Journal of Adhesion and Interface Vol.15, No.3, 2014

# 극저온 접착제의 특성 및 개발 현황

### 조동철 · 정인우<sup>†</sup>

경북대학교 응용화학과 (2014년 5월 26일 접수)

### 1. 머리말

기술이 발전함에 따라 한정된 공간에 많은 양의 에 너지를 보관하기 위한 고밀도 에너지 저장이 요구되 어 극저온에서 가스 연료를 응축, 보관 및 사용하기 위한 연구와 개발에 많은 관심이 모아지고 있다. 가스 연료의 보관을 위한 구조물의 제조에 있어서도 전통 적인 용접이나 조인트(joint)를 이용한 방식보다는 접 착제를 이용하여 접합부분을 고정시키는 방법이 고안 되고 있다. 조인트는 통상 금속 재질이며, 높은 열전 도성을 가지고 있기 때문에 냉각 효율 및 폭발 가능 성에 취약하기 때문에 극저온 접착제에 대한 연구 개 발이 하나의 대안으로 제시되고 있다.

국저온 접착제에 관한 국내 특허의 경우, 2014년 5 월 기준으로 10건 미만으로 연구가 활발하지는 않지 만 외국의 사례를 보면 큰 가능성을 가진 소재임에 틀림없다. 미항공우주국(NASA)에서 1977년과 1997년 에 발표된 보고서를 살펴보면 극저온 접착제에 대한 큰 관심을 나타내고 있는데, 조인트 시스템에 비하여 접착제 시스템이 발사체의 무게 절감, 조인트로 인한 설계 한계 극복 및 여러 가지 장점을 제시하고 있으 며, 우주선이나 로켓 이외에도 수소 자동차, 천연가스 자동차 같은 분야에도 적용이 고려되고 있다[1-4].

국저온 접착제 설계에 있어서 기존 접착제에 비해 특별히 고려해야 할 점은 극저온 환경에서의 피착제 (substrate)와 접착제 간의 열 팽창계수(thermal expansion coefficient) 차이로 인한 미소 균열, 층간 분리 등에 대한 문제이다. 이를 해결하기 위해서는 여러 가 지 평가를 통해 극저온 접착제의 물성을 정확히 파악 하여야 한다[5,6].

본 기술동향에서는 극저온 접착제의 요구 물성 (Table 1 참조)에 대한 평가 방법과 대표적인 극저온 접착제인 에폭시와 폴리우레탄의 특징과 최근 연구 동향에 대하여 살펴보고자 한다.

# 2. 극저온 접착제 평가 방법

#### 2.1. 접착강도 시험

접착제의 물성을 평가하는 기본적인 방법은 인장력 (tensile strength) 및 박리강도(peel strength)를 측정하는 것이다. 물성 평가에 사용되는 기기로써 만능시험기 (universal testing machine)를 사용하고 상온에서의 접 착하는 기준을 따르게 된다. 그러나 극저온 접착제의 접착 능력을 평가하기 위해서는 평가 환경을 극저온 으로 만들어 줄 수 있는 환경 챔버(environmental test chamber)가 요구된다.

환경 챔버의 구조는 열이 통하지 않는 절연 챔버 (insulation chamber)의 관통된 틈에 만능시험기의 지그 (jig)가 삽입되고 챔버 내에서 시편을 잡을 수 있는 형 태로 되어있다. 챔버의 온도를 낮추기 위하여 액체 저 온 매체와 연결된 가스관과 챔버 내의 온도를 골고루 분산시키기 위한 팬이 연결되어 있다. 이에 대한 그림 을 Figure 1에 간략하게 나타내었다[8].

환경 챔버 내의 온도를 낮추기 위해 많이 사용되는 저온 매체에는 액체 질소, 액체 산소 등이 있다. 액체 질소와 액체 산소는 각각 -196℃와 -118℃까지 온도를 낮출 수 있으며, 이때 측정 온도는 각각 -150℃, -170℃ 정도이다.

국저온 접착제의 접착강도 측정을 위해서 먼저 시 편을 준비해야 한다. 가장 많이 사용되는 방법에는 양 면 겹침 조인트(double lap joint), 이중 캔틸레버 조인 트(double cantilever beam joint, DCB), 단순 접착 조인 트(single lap joint) 등 세가지가 있으며, 이에 대해 Figure 2에 나타내었다[4,9,10].

양면 겹침 조인트는 ASTM D 3528에 근거한 방법 으로 인장 하중에 의한 양면 겹침 전단 접착연결부의 강도를 측정한다. 단순접착 조인트에 비하여 하중의 비대칭성 때문에 생기는 굽힘 하중을 무시할 수 있어 응력 해석에 용이한 장점을 가지고 있으나 시편을 만 들기가 조금 어려운 단점을 가지고 있다.

Table 1. 극저온 접착제의 사용 분야 및 접착제의 요구 물성[2,7]

요구분야	접착제의 요구 물성
위성 발사체	·고온 및 극저온에서 접착력 및 열 팽창률의 변화가 적어야 함 ·진동에 따른 접착 파손이 없어야 함
우주선	·탄소소재의 탱크와 열 팽창률이 비슷해야 함 ·내부( < 20 K)와 외부( > 500 K)의 온도 차이에서 접착제 내 결함이 없어야 함 ·무게대비 높은 접착력을 보일 수 있어야 함
비행기	· 극적인 온도 변화에 따른 접착력의 노화가 없어야 함 · 무게대비 높은 접착력을 보일 수 있어야 함 · 비교적 큰 부피를 필요로 하기 때문에 높은 절연성이 요구됨
수소자동차	·탱크 파열 시 수소의 누출을 막을 수 있어야 함 ·액체 수소의 온도(~ 20 K)에서 접착력이 요구됨
LNG 보관탱크	·탱크의 균열 시 LNG의 누출을 막을 수 있어야 함 ·액체 천연가스의 온도(110 K)에서 접착력 유지
천연가스 자동차	·액체 천연가스의 온도 (110 K)에서 접착력 유지 ·접착제의 무게 대비 높은 접착력이 필요함 ·접착제의 가격이 낮아야 함



Figure 1. 극저온 접착제의 기계적 물성을 측정하기 위한 만능시험장치 개요도[8].

이 중 캔틸레버 조인트는 ASTM D 3433에 근거한 방법으로 접착제로 결합된 금속 결합부의 접착 파손 강도에 대한 표준 시험 방법이다. 본 방법은 쐐기 (wedge) 시험과 유사하게 진행되고 쐐기를 초기에 삽 입한 후 두 개의 빔을 일정한 속도로 반대 방향으로 견인한다.

단순 접착 조인트는 가장 단순한 평가 방법(ASTM D 1002)으로 일정 크기의 알루미늄 시편 한쪽에 일정 양의 접착제를 도포하고 동일 형태의 알루미늄 시편 을 반대편으로 맞대어 접착시킨 후, 견인하는 방법이 다. 물성 측정 시 금속시편의 굽힘 응력에 의해 시편 이 휠 수 있는 단점을 가지고 있다.

접착 시편의 인장 시험 평가 시, 파손 모드(failure mode)는 상온 접착제와 마찬가지로 크게 4가지로 분 류할 수 있다. Figure 3에 나타낸 바와 같이 파손의



Figure 2. (a) 양면 겹침 조인트(double lab joint), (b) 이중 캔틸레버 조인트(Double Cantilever Beam joint, DCB), (c) 단순접착 조인트(single lab joint)[4,9,10].

모드는 (a) 접착제의 내부 파손(cohesion failure), (b) 피착체와 접착제의 계면(interface)에서의 파손(adhesion failure), (c) 접착제 내부 및 접착제와 피착제 간의 계 면의 파손이 함께 발생하는 경우(a+b), (d) 피착제의 파손(structural failure) 등으로 나눌 수 있다[4]. 첫 번 째의 경우 접착제 분자 간의 응집력이 피착제와의 상 호 작용력보다 상대적으로 낮은 경우 흔히 발생되며, 두 번째 경우는 여러 가지 원인에 의해 발생이 가능 하나 대표적인 것은 젖음성(wettability) 불량으로 인한 접착력 저하이다. 접착력과 응집력이 모두 우수한 경



**Figure 3.** (a) 접착제의 내부 파손(cohesion failure), (b) 피 착체와 접착제의 계면 파손(adhesion failure), (c) 내부 및 계면 혼합 파손, (d) 피착제 파손(structural failure)[4].

우, 피착제의 파손이 발생할 수 있다.

극저온 접착제를 이용하여 접착한 접착부분의 파손 원인으로, 낮은 온도에서 외력에 의한 접착층 파손 외 에 급격한 온도 변화(열 팽창계수 차이)에 따른 파손 등을 들 수 있다. 극저온에서는 실온에서 사용되는 접 착제와는 달리 급격한 온도변화에 따른 접착제의 파 손이 함께 이루어질 수 있으므로 파손 모드에 대한 분석이 중요시 된다. 이에 대한 체계적인 해석법으로 유한 요소 해석법(finite element analysis)을 들 수 있다 (Figure 4). 유한 요소 해석법은 공학 분석에 사용되는 컴퓨터 시뮬레이션 기법으로 수치적(numerical) 기법을 사용한다. 접착제를 이용한 결합은 기계적인 조인트를 이용하였을 때보다 응력 집중 현상이 크게 발생하지 않고 힘의 분배가 비교적 균일하게 나타나며, 접착 조 인트의 파손 특성의 경우에도 사용되는 접착제의 종 류, 도포량, 시험 온도 등에 따라 다양한 거동을 나타 내기 때문에 육안에 의한 판별보다는 컴퓨터를 이용 한 유한 요소 해석법이 응력의 분포에 따른 접착제의 파손 거동을 해석하는데 효과적이다[11].

#### 2.2. 열 팽창 계수 측정

머릿말에서 언급한 바와 같이 접착제와 피착제는 고유의 열 팽창 계수를 가지고 있어서, 피착제와 접착 제의 열 팽창 계수 차이가 큰 경우 접착층 파손이 발 생하며, 상황에 따라서 피착제의 파손으로까지 이루어 질 수 있다. 따라서 시료의 제작 이전에 열 팽창 계수 를 측정하는 것이 반드시 선행되어야 한다.

열 팽창을 측정할 수 있는 방법으로는 시편의 모양 에 따라 크게 3가지가 있다. 각 시편은 열에 대한 길 이 변화(*δL/L*)를 측정하는 선 팽창 계수(1차원, *α<sub>L</sub>*), 열에 대한 면적 변화(*δA/A*)를 측정하는 면 팽창 계수 (2차원, *α<sub>A</sub>*), 열에 대해 부피 변화를 측정하는 체적 팽창 계수(3차원, *β*)로 측정할 수 있으나, 식 (1)과 (2) 에 의해 모든 측정법은 근사치로 유도될 수 있다.



Figure 4. 유한 요소 분석법을 이용한 응력 분포 분석[11].



Figure 5. 열팽창계수 측정장치.

$$A = L^2, \quad V = L^3 \tag{1}$$

$$A + \delta A = (L + \delta L)^2 = L^2 + 2L\delta L + (\delta L)^2$$

$$\approx L^2 + 2L \cdot \delta L = A + 2A \frac{\delta L}{L}$$
(2)

$$V + \delta V = (L + \delta L)^3 = L^3 + 3L^2 \delta L + 3L (\delta L)^2$$

$$+ (\delta L)^2 \approx L^3 + 3L^2 \delta L = V + 3V \frac{\delta L}{L}$$
(3)

위의 식에서 V는 시편의 부피, L은 시편의 길이, δL/L는 α<sub>L</sub>δT이며, δT는 측정 시 온도 변화에 해당된 다. 식의 유도에서 (δL) 2와 (δL) 3 값은 매우 작으므 로 무시되고, 결과적으로 면 팽창 계수(α<sub>A</sub>)를 구하고 자 할 때는 선 팽창 계수(α<sub>L</sub>)에 2를 곱하고, 체적 팽 창 계수(β)를 구하고자 할 때는 3을 곱하여 사용한다. 특별한 경우가 아니면 선 팽창 계수는 열 팽창 계수 로 사용할 수 있다[12].

선 팽창 계수를 측정하는 측정 장치에 대한 모식도 를 Figure 5에 나타내었다. 선 팽창 계수는 선(rod) 모 양의 시료에 대해 히터로 온도를 일정하게 변화시키 며, 이때 늘어난 길이를 측정한다. 온도 변화의 범위 는 기기마다 다르나 대략 -180°C에서 1000°C의 넓은 범위에서 측정이 가능하다.

일반적으로 접착 시스템을 구성하는 모든 요소의

재료명	선형 열팽창 계수 ( $lpha_L$ , ×10 <sup>6</sup> /°C)	재료명	선형 열팽창 계수 ( $lpha_L$ , ×10 <sup>-6</sup> /°C)
Aluminum	25	Polyurethanes	50-60
Copper	16-17	Epoxy	45-65
Glass	8-9	Acrylics	80-100
Steel	12-13	Other adhesives	40-200

Table 2. 대표적인 피착제와 접착제의 선형열팽창계수 값[13]



**Figure 6.** 진공 박스 테스트(상), 기체 누출도 테스트 (하)[14,15].

열 팽창이 다르므로, 정밀한 제어를 위해 각 요소간의 계수 차이를 최대한 줄이는 노력과 열팽창이 고르게 일어날 수 있도록 설계하여야 한다. Table 2에 자주 사용되는 피착제 및 접착제에 대한 열 팽창 계수를 나타내었다. 일반적으로 고분자의 경우 무기물이나 금 속재료에 비해 열 팽창 계수가 크기 때문에 복합소재 및 접착제의 경우, 금속이나 세라믹과의 열 팽창 정도 를 맞추기 위해 유리 섬유가 자주 사용된다.

### 2.3. 기밀성 평가

국저온 접착제가 많이 사용이 되는 곳 중에 하나는 액화 가스의 보관 탱크 혹은 이와 관련된 조인트 부 분이다. 연료 또는 인화성 물질을 보관하고 있을 때 누출이 발생하면 폭발의 위험이 크다. 따라서 접착 강 도와 가스에 대한 기밀성이 확보가 되어야 한다. 기밀 성 평가는 진공(또는 감압) 하에서 비누 방울이 생성되 는지를 확인하는 진공 박스 시험(vacuum box test)와 시 험체를 격리 막으로 이용하여 공기 방울의 누출 정도 를 측정하는 방식이 활용되고 있다. 기밀성 평가를 위 한 측정 장치에 대해서 Figure 6에 나타내었다.

# 3. 극저온 접착제의 예

#### 3.1. 에폭시계 접착제

에폭시(Epoxy) 접착제는 극저온용으로써 가장 연구 와 개발이 활발한 접착제이다. 기본적으로 에폭사이드 (epoxide)를 가지고 있는 베이스 레진(base resin 또는 prepolymer)과 아민(amine)이나 산 무수화물(acid anhydride)을 경화제(hardener)로 사용하는 2액형 타입이 통 상적으로 사용되고 있고, 뛰어난 접착력 및 내열성, 전기 절연 특성을 가지고 있으나, 통상 저온에서의 접 착력과 유연성 측면에서는 폴리우레탄 접착제에 비해 다소 경쟁력이 떨어진다. 극저온 접착제는 도포 시 도 포 조건에 따라서 잔류 응력이 남아 있을 경우, 경화 가 진행됨에 따라 접착층이 한쪽으로 휘어질 수 있다. 이러한 현상을 완화시키기 위하여 급속 냉각을 한 후 재가열하여 경화시키는 스마트한 경화 시스템이 제안 되었으며 그 결과 경화 시간을 줄이고 접착력이 강화 되었다[8].

국저온 접착제 설계 시 사용 조건에 따라서 물성을 최적화해야 한다. 예를 들면 베이스 레진의 종류(화학 구조식, 분자량, 반응성 그룹의 종류 등), 경화제의 종 류 및 함량 등이 고려되어야 한다. 에폭시 접착제의 베이스 레진은 주로 비스페놀 A (bisphenol A) 유도체 를 사용된다. 베이스 레진의 방향족의 함량에 따라 접 착제의 경도가 증가하고 유리전이온도(glass transition temperature)가 높아지는 반면, 비중은 낮아지게 되는 특성을 나타낸다[16].

일반적으로 에폭시의 가교도의 밀도를 증가시키면 열 저항성이 증가하게 된다. 그렇지만 극저온의 환경 에서는 오히려 높은 가교도 밀도는 취성(brittleness)의



Figure 7. 에폭시 접착제와 폴리우레탄의 인장강도 결과 (상), 박리강도 시험결과(하)[23].

증가로 극저온 접착제로서의 능력을 떨어뜨리게 된다. 가교도는 경화제의 종류 및 양을 통해 조절한다. Methyl nadic anhydride의 경우 2관능기를 가져, 선형 구조가 형성되고, 디아민의 경우 최대 4관능기가 반응 하여 가교 구조가 형성된다. 저온에서는 가교 구조의 접착제보다 선형 구조의 접착제가 더 우수한 접착력 을 보여준다.

같은 디아민 계열의 경화제의 경우라도 각 아민과 의 거리에 따라 가교밀도가 달라질 수 있다. 상대적으 로 아민 간 거리가 가까운 m-xylene diamine과 상대적 으로 아민의 거리가 먼 poly (propylene oxide) diamine (D-400)으로 이루어진 접착제의 비교 시, 첫 번째의 경우 상온과 극저온에서 비슷한 접착강도를 나타내나, 두 번째의 경우 높은 온도보다는 낮은 온도에서 더 좋은 접착성능을 보여준다[17,18].

에폭시 접착제는 주로 비행체 또는 발사체에 사용 되고 있으며 고온과 극저온이 반복되는 경우가 많다. 따라서 열적 반복에 따른 접착제의 노화를 최소화하 는 노력이 매우 중요하다. 최근 에폭시 레진에 2-methyl imidazole (2MI)과 2-phenyl imidazole (2PI)을 개시제로 사용한 호모폴리머 레진과 에폭시/아민 시스 템을 비교하였을 경우 후자의 시스템이 더 높은 접착 력을 보여 주었지만 열수노화 시험(hydrothermal ageing test)에서 더 많은 손상을 입는 연구가 보고된 바



Figure 8. LNG 탱크의 개요도[14].

있다[19].

#### 3.2. 폴리우레탄계 접착제

통상적으로 많이 사용이 되는 접착제는 에폭시 접착 제이지만, 저온 접착력의 경우 폴리우레탄이 더 우수 한 물성을 보여준다는 결과가 보고된 바 있다[20-24].

Diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA)/amine 에폭시 접착제와 toluene diisocyanate (TDI)계 폴리우레탄 접착 제의 접착 강도를 상온과 -170°C에서 비교하였을 경 우 상온에서는 에폭시가 우월한 값을 보여 주었으나, 극저온에서 에폭시 접착제는 상온과 비슷하거나 더 낮은 강도를 보이는 반면, 폴리우레탄 접착제는 상온 에 비해 약 2배에 가까운 전단강도 상승을 보여주었 다(Figure 7)[23].

폴리우레탄은 기본적으로 폴리올과 디이소시아네이 트로부터 합성할 수 있으나, 그 원료의 종류가 다양하 여 폴리올이나 디이소시아네이트의 종류나 비율에 따 라서 다른 물성을 나타낸다. 지방족 폴리에스테 폴리 올의 경우 상온보다 극저온에서의 접착강도가 상승하 는 특징을 보이고 있으며, 방향족 폴리에스테 폴리올 을 이용하여 합성할 경우 상온 접착제보다 극저온 접 착강도가 줄어드는 경향을 나타낸다[25]. 통상 이소시 아네이트의 함량이 폴리올의 1당량을 넘게 되게 되면 접착강도가 증가하는 경향을 보인다[26]. 폴리올의 종 류와 상관 없이 분자량이 크면 클수록 혹은 소프트 세그먼트(soft segment)의 부분이 길면 길수록 상온에 서는 낮은 접착력을 보여 주지만 극저온에서는 높은 접착력을 보여준다[27].

극저온 폴리우레탄 접착제를 가장 활발하게 사용하고 있는 분야는 LNG 보관 탱크이다(Figure 8 참조). LNG 보관 탱크의 용기는 가스 누출을 최소화하기 위해 스테인리스 용기의 외벽을 폴리우레탄 폼 단열재 와 유리섬유/알루미늄/유리섬유의 삼층 구조의 트리플



**Figure 9.** LNG 운반선 접착에 적용되는 에어백(air bag)을 통한 시료 접착과정[24].

렉스 시트(triplex sheet)가 복합층을 이루고 있다. 이러 한 복합층은 접착제를 이용하여 결합시켜 가스 누출 의 시간을 지연시킨다.

트리플렉스 시트를 접착시키기 위해서 폴리우레탄 접착제를 균일하게 도포한 후 가열 및 가압이 가능한 장치를 이용하여 경화시킨다(Figure 9). 접착시키는 피 착제에 따라 접착층의 두께, 점도, 경화속도, 접착강도 등을 세밀하게 조절해야 한다. 저온 접착제는 폴리우 레탄 폼이 주변을 감싸고 있기 때문에 최소 상온에서 -110℃의 온도 범위에서의 파손이 일어나지 않아야 하고, 접착력이 크게 저하되지 않아야 한다[14,24].

# 4. 최근 연구 동향

최근 접착관련 소재분야 중 가장 관심의 초점이 모 아지고 있는 분야가 탄소 복합 소재이다. 탄소 소재는 매우 높은 강도와 낮은 열팽창 계수 등의 뛰어난 물 리적 물성을 가지고 있다. 비행체 및 우주선의 적용 예로서 탄소섬유 강화플라스틱(carbon fiber reinforced plastics, CFRP)을 들 수 있으며, 연료 탱크의 보강소재 로 많이 연구되고 있다. 탄소 소재를 접착제에 도입할 경우 열팽창률의 감소로 인해 접착층의 파손을 줄일 수 있으며, 접착력의 향상도 기대할 수 있다. 예를 들 면 탄소나노튜브나 그래핀을 접착제에 도입하여 함유 량이 0.05~0.5 wt% 수준에서 접착력이 증가하는 결과 가 보고된 바 있다[28].

제한적이나 극저온 접착제에 첨가물을 사용, 특정 물성을 높인 결과가 보고된 바 있다. 에폭시 접착제에 OH말단을 가진 hyperbranched 폴리에스터를 도입할 경 우 인장력이 극저온에서 최대 17.7%를 증진 시킬 수 있고, 그 외에도 메타아라미드 섬유를 이용하여 높은 젖음성을 유도하여 물성을 증진 시킨 결과가 보고된 바 있다[29]. 열적 안정성이 우수한 poly (ethersulfone) (PES)가 함유된 에폭시 접착제에서 PES의 함유량을 증가시키면 유리전이온도의 증가와 함께 상온 및 극저 온에서의 인장 강도가 증가하며, 파손 시 연신률이 낮 아지는 결과가 보고된 바 있다.

블렌딩을 통해 물성을 향상시킨 예도 보고된 바 있 다. 에폭시와 폴리우레탄을 적절히 혼합하거나 에폭시 레진의 일부를 폴리우레탄의 소프트 세그먼트로 이용 하는 하이브리드형(hybrid) 접착제이다. 보고된 유형에 는 크게 세 가지가 있는데, 첫 번째는 이소시아네이트 가 말단으로 된 폴리우레탄에 glycidol로 캡핑(capping) 하여 폴리우레탄이 포함된 곳을 베이스 레진으로 활 용한 에폭시 접착제이며, 두 번째는 에폭시와 폴리우 레탄을 적당한 비율로 섞어서 사용하는 형태, 마지막 은 에폭시와 폴리우레탄을 혼용하여 사용하여 상호 침투 고분자 망상(interpenetrating polymer network, IPN)을 만드는 형태가 있으며 이 외에도 여러 가지 연구가 활발히 진행되고 있다[17,20,27,30-33].

### 5. 맺음말

본 논문에서는 극저온 접착제의 특징과 물성 평가 방법, 최근 개발되고 있는 몇 가지 접착제의 예에 대 하여 알아보았다. 극저온 접착제는 현재 실생활에 사 용하기에는 다소 거리가 있어 보이지만 수소 및 액화 연료를 사용하는 자동차, 버스 등의 기술의 발전이 진 행됨에 따라 수요가 점차 증가할 것으로 예상된다. 접 착제의 활용은 경량화를 통한 에너지 절감, 공정 비용 절감, 자원 절약 및 생산 속도 향상 등 여러 가지 측 면에서 큰 효과를 기대할 수 있을 뿐만 아니라, 저온 저장 기술의 발전을 통한 의료, 유통 산업에서도 큰 도움을 줄 것으로 기대한다.

### 감사의 글

본 연구는 현대중공업(2013-2014)의 산학연구지원을 통하여 수행되었기에 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- D. E. Glass, "Bonding and Sealing Evaluations for Cryogenic Tanks", National Aeronautics and Space Administration Langley Research Center, Hampton (1997).
- 2. R. Heydenreich, Cryogenics, 38, 125 (1998).
- 3. C. K. Schoff, K. Udipi, and J. K. Gillham, "Structure-property Relationships in Low-temperature

Adhesives", Princeton University, Washington, D. C. (1977).

- 김천곤, "위성발사체 경량 복합재 구조 개발", 과 학기술부 (2005).
- 5. J. Schutz, Cryogenics, 38, 3 (1998).
- K. S. Whitley and T. S. Gates, "Thermal/Mechanical Response and Damage Growth in Polymeric Composites at Cryogenic Temperatures", 43rd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, Denver, CO (2002).
- C. E. Ojeda, E. J. Oakes, J. R. Hill, D. Aldi, and G.A. Forsberg, "Temperature effects on adhesive bond strengths and modulus for commonly used spacecraft stuctural adhesives", Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, Pasadena, CA (2011).
- K. H. Lee and D. G. Lee, *Compos. Struct.*, 86, 37 (2008).
- S. G. Kang, M. G. Kim and C. G. Kim, *Compos. Struct.*, **78**, 440 (2007).
- S. H. Yoon, B. C. Kim, K. H. Lee, and D. G. Lee, J. Adhes. Sci. Technol., 24, 429 (2010).
- 11. C. S. Lee, M. S. Chun, M. H. Kim, and J. M. Lee, *Compos. Struct.*, **71**, 1921 (2011).
- C. Buckley and N. McCrum, J. Mater. Sci., 8, 1123 (1973).
- J. F. Shackelford and W. Alexander, CRC Materials Science and Engineering Handbook, 3rd Ed., CRC Press, Boca Raton, FL (2001).
- Y. H. Yu, B. G. Kim, and D. G. Lee, *Compos. Struct.*, **94**, 462 (2012).
- 15. "Bonding handbook", E-248, GTT (Gaztransport & Technigaz Sas) (2012).
- F. Sawa, S. Nishijima, and T. Okada, *Cryogenics*, 35, 767 (1995).

- 17. X. Hu and P. Huang, Int. J. Adhes. Adhes., 25, 296 (2005).
- T. Ueki, S. Nishijima, and Y. Izumi, *Cryogenics*, 45, 141 (2005).
- S. G. Prolongo, G. del Rosario, and A. Ureña, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 26, 125 (2006).
- K. M. Zia, H. N. Bhatti, and I. Ahmad Bhatti, *React. Funct. Polym.*, 67, 675 (2007).
- S. R. Sandler and F. R. Berg, J. Appl. Polym. Sci., 9, 3909 (1965).
- J. P. Yang, Z. K. Chen, G. Yang, S. Y. Fu, and L. Ye, *Polymer*, 49, 3168 (2008).
- 손민영, 이재광, 홍정락, 한국복합재료학회지(복합 재료), 22, 13 (2009).
- 24. 손민영, 한국복합재료학회지(복합재료), 24, 39 (2011).
- 25. 서지호, 조일성, 김수현, 유희은, 김연희, 김상범, 한국공업화학회 추계학술대회 발표논문집 (2007).
- 조일성, 강성구, 김상범, 한국가스학회지, 12, 38 (2008).
- 27. C. C. M. Ma, H. C. Hsia, D. S. Chen, Y .S. Li, and M. S. Li, *Polym. Int.*, **35**, 361 (1994).
- T. Shimoda, J. He, and S. Aso, "Study of Cryogenic Mechanical Strength and Fracture Behavior of Adhesives for CFRP Tanks of Reusable Launch Vehicles", *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*, **66**, 55 (2006).
- J. P. Yang, G. Yang, G. Xu, and S.Y. Fu, *Compos. Sci. Technol.*, 67, 2934 (2007).
- 30. B. C. Ray, J. Appl. Polym. Sci., 102, 1943 (2006).
- S. J. Park and J. S. Jin, J. Appl. Polym. Sci., 82, 775 (2001).
- 32. R. Praveen, S. Jacob, C. Murthy, P. Balachandran, and Y. Rao, *Cryogenics*, **51**, 95 (2011).
- X. J. Shen, Y. Liu, H. M. Xiao, Q. P. Feng, Z. Z. Yu, and S. Y. Fu, *Compos. Struct.*, **72**, 1581 (2012).