

아크릴계 복합입자 바인더의 제조와 플라즈마 처리영향

심민기 · 설수덕[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과

(2008년 2월 11일 접수, 2008년 4월 3일 채택)

Synthesis and Effect of Plasma Treatment of Acrylic Composite Particle Binder

Min Ki Sim and Soo Duk Seul[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University,

Busan 604-714, Korea

(Received February 11, 2008; Accepted April 3, 2008)

초록 : 단량체의 종류(MMA, EA, BA, St), 단량체의 중량비(80/20~20/80) 등을 변화시켜 core shell 바인더를 제조하고, 여기에 플라즈마 처리하여 물성을 향상시켰다. 각 소재별로 플라즈마 처리시간(1~10 s)을 변화시켜 인장강도, 접촉각 및 접착박리강도를 측정하여 최적의 core shell 바인더의 표면처리 조건을 산출하였다. 중합에서는 바인더의 종류와 조성에 관계없이 개시제는 APS, 반응온도 85 °C에서 0.3 wt%의 유화제를 사용했을 때 가장 높은 전환율을 나타내었고, 중합체의 유리전이온도는 공중합체의 단일 전이 곡선에 비하여 core shell 바인더는 2개 이상의 전이 곡선을 얻었다. Core shell 바인더에 플라즈마 처리 전 후의 접촉각 변화는 PEA/PS의 경우 5초 이내에 38%의 완만한 감소를 나타내었고, 처리하지 않은 경우는 감소율이 급격히 0°에 도달하였다. 인장강도는 가장 높은 값을 가지는 PS/PMMA의 경우 46.71~46.27 kgf/2.5 cm로 처리전 후 모두 근사한 값을 나타내었다. 접착박리강도는 PEA/PMMA의 경우 처리 전 7.89 kgf/2.5 cm에서 처리 후 14.44 kgf/2.5 cm로 약 2배 이상 증가하였다. 전체적으로 접착박리강도의 크기는 shell 단량체가 MMA인 core 단량체에 대하여 PEA>PBA>PS의 순으로 되었다.

Abstract : Kind of monomer(MMA, EA, BA, St) and the monomer ratio(80/20 to 20/80) where changed in the preparation of the core shell binder, and property was improved the plasma processing. Each material changed by plasma treatment time(1~10 s) to change to measure the tensile strength, contact angle and adhesion peel strength for the core shell binder optimal conditions for handling the output of the surface treatment. The type of polymerization and composition of the binder is a regardless initiator of APS, the reaction temperature of 85 °C to 0.3 wt% of the surfactant used to indicate when the conversion rate was the highest, core shell composite particle binder got two glass temperature curves. Core shell binder after the plasma processing contact angle change is the PEA/PS 38 percent of cases within five seconds to indicate slight decrease was a decline rapidly if not handled 0° to reach. Tensile strength PS/PMMA varies 46.71~46.27 kgf/2.5 cm and adhesion strength PEA/PMMA varies 7.89~14.44 kgf/2.5 cm increases. Overall, adhesion strength of core shell composite particle is in the order of order PEA>PBA>PS for shell monomer MMA.

Keywords : core shell, emulsion, plate plasma, peel strength, tensile strength, contact angle, unwoven.

서 론

Core shell 복합입자는 내, 외부로 구성하고 있는 단량체가 서로 다른 입자로 동일한 입자내에 서로 다른 물성을 가지는 단량체가 존재하여 강도, 탄성 및 내열성 등의 물성을 동시에 부여할 수 있어 복합입자가 처리된 소재의 물성을 다양하게 변화시킬 수 있는 것이다. 최근 core shell 복합입자에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 페인트 및 건축용 소재 바인더의 크랙킹 현상방지 및 성유 가공용 바인더의 기계적 물성을 조절하는 기능을 발휘하여 각광을 받고 있다.¹⁻³

부적포는 그 제조 방법에 따라 우수한 강도, 내구성을 가진 소재로

대량생산이 가능하다는 이점으로 건축, 위생 및 포장 분야에서 널리 사용되고 있다.^{4,5} 그러나 소재 자체가 가지는 기계적 성질 및 표면 특성으로 인해서 고부가가치화의 측면에서 많은 문제를 가지고 있기 때문에 이를 보완하기 위한 연구가 필요하다.⁶ 이 중 합성수지를 처리하여 인장강도, 신율 등의 기계적 성질을 부여하거나,⁷ 플라즈마를 이용한 표면 개질법에 의하여 표면접착력을 향상시키는 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁸ 이 중 플라즈마를 이용한 표면 개질법의 경우 무취성으로 쾌적한 작업 환경에서 짧은 시간에 이루어지는 작업공정으로 많은 장점을 가지고 있다.⁹⁻¹⁴

크게 기류변화에 따른 플라즈마 표면 개질법은 진공식과 대기압식으로 나눌 수 있다. 진공식의 경우 플라즈마 방전을 위한 설비가 진공 상태로 많은 초기 비용과 많은 공간을 차지하며 이동성이 없어 연속

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: Sdseol@daunet.dongA.ac.kr

적인 처리가 불가능하다. 반면 대기압 플라즈마 처리법의 경우 진공식 방식에 비해서 대기 중 간단한 설비만으로도 연속적인 표면개질이 가능하여 진공식에 비해서 표면 정련 효과도 상대적으로 높으며, 플라즈마 방전시 발생하는 발열량이 낮기 때문에 내열성이 낮은 소재에 대해서도 처리할 수 있는 이점이 있다.¹⁵ 플라즈마를 이용한 보고에서 소재 표면에 플라즈마 처리하면 친수성, 대전방지 등의 기능을 개선하거나 부여 가능성에 대한 연구결과가 있어 플라즈마를 이용한 부직포 소재 자체의 표면개질에 관한 연구는 보편적으로 행해지고 있으나, 고분자 복합입자가 1차 처리된 부직포 소재에 플라즈마 표면처리가 미치는 영향에 관한 연구는 행해지지 않고 있다.^{16,17}

본 연구는 아크릴계 복합입자를 먼저 제조하여 부직포에 처리 후 전보에^{18,19} 의해 설정된 최적 조건으로 대기압 방식의 평판형 플라즈마를 이용하여 표면 개질을 하였다. 복합입자의 처리 전 후의 플라즈마 전처리로 인한 접촉각의 변화를 알아보고 인장강도 및 접착박리강도를 측정하여 그 영향을 검토 하였다.

실 험

시약 및 재료. 실험에 사용된 소재는 나일론과 폴리에스터가 65/35

의 비율로 혼합되어 있는 부직포를 사용하였으며, 복합입자 합성시 사용된 SM, BA, MMA, EA 단량체와 개시제인 APS는 모두 Aldrich 1급 시약을 사용하였다. 유화제로는 일본유지(주)의 SDBS는 정제 없이 사용하였으며, 물은 탈이온수(deionized water, DI)를 사용하였다. 실험에 사용한 시약의 조성을 Table 1에 나타내었다.

실험장치. 본 연구에서 중합에 사용된 장치는 Figure 1과 같은 회분식 반응기로 용량 1 L의 파이렉스 상하 분리형의 5구 플라스크를, 회전속도가 0~600 rpm까지 조절되는 정밀 교반기에 스테인리스 재질의 날개가 상하 4개인 패들형 임펠러를 사용하여 중합하였다. 또한 중합온도 조절을 위해 0~100 °C까지 조절되는 정밀 항온조를 사용하였다. 중합도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하고 교반기의 축부분은 실리콘 재질의 슬리브조인트를 사용하였다. 플라즈마 표면처리를 위한 평판형 반응기는 Figure 2에서 보는 바와 같이 정밀 설계된 MW플라즈마 발생기로 2.45 GHz의 주파수와 5~30 kV(P-P가변)의 출력전압으로 상온, 상압에서 운전된다. Chamber는 aluminum 및 아크릴 재질로 되어 있으며 약 44 × 27 mm의 공간으로 분위기 기체가 오래 동안 머물러 반응에 관여하도록 설계되어 있다. 방전관부와 시료표면과는 약 0.3 cm, 간격으로 상단 방전관부에서 고압을 방전하며 하단 feeding bed에 대상 피

Table 1. Physical Properties of Monomers and Surfactants, Initiators Used in Synthesis of Acrylic Core Shell Binder

Materials		Properties	M_w	b.p. (°C)	T_g (°C)	Structure
Main monomer	Methyl methacrylate (MMA)		100.12	100	105	$\text{CH}_2=\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
	<i>n</i> -Butyl acrylate (BA)		128.17	145	-55	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$
	Styrene (St)		104.15	145	100	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$
	Ethyl acrylate (EA)		100.12	98	-22	$\text{CH}_3=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$
Surfactants	Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)		348.48	>300	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{SO}_3\text{Na}$
Initiators	Ammonium persulfate (APS)		228.21	120	—	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

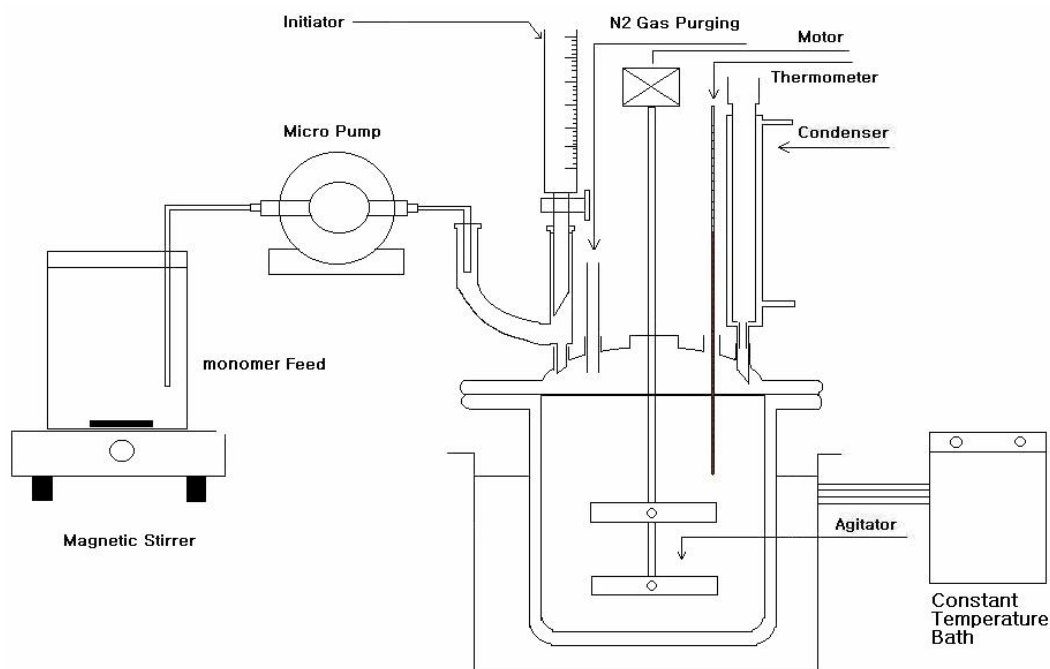


Figure 1. Polymerization reactor.

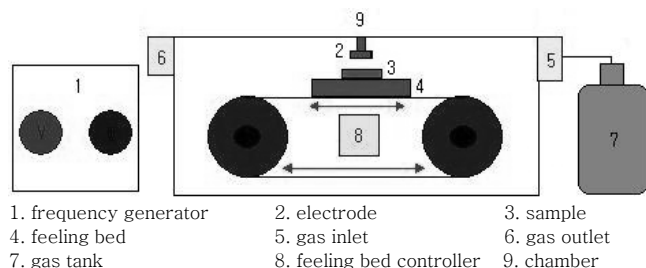


Figure 2. Atmospheric plate plasma reactor standard substance.

Table 2. Polymerization Recipe of Core Polymer (Reaction Time 4 hr, Reaction Temperature 85 °C)

Polymer	DW	SDBS	MMA	EA	BA	St	APS	Conversion(%)
CM-1	800	0.1	50				0.25	90.1
CM-2	800	0.2	50				0.25	92.5
CM-3	800	0.3	50				0.25	96.3
CE-1	800	0.1		50			0.25	86.4
CE-2	800	0.2		50			0.25	87.4
CE-3	800	0.3		50			0.25	89.2
CB-1	800	0.1			50		0.25	88.7
CB-2	800	0.2			50		0.25	90.4
CB-3	800	0.3			50		0.25	92.4
CS-1	800	0.1				50	0.25	85.4
CS-2	800	0.2				50	0.25	86.8
CS-3	800	0.3				50	0.25	88.9

착제를 놓고 플라즈마 처리를 하게 되며 냉각 방식은 자연 통풍식이다.

복합입자의 Core 합성. Core 중합은 입자의 안정성을 높이기 위해 pre-emulsion화하는 방법을 선택하였으며, 1 L 5구 플라스크에 730 g의 이온교환수를 주입하고 용존산소를 제거하였다. 별도의 비이커에 일정량의 SDBS를 10 g의 이온교환수에 녹이고, 이 유화제 용액에 core에 사용될 단량체 50 g을 소량씩 첨가하여 단량체 pre-emulsion을 제조한 후 다시 10 g의 이온교환수를 첨가하여 희석하였다. 희석된 단량체 pre-emulsion 중 30 g을 반응기에 주입하고 85 °C에서 1.0 wt%의 APS수용액 25 g을 첨가하여 40분간 적하하여 seed emulsion을 만들었다. 120분에 걸쳐 나머지 단량체 pre-emulsion과 1.0 wt% APS 수용액 25 g을 주입하여 중합을 진행시키고 같은 온도에서 60분간 숙성하여 중합을 종결하였다. 반응액의 조성은 Table 2에 정리하였다.

복합입자 Shell 합성. Shell 중합은 앞서 제조한 각종 core 바인더를 DW(425 g)가 담긴 반응기에 주입한 다음 85 °C로 승온시킨 후 shell에 사용될 단량체를 dropping funnel에 넣고, 1 wt% APS 수용액과 함께 4시간에 걸쳐 주입한 후 60분가량 잔류 단량체를 제거하기 위해 숙성반응을 진행시켰다. 동일한 방법으로 core 종류와 shell 단량체의 종류를 변화시켜 여러 가지의 core shell 입자를 합성하였다. Table 3에 반응액의 조성을 정리하였으며, Figure 3은 core shell 입자 합성에 대한 전체적인 개략도이다.

전환율. 반응시간에 따른 전환율(%)은 무게 감량법으로 계산하였다. 고형분은 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 150 °C에서 30분 동안 건조 후 구하였으며, 다음 식으로 전환율을 계산하였다.

Table 3. Polymerization Recipe of Shell Polymer

Polymer	CM	CE	CB	CS	MMA	EA	BA	St	Conversion(%)
CME	50					50			91.2
CMB	50						50		95.4
CMS	50							50	92.3
CEM		50			50				94.3
CEB		50					50		88.3
CES		50						50	91.3
CBM			50		50				92.3
CBE			50			50			89.7
CBS			50					50	87.3
CSM				50	50				90.3
CSE				50		50			88.4
CSB				50			50		96.3

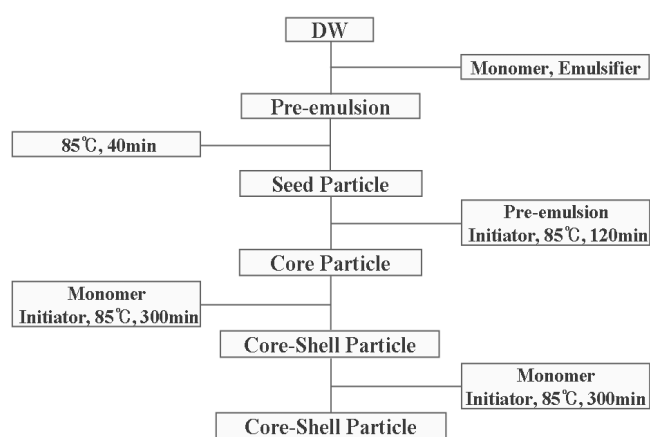


Figure 3. Schematic representation of experimental procedure for core-shell composite binder.

$$\text{전환율}(\%) = \frac{100 W_d}{W_t T_s}$$

W_d : 채취한 시료무게(g)

W_t : 건조 후의 시료무게(g)

T_s : 100% 전환시의 이론적인 고형분값(분율)

입자경 및 입도분포 측정. Core-shell 복합입자의 입자크기 및 분포는 입도분석기(PSA; Shimadzu Ltd., SALD-2001, Japan)와 Malvern사의 Masteriser 2000을 사용하여 측정하였고, 입자크기를 구할 때 미반응 단량체를 제거하지 않고 측정을 하였으며, 증류수에 희석(1:1000)하여 측정하였다.

DSC 분석. Core-Shell 구조 확인을 위해서 중합한 복합 입자의 T_g (°C)를 TA Instruments Inc.사의 DSC Q10 모델을 사용하여 -60~150 °C의 범위에서 측정하였다.

부직포의 복합입자 처리. 합성된 복합입자에 25×150 mm의 크기로 재단된 부직포 시편을 10분 동안 dipping 후 함침된 복합입자가 부직포 무게의 200 wt%가 되도록 처리 후 100 °C 온도에서 5분간 건조 후 사용하였다.

플라즈마 처리. 플라즈마 발생 장치의 출력 전압을 13000 volt로 설정 후 바인더 처리가 되지 않은 unwoven 시편과 처리된 unwoven

시편을 feeding bed 부분에 놓고 일정한 반응온도에서 질소 기류의 주입량을 100 mL/min로 하고 전처리 시간을 1~10초로 설정한 후 대기압에서 플라즈마 처리를 하였다.

접착각 및 표면 자유에너지 측정. 플라즈마 전처리에 의한 피착체의 표면 접착각 및 표면 자유에너지 변화를 측정하기 위해 독일 KRUSS 사의 DSA10-MK2 모델을 이용하였다. 플라즈마 표면 처리된 피착체를 유입 가스를 질소로 하고 유량을 100 mL/min으로 하여 대기압에서 전처리 후 5분간 대기 중에 방치한 다음 측정하였다. 접착각은 피착체를 30×30 mm의 사이즈로 재단 후 피착체 표면에 증류수 5 mL를 떨어뜨려 1초 당 5회 측정이 되도록 프로그램 설정한 후 10초간 측정하여 평균값을 취하여 구하였으며, 표면 자유에너지는 측정된 접착각 값을 프로그램에 입력하여 구하였다.

인장강도 측정. 각 조건별 시료를 한국공업규격(KS)에 직물의 인장강도 및 신도 시험방법(K0521)에 의해 이루어 졌다. Core shell 복합입자에 부직포(2.5×15 cm)를 30분간 함침시킨 후 120 °C에서 30분간 건조 후 만능시험기(KUTM-50, K1-PAE E&T Co.)를 사용 100 mm/min의 속도로 5회 측정 후 평균값을 사용하였다.

접착박리강도 측정. 각 시료를 한국공업규격(KS)에 접착제의 박리접착강도 시험방법(M3725)에 의해 이루어졌다. 접착제는 D사의 우레탄 접착제인 Bond Ace 5100U를 사용하였다. 150~250 g/m²의 양을 솔 도포로 도포하고, open time은 약 1분으로 하여 피착체를 상호접착한 후 약 5 kg의 하중으로 10분 동안 압착하여 30분(초기접착강도), 24시간(후기접착강도), 48시간(상대접착강도) 방치하여 접착강도 측정기(KUTM-50, K1-PAE E&T Co.)를 이용하여 T형 박리강도시험을 각 시료별로 5회 실시하여 그 평균값을 사용하였다.

결과 및 토론

Core Shell 복합입자 합성.

개시제 영향 : Figure 4는 최적의 중합 개시제를 선정하기 위해 0.1 wt%의 SDBS를 사용하고 단량체 대비 0.5 wt%의 APS와 KPS를 사용하여 PMMA core 중합 중 전환율을 측정 비교한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 85 °C의 동일한 온도에서 180분 동안 중합했을 때 APS의 경우 95.3%, KPS는 경우 92.6%의 전환율을 나타내어

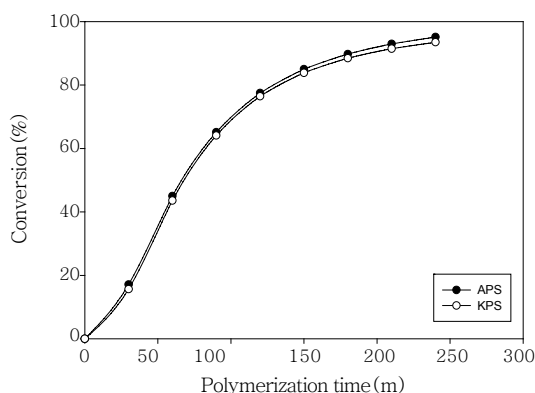


Figure 4. The effect of kind of initiator on the conversion of PMMA core polymerization.

APS가 KPS에 비해 높은 전환율을 나타내었다. 이것은 APS가 KPS에 비해 더 강한 수용성을 가지고 있어 수상에서 라디칼 분해 속도가 빨라 에멀션 입자성장에 영향을 준 것으로 보여 진다. 따라서 core 및 core shell 바인더 중합시 최적의 개시제는 APS로 결정되었다.

유화제 영향 : Figures 5는 core 중합과정에서 최적의 유화제 양을 구할 목적으로 APS를 개시제로 하고 유화제의 양을 Table 2와 같이 0.1~0.3 wt%로 변화시켜 이에 따른 전환율을 측정한 것이다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 0.1 wt%의 유화제를 사용했을 때 90.1%의 전환율을 나타내었으나, 0.2 wt%/ 92.5%, 0.3 wt%/96.3%의 전환율을 나타내어 유화제의 양이 증가할수록 높은 전환율을 나타내었다. 이 같은 현상은 유화제의 양이 증가할수록 많은 미셀이 생성됨으로써 단량체 분자가 미셀 속 친유성 부분으로 용해되어 monomer-swollen micelles을 형성한 후 수상에 분해된 라디칼이 흡수되어 동시에 여러 장소에서 중합이 개시되어 고분자 입자가 형성되고 이 입자들이 성장 반응하므로 나타난 결과이며, 응집물의 양 역시 유화제가 늘어날수록 감소하는 경향을 보여 0.3 wt%의 유화제를 사용했을 때 응집물이 없는 깨끗한 입자를 제조할 수 있었다. Table 2에 나타난 PEA, Pst, PMMA core중합 역시 유화제의 양이 증가할수록 동일한 경향을 보였으며, 단량체의 수용해도가 클수록 미셀보다는 수용액 상태에서 개시될 확률이 커짐으로 PMMA의 전환율이 전체적으로 높음을 확인할 수 있다. 따라서 유화제 양에 따른 전환율과 응집물 생성정도를 보았을 때 최적의 SDBS량은 0.3 wt%로 결정되었다.

최적의 개시제(APS)와 유화제의 농도(0.3 wt%)에서 core shell 합성과정에서 core 및 shell 단량체의 조성비가 중요하다. Figure 6은 PMMA core와 PEA shell의 중합에서 단량체의 조성비 80 (MMA)/20(EA)~20/80로 변화시켜 전환율을 측정한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 PMMA/PEA의 비율을 80/20으로 했을 때 73.3%, 50/50일 때 90.7%, 20/80일 때 86.4%를 나타내었다. 이 같은 결과가 모든 단량체에 적용되기는 어렵지만 단량체의 비율을 50/50으로 중합시 가장 높은 전환율을 나타내어 이후 core shell 중합은 Table 3과 같이 각 단량체 조성별 등몰로 조정하여 중합하였다.

Core Shell 구조확인.

평균 입자경 측정 : Table 4는 core 및 core shell 바인더의 평균 입자경을 측정하여 나타난 것으로, shell 중합으로 인한 평균 입자

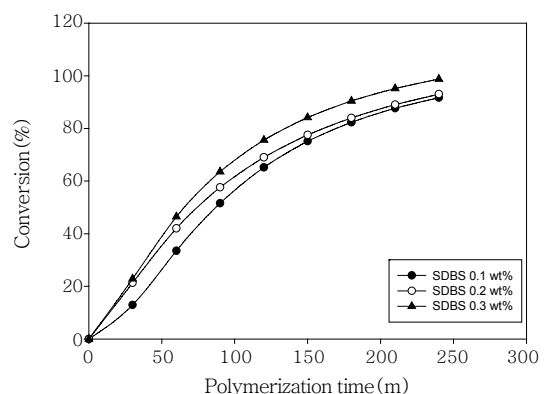


Figure 5. The effect of SDBS concentration on the conversion of PMMA core polymerization.

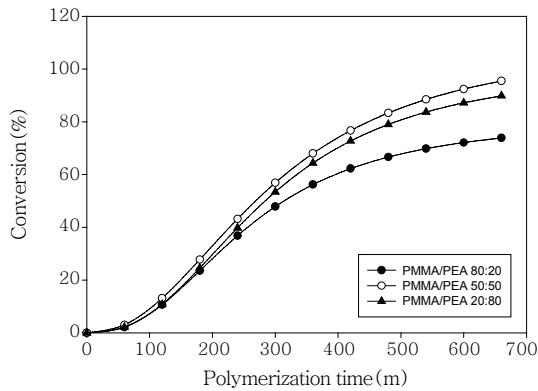


Figure 6. The effect of monomer constitution on the conversion PMMA/PEA core-shell polymerization.

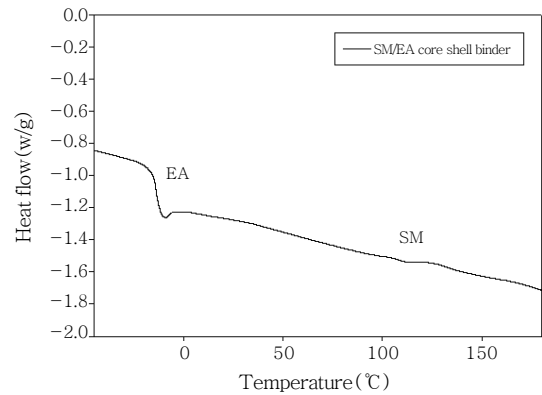
Table 4. Particle Size of Core and Core Shell Particle at the Optimum Polymerization Conditions (nm)

Core particle	Particle size (nm)	Core shell particle	Particle size (nm)
PMMA	278.7	PMMA/PBA	303.9
		PMMA/PEA	328.1
		PMMA/PSt	461.2
PBA	169.3	PBA/PMMA	410.7
		PBA/PEA	225.4
		PBA/PSt	361.7
PEA	131.9	PEA/PMMA	374.1
		PEA/PBA	255.7
		PSt	162.6
PSt	334.7	PSt/PMMA	572.2
		PSt/PBA	361.4
		PSt/PEA	393.4

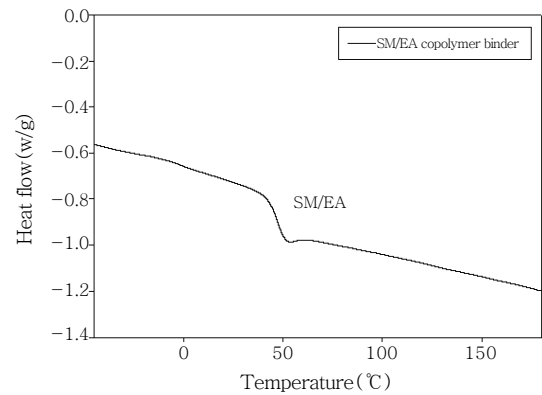
경 변화를 살펴보면 PEA core 입자의 경우 최적 중합 조건인 0.3 wt%의 유화제와 APS를 개시제로 사용하여 3시간 동안 일정하게 중합했을 때 131.9 nm의 입자경을 나타내었으나 PEA/PMMA 374.1 nm, PEA/PBA 255.7 nm, PEA/PSt 162.6 nm의 평균 입자경을 나타내어 shell 중합으로 인해 평균입자경이 뚜렷이 증가한 것을 확인할 수 있다. PMMA, PBA, PSt core 역시 Table 4에 나타난 것과 같이 shell 중합으로 인한 평균입자경이 증가한 것을 확인할 수 있다.

유리전이온도 분석 : Figure 7은 PSt/PEA core shell 바인더 (a)와 구성 성분은 같으나 공중합 형태로 제조한 (b)의 T_g 를 측정하여 나타낸 DSC 곡선이다. (a)의 PSt/PEA(50/50) core shell 바인더의 경우 $-30 \sim -15^\circ\text{C}$ 부근의 PEA T_g 곡선과 $95 \sim 105^\circ\text{C}$ 부근의 PSt T_g 곡선이 동시에 나타나는 것에 비해서 공중합 형태의 (b)의 경우 $35 \sim 45^\circ\text{C}$ 부근에 하나의 T_g 곡선만 나타내었다. 동일한 조성을 가진 두 고분자가 서로 다른 T_g 곡선을 나타내는 이유는 (a)의 경우 입자내 core와 shell 부분의 단량체가 분리된 상태로 존재하여 PSt, PEA의 T_g 곡선이 동시에 나타나는 것으로 보이며, (b)의 경우 구성 단량체가 입자 내에서 균일하게 분포되어 하나의 T_g 곡선만 나타나는 것으로 생각된다.

필름형성. Core 입자와 core shell 복합입자를 25°C 에서 건조한 후 필름형성 정도를 Figure 8에 나타내었다. (a)에 나타난 PBA는

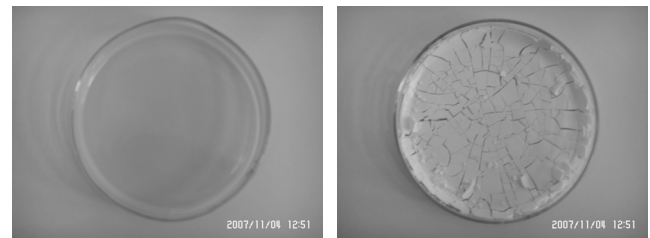


(a)



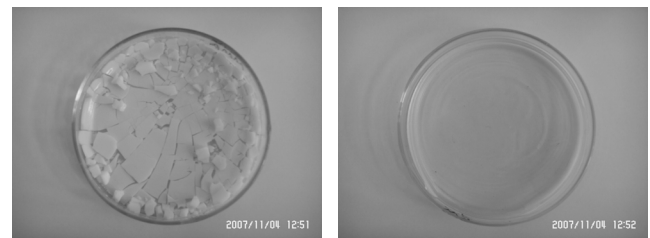
(b)

Figure 7. DSC curve (a) PSM/PEA core shell binder and (b) PSM/PEA copolymer binder.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figure 8. Core and core-shell composite particle film at 25°C . (a) PBAM core, (b) PABM/PMMA core shell binder, (c) PMMA core, and (d) PMMA/PBAM core shell binder.

-55°C 의 낮은 T_g 를 가지고 있기 때문에 25°C 에서 입자간 충분한 융착이 이루어져 투명한 필름을 얻을 수 있었으나, (b)의 PBA/PMMA core shell 바인더의 경우 shell 부분을 구성하고 있는 PMMA의

T_g 가 105 °C로 매우 높기 때문에 25 °C에서 입자간 융착이 이루어지지 않아 불투명하고 필름이 형성되지 않아 크랙이 발생한 것을 볼 수 있다. (c)는 PMMA core의 필름을 나타낸 것으로 앞서 언급한 것과 같이 PMMA의 높은 T_g 로 인해서 필름이 형성되지 않은 것을 볼 수 있으며, (d)의 경우 shell을 구성하는 PBA의 낮은 T_g 로 앞서 언급한 입자성장, DSC 분석과 필름형성 분석 결과를 보았을 때 core와 shell 부분이 서로 다른 단량체로 구성되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.

소재의 복합입자 및 플라즈마 표면처리.

접촉각 및 표면 자유에너지 변화 : 접촉각이란 고체표면에 정지 액체를 놓았을 때 고체, 액체, 기체 3상의 접촉점으로부터 액체표면에 이 끌린 접선과 고체면 사이의 각을 뜻하는 것으로 고체, 액체간의 젖음성을 표시하는 일종의 지표이다. 플라즈마 처리로 인한 접촉각 감소는 플라즈마 에칭 효과로 소재 표면의 유기물들이 효과적으로 제거되어 표면 젖음성의 향상을 나타내며 이는 곧 표면 자유에너지가 증가하였다는 것을 뜻한다. 또한 소재 표면의 젖음성 향상은 액상의 형태를 가진 접착체 혹은 선 처리제를 도장하였을 때 균일하게 도장될 수 있다는 것을 의미한다. 대기압 플라즈마의 표면 세정 원리는 앞선 보고에서도 알 수 있듯이²⁰ Figure 9와 같이 3단계로 구분 지을 수 있다. 1단계에서는 탄화수소 고리 말단의 탄소와 수소원자간의 결합을 끊어 수소원자 1개를 이탈시키는 작용이 발생하며, 2단계에서는 수소원자를 잃은 매우 불안한 탄소원자가 주위의 산소분자와 결합하여 이산화탄소가 되어 이탈하게 된다. 마지막으로 3단계에서는 1, 2단계 반응이 연속적으로 작용하여 탄화수소 고리의 잔유물들이 수증기 분자와 이산화탄소로 모두 분해된다.

본 연구에서는 대기압 방식의 플라즈마 표면 전처리로 인한 소재의 표면변화를 젖음성의 변화를 통해 확인하고자 하였고 이를 위해 unwoven 소재, core shell 바인더가 처리된 unwoven 소재의 표면을 플라즈마 전처리 후 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 플라즈마 전처리시 전압에 의해 방전전압을 13000 volt로 하고 100 mL/min의 질소 기류 하에서 1~10초 동안 전처리 하였다.

Figure 10은 core shell 바인더를 처리하지 않은 시편과 PEA와 PSt가 각각 core 및 shell로 사용된 core shell 바인더가 처리된 시편에 플라즈마를 처리한 후 물에 대한 접촉각 변화를 측정한 것이다.

Figure 10에서 볼 수 있듯이 복합입자를 처리하지 않은 시편의

경우 플라즈마 전처리 전 초기값 67.2°에서 5초 동안 전처리했을 때 4.1°의 접촉각 값을 나타내었으나 5초 이상 전처리 후 접촉각 측정시 소재 표면에 물을 떨어뜨렸을 때 측정이 불가능할 정도로 물방울이 소재 표면으로 빠르게 흡수되어 측정하지 못하였다.

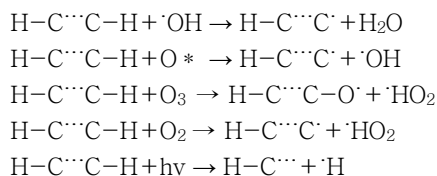
이와 같은 결과는 플라즈마 처리가 소재표면의 유기물 제거로 인해 접촉각이 낮아졌다고 보다는 테스트에 사용된 소재의 특성으로 볼 수 있다. 즉, 본 연구에 사용된 unwoven 소재는 내열성이 약한 나일론과 폴리에스터가 쉬트 상으로 되어있기 때문에 플라즈마 전처리시 발생하는 높은 방전열로 인해 구성요소의 부분적인 절단현상이 발생되어 5초 이상 전처리시 접촉각 측정을 하지 못한 것으로 보인다. PEA/PSt, PSt/PEA core shell 바인더가 처리된 시편은 각각 65.5°, 60.0°의 초기 접촉각 값을 나타내었으나 10초 동안 표면 전처리 후 PEA/PSt core shell 바인더가 처리된 시편은 46.2°, PSt/PEA core shell 바인더가 처리된 시편은 40.2°의 접촉각 값을 나타내어 전처리 시간이 길어질수록 표면의 유기물이 효과적으로 제거되어 접촉각이 감소되는 결과를 보였다.

위 결과를 보았을 때 바인더 처리가 되지 않은 unwoven의 표면 친수성 향상을 위한 플라즈마 처리는 소재 구성요소의 부분적인 절단 현상이 일어나 도움이 되지 못한다는 것을 알 수 있으며, 바인더를 처리할 경우 소재의 부족한 내열성이 보완되어 원활한 플라즈마 처리가 이루어져 표면 유기물 제거로 인한 접촉각 감소를 확인할 수 있었다.

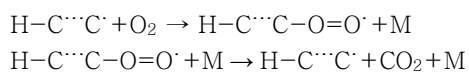
Table 5는 플라즈마 전처리 시간에 따른 각 시편별 물에 대한 표면 자유에너지 변화 값으로 γ_s (mJ/m²)는 플라즈마 표면 자유에너지이며, γ_s^L (mJ/m²)는 시편의 비극성 요소, γ_s^{SP} (mJ/m²)는 극성 요소를 나타내는 것으로 Table 5에서 PEA/PSt의 경우 플라즈마 전처리 전 γ_s^{SP} 24.25, γ_s^L 12.42로 36.87의 γ_s 값을 나타내었으나 10초 후 γ_s^{SP} 34.64, γ_s^L 18.60로 증가되어 53.24의 γ_s 값을 나타내었다. 이는 플라즈마 전처리 후에는 시편의 표면 친수성이 크게 증가하여 나타난 결과로 보이며 타 시편의 경우도 동일한 경향을 나타내었다.

인장강도 변화 : 대기압 상태에서 각 조건별 시편에 플라즈마 전처리 후 인장강도를 측정하여 Table 6에 나타난 실험 결과를 보면, core shell 바인더를 처리하지 않고 플라즈마만을 처리한 시편은 초기 인장강도 값인 37.15 kgf/2.5 cm에서 32.69 kgf/2.5 cm로 다소 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 접촉각 부분에서 언급한 것과 같이 플라즈마 처리시 높은 방전 전압으로 인해 구성요소인 나일론과 폴

1) 1단계반응



2) 2단계반응



3) 3단계반응

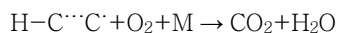


Figure 9. Mechanism of plasma treatment system.

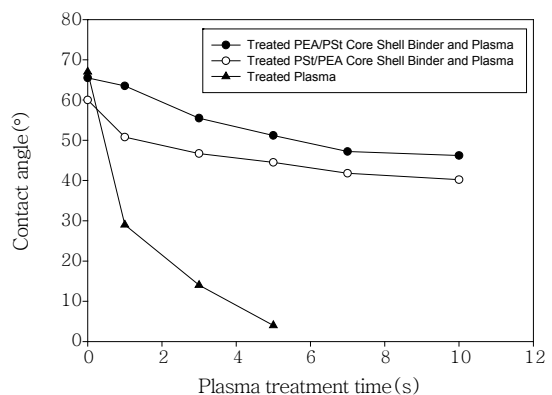


Figure 10. Variation of contact angle of various core-shell composite particles with plasma treatment time.

리에스터의 부분적인 절단현상이 발생해 나타난 결과이다. Core shell 바인더가 처리된 시편은 shell 단량체의 성질에 따라 37.44~46.71 kgf/2.5 cm로 변화된 값을 확인할 수 있었다. 그리고 Core shell 바인더가 처리된 시편에 플라즈마 전처리 후의 인장강도는 core shell 바인더가 처리된 시편의 인장강도 값에 비해 큰 차이를 느낄 수 없는 값인 36.99~46.27 kgf/2.5 cm의 인장강도 값을 나타내었다. 이는 플라즈마 처리가 접촉각 변화와 같은 표면변화에는 영향을 미치나 그 구성성분에는 큰 영향을 주지 않는다는 것을 나타낸다.

접착박리강도 : Unwoven 소재에 core shell 바인더와 플라즈마 처리 후 기계적 물성변화를 알아보기 위해 용제형 접착제에 대한 접착박리강도를 측정하여 Table 7에 나타내었다.

Table 7에 나타난 접착박리강도 결과를 보면 core shell 바인더 및 플라즈마 전처리 전 시편의 경우 초기접착박리강도 2.01 kgf/2.5 cm, 후기접착박리강도 4.12 kgf/2.5 cm, 상태접착박리강도 6.89 kgf/2.5 cm의 접착박리강도를 나타내었으나, 플라즈마 처리를 했을 때 초기 접착박리강도 0.63 kgf/2.5 cm, 후기접착박리강도 1.22 kgf/2.5 cm, 상태접착박리강도 1.22 kgf/2.5 cm로 접착박리강도가 감소되는 현상을 보였다. 이 같은 결과는 플라즈마 처리시 unwoven 소재 구성요소의 부분적인 절단 및 응집 현상으로 인해 표면 모공이 더욱 넓어져 나타난 결과로 보인다. Core shell 바인더가 처리된 시편은 바인더가 unwoven 소재에 처리되어 건조 후 액상형태의 접착제 도포시 흡수되는 현상을 막아주어 core 및 shell로 사용된 단량체의 종류에

Table 5. Variation of Surface Free Energy on Plasma Treated Materials at the Various Treated Time (mJ/m²)

Treated time	Treated EA/St binder			Treated St/EA binder			Treated MMA/BA binder			Treated BA/MMA binder		
	γ_s	γ_s^{SP}	γ_s^L	γ_s	γ_s^{SP}	γ_s^L	γ_s	γ_s^{SP}	γ_s^L	γ_s	γ_s^{SP}	γ_s^L
0	36.87	24.45	12.42	40.98	27.18	13.80	39.17	25.98	13.19	21.53	14.28	7.25
1	38.10	25.26	12.84	48.52	32.17	16.35	39.83	26.41	13.42	35.07	23.25	11.82
3	44.69	29.63	15.06	51.77	34.33	17.44	40.16	26.63	13.53	38.92	25.81	13.11
5	51.38	34.07	17.31	53.47	35.46	18.01	43.05	28.55	14.50	40.98	27.17	13.81
7	52.16	34.59	17.57	56.50	36.81	19.69	47.22	31.31	15.91	44.69	29.63	15.06
10	53.24	34.64	18.60	57.57	37.58	19.99	50.28	33.34	16.94	48.36	32.07	16.29

Table 6. Variation of Tensile Strength of Various Treated Conditions (kgf/2.5 cm)

None treatment	Treated plasma	Core monomer	Shell monomer	Treated core shell binder	Treated binder & plasma
37.15	32.69	St	MMA	46.71	46.27
			BA	39.44	40.11
			EA	41.44	40.98
		MMA	St	42.61	42.31
			BA	37.82	38.27
			EA	42.81	41.93
		BA	St	37.68	36.99
			MMA	39.59	39.84
			EA	39.17	41.29
		EA	St	40.38	40.44
			MMA	41.57	40.93
			BA	37.44	38.29

Table 7. Variation of Peel Strength of Various Treated Conditions (kgf/2.5 cm)

Test sample		Treated core shell binder			Treated core shell binder and plasma		
		Initial	Final	State	Initial	Final	State
PSt	PMMA	5.46	10.85	10.61	5.73	11.9	13.16
	PBA	5.21	7.19	8.33	5.41	8.51	10.68
	PEA	5.54	7.33	8.65	6.21	9.31	11.54
PMMA	PSt	7.27	11.16	11.87	7.47	12.11	13.11
	PBA	4.23	6.74	8.11	4.30	7.98	10.43
	PEA	4.47	5.78	7.89	4.53	7.14	10.15
PBA	PSt	4.17	8.83	8.92	4.35	10.30	11.96
	PMMA	4.33	9.38	10.63	4.62	11.46	13.23
	PEA	5.35	6.66	7.36	5.56	7.81	9.49
PEA	PSt	5.69	7.40	8.89	5.71	8.85	12.66
	PMMA	5.45	7.19	7.89	5.75	9.32	14.44
	PBA	4.31	8.15	10.95	4.22	10.28	11.11

따라 초기 접착박리강도 4.17~7.27 kgf/2.5 cm, 후기 접착박리강도 5.78~11.16 kgf/2.5 cm, 상태 접착박리강도 7.36~11.87 kgf/2.5 cm의 접착박리강도를 나타내었으며, 플라즈마 전처리를 한 경우 건조된 바인더 표면의 유기물을 효과적으로 제거해 줌으로써 접착제가 균일하게 도포되고 접착면적이 넓어져 초기 접착박리강도 4.22~7.47 kgf/2.5 cm, 후기 접착박리강도 7.14~12.11 kgf/2.5 cm, 상태 접착박리강도 9.49~14.44 kgf/2.5 cm로 보다 향상된 접착박리강도를 나타내었다.

결 론

Core shell 복합입자 바인더의 제조와 플라즈마 표면처리 영향을 검토하기 위하여 먼저 바인더의 제조에서 아크릴계 단량체인 MMA, EA, BA 및 St를 사용하여 개시제 종류, 중합온도, 단량체의 조성비 등을 변화시켜 최적의 중합조건 산출과 플라즈마 표면처리에서 기체의 종류와 유속, 처리시간 및 바인더 소재의 종류와 조성에 따른 최적 조건을 산출하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 최적의 바인더의 종류와 조성에 관계없이 개시제는 APS, 반응 온도 85 ℃에서 0.3 wt%의 유화제를 사용했을 때 가장 높은 전환율을 나타내었다.

2) 유리전이온도 측정에서 공중합체의 단일 전이 곡선에 비하여 core shell 바인더는 두 개 이상의 전이 곡선을 얻어 혼합비 변화에 따른 전이온도 곡선조절이 가능하고, shell 단량체 중 PMMA는 높은 유리전이온도로 필름형성이 힘들었으나 PBA는 낮은 유리전이온도로 필름형성이 가능하였다.

3) Core shell 바인더에 플라즈마 처리 전 후의 접촉각 변화는 PEA/PSt의 경우 5초 이내에 38%의 완만한 감소를 나타내었고, 처리하지 않은 경우는 감소율이 거의 0°에 도달하였다. 인장강도는 가장 높은 값을 가지는 PSt/PMMA의 경우 46.71~46.27 kgf/2.5 cm로 거의 동일한 값을 나타내었다.

3) 접착박리강도는 가장 높은 값을 가지는 PEA/PMMA의 경우 처리 전 7.89 kgf/2.5 cm에서 처리 후 14.44 kgf/2.5 cm로 2배 이상 증가하였다. 전체적으로 접착박리강도의 크기는 shell 단량체가 MMA인 core 단량체에 대하여 PEA>PBA>PSt의 순으로 되었다.

참 고 문 헌

1. A. J. Backhouse, U. S. Patent 4, 403, 003 (1983).
2. T. R. Paxton, *J. Polym. Sci.*, **46**, 1387 (1992).
3. J. N. Goodier, *J. Appl. Mech.*, **55**, 39 (1993).
4. S. J. Pak, in "Interfacial Forces and Fields : Theory and Applications", J. P. Hsu, Editor, Chap. 9, Marcel Dekker, New York, 1999.
5. J. H. Jang, S. I. Eom, and Y. H. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **39**, 100 (2002).
6. S. H. Ha, U. J. Jang, and S. D. Seul, *J. Adhesion and Interface*, **6**, 1 (2005).
7. C. N. Choi, J. B. Kim, and S. Y. Kim, *J. Korean. Soc. Dyers & Finishers*, **11**, 268 (1999).
8. M. Kuzuya, J. Niwa, and H. Ito, *Macromolecules*, **26**, 1990 (1993).
9. J. Hautajarvi and S. Laaksonen, *Text. Res. J.*, **70**, 391 (2000).
10. N. Y. Cui and N. M. D Broun, *Appl. Surf. Sci.*, **189**, 31 (2002).
11. N. V. Bhat, D. J. Upadhyay, R. R. Deshmukh, and S. K. Gupta, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4550 (2003).
12. C. Y. Hung and C. L. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, **153**, 194 (2002).
13. Y. H. Yeom, S. W. Myung, and H. S. Choi, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 89 (2004).
14. K. Tanaka, T. Inomata, and M. Kongoma, *Thin Solid Films*, **386**, 217 (2001).
15. J. M. Grace and L. J. Gerenser, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **24**, 305 (2003).
16. M. R. Werthimer and R. Bartnikas, *Plasma Processing of Polymers*, 435 (1997).
17. C. W. Joo, Y. Y. Choi, J. K. Suh, and E. J. Son, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 473 (1991).
18. D. H. Sim, S. D. Seul, and S. T. Oh, *J. Adhesion and Interface*, **8**, 1 (2007).
19. D. H. Sim and S. D. Seul, *J. Adhesion and Interface*, **8**, 23 (2007).
20. Y. H. Yun and K. H. Yu, *News & Information for Chemical Engineers*, **25**, 268 (2007).