

## 고온용 접착제의 개발 현황

민 경 주 · 이 수 용

### 서 론

세계적으로 예폭시를 비롯해서 많은 종류의 접착제가 개발되어 각종 구조물의 접착부위에 사용되고 있으나, 대부분 내열성 및 내노화성이 우수하지 못하기 때문에 높은 온도 및 습기가 동반되는 구조물과 부품에는 매우 제한적으로 응용되고 있는 실정이다. 지난 20여년간 각종 첨단 재료의 개발과 함께 전투기를 비롯해서 민항 항공기, 미사일, 마이크로 전자 부품, 기계 가공 기술등 첨단 기술의 개발이 급격히 이루어져 왔음은 이미 잘 알려져 있다.<sup>1</sup> 고온용 접착제 개발도 내열 및 내노화성이 우수한 접착제가 요구 되어지는 초음속 항공기 개발에서 부터 시작되었다. 항공기 기체의 구조물로 많이 사용되고 있는 티타늄, 세라믹, 각종 필름, 복합재료 등을 구조적으로 좋은 재료로 이용하기 위하여 주어진 조건에 잘 부합될 수 있는 접착제들이 개발되었으며, 이미 몇 가지가 양산되고 있다. 일반적으로 고온용 접착제는 사용 용도별로 구분해서 개발하고 있으며, 온도 범위 및 노출 되어지는 시간 별로는 Table 1과 같이 나타내었다.

초음속 항공기가 고공에서 마하 2.5~3.0으로 날 때, 이것의 표면 온도는 260~316°C에 도달하며 이들 구조물의 접착을 위해서는 적어도 Range IV에 만족하는 접착제를 사용해야 된다. 마이크로 전자 부품의 생산 공정에서는 400°C까지 온도상승이 되기 때문에

여기에 사용되는 전자기관 및 각종재료의 접착제는 Range III으로 분류되어 사용하고 있다. 이 밖에도 미사일의 표면 구조물에 사용되는 각종 접착제는 540°C에서 적어도 일 분 정도는 견딜 수 있어야 하기 때문에 Range I으로 구분된다. Table 1에서 명시된 조건하에서 사용될 수 있는 접착제는 모두가 고분자 물질로 이루어져 있으며, 이런 고분자 재료에 요구



민 경 주

- 1979 인하대 고분자공학과 (공학사)
- 1986 미국 Univ. of Akron (이학박사)
- 1989 미국 Thiokol Corporation Aerospace Group, 선임연구원
- 1990 국방과학연구소, 선임연구원
- 1991~ 현재 한국항공우주연구소, 우주추진기관연구실, 선임연구원



이 수 용

- 1983 서강대학교 화학공학과 (공학사)
- 1986 서강대학교 대학원 화학공학 (공학석사)
- 1986~ 로오롱 유화(주)
- 1991~ 현재 한국항공우주연구소, 우주추진기관연구실, 선임연구원

### High-Temperature Adhesives : A Status Report

한국항공우주연구소, 우주추진기관연구실(Kyung Ju Min and Soo Yong Lee, Korea Aerospace Research Institute, Space Propulsion System Dept., P. O. Box 15, Daeduck Science Town, 305-606, Korea)

**Table 1.** 고온용 접착제의 분류

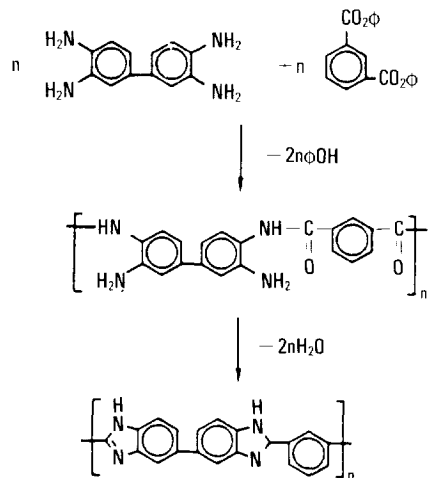
Range	Use Temperature, C	Use Time
I	538~816	2~10 min
II	482~538	1 hr
III	371~427	24~200 hr
IV	260~371	200~1,000 hr
V	204~232	30,000 hr
	121~176	1~5 years

되어지는 조건들은 열적 안정성, 높은 연화 온도점 ( $T_g$ ), 높은 용융온도( $T_m$ ) 및 높은 유리전이온도 ( $T_g$ ), 높은 분해 온도( $T_d$ ), 그리고 내산화성 등이다. 이러한 접착제의 개발을 위해서 이미 1950년 후반부터 연구가 시도되었는데, 그 당시에는 에폭시 및 페놀류의 접착제가 고온용으로 개발되었지만, 이것들은 대부분 Range V에 속한 것들이다. 1960년대에는 미국 정부의 후원하에 본격적인 개발이 시작되었으나 고온용 접착제의 공정성이 문제점으로 등장되어 큰 진전을 볼 수가 없었다. 그러나 1980년에 들어오면서, 분자 사슬에 방향족(Aromatic) 및 헤테로 방향족 고리(Hetero Aromatic Ring)가 치환되어 있는 고분자 재료들이 개발되어 현수준까지 오게 되었다. 이들 고분자 재료들은 폴리 이미드(Polyimide : PI), 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole : PBI), 폴리페닐퀴녹스알린(Polyphenylquinoxaline : PPQ), 폴리퀴녹스알린(Polyquinoxaline : PQ)류 등이다. 이들 재료중에서 PBI는 Range I에 해당되며, PQ, PI, PPQ는 Range II에 속하는 재료들이다. 한편 acetylene-terminated PPQ는 Range III의 조건에서 접착력이 우수한 것으로 판명되었다. 고온용 접착제중 높은 열적 성질 및 우수한 물성으로 팔미암아 용매에 잘 녹지 않는 것도 있으며, 가공 및 공정이 문제점으로 대두되었기 때문에 이들 접착제를 필름 상태로 만들어서 직접 접착 부위에 응용할 수 있도록 상품화가 이루어졌다. 이들 고온용 접착제의 개발은 주로 미국 NASA의 주도하에 이루어져 이미 양산되고 있으며, 우리나라에서는 아직 양산단계는 아니지만 관련된 연구소에서 개발 시도하고 있는 중이다.

본고에서는 최근까지 외국에서 개발되어진 고온용 접착제들을 소개하고 시험을 통해서 얻어진 특성 및 물성등을 비교해서 고찰하고자 한다. 여기에 수록되는 데이터들은 서로 다른 실험실에서 얻어진 결과이기 때문에 직접적인 성능 비교는 큰 의미를 갖지 못한다. 즉, 시편의 표면 처리법을 비롯해서 시험 방법 및 조건, 접착물의 종류등에 접착 성능이 크게 좌우되며, 접착제 자체의 순도등이 주요한 요인으로 영향을 미치기 때문이다.

### 폴리벤즈이미다졸 (Polybenzimidazole : PBI)

PBI는 1961년에 고온용 접착제로써 개발되었으며 이는 분자 사슬에 방향족으로 모두 치환된 첫번째의 이종원자 고리를 갖는 고분자(Heterocyclic Polymers) 재료이다.<sup>3</sup> 3,3',4,4'-tetraaminobiphenyl (TAB)와 diphenyl isophthalate의 축합반응으로 합성되어지며, 이것의 분자량이 커지면 용융점이 높아지면서 불용성이 되기 때문에 프리폴리머 형태로 생산되어진다. 합성과정은 두 단계로 나누어지며, 아래와 같다.



PBI는 538°C 이상에서 사용할 수 있는 고온용 접착제이며, Imidite 850라는 상품명으로 미국 Narmco Materials Inc.에서 생산하고 있다. 가공 및 공정에 직접 응용하기 위해서는 분자량이 낮은(n=2-3) 형태로 극성 용매, 예를 들면 N,N-dimethylformamide(DMF), pyridine, dimethyl sulfoxide(DMSO), formic acid, 진한 황산, N-methyl pyrrolidone에 녹여서 사용한다. 고온에서 전단응력 및 물리적 성질을 향상시키기 위해서는 고압(200 psi), 고온(399°C) 조건에서 후경화(Post Cure)가 요구되어 진다. 실제 사용온도의 범위는 최종 후경화 온도에 좌우되기 때문에 후경화 온도가 주요시된다. PBI의 접착력을 시험 온도에 따라 분류하면 Table 2와 같다.

또한 상온에서의 내피로성(10<sup>6</sup> cycles 하에서)이 1,500 psi에 비해 저온(-196°C)에서는 2,200 psi이기 때문에 저온 물성도 뛰어난 것으로 알려져 있다.

PBI류에 속하는 접착제로써 이미다졸 수소원자를 페닐기 혹은 아릴렌기로 치환한 것이 개발되었는데,<sup>4</sup> 이는 고온에서 보다 우수한 내산화성을 갖는 장점이 있는 반면에 유리전이온도(T<sub>g</sub>)가 낮아지며, 따라서 내열성이 떨어진다는 단점도 있다. 아래와 같이 BPI 구조에 에테르 결합을 시도함으로써 용융성을 향상시켰으며, 720°C에서 20.1%의 무게 감량을 보여줄 정도로 내열성을 증가시킬 수 있었다.<sup>5</sup>

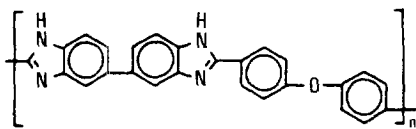
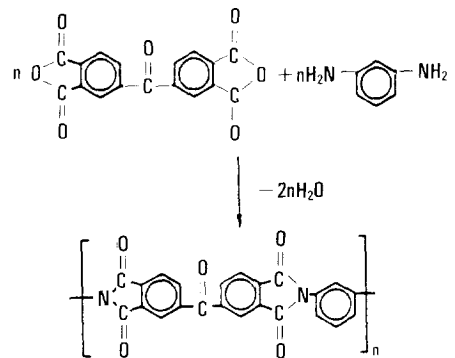


Table 2. 시간-온도에 따른 PBI 접착력

Use Temp(°C)	Use Time	Tensile-Shear(psi)
상온	-	4,000
300	100 hr	2,500
300	200 hr	1,100
538	10 min	1,100
-196	-	4,600

## 폴리이미드(Polyimide : PI)

폴리벤즈이미다졸이 개발되기 시작할 때 폴리이미드의 개발도 시도되었으며, 지금은 다양한 상품들이 개발되어 고온 접착제 시장에서 선두를 차지하고 있다. 폴리이미드의 일반적인 합성은 aromatic diamine과 aromatic tetracarboxylic acid dianhydride의 당량비 중합으로 이뤄지며 아래의 식과 같다.

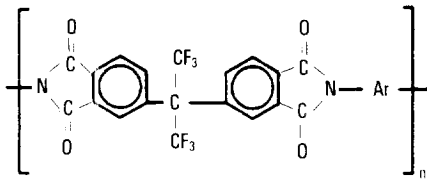


위의 화학반응에서 폴리이미드가 생성되기전에 먼저 polymeric acid가 얻어지며, 이는 N,N-dimethylformamide(DMF), dimethyl sulfoxide(DMSO), 및 N-methyl pyrrolidone 등에 용해된다. 최종적으로 얻어진 폴리이미드는 불용, 불용성으로 접착 공정시 많은 분해점이 존재하기 때문에, 공정 가공이 가능한 polymeric acid 상태가 고온 접착제로 이용된다.<sup>6</sup>

Polymeric acid를 접착표면에 코팅하여 가열하면 폴리이미드가 되어 접착력이 향상되며, 반응중에 물과 같은 부산물이 생성되기 때문에 접착면에서 기공이 존재하는 단점도 있다. 폴리이미드계의 최초 접착제는 Dupont사에서 PI-3301, PI-1101라는 상품명으로 개발되었으며, 상온에서 3,000 psi, 300°C에서 100시간 노화 후 1,900 psi과 1,000시간 후 1,400 psi 접착력을 보여주었다. 최근에는 American Cyanamide사에서 FM34B-18라는 폴리이미드를 개발했으며, 상온에서 4,050 psi, 260°C에서 750시간 노화 후 2,250 psi, 316°C에서 6분 노화시킨 후 635

psi의 접착력을 갖고 있다. FM-34를 비롯해서 FM-36계의 폴리이미드 접착제는 필름 형태로도 개발되어 시판되고 있는데, 이는 복잡한 형상의 접착면에서 유용하게 사용할 수 있는 잇점도 있다.

한편 내열성을 보다 높이기 위해서 불소(F)를 함유한 폴리이미드 접착제가 Dupont사에서 NR-150, NR-150A2, NR-150B2, NR-056X라는 상품명으로 개발되었으며, 상온에서 3,500 psi, 232°C에서 5,000시간 노화 후 2,000 psi 316°C에서 2,200 psi의 접착력이 발표되었다.<sup>7</sup> 이것의 일반적인 화학 조성식은 아래와 같다.



위의 식에서 Ar로 표시된 것은 각종의 방향족 고리를 나타내며, 유리전이온도(T<sub>g</sub>)가 Ar의 종류에 따라서 Table 3과 같다.

실제로 이들 접착제는 미세한 알루미늄 분말(-10 μm)를 30~60 phr로 충전해서 사용하고 있으며, 이는 접착제의 강인성을 증가시키는데 크게 기여하게 된다.

위에서 소개한 폴리이미드 접착제는 가교 반응시 혹은 이미드화시 휘발 물질이 생성되기 때문에 접착 공정에 애로점이 대두 되었다. 이런 문제를 해결하기 위해 축합반응 대신에 부가반응을 시도해서 가교시 부산물이 생성되지 않은 고온용 접착제 개발에 초점이 맞추어졌으며, 지금은 상품화가 이루어져 있다. 예를 들면 Hughes에서 HR-602라는 acetylene-terminated 폴리이미드(ATI) 접착제를 개발하였다.<sup>8</sup> 이것의 화학반응 메커니즘은 일반 폴리이미드

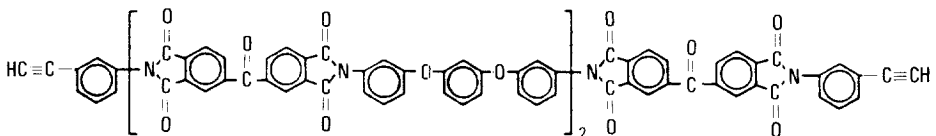
Table 3. 방향족 구조에 따른 PI의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)

Ar	T <sub>g</sub> (°C)
	285
	283
	291
	297
	326
	336
	337
	365

와는 전혀 다르며, 열적 및 내산화적 성질은 조금 뒤떨어지나 경화반응시 휘발 물질이 생성되지 않는다는 장점도 있다. 이것의 화학 구조식은 아래와 같다.

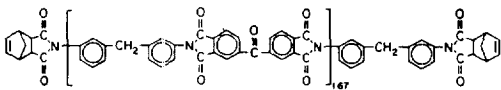
접착력은 상온에서 3200 psi, 232°C에서 1,000시간 노화 후, 1,900 psi, 260°C에서 1,000시간 노화 후 1,200 psi이다.

부가반응으로 경화되는 또 다른 폴리이미드 접착제는 NASA Langley에서 개발된 LARC-13이다. 이것은 aromatic diamine과 aromatic tetracarboxylic dianhydride와의 축합반응 초기에 과량의 nadic anhydride를 첨가시킴으로써 얻어지며, nadic-terminated 폴리이미드(NTI)라고 불리기도 한다. 이것은 고온에서 훌륭한 접착력을 보여주며, 접착 성능은 접착물체의 표면 처리법에 의해 크게 좌우된다.

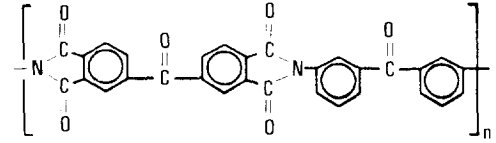


즉 chromic acid anodize(CAA) 혹은 phosphoric acid anodize(PAA)법이 가장 효과적으로 알려져 있다. 보고된 접착력은 상온에서 3,300 psi, 232°C에서 2,000시간 노화 후 1,200 psi, 316°C에서 30분 노화 후 1,370 psi, 24시간 노화 후 1330 psi, 427°C에서 30분 노화 후 920 psi, 538°C에서 6분 노화 후 810 psi 등이다.

LARC-13의 접착력을 보다 높이기 위해 다른 재료와도 혼합해서 사용하는 것이 발표되어 있다. Dow Corning의 Sylgard 184라는 고무를 15% 정도 섞어서 사용하면 강인성(Toughness)이 향상되며, 접착력도 232°C에서 500시간 노화 시킨 후 2,200 psi가 된다. 한편 Amoco의 AI 1130L 상품명 of polyamideimide를 혼합하면 접착 공정이 쉬워지며 샌드위치형 구조물의 접착에 유용하게 사용된다. LARC-13의 화학 구조식은 다음과 같으며, American Cyanamid에서 같은 종류의 NTI를 개발해서 상품화를 이루었다.



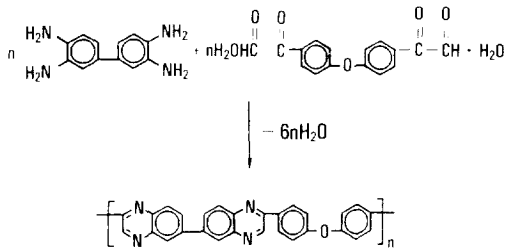
앞에서 열거한 폴리이미드 접착제는 모두가 열경화성(Thermosetting)이며, 접착 공정상 반드시 가열하여 화학반응을 유도해야만 하기 때문에 접착 구조물이 큰 경우에는 많은 어려움이 뒤따르게 된다. 이런점을 감안하여 열가소성(Thermoplastics) 폴리이미드가 NASA Langley에서 개발되었으며 화학 조성에 따라서 LARC-2와 LARC-TPI로 알려져 있다. 열가소성 접착제는 유리전이온도( $T_g$ ) 이상에서 녹여서 접착부위에 코팅시킨 후 압력을 가하면서 상온으로 환원시킴으로 그 접착 공정이 완료되기 때문에 매우 편리하게 사용된다. LARC-TPI는 232°C에서 항공기용 용매 및 습기가 강하고 내크리프성도 좋은 것으로 밝혀졌다. 접착력은 232°C에서 5,000시간 노화시킨 후 3,140 psi로써 비교적 우수한 편에 속하며 Table 1에 Range V에 속한다. 이들 접착제의 유리전이온도는 256°C이어서 열적 성질이 우수하며 화학구조식은 다음과 같다.<sup>9</sup>



폴리이미드계의 고온 접착제는 이 밖에도 Ferro에서 PMR-15, National Starch에서 LR-620, IP-600, FA-7001 등을 생산하고 있으며 보다 좋은 공정성 및 접착력을 위해 계속 연구중에 있다.

### 폴리퀴녹스알린(Polyquinoxaline : PQ)

폴리이미드와는 달리 PQ 고온용 접착제는 아직 상품화가 이뤄져 있지 않았지만, 공정성 및 접착력이 뛰어나기 때문에 차세대 접착제로써 전망이 밝은 편이다. 1964년에 최초로 발표된 후 지금까지 여러 가지의 PQ가 소개되어 있다.<sup>10</sup> 합성과정은 3,3', 4, 4'-tetraaminobiphenyl(TAB)과 4, 4'-oxybis(phenylglyoxal hydrate)의 축합반응으로 이루어지며 3가지의 이성체가 존재함이 알려져 있다.

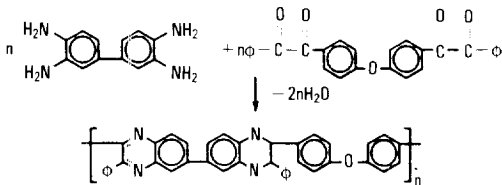


폴리이미드가 결정성이어서 용매를 구하기에 매우 어려운점이 있음에 반해 PQ는 무정형이어서 m-크레졸과 같은 용매에 잘 녹으며, 성형시 휘발성 물질이 적게 배출되기 때문에 접착 공정상 유리한 편이다. 접착력은 상온에서 3,350 psi, 316°C에서 200시간 노화 시킨 후 2,280 psi, 371°C에서 50시간 노화시킨 후 2,540 psi, 538°C에서 1,325 psi으로 고온 접착력은 폴리이미드계 보다 우수한 편이다. 그러나 폴리이미드 접착제와는 달리 공정 온도가 316°C 이상이 되어야하기 때문에 또 다른 문제점이 존재한다.

예를 들면, 성형용 압력솔이 유지할 수 있는 온도 한계를 벗어나며, 성형에 사용되는 진공 백과 같은 각종 재료들이 PQ의 공정온도 범위내에서 열분해되는 현상들이 있기 때문이다.

### 폴리페닐퀴녹스알린 (Polyphenylquinoxaline : PPQ)

PQ의 화학구조에서 열분해가 쉽게 일어나는 부분인 C-H결합을 다른것으로 대체 시키기 위한 연구가 진행되어 4,4'-oxybis(phenylglyoxal hydrate) 대신에 4,4'-oxydibenzil를 TAB와 축합반응을 시킴으로써 carbon-phenyl기를 갖는 PPQ를 개발하게 되었다.<sup>11</sup> 이것의 화학 구조식은 아래와 같다.



수소원자를 페닐기로 치환시킴으로써 용해성을 비롯해서 내산화성과 공경성이 향상되었으며, 열가소성 성격도 띠고 있어 접착 부위가 비교적 넓은 곳에도 응용이 가능하게 되었다. 접착력은 상온에서 4,470 psi, 232°C에서 8,000시간 노화 후 3,350 psi이다. 접착물의 표면 처리법에 따른 PPQ의 접착력도 연구되어 발표되었는데 232°C에서 10,000시간 노화시킨 경우에는 표면 처리한 부분에서 접착 파괴가 일어났었다. 한편 TAB와 1,3-bis(phenylglyoxalyl) benzene과의 축합반응으로 만들어진 PPQ는 316°C에서 300시간 후 2,500 psi의 접착력을 보여줌으로써 고온용 접착제로써 특별한 관심의 대상이 되고 있다. PQ인 경우와 비슷하게 아세틸렌기를 분자 사슬 끝에 치환시킨 acetylene-terminated phenylquinoxaline (ATPQ)을 개발했지만 유동성을 비롯해서 접착력 및 열산화 안정성이 PPQ보다 우수하지 못한 것으로 판명되었다. 1981년 PPQ에 페닐에틸린기를 약 10

mol % 부가시켜 가교결합을 유도함으로써 유리전이온도( $T_g$ )를 256°C에서 281°C로 증가시키는 연구도 이루어졌으며, 이것의 접착력은 PPQ와 비슷한 것으로 발표되었다.<sup>12</sup>

### 결 론

앞에서 소개한 바와 같이 많은 종류의 고분자 물질이 고온용 접착제로 개발되었지만, 가격이 비싸고 접착 공정온도가 316°C이상 요구되어 지기 때문에 매우 제한적으로 이용되어지고 있다. 접착부위를 316°C이상에서 가공하기 위해서는 이에 따르는 다른 가공 재료들도 내열성이 뛰어나야 하는 문제점도 있다. 한편 한가지 종류의 고온용 접착제가 모든 구조물의 요구 조건에 100% 만족하지 못하기 때문에 현재는 고온접착제를 필요로 하는 회사 자체 연구개발팀에서 합성해서 필요한 부분에 특수하게 사용하고 있는 실정이다. 예를들면, 전자 부품을 조립하기 위한 접착제와 미사일의 세라믹 접착용 접착제는 서로 다른 물성 및 접착 공정이 요구되며, 각각 다른 종류의 고온용 접착제가 필요하다. 현재로는 고온용 접착제의 가격 및 접착 공정면에서 불리한 위치에 있지만, 이를 극복하기 위한 연구가 계속되고 있으며, 가까운 장래에 큰 진전이 있으리라 예상된다.

### 참 고 문 헌

1. L. H. Lee, "Developments in and Limitations of Adhesive Materials for Severe Environments and a Long Service Life", in Adhesive Chemistry-Developments and Trends. Editor, L. H. Lee, p675. Plenum, NY (1984).
2. R. L. Patrick, "Treaties on Adhesion and Adhesives", vol. 2, Materials, Marcel Dekker Inc., NY, 408 (1969).
3. H. Vogel and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **50**, 511 (1961).

4. A. A. R. Sayigh, B. W. Tucker, and H. Uirich, U. S. Patent, 3,708,439 (1973).
5. R. T. Foster and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 417 (1965).
6. W. M. Edwards, U. S. Patent, 3,179,614 and 3,179,634 (1965).
7. P. S. Blatz, *Adhesives Age*, **21**, No. 9, 39 (1978).
8. H. R. Lubowitz, U. S. Patent, 3,528,950 (1970).
9. V. L. Bell, B. L. Stump, and H. Gater, *J. Polym. Sci.*, **14**(14), 2275 (1976).
10. J. K. Stille and J. R. Williams, *J. Polym. Sci.*, **B2**(2), 209 (1964).
11. W. Wrasidlo and J. M. Augl, *J. Polym. Sci.*, **B7**(4), 281 (1969).
12. P. M. Hergenrother, *Polym. Eng. & Sci.*, **21**(16), 1072 (1981).