

# 내열성 Modified PU접착제의 특성에 관한 연구

강영구 · 김근유\*

호서대학교 안전시스템공학과 · \*호서대학교 벤처전문대학원

## I 서론

기능성 접착소재는 리벳이나 볼트를 이용한 기계적 접합에 비해 접합부의 하중 분산, 중량감소, 기밀(機密) 및 수밀(水密)기능성 등의 장점이 있어 각종 구조물의 접착에 이용되고 있으나<sup>1)</sup> Polymer를 주성분으로 하여 소재특성상 고온 노출 시 변형이나 접착부위 파괴가 발생하는 등 단점을 가지고 있어, 구조물의 안전성 및 신뢰성 저하에 큰 영향을 미치는 요소이다.

1960년대부터 기능성 접착소재의 내열성 향상을 위해 Epoxy resin, Phenolic resin, Urethane resin 등을 Modify한 각종 방향족 구조의 수지가 개발되었으며<sup>2)</sup>, 무기계 접착제로는 Silicic acid계, Phosphate계, Silica sol계 접착제 등이 개발되었다. 무기계 접착제는 저가에 고온특성이 우수하고 상온에서 사용이 가능하며 일반적으로 높은 접착력을 얻을 수 있는 반면, 경화 반응 시 탈수현상으로 접착층의 기밀성 저하의 단점을 가지고 있다<sup>3)</sup>.

최근에는 내열성 접착소재가 다양하게 개발되어, 200℃ 이상의 유리전이 온도를 나타내고 180~250℃에서 연속사용이 가능한 Bismaleimide계, Polyimide계, Silicon/imide계<sup>4)</sup> 등의 내열성 접착소재들이 개발되어 사용되고 있지만, 이러한 내열성 접착제품들은 기본 가공 및 사용상의 어려움과 고가로 우주항공산업이나 군용품산업 등에서 제한적으로 사용되고 있다.

본 연구는 산업용 접착소재로 가장 많이 사용되는 무발포 PU(Polyurethane) resin을 Modify하여 내열특성을 향상시킨 접착소재로 Phenolic resin을 배합하여 내열용 접착제를 제조하고, Mechanical test 및 난연성 시험을 통한 Modified PU접착제의 내열특성에 관한 연구이다.

## II 이론

### 1. Modified Polyurthane

O. Bayer에 의해 1973년 개발된 Polyurethane<sup>5)</sup>은 현재까지 각종 제품들이 개발되어지고 있으며, Polyurethane을 이용한 접착소재 또한 다양하게 사용되고 있다. Emulsion type, 용제형, Hot-malt형 등으로 제조된다. 기본적으로 -OH기를 가지는 Polyol과 -N=C=O를 갖고있는 Isocyanate가 부가중합반응에 의해 반응열을 발생하며 형성된다.

Table 1. Fire retardants used in polyurethane systems

Product	Description	Application	Active Component(%)			
			N	P	Cl	Br
TCCP	Non-reactive phosphate ester	Most polyurethane applications		9.5	32.5	
TEP	Non-reactive phosphate ester	Most polyurethane applications		10.8	37.3	
DEEP	Non-reactive phosphate ester	Mostly rigid applications		18.7		
Diethy bis(2-hydroxyethyl) amino methyl phosphonate	Reactive phosphonate, OHv 450	Rigid and flexible foams		12.1		
Brominated phthalic anhydride based ester	Reactive diol, OHv 215	Rigid foams				46
Dibromoneopentyl glycol	Reactive diol, OHv 420	Rigid and flexible foams				61
Brominated polyether polyol	Complex mixture, OHv 330	Rigid foams			6	31
Melamine	Solid	Flexible foams	67			
Ammonium polyphosphate	Solid	Flexible foams and elastomers		30.5		
Aluminium trihydrate	Solid	Flexible foams and elastomers, used as a smoke suppressant				

Polyurethane은 MDI(4,4' -Diphenylmethane diisocyanate)와 Polyol을 원료로 제조되며, 기타 기능성제어를 위해 촉매, 정포제, 난연제, 발포제 등을 혼합하여 만들어진다<sup>6)</sup>. Polyurethane은 내열성 및 난연성을 높이기 위해 인화합물 또는 할로젠, 질소<sup>7)</sup>를 포함하는 물질을 첨가하여 열적특성을 향상시키며, Isocyanate는 촉매를 사용 또는 특정 조건에서 자체적으로 반응하는데 이를 Oligomerization reaction이라고 하며, 이 반응을 통하여 생성되는 Isocyanurate 및 Uretdione은 자체에 열안정성을 가지기 때문에 Polyurethane의 난연성 및 내열성을 향상시키기 위해 사용된다. Polycaprolactone polyol, Polyester polyol 및 Diphenylmethane diisocyanate(MDI)등으로 이루어진 NCO기 말단 우레탄 선중합체를 주성분으로 하는 반응성 고온 용융 접착제나 OH기 함유 Isoprene을 도입한 반응성 접착제 등이 내열성 접착제로 사용되고있다.

## 2. Phenolic resin

Phenolic resin은 우수한 난연성과 독성방출이 낮은성질을 가지고 있으며, 전기적·기계적 성질이 우수하여 건축 및 전기·전자공업에 다양하게 사용되고 있다. 그러나 개질되지 않은 Phenolic resin은 응용의 한계성을 갖는 Brittle한 재료이기 때문에 Polyester/Phenolic 공중합체, 열경화성 수지 및 열가소성 수지와의 Blending한 재료나 Carbon/Phenolic 복합재료 및 Silica/Phenolic 복합재료 등이 내열성이 뛰어난 삭마재료

(Ablative material)로 사용되었다<sup>8)</sup>. 또한 Phenolic resin의 개질을 위하여 Isocyanate기를 가지는 Polyurethane을 Solution blending한 연구 사례가 있다.

### III. 실험

#### 1. 접착제의 제조

본 실험에서는 Primary resin으로 Urethane resin을 사용하고 Phenolic resin으로 Modify하여 제조하였다. Urethane접착제는 비발포형 Urethane(강남화성제품)으로 주제와 경화제로 구성된 이액형 접착제를 사용하였으며, Phenolic resin은 resol type(코오롱유화제품)을 사용하였다. Urethane접착제의 주제에 Phenolic resin을 각각 함량별(10~40%)로 충전시켜 제조하였다.

#### 2. Mechanical test

접착제의 기계적 특성 및 내열성을 평가하기 위하여 80℃에서 약 96시간 동안 노출시킨 뒤 접착제의 Tensile strength를 ASTM D638 규격으로 만능시험기(Materials Testing Machine(H5K-S, Hounsfield test equipment Ltd.))를 이용하여 측정하였다.

#### 3. UL94V 난연성 시험 및 LOI 측정 시험

접착제의 난연성을 평가하기 위해 UL94V시험과 LOI(Limiting Oxygen Index)측정은 ASTM D2863 시험방법에 따라 수행하였다.

### IV. 결과 및 고찰

#### 1. Mechanical test

80℃에서 약 96시간 동안 노출 후 인장강도시험결과 열에 노출되지 않은 시편과 비교 약 9~12%의 인장강도 감소율을 보였다.

Table 2. Tensile strength Test results.

Phenolic resin content	0(%)	10wt(%)	20wt(%)	30wt(%)	40wt(%)
Tensile strength	47.8kgf/cm <sup>2</sup>	42.6kgf/cm <sup>2</sup>	34.8kgf/cm <sup>2</sup>	32.2kgf/cm <sup>2</sup>	29.7kgf/cm <sup>2</sup>
Tensile strength(80℃, 96h)	37.5kgf/cm <sup>2</sup>	36.5kgf/cm <sup>2</sup>	30.2kgf/cm <sup>2</sup>	29.4kgf/cm <sup>2</sup>	27.5kgf/cm <sup>2</sup>

#### 2. UL94V 난연성 시험 및 LOI 측정 시험

UL94V시험결과 Phenolic resin함량이 30wt%이상부터 V-2등급을 나타내었고, LOI시험결과 함량증가에 따라 산소지수값이 증가함으로 Phenolic resin에 의한 내열성 및 난연성 향상을 나타내었다.

Table 3. UL94V test and LOI test results.

Phenolic resin content \ Test	UL94V	LOI
0wt(%)	Failed	18.1
10wt(%)	Failed	20.2
20wt(%)	Failed	21.1
30wt(%)	V-2	21.5
40wt(%)	V-2	21.9

### 3. 결 론

본 연구에서 UL94V 및 LOI 시험을 시행한 결과 Phenolic resin에 의한 Modified는 난연성에 있어서는 기존 Urethane 접착제에 비해 Phenolic resin의 첨가로 인한 난연성의 증가를 볼수 있었으며, 80°C의 온도에 96시간 동안 노출시킨 뒤의 인장강도는 기존 PU접착제의 경우 20%이상, Phenolic resin으로 Modified된 경우 9~12%의 감소율을 나타냄으로 내열성이 취약한 PU접착제를 열적특성 및 기계적 특성이 우수한 Phenolic resin으로 Modified 함으로써 내열성 향상효과를 나타내었다. 이 결과는 일반 산업제품 용으로 사용되는 PU접착제를 고가의 내열성 접착소재의 대체품으로 상용화 및 내열성 접착제를 사용하는 제품들의 단가 절감의 효과를 기대할 것으로 사료된다.

### 참고문헌

1. J. W. Kwon, Hygrothermal characteristics of adhesives and adhesively bonded tubular single lap joints, K.S.C.M., Vol 11, pp29-39, 1998
2. P. Thomas, Polyurethane technology & applications, Huntsman international, 2002.
3. E. M. Petrie, Handbook of Adhesives and Sealants, McGraw-Hill, 2000.
4. 강영구, 조명호, 난연성 Polyurethane/vermiculite 복합성형체 제조 및 특성, 2000년 한국산업안전학회, 추계학술발표회 논문집, pp.113, 2000.
5. G. Symosko, R Cageao, B. Lee, High performance structural RIM for large composites: beams, boxes and beyond, Polyurethanes expo 2001, pp177-182, 2001
6. BASF corporation, Polyurethane MDI handbook, BASF corporation, 2000.
7. S. Herold, Phosphorus flame retardants in thermoset resins, Polymer degradation and stability, Vol 64, pp427-431, 1999.
8. H. D. Wu, Lee, and Y. D. Wu, Die Angrew, Makromol Cheme, pp235, 1996