(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0037447
(43) 공개일자 2013년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/18 (2006.01) *C08J 3/28* (2006.01)
B01J 19/08 (2006.01) *C08F 10/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0101849
(22) 출원일자 2011년10월06일
심사청구일자 2011년10월06일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
장재영
경기도 수원시 영통구 청명남로12번길 28, 201호 (영통동)
이경엽
경기도 성남시 분당구 야탑동 경남아파트 705-303
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이종우

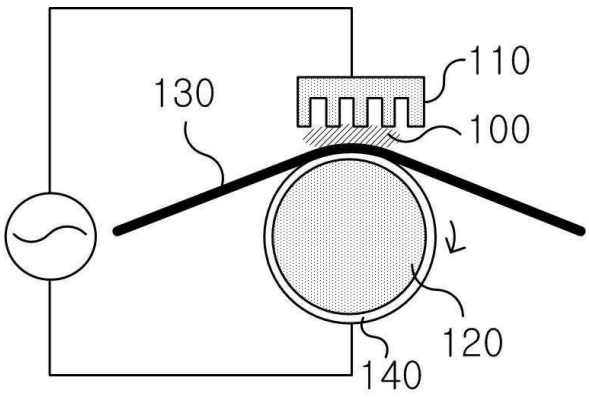
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **플라즈마를 이용하는 폴리프로필렌 표면개질방법**

(57) 요 약

본 발명에 따른 폴리프로필렌 표면개질방법은, 폴리프로필렌(130)의 표면을 대기상태에서 형성되는 플라즈마(100)로 처리함으로써 폴리프로필렌의 표면 친수성과 접착력이 향상되도록 하는 것을 특징으로 한다. 폴리프로필렌(130)이 플라즈마(100)를 왕복으로 지나치도록 함으로써 폴리프로필렌(130)의 표면이 플라즈마(100)로 처리되는 것이 바람직하다. 이 때 폴리프로필렌(130)이 플라즈마(100)를 지나치는 횟수는 2 내지 8회인 것이 바람직하다. 플라즈마(100)는 방전전극(110)과 접지전극(120) 사이에서 형성되며 방전전극(110) 및 접지전극(120) 중 어느 하나는 유전체(140)로 가로막혀 있는 것이 바람직하다. 접지전극(120)은 회전가능하게 설치되며, 폴리프로필렌(130)은 접지전극(120)의 회전에 의하여 이동하도록 설치되는 것이 바람직하다. 본 발명에 의하면, 진공시스템을 사용하지 않기 때문에 폴리프로필렌 시트를 플라즈마 내에서 왕복운동하도록 할 수 있으며, 따라서 폴리프로필렌의 왕복횟수를 제어함으로써 별도의 다른 공정조건을 변화시킴이 없이 간단하게 대면적에 대하여 표면개질을 제어할 수 있게 된다. 또한 별도의 코팅제나 화학용액을 사용하지 않기 때문에 인체 위해성이 덜하고 친환경적이다.

대 표 도 - 도5



(72) 발명자

이재하

경기도 수원시 영통구 덕영대로 1725 (영통동)

김현욱

부산광역시 연제구 월드컵대로 196, 거제동 한일유앤아이아파트 102-1402 (거제동, 거제동 한일유앤아이 아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

폴리프로필렌의 표면을 대기 상태에서 형성되는 플라즈마로 처리함으로써 폴리프로필렌의 표면친수성과 접착력이 향상되도록 하는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 표면개질방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리프로필렌이 상기 플라즈마를 왕복으로 지나치도록 함으로써 상기 폴리프로필렌의 표면이 플라즈마로 처리되는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 표면개질방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 폴리프로필렌이 상기 플라즈마를 지나치는 횟수가 2 내지 8회인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 표면개질방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 폴리프로필렌의 회당 플라즈마 노출시간이 3~30초이며 상기 플라즈마의 두 전극 사이에 걸리는 전계가 60~100 V/㎜ 인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 표면개질방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 플라즈마는 방전전극과 접지전극 사이에서 형성되며 상기 방전전극 및 접지전극 중 어느 하나는 유전체로 가로막혀 있는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 표면개질방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 접지전극이 회전가능하게 설치되며, 상기 폴리프로필렌은 상기 접지전극의 회전에 의하여 이동하도록 설치되어 상기 폴리프로필렌이 상기 플라즈마에 노출되는 횟수를 제어함으로써 상기 플라즈마 처리가 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 표면개질방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리프로필렌의 표면개질방법에 관한 것으로서, 특히 플라즈마를 이용하여 폴리프로필렌 표면의 친수성과 접착력을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리프로필렌은 재활용이 가능하므로 자동차 산업에서 실내 패널 재료로서 많이 사용되고 있다. 이 때 폴리프로필렌이 금속이나 다른 플라스틱 재료에 접착되어야 한다. 따라서 폴리프로필렌을 실내 패널 재료로서 사용하고자 할 때에는 폴리프로필렌을 다른 재료와 접촉시키기는 기술이 매우 중요하다. 이에 폴리프로필렌과 다른 재료(금속, 플라스틱 등) 사이의 접착강도를 증가시키기 위한 여러 시도가 있다.

[0003] 예컨대 대한민국 공개특허공보 제1989-14641호(1989.10.25. 공개)에는 폴리프로필렌 필름의 금속 접착력을 향상시키기 위하여 유기증기로 플라즈마 처리하는 방법에 관하여 개시되어 있다. 그러나 여기서의 플라즈마 처리는 진공 하에서 이루어지기 때문에 대면적 또는 대량생산 측면에서 바람직하지 못하고, 또한 유기증기를 사용하기 때문에 공정비용이 비싸고 공정을 진행하기가 어렵다.

[0004] 또한 대한민국 등록특허 제674532호(2007.01.19. 등록)에는 플라즈마 이온 주입에 의한 폴리프로필렌 기판 위에 금속박막을 증착하는 방법에 관하여 개시되어 있다. 그러나 여기서의 금속박막은 진공챔버 내에서 스퍼터링 방법에 의해서 증착되는 것으로서 이 또한 앞서 말한 경우와 같이 대면적 또는 대량생산 측면에서 바람직하지 못

하다.

[0005] 한편, 폴리프로필렌의 표면에 도장이나 다른 물질을 접착시키고자 할 때에는 그 도장력이나 접착력 향상을 위하여 그 전처리로서 이물질 제거 및 친수성을 부여할 필요가 있다. 그러나 상술한 종래의 기술들은 진공 시스템이 요구되어 대면적에 적용하기 사실상 불가능하고, 또한 별도의 유기증기를 필요로 하기 때문에 비용측면에서도 바람직하지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 진공 시스템을 요하지 않는 상태에서 플라즈마를 이용함으로써 간단한 공정으로 상술한 종래의 문제점을 해결하면서 폴리프로필렌의 표면친수성과 접착력을 향상시킬 수 있는 폴리프로필렌 표면개질방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 폴리프로필렌 표면개질방법은, 폴리프로필렌의 표면을 대기 상태에서 형성되는 플라즈마로 처리함으로써 폴리프로필렌의 표면친수성과 접착력이 향상되도록 하는 것을 특징으로 한다.

[0008] 상기 폴리프로필렌이 상기 플라즈마를 왕복으로 지나치도록 함으로써 상기 폴리프로필렌의 표면이 플라즈마로 처리되는 것이 바람직하다. 이 때 그 지나치는 횟수는 2 내지 8회인 것이 바람직하다. 이때의 상기 폴리프로필렌의 회당 플라즈마 노출시간은 3~30초이며 상기 플라즈마의 두 전극 사이에 걸리는 전계는 60~100 V/㎜ 인 것이 바람직하다.

[0009] 상기 플라즈마는 방전전극과 접지전극 사이에서 형성되며 상기 방전전극 및 접지전극 중 어느 하나는 유전체로 가로막혀 있는 것이 바람직하다. 상기 접지전극이 회전가능하게 설치되며, 상기 폴리프로필렌은 상기 접지전극의 회전에 의하여 이동하도록 설치되어 상기 폴리프로필렌이 상기 플라즈마에 노출되는 횟수를 제어함으로써 상기 플라즈마 처리가 이루어지는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 의하면, 진공시스템을 사용하지 않기 때문에 폴리프로필렌 시트를 플라즈마 내에서 왕복운동하도록 할 수 있으며, 따라서 폴리프로필렌 시트의 왕복횟수를 제어함으로써 별도의 다른 공정조건을 변화시킴이 없이 대면적에 대하여 간단하게 표면개질을 제어할 수 있게 된다. 또한 별도의 코팅제나 화학용액을 사용하지 않기 때문에 인체 위해성이 덜하고 친환경적이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명에 따른 폴리프로필렌 표면개질방법을 설명하기 위한 순서도;

도 2는 본 발명에 사용되는 대기압 플라즈마 장치를 설명하기 위한 도면;

도 3은 본 발명에 사용되는 유전체 장벽 방식의 일 예인 고정 방전극형 플라즈마 개질장치를 설명하기 위한 도면;

도 4는 본 발명에 사용되는 유전체 장벽 방식의 다른 예인 회전 방전극형 플라즈마 개질장치를 설명하기 위한 도면;

도 5는 본 발명에 사용되는 유전체 장벽 방식의 또 다른 예인 금속 방전극형 플라즈마 개질장치를 설명하기 위한 도면;

도 6은 플라즈마 처리 횟수에 따른 접촉각 특성을 측정한 그래프;

도 7은 접촉각(Θ)을 설명하기 위한 도면;

도 8은 플라즈마 처리 횟수에 따른 접착력 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명한다. 아래의 실시예는 본 발명의 내용을 이해하기 위해 제시된 것일 뿐이며 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상 내에서 많은 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명의 권리범위가 이러한 실시예에 한정되는 것으로 해석돼서는 안 된다.

[0013] 도 1은 본 발명에 따른 폴리프로필렌 표면개질방법을 설명하기 위한 순서도이다. 도 2를 참조하면, 먼저 3㎜ 두께의 폴리프로필렌 시트(sheet)를 준비하고, 플라즈마 처리에 앞서 그 전처리로서 약 5분 동안 폴리프로필렌 시트의 표면을 아세톤으로 초음파 세척한다(S10). 다음에 상기 폴리프로필렌 시트의 표면을 대기압 플라즈마로 처리한다(S20).

[0014] 대기중의 두 전극에 고전압을 인가하면 전극의 선단에 코로나가 발생하며, 그 강도는 인가전계(V/m) 및 시간에 따라 글로우 코로나(glow corona), 브러쉬 코로나(brush corona), 스트리머 코로나(streamer coroner), 스파크(spark), 아크(arc)로 성장해 간다. 스파크 및 아크는 방전과정에서 전자기적 핀치효과에 의해 나타나는 현상으로 방전이 한 곳에 집중되어 국소부분에 고온 플라즈마가 형성되며 이러한 고온 플라즈마는 채널 내의 모든 물질을 파괴(이온화, 용융)시킨다. 이러한 예로 전기용접, 플라즈마 토치, 낙뢰 등을 들 수 있다.

[0015] 고체의 표면개질에 있어서 이러한 스파크나 아크의 발생은 고체 표면을 심각히 파괴시키기 때문에 방전 조건을 엄격히 제어하여야 하며 이를 제어하기 위한 방법으로 감압방전(low pressure discharge), 펄스방전(short pulse discharge), 유전체 장벽 방전(isolation barrier discharge) 등이 있다.

[0016] 감압방전은 챔버 내에 압력을 낮추고 저전압의 RF 및 DC 등을 사용하여 방전하기 때문에 플라즈마 밀도가 낮고 진동주기가 짧다. 따라서 스파크나 아크의 발생없이 방전 전면에 고른 플라즈마를 형성할 수 있어 표면 개질에 널리 사용되나 감압챔버 내에서 수행되어야 한다는 단점 때문에 일부 정밀한 개질에 국한되어 본 발명에서는 바람직하지 않다.

[0017] 펄스방전은 전계인가 시간을 조절함으로써 코로나가 스파크나 아크로 성장하지 못하도록 제어하는 방법으로, 펄스폭이 좁을수록 스파크나 아크의 발생없이 높은 전계를 인가할 수 있어 나노초(nano-second) 단위의 짧은 고전압 펄스를 효율적으로 만드는 것이 기술의 핵심이다. 현재는 표면개질 분야보다는 기체를 분해하고 재형성(re-forming)하는데 주로 쓰이고 있으며 향후 고전압 펄스를 만드는 전기소자의 성능이 향상되면 그 쓰임범위가 광범위할 것으로 기대되는 방식이다.

[0018] 유전체 장벽방전은 두 방전극 사이에 유전체를 삽입한 후 유전체를 회로상의 커패시터(capacitor)처럼 충방전하며 방전하는 방법으로 유전체 특성에 의해 방전량이 제한되며, 유전체 표면저항이 높아 스파크나 아크가 잘 생기지 않는다.

[0019] 도 2는 본 발명에 사용되는 대기압 플라즈마 장치를 설명하기 위한 도면이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 전력공급장치(150)를 통하여 방전전극(110)과 접지전극(120) 사이에 전압을 인가하면 두 개의 전극(110, 120) 사이에 대기압 분위기에서 플라즈마(100)가 형성된다. 폴리프로필렌 시트(130)는 접지전극(120) 상에 놓인다. 본 발명은 이렇게 진공챔버를 사용하지 않고 직접 대기압 분위기에서 플라즈마를 생성하여 표면처리하는 것을 특징으로 한다. 이 때 상술한 유전체 장벽 방식이 바람직한데 그 구체적인 태양은 다음과 같다.

[0020] 도 3은 본 발명에 사용되는 유전체 장벽 방식의 일예인 고정 방전극형 플라즈마 개질장치를 설명하기 위한 도면이다. 도 3에 도시된 바와 같이, 고정 방전극형은 방전전극(110)에 유전체(140)가 설치되는 경우이며 구조가 간단하고 제작비가 저렴하다. 그러나 유전체(140)를 자연냉각시키기 때문에 내열온도가 높은 세라믹이나 석영(quartz)을 유전체(140)로서 사용해야 하므로 대형설비 제작이 어렵고 전극의 수명이 짧다. 통상적으로 소형 예컨대, 폭 50cm 이내의 표면개질에 적합하다. 폴리프로필렌 시트(130)가 밑으로 처지는 형상으로 도시되기는 하였지만 수평하게 이동되는 것도 본 발명의 범주에 당연히 포함된다.

[0021] 도 4는 본 발명에 사용되는 유전체 장벽 방식의 다른 예인 회전 방전극형 플라즈마 개질장치를 설명하기 위한 도면이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 회전 방전극형은 방전전극(110)을 회전시키기 때문에 구조가 복잡하지만 회전에 의해 방전전극(110)의 둘레에 있는 유전체(140)가 강제냉각이 되기 때문에 유전체(140)의 재질에 큰 제한이 없고 전극의 수명이 길다. 유전체(140)로서 파이렉스 글라스를 사용하여도 무리가 없으며 사실상 전극의 수명이 반영구적이다.

[0022] 도 5는 본 발명에 사용되는 유전체 장벽 방식의 또 다른 예인 금속 방전극형 플라즈마 개질장치를 설명하기 위한 도면이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 금속 방전극형은 금속을 방전전극(110)으로 사용하기 때문에 방전이 균일하지 않아 스트리머 코로나 또는 스파크가 발생하여 폴리프로필렌 시트(130)의 표면에 오히려 손상을 주기 쉽고 균일한 표면개질이 어렵다. 대부분 실리콘 고무(silicon rubber)를 유전체(140)로 사용하며 대형 표면개질, 예컨대 폭 2m 이상의 표면개질에 적합하다.

[0023] 본 발명에 있어서 플라즈마 처리의 구체적인 조건은 다음과 같다. 플라즈마는 자연 대기압 상태에서 이루어지며 지표부근에서 수증기를 제외한 건조공기의 성분은 대략 표 1과 같으므로, 플라즈마의 성분은 주로 질소: 산소가 8:2의 부피비율로 혼합된 것이다. 이러한 플라즈마 분위기는 대기압 상태에서 원하는 성분기체를 두 전극 사이에 불어 넣음으로써 이루어질 수도 있는데 이러한 경우라 할지라도 본 발명에서 산소의 존재는 필연적이다. 예컨대 아르곤과 산소를 아르곤:산소 = 9:1 ~ 7:3 으로 두 전극 사이에 불어 넣음으로써 아르곤/산소의 플라즈마 분위기를 얻을 수도 있다.

표 1

[0024]

성분	부피백분율(vol%)
질소(N_2)	78.084
산소(O_2)	20.946
아르곤(Ar)	0.934
네온(Ne)	0.0018
헬륨(He)	0.000524
메탄(CH_4)	0.0002
크립톤(Kr)	0.000114
수소(H_2)	0.00005
산화질소(N_2O)	0.00005
크세논(Xe)	0.0000087

[0025] 그리고 전극 사이의 전계가 너무 세면 표면이 오히려 손상될 수 있으므로 두 전극 사이의 전계는 60~100V/㎜ 인 것이 바람직하다. 또한 폴리프로필렌 시트(130)를 한번에 장시간 플라즈마(100)에 노출시키는 것보다는 적당한 시간동안 여러번 노출시키는 것이 표면 개질에 더욱 효과적이다. 예컨대 도 5에서 접지전극(120)의 회전방향을 제어하여 폴리프로필렌 시트(130)를 플라즈마(100) 내에서 몇 번 왕복으로 지나가도록 하는 것을 말한다. 즉 회당 처리시간이나 전극사이의 전계를 제어하기 보다는 폴리프로필렌 시트(130)의 이동을 왕복시켜 플라즈마에 대한 노출횟수를 제어하는 것이 제어 및 효율성 측면에서 바람직하다.

[0026] 도 6은 플라즈마 처리 횟수에 따른 접촉각 특성을 측정한 그래프로서, 폴리프로필렌 시트(130)를 회당 플라즈마 노출시간을 5초로 하여 70V/㎜의 전계 하에서 여러번 노출시킨 경우에 대한 접촉각 특성의 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 도 6에서 알 수 있듯이, 폴리프로필렌 시트(130)가 플라즈마(100)에 2회 노출되면 접촉각이 97°에서 50°로 확연히 줄어들며 8회 이상부터는 큰 감소를 보이지 않는다. 즉 2회 정도 노출시키면 폴리프로필렌 시트(130)의 친수성이 확연히 증가하고 8회 이상에서는 친수성 측면에서 표면 처리가 거의 무의미하다는 뜻이다.

[0027] 도 7은 접촉각(Θ)을 설명하기 위한 도면이다. 도 7에 도시된 바와 같이, 고체(20)의 표면상에 정지상태의 액체(10)가 고체(20)와 접하는 점에서 액면에 직선을 그을 때에 고체(20)의 표면에 대한 각도를 접촉각(Θ)이라 한다. 접촉각(Θ)이 작을수록 구형상의 물방울이 고체 표면에서 그 형태를 잃고 고체(20)의 표면을 적시게 되는데, 이 때 고체(20)의 표면이 친수성을 갖는다고 한다. 반대로 접촉각(Θ)이 크면 액체가 구형상을 유지하여 고체(20)의 표면을 적시지 않기에 소수성을 갖는다고 한다.

[0028] 도 8은 플라즈마 처리 횟수에 따른 접착력 특성을 설명하기 위한 그래프로서, 스카치 테이프 벗김 강도(Scotch

tape peel strength)를 측정한 것이다. 도 8을 참조하면, 플라즈마 처리횟수가 많아질수록 벗김 강도가 증가함을 알 수 있다. 벗김 강도가 크다는 것은 접착력이 강하다는 것을 의미한다. 이는 플라즈마 처리 횟수가 많아질수록 폴리프로필렌 시트(130)의 표면 거칠기가 증가하기 때문이다. 플라즈마 처리 전에는 1.4N 이었던 것이 8회의 처리 후에는 4.3N 까지 증가하고 그 이후에는 큰 증가를 보이지 않는다.

[0029] 따라서, 폴리프로필렌의 플라즈마 표면처리는 접촉각과 접착력을 고려하여 2회 내지 8회의 범위에서 이루어지는 것이 바람직하다.

부호의 설명

[0030] 10: 액체

20: 고체

100: 플라즈마

110: 방전전극

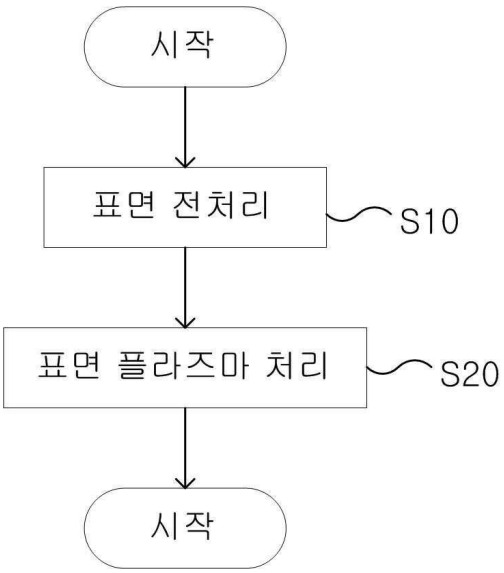
120: 접지전극

130: 폴리프로필렌 시트

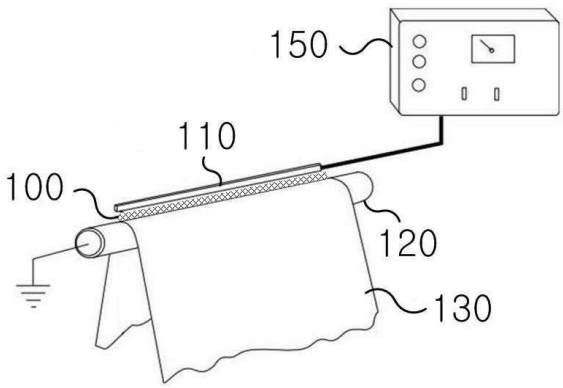
140: 유전체

도면

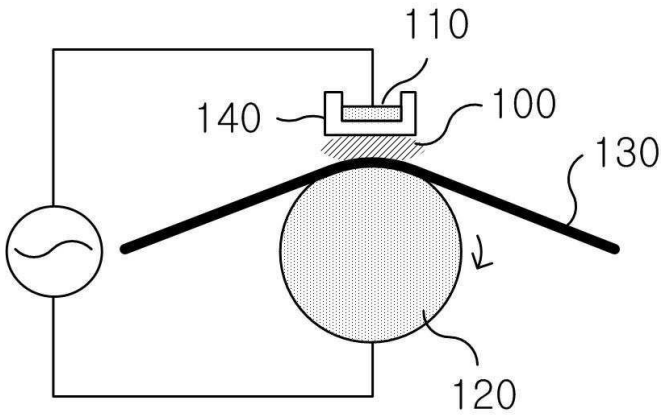
도면1



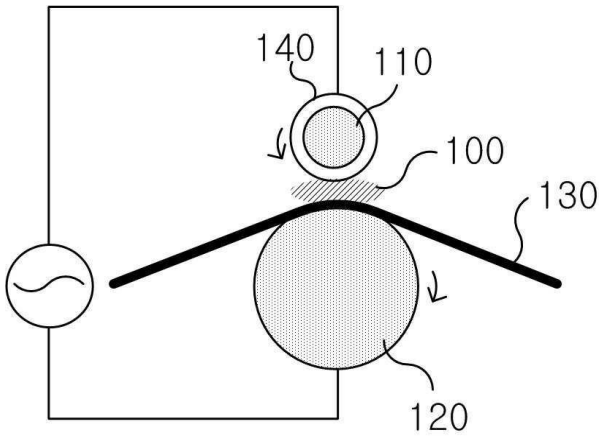
도면2



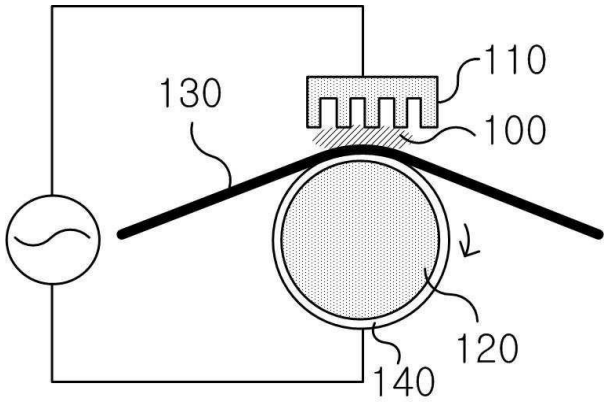
도면3



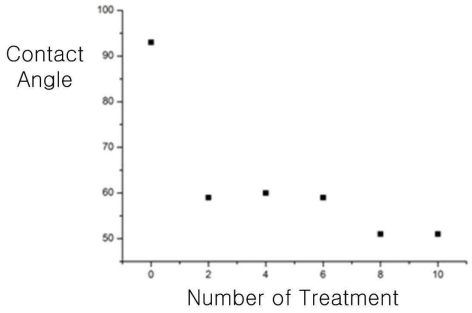
도면4



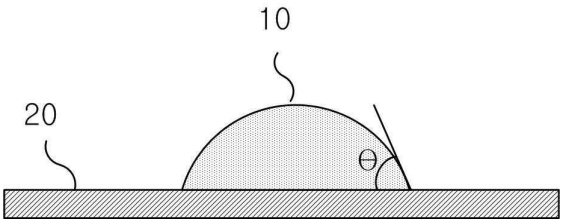
도면5



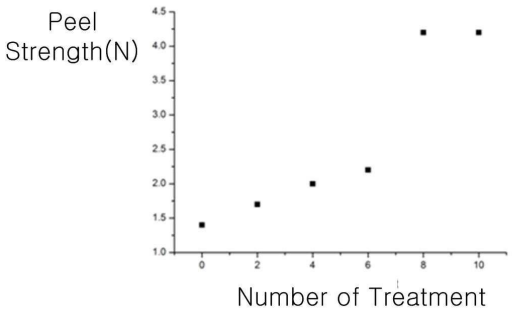
도면6


Contact
Angle
100
90
80
70
60
50
0
2
4
6
8
10
Number of Treatment

도면7


10
20
θ

도면8


Peel
Strength(N)
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0
2
4
6
8
10
Number of Treatment