

플라즈마를 이용한 신발소재의 환경 친화적인 접착 표면 처리(I)

하선희 · 장유진 · 설수덕[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과
(2005년 6월 30일 접수, 2005년 월 일 채택)

Leather's Environment-friendly Adhesion Surface Treatment of shoe's material by Plasma

Soon-Hee Ha, U-Jin Jang, and Soo-Duk Seul[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea
(Received June 30, 2005; Accepted , 2005)

요 약: 플라즈마는 고체, 액체, 기체와 더불어 제4의 물질상태로 불리어지고 있는데, 기체의 일부가 전리된 가스상태이며 외부기장에 영향을 받고 전기를 통과시키면 발광하는 에너지가 높은 기체의 영역으로 정의된다. 인위적으로 에너지를 가하여 플라즈마를 발생시켜 많은 부분에서 새로운 첨단 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 많은 부분들이 우리의 생활에 들어와 있다. 플라즈마를 이용하여 고분자물의 표면을 처리하게 되면 몇 가지 장점이 있다. 먼저 플라즈마는 표면의 물성만을 변화시켜 고분자 본 물성을 유지시켜주고, 유기용제를 사용하지 않으며, 공정 운행 중 발생하는 폐기물이 없어 환경친화적이며, 상압 플라즈마의 경우 자동화 연속공정이 가능하다. 본 실험에서는 신발소재 고분자 재료의 상호 접착능력을 향상시키기 위하여 플라즈마를 사용하여 표면 개질을 시도하였고, 처리 시간과 사용한 가스의 유량에 따른 박리강도 시험을 통하여 접착력 향상을 확인하였고, 접촉각 측정과 SEM 측정을 통하여 고분자 표면 변화를 확인하였다.

Abstract: The plasma generally, ionized gas state, is the 4th material state composed the universe. Generating the plasma artificially has been studied by spending energy and it has a lot of applications in human's life. There are several merits to modify the surface of polymer using plasma. Above all, plasma maintains the property of polymer because of it changes the property of surface only. Also, it doesn't use a organic solvent and it is the environment friendship because of there are no waste under processing. Furthermore, in case of high-pressure plasma, it is possible that automated-processing continuously. In this study, we tried the reforming of surface to rise the adhesive strength between the material of polymer, experimented the rising of adhesive strength through a experiment of peel strenght by virtue of processing time and using gas, confirmed the change of polymer's surface through measuring the surface contact angle analyzer and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: plasma, environment friendship, adhesive strength, polymer's surface

1. 서 론

현재 플라즈마 처리 공정은 표면에 관계되는 특성들(인쇄성, 젖음성, 접착성, 결합성, 생체적합성, 표면강화, 표면열 저항성의 개질에 널리 이용되고 있다[1,2,3]. 플라즈마가 신발소재 관련 고분자재료의 표면의 분자들과 작용하면 표면의 유기물질 제거, 불활성기체 플라

즈마에 의한 표면 활성화 후 가교반응, 표면분자의 깎아냄(ablation), 표면분자 화학구조 재배치 등의 편상이 일어난다[4,5]. 표면분자 화학구조 재배치의 경우 표면에 극성그룹을 생성시켜서 표면에너지를 높임으로써 다른 물질들과 상호작용을 일으킬 수 있고, 또 표면분자들을 깎아냄으로서 표면의 거칠기를 증가시키게 되고 이는 표면적을 넓게하여 서로 상호작용할 수 있는 접촉면적을 넓히게 된다.

플라즈마는 일반적으로 이온화된 가스상태를 뜻한다. 플라즈마 상태란 넓게는 서로 다른 전하를 띄고 있는

[†] Corresponding author: e-mail: sdseol@daunet.donga.ac.kr

같은 수의 입자들로 정의할 수 있으며 총 전하량은 0인 상태이다. 일반적으로 물질들이 8,000 K 이상이 되면 고체나 액체 상태는 존재하지 않게 되며 10,000 K 이상이 되면 모든 원자나 분자들은 전하를 띄게 된다. 사람들이 만든 플라즈마는 그 에너지원의 종류에 관계 없이 물질의 에너지를 놓일 수만 있으면 제조할 수 있다[4]. 그러나 플라즈마는 주위의 다른 분자들이나 원자들과 충돌함으로써 에너지를 잃게 된다. 따라서 플라즈마 상태를 유지하기 위해서는 지속적인 에너지의 공급이 있어야 하는데 이것을 가장 쉽게 할 수 있는 길은 전기에너지를 이용하는 것이며 전기방전에 의한 플라즈마가 가장 흔한 이유도 이 때문이다. 완전히 이온화된 플라즈마는 뜨거운 플라즈마 또는 평형상태의 플라즈마라고 한다[5]. 이 경우 전하를 띤 원자는 분자들의 온도는 매우 높으나, 완전한 평형상태의 플라즈마는 주변으로의 에너지 손실 때문에 얻기 힘들다. 반면에 섬광방전 등에 의한 찬 플라즈마는 그 에너지가 매우 낮은 반면에 이온화율도 매우 낮다($10^{-1} \sim 10^{-3}\%$). 이들은 비평형상태의 플라즈마들이며 그 에너지가 낮기 때문에 유기물질들의 표면처리에 적합하다. 가스의 이온화는 다음과 같은 주파수를 가지는 전장을 적용하여 발생시킨다.: 저주파(100 Hz 미만), 라디오 주파수(RF) (13.56 MHz), 마이크로파(MW) (2.45 GHz). 저주파수는 에너지가 약하기 때문에 그리 많이 이용되지 않으며 RF플라즈마의 경우 전하를 띄고 있는 입자의 농도가 높으며 균일한 플라즈마를 생성하기 때문에 가장 많이 쓰인다. MW플라즈마의 경우는 생성실과 처리실이 다른 하류형 구조로 이루어진 반응기에서 많이 적용된다. 이 경우 대상물질이 이온생성에 민감하면 적용하기 좋다는 이점이 있으나 균일한 플라즈마를 생성하기에는 불리한 단점이 있다.

2. 이 론

신발소재 접착시 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.

가교반응에 있어서 비활성 가스(헬륨이나 아르곤)를 플라즈마 제조에 사용하면 표면의 탄소-탄소 결합이나, 탄소-수소 결합이 이온 또는 진공자외선에 의해 끊어지게 되어 자유라디칼을 생성하게 되면 이 자유라디칼들이 표면에서 결합하게 되어 안정한 가교층을 이루게 된다. 표면에서의 결합강도는 가교와 함께 높아지게 된다. 이 가교반응은 오랫동안 생존하는 라디칼들에 의해서 진행되는데 이들 라디칼들은 후 반응도 진행할 수 있어서 고분자의 경우에 표면기능화에 응용할 수 있다.

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 과도하게 노출될 경우 다공성의 표면을 만들 수도 있다. 반도체 제조공정에서는 플라즈마를 에칭의 수단으로 오랫동안 이용하여 왔다.

플라즈마 처리의 효과로 가장 잠재력이 큰 것은 화합물 표면의 화학구조를 변형하는 것이다. 이는 표면에 극성을 가진 화학그룹을 도입함으로써 표면에너지를 높일 수 있으며 따라서 다른 물질과의 접착을 증대시킬 수 있기 때문이다. 극성그룹을 표면에 도입하면 소수성표면을 친수성표면으로 바뀌게 하여 접착력을 증대시킬 수 있는 반면 비극성그룹을 표면에 도입함으로써 친수성 표면을 소수성표면으로 바꾸는 것도 플라즈마 처리에 의하여 가능하다[5,6,7] 이는 화학약품 저장조나 섬유 등의 표면을 소수성으로 처리할 때 사용할 수 있다.

3. 실 험

3.1. 실험장치

본 실험에서 사용된 플라즈마 발생기는 Figure 1에서 보는 바와 같이 주파수가 높은 MW플라즈마로 주파수가 2.45 GHz이고 그 출력이 2000W의 상온에서 저압의 진공시스템에서 운영되는 회분식 기기를 사용하였다. Chamber는 알루미늄 재질에 약 100 L의 공간에서 플라즈마 표면처리가 이루어지며 냉각은 수냉식으로 별도의 Chiller를 통하여 이루어졌다. Chamber 내의 압력은 0.45~0.9 Torr를 유지한 상태에서 플라즈마 전처리를 시행하였다.

3.2. 실험방법

3.2.1. 플라즈마 전처리

Chamber에 지지대를 사용하여 일정한 위치에 샘플을

접착 및 계면 제6권 제2호, 2005년



Figure 1. 플라즈마 발생장치.

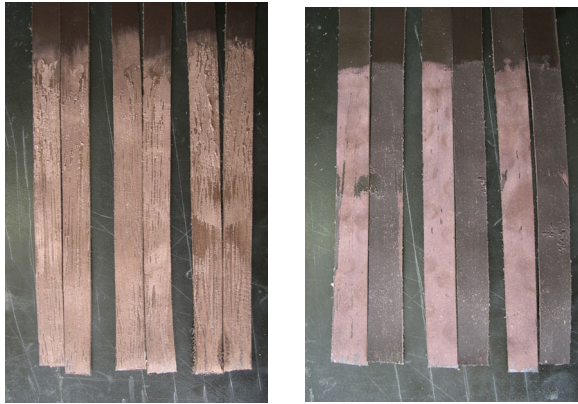


Figure 2. Garment leather의 플라즈마 전처리 후 박리강도 시험편(a)와 Buffing한 시험편(b)의 접착면 형태.

위치하고 감압을 실시한다. 감압은 가스의 유입과 플라즈마 발생시 압력이 올라가는 것을 감안하여 최대한 실시하도록 한다. 일정압력 이하로 감압이 되면 Gas를 유입하고, 압력과 가스 유입량이 일정하게 유지가 되면 플라즈마를 발생시켜 표면처리를 하게 된다. 이때 Chamber의 기압이 상승하게 되는데 실험 압력 값을 이로 정하여 표기한다. 표면처리가 되면 유입가스를 잠그고, 가압하여 대기압과 같아질 때까지 대기한 후 시료를 회수하여 접착시험을 실시한다.

3.2.2. 접착박리강도실험

표면 처리된 피착제는 한국산업규격(KS)에 '접착제의 박기접착강도 시험방법(M 3725)'에 의해 이루어졌다. 표면 처리된 피착제는 150×150 mm 사이즈로 제단된 것으로 솔도포로 하여 접착제를 150~250 g/m²의 양을 도포하고, Open time은 약 1분으로 하여 접착면을 합친 후 약 5 Kg의 하중으로 10분 정도 압착을 하여 30분, 24시간 방치하여 인장 속도를 매분 200 mm로 하여

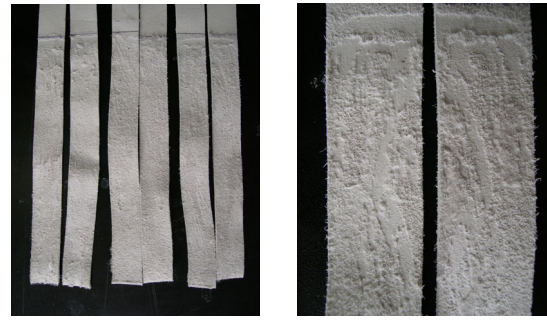


Figure 3. Split leather의 플라즈마 전처리 후 박리강도 시험편의 접착면 형태.

T형 박리 강도 시험을 실시한다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 시험시편 정착면의 형태

실제 Garment leather의 경우 신발 제조 공정에서 Buffing를 통하여 접착이 이루어지는 부분의 PU 코팅막을 제거하여 접착이 이루어지고 있으며 본 실험에서도 Garment leather의 PU 코팅막을 Buffing하여 제거한 후 플라즈마 전처리를 실시한 결과 동일한 조건의 접착강도보다 향상된 접착강도를 얻을 수 있다. Garment leather도 Action leather와 마찬가지로 일정조건 이상의 전처리에서는 그 형의 변형이 일어나고 수축현상을 보여 그 이상에서 플라즈마 전처리는 이루어지지 않았다.

Split leather의 박리강도 실험 후 Figure 3과 같이 접착면에 보푸라기가 많은 것을 볼 수 있는데, 접착제가 도포되면 거의 대부분의 수분이 Leather의 작은 섬유 조각 등으로 그냥 흡수가 되어 접착력이 전체적인 Leather 접착면과의 결합으로 나오는 것이 아니라 작은 섬유 조각들과의 결합으로 나오게 된다. 이러한 작은 섬유 조각들은 leather 자체에 그리 단단히 붙어 있는 것이 아니라서 섬유 조각들이 떨어져 나오므로 해서 젖음성이 가장 좋은 피착제 임에도 불구하고 낮은 접착강도를 보이는 것이다.

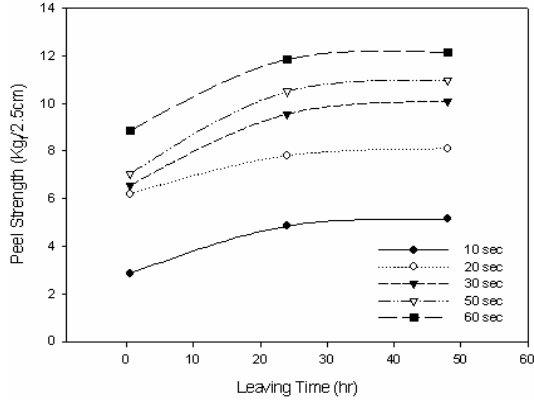
PU foam의 경우 표면이 매끄러운 Skin층이 형성되어 있고, 표면의 어떤 특성에 의해 플라즈마 전처리의 효과가 없는 것으로 Figure 4와 같이 대부분의 접착이 피착제 표면과 접착제의 박리가 일어나면서 분리가 된다. 이러한 현상의 SEM 사진과 접착각의 측정으로 확인될 수 있다.

4.2. 노출시간의 영향

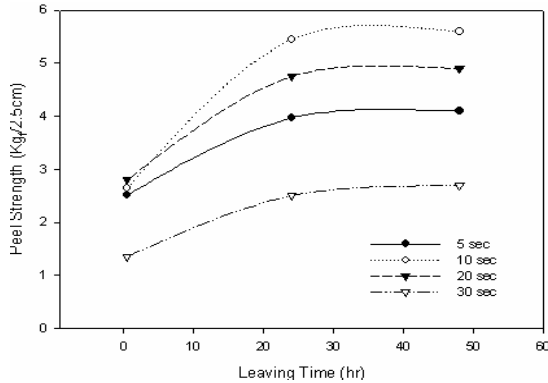
플라즈마를 통하여 표면 처리된 각 피착제들은 일정한 유량에서 처리시간을 다르게 하여 접착박리강도 실험



Figure 4. PU foam의 플라즈마 전처리 후 박리강도 시편의 접착면 형태.



(a)



(b)

Figure 5. Peel strength of Leather (a) and PU foam (b) follow Preprocessing method.

험을 실시하여 결과를 얻었다. 유입가스 O_2 를 50 sccm으로 하였을 경우 Action leather는 30초의 처리 시간에서 초기접착강도(30분 경과)가 6.5 Kg_f/2.5 cm의 접착력을 나타내었고, 상태접착강도(24시간 경과 후)에서는 9.385 Kg_f/2.5 cm의 결과를 나타내었다. MEK를 사용하여 세척하였을 경우 초기접착강도와 상태접착강도가 각각 2.35 Kg_f/2.5 cm, 3.675 Kg_f/2.5 cm로 나타났고 Primer를 도포하고 접착하였을 때는 각각 4.1 Kg_f/2.5

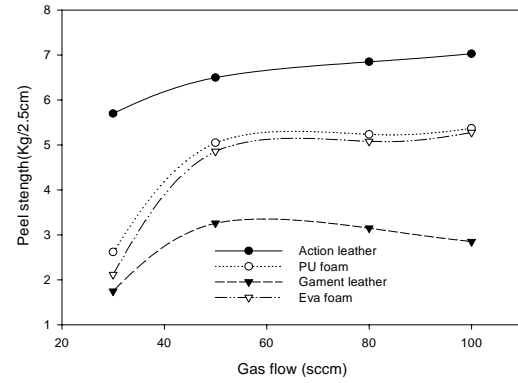


Figure 6. Peel strength of Action leather follow Preprocessing method.

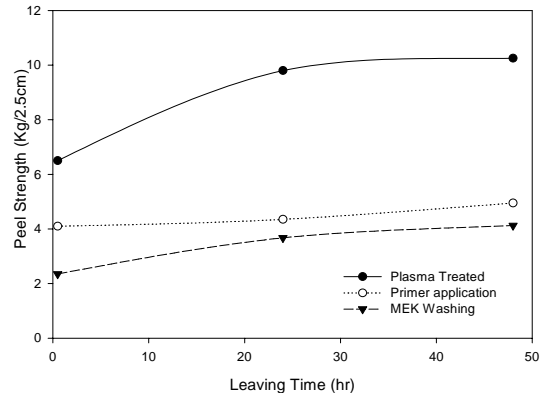


Figure 7. Peel strength of Material follow gas(O_2) flux.

cm와 4.355 Kg_f/2.5 cm의 결과를 얻었다. 이외 다른 피착제들도 일정한 경향을 확인할 수 있었다.

플라즈마에 의한 표면처리 방법으로 기존의 전처리 방법보다 좋은 접착력을 얻을 수 있었다. 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 높은 접착력을 얻을 수 있고, 일정시간 이상이 되면 그 값에 차이가 줄어들고 피착제에 과도한 에너지를 가하게 되어 피착제의 변형이 이루어졌다.

4.3. 유입가스의 영향

유입가스는 O_2 만을 사용하였을 경우 유량을 30, 50, 80, 100 sccm으로 하여 30초간 처리를 하였을 경우 Action leather는 유량 100 sccm에서 7.03 Kg_f/2.5 cm의 초기접착력을 얻을 수 있었다. 일정한 처리시간에서 유입가스의 양이 늘어남에 따라 높은 접착력을 얻을 수 있으나 200 sccm 이상에서는 별다른 차이가 없어 최대 150 sccm으로 하여 처리가 이루어졌다.

4.4. 접착각 측정

플라즈마 전처리에 의해 피착제들의 표면 변화의 측

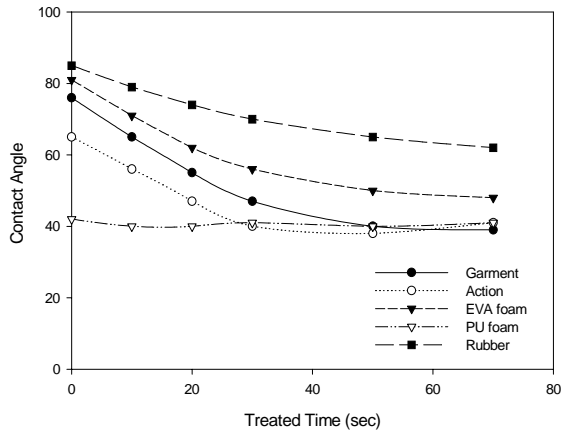


Figure 8. Contact angle follow Plasma treatment (O₂ gas, flow 50sccm).

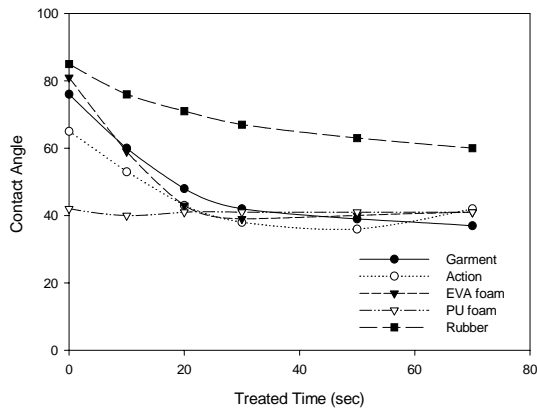


Figure 9. Contact angle follow Plasma treatment (O₂ gas, flow 100 sccm).

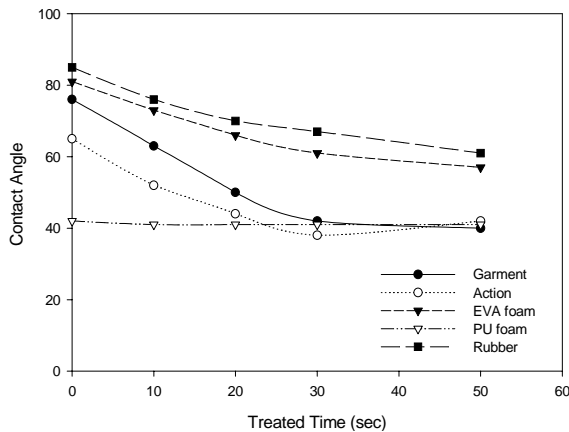
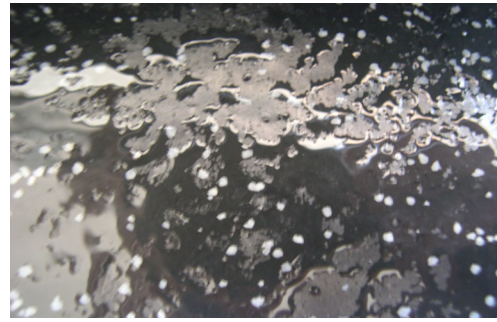


Figure 10. Contact angle follow Plasma treatment (O₂/Ar (95/5) gas, flow 100 sccm).

정으로 음성을 확인할 수 있는 접촉각을 측정하여 Figure 8~10에 나타내었다. 각각의 피착제들은 먼저 유입가스를 O₂를 하여 유량을 50 sccm과 100 sccm으로



(a)



(b)

Figure 11. Rubber surface Wet ability of untreated (a) treated with plasma (b).

하고 유량 100 sccm에 Ar 가스를 5%로 전처리 시간을 달리하여 측정을 하였다.

PU는 모두의 처리에서 접촉각이 약 41로 변화가 없어 플라즈마에 의한 표면 세척 효과는 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 피착제와의 상용성을 향상시켜 보다 좋은 접착강도를 보여주었다.

Figure 11은 플라즈마 처리에 의한 젖음성 향상을 육안으로 확인하기 위하여 표면을 카메라로 촬영한 것이다. 물의 흡습성이 없는 고무의 표면에 물을 뿌렸을 경우 물의 표면 장력으로 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 묻침이 없이 전체적으로 고르게 잘 되어질 수 있다는 것을 의미한다.

여러 피착제 중에서 유입가스 O₂를 유량 100 sccm로 해서 플라즈마 처리를 했을 경우 이 중 EVA Phylon 소재가 접촉각이 절반으로 감소되었으나 이에 비해 접착강도의 증가는 이에 비례하는 효과를 나타내지 못하였다.

전체적으로 PU foam을 제외한 피착제들은 유량이 크

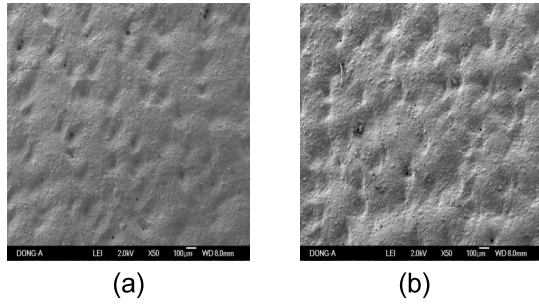


Figure 12. Scanning electron micrographs of Leather untreated (a) treated with plasma (b).

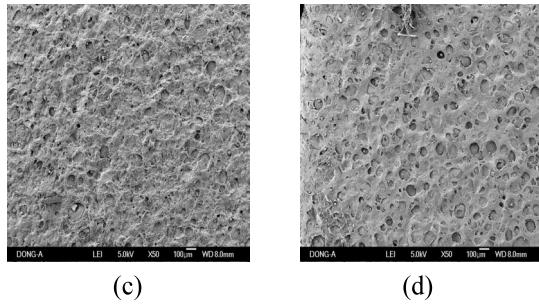


Figure 13. Scanning electron micrographs of EVA untreated (c) treated with plasma (d).

고 처리 시간이 길수록 접촉각이 감소되어 젖음성이 향상되었다.

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

유입가스를 O_2 100%에서 Ar을 5%로 하여 유입가스에 변화를 주어 표면처리를 하였을 경우 유량 100 sccm에서 처리시간을 30초로 하여 4.63 Kg/2.5 cm의 초기접착강도를 얻었다.

4.5. SEM 측정

플라즈마 처리 전과 처리 후의 표면 변화를 육안으로 확인하기 위하여 SEM을 측정하였다. Figure 8에서 Leather는 O_2 플라즈마 처리에 의하여 표면의 유기물들이 많이 제거되어 접촉각의 감소와 접착력의 증가에 효과가 있음을 확인할 수 있고, Figure 9에서 EVA 수지는 단순한 표면 유기물의 제거 이외에 플라즈마에 의한 물리적 화학적 변화가 표면에 직접적으로 있었음을 확인할 수 있다.

4.6. ATR 측정

Figure 14를 보면 2850~2960 cm^{-1} 에서 $-CH_2$ 와 $-CH_3$ 가 확인되었는데 처리시간이 늘어감에 따라 표면의 유기물이 플라즈마 전처리에 의해 제거됨으로서 흡수 파

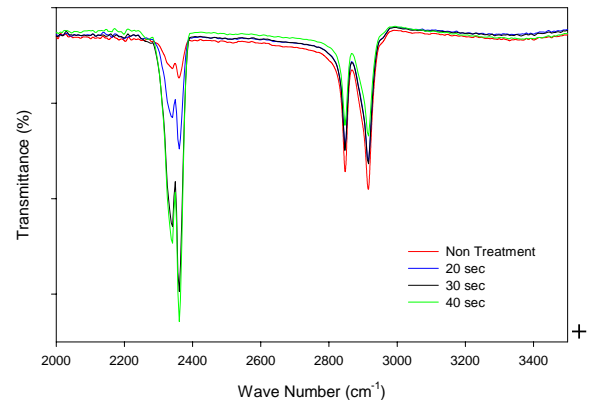


Figure 14. Garment leather의 O_2 플라즈마 처리시 시간에 따른 ATR 측정.

장이 줄어들음을 볼 수 있다. 약 2250~2400 cm^{-1} 에서는 $-C\equiv C-$ 결합이 보이는데 이는 가죽 표면의 구조의 측쇄에 붙어 있는 물질이 O_2 플라즈마에 의한 산화반응에 의해 점차 감소되어 탄소 3중 결합이 뚜렷해져 피크가 증가되어 좀 더 확실히 플라즈마 전처리를 통한 효과가 증가함을 확인하였다.

5. 결 론

플라즈마를 이용한 표면처리를 하였을 경우 기존의 용제를 사용하여 피착제의 유기물을 제거하는 전처리 방법과 Primer를 사용하여 전처리가 이루어진 방법 그리고 이 두 가지 혼용하여 사용하였을 때보다 동일하거나 높은 접착력을 유지할 수 있었다.

1) Action leather는 유량 25~50 sccm에서는 초기, 후기에 상대접착강도가 증가하다가 그 이후 감소되는 경향이며, 반응시간 60초 이상도 피착제의 수축현상이 있었으나 전체적으로 각 유량별로 시간변화에 따라 접착강도가 증가하였다.

2) Garment leather는 유량 50 sccm에서 반응시간 변화에 따라 증가되었으나, 유량 100 sccm경우 40초 이상은 급격히 감소하여 20초와 비슷한 값을 나타내었고, 전체적으로 buffing한 것과 유량 50 sccm가 높은 값을 나타내었다.

3) Split leather는 유량 50 sccm에서 30초가 가장 높은 접착강도가 된 후 감소되었고, 100 sccm의 경우는 반응시간에 비례하였으나 전체적으로 접착강도는 50 sccm보다 낮은 값을 나타내었다.

4) 유입가스 N_2 의 경우는 반응시간 20~50초에서 50 sccm의 경우 30초에서 급격히 감소하다가 다시 증가되고, 100 sccm은 30초까지 증가하다가 그 이후 급격히

감소되었으며 전체적으로 100 sccm이 50 sccm보다 높은 값을 나타내어 유입 O₂의 경우와 반대의 결과를 얻었다.

5) 유입가스 O₂의 경우 PU form은 50 sccm, 100 sccm 모두 10초에서 급격히 증가하다가 그 이후 급격히 감소하고, 접착강도도 거의 동일한 값으로 유사한 결과를 얻었다.

6) 플라즈마 전처리에 의한 접착강도의 향상은 Action leather가 50 sccm일 때 반응시간 50초에서 최대 효과를 얻었다.

7) PU form의 경우 접촉각이 약 41로 젖음성 효과는 거의 없는 것으로 생각되며, 다른 피착제는 시간변화에 따라 감소되어 플라즈마 전처리가 단순한 표면세척효과 뿐만 아니라 젖음성과 상용성이 향상되었음을 알 수 있다.

8) ATR 분광분석 결과 2850~2960 cm⁻¹에서 -CH₂, -CH₃기가 플라즈마 전처리 시간에 따라 감소 또는 제거되고, 반면에 2250~2400 cm⁻¹에서는 처리시간에 따라 -C≡C- 구조가 증가되어 플라즈마 처리의 효과가 증가함을 확인하였다.

유입가스의 양과 표면처리 시간을 늘려주면 좀 더 높은 접착력을 얻을 수는 있지만 일정 이상의 조건에서는 피착제의 변형이 일어나고, 플라즈마로부터 고에너지 받은 고분자물의 표면에서 필요이상의 화학반응을 하여 피착제에서 발생하는 가스에 대한 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단(KOSEF) 지정 신소형재 가공 청정 공정개발 연구센터(R12-2002-058-03003-0(2003)) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. N. Inagaki, "Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization", *Technomic, Lancaster* (1996).
2. Y. Babukty, R. Prat, K. Endo, M. Kogoma, S. Ozaki, and M. Kodama, *Langmuir*, **15**, 7055 (1999).
3. J. Y. Jeong, J. Park, and I. Hennins, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 8027 (2000).
4. M. A. Libermann and A. J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharge and Materials Processing", *John Wiley, New York* (1994).
5. I. Ichimaru, "Basic Principles of plasma Physics: A Statistical Approach", *Harper Collins, New York*, (1973).
6. M. A. Libermann and A. J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharge and Materials Processing", *John Wiley, New York* (1994).
7. Y. Babukty, R. Prat, K. Endo, M. Kogoma, S. Ozaki, and M. Kodama, *Langmuir*, **15**, 7055 (1999).