

차체 구조용 에폭시 접착제의 접합강도에 미치는 나노 기능성 블록공중합체 첨가의 영향

이혜림^{*,**} · 이소정^{*} · 임창용^{***} · 서종덕^{***} · 김목순^{**} · 김준기^{*,†}

^{*}한국생산기술연구원 용접접합그룹 / 마이크로조이닝센터

^{**}인하대학교 신소재공학과

^{***}(주)신영 기술연구소

The Effect of Nano Functionalized Block Copolymer Addition on the Joint Strength of Structural Epoxy Adhesive for Car Body Assembly

Hye-rim Lee^{*,**}, So-jeong Lee^{*}, Chang-young Lim^{***}, Jong-dock Seo^{***},
Mok-soon Kim^{**} and Jun-ki Kim^{*,†}

^{*}Welding & Joining R&D Group/Micro-Joining Center, KITECH, Incheon 406-840, Korea

^{**}School of Materials Science & Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

^{***}Technical Research Laboratories, Shinyoung Co., Ltd., Yeongcheon 770-150, Korea

[†]Corresponding author : dggge@kitech.re.kr

(Received July 31, 2015 ; Revised August 17, 2015 ; Accepted August 20, 2015)

Abstract

The structural epoxy adhesive used in car body assembly needs the highest level of joint mechanical strength under lap shear, T-peel and impact peel conditions. In this study, the effect of nano functionalized block copolymer addition on the impact peel strength of epoxy adhesive was investigated. DSC analysis showed that the addition of nano functionalized block copolymer did not affect the curing reaction of epoxy adhesive. From single lap shear test, it was found out that the addition of nano functionalized block copolymer slightly decreased the cohesive strength of cured adhesive layer. The addition of nano functionalized block copolymer showed beneficial effect on T-peel strength by changing the adhesive failure mode to the mixed mode. However, the addition of nano functionalized block copolymer just decreased the room temperature impact peel strength. It was considered that the addition of nano functionalized block copolymer could have effect on disturbing the crack propagation only for the case of slow strain rate.

Key Words : Structural epoxy adhesive, Nano functionalized block copolymer, Car body assembly, Single lap shear strength, T-peel strength, Impact peel strength

1. 서 론

용접접합기술은 공정의 특성에 따라 용접, 브레이징, 솔더링, 고상접합, 접착본딩, 기계적 체결 등으로 구분될 수 있다. 그중에서 접착제에 의한 접합은 다른 공법에 비해 접합면적의 증가 및 이에 따른 접합부 가반하중의 증가가 용이하며 비철금속, 고분자, 세라믹 등 다

양한 재료에 적용이 가능하다는 장점이 있다.

공학적으로 유용한 접착제로는 레진의 화학구조에 따라 에폭시계, 실리콘계, 폴리우레탄계, 아크릴계 등과 같은 다양한 종류가 있다. 이 중에서 에폭시 접착제는 접착력, 공정성, 내화학성 등이 우수하여 자동차, 항공, 조선, 전자패키징 등의 첨단 산업분야에서 널리 사용되고 있다.

자동차의 경우 최근 차체의 강성, 충돌안전성, NVH (noise, vibration harshness) 향상을 위해 차체 구

조용 에폭시 접착제의 사용이 증가하고 있다^{1,2)}. 더욱이 차체의 경량화를 위한 초고장력강, 경량금속, CFRP (carbon fiber reinforced plastics) 등 신소재의 적용은 차체 구조용 에폭시 접착제의 사용을 더욱 증가시키는 요인이 되고 있다³⁾.

현재 차체 구조용으로 사용되고 있는 접착제에는 C-type을 기준으로 160°C 15분 경화 후 25MPa 이상의 겹치기 전단강도, 180N/25mm 이상의 T-박리강도, 22N/20mm 이상의 상온 충격박리강도 성능이 요구되고 있다. 이들 중에서 차체 구조용 접착제가 일반 구조용 접착제와 가장 크게 차별화되는 특성은 충격박리강도이다.

접착제의 충격박리강도를 향상시키기 위해서는 2mm/sec 속도의 wedging impact에 의한 크랙의 전파속도를 최대한 늦추어야 한다. 이를 위해서 기존의 에폭시 접착제들은 미세한 크기이면서 레진과 결합력이 우수한, 고무와 같은 탄성입자를 다량 함유하고 있는데, 이러한 고무입자는 비교적 고가이기 때문에 접착제 가격을 상승시키는 요인이 되고 있다.

에폭시 접착제의 충격박리강도를 효과적으로 향상시키기 위한 방안으로서 나노 기능성 블록공중합체의 첨가를 고려해 볼 수 있다. 블록 공중합체란 한 가지 단량체가 중합되어 블록을 형성하고 이어서 다른 단량체가 중합되어 블록을 형성하는 식으로 반복되어 얻어진 고분자를 말한다. 탄성을 갖는 사슬의 양단에 에폭시와 친화력이 있는 사슬을 이어붙인 기능성 블록 공중합체를 에폭시 접착제에 첨가하면 경화물에서 크랙의 전파를 효과적으로 억제할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 에폭시 접착제 첨가용도로 적합한 것으로 알려진, 폴리부틸아크릴레이트의 양단에 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 공중합시킨 나노 기능성 블

록공중합체의 첨가가 차체 구조용 에폭시 접착제의 접합부 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 접착제 포몰레이션 및 열분석

에폭시 접착제 포몰레이션에 사용된 성분원료의 종류와 화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 에폭시 레진은 에폭시당량(equivalent epoxy weight, EEW)이 187g/eq인 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)를 사용하였다. 경화시스템으로는 dicyandiamide와 imidazole을 사용하였고, 접착제의 접착성을 증가시키기 위해 mercapto 말단기를 갖는 silane 커플링제를 사용하였다. 나노 기능성 블록공중합체는 AKEMA사의 Nanostrength M52N 제품을 사용하였다.

제조된 접착제 샘플의 성분조성을 Table 2에 나타내었다. 경화제인 DICY는 시아노기(-CN)도 경화반응에 참여하는 것을 고려하여 7 phr을 첨가하였다. 촉매제로는 2E4MZ를 2 phr 첨가하였고, 커플링제는 0.05 phr을 첨가하였다. 제조사에 의하면 M52N의 적정 첨가량은 10 phr 이하로 제시되고 있는데, 본 연구에서는 접착제 제조성을 고려하여 0, 0.5, 1, 2, 3 phr 함량으로 제조하였다.

접착제 샘플은 수교반을 통한 예비혼합 후 대화테크사의 진공 공자전 믹서를 사용하여 진공에서 400rpm으로 10분간 혼합하여 제조한 다음 곧바로 접합시험편을 제조하는 데에 사용하였다. 제조 직후 접착제에 대한 Nanostrength 첨가에 따른 경화거동의 변화는 TA Instruments사의 DSC Q20을 사용하여 온도범위 25~250°C, 승온속도 10°C/min 조건에서 dynamic DSC

Table 1 Chemical properties of epoxy adhesive ingredients

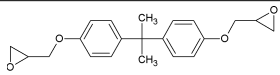
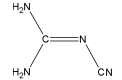
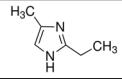
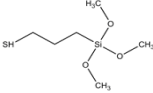

Ingredient	Chemical name	Abbreviation	Molar mass (g/mol)	Chemical structure	Form
Resin	Diglycidyl ether of bisphenol A	DGEBA	374		liquid
Hardener	Dicyandiamide	DICY	84		solid
Catalyst	2-Ethyl-4-methylimidazole	2E4MZ	219		solid
Coupling agent	3-Mercaptopropyltrimethoxysilane	Silane	196		liquid
Filler	Poly[(methyl)methacrylate-co-polar comonomer]-b-poly(butyl acrylate)-b-poly[(methyl)methacrylate-co-polar comonomer]	Nanostrength	Unknown		solid

Table 2 Adhesive formulations (phr : part per hundred resin in weight)

Sample name	DGEBA	DICY	2E4MZ	Silane	Nanostrength
NS 0.0	100	7	2	0.05	0.0
NS 0.5	100	7	2	0.05	0.5
NS 1.0	100	7	2	0.05	1.0
NS 2.0	100	7	2	0.05	2.0
NS 3.0	100	7	2	0.05	3.0

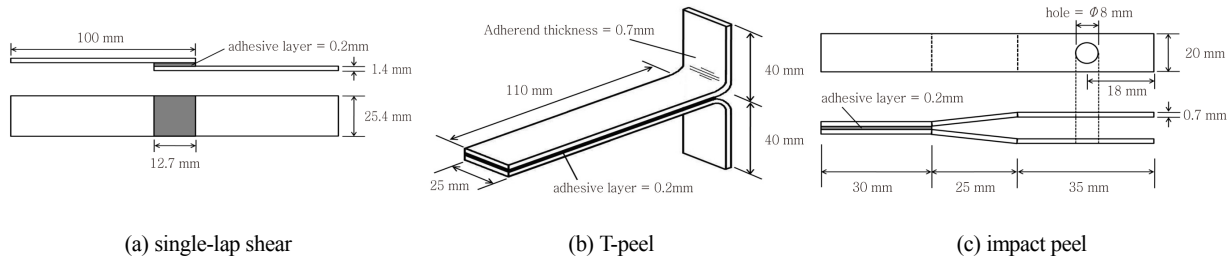


Fig. 1 Dimensions of test coupons.

방식으로 측정하였다.

2.2 접합시험편 제작

나노 기능성 블록공중합체 첨가에 따른 접착제의 접합강도 특성은 차체 구조용 접착제 성능 평가방법과 동일하게, 단일접치기 전단시험(ASTM D-1002), T-박리시험(ASTM D-1876), 충격박리시험(ISO 11343)으로 평가하였고, Fig. 1에 시험편의 치수를 나타내었다.

피착재로는 항복강도 313MPa, 최대인장강도 440MPa 급의 비도금 냉연강판(SPRC440) 재질을 사용하였으며, 소재의 두께는 단일접치기 전단시험, T-박리시험, 충격박리시험에 대하여 각각 1.4mm, 0.7mm, 0.7mm 두께의 강판을 사용하였다. 피착재 표면의 산화층 제거를 위해 #600 SiC paper를 사용하여 길이방향으로 연마하였고, 아세톤에 담가 10분간 초음파세척을 하였다. 접합면의 대기 중 노출로 인한 피착재의 산화 및 오염을 최소화하기 위하여 표면세정 후 30분 이내에 접합공정을 수행하였다.

접합공정은 양쪽 접합면에 고르게 접착제를 도포한 후 접착층의 두께를 일정하게 유지하기 위하여 직경 0.2mm의 글래스비드(glass bead)를 뿌린 후 시험편을 포개어 클립으로 고정하였다. 접착제의 경화는 160℃ 오븐에서 30분간 수행하였다.

2.3 인장시험 및 파단면 분석

단일접치기 전단강도와 T-박리강도 측정을 위한 인

장시험은 유압지그를 장착한 Shimadzu사의 AG-X 인장시험기를 사용하였으며, 각각의 cross-head speed 조건을 1.3mm/min와 254mm/min으로 수행하였다. 충격박리강도 측정을 위해서는 Inston사의 9250HV 충격시험기를 사용하여 cross-head speed 2m/sec의 조건으로 수행하였다.

단일접치기 전단강도는 접합부 파단 시의 최대하중 값(N)을 접합부 겹침면적(mm²)으로 나누어 단위면적당 전단강도(MPa)로 나타내었다. T-박리강도(N/25mm)는 접착폭 25mm 시험편의 인장커브에서 변위 50~140mm 구간의 평균하중(N)으로써 측정하였다. 충격박리강도(N/mm) 값은 시험장치에 의해 자동으로 측정되었다. 각 시험조건당 시험편의 개수는 5개로 하였으며, 인장시험 후 파단면을 육안으로 관찰하여 접착 접합부의 파단 거동을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 경화거동

나노 기능성 블록공중합체의 첨가량 0, 0.5, 1, 2, 3 phr에 따른 에폭시 접착제의 dynamic DSC 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보면 경화피크가 단일피크이면서 경화시작온도 및 경화피크온도에는 거의 변화가 없지만, 발열량의 경우에는 3 phr 첨가 시 약간 감소되는 것을 알 수 있다.

에폭시 접착제에서 필러의 첨가는 촉매효과, 응집에 의한 경화제 포획효과, 단위부피당 반응기 감소효과 등

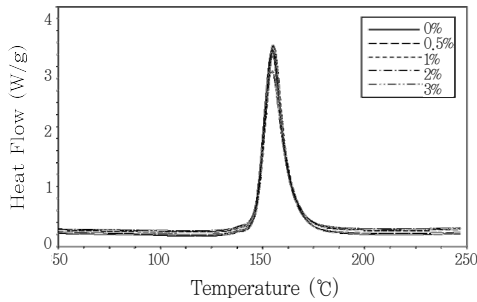


Fig. 2 Dynamic DSC curves of epoxy adhesive samples with the various contents of nano functionalized block copolymer

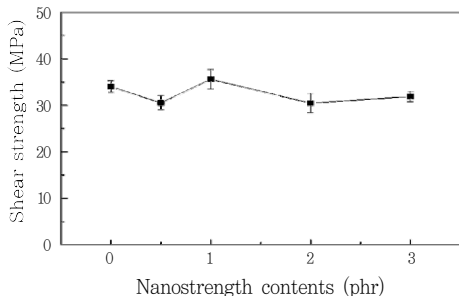


Fig. 3 Variation of single-lap shear strength with the content of nano functionalized block copolymer

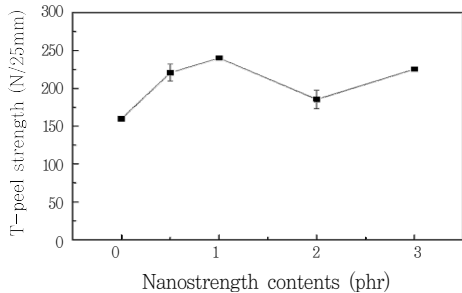


Fig. 4 Variation of T-peel strength with the content of nano functionalized block copolymer

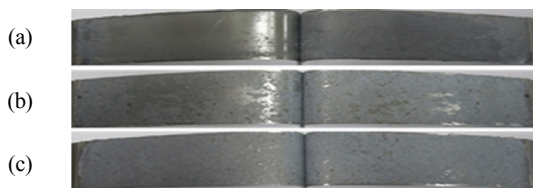


Fig. 5 Fracture surface images of the T-peel test specimens for the nano functionalized block copolymer content of (a) 0phr, (b) 1phr and (c) 3phr

이 알려져 있다. 나노실리카와 같이 촉매효과를 보이는 필러를 첨가한 경우에는 경화피크온도가 감소되는 효과가 나타나는데^{4,5)}, 본 연구의 나노 기능성 블록공중합체의 경우 경화피크온도의 변화는 없으면서 반응열 감소현상만 나타내는 것으로 보아 촉매효과는 없는

것으로 생각된다.

3.2 단일겹치기 전단거동

나노 기능성 블록공중합체의 첨가에 따른 단일겹치기 전단강도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 나노 기능성 블록공중합체의 첨가량이 증가함에 따라 전단강도가 실험적 오차에 따른 증감은 있지만 전반적으로 약간 감소하는 경향을 볼 수 있다.

단일겹치기 전단시험에서는 접합면 전체가 하중을 지탱하다가 최대인장하중에 도달하면 탄성파괴와 같은 취성파괴가 발생한다. 이는 접합부 파괴가 접착제 내에서 크랙의 점진적인 전파에 의하기보다는 인가하중이 피착재와의 접착력 또는 접착제 자체의 응집강도(cohesive strength)를 초과하면서 일시에 파괴가 발생하기 때문으로 생각되고 있다⁶⁾.

이러한 이유로 인해 크랙의 전파를 방해하기 위해 첨가된 나노 기능성 블록공중합체는 단일겹치기 전단강도에는 별다른 기여를 하지 못한 것으로 생각된다. 또한 나노 기능성 블록공중합체의 첨가에 따라 전단강도가 약간 감소되었다는 것은 나노 기능성 블록공중합체가 피착재 표면과 직접적인 결합을 형성하지는 않는다는 것을 고려하면, 접착제의 응집력을 약간 저하시키는 효과가 있었음을 의미한다.

3.3 T-박리거동

나노 기능성 블록공중합체의 첨가에 따른 T-박리강도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 나노 기능성 블록공중합체 첨가량이 0.5phr과 1phr로 증가함에 따라 T-박리강도는 급격히 증가하다가 2phr 이상에서는 약간 감소하는 경향을 볼 수 있다.

T-박리강도 시험의 대표적인 파단면 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 박리응력에 대한 접착면의 파단모드는 크게 응집파괴와 접착계면파괴, 그리고 두 가지가 공존하는 혼합파괴로 나눌 수 있다. 0phr에서는 접착계면파괴가 발생한 반면에 1phr에서는 혼합파괴, 3phr에서는 응집파괴가 주로 발생한 것을 알 수 있다.

나노 기능성 블록공중합체가 첨가되면서 접착면의 파단모드가 접착계면파괴에서 혼합파괴로 변화되었다는 것은 나노 기능성 블록공중합체의 첨가가 접착제의 응집력에 미치는 영향은 미미하지만 T-박리 시 크랙의 전파를 효과적으로 방해함으로써 파단모드가 개선되었음을 의미하며, 이러한 파단모드의 변화로 인해 T-박리강도가 급격히 증가된 것으로 생각된다.

한편 나노 기능성 블록공중합체 첨가량 1~3phr 구간에서는 접착면의 파단모드가 혼합파괴에서 응집파괴로

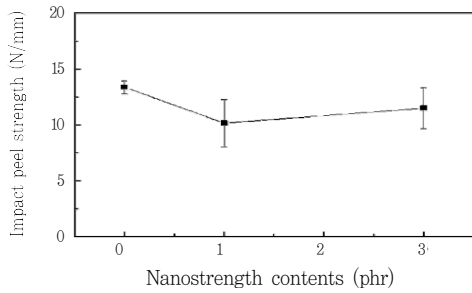


Fig. 6 Variation of impact peel strength with the content of nano functionalized block copolymer

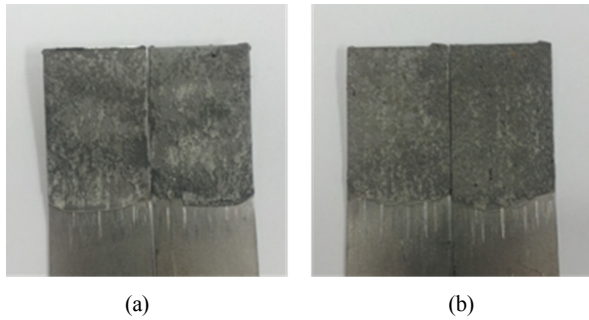


Fig. 7 Fracture surface images of the impact peel test specimens for the nano functionalized block copolymer content of (a) 0phr and (b) 3phr

변화되었는데 이는 나노 기능성 블록공중합체의 첨가가 접착제의 응집력을 보다 감소시킨 결과로 생각되며, 이러한 응집과괴는 혼합과괴보다 크랙의 전파경로가 짧기 때문에 T-박리강도가 약간 저하되는 것으로 생각된다.

3.4 충격박리거동

나노 기능성 블록공중합체의 첨가에 따른 상온 충격박리강도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 나노 기능성 블록공중합체를 첨가함에 따라 충격박리강도가 감소되는 것을 볼 수 있다.

상온 충격박리시험의 대표적인 파단면 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 0phr 충격박리 시험의 경우 시험속도가 254mm/min인 T-박리시험에서는 접착계면과괴가 나타난 반면에 시험속도가 2m/sec인 충격박리시험에서는 응집과괴 양상을 나타내고 있는데, 이는 접착시험의 변형속도가 증가할수록 항복강도가 증가하여 응집과괴가 촉진되는 현상으로 알려져 있다⁷⁾.

Fig. 7에서 나노 기능성 블록공중합체 3phr 첨가 충격박리시험의 파단면을 보면 0phr의 경우와 동일한 양상을 유지하는 것을 볼 수 있다. 동일한 파단모드에서 나노 기능성 블록공중합체 첨가에 따라 충격박리강도가 증가하지 않고 오히려 감소되었다는 것은 나노 기

능성 블록공중합체 첨가가 충격박리 시 크랙의 전파를 방해하는 효과가 없었음을 의미한다.

충격박리 시 크랙의 전파를 효과적으로 방해하기 위해서는 탄성입자가 레진과 단단한 결합을 형성하는 것이 필요하다. 본 연구에서 사용된 나노 기능성 블록공중합체는 poly(butyl acrylate) 블록의 양단에 poly[(methyl)methacrylate-co-polar comonomer] 블록이 결합된 분자구조를 갖는데, 이러한 분자구조는 에폭시 레진이나 경화제와 화학적 결합을 형성할 수 있는 반응기를 갖고 있지 않기 때문에 접착체 내에서 강한 결합을 형성하지 못한 것으로 생각되며, 이로 인해 충격박리강도 향상에 기여하지 못한 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 나노 기능성 블록공중합체의 첨가 차체 구조용 에폭시 접착제의 접합강도에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 나노 기능성 블록공중합체의 첨가는 에폭시 접착제의 경화온도에 영향을 미치지 않고 경화반응열만 약간 감소시키는 것으로 보아 에폭시 경화반응에 직접적인 영향은 없는 것으로 판단된다.
- 2) 나노 기능성 블록공중합체 첨가에 따라 접착 접합부의 단일접착기 전단강도가 약간 감소되는 것으로 보아 나노 기능성 블록공중합체의 첨가는 접착제의 응집력을 약간 감소시키는 것으로 생각된다.
- 3) 나노 기능성 블록공중합체를 1phr 이하 첨가 시 T-박리강도가 급격히 증가된 것은 파단모드가 접착계면과괴에서 혼합과괴로 변화된 데에 기인한 것으로 판단되며, 이것으로 보아 나노 기능성 블록공중합체의 첨가는 T-박리 시 크랙의 전파를 방해하는 효과가 우수한 것으로 생각된다.
- 4) 빠른 변형속도로 인해 응집과괴가 발생하는 상온 충격박리시험의 경우 나노 기능성 블록공중합체 첨가에 따라 충격박리강도가 저하되는 것으로 보아 나노 기능성 블록공중합체의 첨가는 충격박리 시 크랙의 전파를 방해하는 효과를 발휘하지 못하는 것으로 생각된다.

References

1. T. Satob, On the development of structural adhesive technology for the automotive body in japan. *JSAE Review*, 17 (2), (1996), 165-178
2. D. Y. Choi, Y. G. Kim, Trend of joining technology for automotive sheet steels, *Journal of KWJS*, 27 (3) (2009), 125-130 (in Korean)
3. T. A. Barnes, I. R. Pashby, Joining techniques for aluminium spaceframes used in automobiles part II -

- adhesive bonding and mechanical fasteners, *Journal of Materials Processing Technology*, 99 (1-3) (2000), 72-79
4. M. Ghaemy and M. Bazzar, Effect of nanosilica on the kinetics of cure reaction and thermal degradation of epoxy resin, Chinese, *Journal of Polymer Science*, (2011), 141-148 Gh and
 5. J. Tarrio-Saayedra, Controversial effects of fumed silica on the curing and thermomechanical properties of epoxy composites, *Express Polymer Letter*, (2010), 382-395
 6. A. Beevers, S.M. Steidler, J. Durodola, M. Coackley, Analysis of stiffness of adhesive joints in car bodies, *Journal of Materials Processing Technology*, 118 (2001), 96-101
 7. Y. Goda, T. Sawa, Study on the Effect of Strain Rate of Adhesive Material on the Stress State in Adhesive Joints, *Journal of Adhesive*, 87 (7-8) (2011), 766-779