

자동차 구조용 접착제를 이용한 자동차용 Pre-primed 도료의 비용접식 접합공정 적용

문제익¹ · 이용희¹ · 김현중^{1,2,†} · 노승만³ · 남준현³ · 김민수⁴ · 김준기⁴ · 김종훈⁴

¹서울대학교 산림과학부 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학 연구실, ²농업생명과학연구원,

³PPG Industries Korea, 자동차기술연구소, ⁴한국생산기술연구원 용접접합연구그룹

(2011년 8월 29일 접수, 2011년 9월 16일 수정, 2011년 9월 19일 채택)

Automotive Pre-primed Coatings with Automotive Structural Adhesive for Non-weldable Binding Process

Je-ik Moon¹, Yong-Hee Lee¹, Hyun-Joong Kim^{1,2,†}, Seung Man Noh³, Joon Hyun Nam³,
Min-Su Kim⁴, Jun-Ki Kim⁴, and Jong-Hoon Kim⁴

¹Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Program in Environmental Materials Science

²Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

³PPG Industries Inc., Cheonan 330-912, Korea

⁴Advanced Welding & Jointing R&D Group, KITECH, Incheon 406-840, Korea

(Received August 29, 2011; Revised September 16, 2011; Accepted September 19, 2011)

요약: 21세기 들어 자동차 도료산업은 엄격한 환경규제 및 생산 효율성 향상 및 더 낮은 생산비용으로 자동차용 도료를 생산하기 위하여 세정 및 전처리 과정을 삭제한 pre-primed 도장 시스템이 연구되고 있다. 이러한 pre-primed 도료 시스템의 경우, 차체 조립 전 단계에 강판이 유기 도막으로 도장되어있기 때문에 기존의 용접을 통한 조립이 힘들어 용접공정을 대체할 수 있는 새로운 비용접식 접합기술의 개발이 필요한 실정이다. 본 연구에서 비용접식 pre-primed 시스템에 적용하기 위하여 유연성과 성형성이 향상된 polyester계의 primer 1과 polyurethane계의 primer 2를 개발하였다. 개발된 도료의 물리적인 물성과 도장면의 부착력 평가 결과, primer 1이 primer 2에 비하여 연필경도, 내용제성, 유연성 및 접착제와의 부착력이 뛰어난 것을 알 수 있었으며, 용접공정을 대신한 비용접식 pre-primed 시스템의 가능성을 확인할 수 있었다.

Abstract: Currently, automotive pre-primed coatings has been developed to overcome environmental regulations and to reduce manufacturing cost in automotive industry. By these reasons, an automotive pre-primed system has been investigated to remove the wash and pre-treatment process using a roll coating application. It is required to develop non-weldable pre-primed system for automotive structural adhesives, because pre-primed sheet coated with organic compounds is hard to be assembled by welding process. Primer 1 (polyester type) and primer 2 (urethane type) were designed to satisfy flexibility and formability for non-weldable pre-primed system. According to the results of physical property test of the primers, adhesion test such as single-lap shear test and T-peel test, primer 1 (polyester type) had better physical properties such as pencil hardness, solvent resistance, flexibility and adhesion with automotive adhesive than that of primer 2 (polyurethane type). In addition, the possibility of the non-weldable pre-primed system was applicable to automotive assembly process in place of welding process.

Keywords: pre-primed coatings, flexibility, automotive coatings, automotive structural adhesive, single-lap shear test, T-peel test

[†]Corresponding author: Hyun-Joong Kim (hjokim@snu.ac.kr)

1. 서 론

21세기 들어 자동차 도료산업은 엄격한 환경규제 및 생산 효율성 향상 및 더 낮은 생산비용으로 자동차용 도료를 생산하기 위하여 노력하고 있다. 최근 들어 이러한 조건을 만족시키기 위하여 기존의 건축 및 가전 제품의 외장용으로 많이 사용되고 있는 pre-coated metal (PCM) 기술을 응용하여 자동차용 강판의 전처리 및 primer를 roll coating process를 이용하여 미리 도장하는 자동차용 pre-primed 도장 시스템이 연구되고 있다. 이러한 pre-primed 도료 시스템의 경우, 차체 조립 전 단계에 강판이 유기 도막으로 도장되기 때문에 기존의 용접을 통한 조립이 어려워 용접공정을 대체할 수 있는 새로운 비용접식 접합기술의 개발이 필요한 실정이다 [1-5].

자동차 구조용 접착제는 차체의 경량화를 목적으로 구조용 볼트-너트 조립을 대체하기 위하여 연구가 시작되었다. 21세기 들어 고유가 환경 및 이산화탄소 배출 법규 강화가 진행되고 있으며, 특히 EU는 2012년까지 자동차의 경우 120 g/km로 이산화탄소 배출을 적극적으로 규제하고 있는 추세이다. 경량화 기술은 엔진 효율 향상기술과 더불어 대표적인 연비효율 향상 기술로써 일반적으로 차량 1% 경량화는 연비 효율 1%를 향상시킬 정도로 중요한 위치에 이르고 있다. 차체 경량화 기술은 대표적으로 소재 기술, 구조설계기술, 접합기술로써 구현할 수 있으며, 특히 접합기술은 현재 기술 수준에서 볼트-너트 등과 같은 기계적인 체결로 인하여 발생하는 중량을 제거할 수 있어 소재 기술과 더불어 주목 받는 경량화 기술 중 하나이다[6,7]. 또한 경량화뿐만 아니라 비금속 및 이종재료 접합 등 난 접합조건에서 유연하게 대처 가능하고, 차체 강성 및 소음 진동 대응이 뛰어나며 기계적인 접합 혹은 용접기술과 혼용 가능하다는 장점을 지니고 있다. 접합기술을 이용한 차체 경량화 연구는 아우디, 폭스바겐 등 유럽을 중심으로 접착공정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 상위 차종에 대해서 점차 접착제의 비중을 늘려나가고 있는 추세이다. 자동차 구조용 접착제는 Henkel, Dow 양사가 독점으로 공급하고 있으며, curing condition, 접착 성능평가 요구조건이 매우 높고 수요처가 완성 차 제조업체를 중심으로 형성되어 있어 시장진입이 어려운 실정이다.

자동차 구조용 접착제의 주요 구성 성분은 접착강도를 실현하는 에폭시계 수지와 함께 자동차의 진동 및 충격을 흡수하는 목적의 rubber particle 혹은 liquid reactive rubber 등의 충격 흡수제로 이루어져 있으며 피착제의 재질, 두께, 접착층 두께, 표면처리 등의 접착 공정 조건에 따른 접착강도의 변화가 일어나기 때문에

Table 1. 자동차 구조용 접착제의 배합

No.	Item	Ingredient	Content (wt%)
1	Resin	YD-128	40
		UME-330	60
2	Hardner	dicyandiamide	7
3	Catalyst	imidazole	2

세부 조건에 다른 조성비를 달리하여 최적화를 진행해야 하는 어려움이 있다. 현재 자동차 구조용 접착제는 연구 초기 단계이기 때문에 사용 접착제를 적용한 연구가 다수 진행되고 있으며, 자체 포물레이션 설계를 통한 연구 또한 진행되고 있다. 본 연구에서는 자동차용 pre-primed 도료 시스템에 비용접식 접합공정의 가능성을 확인하기 위하여 개발한 polyester계의 primer 1과 polyurethane계의 primer 2를 선택하였다.

자동차 구조용 접착제는 에폭시계 수지를 선택하여 열경화가 가능하도록 배합하여 pre-primed 도장면과 접착제 사이의 부착강도 및 파괴 거동을 관찰함으로써 자동차용 pre-primed 도료의 비용접식 접합공정이 가능함을 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

자동차용 pre-primed 강판은 일반적으로 자동차용 강판으로 사용되고 있는 Galvanized Steel (GI)과 유연성과 성형성을 목적으로 설계된 2종의 primer를 선택하여 준비하였다. Primer 1은 polyester 계의 선형 수지로, 높은 유연성을 가지도록 1,6-hexanediol와 adipic acid의 함량을 높게 설계하였다. Primer 2는 분자량 1,000, 2,000의 polytetramethylene ether glycol (PTMG)을 혼용한 polyurethane계의 수지로 높은 유연성을 가지도록 낮은 OH value를 가지도록 합성되었다.

자동차 구조용 접착제는 액상 에폭시 수지 YD-128 (국도화학)과 유연성과 반응성이 높은 우레탄 변성 에폭시 수지 UME-330 (국도화학)을 접착제의 주 수지로 선택하였다.

경화제로는 경화의 용이성을 위하여 선형 구조를 가지고 있는 디시안디아미드(Dicyandiamide)를 사용하였다. 에폭시 수지와 경화제의 경화 조건을 조절하기 위하여 촉매제로 이미다졸(Imidazole)을 선택하여 실험을 진행하였다. 접착제의 성분 별 조성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 시편 제작

자동차용 pre-primed 강판을 제작하기 위하여 자동차용

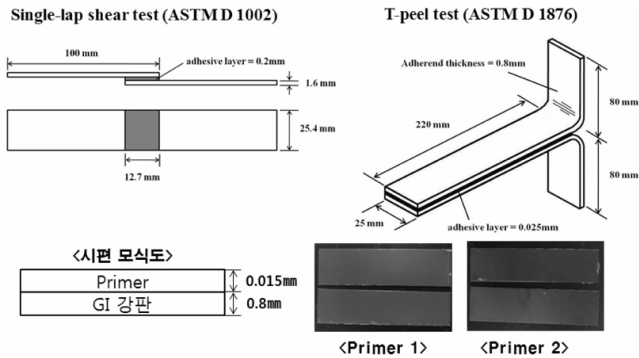


Figure 1. 자동차용 pre-primed 도료의 비용접식 접합강도 측정을 위한 Single-lap shear test와 T-peel test 규격.

으로 사용되는 두께 0.8 mm GI 강판 위에 선택된 2종의 primer 1, 2를 약 15 μm 두께로 bar-coater를 사용하여 각각 도장한 후 자동배출오븐(Automatic Ejecting Oven, TSA-10, (주)태성엔지니어링)을 통해서 300°C에서 30 s 동안 경화하여 시편을 제작하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 자동차용 pre-primed 도료의 물리적 물성평가

자동차용 pre-primed 도료로 설계된 primer 1과 2의 물리적 물성을 평가하기 위하여 자동차 도료의 평가항목으로 사용되는 연필경도시험(Pencil hardness test, ASTM D 3363), 마찰시험(MEK Rub test, ASTM D 4752), 계면 부착성능시험(Cross-cut Erichsen test, BS EN ISO 1520), 굴곡성시험(T-bending test, ISO 17132)을 진행하였다[1].

2.3.2. 자동차용 pre-primed 도료의 접착물성평가

자동차용 pre-primed 도료를 이용한 비용접식 접합공정의 가능성을 살펴보기 위하여 자동차 소재에 대한 자동차 구조용 접착제의 성능평가지표로 사용되는 ASTM D 1002-10인 Single-lap shear test와 ASTM D 1876-08인 T-peel test를 응용하였다[7]. Figure 1에 나타내었듯이, 각 규격에 맞도록 준비된 도장 강판 위에 0.2 mm 두께로 접착제를 도포하여 160°C 조건에서 20 min간 경화한 후, 만능재료시험기(AG-X, SHIMADZU Co., Japan)를 이용하여 접착강도를 측정하였다. 또한 primer 2종의 접착물성의 기준을 마련하기 위하여 도장되지 않은 GI 강판 위에 접착제를 도포하여 같은 조건의 물성시험을 진행하였다. 시험 조건은 20°C에서 Single-lap shear test는 1.3 mm/min, T-peel test는 254 mm/min 속도로 설정하였다. 접착물성평가가 끝난 뒤 접착제의 파괴거동을 관찰하기 위하여 Video microscope (PW ICS-305B, Pluswin Co., Korea)를 이용하여 도장면과 접착제의 파괴 단면을 관찰하였다.

Table 2. 자동차용 pre-primed 도료의 물리적 물성

No.	Method	Primer 1	Primer 2
1	Pencil hardness test	H	HB
2	MEK Rub test	100회	20회 ↓
3	Cross-cut Erichsen test (6 mm)	100/100	100/100
4	T-bending test	2T 4점	2T 3점

3. 결과 및 고찰

3.1. 자동차용 Pre-primed 도료의 물리적 물성평가

자동차용 pre-primed 도료로 설계된 2종의 primer에 대한 물리적 물성의 결과는 Table 2에 나타내었다. 자동차용 primer의 표면 경도는 자동차의 중도, 상도에 비하여 요구조건이 높지는 않으나 경도가 약할 경우, 외부 충격에 의한 도료의 강도에 영향을 미칠 수 있기 때문에 미쓰비시 연필경도 기준의 HB grade 이상을 충족시켜야 한다. 유연성과 성형성을 목적으로 1,6-hexanediol와 adipic acid의 함량을 높게 설계된 primer 1의 연필경도는 H, primer 2의 연필경도는 HB로 HB grade 이상을 만족시켰다.

Primer의 내용제성은 도료의 외부에서 가해지는 화학적인 충격뿐만 아니라 primer 위에 도장되는 base-coat에 포함된 용제에 의해서 primer가 파괴될 수 있기 때문에 중요한 평가지표이다. MEK rub test는 methyl ethyl ketone (MEK)을 문힌 솜으로 도장면을 문질러 도막이 파괴되기까지 버틴 횟수로 도료의 내용제성을 평가하는데 primer 1의 경우에는 100회를 만족하여 충분한 내용제성을 보여줬으나 primer 2의 경우에는 20회 미만의 횟수에서 도막이 일부 파괴되는 현상이 관찰되었다. 이는 primer 2의 낮은 가교밀도로 인하여 발생하는 것으로 차후 도장면 위에 base-coat를 도장할 시에 도막 파괴로 인한 불량률이 우려되었다[8].

자동차용 도료는 기본적으로 외부 충격이나 환경적인 요인으로 인하여 자동차 소재가 드러나는 현상을 방지하고, 그로 인하여 자동차 차체의 부식을 방지하는 목적을 지니고 있기 때문에 자동차용 도료의 물성 중에서 부착성은 중요한 인자이다. 특히 자동차용 primer는 기본적으로 차체를 이루는 강판과 base-coat사이에서 부착력을 증진시키고, 강판의 부식을 방지하는 목적으로 사용되기 때문에 뛰어난 부착성이 요구된다. Primer의 부착성을 평가하는데 사용되는 Cross-cut Erichsen test는 경화된 도막 위에 1 mm 간격으로 100개의 절단된 격자를 만든 후, 원형의 편치를 이용하여 6 mm 굴곡을 만들었을 때 파괴되지 않은 도막 격자의 수로 부착력을 평가하는 방법이다. 자동차용 pre-primed 도료로 설계된 primer 1, 2의 부착력 결과, 모두 100%를 만

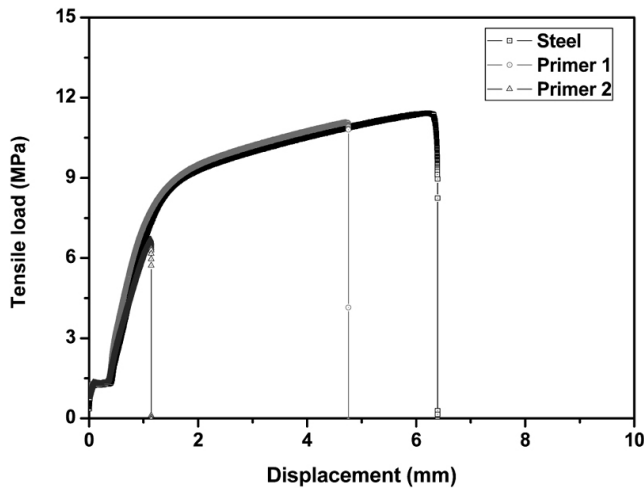


Figure 2. Single-lap shear test를 이용한 비용접식 접착강도 물성평가.

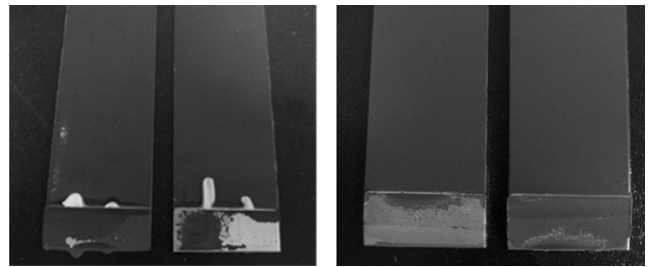
족하여 GI 강판과의 높은 부착력을 나타내었다[9].

T-bending test는 일반적으로 자동차용 도료의 유연성 및 성형성을 평가하는 척도로 사용된다. 완성차 업체의 기본적인 요구 조건은 2 mm 두께의 공간을 두고 시편을 180° 꺾었을 경우, ISO 17132 규격의 판정법의 4점(도막의 균열이 있으나 박리되지 않을 것) 이상을 만족하여야 한다. Primer 1의 경우, 2 mm 두께 조건에서 4점을 얻어 요구조건에 만족하는 성형성을 가졌으나, primer 2는 같은 조건에서 3점에 해당되는 도막의 균열이 있고 도막이 약간 벗겨지는 현상이 발견되었다. 이는 앞서 primer의 내용제성 시험결과와 마찬가지로 primer 2의 낮은 가교밀도로 인해서 자동차용 pre-primed 도료로써의 충분한 성형성을 가지지 못하는 것으로 판단된다. 물리적 물성을 측정된 결과, 부착성 측면에서는 2종의 primer 모두 만족하였으나 표면경도, 내용제성, 유연성 측면에서 polyester계의 primer 1이 더 나은 물성을 보였다[10].

3.2. 자동차용 Pre-primed 도료의 접착물성평가

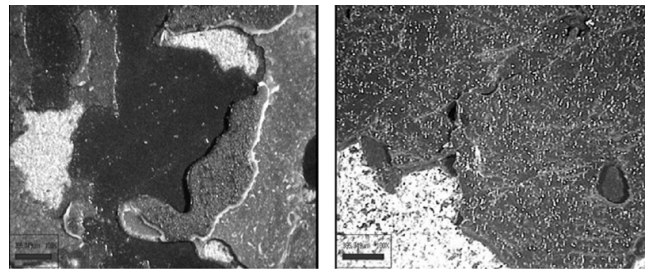
자동차 구조용 접착제를 이용한 비용접식 pre-primed 강판의 가능성을 평가하기 위하여 실제로 자동차 구조용 접착제가 사용되고 있는 완성차 수요처의 요구사항인 25 MPa (single-lap shear test), 180 N/25 mm (T-peel test)에 근접한 수준을 만족해야 한다. 그러나 이 경우, 이미 자동차 구조용 접착제를 선도하고 있는 Henkel, Dow 社의 접착제를 사용한 자동차 차체-접착제 사이의 부착력의 기준값이므로 기준치로 설정하기 다소 무리가 있다. 따라서 본 실험에서는 GI 강판과 구조용 접착제 사이의 부착력을 기준으로 pre-primed 강판의 접착물성을 상대적으로 평가하기로 하였다.

Figure 2는 GI 강판과 primer 2종의 single-lap shear



(a) Primer 1의 파괴단면 (b) Primer 2의 파괴단면

Figure 3. Single-lap shear test 후의 파괴단면 관찰



(a) Primer 1의 파괴단면 (b) Primer 2의 파괴단면

Figure 4. Video microscope를 통한 Single-lap shear test 후의 파괴단면 관찰(×100).

test의 결과이다. Primer 1의 경우, 도장면과 접착제의 접착력이 GI 강판과 접착제의 접착력에 거의 근접하는 결과를 얻었다. Primer 2는 GI 강판과 primer 1에 비하여 매우 낮은 수준의 접착력을 보여줌을 알 수 있다. 또한 접착면의 파괴단면을 살펴보다도 primer 1과 2의 차이는 명확히 구분된다. Figure 3은 single-lap shear test 후의 도장면과 접착제의 파괴단면을 관찰한 것이다. (a)의 primer 1에서는 접착제의 내부 파괴, 도장면의 내부 파괴, 그리고 도장면과 강판 사이의 계면파괴가 다양하게 일어나고 있다. 이는 도장면의 내부 응집력과 도장면-강판의 계면접착력이 뛰어나므로 인하여 발생하는 현상으로 (b)의 primer 2에서 나타난 대부분의 도장면-강판의 계면파괴 결과와 대조되는 것으로, 높은 유연성을 가지도록 OH value를 낮춰 설계하였기 때문에 강판과의 부착력 향상에 도움이 되는 수소결합이 줄어들기 때문이다. Figure 4의 Video microscope를 이용한 100배율로 파괴단면을 확대하여 살펴본 결과를 통해 그 차이는 명확하게 설명된다.

T-peel test의 경우에도 Figure 5에서 나타나듯이 primer 1이 primer 2에 비하여 월등한 접착력을 보여주고 있다. 그러나 T-peel test의 시험 결과, single-lap shear test의 결과와 다르게 GI 강판의 접착력에 비하여 primer 1의 시편의 접착력이 다소 떨어짐을 관찰할 수 있었다.

Figure 6은 T-peel test 후의 도장면과 접착제의 파괴

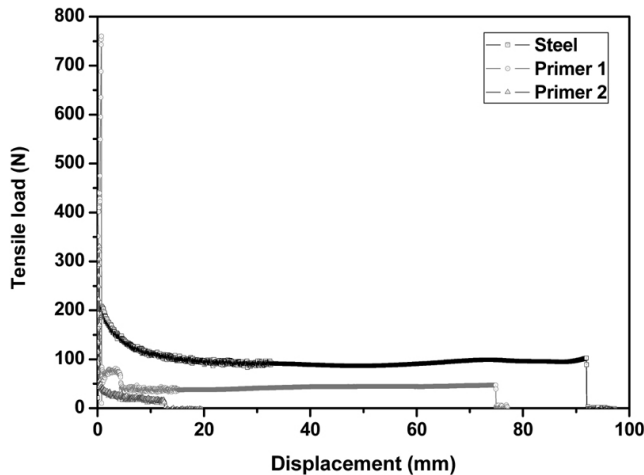
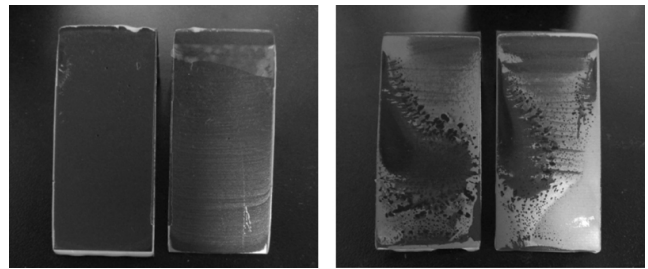


Figure 5. T-peel test를 이용한 비용접식 접착강도 물성평가.

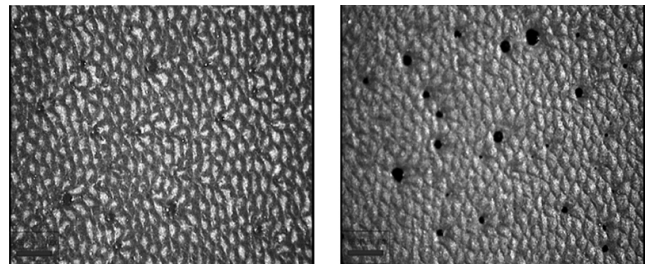
단면을 관찰한 것이다. T-peel test 후의 파괴단면을 관찰한 결과, single-lap shear test의 결과와 비슷하게 primer 1의 경우에는 도장면-강판의 부착력이 떨어져 접착제 내부에서 파괴가 진행된 것에 비하여 primer 2의 결과는 도장면-강판 사이의 계면파괴가 진행되었음을 알 수 있다. Figure 6은 Video microscope를 이용하여 100배율로 파괴단면을 확대해서 살펴본 결과이다. Primer 1의 경우, 하얀 색의 접착제가 파편을 이루듯 검은 색의 도장면에 분포되어 있음을 관찰할 수 있어, 이는 single-lap shear test 시편에 비하여 T-peel test의 접착제 도포면적이 크므로 인하여 접착제가 도장면에 충분히 wetting이 되지 않았음을 확인할 수 있었다. 반대로 primer 2의 경우에는 primer 1의 결과와 다르게 하얀 색의 접착제가 관찰되지 않고 검은색의 도장면만이 관찰되어 도장면-강판 사이의 계면파괴가 일어나서 반대편 시편의 도장면 전체가 전이되었음을 보여주고 있다.

4. 결 론

자동차용 pre-primed 도료는 자동차 차체를 조립하기 전에 유기도막이 도장되어 있어, 용접공정의 삭제를 위하여 비용접식 접합공정이 필요하다. 유연성과 성형성을 목적으로 설계된 polyester계 primer 1과 polyurethane계 primer 2를 선택하여 pre-primed 강판을 제작하였으며, 에폭시계 수지를 이용하여 기본적인 자동차 구조용 접착제를 배합하였다. 선택된 primer 1과 2의 기본적인 물리적 물성을 측정된 결과, 부착성 측면에서는 2종의 primer 모두 만족하였으나 표면경도, 내용제성, 유연성 측면에서 polyester계의 primer 1이 더 나은 물성을 보였다. 자동차용 pre-primed 도료를 이용한 비용접식 접합공정의 가능성을 살펴보기 위하여 강판, primer 1, 2의 Single-lap shear test와 T-peel test를 실시하



(a) Primer 1의 파괴단면 (b) Primer 2의 파괴단면
Figure 6. T-peel test 후의 파괴단면 관찰.



(a) Primer 1의 파괴단면 (b) Primer 2의 파괴단면
Figure 7. Video microscope를 통한 T-peel test 후의 파괴단면 관찰(×100).

였다. 실험결과, 물리적 물성이 더 뛰어났던 primer 1은 어느 정도 가능성을 보여준 것에 반하여 primer 2는 비용접식 pre-primed 도료에 부적절한 수지 타입으로 판단되었다. 본 실험의 결과, 비용접식 pre-primed 접합기술은 현재 사용되고 있는 소재-접착제 간의 접합기술을 응용함으로써 실현 가능하다는 결론을 얻을 수 있다.

사 사

본 연구는 우수제조기술센터사업(과제번호 : 10032218)의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. J. Streitberger, K. F. Dossel, Automotive Paints and Coatings, WILEY-VCH, Weinheim (2008).
2. A.-S. Jandel and B. Meuthen, Coil Coating, Vieweg & Sohn, Wiesbaden (2005).
3. K. Ueda, H. Kanai, T. Suzuki, and T. Amari, *Prog. Org. Coat.*, **43**, 233 (2001).
4. 황현득, 문제익, 이용주, 김현중, 현진호, 노승만, 강충열, 이재우, 남준현, 박종명, *접착 및 계면*, **10**, 155 (2009).
5. M. J. Husbands, C. J. S. Standen, and G. Hayward, A MANUAL OF RESINS FOR SURFACE COATINGS,

- SITA Technology, London (1987).
6. D. Williams, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **4**, 9 (1984).
 7. J. Y. Cognard, R. Creachcadec, and J. Maurice, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **31**, 715 (2011).
 8. N. Alemdar, B. Karagoz, A. T. T. Erciyas, and N. Bıcak, *Prog. Org. Coat.*, **60**, 69 (2007).
 9. R. Lu, Y. Y. Wan, T. Honda, T. Ishimura, Y. Kamiya, and T. Miyakoshi, *Prog. Org. Coat.*, **57**, 215 (2006).
 10. A. A. Prabu and M. Alagar, *Prog. Org. Coat.*, **49**, 236 (2004).
 11. H. K. Yasuda, Y.-S. Lin, and Q. S. Yu, *Prog. Org. Coat.*, **42**, 236 (2001).