

항공기 구조용 접착제

김 상 근 · 장 기 호

1. 서 론

1903년 라이트 형제의 비행으로 항공시대는 시작되었고 제2차 세계대전으로 그 중요성이 본격적으로 인식되고 발전되었다. 항공산업은 그 관련산업으로 미루어 보아 산업 전반에 걸친 모든 기술이 총 망라되어 있다고 해도 과언이 아니다. 전 세계가 제2차 세계대전 이후 냉전시대에 돌입하게 되면서 각국은 군사력 증강에 온 힘을 기울이게 되었고, 고성능 전투기, 장거리 미사일, 인공위성, 대용량의 항공기 등이 필연적으로 대두되었다. 항공우주산업이란 모든 기술이 총망라되는 첨단산업이라 그 기술의 발달정도가 곧 그나라의 기술수준, 국력으로도 이어진다. 선진국들은 21세기에서도 기술우위를 점유할 수 있는 분야가 바로 이 항공우주산업이라 여기고 기술개발과, 집중 투자를 계속하고 있는 실정이다. 다행스럽게도 우리나라도 뒤늦게나마 이 분야의 중요성을 인식하고 초보단계이지만 연구개발을 시작하였다. 항공우주산업에는 다양한 석유화학제품이 사용되는데 연료, 구조재, 접착제 등이 대표적이다. 초기의 항공기들은 구조재로 나무, 직물들을 사용하였지만 항공기의 발달로 경량화, 고성능화를 위한 첨단복합재료가 개발되었다. 이들 복합재료들은 비강도, 비강성치등 제반물성이 뛰어나다. 그러나 초고속으로 비행하는 항공기를 기존의 rivetting, bolting, welding 등으로는 더이상 접합, 조립하기가 어려워 새로운 접합방식인 접착제의 사용이 대두되었다. 초기에는 항공기의 일부 부분에만 접착제가 사용되었지만 이후 제트기의 동체, 주익, 미익등 대부분을 조립하고 있다. 항공기 구조용 접착제에는 여러가지 종류가 있지만 항공기 구조의 특성상 내열성, 내용제성, 내습성등이 우수한 에폭시 접착제가 항공기 구조용으로 대부분 사용되고 있다. 따라서 본 글에서는 항공기 구조용 접착제로 사용되는 에폭시계 접착제에 대해 살펴보고자 한다.

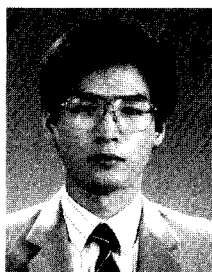
2. 구조용 접착제의 분류

접착제란 피착물들 사이에서 표면접착에 의해 서로 떨어지지 않게 결합시키는 물질들을 말하며, 크게 화학적인 성질, 물리적인 성질에 따라 분류하고 사용되는 조건에 따라 분류하기도 한다.

2.1 역학적인 분류

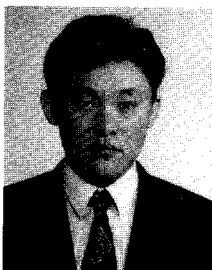
① 탄성 접착제 : 접착강도 보다는 신율, 경도등이 중요하다. 폴리우레탄, 실리콘, 폴리설파이드, 탄성에폭시 등이 있으며 건축용 실란트 복층유리 제조용 등에 이용된다.

② 구조용 접착제 : 장기간 큰 하중이 계속되어도 접착



김상근

1984 서울대학교 화학교육과 학사
1986 한국과학기술원 화학과 석사
1990 한국과학기술원 화학과 박사
1986~ 현재 한화종합화학(주) 중앙연구소 책임연구원



장기호

1992 아주대학교 화학공학과 학사
1995 한양대학교 화학과 석사
1995~ 현재 한화종합화학(주) 중앙연구소 연구원

Aerospace Applications for Adhesives

한화종합화학(주)중앙연구소(Sang Keun Kim and Kee ho Chang, Hanwha Chemical Corp. Central Research Center, 6 Shinsung-Dong, Yuseung-Ku, Taejeon, Korea)

성의 저하가 없는것. Nitro-phenolic, nitro-epoxy, modified epoxy, modified acrylic polyimide등이 있으며 항공기의 1차 구조물, 자동차 브레이크 라이닝 접착제, PCB등에 사용된다.

2.2 열적인 성질에 따른 분류

① 내열성 접착제 : 미연방규격(MMA)A-132A(500°F)를 만족하는 접착제 polybenzimidazole, polyimide, siliconimide등이며 항공우주산업, 전자산업등에 이용된다.

② 극저온용 접착제 : -320°F의 저온에 견디는 것으로 polyurethane등이 있으며 LNG, LPG등 액화가스 저장기 등에 이용된다.

③ 난연성 접착제 : 인계화합물, 금속산화물, 할로겐화합물등이 응용되는 접착제이다.

2.3 구조용 접착제

구조용 접착제에 대한 일반적인 정의는 없지만 ASTM 등에서는 다음과 같은 특성을 지니는 접착제를 구조용 접착제라 분류한다.

① 고강도 접착물의 접착(나무, 금속, 세라믹, 강화 플라스틱 등)

② 피착물에 작용하는 응력을 손실없이 전달하는 접착제

③ 주어진 환경조건하에서 오랫동안 결합시킬 수 있는 접착제

구조용 접착제를 분류하는 기준은 다음 표 1과 같다.

구조용 접착제는 항공기 및 선박에서 복합재료의 사용량이 증가됨에 따라 그의 활용이 꾸준히 증가되고 있는 실정이다. 구조용 접착제로써 사용할 수 있는 접착제는 여러가지 물성가운데서도 열적 안정성, 우수한 접착력등을 갖추어야 한다. Epoxy접착제는 열적, 화학적 안정성이 높고 접착력이 우수하여 구조용 접착제로서 많이 이용된다. 특히, rivetting, welding을 대신할 수 있는 유일한 재료라 할 수 있다. 또한 vibration이 심한 기계나 구조물에 대해서는 welding보다 우수한 성능을 발휘할 수 있다. 따라서 본 글에서는 항공기 구조용 접착제로서의 Epoxy 접착제의 개념과 응용, 관련제품 등에 대해 언급하고자 한다.

2.4 Market

구조용 접착제는 250°F, 350°F cure adhesive film을 항공기용 복합재 구조물에 적용하고 있으며, 최근

에는 복합구조물의 이용이 직접하중을 받는 1차 구조재로 확장됨에 따라 강인화도가 우수한 새로운 접착제의 개발이 대두되고 있고 선진국들은 구조용 접착제의 기술이 항공우주등 방위산업과 연계되어 기술이전을 회피하고 있는 실정이다. 따라서 계속 발전하고 있는 항공우주산업에 비추어 볼때 관련산업과 더불어 필수적으로 수행하여야 하는 과제이지만 국내의 경우 아직 그 기반기술이 성숙되지 않고 있는 실정이다.

항공기 구조용 접착이외에 에폭시수지는 결정성 비극성 물질(PE, PP, silicone 등)을 제외한 거의 모든 물질을 접착할 수 있다. 실례로써 일반 가정에서 범용으로 사용되는 접착제로 부터 산업용에 이르기 까지 그 용도가 다양하다. 예를 들면 다음과 같다.

a. 항공기 산업에서 에폭시 수지의 강한 접착력과 우수한 작업 특성을 이용하여 aluminium sheet와 aluminium 혹은 다른 금속과 접착하여 honeycomb sandwich를 제작(반복되는 적은 응력에서는 metal solder보다 잘 견딤)

b. 자동차 산업에서 조립 line의 접착(차체를 조립할 때)

c. 건축분야에서 외장용 aluminium honeycomb sandwich panel 제작

d. 외장용 대리석을 고정시키거나 PC에 접합할 때

e. Concrete 구조물을 보수할 때의 접착

f. 전자산업에서의 P.C.B 제작시 copper foil 제작

g. Polyester 연료 탱크 제작시 칸막이 접착 혹은 sealing

3. 에폭시 구조용 접착제

접착제로의 에폭시 적용은 그 뛰어난 접착물성으로 인하여 1944년 Preswerk와 Gams에 의해 처음으로 도입된 이후에 많은 연구가 이루어져 왔고, 이후 산업전반, 자동차, 항공우주에 많이 이용되어 왔다. 에폭시 접착제는 다양한 화학적인 기능기와 경화시 낮은 shrinkage를 나타내는 특징이 있고 경화반응은 polyaddition반응에 의해 발생되기 때문에 condensation 반응과는 달리 물과 저분자량 물질이 전개되지는 않는다. 이같은 성질로 인해 에폭시는 뛰어난 접착력, structural integrity, 많은 물질의 접착을 가능하게 한다. 예를 들어 금속과 유리의 접착에서 불규칙한 표면을 접착하는데 외부에서 압력을 가하지 않아도 접착을 쉽게 할 수 있다. 상업화가 이루어진 1946년 이후 접착기술은 epoxy-based adhesive system의 다양한 형태의 발전을 이끌어 내 제품기준과 사용처에 맞게 금속접착, 항공우주 분야, 플라스틱 접착 등 그 응용분야도 많아졌다.

표 1. 구조용 접착제의 분류

분류기준	예
물리적인 형태	필름, 테이프, 분말,액상, paste
화학적인 조성	Epoxy,phenolic,acrylic,cyanoacrylate,urethane
경화조건	상온, 승온, 방사(UV,EB),혐기성,수성,
피착물의 특성	나무,세라믹,유리,금속
사용처	건축용,전도성

3.1 에폭시 수지

3.1.1 에폭시 수지의 종류

에폭시 수지 종류는 다음으로 크게 나눌 수 있다.

- Bisphenol A type
- Bisphenol F type
- Cycloaliphatic type
- Amino type
- Novolac type(phenol or cresol)
- 기타 지방산 유도체 수지

한편, 경화할 때의 경화구조에 따라 epoxy+epoxy의 반응, epoxy+aromatic or aliphatic hydroxyl의 반응, 기타 경화제의 반응으로 나눌 수 있다. 대표적인 에폭시 수지로의 Bisphenol A-epichlorohydrin type의 구조는 Scheme 1과 같다.

3.1.2 에폭시 수지의 변형

에폭시 수지는 접착제로 사용될 때 에폭시 수지 자체보다는 용도에 맞게 변형하여 사용하는 경우가 많다. 다음은 이들 에폭시 수지의 여러가지 변형 형태이다.

- Solution type

용제를 이용한다.

용도 : flocking용, 포장지 합지용, PCB, copper foil 용, 적층판용

- Solid type

용도 : 부품조립

- Film type

용도 : 부품조립

- Paste type

상온 일반용 접착제의 대중적 수요가 있다. 가열 경화 용도 있다.

- 액상 저점도 type

투명 혹은 불투명 저점도 type으로서 포장에 따라 캔, 튜브type이 있다.

- Stick type

이 type은 경화제로 thiol계 경화제를 이용하는 것으로 등글게 말아 paste 상속에 막대모양의 경화제가 들어 있는 것으로 사용할 때는 원하는 양만큼의 길이를 잘라서 접착하는 방법으로 경화시간은 수분에서 수시간 사이이다.

3.1.3 구조용 접착제로서의 에폭시 수지

한편 구조용 접착제로서 가장 널리 쓰이고 있는 에폭시 접착제는 다음과 같은 특성을 지닌다.

- Adhesion; epoxide, hydroxyl, amine group이나 다른 특성 group에 의해서 금속, 유리, 세라믹 등에 특이

강한 접착력을 발휘한다.

- Cohesion; epoxy접착제는 경화가 되었을 때 접착막의 응집력이 매우 크고 피착체에 대한 접착력도 매우 우수하다.

- 100% solid; Phenol등 다른 접착제와는 달리 물이나 다른 부산물을 생성하지 않아 접착압이나 압력이 없어도 접착이 가능하다.

- Low shrinkage성; Vinyl계나, 아크릴수지보다 수축율이 작기 때문에 shrinkage가 적다.

- Low creep성; Epoxy수지 접착제는 연속되는 응력 하에서 그 형상이 유지된다.

- 내습,내용제성; 습기에 민감하지 않고 내용제성 또한 우수하다.

- 변성가능; 다음과 같은 방법으로 물성의 변화를 가져올 수 있다.

① 기본수지와 경화제의 선택

② 타 수지와와의 변성(modify)

③ 무기 충전제의 충전

다음 표 2는 다양한 에폭시 접착제의 형태와 물성을 나타낸다.

여기에서 보면 phenolic-modified epoxy resin은 가장 좋은 고온용 접착제를 나타내고 있고, nylon-epoxy 조합인 경우는 highest joint strength의 접착제임을 보여주고 있다. 이들 접착제의 formulation을 달리함으로 해서 구조용 접착제로서 많은 범위에 응용될 수 있다.

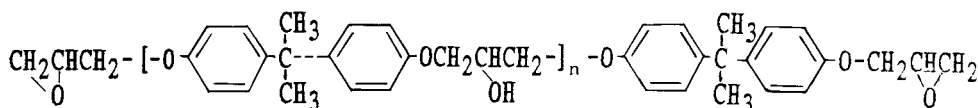
3.2 항공기 구조용 접착제의 접착 예

3.2.1 항공기 구조재

초기에는 항공기의 일부분에만 접착제가 사용되었지만 이후 항공기의 많은 부분에 사용되고 있다. 다음 그림 1 표 3은 항공기에 접착제가 사용되는 부분을 나타내고 있다. 접착되는 부위는 직접하중을 받게되는 구조용 접착제와 실내의 내장재등 비 구조용 접착제로 나뉜다. 항공기를 설계하거나 제작할 때 가장 고려해야 할 점은 가볍고 강인한 물질을 선택하여야 하는 것인데 honeycomb는 이들 두가지점을 모두 만족시켜준다. Honeycomb는 다음 그림 2에 나타난 바와 같이 벌집 모양의 구조를 가지고 있어 이것과 알루미늄과 접합하여 항공기 구조용 재료로 사용하면 비틀림이 없고 하중이 일정하게 전달되는 등의 장점이 있다.

3.2.2 접착방식

Film형, paste형, syntactic adhesive foam, expandable adhesive foam, primer 등의 형태가 있다.



Scheme 1.

표 2. 에폭시 기본으로 하는 접착제의 형태와 성질

Adhesive type	Shelf or pot life	Cure condition	Service Temperature (°F)	Lap shear strength(ksi) ^a		
				70°F	200°F	500°F
General epoxy	40 sec to indefinite	75 to 400°F 5 days to 1 min 0 to 100 psi	-400 to +350	2000-4300	3000-4000	500-1300
Polyamide-epoxy	30 min to 1 year	70 to 200°F 7 days to 1.3 hr 0 to 100 psi	-200 to +260	1800-4000	500-3900	-
Nylon-epoxy	2 months to indefinite	75 to 400°F 8 hr to 20 min 10 to 100 psi	-420 to +400	2500-6300	3000-4000	-
Phenolic-epoxy	3 days to indefinite	225 to 400°F 2 to 1 hr 10 to 50 psi	-420 to +500	2400-3700	2400-3300	2000-2400
Anhydride-epoxy	20 min to 4 months	75 to 570°F 5 hr to 12 min 0 to 75 psi	-320 to +700	1700-3600	1600-3400	500-2200
Polysulfide-epoxy	15 min to 5 hr	75 to 150°F 48 hr to 1 hr 0 to 10 psi	-6 to +250	1700-3600	1200-3000	-
Silicone-epoxy	90 days	350 to 1 hr 15 psi	-6 to +700	2200	1500	1000
Polyurethane-epoxy	30sec to 2 hr	75 to 250°F 7 days to 30 min 0 to 70 psi	-6 to +250	5200	4200	

^aAluminium-to-aluminium lap joints tested according to ASTM D1001.

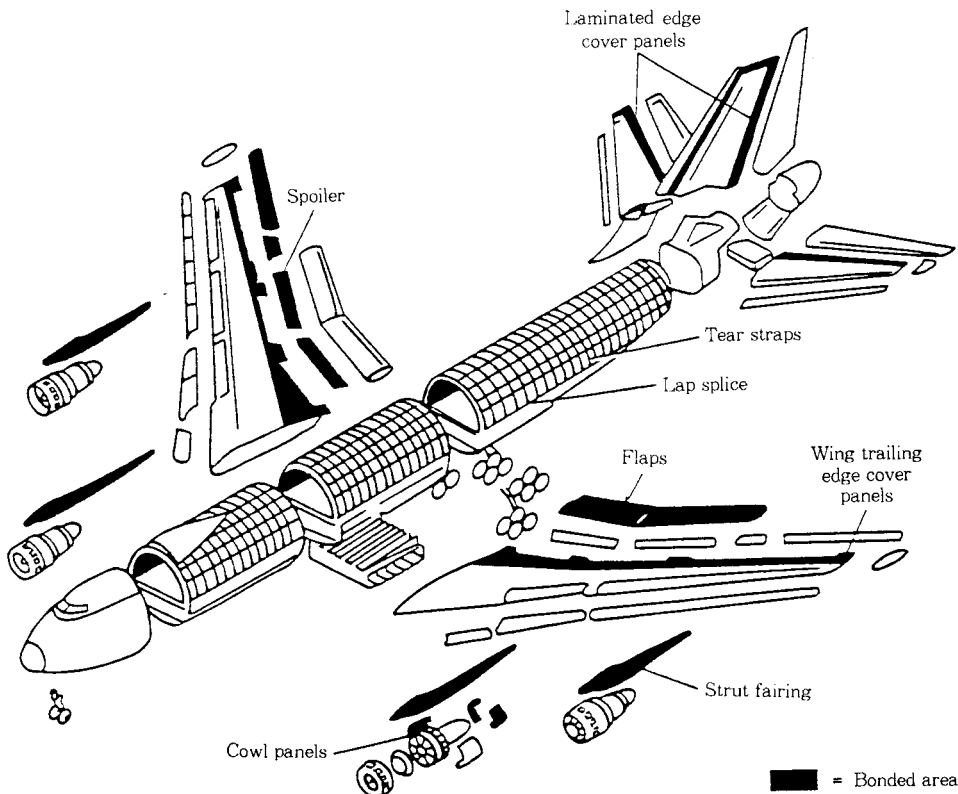


그림 1. 항공기에서의 접착의 응용.

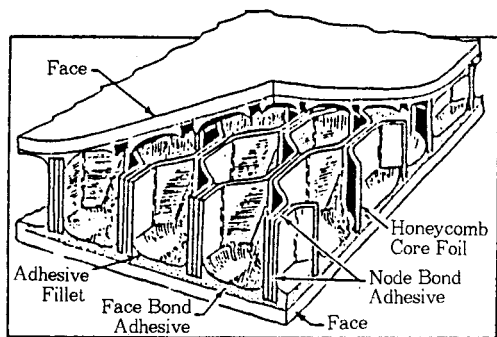


그림 2. Honeycomb 구조제.

표 3. 항공기에서의 접착제 사용부위

Honeycomb core construction
Honeycomb sandwich construction
Secondary Honeycomb sandwich bonding
Noise-suppression systems for engine nacelles
Bonding honeycomb to primary surfaces
Bonded aileron
F-15 composite speedbrake
Adhesive bonding of aircraft canopies and windshields
Missile radome-bonded joints
Electrically conductive adhesive for lightning strike application
Laminate repair
Honeycomb structure damage
Repair of adhesive disbonds

① Film형

Nonstick release paper에 코팅된 채로 제조된다. 가장 많은 부분에 사용된다.

② Expandable foam

열을 받으면 팽창하는 성질이 있다. Honeycomb를 서로 이어 맞출때 사용된다.

③ Syntactic foam

Paste형태로 사용된다. 접착관넬을 다른 부분과 접착할 때 사용되는 bolt 같은 fastener가 사용될 때 honeycomb의 부분적인 강화를 위해 사용된다.

④ Paste

접착부위의 벌어진 부위가 너무 커서 film형으로는 사용할 수 없을 때 사용된다.

⑤ Primer

알루미늄등의 산화층이 hydrolyze되는 것을 방지한다. 또한 염분에 대한 부식도 방지할 수 있다.

3.3 에폭시 구조용 접착제의 등급

앞에서 언급했듯이 접착제로서의 에폭시는 원하는 물성에 따라 다양한 formulation을 할 수 있다는 장점이 있다. 에폭시 구조용 접착제는 경화조건과 사용 용도에 따라 다음과 같이 3가지 등급으로 분류할 수 있다.

- One-part heat curing paste adhesives
- Two-part room temperature curing epoxy adhesives
- Epoxy film adhesives

① One-part adhesive

Latent catalyst, liquid epoxides, toughening agent, filler, thixotropes, adhesion promoters가 사용된다.

a. Catalyst

Heat curing epoxy접착제에 자주 사용되고 있는 경화제는 nitrogen-containing compounds(amines이나 nitrogen heterocycles)이다.

열경화 에폭시 접착제는 일반적으로 상온에서 어느정도 안정성을 가지는 one-part접착제로서 배합되는데 이 접착제는 높은 T_g 와 가교 밀도가 좋은 표면 젖음성을 갖고 또한 좋은 내후성, 접착력을 이끈다. 이외에도 열경화 에폭시는 배합비에서의 오차를 피할 수 있기 때문에 상온에서 two-part epoxides보다 최종경화성질의 견지에서 더 일관성이 있다.

한편 Nitrogen-containing curatives의 상온잠열은 두 방법중 하나로 얻어진다.

④ 상온에서는 불용성이나 약간 용해되고 경화시 용해되는 curative를 적용하는 방법(예. dicyandiamide)

⑤ 상온에서는 불활성이지만 경화온도에서는 활성인 curative precursor를 적용하는 방법이다. 완전경화는 250°F, 1hr정도가 소요된다. 예를들면 monuron, toluenediisocyanate와 dimethylamine을 반응하여 만든 di-urea adduct등이 있다. 이같은 solid curatives들은 high-shear조건하에서 에폭시에 혼합된다. Ciba-Geigy는 수용성 dicyandiamide를 adipic dihydrazide와 HY-940(Ciba-Geigy 상품명)와 같은 ethylenediamine의 solid adduct로 대체한다. 대부분의 latent curative들은 상온에서 활성이 비교적 크다. 따라서 보관상의 주의가 필요하다. Latent anhydride catalyst는 구조용 접착제에 잘 쓰이지 않는데 그 이유는 경화후 brittle해져 낮은 peel strength를 보여주기 때문이다. 그리고 amine-cured epoxides를 첨가하면 전기적인 성질들은 개선된다.

b. Toughening agent

많은 상업용 heat curing paste adhesives들은 경화가 되는 동안이나 전에 미세한 고무입자의 분리를 가능하게 하는 접착제를 함유한다. 액상 CTBN polymer는 B. F. GOODRICH에 의해 1970년 도입되었다. Rubber-bisphenol A-epoxy system에서 CTBN은 약 5~15wt %가 첨가된다. 이 상태로는 상온저장이 가능하다. 경화후에 CTBN의 분리된 입자는 epoxy matrix에 형성되고 크고 작은 CTBN의 입자가 형성되었을 때 optimum toughness가 발생된다. 이 bimodal size distribution은 CTBN의 acrylonitrile 양을 조절하면서 사용할 때 얻어

질 수 있다.

c. Fillers Filler treatment and surfactants

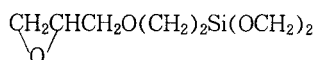
충전제는 경화도중에 shrinkage를 감소시키고 열전도성을 증가시키며 부식저항성을 향상 시키는데 사용된다. 충전제들은 종종 peel strength를 감소시킨다. Clay, talc silica(1~20 μ m범위)가 종종 사용된다. 또한 CaCO₃의 활용도 대두되고 있다. 이들 충전제들은 전처리된 충전제보다 낮은 에너지 투입으로 더 작고 뭉친 크기를 주기위해 빠른 속도로 에폭시에 혼합된다. 특별한 계면활성제가 전처리되지 않은 충전제의 젖음과 혼합의 속도를 위해 첨가된다. 예를들어 Byk Mallinckrodt에 의해 공급되는 anti-terra U는 젖음공정을 빠르게 해준다. 또한 알루미늄 분말이 에폭시의 열전도성을 개선시키기 위해 종종 사용되는데 이것은 부식을 줄이고 에폭시 접착제의 지속성을 개선시킨다.

d. Thixotropic additives

유동저동은 주로 one-part heat cure adhesives에서 충전제가 사용될 때 고려해야할 가장 중요한 요소이다. 이것은 접착제를 쉽게 사용할 수 있게 해준다. Flow controller agent의 대표적인 것이 전처리된 clay, defibrillated asbestos, fumed silica등이다. 이들 물질들은 초기에는 효과가 매우 좋은것 같지만 접착에 의한 충전제의 젖음에 의해 미경화된 접착제의 부분이 aging되는 동안 효과는 떨어지는 단점이 있다. 충전제로서 asbestos를 사용하는 경우에 인체에 미치는 영향과 대체할 수 있는 물질을 고려해야한다.

e. Adhesion promoters

Epoxy matrix에 경화되는 기능을 가진 monomeric silanes은 알루미늄,유리를 접착 하는데 널리 사용된다. Silane은 접착제에 미리 혼합되거나 이들 물질에 대해 primer로 사용될 수 있다.

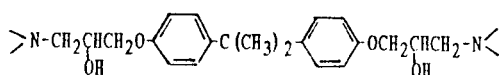
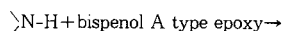


그러나 유기-무기 표면에서 정확한 mechanism은 아직 명확하게 밝혀지지 않고 있다.

② Two-part adhesives

a. Nitrogen-containing curatives

액상 bisphenol A epoxides와 curing agent로서 제조한다. 이것은 비교적 느린 경화이고 curing agent의 구조를 쉽게 변화시킨다(Scheme 2).



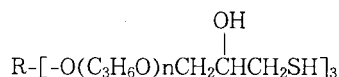
Scheme 2.

여기서 primary와 secondary amine이 oxirane group에 첨가됨에 따라 질소-탄소 결합, beta amino alcohol을 형성한다.

Bisphenol A의 방향족 구조는 stiffness, water solubility, good chemical resistance를 제공한다. 이들을 경화시키면 안정하고 강한 matrix가 형성된다. Polyamidoamine은 접착제로서 많이 사용되는데 대표적인 것이 amidoamine, polyamide, aromatic amine, cycloaliphatic amine등이 있다.

b. Sulfur-containing curatives

Two-part 구조용 접착제에서는 종종 빠른경화가 필요하다. 이 curative는 nitrogen-containing curative보다 경화가 빠르다. Mercaptan-terminated curatives는 금속에서도 약 2~10분 내에 반응한다.



여기서 R; Aliphatic hydrocarbon
n; 1,2

위의 화합물은 polyether와 three beta hydroxy mercapto end groups을 가지고 있는 매우 유용한 물질이다. 그러나 sulfur-containing curatives은 brittle한 단점이 있고, mercaptan-terminated polysulfides는 flexibility와 adhesion을 개선시켜준다.

c. Carboxyl-containing curatives

CTBN-polymer는 열경화 paste와 film접착에서 뛰어난 toughness를 제공한다. B. F. Goodrich제품의 CTBN sereis가 가장 대표적이다. 원래 carbonyl group과 epoxy group은 매우 느리게 반응한다. 상온에서 경화할 때 CTBN과 epoxy를 높은 온도로 예비경화하면 toughness가 매우 좋아진다.

d. Lewis acid catalyst

Epoxy compound를 경화할 때 Lewis acid catalyst가 첨가되면 반응은 수초내에 반응하는 아주 빠른 반응이다.

Thin bond line에서는 반응열이 쉽게 사라지지만 접착제의 larger mass에서는 빨리 사라지지 않아 반응속도를 증가시키는 원인이 되고 화학결합을 약화시킨다. 따라서 이 온도가 너무 높으면 접착제는 brittle해진다. Brittle해지는 또다른 원인은 homopolymerization을 들 수 있다.

e. Encapsulation

에폭시 혹은 curative의 encapsulation은 수행될 수 있지만 capsule의 파괴가 종종 발생된다. 이는 얇은 fastner를 precoat함으로써 방지할 수 있다. 파괴가 발

생하는 이유는 높은 shear stress가 발생되기 때문이다.

③ Film adhesive

Epoxy film adhesive의 역사는 비행기의 개발성과와 매우 관련있는 신데렐라적인 이야기이다. 1944년 De Havilland "Hornet" 쌍발엔진 전투기가 영국에서 상업화가 되었고 첫번째 구조용 접착제는 비행기에서 알루미늄과 나무를 접착시키는데 사용되었다. 이 접착제는 "Redux"라 불린다. 용제에서 resole phenolic은 피착물에 도포되고 건조된다. Polyvinyl formal은 resole에 뿌려지고 전체는 293°F에서 경화된다. 이때 배합형식을 달리함으로써 toughness를 조절할 수 있다. 1954년 metal honeycomb sandwich가 개발이 되었지만 접착을 하는 좋은 방법은 없었다. 그후 Boeing사가 rubber-phenolic resin film 접착제를 사용하여 대용량 제트기 707을 제작하였다. 3M의 제품 AF-10은 널리 사용되었다. 1983년 707은 아직도 비행을 계속하고 있고 nitrile-phenolic film 접착제는 가장 오래 쓸 수 있는 접착제로 판명되었다. 이 접착제는 물성중에서 좋은 peel-strength와 honeycomb접착에서 좋은 흐름성을 가진다. 종류로는 Metal-metal, honeycomb bond에서 뛰어난 내구성과 높은 peel-strength를 갖는 200~250°F 경화형 에폭시 필름 접착제, peel strength는 좋지만 내수성이 좋지않은 에폭시 접착제, 300~450°F등이 있다. 325°F 이상의 열변형온도는 aromatic amine hardner(metaphenyldiamine, diaminodiphenylsulfone등)를 사용함으로써 얻을 수 있다. 이들 high-temperature첨가제가 첨가되므로써 toughness는 향상된다. Nylon group의 수소결합 때문에 nylon epoxy film adhesives는 예외적으로 높은 toughness를 가지고 있고 용제없이 코팅되어 사용할 수 있다. 그러나 이같은 high toughness는 접착된 표면이 수분에 노출될 때 수분을 흡수함으로 해서 strength는 감소된다.

높은 강도를 얻으려면 알루미늄에 표면처리를 하여야 하는데 이상적인 표면처리는 접착강도를 약 4배정도 증가시켜준다.

에폭시 필름 사용량의 90%이상은 알루미늄의 접착이다. 주로 세가지 정도의 세척방법이 사용된다.(크롬산 에칭, 인산 전기분해, 황산 전기분해) 방식 epoxy primer는 종종 전체 공정중에 섬세하게 에칭된 표면을 보호하는데 사용된다.

④ Toughening agent

항공기 구조용 접착제로 사용되는 에폭시 접착제는 여러가지 물성중 경우에 따라 좋은 toughness를 갖추어야 한다. 좋은 toughness를 얻고자 많은 시도가 있어 왔고 에폭시에 rubbery phase를 1000~2000Å의 크기로 분산시킬때 가장좋은 toughness를 얻게된다는 사실을 알게 되었다.

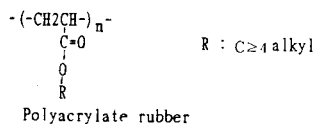
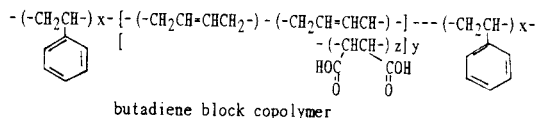
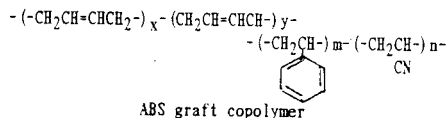
Rubbery phase는 rubber-epoxy계면에서 공유결합을 할 수 있는 기능을 함유하여야 하는데 대표적인 것이 carboxyl기를 함유한 rubber이다. 이 toughening agent가 에폭시에 고르게 분산되면 stress에 의한 crack의 진행을 막아주는 역할을 한다. 그림 3은 분산된 입자가 crack을 멈추게 하는 효과를 설명해 준다.

Epoxy접착에서 toughening agent로 rubbery material이 많이 사용된다. 이들은 크게 다음의 3가지로 구별된다.

- Polybutadiene homo- or copolymer
- Polyacrylate esters
- Poly(alkylene oxides)

④ Polybutadiene homo- or copolymer

이것은 접착력이 양호한 곳에 사용된다. 대표적인 toughener는 butadiene acrylonitrile의 copolymer이다. Acrylonitrile이 첨가될수록 rubber의 strength가 증가되고, 내화화성이 증가한다. 이들 copolymer들은 carboxylic acid, epoxy, amine functional group과 함께 사용된다. 이같은 형태의 toughener들은 상온경화 접착제로서 사용되지만 one-part heat cure adhesive로 가장 많이 사용된다. Butadiene-based toughener의 다른 형태로는 ABS graft copolymer, maleic acid-grafted styrene/butadiene block copolymer, functional and nonfunctional polybutadiene homopolymer들이 있다.



Acrylic acid의 high esters(예.butyl)을 기본으로 하는 polyacrylate rubber는 epoxy toughening agent로 사용된다. 이들 rubber들은 butadiene-based rubber보다 화학적으로 불활성이다. 그러나 점도가 너무 높아 사용하기에는 어렵다. 이들 rubber들은 epoxy resin에 단순히 blending을 하거나 butadiene-based rubber에 유사한 형태로 functionalization을 위해 사용한다. 또한

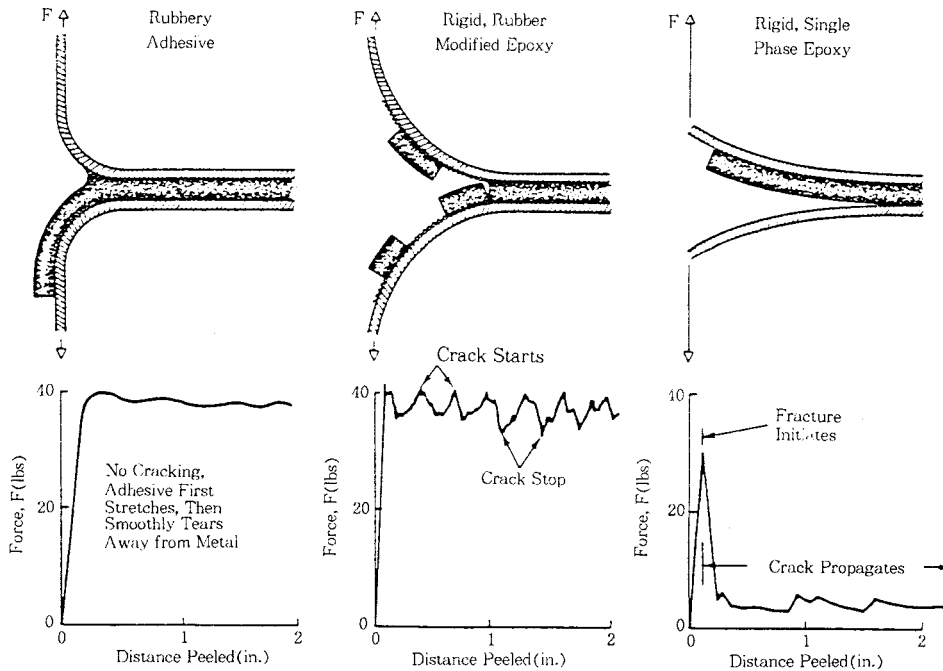


그림 3. Toughening agent를 첨가하였을때 접착과괴 형태.

저분자량, 액상, carboxylic acid-, epoxy-functional chloroprene/glycidyl methacrylate copolymer등이 에폭시 수지에 용해되는 에폭시 접착제 toughener로 사용되어 왔다.

4. 관련 규격

아래에 소개되는 규격은 구조용 접착제와 관련된 것이다.
MMA-A-132B, MIL-A-25463B, MMM-A-134

4.1 MMM-A-134

Scope; 본 규격은 항공기 기체 부품, 조립, 그리고 유사한 접착성질을 요구하는 분야에서 사용되는 에폭시 수지 접착제에 대한 적용이다.

Classification; Type I -Room temperature setting
Type II -Intermediate setting
Type III -High temperature setting
Requirements;

4.1.1 Material

접착제는 epoxy type의 thermosetting 수지를 기본성분으로 한다.
접착제는 접착된 금속표면을 부식하지 말아야 한다.
물리적 형태(액상, 필름)는 제한이 없다.
Type I, II는 아민 type인 activator와 접착제 수지로 구성되는 two-part material.

Type III는 film이나 wet form의 one part material.

4.1.2 Working Characteristics

① Application life

73.5°F±2°F에서 사용되기 전과 사용하기 위해 혼합되었을때 application life는 Type I 이 최소한 1/2hr, Type II 2 1/2hr, Type III는 1 year가 되어야 한다. Type I 과 II는 점도가 160,000cp가 되면 수명이 다한다.

② Curing time and temperature

Type I ; 164°F×1hr

86°F±F×7hr

Type II ; 10°F±2°F×2hr

73.5°F±2°F×7days

Type III ; 210°F×7hr

접착시 압력은 10 lb/in²을 초과하지 말것

③ Storage life

- 73.5°F±2°F와 180°F±2°F에서 minimum shear strength를 유지할것

- 86°F±2°F, 습지에서 1년간 저장하였을 때 Standard test condition을 초과하지 말것

4.1.3 Mechanical Properties

표 4 참조.

4.2 MIL-A-25463B

Scope ; 본 규격은 500°F 이상에 노출될 수 있는 1차, 2차 구조재의 재료(Sandwich panel이 metal core와 metal component)를 접착시키는 금속접착의 필름형태

표 4. MMA-A-134 시험조건

Property	Test Conditions of test Panels	No. of Specimens to be Tested 1/	Test Temperatures	Minimum Average Strength Requirement(psi)1/		
				Type I	Type II	Type II
Tensile Shear	Normal Temperature 73.5° ± 2°F (23° ± 1.1°C)	6	73.5° ± 2°F (23° ± 1.1°C)	2,500	2,500	2,500
Tensile Shear	60 minutes at 160° ± 5°F.(71°C)	6	73.5° ± 2°F (23° ± 1.1°C)	2,500	2,500	2,500
Tensile Shear	60 minutes at 160° ± 5°F.(71°C.) 30 minutes at -67° ± 2°F.(-55° ± 1.1°C.)	6	-67° ± 2°F (-55° ± 1.1°C)	1,800	2,000	2,500
Tensile Shear	30 minutes at 180° ± 2°F.(83.3° ± 1.1°C.)	6	180° ± 2°F (83.3° ± 1.1°C)	1,250	1,250	1,500
Tensile Shear	30 minutes at -67° ± 2°F.(-55° ± 1.1°C.)	6	-67° ± 2°F (-53° ± 1.1°C)	1,300	2,500	2,500
Creep-Rupture Strength	Normal Temperature 73.5° ± 2°F.(23° ± 1.1°C.)	6	73.5° ± 2°F (23° ± 1.1°C)	1,600 200 hour	1,600 0.025 inch (max)	1,600 deformation
Creep-Rupture Strength	Normal Temperature 73.5° ± 2°F.(23° ± 1.1°C.)	6	180° ± 2°F (83.3° ± 1.1°C)	300 200 hours	300 0.025 inch (max)	300 deformation
Fatigue Strength	Normal Temperature 73.5° ± 2°F.(23° ± 1.1°C)	15	73.5° ± 2°F (23° ± 1.1°C)	650	600	60
Tensile Shear	Normal Temperature 73.5° ± 2°F.(23° ± 1.1°C.) after immersion for 350 hours in salt-water spray	6	73.5° ± 2°F (23° ± 1.1°C)	2,250	2,250	2,250
Tensile Shear	168 hours accelerated weathering	6	73.5° ± 2°F (23° ± 1.1°C)	2,000	2,000	2,000
Tensile Shear	Normal Temperature 73.5° ± 2°F.(23° ± 1.1°C) after immersion for 7 days in respective fluids of Table II	6	73.5° ± 2°F (23° ± 1.1°C)	2,400	2,500	2,500

접착제에 대한 적용이다.

Classification ; Type I : -67°F~180°F의 온도에서 장
기간 노출

Type II : -67°F~300°F의 온도에서 장
기간 노출

Type III : -67°F~300°F의 온도에서 장
기간 노출과 단시간 노출

Type IV : -67°F~500°F의 장기간 노출

Class I -Metal core에서의 적용

Class II -Sandwich 구조물에 사용되는
metal core, 삽입물, 모서리 부
착물, 그외 구성요소에서의 적용

Group 1 -100°F 이하의 경화온도

Group 2 -100°F~200°F의 경화온도

Group 3 -200°F~300°F 경과

Group 4 -300°F 이상 경과

Requirements ;

4.2.1 Material

접착제는 thermosetting 수지이고 많은 온도범위에서
금속표면을 노후화시키지 않을 것. Class 2 접착제는
MMA-A-132 규격을 기본으로 하고 몇가지 항목을 추
가한다. 물리적인 형태는 film 이다.

4.2.2 Working Characteristics

① Curing time and temperature

Group 1 : 100°F 이하에의 7days

Group 2 : 100°F~200°F 24hr

Group 3 : 200°F~300°F 2hr

Group 4 : 300°F 이상 2hr

② Storage life

밀폐용기에 저장하고 다음에 언급되는 mechanical properties의 변화가 적을것

4.2.3 Mechanical Properties

Class 1은 다음 표 5를 적용하고, Class 2는 MMA-A-132를 적용한다.

4.3 MIL-A-25463B

Scope ; 본 규격은 -67°F~500°F의 온도에 노출될 수 있는 항공기 1차, 2차 구조재, 외부금속 기체를 접착할 때 요구되는 사양에 대한 적용이다.

Classification ; Type I : -67°F~180°F의 온도에서 장기간 노출

Type II : -55°F~149°F의 온도에서 장기간 노출

Type III : -67°F~300°F의 온도에서 장기간 노출

Type IV : -67°F~500°F의 온도에서 단시간 노출

Type IV : -67°F~500°F의 장기간 노출
Class 1 : High T-peel and blister detection

Class 2 : Normal T-peel and blister detection

Class 3 : No T-peel and no blister detection

Form F : film

Form P : paste

Group 1 : 100°F 이하의 경화

Group 2 : 100°F~200°F에서 경화

Group 3 : 200°F~300°F에서 경화

Group 4 : 300°F 이상에서 경화

Requirements ;

4.3.1 Material

- 접착제는 thermosetting 수지이고 경화제는 접착제에 혼합되어 공급되거나 접착에 섞여 있어야 한다.

- 용제가 접착제에 필요하다면 접착제 system의 부분으로 인식되어야 한다.

- 형태는 film 형태와 paste 형태가 있다.

- Primer도 접착제와 함께 공급된다.

4.3.2 Working Characteristics

① Curing time and temperature

Group 1 : 100°F 이하에서 7day

Group 2 : 100°F~200°F 24hr

표 5. MIL-A-25463B 시험조건

Adhesive type	Characteristics and condition	Requirements 1/	
		Min. average value	Min. individual value
	<u>Sandwich peel strength, lb. in./in. of width</u>		
I	Normal temperature	12.5	10
II		10.0	7
III and IV		3.5	2
I and II	180° ± 2°F (82° ± 1°C)	10	7
III and IV		3.5	2
I, II, III, IV	-67° ± 2°F (-55° ± 1°C)	10.0	6
	<u>Flatwise tensile strength, psi</u>		
I, II, III, IV	Normal temperature	750	600
I	180° ± 2°F (82° ± 1°C)	400	330
II	300° ± 2°F (149° ± 3°C)	350	315
III and IV	500° ± 5°F (260° ± 3°C)	220	190
I, II, III, IV	-67° ± 2°F (-55° ± 1°C)	600	650
	<u>Flexural Strength (total load), lbs</u>		
I, II, III, IV	Normal temperature	2,100	1,800
I	180° ± 2°F (82° ± 1°C)	1,275	1,150
II	300° ± 2°F (149° ± 3°C)	1,500	1,350
III and IV	500° ± 5°F (260° ± 3°C)	1,200	1,080
I, II, III, IV	-67° ± 2°F (-55° ± 1°C)	2,150	1,800

Group 3 : 200°F~300°F 2hr

Group 4 : 300°F 이상에서 2hr

Post-curing은 Type III, IV에 적용될 수 있다.

② Storage life

밀폐용기에 저장한 후 특성값(표 6)의 최소값 이상을 유지할 것.

4.3.3 Mechanical Properties

표 6 참조.

5. 관련 제품

항공기 구조용 접착제의 미국의 연방규격은 MMA-A-132이다. 다음에 소개되는 것은 미 연방규격을 만족하는 제품중 American Cyanamid사의 제품을 나타낸다.

한편 항공기 구조용 접착제는 항공기 제조회사의 자체 규격을 만족하고 그들의 인증을 획득하여야 항공기 부품 제조에 사용이 가능하다. 따라서 이들 항공기 회사의 규격이 곧 개발 목표치이다. 다음은 여러가지 제품중 현재 상품화 되어 있는 250°F 경화형 접착필름과 toughening agent인 CTBN제품을 소개하겠다.

5.1 FM 73M-060

Mcdonnell Douglas Corporation은 250°F 경화형 접착

표 6. MMA-A-132B 시험조건

Property	Conditions	Number of Specimens Tested	Adhesive minimum average strength requirements(psi)					
			Type 1			Type II	Type III	Type IV
			Class 1	Class 2	Class 3			
Tensile Shear	Normal Temperature, 75° ±5°F	6	5,500	3,500	3,000	2,750	2,750	2,750
Tensile Shear	10 minutes at 180° ±5°F	6	2,750	2,000	2,000			
Tensile Shear	10 minutes at 300° ±5°F	6				2,250	2,000	2,000
Tensile Shear	192 hours at 300° ±5°F	6				2,250	2,000	2,000
Tensile Shear	10 minutes at 500° ±5°F	6					1,850	1,850
Tensile Shear	192 hours at 500° ±5°F	6						1,000
Tensile Shear	10 minutes at -67° ±5°F	6	5,500	3,500	2/	2,750	2,750	2,750
Tensile Shear	Normal Temperature 75° ±5°F	6	4,500	3,250	2,750	2,750	2,500	2,500
	After 30 days at 120° ±5°F							
	95 to 100% relative humidity							
Tensile Shear	Normal Temperature, 75° ±5°F	6	4,500	3,250	2,750	2,750	2,500	2,500
	After 7 days immersion in the respective fluids							
T-Peel	Normal Temperature, 75° ±5°F	6	50 3/	20 3/				
Blister	Normal Temperature, 75° ±5°F	10	4,500	3,250				
Detection								
Tensile Shear								
Fatigue	Normal Temperature, 75° ±5°F	6	All types and classes -760×10 cycles					
Strength								
Creep Rapture	Normal Temperature, 75° ±5°F, 1600psi	6	All types and classes, 192 hours, 0.015 inch, max deformation					
Creep Rapture	Type I -800 psi @180° ±5°F	6	192 hours, 0.015 inch max deformation					
Creep Rapture	Type II and III -800 psi @300° ±5°F	6	192 hours, 0.015 inch max deformation					
Creep Rapture	Type IV -800° @500° ±5°F	6	192 hours, 0.015 inch max deformation					

표 7. 항공기 구조용 접착제의 연방규격 및 관련제품

MMA-A-132	관련제품
Type I : -67~180°F 192hr	FM 47, FM 24
Type II : -67~300°F 192hr	FM 300-2, FM 300, FM 33
Type III : -67~300°F 192hr	HT 424, FM 40
300~500°F 10hr	
Type IV : -67~500°F 192hr	FM 34B-18 & 18U, FM 35
Class 1 : High T-peel Blister	FM 1000
Class 2 : Standard T-peel Blister	FM 300, FM 300-2
Class 3 : Not-Necessary T-peel	FM 47, FM 96
F : film	FM 53, FM 73
P : liquid or paste	BR 90, BR 92
Group 1 : 경화온도 100°F미만	
Group 2 : 경화온도 100°F-200°F	Corfil 615
Group 3 : 경화온도 200°F-300°F	FM 73M, FM 33
Group 4 : 경화온도 300°F 이상	FM 350NA, FM 35

필름에 대하여 자체규격으로 DMS 2169D를 제시하였다.

- Type 1 : Environmental Resistant Adhesive Primer
- Type 2 : 0.060 pound per square foot
- Type 3 : 0.045 pound per square foot
- Type 4 : 0.030 pound per square foot
- Type 5 : Core Stabilizer(Type 4, Grade C)
- Type 6 : Electrical grade

Class 1 : 양면접착성

Class 2 : 한쪽면 접착성

Grade A : Non Woven Carrier

Grade B : Woven Carrier

Shrinkage of Adhesive Films : Maximum 1%
Percent of Flow :

Type	Percent
2	200-1300
3	200-1000
4	200-1000
6	200-1300

250°F에서 Lap-shear strength가 100psi이상의 특성이 있는 접착제를 사용온도가 250°F라고 지칭하며 대체로 이 온도가 사용가능 온도이다. 상업생산중인 250°F 경화용 필름중 DMS 2169D의 TYPE 2, Class 1, Grade A의 인증제품은 FM 73M-060과 EA 9628NW-060이다. FM 73M-060은 rubber로 변성된 에폭시 수지로 제조된 것 이외는 알려진 것이 없다. 이중 FM 73M-060의 catalog.상의 특성은 표 8과 같다.

상기제품의 T-peel adhesion strength 및 Lap-shear strength를 대상규격인 DMS 2169D에 따라 측정한 결과

표 8. FM 73M-060의 Catalog상의 특성

항 목	FM 73M-060
제조회사	American cyanamid
carrier	Random Polyester Mat.
weight	0.060 psf
self life	6 month at 40°F 10 days at 75°F
metal-to-metal	Lap-shear(with BR 127) 75°F : 6310 psi 180°F : 3760 psi -67°F : 5800 psi

표 9. FM73M-060 T-peel Adhesion Strength 및 Lap-shear Strength

물 성	T-peel (lbs/in)	Lap-shear(lbs/in ²)					
측정온도	-70°F	77°F	110°F	-70°F	77°F	180°F	
FM 73M-060	42	40	36	3900	3700	2300	

표 10. CTBN의 물성치

	점 도 (25℃)	M_n	solubility parameter	T_g	Acrylonitrile
1300×8	135,000	3,550	8.82	-52℃	29
1300×13	505,000	3,150	9.15	-39℃	32
1300×31	60,000	3,800	8.46	-66℃	28

는 다음 표 9과 같다.

T-peel adhesion strength는 적용규격상의 수치보다 월등하나(약 200% 수준), lap-shear adhesion strength의 경우에는 적용규격에 비하여 약 75% 수준을 나타내었다.

5.2 CTBN(Carboxyl-Terminated-Butadiene-Acrylonitrile Copolymer)

DICY계 경화제를 사용하여 Bisphenol A수지와 에폭시 수지를 경화할 때 접착제가 brittle해지기 때문에 non-crosslinked high molecular weight polymer를 혼

입시켜 two-phase morphology를 형성시킴으로서 shear strength의 저하없이 toughness를 증가시켜 접착력을 증가시키게 된다. 이렇게 에폭시 수지를 변성시킬 수 있는 물질로는 soluble rubber와 nitrile rubber등이 있다. Nitrile rubber는 carboxyl 기능기로 양단말을 처리하였으며 CTBN으로 대표된다. 액상고무 및 고상 고무의 이용이 모두 가능하다. 구조용 접착제 용도에 있어서 소량의 CTBN이 혼입될 경우 fracture energy를 virgin epoxy에 비해 10~30%가량 증가시킬 수 있다. 이는 Rubber domain의 입자 크기가 bimodal distribution으로 형성되면서 synergy효과를 보이게 된다고 알려져 있다. 다음 표 10은 내충격제로 사용되는 CTBN의 catal. 상의 물성치이다.

참 고 문 헌

1. "Epoxy Resins", Marcel Dekker Inc, 653, 1988.
2. "Structural Adhesives", Plenum Press, Network, 1986.
3. 杉井新治, 大坪 悟, "エポキシ 樹脂接着剤の改質と その技術動向", 日本接着學會誌, 27, (5), 184, 1991.
4. D. Verchere and H. Santereau, "Miscibility of Epoxy Monomers with Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile Random Copolymer", 30, 107, 1989.
5. A. Vazquez and J. Rojas, "Rubber-Modified Thermosets : Prediction of the Particle Size Distribution of Dispersed Domains", *J. of Polymer*, 28, 1156, 1987.
6. Philippe Bartlet and Jean Pierre Pascault, "Relationships Between Structure and Mechanical Properties of Rubber-Modified Epoxy Network Cure with Dicyanodiamide Hardner", *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 2955, 1985.
7. Yoshinobu Nakamura and Miho Yamaguchi, "Effect of Surface Treatment on Fracture Toughness and Flexural Strength of Epoxy Resin Filled with Spherical Silica Particles", 日本接着學會誌, 29 (2), 53, 1992.