

폴리올레핀계 수지의 코로나방전 표면처리

이청원 / 애경산업(주)포장개발팀 부장

1. 개요

생활 환경의 변화와 함께 polyolefin계 수지의 용도는 식품, 생활용품 분야 뿐만 아니라 산업용소재로써 자리잡아 가고있는 현실 속에 이를 적극 활용할 수 있는 후가공 기법 즉 접착, 인쇄 등의 문제가 해결되어야만 이에 대한 발전이 가속화될 것이다.

polyolefin 수지는 화학 구조상 극성기가 적고 결정화도가 높기 때문에 인쇄 잉크와의 친화성이 없어 잉크 부착력이 약할 뿐만 아니라 내약품성이 우수하여 용매에 의한 용해도 역시 낮아 접착제에 의해 접합이 난해하다.

본 장에서는 잉크 부착력을 높이기 위한 표면처리 방법으로써 첫째, 공해 등의 문제로써 현재 사용되고 있지 않은 방법인 중크롬산을 이용한 약품 처리법과 둘째, 오늘날 범용으로 사용되고 있는 플라스틱 용기류는 공기 혼합 gas를 사용한 불꽃 처리법 셋째, 고주파 고전압을 가해 corona방전을 발생시켜 표면처리하는

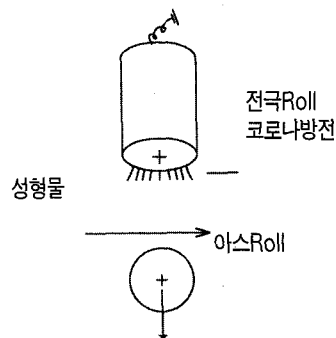
방법 등이 있는데 이 중에서 연포장류에 광범위하게 사용되고 있는 corona방전에 의한 표면처리 방법에 대해 논술한다.

2. 원리

2-1. 처리의 기법

Corona방전에 의한 표면처리 방법은 플라스틱류(올레핀계 수지의 film, sheet, 용기 등의 성형물) 및 Aluminum foil의 표면 처리 방

(그림 1) 코로나 처리기의 개략도



법으로써 최고의 일반적인 방법이다.

이 방법은 절연된 전극과 유도체를 피복시킨 금속 전극부에 고주파 고전압을 가해 코로나방전을 발생시켜 이 코로나방전 속에 성형물을 통과시킴으로써 표면이 처리된다.

코로나방전 처리 기법의 개략도는 [그림 1]과 같다.

2-2. 처리면의 화학적, 물리적 변화

처리된 성형물의 표면이 어떠한 변화가 일어나는가는 지금까지 충분히 설명되지 못하고 여러 가지 설이 있다.

먼저 화학적 측면에서 보면 성형물 표면의 약한 층에 corona방전을 함으로써 전자가 충돌하여 그 전자의 energy에 의해서 탄소와 수소의 결합(즉 PP의 구조 $[-CH(CH_3)CH_2-]_n$)을 부분적으로 파괴시켜 분자의 고리구조 몇개의 원자가 free상태로 되어 코로나방전시 발생하는 O_3 은 $O_2 + O$ 로되어 free원자와 결합해서 carbonyl기($-CO$)를 형성하며 전자의 충돌에 의한 전기적 Ion화도 일어날 수 있다. 또한 물리적 변화를 보면 코로나방전시 발생하는 에너지가 충돌했을때 고온이 되기때문에 충돌된 부분의 성형물 표면이 용해되어 미세한 요철(U)이 형성될 수 있다. 그러나 이 요철은 발전기의 종류, 출력 주파수 등에 의하여 형상이 다르다.

2-3. 각종 성형물의 인쇄 부착성

잉크의 부착성을 높이기 위한 수단인 코로

나 처리의 효과를 측정하는데는 여러 방법이 있는데 매우 일반적인 방법으로는 물을 적셔 보는 방법과 보다 정확한 정도를 측정하는 방법으로는 약품(시약)을 사용한 젖힘 시험 방법이 있다.

이 시약 젖힘 측정 방법에 대하여는 다음 기회에 언급하기로 하고 각종 범용 수지의 성형품에 대한 표면장력(dyne/cm)을 조사하면 [도표 1]과 같다.

이와 같이 각종 성형품의 소재에 따라 표면장력은 다른데 특히 나이론(Amide 수지), PET, PVC 등과 같이 표면장력이 높은 것은 처리하지 않고 인쇄를 직접해도 잉크 부착력이 양호한 반면 PE, PP와 같이 표면장력이 낮은 성형물은 표면 처리를 하지 않으면 인쇄 잉크의 접착이 난해하다.

일반적으로 PE의 인쇄 잉크 접착에 필요한 표면장력은 40 dyne/cm 이상, PP의 경우는 39~40 dyne/cm 이상 되어야 하나 표면장력만 높다고 상태가 양호하지만은 않다는 점도 유의해야 한다.

처리된 성형물 표면은 활성화되어 분자 구조가 불안정한 상태이기 때문에 안정한 원래 상태로 회복하려는 경향이 있다.

따라서 처리 효과는 시간이 경과함에 따라 15일까지는 급격히 저하하고, 그후 서서히 떨어져 어느 일정한 수준까지 표면장력은 회복되며 특히 이러한 현상은 강하게 처리한 경우에서 현저히 나타나며 보관 상태에 의한 차이도 크다.

[표 1] 성형품의 표면장력

수 지 명	PE	PP	Nylon	PET	PVC	PS
표면장력	30 ~ 31	28.5 ~ 29.5	41 ~ 42	40 ~ 41	37.5 ~ 38.5	33 ~ 34

[표 2] 코로나 처리의 실례

수 지 명	단 위 면 적	필요 전력	성형물과의 거리	처리속도(Film의 경우)
PE	1 m ²	15 ~25 W/분	2 ~ 4 cm	20 m/분
PP	1 m ²	30 ~40 W/분	2 ~ 4 cm	20 m/분

이러한 상황에서 polyolefin계 수지의 경우 매일 초기에는 1.5~2 dyne/cm, 3~4일차 후에는 0.5 dyne/cm 미만의 저하 현상이 발생하게 되며 일정 수준까지 저하된 표면 장력은 보관 상태에 따라 2~3개월까지 안정하다. 만약, 처리후 일정 시간이 지나 요구되는 표면 장력 이하일 경우 재 처리하여 표면장력을 높혀서 인쇄해야 한다.

3. 처리의 실례

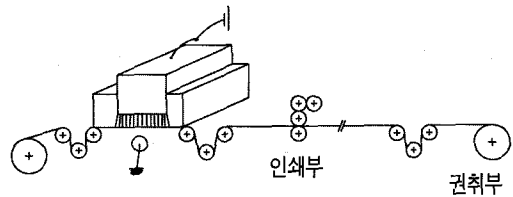
PE나 PP 등과 같은 polyolefin계 수지의 성형물을 처리할 경우 수지에 첨가되는 첨가물에 따라 차이가 있으나 39~41dyne/cm의 표면 장력을 얻고자 할 때 대체로 [표 2]와 같이 처리 에너지를 전극간에 줌으로써 요구되는 표면 장력을 얻을 수 있게 된다.

3-1. 처리의 Trouble 대책

1) 각종 Film 및 Sheet 성형물의 종류

같은 종류의 수지라 할지라도 film 및 sheet

[그림 2] 처리개략도



성형물의 용도에 따라 첨가되는 첨가제의 종류 및 양(量) 처리 에너지도 달라져야 한다.

첫째 대전방지제 또는 TiO₂ 등의 경우 첨가 여부에 따라 많은 차이가 있으며 특히 대전방지제의 경우는 계면활성제로써 인쇄 적성을 크게 떨어뜨리는 물질로써 성형물의 어느 일정 부위에 집중적으로 몰려 압출되었을 경우 인쇄 부착력의 균일성은 떨어진다.

둘째 코로나방전 Roll과 성형물과의 거리에 따라 처리 상태의 차는 심하다. 따라서 고속으로 얇은 film을 권취해야 한다는 점을 고려할 때 film의 파도 현상을 최소화하는데 주의하여야 한다.

즉, 방전 Roll과 성형물의 간격이 기준치보

[표 3] 복합 Film 처리 결과

(단위: 백분율)

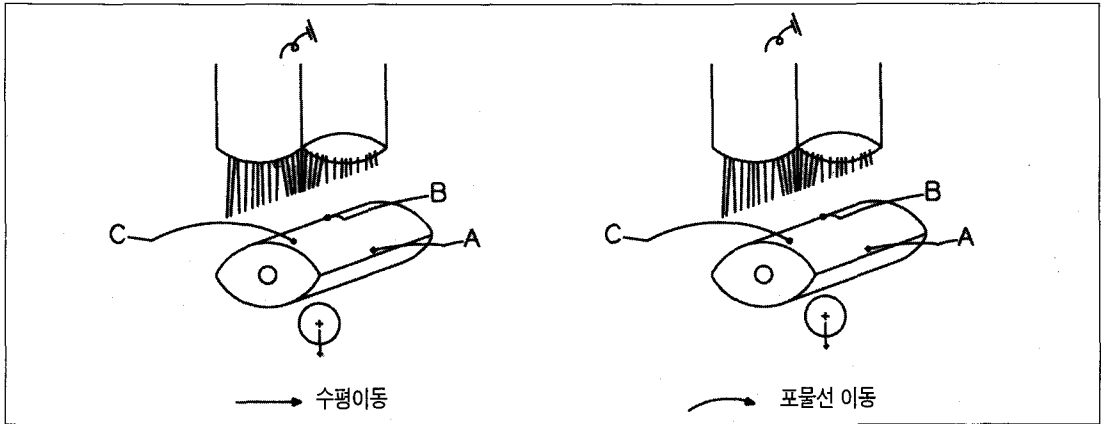
표면장력	35	36	37	38	39	40
백분율	0	5	10	10	70	5

처리된 sheet를 폭 10cm x 10cm짜리, 10매의 시편을 check하여 백분율화 한 수치임.

주1. 처리 Speed : 25 m/분

주2. 처리 Watt : 25 W/분

(그림 3) 용기 처리



다 가깝거나 멀 경우 요구되는 표면장력은 기
대하기 어렵다.

셋째, 인쇄기의 스파크 문제이다. 즉, 성형물
가공시 대전성을 고려 대전방지제 및 slip제 등
이 대전성을 떨어뜨리기도 하나 인쇄 기계의
수많은 Roll을 고속으로 통과됨에 따라 마찰에
의한 정전기가 일어나게 된다.

이때 발생한 정전기에 의해 순간 코로나방전
처리 효과가 반감된다.

따라서 코로나방전 처리설비를 갖춘 인쇄기
를 설치할때 이러한 점을 충분히 고려하여 효
율적인 접지 설비를 갖춰 정전기 현상을 막을
수 있다.

이 설비처리의 개략도를 (그림 2)에 예시하
였다.

이때 처리한 재질은 LDPE + EVOH +
Aluminum foil + EVOH + LLDPE 로써 폭
30cm의 복합 sheet로써 처리하면은 LDPE층이
며 이 LLDPE층은 TiO_2 와 대전방지제(Lauric
diethanol amide계)가 첨가된 재질을 처리한
결과 [표 3]과 같다.

2) 각종 성형 용기 종류

일반적인 사항은 앞서 film 및 sheet 성형물
에서 언급한 바와 같으며 특이한 사항으로는
용기의 형태 및 처리방법에 따라 부분적으로 표
면장력이 다르며 그 예는 (그림 3)과 같다.

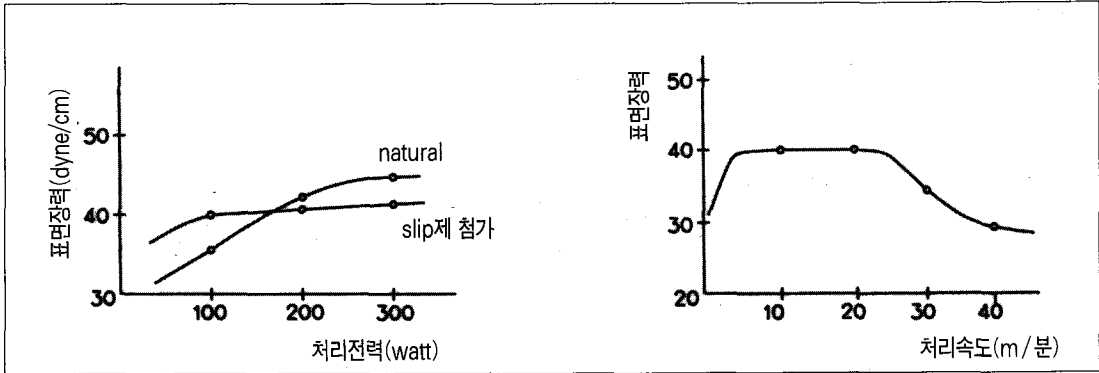
[표 4]의 data에서 볼 수 있듯이 B점을 기
준으로 코로나방전 Roll로부터 어느 위치에 있
으며, 또한 어떤 방법으로 처리하느냐에 따라

(표 4) 표면장력차

(단위: dyne/cm)

재 질	처리전	처 리 후			적 요
		A	B	C	
HDPE	30	39.5	39	38	포물선 이동
		35	39	37.5	수평이동

(그림 4) 가공속도 및 첨가제혼입



표면장력의 차가 있음을 알 수 있다.

따라서 용기의 형상에 따라 포물선 이동 방법 등을 이용해 균일한 거리가 유지되도록 하여 양호한 인쇄면을 얻을 수 있다.

3) 기타

가공속도 및 첨가제 혼입에 따라서도 처리 정도가 다르며, 그에 대한 예는 (그림 4)와 같다.

즉, 동일 조건하에서 slip제가 첨가된 수지와 natural수지와 코로나방전 처리 결과를 비교해 본 바 첨가제가 혼입된 수지는 처리후 표면장력이 natural수지에 비해 현격히 떨어지는 것을 알 수 있으며 또한 일정속도 이상일 경우에는 처리가 전혀되지 않는다.

4. 결론

미처리 olefine계 수지의 한계표면장력이 30dyne/cm인 film이나 성형물의 경우 인쇄잉크의 부착력을 높이기 위해서는 38dyne/cm 이상이 되도록 균일하게 처리되어야 한다.

그러기 위해서는 앞서 언급한 바와 같이 수

지에 첨가된 각종 첨가제들 및 경시변화 등을 고려하여 처리직후의 표면장력은 약간 높게 약 40dyne/cm 이상 되어야 한다.

특히 정전기 방지제는 어느것이나 친수성 물질이기 때문에 표면장력을 check하는 젖힘 시험방법에서 표준액의 젖힘에 영향을 줘 방해시킴으로 판정하기가 다소 곤란하므로 정전기 방지제가 혼입된 film이나 성형물은 보다 세심한 주의가 요구된다.

표면처리를 너무 강하게 하는 것도 표면이 너무 거칠거나, swell현상 등이 일어나 인쇄부착 강도를 떨어뜨리는 결과를 초래한다.

또한, 처리를 함으로써 표면이 가교되거나, 카르복실기를 형성시켜 열접착력이 저하됨으로 접착코져 하는 부위는 처리시키지 않는 방법도 효과적이다.

참고로 수성 adhesive label 및 sticker를 부착 할 경우 부착강도를 높이기 위해 표면처리 후 부착함으로 인해 부착력을 높일 수 있다. ☞

구독문의

780-9782