

論文

복합적 환경인자의 영향에 의한 접착제의 접착전단강도 및 화학구조 변화

황영은*, 윤성호*+

Effect of Combined Environmental Factors on Adhesive Shear Strengths and Chemical Structures of Adhesives

Young-Eun Hwang*, Sung-Ho Yoon*+

ABSTRACT

Adhesive shear strengths of the established adhesives and the alternative adhesives were evaluated and their chemical structures were analyzed in order to investigate the possibility of replacing the established adhesives with the alternative adhesives applicable to the seeker for the guided missiles. Two types of the adhesives such as the structural adhesives and the sealant adhesives were considered. Those adhesives were exposed to the combined environmental factors consisting of temperature, moisture and ultraviolet over 1000 hours. Adhesive shear test was conducted to evaluate adhesive shear strengths and ATR FT-IR was utilized to investigate chemical structures. According to the results, the adhesive shear strengths of the alternative adhesives revealed higher than those of the established adhesives. Also the alternative adhesives were more stable to the combined environmental condition than the established adhesives. Therefore, it is found that the established adhesives were able to be replaced by the alternative adhesives.

초 록

본 연구에서는 유도무기의 탐색기에 적용되는 기존 접착제의 대체 가능성을 조사하기 위해 환경인자의 노출시간에 따른 기존 접착제와 대체 접착제의 접착전단강도들을 평가하고 이들의 화학구조 변화를 조사하였다. 이때 접착제는 기존 접착제와 대체 접착제에 대해 각각 구조용 접착제와 실링용 접착제의 두 종류를 고려하였다. 이들 접착제는 온도, 수분, 자외선 등의 복합적인 환경인자에 최대 1000시간 동안 노출시켰다. 환경인자의 노출시간에 따른 접착제의 접착전단강도를 평가하기 위해 접착전단시험을 수행하고 화학구조 변화를 조사하기 위해 ATR 적외선 분광분석을 수행하였다. 연구결과에 따르면 대체 접착제의 접착전단강도는 기존 접착제의 경우에 비해 높으며 환경인자의 노출에도 매우 안정적으로 나타나 대체 접착제는 기존 접착제의 대체용으로 적용이 가능함을 알 수 있었다.

Key Words : 복합적 환경인자(Combined environmental factors), 접착전단강도(adhesive shear strength), 화학구조(chemical structures), 구조용 접착제(structural adhesives), 실링용 접착제(sealant adhesives), 접착전단시험(adhesive shear test), ATR 적외선 분광분석(ATR FT-IR)

1. 서 론

기계 구조물 또는 전자 부품들을 결합하기 위해 볼트, 나사

등의 기계적 체결 뿐 아니라 접착제를 이용하는 접착 체결이 적용되고 있다. 특히 접착 체결은 구조물의 경량화, 피로수명의 증가, 균일한 응력전달 등의 장점으로 인해 널리 사용되고 있다

접수: 2010년 10월 2일, 수정: 2011년 2월 14일, 게재승인: 2011년 2월 18일

* 금오공과대학교 기계공학과 박사과정

*+ 금오공과대학교 기계공학과, 교신저자(E-mail:shyoon@kumoh.ac.kr)

[1,2]. 최근에는 유도탄 침두에 장착되어 표적을 탐지/식별/추적하기 위한 탐색기의 조립공정에도 적용되고 있다. 이를 위해서는 김벌완전 조립체(Gimbal assembly)와 돔슬리브 조립체(Dome sleeve assembly)를 접착시키기 위한 구조용 접착제 및 광학 부품과 금속 부품 사이에 충전된 가스를 밀봉시키기 위한 실링용 접착제가 필요하다. 이러한 용도로 사용하는 구조용 접착제와 실링용 접착제는 주제와 경화제를 일정한 비율로 혼합하여 사용하기 때문에 엄격한 품질관리가 요구된다. 그러나 외국의 전문업체에서 전량을 수입하고 있는 실정으로 간혹 수급에 어려움을 겪는 경우도 발생한다. 또한 이들 접착제가 특수 용도로 활용되고 있기 때문에 외국의 전문업체에서는 접착제 특성의 노출을 꺼리고 있으며 이들 접착제에 대해 국내외에서 수행된 연구결과도 찾기가 쉽지 않다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해서는 기존 접착제들의 특성이 정량적으로 평가되어야 하며 이들 접착제를 대체할 수 있는 새로운 접착제의 확보가 필수적이다. 그러나 대체 접착제를 탐색기에 적용할 경우 탐색기 성능을 확보할 수 있는 점검 공정 및 단기 성능시험은 규격화되어 있지만 탐색기가 장착된 유도무기를 장기간 보관하는 경우에는 장기 성능시험을 통해 신뢰성 평가가 수행되어야 한다.

접착제가 적용된 구조물이 자연환경에 장기간 노출이 되면 온도, 수분, 자외선 등의 환경인자로 인해 접착제의 특성이 저하되기 때문에 환경인자로 인한 특성 저하와 관련된 여러 연구들이 진행되어 왔다. Cowling 등[3]은 에폭시 계열의 접착제 AV 119에 대해 상대습도 100%, 온도 30℃에서 최대 3개월 노출시험을 수행하여 모재의 표면처리에 따른 접착제의 내구성을 평가하였다. 연구결과에 따르면 접착강도는 노출시간에 따라 점차 감소하였지만 적절한 표면처리를 통해 접착제의 접착강도 저하를 최소화할 수 있음을 보였다. Aiello 등[4]은 경사진 접착면을 가진 콘크리트 모재를 이용하여 온도와 수분 등의 영향에 따른 접착강도 변화를 조사하였다. 연구결과에 따르면 접착제의 접착강도는 온도가 증가할수록 감소하며 접착제의 유리전이온도 부근에서 급격히 저하됨을 보였다. 또한 수분 환경은 계면특성에 영향을 미쳐 접착제의 접착특성을 저하시킨다고 하였다. Frigione 등[5]은 다양한 에폭시 계열의 접착제에 대해 수분의 노출시간에 따른 접착특성을 조사하였다. 연구결과에 따르면 접착제의 유리전이온도와 굽힘강성은 수분에 영향을 받으며 1개월 침수되는 경우 접착제의 접착강도는 침수 전에 비해 30% 정도 감소한다고 하였다. Ramani 등[6]은 아연도금 강판과 PP(Polypropylene) 복합재로 된 접착부재에 HDPE(High-density polyethylene) 계열의 접착제를 적용한 경우에 대해 내구성 평가를 수행하였다. 이를 위해 프라이머 적용 유무에 따른 카타플라즈마(Cataplasm) 노출시험과 수분/온도 사이클 시험을 수행하였다. 연구결과에 따르면 수분/온도 사이클 환경에서는 프라이머 적용 여부에 상관없이 접착특성은 환경인자에 큰 영향을 받지 않지만 카타플라즈마 노출시험에서는 프라이머의 적용 유무에 따라 접착강도가 영향을 받는다고 하였다. 특히 프라이머가 적용되지 않은 경우는 노출 전에 비해 접착강도는 23% 감소하지

만 프라이머를 적용한 경우는 접착면에 형성된 기포로 인해 접착강도는 89% 감소한다고 하였다. 이와 같이 기존의 연구들은 자연환경을 구성하는 개개의 환경인자에 대한 접착제의 내구성 평가에 국한되어 왔으며 자연환경을 모사할 수 있는 복합적 환경인자에 대한 접착제의 내구성 평가에 대해서는 연구가 다소 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 유도무기의 탐색기에 적용되고 있는 기존 접착제와 대체 접착제에 대해 자연환경을 모사할 수 있는 가속노화시험을 수행하여 환경인자의 노출시간에 따른 접착제의 기계적 특성 및 화학적 특성을 정량적으로 평가하였다.

2. 접착제 종류 및 시편 제작

2.1 접착제 종류

Table 1에는 본 연구에서 고려한 대상 접착제의 종류와 이들의 주성분이 나타나 있다. 기존 구조용 접착제는 에폭시 계열인 Type A이며 기존 실링용 접착제는 폴리서파이드 계열인 Type B이다. 대체 구조용 접착제는 에폭시 계열인 Hysol 9460(Loctite, USA)이며 대체 실링용 접착제는 실리콘 계열인 RTV 3145(Dow corning, USA)이다.

2.2 시편 제작

Fig. 1에는 본 연구에서 적용한 수정된 접착시편의 형상이 나타나 있다. ASTM D1002에 제시된 접착시편[7]의 경우 작용하중으로 인해 접착부에 굽힘모멘트가 유발되어 접착강도를 정량적으로 평가하기 어렵다. 수정된 접착시편은 폭 25mm, 길이 114mm, 두께 2mm인 알루미늄 합금(AL6061-T6)으로 되어 있으며 작용하중으로 인한 접착부에서의 굽힘모멘트를 최소화하기 위해 시편의 양단에 스페이서가 부착되어 있다. 또한 접착제가 적용되는 접착 부위는 ASTM D2651[8]에 근거하여 에칭(Etching)으로 표면처리를 하였다.

Table 1 Structural adhesives and sealant adhesives for this study

	Structural adhesives	Sealant adhesives
Established	Type A (Epoxy based)	Type B (Polysulfide based)
Alternative	Hysol 9460 (Epoxy based)	RTV 3145 (Silicone based)

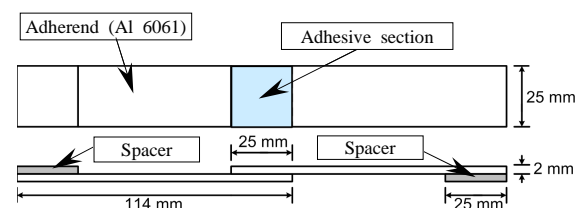


Fig. 1 Configuration of test specimen.

Fig. 2에는 전자현미경을 통해 관찰한 표면처리 전과 표면처리 후의 사진이 나타나 있다. 표면처리 전의 경우는 표면상태가 비교적 평활하지만 표면처리 후의 경우는 표면에 비교적 규칙적인 딥플(Dimple)이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이와 같이 에칭으로 표면처리를 하는 경우 균일한 접착부의 표면상태 뿐 아니라 접착부의 접착면적 증가로 인해 실험결과와 신뢰성을 높일 수 있다는 장점을 얻을 수 있다.

본 연구에 적용된 접착시편을 제작하기 위해 우선 접착제가 적용되는 접착부를 에칭으로 표면처리를 한다. 그 다음 주제와 경화제를 규정된 비율로 혼합한 접착제를 접착부에 균일하게 도포한다. 접착제가 적용된 접착부는 클립을 이용하여 일정한 압력을 가하고 규정된 시간 동안 상온에서 경화시킨다.

3. 실험 방법

3.1 가속노화시험

가속노화장치는 Fig. 3과 같이 자외선을 발생시키는 제논-아크 램프(0.35 W/m² at 340nm), 눈과 비 등을 모사하기 위한 물분사장치, 온도 센서, 습도 센서 등으로 구성되어 있으며 자연환경과 유사한 조건을 접착시편에 연속적으로 가할 수 있다[9]. 본 연구에서는 가속노화장치의 챔버온도는 50℃, 습도는 80%RH로 설정하였으며 램프가 켜진 상태에서 2시간마다 18분씩 물을 분사하였다. 최대노출시간은 1000시간을 적용하였으며 시편고정장치는 1.0rpm으로 회전시켰다. 이때 챔버온도를 50℃로 설정하면 접착시편 부위에 장착된 블랙판넬의 측정온도는 65℃이다.

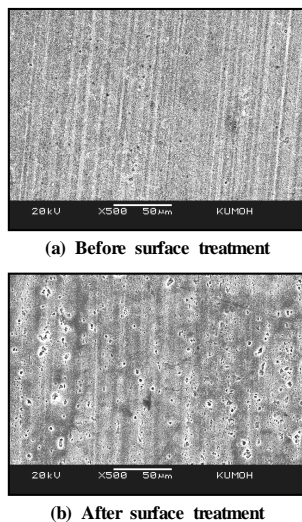


Fig. 2 SEM photographs of AL substrate bonding surface before and after surface treatment.

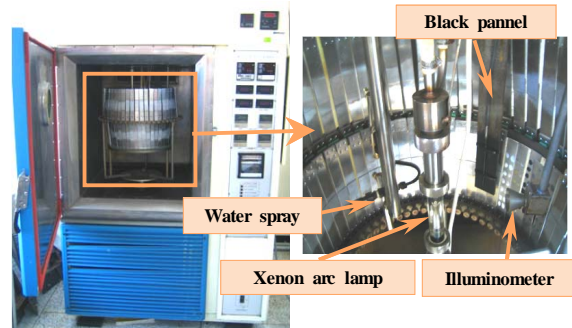


Fig. 3 Accelerating aging test equipment.

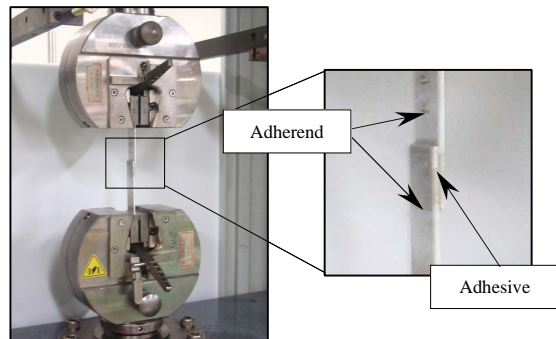


Fig. 4 Overview of set-up for mechanical test.

3.2 기계적 특성 시험

Fig. 4에는 접착시편의 기계적 특성을 평가하기 위한 하중시험장치(Zwick/Z100, Germany)가 나타나 있으며 ASTM D1002[7]에 근거하여 시험을 수행하였다. 하중은 0.5mm/min의 변위제어 상태로 가하였으며 접착강도는 접착제가 적용된 접착부의 면적을 고려하여 식 (1)에 의해 평가하였다.

$$\tau = \frac{P_c}{A} \quad (1)$$

이때 P_c 는 접착부에 파단이 발생할 때의 임계하중, A 는 접착제가 적용된 접착부의 면적이다.

환경인자의 노출시간은 0시간, 250시간, 500시간, 750시간, 1000시간을 고려하였으며 각 노출시간에 대해 최소 5개씩의 시험을 수행하였다.

3.3 화학적 구조 분석시험

환경인자의 노출시간에 따른 접착제의 화학구조 변화를 조사하기 위해 ATR(Attenuated total reflectance) 적외선 분광분석장치(VERTEX-70, Bruker Optics, Germany)를 적용하였다. 실험결과와 분석을 위해 각 시료에 대해 4000~700cm⁻¹ 영역에서 32회 스캔하여 얻은 평균 스펙트럼을 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 기계적 특성 결과

Fig. 5에는 구조용 접착제인 Type A와 Hysol 9460에 대한 노출시간에 따른 접착전단강도 변화가 나타나 있다. 여기에서 보면 Type A의 접착전단강도는 250시간 노출되더라도 노출 전과 비슷하게 나타나지만 500시간 노출되면 노출 전에 비해 56% 정도 감소하고 노출시간이 더욱 길어져 1000시간 노출되면 노출 전에 비해 70% 정도 감소한다. 그러나 Hysol 9460은 250시간 노출되면 노출 전에 비해 접착전단강도가 327% 정도 증가하지만 500시간 노출 이후에는 다소 감소하는 양상을 나타내다가 노출시간이 더욱 길어져 1000시간 노출되면 노출 전에 비해 355% 정도 증가한다. Hysol 9460은 고온 경화용 접착제로서 상온에서 경화시키면 접착제 자체가 충분히 경화되지 않기 때문에 노출 전의 접착전단강도는 낮게 나타난다. 그러나 환경인자에 노출되어 접착시편에 65℃ 정도의 온도가 가해지면 추가적인 경화반응이 발생하여 가교결합이 증가하고 접착전단강도는 높아진다 [10,11]. 그러나 500시간 노출된 시편은 다른 노출시간에 비해 접착층 파단보다는 모재와 접착제의 계면에서 파단이 발생하는 양상이 관찰되었다. 이는 불균일한 접착공정과정에서 발생한 것으로 낮은 접착전단강도를 초래한 원인으로 판단된다. 이들 결과로 미루어 보면 Type A는 환경인자에 매우 민감한 영향을 받지만 Hysol 9460은 1000시간 노출되어도 높은 접착전단강도를 나타내며 환경인자에도 안정적인임을 알 수 있다.

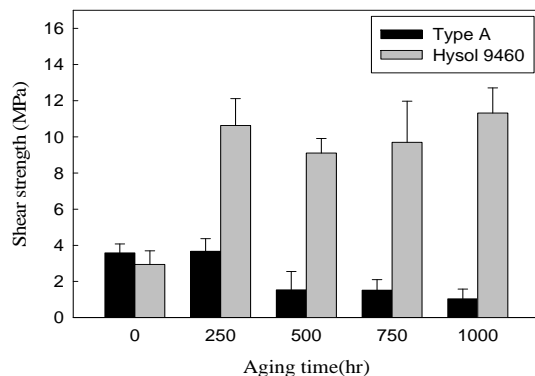


Fig. 5 Variations of adhesive shear strength for structural adhesives.

Fig. 6에는 실링용 접착제인 Type B와 RTV 3145의 노출시간에 따른 접착전단강도 변화가 나타나 있다. 여기에서 보면 Type B의 접착전단강도는 250시간 노출되면 노출 전에 비해 16.2% 정도 감소하고 1000시간 노출되면 17.7% 정도 감소한다. 그러나 RTV 3145의 접착전단강도는 250시간 노출되면 노출 전에 비해 16.0% 정도 증가하고 500시간 노출되면 11.8%, 750시간 노출되면 5.7%, 1000시간 노출되면 8.2% 정도 증가한

다. 이와 같이 RTV 3145의 접착전단강도는 환경인자에 노출되면 증가하며 노출시간이 더욱 길어지면 완만하게 감소한다. 이들 결과로 미루어 보면 RTV 3145는 환경인자에 1000시간 정도 노출되더라도 Type B에 비해 높은 접착전단강도를 나타내며 환경인자에도 비교적 안정적인임을 알 수 있다.

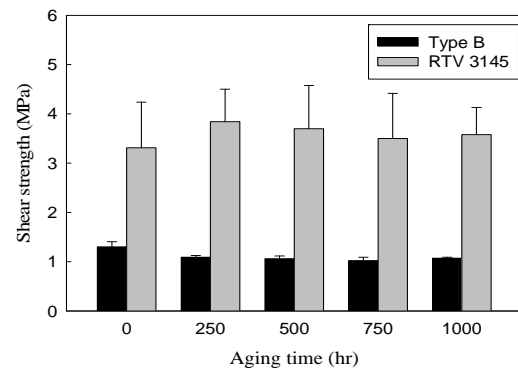


Fig. 6 Variations of adhesive shear strength for sealant adhesives.

4.2 화학적 구조분석 결과

Fig. 7에는 노출시간에 따른 Type A의 FT-IR 결과가 나타나 있다. 노출 전의 경우를 보면 3400cm^{-1} 부근의 피크는 O-H 결합, 2960cm^{-1} 부근의 피크는 C-H 결합, 1600cm^{-1} 과 1500cm^{-1} 그리고 800cm^{-1} 부근의 피크는 벤젠고리의 C=C 결합, 1050cm^{-1} 부근의 피크는 C-O 결합을 나타낸다. 여기에서 보면 환경인자에 노출되면 3400cm^{-1} 부근의 O-H 결합은 사라지고 2960cm^{-1} 부근의 C-H 결합은 피크의 세기가 점차 감소한다. 또한 $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 영역에 해당하는 피크들의 경우도 노출시간이 길어질수록 형상이 변하며 1000시간 노출되면 피크의 세기가 노출 전의 경우에 비해 큰 폭으로 감소한다. 이러한 피크의 세기 및 형상 변화는 노출시간에 따른 접착전단강도 변화에 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

Fig. 8에는 노출시간에 따른 Hysol 9460의 FT-IR 결과가 나타나 있다. 마찬가지로 노출 전의 경우를 보면 3400cm^{-1} 부근의 피크는 O-H 결합, 2900cm^{-1} 부근의 피크는 C-H 결합, 1600cm^{-1} 과 1500cm^{-1} 그리고 800cm^{-1} 부근의 피크는 벤젠고리의 C=C 결합, 1050cm^{-1} 부근의 피크는 C-O 결합을 나타낸다. 여기에서 보면 환경인자에 노출되면 3400cm^{-1} 부근의 O-H 결합과 2960cm^{-1} 부근의 C-H 결합의 피크가 사라지지만 1000cm^{-1} 근처의 피크인 C-O 결합의 경우 피크의 세기가 노출 전에 비해 다소 증가한다. 특히 노출 전의 경우 910cm^{-1} 근처에서 피크를 나타내는 에폭시기는 1000시간 노출되면 사라진다. 이는 미반응된 에폭시기가 환경인자에 노출되면 지속적인 온도 영향으로 인해 추가적인 경화반응이 발생하여 접착전단강도의 증가에 영향을 주는 것으로 판단된다 [12].

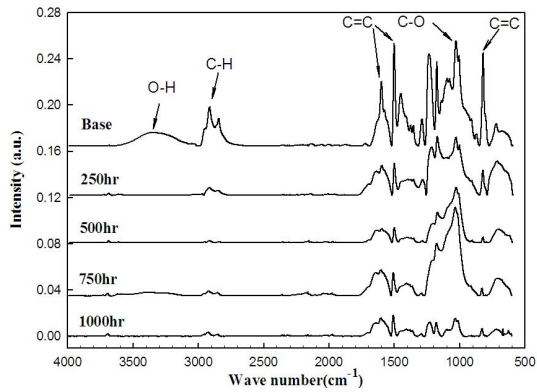


Fig. 7 IR spectrums of Type A with various exposure time.

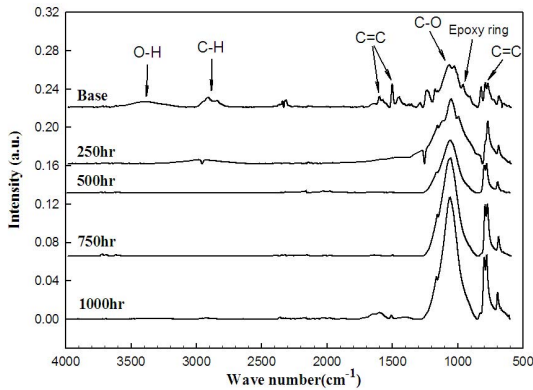


Fig. 8 IR spectrums of Hysol 9460 with various exposure time.

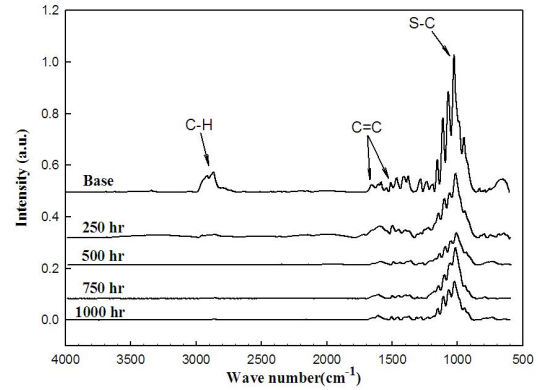


Fig. 9 IR spectrums of Type B with various exposure time.

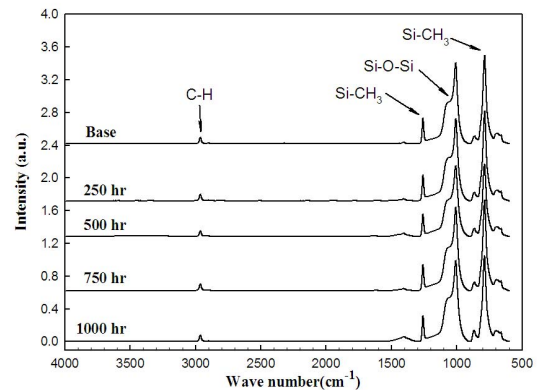


Fig. 10 IR spectrums of RTV 3145 with various exposure time.

Fig. 9와 Fig. 10에는 환경인자의 노출시간에 따른 Type B와 RTV 3145의 FT-IR 결과가 나타나 있다. Type B는 노출 전의 경우 2950cm^{-1} 부근에서 C-H 결합, 1600cm^{-1} 과 1500cm^{-1} 부근에서 벤젠고리의 C=C 결합, 1000cm^{-1} 부근에서 S-C 결합을 나타낸다. RTV 3145도 2950cm^{-1} 부근에서 C-H 결합, 1250cm^{-1} 과 750cm^{-1} 부근에서 Si-CH₃, 1130cm^{-1} ~ 1000cm^{-1} 영역에서 Si-O-Si 결합을 나타낸다. 여기에서 보면 Type B는 250시간 이상 노출되면 2950cm^{-1} 부근의 C-H 결합은 사라진다. 또한 $1600\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 영역에서는 노출 전과는 달리 다른 피크의 형상을 나타내며 $1200\sim 900\text{cm}^{-1}$ 영역에서는 피크의 형상은 변하지 않지만 피크의 세기는 노출시간이 길어짐에 따라 감소한다. 이에 반해 RTV 3145는 환경인자에 노출되더라도 피크의 형상, 위치, 세기는 거의 변하지 않는다. 이들 결과로 미루어 볼 때 RTV 3145는 노출시간에 큰 영향을 받지 않고 환경인자에 비교적 안정적임을 알 수 있다.

5. 결 론

유도무기의 탐색기에 적용되는 기존 접착제와 대체 접착제에 대해 환경인자의 노출시간에 따른 기계적 특성 및 화학적 특성을 평가하였다. 연구결과에 따르면 상온 접착공정이 적용된 Hysol 9460은 노출 전의 접착전단강도가 Type A에 비해 낮지만 환경인자에 노출되면 추가적인 경화반응이 진행되어 접착전단강도가 높아지며 노출된 환경인자의 영향으로 인해 미반응된 에폭시기에 반응이 발생하였음을 화학적 구조분석의 결과로 확인하였다. RTV 3145는 노출 전의 접착전단강도가 Type B에 비해 훨씬 높고 환경인자에 노출되더라도 접착전단강도의 저하는 크지 않았으며 피크의 형상, 위치, 세기도 거의 변화가 없음을 화학적 구조분석의 결과로 확인하였다. 따라서 대체 접착제인 Hysol 9460과 RTV 3145는 기존 접착제인 Type A와 Type B에 비해 높은 접착전단강도를 나타내며 환경인자에 큰 영향을 받지 않고 매우 안정적임을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) Adams, R. D., Comyn, J., and Wake, W. C., Structural Adhesive Joints in Engineering, 2nd ed., Chapman and Hall, New York, 1997, pp. 1-11.
- 2) Petrie, E. M., Handbook of Adhesives and Sealants, 2nd ed., McGraw-Hill Professional, New York, 2006, pp. 17-26.
- 3) Cowling, M. J., and Knox, E. M., "A Rapid Durability Test Method for Adhesives," *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 20, 2000, pp. 201-208.
- 4) Aiello, M. A., Frigione, M., and Acierno, D., "Effects of Environmental Conditions on Performance of Polymeric Adhesive for Restoration of Concrete Structures," *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 14, No. 2, April 1, 2002, pp. 185-189.
- 5) Frigione, M., Aiello, M. A., and Naddeo, C., "Water Effects on the Bond Strength of Concrete/Concrete Adhesive Joints," *Construction and Building MATERIALS*, Vol. 20, 2006, pp. 957-970.
- 6) Ramani, K., Xu, C., and Kumar, G., "Thermoplastic Adhesive Bonding of Galvanized Steel to Polypropylene Composite and Its Durability," *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 22, 2002, pp. 187-195.
- 7) ASTM D1002-05, "Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)," *Annual Book of ASTM Standards*, 14.06, 2005.
- 8) ASTM D2651, "Standard Guide for Preparation of Metal Surfaces for Adhesive Bonding," *Annual Book of ASTM Standards*, 14.80, 1997.
- 9) Yoon, S. H., Lee, S. J., and Lee, J. K., "Effects of Combined Environmental Factors on Mechanical and Thermal Analysis Properties of Graphite/Epoxy Composites," *Transactions of The Korean Society of Mechanical Engineers*, Vol. 13, No. 5, 2002, pp. 1416-1425.
- 10) Meyer, F., Sanz, G., Eceiza, A., and Mondragon, I., "The Effect of Stoichiometry and Thermal History During Cure on Structure and Properties of Epoxy Networks," *Polymer*, Vol. 36, No. 7, 1995, pp. 1407-1414.
- 11) Frigione, M., Lettieri, M., and Mecchi, A. M., "Environmental Effects on Epoxy Adhesives Employed for Restoration of Historical Buildings," *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 18, No. 5, October 1, 2006, pp. 715-722.
- 12) Kim, J. H., Choi, K. Y., Joo, H. J., Jin, F. L., and Park, S. J., "A Study on the Water Resistance and Thermo-Mechanical Behaviors of Epoxy Adhesives," *Elastomer*, Vol. 40, No. 3, 2005, pp. 166-173.