Journal of the KIMST, Vol. 22, No. 2, pp. 215-223, 2019
ISSN 1598-9127(print), 2636-0640(online)
DOI http://dx.doi.org/10.9766/KIMST.2019.22.2.215

Research Paper 소재 · 나노 · 공정 부문

우주항공용 저온 경화 접착제의 고온 물성에 관한 연구

송정근[1] · 우현률[2] · 이금미[2] · 최두현[*,1]

[1] 국방과학연구소 제4기술연구본부
[2] 국도화학 CNC 소재연구개발

A Study on Adhesive Crosslinked in Low Temperature for High Temperature Aerospace Application

Jung Kun Song[1] · Hyun Ryul Woo[2] · Geum Mi Lee[2] · Doo Hyun Choi[*,1]

[1] *The 4th Research and Development Institute, Agency for Defense Development, Korea*
[2] *CNC R&D Group Kukdo, Korea*

(Received 29 November 2018 / Revised 22 January 2019 / Accepted 22 March 2019)

ABSTRACT

A high temperature adhesive development which is crosslinked in low temperature is necessary for aerospace application because of thermal expansion mismatches of various substrates. For this purpose, we have designed and fabricated several formulations with high temperature epoxy resins, crosslinkers and additives considering various working conditions and high service temperature. As a result, some formulations showed higher adhesive strengths than Hysol EA 9394/C2 which is widely used for aerospace applications. We also have studied and summarized the mechanical properties of the best development adhesive in both room and high temperatures

Key Words : High Temperature Properties(고온물성), Aerospace Adhesive(우주항공용 접착제)

1. 서 론

접합기술에 있어서 접착제 접합방법은 용접이나 기계적 체결에 비해 접합면 전체에 응력분포가 균일하여 접합강도 및 피로강도가 우수하고, 금속재료, 고분자, 세라믹 등 다양한 고체재료에 적용이 가능하다[1]. 이러한 접착제 접합방법은 항공산업과 자동차 산업 등에 폭넓게 적용되고 있으며, 제조업의 다른 분야에서도 성장가능성이 높은 기술이다[2-4].

에폭시 수지는 접착력, 기계적 특성 및 내화학성이 뛰어나고 경화 시 부산물이 생성되지 않고 수축변형이 작은 특성이 있다. 이로 인해 섬유강화복합재료의 기지상, 전기·전자부품 재료 및 구조용 접착제 등 다양한 분야에 응용되고 있다[5,6]. 구조용 접착제에 사용되는 에폭시의 경우 접합공정 및 접합부 성능 요구사양에 부합하도록 경화제 및 첨가제를 조절하는 포뮬레이션 설계가 용이한 장점이 있다.

* Corresponding author, E-mail: cooldoo2@gmail.com
Copyright ⓒ The Korea Institute of Military Science and Technology

유도탄 레이돔은 비행 중 유도탄의 공력형상을 유지하는 구조물인 동시에 탐색기의 원활한 전파송수신을 가능하게 하는 부품이라고 할 수 있다. 레이돔의 재질에 따라 레이돔과 유도탄 동체의 체결방법이 달라지는데 그 중 하나는 접착제를 적용하는 것이다. 이때 양쪽 피접착제들의 온도에 따른 열팽창율 차이가 발생하므로 접착제의 경화온도는 매우 중요하다. 기존에 우주항공용으로 상용화된 접착제들은 상온에서는 우수한 접착강도를 보이지만 고온(200 ℃ 이상)으로 갈수록 접착특성이 급격히 저하되어 해당 무기체계 적용에 한계를 나타냈다. 또는 고온에서 접착강도가 높다하더라도 대체로 100 ℃ 이상의 경화온도를 필요로 하기 때문에 실질적으로 해당 무기체계 적용에 한계를 나타냈다. 상기에 언급된 문제점들을 해결할 수 있는 대표적인 고온 구조용 접착제로 Hysol EA 9394/C2를 언급할 수 있다. 이 제품은 타제품들과 달리 상대적으로 낮은 경화온도(90 ℃)와 고온(200 ℃ 이상)에서 높은 접착전단강도(9 MPa)를 나타내어 이종 피착제를 사용해야 하는 경우 적용가능성이 매우 높다. 그러나 특정 무기체계의 경우 제품 수급 원활성과 더 높은 접착전단강도가 요구하기 때문에 Hysol EA 9394/C2 적용이 쉽지 않다. 그러므로 이런 문제들을 해결하기 위해 100 ℃ 이하에서 경화가 가능하면서도 200 ℃ 이상에서 높은 접착전단강도를 나타내는 항공우주용 저온경화 고온 구조용 접착제 연구가 선행되어야 했다. 본 연구진은 Hysol EA 9394/C2와 동일한 경화조건으로 232 ℃에서 접착전단강도가 더 높은 접착제 개발을 목표로 하였다 그 이유는 200 ℃ 이상의 온도에서 접착력을 공개한 접착제 중 Hysol EA 9394/C2의 접착력이 가장 높았기 때문이다. 본 논문에서는 이런 목표로 개발된 접착제 개발의 조성 설계와 관련 물성을 정리하고자 한다.

2. 본 론

일반적으로 고온 물성을 만족시키기 위해서는 열경화형 고분자 수지를 선택하게 된다. 그러나 경화물의 경우 취성이 크고(brittle)하고 경화 중 수축이 발생한다는 단점이 있으므로 접착제로 적용하는데 한계가 있다. 본 논문에서는 이를 보완하기 위해 고온 물성을 만족시키기 위한 특수타입의 아미노 페놀계 에폭시를 포함하면서도 동시에 다양한 저점도 및 고접착력을 구현할 수 있는 조성설계를 진행하였다.

2.1 고온접착제 주제 조성물 재료

주제에 들어가는 재료로 상온에서 액체이고 접착성이 높으며 취급이 용이한 BPA(Bisphenol A)형 에폭시와 200 ℃ 이상에서 내열성 가진 고온 에폭시들 중 상온에서 반고형이고 내화학성이 우수한 다관능성 에폭시 TDDM(Tetraglycidyl Diamino Diphenyl Methane), 수지의 흐름성을 향상시키고 고분자, 금속, 세라믹 및 다양한 복합재와의 접착력 향상을 위해 실란변성 에폭시 수지, 200 ℃에서 치수변화와 물성저하를 일으키지 않아 장기간 연속적으로 사용할 수 있는 열가소성 수지인 PES(Poly Ether Sulfone), 알콜성 수산화기의 높은 함유량으로 접착성을 높일 수 있는 페녹시 수지(10000 g/mol의 에폭시 그룹을 갖는 수지)를 주제를 구성하는 재료로 선정하였다. 필러로서 열분산을 위하여 열전도도가 높은 기능성 충전제인 알루미늄을 포함시켰는데 이는 접착제 내에서 열전도 및 발열성을 증대시킴으로써 유리전이온도, 고온 접착력의 향상을 위함이다[7]. 접착재의 도포성과 레올로지 성능을 구현하기 위해 무기충전제 중 대표적인 실리카[8]을 선정하였는데 실리카는 접착제의 점도 제어 및 수지의 경화수축, 냉각수축에 의한 뒤틀림을 완화시키고 높은 열안정성을 갖는데 도움을 준다.

2.2 고온접착제 경화제 조성물 재료

상온 및 저온(100 ℃ 이하)에서 경화가 가능하면서도 적어도 150 ℃ 이상의 유리전이온도를 구현할 수 있는 경화제로 Bis-(4-amino-cyclohexyl)methane을 선정하였으며 탈포제, 분산제, wetting제를 첨가제로 사용하였다.

2.3 고내열성 주제 조성물 포뮬레이션

고내열성 에폭시 수지 조성요소인 에폭시계수지, 무기충전제, 첨가제를 Table 1에 나타낸 함량으로 30분간 페이스트 믹서를 이용하여 혼합한다. 혼합과정에서 생긴 기포를 제거하기 위하여 혼합물을 진공 오븐에 넣고 30 ℃에서 30분간 감압시켜 탈포시킨다.

2.4 고내열성 경화제 조성물 포뮬레이션

경화제를 계산된 함량으로 계량한 뒤 mechanical stirrer로 상온 1시간 교반한다. Table 2에 나타낸 것과 같이 지환족 아민계 경화제(Bis-(4-amino-cyclohexyl) methane)양과 가소제양은 한가지 포뮬레이션으로 진행하였다.

Table 1. Formulations of high thermal resistant epoxy resins

구성			#1	#2	#3	#4	#5
Al	size	50~80	42	45	45	45	22.5
		10~30					22.5
TDDM			40	38	38	38	38
BPA			15	14			14
실란변성 에폭시			3	3	3	3	14
페녹시			-			14	3
PES			-		14		

Table 2. Formulations of a high thermal resistant crosslinker

구성성분	
지환족 아민계 경화제	16
가소제	2.1

3. 접착제 포뮬레이션에 따른 접착강도 및 내열성

3.1 접착강도

상기 언급된 포뮬레이션(1번~5번)중 접착제로서의 가능성을 확인하고 선별하고자 가장 먼저 접착강도를 측정하였다. Al 2024T3(2024-T3 bare aluminum treated with phosphoric acid anodized ASTM D3933)에 따라 접착강도 분석용 알루미늄 시편을 제작하였고, ASTM D1002를 따라 접착 전단강도(Lap shear test)를 진행하였다. 5가지의 포뮬레이션 접착제를 알루미늄 피착제에 적용하여 (주제와 경화제의 비율은 5:1이었고 경화조건은 90 ℃ 2시간임) 상온에서 접착 전단강도를 측정하였고 232 ℃ 오븐에 동일한 시편을 종류별로 넣고 1시간 열노화 시킨 후 시편을 꺼내 상온에서 바로 전단 접착강도를 측정하였다. 이는 고온 노출이 접착력에 어느 정도의 영향을 미치는지 파악하기 위함이다. 비교군으로 Hysol EA 9394/C2를 동일한 방법으로 적용하고 진행하였다. 각 포뮬레이션 접착제당 시편은 총 7개를 준비하여 측정 최대값과 최소값을 제외하여 평균처리 하였으며 측정완료 시편에서 접착제에서의 파괴모드를 확인하였다. Table 3에서는 상온 및 열노출 후 접착전단강도 측정값을 나타내었다.

5종의 포뮬레이션 접착제의 경우 상온에서는 Hysol EA 9394/C2보다 접착 전단강도가 높지 않았다. 그러나 열노화(232 ℃ 1시간)를 경험한 경우 5번 접착제가 Hysol EA 9394/C2보다 높은 접착력을 보임으로써 Hysol EA 9394/C2를 대체할 수 있는 가능성을 보였다. 1번 접착제 대비 알루미늄 필러와 에폭시 양을 조절한 2번 접착제의 경우 상온에서의 측정값이 약간 향상되었으나 고온에서는 1번 접착제보다 낮은 값을 나타냈다. 이는 알루미늄 파우더의 분산과 입자간 공급존재가 불리하게 작용하였을 것으로 판단하고 이를 보완하기 위해 5번 접착제에서는 서로 다른 크기의 알루미늄 파우더를 사용하여 알루미늄 입자간 공극을 줄이고자 하였다. 그 결과 상온에서 2번과 5번 접착제는 동등한 수준의 측정값을 나타냈으나 232 ℃ 1시간 열노출에서는 5번이 좀 더 높은 측정값을 보였다. 2번과 5번의 접착제는 경화도가 높은 화학구조이기 때문에 접착제의 인성을 개선하고자 열가소성 수지를 첨가하였다. 고온에서 접착력이 우수해야 하므로 이 3번 접착제의 경우 BPA(Bisphenol A)를 대신하여 고온안정성이 우수한 열가소성 수지인 PES(Poly Ether Sulfone)를 사용하였고 4번의 경우 우수한 접착력으로 알려진 페녹시 수지를 사용하였다. 그러나 2가지 모두 상온에서의 접착력은 우수한 편이었으나 열노화 후 접착력 증진 효과는 크지 않았다. 5종류 접착제 중 상온에서 접착전단강도가 Hysol EA 9394/C2와 가장 가까우면서도 열노화 후에도 접착전단강도 값이 Hysol EA 9394/C2보다 동등이상인 5번 접착제를 저온 경화형 고온 접착제의 잠정적인 후보로 선정하였고 추가적으로 내열특성을 측정하였다.

Table 3. The measurements for tensile lap shear strength(MPa) of various formulations with Hysol EA 9394/C2

	9394/C2	1번	2번	3번	4번	5번
상온	25.8	23.2	24.3	23.1	23.0	24.9
232 ℃ 열노화 후 상온 측정	15.2	14.5	13.5	14.2	14.3	16.1

3.2 내열성

상기 언급된 포뮬레이션으로 구성된 접착제들의 내열성능을 측정하기 위해 주제와 경화제의 비율을 5:1의 비율로 혼합하여 90 ℃, 2시간 경화시켜 경화물을 만들고 1 cm × 3 cm 판상 막대형으로 가공한다. TA사의 열분석기인 DMA(Dynamic Mechanical Analyzer)를 사용하여 접착제의 유리전이 온도(Loss 유리전이온도 / Loss Tanδ 유리전이온도)를 확인하였다. 3 ℃/min 승온속도로 25 ℃ ~ 280 ℃의 온도 범위에서 진폭 10 um, 진동수 1 Hz, 싱글 캔틀리버 클램프모드로 1차 유리전이온도를 측정한 후, 시편을 냉각시켜 재측정하여 2차 유리전이온도를 구하였다. Table 4는 이런 측정값을 정리한 표이다.

Table 4. The measurements for glass transition temperatures(℃) of various formulations with Hysol EA 9394/C2

	9394/ C2	1번	2번	3번	4번	5번
1st	139 /145	140/ 147	88 /108	89 /113	93 /116	148 /149
2nd	228/ /248	263 /271	222 /252	247 /264	218 /276	227 /266

Hysol EA 9394/C2 접착제 경화물 1차 유리전이 온도는 약 140 ℃이며, 2차 유리전이 온도는 약 228 ℃로 측정되었다. 1번 접착제 경화물의 경우 1차 유리전이 온도가 140 ℃, 2차 유리전이 온도가 263 ℃로 향상된 것을 알 수 있다. 에폭시의 함량을 줄이고 알루미늄 필러의 함량을 높인 2번 접착제 경화물의 경우, 1차 유리전이온도가 88 ℃로 현저히 떨어졌다. 이는 알루미늄 파우더 함량을 높임으로써 생기는 접착제 제조시의 분산문제와 파우더 입자간 공극에 의한 것으로 판단된다. 2번 접착제의 내열성을 향상시키기 위해 진행한 5번 접착제의 경우, 2번 접착제와 동일한 알루미늄 양을 투입했음에도 불구하고 2번 대비 유리전이 온도에서 눈에 띄는 향상을 보였다. 이는 알루미늄 파우더 사이의 공극을 줄임으로써 알루미늄 파우더를 통한 접착제 내 방열성능을 향상시켰기 때문인 것으로 추론된다. 2번 조성물에서 열경화성 수지를 열가소성 수지로 대체한 3번과 4번 접착제 경화물을 살펴보면, 유리전이 온도가 상대적으로 높은 PES(유리전이온도 225 ℃)를 사용한 3번 접착제 경화물의 경우, 2차 유리전이 온도는 247 ℃로 2번에 비해 높은 값을 얻었으며 4번 접착제인 페녹시 에폭시를 사용했을 경우도 역시 2번 접착제보다는 높은 측정값을 보였다. Fig. 1은 저온경화형 고온 접착제의 후보군인 5번 접착제와 Hysol EA 9394/C2의 DMA 측정 그래프를 비교한 그림이다.

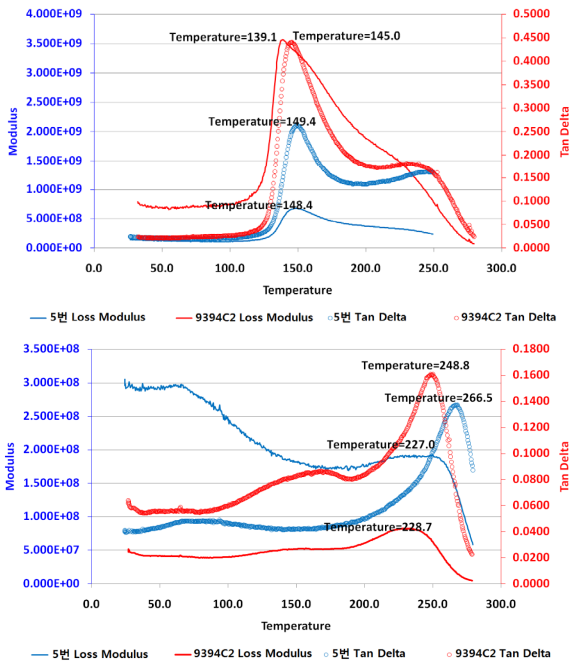

Fig. 1. DMA graghs of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives

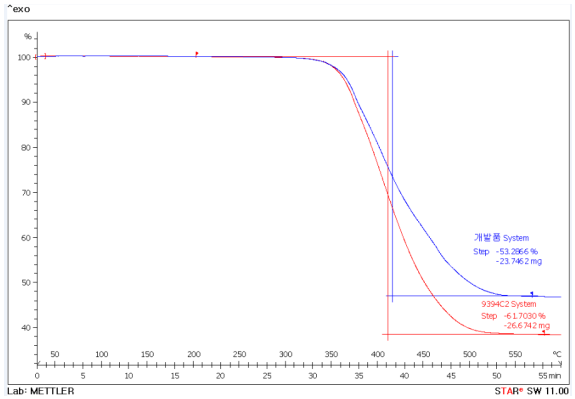

Fig. 2. TGA thermograms of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives

Fig. 2는 두 개의 접착제의 열분해도를 분석하기 위해 질소분위기에서 10 ℃/min 승온속도로 Mettler사의 TGA(Thermal Gravimetric Analyzer)를 측정한 결과이다. 그래프에서 알 수 있듯이 Hysol EA 9394/C2와 5번 접착제의 열분해 시작온도는 유사하지만 이후 온도 상승에 따른 고분자의 열분해는 Hysol EA 9394/C2에서 더 빨리 이루어지고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 저온 경화형 고온 접착제(5번 접착제) 기본물성

5종류의 포뮬레이션 접착제로 상온 및 열노화된 시편의 접착전단강도와 유리전이온도를 분석한 결과 5번 접착제가 목표로 하는 무기체계 적용에 가장 적합한 것으로 판단되었다. 그러므로 5번 접착제의 기본적인 물성을 파악하고자 인장물성, 압축물성, 포아송비, 크리이프 시험, 열팽창계수, 열전도도를 측정을 수행하였다.

4.1 상온물성

4.1.1 인장물성평가

인장시험 규격 ASTM D638에 따라 시편을 재단하고, 상온에서 두께 3 ~ 4 mm, 폭 13 mm, 지간 거리 115 mm로 시편을 장착하고 Elongation 1 %까지 1 mm/min, Elongation 1 % 이상은 2 mm/min의 속도로 인장시켰다. 시편 제작 시 접착제의 점도가 높아 기포가 없는 시편을 얻는데 어려움이 있었기에 시험 후 파단면에 기포가 존재하는 시편은 신뢰성이 없는 값으로 판단하여 물성 측정값에서 삭제하였다. 이후 최소값과 최대값을 제외한 5개의 측정값들로 평균값을 계산하여 Table 5에 정리하였다. 그 결과 5번 접착제의 인장 물성이 약 20 % 정도 높다는 것을 확인하였다.

Table 5. Tensile properties(MPa) of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives at room temperature

물성 비교평가 @ 25 ℃		Hysol EA 9394/C2	5번
인장 시험	Tensile stress(MPa)	66.3	81.13
	Modulus(MPa)	3748	4693

4.1.2 상온 압축 물성평가

압축시험 규격 ISO 604에 따라 시편을 재단하였고, 측정은 상온에서 두께 4 mm, 높이 10 mm, 너비 10 mm 시편을 가지고 1 mm/min 속도로 측정하였다. 측정 결과값은 Table 6에 나타내었고 인장 물성 측정값과 동일한 방법으로 압축 물성값의 평균을 계산하였다. 5번 접착제의 압축물성값이 동등 이상임을 확인하였다.

Table 6. Compressive properties(MPa) of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives at room temperature

물성 비교평가 @ 25 ℃		Hysol EA 9394/C2	5번
압축 시험	1차(MPa)	102	114
	2차(MPa)	244	278

4.1.3 포아송비

포아송비는 (Poisson's ratio) 재료가 인장력의 작용에 따라 그 방향으로 늘어날 때 가로 방향 변형도와 세로방향 변형도 사이의 비율로 포아송비는 탄성계수 및 전단 탄성계수와 더불어 물체의 변형률과 응력사이의 상관관계를 표현하는데 사용되는 물체의 고유한 재료 물성치이다. 시험은 ASTM D638에 따라 진행하였으며 시편의 경화조건은 90 ℃ 2시간이다. 5개의 시편을 측정하였고 측정값은 서로 매우 유사하여 최대값과 최소값을 제외시키지 않고 Table 7에 정리하였다.

Table 7. Poisson's ratio of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives

물성 비교평가 @ 25 ℃	Hysol EA 9394/C2	5번
포아송비	0.37	0.37

4.1.4 크리이프 테스트

크리이프는 소재에 일정한 하중이 가해진 상태에서 시간의 경과에 따른 소재의 변형이 계속되는 현상으로 해당 접착제의 수명을 짧은 시간 내에 평가하기 위해 가속 조건하에서의 Instron8801(Instron사)를 이용하여 크리이프 테스트를 진행하였다.

시편은 일정 온도에서 일정한 인장하중을 받고 일정시간 간격으로 변형을 기록하며 크리이프 대 시간

의 그래프를 그리게 된다. 시험규격은 ASTM D 2294 이고 철시편을 이용하였다. 접착면은 12.5 × 25 mm이며 시편 경화조건은 90 ℃ 2시간이다. 크리이프 테스트 싸이클은 아래와 같다.

- step 1. 30 N/s로 일정하중 가하는 단계
- step 2. 일정한 하중으로 유지단계(7일 유지)
- step 3. -30 N/s로 하중을 제거하는 단계(미파단시)

크리이프 테스트 결과값으로 볼 때 5번 접착제가 Hysol EA 9394/C2보다 상온에서 시간에 따른 내구성을 안정적으로 보여주었다(Table 8과 Fig. 3 참조).

Table 8. Creep test results of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives

물성 비교평가 @ 25 ℃	Hysol EA 9394/C2	5번
58 % 하중	168시간	168시간
65 % 하중	24시간	168시간
70 % 하중	5분	168시간
82 % 하중	creep rupture	13시간

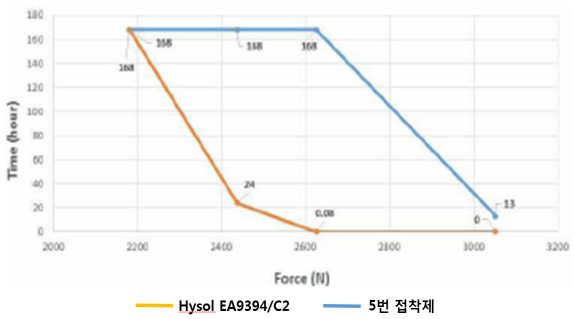

Fig. 3. Creep test graghs of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives

4.1.5 열팽창 계수 평가

모든 물체는 열을 받으면 온도가 증가하고 이에 비례하여 체적이 늘어나게 되고 외부로 열을 방출하게 되면 온도가 감소하며 체적이 감소하는 특성을 가진다. 온도에 따른 샘플의 열팽창 및 수축을 측정하기 위하여 Mettler Toledo사의 TMA/SDTA840 장비를 사용하였다. 측정조건은 질소분위기에서 온도 25 ~ 250 ℃, 승온속도 10 ℃/min, 0.01 N로 측정하였고 샘플크기는 10 × 5 × 1 mm(가로 × 세로 × 두께)이다. 측정된 열팽창계수는 유리전이온도를 기준으로 유리전이 전에서 나타나는 값(α1)과 유리전이온도 이후에 나타나는 값(α2)로 나타내었다(Table 9, Fig. 4 참조). 5번 접착제의 경우 Hysol EA 9394/C2 대비 열팽창 계수가 낮게 나타났음을 확인할 수 있었다.

Table 9. Thermal expansion coefficients of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives

물성 비교평가	Hysol EA 9394/C2	5번
열팽창계수 (α1/α2)	70/100	55/82

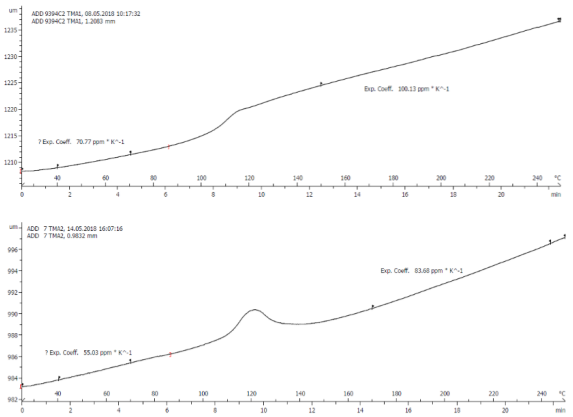

Fig. 4. Thermal expansion coefficient graghs of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives

4.1.6 열전도도 평가

열전도도 LFA(Laser Flash Analyzer)를 활용하였다. 작은 원판형 디스크 모양의 재료 한쪽면에 레이저를 투사하여 가열하고 반대편에 열이 전달되는 시간을 적외선 센서로 측정하게 된다. 시료 준비가 쉽고 작은 크기의 시료를 사용하며 빠른 측정시간 및 높은 정확도 때문에 LFA 측정법을 선택하였다. 시험규격은 ASTM E1461이며 20 ℃, 250 ℃ 두 종류의 온도에서 측정하였고 시편크기는 10 × 10 × 1 mm(가로 × 세로 × 두께)였다. Table 10에서 측정결과를 나타내었고 5번 접착제가 상온과 250 ℃에서 Hysol EA 9394/C2 보다 높은 값을 나타내었다.

Table 10. Thermal conductivities of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives

물성 비교평가		Hysol EA 9394/C2	5번
열전도도	25 ℃	0.37	0.41
	250 ℃	0.49	0.62

4.2 고온물성

상온과 마찬가지로 본 논문에서 고온으로 선정한 232 ℃에서의 Hysol EA 9394/C2와 5번 접착제의 물성을 비교 평가하기 위하여 시편을 제작하고 측정하였다.

4.2.1 고온 인장물성

인장시험 규격 ASTM D638에 따라 시편을 재단하였고, 측정은 232 ℃ 고온 챔버(시편투입 후, 설정온도 도달까지 10분 소요)에서 두께 3 ~ 4 mm, 폭 13 mm, 지간 거리 115 mm로 시편을 장착하고 시편에 thermal couple을 부착하여 5분 유지 후 Elongation 1 %까지 1 mm/min, Elongation 1 % 이상은 2 mm/min의 속도로 인장시켰다. 상온 인장물성 측정때와 동일하게 시험 후 파단면의 기포가 있는 시편의 측정값은 삭제하였다. 기포가 없는 시편 측정값 중 최대값과 최소값을 제외한 4 ~ 5개의 시편들의 측정값을 이용하여 평균값을 계산하였다. 그 결과 Table 11에서와 같이 5번 접착제가 Tensile stress 24.8로 Hysol EA 9394/C2보다 60 % 더 높은 값을 나타냈고 Modulus는 1514로 Hysol EA 9394/C2 대비 2배 향상된 값을 나타냈다.

Table 11. Tensile properties(MPa) of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives at 232 ℃

물성 비교평가 @ 232 ℃		Hysol EA 9394/C2	5번
인장 시험	Tensile stress(MPa)	15.36	24.89
	Modulus(MPa)	762	1514

4.2.2 압축물성평가

압축시험 규격 ISO 604에 따라 시편을 재단하였고, 측정은 232 ℃ 고온 챔버(시편투입 후, 설정온도 도달까지 10분 소요) 두께 4 mm, 높이 10 mm, 너비 10 mm 시편을 거치하고 시편에 thermal couple을 부착하여 5분 유지 후 1 mm/min 속도로 측정하였다. 4.2.1의 인장물성과 동일하게 시험 후 파단면의 기포가 있는 시편의 측정값은 삭제하였다. 기포가 없는 시편 측정값 중 최대값과 최소값을 제외한 4~5개의 시편들의 측정값을 이용하여 평균값을 계산하였다 그 결과 Table 12에서 정리된 바와 같이 Hysol EA 9394/C2의 고온압축강도는 70.4 MPa, 5번 접착제의 고온압축강도는 76.7 MPa로 동등 이상의 값을 나타내었다.

Table 12. Compressive properties(MPa) of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives at 232 ℃

물성 비교평가 @ 232 ℃		Hysol EA 9394/C2	5번
압축 시험	Compressive stress (MPa)	70.4	76.7

4.2.3 고온 접착 전단강도

고온 접착강도의 우수성을 확인하기 위하여 알루미늄 시편을 상기에 언급된 바와 같이 준비하였고 232 ℃ 고온 챔버에서 직접 시험을 진행하였다(Fig. 5). 챔버와 시편의 동일한 온도를 유지하기 위해 시편에 thermal couple을 부착하여 5분 이상 유지하고 시편의 온도가 챔버의 온도와 동일해지면 시험을 진행하였다 (그 외의 측정방법은 상온에서의 인장물성 측정과 동일함). 단, 시편내의 기포로 인해 신뢰성 없는 데이터는 삭제하였다. 그 결과 Table 13에서 정리된 바와 같이 5번 접착제는 Hysol EA 9394/C2보다 접착 전단강도값이 더 높았음을 확인하였다. 시편의 파단면 비교 시 접착 파괴될 때 접착제가 파단되는 이상적인 접착제의 파단면을 확인 할 수 있었다(Fig. 6).

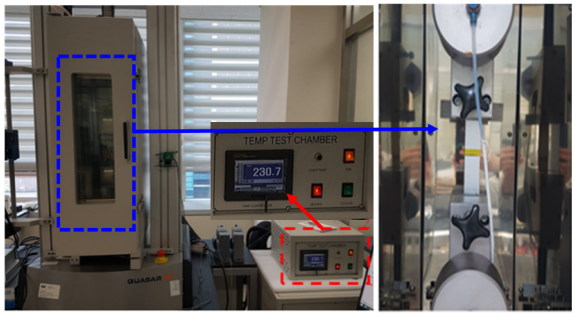

Fig. 5. Images of tensile lap shear strength tests at high temperature

Table 13. The measurements for tensile lap shear strength(MPa) of Hysol EA 9394/C2 and No. 5 adhesives at high temperature

Lap shear test @ 232 ℃	Hysol EA 9394/C2	5번
Max stress(MPa)	9.39	11.09

Fig. 6. Images of adhesive failures in tensile lap shear strength tests(Hysol EA 9394/C2(left) and No. 5 adhesives(right))

5. 결 론

우주 항공 분야에서 부품 간 볼트 체결 방법을 대체하기 위하여 근래에는 구조용 접착제에 대한 다양한 관심과 요구사항이 발생하고 있다. 또한 이런 요구를 만족시키기 위해 시장에서는 다양한 용도의 구조용 접착제가 개발되고 있다. 그러나 무기체계에 적용되는 구조용 접착제는 상용품에 비해 더 높은 내열성, 접착력, 기계적인 물성을 필요로 할뿐 아니라 저온 경화시간, 수급안정성 등 추가적인 사항도 고려되어야 한다. 개발된 접착제(5번 접착제)는 항공우주용 구조용 접착제로 널리 알려진 Hysol EA 9394/C2 보다 상온 인장 및 압축강도가 높았고. 90 ℃ 2시간으로 경화된 접착제의 1차 유리전이온도는 서로 유사하였다. 그러나 5번 접착제는 2차 유리전이온도가 Hysol EA 9394/C2 대비 더 높았고 TGA 분석결과에서 알 수 있듯이 고분자쪽의 열분해도도 적었기에 내열성이 더 높다고 할 수 있다. 5번 접착제의 열팽창계수는 Hysol EA 9394/C2 더 낮은 값을 보였지만 열전도도는 더 높은 값을 보였다.

고온(232 ℃)에서 진행된 물성평가에서 인장 및 압축 특성은 Hysol EA 9394/C2 대비 동등이상의 값을 보였으며 특히 개발목표에서 초점을 둔 열노화 접착전단 강도와 고온(232 ℃) 접착전단강도 값이 11 MPa을 보여 Hysol EA 9394/C2 보다 높은 값을 보였다. 또한 크리이프 테스트를 통해 상온에서의 내구성이 Hysol EA 9394/C2 보다 뛰어남을 확인할 수 있었다. 이런 결과들은 첫째, 접착력을 높이기 위해 BPA 함량을 높이고 내열성이 좋은 노볼락계열의 경화도가 높은 4관능기인 TDDM을 적용했기 때문이며 둘째, 금속과의 접착력 향상 및 방열 효과를 높이기 위해 선택한 다양한 크기의 알루미늄 입자 혼합이 5번 접착제의 내열성 및 접착력을 향상시킨 요인으로 판단된다.

마지막으로 새로 개발된 접착제와 관련 물성값들은 이종의 피착제에 사용할 수 있으므로 다양한 무기체계에 적용 가능할 것으로 생각되며 나아가 개발된 접착제를 단일종류의 피착제에 사용 시 경화 온도를 더 높일 수 있으므로 상기 언급된 물성보다 더 좋은 값을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

References

[1] L. Tong and G. P. Steven, “Analysis and Design of Structural Bonded Joint,” Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 2, 1999.

[2] A. Pirondi and G. Nicoletto, “Mixed Mode I/II Fracture Toughness of Bonded Joints,” Int. J. Adhes. Adhes., Vol. 20, pp. 109-117, 2002.

[3] A. Higgins, “Adhesive Bonding of Aircraft Structures,” Int J. Adhes. Adhes., Vol. 20, pp. 367-376, 2000.

[4] O. Lunder, B. Olsen and K. Nisancioglu, “Pre-treatment of AA6060 Aluminum Alloy for Adhesive Bonding,” Int. J. Adhes. Adhes., Vol. 22, pp. 143-150, 2002.

[5] R. S. Bauer, “Epoxy Resin Chemistry,” Advanced in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington DC, p. 1, 1979.

[6] C. A. May, “Epoxy Resins, Chemistry and Technology,” Marcel Dekker, New York, p. 1, 1988.

[7] Yuan Xiang Fu, Zhuo-Xian He, Dong Chuan Mo, Shu-Shen Lu, “Thermal Conductivity Enhancement with Different Fillers for Epoxy Resin Adhesives,” Applied Thermal Engineering Vol. 66, pp. 493-4798, 2014.

[8] Peerapan Dittanet, Raymond A. Pearson, “Effect of Silica Nanoparticle Size on Toughening Mechanisms of Filled Epoxy”, Polymer Vol. 53, pp. 1890-1905, 2012.