

# 금속재와 폴리에틸렌 재료간의 접착강도 향상에 대한 연구

이지훈\*, 이경엽#, 김현주\*\*, 정동호\*\*

## A Study on the Improvement of Adhesive Strength of Between Metal and Polyethylene Materials

Ji hoon Lee\*, Kyong Yop Rhee#, Hyun Ju Kim\*\* and Dong Ho Jung\*\*

### ABSTRACT

Polyethylene is a typical hydrophobic material and it is difficult to bond the polyethylene material with metal material. Thus, it is important to modify the surface of polyethylene material to improve the bonding strength between the polyethylene and the metal materials. In this study, the surface modification of polyethylene material was investigated to improve the interfacial strength between the polyethylene and the steel materials. Polyethylene material was surface-modified in a plasma cleaner using an oxygen gas. Two cases of composites (surface-modified polyethylene/steel composite and regular (as-received) polyethylene/steel composite) were fabricated using a secondary bonding method. Shear and bending tests have been performed using the two cases of composites. The results showed that the contact angle did not change much as the modification time increased. However, the contact angle decreased from ~76° to ~41° with the modification. The results also showed that the shear strength and the bending strength were improved about 3030 % and 7 %, respectively when the polyethylene was plasma-modified using an oxygen gas.

**Key Words :** Polyethylene (폴리에틸렌), Adhesive strength (접착강도), Plasma treatment (플라즈마 표면처리), Contact angle (접촉각)

### 1. 서론

이미 널리 알려진 고분자 복합재료의 특징에는 먼저 우수한 내식성과 높은 비강성 등이 있으며, 이에 따라 원유 시추관이나 잠수함과 같은 해저용 구조물에 활용하기 위한 연구가 이미 세계 여러 나라에서 진행되고 있다.<sup>1-3</sup> 그러나 아직까지도 각 고

분자 소재에 대한 물성특성 및 기계적 내구성 평가에 관한 이해는 충분하지 못하며, 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>4-6</sup> 특히, 해저 환경에서 특징적으로 나타나는 저온, 정수압, 반복 하중 등에 대한 연구는 매우 미진한 상태이다. 또한, 조류와 수압 등에 의해 끊임없는 반복하중을 받는 해상형 라이저 소재의 이러한 여러 영향들을 최소화하면서

\* 접수일: 2007년 7월 19일; 제재승인일: 2007년 11월 5일

• 경희대학교 대학원 기계공학과

# 교신저자: 경희대학교 태크노공학대학·산학협력기술원

E-mail: rheekey@khu.ac.kr Tel. (031) 201-2565

\*\* 한국해양연구원 해양심층수연구센터

최대의 강성을 얻어낼 수 있는 고분자 복합재료가 라이저 소재로서 환영받고 있다. 따라서 이러한 라이저 소재로 그 활용성이 기대되는 고분자 재료중의 하나인 폴리에틸렌(PE)은 내환경 응력 균열성(ESCR), 가공성, 재활용성, 충격강도 및 전기적 특성이 우수하고 수분을 흡수하지 않으며 화학적으로도 매우 안정한 장점들을 가지고 있어 필름, 중공성형, 사출, 파이프 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 그러나 PE는 전형적인 소수성(hydrophobic) 재료로 그 특성상 동일 재료간의 접합은 용이하나 이종재간의 접합은 상당히 어렵기 때문에 물리적 또는 화학적 방법으로 반드시 표면개질을 통한 접합이 요구되어진다. 이러한 사항들을 바탕으로 하여 현재까지 PE에 대한 연구는 표면 개질을 통한 여러분야로의 적용에 대한 방법들이 주가 되어 이루어지고 있다. Lehocký<sup>7</sup> 등은 RF플라즈마처리 방법을 이용하여 HDPE의 친수성을 개선하기 위한 연구를 하였으며, Banik<sup>8</sup> 등은 펠렛형태로 된 HDPE의 산소플라즈마 처리효과에 대한 특성에 관한 연구를 수행하였다. 이렇듯 PE의 표면개질에 대한 여러 연구가 진행되고 있으나 PE와 이종재간의 접합에 대한 연구는 아주 미미한 실정이다. 따라서 본 논문에서는 라이저 소재로의 적용을 위한 PE와 이에 강도를 보강시킬 수 있는 보강재로서 steel과의 접합력 향상을 위한 기초적 연구로서 PE의 표면에 산소 플라즈마를 이용하여 표면처리를 실시하였으며 플라즈마 처리 유·무에 따른 PE/steel 복합재료 제작하였고 shear 및 bending test를 실시하여 접합강도 및 표면처리에 따른 PE의 surface morphology를 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 산소 플라즈마처리 및 접촉각 측정

일반적으로 플라즈마 처리공정은 재료표면의 화학적 또는 전기적 특성을 물리적으로 개질하기 위해 가장 유용하게 이용되는 방법 중 하나이다. 이러한 플라즈마 처리는 플라즈마 방전의 변수(처리시간, 파워 등), 직접적으로 처리되는 표면, 가스의 구성 등에 의해 결정되어진다고 알려져 있다. 본 연구에서는 플라즈마 표면처리를 위한 전단계로 PE와 steel 표면의 이물질을 제거하기 위해 아세톤, 에탄올 및 삼차증류수의 순으로 각각 5분간 초음파 세척을 실시하였다. 그 다음으로 microwave

방식의 플라즈마 클리너 (U0050725A, Plasmatic Systems社) 장비를 사용하여 PE와 steel 각각에 산소가스를 통한 플라즈마를 유도하였다. 처리조건으로는 power 420 W, frequency 2.45 GHz, 장비 내 진공챔버압력 28 kPa, 사용가스압력 20 kPa을 적용하였다. 표면처리는 우선 최적의 친수성 경향을 보일 수 있는 노출 시간을 찾기 위해 세 단계(1 min, 5 min, 10 min)의 처리시간에서 노출시켰고, 각 노출시간에 따라 automatic syringe방식의 접촉각 측정기(Phoenix 300, SEO社)를 이용하여 접촉각 변화를 측정하였다. 접촉각의 측정방법으로 재료의 표면에 액적(증류수)을 떨어뜨려 그 자유표면이 고체 표면에 접하는 부분에서 액적의 외곽선과 재료표면이 만드는 각으로 측정하였으며 접촉각의 베짐 정도에 따라 재료의 친수성 경향을 판단할 수 있다.

### 2.2 전단 및 굽힘 시험편 제작

기존에 Bhowmik<sup>9</sup> 등은 DC글로방전을 이용하여 HDPE 및 mild steel에 표면처리를 한 후 Araldite 수지를 이용한 두 재료의 접합을 통해 tensile lap shear test를 실시한 바가 있다. PE/steel 전단 및 굽힘 시험편 제작에 있어 접착제는 열경화성 애폐시 수지인 비스페놀 A형 디글리시딜 에테르(Diglycidyl Ether of Bisphenol A-DGEBA, YD-115, (주)국도화학)와 경화제로 디아닐렌(Dianiline, D-230, (주)국도화학)을 2:1의 수지 혼합비로 적용하여 제조하였다. PE는 호남석유화학(주)의 4000B 제품을 사용하였으며 steel은 재종 SS41의 일반 열연강판을 사용하였고 재료 표면의 벼(Bur)를 제거하기 위해 표면에 성형연마를 실시하였다. 시험편의 형상은 PE, steel 각각 120 mm × 20 mm × 2 mm로 가공하였으며 전단시험편의 경우 애폐시 0.8 ml의 일정량과 20 mm × 20 mm의 면적으로 single lap joint법을 이용하여 제작하였다. 이는 double lap joint법이 single lap joint법에 비해 제작상 까다롭고 많은 시간이 소요되므로 플라즈마처리 후 특성상 단시간 내 접착이 요구되는 본 연구의 시험편제작에 적합하지 않다고 판단되어 적용하였다. 또한, 전단시험편의 경우 하중점의 불일치로 발생하는 벤딩모멘트에 의해 INSTRON에 물리는 순간 편심이 발생하는 것을 최소화하기 위해 30 mm × 30 mm의 크기로 시편의 두께와 같은 2 mm의 텁을 시편의 양 끝단에 부착하였다. Fig. 1은

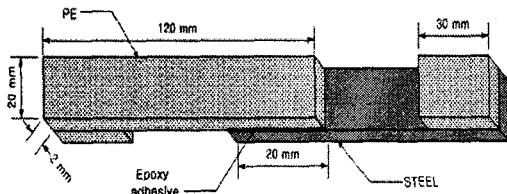


Fig. 1 Schematic diagram of the adhesive joint for shear test specimen

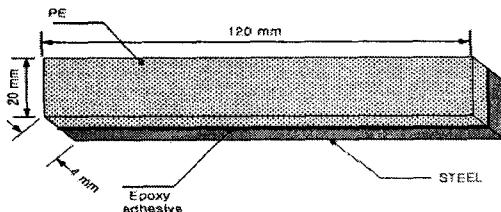


Fig. 2 Schematic diagram of the adhesive joint for bending test specimen

PE/steel 전단시험편의 형상을 나타내고 있다. 굽힘 시험편의 경우도 전단시험편과 동일한 크기로 제작한 후 에폭시 4 ml의 일정량으로 표면 전체의 접착을 실시하였다. 이렇게 제작된 각 시험편들은 상온에서 24시간 경화시킨 후 오븐 내에서 추가로 60°C에서 6시간동안 완전경화 시켰다. Fig. 2는 PE/steel 굽힘 시험편의 형상을 나타내고 있다.

### 2.3 전단 및 굽힘 시험방법

전단(shear) 및 굽힘(bending) 시험은 각각 2개 쪽의 시험편을 제작한 후 INSTRON사의 8871모델을 이용하여 실시하였고 굽힘 시험의 경우 3-point bending test를 적용하였다. 전단 시험의 경우 0.2 mm/min의 하중속도를 적용하여 접착부위의 완전 파단이 일어날 때까지 실시하였으며, 굽힘 시험의 경우는 3 mm/min의 하중속도를 적용하였으며 접착면이 넓어 실질적인 계면의 분리가 발생하기 힘들기 때문에 시험편 하단의 두 지지점 끝단에 시편이닿는 순간 직전까지인 25 mm의 변위를 적용하여 시험을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

플라즈마 표면처리를 이용한 PE와 steel의 접착 강도 증가로의 개질은 일반적으로 재료표면을 친수성 표면으로 제공하는데 가장 효과가 있는 것으로 알려진 산소 플라즈마처리를 통해 1 min, 5 min, 10 min의 처리조건을 분석하여 그에 따른 접촉각 변화를 측정하였다. Fig. 3은 PE 표면에 액적을 떨어뜨린 후 접촉각을 측정한 형상을 나타낸다. 또한, Fig. 4는 표면처리 시간에 따른 PE 표면의 접촉각 변화를 나타낸 그래프이다. Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 PE의 접촉각은 최초 76°에서 1 min의 처리시간에서는 42°로, 5 min의 처리시간에서는 41°로 점차 감소하는 경향을 보였으나 10 min

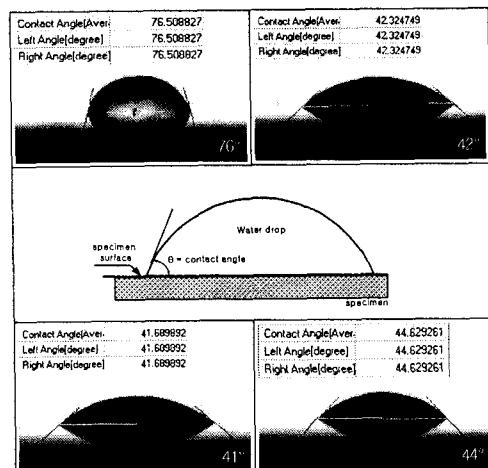


Fig. 3 Shape of a water droplet on the specimen surface

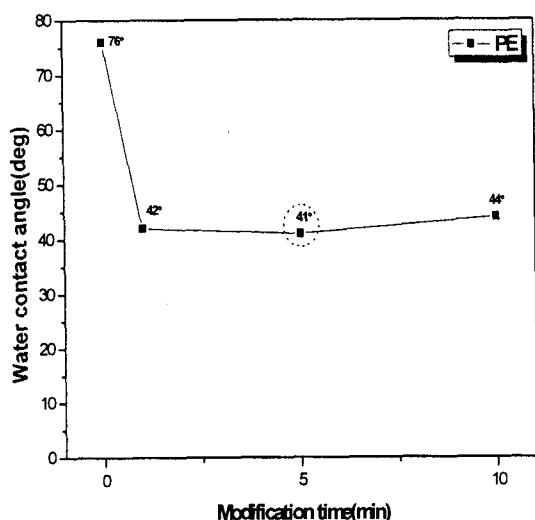


Fig. 4 Effect of O<sub>2</sub> plasma modification time on the water contact angle

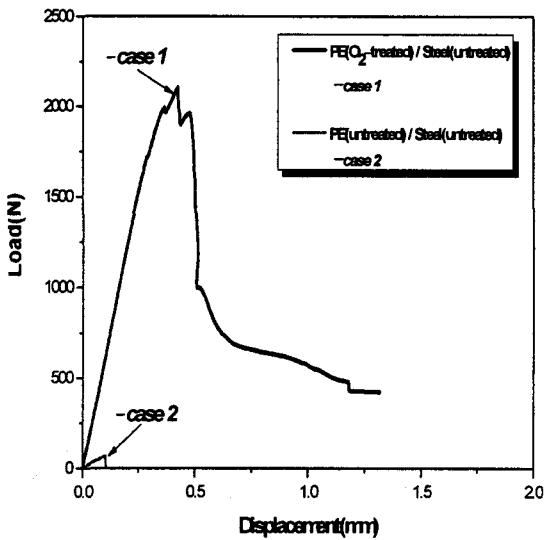


Fig. 5 Variation of load-displacement curves with shear test

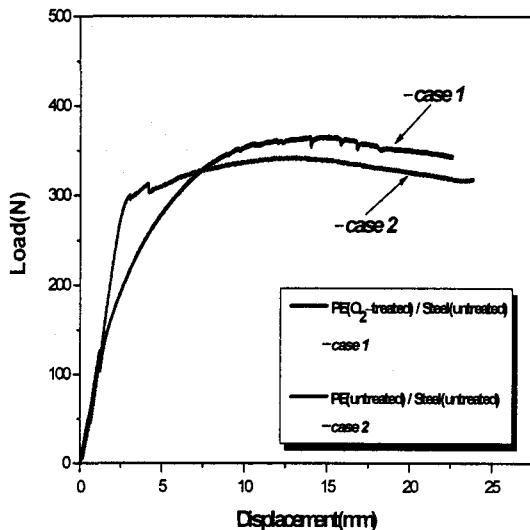


Fig. 6 Variation of load-displacement curves with bending test

의 처리시간에는 44°로 다소 증가하는 경향을 나타내었음을 알 수 있었다. 따라서 접촉각이 가장 낮았던 5 min의 처리시간을 최적의 조건이라 판단하여 선택하였다.

PE/steel의 접착강도에 대한 분석을 위해 shear 및 bending test를 실시하였다. shear test에서 표면 처리한 첫 번째 시편의 경우 PE의 끝단에서 tear가

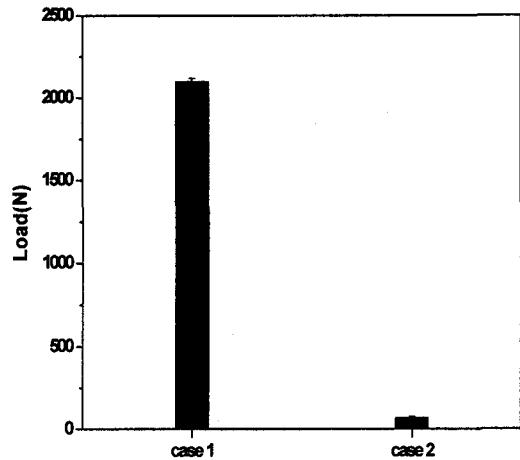


Fig. 7 Maximum values of shear strength

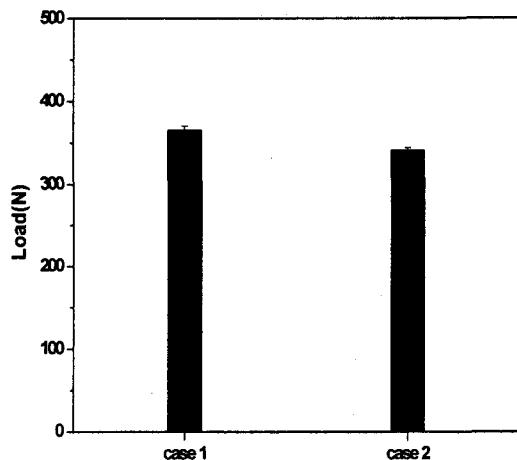


Fig. 8 Maximum values of bending strength

발생하여 정확한 데이터로의 판단이 어려워 두 번째 시편의 결과 값만을 표기하였으나 두 경우 거의 동일한 수치를 나타내었다. Fig. 5의 그래프에서 나타낸 바와 같이 PE에 산소 표면처리를 실시한 경우 shear strength가 약 2098 N이었다. 표면처리를 실시하지 않은 두 시편 역시 거의 동일한 수치를 나타내었기에 하나의 값만 표기하였으며 67 N으로 표면처리 한 경우에 비해 상당히 낮은 수치를 나타내었다. bending test의 경우 Fig. 6의 그래프에서 나타낸 바와 같이 표면처리 시 bending strength가 약 365 N이었고 표면처리를 실시하지 않은 경우 341 N으로 표면처리 한 경우에 비해 약간 감소하는 경향을 나타내었다. shear strength에

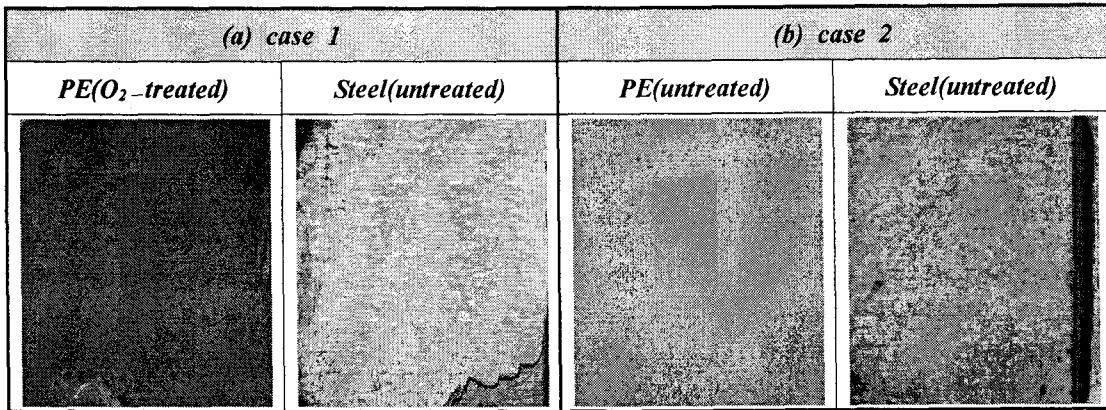


Fig. 9 Photograph of surface morphology with shear test ; (a) case1, (b) case2

비해 표면처리 전·후의 차이가 적은 이유는 시편의 계속되는 bending에 따른 지지점의 접촉으로 인한 반력 등의 발생으로 이는 고유한 bending strength 값으로 보기 어렵다고 판단하여 일정변위까지의 측정에 따른 결과이며 두 경우의 시험에서 알 수 있듯이 이종재료간의 접착강도를 증가시키기 위해서는 소수성 재료인 PE의 표면처리는 반드시 선행되어야 하는 필수적인 요건임을 알 수가 있다. Fig. 7과 Fig. 8은 각각 shear와 bending strength의 case1 및 case2에 대한 최대값을 나타내고 있다. shear test에 있어 case1과 case2를 비교하였을 경우 shear strength는 약 3030 %가 증가하는 결과를 나타내었다. 또한, bending test의 case1 및 case2의 경우 bending strength는 약 7 %의 증가라는 결과를 보여주었다.

다음으로 shear test에 따른 파단면을 분석하였다. Fig. 9의 shear test에 따른 시험편의 파단면을 보면 PE에 표면처리 된 case1의 경우 애폭시 수지가 PE의 표면에 거의 대부분 부착되어 있음을 알 수 있다. 그러나 표면처리하지 않은 case2의 경우 steel의 표면에만 애폭시 수지가 전부 부착되었다. 결과적으로 플라즈마 처리효과는 PE 표면에서 매우 효과적인 반응을 나타내는 것으로 판단된다. bending test에 따른 파단면의 경우는 앞에서 설명한 바와 같이 접합 면적이 넓어 계면의 분리가 발생되기 어렵고 계속적인 bending으로 하단의 두 지지점에 시편의 접촉이 발생하여 접촉직전까지인 25 mm변위로 한정하여 측정하였으나 인위적인 계면의 분리를 시켜본 결과 shear test와 동일한 양상인 표면처리 시 애폭시 대부분이 PE에 부착되었고

표면처리 하지 않은 경우 전량이 steel에 부착되었음을 알 수 있었다. 이것은 플라즈마 처리는 고분자재료와의 반응에서 재료표면의 산화와 분해를 유발시키며 이물질 등을 효과적으로 제거하여 재료표면에 친수성기를 제공함으로써 functional group을 만들어주기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 표면처리가 고분자 재료의 표면개질을 시킴으로서 접착강도 개선을 위한 효과적인 방법 중의 하나임을 나타내었다. 또한, 표면처리 유·무에 따른 shear 및 bending test를 실시하여 접착강도에 대한 비교분석을 하였다. 이러한 연구 내용들을 바탕으로 본 논문의 결과를 정리하면 다음과 같다.

(1) PE/steel 복합재의 shear strength는 PE에 표면처리하지 않은 경우에 비해 PE에 표면처리를 한 경우 67 N에서 2098 N으로 약 3030 %의 shear strength 증가를 보여주었다.

(2) PE/steel 복합재의 bending strength는 PE에 표면처리하지 않은 경우에 비해 PE에 표면처리를 한 경우 341 N에서 365 N으로 약 7 %의 bending strength 증가를 보여주었다.

이러한 실험 결과들을 통해 알 수 있듯이 플라즈마 처리에 따른 재료의 표면개질은 고분자재료인 PE에서 매우 잘 일어남을 알 수 있으며, 이는 플라즈마 표면처리로 인하여 PE의 소수성 표면에 친수성 산소기능기를 부여함으로써 극성형성 및 접착강도를 크게 향상시키기 때문인 것으로 사료

된다.

## 후기

본 연구는 해양수산부 “해양심층수의 다목적 이용 개발” 과제의 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드리는 바입니다.

## 참고문헌

1. Parry, T. V. and Wronski, A. S., "The Effect of Hydrostatic Pressure on the Tensile Properties of Pultruded CFRP," *J. of Materials Science*, Vol. 20, pp. 2141-2147, 1981.
2. Wronski, A. S. and Parry, T. V., "Compressive Failure and Kinking in the Uniaxially Aligned Glass-Resin Composite Under Superimposed Hydrostatic Pressure," *J. of Materials Science*, Vol. 20, pp. 3656-3662, 1982.
3. Tucker, W. C. and Brown, R., "Moisture absorption of graphite/polymer composites under 2000 feet of seawater," *J. Compos. Mater.*, Vol. 23, pp. 787-797, 1988.
4. Hegemann, D., Brunner, H. and Oehr, C., "Plasma Treatment of Polymers to Generate Stable, Hydrophobic Surfaces," *J. plasma and polymers*, Vol. 6, No. 4, pp. 221-235, 2001.
5. Ráheí, J., Černák, M., Hudc, I., Štefečka, M., Kando, M. and Chodák, I., "Surface Modification of Polyester Monofilaments by Atmospheric-Pressure Nitrogen Plasma," *J. plasmas and polymers*, Vol. 5, pp. 119-127, 2000.
6. Park, H. L., Lim, J. M., Seol, S. D., Lee, W. N. and Moon, J. B., "A study on polymer Surface Treatment Using Plasma," *J. of the KOSOS*, Vol. 20, No. 1, pp. 94-100, 2005.
7. Lehocký, M., Drnovská, H., Lapčíková, B., Barros-Timmons, A. M., Trindade, T., Zembala, M. and Lapčík, L., "Plasma surface modification of polyethylene," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 222, pp. 125-131, 2003.
8. Banik, I., Kim, K. S., Yun, Y. I., Kim, D. H., Ryu, C. M., Park, C. S., Sur, G. S. and Park, C. E., "A closer look into the behavior of oxygen plasma-treated high-density polyethylene," *Polymer*, Vol. 44, pp. 1163-1170, 2003.
9. Bhowmik, S., Chaki, T. K., Ray, S., Hoffman, F. and Dorn, L., "Experimental investigation into the effect of DC glow discharge pretreatment of HDPE on tensile lap shear strength," *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 24, pp. 461-470, 2004.
10. Park, S. H. and Kim, S. D., "Functionalization of HDPE powder by Oxygen Plasma Surface Treatment in a Fluidized Bed Reactor," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, Vol. 2, No. 1, pp. 821-824, 1996.
11. Ji, Y. Y., Jeong, T. and Kim, S. S., "Plasma-Surface-Treatment of Nylon 6 Fiber for the Improvement of Water-Repellency by Low Pressure RF Plasma Discharge Processing," *Polymer(korea)*, Vol. 31, No. 1, pp. 31-36, 2007.
12. Choi, D. M., Park, C. K., Cho, K. and Park, C. E., "Adhesion improvement of epoxy resin/polyethylene joints by plasma treatment of polyethylene," *Polymer*, Vol. 38, No. 25, pp. 6243-6249, 1997.
13. Josepha, R., McGregor, W. J., Martynb, M. T., Tanner, K. E. and Coates, P. D., "Effect of hydroxyapatite morphology/surface area on the rheology and processability of hydroxyapatite filled polyethylene composites," *Biomaterials*, Vol. 23, pp. 4295-4302, 2002.
14. Øisetha, S. K., Krozerb, A., Kasemoa, B. and Lausmaa, J., "Surface modification of spin-coated high-density polyethylene films by argon and oxygen glow discharge plasma treatments," *Applied Surface Science*, Vol. 202, pp. 92-103, 2002.
15. Lu, W. L., Huang, C. Y. and Roan, M. L., "Effect of plasma treatment on the degree of AAm grafting for highdensity polyethylene," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 172, pp. 251-261, 2003.