

대기압 플라즈마를 이용한 고분자 소재의 표면개질

심동현 · 설수덕[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과

(2008년 4월 13일 접수, 2008년 6월 23일 수정, 2008년 6월 24일 채택)

Surface Modification of Polymeric Material Using Atmospheric Plasma

Dong Hyun Sim and Soo Duk Seul[†]

Department of Chemical Engineering,

Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Received April 13, 2008; Revised June 23, 2008; Accepted June 24, 2008)

초록: 고분자 소재에 평판형 플라즈마 전처리 방식을 적용시켜 polyurethane foam(density : 0.27)과 rubber (butadiene rubber) 소재 표면의 접촉각 및 접착력을 향상시켰다. 플라즈마 반응기의 최적의 반응조건을 조사하기 위해서 전처리기류(질소, 아르곤, 산소, 공기), 기류의 유량(30~100 mL/min), 그리고 전처리 시간(0~30 s) 등을 변화시켜 전처리하고 polyurethane foam의 경우 진공식 플라즈마처리 방식과 상호 비교하였다. 분위기 기류인 N₂의 유량을 100 mL/min로 설정 후 polyurethane foam은 10 s, rubber는 3 s 동안 전처리했을 때 가장 높은 접착박리강도를 나타내었다. 전처리 후 소재의 표면 변화는 SEM과 ATR-FTIR을 이용하여 측정하였다. 결과적으로 평판형 플라즈마 조작 방식에 의한 처리로 소재 표면의 젖음성과 접착박리강도가 개선되었음을 확인하였다.

Abstract: An atmospheric plasma pre-treatment method was applied to polyurethane foam (density : 0.27) and rubber (butadiene rubber) to improve its contact angle and adhesion using atmospheric plate type reactor. In order to investigate the optimum reaction condition of plasma treatment, type of treatment gas (nitrogen, argon, oxygen, air), rate of gas flow (30~100 mL/min), and treated time (0~30 s) were examined in a plate plasma reactor. The result of the surface modification with respect to the treatment procedure was characterized by using SEM and ATR-FTIR. Due to a decrease of the contact angle of various materials, the greatest adhesion strength was achieved at optimum condition such as flow rate of 100 mL/min, reaction time of polyurethane foam 10 s and rubber 3 s for an atmosphere nitrogen gas. Consequently, the atmospheric plasma treatment reduced the wettability of the polyurethane foam and rubber also resulted in the improvement of the adhesion.

Keywords: plate plasma, contact angle, adhesive strength, surface pre-treatment, peel strength.

서 론

세계적으로 활발한 산업화가 이루어짐에 따라 다양한 고기능성 소재가 개발되어 자동차, 선박 및 전자장비 등의 많은 산업으로 확대되고 있으며, 단일 성분의 소재에서 복합적인 고분자 소재의 발달 그리고 소재가 가지는 표면 특성에 의해 여러 가지 표면처리의 개발이 요구된다.¹⁻⁵

폴리우레탄 폼과 고무 소재는 우수한 점탄성율과 인장강도와 같은 기계적 성질이 우수하여 많은 산업현장에서 사용되고 있으나, 표면적 특성에 의해서 타 소재와 접착시 낮은 접착력을 나타내기 때문에 사용하고자 하는 소재, 작업환경 및 2차 반응을 고려하여 표면처리가 이루어지고 있다.⁶⁻⁹

고분자 소재는 가공 시 사용되는 이형제, 산화방지제와 같은 여러

가지 첨가제와 대기중 유기물이 표면에 존재하여 접착시 물리, 화학적 결합을 방해하는 요소가 된다. 이를 해결하기 위해서 많은 표면처리 기법이 행해지고 있으나 일반적으로 물 혹은 유기용매를 이용한 표면 세정, 연마제를 이용하여 표면의 유기물을 제거하고 거칠기를 조절하는 연마, pH조절을 이용하거나 화학 산화제 등을 이용하여 표면을 개질하는 화학적 처리, 접착제 및 피착제 양 계면에 친화력을 갖는 물질을 도포하는 프라이머 처리, 마지막으로 플라즈마를 이용하여 표면의 이물질을 제거하고 젖음성을 향상시키는 플라즈마 처리법이 있다.^{10,11}

산업용 고분자 소재에 보편적으로 사용되는 표면처리법으로 유기용매를 사용한 표면세정과 프라이머 처리를 들 수 있으나, 환경오염과 2차 공정을 해야 한다는 문제점으로 최근 대기압 방식의 플라즈마를 이용한 표면처리법이 주목을 받고 있으며, 많은 연구가 이루어지고 있다.¹²

플라즈마를 이용한 표면처리법은 비교적 간단한 장비를 사용하여 방전에 의해 플라즈마를 발생시켜 화학적 및 물리적으로 표면의 젖

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: Sdseol@daunet.dongA.ac.kr

음성을 향상시켜 접촉각을 낮추어 주며, 이는 곧 표면에너지의 증가를 뜻하는 것으로 접촉력의 증가로 이루어진다. 대기압 방식의 플라즈마의 경우 진공식에 비해 간단한 장비를 사용하여도 전처리가 가능하며, 대기압 상태에서 높은 전압을 이용한 방전이 이루어져 초기 설비비용을 절감할 수 있다. 또한 연속적인 전처리가 가능해 현재 IT 및 전자산업 등의 고부가가치 산업에 치중되어 있는 플라즈마 전처리 방식을 고분자 소재에 적용할 수 있다.¹³⁻¹⁵

본 실험은 대기압 평판형 플라즈마 반응기(atmospheric plate plasma reactor)를 설계 제작하여 전처리 기류를 질소(N₂), 아르곤(Ar) 같은 비활성기체, 산소(O₂)와 같은 반응성기체, 혹은 공기(air)를 사용하고, 기체유량을 30~100 mL/min, 전처리 시간을 0~30 s로 변화시켜 소재 표면을 대기압 플라즈마를 이용하여 접촉력 향상에 목적을 두고 있다. 실험에 사용된 소재는 시판 polyurethane foam, butadiene rubber를 그대로 사용하였다. 처리 후 접촉각의 측정과 SEM 및 ATR-FTIR을 이용하여 표면변화를 알아보고, 용제형 접착제에 대한 각 소재별 및 소재간 접착박리강도를 측정하였다.

실 험

판형 반응기는 Figure 1에서 보여지는 형태의 MW 플라즈마 발생기로 2.45 GHz의 주파수와 5~30 kV(P-P가변)의 출력전압으로 상온, 상압에서 운전된다. Chamber는 aluminum 및 아크릴 재질로 되어 있으며 약 44 mm×27 mm의 공간을 차지한다. 방전관부와 시료표면과는 약 0.3 cm, 간격으로 상단 방전관부에서 고압을 방전하며 하단 feeding bed에 대상 소재를 놓고 플라즈마 처리를 하게 되며 냉각 방식은 자연 통풍식이다.

박리강도 시험에 사용된 접착제는 동성 NSC에서 판매되고 있는 범용 용제형 접착제인 Bond Ace 5100U를 사용하였고, rubber용 표면 선 처리는 D-PLY 007을 toluene을 이용하여 2%로 희석한 후 사용하였다. 표면처리용 소재는 시판 polyurethane foam (density : 0.27), rubber (경도 : 50±5, 종류 : butadiene rubber)를 사용하였다.

플라즈마 전처리. 플라즈마 방전시 높은 방전 전압으로 인한 표면의 황변 및 변형을 막기 위해 소재별 표면 전처리 시 플라즈마 발생장치의 출력 전압 10000~16000 volt로 변환시켜 가며 테스트 후 rubber의 경우 15000 volt, polyurethane foam은 14000 volt로 설정 후 전처리 하였다. 표면개질을 하고자 하는 각 소재를 100×150 mm의 크기로 재단한 뒤 feeding bed 부분에 놓고 일정한 온도에서 전처리 기류의 주입량을 30~100 mL/min로, 전처리 시간

Table 1. Plasma Reactor Condition of Different Polymer Material

	Polyurethane foam	Rubber
Input voltage (volt)	14000	15000
Frequency (KHz)	2.45	
Discharge electricity distance = 3 mm		

Table 2. Test Liquid Data to be Used for Surface Free Energy Measurement (mJ/m²)

Liquid name	Surface tension	Disperse/LW part	Polar/acid-base part
Water (Strom)	72.80	21.80	51.00
Water (Rabel)	72.30	18.70	53.60
Water (Gebhardt)	72.80	26.00	48.80

0~30초의 조건하에서 대기압 평판형 플라즈마로 표면처리하였다. Table 1에 소재별 전처리 조건을 나타내었다.

접착박리강도 및 접착 유지력 측정. 표면 처리된 피착소재의 접착 실험은 한국 산업규격(KS)에 접착제의 박리접착강도 시험방법(M 3725)에 의해 이루어졌다. 표면 처리된 소재를 25 mm×150 mm의 크기로 재단 후 150~250 g/m²의 접착제를 솔 도포법을 이용하여 도포하였다. Open time은 약 1분으로 하고 접착 면을 합친 후 약 5 kgf의 하중으로 10분간 압착하여 30분, 24시간, 그리고 48시간 방치 후 박리강도 시험을 실시하여 각각 초기, 상태 및 후기접착박리강도로 하였으며, 접착 유지력 확인을 위해 최대 96시간까지 측정하였다.

접촉각 및 표면자유에너지 측정. 플라즈마 전처리에 의한 피착제의 표면접촉각 및 표면자유에너지 변화를 측정하기 위해 독일 KRUSS사의 DSA10-MK2 모델을 이용하였다. 플라즈마 표면처리된 피착재를 전처리 기류의 유량을 30~100 mL/min으로 하여 표면 전처리 후 5분간 대기 중에 방치한 다음 측정하였다. 접촉각은 피착재를 30×30 mm의 크기로 재단 후 피착재 표면에 증류수 5 mL를 떨어 뜨려 1초 당 5회 측정이 되도록 프로그램 설정한 후 10초간 측정하여 평균값을 취하여 구하였으며, 표면자유에너지는 측정된 접촉각 값을 프로그램에 입력하여 구하였다. Table 2에 접착각 측정시 사용한 액의 조성을 나타내었다.

결과 및 토론

기류 종류에 따른 접착박리강도 변화. 플라즈마 전처리 시 기류 종류에 따른 영향을 조사하기 위해 전처리 기류로 N₂, O₂, Ar, air를 사용하고 100 mL/min의 일정한 유량에서 10초간 전처리 후 용제형 접착제에 대한 동일 소재간 초기, 후기, 상태 접착박리강도를 측정하고, 접착 유지력을 확인하기 위해 96시간 동안 접착박리강도를 측정하여 Figures 2~3에 나타내었다.

Figure 2는 polyurethane foam의 전처리 기류 변화에 따른 접착박리강도를 나타낸 것이다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 전처리 기류로 Ar를 사용했을 때를 제외 하곤 비슷한 접착박리강도를 나타내고 있는데, 이중 전처리 기류로 N₂를 사용했을때 초기접착박리강도 4.82 kgf/2.5 cm, 상태접착박리강도 8.32 kgf/2.5 cm, 후기접착박리강

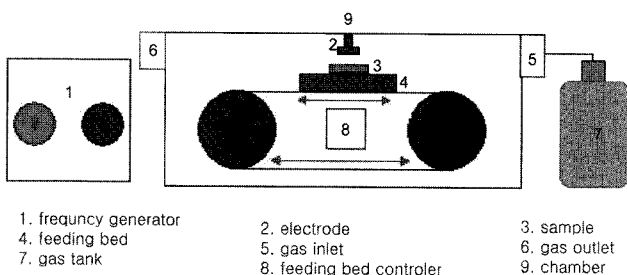


Figure 1. Atmospheric plate plasma reactor.

도 8.77 kgf/2.5 cm로 가장 높은 접착박리강도를 나타내었다. 전처리 기류 종류에 따른 접착 유지력 확인을 위해 후기 접착박리강도 측정 후인 48시간 이후의 접착박리강도 변화를 살펴보면 Ar 9.58%, N₂ 0.99%, air 1.42%, O₂ 1.60%의 접착력 감소를 보였는데, 이중 N₂기류를 사용했을 때 접착력 감소가 가장 적었다.

Figure 3은 rubber의 전처리 기류 변화에 따른 접착박리강도를 나타낸 것이다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 polyurethane foam과 마찬가지로 Ar을 전처리 기류로 사용했을 때를 제외하곤 비슷한 접착박리강도를 나타내고 있으나 N₂를 전처리 기류로 사용했을 때 1.66 kgf/2.5 cm의 가장 높은 후기 접착박리강도를 나타내었다. 전처리 기류 종류에 따른 접착 유지력 확인에서는 Ar 4.83%, N₂ 4.21%, air 7.38%, O₂ 6.41%로 N₂기류가 가장 작은 접착력 감소를 보였다.

Polyurethane foam 및 rubber 소재에 대한 전처리 기류 종류에 따른 접착박리강도 및 접착 유지력 결과를 보았을 때 N₂를 전처리 기류로 사용했을 때 가장 높은 후기 접착박리강도와 가장 낮은 접착력 감소를 보여 이후의 관련 실험은 N₂기류를 사용하여 관련 실험을 진행하였다.

접촉각의 변화. 플라즈마 전처리에 의한 소재의 표면 변화를 젖음성의 변화를 통해 확인하고자 하였고 이를 위해 물에 대한 접촉각을 측정하여 Figures 4와 7에 나타내었다. 플라즈마 전처리시 앞선 전처리 기류 변화에 따른 접착박리강도 및 접착 유지력 측정결과를

바탕으로 전처리 기류로 분위기 기류인 N₂로 하고 유량을 30, 60, 100 mL/min로 설정 후 전처리 시간을 0~30초로 변화시키면서 측정하였다.

Figure 4는 polyurethane foam 소재 표면을 플라즈마 전처리 후 접촉각 변화를 측정한 것으로 N₂기류의 유량이 30, 60, 100 mL/min으로 증가될수록 접촉각의 감소속도와 감소폭이 증가되는 경향을 나타내었고, 100 mL/min의 질소기류 하에서 30초 동안 처리했을 때 75°의 접촉각을 나타내어 표면 젖음성이 향상된 것을 볼 수 있다.

Polyurethane foam과 같이 매우 평활한 표면을 가진 부도체 물질의 경우 Figure 5에 나타난 진공식 플라즈마 방식을 이용한 선행연구¹⁶ 결과에서도 확인할 수 있듯이 표면특성과 낮은 전도율로 인해서 전류를 이용한 플라즈마 전처리의 효과가 나타나지 않는 것이 일반적일 것이다. 진공식과 대기압식 플라즈마 전처리의 가장 큰 차이점으로 방전 조건을 들 수 있다. 진공식의 경우 방전처리가 이루어지는 vacuum chamber는 100~300 volt 정도의 비교적 낮은 전압으로도 방전이 이루어지나, 대기압식의 경우 10000~25000 volt 정도의 높은 전압으로 전처리가 이루어지게 됨으로써 낮은 전압을 사용하는 진공식 플라즈마 전처리시 접촉각 감소로 인한 젖음성 향상 효과를 볼 수 없었던 polyurethane foam 소재가 높은 전압을 사용하는 대기압 방식의 플라즈마 처리를 함으로써 전처리 전 Figure 6(a)

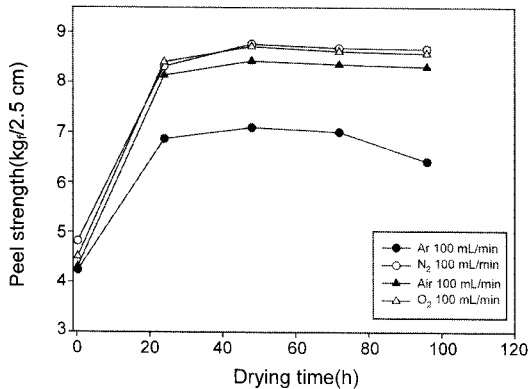


Figure 2. Comparison of peel strength at different treatment gases for PU foam.

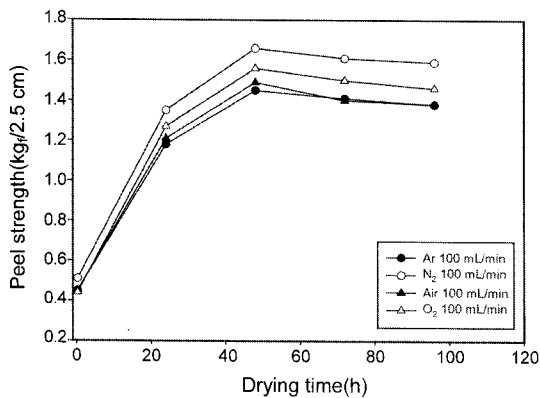


Figure 3. Comparison of peel strength at different treatment gases for rubber.

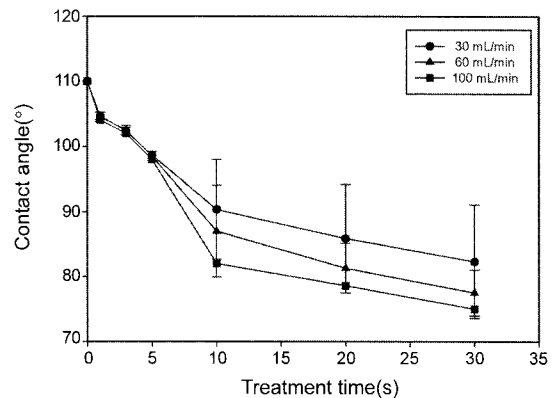


Figure 4. Comparison of contact angles at various treatment time with N₂ gases for PU foam.

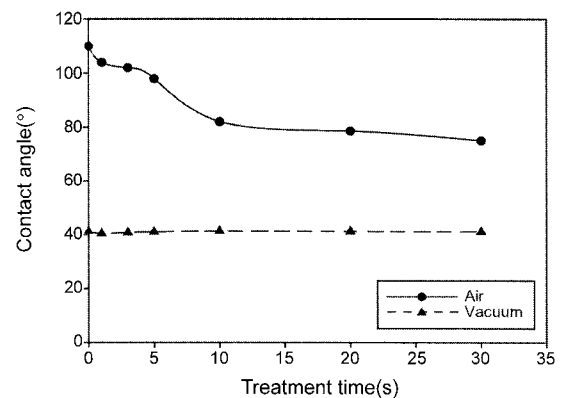


Figure 5. Variation of contact angle for PU foam with different treatment technique.

의 표면 상태에서 100 mL/min의 N₂기류 하에서 10초간 전처리 후 Figure 6(b)와 같이 polyurethane foam을 구성하는 셀이 깨어지는 표면의 물리적 변화가 일어나 소재의 평활성을 감소시켜 접촉각을 낮추어 주는 것으로 보인다.

Figure 7은 rubber 소재의 접촉각 변화를 나타낸 것으로 N₂ 기류의 유량이 100 mL/min이고, 전처리 시간이 3초일 때 초기 값 97.9°에서 47.8°로 접촉각의 감소를 보여 표면 젖음성이 향상되는 것을 볼 수 있었으나, 100 mL/min의 N₂기류 하에서 5초 이상 표면 전처리 시 5초 50.3°, 10초 66.9°, 20초 72.5°, 30초 82.0°로 오히려 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이 같은 현상은 방전 전압으로 인한 표면 평활성 증가로 인해 나타난 결과로 보인다. 실제로 Figure 8에 나타난

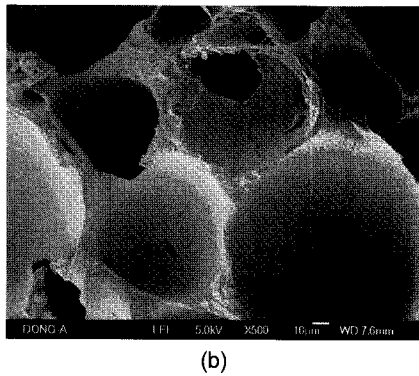
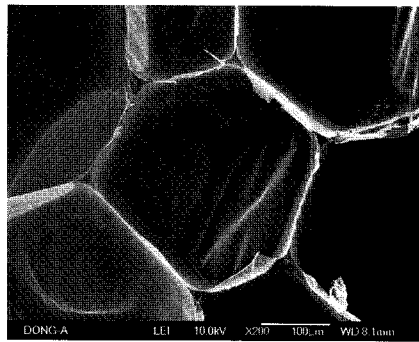


Figure 6. SEM images of Polyurethane foam. (a) untreated × 200 and (b) treated × 500.

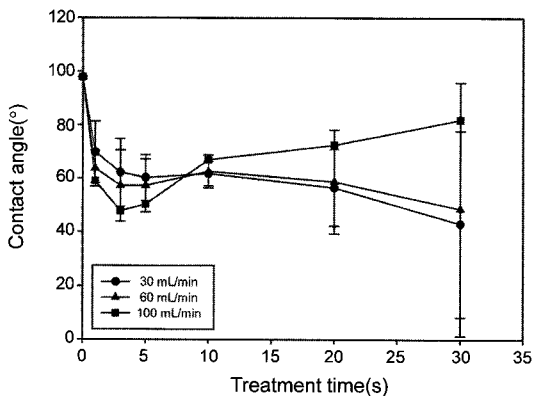


Figure 7. Comparison of contact angles at various treatment time with N₂ gases for rubber.

rubber 소재의 플라즈마 전처리 전후의 표면을 살펴보면 플라즈마 처리 전 Figure 8(a)와 같이 표면에 많은 모공이 존재하는 거친 표면에서 100 mL/min의 N₂기류 하에서 5초간 전처리 했을 때 Figure 8(b)와 같이 플라즈마 방전시 높은 전압에 의해 표면 거칠기가 감소하여 평활성이 증가한 것을 확인할 수 있다.

접촉각 측정과 표면 분석 결과를 보았을 때 polyurethane foam의 경우 대기압 플라즈마로 인해 젖음성 향상을 확인하였고, rubber 소재는 100 mL/min의 N₂기류 하에서 3초간 전처리 했을 때 접촉각의 최대 감소 속도와 감소폭을 나타내었고, 5초 이상 전처리 시 표면 평활성 증가로 인해 접촉각의 증가를 확인하였다.

Table 3은 polyurethane foam, Table 4는 rubber 소재의 플라즈마 전처리 시간에 따른 각 소재별 물에 대한 표면자유에너지 변화 값으로 γ_s (mJ/m²)는 플라즈마 표면자유에너지이며, γ_s^L (mJ/m²)는 비극성 요소, γ_s^{SP} (mJ/m²)는 극성 요소를 나타낸다. Polyurethane foam과 rubber의 전체적인 γ_s 의 변화는 접촉각 측정 결과에서 예상할 수 있듯이 전처리 기류인 N₂의 유량이 세어지고 전처리 시간이 길어질수록 γ_s^L 및 γ_s^{SP} 의 값이 증가함에 따라 γ_s 값의 증가를 확인할 수 있었고, Table 6의 rubber는 100 mL/min의 N₂기류 하에서 5초 이상 전처리 시 γ_s 값의 감소를 확인하였다.

접착박리강도 변화. 플라즈마 전처리로 인한 접착박리강도 변화를 살펴보기 위해 각 소재별 및 소재간의 용제형 접착제에 대한 접착박리강도를 측정하였다. 플라즈마 표면 전처리 시 앞서 언급한 접촉각 및 표면자유에너지 측정 결과를 바탕으로 100 mL/min의 일정한 N₂기류 하에서 polyurethane foam은 10초, rubber는 3초간 전처리하였다.

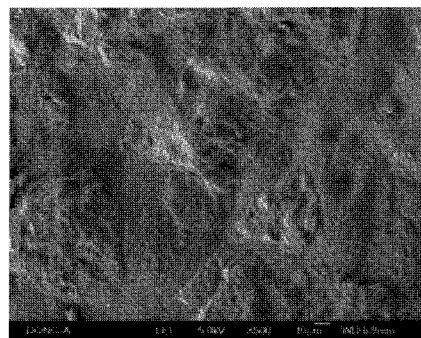
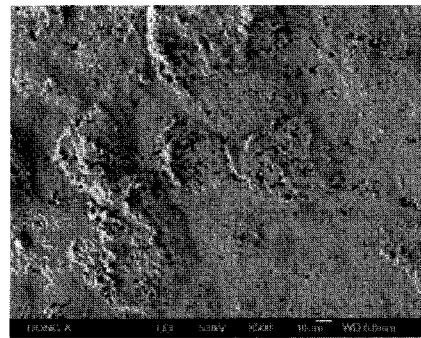


Figure 8. SEM images of rubber. (a) untreated × 500 and (b) treated × 500.

Table 3. Variation of Surface Free Energy on Plasma Treated PU Foam at the Various Treated Time (mJ/m²)

Treated time	30 mL/min			60 mL/min			100 mL/min		
	γ_s	γ_s^{SP}	γ_s^L	γ_s	γ_s^{SP}	γ_s^L	γ_s	γ_s^{SP}	γ_s^L
0	7.89	5.23	2.66	7.89	5.23	2.66	7.89	5.23	2.66
1	10.01	6.64	3.37	10.01	6.64	3.37	10.47	6.94	3.53
3	11.43	7.58	3.85	10.94	7.26	3.69	11.93	7.58	3.85
5	12.93	8.60	4.37	12.96	8.60	4.37	13.50	8.95	4.55
10	14.05	9.31	4.73	16.97	11.25	5.72	23.64	15.68	7.96
20	15.18	10.07	5.11	22.22	14.74	7.49	26.13	17.33	8.80
30	16.97	11.25	5.72	25.09	16.64	8.45	28.86	19.14	9.72

Table 4. Variation of Surface Free Energy on Plasma Treated Rubber at the Various Treated Time (mJ/m²)

Treated time	30 mL/min			60 mL/min			100 mL/min		
	γ_s	γ_s^{SP}	γ_s^L	γ_s	γ_s^{SP}	γ_s^L	γ_s	γ_s^{SP}	γ_s^L
0	13.55	8.99	4.57	13.55	8.99	4.57	13.55	8.99	4.57
1	23.64	15.68	7.96	34.09	22.61	11.49	41.89	27.78	14.11
3	31.21	20.70	10.51	35.48	23.52	11.95	50.91	33.76	17.15
5	36.05	23.90	12.14	37.44	24.83	12.61	48.92	32.44	16.48
10	40.98	27.18	13.81	42.47	28.16	14.31	35.31	23.42	11.90
20	47.55	31.53	16.02	53.08	35.20	17.88	30.82	20.44	10.38
30	62.21	41.25	20.96	70.33	46.64	23.69	23.64	15.68	7.96

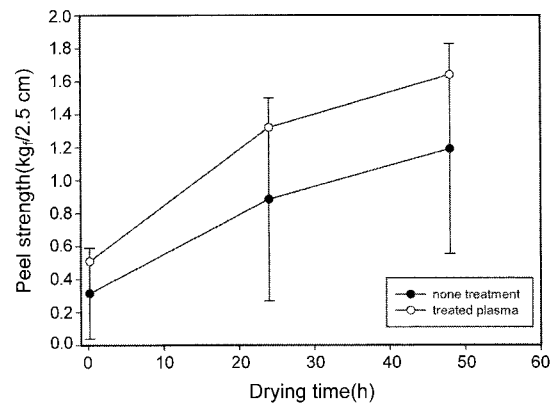
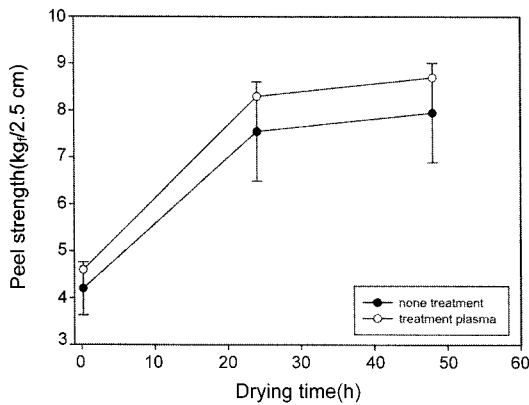


Figure 9. Comparison of peel strength for PU foam/PU foam adhesion with a solvent type of PSA before and after treatment (treated under 100 mL/min of N₂ gas flow).

Figure 10. Comparison of peel strength for rubber/rubber adhesion with a solvent type of PSA before and after treatment (treated under 100 mL/min of N₂ gas flow).

Figure 9는 polyurethane foam의 접착박리강도를 나타낸 것이다. Figure 9에서 보는 것과 같이 polyurethane foam/polyurethane foam 접착 시 플라즈마 전처리 전 초기 접착박리강도 3.92 kgf/2.5 cm, 상태 접착박리강도 6.81 kgf/2.5 cm, 후기 접착박리강도 7.26 kgf/2.5 cm를 나타내었으나 플라즈마 전처리 후 초기 접착박리강도 4.61 kgf/2.5 cm, 상태 접착박리강도 8.32 kgf/2.5 cm, 후기 접착박리강도 8.76 kgf/2.5 cm를 나타내어 플라즈마 전처리로 인해 polyurethane foam과 같은 비전도성의 발포체 표면이 플라즈마 방전 시 발생하는 방전 전압으로 인해 표면 평활성이 감소됨으로써 접착제와 같은 액체가 도포될 수 있는 면적이 증가하여 접착박리강도가 증가한다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 10에 나타낸 rubber/rubber간 접착역시 플라즈마 전처리 전 초기 접착박리강도 0.00 kgf/2.5 cm, 상태 접착박리강도 0.45 kgf/2.5 cm, 후기 접착박리강도 0.74 kgf/2.5 cm에서 플라즈마 전처리 후 표면 유기물이 효과적으로 제거되어 초기 접착박리강도 0.51 kgf/2.5 cm, 상태 접착박리강도 1.32 kgf/2.5 cm, 후기 접착박리강도 1.64 kgf/2.5 cm로 향상된 접착박리강도를 볼 수 있었다.

Figure 11은 rubber/rubber간 접착 시 플라즈마 전처리 후 선 처리제를 사용했을 때 접착박리강도를 측정된 것이다. Figure 11에서 볼 수 있듯이 플라즈마 처리를 하지 않고 선 처리제를 사용했을 때 8.14 kgf/2.5 cm의 후기 접착박리강도를 나타내었으나 플라즈마 전처리 후 선 처리제를 사용했을 때 9.21 kgf/2.5 cm의 후기 접착박리

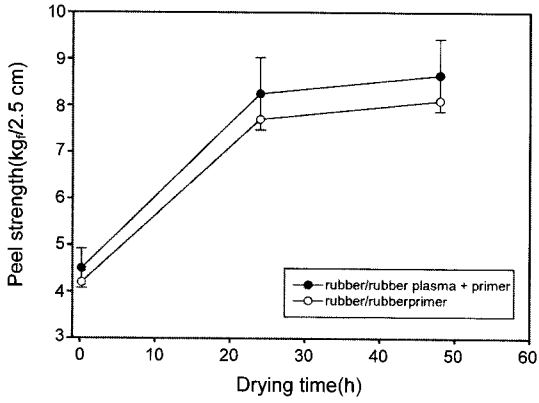


Figure 11. Comparison of peel strength for rubber/rubber adhesion with a solvent type of PSA before and after treatment (treated under 100 mL/min of N₂ gas flow).

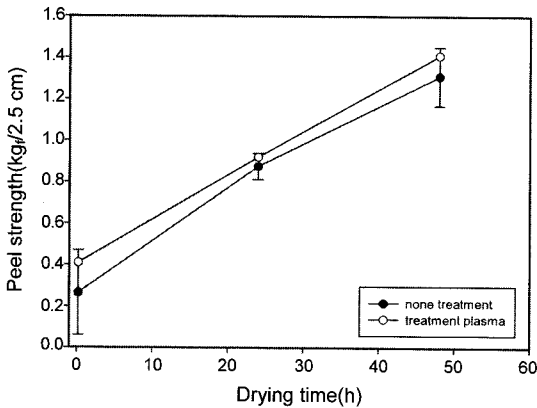


Figure 12. Comparison of peel strength for PU foam/rubber adhesion with a solvent type of PSA before and after treatment (treated under 100 mL/min of N₂ gas flow).

강도를 나타내었다. 이러한 결과는 플라즈마 전처리로 인해 표면 유기물이 제거되어 선 처리제 도포 시 균일하게 도포되어 접착면적이 증가한 것에 기인한 결과라 할 수 있다.

Polyurethane foam과 rubber간 접착박리강도 역시 Figure 12와 같이 전처리 전 초기 접착박리강도 0.12 kg_f/2.5 cm, 상태 접착박리강도 0.83 kg_f/2.5 cm, 후기 접착박리강도 1.21 kg_f/2.5 cm의 접착박리강도를 나타내었으나, 전처리 후 초기 접착박리강도 0.41 kg_f/2.5 cm, 상태 접착박리강도 0.92 kg_f/2.5 cm, 후기 접착박리강도 1.41 kg_f/2.5 cm로 향상된 접착박리강도를 나타내었다.

ATR-FTIR에 의한 처리 후 표면변화 확인. 플라즈마 처리 전후의 소재 표면에서 일어나는 화학적 변화를 확인하기 위해 ATR-FTIR을 이용하여 각 소재별 표면 spectrum을 얻었고 이를 Figures 13과 14에 나타내었다. Figure 13은 100 mL/min의 N₂기류 하에서 전처리한 polyurethane foam의 표면 spectrum을 나타낸 것으로 N=C=O, C-N, C-O, C-H 등의 피크 값이 전처리 시간이 길어짐에 따라 표면 유기물이 효과적으로 제거되어 증가하는 것을 볼 수 있었다. Figure 14는 100 mL/min의 N₂기류 하에서 전처리한 rubber의 표면 spectrum으로 Figure 13의 polyurethane foam과 마찬가지로 표면 유기물 제거로 인해 ATR-FTIR 분석 시 흡수되는 광원

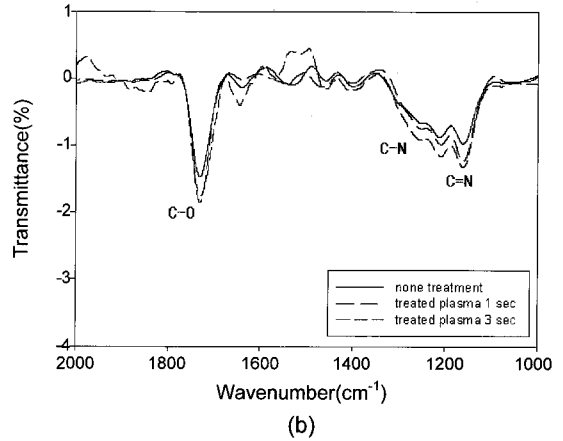
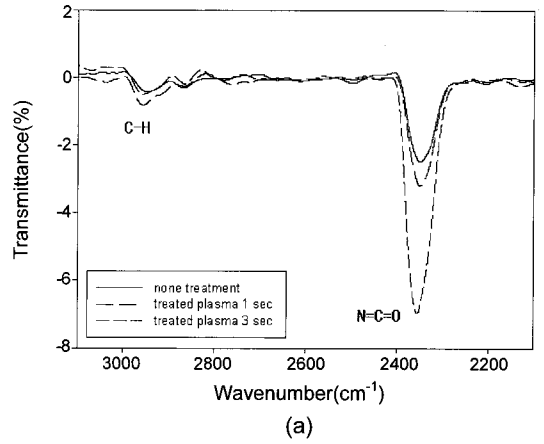


Figure 13. ATR spectra for non-treated and treated PU foams under 100 mL/min of flow rate with N₂ gas. (a) C-H, N=C=O bond and (b) C-O, C-N, C=N bond.

의 세기가 증가해 C-Cl, C-H 피크 값이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

결론

대기압식 평판형 플라즈마 반응기로 기류의 종류(Ar, N₂, O₂, air)와 유량(30~100 mL/min) 및 전처리 시간(0~30 s)을 변화시켜 polyurethane foam과 rubber의 표면을 플라즈마 전처리 후 젖음성 평가, 소재별 및 소재간 접착박리강도 및 표면변화를 확인 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 플라즈마 전처리시 기류 종류에 따른 접착박리강도 측정시 N₂ 기류를 사용했을 때 polyurethane foam의 경우 8.77 kg_f/2.5 cm, rubber는 1.66 kg_f/2.5 cm로 가장 높은 상태 접착박리강도를 나타내었고, 접착력 유지 평가에서도 N₂기류를 사용했을 때 polyurethane foam 0.99%, rubber 4.21%로 가장 낮은 접착력 감소를 나타내었다.

2) 젖음성 평가 시 polyurethane foam 및 rubber 모두 N₂기류의 유량이 크고 전처리 시간이 길어질수록 접촉각이 감소하는 경향을 보였다. 두 소재 모두 100 mL/min의 질소기류 하에서 polyurethane foam은 30초, rubber는 3초간 전처리했을 때 접촉각의 최대 감소 속도와 가장 낮은 접촉각 수치를 나타내었다.

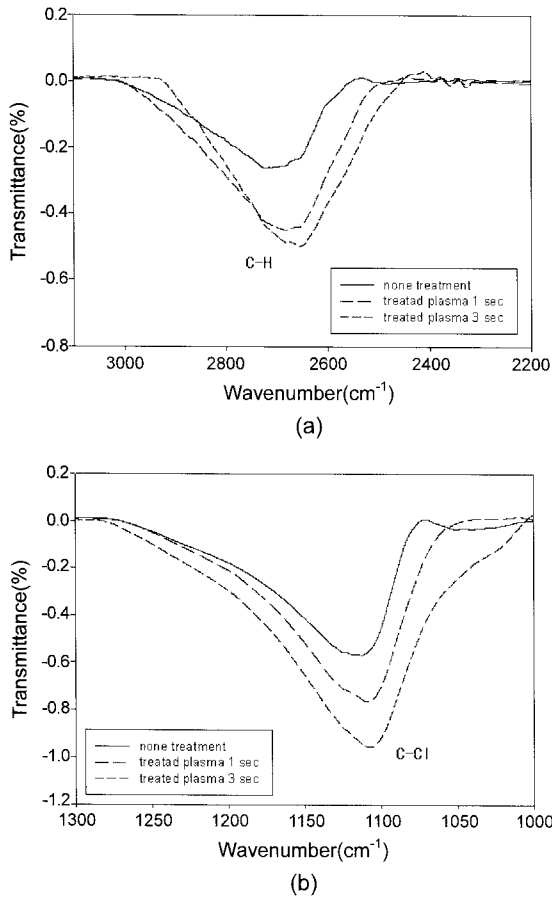


Figure 14. ATR spectra for non-treated and treated rubber under 100 mL/min of flow rate with N₂ gas. (a) C-H bond and (b) C-Cl bond.

3) 최적 조건에서 전처리된 소재간 및 소재별 접촉박리강도 측정 시 플라즈마 전처리 후 향상된 접촉박리강도를 확인하였고, 선처리제를 적용한 rubber/rubber간 접촉시 플라즈마를 이용하여 표면 유기물을 제거 후 선처리제를 적용했을 때 도포된 선처리제가 균일하게 도포되어 선처리제만을 사용했을 때보다 높은 접촉박리강도를 나타내었다.

4) SEM 분석에서 polyurethane foam 표면의 cell이 부풀어 오르는 물리적인 변화를 확인하였고, rubber는 100 nL/min의 N₂기류 하에서 5초 이상 전처리했을 때 높은 방전전압으로 인해 표면 거칠기가 감소하여 평활성의 증가를 확인하였다.

5) 소재 표면의 화학적 변화를 확인하기 위한 ATR-FTIR 분석에서 polyurethane의 경우 N=C=O 피크와 rubber의 경우 C-Cl 피크 등의 주요 관능기의 증가를 확인함으로써 플라즈마 전처리로 인한 표면세정 효과를 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 동아대학교 학술연구비 지원에 의해서 진행 되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. M. Grace and L. J. Gerenser, *J. Disper. Sci. Technol.*, **24**, 305 (2003).
2. R. Seebock, H. Esrom, M. Charbonnier, and M. Romand, *Plasmas and Polymers*, **5**, 103 (2000).
3. N. Y. Cui and N. M. D Broun, *Appl. Surf. Sci.*, **189**, 31 (2002).
4. N. V. Bhat, D. J. Upadhyay, R. R. Deshmukh, and S. K. Gupta, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4550 (2003).
5. C. Y. Hung and C. L. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, **153**, 194 (2002).
6. Y. H. Yeom, S. W. Myung, and H. S. Choi, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 89 (2004).
7. R. V. Dabhade, D. S. Bodas, and S. A. Gangal, *Sens. B-Chemical*, **98**, 37 (2004).
8. K. Tanaka, T. Inomata, and M. Kongoma, *Thin Solid Films*, **386**, 217 (2001).
9. J. K. Kim and D. G. Lee, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **17**, 1017 (2003).
10. M. R. Werthimer and R. Bartnikas, *Plasma Processing of Polymers*, **14**, 435 (1997).
11. C. W. Joo, Y. Y. Choi, J. K. Suh, and E. J. Son, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 473(1991).
12. D. Ferrante, S. Iannace, and T. Monetta, *J. Mater. Sci.*, **34**, 175 (1999).
13. K. Wong, X. Tao, C. Yuen, and K. Yeung, *Textile Res. J.*, **69**, 845 (1999).
14. B. Beake, J. Ling, and G. Leggett, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1735 (1998).
15. P. G. Kim, J. H. Jang, J. M. Park, and B. S. Hwang, *J. Adhesion and Interface*, **8**, 9 (2007).
16. S. H. Ha, Y. J. Jang, and S. D. Seoul, *J. Adhesion and Interface*, **6**, 8 (2005).