

폴리우레탄-실리카 하이브리드 해체성 접착제의 해체접착 특성

김동호*** · 김구니** · 송경주* · 정일두*†

*부산대학교 고분자공학과, **한국신발피혁연구원

(2015년 9월 25일 접수, 2015년 10월 31일 수정, 2015년 10월 31일 채택)

Dismantment Adhesion Properties of Dismantlable Polyurethane-Silica Hybrid Adhesive

Dongho Kim***, Guni Kim**, Gyeongju Song*, and Ildoo Chung*†

*Department of Polymer Science & Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

**Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Korea

(Received September 25, 2015; Revised October 31, 2015; Accepted October 31, 2015)

초록: 열적 특성이 제어된 해체성 폴리우레탄 접착제의 해체특성을 연구하기 위해서, 특정 온도 범위에서 연화될 수 있는 열적 특성을 갖는 폴리우레탄-실리카 하이브리드 접착제를 합성하였으며 열팽창 마이크로캡슐을 혼합하여 해체성 접착제를 제조하였다. 시차 주사 열량계(DSC)와 동적 점탄성 측정기(DMA)를 사용하여 폴리우레탄의 열적 특성을 확인하였고 폴리우레탄 수지의 종류, 가열인자의 종류 및 처리조건에 따른 접착력과 해체특성을 연구하였다. 마이크로웨이브 처리에 의해서 해체성 폴리우레탄 접착제로 접착된 시편의 해체가 가능하였으며, 폴리우레탄-실리카 하이브리드 수지를 사용한 경우 마이크로웨이브 2분 조사에 의해서 접착부위가 더 쉽게 분리되었다. 접착된 시편의 해체는 접착제의 연화와 열팽창 마이크로캡슐의 부피팽창으로 인한 접착제 층의 부피팽창에 의해서 이루어졌다. 그리고 접착시편의 해체를 위해서는 접착제가 열팽창 마이크로캡슐의 부피팽창 온도에서 충분히 낮은 저장탄성률(storage modulus)을 가져야하는 것으로 확인되었다.

Abstract: In order to determine the dismantlement property of dismantlable polyurethane adhesive by controlling thermal property, polyurethane (PU)-silica hybrid adhesives with softening properties at a certain temperature were synthesized and used to fabricate dismantlable polyurethane adhesive by mixing with thermally expansive microcapsule. Their thermal properties were characterized by DSC and DMTA, and bonding strength as well as dismantlement properties were also evaluated depending on the type of PU, heating triggers, and treatment conditions. The specimens adhered by dismantlable PU adhesive were readily peeled off after the treatment of microwave irradiation, and those by PU-silica hybrid resin were much more easily peeled off after microwave irradiation for 2 min. This result was attributed to the softening of adhesive and volumetric expansion of thermally expansive microcapsule. In addition, the dismantlable adhesive should have low storage modulus at the expansion temperature of thermally expansive microcapsule to have dismantlement adhesion properties.

Keywords: dismantlement, polyurethane-silica hybrid, dismantlable adhesive, microwave.

서 론

산업과 기술의 발전 속도가 빨라지고 생활을 편리하게 하는 신제품의 개발이 활발하게 진행됨에 따라 제품의 라이프 사이클이 짧아져서 제품의 폐기량도 대량으로 증가되고 있다. 이와 같은 상황이 계속되면서 폐기된 제품의 처리문제와

지구자원의 고갈문제가 더 심각해지고 있기 때문에 사용하고 난 폐기물을 재사용하여 환경파괴를 줄이고 한정되어있는 지구의 자원을 재사용함으로써 지속적인 발전이 가능하게 하는 것이 사회전반에서 우선적으로 해결해야 할 문제로 대두되고 있다.

우리가 사용하는 다양한 공업제품은 수많은 소재와 부품으로 구성되고 각 구성 요소들의 조립, 접합을 통해 완제품으로 완성된다. 이때 사용되는 접합의 방법 중에서 접착제를 이용하는 방식은 다양한 소재를 결합하는 데 있어서 간편하고 경제적이어서 널리 사용되고 있다. 하지만, 재료 리사이클의

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: idchung@pusan.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

관점에서 볼 때 접착제를 사용하여 결합한 부품은 해체하기가 어려워서 재료의 분별회수 및 재자원화에 장애가 되고 있다.

열경화성 접착제는 높은 접착력과 고내열성 등의 특징으로 인해 구조용 접착제, 전기·전자용 접착제, 자동차, 항공기, 선박, 생활용품 등의 부품용 접착제로 이용되고 있다. 이러한 열경화성 접착제는 일단 경화가 된 후에는 3차원 가교구조를 형성하기 때문에 가열해도 용융되지 않고 용제에도 용해되지 않는 성질을 갖게 되므로 제품을 폐기할 경우 부품 소재의 대부분은 재이용하지 못하고 소각이나 매립 등의 방법으로 처분하고 있는 상태이다. 따라서 재자원화를 위해서는 분별회수를 가능하게 하는 해체용이 설계가 중요하며, 사용기간 후에 접합부를 박리하는 것이 가능한 해체성 접착제의 개발이 강하게 요구되고 있다.

따라서 폐자원을 재사용하는데 있어서 해결해야 할 가장 큰 문제점 중 하나가 접합되어 있는 제품을 분리하는 것이다. 접착제로 결합되어 있는 재료들을 사용이 끝난 후에 어떤 처리에 의해서 분리할 수 있다면 결합되어 있는 소재들을 재사용하기가 훨씬 쉬워질 것이며 필요한 때에 해체가 가능한 기능을 갖는 접착제를 해체성 접착제라고 부르며, 이러한 기능을 갖는 접착제에 관한 다양한 연구가 진행되어 왔다.¹⁻⁹

접착제에 박리성을 부여하는 연구로는 열가소성 수지의 연화를 이용하는 방법과 발포제를 혼입하는 방법으로 크게 나누어지며 두 가지 방법을 조합하기도 한다.¹⁰⁻¹² 해체성 접착제 중 대표적인 것이 열가소성 수지를 이용한 접착제이며, 접착된 후에도 재가열에 의해 용융 및 해체가 가능하기 때문에 해체성 접착제로 사용될 수 있다.^{13,14} 하지만, 이러한 접착제는 높은 접착강도와 고내열성이 필요한 산업분야에는 사용이 어려운 문제점이 있다. 또 다른 연구결과로는 물을 흡수하는 특성을 가진 수지를 접착제에 첨가해서 사용이 끝난 후에 끓는 물에 침지시킴으로써 흡수에 의한 수지의 연화와 접착계면강도의 저하를 이용하여 접착된 재료를 분리하는 접착제에 관한 연구,¹⁵ 에폭시와 같은 열경화성 수지를 사용한 접착제에 열팽창 입자를 첨가하고 가열 에너지원으로 끓는 물이나 열풍을 사용해서 접착제 내의 입자들을 팽창시켜서 접착된 부위를 해체하는 방법,^{16,17} 열가소성 수지 테이프에 알루미늄 박을 끼워 넣은 형태로 전자유도에 의한 가열로 수지를 연화·용융시키는 것을 특징으로 하는 전자유도/열가소성 접착 테이프(Tomida, Japan) 등이 있다. 해체성 접착제에 사용되는 수지로는 왁스, 아크릴 수지 등 온도에 따른 점탄성의 변화가 큰 수지들이 연구되고 있으며,^{18,19} 이러한 수지를 사용한 접착제는 대부분 접착력이 낮고 용도 또한 라벨용이나 가공물의 가접착에 한정되는 경우가 많기 때문에 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지에 대한 연구도 진행되고 있다.^{20,21}

본 논문에서는 응용범위가 광범위하여 다양한 재료에 폭넓게 사용되고 있는 폴리우레탄을 기본수지로 사용하여 접착특성이 우수하고 간단한 마이크로웨이브 처리를 통해서 접착부

위의 분리가 가능한 해체성 접착제에 대한 연구결과를 기술하였다. 본 연구에서는 마이크로웨이브 조사에 의해서 쉽게 해체가 가능하도록 하기 위해서 열팽창 비드와 적절한 열적 특성을 갖는 폴리우레탄 접착제를 합성하여 사용하였다. 그리고 해체성 접착제로 사용하는데 필요한 접착력, 열적 특성을 제어하기 위해 나노 크기의 실리카 복합체가 결합된 하이브리드 폴리우레탄 수지를 합성하였으며, 기계적 물성, 열적 특성, 접착특성, 해체 처리 시 접착제의 파괴 및 접착력 변화 등을 고찰하여 해체성 접착제의 해체특성을 연구하였다.

실 험

재료. Polyester polyol인 DT-2014(조성: acetic acid/1,4-butanediol, ethylene glycol, 분자량: 2000, 대원포리머)와 DT-1040(조성: acetic acid/1,4-butanediol, 분자량: 1000, 대원포리머)은 진공펌프로 100~110 °C 온도에서 2시간 동안 탈포해서 사용하였다. 폴리우레탄 합성을 위한 이소시아네이트로는 methylenedi(phenyl isocyanate) (MDI, Bayer Material Science)를 사용하였으며, 사슬연장제로는 1,4-butanediol(1,4-BD, Sigma Aldrich)을 사용하였다. 그리고 반응 촉매인 dibutyltin dilaurate(DBTDL, Sigma Aldrich)와 점도조절용 용매인 methyl ethyl ketone(MEK, Junsei Chemical Co., Ltd), ethyl acetate(EA, Junsei Chemical Co., Ltd)는 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 폴리우레탄 접착제용 경화제로는 헥셀의 DESMODUR RFE를 사용하였다. 열팽창 마이크로캡슐로는 F-85(Matsumoto yushi-seiyaku Co., Ltd.)를 사용하였다. F-85는 내부에 액상의 탄화수소를 함유하고 있고 외곽 껍질이 acrylonitrile copolymer로 구성되어 있는 구조로서, 온도가 높아지면 내부의 탄화수소가 기화되고 외부 껍질이 연화되면서 부피가 팽창하게 된다. 실험에 사용된 F-85는 145~150 °C에서 부피팽창이 시작되고 최대 팽창온도는 160~180 °C 부근이다.

하이드록시기를 갖는 유·무기 하이브리드의 제조를 위해서 3-aminopropyltriethoxy silane(APTES, ShinEtsu), 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS, ShinEtsu), isophorone diisocyanate(IPDI, Sigma Aldrich), poly(tetramethylene ether) glycol(PTMG 650, MW 650, Sigma Aldrich), tetraethoxy-orthosilicate(TEOS, Sigma Aldrich)를 사용하였으며, 반응촉매로는 dibutyltindilaurate(DBTDL, Sigma Aldrich)와 hydrochloric acid(HCl, Junsei), 용매로는 MEK(Junsei Chemical Co., Ltd)를 사용하였다.

접착특성을 평가하기 위한 고무 피착재는 다음과 같은 비율로 배합하고 155 °C에서 5분간 가교시켜서 제조하였다. 평균용 피착재 조성: natural rubber 30, butadiene rubber 70, zinc oxide 5, silica(Zeosil 155) 45, titanium oxide 15, sulfur 5, stearic acid 1, ethylene glycol 2.5, dibutylhydroxytoluene 1, stabilizer(SUNNOC) 1, process oil 1, 2-mercapto-

benzothiazol 2. 그리고 접착평가 전 고무용 프라이머인 AQUACE PR-502(Henkel)를 사용하여 고무 피착재를 전처리하였다.

하이드록시기를 포함하는 실리카 하이브리드 합성. 본 연구의 유·무기 하이브리드 화합물은 나노 크기의 실리카와 우레탄(우레아)기, 하이드록시기를 포함하는 유기부분으로 구성되어 있으며 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 교반기, 냉각기, 온도계, dropping funnel이 장착된 5구 분리형 반응기에 APTES와 IPDI를 상온에서 2시간 동안 반응시켜 이소시아네이트 말단의 실란 화합물을 제조하였다. 그 다음 연속해서 PTMG 650을 투입하고 80 °C로 승온하여 2시간 동안 반응시켜서 하이드록시기를 포함하는 실란 알콕사이드 화합물을 제조하였다. 그 후에 TEOS, GPTMS, 물을 투입한 다음 촉매로 0.1 N HCl 수용액을 첨가하여 pH를 5로 조절해서 상온에서 하루 동안 교반하여 가수분해, 응축과정을 거쳐서 하이드록시기를 포함하는 실리카 하이브리드 화합물을 제조하였다. 그리고 하이브리드 폴리우레탄을 합성할 때에는 molecular sieve로 실리카 하이브리드 내의 물을 제거한 다음 사용하였다. 실리카 하이브리드 화합물(SH) 제조를 위한 조성은 Table 1에 나타내었다.

폴리우레탄 수지 합성. 반응기로는 교반기, 냉각기, 온도계, dropping funnel, 질소 주입장치가 장착된 kettle을 사용하였으며, 반응온도는 oil bath로 조절하였다. 먼저 kettle에 DT-2014, DT-1040, MDI를 투입하고, 80 °C로 승온하여 프리폴리머 합성을 시작하였다. 이때, 공기 중의 수분 및 산소와 반응물의 이소시아네이트가 반응하지 않도록 질소를 주입시켰다. 반응 2시간 30분 경과 후 이소시아네이트 함량을 측정하여 이론적 수치에 도달했을 때 사슬연장제인 1,4-BD와 DBTDL을 투입하여 사슬연장 반응을 시작하였다. 그 후 시간에 따른 이소시아네이트 함량을 측정하여 하이드록시기와 이소시아네이트의 반응이 모두 종료되어 이소시아네이트 함량이 0%에 도달하고 IR 스펙트럼에서 NCO 피크가 완전히 사라지면 반응을 종료시켰다. 반응을 진행하는 동안 혼합용매(MEK:EA=2:1)를 투입하여 점도를 조절하였다.

하이브리드 폴리우레탄 수지의 경우 제조공정은 일반 폴리

Table 1. Composition of Silica Hybrid (SH)

Materials	Weight (g)
APTES	22.1
IPDI	22.2
PTMG 650	65
DBTDL	0.05
TEOS	200
GPTMS	60
Water	17.3

Table 2. Formulations of Polyurethane Resin (unit: g)

Materials	GPU	HPU
DT-2014	80	80
DT-1040	20	20
MDI	25	25
1,4-BD	3.6	2.7
SH	-	77.3
DBTDL	0.1	0.1
Solvent mixture (MEK:EA=2:1)	300	300

우레탄 수지와 동일하며, 사슬연장 단계에서 1,4-BD를 줄이고 하이드록시기를 포함하는 실리카 하이브리드 화합물(SH)을 병용해서 합성을 진행하여 나노 크기의 실리카 입자가 우레탄 구조 내에 공유결합되어 일정하게 분포하게 된다. 해체성 접착제 제조에 사용되는 일반 폴리우레탄 수지(GPU)와 하이브리드 폴리우레탄 수지(HPU)의 조성은 Table 2에 나타내었다.

기계적 물성 평가. 합성된 폴리우레탄 수지의 기계적 물성을 평가하기 위해서 제조된 폴리우레탄 일정량을 테플론 몰드에 붓고 상온(20~25 °C)에서 24시간, 60 °C 오븐에서 24시간 건조시켜 쉬트형태로 제조하였다. 경도는 ASTM D2240에 따라 ASKER A type의 경도계로 시편의 임의지점을 열변 이상 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 그리고 인장강도는 ASTM D412, 신장률은 ASTM D624 따라 만능재료시험기(universe testing machine, UTM, Zwick-1435, Zwick)를 사용하여 측정하였으며, 이때 load cell은 500 kgf이고 측정속도는 200 mm/min으로 일정하게 하여 평가하였다.

해체성 접착제 제조. 해체성 접착제의 가장 중요한 특성은 사용되는 동안은 강한 접착력을 나타내고 마이크로웨이브 조사에 의해 접착제가 연화되고 부피가 팽창되면서 접착된 부위가 쉽게 분리되는 점이다. 본 연구에서 해체성 접착제의 기계적 물성, 열적 특성, 가열조건 등이 접착제의 부피팽창 특성 및 해체특성에 미치는 영향을 평가하기 위한 해체성 접착제의 조성은 Table 3에 나타내었다.

열적 특성 평가. Differential scanning calorimeter(DSC, DSC-Q100)를 사용해서 합성된 폴리우레탄 접착제의 열적 특성을 확인하였다. 승온속도는 5 °C/min이었으며, -80~100 °C

Table 3. Compositions of Dismantlable Adhesives (unit: g)

Materials	DA-GPU	DA-HPU
GPU	100	-
HPU	-	100
F-85	20	20
Desmodur RFE	5	5

까지의 온도범위로 평가를 진행하였다. 일반 폴리우레탄과 하이브리드 폴리우레탄의 점탄성 특성은 dynamic mechanical thermal analyzer(DMA-RSA3, TA instruments)를 사용하여 평가하였다. 점탄성은 single cantilever bending mode로 평가하였으며, 주파수는 1 Hz, 승온속도는 2 °C/min이었다.

접착강도 평가. 접착시편은 가교고무를 사용했으며 접착강도는 ASTM D3330(접착제의 박리강도 시험방법)에 준해서 측정하였다. 20×100×4 mm 규격의 고무시편을 초음파세척기를 사용하여 증류수로 5분간 세척 후 60 °C 오븐에서 10분 동안 건조한 다음 고무용 표면처리제(AQUACE PR-502)를 도포하고 60 °C에서 5분간 건조해서 사용하였다. 그 다음 폴리우레탄 접착제에 경화제를 5% 혼합한 후 준비된 시편에 도포하고 60 °C 오븐에서 5분간 건조하여 피착재를 서로 붙인 다음 압착롤러를 사용하여 접착하였다. 접착 후 상온에서 30분, 24시간 방치한 다음 UTM을 사용하여 200 mm/min의 박리속도로 180° 박리시험을 실시하여 접착강도를 측정하였으며 접착력은 동일시편 3개의 평균 측정값으로 하였다. 또한 접착 후 상온에서 30분 방치한 다음 내열접착력(creep test, 100 °C, 500 g load) 평가를 실시하였다.

접착제의 해체거동 평가. 가열 인자에 의한 열팽창 마이크로캡슐 자체의 부피팽창을 확인하기 위해서 가열처리 전, 후의 입자 형태 및 크기를 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, JSM-6701F)를 사용하여 관찰하였다. 열팽창 마이크로캡슐을 포함하는 접착제의 팽창특성을 평가하기 위해서 폴리우레탄 수지에 경화제, 열팽창 비드를 잘 혼합한 다음 60 °C 오븐에서 하루 동안 건조, 경화시켜서 평가시편(bulk specimen)을 제조한 다음 준비된 평가시편에 마이크로웨이브를 조사하여 부피팽창 정도를 평가하였다. 마이크로웨이브 조사장치는 MR-273M(LG 전력: 650 W, 주파수: 2.45 GHz)을 사용하였으며, 마이크로웨이브 처리에 의한 접착제의 온도변화는 가열처리 직후 적외선 온도계를 사용하여 측정하였다. 그리고 마이크로파 처리에 의한 부피팽창 정도는 마이크로웨이브 처리 전,후의 시편을 일정한 부피의 물이 채워져 있는 메스실린더에 침지시켜 부피변화를 측정하는 방법으로 평가하였다.

그리고 접착제의 해체특성을 검토하기 위해서 실험부분의 ‘접착강도 평가’에서 설명된 방법으로 피착재를 준비하여 해체성 접착제를 도포하고 접착한 후 충분한 접착력의 발현을 위해서 상온에서 하루 동안 방치한 다음 가열인자로 마이크로웨이브를 사용하여 열처리한 후 상온에서 1시간 방치하여 상온으로 냉각시킨 후 박리강도를 평가하여 해체접착력을 평가하였다.

결과 및 토론

실리카 하이브리드 합성. 하이브리드의 합성 단계별 FTIR

스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 먼저 APTES와 IPDI를 반응시켜 제조한 이소시아네이트 말단의 실란 화합물(APTES-IPDI)의 FTIR 스펙트럼에서는 2260 cm⁻¹ 범위의 -N=C=O stretch peak이 뚜렷하게 확인되었으며, 이 화합물과 PTMG 650을 반응시켜 제조한 실란 알콕사이드 화합물(APTES-IPDI-PTMG)에서는 -N=C=O stretch peak이 사라지고 우레탄기에 의한 C=O stretch peak(1732 cm⁻¹)이 생성된 것으로 미반응 이소시아네이트 없이 반응이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다. 최종 생성물인 실리카 하이브리드(SH)의 FTIR 스펙트럼에서는 N-H stretch(3330 cm⁻¹), C=O stretch(1732 cm⁻¹), urea group(1635, 1563 cm⁻¹), 실리카(1080 cm⁻¹)에 의한 피크들이 생성된 것으로 실리카 하이브리드 화합물 합성이 잘 진행된

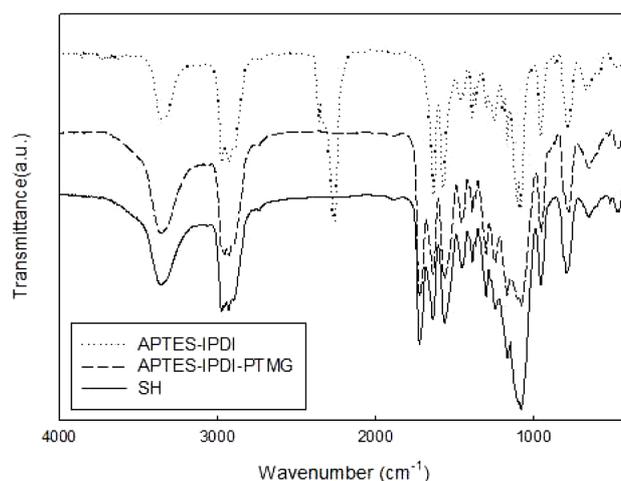


Figure 1. FTIR spectra of silica hybrid and its intermediate products.

Table 4. Assignments of Characteristic IR Peaks

	Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
APTES-IPDI	3332	N-H stretch
	2260	-N=C=O stretch peak
	1629, 1558	N-H deformation vibration
APTES-IPDI-PTMG	3330	N-H stretch
	1732	C=O stretch peak
	1630, 1559	N-H deformation vibration
	1221	N-C-O stretch
	1172	C-O-C stretch
SH	3330	N-H stretch
	1732	C=O stretch peak
	1635, 1563	N-H deformation vibration
	1221	N-C-O stretch
	1080	SiO ₂

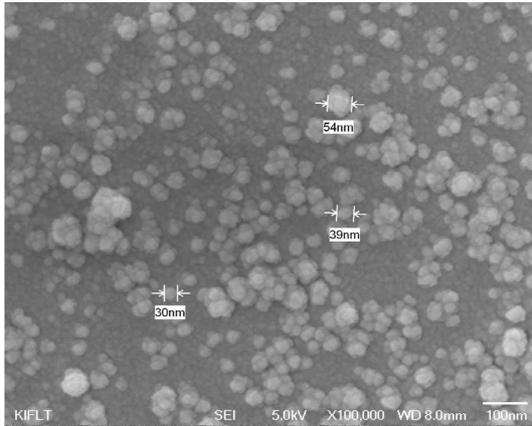


Figure 2. FE-SEM image of silica hybrid.

것을 확인할 수 있었다. 그리고 특징적인 IR 피크들에 대한 설명을 Table 4에 나타내었다.

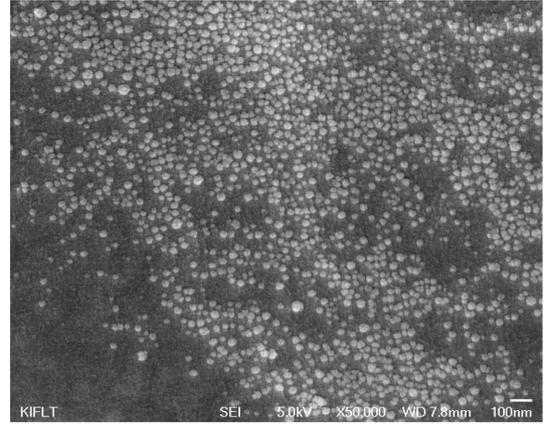
합성된 실리카 하이브리드를 MEK에 5% 농도로 희석시킨 후 10분간 sonication해서 유리판 위에 건조한 다음 FE-SEM 분석을 통해 하이브리드 입자의 형태와 크기를 확인하였다. 하이브리드 입자의 FE-SEM 사진은 Figure 2에 나타내었으며, 합성된 하이브리드는 30~45 nm의 직경을 갖는 구형의 화합물인 것이 확인되었다.

하이브리드 폴리우레탄 내의 실리카 분포 확인. 하이드록시기를 포함하는 실리카 하이브리드 입자가 폴리우레탄 접착제 구조 내에 어떻게 분포하고 있는지 확인하기 위해서 실험 부분에서 기술된 방식으로 HPU 평가시편을 만들어 시편 단면의 FE-SEM 분석을 실시하였다.

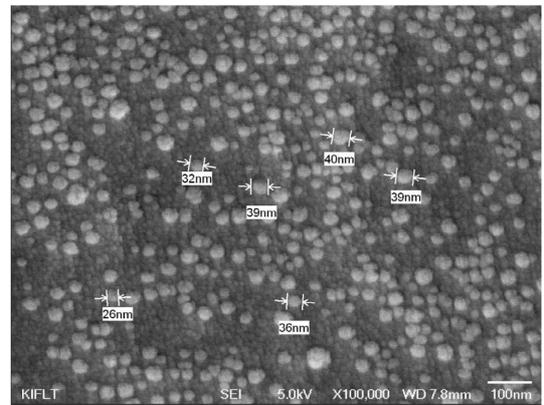
Figure 3에서는 하이브리드 폴리우레탄 시편의 절단 단면의 FE-SEM 사진을 보여준다. 이전 결과에서 실리카 하이브리드 입자는 직경이 30~45 nm이고 구형의 형태를 갖는 것을 확인하였으며, 이러한 실리카 하이브리드를 반응시켜서 제조한 하이브리드 폴리우레탄 내의 실리카 입자의 경우에도 크기가 30~40 nm로 유사하고 비교적 균일한 분포를 나타내는 것을 확인하였다.

하이브리드 폴리우레탄 내의 나노 실리카 입자는 고분자 구조 내에 공유결합되어 있기 때문에 실리카 입자를 단순히 블렌드했을 때와 비교해서 입자 분포가 더 균일하며, 내열을 향상시킬 수 있다.^{22,23}

폴리우레탄 수지의 물성. 열적 특성: 합성된 폴리우레탄의 differential scanning calorimeter(DSC) 분석결과를 Figure 4에 나타내었으며, DSC 결과에서는 GPU에 비해 나노 크기의 실리카 입자가 우레탄 구조 내에 공유결합되어 있는 하이브리드 폴리우레탄인 HPU의 경우 유리전이온도가 상승되는 것이 확인되었다. Figure 4에서 GPU의 유리전이온도는 -35.8°C 이었으며, HPU의 유리전이온도는 -32°C로 GPU에 비해 3.8°C 상승된 것을 보여준다.



(a)



(b)

Figure 3. Fractured surface images of dismantlable polyurethane adhesive specimen ((a) magnification: ×50000; (b) magnification: ×100000).

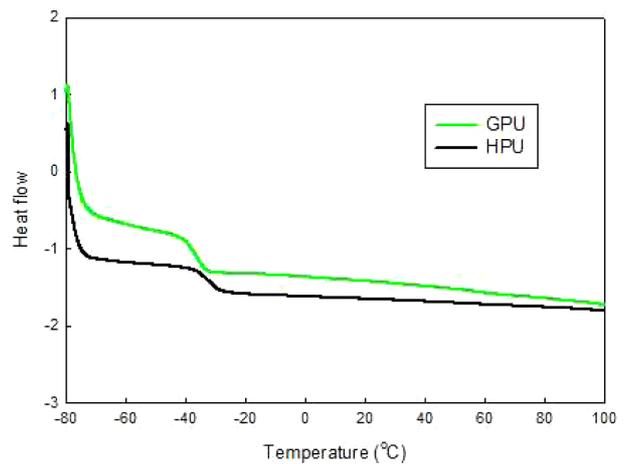


Figure 4. DSC spectra of polyurethane resins.

점탄성 특성: Figure 5에서는 DMA로 측정된 폴리우레탄의 온도에 따른 점탄성과 열팽창비드 F-85의 열팽창곡선을

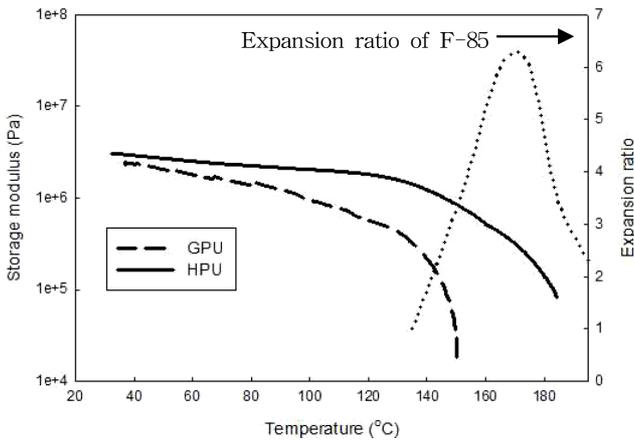


Figure 5. Viscoelasticity of polyurethane resin and volume expansion of F-85 according to temperature.

나타내었다. F-85는 145~150 °C에서 내부의 *n*-펜탄(*n*-pentane)과 석유에테르(petroleum ether)가 기화되고 아크릴로니트릴 공중합체(acrylonitrile copolymer)로 구성된 외부 껍질이 연화되면서 부피가 팽창되기 시작하여 160~180 °C의 온도에서 최대 부피가 증가되는 특성을 나타낸다. 폴리우레탄 수지의 저장탄성률은 온도가 높아짐에 따라 서서히 감소하다가 특정한 온도 범위에서 급격히 감소되는 경향을 나타내었으며, GPU는 온도가 높아지면 저장탄성률이 지속적으로 감소되었지만 HPU의 경우에는 120 °C 정도까지 저장탄성률이 유지되어 접착제로 사용하는데 요구되는 내열특성을²⁴ 충분히 만족시키는 100 °C 이상의 열안정성을 나타내었다.

GPU의 경우에는 열팽창 마이크로캡슐의 부피팽창이 시작되기 전에 모듈러스가 낮아졌으며, HPU는 열팽창 마이크로캡슐의 부피팽창이 시작되는 온도 근처에서 급격하게 모듈러스가 저하되어 수지가 연화되는 것이 관찰되었다.

가열인자에 따른 해체성 접착제의 부피팽창 특성. 마이크로웨이브 조사에 의한 접착제의 온도변화: 가열인자로 마이크로웨이브와 열풍(hot-air)을 사용하여 가열조건에 따른 접착제의 온도변화를 확인하였으며, 결과를 Table 5에 나타내었다. 마이크로웨이브를 조사한 경우 조사시간이 증가될수록 접착제의 온도가 상승되었다. DA-GPU는 마이크로웨이브 2분 처리에 130~150 °C, 3분 처리에 160~180 °C까지 접착제의 온도가 상승하였으며, DA-HPU의 경우에는 하이브리드화되지 않은 접착제와 비교해서 마이크로웨이브 처리에 의한 온도상승 효과가 더 큰 것으로 평가되었다. 이러한 결과는 실리카 나노입자가 접착제의 구조 내에 균일하게 분포되어 접착제의 마이크로웨이브에 의한 감응성을 향상시킨 결과로 추정되었다.²⁵ 마이크로웨이브의 처리시간에 따른 접착제의 온도변화를 관찰한 결과 DA-GPU는 3분, DA-HPU는 2분 조사조건에서 열팽창 비드의 최대 팽창온도인 160 °C 이상으로 접착제의 가열이 가능한 것으로 확인되었다.

Table 5. Surface Temperature of Dismantlable Adhesive after Heating Treatment

Heat trigger		Surface temperature (°C)	
		GPU	HPU
Microwave	2 min	140~150	170~190
	3 min	160~180	180~200
Hot-air	140 °C, 30 min	120~130	125~130
	160 °C, 30 min	140~145	140~145

피착재로 사용되는 가교고무에 마이크로웨이브를 2~3분 조사했을 때 온도는 높게 올라가지만 시간이 짧아서 평가결과 피착재의 경도, 인장강도, 신장률 등의 기계적 물성에는 변화가 없었다. 하지만, convection oven을 사용한 경우에는 140 °C까지는 물성변화가 없었으나 160 °C에서 30분간 방치했을 때는 인장강도와 신장률이 30~35% 정도 저하되었다. 열풍을 사용한 경우에는 피착재가 열원에 노출되는 시간이 길어서 160 °C 온도조건에서도 물성저하가 발생되었으나, 본 연구에서 사용된 가열 trigger인 마이크로웨이브를 사용했을 때는 피착재의 물성 저하는 발생되지 않았다.

열팽창 마이크로캡슐의 부피팽창 특성: 해체성 접착제에 사용된 열팽창 마이크로캡슐인 F-85 자체의 부피팽창 효과를 확인하기 위해서 어떠한 처리도 하지 않은 F-85에 가열인자로 마이크로웨이브와 열풍을 사용하여 열처리한 후 비드의 형태 및 부피 변화를 관찰하였다. 열처리 전에는 직경이 3~25 μm이고 구형 또는 약간 변형된 구형인 F-85 입자가 마이크로웨이브를 3분간 조사한 후에는 직경이 70~110 μm이고 대부분 완전한 구형의 형태로 변한 결과로부터 마이크로웨이브에 의해서 열팽창 마이크로캡슐의 부피 팽창이 가능한 것을 확인하였다. 가열 인자로 열풍을 사용한 경우에는 F-85의 최대 팽창온도 범위에 해당되는 160 °C, 30분의 열처리 조건에서 입자의 직경이 45~80 μm 정도로 부피가 팽창되었지만 마이크로웨이브에 비해서는 부피팽창률이 낮았다. F-85의 구조는 Figure 6에 나타내었으며, 열처리 전, 후 F-85 입자의 형태 및 크기를 확인한 결과는 Figure 7에 나타내었다.

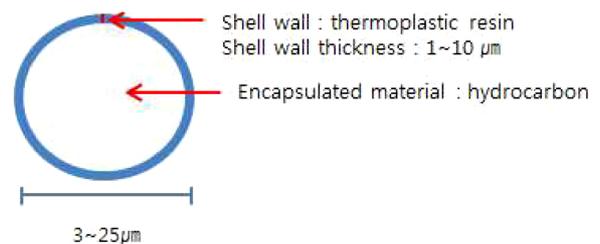


Figure 6. Structure of thermally expansive microcapsule.

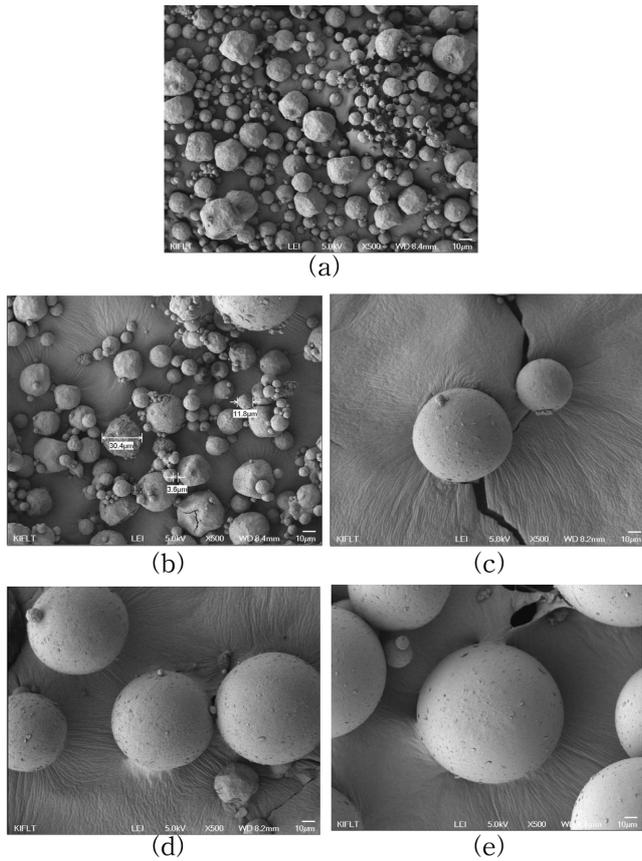


Figure 7. SEM images of thermally expansive microcapsule treated with microwave and hot-air treatment: (a) untreated; (b) 140 °C, 30 min; (c) 160 °C, 30 min; (d) microwave, 2 min; (e) microwave, 3 min.

마이크로웨이브 처리 조건에 따른 해체성 접착제의 팽창 특성: 가열처리 조건에 따른 접착제의 해체특성을 가늠해보기 위해 실험부분에서 기술한 방식으로 GPU와 HPU 평가시편을 만들어 가열조건에 의한 부피변화를 관찰하였다. Figure 8은 마이크로웨이브 처리후의 평가시편 사진이며, Figure 9에서는 마이크로웨이브 처리시간에 따른 평가시편의 부피팽창 정도를 그래프로 나타내었다.

마이크로웨이브 처리에 의한 해체성 접착제 평가시편의 부피증가를 살펴본 결과, DA-GPU의 경우 마이크로웨이브 2분 조건에서는 부피팽창이 크지 않았으며 이는 Table 5에서 보듯이 마이크로웨이브 2분 조사에서는 접착제의 온도상승이 140~150 °C에 그쳐 열팽창 마이크로캡슐의 최대 팽창온도 조건에 미치지 못하기 때문에 사료되었으며, 마이크로웨이브 처리시간 3분 조건에서는 접착제의 온도가 F-85의 팽창온도 범위인 160~180 °C까지 상승되고 우레탄 수지의 점탄성도 낮아져 290% 정도의 부피팽창이 진행되었다. DA-HPU의 경우에는 마이크로웨이브 2분 조사후에도 접착제의 온도상승이 커서 300%의 부피팽창이 관찰되었으며, 3분 조사후에는 320%

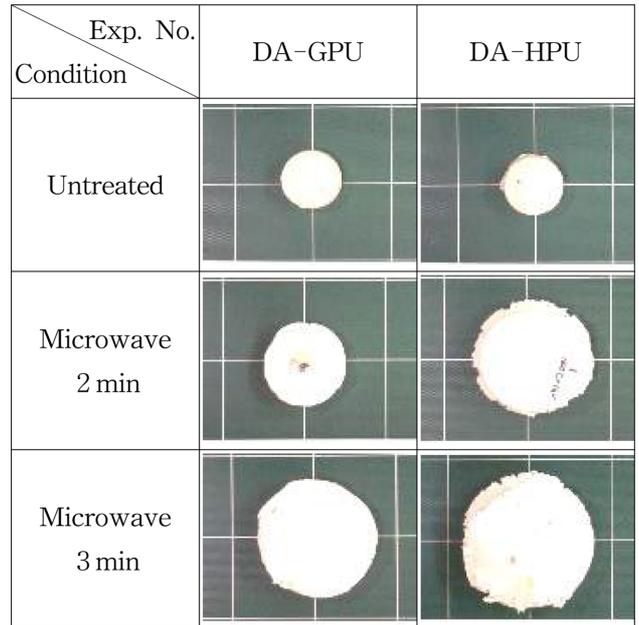


Figure 8. Photographs of dismantlable polyurethane adhesive specimens after microwave treatment.

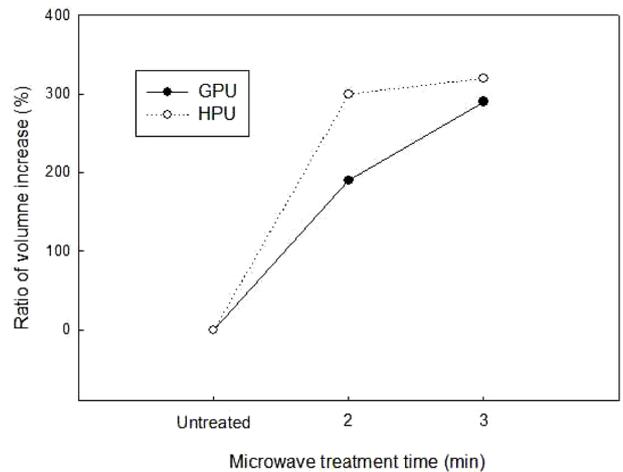


Figure 9. Volume expansion of hardened dismantlable PU adhesive treated with microwave.

까지 부피가 증가되었다.

마이크로웨이브 처리조건에 따른 해체성 접착제의 팽창특성을 확인한 결과 마이크로웨이브 조사에 의해서 접착제의 온도가 높아져서 저장탄성률이 $10^5 \sim 10^{5.5}$ Pa 이하가 되었을 때 열팽창 마이크로캡슐의 부피팽창이 가능할 정도로 접착제가 연화되는 것으로 평가되었다.

해체성 접착제의 접착강도 및 해체특성. DA-GPU와 DA-HPU로 접착한 고무시편의 초기접착력, 상태접착력, 내열접착력을 평가하였으며 충분히 접착력이 발현되게 하기 위해서

Table 6. Adhesion Strength of Dismantlable Polyurethane Adhesive

Exp. No.	Peel strength (kPa)		Heat-resistant adhesion strength
	Initial	State	
DA-GPU	520	800 RsF ^a	3 mm
DA-HPU	700	1000†RB ^b	1 mm

^aRsF: rubber surface failure. ^bRB: rubber break.

상온에서 24시간 방치한 다음 마이크로웨이브 처리 시간에 따른 해체특성을 평가하였으며 결과를 Table 6에 나타내었다.

DA-GPU의 경우 접착한 다음 상온에서 30분 방치한 후의 박리강도인 초기접착력이 520 kPa이었으며, 24시간 방치한 후의 박리강도인 상태접착력 평가에서 접착시편의 표면이 파괴되는 정도의 접착력(800 RsF)을 나타내었다. 그리고 접착 후 상온에서 30분 방치한 다음 100 °C에서 무게 500 g의 추를 매달아서 실시한 내열접착력 평가결과 접착된 시편의 박리된 거리가 3 mm 정도로 내열접착력이 양호하였다. 이러한 결과는 DMA 분석에서 확인되었던 것처럼 100 °C의 온도에서 접착제 수지의 모듈러스가 10⁶ Pa 정도로 접착제가 연화되는 시점인 10^{5.5} Pa 보다 높기 때문에 100 °C의 내열평가 조건에서의 내열성이 양호한 것으로 추정되었다.

DA-HPU의 경우에는 DA-GPU에 비해 접착력이 향상되었으며, 상태접착력 평가에서 고무시편이 찢어지는 정도로 접착력이 우수하였다. 그리고 HPU의 모듈러스가 100 °C까지는 감소되지 않고 유지되기 때문에 내열접착력 평가 후에 박리된 시편의 거리가 1 mm 정도로 내열성이 우수하였으며, 앞의 DMA 분석에서 HPU의 모듈러스가 100 °C까지는 감소되지 않고 유지되는 결과가 이러한 현상을 뒷받침할 수 있다.

접착한 다음 완전하게 접착강도가 발현되게 하기 위해서 상온에서 24시간 방치한 후에 접착된 시편의 해체특성을 평가한 결과를 Table 7에 나타내었다. DA-GPU의 경우에는 마이크로웨이브를 3분 동안 조사하면 접착되어 있는 피착제가 자동으로 분리되었고, DA-HPU 경우에는 마이크로웨이브 2분 이상 처리조건에서 완전한 해체가 이루어졌다. 이러한 결과는 마이크로웨이브 처리로 인해서 폴리우레탄의 모듈러스가 낮아져서 접착제가 연화되고 내부에 있던 열팽창 비드가 팽창되면서 접착부가 팽창됨으로써 접착부위의 분리가 이루어진 것으로 추정된다. 그리고 DA-HPU의 경우 분자구조 내에 결합되어 있는 나노 크기의 실리카 입자들로 인해 마이크로웨이브에 의한 가열효율이 향상되어 동일한 조사시간에서도 접착제가 연화되고 열팽창비드가 팽창될 수 있는 온도에서 더 빠르게 도달할 수 있기 때문에 마이크로웨이브 2분 조사에서도 접착제의 해체가 가능하였다. 나노 크기의 금속입자가 마이크로웨이브 조사에 의한 가열효율을 향상시킬 수 있다는 연구결과도 이러한 현상을 뒷받침할 수 있다.²⁵

Table 7. Debonding Strength of Dismantlable Polyurethane Adhesive

Exp. No.	Peel strength after microwave treatment (kPa)	
	Treatment time: 2 min	Treatment time: 3 min
DA-GPU	350	Dismantlement (easily separation)
DA-HPU	Dismantlement (easily separation)	Dismantlement (easily separation)

결론

본 연구에서는 해체성 접착제의 해체특성을 제어하기 위해서 열적 특성이 조절된 폴리우레탄 수지와 열팽창 마이크로캡슐을 사용한 접착제를 제조하고 점탄성을 포함하는 열적 특성과 접착강도 그리고 마이크로웨이브 처리에 의한 접착제의 팽창특성과 해체특성에 대해서 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

FTIR과 FE-SEM 분석을 통해 실리카 하이브리드 화합물 합성이 잘 진행된 것과 합성된 하이브리드가 30~45 nm의 직경을 갖는 구형의 화합물인 것을 확인하였다.

폴리우레탄 수지의 저장탄성률은 온도가 높아짐에 따라 서서히 감소하다가 특정한 온도 범위에서 급격히 감소되는 경향을 나타내었으며, GPU는 온도가 높아지면 저장탄성률이 지속적으로 감소되었지만 HPU의 경우에는 120 °C 정도까지 저장탄성률이 유지되어 접착제로 사용하는데 요구되는 내열 특성을 충분히 만족시키는 100 °C 이상의 열안정성을 나타내었다. 이러한 결과는 HPU의 경우 나노 크기의 실리카 입자가 우레탄 구조 내에 공유결합되어있기 때문인 것으로 추정되었다.

마이크로웨이브 처리에 의한 해체성 접착제 평가시편의 부피증가를 확인한 결과, DA-GPU의 경우 마이크로웨이브 처리시간 3분 일때 접착제의 온도가 F-85의 팽창온도 범위인 160~180 °C까지 상승되고 우레탄수지의 점탄성도 낮아져 290% 정도의 부피팽창이 진행되었다. DA-HPU의 경우에는 마이크로웨이브 2분 조사후에도 접착제의 온도상승이 커서 300%의 접착제 부피팽창이 관찰되었다. DMA와 부피팽창 분석결과 마이크로웨이브 조사에 의해서 접착제의 온도가 높아져서 저장탄성률이 10⁵~10^{5.5} Pa 이하가 되었을 때 열팽창 마이크로캡슐의 부피팽창이 가능할 정도로 접착제가 연화되는 것으로 평가되었다.

제조된 해체성 접착제에 마이크로웨이브를 조사하면 폴리우레탄의 모듈러스가 낮아져서 접착제가 연화되고 내부에 있던 열팽창 비드가 팽창되면서 접착부가 팽창됨으로써 접착부위가 분리되었다. 그리고 DA-HPU의 경우 분자구조 내에 결합되어 있는 나노 크기의 실리카 입자들로 인해 마이크로웨이브

이브에 의한 선택적인 가열효율이 향상되어 동일한 조사시간에서도 접착제가 연화되고 열팽창 비드가 팽창될 수 있는 온도에 더 빠르게 도달할 수 있기 때문에 마이크로웨이브 2분 조사에서도 접착제의 해체가 가능하였다.

감사의 글: 본 연구는 산업기술혁신사업[산업핵심기술개발사업](과제번호: 10048308) 및 지역주력산업기술개발사업(과제번호: R0003682)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Lie, U.S. Patent 026111 (2006).
2. H. Sakurai, *Bulletin of Shizuoka Industrial Technology Research Center*, **43**, 11 (1998).
3. M. Hanafi, Y. Nishiyama, and C. Sato, *Proceedings of EURADH*, 133 (2002).
4. K. Hori, *Proceedings of JSME Colloquium*, **86**, 9 (2001).
5. D. S. Lee, S. Y. Lee, B. G. Min, Y. S. Seo, B. H. Lee, and S. J. Park, *Polym. Korea*, **38**, 787 (2014).
6. H. Kishi, Y. Inada, and A. Murakami, *International Conference on Composite Materials*, Kyoto, Japan p.1-8 (2007).
7. S. Shimotsuma, *J. Adhes. Soc. Japan*, **42**, 445 (2006).
8. D. H. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 514 (2015).
9. H. Ishikawa, K. Seto, and S. Shimotsuma, *Adhesion Conference*, **42**, 169 (2004).
10. Y. Nishiyama, C. Sato, and N. Uto, *J. Adhes. Soc. Japan*, **40**, 298 (2004).
11. H. Kishi and C. Sato, *J. Soc. Automotive Eng. Japan*, **61**, 43 (2007).
12. H. Kishi, Y. Inada, J. Imade, and K. UESAWA, *J. Adhes. Soc. Japan*, **42**, 356 (2006).
13. K. Clark, U.S. Patent 046073 (2006).
14. C. Sato, *J. Adhes. Soc. Japan*, **39**, 295 (2003).
15. H. Ishikawa, *Proceedings of JSME Colloquium*, **86**, 5 (2001).
16. Y. Nishiyama, N. Uto, and C. Sato, *Adhesion Conference*, **41**, 159 (2003).
17. T. Fukushima, *Mater. Trans.*, **46**, 2567 (2005).
18. H. Ishikawa, K. Seto, and S. Shimotsuma, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **25**, 193 (2005).
19. H. Ishikawa, *J. Adhes. Soc. Japan*, **40**, 184 (2004).
20. Y. Nishiyama, N. Uto, and C. Sato, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **23**, 377 (2003).
21. C. Sato, *J. Adhes. Soc. Japan*, **11**, 136 (2008).
22. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
23. E. F. Vansant and K. C. Vrancjen, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
24. H. Kishi, Y. Inada, J. Imade, and K. Uesawa, *J. Adhes. Soc. Japan*, **42**, 356 (2006).
25. D. H. Kim, I. Chung, and G. Kim, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **26**, 2571 (2012).