

저밀도 폴리에틸렌의 표면개질과 이를 이용한 저밀도 폴리에틸렌/알루미늄 라미네이트의 접착특성

정 배 영 · 류 승 훈[†]

경희대학교 환경응용화학부

(2001년 8월 11일 접수)

Surface Modification of Low Density Polyethylene and Adhesion Characteristics of Low Density Polyethylene/Aluminum Laminate

B. Y. Jung, S. H. Ryu[†]

College of Environment and Applied Chemistry, Kiheung-Eup,

Yongin-Si, Kyunggi-Do 449-701, Korea

(Received August 11, 2000)

요 약 : UV조사 하에서 아크릴산의 그래프팅을 이용한 LDPE의 표면개질을 XPS와 접촉각을 이용하여 살펴보았으며, 이에 따른 알루미늄/LDPE 라미네이트의 접착력 변화를 살펴보았다. 접촉각은 UV조사 시간이 증가함에 따라 초기에 급격히 감소하다가 점차 일정한 값을 나타내었다. 이는 초기에는 LDPE 표면에 그래프팅된 아크릴산에 의해 친수성이 급격히 증가하다가 표면의 아크릴산 농도가 증가함에 따라 친수성의 변화가 상대적으로 감소하기 때문으로 생각된다. 이러한 결과는 XPS를 이용한 O1s/C1s 비의 증가로도 확인할 수 있었다. 아크릴산이 그래프팅된 LDPE와 알루미늄의 접착력은 순수한 LDPE를 이용하였을 때에 비하여 약 30배의 증가를 나타내었으며 이는 아크릴산의 그래프팅에 의해 LDPE의 표면 극성기가 증가하였기 때문이다. 황산/sodium dichromate를 이용하여 알루미늄 표면을 처리한 경우 보다 뛰어난 접착력을 나타내었다. 아세트산의 존재하에서 LDPE/알루미늄 라미네이트의 계면접착력은 급격히 감소함을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Ultraviolet photografting of acrylic acid onto low density polyethylene was characterized using XPS and contact angle measurement. Effects of surface modification of LDPE and aluminum on LDPE/Al laminate were also investigated. Contact angle decreased significantly at initial state and tends to level off with increasing UV irradiation time. The improvement of hydrophilicity was due to the presence of acrylic acid on LDPE surface. Graft of acrylic acid onto LDPE was also identified from O1s/C1s ratios in XPS spectrum. Adhesion strength of LDPE-g-AAc/Al laminate showed about 30 times higher than LDPE/Al system and it could be attributed to the increase of polarity of LDPE surface. Chemical treatment of Al surface using sulfuric acid/sodium dichromate also increased the adhesion strength of LDPE/Al laminate. Adhesion strength of LDPE/Al laminate decreased significantly under acetic acid.

Keywords : ultraviolet, adhesion, low density polyethylene, aluminum, acrylic acid, acetic acid.

[†] 대표저자(e-mail : shryu@khu.ac.kr)

I. 서 론

폴리에틸렌(PE)을 이용한 알루미늄(Al) 라미네이션은 건축, 포장산업에 있어서 매우 중요한 공정이다. 예를 들어 저밀도폴리에틸렌(LDPE)와 종이보드의 라미네이트는 유리에 비하여 경량이며 뛰어난 열 보전성과 내충격성으로 액체용기로 많이 이용되고 있다. LDPE는 물에 대하여는 뛰어난 barrier 특성을 지니고 있으나 기체 barrier로서는 효율성이 떨어지며 이를 보완하기 위하여 종종 Al을 기체 barrier로 LDPE와 함께 사용한다. 그러나 순수한 PE는 대표적인 비극성 고분자로 비극성 표면특성 때문에 Al과의 접착이 불량하게 되는 단점이 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로 Al과 PE의 표면을 개질하거나 제 3의 물질로 공중합체 또는 접착제를 이용하기도 한다.

PE는 황산/KMnO₄ 등을 이용한 화학적 처리방법과 코로나, UV, 플라즈마와 같은 물리적 방법으로 표면을 극성화하는 방법으로 Al과의 접착력을 향상시키고 있다. Hansen 등은 코로나 방전을 이용하여 Al/LDPE의 접착력을 향상시켰으며, 이는 코로나 처리에 의하여 LDPE 표면의 극성기, 즉 산기(acid group)가 증가하기 때문이며 극성기는 Al의 염기(basic site)와 반응하여 접착력을 향상시키게 된다고 보고하였다.¹ 또한 320°C의 고온공정에서 PE의 산화반응을 유도하여 극성기를 부여하기도 하며 이때 오존처리를 병행하기도 한다.^{2,3} Al의 경우 황산, sodium dichromate 등을 이용하여 표면을 에칭함으로써 표면을 거칠고 porous 하게 하여 기계적 결합에 의한 결합력 향상과 또한 표면에 OH기 등을 생성하여 고분자와의 화학적 결합을 향상시키고 있다.^{4,5}

PE/Al 접착은 산 또는 오일 등의 침투에 의하여 Al과 PE간의 결합이 쉽게 박리되는 현상이 보고되고 있다.⁶ 아로마 오일, 일부 식품색소와 같은 fat-soluble 유기물은 PE와 폴리프로필렌과 같은 비극성 고분자에 쉽게 용해되며 이는 PE/Al 접착에서 계면접착력을 저하시키는 역할을 하게 된다.^{7,8} 이와 같은 접착력 저하는 포장용기로서의 PE/Al의 역할이 감소함을 의미한다.

본 연구는 자외선(UV) 조사 하에서 반응온도와 UV조사 시간 등에 따른 아크릴산의 PE 그래프팅 효율과 그래프팅된 아크릴산이 LDPE/Al의 접착에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 Al의 표면개질이 LDPE/Al의 접착에 미치는 영향과 아세트산에 의한 접착력의 변화를 살펴보려고 한다.

II. 실험

1. 재 료

본 실험에는 용융지수 3.0 g/10min인 LDPE(LDPE 5321, 한화)를 사용하였으며, 알루미늄 호일은 두산포장에서 입수한 Al 3004를 사용하였다. LDPE 필름은 프레스를 이용하여 180°C에서 1분간 압축하여 만들었다. 아크릴산(AAc)은 Junsei 화학제품을 사용하였으며 광개시제인 벤조피논은 Acros사 제품을 사용하였다.

2. 시료제작

AAc 광그래프 반응을 실시하기 전 LDPE를 증류수가 담긴 초음파 세척기에 30 분간 넣어 표면을 세척한 후 2시간 동안 진공건조 하였다. 아크릴산의 기상 광그래프 반응은 석영 창이 있는 반응기에 LDPE 필름과 화학원료를 넣어 이전의 실험과 동일한 방법으로 실시하였다.^{9,10} 이때 반응은 질소 하에서 실시하였으며 온도는 60°C로 고정하였다. UV 조사를 위하여 400W 증압수은램프를 이용하였으며 이때 램프는 LDPE 필름으로부터 10 cm 위에 위치하였다. 반응이 끝난 시료는 미반응 모노머 또는 동중합체를 제거하기 위하여 아세톤을 이용하여 12시간 동안 soxhlet을 실시하였으며 이후 2시간 동안 진공 건조하였다. 알루미늄 호일의 표면처리는 70°C에서 8분간 물/황산/sodium dichromate(30/1/1 중량비)에 담근 후 꺼내어 증류수를 이용하여 세척한 후 2 시간동안 진공건조 하였다. 아세트산에 의한 접착력의 변화를 살펴보기 위하여 LDPE/Al 라미네이트를 아세트산 용액에 일정한 시간동안 담근 후 꺼내어 접착력을 측정하였다.

3. 분석

광그래프트된 시료의 표면분석은 X-선 광전자분광기, 주사전자현미경과 접촉각 측정기를 이용하였다. X-선 광전자분광기는 ESCA 2803-S(VG Microtech)을 이용하였으며, 전자 입사각은 37°로 하였다. 접촉각은 deionized water를 이용하여 측정하였다 (PCHM-575, Firstangstrom). T-peel 실험 후 Al표면을 살펴보기 위하여 주사전자현미경(Stereoscan 440, Leica)을 사용하였다.

LDPE 필름과 알루미늄의 접착특성을 살펴보기 위하여 T-peel 실험을 실시하였다. Al/LDPE/Al 라미네이트를 250°C에서 3초간 압축하여 제조한 후 인장시험기(Tensilon/UTM III-500, Toyo Baldwin)를 이용하여 50 mm/min의 속도로 잡아당겨 접착력을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 아크릴산의 광그래프트

광그래프트 반응 전후의 LDPE의 XPS 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. AAc가 그래프트된 LDPE의 경우 C1s 피크가 순수한 LDPE에 비하여 높은 결합에너지 부분이 증가함을 알 수 있으며 이는 AAc가 LDPE에 결합되었음을 잘 나타내고 있다. XPS 스펙트럼으로부터 AAc의 절대그래프트 양을 정확히 알기는 어렵지만 O1s/C1s 값으로부터 AAc의 그래프트 정도를 상대비교할 수 있다. Figure 2는 UV 조사시간에 따른 O1s/C1s 값을 나타낸 것이다. O1s/C1s는 조사시간이 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타내었으며 이로부터 AAc의 그래프트 양이 증가함을 알 수 있다. Figure 3은 UV 조사시간과 반응온도에 따른 접촉각의 변화를 나타낸 것이다. 접촉각은 초기 순수한 LDPE의 경우 98°를 나타내었으며 조사시간이 증가할수록 감소하다 5분이 지나면서 일정한 값을 나타냄을 알 수 있다. 접촉각의 감소는 AAc가 LDPE의 표면에 그래프트하여 극성기의 양이 증가하였으며, 이에 따라 표면의 친수성이 증가하였기 때문이다. 또한 접촉각에 대한 그래프트 반응온도의 영향을 살펴

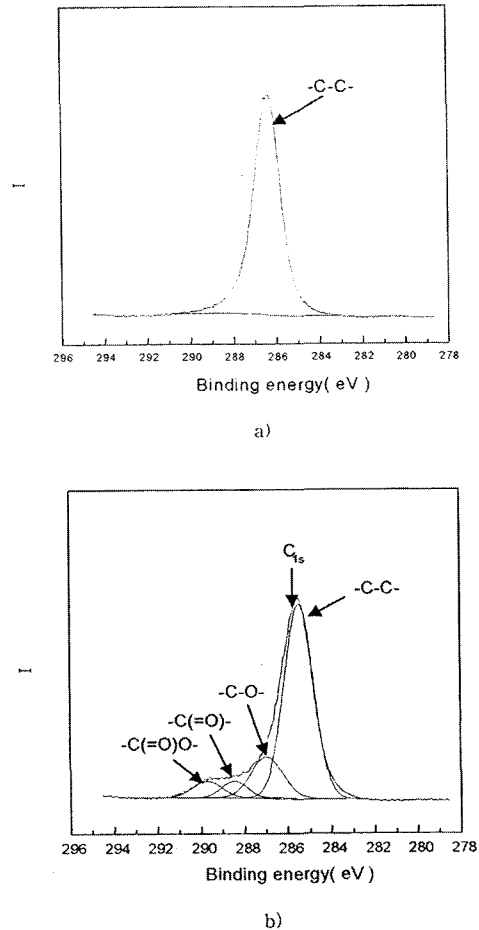


Figure 1. (a) XPS spectrum of LDPE (b) and acrylic acid grafted LDPE.

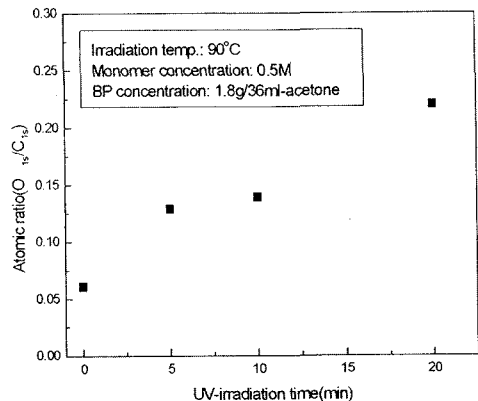


Figure 2. O1s/C1s ratio of modified LDPE as a function of irradiation time.

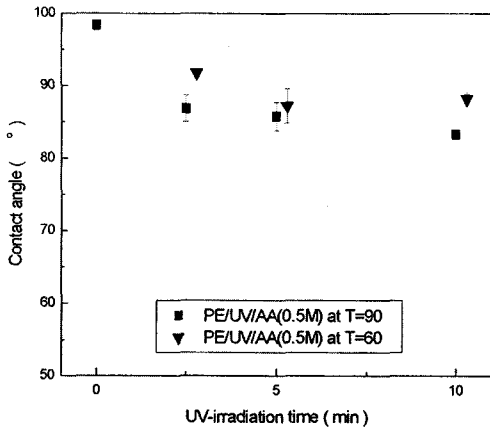


Figure 3. Contact angle of modified LDPE as a function of irradiation time.

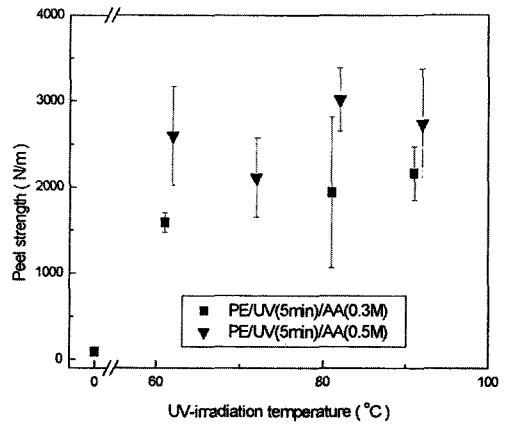


Figure 5. Effect of irradiation time and monomer concentration on the peel strength.

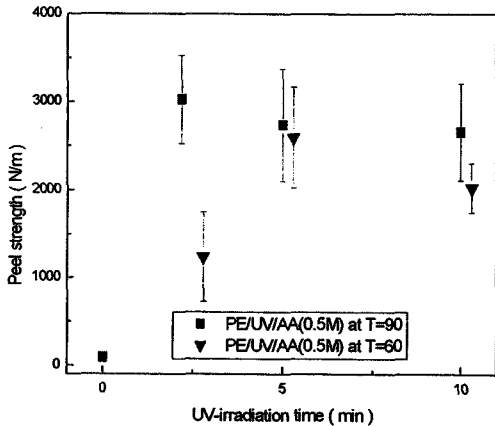


Figure 4. Peel strength of LDPE-g-AAc/Al as a function of irradiation time at different temperatures.

보면 반응온도가 90°C 일 때의 접착각이 60°C 일 때보다 다소 낮음을 알 수 있다. 이는 본 실험의 경우 AAc 그래프트 반응을 기상상태에서 실시하였으며 따라서 반응온도 60°C에 비하여 90°C 반응온도의 경우 반응기 내부의 광개시제 그리고 AAc의 농도가 상대적으로 높게 존재하여 AAc의 그래프트 양이 증가하였기 때문으로 생각된다.

2. LDPE/Al의 접착력

Figure 4는 AAc의 농도가 일정할 때 (0.01g/ml 아세톤) UV 조사시간과 반응온도에 따른 Al/LDPE의 접착력 변화를 나타낸 것이다. AAc를 그래프트

시키지 않은 LDPE의 경우 100 N/m의 낮은 접착력을 나타내었으나 AAc 그래프트반응을 실시한 경우 90°C 에서는 2.5분간의 UV 조사에도 약 3000 N/m, 즉 약 30 배의 접착력 향상을 나타내었다. 그러나 이후 UV 조사시간을 증가하여도 접착력은 증가하지 않고 일정한 값을 나타내었다. 낮은 그래프트 반응온도 (60°C)의 경우 5분간의 UV 조사 후에는 약 3000 N/m의 접착력을 나타내었다. 이러한 UV 조사시간에 따른 접착력의 변화는 Figure 3에 나타난 조사시간에 따른 접착각의 변화와 유사함을 알 수 있다. 이는 접착력이 물질의 표면특성과 밀접한 관계를 지니고 있으며 접착각은 물질의 표면특성을 가장 잘 나타내는 것으로 알려져 있다. Figure 5는 UV 조사시간을 5분으로 하였을 때 AAc 농도와 그래프트 반응온도에 따른 접착력의 변화를 나타내고 있다. AAc의 농도가 0.5 mole인 경우가 0.3 mole인 경우에 비하여 실험온도 범위에서 30-50% 높은 반면 온도에 따른 변화는 크지 않음을 알 수 있었다. 모노머의 농도가 높으면 반응기내 기상상태로 존재하는 모노머의 양이 증가하게 되며 이에 따라 그래프트 양이 증가하기 때문에 접착력이 증가하는 것으로 판단된다.

Figure 6은 LDPE/Al 라미네이트를 만들 때 프레스 온도에 따른 접착력의 변화를 나타내고 있다. 프레스의 온도가 250°C까지는 접착력이 선형적으로 증가하다가 300°C일 때 급격히 증가하는 현상

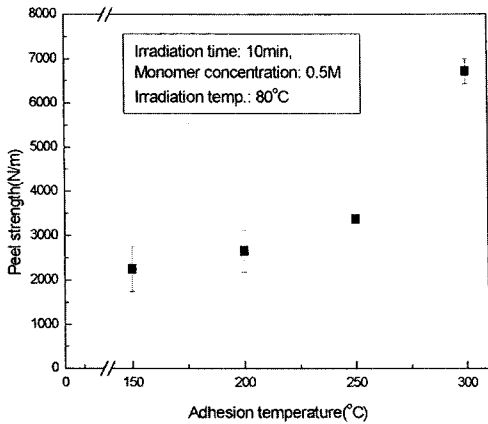
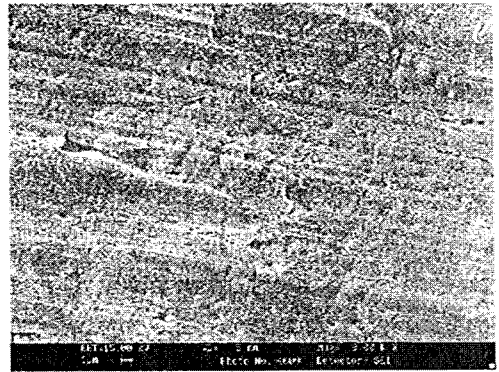


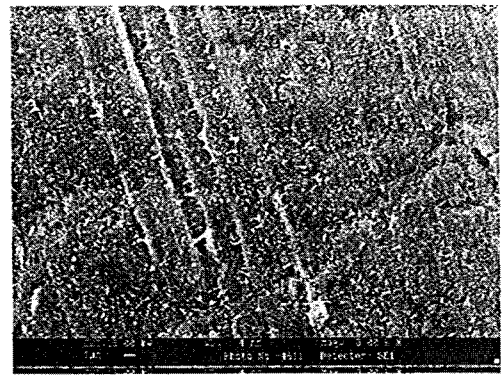
Figure 6. Effect of adhesion temperature on the peel strength.

을 나타내었다. Al과 LDPE의 라미네이션은 대기 상에서 이루어졌다. 따라서 고온에서는 LDPE의 산화반응이 보다 많이 발생하여 LDPE 표면에 극성기의 농도를 높이는 역할을 하게 되며, 이는 Al과의 접착력을 향상시키는 역할을 하는 것으로 판단된다.¹¹

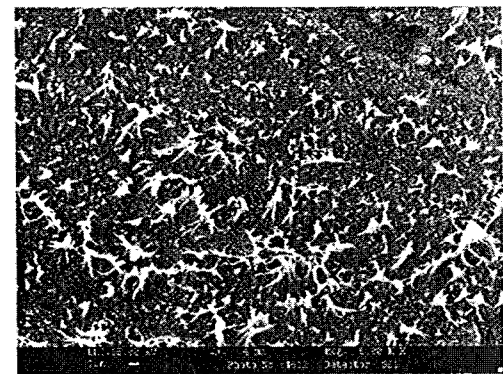
Al/LDPE 접착에 대한 Al의 표면처리 효과를 살펴보기 위하여 Al을 황산/sodium dichromate 용액으로 처리하였다. Figure 7은 Al/LDPE 라미네이트의 T-peel실험 후 Al 표면을 SEM으로 분석한 결과이다. (a)는 표면을 처리하지 않은 Al/LDPE (b)는 표면처리 하지 않은 Al/LDPE-g-AAc (c)는 황산/sodium dichromate 용액으로 표면을 산화시킨 Al/LDPE-g-AAc의 경우를 나타내고 있다. (a)의 경우 T-peel실험 후의 Al 표면이 매우 깨끗함을 알 수 있는데 이는 Al과 LDPE의 접착이 매우 불량함을 의미한다. 반면 LDPE-g-AAc/Al의 경우 LDPE 박리 후 Al 표면에 소량의 LDPE가 부착되어 있음을 알 수 있으며 LDPE-g-AAc/표면처리 Al의 경우 보다 많은 LDPE가 표면에 존재함을 알 수 있다. 이러한 현상은 각각의 접착력과 깊은 관계를 나타내고 있는데 표면처리 Al/LDPE-g-AAc의 경우 반응온도 80°C, UV 조사시간 10분인 경우 4400 N/m의 접착력을 나타낸 반면 Al/LDPE-g-AAc의 경우 2730 N/m를 나타내어 Al의 표면처리에 의해 많은 접착력 차이가 존재함을 알 수 있었다. 이는 산화에 의한



a)



b)



c)

Figure 7. (a) SEM photographs of delaminated Al surface of LDPE/untreated Al, (b) modified LDPE/untreated Al (c) and modified LDPE/treated Al.

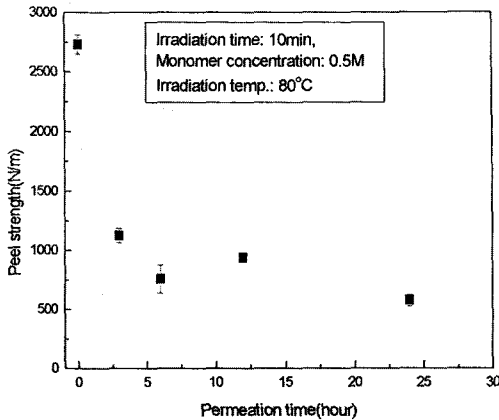


Figure 8. Effect of acetic acid on the peel strength of LDPE-g-AAc/Al.

Al 표면의 극성기와 LDPE-g-AAc간의 반응과 Al 표면이 거칠어져 발생하는 기계적 결합이 복합적으로 발생하여 접착력의 증가를 초래한 것으로 생각된다.

Figure 8은 LDPE-g-AAc/Al을 아세트 산에 함침한 후 시간에 따른 접착력 변화를 나타낸 것이다. 접착력은 초기 2시간 동안 급격히 감소하였으며 5시간 이후에는 LDPE/Al과 같은 낮은 접착력을 나타내었다. Olafsson 등은 LDPE를 통한 아세트 산의 침투로 LDPE/Al 접착의 경우 2일 이내에 delamination이 발생한다고 보고하였으며 이는 아세트 산이 침투하여 LDPE-Al 계면에 축적되어 약한 boundary layer를 형성하기 때문으로 설명하였다.¹²

IV. 결 론

UV를 조사하여 LDPE에 극성기를 지닌 아크릴 산을 그래프트한 후 Al과의 접착력 변화를 살펴 보았다. 또한 AAc의 그래프트 양은 UV 조사시간이 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타내었으며 이는 XPS의 O1s/C1s 비의 증가와 접촉각의 감소로부터 확인할 수 있었다. AAc가 그래프트된 LDPE의 경우 Al과의 접착력이 순수한 LDPE에 비하여 약 30배 정도 향상됨을 알 수 있었으며 이는 AAc의 그래프트에 의해 LDPE 표면에 극성기가 많이 존

재하였기 때문이다. 황산/sodium dichromate를 이용한 Al 표면처리는 LDPE와의 접착력을 향상시키며 특히 LDPE-g-AAc와의 접착력은 LDPE와의 접착력에 비하여 약 2배 증가하였다. 이는 Al 표면과 AAc의 화학적 결합과 함께 기계적 결합이 증가하기 때문으로 판단된다. LDPE/Al 라미네이트를 아세트산에 일정시간 함침한 후 접착력을 측정할 결과 아세트산은 짧은 시간에 LDPE/Al의 LDPE를 통과하여 Al-LDPE 계면에 축적되어 박리를 유도하였다.

참고 문헌

1. M. H. Hansen, M. F. Finlayson, M. J. Castille and J. D. Goins, *Tappi J.*, **76**, 171 (1993).
2. H. J. Sultan and E. M. Sorvik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1183 (1989).
3. F. M. Hammond and M. H. Hansen, *Tappi J.*, **74**, 232 (1991).
4. C. G. Golander and B. A. Sultan, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **22**, 125 (1988).
5. G. D. Davis, T. S. Sun, J. S. Ahearn and J. D. Venables, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1807 (1982).
6. M. A. Schroeder, B. R. Harte, J. R. Giacini and R. J. Hernandez, *J. Plastic Film and Sheeting*, **6**, 232 (1990).
7. Z. N. Charara, J. W. Williams, R. H. Schmidt and M. R. Marshall, *J. Food. Sci.*, **57**, 963 (1992).
8. T. J. Nielsen, I. M. Jagerstad, R. E. Oste and B. O. Wesslen, *J. Food Sci.*, **57**, 490 (1992).
9. J. J. Yu and S. H. Ryu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1733 (1999).
10. B. Mattson, B. Stenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1247 (1993).
11. S. S. Pesetskii, B. Jurkowski and A. I. Kuzakov, *International J. Adhesion and Adhesives*, **18**, 351 (1998).
12. G. Olafsson, I. Hildingsson and B. Bergenstahl, *J. Food Sci.*, **60**, 420 (1995).