



필름 코로나 처리 효과와 주사 전자현미경 고찰

김양평 · 김병삼 / (주)지엠피

본 고에서는 플라스틱 소재의 인쇄나 코팅, 핫멜트 라미네이팅 필름 제조에 있어서 코로나 처리가 계면 접촉에 미치는 영향에 어떤 현상으로 나타나는가를 2가지 방법으로 관찰하였다.

첫째, Tandem 압출기에서 코로나 바의 방전 극(Electrode)수를 각각 4개 1조 전극수인 것과 9개 1조 전극수인 2가지 방전 바 시스템으로 다르게 구성하여 코로나 방전의 효과가 경시 변화되는 경향과 구 간별 표면장력이 지속되는 관계를 확인하기 위해 144시간 동안 Dynes를 측정 관찰한 결과 4개 전극수보다는 9개 전극 수 구성이 초기 Dynes도 높고, 48 Dynes 에서의 지속 기간이 길어져 방전밀도가 표면장력의 지속성과 관계있음을 확인하였다. 둘째, 코로나 처리한 베이스 필름과 압출 핫멜트 수지 코팅 계면 사이의 접착 형상, 핫멜트 층 표면의 코로나 처리 후의 형상에 대하여 주사 전자현미경으로 관찰하여 화학적, 물리적, 기계적 작용의 3가지 기능을 확인하고 비코로나 처리 경우와 비교하였다. 한편 압출 1차 EVA층과 2차 EVA층은 코로나 처리 없이도 안정적 결합을 하는 것을 확인하였다.

- 편집자 주 -

1. 머리말

플라스틱 계 필름 소재로서의 폴리올레핀 계 수지는 화학구조상 극성기가 적고, 결정화도가 높기 때문에 인쇄잉크나 핫멜트 접착제의 접착이 어렵다.

이런 필름류의 인쇄나 포장재, 라미네이팅 소재의 압출 시 접착성을 높이기 위하여 표면처리를 하는 것은 접촉 표면의 젖음성(Wettability)을 향상시켜서 용제, 접착, 코팅 그리고 압출코

팅의 접착 등을 높이려는데 있다.

플라스틱 소재들의 폴리머는 [그림 1]과 같이 각 수지 기재에 따라 코로나를 처리하지 않은 미처리 필름 표면의 젖음성(Wettability) 즉, 표면 장력은 다르다.

나일론, 폴리에스테르와 같이 표면장력이 높은 것은 미처리에서도 잉크적성을 조절하면 인쇄는 가능한 편이나, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌은 여러 플라스틱 기재 중 가장 표면에너지가 적어서 이들 접착특성을 개선하기 위하여

[표 1] Surface tension of polymer sheet rc(Dynes/cm)

| Basic materials | rc |
|--|------|
| 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 |
| lonomer | 38 |
| Polyethylene | 31 |
| Polystyrene | 33 |
| Poly(Vinyl alcohol) | 37 |
| Poly(ethylene tetraphthalate)(PET) | 43 |
| Poly(vinyl chloride) | 39 |
| Polyamide(Nylon) | 42 |

표면처리로 표면장력을 높여주지 않으면 인쇄 잉크의 접착이나 핫멜트 압출 코팅 접착이 곤란하다.

소재들의 접착 촉진을 위해 전처리가 필요한데, 방법의 선택은 소재의 형태와 필요한 접착정도에 다르겠으나 일반적으로 ① 코로나 처리법(Corona discharge treatment), ② 직염법(Direct flame impingement), ③ 화학적 프라이머 코팅처리법(Chemical priming), ④ 산(acid) 부식 또는 플라즈마법 등이 사용되고 있다.

이 중에서 코로나 방전처리는 비극성질체인 플라스틱이나 알루미늄 호일 등의 폴리머 표면을 극성기로 변화시켜 표면에너지를 높임으로 인쇄 시 잉크의 수리성, 코팅제의 접착 강화, 라미네이팅 필름의 압출 계면에 강한 접착강도를 가질 수 있음이 알려지고 있다.

코로나 방전처리법은 절연시킨 전극과 접지시킨 유전체 물 사이에 고주파, 고전압을 가하여 공기를 절연 파괴할 때 코로나 방전이 발생하게 되며, 이 코로나 방전 중에 필름을 통과시킴으로써 필름 표면이 처리된다.

코로나 처리를 하는 과정 중에 화학적으로는 필름 표면층에 코로나 방전 처리를 하면 전자가 충돌할 때 전자에너지에 의해서 탄소와 수소의 결합이 부분적으로 파괴되어 CH_2 기의 쇠가 분열하면 한 쪽은 CH_3 의 말단 부를 갖고, 다른 한 쪽은 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 물리적



[표 2] Properties of base materials

| 구분 | 값 | | 비고 |
|------------|-------------------------|-------------------------|---------|
| | | | |
| PET | 인장강도 | MD(kg/mm ²) | 27.0 |
| | | TD(kg/mm ²) | 26.0 |
| | 열 수축 (150℃, 30 min.) | MD(%) | 1.6 |
| | | TD(%) | 1.7 |
| | 용융온도, ℃ | 260 | |
| Glue (EVA) | Cas No. | 24937-78-8 | VA 함량 : |
| | 용융온도, ℃ | 88 | 5%, 15% |

* VA : Vinyl acetate

[그림 1] Hot melt Laminating film composition.

| | |
|------------------------|------------|
| 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 |

으로는 코로나 방전을 행함으로써 필름 표면에 전자가 충돌한 때의 에너지에 의해 충돌한 부분이 용융하고, 미세한 요형(凹形)이 필름 표면에 만들어 진다.

이들 라디칼은 자연적으로 극성기를 갖게 되고 발수성이 없게 된다, 물론 필름 표면의 요철 형은 발전기의 종류, 출력 주파수, 파형에 의하여 형상이 다르게 된다.

코로나 처리한 폴리이미드 표면에 카르복실기 및 산소를 함유한 극성관능기가 발달하여 표면 에너지의 극성요소가 증가한다는 것과 코로나 처리는 물질의 표면만을 처리함으로써 고분자 표면에 형성된 산소를 함유한 관능기들이 시간이 경과됨에 따라 고분자의 벌크 안쪽으로 이동

하면서 재배열되어 소수성이 증가됨으로 극성기 요소가 감소한다고 보고 된 바도 있다.

이처럼 표면 처리한 필름의 표면은 활성화한 불안정한 상태로 되기 때문에 항상 안정한 상태로 되려는 경향이 있다.

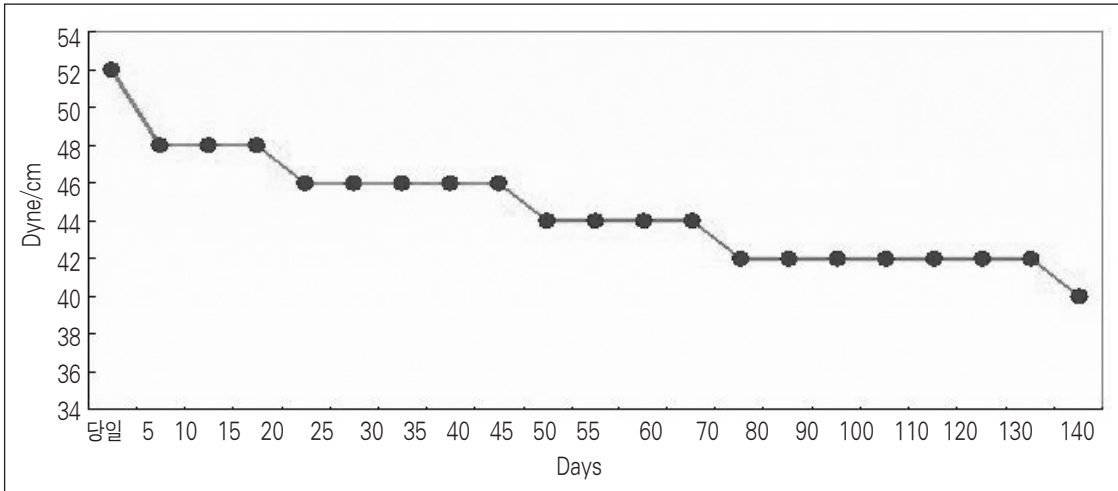
이 때문에 처리효과는 처리 직후로부터 시간이 경과함에 따라 서서히 저하되어 기재가 가지는 표면장력의 근처까지는 아니더라도 일정한 수준까지 떨어진다.

대상 소재의 표면이 액체에 의해 적합한 Wet 성을 가지려면 플라스틱의 표면에너지는 액상의 표면장력은 보다 높아야 한다.

이상적으로는 플라스틱의 표면에너지는 용제 또는 액상의 표면장력 보다 7~10dynes/cm 높아야 한다고도 보고 된 바 있다.

물론 압출코팅에서 소재와 압출물 사이의 접촉각도는 라인 속도, Air Gap, 그리고 용융 산화도에 영향을 미치는 압출물 온도, 코팅 중량 그리고 Melting index 증가에 크게 의존하여 높이기도 할 것이나 본 고에서는 코로나 처리를 하되 필름의 코로나 처리 방식을 전극 수에 두고 동일 운전조건에서 방전했을 때 변화된 방전량이 어떻

[그림 2] Reduce value of surface tension(Dynes) after corona treatment in case of 4B metal electrode



계 표면장력의 변화속도와 지속성을 가지는가를 라미네이팅 필름을 대상으로 실시간 측정하여 평가하고, 필름의 처리 과정에서 나타나는 코로나 처리 효과의 3가지 기능 즉, ① 화학적 현상, ② 물리적 현상, ③ 기계적 작용이 있음을 가정하고 이를 주사 전자현미경의 Chamber열로 인한 수지의 뒤틀림과 응축하는 성질을 이용하고 촬영 각도를 변화시켜 각층 계면 간의 결합관계와 처리된 표면의 형상을 관찰, 촬영하여 사실적 작용 현상을 살펴보았다.

2. 결과 및 고찰

2-1. 시 료

시험 시료는 [그림 1]과 같이 PET를 Base film으로 하고 VA함량이 5%인 EVA를 1차 층으로 하고 이 위에 VA함량 15%인 EVA를 압출기 Tandem에서 만들고 그 구성은 [그림 1]에 나타냈다.

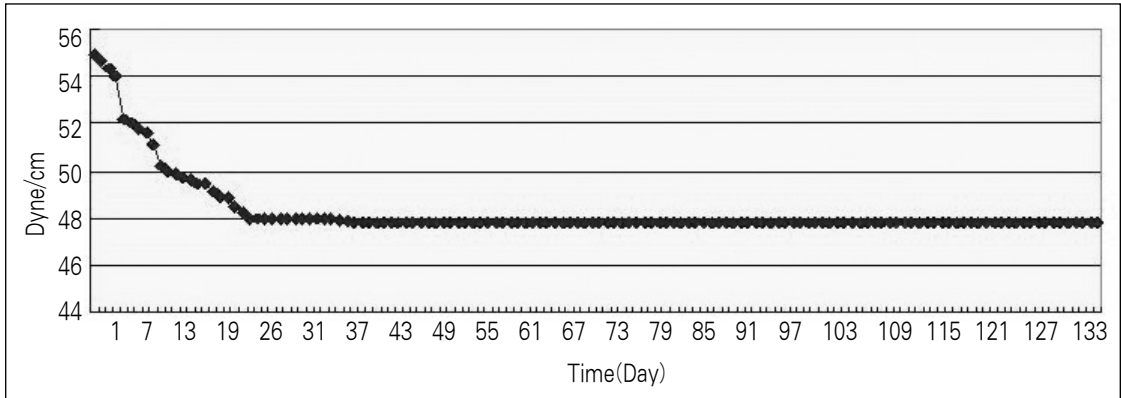
2-2. EVA 코로나 처리 면의 표면장력 변화

코로나 처리 후 경시변화로 표면장력이 얼마나 어떻게 감소하는가를 관찰하기 위해 1차 층 PET와 2차 층 EVA 층에 각각 4개의 전극수와 9개의 전극수로 된 Aluminium metal Bar (바 폭 2.5mm, 바 간격 10mm)를 가지는 시스템으로 Setting 조건 AC220V(입력전압) / 10kW 동일 조건에서 방전하여 ASTM Standard D2578에 의거 Dynes를 상온 조건에서 측정하여 [그림 2]와 [그림 3]으로 나타내 비교한 결과 다음과 같았다.

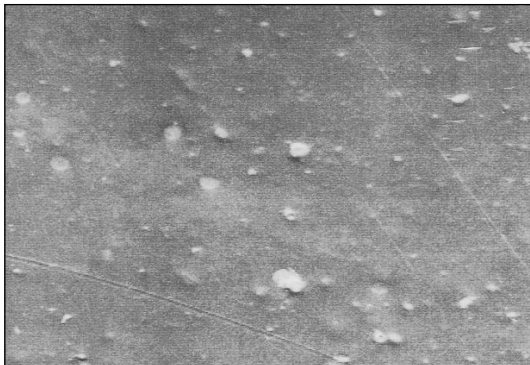
[그림 2]에서와 같이 4개의 전극수를 갖는 코로나 처리 장치에서의 코로나 처리 초기값은 52dynes에서 5일 만에 48dynes로 8%, 20일 후 46.2%, 45일 후 44.2%, 140일에 40.2 dynes으로 23%로 감소하고 이 후 40Dynes 수준을 유지, 특징적으로는 완만 또는 급하게 시간 경과에 따라 초기의 급격한 감소 이후에는 2개월 동



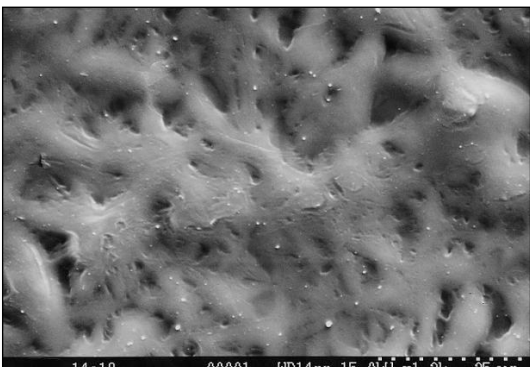
[그림 3] Reduce value of surface tension(dynes) after corona treatment in case of 9B electrode



[그림 4] EVA surface after corona discharge Treatment Magnified X90



[그림 5] EVA surface after corona discharge Treatment. Magnified X1200



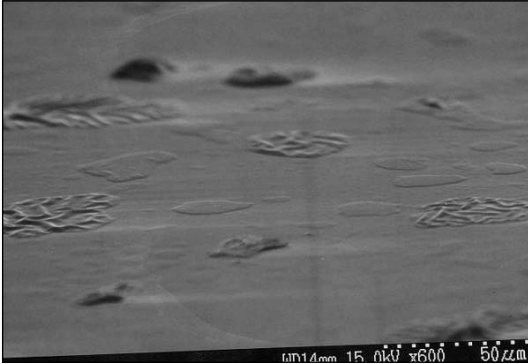
안 10~20일에 약 2Dynes씩 계단식으로 표면 장력이 지속적으로 감소, 130일까지는 약 2개월 간 42Dynes 수준을 지속하고 이후에는 38Dynes 까지 떨어지는 현상을 나타냈다.

이는 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 방전 시 발생하는 오존의 영향으로 초기에는 Dynes가 높게 나타나, 실질적으로 방전 받은 곳이 적은 관계로 시간경과 후의 표면장력은 떨어지는 것으로 추정된다.

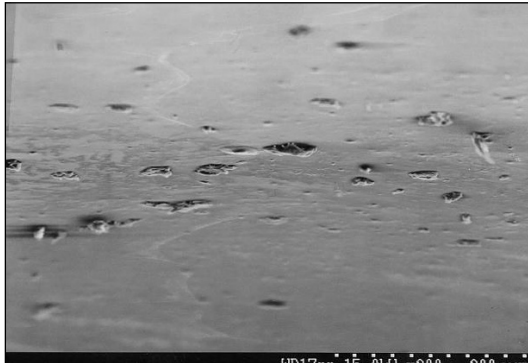
한편 [그림 3]에서는 9개의 전극수를 갖는 코로나 처리 장치의 경우로 초기 값이 55dynes로 7일 만에 52Dynes로 5.5%, 20일 후 12% 감소, 이후 48dynes 수준을 유지한다.

4개 전극수나 9개 전극수 처리 방법 공히 20일 경과 후의 표면장력 감소율은 12% 수준이나, 9개 전극수로 처리 시 Dynes는 2정도 높은 상태이고, 4개의 전극수가 40Dynes 떨어지는

[그림 7] Increased the specific area by corona discharge treatment. Magnified X600



[그림 6] Prominence and depression surface by corona discharge treatment. Magnified X200



데 반하여, 9개 전극수는 이후 48Dynes를 3개월 이상 유지한다는 점에서 표면처리 효과의 차이는 크다.

롤 권취 상태로 감겨있는 제품의 자연적인 수축으로 코로나처리 효과는 감소되는데 이는 코로나 처리 중 형성된 라디칼의 감퇴로 인한 것으로 설명하고도 있지만 처리장치의 구조 측면에서도 전극수를 보다 밀도 있게 배치하면 전극면적이 넓어진 효과로 동일 세기의 전류 상에서 보다 고른 방전 부분의 분포를 갖게 되어 표면장

력이 고르게 나타나는 것으로 사료된다.

이는 일반적으로 발진 주파수가 낮은 경우는 전극면적을 넓히고, 발진주파수가 높으면 전극면적을 낮추는 운전기준으로 볼 때 동일 세기에서는 극수 증가로 인한 방전부분 고밀도화가 표면장력의 효과의 수명 연장방안으로써 유리함을 확인하였다.

2-3. 코로나 처리 효과에 대한 주사 전자 현미경 관찰 해석

주사 전자 현미경에 HITACHI S-3200N 이 용 하여 라미네이팅 필름의 핫멜트 표면층에 대한 코로나 방전 후 현상과 Base film과 EVA 층계면 간의 접착에서 나타나는 현상을 관찰하여 코로나 처리의 효과를 확인하여 보았다.

2.3.1 라미네이팅 필름 핫멜트 표면층의 코로나 방전 후 현상 관찰결과

[그림 4]는 라미네이팅 필름의 핫멜트 표면층에 코로나 처리한 것을 90배 확대하였고, [그림 5]는 [그림 4]를 1200배로 확대한 것으로 압출 형성된 EVA수지코팅 층은 직조형태의 피막 상태로 나타나며, 코로나 방전으로 인하여 돌기 표면 부분들이 일그러지고 산화된 작은 흰 반점들이 산재하고 있음을 보여 주고 있다.

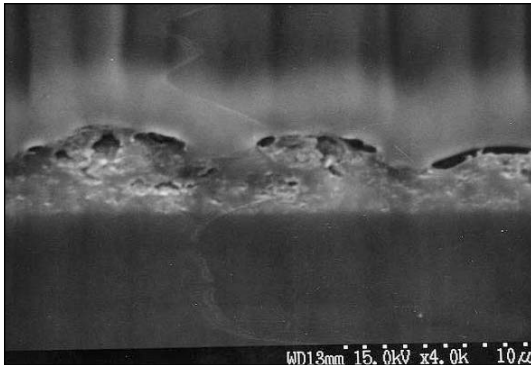
[그림 6]은 [그림 4]의 표면을 200배로 확대하여 10° 기울기로 관찰한 것으로 방전으로 인한 크고 작은 그리고 깊고 얇은 함몰부와 융기부분들이 전면에 분포되어 있음이 확인되고 [그림 7]은 [그림 4]의 피막을 600배로 확대하여 15° 기울기로 관찰한 것으로 방전으로 인한 크고 작은 부풀어 오른 융기부분들이 전면에 분포되어



[그림 8] A cross section to cut a hole by corona discharge treatment. Magnified X1,800



[그림 9] A cross section to cut a hole by corona discharge treatment. Magnified X 4,000



있음이 확인 된다.

이들로부터 코로나 방전으로 EVA층을 처리함으로써 코로나 방전 활성영역에서 발광영역이 선 전극 주위의 극히 좁은 영역에 국한되는 점과 대향 전극으로 향하는 전류경로가 번개에서 보는 것처럼 Streamer상으로 방전되며 불안정하게 흔들리는 현상으로 표면이 크고 작은 함몰부와 융기 부분들이 생겨 비표면적이 넓어지고, 방전을 받은 부분에서 강하게 산화가 발생하는 현상들을 확인, 이 결과로 라미네이팅 필름에 있어

서 접촉 면적이 넓어져 접착력이 강화되는 효과 즉 물리적 측면의 효과를 얻을 수 있음이 확인할 수 있었다.

2-4. 라미네이팅 필름의 단층 구조 관찰

[그림 7]의 용기된 한 곳을 단면으로 단재한 것으로 방전으로 인한 함몰부와 주변의 돌기부분이 확인되고 [그림 9]에서는 방전으로 인한 함몰부의 산화 및 파단현상이 확인된다.

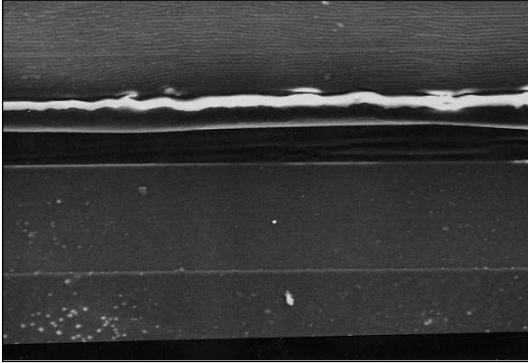
[그림 8~9]에서 함몰부는 물론이고 일부의 용기된 부분 [그림 7]에서 긴 길이 ~60 μm)에서도 수지 내면에는 함몰부(깊이 5μm)가 있어 코로나의 방전으로 인하여 표면이 파괴되고 파단 되는 형태의 요철 형성으로 비표면적이 넓어지고, 절단된 부분들의 라디칼 형성과 산화 개질로 인한 화학적 결합을 유추할 수 있다.

2-5. 라미네이팅 필름의 계면 접착성 관찰

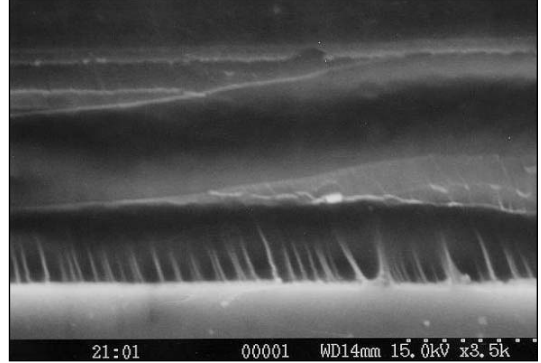
2-5-1. 베이스필름과 EVA 접착성

[그림 10~12]에서 [그림 10]의 라미네이팅 필름의 단면에 대하여 PET와 EVA 층 계면 간의 수지의 접착부위는 코로나 방전을 받은 점들에서 이루어진다는 것을 주사 전자현미경 Chamber안에 발생하는 열에 의해서 수지부분이 비틀림과 응축될 때 수지가 방전파를 받은 이들 점에서 강하게 접착되어 박리되지 않고 꺾과 같이 늘어나는 성상의 관찰로부터 방전가공이 접착성을 증진하는 기본 틀을 예측할 수 있고, 늘어나는 성상들은 코로나 방전의 분포 밀도가 더 중요한 인자로서 효과가 있음을 시사하고 있다.

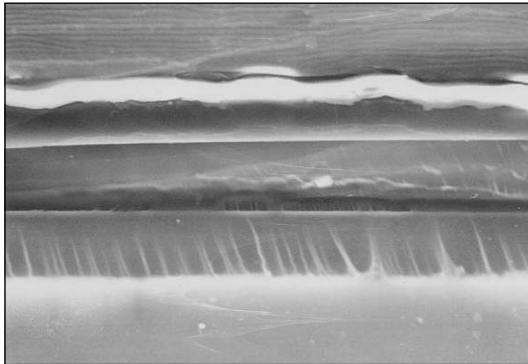
[그림 10] A cross section to cut aminating hot melt film. Magnified X1800



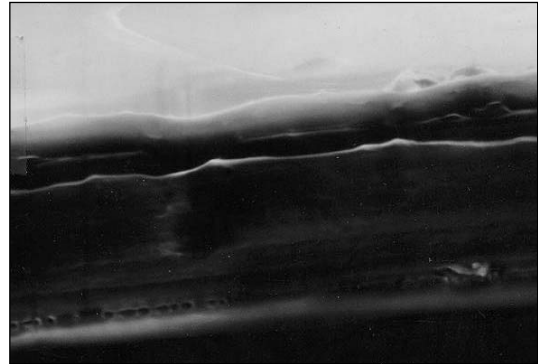
[그림 12] A gap widens by generated heat in SEM as more time passes on [그림 8]



[그림 11] A gap widens between PET and 1st EVA layer by generated heat in SEM



[그림 13] A cross section which adhere 2nd EVA layer to 1st EVA layer. Magnified X2,000



2-5-2. 핫멜트 층 계면 접착성

[그림 13]은 [그림 11]의 압출 1차 층 EVA에 코로나 처리 없이 2차 EVA층이 접착된 계면이고, [그림 14]는 [그림 13] 상태를 5분 더 열을 준 상태에서 수지가 응축 왜곡하는 형상이다.

이것은 Tandem기에서 압출 1차 층을 형성한 위에 2차 EVA 압출 층이 열 용융 상태에서 냉각될 상에서 압착되어 계면의 접착이 이루어지면 계면이 열을 받는 상태에서 PET층과 1차 EVA 층이 왜곡하는 형상으로 수지가 당겨져 늘

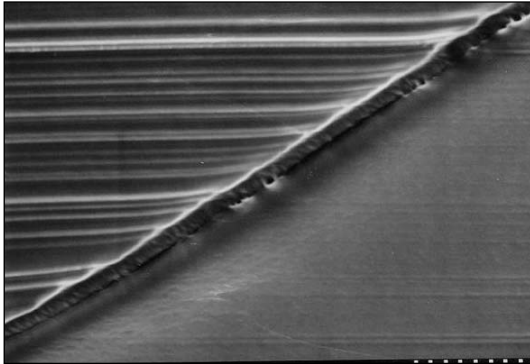
어나는 성상에 비해 거의 늘어나지 않고 안정되게 접착성을 유지하여, 동질의 물성이 한 결합체를 이루어 다른 처리 없이도 계면 간의 접착성은 안정되게 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

2-5-3. 코로나 무처리 시의 계면 접착성

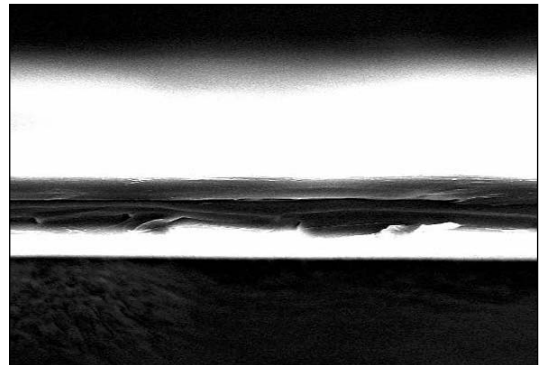
[그림 15]는 코로나 무처리 PET면에 압출 1차, 2차 층이 EVA 코팅된 필름을 단면 절단한 계면이 [그림 11]과 같은 방법으로 층 분리된 상태를 1,000배 확대한 것이다.



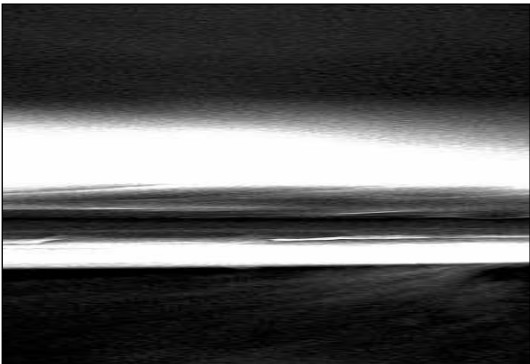
[그림 14] A cross section which adhere 2nd EVA layer to 1st EVA layer as more time passes on fig. 10



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



[그림 15] A gap widens by generated heat in SEM as more time passes on [그림 15]



3. 결론

인쇄, 코팅 또는 라미네이팅 필름 제조에 있어서 코로나 처리가 미치는 영향에 대하여 첫째, 코로나 바의 방전 극(Electrode)수를 다르게 구성하여 코로나 방전의 효과가 경시 변화되는 경향과 구간별 표면장력이 지속되는 관계를 확인하기 위해 144시간 동안 Dynes를 측정 관찰한 결과는 다음과 같다.

(1) 4 전극수보다는 9 전극수 구성이 초기 Dynes도 높고, 48 Dynes 에서의 지속 기간이 길어짐을 확인하였다.

(2) 4 전극수의 경우 Dynes 감소가 단계적으로 지속되는 것은 코로나 방전의 밀도와 관계하여 상대적으로 빈도가 낮은 결합기의 구성과 코로나 처리 중 생긴 오존 반응 면의 감소로 원인 하는 것으로 사료된다.

(3) 4전극수와 9전극수 경우 공히 20일 경과 후 12% 수준으로 젖음성이 감소하나 이후 9전극수의 경우 Dynes 감소는 거의 없는 것으로 나

[그림 16]은 [그림 15] 상태를 5분간 더 열을 준 상태로 PET 면에 코로나를 처리하지 않았을 때 PET와 EVA 계면에서의 접착성이 약하고, 열을 받는 상태에서 PET층과 1차 EVA층의 수지가 당겨져 늘어나는 성상이 없이 층 분리된다.

비극성상에서의 핫멜트 수지 접착력을 위해서는 코로나 방전 처리와 프라이머 코팅효과가 계면 접착의 주요한 역할을 하고 있음을 보여주고 있다.

타났다. 이로써 동일 세기에서는 전극수 증가로 인한 방전부분 고밀도화가 표면장력 효과의 수명 연장방안으로써 유리함을 확인하였다. 둘째, 코로나 처리한 베이스 필름과 압출 핫멜트 수지 코팅 계면 사이의 접착 형상, 핫멜트 층 표면의 코로나 처리 후의 형상에 대하여 주사 전자현미경 Chamber안에 발생하는 열로 인하여 수지 층이 비틀리고 응축되는 성질을 이용해서 계면 사이를 벌어지게 하는 방법으로 관찰하여 코로나 처리시의 3가지 기능을 확인할 수 있었다.

① 화학적 결합성 관찰 : 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.

② 물리적 현상 관찰 : 코로나 방전에 의해 베

이스 필름 또는 핫멜트 수지 층의 표면층이 함몰부와 융기부분으로 된 요철형 표면으로 만들어져 비표면적이 증가한 것을 확인하였다. 이로 인하여 접착면적이 늘어나고, 보다 고른 방전 분포가 핫멜트 접착을 높이는데 더욱 효과가 있을 것임을 보여 준다.

③ 기계적 작용 효과 : 고주파 강한 방전 열로 플라스틱 표면에서 융기와 돌기가 생길 정도로써 이물질(Alien)은 탈리될 수 있고, 오존으로 인하여 방전 점 이외의 여면도 산화됨으로 피막의 크린효과를 주는 기계적 작용 효과도 동시에 이루어지고 있음을 예견할 수 있다.

(4) Tandem 압출기에서 1차 EVA 코팅층에 2차 EVA 압출코팅을 할 때 계면의 결합력은 Base film층과의 결합 상태 보다 매우 안정된 결합을 가지는 것도 주사 전자현미경으로 관찰 촬영하여 사실적 현상을 사진으로 확인하였다. [K]

사단법인 한국포장협회 회원가입 안내

물의 흐름이 자연스러운 것은 물길이 나아있기 때문입니다.

포장산업이 강건하려면 미래를 내다보는 안목이 필요합니다.

포장업계의 발전이 기업을 성장시킵니다.

더 나은 앞날을 위해 본 협회에 가입하여 친목도모는 물론 애로사항을 협의하여

새로운 기술과 정보를 제공받아야 합니다.

포장업계에서 성장하기 원하시면 (사)한국포장협회로 오십시오.

(사)한국포장협회

TEL. (02)2026-8655~9

E-mail : kopac@chollian.net