

論文

대기압 플라즈마 처리한 폴리아미드 직물과 NBR의 접착특성

류상렬*, 이동주**+

Adhesive Bonding Properties between NBR and Polyamide Woven Fabric with Atmospheric Pressure Plasma Treatment

Sang Ryeoul Ryu*, Dong Joo Lee**+

ABSTRACT

The effect of the atmospheric pressure plasma(APP) treatments is experimentally investigated to ascertain the optimum condition to yield the best adhesive properties between a polyamide woven fabric and acrylonitrile butadiene rubber(NBR). For the atmospheric pressure flame plasma(APFP) treatment, the optimum number of treatment at given conditions is 2 times. The thermal deformation of the fabric is more serious with increasing the number of APFP treatment. The adhesive strength of the case with APFP treated fabric is increased about 35% when compare to the case with non-APFP treated one for the interface(bonding agent one or two coatings). When the surface is coated twice with the bonding agent, the adhesive energy with APFP treated fabric is increased about 4 times. It was found that the surface modification of polyamide woven fabric by APFP treatment is a fast, economic and applicable method to improve the adhesive properties between woven fabric and rubber when compared to other APP treatments.

초 록

폴리아미드 직물과 NBR의 최적 접착특성을 나타낼 수 있는 조건을 검토하기 위해 대기압 플라즈마(APP) 처리 효과에 대한 실험적 연구를 하였다. 대기압 화염 플라즈마(APFP) 처리의 경우 주어진 계면조건에서 최적의 처리횟수는 2회였다. APFP 처리 횟수가 증가함에 따라 직물의 열변형은 더욱 심하였다. APFP 처리 직물을 강화한 복합재료의 접착강도는 접착제를 한번 혹은 두번 도포한 계면에 대해 플라즈마를 처리하지 않은 경우에 비해 약 35% 증가하였다. 접착제를 중복 도포하였을 때, APFP 처리 직물 강화한 복합재료의 접착에너지는 약 4배 증가하였다. APFP 처리에 의한 폴리아미드 직물의 표면 개질이 다른 형태의 APP 처리방식과 비교했을 때, 경제적이고 빠르며 고무와의 접착강도를 개선시킬 수 있는 방법이라고 판단된다.

Key Words: 대기압 화염 플라즈마(atmospheric pressure flame plasma), 접착강도(adhesive strength), 직물(woven fabric), 접착 에너지(adhesive energy)

1. 서 론

최근 고분자 복합재료의 기계적 특성 향상에 대한 연구는 열적 표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리, 플라즈마 표면처리 등과 같은 방법들에 대해 많은 연구가 진행되어

왔다[1-5]. 대기압 플라즈마(APP, atmospheric pressure plasma) 방식들에 대해서는 DBD(dielectric barrier discharge)[6], 플라즈마 제트, 마이크로파 플라즈마 토치 등과 같은 대기압 플라즈마(APP, atmospheric pressure plasma) 방식들이 개발되었다. 이러한 플라즈마 처리효과는 표면을 거칠게 할 뿐만 아

* 영남대학교 기계공학부

**+ 영남대학교 기계공학부, 교신저자(E-mail:djlee@yu.ac.kr)

니라 다양한 종류의 화학적 활성 기능기를 형성하기 때문에 젖음성, 접착성, 염색성, 박막증착 그리고 유행방지 등의 분야의 응용을 위해 연구되고 있다[7-8]. 대기압 플라즈마를 이용한 접착 특성에 관한 연구를 살펴보면, Han[6] 등은 DBD 방식의 플라즈마를 이용한 PET 필름과 강 of 접착특성 향상에 관한 연구를 하였다. Maria[9] 등은 저압 플라즈마 처리가 황 가루 SBR의 표면에너지 및 접착력 향상에 적합함을 보였다. Klump[10] 등은 대기압 플라즈마 처리에 의한 PET 섬유의 표면 개질이 고무와 PET 보강재의 접착강도 개선에 적합하며 기술적 적용이 가능함을 제안하였다. 또한 Lee[11] 등은 대기압 Ar/O₂ 플라즈마를 이용 자동차용 냉연강판의 표면 특성 평가 및 접착력 향상에 관한 연구를 하였으며, Lee[12] 등은 알루미늄에 DC 플라즈마 처리를 통한 전단강도 및 T-peel 강도가 크게 증가함을 보였다.

본 연구에서는 3가지 종류의 대기압 플라즈마 즉, 화염(flame) 플라즈마, 이온(ion) 플라즈마, 글로우(glow) 플라즈마 처리에 의한 폴리아미드 직물의 표면 개질이 직물과 NBR (acrylonitrile butadiene rubber)의 접착특성에 미치는 영향을 분석하고자 한다. 직물 강화고무는 타이어나 벨트, 다이아프램 등에 적용이 되며 직물과 고무의 접착특성이 매우 중요한 요소가 된다. 3가지의 대기압 플라즈마 중 특히 대기압 화염 플라즈마(APFP, atmospheric pressure flame plasma) 처리에 대해 최적의 물성을 보이는 조건을 결정하고, 이 결과를 다른 플라즈마 처리 방식과 비교한다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험재료

실험에 사용된 고무는 Table 1과 같이 카본블랙(N774)과 가루제 등이 포함된 합성고무의 일종인 NBR이고 인장강도와 신장률, 그리고 경도는 12.26MPa, 520%, 51Hs이었다. NBR은 니트릴 고무라고 불리고, 아크릴로니트릴과 브타디엔의 공중합물로 내유성 및 내마모성이 뛰어나다. 강화 직물은 Fig. 1과 같이 효성(주)의 NN-100으로 사이징 처리가 되지 않은 것을 사용하였으며 인장강도, 신장률 그리고 데니어는 141kg, 21.8%, 840이었다. 모델명의 NN은 경사와 위사가 모두 폴리아미드로 구성된 것을 의미한다. NN은 항장력 및 탄성이 우수하며, 고무 복합재료의 특성을 잘 발휘할 수 있도록 유연성, 내굴곡성, 박리 저항력이 큰 것이 특징이다. 강화 직물의 표면 접착처리를 위해 한국 LORD사의 접착제인 썸록 402(이하 402)를 사용하였다. 처리 방법은 접착제 1에 톨루엔 1의 비율로 희석하여 직물 표면을 도포하였고, 실온에서 건조시켰다. 접착제 처리는 3가지로 구분하였다. 'NC'는 402 접착제를 도포하지 않은 직물을 의미하고, 'C'는 402를 1회 도포 처리한 것이고, 'CC'는 'C' 처리를 반복한 것을 의미한다. 이는 접착처리 유무 및 접착처리 횟수에 따른 접착

특성을 파악하기 위한 것이다. 또한 강화 직물을 플라즈마 처리한 경우와 처리하지 않은 경우로 구분하여 비교하였으며, 처리 조건을 동일하게 유지하면서 최적의 물성을 나타내는 플라즈마 처리 횟수에 대해서도 검토하였다. 접착특성 시험용 시험편 제작을 위해 혼합된 고무와 강화 직물을 시편 금형에 넣고 80톤 압축프레스를 사용하여 압축성형 하였다. 성형 중의 압력은 14MPa, 온도는 160℃, 시간은 6분이었다.

Table 1 Formulation of rubber matrix

	Ingredients	Amount(phr*)
Rubber(Polymer)	DN-402	100.0
Zinc oxide	←	5.0
Stearic acid	←	1.0
Carbon black	N774(SRF)	45.0
Filler	Clay(BKS)	25.0
Processing oil	Diocetyl Phthalate	5.0
Antioxidants	Kumanox 3C	3.0
	Kumanox RD	1.5
	Sunplax 682	2.0
Accelerators	Oricell TT	1.2
	Vanax NS	2.0
Curing agent	Sulfur	0.8
	Sum.	191.5

*phr: part per hundred grams of rubber

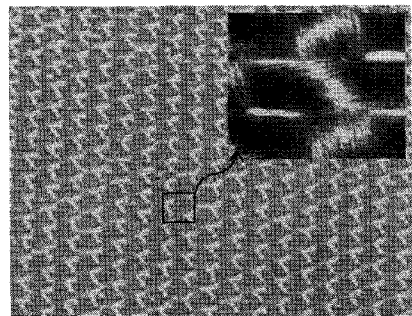
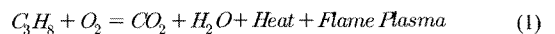


Fig. 1 A surface of NN-100 fabric.

2.2 플라즈마 처리

(1) 화염(flame) 플라즈마 처리는 API(주)의 Super Flame (100)[®]을 사용하였으며, 연소가스의 연소반응과 피착재 표면처리 조건은 다음과 같이 하였다.



C₃H₈(4 ℓ/min.)과 압축공기(100 ℓ/min.)의 혼합 비율은 1:25로 유지한다. 처리조건은 이전의 연구결과[13]를 바탕으로 버너 포트로부터 피착제인 직물까지의 거리는 40mm, 버너 포트의 이동속도는 50m/min.으로 하였다. 또한 처리횟수는 왕복 1회, 2회, 4회 그리고 6회로 구분하였다.

- (2) 이온(ion) 플라즈마 처리는 토치와 피착재의 적정 거리인 10mm를 유지하며, 처리속도를 10m/min.와 5m/min. 2가지로 구분하였다. 이온 플라즈마는 압축공기와 같이 토치를 통해 분사되므로 피착재를 고정할 필요가 있다.
- (3) Ar과 O₂를 원료로 하는 글로우(glow) 플라즈마 처리는 적정 처리속도인 10m/min.를 유지하면서 출력을 0.5kW와 1kW 2가지로 구분하였다.

2.3 접착실험 방법

접착특성시험(KS M 6787)의 시험편 크기는 폭이 30mm이고 길이는 110mm, 직물과 고무가 포함된 두께는 3mm이었다. 접착 시험은 직물과 고무가 T-형의 180°를 유지하면서 박리를 하였으며, 실험 범위는 박리된 직물의 길이(l)가 60mm가 될 때까지 실시하였다. 실험에 사용된 시험기는 Shimadzu사의 Autograph (Model AG-5000E)이며, 실온(22±2℃)에서 분당 50mm의 속도로 시험기로부터 매 0.04mm 변위 당 하중 값을 얻는다. 실험의 시료는 시편 4개 이상을 사용하였으며, 얻어진 결과는 이들을 산술평균 하였다. 또한 화학 플라즈마 처리 후 직물의 표면과 접착실험 후 박리된 표면을 비교 관찰하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 하중-변위 그래프

Fig. 2는 APFP 처리를 하지 않은 직물이 강화된 시편의 접착실험으로부터 얻은 하중-변위 그래프를 보여준다. 강화 직물의 접착 조건에 따라 다른 경향을 보이는데, 'NC'의 경우는 변위의 증가에 따라 일정한 하중 값을 보였다. 'C'와 'CC'는 (a)부 같이 변위의 증가에 따라 하중이 크게 증가하며, (b)부의 최대 하중 점을 지나면 하중이 다시 감소하고 (c)부분과 같이 안정된 거동을 보인다. 최대 하중 점(b)에서 고무와 강화직물의 박리가 일어나며 박리가 일어난 직후부터 하중이 감소한다. 이후 변위의 증가에 따라 Fig. 4(a)와 같이 연속적인 박리가 일어나면서 안정된 거동을 보인다. Fig. 3은 APFP 처리를 왕복 2회 한 직물이 강화된 시편의 접착실험으로부터 얻은 하중-변위 그래프를 보여준다. 강화 직물을 APFP 처리한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 3가지 접착 조건에서 모두 높은 하중 값을 보였고, 직물의 박리길이 (l=60)를 기준으로 한 변위의 크기도 더 길게 나타났다. 이는 APFP 처리에 따른 직물표면의 세정효과와 에칭효과 때문인 것으로 보인다. 특히 APFP 처리 'CC'의 경우는 Fig. 4(b)와 같이 직물과 고무의 경계면에서 박리가 일어나는 것이 아니고 고무 층에서 균열이 생성되고 성장해 나가기 때문이다. 이는 APFP 처리로 직물과 고무의 계면 접착강도가 고무의 인열강도 보다 크기 때문에 계면에서 박리가 일어나지 않는 것으로 보인다.

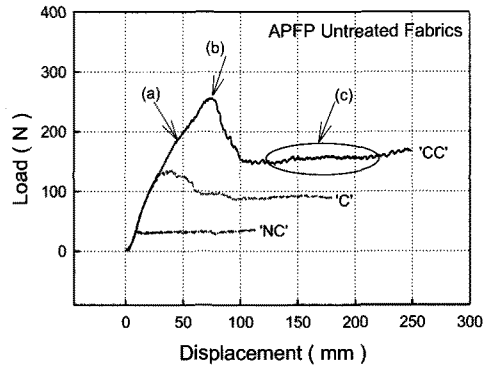


Fig. 2 Load-displacement curves of the APFP untreated fabric reinforced rubber.

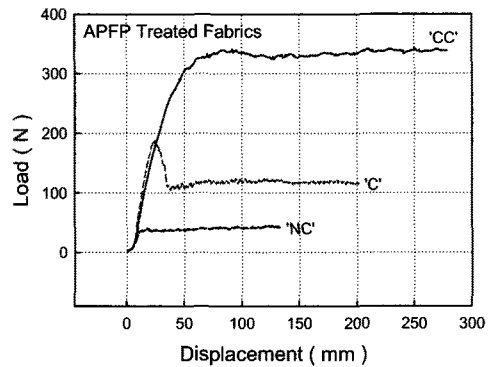


Fig. 3 Load-displacement curves of the APFP treated fabric reinforced rubber.

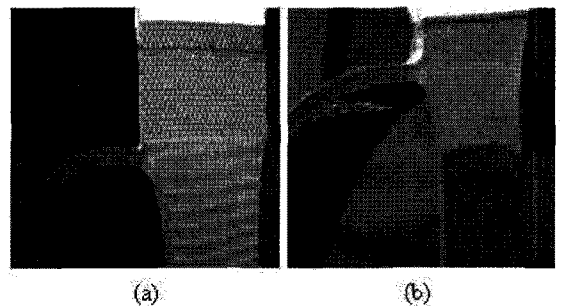


Fig. 4 Photographs of the specimen with APFP untreated fabric(a) and APFP treated fabric(b).

3.2 APFP 처리 횟수와 접착특성

강화 직물과 고무의 접착강도(T_a)는 하중-변위 곡선에서의 최대하중(F , kN) 값을 시편의 폭(b , m)으로 나누어 계산한다.[14]

$$T_a = \frac{F}{b} \tag{2}$$

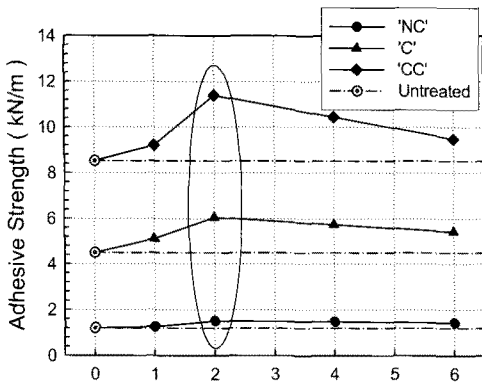


Fig. 5 Effect of number of APFP treatment on the adhesive strength.

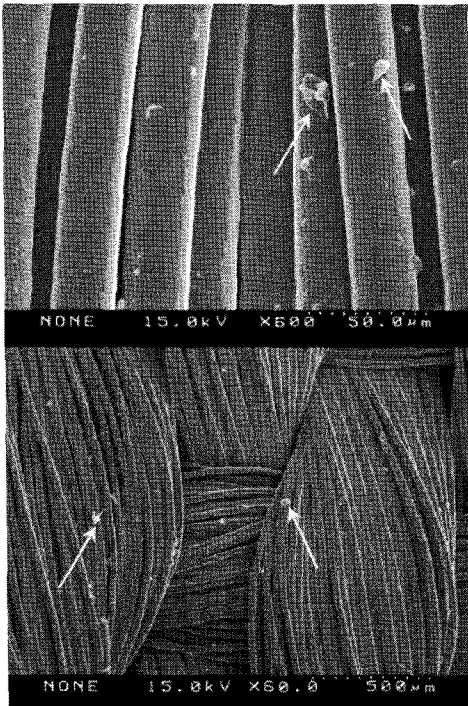


Fig. 6 SEM photographs of plasma untreated fabric.

Fig. 5는 APFP 처리 횟수와 접착강도 관계를 나타냈다. 처리 횟수는 직물 표면을 버너 포트가 몇 번 왕복했는가를 나타낸다. 'NC'의 경우 매우 낮은 값으로 처리 횟수에 큰 차이를 보이지 않았다. 반면에 'C'와 'CC'의 경우는 처리 횟수에 따라 다른 경향을 보였다. 처리 횟수가 2일 때가 가장 큰 값을 보였으며, 처리 횟수의 증가에 따라 접착강도가 감소하는 경향을 보였다. 이는 화염 플라즈마의 고온특성에 기인한다고 본다. 화염 플라즈마의 2차 영역(secondary zone)[13]은 완전연소에 의한 고온(약 1000℃) 영역으로 처리속도가 늦을

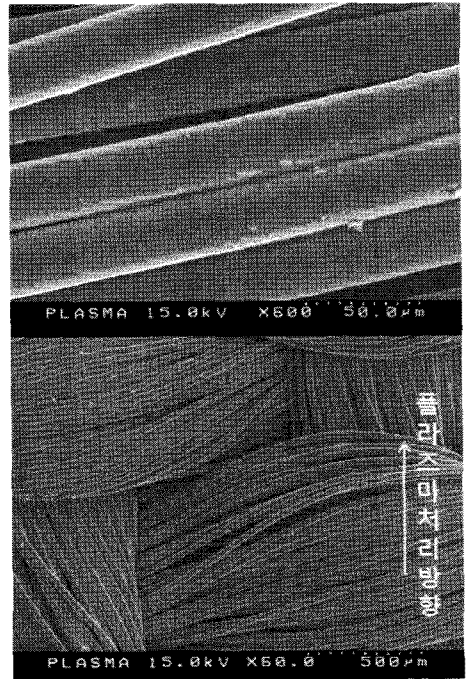


Fig. 7 SEM photographs of APFP 2 times treated fabric.

경우는 직물 표면에 열 영향이 크게 작용하는 것으로 판단된다. 따라서 처리속도는 50m/min 정도를 유지 하는 것이 유리할 것으로 보인다. APFP 처리 후 피착제인 직물의 변형이 일어나며, APFP 처리 횟수가 증가할수록 변형의 정도가 심하였다. 본 실험에서는 2회 처리한 것이 가장 좋은 결과를 얻었으며 APFP 처리 후 'NC'의 경우는 20%, 'C'와 'CC'의 경우는 35%의 접착강도가 증가하였다.

Fig. 6은 APFP 처리를 하지 않은 직물의 전자현미경 사진으로 화살표(↗) 표시부와 같이 이물질 등이 다수 부착된 것을 알 수 있으며, 그에 비해 Fig. 7은 APFP 처리를 2회 실시한 경우로 표면이 비교적 깨끗하게 세정되어 있음을 알 수 있다. Fig. 8은 APFP 처리를 6회 실시한 경우로 지속적인 열의 영향으로 화살표(↗) 표시부와 같이 일부 섬유적 절단과 섬유끼리의 접합 상태를 볼 수 있다. 하지만 일부 섬유의 절단 및 접합 등에도 불구하고 처리하지 않은 경우보다 높은 접착강도를 보였다.

직물이 강화된 고무 복합재료의 접착에너지는 하중-변위 그래프의 아래 부분 면적에 해당되므로 이를 적분하여 접착 에너지를 구하였다. Fig. 9는 APFP 처리(2회) 유무 및 직물 접착조건에 따른 접착에너지 값을 나타냈다. 계산에 사용된 변위는 박리된 직물의 길이가 60mm 일 때를 기준으로 하여 계산하였다. 접착조건이 'NC'→'C'→'CC' 즉, 우수한 계면일수록 높은 접착에너지 값을 보였고, APFP 처리의 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 크게 높은 값을 보였다. 특히 'C'는

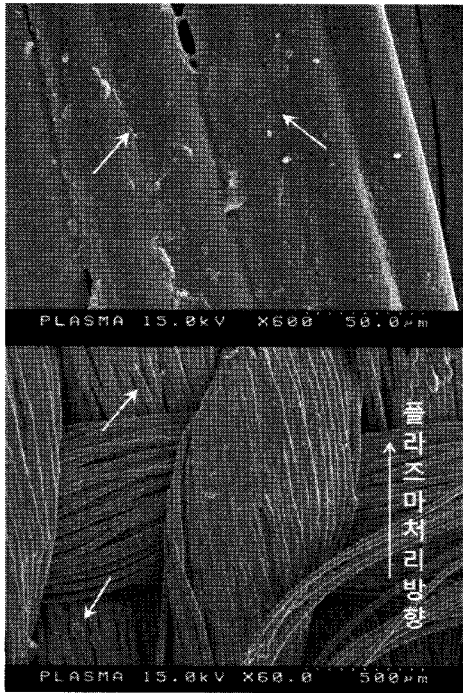


Fig. 8 SEM photographs of APFP 6 times treated fabric.

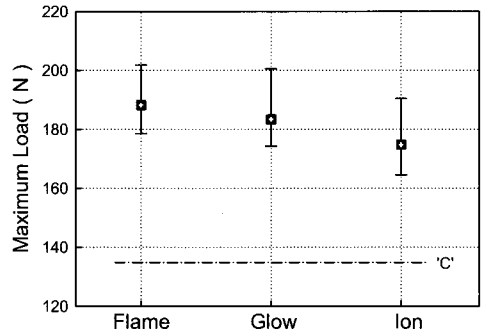


Fig. 10 Effects of various APP treatments on the maximum load with the bonding condition 'C'.

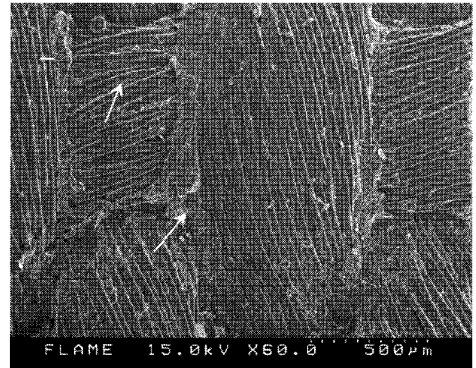


Fig. 11 SEM photograph of APFP 2 times treated fabric after adhesion test.

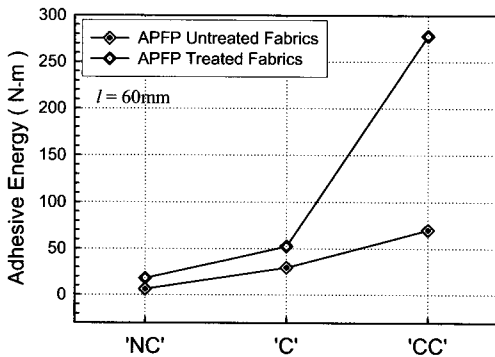


Fig. 9 Effects of APFP treatment and bonding condition on the adhesive energy.

1.8배, 'CC'의 경우는 4.0배 크게 나타났다. 이것은 직물의 박리 길이가 동일하다 할지라도 접착 조건이 우수하거나 APFP 처리한 시편의 경우 계면에서 박리가 지연되어 나타난다. 따라서 박리의 지연으로 인해서 이미 박리된 고무의 변형이 증가되기 때문에 결국 접착에너지가 증가하게 된다.

3.3 대기압 플라즈마 종류별 특성 비교

대기압 플라즈마는 사용하는 열원이나 원리에 따라 다양한 종류가 있다. 본 논문에서는 앞 절에서 언급한 화염 플라즈마

(APFP) 외에도 이온(ion) 플라즈마와 글로우(glow) 플라즈마를 이용한 접착시험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 비교하여 나타냈다. APFP는 최적의 조건을 보인 2회 처리 시의 값을 나타냈다. 이온 플라즈마는 피착제와 토치의 거리를 10mm로 고정하고 처리속도를 2가지로 구분하였고, 글로우 플라즈마는 처리속도를 10m/min.으로 고정하고 출력 크기를 2가지 실시하였으며, 그림에 나타난 결과는 각각 2가지 값을 평균하여 나타냈다. 플라즈마를 처리 하지 않은 경우('C')에 비해서 플라즈마를 처리 한 경우가 모두 크게 높은 값을 보였으며 APFP의 경우가 가장 높은 결과를 나타냈다. 글로우 플라즈마 처리한 경우는 APFP 처리의 97% 수준으로 비슷한 결과를 보였고, 이온 플라즈마 처리는 APFP 처리의 92% 수준을 보였다. 이러한 각 플라즈마 처리 방식으로 접착실험 한 후, 직물 표면을 비교하였다. Fig. 11은 APFP 처리 시편면의 직물표면에 대한 사진으로 화살표(↖) 부분과 같이 경사 및 위사 섬유에 고무가 많이 부착되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 섬유 다발 속 및 경사와 위사가 교차하는 조직점에도 고무가 다량 침투되어 있는 것을 확인할 수 있다. 그에 비해 글로우 플라즈마 처리(Fig. 12)한 경우는 고무의 부착이나 침투가 APFP 처리한 경우 보다 적고, 이온 플라즈마 처리(Fig. 13)한 경우는 더욱 적게 나타났다.

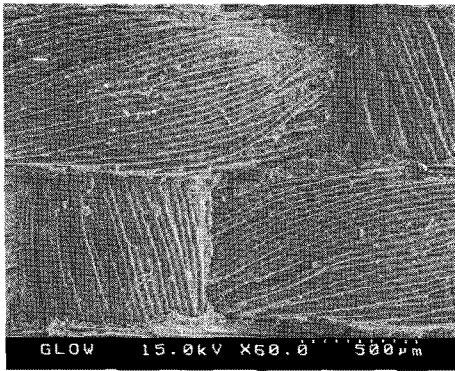


Fig. 12 SEM photograph of glow plasma treated fabric after adhesion test.

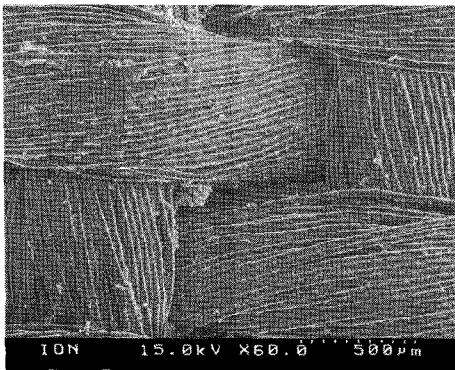


Fig. 13 SEM photograph of ion plasma treated fabric after adhesion test.

APFP 처리의 경우 열 영향이 다른 방식에 비해 크기 때문에 정확한 처리 조건의 설정이 필요하다. 하지만 처리 폭이 넓고 빠르며 다른 방식에 비해 비용이 적게 들기 때문에 경제적인 표면 처리방법이라 할 수 있다. 대략적으로 APFP 장비 가격에 비해 이온 플라즈마 장비는 약 2.5배, 글로우 플라즈마 장비는 약 10배 정도 소요된다.

4. 결론

대기압 플라즈마 처리 폴리아미드 직물을 강화한 고무 복합재료의 접착 특성에 대한 실험적 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 대기압 화염 플라즈마(APFP)의 처리 횟수에 대한 연구에서 2회의 경우가 가장 우수한 결과를 보였고, 처리 횟수가 증가할수록 열에 의한 피착재의 변형이 발생하였다.
- 2) APFP 처리 후 접착강도는 'NC'의 경우 각각 20%, 'C'와 'CC'의 경우는 35% 접착강도가 증가하였고, 'CC'의 경우는 접착강도가 고무의 인열강도보다 크므로 경계면이 아닌

고무 층에서 균열이 생성되고 성장하였다.

- 3) APFP 처리 후 접착에너지는 'C'는 1.8배, 'CC'의 경우는 4.0배 크게 나타났다.
- 4) 다양한 종류의 대기압 플라즈마 처리 방식의 비교에 있어서, APFP 처리의 경우가 다른 방식에 비해 유사한 수준의 물성을 발휘하면서 경제적인 표면 처리방식이라 판단된다.

후 기

본 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제권 선도산업 인재양성사업 결과물이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Kim J.S., Kim Y.K. and Lee K.H., "Effects of Atmospheric Plasma Treatment on the Interfacial Characteristics of Ethylene-Vinyl acetate/Polyurethane Composites," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 271, 2004, pp. 187-191.
- 2) Park S.J. and Kim J.S., "Modifications Produced by Electrochemical Treatment on Carbon Blacks: Microstructures and Mechanical Interfacial Properties," *Carbon*, Vol. 39, 2001, p. 2011.
- 3) Jia W. and Chen X., "Effect of Polymer Filler Interaction on PTC Behaviors of LDPE/EPDM Blends Filled with Carbon Black," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 66, 1997, p. 7885.
- 4) Xizo G.Z., "Effects of Solvents on the Surface Properties of Oxygen Plasma-Treated PE and PP Films," *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 11, 1997, p. 655.
- 5) Kanazawa S., Kogoma M. and Okazaki S., "Stable Glow Plasma at Atmospheric Pressure," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 21, 1998, p. 838.
- 6) Han M.H., Jegal J.P., Park K.W., Choi J.H., Baik H.K., Noh J.H., Song K.M. and Lim Y.S., "Surface Modification for Adhesion Enhancement of PET-Laminated Steel Using Atmospheric Pressure Plasma," *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, 2007, pp. 4948-4952.
- 7) Asad S.S., Tendo C., Dublanche-Tixier C., Tristant P., Boisse-Laporte C., Leroy O. and Leprince P., "Effect of Atmospheric Microwave Plasma Treatment on Organic Lubricant on a Metallic Surface," *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203, 2009, p. 1790.
- 8) Krump H., Hudec I., Jasso M., Dayss E. and Luyt A.S., "Physical - Morphological and Chemical Changes Leading

- to an Increase in Adhesion between Plasma Treated Polyester Fibres and a Rubber Matrix,” *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 252, 2006, pp. 4264-4278.
- 9) Maria D.R. and Jose M.M., “Surface Modifications of Vulcanized SBR Rubber by Treatment with Atmosphere Pressure Plasma Torch,” *Int J. Adhes. & Adhes.*, Vol. 26, 2006, pp. 345-354.
- 10) Krump H., Simor M., Hudec I., Jassoas M. and Luyt A.S., “Adhesion Strength Study between Plasma Treated Polyester Fibers and a Rubber Matrix,” *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 240, 2005, pp. 268-274.
- 11) 이찬주, 이상근, 박근환, 김병민, “대기압 Ar/O₂ 플라즈마 표면처리된 자동차용 냉연강판의 표면특성 및 접착특성 평가,” *대한기계학회논문집(A)*, Vol. 32, No. 4, 2008, pp. 354-361.
- 12) 이경엽, 양준호, 최낙삼, “플라즈마를 적용한 알루미늄의 표면처리가 알루미늄/CFRP 복합재의 접합강도에 미치는 영향,” *대한기계학회논문집(A)*, Vol. 25, No. 12, 2001, pp. 1981-1987.
- 13) 류상렬, 이동주, “대기압 화염 플라즈마 처리가 강판의 표면 및 고무와의 접착특성에 미치는 영향,” *한국복합재료 학회지*, Vol. 23, No. 5, 2010, pp. 1-7.
- 14) KS M 6787:2009 가류고무의 접착 시험 방법.