

〈연구논문〉

## UV/Ozone 조사에 의한 Poly(phenylene sulfide) 필름의 표면처리과 염색성

장용준 · 장진호<sup>†</sup>

금오공과대학교 소재디자인공학과

### Surface Treatment and Dyeability of Poly(phenylene sulfide) Films by UV/O<sub>3</sub> Irradiation

Yong-Joon Jang and Jinho Jang<sup>†</sup>

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

(Received: November 29, 2011/Revised: December 8, 2011/Accepted: December 12, 2011)

**Abstract**— Poly(phenylene sulfide)(PPS) films were photooxidized under UV/ozone irradiation. The effect of UV energy on the surface properties of the UV-irradiation PPS films were investigated by the measurement of reflectance, surface roughness, and contact angle. Reflectance decreased at the wavelength of 400nm and the surface roughness increased with increased UV energy. The improvement in hydrophilicity with increased O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub> was caused by the introduction of hydrophilic SO<sub>2</sub> bond. Surface energy increased from 46.6 to 78.3mJ/m<sup>2</sup> with increased UV energy up to 21.2J/cm<sup>2</sup>. Also zeta potential decreased with increased UV energy. The increased dyeability to cationic dyes may be due to the photochemically introduced anionic and dipolar dyeing sites on the PPS films surfaces.

**Keywords:** poly(phenylene sulfide), UV/O<sub>3</sub> irradiation, zeta potential, photooxidation, dyeability

## 1. 서 론

Poly(phenylene sulfide)(PPS)는 내열성 및 내화학성이 뛰어난 고분자 소재로, 대표적인 엔지니어링 플라스틱 중 하나이다. PPS는 벤젠 링에 황원자가 파라 치환 형태로 교대로 존재하는 결정성 고분자이며, 다른 대부분의 고성능 섬유고분자가 용융되지 않는 것과는 달리 용융되는 열가소성 소재이다. PPS는 높은 내약품성과 열에 대한 장기적인 안정성을 나타내고, 방염제 첨가 없이도 방염화가 가능하며, 전기 절연성이 뛰어나고, 형태안정성도 우수하다. 또한 200°C 이하에서는 어떤 용매에도 용해되지 않으며, 200°C 이상에서도 몇 가지 방향족 화합물에만 제한된 범위 내에서 용해되는 우수한 내약품성을 나타낸다<sup>1,2)</sup>.

PPS 섬유는 내약품성이 요구되는 쓰레기 소각장 필터, 자동차용 고무 보강재, 제지용 캔버스 등 특수한 용도로 주로 사용되고 있으며,

전기전자 재료의 절연체로도 그 사용량이 증가하고 있으나, 일반 용도로는 그 사용이 아직 많지 않다<sup>3)</sup>. 하지만 PPS 섬유가 가지는 우수한 난연 특성을 이용하여 기차, 비행기 등의 교통수단의 내장재로 사용 범위가 넓어질 가능성이 가지고 있다. 그렇지만 PPS는 강성이 커서 저장 용기 등에 사용하기 곤란하며 깨지기 쉬운 성질과 낮은 신도 등의 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해 PPS 수지에 유리섬유나 탄소섬유 등을 보강한 형태로 사용되고 있으나, 제품 제조 공정의 제약 때문에 제한된 용도로 사용되고 있다<sup>4,5)</sup>.

자외선 조사는 고분자의 표면처리를 하는데 있어서 진공 조건을 요구하지 않을 뿐 아니라 삼차원적인 입체형상도 처리할 수 있다. 1980년대 초부터 시작된 자외선/오존에 의한 표면 처리는 자외선과 자외선 조사에 의해 발생한 오존에 의해 고분자의 주쇄를 절단시키고 표면산화층을 형성시킨다.

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-54-478-7715; Fax.: +82-54-478-7710; e-mail: jh.jang@kumoh.ac.kr

자외선 조사를 이용하여 소수성 표면에 산화층을 형성함으로써 친수화하거나 표면의 주쇄를 절단시켜 요철을 생성함으로써 접착력을 향상시키는 등 다양한 고분자를 표면처리하려는 연구가 진행되고 있다. 최근 자외선 발생장치의 출력 향상, 에너지 절감, 경화장치의 소형화, 장비의 저렴성, 환경친화성 등의 장점 때문에 실용적인 표면처리법으로 도입되고 있다<sup>6-8)</sup>.

본 연구에서는 오존을 발생시키는 자외선 램프를 이용하여 PPS 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 PPS 직물(310g/m<sup>2</sup>)은 (주)코오롱 글로텍에서 제공받아 사용하였다. 이를 310°C에서 용융 압착시킨 후 급냉시켜 두께 80μm인 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 PPS 필름의 자외선 조사 처리

자외선 조사 표면처리는 17.2mW/cm<sup>2</sup>의 출력을 가진 조사기(UVO-cleaner, Jelight)를 사용하였으며, 자외선램프는 UV-C 영역에 주파장을 지니는 표면처리용 수은램프를 사용하였다. 조사시간을 조절하여 조사에너지를 변화시켰다.

### 2.3 PPS 필름의 표면분석

반사율분광광도계(Gretag Macbeth, Colorey 3100)를 사용하여 필름의 반사율 변화를 살펴보고, 자외선 처리된 필름 표면의 나노 요철도를 측정하기 위해 주사탐침전자현미경(NanoScope III a Multimode)을 사용하였으며, FT-IR 분광분석기(Tensor 27, Bruker, Germany)을 사용하여 자외선 처리에 따른 필름 표면의 작용기 변화를 조사하였다. X선 광전자 분광분석기(Quantera SXM)를 사용하여 자외선 처리된 필름 표면의 원소 조성비 변화를 관찰하였다. 제타전위 측정은

전기영동 광산란분광광도계(ELS 8000, Otsuka)를 이용하여 처리된 필름을 석영 판에 접촉시켜 측정하였다.

### 2.4 접촉각 측정 및 표면에너지 계산

필름의 접촉각은 CCD가 부착된 정적 접촉각 측정기(Phoenix, Ahtech)를 이용하여 sessil 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 식을 사용하였다<sup>9,10)</sup>.

### 2.5 염색 및 염색성 평가

PPS 필름의 염색은 IR 염색기를 사용하여 2%owf의 C.I. Basic Blue 162와 C.I. Basic Red 13 액량비 1:30, pH를 5.5로 고정하고 60°C에서 60분간 염색하였다. 수세를 한 필름을 1시간동안 상온에서 건조하고, 반사율 분광광도계(Gretag Macbeth, Colorey 3100)를 사용하여 염색된 필름을 측색한 후 최대 흡수파장에서 K/S값을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 UV/O<sub>3</sub> 처리된 PPS 필름의 표면분석

Fig. 1는 자외선 조사된 PPS필름의 반사율에서 미처리 필름의 반사율을 차감한 것이다. 자외선 조사에너지가 증가함에 따라 400nm 파장에서 반사율이 최대 감소하는 것을 알 수 있다.

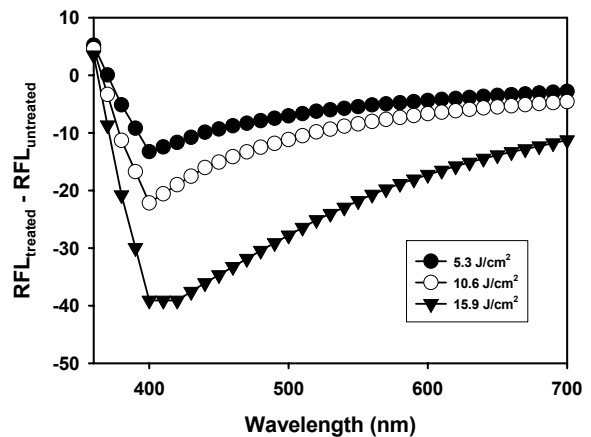


Fig. 1. Subtracted reflectances of UV-irradiated PPS.

Table 1. Roughness parameters of UV-irradiated PPS

UV energy	Roughness(nm)	Mean (R <sub>a</sub> )	RMS (R <sub>q</sub> )	R <sub>max</sub>
Untreated		0.4	0.5	9.8
15.9J/cm <sup>2</sup>		1.7	2.6	30.1
21.2J/cm <sup>2</sup>		3.0	5.7	50.8

또한 조사량 21.2J/cm<sup>2</sup>에서 반사율이 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 자외선 조사처리에 의한 표면 요철 생성을 확인하기 위해 AFM 분석한 결과를 Fig. 2과 Table 1에 나타내었고 미처리와 비교하였다. 자외선 조사에 의해 필름 표면의 요철 크기가 증가한다. 자외선에 의해 비결정 영역의 고분자 사슬이 절단되면서 요철도가 증가함으로 인해 형성된 요철이 빛의 반사에 영향을 줘서 필름 표면의 반사율이 감소한 것으로 추측된다.

Fig. 3는 자외선 조사에너지 변화에 따른 PPS 필름의 ATR 스펙트럼과 자외선 처리된 필름의 흡광도에서 미처리 필름의 흡광도를 차감한 ATR 스펙트럼이다. 문헌에 보고된 PPS의 특성 피크는 p-phenylene sulfur 신축진동과 skeletal benzene 진동인데 미처리 PPS 필름의 ATR 데이터에서는 skeletal benzene이 1462cm<sup>-1</sup>, 989cm<sup>-1</sup>, 740cm<sup>-1</sup>에서 나타나고, phenylene sulfur의 신축피크는 1070cm<sup>-1</sup>에서 보인다<sup>11,12</sup>. 차감 그래프에서 자외선 조사 후 1149cm<sup>-1</sup>의 SO<sub>2</sub> 피크가 나타난다. 또한 989cm<sup>-1</sup>, 1070cm<sup>-1</sup>와 1462cm<sup>-1</sup>의 특성 피크의 감소를 통해 PPS의 일부 구조가 UV에너지에 의해 절단된다고 추측되어진다.

Fig. 4과 Table 2는 자외선 처리에 따른 필름 표면의 원소 조성비를 나타낸 것이다.

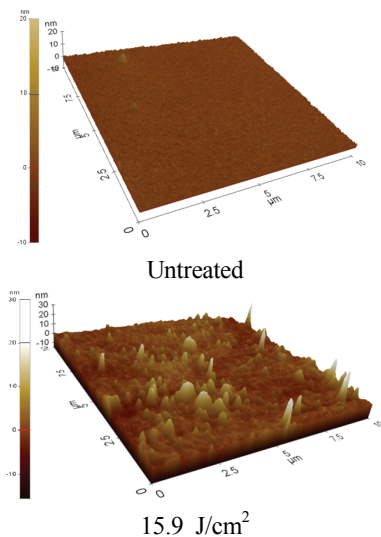


Fig. 2. AFM images of UV-irradiated PPS films.

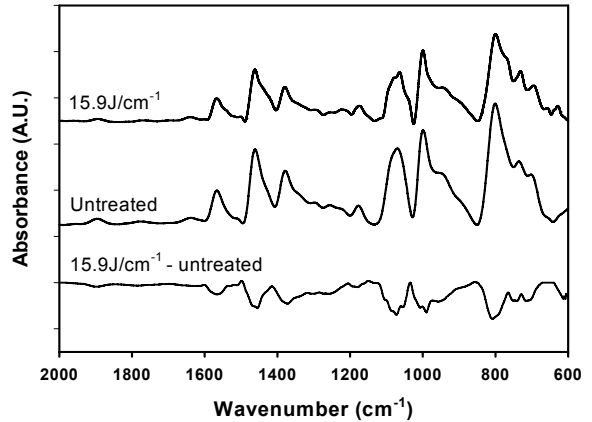


Fig. 3. ATR spectra of UV-irradiated PPS films.

자외선 처리를 함에 따라 표면에 존재하는 탄소 함량이 감소하고 산소함량이 증가하여 탄소에 대한 산소의 비율이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 ATR과 ESCA 분석을 통해 UV에너지에 의해 필름 표면의 분해 및 광산화가 일어났음을 확인할 수 있다. 또한 이는 제타 전위의 증가와 유사한 결과로 제타 전위의 증가 또한 필름 표면의 광산화로 인한 것임을 알 수 있다.

### 3.2 접촉각 측정과 표면에너지

UV/O<sub>3</sub>에 의해 조사 처리된 PPS 필름의 표면 친수화도의 차이를 분석하기 위해서 Fig. 5와 같이 물과 diiodomethane, 그리고 glycerine을 사용하여 PPS 표면에 대한 접촉각을 측정하였다.

자외선 조사에너지가 증가할수록 물 접촉각이 63.6°에서 29.1°로 감소하였다. 접촉각의 감소는 미처리 PPS 필름에 존재하지 않았던 C-O와 S-O와 같은 극성기가 광분해와 산화 반응에 의해 도입되어 친수화 되었기 때문이다. 세 가지 액체를 사용하여 측정한 접촉각을 이용하여 처리된 표면에너지(Fig. 6)를 보면 15.9J/cm<sup>2</sup>까지 조사에너지가 증가함에 따라 48.7mJ/m<sup>2</sup>에서 67.2mJ/m<sup>2</sup>까지 표면에너지가 증가하는데 이는 Lewis 산염기 성분의 증가에 기인한다는 것을 알 수 있다. 또한 전자 수용성 표면장력인자(γ<sup>-</sup>)는 0.5mJ/m<sup>2</sup>에서 1.6mJ/m<sup>2</sup>까지 증가하며 전자 공여성 표면장력인자(γ<sup>+</sup>)의 값은 21.7mJ/m<sup>2</sup>에서 65.1mJ/m<sup>2</sup>까지 증가하는데 이는 산화로 인해 극성기의 증가로 인한 것으로 판단되어진다.

21.2J/cm<sup>2</sup>의 조사에너지에서는 표면에너지가 다시 감소하는데 이는 표면산화층의 에칭에 의한 것으로 판단되어진다.

Table 2. ESCA analysis of UV-irradiated PPS films

UV energy (J/cm <sup>2</sup> )	C <sub>1s</sub> (%)	S <sub>2p</sub> (%)	O <sub>1s</sub> (%)	O <sub>1s</sub> /C <sub>1s</sub> (%)
Untreated	89.3	8.2	2.5	2.8
15.9J/cm <sup>2</sup>	83.5	9.9	6.6	7.9
21.2J/cm <sup>2</sup>	84.9	8.0	7.1	8.4

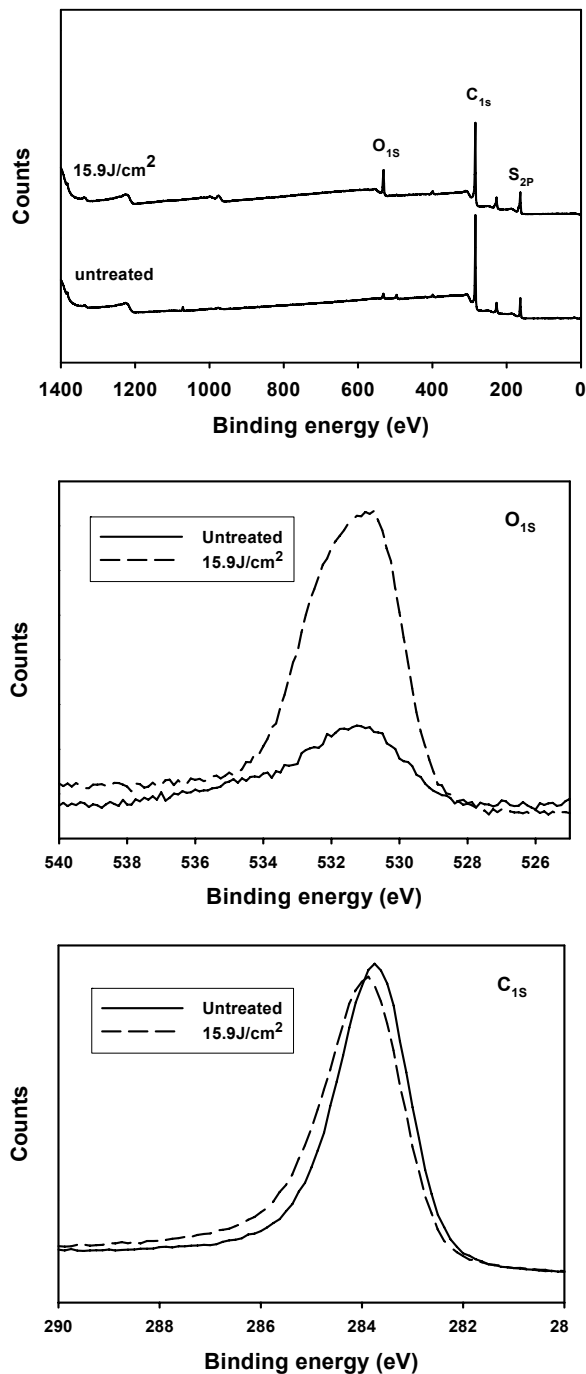


Fig. 4. ESCA spectra of UV-irradiated PPS films.

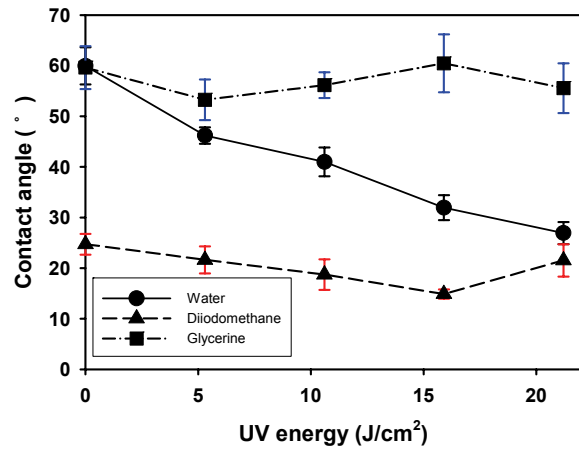


Fig. 5. Contact angles of UV-irradiated PPS films.

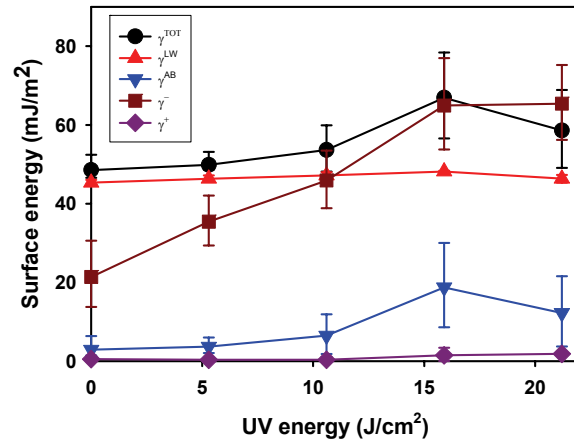


Fig. 6. Surface energies of UV-irradiated PPS films.

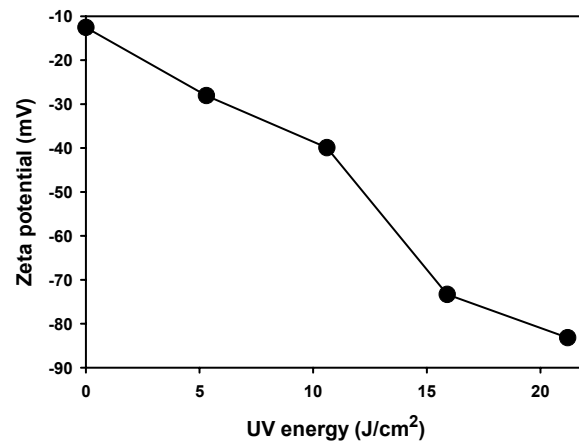


Fig. 7. Zeta potentials of UV-irradiated PPS films.

UV/O<sub>3</sub> 처리에 의해 새로 도입된 친수성 관능기는 PPS 표면의 음전하를 증가시켜 필름 표면의 표면전위를 감소시킬 수 있으므로 미처리와 처리된 필름 표면의 제타전위를 Fig. 7과 같이 측정하였다. 자외선 조사량이 증가함에 따라

필름의 표면전위가 감소하고 이는 PPS 표면에 전기음성도가 높은 산소원자를 포함한 극성기가 도입됨에 따라 미처리에 비해 전기적으로 더 큰 음전위를 띤다는 것을 알 수 있다.

### 3.3 UV/O<sub>3</sub> 처리된 PPS 필름의 양이온 염료에 대한 염색성

미처리와 UV/O<sub>3</sub> 처리된 PPS 필름을 헤미시아닌계 양이온 염료인 C.I. Basic Blue 162와 C.I. Basic Red 13으로 염색한 후 수세하고 건조한 필름의 K/S값을 Fig. 8에 나타내었다. 조사 에너지가 증가할수록 K/S값도 증가함을 알 수 있다. 이는 조사 에너지가 높을수록 필름 표면의 분해 및 광산화에 의해 생성된 음이온성기가 정전기적 상호작용이나 극성 상호작용에 의해 캐티온 염료에 대한 염착좌석으로 작용하였기 때문이다. 하지만 조사 에너지가 증가함에도 K/S 증가가 크지 않은데 이는 광산화층의 표면에 제한되기 때문이다.

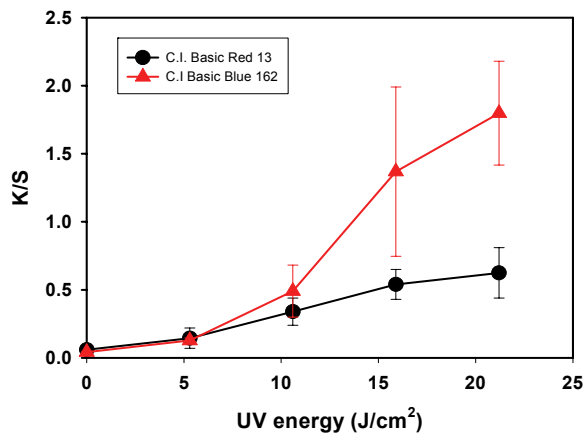


Fig. 8. K/S values of UV-irradiated PPS films.

## 4. 결 론

PPS 필름을 UV/O<sub>3</sub> 처리 에너지를 달리하여 처리하고 표면의 화학조성, 접촉각, 표면 요철 등을 측정하여 표면의 특성과 표면 에너지의 변화를 분석하고, 개질된 PPS 필름에 양이온 염료에 대한 처리 전후의 염색성 변화를 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PPS 필름은 자외선 조사에너지 증가에 의해 요철을 생성하여 400nm이상의 영역에서 반사율이 감소하였다. 또한 표면 처리된 PPS 필름은 물 접촉각이 감소하고 표면에너지가 증가하

여 친수화 되었는데, 이는 ATR 분석에서 확인한 바와 같이 SO<sub>2</sub>의 생성으로 인한 것이다.

자외선 조사된 PPS 필름의 ESCA 분석으로 표면 원소 성분 중 O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>가 증가함을 통해 표면에 광산화를 확인하였다. 그리고 처리된 필름의 양이온성 염료에 대한 염색성의 증가는 표면산화에 의해 도입된 음이온성 염착좌석이 정전기적 인력에 의해 양이온 염료를 흡착하기 때문으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임. (I00084)

## 참고문헌

1. M. J. Ham and Y. H. Kim, Effect of High Temperature Annealing on the Property Changes of Poly(phenylene sulfide) Films, *Textiles Science and Engineering*, **47**(2), 102-109(2010).
2. Z. Mei and D. D. L. Chung, Effect of Heating Time below the Melting Temperature on Polyphenylene Sulfide Adhesive Joint Development, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **20**(4), 273-277(2000).
3. W. Tanthapanichakoon, M. Furuuchia, K. Nittaa, M. Hataa, S. Endohb, and Y. Otani, Degradation of Semi-crystalline PPS Bag-filter Materials by NO and O<sub>2</sub> at High Temperature, *Polymer Degradation and Stability*, **91**(8), 1637-1644 (2006).
4. J. S. Lee, B. Y. Kim and J. H. Lee, The Relation Among the Linear Energy Transfer and Changes of Polyphenylene Sulfide Surface by Ion Implantation, *Journal of the Korean Institute of Electronic Material Engineers*, **18**(5), 407-412(2005).
5. N. Anagreh, L. Dorn and C. B. Krause, Low-pressure Plasma Pretreatment of Polyphenylene Sulfide (PPS) Surfaces for Adhesive Bonding, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **28**(1), 16-22(2007).
6. D. O. H. Teare, C. Ton-That and R. H. Bradley, Surface Characterization and Ageing of Ultraviolet-

- Ozone-treated Polymers using Atomic Force Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Surface and Interface Analysis*, **29**, 276-283 (2000).
7. L. F. Macmanus, M. J. Walzak and N. S. McIntyre, Study of Ultraviolet Light and Ozone Surface Modification of Polypropylene, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **37**, 2489-2501(1999).
  8. Y. Dong and J. Jang, The Enhanced Cationic Dyeability of Ultraviolet/Ozone-treated *meta*-Aramid Fabrics, *Coloration Technology*, **127**(3), 173-178(2011).
  9. D. K. Yun and J. Jang, Surface Modification of Ultra High Molecular Weight Poly-ethylene Films by UV/ozone Irradiation, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(2), 76-82(2011).
  10. G. H. Koo and J. Jang, Hydrophilic Modification of Poly(ethylene oxide) by UV Irradiation, *Textile Coloration and Finishing*, **21**(5), 16-20 (2009).
  11. E. Tsuchida, E. Shouji and K. Yamamoto, Synthesis of High Molecular Weight Poly(phenylene sulfide) by Oxidative Polymerization via Poly(sulfonium cation) from Methyl Phenyl Sulfoxide, *Macromolecules*, **26**, 7144-7148(1993).
  12. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of FT-IR Spectra Vapor Phase", Vol. 2, Aldrich Chemical Company, Inc., p.1209, 1985.