

論文

극저온에서 유리섬유강화플라스틱 표면의 유리섬유와 폴리우레탄 접착제간의
접착특성이 전체 박리강도에 미치는 영향에 대한 연구손민영^{*,+}, 이재광, 홍정락Investigation of Adhesion property between Glass Fiber Reinforced Plastic and
Polyurethane adhesives on Peel strength under Cryogenic temperatureMin-Young Shon^{*,+}, Jae-Kwang Lee, Jeong-Lak Hong

ABSTRACT

Adhesive joints are widely used for structural joining applications in various fields and environmental conditions. Polyurethane adhesive is using for LNG carrier with cryogenic temperature condition. Even if similar polyurethane adhesive is used for different substrate, it shows different adhesion properties. Specially, variation of adhesion properties depending on the resin system or fiber is very important factor for selection of adhesive on industrial application. In present study, we got different peel strength according to the different test temperature when different polyurethane adhesive was used for same fiber reinforced composite. The main cause was investigated using by SEM and it was proven that the different adhesion property between glass fiber on composite surface and polyurethane adhesives at cryogenic temperature.

초 록

접착제에 의한 접합기술은 다양한 목적과 환경에서 널리 사용되는 방법이다. 그 중 우레탄 접착제는 저온에서의 우수한 접착 특성으로 인하여 액화천연가스 운반선과 같은 극저온 환경의 접착에 사용되고 있다. 유사한 우레탄 접착제라도 각기 다른 기재와의 접착특성을 갖게 된다. 특히 기재에 사용된 수지의 종류와 섬유와의 상용성에 따른 접착력의 변화는 산업현장에서 접착제 선정에 매우 중요한 인자로 작용된다. 본 연구에서는 서로 다른 제조사의 우레탄 접착제를 사용하여 동일한 유리섬유강화복합재료에 접착하였을 때 실험 온도에 따른 다른 경향의 박리강도를 얻었다. 그 원인을 주사전자현미경을 사용하여 검토하였으며, 실험 결과 극저온에서 접착제와 복합재료 수지간의 접착력은 거의 유사하였으나 접착제와 기재에 노출된 유리섬유간의 접착력이 달라짐에 따른 원인으로 확인하였다.

Key Words : 박리강도(Peel strength), 유리섬유(Glass fiber), 폴리우레탄(Polyurethane), 유리섬유강화플라스틱(GFRP)

1. 서 론

섬유보강 복합재료는 높은 비강성 및 비강도 등과 같은 우수한 물성으로 많은 분야에 널리 적용되고 있으며 이러한 복합재료의 적용 관련 연구는 많은 연구자들에 의해 연구 보고되고 있다.[1-5] 복합재료에 있어 접합방법은 매우 중요한 공정으로

특히 볼트나 리벳과 같은 방법은 복합재료 자체에 기계적 가공이 요구된다. 이에 따른 연속섬유의 파괴로 접합면의 불연속성과 같은 취약점이 발생되고 이를 회피해야 하는 문제점이 발생한다[6]. 반면, 접착제에 의한 방법은 다양한 적용 분야 및 환경에서 복합재료의 접합에 사용되고 있으며 기계적 가공에 의해 생길 수 있는 불연속성 문제를 해결하여 균일한 하중분포를

*+ 삼성중공업 산업기술연구소 도장방식연구파트, 교신저자(E-mail:minyoung.shon@samsung.com)

갖는 접착면을 확보할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

우레탄 접착제는 에폭시 접착제와 함께 산업 구조물의 접착제로 널리 사용되는 재료이다. 우레탄 접착제는 이소시아네이트의 우수한 반응성, 젖음성 및 경화 후 유연성으로 인해 유리, 목재, 플라스틱 및 복합재료등의 기재에 접착제로 사용된다. 특히 저온에서의 접착물성이 우수한 특징을 가지고 있다[7, 8].

복합재료와 접착제간의 박리는 많은 접합분야에서 매우 중요한 기계적 물성의 하나로서 고려되며 그에 대한 연구는 오랜 역사를 가지고 있다. 일부 연구자에 의해 균열전반부(crack front) 또는 박리가 발생한 주변에서의 하중분포에 대한 실험적 연구가 활발히 이루어졌다 [9-11]. Kinloch 연구팀은 박리 각도, 접착두께, 박리속도, 및 실험온도에 따른 복합재료의 박리거동을 연구하였다 [12-15]. 이 연구팀은 접착두께가 상대적으로 얇을 경우 파괴에너지는 (fracture energy) 접착제 두께의 함수임을 발견하였고 또한 박리속도와 실험 온도에 의해서도 변하는 함수임을 확인하였다.

본 연구에서는 폴리우레탄 접착제로 접합된 유리섬유강화 플라스틱 (GFRP)의 상온과 극저온에서의 박리 거동을 연구하였고 특히 유리섬유강화 플라스틱 표면의 구성, 즉 섬유 및 수지와 사용된 접착제간의 접착특성이 온도에 따라 변하는 경향과 최종 접착 강도에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시편 제작

본 실험에서는 서로 다른 제조사의 2가지 우레탄 접착제를 사용하였다. 기본 조성은 주제로 폴리올(polyol) 수지, 경화제는 TDI(toluene di-isocyanate)로 구성되어 있는 유사한 제품을 사용하였다. 각각의 접착제를 PU#1과 PU#2로 명칭을 하였다. 사용된 수지와 경화제의 기본적인 화학구조는 Fig. 1에 나타내었다.

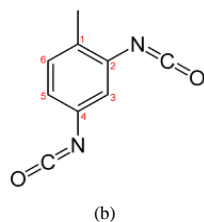
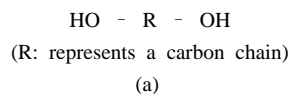


Fig. 1 Chemical structure of resin (Polyol) and hardener (TDI) for PU #1 and PU#2.

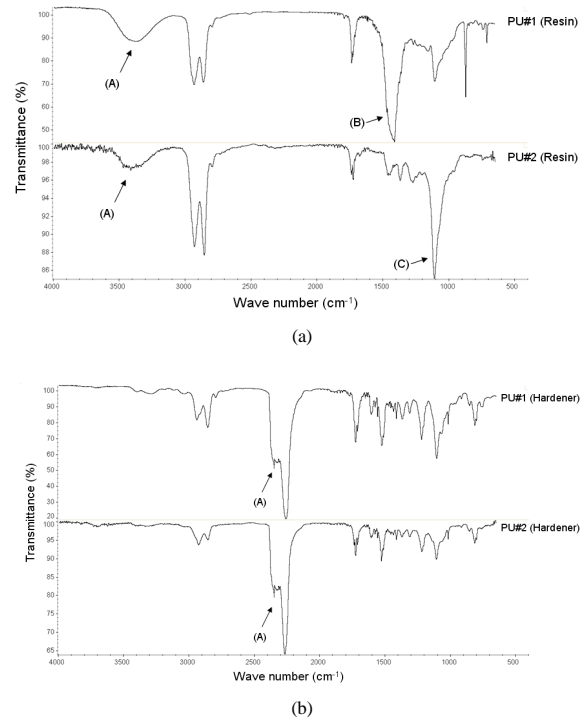


Fig. 2 Infrared spectrums of (a) resin and (b) hardener for PU#1 and PU#2.

각각의 PU#1과 PU#2의 주제와 경화제의 조성을 상세 분석하기 위하여 적외선 분광분석기를 사용하여 분석하였으며 Fig. 2에 각 접착제 주제 경화제의 적외선 분광 스펙트럼을 표시하였다. 적외선 분광 분석 결과 PU#1과 PU#2의 경화제는 Fig. 2의 (b)에서 보는 바와 같이 약 2200~2400 cm^{-1} 에서 -NCO 기능기(A)가 확인되었으며 서로 분자구조가 거의 동일함을 알 수 있다. 그러나 주제의 경우 Fig. 2의 (a)에서 보는 바와 같이 PU#1과 PU#2의 모두 약 3500 cm^{-1} 에서 폴리올 수지에서 볼 수 있는 -OH(A)를 확인 할 수 있었으나 약 2000 cm^{-1} 이하에서 서로 상이한 결과를 볼 수 있었다. 즉 PU#1의 경우 약 1430 cm^{-1} 에서 전형적인 탄산칼슘(CaCO_3)의 CaCO_3^{2-} 피크(B)가 관찰되었고 PU#2의 경우 약 1100 cm^{-1} 에서 전형적인 실리카(SiO_2)의 Si-O-Si 피크(C)가 관찰되었다. 즉 주제의 경우 기본적인 수지는 유사한 폴리올을 사용하였지만 첨가제로 PU#1의 경우에는 탄산칼슘을, PU#2의 경우에는 실리카를 사용한 것을 확인하였다.

피착제로 한국카본(사)에서 제작된 Fig. 3과 같은 GFRP/Aluminum foil/GFRP 3층으로 이루어진 Triplex 복합재료 sheet를 사용하였다. Triplex는 이방향성 유리섬유 직물에 에폭시 계열의 수지로 함침시킨 두 장의 sheet 사이에 약 0.3 mm의 알루미늄 박판을 삽입 후 가온/가압성형을 하여 얻어지며 그 표면은

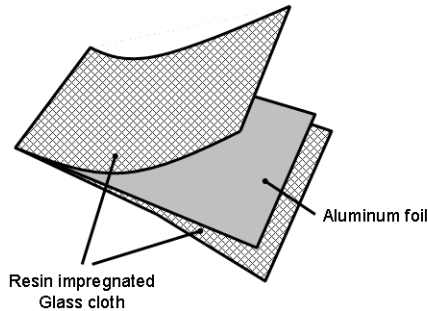


Fig. 3 Schematic diagram of Triplex composite sheet.

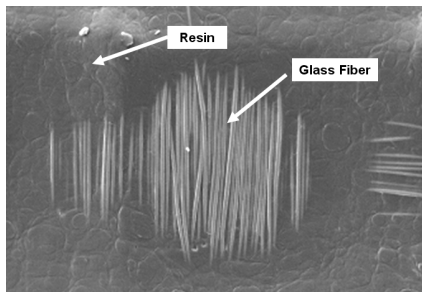


Fig. 4 SEM image of Triplex surface.

Fig. 4의 주사전자현미경 사진과 같이 일부는 유리섬유가 표면에 노출되고 그 외 부분은 수지층으로 덮인 형상을 갖는다.

이러한 표면의 특성은 Triplex의 표면적을 넓히고 접착제와의 기계적인 체결력을 향상시킬 목적으로 가압 성형시 프레스와 이형필름 사이에 수지가 함침되지 않은 이방향성 직물을 삽입함으로써 형성되게 된다.

두 종류의 우레탄 접착제로 접착된 Triplex의 박리강도를 측정하기 위한 시편을 제작 하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 성형된 두 장의 Triplex 복합재료 Sheet 사이에 우레탄 접착제를 도포하고 에어백을 사용하여 250 mbar의 압력으로 가압하였으며 온도를 가할 수 있도록 특수하게 제작된 가압판 (pressing board)을 사용하여 60℃, 3시간 경화 후 압력을 제거하였다. 압력이 제거된 시편은 상온, 상압 조건에서 7일간 추가 후경화하였다. 접착두께는 약 0.8mm로 조절하였으며 제작된 시편은 Fig. 6과 같이 폭이 25mm 길이가 240mm의 직사각형 띠 모양으로 절단하였다. 절단된 시편은 약 3mm 두께의 단단한 유리섬유강화플라스틱 기재 (GFRP rigid substrate)에 다시 우레탄 접착제로 접착 고정하여 최종 박리시험 시편을 제작하였다. 단단한 유리섬유강화 플라스틱 기재를 시편에 접착하여 사용한 이유는 Fig. 7과 같이 본 연구에서 사용한 ISO-4578의 floating roller 박리시험을 위한 것으로 박리가 되는 접착면의 반대면을 장비의 치구에 고정하여 박리 시험 진행 시 일정한 각도로 유지하기 위해서이다.

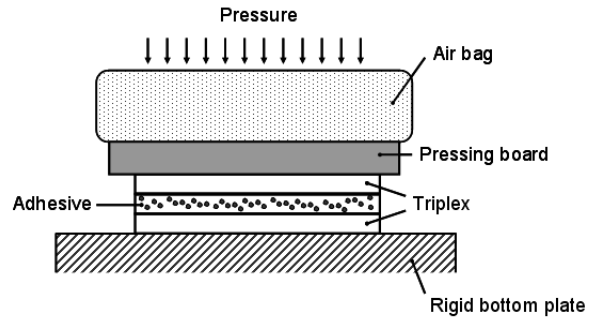


Fig. 5 Schematic diagram of specimen preparation.

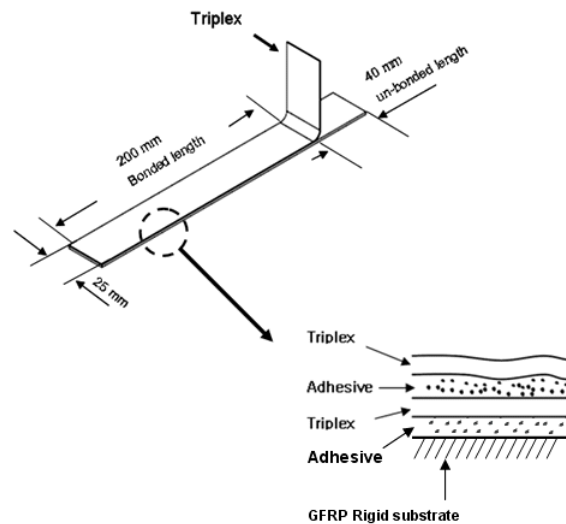


Fig. 6 The configuration of peel test specimen.

2.2 시험방법

본 연구에서는 Fig. 7과 같은 Floating roller 박리시험 (ISO-4578)가 적용되었다. 사용한 만능시험기는 Instron (사)의 3367 모델이었으며 실험 속도 (cross-head speed)는 1mm/min으로 실시하였다. 두 종류의 접착제로 접착된 Triplex 시편에 대해 상온 (23℃) 및 극저온실험 (-170℃) 각각 10개를 실험하였으며 극저온실험의 경우 챔버내에 액체 질소를 투입하여 실험 온도를 -170℃로 유지하였다. 챔버내에는 온도를 감지하고 액체질소의 유입을 제어할 수 있는 센서를 설치하여 실험 중 일정한 온도를 유지토록 하였다.

2.3 표면분석

박리시험 후 제거된 Triplex의 표면을 주사전자 현미경 (LEICA

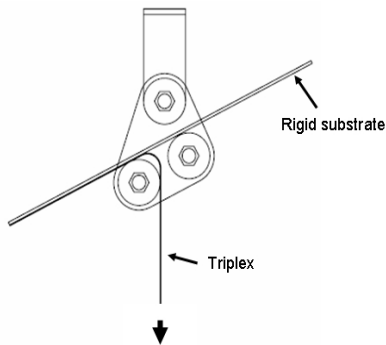


Fig. 7 Installation of peel specimen on floating roller.

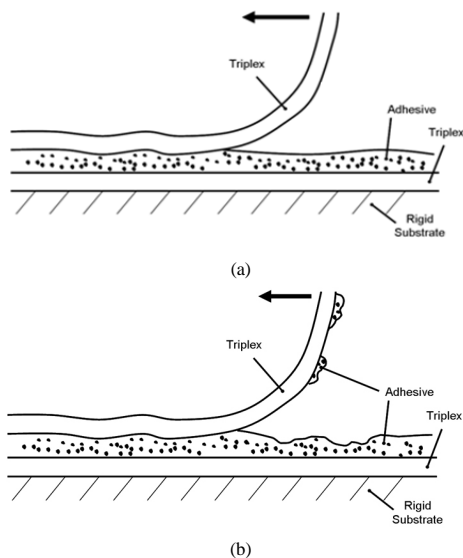


Fig. 8 Schematic illustration of failure models (a) Interfacial failure, (b) Partial interfacial and cohesive failure (c) Cohesive failure and (d) Substrate failure.

S-430)을 사용하여 분석하였다. 복합재료 접착 면의 파괴모드는 Fig. 8과 같이 약 4가지로 나누었으며 각각 계면파괴(interfacial failure), 부분 계면 및 접착제 응집 파괴(partial interfacial & cohesive failure), 접착제 응집파괴(cohesive failure) 그리고 기재파괴 (substrate failure)로 분류하였다. 박리실험 후 각 접착제별, 온도 별 주사전자현미경 표면 결과 분석을 Fig. 8의 분류와 비교하여 평가하였다.

3. 결 과

Fig. 9에 PU#1의 극저온에서의 박리접착강도 결과 그래프를 예로 나타내었다. 이 후 결과는 두 종류의 우레탄 접착제의 상온 및 극저온에서의 평균 박리강도를 정리하여 최소 및 최대값이 표시된 에러바 (Error-bar) 그래프로 정리하였다.

Fig. 10에 두 종류의 우레탄 접착제로 접착된 Triplex 시편의 상온 박리접착강도를 나타내었다. 실험 결과 상온에서는 PU#2 가 PU#1 대비 높은 박리강도를 보여주고 있음을 알 수 있었다. 박리실험 후의 Triplex 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 Fig. 11의 (a)와 같이 PU#1 는 대부분의 파괴모드가 접착제의 응집파괴이었으며 일부는 Triplex의 섬유가 보이는 Triplex와 접착제 사이의 계면파괴가 관찰되었다. 그에 반하여 Fig. 11의 (b)와 같이 PU#2를 박리 실험한 후 주사전자현미경으로 관찰한 결과 Triplex 표면은 모두 접착제로 덮여

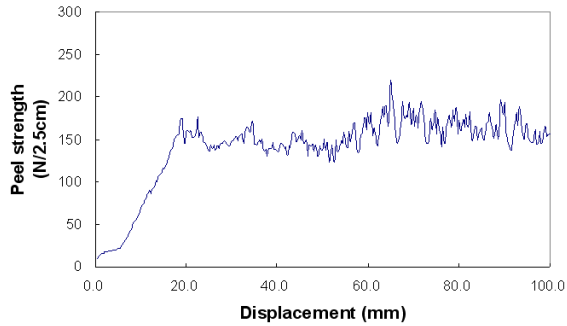


Fig. 9 Peel test graph of PU#1 tested at -170°C.

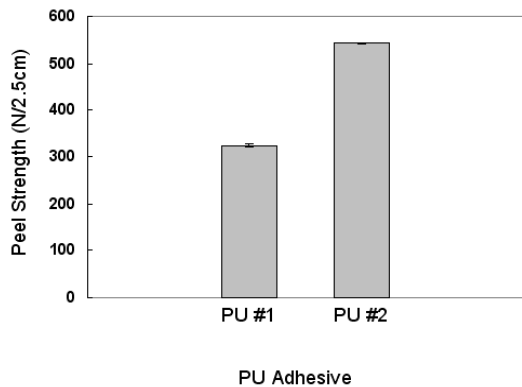
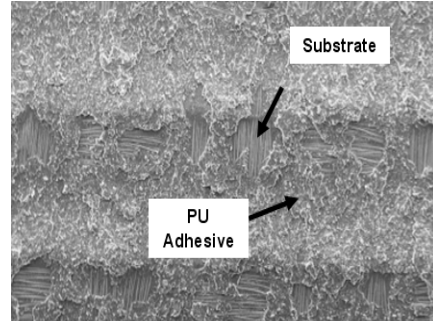


Fig. 10 Peel strength of specimens bonded with different polyurethane adhesives and tested at 23°C.

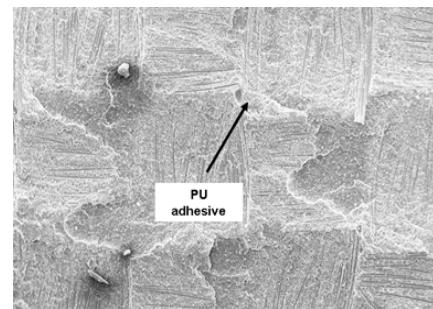
있는 접착제 응집파괴인 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 상온에서 접착제 자체의 응집파괴에 의한 박리강도가 상온에서 PU#2가 PU#1에 대비하여 높은 것에 기인하는 것으로 판단되며 부가적으로 PU#1의 국부적인 계면파괴에 의한 영향이 일부 박리강도 저하에 영향을 준 것으로 판단되었다.

반면 극저온에서 두 접착제의 Triplex와의 박리강도는 정 반대의 경향을 보여주었다. Fig. 12의 그래프에서 보여지는 바와 같이 상온에서 상대적으로 박리접착 강도가 낮았던 PU#1으로 접착된 Triplex의 박리강도 값이 극저온에서는 오히려 PU#2로 접착된 Triplex의 박리강도 값보다 높아진 것을 알 수 있다.

이러한 현상을 설명하기 위하여 박리시험 후의 Triplex 표면을 역시 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. Fig. 13의 (a)는 PU#1으로 접착된 Triplex의 파괴 표면으로 사진상으로 기재파괴의 (Substrate failure) 형상을 보이고 있음을 알 수 있다. Fig. 11의 (a)에서 실험 전 Triplex의 (A) 부분은 수지로 함침되어 섬유가 보이지 않지만 (Fig. 4의 수지부 참조) 박리 시험 후는 수지층이 파괴되어 섬유층이 드러난 기재 파괴 모드를 알 수 있다. 반면 섬유부위는 국부적으로 (Fig. 4의 섬유부 참조) 우레탄 접착제가 섬유부위와 접착되어 남아있는 접착제 응집파괴 거동을 보이고 있음을 확대 사진을 통해 확인을



(a)



(b)

Fig. 11 Fractured surface of composite after peel test at 25°C (a) PU #1 (b) PU #2.

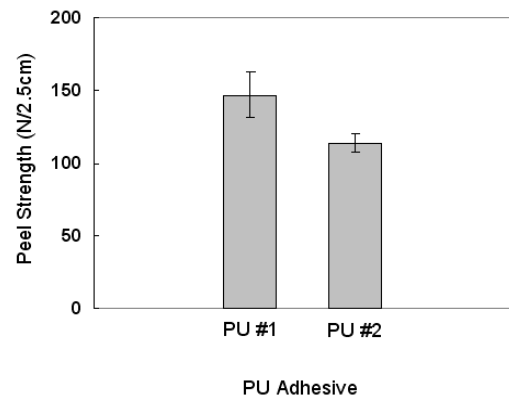


Fig. 12 Peel strength of specimens bonded with different polyurethane adhesives and tested at -170°C.

할 수 있다. 그에 반하여 PU#2로 접착된 Triplex의 경우 박리 실험 후 수지층의 경우 PU#1과 같이 Triplex 표면의 수지층이 파괴되어 섬유층이 드러난 기재 파괴 모드를 보이고 있다 (Fig. 13 (b)의 (A)). 반면 섬유부위는 우레탄 접착제가 섬유부위와 계면파괴가 일어났음을 확대 사진을 통하여 확인할 수 있었다 (Fig. 13 (b)의 (B)).

PU#1으로 접착된 Triplex의 국부적인 접착제 응집파괴 부위의 면적을 이미지 분석기를 사용하여 Fig. 14과 같이 계산

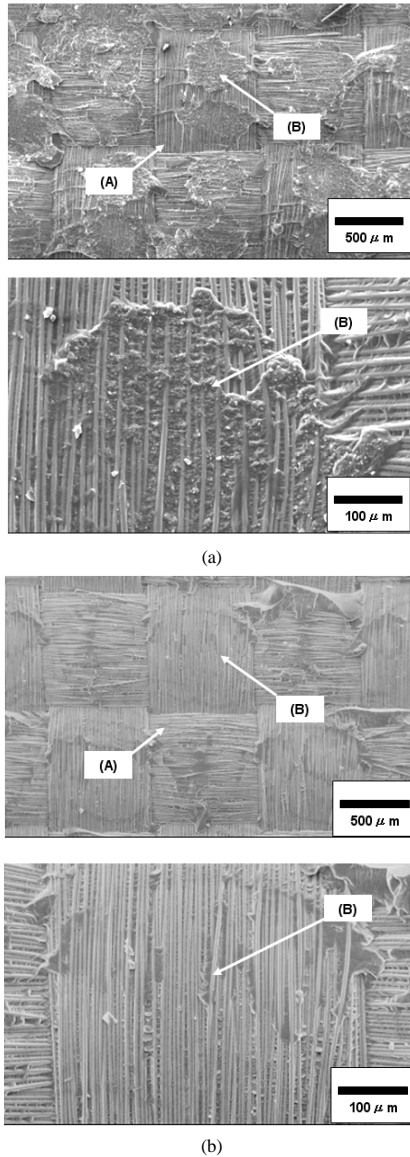


Fig. 13 Fractured surface of composite after peel test at -170°C (a) PU#1 (b) PU#2.

하였다. 이미지 분석은 주사현미경 사진상의 색차를 사용하는 방법으로 Fig. 13(b)의 검은색으로 표시된 부분이 섬유부에 남아있는 접착제를 나타낸다. 그 결과 약 38%의 유리섬유와 PU#1과의 응집파괴가 일어났음을 알 수 있었다.

반면 PU#2의 경우 섬유부와 접착제간의 응집파괴부가 관찰되지 않았다.

위의 결과들을 취합해 보았을 때 상온에서는 두 가지 종류의 PU 접착제가 거의 유사한 접착제 응집파괴 거동을 보이지만

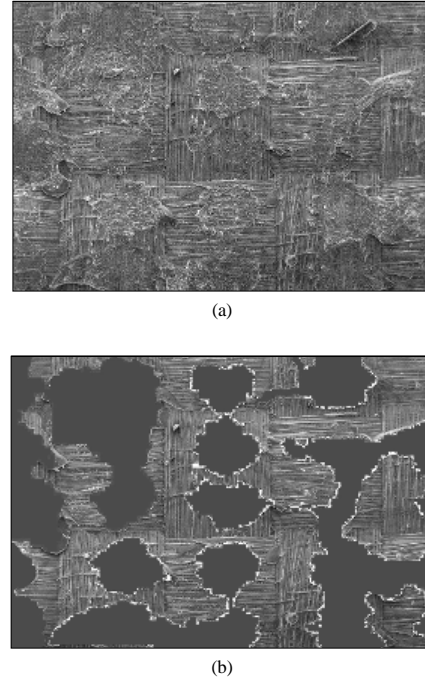


Fig. 14 Percentage of remained PU #1 (Black color) on glass fiber of Triplex surface after peel test

PU#2 접착제의 박리강도가 높게 나타난 것은 상온에서의 접착제 자체의 상대적으로 높은 응집 강도 및 일부 계면파괴를 보인 PU#1의 영향에서 기인하는 것으로 판단되지만 극저온에서의 상이한 박리 강도의 차이는 유리섬유와 PU 접착제의 접착강도에 따른 영향을 판단된다.

4. 결론

우레탄 접착제와 Triplex 복합재료 접착에 있어 상온과 극저온에서의 박리강도에 대한 평가가 수행되었다. 또한 극저온에서의 Triplex의 표면에 노출된 유리섬유와 접착제간의 접착력이 전체 박리강도에 미치는 영향을 검토하였고 그 결론은 다음과 같다.

1. 사용한 두 종류의 PU#1과 PU#2를 적외선 분광분석기를 사용하여 조사하였으며 기본적인 수지 및 경화제는 거의 유사하였지만 사용한 첨가제는 탄산칼슘과 실리카로 상이함을 알 수 있었다.
2. 사용한 두 종류의 PU#1과 PU#2는 상온에서 Triplex와의 박리강도 측면에서 PU#2가 우수하였고 그 원인은 상온에서 PU#1 접착제 자체의 응집 강도 및 일부 계면파괴를

- 보인 PU#1의 영향에서 기인하는 것으로 판단되었다.
3. 그러나 극저온에서는 상온에서와 반대의 박리강도 경향을 보였으며 그 원인은 극저온에서 PU#2와 Triplex 표면의 유리섬유와의 접착력의 저하 즉 계면파괴에 의한 것으로 분석되었다.
 4. 본 연구 결과를 통하여 유리섬유강화플라스틱과 우레탄 접착제의 선정에 있어, 특히 극저온에서의 사용에 있어 접착제와 기재에 사용된 수지에 대한 기본적인 접착 상용성 뿐만 아니라 기재의 표면 특성상 섬유의 노출이 있을 경우 사용된 섬유와 접착제의 접착력을 고려한 접착 시스템이 설계되어야 함을 알 수 있었다.
 5. 향 후 극저온에서 PU#2와 Triplex 표면의 유리섬유와의 접착력의 저하의 원인에 대한 상세한 연구를 진행 할 예정이다. 또한 각 접착제에서 사용한 서로 다른 첨가제가 극 저온에서 박리 강도에 미치는 영향에 대한 연구 역시 진행할 예정이다.
 - 10) D.H. Kaelble, Theory and analysis of peel adhesion: bond stress and distributions, *Trans. Soc. Rheol.* 4, 45, 1960.
 - 11) D.H. Kaelble, Peel adhesion: micro-fracture mechanics of interfacial unbonding of polymers, *Trans. Soc. Rheol.* 9, 135, 1965.
 - 12) A.J. Kinloch, C.C. Lau and J.G. Williams, Small scale aluminium/epoxy peel test specimens and measurement of adhesive fracture energy, *Int. J. Fract.* 66, 45, 1994.
 - 13) A.N. Gent and A.J. Kinloch, Adhesion of viscoelastic materials to rigid substrates III: energy criterion for failure, *J. Appl. Polym. Sci.* 9, 659, 1971.
 - 14) E.H. Andrews and A.J. Kinloch, Mechanics of adhesive failure I, in: *Proc. R. Soc. Lond. A* 332, 385, 1973.
 - 15) E.H. Andrews and A.J. Kinloch, Mechanics of adhesive failure II, in: *Proc. R. Soc. Lond. A* 332, 401, 1973.

참고문헌

- 1) Bonacci, J.F., Maalej M., Externally bonded FRP for service-life extension of RC infrastructure, *J. Infrastruct. Sys.*, ASCE 2000;6:33-7.
- 2) Hamilton III, H.R, Dolan CW. Durability of FRP reinforcements for concrete, *Prog. Struct. Eng. Mater* 2000;2:139-45.
- 3) Karbhari, V.M., Seible, F., Fiber reinforced composites-advanced materials for the renewal of civil infrastructure, *Appl. Compos. Mater* 2000;7:95-124.
- 4) Neale, K.W., FRPs for structural rehabilitation: a survey of recent progress, *Prog. Struct. Eng. Mater* 2000;2:133-8.
- 5) Shaw, M.A., Drewett, J.F., Case studies of carbon fibre bonding worldwide. In: Hollaway LC, Leeming MB, editors, *Strengthening of reinforced concrete structures using externally-bonded FRP composites in structural and civil engineering*, Cambridge, UK: Woodhead Publishing; 1999.
- 6) Atiken, D.F., *Engineer's handbook of adhesives*, London: The Machinery Publishing Company; 1972.
- 7) Frisch, K., Reegen, S.L., *Advances in polyurethane science and technology*, Vol. 1-9, Westport: echnomic; 1984.
- 8) Wirpsza, Z., *Polyurethanes-chemistry, technology and applications*, London: PTR Prentice Hall; 1993.
- 9) D.H., Kaelble, Theory and analysis of peel adhesion: mechanisms and mechanics, *Trans. Soc. Rheol.* 3, 161, 1959.