

불소화 및 초음파 수세가 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 필름의 표면 특성에 미치는 영향

김도영 · 인세진* · 이영석†

충남대학교 바이오응용화학학과, *우송대학교 소방방재학과
(2012년 10월 16일 접수, 2012년 12월 11일 수정, 2013년 1월 16일 채택)

Effect of Fluorination and Ultrasonic Washing Treatment on Surface Characteristic of Poly(ethylene terephthalate)

Do Young Kim, Se Jin In*, and Young-Seak Lee†

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, BK21-E2M, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Fire and Disaster Protection Engineering, Woosong University, Daejeon 300-718, Korea

(Received October 16, 2012; Revised December 11, 2012; Accepted January 16, 2013)

초록: 본 연구에서는 고분자 소재 중 하나인 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(poly(ethylene terephthalate), PET) 필름의 표면을 친수성으로 개질하기 위하여 기상 불소화 및 초음파 수세를 실시하였다. 표면 처리된 PET 필름의 표면 특성은 접촉각, 표면 자유에너지, 주사전자 현미경(FE-SEM), 원자간력 현미경(AFM), X선 광전자분석법(XPS)을 통하여 분석하였다. 직접 불소화 및 초음파 수세 처리된 PET 필름의 물 접촉각은 10.8° 으로 미처리된 PET에 비하여 85% 감소하였고, 총 표면 자유에너지는 42.25 mNm^{-1} 으로 미처리된 PET에 비하여 650% 증가하였다. 또한 RMS(root mean square) 거칠기는 1.965 nm 로 미처리된 PET 필름에 비하여 348% 증가하였으며, 친수성 관능기인 C-OH 결합의 농도는 약 3배 가까이 증가하였다. 이는 직접 불소화 및 초음파 수세 처리된 PET 필름 표면에 형성된 친수성 관능기와 공동화 현상에 의한 화학적 식각 반응에서 기인한 것으로 생각된다. 이 결과로부터, 기상 불소화 및 초음파 수세 처리법은 PET 필름 표면을 친수성으로 쉽게 개질할 수 있는 효과적인 방법으로 기대된다.

Abstract: In this study, poly(ethylene terephthalate) (PET) was treated with fluorination and ultrasonic washing treatment for hydrophilic modification of PET film. We measured the change of surface modified PET film surface characteristics using contact angle, surface free energy, FE-SEM, AFM and XPS. After direct fluorination and ultrasonic washing treatment, the water contact angle was measured to be 10.81° , 85% reduction compared to the untreated PET film. Total surface free energy has been measured to be 42.25 mNm^{-1} , 650% increase compared to the untreated PET film. Also RMS roughness has been measured to be 1.965 nm , 348% increase compared to the untreated PET film. Hydrophilic functional group C-OH bond concentration has increased approximately 3 times. These results are attributed to the hydrophilic functional group and cavitation due to chemical etching. From this result, it was suggested that the fluorination-ultrasonic washing treatment method could be useful to make PET film surface hydrophilic.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), fluorination, ultrasonic washing, hydrophilic surface, surface free energy.

서 론

일반적으로 고분자 소재들은 기계적 성질, 열적 안정성, 가공성과 같은 우수한 벌크 성질을 지니고 있어 기존의 금속 또는 세라믹을 대체하는 물질로 이용되고 있다. 그러나 고분자 소재들은 낮은 표면 에너지를 지니고 있어 고분자-고분자, 고분자-금속 또는 세라믹과 같이 다른 물질과의 접착성은 매우 떨어진다. 이러한 접착성은 분자 차원의 성질에 의하여 결

정되는 표면 특성이므로 그 물질의 고유 물성을 변화시키지 않고 단지 표면 개질을 이용하여 표면 특성을 개선할 수 있다.¹ 고분자 소재들이 다른 소재들과 쉽게 접착되려면, 접착될 고분자 소재의 표면 에너지가 높아야 하며, 그 표면에는 다른 성분들과 결합을 일으킬 수 있는 관능기가 필요하다. 그러나 대부분의 고분자 소재들은 표면 에너지가 낮을 뿐만 아니라, 외부 물질과 반응을 일으킬 수 있는 관능기가 거의 존재하지 않는다.¹⁻⁷

고분자 소재들의 표면 에너지를 높이고 반응성을 증가시키기 위한 표면 개질 방법으로 용매를 이용한 코팅법, plasma, UV 또는 감마선을 이용한 개질법, graft polymerization, 화염

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: youngslee@cnu.ac.kr

처리법 등의 다양한 방법이 존재한다.^{6,8} 기존의 고분자 표면 개질에 널리 이용되고 있는 방법으로는 corona discharge와 plasma treatment가 있지만, 반응에 필요한 설비가 복잡하고 장치 설계 비용이 높기 때문에 대량 생산으로의 이용이 어렵다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복할 수 있는 방법 중 하나로, 불소 가스를 이용하여 고분자 재료의 표면을 개질하는 기상 불소화법과 액체와 고체가 함께 들어있는 반응기에 초음파를 주사하여 고체의 표면을 개질하는 음향 화학법이 여러 분야에서 이용되고 있다.^{9,10} 불소화법은 반응 장치가 비교적 간단하게 설계되어 있고 재료의 종류나 형태에 크게 구애받지 않는다는 장점이 있으며, 반응의 개시를 위한 개시제 및 촉매, 추가적인 에너지가 필요하지 않아 경제적이고, 반응 물질의 형태에 상관없이 기상 확산에 의한 표면 처리가 가능하여 이 분야에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있다.⁷

기상 불소화 반응에 이용되는 물질인 불소는 상온에서도 반응성이 매우 크기 때문에 대부분의 원소나 무-유기 재료를 쉽게 불소화한다. 고분자 표면의 직접 불소화는 불소가스를 재료의 표면에 직접 흘려 표면에 불소 원소를 삽입 혹은 수소와 치환시켜서 표면 성질을 변화시키는 방법이다. 직접 불소화는 촉매 혹은 별도의 에너지원이 없어도 불소 분자의 반응성에 의하여 반응이 개시되며, C-C 결합에 자유 라디칼이 형성되면서 반응이 쉽게 개시되고 수소와 불소의 치환이 반복적으로 일어나면서 표면 불소화 반응이 진행된다. 수소와 불소의 치환반응은 발열반응으로서 반응열이 다음 단계의 반응을 활성화시킴으로써 표면에서 연속적으로 반응이 일어난다. 고분자 표면의 불소화는 자유 라디칼의 재 고분자화 또는 가교에 의하여 종료되며, 반응이 과도하게 일어나는 경우에는 C-C 골격이 분해되어 반응이 종료된다. 직접 불소화에 의한 고분자 표면의 불소화 반응 메커니즘을 Figure 1에 나타내었다.⁹⁻¹²

음향 화학법은 반응 장치를 소형으로 설계할 수 있으며, 불소화법과 마찬가지로 재료의 종류나 형태에 크게 구애받지 않고, 상온에서 반응이 충분히 이루어지며, 액체-액체 또는 고체-액체간 이루어지는 화학 반응을 가속화시키는 장점을 가지고 있어 짧은 시간으로도 쉽게 반응을 끝마칠 수 있다.¹³⁻¹⁸

따라서 본 연구에서는 고분자 소재 중 하나인 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(poly(ethylene terephthalate), PET) 필름에 기상 불소화법과 초음파 수세 처리법을 수행하여 불소 관능기 및 친수성 관능기를 PET 필름 표면에 도입하고 PET 필름 표면의 친수성 개질 가능성을 알아보고자 하였다. 또한 기상 불소화와 초음파 수세가 PET 필름 표면 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다.

실험

불소화 반응 및 초음파 수세. PET 필름의 불소화 및 초음

Step	Reaction	ΔH (Kcal/mol)
Initiation	$F_2 \rightarrow 2F\cdot$	+ 37.5
	$>CH_2 + F_2 \rightarrow >CH\cdot + HF + F\cdot$	+ 4.1
Propagation	$>CH_2 + F\cdot \rightarrow >CH\cdot + HF$	- 34.0
	$>CH\cdot + F_2 \rightarrow >CHF + F\cdot$	- 68.0
Termination	$2F\cdot \rightarrow F_2$	- 37.5
	$>CH\cdot + F\cdot \rightarrow >CHF$	- 107
	Polymerization $2 >CH\cdot \rightarrow >CH-CH<$ Fragmentation, Charring $-C-C-C- \rightarrow n[-C-]$	

Figure 1. Fluorination mechanisms of organic polymers.⁹

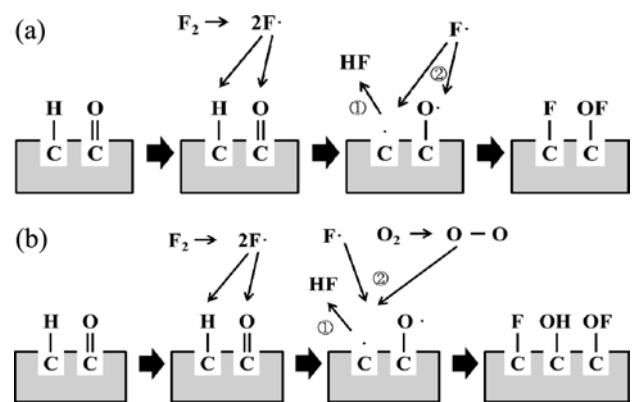


Figure 2. Mechanisms of the surface reactions of the PET film: (a) direct fluorination; (b) oxyfluorination.

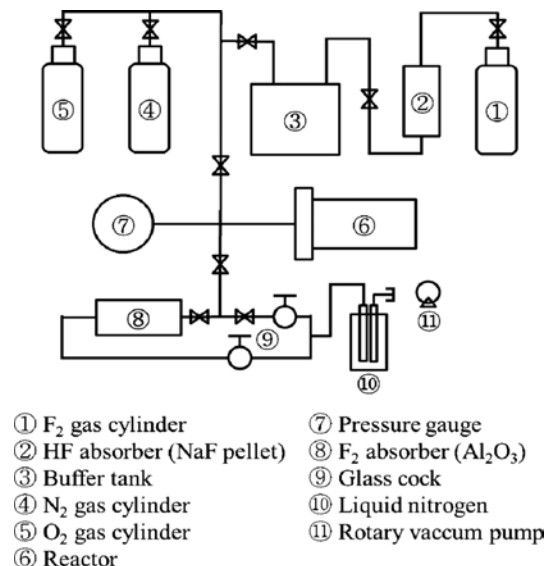


Figure 3. Schematic diagram of fluorination apparatus.¹⁹

파 수세에 따른 특성을 평가하기 위하여 3단계로 실험을 나누어 진행하였다. 첫 번째로, PET 필름(100 μ m, film bank, Korea)을 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol), 1차 증류수(primary

distilled water)의 순서로 각 10분씩 세척을 진행한 뒤, 상온에서 건조하였다. 두 번째로, 세척이 완료된 PET 필름을 불소화 반응기에 넣은 후 다음과 같은 조건에서 직접 불소화 및 합산소 불소화를 진행하였으며, 기상 불소화법의 메커니즘과 불소화 장치의 개략도를 Figure 2과 Figure 3에¹⁹ 각각 나타내었다. 불소화에 사용된 불소 가스는 Messer Griesheim GmbH사의 순도 99.8%의 가스를 사용하였으며, 산소 가스는 순도 99.999%의 고순도 가스를 사용하였다. 반응기의 온도를 100 °C로 설정하고 PET 필름을 반응기에 넣은 후 질소 가스를 이용하여 2회 퍼징한 뒤 1.0×10^{-3} torr까지 배기하였다. 직접 불소화는 순수한 불소 가스를 6분간 주입하여 75 torr에서 10분간 유지하였다. 합산소 불소화는 불소 가스와 산소 가스의 비를 4:6으로 하여 버퍼탱크에서 사전 혼합한 뒤, 12분간 주입하여 150 torr에서 10분간 유지하였다. 반응이 끝난 뒤 질소 가스를 이용하여 반응기를 3회 퍼징하였다.⁷ 세 번째로, 불소화가 완료된 PET 필름을 증류수가 담긴 비이커에 넣은 뒤 초음파 발생기(power sonic, Hwashin Instrument, Korea)를 이용하여 40 kHz, 상온에서 10분간 반응시킨 후 상온에서 건조하였다.

아무 처리도 하지 않은 필름을 PET라 명명하고 다른 샘플들은 불소화 및 초음파 수세 여부에 따라 DF, DFS, OF, OFS로 명명하였으며, 그 조건을 Table 1에 나타내었다.

표면 특성 평가. 미처리된 PET, 불소화 및 초음파 수세 처리된 각각의 샘플 DF, OF, DFS, OFS에 대하여 접촉각 측정기(Phoenix 300, Surface Electro Optics Co. Ltd, Korea)를 이용하여 극성 용매인 증류수와 비극성 용매인 디아이오도메탄(diiodomethane: DM)으로 표면 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정 시, 각각의 PET 필름 위에 무작위로 10개의 지점을 선정하고, 그 값을 측정하여 평균 값을 도출하였다. 측정된 접촉각은 Owens-Wendt-geometric mean method를 이용하여 표면 자유에너지(surface free energy) 값을 계산하였다. 또한 PET 필름의 불소화 및 초음파 수세 처리에 의한 물리·화학적 변화 및 표면 특성을 분석하기 위하여 주사전자 현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscope Hitachi, S-5500, Japan)과 원자간력 현미경(AFM, atomic force microscope, Bruker, USA)을 이용하였다. AFM 분석은

Tapping mode에서 Si tip(size <10 nm, Nanowald, Switzerland)을 사용하였다.

결과 및 토론

불소화 및 초음파 수세에 따른 물리·화학적 변화 및 표면 특성. 기상 불소화 및 초음파 수세 처리에 따른 PET 필름의 표면 형상 변화를 측정하기 위하여 FE-SEM과 AFM을 이용하여 분석하였으며, 측정된 결과를 Figure 4와 Figure 5에 나타내었다. 또한 AFM 측정에 의하여 얻어진 RMS(root mean square) 거칠기 값을 Table 2에 나타내었다.

Figure 4의 (b)와 (d)에 나타난 것과 같이, 미처리된 PET(a)의 표면은 직접 불소화 및 합산소 불소화가 진행된 후 표면이 매끄러워 지는 것을 보여주었다. 또한 불소화 후 초음파 수세가 진행된 (c)와 (e)는 불소화 처리만 진행된 샘플(b, d)에 비하여 표면이 더 거칠어진 것을 보여주었다. 이와 같은 현상에 대한 고찰은 표면 거칠기를 측정한 AFM 데이터에 대한 결과와 함께 설명하였다.

Figure 5(a)에 미처리된 PET의 표면 형상 데이터를 나타내었으며, RMS 거칠기는 0.565 nm로 측정되었다. 또한 기상 불소화 및 초음파 수세 처리된 DF, DFS, OF, OFS 등의 RMS 거칠기는 0.252~1.965 nm의 범위로 측정되었다. DF 및 OF 필름의 RMS 거칠기는 미처리 필름인 PET에 비하여 대략

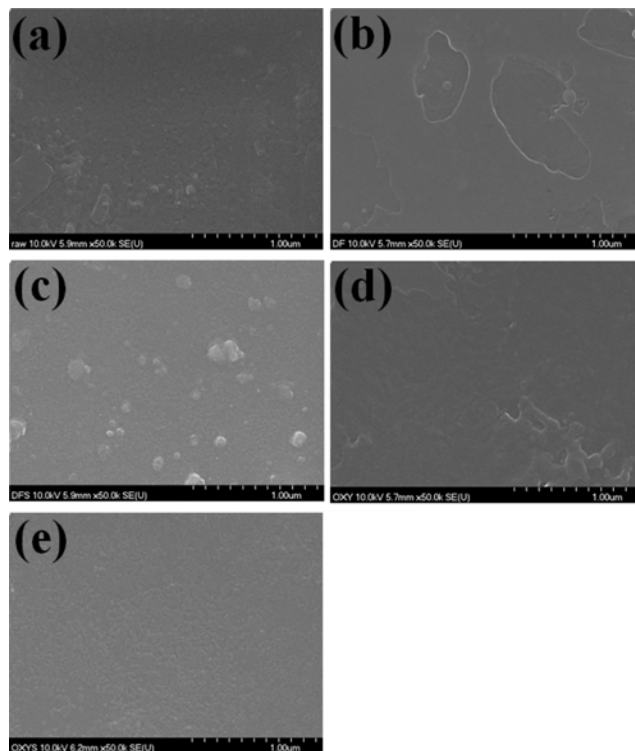


Figure 4. Surface images of PET film using FE-SEM: (a) PET; (b) DF; (c) DFS; (d) OF; (e) OFS.

Table 1. Sample Designations Given by Reaction Conditions

Samples	Process*	Conditions
PET	untreated	-
DF	D	75 torr, 10 min
DFS	D and S	75 torr, 10 min // 40 kHz, 10 min
OF	O	150 torr, 10 min
OFS	O and S	150 torr, 10 min // 40 kHz, 10 min

*D: Direct fluorination. O: Oxyfluorination. S: Ultrasonic washing.

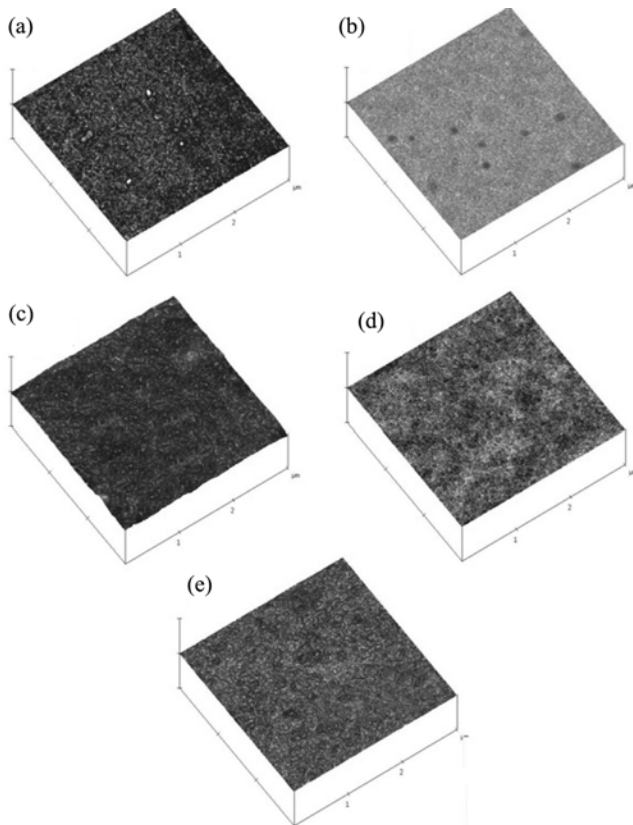


Figure 5. Surface morphology of PET film using AFM: (a) PET; (b) DF; (c) DFS; (d) OF; (e) OFS.

50% 감소하였다. 이러한 현상은 불소화 반응 시, 불소 가스에 의한 화학적인 식각 현상이 발생하면서 표면이 평탄해지기 때문인 것으로 생각된다.²⁰ 화학적인 식각 현상은 불소 라디칼에 의한 화학 반응과 연관되어 있다. 불소화 반응이 진행되면 불소 가스로부터 생성된 불소 라디칼($F\cdot$)이 PET 필름 표면의 엣지(edge) 부분과 반응하여 R-F의 형태로 기상 탈착된다. Figure 5에 나타난 것과 같이 PET 필름 표면은 계곡과 봉우리로 이루어져 있으며, 이 중에서 봉우리 부분이 결합력이 약한 edge 부분이다. 따라서 불소화 반응이 진행되면 봉우리 부분이 지속적으로 식각되어 PET 필름이 평탄해지는 것으로 생각된다. 직접 불소화 후 초음파 수세 처리된 DFS의 RMS 거칠기 PET, DF에 비하여 대략 3.5배, 7.8배로 크게 증가하였다. 반면에, 합산소 불소화 후 초음파 수세 처리된 OFS의 RMS 거칠기는 PET, OF에 비하여 대략 1.1배, 2.5배 증가하여 직접불소화 후 초음파 수세 처리된 DFS에 비하여 그 증가폭이 적게 나타났다. 기상 불소화 후 초음파 수세에 의한 RMS 거칠기 차이는, 초음파 주사에 의한 공동화 현상과¹⁸ 관련이 있다고 생각된다. 초음파 수세 과정에서 발생하는 공동화 현상은 물리적인 파괴와 화학적인 파괴를 동반한다.¹³ 또한 이러한 현상은 초음파 주사 시 발생하는 공동화 현상이, 초음파의 세기 및 반응 물질의 표면 상태에 따라 탄

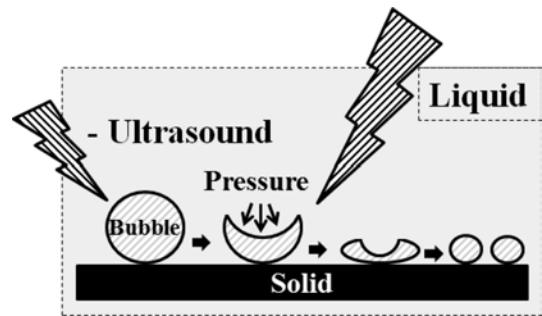


Figure 6. A mechanism of cavitation by ultrasonic injection.

소 사슬의 분해 또는 합성을 촉진시키기 때문으로 생각된다.¹⁵⁻¹⁷ 초음파 반응기 내에 액체와 고체가 함께 존재할 때, 초음파가 반응기로 주사되면 액체와 고체 계면 사이에서 기포들이 순간적으로 생성되었다가 사라지면서 고온, 고압으로 이루어진 에너지를 수 나노초의 매우 짧은 순간에 방출한다. 방출된 고에너지는 반응기 내의 물질에 영향을 미치게 되어 액체와 고체간의 물리·화학적 반응을 촉진시켜 빠른 반응이 이루어질 수 있도록 한다. 이러한 현상을 공동화 현상이라 하며, 액체와 고체 계면에서 일어나는 공동화 현상의 메커니즘을 Figure 6에 간단하게 나타내었다.^{13,14} DF를 초음파 수세 처리하면, 공동화 현상에 의하여 C-HF, C-C, C-H 결합이 파괴되고 더 안정하고 친수성이 높은 C-OH, C-OOH 결합이 형성되기 때문인 것으로 판단된다.^{7,13,14} 이 때 탄소 골격에 결합된 표면 관능기 이외에도 노출된 탄소 골격에 초음파로부터 발생된 에너지가 전달되어 탄소간 결합을 부수고 탈착시킴으로써 표면 식각이 이루어진다고 생각된다.¹⁵⁻¹⁷ 그러나 OF는 표면에 C-OH, C-OOH와 같은 친수성 관능기가 주를 이루고 있어,^{21,22} DF에 비하여 초음파 수세 처리로 얻는 결합 파괴-생성 반응에 의한 관능기 변화가 더 적음으로써 표면 식각이 덜 이루어진다고 생각된다.

표면 접촉각 및 표면 자유에너지 변화. 증류수와 DM을 이용하여 측정된 미처리 PET 필름 및 기상 불소화-초음파 수세 처리된 필름의 평균 접촉각을 Table 2에 나타내었다. PET

Table 2. Changes in RMS Roughness & Contact Angle of PET Film Depending on the Fluorination-Ultrasonic Washing Treatment

Samples	AFM data		Contact angle (°)	
	Z range (nm)	RMS (Rq, nm)	Water	Diiodo methane
PET	5.966	0.565	71.3(±2.7)	27.0(±2.9)
DF	1.630	0.252	48.1(±3.3)	38.0(±2.6)
DFS	18.237	1.965	10.8(±4.1)	35.1(±1.6)
OF	1.794	0.247	33.8(±3.5)	31.9(±1.8)
OFS	4.044	0.618	34.9(±1.1)	28.5(±1.9)

의 물 접촉각은 71.25°, DM 접촉각은 27.04°로 측정되었으며, 기상 불소화 및 초음파 수세 처리된 DF, DFS, OF, OFS의 물 접촉각은 10.81~48.03°, DM 접촉각은 28.53~37.99°의 범위에서 측정되었다. 직접 불소화 및 합산소 불소화 처리된 DF 및 OF의 물 접촉각은 미처리된 PET에 비하여 대략 30, 50% 감소하였다. 이는 본 저자 등이 기 보고한^{23,24} 것처럼, 직접 불소화 반응 후 측정된 물 접촉각의 감소는 반응기에 주입된 불소 가스에 의하여 생성된 불소 라디칼(F·)이 필름 표면에 존재하는 C-H 및 C=O 결합과 반응하여 불화수소 가스의 형태로 날아가거나 라디칼(C·)을 생성하고, 생성된 탄소 라디칼에 의하여 C-HF, C-OF와 같은 결합이 생성되었을 것이라고 생각된다. 또한 반응 후 공기 중에 노출된 PET 필름의 표면 결합 중, C-OF와 같은 준 공유 결합 및 일부 미 반응된 탄소 라디칼이 공기 중의 수분과 반응하여 C-OH, C-OOH와 같은 관능기로 변화된⁹ 것으로 판단된다. 한편, 합산소 불소화 후 측정된 물 접촉각의 감소는 직접 불소화 반응과 같이 불소 가스에서 발생한 불소 라디칼이 탄소 라디칼을 생성하고, 생성된 탄소 라디칼이 반응기 내에 존재하는 산소 가스와 반응하여 C-OH, C-OOH와 같은 친수성 관능기를 PET 필름 표면에 도입하였을 것이라고 생각된다.^{7,21,22} 합산소 불소화 반응은 직접 불소화 반응과는 다르게 반응에 참여하는 산소 가스의 존재로 인하여, 직접 불소화 반응과는 달리 불소 관능기가 형성되지 않고 친수성 관능기가 도입되었을 것이라고 판단된다.^{21,22} 직접 불소화 후 초음파 수세 처리가 진행된 DFS는 PET에 비하여 물 접촉각이 약 85% 감소하였으며, DF에 비하여 약 70% 감소하였다. 또한 합산소 불소화 후 초음파 수세 처리된 OFS는 PET에 비하여 물 접촉각이 약 50% 감소하였으나, OF의 물 접촉각과는 큰 차이가 나타나지 않았다. 이러한 결과는 앞서 서술한 초음파 수세 처리시 발생하는 공동화 현상과 관련이 있다고 판단된다.^{13,14} 직접 불소화 및 합산소 불소화 처리된 DF와 OF를 증류수에 담근 뒤 초음파를 주사하면, 공동화 현상에 의한 물리적인 식각과 화학적인 반응이 동시에 일어남으로써^{13,14} 기상 불소화 처리된 PET 필름의 물 접촉각에 변화가 일어난 것으로 사료된다.

또한 각 샘플에 대한 표면 자유에너지는, 증류수와 DM을 이용하여 측정된 평균 접촉각을 바탕으로, Owens-Wendt-geometric mean method로 계산되었으며, 그 계산된 값을 Figure 7에 나타내었다. Owens-Wendt-geometric mean method는 극성과 비극성 용매를 각각 1가지씩 사용하여 계산되며, Fowkes 모델의 식을 더 일반적인 형태로 확장시킨 것이다.^{7,25-27} 표면 자유에너지는 식 (1)과 같이 극성 성분과 비극성 성분의 값을 합한 것을 말한다.²⁵⁻²⁷

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

여기서, γ_s 는 표면 자유에너지, γ_s^d 는 비극성 성분, γ_s^p 는 극성

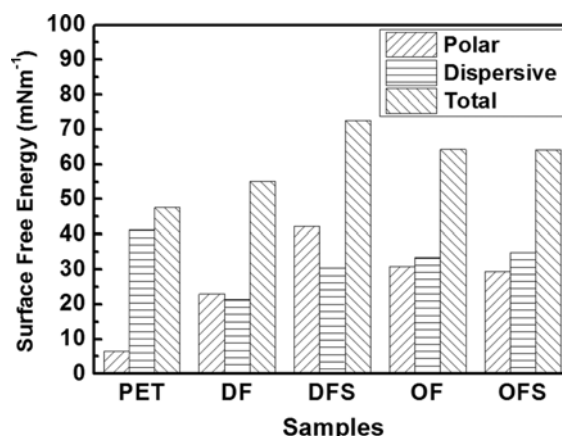


Figure 7. Changes in surface free energy of PET film depending on the fluorination-ultrasonic washing treatment.

성분을 의미한다. 직접 불소화 처리된 DF는 미처리 필름인 PET에 비하여 극성 성분이 6.46에서 22.93 mNm⁻¹으로 약 3.5배 증가하였다. 직접 불소화 후 초음파 수세 처리까지 진행된 DFS의 극성 성분은 PET 대비 6.46에서 42.25 mNm⁻¹으로 거의 6.5배 증가하였으며, DF 대비 22.93에서 42.25 mNm⁻¹으로 약 2배 정도 증가하였다. 합산소 불소화 처리된 OF의 극성 성분은 PET 대비 6.46에서 30.88 mNm⁻¹으로 5배 가까이 증가하였다. 합산소 불소화 후 초음파 수세 처리까지 진행된 OFS의 극성 성분은 PET 대비 약 5배 증가하였다.

직접 불소화 처리 및 초음파 수세가 진행된 DF와 DFS는 두 시료 모두 극성 성분의 증가가 뚜렷하게 나타났으나, 합산소 불소화 처리 및 초음파 수세 처리가 진행된 OF와 OFS는 합산소 불소화에 따른 극성 성분의 증가 또는 감소가 있었지만, 초음파 수세에 따른 극성 성분의 증가 또는 감소가 거의 일어나지 않았다. 이는 앞서 서술한 것과 같이, PET 필름 표면에 C-OH 및 C-OOH와 같은 친수성 관능기가 합산소 불소화 반응 중에 충분히 도입되어 초음파 수세를 진행하여도 추가적인 결합 파괴-생성 반응이 일어나지 않기 때문이라고 사료된다. 전체 표면 자유에너지는 불소화 반응 및 초음파 수세 처리에 따라 증가하는 경향성을 나타냈으며, 직접 불소화 후 초음파 수세 처리까지 진행된 DFS가 가장 높은 표면 자유에너지 값을 보여주었다.

표면 구조 변화. 불소화 및 초음파 수세 처리 전후의 PET 필름 표면 구조 변화를 살펴보기 위하여 XPS 분석을 실시하고 그 스펙트럼을 Figure 8에 나타내었다. 그 결과, PET의 경우 결합에너지 285 eV 부근에서 탄소피크, 532 eV 부근에서 산소피크가 나타났으며, 불소화 처리된 DF, OF는 686, 688 eV 부근에서 불소피크가 새롭게 나타난 것을 확인하였다. 이러한 PET 필름 표면의 화학 조성을 Table 3에 나타내었다. 불소화 처리된 DF와 OF의 경우 PET에 비하여 불소피크가 높은 강도로 나타났으며, 불소화 후 초음파 수세 처리된 DFS,

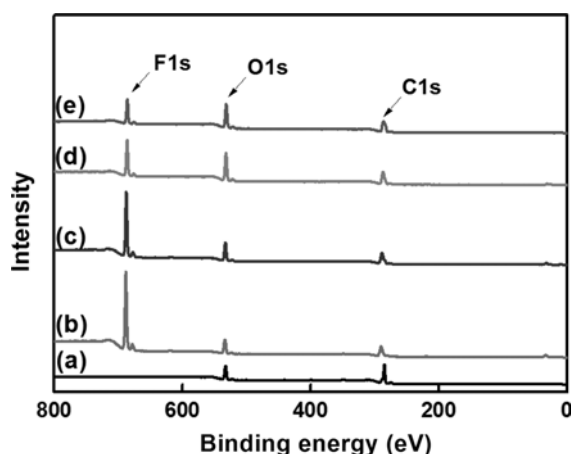


Figure 8. XPS wide scan spectra of (a) PET; (b) DF; (c) DFS; (d) OF; (e) OFS.

Table 3. XPS Surface Element Analysis Parameters of PET Film Depending on the Fluorination-Ultrasonic Washing Treatment

Samples	Atomic percent (at%)			O/C (%)	F/C (%)
	C	O	F		
PET	79.4	20.6	-	25.9	-
DF	38.8	14.2	47.0	36.6	121.1
DFS	44.4	17.9	37.7	40.3	84.9
OF	48.6	28.5	22.9	58.6	47.1
OFS	56.2	27.0	16.8	48.0	29.9

OFS의 불소피크는 초음파 수세 처리 이전에 비하여 불소피크의 강도가 눈에 띄게 감소하는 것을 확인하였다. 또한 불소화가 진행되면서 탄소 대비 산소의 원소 함량이 증가하는 것이 확인됨으로써, 불소화 진행 뒤 불소 관능기가 증가하는 것 이외에도 산소 관능기가 약간 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 불소화 뒤 초음파 수세 처리된 DFS, OFS의 탄소 대비 산소, 불소의 함량 비를 계산한 결과, 초음파 수세 과정을 거치면서 산소 관능기는 증가하고 불소 관능기는 감소하는 것을 확인하였다. 그러나 이러한 값들은 C, O, F 원소들의 상대적인 비율이므로 계산된 결과를 바탕으로 관능기의 정확한 양을 확정할 수는 없다고 판단된다. 이에 대한 보다 정확한 판단을 위하여 탄소의 XPS C1s core level scan spectra를 관능기별로 분해하여 Figure 9에 나타내었으며, Table 4에 관능기의 결합에너지 및 함량을 나타내었다. Figure 4에 나타난 것과 같이 PET C1s 피크의 결합에너지에 따른 표면 구조는 C-C/C-H(284.6 eV, C(1)), C-O(286.2 eV, C(2)), O=C-O(288.6 eV, C(3))의 세 가지 주 피크와²⁸⁻³⁰ π - π^* (291.2 eV)로²⁸⁻³⁰ 나눌 수 있었다. 직접 불소화 처리된 DF에서는 PET C1s 피크에서는 발견되지 않은 CF-CH(287.3 eV)가 새롭게 관찰되었다.^{29,30} 미처리된 PET 필름에서 발견되지 않은 CF-CH 피크(C(4))는 불소화 과정 중에 새롭게 생성된 결합을 나타내는 것이라고 할 수 있으며, semi-ionic C-F 결합인 CF-CH 결합은 -CF₂-결합과는 다르게 극성을 띠므로⁹ PET 필름 표면을 친수성에 더 가깝게 만들었다고 볼 수 있다. Table 4를 보면 불소화 처리 후 초음파 수세 처리를 진행하면서 친수성을 나타내는 C-OH 결합의 함량은 증가하고 C-C/C-H 결합의 함

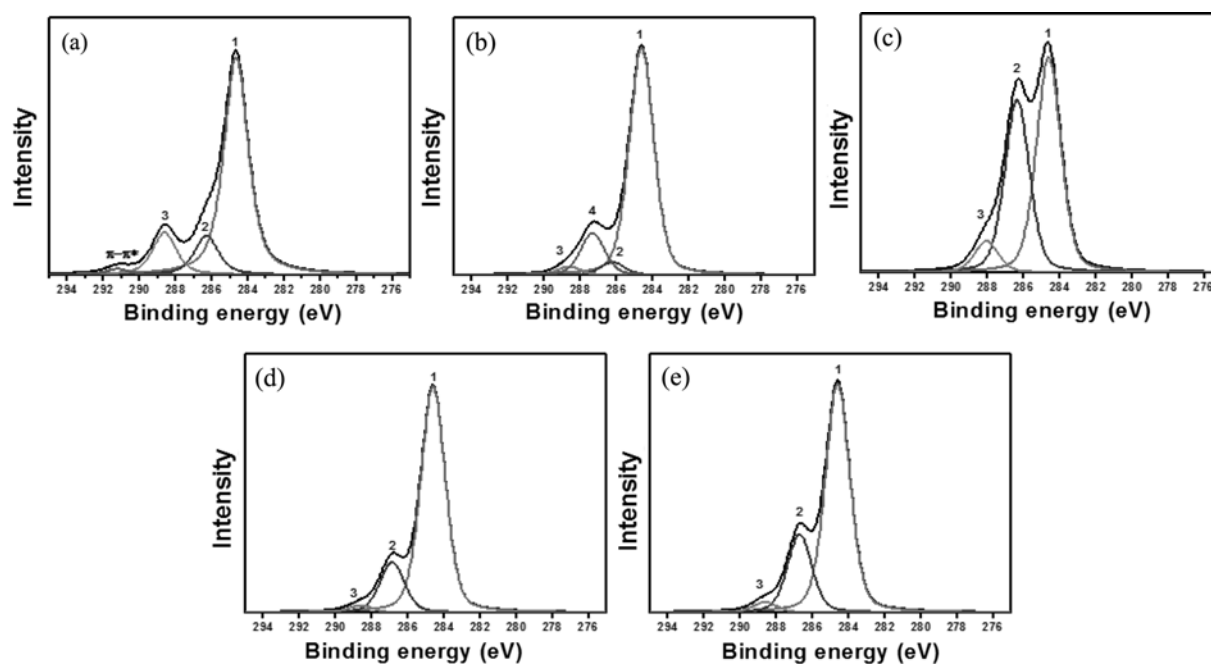


Figure 9. Deconvolution of the core level C1s spectra: (a) PET; (b) DF; (c) DFS; (d) OF; (e) OFS.

Table 4. XPS Surface Element Analysis Parameters of PET Film Depending on the Fluorination-Ultrasonic Washing Treatment

	PET			DF			DFS			OF			OFS		
	P.p.	FWHM	Con.	P.p.	FWHM	Con.	P.p.	FWHM	Con.	P.p.	FWHM	Con.	P.p.	FWHM	Con.
C(1)	284.6	1.6	72.5	284.6	1.6	84	284.6	1.6	53.2	284.6	1.6	79.7	284.6	1.6	72
C(2)	286.2	1.6	13.3	286.2	1.6	4.9	286.3	1.6	42.8	286.8	1.6	17.8	286.7	1.6	24.7
C(3)	288.6	1.6	14.3	288.3	1.6	3.1	288.2	1.6	4	288.6	1.6	2.5	288.6	1.6	3.3
C(4)	-	-	-	287.3	1.6	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-

P.p.: Peak position (eV). FWHM: Full width at half maximum (eV). Con.: Concentration (%).

량은 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 앞서 설명한 물 접촉각 감소와 표면 에너지 증가가 친수성 관능기의 생성으로부터 비롯된다는 것과, 초음파 수세 처리시 발생하는 공동화 현상에 의하여 C-C/C-H 결합이 파괴되고 C-OH 결합이 생성된다는 것을 뒷받침하는 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 산업적으로 널리 이용되고 있는 PET 필름을 보다 용이하게 친수성으로 개질시키기 위하여 기상 불소화 및 초음파 수세 처리를 하고, 그 PET 필름의 표면 특성 변화에 대하여 고찰하였다. 직접 불소화 및 초음파 수세를 진행한 DFS의 물 접촉각이 PET, DF, OF, OFS에 비하여 가장 낮게 나타났으며, 이는 C-OH, C-OOH와 같은 친수성 관능기와 초음파 수세 처리에 의한 표면 젖음성 증가에 기인한 것으로 사료된다. 기상 불소화 및 초음파 수세 처리를 통한 표면 개질 방법은 PET의 필름의 고유 특성에 크게 영향이 미치지 않으면서, 간단한 공정만으로도 PET 필름의 표면을 쉽게 친수성으로 개질할 수 있는 효과적인 방법으로, 다양한 고분자 소재에도 응용이 가능할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. J. C. Yun and J. Y. Do, *Polymer(Korea)*, **36**, 795 (2012).
2. H. Ji, X. Liu, H. S. Choi, J. H. Kim, and H. O. Park, *Polymer(Korea)*, **36**, 65 (2012).
3. I. Y. Yang, S. W. Myung, H. S. Choi, and I. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **29**, 581 (2005).
4. S. W. Woo, M. Y. Song, J. S. Rho, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 55 (2005).
5. C. H. Lee, D. Y. Jung, Y. J. Park, H. J. Song, and K. S. Lee, *JKIIE*, **23**, 184 (2009).
6. H. R. Yu, J. G. Kim, J. S. Im, T. S. Bae, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 674 (2012).
7. M. J. Jung, J. W. Lim, I. J. Park, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 317 (2010).
8. M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, and U. Lommatzsch, *Int. J. Adhes.*, **24**, 171 (2004).
9. B. K. Lee, J. S. Rho, and H. G. Kim, *Polymer Science and Technology*, **13**, 751 (2002).
10. H. Touhara and F. Okino, *Carbon*, **38**, 241 (2000).
11. A. Tressaud, E. Durand, and C. Labrugere, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1639 (2004).
12. Y. S. Lee and B. K. Lee, *Carbon*, **40**, 2461 (2002).
13. L. H. Thompson and L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1215 (1999).
14. Y. G. Adewuyi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4681 (2001).
15. D. Feng and C. Aldrich, *Adv. Environ. Res.*, **4**, 103 (2000).
16. G. J. Price and M. McCollom, *Ultrason Sonochem.*, **2**, S67 (1995).
17. G. J. Price and M. McCollom, *Fuel*, **74**, 1394 (1995).
18. J. H. Cho, S. G. Ko, Y. K. Ahn, K. C. Song, and E. J. Choi, *J. Magnetics*, **16**, 163 (2006).
19. J. M. Lee, S. J. Kim, J. W. Kim, P. H. Kang, Y. C. Nho, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 66 (2009).
20. J. S. Im, S. C. Kang, B. C. Bai, J. K. Suh, and Y. S. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 1560 (2011).
21. M. J. Jung, E. G. Jung, J. W. Lim, S. I. Lee, and Y. S. Lee, *Colloid Surface A*, **389**, 274 (2011).
22. J. W. Lim, J. M. Lee, S. M. Yun, B. J. Park, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 876 (2009).
23. H. R. Yu, S. H. Cho, B. C. Bai, K. B. Yi, and Y. S. Lee, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **10**, 278 (2012).
24. M. J. Jung, E. G. Jeong, S. Kim, S. I. Lee, J. S. Yoo, and Y. S. Lee, *J. Fluorine Chem.*, **132**, 1127 (2011).
25. Y. S. Lee and B. K. Lee, *Carbon*, **40**, 2461 (2002).
26. Y. H. Kim, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **8**, 82 (2005).
27. L. Y. Meng and S. J. Park, *Carbon Lett.*, **13**, 178 (2012).
28. C. Wang, P. C. Lai, S. H. Syu, and J. Leu, *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 318 (2011).
29. M. J. Chuang and A. K. Chu, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 3943 (2011).
30. A. R. Addamo, E. Selli, R. Barni, C. Riccardi, F. Orsini, G. Poletti, L. Meda, M. R. Massafra, and B. Marcandalli, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 2265 (2006).
31. G. Nanse, E. Papirer, P. Fioux, F. Moguet, and A. Tressaud, *Carbon*, **35**, 175 (1997).