

폴리프로필렌 복합소재의 아르곤 플라즈마 처리로 표면층 제거와 젖음성 향상

원종일[†] · 이선용

동국대학교 안전공학과

(2011년 12월 28일 접수, 2012년 2월 2일 수정, 2012년 2월 28일 채택)

Improvement of Wettability and Removal of Skin Layer on Ar-Plasma-Treated Polypropylene Blend Surface

Jong-Il Weon[†] and Sun-Yong Lee

Department of Safety Engineering, Dongguk University, 707 Seokjang-dong, Gyeongju, Gyeongbuk 780-714, Korea

(Received December 28, 2011; Revised February 2, 2012; Accepted February 28, 2012)

초록: 아르곤(Ar) 플라즈마 처리된 폴리프로필렌 복합소재의 표면 개질 및 특성 변화를 X-선 광전자 분광 분석(XPS), 적외선 분광 분석(FTIR), 주사 전자 현미경 분석(SEM) 및 접촉각 측정 등을 이용하여 조사하였다. Ar 플라즈마 처리 시간의 증가는 폴리프로필렌 복합소재 표면의 젖음성, 극성 관능기를 갖는 산소 성분, 탈크 함량 및 표면 조도의 증가를 초래하였다. 주사 전자 현미경 분석을 통한 자세한 관찰은 폴리프로필렌 성분으로 구성된 표면층(skin layer)이 존재함을 확인하였다. 폴리프로필렌과 고무 입자간의 점도차는 표면층의 생성을 촉진시켰다. 하지만 Ar 플라즈마 처리시간의 증가는 표면층의 두께를 감소시키는 것을 확인하였다. 사출성형 공정 동안, 표면층을 제거할 수 있는 추가적인 방법론에 대해서도 토의하였다. Ar 플라즈마 처리에 의한 표면 개질 및 모폴로지의 변화는 폴리프로필렌 복합소재 표면 상에 친수화 상태를 부여하고, 이에 따라 젖음성 향상을 유도하였다.

Abstract: The surface modification and characterization of Ar-plasma treated polypropylene (PP) blend are investigated using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and contact angle measurement. An increase in Ar-plasma treatment time leads to an increase in wettability, oxygen containing polar functional groups, the amount of talc, and surface roughness on the PP blend surface. A careful observation using SEM indicates that there exists a skin layer consisting of only PP component. The difference in viscosity between PP and rubber particles facilitates the formation of skin layer. However, it is found that an increase in Ar-plasma treatment time helps to decrease the thickness of skin layer. Additional methodologies for the elimination of skin layer during injection molding are also discussed. The surface modification and morphological alteration induced by Ar-plasma treatment provides a hydrophilic state, followed by the improvement in wettability, on the PP blend surface.

Keywords: plasma treatment, etching, skin layer, surface modification, wettability.

서 론

현재 폴리프로필렌(PP) 소재는 다양한 형태로 산업 전반에 사용되고 있으며, 이들을 이용한 연구가 활발히 진행 중이다. 특히, 최근 연구들은 고분자 소재의 습윤성, 거칠기, 접착성 및 스크래치 저항성 등의 표면 특성에 대한 관심이 집중되고 있으며, 대다수의 소재 업체들은 이러한 특성들을 기존 폴리프로필렌 소재에 이차적으로 부여함으로써 보다 다기능성 플라스틱 소재를 개발하고자 노력하고 있다. 이와 더불어, 새로

운 형태의 소재 제조 방법과 처리 방법 또한 다양한 관점에서 고찰되고 있다. 이러한 요구를 충족시키기 위해 플라즈마 기법이 여러 분야에 걸쳐 도입되고 있다.

플라즈마는 고온의 열에 의해 기체분자가 원자로 해리되고 또 다시 전자와 양전하를 가진 이온으로 전리됨으로써 그 이온화도가 남은 중성원자에 비해 상당히 높지만 전체적으로는 음과 양의 전하수가 거의 같기 때문에 중성을 띠게 되는데 이렇게 전자와 이온이 분리된 형태의 기체가 플라즈마이다. 이러한 플라즈마를 이용한 고분자 표면 처리법은 간편하면서도 유용한 방법 중 하나로서, 기존 소재의 형태를 유지하면서도, 표면 특성만을 변화시킨다는 장점이 있다. 이런 장점을 이용하여, 최근 들어 반도체, 생물학 분야를 비롯해 전기·전자 및

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jiweon@dongguk.ac.kr

물리학에서도 널리 사용되고 있다.¹ 플라즈마 표면 처리법은 기상화된 플라즈마 내 존재하는 라디칼과 이온이 고체표면과 접촉하여 반응하는 성질을 이용하여 소재 표면을 에칭(etching), 가교(crosslinking) 또는 활성화(activation)시켜 새로운 화학적 그룹 생성 또는 분기, 고분자의 가교 및 산화에 의한 저분자를 형성한다.^{2,3} 더불어 플라즈마 처리에 의해 생성된 불포화 결합이나 라디칼들은 새로운 화학적 기능기, 원자 혹은 분자의 도입에도 이용된다.^{4,6} 또한 처리시간이 증가함에 따라 고분자 물질의 표면 에너지(surface energy)와 습윤성(wettability)이 증가하게 되며, 이는 플라즈마 처리에 따른 산소를 포함한 새로운 화학적 그룹의 도입으로 인한 것으로 고분자 물질의 표면은 상당히 친수화되고 이로써 소재의 표면을 쉽게 개질시킬 수 있다.⁷ 반면, 플라즈마 표면 처리법은 고분자 소재의 종류에 따라 표면 노화(aging)와 성능 저하(degradation) 등을 최소화해야 하며, 이종의 고분자 물질과 표면간의 상호 작용을 원활히 할 수 있도록 플라즈마 처리 시 사용하는 가스의 종류와 기타 플라즈마 시험 조건들의 적절한 조정이 필요하다.⁶

한편, 고분자 소재들의 장점은 살리고 단점을 저감시키고자 여러 소재들을 혼합하여 사용하는 이른바 복합소재(blend)가 다양한 형태로 제조되고 있다. 특히, 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌(PE) 범용 고분자 기체에 탄성 및 기계적 성질이 우수한 ethylene propylene diene rubber(EPDM) 혹은 ethylene propylene copolymer (EPM) 등의 고무 성분을 혼합하여 제조하는 방법이 널리 이용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마 표면 처리의 장점을 이용하여 자동차 범퍼소재로 사용·개발되고 있는 시제품을 아르곤(Ar) 플라즈마 처리함으로써 시료의 표면 개질 및 특성을 고찰하고자 한다. 하지만, 관련 유사 소재 및 비교·검토 가능한 참고문헌과 연구결과가 제한적이고 미흡하여, 추가적인 연구가 필요한 실정이다.^{8,9} 특히, PP 복합소재를 혼합 제조 공정 시 각 성분의 점도차에 의한 수 십에서 수 μm 의 표면층이 존재하여, 이들의 존재는 계면 접착력을 감소시키는 역할을 한다.⁸ 이러한 표면층의 제거와 표면 젖음성 향상을 플라즈마 처리를 통해 동시에 해결할 수 있음을 확인하고자 한다. 또한 복합소재의 혼합·제조 공정 초기 단계에서 표면층을 제거할 수 있는 방법 및 혼합(blending)의 어려움을 개선할 수 있는 방안을 제안하고자 한다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용된 복합소재는 폴리프로필렌(PP)을 기재로, ethylene-octene rubber(EOR), 탈크(talc) 및 카본블랙 안료를 포함한다. 구체적인 함량비는 Table 1과 같다. 본 연구에서는 용융 흐름 지수(MFI)가 다른 두 종류의 EOR 성

Table 1. Weight Composition of PP Composites

Code	PP/EOR Copolymer	Talc	Color
TPO-I	59/25(with a high MFI)	15	~1
TPO-II	59/25(with a low MFI)	15	~1

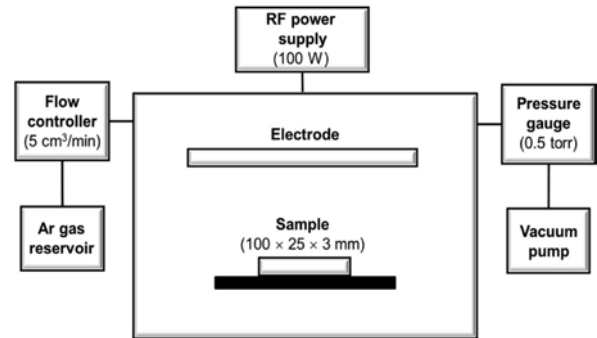


Figure 1. Schematic diagram of Ar-plasma treatment setup.

분이 혼합된 폴리프로필렌 복합소재(TPO)가 준비되었다. 두 시료는 (주)현대EP로부터 펠릿(pellet) 형태로 제공받은 후, 압출기(twin-screw extruder)를 이용하여 필요한 시험편을 제조하였다.

플라즈마 처리. 플라즈마 처리장치는 Plasma Barrel Etcher, Polaron PT 7160를 사용하였고, 진공펌프는 EDWARDS사의 E2M8FF를 이용하였다. 먼저 플라즈마 처리 전, 두 종류의 복합소재를 일정한 크기(10×25×3 mm)로 절단하고 시료의 표면을 증류수로 세척하여 상온에서 건조하였다. 예비실험을 통해 최적의 반응 조건을 설정하였다.^{8,10} 최종적으로 시료를 플라즈마 처리장치에 넣고 100 W radio frequency 파워로 0.5 torr의 압력에서 1, 3, 5, 10분 동안 Ar 플라즈마 처리하였다. 5 cm³/min의 Ar 공급 속도를 유지하도록 미세 유량 조절 밸브를 조절하였다. Figure 1은 본 실험에 사용된 Ar 플라즈마 장치의 개략도를 보여준다. 참고문헌은^{11,12} 플라즈마 장치 내의 반응조건 및 플라즈마 처리과정에 대해 자세히 기술하고 있다.

표면 분석. 주사 전자 현미경(SEM) 분석: 플라즈마 처리 및 고무 입자를 에칭 처리 전, 후 시료의 표면 및 단면(cross section)의 모폴로지 변화를 JEOL사 JSM-6700F 주사 전자 현미경을 사용하여 확인하였다. 이때 가속전압은 10 kV이며, 시료를 백금 코팅 처리한 후 관찰하였다. 추가적으로, 시험편의 표면층(skin layer)의 존재 여부 및 기재와 고무 입자의 정확한 모폴로지를 확인하기 위해서 Ar 플라즈마 처리된 시료에 cyclohexane을 이용하여 고무 성분만을 제거시켰다. 정확히 고무 성분만을 용해시키기 위하여, 본 연구에서는 예비실험을 통하여 최적 조건인 30분의 에칭 시간을 설정하였다. 상온에서 에칭 후, 증류수로 표면에 남아있는 용매를 제거하고

하루 동안 건조하였다. 또한 플라즈마가 처리되지 않은 초기 시험편을 동일한 조건하에서 예칭 처리하여 플라즈마 처리 시료와 비교함으로써, 플라즈마 처리에 의한 시료의 형태 변화를 관찰하였다. 시료 단면의 이미지 관찰에는 보다 명확한 관찰을 위해, 액체 질소 분위기 하에서 취성 파괴한 후 시료의 단면을 관찰하였다.

접촉각 측정: SEO사의 SEO300A 모델을 사용하여 접촉각을 측정하였다. 측정용 액체로 정제된 증류수와 diiodomethane (CH₂I₂)을 마이크로 단위의 액적 형성이 용이한 주사기에 담아 준비된 시료 표면에 떨어뜨렸다. 측정용 액체와 시료 표면의 접촉각을 측정하고, 표면 에너지는 Owens-Wandt geometric mean 식을¹⁰ 이용하여 계산하였다. 이때 사용된 액체 상수는 관련문헌을¹⁰ 참고하였다. 총 10번의 반복 측정값에 대해 평균값을 나타내었다.

적외선 분광(FTIR) 분석: 플라즈마 처리 전, 후 시료의 성분 변화를 Nicolet사의 Nicolet 5700을 이용하여 전반사(attenuated total reflection) 스펙트럼을 측정하였다. 파장 범위는 4000~500 cm⁻¹이며, 주사 수는 32회, 8 cm⁻¹의 분해능으로 측정하였다.

X선 광전자 분광(XPS) 분석: X선 광전자 분광 분석기로 시료 극 표면의 결합 에너지를 측정함으로써 플라즈마 처리 전, 후 시료의 구조적인 변화를 분석하였다. X선원은 monochromatic Al-Kα(1486.6 eV)이며, 10⁻⁹ torr 이하의 초고진공 상태에서 분석하였다. 또한 분석기기의 에너지 분해능은 0.48 eV(FWHM Ag 3d_{5/2}) 이하이며, emission 즉, 필라멘트 전류는 10 mA, Al 음극의 전압(Anode HT)은 15 kV를 사용

하였다.

용융 흐름 지수 측정: TPO-I, -II 제조에 사용된 기재 및 고무 성분의 용융 흐름 지수를 각각 측정하였다. 압출기를 이용한 복합소재 제조는 수지 및 첨가제의 종류와 관련 없이 일괄적으로 펠렛 형태로 미리 혼합한 후 일정한 온도에서 제조된다. 따라서 각각 성분의 용융 흐름 지수의 측정 온도는 본 시료의 압출온도인 230 °C로 고정하였으며, 측정방법은 KS M 3070을 기준으로 하고 200초 동안 예열한 후 측정하였다. 또한 피스톤의 하중은 2.16 kg을 사용하였다. 한편, 시료마다 가지고 있는 고유의 특성에 의해 점도가 낮은 시료인 PP 수지의 경우는 5초 간격으로 시료를 채취하였으며, 반대로 점도가 높은 고무 수지의 경우에는 240초 간격으로 측정하였다. 반면, TPO-I의 고무 성분은 측정결과 TPO-II에 비해 점도가 현저히 낮기 때문에 시료 채취시간을 60초로 변환하여 측정하였다. 모든 실험은 한 시료당 5번씩 시료를 채취하였으며, 총 3번의 실험에 걸쳐 평균값을 얻었다.

결과 및 토론

플라즈마 처리 후 표면 특성. SEM 관찰: Figure 2는 Ar 플라즈마 처리 전, 후 폴리프로필렌 복합소재의 대표적인 SEM 사진으로서 플라즈마 처리시간에 따른 시료 표면의 변화를 보여준다. 플라즈마 미처리 시료의 표면 및 처리된 시료 표면에서 불투명한 흰색의 작은 입자들이 관찰되었는데, 이는 플라즈마 처리에 따라 복합소재에 첨가되어 있던 탈크 성분이 일부 시료 표면에 노출되어 나타난 것으로 사료된다.

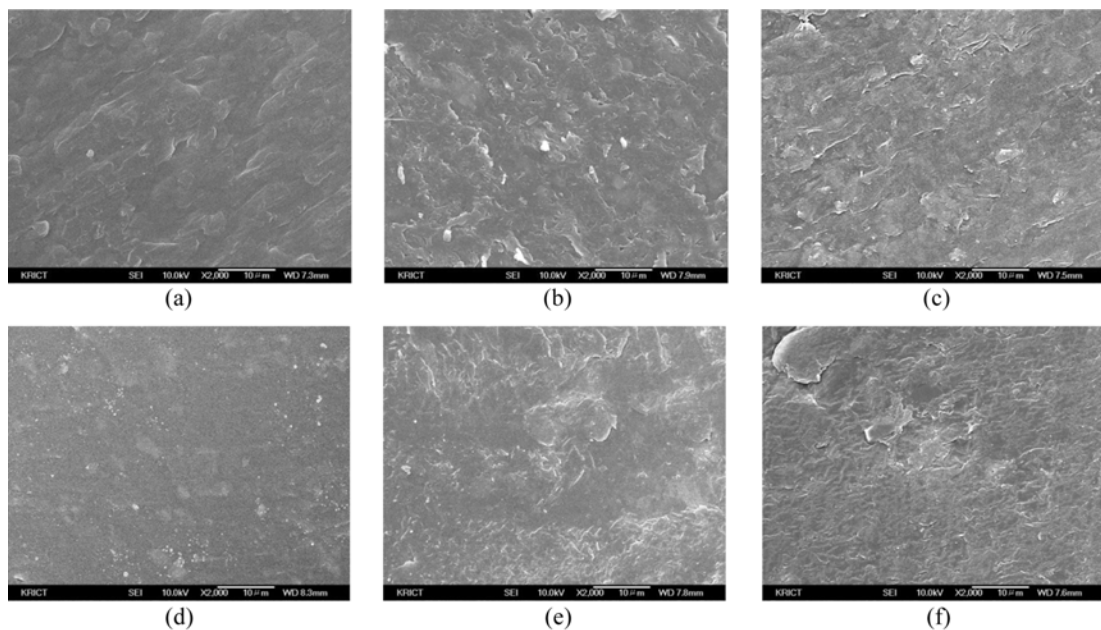


Figure 2. SEM micrographs of differently Ar-plasma treated PP blends: (a) neat TPO-I; (b) TPO-I/Ar/3 min; (c) TPO-I/Ar/10 min; (d) neat TPO-II; (e) TPO-II/Ar/3 min; (f) TPO-II/Ar/10 min.

또한 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 시료 표면은 불균일해지고 요철이 발생하여 매우 거칠어지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 플라즈마 처리에 의해 표면층이 깎여 나가는 식각 효과에 의해 나타나는 현상으로, 이처럼 미지의 시료에 플라즈마 처리를 수행하게 되면 시료 표면이 다소 거칠어지면서 다른 분자들과 쉽게 반응할 수 있는 접촉 면적이 증가하게 되어 피착재와의 접착성이 향상되는 것으로 알려져 있다.⁸ 이러한 플라즈마 효과를 실제 자동차용 외장재에 적용하기 위해서는, 본 연구에서 사용된 소규모 진공식 플라즈마 방식은 한계가 있어 보인다. 따라서 in-line 고속 연속 공정과 시료의 대면적화가 용이한 대기압 플라즈마 기술의 개발과 적용이 필요해 보인다.^{11,12}

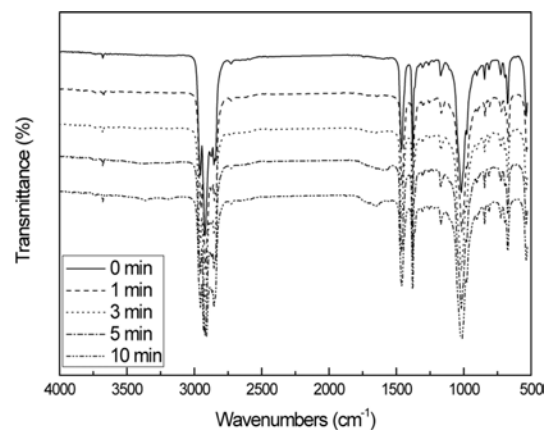
접촉각 및 표면 에너지 측정: Ar 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 PP 복합소재의 접촉각은 감소하지만, 표면 에너지는 증가하는 경향을 보였다(Table 2). 이는 앞선 관련 연구 결과와도¹⁰ 잘 일치한다. 즉, TPO-I과 TPO-II의 플라즈마 처리 전 시료의 접촉각은 각각 82.0°와 73.2°로 측정되어, 초기 젖음성은 TPO-II가 다소 우세하였다. 이를 1분 동안 플라즈마 처리한 시료에서는 각각 약 5° 및 3° 정도 감소하는 것을 볼 수 있었다. 하지만 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 측정된 접촉각은 초기 측정치를 기준으로 현저히 감소하여, 10분의 플라즈마 처리된 시료의 접촉각은 각각 50.2°, 45.5°로 측정되었다. 플라즈마 처리된 시료의 친수성 증가는 플라즈마 처리에 따른 표면 개질과 더불어, 탈크 노출량의 증가에 기인한 것으로 판단된다.⁸

FTIR 분석: 플라즈마 처리에 의한 PP 복합소재 표면에 원소의 구조적인 변화를 관찰하기 위해 적외선 분광 분석을 수행하였다. Figure 3의 실선은 플라즈마 처리 전, PP 복합소재의 FTIR 스펙트럼으로 PP 소재에서 관찰되는 C-H

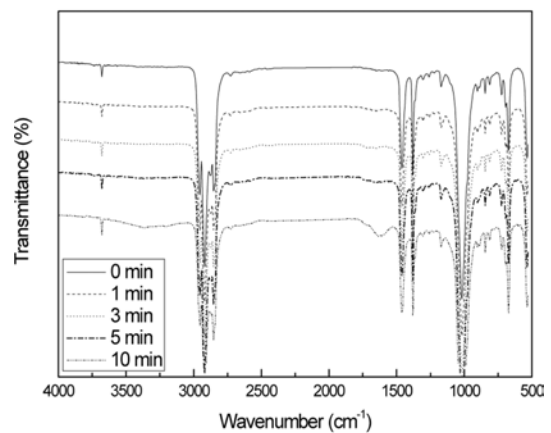
stretching(2900 cm⁻¹), CH₂ deformation(1460 cm⁻¹) 및 symmetric CH₃ deformation(1370 cm⁻¹) 피크 등이 관찰되었다. 또한 복합소재 제조의 원료로 사용된 Si의 존재 여부는 Si-O-Si 비대칭 신축 진동 및 Si-CH₃의 상하 진동의 피크가 1000~1150 cm⁻¹ 또는 840~850 cm⁻¹에서 크게 나타남과 더불어 1260 cm⁻¹에서도 Si-CH₃ 구조 내에서의 CH₃ 굽힘 진동 피크가 확인되었다.¹³ 그리고 3675와 1015 cm⁻¹에서 나타나는 피크는 본 연구에서 사용된 고무 성분의 피크이다.

반면, Figure 3(a)의 점선으로 이루어진 스펙트럼들은 플라즈마 처리 시간에 따라 측정된 PP 복합소재의 FTIR 스펙트럼이다. 플라즈마 처리에 의한 표면 산화로 기존 스펙트럼에서 관찰되지 않던 O-H 및 C=O 신축 진동 피크가 3492, 1743 cm⁻¹에서 관찰되기 시작하였으며, 처리시간이 증가할수록 이 두 피크의 강도가 증가하는 경향을 보였다. TPO-II 시료 역시 동일한 결과를 보였다(Figure 3(b))

XPS 분석: 소재 표면의 화학적 조성 분석은 표면 개질 및 표면 활성화 등의 플라즈마 처리 효과를 평가하는데 매우 중



(a)



(b)

Figure 3. FTIR spectra of differently Ar-plasma treated PP blends: (a) TPO-I; (b) TPO-II.

Table 2. Contact Angles and Surface Energies of Differently Ar-Plasma Treated PP Blends

Sample	Contact angle (°)	Surface energy (mJ/m ²) ^a
Neat TPO-I	82.0	38.2
TPO-I/Ar/1 min	76.7	43.0
TPO-I/Ar/3 min	76.5	43.8
TPO-I/Ar/5 min	56.3	51.4
TPO-I/Ar/10 min	50.2	55.6
Neat TPO-II	73.2	44.8
TPO-II/Ar/1 min	70.0	47.0
TPO-II/Ar/3 min	66.0	49.5
TPO-II/Ar/5 min	49.0	56.6
TPO-II/Ar/10 min	45.5	58.1

^aCalculated by Owens-Wandt geometric mean equation.

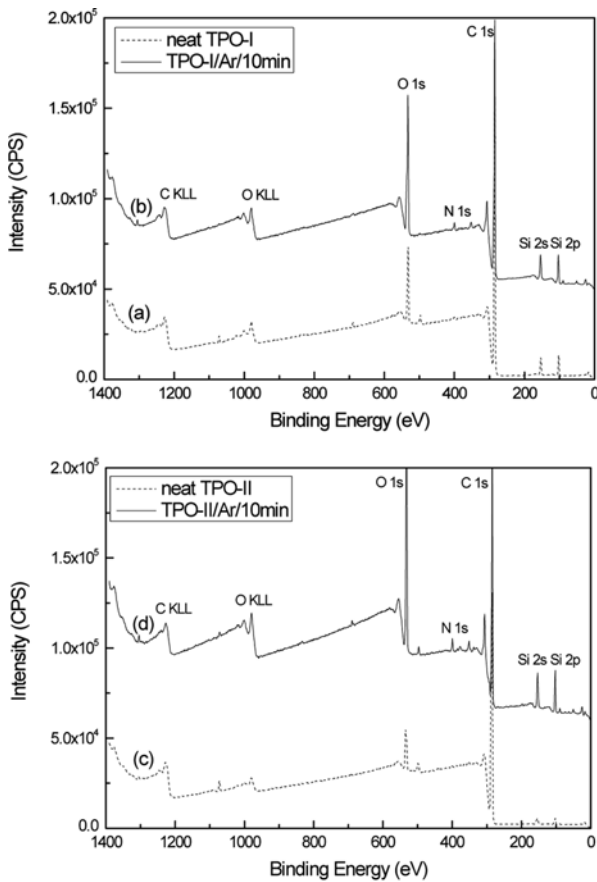


Figure 4. XPS survey scan spectra of differently Ar-plasma treated PP blends: (a) neat TPO-I; (b) TPO-I/Ar/10 min; (c) neat TPO-II; (d) TPO-II/Ar/10 min.

요하다.¹ 본 연구에서는 X-선 광전자 분광 분석을 이용하여 PP 복합소재 표면의 구성 성분과 결합 상태를 분석하였다. XPS를 통해 가능한 분석은 산소 또는 수산기, 산소가 포함된

탄소 중, 유기 오염물 등이 있다.¹⁴⁻¹⁹ 본 연구에서는 FTIR 분석과 더불어 XPS 분석을 통해 플라즈마에 의한 표면 개질 및 산화 특성을 고찰하였다. Figure 4(a-d)는 TPO-I, TPO-II 시료의 XPS 측정 결과로서 플라즈마 처리 전, 후의 C1s와 O1s의 피크 변화를 관찰하였다. 먼저 Figure 4(a)는 플라즈마 처리 전 TPO-I 시료의 XPS 결과이며, Figure 4(b)는 10분의 플라즈마 처리한 시료의 XPS 결과이다. C1s와 O1s의 해당 피크가 결합에너지 285.0과 532.5 eV에서 각각 확인되었으며, Si2s, Si2p 피크 또한 추가적으로 관찰되었다. 반면, TPO-I를 10분 동안 플라즈마 처리한 시료에서도 C1s와 O1s 두 피크가 관찰되었으나, Figure 4(a)와는 상이한 결과를 보였다. Figure 4(b)에서 관찰되는 C1s 피크의 감소는 플라즈마 처리로 시료 표면 내 오염물질, 먼지, CO₂, 수산화탄소 등의 제거에 기인한 것으로 사료된다.¹ 이와는 반대로 상대적으로 증가한 O1s의 피크는 표면 산화에 의해 산소를 포함한 새로운 관능기가 도입된 것으로 판단된다. 또한 많은 참고문헌에서 보여지듯, 세부적인 C1s 스펙트럼을 관찰 시, 표면 산화에 의한 카르보닐기, 카르복실기 또는 에스터 그룹 등의 생성을 관찰할 수 있었다.^{20,21} 플라즈마 처리된 시료에서 O1s 이외에 Si2s, Si2p 피크의 검출 강도가 증가하였으며, N1s는 새롭게 검출되었다. 또한 Figure 4(c-d)의 TPO-II 시료에서도 결합에너지 285.0와 532.5 eV에서 C1s와 O1s가 확인되었으며, 시료가 플라즈마에 노출되면서 C1s의 피크는 감소하고 상대적으로 O1s의 피크는 증가하였다. 전반적으로 TPO-I 시료와 비슷한 결과를 보였다.

더불어 앞선 XPS 분석결과를 기초로 플라즈마 처리시간에 따른 C1s, O1s 및 Si2s, Si2p 피크 변화를 수치적으로 증명할 수 있는 결론을 얻고자 각 시료를 구성하는 원소들에 대해서 원소 조성 비율을 Table 3에 정리하였다. 먼저, TPO-I 시료의 경우, 초기 시료의 탄소 조성 비율은 88.53%인 반면, 플라즈마 처리를 1, 3, 5, 10분 행한 시료의 경우에는 각각

Table 3. Atomic Percent Concentration and Atomic Ratio of Differently Ar-Plasma Treated PP Blends

Sample	Atomic concentration(%)				Atomic ratio(%)	
	C1s	O1s	Si2p	N1s	O/C	Si/C
Neat TPO-I	88.53	9.22	2.25	-	10.41	2.54
TPO-I/Ar/1 min	86.27	10.62	3.11	-	12.31	3.60
TPO-I/Ar/3 min	82.41	13.13	4.46	-	15.93	5.41
TPO-I/Ar/5 min	75.24	17.92	5.12	1.72	23.82	6.80
TPO-I/Ar/10 min	72.43	18.65	7.21	1.70	25.82	9.95
Neat TPO-II	90.33	7.28	2.39	-	9.95	2.65
TPO-II/Ar/1 min	78.33	16.38	5.30	-	20.91	6.77
TPO-II/Ar/3 min	72.80	19.53	7.67	-	26.83	10.54
TPO-II/Ar/5 min	67.52	22.96	7.87	1.65	34.00	11.66
TPO-II/Ar/10 min	66.62	23.66	7.91	1.81	35.51	11.87

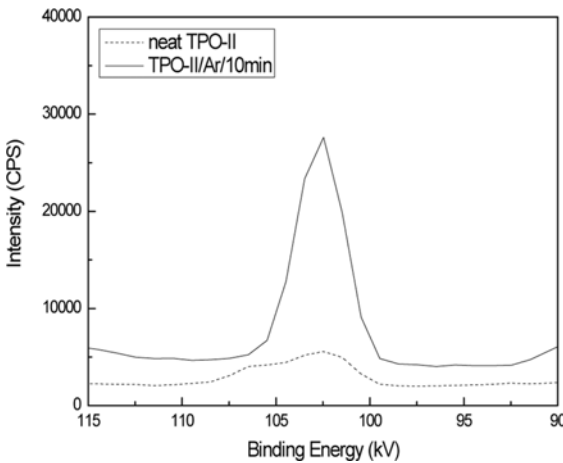


Figure 5. High resolution Si_{2p} spectra of neat TPO-II and TPO-II/Ar/10 min sample.

86.27, 82.41, 75.24, 72.43%로 처리시간에 따라 탄소 조성 비율이 점차 감소하였으며, 이와는 대조적으로 기재 표면 내 산소 조성 비율은 플라즈마에 의한 산화 효과로 서서히 증가하여 10분의 플라즈마 처리된 시료에서의 산소 조성 비율은 18.65%로 측정되었다. 이는 초기 플라즈마 처리 전 시료에 비해 약 100% 이상 상승한 값으로 높은 산소 조성 비율을 나타내었다. 또한 10분의 플라즈마 처리된 TPO-II 시료의 경우, 시료의 탄소 및 산소 조성 비율이 66.62, 23.66%로 TPO-I 시료에서 보다 산소 조성 비율이 상당히 큰 값을 보였으며, 플라즈마 처리에 의한 표면으로의 산소 도입량이 급격히 증가함으로써 빠른 산화가 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 즉, neat TPO-I과 neat TPO-II의 O/C값을 비교하면 거의 같은데 비하여, 10분의 플라즈마 처리된 시료에서는 비교적 큰 차이를 나타낸다. 이와 같은 결과는 플라즈마 처리에 따른 탈크 입자의 노출량(Si-O 피크)의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 즉, TPO-II/Ar/10 min 시료가 TPO-I/Ar/10 min 시료보다 더 큰 Si/C값의 증가를 보이기 때문이다. 그 밖에 Si의 원소 조성 비율 역시 플라즈마 처리시간에 따라 소폭 상승하였다.

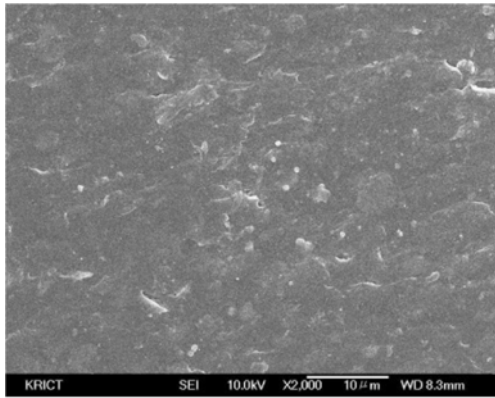
추가적으로 각 시료에 대한 상대적인 O/C값 및 Si/C값을 관찰한 결과, TPO-I, TPO-II 시료 모두에서 이들 비율은 순차적으로 증가하였다. 이는 플라즈마 처리에 의한 산소 도입과 표면 식각에 의한 Si 입자 표면 노출 현상을 입증해 주고 있다. 앞선 플라즈마 처리된 시료 표면의 모폴로지 변화 관찰에서도 보았듯이 플라즈마 처리가 진행됨에 따라 시료 표면에 전체적으로 거칠어 지고 여러 방향으로 흰색의 선이 나타나는 것을 확인하였다.

이는 플라즈마 처리의 식각 효과에 의한 시료의 표면층이 깎여나가면서 탈크 입자들이 표면으로 노출된 것으로 판단된다. 이는 XPS 분석 결과에서도 관찰되었다(Figure 4).

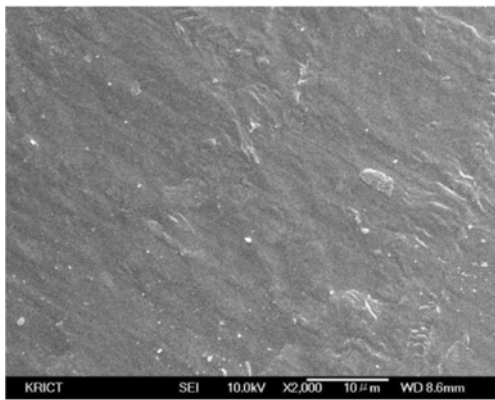
Figure 5는 고해상도 영역에서 TPO-II 시료의 결합 에너지를 측정된 결과로서 탈크 입자에 해당하는 Si_{2p}의 결합 에너지만을 분리하여 비교하였다. Figure 5에서 보여지는 점선은 플라즈마 처리 전 시료의 분석 결과이며, 점선으로 표시된 스펙트럼이 10분 동안 플라즈마 처리한 후의 분석 결과이다. 초기 TPO-II 시료에서는 102와 107 eV에서 두 종류의 피크가 관찰되었는데, 이 때 102 eV에서 관찰되는 피크는 Si-O의 피크로 시료 표면에 위치하고 있던 탈크 입자가 대기 중에 산소와 일부 결합함으로 인해 검출된 것으로 사료되며, 보다 큰 결합에너지에서 나타나는 107 eV의 피크는 탈크 입자와 기재가 결합된 형태인 Si-C의 피크로 초기 시료에서는 두 종류의 피크가 서로 공존하는 것으로 확인되었다.²² 반면, 플라즈마 처리시간이 증가하면서 다량의 탈크 입자가 표면으로 노출되어 102 eV의 결합에너지를 갖는 Si-O의 피크 강도가 급격히 증가하고 표면 산화가 우세하게 발생함으로 Si-O 피크의 검출 영역이 넓게 나타나고, 상대적으로 약한 강도를 보였던 107 eV의 피크는 Si-O의 피크에 의해 종속된다. 이는 플라즈마에 의해 노출된 탈크 입자는 쉽게 산화가 진행됨을 의미한다. 따라서 본 연구에서 제안한 플라즈마 처리에 의한 탈크 입자의 표면 노출 사실을 뒷받침할 수 있는 증거임과 더불어 플라즈마 처리에 의한 표면 산화 효과를 검증할 수 있는 결과이다.

고무 입자 에칭 후 표면 특성. SEM 분석: 고무 입자 에칭 효과를 검증하기 위해, 먼저 플라즈마 처리하지 않은 시료를 cyclohexane으로 에칭한 후 표면(surface area)의 모폴로지를 관찰하였다(Figure 6). 에칭되지 않은 neat TPO-I(Figure 2(a))과 neat TPO-II(Figure 2(d)) 시료의 표면과 비교하였을 때, 표면 특성상의 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 따라서 수행된 에칭 처리는 TPO 기재에는 영향을 거의 주지 않음을 확인하였다.

반면, Figure 7은 에칭 처리 후, 시료 단면의 주사 전자 현미경 사진을 보여준다. 시료를 에칭함으로써 시료 단면에 마이크로(μm) 단위의 미세 구멍들이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 이들은 에칭 시 초기 복합소재에 분산되어 있던 고무 성분이 용해·제거됨으로써 관찰된 결과이다.²³ 기재의 손상 없이 규칙적으로 분산된 구형 입자들을 선명하게 관찰할 수 있었다. 에칭 처리에 의해 복합소재의 기재인 PP 성분과 고무 성분의 영역이 뚜렷하게 나타남으로, 시료의 대략적인 성분 배열을 확인할 수 있었다. 특히, 단면 내부에는 기재와 고무 성분이 잘 혼합되어 균질한 형태를 보이지만, 표면 쪽 즉 가장자리 영역에는 고무 입자에 의한 구형 형태가 관찰되지 않는다. 다시 말해, 단면상의 표면 쪽에는 일정 두께의 PP로만 구성된 표면층(skin layer)이 존재함을 확인할 수 있었다(Figure 7(a)). 이러한 현상은 TPO-II 샘플에서도 관찰된다. 다만, TPO-I 샘플보다 약간 작은 표면층 두께를 보인다(Figure 7(d)). 정확한 표면층 두께를 측정하기 위해 SEM 장



(a)



(b)

Figure 6. SEM micrographs of the surfaces of etched neat TPO samples: (a) neat TPO-I; (b) neat TPO-II.

비용 소프트웨어를 이용하여 각 시료당 다섯 번 측정 후 평균값을 Figure 8에 나타내었다. 두 가지 이상의 물질을 혼합하여 복합소재를 제조할 경우, 최종 완성품의 균질성은 해당 물질들의 점도에 상당히 의존하게 되므로 적절한 소재의 선정이 중요시 된다. 특히, 열가소성 플라스틱의 가공에서 고무를 사용한 경우에는 두 물질간의 점도차에 의해 Figure 7의 단면 사진에서 보는 바와 같은 부분적인 상(phase) 분리를 관찰할 수 있다.^{8,24} 즉, 점도가 낮은 PP 성분은 빠르게 흐르고 이에 반해 상대적으로 점도가 큰 고무 성분은 천천히 흘러 두 수지 사이에 계면이 형성되게 된다. 특히, 최근 개발된 고유동 PP 소재를 기재로 사용할 경우 이런 현상은 더욱 심각하게 나타날 것으로 예상된다.

플라즈마 처리 시간에 따른 PP 표면층의 두께 변화를 조사하기 위해 플라즈마 처리된 시료를 다시 에칭 처리 후 단면을 관찰하였다(Figure 7(b), (c), (e) and (f)). 초기 TPO-I 시료의 PP 표면층 두께는 약 40 μm인 것에 반해 10분 동안 플라즈마 처리한 시료에서는 PP 표면층의 두께가 현저한 감소를 보였다(6 μm). TPO-II 시료를 10분 플라즈마 처리한 시료의 PP 표면층의 두께는 약 3 μm로, 거의 모든 PP 표면층이 제거되어 전체적으로 기재와 고무가 균질하게 분포되어 있어 보인다(Figure 7(f)). 이와 같은 결과는 Ar 플라즈마 처리에 의한 표면층(skin layer)의 제거 효과를 실험적으로 보여 주는 근거이며, 이는 표면 처리 시간과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다.

점도에 따른 구조적 형태 고찰. 서로 다른 이종의 수지를 혼합하여 복합소재를 제조할 경우, 일정한 관 내부를 흐르는

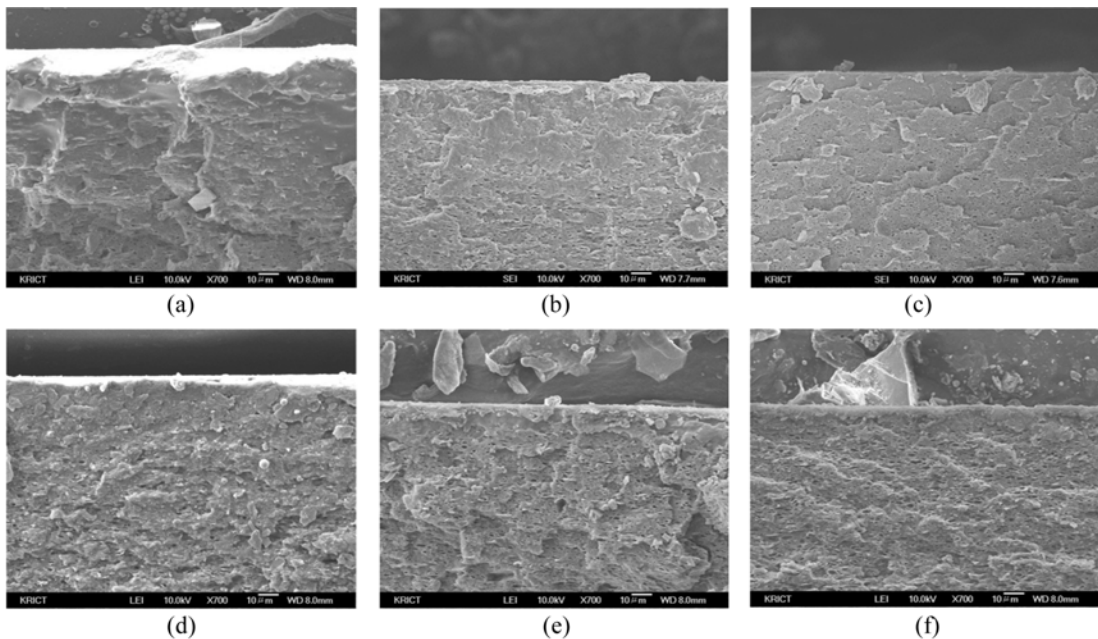


Figure 7. SEM micrographs of differently Ar-plasma treated PP blend samples taken from the margin of cross section area: (a) neat TPO-I; (b) TPO-I/Ar/3 min; (c) TPO-I/Ar/10 min; (d) neat TPO-II; (e) TPO-II/Ar/3 min; (f) TPO-II/Ar/10 min.

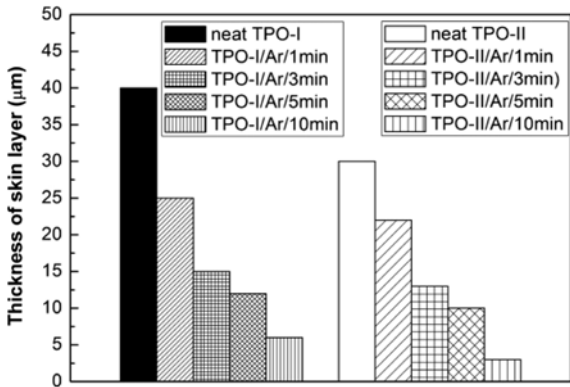


Figure 8. Thickness of skin layer of differently Ar-plasma treated PP blends.

수지의 흐름은 점도 및 압력 구배, 토출량 등의 여러 가지 요소에 제약을 받으며, 이로써 수지가 고르게 분산되지 않아 균등한 혼합이 어려운 단점이 발생한다. 이러한 공정상의 어려움이 발생하는 주 원인은 고분자 소재의 물성과 관련이 깊으며, 특히 점도와 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 점도차가 큰 시료들의 혼합에 있어서는 수지를 완벽하게 혼합하기 위해 펠렛 형태의 두 수지를 공정 전에 미리 혼합시키는 방법을 사용하고 있지만 이러한 방법 또한 한계가 있다.

따라서 본 연구에서는 각 시료의 용융 흐름 지수(MFI)를 측정하여 점도차에 따른 복합소재의 구조적인 형태를 분석함과 동시에 다성분계 복합소재 제조의 구조적인 단점을 해결할 수 있는 방안을 제시하였다. 예칭 시료에서 시료 단면의 전체적인 모폴로지를 확인하였을 때, 시료의 윗 부분을 이루고 있는 표면층은 점도가 낮은 PP이며, 표면층 아래 부분에는 기재인 PP와 고무 성분이 잘 혼합된 내부층(core layer)을 이루고 있다. 이는 두 유체의 점도비에 의해 상 분리가 일어나는 것으로 판단할 수 있다. 이들은 동일한 관을 따라 흐르기 때문에 압력 구배를 비롯한 기타 요인들은 일정하다고 가정할 수 있다. 따라서 계면 분리 현상을 단순히 점도만을 고려하여 살펴보고자 한다. 이러한 점도의 영향을 고찰하기 위해 사용된 PP와 고무 성분의 용융 흐름 지수를 측정하였으며, 그 결과는 다음에서 설명하였다.

용융 흐름 지수 측정: Table 4는 TPO-I, -II 제조에 사용된 물질들의 용융 흐름 지수를 나타낸 것으로 두 복합소재에 사용된 PP 수지의 용융 흐름 지수 값은 거의 동일한 반면, 고무 성분의 값은 큰 차이를 보였다. Table 4에서 보는 것과 같이 TPO-I에 첨가된 고무성분의 용융 흐름 지수는 9.76 g/10 min으로 이는 TPO-II에 첨가된 고무의 시료 채취 시간보다 빠르게 측정된 것인데도 불구하고 TPO-II의 측정치보다 대략 10 배 정도의 높은 값을 보였다. 따라서 실질적인 두 고무 성분의 용융 흐름 지수 차이는 더욱 클 것으로 예상된다. 이와 같이 점도차가 큰 두 가지 물질을 혼합하여 복합 사출 시 두 물

Table 4. Melt Index Values of PP and Ethylene-Octene Rubber (EOR)

Sample	PP	EOR
	(g/10 min)	
TPO-I	119.4	9.8
TPO-II	119.9	0.7

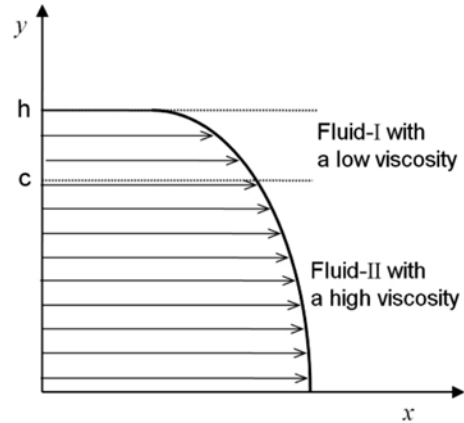


Figure 9. Schematic diagram of two-phase stratified flow.

질 사이에 계면 분리 현상이 발생할 것이다. Figure 9는 저점도의 skin 유체와 상대적으로 고점도의 core 유체를 복합 사출 시 각 유체의 속도 분포를 반쪽만 표시한 개략도이다.²³ Figure 9와 같이 두 성분의 계면 분리가 발생하는 지점을 계면 위치(c)로 나타낼 수 있는데, 이때 두 유체의 속도가 같다고 가정하면 core 유체의 점도가 증가할수록 계면 위치는 증가하여 skin 유체의 두께는 감소하게 된다.²⁵ 따라서 TPO-II의 표면층의 두께는 TPO-I의 표면층보다 작은 값을 나타낸다(Figure 8). 그리고 skin 및 core 유체의 토출량이 일정하게 정해져 있을 때 두 유체 사이의 계면 위치는 유체의 속도에 의해 직접적으로 영향을 받게 된다. 즉, 동일한 관 내부를 지날 때 유체의 속도가 빨라지게 되면 계면 위치는 도관 높이(h)까지 증가하게 된다. 따라서 점도차가 큰 성분들을 용융·혼합할 경우 각 성분들의 완벽한 혼합 및 계면 분리 현상을 최소화하기 위해서는 유체의 속도를 빠르게 하는 것이 유리하다고 판단된다.

결론

자동차 외장재로 사용되고 있는 폴리프로필렌 복합소재의 표면을 아르곤(Ar) 플라즈마 처리하여 표면 특성의 변화를 비교·분석하였다. 주사 전자 현미경을 이용하여 플라즈마 처리한 시료의 표면을 관찰한 결과, 표면 개질 및 모폴로지 변화가 관찰되었다. 즉, 플라즈마 처리 전, 시료에서 관찰된 폴리프로필렌으로 이루어진 표면층은 플라즈마 처리시간이 증

가함에 따라 점진적으로 제거되는 경향을 보였다. 이는 복합소재 표면에 고무 성분의 증가로 인한 계면 접착력 향상을 유도할 것으로 판단된다. 특히, 자동차 외장재로 사용되는 폴리프로필렌 복합소재에 비교적 간편한 플라즈마 처리를 행함으로써 친수성과 계면 접착력을 동시에 개선할 수 있는 방법을 제시하였다. 또한 본 연구에서는 폴리프로필렌 복합소재의 계면 접착력을 감소시키는 표면층을 블렌딩 공정에서 제거하기 위한 노력의 일환으로 다성분계 복합소재 제조 시 성분들의 점도차에 의한 비균질성의 단점을 해결할 수 있는 방안을 제안하였다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 화학소재원천기술개발 사업의 일환인 화학소재정보은행 구축사업의 지원을 받았기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- C. J. Lee, S. K. Lee, D. C. Ko, D. J. Kim, and B. M. Kim, *J. Mat. Proc. Tech.*, **209**, 4769 (2009).
- W. Cho and S. C. Yang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **21**, 5, 486 (2008).
- V. Švorčík, N. Kasalkova, P. Slepíčka, K. Zaruba, V. Kral, L. Bačakova, M. Pařizek, V. Lisa, T. Ruml, H. Gbelcova, S. Rimpelova, and A. Mackova, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Section B*, **267**, 1904 (2009).
- V. Švorčík, K. Kolářová, P. Slepíčka, A. Macková, M. Novotná, and V. Hnatowicz, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1219 (2006).
- V. Švorčík, V. Kotal, J. Siegel, P. Sajdi, A. Mackova, and V. Hnatowicz, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1645 (2007).
- V. Kotal, V. Švorčík, P. Slepíčka, O. Blahova, P. Štta, and V. Hnatowicz, *Plasma Proc. Polym.*, **4**, 69 (2007).
- J. N. Lai, B. Sunderland, J. M. Xue, S. Yan, W. Zhao, M. Folkard, B. D. Michael, and Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 3375 (2006).
- J. I. Weon and K. Y. Choi, *Macromol. Res.*, **17**, 11, 886 (2009).
- L. Carrino, W. Polini, and L. Sorrentino, *J. Mater. Process. Technol.*, **153-154**, 519 (2004).
- O. J. Kwon, S. Tang, S. W. Myung, N. Lu, and H. S. Choi, *Surf. Coat. Technol.*, **192**, 1 (2005).
- Y. S. Seo, *Polym. Sci. Tech.*, **13**, 759 (2002).
- B. T. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **14**, 680 (2003).
- S. C. Cho, Y. C. Hong, S. G. Cho, Y. Y. Ji, C. S. Han, and H. S. Uhm, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 1223 (2009).
- L. Jing, B. Xin, F. Yuan, L. Xue, B. Wang, and H. Fu, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17860 (2006).
- C. C. Chusuei, D. W. Goodman, M. J. Van Stipdonk, D. R. Justes, K. H. Loh, and E. A. Schweikert, *Langmuir*, **15**, 7355 (1999).
- L.-Q. Wang, D. R. Baer, M. H. Engelhard, and A. N. Shultz, *Surf. Sci.*, **344**, 237 (1995).
- X. T. Gao and I. E. Wachs, *Catal. Today*, **51**, 233 (1999).
- J. Jun, J.-H. Shin, and M. Dhayal, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 3871 (2006).
- Y. A. Cao, W. S. Yang, Y. M. Chen, H. Du, and P. Yue, *Appl. Surf. Sci.*, **236**, 223 (2004).
- P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, and N. Huang, *Mater. Sci. Eng. R*, **36**, 143 (2002).
- V. Švorčík and V. Hnatowicz, in *Polymer Degradation and Stability*, L. B. Albertov, Editor, Nova Sci. Publisher, New York, p 171 (2008).
- R. Schneider, J. Woltersdorf, and A. Röder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353**, 263 (1995).
- K. Y. Eom, J. Y. Park, and O. J. Kwon, *Polymer(Korea)*, **21**, 426 (1997).
- A. Brent Strong, *Plastics Materials and Processing*, 3th Edn., Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, Columbus, Ohio, p 390 (2006).
- H. C. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **31**, 9 (1994).