

# Epoxy계 및 Silicon계 접착제의 난연성 부여에 관한 연구

강영구 · 김근유\*

호서대학교 안전시스템공학과 · \*호서대학교 벤처전문대학원

## I 서론

난연성 접착소재는 핵발전소, 선박, 철도차량, 항공기 등 고도의 화재 안전성 확보를 위한 구조재 및 내장재의 접착소재로서 테이프, 필름, 벌크형태로 사용되고 있으며<sup>1)</sup> 건축분야에서도 구조물에 사용되는 접착 소재들의 난연화에 대한 중요성이 부각되어 그에 따른 다양한 연구가 이루어지고 있다.

에폭시를 비롯하여 우레탄<sup>2)</sup> 등 다양한 접착제가 개발되어 단열재, 내장재, 외장재 등 각종 구조물의 접착에 실용화되어 있으나 대부분 난연성, 내열성, 내노화성 등의 결여로 고온 및 다습한 조건의 구조물과 첨단부품 가공공정에서는 매우 제한적으로 활용되고 있는 실정이다.

항공기, 미사일 등의 군용첨단 기술분야와 마이크로 전자부품, 기계가공 기술 등 첨단산업분야에 필요한 각종 첨단 재료의 개발에 따라 적합한 용도의 난연 및 고온용 접착제들이 개발되어 현재 접착용 고분자로 Polyimide를 비롯하여 Polybenzimidazole, Polyquinoxaline, Polyphenylquinoxaline<sup>3)</sup> 등이 사용되고 있으나 이들은 높은 열적 특성과 우수한 물성으로 가공 및 사용상 문제점이 있으며 고가의 제조비용으로 대형구조물의 용도로는 적합하지 않다.

국내에서도 대형화재, 폭발사고 등의 재해 및 손실을 방지하고자 각종 소재의 난연성에 대한 중요성이 부각되고 있으나 대부분이 일반적인 구조용 접착제를 사용하고 있는 실정이며 접착제의 난연화에 대한 응용제품은 마이크로 전자부품의 생산공정용, PCB 기판 등의 회로용 접착제로 전기전자 분야에 그 사용범위가 국한되어 있다.

현재 구조물의 난연화를 위해서 구조재 자체의 난연화와 함께 시공에 사용되는 접착제의 난연화 필요성에 따라 인계 화합물, 금속산화물, 할로젠화합물이 충전된 각종 고분자 난연 접착소재에 대한 연구가 지속되고 있으며<sup>4)</sup> 이에 본 연구에서는 구조물에 가장 일반적으로 사용되는 Epoxy계 접착제와 Silicon계 접착제에 무기계 충전제를 이용한 난연성 부여 방법에 대해 연구하였다.

## II 이론적 배경

### 1. Adhesion

두 가지의 동종 또는 이종 고체물질 접합 시 서로 상호 작용하는 용융상 혹은 젤상

의 물질을 도입시켜 이들을 결합시키는 것을 접착이라고 하며, 이러한 접착기능성을 나타내는 물질을 접착제라고 한다.

접착현상이 발생하여 시간의 경과 후에도 접착력이 유지되기 위해서는 접착제와 피착제의 계면에 작용하는 고유의 힘이 필요하며 Mechanical interlocking, Diffusion theory, Electrostatic theory, Adsorption theory, Chemical bonding, Weak boundary layer 등이 Adhesive Mechanism으로 분류된다.<sup>5)</sup>

## 2. Epoxy resin

Epoxy resins은 기계적 강도가 크고 다양한 물질의 접착이 가능하며, 주체와 경화제의 혼합 비율에 따라 특성을 용이하게 바꿀 수 있어 건축, 자동차산업, 일반산업용으로 광범위하게 사용되고 있다. Epoxy계 접착제의 사용은 일반적으로 간단한 유기 또는 무기계 충전제의 첨가(Table 1.), 용도에 따른 다양한 Epoxy resin의 선택, 경화제와 반응 메카니즘의 선택으로 할 수 있다.

대부분의 Epoxy resin의 합성 방법에는 Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)가 Base resin으로 사용된다<sup>6)</sup>(Fig. 1). 대부분의 접착제에 사용되는 DGEBA type의 Epoxy resin은 Bisphenol A와 Epichlorohydrin의 반응을 통해 만들어진다.<sup>7)</sup>

Table 1. Class of Fillers/Additions and effect

Properties	Fillers and Additions
Mechanical strength	Asbestos, Glass fiber, Aluminum, Silicon,
Improvement of elasticity	Carbon fiber, Boron fiber
Lowering of specific gravity	Pumice stone
Lowering of the coefficient of thermal expansion	Aluminium oxide, Silica, Quartz powder
Improvement of thermal resistance	Asbestos, Mica, Glass, Silica
Improvement of thermal conductivity	Metal powder, Aluminium oxide, Quartz powder
Improvement of electric conductivity	Copper powder, Silver powder, Graphite
Improvement of Dielectric Strength and Arc resistant	Mica, Silica, Aluminium hydroxide
flame retardant	Antimony oxide
Improvement of adhesive property	Sealing, Coupling agent

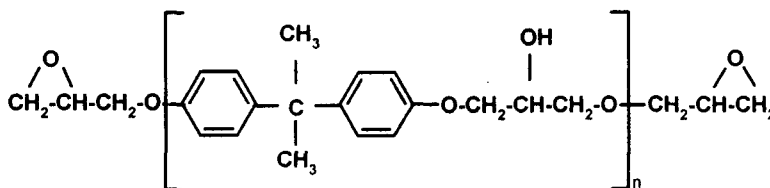


Fig. 1. Structural formula of DGEBA (Diglycidyl ether of bisphenol A) epoxy resin

Epoxy resin의 난연화 방법으로는 Epoxy resin을 구성하는 Bisphenol A중 Benzene ring의 H가 Br로 치환된 Bromination의 방법과 첨가형 난연제를 사용하는 방법이 있다. Epoxy를 난연화 할 경우 첨가형 난연제로는 Halogen compounds(Cl, Br, F 등)를 이용하는 방법이 사용되었으나 Halogen compounds는 연소시 HCl, HBr, HF 등의 유독가스를 유발하는 단점이 있다.<sup>8)</sup> 그 외 Polyarylene ether phosphine oxide(PEPO)와 같이 인을 함유하는 고분자를 이용하는 방법<sup>9)</sup>이 있으며 인을 함유하는 고분자는 고분자 내의 인 성분에 의해 난연성을 나타낸다.

### 3. Silicon resin

Silicon resin은 분자쇄 말단에 관능성 Silanol(SiOH)기를 갖는 고분자량의 Polydimethyl siloxane 또는 Polydimethyldiphenyl siloxane<sup>10)</sup>으로 되어 있는 접착제이다. 일반적으로 감압형 접착제로 사용되며, 축합과 중합반응의 공정을 통해 경화되는 체계를 하고 있다. Silicon 접착제는 광범위한 온도에서 접착상태를 유지하며, 낮은 표면 에너지를 가지기 때문에 Polyethylene이나 Fluorocarbon과 같은 표면에너지가 작은 플라스틱에 잘 접착된다. RTV(Room-Temperature-Vulcanizing) Silicon-rubber접착제는 탄성률과 Peel strength가 높으며, 실온경화 타입으로 습기에 의해 경화가 일어난다. Silicon 접착제는 우수한 신장 및 탄성특성과 내화학특성, 내환경특성을 나타내며 경화반응이 종결된 RVT Silicon 접착제의 경우 230℃에서 장기간, 290℃에서 단기간동안 사용 가능한 열적특성을 가지고 있다.

## III. 실험

### 1. 접착제의 제조

본 실험에 사용된 원료물질은 Epoxy접착제(933MD 이액형 접착제, 동부정밀화학)와 Silicon접착제(동양셀381, 동양실리콘)를 사용하였다. 무기 충전제로는 Magnesium hydroxide (Duhor<sup>®</sup>C041, DUSLO사)와 ATH(Aluminium trihydroxide, B-103 일본경금속)를 60℃에서 24시간 동안 진공건조 후 사용하였다.

Epoxy접착제와 Silicon접착제에 무기 충전제를 각각 함량별로 충전시키고 접착제의 경화시간을 고려하여 점도에 따라 50~150rpm으로 3분간 고점도용 Impaler를 이용하여 Mixer로 혼합하였다.(Table 2) Epoxy접착제의 경우 주제와 경화제를 1:1의 비율로 혼합 후 사용하였다.

Table 2. Ratio of compounding adhesive

Composition	Epoxy adhesive	Silicon adhesive
Magnesium hydroxide	10~50wt(%)	10~50wt(%)
ATH	10~50wt(%)	10~50wt(%)

## 2. UL94V 난연성 시험

접착제의 난연성을 평가하기 위해 UL94V 난연기준에 의거 0.5in×5in의 시편을 각각 5개씩 제작하여 상온에서 48시간 경화 후 사용하였다. 상부를 고정시킨 수직상태의 시편의 하부에서 3/4in의 불꽃을 수직에서 20°각도로 10초씩 5회 점화시켜 시편의 난연성을 평가하였다.

## 3. Tensile strength 시험

접착제의 Tensile strength를 평가하기 위하여 접착제 자체 성분으로 ASTM D638 규격의 인장 시편을 제작하여 상온에서 48시간 경화 후 Materials Testing Machine(H5K-S, Hounsfield test equipment Ltd.)를 이용하여 인장강도를 평가하였다.

# IV. 결과 및 고찰

## 1. UL94V 난연성 시험

Epoxy접착제와 Silicon접착제의 UL94V 난연성 시험 결과 두 가지 접착제 모두 충전제 함량이 20wt(%)이하에서 UL94V에 나타난 연소시간을 초과하여 완전연소 되어 UL94V등급에 해당되지 않았다. 그러나 무기 충전제의 함량이 30wt(%)이상부터 연소시간이 증가하여 V-2등급 이상의 난연성을 보였으며, Epoxy접착제는 50wt(%)에서 V-0등급의 결과값을 얻었고, Silicon접착제의 경우 30wt(%)에서 V-1등급, 40wt(%)이상에서는 모두 V-0등급의 결과값을 나타냈다. (Table 3)

## 2. Tensile strength 시험

시험결과 Epoxy접착제의 경우 무기 충전제의 함량이 증가할수록 인장강도의 감소 및 매우 낮은 신장률을 나타냈으며, Silicon접착제는 인장강도의 증가를 나타냈지만 상대적으로 신장률의 저하를 나타냈다.

무기 충전제의 경우 Epoxy/ATH의 시편이 Epoxy/Magnesium hydroxide시편보다 큰 값의 인장강도를 나타냈으며, 이는 ATH에 비해 부피가 큰 Magnesium hydroxide의 부피 충전량이 높아진 결과로 사료된다.

Table 3. Test results of UL94V

Inorganic content Composition	10wt(%)	20wt(%)	30wt(%)	40wt(%)	50wt(%)
Epoxy/ATH	Fail	Fail	V-2	V-1	V-0
Epoxy/Magnesium hydroxide	Fail	Fail	V-2	V-1	V-0
Silicon/ATH	Fail	Fail	V-1	V-0	V-0
Silicon/Magnesium hydroxide	Fail	Fail	V-1	V-0	V-0

Table 4. Tensile strength of Epoxy adhesives/ATH, Magnesium hydroxide

Inorganic content Composition	10wt(%)	20wt(%)	30wt(%)	40wt(%)	50wt(%)
Epoxy/ATH	253.43kgf/cm <sup>2</sup>	218.06kgf/cm <sup>2</sup>	184.45kgf/cm <sup>2</sup>	149.87kgf/cm <sup>2</sup>	124.11kgf/cm <sup>2</sup>
Epoxy/Magnesium hydroxide	244.88kgf/cm <sup>2</sup>	211.66kgf/cm <sup>2</sup>	165.26kgf/cm <sup>2</sup>	147.78kgf/cm <sup>2</sup>	117.04kgf/cm <sup>2</sup>

Table 5. Tensile strength and extension of Silicon adhesives/ATH, Magnesium hydroxide

Inorganic content Composition	10wt(%)	20wt(%)	30wt(%)	40wt(%)	50wt(%)
Silicon/ATH	4.23kgf/cm <sup>2</sup> (19.89cm)	4.95kgf/cm <sup>2</sup> (18.51cm)	5.31kgf/cm <sup>2</sup> (17.44cm)	6.43kgf/cm <sup>2</sup> (15.97cm)	8.57kgf/cm <sup>2</sup> (14.23cm)
Silicon/Magnesium hydroxide	5.69kgf/cm <sup>2</sup> (17.58cm)	5.99kgf/cm <sup>2</sup> (16.45cm)	7.05kgf/cm <sup>2</sup> (14.87cm)	8.21kgf/cm <sup>2</sup> (13.29cm)	9.86kgf/cm <sup>2</sup> (11.57cm)

Silicon접착제의 경우 ATH보다 Magnesium hydroxide를 충전시킨 시편의 인장강도가 더 높은 값을 나타냈고, 신장률에 있어선 ATH가 더 높은 결과를 보였다.(Table 4, 5)

#### IV. 결론

Epoxy접착제와 Silicon접착제에 ATH(Aluminium trihydroxide)와 Magnesium hydroxide의 무기 충전제를 충전하여 제조된 접착제의 UL94V난연성 시험 및 기계적 물성시험을 시행한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 제조된 접착제의 UL94V난연성 시험 결과 Epoxy접착제와 Silicon 접착제 모두 충전제 비율이 최소 30wt(%)일 때 난연등급 V-2등급 이상으로 사용할 수 있으며, 접착제 기본 물성의 차이로 Epoxy접착제 보다 Silicon접착제가 더 우수한 난연성을 나타낸 것으로 사료된다.
- 2) 제조된 접착제의 기계적 물성 시험결과 Epoxy접착제의 경우 충전제의 함량이 증가함에 따라 인장강도의 저하를 보였으며, Silicon접착제의 경우 충전제 함량의 증가함에 따라 인장강도의 증가와 신장률의 저하를 나타냈으나, 일반적인 구조용 접착제의 기계적 물성을 충족시켜 난연성 구조용 접착제로 사용이 가능하다고 사료된다.
- 3) 접착제 제조에 사용된 무기 충전제인 ATH와 Magnesium hydroxide 모두 접착제의 난연화 충전제로 활용성이 있으나 체적비 충전량이 작은 ATH가 접착제의 기계적 물성 변화가 작아 그 활용가치가 높다고 사료된다.

본 연구에서 UL94V등급 이하의 난연성을 나타내는 Epoxy접착제와 Silicon접착제에 무기 충전제를 충전하여 Formulation을 제어함으로써 UL94V등급의 난연성 향상 효과를 나타내어 단열재, 내장재, 외장재 등 각종 구조물의 접착부위에 저가형 난연성 접착 소재로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

## 참고문헌

1. A. Higgins, Adhesive bonding of aircraft structures, International journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 20, pp.367, 2000.
2. 강영구, 조명호, 난연성 Polyurethane/vermiculite 복합성형체 제조 및 특성, 2000년 한국산업안전학회, 추계학술발표회 논문집, pp.113, 2000.
3. B. S. Kim, J. E. Kroleski, Y. Zhang, D. J. Kilein and F. W. Harris, Development of a new poly(phenylquinoxaline) for adhesive and composite applications, Polymer, Vol. 40 pp.4553, 1999.
4. S. N. Ghosh and S. Maiti, Adhesive performance, flammability evaluation and biodegradation study of plant polymer blends, Eur. Polym. J. Vol. 34 pp.849, 1998.
5. E. M. Petrie, Handbook of Adhesives and Sealants, McGraw-Hill, 2000.
6. Y.J. Lee, A. Gunger, T.H. Yoon and J. E. McGrath, Journal of Adhesion, Vol. 71 pp.55, 1995.
7. C. K. Reiw and J. K. Gillham, Rubber Modified Thermoset Resins., American Chemical Society, Washington D.C. 1984.
8. A. D. La Rosa, A. Recca, J. T. Carter and P. T. McGrail, An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester systems, Polymer, Vol. 40, pp.4093, 1998.
9. A. M. Usmani, Engineered Materials Handbook, Vol. 3, ASM International, 1990.
10. Frisch, K. C., *Adhesion Principles and Practice Course*, Kent State University, 1997.