

〈研究論文(學術)〉

DMF로 처리된 PET Film의 표면모폴로지와 미세구조에 대한 연구

서은덕

경남대학교 화학공학부
(2004. 1. 20. 접수/2004. 2. 14. 채택)

A Studies on the Surface Morphology and Fine Structure of PET Film Treated by DMF

Eun Deock Seo

Dept. of Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan, 631-701, Korea
(Received January 20, 2004/Accepted February 14, 2004)

Abstract—As a simulation of solvent-assisted dyeing, the solvent effects on the structure of polyethylene terephthalate(PET) film treated by dimethylformamide(DMF) were investigated. The effects were evaluated by the atomic force microscopy(AFM) topographical changes and FT-IR spectrum analysis.

PET films treated with DMF at 70 °C for several different treatment time(20, 40, and 60 min). AFM topography showed that, with increasing treatment time by DMF, PET surfaces became smooth due to the swelling phenomenon and the rigid structure changed into flexible state which was contributed to increase the surface area of PET films. FT-IR spectrum analysis showed that DMF and molecular chains of PET interacted each other via their polar carbonyl groups and that DMF also affected the out-of-plane bending vibration mode of phenyl ring of PET.

Keywords : AFM, DMF, PET, solvent effect, IR spectrum analysis

1. 서 론

폴리에스테르섬유는 합성섬유 중 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, 분자배열이 치밀하고 결정성이 크기 때문에 강도, 탄성, 구김회복성, 혼방성, 내열성 등이 우수하나, 다른 섬유에 비해서 염색이 어려워 난염성 섬유로 분류되어 고온(130°C), 고압에서 염색되고 있다¹⁾. 이러한 문제의 해결을 위하여 캐리어를 이용하여 염색온도를 낮추거나, 음이온성의 단량체와 공중합하여 카티온가염폴리에스테르(cationic dyeable polyester, CDP), 이염성폴리에스테르(easily dyeable polyester yarn, EDY)

등이 개발되어 있다^{2~4)}. Kim 등^{5~6)}은 EDY의 기본적 물성과 염색성 및 염색거동의 열역학적인 거동을 보고한 바 있다. 한편 합성섬유를 상용성이 큰 유기용제로 처리하면, 섬유고분자의 사슬이 팽윤과 가소화에 의해서 재배열이 일어나고 결정화가 일어난다고 보고⁶⁾되어 있으며 PET섬유의 염색가공에서 유기용매로 처리하면 섬유의 구조 및 물성의 변화와 염색성의 변화에 큰 영향을 준다고 보고되어 있다⁷⁾. 본 연구에서는 용해도파라미터(δ)가 10.7인 PET와 강한 상용성을 갖는 DMF(*N,N*-dimethyl formamide, $\delta=12.2$)를 PET필름과 접촉시킨 후 DMF가 PET필름의 표면상태와 미세구조에 어떤 변화를 유발하는지를 원자현미경(atomic force microscope, AFM)과 FT-IR로 조사하였다. PET의 표면의 물리적 상태와 화학적 특성은 염색의 첫

¹Corresponding author. Tel. : +82-55-249-2659 ; Fax. : +82-55-249-2655 ; e-mail : seo2659@kyungnam.ac.kr

단계인 염료의 흡착성과 연이는 확산에 영향을 미칠 뿐만 아니라, 특수한 기능성 표면을 얻기 위한 기초연구로서도 중요하지만 AFM과 IR을 연계한 연구보고는 흔치 않다. 원자현미경은 섬유표면연구에 많이 이용되는 주사전자현미경(SEM)과 달리 시료표면에 손상을 주지 않고 금이나 백금코팅 같은 전처리과정도 없으며, 나노-스케일의 3차원 영상을 얻을 수 있어 보다 많은 정보를 얻을 수 있는 장점⁸⁾이 있다.

2. 실험

2.1 시료 및 DMF용제처리

PET는 첨가물이 포함되지 않은 순수한 것으로 Kolon에서 제공한 두께 $100\mu\text{m}$ 의 필름을 사용하였으며, 실험에 사용된 필름의 크기는 약 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 였다. PET의 용제로서는 용해도파라미터 값이 PET와 비슷한 값을 갖는 DMF를 사용하였으며 순도 100% 분석용 시약을 정제없이 사용하였다.

PET의 용제처리는 밀둥근 플라스크에 PET 필름과 50 ml의 DMF를 넣고 항온조(Colora WK3)에 담가서 70°C 로 일정 시간별(20분, 40분 및 60분)로 가열하였다. 가열이 끝난 후 다량의 아세톤 특급시약으로 세척하고 진공건조하였다. 진공건조를 위해서 Pyrex 유리관으로 제작된 진공챔버와 압력계(MKS-Baratron) 및 진공펌프(Welch 1400 DuoSeal)로 구성된 장치⁹⁾를 사용하였으며, 50 mTorr에 도달할 때까지 실온에서 건조하였다. 이러한 조건을 채택한 이유는 진공건조하는 동안에 PET에 흡수된 DMF가 탈기시간에 따라서 달라지기 때문에 조건을 동일하게 유지하기 위함이다.

2.2 AFM 표면분석과 FT-IR에 의한 미세구조분석

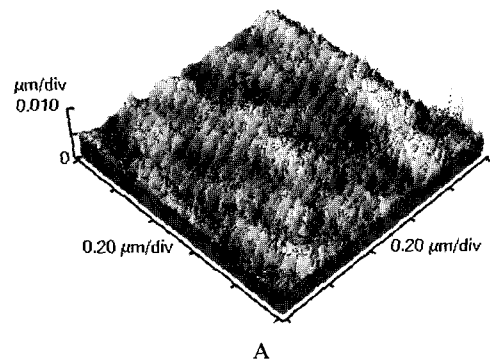
DMF로 처리된 PET 필름의 표면상태와 미세구조분석을 위해서 각각 실리콘 팁을 장착한 원자현미경(AFM, Auto Probe CP Research System)과 FT-IR(Equinox50, Bruker)을 사용하였다. AFM의 측정¹⁰⁾은 비접촉식 모드에서 0.5Hz의 주사속도, 40%RH, 실온에서 행하였다. 팁의 mean spring constant는 17N/m 이며 길이는 $85\mu\text{m}$ 이었다. AFM 분석에 사용한 시료의 크기는 약 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 이며, 탄소양면 테이프로서 시료고정대에 고정하여 측정하였다. 적외선스펙트럼분석은 $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ 에서 분해감도를 8 cm^{-1} 조건에서 흡광도를 측정하였다.

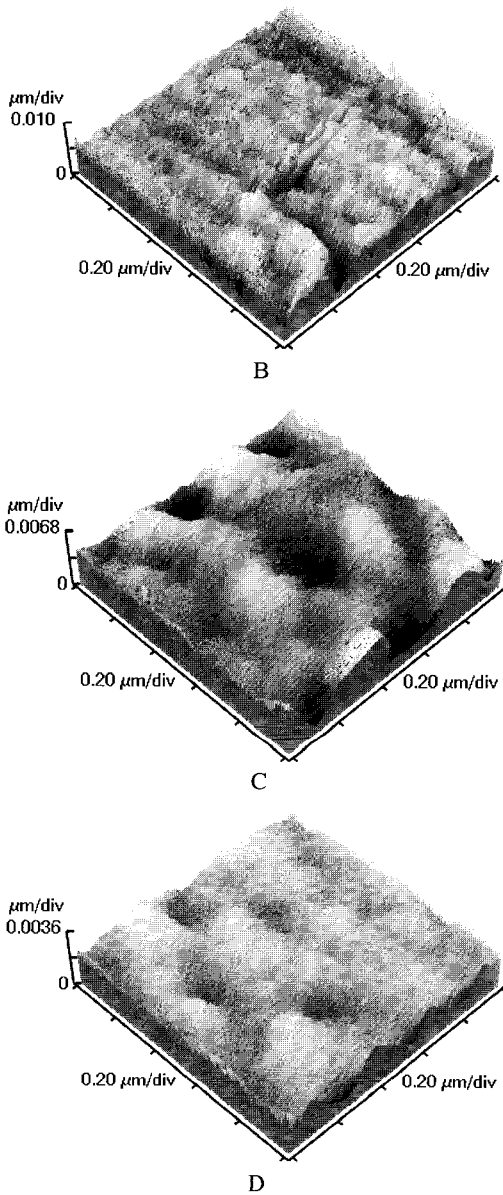
PET와 DMF 카보닐기의 극성을 평가하기 위해서 반경험적 양자역학계산법 PM3 Method (Param-

eterization 3 Method)로서 전자밀도를 계산하였다. 계산에 사용된 파라미터는 단원계, 단일상태, RHF (restricted Hartree-Fock)이며 구조최적화를 위해서는 Polak-Ribiere optimizer를 사용했으며 수렴한계 값은 0.001이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PET 필름과 DMF로 처리된 PET 표면에 대한 토포그래피(topography)의 변화를 나타낸 것으로서, A는 미처리(virgin) PET 표면, B는 70°C , 20분간 DMF에서 가열한 후의 PET 표면, C는 70°C , 40분간 DMF에서 가열한 후의 PET 표면이며, D는 70°C , 60분간 DMF에서 처리한 PET 표면의 토포그래피를 나타낸 것이다. A의 경우, 수직방향 Z-scale의 눈금 하나의 크기는 $0.005\mu\text{m}$ 이며 수평방향의 눈금크기는 $0.2\mu\text{m}$ 를 나타내고 있다. 스캔한 이미지의 전체 크기는 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 이며 그림에서 음영은 표면의 높낮이를 나타내는 것으로 밝은 부분은 어두운 부분에 비해서 높은 위치를 나타내고 있다. Fig. 1에서 보듯이 DMF로 처리된 표면의 상태가 크게 변했음을 알 수 있다. 미처리 시료인 A는 조직의 패턴이 대각선 방향으로 배향되어 있음을 나타내고 있으며 표면이 단단해 보이는 느낌을 주고 있다. 그러나 B는 이러한 패턴이 무디어지면서 둔탁하게 변화했음을 보여주고 있으며 시료 표면 전체가 약간 부풀어 오른 것으로 나타나고 있다. 이러한 경향은 DMF 처리 시간이 경과할수록 더욱 뚜렷이 나타나고 있다. C는 팽윤이 더욱 진행되어 부분적으로 융기된 부분과 그렇지 않은 부분이 뚜렷이 구분됨을 나타내고 있으며, D의 경우는 이러한 융기된 상태가 전체 표면으로 확대되면서 평활해짐을 나타내고 있다. 결국 DMF 처리에 의해서 PET 표면의 구조가 치밀한 조직에서 팽윤에 의해서 느슨하게 되며, 폴리머연쇄의 재배열이 일어났음을 고찰할 수 있다.





A : virgin PET, B : PET treated in DMF for 20 min., C : PET treated in DMF for 40 min., D : PET treated in DMF for 60 min.
Fig. 1. AFM images of PET films.

Fig. 2는 PET의 표면 상태를 나타내는 정량적 파라미터로서 AFM탐침이 주사한 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 면적의 평균거칠기(average roughness, Ra)값을 처리 시간의 함수로서 도시하였다. Ra는 아래와 같이 정의된다. 여기서 N은 측정 데이터의 수, \bar{Z} 는 높이 Z의 평균을 나타낸다.

$$Ra = \sum_{n=1}^N \frac{|Z_n - \bar{Z}|}{N}$$

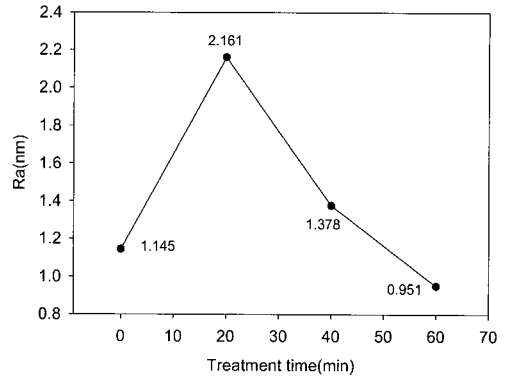


Fig. 2. Variation of average roughness(Ra) with DMF treatment time.

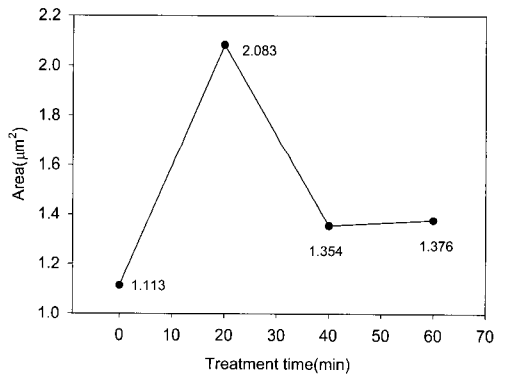


Fig. 3. Variation of surface area with DMF treatment time.

Fig. 2에서 알 수 있듯이, PET 필름의 표면을 용해도파라미터가 비슷한 값을 갖는 DMF에 짧은 시간 노출시켜도 표면상태에 큰 변화를 유발함을 보여주고 있다. Ra값이 미처리 시료(처리시간 0min)의 경우 1.145nm에서 20분간 DMF로 처리한 PET표면의 경우에는 2.161nm로 크게 증가함을 나타내고 있다. 20분 이상인 경우, DMF에 대한 처리시간이 증가함에 따라서 Ra값은 다시 감소하여 60분간 처리한 시료의 경우에는 오히려 미처리 시료보다도 더 낮은 값을 나타내고 있다. 이러한 현상은 Fig. 1의 AFM 토포그래피와 연관하여 설명될 수 있다. 즉, DMF와의 접촉시간이 증가할수록 PET표면의 폴리머연쇄가 DMF에 의해서 용매화되면서 팽윤하게 되며 또한 거칠기(roughness)가 감소하면서 표면상태가 평활하게 되기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 3은 DMF 처리시간에 따른 PET표면의 면적변화를 정량적으로 나타낸 것이다. Ra의 결과와 비슷하게 짧은 가열시간(20분)에도 불구하고 표면적이 크게 증가함을 나타내고 있다. 그러나 처리시간이 경과함에 따라서 표면적이 크게 감소하면서 거의 일정한 수준에 도달하는 것을 알 수 있지만, 전체적으로 볼 때 미처리시료에 비해서 최소 약 24% 이상의 표면적이 증가한 것을 보여주고 있다. 이러한 결과는 염색 시 염착속도를 높이는데 기여할 것으로 판단된다.

표면상태의 변화가 염색에 미치는 영향은 열역학적인 측면에서도 살펴볼 수 있다. PET의 폴리머 연쇄와 DMF의 혼합 시에 일정 온도조건에서 혼합 자유에너지의 변화는 아래의 식과 같이 혼합열의 크기와 엔트로피변화량의 크기에 의존하게 된다.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

용해도상수가 서로 비슷한 경우, Hildebrand에 의한 용해도상수의 정의에 의해서 ΔH_m 은 $(\delta_{PET} - \delta_{DMF})^2$ 에 의존하므로 거의 최소값에 근접한다고 볼 수 있다. 따라서 자유에너지를 감소시키는 긍정적인 요인으로 작용하여 DMF로 처리된 PET표면에는 DMF의 농도가 증가하게 된다. Fig. 1에서 살펴본 바와 같이 팽윤에 의해서 이완된 PET연쇄들의 조직은 결과적으로 용매분자들이 활동할 수 있는 공간을 증가시키게 하므로 ΔS_m 가 증가할 것이다. 결국 Fig. 1의 AFM 이미지와 Fig. 2의 Ra값 및 Fig. 3의 표면적에 대한 결과로부터 합성섬유를 상용성이 큰 유기용제로 처리하면, 섬유고분자 사슬의 팽윤에 따른 가소화와 재배열이 염료분자의 확산속도를 크게 증진^{11,12)}시킨다는 해석을 AFM에 의한 토포그래피 연구에서 확인할 수 있다.

Fig. 4, 5와 6은 FT-IR스펙트럼의 변화를 나타낸 것으로, DMF가 PET의 미세구조에 어떤 영향을 미치는지를 나타내고 있다. Fig. 4는 DMF로 처리된 PET스펙트럼의 흡광도에서 미처리 PET스펙트럼의 흡광도를 뺀 difference스펙트럼을 나타낸 것이다. 우선 Fig. 4에서 DMF로 처리된 PET와 미처리 PET사이의 확연한 차이는 1660~1740cm⁻¹ 부근의 카보닐흡수띠, 1000~1500cm⁻¹에서 나타나는 -C-O-, -C-H 등의 복합적인 흡수띠 및 730cm⁻¹부근에서 나타나는 페닐고리의 면외굽힘진동(out of plane bending vibration)¹³⁾을 볼 수 있다. 흡수띠가 기준선 아래로 나타나는 것은 미처리 PET의 해당

흡수띠의 흡광도가 감소한 것을 나타내며, 반면에 기준선 위로 나타나는 흡수띠는 미처리 PET보다 증가된 흡광도를 나타낸다. 따라서 DMF처리에 의해서 카보닐흡수띠인 1720~1740cm⁻¹ 흡수띠와 730cm⁻¹에서 나타나는 페닐고리의 면외굽힘진동흡수띠가 감소하는 것을 알 수 있으며 이로써 DMF가 PET 연쇄의 진동모드에 영향을 미친다는 사실을 확인할 수 있다.

Fig. 5와 6은 분석을 용이하게 하기 위하여 DMF처리조건에 따른 카보닐흡수띠인 1720~1740cm⁻¹ 흡수띠와 730cm⁻¹에서 나타나는 페닐고리의 면외굽힘진동흡수띠를 확대하여 나타내었다. 우선 DMF처리 전후의 뚜렷한 변화 세 가지를 언급할 수 있다. 첫째는 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 미처리 PET시료에서 나타나지 않는 아미드에 의한 카보닐흡수띠가 1660~1690cm⁻¹ 부근에서 나타나고 있다는 사실이다. 둘째로는 DMF로 처리된 시료들의 카보닐흡수띠가 낮은 파수로 약 10~20cm⁻¹ 정도 이동(band shift)하였음을 관찰할 수 있다는 사실이며, 셋째는 Fig. 6에서 명확히 알 수 있는 바와 같이 730cm⁻¹ 부근에서 나타나는 PET주연쇄의 테레프탈산에 의한 페닐고리의 면외굽힘진동에서 찾을 수 있다. 즉, DMF처리에 의해서 페닐고리의 면외굽힘진동흡수띠의 강도가 현저하게 감소함을 보여주고 있다.

첫번째 현상에 대한 이유는 DMF가 PET 내에 흡수되어 있으므로 당연한 결과임이 자명하다. 일반적으로 아미드의 카보닐흡수띠는 공명현상 때문에 에스테르의 그것에 비해서 낮은 파수에서 관측¹³⁾된다고 알려져 있다.

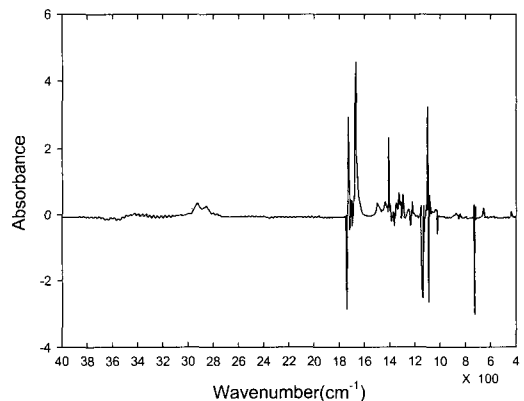


Fig. 4. Difference spectrum of DMF-treated PET and virgin PET.

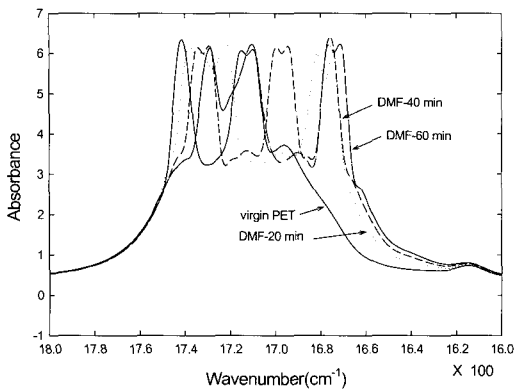


Fig. 5. Variation of FT-IR spectrum of carbonyl band with DMF treatment time.

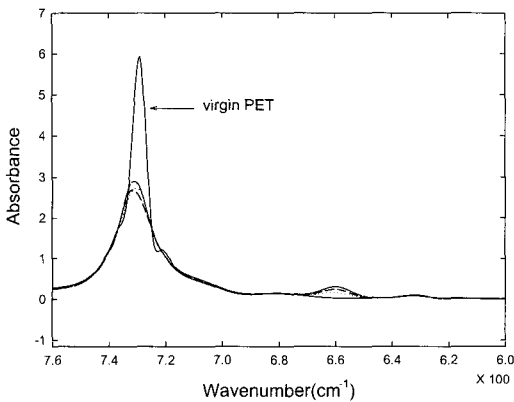


Fig. 6. Variation of FT-IR spectrum of phenyl ring band with DMF treatment time.

두번째의 경우에는 DMF와 PET연쇄와의 여러 가지 복합적인 상호작용(극성기의 유무와 강도, 진동모드의 변화 및 입체효과 등)에 기인하는 것으로 판단된다. PET와 DMF의 상호작용가능성과 그것의 강도를 살펴보기 위해서 Fig. 7에 PET의 모사화합물로서 ethylbenzoate와 DMF의 전자밀도를 PM3 Method에 의한 반경험적 양자역학 계산 결과를 나타내었다. PET의 카보닐기 산소의 전자밀도는 -0.389이며 DMF의 그것은 -0.384를 나타내고 있다. 본 연구에서 카보닐기의 상호작용유형은 3가지로 예상할 수 있다. 즉, PET의 카보닐 ↔ DMF의 카보닐, PET의 카보닐 ↔ PET의 카보닐 및 DMF의 카보닐 ↔ DMF의 카보닐이다. PET의 딱딱한 구조와, PET와 DMF카보닐 산소의 전자밀도값이 거의 동일하다는 사실을 고려하면 딱딱한 폴리머연쇄끼리의 상호작용인 PET의 카보닐 ↔ PET의 카보닐 상호작용보다는 PET 내에서 분자크

기가 작아서 이동성과 확산이 용이한 PET의 카보닐 ↔ DMF의 카보닐 상호작용이 더 용이할 것으로 판단되며, 따라서 10 ~ 20cm⁻¹의 band shift를 유발하는 사실은 이러한 상호작용에 의한 것으로 생각된다.

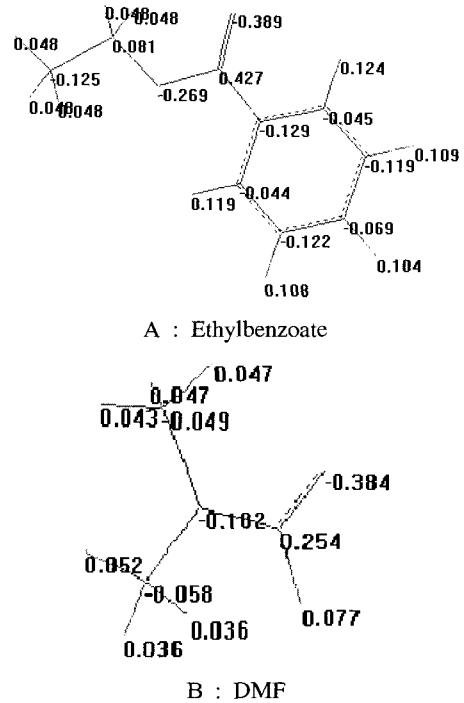


Fig. 7. Electron densities for each atom of ethylbenzoate and DMF.

상호작용의 유무와 강도 및 입체효과에 대한 영향은 DMF처리시간에 따른 카보닐흡수띠의 이동 정도가 다르다는 사실에서도 확인할 수 있다. 즉, 처리시간에 따른 카보닐흡수띠의 이동 정도는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 상이함을 알 수 있고, 순서대로 나열하면 미처리 < 20분처리(DMF-20 min) < 40분처리(DMF-40min) < 60분처리(DMF-60 min)의 순서가 됨을 알 수 있다. 이와 같이 DMF의 처리시간이 경과할수록 PET의 카보닐흡수띠의 band shift가 증가하는 것은 Fig. 1의 토포그래피에서 살펴본 바와 같이, PET조직의 이완에 의해서 DMF와 상호작용하는데 입체장애를 받는 정도가 감소하기 때문으로 판단된다.

세번째 현상에 대한 이유는 PET 내에 흡수된 DMF가 페닐고리의 면외굽힘진동을 방해하기 때문으로 판단된다. 여기서 흡광도의 세기를 고려하

면, 흡광도의 세기(I)는 비례상수 C와 결합의 쌍극자능률(μ)과 변위(Q)의 함수로 주어진다.

$$I = C \left[\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right]^2$$

따라서 PET 내에 침투한 DMF가 쌍극자능률을 감소시키거나 변위를 증가시키는 작용을 함을 유추할 수 있다. 이러한 실험결과들로부터 PET 표면 및 내부로 흡수된 DMF가 PET연쇄의 물리적 미세구조에 변화를 유발하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

PET섬유의 용제염색에 대한 기초연구로서 DMF를 PET에 처리했을 때 PET의 표면구조 변화를 AFM의 토포그래피와 FT-IR 스펙트럼의 분석을 통해서 조사하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DMF처리에 의해서 PET표면의 팽윤현상이 일어났으며, AFM의 토포그래피로부터 처리 시간이 경과할수록 더욱 뚜렷해짐을 알 수 있었고, 이러한 결과를 표면평균거칠기 (Ra)와 표면적의 변화로서 정량적인 관계를 확인할 수 있었다.
2. FT-IR스펙트럼분석을 통해서 PET 표면과 내부로 흡수된 DMF가 PET연쇄와의 상호작용과 폴리머연쇄의 이완에 의해서 PET연쇄의 미세구조에 변화를 유발한다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

논문은 2003년도 경남대학교 학술논문게재연구비 지원에 의해서 이루어진 것임

참고문헌

1. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers", Wiley-Interscience, New York, pp. 485~492(1984).
2. S. R. Shukla, R. V. Hundekar, and A. N. Saligram, Solvent-assisted Dyeing of Acrylic Fibers, Part 1: Effect of Solvents on Physical Properties of Fibers, *J. Soc. Dyers Colour.*, **107**, 407~409(1991).
3. S. R. Shukla, R. V. Hundekar, and A. N. Saligram, Solvent-assisted Dyeing of Acrylic Fibers, Part 2: Dyeing with Disperse and Cationic Dyes, *J. Soc. Dyers Colour.*, **107**, 463~4465 (1991).
4. 한국섬유공학회, "인조섬유", 형설출판사, pp. 378~380(1999).
5. T. K. Kim, S. H. Yoon, S. Y. Shin, Y. J. Lim, and K. M. Cho, The physical properties and the dyeability of the easily dyeable polyester yarn under atmospheric pressure, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **13**, 391~396(2001).
6. T. K. Kim, S. H. Yoon, S. Y. Shin, Y. J. Lim, and K. M. Cho, The interpretation of dyeing behavior of the easily dyeable polyester yarn under atmospheric pressure by thermodynamic parameters, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **14**, 51~57(2002).
7. K. S. Kim and J. I. Raw, Dyeing Properties of Poly(ethylene terephthalate) Film Pretreated with Organic Solvents (I), *J. Korean Fiber Soc.*, **24**, 92~99(1987).
8. R. Mahlberg, H. E. M. Niemi, F. S. Denes, and R. M. Rowell, Application of AFM on the Adhesion Studies of Oxygen-Plasma-Treated PP and Lignocellulosics, *Langmuir*, **15**, 2985~2992(1999).
9. E. D. Seo, H. S. Lim, and Y. R. Kang, Preparation of Organic Thin Film and Surface Modification by Plasma Polymerization : 1. Modification of Steel Surface by Perfluoropropene-Plasma Polymerization, *Polymer(Korea)*, **15**, 570(1991).
10. E. D. Seo, Effects of Ar-Plasma Treatment in Alkali-Decomposition of Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecular Research*, **11**, 387~392(2003).
11. S. K. Dho, Dyeing of Wool at Low Temperature-focusing on solubility parameter, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **15**, 413~3420(2003).
12. D. S. Jeong and M. C. Lee, Physical and Dyeing Properties of PET Ultramicrofiber Treated with DMF, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **14**, 277~283(2001).
13. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, Jr., "Introduction to Spectroscopy", W. B. Saunders, Philadelphia, pp.46~47(1979).