

<연구논문(학술)>

산소 저온 플라즈마 처리에 의한 실리콘코팅 막 구조원단의 접착특성

박 법¹ · 구 강[†]

¹영남대학교 섬유공학과, 영남대학교 섬유패션학부

Properties of Silicone-coated Fabric for Membrane Treated by Oxygen Low Temperature Plasma

Beob Park¹ and Kang Koo[†]

¹Department of Textile Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, 712-749 Korea
School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongsan, 712-749 Korea

(Received: July 6, 2011/Revised: September 5, 2011/Accepted: September 21, 2011)

Abstract— Silicone-coated fabric were treated by oxygen low temperature plasma to improve the adhesion. The surface of silicone-coated fabric was modified with gaseous plasma of several discharge power in the presence of oxygen gas at 1Torr pressure. Oxygen plasma treatment introduces oxygen-containing functional groups and micro-pittings on the silicone-coated fabric surface. The treated fabrics with oxygen low temperature plasma were measured by contact angle analyzer and XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), and interfacial adhesion was measured by T-peel test. The surface of fabric was investigated by SEM photographs. The chemical and physical modification of the surface wettability by plasma treatment can increase the adhesion.

Keywords: awning, silicone-coated fabric, oxygen low temperature plasma, adhesion, surface modification

1. 서 론

막 구조는 근래에 와서 대공간 구조 및 지붕 구조에 가장 보편적으로 사용되는 경량 인장 구조물로 각광받고 있다. 구조용 막재는 풍하중 및 설하중에 충분히 감당할 수 있도록 강도와 내구성을 가지고 있어야 한다. 일반적으로 막 구조재는 PVC코팅 폴리에스터막, 실리콘코팅 유리섬유막, PTFE코팅 유리섬유 막 등이 있다¹⁾. 제작되는 원단의 크기가 한정되어 있기 때문에 재단 후 접착하여 제작한다. 접착성을 향상시키기 위해서 원단의 표면을 개질하여 접착성을 향상시키는 연구에 대한 요구가 점점 커지고 있는 실정이다.

막 구조용으로 제조된 포는 표면에 자기세정성이나 일광견뢰도를 높이기 위하여 테프론이나 실리콘으로 코팅을 하고 있다. 이 때문에 이음 부분이나 재단부분의 접착력 강화가 무엇보다도 관심을 끌게 되는 경우가 많아지는 것이 당연하게 생각된다.

고분자 소재의 경우 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 있다. 일반적으로 표면의 물 혹은 유기용매를 이용한 표면 세정, 연마제를 이용하여 표면의 유기물을 제거하고 거칠기를 조절하는 연마, pH조절을 이용하거나 화학산화제 등을 이용하여 표면을 개질하는 화학적 처리와 접착제 및 피착제 양 계면에 친화력을 갖는 물질을 도포하는 프라이머 처리, 플라즈마를 이용하여 표면을 개질하여 젖음성을 향상시키는 플라즈마 처리법 등이 있다^{2,3)}.

플라즈마를 이용한 표면처리법은 플라즈마 장치를 이용하여 전기방전에 의해 플라즈마를 발생시켜 화학적, 물리적으로 표면의 젖음성을 향상시켜 접촉각을 낮추어 주며, 이는 곧 표면에 너지의 증가를 뜻하는 것으로 접착력의 증가로 이루어진다^{4,5)}.

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-810-3898; Fax.: +82-53-810-4684; e-mail: kkoo@ynu.ac.kr

플라즈마 상태에서 높은 에너지를 가진 이온이나 중성입자들은 고분자 물질 표면에 물리적인 충돌을 하게 되면 상대적으로 약한 부분을 제거하게 된다. 이를 에칭 효과라 하는데, 플라즈마 증합을 하지 않는 기체들(Ar, He, O₂, N₂, CO₂)은 대체적으로 고분자 물질의 표면을 변화시킨다. 동시에 플라즈마 입자에 의해 분자쇄 절단(chain scission)이 일어나게 되며 고분자에 라디칼이 형성되어 새로운 반응기를 형성하게 되어 화학적 반응을 하게 된다⁶⁾.

이 논문에서는 실리콘 코팅된 유리섬유 막의 접착력을 향상을 위하여 산소 저온 플라즈마를 처리하여 화학적, 물리적 변화를 관찰하였다. 표면 개질 후 실리콘코팅 원단의 박리 강도를 측정하여 접착력 향상에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 시료

실리콘코팅 유리섬유 원단은 경사 E-GRADE GLASS FIBER 150D 4/2와 위사 E-GRADE GLASS FIBER 150D 4/2로 제작된 유리섬유를 사용하였다. 유리섬유의 물성은 Table 1에 나타내었다.

2.2 실리콘코팅 조건

유리섬유의 코팅 조건은 기계온도 160~170°C에서 Knife 높이 24mm, Speed는 9M/min으로 코팅 → 검사 → 그라비아의 순서로 2차에 걸쳐 반복하여 진행하였다. 1차 코팅은 실리콘 코팅제는 DOW CORNING® 3730-5050 A와 DOW CORNING® 3730-5050 B를 1 : 1로 배합하여 사용하였고, 2차 코팅제는 DOW CORNING® 3730-9280/75 A와 DOW CORNING® 3730-9280/75 B) 1 : 1로 배합하여 SYL-OFF® SL 9250을 전체 배합 액의 1%를 넣어 사용하였다. 실리콘코팅 원단(단면)의 중량은 530~550g/m²이고, 두께는 0.44mm이다.

2.3 실리콘코팅 원단의 플라즈마 처리

실리콘코팅 유리섬유 원단을 플라즈마 장치를 사용하여 산소가스 존재 하에 50W, 100W의

출력으로 처리시간 5분, 10분으로 변화시켜 처리하였다.

플라즈마 처리하기 전에 원단을 먼저 에탄올로 수회 세척하여 표면의 불순물을 제거하고 실온에서 충분히 건조한 후 사용하였다. 저온 플라즈마 장치는 주파수 13.56MHz의 고주파 발생기를 사용하는 진공 저온 플라즈마 장치를 사용하였다. 진공도는 1Torr로 처리방법은 15X20cm의 시료를 플라즈마 내의 전극 위에 놓고 상부전극과 하부전극간 거리는 5cm에서 실시하였다. 플라즈마 처리에 사용된 산소 가스의 순도는 99.99% 이상의 초고순도 공업용 가스를 별도의 정제를 사용하지 않고 그대로 사용하였다. 에탄올(Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)은 1급 시약을 사용하였다.

2.4 접착각 측정

플라즈마 처리한 원단의 접착각 측정을 위해 OCA system(Data Physics Instruments Co. Ltd., Japan)을 사용하였다. 25°C, RH 60%의 조건에서 마이크로 피펫을 이용하여 증류수 2μl를 채취한 후 원단에 떨어뜨려 10회를 실시하고 평균값을 구하였다.

2.5 전자현미경(SEM) 관찰

플라즈마 처리한 원단의 표면과 미처리 시료의 표면을 비교하기 위해, SEM S-4100 (Hitachi Co. Ltd., Japan)을 사용하였다. 시료는 0.03Torr, 12mA에서 120sec동안 백금 증착을 하여, 가속 전압 15 kV, 배율 5,000배로 표면 상태를 촬영하였다.

2.6 X-ray Photoelectron spectroscopy(XPS) 측정

표면의 화학적 구조변화를 관찰하기 위해서 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 사용하였다. XPS는 Multilab 2000(Thermo Fischer Scientific Co. Ltd., Japan)으로 관찰하였다. XPS는 X선 source로 Al Kα(14.86.6eV) 선을 사용하였고, X선 출력은 300W, Pass Energy는 20eV, Lens mode는 large Area XPS를 사용하여 분석하였다.

Table 1. Properties of the glass fiber fabric

Items	Yarn (denier)	Thickness (mm)	Width (mm)	Denisty (No.s/25mm)		Unit Wt(g/m ²)	Tensile strength (N/25mm)	
				Warp	Filling		Warp	Filling
Specification	ECB 150 4/2	0.454	1020	24.3	19.7	550	3038	2940

2.7 박리 강도 측정

표면 처리된 원단의 박리 강도는 만능재료기 (Testometric Micro 350)를 사용하여 KS K 0533 접착포의 박리 강도 시험 방법에 따라 박리 강도를 측정하였다. 접착제는 DOW CORNING® SE6777을 균일하게 도포한 후 실온에서 24시간 동안 두 유리판 사이에 4.5kg의 무게를 가하여 방치하고 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각 측정

플라즈마 처리에 의한 표면에너지의 변화를 관찰하기 위해 물에 대한 표면의 젖음성을 접촉각 측정을 통해 알아보았다. 접촉각의 측정은 고분자의 표면상태 변화를 간접적으로 확인할 수 있으며, 일반적으로 접촉각이 작을수록 고분자 표면의 젖음성은 우수한 것으로 알려져 있다⁷⁾.

Fig. 1은 실리콘코팅 원단에 플라즈마를 출력과 처리시간을 변화시켜 처리한 후 접촉각을 측정하여 나타낸 것이다. 플라즈마 미처리 시 접촉각은 98.0°로 소수성 표면을 나타내었다. 출력 50W 5분 처리시 69.2°, 출력 50W 10분 처리시 63.9°로 처리시간이 증가할수록 낮은 접촉각을 나타냈다. 동일한 처리시간에서 출력을 변화시켜

접촉각을 측정한 결과 출력 50W에서 10분 처리시 63.9°였고, 출력 100W에서 10분 처리시 55.1°로 출력이 높을수록 접촉각은 낮아졌다. 이는 표면 에너지가 증가하는 것을 의미하며, 출력이 증가할수록 젖음성이 증가하여 표면에서 친수화가 진행된 것을 알 수 있다. 플라즈마의 출력과 처리시간이 증가하면서 표면이 친수성을 띠게 되어 접촉각이 낮아지고 표면이 친수화된 것을 알 수 있다.

3.2 표면 관찰(SEM)

Fig. 2는 미처리 시료와 산소 저온 플라즈마 처리 후 시료의 출력 및 처리시간에 따른 효과

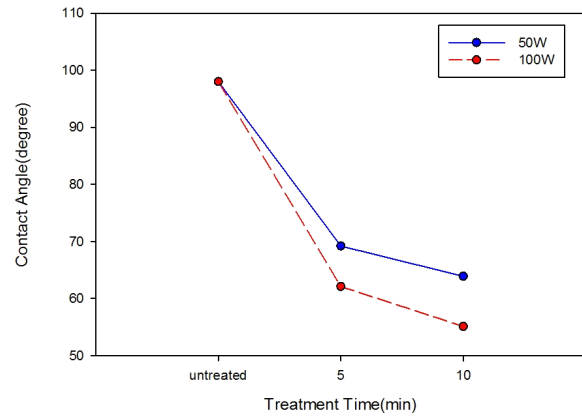


Fig. 1. Contact angle of silicone-coated fabrics by oxygen low temperature plasma.

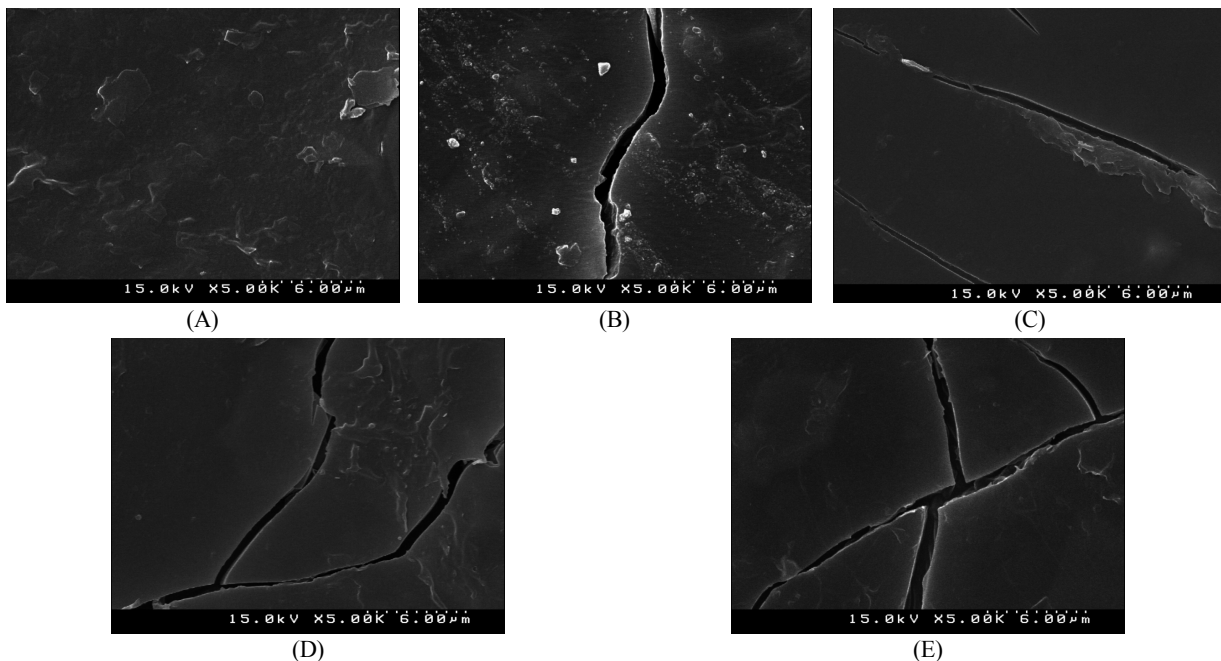


Fig. 2. SEM photographs of silicone-coated fabrics by oxygen low temperature plasma. (A) Untreated, (B) 50W 5min, (C) 50W 10min, (D) 100W 5min, (E) 100W 10min

에 대해 확인하기 위해 표면구조를 SEM으로 관찰한 사진이다. 미처리 시료(A)의 표면은 실리콘이 코팅된 표면을 나타내고 있다. 플라즈마 출력 50W로 5분 처리한 시료(B)는 표면의 Crack이 관찰되었다. 플라즈마 처리 전에는 Crack이 나타나지 않고 있으나 플라즈마 처리 후 표면에서의 Crack이 발생되고 있었다. 이는 통상 유리섬유에 실리콘 수지코팅을 한 경우, 어떠한 물리적 외력에 의해서도 쉽게 손상을 입지 않는다는 것을 감안할 때 플라즈마 분위기 내에서의 강한 전기적 충격에 의한 것으로 판단된다⁸⁾. 처리시간이 증가할수록 표면 Crack의 빈도가 증가하고 표면의 물리적 변화로 인하여 젖음성이 향상되었다고 추측된다. 미처리 시료(A)보다 출력 100W로 10분 처리한 시료(E)를 비교해 보면 표면이 매끈해진 것을 확인할 수 있다. 이는 플라즈마에 의해 세정작용과 에칭효과로 인하여 표면의 유기물이 제거된 것으로 생각된다⁹⁾. 플라즈마로 인하여 표면의 유기물 제거와 거칠기를 증가시키고 접촉각 측정을 통해 표면 젖음성이 증가한 것을 알 수 있다.

3.3 표면 분석(XPS)

플라즈마 처리에 의한 시료의 화학적 변화를 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)로 측정하였다. Fig. 3은 C_{1s} 및 O_{1s} 스펙트럼으로부터 화학조성분석을 하였다. 미처리 시료에 비해 출력 100W로 10분 처리한 시료의 O_{1s}의 peak가 높게 나타났다. 이것은 플라즈마 처리 시 표면에서 라디칼이 형성되고 그 라디칼은 플라즈마 처리 후 대기중의 질소와 산소와 반응하여 표면에서 산화가 일어난 결과로 추측된다⁶⁾. C_{1s}의 경우 미처리 시료에 비해 처리 후 시료의 C_{1s}의 peak가 작아졌다. 플라즈마 처리를 통해 표면에서 산소의 상대적 함유량이 증가하고 반대로 탄소의 상대적 함유량이 감소하였다고 볼 수 있다. Table 1은 플라즈마 미처리 시료와 플라즈마 출력 100W로 10분간 처리한 시료의 원소 조성비를 비교하여 나타낸 것이다. 표를 보게 되면 미처리 시료의 C_{1s}는 54.98%에서 46.28%로 감소하였고, O_{1s}의 경우 23.25%에서 33.42%로 증가하였다.

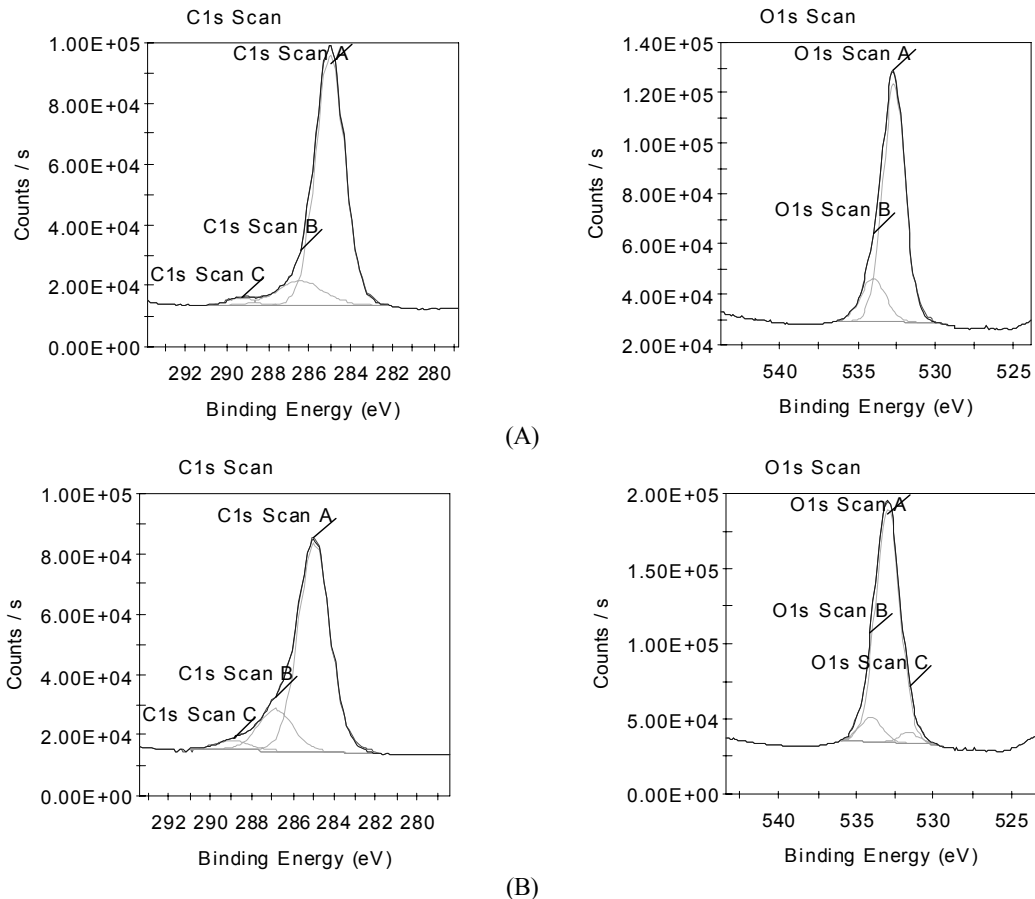


Fig. 3. XPS spectra for C_{1s} and O_{1s} of silicone-coated fabrics by oxygen low temperature plasma. (A) Untreated, (B) 100W 10min

미처리 시료의 O_{1s}/C_{1s} 는 0.42이고, 플라즈마 100W로 10분 처리한 시료의 O_{1s}/C_{1s} 는 0.72이므로 표면에서의 O_{1s} 의 상대적량이 늘어나 친수화되었다는 것을 알 수 있다. 이는 산소 저온 플라즈마 처리에 의해 플라즈마 처리한 시료의 표면에 산소를 포함하는 다양한 작용기들이 생겨나 표면화학조성이 변화하고 그에 따라 표면에너지도 높아진다고 말할 수 있다¹⁰⁾.

Si_{2p} 의 경우 조성비는 21.67%에서 20.31%로 감소하였는데 이는 표면 관찰에서 보듯이 플라즈마 처리 후 에칭과 실리코코팅 표면의 균열로 인해 실리코가 감소하였다고 볼 수 있다.

3.4 박리 강도(T-peel test) 측정

플라즈마 처리한 실리코코팅 원단의 접착성 변화를 박리 강도 측정으로 검토하였다. Fig. 4는 산소 저온 플라즈마 출력과 처리시간에 따른 실리코코팅 원단의 박리 강도의 변화를 나타낸 것이다. 플라즈마 미처리 시료의 박리 강도는 2.89kgf를 나타내었으나 플라즈마 처리 시간이 증가할수록 50W 출력의 경우 2.94kgf에서 4.86kgf으로 100W 출력의 경우 4.45kgf에서 8.03kgf로 박리 강도는 증가하였다. 동일하게 10분간 처리하여

Table 2. Atomic percent of each element of silicone-coated fabrics by oxygen low temperature plasma treatment time

Element	Untreated	100W 10min
C_{1s}	54.98%	46.28%
O_{1s}	23.35%	33.42%
Si_{2p}	21.67%	20.31%
O_{1s}/C_{1s}	0.42	0.72

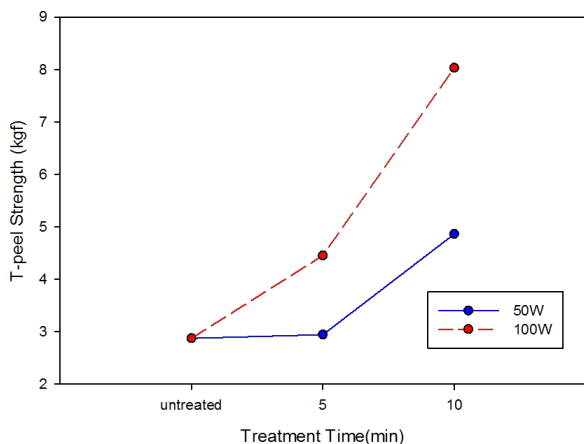


Fig. 4. T-peel strength of silicone-coated fabrics by oxygen low temperature plasma.

도 출력이 50W의 경우 4.45kgf를 나타내고 100W의 경우 8.03kgf를 나타내었다. 이는 플라즈마의 출력과 처리시간이 증가할수록 실리코코팅 표면의 유기물 제거 및 표면의 거칠기의 증가로 인해 표면에너지가 증가하여 실리코코팅 원단의 접착력이 증가하였다. 표면의 산소 함유량이 증가함에 따라 실리코코팅 표면이 친수화되어 접착제와의 접착력이 증가하여 박리 강도가 증가하였다고 판단된다¹¹⁾.

4. 결 론

이 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 플라즈마 출력과 처리시간이 증가할수록 접촉각은 작아지는 현상을 보였다. 이는 플라즈마 처리를 통해 표면이 친수화된 것을 알 수 있다.
2. SEM 관찰로 통해 플라즈마 처리 시 표면의 유기물 제거로 인해 뚜렷하게 보였고, 표면의 거칠기 증가를 확인하였다.
3. XPS 분석을 통하여 플라즈마 처리에 의해 시료 표면의 O_{1s}/C_{1s} 증가로 극표면에서의 친수 성능이 개선 되었음을 알 수 있다. 이는 상기 관 접촉각의 특성변화 중에서 화학적 특성이 개질의 주요인으로 판단된다.
4. 미처리 시료의 박리 강도보다 플라즈마의 출력과 처리시간이 증가할수록 박리 강도는 증가하였다. 이는 표면의 세정작용과 에칭효과로 인해 표면의 젖음성의 향상과 표면에너지의 증가로 친수화 되었고, 표면의 화학적 조성이 변화하였기 때문으로 생각된다.

참고문헌

1. http://www.tiger.co.kr/html/business_01_0.php
2. M. R. Werthimer and R. Bartnikas, "Plasma Processing of Polymers", Department of Chemistry, p.14, p.435, 1997.
3. C. W. Joo, Y. Y. Choi, J. K. Suh, and E. J. Son, A Study on the Effect of Corona-Discharge Treatment on Thermally Bonded Fabrics, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 31(1991).
4. Y. M. Park, J. H. Hwang, and K. Koo, Functional Improvement of Poly(Vinyl Alcohol) Polarization Film by O_2 Low Temperature Plasma Treatment, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **16**(5), 14-

- 21(2004).
5. K. Kang and Y. M. Park, A Study on Adhesive Properties of Cellulose Triacetate Film by Argon Low Temperature Plasma Treatment, *Textile Coloration and Finishing*, **16**(5), 28-34(2004).
 6. Y. J. Hwang and B. C. Kang, Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(trimethylene terephthalate) Fabrics Treated by Oxygen Atmospheric Pressure Plasma, *J. Korean Fiber Soc.*, **41**(3), 210(2004).
 7. K. W. Lee and S. P. Kowalczyk, "Metallization of Polymer", American Chemical Society, p.79, 1990.
 8. K. Koo and Tomiji Wakida, Surface Characteristics of Sputter-Etched Poly(ethylene terephthalate) and Nylon 6 Films, *The Society of Fiber Science and Technology, Japan*, **48**(1), pp.15-20, 1992.
 9. Y. A. Kwon, Wettability and Water Repellency of Polyester Fabrics Treated by Low Temperature Plasma, *J. Korean Society Clothing and Textiles*, **19**(2), 320(1995).
 10. R. H. Hansen, J. V. Pascale, T. D. Benedictis, and P. M. Rentzepis, Effect of Atomic Oxygen on Polymers, *J. Polymer Science*, **3**, 2205-2214(2003).
 11. T. S. Lee, B. S. Kim, H. N. Choi, K. Y. Lee and S. G. Lee, Interfacial Adhesion Properties of Plasma Treated Aramid Fiber with Chloroprene Rubber, *J. Korean Fiber Soc.*, **47**(3), 205-211(2010).