

## 상온 경화형 실리콘 접착제의 내엔진 오일성에 관한 연구

김 범 용 · 김 종 학\* · 주 혁 종\*\* · 김 준 형\*\*\* · 박 수 진†  
한국화학연구원 화학소재연구부, \*한국화학연구원 신뢰성평가센터,  
\*\*충남대학교 고분자공학과, \*\*\*㈜화승 R & A  
(2005년 6월 28일 접수, 2005년 8월 1일 수정 및 채택)

### A Study on the Engine Oil Resistant Behaviors of Room Temperature Vulcanizing Silicone Adhesives

Fan-Long Jin, Jong-Hak Kim\*, Hyeok-Jong Joo\*\*,  
Joon-Hyung Kim\*\*\*, and Soo-Jin Park†  
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology  
P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea  
\*Reliability Assessment Center, Korea Research Institute of Chemical Technology  
P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea  
\*\*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University  
Daejeon 305-764, Korea  
\*\*\*HS R & A Co. Ltd., Kyo-dong, Yangsan 626-210, Kyoungnam, Korea  
(Received June 28, 2005, Revised & Accepted August 1, 2005)

**요 약 :** 본 논문에서는 상온 경화형 실리콘 접착제의 표면 특성, 열안정성, 접착력, 그리고 모폴로지 분석을 통하여 접착제의 내엔진 오일성 평가 및 고장분석을 시행하였다. 실험 결과, 엔진 오일의 침투는 접착제 시편의 표면에서 중앙으로 진행되었으며, 열화시간에 따라 접착제 시편 중에 오일의 함량은 점차 증가하였으며, 접착제의 Si-O-Si 결합은 점차 분해되었다. TGA 실험 결과로부터 열분해는 접착제 시편의 표면과 밑 부분에서 발생함을 알 수 있었다. 상온 경화형 실리콘 접착제의 내엔진 오일 시험 후 접착제 시편의 인장강도, 신율, 접착력 등의 물성이 모두 현저하게 감소하였으며, 이는 엔진오일의 흡수와 열화에 의해 초기 접착제 성질을 많이 상실한 것으로 판단된다. 또한, SEM 분석을 통하여 접착제 시편의 파괴모드는 열화시간이 증가함에 따라 응집 파괴에서 계면 파괴로 나타남을 확인하였다.

**ABSTRACT :** In this work, the engine oil resistant evaluation and breakdown analysis of room temperature vulcanizing silicone adhesives were performed through the surface properties, thermal stabilities, adhesive strength, and morphology measurements. As a result, the permeation of engine oil into adhesive specimens was carried out from surface to center in the specimens. And the oil content in the adhesive specimens was increased and the Si-O-Si bond of the adhesives was decomposed with increasing the aging time. The TGA results indicated that the thermal degradation was mainly occurred at under and surfaces of the specimens. The tensile strength, elongation, and adhesive strength of the adhesives were significantly decreased after the engine oil resistant tests, which could be attributed to the initial lose of adhesive properties resulting from the engine oil absorption and thermal aging. And the failure mode of the adhesive specimens was changed from cohesive failure to interfacial failure.

**Keywords :** room temperature vulcanizing, silicone, adhesives, engine oil resistance, surface properties.

† 대표저자(e-mail : psjin@kricr.re.kr)

## I. 서 론

실리콘 고무는 본질적으로 비결정성이고 온도 변화에 따른 물성의 변화가 작기 때문에 모든 종류의 고무 중에서 내열성과 내한성이 가장 우수하며, 저온에서 고온까지 우수한 전기절연성, 체적저항율, 절연 파괴강도 등 전기 특성을 나타낸다. 실리콘 고무는 폴리머의 골격에 불포화 결합을 함유하며 또한 실록산 결합의 특이성으로 일반 유기고무와 비교하여 산소, 오존, 자외선에 대부분 안전성이 우수하고 내후성이 매우 양호하다. 또한, 실리콘 고무의 내유성, 내약품성은 일반 유기고무에 대하여 비교적 우수한 내성을 나타낸다.<sup>1,3</sup>

이와 같이 액상 실리콘 고무는 기계적 특성이 비교적 약한 것 외에 고무로서 요구되는 특성이 우수하고 시공 및 가공이 용이하므로 전기·전자, 자동차, 사무용기기, 항공, 우주사업, 건축, 토목 등 분야에 광범위하게 사용되었다.<sup>4,5</sup>

실리콘 고무는 축합형과 부가형으로 분류한다. 축합형은 말단이 하이드록시기인 폴리실록산이 주원료이고 부가형은 말단기가 비닐기인 폴리실록산을 사용한다. 축합형 액상 실리콘 고무는 실온에서 경화되기 때문에 상온 경화형 (RTV, room temperature vulcanizing)이라고 부르고 있으며, 실온 가교형 액상 실리콘이라고도 한다. 축합 1성분형 액상 실리콘 고무는 튜브나 카트리지 등의 밀폐용기에 충전한 형태로 공급된다. 사용시 공기에 방치되면 수분에 의하여 가교 반응이 진행되어 고무탄성체가 얻어지며, 일반적으로 탄성접착제 및 코팅제로 사용된다.<sup>6</sup>

실온경화형 접착제에는 용제건조형, 촉매첨가형, 습기경화형, 혐기성형 등이 있다. 습기경화형 접착제는 공기중의 수분이나 피착체의 표면에 부착되어 있는 수분에 의해 중합을 개시하여 경화하는 일액의 무용제형이다. 경화 후에는 온도에 따른 고무 물성변화가 적고 -50 ~ 200 °C 의 넓은 온도 범위에서 고무탄성 등을 유지하며, 내후성과 내구성, 전기적 특성 등 실리콘 고무의 우수한 특징도 보유하고 있다.

상품명인 LOCTITE 5900인 제품은 non-slumping,

비부식성, 낮은 냄새, 낮은 휘발성, 단일 조성으로서 옥심 실리콘 고무 타입의 상온 경화형 실리콘 접착제·실란트이다. 이 접착제·실란트는 23 °C 온도와 50% 습도의 공기 중에 방치하면 수분에 의하여 5분내에 가교 반응이 진행되며, 경화된 시편은 우수한 내엔진 오일성을 나타낸다.

본 연구에서는 상온 경화형 실리콘 접착제를 사용하여 FT-IR 분석을 통하여 접착제 시편의 표면 특성을 고찰하였다. 접착제의 내엔진 오일성을 평가하기 위하여 열화시간이 접착제 시편의 열안정성과 접착강도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 열화시간에 따른 파단면의 모폴로지를 관찰하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

상온 경화형 실리콘 접착제는 상업적으로 시판되는 LOCTITE 5900 (Oxime silicone rubber type)을 사용하였으며, 피착체는 스틸 (SL, 재질 ground oneside, 1/2 hard, 크기 1.6×25×102 mm<sup>3</sup>)과 알루미늄 (AL, 재질 2024 T3 Bare, 크기 1.6×25×102 mm<sup>3</sup>)을 사용하였다. 엔진오일은 현대모비스 품번 3000 API SJ/GF-II SAE 10W30을 사용하였다.

### 2. 시편제조

인장시편은 두께 2 mm의 접착제 시트를 제조하여 JIS K 6301의 3항에 따라 아령 3호에 해당하는 시편을 제조하였다.<sup>7</sup> 인장전단 강도에 사용된 시편은 ASTM D1002에 의거하여 Figure 1과 같은 모양과 치수로 제조하였다. 인장전단접착 시편은 연마지 220번으로 연마하였으며, 아세톤으로 세척한 후

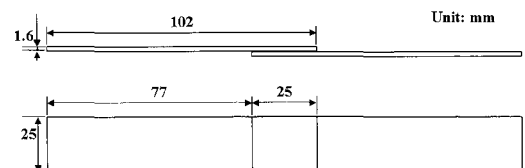


Figure 1. Typical geometry of specimens used in lap shear tests.

건조하여 제조하였다.<sup>8</sup>

### 3. FT-IR 분석 및 TGA 열분석

접착제의 시편을 150 °C 엔진오일에 침지한 후 ATR NICOLET MAGNA 550 NIR-PLAN을 이용하여 접착제의 구조 변화를 관찰하였다.

시편의 열분해 온도, 800 °C에서의 char 함량 등의 열안정성 인자를 고찰하기 위하여 열중량 분석기 (TA INSTRUMENT TGA 2950)을 사용하여 10 °C/min의 승온 속도와 질소분위기 하에서 30~80 °C 온도 범위에서 시편의 열안정성을 고찰하였다.

### 4. 기계적 특성 및 주사전자현미경 관찰

인장강도와 인장전단강도는 만능 재료 시험기 (Universal Testing Machine, Instron Model 4482)를 사용하여 cross-head speed 50 mm/min의 조건에서 측정하였다.

인장강도 및 인장전단강도 측정 후 주사전자현미경 (JEOL JSM-6700F FE-SEM)을 이용하여 500배로 파단면의 모폴로지를 관찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 구조 분석

접착제 시편의 단면을 Figure 2에 나타내었다. 접착제의 시편을 150 °C 엔진오일에 1000시간 침지한 후 FT-IR을 이용하여 접착제, 오일의 표면, 그리고 시편의 깊이에 따른 구조 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 3 (a)에 나타내었다. 1016  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났던 Si-O-Si 피크는 접착제, 시편의 중앙, 밑 부분 순위로 감소되었으며, 오일의 표면과 시편의 표면에서는 나타나지 않았다.<sup>9,10</sup> 이는 엔진오일의 침투는 접착제 시편의 표면에서 중앙으로 진행되기 때문에 시편의 표면이 영향을 제일 많이 받았으며, 그 다음으로는 시편의 밑 부분이고, 시편의 중앙이 영향을 제일 적게 받은 것으로 판단된다. 2855, 2923  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났던 오일의 CH와  $\text{CH}_2$  피크는 접착제에서는 나타나지 않았으며, 시편의 중앙, 밑 부분, 표면 순위로 증가하였다. 이 결과로부터 엔진오일은 시편의 중앙에 제일

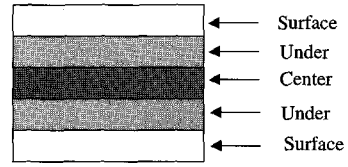


Figure 2. Profile of adhesive specimens.

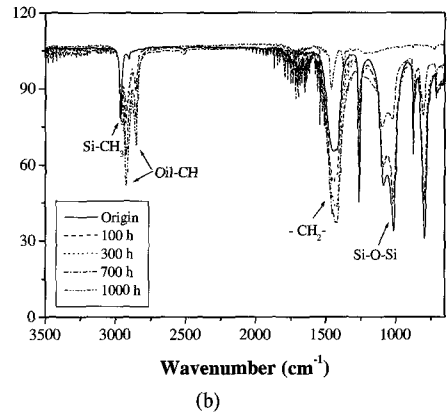
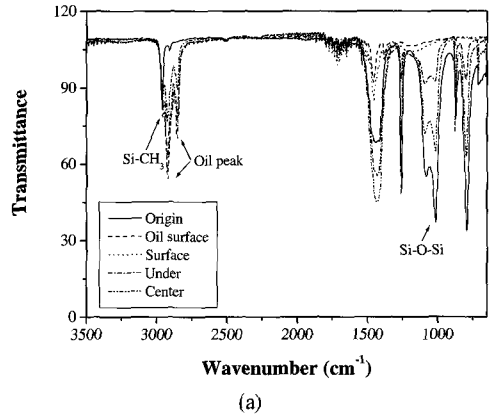


Figure 3. FT-IR spectra of adhesives: (a) after 1000 h aging, and (b) as a function of aging time.

적게 침투되어 있으며, 시편의 표면에 제일 많이 흡수되었음을 알 수 있었다. 또한, Si-CH<sub>3</sub> 피크는 2966  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났으며, 접착제, 시편의 중앙, 밑 부분, 표면, 오일의 표면 순위로 증가하였다.

Figure 3 (b)는 열화시간에 따른 접착제 시편의 IR 스펙트럼을 나타내었다. 1016  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 Si-O-Si 피크는 열화시간에 따라 처음에 크게 감소하다

가 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, 1438  $\text{cm}^{-1}$ 에서의  $\text{CH}_2$  피크는 열화시간에 따라 점차 증가하다가 1000시간에서 감소하였다. 또한 2855, 2923  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 오일의  $\text{CH}$  피크와 2966  $\text{cm}^{-1}$ 에서의  $\text{Si-CH}_3$  피크는 모두 열화시간에 따라 점차 증가하였다. 이는 엔진오일의 침투에 의해 접착제 시편 중에 오일의 함량은 열화시간에 따라 점차 증가하였으며, 접착제의  $\text{Si-O-Si}$  결합은 점차 분해되는 것으로 판단된다.

2. 열안정성

접착제 시편을 150  $^{\circ}\text{C}$  엔진오일에 1000시간 침지한 후 TGA를 이용하여 열분해온도에 따른 시편의 합계, 표면, 밑 부분, 그리고 중앙의 분해거동을 관찰하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 또한, TGA 열분석도로부터 시편의 열안정성 인자를 계산하여 Table 1에 열거하였다.<sup>11,12</sup> Table 1에서 나

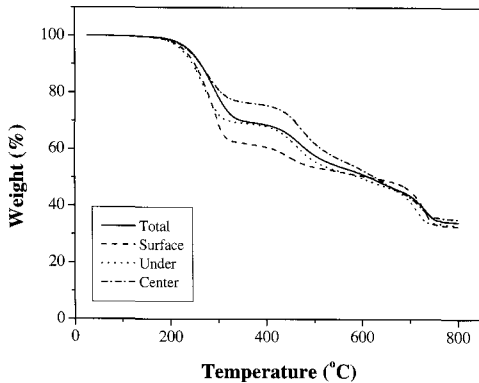
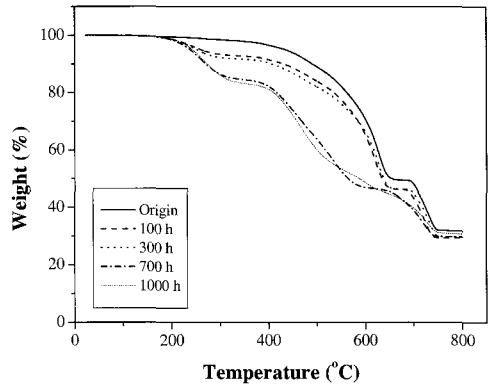


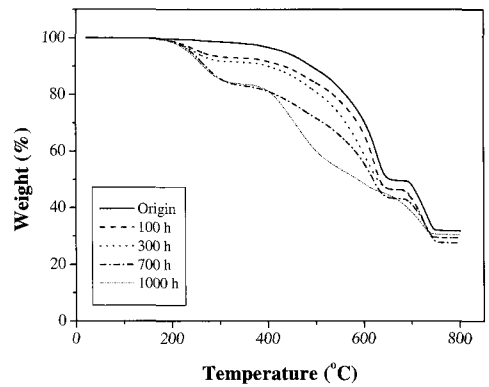
Figure 4. TGA thermograms of adhesive specimens after 1000 h aging.

Table 1. Thermal Stability Factors of Adhesive Specimens

Position	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) of characteristic weight loss						Char ratio at 800 $^{\circ}\text{C}$ (wt%)
	5%	10%	20%	30%	40%	50%	
Total	239	263	295	352	484	617	34.3
Surface	229	251	277	298	416	619	32.8
Under	224	246	275	323	470	597	33.2
Center	237	263	306	459	517	629	35.4



(a)



(b)

Figure 5. TGA thermograms of specimens according to aging time: (a) SL specimens, and (b) AL specimens.

타난 바와 같이 밑 부분의 중량감소가 제일 컸으며, 표면의 중량감소가 그 다음이고, 중앙의 중량감소는 제일 적었다. 이 결과로부터 접착제 시편의 열분해는 주요하게 시편의 표면과 밑 부분에서 발생함을 알 수 있었다.

스틸과 알루미늄 시편을 150  $^{\circ}\text{C}$  엔진오일에 침지한 후 열화시간에 따른 시편의 중량변화를 측정하여 Figure 5 (a)와 (b)에 나타내었으며, 중량감소에 따른 열분해온도를 계산하여 Table 2와 3에 정리하였다. Table 2와 3에서 알 수 있듯이 열화시간에 따라 스틸과 알루미늄 시편의 중량은 모두 감소하였다. 스틸 시편은 열화시간이 100시간일 경우 급격한 중량감소를 나타내었으며, 300시간일 경우

**Table 2. Thermal Stability Factors of Steel Specimens**

Aging time (h)	Temperature (°C) of characteristic weight loss						Char ratio at 800°C (wt%)
	5%	10%	20%	30%	40%	50%	
Origin	436	491	562	602	626	655	31.8
100	262	432	535	585	612	634	29.3
300	254	408	521	585	617	638	29.6
700	239	272	417	469	518	564	29.7
1000	244	275	411	459	500	587	30.7

**Table 3. Thermal Stability Factors of Aluminum Specimens**

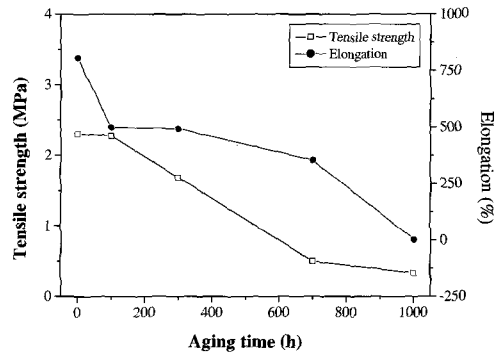
Aging time (h)	Temperature (°C) of characteristic weight loss						Char ratio at 800°C (wt%)
	5%	10%	20%	30%	40%	50%	
Origin	436	491	562	602	626	655	31.8
100	262	434	537	588	614	634	29.3
300	249	402	508	563	597	629	29.3
700	241	271	417	517	582	520	27.6
1000	236	266	410	457	501	587	30.4

100 시간과 비슷한 중량감소를 나타내었다. 또한, 열화시간이 700시간일 경우 시편은 급격한 중량감소를 나타내었으나 1000시간일 경우 시편은 700시간일 경우와 비슷한 중량감소를 나타내었다. 이는 IR 결과에서 엔진오일의 침투는 시편의 표면에서 증양으로 초기에 빨리 진행되어 접착제 성질이 많이 상실된 것으로 판단된다.

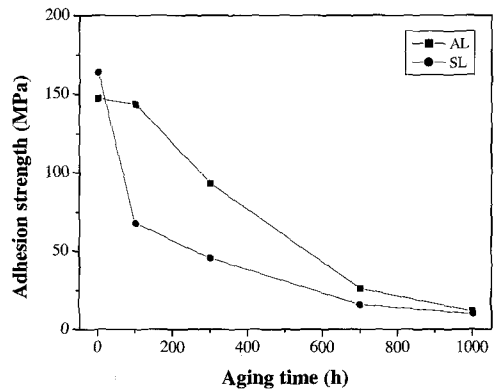
또한, Table 3의 결과에서 알 수 있듯이 알루미늄 시편은 스틸 시편과 비슷하게 열화시간에 따라 단계적으로 분해되는 거동을 나타내었다.

**3. 접착력**

접착제 시편을 150 °C 엔진오일에 침지한 후 열화시간에 따른 시편의 인장강도와 신율을 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바, 접착제의 인장강도는 100시간까지 거의 변화가 없다가 100시간 이후에는 현저하게 감소하였으며, 1000시간에서의 시편의 인장강도는 초기의 15%까지 감소하였다. 또한, 접착제의 신율은 100시간 이



**Figure 6.** Tensile strength and elongation of adhesive specimens as a function of aging time.



**Figure 7.** Adhesion strength of specimens as a function of aging time.

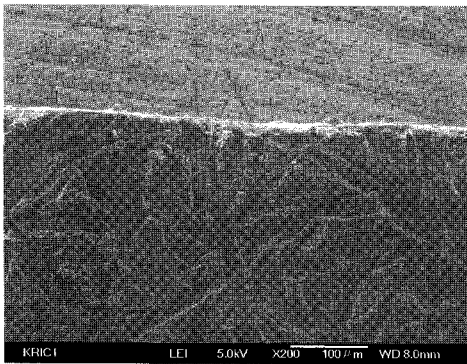
전에는 현저하게 감소하다가 100-300시간에서는 일정한 값을 나타내었으며, 300시간 이후에는 급격하게 감소하였으며, 1000시간에서는 초기의 3%까지 감소하였다. 이는 엔진오일의 침투는 초기에 빨리 진행되다가 점차 느려졌으며, 일정한 열화시간 이후에는 또다시 빨라지는 현상에 기인하는 것으로 판단된다.<sup>8</sup>

접착제 시편의 인장강도 실험과 마찬가지로 스틸과 알루미늄 시편을 150 °C 엔진 오일에 침지시킨 후 열화시간에 따른 시편의 접착력을 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 접착강도는 알루미늄 시편의 경우 100시간 이후부터 큰 변화를 보였으며, 300시간 이후 급격하게 감소하였다. 반면 스틸 시편의 접착강도는 100시간 이전에 초기의 50%이하

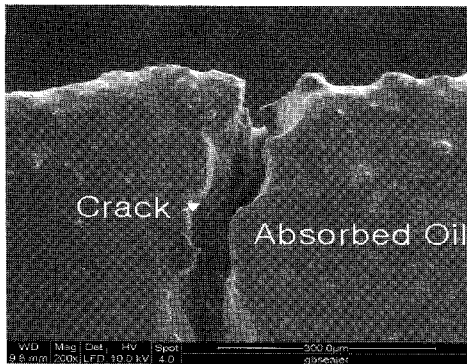
로 감소하였으며, 100시간 이후에는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 상온 경화형 실리콘 접착제는 스틸 또는 알루미늄과의 접착력이 다르기 때문에 서로 다른 내엔진 오일성을 나타내었으며, 열화시간에 따라 상이한 접착강도 변화를 나타낸 것으로 판단된다.

4. SEM 관찰

SEM을 이용하여 150 °C 엔진오일에 침지하기 전후의 시편의 모폴로지를 관찰하였으며, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8 (a)에서 시편의 표면에는 크랙이 나타나지 않았으며, 엔진오일에 침지시킨 시편의 표면에는 오일이 시편에 흡수되어 크랙이 생성되었음을 관찰할 수 있었다 [Figure 8 (b)]. 이는 엔진오일의 침투로 인하여 접착제의 Si-

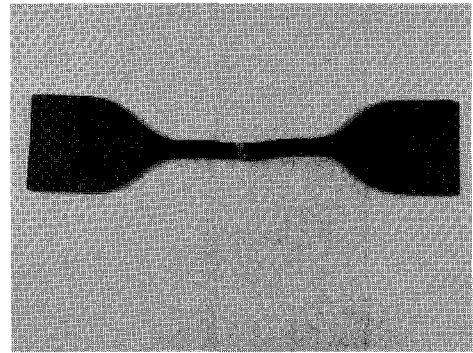


(a)

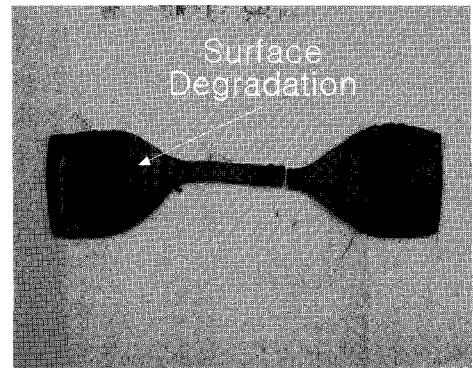


(b)

Figure 8. SEM photographs of adhesives before and after aging: (a) before aging, and (b) after aging.



(a)



(b)

Figure 9. SEM photographs of dog-bone specimens before and after aging: (a) before aging, and (b) after aging.

O-Si 결합이 분해되어 시편에 크랙이 나타난 것으로 판단된다.<sup>10</sup>

Figure 9은 150 °C 엔진오일에 침지하기 전후의 인장강도 시편의 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 엔진오일에 침지하기 전의 시편은 매끈한 표면을 보였으며, 파단면이 시편의 중앙에 나타났다. 반면에 엔진오일에 침지시킨 시편은 표면 열화를 나타냈으며, 파단면은 시편의 한쪽에서 일어났다. 이는 엔진오일의 침투로 인하여 접착제의 Si-O-Si 결합이 분해되었으며, 따라서 시편의 네트워크 구조가 파괴된 것으로 판단된다.<sup>13</sup>

Figure 10은 150 °C 엔진오일의 침지시간에 따른 인장전단강도 시편의 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 접착시편의 파괴모드는 처음

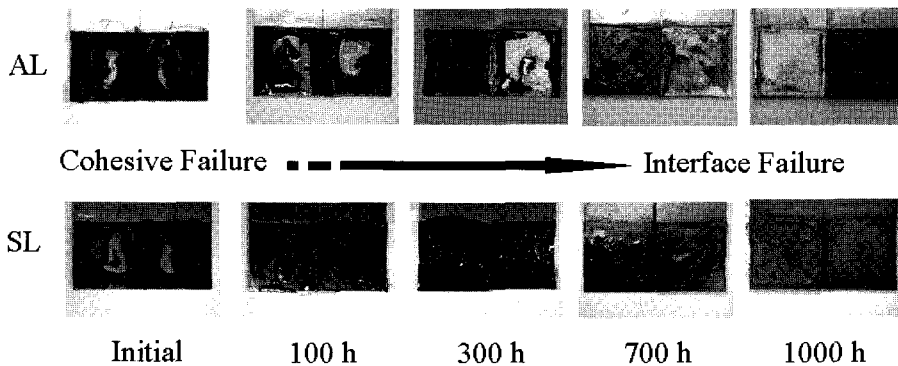


Figure 10. SEM photographs of lap shear specimens according to aging time.

에는 응집파괴로 나타났으나, 열화시간이 증가함에 따라 점차 계면 파괴로 변화하였다. 이는 엔진오일의 침투는 단계적으로 진행되었기 때문에 초기에는 접착제 성질을 완전히 상실하지 않아 주요하게 응집파괴로 나타났으며, 열화시간이 증가함에 따라 접착력에 큰 영향을 주어 시편의 계면이 파괴된 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 상온 경화형 실리콘 접착제를 사용하여 표면분석, 열안정성, 접착력, 그리고 SEM 분석을 통하여 접착제의 내엔진 오일성 평가 및 고장분석을 시행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1. 고장분석 결과 열화시간, 접착제의 깊이에 따라 접착제의 열화 정도의 차이가 나타났으며, 열화시간이 증가함에 따라 실리콘 접착제의 Si-O-Si 결합은 점차 분해되었다.

2. 상온 경화형 실리콘 접착제의 내엔진 오일 시험 후 엔진오일의 흡수와 열에 의한 열화에 의해 초기 접착제 성질을 많이 상실하여 접착제 시편의 인장강도, 신율, 접착력 등의 물성이 현저히 저하하였다.

3. 접착제의 인장강도는 열화시간이 300시간 이후 현저히 저하하였으며, 1000시간에서 초기의 15%까지 감소하였으며, 신율은 초기의 3%까지 감소하였다.

4. 접착강도는 알루미늄 시편의 경우 열화시간이 300시간 이후 급격하게 감소하였으며, 스틸 시편의 경우 100시간 이전에 50%이하로 감소하였지만 1000 시간에서는 큰 차이가 없었다.

5. 접착제 시편의 파괴모드는 열화시간이 증가함에 따라 응집파괴에서 계면 파괴로 변화하였다.

#### 참 고 문 헌

1. I. Skeist, "Handbook of Adhesives", 3rd edition, p. 522, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
2. T. Gunji, Y. Iizuka, K. Arimitsu, and Y. Abe, "Preparation and Properties of Alkoxy(methyl)silsesquioxanes as Coating Agents", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **42**, 3676 (2004).
3. S. T. Lin and S. K. Huang, "Synthesis and Impact Properties of Siloxane-DGEBA Epoxy Copolymers", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **34**, 1907 (1996).
4. Y. Leterrier, J. Andersons, Y. Pitton, and J.-A. E. Manson, "Adhesion of Silicone Oxide Layers on Poly(ethylene terephthalate). II: Effect of Coating Thickness on Adhesive and Cohesive Strengths", *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **35**, 1463 (1997).
5. Y. Qi, X. Meng, J. Yang, Z. Zeng, and Y. Chen, "Synthesis and Properties of Ultraviolet/Moisture Dual-Curable Polysiloxane Acrylates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 846 (2005).
6. M. F. Tsai, Y. D. Lee, and Y. C. Ling, "Improved Adhesion of Silicone Rubber to Polyurethane by

- Induced Surface Reconstruction", *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1669 (1998).
7. S. J. Park, F. L. Jin, J. R. Lee, and J. S. Shin, "Cationic Polymerization and Physicochemical Properties of a Biobased Epoxy Resin Initiated by Thermally Latent Catalysts", *Eur. Polym. J.*, **41**, 231 (2005).
  8. J. H. Kim, K. Y. Choi, H. J. Joo, F. L. Jin, and S. J. Park, "A Study on the Water Resistance and Thermo-mechanical Behaviors of Epoxy Adhesives", *Elastomer*, Accepted.
  9. A. K. Bhowmick, J. Konar, S. Kole, and S. Naryanan, "Surface Properties of EPDM, silicone Rubber, and Their Blend During Aging", *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 631 (1995).
  10. L. Ulren and T. Hjertberg, "Adhesion between Aluminum and Copolymers of Ethylene and Vinyltrimethoxysilane", *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1269 (1989).
  11. S. J. Park and F. L. Jin, "Thermal Stabilities and Dynamic Mechanical Properties of Sulfone-containing Epoxy Resin Cured with Anhydride", *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 515 (2004).
  12. S. J. Park, F. L. Jin, and J. R. Lee, "Effect of Biodegradable Epoxidized Castor Oil on Physicochemical and Mechanical Properties of Epoxy Resins", *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 2048 (2004).
  13. R. S. Bretzlaft and T. A. Freitag, "Adhesion and the Surface Behavior of the Silicone Elastomer RTV-142", *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 931 (1986).