

<연구논문(학술)>

자외선/오존 조사에 의한 Poly(vinyl butyral)의 광산화

주진우 · 장진호[†]

금오공과대학교 소재디자인공학과

Photooxidation of Poly(vinyl butyral) Films by UV/Ozone Irradiation

Jin-Woo Joo and Jinho Jang[†]

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

(Received: April 1, 2015 / Revised: April 27, 2015 / Accepted: April 30, 2015)

Abstract: Poly(vinyl butyral), PVB, was photooxidized by UV/ozone irradiation and the effect of UV energy on the surface properties of the UV-irradiated PVB film were investigated by the measurement of reflectance, surface roughness, contact angles, elemental composition, and zeta potential. With increasing UV energy, reflectance decreased in the visible and ultraviolet regions particularly at the wavelength of 400nm. The irradiation produced nano-scale surface roughness including the maximum peak-to-valley roughness increased from 274nm for the unirradiated PVB to 370nm at the UV energy of 5.3J/cm². The improved hydrophilicity was due to the higher O_{1s}/C_{1s}, resulting from the introduction of polar groups such as C=O bonds. The surface energy of the PVB film increased from 35.3mJ/m² to 39.3mJ/m² at the irradiation of 15.9J/cm². While the zeta potentials decreased proportionally with increasing UV energy, the cationic dyeability of the PVB increased accordingly resulting from the improved affinity of the irradiated PVB surfaces containing the photochemically introduced anionic and dipolar dyeing sites.

Keywords: poly(vinyl butyral), UV, photo-oxidation, hydrophilicity, cationic dyeability

1. 서 론

Poly(vinyl butyral)(PVB)은 유리, 금속, 나무, 세라믹 등 다양한 소재에 대한 우수한 접착성, 가시광 투과성, 인장 특성, 내열성, 유연성 등 유용한 특성을 갖는다. Poly(vinyl acetate)의 부분 비누화 반응에 의해 생성된 vinyl alcohol 단위의 히드록시기를 산 촉매하에서 *n*-Butyraldehyde로 부분아세탈화하여 PVB를 제조하는데, 비누화 및 아세탈화 반응 정도에 따라 vinyl acetate, vinyl alcohol 및 vinyl butyral 반복단위의 구성비가 상이한 PVB를 얻을 수 있으며 Scheme 1과 같은 구조를 가진다¹⁾. 소수성 고분자인 PVB는 극성 표면에 의해 접착성이 매우 우수하므로 건축 및 자동차 창호용 적층 안전유리(laminated safety glass) 접합, 금속 코팅용 페인트, 내마모성 섬유코팅용 분산제, 보호코팅, 분말코팅, 잉크에 대한 접착 증진제 등으로 다양하게

사용된다^{2,3)}. 최근에는 PVB의 우수한 가시광 투명성, 내용제성, 내열성, 이온전도성 등을 이용하여 수처리용 비대칭 나노복합재료 중공섬유 또는 한외여과 분리막^{4,5)}, 태양전지용 고내열성 투명필름⁶⁾, 리튬이온전지의 고분자겔 전해질용 막⁷⁾ 등으로 적용범위가 확대되고 있다.

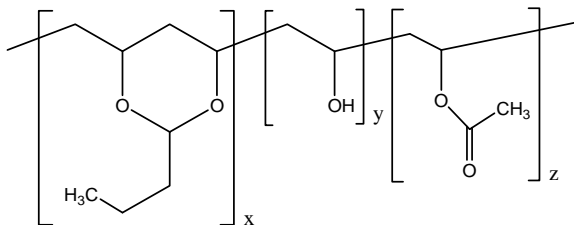
현재 많이 사용되고 있는 고분자의 표면 개질법에는 습식 개질법과 플라즈마 처리, 코로나 방전, 자외선/오존 처리 등의 물리화학적 방법 등이 있다. 코로나 방전 처리처럼 자외선/오존에 의한 표면처리는 플라즈마 처리와는 달리 진공 또는 밀폐조건을 요구하지 않을 뿐 아니라 입체형상도 처리할 수 있어 실용적이다. 그리고 자외선/오존에 의한 표면처리는 자외선과 자외선 조사에 의해 발생한 오존에 의해 고분자의 주쇄를 절단시키고 표면산화층을 형성시킨다. 자외선 조사를 이용하여 소수성 표면에 산화층을 형성함으로써 친수화하거나 고분자 주쇄를 절단시켜 요철을 생성함으로써 염색성, 접착력 등을 향상시키기 위한 연구에는 메타아라미드, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리페닐렌설피드(PPS), Poly ketone, PBS 등 다양한 고분자의 표면처리 연구와⁸⁻¹²⁾ PEO,

[†]Corresponding author: Jinho Jang (jh.jang@kumoh.ac.kr)
© 2015 The Korean Society of Dyers and Finishers.
All rights reserved. TCF 27-2/2015-6/113-118

PPS, PLA, PE, PET 등 고분자의 광가교를 통한 열적 또는 기계적 물성을 향상시키는 연구가 진행된 바 있다¹³⁻¹⁷. 반면 사용기체에 따라 다양한 성질을 부여할 수 있는 플라즈마 방전은 진공 또는 밀폐 조건, 사용기체의 농축 등이 필요하므로 처리비용이 많은 단점을 갖는다¹⁸.

자외선 영역의 전자기파를 이용하여 반응물을 중합 및 가교하는 자외선 경화(UV curing)가 다양한 산업분야에서 활발히 이용되고 있는데, 자외선은 광개시제를 여기하여 이온이나 라디칼을 발생시켜 광경화성 단량체의 양이온 중합이나 라디칼 중합 및 광가교화 반응을 유도하여 내구성 코팅을 도입할 수 있다. 또한 UV-C영역(200-280nm)의 자외선은 표면 유기물의 결합을 절단 및 산화시킬 수 있으면서도 투과깊이가 얇아 내부 구조에 큰 영향을 주지 않는다¹⁹. 자외선/오존에 의한 표면처리는 자외선과 자외선 조사 시 발생한 오존에 의해 고분자 주쇄를 절단시키고 표면산화를 일으켜 음이온성기가 도입되어 친수성, 접착성, 염색성 등을 향상시킬 수 있어 기존 습식 공정 대비 친환경적인 공정이라 할 수 있다.

일반적으로 PVB의 경우 불균일계 습식 반응인 비누화 및 아세탈화 반응의 정도에 따라 반복단위(vinyl butyral, vinyl alcohol, vinyl acetate 등)의 조성비율을 변화시켜 PVB 표면의 친수성이나 접착성을 조절할 수 있다. 하지만 본 연구에서는 일정 조성을 갖는 PVB 필름에 자외선과 오존을 조사하여 광절단 및 광산화를 통해 표면 특성을 개선하고자 하였다. 따라서 자외선 조사에너지를 조절하여 PVB 필름에 자외선/오존을 조사하고, 반사율, 표면 원소조성, 접촉각, 표면에너지, 제타전위, 양이온 염료에 대한 염색성 등을 조사하여 처리된 필름의 표면 개질 효과를 분석하였다.



Scheme 1. Repeating units of poly(vinyl butyral)

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 Poly(vinyl butyral)(PVB) 분말은 Aldrich

사에서 구입하였고 평균분자량은 90,000에서 120,000범위이고 vinyl butyral, vinyl alcohol 및 vinyl acetate가 각각 중량비로 88%, 11% 및 1%인 공중합체이다. 상온에서 toluene과 ethanol의 혼합용매를 이용하여 Casting법으로 두께가 약 70 μ m인 필름을 제조하여 사용하였다. 염색성 평가에는 양이온 염료인 C. I. Basic Blue 162를 사용하였다.

2.2 PVB 필름의 자외선 조사처리

자외선 조사 표면처리는 UV-C 영역에 주파장을 갖는 표면처리용 수은램프를 구비하고, 17.2mW/cm² 출력의 자외선/오존 조사기(UVO-Cleaner, Jelight)를 사용하였고, 조사시간을 변화시켜 자외선 조사에너지를 조절하였다.

2.3 PVB 필름의 표면분석

반사율분광광도계(Coloreye 3100, Gretag Macbeth)를 사용하여 반사율 변화를 측정하였고, 자외선 조사처리된 필름의 표면 요철도는 원자간력 현미경(XE-100, Park systems)으로 측정하였으며, 제타전위측정기(ELSZ, Potal)를 사용하여 표면 전위 변화를 측정하였다.

ATR분석은 FT-IR 분광분석기(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 PVB의 표면 원소조성비 변화는 X선 광전자 분광분석기(Quantera SXM, ULVAC-PHI, Japan)를 사용하여 정량화하였다.

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, 2, 3)에 따라 표면에너지를 계산하였다.

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \dots\dots\dots (1)$$

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

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^+} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^-}) \dots\dots\dots (3)$$

Where, γ^{TOT} : Total surface energy
 γ^{LW} : Lifshitz van der Waals component
 γ^{AB} : Lewis acid-base component
 γ^+ : electron-donating parameter
 γ^- : electron-withdrawing parameter

2.5 양이온 염료 염색 및 염색성 평가

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

3. 결과 및 고찰

3.1 UV/O₃ 처리된 PVB 필름의 표면분석

Figure 1은 자외선 조사에너지를 증가시켜 PVB 필름을 표면처리하고 자외선/오존 처리된 반사율에서 미처리 필름의 반사율을 차감한 UV/VIS 스펙트럼이다. 자외선 조사에너지가 증가할수록 가시광에 대한 반사율이 낮아지고 특히 400nm 파장의 자외선 영역에서의 반사율 감소가 가장 크고 전체적으로 500nm이하의 가시광 영역에서 반사율 감소가 현저한 것을 알 수 있다. 또한 표면처리한 PVB 필름의 요철 생성 여부를 확인하기 위해 AFM을 이용하여 나노 요철의 분포

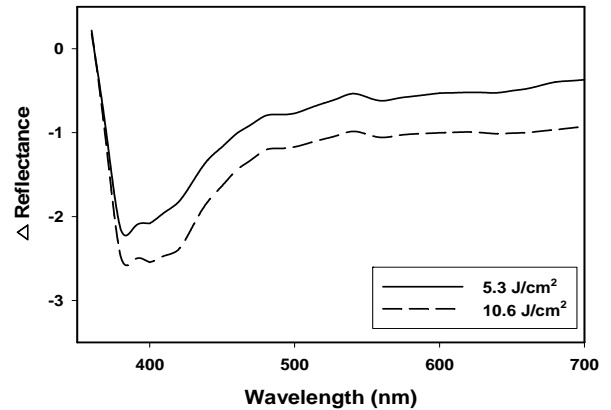


Figure 1. Subtracted reflectance of UV-irradiated PVB films.

와 거칠기를 측정하였다(Figure 2와 Table 1).

자외선 조사에너지가 증가함에 따라 표면 요철이 전체 표면에 걸쳐 고르게 증가하였고 요철의 피크와 바닥 간의 거리인 최대 요철도(Rmax)가 미처리 필름의 경우 274.3nm이고, 5.3J/cm²의 자외선 조사에 의해 370.2nm까지 증가하는 것을 알 수 있다. 최대 요철도(Rmax)와 마찬가지로 평균 요철도(Ra)나 제곱근 요철도(Rq)도 거의 두 배로 증가하였다. 자외선 조사 및 오존 처리는 PVB의 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 거리 차가 생기므로 위상차에 의한 상쇄간섭을 일으켜 단파장 영역의 반사율이 감소하는 것으로 추측된다.

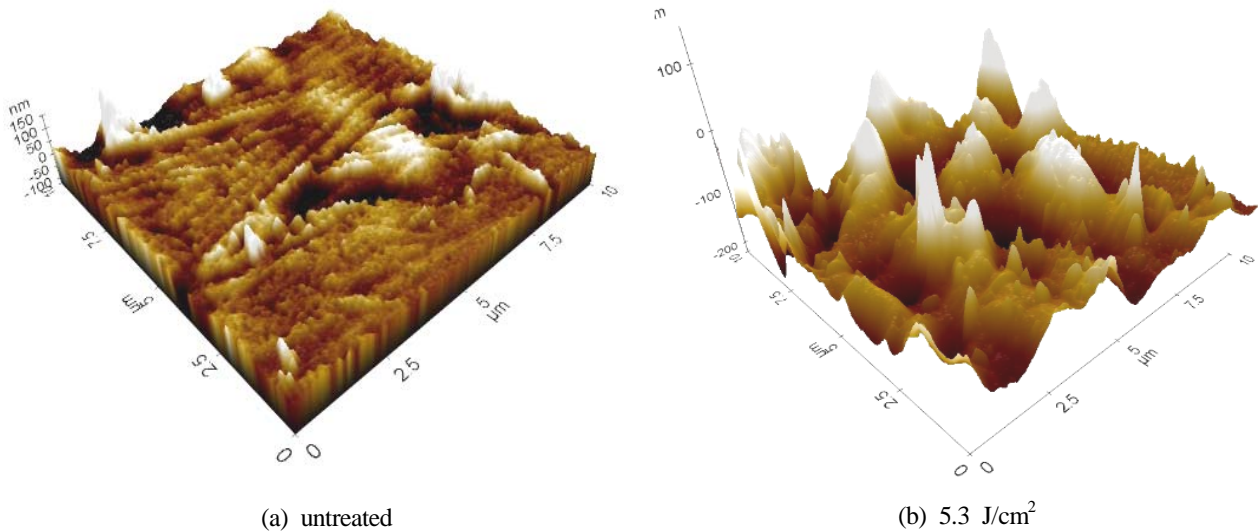


Figure 2. AFM images of UV-irradiated PVB films.

Table 1. Roughness parameters of UV-irradiated PVB films

UV energy	Roughness(nm)	Mean (R _a)	RMS (R _q)	R _{max}
Untreated		12.5	18.9	274.3
5.3 J/cm ²		24.5	33.5	370.2

Figure 3은 자외선 조사에너지 변화에 따른 자외선/오존 처리된 필름과 미처리 필름의 PVB의 ATR 스펙트럼과 두 스펙트럼의 흡광도를 차감한 것이다. 미처리 필름의 경우 1131cm⁻¹에서 C-O의 신축진동이 나타나지만, vinyl acetate와 vinyl alcohol 반복단위의 C=O와 OH 신축진동이 없거나 미약하여 각 반복단위의 낮은 구성비율을 알 수 있다. 그리고 CH₃의 비대칭과 대칭 stretching 진동이 각각 2956cm⁻¹과 2871cm⁻¹에서, CH₃의 bending이 1381cm⁻¹에서 나타나 PVB에 vinyl butyral 반복단위가 다수 존재함을 확인할 수 있다. 또한 자외선 조사에너지 15.9J/cm²로 조사된 경우 1722cm⁻¹에서 C=O 신축진동으로 보아 C=O 결합이 새로 도입됨을 알 수 있다. 자외선과 오존이 조사되면 vinyl butyral 반복단위의 CH₃와 C-O 결합이 감소하고 C=O 결합으로 광산화된다는 것을 차감 ATR 스펙트럼을 통해 알 수 있다. 따라서 삼원공중합체인 PVB의 경우 vinyl alcohol 단위보다는 vinyl butyral 단위에서 자외선/오존 처리에 의한 광산화가 발생하는 것으로 생각된다.

자외선/오존 처리에 따른 PVB 필름의 표면원소 조성을 보인 것으로(Figure 4), 표면처리에 의해 표면 탄소 함량이 UV에너지가 5.3J/cm²까지 증가하면서 75.5%에서 66.5%로 감소하지만, 표면 산소함량은 24.5%에서 33.5%로 증가하여 탄소에 대한 산소의 비

율이 32.5%에서 50.4%로 증가하였다. 그러나 UV에너지가 15.9J/cm²에서는 오히려 탄소에 대한 산소의 비율이 37.7%로 다시 감소하는 것으로 보아 최외각 표면의 광산화층이 제거되는 에칭효과가 발생하는 것으로 생각된다. 따라서 ATR과 ESCA 분석을 통해 자외선 조사에너지 증가에 의해 PVB 표면에 광산화층이 형성됨을 확인할 수 있다.

3.2 접촉각과 표면에너지 변화

UV/O₃ 처리된 PVB 필름 표면의 친수화 정도를 분석하기 위해 물 접촉각을 측정하였다. 자외선 조사에너지가 증가할수록 물 접촉각은 79.8°에서 58.2°로 감소하여 소수성 표면이 친수화됨을 알 수 있다. 그리고 물, diiodomethane 및 glycerine 등 세 가지 액체의 접촉각을 이용하여 계산된 PVB 필름의 표면에너지는 조사에너지가 15.9J/cm²까지 증가함에 따라 총 표면에너지(γ^{TOT})가 35.3mJ/m²에서 39.3mJ/m²까지 증가하였다(Figure 5). 이는 비극성 성분(γ^{LW})이 약간 감소함에 비해 Lewis 산염기 성분(γ^{AB})이 현저하게 증가하기 때문인 것을 알 수 있다. 특히 산염기 극성 성분 중 전자수용성 인자(γ^+)의 경우 0.3mJ/m²까지 증가하고 전자공여성 인자(γ^-)는 8.0mJ/m²에서 38.8mJ/m²까지 증가하는데, 이는 광산화로 인해 PVB 표면에 산소 원자를 함유한 극성기가 다수 도입되었기 때문으로 판단된다.

3.3 양이온 염료에 대한 염색성

UV/O₃ 처리에 의해 새로 도입된 친수성 작용기는 PVB 표면의 음전하를 증가시켜 표면전위를 감소시킬 수 있으므로 미처리와 처리된 필름 표면의 제타전위를 측정하였다(Figure 6). 자외선 조사에너지가 증가함에 따라 비례하여 제타전위가 감소하는 데, 이는 PVB의

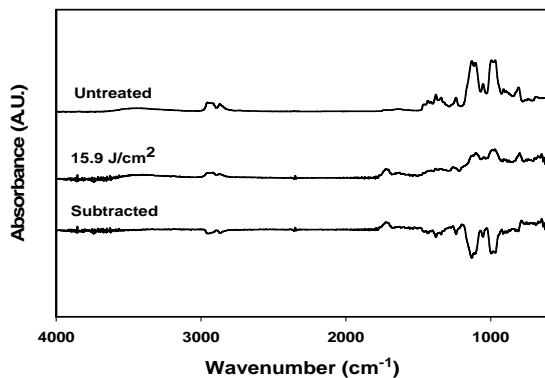


Figure 3. ATR spectra of UV-irradiated PVB films.

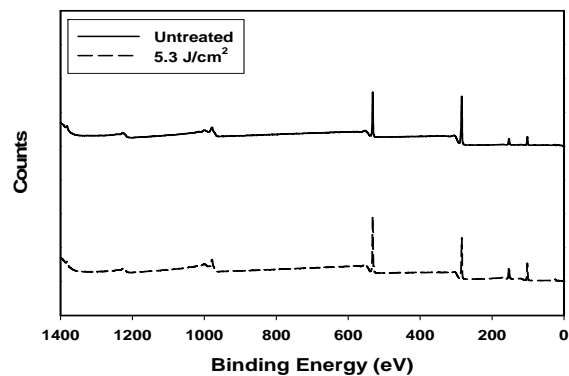


Figure 4. ESCA spectra of UV-irradiated PVB films.

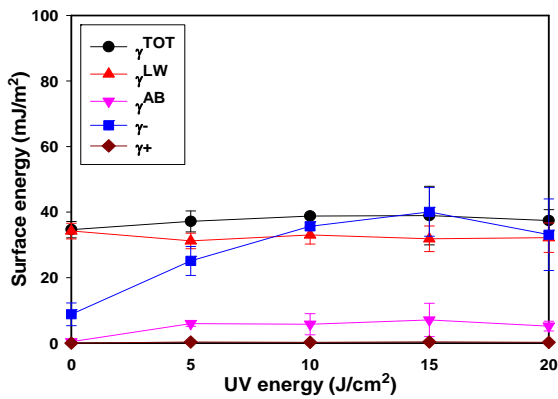


Figure 5. Surface energy of UV-irradiated PVB films.

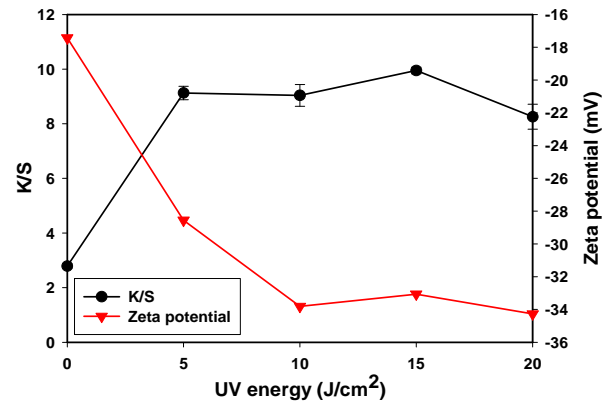


Figure 6. Zeta potentials and K/S of UV-irradiated PVB films.

표면 광산화에 따라 전기음성도가 높은 산소원자를 포함한 극성기가 도입되기 때문인 것을 알 수 있다. 그리고 UV/O₃ 처리된 PVB 필름을 양이온 염료인 C. I. Basic Blue 162로 염색한 결과(Figure 6), 미처리의 경우 염색된 필름의 K/S값은 2.8에서 UV에너지가 증가할수록 10.0까지 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.

4. 결 론

Poly(vinyl butyral) 필름을 자외선 조사에너지를 달리하여 처리하고 처리된 표면의 반사율, 원소조성, 접촉각, 표면 요철 등을 측정하여 표면 특성과 표면 에너지의 변화를 분석하였고, 개질된 PVB의 양이온 염료에 대한 염색성 변화를 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. PVB는 자외선 조사와 오존에 의해 광산화되어 나노 요철을 생성하며 500nm이하의 가시광 반사율이 감소하였는데 특히 400nm에서 최대 감소를 보였다. 또한 PVB 필름은 자외선/오존 처리에 의해 물 접촉각이 감소하고 표면에너지가 증가하여 친수화되었는데, 이는 PVB 표면에 대한 ATR, XPS 및 제타전위 분석에서 확인한 바와 같이 C=O가 도입되고 표면 산소함량 및 O_{1s}/C_{1s}가 증가함을 통해 표면 광산화층이 형성되었기 때문이다. 그리고 광산화된 PVB 필름은 양이온성 염료에 대한 염색성도 증가하였는데 이는 표면산화에 의해 도입된 음이온성 염착좌석이 정전기적 인력에 의해 양이온 염료에 대한 친화력이 증가하였기 때문으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 에너지기술개발사업 지원에 의해 수행된 연구결과입니다.

References

1. E. S. Wilks, "Industrial Polymers Handbook", Wiley-VCH, Germany, pp.963-967, 2001.
2. J. E. Mark, "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, England, pp.910-924, 1999.
3. W. S. Kwang and D. Kim, Preparation of Poly(vinyl butyral) by Precipitation Method and Its Characterization, *Polymer(Korea)*, **26**(2), 168(2002).
4. X. Fu, H. Matsuyama, and H. Nagai, Structure Control of Asymmetric Poly(vinyl butyral)-TiO₂ Composite Membrane Prepared by Nonsolvent Induced Phase Separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 713(2008).
5. X. Ma, Q. Sun, Y. Su, Y. Wang, and Z. Jiang, Antifouling Property Improvement of Poly(vinyl butyral) Ultrafiltration Membranes through Acid Treatment, *Separation and Purification Technology*, **54**, 220(2007).
6. S. H. Lee, K. S. Kim, G. H. Kang, G. J. Yu, H. K. Ahn, and D. Y. Han, The Analysis on PVB Film Optical Characteristics for PV Module Generating in High Temperature, *The Korean Institute of Electrical Engineers*, **7**, 20(2011).
7. F. Lian, Y. Wen, Y. Ren, and H. Guan, A Novel PVB based Polymer Membrane and its Application in Gel Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries, *J. Membrane Science*, **456**, 42(2014).

8. Y. Dong and J. Jang, The Enhanced Cationic Dyeability of Ultraviolet/Ozone-treated *meta*-Aramid Fabrics, *Color. Technol.*, **127**, 173(2011).
9. D. K. Yun and J. Jang, Surface Modification of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Films by UV/Ozone Irradiation, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(2), 76(2011).
10. Y. J. Jang and J. Jang, Surface Treatment and Dyeability of Poly(phenylene sulfide) Films by UV/O₃ Irradiation, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(4), 284(2011).
11. M. S. Kim, Y. J. Jang, and J. Jang, Photo-oxidation and Dyeability of Poly Ketone by UV/O₃ Irradiation, *Textile Coloration and Finishing*, **25**(1), 25(2013).
12. J. W. Joo and J. Jang, Photooxidation of Poly(butylene succinate) Films by UV/Ozone Irradiation, *Textile Coloration and Finishing*, **24**(3), 159(2014).
13. G. H. Koo and J. Jang, Depth-Gradient and Photoinitiator-free Photocrosslinking of Poly(ethylene oxide), *J. Appl. Polym. Sci.*, **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*, **24**(1), 281(2012).
15. G. H. Koo and J. Jang, Preparation of Melting-Free Poly(lactic acid) by Amorphous and Crystal Crosslinking under UV Irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 4515(2013).
16. D. W. Yun and J. Jang, Wear Minimization of Ultra High Molecular Weight Polyethylene by Benzophenone-assisted Photocrosslinking, *Fibers and Polymers*, **15**(3), 480(2014).
17. D. W. Yun and J. Jang, Acetophenone-Assisted Main-Chain Photocrosslinking of Poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 3980(2014).
18. R. Shishoo, "Plasma Technology for Textiles", Woodhead Publishing, Abington, pp.1-24, 2007.
19. S. W. Jin and J. Jang, The UV/Ozone Stability of PET and Nylon 6 Nanocomposite Films Containing TiO₂ Photocatalysts, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(2), 88(2014).