

우레탄계 해체성 접착제의 해체특성에 관한 연구

김동호^{1,2} · 정일두² · 김구니^{1†}

¹한국신발 · 피혁연구소, ²부산대학교 고분자공학과
(2010년 1월 28일 접수, 2010년 2월 11일 수정, 2010년 2월 11일 채택)

Studies on Dismantlement Property of Dismantlable Polyurethane Adhesive

Dong Ho Kim^{1,2}, Ildoo Chung², and Gu Ni Kim^{1†}

¹Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

²Department of Polymer Science & Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received January 28, 2010; Revised February 11, 2010; Accepted February 11, 2010)

요약: 가열에 의해 해체가 가능한 열적특성을 갖는 폴리우레탄 접착제를 합성하였으며 열팽창비드를 혼합하여 해체성 접착제를 제조하였다. Dynamic mechanical thermal analyzer (DMA)를 사용하여 폴리우레탄의 열적특성을 확인하였고 접착강도와 열팽창비드의 함량, 가열 trigger의 종류와 처리조건에 따른 해체특성을 연구하였다. 열풍과 microwave 처리에 의해서 해체성 폴리우레탄 접착제의 부피팽창에 따른 접착된 시편의 해체가 가능하였으며, 열팽창비드의 함량이 증가될수록 접착된 피착재가 더 쉽게 분리되었다. 해체성 접착제에서 접착력과 해체특성 모두를 만족시킬 수 있는 가장 적합한 열팽창비드 사용량은 40%이었으며, 가열 trigger로 열풍을 사용한 경우에는 160°C, 30 min의 조건에서, 가열 trigger로 microwave를 사용한 경우에는 조사시간 4 min의 조건에서 접착되어 있는 피착재가 완전히 해체되었다.

Abstract: We synthesized polyurethane adhesive having thermal characteristic could be debonded by heat treatment and made a dismantlable polyurethane adhesive including thermally expansive bead. We used dynamic mechanical thermal analyzer (DMA) to confirm thermal characteristic and investigated bond strength, dismantlement property of dismantlable polyurethane adhesive by content of thermally expansive bead, heating trigger and treatment conditions. The dismantlable polyurethane adhesive could be expanded by hot-air or microwave treatment and the dismantlement of the specimens became easier as the weight fraction of the thermally expansive bead increased. At the dismantlable polyurethane adhesive, the content of thermally expansive bead 40% was suitable for both bond strength and dismantlement, in case of using hot-air treatment as trigger for dismantlement, bonded joints were separated easily at 160°C for 30 min and in case of using microwave as trigger, bonded joints were separated easily by irradiating microwave for 4 min.

Keywords: dismantlement, thermal expansive bead, heating trigger, polyurethane

1. 서 론

최근 들어 기술의 발전속도가 더욱 빨라지고 신제품에 대한 소비자의 요구도 커짐에 따라 제품의 사용기간이 짧아지고 또한 폐기되는 제품의 양도 늘어남으로 인해 지구의 자원 고갈 및 환경과파괴가 심해지고 있다. 따라서 사용하고 난 폐기물을 재사용하여 환경

오염을 줄이고 자원의 재사용으로 지속적인 발전이 가능하게 하는 것이 다양한 산업분야에서 중요한 이슈로 떠오르고 있다. 폐자원을 리사이클링하는데 있어서 가장 큰 문제점 중 하나가 접합되어 있는 제품을 분리하는 것이다. 접합의 방법 중에서 접착제를 이용한 접착은 같은 재질이나 다른 재질의 소재를 결합하는데 있어서 간편하고 경제적이어서 널리 사용되고 있는 방법이지만 한번 결합된 부품은 해체하기가 어려워서 재료를 분별회수할 수 없는 문제가 있다.

[†]Corresponding author: Gu Ni Kim (gukim@kiflt.re.kr)

접착제로 결합되어 있는 재료가 어떤 처리에 의해서 쉽게 분리될 수 있다면 결합되어 있는 소재들을 재사용하기가 훨씬 쉬워질 것이며 이렇게 사용이 끝난 후 해체가 가능한 기능을 갖는 접착제를 해체성 접착제라고 부르며, 이러한 해체성 접착제에 관한 다양한 연구가 진행되어왔다[1-9]. 현재까지의 해체성 접착제 중 대표적인 것으로는 열을 가해서 열가소성의 접착제 수지를 녹여서 해체하는 접착제[10,11], 물을 흡수하는 특성을 가진 수지를 첨가하고 접착제로서의 사용이 끝난 후에 끓는 물에 침지시킴으로써 접착된 재료를 분리하는 접착제[12], 열팽창입자를 포함한 epoxy 접착제에 가열에너지원으로 boiling water나 hot air를 사용해서 접착제내의 입자들을 팽창시키는 방법[13,14] 등이 있다. 해체성 접착제에 사용되는 수지로는 wax, acryl 수지[15] 등 온도에 따른 점탄성의 변화가 큰 수지들이 연구되고 있으며 점차 epoxy수지[16]와 같은 열경화성 수지에 대한 연구도 진행되고 있다.

한편, 폴리우레탄 접착제는 그 응용범위가 광범위하여 다양한 재료에 폭넓게 사용되고 있으나 아직 해체성 접착제로의 응용이나 해체특성에 관한 연구는 시도된 바 없다. 본 연구에서는 폴리우레탄을 기본수지로 사용하여 접착제의 접착특성이 우수하고 간편한 해체조작을 통해서 접착부위의 분리가 가능한 해체성 접착제에 대한 연구를 수행하였으며, 이러한 특성을 나타내기 위해서 열팽창비드를 포함하는 MDI-ester polyol type의 폴리우레탄 접착제를 제조하고, 가열 trigger의 종류와 처리조건, 그리고 열팽창비드의 함량에 따른 해체성 폴리우레탄 접착제의 부피변화, 접착특성, 해체 접착력 등을 고찰하여 폴리우레탄 접착제의 해체특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용한 MDI-ester polyol type의 폴리우레탄 접착제 합성에 사용된 polyester polyol인 EB-20 (AA/EG, MW: 2000, 대원폴리머)과 B-10 (AA/BD, MW: 1000, 대원폴리머)은 진공펌프로 100~110°C에서 2~3 h 동안 탈포해서 사용하였으며 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI, Bayer material science), 1,4-butanediol (1,4-BD, Sigma aldrich), dibutyltindilaurate (DBTDL, Sigma aldrich), methylethyl ketone (MEK, Junsei)은 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 폴리우레탄 접착제의 경화제로는 동성 NSC사의 isocyanate 경화제인 Desmodur RFE를 사용하였다. 열팽창비드는 matsumoto yushi-seiyaku社의 micropearl F-82를 사용하였다. Micropearl F-82의 particle size는 20~30 μm이며 열팽창 시작온도

는 115~120°C이고 최대팽창온도는 160~170°C이다. 열팽창비드의 내부에는 liquid hydrocarbon이 채워져 있고 shell은 acrylonitrile copolymer로 구성되어 있어 외부에서 열이 가해지면 내부의 hydrocarbon이 기화되고 외부 shell이 연화되면서 부피가 증가하게 된다. 접착특성을 평가하기 위한 피착재는 natural rubber (NR) 30, butadiene rubber (BR) 70에 zinc oxide (ZnO) 5, silica (Zeosil 155) 45, titanium dioxide (TiO₂) 15, sulfur 5, stearic acid 1, ethylene glycol (EG) 2.5, dibutylhydroxy toluene (BHT) 1, 안정제(SUNNOC) 1, process oil 1, 2-mercaptobenzothiazole (촉진제 M) 1.7을 배합하여 155°C에서 5 min간 가교시킨 것을 사용하였다. 접착평가에 사용되는 고무피착재용 프라이머로는 동성 NSC사의 AQUACE PR-502를 사용하여 고무시편을 전처리하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 폴리우레탄 접착제 합성

교반기, 냉각기, 온도계, dropping funnel, N₂ 주입장치가 장착된 kettle에 polyol EB-20 (AA/EG, BD MW: 2,000) 80 g, B-10 (AA/BD, MW: 1,000) 20 g과 MDI 33.4 g 및 MEK 10 g을 weighing하고, 80°C로 승온하여 prepolymer 합성을 시작하였다. 이때, 공기 중의 수분 및 산소와 반응물의 isocyanate가 반응하지 않도록 질소를 주입시켰다. 반응 2 h 경과 후 NCO content를 측정하여 이론적 수치에 도달했을 때 1,4-BD (chain extender)와 DBTDL (catalyst, aldrich)을 투입하여 쇠연장반응을 시작하였다. 그 후 시간에 따른 NCO content를 측정하여 hydroxy group과 isocyanate의 반응이 모두 종료되어 NCO content가 0에 도달하면 반응을 종료시켰다. 반응을 진행하는 동안 solvent를 투입하여 폴리우레탄의 점도를 조절하였으며 최종 고형분 농도를 30%로 조정하였다. 폴리우레탄 접착제의 조성은 Table 1에 나타내었다.

2.2.2. 폴리우레탄 접착제의 물성평가

합성된 폴리우레탄 수지의 물리적 특성을 평가하기 위해서 폴리우레탄 일정량을 teflon mold에 weighing하여 상온(20°C)에서 24 h, 60°C oven에서 24 h 건조시켜 필름으로 제조하였다. 경도는 ASTM D2240에 따라 ASKER A type의 경도계로 시편의 임의 지점을 열 번 이상 측정하여 그 평균값을 사용하였으며, 인장강도와 신장률은 KS M 6518에 준한 B형 cutter로 시험편을 제작하여 측정하였다. 폴리우레탄 접착제의 점탄성 거동을 측정하기 위해서 dynamic mechanical thermal analyzer (DMA-RSA3, TA instruments)를 이용했으며 single cantilever bending mode에서 frequency는 1 Hz, 승온속도는 2°C/min으로 측정하였다.

Table 1. Feed composition of polyurethane adhesive

Materials	Weight (g)
EB-20	80
B-10	20
Methylenebis (phenylisocyanate)	33.4
1,4-Butanediol	6.6
Dibutyltindilaurate	0.1
MEK	280

Table 2. Base composition of dismantlable adhesive

Materials	Weight (g)
Polyurethane adhesive	100
Micropearl F-82	5~30
Desmodur RFE	5

2.2.3. 해체성 접착제의 구성

해체성 접착제에 요구되는 가장 중요한 특성은 사용 시에는 접착력을 유지하고 가열 trigger로 열풍이나 microwave를 조사했을 때는 접착제의 연화와 열팽창 비드의 부피 팽창이 동시에 발생되면서 붙어있던 피착재가 분리되는 것이다. 본 연구에서 해체성 접착제의 접착특성, 가열 trigger 및 가열조건에 따른 해체특성을 실험하기 위해서 사용된 해체성 폴리우레탄 접착제의 기본조성은 Table 2에 나타내었다.

2.2.4. 접착시험

접착시험은 가교고무를 사용했으며 접착강도는 KSM 3725 (접착제의 박리강도 시험방법)에 준해서 측정하였다. 20 × 100 × 4 mm 규격의 가교고무를 초음파 세척기를 사용하여 증류수로 5 min간 세척 후 60°C의 건조 오븐에서 10 min 건조한 다음 고무용 표면처리제 (AQUACE PR-502)를 도포하고 60°C에서 5 min간 건조해서 사용하였다. 그 다음 폴리우레탄 접착제에 경화제를 5% 혼합한 후 준비된 시편에 도포하고 60°C에서 5 min간 건조하여 피착재를 서로 붙인 다음 압착롤러를 사용하여 접착하였다. 접착 후 상온에서 30 min, 24 h 방치한 다음 만능인장시험기(UTM, Zwick, Zwick-1435)를 사용하여 200 mm/min의 박리속도로 180° peel test를 실시하여 접착강도를 측정하였으며 접착력은 동일시편 3개의 평균 측정값으로 하였다.

2.2.5. 열팽창비드 혼합 우레탄 접착제의 팽창특성 평가

열팽창비드를 포함하는 접착제의 팽창특성을 평가하기 위해서 폴리우레탄 접착제에 경화제, 열팽창 비드를 잘 혼합한 다음 60°C에서 하루 동안 건조, 경화시켜서

Table 3. Physical property of polyurethane adhesive

Physical property	Value
Viscosity (cps, 23°C, spindle No. 6)	2800
Tensile strength (MPa)	17.5
Elongation (%)	480

평가시편(bulk specimen)을 제조한 다음 준비된 평가시편에 열풍이나 microwave를 처리하였다. 가열처리에 의한 접착제의 온도변화는 가열처리 직후 적외선 온도계를 사용하여 측정하였으며, 열풍처리 조건은 120~160°C의 convection oven에서 30 min이었고 microwave 처리는 출력이 650 W이고 주파수가 2.45 GHz인 microwave를 2~5 min 조사한 다음 시편을 일정한 부피의 물이 채워져 있는 메스실린더에 침지시켜 처리전·후의 부피변화를 측정함으로써 부피팽창 정도를 평가하였다.

2.2.6. 접착제의 해체특성 평가

열풍과 microwave에 의한 열팽창비드 자체의 부피 팽창을 확인하기 위해서 가열처리 전·후의 입자 형태 및 크기를 SEM (JSM-6701F)을 사용하여 관찰하였다. 접착제의 해체특성을 평가하기 위해서 2.2.4에서 설명된 방법으로 피착재를 준비하여 해체성 접착제를 도포하고 접착한 후 충분한 접착력의 발현을 위해서 상온에서 하루 동안 방치하였다. 해체접착력은 접착시편을 가열 trigger로 microwave, 열풍을 사용하여 열처리한 후 상온에서 1 h 방치하여 상온으로 냉각시킨 후 박리강도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리우레탄의 합성 및 특성

3.1.1. 합성확인 및 기계적 물성

합성된 폴리우레탄수지의 IR spectrum을 Figure 1에 나타내었다. IR spectrum에서 2260~2280 cm^{-1} 범위의 -N=C=O stretch peak이 사라지고 N-H stretch (3356.8 cm^{-1}), C=O stretch (1731.4 cm^{-1}), N-bending (1531.8 cm^{-1}), N-C-O stretch (1262.5 cm^{-1}), C-O-C stretch (1176 cm^{-1})에 의한 peak이 생성된 것으로 미반응 isocyanate없이 폴리우레탄 합성이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다. 합성물의 점도 및 건조필름의 물성은 Table 3에 나타내었다.

3.1.2. 경화 폴리우레탄수지의 점탄성

Figure 2는 DMA로부터 측정된 경화 폴리우레탄수지의 온도에 따른 점탄성과 팽창비드 F-82의 열팽창 곡선(Matsumoto microsphere® F-series expansion curve,

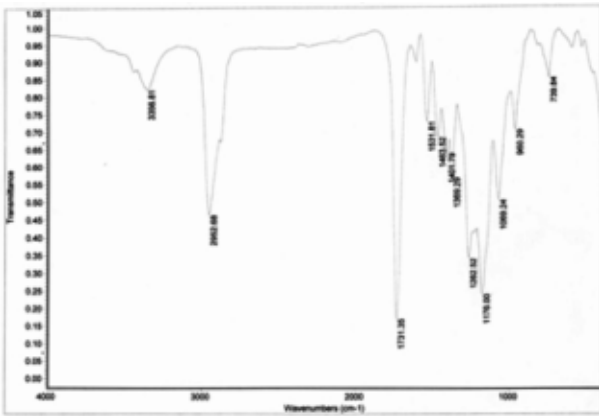


Figure 1. IR spectrum of polyurethane.

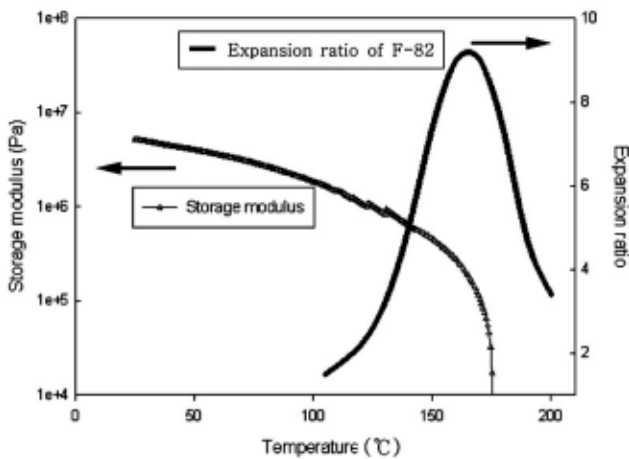


Figure 2. Viscoelasticity of cured polyurethane adhesive and volume expansion of F-82 according to temperature.

Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd)을 나타내었다. F-82는 최대 팽창온도를 지나면서 급격하게 수축되는데 이는 제품 자체의 특성으로 115~120°C에서 내부 hydrocarbon의 기화와 thermoplastic resin으로 구성된 outer shell의 연화가 시작되어 160~170°C에서는 최대로 부피가 증가되었다가 최대 팽창온도 이상에서는 기화된 hydrocarbon에 의한 내부압력이 outer shell의 인장강도 이상이 되면서 gas가 유출되면서 급격하게 열팽창비드의 수축이 발생되기 때문이다. 경화 폴리우레탄수지의 storage modulus는 온도 증가에 따라 서서히 감소하다가 팽창비드의 팽창온도 범위에서 급격히 감소되는 것으로 나타났으며 합성된 폴리우레탄 수지가 해체성 접착제의 필요조건[17,18]인 높은 열안정성과 팽창온도에서의 급격한 점탄성 저하의 특성을 갖고 있는 것으로 보여진다.

3.2. 접착특성

합성 폴리우레탄과 팽창비드가 포함된 해체성 우레

Table 4. Peel strength of dismantlable polyurethane adhesive with various F-82 content

Content of F-82 (%)	Peel strength (kPa)	
	Initial peel strength	State peel strength
0 (Virgin)	950 RB*	1000 RB*
15	900 RB*	1000 RB*
25	950 RB*	1000 RB*
40	950 RB*	1000 RB*
45	300	400
50	30	60
	비드와 혼합이 안됨	비드와 혼합이 안됨

- RB* : Rubber break

탄 접착제를 사용하여 가교고무를 접착한 결과를 Table 4에 나타내었다. 버진 우레탄 접착제의 초기 접착력은 950 kPa이었고 상태접착력은 1000 kPa로 초기접착력 평가에서도 고무피착제의 파단이 발생하는 정도로 접착력이 우수하였다.

한편, 열팽창비드의 함량을 증가시키면서 제조한 해체성 우레탄 접착제의 접착강도를 평가한 결과 열팽창비드 함량 40%까지는 접착강도가 유지되었으며 45% 이상에서는 접착제와 비드와의 혼합이 어렵고 점도가 증가하여 도포특성이 불량하였으며 결국 접착강도가 크게 저하되는 것으로 나타났다.

3.3. 접착제의 팽창성

3.3.1. 가열 Trigger에 따른 열팽창비드의 팽창성

해체성 접착제에 사용되는 열팽창비드 F-82 자체의 가열 trigger에 따른 부피팽창 효과를 확인하기 위해서 어떠한 처리도 하지 않은 열팽창비드에 microwave 조사와 열풍처리 후 비드의 형태 및 부피 변화를 관찰하였다. Microwave처리 전에는 직경이 1~25 μm이고 구형 또는 약간 변형된 구형의 입자인 열팽창비드가 microwave를 4 min간 조사한 후에는 직경이 10~80 μm이고 대부분 완전한 구형의 형태로 변한 결과로부터 microwave에 의해서 열팽창비드의 부피팽창이 가능한 것을 확인하였다. 가열 trigger로 열풍을 사용한 경우에는 120°C에서 30 min 동안 방치했을 때는 일부에서만 부피가 팽창된 입자들이 관찰되었으며 열팽창비드 F-82의 최대 팽창온도인 160~170°C 온도범위에 포함되는 160°C의 열처리 조건에서는 microwave 4 min 처리와 유사한 결과를 얻었다. 가열처리 전·후 열팽창비드의 형태 및 크기를 Figure 3에 나타내었다.

3.3.2. 가열 Trigger에 따른 접착제의 온도 변화

가열 trigger 및 처리조건에 따른 우레탄 접착제의 온도변화를 관찰하여 Table 5에 나타내었다. 열풍처리의

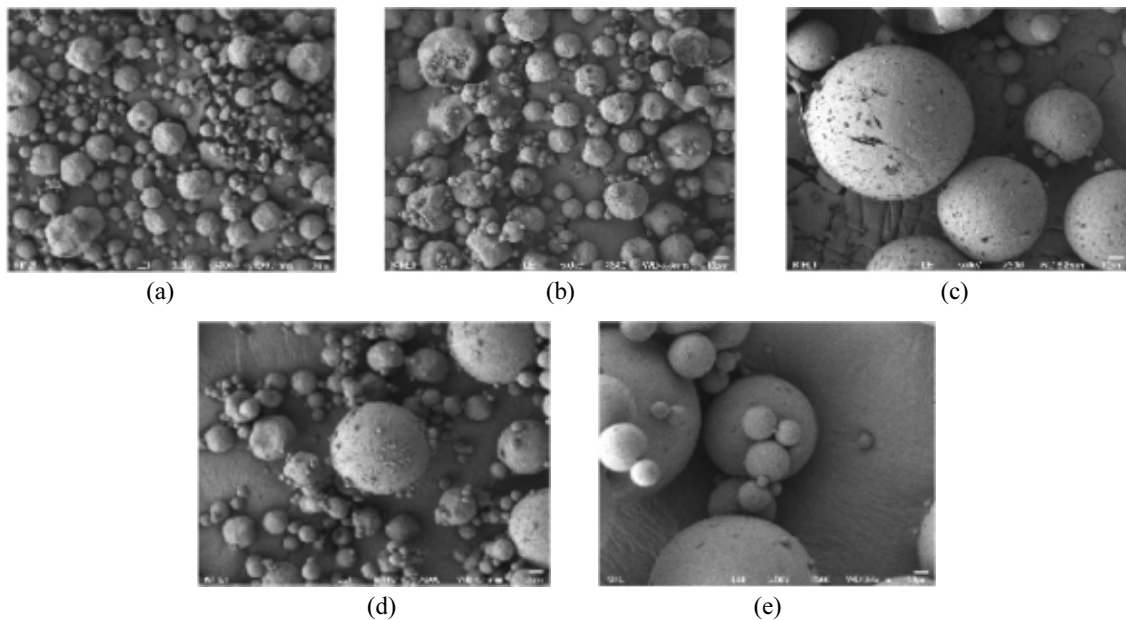


Figure 3. SEM images of thermally expansive bead after heat treatment ((a) untreated, (b) microwave 2 min, (c) microwave 4 min, (d) 120°C 30 min, (e) 160°C 30 min).

Table 5. Surface temperature of polyurethane adhesive after heat treatment

Heating trigger	Condition	Surface temperature of adhesive (°C)	
		Virgin adhesive	Including F-82
Hot-air	120°C, 30 min	90~100	90~100
	140°C, 30 min	120~125	120~125
	160°C, 30 min	130~135	130~135
Microwave	2 min	120~130	120~130
	3 min	150~170	150~170
	4 min	190~220	190~220

경우 접착제의 온도는 120°C의 열처리 조건에서 90~100°C까지 상승하였고 160°C의 열처리 조건에서 130~135°C까지 상승하였으며 microwave에 의해서는 2 min 처리에 120~130°C, 4 min 처리에 220°C까지 상승하였다. 가열 trigger로 열풍을 사용한 경우 열팽창비드의 팽창이 가능한 온도 이상으로 접착제의 가열이 가능한 온도조건은 140°C이었으며 160°C에서 30 min을 방치했을 때도 접착제의 온도가 135°C까지 밖에 상승되지 않는 것으로 나타났다. Microwave를 사용하면 처리시간이 2 min 이상일 때부터 열팽창비드의 팽창시작 온도 이상으로 접착제를 가열할 수 있으며, 3 min 처리 후에는 열팽창비드의 최대팽창온도까지 가열이 가능한 것으로 나타났다. 폴리우레탄 접착제 자체와 열팽창비드를 포함하는 경우의 가열처리에 의한 온도상승은 유사하므로 가열처리 시 열팽창비드에 의한 접착제 온도변화는 없는 것으로 관찰되었다. 가열 trigger에

다른 접착제의 온도변화를 관찰한 결과 microwave를 사용하는 것이 열풍을 사용하는 것 보다 가열효율 및 온도상승이 높은 것으로 사료된다. 또한 Table 5와 Table 6에서 microwave를 처리한 경우 고무피착재보다 폴리우레탄 접착제의 표면온도가 더 높은 이유는 폴리우레탄의 유전율이 고무의 유전율 보다 높기 때문인 것으로 추정된다.

3.3.3. 가열 Trigger에 따른 피착제의 물성 변화

해체를 위한 열처리가 피착제의 물성에 미치는 영향을 검토하기 위해 가열 trigger와 조건에 따른 고무피착재의 물성변화를 측정하였으며 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 가교고무에 microwave를 2~4 min 조사할 경우 고무의 표면온도가 210°C까지 상승했으나 피착제의 경도, 인장강도, 신장률 등의 기계적 물성이 유지되었다. 반면에 열풍가열은 온도상승이 상대적으로 작음

Table 6. Physical property of rubber adherend after heat treatment

Heating trigger	Condition	Surface temperature of adherend (°C)	Physical property		
			Hardness (ASKER A)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
Hot-air	Untreated	-	67~68	8.3	475
	120°C, 30 min	80~90	67~68	8.3	470
	140°C, 30 min	120~125	66~67	7.5	430
	160°C, 30 min	130~135	64~66	4.9	355
Microwave	2 min	90~110	67	8.3	465
	3 min	140~160	67	8.4	460
	4 min	180~210	68	8.3	459

에도 120°C의 온도에서 30 min 처리한 경우에는 고무 피착재의 물성변화가 없었으나 140°C에서는 인장강도가 약간 저하되고 160°C에서는 경도, 인장강도, 신장률이 모두 낮아져 140°C 이상의 온도에서는 고무피착재의 물성 저하가 발생하는 것으로 확인되었다. 이와 같이 가열 trigger에 따라 고무피착재의 물성이 다른 것은 고무피착재가 고온에 노출되는 시간의 차이 때문인 것으로 보이며 microwave 처리는 피착재가 고온에 노출되는 시간이 짧아 열화가 시작되지 않은 반면에 열풍 가열의 경우 해체에 필요한 시간이 상대적으로 길어 접착시편이 고온에 장시간 방치됨으로써 고무피착재가 열에 의해 열화가 진행되었기 때문으로 추정된다.

3.3.4. 열풍처리에 의한 접착제의 팽창성

가열 trigger 및 처리조건에 따른 해체성 접착제의 해체특성을 가늠해보기 위해 열팽창비드의 함량에 따른 접착제 bulk specimen을 만들어 열풍과 microwave에 의한 부피변화, 외관변화 등을 관찰하였다. Figure 4에 열팽창비드의 함량별로 온도에 따른 bulk specimen의 부피팽창을 나타내었다. 열풍처리에 의한 bulk specimen의 부피증가를 살펴본 결과 120°C 온도조건에서는 부피팽창이 아주 작은 것으로 나타났는데 이는 Table 5에서 보듯이 접착제의 온도상승이 90~100°C에 그쳐 열팽창비드의 팽창온도 조건에 미치지 못하기 때문으로 사료된다. 140°C의 온도조건에서는 접착제의 온도가 열팽창비드의 팽창시작온도 이상인 120~125°C까지 상승되고 우레탄수지의 점탄성도 낮아져 200~270% 정도의 부피팽창이 진행되었고, 160°C, 30 min 조건에서는 330~430%의 부피팽창이 관찰되었으나 160°C를 넘을 경우 더 이상의 부피팽창이 일어나지 않았다. 따라서 해체성 접착제의 해체조작에 열풍을 사용할 경우에는 최소 140°C 이상의 온도가 필요하며 160°C가 최적온도인 것으로 사료된다.

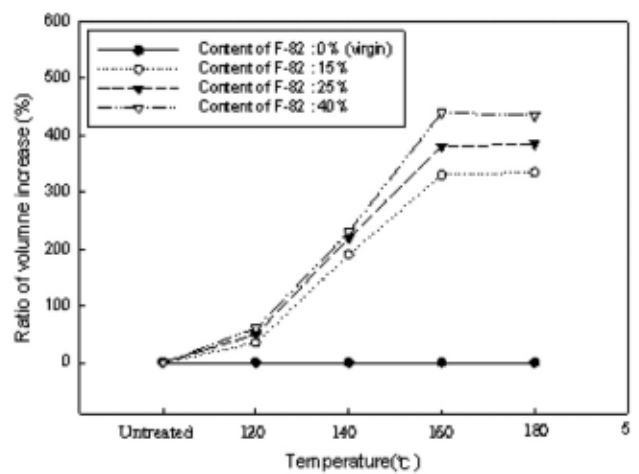


Figure 4. Volume expansion of cured dismantlable polyurethane adhesive treated with hot-air.

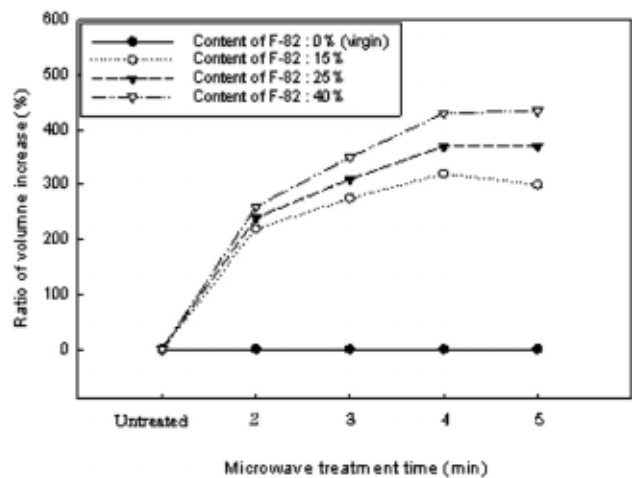


Figure 5. Volume expansion of cured dismantlable PU adhesive treated with microwave.

3.3.5. Microwave 처리에 의한 접착제의 팽창성

열팽창비드 혼합 우레탄 접착제의 bulk specimen을

Table 7. Peel strength of dismantlable polyurethane adhesive after hot-air treatment

Content of F-82 (%)	State peel strength (kPa)	Peel strength after hot-air treatment (kPa)		
		120°C, 30 min	140°C, 30 min	160°C, 30 min
0 (Virgin)	1000 RB*	700 RsF**	600 RsF**	400 RsF**
15	1000 RB*	700 RsF**	500 RsF**	250
25	1000 RB*	700 RsF**	400 RsF**	30
40	1000 RB*	550 RsF**	300	(Easy separation) Dismantlement
45	400	150	60 (Easy separation)	Dismantlement

- RB* : Rubber break, - RsF** : Rubber surface failure

제조하여 microwave의 처리조건에 따른 부피팽창을 관찰하였으며, 부피팽창 변화에 대한 결과를 Figure 5에 그래프로 나타내었다. 열풍처리에서와 마찬가지로 열팽창비드의 함량이 증가할수록 팽창률이 증가하였으며 시편의 부피팽창은 microwave 처리시간 2 min에서부터 시작되어 4 min에서 최대의 부피팽창을 나타내고 5 min 이상의 처리시간에서는 더 이상의 부피팽창이 일어나지 않았다. Microwave 처리 2 min에서 접착제 온도가 열풍 140°C 처리시와 유사하게 120~130°C로 상승되므로 접착제 시편의 부피팽창이 시작되는 것으로 보이며 4 min에서는 폴리우레탄 수지의 점탄성이 급격히 저하되면서 팽창비드의 최대 팽창온도보다 높은 190°C 이상까지 접착제의 온도가 도달하여 최대의 팽창률을 나타내었다. 그러나 5 min 처리에서는 더 이상의 부피팽창이 없으면서 팽창비드 함량 15%에서는 오히려 팽창률이 낮아지는 현상이 나타났는데 이것은 접착제 온도가 비드의 최대 팽창온도를 초과하여 팽창비드의 부분적인 수축이 시작되었기 때문으로 추정된다. Microwave는 열풍처리보다 짧은 시간에 접착제의 온도를 높일 수 있고 단시간에 최대 팽창에 도달할 수 있어 에너지 효율 면에서 더 우수한 가열 trigger인 것으로 사료된다.

3.4. 해체특성

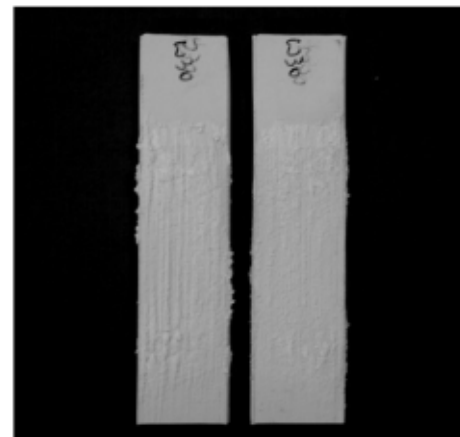
3.4.1. 열풍처리에 의한 해체특성

열팽창비드의 함량을 변화시킨 해체성 접착제로 접착한 접착시편을 상온에서 24 h 방치한 다음 열풍처리 온도에 따른 해체특성을 평가하였으며 결과를 Table 7에 나타내었다.

열팽창 비드를 포함하지 않은 폴리우레탄 접착제는 열풍처리 직후 접착강도가 크게 낮아졌지만 냉각이 된 후에는 재접착되어 비교적 높은 접착력을 나타내었다. 이러한 결과는 폴리우레탄 접착제의 열가소성에 기인하는 것으로 열처리를 함으로써 접착제가 연화되어 접착강도가 낮아졌다가 온도가 내려가면서 재접착 후 응고되기 때문으로 사료된다. 해체성 폴리우레탄 접착제



(a)



(b)

Figure 6. Photographs of separated rubber adherend after dismantlement treatment by hot-air (Dismantlement condition : 160°C, 30 min, (a) control, (b) content of F-82 : 40%).

의 열풍처리에 의한 해체특성을 평가한 결과 열팽창비드의 함량이 증가될수록 접착된 피착제의 해체 접착강도가 더 낮아졌으며 열팽창비드를 40~45% 사용한 경우에는 160°C에서 30 min 방치하면 접착되어 있는 피착제가 자동으로 분리되었다. 이러한 결과는 열처리로

Table 8. Peel strength of dismantlable polyurethane adhesive after microwave treatment

Content of F-82 (%)	State peel strength (kPa)	Peel strength after microwave treatment (kPa)		
		2 min	3 min	4 min
0 (Virgin)	1000 RB*	700 RsF**	650 RsF**	500RsF**
15	1000 RB*	650 RsF**	300 500 RsF** (partially)	200
25	1000 RB*	500 RsF**	250	30 (easy separation)
40	1000 RB*	350	30 (easy separation)	Dismantlement
45	400	100	Dismantlement	Dismantlement

- RB* : Rubber break - RsF** : Rubber surface failure

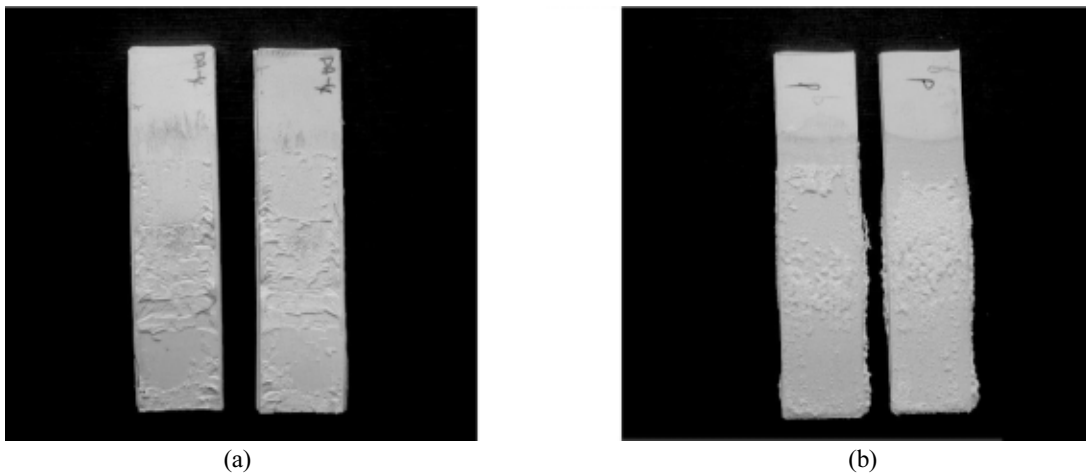


Figure 7. Photographs of separated rubber adherend after dismantlement treatment by microwave (Dismantlement condition : microwave, 4 min, (a) control, (b) content of F-82 : 40%)

인해서 폴리우레탄의 storage modulus가 낮아지고 내부에 있던 열팽창 비드가 팽창되는 힘이 경화된 폴리우레탄 자체의 내부응력보다 강하여 접착부가 팽창됨으로써 피착재의 분리가 이루어진 것으로 추정된다.

Figure 6은 버진 폴리우레탄 접착제와 열팽창 비드가 포함된 해체성 폴리우레탄 접착제로 접착한 접착시편을 열풍처리에 의해 해체조작 후 peel test를 한 접착시편 사진으로, 버진 폴리우레탄 접착제의 경우에는 재접착에 의해 피착재의 표면이 부분적으로 파괴된 것을 확인할 수 있으며 해체성 접착제의 경우에는 열풍처리 후 접착제 부분이 팽창되어 접착면이 쉽게 박리된 것을 확인할 수 있다.

3.4.2. Microwave처리에 의한 해체특성

열팽창비드의 함량을 변화시킨 해체성 접착제로 접착한 접착시편을 microwave로 해체 처리하여 해체특성을 Table 8에 나타내었다. 열팽창 비드를 포함하지

않은 버진 폴리우레탄 접착제는 열풍처리와 유사하게 microwave처리 직후에는 접착제의 온도상승으로 인해서 연화되어 접착력이 크게 낮아졌다가 냉각이 된 후에는 접착력을 회복하였다. 열팽창 비드가 15~45% 포함된 해체성 폴리우레탄 접착제의 microwave 처리에 의한 해체특성을 평가한 결과 열팽창비드의 함량이 증가될수록 접착된 피착재의 분리가 더 쉽게 진행되었으며, 열팽창비드를 40% 사용하고 microwave를 4 mn 조사했을 때 접착되어 있는 피착재가 자동으로 분리되었다. 열팽창비드를 45% 사용한 경우에는 비드의 함량이 높아서 도포성 불량으로 인해 접착력이 낮지만 microwave를 3 min만 조사해도 피착재가 자동으로 해체되는 정도로 해체특성은 우수하였다. 이러한 해체특성을 나타내는 이유는 열풍처리에서와 같이 접착제의 온도상승으로 인한 폴리우레탄 접착제의 연화와 비드의 팽창으로 인한 것으로, microwave처리는 열풍처리와 비교했을 때 해체처리가 간편하고 처리시간이

짧아 더 효율적인 가열 trigger인 것으로 사료된다.

Figure 7은 열팽창비드를 40% 포함한 해체성 폴리우레탄 접착제를 사용한 접착시편의 microwave 처리 후의 사진이다. 열팽창비드가 포함되지 않은 경우에는 피착재의 접착강도가 500 kPa 정도로 박리되면서 표면이 파괴된 것을 관찰할 수 있으며 해체성 접착제의 경우에는 microwave 처리 후 피착재의 파괴가 발생되지 않고 접착면이 자동으로 박리되었고 박리된 표면에 팽창된 접착제가 관찰되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 열팽창비드를 포함하는 해체성 폴리우레탄 접착제를 제조하여 열팽창비드의 함량, 가열 trigger의 종류 및 처리조건에 따른 해체성 폴리우레탄 접착제의 부피변화와 접착강도, 해체특성에 대해서 고찰했으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 가열에 의해 연화되고 팽창온도 조건에서 점탄성이 급격히 저하되어 해체조작이 가능한 폴리우레탄 접착제를 합성하였으며 팽창비드를 첨가하여 해체성 접착제를 제조하였다.

2) 열팽창비드 혼합 우레탄 접착제의 팽창특성을 가열 trigger 및 처리조건에 따라 평가한 결과 열풍을 사용한 경우에는 140°C 이상의 온도조건에서 접착제의 부피팽창이 시작되었으며 최대부피 팽창이 가능한 조건은 160°C, 30 min인 것으로 나타났다. 또한, microwave를 사용한 경우에는 처리시간 2 min에서부터 부피팽창이 시작되어 4 min에서는 160°C 열처리와 유사한 정도의 부피팽창을 나타내었다.

3) 열팽창비드의 함량에 따른 해체성 접착제의 접착강도 및 해체특성을 검토한 결과 사용량이 40% 이하일 때 열팽창비드에 의한 접착력의 저하가 없고, 열팽창비드의 함량이 증가될수록 접착된 피착재의 분리가 더 쉽게 진행되는 것을 확인하였다. 해체성 접착제 구성에서 열팽창비드의 최적 사용량은 40%였으며, 최적의 해체조건은 가열 trigger로 열풍을 사용한 경우에는 160°C, 30 min이고 microwave를 사용하는 경우에는 4 min 조사 조건인 것으로 확인되었다.

4) 해체조작 시 사용한 가열 trigger인 열풍, microwave 처리에서 모두 해체성 폴리우레탄 접착제의 부피팽창 및 접착된 시편의 해체가 가능했으며, microwave 처리 시 접착제의 가열효율이 더 우수하고 피착재의 물성저하가 없어 가열 trigger로는 microwave가 더 효율적인 것으로 평가되었다.

감사의 글

본 연구는 환경부에서 시행한 차세대 핵심환경기술 개발사업의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Sakurai, *Bulletin of Shizuoka Industrial Technology Research Center*, **43**, 6, (1998).
2. M. Hanafi, Y. Nishiyama, and C. Sato, *Proceedings of EURADH*, p.133, (2002).
3. K. Hori, *Development of Bonding and Debonding Technology Meeting Recycle Requirement of JSME Colloquium*, **86**, 9 (2001).
4. H. Kishi, J. Imade, and Y. Inada, *Japan Society of Adhesion*, p.53 (2007).
5. H. Kishi, Y. Inada, and J. Imade, *Adhesion*, p.47 (2006).
6. S. Shimotsuma, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **42**, 445 (2006).
7. C. Sato, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **40**, 595 (2004).
8. H. Ishikawa, K. Seto, and S. Shimotuma, *Adhesion*, p.169 (2004).
9. Y. Nishiyama, C. Sato, and N. Uto, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **40**, 298 (2004).
10. H. Tomita, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **39**, 271 (2003).
11. C. Sato, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **39**, 295 (2003).
12. H. Ishikawa, *Proceedings of JSME Colloquium*, **86**, 5 (2001).
13. Y. Nishiyama, N. Uto, and C. Sato, *Adhesion*, p.159 (2003).
14. T. Fukushima, *Materials transactions*, **46**, 2567 (2005).
15. H. Ishikawa, K. Seto, and S. Shimotuma, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **25**, 193 (2005).
16. Y. Nishiyama, N. Uto, and C. Sato, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **23**, 377 (2003).
17. H. Kishi and C. Sato, *Journal of the Society of Automotive Engineers of Japan*, **61**, 43 (2007).
18. H. Kishi, Y. Inada, J. Imade, and K. Uesawa, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **42**, 356 (2006).