

저온플라즈마 처리조건이 신발 중창용 EVA 발포체의 접착력에 미치는 영향

박 차 철 · 박 찬 영[†]

동서대학교 화학공학과, 부경대학교 고분자공학과
(2000년 10월 24일 접수)

The Effect of Low Temperature Plasma Treatment Condition on the Peel Strength of EVA Foam for Shoe Mid-sole

C. C. Park and C. Y. Park[†]

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

*Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan, 608-739, Korea

(Received October 24, 2000)

요약 : 신발 중창용 EVA 발포체의 수용성 폴리우레탄계 접착제에 대한 접착력을 증가시키기 위하여 발포체 표면을 저온 플라즈마 처리하였다. 플라즈마 처리기체 종류, 플라즈마 처리시간, 전극과 시료와의 거리 등의 조건에 따른 발포체의 표면형태, 접촉각 및 수성폴리우레탄에 대한 접착력 등을 주사전자현미경, 접촉각 측정기, 인장강도시험기 등을 사용하여 측정하였다. 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 플라즈마 에칭에 의한 표면 형태의 변화가 더욱 뚜렷하게 나타났으며, 물론 측정된 발포체의 표면 접촉각은 현저히 감소하였다. 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 접착력은 현저히 증가하였다.

ABSTRACT : The surfaces of injection and pressure-molded sheets of poly(ethylene-co-vinylacetate)(EVA) foams used for shoe mid-sole were treated with low temperature plasma to improve adhesion with a water-based polyurethane adhesives. Several experimental variables were considered, such as radio frequency power, treating time, type of gas, gas flow, and distance between electrode and sample. The modified surface by plasma treatment were characterized using contact angle meter, scanning electron microscopy(SEM), universal testing machine(UTM). Adhesion was tested by T-peel tests of treated EVA foams/polyurethane adhesive joints. The treatment in the low temperature plasma produced a noticeable decrease in contact angle. The peel strength of EVA foams treated with plasma was increased with plasma treating time, and gas flow.

Keywords : EVA, foam, plasma, adhesion

[†]대표저자(e-mail : ccpark@dongseo.ac.kr)

I. 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 건식공정으로 환경오염이 적으며 강도, 탄성을 등 재료의 기계적 특성을 변화시키지 않으면서 표면특성만을 변화시킬 수 있는 효율적인 방법이다. 특히 다양한 기체를 단독 혹은 혼합하여 사용함으로써 종래의 방법으로는 얻을 수 없었던 여러 가지 다양한 표면 특성을 동시에 부여할 수 있다.

Hall¹¹⁾ 등은 PE, PP, PTFE 등 여러 종류의 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 몇배 이상 증가하는 것으로 알려져 있다.^{7,8)} 저온 플라즈마의 고분자 표면 처리효과는 반응기 형상, 전극형태, 고주파 출력 및 주파수, 사용기체 종류, 기체 유량, 처리압력, 배기속도, 처리시간 등에 따라 달라지며, 특히 사용기체가 중합성이나 혹은 비중합성이냐에 따라 표면에 단순개질 혹은 표면 그래프트 등 다른 양상의 표면개질이 일어난다. 저온 플라즈마에 의한 고분자 표면 개질은 많은 변수에 의하여 일어나기 때문에 반응의 기초가 되는 저온 플라즈마화학 반응기구가 명확히 밝혀져 있지 않다.

플라즈마 처리조건에 따라 재료 표면의 특성이 변화하며, PE의 경우 플라즈마 방전압력이 0.1torr 부근에서 극성액체에 대한 접촉각이 최소로 되어 젖기 쉬운 표면상태로 변화한다. 이 압력보다 높거나 낮으면 처리효과가 감소하는

것으로 알려져 있다. 이때 플라즈마 처리된 PE의 임계 표면장력은 55dyne/cm로 젖음 특성이 우수하며, 이 임계표면장력 값은 중크롬산칼륨 용액으로 2시간 동안 습식 산화 처리한 것보다 더 큰 값으로 접착성도 매우 우수한 것으로 나타났다.^{9,10)} 산소 플라즈마로 처리하면 피처리 고분자 표면은 주로 산화반응이 일어나며, 질소 플라즈마로 처리하면 질소가 함유된 관능기가 생성되고 그 양은 질소가스로 처리한 것보다 Ar으로 처리한 경우가 더 많은 것으로 나타났다. 한편, 질소 플라즈마로 처리하면 질소가 함유된 관능기가 도입되며, 생성되는 질소 혹은 산소의 양은 미미한 것으로 나타났다. 분자쇄에 질소 혹은 산소를 가지고 있는 고분자 재료인 경우에도 플라즈마 처리로 새로운 관능기가 생성되는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾

일반적으로 신발 중창용으로 사용하는 EVA 발포체의 경우 접착력이 매우 낮기 때문에 신발제조 공정에서 결창으로 사용하는 고무 혹은 피혁 등과의 접착을 위하여서는, 발포체의 표면에 접착력을 향상시켜주기 위한 프라이머를 먼저 처리한 후 수성 혹은 유성의 접착제를 사용하여 접착한다. 본 연구에서는 신발 중창용 EVA 발포체의 접착력을 향상시켜, 프라이머를 처리하지 않은 상태에서도 신발용 수성 폴리우레탄 접착제에 대한 충분한 접착력을 나타낼 수 있도록 EVA 발포체의 표면을 저온 플라즈마 처리하였다. 이 때 플라즈마 처리시간, 기체 종류, 기체 유량, 전극과의 거리 등의 조건에 따른 표면형태, 접촉각 및 접착력 변화 등을 전자현미경, 접촉각 측정기, 인장강도기 등을 사용하여 측정하였다.

II. 실험

1. 시료 및 가스

시료로는 사출 EVA 발포체(경도 60)를 사용

하였다. 플라즈마를 발생시킬 불활성 기체로서 아르곤 가스를, 활성기체로서는 산소 및 질소를 사용하였다.

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 $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^{-1}$ 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.

3. 표면특성 측정

플라즈마 처리된 EVA 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.

4. 접착력 측정

플라즈마 처리된 EVA 발포체의 접착력을 측정하기 위하여 수용성 폴리우레탄 접착제를 EVA 발포체 표면 및 프라이머가 처리된 고무 표면에 각각 2회 도포한 후 10분간 건조하였

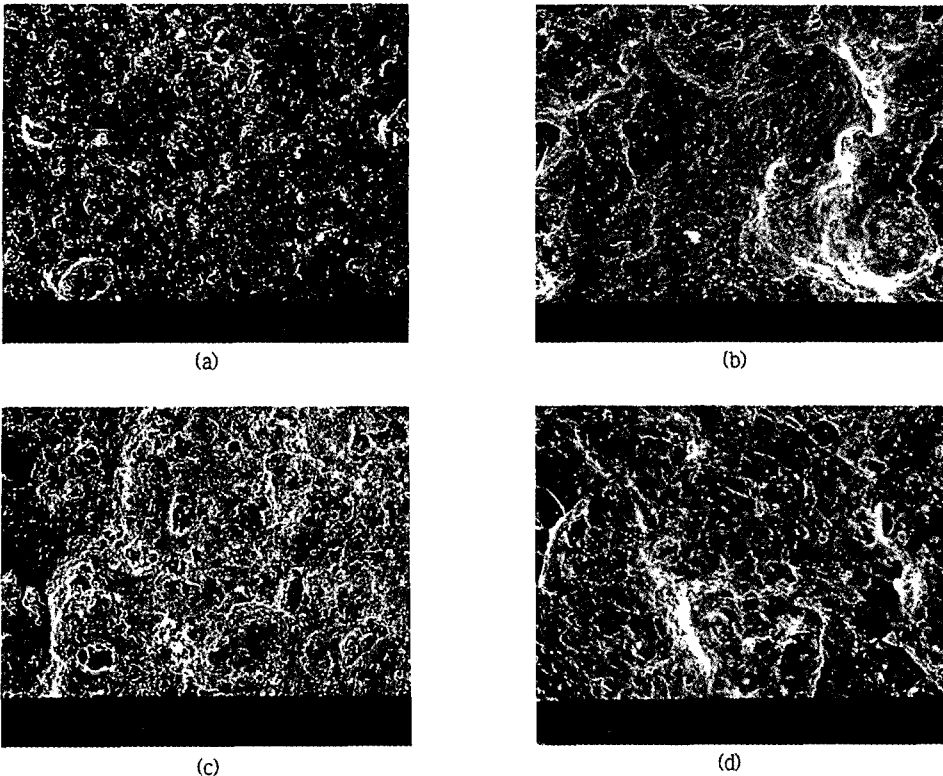


Fig. 1. Scanning electron micrographs of EVA foams treated with Ar plasma(X500).

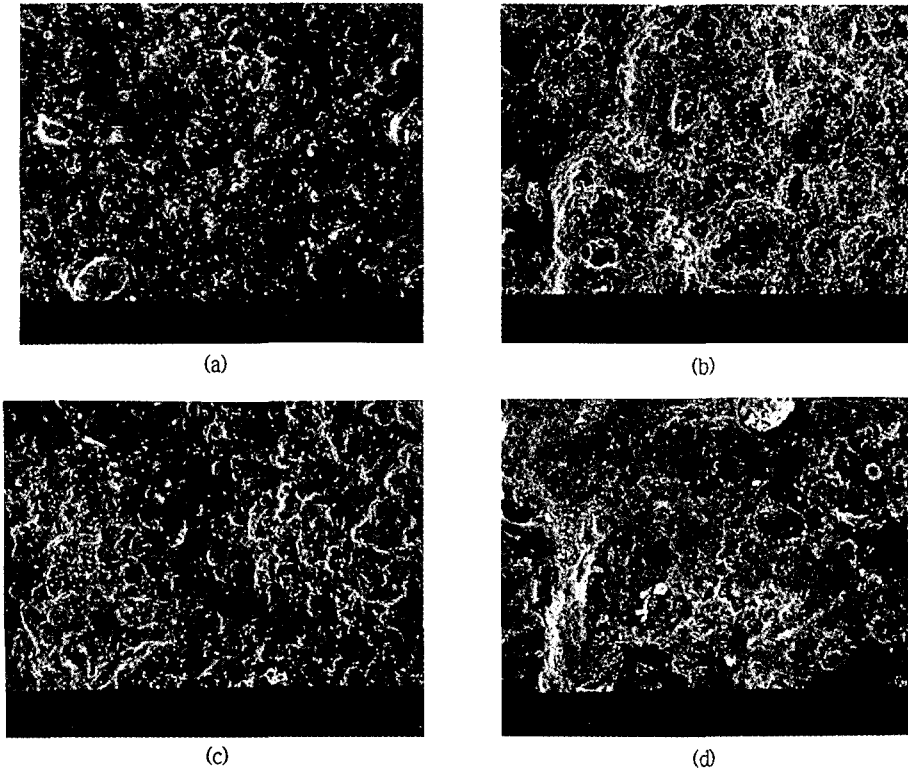


Fig. 2. Scanning electron micrographs of (a) untreated and EVA foams treated with (b) Ar, (c) N₂, (d) O₂ plasma for 4 min (X500).

다. 건조 후 접착면을 핸드롤러를 사용하여 접착한 후 24시간 경과 후 인장강도기를 사용하여 실온에서 5cm/분의 인장속도로 접착력을 측정하였으며, 시편의 폭은 2.54cm로 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 형태학

플라즈마 처리기체의 유량을 60ccm, 전극과의 거리 30mm에서 플라즈마 처리시간에 따른 EVA 발포체의 표면 전자현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 미처리 시료(a)의 경우에는 표면이 평활한 상태를 나타내고 있으나 플라즈마 처리에 따라 발포체의 표면에 미세한 요철이 발생하는 것을 관찰할 수 있다. 고분자 물질의 표면에 저온플라즈마가 처리됨에 따라 표면에

미세한 요철이 나타나는 현상은 플라즈마 에칭에 기인하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 플라즈마 에칭에 의한 표면의 요철 상태는 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 플라즈마 발생 기체로 아르곤, 질소, 산소를 사용한 경우 기체의 종류가 플라즈마 처리된 EVA 발포체의 표면 형태에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 플라즈마 발생 기체로 질소 혹은 산소를 사용한 경우가 아르곤보다 표면 에칭 효과가 우수하였다. 이러한 현상은 아르곤 가스는 불활성 기체이지만 질소나 산소는 활성기체로서 고분자 표면의 화학결합을 절단하는 효과가 아르곤 가스보다 크기 때문으로 추정된다. 또한 산소 기체를 사용한 경우가 질소 기체를 사용한 경우보다 표면 에칭 효과가 더욱 우수한 것으로 나타났다. 따라

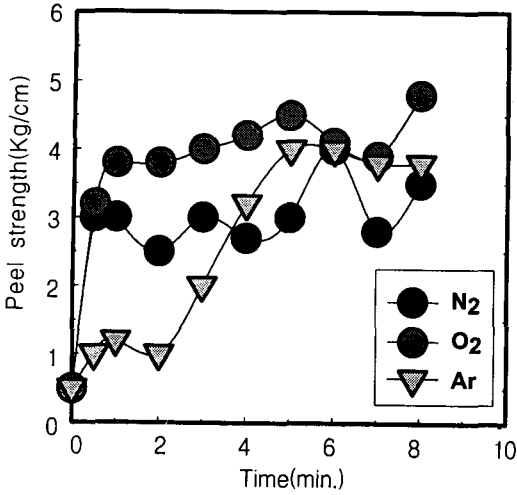


Fig. 3. Effect of plasma treating time on the contacting angle of EVA foams.

서 EVA 발포체 표면을 에칭 가공하기 위하여서는 플라즈마 발생기체로 불활성 기체를 사용하는 것 보다 활성 기체를 사용하는 것이 효과적인 것으로 나타났다.

2. 접촉각

일반적으로 비극성 고분자 표면을 저온 플라즈마 처리함에 따라 표면 접촉각이 감소하는 경향을 나타낸다.¹¹⁾ 플라즈마 처리시간에 따른 EVA 발포체 표면의 접촉각을 Fig. 3에 나타내었다. 미처리 EVA 발포체의 접촉각은 97° 였으나 30초 플라즈마 처리한 시료의 접촉각은 약 50°로 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 저온 플라즈마 처리에 따라 초기에 접촉각이 현저히 감소하는 이유는, 미처리 EVA 발포체 표면의 경우 마이크로적으로 매우 평활하며 소수성이지만 초기 플라즈마 처리에 의하여 표면에 에칭되면서 표면의 평활성이 현저히 감소하여 액체가 부착될 수 있는 미소한 공극들이 발생한 것에 기인한다. 또한 EVA 발포체 표면의 화학구조의 변화에 따라 표면이 소수성에서 친수성으로 변화되었기 때문으로 알려져 있다. 플라

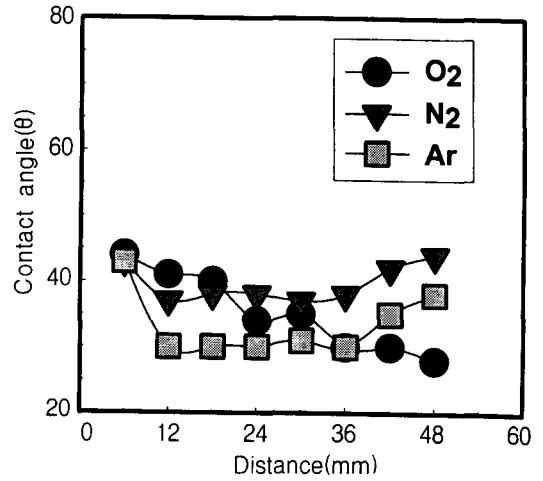


Fig. 4. Effect of distance between sample and electrode on the contacting angle of EVA foams treated with plasma for 4min.

즈마 처리시간 2분 이후에는 접촉각은 큰 변화를 나타내지 않고 거의 일정한 값을 나타내었다. 저온 플라즈마 처리된 EVA 발포체의 접촉각은 Fig. 1 및 2에서 나타난 표면 형태에서와는 다르게 플라즈마 발생 기체의 종류에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 플라즈마 처리시 시료와 전극과의 거리가 접촉각에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 전극과의 거리가 6mm인 경우 처리기체 종류에 따른 차이가 없었으나 12mm 이후에서는 아르곤 가스를 사용한 경우 가장 낮은 접촉각을 나타내었다. 산소 가스를 사용한 경우 전극과의 거리가 멀어짐에 따라 접촉각은 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 플라즈마 발생시 플라즈마 안정성, 전류, 전압, 전극과의 거리에 따른 플라즈마 상태, 기체와의 상관 관계 등 복잡한 변수에 기인하는 것으로 알려져 있으나 아직까지 정확한 원인은 밝혀져 있지 않다.

3. 접착력

일반적으로 EVA 발포체의 경우 접착력이 매

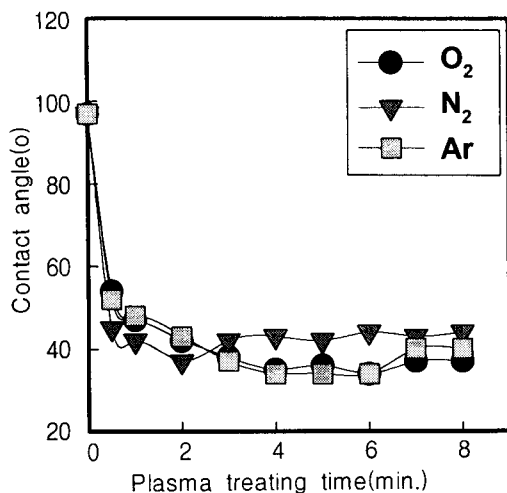


Fig. 5. Effect of plasma treating time on the peel strength of EVA foams with polyurethane adhesive.

우 낮기 때문에 고무 등과의 접착을 위하여서는 발포체의 표면에 접착력을 향상시켜주기 위한 프라이머를 먼저 처리한 후 접착을 한다. 플라즈마 처리에 따른 신발용 수성 접착제에 대한 접착력을 Fig. 5에 나타내었다. 플라즈마 처리되지 않은 EVA 발포체를 프라이머 처리 않은 상태에서 신발용 수성 접착제를 사용하여 고무와 접착한 경우 접착력은 약 0.5Kg/cm로 손으로 쉽게 분리되는 매우 약한 접착력을 나타내었다. 그러나 EVA 발포체에 저온 플라즈마를 처리함에 따라 EVA 발포체와 수성 폴리우레탄계 접착제와의 접착력은 약 4kg/cm 정도로 현저히 증가되었다. 아르곤 가스를 플라즈마 발생 기체로 사용한 경우 처리시간 2분까지는 접착력은 크게 증가하지 않았으나 6분에 접착력이 약 3.8Kg/cm로 약 7.5배 증가하였다. 산소 기체를 플라즈마 발생 기체로 사용한 경우 처리시간 1분에 접착력이 3.9Kg/cm로 약 8배 증가하였다. 그러나 처리시간이 1분 이상 길어져도 접착력은 더 이상 증가하지는 않았다. 이러한 현상은 본 연구에서의 실험 시편의 경우 접

착력 3.9~4.0Kg/cm 정도에서 피착제(EVA 발포체) 파괴가 일어났기 때문에 처리시간이 길어져도 접착력은 더 이상 증가하지 않았다.

IV. 결 론

내부 전극형 R.F.플라즈마 장치에서 처리 기체의 종류, 처리시간, 기체유량 등의 조건이 EVA 발포체의 표면 접촉각에 미치는 영향을 고찰하였다. 플라즈마 처리에 따라 EVA 발포체의 표면에는 플라즈마 에칭에 의한 표면 형태의 변화를 관찰할 수 있었으며, 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 에칭에 따른 표면 형태의 변화는 더욱 뚜렷하게 나타났다. 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 발포체의 표면 접촉각은 감소하였으며, 처리시간 4분 정도에서 최소 접촉각을 나타내었다. 처리 기체의 영향으로는 산소와 아르곤은 비슷한 경향을 나타내었으나 질소 기체의 경우 조금 높은 접촉각을 나타내었다. 플라즈마 처리에 따라 EVA 발포체의 접착력이 현저히 증가되었으며, 처리 기체로 산소를 사용한 경우가 가장 높은 접착력을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1999년 산학연 컨소시움(연구과제 Ds-7) 연구내용의 일부입니다.

참 고 문 헌

1. J.R. Hollahan, A.T. Bell, *Technics and Application of Plasma Chemistry*. John Wiley and Sons, New York(1974).
2. J.R. Hollahan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 807(1969)
3. A.E. Pavlath, *J. Appl. Polym. Sci., Symposium, No.18*, 1317(1971)
4. H.Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci., Applied Pol-*

- ymer. Symposium, No.38*, 1317(1984)
5. J.R.Hall, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2085(1971)
 6. N.Saka Soc. *Plast. Eng., Tech. Pap.*, **23**, 337(1979).
 7. H.Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 991(1979)
 8. N.J. Delollis, *J. Adhes.*, **3**, 57(1971).
 9. R.J. Ratway and C. M. Balik, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **35**, 1651(1997)
 10. M.M. Pastor and J.M. Martin, *J. Surf. Interface Anal.*, **26**, 385(1998).
 11. A.Nihlstrand and T.Hjertberg, *J. Polymer*, **38**, 3589(1998).