

# 플라즈마를 이용한 고분자물질의 표면처리에 관한 연구

박희련\* · 임종민 · 설수덕 · 이내우<sup>†\*</sup> · 문진복\*\*

동아대학교 화학공학학과 · <sup>†</sup>부경대학교 안전공학과 · <sup>\*\*</sup>경남정보대학 신발화학부

(2004. 8. 12. 접수 / 2005. 1. 30. 채택)

## A Study on Polymer Surface Treatment Using Plasma

Hee-Lyun Park\* · Jong-Min Lim · Soo-Duk Seul · Woo-Nae Lee<sup>†\*</sup> · Jin-bok Moon\*\*

Department of Chemical Engineering, Dong-A University

\*Department of Safety Engineering, Pukyong National University

\*\*Department of Foodwear Knowledge Industries, Kyungnam College of Information & Technology

(Received August 12, 2004 / Accepted January 30, 2005)

**Abstract** : The plasma, ionized gas state, is generally composed as the 4th state in the universe. Generating the plasma artificially has been studied by spending energy and it has been applied so much in human's life. There are several merits to modify the surface of polymer using plasma. Above all, plasma maintains the properties of polymer itself, but changes the property of polymer surface only. Also, it is the environmentally fraternized because there are no waste processing from organic solvent. Furthermore, it is possible that continuous automated-processing in case of high-pressure plasma. Therefore, we have tried the reforming of surface to rise the adhesive strength between the material of polymer, and have experimented rising the adhesive strength through peel strength by virtue of processing time and using gas, of course, confirmed the change of polymer surface through measuring the contact angle analysis and scanning electron microscopy(SEM).

**Key Words** : plasma, adhesion strength, surface treatment, contact angle, sccm

### 1. 서 론

최근 물성과 기능이 우수한 고기능성 고분자 재료에 대한 수요가 급속히 증대됨에 따라 재료의 성분이 다르고, 서로 용해되지 않는 두 성분으로 이루어진 구성물을 혼합 또는 결합으로 상호보완적인 거동을 보이는 접착-복합재료 시스템에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다<sup>1-3)</sup>. 이러한 고기능성고분자 복합재료의 기계적 기능 물성 향상에 대한 연구는 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리, 플라즈마 표면처리, 표면코팅 및 커플링제 처리 등과 같은 고분자 표면처리방법에 대한 것으로 많은 연구가 이루어져 왔다<sup>4,5)</sup>. 그 중 플라즈마에 의한 표면처리방법은 금속, 플라스틱, 유리 또는 세라믹 재료들의 표면에 관능기의 특성을 부여하여 친수성

으로 하거나 또는 소수성으로 바꾸어 줄 수 있다<sup>6)</sup>. 현재 플라즈마 처리공정은 표면에 관계되는 특성들 즉, 인쇄성, 젖음성, 접착성, 결합성, 생체 적합성, 표면강화, 표면 열저항성의 개질 등에 널리 이용되고 있으며<sup>7,8)</sup> 고분자 표면 처리 가공에서 에너지 절약, 무공해 건식 공정으로 각광 받고 있는 첨단 가공 기술 분야이다<sup>9,10)</sup>.

특히, 상압 플라즈마를 이용한 고분자 가공법은 종래의 진공 플라즈마와 같이 물을 사용하지 않는 건식공정으로 환경 오염이 적고 에너지 절약형 공정이며, 인장강도 및 접착력 등과 같은 고분자의 기본 물성을 보호하면서 표면에만 물리-화학적 특성화 반응을 일으켜 표면 접착력 향상 및 불순물 제거 등의 효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 연속적인 표면 처리 공정이 가능한 특징을 갖고 있어 산업 현장의 생산성 및 경제성을 향상시킬 수 있다<sup>11-13)</sup>.

한편, 신발산업의 고분자 접착공정에는 반드시 표면세척, 표면 grinding 등의 방법을 사용하여 표면

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
nwlee@pknu.ac.kr

처리를 하고 있다. 그러나 재료에 따라서 표면세척만으로는 만족할 만한 접착력을 기대할 수 없으므로 대부분의 경우 표면 grinding 즉, buffing 공정을 채택하고 있는 실정이다. 그러나 이러한 buffing 공정은 접착공정의 작업인력을 집중시킬 뿐만 아니라 오염 및 불량률을 증가시키는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 플라즈마를 이용한 표면 처리방법의 도입을 필요로 한다.

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 Kim 등<sup>9)</sup>은 아르곤, 공기 및 산소를 이용한 상압 플라즈마로 EVA(Ethylene-Vinyl Acetate)의 표면을 처리하여 EVA의 표면 관능기는 접촉에너지와 비례관계가 있음을 보여 주었고 PU(Polyurethane)와의 계면 접착력을 크게 증가시켰음을 확인하였다. Yu 등<sup>11)</sup>도 PTFE와 같은 고분자 재료 표면을 플라즈마로 처리한 결과 접착성이 개선되었는데 이는 표면 구조 및 관능기의 발달에 따른 것으로 보고한 바 있다. Kang<sup>14)</sup>은 폴리우레탄을 RF 산소 플라즈마로 처리한 후 1-acryloyl benzotriazole을 그래프트 중합하여 일차 아미노기를 가진 PU-NH<sub>2</sub>와 카복실기를 가진 PU-COOH를 제조했다. 이 표면에 혈액 적합성이 우수한 헤파린을 PU-NH<sub>2</sub>와 PU-COOH를 결합시켰음을 보고했다.

따라서 본 연구에서는 고분자 물질을 플라즈마로 표면 처리하여 그 개질된 표면에 대하여 접착박리강도, 접촉각 측정을 이용한 표면변화를 고찰하였다.

## 2. 이 론

### 2.1. 유기물 제거

접착시에 많은 문제가 되는 것은 대부분의 접착 표면에 유기물에 의한 오염이 있기 때문이다. 이들은 잔존물이나, 이형제, 산화방지제, 탄화물 또는 기타 여러 유기물 형태로 존재한다. 이들을 제거하는데에는 산소 플라즈마가 가장 효율적이다. 산소 플라즈마는 표면위의 유기물과 반응하여 이들을 증발시켜서 제거하게 된다. 때로는 유기물을 제거하기보다는 표면을 변화시켜 유기물이 그대로 남아 있을 수 있으므로 이 공정을 택할 때는 표면에서 유기물을 제거하기에 충분한 파워를 사용해야 하지만 유기물이 중합반응을 일으키지 않도록 해야 하며 이를 위해서는 다른 가스를 첨가할 수도 있다.

### 2.2. 가교반응

헬륨이나 아르곤과 같은 비활성가스를 플라즈마 제조에 사용하면 표면의 탄소-탄소 결합이나, 탄소-수소 결합이 이온 또는 진공자외선에 의해 끊어지게 되어 자유라디칼을 생성하게 되며 이 자유라디칼들이 표면에서 결합하게 되어 안정한 가교층을 이루게 된다. 표면에서의 결합강도는 가교와 함께 높아지게 된다. 이 가교반응은 오랫동안 생존하는 라디칼들에 의해서 진행되는데 이들 라디칼들은 후반응도 진행할 수 있어서 고분자의 경우에 표면기능화에 응용할 수 있다.

### 2.3. 식각반응(Etching)

플라즈마를 이용하면 표면을 깎아낼 수 있다. 표면이 거칠면 거칠수록 다른 상의 분자들이 와서 반응할 수 있는 면적이 넓어지게 되므로 표면의 거친 정도는 접착에서 특히 중요하다. 에칭은 가스의 선정과 플라즈마에 노출되는 시간에 따라 달라진다. 이를 위해서는 활성가스나 비활성가스 둘 다 이용할 수 있으며 과다하게 노출될 경우 다공성의 표면을 만들 수도 있다. 반도체 제조공정에서는 플라즈마를 에칭수단으로 오랫동안 이용하여 왔다. 또한 회로판 제조에서 작은 기공으로 스며들어간 고분자를 깎아내는데 플라즈마를 이용하고 있다.

### 2.4. 표면화학반응에 의한 구조변화

플라즈마 처리의 효과로 가장 잠재력이 큰 것은 물질표면의 화학구조를 변형하는 것이다. 이는 표면에 극성을 가진 화학그룹을 도입함으로써 표면에너지를 높일 수 있으며 따라서 다른 물질과의 접착력을 증대시킬 수 있기 때문이다. 플라즈마를 이용하면 코로나방전가공이나 화염가공의 경우보다 훨씬 더 균일하게 표면을 산화시킬 수 있으며 지나치게 표면이 처리되는 것도 방지할 수 있다. 플라즈마 처리는 페인트 접착을 위하여 선처리제(프라이머)를 사용할 필요가 없기 때문에 자동차의 범퍼 또는 패넬의 도장 전처리에 아주 유용하게 사용되고 있다. 극성그룹을 표면에 도입하면 소수성표면을 친수성표면으로 바뀌게 하여 접착력을 증대시킬 수 있는 반면에 비극성그룹을 표면에 도입함으로써 친수성표면을 소수성표면으로 바꾸는 것도 플라즈마 처리에 의하여 가능하다<sup>15,16)</sup>. 이는 화학약품의 저장조나 섬유 등의 표면을 소수성으로 처리할 때 사용할 수 있다.

### 3. 실험

#### 3.1. 실험장치

본 실험에서 사용된 플라즈마 발생기는 주파수가 높은 MW플라즈마(NPT304, 피에스엠사)로서 주파수가 2.45GHz이고, 그 출력이 2000W이며 상온에서 저압의 진공시스템으로 운영되는 회분식 기기를 사용하였다. Chamber는 알루미늄 재질로서 약 100L의 공간에서 플라즈마 표면처리가 이루어지며 냉각은 수냉식으로 별도의 Chiller를 통하여 이루어졌다. Chamber내부의 압력은 0.45~0.9Torr를 유지한 상태에서 플라즈마 전처리를 시행하였다.

#### 3.2. 실험방법

##### 3.2.1. 플라즈마 전처리

Chamber에 지지대를 사용하여 일정한 위치에 샘플을 놓고 감압을 실시한다. 감압은 가스의 유입과 플라즈마 발생시에 압력이 올라가는 것을 감안하여 최대한 실시하도록 한다. 일정압력 이하로 감압 되면 가스를 유입하고, 압력과 가스 유입량이 일정하게 유지되면 플라즈마를 발생시켜 표면처리를 하게 된다. 이 때 Chamber의 압력이 상승하게 되는데 실험 압력값을 이로 정하여 표기한다. 표면처리가 되면 유입가스를 차단하고, 가압하여 대기압과 같아질 때까지 기다린 후에 시료를 회수하여 접착시험을 실시한다.

##### 3.2.2. 접착박리강도실험

표면처리된 피착제는 한국산업규격(KS M 3725) "접착제의 박리접착강도 시험방법"에 의해 이루어졌다. 표면처리된 피착제는 150×150mm 크기로 가공하였으며 솔도포로서 접착제를 150~250g/m<sup>2</sup>의 양으로 도포하고, Open time은 약 1분으로 하여 접착면을 합친 후에 약 5kgf의 하중으로 10분정도 압착을 하여 30분, 24시간 방치하고, 인장속도를 매분 200mm로 하여 T형 박리강도시험을 실시한다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 노출시간의 영향

플라즈마를 통하여 표면처리된 각 피착제들을 일정한 유량에서 처리시간을 다르게 하여 접착박리강도 실험을 실시한 결과를 검토하였다. Fig. 1에서 유입가스인 산소를 50sccm(standard cubic centimeter per

minute)으로 하였을 경우 Action leather는 30초간 처리하고 30분동안 방치하였을 때 초기접착강도가 6.5kgf/2.5cm의 접착력을 나타내었고, 24시간 경과후의 상태 접착강도는 9.385kgf/2.5cm의 결과를 나타내었다. PU foam의 경우는 일정하게 10초간 처리시에 가장 좋은 접착력을 나타내었으며 처리시간이 길어질수록 접착력이 낮아지는 결과를 나타내었다. Fig. 2는 MEK를 사용하여 세척하였을 경우 초기접착강도와 상태접착강도가 각각 2.35kgf/2.5cm, 3.675kgf/2.5cm로 나타났고 primer를 도포하고 접착하였을 때는 각각 4.1kgf/2.5cm와 4.355kgf/2.5cm의 결과를 얻었다. 이외의 다른 피착제들도 일정한 경향을 확인할 수 있었다.

플라즈마에 의한 표면처리 방법은 기존의 전처리 방법보다 좋은 접착력을 얻을 수 있었다. 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 높은 접착력을 얻을 수 있고, 일정시간 이상으로 경과되면 그 값에 차이가 줄어들고 피착제에 과도한 에너지를 가하게 되어 피착제의 변형이 나타났다.

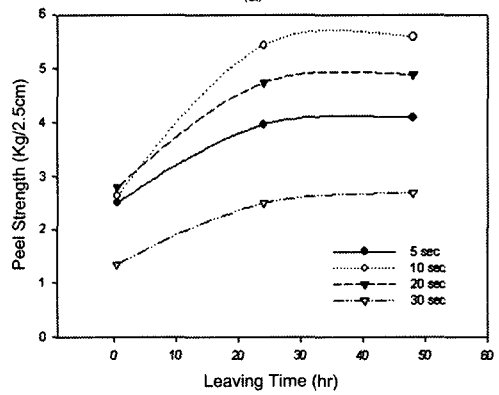
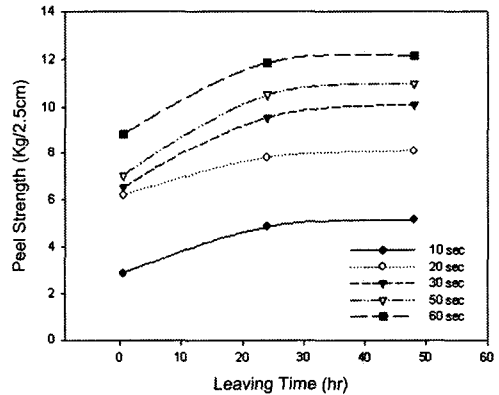


Fig. 1. Peel strength of Leather (a) and PU foam (b) followed by pre-treatment time

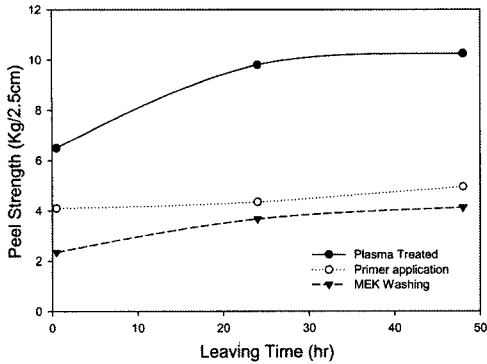


Fig. 2. Peel strength of action leather followed by pre-treatment time

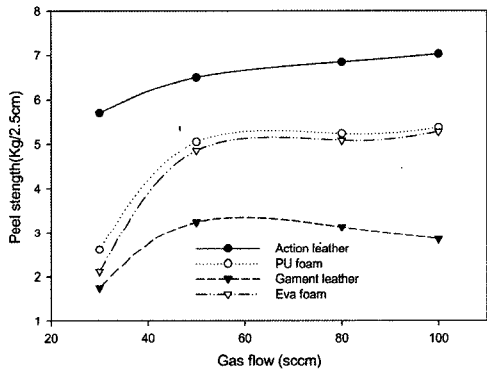


Fig. 3. Peel strength of various materials at oxygen (O<sub>2</sub>) flux

#### 4.2. 유입가스의 유량에 의한 영향

Fig. 3은 유입가스를 산소만을 사용하였을 경우의 유량을 30, 50, 80, 100sccm(standard cubic centimeter per minute)으로 하고 30초간 처리한 경우를 나타내는 것으로서 Action leather는 유량 100sccm에서 7.03 kgf/2.5cm의 초기접착력을 얻을 수 있었다. 다른 피착체들도 같은 조건에서 실험한 결과에 의하면, 일정한 처리시간에서 유입가스의 양이 늘어남에 따라 높은 접착력을 얻을 수 있으나 200sccm이상에서는 별다른 차이가 없어 최대 150sccm으로 하여 처리가 이루어졌고, 표면처리에서 최대의 효과를 나타내는 것은 거의 모든 피착체에 대하여 유입가스량 50 sccm이 적합하다는 것을 알 수 있었다.

#### 4.3. 접촉각 측정

플라즈마 전처리에 의해 피착체들의 표면변화를 측정함으로써 젖음성을 확인할 수 있는 접촉각(DAS100, 마텍무역)을 측정하여 Fig. 4, 5, 6에 나타내었다. 각각의 피착체들은 먼저 유입가스를 산소로

하여 유량을 50sccm과 100sccm으로 하였고 유량 100 sccm에 알곤가스를 5%로 하여 전처리 시간을 다르게 하여 측정결과를 비교하였다.

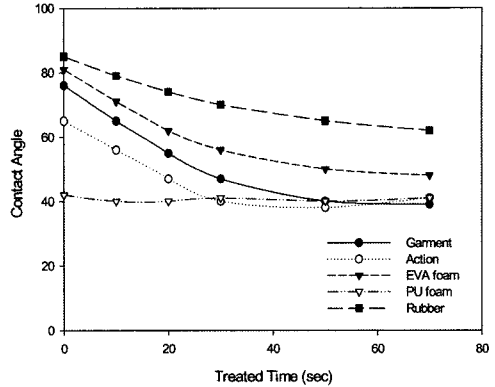


Fig. 4. Contact angles followed by Plasma treatment (O<sub>2</sub> gas, flow 50sccm)

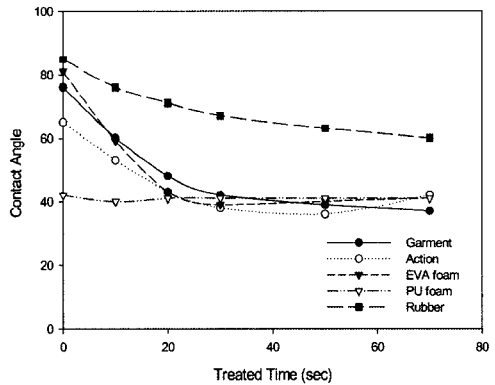


Fig. 5. Contact angles followed by Plasma treatment (O<sub>2</sub> gas, flow 100sccm)

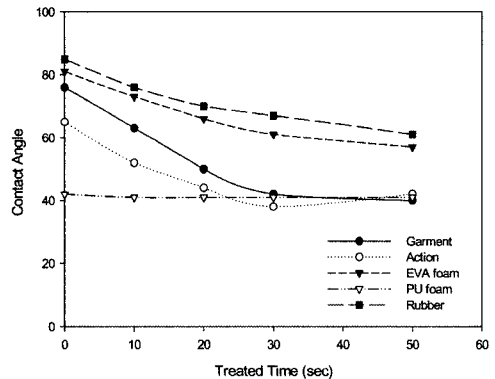


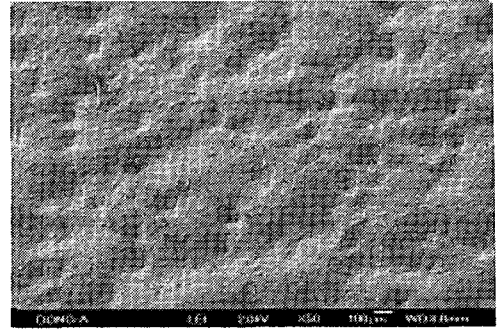
Fig. 6. Contact angles followed by Plasma treatment(O<sub>2</sub>/Ar (95/5) gas, flow 100sccm)

PU는 모든 처리에서 접촉각이 약 41로서 변화가 없으며 플라즈마에 의한 표면 세척효과는 있으나 젖음성을 높여줄 수 있는 효과는 거의 없는 것으로 생각된다. 그 외 다른 피착제들은 모두 접촉각이 감소되어 플라즈마 전처리가 단순한 표면의 세척 효과뿐만이 아니라 젖음성의 향상으로 접착제와의 상용성을 향상시켜 보다 좋은 접착강도를 보여주었다.

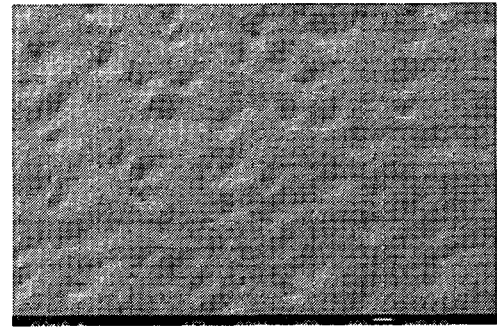
Fig. 7은 플라즈마 처리에 의한 젖음성 향상을 육안으로 확인하기 위하여 표면을 카메라로 촬영한 것이다. 물의 흡습성이 없는 고무의 표면에 물을 뿌렸을 경우에는 물의 표면장력으로 인하여 물방울이 생기는 것을 볼 수 있다. 그러나 플라즈마 전처리를 하게 되면 이러한 현상이 없어지고 물이 전체적으로 고르게 퍼져 있는 것을 볼 수가 있다.

이것은 선처리제나 접착제를 도포하였을 경우 도포가 피착제면에 뭉침이 없이 전체적으로 고르게 잘 되어질 수 있다는 것을 의미한다.

여러 피착제중에서 유입가스의 산소 유량을 100 sccm로 해서 플라즈마 처리를 했을 경우는 EVA foam 소재의 접촉각이 절반으로 감소되었으나 이에

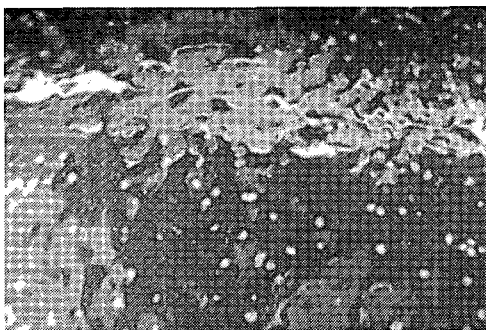


(a)

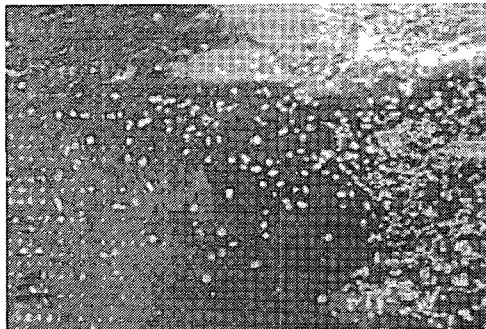


(b)

Fig. 8. Scanning electron micrographs of leather untreated (a), treated with plasma (b)

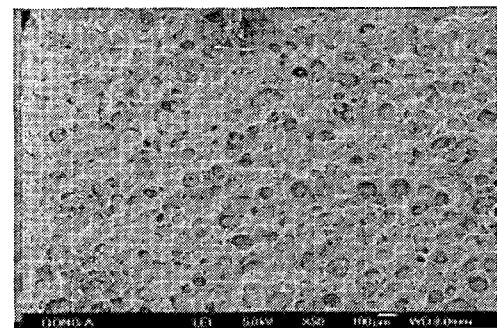


(a)

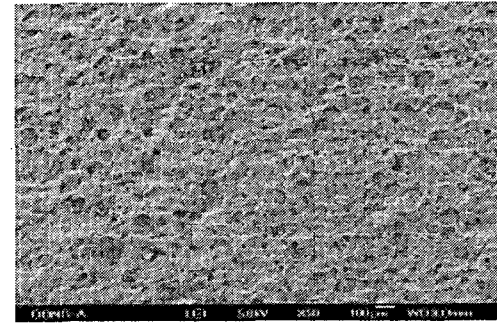


(b)

Fig. 7. Rubber surface wet ability of untreated (a), treated with plasma (b)



(c)



(d)

Fig. 9. Scanning electron micrographs of EVA untreated (c), treated with plasma (d)

비해 접착강도의 증가는 비례하는 효과를 나타내지 못하였다.

전체적으로 PU foam을 제외한 피착제들은 유량이 크고 처리시간이 길수록 접착각이 감소되어 젖음성이 향상되었다.

Split leather는 접착각 측정에서 기기로 측정을 할 수 없을 정도로 빠른 시간에 물방울이 leather로 흡수되어 접착각을 측정하지 못하였다.

유입가스를 산소 100%에서 알곤을 5% 혼합하여 유입가스에 변화를 주고 표면처리를 하였을 경우는 유량 100sccm에서 처리시간 30초일 때 4.63kgf/2.5 cm의 초기접착강도를 얻었다.

#### 4.4. SEM 측정

플라즈마 처리전과 처리후의 표면변화를 육안으로 확인하기 위하여 SEM 측정결과를 Fig. 8과 9에 나타내었다. Fig. 8에 의하면 Leather는 산소 플라즈마 처리에 의하여 표면의 유기물들이 많이 제거되어 접착각의 감소와 접착력의 증가에 효과가 있음을 알 수 있고, Fig 9에서 EVA수지는 단순한 표면 유기물의 제거 이외에 물리적, 화학적 변화에 의한 표면개질을 확인할 수 있었다.

### 5. 결 론

플라즈마를 이용한 고분자물질의 표면처리에 관한 연구결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) 기존의 용제를 사용하여 피착제의 유기물을 제거하는 전처리 방법과 primer를 사용한 전처리 방법 그리고 이 두가지를 혼용하여 처리하는 방법과 비교하면 월등하게 환경친화적인 방법이면서 접착력은 동일하거나 높다는 것을 알 수 있었다.

2) 플라즈마를 이용한 표면처리를 실시한 결과, 유입가스를 산소로 하였을 경우 50sccm에서 Action leather가 30초, PU foam이 35초, EVA foam이 40초, Split leather가 50초의 최적 조건의 전처리 결과를 얻을 수 있었다.

3) 유입가스의 양과 표면처리 시간을 늘려주면 더 높은 접착력을 얻을 수는 있지만 일정이상의 조건에서는 피착제의 변형이 일어나고, 플라즈마로부터 고에너지가 받은 고분자물질의 표면에서 필요이상의 화학반응이 발생하여 피착제에서 발생하는 가스에 대한 연구가 필요하다.

### 참고문헌

- 1) Y. H. Kim and R. P. Wool, "A Theory of Healing at a Polymer-Polymer Interface", *Macromolecules*, 16, 1115, 1983.
- 2) W. Jia and X. Chen, "Effect of Polymer Filler Interactions on PTC behaviors of LDPE/EPD M Blends Filled with Carbon Blacks", *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 7885, 1997.
- 3) 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.
- 4) S. J. Park and J. S. Kim, "Modifications Produced by Electrochemical Treatment on Carbon Blacks: Microstructures and Mechanical Interfacial Properties", *Carbon*, 39, 2011, 2001.
- 5) 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.*, 271, 187~191, 2004.
- 6) N. Inagaki, "Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization", Technomic, Lancaster, 1996.
- 7) Y. Babukty, R. Prat, K. Endo, M. Kogoma, S. Ozaki, and M. Kodama, *Langmuir*, 15, 7055, 1999.
- 8) J. Y. Jeong, J. Park, and I. Hennins, *J. Phys. Chem. A*, 104, 8027, 2000.
- 9) J. F. Friedrich, Sh. Geng, W. Unger, A. Lippitz, J. Erdmann, H. V. Gorsler, Ch. Woll, A. Schertel, and K. Bierbaum, "Plasma Functionalization and Reorientation of Macromolecules at Polymer Surfaces", *Surface and Coatings Technology*, 74~75, 664~669, 1995.
- 10) S. Dahl, D. Rats, J. L. Martinu, and J. E. Klemberg-Sapieha, "Micromechanical Characterisation of Plasma treated Polymer Surfaces", *Thin Solid Films*, 355~356, 290~294, 1999.
- 11) Q. S. Yu, C. M. Reddy, M. F. Meives, and H. K. Yasuca, "Surface Modification of Poly(tertrafluoroethylene) by a Low-Temperature Cascade Arc Torch and Radio-Frequency Plasma", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 37, 4432, 1999.
- 12) 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.
- 13) S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, “Stable Glow Plasma at Atmospheric Pressure”, *J. Phys. D: Apply. Phys.*, 21, 838, 1988.
  - 14) I. K. Kang, O. H. Kwon, Y. M. Lee, and Werner, “Preparation and Surface Characterization of Functional Group-Grafted and Heparin-Immobilized Polyurethanes by Plasma Glow Discharge”, *J. Biomed. Mater. Res.*, 50, 340, 1996.
  - 15) I. Ichimaru, “Basic Principles of plasma Physics : A Statistical Approach”, Harper Collins, New York, 1973.
  - 16) M. A. Libermann and A. J. Lichtenberg, “Principles of Plasma Discharge and Materials Processing”, John Wiley, New York, 1994.