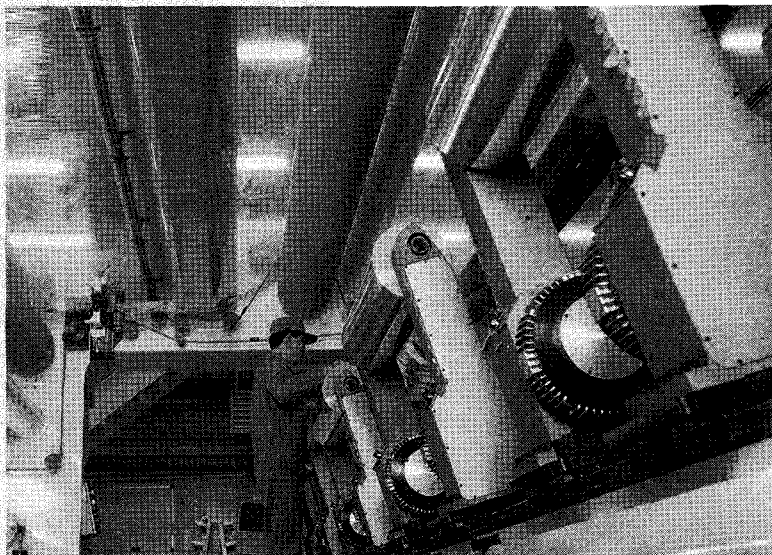




코로나 방전처리에 의한 PP필름의 표면개질

김기용 / 울촌화학(주) 중앙연구소 소장



1. 머리말

우리나라 포장업계에서 가장 널리 사용되고 있는 필름중의 하나인 폴리프로필렌 필름은 '비중이 작다, 투명성이 우수하다, 표면경도가 크다, 광택성이 우수하다, 내습성이 우수하다, 인장강도가 우수하여 자동포장기 적성이 뛰어나다' 등 많은 장점을 가지고 있으나 화학구조상 극성기가 없고, 결정화도가 높기 때문에 인쇄잉크나 접착제 등에 대한 친화성이 없어 사전에 어떠한 처리를 하지 않고서는 충분한 성능을 얻을 수 없다는 결점을 가지고 있다.

이러한 비극성 고분자의 표면을 개질하는 방법으로서는 코로나 방전처리법, 화염처리법, 오존처리법, 플라즈마 처리법, 표면도포법, 자외선 조사법, 첨가제 투입법 등이 있으나 그 중에서도 국내 포장업계에서 가장 널리 사용되고 있는 방법이 코로나 방전처리법이다.

여기에서는 폴리프로필렌 필름을 중심으로 하여 코로나 방전처리에 대해서 알아보기로 한다.

글 쓰는 차례

1. 머리말
2. 각종 표면개질 방법
3. 코로나 처리의 이론적 배경
4. 플라스틱 표면의 계면특성
5. 코로나 방전처리 영향분석
6. 맺음말

2. 각종 표면개질 방법

(1) 코로나 방전처리법

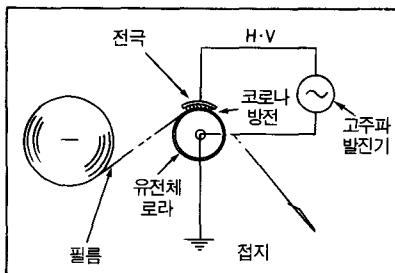
코로나 방전처리법은 플라스틱의 인쇄성, 접착성 등을 개선하기 위하여 20여년 전부터 널리 이용되어 온 방법으로써 경제적이고, 간편하고, 효과적이라는 특징을 가지고 있다.

이 처리법은 상용주파수 50/60Hz의 교류전원을 직류로 변환하여 고주파, 발전기에서 고주파, 고전압을 발생시켜 전극 사이에서 코로나 방전을 실시한다.

[그림 1]은 일반적인 코로나 처리법으로써 유전체가 피막된 금속롤과 절연된 전극 사이에서 고주파, 고전압을 가해 전극사이의 공기가 절연과괴를 일으켜 이온화하고 코로나 방전이 발생한다. 이 사이에 필름을 통과시키면 이때 흐르는 다량의 전자가 필름표면의 고분자와 반응하여 카보닐기와 같은 극성기를 형성하며 5/1,000,000 mm 정도의 요철을 형성시켜 잉크나 접착제와의 접착력을 향상시킨다.

코로나 방전처리기의 종류에는 발전관을 이용한 진공관 방식과 트랜지스터방식, 정류소자 방식이 현재 사용되고 있으며, 이들중 어떠한 처리기를

[그림 1] 코로나 방전처리 장치



사용하여도 처리효과에는 커다란 차이가 없다.

(2) 화염처리법

화염처리법은 후레임 처리법이라고도 불리워지고 있으며, 가스와 공기를 혼합하여 버너에 의해 불꽃을 발생시켜 필름표면을 산화시킨다. 불꽃의 끝은 코로나와 같은 색상을 띠고 있으며, 표면온도는 982°C~1,482°C의 범위가 가장 좋다고 알려져 있다.

이 처리법은 현재 유럽에서 이축연신 폴리프로필렌 필름을 제조하고 있는 회사에서 필름의 표면처리 방법으로 많이 이용하고 있으며, 표면처리도가 상당히 높고, 균일한 처리도를 유지할 수 있다는 장점을 가지고 있는 반면에 가스와 공기의 조정이 어렵고, 가동비가 많이 들며, 가장 염려스러운 점은 화재의 우려가 있다는 것으로 현재 국내에서는 사용되지 않고 있는 처리법이다.

(3) 오존처리법

오존처리법은 공기중의 산소를 오존발생기에 의해서 오존을 발생시켜 다이로부터 압출되는 용융상태의 수지에 오존을 접촉시켜 수지표면을 산화시키는 것이다. 이 방법은 포장업계에서 폴리프로필렌, 폴리에스터, 나일론 필름 등에 인쇄한 후에 폴리에틸렌을 압출도포할 경우 압출되는 폴리에틸렌의 산화도가 제조되는 복합포장재의 접착성, 열봉합성, 냄새 등의 물성을 결정하는 중요한 요소가 되므

로 다이로부터 냉각롤까지의 에어갭에서 수지 산화도의 제어가 중요하며 가공조건의 설정이 제품의 물성에 커다란 영향을 미친다.

이 장치를 사용할 경우에는 다이로부터 압출된 용융수지의 표면온도를 저하시키지 않기 위해서 다이 주변이 오존분위기가 되어 다른 기계장치를 산화시킬 우려가 있으므로 충분한 오존 배기장치가 설치되어야 한다.

(4) 플라즈마 처리법

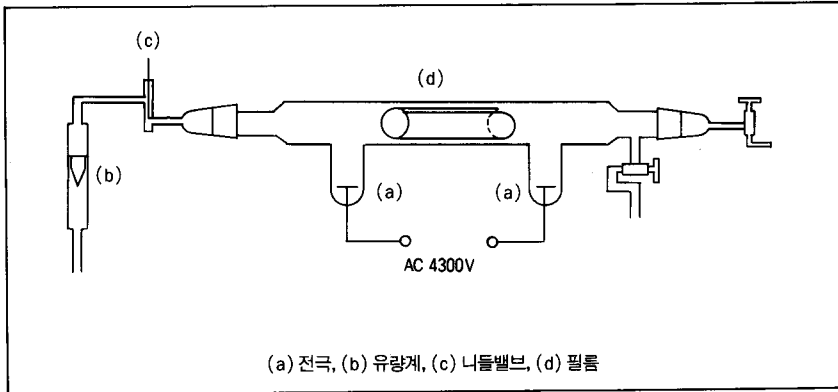
금속을 가열하고 온도를 상승시키면 고체 → 액체 → 기체가 된다. 여기에서 온도를 더욱 상승시키면 기체의 대부분은 분리되어 같은 수량의 정이온과 전자로 되는 기체가 된다. 이것을 물질의 제 4의 상태라고 말하며, 플라즈마라고 부른다. 네온사인이나 아크는 플라즈마의 일종으로써 네온사인은 저압 플라즈마, 아크는 고압 플라즈마에 속한다.

저압 플라즈마의 특징은 전자만이 현저하게 고속운동을 하고 있으며, 원자나 분자와 충돌하여 원자나 분자로부터 전자를 발생시켜 원자나 전자의 이온화를 지속적으로 진행시키는 것이다. 그리고 그 때에 발생한 전자는 다시 다른 원자나 전자의 이온화를 진행시킨다. 전자와 충돌한 원자나 분자의 전체가 이온화되는 것이 아니라 여기(勵起)상태의 원자나 분자도 있고, 여기되지 않은 원자나 분자도 있다. 또 이 과정에서 자외선을 발생하는 것도 있다.

플라즈마는 이와같이 상당한 고속

코로나 방전처리에 의한 PP필름의 표면개질

[그림 2] 플라즈마 처리장치



(a) 전극, (b) 유량계, (c) 나들밸브, (d) 필름

운동을 하고 있는 전자나 자외선을 포함하고 있기 때문에 저온 플라즈마를 플라스틱 표면에 작용시키면 접착성이 향상되어 진다. 이 처리법은 코로나 처리로는 만족할 수 없는 기재나 반도체 에칭 등에 이용되고 있으며, 코로나 처리의 접착강도 보다도 2~10배의 강도를 얻을 수 있다. 그러나 장치가격이 높기 때문에 부가가치가 높은 상품이 아니면 사용이 곤란하다. [그림 2]는 플라즈마 처리장치를 나타낸 것이다.

(5) 표면 도포법

표면도포법은 우리 포장업계에서는 일반적으로 프라이머 코팅이라는 이름으로 더욱 널리 알려져 있는 전처리방법으로 AC(Anchor Coating) 처리라고도 불리워지고 있다.

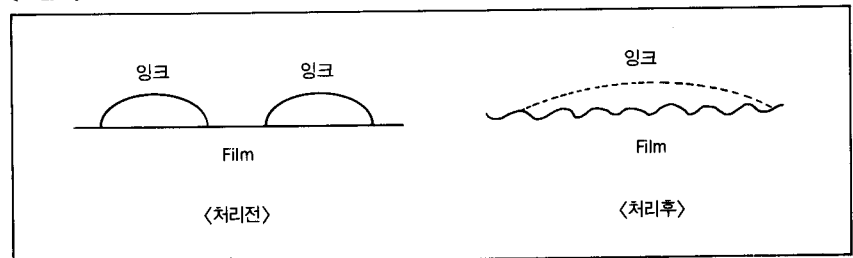
프라이머는 서로 친화력이 없는 두 가지의 피착제를 서로 붙이고자 할 때 두 피착제와 모두 친화력이 있는 물질을 한쪽 피착제에 미리 도포하여 접착하기 어려운 면끼리를 접착시키는 가장 간단한 방법으로 이축연신

폴리프로필렌과 같은 극성기가 없는 필름표면에 알루미늄을 증착하거나, 염화비닐리덴 수지 등을 도포할 경우 사전에 필름표면에 프라이머를 도포한 다음 원하는 물질을 도포할 경우 많이 사용되고 있다.

(6) 기타 표면처리 방법

상술한 방법 이외에도 플라스틱 표면을 개질하는 표면처리법으로서 자외선을 조사하여 친수성, 접착성을 증가시키고 결정성을 저하시키는 현상을 일으키는 자외선 조사법, 필름표면을 화학적, 물리적으로 거칠게 만드는 조면화법, 플라스틱 표면에 극성기가 있는 첨가제를 첨가시키는 첨가제 투입법 등이 있다.

[그림 3] 코로나 방전처리 전후의 필름표면의 상태



3. 코로나 처리의 이론적 배경

코로나 방전처리가 플라스틱 필름 표면에 어떠한 영향을 주어 접착제나 잉크와의 친화력을 증가시키는가에 대한 이론은 물리적으로 표면에 미세한 요철을 형성하여 접착제나 잉크의 접촉면적을 넓게 한다는 이론과 코로나 방전처리시 발생한 전자가 필름표면과 충돌하여 표면을 산화시킨다는 이론이 있으나 이 중에서 화학적인 이론이 지배적이다. 그러나 이러한 두 가지 이론이 복합적으로 작용한다고 이해하는 것이 좀더 타당할 것으로 생각된다.

(1) 필름표면의 물리적 변화

코로나 방전처리에 의한 플라스틱 필름표면의 물리적인 변화는 코로나 방전처리시 발생한 전자가 필름표면과 충돌할 때의 에너지에 의해 충돌한 부분이 용융되어 미세한 요철이 발생하여 [그림 3]과 같이 인쇄시 잉크가 잉크셀에 들어가는 현상과 같은 형상을 하게 된다. 이 요철은 발진기의 종류, 출력주파수, 파형에 따라서 형상이 다르게 된다. [표 1]은 이축연신 폴리프로필렌 필름의 코로나 처

[표 1] 코로나 처리에 따른 이축연신 폴리프로필렌 필름의 표면조도의 변화

구 분	평균조도 (Ra)	최대조도 (R max)
처리된 필름	0.114 μ	0.891 μ
비처리된 필름	0.108 μ	0.738 μ

※ 참조 : JIS B 0601의 측정방법에 의한.

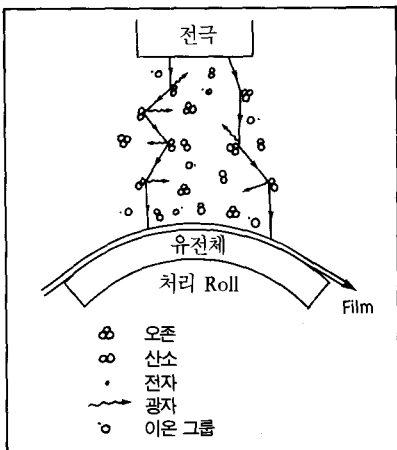
리 유무에 따른 표면조도의 차이를 표시한 것이다.

(2) 필름표면의 화학적 변화

필름표면의 화학적 변화에는 코로나 방전처리시 발생한 전자가 충돌하여 그 전자의 에너지에 의해서 탄소와 수소의 결합을 부분적으로 파괴하여 -CH₂-쇄가 분열한 경우 분열 부분의 한쪽은 -CH₃의 말단부를 가지며 다른 한쪽은 -CH·분자로 되어 2가지의 원자가를 갖는 자유로운 말단기가 된다.

이 부분에 코로나 방전시에 발생한 환원성이 강한 O₃가 O₂+O로 되어 자유로운 말단기와 결합하여 카보닐기를 형성한다. 또 다량의 전자가 필

[그림 4] 코로나 방전처리에 의한 필름표면의 산화기구



름표면에 충돌함에 따라 전기적 이온화도 일어날 수 있다.

[그림 4]는 코로나 방전처리에 의한 필름표면의 산화기구를 도식화한 것이다.

4. 플라스틱 표면의 계면특성

(1) 표면장력

표면지수, 표면장력은 [그림 5]에서 볼 수 있는 바와 같이 고체 (S)상에 액체 (L)이 포화증기 (V) 하에서 미소한 액체방울로 접촉각 θ 를 이루면서 젖어 평형상태에 도달한 경우를 생각해 보면 계면장력에 대한 평형은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \dots \dots \dots (1)$$

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \dots \dots \dots (2)$$

여기에서 γ_{SV} 는 액체의 포화증기 하에서 고체와 액체의 표면장력, γ_{SL} 은 고체와 액체간의 계면장력으로 표면 자유에너지이다.

그러나 액체방울의 증기가 존재하지 않는 건조한 면에서의 표면에너지는 (3)식으로 표시되어진다.

$$W_a = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \dots \dots \dots (3)$$

또 포화증기 (V)평형상태에 있는 경우는

$$W_a^* = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \dots \dots \dots (4)$$

(3)식에서 (4)식을 빼면

$$W_a - W_a^* = \gamma_S - \gamma_{SV} = F_{sv} \dots \dots (5)$$

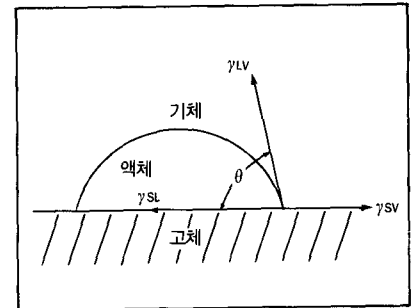
여기서 F_{sv} 는 건조고체 (S)면을 액체 (L)과 그 증기 (V)에 접한 면에서 증기의 포화흡착막을 만들 때의 흡착비 표면유리 에너지이다.

상기식으로부터 건조면에서의 표면 에너지식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$W_a = (F_{av} + W_a^*) \geq \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \dots \dots \dots (6)$$

단, $W_a^* = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta)$

[그림 5] 고체표면에서 액체방울의 접촉각



평활한 고체면 (S)상에서 일정한 도에서의 포화증기 (V)와 평형상태에서 존재하는 액체 (L)이 자유스럽게 확산하는 일의 식 W_{sp} 는 다음과 같이 표현된다.

$$W_{sp} = \gamma_S - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \dots \dots \dots (7)$$

이때 응집에너지 (W_c)는 $W_c = 2\gamma_{LV}$ 가 되기 때문에 $W_{sp} \geq 0$ 이 된다면 $W_a \geq W_c$ 가 된다.

이들 관계식으로부터 (8)식이 유도된다.

$$W_{sp} = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} - 2\gamma_{LV} \geq 0 \dots \dots \dots (8)$$

단, $W_a = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$

$$W_c = 2\gamma_{LV}$$

이것을 다시 정리하면

코로나 방전처리에 의한 PP필름의 표면개질

$$W_{sp} = \gamma S - \gamma_{SV} - \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \geq 0 \dots\dots\dots (9)$$

$$\text{단, } F_{sv} = \gamma S - \gamma_{SV}$$

상기 각 식으로부터 액체의 고체면에서의 확산은 그 액의 표면장력(γ_{LV})이 고체면의 표면장력(γS)과 비교하여 작고, 고체·액체간 접촉에너지(W_a) 값이 액체의 응집에너지 값보다 같거나 큰 경우에만 가능하며, W_{sp} 는 액체가 고체면에 젖기 쉬운 정도를 나타낸다.

[표 2]는 각 고분자류의 표면장력을 나타낸 것이다.

고분자와 관련되는 동족열 유기액체의 경우 동일 고체면(고분자)상에 오게 되는 접촉각 θ 와 γ_{LV} 의 관계는 직선이 되는 일이 많다. 이 경우 $\cos = 1$ 로 외삽하면 임계 표면장력(γ_c)이 되며, 고체의 표면장력이라고 부른다. γ_c 가 큰 피착제(고체) 표면에는 응집에너지가 큰 접착제(액체)도 잘 확산한다.

(2) 습윤지수에 의한 처리효과 판정법

폴리올레핀 필름에 대한 코로나 방전의 처리효과 판정방법으로써는 문지름 시험법, 굽힘 시험법, 스카치테이프 시험법 등이 있는데 이들 시험법은 일정 규격이 없어 적절한 시험법이라고 말할 수 없다. 이 때문에 일정한 시험법으로써 접촉각 시험법이 있으며, 일본공업규격(JIS K 6768-1971) 적용범위는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 필름의 습윤의 척도로써 습윤지수의 측정방법에 대하여 규정하고 있다. 습윤지수란 [표 3]에 표시

[표 2] 각종 고분자의 표면장력

고분자명칭	γ_c dyne/cm	고분자명칭	γ_c dyne/cm
Polyhexafluoropropylene	16.2	Polystyrene	33
Polytetrafluoroethylene	18.5	Polyacetal	36
Polytrifluoroethylene	22	Polyvinyl alcohol	37
Poly 3-methyl 1-pentene	24	Polymethylmethacrylate	39
Polydimethyl siloxane	24	Polyvinyl chloride	39
Polyvinylidene fluoride	25	Polyvinylidene chloride	40
Polybutene-1	27	Polycarbonate	43
Polyvinyl fluoride	28	Polyethylene-terephthalate	43
Polyethylene	31	Polyacrylonitrile	44
Polytrifluoro chloroethylene	31	Polyhexamethylene	
Polypropylene	32	-adipamide	46

[표 3] 표준액의 조성 및 표면장력(23±2°C, 50±5% RH)

포름아미드 V/V%	에틸렌글리콜 모노에틸에테르 V/V%	표면장력 (dyne/cm)
0	100.0	30
2.5	97.5	31
10.5	89.5	32
19.0	81.0	33
26.5	73.5	34
35.0	65.0	35
42.5	57.5	36
48.5	51.5	37
54.0	46.0	38
59.0	41.0	39
63.5	36.5	40
67.5	32.5	41
71.5	28.5	42
74.7	25.3	43
78.0	22.0	44
80.3	19.7	45
83.0	17.0	46
87.0	13.0	48
90.7	9.3	50
93.7	6.3	52
96.5	3.5	54
99.0	1.0	56

한 두 액체의 혼합액을 필름표면에 도포하여 필름을 적신다고 판정된 혼합액의 표면장력(dyne/cm)의 수치를 말한다.

판정방법으로써는 면봉 등을 이용하여 필름표면에 표준액을 도포한 후 2초가 경과한 후에 표준액막의 상태를 보고 판정한다. 예를 들어 40

dyne/cm에 해당하는 표준액을 도포한 후 표준액막이 깨지지 않았으나, 41dyne/cm에 해당하는 표준액을 도포한 후에 표준액막이 깨졌다면 40 dyne/cm로 판정을 한다.

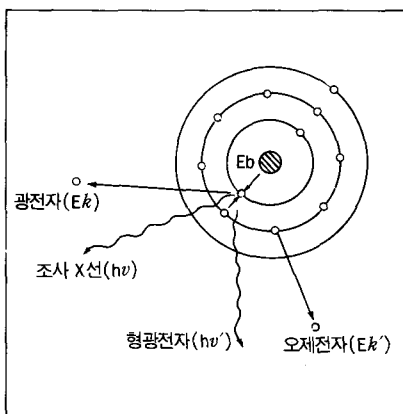
(3) 표면분석법

코로나 방전처리에 의한 플라스틱 필름표면이 화학적으로 어떻게 변하는가를 조사하는 방법으로써 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)를 이용하는 방법이 있다. ESCA는 연 X선여기(軟 X線勵起)로 인한 광전자 분광법으로 X-ray Photoelectron Spectroscopy의 약어로 XPS라고도 부른다. 측정원리로는 시료를 일정에너지 $h\nu$ 를 갖고 있는 X선을 조사하면 거기서 광전자를 방출하는 것을 응용한다.([그림 6], [그림 7])

광전자가 갖고 있는 운동에너지는 아래의 식으로 나타낸다.

$$Ek = h\nu - Eb$$

[그림 6] X선에 의한 여기(형광 X선과 오제전자의 방출은 동시에 일어나지 않는다.)



여기서 E_b 는 주목하고 있는 전자의 결합에너지이다. E_k 를 스펙트로메타로 측정함으로써 E_b 를 구할 수 있다. E_b 의 수치는 각 원소의 고유의 것이며 [표 4]와 같이 이미 각 원소에 대해서 실측되기도 하고 계산되기도 한다. 따라서 미지의 시료로부터 스펙트럼의 결합에너지 값과 이 수치를 비교하면 그 원소가 무엇인지를 알 수 있게 된다.

5. 코로나 방전처리 영향분석

(1) 코로나 방전처리 조건과 습윤지수

코로나 방전의 처리속도, 방전갭의 간격 및 처리속도와 습윤지수와의 관계를 [그림 8]에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 처리속도가 늦을수록, 방전갭 간격이 좁을수록, 처리강도가 강할수록 습윤지수는 상승하게 된다.

이밖에도 습윤지수에 커다란 영향을 미치는 요소 중의 한 가지가 코로

나 처리롤의 온도이다. 코로나 처리롤의 온도가 높으면 이를 통과하는 필름표면의 활성을 높여주고, 주변의 분자들의 움직임이 활발해져 필름표면에 물리적 화학적으로 침해를 받기 쉬워진다.

(2) 습윤지수의 경시변화

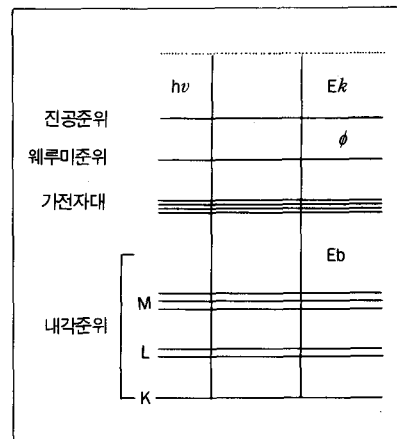
코로나 방전처리에서 자주 문제가 되는 것이 처리효과의 경시변화이다. 이러한 습윤지수의 경시변화에 영향을 주는 요소로써는 주변온도, 습도, 첨가제, 결정화도, 분자량 등을 들 수 있다.

[그림 9]에서 볼 수 있는 바와 같이 주변 온도조건이 고온으로 갈수록, 습윤지수가 높은 필름일수록 감소폭이 커지지만 단지 고온에서는 무처리 필름의 습윤지수는 약간 상승하는 추세를 보이고 있다.

[그림 10]은 습윤지수의 수분에 의한 영향을 나타낸 것이다. 일반적으로 습도가 높을수록 습윤지수의 감소폭이 크나 물에 침지한 무처리 필름의 경우 습윤지수는 30에서 20일간 물에 침지한 후에는 35로 상승하여 일반적인 경향과 반대의 경향을 나타내고 있다.

플라스틱의 가공성을 돕기 위해 첨가되는 산화방지제 등의 안정제는 이미 필름의 제조공정에서 대부분이 증발하기 때문에 습윤지수에는 커다란 영향을 미치지 않으나 제조된 필름의 후가공성을 돕기 위해 첨가되는 대전방지제나 활제 등은 필름표면으로 이행되어 습윤지수를 방해하는 역할을

[그림 7] 광전자 방출과정



코로나 방전처리에 의한 PP필름의 표면개질

[표 4] 각 원소의 전자 결합에너지 Eb(eV) 표

구분	1s _{1/2} K	2s _{1/2} L I	2p _{1/2} L II		2p _{3/2} L III	3s _{1/2} M I	3p _{1/2} M II		3p _{3/2} M III	3d _{3/2} M IV		3d _{5/2} M V	4s _{1/2} N I	4p _{1/2} N II	4p _{3/2} N III
1 H	14														
2 He	25														
3 Li	55														
4 Be	111														
5 B	188			5											
6 C	284			7											
7 N	399			9											
8 O	532	24		7											
9 F	686	31		9											
10 Ne	867	45		18											
11 Na	1072	63		31		1									
12 Mg	1305	89		52		2									
13 Al	1560	118	74		73	1									
14 Si	1839	149	100		99	8	3								
15 P	2149	189	136		135	16	10								
16 S	2472	229	165		164	16	8								
17 Cl	2823	270	202		200	18	7								
18 A	3203	320	247		245	25	12								
19 K	3608	377	297		294	34	18								
20 Ca	4038	438	350		347	44	26			5					
21 Sc	4493	500	407		402	54	32			7					
22 Ti	4965	564	461		455	59	34			3					
23 V	5465	628	520		513	66	38			2					
24 Cr	5989	695	584		575	74	43			2					
25 Mn	6539	769	652		641	84	49			4					
26 Fe	7114	846	723		710	95	56			6					
27 Co	7709	926	794		779	101	60			3					
28 Ni	8333	1008	872		855	112	68			4					
29 Cu	8979	1096	951		931	120	74			2					
30 Zn	9659	1194	1044		1021	137	87			9					
31 Ga	10367	1298	1143		1116	158	107	103		18					1
32 Ge	11104	1413	1249		1217	181	129	122		29					3
33 As	11867	1527	1359		1323	204	147	142		41					3
34 Se	12658	1654	1476		1436	232	168	162		57					6
35 Br	14474	1782	1596		1550	257	189	182	70		69	27			5

한다. 물리적으로는 표면이행으로 화학적으로 극성화된 필름표면을 덮고, 표면요철을 감소시켜 코로나 처리효과를 감소시키며, 화학적으로는 대부분의 대전방지제가 친수성기와 친유성기를 가지고 있어 표면으로 이행되어 친유성기는 고분자쇄와 결합하고,

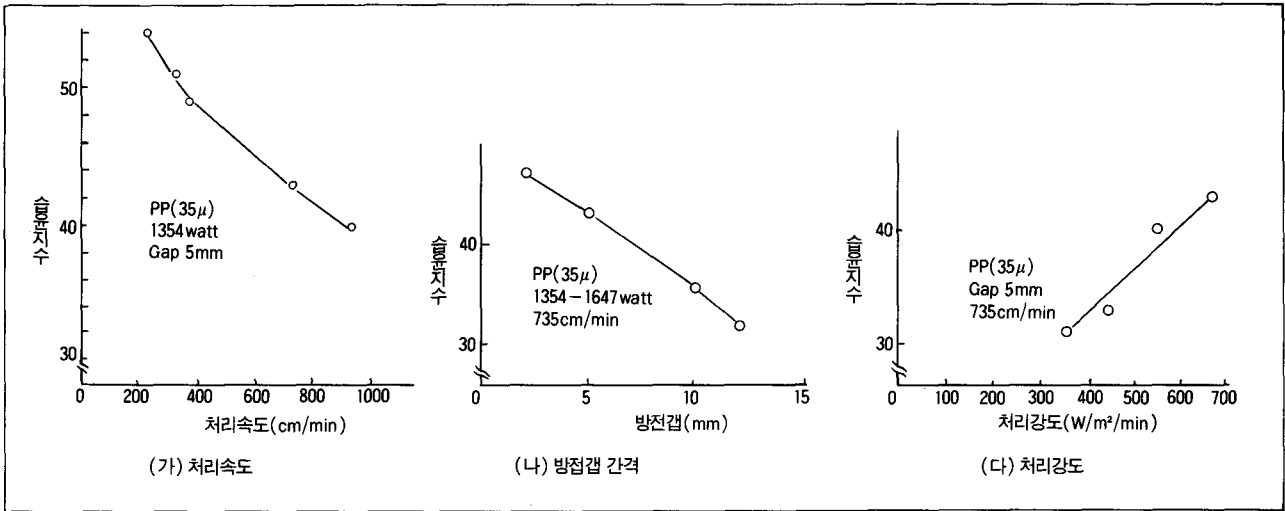
친수성기는 공기중의 수분을 끌어들이기 때문에 위에서 언급한 수분의 영향을 받게 한다.

이밖에도 결정화도나 분자량이 증가할수록 필름표면의 거칠기가 상승하게 되므로 습윤지수가 상승하지만 이는 무시할만한 수치이다.

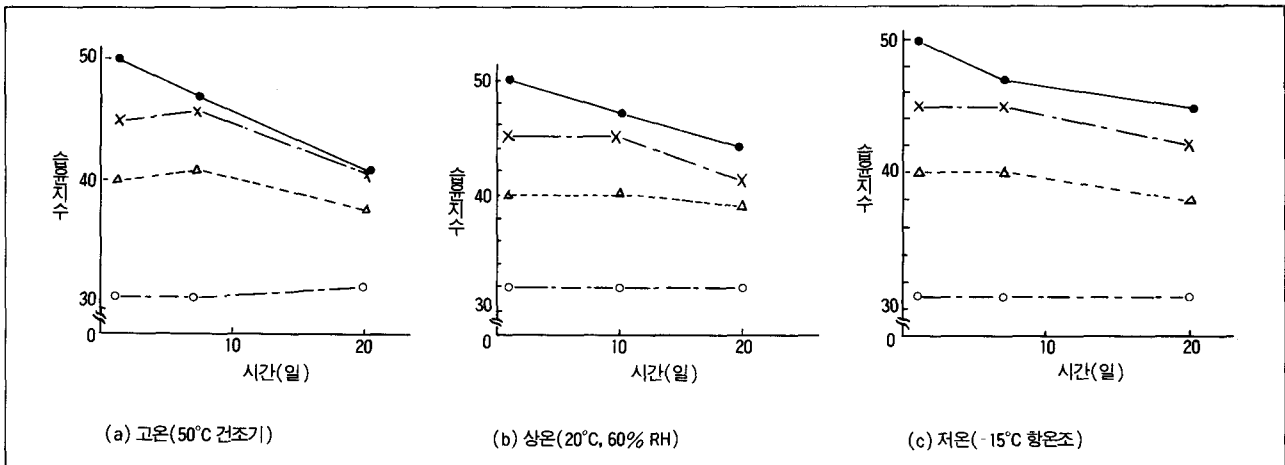
(3) 코로나 방전처리면의 화학조성 변화

코로나 방전처리로 폴리프로필렌 필름표면의 화학조성이 어떻게 변화하는가를 ESCA를 통하여 조사하여 보면 [그림 11]에서 볼 수 있는 바와 같이 코로나 방전처리전의 표면은 산

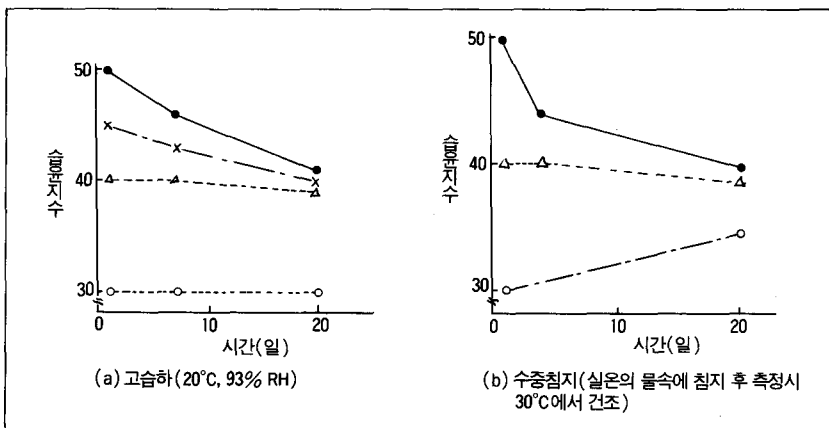
[그림 8] 코로나 방전처리 조건에 따른 습윤지수의 변화



[그림 9] 주변온도에 따른 습윤지수의 경시변화



[그림 10] 습도에 의한 습윤지수의 경시변화



소(O^{1s})의 피크가 작고, 또 탄소(C^{1s})의 피크에는 카보닐기의 존재를 표시하는 어깨(Shoulder)가 나타나지 않지만 코로나 처리 후에는 산소 피크가 증가하고 탄소의 피크에는 어깨가 나타난다.

플라스틱 표면으로의 산소원자의 결합상태는 ① 오존으로서 흡착, ② 산소분자가 흡착, ③ 탄소원자에 결합하여 카보닐기가 생긴다, ④ 탄소원자에 결합하여 카복실기가 생긴다는 등

코로나 방전처리에 의한 PP필름의 표면개질

의 여러가지 경우를 생각할 수 있지만 그 어느 것이 주로 일어나는지는 아직 명확치 않다.

코로나 방전처리의 처리강도를 올리면 폴리프로필렌 필름표면에 결합하는 산소원자의 비율은 습윤지수와 같이 상승한다. [그림 12]에 습윤지수와 피크면적비(O/S)와의 관계를 표시하였다. 피크면적비는 ESCA 그래프에서 탄소의 피크면적에 대한 산소의 피크면적이며, 산소의 결합비율이 높을수록 값은 커진다.

습윤지수는 경시변화하며, 특히 강하게 코로나 방전처리한 시료는 습윤지수의 감소폭이 크다는 것은 전술한 바와 같다. 습윤지수와 비례관계에 있

는 피크 면적비도 습윤지수와 같은 경시변화를 하는 것으로 추정된다.

[그림 13]에 피크 면적비의 경시변화를 표시하였다. 시간의 경과와 함께 산소원자의 비율이 감소하지만 탄소원자와 일차결합을 하고 있는 카보닐, 카복실의 산소원자는 용이하게 떨어져 나간다고는 생각하기 힘들고, 흡착하고 있던 오존이나 산소분자가 시간의 경과에 따라 서서히 분리되어 가는 것으로 생각할 수 있다.

6. 맺음말

우리 포장업계에서 코로나 처리불량에 따른 잉크나 접착제의 접착력

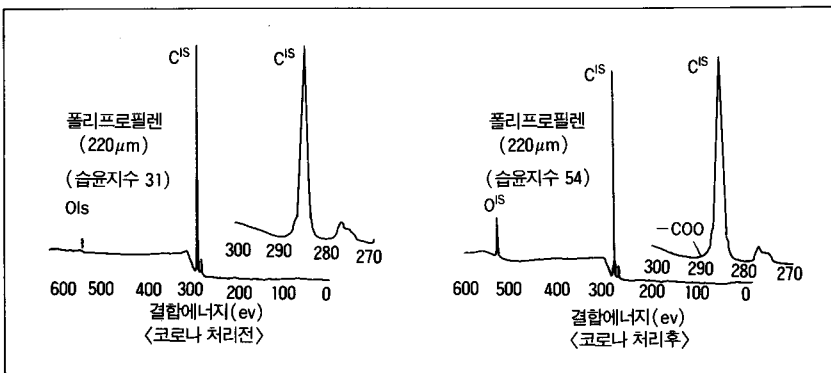
부족, 열접착 강도의 저하 등의 문제가 종종 발생하고 있다. 이러한 문제는 코로나 처리도의 경시변화, 주변환경, 기타 첨가제의 영향 등에 대한 정확한 인식부족에 따른 원인이라고 볼 수 있으며, 또한 각 포장업계에서 실제로 생산라인에 직접 적용할 수 있는 데이터에 대한 연구가 진행되지 않고 있음을 단적으로 증명하는 것이라 할 수 있다.

아직도 코로나 방전처리에 의해 필름표면이 물리적·화학적으로 어떻게 변화하는지, 필름표면에 산소원자의 결합상태가 흡착, 일차결합중 어떤 것이 주체인지, 습윤지수의 경시변화는 어떠한 표면 화학조성의 변화에 의해서 발생하는지에 대해서 불명확한 점이 많아 앞으로 지속적으로 관심을 가지고 연구해 나아가야 할 연구과제이다. ▣

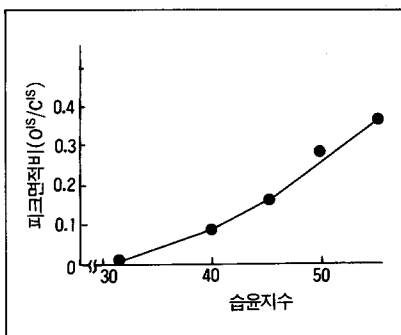
<참고문헌>

1. 角田光雄 : 신라미네이트 가공편람 p. 30, 가공기술연구회
2. 遠藤恭延 : convertec, No. 4(1985), p. 8
3. (株)島津製作所, 광전자분광법(ESCA)의 기초
4. 久野義四郎 : 신라미네이트 가공편람, p. 42, 가공기술연구회
5. 友野理平 : 표면개질, p. 37
6. M. Strobel : ANTEC(1991), p. 1096
7. J. Brandrup : Polymer Hand book (3rd), p. VI411

[그림 11] 폴리프로필렌 필름표면의 ESCA Chart



[그림 12] 습윤지수의 ESCA 그래프에서 산소피크 면적/탄소피크 면적과의 관계



[그림 13] 피크면적비(O/S)의 경시변화

