 11 에서 보이는 바와 같이 도막의 노화에 지대한 영향을 미치게 된다.[30]

예를 들어 도막이 전해질 용액에 노출될 때 도막 내로 물과 산소, 이온이 침투하면서 도막의 기본적인 물성과 방식특성에 악영향을 미치게 된다. 특히 도막 내부로 침투된 물이 시간이 경과함에 따라 점차 포화되어 도막과 금속소지 계면에 물 층을 형성하게 되는데 이는 도막과 소지의 접착력 감소를 유발시켜 부식반응을 일으키게 한다. 또한 도막 내의 접착력이 약한 부분이나 친수성기 부위 등에서 물의 흡수가 촉진되어 도막 내의 응력이 증가하게 되고 그 결과로 cracking이나 checking과 같은 도막 결함이 발생하기도 한다.

또 다른 형태로 금속소지와 도막의 계면에 불순물이나 수용성염 혹은 부식생성물이 존재할 때 삼투압 셀이 형성되어 도막이 반투막으로 작용하여 부식인자가 침투할 때 계면에서 blister가 발생하게 된다. 그리고 음극박리(Cathodic delamination)는 물 흡수로 인해 부식인자들의 침투경로가 확대되면서 금속소지에서 전기화학반응이 일어나 산소농담전지가 형성되어 양극 부위의 부식반응은 촉진되고 상대적으로 음극 부위의 blister가 확대되어 박리로 이어지는 결과를 초래한다.[31]

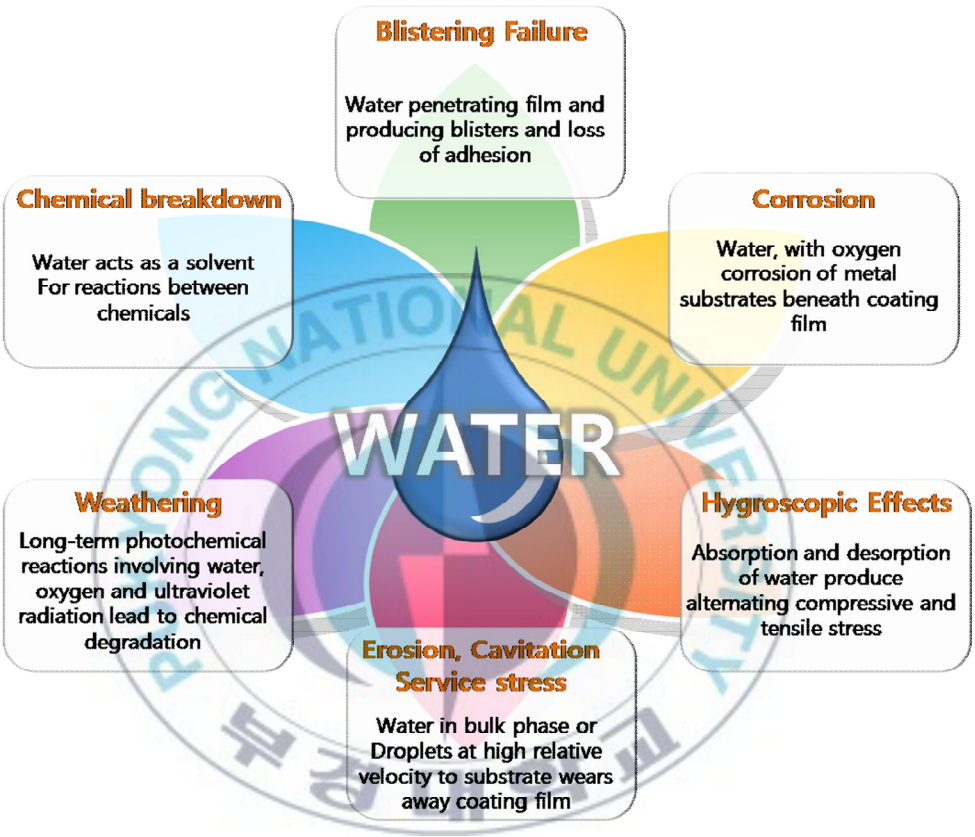


Fig. 11. Role of water in coating film deterioration.

2.12.2. 자외선에 의한 노화 메커니즘

유기도막의 노화에 있어 또 다른 중요한 인자는 자외선(UV)이다. 자외선 역시 물과 마찬가지로 실외에서는 피할 수 없는 부식인자로서 수분의 존재 하에서 발생하는 자외선에 의한 광노화는 유기도막의 대표적인 비가역 노화의 한 형태이며, 노화 메커니즘은 크게 Fig. 12와 같이 이루어진다.

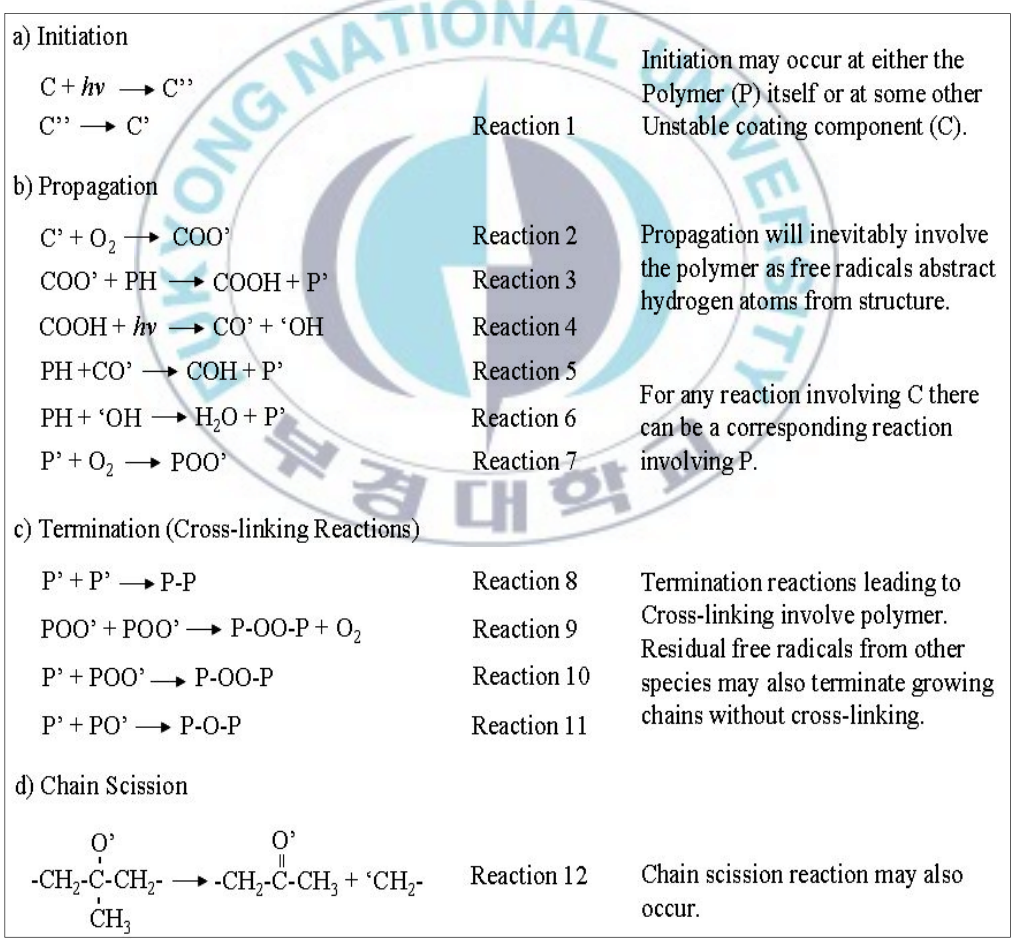


Fig. 12. Degradation of polymeric coatings by UV radiation.

Table 2와 같이 자외선(UV)에 장기간 폭로된 유기도막은 색변화와 광택의 감소뿐만 아니라 도막 내에 hydroxyl group이 풍부해져 도막의 물 흡수를 촉진시키고 그에 따라 산소 및 이온 등 부식인자의 침투가 증가되면서 도막의 기능을 상실하게 된다[32].

Table 2. Effects of UV light-induced degradation in coating films

Aesthetics	Mechanical
Color change Fading of color Yellowing Chalking Loss of gloss Hazing	Change in flexibility Change in elongation at break Change in hardness Change in abrasion resistance Change in coefficient of friction Change in internal stress
Performance	**Chemical**
Aligatoring Checking Crazing Cracking Increases transmission Delamination from substance or intercoat loss of film thickness	Oxidation Hydrolysis Generation of polar surface Increased surface hydrophilicity Change in solubility Increased wet ability of surface Change in crosslink density, Tg and free volume

제 3 장. 실 험

본 연구는 크게 세 가지의 실험 과정으로 이루어졌다. 첫째가 입자간의 분산이 잘 이루어지는 이산화 티타늄의 합성이고, 둘째는 세 가지 도판트와 이산화 티타늄을 이용하여 폴리 아닐린을 합성하고 마지막으로 합성된 폴리아닐린을 에폭시와 함께 도막을 형성시킴으로써 향상된 도막 물성을 얻는 것이다. 실험의 전체적인 과정은 Fig. 15에 나타내었다.

3.1. 시약

3.1.1. 이산화 티타늄 및 폴리아닐린

본 연구에서는 titanium(Ⅳ) chloride (JUNSEI, 99.9%), H_2O (distilled water), n-butanol (JUNSEI, 99.0%), aniline(JUNSEI, 93.13%), dodecylbenzenesulfonic acid sodium salt (ALDRICH), camphor sulfonic acid(ALDRICH, 98%), hydrochloric acid (JUNSEI, 36%), ammonium persulphate (JUNSEI, 98%)

3.1.2. 수지 및 경화제

본 연구에서 코팅에 사용된 수지는 bisphenol-A 에폭시 수지(YD-128, 국도화학(주))를 사용하였고, 경화제는 열경화제인 domide(G-0930, 국도화학(주))를 7:3의 비율로 사용하였다.

3.2. 나노 이산화 티타늄의 합성

본 연구에서는 입자간의 응집을 최소화 시키고 입자의 비표면적을 최대화 시켜 코팅 시스템에 적용되었을 때, 최대의 효과를 얻기 위해 나노 이산화 티타늄 합성을 진행되었다.

이산화 티타늄 합성은 Fig. 13에서와 같이 5~7℃ 분위기하에서 삼구 반응기를 통해 $TiCl_4$와 용매(H_2O+n-butanol)를 혼합하고, 1시간에 걸쳐 가수분해 시킨다. $TiCl_4$의 가수분해가 끝난 용액을 Autoclave를 통하여 160℃에서 2시간 동안 수열합성을 진행시킨다. 합성된 용액은 Cl^- 이온을 다량 포함하고 있으므로, 반응이 끝난 용액은 탈이온수를 이용하여 5회 세척 후 여과시킨다. 여과가 끝난 후 60℃에서 16시간의 건조과정을 통해 TiO_2 나노분말이 합성되었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

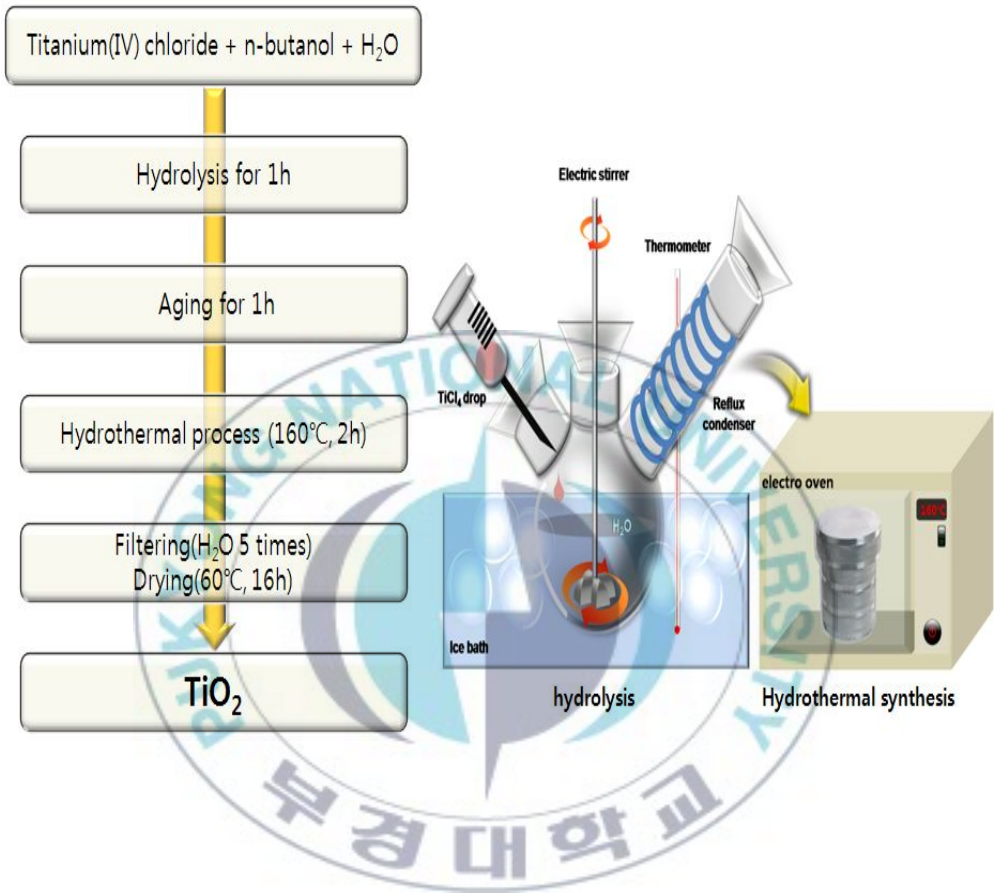


Fig. 13. TiO_2 nano powder synthesis flow chart.

3.3. 폴리아닐린 합성

3.3.1 도핑된 폴리아닐린 합성

본 연구에 사용된 폴리아닐린은 Fig. 14와 같이 도판트(SDBS, CSA, HCl)와 산화제인 ammonium persulphate(APS)를 이용하여 아닐린를 chemical oxidative polymerization하여 합성하였다. 먼저 500 ml 삼구반응기에 0.5 M SDBS(100ml)과 아닐린을 투입하고 ice-bath를 이용하여 0~5℃온도로 유지하여 주면서 0.55 M ammonium persulphate를 천천히 적가하면서 반응을 진행하였다. 반응은 5시간동안 진행하였으며 시간이 지남에 따라 짙은 녹색을 띄기 시작하였다. 반응 생성물은 6시간동안 ageing을 거친 후 distilled water를 이용하여 세척, 여과하여 주었다. 여과된 생성물은 건조기에서 70℃에서 24시간동안 전조하여 짙은 녹색을 띈 PANI-SDBS를 얻을 수 있었다. 유사한 방법으로 PANI-CSA, PANI-HCl을 합성 하였고 짙은 자주색의 생성물을 얻을 수 있었다.

3.3.2. 이산화 티타늄이 첨가된 폴리아닐린

이산화 티타늄이 첨가된 폴리아닐린은 위와 유사한 방법으로 Fig. 15와 같이 제조 되었으나 polymerization 전에 ultrasonication을 통하여 20분동안 충분히 분산시킨 후에 반응을 진행하여 PANI-SDBST, PANI-CSAT, PANI-HClT를 얻을 수 있었다.

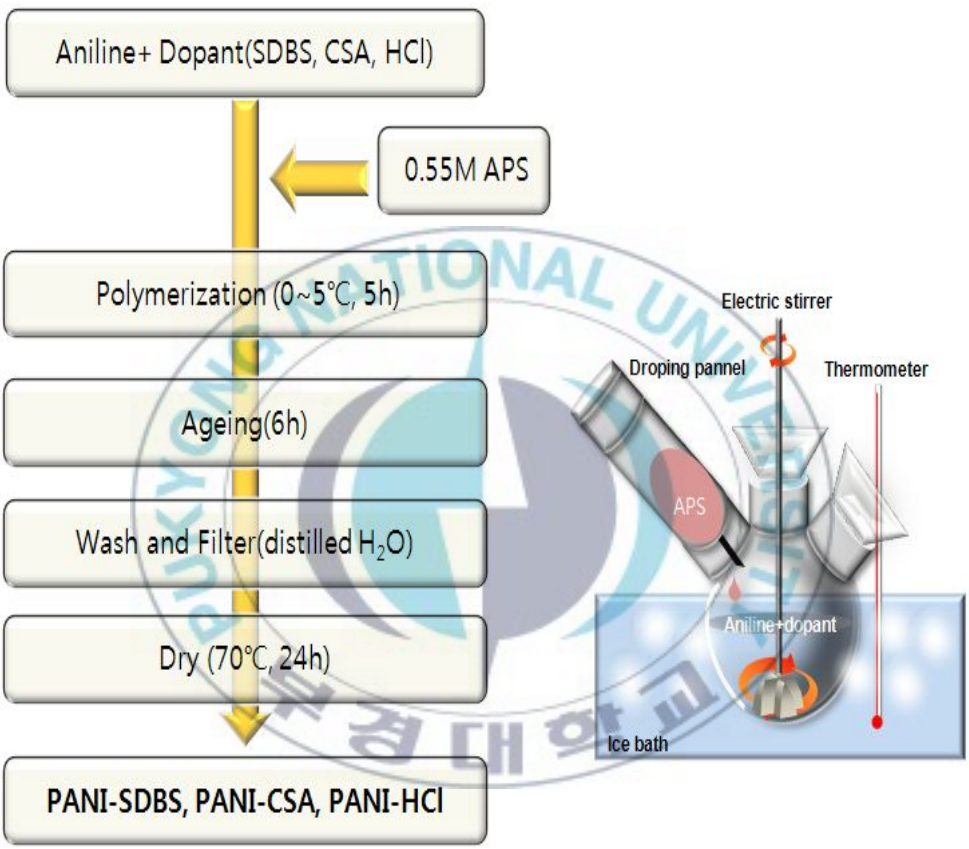


Fig. 14. Polyaniline synthesis flow chart.

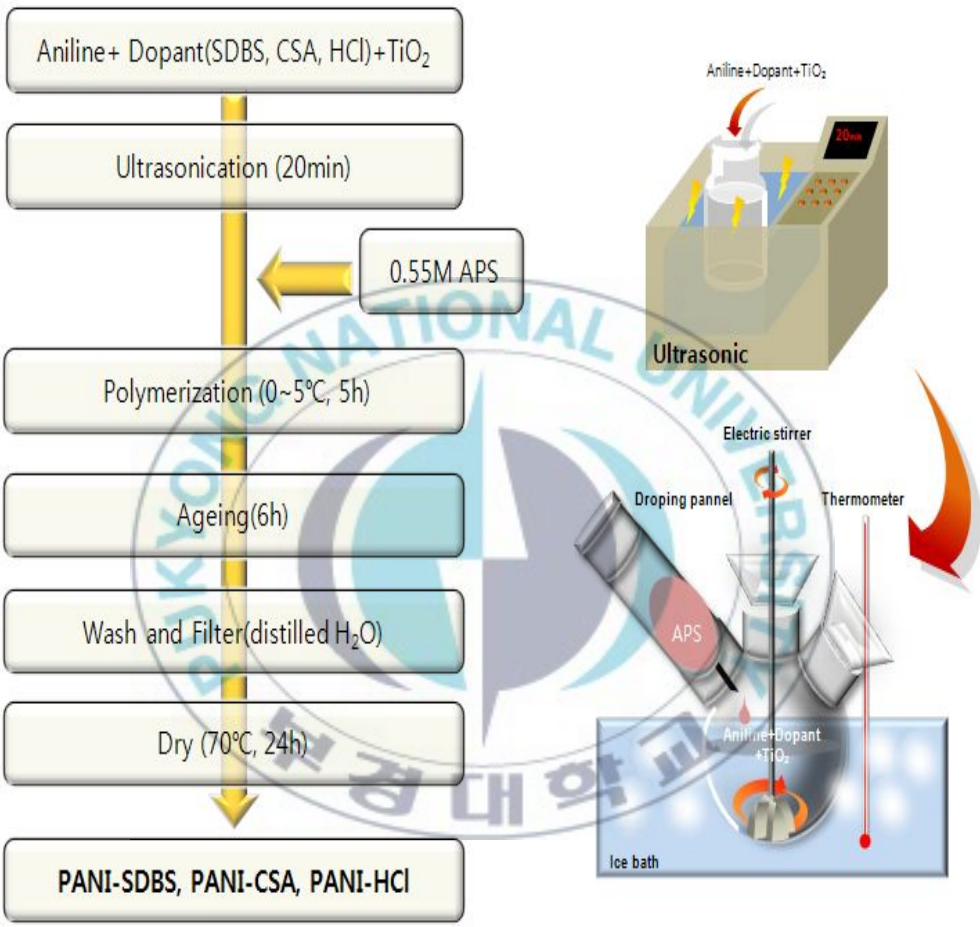


Fig. 15. Polyaniline synthesis with TiO_2 flow chart.

3.4. 나노복합체 코팅 시험편 제작

전반적인 도장과정은 Fig. 16에 나타내었다. 시험편은 Table 3 에서와 같이 70×150 크기, 0.8^{t} CR 강판을 사용하였고, 에멀젼 탈지를 한 후 P220 탄화규소 연마지를 이용하여 KS M ISO 1514의 규격으로 표면처리를 실시하였다. 시험편은 용매에 분산시킨 폴리아닐린(0.2g)과 epoxy resin(20g)을 혼합하여 1시간동안 분산 시키고, 소포제, 레벨링제와 경화제를 혼합하여 bar coater를 이용하여 도장하였다. 도막은 상온에서 4시간 동안 자연건조 과정을 거친 후, 80℃에서 2시간 동안 경화시켰다. 각 시험편의 도막두께는 40±5 ㎛로 도장하였다.

Table 3. Specimens preparation.

Specimens	70×150, 0.8^{t} CR
Surface treatment	손 연마 (KS M ISO 1514)
Applications	Bar coater
Curing time	4 hr (at 25℃) 2 hr (at 80℃)

3.5. 가속열화 시험

ASTM B 117(Standard practice for operating salt spray (fog apparatus)에 준하여 염수분무시험을 진행하였다. 염수분무시험은 해양대기 환경에 도막을 노출시킴으로써 가혹한 환경에서의 도막 방식성능을 평가하는데 가장 널리 이용되는 시험법이다. 도장된 시험편은 chamber내에서 연속적으로 습윤한 염무 환경에 노출된다. 시험에 사용되는 염무 용액은 0.5N NaCl용액이며 chamber내 온도는 35℃로 유지된다. 본 연구에서는 Fig. 17에서와 같이 총 28일 간의 염수분무시험을 진행하였다.

Fig. 16. Schematic of epoxy coating.

Fig. 17. Salt-spray test.

Table 4. Accelerated aging condition

Accelerated aging condistion
Electrolyte solution : 3% Sodium chloride
Temperature : 35℃

3.6. 특성 분석

3.6.1. 나노 이산화 티타늄 및 폴리아닐린 의 특성 분석

3.6.1.1. X-선 회절 분석

최종 생성물의 결정상을 조사하기 위해서 X-선 회절 패턴은 Cu Ka radiation과 graphite crystal monochromator을 장착한 X-선 회절분석기 (PHILPS, X'Pert-MPD system)를 이용하여 2Θ의 범위를 5~80°까지 0.02°의 간격으로 측정하였다.

3.6.1.2. FE-SEM 분석

최종 생성물의 형태와 응집된 정도, 3차원적 성질과 선명한 상을 조사하기 위해서 심도가 우수한 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-6700F)을 사용하였다.

3.6.1.3. TEM 분석

최종 생성물의 미세구조 및 분산된 입자의 크기, 모양 등을 조사하기 위하여 TEM(Transmission Electron Microscope, JEOL, JEM-2010)을 사용하였다.

3.6.1.4. FT-IR 스펙트라 분석

합성된 시료들의 합성여부 및 작용기의 존재를 확인하기 위하여 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy, Thermo scientific, NICOLET iS10)로 측정하였다.

3.6.2. 나노복합체 코팅의 특성 분석

3.6.2.1. 광택 측정

도장된 도막의 광택을 비교 측정하기 위해서 광택 측정기(gloss meter, BYK, micro-gloss meter 60°)를 사용하여 9 x 15 ㎜의 면적을 5회 이상 측정하여 평균을 얻었다.

3.6.2.2. 접착성 시험

도료의 접착성시험은 ASTM D 3359의 cross-cut 시험방법에 따라 시편의 도막위에 칼로 흠집을 내고, 흠집이 난 부위가 고르게 부착되도록 셀로판테이프로 밀착시킨 뒤 셀로판테이프를 박리시켜 흠집이 생긴 부위의 도막박리 상태를 육안으로 비교하여 5B~0B로 구분하였다. 이때, 5B는 박리가 전혀 없는 상태를 나타내고, 0B는 완전 박리된 상태를 나타낸다.

3.6.2.3. 교류 임피던스 측정

임피던스 측정은 2전극 방식으로 측정하였으며 전해질 용액은 ASTM D1141에 따른 인공해수를 사용하였다. 그리고 100 KHz ~ 10 MHz까지의 주파수 범위에서 임피던스 값을 측정하였으며 electro chemical impedance spectroscopy(SOLATRON, FRA 1260, dielectric interface 1296)을 사용하였다. 인가 교류 전압은 50 mV, 측정 점은 decade당 5로 하였다. (Table 5)

Fig. 18. Electro chemical impedance spectroscopy.

Table 5. Measurement conditions

Electrochemical impedance spectroscopy	
Equipments	Solatron FRA1260 Dielectric interface 1296
Measurement points	5/decade
Frequency range	100 KHz ~ 10 MHz
Applied amplitude	AC 50mV

제 4 장. 결 과 및 고 찰

4.1. 나노 이산화 티타늄 합성

나노 이산화 티타늄를 합성하기 위하여 Fig. 13과 같이 합성을 진행하였다. 최종 생성물은 상용화 중인 TiO_2 anatase(JUNSEI, 98.5%)와 rutile(JUNSEI, 99.0%)를 X선 회절 분석을 통해 얻어진 결과인 Fig. 19을 통해 비교하였다. X-선 회절 분석 결과, 합성된 TiO_2 nano powder는 상용화 된 TiO_2 에 비해 peak intensity가 매우 작고 broad한 형태로 JCPDS 조사 결과, 완벽한 rutile 결정상을 가짐을 알 수 있다.

FE-SEM image를 통하여 입자간의 응집이 확인되지만, TEM image를 통하여 입자의 크기가 약 20 nm 정도 인 것을 볼 수 있다.(Fig. 20)

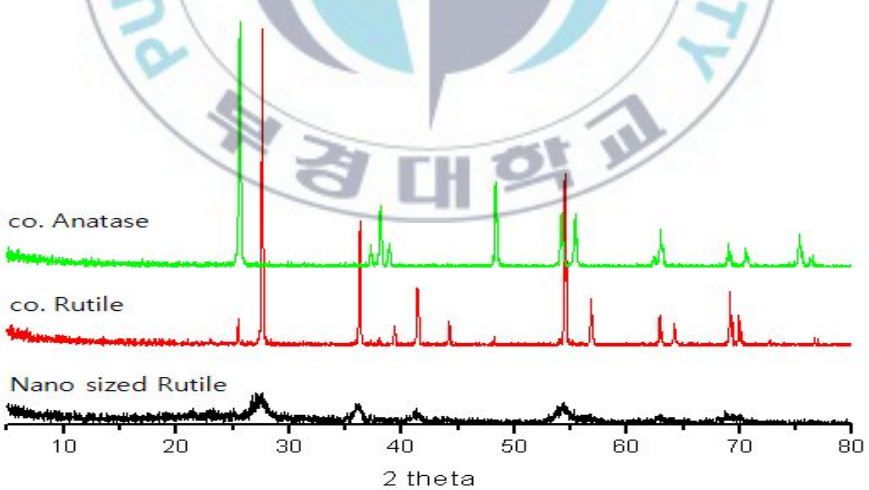
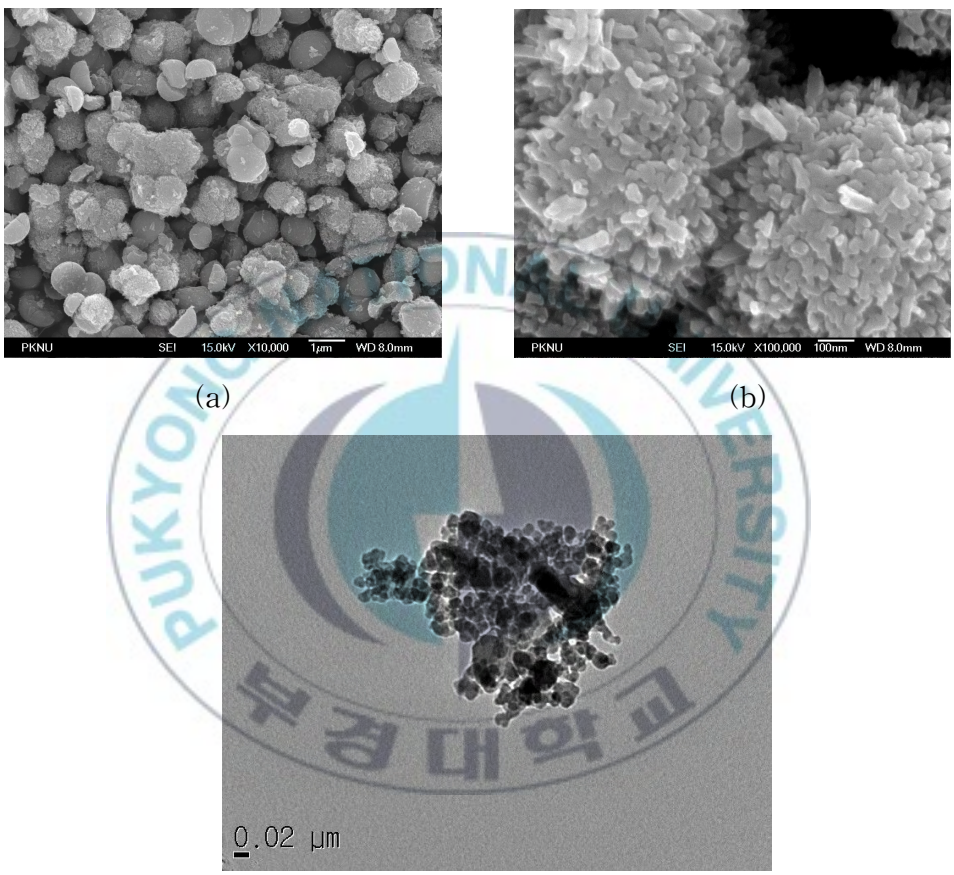


Fig. 19. Comparison of XRD pattern of TiO_2 nanopowder prepared in this work with commercial TiO_2 products.



(a) (b)

(c)

Fig. 20. FE-SEM and TEM images of TiO_2 nano powder, a) FE-SEM image x 10,000, (b) FE-SEM image x 100,000 and (c) TEM image.

4.2. 폴리아닐린 합성 결과

4.2.1. XRD분석 결과

X-선 회절(XRD)패턴은 합성된 고분자의 결정성을 확인하고, 이를 통하여 고분자 사슬간의 상호작용, 전하전달 매커니즘, 고분자의 용해도 등에 관한 중요한 정보를 제공한다. 일반적으로 고분자는 무정형 구조이다. 불규칙한 구조의 고분자사슬의 경우 무정형구조를 가지며, 이러한 구조 내에서의 전하의 이동은 느리고, 일부 구간내로 제한적일 수밖에 없다. 그러나 합성 또는 가공상의 요인에 의해 고분자사슬 구조상의 규칙성이 증가하고, 이에 따른 결정성이 증가할수록 고분자 사슬간의 전하의 이동이 원활하게 되어 전기전도도의 향상에 영향을 미치게 된다. 그러나 사슬간의 상호작용이 크더라도 사슬 내부의 전하이동이 원활하지 못하면 전도도는 떨어지게 되며, 결정성구조를 가지더라도 치환체에 의하여 국부적으로 꼬인 구조를 가지게 되면 전기전도도의 향상이 어려워진다. 전하의 이동은 사슬을 통해서 뿐만 아니라 사슬간의 건너 뜀을 통해서도 일어나기 때문에 전기전도도는 두 가지 영향을 동시에 고려하여 설명되어야 한다.

XRD 패턴상의 결정성피크의 존재는 사슬간의 상호작용의 정도를 간접적으로 나타내어준다. 규칙적인 구조일수록 사슬간의 상호작용은 커지고, 사슬간의 전하전달이 용이하게 된다. 이러한 사슬간의 상호작용증가는 고분자의 용매에 대한 용해도를 떨어뜨린다.

각각의 합성된 폴리아닐린 분말의 XRD 패턴의 측정결과, 이산화티타늄을 포함하지 않은 폴리아닐린 분말들은 broad한 회절 피크를 가지는 전형적인 폴리아닐린 피크가 나타났고(Fig. 21), 이산화 티타늄을 포함한 폴리아닐린은 이산화 티타늄의 회절 피크가 나타났다.(Fig. 22) 이는 이산화 티타늄의 결정 거동에 폴리아닐린의 존재는 영향을 미치지 않기 때문이다.

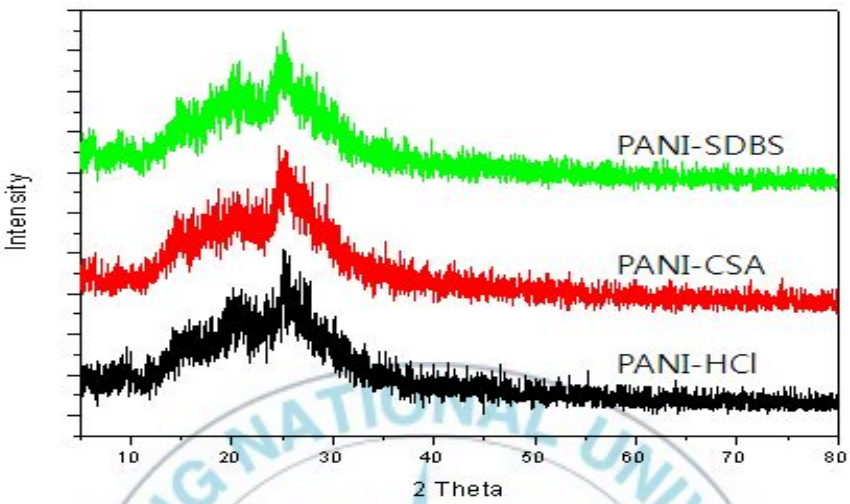


Fig. 21. XRD patten of polyaniline.

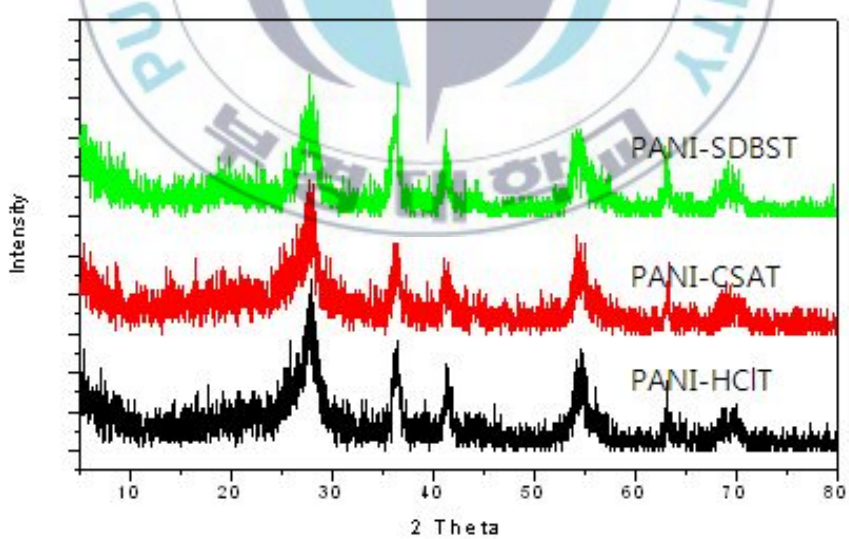


Fig. 22. XRD patten of polyaniline + TiO_2.

4.2.2. FT-IR 스펙트라 분석

일반적인 폴리아닐린의 FT-IR 스펙트라에서는 1600 cm^{-1}의 피크와 1500 cm^{-1}의 피크를 통하여 합성된 물질의 산화상태와 도핑의 여부를 판단한다. 1600 cm^{-1}에서의 피크는 폴리아닐린 사슬내의 산화된 부분인 퀴노이드링의 존재를 나타낸다. 반면 1500 cm^{-1}에서의 피크는 폴리아닐린사슬내의 환원된 부분인 벤제노이드링의 존재가 나타난다. 완전 산화형 폴리아닐린의 경우는 벤제노이드링과 퀴노이드링의 흡수세기가 거의 1:1의 비율로 나타난다. 반면, 도핑된 폴리아닐린의 경우 퀴노이드링에 희한 1600 cm^{-1} 부근의 피크가 거의 나타나지 않는다. 이번 실험에서는 폴리아닐린 염에서부터 합성을 시작하였지 때문에 산화형을 나타내는 1600 cm^{-1}의 피크가 거의 나타나지 않아야 함에도 불구하고 1600 cm^{-1}의 피크가 나타났다.

각각의 도판트를 이용하여 합성된 폴리아닐린의 FT-IR 스펙트라를 분석한 결과 1585cm^{-1}와 1493cm^{-1} 부근의 강한 두 개의 흡수대는 벤젠형 고리와 퀴논 고리의 C=C의 신축진동에 의한 것으로 보이며, 이 두 흡수대의 흡수세기로부터 산화상태임을 추정할 수 있었다. 특히, 1493 cm^{-1} 부근의 벤젠형 고리의 C=C의 신축진동흡수대가 더 크게 나타나 산화상태는 퀴논형 고리수 보다 벤젠형 고리수가 적음을 추측할 수 있었다. 그리고 1302 cm^{-1} 부근에서 나타나는 흡수대는 C-C 신축진동에 의한 것으로 보이며, 1250cm^{-1}부근에 나타나는 흡수대는 secondary aromatic amine의 C-N으로 보인다. (Fig. 23)

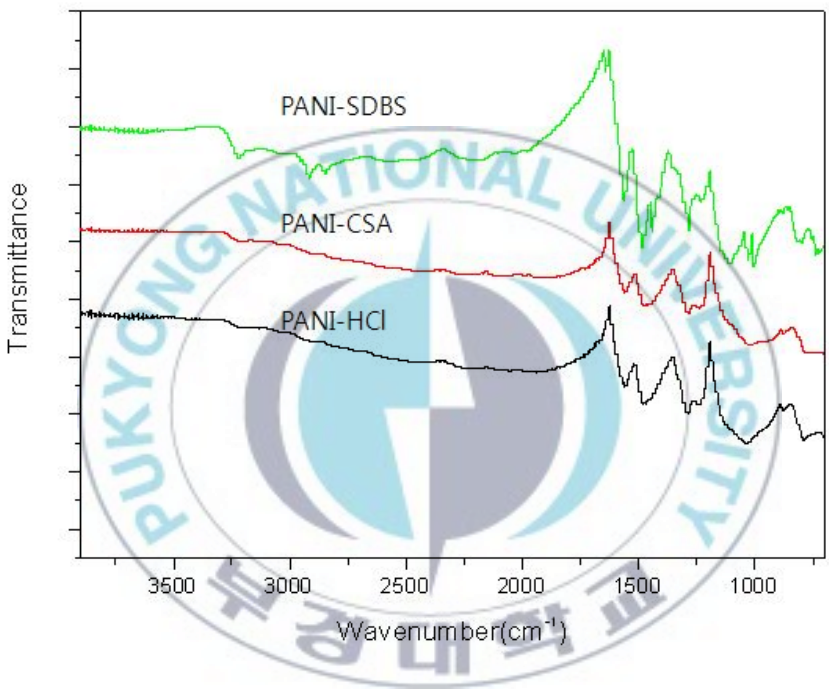


Fig. 23. FT-IR analysis of Polyaniline.

4.3. 도막물성

4.3.1 광택 및 접착성 측정

본 연구에서 만들어진 코팅도막은 Fig. 22에 나타내었다. 코팅된 도막을 광택 측정기를 이용하여 광택을 측정하였을 때 이산화 티타늄을 포함한 폴리아닐린의 경우 이산화 티타늄을 포함하지 않은 것에 비해 비교적 낮은 광택을 가지는 것을 확인하였다. 접착성 테스트 결과 모든 샘플이 비교적 양호한 접착성을 나타내었다. (Table 6)

Fig. 24. Epoxy coating formulated with polyaniline.

	Epoxy	PANI-HCl	PANI-HClT	PANI-CSA	PANI-CSAT	PANI-SDBS	PANI-SDBST
Gloss	30	105	90	103	98	44	38
Gloss 4week	25	103	88	100	97	41	35
Adhesion	4B	5B	5B	4B	5B	4B	4B

Table 6. Gloss and adhesion of epoxy coating with polyaniline

4.3.2. 교류 임피던스 측정

교류임피던스 측정 결과, 초기 임피던스 값에 비해 염수분무시험에 의해 가속노화가 진행됨에 따라 도막의 저항이 감소하였다. 가속노화 시간에 따른 에폭시와 폴리아닐린의 도막저항의 값은 Fig. 25 ~ 31을 통해 나타내었다. 교류 임피던스 측정 결과 폴리아닐린을 첨가한 에폭시 코팅은 첨가하지 않은 에폭시 코팅에 비해 높은 저항 값을 가지는 것을 확인할 수 있었고, 이산화 티타늄을 포함한 경우 포함하지 않은 경우 보다 높은 저항 값을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 폴리아닐린의 첨가로 인해 고분자 피막에 의한 산소, 수분 등의 침투를 방지하고, 하부 금속과의 계면에 금속 산화 피막을 형성한 것으로 보인다. 특히, 이산화 티타늄의 첨가는 p-n junction을 형성하여 전하의 이동을 차단함으로써 도막 노화를 방지 하는 것으로 보인다.[33]

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

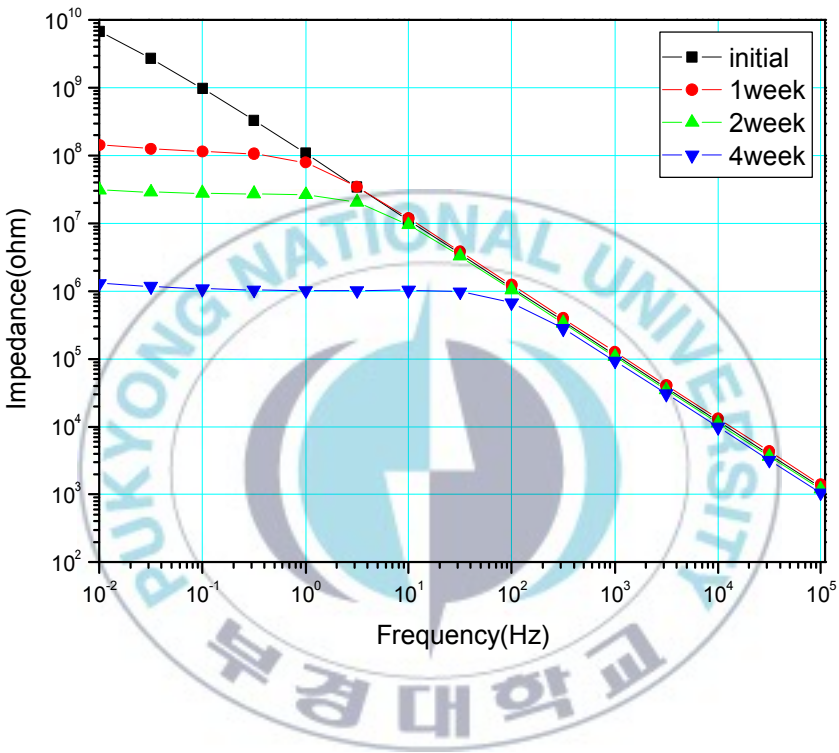


Fig. 25. Body plot for epoxy.

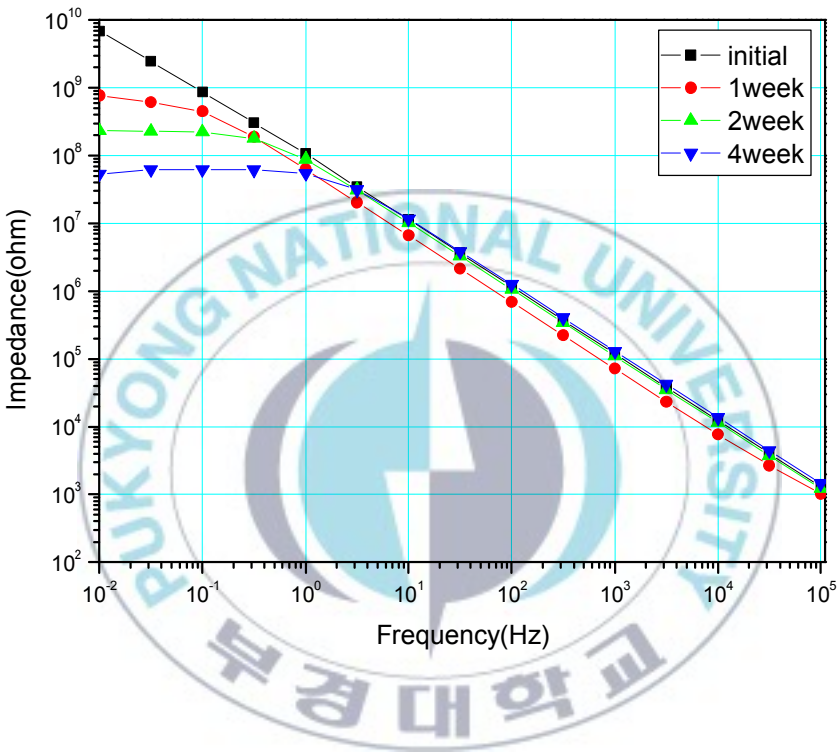


Fig. 26. Body plot for PANI-HCl.

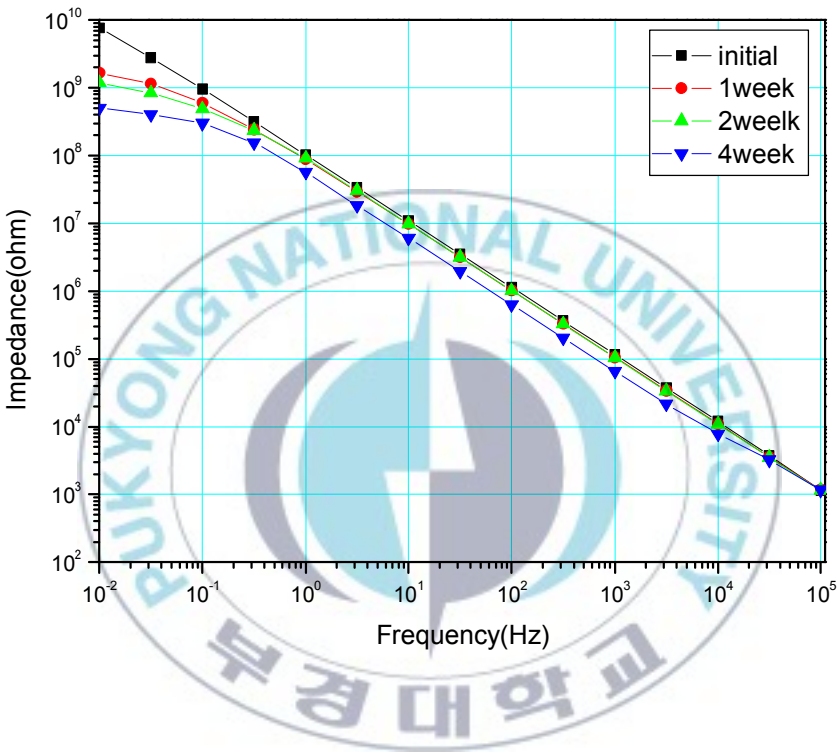


Fig. 27. Body plot for PANI-HClT.

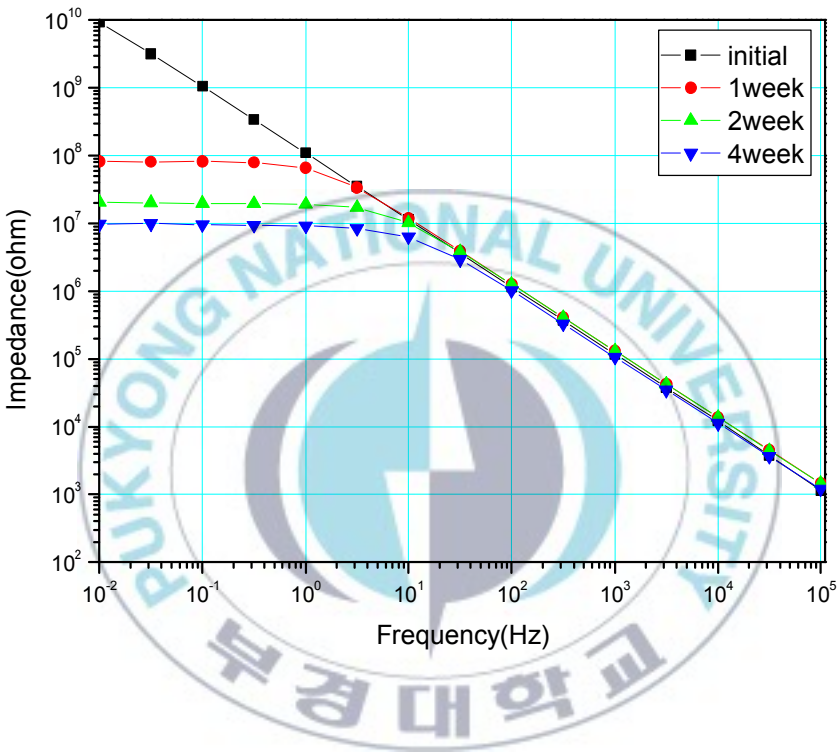


Fig. 28. Body plot for PANI-CSA.

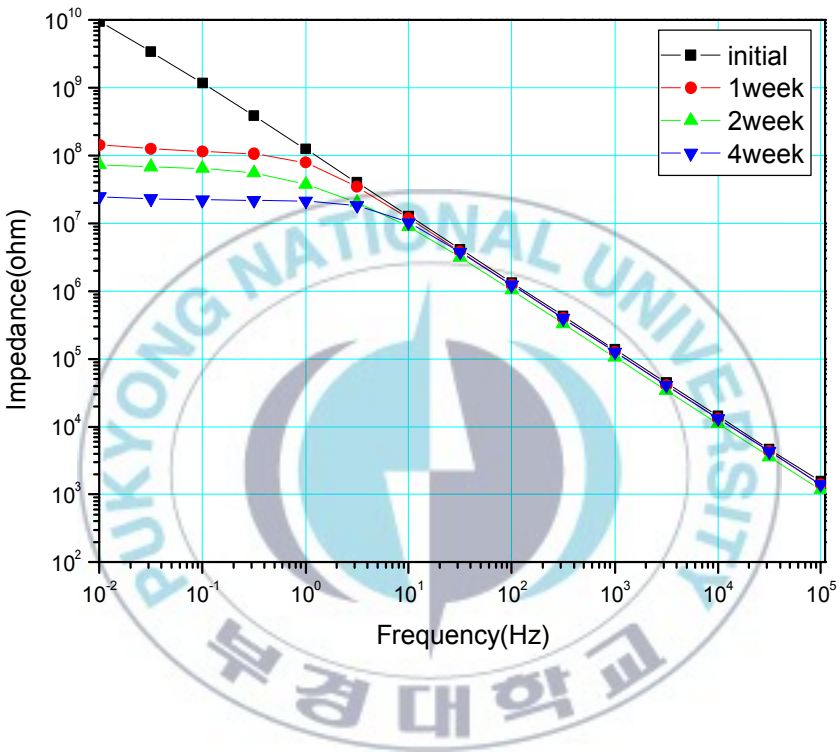


Fig. 29. Body plot for PANI-CSAT.

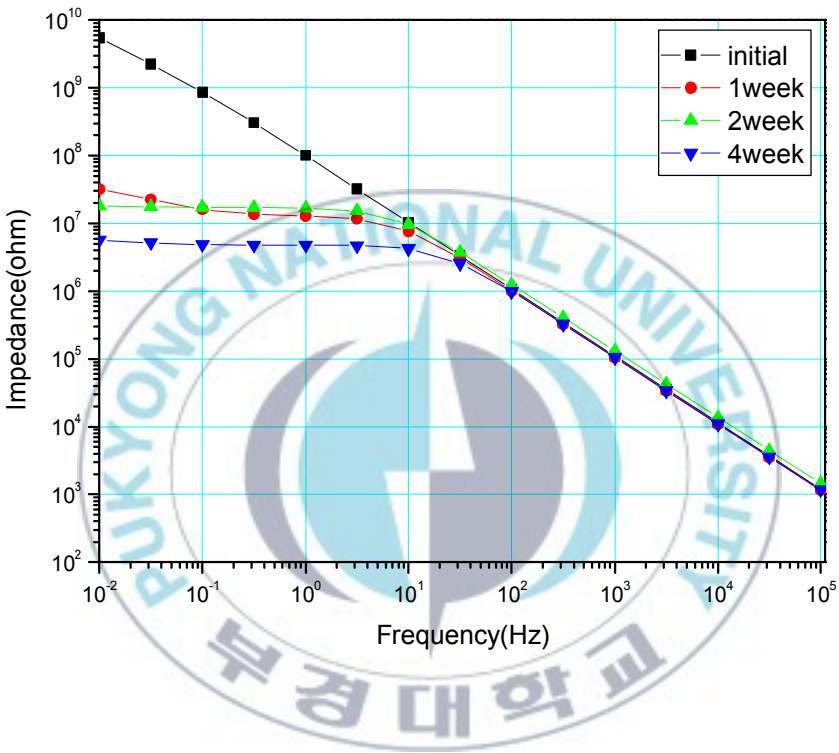


Fig. 30. Body plot for PANI-SDBS.

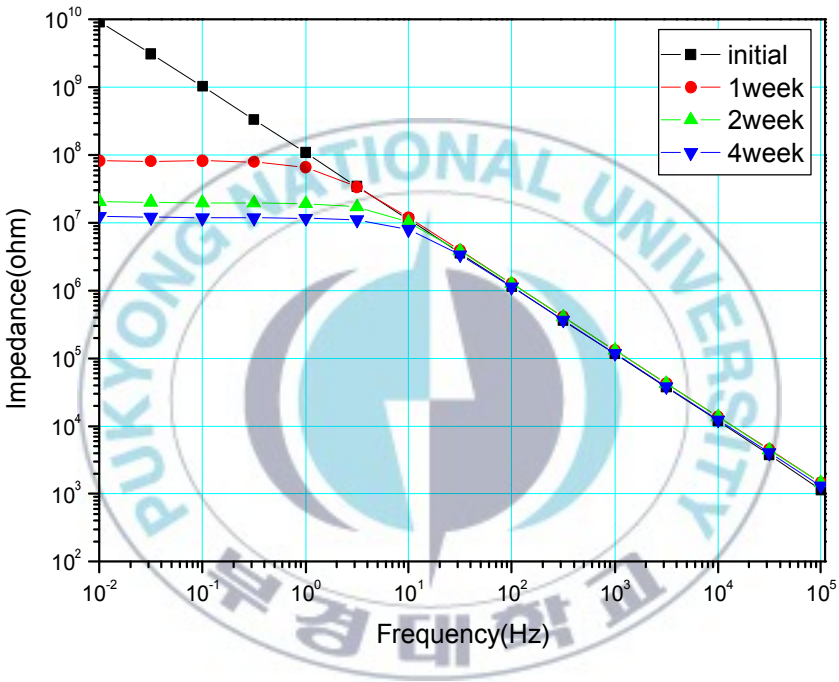


Fig. 31. Body plot for PANI-SDBST.

제 5 장. 결 론

- 본 연구에서는 $TiCl_4$ 전구체를 이용하여 이산화 티타늄을 합성하였다. 그 중, 가수분해와 수열합성법을 이용한 합성법을 통해 비교적 온화한 조건에서 20㎚ 이하의 결정입자를 가지는 나노 이산화 티타늄을 합성하였고, 폴리아닐린은 도판트(SDBS, CSA, HCl)와 산화제인 ammonium persulphate(APS)를 이용하여 아닐린를 chemical oxidative polymerization 하여 합성하였다.

- 합성 된 폴리아닐린과 이산화 티타늄을 포함한 폴리아닐린은 에폭시 수지에 분산시켜 도장함으로써 코팅 도막을 형성하였다. 실험 결과, 이산화 티타늄을 포함한 폴리아닐린을 첨가한 도막은 광택이 줄어 들었고 도막의 접착성 측정 결과 모두 양호한 접착성을 보였다.

- 부식 저항성은 이산화 티타늄을 포함한 PANI-HCl에서 가장 높이 나타났으며 이산화 티타늄을 포함한 폴리아닐린을 이용하여 코팅 하였을 경우 이산화 티타늄을 포함 하지 않은 것 보다 높은 저항을 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

- 이는 폴리아닐린으로 인한 장벽효과가 증대와 금속표면에 부동태막 형성에 의한 것으로 사료 되며 특히 이산화 티타늄의 첨가는 p-n junction을 형성하여 방식성능을 향상 시킨 것으로 사료 된다.

- 본 실험은 중금속 대체소제로서 현재 각광 받고 있는 전도성 고분자인 폴리아닐린과 무기산화물인 이산화 티타늄을 이용하여 도막을 형성하였을 때 부식방지 효과가 있음을 확인 하여 중금속으로 인한 환경오

염을 방지할 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. S. Nishibayashi, S. Hideshima, and M. Takada, “Performance of Concrete in Marine Environment”, A. Con. Ins., 481, 109 (1988)
2. Schuchardt U., Sercheli R., Matheus Vargas R., Transesterification of vegetable oils. a Review. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.
3. Garacia C.M, Teixeira S,Marciniuk L.L,Schuchardt U. Transesterification of Soyvean oil catalyzed by sulfated zirconia. Bioresource Technol 99(2008)6608-6613.
4. Kiss A.A., Dimian, A.C, Rothenbdrg,G., 2006 Solid acid catalyst for Biodiesel production-Towards Sustainable Energy. Adv.Synth catal, 348,75-81.
5. 장혜현, 2008 Emergy Analysis of Biodiesel Using Rape Oil.
6. Chai F, CaO F, Zhai F, Chen Y, Wang X, Su Z. Transesterification of Vegetable oil to Biodiesel using a Hetero-Polyacid Solid Catalyst. DOI:10.1002/adsc.200600419
7. G.D. Yadav, J.J Nair, Microporous and Mesoporous Materials. 33(1999)1-48.
8. Zhicai W., Hengfu S., Wanni Z., Jinsheng G., Catalysis of SO_4^{2-}/ZrO_2 Solid acid for the liquefaction of coal. Fuel 88 (2009) 885-889.
9. 정충섭, 동종인, 바이오디젤 및 바이오디젤 혼합 연료의 산화특성 I Journal of Korean ind. Eng. chem., Vol. 18, No. 3, June 2007, 284-290
10. T.A. Skotheim, “Hand Book of Conducting Polymers” Dekker, Newyork(1986)
11. H.W. Rhee, C.Y. Kim, Polymer Science and Technology, 2(3), 149 (1991)

12. H. Naarmann, N. Theophilou, Synth. Met., 22, 1 (1987)
13. Mengoli, 1981, J.Applied polymer Science, 26, 4247.
14. Musiani, 1984, J.Applied polymer Science, 29, 4433-38.
15. G.Mengoli, M M. Musiani and G. Zotti, J. Electroanal. chem., 202, 1986, 217-30.
16. X. Tiang, A.MacDiarmid and A. Epstein, Bull. Am. Phys. Soc., 36, 427. (1991)
17. Y. Wei, K. F. Hsueh, S. Nagy, A. RAY, A. G. MacDiarmid, J. Dykins, A. J. Epstein, G. E. Wnek, Master. Res. Soc. Symp.
18. K.S.Ryu, "Characterization of Metallic Polyaniline induced by Chemical Doping and Physical Processing", Yunsei univ.(1995), p.1-21.
19. D. Berry and W. David, "Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating", J. Electrochemical Soc., 132, 1022-1026 (1985).
20. J. Reut, A. Opik, and K. Idla, "Corrosion Behavior of Polypyrrole Coated Steel", Synth. Met., 102, 1392-1393 (1999).
21. E. Ruckenstein and J. S. Park, "Polythiophene and Polythiophene-Based Conducting Composites", Synth. Met., 44, 293-306 (1991).
22. N. Ahmad and A. G. Macdiarmid, "Inhibition of Corrosion of steels with the Exploitation of Conducting Polymers", Synth. Met., 78, 103-110 (1996)
23. A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsen, and S. Ylasaari, "Polyaniline/Epoxy Coating with Good Anti-Corrosion Properties", Synth. Met., 85, 1333-1334 (1997).
24. P. Li, T. C. Tan, and J. Y. Lee, "Corrosion Protection of Mild Steel by Electroactive Polyaniline Coatings", Synth. Met., 88, 237-242 (1997)
25. R. Rajagopalan and J. O. Iroh, "Characterization of Polyaniline Polypyrrole Composite Coatings on Low Carbon Steel", App. Sur. Sci.,

218, 58-69 (2003).
26. L. T. Seinjr, Y. wei, and S. A. Jansen, “The Role of Adsorption of Aniline Trimers on the Corrosion Inhibition Process“, Com. Polym. Sci., 11, 83-88 (2001).
27. A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsen, and S. Ylasaari, “Polyaniline/Epoxy Coatings with Good Anti-Corrosion Properties”, Synth. Met., 85, 1333-1334 (1997)
28. D. Fuente, J. Simancas, and M. Morcillo, “Effect of Variable Amounts of Rust at the Steel/Paint Interface of the behaviour of Anticorrosive Paint System”, E. Sci., 46, 241-249 (2003).
29. M.D Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M.Nastasi, E. Santaceraria. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 239(2005)111-115.
30. KS M 2413 지방 및 오일 유도체-지방산 메틸에스테르(FAME)-에스테르 및 리놀렌산 메틸에스테르 함량 분석 방법. 한국표준협회
31. K. Jacobson, R. Gopinath., L.C. Meher., A.K. Dalai Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. Applied Catalysis B: Environmental (2008).
32. S. yinyong., M. shengqian., D yunchen., Y. lina., W. shichao., Solvent-Free preparation of Nanosized Sulfated Zirconia with Bronsted Acidic sites from a Simple Calcination. Journar of Physical chemistry B.
33. S. Radhakrishnan, C. R. Siju, Electrochemica Acts., 54, 1249-1254 (2009)

감사의 글

대학원 생활을 시작한지 벌써 2년이라는 시간이 흘러 졸업을 맞이하게 되었습니다. 학부 3학년일 때 실험실에 들어와서 생활 한 것이 엊그제 같은데 벌써 졸업이라고 생각하니 시원섭섭하네요. 이렇게 무사히 졸업을 할 수 있었던 것은 옆에서 항상 힘이 되어주신 교수님들과 선·후배님들의 덕분인 것 같습니다. 우선 아낌없는 가르침과 믿음으로 저를 대하여 주신 이근대 교수님, 부족한 저를 여기까지 이끌어 주셔서 정말 감사합니다. 교수님의 믿음에 아직 모두 보답을 드리진 못하였지만 그 믿음이 헛되지 않는 제자가 되도록 노력하겠습니다. 그리고 학부, 대학원 졸업이 끝나는 순간까지 아낌없는 조언과 가르침을 주신 모든 교수님들께 진심으로 감사합니다.

처음 실험실에 들어오던 날 따뜻하게 맞이해주신 상근선배, 두철선배, 진웅선배, 태희선배, 유진이, 많은 관심과 조언을 주신 졸업선배님들 그리고 졸업 전까지 함께 해온 진욱선배, 주호, 현정이 모두에게 감사하다는 말을 전하고 싶고, 부식방식 실험실과 표면 실험실, 촉매 실험실 등 모두에게 감사하다는 말을 전하고 싶습니다.

이렇게 고마운 사람들을 생각해보니 끝이 없는 것 같네요. 제 주변의 모든 분들에게 감사의 말을 다시 전하며 마지막으로 아버지, 어머니, 동생에게는 사랑한다는 말을 남기고 싶습니다.

8년간의 대학 생활을 이 논문으로 종지부를 찍는다고 생각하니 많은 아쉬움이 남지만 앞으로의 삶이 더 많이 남았기에 아쉬움 없는 삶을 위해 더욱 열심히 노력하며 살아가겠습니다. 감사합니다.

이 상진 올림