

LDPE의 화학적 표면개질 및 금속과의 계면접착력 향상에 관한 연구

공주식, 김은영, 김한도
부산대학교 섬유공학과

Improvement for Interfacial Adhesion between Metal and LDPE by Surface Modification

Ju-Shik Kong, Eun-Young Kim and Han-Do Kim

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

1. 서 론

금속/고분자 복합재료는 고분자를 접착제 또는 바인더로 사용하여 금속을 결합시킨 재료와 고분자 기질에 금속을 코팅시킨재료로 주로 사용되고 있다.[1] 이들 재료는 용도에 따라 차이가 있으나 복합재료의 특성을 활성화시키기 위하여 금속과 고분자사이의 강한 접착력이 요구된다. 금속이 코팅된 고분자(metallized polymers)재료는 TV, 컴퓨터 및 전자제품등의 사용에서 발생하는 전자기파에 대한 차폐용재료(shielding material) 및 전자기 제품의 포장재료등에 활용되고 있다.

일반적으로 고분자중에서 낮은 임계 표면장력을 가진 low-density polyethylene은 젖음성이 낮은 고분자로 분류된다. 그러나 금속이 코팅된 이들 고분자재료를 제조할 때에는 고분자의 젖음성을 향상시키기 위하여 이들의 표면개질이 요구된다. 이들 표면개질 방법으로는 화학적 처리법[2]과 plasma[3], corona 방전[4], graft 중합법[5], ion-implantation[6], vacuum-Ultraviolet 첨가된 산화등 여러 가지 방법이 있다.

본 연구에서는 표면개질 방법중에서 이전에 보고된 바가 있는 plasma 처리후 corona방전, 그리고 corona방전 후 plasma처리등과 같은 방법이 아닌 화학처리후 plasma 처리를 연속적으로 행하였을 경우의 방법으로 표면개질했을 때 그 표면특성을 조사하였다. 표면처리후 표면특성은 ATR-FTIR과 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)방법으로 표면 구조변화를 조사하였고, 또한 접촉각 및 인장시험을 통하여 물성변화를 확인하고자 하였다. 그리고 scratch test의 결과를 고찰함으로써 계면접착력을 향상시킬 수 있는 최적조건을 연구하고자 한다.

2. 실험

재 료

LDPE film은 film casting하여 50×100×0.5mm의 크기로 제조하여 사용하였다. 각 시료들은 증류수, 아세톤 세척후 40℃에서 24h 진공 건조하여 사용하였다. 표면개

질에 사용된 시약은 potassium dichromate와 sulfuric acid(Aldrich Company, Inc)로 chromic acid($K_2Cr_2O_7 \cdot H_2O : H_2SO_4 = 4.4 : 7.1 : 88.5$ by weight)를 제조하여 70°C에서 1~90min로 전처리를 하였다. 그 후 DC sputtering system으로 O_2 존재하에 etching 조건을 압력(1.8×10^{-1} Torr), 전압(610V), 전류(1.75A)로 30~90초간 처리를 하였다.

특성분석

특성 분석으로는 FT-IR(Nicolet Impact 400D)를 사용하여 ATR(Attenuated Total Reflectance)법으로 표면에 도입된 극성기를 확인하였고 개질된 필름의 표면 극성기의 변화를 분석하기 위해서 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis(ESCA, Perkin-Elmer, Mode PHI 558)를 이용하였다. 접촉각의 측정은 ERMA contact Angle meter(G-1, Model)를 이용하여 물과 시료와의 접촉각을 측정하였다. 인장성질을 관찰하기 위하여 Instron(Tinius Olsen, series 1000)을 이용하여 측정하였다. 개질된 고분자 표면위에 Cu 코팅층을 형성하기 위하여 D.C. Sputtering 장치를 이용하여 상온에서 7.8×10^{-3} Torr, 287V, 2.0A로 3분간 진공 증착하였다. 그리고 고분자와 금속 Cu와의 계면접착력은 Scratch test(REVETEST, SWISS)를 이용하여 접착력을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 chromic acid로 LDPE film을 70°C에서 처리한 시료의 ATR-FTIR spectra이며, (b)는 chromic acid 처리후 plasma 처리 시간에 따른 ATR-FTIR spectra이다. 이 경우 $1720cm^{-1}$ 부근에서의 C=O stretch와 $1200cm^{-1}$ 부근에서의 SO_3H 에 관련한 피크가 도입됨을 확인할 수 있었으며 시간이 증가됨에 따라 피크의 강도가 증가함을 보인다.

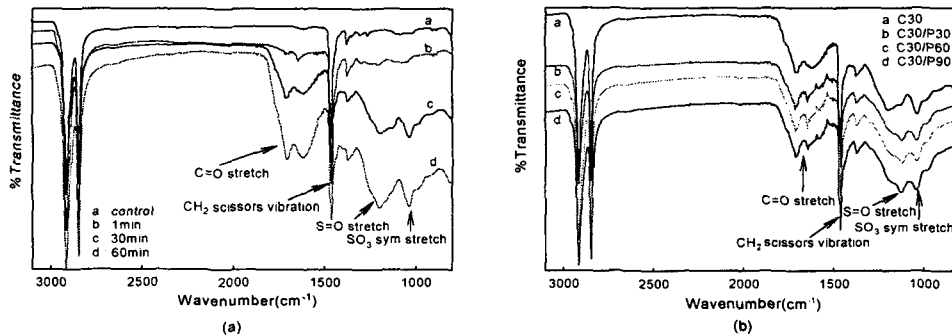


Fig. 1 The ATR-FTIR spectra of modified LDPE film:

(a) chromic acid treatment

(b) chromic acid(30min) and plasma treatment

Fig. 2는 화학처리와 plasma 처리에 있어서 그 상대적인 $A_{C=O} / A_{CH_2}$ 비를 나타낸 그림이다. $A_{C=O}$ 는 $1590 \sim 1850cm^{-1}$ 피크 면적이며 A_{CH_2} 는 $1390 \sim 1480cm^{-1}$ 피크 면적으로 시간이 증가할수록 그 상대적인 값이 증가함을 알 수 있다. 그러나 화학처리를 60분

할 경우 고분자 고유의 물성이 상당히 감소하여 기질 재료로써 적합하지 못한 것으로 생각되며 따라서 화학처리 30분과 plasma처리 30초를 병행하는 것이 최적의 효과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 화학처리된 LDPE의 인장강도를 나타내었다. 미처리에서 30분까지는 물성의 감소정도가 적은 반면 60분처리시에는 상당한 물성감소를 보이고 있다.

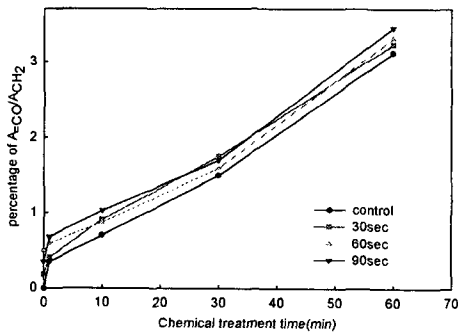


Fig. 2 The relative percentage of (A_{CO}/A_{CH_2}) with plasma treatment time after chromic-acid treatment of LDPE film

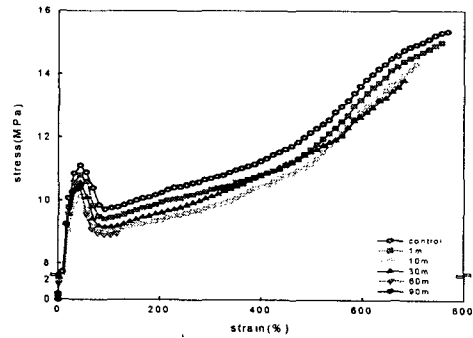


Fig. 3 The stress-strain curve of LDPE film with treatment time for chromic acid at $70^{\circ}C$

Fig. 4는 화학처리와 plasma 처리 시간에 따른 LDPE의 접촉각 측정결과이다. 화학처리만 했을 경우와 plasma처리를 연속처리 했을 경우와 비교했을 때 후자의 경우의 접촉각의 값이 훨씬 감소함을 볼수 있었다.

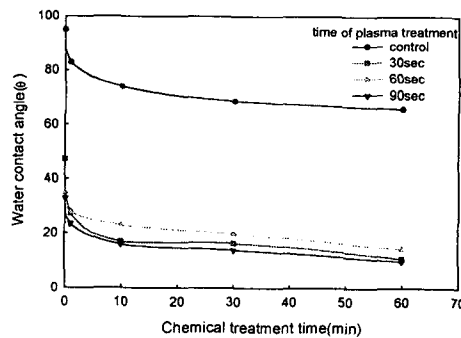


Fig. 4 The relationship between water contact angle and chemical treatment time for various time of plasma treatment.

4. 결 론

고분자 필름 표면에 산성계 시약을 이용하여 표면처리를 한 결과, 극성 작용기를 도입할 수 있었으며 이어서 plasma를 연속처리 했을 경우 그 상대적인 효과가 더 우수함을 알 수 있었다. 화학처리에 의해서 시료 표면의 접촉각이 감소함에 따라 젖음성이 향상됨을 알 수 있었으며 plasma처리를 병행했을 때 그 효과정도가 화학처리만 할 경우보다 우수할 것이라 생각된다.

5. 참고문헌

1. C. A. Chang, *Thin Solid Films*, **166**, 97(1988)
2. P. Blais, J. Carlsson, G. W. Csullog and D. M. Wiles, *J. Colloid and Interface Science*, **47**, 3(1974)
3. D. M. Choi, C. K. Park, K. Cho and C. E. Park, *Polymer*, **38**, 25(1997)
4. D. Briggs, *J. Adhesion*, **13**, p287~301(1982)
5. E. T. Kang, K. G. Neoh, Z. F. Li, K. L. Tan and D. J. Liaw, *Polymer*, **39**, 12(1998)
6. V. Svorcik, V. Rybka, R. Endrst, V. Hnatowicz, J. Kvitek and P. Seidl, *Journal of Applied Polymer Science*, **49**, p1939~1942(1993)