

UV조사를 통한 PET의 표면개질 (제1보) -화학구조 변화 및 표면특성 변화-

최혜영 · 이정순[†]

충남대학교 생활과학대학 의류학전공

Surface Modification of PET Irradiated by Ultra-Violet (Part I) -Transformation of Chemical Structure and Surface Properties-

Hae Young Choi · Jung Soon Lee[†]

Dept. of Clothing and Textiles, Colledge of Human Ecology, Chungnam National University
(2004. 8. 18. 접수)

Abstract

The irradiation of Ultra-Violet (UV) is an efficient treatment for polymer to improve hydrophilic properties. 4-Channel PET knit fabrics were treated with UVA and UVC to develop functional and environment-friendly fabric. The fabric was treated with various treatment times and distances from UV lamps having different wavelength. FT-IR and XPS investigated the chemical changes. To confirm the change of surface properties, contact angle, surface energy and SEM were examined. The study of UV as a treatment for PET knit fabric shows significant changes in chemical and surface properties, which is proved by analyses. FT-IR and XPS analyses prove the augmentation of carboxylic, Hydrophilic groups on the surfaces treated by UV. The increase of water contact angle and surface energy means more water wettable and surface energy of PET film was substantially increased by UV irradiation time. The ageing after surface treatment had little influence on the surface energy of the irradiated PET film. SEM proves the surface modification of PET such as etching, bubble and crack. The negative effects are increased in accordance with increasing treatment time.

Key word: UV, Chemical structure, Surface modification, Contact angle, Surface energy; 자외선, 화학구조, 표면개질, 접촉각, 표면에너지

I. 서 론

오늘날 섬유제품은 경제성이 중요시되면서 ‘디파종 소량화, 고기능, 고부가가치’ 상품이 경쟁력을 갖게 되어, 앞으로의 섬유산업의 생존여부에 첨단 신소재 개발이 중요한 위치를 차지하게 되었다. 우리나라의 섬유산

업 역시 최근 시장의 개방화로 인하여 국내 및 국외 기업들 간의 경쟁이 고조되고 있는 상황에서 경쟁력을 향상시키기 위하여 섬유제품의 고부가가치화에 초점을 두고 있다. 그러나 특수 기능성 신소재 개발이라고 하여 과거 나일론, 폴리에스테르 등을 개발했던 것처럼 전에 없던 새로운 섬유를 개발하는 것은 엄청난 시간과 비용을 지불해야 하며, 투자한 만큼의 결과물을 장담할 수 없다. 따라서 신소재 개발에 있어서 보다 효율적이면서 경쟁력을 갖출 수 있는 방법으로 섬유의 표면과 같은 어느 한 특성을 변형하여 다양한 기능을 증

[†]Corresponding author

Tel: 042-821-6830, E-mail: jungsoon@cnu.ac.kr

본 연구는 한국과학재단 우수여성과학자 지원연구(과제 번호: R04-2003-000-10164-0, 1차년도)지원으로 수행되었음.

대시키는 표면개질 방법이 관심의 대상이 되고 있다.

표면개질 기법은 표면에 광택성, 계면특성, 내마모성, 대전방지성, 마찰성, 발수성, 접착성, 젖음성, 투과성 등과 같은 다양한 기능을 부여하는 역할을 한다. 표면개질을 위해 사용되는 처리방법은 화학약품 처리, 고분자코팅이나 중합과 같은 습식처리 방법과 코로나, 플라즈마, 자외선 등의 건식 처리 방법으로 크게 구분할 수 있으며, 건식 처리방법은 그 가공공정이 단순하며, 화학약품과 물을 필요로 하지 않기 때문에 친환경적 측면에서 장점이 있다(박병기, 2003; Ioan et al., 2000).

그 중에서도 자외선을 이용한 가공은 대규모 장치를 필요로 하지 않으며, 특수한 램프를 사용하여 일광을 쪼이는 간단한 방법으로 할 수 있어 습윤성과 접착성 향상 관련 분야에 응용되고 있다(Mathieson & Bradley, 1996; Teramoto et al., 1993). 그럼에도 불구하고 섬유가공은 다른 분야와 달리 처리된 섬유의 태, 세탁 및 염색견뢰도 등의 성능이 요구되고 섬유 자체의 특성인 고신장성, 인장강도 등이 유지되어야 한다는 제한점 때문에 자외선 조사관련 연구는 섬유의 성능개선의 목적보다는 자외선에 의한 분해 관련 연구(Dadashian & Wilding, 2001; Ha & West, 2002)가 주로 이루어져, 성능개선을 목적으로 한 자외선처리 기술에는 많은 제한점이 있었다. 또한 성능개선의 목적으로 자외선을 이용한 기존 연구의 경우에도, 주로 염색성향상에 초점을 맞추거나(김호정, 김한도, 1999; 장진호 & Carr, 1998; Igarashi & Sato, 1994), 친수성 증대의 경우에도 film에 한정되어 (장진호 외, 2002) 의류소재의 실질적 사용여부에서 쾌적성과 관련 있는 직물의 수분특성 관련요소를 해석하지 않아 기능성 신소재 개발과는 직접적인 연결이 어려운 실정이다. 그러나 UV 광원의 진보와 더불어 상온에서 비교적 짧은 시간 안에 저렴한 가격에 이루어질 수 있다는 경제적인 측면과 친환경적인 측면 등에서 UV를 이용한 섬유 표면의 개질은 연구할 가치를 충분히 가지고 있다("자외선을 이용한 섬유의 개질가공", 2002).

따라서 본 연구에서는 섬유상품에 쾌적성과 관련된

친수성증대라고 하는 기능성 가치를 부여하고자 PET 섬유에 UV를 조사하는 가공을 통해 섬유표면을 적극적으로 개질하고자 하였다. PET 소재로 최근 모세관 효과를 증대시켜 스포츠용 소재로 널리 각광 받고 있는 4-Channel PET knit Fabric을 사용하여 UVA, UVC로 처리시간, 거리를 다르게 하여 표면을 조사한 후 나타나는 화학구조의 변화와 표면 변화를 통해 자외선에 의한 표면가공효과를 확인하고자 하였다. 화학구조의 변화는 FT-IR, XPS를 통해 표면의 친수성기의 생성을 확인하였으며, 접촉각과 표면에너지의 변화를 통해 친수성의 변화를 측정하였다. 또한, 주사전자 현미경 관찰을 통해 표면의 형태변화를 살펴보았다.

II. 연구 방법

1. 시료

시료는 (주)효성에서 제공받은 4-Channel PET knit fabric을 아염소산나트륨(sodium chloride, NaClO₂) 2 g/L, 포름산(HCOOH) 2 g/L, 질산(HNO₃) 2 g/L 용액에 액비 30:1로 60°C에서 60분간 처리하고, 암모니아수로 중화한 후 중류수로 충분히 씻어 자연 건조하여 사용하였다. 본 실험에 사용된 PET는 단면형태를 4엽의 크로비잎의 형상으로 변화시켜 4개의 모세관을 형성, 모세관효과를 증대시킨 것으로("Aerocool", 2003), 시료의 특성은 <Table 1>과 같다.

2. UV(Ultra-Violet) 조사.

UV 조사 장치는 자외선램프(UVA: PHILIPS, model-TL40W/05, UVC: SANKYO DENKI, model-G40T10)와 power supply(아립 산업(주))를 구입하여 외부의 빛을 완전히 차단시킬 수 있고 시료의 높이 조절을 할 수 있도록 자체 제작하였다(전영실, 2002). UV 조사장치 모식도는 <Fig. 1>에 나타내었다. 시료는 조사시간을 0min, 30min, 60min, 90min으로, UV 파장을 UVA(400-320nm), UVC(290-100nm)로 다르게 처리한 후 상온의 진공 테이크레이터에서 보관하였다.

Table 1. Characteristics of fabric

Contents	Weave	Counts	Density	Weight (g/m)	Thickness (mm)
Polyester 100%	Tuck stitch	75D	wale × course/5cm	150±5	0.58
			55 × 55		

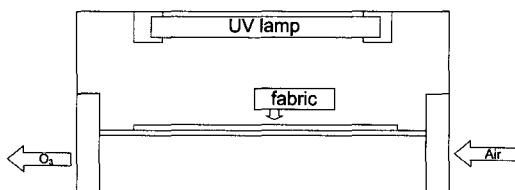


Fig. 1. Apparatus for UV irradiation

3. 화학구조 및 표면특성 분석

1) 적외선 흡수분광분석

UV조사시킨 PET표면의 화학적 변화를 분석하기 위하여 처리된 시료를 FT-IR(Travel IR) 분광기를 사용하여 2cm^{-1} 의 분해능으로 60회 scan하여 IR spectrum을 얻었다. FT-IR분석용 시료는 먼저 PET섬유와 KBr을 1:100의 비율로 섞은 후 막자사발에서 분쇄하여 분말로 pellet을 만들고(유병설, 1998), 이 pellet을 UV조사 처리하여 측정하였다.

2) XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)

PET를 각각 0min, 30min, 60min, 90min 동안 UV 처리를 한 후 10^{-9} torr의 고진공 조건하에서 XPS분석을 통해 화학구조의 변화를 조사하였다.

3) 접촉각과 표면에너지

접촉각과 표면에너지 특성을 조사하기 위하여 PET를 290°C 에서 3분간 용융시켜 고압력으로 눌러주어 film을 제작하였다. UV 처리에 의한 표면의 수분특성을 살펴보기 위하여 미처리 PET film과 30min, 60min, 90min동안 UV처리한 film을 접촉각 측정기기 (Chan, DCA 322)로 측정하였다. probe liquid로는 증류수와 메틸렌요오드(CH_2I_2)를 사용하였으며, 표면에너지는 Owen과 Wendt법에 의하여(D. K. Owens, R. C. Wendt, 1969) 계산하였다. 또한, UV처리 후 대기에 따른 표면개질효과의 퇴화정도를 살펴보기 위하여 60min처리한 film을 대상으로 대기에 노출시킨 시간 경과에 따른 접촉각을 측정하였다.

4) 주사전자 현미경 관찰

시료는 진공 중압법을 이용하여 직물 상태로 2분간 gold sputtering한 후 25KV의 전압에서 Scanning Electron Microscope(Hitachi S-2350)을 사용하여 표면을 관찰하였다.

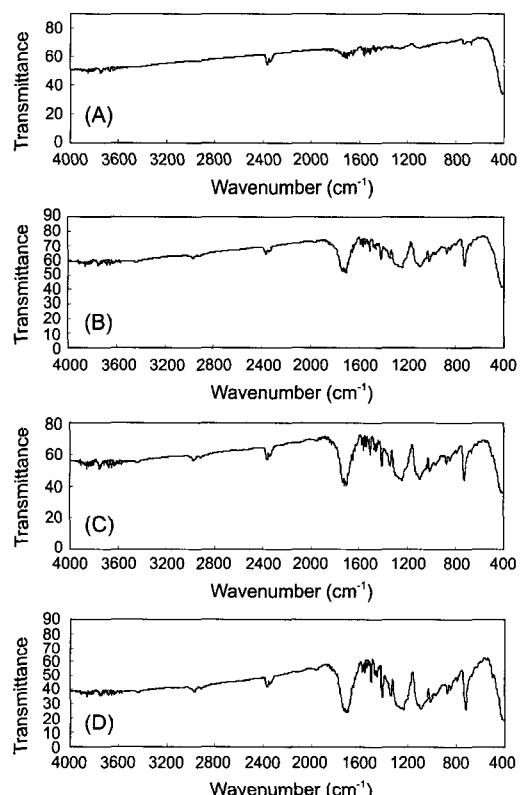


Fig. 2. FT-IR spectrums of PET irradiated UVC in 5cm distance (A: untreated, B: 30min, C: 60 min, D: 90min)

III. 결과 및 고찰

1. UV 조사 직물의 FT-IR 분석

FT-IR을 통하여 UV를 조사시킨 PET섬유 표면의 화학적 변화를 분석한 결과 <Fig. 2~3>과 같은 IR spectrum을 얻을 수 있었다. FT-IR분석은 UV lamp와 시료의 거리를 5cm로 고정한 후 UV조사 시간을 0min, 30min, 60min, 90min으로 변화시켜 처리한 시료를 이용하였다.

<Fig. 2>에서와 같이 UVC로 처리한 PET의 경우 또한 1700cm 부근의 $\text{C}=\text{O}$ 결합에 의한 피크, OH기를 나타내는 $2500\sim 3500\text{cm}$ 사이의 피크가 UV조사시간이 증가함에 따라서 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. <Fig. 3>은 UVA 처리한 IR spectrum의 결과이다. UVC처리를 했을 경우와 마찬가지로 1700cm 부근의 $\text{C}=\text{O}$ 결합에 의한 피크는 UV조사시간이 증가함에

따라서 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 30min 처리한 경우는 피크의 변화가 거의 나타나지

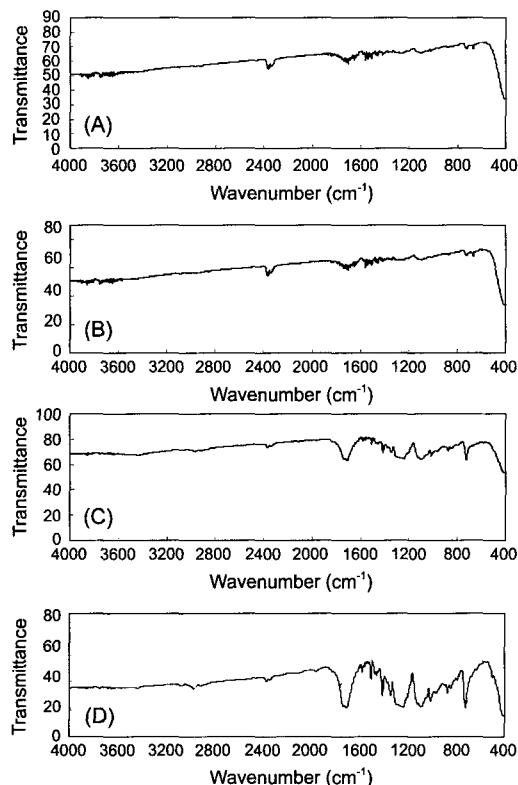


Fig. 3. FT-IR spectra of PET irradiated UVA in 5cm distance (A: untreated, B: 30min, C: 60 min, D: 90min)

않는 점으로 보아 화학결합을 절단하고 새로운 결합을 생성시키는데 UVC보다 효과가 적다는 것을 알 수 있었다. 또한 OH기를 나타내는 2500~3500cm사이의 피크강도는 역시 90min조사한 경우에만 약간의 증가를 볼 수 있어 친수성 증대에 있어서 UVC만큼의 효과를 나타내지 못한다는 것을 알 수 있었다.

2. UV 조사 PET직물의 XPS 분석

XPS는 광범위한 용도를 가진 다재다능한 표면분석 기법으로 고체나 액체, 기체에 이용할 수 있다. 이 기법은 유용한 화학적 상태 정보를 제공하여 표면개질, 고분자쇄유동성, 접착결합, 화학반응 그리고 생체친화성 등을 포함한 고분자 표면연구에 이용되고 있다. XPS는 원자의 화학결합 상태가 변하면, 결합에너지의 경우 eV 정도 변화하기 때문에 이 화학적 이동을 구함으로서 화학결합 상태를 알아낼 수 있으며, 피크의 면적비를 통하여 대략적인 정량분석이 가능하다(박병기, 2003).

UVA와 UVC에 노출시킨 PET의 IR Spectrum 결과 이 두 가지 파장에 의한 작용기의 변화경향이 유사하여 화학구조의 변화가 유사하게 일어난다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 그 중 UVC로 조사된 PET의 상태분석과 정량분석을 위하여 XPS를 측정하였다. 10^{-9} torr의 고진공 상태에서 XPS를 사용하여 측정한 결과를 <Fig. 4>와 <Fig. 5>에 나타내었다. <Fig. 4>는 0-1000(eV)의 전에너지 영역에서 고유한

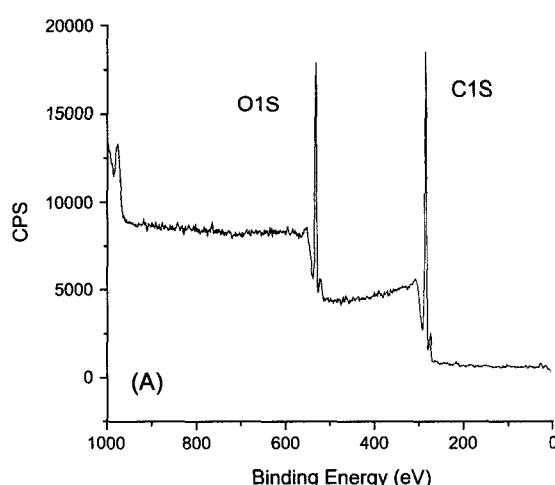
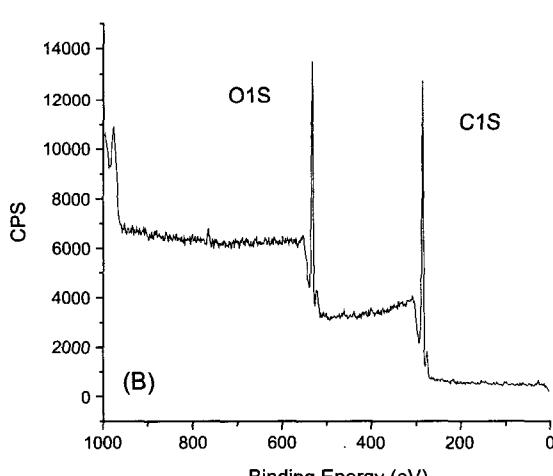


Fig. 4. XPS spectrums of PET irradiated by UVC (A: Unirradiated, B: Irradiated for 90min)



광전자선을 갖는 원자들의 peak을 보인 것으로 개질되지 않은 PET(A)와 90min동안 UV에 조사된 PET(B)의 XPS값을 나타내었다. 이 값을 비교해보면, 개질되지 않은 PET의 경우 C 1s가 O 1s의 peak 보다 높았으나, 90min동안 UV처리를 한뒤에는 O 1s의 peak의 높이가 더 증가하는 것을 알 수 있었다. <Fig. 5>에는 이러한 광전자 peak의 면적과 높이를 이용하여 C 1s의 스펙트럼을 나타내었다. C 1s의 스펙트럼을 보면, C-H결합 에너지가 나타내는 영역이 285.79eV, C-O결합은 287.79eV 그리고 C=O 결합이 289.64eV의 peak를 통

하여 판단해볼 때, UV 처리를 한 경우 C-H결합을 보이는 285.79eV의 peak 면적이 감소하면서 C-O결합인 287.79eV 그리고 C=O 결합인 289.64eV의 peak가 상대적으로 증가함을 볼 수 있다. 이 결과 UV처리에 의하여 PET의 C-H 결합이 절단되어 친수성 산소화합물로 전환된다는 것을 알 수 있었다.

3. 접촉각과 표면에너지 변화

접촉각과 표면에너지는 PET를 film으로 제작하여

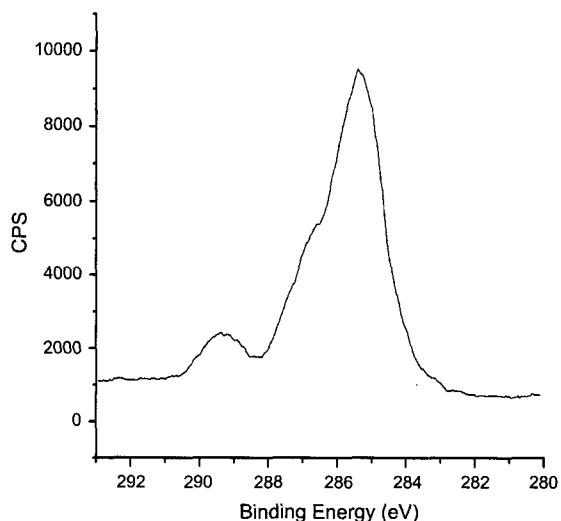
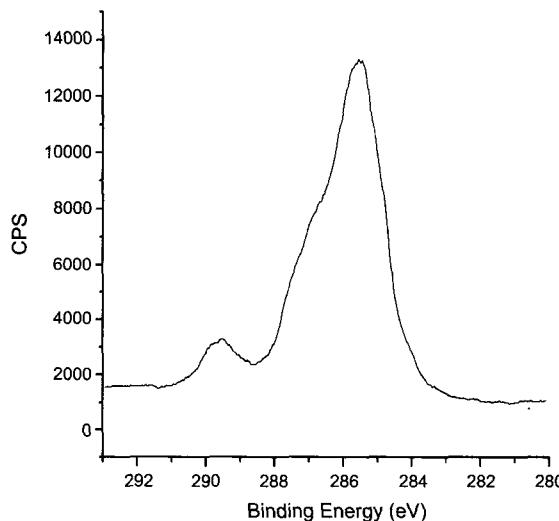


Fig. 5 C1s spectrums of PET irradiated by UVC (A: Unirradiated, B: Irradiated for 90min)

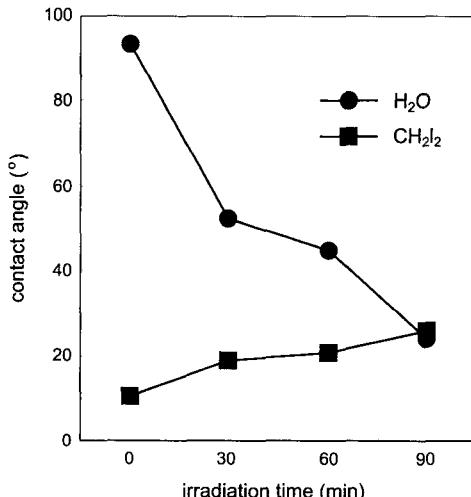


Fig. 6. Contact angle of PET film irradiated by UVC

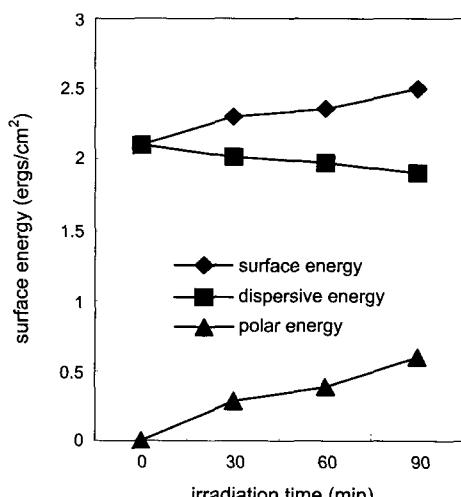


Fig. 7. Surface energy of PET film irradiated by UVC

UVC를 조사한 후 측정하였다. <Fig. 6>은 UVC처리된 film의 접촉각 변화를 나타내었다. 미처리 film의 물접촉각은 93.33° 로 상당히 높았으나, UV로 30min, 60min, 90min 처리한 film의 접촉각은 처리시간의 증가에 따라 53.33° , 44.67° , 24° 로 감소하였다. 메틸렌요오드에 대한 접촉각은 미처리시 10.33° 에서 처리시간의 경과에 따라 18.67° , 20.67° , 26° 로 점차 증가하였다.

<Fig. 7>은 접촉각을 이용하여 산출한 극성에너지와 분산에너지 값을 합하여 표면에너지를 계산한 결과를 나타냈다. 미처리 film의 표면에너지 값은 2.10이었고, 30min, 60min, 90min UV 처리시에 2.31, 2.36, 2.50으로 전반적인 증가를 보였다. 표면에너지를 극성요소와 비극성요소로 분리하여 살펴본 에너지 변화에서, 극성요소가 전체적인 표면에너지의 증가에 기여한다는 것을 볼 수 있었다. 이는 표면에 극성을 가진 성분이 증가했다는 것을 의미하여, UV처리에 의하여 극성을 갖는 친수성기가 생성되었다는

것으로 판단된다.

<Fig. 8>은 UV를 60min처리한 film을 대기노출시

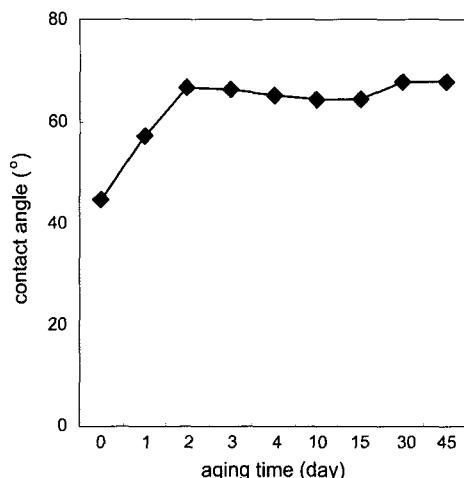


Fig. 8. Effect of aging on water contact angle of PET film irradiated by UVC

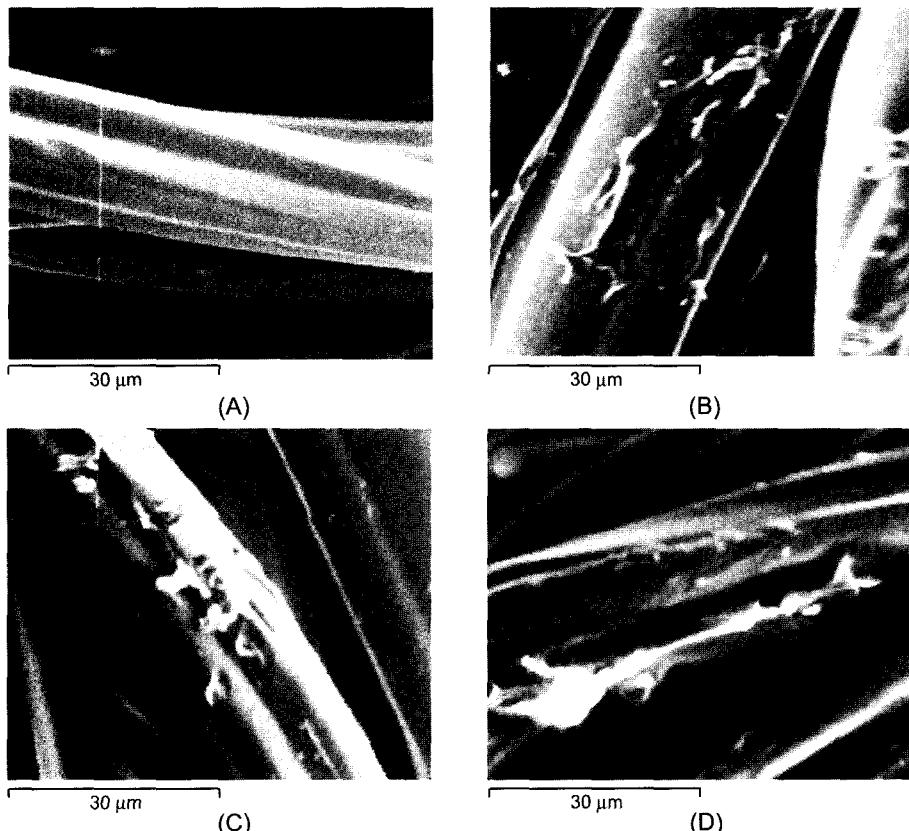


Fig. 9. SEMs of PET irradiated by UVC in 5cm distance(x2000) (A: untreated, B: 30min, C: 60min, D: 90min)

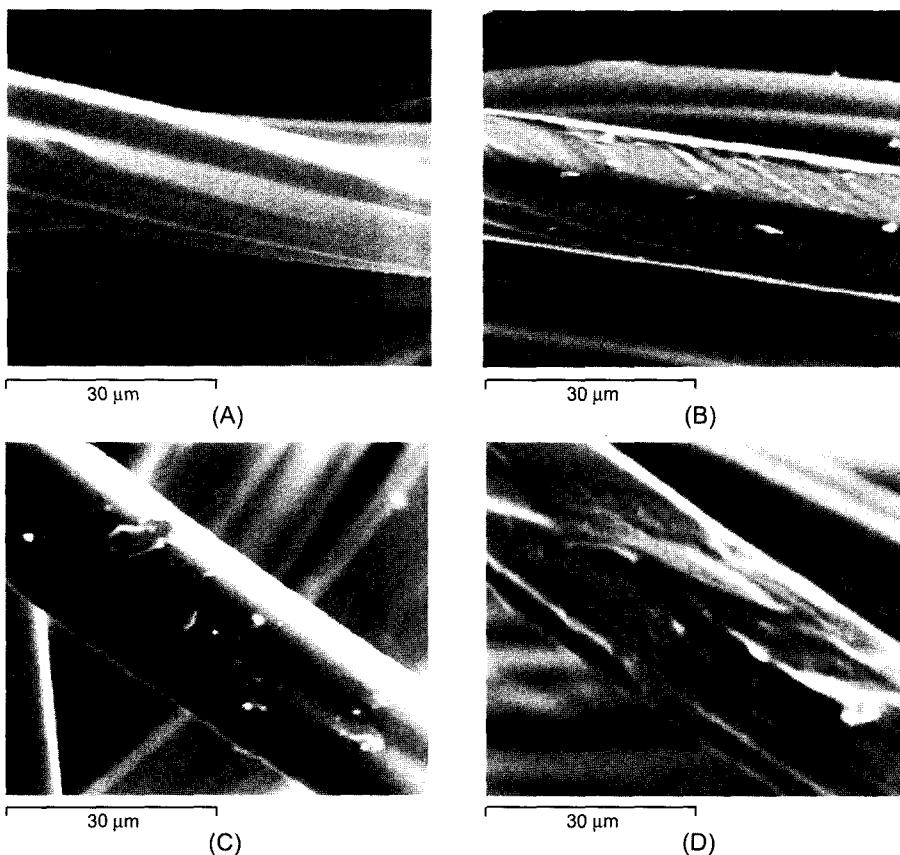


Fig. 10. SEMs of PET irradiated by UVA in 5cm distance(x2000) (A: untreated, B: 30min, C: 60min, D: 90min)

졌을 때, 물집축각 변화를 나타내었다. 1일 후와 2일 후에는 44.67° 에서 57.33° , 66.67° 로 20° 정도 증가를 보였으나, 이 후 한달이 경과하는 동안 큰 변화를 나타내지 않았다. 이러한 결과에서 UV처리에 의한 산화가 표면충에만 제한된 것이 아니라 산화에 의해 도입된 작용기가 깊이 있게 존재하기 때문으로 판단되었다.

4. 자외선처리에 따른 직물의 표면변화

UV조사에 의한 섬유표면의 손상정도를 알아보기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 표면을 2000배 확대하여 관찰하였다.

<Fig. 9>는 UVC를 조사시킨 PET를 SEM으로 촬영한 사진으로 30min처리시 표면에 에칭이 발생하기 시작하였으며, 60min, 90min의 시간 경과에 따라 PET의 4엽구조상의 표면에 크랙과 에칭이 점차 심화되는

것을 볼 수 있다. <Fig. 10>은 UVA를 0min, 30min, 60min, 90min 조사한 PET의 SEM 촬영사진이다. UVA처리한 경우 역시 표면에 크랙과 에칭이 발생하나, UVC를 조사한 경우의 표면상태보다 손상의 정도가 적어 UVC에 의한 표면처리 효과가 더 크다는 것을 알 수 있었다.

이러한 크랙과 에칭에 의한 표면의 손상은 UV처리 시간이 증가할수록 섬유의 심지효과를 저하시키고, 인장강도 및 탄성회복률에도 다소 영향을 줄 것으로 사료된다.

IV. 결 론

본 연구는 PET에 UV를 조사하는 표면개질 기법을 통하여 섬유상품에 친수성 중대라고 하는 기능성 가치를 부여하여 친환경·기능성 PET섬유를 개발하는 것을 목적으로 4-Channel PET knit fabric을 사용하

여 UVA, UVC로 처리시간과 거리를 달리하여 표면을 조사하여 나타나는 화학구조의 변화와 표면 변화를 통해 자외선에 의한 표면가공효과를 확인하고자 하였다. 화학구조의 변화는 FT-IR, XPS를 통해 표면의 친수성기의 생성을 확인하였고, 이에 따른 접촉각과 표면에너지의 변화를 측정해보았으며, 주사전자현미경 관찰을 통해 표면의 형태변화를 살펴보았다. 그 결과는 다음과 같다.

1. PET의 표면에 자외선을 처리한 후 FT-IR을 통하여 분석한 결과 1700cm^{-1} , $2300\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ 수 부근의 peak의 강도가 증가하여 C=O, -OH 와 같은 친수성 기들이 새롭게 생성된 것을 알 수 있었고, XPS를 통해 O 1s의 peak의 증가로 C-O, C=O결합의 생성을 C 1s peak의 감소로 C-H결합의 절단을 확인하였다. 또한, UV처리 시간이 길어질수록, UVA보다는 UVC를 광원으로 사용할 경우 친수성기의 생성이 증가하는 것으로 나타났다.

2. UVC처리에 의하여 PET film 표면의 접촉각의 감소, 표면에너지의 증가를 볼 수 있었다. 그리고 표면에너지 중 극성에너지의 증가를 통하여 산소활성기와 같이 극성을 갖는 친수성기가 향상되는 것을 알 수 있었으며, 처리시간이 길어질수록 표면처리 효과가 커지는 것을 보였다. 또한, UVC에서 60min처리한 film을 대기 중에 노출시킨 후 접촉각 측정을 한 결과 UVC를 통한 표면개질이 비교적 안정적인 것을 알 수 있었다.

3. SEM을 통하여 자외선 처리에 의한 표면의 변화를 살펴보면, 처리시간이 길어질수록 표면에 베블, 크랙, 에칭의 양이 증가하는 것과 UVC가 UVA보다 표면에 더 많은 변화를 준다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- 김호정, 김한도. (1999). 자외선 조사에 의한 아크릴 아마이드의 PAN에 대한 표면 그라프트 공중합. *한국섬유공학회*, 28(10), 49-54.
- 박병기. (2003). 섬유고분자의 표면개질. *한국염색기술 연구소*.
- 유병설. (1998). *기기분석*. 서울: 동명사.
- 자외선을 이용한 섬유의 개질가공. (2002, 09. 02) *한국섬유신문*, p. 5-6.
- 장진호, Carr C. M. (1999). 자외선조사경화법에 의해 양이 온화된 양모/면(55/45) 혼방직물의 반응성 염료에 의한 일용 균열 염색. *한국섬유공학회지*, 36(1), 82-89.
- 장진호, 염성일, 김영호. (2002). 자외선 조사에 의한 PET필름의 연속식 표면 처리 -조사 파장의 분포 변화에 의한 영향-. *한국섬유공학회지*, 39(1), 100-107.
- 전영실. (2002). *UV조사에 의한 양모직물의 염색성 개질*. 성균관대학교 석사학위 논문.
- Aero cool. (2002). *Hyosung Textile*. 자료검색일 2003, 04. 25, 자료출처 <http://www.textile.hyosung.co.kr>.
- Dadashian, F. & Wilding M. A. (2001). Photodegradation of lyocell fibers through exposure to simulated sunlight. *Textile Res. J.* 71(1), 7-14.
- Ha, K. & West, J. L. (2002). Studies on the Photodegradation of polarized UV-Exposed PMDA-ODA polyimide films. *Journal of Applied Polymer Science*. 86. 3072-3077.
- Ioan, I., Despa, N. S., Chen, J. & Collier, B. J. (2000). Characterizing polyester fabrics treated in electrical discharges of radio-frequency plasma. *Textile Res. J.* 70(1), 1-7.
- Igarashi, T. & Sato, Y. (1994). *染色工業*, 42(12), 588-595.
- Mathieson, I. & Bradley, R. H. (1995). Improved adhesion to polymers by UV/ozone surface oxidation. *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 16(1), 29-31.
- Owens, D. K. & Wendt, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 13. 1741-1749.
- Teramoto, K., Okajima, T., Matsumoto, Y., & Kurihara, S. (1993). Surface modification by ultraviolet irradiation. *日本接着學會誌*, 29(4), 180-187.