

벤조페논을 함유한 폴리비닐아세테이트 필름의 자외선 조사에 의한 가교

심영재 · 서은교 · 최경준 · 윤성종 · 장진호[†]

금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학과

UV-induced Crosslinking of Poly(vinyl acetate) Films Containing Benzophenone

Young-Jae Sim, Eun-Kyo Seo, Gyong-Jun Choi, Sung-Jong Yoon and Jinho Jang[†]

Dept. of Nano-Bio Textile Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kumi 730-701, Korea

(Received: June 2, 2009/Revised: July 2, 2009/Accepted: July 8, 2009)

Abstract— Poly(vinyl acetate) films containing benzophenone were photocrosslinked by continuous UV irradiation. UV irradiation of PVAc film containing 5% benzophenone induced bulk crosslinking of the polymer indicated by 84.1% of gel fraction after ethyl acetate extraction. The crosslinking was attributed to the recombination of tertiary polymer radicals generated upon UV irradiation, which was enhanced by the hydrogen abstraction of benzophenone. Also the UV irradiation resulted in scission of ester linkage and photooxidation of PVAc surface, which was verified by ATR and zeta potential analysis, implying that the PVAc surface became more polar and hydrophilic. The zeta potential proportionally increased from +4.5mV to -26.8 mV with increasing UV irradiation. Also the surface energy of the PVAc film increased with higher UV irradiation upto 56.5 mJ/m² by the enhanced Lewis acid/base component with larger contribution of Lewis acid parameter. Accordingly the crosslinked PVAc showed higher thermal stability with increasing UV energy.

Keywords: PVAc, photocrosslinking, hydrophilicity, gel fraction, thermal stability

1. 서 론

폴리비닐아세테이트(PVAc)는 비닐계 고분자로서 vinyl acetate 단량체의 자유라디칼 중합에 의하여 제조되는 데, 자유라디칼 중합의 개시반응은 유무기 과산화물, 아조 화합물, 산화환원계, 광, 방사선 등에 의해 이루어진다. 투명, 무미, 무취, 무독성을 갖는 PVAc수지의 유리전이온도는 28°C정도이며¹⁾ 수분이 혼합되면 감소하고 정확한 녹는점이 존재하진 않으나 온도가 증가할수록 더 유연해진다.

그리고 esters, ketones, aromatics, halogenated hydrocarbons, carboxylic acids 등의 유기 용제에 쉽게 용해된다. 또한 취성이 강한 PVAc의 물성은 가소제나 충전재 첨가, 가교제 및 타 단량체와의 공중합에 의해 강성, 인성 등이 개선된다. PVAc는 광에 의한 분해나 산화에 강하고 가수분해에 의해 폴리비닐알콜이 된다. 대부분의 PVAc는 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈 제조용 원료로 사용되고 그 외 접착제나

페인트, 종이, 부직포 바인더, 콘크리트 첨가제로 사용되며 섬유 경화나 코팅 등의 가공 공정에도 사용된다²⁾. 섬유를 포함한 고분자의 화학적 가교는 주 사슬이 공유결합으로 연결되어 고분자 네트워크 구조를 이루는 것으로, 가교가 형성되면 인장강도, 신장율, 형태안정성, 내용제성 등 물리화학적 성질이 향상된다. 일반적인 고분자 가교법에는 과산화물에 의한 가교, 전자빔, 자외선 등 고에너지 조사에 의한 가교, 수 가교(Moisture cure)에 의한 가교 등이 있다.

PEVA(Poly ethylene vinylacetate) 공중합체의 광가교시 vinyl acetate 함량에 따라 가교정도가 달라지는데, 이는 삼차수소 수가 증가하여 수소치환 반응이 더 용이하기 때문이다. 또한 수소치환형 광개시제가 다른 개시제보다 가교 효율이 높고 최적 농도가 존재하는 것이 보고되어 있다³⁻⁵⁾. 자외선 조사에 의한 표면개질은 고분자의 전체적인 물성을 손상시키지 않는 범위에서 물리화학적 개질법으로 고분자의 표면 처리를 하는데 있어서 진공 조건을 요구하지 않을 뿐

[†]Corresponding author. Tel.: +82-54-478-7715; Fax.: +82-54-478-7710; e-mail.: jh.jang@kumoh.ac.kr

아니라 삼차원적인 입체형상도 처리할 수 있다. 1980년대 초부터 시작된 자외선/오존에 의한 표면처리하는 자외선과 자외선 조사에 의해 발생한 오존에 의해 고분자의 주쇄를 절단시키고 표면산화층을 형성시킬 수 있고, 기능성을 갖는 단량체의 광그래프트에 의해 표면을 개질할 수 있을 뿐 아니라, 자외선 조사에 의해 생성된 고분자 라디칼의 재결합에 의해 가교반응도 일으킬 수 있어 다양한 관련 연구가 진행되고 있다⁶⁻¹²⁾.

본 연구는 자외선 조사에 의해 PVAc를 광가교하고 조사공정이 고분자의 특성에 미치는 영향을 조사한 것이다.

2. 본 론

2.1 시료 및 시약

중량평균 분자량이 113,000인 PVAc 분말을 필름 제조용으로 사용하였고 벤조페논은 수소치환형 가교개시제로 사용하였으며 모두 Aldrich사에서 구입하였다. 가교된 PVAc의 겔화율 측정을 위한 추출용매로 Ethyl acetate를 사용하였고 이는 Daejung에서 공급되었다.

2.2 PVAc 필름 제조

PVAc 대비 10%(w/w)까지 농도를 조절한 벤조페논을 PVAc 분말과 골고루 섞고 Hot press에 넣어 4 MPa의 압력하에서 190°C로 1분간 유지하여 약 200 μ m의 PVAc 필름을 제작하였다.

2.3 자외선 조사

자외선 조사를 위해 금속 할로겐 화합물이 첨가된 D-bulb가 부착된 연속식 자외선 조사기로 양면 조사하였고 처리시간을 달리하여 50J/cm²까지 자외선 에너지를 달리하였다.

2.4 겔화율(Gel fraction) 측정

자외선 조사에 의한 PVAc 필름의 가교도를 평가하기 위해 용매인 에틸아세테이트에 대한 용해성을 평가하였다. 일정한 건조 무게(W₁)를 갖는 PVAc 필름을 속슬렛 추출기를 이용하여 에틸아세테이트에 24시간 동안 추출한 후 잔류 건조 무게(W₂)를 측정하여 다음 식에 의해 겔화율을 계산하였다.

$$\text{겔화율 (\%)} = (W_2/W_1) \times 100$$

2.5 접촉각과 표면에너지

자외선 조사된 필름의 접촉각은 CCD가 부착된 정적 접촉각 측정기(Phoenix 300, Ahtech)를 이용하여 sessile drop method로 측정하였다. 접촉각 측정에는 탈이온 수, diiodomethan과 glycerine을 사용하였고, 항온항습조건(25°C, 65%RH)에서 각 필름에 대해 5회 이상 접촉각을 측정한 후 평균값을 구하였으며, 이를 이용하여 처리된 필름의 표면 에너지를 구하였다. 표면 에너지의 계산에는 van Oss 등이 제안한 Lewis 산염기 모델을 사용하였다^{6,13)}.

2.6 표면분석

자외선 조사된 PVAc 필름 표면의 극성기 변화를 알아보기 위하여 FT-IR 분광분석기(Tensor 27, Bruker)를 사용하여 ATR 분석을 수행하였고, 처리 필름의 흡광도에서 미처리시료의 흡광도를 차감하여 차감 스펙트럼을 얻었다. 자외선 조사된 필름의 표면전위는 전기영동 광산란 분광광도계(ELS 8000, Otsuka)를 사용하여 제타전위를 측정하였다.

2.7 열분석

자외선 조사된 PVAc필름의 열적 거동은 열중량 분석기(TGA Q500, TA)를 사용하여 질소 기류하 20°C/min의 승온 속도로 상온에서 700°C까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PVAc의 자외선 가교

일반적으로 고분자의 광가교는 자외선에 의해 발생한 고분자 라디칼들이 서로 재결합하여 생성되는데, PVAc의 경우 결합에너지가 낮은 삼차수소의 절단에 의해 고분자 라디칼이 생성될 뿐 아니라 에스테르 결합의 절단에 의해서도 고분자 라디칼이 생성될 수 있으므로 가교가 용이할 것으로 사료된다. Fig. 1은 자외선 조사에너지와 광개시제 첨가에 따른 PVAc 필름의 겔화율 변화를 조사한 것이다. 본 실험 조건에서는 5wt%의 벤조페논 농도와 30J/cm²의 자외선 에너지 조사조건에서 84.1%의 최대 겔화율을 보여 PVAc의 광가교를 확인하였다. 하지만 광개시제 첨가에 상관없이 자외선 조사에너지가 30J/cm²까지 증가할수록 겔화율이 증가하지만, 그 이상의 조사량에서는 오히려 겔화율이 떨어짐을 알 수 있다. 또한 광개시제 함량이 5wt%까지는 미함유 필름에 비해

겔화율의 향상 효과가 관찰되었지만 그 이상의 농도에서는 오히려 겔화율이 저하함을 알 수 있다. 자외선을 과량 조사한 경우 고분자 라디칼 생성 뿐 아니라 고분자 사슬의 절단 또는 산화 반응도 수반하기 때문에 지나치게 높은 자외선 에너지는 기형성된 가교 결합의 파괴도 초래할 것으로 보인다. 또한 광개시제는 자외선을 흡수하여 수소치환반응을 통해 고분자 라디칼을 형성하므로, 과량의 광개시제는 광차폐 효과를 통해 PVAc 필름의 자외선 흡수를 방해할 수 있고, 광개시제의 수소치환반응에 의해 생성되는 광개시제의 케틸 라디칼이 고분자 라디칼과 재결합하는 반응도 수반하는 것으로 추정된다⁵⁾.

3.2 FT-IR 분석

Fig. 2는 자외선 조사된 PVAc 표면의 극성기 변화를 알아보기 위해 측정된 적외선 스펙트럼이다.

미처리 PVAc의 경우 에스테르 특성피크인 C=O, C-C-O와 O-C-C 진동이 각각 1729cm⁻¹, 1223cm⁻¹와 1019cm⁻¹에서 관찰되고, 아세틸기의 메틸 굽힘진동은 1369cm⁻¹에서 확인되며, 미약한 1660cm⁻¹의 진동은 말단 비닐기의 신축진동이 보인다.

그리고 30J/cm²의 자외선 에너지로 조사된 경우 3300cm⁻¹와 1595cm⁻¹에서 새로운 밴드가 출현하였는데, 이는 에스테르 절단에 의해 히드록시기가 생성되고 산화나 가교반응에 의해 α-diketone 구조가 일부 생성된 것으로 추정된다. 또한 차감스펙트럼에서 에스테르 결합과 메틸기가 감소하여 아세틸기가 자외선 조사에 의해 탈리됨을 확인할 수 있다. 그리고 2920cm⁻¹과 2855cm⁻¹의 메틸렌의 신축진동이 강화되므로 삼차 탄소 라디칼의 재결합에 의한 분자간 가교반응이 일어나는 것으로 사료된다¹⁴⁾.

3.3 PVAc 표면의 표면에너지

Fig. 3은 조사된 PVAc필름의 접촉각 측정결과로 물 접촉각의 경우 미처리 PVAc는 약 58°임에 비해 30J/cm²로 조사한 경우 49°도로 감소하여 산화에 의해 표면이 친수화되는 것을 알 수 있다. 측정된 세가지 액체의 접촉각으로 Lewis 산/염기 모델에 따라 표면에너지를 구하였다(Fig. 4)¹²⁾. 미처리의 경우 52.0 mJ/m²의 총 표면에너지(γ^{TOT}) 값을 가짐에 비해, 자외선 에너지가 증가함에 따라 총 표면에너지가 증가하여 30J/cm²의 조사에너지에서 56.5 mJ/m²까지 증가하였다. 표면에너지 중 비극성 성분인 γ^{LW} 은 큰 변화가 없는데 반해 산염기 극성 성분인 γ^{AB} 는

현저하게 증가하였다. 극성 성분 중에서는 Lewis 산인자(γ^+)와 Lewis 염기 인자(γ^-)가 모두 증가하였지만, 특히 Lewis 산 인자가 미처리에 비해 대폭 증가하여 표면 산화층이 형성됨을 알 수 있다.

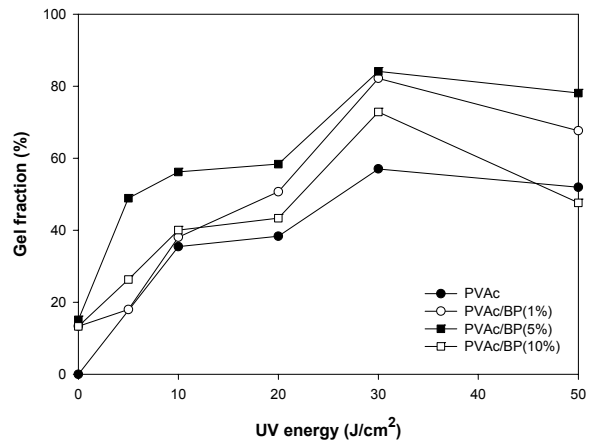


Fig. 1. Gel fractions of UV-irradiated PVAc films.

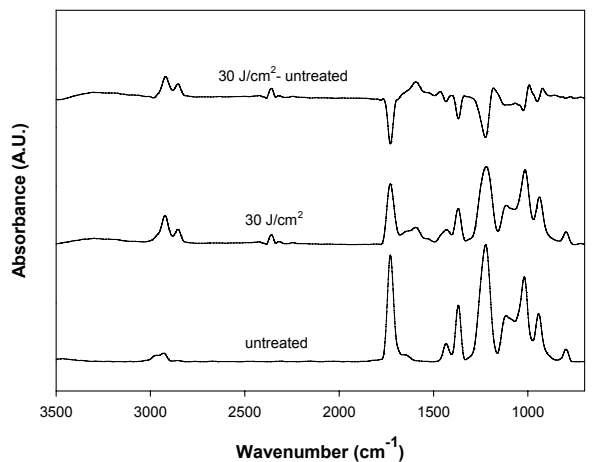


Fig. 2. ATR spectra of UV-irradiated PVAc films.

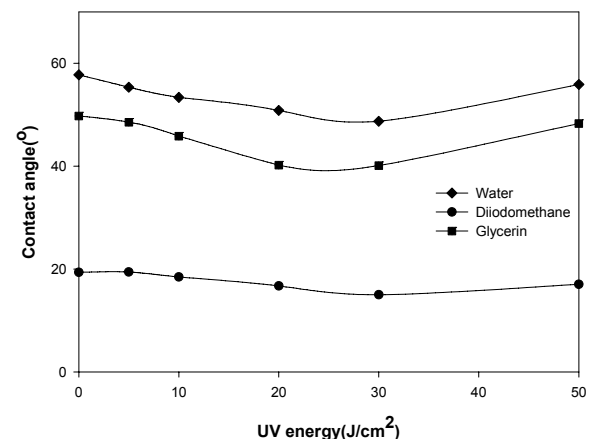


Fig. 3. Contact angles of UV-irradiated PVAc films.

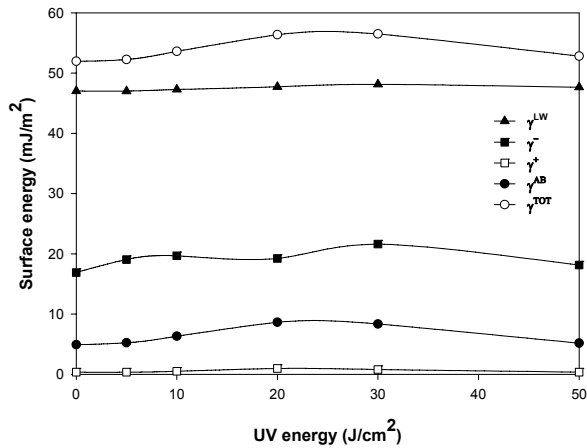


Fig. 4. Surface energy of UV-irradiated PVAc films.

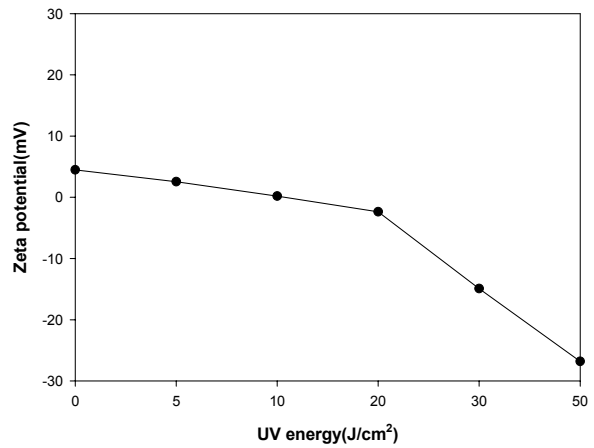


Fig. 5. Zeta potentials of UV-irradiated PVAc films (pH 7).

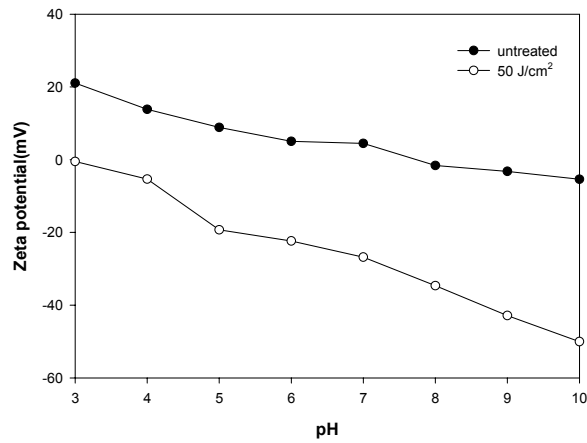


Fig. 6. Zeta potentials of UV-irradiated PVAc films.

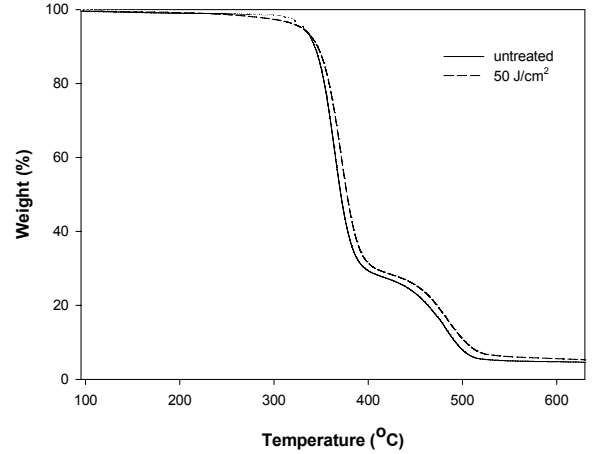


Fig. 7. TGA curves of UV-irradiated PVAc films.

3.4 PVAc 표면의 제타전위

Fig. 5는 자외선 조사된 PVAc 필름의 pH 7에서 측정된 표면 제타전위로서 미처리된 경우 +4.5 mV로 약한 양전하 표면을 가짐에 비해, 자외선 에너지가 증가함에 따라 개질된 표면은 -26.8 mV까지 감소하여 음전하 표면이 생성된 것을 알 수 있다.

따라서 개질된 표면은 중성 조건에서 양이온성 염료에 대한 염색성과 극성 표면에 대한 접착성이 증가할 것으로 예측된다⁸⁾.

Fig. 6는 개질된 PVAc 표면 전위의 pH 변화에 의한 영향을 조사한 것으로 pH가 3에서 10까지 증가할수록 미처리 PVAc와의 제타 전위 차가 증가하였고 이를 통해 자외선 조사에 의해 형성된 음전하 표면은 pH 변화에 대해 내구성을 가짐을 알 수 있다.

3.5 가교된 PVAc의 열적 거동

가교된 고분자의 경우 미 가교된 고분자에 비해 내열성의 향상을 예측할 수 있는 데 열중량 분석을 통

해 가교된 PVAc 필름의 열적 거동을 조사하였다 (Fig. 7). 가교된 PVAc의 경우 미처리와 마찬가지로 두 단계의 열분해 과정을 보였으나 조사에너지가 증가할수록 분해시작 온도, 최대 열분해온도 및 잔류탄화물 양도 약간 증가하였다.

예를 들어 미처리 필름의 일차 열분해는 318°C에서 390°C임에 비해, 50J/cm²로 조사된 경우 327°C에서 395°C로 약간 증가하였다.

Fig. 8은 최대 열분해 속도를 구하기 위해 TGA곡선을 미분한 것으로 미처리 필름의 경우 일차와 이차 열분해 피크온도가 각각 369°C와 494°C이었지만 50J/cm²로 처리한 경우 각각 377°C와 499°C로 약간 상승한 것을 알 수 있다.

특히 이차열분해의 경우 미처리에 비해 이차 열분해 속도 또한 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 자외선 조사로 가교 구조가 도입되어 PVAc의 내열성이 향상되었다는 것을 의미한다.

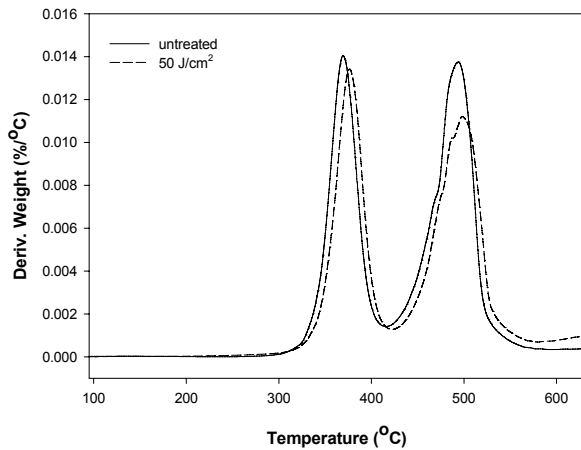


Fig. 8. DTGA curves of UV-irradiated PVAc films.

4. 결 론

용융법에 의해 제조한 PVAc 필름을 자외선 에너지와 광개시제 함량을 달리하여 처리하고 겔화율, 접착각, 표면 에너지, 제타전위, 열적 거동 등을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 자외선 조사에 의해 PVAc의 가교도가 증가하였고, 30J/cm²의 조사 에너지와 5wt%의 광개시제 첨가로 최대 84.1%까지 겔화율을 보였다.

자외선 조사에 의해 PVAc 표면은 에스테르를 포함한 아세틸기가 광분해되고 메틴 수소의 탈수소 반응과 고분자 라디칼 간의 재결합 반응을 통해 가교가 형성됨을 알 수 있다.

접착각의 측정과 표면에너지 계산을 통해 조사 처리된 PVAc 표면은 비극성 성분보다는 극성성분이 증가하여 총 표면에너지가 증가하였고, 물에 대한 접착각이 감소하여 표면이 친수화되었다.

중성 조건에서 미처리 PVAc의 경우 +4.5mV의 양전하 표면을 갖지만, 조사처리에 의해 -26.8mV까지 감소되어 음전하 표면이 형성되었음을 확인하였다. 또한 TGA분석 결과 PVAc필름이 자외선 조사처리에 의해 가교됨으로서 1차 및 2차 열분해온도가 상승하고, 특히 2차열분해 속도가 감소하여 내열성이 향상되었다.

자외선 조사 처리에 의해 개질된 PVAc는 양이온 염료에 대한 염색성 향상과 함께 접착제로 사용 시 극성표면에 대한 접착강도가 증가할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RTI04-01-04)지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. I. S. Elashmawi, N. A. Hakeem, E. M. Abdelrazak. Spectroscopic and Thermal Studies of PS/PVAc Blends, *Physica B*, **403**, 3547-3552(2008).
2. E. S. Wilks, "Industrial Polymers Handbook", Vol. 2, Wilmington, USA, Wiley, pp.907-922, 2001.
3. Q. Wu and B. Qu, Photoinitiating Characteristics of Benzophenone Derivatives as New Initiators in the Photocrosslinking of Polyethylene, *Polymer Engineering & Science*, **41**, 1220-1226(2001).
4. Q. Wu and B. Qu, Synthesis of Di(4-hydroxyl bezophenone) Sebacate and Its Usage as Initiator in the Photocrosslinking of Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, **85**, 1581-1586(2002).
5. D. Yao, B. Qu, Q. Wu, Photoinitiated Crosslinking of Ethylene-vinyl acetate Copolymers and Characterization of Related Properties, *Polymer Engineering & Science*, **47**, 1761-1767(2007).
6. J. Jang, S. Eom and Y. Kim, Continuous Surface Modification of PET Film via UV Irradiation-Effect of Spectral Irradiance, *Textile Science and Engineering*, **39**, 100-107(2002).
7. H. S. Lee, Y. K. Jeong, and J. Jang, Surface Modification of Cellulose Acetate Using UV/O₃ Irradiation, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **20**, 281-287(2006).
8. H. S. Lee, W. S. Son, J. H. Yu, W. S. Lyoo, and J. Jang, Dyeability of Surface Modified Cellulose Acetate Fabrics via UV Irradiation, *Textile Science and Engineering*, **43**, 183-190(2006).
9. G. W. Koo and J. Jang, Surface Modification of Poly(Lactic Acid) by UV/Ozone Irradiation, *Fibers and Polymers*, **9**, 674-678(2008).
10. W. Huang and J. Jang, Photografting of PET Fabrics with Vinyl Pyrrolidone and Acryloyl Morpholine Monomers, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **20**, 28-34(2008).
11. W. S. Go and J. Jang, Continuous Photografting of HEMA onto Polypropylene Fabrics with Benzophenone Initiator, *Fibers and Polymers*, **9**, 375-379(2008).
12. W. Huang and J. Jang, Hydrophilic Modification of PET Fabric via Continuous Photografting of Acrylic acid and Hydroxyethyl Methacrylate,

- Fibers and Polymers*, **10**, 27-33(2009).
13. C. J. van Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury, Additive and Nonadditive Surface-tension Components and the Interpretation of Contact Angles, *Langmuir*, **4**, 884-891(1988).
14. R. Baskaran, S. Selvasekarapandian, N. Kuwata, J. Kawamura, T. Hattori, AC impedance, DSC and FT-IR investigations on (χ) PVAc-(1- χ) PVDF Blends with LiClO₄, *Materials Chemistry and Physics*, **98**, 55-61(2006).