

## 플라즈마 처리에 의한 신발용 고무부품의 접착특성 연구

정부영<sup>1</sup> · 천정미<sup>1</sup> · 이상진<sup>2</sup> · 문진복<sup>3</sup> · 천제환<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>한국신발피혁연구원 고분자표면연구실, <sup>2</sup>한국섬유기계연구원 탄소섬유팀, <sup>3</sup>경남정보대학 신발패션산업과  
(2013년 6월 3일 접수, 2013년 9월 9일 수정, 2013년 9월 9일 채택)

### A Study on Adhesion Characteristics for Rubber Parts of Footwear Containing Plasma Treatment

Booyoung Jeong<sup>1</sup>, Jungmi Cheon<sup>1</sup>, Sangjin Lee<sup>2</sup>, Jinbok Moon<sup>3</sup>, and Jaehwan Chun<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

<sup>2</sup>Korea Textile Machinery Research Institute, Gyeongbuk 712-210, Korea

<sup>3</sup>Department of Footwear Fashion Industry, KyungNam College University of Information & Technology, Busan 617-701, Korea

(Received June 3, 2013; Revised September 9, 2013; Accepted September 9, 2013)

**요약:** 본 연구에서는 신발에 사용되는 고무부품의 접착에 있어서 버핑 및 용매 세척 등의 표면처리 공정을 대체하기 위하여, 플라즈마 처리를 통한 표면 및 접착특성을 알아보았다. 플라즈마 처리 시 분사노즐과 고무 시편과의 거리가 감소할수록 접촉각은 감소하였으며, 플라즈마 처리속도가 증가함에 따라 접촉각은 증가하였다. 고무 시편의 표면조도 측정결과 플라즈마 처리 후 Ra 값은 20%, Rz 값은 16%가 증가하는 결과를 나타내었다. 플라즈마 발생 노즐과 고무시편과의 거리가 증가함에 따라 접착력은 감소하고, 플라즈마 처리속도가 증가함에 따라 접착력은 감소하였다.

**Abstract:** In this study, we studied surface and adhesion properties with plasma treatment for substitution of buffing and solvent-cleaning in footwear adhesion process. The distance between nozzle and rubber parts was decreased with decreasing the contact angle. And when a speed of plasma treatment increased, the contact angle increased. The result of surface roughness, Ra and Rz increased in 20% and 16% after the plasma treatment. The distance of between nozzle and rubber parts was decreased with decreasing the peel strength. And the speed of plasma treatment was increased with decreasing the peel strength.

**Keywords:** plasma treatment, footwear, rubber, adhesion

### 1. 서 론

일반적으로 낮은 표면에너지를 갖는 고분자 물질의 성형물은 표면에너지가 낮고 성형물의 표면에 이형제, 가소제, 저분자량의 폴리머 및 저분자량의 첨가제와 같은 유기화합물이 존재하기 때문에 화학적·물리적 처리를 하지 않고는 접착이 불가능하다[1-3].

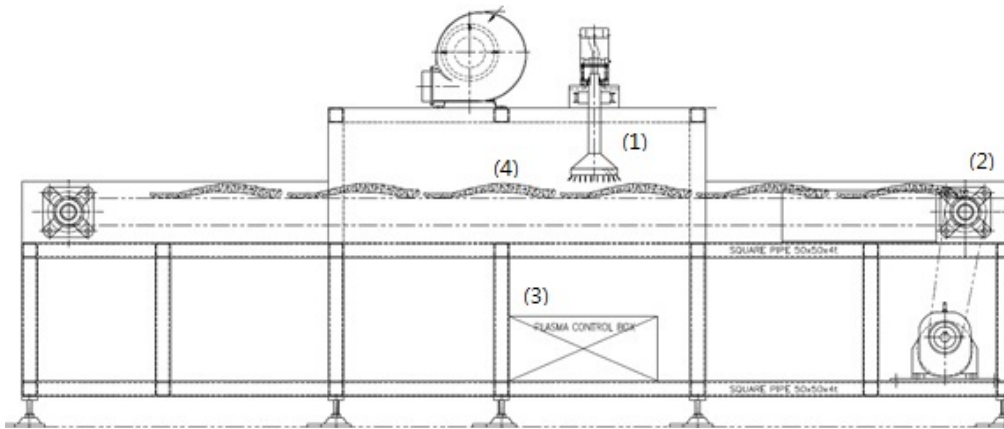
따라서 접착제를 사용한 접착에서 원하는 접착력을 얻기 위해서는 성형물의 표면에 존재하는 이물질들을 제거 하는 것과 동시에 접착제와의 결합을 유도하기 위하여

피착체 표면의 극성을 향상시키거나, 기계적 맞물림을 위하여 표면을 물리적으로 손상시켜야 할 필요가 있다 [3].

이러한 표면처리의 방법은 세척(cleaning), 버핑(buffing), 화학적 약품처리, 자외선 조사, 코로나 처리 및 플라즈마 처리 등 매우 다양하며, 접착에 요구되는 여러 특성 및 피착체의 종류에 따라 가장 알맞은 방법을 선별하여 사용할 수 있다[4-11].

최근에는 유기용매 등을 사용하지 않으며 연속공정이 가능하고 환경오염이 적어 작업환경을 크게 개선할 수 있는 플라즈마 처리 방법에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있는 실정이다. 플라즈마 처리공정에서 일

<sup>†</sup>Corresponding author: Jaehwan Chun (jhchun@kiflt.re.kr)



**Figure 1.** Schematic diagram of equipment for plasma treatment; (1) nozzle, (2) conveyor, (3) power supply, and (4) sample.

**Table 1.** Condition of Plasma Treatment for Rubber Part

Treatment specimen	Conveyor speed (mm/s)	Distance between nozzle and rubber (mm)	Gas
Rubber 100 mm × 100 mm	23	20	Air
	47	30	
	70	50	

어나는 고분자재료의 표면개질은 플라즈마 상태인 활성종이 고분자재료의 표면과 반응하게 되고 이에 따라 새로운 관능기가 고분자재료 표면에 생성되어 피착체의 접착력을 향상시킨다고 알려져 있다. 특히 비극성 고분자재료에 플라즈마를 처리하여 표면 자유에너지를 높이고 표면의 거칠기를 증가시킬 수 있다는 많은 연구결과들이 보고되고 있다[3,12-16].

신발 부품에 사용되는 고분자 물질의 경우 성형과정에서 각종 화학약품이 배합되고, 또한 가공을 용이하게 하기 위하여 오일, 이형제 등과 같은 저분자 물질이 다량 포함되어 있어 성형물에 가해지는 작은 에너지 변화에도 쉽게 성형물 표면으로 이행되어 접착을 방해하고 있다. 신발에 사용되는 고무 부품의 경우 이형제 제거 및 접착강도를 향상시키기 위하여 피착체 표면을 연마 즉, 버핑 공정을 택하고 있다. 그러나 버핑 공정은 다량의 분진가루를 배출함으로써 환경오염 및 작업환경을 저해하며, 전량 수작업으로 이루어짐으로써 작업인력 집중 및 안전사고의 원인이 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 신발에 사용되는 고무부품에 버핑처리를 하지 않고 접착력을 향상시키기 위해, 대기압 연속 이송형 플라즈마 반응장치를 설계 및 제작하여 피착체 표면을 플라즈마 처리하여 접촉각, SEM 및 표면 조도 측정을 통하여 피착체의 표면특성을 알아보고 접착강도를 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험장치 및 시약

본 연구에서 사용된 플라즈마 처리 장치는 Figure 1에서 보여주는 형태의 플라즈마 발생기로 컨베이어 이송장치를 통해 연속공정이 가능하고, 로터리 방식의 노즐을 사용하여 플라즈마 처리면적 및 처리밀도를 향상시켰으며, 노즐이 상·하·좌·우로 이동이 가능하여 피착체와의 간격조절이 용이하도록 제작하였다. 또한 출력전압 35~50 kV, 방전면적 150 mm, 방전두께 4 mm가 되도록 제작하였다.

시편으로 사용된 고무는 ORS-017 배합을 사용하고, 접착강도 평가를 위한 프라이머는 HENKEL에서 판매되고 있는 PR-505를 사용하였으며, 접착제는 HENKEL사에서 생산되는 신발용 수성 접착제 W-01에 수성 경화제 ARF-40을 5 wt% 첨가하여 사용하였다.

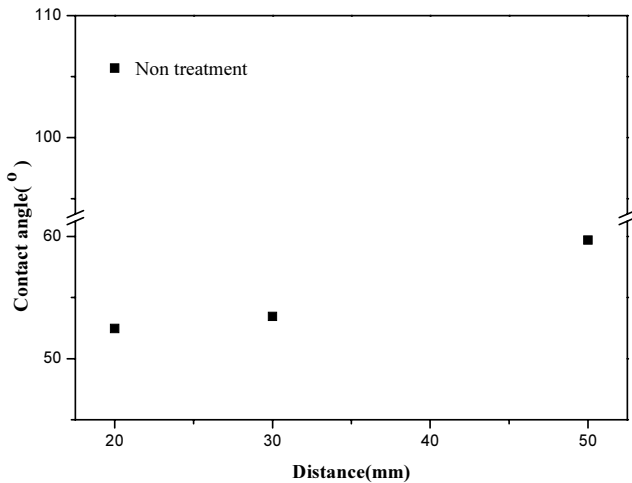
### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 플라즈마 처리

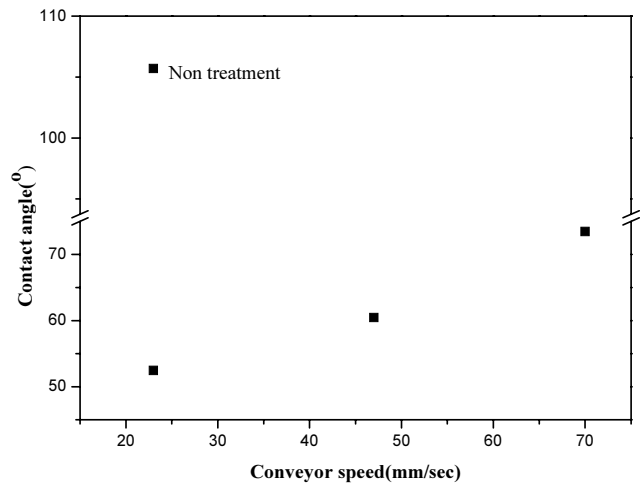
플라즈마 발생장치에 처리하고자 하는 고무 시편을 100 × 100 mm로 재단하여 컨베이어에 놓고 플라즈마를 처리하였다. 이때 가스는 공기를 사용하고 컨베이어 이송속도는 23 mm/s, 47 mm/s, 70 mm/s로 하였으며, 플라즈마 노즐과 고무 시편과의 거리도 각각 20 mm, 30 mm, 50 mm로 변화시켜 플라즈마를 처리하였다.

**Table 2.** Contact Angle of Rubber Part with Plasma Treatment

No.	Distance between nozzle and rubber (mm)	Conveyor speed (mm/s)	Contact angle (°)	
			0 h	8 h
Non treatment	-	-	105.7	-
1	20	23	52.46	56.88
2	30	23	53.46	61.06
3	50	23	59.7	62.98
4	20	47	60.48	63.12
5	20	70	73.46	75.55



(a)



(b)

**Figure 2.** Contact angle of rubber part with plasma treatment; (a) Contact angle of distance between nozzle and rubber, (b) Contact angle of conveyor speed.

**2.2.2. 플라즈마 처리된 시편의 표면특성**

플라즈마가 처리된 고무 시편의 표면특성을 알아보기 위하여 접촉각 측정, SEM 관찰, 표면조도 측정을 실시하였다.

접촉각 측정은 KRUSS사의 DSA-100모델을 사용하였으며, 탈이온수를 사용하여 사용량은 3  $\mu$ L로 하고 25°C, 습도 35%에서 10회 측정하여 평균을 결과 값으로 하였다. 또한 플라즈마 처리효과의 지속여부를 확인하기 위하여 플라즈마 처리 8 h 후의 접촉각을 측정하여 비교하였다. 고무시편의 표면관찰을 위한 SEM 측정은 JEOL사의 전계방사형 전자현미경 모델 JSM-6710F를 사용하였으며, 배율은  $\times 500$  및  $\times 2,000$ 으로 하였다.

또한 플라즈마 처리에 따른 고무시편의 표면조도는 Mitutoyo SurfTest사의 SJ-301 조도기를 사용하였으며, 탐침의 측정속도는 0.5 mm/s, 거리는 4 mm로 하였다. 표면조도 측정을 위한 시편은 플라즈마가 처리되지 않은 고무시편과 노즐거리 30 mm, 컨베이어 속도 23 mm/s로 처리된 시편을 사용하였다.

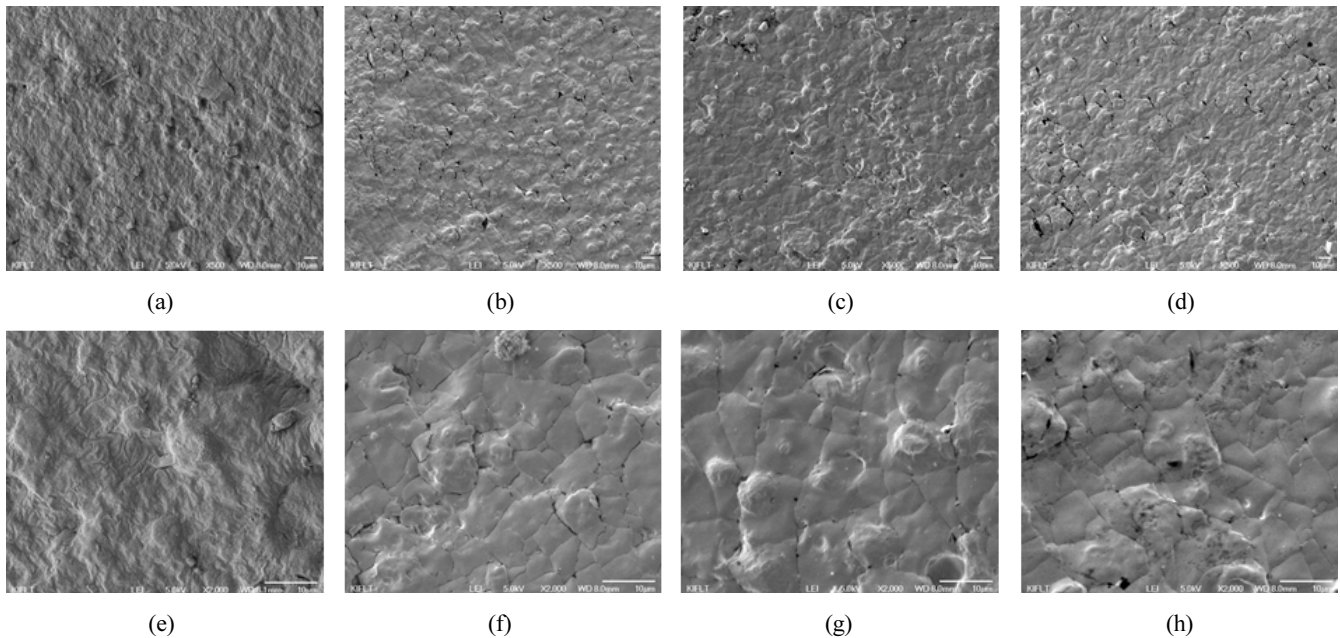
**2.3. 접착특성 평가**

플라즈마 처리된 고무 부품의 접착력을 평가하기 위하여 고무 시편을 서로 접착하였다. 고무 시편의 규격은 20  $\times$  100 mm로 하였으며 고무의 접착면에 고무용 프라이머인 PR-505를 1회 도포하고 60°C에서 5 min간 건조시켰다. 프라이머가 처리된 고무 시편에 신발용 수성 접착제인 W-01을 도포하여 60°C에서 5 min간 건조한 후 피착체를 서로 붙이고 hand roller를 사용하여 약 3~4 kgf의 하중을 가하여 양면 2회 압착하여 접착하였다. 접착 후 실온에서 24 h 방치 후 만능인장 시험기(PME Korea, DTU-900HMA)를 사용하여 인장속도 200 mm/min로 180° 박리강도를 측정하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 플라즈마 처리된 시편의 표면특성 분석**

플라즈마가 처리된 고무 시편의 표면특성을 알아보기 위한 접촉각 측정 결과를 Table 2 및 Figure 2에 나타내었다. Figure 2의 (a)에서 보는 바와 같이 플라즈마



**Figure 3.** SEM image of rubber part with plasma treatment; (a)  $\times 500$ , Non treatment (b)  $\times 500$ , 50 mm, (c)  $\times 500$ , 30 mm, (d)  $\times 500$ , 20 mm, (e)  $\times 2,000$ , Non treatment (f)  $\times 2,000$ , 50 mm, (g)  $\times 2,000$ , 30 mm, and (h)  $\times 2,000$ , 20 mm.

**Table 3.** Surface Roughness of Rubber Part with Plasma Treatment at 20 mm and 23 mm/s

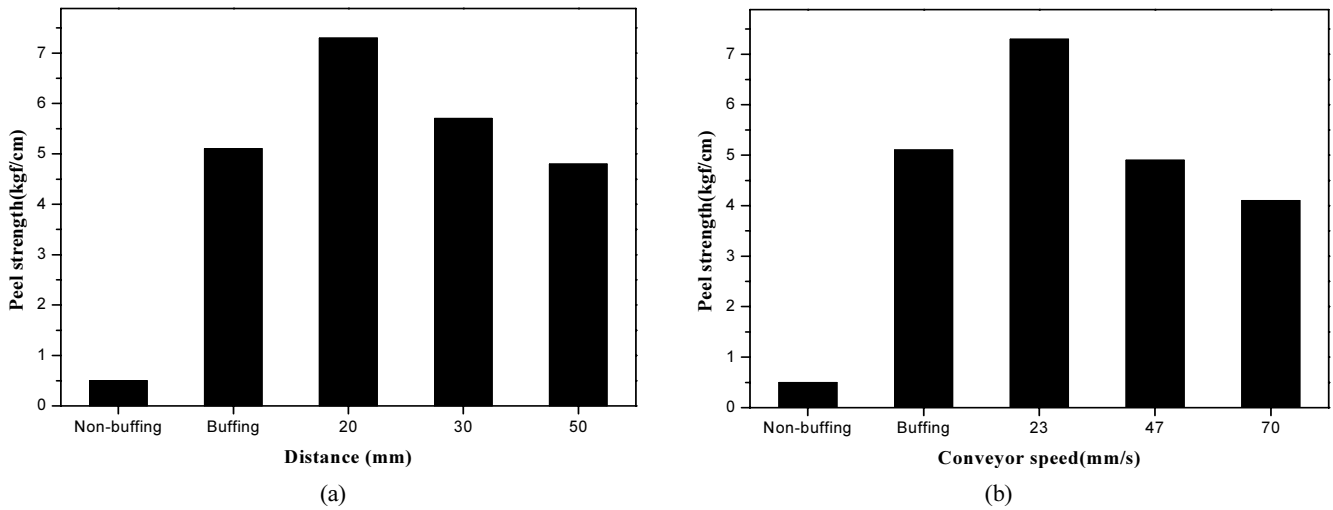
No.	Non treatment ( $\mu\text{m}$ )		Plasma treatment ( $\mu\text{m}$ )	
	Ra	Rz	Ra	Rz
1	0.97	5.87	1.04	7.28
2	0.91	5.30	1.19	5.17
3	0.99	5.20	1.45	7.75
4	1.39	6.17	1.19	6.76
5	0.98	6.49	1.36	6.85
Average	1.05	5.81	1.25	6.76

분사 노즐과 고무 시편과의 거리가 증가할수록 접촉각도 증가하였으며, (b)에서는 플라즈마 처리속도가 증가함에 따라 접촉각이 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 플라즈마가 방전되어 고무시편으로 분사됨에 있어 처리 밀도가 존재함을 의미하며, 플라즈마의 처리시간이 플라즈마 처리 밀도를 증가시킴을 알 수 있다. 그러나 일정시간 이상 플라즈마를 처리할 경우 피착체 표면에 물리적 손상이 있을 수 있다. 또한 플라즈마 처리 후 8 h이 경과한 뒤 측정된 접촉각은 2~8% 정도 증가한 것으로 나타났으며, 이로 미루어 볼 때 플라즈마 처리 효과가 일정시간 이상 지속되는 것을 확인하였다. 이는 플라즈마 발생장치를 생산 공정에 적용할 때, 공정순서를 결정하는 중요한 인자가 될 수 있다.

플라즈마 처리된 고무시편의 SEM 측정 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3의 (a), (b), (c), (d)는 각각 플라즈마 분사 노즐과 고무 시편과의 거리에 따라

무처리, 50 mm, 30 mm, 20 mm의 순서로 나타낸 50배율의 SEM 사진이며, (e), (f), (g), (h)는 이를 2,000배로 확대하여 나타낸 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 플라즈마를 처리하지 않은 고무 시편에 비해 플라즈마를 처리한 경우 고무 시편의 표면이 거칠어진 것을 확인할 수 있으며, 처리 속도가 감소하여 플라즈마의 처리 밀도가 증가할수록 표면이 더욱 거칠어진 것을 볼 수 있다. 이는 플라즈마가 고무 시편 표면에서 반응을 일으켜 관능기가 형성되는 것과는 별도로 물리적인 표면처리효과가 일어난다는 것을 확인시켜 준다.

플라즈마 처리가 고무시편 표면에 미친 물리적인 영향을 알아보기 위하여 표면조도 측정을 실시하고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 Ra는 중심선 평균값(roughness average)으로 기준길이 내의 거칠기 평균값을 나타내며 각 산과 골의 높이를 Y라 할 때 식 (1)로 계산될 수 있다. Rz는 10점 평균 거칠기(ten point height)



**Figure 4.** Peel strength of rubber part with plasma treatment; (a) Containing distance between nozzle and rubber, (b) Containing conveyor speed.

로 거칠기 단면 곡선에서 기준길이 만큼 채취하여 단면 곡선은 평균선과 평행한 임의 기준선을 긋고 가장 높은 5개 산의 기준선으로부터 거리의 평균값과 가장 낮은 5개 골의 기준선으로부터의 거리의 평균값과의 차이로 나타내며 식 (2)로 계산된다. 여기서 산의 높은 부분은  $Yp$ 이고, 골의 낮은 부분은  $Yv$ 이다.

$$Ra = (Y1 + Y2 + Y3 + \dots + Yn)/n \quad (1)$$

$$Rz = ((Yp1 + Yp2 + Yp3 + Yp4 + Yp5) - (Yv1 + Yv2 + Yv3 + Yv4 + Yv5))/5 \quad (2)$$

Table 3에서 보는 바와 같이 플라즈마 처리 전과 후의  $Ra$  값은 약 20% 증가하였으며,  $Rz$  값은 약 16%가 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 앞선 언급한 SEM 측정 결과와 일치하는 것이며, 플라즈마 처리가 고무 표면의 거칠기를 증가시키는 것을 알 수 있었다.

### 3.2. 플라즈마 처리된 고무 시편의 접착특성 평가

플라즈마 처리된 고무시편의 접착력 평가하고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 플라즈마를 처리하지 않은 고무 시편은 버핑공정을 거친 시편과 버핑공정을 처리하지 않은 시편으로 나누어 접착하였으며, 각각 10개의 접착시편을 제작하여 접착 후 24 h 경과후의 상태 접착력을 평가하였다. Figure 4에서 나타난 바와 같이 아무런 표면처리를 하지 않은 시편은 접착이 되지 않았으며, 플라즈마 발생장치의 노즐과 고무시편과의 거리가 증가함에 따라 접착력은 감소하는 결과를 나타내었다. 또한 플라즈마 처리 시 conveyor 속도가 증가함에 따라 접착력은 감소하였다. 이는 앞에서 언급한 플라

즈마의 처리 밀도와 관계있는 것으로 판단되며, 표면 상태 분석 결과와 일치하는 경향을 나타내었다.

## 4. 결 론

신발에 사용되는 고무 부품의 접착력 및 작업환경 개선을 위해 플라즈마 발생장치를 제조하고 그 성능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 분사 노즐과 고무 시편과의 거리가 증가할수록 접착각도 증가하였으며, 플라즈마 처리속도가 증가함에 따라 접착각이 증가하는 것을 알 수 있었다.
- 2) 플라즈마 처리 후 8 h이 경과한 뒤 측정된 접착각은 2~8% 정도 증가한 것으로 나타났으며, 이로 미루어 볼 때 플라즈마 처리 효과가 일정시간 이상 지속되는 것을 확인하였다.
- 3) SEM 측정 결과 플라즈마를 처리한 고무 시편은 플라즈마를 처리하지 않은 고무 시편에 비해 표면이 거칠어진 것을 확인할 수 있으며, 처리 속도가 감소하여 플라즈마의 처리 밀도가 증가할수록 표면이 더욱 거칠어진 것을 볼 수 있다.
- 4) 표면조도 측정 결과 플라즈마 처리 전과 후의  $Ra$  값은 약 20% 증가하였으며,  $Rz$  값은 약 16%가 증가하는 결과를 나타내었다.
- 5) 플라즈마 발생장치의 노즐과 고무시편과의 거리가 증가함에 따라 접착력은 감소하는 결과를 나타내었다. 또한 플라즈마 처리 시 conveyor 속도가 증가함에 따라 접착력은 감소하였다.

## 감사의 글

본 연구는 2012년 중소기업청 제조현장녹색화기술개발사업 지원에 의해 일부 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, *Polymer Surface*, p. 350, John Willey and Sons, Chichester (1994).
2. C. M. Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, p. 20, Hanser Publishers, Cincinnati (1994).
3. M. J. Choi, D. H. Kim, and G. N. Kim, *J. Adhesion and Interface*, **9**, 1 (2008).
4. L. M. Siperko, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 226 (1989).
5. J. Brass, D. M. Brewis, I. Sutherland, and R. Wiktorowicz, *Int. J. Adhes.*, **11**, 150 (1990).
6. R. A. Bragole, *Adhes. Age*, **17**, 24 (1978).
7. S. J. Park, K. S. Cho, and S. H. Kim, *Hwahak Konghak*, **40**, 613 (2002).
8. R. Kruger and H. Potente, *J. Adhes.*, **11**, 113 (1980).
9. V. L. Vakula and L. M. Pritykin, *Polymer Adhesion Physico-chemical Principles*, Ellis Horwood Ltd., New York (1991).
10. D. L. Cho, *Polym. Sci. Technol.*, **6**, 499 (1995).
11. M. Tatoulian, F. A.-Khonsari, N. S. Z. Ahmadi, and J. Amouroux, *Int. J. Adhes.*, **15**, 177 (1995).
12. R. M. France and R. D. Short, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, **93**, 3173 (1997).
13. S. R. Ryu and D. J. Lee, *J. Korean Soc. Compos. Mater.*, **23**, 5 (2010).
14. J. Behnisch, A. Hollander, and H. Zimmermann, *Int. J. Polymeric. Mater.*, **23**, 215 (1994).
15. F. Arefi, V. Andre, P. M.-Rahmati, and J. Amouroux., *Pure Appl. Chem.*, **64**, 715 (1992).
16. W. Petasch, E. Rauchle, M. Walker, and P. Elsner, *Surf. Coat. Technol.*, **74-75**, 682 (1995).
17. M. J. Shenton, M. C. L.-Hoare, and G. C. Stevens, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 2754 (2001).