

다양한 발열체가 분산된 폴리우레탄 접착 필름의 유도가열 거동 비교

권용성* · 배덕환* · 손민영*†

Comparison of Heating Behavior of Various Susceptor-embedded Thermoplastic Polyurethane Adhesive Films via Induction Heating

Yongsung Kwon*, Duckhwan Bae*, MinYoung Shon*†

ABSTRACT: The effect of nanoscopic and microscopic Fe, Fe₃O₄, and Ni particles and their shapes and substrate materials on the heating behavior of thermoplastic polyurethane (TPU) adhesive films was investigated via induction heating. The heat generation tendency of Fe₃O₄ particles was higher than that shown by Fe and Ni particles in the TPU adhesive films. When the Fe and Ni particle size was larger than the penetration skin depth, the initial heating rate and maximum temperature increased with an increase in the particle size. This is attributed to the eddy current heat loss. The heating behavior of the TPU films with Ni particles of different shapes was examined, and different hysteresis heat losses were observed depending on the particle shape. Consequently, the flake-shaped Ni particles showed the most favorable heat generation because of the largest hysteresis loss. The substrate materials also affected the heating behavior of the TPU adhesive films in an induction heating system, and the thermal conductivity of the substrate materials was determined to be the main factor affecting the heating behavior.

초 록: 나노 및 마이크로 크기의 철(Fe), 마그네타이트(Fe₃O₄) 및 니켈(Ni) 입자가 분산된 열가소성 폴리우레탄(TPU) 접착필름에서 각 금속의 크기 및 형상 그리고 피착재의 종류에 따른 접착필름의 유도가열 거동을 연구하였다. 연구결과 동일한 첨가량 및 유사한 입자 크기에서 철과 니켈이 분산된 열가소성 TPU 접착필름에 비해 마그네타이트가 분산된 TPU 접착필름의 발열이 높게 나타났다. 철과 니켈의 입자 크기가 자기장의 표면 침투 깊이(Penetration skin depth) 보다 클 경우 와전류에 의한 발열로 인해 입자 크기가 커질수록 초기 승온속도와 최고 온도가 증가하는 것을 확인하였다. 서로 다른 형태를 갖는 니켈 입자를 사용한 유도가열 실험 결과 편상(flake)의 입자가 TPU 접착필름에 분산되었을 때 자기이력(Magnetic hysteresis)에 의한 열 발생으로 가장 높은 발열이 나타남을 알 수 있었다. 또한 금속 입자가 분산된 TPU 접착필름이 서로 다른 피착재에 적용되었을 때 발열현상이 상이하게 나타났으며 피착재의 열전도도에 따른 결과를 확인하였다.

Key Words: 유도가열(Induction heating), 철(Iron), 산화철(Magnetite), 니켈(Nickel), 폴리우레탄(Polyurethane), 자기이력(Hysteresis)

1. 서 론

산업이 발전함에 따라 빠른 속도와 높은 에너지 효율의 접착 공정이 요구되고 있으며 특히 접착 공정이 많은 시간

을 차지하는 복합재료 산업 및 신발 제조와 같은 산업에서는 공정 속도와 효율 개선이 필수적이다. 현재 산업체에서 주로 사용되는 대류식 오븐과 같은 가열 방법은 긴 공정 시간, 낮은 에너지 효율 및 가열 중 피착재의 열 손상과 같은

Received 12 April 2017, received in revised form 26 June 2017, accepted 28 June 2017

*Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University

*†Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Corresponding author (E-mail: myshon@pknu.ac.kr)

단점을 갖고 있다. 반면 본 연구에서 연구하고 있는 유도 가열 방법은 빠르고, 정밀하며, 선택적인 가열이 가능하고 제어가 용이하다는 장점을 갖고 있다[1]. 따라서 유도가열에 의한 열가소성 접착제의 용융공정 및 열경화성 접착제의 가열경화 공정은 복합재료의 접착 및 보수 공정이나 코팅 재료의 경화에 매우 유용한 방법으로 고려되었다[2-8]. 강자성을 갖는 금속 분말은 유도가열에 의한 접착 공정에서 열을 자체적으로 발생시킬 수 있는 효과적인 발열체(Susceptor)로 알려져 있다. 고분자 접착제나 코팅 재료에 분산된 강자성체 분말이 유도가열기의 자기장에 노출되면 자성체가 자성을 잃는 큐리 온도(Curie temperature)에 도달할 때까지 열 에너지를 발생하게 된다. 철(Fe), 마그네타이트(Fe_3O_4), 니켈(Ni)은 다양한 입자 크기와 상대적으로 저렴한 가격을 갖는 장점으로 인해 유도가열 접착 공정에서 연구되고 있다. 기존의 유도가열에 관한 연구 결과에서 금속 분말의 크기 변화가 발열체의 자기이력현상에 영향을 주어 발열량이 달라지는 결과를 보고하였다[9-11]. 그러나 기존의 대부분의 연구는 나노 크기의 분말 입자를 사용하여 진행되었으며 치료목적의 의료 연구에 중점을 두고 있다. 본 연구에서는 접착제의 가열을 목적으로 나노 크기에서 마이크로 크기의 철, 마그네타이트, 니켈 분말이 분산된 TPU 접착 필름의 유도가열 거동을 연구하고 특성을 비교하였다. 또한 니켈 분말의 경우 입자의 형상에 따른 TPU 접착 필름의 유도가열 거동에 미치는 영향을 연구하였으며 피착재의 열 전도도에 따른 유도가열 거동을 연구하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료 및 TPU 접착 필름 제작

25 wt%의 고형분 함량을 갖는 열가소성 폴리우레탄 접착제 용액(DS-5190TE, Dongsung Tech, South Korea)을 접착제로 사용하였다. 유도가열용 발열체로 철(Alfa Aesar, USA), 마그네타이트(Metal Player, South Korea), 니켈(Green Resource, South Korea)을 사용하였으며 각 금속 분말은 입도 분석기를 이용해 입도를 분석하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 니켈 분말의 형상이 유도가열 거동에 미치는 영향을 연구하기 위해 구상, 불규칙상, 판상의 니켈 분말(Avention, South Korea)을 사용하였고, Fig. 1과 같이 전자현미경(SEM) 분석을 통해 형상을 확인하였다. 피착재의 열 전도도가 발열체가 분산된 TPU 접착 필름의 유도가열 거동에 미치는 영향을 연구하기 위해 Ethyl Vinyl Acetate(EVA) 발포체와 Nitrile Butadiene Rubber(NBR)를 사용되었다.

발열체가 분산된 TPU 접착 필름을 제작하기 위해 철 마그네타이트, 니켈 분말을 TPU 대비 10 phr 함량으로 TPU 용액에 첨가 후 고속 교반기로 1시간 교반하였다. 교반된 용액을 10분간 초음파 처리하여 교반과정에서 발생한 기포를 제거하였고, 완성된 용액을 이형 필름 위에 도포 후 캐

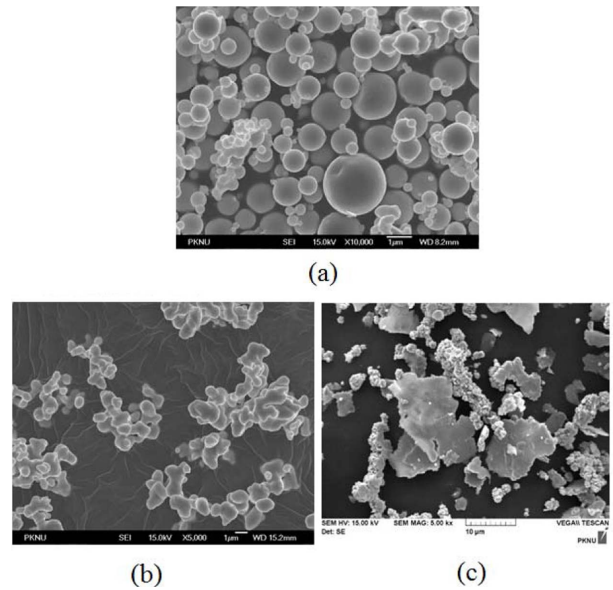


Fig. 1. SEM images of different shapes Ni particles: (a) Spherical, (b) Irregular, and (c) Flake

스팅 나이프를 이용하여 필름을 제작하였다. 도포된 용액은 하루 동안 상온에서 건조과정을 거쳐 필름을 완성하였으며 필름의 두께는 150 μm 이었다.

2.2 TPU 필름의 유도가열 거동 분석

본 연구에서 사용한 유도가열기(Insung Heavy Industry Co., Ltd., South Korea)는 Fig. 2와 같이 30 mm의 내경과 100 mm 길이의 Four-turn helical coil로 구성되어 있으며 5 kW의 출력과 750 kHz의 주파수를 사용하였다. 철, 마그네타이트, 니켈 분말이 분산된 TPU 접착 필름을 세로 20 mm, 가로 50 mm 크기로 준비하였고, 20 mm 지름의 테플론 원통 표면에 폴리이미드(polyimide) 테이프를 이용하여 고정하였다. 피착재에 따른 유도가열 거동을 실험하기 위한 시편은 니켈 분말이 분산된 TPU 접착 필름을 가로 20 mm, 세로 100 mm, 두께 10 mm의 EVA 발포체 사이 및 NBR 고무 사이에 삽입 후 폴리이미드 테이프를 이용하여 고정하여 제작하였다. TPU 필름이 부착된 테플론 시편과, 피착재에

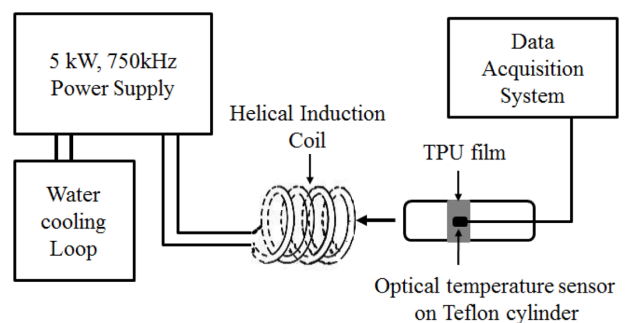


Fig. 2. Schematic diagram of induction heating setup

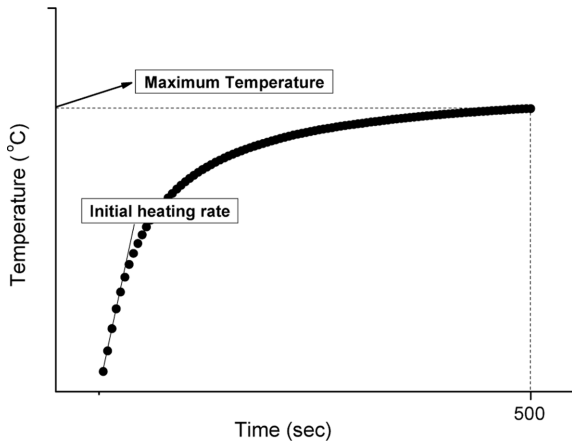


Fig. 3. Schematic time-temperature plot showing the initial heating rate and maximum temperature

삽입한 TPU 시편은 Fig. 2와 같이 코일 중앙에 위치시킨 후 유도가열 실험을 진행하였다.

유도가열에 따른 TPU 필름의 실시간 온도 측정을 위해 유도가열기의 자기장에 영향을 받지 않는 광섬유 온도센서(FISO TMI-4, Canada)를 TPU 필름 아래에 위치시킨 후 온도를 측정하였다. 유도가열 시간에 따른 온도의 거동을 Fig. 3과 같이 초기 승온속도와 최종 온도로 분류하였다. 철, 마그네타이트, 니켈 분말의 입자 크기에 따른 자기이력 열 손실 (Magnetic hysteresis heat loss)을 측정하기 위하여 자기 특성 분석 시스템(MPMS XL7 Quantum Design, USA)을 사용하여 분석하였다. 각 분말의 자기이력 곡선(Magnetic hysteresis loop)을 측정하고 측정된 자기이력 곡선의 면적과 보자력(Coercivity)을 계산하여 자기이력 열 손실을 확인하였다.

3. 결과 및 결론

3.1 철, 마그네타이트, 니켈 분말이 분산된 TPU 필름의 유도가열 거동 비교

10 phr의 철, 마그네타이트, 니켈이 분산된 TPU 접착 필름의 유도가열에 따른 실시간 온도 측정 결과, 모든 실험에서 유도가열 초기에는 온도가 선형적으로 증가하는 것이 관찰되었으며 일정시간이 지난 후부터는 온도가 일정하게 유지되는 것을 관찰하였다. 철, 마그네타이트, 니켈의 큐리 온도는 각각 1043°C, 585°C 그리고 354°C이며, 실험에서 각 TPU 접착 필름은 철, 마그네타이트, 니켈의 큐리 온도보다 낮은 온도에서 일정한 온도를 유지하였다. 이러한 결과가 나타난 이유는 TPU 접착 필름 내의 금속 분말이 유도가열에 의해 발생하는 발열량과 접착 필름 외부로 손실되는 열량이 균형을 이루기 때문으로 판단된다.

철, 마그네타이트, 니켈 분말이 분산된 TPU 접착 필름의 유도가열에 의한 초기 승온속도와 최종 온도를 Fig. 4와 Table

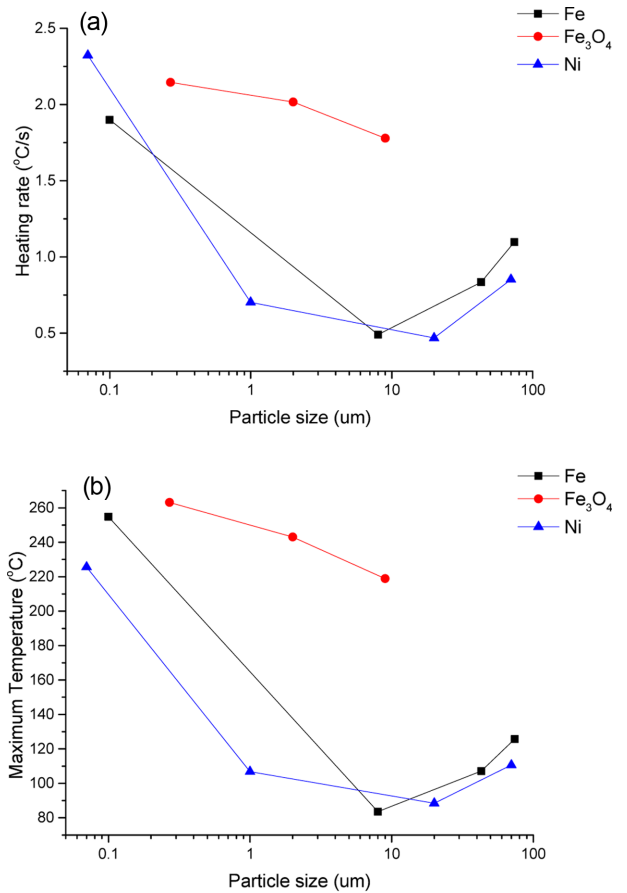


Fig. 4. (a) Initial heating rate and (b) maximum temperature of various susceptor-embedded TPU adhesive films

Table 1. Heating behavior of Fe, Fe₃O₄, and Ni particle-embedded TPU adhesive film

Metal particle	Average Particle size	Initial Heating Rate (°C/s)	Maximum Temperature (°C)
Fe	100 nm	1.9	254.8
	8 μm	0.49	83.6
	43 μm	0.83	107.2
	74 μm	1.1	125.7
Fe ₃ O ₄	270 nm	2.15	263.2
	2 μm	2.02	243.1
	9 μm	1.78	218.9
Ni	70 nm	2.32	225.6
	1 μm	0.70	106.8
	20 μm	0.47	88.4
	70 μm	0.85	110.6

1에 나타내었다. 철 분말이 분산된 TPU 접착 필름의 유도 가열 실험 결과, 입자의 크기가 100 nm에서 8 μm로 증가 시 초기승온 속도가 1.9°C/s에서 0.49°C/s로 감소하였고 최종

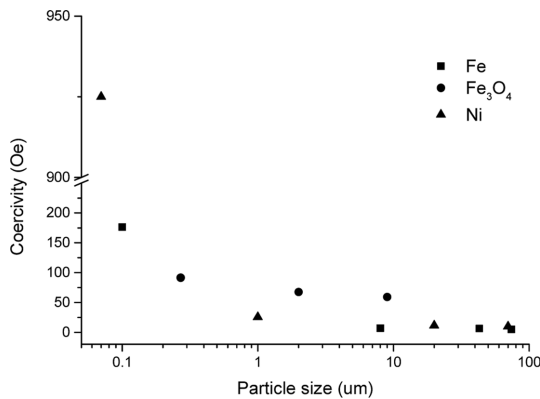


Fig. 5. Coercivity of Fe, Fe₃O₄ and Ni particles in terms of particle size

온도 역시 254.8°C에서 83.5°C로 감소하였다. 반면 철 분말의 크기가 8 μm에서 43 μm으로 증가 시 초기승온 속도는 0.49°C/s에서 1.09°C/s로 최종 온도는 83.5°C에서 125.7°C로 상승하였다.

마그네타이트 분말이 분산된 TPU 접착 필름의 경우 입자의 크기가 270 nm에서 9 μm으로 증가하였을 때 초기승온 속도는 2.15°C/s에서 1.78°C/s, 최종 온도는 83.5°C에서 125.7°C로 각각 감소하였다.

니켈 분말이 분산된 TPU 접착 필름의 경우 분말의 크기가 70 nm에서 20 μm으로 증가 시 초기 승온속도와 최종 온도가 각각 2.32°C/s에서 0.47°C/s, 225.6°C에서 88.4°C로 감소하였다. 반면 20 μm에서 70 μm로 니켈 입자의 크기가 증가함에 따라 TPU 접착 필름의 초기승온 속도는 0.47°C/s에서 0.85°C/s로, 최종 온도는 88.4°C에서 110.6°C로 각각 증가하였다. 이러한 결과는 유도가열의 두 가지 발열 메커니즘인 자기이력에 의한 열손실과 와전류에 의한 열손실의로 설명할 수 있다. 금속 분말의 유도가열 시 비선형적인 자화으로 인한 자기이력 열손실은 금속 분말 입자의 크기가 금속의 Single domain 크기보다 커질수록 감소한다고 보고되고 있다[9]. Fig. 5는 철, 마그네타이트, 니켈 분말의 보자력을 자기 특성 분석시스템을 사용해 측정한 결과이다. 자기이력 열손실에 의한 발열량과 비례하는 보자력은 분말의 크기가 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있으며 마그네타이트의 경우 다른 금속 분말의 보자력에 비해 상대적으로 높은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 그러나 철 분말 입자 크기가 8 μm, 니켈 분말의 크기가 20 μm 이상일 때의 유도가열 실험결과는 보자력 결과와 상이한 경향을 보여주고 있다.

금속 분말의 유도가열 시 와전류에 의한 열손실은 금속 분말의 크기가 자기장의 침투 깊이(penetration skin depth) 이하에서는 거의 발생하지 않고 자기장의 침투 깊이보다 금속 분말 입자의 크기가 클 경우 증가하게 된다. 따라서 본 연구에서 사용한 금속분말들의 자기장 침투 깊이를 식 (1)을 통해 계산하였다.

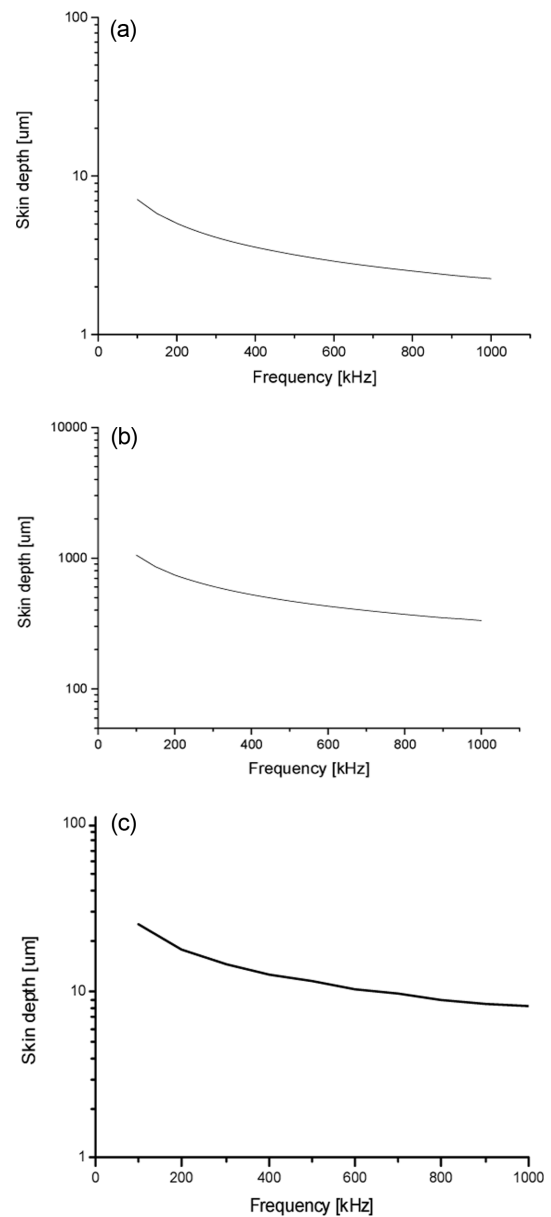


Fig. 6. Penetration skin depth in terms of applied frequency : (a) Fe, (b) Fe₃O₄ and (c) Ni

$$d = \sqrt{\frac{2\rho}{\rho_0\mu_r\omega}} \quad (1)$$

d 는 자기장의 침투 깊이, ρ 는 금속의 비 저항, μ_0 는 진공상태에서의 유전율, μ_r 는 상대 투자율 그리고 ω 는 유도 자기장의 주파수이다[12]. 식 (1)을 사용하여 본 연구에서 사용된 철, 마그네타이트, 니켈의 침투 깊이를 자기장의 주파수 변화에 대해 계산한 결과를 Fig. 6과 같이 나타내었다.

본 연구에서 적용된 750 kHz의 주파수에 대한 철, 마그네타이트, 니켈의 자기장 침투 깊이는 각각 2.6 μm, 384 μm, 10 μm으로 계산되었다. 따라서 철과 니켈 분말 입자의 크기 증가에 따른 발열량의 증가는 자기장 침투 깊이에 따른

와전류 열손실에 기인한 것으로 판단된다. 반면 본 연구에서 사용된 마그네타이트 분말의 입자 크기는 적용된 750 kHz의 주파수에서 자기장의 침투 깊이인 384 μm 보다 작기 때문에 와전류 손실에 의한 발열 발생이 없는 것으로 판단되며 자기이력에 의한 열손실에 의해 발열이 발생한 것을 알 수 있었다.

3.2 니켈 분말의 형상에 따른 TPU 접착 필름의 유도가열 거동 비교

니켈 분말의 형상에 따른 TPU 접착 필름의 유도가열 거동을 분석하였다. Fig. 7과 Table 2에 구상, 판상, 불규칙상의 니켈 분말이 20 phr의 함량으로 분산된 TPU 접착 필름의 유도가열 실험 결과를 나타내었다. 실험 결과 구상 니켈 분말이 분산된 TPU 접착 필름의 초기 승온속도는 1.21°C/s, 최종 온도는 154.4°C이었으며, 불규칙상의 니켈 분말이 분산된 TPU 접착 필름의 경우 초기 승온속도와 최종 온도는 각각 2.43°C/s, 223.8°C로 나타났다. 반면 판상 니켈 분말의 경우에는 3.57°C/s, 278.8°C의 초기 승온속도와 최종온도로 다른 형상의 니켈분말에 비해 상대적으로 높은 값을 갖는 것을 확인하였다.

이러한 니켈 분말의 형상에 따른 서로 다른 유도가열 거동 결과를 설명하기 위해 Fig. 8과 같이 각 형상의 니켈 분말의 자기이력 곡선을 측정하고 보자력을 계산하여 Table 3에 나타내었다.

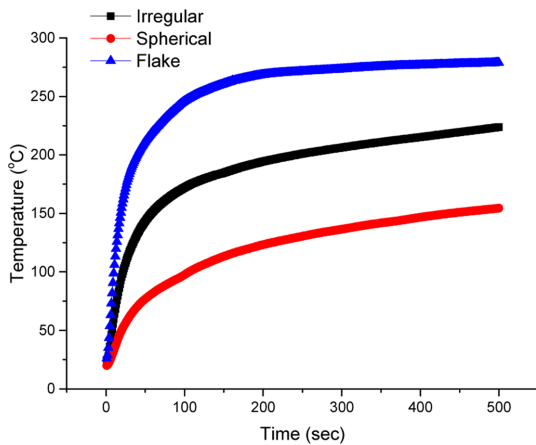
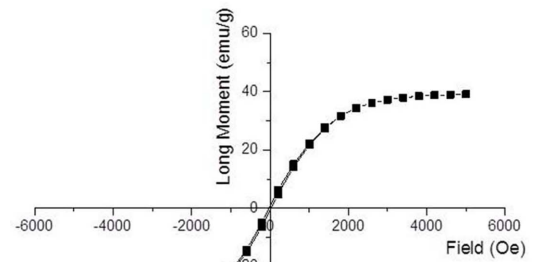


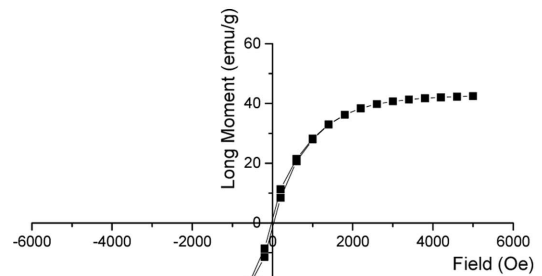
Fig. 7. Heating behavior of different shapes Ni particle embedded TPU adhesive film

Table 2. Heating behavior of Fe, Fe₃O₄, and Ni particle-embedded TPU adhesive film

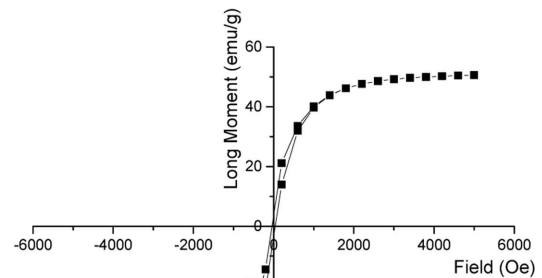
Ni particle shape	Initial Heating Rate (°C/s)	Maximum Temperature (°C)
Spherical	1.22	254.4
Irregular	2.43	223.8
Flake	3.57	278.8



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Hysteresis loop of different shape Ni particle: (a) Spherical (b) Irregular and (c) Flake shape

Table 3. Coercivity of different shapes Ni particles

Ni particle shape	Coercivity (Oe)
Spherical	51.2
Irregular	56.7
Flake	79.9

결과적으로 본 연구에서 사용된 서로 다른 입자 형상의 니켈 입자 크기가 $10\ \mu\text{m}$ 이하이기 때문에 와전류 손실에 의한 발열이 없음을 알 수 있으며 Table 2에 나타난 발열량과 Table 3의 보자력 계산 결과가 일치하는 것으로 보아 니켈입자의 형상에 따라 자기이력에 의한 발열 차이가 발생했다고 판단된다.

3.3 피착재의 종류에 따른 TPU 접착 필름의 유도 가열 거동 비교

니켈 분말이 분산된 열가소성 TPU 접착 필름의 유도 가열 시 피착재의 종류에 따른 발열거동 영향을 연구하기 위하여 EVA 발포체와 NBR 고무를 피착재로 사용하여 유도 가열 실험을 실시하였다. $1\ \mu\text{m}$ 크기의 니켈 분말이 20 phr 함량으로 분산된 TPU 접착 필름을 제작하여 EVA 발포체와 NBR 고무 사이에 폴리이미드 테이프를 이용하여 삽입한 후, 유도 코일 중앙에 위치시켜 유도 가열 실험을 진행하였다.

Fig. 9는 EVA 발포체와 NBR고무를 피착재로 사용하였을 때 니켈 분말이 분산된 TPU 접착 필름의 유도 가열 거동 측정 결과이다. 유도 가열 초기에는 EVA 발포체와 NBR 고무에 삽입된 TPU 접착 필름의 유도 가열에 의한 발열 거동이 유사한 경향을 나타내었다. 하지만 유도 가열 17초 이후부터는 EVA 발포체에 삽입된 TPU 접착 필름의 발열량이 NBR 고무에 삽입된 TPU 접착 필름의 발열량보다 높은 것을 확인하였다. 이러한 현상은 EVA 발포체와 NBR 고무를 열 전도도가 다르기 때문으로 판단되어 본 연구에서 사용된 EVA 발포체와 NBR 고무 피착재의 열 전도도를 열전도도 측정기(TCi C-THERM, Canada)를 사용하여 분석하였다. 측정 결과, NBR 고무를의 열전도도($0.3\ \text{W/m K}$)가 EVA 발포체의 열 전도도($0.08\ \text{W/m K}$)보다 약 4배 높은 것을 알 수 있었다. 결과적으로, EVA 발포체의 상대적으로 낮은 열 전도도로 인해 TPU 접착 필름에서 발생한 열이 외부로 소산되지 않아 NBR 고무를 사용하였을 때보다 유도 가열에 따른 온도 상승이 높아진 것으로 판단된다. 이러한 실험 결과는 TPU 접착 필름의 유도 가열 시, 피착재의 종류에 따라 접착 필름의 유도 가열 거동이 변화하고, 정확한 온도 제어를 위해서는 피착재의 열전도도가 고려되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 철, 마그네타이트, 니켈 분말의 입자 크기, 형상 그리고 피착재의 종류가 TPU 접착 필름의 유도 가열 거동에 미치는 영향에 대한 연구를 진행하였다. 실험 결과, 같은 중량비에서 마그네타이트 분말의 발열량이 철과 니켈에 비해 높은 것을 확인하였다. TPU 접착 필름에 분산된 철, 마그네타이트 및 니켈 분말 입자의 크기가 클수록 자기이력에 따른 열손실량의 감소로 인해 발열량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 반면 철과 니켈 분말의 경우 입자 크

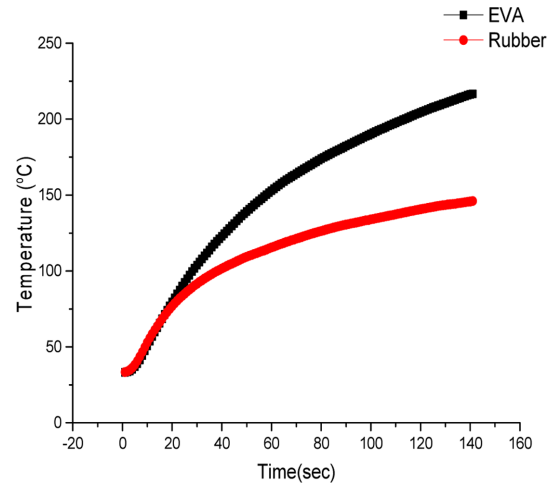


Fig. 9. Heating behavior of TPU films on different substrate materials

기가 자기장의 침투 깊이보다 큰 경우에는 입자의 크기가 증가함에 따라 접착 필름의 초기 승온속도와 최종 온도는 증가하는 것을 확인하였다. 서로 다른 형상의 니켈 분말이 분산된 TPU 접착 필름의 유도 가열 실험을 진행하였으며 실험 결과, 판상 > 불규칙상 > 구상 순으로 발열량이 나타났으며, 이러한 결과는 각 금속 분말의 자기이력 열 손실 측정 결과와 일치하는 것을 알 수 있었다. 피착재의 종류 또한 TPU 접착 필름의 유도 가열 거동에 영향을 미치는 것을 확인하였으며 피착재의 열전도도에 따른 영향으로 확인하였다.

후 기

이 연구는 2017년도 산업통상자원부 및 산업기술평가 관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(10048308).

REFERENCES

1. Bayerl, T., Duhovic, M., Mitschang, P., and Bhattacharyya, D., "The Heating of Polymer Composites by Electromagnetic Induction—a Review, *Compos:Part A*, Vol. 57, 2014, pp. 27-40.
2. Buckley, J.D., and Fox, R.L., "Rapid Electromagnetic Induction Bonding of Composites, Plastics, and Metals," *Materials Research Society Symposium*, Vol. 124, Boston, MA, 1988.
3. Benetar, A., and Gutowski, T.G., "Methods for Fusion Bonding Thermoplastic Composites," *SAMPE Quarterly*, Vol. 18, No. 1, pp. 35-42.
4. Maguire, D.M., "Joining Thermoplastic Composites," *SAMPE J.*, Vol. 25, 1989, pp. 11-14.
5. Yarlalagadda, S., Gillespie Jr. J.W., and Fink, B.K., "Resistive Susceptor Design for Uniform Heating During Induction Bonding of Composites," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 11, No. 4, 1998, pp. 321-337.
6. Border, J., and Salas, R., "Induction Heated Joining of Ther-

- moplastic Composites without Metal Susceptors”, *Proceedings of the 34th International SAMPE Symposium, CA*, 1989, pp. 2569-2578.
7. Lawless, G.W., and Reinhart, T.J., “Study of the Induction Heating of Organic Composites”, *Proceedings of the 24th International SAMPE Technology Conference*, 1992, pp. 375-384.
 8. Smiley, A.J., Halbritter, A., Cogswell, F.N., and Meakin, P.J., “Dual Bonding of Thermoplastic Composite Structure”, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 31, 1991, pp. 526-532.
 9. Suwanwatana, W., Yarlagadda, S., and Gillespie, J.W., “Influence of Particle Size on Hysteresis Heating Behavior of Nickel Particulate Polymer Films”, *Composite Science and Technology*, Vol. 66, 2006, pp. 2825-2836.
 10. Ahmed, T.J., Stavrov, D., Bersee, H.E.N., and Beukers, A., “Induction Welding of Thermoplastic Composites—an Overview”, *Compos: Part A*, Vol. 37, 2006, pp. 1638-1651.
 11. Bayerl, T., and Mitschang, P., “Heating of Polymer-polymer Composite by Inductive Means”, *18th International Conference on Composite Materials Proceedings*, 2009.
 12. Aktham, A., Jean, Y., and Manel, Z., “A High Dynamic Range GMI Current Sensor”, *Journal of Sensor Technology*, Vol. 2, 2012, pp. 165-171.