

# 화학적 처리에 의한 PET의 표면개질에 관한 연구

정두감, 김한도  
부산대학교 섬유공학과

## 1. 서론

최근 공업기술의 발달로 금속, 고분자 및 세라믹 등과 같은 다양한 형태의 재료에 대한 수요가 급증하고 있다. 그런데 단일 물질로는 요구되는 여러 가지 성질들을 만족시킬 수 없기 때문에 여러 가지 기능이 복합된 복합재료(composite)의 요구가 더욱 증가되고 있다.

복합재료는 두 성분 이상의 단일물질을 물리적 및 화학적으로 다른 상이 되게 혼합하여 적합한 고성능이 가능하도록 만들어진 재료를 말한다. 고성능 혹은 고기능이 달성되게 하기 위해서는 계면에서 각 성분 물질들 간의 상호작용과 각성분의 고유한 특성이 중요하다. 성분물질들 간의 상호작용이 효과적이기 위해서는 계면간격의 감소 및 상호작용하는 분자수의 증가와 같은 인자가 고려되어야 하며, 이러한 인자들은 계면을 구성하는 서로 다른 분자들 사이의 젖음성을 향상을 가져다준다. 젖음성을 향상시키기 위해서는 기질인 고분자를 표면개질하여야 하는데 고분자의 표면개질을 위한 방법에는 여러 가지 방법들이 이용되는데 산화제를 이용한 화학적 처리법<sup>1-3)</sup>, corona 방전<sup>4-5)</sup>, plasma 처리, graft 중합법 등이 있다.

일반적으로 PET의 표면개질에 관한 연구는 주로 graft공중합에 의한 연구이고 ester분해반응을 이용한 표면의 극성기 도입에 관한 연구는 별로 없다. 따라서 본 연구는 젖음성이 높은 고분자인 PET를 이용하여 NaOH와 같은 알칼리, hydrazine과 같은 아민화합물을 사용한 화학적 처리에 의한 표면처리를 실시한 후 젖음성 및 표면특성을 FT-IR, ESCA, Contact angle measurement, SEM 등을 이용하여 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료.

Poly(ethyleneterephthalate)(PET) film을 두께 0.05mm, 가로2cm×세로4cm로 precutting 한 후 증류수와 아세톤으로 2~3회 세척한 후 아세톤에 24시간 soxhlet추출한 후 진공건조기 상에서 80℃로 24시간 건조후 실험에 사용하였다.

## 2. 2 시약

Hydrazine monohydrate(98%)는 Aldrich Chemical Company, Inc의 제품을 사용하였고 sodium hydroxide(NaOH), 아세톤등은 시약급을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

일반적으로 고분자의 표면개질시 화학적 처리는 강산을 이용한 표면산화법을 주로 사용하고 있다. 본 실험에서는 젖음성을 향상시키기 위해 PET의 표면을 Fig.1과 같이 PET에 sodium hydroxide로 처리하였을 때 PET내의 에스테르기가 분해되어 가수분해가 일어나서 주쇄에 극성기가 도입된다. Fig.2에서는 PET에 Hydrazine monohydrate을 사용할 때 아민분해반응을 나타내었다.

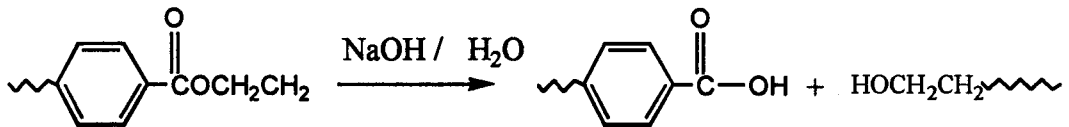


Fig 1. Mechanism of hydrolysis for polyethyleneterephthalate

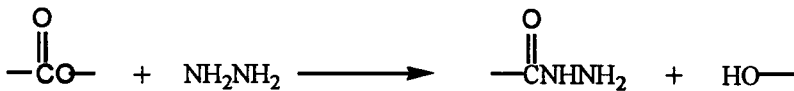


Fig 2. Mechanism of degradation of PET with hydrazine

sodium hydroxide와 hydrazine monohydrate를 각각 30~40wt%, 50~60wt%로 농도를 변화시키고 반응시간을 10sec~1hr, 처리온도를 20~80℃로 변화시켜 반응시켰다. NaOH 처리의 경우 80℃에서는 30wt%이상의 농도에서 5분이상 처리한 경우는 급격한 분해를 일으켰으며, 히드라진의 경우에는 50wt%이상의 농도에서 역시 5분이후에는 분해반응이 급격히 일어나는것을 알 수 있다. FT-IR ATR로 측정된 결과 sodium hydroxide로 처리할 때 처리시간이 증가함에 따라 Fig.3, 4에서와 같이 1710cm<sup>-1</sup>에서 peak가 증가함을 알 수 있다. 따라서 처리시간이 증가함에 따라 C=O기가 도입됨을 알 수 있다.

Fig.5는 hydrazine수용액(60wt%)을 처리시간 1min과 10min처리한 시료의 ESCA 스펙트럼이다. 처리시간의 증가함에 따라 B-E407eV에서 N 1s peak의 면적이 증가함을 나타내었다

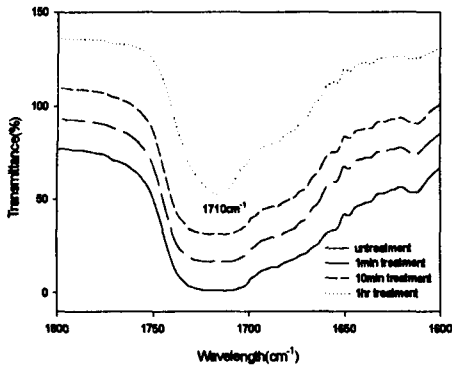


Fig 3. FT-IR Spectroscopy of PET with 40% NaOH solution treatment(40°C)

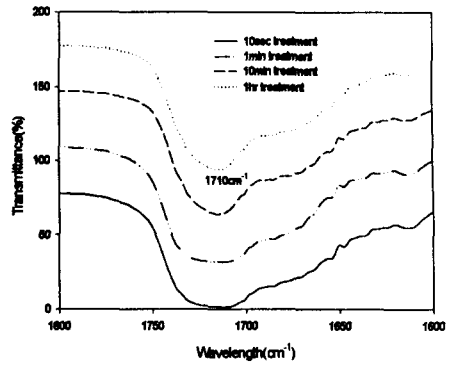


Fig 4. FT-IR spectroscopy of PET with 40% NaOH solution treatment (60°C)

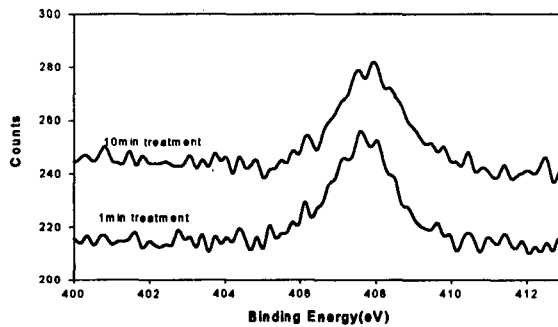


Fig 5. N 1s spectra of PET with aqueous hydrazine solution(60wt%) treatment

Table 1. Table 2는 sodium hydroxide로 처리했을때 농도가 40wt%, 30wt%일때의 처리 온도에 따른 접촉각 결과이다.

Table 1. Contact angle of PET with aqueous NaOH solution(40wt%) (advancing water droplets at 25°C)

Temp	Untreatment	10sec	1min	10min	1hr
20°C	83°	74°	68°	66°	62°
40°C	83°	65°	48°	40°	43°
60°C	83°	64°	40°	35°	33°

Table 2. Contact angle of PET with aqueous NaOH solution(30wt%)  
(advancing water droplets at 25°C)

Temp	Untreatment	10sec	1min	10min	1hr
20	83°	80°	72°	68°	66°
40	83°	75°	67°	55°	43°
60	83°	69°	45°	42°	38°

PET의 접촉각이 83° 에서 처리시간 및 온도가 증가할수록 접촉각이 감소함을 알 수 있었다. 또한 NaOH농도가 30wt%보다 40wt%일때 접촉각의 감소가 큼을 알 수 있었다.

결론적으로 원하는 접촉각을 얻는데 효과적인 처리조건은 보다 높은 농도와 온도에서 보다 짧은 처리시간이라는 사실을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

PET에 sodium hydroxide와 hydrazine monohydrate를 사용하여 고분자 표면에 작용기를 도입하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알카리와 아민화합물을 사용하여 반응을 시킨 결과 고분자의 표면에 -OH, -COOH, -COONa, -NHNH<sub>2</sub>와 같은 작용기가 도입되었다.
2. 반응시간, 반응온도가 증가함에 따라 극성작용기의 도입이 증가하였다.
3. 표면개질에 의해서 필름의 물에 대한 접촉각은 감소하였다.

#### 참 고 문 헌

1. P. Blais, D. J. Carlsson, G. W. Csullog and D. M. Wiles, *J. Colloid Interfac. Sci*, 47, 3, June (1974)
2. J. R. Rasmussen, E. R. Stedronsky, and G. M. Whitesides., *J. Am. Chem. Soc.*, July 6. (1977)
3. V. J. Armond and J. R. Atkinson, *J. Mater. Sci.*, Letters. (1968)
4. B. Leclercq, M. Sotton, A. Baszkin and L. Ter-Minassian-Saraga, *Polymer*, 18, July, (1977)
5. D. Briggs, D. G. Rance, C. R. Kendall and A. R. Blythe, *Polymer*, 21, August, (1980)