

라미네이팅 필름의 코로나 처리 효과와 주사 전자현미경을 이용한 해석

김종규[†], 김양평

주식회사 지엠피

(2008년 4월 15일 접수, 2008년 5월 30일 최종 수정본 접수)

The Effect of Corona Treated on Laminating Film and Its Analytical Study by SEM

Jong-Gyu Kim[†], Yang-Pioung Kim

GMP Co., Ltd.

(Received 15 April 2008, in final from 30 May 2008)

Abstract

Studies were carried out the phenomenal observation on the effect of corona treated hotmelt laminating film in process of manufacture by 2 kinds of experiments.

These are as follow:

1) In order to verify the treatment reducing value of dynes and dynes durability with the lapse of time, it was checked dynes of a pair of 4 bar discharge electrode with 9 one for 144 hr., and it show results that 9 bar discharge electrode has higher initial dynes as well as keep up 48 dynes durability long than 4 one.

2) Drawn an inference from 3 actions -Chemical-Physical-Mechanical, on laminating film in terms of SEM's observation that are the adhesive status in boundary of corona treated base film, extrusion coating hotmelt layer, and configuration of hotmelt surface after corona treated. In tandem system, EVA layers adhesion keep its stability without corona discharge treatment.

Keyword : corona, hot melt laminating film, SEM, extrusion coating

1. 서 론

라미네이팅용 플라스틱계 필름 소재로써의 폴리올레핀계 수지는 화학구조상 극성기가 적고, 결정화도가 높기 때문에 인쇄잉크나 hot melt 접착제의 접착이 어렵다. 이 때문에 미리 대상 수지 표면을 전 처리하여 화학적, 물리적으로 변화시켜 친화성을 향상시키는 연구 등이 지속되고 있다. 원리에 관한 것은 아직도 추론하고 있는 수준이나 인쇄적성이나 접착성이 개선된다는 것은 주지로 알려져 있다.

라미네이팅 분야에서 주로 사용되는 베이스 필름과 hot melt 수지의 라미네이팅용 베이스 필름들은 폴리에틸렌 기를 근저로 하여 중합 특성에 따라 물성 특성 다르게 나타난다. 이를 기초적 구조도로 도색해 보면 Fig. 1과 같고, 필름 소재별 표면장력을 갖는다. 소재별로 볼 때 Table 1과 같이 각 수지 기재에 따라 코로나를 처리하지 않은 미처리 필름 표면의 젖음성 (wettability) 즉, 표면장력이 다르다.¹⁾²⁾ Nylon, PET와 같이 표면장력이 높은 것은 미처리에서도 잉크적성을 조절하면 인쇄는 가능한 편이나, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌은 여러 플라스틱 기재중 가장 표면 에너지가 적어서 이들 접착특성을 개선하기 위하여 표면 처리로 표면장력을 높여주지 않으면 인쇄잉크의 접착이나 hot melt 압출 코팅이 곤란하다.^{3)~5)}

표면 처리의 목적은 표면의 젖음성을 향상시켜서 용제, 접착, 코팅 그리고 압출코팅의 접착 능을 높이는데 있다.

대부분 라미네이팅 소재들은 압출물의 접착 촉진을 위해 전처리가 필요한데, 방법의 선택은 소재의 형태와 필요한 접착정도에 따르겠으나 일반적으로 아래 방법들이 사용된다.⁶⁾

1. 코로나 처리법(corona discharge treatment)
2. 직염법(direct flame impingement)
3. 화학적 프라이머 코팅 처리법(chemical priming)
4. 산(acid)부식 또는 플라즈마법

이 중에서 본 연구의 관찰 대상으로 한 코로나 방전 처리법은 절연시킨 전극과 접시킨 유전체를 사이에 고주파, 고전압을 가하여 공기를 절연 파괴할 때 코로나 방전이 발생하게 되며, 이 코로나 방전중에 필름을 통과시킴으로써 필름 표면이 처리된다.

코로나 처리를 하는 과정 중에 화학적으로는 필름 표면층에 코로나 방전 처리를 하면 전자가 충돌하게 되고, 이때의 전자에너지에 의해서 탄소와 수소의 결합을 부분적으로 파괴하여 CH_2 기의 쇠가 분열하면 한쪽은 CH_3 의 말단 부를 갖고, 다른 한쪽은 CH 분자로 되어 2가의 원자가를 가지는 라디칼이 생성 되면서, 환원성이 강한 오존(O_3)도 발생한다. 라디칼 부분과 오존이 결합하여 carboxyl기를 형성하고, 한편으로는 필름 표면에 다량의 전자가 충돌하면 전기적 이온화도 일어나 물리적으로는 코로나 방전을 행함으로써 필름

표면에 전자가 충돌한 때의 에너지에 의해 충돌한 부분이 용융하고, 미세한 요형(凹形)이 필름 표면에 만들어진다. 이들 라디칼은 자연적으로 극성기를 갖게 되고 발수성이 없게 된다, 물론 필름 표면의 요철형은 발진기의 종류, 출력 주파수, 파형에 의하여 형상이 다르게 된다.

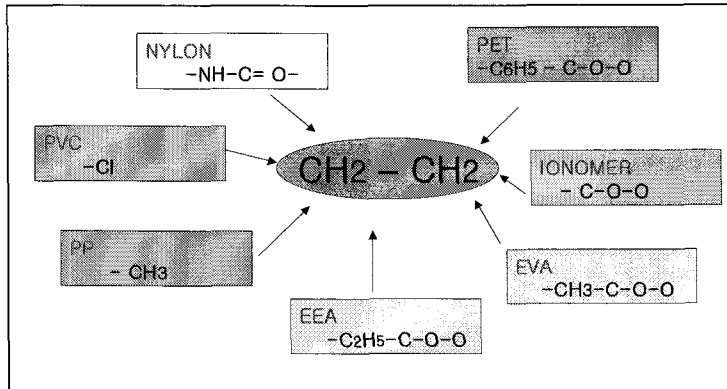


Fig. 25. The basic structure of non-polarity polymer using for laminating film.

Table 1. Surface Tension of Polymer Sheet [γ_c (Dyne/cm)]

Basic Materials	γ_c
Poly Methacrylic Ester Of ϕ' -Octanol	10.6
Poly Hexa Fluoro Propylene	16.2
Poly Tetrafluoro Ethylene	18.5
Poly (Vinylidene Fluoride)	25
Poly Trifluorochloro Ethylene	31
Poly(Vinylidene Chloride)	40
Poly(Hexamethylene Adipamide)	46
Poly(Methylmethacrylate)	39
Ionomer	38
Polyethylene	31
Polystyrene	33
Poly(Vinylalcohol)	37
Poly(Ethylenetetraphthalate) (PET)	43
Poly (Vinylchloride)	39
Polyamide(Nylon)	42

코로나 처리한 폴리이미드 표면에 카르복실기 및 산소를 함유한 극성관능기가 발달하여 표면에너지의 극성요소가 증가한다는 것과 코로나 처리는 물질의 표면만을 처리함으로써 고분자 표면에 형성된 산소를 함유한 관능기들이 시간이 경과됨에 따라 고분자의 벌크 안쪽으로 이동하면서 재배열되어 소수성이 증가됨으로 극성기 요소가 감소한다고 보고된 바도 있다.^{7),8)}

이 처럼 표면 처리한 필름의 표면은 활성화한 불안정한 상태로 되기 때문에 항상 안정한 상태로 되려는 경향이 있다. 이 때문에 처리 효과는 처리 직후로부터 시간이 경과함에 따라 서서히 저하되어 기재가 가지는 표면장력의 근처까지는 아니더라도 일정한 수준까지 떨어진다.

일반적으로 PE, PP필름 처리에 따라서 적정 처리를 한 경우는 처리 직후로부터 1일에 1.5~2dyne/cm 경시 변화가 생긴다. 보관 상태가 양호하다면 1~2개월은 표면 상태가 안정하다는 보고가 있다.⁹⁾ 또한 대상 소재의 표면이 액체에 의해 적합한 젖음성을 가지려면 플라스틱의 표면 에너지는 액상의 표면장력은 보다 높아야 한다. 이상적으로는 플라스틱의 표면 에너지는 용제 또는 액상의 표면장력 보다 7~10dyne/cm 높아야 한다고도 보고된 바 있다.¹⁰⁾

고객에게 만족스러운 제품을 확실하게 제공하기 위하여 생산자는 초기 코로나 처리 수준을 보다 높이기를 바라나 초기 수준을 높이면 그 후 더 큰 감소를 가져옴으로 이것은 적당한 해법이 아니다. 높은 수준의 코로나 처리 수준으로 시도하는 것은 공급자에게 문제를 야기하고, 가끔 최종 소비자에게 떨어지는 품질을 주는 결과도 가져온다.

아주 높은 처리 수준은 친수성을 갖는 극성기를 만들어 과도한 물을 흡수함으로써 오히려 소재 표면의 접착 층을 감소하는 원인을 야기하며, 처리가 과도하면 대부분 표면소재에 적합한 접착을 유지하지 못하는 저분자량을 만들 수도 있다.¹¹⁾

물론 압출코팅에서 소재와 압출물 사이의 접착강도는 라인 속도, air gap, 그리고 용융 산화도에 영향을 미치는 압출물 온도, 코팅 중량 그리고 MI값 증가에 크게 의존하여 높이기도^{12),13)} 하지만 본 연구에서는 코로나 처리를 하되 필름의 코로나 처리 방식을 전극 수에 두고 동일 운전조건에서 방전했을 때 변화된 방전량이 어떻게 표면장력의 변화속도와 지속성을 가지는가를 ASTM standard D2578에 의거 dyne test 방법으로 실시간 측정하여 평가하고, 라미네이팅 필름의 처리 과정에서 나타나는 코로나 처리 효과의 3가지 기능 즉, 플라스틱 비극성기를 개질함으로써 생기는 극성기가 접착강도를 증가하는 경우의 화학적 현상, 고주파로 인한 표면의 요철면 발생으로 비표면적이 증가하는 측면의 물리적 현상, 플라스틱 표면의 이물질 제거 효과면에서의 기계적 작용이 있음을 가정하고 이를 주사 전자현미경의 chamber열로 인한 수지의 뒤뜰림과 응축하는 성질을 이용하여 각층 계면간의 결합관계를 관찰, 촬영하여 사실적 작용 현상을 해석, 증명하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 시료

본 실험에 사용한 공시 시료는 hot melt 라미네이팅용 필름을 대상으로 50 μ m 두께의 폴리에스테르(PET) 필름을 base로 하고 이에 코로나 처리와 primer 코팅을 한 것에 에틸렌비닐아세테이트(EVA)의 VA함량 차이를 두고 Tandem 압출기에서 1차(20 μ m)와 2차(30 μ m)를 압출 코팅하고, 외면의 EVA층에 코로나 처리를 하여 라미네이팅 필름의 시료로 하였다. 공시 시료의 물성은 Table 2와 같다.

Table 2. Properties of Base Materials

Species	Values		Remarks
PET	Tensile Strength	MD(kg/mm ²)	27.0
		TD(kg/mm ²)	26.0
	Heat Shrinkage (150 $^{\circ}$ C, 30min.)	MD(%)	1.6
		TD(%)	1.7
Melting Point, $^{\circ}$ C	260		
Glue (EVA)	Cas No.	24937-78-8	
	Melting Point, $^{\circ}$ C	88	
			VA Contents 5%, 15%

* VA : Vinyl Acetate

2-2. 실험 방법

2-2-1. T-die 압출

본 실험에 이용한 라미네이팅 필름의 시료는 Tandem기의 아래 조건으로 실시하였다.

Table 3. The Formulation of Laminating Film

Items	Condition
Nip Pressure	6 kgf
Chill Roll Mesh	150 mesh
Surface Temperature Of Chill Roll	20 $^{\circ}$ C
Ozone	5 Flow / 200 kV
Primer Coating Weight (On Dry)	1~1.2g /m ²
Line Speed	100 m / min.
Dies Temperature	Average 270 $^{\circ}$ C

2-2-2. 코로나 처리

코로나 처리 후의 표면장력 경시 변화와 계층 간의 접착에 있어서 현미경 측정 분석을 위해 2가지 조건에서 2종의 시료를 사용하였다.

(1) 제 1시료

방전 전극봉 수가 dyne 경시변화에 미치는 영향검토용 코로나 경시변화 측정은 전극의 배열 수가 전하의 분포에 미쳐 시간의 경과에 따라 dyne수가 변화하는 정도를 관찰하기 위하여 표면장력 전극의 세기를 아래의 기준으로 처리한 것을 실온 조건에서 ASTM standard D2578에 의거 dyne를 측정하였다.

본 실험에 사용한 시료 1의 경우, 초기 표면장력이 52dyne인 PET를 1 roll에서 1차측 PET와 2차측 EVA층에 aluminium metal(bar 폭 2.5mm, bar 간격 10mm) 4극의 코로나 처리를 했다. 이때 setting 조건은 입력전압이 AC220V, 출력전류가 DC 15.0A이었다.

또한 시료 2의 경우, 초기 표면장력이 54~56dyne인 PET를 1 roll에서 1차측 PET와 2차측 EVA층에 aluminium metal(bar 폭 2.5mm, 전극봉 간격 10mm) 9개 전극의 코로나 처리를 했으며, setting 조건은 입력전압이 AC 220V, 출력전류가 DC 17.5A이었다.

Dyne 측정방법은 T-die 1, 2호기에서 압출된 roll을 원단상태로 자연(상온) 방치하고, 1일을 기본 단위로 하여 dies zone별로 EVA층의 표면장력의 변화값(dyne/cm)을 측정하여 평균값으로 표시하였다.

(2) 제 2시료

필름층간 접착 현상과약용으로 필름의 층간별 heat seal성을 확인하기 위한 시료는 최적의 조건으로 1차, 2차 코로나 처리를 하였다. 먼저 1차 처리는 표면장력이 52dyne인 PET층에 ceramic 9극으로 10~12kW, 2차 처리는 표면장력이 52dyne인 EVA층에 ceramic 9극으로 10~12kW로 각각 처리하였다.

2-2-3. Hot melt 라미네이팅 필름의 구조

Hot melt 라미네이팅 필름의 기초 소재 원단은 PET로 하고 원단 1면에 코로나를 처리하고, primer 코팅을 한 다음 1차 EVA층을 압출코팅하고, 그 위에 EVA를 코로나 처리 조건 없이 2차 압출코팅한 필름의 최종 EVA외면에 코로나 처리를 하여 피막의 표면장력이 경시변화 하는 dyne 측정 시료로 하였다. 이때 라미네이팅 필름의 구조는 Fig. 2와 같았다.

2-2-4. Primer 선정

본 실험에 사용한 Primer는 PET와 EVA의 접착성을 고려하여 1액형 isocyanate계 anchor제(Mica A-131-X)를 제조건의 비율로 조제하여 코팅하였다.

2nd corona treatment	
2nd EVA layer	37 μ m
1st EVA layer	38 μ m
Primer coating	
corona treatment	
base film (PET) XG 545	50 μ m

Fig. 2. Hot melt laminating film composition.

2-2-5. Dyne 변화 측정

2-2-3항의 2차 EVA층 표면에 2차 코로나 처리 단계에서 코로나 전극봉이 4개인 것과 9개인 것을 각각 방전 조사하여 대기중에 방치하고, 시간별 dyne의 변화 관계를 WAKO wetting tension test액(화광 순약 공업, 일본)으로 ASTM standard D2578에 의거 dyne를 측정하였다.

2-2-6. 주사 전자 현미경에 의한 관찰

시료를 Tomson cutter로 단면 재단한 것을 알루미늄 판위에 도전성 카본 양면 점착 테이프를 접착하고, 시료를 Automatic Sputter Coater E 5200 C로 18mA, 220 sec. 조건에서 Au코팅하였고, 주사현미경(scanning electron microscope) HITACHI S-3200N을 이용하여 가속전압 15kV, 시료 경사각 0~15 °의 조건하에서 조정하여 단면, 경사면 그리고 EVA층 평면에 관하여 2차 전자상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. EVA 코로나 처리면의 표면장력 변화

전류의 주파수는 필름에 근본적으로 코로나 처리 수준을 결정짓기 위한 전력(Watt)수의 응용¹²⁾일 것이나 본 연구에서는 전류의 세기를 고정하고 코로나 처리 효과를 비교한 것으로 Fig. 3은 4개 bar의 알루미늄 전극, Fig. 4는 9개 bar의 알루미늄 전극으로 코로나 처리를 한 다음, 140일간의 기간을 두고 표면장력이 감소하는 경향을 dyne로 나타낸 것이다.

거의 동일한 조건에서 코로나 처리를 할 경우 전극 수에 따라 초기 dyne로부터 라미네이팅 접착 가능 범위의 40dyne 수준까지의 변화정도가 측정되었다. 코로나 처리 초기 값은 52dyne에서 5일 만에 48dyne로 8%, 20일 후 11.5%, 45일 후 15%, 140일에 40dyne

으로 23%로 감소하고 이 후 38dyne 수준으로 떨어졌다. 특징적으로는 시간이 경과에 따라 초기의 급격한 감소 이후에는 2개월 동안 10~20일에 약 2dyne씩 계단식으로 표면장력이 지속적으로 감소하는 현상을 나타내며, 130일까지는 42dyne 수준을 지속하는 시간이 좀 더 길게 유지하는 현상을 나타내었다.

반면에 Fig. 4에서는 초기 값이 55dyne로 7일 만에 52dyne로 5.5%, 20일 후 12% 감소하며, 이기간 동안은 Fig. 3에서 나타나는 것과 같은 계단식이 아니라 시간에 따라 일정률로 완만하게 감소하다가 이후 48dyne 수준에서 긴 시간을 유지하는 것으로 나타났다. 4개의 전극 수나 9개의 전극수로 처리한 것 공히 20일 경과 후의 표면장력 감소율은 12% 수준이나, 9개의 전극수로 처리시 dyne는 2정도 높은 상태이고, 4개의 전극 수의 것이 40dyne 떨어지는데 반하여, 9개의 전극 수는 이후 48dyne를 유지시간이 길다는 점에서 표면처리 효과의 차이가 커진다는 것을 알 수 있다.

동일 세기로 방전할 경우 전극이 적게 배치되면 전류세기의 분산도가 적어지고, 전극이 강한 부분으로 일부 코로나 전계가 흐를 수 있어 방전 부분의 분포는 더욱 거칠게 나타나고, 방전 받은 외의 여면은 방전시 발생하는 오존의 영향으로 초기에는 dyne가 높게 나타나나, 실질적으로 방전 받은 곳이 적은 관계로 시간경과 후의 표면장력은 떨어지는 것으로 추정된다.

그러나 전극을 보다 많이 배치하면 전극 면적이 넓어진 효과로 동일 세기의 전류 상에서 보다 고른 방전 부분의 분포를 갖게 되어 표면장력이 고르게 나타나는 것으로 사료된다. 이는 일반적으로 발진 주파수가 낮은 경우는 전극면적을 넓히고, 발진주파수가 높으면 전극면적을 낮추¹⁵⁾는 운전기준으로 볼 때 동일 세기에서는 극수 증가로 인한 방전부분 고밀도화가 표면장력의 효과의 수명 연장방안으로써 유리함을 확인하였다.

또한 코로나 처리 표면장력이 떨어져 가는 양은 필름의 형태, 처리 수준, 처리기 종류 그리고 시간에 따른다. 한 연구에 의하면 압출코팅 사례에서 처음 코로나 처리 후 처음 9일만에 1~7% 떨어지고 처리 후 30일이 지나면 32~38% 소멸 했다^{16),17)}는 보고와는 다른 결과를 나타냈다.

를 권취 상태로 감겨있는 제품의 자연적인 숙성으로 코로나 처리효과는 감소되는데 이는 코로나 처리중 형성된 라디칼의 감퇴로 인하는 것으로 설명하고도 있다.^{18),19)}

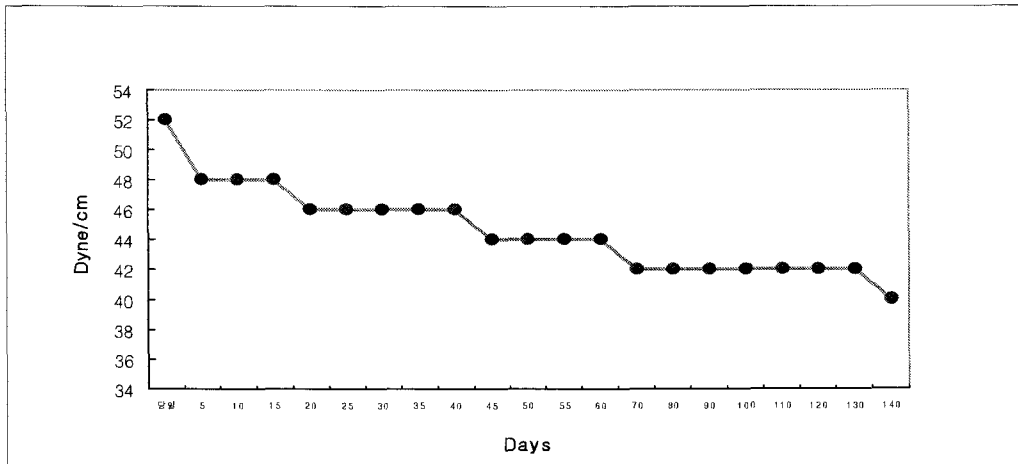


Fig. 3. Reduce value of surface tension(dynes) after corona treatment in the case of 4P metal electrode.

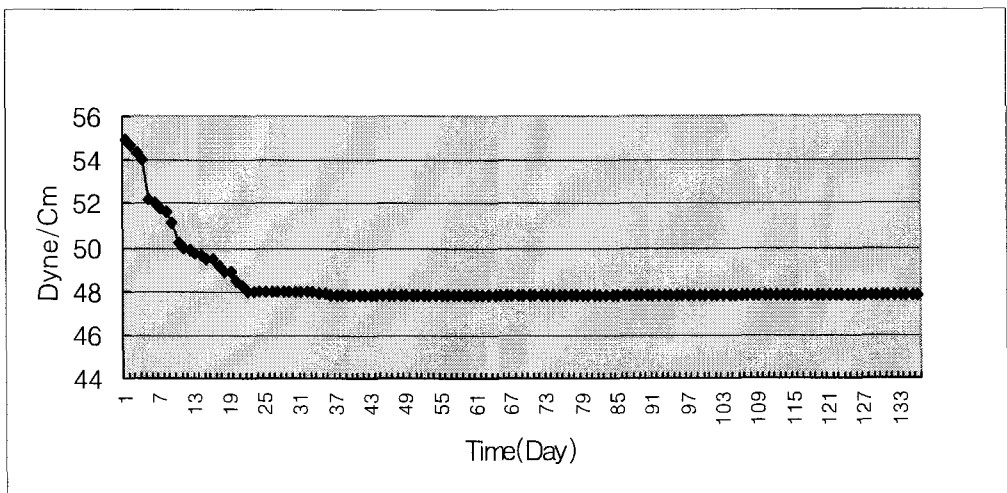


Fig. 4. Reduce value of surface tension(dynes) after corona treatment in the case of 9P electrode.

3-2. 코로나 처리 효과에 대한 주사 전자현미경 관찰 해석

Fig. 5~10은 코로나 처리로 인한 필름의 구조적 개질 형상을 확인하기 위하여 라미네이팅 필름의 hot melt층인 EVA 표면에 대한 코로나 방전 분포와 방전 충돌된 부위를 단면 재단하여 주사 전자현미경으로 촬영하여 관찰한 사진이다.

3-2-1. 라미네이팅 필름 hot melt 표면층의 코로나 방전 후 현상 관찰

Fig. 5는 라미네이팅 필름의 hot melt 표면층에 코로나 처리한 것을 90배 확대하여 촬영한 것이다. 표면은 코로나의 방전으로 인하여 EVA 층막이 산화되고 변형되어 흰 반점 형태로 층막에 방전세기가 미치는 밀도에 따라 크고 작은 돌기가 부푼 상태들로 불규칙하게 산재되어 있음을 보여주고 있다. 또한 Fig. 6은 Fig. 5를 1200배로 확대한 것으로 압출 형성된 EVA 수지코팅 층은 직조형태의 피막 상태로 나타나며, 코로나 방전으로 인하여 돌기 표면 부분들이 일그러지고, 산화된 작은 흰 반점들이 산재하고 있음을 보여 주고 있다. Fig. 7은 Fig. 5의 피막을 200배로 확대하여 10° 기울기로 관찰한 것으로 방전으로 인한 크고 작은 그리고 깊고 얇은 함몰부와 융기부분들이 전면에 분포되어 있음이 확인된다. Fig. 8은 Fig. 5의 피막을 600배로 확대하여 15° 기울기로 관찰한 것으로 방전으로 인한 크고 작은 부풀어 오른 융기부분들이 전면에 분포되어 있음이 확인 된다.

Fig. 5~Fig. 8까지 보면, 코로나 방전으로 EVA층을 처리함으로써 코로나 방전 활성 영역에서 발광영역이 선전극 주위의 극히 좁은 영역에 국한되는 점과 대향 전극으로 향하는 전류경로가 번개에서 보는 것처럼 streamer상으로 방전되며 불안정하게 흔들리¹⁸⁾는 현상으로 표면이 크고 작은 함몰부와 융기 부분들이 생겨 비표면적이 넓어지고, 방전을 받은 부분에서 강하게 산화가 발생하는 현상들을 확인할 수 있다. 또한 이런 결과로써 라미네이팅 필름에 있어서 접촉 면적이 넓어져 상대적으로 접착력이 강화되는 효과 즉, 물리적 측면의 효과를 얻을 수 있음을 예측할 수 있다.

3-2-2. 라미네이팅 필름의 단층 구조 관찰

Fig. 9는 Fig. 8의 융기된 한 곳을 단면으로 단재하여 1,800배로 확대하여 관찰한 것으로 방전으로 인한 함몰부와 주변의 돌기부분이 확인된다.

Fig. 10은 Fig. 8의 융기된 또 다른 곳을 단면으로 단재하여 4,000배로 확대하여 관찰한 것으로 방전으로 인한 함몰부의 산화 및 파단현상이 확인된다.

Fig. 9, 10에서 함몰부는 물론이고 일부의 융기된 부분(Fig. 8에서 긴 길이 60 μ m)에서도 수지 내면에는 함몰부(깊이 5 μ m)가 있어 코로나의 방전으로 인하여 표면이 파괴되고 파단 되는 형태의 요형(凹形)화로써 비표면적이 넓어지고, 절단된 부분들의 라디칼 형성과 산화 개질로 인한 화학적 결합을 유추할 수 있다.

3-3. 라미네이팅 필름의 계면 접착성 관찰

Fig. 11~Fig. 17은 라미네이팅 필름 계면의 접착관계를 관찰하기 위하여 베이스 필름과 hot melt 접착, hot melt층과 hot melt 접착, 코로나 무처리 PET면에서의 hot melt 접착층에 관하여 관찰하였다.

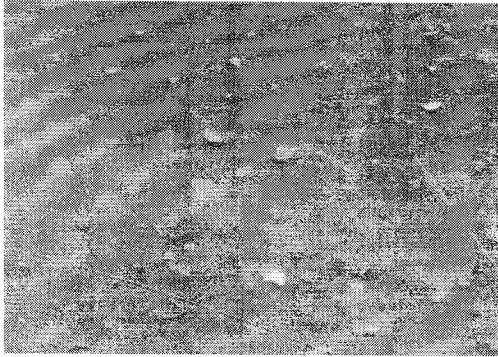


Fig. 5. EVA surface after corona discharge treatment. Magnified X90.

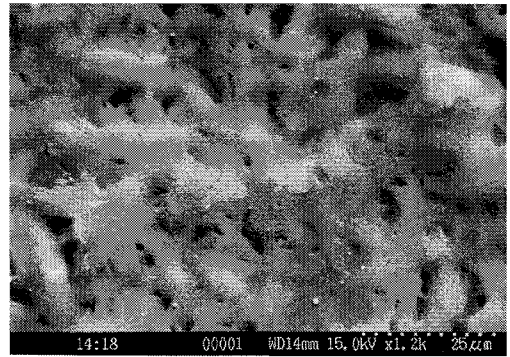


Fig. 6. EVA surface after corona discharge treatment. Magnified X1200.

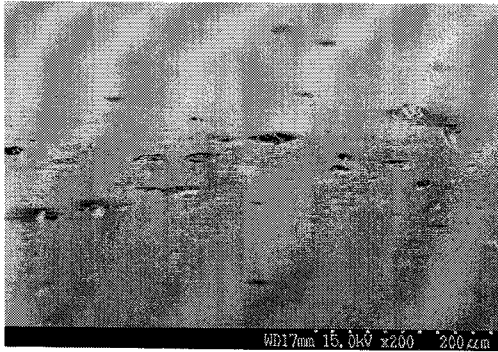


Fig. 7. Prominence and depression surface by corona discharge treatment. Magnified X200.

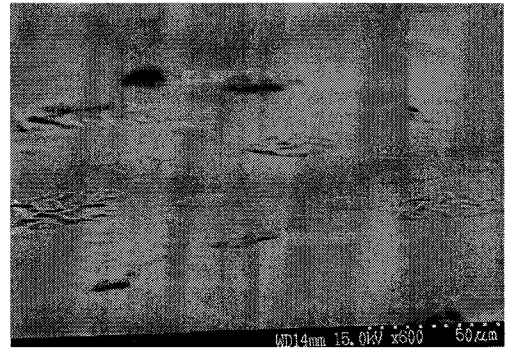


Fig. 8. Increased the specific area by corona discharge treatment. Magnified X600



Fig. 9. A cross section to cut a hole by corona discharge treatment. Magnified X1,800.



Fig. 10. A cross section to cut a hole by corona discharge treatment. Magnified X 4,000.

3-3-1. 베이스 필름(PET)과 EVA 접착성

Fig. 11은 라미네이팅 필름의 단면을 절단한 것으로 PET층과 1, 2차 EVA층의 구조로 되어 있다. Fig. 12는 Fig. 11의 단면을 SEM의 시료실(Chamber) 안에서 전자빔을 쏘 때 열전자로 인하여 열이 발생하는 것을 이용하여 측정한 것으로 PET층과 1차 EVA층이 열로 비틀어지고 응축되려는 힘이 생겨 계면이 벌어질 때 코로나 방전 파가 직접 닿지 않은 부위는 접착이 약한 것에 대비되어 코로나 방전 파를 맞은 점들에서는 수지가 강하게 접착이 이루어져 부분마다 늘어나는 성상을 보인다. Fig. 13은 Fig. 12를 열을 받는 상태에서 5분 후의 PET층과 1차 EVA층이 보다 더 왜곡된 형상으로 코로나 방전 파를 맞은 내면의 점들에서도 수지가 당겨져 늘어나는 성상이 보인다.

Fig. 11~13까지에서 Fig. 11의 라미네이팅 필름의 단면에 대하여 PET와 EVA층 계면간의 수지의 접착부위는 코로나 파를 맞은 점들에서 강하게 이루어진다는 것을 확인할 수 있었고, 이들은 주사 전자현미경 chamber안에 발생하는 열에 의한 비틀림과 응축시 수지가 이들 점에서 늘어나는 성상으로부터 접착 상태를 확인하는 방법으로 활용할 수 있을 것이고, 늘어나는 성상들은 코로나 방전의 분포 밀도가 높아야 더 효과가 있음을 시사하고 있다.

3-3-2. Hot melt층 계면 접착성

Fig. 14는 Fig. 12의 압출 1차 층 EVA에 코로나 처리 없이 2차 EVA층이 접착된 계면을 2,000배 확대한 것이다. 또한 Fig. 15는 Fig. 14 상태를 5분 더 열을 준 상태에서 수지가 응축 왜곡하는 형상을 3,000배 확대한 것이다. 계면이 열을 받는 상태에서 PET층과 1차 EVA층은 계면이 왜곡하는 힘으로 수지가 당겨져 늘어나는데 비해 EVA와 EVA층의 직접 접착한 계면은 거의 벌어지지 않고 안정되게 접착성을 유지하는 것으로 확인되었다. 이것은 Tandem기에서 압출 1차층을 형성한 위에 2차 EVA 압출층이 열용융 상태에서 냉각롤 상에서 압착되어 계면의 접착이 이루어지면 동질의 물성이 한 결합체를 이루어 다른 처리 없이도 계면간의 접착성은 안정되게 유지되고 있음을 확인 할 수 있다.

3-3-3. 코로나 무처리시의 계면 접착성

Fig. 16은 코로나 무처리 PET면에 압출 1차, 2차층이 EVA 코팅된 필름을 단면 절단한 계면이 Fig. 12와 같은 방법으로 층이 분리된 상태를 1,000배 확대한 것이다. Fig. 17은 Fig. 16 상태를 5분간 더 열을 준 상태에서 수지가 응축 왜곡하는 형상을 1,000배 확대한 것이다. PET면에 코로나를 처리하지 않았을 때, PET와 EVA 계면에서의 접착성이 약함은 물론 코로나 방전의 경우처럼 열을 받는 상태에서도 PET층과 1차 EVA층이 왜곡하는 형상으로 수지가 당겨져 늘어나는 성상이 없음을 나타내 비극성상에서의 hot melt 수지 접

착력을 위해서는 코로나 방전 처리와 Primer 코팅효과가 계면 접착의 주요한 역할을 하고 있음을 보여주고 있다.

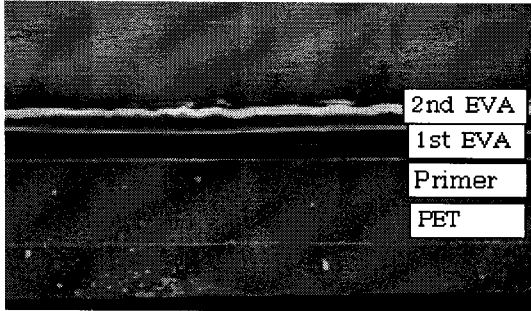


Fig. 11. A cross section to cut laminating hot melt film. Magnified X1800.

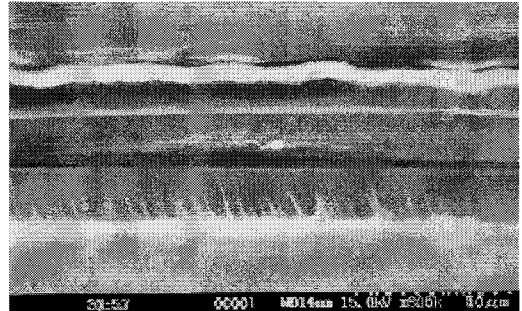


Fig. 12. A gap widens between PET and 1st EVA layer by generated heat in SEM. Magnified X 3050.



Fig. 13. A gap widens by generated heat in SEM as more time passes on Fig. 9. Magnified X3500.

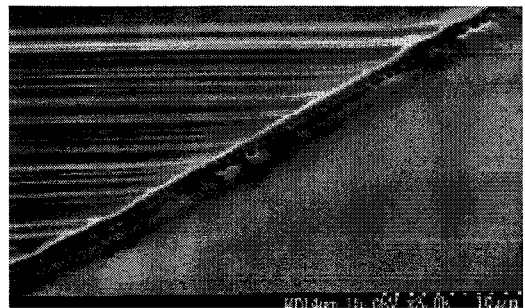


Fig. 14. A cross section which adhere 2nd EVA layer to 1st EVA layer. Magnified X2,000.

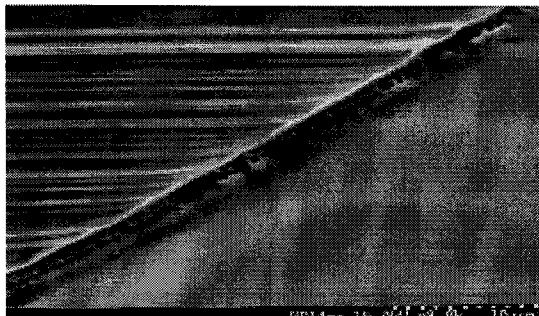


Fig. 15. A cross section which adhere 2nd EVA layer to 1st EVA layer as more time passes on Fig. 11. Magnified X 3000.



Fig. 16. A cross section which is not corona treatment on PET film. Open widen status by heat. Magnified X1,000.



Fig. 17. A gap widens by generated heat in SEM as more time passes on Fig. 15.

4. 결 론

Hot melt 라미네이팅 필름 제조에 있어서 코로나 처리가 미치는 영향을 2가지 방법으로 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 코로나 bar의 방전 전극(electrode)수를 다르게 구성하여 코로나 방전의 효과가 경시 변화되는 경향과 구간별 표면장력이 지속되는 관계를 확인하기 위해 144시간 동안 dyne를 측정 관찰한 결과, 4전극 수보다는 9전극 수 구성이 초기 dyne도 높고, 48dyne에서의 지속 기간이 길어짐을 확인하였다. 또한 4 전극수의 경우 dyne 감소가 단계적으로 지속되는 것은 코로나 방전의 밀도와 관계하여 약한 결합기와 코로나 처리 중 생긴 오존 반응 면의 감소로 원인하는 것으로 사료된다. 4전극 수와 9전극 수의 경우 공히 20일 경과 후, 12% 수준으로 젖음성이 감소하나 이후 9 전극 수의 경우 dyne 감소는 거의 없는 것으로 나타났다.
2. 코로나 처리한 베이스 필름과 압출 hot melt 수지코팅 계면사이의 접착 형상, hot melt층 표면의 코로나 처리 후의 형상에 대하여 주사 전자현미경 chamber안에 발생하는 열로 인하여 수지층이 비틀리고 응축되는 성질을 이용해서 계면사이를 벌어지게 하는 방법으로 관찰하여 화학적, 물리적, 기계적 작용의 3가지 기능을 확인하였다. 화학적 결합성 관찰에서는 PET와 EVA층 계면의 코로나 방전 점들에서 강한 결합을 하여 열로 인하여 계면의 수지가 늘어나면서 벌어지는 성상이 이루어지는 것은 코로나 처리가 플라스틱의 비극성기를 극성기로 개질함으로써 접착강도를 증가시킨다는 화학적 결합성을 추론케 한다. 또한 물리적 현상 관찰에서는 코

로나 방전에 의해 베이스 필름 또는 hot melt 수지층의 표면층이 요철면으로 만들어져 비표면적이 증가한 것을 확인하였다. 이로 인하여 접착면적이 늘어나고, 방전이 고르게 분포하도록 하는 것이 hot melt 접착을 높이는데 더욱 효과가 있을 것임을 보여 준다. 그리고 고주파의 강한 방전 열로 플라스틱 표면에 용기와 돌기가 생겨 이물질(alien)은 탈리될 수 있고, 오존으로 인하여 여면도 산화됨으로써 세척되는 기계적 작용 효과가 동시에 이루어지고 있음을 예견할 수 있었다. Tandem 압출기에서 1차 EVA 코팅층에 2차 EVA 압출코팅을 할 때 계면의 결합력은 베이스 필름층과의 결합 상태보다 매우 안정된 결합을 가지는 것도 주사 전자현미경으로 관찰 촬영하여 사실적 현상을 사진으로 확인하였다.

참 고 문 헌

- (1) 황목 정의, “표면개질기술에 의한 코로나 방전기술”, 최신 라미네이트 가공 편람, 가공기술연구회, pp. 51 (1989).
- (2) 황목 정의, “코로나 방전처리의 기초와 응용“, 라미네이트가공편람, 가공기술연구회 편, pp. 184~191 (1983).
- (3) H. L. Spell, “Surface Analysis of Corona Treated Polyethylene: Bonding Printability Problems“. Tappi Press, Atlanta (1978).
- (4) A. R. Blythe, “Surface Modification of PE by Electrical Discharge Treatment and the Mechanism of Auto Adhesion“, *Polymer*, **19**(11) pp. 1273~1278 (1978).
- (5) M. P. Markgraf, “Corona Treatment: An Adhesion Promoter for UV/EB Converting“, Rad Tech Report, **7**(5) (1993).
- (6) Roger Isbister : “Chemical Priming for Extrusion Coating“, Polymers, Laminations and Coatings Conference, pp. 225 (1987).
- (7) 박수진, 조기숙, 김성현, “코로나 방전처리에 의한 폴리이미드 필름의 표면 및 접착 특성에 관한 연구“, *화학공학*, **40**(5), pp. 614~616 (2002).
- (8) S. J, Park, J. S, Kim, “Role of Chemically Modified Carbon Black Surfaces in Enhancing Interfacial Adhesion Between Carbon Black and Rubber in a Composite System“, *J Colloid Interface Sci.*, **232**(2), pp. 311 (2000).
- (9) 황목 정의, “표면개질기술에 의한 코로나 방전기술”, 최신 라미네이트 가공 편람, 가공기술연구회, pp. 42~50 (1989).
- (10) D. A. Markgraf, “Corona Treatment: An Overview” Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 3 (1978).

- (11) D. A. Markgraf, "Corona Treatment: An Overview" Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 18 (1978).
- (12) D. A. Markgraf, "Corona Treatment: An Overview" Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 12 (1978).
- (13) F. M. Singer, P. Virginia, "Cushing: Priming for Hot Melt Adhesion", Polymers, Laminations and Coatings Conference, pp. 527 (1987).
- (14) D. A. Markgraf, "Corona treatment: An overview" Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 17 (1978).
- (15) 황목 정의, "표면개질기술에 의한 코로나 방전기술", 최신 라미네이트 가공 편람, 가공기술연구회, pp. 45 (1989).
- (16) J. W. Maxqell, et al., "The Effect of Time and contact on Corona Treated Surface", Extrusion Coating Short Course Notes, TAPPI PRESS, Atlanta, pp. 333 (1987).
- (17) K. Thomptson, " Flame Surface Treatment-New Perspectives", Polymers, Laminations and Coatings Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, pp. 213 (1987).
- (18) H. L. Spell, "Surface Analysis of Corona Treated PE", Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 293 (1978).
- (19) 松岡昭男, "코로나 방전처리에 의한 표면개질", *재료의 과학과 공학*, **42**(1), pp. 14~19 (2005).