

<연구논문(학술)>

자외선/오존 조사에 의한 Poly(butylene succinate) 필름의 광산화

주진우 · 장진호[†]

금오공과대학교 소재디자인공학과

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

Jin-Woo Joo and Jinho Jang[†]

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

(Received: August 27, 2014 / Revised: September 15, 2014 / Accepted: September 17, 2014)

Abstract: Biodegradable Poly(butylene succinate), PBS, was photooxidized by UV/ozone irradiation and the effect of UV energy on the surface properties of the UV-irradiated PBS film were investigated by the measurement of reflectance, surface roughness, contact angles, chemical composition, and zeta potential. With increasing UV energy, reflectance decreased in the visible and ultraviolet regions particularly at the wavelength of 380nm. The irradiation produced nano-scale surface roughness including the maximum peak-to-valley roughness increased from 106nm for the unirradiated sample to 221nm at the UV energy of 10.6J/cm². The improved hydrophilicity was due to the higher O_{1s}/C_{1s} resulting from the introduction of polar groups such as C-O and C=O bonds. The surface energy of the PBS increased from 42.1mJ/m² for the unirradiated PBS to 56.8mJ/m² at the irradiation of 21.2J/cm². The zeta potentials of the UV-irradiated PBS also decreased proportionally with increasing UV energy. The cationic dyeability of the PBS increased accordingly resulting from the improved affinity of the irradiated PBS surfaces containing photochemically introduced anionic and dipolar dyeing sites.

Keywords: Poly(butylene succinate), UV, photo-oxidation, hydrophilicity, cationic dyeability

1. 서 론

이산화탄소 배출 저감, 폐기물의 친환경성, 재생가능성(Renewability) 등을 고려한 인류의 지속가능한 성장을 담보하기 위해 생분해성 신소재 개발 및 상품화에 대한 관심이 고조되고 있다. 생분해성을 갖는 유기 고분자로는 단백질, 셀룰로스, 키틴 등 효소분해형 천연 고분자 물질을 비롯하여, 가수분해가 가능한 폴리(α -에스테르), 폴리우레탄, 폴리무수물(poly anhydride) 등이 있다^{1,2)}.

일부 생분해성 소재의 경우 우수한 친환경성에도 불구하고 열변형 온도, 친수성, 가스차단성, 전도성 등의 측면에서 생산 공정 또는 응용범위의 제한을 가진 경우가 있어 나노셀룰로스, 탄소나노튜브, 나노클레이(Clay) 등을 이용한 바이오나노복합

재료도 개발되고 있다²⁾.

폴리(α -에스테르)에 속하는 지방족 폴리에스테르에는 Polyglycolide, Polylactide, Polydioxanone, Polycaprolactone 등이 대표적인데, Poly(butylene succinate) (PBS)는 Succinic acid 또는 Dimethyl succinate가 Butanediol과의 에스테르화 및 용융 축중합을 통해 제조되는 열가소성 고분자로, 생분해성을 갖는 폴리에스테르 중 하나이다³⁾.

PBS는 미생물발효를 통해 전체 원료를 얻을 수 있는 재생가능한 환경친화적 고분자로 어망, 그물, 일회용품, 포장재 등으로 사용 중이며, 섬유, 의료용 봉합사, 인공뼈, 인공치아 등 많은 의료용 소재 분야에도 적용가능하다. Poly(lactic acid)에 비해 유리전이온도(-32°C)와 용융점(114°C)이 상대적으로 낮지만, 열변형온도(97°C)가 40°C정도(PLA 55°C) 높고 PP와 필적하는 물성을 지닌 장점이 있어, 세계적으로 BioAmber, Shower, Hexing 등 다수 업체에서 상용화를 진행하고 있다⁴⁾.

[†] Corresponding author: Jinho Jang (jh.jang@kumoh.ac.kr)

Tel.: +82-54-478-7715 Fax.: +82-54-478-7710

©2014 KSDF 1229-0033/2014-9/159-164

또한 Poly(butylene succinate-co-butylene adipate), Poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate) 등 다양한 공중합체의 합성을 통한 물성 개량도 꾸준히 모색되고 있다. 하지만 PBS의 물접촉각은 약 80° 정도로 소수성 표면을 가지고 있어 생체 재료로 사용할 경우 낮은 친수성으로 인해 세포와의 친화력이 낮아 생체 내에서 염증반응을 유발할 수 있고, 매트릭스용 수지로 PBS를 사용할 경우 친수성 강화 첨유와의 계면접착력이 낮아 적절하게 표면이 개질되지 않으면 그린 복합재료로의 적용도 제한될 수 있다⁵⁻⁷⁾.

소수성 첨유고분자의 표면성질을 개선하기 위해서는 코팅, 첨가제 흡착, 플라즈마 등 비내구성 개질법도 사용될 수 있지만, 영구적인 개질효과를 위해서는 알칼리 가수분해나 아민 가수분해 등 표면에 에스테르 결합의 절단을 초래하는 습식처리 방법이나 기능성 단량체를 사용한 광그라프트법이 유용할 수 있다.

광그라프트를 이용한 첨유의 표면개질 연구는 PET⁸⁾, PLA⁹⁾, PET/Wool Blend¹⁰⁾, meta-Aramid¹¹⁾, para-Aramid¹²⁾ 등에 적용되어 반응성 염료 가염화, 초발수성 부여, 혼방 직물의 균일 염색 등 다양한 기능성 부여를 위해 적용되었다. 또한 자외선/오존 조사에 의한 다양한 첨유고분자의 친수화 표면처리에 대한 연구도 보고되었는데, 대표적으로 PLA¹³⁾, PEO¹⁴⁾, PPS^{15,16)}, Aramid¹⁷⁾, UHMWPE¹⁸⁾, Poly ketone¹⁹⁾, Poly carbonate²⁰⁾, PEN²⁰⁾ 등을 들 수 있다. PBS의 경우 340nm에서 주파장을 갖는 자외선을 조사하면 말단 알콜의 산화, 에스테르 결합의 α 위치의 수소치환에 의한 카르복시산화, Norrish I 절단 반응에 의한 광산화가 일어난다고 보고되어 있다²¹⁾. 하지만 오존을 발생시키는 UV-C 영역에 주파장을 지니는 자외선 조사에 의한 PBS의 표면처리 효과는 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 오존을 발생시키는 자외선 조사기를 이용하여 PBS필름에 자외선을 조사함으로써 광산화에 의해 소수성 PBS 표면을 더 효율적으로 친수화하고자 한다.

PBS 필름에 자외선/오존 조사시 자외선 조사에너지를 조절하여 표면처리하고, 처리된 필름의 반사율, 표면 원소조성, 접촉각, 표면에너지, 제타전위, 양이온 염료에 대한 염색성 등을 분석하여 표면 개질 효과를 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 Poly(butylene succinate)(PBS) Chip은 Aldrich에서 구입하였고 사슬 말단의 히드록시기를 1,6-Diisocyanatohexane로 가교하여 분자량을 증가시킨 것으로 melt index(190°C/2.16kg)가 10g/10min 이고 밀도는 1.3g/mL이다. 가열 프레스를 사용하여 140°C에서 PBS를 용융 압착시킨 후 급냉시켜 두께 200μm인 필름을 제조하여 시료로 사용하였다. 염색성 평가에는 양이온 염료인 Rifa Cationic Blue FRL(C.I. Basic Blue 162)를 사용하였다.

2.2 PBS 필름의 자외선 조사처리

자외선 조사 표면처리는 UV-C 영역에 주파장을 지니는 표면처리용 수은램프를 이용하여 17.2mW/cm²의 출력을 가진 자외선/오존 조사기(UVO-Cleaner, Jelight)를 사용하였고, 조사시간을 조절하여 자외선 조사에너지를 조절하였다.

2.3 PBS 필름의 표면분석

반사율분광광도계(Coloreye 3100, Gretag Macbeth)를 사용하여 반사율 변화를 측정하였고, 자외선 조사처리된 필름의 표면 요철도는 원자간력 현미경(XE-100, Park systems)을 사용하였으며, 제타전위측정기(ELSZ, Photol)를 사용하여 표면 전위 변화를 측정하였다. ATR(Attenuated total reflectance)분석은 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)적외선 분광기(Tensor 27, Bruker, Germany)와 ZnSe결정을 사용하여 일정 압력하에서 측정하였으며 표준화된 표면처리 시료의 스펙트럼에서 미처리 시료의 스펙트럼을 차감하여 자외선 처리에 의한 표면 작용기의 변화를 조사하였다. 표면처리된 PBS의 표면 원소조성비 변화는 X선 광전자 분광분석기(Quantera SXM, ULVAC-PHI, Japan)를 사용하여 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 항온항습 조건(20°C, 65%RH)에서 증류수, diiodomethane 및 glycerin의 세 가지 액체를 이용하여 10회 이상 접촉각을 측정한 후 그 평균값을 구하였으며, 이를

이용하여 van Oss 등이 제안한 다음 식(1)에 따라 표면에너지를 계산하였다.

$$\begin{aligned}\gamma^{TOT} &= \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \dots\dots\dots (1) \\ \gamma^{AB} &= 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \\ W_a &= \gamma_L(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^L\gamma_L^{LW}} + 2(\sqrt{\gamma_s^+\gamma_L^+} + \sqrt{\gamma_s^-\gamma_L^-})\end{aligned}$$

여기서 γ^{TOT} , γ^{LW} , γ^{AB} , γ^+ , γ^- 는 각각 총 표면 에너지(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 양이온 염료 염색 및 염색성 평가

PBS 필름의 염색은 IR 염색기를 사용하여 C.I. Basic Blue 162를 2%owf 농도로 염색하였으며, 액량비와 pH는 각각 50:1 및 5.5로 고정하고 60°C에서 60분간 염색하였다. 수세한 필름을 상온에서 건조하고, 반사율 분광광도계(Coloreye 3100, Gretag Macbeth)를 사용하여 염색된 필름의 반사율을 측정 한 후 최대 흡수파장에서 K/S값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 UV/O₃ 처리된 PBS 필름의 표면분석

Figure 1은 자외선/오존 처리된 필름의 반사율에서 처리되지 않은 필름의 반사율을 차감한 UV/VIS 스펙트럼이다. 자외선 조사에너지가 증가할수록 가시광에 대한 반사율이 낮아지고 특히 380nm 파장

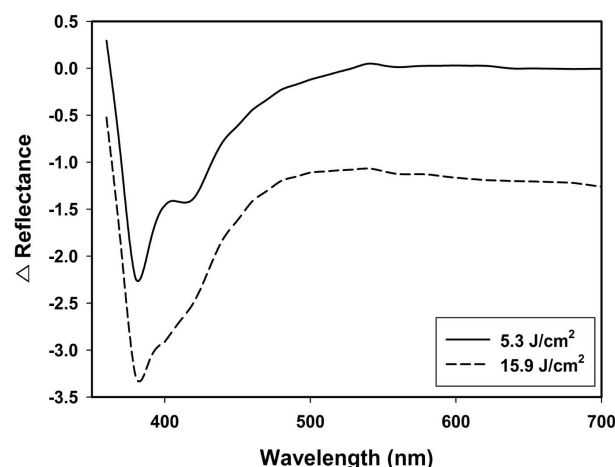


Figure 1. Subtracted reflectance of UV-irradiated PBS films.

의 자외선 영역에서의 반사율 감소가 가장 크고 500nm이하의 가시광 영역에서 반사율 감소가 현저한 것을 알 수 있다. 또한 표면처리한 PBS필름의 요철 생성 여부를 확인하기 위해 AFM을 이용하여 나노 요철의 분포와 거칠기를 측정하였다(Figure 2와 Table 1). 자외선 조사에너지가 증가함에 따라 표면 요철이 전체 표면에 걸쳐 고르게 증가하였고 요철의 피크와 바닥간의 거리인 최대 요철도(R_{max})가 미처리 필름의 경우 106.0nm에서 10.6J/cm²의 자외선 조사에너지에서는 220.9nm까지 증가하는 것을 알 수 있다. 자외선 조사 및 오존 처리는 PBS의 결정영역보다는 비결정 영역을 더 용이하게 절단하고 산화시킬 수 있으므로, 결정영역과 비결정 영역의 상대적인 광산화도에 따라 나노 요철이 형성된 것으로 보인다.

형성된 요철의 높이에 따라 입사광이 필름 표면에서 반사 시 광통과 경로 차가 생기므로 위상차에 의한 상쇄간섭을 일으켜 단파장 영역의 반사율이 감소하는 것으로 추측된다. 따라서 입사 파장의 약 4분의 1에 해당하는 요철은 입사광에 대해 상쇄간섭을 일으킬 수 있으므로 가시광 및 자외선 영역의 반사율 감소를 초래한 것으로 보인다. 하지만 Figure 1에서 자외선 380nm에서 반사율 감소가 최대인 것은 Table 1에서 보이는 바와 같이 최대 요철도(R_{max})보다는 작지만 크게 증가된 평균요철도(R_a)나 제곱근 요철도(R_q) 변화를 통해 자외선의 상쇄간섭이 가시광선보다 더 크기 때문으로 추정된다.

Table 1. Roughness parameters of UV-irradiated PBS films

UV energy	Roughness(nm) Mean (R_a)	RMS (R_q)	Rmax
Untreated	4.4	5.8	106.0
10.6 J/cm ²	16.1	20.8	220.9

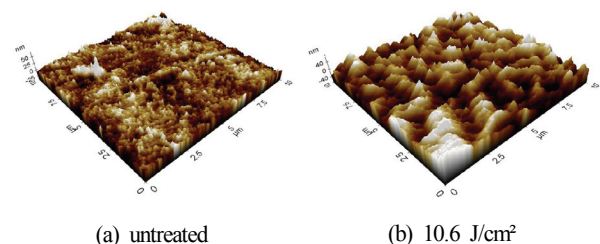


Figure 2. AFM images of UV-irradiated PBS films.

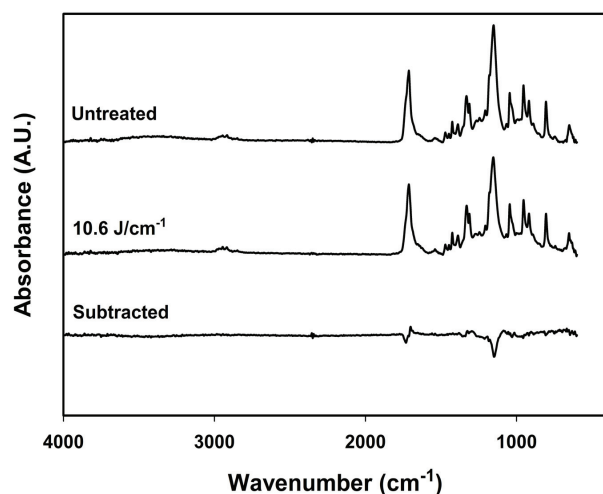


Figure 3. ATR spectra of UV-irradiated PBS films.

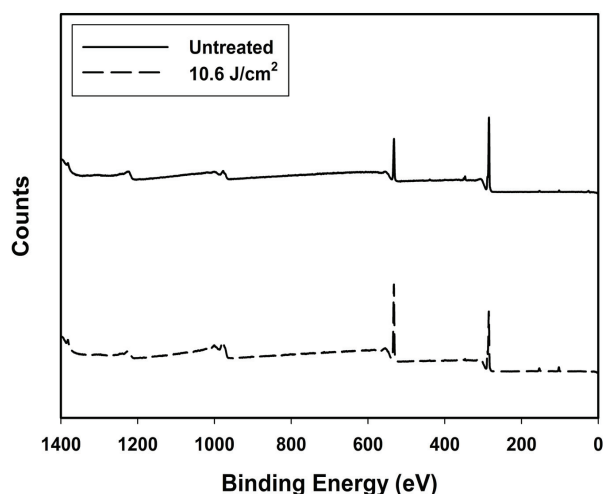


Figure 4. ESCA spectra of UV-irradiated PBS films.

Figure 3은 자외선 조사에너지 변화에 따른 자외선/오존 처리된 필름과 미처리 필름의 PBS의 ATR 스펙트럼과 두 스펙트럼의 흡광도를 차감한 것이다. 미처리 필름의 경우 1722cm^{-1} 에서 C=O 신축진동과, 1263cm^{-1} 와 1175cm^{-1} 에서 C-O 신축진동, 1383cm^{-1} , 1391cm^{-1} 및 1421cm^{-1} 에서 CH_2 의 wagging 및 bending 진동 등을 통해 PBS임을 확인할 수 있다²²⁾. 또한 차감 ATR 스펙트럼을 통해 자외선 조사에 의해 PBS 주쇄의 에스테르결합이 감소하고 광산화에 의해 1701cm^{-1} , 1086cm^{-1} 등에서 C=O과 C-O 결합이 새로 도입된다는 것을 알 수 있다.

자외선/오존 처리에 따른 PBS 필름의 표면원소 조성을 보인 것으로(Figure 4), 표면처리에 의해 표면 탄소 함량이 81.4%에서 67.6%로 감소하고 반면

표면 산소함량은 18.6%에서 32.3%로 증가하여 탄소에 대한 산소의 비율이 22.9%에서 47.7%로 증가한 것을 알 수 있다. 따라서 ATR과 ESCA 분석을 통해 자외선 조사에너지에 의해 PBS 표면에 광산화층이 형성되었음을 확인할 수 있다.

3.2 접촉각과 표면에너지 변화

UV/O₃ 처리된 PBS 필름 표면의 친수화 정도를 분석하기 위해 물의 접촉각을 측정하였다. 자외선 조사에너지가 증가할수록 물 접촉각은 84.1° 에서 37.9° 로 감소하여 소수성 표면이 친수화됨을 알 수 있었다. 그리고 물, diiodomethane 및 glycerine 등 세 가지 액체의 접촉각을 이용하여 계산된 PBS 필름의 표면에너지는 조사에너지가 $21.2\text{J}/\text{cm}^2$ 까지 증가함에 따라 총 표면에너지(γ^{TOT})가 $42.1\text{mJ}/\text{m}^2$ 에서 $56.8\text{mJ}/\text{m}^2$ 까지 증가하였다(Figure 5). 이는 비극성 성분(γ^LW)이 약간 감소함에 비해 Lewis 산-염기 성분(γ^{AB})이 현저하게 증가하기 때문인 것을 알 수 있다. 특히 산염기 극성 성분 중 전자수용성 인자(γ^+)가 $0.1\text{mJ}/\text{m}^2$ 에서 $1.3\text{mJ}/\text{m}^2$ 까지 약간 증가함에 비해 전자공여성 인자(γ^-)가 $1.1\text{mJ}/\text{m}^2$ 에서 $64.7\text{mJ}/\text{m}^2$ 까지 대폭 증가하는데, 이는 광산화로 인해 PBS 표면에 산소 원자를 함유한 극성기가 다수 도입되었기 때문으로 판단된다.

3.3 양이온 염료에 대한 염색성

UV/O₃ 처리에 의해 새로 도입된 친수성 관능기는 PBS 표면의 음전하를 증가시켜 표면전위를 감소시킬 수 있으므로 미처리와 처리된 필름 표면의 제타전위를 측정하였다(Figure 6). 자외선 조사에너지가 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 이상 증가함에 따라 비례하여 제타전위가 감소하는 데, 이는 PBS의 표면 광산화에 따라 전기음성도가 높은 산소원자를 포함한 극성기가 도입되기 때문인 것을 알 수 있다. 그리고 UV/O₃ 처리된 PBS 필름을 양이온 염료인 C.I. Basic Blue 162으로 염색한 결과(Figure 6), 미처리의 경우 염색된 필름의 K/S값은 6.6에서 UV에너지가 증가할수록 10.3까지 증가하여 양이온 염료에 대한 염색성이 향상되었음을 알 수 있다. 이는 조사 에너지가 높을수록 필름 표면의 광산화에 의해 생성된 음이온성기가 정전기적 상호작용이나 극성 상호작용에 의해 양이온 염료에 대한 친화력이 증가하기 때문이다.

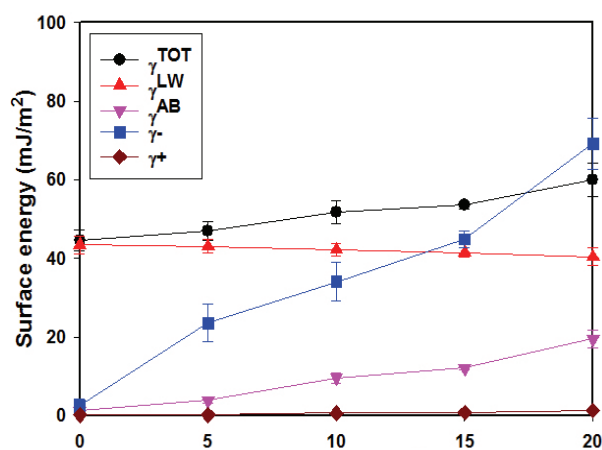


Figure 5. Surface energy of UV-irradiated PBS films.

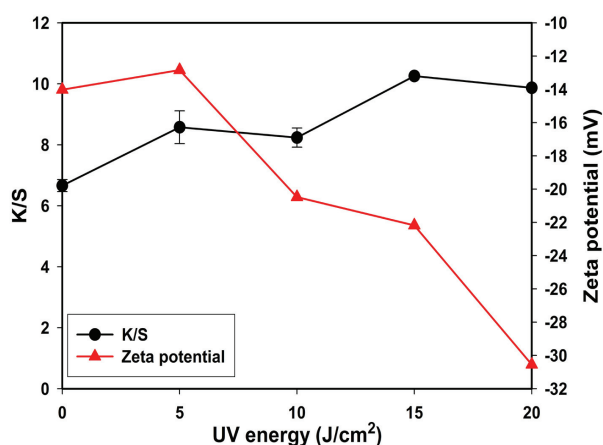


Figure 6. Zeta potentials and K/S of UV-irradiated PBS films.

4. 결 론

Poly(butylene succinate) 필름을 자외선 조사에너지를 달리하여 처리된 표면의 화학조성, 접촉각, 표면 요철 등을 측정하여 표면 특성과 표면 에너지의 변화를 분석하였고, 개질된 PBS의 양이온 염료에 대한 염색성 변화를 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. PBS는 자외선 조사와 오존에 의해 광산화되어 나노 요철을 생성하며 자외선 및 500nm이하의 가시광 반사율이 감소하였는데 특히 380nm에서 최대 감소를 보였다. 또한 소수성 PBS 필름은 자외선/오존 처리에 의해 물 접촉각이 감소하고 표면에너지가 대폭 증가하여 친수화되었는데, 이는 PBS 표면에 대한 ATR, XPS 및 제타전위 분석에서 확인한 바와 같이 C-O와 C=O가 도입되고 표면 산소함량 및 O_{1s}/C_{1s} 가 증가함을 통해 표면 광산화층이 형성되었기 때문이다. 그리고 광산화된

PBS 필름은 양이온성 염료에 대한 염색성도 증가하였는데 이는 표면산화에 의해 도입된 음이온성 염착좌석이 정전기적 인력에 의해 양이온 염료에 대한 친화력이 증가하였기 때문으로 사료된다.

References

1. L. S. Naira and C. T. Laurencin, Biodegradable Polymers as Biomaterials, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 762(2007).
2. M. M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. K. Bhatia, and A. K. Mohanty, Biobased Plastics and Bionanocomposites: Current Status and Future Opportunity, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1653(2013).
3. J. Xu and B. Guo, Poly(butylene succinate) and Its Copolymers: Research, Development and Industrialization, *Biotechnol. J.*, **5**, 1149(2010).
4. R. M. Rasal, A. V. Janorkar, and D. E. Hirt, Poly(lactic acid) Modifications, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 338(2010).
5. H. Wang, J. Ji, W. Zhang, Y. Zhang, J. Jiang, Z. Wu, S. Pu, and P. K. Chu, Biocompatibility and Bioactivity of Plasma-treated Biodegradable Poly(butylene succinate), *Acta Biomaterials*, **5**, 279(2009).
6. E. Frollini, N. Bartolucci, L. Sisti, and A. Celli, Poly(butylene succinate) Reinforced with Different Lignocellulosic Fibers, *Industrial Crops and Products*, **45**, 160(2013).
7. Y. Li, J. Zhang, P. Cheng, J. Shi, L. Yao, and Y. Qiu, Helium Plasma Treatment Voltage Effect on Adhesion of Ramie Fibers to Poly(butylene succinate), *Industrial Crops and Products*, **61**, 16(2014).
8. W. W. Huang and J. Jang, Reactive-dyeable Treatment of PET Fabrics via Photografting of Dimethylaminopropyl Methacrylamide, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **21**(2), 40(2009).
9. G. Y. Bae, J. Jang, Y. G. Jeong, W. S. Lyoo, and B. G. Min, Superhydrophobic PLA Fabrics Prepared by UV Photografting of Hydrophobic Silica Particles Possessing Vinyl Groups, *J. Colloid and Interface Science*, **344**, 584(2010).

10. Y. Dong, W. S. Lyoo, and J. Jang, Union Dyeing of the Photografted PET/Wool Blend Fabrics with Dimethylaminopropyl Methacrylamide, *Fibers and Polymers*, **11**, 213(2010).
11. E. M. Kim, B. G. Min, and J. Jang, Reactive Dyeing of *meta*-Aramid Fabrics Photografted with Dimethylaminopropyl Methacrylamide, *Fibers and Polymers*, **12**, 580(2011).
12. E. M. Kim and J. Jang, Reactive Dyeing of Photografted *para*-Aramid Fabrics, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **23**(3), 155(2011).
13. G. H. Koo and J. Jang, Surface Modification of Poly(lactic acid) by UV/Ozone Irradiation, *Fibers and Polymers*, **9**, 674(2008).
14. G. H. Koo and J. Jang, Hydrophilic Modification of Poly(ethylene oxide) by UV Irradiation, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **21**(5), 16(2009).
15. Y. J. Jang and J. Jang, Surface Treatment and Dyeability of Poly(phenylene sulfide) Films by UV/O₃ Irradiation, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **23**(4), 284(2011).
16. 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. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**(4), 281(2012).
17. Y. Dong and J. Jang, The Enhanced Cationic Dyeability of Ultraviolet/Ozone-treated *meta*-Aramid Fabrics, *Color. Technol.*, **127**, 173(2011).
18. 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. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **23**(2), 76(2011).
19. Y. J. Jang, M. S. Kim, and J. Jang, Photo-oxidation and Dyeability of Poly Ketone by UV/O₃ Irradiation, *Textile Coloration and Finishing (J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(1), 25(2013).
20. R. O. F. Verkuijlen, M. H. A. Dongen, A. A. E. Stevens, and J. P. C. Bernards, Surface Modification of Polycarbonate and Poly(ethylene naphthalate) Foils by UV-ozone Treatment and Plasma Printing, *Applied Surface Science*, **290**, 381(2014).
21. S. Carroccio, P. Rizzarelli, and C. Puglisi, Maldi Investigation of Photooxidation in Aliphatic Polyesters: Poly(butylene succinate), *Macromolecules*, **37**, 6576(2004).
22. C. Yan, Y. Zhang, Y. Hu, Y. Ozaki, D. Shen, Z. Gan, S. Yan, and I. Takahashi, Melt Crystallization and Crystal Transition of Poly (butylene adipate) Revealed by Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3311(2008).