

자외선/오존 조사에 의한 Poly(butylene terephthalate) 필름의 표면 광산화

Surface Photooxidation of Poly(butylene terephthalate) Films by UV/Ozone Irradiation

*Corresponding author

Jinho Jang

jh.jang@kumoh.ac.kr

주진우, 장진호*

금오공과대학교 소재디자인공학과

Jin-Woo Joo and Jinho Jang*

Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

Received_April 22, 2016

Revised_May 26, 2016

Accepted_June 03, 2016

Textile Coloration and Finishing

TCF 28-2/2016-6/63-69

©2016 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract Poly(butylene terephthalate)(PBT) surface was modified by UV/ozone irradiation and the effect of UV energy on the surface properties of the irradiated PBT films were characterized by the reflectance, surface roughness, contact angles, ESCA, and ATR analyses of the film surface. The surface reflectance, at the short wavelength of visible spectrum of particularly 400nm, decreased with increasing UV energy. And the irradiation roughened the film surface uniformly in the nano scale. The maximum surface roughness increased from 110nm for the unirradiated sample to 303nm at the UV energy of 10.6J/cm². The surface energy of PBT film increased from 50.5mJ/m² for the unirradiated PBT to 58.8mJ/m² at the irradiation of 21.2J/cm². The improvement in hydrophilicity was caused by the introduction of polar groups containing oxygens such as C-O and C=O bonds resulting in higher O_{1s}/C_{1s}. The increased dyeability of the modified film to cationic dyes may be resulted from the photochemically introduced anionic and dipolar dyeing sites on the PBT films surfaces.

Keywords Poly(butylene terephthalate), UV irradiation, hydrophilicity, dyeability, cationic dye

1. 서 론

Poly(1,4-butylene terephthalate)(PBT)는 DMT(dimethyl terephthalate)와 1,4-butanediol의 에스테르 교환반응을 통해서 생성되는 열가소성 폴리에스테르로서(Scheme 1), 기계 및 전기적 특성의 균형이 우수하여 커넥터와 같은 자동차 부품에 널리 사용하고 있다^{1,2)}. PBT는 용점은 227°C로 PET보다 낮으나 상온에서의 강인성은 유사하며 뛰어난 내피로성과 우수한 내열성을 갖는다. 또한 자기윤활성이 있으며 특히 전기 절연 특성이 뛰어나고 내후성이 좋아 전기 공구,

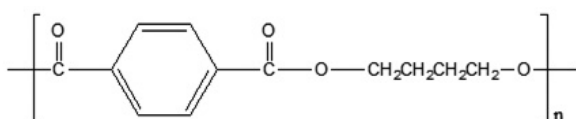
커넥터, 스위치 등 절연성을 이용한 제품에도 응용되고 있다. 또한 PBT는 내약품성이 우수하고 치수 안정성, 내마모성, 탄성회복력 등 기계적 특성이 우수한 장점을 가지고 있어 칫솔모 또는 카페트에도 응용되고 있다³⁾.

폴리에스테르계 고분자의 표면개질은 코팅, 첨가제 흡착, 알칼리나 아민의 가수분해, 그래프팅 등 전통적인 습식 개질법을 비롯하여, 플라즈마, 코로나 방전, 자외선 처리 등의 건식개질법도 있다. 오존을 포함한 자외선 조사 처리는 플라즈마 처리와는 달리 진공이나 밀폐, 기체 농축 등이 필요없고 입체형상도 용이하게 처리할 수 있고 상대적으로 처리비용이 적어 실용성이

우수하고 기존 습식 공정 대비 친환경적인 공정이라 할 수 있다⁴⁾. 자외선/오존에 의한 표면처리는 자외선 자체와 자외선 조사에 의해 발생한 오존이 고분자 표면에 산화층을 형성시킨다. 자외선 조사에 의해 소수성 고분자 표면에 산화층을 형성함으로써 친수성, 염색성, 접착성 등을 향상시킨 연구에는 메타아라미드⁵⁾, 초고분자량 폴리에틸렌⁶⁾, poly(phenylene sulfide)⁷⁾, poly ketone⁸⁾, poly(butylene succinate)⁹⁾, poly(vinyl butyral)¹⁰⁾ 등에 적용되었다. 또한 PEO¹¹⁾, PPS¹²⁾, PLA¹³⁾, UHMWPE¹⁴⁾, PET¹⁵⁾ 등 고분자의 경우 자외선 조사에 의한 광가교를 통해 내열성과 기계적 물성을 향상시키는 연구가 보고되었다.

다양한 산업분야에서 활발히 이용되고 있는 자외선 조사경화는 자외선을 이용하여 광반응성 조성물을 중합 및 가교하는 기술로서, 광개시제가 자외선을 흡수하여 고반응성의 활성종인 이온이나 라디칼을 발생시켜 광경화성 단량체의 이온 중합이나 라디칼 중합 및 광가교화 반응을 유도하여 내구성 코팅막을 도입할 수 있다¹⁶⁾. 또한 UV-C 영역의 자외선은 고분자 내부 구조에 큰 영향을 주지 않으면서 표면에 존재하는 유기물을 광산화시킬 수 있다.

PBT는 300nm 이상의 자외선을 조사하면 에스테르 결합의 광분해(Photolysis) 외에 광산화에 의한 히드록시기와 카보닐기 등이 새로 형성되고 투과깊이는 50 μm 에 이른다고 알려져 있다¹⁷⁾. 광산화는 산소와 반응하여 일산화탄소, 이산화탄소 및 과산화물이 형성된다. PBT의 광산화속도는 Poly amide 6나 PE에 비해 빠르고 이는 광분해반응에 상대적으로 취약한 방향족 에스테르 결합에 기인한다¹⁸⁾. 고온(250 $^{\circ}\text{C}$)의 열이나 자외선에 의한 PBT의 산화는 모두 α -수소의 수소치환반응에 생성된 메틸렌(methylene) 탄소라디칼이 산소와 반응하여 과산화물(peroxide)을 공통적으로 형성하기 때문이고, 고온 열산화의 경우 이 과산화물의 분해로 다양한 산화물이 생성되고 광산화의 경우 탈이산화탄소 반응에 의한 일부 산화물 형성은 관찰되지 않았다²⁾. 산소가 부존재하는 경우 고온(280 $^{\circ}\text{C}$) 조건이나 광분해 반



Scheme 1. Repeat unit of Poly(butylene terephthalate)

응(Norrish II)에 의한 β 수소이동반응에 의해 산화반응이 일어난다.

본 연구에서는 PBT 필름에 제작하고 자외선/오존 처리를 통해 광산화함으로써 표면을 개질하였다. 그리고 자외선 조사에너지에 따라 반사율, 표면 원소조성, 접촉각, 표면에너지, 양이온 염료에 대한 염색성 등에 대한 영향을 조사함으로써 처리된 필름의 표면 개질 효과를 분석하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 poly(1,4-butylene terephthalate) (PBT) pellet은 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. PBT를 240 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용융 압착시킨 후 급냉시켜 두께 200 μm 인 필름을 제조하여 시료로 사용하였다. 염색에는 양이온 염료인 Rifa cationic Blue FRL(C.I. Basic Blue 162)를 사용하였다.

2.2 PBT 필름의 자외선 조사처리

자외선 조사 표면처리는 17.2mW/cm²의 출력을 가진 자외선/오존 조사기(UVO-cleaner, Jelight)를 사용하였으며, 자외선램프는 UV-C 영역에 주파장을 지니는 표면처리용 수은램프를 사용하였다. 조사시간을 조절하여 조사에너지를 변화시켰다.

2.3 결정화도 측정

PBT필름의 결정화도를 확인하기 위해 시차주사열량분석(DSC)(Diamond DSC, Perkin-Elmer, US)을 수행하였다. 시차주사열량분석은 질소 분위기에서 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 290 $^{\circ}\text{C}$ 까지 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열하였다. 시차주사열량분석 결과로부터 얻은 용융엔탈피(ΔH_m) 값을 다음 식(1)에 대입하여 결정화도를 계산하였다.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

where

X_c : Degree of crystallinity

ΔH_m : Heat of fusion of a sample

ΔH_m^0 : Heat of fusion of the perfect PBT crystal (141J/g)¹⁹⁾

2.4 PBT 필름의 표면분석

가시광분광광도계(Coloreye 3100, Gretag Macbeth)를 사용하여 필름의 반사율 변화를 살펴보고, 자외선 처리된 필름의 표면 요철도를 측정하기 위해 원자간력 현미경(XE-100, Park systems)을 사용하였다. FT-IR 분광분석기(Tensor 27, Bruker, Germany)로 자외선 처리에 따른 필름 표면의 작용기 변화를 조사하였으며, X선 광전자 분광분석기(Quantera SXM, ULVAC-PHI, Japan)를 사용하여 자외선 처리된 필름 표면의 원소조성비 변화를 관찰하였다.

2.5 접촉각 측정 및 표면에너지 계산

필름의 접촉각은 CCD(Charge-coupled device) camera가 부착된 정적 접촉각 측정기(Phoenix, Ahtech)를 이용하여 sessile drop method으로 측정하였다. 접촉각 측정은 증류수, diiodomethane 및 glycerin의 세 가지 액체를 이용하여 항온항습 조건(20℃, 65%RH)에서 각 시편에 대해 10회 이상 접촉각을 측정 후 그 평균값을 구하였으며, 이를 이용하여 처리된 필름의 표면에너지를 구하였다.

표면에너지의 계산은 van Oss 등이 제안한 다음 식(2)을 사용하였다.

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \dots\dots\dots (2)$$

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-}$$

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^+} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^-})$$

where

- γ^{TOT} : Total surface energy
- γ^{LW} : Lifshitz van der Waals component
- γ^{AB} : Lewis acid-base component
- γ^+ : Electron-withdrawing parameter
- γ^- : Electron-donating parameter

2.6 염색 및 염색성 평가

PBT 필름의 염색은 IR 염색기를 사용하여 C.I. Basic Blue 162를 2%owf로 염색하였으며, 액량비는 1:50, pH를 5.5로 고정하고 60℃에서 60분간 염색하였다. 수세한 필름을 상온에서 건조하고, 반사율 분광광도계(Coloreye 3100, Gretag Macbeth)를 사용하여 염색된 필름을 측정 후 최대 흡수파장에서 K/S값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 UV/O₃ 처리된 PBT 필름의 결정화도 및 표면분석

미처리 PBT필름은 급냉시켜 제조되기 때문에 결정화도가 매우 낮았고 자외선/오존 처리에 의한 결정화도 변화는 거의 없었다(Table 1).

자외선/오존 조사 광산화는 필름의 내부보다는 표면에만 선택적으로 처리되기 때문에 전체 결정화도에 미치는 영향이 거의 없다. 시료의 결정화도가 낮으면 자외선이 더 깊이 침투할 수 있어 처리 효과가 증가할 것으로 생각된다.

Figure 1은 자외선/오존 처리된 PBT 필름의 반사율에서 미처리 필름의 반사율을 차감한 것이다. 자외선 에너지가 증가할수록 필름의 단파장 영역의 가시광선에 대한 반사율이 낮아지는 것을 알 수 있고, 특히 400nm 파장에서의 반사율 감소가 가장 컸다. 이는 자외선이나 오존에 의해 PBT 주쇄의 공유결합이 절단되고 산화되어 나노 단위의 거칠기를 갖는 광산화 층을 형성했기 때문으로 판단된다.

Figure 2는 개질된 PBT필름 표면의 표면 요철 생성 여부를 확인하기 위해 AFM을 통해 나노 요철의 분포와 거칠기를 측정한 결과이다. 자외선 조사에너지가 증

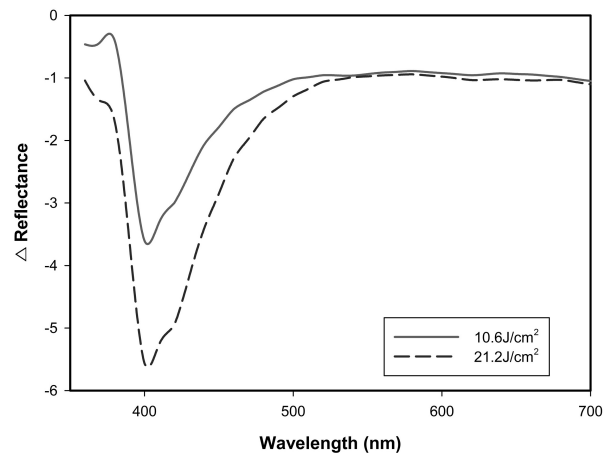


Figure 1. Subtracted reflectance of UV-irradiated PBT films.

Table 1. Crystallinity of UV-irradiated PBT films

	Tm(°C)	Tc(°C)	ΔHm(J/g)	Xc(%)
Untreated PBT	222.1	182.2	5.4	3.8
20J/cm ²	222.5	183.2	5.3	3.7

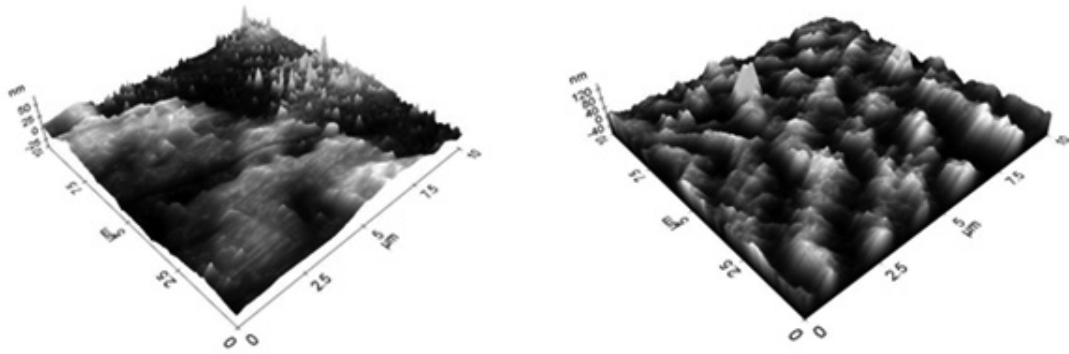


Figure 2. AFM images of UV-irradiated PBT films.

가함에 따라 필름 표면의 요철이 전체 표면에 걸쳐 크게 증가했다. 최대 요철 크기가 미처리 필름의 경우 110nm이고, $10.6\text{J}/\text{cm}^2$ 의 자외선 에너지가 조사되면 303nm까지 증가하는 것을 알 수 있다. 도입된 나노 단위의 거칠기는 입사 가시광의 상쇄간섭을 일으킬 수 있으므로 단파장 영역의 반사율 감소를 기대할 수 있다.

PBT 필름에 대한 자외선/오존 조사 처리는 결정 영역보다는 비결정 영역을 더 용이하게 절단 및 산화할 수 있으므로 결정영역과 비결정 영역의 상대적인 광산화 차이에 따라 나노 요철이 요철도가 증가한다. 그리고 형성된 요철의 높이에 따라 입사 가시광이 필름 표면에서 반사 시 광통과 거리 차이가 생기므로 위상차에 의한 상쇄간섭을 일으켜 단파장 영역의 가시광 반사율이 감소하는 것으로 추측된다.

Figure 3은 자외선 조사에너지 변화에 따른 PBT 필름의 ATR 스펙트럼과 자외선 처리된 필름의 흡광도에서 미처리 필름의 흡광도를 차감한 ATR 스펙트럼이

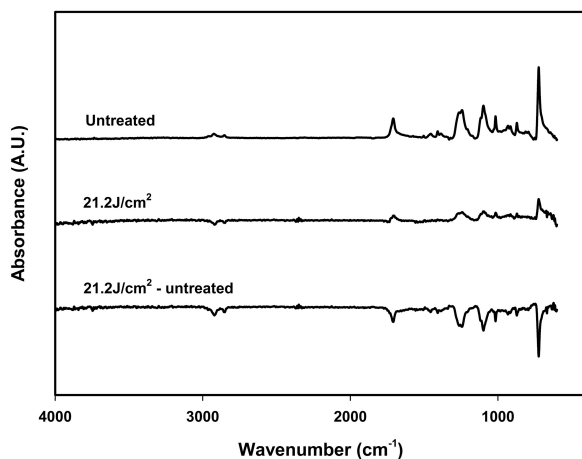


Figure 3. ATR spectra of UV-irradiated PBT films.

다. 미처리 PBT 필름의 경우 1714cm^{-1} 에서 C=O 신축 진동, 1242cm^{-1} 에서 C-O 신축 진동, 1089cm^{-1} 에서 C-O-C 신축 진동이 존재하여 에스테르 결합을 확인할 수 있다. 또한 2842cm^{-1} 및 2926cm^{-1} 에서 각각 CH_2 의 symmetric과 asymmetric 신축 진동이 나타난다. 차감 그래프에서 자외선 조사 후 1714cm^{-1} , 1242cm^{-1} 와 1089cm^{-1} 의 피크가 감소하였는데 이는 자외선/오존 조사에 의해 PBT 표면의 에스테르 결합이 파괴된 것을 알 수 있다.

Figure 4는 자외선 처리에 따른 PBT 필름 표면의 탄소와 산소의 함량 및 원소 조성비를 나타낸 것으로, 자외선 에너지를 $10.6\text{J}/\text{cm}^2$ 으로 조사 후 표면에 존재하는 탄소 함량이 84.1%에서 72.5%로 감소하고 산소 함량이 15.9%에서 27.5%로 증가하여 전체적으로 탄소에 대한 산소의 비율이 18.9%에서 38.0%로 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 ATR과 ESCA 분석을 통해 자외선 조사에너지에 의해 PBT 필름 표면의 광절단 및

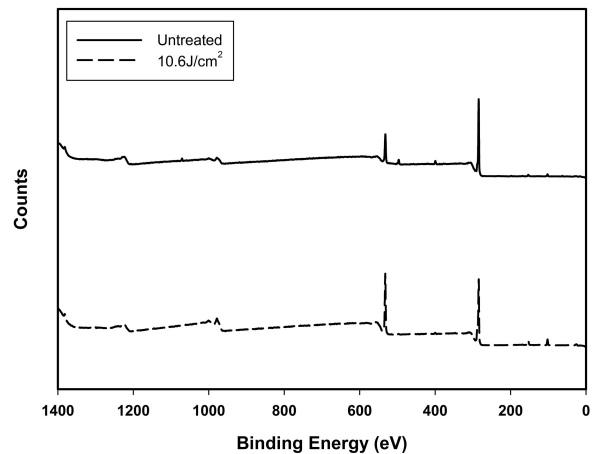


Figure 4. ESCA spectra of UV-irradiated PBT films.

광산화가 일어났음을 확인할 수 있다.

3.2 접촉각 측정과 표면에너지

UV/O₃ 처리된 PBT 필름의 표면 친수화도를 평가하기 위해서 PBT 표면에 대한 물과 diiodomethane 및 glycerine 등 세 가지 액체의 접촉각을 측정하였다 (Figure 5).

자외선 조사에너지가 증가할수록 물의 접촉각은 63.0°에서 28.8°으로 감소하여 표면이 친수화되었음을 알 수 있다. 이 세 가지 액체의 접촉각을 이용하여 PBT 표면의 표면에너지를 계산하였는데(Figure 6), 조사에너지가 21.2J/cm²까지 증가함에 따라 총 표면에너지가(γ^{TOT}) 50.5mJ/m²에서 58.8mJ/m²까지 증가하였다.

총 표면에너지의 증가는 표면에너지 구성성분 중 비극성 성분이(γ^{LW}) 약간 감소함에 비해 극성 성분인

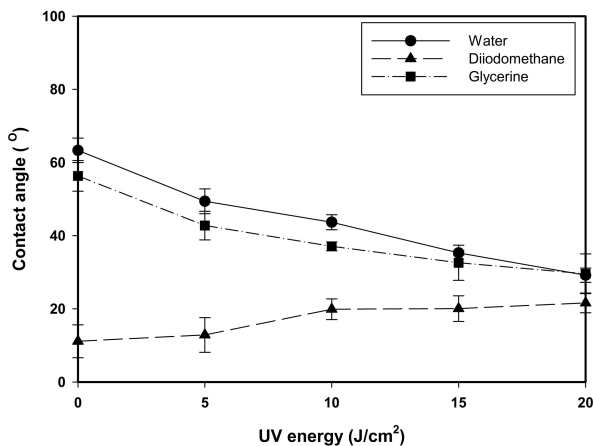


Figure 5. Contact angle of UV-irradiated PBT films.

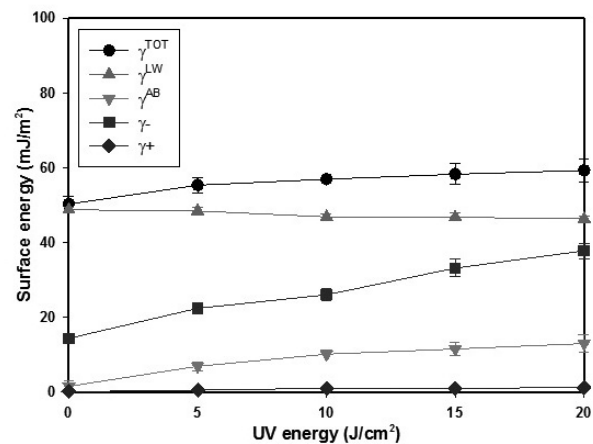


Figure 6. Surface energies of UV-irradiated PBT films.

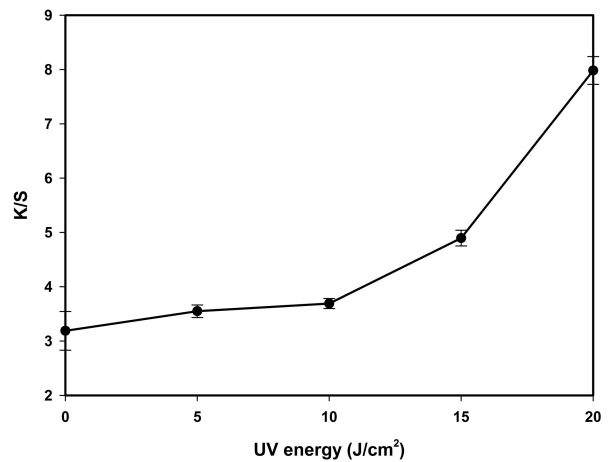


Figure 7. K/S of UV-irradiated PBT films.

Lewis 산-염기 성분이(γ^{AB}) 상대적으로 많이 증가하였기 때문이다. 자세하게는 산염기 성분 중 전자수용성 표면장력인자가(γ^-) 0.04mJ/m²에서 0.94mJ/m²까지 증가함에 비해, 전자공여성 표면장력인자는(γ^+) 14.5mJ/m²에서 38.9mJ/m²까지 대폭 증가하였는데, 이는 광산화로 인해 산소를 함유한 극성기가 PBT 필름 표면에 도입되었기 때문이다.

3.3 UV/O₃ 처리된 PBT 필름의 양이온 염료에 대한 염색성

UV/O₃ 처리된 PBT 필름을 양이온 염료인 C.I. Basic Blue 162으로 염색한 결과(Figure 7), 염색된 필름의 K/S값은 미처리의 경우 3.3에서 산화된 필름의 경우 UV에너지가 증가할수록 K/S가 8.0까지 증가하여 양이온 염료에 대한 염색성이 매우 증가하였음을 알 수 있다. 이는 조사 에너지가 높을수록 필름 표면의 광분해 및 광산화에 의해 생성된 음이온성기가 정전기적 상호작용이나 극성 상호작용에 의해 양이온 염료와의 상호작용이 커져 친화력이 증가하기 때문이다.

4. 결 론

Poly(butylene terephthalate) 필름을 UV/O₃ 조사에 의해 표면 광산화하고 결정화도 및 표면의 화학조성, 접촉각, 표면 요철 등을 측정하여 표면의 특성과 표면 에너지의 변화를 분석하였다. 표면개질된 PBT 필름에 양이온 염료에 대한 처리 전후의 염색성 변화를 살펴보았다.

PBT 필름은 자외선 조사와 오존에 의해 광분해되어

나노 요철도가 증가하여 400nm에서 반사율이 최대로 감소하였다. 이는 PBT 주쇄의 에스테르 결합이 절단되고 광산화되어 표면 산소함량 및 O_{1s}/C_{1s} 가 증가하는 것을 통해 알 수 있다. 또한 처리된 PBT 필름 표면은 친수화되어 물에 대한 접촉각이 감소하였고, 광산화에 의한 전자공여성 인자가 더 많이 증가하여 Lewis 산염기 상호작용이 증가함으로써 PBT의 총 표면에너지가 증가하였다. 그리고 표면처리된 PBT 필름의 양이온성 염료에 대한 염색성도 증가하였는데 이는 표면산화에 의해 도입된 전자공여성 기가 양이온 염료에 대한 상호작용이 증가하여 염착좌석으로 작용하기 때문으로 사료된다.

자외선/오존 처리는 소수성 PBT표면을 친수화시킴으로써 칫솔모나 카페트 소재 등에 대한 표면 친수성 및 염색성을 향상시키거나 톤온톤 염색 효과를 부여할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 에너지기술개발사업 지원에 의해 수행된 연구결과입니다(20132020101510).

References

1. I. Cho, J. Lee, S. Jo, M. Cho, K. Kang, and M. Han, Transesterification Kinetics of Dimethyl Terephthalate with 1,4-Butanediol, *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 58 (2013).
2. S. Carroccio, P. Rizzarelli, G. Scaltro, and C. Puglisi, Comparative Investigation of Photo- and Thermal-oxidation Processes in Poly(butylene terephthalate), *Polymer*, **49**, 3371(2008).
3. C. P. Fung, Manufacturing Process Optimization for Wear Property of Fiber-reinforced Poly(butylene terephthalate) Composites with Grey Relational Analysis, *Wear*, **254**, 298(2003).
4. R. Shishoo, "Plasma Technology for Textiles", Woodhead Publishing, Abington, pp.1-24, 2007.
5. Y. Dong and J. Jang, The Enhanced Cationic Dyeability of Ultraviolet/Ozone-treated *meta*-Aramid Fabrics, *Color. Technol.*, **127**, 173(2011).
6. D. K. Yun and J. Jang, Surface Modification of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Films by UV/Ozone Irradiation, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(2), 76(2011).
7. Y. J. Jang and J. Jang, Surface Treatment and Dyeability of Poly(phenylene sulfide) Films by UV/O₃ Irradiation, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(4), 284(2011).
8. M. S. Kim, Y. J. Jang, and J. Jang, Photo-oxidation and Dyeability of Poly Ketone by UV/O₃ Irradiation, *Textile Coloration and Finishing*, **25**(1), 25(2013).
9. J. W. Joo and J. Jang, Photooxidation of Poly(butylene succinate) Films by UV/Ozone Irradiation, *Textile Coloration and Finishing*, **24**(3), 159(2014).
10. J. W. Joo and J. Jang, Photooxidation of Poly(vinyl butyral) Films by UV/Ozone Irradiation, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(2), 113(2015).
11. G. H. Koo and J. Jang, Depth-Gradient and Photoinitiator-free Photocrosslinking of Poly(ethylene oxide), *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 2659(2012).
12. Y. J. Jang and J. Jang, The Improvement of Thermal Stability and Tensile Toughness by the Photocrosslinking of Poly(phenylene sulfide) Containing Acetophenone, *Textile Coloration and Finishing*, **24**(1), 281(2012).
13. G. H. Koo and J. Jang, Preparation of Melting-free Poly(lactic acid) by Amorphous and Crystal Crosslinking under UV Irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 4515(2013).
14. D. W. Yun and J. Jang, Wear Minimization of Ultra High Molecular Weight Polyethylene by Benzophenone-assisted Photocrosslinking, *Fibers and Polymers*, **15**(3), 480(2014).
15. D. W. Yun and J. Jang, Acetophenone-assisted Main-Chain Photocrosslinking of Poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 3980(2014).
16. S. W. Jin and J. Jang, The UV/Ozone Stability of PET and Nylon 6 Nanocomposite Films Containing TiO₂ Photocatalysts, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(2), 88(2014).
17. A. Casu and J. Gardette, Photolysis and Photooxidation of Poly(butylene terephthalate) Fiber Glass Systems, *Polymer*, **36**(21), 4005(1995).

18. P. Gijssman, G. Meijers, and G. Vitarelli, Comparison of the UV-degradation Chemistry of Polypropylene, Polyethylene, Polyamide 6 and Polybutylene terephthalate, *Polymer Degradation and Stability*, **65**(3), 433(1999).
19. M. Kwiatkowska, G. Broza, K. Schulte, and Z. Roslaniec, The in-situ Synthesis of Polybutylene Terephthalate/Carbon Nanotubes Composites, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **12**, 154 (2006).