

대기압 플라즈마를 이용한 용제형 및 수용성 접착제의 접착력 향상

정영식 · 설수덕[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과

(2009년 9월 7일 접수, 2009년 9월11일 수정, 2009년 9월 16일 채택)

Adhesion Enhancement of Solvent type and Water Soluble Adhesive Using Atmospheric Plasma

Young Sig Jung and Soo Duk Seul[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Received September 7, 2009; Revised September 11, 2009; Accepted September 16, 2009)

요약: 용제 및 수용성 접착제를 도포한 몇가지 고분자 소재에 평판형 플라즈마 반응기로 플라즈마 전처리 방식을 이용하여 소재표면의 접착력을 향상 시켰다. 분위기 기류를 질소로 하고 유량을 30~100 mL/min, 반응시간은 0~30 s로 하여 밀도를 변화시킨 PU 소재를 주 물질로 하여 EVA foam, Leather (Action), Rubber 소재에 대하여 각 조건별로 플라즈마 처리시켜 처리 전후의 각 소재별 접촉각과 접착박리강도 측정을 통한 각소재의 접착력 변화와, SEM분석을 이용한 처리 전후의 표면 변화를 측정하여 플라즈마 처리의 영향과 효과를 산출하였다. 대기압 평판형 플라즈마 반응기를 이용하여 최적 조건인 기체유량 100 ml/min, 전처리시간 10 s에서 PU foam, EVA form, Leather (Action) 및 Rubber 소재의 접착력 향상을 확인하였다.

Abstract: An atmospheric plasma pre-treatment method was applied to PU foam, Leather (Action), Rubber to improve its adhesion using solvent and water soluble type pressure sensitive adhesion in atmospheric plate type reactor. In order to investigate the optimum reaction condition of plasma treatment, type of reaction gas (nitrogen), rate of gas flow (30~100 mL/min), and reaction 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. Due to a de-crease 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 10 second for an atmospheric plasma treatment of the PU foam, EVA foam, Leather (Action) and Rubber also resulted in the improvement of the adhesion.

Keywords: PU foam, plate plasma reactor, water soluble PSA, contact angle, peel strength

1. 서 론

대기압 플라즈마 표면처리공정은 진공 플라즈마 처리공정에 비하여 정밀한 장치를 이용하고 연속적으로 신속하게 대량 생산처리가 가능한 방식으로 고분자관련 피착소재의 물성개선과 접착력 향상을 위한 표면 처리에 널리 응용된다[1].

플라즈마 처리공정에서 일어나는 접착제를 도포한 고분자 재료의 표면개질은 플라즈마 상태인 활성종이 고분자 재료의 표면과 반응하게 되고 이에 따라 새로

운 관능기가 고분자 재료 표면에 생성되어 나타난 결과이다. 사용된 기체의 종류에 따라 표면에 생성되는 관능기가 결정되며 이로 인하여 피착재에 대한 접착력이 향상된다. 고체표면과 액체 사이의 표면에너지 차이에 의해 변화하는 접촉각은 피착재의 친수성, 소수성 등의 소재 표면 특성을 측정할 수 있다[2].

현재 플라즈마를 이용한 표면처리 방법은 진공상태에서 질소 또는 아르곤과 같은 비활성기체 혹은 산소와 같은 반응성 기체를 이용한 방법이 대부분이다. 이러한 진공식 플라즈마 표면처리를 연속으로 처리하기 위해서는 공정 시 사용되는 장비가 플라즈마 반응기와 함께 진공상태에 놓여져야 하며, 이는 초기비용을

[†]Corresponding author: Soo Duk Seul (sdseol@dau.ac.kr)

크게 증가 시키는 요인이 된다. 따라서 전자제품, 반도체 등의 고부가가치 물건에만 행해지며 수익률이 낮은 물건에는 거의 사용되지 않는다[3,4].

반면 대기압 플라즈마 처리법의 경우 일반적인 진공식 플라즈마 방식에 비해서 단순한 장비를 사용하고 표면정련 효과도 상대적으로 높아 도색의 전처리 공정에서 표면세척이나 플라스틱으로 만들어진 소재의 경우, 표면이 친수성으로 변화시켜 오래 지속되며 처리 시 가열량이 적어 내열성이 약한 물질에 적용할 수 있는 추가적인 이점을 가지고 있다[5,6].

본 실험은 대기압 평판형 플라즈마 반응기(Atmospheric plate plasma reactor)를 사용하여 반응기는 최적 기체인 질소로 하고, 기체유량을 30~100 mL/min, 반응시간을 0~10 s로 변화시키면서 용제형 및 수용성 접착제를 사용하여 0.33의 밀도를 가지는 A type, 0.27의 밀도를 가지는 B type 0.22의 밀도를 C type 3가지의 폴리우레탄 폼 소재와 타 소재의 표면을 처리 후 접착각의 측정과 SEM과 ATR-FTIR을 이용하여 표면변화를 알아보고, 접착제의 종류에 따른 각각의 접착박리강도의 측정을 통해 피착소재에 대한 최적의 플라즈마 처리조건을 얻고자 한다[7-10].

2. 실험

2.1. 실험장치 및 시약

본 실험에서 사용된 플라즈마 평판형 반응기는 주파수가 높은 MW플라즈마 발생기로 2.45 GHz의 주파수와 5~30 kV (P-P가변)의 출력전압으로 상온, 상압에서 운전된다. 반응기는 aluminum 및 아크릴 재질로 되어 있으며 약 50 mm × 40 mm의 공간을 가지고 있다. 방전관부와 시료표면과는 약 0.3 cm, 간격으로 상단 방전관부에서 고압을 방전하며 하단 feeding bed에 대상 피착재를 놓고 플라즈마 처리를 하게 되며 냉각 방식은 자연 통풍식이다. 본 실험에 사용된 폴리우레탄 폼 시편의 경우 0.33의 밀도는 가지는 A type, 0.27의 밀도를 가지는 B type 0.22의 밀도를 가지는 C type 3가지의 폴리우레탄 폼 소재를 사용하였다. Rubber, Leather (Action), EVA foam의 같은 소재를 사용하였다. 박리강도 시험에 사용된 접착제는 D사 등에서 판매되고 있는 용제형접착제(Bond Ace 5100 U 등)와 수용성접착제(W-01 등)를 각각 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 플라즈마 전처리

플라즈마 발생 장치의 출력 전압을 1,400 volt로 설정 후 표면개질을 하고자 하는 시편을 100 × 150 mm의 사이즈로 재단한 뒤 반응기 내의 feeding bed 부분

에 놓고 일정한 반응온도에서 질소 기체의 주입량을 30~100 mL/min 사이에서 변화시키는 동시에 반응시간도 0~10 s사이로 설정한 후 대기압에서 플라즈마 처리를 하였다.

2.2.2. 접착 박리강도 측정

접착박리강도 측정 확인을 위해 KI-PAE E&T CO., LTD사의 Peel Strength Tester기를 사용하였다. 표면 처리된 피착재는 한국 산업규격(KS)에 접착제의 접착박리강도 시험방법(M 3725)에 의해 이루어졌다. 표면 처리된 피착재를 25 × 150 mm의 사이즈로 재단 후 150~250 g/m²의 접착제를 솔 도포법을 이용하여 도포하였다. Open time은 약 1 min으로 하였으며 접착면을 합친 후 약 5 Kgf의 하중으로 10 min 압착하여 30 min, 24 h, 그리고 48 h 방치 후 박리강도 시험을 실시하여 각각을 초기, 후기, 및 상태 박리강도로 하였다.

2.2.3. 접착각 측정

플라즈마 전처리에 의한 피착재들의 표면 젖음성 확인을 위해 독일 KRUSS사의 DSA10-MK2 모델을 이용하여 접착각을 측정하였다. 플라즈마 표면처리된 피착재를 유입 기체와 유량을 달리하여 대기압에서 전처리 후 5 min간 대기 중에 방치한 다음 측정하였다. 피착재를 30 × 30 mm의 사이즈로 재단 후 피착재 표면에 증류수 5 mL를 떨어뜨려 1 s 당 5회 측정이 되도록 프로그램 설정한 후 10 s간 측정하여 평균값을 취하여 접착각으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 전처리

폴리우레탄 폼의 경우 A, B, C type의 소재와 폴리우레탄 폼 소재를 사용하였는데, 플라즈마 전처리시 소재의 낮은 밀도로 인해 출력전압을 1600 volt로 반응시간을 0~30 s로 전처리를 할 경우 Figure 1에서 볼 수 있듯이 표면 수축 및 변화가 생겨 출력 전압을 1400 volt로 하고 반응시간을 0~10 s로 하여 전처리 하였다.

EVA foam, Leather (Action), Rubber의 경우 출력 전압을 1600 volt로 하고 반응시간을 0~30 s로 하여 전처리하였다.

3.2. 접착각 변화

폴리우레탄 폼소재의 표면을 반응가스를 질소로 하고 기체유속(30~100 mL/min), 반응시간(0~10 s)을 달리하여 대기압에서 플라즈마 처리 후 물 접착각을 측정하여 Figure 2~7에 나타내었다.

Figures 2~5에서 보는 바와 같이 A, B type의 경우

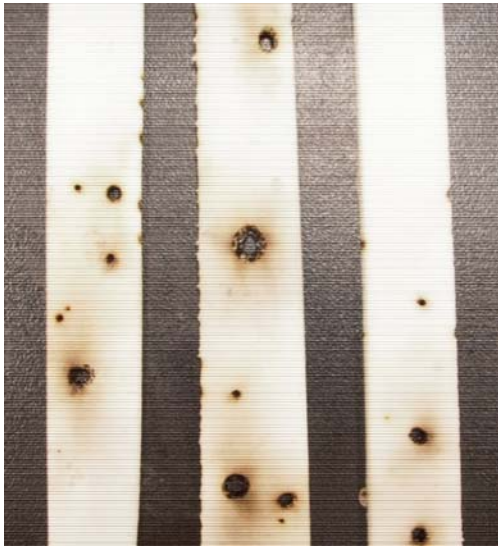


Figure 1. Surface modification of PU foam plasma treatment.

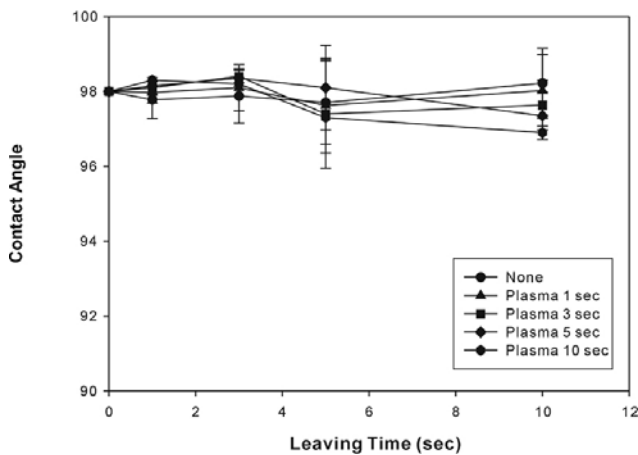


Figure 2. Comparison of contact angle at various treated time for A-Type PU foam.

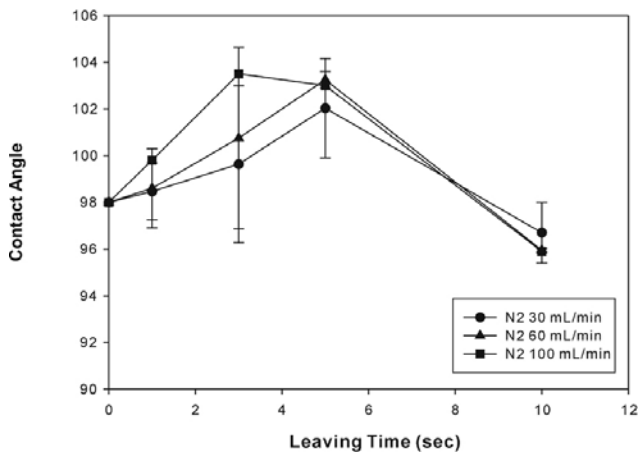


Figure 3. Comparison of contact angle at various treated time reaction gas flow rate for A-Type PU foam.

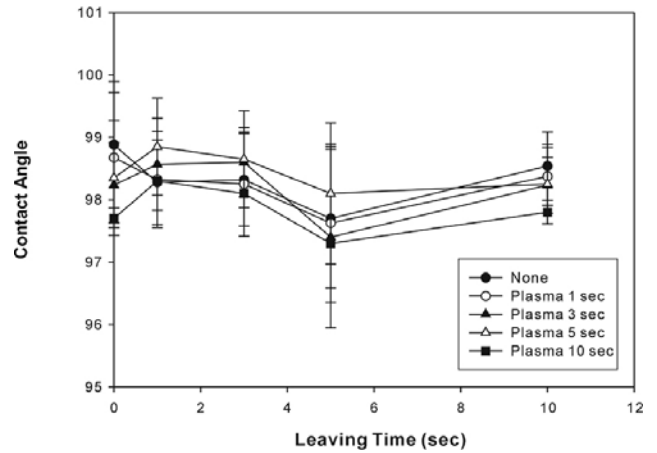


Figure 4. Comparison of contact angle at various treated time for B-Type PU foam.

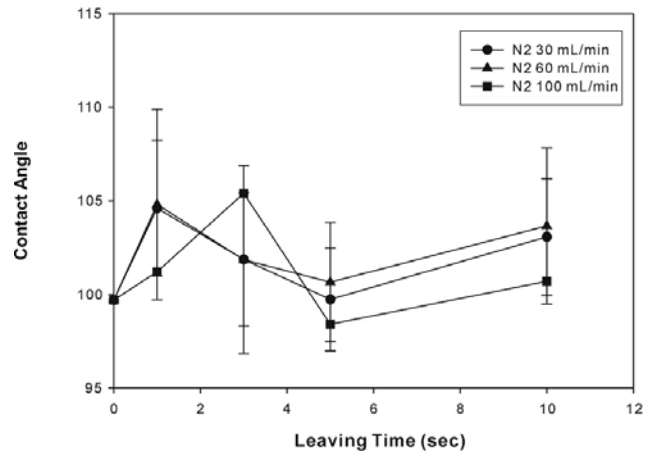


Figure 5. Comparison of contact angle at various treated time reaction gas flow rate for B-Type PU foam.

반응가스 사용 유무와 관계없이 접촉각의 변화가 거의 없었으나, C type의 경우 Figures 6~7에서 볼 수 있듯이 반응가스를 사용하지 않았을 경우 접촉각 변화가 없으나 반응가스를 질소로 하고 반응시간이 10 s일 때 반응가스의 유량이 60 mL/min일 경우 초기값 95°에서 74.1°의 수치를 나타내었고 반응가스의 유량이 100 mL/min일 경우 81.3°의 수치를 나타내었다.

위와 같은 결과로 A, B type의 폴리우레탄 폼 소재의 경우 플라즈마 처리로 인해 표면 세정 효과는 있으나 젖음성을 높여 줄 수 있는 효과는 없는 것으로 보이나 반면 C type은 질소기류의 유속변화의 관계없이 젖음성이 향상되어 접촉각의 급격한 감소를 나타내었다.

3.3. 접착박리강도

대기압식 플라즈마 반응기에서 전처리한 세 가지

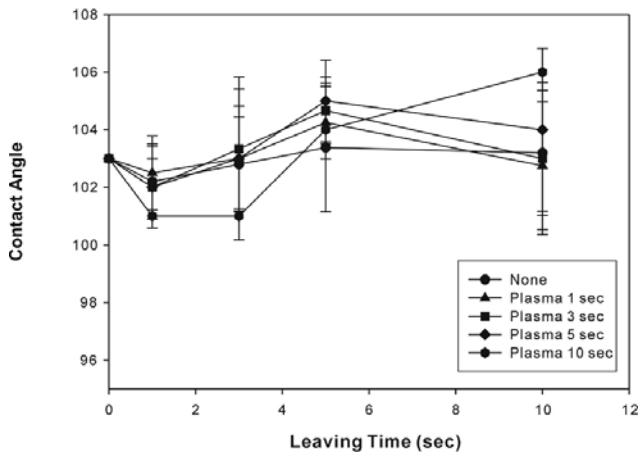


Figure 6. Comparison of contact angle at various treated time for C-Type PU foam.

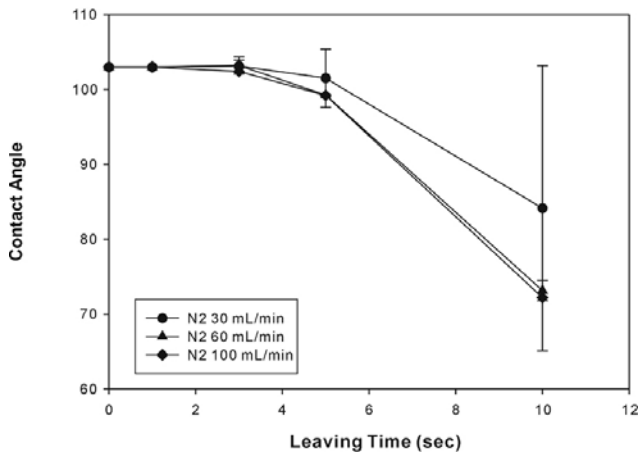


Figure 7. Comparison of contact angle at various treated time reaction gas flow rate for C-Type PU foam.

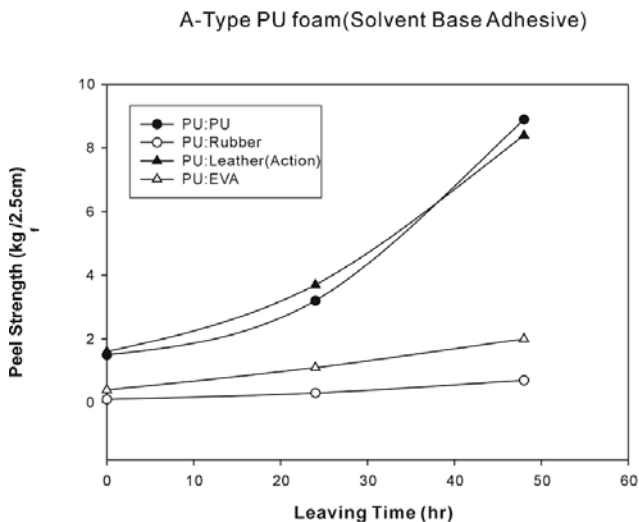


Figure 8. Comparison of peel strength for various materials with treated plasma and solvent born adhesive at 100 mL/min nitrogen gas flow (B type PU form).

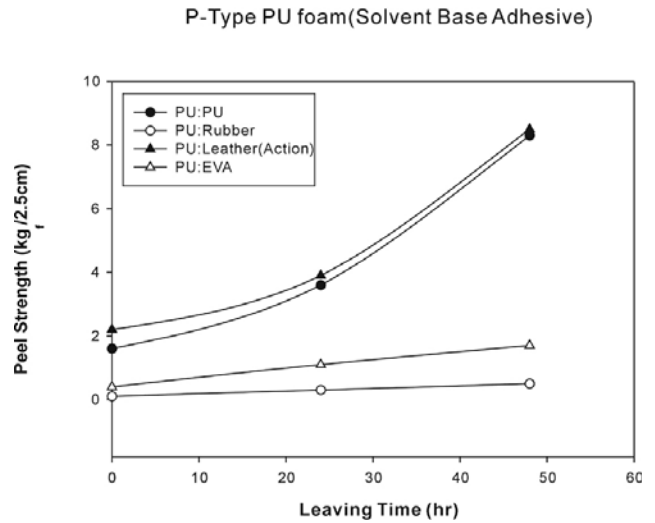


Figure 9. Comparison of peel strength for various materials with treated plasma and solvent born adhesive at 100 mL/min nitrogen gas flow (C type PU form).

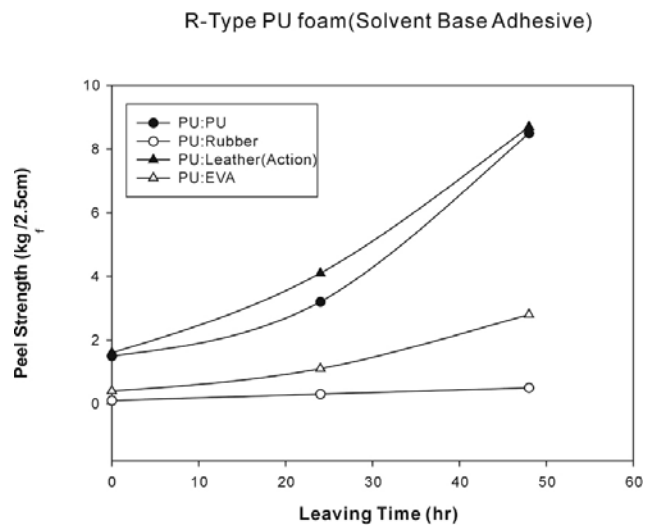


Figure 10. Comparison of peel strength for various materials with treated plasma and solvent born adhesive at 100 mL/min nitrogen gas flow (A type PU form).

타입의 폴리우레탄 폼 소재와 타 소재와의 접착박리 강도 변화를 알아보기 위해 용제형 및 수용성 접착제를 사용하여 접착한 다음 측정된 박리강도를 Figures 8~13에 나타내었다.

용제형 접착제의 경우 Figures 8~10에서 볼 수 있듯이 PU/Rubber간 접착과 PU/EVA소재간 접착의 경우 0.33의 밀도를 가지는 A type의 폴리우레탄 폼 소재의 PU/EVA 소재간 접착의 상태 접착강도가 2.7 kg/2.5 cm가 가장 높은 접착박리강도였으며, 나머지 B, C type 폴리우레탄 소재와 Rubber, EVA foam과의 접착 박리강도의 경우 2.0 kg/2.5 cm를 넘지 못하였다.

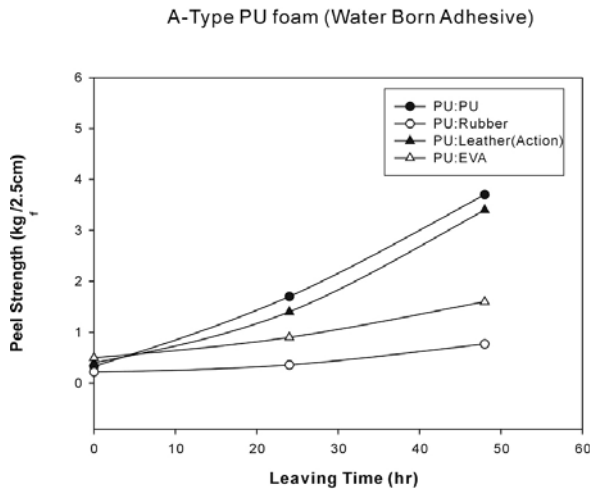


Figure 11. Comparison of peel strength for various materials with treated plasma and water soluble adhesive at 100 mL/min nitrogen gas flow (b type PU form).

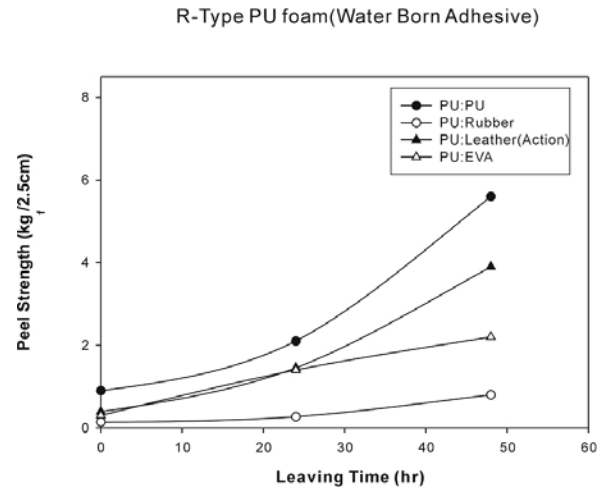


Figure 13. Comparison of peel strength for various materials with treated plasma and water soluble adhesive at 100 mL/min nitrogen gas flow (A type PU form).

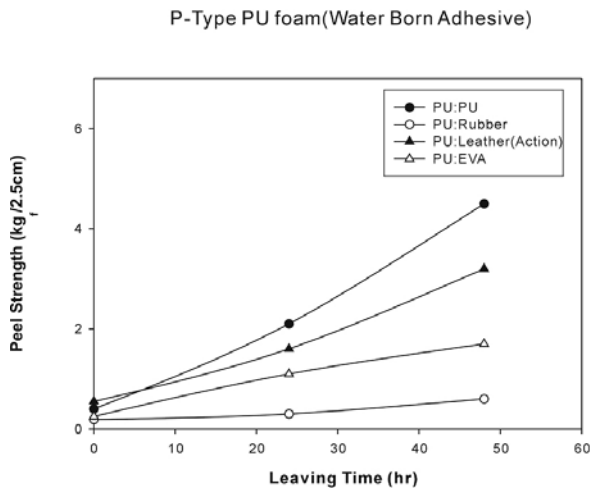


Figure 12. Comparison of peel strength for various materials with treated plasma and water soluble adhesive at 100 mL/min nitrogen gas flow (C type PU form).

수용성 접착제의 경우 Figures 11~13과 같이 PU/PU 소재간 접착의 경우 A type은 초기 0.9 kgf/2.5 cm, 후기 2.1 kgf/2.5 cm, 상태 5.6 kgf/2.5 cm, B type은 초기 0.33 kgf/2.5 cm, 후기 1.7 kgf/2.5 cm, 상태 3.7 kgf/2.5 cm, C type은 초기 0.4 kgf/2.5 cm, 후기 2.1 kgf/2.5 cm, 상태 4.5 kgf/2.5 cm로 용제형 접착제의 경우보다 낮게 나왔다.

용제형 및 수용성 접착제를 사용하여 폴리우레탄 폼 소재의 밀도변화에 대한 접착 박리강도 변화를 보았을 때 밀도가 가장 낮은 0.22는 접착박리강도가 0.33에 비하여 접착각 감소에도 불구하고 낮아지는 현상을 볼 수 있었다. 일반적으로 접착을 시키고자 하는 소재의 표면이 균일하지 못하고 모공이 많은 경우 접

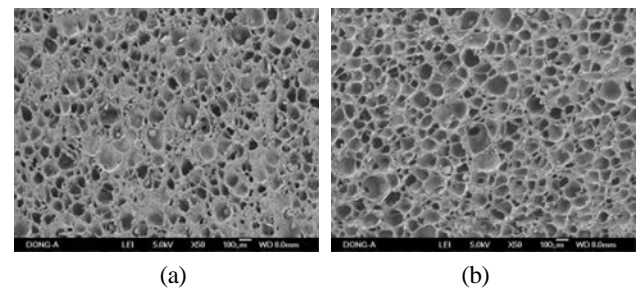


Figure 14. SEM micrographs of (a) untreated of EVAx50 (b) treated of EVAx50.

착제 및 선처리제가 균일하게 도포되지 않는다. 본 실험에 사용된 폴리우레탄 폼의 경우도 마찬가지로 폴리우레탄 폼 자체의 밀도가 낮아 표면 모공이 많고 평활하지 못해 플라즈마 처리로 인해 표면 유기물이 제거 되었다 하더라도 접착제 및 선처리제가 균일하게 도포되지 않아 이러한 결과가 나왔다.

3.4. SEM분석에 의한 표면 관찰

Figure 14는 PU form과 접착하는 EVA foam소재의 표면을 플라즈마 처리 전후를 측정된 사진이다. 사진에서 보여지는 것처럼 대기압식 플라즈마 전처리로 인해 cell이 부풀어 오르는 표면변화가 생기고, Figure 15의 Rubber 소재의 경우도 플라즈마 전처리로 표면이 대체로 부분적인 표면변화만 생겨 이러한 물리 화학적 표면 변화는 접착에 미소한 영향만 미침을 확인할 수 있다.

3.5. ATR-FTIR에 의한 표면 확인

Figure 16은 100 mL/min 질소기류 하에서 PU 소재에

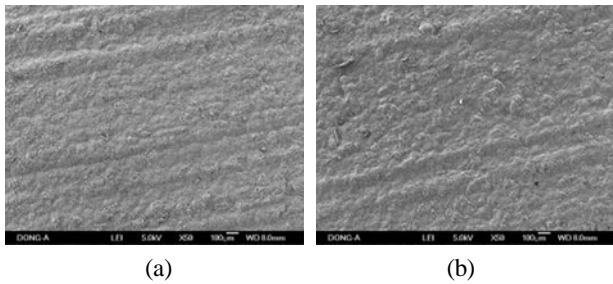


Figure 15. SEM micrographs of (a) untreated of Rubber×50 (b) treated of Rubber×50.

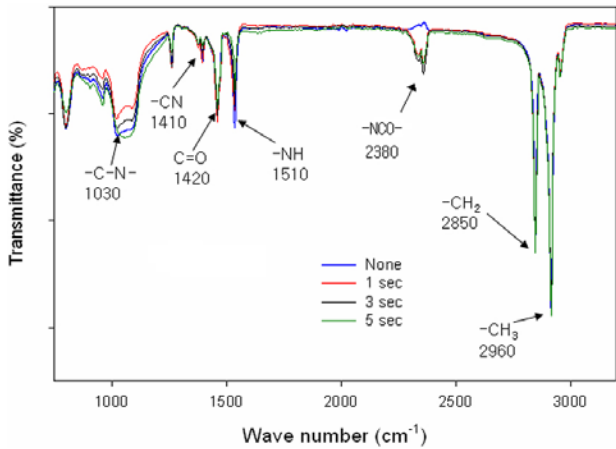


Figure 16. FT-ATR spectra of PU at 100 mL/min N₂ gas flow rate.

대한 반응시간 변화에 따른 ATR 분석결과로 그림에서 보는 바와 같이 주요 관능기인 2,850 cm⁻¹의 -CH₃, 2,960 cm⁻¹의 -CH₂, 2,350 cm⁻¹ N=C=O, 1,030의 -CN의 주요 피크값이 처리시간에 따라서 증가되었다.

4. 결 론

표면처리용으로 최적으로 설계된 상압 평판형 플라즈마 반응기로 반응기체의 종류를 질소로 하고 유속변화(30~100 mL/min), 반응시간(1~10 s)에 따라 서로 다른 밀도를 가진 폴리우레탄 폼 소재와 타 소재인 EVA foam, Leather (Action), Rubber의 젖음성 평가, 접착박리강도 및 표면변화를 측정된 결과는 다음과 같다.

1) 젖음성 평가는 0.33의 밀도를 가지는 A type, 0.27의 밀도를 가지는 B type, 0.22의 C type의 폴리우레탄 폼 시편의 경우 질소기류 하에서 플라즈마 전처리시 A, B type은 접착각의 큰 변화가 없었으나 이

중 C type의 경우 질소 기류하에서 유속의 변화에 무관하게 접착각이 급격히 감소하였다.

2) 용제형 접착제를 사용했을 때의 접착박리강도는 폴리우레탄 폼 시편과 Action Leather시편의 경우 밀도 변화에 대하여 PU/PU와 PU/Leather (Action) 경우 상태접착박리강도 모두 8.0 kgf/2.5 cm 이상의 접착박리강도를 나타내었으나 Rubber 및 EVA foam 시편의 경우 현저히 낮은 접착박리강도를 나타내었다.

3) 수용성 접착제를 사용 했을 때의 접착박리강도는 PU/PU의 경우 비중이 0.33인 경우가 5.7 kgf/2.5 cm로 가장 높았고 0.27인 경우 3.7 kgf/2.5 cm로 가장 낮게 되었고, Rubber 및 EVA form의 경우 현저히 더욱 낮은 접착박리강도를 나타내었으며, 전체적으로 용제형 접착제에 비하여 접착력이 낮게 되었다.

감사의 글

본 연구는 동아대학교 학술연구비 지원에 의해서 진행 되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. H. Sim and S. D. Seul, *Polymer(Korea)*, **33**, 1 (2009).
2. J. I. Amalvy, *J. Appl. Polym. Sci., Technol.*, **16**, 599 (2002).
3. N. Inagaki, "Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization", Technomic, Lancaster (1996).
4. M. A. Libermann and A. J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharge and Materials Processing", John Wiley, New York (1994).
5. D. H. Sim and S. D. Seul, and S. T. Oh, *J. Adhesion and Interface*, **8**, 1 (2007).
6. D. H. Sim and S. D. Seul, *J. Adhesion and Interface*, **8**, 23 (2007).
7. A. Kinloch, "Adhesion and Adhesives", Science and Technology (1986).
8. P. Tordjeman and E. Papon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1201 (2000).
9. Istvan Benedek, *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, 2nd Edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
10. K. Y. Bing and Y. I. Park, *Polymer Science and Technology*, **6**, 585 (1995).