The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 8, No. 3, pp. 316, 1995.

코로나방전에 의한 Polyethylene Terephthalate 필름의 표면처리

논 문
8-3-10

Surface Treatment of Polyethylene Terephthalate Films by Corona Discharge

김 명 룡
(Myong Ryeong Kim)

Abstract

A vital step in magnetic tape manufacturing is the surface modification of polymer substrate prior to ink application. A critical element for good adhesion of magnetic ink on polymeric substrate is the ability to join ink in cost-effective manner. Corona discharging is one of the effective methods of modifying polymer surface to improve adhesion while maintaining the desirable properties of the film itself. Surface treatment by corona which is exposure of film surface to electron or ion bombardment, rather than mere exposure to active species, like atomic oxygen or ozone, can enhance adhesion by removing contaminant, electret, roughening surface, and/or introducing reactive chemical groups. Reactive neutrals, ions, electron and photons generated during the corona treatment interact simultaneously with polymers to alter surface chemical composition, wettability, and thus film adhesion. However, it is highly recommended that extensive chains scission be avoided because it can lead to side-effect by forming sticky matter, resulting in dropouts. This paper reviews principles of surface preparation of polymer substrate by corona discharging. In addition, the experimental section provides a description of parameter optimization on corona discharging treatment and its side-effect. Experimental results are discussed in terms of surface wetting as determined by contact angle measurements.

Keywords(주요용어) : Corona discharging (코로나방전), Coating (도포), Adhesion (접착), Contact angle (접촉각), Surface tension (표면장력), Free radical (자유레디칼), Polyethylene terephthalate (PET)

1. 서 론

각종 고분자 필름중에서 polyethylene terephthalate(이하 PET)는 그 고유 특성으로 인해 자기테이프를 비롯해 리본, 사진필름, 섬유, 요트, 전기절연재, 기어휠 등 구조용품에 이르기까지 다양하게 사용된다.[1,2,3] 코로나 방전처리(corona discharge treatment)는 각종 기판(substrate)과 도포(coating)층간의 접착력을 향상시키거나 인쇄용필름의 경우에는 인쇄가 잘 되도록 하기위해 폭넓게 이용되어 왔다.[4~10] 코로나에 의한 이같은 표면처리는 전극과 필름표면간에 존재하는 공기유전체의 유전파괴전압이 필름의 유전파괴전압보다 낮다는 사실에 바탕을 두고 있다. 이 과정에서 접착력을 향상시키기 위해 고주파/고전압을 이용해 공기를 이온화시켜 하전입자를 음극표면에서 양극(+)의 ground 롤 표면쪽으로 가속시켜 충돌시킴으로써, 산화성이 매우 강한 가스들과 원자상태의 산소 free

* : LG 전자기술원
접수일자 : 1994년 12월 16일
심사완료 : 1995년 3월 4일

radical이 필름표면의 분자들과의 반응을 이용하는 것으로 알려져 있다.[4~9] 이 방법에 의한 고분자필름의 표면처리는 40여년 이상 광범위하게 사용되어 왔음에도 불구하고, 아직 이 기구에 대한 이해나 응용폭은 제한되어 있는 것이 사실이다.[9] 따라서, 본 연구에서는 코로나방전처리의 원리 및 이에 의한 접착력향상의 기구를 검토하고, 또한 이를 이용해 고분자필름의 표면처리시 처리조건의 최적화를 시도하였다.

2. 코로나 방전처리의 원리

대부분의 가스는 통상 전기적으로 부도체이나, 이들 가스가 강한 전기장속에 놓일 것 같으면, 전기적으로 중성인 이들 가스분자들은 이온화되어 전기를 운반하는 하전입자가 된다. 통상 천둥이나 두 전극사이에서 불꽃이 튀는 것(spark)과 같이 아크(arc)를 일으키는 갑자스런 전기적방전이 생길 수 있지만, 고체의 유전장벽(dielectric barrier)이 두 전극사이에 위치하게 되면, 유전장벽이 경로를 차단해 국부적으로 고온의 아크가 발생되는 대신에 가스의 불완전한 파괴(break-down)만이 일어나게 된다. 이때, 푸르스름한 방전이 일어 나는데 이를 코로나라고 하며, 소수의 떠도는 전자와 함께 일어나기 시작하고 이들 전자는 우주선이나 혹은 다른 배경방사(background radiation)현상 때문에 늘 가스내에 존재한다. 만약 고전압이 인가되면 강한 전기장이 생기게 되고, 그 결과 전자들이 양극(+)쪽으로 가속되어 움직이는 전자의 경로상에 가스분자들이 존재할 것 같으면, 이들과 충돌하여 아래에 기술하는 두 가지 중의 어느 한 상황이 전개된다.

가속전자가 가스분자에 충돌함으로써, 분자의 궤도전자 하나를 때려 밖으로 축출시키고 한 개의 양이온과 다른 한 개의 자유전자를 내놓게 된다. 이때 생긴 양이온과 전자가 또 다른 분자를 때리는 과정이 계속해서 일어나면,가속전자의 충돌로 인해 한 궤도를 선회하는 전자를 떼어 불안정한 상태의 높은 에너지준위로 되면서 여기분자(excited molecule)를 만든다. 이같은 일련의 과정을 통해, 가스는 단시간내에 전자와 양이온, 여기된 분자, 열과 빛으로 가득한 코로나상태가 된다. 이들 여기분자들은 불안정하여 자발적으로 "free radicals"로 분해되는 것이 특징이며, 통상 아래에 기술하는 3단계의 코로나 반응에 의해 산소로부터 오존(ozone,O_3)을 합성하는 것으로 보고되었다.[6,7,8] 우선, 전자를 충돌시킴으로써 양이온과 여기된 산소분자를 만들어 내고, 이들 여기분자들은 분리되어 free-radicals 즉, 산소원자를 형성한다.[8,11] 그 결과, 매우 반응성이 큰 산소원자들이 잔존하는 산소분자들과 결합하여 반응물로서 오존을 형성한다. 고분자필름표면과 수용성 도료의 접착시 결합력은 기판과 도료간의 상호작용에 의해 생기며, 순수한 기계적결합이 없는 경우에 결합이 잘 되려면 충분한 표면상호작용이 요구된다. 이 표면에서의 반응은 도료의 젖음성과 접촉하는 두 고체간의 결합력의 세기, 고분자표면과 액체간의 상호작용은 접촉정도와 분자간의 상호결합력의 세기에 각각 의존하는데, 접착이 잘 되기 위해서는 액체와 기판간에 습윤(wetting)이 잘 되어 있어야 한다. 그러나 이것은 접착이 되기위한 필요조건은 될 수 있지만 충분조건은 아니며,이는 고체/액체간의 접촉정도를 나타내는 좋은 척도인 접촉각의 측정을 통해 정량화 시킬 수 있다.[12]

3. 실험방법

3.1. 코로나 방전처리 실험장치

코로나에 의한 고분자필름의 표면처리를 위해 본 연구에 사용된 장치는 크게 고주파발진기(generator), 고전압을 얻기위한 변압기, 처리기 station assembly로 구성되며, 그 모식도를 그림 1에 나타내었다. 각 부품의 주요기능을 살펴 보면, 고주파발진기는 60Hz의 입력전류를 고주파로 바꾸어 주고, 변압기는 상용전압을 코로나를 발생시키기에 필요한 수준으로 승압하는 역할을 한다. 통상 주파수가 낮아 전극의 극성이 바뀌는데 걸리는 시간이 길면, 코로나 방전량이 불규칙하게 되어 처리효과가 저하된다. Treater station은 코로나가 고분자필름(web)과 만나 처리가 행해지는 부위이다. 기판상에서의 코로나처리 정도는 여러가지 인자에 의해 영향을 받지만, 이들 중 가장 중요한 인자가 전극과 처리되어질 기판사이의 공기틈새(air gap)에서 발생된 전력(wattage)이며, 전력이 클수록 코로나처리는 높게된다. 코로나처리기의 배열 즉,부하로 지속적이고 효과적인 코로나처리를 하기위해서는 전원공급과 조화를 시킬 필요가 있다. 부하는 전극과 공기틈새, 유전피복제, 기판, 그리고 ground 롤로 구성되며, 만약 이들 중 어느 것

하나가 바뀌면 이들 시스템을 다시 재조정할 필요가 있고, 이는 통상 변압기코일에 있는 탭(taps)을 바꿈으로써 가능하다. 주파수에 대한 조정 역시 미세조율(tuning)을 필요하며,유전체의 선택이 부하에 민감하게 영향을 미친다.

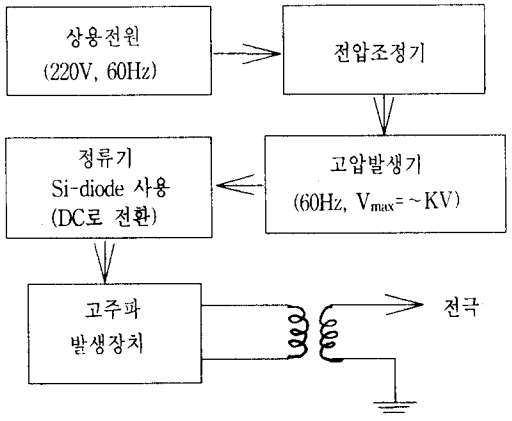

그림 1. 코로나 처리장치의 부품배열을 보여주는 모식도

Fig. 1. Schematic diagram of a corona treating unit showing main components.

3.2. 접촉각측정 및 연구에 사용된 유전체의 물성

본 연구에서는 코로나방전에 의한 고분자필름의 표면처리조건을 최적화 접근방법을 논의 하였다. 이는 고분자필름의 접촉각이 코로나 방전처리한 표면의 접착력의 척도가 될 수 있다는데 착안하여, 접촉각을 방전을 일으키기위해 공급된 전압의 함수로 나타내기 위해 코로나처리 전압을 40볼트에서 120볼트까지 10볼트 간격으로 변화시켜 가면서 실험하였다. 한편, 코로나처리되는 동안 고분자필름의 이동속도는 250m/min.로 고정시켰다. 접촉각의 측정을 위해서 Tantec 접촉각 측정기(모델 1834)를 이용하였고, 각 전압에서 9회를 측정하여 산술평균값을 구하였다. 또한 각 코로나처리 조건에서 얻어진 자기테이프을 벗겨(peeling test)낸 후, 그 표면을 현미경으로 관찰함으로써 처리조건에 따른 접착력의 세기를 접촉각과 연결지어 이해코자 하였다.

한편, 코로나 방전처리에서 유전재료의 주된 기능은 전극과 ground 롤사이에 완충제(buffer) 역할인데, 만약 유전완충지대가 없다면 전극의 전장을 통해서 균일한 코로나 대신에 불꽃방전(spark discharge)이 생기게 된다. 피처리면이 도전성인 경우는 피처리물질과 접촉하는 롤에 유전재료를 피복해 사용하며, 이것은 코로나가 아크상으로 되는 것을 방지하기 위함이며, 이때 사용되는 유전재료는 고전압에 견디고, 오존에 의해 열화되지 않고 얇은 피복층이 가능하며, 유전율이 높아 전기적손실이 적어야 한다. 유전체는 고온과 극도의 산화성 오존환경하에 놓이므로 엄청난 양의 전압부하와 기계운전시 정격용량 이상으로 가끔 사용함으로써 높은 기계적 응력을 경험한다. 보수비용 및 장비성능이 앞에서 지적한 각 항목과 큰 관련이 있으므로 사용조건에 맞는 유전체의 선택이 무엇보다도 중요하다. 본 연구를 위해서는 비교적 저렴한 가격으로 재가공이 가능하고 롤의 보수도 용이한 실리콘 유전피복제가 사용되었다. 그리고, 피처리면과 전극사이의 간격은 실험치의 비교를 위해서 5mm로 고정시켰다.

4. 실험결과 및 검토

4.1. 코로나방전에 따른 접촉각의 변화 및 처리조건의 최적화

그림2는 코로나방전에 의한 고분자 필름의 표면처리조건을 최적화하기 위해 실시된 실험결과의 한 예로서, 코로나 처리조건에 따른 접촉각의 변화를 나타낸다. 이는 고분자필름의 접촉각이 코로나 방전처리된 표면의 접착력의 척도가 될 수 있으므로, 방전을 일으키기 위해 공급된 전압의 함수로 나타내었다.

접촉각이 증가할 것 같으면, 표면장력이 감소하여 젖음성(wetability)이 떨어지고, 결과적으로 필름과 도료간의 접착력도 약화되므로,고분자필름의 코로나처리 효과는 감소한다. 코로나처리조건에 따른 접촉각의 변화를 보인 그림2에서 보는 바와 같이 코로나 처리전압이 120볼트에서 80볼트로 감소됨에 따라 접촉각이 증가되어 필름과 도료간의 접착력이 약화될 것을 본 실험결과는 보여 준다. 따라서 필름과 도료간의 접착력을 증가시키고자 할 때는 인가전압을 올릴 필요가 있다. 그러나, 접착력 향상만을 위해서 코로나처리 전압을 지나치게 증가시킬 것 같으면 오히려 dropout(이물에 의한 신호의 spacing loss)문제가 되는 예가 흔히 있으므로, 코로나처리를 이용코자 할 때는 주의를 요하며

이에 대한 간단한 이론적배경과 그 중요성은 다음과 같다. 고분자에 있어 분자량은 가공성과 기계적,열적,화학적성질에 큰 영향을 미치며,이들 분자간의 인력과 얽힘은 고분자로 하여금 중요한 기계적강도를 갖게하여, 구조물로서 쓰일 수 있게 해 준다. 고분자의 대부분의 성질들은 이들이 갖는 분자량에 관계되고, 고분자 베이스 필름을 구성하는 원자와 분자들은 그들이 갖는 열에너지때문에 일정한 진동을 하고 있다. 가령 전체분자의 크기가 매우 작고 분자간의 인력이 매우 크지 않으면, 이런 분자들은 기체형태로 공간에서 자유롭게 운동하겠지만, 분자의 크기가 커짐에 따라 분자들은 분자간의 인력이 커져 분자들이 액상과 고상으로 존재한다. 분자량이 계속해 증가할 것 같으면, 분자들은 서로 얽히게 되고, 분자간의 인력이 커지게 되어 기계적 강도가 나타나기 시작한다. 궁극적으로는 분자간의 얽힘과 인력의 합이 고분자 사슬의 공유결합의 세기보다 크게 되므로, 분자량이 클 때(고분자)에만 상당한 응집력(cohesive strength)을 보이는 것이 보통이다. 이같은 분자량에 따른 고분자의 물리적특성때문에 내열강도와 내용매성과 같은 성질은 분자의 풀림정도에 의존하며 분자량에 따라 연속적으로 변화한다. 즉, 대부분의 이들 성질들은 분자량이 작은 데에서 중간정도(예,oligomer)까지 증가할 때 크게 변화하는 반면, 분자량이 일정치를 넘으면(고분자) 제반성질이 크게 변화하지 않게 된다. 그 결과,지나친 코로나처리를 할 경우 안정된 성질을 갖는 고분자의 사슬을 끊어 보다 분자량이 작은 oligomer를 형성시킴으로써 끈적끈적한 이물발생의 원인이 된다. 따라서, 어떤 코로나표면처리 조건이 합당한지는 결국, 원하는 접착력이 얼마인지에 의존하고 이는 다시 필름의 종류 및 이동속도, 피처리면과 전극사이의 간격등의 함수로 주어진다. 이들 변수의 최적화를 위에서는 먼저 보정그래프를 실험적으로 구한 후 필요에 맞는 적정조건을 선택할 필요가 있다.

4.2. 접촉각과 표면장력에 관한 이론의 검토

표면장력은 액상을 이루고 있는 분자들간에 작용하는 힘으로부터 직접적으로 생기며, 특정조건(일정 압력/온도,μ_i)하에서 단위면적의 새로운 표면을 만들기 위해 요구되는 일의 양으로 정의된다. 즉, 결정질 고체의 경우, 표면장력은 표면을 새로 만들 때 생긴 깨진 화학결합

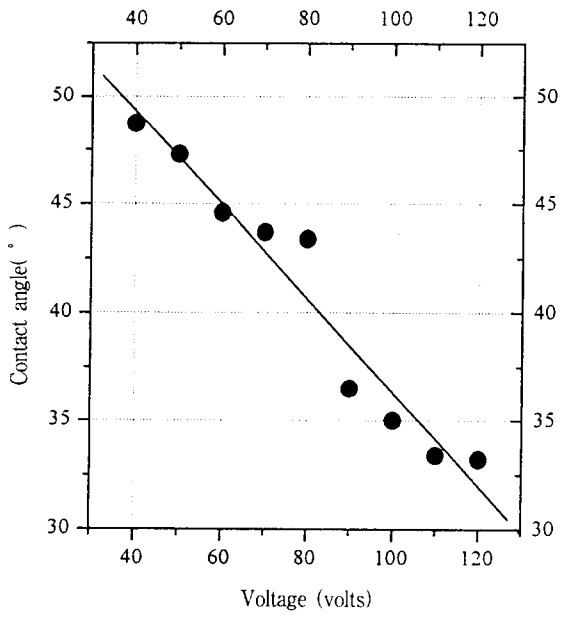

그림 2. 코로나 처리조건에 따른 접촉각의 변화

Fig. 2. Variation of contact angle as a function of the applied voltage during the corona treatment of polyethylene terephthalate films

(broken chemical bonds)의 수에 관계되므로, 결정의 경우 표면장력은 이방성을 갖는다. 한편, 액체의 경우 한 방울의 액체에 존재하는 분자들은 그들을 내부로 끌어 들이려는 힘(net force)을 경험하게 되며, 이로 인해 마치 액체가 피부를 꽉 조이는 것처럼 액체표면에 장력을 생기게 된다. 고체기판의 표면에서 반응성의 척도를 나타내기 위해서는 표면자유에너지가 사용되는 반면, 액상인 경우에는 표면장력과 유사(예, 순금속의 경우)하고, 단위로서는 단위길이당의 힘, 즉 dynes/cm이 사용된다. 한 방울의 액체가 고체표면에 접촉될 때, 표면에너지가 큰 표면에는 습윤(wetting)이 잘되고(이 경우, 접촉각이 0에 접근, 친수성), 낮은 표면 에너지의 면은 습윤이 되지 않아 서로 맞닿은 액체의 방울이 볼록한 모양이 된다. 젖음성은 도료나 혹은 접착제가 기판의 표면을 따라서 퍼지게 하는 능력의 척도이며, 도료와 기판의 표면사이에 극성이 크고, 강한 인력이 작용하기 위해서는 표면 에너지가 높을수록, 그리고 도료층의 두께가 얇을수록 유리하다. 그림3에서 보여 주는 바와 같이 접촉각

이 크면 접촉하는 정도가 작아 표면장력은 약하게 된다.

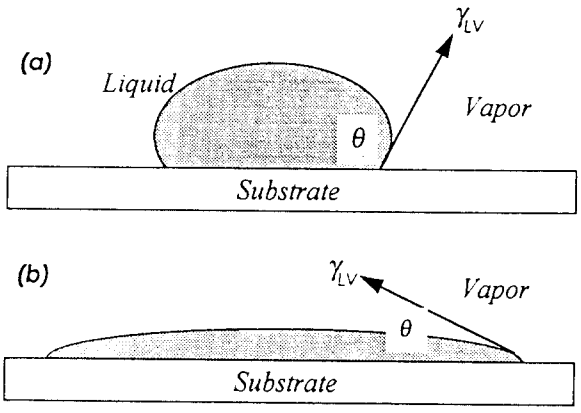

그림 3. 고체표면위에 형성된 액체방울의 접촉각
(a) 표면 에너지가 낮은 면(소수성)위에서의 액체
(b) 표면에너지가 높은 면(친수성)위에서의 액체

Fig. 3. Formation of contact angle of liquid drop on solid surface.
(a) Liquid on the low energy surface (Hydrophobic-nonwettingsurface),
(b) Liquid on the high energy surface (Hydrophilic - wetting surface)

액체와의 표면에너지가 높은 고체기판간의 상호작용은 통상 액체의 응집력을 극복하기에 충분하여 액체의 접촉각은 영(0)에 접근한다. 역으로, 많은 극성 액체들은 비극성의 고분자와 큰 접촉각을 형성한다. 그 결과, 습윤이 될지 여부를 판단하는데는 force balance를 고려한 $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta$ 식에서 임계표면장력의 개념을 도입할 필요가 있으며, 고분자의 임계표면장력보다 작은 표면장력을 갖는 액체가 있다면,그 액체는 고체표면 위에서 퍼지게 된다. 임계표면장력은 비록 사실상 측정하는 매개변수는 아니지만, 고분자의 표면에너지를 점쳐 볼 수 있는 편리한 수단이다. 결국,자성도료와 같은 액상의 잉크를 어떤 기판에 잘 달라 붙게 하기 위해서는 그림3(b)에서와 같이 기판의 표면에너지나 임계표면장력을 증가시켜야 한다. 그림4는 코로나처리 조건이 상이한 고분자필름에 동일한 자성도료를 도포한 후, peeling test를 실시하여 그 표면을 비교 관찰한 결과이다.

그림4의(a)와 (b)에서 알 수 있듯이 코로나 전압이 낮을수록 필름상에 잔존하는 자성체의 양

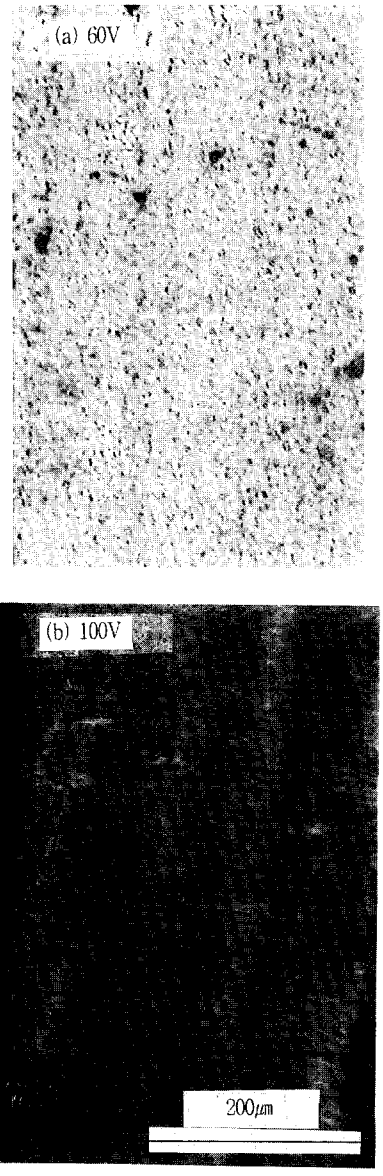

그림 4. 코로나처리에 따른 도포층과 고분자필름 층간의 peeling면

Fig. 4. The interface morphology of magnetic coating layer and the PET base-film after the peeling test.

이 작고, 특히 그림4(a)에서는 PET 필름 표면에 filler입자의 존재를 명확히 볼 수 있어 접착력이 작았음을 간접적으로 암시한다.

4.3. 코로나방전에 의한 고분자의 표면처리 및 접착력향상기구

코로나에서 생성된 에너지가 높은 각종 입자들은 고분자필름의 표면을 때려주고, 이로 말미암아, 고분자를 구성하고 있는 공유결합을 쉽게 깨뜨릴 수 있으며, 반응은 free-radical 기구에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다.[4~11] 코로나는 이온과 전자, 여기된 분자/파편/원자와 광자(photon)를 포함하고 이들은 큰 에너지를 고분자에 전달시키기에 충분하여 기판필름의 공유결합을 끊고 여러 radical을 형성시킨다. 이때 형성된 free-radical들이 어떻게 접착력에 영향을 주는지는 아직도 고분자를 연구하는 학자들 사이에서 조차 논란이 되고 있는 실정이다. 가령, 코로나처리하는 동안 고분자의 표면에 무슨 일이 생기는지에 관한 이론의 검토를 통해 코로나가 고분자의 표면반응에 적극적으로 참여한다는 역할과 단지 오존을 만들어 내고 그 자체가 표면을 변화시키는 오존생산기의 역할을 한다는 것이다. 사실상, 후자에 대한 이론이 한때 제안되긴 했지만, 필름의 처리에서 코로나 처리된 면이 금속전극의 가장자리에 속박된다고 하는 관찰결과가 보고되어, 산소나 혹은 오존과 같은 활성종(active species)에 단지 노출되는 것이 아니고, 전자나 혹은 이온에 의해 충격세례(bombardment)를 받아야 하는 것이 코로나처리에 의한 접착력 향상의 필수요건이라는 것이다. 근년에 제시된 몇가지 가설에 따르면, 도료와 coating 시의 접착력을 향상시키는 코로나 방전처리의 효과는 1)물리적인 효과, 즉 표면에 형성된 미세요철(micro-pitting),2)정전기적 효과(electret 효과), 3)화학적인 효과(산화)의 세 가지 의 기여에 있다고 보고 있다.[8] 다수의 문헌에서는 상기한 이론들 중 어느 하나의 단독효과라기 보다는 이들이 복합되어 나온 효과라고 믿는 연구자들이 많다.[5,6,7,8]

(1)미세요철의 효과(physical micro-pitting): 코로나에 의한 미세요철 효과는 표면을 미세하게 부식시키거나 혹은 미소분화구를 생기게 함으로써, 도료와 필름이 보다 잘 달라붙게 된다는 발상이다. 즉, 높은 에너지를 갖는 입자로 필름을 두들겨 주면, 필름표면에 미세한 pits으로 인해 얇게 파인 형태의 요철이 형성된다. 이같이 형성된 표면요철로 인해 액체도료가 건조시에 기계적인 맞물림(mechanical interlocking)을 유발하는 미소분화구 속으로 침투해 들어가 맞물림과 동시에 잠재적인 결합면적이 증가된다. 그러나, 결합면적이 오히려 줄어들고 미세기공의 존재로 인해 응력집중이 생겨 결합력이 감소할 가능성도 있으므로, 실제효과는 표면에너지와 습윤되는 액체의 점도나 표면요철의 크기와 모양에 의존하리라고 판단된다.

(2) 정전기효과(정전기적 electret 효과): Electret라 함은 본래 영구자석의 전기적 대극을 일컫는 용어이며, 고분자재료의 표면에 전하를 이동하는 carrier가 trap됨으로 인해 외부적 분극이 생길 수 있는데서 유래한다. 코로나 방전처리에서는 이온화된 공기분자로부터 생긴 전자들이 주로 전하를 이동하는 전달매체가 될 수 있다. 그 결과,고분자필름의 표면에 표면전하가 유도되고 이들 유도전하는 고분자의 우수한 절연특성으로 인해 거의 영구적으로 남는다. 이같이 생긴 표면분극은 극성을 가진 접착제(예:액체도료)에 인력을 작용시키고, 그 결과 wetting 및 접착력의 향상에 기여한다. 이는 정상적으로는 비극성인 재료에 일시적으로 전기적인 전하를 생기게 하고 영구자석에 전기적으로 대응된다. 또한 필름표면에 존재하는 이온화된 공기로부터 전자들을 잡혀 있게 하거나 영구적으로 쏠린 형태의 표면전하를 유발시켜 결합력의 향상에 기여한다.

(3) 화학적측면(처리된 표면의 화학적산화): 이 이론의 발상은 IR보다 민감도 면에서 우수한 ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis)로 코로나처리된 고분자 표면을 화학분석한 결과, 이 표면에서 oxidative group이 검출된 데서 출발했다. ESCA에 의한 코로나처리된 표면분석을 통해서 고체표면 1~4nm 으로부터의 화학적정보를 알 수 있다. 오존이나 산소와 같이 산화성이 매우 큰 가스들은 상온에서 연속공정(in-line)에 의한 표면처리로는 충분할 만큼 기판과 빨리 반응하지 않는다. 그러나, 표면을 힘차게 때려 주는 전자가 고분자표면에 있는 내부분자의 결합을 깨뜨려 주는 이들 강력한 산화성가스가 존재할 것 같으면, 이들 산화성 매체는 매우 빠른 속도로 반응해 고분자표면에 free-radical을 형성시킨다. 여기서 f ree-radical이라 함은 짝을 짓지 못한 전자(unpaired

electron)를 가지고 있는 어떤 원자나 분자 혹은 이온을 일컬으며, 매우 불안정하고 따라서, 반응성이 극도로 큰 것이 특징이다.현재,잘 받아들여지는 한 반응기구는 한개의 탄소 radical이 산소분자 하나와 반응하여 한개의 peroxy radical을 만들고, 이 radical이 하나의 C-H 결합을 끊어 수소 radical 하나에 붙어 반응성이 큰 radical위치가 고분자사슬에 만들어진다는 것이다. 이 peroxy group은 추가적인 화학반응을 일으켜 통상 관찰되는 functionalities를 만들어 낼 수도 있다.

1) 오죤/산소+탄소 radical = Peroxy radical
2) Peroxy radical+C-H bond = 수소 radical = Carbonyl functionalities (Ketone/ aldehyde)= Polar surface(극성을 갖는 표면)

결국, 고전압의 전기적방전으로 인해 표면에 있는 탄소분자의 사슬이 끊어지고, 코로나처리의 부산물(by-product)이 이들 opening들과 산화된 사슬의 끝단부를 채워 준다. 또한 접착을 촉진하는 새로운 극성의 화학종(chemical functional groups)이 산화반응과 같은 상호작용에 의해 표면에 만들어진다.[8~11] 이같이 하여 표면이 극성을 띠게 되면 극성기를 포함하는 잉크나 도료와 같은 도포재료와의 화학결합에 의해 분자간의 인력이 증대되고, 그 결과 표면에너지와 습윤성도 상승되는 것으로 결론내릴 수 있다.

5. 결 론

고분자필름의 접촉각이 코로나 방전처리한 표면접착력의 척도가 될 수 있다는데 착안하여, 코로나 방전처리 전압에 따른 접촉각의 변화와 각 처리조건에서 얻어진 자기테이프을 peeling test후,그 표면을 현미경으로 관찰함으로써 처리조건에 따른 접착력의 변화를 통해 polyethylene terephthalate 필름의 접착거동을 조사하였다.

코로나 처리전압이 40볼트에서 120볼트로 증가함에 따라 접촉각은 선형적으로 감소하였으며, 이에따라 표면장력이 증가하고 젖음성이 향상되어 필름과 도료간의 접착력이 강해지는 것이 확인되었다. 그러나, 접착력 향상을 위해서 코로나처리 전압을 지나치게 증가시킬 것 같으면 끈적끈적한 이물(oligomer)을 발생시켜 오히려 dropout문제가 야기될 수 있으므로 코로나처리시 주의를 필요로 한다. 또한 코로나방전에 의한 고분자필름의 표면처리조건의 최적화접근을 위해서는 먼저 보정그래프를 실험적으로 구한 후, 요구되는 값을 만족시키는 처리조건을 선택할 필요가 있다. 한편, 코로나방전에 의한 고분자의 표면처리 및 접착력 향상기구를 검토한 결과, 코로나에서 생성된 고에너지입자들이 고분자필름의 표면을 때려 접착을 촉진하는 새로운 극성의 화학종이 상호작용에 의해 표면에 생성되고 이들이 표면극성기를 포함하는 도료와의 화학결합에 의해 표면에너지,습윤성 및 접착력의 향상을 가져오는 것으로 밝혀졌다.

참 고 문 헌

1. S. S. Schwartz and S. H. Goodman: Plastic Materials and Processes, Van Nostrand Reinhold, New York, 1982
2. J. Brandrup and E. H. Immergut: Polymer Handbook, CRC Press, 1982
3. F. Millich: Encyclopedia of Materials Science and Engineering, 2nd. ed., Vol.12, Wiley-Interscience, p.398, 1987
4. E. T. Kang, K. G. Neoh, T. H. tan, Y. Uyama, N. Morikawa, and Y. Ikada: "Surface Modification of Polyaniline Films" Macromolecules, Vol.25, No.7, p.1959, 1992
5. W. Yang and N. Sung: Adhesion Promotion Through Plasma Treatment in Thermoplastic/Rubber Systems" Proc. of ACS Div., Polym. Mater. Sci. and Eng., Vol.62, p.442, 1990
6. Y. Momose, Y. tamura, M. ogino, and S. Okazaki: "Chemical Reactivity Between Teflon Surface Subjected to Ar-Plasma Treatment and Atmospheric Oxygen", J. Vac. Sci. Technol. A Vol.10, No.1, p.229, 1992
7. J. H. Hall, L. Westerahl, A. T. Devine, and M. J. Badman:"Activated Gas Plasma Surface Treatment of Polymer for Surface Adhesive Bonding" J. Appl. Poly. Sci., Vol.13, p.2085, 1969
8. P. Gengler: Converting Magazine, Vol.6, No.6, 1990
9. J. Amouroux, M. Goldman, and M. F. Revoil: "Modification of the Wettability of a Polyethylene Terephthalate Film Treated

by Corona Discharge in Air" J. Polymer Science Vol.19, pp.1373~1387, 1982
10. D. H. Kaelble: Physical Chemistry of Adhesion, Wiley, 1971
11. J. M. Marinelli and C. L. Lambing: "A Study of Surface Treatments for Adhesive Bonding of Composite Materials" Proc. of the 38th International SAMPE Symposium & Exhibition, 1993
12. JIS K6768: "Testing Method of Wettability of Polyethylene and Polypropylene Films"

저자소개

김명룡

1960년 3월 1일생. 충북대학교 금속공학과(BS. 81/2). 서울대학교 금속공학과(MS, 83/02). 현대용접기술연구소 연구원(84-87). 미국 Iowa 주립대학교 재료공학과(MS. 89/08). 미국 Utah대학교 금속공학과(Ph. D., 93/03). 1993/04-현재 금성중앙연구소 소자재료연구실 책임연구원.