

UV/O₃ 조사에 의한 PTT 필름의 표면처리

박대선, 장진호, 정영진

금오공과대학교 신소재시스템공학부 섬유패션공학전공

Surface Modification of PTT Film via UV/O₃ irradiation

Dae-Sun Park, Jinho Jang and Young-Jin Jeong

Department of Textile & Fashion Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kumi, Korea

1. 서론

오존을 포함한 자외선 조사에 의한 섬유고분자의 표면처리는 진공 조건을 요구하지 않을 뿐 아니라 삼차원적인 입체형상도 처리할 수 있기 때문에 이를 이용하여 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, PEEK, PET 등 다양한 고분자를 표면 처리하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 1980년대 초부터 시작된 자외선/오존에 의한 표면처리는 자외선과 자외선 조사에 의해 발생한 오존에 의해 고분자의 주쇄를 절단시키고 표면 산화층을 형성시키는 것으로 요약될 수 있으며, 최근 자외선 발생장치의 출력향상, 조사 장치의 소형화, 장비의 저렴성, 환경친화성 등의 장점 때문에 실용적인 표면처리법으로도 입되고 있다. 그러나 기존의 자외선/오존 처리에 관한 연구는 대부분 비 연속식으로 처리하여 실제적인 생산에 적용하기에 어려움이 있다. 또한 그 동안의 연구결과를 보면 조사파장의 분포 변화에 따라 표면처리 효과가 어떻게 변화하는가에 대해서는 보고되어 있지 않다. 총 조사에너지가 같은 경우 조사파장이 짧을수록 피조사체의 공유결합 파괴가 용이하므로 단파장을 많이 조사하는 것이 표면처리에 더 적합하다고 볼 수 있다. 본 연구는 자외선 영역에서 서로 다른 파장분포 및 강도를 갖는 두 가지 종류의 램프와 자외선 조사량을 달리하여 PTT 필름을 연속식으로 처리하고, 이들 시료에 대해서 접촉각을 측정함으로써 표면에너지의 변화를 분석하여 그 처리효과를 평가하였다.

2. 실험

2.1. PTT 필름 및 연속식 표면처리

첨가제가 함유되지 않은 이축 연신한 20 μ m 두께의 PTT 필름((주)SKC 제품)을 시료로 사용하였다. 표면처리에 사용된 연속식 자외선 조사는 Fusion UV system사의 무전극 램프(240 W/cm)를 이용하는 VPS I 600 자외선 조사장치와 별도로 제작한 컨베이어식 이송장치로 구성되어 있으며, H형과 D형 램프의 교체를 통해 조사파장의 분포를 변화시켰으며 H형 램프는 50%와 25%로, D형 램프는 25%의 출력으로 측정하였다. 이에 따른 조사파장 분포 및 강도의 변화는 Solatell사의 Sola-Scope 2000 Spectro-radiometer를 이용하여 측정하였다. 조사중 발생된 적외선에 의한 필름의 열처리 효과를 방지하기 위해 송풍기와 배풍기를 사용한 공냉방식을 이용하였으며 이송 속도는 10m/min로 고정하고 수회 처리하여 조사량을 조절하였다.

2.2. ATR 분석 및 표면에너지 계산

ATR 분석은 KRS-5(JASCO Co., FT-IR 300E, Japan)를 사용하여 필름의 처리면을 45° Ge crystal의 한쪽 면에 접촉하고 일정 압력을 가한 후 해상도 2cm⁻¹로 200회 측정하였다. 필름의 접촉각은 CCD가 부착된 정적 접촉각 측정기(Phoenix300 Co., Korea)를 이용하여 sessile drop method으로 측정하였다. 접촉각 측정은 증류수, diiodomethane, glycerin의 세 가지 액체를 이용하여 항온항습 조건(20°C, 65% RH)에서 각 시편에 대해 5회 이상 접촉각을 측정한 후 평균값을 구하였으며, 이를 이용하여 처리된 필름의 표면에너지를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 처리 필름의 1504 cm^{-1} 의 흡광도와 미처리 필름의 흡광도가 같도록 하고 미처리 필름의 흡광도를 차감한 스펙트럼이다. 미처리 PTT 필름은 주쇄의 에스테르 결합이 $1710, 1243, 1101\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 C=O, C-O-C, O-C-C의 신축진동을 보이고 있음에 반하여, 처리된 필름의 경우 처리시간이 증가함에 따라 PTT 표면의 광분해와 오존에 의한 산화에 의해 에스테르 결합이 파괴되고 COOH, 페놀성 OH, 비닐기 및 새로운 에스테르 결합 등이 도입됨을 알 수 있다. 본 연구에서 두 가지 램프와 조사량의 차이에 따라 처리된 PTT 필름의 표면 친수화도의 차이를 분석하기 위해서 물에 대한 접촉각을 측정하여 Figure 2에 나타내었다. 물 접촉각은 자외선 조사에너지가 커질수록 감소하였다. 50%(H)형이 25%(H)형과 (D)형보다 2배정도 더 감소한 것에서 조사량에 따라 물 접촉각이 비례적으로 감소한다는 것을 알 수 있다. 25%(H)형이 25%(D)형 보다 감소폭이 조금씩 큰 것은 PTT의 표면처리에 있어 특히, UV-C 영역의 조사에너지가 중요하다는 것을 보여준다. 이와 같은 친수성의 증가는 미처리 PTT에 존재하지 않던 카르복시산과 페놀성 히드록시기 등 친수성기가 광분해와 산화반응에 의해 말단과 측쇄에 도입되었기 때문이다. Owens et al의 식을 이용해 표면에너지를 계산한 결과를 보면 램프의 종류와 조사량에 따라 차이가 있지만 전체적으로 자외선 조사량이 증가하면 표면에너지가 증가한다. 예를 들면 50%(H)형 램프로 조사한 경우 총 표면에너지는 49 mJ/m^2 에서 54 mJ/m^2 로 약 5 mJ/m^2 의 증가를 나타내었다. PTT 필름은 모든 조건의 처리에서 표면에너지가 자외선 조사에너지를 처리하는 초기에는 약간의 감소 추세를 나타내다가 일정량의 조사량을 넘어서게 되면 전체적인 표면에너지가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 표면에너지의 증가가 Lifshitz van der Waals 성분이 자외선 조사에너지의 초기에는 급격히 감소하다가 완만해지기 때문에 표면에너지의 초기 값을 작아지게 만들며 조사량이 증가할수록 Lewis 산염기 성분의 점차적인 증가에 기인하여 자외선 조사에 의한 표면에너지가 전체적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 25%(D)형의 경우 같은 양의 조사에너지를 처리하였을 때 Lewis 산염기 성분의 상대적인 감소량이 작기 때문에 더 큰 표면에너지 값을 보여주고 있으며 van der Waals 성분의 가장 큰 증가폭을 가지는 50%(H)형이 같은 시간을 처리하였을 때 가장 효과적으로 표면에너지가 증가하였다.

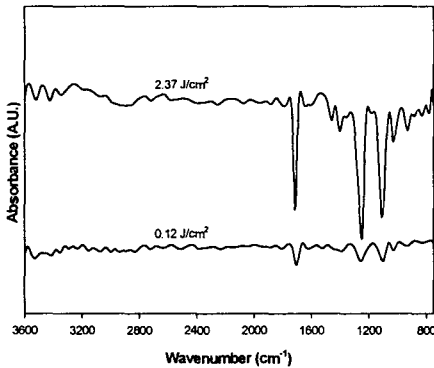


Figure 1. Subtracted ATR spectra of UV-irradiated PTT films using 50% H-type bulb.

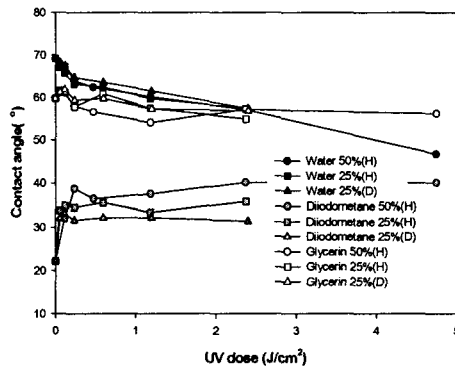


Figure 2. Contact angles of UV-irradiated with the amount of UV dose.