

균일한 저에너지 전자 빔 조사 후 핫프레스 공정을 통한 인체 적용 가능한 폴리우레탄과 ptfе의 라미네이팅 시트 사이의 계면 접착력 창출 연구

초 록

인체 적용이 가능한 2겹의 폴리우레탄/폴리테트라플루오루에틸렌 라미네이팅 시트 (PU/PTFE)가 새로운 접착 방식으로 준비되었다. 2 단계 처리로 첫 번째 단계에서 0.65MGy 이하 적은 양의 균일한 저에너지 전자 빔 조사 (HLEBI) 후 두 번째 단계에서 5MPa 403K 조건에서 핫프레스를 진행하였다. PU/PTFE 시트의 접착은 본 논문의 라미네이팅 공정 없이는 이뤄지지 않지만 박리 저항에 대한 접착력 ($^{\circ}F_p$) 측정을 통하여 결합력을 측정하였다. 3가지 Weibull 식을 통하여 가장 낮은 $^{\circ}F_p$ 값(F_p)은 박리 확률 값(P_p)이 0일 때 계산될 수 있었다. F_p 의 증가는 HLEBI를 0.43MGy까지 적용한 두 단계 공정에 의해 나타나며 최대값 0.38Nm^{-1} 에 도달하였으며 빔 조사에 의한 어떠한 손상 없이 일정 수준까지 증가시켰다. HLEBI는 화학적인 결합을 절단시켜 PU와 PTFE에서 비결합 전자와 함께 당글링 결합을 일으키며, 또한 생성된 결합은 라미네이팅 시트 사이에서 진행된다. 박리강도 테스트 후 PU/PTFE 라미네이팅 시트의 XPS 표면 분석테스트에 의하면 불소(F)원자가 박리된 PU 표면에서 감지되었으며 이것은 두 단계의 라미네이팅 공정에 의하여 강력한 화학 결합이 이뤄졌다는 것을 보여준다. 이러한 이유로 두 단계의 라미네이팅 공정은 접착제 없이 PU와 PTFE를 빠르게 접착할 수 있는 유용한 방법이다.

키워드

polyurethane, polytetrafluoroethylene, adhesive force, electron beam, peeling resistance

1. 소개

복합 고분자는 생체의학 분야에서 열과 접착제에 의한 라미네이팅을 통하여 다양하게 적용되었다. 반면 이러한 방법들은 종종 접착 강도와 화학적 성질을 감소시키며 그로인해 인체 건강에 영향을 미친다. 열과 접착제 없이 본 연구에서 진행하는 신속한 접착 기술 개발을 통하여 상기 문제점을 개선시키고자 한다. 문제 해결을 위하여 폴리우레탄(PU)과 PTFE 시트 사이의 신속하고 안전한 결합을 진행하고자 한다.

PU는 현재 세계에서 가장 다양한 물질 중 하나다. PU제품은 가구 가죽장식의 유연성 폼에서부터 단열재용 벽, 지붕의 강직한 폼 등 넓은 범위에서 사용되어지며 열가소성 순수 PU는 의료 장치와 신발용 그리고 코팅, 접착제, 실란트는 바닥과 자동차 인테리어에 사용되어진다. PTFE는 고강성, 고 파괴인성 그리고 높은 내마모성을 가진다. 이러한 특성으로 인공 혈관에 적용된다.

균일한 저 에너지 전자 빔 조사(HLEBI)는 미스트에 대한 저항력을 개선시키며 무기 물질의 젖음성을 높인다. 또한 고분자가 유리 섬유로의 접착성을 높여 GFRP 충격강도를 높인다. 이러한 개선은 주로 고분자의 당글링 결합을 형성시키는 빔 조사를 통하여 이뤄진다. 당글링 결합을 통해 표면 에너지를 증가시키며 이런 증가된 표면에너지를 가진 화합물들은 대개 다른 고분자가 결합할 수 있다. 그래서 다른 고분자 사이의 신속 안전한 결합을 위하여 HLEBI를 이용한다.

추가적으로 자외선 빛의 조사는 수 시간 요구되어진다. 하지만 HLEBI의 처리 시간은 오직 수 초정도이다.

HLEBI는 다른 고분자와의 휘발이 없는 접착작용으로 생체 의학에 적용 가능한 아주 우수한 처리 방법이다. HLEBI 이후 핫프레스 공정을 진행하는 두 단계 공정의 라미네이팅 처리는 표면 접착성을 활성화시키는 유용한 방법이다.

그러므로 핫-프레스 라미네이팅 공정 전 HLEBI의 효과를 관측위하여 소프트한 PU와 강직한 PTFE로 만들어진 생체 적용이 가능한 고강도 PU/PTFE 라미네이팅 시트의 박리강도를 측정하였다.

2. 실험 절차

2.1 PU/PTFE 라미네이팅 필름의 준비

그림1은 (a)PU와 (b)PTFE의 분자 구조를 보여준다. PU (10mm x 40mm x 0.030mm, Noveon Estane 58888 NAT021, Lubrizol Corporation, Wickliffe, OH, USA)와 PTFE (10mm x 40mm x 0.050mm, Skived tape MSF-100, Chukoh chemical industries Co. Ltd., Japan)로 복합 시트가 제조된다. 순수 PU 필름은 간단한 용액 캐스팅 방법을 통해 준비된다. 1 그램의 PU 알갱이는 20ml의 N,N-dimethylformamide (DMF)에 358K에서 45분간 용해되며 PU가 용해된 용액을 유리판 위에 붓고 328K 1기압에서 하루 동안 건조시킨다. 얻어진 필름은 에탄올을 이용하여 플레이트에서 제거하며 이후 오븐에서 403K 온도로 4시간 동안 잔존 용매들을 휘발시킨다. 필름의 두께는 30 μ m이다. PU와 PTFE 각각의 유리 전이 온도는 228K 399K이다.

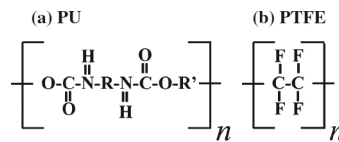


그림 1. (a)PU (b)PTFE의 화학 구조식

2.2 균일한 전자빔 조사

그림2에서 보여지는 바와 같이 지그는 두 개의 우레탄 고무 지지대 사이 중앙에 스테인레스 스프링이 위치해 있다. 2겹의 라미네이팅 샘플은 지그 위에 포개진 상태이며 하나는 0.05mm 두께의 PTFE 층이며 그 밑은 0.03mm 두께의 PU 층이다. 그리고 이 두 필름 위에는 0.015mm의 얇은 지방용 필름을 위치시킨다. HLEBI는 처음 PU 층을 통과한 뒤 그 다음 PTFE 층을 통과하게 되며 우리는 PU/PTFE 샘플이라 표현한다.

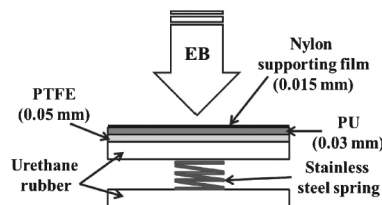


그림 2. 빔 조사 중 80kPa 하중의 PU/PTFE 라미네이팅 시트의 구성도

박리강도 결과의 높은 재현성을 얻기 위하여 80kPa 이상의 압축 스트레스 하중을 1시간 이상 주었다. 지그의 PU 후면부와 나일론6 지탱용 필름 사이에서 접착이 이뤄지지 않았기 때문에 빔 조사 후 지탱용 필름을 제거하는 것은 어렵지 않다. 나일론 필름 표면 부위는 그림2와 같이 electron-curtain 프로세서(Type CB175/15/180L, Energy science Inc., Woburn, MA, Iwasaki Electric Group Co., Ltd., Tokyo)를 이용하여 빔을 균일하게 조사하였다. 샘플은 24cm 지름의 진공 챔버에 부착된 티타늄 창을 통하여 균일한 이온 빔을 조사하였다. 진공관의 텅스텐 필라멘트는 0.17MeV의 전기전압과 조사량 2.0mA의 이온 빔을 발생시킨다. 산화를 방지하기 위해서 샘플은 0.10MPa의 질소 대기압에 보존시켜 공기 중 산소 비율을 0.040% 이하로 만든다. 질소 가스의 유량은 1.5L/s이다.

주어진 PU의 밀도는 $1.13\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, PTFE는 $2.1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이며 침투 깊이(Dth) 값은 Christenhusz and Reimer식에 의해 PU가 0.211mm PTFE가 0.105mm로 각각 계산하였다. 추가로 PU(0.290mm)의 Dth 값과 PTFE(0.152mm)는 Libby assumption을 통하여 계산되어졌다. 다시 말해 효과적인 빔 조사 깊이는 $0.197 \pm 0.093\text{mm}$ 이다. 결과적으로 PU필름(30 μm 두께)와 PTFE 필름(50 μm 두께) 복합라미네이팅 필름과 더불어 나일론6 지탱용 필름(15 μm)의 전체두께는 95 μm 이기 때문에 2층으로 포개어진 PU/PTFE 샘플로의 빔 조사를 통해 성공적으로 샘플 전체에 빔 조사가 진행되었다.

빔 조사 이후 PU/PTFE 복합 필름 라미네이팅은 403K 온도 5MPa기압에서 3분 동안 단방향 핫프레스 공정을 진행하였다.

2.3 T-peeling 시험

복합 샘플은 15 μm 두께의 나일론6 지지 필름을 제거한 후 샘플의 평균 박리저항 접착력($^{\circ}F_p$)에 대하여 균일한 저에너지 전자 빔이 미치는 영향을 평가하기 위한 T-peeling 테스트를 진행하였다. 박리에 대한 접착력(F_p)과 박리 길이(d_p)는 박리 테스트를 통하여 구해지며 마이크로 하중의 인장 테스트 시험기(F-S Master-1 K-2N, IMADA Co. Ltd., Japan)를 이용하여 10mm/min의 하중으로 진행하였다. F_p 의 단위는 Nm^{-1} 이며 $^{\circ}F_p$ 는 접착강도를 대신하여 사용하였으며 단위는 Nm^{-2} 이다. 샘플의 인장조건은 다음을 따른다.

- (1) 샘플의 끝 지점으로부터 박리 접촉지점까지의 수직거리는 5mm이다.
- (2) F_p 는 마이크로 하중의 인장 테스트거리를 이용하여 측정되었다. $^{\circ}F_p$ 는 박리하중과 실험용 박리 너비(10mm) 박리 길이(30mm)에 의해 각각 계산되었다. 박리 전 초기 길이(d_i)는 박리 하중의 시작점에서부터 이며 이는 초기 완화(relaxation) 시작점과 일치한다. d_i 값은 1mm 이하이다.

2.4 전자 스핀 공명 측정

당글링 결합 밀도는 전자 스핀 공명 측정기기(ESR: JES-FA200, JEOL Ltd., 도쿄)를 이용하여 측정되며 고분자의 원자 스케일의 구조 변화에 대한 상세한 정보를 알아낼 수 있다. ESR 분석에 사용되는 마이크로파의 진동수는 0.10MHz의 field modulation으로 9.45 \pm 0.05 GHz에서의 X-band이다. 마이크로파의 전압은 1.0mW이며 자기장은 317.0에서 327.0mT 까지 조절해 주었다.

3. 결과

본 논문에 기술한 핫프레스 공정 전 HLEBI를 적용하는 2단계의 라미네이팅 공정 처리를 진행하였으며 이전까지 본 논문의 방법으로 PU/PTFE 라미네이팅 시트 제조를 시도하지 않았음에도 불구하고 라미네이팅 전 HLEBI에 의한 제조된 PU/PTFE 시트의 박리 저항성에 대한 접착 강도는 아주 성공적으로 개선 및 측정되었다. 그림 3은 0.06P_p에서의 0.22MGy의 빔 조사 후 온도 403K에서 3.0min 동안 5MPa 압력으로 라미네이팅 진행된 PU/PTFE 시트의 접착강도(F_p)와 박리 길이(d_p)의 그래프를 나타낸다. 박리 저항에 대한 평균 접착력($^{\circ}F_p$)은 10~30mm 사이에서 나타내었으며 두 단계의 공정을 통한 PU/PTFE의 $^{\circ}F_p$ 값 또한 정의되었다.

그림 4의 곡선은 HLEBI 공정 후 403K에서의 핫프레스 PU/PTFE 라미네이팅 시트의 $^{\circ}F_p$ 와 박리 가능성(P_p) 사이의 관계를 나타낸다. HLEBI 공정 후 간단한 핫프레스에 의한 PU PTFE 사이의 접착은 발견되지 않지만 HLEBI 후 핫프레스를 진행하는 두 단계의 공정에 의한 PU/PTFE의 $^{\circ}F_p$ 값은 항상 발견할 수 있다. 0.4~0.9사이의 각 P_p 값(낮은 $P_p < 0.4$, 중간 $P_p 0.4 \sim 0.9$, 높은 $P_p > 0.9$)의 최대 $^{\circ}F_p$ 값은 PU/PTFE 라미네이팅 시트를 각각 0.43MGy, 0.65MGy, 0.30MGy로 빔 조사하여 측정하였다.

그림 5는 403K 핫프레스를 진행한 PU/PTFE 시트에 대해서 HLEBI 양에 대한 0.06 P_p 와 0.50 P_p 각각의 $^{\circ}F_p$ (Nm^{-1})의 변화를 나타내었다. ($P_p=0$ 일 때 $\odot : F_s = ^{\circ}F_p$)

HLEBI를 하지 않았을 때 각각의 P_p 에서 $^{\circ}F_p$ 는 완벽하게 제로 값이었다. 다시 말해 HLEBI를 하지 않으면 접착이 일어나지 않았다. 반면 핫프레스 공정 전 0.43MGy 이하의 아주 작은 값의 HLEBI가 주어졌을 때 각각의 P_p 에서의 $^{\circ}F_p$ 값은 증가되었다. 0.43MGy와 0.65MGy로 조사한 라미네이팅 시트는 0.06과 0.50 P_p 에서 각각 0.42 Nm^{-1} , 0.78 Nm^{-1} $^{\circ}F_p$ 최대값을 가진다. 반면 더 높은 0.65MGy의 HLEBI는 0 그리고 0.06의 낮은 P_p 값을 가지며 $^{\circ}F_p$ 값을 저해시킨다.

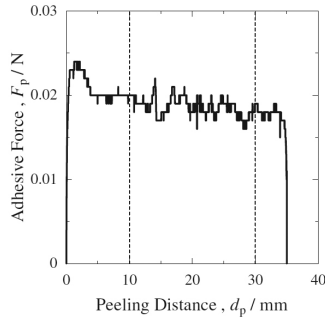


그림 3. 0.22MGy HLEBI후 5MPa, 403K에서 3분간 핫프레스를 진행한 0.06 P_p 에서 PU/PTFE 라미네이팅 시트의 박리 접착력(F_p)-박리 길이(d_p) 곡선

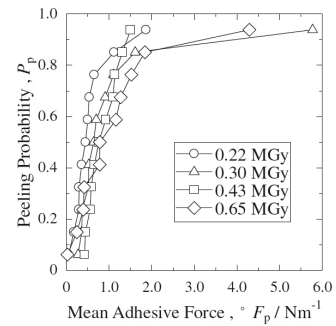


그림 4. HLEBI 후 403K 핫프레스 공정의 PU/PTFE 라미네이팅 시트의 박리저항 평균 접착력(F_p)와 박리 확률(P_p)의 관계

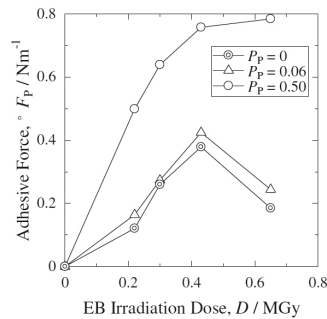


그림 5. 403K HLEBI 공정 후 PU/PTFE 라미네이팅 시트의 박리 확률(P_p)가 0, 0.06, 0.50에서의 HLEBI 양에 따른 평균 접착력(F_p) 변화 ($P_p=0$ 일 때, $\odot : F_s = ^{\circ}F_p$)

4. 토론

4.1 최저의 접착력에 대해서

아주 낮은 박리 확률(P_p)지점에서의 통계적인 접착력을 계산하기 위하여 적용 가능한 상관계수 F 를 지속적으로 반복하여 3가지 변수의 Weibull 식으로부터 박리확률 (P_p)이 제로값(F_s)에서 평균 박리 저항력($^{\circ}F_p$)의 가장 낮은 접착력을 알아내었다. P_p 값은 파열의 위험성 ($[^{\circ}F_p - F_s]/F_0$)에 의존한다.

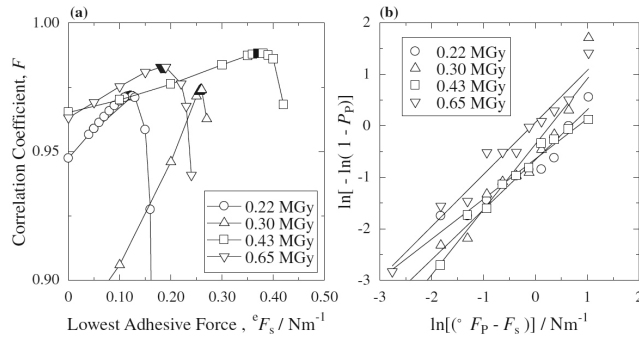


그림 6. (a)잠재적 °F_s값인 (°F_p)에 대한 식(1)의 매개변수 (F)의 변화, (b) HLEBI, 403K 핫프레스 공정의 PU/PTFE 라미네이팅 시트의 ln(°F_p - F_s)와 ln[-ln(1-P_p)]의 선형관계

$$P_p = 1 - \exp[-((°F_p - F_s)/F_m)m]$$

새로운 구조 물질에 요구되는 °F_p 값을 예측하기 위하여 계수 (m)와 정수 (F_m)는 주요 변수이다. ln[-ln(1-P_p)]가 제로일 때 F_m 값은 P_p가 0.63일 때 °F_p 값이다.

P_p=0 일 때 °F_p 값은 그림6(a)에서 식(1)로부터 계산된 잠재적 °F_s인 °F_s에 관하여 매개변수 F의 곡선변화 값과 F_s의 곱으로 정의된다. °F_s 값은 F의 최대값에서의 °F_s 값으로 정의된다.

그림6(b)는 저에너지의 이온 빔 조사 후 403K에서의 핫프레스가 진행된 PU/PTFE 라미네이팅 시트에 관하여 ln(°F_p - F_s)와 ln[-ln(1-P_p)] 사이의 선형 관계를 나타낸 것이다. F_m값과 m값은 least-square 방법을 통하여 구하였다. m값은 °F_s=F_s일 때 관계곡선을 통하여 계산하였다.

추가적으로 그림5는 핫프레스 공정 전 2층의 PU/PTFE가 0.43MGy까지 이온 빔을 조사하였을 때 F_s값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 여기서 F_s는 항상 실험적 데이터인 P_p가 0.06, 0.50일 때 °F_p의 값보다 더 낮은 것을 볼 수 있다.

F_s의 최대값은 0.43MGy일 때 0.38Nm⁻¹ 값을 나타내며 이것은 항상 실험적인 값 °F_p 값 보다 낮음을 알 수 있다. 결과적으로 핫프레스 라미네이팅 전 0.43 MGy 수준의 저에너지 이온 빔 조사는 PU/PTFE 면의 안전 수준을 증가시켰다.

4.2 기계적인 물성에 대한 당글링 본드 결합의 영향

두드러진 ESR 신호가 미처리 PU와 PTFE에서 감지되지 않더라도 당글링결합의 형성을 알 수 있으며 사실 저에너지 이온빔 조사 된 PU와 PTFE 필름에서 관측이 되어왔다.

HLEBI가 화학적 결합을 깨뜨리면서 PU와 PTFE 비결합 전자쌍과 당글링 결합이 생성될 때 전자는 화학적 결합과 분자사이의 콜롬브 인력이 발생된다. 박리 저항에 대한 접착력 (°F_p)는 핫프레스 공정 전 HLEBI를 진행하는 두 단계 라미네이팅 공정을 통해 PU와 PTFE 시트 사이에서 생성되어 진다.

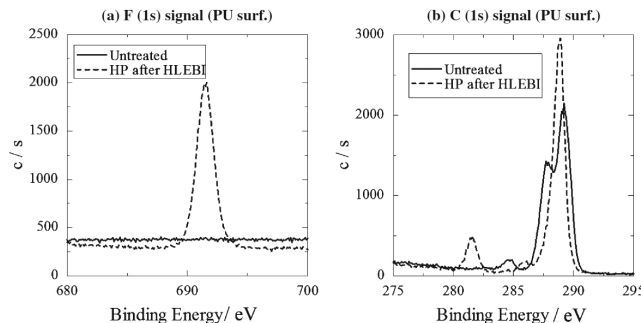


그림 7. 0.43MGy-HLEBI후 403K의 핫프레스 라미네이팅 공정 후 PU 표면의 (a)-불소(1s), (b)-탄소(1s)의 XPS 분석

그림1에서 보는바와 같이 PU는 H, C, N, O로 구성되어지며 PTFE는 F와 C원소로 구성된다. 그림7은 XPS분석기(QUANTUM 2000, ULVAC-PHI Inc., JAPAN)를 통하여 (a)에서 불소원자(1s)와 (b)는 탄소원자(1s) 신호를 받았으며 HLEBI를 진행한 두 단계 공정과 적용하지 않은 공정에서 모두 박리 후 PU표면에 대한 분석을 진행하였다. HLEBI를 진행한 라미네이팅 공정 후 PU/PTFE 라미네이팅 시트의 XPS 표면 분석 진행 결과를 기초로 하였을 때 불소는 HLEBI에 이어 PU의 박리 후 가장자리 표면에서 발견되었다(그림 7(a)). 하지만 HLEBI를 아주 간단하게 처리하거나 미처리 후 라미네이팅한 샘플의 표면에서는 어떠한 불소 원자나 탄소원자에 대한 신호를 감지하지 못하였다. 그리하여 두 단계 고정 처리에 의한 접착을 통하여 PU/PTFE 층 구조의 계면에서 다량의 원자 이동이 발생하였으며 이는 고분자 시트 사이에서 강한 화학적 결합을 발생시킨다.

0.22MGy와 0.34MGy의 HLEBI를 적용한 두 단계 공정 처리로부터 접착이 진행되는 계면에서 PU, PTFE 말단 원자들의 극성화를 일으킨다. 0.43MGy 양 정도의 증가된 값에서는 당글링 결합 밀도가 최상이 되며 가장높은 접착력을 지닌다.

반면 HLEBI를 0.65MGy 값 이상으로 처리로 인해 나타나는 높은 당글링 결합 밀도는 기존 샘플의 크랙을 발생시키며 PU/PTFE 사이 계면에서 연쇄적으로 나타나며 이는 고분자 특성이 저하되며 $^{\circ}F_p$ 값을 하락시키기(그림 5) 때문에 공정 설계 시 주의해야한다. 그러므로 HLEBI 처리 시 MGy양에 대한 주의 깊은 검토는 접착제를 사용하지 않은 신속한 PU와 PTFE 라미네이팅에 있어서 유용한 방법임을 증명한다.

5. 결론

현재까지 저 에너지 전자 빔 조사를 후 핫프레스 공정을 이용한 PU와 PTFE 라미네이팅 시트에 대한 논문은 아직 없었다. 반면에 0.65MGy의 균일한 저에너지 전자 빔 조사 후 403K 온도의 5MPa 압력으로 2단계의 공정을 통한 새로운 라미네이팅을 시도하여 2층의 PU PTFE 층에 접착성을 부여하였다.

(1) $^{\circ}F_p$ 값이 제로인 경우 즉 HLEBI를 적용하지 않거나 아주 간단히 처리 하였을 경우에는 어떠한 접착이 일어나지 않지만 0.22MGy에서 0.65MGy까지 HLEBI를 적용한 2단계 공정을 통해 박리 저항에 대한 접착강도 ($^{\circ}F_p$)를 증가시켰다. 0.22MGy에서 0.43MGy까지 HLEBI 값을 증가시켜 라미네이팅을 시도하였을 경우 박리 가능성 ($^{\circ}F_p$)이 증가하였다. Weibull 식에 근간하여 가장 낮은 $^{\circ}F_p$ 값은 P_p 값이 제로인 F_s 일 경우로 계산되었다. 0.43MGy까지 HLEBI를 적용하여 처리한 두 단계의 공정은 명백하게 F_s 값을 증가시켰다. 0.43MGy양의 빔 조사 후 핫프레스 공정을 진행하여 PU PTFE를 라미네이팅한 시트의 최대 F_s 는 0.38Nm^{-1} 이다. 결과적으로 라미네이팅 전 0.43MGy 수준의 HLEBI를 진행한 두 단계의 라미네이팅 공정은 안전치를 개선시켰다. PU/PTFE 라미네이팅 시트의 박리 테스트 후 XPS 표면 분석 결과를 토대로 2 단계의 라미네이팅 공정 후 불소가 박리된 PU 표면에서 발견되었다. 따라서 두 단계 공정을 통한 접착은 PU/PTFE 층 구조의 계면에서 많은 양의 원자 이동이 진행되었으며 이는 고분자 시트의 강한 화학적 결합을 의미한다.

(4) P_p 가 0, 0.06, 0.50에서의 라미네이팅 시트의 표면 접착력 $^{\circ}F_p$ 의 최대값은 MGy 값이 0.43, 0.43, 0.65일 때 각각 0.38, 0.42, 0.78Nm^{-1} 이다. 더 높은 빔 조사량인 0.65MGy의 HLEBI로 진행한 두 단계의 라미네이팅 공정을 진행할 시 P_p 가 0, 0.06인 낮은 값에서 $^{\circ}F_p$ 값은 낮아진다. 그러므로 MGy 양을 적절히 조절하면 HLEBI를 적용한 두 단계의 라미네이팅 공정은 PU PTFE를 접착제 없이 라미네이팅 할 수 있는 효과적인 방법이다.