

상압 플라즈마 표면처리에 따른 Ethylene-Vinyl Acetate (EVA)의 표면개질 및 Polyurethane과의 접착력 증진

김 정 순[†] · 엄 환 섭 · 김 형 석

고등기술연구원 플라즈마기술센터

(2003년 11월 25일 접수, 2003년 12월 10일 수정 및 채택)

Atmospheric-Pressure Plasma Treatment of Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) to Enhance Adhesion Energy between EVA and Polyurethane

Jeong-Soon KIM[†], Han S UHM, and Hyoung Suk KIM

Plasma Technology Center, Institute for Advanced Engineering,

P.O. Box 25, Yongin, Kyonggi-do 449-860, Korea

(Received November 25, 2003, Revised and Accepted December 23, 2003)

요약 : 플라즈마 표면처리는 표면 관능기, 표면 활성도 등을 증가시켜 촉매적 선택성, 염색성 및 다양한 소재의 접착력을 증가시켜주는데 큰 역할을 담당한다. 본 연구에서는 dielectric barrier discharge (DBD)를 이용한 상압 플라즈마 토치로 ethylene-vinyl acetate (EVA)의 표면을 처리하였다. 이때 사용된 가스는 아르곤, 공기, 및 산소를 이용하였으며, 표면처리에 따른 EVA의 표면 특성을 제타전위와 표면자유에너지를 이용하여 관찰하였다. 그 결과, 상압 플라즈마 표면처리에 따른 EVA의 표면 관능기는 접착 에너지 (G_{IC})와 비례관계를 가지며 증가하는 것을 확인하였다. 특히, 상압 플라즈마 표면처리 공정은 EVA와 polyurethane (PU) 계면의 접착력을 크게 증가시켜 주는 것을 확인하였다.

ABSTRACT : Plasma treatment is frequently used to increase surface functionality and surface activity. It enables to improve various surface properties such as catalytic selectivity, printability, and interfacial adhesion between various materials. Surface of the ethylene-vinyl acetate (EVA) is exposed under an atmospheric pressure plasma torch (APPT), generated by dielectric barrier discharge (DBD), and the treated surfaces are systemically investigated. Argon, air, and oxygen are used as a processing gas. Properties of the treated EVA surfaces are investigated by the zeta-potential measurements and surface free energies. It is shown that the plasma treatment leads to a drastic increase of surface functional groups of EVA, as the increase of its adhesion energy (G_{IC}). Therefore, it is concluded that the APPT process is an effective means to improve adhesion of EVA and polyurethane (PU).

Keywords : atmospheric pressure plasma, surface treatment, surface properties, mechanical properties, adhesion.

[†]대표저자(e-mail : jeong@iae.re.kr)

I. 서 론

최근, 물성이나 기능이 우수한 고성능/고기능성 폴리머 재료에 대한 수요가 급속히 증대됨에 따라 형태와 재료의 성분이 다르고, 서로 용해되지 않는 두 가지 성분으로 이루어진 구성물 혼합 또는 결합으로 상호 보완적인 거동을 보이는 접착-복합재료 시스템에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다.¹⁻⁸ 복합재료의 기계적 기능적 물성 향상에 대한 연구는 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기 화학적 표면처리, 플라즈마 표면처리, 표면코팅 (무기질 및 유기질 코팅) 및 커플링제 처리 (silane 또는 titanate 계) 등과 같은 폴리머 표면처리 기술 개발에 대한 것으로 많은 연구가 이루어졌다.^{7,11}

그 중 플라즈마 표면처리 기술은 고분자 재료의 기능성 부여, 표면개질, 기능성 박막 제조 등에 적용하여 많은 연구가 활발히 진행되고 있으며, 고분자 표면처리 가공에서 에너지절약, 무공해 건식 공정으로 각광 받고 있는 첨단가공기술 분야이다.¹²⁻¹⁴ 특히, 상압 (760 torr) 플라즈마를 이용한 고분자 가공법은 종래의 진공 플라즈마와 마찬가지로 물을 사용하지 않는 건식 공정으로 환경오염이 적고 에너지 절약형 공정이며, 인장강도 및 Young을 등과 같은 폴리머의 기본 물성은 보호하면서 표면에만 물리-화학적 특성과 반응을 일으켜 표면 접착력 향상 및 불순물 제거 등의 효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 연속적인 표면처리 공정이 가능한 큰 특징을 갖고 있어 생산성 및 경제성을 향상시킬 수 있다.^{12,13,15-19}

진공 또는 상압에서 일정한 성질을 갖고 발생된 플라즈마는 고분자 재료의 표면에 접촉하여 관능기나 구조를 용이하면서 선택적으로 발달시킬 수 있는 연구 및 보고가 많이 발표되었다. 특히, Delollis에 의해 연구된 바에 따르면 PTFE에 진공도 0.05 torr에서 공기 플라즈마로 처리한 경우 접착력이 향상되었으며, Yu 등은¹⁶ PTFE와 같은 고분자 재료 표면을 플라즈마로 처리한 결과 접착성이 개선되는데, 이는 표면구조 및 관능기의 발달에 따른 것으로 보고한 바 있다.¹⁵⁻¹⁹ 이러한 결과들은 효과적인 성능을 보여주고 있지만, 수 torr에서 발

생되는 플라즈마에 관한 연구로 진공에 필요한 부대 시설 비용과 이에 요구되는 많은 시간 때문에 현재 반도체와 같이 고부가가치를 갖고 있는 생산품 등에만 적용하고 있는 실정이다.

우리나라 신발산업의 경우, 섬유산업과 함께 대표적인 노동집약적 경공업으로 임금과 같은 생산요소비용이 급증함에 따라 OEM 생산 수출이 한계에 부딪치게 되었다. 신발산업에서 사용하고 있는 폴리머들의 경우, 성형과정에서 각종 화학약품이 배합되고 또한 가공을 원활하게 하기 위해 가해지는 공정 오일 등과 같은 각종 물질이 포함되어 있어 이들 물질이 피착재료와 화학 반응성이 있는 경우에도 주로 과포화 상태로 첨가되기 때문에 재료에 가해지는 작은 에너지 변화에도 쉽게 피착표면으로 이행함으로써 계면 접착을 방해하고 있다. 따라서 접착공정 중에는 반드시 표면세척, 표면 grinding 등의 방법을 채택 하고 있는 실정이다. 그러나 재료에 따라서 표면세척만으로는 만족할 만한 접착력을 기대할 수 없으므로 대부분의 경우 표면 grinding, 즉 buffing 공정을 채택하고 있으나 이러한 buffing 공정은 접착공정의 작업인력을 집중시킬 뿐만 아니라 작업환경의 저해 및 불량률을 증가시킨다. 이러한 이유에서 국내 신발산업은 세계 신발산업이 연평균 3.8% 이상 증가됨에도 불구하고 중국이나 동남아시아와 같은 신발생산 저임금 국가로 생산설비 이전이 가속화 되고 있는 실정이다. 이러한 이유에서 이를 개선할 수 있는 기술개발이 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 반도체 뿐만 아니라 신발산업과 같은 실생활에서도 응용할 수 있는 표면처리 공정 기술 개발을 목적으로, 플라즈마의 장점을 흡수하며 진공플라즈마의 단점을 극복할 수 있는 상압 플라즈마 기술을 이중 폴리머 계면 (EVA/PU)의 접착력 향상을 위한 연구를 수행하였다.

II. 실험

1. 시 료

본 실험에서 사용한 폴리머는 현재 신발업체에서 사용중인 두께 2 mm인 SBR (styrene butadiene

rubber)과 2.3 mm 두께의 탄성력이 우수하며 가벼운 EVA (phylon)으로 가로 1.5 cm, 세로 5 cm 크기의 시험편을 만들어 사용하였다. EVA는 insole용 소재로서 가장 중요한 요구 물성인 영구 압축 줄임률이 높아 내구성이 떨어진다는 큰 단점과 통기성이 없다는 단점이 있지만 가격이 저렴하고 특히 cup-insole이 가능하므로 초기 외관이 미려하여 상품가치가 높다는 장점이 있어 많이 사용되고 있다. Polyurethane (PU)는 동성화합에서 제공한 W-01을, 경화제는 ARF-40를 사용하였다.

2. 표면처리

상압 플라즈마는 진공 플라즈마에 비하여 장비비가 저렴하고 처리속도가 빠르며 처리방법의 간편 등에서 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 Fig. 1과 같이 상압 플라즈마 기술을 이용한 표면처리 장치 (쥘피에스엠, NPT102)를 사용하였다. 이때 실험조건은 Table 1에 나타낸 바와 같이 사용한 가스는 Ar, air, 및 O₂를 조합하였으며, ~250 V, 150 W의 AC power로 EVA에 플라즈마 표면처리 실험을 하였다. 처리하지 않은 EVA는 VE로 명명하였으며, 비활성기체 Ar 5 l/min를 사용하여 플라즈마 표면처리한 EVA는 APE이며, OAPE는 APE 처리 조건

Table 1. Experimental conditions

Pressure	760 mmHg
Gas	argon, air, oxygen
Frequency	20 kHz
Power	1~5 kW
Time	0 to 5 min

과 동일하며, 다만 Ar 5 l/min에 100 cc의 O₂와 500 cc의 air를 혼합한 가스를 사용하여 플라즈마 표면처리된 EVA를 말한다.

3. 이온흡착특성

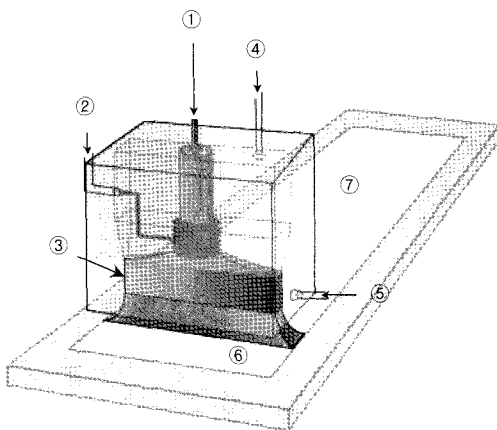
EVA 표면에 발달된 극성관능기의 해리 또는 주변에 존재하는 이온의 흡착 등에 의한 고체 표면 전하의 흡착특성을 전기영동 장치 (Otsuka Electronics Co. Ltd., ELS-8000)로 측정하였다. 이때 증류수 용액 20 ml에 0.001 g의 EVA를 부유시킨 뒤 2분간 초음파 처리하여 제타전위를 측정하였다.

4. 표면자유에너지

플라즈마 표면처리에 따른 EVA의 표면에 발달한 표면자유에너지 변화는 접촉각 측정을 사용하여 확인하였다. 본 연구에서는 sessile drop 방법 (SEO300A) 을 사용하여 20 ± 1°C의 온도조건에서 EVA의 표면자유에너지를 측정하였다. 이때 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 초증류수와 diiodomethane을 사용하였으며, Table 2에 용액에 대한 계면 (혹은 표면) 장력과 각각의 성분들의 특성 값을 나타내었다.

Table 2. Surface tension components and parameters of liquids, measured at 20°C

Testing liquids	γ_L (mJ/m ²)	γ_L^L (mJ/m ²)	γ_L^{SP} (mJ/m ²)
Water	72.8	21.8	51.0
Diiodomethane	50.8	50.8	0.38 ± 0



- ① high voltage power supply
- ② ground electrode
- ③ dielectric
- ④ gas
- ⑤ cooling air
- ⑥ plasma
- ⑦ sample (EVA)

Figure 1. Schematic drawing of atmospheric-pressure plasma treatment apparatus.

5. 기계적 물성

접착 에너지 (adhesion energy)는 Fig. 2에 나타낸

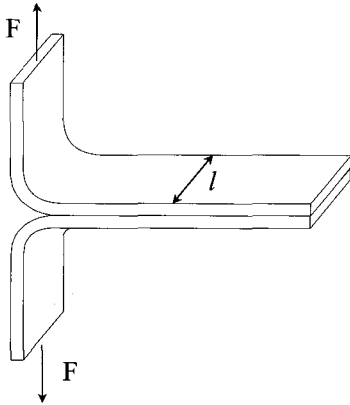


Figure 2. Schematic presentation of adhesion energy (G_c) measurement.

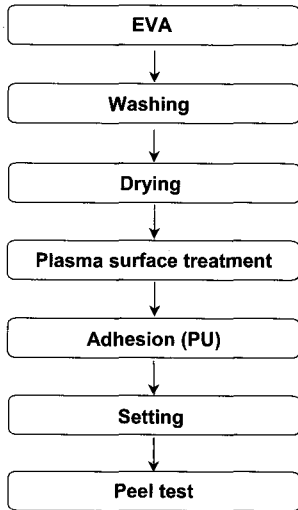


Figure 3. Specimen preparation procedure for the 180° peel test.

바와 같이 180° peel test 방법으로 만능재료시험기 (Universal Testing Machine, Lloyd)를 사용하여 crosshead speed가 10 mm/min인 조건에서 180° peel test 방법을 이용하였다. 이때 adhesion energy (G_A)는 다음과 같은 식으로 계산하였다.²⁰

$$G_A = \frac{F}{l}$$

여기서 F 는 측정된 힘이고 l 은 시편의 너비를 나

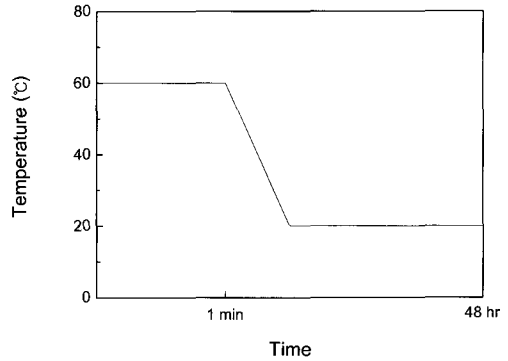


Figure 4. Curing process of polyurethane.

타낸다.

Peel test 시편 제작은 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 우선 실험에 앞서 폴리머 표면을 초음파 세척기를 이용하여 5분간 세척한 후 사용하였다. 세척한 EVA (phylon)는 상압 플라즈마 표면처리를 하였다. Polyurethane (PU)과 경화제의 무게비가 100:5가 되도록 20분간 800 rpm으로 혼합한 접착제를 만든 뒤 플라즈마 표면처리 된 EVA (phylon)에 도포하였으며, Fig. 4와 같은 공정으로 60°C oven에서 PU (접착제)를 경화시킨다.

III. 결과 및 고찰

플라즈마는 일반적으로 진공에서 생성시킬 수 있는 것으로 알려져 있으며, glow discharge와 arc discharge가 가장 많이 사용된다. 이 중에서도 glow 방전은 전극에 약 수백 V의 전압을 인가하여 플라즈마 내의 양이온이 음극과 충돌하여 전자가 발생되고, 이때 발생된 2차 전자가 외부에서 인가한 electric field에 의해 가속되어 가면서 neutral gas를 이온화시키고 이때 생성된 전자가 다시 neutral gas를 이온화시키는 과정이 반복되는 전자사태 (avalanche)를 일으켜 전극 양단간에 전류가 흐르게 되는 현상을 말한다.¹² 이러한 현상이 만약 상압에서 균일한 glow discharge를 생성시킬 수 있다면 batch type이 아닌 in-line 공정으로 표면처리가 가능하고, 고가의 진공 장비가 필요 없는 경제성 있는 적용 기술로의 전환이 용이한 장점을 갖는다. 본 연구에

서는 이러한 특징을 갖고 있는 상압 플라즈마 기술을 도입하여 EVA의 표면처리를 하였으며, Fig. 5는 상압 플라즈마가 발생하여 EVA를 표면처리하는 모습이다.

본 연구에서 사용한 EVA의 표면은 소수성이 크게 발달되어 있으며, 약간의 CH_3CO^- 와 같은 염기성 관능기가 발달되어 있다. 이때 폴리우레탄은 pH 8.05로 염기성을 띄고 있는 것을 본 연구에서 사용하였다. EVA와 PU의 향상된 계면 접착력을 얻기 위해 산-염기 반응을 유도할 수 있는 표면 관능기 생성 및 roughness가 증진되어 EVA의 표면 구조가 발달되는 플라즈마 공정이 필요하다. 이에 본 연구에서는 비활성기체 (Ar), air와 O_2 가스를 이용하여 EVA와 PU의 계면 접착력이 증진되는 공정을 연구하였다.

열적, 전기적, 기계적 특성등과 같은 고체 물성은 각 성분의 종류 및 표면 특성에 의해 결정되며, 이는 원료 및 여러 제조공정의 조업 변수와 이후 다양한 표면처리 등으로 특성화되어 진다고 보고 되어져 왔다. 그 대표적인 표면 특성 평가 방법 중 하나는 표면전하가 있으며 이는 전하계에서 용액 내 입자를 관찰하여 얻은 표면전위를 통하여 관찰할 수 있다고 보고되고 있다.²¹⁻²³

Fig. 6은 상압 플라즈마 표면처리 전후 EVA의 제타전위를 측정된 것으로, 다양한 가스를 이용하여 플라즈마 처리하였을 경우 EVA의 표면 특성을 평가하였다.

액체 속에 분산된 고체는 대부분의 경우 하전을 가지고 있으며, 이는 고체 표면의 안정성 또는 구조적 특성을 결정한다. 즉 고체가 하전된 상태의 지표를 제타라 부른다. 고체로부터 충분히 떨어져 전기적으로 중성인 영역의 전위를 제로로 정의하며 제타전위는 이 제로점을 기준으로 하여 측정하였을 경우 "미끄러운면의 전위"로 정의한다. 고체의 경우, 제타전위의 절대치가 증가하면 비표면적 또는 roughness가 증가하거나 표면 관능기가 발달함에 따라 생성되는 반발력과 안정성에 따라 의존하며, 분말 또는 미립자의 경우에는 입자 간의 반발력이 강해져 입자의 안정성은 높아진다고 보고된 바 있다.²¹⁻²³ 반대로 제타전위가 제로에 가까워

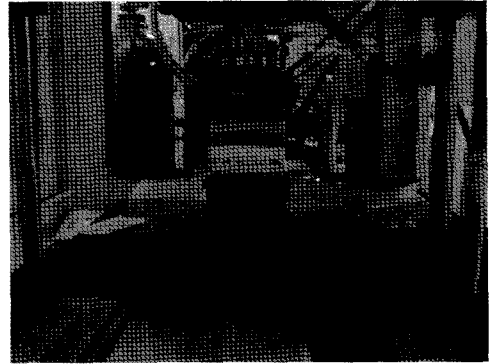


Figure 5. Photograph of surface treatment apparatus operated by atmospheric-pressure plasma.

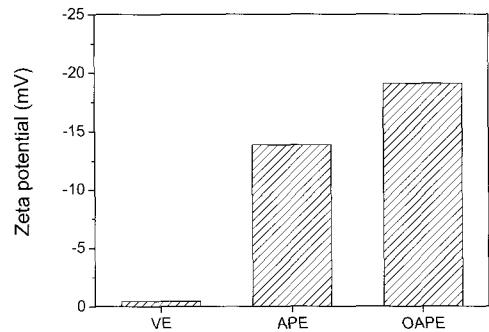


Figure 6. Zeta potentials for VE, APE, and OAPE cases.

지면 고체의 비표면적이나 roughness의 감소와 표면응집이 유도되는 표면 관능기가 발달된 상태이다.

Fig. 6에서 보이는 바와 같이 표면처리를 하지 않은 EVA의 제타전위 절대값 보다 플라즈마 표면 처리한 EVA의 제타전위의 절대값이 크게 증가되었으며, 특히 Air와 O_2 가스를 혼합하여 처리한 OAPE의 제타전위 절대값이 가장 크게 증가된 것을 확인하였다.

보고 된 바에 따르면 He, Ar, 또는 N_2 등과 같은 불활성 가스를 사용한 플라즈마는 비반응성으로 분류되며, 이때 생성된 플라즈마는 고체 표면과 특별한 반응을 일으키지 않지만 라디칼이 여기된 상태의 분자나 원자에 의해서 고체 표면내의 수소나 산소의 방출이 일어나 다시 플라즈마화 되거나 외부에서 수소나 산소와 같은 활성 가스를 도입할

경우 표면 에칭뿐만 아니라 표면 활성화 즉 표면 관능기 도입이 가능하다고 보고된 바 있다.^{12,24} 본 연구 결과, APE의 경우 Ar 플라즈마는 EVA의 표면 에칭 효과를 일으켜 구조적 발달 (비표면적 또는 roughness의 증가)을 가져오며, air와 O₂ 가스를 Ar 가스에 혼합하여 방전하여 표면처리한 OAPE는 표면에칭 현상과 함께 산소 플라즈마에 의한 표면 관능기가 발달되어 표면 특성이 변하였으며, 이러한 현상이 제타전위의 절대값을 가장 크게 증가시킨 것으로 사료된다.

Fig. 7은 플라즈마 표면처리 전후의 EVA의 접촉각을 측정하여 Fowkes 식을²⁴ 이용하여 얻은 표면 자유에너지를 나타낸 것이다. 여기에서 (S는 고체 즉, 표면처리 전후의 EVA의 표면자유에너지이며, γ_s^L 은 EVA의 표면 장력의 분산 (dispersive) 또는 비극성 성분을 의미하며, γ_s^{SP} 는 극성 (specific or polar) 성분을 나타낸다.²⁴⁻²⁶ 그 결과, 표면처리 전의 EVA, VE의 표면자유에너지의 경우, 극성요소가 "0"이며, 비극성 요소가 15 mJ/m²으로 표면 관능기가 발달되어 있지 않은 소재임을 확인할 수 있다. 플라즈마 표면처리에 따른 EVA는 극성 요소 (γ_s^{SP})와 비극성 요소 (γ_s^L)가 모두 증가되어 표면자유에너지가 특히, 플라즈마 표면처리한 APE와 OAPE의 경우, 극성요소가 각각 2.7와 29.9 mJ/m²으로 증가된 것을 확인할 수 있다. 비활성 기체만 사용한 APE의 경우 표면 에칭에 의한 결사슬 또는 말단에 표면 관능기가 형성되었으며, OAPE는 비활성 기체에 산소기체가 함께 플라즈마화되어 EVA 표면에 도달하였을 경우 표면에칭과 함께 hydroxyl, carboxyl과 chromene 등과 같은 표면 관능기가 발달함에 따라 극성 요소가 크게 증가된 것으로 사료된다. 이러한 결과는 APE와 동일한 비활성기체 (Ar)를 공급하여 EVA를 표면처리하였음에도 불구하고 OAPE의 경우 비극성요소가 감소되는 요인으로 작용하였다. 보고된 바에 의하면, 표면에칭 및 표면 cleaning, 즉 비표면적이 증가되거나 표면이 안정한 상태일 때 표면자유에너지의 비극성 요소를 증가시키며, 표면 관능기와 같은 표면 특성이 발달될 때 표면자유에너지의 극성 요소가 발달되는 것으로 알려져 있다.^{8,12}

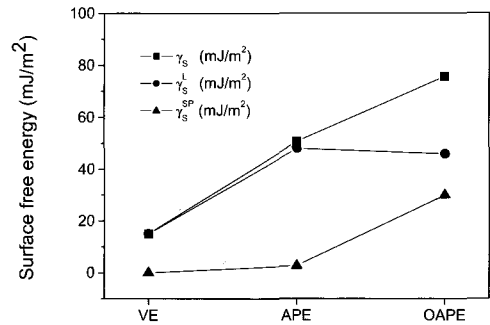


Figure 7. Measurement of surface free energies for VE, APE, and OAPE.

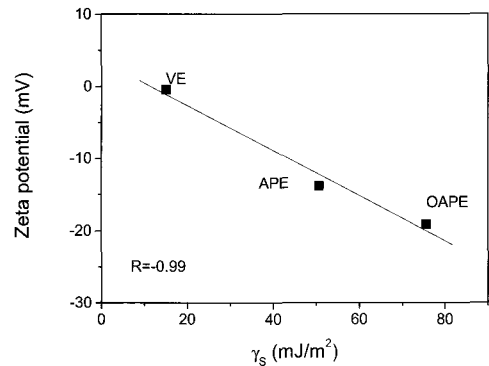


Figure 8. Plot of the zeta potential versus the surface free energy (γ_s).

Fig. 8에 나타낸 바와 같이 극성 요소와 비극성 요소의 합인 표면자유에너지가 증가함에 따라 제타전위가 밀접한 상관관계를 갖고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과를 통하여 플라즈마 표면처리한 EVA의 표면 cleaning 및 비표면적의 증가와 함께 표면에 발달한 라디칼과 표면 관능기의 증가 즉 표면자유에너지 (γ_s)는 제타전위의 절대값을 증가시키는 주요 인자로 작용하고 있음을 확인하였다.

파괴기구에 의한 물리적 법칙은 파괴가 진행되는 동안 필요한 에너지를 기초로 하며 고무재료에서 균열 성장은 이동하는 균열 끝 부근에서 비가역적 과정이 일어나게 되며, 이것은 유용한 탄성 에너지로부터 보충해야 할 에너지 손실로 이어지게 된다. 이에 파괴가 진행되기 위한 유용 탄성 일

은 다음과 같이 정의할 수 있다.²⁰

$$G = - \left(\frac{\Delta W}{N_a \cdot A} \right)$$

여기서 W는 시편의 저장된 총 탄성 에너지이고, N_a 는 Avogadro 수 (mol)를 의미하며 A는 파괴에 의해 생성된 새로운 표면적이다.

여기에서 시편이 일정한 길이 l로 고정되어 일을 하지 않는다는 것을 전제로 하며 G는 변형에너지 방출속도 (strain energy release rate), tearing energy, 접착 일 (work of adhesion), 또는 파괴에너지 (fracture energy) 등으로 알려져 있다. 보고된 바에 의하면 이와 같은 에너지 크기는 고체간의 표면 성질 또는 계면에 의한 분산력, 결합력, 균열 끝 부분의 변형정도, 그리고 균열의 성장속도 등에 의해 결정된다고 알려져 있다.²⁰

Fig. 9는 EVA의 표면 특성에 따라 많은 영향을 받는 접착 에너지 (adhesion energy), G_{IC} 를 구하기 위해 만능시험기를 사용하여 얻은 결과이다. VE의 경우 매우 낮은 접착력을 보이는데 이는 미처리 EVA의 표면은 소수성으로 크게 발달되어 있으며 약간의 염기성 관능기 (CH_3CO)가 결사슬 또는 말단기에 발달되어 있어, pH 8.05인 염기성을 띄는 PU가 미처리 EVA의 표면과 결합할 경우 매우 낮은 접착력을 보이게 된다. 이러한 이유에서 EVA와 PU의 향상된 계면 접착력을 얻기 위해서는 화학 또는 물리적 결합을 유도할 수 있는 표면 관능기가 생성되거나 roughness의 증진, 또는 cleaning 된 EVA의 표면 구조로 발달되는 공정이 필요하다. 그림에서 볼 수 있듯이 EVA에 플라즈마 표면처리할 경우 미처리 VE보다 접착 에너지 (G_{IC})가 증가되는 것을 볼 수 있다. Ar 가스로 플라즈마 표면처리한 APE의 경우, 앞에서 본 표면자유에너지의 비극성 요소와 극성 요소가 증가하는 것을 볼 수 있었으나 이는 표면 cleaning 및 에칭 현상이 발생되었음에도 불구하고 접착에 영향을 미치지 못하는 표면 관능기가 형성되어 접착 에너지 (G_{IC})가 크게 증가하지 못한 것으로 사료된다. 반면에, OAPE는 G_{IC} 가 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결

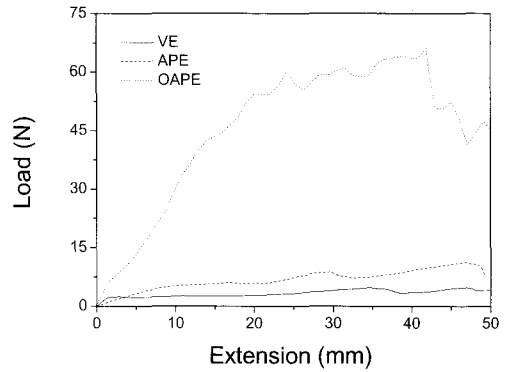


Figure 9. Plot of load versus extension of EVA/PU layer.

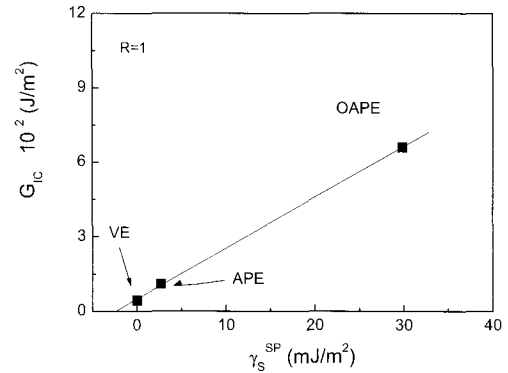


Figure 10. Plot of the adhesion energy between the EVA/PU layer versus the polar component (γ_s^{SP}) of the EVA surfaces.

과는 표면자유에너지의 비극성 요소의 증가와 함께 극성 요소 (γ_s^{SP})가 증가함에 따라 얻은 결과에서 볼 수 있듯이, 극성 관능기가 발달됨에 따라 PU의 urea (NCO-)와 결합이 쉽게 일어날 수 있는 표면 관능기 (산소 또는 산성 관능기)가 발달됨에 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 10은 앞에서 구한 표면자유에너지의 극성 요소 (γ_s^{SP}) 값과 접착 에너지 (G_{IC})의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 물리-화학적으로 구한 표면자유에너지와 기계적 물성으로 알아본 접착 에너지 (G_{IC})는 비례적 관계가 성립함을 알 수 있다 ($R=1$). 이를 통하여 표면자유에너지의 극성 요소는 접착력에 크게 영향을 주는 주요 인

자임에 사료된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 EVA와 PU의 접착을 위해 다양한 기체를 사용하여 EVA 표면에 플라즈마 처리하여 EVA의 표면 특성 변화를 제타전위와 표면자유에너지를 통하여 관찰하였으며, 기계적 물성을 180° peel test를 이용하여 구한 접착 에너지 (G_{IC})로 측정하였다. 그 결과, 플라즈마 표면처리에 따른 EVA의 표면은 크게 다음과 같은 특성이 보이는 것을 확인하였다.

1. Ar과 같은 비활성 기체를 이용한 EVA의 플라즈마 표면처리는 표면 cleaning 및 표면 에칭 효과가 증가시켜 제타전위의 절대값과 표면자유에너지 중 비극성 요소 (γ_s^L)를 증가시키는 것을 볼 수 있다.

2. 또한, Air와 O₂ 즉 산소를 함유한 플라즈마로 표면처리한 EVA의 경우 (OAPE), 표면 특성 관능기를 발달시켜 제타전위의 절대값과 표면자유에너지의 극성 요소 (γ_s^{SP})를 증가시켰다.

3. 표면자유에너지의 극성 요소 (γ_s^{SP})가 증가됨에 따라 EVA와 PU의 사이 계면 접착 에너지 (G_{IC})가 비례적 상관관계를 갖고 증가되는 것을 확인하였다 (Fig. 10). 이를 통하여 표면자유에너지의 극성요소는 접착력에 크게 영향을 주는 주요 인자임을 확인하였다.

본 실험 결과, 플라즈마 표면처리는 표면에칭, 표면 cleaning 효과와 함께 표면 관능기와 활성화도를 증가시켜 서로 다른 특성을 갖고 있는 소재의 접착력을 증가시켜주는데 큰 역할을 담당하는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 국책연구개발사업에서 국가지정연구실 (과제번호: 2000-N-NL-01-C-083)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. R. W. Richards and S. K. Reace, *Polymer Surfaces and Interfaces*, John Wiley, Chichester, 1999.
2. G. O. Shonaike and G. P. Simon, *Polymer Blends and Alloys*, Marcel Dekker, New York, 1999.
3. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley, Chichester, 2000.
4. Y. H. Kim and R. P. Wool, "A Theory of Healing at a Polymer-Polymer Interface", *Macromolecules*, **16**, 1115 (1983).
5. T. H. Richardson, *Functional Organic and Polymeric Materials*, John Wiley, Chichester, 2000.
6. W. Jia and X. Chen, "Effect of Polymer Filler Interactions on PTC behaviors of LDPE/EPDM Blends Filled with Carbon Blacks", *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 7885 (1997).
7. E. Papirer and D. Y. Wu, "Study of the Behavior and Conformation of Linear Hydrocarbon Chains Grafted on the Surface of Carbon Black", *Carbon*, **28**, 393 (1990).
8. S. J. Park, in *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, ed. J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York, p.385 (1999).
9. S. J. Park and J. S. Kim, "Modifications Produced by Electrochemical Treatments on Carbon Blacks: Microstructures and Mechanical Interfacial Properties", *Carbon*, **39**, 2011 (2001).
10. J. S. Kim, Y. K. Kim, and K. H. Lee, "Effects of Atmospheric Plasma Treatment on the Interfacial Characteristics of Ethylene-Vinyl acetate/Polyurethane Composites", *J. Colloid Interface Sci.*, in press.
11. T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, *European Coatings Handbook*, Curt R, Germany, 2000.
12. J. R. Roth, *Industrial Plasma Engineering, Volume 1: Principles*, London, 2001.
13. J. R. Roth, *Industrial Plasma Engineering, Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing*, Institute of Physics, London, 2001.
14. M. Köhler, *Etching in Microsystem Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
15. N. Inagaki, S. Tasaka, and Y. W. Park, "Effects of

- the Surface Modification by Remote Hydrogen Plasma on Adhesion in the Electroless Copper/Tetrafluoroethylene-Hexafluoropropylene Copolymer (FEP) System", *J. Adhesion Sci. Technol.*, **12**, 1105 (1998).
16. Q. S. Yu, C. M. Reddy, M. F. Meives, and H. K. Yasuca, "Surface Modification of Poly(tetrafluoroethylene) by a Low-Temperature Cascade Arc Torch and Radio-Frequency Plasmas", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **37**, 4432 (1999).
 17. G. Z. Xizo, "Effects of Solvents on the Surface Properties of Oxygen Plasma-Treated Polyethylene and Polypropylene Films", *J. Adhesion Sci. Technol.*, **11**, 655 (1997).
 18. K. Tanaka, T. Inomate, and M. Kogoma, "Improvement in Adhesive Strength of Fluorinated Polymer Films by Atmospheric Pressure Glow Plasma", *Thin Solid Films*, **386**, 217 (2001).
 19. S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, "Stable Glow Plasma at Atmospheric Pressure", *J. Phys. D: Apply. Phys.*, **21**, 838 (1988).
 20. H. W. Greensmith, "Rupture of Rubbr. VIII. Comparisons of Tear and Tensile Rupture Measurements", *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 183 (1960).
 21. A. V. Butler, *Electrical Phenomena at Interfaces*, Methuen, London, 1951.
 22. A. Nakao, Y. Suzuki, and M. Iwaki, "Water Wettability and Zeta-Potential of Polystyrene Surface Modified by Ne or Na Implantation", *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 257 (1997).
 23. M. Dai, "The Effect of Zeta Potential of Activated Carbon on the Adsorption of Dyes from Aqueous Solution: 1. The Adsorption of Cationic Dyes: Methyl Green and Methyl Violet", *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 223 (1994).
 24. F. M. Fowkes, in *Physico-Chemical Aspects of Polymer Surfaces*, Ed. K. L. Mittal, Plenum, New York, 1983.
 25. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5 Ed., John Wiley, New York, 1990.
 26. C. J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, New York, 1994.