

## 대기압 플라즈마를 이용한 부타디엔고무 소재의 접착력 개선

설 수 덕<sup>†</sup>

동아대학교 화학공학과  
604-714 부산시 사하구 하단동 840번지  
(2010년 4월 6일 접수, 2010년 5월 17일 채택)

## Improvement of adhesion strength of Butadiene Rubber using Atmospheric Plasma

Soo Duk Seul<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dong A University, 840 Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea  
(Received 6 April 2010; accepted 17 May 2010)

### 요 약

부타디엔 고무 소재의 접착력을 향상시키기 위하여 대기압 표면개질방식을 적용시켰다. 평판형 플라즈마반응기의 최적의 반응조건을 구하기 위하여 반응기체(질소, 아르곤, 산소, 공기), 기체유량(30~100 mL/min), 플라즈마 처리시간(0~30초) 및 선처리제의 개질방법(GMA, 2-HEMA)을 변화시켜 실험하였다. 처리 전후의 소재의 표면변화는 SEM과 ATR-FTIR로 측정하였다. 기체의 유량과 처리시간이 증가함에 따라 접촉각이 감소하였고, 반응 기체는 공기로 유량 60 mL/min, 처리시간 5초 및 2-HEMA 첨가 선처리제를 사용하였을 때 최대의 접착박리강도를 나타내었다. 결과적으로 대기압식 평판형 플라즈마 처리방식으로 고무소재 표면의 젖음성과 접착박리강도가 개선되었음을 확인하였다.

**Abstract** – An atmospheric surface modification using plasma treatment method was applied to butadiene rubber to improve its adhesion strength by plate type reactor. In order to investigate the optimum reaction condition of plasma treatment, type of reaction gas(nitrogen, argon, oxygen, air), gas flow rate(30~100 mL/min), treated time(0~30 s) and primer modification method(GMA, 2-HEMA) were examined in a plate type plasma reactor. The results of the surface modification with respect to the treatment procedure was characterized by using SEM and ATR-FTIR. As the gas flow rate and treated time increases the contact angle decreases. The greatest adhesion strength was achieved at optimum condition such as flow rate of 60 mL/min, treated time 5 s and modification primer containing 2-HEMA for air. Due to the atmospheric surface modification using plate plasma method consequently reduced the wettability of butadiene rubber and resulted in the improvement of the adhesion.

Key words: Plate Plasma Reactor, Contact Angle, Adhesive Strength, Butadiene Rubber, Surface Treatment

### 1. 서 론

대기압 플라즈마 표면처리공정은 진공 플라즈마 처리공정[1,2]에 비하여 정밀한 장치를 이용하고 연속적으로 신속하게 대량 생산처리가 가능한 방식으로 고분자관련 피착소재의 물성개선과 접착력 향상을 위한 표면처리에 널리 응용된다[3-7].

현재 플라즈마를 이용한 표면처리 방법은 진공상태에서 공기 또는 아르곤과 같은 비활성기체 혹은 산소와 같은 반응성 기체를 이용한 방법이 대부분이다. 이러한 진공식 플라즈마 표면처리를 연속으로 처리하기 위해서는 공정 시 사용되는 장비가 플라즈마 반응기와 함께 진공상태에 놓여져야 하며, 이는 초기비용을 크게 증가시킨다.

요인이 된다. 따라서 전자제품, 반도체 등의 고부가가치 물건에만 행해지며 수익률이 낮은 물건에는 거의 사용되지 않는다. 반면 대기압 플라즈마 처리법의 경우 일반적인 진공식 플라즈마 방식에 비해서 단순한 장비를 사용하고 표면정련 효과도 상대적으로 높아 도색의 처리공정에서 표면세척이나 플라스틱으로 만들어진 소재의 경우, 표면이 친수성으로 변화되어 오래 지속되며 처리 시 가열량이 적어 내열성이 약한 물질에 적용할 수 있는 추가적인 이점을 가지고 있다.

플라즈마 처리공정에서 일어나는 고분자 재료의 표면개질은 플라즈마 상태인 활성종이 고분자 재료의 표면과 반응하게 되고 이에 따라 새로운 관능기가 고분자 재료 표면에 생성되어 나타난 결과이다. 사용된 기체의 종류에 따라 표면에 생성되는 관능기가 결정되며 이로 인하여 피착재에 대한 접착력이 향상된다[8,9]. 고체표면과 액체 사이의 표면에너지 차이에 의하여 변화하는 접촉각은 피착재의 친수성, 소수성 등의 소재 표면 특성을 측정할 수 있다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sdseol@dau.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

본 연구는 대기압 평판형 플라즈마 반응기(Atmospheric plate plasma reactor)를 설계 제작하여 반응기류를 공기, 아르곤 같은 비활성기체, 산소와 같은 반응성기체, 혹은 공기를 사용하고, 기류유량을 30~100 mL/min, 반응시간을 0~30 초로 변화시켜 소재 표면을 대기압 플라즈마를 이용하여 접착력 향상에 목적을 두고 있다. 소재의 플라즈마 처리 전후의 접착각 변화와 표면 변화를 알아보고, 접착제로 도포한 뒤, 초기, 후기, 상태, 접착박리강도를 측정하여 피착소재의 접착력을 평가함으로써 최적의 플라즈마 처리조건을 얻고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치 및 시약

본 실험에서 사용된 그래프트 중합 장치는 Fig. 1과 같고 플라즈마 처리실험에 사용한 플라즈마 평판형 반응기는 Fig. 2에서 보여지는 형태의 MW플라즈마 발생기로 2.45 GHz의 주파수와 5~30 kV(P-P 가변)의 출력전압으로 상온, 상압에서 운전된다. 반응기는 알루미늄 및 아크릴 재질로 되어 있으며 약 44 mm×27 mm의 공간을 차지한다. 방전관부와 시료표면과는 약 0.3 cm, 간격으로 상단 방전관부에서 고압을 방전하며 하단 feeding bed에 대상 소재를 놓고 플라즈마 처리를 하게 되며 냉각 방식은 자연 통풍식이다.

실험에 사용한 피착 소재는 동아화학에서 시판되는 제품이고 사용된 접착제는 동성NSC에서 판매되고 있는 용제형 접착제인 Bond Ace 5100U를 사용하였고 표면 선 처리는 PR-502를 2%로 희석한 후 사용하였다.

선처리제 개질에 사용된 개시제는 일본 Junsei Chemical Co.의 Benzoyl Peroxide(BPO), 기능성 단량체는 glycidly methacrylate(GMA)와 2-hydroxylethyl methacrylate(2-HEMA)의 1급시약을 각각 사용하였다.

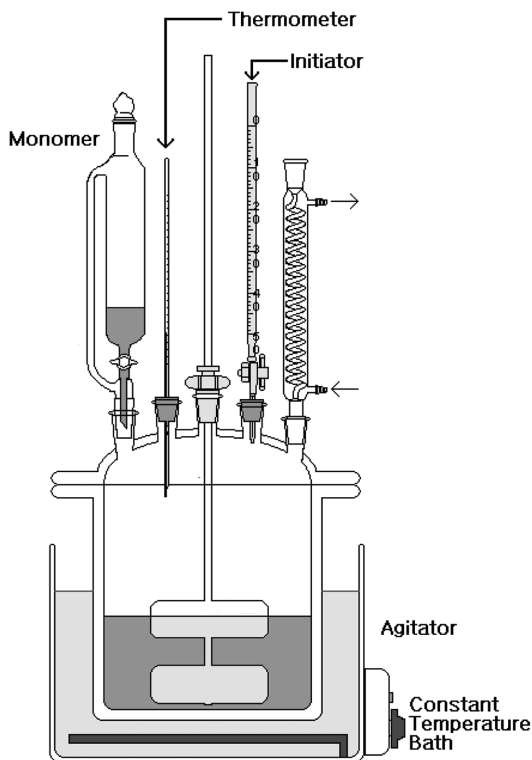


Fig. 1. Graft polymerization reactor for primer modification.

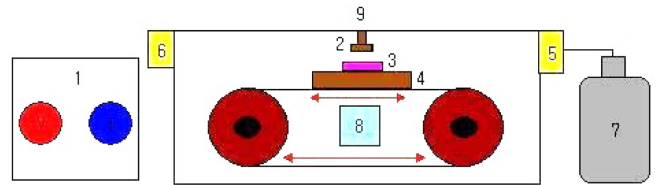


Fig. 2. Atmospheric plate plasma surface modification reactor.

### 2-2. 실험방법

#### 2-2-1. 그래프트 기법에 의한 선처리제 개질

접착제에 사용되는 선처리제의 개질로 접착력을 향상시키기 위하여 중합온도 80 °C에서 개시제 BPO로 기능성 단량체의 양을 전체양의 2.5, 5.0, 10, 20%로 조절하여 중합시간 2시간에 숙성시간 30 분으로 해서 실험하였다.

#### 2-2-2. 플라즈마 처리

플라즈마 발생 장치의 출력 전압을 1600 volt 설정 후 표면개질을 하고자 하는 시편을 100×150 mm의 사이즈로 재단한 뒤 feeding bed 부분에 놓고 일정한 반응온도에서 질소, 아르곤, 산소 및 공기 기체의 주입량을 30~100 mL/min 사이에서 변화시키는 동시에 반응시간도 0~30 초 사이로 설정한 후 대기압에서 플라즈마 처리를 하였다.

#### 2-2-3. 박리 접착강도

표면 처리된 피착제는 한국 산업규격(KS)에 의거한 접착제의 박리접착강도 시험방법(M 3725)에 의해 이루어졌다. 표면 처리된 피착제를 25×150 mm의 사이즈로 재단 후 150~250 g/m<sup>2</sup>의 접착제를 솔 도포법을 이용하여 도포하였다. Open time은 약 1분으로 하였으며 접착면을 합친 후 약 5 kg의 하중으로 10 분간 압착하여 30분, 24 시간, 그리고 48 시간 후 박리 접착강도 시험을 실시하여 각각을 초기, 상태, 및 후기 박리 접착강도로 하였다.

#### 2-2-4. 접촉각

플라즈마 처리에 의한 피착재들의 표면 젖음성 확인을 위해 접착각 측정기(독일 KRUSS사의 DSA10-MK2)를 이용하여 조건별로 접촉각을 측정하였다. 플라즈마로 표면처리된 피착재를 반응 기체와 유량을 변화시켜 대기압에서 처리 후 5분간 대기 중에 방치한 다음 측정하였다. 피착재를 30×30 mm의 사이즈로 재단 후 피착재 표면에 증류수 5 mL를 떨어뜨려 1 초 당 5회 측정이 되도록 프로그램 설정한 후 10 초간 측정하여 평균값을 취하여 접촉각으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 반응가스 종류에 따른 변화

플라즈마 반응기 내에서 사용된 Rubber 소재 표면에 기류의 종류를 질소, 산소, 아르곤, 공기를 사용해 60 mL/min의 일정한 유량에서 플라즈마 처리 후 접착 박리강도를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 모든 경우 상태 초기접착강도보다는 상태와 후기 접착강도가 크게 나타나는 일반적인 경향을 보이고 있다. 사용기체에 따른 결과를 보면 공기가 후기 접착강도 1.41 kg/2.5 cm, 상태 접착강도가 1.72 kg/2.5 cm로 가장 높은 값을 나타내어 이후 공기 기류를 선택해 관련 실험을 수행하였다.

### 3-2. 표면 젖음성과 접촉각의 변화

Fig. 4는 플라즈마 처리 전후의 Rubber 표면의 젖음성을 나타낸 것

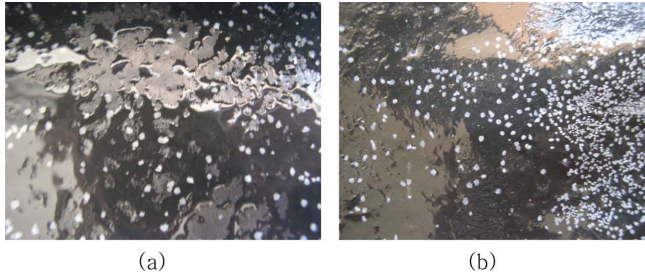


Fig. 3. Variation of wettability for rubber surface (a)untreated (b) treated plasma.

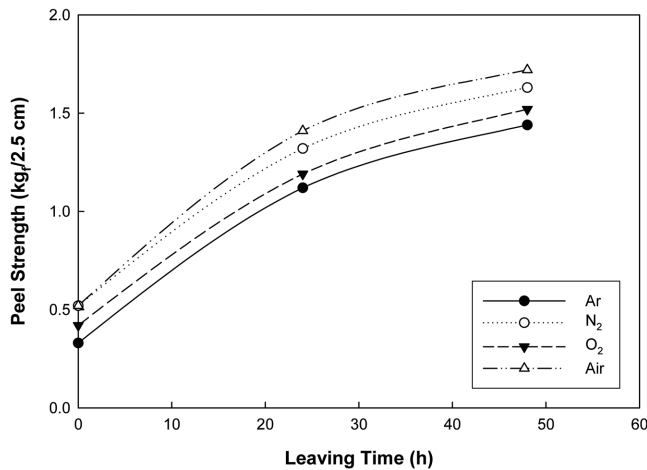


Fig. 4. Peel strength for rubber/rubber adhesion after plasma treatment under different reaction gas at 60 mL/min flow rate.

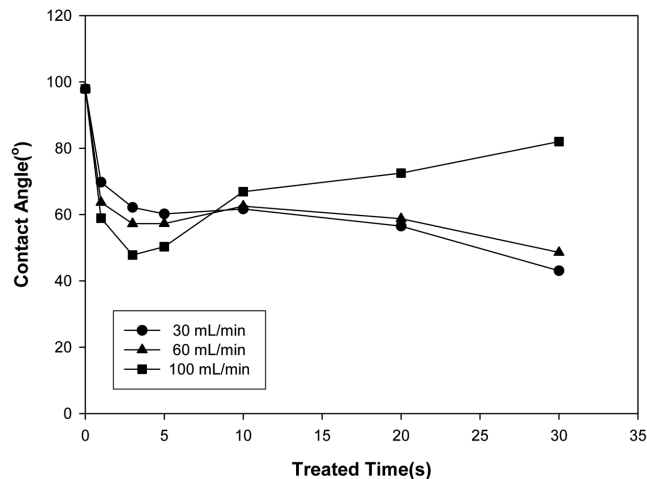


Fig. 5. Comparison of contact angles at various treated time and reaction gas flow rate for rubber.

이다. 흡습성이 없는 표면에 물을 뿌렸을 경우, 발수성으로 (a)처럼 물방울이 생기나 플라즈마로 처리한 경우는 (b)처럼 친수성으로 물이 넓게 고르게 퍼짐을 알 수 있다.

플라즈마 처리에 의한 Rubber 소재의 표면 변화를 젖음성의 변화를 통해 확인하기 위하여 물 접촉각을 측정 하였다. 유입기류를 공기로 하고 유량을 각각 30, 60, 100 mL/min로 하고 반응시간을 0~30 초사이로 변화시켜 측정하였다.

Fig. 5는 플라즈마 처리로 인한 Rubber 소재 표면의 젖음성 변화 [10]를 확인하기 위해서 처리 시간과 기류의 유량을 변화시켜 접촉각을 측정하여 상호 비교한 것이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 처리 시간이 길어지고 기류의 유량이 증가할수록 Rubber 표면의 물 접촉각이 감소되는 것을 볼 수 있다. 하지만 산소의 유량이 60 mL/min, 처리시간 3 초 이상일 때 접촉각이 증가하는 현상을 보였다. 접촉각은 표면의 친수성 및 소수성 정도를 수치상으로 나타내는 것이므로 플라즈마 처리로 인한 접촉각 감소는 플라즈마 에칭으로 인한 표면 세정과 산소를 포함한 -COOH 관능기의 부여 및 증가로 인한 표면의 친수성이 향상되었다는 것을 뜻한다. Fig. 5의 Rubber는 분위기 기류인 공기의 유량이 60 mL/min이고, 처리 시간이 3 초일 때 초기 값 97.8°에서 57.5°로 접촉각의 감소를 보여 표면의 친수성이 증가 되는 것을 볼 수 있었으나, 분위기 기류의 유량이 60 mL/min, 5초 이상 표면 처리 시 5초 57.6°, 10초 62.5°, 20초 58.7°, 30초 48.7°로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 유량이 100 mL/min 경우는 초기값 97.8°에서 3초에서 47.7°, 10초에는 67.1°로 급격히 증가하다 20초에는 72.6°, 30초에는 82.3°로 완만히 증가하였다. 이러한 현상은 플라즈마 방전시 가해지는 공기의 유량이 높아질수록 플라즈마 처리로 인해 제거되었던 유기물이 외부로 원활하게 방출되지 못해 소재표면으로 다시 흡착되어 나타난 결과로 보인다. 이러한 결과를 보았을 때 최적의 공기의 유량은 60 mL/min임을 확인할 수 있었다.

Table 1은 Rubber 소재의 플라즈마 처리시간에 따른 물에 대한 표면자유에너지 변화값[11]으로  $\gamma_s$ (mJ/m<sup>2</sup>)는 비극성요소,  $\gamma_s^{sp}$ (mJ/m<sup>2</sup>)는 극성요소를 나타낸다. 일정한 유량에서 모두 플라즈마 처리시간의 증가에 비례하였고, 다음에 플라즈마 처리시간 변화에 따라 10초 이하에서는  $\gamma_s$ ,  $\gamma_s^{sp}$  및  $\gamma_s^L$  모두 유량의 증가에 비례하다가 유량 100 mL/min에서는 모두 감소하였다.

### 3-3. 접착박리강도 변화

결과적으로 평판형 플라즈마 반응기를 이용하여 분위기 기류인 공기의 유량을 60 mL/min으로 하고 처리 시간을 10초로 설정하여 처리 후 플라즈마 처리 전 후의 접착박리강도 변화를 살펴 보았다.

Fig. 6은 용제형 접착제에 대한 접착박리강도를 측정하여 나타낸 것이다. Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 플라즈마 처리 전 초기접

Table 1. Variation of Surface Free Energy on Plasma Treated Rubber at the Various Treated Time (mJ/m<sup>2</sup>)

Treated time	30 mL/min			60 mL/min			100 mL/min		
	$\gamma_s$	$\gamma_s^{sp}$	$\gamma_s^L$	$\gamma_s$	$\gamma_s^{sp}$	$\gamma_s^L$	$\gamma_s$	$\gamma_s^{sp}$	$\gamma_s^L$
0	12.43	8.42	3.77	13.01	8.36	3.42	12.98	8.15	3.54
1	22.71	14.79	7.03	33.65	21.66	10.61	41.22	26.89	13.02
3	31.63	19.92	9.86	34.78	22.85	10.99	50.37	32.83	16.24
5	37.01	23.05	11.79	36.39	24.25	11.84	48.09	31.59	15.39
10	41.52	26.58	13.16	41.82	27.51	13.71	34.51	22.57	10.84
20	46.05	30.73	15.24	52.41	34.74	17.13	30.09	19.62	9.27
30	62.98	40.41	19.97	69.64	46.02	22.59	22.89	14.76	7.06

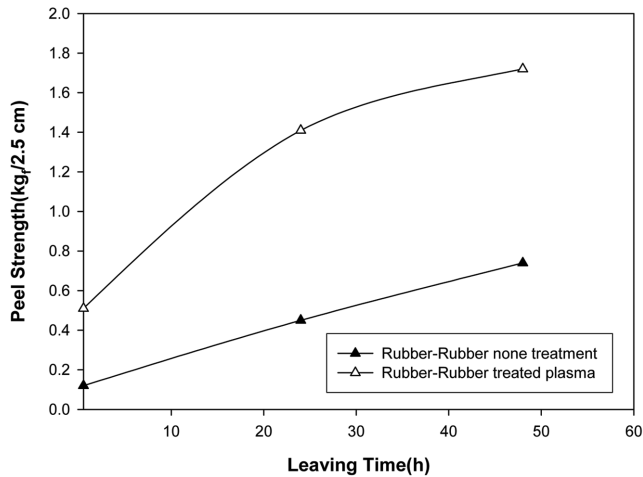


Fig. 6. Comparison of peel strength for non treated and treated plasma at 60 mL/min air gas flow.

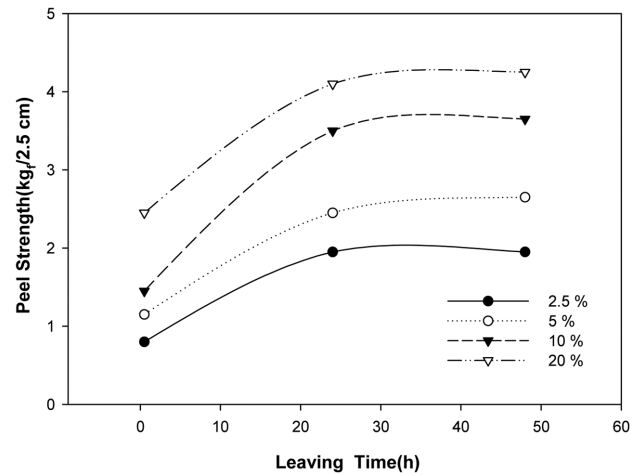


Fig. 8. Comparison do peel strength for rubber/rubber adhesion at various 2-HEMA concentration.

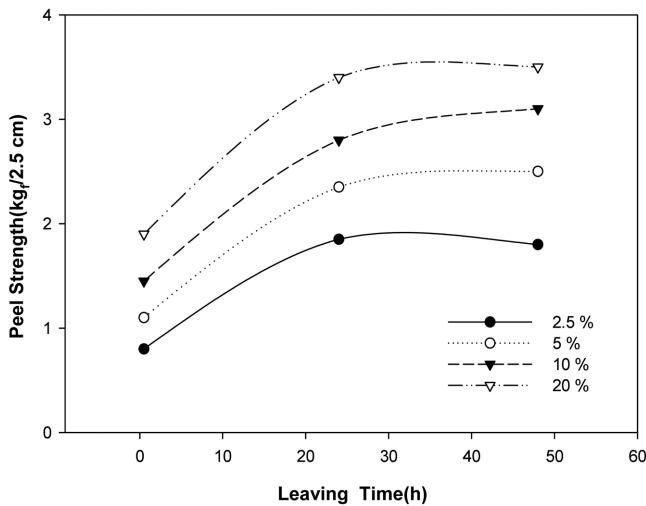


Fig. 7. Comparison of peel strength for rubber/rubber adhesion at various GMA concentration.

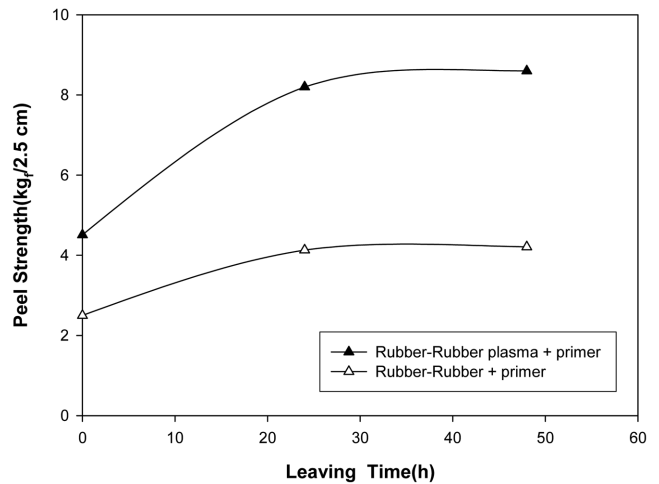


Fig. 9. Comparison of peel strength for non treated and treated plasma for modification primer at 60 mL/min air gas flow.

착박리강도 0.12 kg/2.5 cm, 후기접착박리강도 0.45 kg/2.5 cm, 상태접착박리강도 0.73 kg/2.5 cm를 나타내었으나 플라즈마 처리 후 초기접착박리강도 0.51 kg/2.5 cm, 후기접착박리강도 1.40 kg/2.5 cm, 상태접착박리강도 1.72 kg/2.5 cm로 향상된 접착박리강도를 나타내었다. 이 같은 결과는 플라즈마 처리를 함으로써 표면의 유기물들이 플라즈마 에칭 효과에 의해 제거되어 액상 형태의 접착제가 균일하게 도포됨으로써 접착 전단면이 넓어져 나온 결과로 보인다.

Fig. 7과 8은 선처리제에 기능성 단량체인 GMA와 2-HEMA의 함량을 2.5, 5, 10, 20%로 해서 개질선처리제를 그래프트 중합시켜 각각의 박리 접착강도의 변화율을 나타낸 것이다. Fig.에서 보듯이 기능성 단량체의 함량이 증가함에 비례하여 박리 접착강도가 증가하였다. GMA 20% 첨가할 경우, 상태접착강도가 3.48 kg/2.5 cm<sup>2</sup>, 2-HEMA 2% 첨가할 경우 4.27 kg/2.5 cm<sup>2</sup>와 2-HEMA가 좀 더 높은 상태 접착 강도를 나타내었다. 따라서 Fig. 9에서 보듯이 2-HEMA 20% 가한 개질선처리제를 플라즈마 표면 처리한 결과 초기 접착강도 4.49 kg/2.5 cm<sup>2</sup>, 후기 접착강도 8.19 kg/2.5 cm<sup>2</sup> 및 상태 접착강도 8.6 kg/2.5 cm<sup>2</sup>로 급격히 증가되었다. 이는 플라즈마 처리로 인해 표

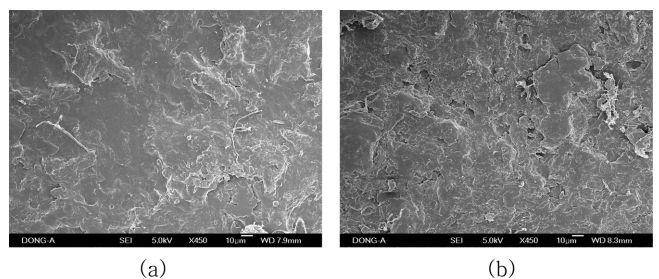


Fig. 10. SEM image of rubber surface (a) untreated x450 and (b) treated x450.

면 유기물이 제거되어 처리제 도포시 균일하게 도포되어 나타난 결과로 판단된다.

### 3-4. SEM에 의한 표면 변화 관찰

플라즈마 처리 전후의 표면변화를 SEM분석[11]을 이용하여 450 배 배율로 측정 후 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10(a)의 플라즈마 처리 전의 경우, 표면이 유기물로 덮혀서 희미하게 보였으나, Fig. 10(b)은 플라즈마 처리에 의한 세정 작용과 에칭효과로 인하여 표면의 유기물을 제거하여 뚜렷하게 보였다.

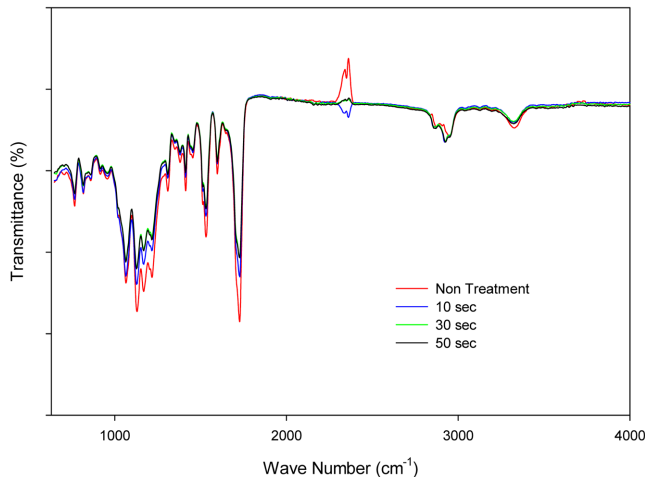


Fig. 11. ATR spectra for non treated and treated rubber at 60 mL/min of flow rate with air gas.

### 3-5. ATR-FTIR

ATR분석으로 플라즈마 처리에 의한 단순한 세척효과 이외에 화학적인 현상을 처리 시간변화에 따른 피크의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. Fig.에서 보듯이 플라즈마 처리시간 증가에 따라 부틸 고무의 주요관능기인  $\text{CH}_2=\text{CH}$  ( $1,150\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C-H}$  ( $1,510\text{ cm}^{-1}$ ) 등과 친수성기인 카르복시산의  $\text{C=O}$  신축 ( $1,740\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{O-H}$  신축흡수 ( $3,310\text{ cm}^{-1}$ )에 스펙트럼이 나타나서 플라즈마 표면 처리의 효과가 있음을 알 수 있다[12].

## 4. 결 론

대기압식 평판형 플라즈마 표면개질 반응기로 반응기체( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , air), 기체유량( $30\sim 100\text{ mL/min}$ ), 플라즈마 처리시간( $0\sim 30\text{ 초}$ ) 및 선처리제의 개질방법( $\text{GMA}$ ,  $2\text{-HEMA}$ )을 변화시켜 부타디엔 고무의 표면을 플라즈마 처리 후 젖음성 평가, 접착박리강도 및 표면변화를 측정 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 젖음성 평가시 공기 유량이 크고, 처리 시간이 길어질수록 접착각이 감소하는 경향을 보였다. 그러나 공기유량 30과  $60\text{ mL/min}$ 에서는 처리시간 5초까지 급격한 감소를 나타내었으나 공기유량  $100\text{ mL/min}$ 에서는 3초 이후 오히려 증가하는 수치를 나타내었다.

(2) 최적의 조건인 공기유량  $60\text{ mL/min}$ , 처리시간 5초에서 플라즈마 표면처리한 소재의 접착박리강도는 초기 시료의 상태박리강도  $0.76\text{ kg/cm}^2$ 에 비하여  $1.72\text{ kg/2.5 cm}^2$ 로 증가되었다.

(3) 최적의 조건에서 선처리제에 기능성 단량체인  $\text{GMA}$  20% 첨가한 개질 선처리제의 상태접착강도가  $3.48\text{ kg/2.5 cm}^2$ ,  $2\text{-HEMA}$  20% 첨가하였을 때는  $4.27\text{ kg/2.5 cm}^2$ 로 증가되었다.  $2\text{-HEMA}$  20%를 첨가한 개질 선처리제에 플라즈마 표면처리로 상태 접착강도

가  $8.52\text{ kg/2.5 cm}^2$ 로 급격히 증가되었다.

(4) 플라즈마 표면 처리시간 증가에 따라 고무소재의 표면 세정작용으로 불순 유기물들이 대부분 제거되어 비표면적이 증가하고, 친수성기인 카르보닐기의 생성으로 접촉각이 감소되므로 피착소재의 접착력이 향상되었다.

## 감 사

본 연구는 동아대학교 학술연구비 지원에 의해서 진행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Park, H. L., Lim, J. M., Seul, S. D., Lee, N. W. and Moon, J. B., "A Study on Polymer Surface Treatment Using Plasma," *J. of the Korean Society of Safety*, **20**(1), 94-99(2005).
2. S. D. Seul, Lim, J. M., S. H. Ha, S. H. and Kim, Y. H., "Adhesion Enhancement of PU Coated Leather and PU form with Plasma Treatment," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(5), 745(2005).
3. Ha, S. H., Jang, Y. J. and Seul, S. D., "Leather's Environment-Friendly Adhesion Surface Treatment of Shoe's material by Plasma," *J. of Adhesion and Interface*, **6**(2), 1-7(2005).
4. Grace, J. M. and Gerenser, L. J., "Plasma Treatment of Polymers," *J. Dispersion Sci. Tech.*, **24**(3), 305(2003).
5. Lee, S. R. and Seul, S. D., "A Study on the Synthesis of Acrylic Composite Particles and Investigation of their Characterization," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(2), 318-323(2002).
6. Seul, S. D., Lee, S. R. and Lee, N. W., "A Development of Non-toxic Composite Latex Using  $\text{CaCO}_3/\text{PEMA}$ ," *J. of the Korean Institute for Industrial Safety*, **17**(4), 133-139(2002).
7. Sim, D. H., Ban, J. E., Kim, M. S. and Seul, S. D., "Synthesis and Effect of Plasma Treatment of Acrylic Composite Particle Binder," *Polym.(Korea)* **32**(5), 470-477(2008).
8. Sim, D. H. and Seul, S. D., "Synthesis and Effect of Plasma Treatment of Acrylic Composite Particle Binder," *Polym.(Korea)*, **32**(3), 276-283(2008).
9. Sim, D. H. and Seul, S. D., "Manufacture and Properties of Water Soluble Acrylic Type PSA's - Effect of Functional Monomer Change and Atmospheric Plasma Treatment," *Polym.(Korea)* **33**(1), 45-51(2009).
10. Sim, D. H. and Seul, S. D., "Surface Modification of Polymeric Material Using Atmospheric Plasma," *Polym.(Korea)*, **32**(5), 433-439(2008).
11. Sim, D. H. and S. D. Seul, S. D., "Adhesion Enhancement of Polymer Material using Atmospheric Plasma(III)," *J. Adhesion and Interface*, **8**(4), 24-31(2007).
12. Sim, D. H., Seul, S. D. and Oh, Y. T., "Adhesion Enhancement of Polyurethane form using Atmospheric Plasma(II)," *J. Adhesion and Interface*, **8**(3), 6(2007).