

<연구논문(학술)>

자외선/오존 조사에 의한 Poly Ketone의 광산화와 염색성

김민수 · 장용준 · 장진호[†]

금오공과대학교 소재디자인공학과

Photo-oxidation and Dyeability of Poly Ketone by UV/O₃ Irradiation

Min-Su Kim, Yong-Joon Jang and Jinho Jang[†]

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

(Received: February 19, 2013 / Revised: February 28, 2013 / Accepted: March 4, 2013)

Abstract: Poly ketone (PK) was photo-oxidized by UV/ozone irradiation and the effect of UV energy on the surface properties of the UV-irradiated PK film was investigated by the measurement of reflectance, surface roughness, contact angles, ESCA, and ATR. Reflectance, particularly at the wavelength of 380nm, decreased with increasing UV energy. And the irradiation produced nano-scale roughness on the surface uniformly. The maximum surface roughness increased from 25.3nm for the unirradiated sample to 104.9nm at the irradiation of 42.4J/cm². The improvement in hydrophilicity was caused by the introduction of polar groups such as C-O and C=O bonds resulting in higher O_{1s}/C_{1s}. The surface energy of PK film increased from 43.3 mJ/m² for the unirradiated sample to 71.9 mJ/m² at the irradiation of 31.8J/cm². The zeta potential of the UV-irradiated PK decreased with increased UV energy and the dyeability to cationic dyes increased accordingly, resulting from the photochemically introduced anionic and dipolar dyeing sites on the PK films surfaces.

Keywords: poly ketone, UV irradiation, hydrophilicity, dyeability, cationic dye

1. 서 론

폴리케톤(Poly ketone, PK)은 일산화탄소와 에틸렌 화합물과의 이원 공중합이나 일산화탄소, 에틸렌 및 프로필렌 화합물의 삼원 공중합 구조를 가지는 선형 고분자 화합물이다. 내화학적, 내마모성, 가스차단성이 높고 기계적 성질 및 열적 성질이 우수하여 경제성이 우수한 엔지니어링 플라스틱이다¹⁻⁴⁾. 특히 내마모성이 높아 자동차의 기어 등의 부품이나 타이어 코드에 이용이 가능하다. 또한 폴리케톤은 고무와 친화력이 높으므로 안정적인 물성을 제공할 수 있는 고성능 고무복합용 소재로의 활용이 기대되고 있다. 그러나 폴리케톤은 제조 공정에서 고강도의 발현을 위한 고결정화로 인하여 표면의 자유에너지가 감소하는 등 계면 특성이 악화되므로 재료 자체의 고유 물성을 유지하면서 표면을 제어하는 것이 요구된다⁵⁻⁷⁾.

현재 사용되고 있는 표면 개질법은 화학적 개질

법과 플라즈마 처리, 코로나 방전, UV/O₃ 처리 등의 물리적 방법 등이 있는데 UV/O₃에 의한 표면처리는 플라즈마나 코로나 방전 등에 비하여 최근 상용화된 장비의 출력 향상, 장비의 소형화, 저렴한 가격 등의 장점에 의해 점차 실용적인 표면 처리방법으로 인식되어지고 있다. 그리고 고분자의 표면처리를 하는데 있어서 진공 조건을 요구하지 않을 뿐 아니라 입체형상도 처리할 수 있다. 자외선/오존에 의한 표면처리는 자외선과 자외선 조사에 의해 발생한 오존에 의해 고분자의 주쇄를 절단시키고 표면산화층을 형성시킨다. 자외선 조사를 이용하여 소수성 표면에 산화층을 형성함으로써 친수화하거나 고분자 주쇄를 절단시켜 요철을 생성함으로써 접착력을 향상시키기 위해 셀룰로스아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리페닐렌설피드(PPS), 메타아라미드, 초고분자량 폴리에틸렌 등 다양한 고분자를 표면개질하거나⁸⁻¹²⁾, PEO, PPS, PLA 등 고분자의 광가교를 통해 열적 또는 기계적 물성을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다¹³⁻¹⁵⁾.

본 연구는 오존을 발생시키는 자외선 램프를 이

[†]Corresponding author: Jinho Jang (jh.jang@kumoh.ac.kr)
Tel.: +82-54-478-7715 Fax.: +82-54-478-7710
©2013 KSDF 1229-0033/2013-03/25-29

용하여 PK 필름에 UV 조사량을 달리하여 표면처리하고, 각 시료에 대해 표면의 산소함량, 요철도, 접촉각, 제타전위, 표면에너지 등을 분석하고 표면산화로 인해 도입된 극성기를 이용하여 양이온성 염료에 대한 염색성 변화를 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 PK 펠렛은 (주)효성에서 제공받아 사용하였다. 이를 250°C에서 용융 압착 시킨 후 급냉시켜 두께 100 μ m인 필름을 제조하여 시료로 사용하였다. 염색에는 양이온 염료인 Rifa cationic Pink FG(C.I. Basic Red 13)와 Rifa cationic Blue FRL(C.I. Basic Blue 162)를 사용하였다.

2.2 PK 필름의 자외선 조사처리

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

2.3 PK 필름의 표면분석

반사율분광광도계(Gretag Macbeth, Coloreye 3100)를 사용하여 필름의 반사율 변화를 살펴보고, 자외선 처리된 필름의 표면 요철도를 측정하기 위해 주사탐침전자현미경(NanoScope III)을 사용하였으며, FT-IR 분광분석기(Tensor 27, Bruker, Germany)로 자외선 처리에 따른 필름 표면의 작용기 변화를 조사하였다. X선 광전자 분광분석기(Quantera SXM)를 사용하여 자외선 처리된 필름 표면의 원소조성비 변화를 관찰하였다.

2.4 접촉각 측정 및 표면에너지 계산

필름의 접촉각은 CCD가 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°C, 65%RH)에서 각 시편에 대해 15회 이상 접촉각을 측정한 후 그 평균값을 구하였으며, 이를 이용하여 처리된 필름의 표면에너지를 구하였다.

표면에너지의 계산은 van Oss 등이 제안한 다음식을 사용하였다.

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

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

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

여기서 γ^{TOT} , γ^{LW} , γ^{AB} , γ^+ , γ^- 는 각각 총 표면에너지(Total surface energy), 비극성성분(Lifshitz van der Waals component), 산염기성분(Lewis acid-base component), 전자공여성 인자(electron-donating parameter), 전자흡인성 인자(electron-withdrawing parameter)이다.

2.5 염색 및 염색성 평가

PK 필름의 염색은 IR 염색기를 사용하여 C.I. Basic Red 13와 C.I. Basic Blue 162를 각각 2%owf로 염색하였으며, 액량비는 1:50, pH를 5.5로 고정하고 60°C에서 60분간 염색하였다. 수세한 필름을 상온에서 건조하고, 반사율 분광광도계(Gretag Macbeth, Coloreye 3100)를 사용하여 염색된 필름을 측색한 후 최대 흡수파장에서 K/S값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 UV/O₃ 처리된 PK 필름의 표면분석

Figure 1은 자외선/오존 처리된 PK 필름의 반사율에서 미처리 필름의 반사율을 차감한 것이다. 조사에너지가 증가할수록 필름의 가시광에 대한 반사율이 낮아지는 것을 알 수 있고 특히 380nm 파장에서의 반사율 감소가 가장 컸다.

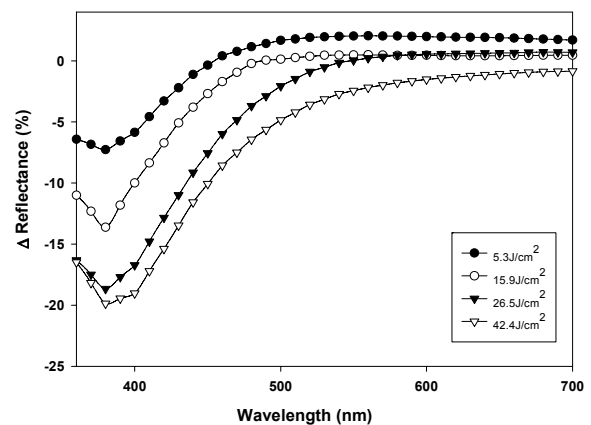


Figure 1. Subtracted reflectance of UV-irradiated PK films.

또한 Figure 2는 개질된 PK필름 표면의 표면 요철 생성 여부를 확인하기 위해 AFM을 통해 나노요철의 분포와 거칠기를 측정된 결과이다. 자외선 조사에너지가 증가함에 따라 필름 표면의 요철이 전체 표면에 걸쳐 고르게 증가하고, 최대 요철 크기가 미처리 필름의 경우 25.3nm에서 42.4J/cm²의 자외선 조사에너지에서 104.9nm까지 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 400nm 가시광의 4분의 1 파장에 해당하므로 입사 가시광의 상쇄간섭을 일으킬 수 있으므로 단파장 영역의 반사율 감소를 기대할 수 있다. PK 필름에 대한 자외선 조사 및 오존 처리는 결정영역보다는 비결정 영역을 더 용이하게 절단 및 산화하므로 결정영역과 비결정 영역의 상대적인 광산화 차이에 따라 나노 요철이 형성된다. 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.

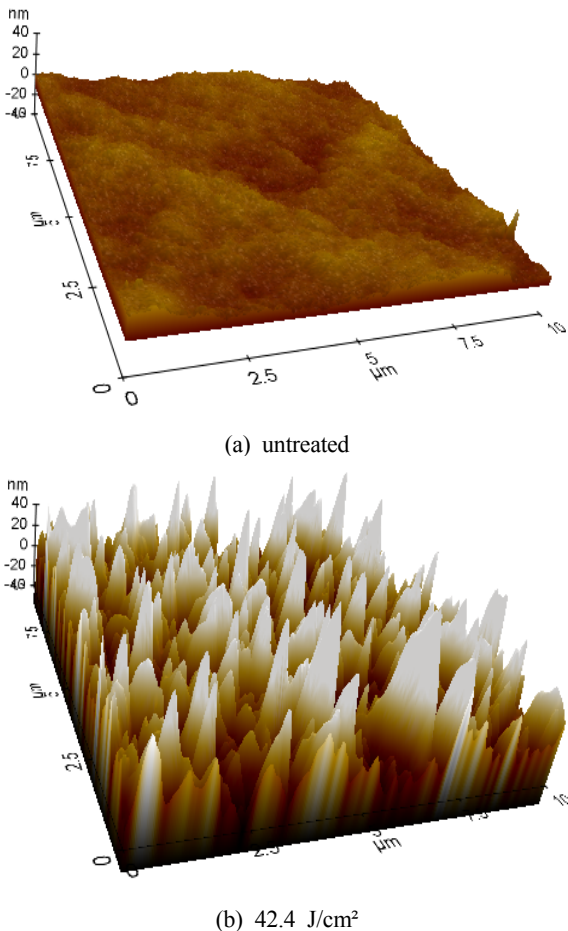


Figure 2. AFM images of UV-irradiated PK films.

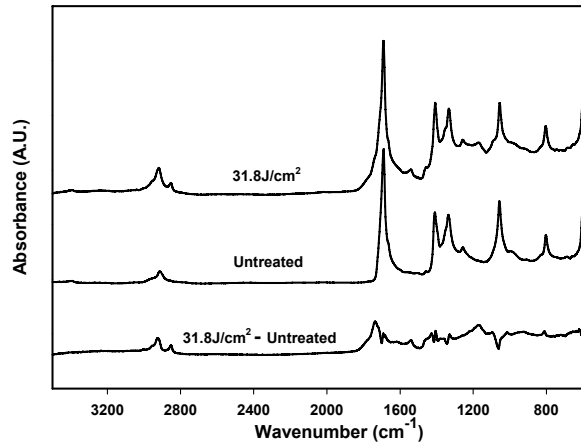


Figure 3. ATR spectra of UV-irradiated PK films.

Figure 3은 자외선 조사에너지 변화에 따른 PK 필름의 ATR 스펙트럼과 자외선 처리된 필름의 흡광도에서 미처리 필름의 흡광도를 차감한 ATR 스펙트럼이다. 미처리 PK 필름의 경우 2913cm⁻¹와 1689cm⁻¹에서 각각 CH₂와 C=O 신축 진동과, 1405cm⁻¹, 1334cm⁻¹ 및 1257cm⁻¹에서 각각 CH₂의 scissoring, wagging 및 twisting 굽힘 진동이, 1056cm⁻¹과 804cm⁻¹에서 각각 C-C 신축 진동 skeletal 진동이 나타나므로 PK임을 알 수 있다. 차감 그래프에서 나타나듯이 자외선 조사 후 1735cm⁻¹와 1682cm⁻¹에서 광산화에 의해 새로운 C=O이 생성될 뿐 아니라, 1170cm⁻¹에서 C-O 피크도 도입됨을 알 수 있다.

Table 1은 자외선 처리에 따른 PK 필름 표면의 탄소와 산소의 함량 및 원소 조성비를 나타낸 것으로 자외선 조사에너지가 증가함에 따라 표면에 존재하는 탄소 함량이 감소하고 산소함량이 증가하여 탄소에 대한 산소의 비율이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 ATR과 ESCA 분석을 통해 자외선 조사에너지에 의해 필름 표면의 분해 및 광산화가 일어났음을 확인할 수 있다.

Table 1. ESCA analysis of UV-irradiated PK films

UV energy (J/cm ²)	C _{1s} (%)	O _{1s} (%)	O _{1s} /C _{1s} (%)
0	79.7	20.3	25.5
5.3	78.7	21.3	27.1
31.8	74.8	25.1	33.6
42.4	75.1	24.9	33.2

3.2 접촉각과 표면에너지

UV/O₃ 처리된 PK 필름의 표면 친수화도의 차이를 분석하기 위해서 PK 표면에 대한 물과 diiodomethane, 그리고 glycerine의 접촉각을 측정하였다. 자외선 조사에너지가 증가할수록 물의 접촉각은 71.3°에서 32.3°으로 감소하였고 이는 미처리 PK 필름에는 존재하지 않았던 C-O와 새로운 C=O와 같은 극성기가 광분해와 산화 반응에 의해 도입되었기 때문이다. 세 가지 액체를 사용하여 측정한 접촉각을 이용하여 처리된 표면의 표면에너지를 계산하였는데 (Figure 4), 조사에너지가 31.8J/cm²까지 증가함에 따라 총 표면에너지(γ^{TOT})가 43.2 mJ/m²에서 71.9 mJ/m²까지 증가하는데, 이는 비극성성분(γ^{LW})이 약간 감소함에 비해 Lewis 산-염기 성분(γ^{AB})이 현저하게 증가하기 때문인 것을 알 수 있다. 자세하게는 산염기 성분 중 전자수용성 표면장력인자(γ^+)가 0.3mJ/m²에서 3.9mJ/m²까지 증가하고, 전자공여성 표면장력인자(γ^-)가 14.5mJ/m²에서 99.7 mJ/m²까지 더 많이 증가하는데, 이는 광산화로 인해 산소를 함유한 극성기가 도입되었기 때문으로 판단되어진다. 42.4J/cm²의 조사에너지에서는 총 표면에너지가 다시 감소하는데, 이는 과산화에 의해 표면산화층이 탈리되기 때문으로 추정된다.

3.3 UV/O₃ 처리된 PK 필름의 양이온 염료에 대한 염색성

UV/O₃ 처리에 의해 새로 도입된 친수성 관능기는 PK 표면의 음전하를 증가시켜 표면전위를 감소시킬 수 있으므로 미처리와 처리된 필름 표면의 제타전위를 측정하였다(Figure 5). 자외선 조사량이 증가함에 따라 표면전위가 감소하는데 이는 PK 표면의 광산화에 따라 전기음성도가 높은 산소원자를 포함한 극성기가 도입되기 때문인 것을 알 수 있다. 또한, 조사에너지가 42.4J/cm²일 때 표면 전위도 다시 증가를 하는데, 이는 표면에너지에서 관찰된 바와 같이 광산화된 필름 표면이 탈리되기 때문이라고 추정된다. UV/O₃ 처리된 PK 필름을 양이온 염료인 C.I. Basic Red 13와 C.I. Basic Blue 162으로 염색한 결과를 보면(Figure 5), 각 염료로 염색된 필름의 K/S값은 미처리의 경우 각각 0.6과 0.9으로 염색성이 거의 없지만, UV에너지가 31.8J/cm²까지 증가할수록 K/S가 각각 12.5와 13.7까지 증가하여 양이온 염료에 대한 염색성이 부여되었음을 알 수

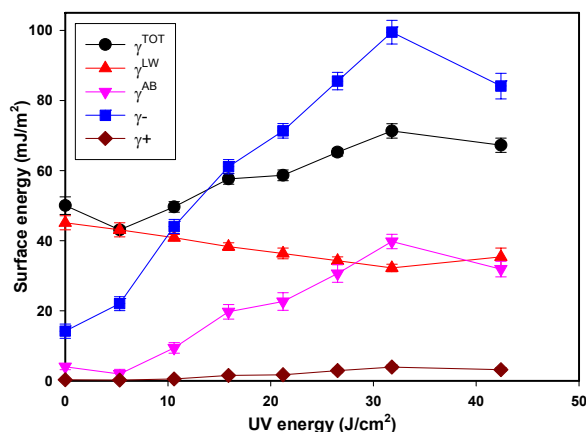


Figure 4. Surface energies of UV-irradiated PK films.

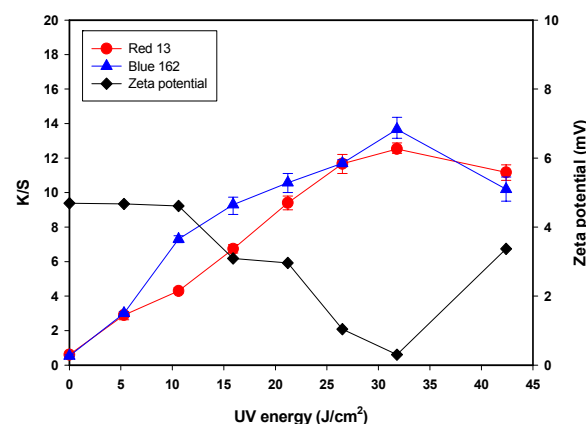


Figure 5. Zeta potentials and K/S of UV-irradiated PK films.

있다. 이는 조사 에너지가 높을수록 필름 표면의 분해 및 광산화에 의해 생성된 음이온성기가 정전기적 상호작용이나 극성 상호작용에 의해 양이온 염료에 대한 염색성이 증가하기 때문이다.

4. 결론

Polt ketone 필름을 UV/O₃ 처리 에너지를 달리하여 처리하고 표면의 화학조성, 접촉각, 표면 요철등을 측정하여 표면의 특성과 표면 에너지의 변화를 분석하고, 표면개질된 PK 필름에 양이온 염료에 대한 처리 전후의 염색성 변화를 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. PK 필름은 자외선조사와 오존에 의해 광산화되어 나노 요철을 생성하며 특히 380nm에서 반사율이 최대로 감소하였다. 또한 표면 처리된 PK 필름은 물에 대한 접촉각이 감소하고 표면에너지가 대폭 증가하여 친수화되었는데, 이는 표면 분석에서 확인한 바와 같이 C-O와 C=O

가 도입되고 표면 산소함량 및 O_{1s}/C_{1s} 가 증가함을 통해 표면 광산화를 확인하였다. 그리고 표면처리된 PK 필름의 양이온성 염료에 대한 염색성도 증가하였는데 이는 표면산화에 의해 도입된 음이온성 염착좌석이 정전기적 인력에 의해 양이온 염료에 대한 염착좌석으로 작용하기 때문으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참고문헌

1. A. Sen, Mechanistic Aspects of Metal-Catalyzed Alternating Copolymerization of Olefins with Carbon Monoxide, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 303(1993).
2. P. Gupta, J. T. Schulte, J. E. Flood and J. E. Spruiell, Development of High-strength Fibers from Aliphatic Polyketones by Melt Spinning and Drawing, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**(7), 1794(2001).
3. O. Ohsawa, K. H. Lee, B. S. Kim, S. Lee and I. S. Kim, Preparation and Characterization of Polyketone(PK) Fibrous Membrane via Electrospinning, *Polymer*, **51**(9), 2007(2010).
4. J. Guo, S. Gao, Z. Lv and Y. Ye, Synthesis of Novel Bipyridyl Ligands and Application in Preparation of Polyketone, *Journal of Applied Polymer Science*, **123**(6), 3292(2012).
5. J. S. Won, H. Y. Choi, J. J. Yoo, H. N. Choi, D. K. Yong and S. G. Lee, Interfacial Adhesion Properties of Oxygen Plasma Treated Polyketone Fiber with Natural Rubber, *Journal of Adhesion and Interface*, **13**(1), 45(2012).
6. I. G. Kalininaz, G. P. Belov, K. Z. Gumargaliev, G. E. Zaikov and Y. A. Shlyapnikow, Oxidation of Polyketones I. Non-inhibited Oxidation, *Oxidation Communication*, **28**, 306(2005).
7. I. G. Kalininaz, G. P. Belov, K. Z. Gumargaliev, G. E. Zaikov and Y. A. Shlyapnikow, Oxidation of Polyketones II. Inhibited Oxidation Source, *Oxidation Communication*, **28**, 313(2005).
8. H. S. Lee, W. S. Son, J. H. Yu, W. S. Lyoo and J. Jang, Nano Roughening of PET and PTT Fabrics via Continuous UV/O₃ Irradiation, *Dyes and Pigments*, **69**, 137(2006).
9. G. H. Koo and J. Jang, Hydrophilic Modification of Poly(ethylene oxide) by UV Irradiation, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **21**(5), 16(2009).
10. Y. J. Jang and J. Jang, Surface Treatment and Dyeability of Poly(phenylene sulfide) Films by UV/O₃ Irradiation, *Textile Coloration and Finishing (J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **23**(4), 284 (2011).
11. Y. Dong and J. Jang, The Enhanced Cationic Dyeability of Ultraviolet/Ozone-treated meta-Aramid Fabrics, *Color. Technol.*, **127**, 173(2011).
12. D. K. Yun and J. Jang, Surface Modification of Ultra High Molecular Weight Poly-ethylene Films by UV/ozone Irradiation, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **23**(2), 76(2011).
13. G. H. Koo and J. Jang, Depth-Gradient and Photoinitiator-Free Photocrosslinking of Poly(ethylene oxide), *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, 2659(2012).
14. 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 (J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **24**(4), 281(2012).
15. G. H. Koo and J. Jang, Preparation of Melting-Free Poly(lactic acid) by Amorphous and Crystal Crosslinking under UV Irradiation, *Journal of Applied Polymer Science*, **127**, 4515(2013).