

대기압 플라즈마를 이용한 폴리우레탄 소재의 접착력 향상 (II)

심동현 · 설수덕[†] · 오상택¹

동아대학교 공과대학 화학공학과, ¹한국 신발 피혁 연구소
(2007년 6월 4일 접수, 2007년 8월 21일 채택)

Adhesion Enhancement of Polyurethane Foam Using Atmospheric Plasma (II)

Dong Hyun Sim, Soo Duk Seul[†], and Sang Taek Oh¹

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

¹Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

(Received June 4, 2007; Accepted August 21, 2007)

요약: 폴리우레탄 폼 소재에 평판형 플라즈마 전처리 방식을 적용시켜 접촉각 및 접착력을 향상시켰다. 플라즈마 반응기의 최적의 반응조건을 조사하기 위해서 반응가스(질소, 아르곤, 산소, 공기), 가스의 유량(30~150 mL/min), 그리고 반응시간(0~30초) 등을 변화시켜 전처리하여 진공식 플라즈마 방식과 비교 검토하였다. 처리 후 소재의 표면 변화는 SEM과 ATR-FTIR을 이용하여 측정하였다. 폴리우레탄 폼에서 질소의 유량이 100 mL/min이고 반응시간이 10초일 때 접촉각의 저하에 따른 가장 좋은 접착력의 결과를 보여 주었다. 결과적으로 평판형 플라즈마 조작 방식에 의한 처리로 폴리우레탄 폼의 접촉각과 접착박리강도가 개선되었음을 확인하였다.

Abstract: An atmospheric plasma pre-treatment method was applied to polyurethane foam to improve its contact angle and adhesion. In order to investigate the optimum reaction condition of plasma treatment, type of reaction gas (nitrogen, argon, oxygen, air), rate of gas flow (30~150 mL/min), and reaction time (0~30 sec) were examined in a plate plasma reactor. Also, the effects were compared to those of a conventional vacuum plasma pre-treatment system. 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 polyurethane foam, the greatest adhesion strength was achieved at a flow rate of 100 mL/min and at a reaction time of 10s for N₂ gas. Consequently, the atmospheric plasma treatment reduced the contact angle of the polyurethane foam and also resulted in the improvement of the peel strength.

Keywords: plate plasma, contact angle, adhesive strength, polyurethane foam, surface pre-treatment

1. 서 론

대기압 플라즈마 표면처리공정[1]은 진공 플라즈마 처리공정[2]에 비하여 정밀한 장치를 이용하고 연속적으로 신속하게 대량 생산처리가 가능한 방식으로 고분자관련 피착소재의 물성개선과 접착력 향상을 위한 표면처리에 널리 응용된다[3,4].

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 놓아져야 하며, 이는 초기비용을 크게 증가시키는 요인이 된다. 따라서 전자제품, 반도체 등의 고부가가치 물건에만 행해지며 수익률이 낮은 물건에는 거의 사용되지 않는다. 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].

플라즈마 처리공정에서 일어나는 고분자 재료의 표

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

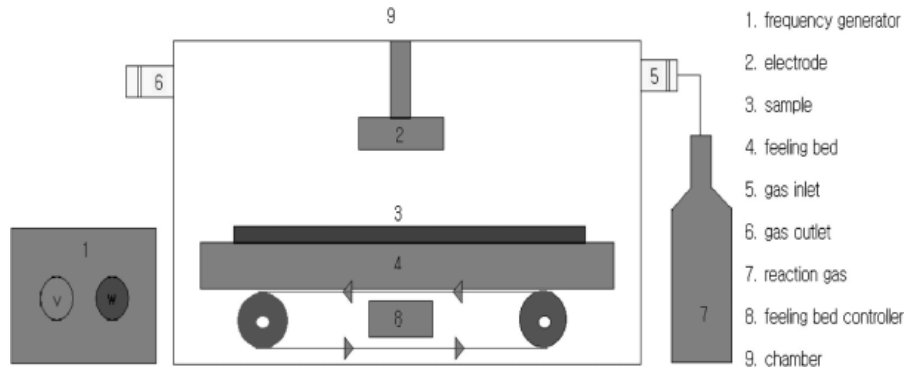


Figure 1. Atmospheric plate plasma reactor standard substance.

면개질은 플라즈마 상태인 활성종이 고분자 재료의 표면과 반응하게 되고 이에 따라 새로운 관능기가 고분자 재료 표면에 생성되어 나타난 결과이다. 사용된 기체의 종류에 따라 표면에 생성되는 관능기가 결정되며 이로 인하여 피착재에 대한 접착력이 향상된다 [7,8]. 고체표면과 액체 사이의 표면에너지 차이에 의해 변화하는 접촉각은 피착재의 친수성, 소수성 등의 소재 표면 특성을 측정할 수 있다[9].

본 실험은 대기압 평판형 플라즈마 반응기(Atmospheric plate plasma reactor)를 설계 제작하여 반응기류를 질소, 아르곤 같은 비활성기체, 산소와 같은 반응성기체, 혹은 공기를 사용하고, 기체유량을 30~100 mL/min, 반응시간을 0~30초로 변화시켜 피착재 표면을 대기압 플라즈마를 이용하여 접착력 향상에 목적을 두고 있다. 사용된 피착재는 동아화학으로부터 공급받은 비중이 0.34인 폴리우레탄 폼을 사용하였으며, 처리 후 접촉각의 측정과 SEM과 ATR-FTIR를 이용하여 표면변화를 알아보고, 접착제의 종류에 따른 각각의 접착박리강도의 측정을 통해 피착소재에 대한 최적의 플라즈마 처리조건을 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 시약

본 실험에서 사용된 플라즈마 평판형 반응기는 Figure 1에서 보여지는 형태의 MW플라즈마 발생기로 2.45 GHz의 주파수와 5~30 kV (P-P가변)의 출력전압으로 상온, 상압에서 운전된다. Chamber는 aluminum 및 아크릴 재질로 되어 있으며 약 44 × 27 mm의 공간을 차지한다. 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.

박리강도 시험에 사용된 접착제는 동성NSC에서 판매되고 있는 용매형 접착제인 Bond Ace 5100U와 수

분산성 접착제인 W-01을 사용하였고 표면 선 처리는 PR-502를 2%로 희석한 후 사용하였다.

2.2. 실험방법 1

2.2.1. 플라즈마 전처리

플라즈마 발생 장치의 출력 전압을 1600 volt로 설정 후 표면개질을 하고자 하는 시편을 100 × 150 mm의 사이즈로 재단한 뒤 feeding bed 부분에 놓고 일정한 반응온도에서 질소, 아르곤, 산소 및 공기 기체의 주입량을 30~100 mL/min 사이에서 변화시키는 동시에 반응시간도 0~30초 사이로 설정한 후 대기압에서 플라즈마 처리를 하였다.

2.2.2. 접착 박리강도 측정

표면 처리된 피착재는 한국 산업규격(KS)에 ‘접착제의 박리접착강도 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 1분으로 하였으며 접착면을 합친 후 약 5 kgf의 하중으로 10분간 압착하여 30 min, 24 hr, 그리고 48 hr 방치 후 박리강도 시험을 실시하여 각각을 초기, 상태, 및 후기 박리강도로 하였다.

2.2.3. 접촉각 측정

플라즈마 전처리에 의한 피착재들의 표면 젖음성 확인을 위해 독일 KRUSS사의 DSA10-MK2 모델을 이용하여 접촉각을 측정하였다. 플라즈마 표면처리된 피착재를 유입 가스와 유량을 달리하여 대기압에서 전처리 후 5분간 대기 중에 방치한 다음 측정하였다. 피착재를 30 × 30 mm의 사이즈로 재단 후 피착재 표면에 증류수 5 mL를 떨어뜨려 1초당 5회 측정이 되도록 프로그램 설정한 후 10초간 측정하여 평균값을 취하여 접촉각으로 하였다.

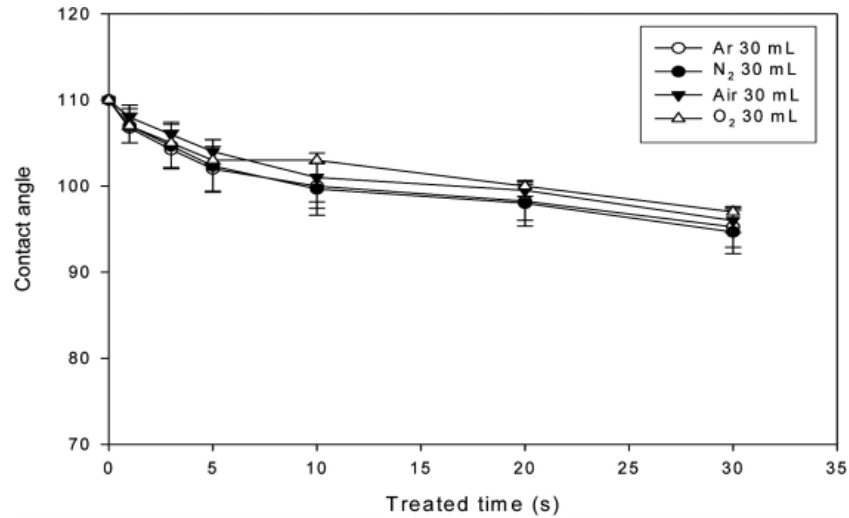


Figure 2. Comparison of contact angles at various treated time with different reaction gases for PU.

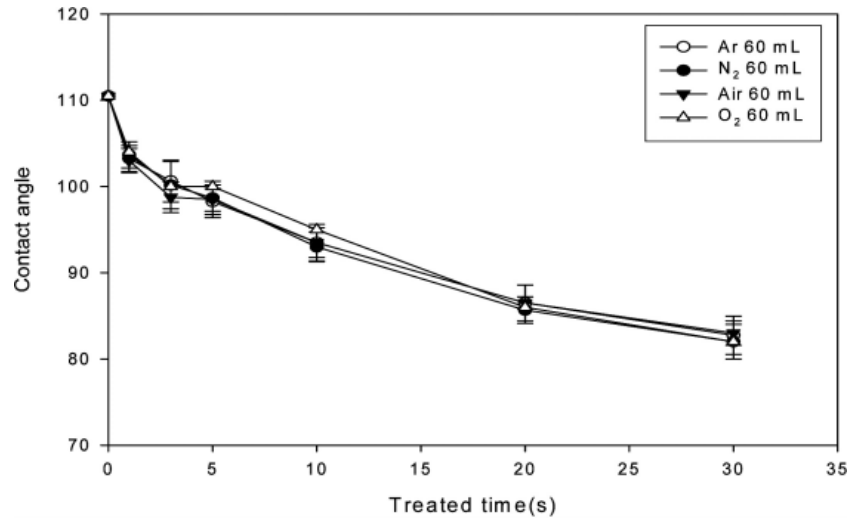


Figure 3. Comparison of contact angles at various treated time with different reaction gases for PU.

3. 결과 및 고찰

3.1. 처리 조건에 따른 접촉각의 변화

플라즈마 전처리에 의한 폴리우레탄 폼 소재의 표면 변화를 젖음성의 변화를 통해 확인하고자 하였고 이를 위해 물 접촉각을 측정하여 Figures 2~4에 나타내었다. 유입가스(질소, 아르곤, 산소, 공기)의 종류에 따라 각각의 유량을 30, 60, 100 mL/min로 하고 반응시간을 0~30 sec 사이에서 처리하여 측정하였다.

플라즈마 처리된 폴리우레탄 폼 소재의 표면 젖음성 변화를 확인하기 위해 물에 대한 접촉각 변화를 Figures 2~4에 나타내었다. Figures 2~4에서 확인할 수 있듯이 유입가스의 종류와 유량 및 반응시간의 변화에 따라 물 접촉각이 감소되는 것을 볼 수 있다.

Figure 4에서 볼 수 있듯이 플라즈마 전처리 전 폴리우레탄 폼의 접촉각은 110°를 나타내었으나, 유입가스의 유량을 100 mL/min로 하고 30 sec 동안 처리했을 때 질소 75°, 아르곤 79°, 산소 79°, 공기 78°의 접촉각 수치를 나타내었다. 이렇게 물 접촉각이 감소된 것은 플라즈마 처리로 인해서 피착재 표면의 유기물 제거로 인해 젖음성이 향상된 것에 기인한 결과이며, 피착재 표면에 선처리제나 접착제 도포 시 피착면에 고르게 도포될 수 있다는 것을 의미한다.

실험에 사용된 폴리우레탄 폼과 같은 부도체 물질의 경우 표면특성과 낮은 전도율로 인해서 전류를 이용한 플라즈마 전처리의 효과가 나타나지 않을 것이 일반적일 것이다. 진공식 플라즈마에 관한 보고서에는 [2] 폴리우레탄 폼 소재에는 플라즈마 전처리가 효과

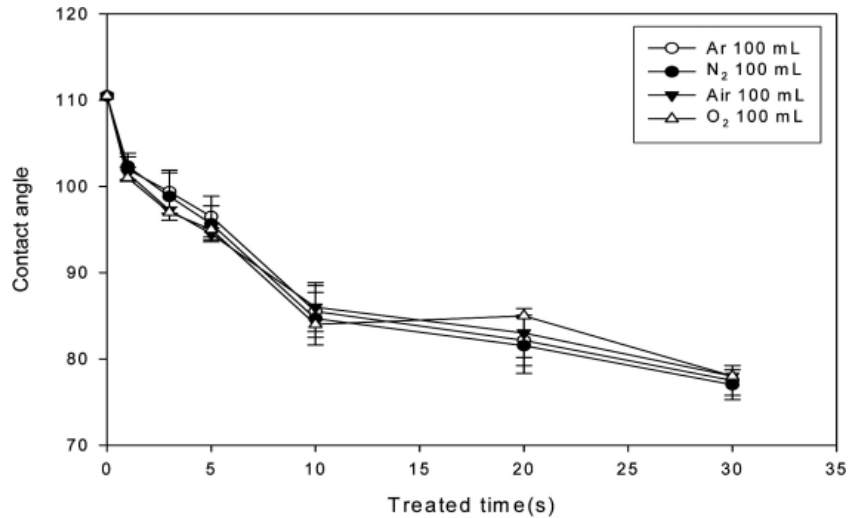


Figure 4. Comparison of contact angles at various treated time with different reaction gases for PU.

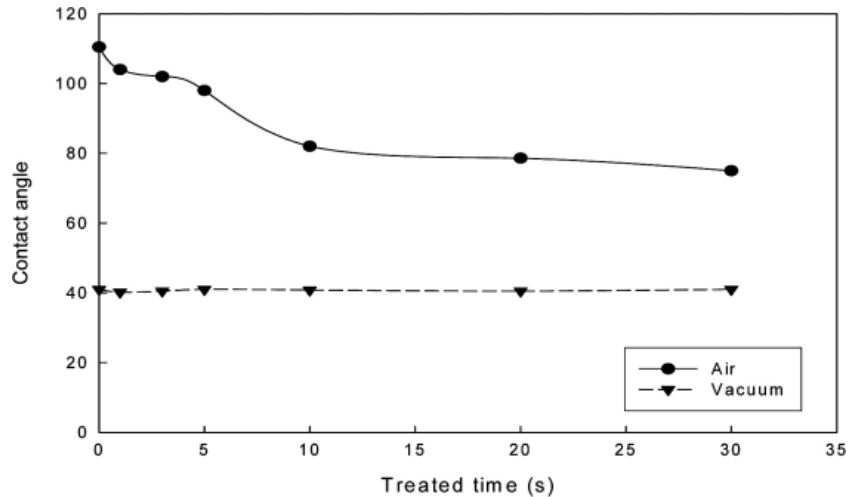


Figure 5. Variation of contact angle for PU with different treated time and reaction gas.

가 없는 것으로 나와 있는데 실제로 Figure 5에 나타난 진공식 플라즈마 방식으로 처리된 폴리우레탄 폼에 대한 접촉각 측정 결과를 보면 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 진공식과 상압식 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 15000~25000 volt 정도의 높은 전압으로 전처리가 이루어지게 된다. 이러한 차이점으로 인해 낮은 전압을 사용하는 진공식 플라즈마 전처리 시 젖음성 향상, 접촉각 감소, 접착박리강도 향상과 같은 효과를 볼 수 없었던 폴리우레탄 폼 소재가 대기압식 플라즈마 처리를 함으로써 표면 관능기 변화와 같은 화학적 변화 외에 물리적 변화가 일어나 소재의 젖음성을 향상시켜 접촉각을 낮추어

주는 것으로 보인다. 본 실험은 대기압에서 이루어지는 플라즈마 전처리이기 때문에 상대적으로 최적 전압(16000 volt)에서 전처리 과정이 이루어지게 되어 화학적 변화 및 물리적 변화가 일어나 Figures 2~4와 같은 결과가 나온 것으로 보인다.

전반적으로 플라즈마 전처리 시 유입가스의 유량이 크고 처리 시간이 길수록 젖음성이 향상되어 접촉각이 감소되는 경향을 나타내었다[10-12].

3.2. 반응가스의 종류에 따른 변화

플라즈마 반응기 내에서 사용된 폴리우레탄 폼 시편에 기체의 종류를 질소, 산소, 아르곤, 공기를 사용해 100 mL/min의 일정한 유량에서 플라즈마 처리 후 접착 박리강도를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 모든 경우 상태 초기접착강도보다는

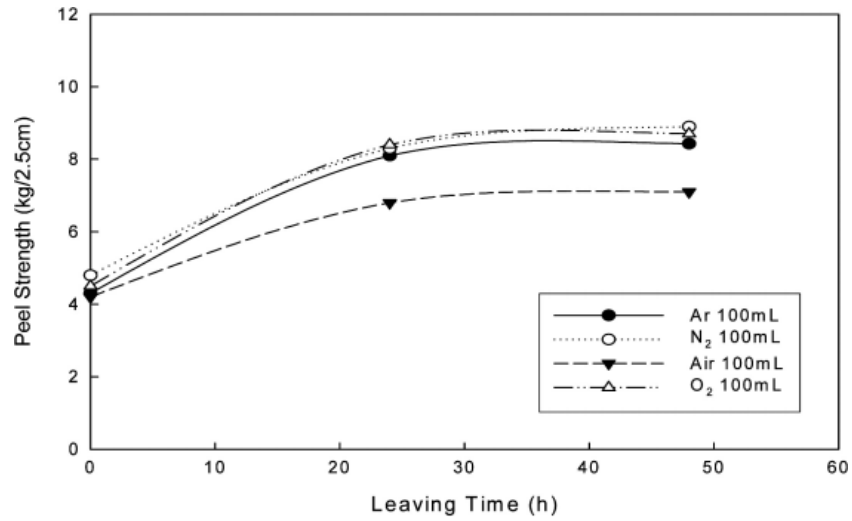


Figure 6. Peel strength for PU/PU adhesion after plasma treatment under different gas at 100 mL/min of flow rate.

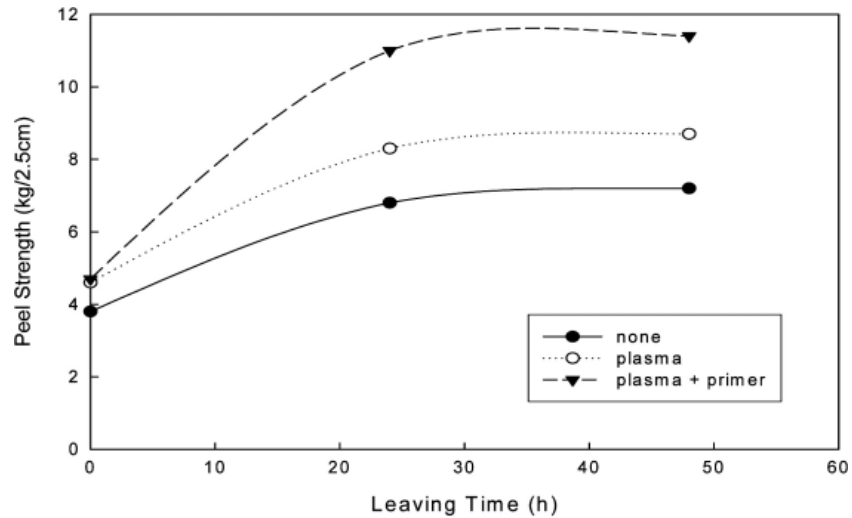


Figure 7. Comparison of peel strength for PU/PU adhesion with a solvent type of PSA before and after treatment (treated under 100 mL/min of nitrogen gas flow).

상태와 후기 접착강도가 크게 나타나는 일반적인 경향을 보이고 있다. 사용기체에 따른 결과를 보면 아르곤을 제외하고 질소, 공기, 산소는 모두 유사한 값을 나타내었으나 이중 질소가 가장 높은 값을 나타내어 이후 질소 기류를 선택해 관련 실험을 수행하였다.

3.3. 접착제 종류에 따른 접착 박리강도의 변화

대기압식 플라즈마 반응기에서 전처리한 시료의 접착력을 확인하기 위해서 용제형 및 수분산성 접착제를 사용하여 접착한 다음 측정된 박리강도를 Figures 7~8에 나타내었다.

Figure 7은 용제형 접착제에 대한 접착 박리강도를 나타낸 것이다. 플라즈마 전처리를 하지 않았을 경우 초기접착강도 3.8 kgf/2.5 cm, 상태접착강도 6.8 kgf/2.5

cm, 후기접착강도 7.2 kgf/2.5 cm였으나 플라즈마 전처리 후 초기접착강도 4.6 kgf/2.5 cm, 상태접착강도 8.3 kgf/2.5 cm, 후기접착강도 8.7 kgf/2.5 cm로 전체적인 접착강도가 17% 정도 높아지는 결과를 얻었다. 또한 개선된 선 처리제를 적용했을 때 초기접착강도 4.7 kgf/2.5 cm, 상태접착강도 11 kgf/2.5 cm, 후기접착력의 경우 11.4 kgf/2.5 cm로 플라즈마 전처리를 하지 않았을 때보다 36% 향상된 결과를 확인할 수 있었다.

Figure 8은 수용성 접착제에 대한 접착 박리강도를 나타낸 것이다. 수용성 접착제를 사용한 경우 플라즈마 전처리를 하기 전 초기접착강도 0.2 kgf/2.5 cm, 상태접착강도 0.3 kgf/2.5 cm, 후기접착강도 0.5 kgf/2.5 cm였으나 플라즈마 처리 후 초기접착강도 1.2 kgf/2.5 cm, 상태접착강도 1.6 kgf/2.5 cm, 후기접착강도 1.9 kgf/2.5

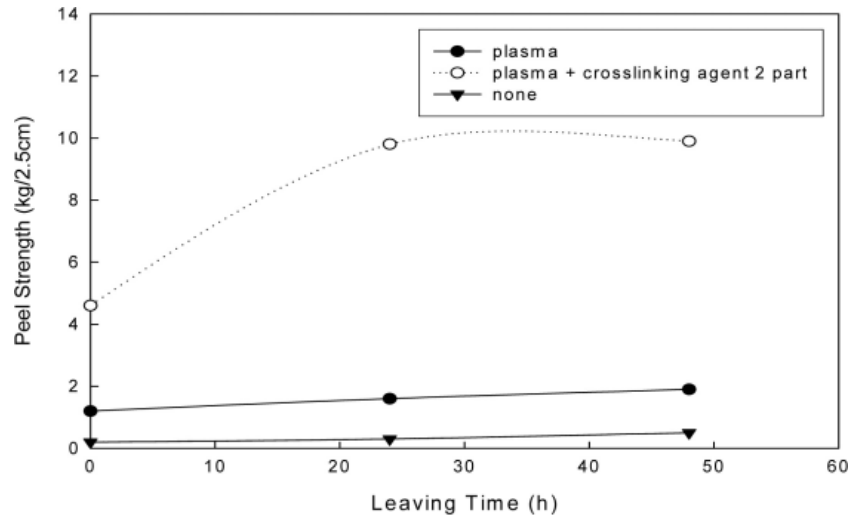


Figure 8. Comparison of peel strength for plasma treated (at 100 mL/min N_2 gas flow) PU/PU adhesion with water borne adhesive with/without cross-linking agent.

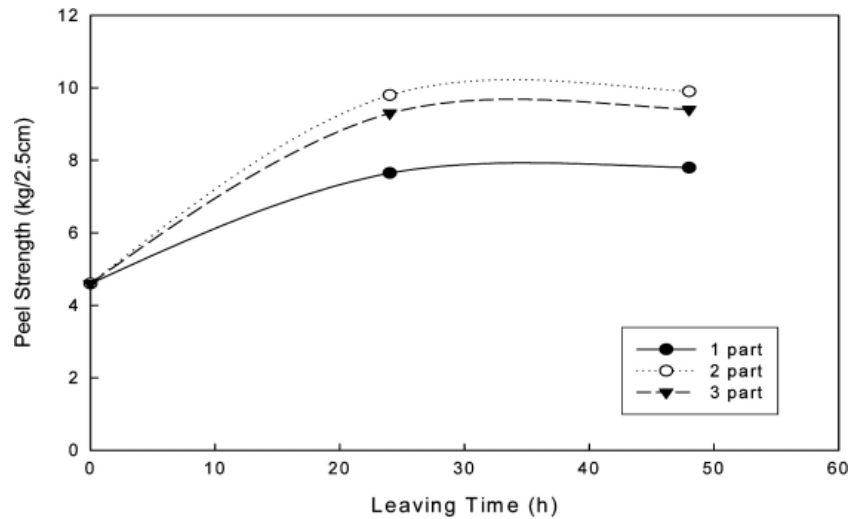


Figure 9. Comparison of peel strength for adhesion of plasma treated (at 100 mL/min N_2 gas flow) PU/PU with water borne adhesive as a function of cross-linking agent contents.

2.5 cm로 용제형 접착제를 사용했을 때와 마찬가지로 향상된 접착박리강도를 나타내었다. 또한 Figure 9에서 보는 바와 같이 1~3 part의 가교제를 첨가하여 접착했을 때 최고의 효과를 볼 수 있었고 실제로 2 part의 가교제를 첨가함으로써 초기접착강도 4.6 kg_f/2.5 cm, 상태접착강도 9.8 kg_f/2.5 cm, 후기접착강도 9.9 kg_f/2.5 cm로 용제형 접착제를 사용하였을 때보다 높은 접착강도를 얻을 수 있었다.

접착제의 종류에 따른 접착박리 강도변화에 대한 결과를 보았을 때 매우 평활하여 소수성을 띄고 있는 폴리우레탄 폼과 같은 발포체 표면의 경우 플라즈마 처리로 인해 표면 평활성이 감소되어 선처리제 혹은 접착제와 같은 액체가 부착될 수 있는 면적이 증가하여

접착박리강도가 증가한다는 것을 확인할 수 있었다.

3.4. SEM에 의한 표면 관찰

플라즈마 처리 전과 후의 표면 변화를 육안으로 확인하기 위하여 유입가스 질소를 유량 100 mL/min으로 설정 후 플라즈마 전처리 후 SEM으로 표면을 관찰하여 그 사진을 Figure 10에 실었다. Figures 2~4에서 나타낸 바와 같이 대기압 및 유입가스 존재 하에서의 플라즈마 처리에 의해 표면의 젖음성이 향상되어 접촉각의 감소를 확인할 수 있었고, Figures 7~9에서 접착력의 증가효과가 있음을 확인할 수 있었다. Figure 10은 플라즈마 전처리 전(Figure 10(a), (b)), 후(Figure 10(c), (d))의 폴리우레탄 폼 소재의 표면을 50, 500배

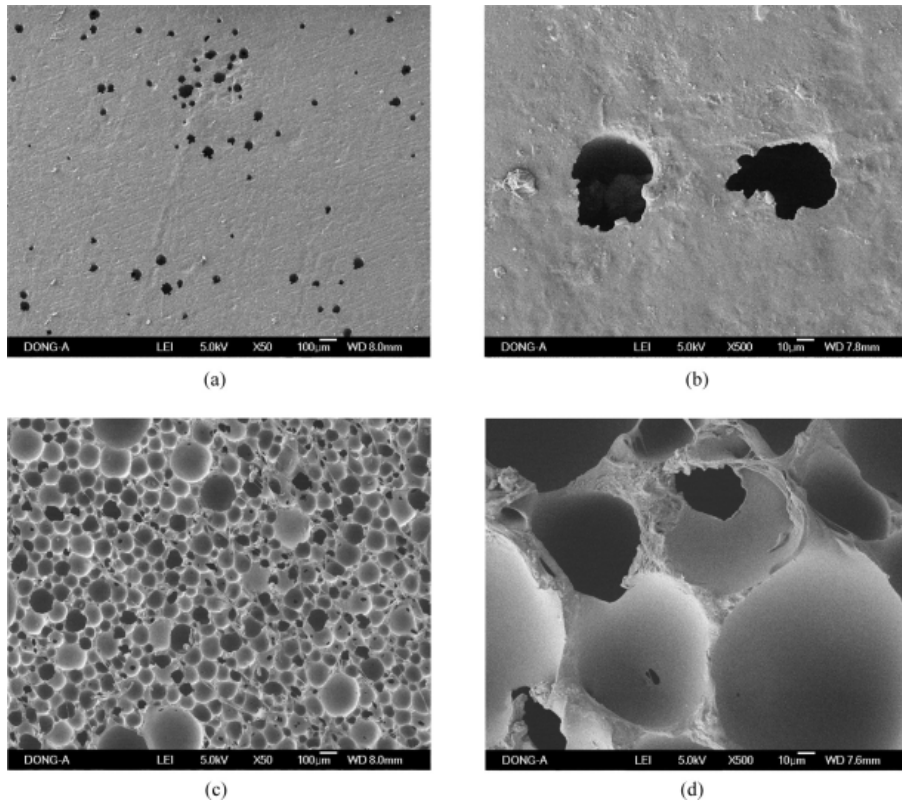


Figure 10. SEM images of (a) untreated PU ($\times 50$), (b) untreated PU ($\times 500$), (c) treated PU ($\times 50$), (d) treated PU ($\times 500$).

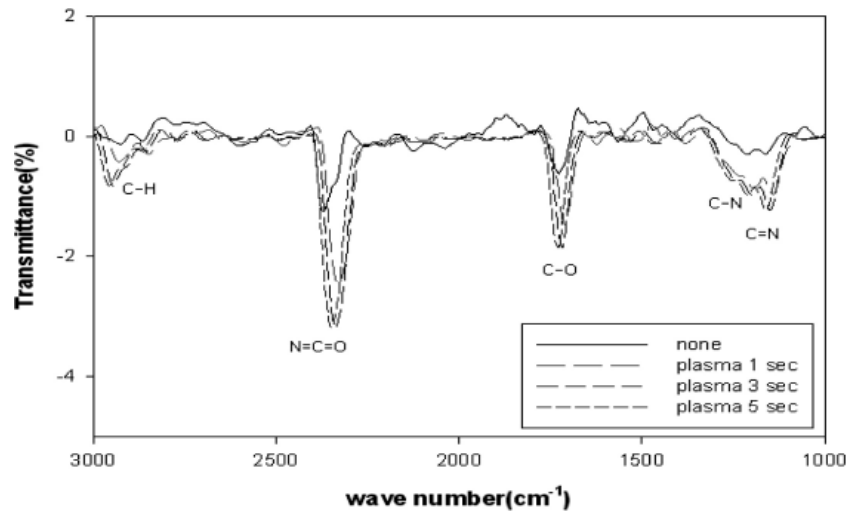


Figure 11. ATR spectra for non-treated and treated PU foams under 100 mL/min of flow rate with N_2 gas.

율로 확인한 것이다. 특히 500배율인 Figure 10(d)을 보면 고전압을 사용하는 대기압식 플라즈마 전처리로 인해 소재 표인의 cell이 부풀어 오르고 군데군데 파괴되는 표면변화가 생김을 알 수 있다.

3.5. ATR-FTIR에 의한 처리 후 표면변화 확인

플라즈마 처리 전과 후 PU foam 소재의 표면에서

일어나는 화학적 변화를 확인하기 위해 ATR을 이용하여 spectrum을 얻었고 이를 Figure 11에 나타내었다. Figure 11에서 보듯이 N=C=O, C-N, C-O, C-H 등의 관능기들이 처리시간이 늘어감에 따라 미세한 증가 현상을 나타내었다.

4. 결 론

폴리우레탄 폼 소재 간의 접착력을 향상시키기 위해 대기압식 평판형 플라즈마 반응기로 반응기체의 종류(질소, 아르곤, 산소 및 공기), 유속변화(30~100 mL/min), 반응시간 변화(0~30초)에 따라 폴리우레탄 폼 소재의 표면을 플라즈마 처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반응기체는 질소로 하고 유속을 100 mL/min, 반응시간을 30 sec로 했을 때 표면처리의 최적조건으로 이때 접착각의 감소 속도가 최대가 되었다.

2) 최적조건에서 플라즈마 처리 후 접착제의 종류에 따른 접착박리강도는 용제형의 경우 초기접착강도 4.6 kgf/2.5 cm, 상태접착강도 8.3 kgf/2.5 cm, 후기 접착강도 8.7 kgf/ 2.5 cm이고, 수용성의 경우 초기접착강도 1.2 kgf/2.5 cm, 상태접착강도 1.6 kgf/2.5 cm, 후기접착강도 1.9 kgf/2.5 cm를 나타내었으며 2 part의 crosslinking agent를 첨가했을 때 초기접착강도 4.6 kgf/2.5 cm, 상태접착강도 9.8 kgf/2.5 cm, 후기접착강도 9.9 kgf/2.5 cm로 가장 높은 접착박리강도를 나타내었다.

3) 소재표면에 플라즈마 처리 시간변화에 따라 주요 관능기가 증가함을 ATR-FTIR 분석으로 확인하였다.

참 고 문 헌

1. S. D. Seul, J. M. Lim, S. H. Ha, and Y. H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(5), 745-749 (2005).
2. 하선희, 장유진, 설수덕, *접착 및 계면*, **6**(2), 8 (2005).
3. J. M. Grace and L. J. Gerenser, "Plasma Treatment of Polymers", *J. Dispersion Sci. Tech.*, **24**(3), 305 (2003).
4. R. Seebock, H. Esrom, M. Charbonnier, and M. Romand, *Plasmas and Polymers*, **5**, 103 (2000).
5. N. Y. Cui and N. M. D Broun, *Applied Surface Science*, **189**, 31-38 (2002).
6. N. V. Bhat, D. J. Upadhyay, R. R. Deshmukh, and S. K. Gupta, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4550-4559 (2003).
7. C. Y. Hung and C. L. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, **153**, 194 (2002).
8. Y. H. Yeom, S. W. Myung, and H. S. Choi, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 89 (2004).
9. 주효숙, 임동혁, 박영준, 김현중, *접착 및 계면*, **6**(1), 19 (2005).
10. R. V. Dabhade, D. S. Bodas, and S. A. Gangal, "Plasma-Treated Polymer as Humidity Sensing Material A Feasibility Study", *Sens. B-Chemical*, **98**(1), 37 (2004).
11. K. Tanaka, T. Inomata, and M. Kongoma, *Thin Solid Films*, **386**, 217-221 (2001).
12. J. K. Kim and D. G. Lee, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **17**(7), 1017-1037 (2003).