

PEDOT:PSS/그래핀 코팅된 폴리아미드/폴리우레탄 혼방 편직물 기반의 전기전도성 텍스타일 제조

LUO YUZI · 조길수[†]
연세대학교 의류환경학과

Fabrication of Electroconductive Textiles Based Polyamide/Polyurethane Knitted Fabric Coated with PEDOT:PSS/Non-oxidized Graphene

Yuzi Luo and Gilsoo Cho

Dept. of Clothing & Textiles, Yonsei University, Seoul, Korea

Abstract: We proposed a simple process of creating electroconductive textiles by using PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))/non-oxidized graphene to coat polyamide or polyurethane knitted fabric for smart healthcare purposes. Electroconductive textiles were obtained through a coating process that used different amounts of PEDOT:PSS/non-oxidized graphene solutions on polyamide/polyurethane knitted fabric. Subsequently, the surface, electrical, chemical, weight change, and elongation properties were evaluated according to the ratio of PEDOT:PSS/non-oxidized graphene composite(1.3 wt%:1.0 wt%; 1.3 wt%:0.6 wt%; 1.3 wt%:0.3 wt%) and the number of applications(once, twice, or thrice). The specimens' surface morphology was observed by FE-SEM. Further, their chemical structures were characterized using FTIR and Raman spectroscopy. The electrical properties measurement (sheet resistance) of the specimens, which was conducted by four-point contacts, shows the increase in conductivity with non-oxidized graphene and the number of applications in the composite system. Moreover, a test of the fabrics' mechanical properties shows that PEDOT:PSS/non-oxidized graphene-treated fabrics exhibited less elongation and better ability to recover their original length than untreated samples. Furthermore, the PEDOT:PSS/non-oxidized graphene polyamide/polyurethane knitted fabric was tested by performing tensile operations 1,000 times with a tensile strength of 20%. Consequently, sensors maintained a constant resistance without noticeable damage. This indicates that PEDOT:PSS/non-oxidized graphene strain sensors have sufficient durability and conductivity to be used as smart wearable devices.

Key words: polyamide/polyurethane knitted fabric (폴리아미드/폴리우레탄 혼방 편직물), PEDOT:PSS, non-oxidized graphene (비산화그래핀), sheet resistance (면저항), elongation properties (연신특성)

1. 서 론

World Health Organization([WHO], 2015)의 <고령화와 건강에 관한 세계보고서>에 따르면 전 세계 인구의 고령화 문제는 더욱 심각해지고 있으며, 전체 인구 중 60세 이상 인구의 비율은 2050년 약 20억 명에 달할 것이다. 고령사회의 헬스케어는 노인의 건강한 삶에 집중해야 한다(Kim, 2018). 고령자들 사이에서 장소와 시간의 제한 없이 자신의 생리 상태를 모니터링(monitoring)할 수 있는 장치에 대한 요구가 증가하고 있다. 웨어러블 장치(wearable devices)와 사물인터넷 기술(internet of

things)은 고령자들이 장소와 시간의 제한 없이 실시간으로 자신의 신체 상태를 모니터링할 수 있게 해주는 한편 고령화로 인한 국가적 차원의 의료 부담 증가 및 의료 시설 부족과 인력난 등의 문제 완화에도 도움을 줄 수 있다(Jang & Cho, 2019).

그리고 코로나 바이러스(COVID-19)로 인해 사람들의 생활 방식 또한 새롭게 변화하고 있다. 사람들이 외출을 최대한 피하기 때문에 홈 피트니스와 인간-기계가 상호 작용하는 게임 애플리케이션의 인기는 날이 갈수록 높아지고 있다. 인체 동작 측정용 스마트 웨어러블 장치는 사람들이 집에서 헬스 코치의 지도 없이 스스로 신체의 움직임을 측정하고 운동 중 신체 상태와 바른 운동 자세를 확인하면서 자세를 교정할 수 있게 돕는다. 따라서 스마트 웨어러블 장치에 대한 소비자들의 요구는 계속해서 증가할 것으로 보이며 스마트 웨어러블 센서를 개발하기 위한 연구가 시급하다.

의류에 통합된 전기전도성 텍스타일(e-textile)은 유연성, 가벼움, 탄력성 및 인체와의 손쉬운 상호작용으로 전자 부품을 의류에 통합된 전통적인 스마트 의류 기술의 한계를 해결할 수

[†]Corresponding author; Gilsoo Cho

Tel. +82-2-2123-3104, Fax. +82-2-312-8554

E-mail: gscho@yonsei.ac.kr

© 2022 Fashion and Textile Research Journal (FTRJ). This is an open access journal. Articles are distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

있다(Xie et al., 2016). 전기전도성 텍스타일은 인체의 동작에 방해가 되지 않기 위해 신축성 재료에 적용되어야 한다. 본 연구에서는 금속과 같이 딱딱한 재료 대신 유연성과 고탄성을 가진 텍스타일을 기반으로 한 전기전도성 텍스타일을 개발하였다.

유연한 텍스타일에 전기전도성을 부여하기 위하여 사용되는 물질로는 주로 금속계 물질(metal), 탄소동소체(allotrope of carbon), 전도성 고분자(intrinsically conductive polymers, ICPs) 등이 있다. 그중에서 전도성 고분자인 PEDOT(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))은 우수한 전기전도도, 물리적 안정성, 투명도 및 유연성으로 인해 전기전도성 텍스타일 분야에서 광범위하게 사용되고 있는 유기 전도성 고분자이다. 하지만 PEDOT는 물에 녹지 않는 한계를 가지고 있어 이를 해결하기 위해 PSS(Poly(styrenesulfonate))와 이온 가교시키는데 PSS의 긴 사슬 구조로 인해 PEDOT에 PSS를 추가하면 PEDOT 전하 이동이 제한되기 때문에 폴리머의 안정성과 가공성을 촉진할 수 있지만 전도도에 부정적인 영향을 미친다(Du et al., 2018). 이러한 문제를 해결하기 위해 그래핀, 산화그래핀(GO), 환원된 산화그래핀(RGO)과 같은 전도성 나노 충전제를 포함하는 2차 도핑(doping)을 시행하여 PEDOT:PSS의 전도도를 향상시킬 수 있다(Adekoya et al., 2021). PEDOT:PSS 용액에 그래핀을 추가하면 PEDOT와 PSS 사슬 사이의 쿨롱인력(coulomb attraction)을 더욱 약화시키고 PEDOT:PSS의 전기전도도를 개선할 수 있다(Xiong et al., 2015).

최근 PEDOT:PSS/Graphene의 전기적 특성에 대한 연구는 대부분 PEDOT:PSS와 환원된 산화그래핀 또는 산화그래핀의 조합에 집중되었다. 그러나 전기전도성 재료에서 박리된 비산화그래핀을 복합 첨가제로 활용한 보고는 거의 없다(Xiong et al., 2015). 그래핀의 특성은 제조 방법에 따라 다르게 나타난다. 그래핀을 물에 더 잘 분산시키기 위해 그래핀을 산화하는 연구가 다양하게 이루어지고 있으나 산화그래핀의 탄소 원자들 사이 sp^2 결합이 깨지면 전기적 특성은 열악해진다. 따라서 산화그래핀의 탄소 원자들 사이 sp^2 결합을 환원시킨 후 얻은 환원된 산화그래핀을 전극(electrode) 재료로 적용하는 연구는 무리 없이 진행되고 있다. 다만 환원된 산화그래핀의 경우 대량 생산 시 산화 공정의 위험성이 높고, 산화 및 세척 과정에서 많은 폐기물이 생산되는 단점이 있다. 산화그래핀과 환원된 산화그래핀 외에 흑연의 비산화 박리법(non-oxidative exfoliation)에 의해 생성된 비산화그래핀도 우수한 전기적 재료이다. 비산화

화 박리법은 비산화성 박리 과정에는 산화 단계가 없어 돌이킬 수 없는 sp^2 구조 손상을 피할 수 있다는 점에 착안해 고안된 방법으로, 이렇게 생산된 그래핀은 본연의 특성을 최대한 유지한다는 장점이 있다(Liu & Xue, 2015).

편직물은 신축성, 보온성, 통풍성, 다공성, 내추성 등의 장점이 있다(Wang et al., 2016). 편직물의 신축성은 편직물의 독특한 구조에서 나온 것이기도 하지만, 폴리우레탄 및 나일론과 같은 고탄성 섬유를 사용함으로써 더욱 극대화된다. 편직물은 독특한 직물 구조에 폴리우레탄 및 나일론과 같은 고탄성 섬유의 사용이 더해짐으로써, 착용 가능한 전기전도성 텍스타일에 사용하기에 이상적인 기반 직물이다. 따라서 인체의 움직임에 방해가 되지 않아야 하는 웨어러블 장치에 사용하기 적합하다.

이를 위해 본 연구에서는 PEDOT:PSS에 비산화그래핀을 첨가하여 전도도를 향상시키고자 하며 전도도가 향상된 PEDOT:PSS/비산화그래핀 물질을 활용하여 폴리이미드/폴리우레탄 혼방 편직물에 코팅 처리함으로써 이를 전기전도성 텍스타일에 적용하고자 한다. 이때 폴리이미드/폴리우레탄 혼방 편직물에 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체를 다양한 농도비로 처리하여 전기전도성을 부여하며 전기적 특성과 우수한 유연성, 안정성을 가지도록 한다. 제작한 시료를 이용하여 전기적 특성, 표면 특성, 화학 구조적 특성 분석을 실시하고 텍스타일 센서에 적용 가능성을 확인하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1. 재료

본 연구에서 사용된 기반 직물은 Anruda Co.(People's Republic of China)에서 구매한 30% 폴리우레탄과 70% 폴리이미드 혼합 편직물(Table 1)이다. 기반 편직물에 전기전도성을 부여하기 위한 시약은 Mexplorer Co.(Republic of Korea)에서 구매한 유기용매에 그래핀 파우더가 분산된 비산화그래핀(G-ink, 1.0 wt%)(Table 2)과 Sigma-Aldrich(United States of America)에서 구매한 1.3 wt%의 PEDOT:PSS 용액이다(Table 3).

2.2. 시료 제조

Fig. 1에서 시료의 제작 과정을 나타낸다. 전기전도성 텍스타일 제작을 위하여 PEDOT:PSS 용액과 3가지 농도의 비산화그

Table 1. Specification of the fabric material used in this study

Fabric material	Structure of woven fabrics	WPI	CPI	Thickness (mm)	Weight (g/m ²)	Melting point (°C)
70% Polyamide, 30% Polyurethane	Weft Knitting	21	76	0.46	210	170

Table 2. Specification of the non-oxidized graphene ink(1.0wt%) in this study

Solvent	Concentration (mg/ml)	Thickness of graphene (nm)	Lateral size of graphene sheet (μm)	Specific resistance (Ωm)	Viscosity (Pa·s)
PM(1-methoxy-2-propanol), DMF(dimethyl formamide)	10	avg. < 5	avg. > 2-3	~2 × 10 ⁻⁵	~500 (~500,000 cP)

Table 3. Specification of the PEDOT:PSS(1.3 wt%) in this study

Contents	Concentration (mg/ml)	Conductivity	Density	Melting point	Initial boiling point
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonicacid)	13	1 S/cm	1 g/cm ³	0°C	100 (at 1013 hPa)°C

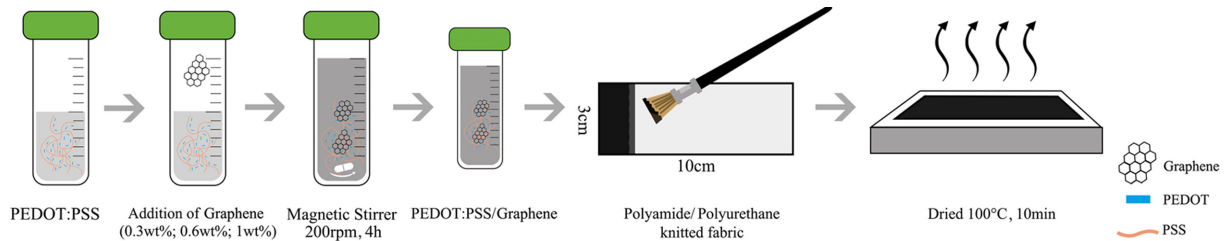


Fig. 1. Procedure of specimen fabrication.

래핀을 혼합하여 시약으로 사용하였다. 10 ml의 PEDOT:PSS (1.3 wt%)에 10 ml의 농도가 다른(0.3 wt%, 0.6 wt%, 1.0 wt%) 비산화그래핀 용액을 추가하였다. PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체를 30분 동안 철저히 초음파 처리하고 실온에서 1시간 동안 마그네틱스터링(magnetic stirring)하였으며, 3가지의 혼합 용액을 제조하였다. 각각의 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체는 비산화그래핀 농도별로 20 ml씩 준비하였다.

그래핀 농도별로 제조한 3가지 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체(1.3 wt%:1.0 wt%; 1.3 wt%:0.6 wt%; 1.3 wt%:0.3 wt%)를 크기가 3 cm × 10 cm인 기판 직물에 브러쉬페인팅법(brush-painting method)으로 각각 코팅하였다. 이때 각 기판 편직물에 처리된 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체의 양(amount)은 20 ml이다. 코팅한 후 핫플레이트(hot plate)를 이용하여 100°C로 10분 가열 처리를 통해 건조하고, 건조한 후 다시 코팅하는 과정을 반복하여 1회, 2회, 3회 코팅하였다.

최종적으로 총 9종의 전기전도성 텍스타일이 제작되었으며, 코팅된 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체의 농도와 코팅 횟수

Table 4. Treatment conditions of the treated specimens

Sample name	Ratio of PEDOT:PSS (10 ml)	Ratio of graphene (10 ml)	Number of coating	Heat treatment
P1	1.3 wt%	-	1	100°C, 10 min
G2	-	1.0 wt%	1	
PG1			1	
PG2	1.3 wt%	1.0 wt%	2	
PG3			3	
PG4			1	
PG5	1.3 wt%	0.6 wt%	2	
PG6			3	
PG7			1	
PG8	1.3 wt%	0.3 wt%	2	
PG9			3	

에 따라 각각 PG1, PG2, PG3, PG4, PG5, PG6, PG7, PG8, PG9으로 명명하였다. 제작된 시료의 제작 조건은 다음과 같다 (Table 4).

2.3. 전기적 특성 측정

PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체의 비산화그래핀 농도와 코팅 횟수에 따른 시료의 전기적 특성을 비교하기 위하여 시료 P1, G2, PG1, PG2, PG3, PG4, PG5, PG6, PG7, PG8, PG9의 면저항(Ω /sq, sheet resistance)을 측정하였다. 4 Point Probe 면저항 측정기 CMT-SR1000N(AiT Co., Ltd. Republic of Korea)를 사용하였다. 이때 시료의 크기는 3 cm × 10 cm 크기로 준비하여 접촉면에서 측정하였다. 이와 같은 과정을 같은 시료에 5번 반복 측정하여 평균 면저항을 계산하여 시료의 전기적 특성 데이터로 사용하였다.

2.4. 표면 특성 분석

시료의 표면 특성은 전기전도성 텍스타일 응용 분야에서 매우 중요한 바 시료의 표면 특성을 분석하고자 한다. 전계방출형 주사전자 현미경(field emission scanning electron microscope)은 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체의 표면 형태를 평가하는 데 유용한 기술이다. 시료의 표면 특성을 분석하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6701F, JEOL Ltd)을 사용하였다.

2.5. Raman 분석

PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체가 코팅된 시료의 화학 구조적 특징을 분석하기 위하여 세 가지의 시료 G2, P1, PG3와 세 가지의 시약 PEDOT:PSS 용액, 비산화그래핀 용액, PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체에 대해 라만 분석(raman spectroscopy)을 실시하였다.

2.6. FT-IR 분석

PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체가 처리된 시료의 화학 구

조, PEDOT:PSS와 비산화그래핀 사이에 발생하는 상호반응을 연구하기 위하여 세 가지의 시료 G2, P1, PG3와 세 가지의 시약 PEDOT:PSS 용액, 비산화그래핀 용액, PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체에 푸리에 변환 적외선 분광법(fourier transforminfrared spectrometer)을 사용하였다.

2.7. 인장 특성 평가

코팅된 기반 직물이 직물의 기계적 특성에 어떤 영향을 미치는지 조사하기 위해 처리된 직물의 연신 특성(elongation properties) 및 회복 특성(recovery properties) 실험을 진행하였고 ASTM D2594-04([ASTM International], 2004)를 사용하여 실험을 수행하였다. PEDOT:PSS에 첨가하는 비산화그래핀의 농도와 코팅 횟수에 따른 코팅된 시료는 9개, P1, G2, PG0 총 12개 시료를 준비하였다. 이때 시료는 ASTM D6614-2007([ASTM International], 2011)에 따라 10.0 cm × 3.5 cm 크기로 준비하였다. 12개 시료를 행거 장치에 설치하고 직물에 1.82 kg(4l bf)의 장력을 제공한 후 5분 동안 유지하였다. 5분 후 장력을 제거하고 20분 후 시료를 행거에서 제거하였다. 직물의 신축 특성(elongation properties)을 반영하는 스트레치(stretch)율은 아래 공식(1)을 이용하여 계산하였으며, 직물의 회복 특성(recovery properties)을 반영하는 직물 성장(growth)률은 아래 공식(2)을 사용하여 계산하였다.

$$Fabric\ Stretch,\ percent = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 100 \tag{1}$$

l_0 : 최초 길이
 l_1 : 하중을 추가한 후의 길이

$$Fabric\ Growth,\ percent = \frac{l_2 - l_0}{l_0} \times 100 \tag{2}$$

l_0 : 최초 길이
 l_1 : 하중을 제거한 후의 길이

2.8. 전기전도성 텍스타일의 성능 평가

본 연구에서 개발하는 PEDOT:PSS/비산화그래핀 전기전도성 텍스타일이 스마트 웨어러블 장치에 적용 가능한지 확인하기 위하여 전기전도성 텍스타일의 내구성 실험을 실행하였다. 전기전도성이 가장 좋은 시료는 PG3로, PG3의 반복된 스트레칭(20%) 및 릴리스(0%)에 대한 전기적 특성은 1 Hz의 변형 주파수에서 시료에 20%의 변형을 가하면서 1,000번의 인장을 반복하고 시료의 저항값을 기록함으로써 조사되었다.

3. 결과 및 논의

3.1. 전기적 특성 분석

PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체가 코팅된 시료의 면저항값(Ω/sq , sheet resistance)을 측정한 결과(Table 5), 그 범위는 66.5~7700.2 Ω/sq 로 나타났다(Table 5). 시료별 면저항값을 살펴보면, 시료 PG3가 66.5 Ω/sq 로 가장 낮은 값을 보였으며, PG7

Table 5. Sheet resistance of treated specimens

Sample name	Sheet resistance	
	Mean (Ω/sq)	Standard deviation
P1	25061.6	2368.71
G2	28023.8	1567.90
PG1	178.8	11.70
PG2	96.8	3.67
PG3	66.5	1.94
PG4	1030.5	10.13
PG5	225.4	4.60
PG6	124.7	2.69
PG7	7700.2	71.04
PG8	642.6	9.50
PG9	366.5	6.90

이 7700.2 Ω/sq 로 가장 높은 값을 보였다. PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체가 코팅된 시료의 대조를 통해 시료 P1의 면저항값은 25061.6 Ω/sq 로 나타났으며, 시료 G2는 28023.8 Ω/sq 로 나타났다. 처리된 시료 중에서 면저항값이 가장 낮은 시료(PG3)는 순 비산화그래핀이 코팅된 시료(G2)와 순 PEDOT:PSS 코팅된 시료(P1)보다 약 379배 감소한 것으로 나타났다.

PEDOT:PSS/비산화그래핀을 코팅한 시료의 면저항값은 비산화그래핀의 농도가 높아짐에 따라 낮아졌다. 1회 코팅한 경우 시료 PG1, PG4, PG7을 비교하면 PG7의 경우 면저항값이 약 7700.2 Ω/sq 였으나, PG1의 경우 약 178.8 Ω/sq 까지 낮아졌다. 2회 코팅한 경우 시료의 면저항값은 비산화그래핀의 농도가 0.3 wt%일 때 약 642.6 Ω/sq 에서 1.0 wt%일 때 약 96.8 Ω/sq 까지 낮아졌다. 3회 코팅한 경우 시료의 면저항값은 비산화그래핀의 농도가 0.3 wt%, 0.6 wt%, 1.0 wt%일때 각각 366.5 Ω/sq , 124.7 Ω/sq , 66.5 Ω/sq 로 나타났다. 이를 통해 PEDOT:PSS/비산화그래핀을 코팅한 시료의 전기저항값은 비산화그래핀의 농도가 증가함에 따라 낮아짐을 알 수 있었다. 더 많은 그

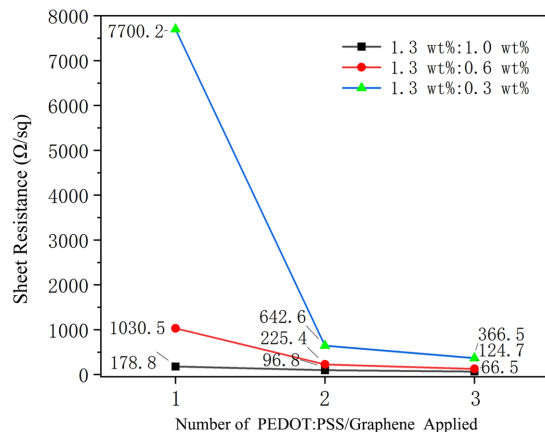


Fig. 2. Sheet resistance of treated specimens.

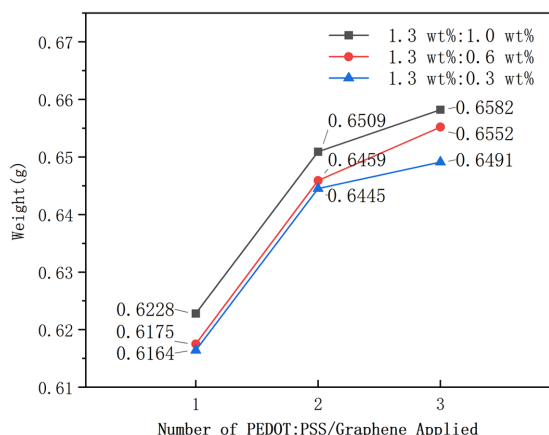


Fig. 3. Weight of treated specimens.

래핀의 첨가로 인해 PEDOT:PSS는 원래의 코일 구조에서 더욱 펼쳐진 시슬 구조로 변하게 되기 때문이다(Sayyad et al., 2021).

코팅 횟수가 증가함에 따라 전기전도성 물질의 양도 증가하므로 시료의 면저항값이 낮게 나타났다. 그래핀의 농도가 1.0 wt%인 경우 시료 PG3가 66.5 Ω/sq로 가장 낮은 면저항값을 보였으며, 이는 시료 PG1에 비해 112.3 Ω/sq 감소한 값이다. 그래핀의 농도가 0.6 wt%인 경우 시료 PG6의 면저항값은 124.7 Ω/sq로 나타났으며, 이는 시료 PG4에 비해 905.8 Ω/sq 감소한 값이다. 그래핀의 농도가 0.3 wt%인 경우 시료 PG9, 시료 PG8, 시료 PG7의 면저항값은 각각 366.5 Ω/sq, 642.6 Ω/sq, 7700.2 Ω/sq로 나타났다.

결과적으로 PEDOT:PSS에 비산화그래핀을 첨가하는 것은 PEDOT:PSS의 전기전도도 향상에 크게 기여할 수 있다(Fig. 2). 비산화그래핀의 농도와 복합제의 코팅 횟수의 증가에 따라 전기저항값은 감소하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 1회 코팅과 2회 코팅 사이에서 전기저항값이 급격한 감소하였지만, 2회 코팅과 3회 코팅 사이에서 관찰된 전기저항값의 차이는 1회 코팅과 2회 코팅 사이에서만 극적이지 않았다. 이는 PEDOT:PSS/그래핀의 침투가 처음 1회 코팅과 2회 코팅 과정에서 대부분 달성되었으므로 3회 코팅 시 직물 표면에 부착할 수 있는 양이 상대적으로 줄어들기 때문이다(Fig. 3).

3.2. 표면 특성 분석

시료의 표면 코팅 상태를 분석한 결과(Fig. 4)에서 흰색의 처리하지 않은 폴리아미드/폴리우레탄 혼방 편직물과 검은색의 코팅된 시료가 보인다. 각 시료별로 관찰하면, 비산화그래핀의 농도와 코팅 횟수에 따라 시료의 색이 어두워진다.

PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합제가 처리된 9개의 시료(PG1, PG2, PG3, PG4, PG5, PG6, PG7, PG8, PG9)와 P1, G2의 표면의 미세구조는 FE-SEM을 이용해 이미지를 촬영하여 SEM 이미지를 분석하였다(Fig. 5). 먼저 시료 P1의 FE-SEM 이미지

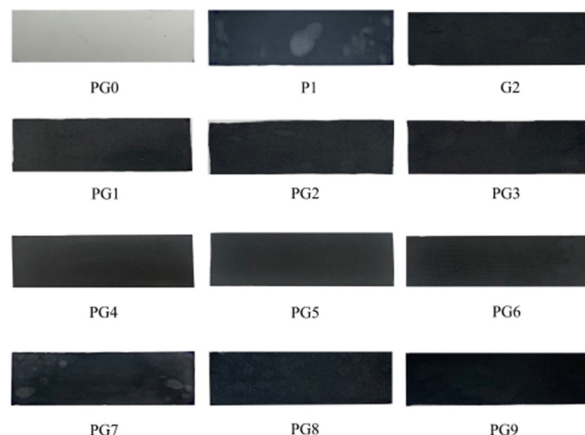


Fig. 4. Samples images.

를 통해 PEDOT:PSS가 세분화된 형태로 섬유 표면에 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 시료 G2의 FE-SEM 이미지를 통해 그래핀이 시트(sheet) 형태로 섬유 표면에 덮인 것을 관찰할 수 있다.

다음으로 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합제가 코팅된 시료의 SEM 이미지를 살펴보면, 폴리아미드/폴리우레탄 혼방 섬유 가닥에 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합제가 덮여 있는 모습을 확인할 수 있다. 이는 폴리아미드/폴리우레탄 혼방 편직물 표면에 전기전도성이 부여된 것이다. PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합제의 형태는 그래핀의 시트에 비해 더욱 응집된 시트 형태로 나타난다. P1의 이미지를 살펴보면 PEDOT:PSS 필름의 매끄러운 단면을 관찰할 수 있는데, PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합제 필름의 경우 그 이미지를 살펴보면 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합제 필름의 표면과 내부에 비산화그래핀 시트가 삽입되어 있음을 알 수 있다. 이는 PEDOT:PSS에 그래핀을 첨가하면 PEDOT:PSS의 층간분리(interlayer separation) 현상이 일어나기 때문이다. 이를 통해 그래핀과 PEDOT:PSS 사이에 π-π 결합(π-π association)이 발생했음을 확인할 수 있다. 강한 π-π 결합으로 인해 증가된 전자의 이동 속도 때문에 그래핀의 농도가 클수록 저항값은 감소하게 된다(Xiong et al., 2015). 복합제 코팅 횟수가 늘어날수록 복합제가 직물 표면에 덮인 면적이 증가하며 섬유의 가닥뿐만 아니라 가닥과 가닥 사이에도 존재함을 관찰할 수 있다. 이것은 코팅 횟수의 증가에 따라 직물의 전도성이 늘어나는 원인 중 하나이다.

3.3. Raman 분석

라만 분광법을 실시한 결과(Fig. 6), 비산화그래핀의 라만 스펙트럼에서 1357 cm⁻¹ (D-peak), 1588 cm⁻¹ (G-peak) 부근에서 명확하게 관찰되었고, 2695 cm⁻¹ 부근에 2D-peak가 약하게 관찰되었다. 2D-peak는 그래핀에서 특징적으로 나타나는 피크로, 2차 산란에 의한 피크이다(Kim et al., 2020). 2D-peak가 G-peak보다 약하게 관찰된 것은 비산화그래핀 잉크에 존재하는

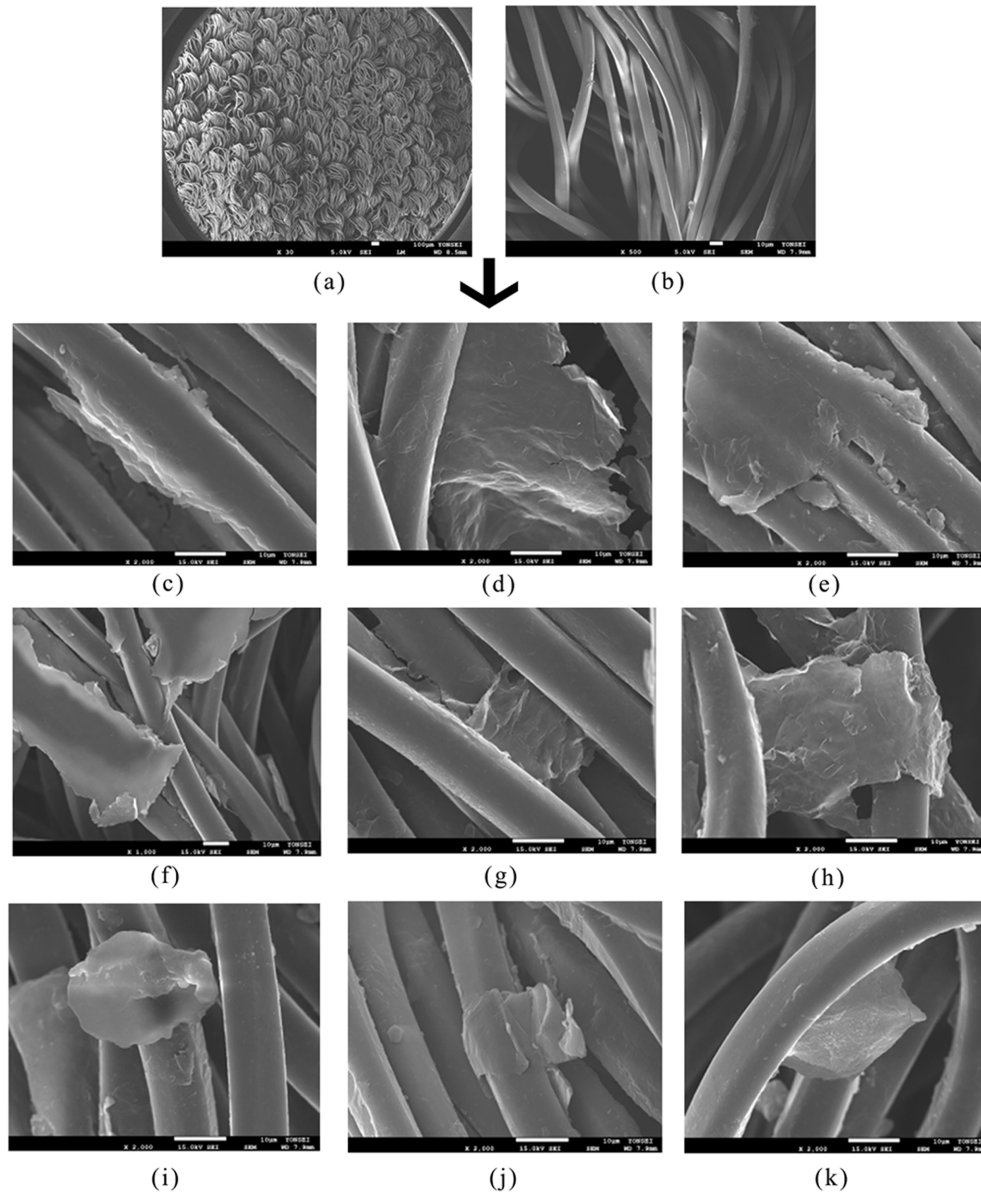


Fig. 5. FE-SEM images of (a),(b)Untreated, (c)PG1, (d)PG2, (e)PG3, (f)PG4, (g)PG5, (h)PG6, (i)PG7, (j)PG8 and (k)PG9; (a)×30, (b) ×500 and (c)-(k) ×2,000.

그래핀 시트의 층수가 높기 때문이다(Ferrari et al., 2006).

PEDOT:PSS의 라만 시프트에서 C=C 반대대칭 신장(antisymmetric stretch)(1565 cm^{-1}), C=C 비대칭인 확장(asymmetric stretch)($1,518\text{ cm}^{-1}$), C=C 대칭적 신장(symmetrical stretch)(1433 cm^{-1}), C-C 단일결합(single bond stretch)(1362 cm^{-1}), C-C 인터링스트레칭(inter-ring stretching)(1263 cm^{-1})에 해당하는 특성 피크를 관찰하였다.

PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체의 라만 시프트에서 1433 cm^{-1} (D-peak), 1566 cm^{-1} (G-peak) 및 2827 cm^{-1} (2D-peak) 피크가 모두 관찰되어 본 연구에서 사용한 비산화그래핀과 PEDOT:PSS가 성공적으로 통합되는 것을 확인하였다. PEDOT:

PSS/비산화그래핀의 피크와 PEDOT:PSS의 피크를 비교했을 때 강도나 위치에 변화가 생기는 까닭은 그래핀과 PEDOT:PSS 간의 상호작용 때문이다(Xiong et al., 2015). 따라서 그래핀의 도입은 PEDOT와 그래핀 간의 강한 π - π 상호작용으로 인해 PEDOT 사슬에 구조적 변화를 유도함을 확인할 수 있다.

시료 PG3의 라만 시프트에서 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체의 특징적인 피크가 나타난 바, 시료 PG3는 기반 편직물에 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체가 제대로 처리된 것이 관찰되어 본 연구에서 사용한 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체가 기반 편직물에 분포함을 확인하였다.

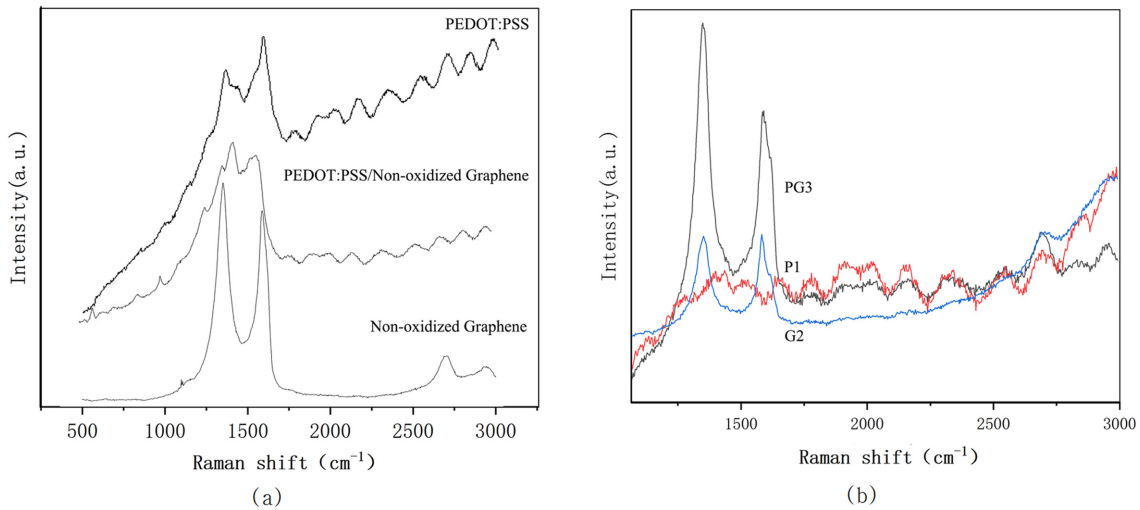


Fig. 6. Raman spectra of treated specimens; (a) PEDOT:PSS, Graphene, PEDOT:PSS/Graphene, (b) P1, G2, PG3.

3.4. FT-IR 분석 결과

비산화그래핀 용액의 FT-IR 분석 결과(Fig. 7)는 1567.19 cm^{-1} 부근에서 C=C에 해당하는 피크가 관찰되었으며 1263.07 cm^{-1} 에서는 C-O-C 피크가 관찰되었다(Zheng et al., 2016).

PEDOT : PSS 용액의 FT-IR 분석 결과는 1522 cm^{-1} 및 1272.49 cm^{-1} 에서의 피크의 경우 5개의 고리(Thiophene Ring)의 C=C 및 C-C 결합에 기인한다. 1126.37 cm^{-1} 부근에서 PSS

의 SO_3H 에 해당하는 피크가 관찰되었다(Du et al., 2018).

PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체의 FT-IR 분석 결과는 주요 PEDOT:PSS, 그래핀의 특징 피크를 유지한다. 방향족 고리에서 전자의 비편재화로 인해 PEDOT:PSS와 그래핀의 FT-IR 결과에서 일부 특징적인 피크가 사라지거나 약간의 위치 이동이 존재하며 PEDOT:PSS의 1522 cm^{-1} 에서 5개의 고리의 C=C에 해당하는 피크가 1500 cm^{-1} 으로 약간 이동한 것을 통해 그래

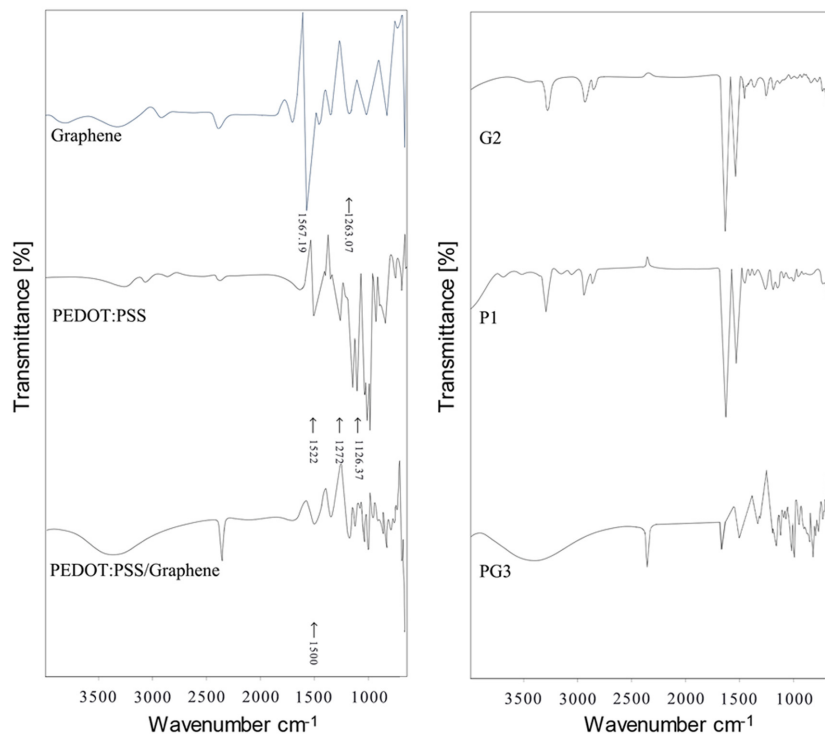


Fig. 7. FT-IR spectra of treated specimens.

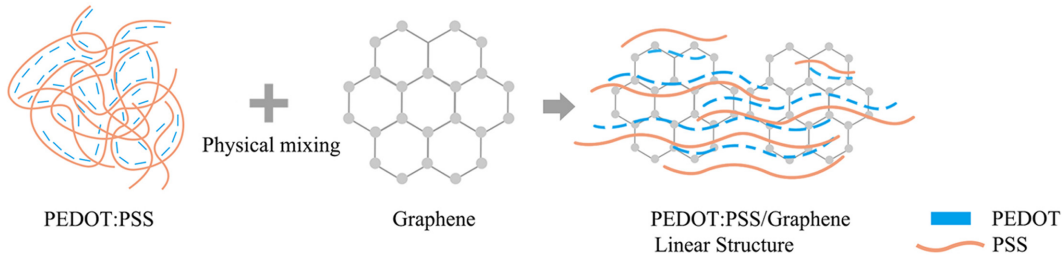


Fig. 8. Schematic representation of composite formation with doping.

핀과 PEDOT:PSS 사이에 π - π 상호작용이 있음을 할 수 있다 (Khasim et al., 2020). 그래핀과 PEDOT:PSS 사이의 π - π 상호작용으로 인해 PEDOT:PSS의 벤조이드(benzoid) 구조가 퀴노이드(qunoid) 구조로 변환하며 코일(coiled) 구조에서 선형(linear)의 형태로 변화한다. PEDOT:PSS/비산화그래핀의 선형 구조는 전자의 이동에 더 유리하게 변하여 전도성이 향상된다 (Fig. 8).

시료의 FT-IR 분석 결과, 시료 P1, G2, PG3는 모두 1200~1750 cm^{-1} 에서 카르보닐기(carbonyl group, C=O)와 아민기(amine group, -NH)에 해당하는 피크가 나타나 우레탄 결합과 같은 폴리우레탄 편직물의 화학적 특성을 확인할 수 있었다 (Trovati et al., 2010). 전도성 처리를 한 시료 PG3의 경우, PEDOT:PSS 및 비산화그래핀의 특징 피크와 유사한 피크가 나타나 시료 PG3는 기반 편직물에 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체가 제대로 처리된 것을 확인할 수 있었다.

3.5. 인장 특성

시료의 인장과 회복 특성을 측정한 결과(Fig. 9), 처리하지 않은 시료의 스트레치(stretch)율이 세로 방향으로 최대 170%에 달할 수 있다. 비산화그래핀과 PEDOT:PSS로 처리된 시료의 스트레치율이 처리하지 않은 시료의 스트레치율에 비하여

감소하였으며, 비산화그래핀과 PEDOT:PSS 처리된 직물의 최대 스트레치율은 세로 방향에서 각각 165% 및 148%였다. 이는 PEDOT:PSS가 직물의 강도를 증가시켜 직물을 더 뻣뻣하게 만들고 신축성은 감소시킨다는 선행 연구 결과와 일치한다 (Tseghai et al., 2020).

PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합제로 처리된 시료들의 스트레치율은 시료 PG7이 가장 높고, 시료 PG3가 가장 낮은 것을 확인할 수 있었다. 성장률은 시료 PG3가 가장 높았고, 시료 PG5가 가장 낮은 것으로 나타났다. 이것은 비산화그래핀이 직물의 신축성을 물리적으로 방해하기 때문이다. 그래핀은 130 GPa의 매우 높은 극한 인장 강도로 인해 인력을 받았을 때 원사가 서로 미끄러지는 것을 방지한다(Lee et al., 2018). 게다가 PEDOT:PSS는 직물의 강도를 증가시켜 직물을 더욱 뻣뻣하게 만들고 신축성은 감소시킨다. 이러한 물리적 간섭으로 인해 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합제로 처리된 시료의 스트레치율이 떨어지는 경향을 보였고, 대부분 원래 길이로 회복되는 능력이 처리하지 않은 시료에 비해 월등했다.

결과적으로 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합제가 처리된 직물의 신축 능력은 일부 상실되었지만 회복 능력은 뛰어났다. 복합제 처리 후 직물의 유연성은 떨어졌지만 여전히 쾌적한 착용감을 제공하는 높은 스트레치율을 보유하고 있으며, 이는 이 전기전

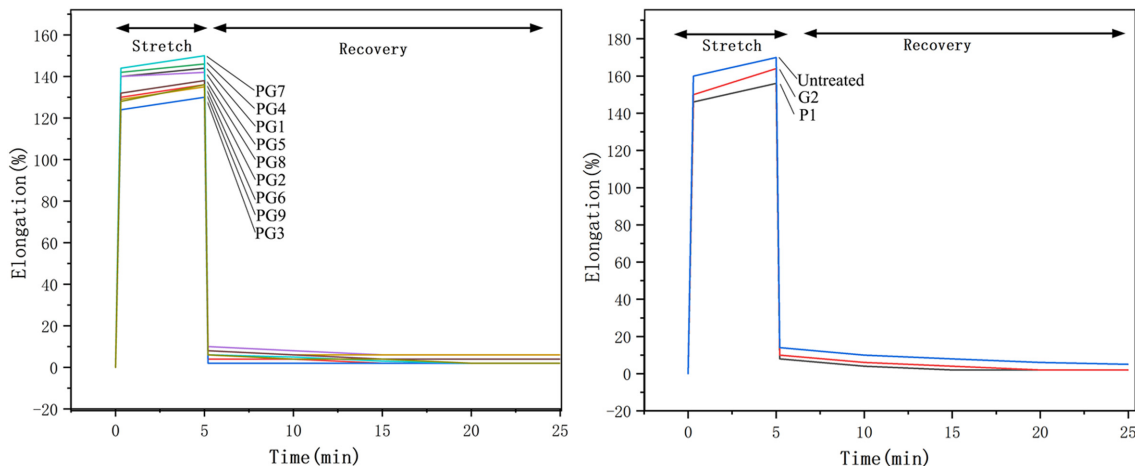


Fig. 9. Stretch and recovery performance of fabrics in wale direction.

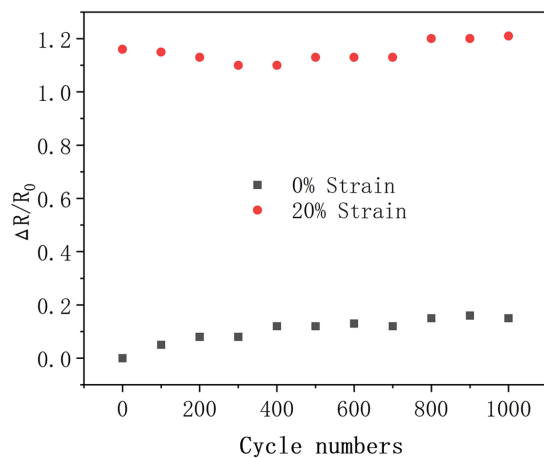


Fig. 10. 1000-cycle Test of the PG3 sensor under 20% strain.

도성 텍스타일이 웨어러블 장치에 적용될 수 있음을 나타낸다.

3.6. 전기전도성 텍스타일의 성능 평가

Fig. 10은 20%의 인장으로 1,000번 인장 동작을 수행하였을 때 나타나는 전기전도도를 보여준다. 시료는 1,000번 인장(20%) 및 릴리스(0%) 반복에 대해 물리적 손상이 발생하지 않고 일정한 저항을 유지하는 것으로 나타났다. 이를 통해 PEDOT:PSS/비산화그래핀 코팅된 시료가 우수한 내구성을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 이렇게 확인한 PEDOT:PSS/비산화그래핀 전기전도성 텍스타일의 우수한 신축성, 내구성, 전기전도성을 기반으로 웨어러블 스트레인센서(strain sensors)에 적용 가능성을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 1.3 wt%의 PEDOT:PSS 용액과 다양한 농도의 비산화그래핀 용액(0.3 wt%, 0.6 wt%, 1.0 wt%)을 혼합하여 폴리아미드/폴리우레탄 혼방 편직물에 코팅 처리함에 따라 전기전도성을 가지는 텍스타일을 제작하였다. PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체가 코팅된 시료 표면 이미지를 통하여 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체 필름의 표면과 내부에 비산화그래핀 시트가 삽입되어 있음을 알 수 있다. Raman 분석과 FT-IR 분석을 통하여 그래핀과 PEDOT:PSS 사이에 상호작용이 있음을 확인하고, 기반 편직물에 PEDOT:PSS/비산화그래핀 복합체가 제대로 처리된 것을 확인하였다. 인장 실험을 통하여 PEDOT:PSS/비산화그래핀이 처리된 후 직물의 유연성이 떨어졌지만 여전히 쾌적한 착용감을 제공할 수 있는 높은 스트레치율을 보유하고 있으며, 이는 이 전기전도성 텍스타일이 스마트 웨어러블 장치에 적용될 수 있음을 나타낸다. 시료는 1,000번 인장(20%) 및 릴리스(0%) 반복에 대해 물리적 손상이 발생하지 않고 일정한 저항을 유지하는 것으로 나타남으로써 스마트 웨어러블 장치에 적용 가능성을 확인하였다. 본 연구를 통해, 비

산화그래핀을 이용하면 PEDOT:PSS의 전기전도성을 향상시킬 수 있고 그래핀의 혼합으로 저항값이 최대 379배의 차이를 보인다는 것을 확인하였다. 고탄성 기반 편직물에 간단한 용액 코팅 공정을 통하여 우수한 신축성, 내구성, 전기전도성을 갖는 전기전도성 텍스타일을 제조한 것에 의의가 있다. 이는 스마트 웨어러블 장치 개발에 필요한 기초 자료가 될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 2019년도 정부 (과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었음(No. NRF-2019 R1F1A1060955).

References

- Adekoya, G. J., Sadiku, R. E., & Ray, S. S. (2021). Nanocomposites of PEDOT:PSS with graphene and its derivatives for flexible electronic applications - A review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 306(3), 2000716. doi:10.1002/mame.202000716
- American Society of Testing Materials. (2004). *ASTM D2594-04 Standard test method for stretch properties of knitted fabrics having low power*. American: ASTM International.
- American Society of Testing Materials. (2011). *ASTM D6614-2007 standard test method for stretch properties of textile fabrics - CRE Method*. American: ASTM International.
- Du, F. P., Cao, N. N., Zhang, Y. F., Fu, P., Wu, Y. G., Lin, Z. D., Shi, R., Amini, A., & Cheng, C. (2018). PEDOT:PSS/graphene quantum dots films with enhanced thermoelectric properties via strong interfacial interaction and phase separation. *Scientific Reports*, 8(1), doi:10.1038/s41598-018-24632-4
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... & Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18), 187401. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401
- Jang, E., & Cho, G. (2019). The classification and investigation of smart textile sensors for wearable vital signs monitoring. *Fashion & Textile Research Journal*, 21(6), 697-707. doi:10.5805/SFTL.2019.21.6.697
- Khasim, S., Pasha, A., Badi, N., Lakshmi, M., & Kumar Mishra, Y. (2020). High performance flexible supercapacitors based on secondary doped PEDOT-PSS-graphene anocomposite films for large area solid state devices. *RSC Advances*, 10(18), 10526-10539. doi:10.1039/D0RA01116A
- Kim, S. M. (2018). A study on the design plan of ux for the smart healthcare for the aged society - Focused on iot technology. *The Journal of the Korea Contents Association*, 18(11), 462-474. doi:10.5392/JKCA.2018.18.11.462
- Kim, W., Lee, E., Choi, J., & Cho, G. (2020). Improved electrical conductivity of polyurethane nanoweb coated with graphene ink through heat treatment. *Fibers and Polymers*, 21(6), 1195-1199. doi:10.1007/s12221-020-9912-x
- Lee, H., Glasper, M. J., Li, X., Nychka, J. A., Batcheller, J., Chung, H.-

- J., & Chen, Y. (2018). Preparation of fabric strain sensor based on graphene for human motion monitoring. *Journal of Materials Science*, 53(12), 9026-9033. doi:10.1007/s10853-018-2194-7
- Liu, F., & Xue, D. (2015). Electrochemical energy storage applications of “pristine” graphene produced by non-oxidative routes. *Science China Technological Sciences*, 58(11), 1841-1850. doi:10.1007/s11431-015-5932-y
- Sayyad, P. W., Ingle, N. N., Al-Gahouari, T., Mahadik, M. M., Bodkhe, G. A., Shirsat, S. M., & Shirsat, M. D. (2021). Selective Hg²⁺ sensor - RGO-blended PEDOT:PSS conducting polymer OFET. *Applied Physics A*, 127(3), 167. doi:10.1007/s00339-021-04314-1
- Trovati, G., Sanches, E. A., Neto, S. C., Mascarenhas, Y. P., & Chierice, G. O. (2010). Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(1), 263-268. doi:263-268.10.1002/app.31096
- Tseghai, G. B., Malengier, B., Fante, K. A., Nigusse, A. B., & Van Langenhove, L. (2020). Development of a flex and stretchy conductive cotton fabric via flat screen printing of PEDOT:PSS/PDMS conductive polymer composite. *Sensors*, 20(6), 1742. doi:10.3390/s20061742
- Wang, Z., Huang, Y., Sun, J., Huang, Y., Hu, H., Jiang, R., Gai, W., Li, G., & Zhi, C. (2016). Polyurethane/cotton/carbon nanotubes core-spun yarn as high reliability stretchable strain sensor for human motion detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(37), 24837-24843. doi:10.1021/acsami.6b08207
- World Health Organization. (2015). *World report on ageing and health*. Switzerland: World Health Organization.
- Xie, J., Long, H., & Miao, M. (2016). High sensitivity knitted fabric strain sensors. *Smart Materials and Structures*, 25(10), 105008.
- Xiong, J., Jiang, F., Shi, H., Xu, J., Liu, C., Zhou, W., ... & Hu, Y. (2015). Liquid exfoliated graphene as dopant for improving the thermoelectric power factor of conductive PEDOT:PSS nanofilm with hydrazine treatment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(27), 14917-14925. doi:10.1021/acsami.5b03692
- Zheng, M., Ahn, Y., Yoon, Y., Park, W. K., Jung, Y., Kwon, M., Jung, Y., Kwon, M., Yang, W. S., & Kang, J. W. (2016). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using magnetite/non-oxidative graphene composites - Synergetic effect of Cr (VI) on dyes removal. *Separation Science and Technology*, 51(18), 2958-2969. doi:10.1080/01496395.2016.1231693

(Received November 15, 2021; 1st Revised November 30, 2021;
2nd Revised December 27, 2022; 3rd Revised January 13, 2022;
Accepted January 26, 2022)