

용매 처리에 의한 EVA foam 표면 특성에 관한 연구

천 제 환 · 김 구 니*¹ · 홍 순 영**² · 유 종 선 · 오 상 택[†]

Studies on the Characteristics of EVA Foam by Solvent Treatment

Jae Hwan Chun, Gu Ni Kim*¹, Soon Yeong Hong**², Chong Sun Yoo,
and Sang Taek Oh[†]

요 약

표면 에너지가 낮아 접착이 어려운 EVA foam을 용해도 파라미터와 표면장력이 다른 용매로 표면 처리하여 표면의 상태 변화를 SEM, 접촉각 측정 등으로 조사하였으며 표면의 변화가 접착력에 미치는 영향을 고찰하였다. Zismann plot에 의해 계산된 EVA foam의 임계표면장력 (γ_{c0})은 27.08 dyne/cm이었다. 용매 처리에 의해 EVA foam 표면의 형태 및 임계표면장력이 변화하였으며 EVA foam의 팽윤도가 용해도 파라미터에 의해 영향을 받는 것에 비해 표면의 변화 정도는 용매의 표면장력에 더 크게 의존하였다. 표면의 변화는 용매의 표면장력 (γ_L)이 EVA foam의 임계표면장력 보다 낮아 wetting이 잘될수록 커지는 것으로 나타났다. 용매 처리된 EVA foam을 접착한 결과 처리하지 않은 것에 비해 접착력이 600% 이상 크게 향상되었으며 γ_c 가 프라이머의 $\gamma_{L,p}$ 에 근접하여 $\gamma_c / \gamma_{L,p}$ 가 1에 가까워질수록 접착력이 증가하였다.

ABSTRACT

To estimate the effect of the surface state of the EVA foam on an adhesion, the surface was treated with solvents having different values of a solubility parameter and a surface tension. The morphology and the contact angle were measured by SEM and contact angle tester, respectively. The value of the critical surface tension(γ_{c0}) of the EVA foam calculated by Zismann plot was 27.08 dyne/cm. The surface state and the γ_c of the EVA foam were changed by solvent treatment. The swelling ratio of EVA foam was influenced by solubility parameter of a solvent, on the other hand the degree of change in the surface state was dependent on a surface tension of a solvent. When a surface tension of solvent is lower than γ_{c0} of the EVA foam, the wettability of a solvent was good and the surface

· 2001년 8월 11일 접수(received), 2001년 8월 24일 채택(accepted)
· 한국신발·피혁연구소(Korea Institute of Footwear & Leather Technology, 786-50 Dang Kam-Dong, Busan Jin-Ku, Pusan 614-100, Korea), *¹부산대학교 고분자공학과(Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea), **²마크로산업(Macro Ind. Co. Ltd., 852-132 Gacheon Ri, Samnam Myun, Ulsan Kun, Ulsan 689-810, Korea)

[†]주저자(Corresponding author): stoh@kiflt.re.kr

state was greatly changed. The adhesion strength of EVA foam was greatly improved to above 600% as compared to that of the untreated one. As the γ_c of EVA was closed to the surface tension of the primer, the good adhesion strength was obtained.

KEYWORDS : CONTACT ANGLE, SOLUBILITY PARAMETER, CRITICAL SURFACE TENSION, EVA FOAM, PEEL STRENGTH

1. 서 론

일반적으로 폴리올레핀이나 불소수지와 같이 낮은 표면에너지를 가지고 있는 고분자재료의 성형물을 접착하는 것은 금속 보다 어려우며 표면 처리를 하지 않으면 접착제에 의한 접합은 거의 불가능하다.^[1-3] 그 원인은 표면에너지가 낮아 접착계면에서의 2차 결합을 유도하기가 어렵는데다 성형물의 표면에 저분자의 화합물이 농축되어 있거나 성형시 사용된 이형제 등이 남아 있기 때문이다. 따라서 접착제를 사용한 접착에서 우수한 접착력을 얻기 위해서는 고분자 재료의 표면에 존재하는 이물질들을 제거하는 것과 동시에 접착제와의 친화성을 향상시키기 위하여 화학 약품 처리,^[4-6] 자외선 처리,^[7] 코로나 처리,^[8] 플라즈마 처리^[9] 등의 표면 처리를 해야 한다.

일반적으로 액상 접착제가 사용되는 접착에서는 고체표면에 대한 액체의 젖음성이 우수한 접착을 위한 필수조건이라고 볼 수 있으며 액체의 표면장력 (surface tension)이 고체의 표면장력 보다 낮을 때 젖음이 가능해진다. 고분자 고체 표면에 대한 젖음성 (wettability)을 알기 위하여 고체와 액체간의 접촉각 (contact angle)을 측정하게 되는데, 이 때 액체 분자들이 고체-액체 계면에 흡착되어 접촉각과 임계표면장력 (critical surface tension, γ_c)에 영향을 미친다.^[2,3,10-12]

고분자 고체의 표면 특성을 결정짓는 γ_c 를 표면 장력이 이미 알려진 여러 유기 용매들과의 접촉각(θ)으로부터 추정할 수 있는 방법들이 제안되었는데 Zismann 등은 polyethylene (PE)의 표면에서 표면장력이 다른 많은 유기 액체들의 접촉각을 측정한 후 θ 가 0이 되는 액체의 표면장력 (surface tension, γ_L) 값을 고분자의 γ_c 로 정의하여 이후 고분자 고체의 γ_c 에 대한 예측이 가능하게 하였다.^[10] Fowkes는 Zismann의 이론을 발전시켜 실제적인 계에서 표면 장력은 자기 다른 상호 작용들의 역할의 합으로 볼 수

있다고 제안하였다.^[12,13]

γ_L 이 γ_c 에 근접하여 어느 정도 wetting이 이루어질 경우, 고체-액체간의 상용성이 좋을수록 접착력이 커지게 되는데 상용성은 고체와 액체의 용해도 파라미터 (S_s 와 S_L)가 유사할수록 좋아져 용해도 파라미터 (solubility parameter, SP)가 접착력에 영향을 주는 또 하나의 요인이라 할 수 있다.^[14]

본 연구에서는 EVA foam의 접착성을 향상시키기 위한 한 방법으로 용매에 의한 표면 처리 효과를 연구하였으며 용매 처리에 의해 EVA foam의 표면이 변화되는 현상과 접착력의 관계를 주사전자현미경 (SEM), 접촉각 측정기, 표면장력 측정기, 만능인장 시험기 (UTM) 등을 사용하여 확인하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에 사용한 EVA foam은 EVA resin (VA content 15%, DuPont), 가교제 (DCP), $MgCO_3$, Stearic acid, Zinc stearate, TiO_2 , 발포제 (JTR-M)를 혼합하여 제조한 경도 55~60의 remolded EVA foam을 사용하였다. EVA foam의 물접촉각은 이온교환기를 장착한 증류수 장치를 통과한 2차 증류수를 사용하였으며 EVA foam의 γ_c 를 측정하기 위해 사용한 용매로는 물과 함께 oleic acid, acetonitrile, chlorobenzene, pyridine, ethylene glycol, glycerol 등으로 시약급을 정제하지 않고 사용하였다. EVA foam의 표면처리에 사용한 용매는 acetone, cyclohexane, toluene, dichloromethane (DCM), cyclohexanone, acetonitrile이며 역시 시약급을 그대로 사용하였다.

접착용 프라이머로는 동성NSC에서 판매되는

D-PLY008 (008)을 사용하였으며 접착제로는 동성NSC의 수성형 폴리우레탄 접착제 (AQUA CE W01)를 사용하였다. EVA foam과 접착한 피착체로는 고무 가황물을 사용하였으며 천연고무 (NR : 말레이시아 SMR #20), 가황촉진제 (동양화학), sulfur (세광화학)등을 배합한 후 155℃에서 2분 30초간 가황 시킨 것을 사용하였다. 고무용 프라이머 (primer)로는 trichloroisocyanuric acid (TCA)를 acetone에 2%로 녹여 사용하였다.

2.2 EVA foam의 팽윤도 (swelling ratio) 측정

표면에 skin이 있는 동일한 크기(25 mm×25mm×5mm)의 EVA foam의 무게를 측정하고 SP 값이 다른 용매에 25℃에서 1일간 침적시킨 후 꺼내어 표면의 용매만을 닦아낸 후 무게를 측정하였으며 침적 전·후의 무게 변화로부터 다음과 같은 계산식에 의해 팽윤도를 계산하였다.

$$\text{팽윤도}(\%) = \frac{\text{침적후의 팽윤된 EVA foam의 무게}}{\text{침적전의 EVA foam의 무게}} - \frac{\text{침적전의 EVA foam의 무게}}{\text{침적전의 EVA foam의 무게}} \times 100$$

2.3 EVA foam의 표면 처리

EVA foam은 세정제로 표면의 이물질 제거하고 난 후 사용하였으며 각각의 용매를 1회 솔질로 처리하고 60℃에서 30분간 건조한 후 표면 처리 특성을 고찰하였다.

2.4 EVA foam의 표면 특성 평가

표면 처리된 EVA foam의 표면 특성을 접촉각 (water contact angle)과 SEM 측정에 의해 조사하였다.

2.4.1 물 접촉각 측정

표면 처리된 EVA foam의 표면 극성 변화를 조사하기 위해 Contact Angle Goniometer (Model G40, Erma Inc., Japan)를 사용하여 물과의 접촉각을 측정하였다. 물 접촉각 측정에 사용한 방법은 sessile drop method로써 EVA foam 표면에 마이크로 시린지를 이용하여 증류

수를 떨어뜨린 후 액체-고체-기체 접합점에서 액의 접선과 EVA foam 표면이 이루는 각도를 EVA foam의 표면 위치를 달리하여 10회 측정된 평균값을 접촉각으로 사용하였다.

2.4.2 EVA foam의 γ_c 측정

EVA foam 표면의 γ_c 는 Zisman plot에 의해 결정하였으며 EVA foam의 표면에서 표면장력이 다른 많은 유기 액체들의 접촉각을 물 접촉각 측정과 동일한 방법으로 측정한 후 θ 가 0이 되는 γ_L 값을 EVA foam의 $\gamma_{c,0}$ 로 하였다. 이때 외삽에 의해 얻어진 상관계수 (r)는 0.9 이상이었다.

2.4.3 SEM 측정

표면 처리된 EVA foam의 표면 형태의 변화는 주사전자현미경 (SEM, JSM-6100, Jeol, Japan)으로 관찰하였다.

2.5 액체의 표면장력 측정

프라이머의 표면장력은 K-12 processor tensiometer (KRÜSS GmbH Co., Germany)를 사용하여 Wilhelmy Plate method로 측정하였으며, 미세 저울에 연결된 백금으로 만들어진 plate를 액체의 표면으로부터 끌어 당겼을 때 접촉된 액체가 끊어져 떨어질 때의 힘으로부터 측정하였다.

2.6 접착시험

EVA foam은 고무 가황물과 접착하였다. 고무의 접착면을 연마제인 wire brush로 거칠게 하고 면에 남아있는 입자를 air gun으로 닦아낸 후 접착면을 톨루엔으로 적신 솔로 씻어내어 60℃에서 30분간 건조시킨 후 사용하였다. 시편의 규격은 20×100 mm로 하였으며 고무의 접착면에 고무용 프라이머인 TCA용액 (2%)을 1회 도포하고 60℃에서 5분간 건조시켰다. 또한 미처리 및 용매 처리된 EVA foam에 008을 1회 도포한 후 60℃에서 5분간 건조하였다. 프라이머가 처리된 EVA foam 및 고무 시편에 수성형 폴리우레탄 접착제를 도포 하여 60℃에서 5분간 건조한 후 피착체를 서로 붙이고 hand roller를 사용하여 약 3~4 kgf의 하중을 가하여 양면 2회 압착하

여 접착하였다. 접착 후 실온에서 30분간 방치 후 만능인장시험기 (UTM, Zwick 1435, Zwick, Germany)를 사용하여 인장속도 200 mm/min로 180° 박리각도를 측정하였으며 접착력은 동일시편 3개를 측정한 평균값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 EVA foam의 $\gamma_{c,0}$ 와 팽윤도

EVA foam 표면에서의 표면장력이 알려진 용매의 접촉각으로부터 얻어진 Zisman plot을 Figure 1에 나타내었다. 그림으로부터 EVA foam의 $\gamma_{c,0}$ 는 27.08 dyne/cm로 측정되었으며 이때의 상관계수 r 및 r^2 는 각각 0.96 및 0.92이었다.

또한 EVA foam을 여러 가지 용매에 침적시켜 팽윤도를 측정된 결과를 용매의 SP 값에 대해 도시하여 Figure 2에 나타내었으며 EVA의 SP값에 해당되는 S_L 값을 갖는 용매에서 팽윤도가 높게 나타나 용매의 침투력은 SP에 의존하는 것을 확인할 수 있었다. EVA의 SP값에 근접하는 범위에서는 S_L 값이 낮을 때보다 높을 때 팽윤도가 급격히 저하하는 현상을 관찰할 수 있었는데 S_L 값이 S_s 값보다 높을 때 상용성이 더 크게 떨어지는 것으로 사료된다.

3.2 용매처리에 의한 EVA foam의 표면 분석

S_L 및 γ_L 이 다른 용매를 EVA foam의 표면에 처리한 후 표면 상태를 관찰한 SEM을 Figure 3에 나타내었다.

SEM에서 용매를 처리하지 않은 EVA foam의 경우 비교적 균일한 표면 상태를 나타내고 있으나 용매처리에 의해 표면이 거칠게 변화되는 것을 볼 수 있다. 이것은 용매에 의해 EVA foam의 표면이 일부 제거되었기 때문으로 추정되며 특히 DCM을 처리한 경우 막이 있는 원형의 공간 형태로 나타나 표면 제거에 의해 EVA foam의 cell 형태가 드러난 것으로 판단된다. 이러한 표면 제거 효과는 acetonitrile < cyclohexanone < toluene < cyclohexane < acetone < DCM의 순서로 증가하는 것으로 관찰되었는데 이러한 경향은 SP나 용매의 침투력과 일치하지 않는 것으로 시편의 처리 조건에 따라 차이가 있는 것으로 보이며 침적시키지 않고 일시적인 도포에 의해 용

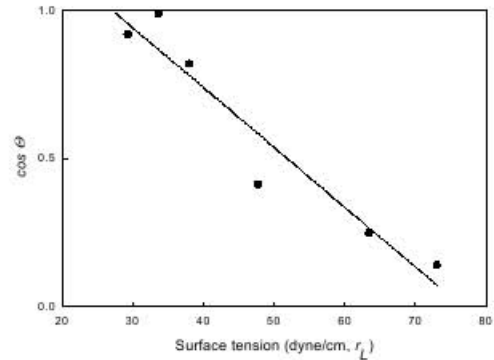


Figure 1. Determination of the critical surface tension of EVA foam according to Zisman plot.

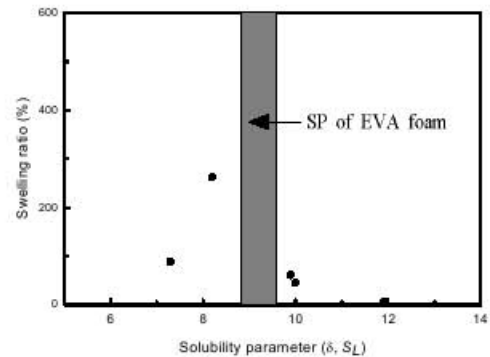


Figure 2. Swelling ratio of EVA foam on the various solvents with a different solubility parameter.

매를 처리할 경우 SP보다는 용매의 wetting성에 더 의존하는 것으로 추정된다. 즉, 용매의 γ_L 이 EVA foam의 $\gamma_{c,0}$ 보다 낮아 wetting이 용이한 용매인 acetone, DCM, cyclohexane으로 표면 처리할 경우 표면 제거 효과가 큰 것으로 나타났으며 SP는 유사하지만 γ_L 이 $\gamma_{c,0}$ 보다 높은 toluene, acetonitrile 및 cyclohexanone에서는 표면 제거 효과가 적은 것으로 나타났다. 또한 γ_L 이 $\gamma_{c,0}$ 보다 낮은 경우에는 용매의 극성이 높을수록 효과가 컸으며 이러한 결과로부터 EVA foam의 표면 처리에는 용매의 wetting성이 가장 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

Table 1에는 용매 처리한 EVA foam의 물 접촉각 및 γ_c 의 변화를 나타내었다.

용매의 처리에 의해 γ_c 값이 매우 크게 변화하는 것으로 나타났는데, γ_L 이 낮아 EVA foam에 대한 wetting성이 양호한 용매를 처리한 경우

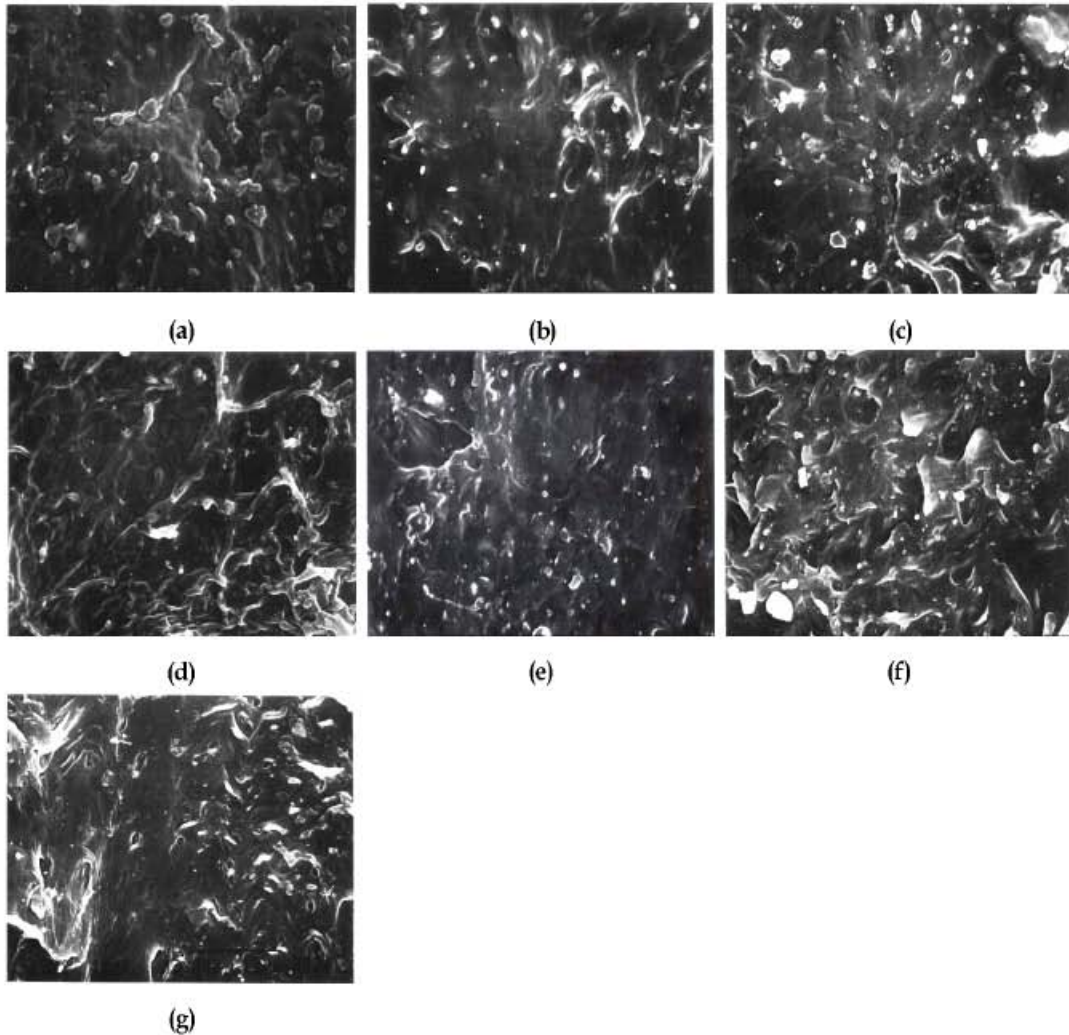


Figure 3. Scanning electron micrographs of the surface of EVA foams.($\times 3,000$) a) EVA foam (untreated), EVA foam treated with b) Cyclohexane, c) Toluene, d) DCM e) Cyclohexanone, f) Acetone, g) Acetonitrile.

대체로 γ_c 가 증가하였으며 γ_L 이 높은 용매처리에 의해서는 오히려 γ_c 가 감소하는 현상을 나타내었다. 또한 γ_L 이 낮아 wetting이 양호할 경우에는 용매의 극성이 높을수록 γ_c 의 변화가 큰 것으로 나타났는데 이러한 경향은 SEM에서의 결과와 동일한 경향을 보여주는 것으로 EVA foam의 표면 제거에 의해 생성된 표면의 roughness 증가와 이에 따른 비극성 표면의 제거 및 극성 용매의 처리에 의한 foam 표면의 극성 향상이 함께 작용한 결과로 판단된다. γ_L 이 $\gamma_{c,0}$ 보다 높은 용매의 경우에는 용매의 극성이 높아도 표

면에 wetting이 되지 않아 표면을 거칠게 하는 효과가 낮고 비극성 표면의 제거 효과보다는 오히려 EVA foam에 존재하는 극성 물질을 제거하여 γ_c 를 낮아지게 한 것으로 추정된다. 물 접촉각은 미처리 EVA foam에 비해 용매처리 EVA foam에서 낮게 측정되었는데 용매의 종류나 표면의 γ_c 에 따른 차이가 거의 없는 것으로 보아 표면 극성의 증가에 의한 영향보다는 표면처리에 의해 EVA foam 표면이 거칠어져 wetting성이 증가했기 때문으로 사료되며 roughness의 정도는 물 접촉각에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판

Table 1. Water Contact Angle and γ_c of EVA foam Treated with Various Solvents

Solvents	Surface tension ¹⁾ (γ_L , dynes/cm)	Solubility parameter ³⁾ (δ)	Critical surface tension of EVA ²⁾ (γ_c , dynes/cm)	Water contact angle ²⁾ (degree)
EVA (untreated)	-	8.7~9.5 ⁴⁾	27.08	94
Acetone	23.7	10.0	30.35	87
Cyclohexane	25.5	8.2	27.60	87
DCM	26.5	9.7	29.50	87
Toluene	28.5	8.9	26.10	88
Acetonitrile	29.3	11.9	22.80	89
Cyclohexanone	32.1 ²⁾	9.9	23.73	88

¹⁾ Handbook of Chemistry and Physics, p. F-35~F-36.

²⁾ measured or calculated

³⁾ Handbook of Chemistry and Physics, p. C-681~C-683

⁴⁾ Polymer Handbook, p. VII-704

단된다.

3.3 용매에 의해 표면 처리된 EVA foam의 접착력

용매 처리에 의해 표면이 변화된 EVA foam을 접착한 결과는 Figure 4에 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 용매 처리하지 않은 경우에 비해 최고 600% 이상 접착력이 향상되었고 용매의 종류에 관계없이 접착력이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 용매 처리에 의해 roughness가 증가하고 EVA foam 표면이 어느 정도 제거되어 액상 프라이머의 침투가 용이해지기 때문으로 판단된다. 프라이머의 $\gamma_{L,p}$ 는 28.6 dyne/cm로 측정되었으며 Figure 5에 $\gamma_{L,p}$ 와 용매로 처리된 EVA foam의 표면장력 γ_c 및 접착력의 관계를 나타내었다.

Figure 5에서 $\gamma_c / \gamma_{L,p}$ 가 1에 가까워질수록 접착력이 증가하여 γ_c 가 $\gamma_{L,p}$ 에 근접할수록 접착력이 향상되는 경향을 볼 수 있는데 이것은 γ_L 이 γ_c 에 근접하여 어느 정도 wetting이 이루어질 때 접착일 (W_A)은 γ_c 가 커질수록 증가하고 또한 계면 자유 에너지 γ_{sl} 이 작을수록, 즉, γ_s (또는 γ_c) = γ_L 이 될수록 증가한다는 일반적인 경향^[14]과 잘 일치하고 있다. 이러한 결과로부터 EVA foam의 접착력을 높이기 위해서는 γ_c 를 프라이머나 접착제의 표면장력과 유사하게 되도록 설계하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

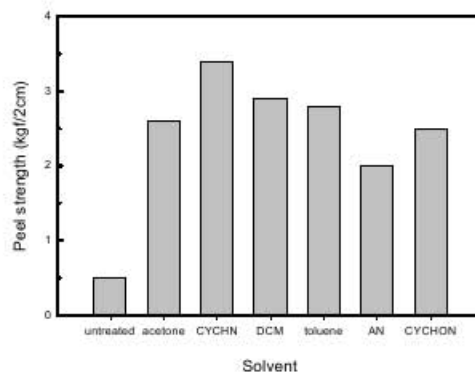


Figure 4. Peel strength on various solvent treatment. [CYCHN; cyclohexane, DCM; dichloromethane, AN; acetonitrile, CYCHON; cyclohexanone]

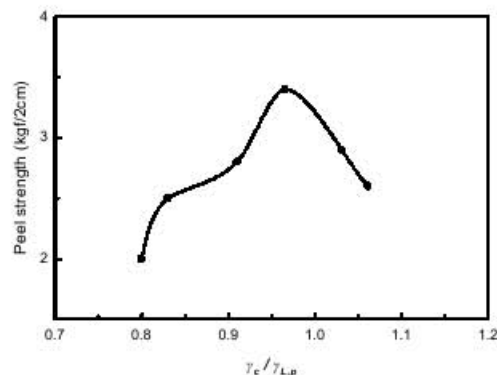


Figure 5. Correlation of peel strength and $\gamma_c / \gamma_{L,p}$. [$\gamma_{L,p} = 28.6$ dyne/cm]

4. 결 론

본 연구에서는 EVA foam을 용매로 표면 처리 후 표면 상태를 관찰하여 표면의 형태, 임계표면장력 등이 변화하는 것을 확인할 수 있었으며 이러한 변화와 접착력과의 관계에 대한 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 표면 처리한 EVA foam의 표면을 SEM으로 관찰한 결과 EVA foam의 $\gamma_{c,0}$ 보다 낮은 γ_L 값을 갖는 용매를 처리할 경우 표면 변화가 심하였으며 SP 보다는 wetting성에 영향을 크게 받는 것을 알 수 있었다.
2. 표면 변화에 의해 물 접촉각은 낮아졌으며 주로 표면의 roughness에 영향을 받는 것으로 관찰되었다.
3. 용매 처리에 의해 EVA foam 표면의 γ_c 가 변화하였으며 표면장력이 $\gamma_{c,0}$ 보다 낮은 용매를 처리할 경우 γ_c 가 증가하였고 높은 용매일 경우에는 감소하였다.
4. 용매 처리에 의한 표면 상태의 변화로 인해 EVA foam의 접착력이 최고 600% 이상 증가하였으며 표면의 γ_c 가 프라이머의 $\gamma_{L,p}$ 에 근접할수록 접착력이 향상되는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 2000 산업기반기술개발사업 과제 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Rossmann, *J. of Poly. Sci.*, **19**, 141 (1956).
2. F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, "Polymer Surface", p. 350, John Willey & Sons, Chichester (1994).
3. C. M. Chan, "Polymer Surface Modification and Characterization", p. 20, Hanser Publishers, Cincinnati (1994).
4. L. M. Siperko, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 226 (1989).
5. P. Blais, J. Carlsson, C. W. Csullog, and D. M. Wiles, *J. Coll. Interf. Sci.*, **47**, 636 (1974).
6. J. Brass, D. M. Brewis, I. Sutherland, and R. Wiktorowicz, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **11**, 150 (1990).
7. R. A. Bragole, *Adhesive Age*, **17**(4), 24 (1978).
8. R. Kruger and H. Potente, *J. Adhesion*, **11**, 113 (1980).
9. M. Morra, E. Occhiello, L. Gila, and F. Garbassi, *J. Adhesion*, **33**, 77 (1990).
10. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", **152**, Dekker, New York (1982).
11. I. Skeit, "Handbook of Adhesive", p. 77, Van Nostrand Reinhold, New York (1991).
12. F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1994).
13. F. M. Fowkes and M. A. Mostata, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 3 (1978).
14. 杉田和之, *日本ゴム協會誌*, **60**(5), 246 (1987).