ArF 엑시머 레이저에 의한 가류 고무의 표면처리

이봉주†
조선대학교 자연과학대학 물리화학부
㉾ 501-759 광주광역시 동구 서석동 375

(2002년 1월 28일 받음, 2002년 6월 17일 수정본 받음)

가류고무의 접착력을 향상시키기 위해서 엑시머 펄스 레이저 광으로 표면처리를 하였다. 레이저 광 조사 수의 증가에 따라, 접착력은 크게 향상되어, 100회의 조사 수에서 1500 N/m의 가장 큰 값을 얻었다. 또한 에너지 밀도 증가에 대해서도 접착력은 증가하여 에너지 밀도 176 mJ/cm^{2}에서 가장 큰 접착력 1500 N/m를 얻게 되었다. 에너지 밀도의 증가에 따라 접착력이 증가하는 것은 표면적의 증가와 관련이 있음을 알았다.

주제어 : vulcanized rubber, surface treatment, ArF excimer laser, adhesion

I. 서 론

접착제를 사용하면 접착체끼리는 접착제와 접착제의 사이에 접착제의 층이 있어서 접착이 완전하게 행해지기 위해서는 접착제와 접착제의 사이의 결합이 충분해야 한다. 접착을 할 때에는 접착제는 액체이고, 고체의 접착제는 가열해서 용융시키던지 용제에 녹여서 고점성의 액제로 한다. 접착제를 바르면 접착제는 피착제면에 퍼져서 피착체를 적신다. 피착체면의 양면을 중복시켜 액체의 접착제를 고체로 변화시키면, 접착이 발생한다. 용액의 접착제라면, 가열하여 용제를 휘발시키기도 하고, 용융해서 접착제를 냉각시켜 고화시킨다.

가류고무의 접착은 미가류고무와 같이 용재로 접착면을 닦기만 하면 접착은 발생하지 않는다. 가류고무는 유황, 금속산화물 등으로 가교된 삼차원폴리머로 되어있어, 미 가류고무와 비교해서 화학적 결합을 기대하는 것은 일반적으로는 불가능하다. 또 표면에 가역제, 연화제, 왁스류가 다량으로 포함되어 있어, 접착하는 경우에는 이러한 것들을 제거해야 하고 더욱 강력한 접착성능을 얻기 위해서는 적절한 표면처리나 접착제를 개재시켜서 접착시킨다. 접착력을 향상시키는 방법으로는 표면에 흠집내기,[1] 표면산화,[2] 표면에의 관능기 도입[3,4] 등이 있다. 실리콘 고무나 가류고무 화합물의 표면처리[5]는 글로방전이나 코로나방전을 이용하였다. 글로방전이나 코로나방전에 의한 저온 플라스마의 고분자 표면개질 이용은 고분자재료의 성질자체에 본질적인 영향을 주지 않고, 표면 층만의 개질이 가능하다. 건성공정으로서 엑시머 레이저를 응용하는 것은 일반의 습식법과 비교하여 공정을 간략화 할 뿐만 아니라 표면의 세정에 대량으로 사용되는 수자원을 절약할 수 있고, 배수처리 및 건조를 위한 자원・에너지도 불필요하여 또, 유기용제을 대기에 확산될 걱정도 없지만, 지금까지 실험한 예는 거의 없다.

†E-mail: bjlee@mail.chosun.ac.kr

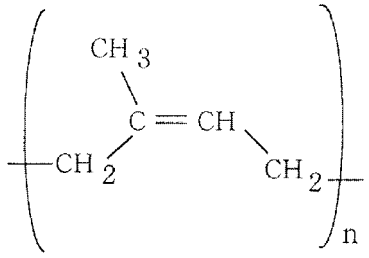
본 실험에서는 가류고무를 ArF 엑시머 레이저에 의한 표면처리를 이용하여, 표면처리를 행하였고, 가류고무와 우래탄 접착제와의 접착성향상의 메커니즘의 규명에 관해서 논의하였다.

II. 실 험

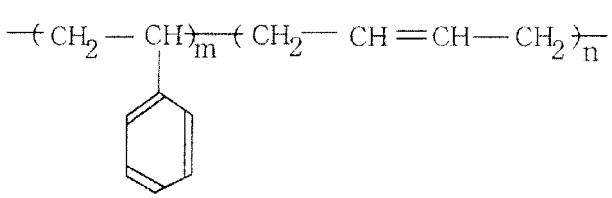
본 실험에 사용한 엑시머 펄스 레이저 장치는 그림 1에 나타내었다. 시료에 조사되는 광원으로는 ArF 엑시머 레이저 (Lamba Physik 사제 LPX-100, 파장 193 nm)를 사용했다. 펄스 간격이 약 20 nm을 갖는 펄스 레이저 광을 렌즈로 집광하

표 1. 가류고무의 구조 및 조성

cis 1.4 — Polyisoprene Rubber:IR



Emulsion Styrene -Butadiene Rubber:E-SBR



Vulcanization agent	Sulfur
Vulcanization accelerater	Sulfenamide Thiazole
Assistant of vulcanization Accelerater	ZnO Stearic Acid
Filler	Carbon Black $CaCO_3$

여 시료에 조사했다. 레이저의 집광도는 렌즈의 위치에 따라 영향을 받기 때문에 집광렌즈는 저장장치가 붙은 X-Y-Z 미동 장치를 붙여서 일정하게 도입되도록 보정할 수 있게 조절하였다. 시료는 표 1에 나타낸 것처럼, 천연고무와 스티렌-부타디엔 고무화합물로서 140°C에서 30분간 열플레스로 가류하여 두께 2 mm로 만든 가류고무를 사용했다. 시료는 가류된 고무를 아세톤과 토루엔으로 표면을 닦아서 레이저로부터 빛이 발사하는 출구로부터 100 cm인 곳에 집광렌즈를, 집광렌즈로부터 60 cm의 위치에 설치를 했다. 가류고무의 표면은 주사형 전자현미경(HITACHI: FE-SEM S-4000)으로 관찰을 했다. 접착력의 측정은 장력 측정기(일본, SHIMADZU AGS-100D)로서, 가류고무와 Reference 용인 염소 처리된 고무사이에 폴리 우레탄 접착제를 발라서, 2일간 실온에서 크립으로 고정한 후, 두면의 양끝을 양쪽으로 잡아당기면서 측정을 했다.

III. 결과 및 고찰

엑시머 펄스 레이저 장치는 그림 1에 나타낸 것처럼 엑시머 펄스 레이저 광을 렌즈로 집광하여 시료에 조사하기 때문에 한 개의 펄스 피크는 표면에 매우 큰 에너지 밀도를 얻게 하여 레이저 광을 흡수하는 물질이라면 용이하게 극 표층부에 순간적인 이탈을 발생시켜 시료로부터 제거된다.

그림 2에 레이저 광 조사 수에 대한 접착력 의존성을 나타내었다. 실험조건은 레이저 펄스 1 Hz에 에너지 밀도가 176 mJ/cm^{2}이었다. 접착력은 그림을 보면, 레이저 광을 조사 않아도 280 N/m이 발생했다. 그러나, 조사 수의 증가에 따라, 1회의 조사 수에서 1200 N/m이라는 큰 증가가 있었다. 10회의 조사 수에서 1350 N/m, 55회의 조사수에서 1440 N/m, 100회의 조사 수에서 가장 큰 접착력 1500 N/m를 얻게 되었다. 그러나 그 이상의 조사 수 120회에서는 1420 N/m으로 감소하였다. 이것은 100회 까지는 레이저 광의 조사에 의해 표면부에서 이탈이 발생하여 표면 거칠기의 변화(표면적의 증가)에 의한 투묘효과(울룩불룩한 곳으로 접착제가 스며들어 떨어지기가 어려움)가 발생했기 때문이라고 생각되지만, 그 이상에서는 표면부에서 이탈이 발생할 뿐만 아니라 열에 의한 변성이 발생하여 접착이 발생하여도 접착면이 쉽게 떨어지기 때문이라고 생각된다.

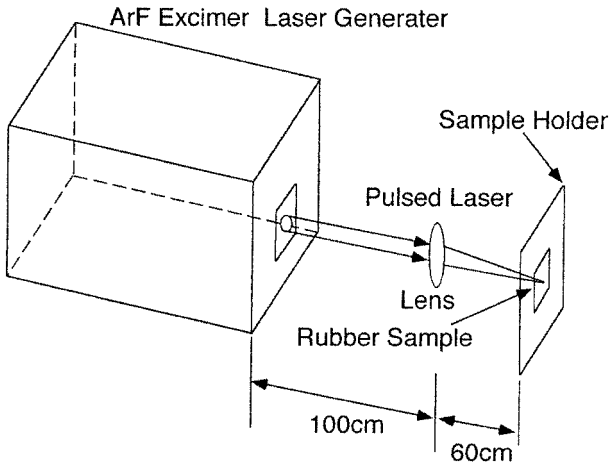


그림 1. 실험장치도.

레이저 에너지 밀도에 대한 접착력 의존성을 그림 3에 나타내었다. 실험조건은 레이저 펄스 1 Hz에 레이저 광 조사 수가 100회이었다. 접착력은 그림을 보면, 레이저 광의 조사 전에는 280 N/m이 발생했다. 그러나, 에너지 밀도에 증가에 따라 접착력은 비례하여, 86 mJ/cm^{2}에서는 접착력은 1050 N/m의 증가가 있었다. 112 mJ/cm^{2}에서는 1250 N/m, 145 mJ/cm^{2}에서는 1410 N/m, 176 mJ/cm^{2}에서는 가장 큰 접착력 1500 N/m를 얻게 되었다. 그러나 에너지 밀도를 더 증가 시켜서 200 mJ/cm^{2}에서는 1350 N/m, 227 mJ/cm^{2}에서는 1000 N/m의 감소를 가져왔다. 이것은 에너지 밀도의 과도한 증가는 표면부에서 이탈이 발생할 뿐만 아니라 열에 의한 변성이 발생하여 접착이 발생하여도 접착면이 쉽게 떨어지기 때문이라고 생각된다.

그림 4에는 레이저 광 조사 전 후의 에너지 밀도 증가에

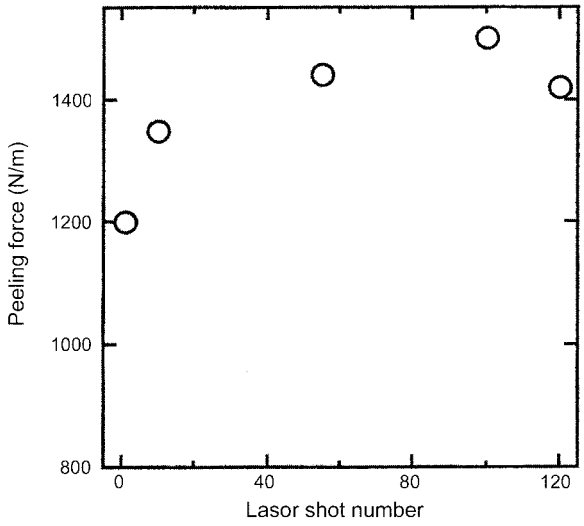


그림 2. 레이저 광 조사 수에 대한 접착력.

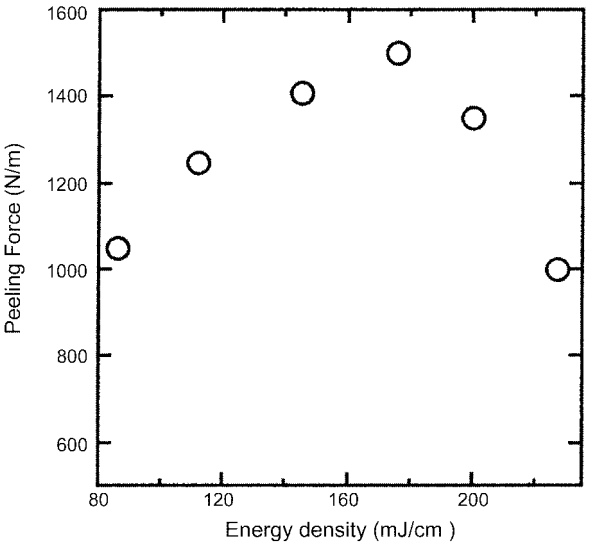


그림 3. 레이저 에너지 밀도에 대한 접착력.

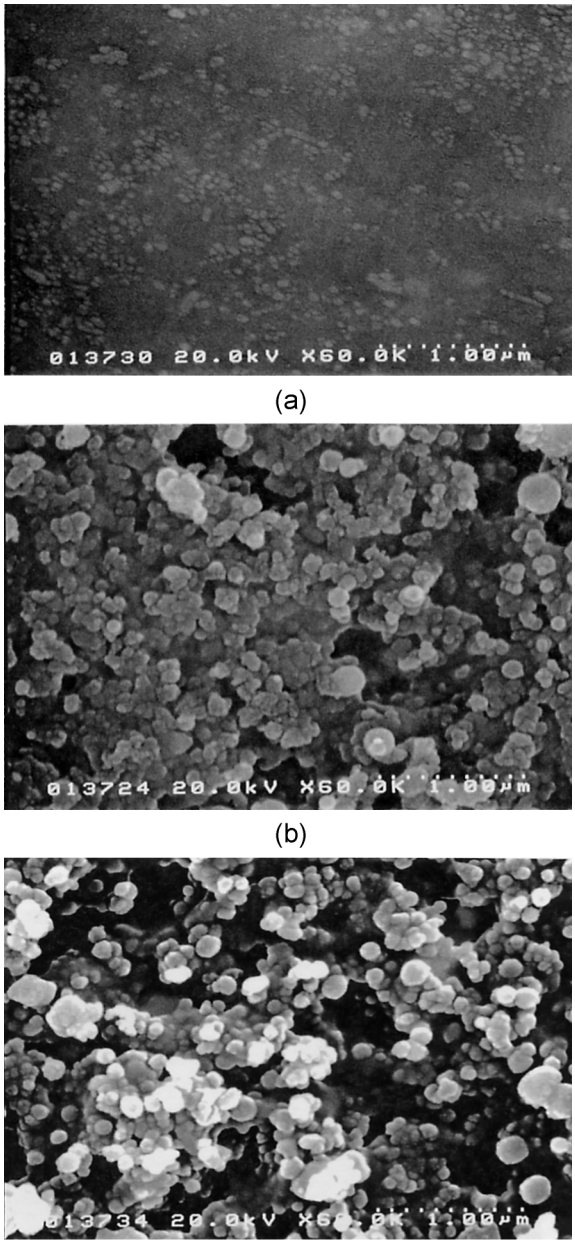


그림 4. 레이저 광 조사 전 과 후의 SEM 상 (a) 레이저 광 조사 없음, (b) 레이저 광 176 mJ/cm^2 조사, (c) 레이저 광 227 mJ/cm^2 조사.

대한 고무표면의 SEM 사진을 나타내었다. 레이저 광 조사 전은 그림 4(a)에 나타낸 것처럼 표면의 변화가 거의 없이 균일하게 되어있지만, 에너지 밀도 증가에 따른 레이저 광 조사는 그림 4(b)처럼 176 mJ/cm^{2}에서 입자의 덩어리가 커지게 되어 있을 뿐만 아니라 울룩불룩한 곳도 관찰되어 표면적의 증가뿐만 아니라 움푹 패인 곳으로 접착제가 스며들어가 떨어지기가 어렵게 되어 가장 큰 접착력이 발생하였다. 그러나 더욱 에너지 밀도 증가를 증가 시켜 227 mJ/cm^{2}에서는 그림 4(c)처럼 입자 덩어리가 띄엄띄엄 뭉쳐서 움푹 패인 곳도 훨씬 많아졌지만 접착력은 감소했다.

이것은 레이저 광 조사 전은 표면이 울룩불룩한 곳이 적어 균일하게 되어서 접착력은 280 N/m으로 작았지만 에너지 밀도의 증가는 울룩불룩한 곳의 증가로 인한 표면적의 증가뿐만 아니라 움푹 패인 곳의 발생으로 접착제가 스며들어가 접착력이 증가되었다. 그러나 더욱 증가는 띄엄띄엄 더 많이 뭉치고, 움푹 패인 곳도 많아졌지만, 레이저 에너지에 의한 표면의 연소 등으로 인해 고무가 변성되어 접착력이 감소되었다고 생각된다.

IV. 결 론

가류고무는 렌즈로 집광한 엑시머 펄스 레이저 광의 표면처리에 의해 접착력이 향상되었다. 레이저 광 조사 수의 증가에 따라, 접착력은 증가하여 조사 수 100회에서 1500 N/m의 가장 큰 값을 얻었다. 그러나 그 이상의 조사 수에서는 1420 N/m으로 감소하였다. 이것은 레이저 광의 조사에 의해 표면부에서 이탈이 발생하여 표면 거칠기의 변화에 의한 투묘효과가 발생했기 때문이었다. 또한 에너지 밀도 증가에 따른 접착력은 증가하여 에너지 밀도 176 mJ/cm^{2}에서 가장 큰 접착력 1500 N/m를 얻게 되었다. 그러나 에너지 밀도를 더 증가 시키면 감소를 가져왔다. 에너지 밀도의 증가는 울룩불룩한 곳의 증가로 인한 표면적의 증가뿐만 아니라 움푹 패인 곳의 발생으로 접착제가 스며들어가 접착력의 증가를 가져왔다는 것을 알았다.

참고문헌

[1] J. V. Pascale, T. D. Benedicts and P. M. Rentzepis, “The effect of oxidation inhibitors on mechanochemical processes in rubber,” *Polym. Sci*., vol. 7, no. 4, pp. 2206-2211, 1965.

[2] M. M. Kadasd and C. G. Seefried, “Closer characterization of corona-treated PE surfaces,” *Plastic Eng*. vol. 41, no. 12, pp. 45-48, 1985.

[3] M. Strobel, C. Dunatov, J. M. Strobel, C. S. Lyons, S. J. Perron and M. C. Morgen, “Low-molecular-weight materials on corona-treated polypropylene,” *J. Adh. Sci. Tech*, vol. 3, no. 5, pp. 321-335, 1989.

[4] J. A. Lanauze. and D. L. “Myers, Ink adhesion on corona-treated polypropylene studied by chemical derivatization of surface functional groups,” *J. Appl. Pol. Sci*. vol. 40, no. 3-4, pp. 595-611, 1990.

[5] J. Y. Lai, Y. Y. Lin, Y. L. Denq, S. S. Shyuand and J. K. Chen, “Surface modification of silicone rubber by gas plasma treatment,” *J. Adh. Sci. Tech*., vol. 10, no. 3, pp. 231-242, 1996.

Surface treatment of vulcanized rubber by ArF excimer laser

Bong Ju Lee†

Division of Physics and Chemistry, College of Nature Science, Chosun University, Kwangju 501-759, KOREA
†E-mail: bjlee@mail.chosun.ac.kr

(Received January 28, 2002 ; revised manuscript received June 17, 2002)

Surface treatment was carried out by an Excimer Pulse laser beam in order to increase the adhesive strength of vulcanized rubber. With increasing number of laser beam irradiations, the adhesive strength was greatly increased; the adhesive strength was 1,500 N/m after irradiation 100 times. The energy density increase was in direct proportion to the adhesive strength increase; the maximum value of the adhesive strength was 1,500 N/m at the energy density of 176 mJ/cm^2. It was concluded that the increase of surface area was relevant to that of both energy density and adhesive strength

Classification code : LO.050.