

저온플라즈마 처리가 발포체의 표면특성에 미치는 영향

박차철, 김호정¹

동서대학교 응용공학부, ¹경성대학교 의상학과

1. 서론

환경 친화적인 공정으로 각광을 받고 있는 첨단가공기술인 저온 플라즈마 처리 가공은 고분자 재료의 기능성 부여, 표면개질, 기능성 박막 제조 등에 이용되고 있으며 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁻⁶⁾. 저온 플라즈마를 이용한 고분자 가공법은 종래의 가공법에 비하여 물을 사용하지 않는 건식 공정으로 환경오염이 적으며 강도, 탄성을 등 재료 자체의 기계적 특성은 변화시키지 않으면서 표면 특성만을 변화시킬 수 있는 효율적인 방법이다. 특히 다양한 기체를 단독 혹은 혼합하여 사용함으로써 종래의 방법으로는 얻을 수 없었던 여러 가지 다양한 표면 특성을 동시에 부여할 수 있다.

Hall⁵⁾ 등은 PE, PP, PTFE 등 여러 종류 고분자 재료 표면을 He, N₂, O₂ 플라즈마로 처리한 결과 표면접촉각이 현저히 저하되며, 접착력이 증가한다고 보고하였다. 또한 PTFE에 진공도 0.05torr에서 공기 플라즈마로 처리한 경우 접착력이 현저히 개선되며 미처리 시료의 몇 배 이상 증가하는 것으로 알려져 있다^{7,8)}.

본 연구에서는 폴리에틸렌비닐아세테이트(EVA)를 가열·압축 가공하여 성형한 발포체(PH), EVA를 사출 발포하여 성형한 발포체(IP), 이소시아네이트와 폴리에틸렌 혼합물을 몰드내에서 성형한 폴리우레탄 발포체(PU) 등의 표면특성을 개질하기 위하여 산소, 질소, 아르곤 저온 플라즈마 처리를 하였다. PH, PU 및 IP 발포체에 플라즈마 처리시간, 기체 종류, 기체 유량, 전극과의 거리 등의 조건이 발포체의 표면형태, 접촉각 및 접착력 변화에 미치는 영향을 전자현미경, 접촉각 측정기, 인장강도기 등을 사용하여 측정하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 가스

시료로는 PH, IP 및 PU 발포체(경도 50)를 사용하였다. 플라즈마를 발생시킬 불활성 기체로써 아르곤 가스를, 활성기체로서는 산소 및 질소를 사용하였다.

2.2 플라즈마 처리

플라즈마 처리 장치는 플라즈마 발생 부분, 시료처리부분인 반응기, 기체 탱크 등으로 구성

되어 있다. 시료를 반응기내의 전극판 위에 고정시킨 후, 플라즈마 생성 기체를 유입시키면서 반응기 내부를 $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^{-1}$ torr 정도로 감압 상태를 유지한다. 소정의 압력이 유지될 때까지 안정시키며, 13.56MHz의 고주파 출력으로 플라즈마를 발생시키고 시료를 30초 ~ 6분간 플라즈마 처리하였다.

2.3 표면특성 측정

플라즈마 처리된 PH 발포체의 친수화 정도를 평가하기 위하여 접촉각 측정기를 사용하여 실온에서 측정하였다. 각 시료의 접촉 각은 6개소의 접촉 각의 값을 평균하였으며, 측정액체로는 증류수를 이용하여 측정하였다. 시료 표면의 형태 변화를 주사전자현미경(JEOL 6100, 일본)으로 관찰하였다.

2.4 접착력 측정

플라즈마 처리된 PH 발포체의 접착력을 측정하기 위하여 수용성 폴리우레탄 접착제를 PH 발포체 표면 및 프라이머가 처리된 고무 표면에 각각 2회 도포한 후 10분간 건조하였다. 건조 후 접착면을 핸드롤러를 사용하여 접착한 후 24시간 경과 후 인장강도기를 사용하여 실온에서 5cm/분의 인장속도로 접착력을 측정하였으며, 시편의 폭은 2.54cm로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 형태학

미처리 발포체의 경우에는 표면이 평활한 상태를 나타내었으나 플라즈마 처리에 따라 발포체의 표면에 미세한 요철이 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 고분자 물질의 표면에 저온플라즈마가 처리됨에 따라 표면에 미세한 요철이 나타나며 이러한 현상은 플라즈마 에칭에 기인하는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 플라즈마 에칭에 의한 표면의 요철 상태는 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. PH 발포체의 경우 가장 현저한 에칭효과를 나타내었으며, PU나 IP 발포체의 경우 PH 보다는 낮은 에칭효과를 나타내었다.

3.2. 접촉각

일반적으로 비극성 고분자 표면은 저온 플라즈마를 처리함에 따라 표면 접촉각이 감소하는 경향을 나타낸다¹⁰⁾. 저온 플라즈마 처리시간이 PH, IP 및 PU 발포체의 표면 접촉각에 미치는 영향을 Fig.1에 나타내었다. 산소기체를 사용한 경우에는 저온 플라즈마를 30초 동안만 처리하여도 각 발포체의 접촉각이 현저히 저하하는 경향을 나타내었으며, 접촉각의 감소 효과는 발포체의 종류에 무관하게 대체로 유사한 경향을 나타내었다. 플라즈마 처리시간 2분 이후부터는 처리시간이 증가하여도 접촉각은 거의 일정한 값을 나타내었다. 평형상태에서의 각 발포체의 표면접촉각은 PH < IP < PU의 순서로 높은 값을 나타내었다. 특히 EVA계 수지를 사용하여 제조된 PH와 IP 발포체에서 PH 보다 IP 발포체가 높은 접촉각을 나타내었다. IP 발포

체가 PH보다 높은 값을 나타내는 것은, IP 발포체는 사출에 의하여 발포체를 제조하기 때문에 사출시 높은 압력에 의해 발포체의 표면이 물리적으로 밀도가 높은 형태로 형성되어있어 플라즈마 처리 효과가 낮게 나타는 것으로 이해할 수 있다. 반면에 PH 발포체의 경우 1차 발포된 발포체를 가열·압축하여 성형함으로써 발포체의 표면 밀도가 IP 비하여 상대적으로 낮기 때문에 플라즈마 에칭 효과가 상대적으로 낮다.

Fig.1(b)에는 아르곤 기체를 사용한 경우 저온 플라즈마 처리 시간이 발포체의 접촉각에 미치는 영향을 나타내었다. PH 발포체의 경우 산소 플라즈마의 경우와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 PU 와 IP 발포체의 경우에는 산소플라즈의 경우와는 대조적으로 아르곤 플라즈마를 30초 처리하여도 발포체의 접촉각이 크게 감소하지 않았다. PU나 IP 발포체의 경우에는 아르곤 기체를 사용한 플라즈마 처리 보다 산소 기체를 사용한 경우가 발포체의 표면 개질에 보다 효과적인 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 아르곤 기체를 사용한 플라즈마 처리의 경우 발포체의 화학적 개질보다는 플라즈마 에칭효과에 의한 표면개질 주로 일어나지만, 산소기체를 사용한 플라즈마 처리에서는 플라즈마 에칭과 함께 화학적 개질도 동시에 수반되기 때문에 표면의 접촉각 변화가 더욱 크게 나타나는 것으로 이해할 수 있다.

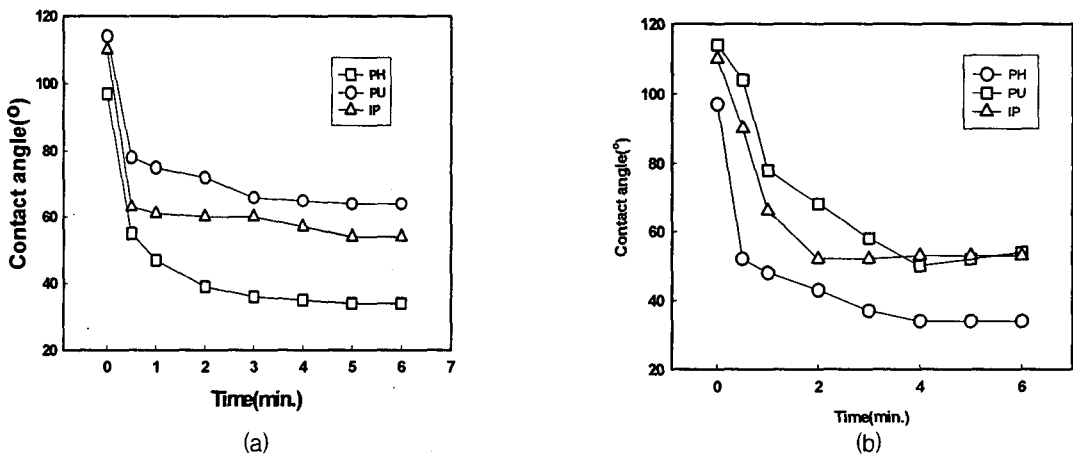


Fig.1. Effect of O2(a) and Ar(b) plasma treating time on the contacting angle of various foams.

3.3 접착력

일반적으로 발포체의 경우 접착력이 낮기 때문에 다른 피착체와의 접착을 위하여서는 발포체의 표면에 접착력을 향상시켜주기 위한 프라이머를 먼저 처리한 후 접착을 한다. 미처리 발포체를 프라이머 처리 않은 상태에서 수성 폴리우레탄계 접착제를 사용하여 고무와 접착한 경우 접착력은 약 0.5Kg/cm 이하로 손으로 쉽게 분리되는 매우 약한 접착력을 나타내었다. 그러나 PH 발포체에 저온 플라즈마를 처리함에 따라 PH 발포체와 수성 폴리우레탄계 접착제와의 접착력은 약 4kg/cm 정도로 현저히 증가되었다. 아르곤 가스를 플라즈마 발생 기체로 사용한 경우 처리시간 2분까지는 접착력은 크게 증가하지 않았으나 6분에 접착력이 약 3.8Kg/cm로 약 7.5배 증가하였다.

4. 결론

저온 플라즈마 처리가 발포체의 표면 특성에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 발포체의 표면 젖음성 향상을 위하여 저온 플라즈마 처리를 하는 경우 플라즈마 발생 기체로 산소를 사용하는 것이 보다 효과적이다. 산소 기체를 사용하는 플라즈마의 경우 처리 시간 30초에서 현저한 접촉각 저하를 나타내었다. 발포체에 저온 플라즈마 처리를 함에 따라 발포체의 접착 특성이 현저히 개선되었다.

참고문헌

1. J.R. Hollahan, A.T. Bell, *Technics and Application of Plasma Chemistry*. John Wiley and Sons, New York(1974).
2. J.R. Hollahan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 807(1969)
3. A.E. Pavlath, *J. Appl. Polym. Sci., Symposium, No.18*, 1317(1971)
4. H.Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci., Applied. Polymer. Symposium, No.38*, 1317(1984)
5. J.R.Hall, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 2085(1971)
6. N.Saka Soc. *Plast. Eng., Tech. Pap.*, 23, 337(1979).
7. H.Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 991(1979)
8. N.J. Delollis, *J. Adhes.*, 3, 57(1971).
9. M.M. Pastor and J.M. Martin, *J. Surf. Interface Anal.*, 26, 385(1998).
10. R.J. Ratway and C. M. Balik, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 35, 1651(1997)