

〈研究論文(學術)〉

저온플라즈마 처리가 발포체의 특성에 미치는 영향

박차철¹ · 김호정*

동서대학교 응용공학부, 경성대학교 의상학과*

The Effect of Low Temperature Plasma on the Properties of Foam

Chacheol Park¹ and Hojung Kim*

Department of Chemical Engineering, Dongseo University, Pusan, 617-716, Korea

*Department of Fasion Design & Merchandising, Kyungsoong University, Pusan, 617-716, Korea

(Received September 6, 2005/Accepted October 31, 2005)

Abstract—The effects of low temperature plasma treatment on the properties of three types of foams, polyurethane(PU), injection phylon(IP), and phylon(PH) that used for footwear mid-sole were examined. The change of surface properties of foams were characterized by electron scanning microscope, contact angle measurement, and universal testing machine. Adhesion was tested by T-peel tests of plasma treated foams/polyurethane adhesive joints. The contact angle of three types of foams were decreased dramatically with the plasma treatment time, specifically noticeable in the case of phylon(PH). It has shown the relationship with the contact angle of phylon(PH) and the distance between electrode and samples. The peel strength of foams were increased with the increase of plasma treatment time.

Keywords : foam, plasma, adhesion, contact angle

1. 서 론

저온 플라즈마를 이용한 고분자 재료의 기능성 부여, 표면개질 기능성 박막 제조 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 고분자 표면처리에서 에너지절약, 무공해 건식공정으로 각광을 받고 있는 첨단가공기술 분야이다^{1,6)}. 저온 플라즈마를 이용한 고분자 가공법은 종래의 가공법에 비하여 물을 사용하지 않는 건식 공정으로 환경오염이 적으며 강도, 탄성을 등 재료의 기계적 특성을 변화시키지 않으면서 표면특성만을 변화시킬 수 있는 효율적인 방법이다. 특히 다양한 기체를 단독 혹은 혼합하여 사용함으

로써 종래의 방법으로는 얻을 수 없었던 여러 가지 다양한 표면 특성을 동시에 부여할 수 있다. Hall⁵⁾ 등은 PE, PP, PTFE 등 여러 종류 고분자 재료 표면을 He, N₂, O₂ plasma로 처리한 결과 표면접촉각이 현저히 저하되며, 접착력이 증가한다고 보고하였다. 또한 PTFE에 진공도 0.05torr에서 공기 플라즈마로 처리한 경우 접착력이 현저히 개선되며 미처리 시료의 몇 배 이상 증가하는 것으로 알려져 있다^{7,8)}.

스포츠화의 경우 착화 중 충격을 흡수하고 부상을 방지하기위하여 발포체를 중창으로 사용하고 있다. 스포츠화의 중창으로 많이 사용되고 있는 발포체로는 폴리에틸렌비닐아세테이트(EVA)를 가열 압축하여 성형한 파이론 발포체(PH), EVA를 사출 발포하여 성형한 발포체(IP), 이스

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-320-1786 Fax: +82-51-320-2171 ; e-mail : ccpark@dongseo.ac.kr

시아네이트와 폴리올 혼합물을 몰드 내에서 성형한 폴리우레탄 발포체(PU) 등이 있다. EVA를 기제로 한 PH 및 IP 발포체의 경우 표면의 접촉력 매우 낮으므로 스포츠화 제조과정에서 필수적인 접착공정에서 중창용 발포체의 접촉력을 증가시키기 위하여 발포체의 표면에 자외선 감응 유기물을 반응시켜 표면을 개질하고 있다.

그러나 이러한 과정에서 인체에 유해한 유기물을 사용함으로써 환경적인 측면에서 문제가 대두되고 있다. 또한 PU 발포체의 경우 극성은 높으나 성형과정에서 접착을 방해하는 이형제가 표면에 묻어있기 때문에 이형제를 제거하는 세척공정을 거친 후 접착을 하고 있다. 접착공정에서 이러한 공정들을 단순화하고 신발 중창용 발포체의 접촉력을 증가시키기 위한 친환경적인 방법으로 저온플라즈마 처리가 검토되고 있다.

본 연구에서는 스포츠화의 중창으로 많이 사용되는 PH, IP 및 PU 등 세 가지 종류의 발포체를 저온플라즈마 처리하는 경우 발포체의 종류가 저온플라즈마처리 효과에 미치는 영향을 고찰하였다. 저온플라즈마 처리시간, 플라즈마 처리시간, 기체 종류, 전극과의 거리 등의 조건이 발포체의 표면형태, 접촉각 및 접촉력 변화에 미치는 영향을 전자현미경, 접촉각 측정기, 인장강도기 등을 사용하여 측정하였다.

2. 실험

2.1 시료

실험에 사용된 발포체는 신발산업에서 범용으로 사용하는 방법으로 발포체를 제조하였다. 제조된 발포체의 경도는 50 및 60으로 조정하였다. PU 발포체는 성형을 위한 몰드내에 첨가제를 부가한 폴리올(국내 D사 MR-83320)과 이소시아네이트(국내 D사 MP-3200)를 1700rpm으로 혼합하고 60g/sec의 토출속도로 몰드에 투입하여 성형 후 탈형하여 이형제를 제거하지 않고 시편으로 사용하였다.

PH 발포체는 비닐아세테이트의 함량이 22%, 용융지수가 2.0인 EVA 수지를 사용하여 충전제 및 발포조제 및 기타첨가제를 첨가하여 100℃에서 30rpm으로 10분간 혼련하고 숙성시킨 후 표면온도가 80℃인 롤 밀에서 가교제, 발포제를 혼합 분산시킨 후 시트상태로 만들고 24시간 상온방치 한

다. 안정화된 시트를 150℃로 예열된 몰드내에서 140-150kg/cm²의 압력으로 50분간 가압한 후 순간적으로 압력을 제거하여 스폰지를 제조한다. 제조된 스폰지의 표면을 스카이빙한 후 크기에 맞게 재단 한 후 온도 145℃, 압력 75-800kg/cm²의 프레스내에서 8분간 성형하고 냉각프레스로 이동시켜 12분간 냉각하여 파이론 시편을 제조하였다.

IP 발포체는 비닐아세테이트의 함량이 28%, 용융지수가 3.0인 EVA 수지를 사용하여 충전제 및 발포조제 및 기타첨가제를 첨가하여 100℃에서 30rpm으로 10분간 혼련하고, 표면온도가 80℃인 롤 밀에서 가교제, 발포제를 혼합 분산시킨 후 금형내에 사출하여 시편으로 제조하였다.

2.2 플라즈마 처리

플라즈마 처리장치에는 플라즈마 발생 부분, 시료처리부분인 반응기, 기체 탱크 등으로 구성되어 있다. 시료를 반응기내의 전극판 위에 고정시킨 후, 플라즈마 생성 기체를 유입시키면서 반응기 내부를 10~1×10⁻¹ torr 정도로 감압 상태를 유지한다. 소정의 압력이 유지될 때까지 안정시키며, 13.56MHz의 고주파 출력으로 플라즈마를 발생시키고 시료를 30초~8분간 플라즈마 처리한다. 기체의 공급과 배기는 플라즈마 처리가 끝날 때까지 계속 흘러 보낸다. 플라즈마를 발생시킬 불활성 기체로서 아르곤 가스를, 활성 기체로서는 산소를 사용하였다.

2.3 표면특성 측정

플라즈마 처리된 PH 발포체의 친수화 정도를 평가하기 위하여 접촉각 측정기를 사용하여 실온에서 측정하였다. 각 시료의 접촉각은 6개소의 접촉각의 값을 평균하였으며, 측정액체로는 증류수를 이용하여 측정하였다. 시료 표면의 형태 변화를 주사전자현미경(JEOL 6100, 일본)으로 관찰하였다.

2.4 접촉력 측정

플라즈마 처리된 발포체의 접촉력을 측정하기 위하여 수용성 폴리우레탄 접착제를 발포체 표면 및 프라이머가 처리된 고무 표면에 각각 2회 도포한 후 10분간 건조하였다. 건조 후 접촉

면을 핸드롤러를 사용하여 접착한 후 24시간 경과 후 인장강도기를 사용하여 실온에서 5cm/min의 인장속도로 접착력을 측정하였으며, 시편의 폭은 2.54cm로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 형태학

고분자 물질의 표면에 저온 플라즈마가 처리됨에 따라 표면에 미세한 요철이 나타나는 현상은 플라즈마 에칭에 기인하는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 아르곤 플라즈마를 처리한 PH 발포체의 표면전자현미경 사진을 Fig.1에 나타내었다. 미처리 PH 발포체의 경우에는 표면이 평활한 상태를 나타내었으나 플라즈마 처리에 따라 발포체의 표면에 미세한 요철이 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 플라즈마 에칭에 의한 표면의 요철 상태는 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, PH의 경우가 IP 발포체의 경우 보다는 현저한 에칭효과를 나타내었다. 또한 플라즈마 발생기체로 아르곤을 사용한 경우 에칭효과가 더욱 뚜렷하게 나타났다. 플라즈마 발생기체로 질소를 사용한 경우도 유사한 경향을 나타내었다.

3.2 접촉각

일반적으로 비극성 고분자 표면을 저온 플라즈마 처리함에 따라 표면 접촉각이 감소하는 경향을 나타낸다¹⁰⁾. 저온 플라즈마 처리시간이 PH, IP 및 PU 발포체의 표면 접촉각에 미치는 영향을 Fig.2에 나타내었다. 산소기체를 사용한 경우 저온 플라즈마를 30초 동안만 처리하여도 각 발

포체의 접촉각이 현저히 저하하는 경향을 나타내었으며, 접촉각의 감소 효과는 발포체의 종류에 무관하게 대체로 유사한 경향을 나타내었다. 플라즈마 처리시간 2분 이후에는 접촉각은 큰 변화를 나타내지 않고 거의 일정한 값을 나타내었다. 평형상태에서의 각 발포체의 표면접촉각은 PH < IP < PU의 순서로 높은 값을 나타내었다

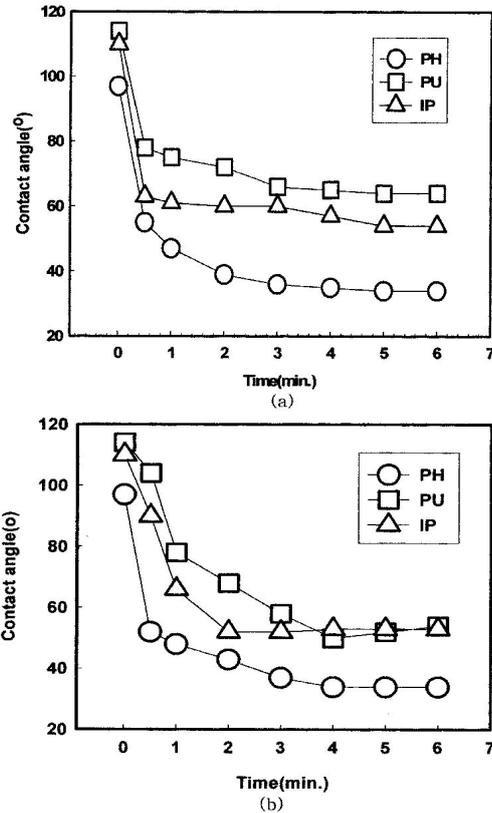


Fig. 2. Effect of treating time on the contact angle of various foams treated with O2 (a) and Ar (b) plasma.

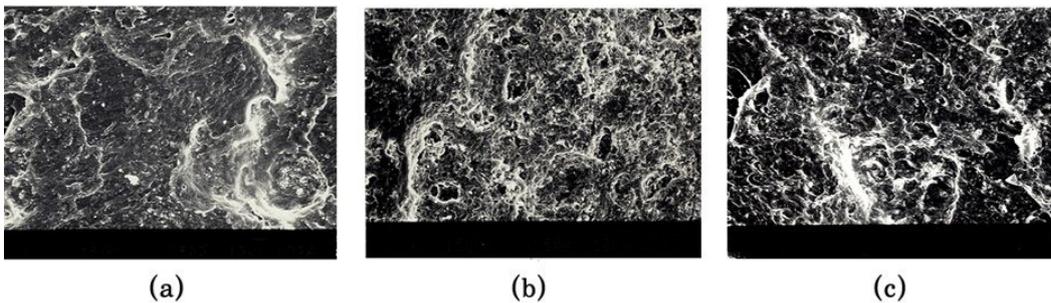


Fig. 1. Scanning electron micrographs of untreated(a) and PH foams treated with Ar plasma for 4 min (b) and 8 min (c) ($\times 500$).

EVA계 수지를 사용하여 제조된 PH와 IP 발포체에서 PH보다 IP 발포체가 높은 접촉각을 나타내었다. IP 발포체가 PH보다 높은 값을 나타내는 것은, IP 발포체는 사출에 의하여 발포체를 제조하기 때문에 사출시 높은 압력에 의해 발포체의 표면이 물리적으로 밀도가 높은 형태로 형성되어있어 플라즈마 처리 효과가 낮게 나타나는 것으로 이해할 수 있다. Fig.2(b)에 나타난 아르곤 기체를 사용한 저온 플라즈마 처리 시간이 발포체의 접촉각에 미치는 영향에서는 PH 발포체의 경우 산소 플라즈마의 경우와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 PU와 IP 발포체의 경우 초기 플라즈마 처리 30초에서 발포체의 접촉각 감소가 산소를 사용한 경우 보다는 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. PU나 IP 발포체의 경우에는 아르곤 기체를 사용한 플라즈마 처리가 산소 기체를 사용한 경우 보다 발포체의 표면 개질에 보다 효과적인 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 아르곤 기체를 사용한 플라즈마 처리의 경우 발포체의 화학적 개질보다는 플라즈마 에칭효과에 의한 표면개질 주로 일어나지만, 산소기체를 사용한 플라즈마 처리에서는 플라즈마 에칭과 함께 화학적 개질도 동시에 수반되기 때문에 표면의 접촉각 변화가 더욱 크게 나타나는 것으로 이해할 수 있다.

플라즈마 처리는 고분자의 표면에서 이루어지기 때문에 고분자 재료의 표면 특성이 플라즈마 처리에 영향을 미치게 된다. Fig.3에 플라즈마 처리 시 시료와 전극간의 거리가 경도 50 및 60인 PH 발포체의 표면 접촉각에 미치는 영향을 나타내었다. 시료와 전극간의 거리가 6mm에서 36mm로 멀어짐에 따라 발포체의 표면접촉각이 감소하는 경향을 나타내었으나 36mm 이상에서는 접촉각이 거의 일정한 값을 나타내었다. 이러한 현상은 시료와 전극이 너무 가까운 경우보다 일정한 거리를 유지한 경우에는 비교적 안정된 플라즈마가 형성됨으로 인하여 표면처리효과가 우수해지는 것에 기인하는 것으로 이해할 수 있다. 그리고 발포체의 경도 낮은 PH50이 PH60의 경우보다 낮은 표면접촉각을 나타내었다. 일반적으로 높은 경도의 PH 발포체를 제조하기 위하여서는 보다 높은 압력하에서 많이 압축하기 때문에 발포체의 스킨 층이 두껍고 조직이 치밀하

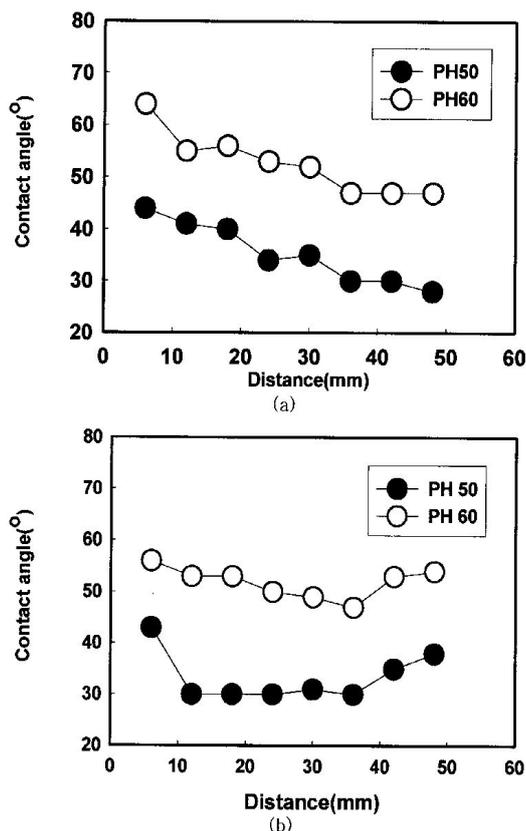


Fig. 3. Effect of distance between anode and sample on the contact angle of various foams treated with O2 (a) and Ar (b) plasma.

며, 따라서 발포체의 경도가 낮은 PH50 경우가 경도가 높은 PH60의 경우보다 플라즈마처리에 의한 표면 개질효과가 우수하여 표면접촉각이 낮게 나타나는 것으로 이해할 수 있다.

3.3 접착력

발포체를 접착하는 경우 그 자체의 접착력이 낮기 때문에 다른 피착체와의 접착을 위하여서는 발포체의 표면에 프라이머를 먼저 처리한 후 접착을 하는 것이 일반적이다. 그러나 이들 프라이머는 대부분의 경우 인체에 유해한 유기물질을 함유하고 있어서 플라즈마 처리에 의한 발포체 표면의 접착력 증가는 유용한 것으로 알려져 있다. 플라즈마 처리가 PH, PU 및 IP 등 세 가지 종류의 발포체의 접착력을 미치는 영향을 Fig.4에 나타내었다. 미처리 발포체를 프라이머

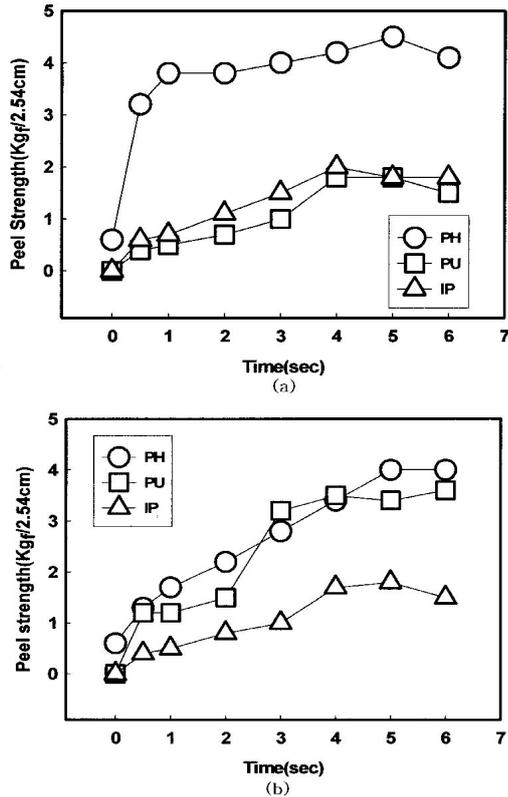


Fig. 4. Effect of treating time on the peel strength of three different foams treated with O₂ (a) and Ar (b) plasma.

처리하지 않은 상태에서 수성 폴리우레탄계 접착제를 사용하여 고무와 접착한 경우 PU 및 IP의 경우 접착력이 전혀 없었으며, PH의 접착력은 약 0.5Kg/cm 이하로 손으로 쉽게 분리되는 매우 약한 접착력을 나타내었다. 발포체의 표면에 산소와 아르곤가스 플라즈마를 처리함에 따라 전반적으로 발포체의 접착력이 증가하는 경향을 나타내었다. PH 발포체의 경우 저온 플라즈마를 처리함에 따라 발포체와 수성 폴리우레탄계 접착제와의 접착력은 약 4kg/cm 정도로 현저히 증가되었으나, IP 및 PU 발포체의 경우 플라즈마 처리에 따른 접착력의 증가가 보다 완만한 것으로 나타났다. 표면접촉각에서도 PH의 경우가 IP 및 PU 보다 플라즈마 처리 효과가 우수한 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 PU의 경우 발포체 제조에서 사용된 이형제가 플라즈마 처리로 완전히 제거되지 않아 접착력이 낮은 것

으로 이해되며, IP의 경우 사출압력으로 인하여 발포체의 표면이 PH 보다 밀도가 높고 두껍게 형성되어 플라즈마 처리 효과가 낮은 것으로 이해된다. 플라즈마 발생기체로 아르곤을 사용한 경우(Fig.4(b))에는 PU 발포체의 접착력은 산소의 경우 보다 증가하는 현상을 나타내었다.

4. 결 론

내부 전극형 플라즈마 반응기 내에서 발포체의 종류, 처리시간, 전극과의 거리 등이 발포체의 표면 특성에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 발포체의 표면 젖음성 향상을 위하여 저온 플라즈마 처리를 하는 경우 평형상태에서의 각 발포체의 표면접촉각은 PH < IP < PU의 순서로 낮은 값을 나타내었다. 플라즈마 처리 시간 30초에서는 플라즈마 발생기체로 산소를 사용한 경우가 아르곤기체를 사용한 경우보다 접촉각이 현저하게 감소하였다. 표면접촉각은 발포체의 경도 낮은 PH50의 경우가 경도가 높은 PH60 보다 낮은 표면접촉각을 나타내었다. 발포체에 저온 플라즈마 처리를 함에 따라 발포체의 접착 특성이 현저히 개선되었으며 PH의 경우가 IP나 PU 경우 보다 현저하게 증가되는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. J. R. Hollahan, A.T. Bell, "Technics and Application of Plasma Chemistry". John Wiley and Sons, New York, 523(1974).
2. J. R. Holl, C. L. Westerdahl, A. T. Devine, and M. J. Bodnar, Active Gas Plasma Surface Treatment of Polymers for Adhesive Bonding, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 807(1969).
3. M. F. Bottin, J. K. Spieha, H. P. Schreiber, and M. R. Wertheimer, Modification of Paper Surface Properties by Microwave Plasma, *J. Appl. Polym. Sci., Symposium*, **38**, 193(1984).
4. H. Yasuda, Effects of Glow Discharges on Fibers and Fabrics, *J. Appl. Polym. Sci., Applied Polymer Symposium*, **38**, 201(1984).
5. H. Yasuda, H. C. Marsh, E. S. Brandt and c. N. Reilly, ESCA Study of POlymer Surface

- Treated by Plasma, *J. Polym. Sci.*, **15**, 991(1977).
6. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, and H. Kawamura, Surface characterization of Wool and Poly(ethylene Terephthalate) Fabrics and Film Treated with Plasma Under Atmospheric Pressure, *Textile Research J.*, **63**, 433(1979).
 7. J. Comyn, Surface Treatment and Analysis for Adhesive Bonding, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **10(3)**, 161(1990).
 8. S. L. Kaplan and P. W. Rose, Plasma Surface Treatment of Plastics to Enhance Adhesion, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **11(2)**, 109(1991).
 9. H. Yasuda, Plasma for Modification of Polymer, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **10(3)**, 383(1976).
 10. T. E. Nowlin and D. F. Smith, Surface Characterization of Plasma-Treated Poly-p-Xylene Films, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **35**, 1651(1980).

K C I