

대기압 플라즈마로 처리된 폴리프로필렌 필름의 표면 자유에너지 변화

권 오 준·탕 신·루 나·최 호 석[†]

Surface Free Energy Change of Polypropylene Film treated by Atmospheric Pressure Plasma

Oh June Kwon, Shen Tang, Na Lu, and Ho Suk Choi[†]

요 약

대기압 플라즈마를 이용하여 폴리프로필렌 필름의 표면을 처리한 후 각각 극성 용매(water)와 비극성 용매(diiodomethane)를 사용한 접촉각 측정기로 필름 표면의 접촉각을 측정하였다. 측정된 접촉각을 이용해 표면 자유에너지 변화를 계산한 후 대기압 플라즈마 처리 전후의 폴리프로필렌 필름의 접촉각과 표면 자유에너지 상태를 비교, 분석하였다. 또한 대기압 플라즈마의 처리 조건을 바꾸가며 폴리프로필렌 필름 표면을 처리함으로써 접촉각과 표면 자유에너지가 각각의 처리 조건에 따라 어떠한 영향을 받는지 연구하였다. 대기압 플라즈마 처리 조건에 따라 접촉각 및 표면 자유에너지는 최적값을 보여주거나 일정한 값에 도달하는 경향을 보여 주었다.

ABSTRACT

After atmospheric pressure plasma treatment of polypropylene(PP) film surface, we measured the contact angle of the surface by using polar solvent (water) and non-polar solvent (diiodomethane). We also calculated the surface free energy of PP film by using the measured values of contact angles. And then we analyzed contact angle and surface free energy with changing the condition of atmospheric pressure plasma treatment. Upon each condition of atmospheric plasma treatment, contact angle and surface free energy showed an optimum value or leveled off.

KEYWORDS : ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA, CONTACT ANGLE, SURFACE FREE ENERGY

· 2003년 11월 7일 접수(received), 2003년 11월 27일 채택(accepted)
· 충남대학교 화학공학과, 대전광역시 유성구 궁동 220, (305-764)(Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

[†]주저자(Corresponding author): e-mail: hchoi@cnu.ac.kr

1. 서 론

폴리프로필렌 필름은 우리가 흔히 접할 수 있는 범용 고분자 필름으로 식품 포장재, 다른 필름의 보호용 필름 등 여러 가지로 활용 빈도가 높은 고분자 재료이다. 낮은 생산 단가와 가볍고 좋은 기계적 물성 때문에 다른 고분자 물질과 복합 또는 블랜드 형태로도 많이 사용된다.^(1,2) 하지만 이러한 많은 장점이 있음에도 불구하고 폴리프로필렌 필름은 기본 구성 성분이 하이드로 카본 형태로 되어있기 때문에 소수성을 띠게 된다. 소수성 필름의 일반적인 단점은 젖음성, 접착성, 인쇄적성 등이 떨어진다는 점이다.⁽³⁾

특히, 성질이 다른 이종 폴리머(polar polymer-non polar polymer)간 접촉시 폴리머 표면에서의 계면에너지 차이가 크기 때문에 낮은 접착능을 보이거나 쉽게 탈착되는 현상이 나타난다. 이러한 문제를 극복하기 위한 대안으로 건식 공정의 하나인 대기압 플라즈마를 이용한 연구가 최근 많이 진행 중이다. 대기압 플라즈마를 이용해 폴리프로필렌 필름의 벌크한 성질의 변화 없이 표면을 처리함으로써 C-C, C-H와 같은 결합을 끊고 극성 관능기를 필름 표면에 도입시킬 수 있다. 폴리프로필렌 필름 표면에 극성 관능기가 도입되면 필름의 젖음성 및 표면 자유에너지가 높아지게 되므로 반대의 성질을 갖는 친수성 고분자 필름과의 접착이 좀 더 용이해지게 된다.⁽⁵⁻⁷⁾

따라서, 본 연구에서는 대기압 플라즈마 처리 조건에 따라 폴리프로필렌의 표면 자유에너지 변화를 관찰하였다. 대기압 플라즈마 처리 조건의 변수로 기체유속, 플라즈마 처리시간, 플라즈마 power를 바꾸어 가며 각각의 처리조건이 필름의 표면 자유에너지 변화에 미치는 영향을 조사하였다.

일반적으로 플라즈마 처리에 의해 폴리머 표면에 도입된 관능기의 농도는 주변 환경이나 온도 또는 시간에 따라서 변하게 되는데 이는 고분자 사슬이 벌크에서 보다 표면에서 더 높은 자유도를 갖고 있기 때문이다. 주로 표면의 성질에 변화를 주는 플라즈마 처리에 있어서 노화에 따른 고분자 사슬의 재배향이나 회복 정도를 측정하는 것도 이종 폴리머간 접촉시 주요한 변수로 작용하게 된다.⁽⁸⁾ 따라서 플라즈마 처리 후 노화 시간에 따른 접촉각 변화 및 표면 자유에너지 변화도 아울러 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

본 연구에서 사용된 폴리프로필렌 필름은 (주) 대한유화에서 제공받은 IPP 계열로 80 μm 두께의 첨가제 없는 투명한 필름을 사용하였다. 필름의 용융지수는 11 g/min을 밀도는 0.9 g/cm³ 값을 갖는다. 필름 세척용 용매로는 증류수와 에틸알콜을 사용하였고 접촉각 측정을 위한 용매로 증류수와 diiodomethane을 사용하였다.

2.1.1. 폴리프로필렌 필름의 세척

실험에 사용한 필름은 3 cm×3 cm의 크기로 20분간 에틸알콜 용액에 넣어 1차 교반 세척하였다. 2차로 증류수에 넣어 20분간 교반 세척한 후 진공 데시케이터 안에서 건조하였다.

2.2. 대기압 플라즈마 장치

본 실험에 사용한 대기압 플라즈마 장치를 Figure 1에 도시하였다. 대기압 플라즈마 반응기는 30~500 W의 낮은 전력을 갖는 13.56 MHz의 RF전원으로 플라즈마를 발생시키는 저온 평판형 장치로 (주)PLASMART에서 개발하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 폴리프로필렌 필름의 대기압 플라즈마 처리

세척 보관된 폴리프로필렌 필름을 대기압 플라즈마 장치의 시료 고정대에 올려 놓은 후 glow discharge의 하단부에 위치하도록 고정시킨다. 그리고 디지털 센서를 이용해 처리 시간, 처리 범위, 처리 속도를 정해준다. Inert gas로 Ar 가스를 흘려 주며 RF-generator를 작동시켜 플라즈마를 발생시킨다.

폴리프로필렌 필름에 대한 대기압 플라즈마 처리 조건으로 시간은 30, 60, 90, 120, 150초로, RF-power는 40, 70, 100, 130, 160, 190 W로, Ar 가스 유속은 3, 6, 9, 12, 15, 18(liter/min)으로 변화시키면서 각각의 샘플을 처리하였다. 각각의 변수에 따른 고정 값으로 시간은 90 초, power는 100 W, Ar 가스 유속은 6 LPM,

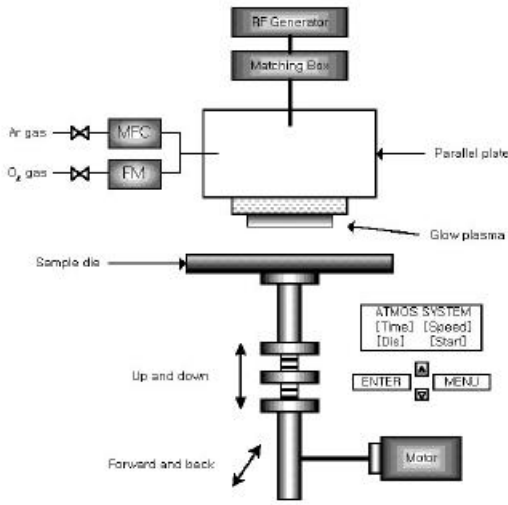


Figure 1. The schematic diagram of atmospheric pressure plasma apparatus.

대기압 플라즈마 처리 후 접촉각 측정하기까지의 노화 시간은 5분으로 임의 고정시킨 후 한 가지 변수만 바꾸어 가며 그에 대한 영향을 알아 보았다.

2.3.2. 접촉각 측정

대기압 플라즈마 처리된 샘플의 접촉각은 FACE MANUAL CONTACT ANGLE METER (MODEL CA-D/DT/A)를 이용해 직접 측정하였다. 마이크로 실린지로 3 mm³의 방울을 떨어뜨려 측정했고 샘플에 떨어뜨린 방울은 30~60 초 사이에 읽었다. 각 샘플당 12번 측정된 접촉각 중 최대값과 최소값을 제외한 나머지 10개의 측정 값을 평균내어 사용하였다.

2.3.3. 폴리프로필렌 필름의 표면자유에너지 계산

접촉각 측정기를 통해 얻어진 값들을 이용해 폴리프로필렌 필름 표면의 표면 자유에너지를 구할 수 있다. 본 실험에서는 Fowkes의 식을 더 일반적인 형태로 확장시킨 Owens-Wendt-geometric mean equation을 사용해 표면 자유에너지를 계산했다. Owens-Wendt-geometric mean equation에 따르면 액체의 표면에너지는 분산항과 극성항으로 분리된다고 보고 필름의 표면 자유에너지는 분산과 극성부분으로 기여된 표면장력 성분의 합으로 표현할 수 있다고 보았다.^(3,7,9,10)

즉, 다음과 같은 관계식이 필름의 표면 자유에

너지를 구하는데 사용되었다.

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

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sl}^d + \gamma_{sl}^p \cos \theta \quad (2)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_L - 2[(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0.5} + (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{0.5}] \quad (3)$$

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0.5} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{0.5} \quad (4)$$

$$(\gamma_s^d)^{0.5} + \omega_1(\gamma_s^p)^{0.5} = \omega_2(1 + \cos \theta_1) \quad (5)$$

$$(\gamma_s^d)^{0.5} + \omega_3(\gamma_s^p)^{0.5} = \omega_4(1 + \cos \theta_2) \quad (6)$$

식 (4)에서 이미 알려진 γ_L^d , γ_L^p 값과 측정된 접촉각을 대입함으로써 최종적으로 식 (5), (6)을 유도할 수 있고 식 (5), (6)에 probe 용액의 성질에 의존하는 $\omega_1 \sim \omega_4$ 값과 각각의 용액의 접촉각 θ_1 , θ_2 값을 대입해 연립해서 풀면 γ_s^d , γ_s^p 값을 구할 수 있다. γ_s^d , γ_s^p 값을 식 (1)에 대입하면 필름표면의 표면 자유에너지(γ_s)를 구할 수 있다. Table 1과 Table 2는 각 용액의 이미 알려진 값들을 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대기압 플라즈마 처리 시간에 따른 접촉각 및 표면자유에너지 변화

대기압 플라즈마 처리 시간에 따른 접촉각 및 표면 자유에너지 변화를 0~150초 사이에 30초 단위로 측정하였다. 다른 대기압 플라즈마 처리 조건이 고정되어 있을 경우 접촉각은 90초에서 가장 낮은 값을 나타냈으며 표면 자유에너지는 90초에서 최고값을 나타냈다. 90초를 넘어서면서 120초, 150초에서는 접촉각이 다시 증가하는 경향을 나타내고 표면 자유에너지 또한 감소한 것을 알 수 있는데 이는 어느 정도의 처리 시간이 지나면 표면에 극성 관능기가 도입되는 것보다 대기압 플라즈마 처리시 발생하는 열 에너지에 의해 분해되는 것이 더 우세해지기 때문이라 생각된다.^(2,8,10)

따라서, 대기압 플라즈마에 의한 표면 개질은 초기의 짧은 시간 안에서는 유리하지만 처리 시간이 길어질수록 결합이나 사슬의 분해가 더 우세해지는 것으로 볼 수 있다. 대기압 플라즈마 처리 시간에 따른 접촉각 및 표면 자유에너지 변화를 Figure 2에 나타내었다.

Table 1. Surface free Energy(γ_L) and Dispersion (γ_L^d) and Polar(γ_L^p) Components of Probe Liquid Used(mJ/m²)

Liquid	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
Water	73.8	21.8	51.0
Diiodomethane	50.8	48.5	2.3

Table 2. The ω_i Coefficients for the Pairs of Probe Used

Liquids	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4
Water and Diiodomethane(WD)	1.53	7.80	0.22	3.65

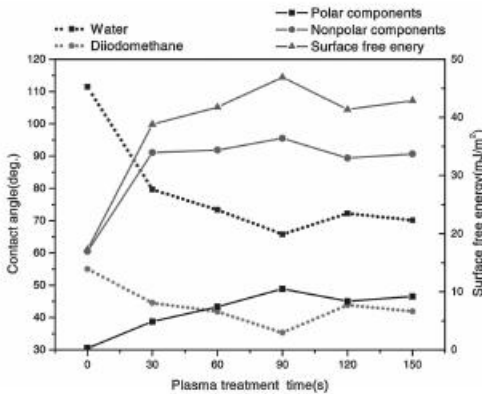


Figure 2. The change of contact angle and surface free energy with respect to atmospheric pressure plasma treatment time (plasma treatment power: 100 W, Ar gas flow rate: 6 LPM, aging time: 5 min).

3.2. 대기압 플라즈마 처리 Power에 따른 접촉각 및 표면 자유에너지 변화

대기압 플라즈마 처리 power에 대한 접촉각 및 표면 자유에너지에 대한 영향을 Figure 3에 나타내었다. 마찬가지로 다른 대기압 플라즈마 처리 조건은 고정되어 있고 대기압 플라즈마 RF-power만 40~190 W 사이에 30 W씩 바꿔 가며 RF-power에 따른 필름의 접촉각 및 표면자유에너지 변화를 살펴 보았다. Figure 3의 그래프에서 볼 수 있듯이 100 W까지 water contact angle과 diiodomethane contact angle 모두 감소하는 경향을 보이다 100 W를 지나 다시 증가하는 그래프를 보여준다. 대기압 플라즈마

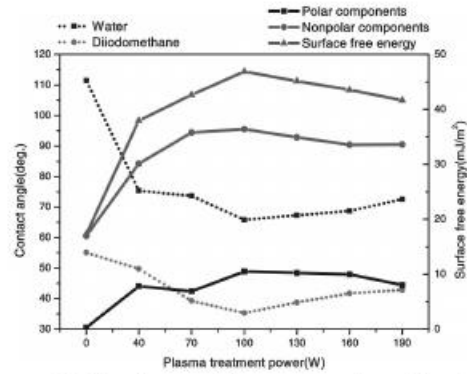


Figure 3. The change of contact angle and surface free energy with respect to atmospheric pressure plasma treatment power (plasma treatment time: 90s, Ar gas flow rate: 6 LPM, aging time: 5 min).

Power에 대한 접촉각은 100 W에서 가장 낮은 값을 나타냈으며 표면 자유에너지는 100 W에서 최대 표면 자유에너지 값을 보였다. 이러한 결과로 미루어 보아 대기압 플라즈마에 의한 폴리프로필렌 필름의 표면 개질은 비교적 낮은 power인 100 W에서 가장 유리하고 그 이상의 power에서는 극성 관능기가 도입되는 것보다 결합의 분해 반응이 더 우세해지는 것으로 생각된다.

3.3. 대기압 플라즈마 처리 시 Ar 가스 유속에 따른 접촉각 및 표면 자유에너지 변화

대기압 플라즈마 처리시 주입되는 Ar 가스 유속은 발생하는 플라즈마의 밀도를 조절하는 중요한 변수로 작용하게 된다.⁽⁹⁾ 다른 조건을 고정시키고 Ar 가스 유속만 3~18 LPM 사이에 3 LPM씩 바꿔 가며 접촉각 및 표면 자유에너지 변화에 대한 영향을 살펴 보았다. Figure 4를 보면 접촉각은 6 LPM에서 급격히 떨어져 가장 낮은 값을 나타낸다. 그 이후 18 LPM까지의 값들은 6 LPM에서의 접촉각 보다는 증가했지만 거의 유사한 값을 나타내었고 표면 자유에너지 값 역시 6 LPM에서 최대값을 보였다. 따라서, 대기압 플라즈마에 의한 폴리프로필렌 필름의 표면 개질에 있어서는 낮은 가스 유속 즉 비교적 낮은 플라즈마 발생 밀도에서 유리하다고 볼 수 있다.

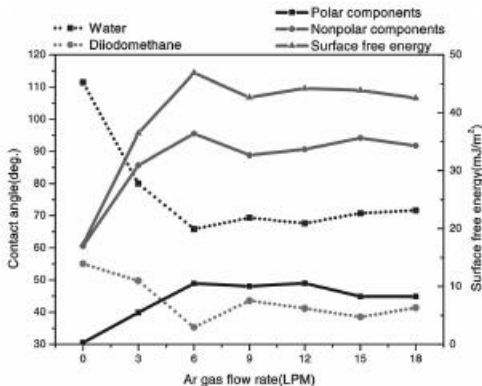


Figure 4. The change of contact angle and surface free energy with respect to Ar gas flow rate (plasma treatment time: 90s, plasma treatment power: 100 W, aging time: 5 min).

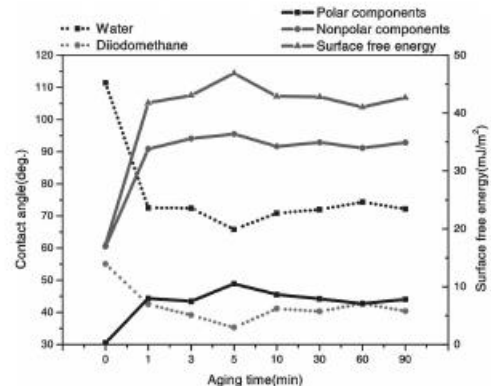


Figure 5. The change of contact angle and surface free energy with respect to aging time after atmospheric pressure plasma treatment (plasma treatment time: 90s, plasma treatment power: 100 W, Ar gas flow rate: 6 LPM).

3.4. 대기압 플라즈마 처리 후 노화 시간에 따른 접촉각 및 표면 자유에너지 변화

대기압 플라즈마로 표면을 처리하면 극성 관능기가 도입되므로 높은 에너지 상태를 띤 표면이 형성된다.^[1,4-7,11] 앞서도 언급했듯이 고분자 사슬의 움직임은 벌크에서보다 표면에서 더 유동적이다. 따라서 대기압 플라즈마 처리 후 시간이 지남에 따라 표면에 도입된 극성 관능기는 회전에 의해 벌크한 내부로 배향하게 되고 반대로 low-molecular-weight fragments는 계면 에너지를 낮추기 위해 표면으로 재배향하게 된다. 표면 자유에너지에 대한 고분자 사슬의 회복 능력은 대기압 플라즈마 처리된 샘플 표면이 대기나 진공 상태의 low-energy medium에 노출되어 있을 경우 시간의 함수로 변하게 된다.

고분자 필름의 노화에 영향을 주는 인자로 환경적인 요인과 온도의 영향을 들 수 있는데 환경적인 요인으로는 고분자 필름이 노출된 매개체가 무엇인가 하는 것이고 온도의 영향은 온도에 따라 폴리머 사슬의 회전능이 달라진다는 것이다.^[8]

본 실험에서는 대기 상태인 low-energy medium과 실온에서 대기압 플라즈마 처리된 폴리프로필렌의 접촉각 및 표면 자유에너지 상태가 노화 시간에 따라 어떻게 변하는지를 0~90분에 걸쳐 조사하였다. 노화 시간에 대한 영향을 알아보기 위해 대기압 플라즈마 처리 조건은 90초, 100 W, 6 LPM을 사용했는데 이 값은 앞선 실험

에서 최소 접촉각과 최대 표면 자유에너지를 보인 대기압 플라즈마 처리 조건이다.

Figure 5는 대기압 플라즈마 처리 후 노화 시간의 영향을 나타낸 그래프다. 그래프를 통해 알 수 있듯이 접촉각은 5분에서 가장 낮은 값을 나타냈고 표면 자유에너지는 5분에서 가장 높은 값을 나타내었다. 5분이 지나서의 데이터 값들을 살펴보면 대기압 플라즈마 처리를 하지 않은 샘플에서의 값들과 거의 유사한 수치를 보인다. 대기압 플라즈마 처리 후 5분에서 최소 접촉각과 최대 표면 자유에너지를 보이는 이유는 플라즈마 처리 후 불안정하게 필름표면에 도입된 극성 관능기들이 대기 중의 산소나 수분과 반응해 산화되거나 peroxide를 형성해 극성을 증가시키기 때문이라 생각한다. 5분 이후의 시간에서는 앞서 언급한 이유 때문에 폴리프로필렌 필름이 원래의 상태로 조금씩 회복되어가는 과정으로 볼 수 있다.

4. 결론

폴리프로필렌 필름 표면의 대기압 플라즈마 처리 조건에 따른 접촉각 및 표면 자유에너지 변화에 대한 결과는 다음과 같다. 처리시간 90초, power 100 W, Ar 가스 유속 6 LPM, 노화 시간 5분일 때 가장 낮은 접촉각을 나타냈으며 또

한 접촉각이 가장 낮을 때 표면 자유에너지 값은 가장 큰 값을 보여 주었다.

사용기호

- γ_s : Surface free energy of a solid
 γ_s^d : Dispersion component
 γ_s^p : Polar component
 γ_{sL} : Free energy at the interface between the solid and the probe liquid
 γ_L : Surface free energy of the liquid
 γ_L^d : Dispersion components of the surface free energy of the liquid
 γ_L^p : Polar components of the surface free energy of the liquid
 θ : Contact angle between the probe liquid and the examined material surface

감사의 글

본 과제(결과물)는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역전략산업 석·박사 연구인력 양성 사업의 연구 결과입니다.

참 고 문 헌

1. D. L. Cho, K. H. Shin, W. J. Lee, and D. H. Kim, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. **15**(6), pp. 653-664 (2001).
2. F. Poncin-Epailard, B. Chevt, and J. C. Brosse, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. **8**(4), pp. 1047-1061 (1994).
3. M. Zeniewicz, *J. Adhesion, Sci. Technol.*, Vol. **15**(14), pp. 1769-1785 (2001).
4. I. L. J. Dogue', N. Mermilliod, G. Boiron, and S. Staveris, *Int. J. Adhesion and Adhesive*, **15**, 205-210 (1995).
5. N. Y. Cui, N. M. D Broun, *Applied Surface Science*, **189**, 31-38 (2002).
6. N. Shahidzadeh-Ahmadi, M. M. Chehimi, F. Arefi-Khonsari, N. Foulon-Belkacemi, J. Amouroux, M. Delamar, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **105**, 277-289 (1995).
7. N. V. Bhat, D. J. Upadhyay, R. R. Deshmukh, and S. K. Gupta, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4550-4559 (2003).
8. C. M. Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, H. Gardner, pp. 225-263, (1994).
9. R. Mahlberg, H. E.-M. Niemi, F. Denes, R. M. Rowell, *International Journal of Adhesion & Adhesive*, **18**, 283-297 (1998).
10. J. K. Kim and D. G. Lee, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. **17**(7), pp. 1017-1037 (2003).
11. Y. Tsuchiya, K. Akutu, A. Iwata, *Progress in Organic Coatings*, **34**, 100-107 (1998).
12. K. Tanaka, T. Inomata, and M. Kogoma, *Thin Solid Films*, **386**, 217-221 (2001).
13. M. Tahara, N. K. Cuong, Y. Nakashima, *Surface and Coatings Technology*, 173-174, 826-830 (2003).