

이온주입에 의한 PC, PET, PP의 자외선 투과 특성

김보영, 노용오, 이재상, 이재형

한국원자력연구소 양성자기반공학기술개발사업단

Optical transmittance property of PC, PET and PP films by ion implantation

Bo Young Kim, Yong Oh No, and Jae Sang Lee, Jae Hyung Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, Proton Engineering Frontier Project Team

Abstract

A Study has been made of surface modification of various polymers by ion implantation to change the optical transmittance property at ultraviolet ray (UV, 200~400nm). The substrates were PC(Polycarbonate), PET(Polyethyleneteraphtalate) and PP(Polypropylene). The effects of ion implantation on the change of optical transmittance were investigated in relation to ion species, implantation energies and ion fluences. The N, Ar, Kr, Xe ion implantation performed at ion energies from 20 to 50keV. The fluences ranged from 5×10^{15} to 7×10^{16} ions/cm².

UV/Vis transmittance spectroscopy, FT-IR and XPS were used to investigate optical transmittance, chemical structure and surface chemical state of irradiated polymer. Surface color was changed from the yellow to the dark brown and the transmittance of UV ray in the range UV-A(320~400nm) decreased more than 80% after ion implantation.

Key Words : PC, PET, PP, Ion implantation, Optical transmittance, UV-vis, FT-IR, XPS

1. 서론

강화유리의 150배 이상의 충격도를 띠는 PC는 내충격성 및 내열성이 뛰어나 아크릴 대용이자 일반 판유리의 보완재로 사용되는 등 건축 신소재, 산업과 농업 자재 등의 용도로 널리 쓰이고 있으며 PET는 대전 방지를 위한 전자부품 포장재 및 운반재, 고주파 전기 부품, 전자파 차폐부품 등 전기전자산업에 상용화되어 있다[1-2]. PP는 PE와 비슷한 성질을 가지고 있으나 용융점, 투명성, 굴곡 특성 등이 보다 우수하며, 급냉 필름은 투명성, 치수 안정성, 광택 및 강도 등이 우수하므로 식품, 공업약품, 기기 공구 등 각종 포장재료로서 사용되고 성형품으로는 파이프, 병, 용기, 가전, 자동차 부품 등에 사용되고 의복용 섬유로부터 어망, 로프 등 공업용 섬유에 이르기까지 널리 사용되고 있다[3].

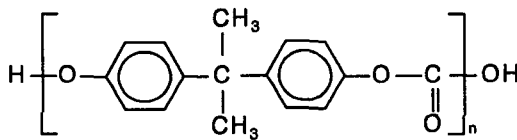
고분자 재료는 성형가공이 쉽고 생산비용이 낮

은 장점으로 널리 쓰이고 있으나 분자구조가 분해되기 쉬운 불포화탄소-탄소, 탄소-산소결합 또는 3차 탄소원자로 이루어져 있으며, 자외선에 노출이 되면 쉽게 분해되어 자유 라디칼을 생성하고 생성된 자유 라디칼은 산소와 반응하여 과산화물 라디칼을 형성하고, 과산화물은 자체 분해되어 다른 고분자 분자에 연쇄적으로 반응하는 자기산화반응(auto oxidative reaction)을 진행시켜 고분자 재료의 색상변화, 고분자 분해, 기계적 강도 상실 등 고분자의 고유 물성을 크게 약화시킨다. 특히, UV-A(320~400nm)와 UV-B(290~320nm)는 지표면에 도달하여 기미, 주근깨 생성, 피부염 유발, 일광화상 등을 일으키는 주 요인이 되며, 고분자화합물의 변색, 표면 갈라짐 기계적 물성 저하 등의 원인이 된다. 이런 자외선에 의한 고분자 재료의 광분해를 방지하기 위해 자외선 안정제를 첨가하여 자외선을 차단하고 자유라디칼의 반응성을 소멸시키고 있다[4].

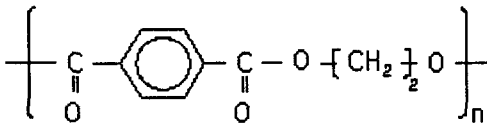
본 연구에서는 일상생활에 널리 쓰이고 있는 PET(polyethyleneteraphthalate), PC(polycarbonate), PP(polypropylene) 고분자 재료를 사용하였으며, 그 표면에 N, Ar, Kr, Xe 이온을 5×10^{15} 에서 7×10^{16} ions/cm²의 이온조사량과 20에서 50keV 조사에너지를 변화시켜 주입하고 이온 주입법에 의한 고분자 표면의 UV영역의 투과도 변화를 연구하였다.

2. 실험

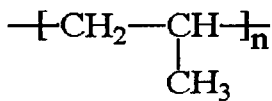
본 연구에 사용된 고분자 재료인 PC, PET 그리고 PP의 화학구조식을 그림 1에 나타내었다. 이온 종류 N, Ar, Kr, Xe, 조사에너지 20~50keV, 이온 조사량 $5 \times 10^{15} \sim 7 \times 10^{16}$ ions/cm²로 조사하였으며 작업 진공도는 $3 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr로 유지하였다.



(a) PC(polycarbonate)



(b) PET(polyethyleneteraphthalate)



(c) PP(polypropylene)

그림 1. PC, PET, PP의 화학구조식.

이온주입 전과 후의 PC, PET, PP 표면 광 투과도를 측정하기 위해 UV/Vis transmittance spectrometer (Varian CARY 5G, 200~800nm)를 이용하였으며 표면의 화학적 결합상태변화를 보기 위해서 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy,

1253.6eV의 Mg K_α X-ray source)를 화학적 기능 그룹(Functional group)을 보기 위해 FT-IR-ATR (Fourier Transform Infrared, DASCO FT-IR 460 Plus)분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자외선 차단 특성

그림 2는 본 실험에 사용된 PC, PET, PP 소재의 200~800nm 범위에서의 광 투과율을 나타내고 있다. 인간의 피부에 광생물학적 반응을 유발하는 400nm 파장 기준에서 PC, PET, PP 소재 모두 85% 이상이 투과됨을 알 수 있다.

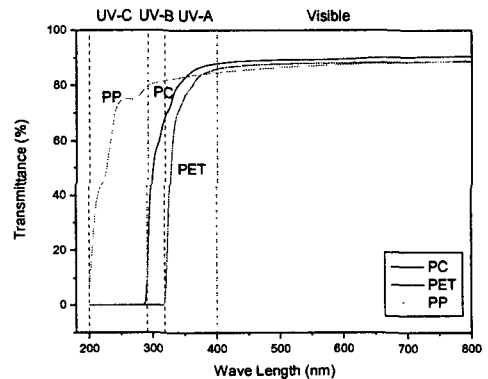
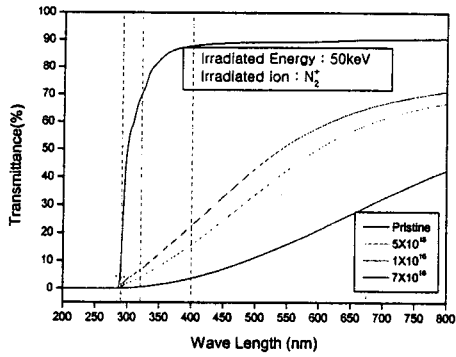
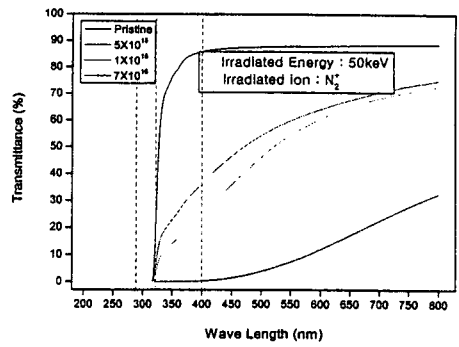


그림 2. 200~800 nm범위에서 PC, PET, PP 소재의 투과율 변화.

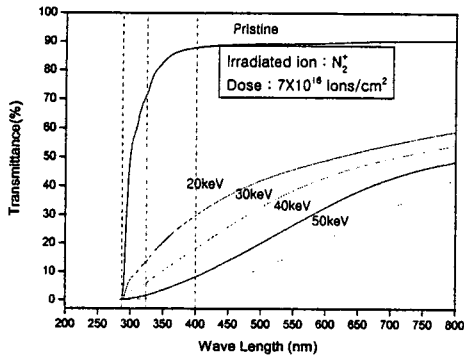
그림 3, 그림 4, 그림 5는 PC, PET, PP의 이온 주입에 의한 자외선 차단 특성을 알아보기 위해 이온조사량, 이온조사에너지, 이온종류에 따른 자외선 차단 특성을 UV/Vis 분석법을 이용하여 그래프로 나타내었다. PC, PET, PP 모두 이온 주입 전과 후의 투과정도는 현격한 차이를 보이고 있으며 이온 주입량이 많을수록(그림 3, 4, 5의 (a)), 이온 조사에너지가 높을수록(그림 3, 4의 (b)) 그리고 PET의 경우 Kr과 Xe의 경우를 제외하고는 가벼운 이온일수록(그림 3, 4의 (c) 5의 (b)) 투과율을 낮추며 인체에 유해한 자외선인 400nm 파장을 기준으로 PC, PET, PP는 최대 88%에서 2%로, 86%에서 2% 이하로, 85%에서 5%로 각각 투과율이 떨어진다.



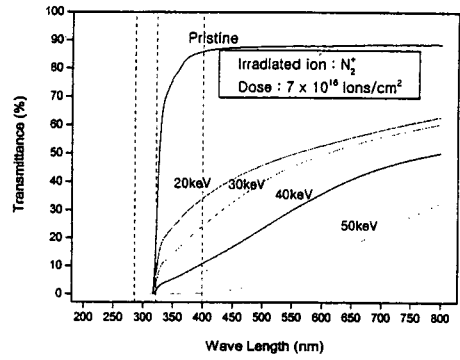
(a) 이온 주입량에 따른 광 투과 특성



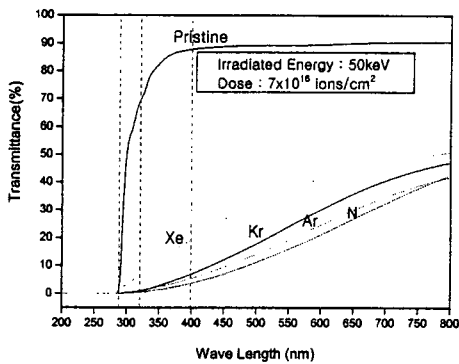
(a) 이온 주입량에 따른 광 투과 특성



(b) 주입에너지에 따른 광 투과 특성

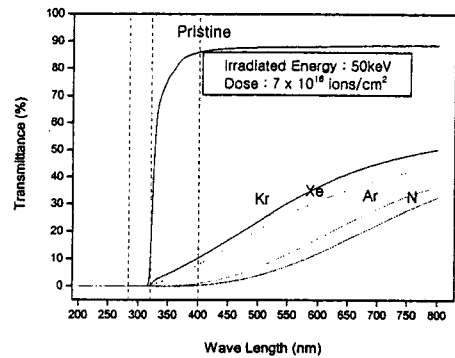


(b) 주입에너지에 따른 광 투과 특성



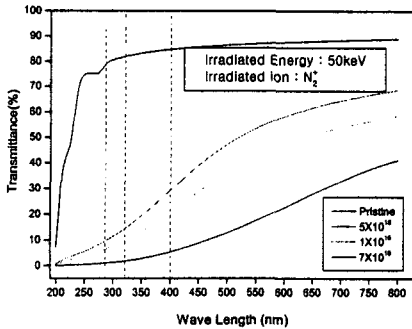
(c) 주입 이온에 따른 광 투과 특성

그림 3. PC의 UV/Vis 분석결과.

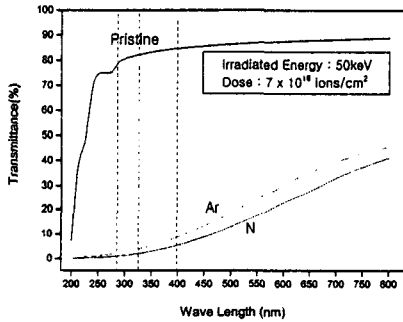


(c) 주입 이온에 따른 광 투과 특성

그림 4. PET의 UV/Vis 분석결과.



(a) 이온 주입량에 따른 광 투과 특성



(b) 주입 이온에 따른 광 투과 특성

그림 5. PP의 UV/Vis 분석결과.

3.2 XPS 분석결과

표 1과 그림 6은 50keV 에너지로 N, Xe 이온을 주입한 후 XPS로 분석한 결과를 나타내었다. N_2^+ 이 주입된 PC와 PET의 탄소와 산소 각각의 상대적인 양을 표1에 나타내었다. PC의 경우, 탄소의 양이 75%에서 81%로 증가하고 산소는 19%에서 15%로 감소하였다. PET의 경우는 탄소가 71%에서 76%로 증가하고 산소는 28%에서 21%로 감소하였다. 그림 6은 PC, PET 모재와 N, Xe 이온 주입된 PC, PET의 binding energy에 대한 XPS 분석 그래프이다. (a) PC의 경우, 285eV에서 모재의 기본 단위 구조에서도 나타나 있듯이 C-C, C=C 결합이 나타나고 그 상대적인 양은 N_2^+ 을 주입한 후에 증가하고 Xe 이온을 주입하였을 때 더욱 증가하였으나 291eV에서의 carbonyl C=O 결합은 감소하였다. (b) PET의 경우, 모재 기본 단위

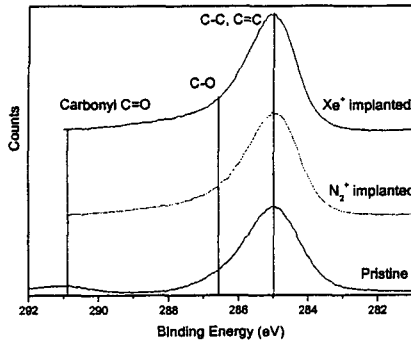
구조에서 나타나듯 285eV, 289eV에서 C-C, C=C와 carbonyl C=O가 또렷이 나타나나 N_2^+ 주입 후 PC의 경우와 마찬가지로 C-C, C=C의 결합은 증가하고 carbonyl C=O는 감소한 것을 알 수 있다. 이것으로 이온 주입 이후에 증가한 C=C 결합과 같은 carbon network structure는 자외선 차단효과에 영향을 미치는 것으로 판단된다.[5]

3.3 FT-IR 분석결과

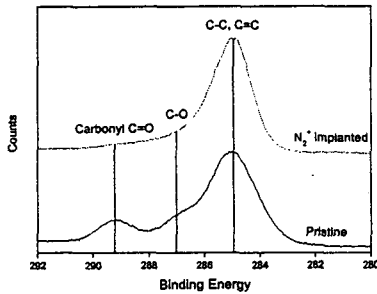
그림 7는 표면에서의 분자결합구조를 조사하기 위해 PC에 N_2^+ 을 7×10^{16} ions/cm² 으로 조사한 후 FT-IR (ATR)을 4000 ~ 400 cm⁻¹의 파장영역에서 분석한 그래프이다. PC는 그 기본 단위 구조에 methyl(CH₃), phenyl ring(C=C), carbonyl(C=O), ether(C-O-C)와 같은 functional group을 포함하고 있으며, 이온 주입 이후 각각 1200cm⁻¹ (C-O), 1240cm⁻¹(O-C-O), 1610cm⁻¹(C=C), 1760cm⁻¹ (C=O)의 피크가 관찰되었으며, 생성되거나 소멸된 피크는 없었고 그 세기에 변화만을 나타내었다. PET도 그 기본 단위 구조에 phenyl ring(C=C), carbonyl(C=O), ether(C-O-C)와 같은 functional group을 포함하고 있으며 이온 주입 이후 각각 1270cm⁻¹(O-C-O), 1520cm⁻¹(C=C), 1790cm⁻¹ (C=O)에서 피크가 관찰되었으며 PC와 마찬가지로 생성되거나 소멸된 피크는 없었고 그 세기에 변화만을 나타내었다. 특히, PC, PET 모두 C=C의 피크가 증가하였는데 C-H, C-O, C=O 결합의 피크 크기의 감소는 에너지 전이에 의한 chain scission의 발생을 나타내고 새로운 탄소 라디칼이 생성되었다는 것을 보여주는데, 탄소라디칼은 다시 이웃 탄소와 공액이중결합을 하고, 이 π 결합에 참여한 전자들의 결합띠와 전도대사이의 band gap이 작아져 이 에너지 band gap에 의존하는 optical gap도 감소하여 광학밀도가 증가하는 현상을 보인다[6]

표 1. XPS 분석결과.

Sample	Atom	N_2^+	
		Pristine	implanted
PC	C _{1s} (%)	75.609	81.119
	O _{1s} (%)	19.261	15.012
PET	C _{1s} (%)	71.4	76.951
	O _{1s} (%)	28.6	21.488



(a) PC



(b) PET

그림 6. PC, PET 모재와 이온 주입 후의 XPS C1s 분석결과.

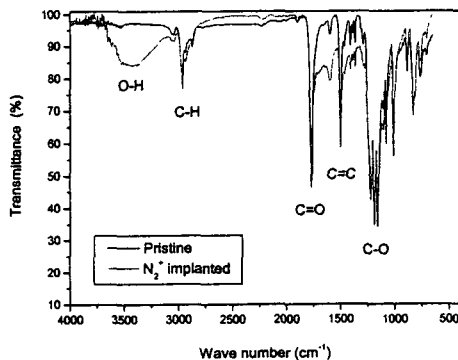


그림 7. PC 모재와 질소 이온 주입 후의 FT-IR.

4. 결론

고분자 PC, PET, PP에 N, Ar, Kr, Xe 이온을 주입하여 UV/Vis 분석을 통해 자외선 투과 특성을 알아보았고 XPS, FT-IR-ATR 분석을 통해 이온 주입 전과 후의 고분자 재료 표면의 화학적 구조와 결합구조 상태 변화를 살펴보았다.

결과적으로 PC, PET, PP 모두 UV-Vis 분광 분석에서 자외선 투과정도는 주입 에너지가 증가할수록, 주입 이온이 무거울수록, 주입량이 많아질수록 자외선투과성이 떨어지는 변화를 보이는데, PC, PET는 그 기본 단위 구조에 phenyl ring(C=C), carbonyl(C=O), ether(C-O-C)와 같은 functional group을 포함하고 있는 고분자로 인체에 유해한 400nm 파장에서 88%, 86%의 자외선투과성을 보이던 50keV, N 이온, 7×10^{16} ions/cm² 으로 조사한 후 그 자외선투과성이 2%이하로 떨어졌다. XPS와 FT-IR 분석결과 이온 주입 후 모재에서 보다 C-C, C=C 결합이 증가하였으며 이 같은 결합이 자외선 차단효과에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] R. Dagani, Chem. Eng. News, American Chemical Society, January 9, p. 24, 1995.
- [2] R. L. Clough, Nucl. Instr. and Meth., B 185, p. 8, 2001.
- [3] www.inforplastic.com, 폴리프로필렌
- [4] www.chem21.com, 플라스틱 첨가제 강좌, 류삼곤.
- [5] C. Gagnadre, J. L. Decossas and J. C. Vareille, Nucl. Instr. and Meth., B 73, p. 48, 1993.
- [6] J. Mort, Adv. Phys., Vol. 20, p. 367, 1980.