



화학적인 표면처리를 이용한 접착성 향상기술

Recent Technology of Adhesives

허근태 / 경성대학교 신소재공학과 교수

1. 서론

제품 및 상품의 표면처리 기술은 접착의 경우 뿐만 아니라 도장, 인쇄 등 도막의 밀착성을 향상시키는데 필요한 공통기술이다. 제품의 표면처리 기술은 지금까지 기계적 처리, 화학적 처리, 물리적 처리 등으로 나누어져 있었지만 저자는 그 표면의 양상과 접착력 발현을 생각했을 때, [표 1]과 나누어 설명하는 것이 보다 현실적이며 객관적이라고 생각한다.

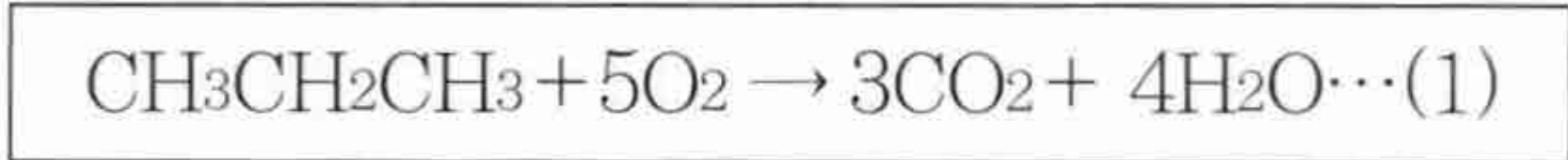
Anchor 처리와 implantation 처리는 기재와 도료나 접착제 사이에 작용하는 힘의 성격이 현저히 다르고 그 처리에 있어서 유의해야 할 사항도 전혀 다르다.

Anchor 처리는 단순히 표면적을 증가시키는 것이며 implantation은 기재 표면에 친수성을 가진 관능기를 만들어 주는 것이다. Implantation 처리에서 만들어지는 친수기는 주로 -OH나 -COOH, -NH₂ 같은 것이 대부분이다. 여기서 소개하는 Itro(Industrial Treatment of ~) 처리는 화염처리와 달리 연소과정에 매우 소량의 기화된 실리콘 화합물

을 함께 연소시켜 그 때 발생하는 실리콘 라디칼을 기재와 반응시켜 표면에 silanol기를 만들어주는 방법이다.

2. 실리콘 화합물의 연소공정

일반 화염처리에서는 연료인 프로판 가스와 산소(에어)로 연소시키면 아래 식(1)과 같이 이산화탄소와 물이 생성한다.

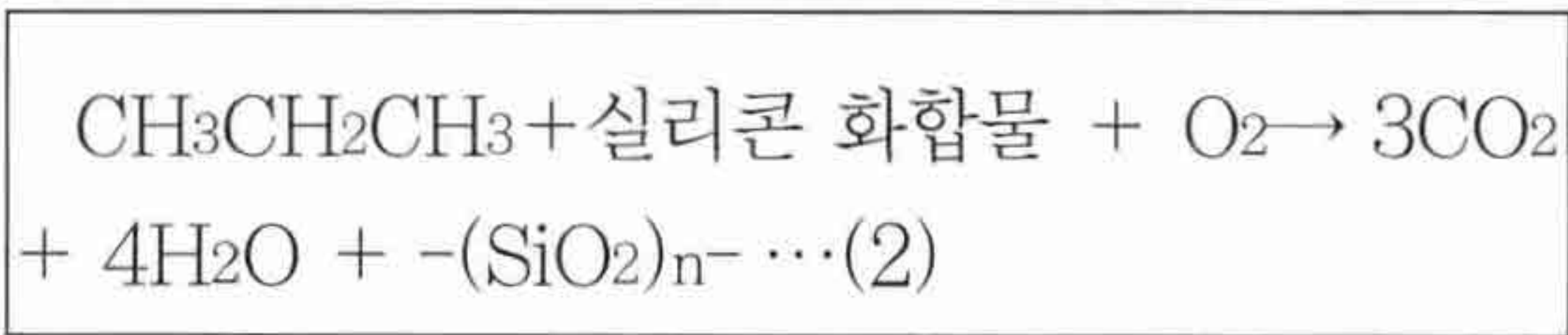


실제 이 반응을 이용하여 자동차 범퍼 등의 전 처리에 사용되고 있다. 그러나 CO₂의 PP 수지에 대한 삽입반응이 매우 느리기 때문에 범퍼와 같이 내열성 PP를 사용하고 그리고 두꺼운 제품에 한해 사용되고 있지만 그래도 충분한 친수성을 얻지 못하고 있는 것이 현실이다.

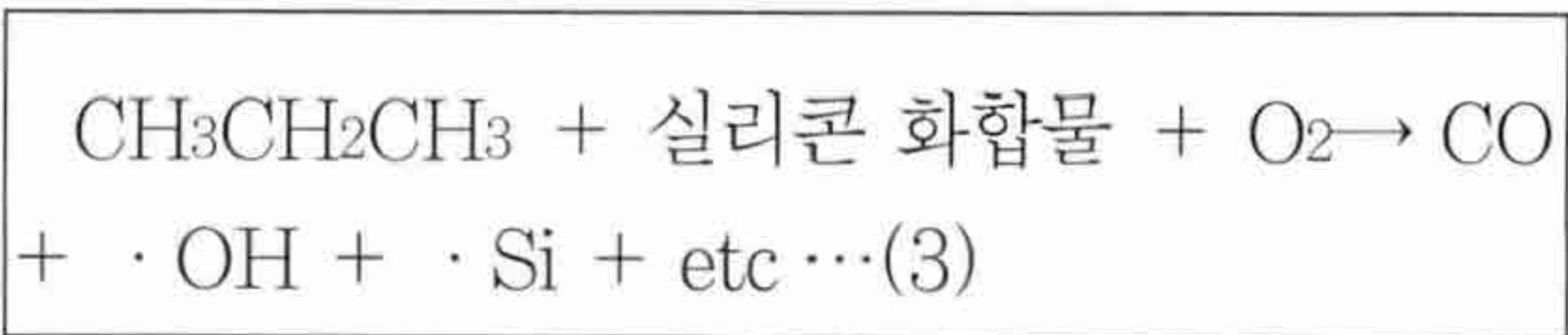
Itro 처리는 식(1)의 반응에 극소량의 실리콘 화합물을 연소시키는 것이다. 물론 연소가 완전히 종료되었을 때는 식(2)과 같이 되어 전혀 표면개질 효과가 없다.

[표 1] 표면처리 방법의 분류

구분	처리된 표면의 크기	현재 이용되고 있는 방법	접착력 발현의 화학적인 힘
Anchor 처리	micro level	blast 처리 primer 처리 etching 처리 등	Van der Waals force
Implantation 처리	nano level	플라즈마 처리 코로나 처리 화염 처리 자외선 처리 Itro 처리 등	수소결합



그러나 연소과정의 중간단계에서는 여러 가지 래디컬이 발생된다. 그 중의 하나가 실리콘 래디컬이다(식 3).

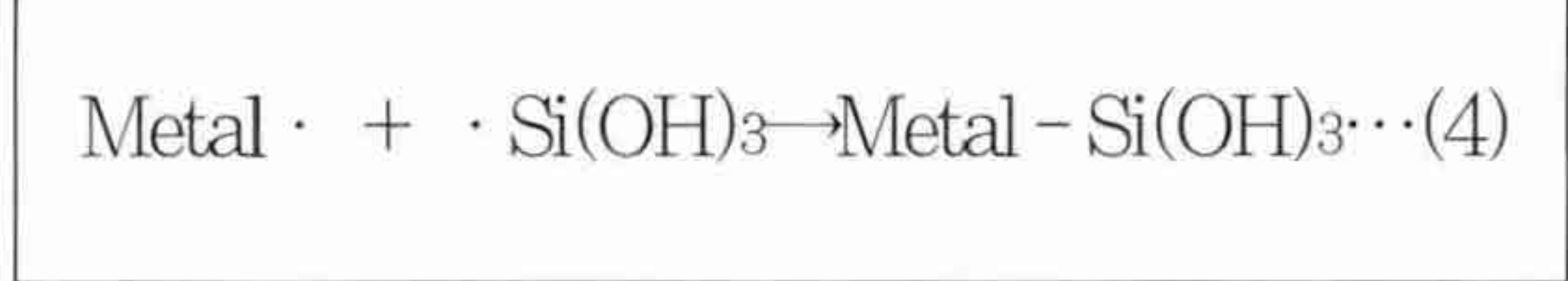


Itro 처리는 이 반응성이 매우 큰 실리콘 래디컬을 기재와 반응시켜 기재 표면에 친수성을 부여하는 전처리 기술이다.

3. 실리콘 래디컬과 기재와의 반응

1) 금속표면과의 반응

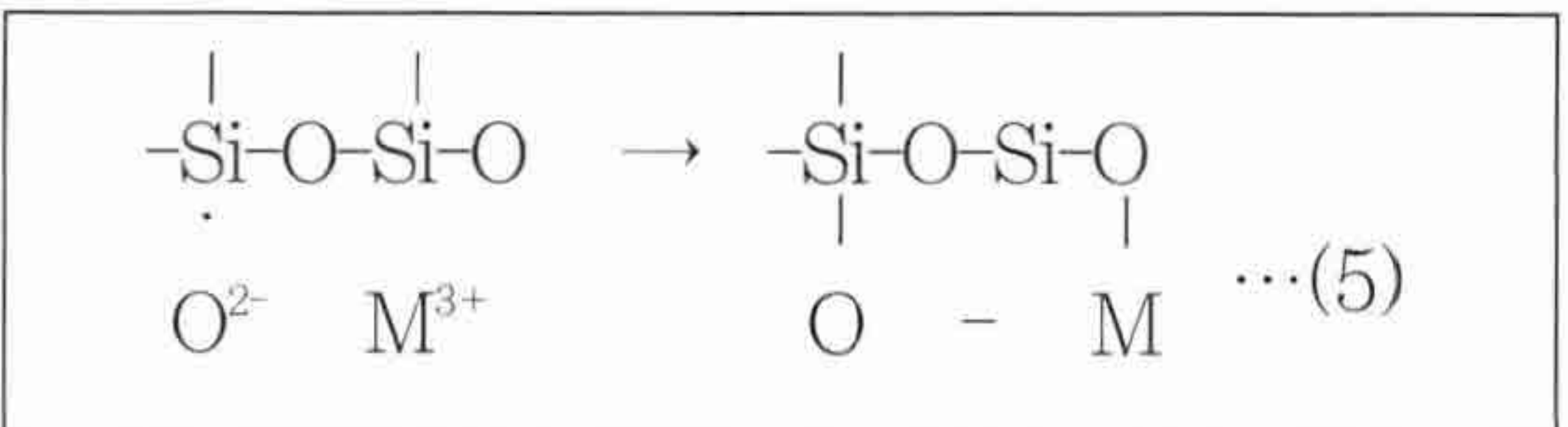
일반적으로 금속은 자유전자를 가지고 있다. 이 금속의 자유전자와 실리콘 래디컬이 결합하게 되면 금속과 실리콘 사이에 새로운 공유결합이 만들어진다(식 4).



그러나 이 반응이 모든 금속에 적용되는 것이 아니라 금속의 이온화 경향과 밀접한 관계가 있으며 비교적 산화되기 쉬운 금속인 Mg, Al, Zn, Cr, Fe 등에 대해서는 Itro 처리가 가능하지만 이산화 경향이 낮은(녹슬지 않는 금속) 금속인 Cu, Ag, Pt, Au 등과는 전혀 반응하지 않는다.

2) 무기물질과의 반응

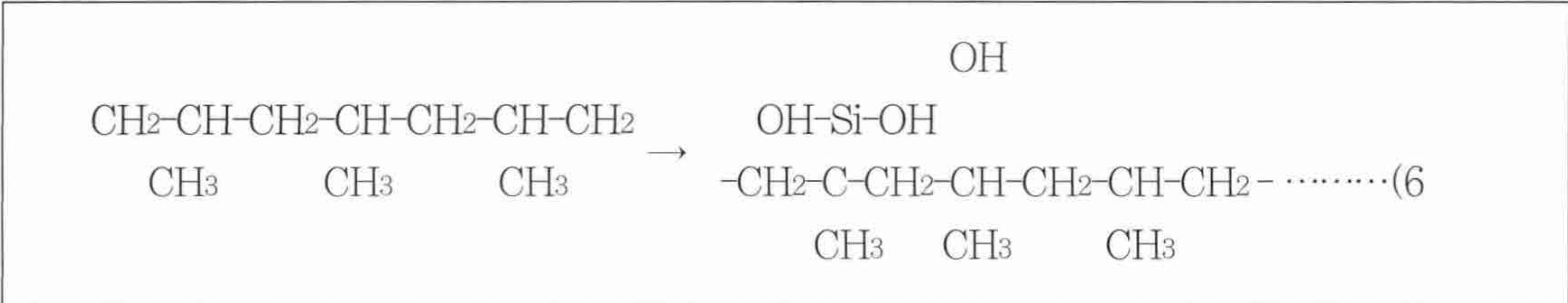
지금까지는 유리표면에 도장이나 인쇄를 하려면 먼저 불산(弗酸, HF) 등으로 anchor 처리해야 한다. 그러나 최근 일본에서 판매되고 있는 소주병에는 Itro 처리한 후에 도장하여 출시되고 있다. 이온 화합물(무기물질)과도 식(5)와 같이 반응하여 기재 표면에 새로운 공유결합을 형성하는 것으로 추정되고 있다.



따라서 스테인리스와 같이 이미 Cr₂O₃로 산화



특징



된 표면에도 이 Itro 처리는 효과적이며 지금까지 스테인리스 강판에 도장하는 것이 매우 어려웠으나 이 처리로 매우 쉽게 할 수 있게 되었다.

3) 고분자(플라스틱) 반응

① 고분자 표면에서의 치환반응

2중 결합이나 벤젠고리를 가지지 않는 플라스틱(σ -결합만 존재)의 표면처리는 일반적으로 수소가 떨어지고 그 자리에 실리콘 래디컬이 치환될 것으로 추정되고 있다(식 6).

이와 같은 메커니즘으로 인해 LDPE에 대한 Itro 처리 효과는 가지가 적은 HDPE보다 좋았으며 PP에 대한 Itro 효과도 상당히 우수하였다. [표 2]에 각종 방법에 의해 처리한 소재의 친수성을 나타냈다. 다만, 모든 고분자에 Itro 처리가 유효한 것이 아니라 수소가 없는 Teflon이나 수소가 빠지면 분해해버리는 아세탈수지에 대해서는 이 처리는 효과가 없다.

② 고분자 표면에서의 삽입반응

Itro 처리는 실리콘 래디컬을 이용한 것이기 때문에 π -전자를 가진 화학물질일수록 쉽게 새

로운 공유결합을 형성한다. 따라서 주쇄에 2중 결합을 가진 고무(류)나 층간에 π -전자가 많이 존재하는 카본블랙, 벤젠고리를 가진 탄소섬유나 엔지니어링 플라스틱 등의 표면개질에는 매우 효과적이며 현재 일본에서는 이와 같은 제품에 대해 이 처리방법으로 처리되어 가식(加飾)화가 이루어지고 있다. 그러나 고분자(플라스틱) 소재는 베이스 폴리머가 약 70%이며 나머지는 여러 가지 첨가제나 충전제 등으로 제조되고 있기 때문에 일반 수요자 입장에서는 그 원재료 속에 어떠한 첨가제가 사용되어 있는지 알 수 없다. 이러한 경우 Itro 처리된 표면(나노 스케일)에 첨가제가 breed out(용출)되면 개질효과를 없애버리는 경우가 있다.

기본적으로는 몇가지 고분자 소재를 제외한 대부분의 고분자 소재에 적용할 수 있는 기술이지만 breed out에 의해 Itro의 개질효과가 발현하지 않는 경우도 있다.

4) 실리콘 소재 반응

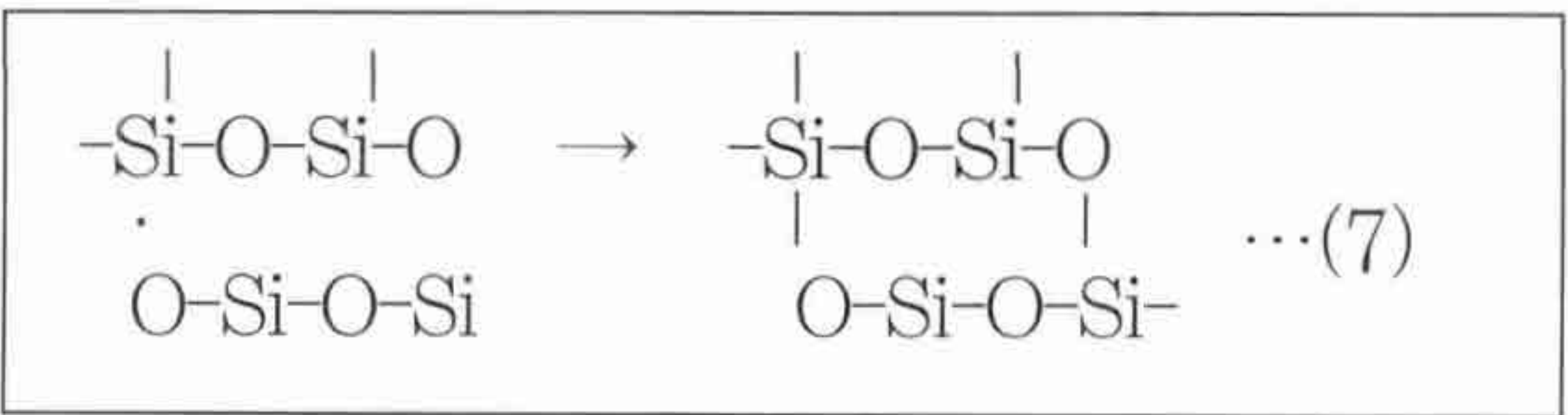
실리콘 소재가 가진 내열성, 내약품성, 탄성,

[표 2] 각종 처리방법으로 처리한 소재의 친수성 (dyne수)

재질	유리	PP	LDPE	스테인리스	알루미늄
미처리	35	40	38	34	40
콜로나	35	46	46	46	40
화염처리	35	52	50	34	46
Itro 처리	73 이상	73 이상	73 이상	73 이상	73 이상

내후성 등 여러 가지 다른 소재와 비교하여 우수한 면이 많지만 소재에 대한 가식(加飾)이 어려운 것이 난점이었다. 휴대폰에 사용되고 있는 키패드는 실리콘이다.

우리나라에서는 플라즈마 처리하여 가식(加飾)하고 있지만 대만에서는 Itro 처리하여 가식(加飾)하고 있다고 한다. 실리콘에 대한 메커니즘은 식 (7)과 같이 진행할 것으로 추정되고 있다.



일반적인 실리콘 수지의 구조는 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ 이다.

4. Itro 처리한 소재의 변화

1) 친수성 효과

알루미늄이나 PP 소재의 반면을 마스킹 하여 Itro 처리하여 분무기로 물을 뿌려본 것이다(그림 1).

마스킹 되어 있는 부분(미처리 부분)과 처리된 부분에서 그 친수성 효과를 확인할 수 있다.

이러한 친수성이 부여가 되면 다음 공정인 인쇄, 도장, 접착에서 일반적인 접착제나 잉크 도료로 쉽게 작업이 진행된다.

일반적으로 친수성이 가장 좋은 소재인 종이나 목재에서는 그 표면의 수분만 제거하면 특별한 전처리 없이 가식(加飾)된다는 것과 같다.

2) 대전방지

친수성의 또 다른 하나의 표현방법으로 대전방지가 있다(그림 2).

마스킹 하지 않았던 부분에는 친수성 효과가

나타나고 대전방지 효과를 나타내지만 이러한 효과는 영원한 것이 아니다.

Implantation 처리에 속하는 플라즈마, 코로나, 화염처리 등 모든 이러한 대전방지효과를 발현시킨다. 다만 그 지속시간이 처리방법에 따라 주변 분위기에 따라 달라질 수 있다.

친수성을 나타내는 친수기가 $-\text{OH}$ 인 경우에는 고분자 소재 표면에서의 migration이 빠르게 진행하기 때문에 그 지속 효과는 매우 짧다.

반면에 Itro 처리에서 형성되는 trisilanol은 분자량이 매우 크기 때문에 그 효과는 오래 지속한다. 이 효과는 처리 후에 상당한 시간이 지나도 친수성을 유지한다는 것과 같다.

3) 접착성 향상 효과

Itro 처리함으로써 각종 재료사이의 접착성을 향상시킬 수 있다. 특히 지금까지 접착에 문제가 있었던 이종(異種) 재료 사이의 접착에 효과를 발휘한다(그림 3).

4) Primerless 효과

Itro 처리된 표면상태는 일반적인 습식에서의 primer처리를 실시한 경우와 같은효과가 있다. 이러한 것으로부터 극단적인 표현이지만 Itro 처리는 건식에 의한 primer 처리라고 할 수 있다(그림 4).

5. Itro 처리의 장점과 단점

1) 폭넓은 소재의 표면처리에 쓸 수 있다.

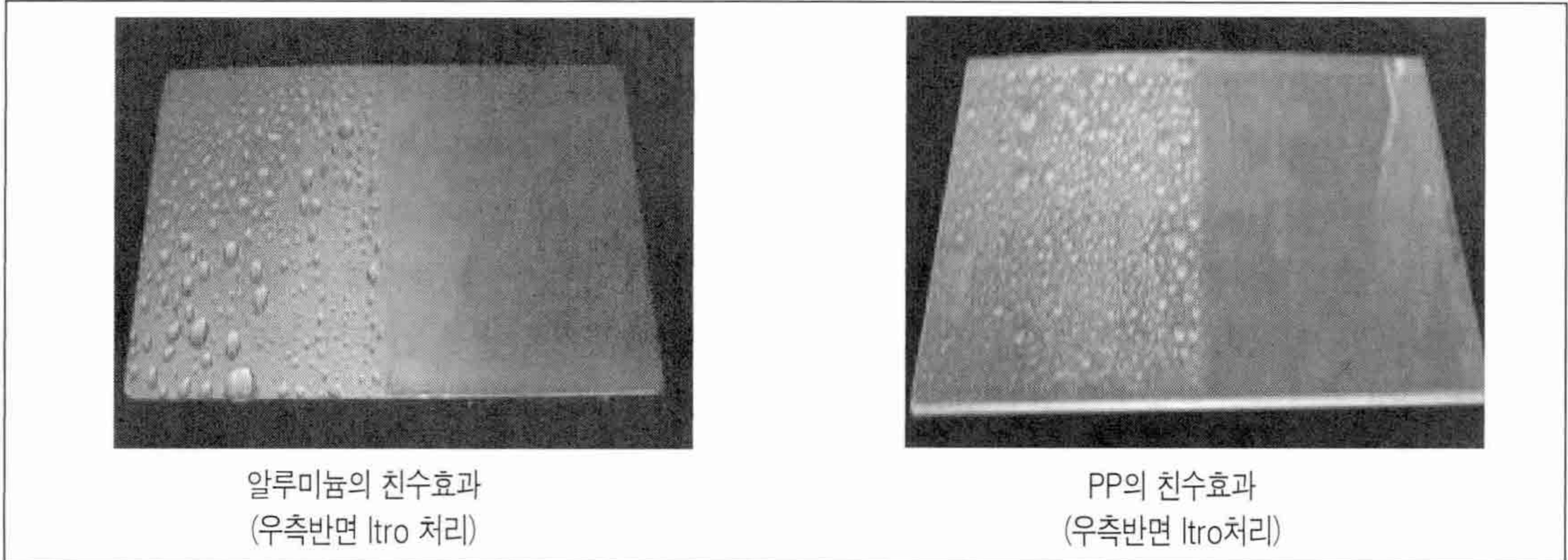
① 금속 및 합금, 그리고 그 산화된 표면을 개질시킬 수 있다(단, 산화막이 보호피막인 경우에 한함).

② 극성이 거의 없는 고분자 화합물 및 실리콘

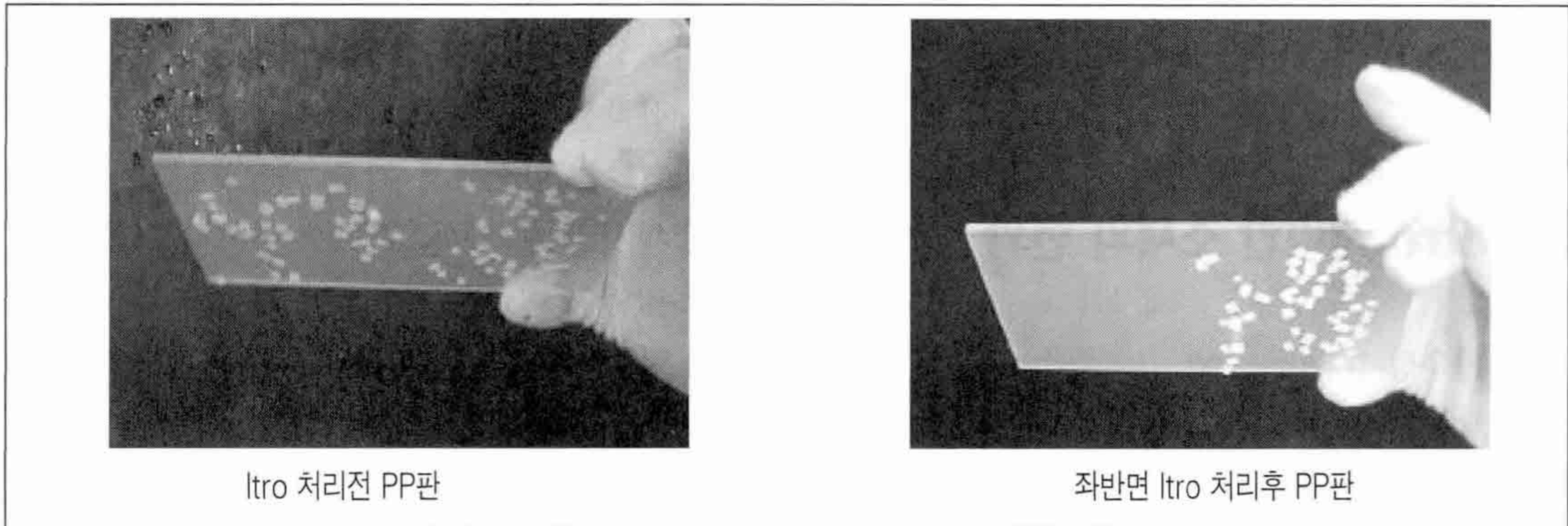


특징

[그림 1] 소재에 대한 친수성 효과



[그림 2] 대전방지 효과



수지의 표면을 개질시킬 수 있다.

③ 표면처리가 어려운 세라믹 및 유리표면을 개질시킬 수 있다.

2) 환경에 부드럽다.

① 표면처리에 대량의 산·염기를 사용하지 않는다.

② 표면처리에 대량의 유기용제를 사용하지 않는다.

3) 생산성이 높고, 원가가 싸다.

① 표면처리의 속도가 매우 빠르다.

② Itro 처리기 이외에 특별한 장치가 불필요하다.

③ 기계 설치가 간단하다. 이동도 가능하다.

④ 가스와 공기, 그리고 이토로 첨가제만이 소비된다.

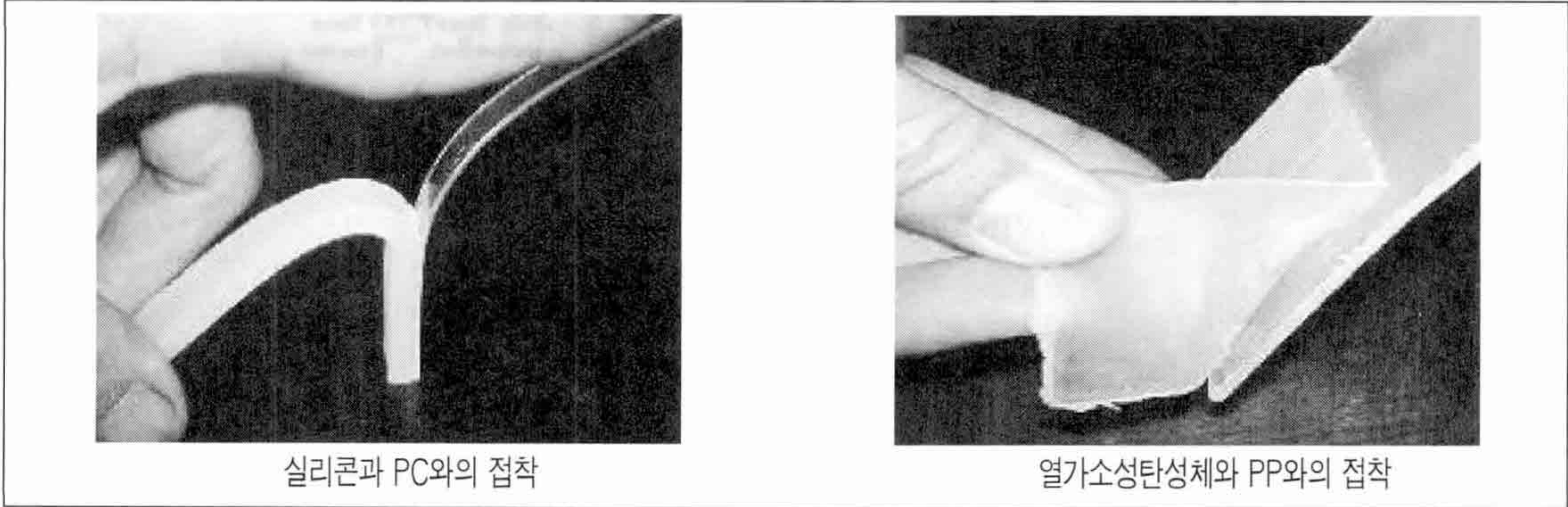
4) Leveling성이 좋으며 외관이 깨끗하다.

일반적으로 Implantation 처리는 나노 수준의 표면개질이기 때문에 Anchor 처리에 비해 그 처리 면이 깨끗하며 수용성 및 수성 도료나 접착제를 사용할 수 있는 가능성이 크다.

5) Itro 처리에 있어서의 주의해야 할 점

① 소재 표면을 탈지, 깨끗하게 세척하여야 한다(일반사항).

[그림 3] 이종재질 사이의 접착성 향상 효과



[그림 4] Itro의 primerless 효과



② 화염 속에서 실리콘 라디칼이 안정적으로 존재하는 환원 불꽃을 사용하여야 한다(기재와 불꽃의 거리).

③ 기재 표면에 나노 수준의 산화규소 막을 적절하게 생성시켜야 한다(기재의 통과 속도).

④ 처리된 기재를 보관할 때 주의해야 한다(흡습하는 경우가 있다).

6. Itro 처리 기술 응용

1) 접착기술

① 실리콘에 대한 접착기술

② 엔지니어링 플라스틱에 대한 접착기술

③ 플라스틱과 금속과의 접착기술

④ 플라스틱과 유리와의 접착기술

2) 인쇄기술

① 플라스틱에 대한 직접 디지털 인쇄기술

② 금속, 유리에 대한 직접 디지털 인쇄기술

③ 기타 스크린, 웨브, 패드 인쇄로의 적용도 가능

3) 도장기술

① 마그네슘 등, 금속에 대한 도장

② 엔지니어링 플라스틱, 고무 등에 대한 도장

③ PP, PE에 대한 primer 없는 도장이 가능하다.

④ 유리 및 무기재료에 대한 도장이 가능하다. 