

아크릴 및 에폭시 접착제의 화학적 구조에 따른 유리섬유 복합재료의 기계적 및 계면 물성 변화 평가

신평수* · 김종현* · 최진영* · 권동준* · 이상일** · 박종만*†

Comparison of Mechanical and Interfacial Properties on Chemical Structures of Acrylic and Epoxy Adhesives

Pyeong-Su Shin*, Jong-Hyun Kim*, Jin-Yeong Choi*, Dong-Jun Kwon*,
Sang-Il Lee**, Joung-Man Park*†

ABSTRACT: An adhesive can be used to connect two different materials in structures. In comparing with other connecting methods, such as bolt, rivet, and hot melting, the adhesive does not need to use them. It leads to reduce the weight and decrease the stress concentration along the connecting line. This work studied the comparison of mechanical and interfacial properties of commonly-used two adhesives, acrylic type and bisphenol-A epoxy type. Tensile and flexural strength of neat adhesives were also compared. Lap shear test of two adhesives was deduced from the measurement of tensile and fatigue tests. After testing, the failure patterns of adhesive surfaces were observed by a microscope. Tensile strength and mechanical fatigue resistance at using bisphenol-A epoxy adhesive were better than acrylic adhesive. Also adding CNT reinforcement in epoxy adhesive can anticipate mechanical improvement.

초 록: 접착제는 구조물에 두 가지 복합재료를 연결하는 데 사용된다. 과거의 연결방식인 볼트, 리벳, 그리고 핫멜트 방식과는 다르게 접착제의 경우 위와 같은 재료를 필요로 하지 않는다. 이는 복합재료의 경량화 및 연결부위로 인한 응력 집중점이 없다는 장점이 있다. 본 연구에서는 아크릴계 및 비스페놀-A형 에폭시계 접착제, 더 나아가 탄소나노튜브 강화재를 투입했을 때에 기계적 및 계면특성을 파악하였다. 접착제 자체의 기계적 강도 변화를 보았고, 전단 및 전단 피로실험을 통하여 물리적 특성을 파악하였다. 전단 실험 후에 파단면을 반사현미경을 통하여 관찰하였다. 실험결과 비스페놀-A계 에폭시 접착제를 사용했을 때의 인장강도 및 기계적 피로 저항성이 아크릴 접착제 보다 좋은 것을 확인했다. 또한 탄소나노튜브 입자를 에폭시 접착제에 첨가했을 때 기계적 향상을 확인했다.

Key Words: 계면(Interface), 아크릴(Acrylic), 에폭시(Epoxy resin), 피로강도(Fatigue strength), 접착(Adhesive)

1. 서 론

복합 재료는 일반적으로 고강도, 고 굴곡강도와 같은 높은 기계적 강도를 가지고 있다. 그러나 잘못된 설계로 인한

초과하중 및 결함으로 이어질 수 있기 때문에 복합 재료에 대한 설계는 매우 중요한 부분이다. 응용분야로는 큰 하중에 버틸 수 있는 강도가 필요한 대형 선박, 철도 및 풍력발전 지지대 등에 사용되며, 건축재료 등에도 사용되고 있다[1-3].

Received 18 January 2016, received in revised form 29 April 2016, accepted 29 April 2016

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University

*†Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University
Corresponding author (e-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

**Wind Turbine Development & Engineering Team, Doosan Heavy Industries & Construction

접착제는 각기 다른 재료를 연결하는 데 사용하는 재료이다. 예를 들어 볼트, 리벳 및 용융에 대한 이전 연결 방법의 비교하여 접착제의 방법은 위와 같은 부수물을 사용하지 않아도 된다는 점과 주재료에 손상이 가지 않는다는 점이다[4-6]. 이것은 주 복합재료에 대한 경량화 및 연결 부위에 손상에 대한 응력 집중에 대하여 무관한 결과를 가져온다. 그러나 접착제 및 복합 재료에 하여 각기 다른 표면 에너지로 인한 불균형이 발생하고 불균형으로 인한 잔류응력이 미세 크랙을 유발하여 계면 분리를 유발하게 된다[7-10].

위와 같은 현상으로 일부 연구자들은 이러한 접합부에 대한 기계적 및 구조적인 거동에 대하여 연구가 진행되어 왔다. 하지만 실제 복잡한 구조물에 적용하기 위해서는 장기적인 연구가 필요하다. 복합재료간 접합부위의 파단은 접착제 강성도 및 매트릭스의 성질, 예를 들면 복합재료 섬유 층에 대한 배열상태, 환경적인 요인, 그리고 접합부의 기하학적 그리고 현상학적 하중에 의하여 결정된다. 접합부는 인장력으로 인한 매트릭스와 접착제가 오버랩이 되면서 굴곡이 형성되고 이는 손상이 시작되는 시점이라고 할 수 있다. 아담스는 복합재료 접착으로부터 파단에 대한 메커니즘을 두가지 경우로 정립하였다. 첫번째는 접합부가 장자리에서 층간 파괴로 인한 수직 인장 응력이고, 두번째는 크랙을 유발하는 접착제의 인장파단이다[11-14].

나노 강화재의 활용으로는 고강도, 높은 굴곡강도와 같은 기계적 물성 강화를 목적으로 하거나, 내열성 강화의 목적으로 고분자 수지에 혼합하여 사용한다. 하지만 나노입자에 대한 활용 효과를 높이기 위해서는 고분자 기지 내 나노입자가 균일한 분산상태를 이루도록 해야 한다[15-17].

본 연구에서는 아크릴계 및 비스페놀-A형 에폭시계 접착제, 더 나아가 탄소나노튜브 강화재를 투입했을 때에 기계적 및 계면특성을 파악하였다. 접착제 자체의 기계적 강도 변화를 보았고, 전단 및 전단 피로실험을 통하여 물리적 특성을 파악하였다. 전단 실험 후에 파단면을 반사현미경을 통하여 관찰하였다. 실험결과 에폭시계 접착제의 강도가 아크릴계 접착제보다 우수하고, 탄소나노튜브를 첨가할 때 강화효과가 있다는 것을 확인하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

본 논문에서 사용한 복합재료는 비스페놀-A계 에폭시(KFR-121, (주)국도화학, 한국), 아민계 경화제(KFH-141, (주)국도화학, 한국), 유리섬유(SE-1500, 오웬스코닝을 사용하였다. 에폭시 접착제로는 비스페놀-A계 에폭시(KFR-730FL, (주)국도화학, 한국), 아민계 경화제(KFH-730FL, (주)국도화학, 한국), 아크릴계 접착제로는 (560M, ITW pp&한국, 미국)을 사용하였다.

강화제로는 탄소나노튜브(MR-99, 카본 나노재료 테크놀로지, 한국)을 사용하였다. 나노입자에 대하여 분산시키기 위하여 각 접착제를 아세톤 용매에 녹인 후 탄소나노튜브 입자 투입 및 초음파 파쇄법을 이용하여 나노입자를 분산시켰다.

Fig. 1은 ASTM D5868에 맞춘 랩 쉐어 규격을 나타낸 그림이다. 본 실험에서는 규격을 1/2가량 축소하여 제작하였다. 접착제 두께는 0.5 mm로 통일하였다. 탄소나노튜브입자의 경우 1 wt% 첨가하여 실험하였다. 복합재료 시편에 각각의 접착제를 일정한 면적에 도포를 하였고, 60°C 조건에 4시간 경화시켰다.

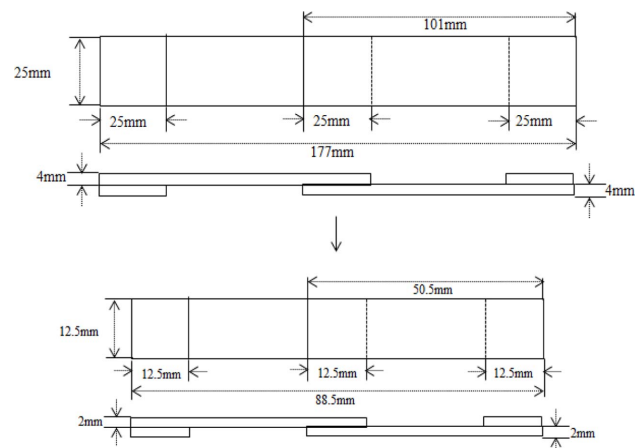


Fig. 1. Lap shear specimen with ASTM D5868

Table 1. Information of different adhesives

Types	Chemical structure	Model	Manufacture Company
Bisphenol-A epoxy		KFR-730FL	Kukdo Co.
Poly(methyl methacrylate)		560M	ITW pp & Korea

2.2 실험 방법

각 접착제에 대한 화학적 조성, 그리고 탄소나노튜브입자를 첨가했을 때 변화를 확인하기 위하여 적외선분광기(IS5, 피셔 사이언티픽, 미국)에 감쇠전반사방식을 이용하여 촬영하였다.

제작된 시편의 접착 특성을 파악하기 위하여, 전단 실험을 만능시험기(H1KS, 로이드, 영국)를 이용하여 진행하였다. 속도는 1 mm/min으로 진행하였다. 추가적으로, 전단에 피로조건을 주어 실험 하였다. 피로 횟수는 1000회 가하였다. 또한, 접착제 자체의 물성을 파악하기 위하여 각 인장 시편 제조 후 1 mm/min 속도로 진행하였다. 전단 실험이 끝난 후에 단면을 반사현미경(SV32, 썬텍, 한국)을 이용하여 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접착제에 대한 화학적 변화

Fig. 2는 각 접착제에 따른 적외선 피크 변화를 나타낸 그림이다. 에폭시 접착제와 아크릴계 접착제에 대한 화학적인 구조 특정 피크를 이용하여 파악할 수 있다. 특히 1650 cm^{-1} 부근에서 $\text{C}=\text{O}$ 피크를 통하여 아크릴계 접착제를 파악할 수 있다. 탄소나노튜브의 경우 대부분 $\text{C}-\text{C}$ 단일결합 및 $\text{C}=\text{C}$ 이중결합으로 이루어져 있다. 또한 탄소결합 사이에 수소가 $-\text{CH}_2-$ 및 $=\text{CH}-$ 등으로 구성되고 있다. $2900\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 부근에서의 피크 크기가 증가한 것을 탄소나노튜브첨가에 의한 효과로 보았다. 이를 통하여 접착제의 접착 면을 구성할 때, 순수 접착제 뿐만 아니라 $\text{C}-\text{C}$ 결합과 같은 탄소나노튜브

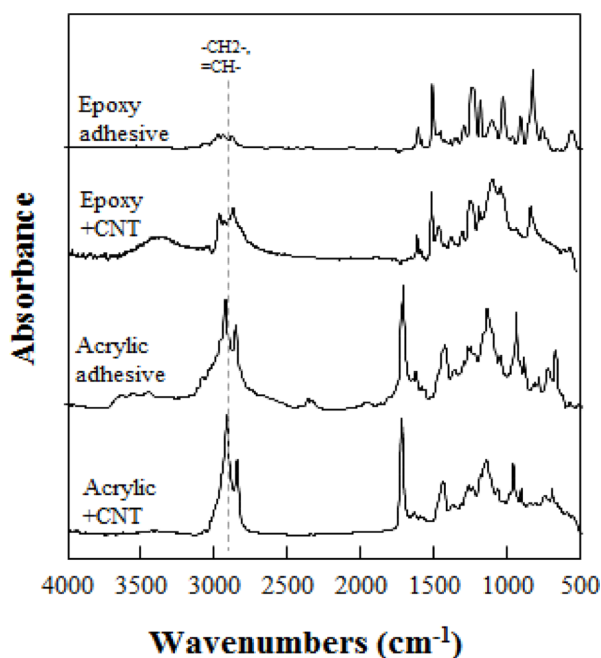


Fig. 2. FT-IR test of different adhesives with applying CNT

또한 접착 면을 구성하는 요소 중 하나로 작용한다고 볼 수 있다.

3.2 접착제 물성 실험

Fig. 3(a)는 각 접착제에 따른 전단 강도변화를 나타낸 그림이다. 탄소나노튜브를 첨가한 비스페놀-A계 에폭시 접착제의 경우 전단강도는 11 MPa에서 13 MPa로 증가하였고 모듈러스 또한 증가하였다. 그러나 변위는 감소한 것을 확인하였다. 탄소나노튜브를 첨가한 아크릴계 접착제의 경우 모듈러스, 전단강도, 그리고 변위가 감소한 것을 확인하였다.

Fig. 3(b)는 전단 실험에 피로조건을 가한 실험이고, Y축은 피로조건에서, 각 사이클 당 최대 변위일 때의 강도를 나타낸 그래프이다. 전체적으로 피로를 가했을 때 강도가 감

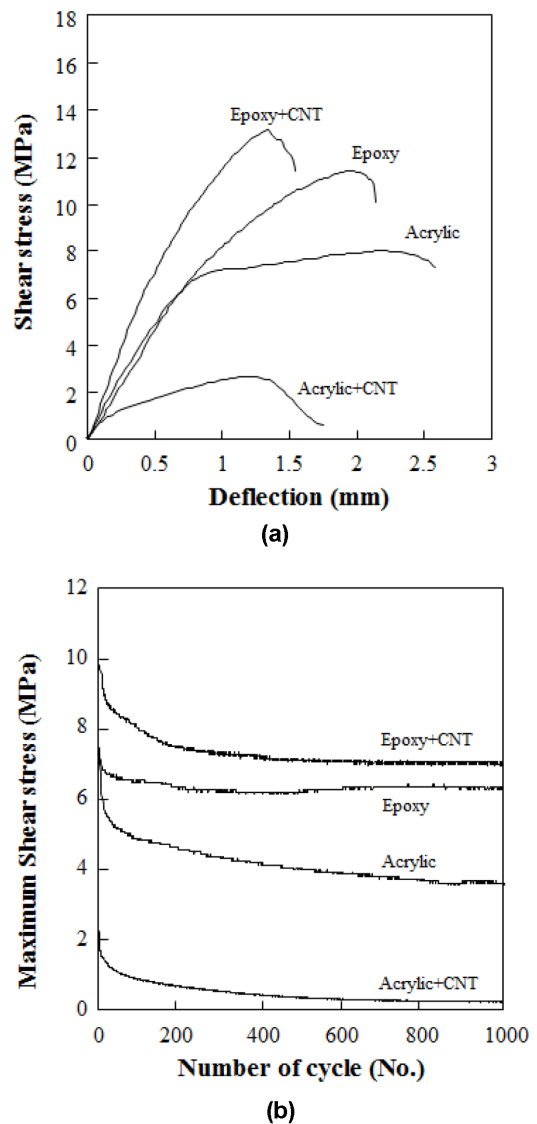


Fig. 3. Adhesives properties between adhesives and gfrp: (a) lap shear test, (b) lap shear fatigue test

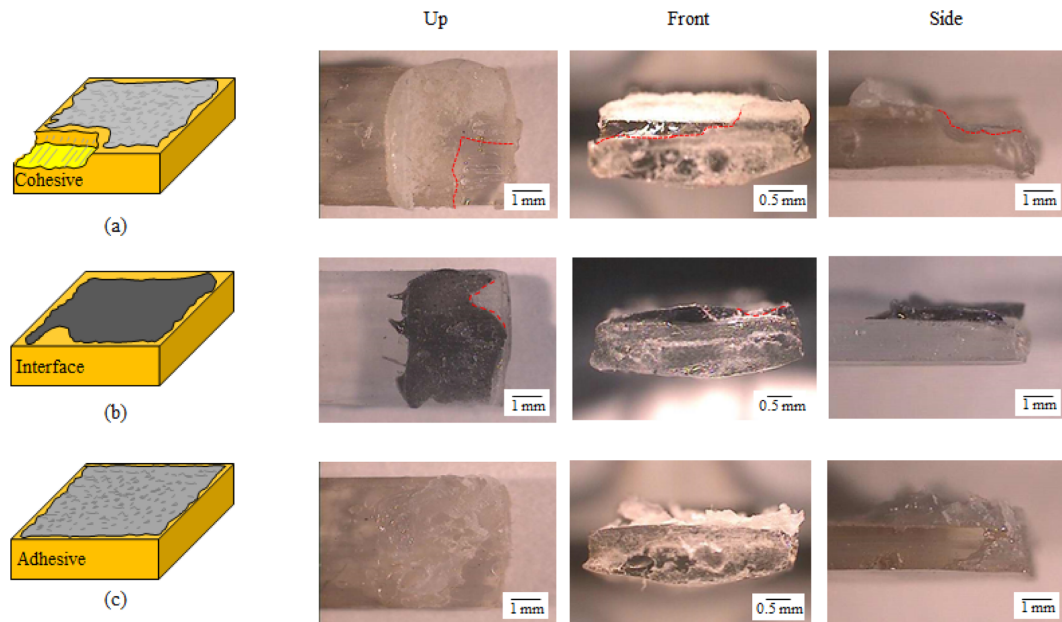


Fig. 4. Fracture surfaces: (a) epoxy adhesive, (b) epoxy adhesive and CNT, (c) acrylic adhesive

소한 것을 확인하였다. 에폭시 접착제의 경우 CNT를 적용했을 때 물성 감소폭이 크지만 순수 에폭시 접착제보다 최대 응력을 유지한 것을 볼 수 있었다. 아크릴계 접착제의 경우 강도 변화가 7.6 MPa에서 4 MPa로 감소하였다. 아크릴계 접착제에 탄소나노튜브를 첨가했을 때는 2.1 MPa에서 0.2 MPa로 감소한 것을 확인하였다. 에폭시 접착제의 경우 사이클 횟수에 따른 강도감소폭이 아크릴계 접착제보다 작아 피로조건에 조금 더 안정적이라고 할 수 있다.

위 실험을 통하여 에폭시 접착제가 아크릴계 접착제보다 안정하고, 강도가 좋다는 것을 확인하였다. 특히 탄소나노튜브를 첨가했을 때 에폭시 접착제의 경우 강화효과를 받는데 반해, 아크릴계 접착제의 경우 강화 효과를 받지 못한 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 전단 실험 후의 파단면을 나타낸 사진 및 모델링이다. 에폭시 접착제의 파단 경우 유리섬유 에폭시 복합재료를 뜯어내면서 파단되는 형태이다. 에폭시 접착제에 탄소나노튜브를 첨가한 경우, 주로 복합재료와 접착제 사이인 계면에서 파단이 일어나는 것을 확인하였다. 아크릴 접착제의 경우 접착제 자체가 파단이 되는 것을 확인하였다.

Table 2. Adhesive properties of different adhesives

Adhesives	Tensile Test		Lap Shear Test	
	Strength (MPa)	Strain (%)	Strength (MPa)	Degree of Decrease (%)
Epoxy	62.1	2.3	11.4	18.4
Epoxy+CNT	78.3	1.4	13.3	17.0
Acrylic	73.7	3.1	7.4	16.9
Acrylic+CNT	20.6	1.5	2	9.7

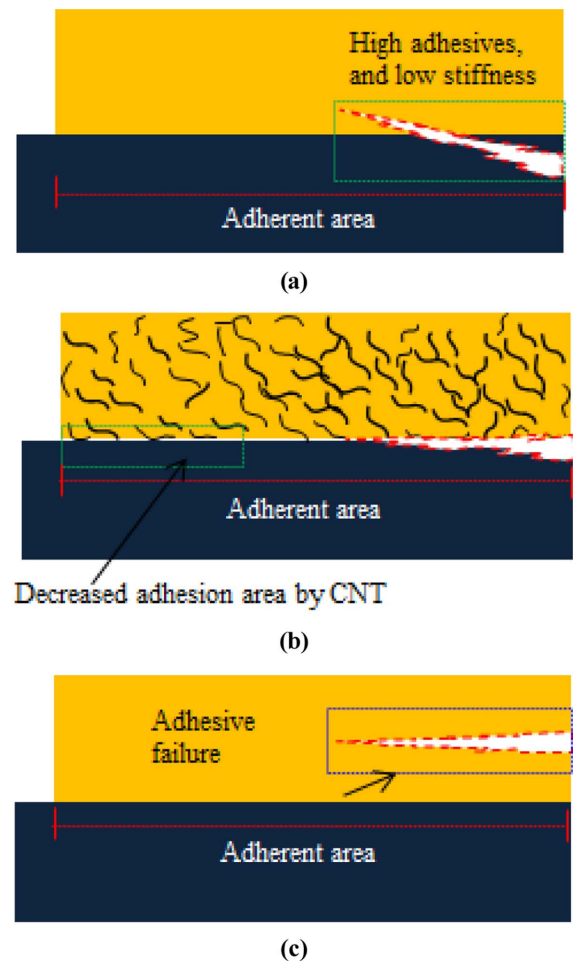


Fig. 5. Scheme of fracture surfaces: (a) epoxy adhesive, (b) epoxy adhesive and CNT, (c) acrylic adhesive

에폭시 접착제의 경우 접착력이 강한 반면에 에폭시 자체 강도는 약하고, 탄소나노튜브를 첨가한 에폭시 접착제의 경우, 접착력은 감소하는데 반해 접착제 자체 강도가 증가했다. 그러나 아크릴계 접착제의 경우 강도 및 접착력이 약하다는 것을 확인하였다.

Table 2는 에폭시 접착제 자체 인장강도를 포함한 접착물성을 나타낸 표이다. 에폭시 접착제에 탄소나노튜브를 첨가했을 때 인장강도 및 모듈러스가 증가하는 것을 확인하였다. 반면에, 변형률은 감소한 것을 확인하였다. 아크릴 접착제의 경우 자체 물성 또한 인장강도, 모듈러스 그리고 변형률까지 감소한 것을 확인하였다.

3.3 접착제 파단 모델링

Fig. 5는 에폭시 접착제에 대하여 파단 되었을 때의 거동을 나타낸 모델링이다. 에폭시 접착제의 경우 접착제의 접착강도가 강하기 때문에, 복합재료를 뜯어 낼 수 있다. 그러나 자체 강도가 약하기 때문에 복합재료 파단뿐만 아니라 접착제의 파단이 일어나는 것을 보았다. 에폭시 접착제에 탄소나노튜브를 첨가하게 되면, 에폭시 접착제를 잡아주는 효과를 일으키게 되고, 접착제 자체의 강도 및 모듈러스가 증가하게 된다, 그러나, 접착 면을 구성하는 탄소나노튜브입자 면적만큼의 접착력이 감소하기 때문에 (b) 모델링과 같이 계면에서 파단이 일어나는 것을 도출하였다. 또한 아크릴 접착제의 경우 아크릴 접착제 자체의 물성이 매우 약해 접착제 파단이 일어나도록 표현하였다.

4. 결 론

본 연구에는 에폭시 및 아크릴계 접착제를 이용하였다. 그리고, 나노입자를 첨가했을 때 접착강도를 확인하는 것을 목적으로 하였다. 비스페놀-A 형태의 에폭시 접착제를 사용했고, 탄소나노튜브입자를 첨가하였다. 실험결과 에폭시 접착제의 접착력이 가장 좋았고, 에폭시 접착제에 탄소나노튜브를 첨가했을 때 접착제 자체 강도가 증가하였다. 그러나 아크릴계 접착제의 경우 접착력 및 접착강도가 약한 것을 확인하였다. 이에 따라 접착제 파단 형태도 달라졌다. 에폭시 접착제의 경우 복합재료 및 접착제 파단, 에폭시에 탄소나노튜브입자를 첨가했을 때는 복합재료와 접착제 사이 계면 파단, 그리고 아크릴계 접착제의 경우 접착제 자체 파단을 확인하였다. 이번실험을 통하여 접착제의 접착강도 뿐만 아니라, 접착제가 가지고 있는 내부 강도 또한 중요하다는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부 및 한국에너지기술평가원의 후원을 받아 진행하였습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Johnson, S., "Thermoelastic Stress Analysis for Detecting and Characterizing Dstatic Damage Initiation in Composite Lap Shear Joints," *Composites: Part B*, Vol. 56, 2014, pp. 740-748.
2. Almansour, A., Maillet, E., Ramasamy, S., and Morscher, G.N., "Effect of Fiber Content on Single Tow SiC Minicomposite Mechanical and Damage Properties using Acoustic Emission," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, 2015, pp. 3389-3399.
3. Njuhovic, E., Brau, M., Wolff-Fabris, F., Starzynski, K., and Alstadt, V., "Identification of Failure Mechanisms of Metallised Glass Fibre Reinforced Composites under Tensile Loading using Acoustic Emission Analysis," *Composites Part B*, Vol. 81, 2015, pp. 1-13.
4. Lee, Y.H., Lim, D.W., Choi, J.H., Kweon, J.H., and Yoon, M.K., "Failure Load Evaluation and Prediction of Hybrid Composite Double Lap Joints," *Composites Structures*, 2010, Vol. 92, pp. 2916-2926.
5. Kim, H.C. and Lee, J.J., "The Effects of Interfacial Adhesion Strength on the Characteristics of an Aluminum/CFRP Hybrid Beam under Transverse Quasi-Static Loading," *Composites: Part B*, Vol. 67, 2014, pp. 595-606.
6. Kim, C.H., Choi, J.H., and Kweon, J.H., "Defect Detection in Adhesive Joints using the Impedance Method," *Composite Structures*, Vol. 120, 2015, pp. 183-188.
7. Magalhaes, A.G. and Moura, M.F.S.F., "Application of Acoustic Emission to Study Creep Behavior of Composite Bonded Lap Shear Joints," *NDT&E International*, Vol. 38, 2005, pp. 45-52.
8. Okayasu, M., Yamazaki, T., Ota, O., Ogi, K., and Shiraishi, T., "Mechanical Properties and Failure Characteristics of a Recycled CFRP under Tensile and Cyclic Loading," *International Journal of Fatigue*, Vol. 55, 2013, pp. 257-267.
9. Schizas, C., Stutz, S., and Coric D., Monitoring of non-Homogeneous Strains in Composites with Embedded Wavelength Multiplexed Fiber Bragg Gratings: A Methodological Study," *Composite Structures*, Vol. 94, 2012, pp. 987-994.
10. Gigliotti, M., Lafarie-Frenot, M.C., Lin, Y., and Pugliese, A., "Electro-Mechanical Fatigue of CFRP Laminates for Aircraft Applications," *Composite Structures*, Vol. 127, 2015, pp. 436-449.
11. Haj, A.R. and Elhajjar, Rani, "An Infrared Thermoelastic Stress Analysis Investigation of Single Lap Shear Joints in Continuous and Woven Carbon/Fiber Epoxy Composites," *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 48, 2014, pp. 210-216.
12. Mactabi, R., Rosca, I.D., and Hoa, S.V., "Monitoring the Integrity of Adhesive Joints during Fatigue Loading Using Carbon Nanotubes," *Composites Science and Technology*, Vol. 78, 2013, pp. 1-9.
13. Lim, A.S., Melrose, Z.R., Thostenson, E.T., and Cheu, T.W., "Damage Sensing of Adhesively-Bonded Hybrid Composite/Steel Joints using Carbon Nanotubes," *Composites Science and Technology*, Vol. 71, 2011, pp. 1183-1189.
14. Matsuzaki, R., Shibata, M., and Todoroki, A., "Reinforcing an Aluminum/GFRP co-cured Single Lap Joint using Inter-

- Adherend Fiber,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, 2008, pp. 786-795.
15. Jang, J.H., Yi, J.W., Lee, W.O., Lee, H.G., Um, M.K., Kim, J.B., and Byun, J.H., “Dispersion and Property Evaluation of Nanocomposites by Aspect Ratio of MWCNT,” *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 23, No. 3, 2010, pp. 58-63.
 16. Kwon, D.J., Wang, Z.J., Kim, J.J., Jang, K.W., and Park, J.M., “Prediction Method of Dispersion Condition for Reinforced Epoxy in Nano SiC Particles Using Capacitance Measurement,” *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 26, No. 6, 2013, pp. 337-342.
 17. Kwon, D.J., Wang, Z.J., Choi, J.Y., Lee, E.S., and Park, J.M., “Investigation of Interfacial Adhesion of Different Shapes of Nano Carbon Fillers Reinforced Glass Fiber/Epoxy Composites by Spray Coating,” *Journal of the Korean Society for Composites Materials*, Vol. 27, No. 3, 2014, pp. 109-114.