

비 유기용제형 Resol 기반 Phenolic-Formaldehyde/Acrylonitrile-Butadiene Rubber 접착제의 Graphite 첨가에 따른 열적 강화 및 Gasket-Steel 접착 응용 연구

방리나^{1,2}, 윤재욱², 배진우^{2*}

¹(주)코리아셀팩, ²한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과 미래융합공학전공

Non-organic Solvent-based Resol-type Phenol-formaldehyde/Acrylonitrile-Butadiene Rubber Adhesives

Li Na Bang^{1,2}, Jae Uk Yoon², Jin Woo Bae^{2*}

¹Korea Sealpac Co., Ltd

²Future Convergence Engineering, School of Energy Materials and Chemical Engineering,
Korea University of Technology and Education

요약 Gasket은 기계적 밀봉과 누출 방지의 중요한 역할을 하며, Gasket의 한계를 개선하기 위한 방안으로 Gasket과 금속의 화학적 접착으로 복합 재료를 형성하는 방식이 있다. 현재 유기용제형 접착제가 이 분야에서 주로 사용되고 있으나, 환경적 문제로 인해 새로운 접착제의 필요성이 대두되었다. 따라서 본 연구에서는 비 유기용제형 수용성 Resol 기반 Phenol-formaldehyde(PF)/Acrylonitrile-Butadiene Rubber(NBR) 접착제에 다양한 비율의 graphite를 첨가한 RPF-N-G(Resol-type Phenolic-Formaldehyde-NBR-graphite) 접착제를 제작하여, Gasket과 Steel의 접착에 적용하였다. RPF-N-G 접착제의 열적 안정성, 경화 특성, 접착 강도를 분석하기 위해 TGA, DSC, FT-IR 및 만능재료시험기, SEM 등을 사용하였다. graphite의 첨가는 RPF-N-G 접착제의 열적 안정성을 향상시키나, 경화 특성에는 영향을 미치지 않음을 확인하였다. Gasket-Steel의 접착 강도 측정 결과 graphite의 첨가에 따른 RPF-N-G 접착제의 충격강도 증가로 접착 강도의 저하 없이 우수한 접착 성능을 유지함을 확인하였다. 접착면의 SEM 관찰을 통해 graphite의 첨가로 접착제의 표면적을 증가하고, 접착제층 내부의 기공 발생이 억제되어 접착력에 충분한 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract Gaskets play an important role in mechanical sealing and leak prevention. One way to improve the performance limits of gaskets is to form a composite material by chemically adhering the gasket to the metal. Organic solvent-based adhesives are mainly used in this field, but the need for new adhesives has emerged due to environmental issues. Therefore, in this study, RPF-N-G adhesive was manufactured by adding graphite at various ratios to a non-organic solvent-based Resol-type phenolic-formaldehyde(PF)/acrylonitrile-butadiene rubber(NBR) adhesive and applied to the adhesion of the gasket and steel. Thermogravimetric analysis, differential thermal calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, universal testing machine, and scanning electron microscopy were utilized to analyze the thermal stability, curing mechanism, and adhesive strength of RPF-N-G adhesive. The addition of graphite improved the thermal stability of RPF-N-G adhesive, but did not affect the curing mechanism. Measurements of the adhesive strength of Gasket-Steel confirmed that the impact strength of RPF-N-G adhesive increased due to the addition of graphite, maintaining excellent adhesive performance without deteriorating adhesive strength. Observations of the adhesive fracture surfaces confirmed that the addition of graphite increased the surface area of the adhesive layer and suppressed the formation of pores inside the adhesive layer, sufficiently affecting the adhesive strength.

Keywords : Water-soluble, Phenolic-Formaldehyde, NBR, Graphite, Adhesive, VOCs

본 논문은 한국연구재단의 BK21 FOUR 사업과 2023년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과물임(2021RIS-004).

*Corresponding Author : Jin Woo Bae(Korea University of Technology and Education)

email: jwbae@koreatech.ac.kr

Received February 15, 2024

Revised April 8, 2024

Accepted May 3, 2024

Published May 31, 2024

1. 서론

산업 현장에서의 기술적 발전은 고성능 부품에 대한 수요를 증가시켰으며, 이에 따라 새로운 소재와 기술 개발이 점점 더 중요한 과제로 자리 잡게 되었다. 그중에서도 Gasket은 유체 또는 가스가 흐르는 시스템 내에서 기밀(sealing)을 유지하고, 부품 간의 견고한 결합을 도와주는 필수적인 요소로서, 상호 접촉한 부분에서 기계적 밀봉과 누설 방지 기능을 담당한다. 이는 산업 공정에서의 신뢰성과 안전성을 결정짓는 중대한 역할을 맡고 있으며, 따라서 고온과 고압 등 열악한 환경에서도 그 성능이 보장되어야 한다[1].

Gasket은 사용 환경 및 용도 등에 따라 그에 맞는 재질을 선정해야 신뢰성 있는 기밀 효과를 제공할 수 있고, 장기적으로 기계 부품의 안정성을 높일 수 있다. 열교환기의 경우 -200 ~1000 ℃의 환경에서 사용되며, 가스 터빈 및 유체 및 기체 배관과 같은 시스템에서는 400 ℃ 이상의 온도가 요구될 수 있다. 이러한 고온 환경에서는 Flexible graphite, Mica, Vermiculite 등의 무기질 Gasket과 금속을 기계적 또는 화학적으로 결합하여, 금속의 우수한 강도와 Gasket의 효과적인 기밀 능력을 결합한 Gasket-금속 복합재료를 형성하는 것이 일반적이다[2,3]. 현재는 이러한 Gasket-금속 복합재료를 형성하기 위해서 Gasket과 금속의 접착에 유기용제형 열경화성 접착제가 주로 사용되고 있다. 하지만 유기용제형 열경화성 접착제는 휘발성 유기 화합물(VOCs: Volatile Organic Compounds) 배출이라는 환경적 문제를 내포하고 있다. 이는 실내외 공기 질을 저하하는 주범으로 지목되고 있으며, 이에 대한 규제가 전 세계적으로 강화되는 추세이다. 이에 따라 전 세계적으로 VOCs 배출을 최소화하면서도 접착제의 기계적 강도와 열적 안정성을 동시에 보장할 수 있는 새로운 접착제 개발의 필요성을 인식하게 되었다.

대표적인 비 유기용제형 수용성 접착제인 PF resin은 높은 접착 강도와 내구성을 가지고 있어 대표적인 열경화성 접착제로 널리 사용되고 있으나 내충격성이 약하다는 단점을 가지고 있다[4]. 이러한 단점을 해결하기 위해 접착제에 NBR을 첨가하여 NBR의 탄성이 접착제에 유연성을 부여하고 PF resin의 내충격성을 향상시킬 수 있다[5,6]. 하지만 NBR을 접착제에 첨가할 경우, 접착제의 열적 안정성이 감소하여 Gasket이 견뎌야 하는 고온 환경에서의 활용에 제한이 있다. 일반적으로 graphite는 내열성, 화학적 안정성이 높다는 특징을 가지고 있어, 접

착제에 graphite를 첨가하였을 때 기계적 특성과 열적 안정성을 개선할 수 있다[7-9].

따라서 본 연구에서는 수용성 Resol 기반 PF resin과 NBR을 기본 물질로 하여, 열적 안정성 강화를 위해 graphite를 다양한 비율로 첨가하여 수용성 열경화성 접착제인 RPF-N-G(Resol-type Phenolic-Formaldehyde-NBR-Graphite) 접착제를 제조하였다. 이렇게 제조한 RPF-N-G 접착제의 열적 특성 및 경화 특성에 graphite가 미치는 영향을 분석하였다. 또한, RPF-N-G 접착제를 Gasket-Steel 접착에 적용하여 접착 시편의 기계적 특성인 전단 강도를 평가하고, RPF-N-G 접착제 층의 표면 관찰하여, graphite의 첨가가 RPF-N-G 접착제의 접착 성능에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

수용성 열경화성 RPF-N-G 접착제 제조에 사용된 주요 구성 성분으로서 PF resin은 강남화성(주)의 KC-6750을, Liquid NBR은 (주)중앙폴리텍의 JA-5571을, 그리고 graphite는 (주)현대코마산업의 HC-902를 사용하였으며, 해당 물질들의 특성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Material properties of adhesive components

Properties	PF resin	NBR	Graphite
Form	Liquid	Liquid	Powder
Solid Content, %	77	45	-
Viscosity, mPa·s, 25℃	2,500	70	-
PH	8.5	8	-
Particle Size, μm	-	-	3

Gasket의 경우 일반적으로 고온 환경에서 사용하는 무기질 Gasket은 강도가 매우 약하므로 접착 강도 시험을 진행할 수 없기 때문에, 강도가 비교적 높은 Cellulose fiber 기반 0.22T의 NV-519(Lydall, Inc., USA)를 사용하였다. 하지만, NV-519는 NBR Binder를 포함한 Cellulose fiber 소재로 고온에서 연소하기 때문에 고온 내구성 평가를 진행할 수 없었다. NV-519의 특성은 Table 2에 나타내었다. Gasket과 접착시킨 Steel은 냉간압연강판(SPCC: Steel Plate Cold Commercial, SAE 1010)을 사용하였다.

Table 2. Material properties of gasket sheet

Properties	Value
Density, g/cm ³	0.96 (min.)
Compressibility, %	5 - 15
Recovery, %	60 (min.)
Tensile Strength, AMD, MPa	27.59 (min.)
Binder Type	Fully Cured NBR

2.2 RPF-N-G 접착제의 제조

본 연구에서 제조한 접착제는 증류수를 용제(solvent)로 사용하였다. 고형분(solid content, %)을 기준으로 PF resin과 NBR을 6:4 비율로 혼합하였고, 이를 300 rpm에서 30분 동안 Blending하였다. 이후 graphite를 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%의 비율로 각각 추가한 다음, 다시 300 rpm에서 1시간 동안 Blending하여 RPF-N-G 접착제를 제작하였다. 이렇게 제작된 RPF-N-G 접착제 샘플은 graphite의 첨가 비율에 따라 G-0, G-5, G-10, G-15, G-20, G-25, G-30으로 명명하였다.

2.3 재료의 전처리

본 연구에서 사용한 Gasket은 ASTM F 104 규격에 따라 습기 제거를 위한 전 처리를 진행하였다. 이를 위해 100±2 °C의 온도로 4시간 동안 공기 순환 오븐에서 가열처리한 후 상온의 제습제를 포함한 Desiccator에서 방랭 하였다. Gasket과 접착한 Steel은 표면의 방청유 등의 불순물을 제거하기 위해 Dimethyl Carbonate계 탈지제에 침지하여 1분간 초음파세척 후 100 °C 온도에 3분간 열풍건조하였다.

2.4 Gasket-Steel 접착

Gasket과 Steel을 접착시키는 과정은 Fig. 1에 나타내었다. 피착재인 Gasket 표면에 RPF-N-G 접착제를 코팅한 후, 접착제의 용제인 물을 증발시키기 위해 공기 순환 오븐(Air circulation oven)에서 100±2 °C 온도로 3분간 건조하였으며, 건조 후 코팅된 접착제의 두께는 약 5 μm로 측정되었다. 접착제가 코팅된 Gasket 위에 접착제가 코팅되지 않은 Steel을 부착(positioning)하고, 약 0.5 MPa의 압력을 적용하는 유압 프레스(Hydraulic hot press machine)에서 160±2 °C 온도로 30분간 경화(curing)를 진행하였다.

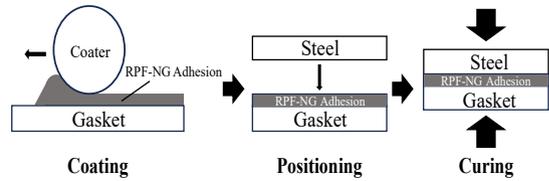


Fig. 1. Production process of specimens

PF resin의 열 경화 과정은 Fig. 2에 나타내었다. 열경화 과정은 축합(condensation)반응을 포함하며, 이 반응에서 Hydroxymethyl group(-CH₂OH)은 Methylene bridge(-CH₂-)를 형성하면서 H₂O를 생성한다[10,11].

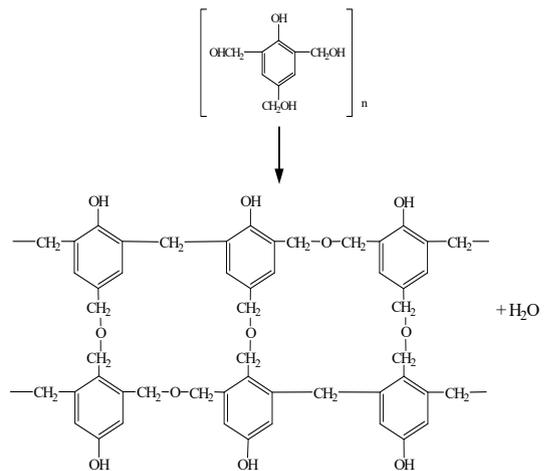


Fig. 2. Cross-linking structure by condensation reaction of Resol resins

이때 생성된 H₂O로 인해 접착제 층에 기공이 형성될 수 있으며[12], 이렇게 발생한 기공은 접착제의 전단 강도 등의 기계적 물성을 저하시킬 수 있기 때문에, 이를 제어하기 위해 압력을 가하며 열 경화를 진행한다[13].

2.5 분석 방법

2.5.1 열적 안정성 분석

RPF-N-G 접착제의 graphite 첨가 비율에 따른 열적 안정성을 확인하기 위해 열중량 분석기(TGA: Thermogravimetric Analysis, Perkinelmer, TGA6000)로 온도에 따른 중량변화를 측정하였다. 160±2 °C 온도로 30분간 경화시킨 RPF-N-G 접착제 샘플들을 각각 약 10 mg으로 계량하여 20 ml/min 질소 분위기에서 10 °C/min 속도로 900 °C까지 승온하여 측정하였다.

2.5.2 경화 특성 분석

RPF-N-G 접착제의 graphite 첨가 비율에 따른 경화 특성을 분석하기 위해, 수분이 제거된 샘플들의 무게를 각각 약 10 mg 정도로 계량한 후 알루미늄 재질의 pan에 담아 시차주사열량계(DSC: Differential scanning calorimetry, Perkinelmer, DSC4000)로 질소 분위기에서 0 ~ 200 °C 온도 범위를 10 °C/min 속도로 승온시켜 발열 시작 온도와 발열 피크 온도, 엔탈피 변화량을 조사하였다. 또한 푸리에변환 적외선 분광기(FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectrometer, Bruker, ALPHA II)를 사용하여, 경화 시간을 30분으로 고정하고 각각 120 °C, 140 °C, 160 °C의 온도로 경화시킨 샘플과 경화 온도를 120 °C로 고정하고 각각 30분부터 20시간 동안 경화시킨 샘플의 경화 특성을 조사하였다. 이때 샘플의 경화 조건은 DSC 측정 결과를 참고하였다.

2.5.3 접착 강도 측정

RPF-N-G 접착제를 적용한 Gasket-Steel 접착 시편의 graphite 첨가 비율에 따른 접착 강도 측정은 만능재료시험기(UTM: Universal testing machine, Tinius Olsen, H5KS)를 사용하여 ASTM D 1002 규격에 따른 Single-lap shear strength 시험으로 평가하였다. Fig. 3에서는 해당 규격에 따른 시편의 구조와 치수를 보여주고 있다. 5 mm/min의 속도로 인장하였을 때 얻어지는 최대 하중을 시편의 접착부(Adhesive area) 면적으로 나누어 최대 접착 강도를 계산하였으며, RPF-N-G 접착제 샘플당 7개의 시편의 접착 강도 측정하여, 최댓값과 최솟값을 제외한 평균치를 적용하였다. 접착 강도 측정에 사용된 Cellulose fiber 소재의 Gasket은 일반적으로 300°C 이상의 온도에서는 연소하기 때문에 해당 시험은 시편에 대한 별도의 열처리 없이 상온에서 진행하였다.

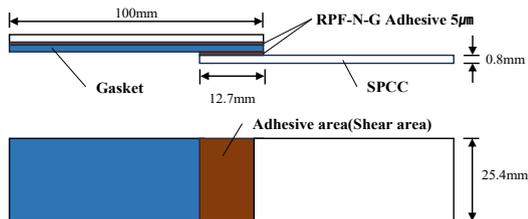


Fig. 3. Form and dimension of single-lap shear test specimen according to ASTM D 1002

2.5.4 접착제 층 표면 관찰

Single-lap shear strength 시험을 완료한 Gasket-Steel 접착 시편의 파단된 부분에서 Gasket을 제거 후 드러난 RPF-N-G 접착제 층의 표면을 주사전자현미경(SEM: Scanning electron microscopy, Phenom, ProX thermofisher)을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 RPF-N-G 접착제의 열적 안정성 분석

Fig. 4의 열중량(TG: Thermogravimetric) 곡선에 따르면 경화된 RPF-N-G 접착제 샘플들은 대체로 3번의 중량 감소를 나타내었으며, 그중 1차와 2차 중량 감소는 거의 유사한 거동을 보인다. 1차 중량 감소는 약 160 °C에서 260 °C 사이에 나타나는데, 이 구간에서는 아직 경화되지 못한 PF resin 및 저분자 물질이 분해된 것이다. 약 400 °C 부근에서 시작하는 2차 중량 감소는 경화된 resin의 분해와 함께 발생하는 고리화 반응으로 인해 메탄, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 가스가 생성되면서 나타난다. 약 500 °C 부근에서 시작하는 3차 중량 감소는 경화된 PF resin의 열분해에 따른 가스 발생에 의한 것이다[14,15].

RPF-N-G 접착제 샘플들은 3차 중량 감소 구간에서는 graphite가 첨가되지 않은 G-0의 경우 graphite가 첨가된 G-5에서 G-30 보다 더 급격한 감소를 나타내고 있으며, 900 °C에서의 잔존 중량도도 graphite가 첨가되지 않은 G-0의 경우는 2.2 %로 낮은 반면, graphite가 첨가되었을 때는 33.7 %에서 48.8 %의 높은 비율을 나타내고 있다. G-5 샘플의 잔존 중량도가 G-0보다 크게 변화한 이유는 PF resin이 graphite에 의해서 열분해로 인한 char가 많이 생성되었기 때문이다. 하지만 G-5보다 높은 함량으로 graphite가 도입된 G-10 이상의 샘플은 PF resin의 잔존 중량이 graphite 함량 증가에 따라 약간씩 상승한 것을 확인하였다.

이것은 PF resin에 graphite가 추가로 도입되었음에도 불구하고, 도입되는 graphite로 인해 char가 생성되는 영향이 감소되어 잔존 중량이 소량만 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 5의 중량변화 비율(DTG: Derivative thermogravimetric) 곡선을 통해 확인할 수 있는 각 샘플별 DTG peak도 graphite의 첨가 비율이 증가할수록 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한

TGA 분석 결과를 볼 때, graphite의 첨가가 경화된 PF resin의 열분해를 억제하여 RPF-N-G 접착제의 열적 안정성이 향상된다고 할 수 있다.

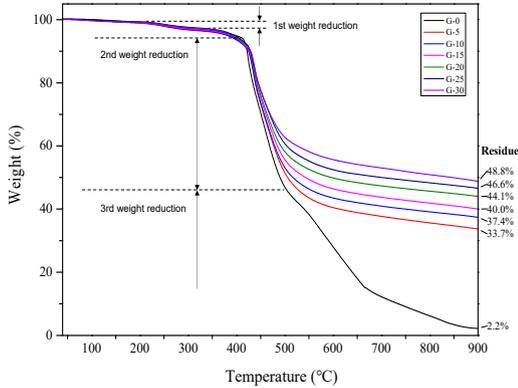


Fig. 4. TG curve according to graphite content of RPF-N-G adhesive

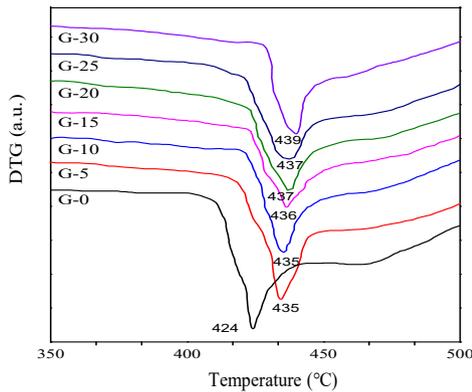


Fig. 5. DTG curves according to graphite content of RPF-N-G adhesive

3.2 RPF-N-G 접착제의 경화 특성 분석

RPF-N-G 접착제의 경화 특성 분석을 위해 Blending 하지 않은 PF resin과 Liquid NBR의 DSC 측정 결과와 RPF-N-G 접착제 샘플들의 graphite 첨가에 따른 DSC 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, RPF-N-G 접착제의 샘플들의 graphite 첨가에 따른 발열 시작 온도(T1)와 발열 피크 온도(T2), 발열 구간에서의 엔탈피 변화량(ΔH)을 Table 3에 정리하였다.

PF resin이 Methylene bridge(-CH₂-)를 형성하면서 일어나는 경화 반응은 발열 반응이므로 DSC 그래프의 발열 구간을 분석하면 RPF-N-G 접착제의 경화 특성을 알 수 있다[16]. 측정 결과에 따르면 경화되지 않은

RPF-N-G 접착제 샘플들은 대체로 약 110 °C 부근에서 발열 반응이 시작되었고, 약 160 °C 부근에서 발열 피크가 나타났다.

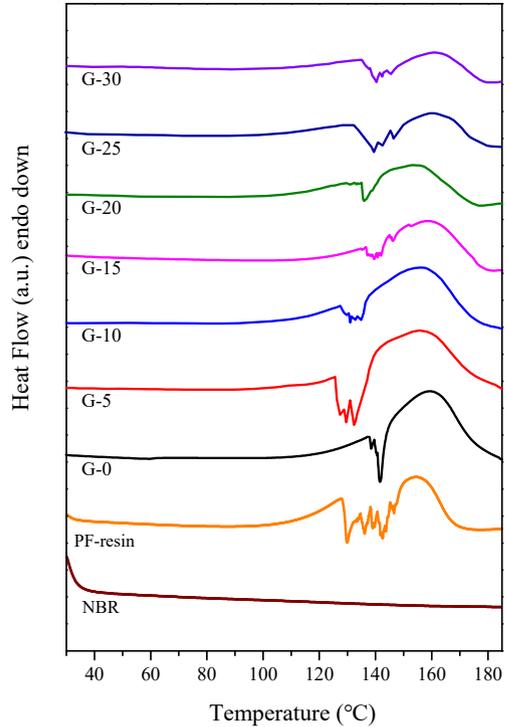


Fig. 6. DSC curve according to graphite content of RPF-N-G adhesive

Table 3. Heat generation start temperature(T1), heat generation peak temperature(T2) and enthalpy change(ΔH) of RPF-N-G adhesive samples.

	T1 (°C)	T2 (°C)	ΔH (J/g)
G-0	111	159	-84.34
G-5	105	160	-67.12
G-10	110	161	-52.11
G-15	112	158	-34.58
G-20	108	159	-17.32
G-25	112	163	-8.83
G-30	114	164	-6.87

발열 시작 온도와 발열 피크 온도는 graphite 첨가 비율에 따라 약간의 변동성을 보였으나, 첨가 비율이 증가함에 따라 일관된 경향을 나타내지는 않았다. graphite 첨가 비율이 증가할수록 엔탈피 변화량은 감소하였는데

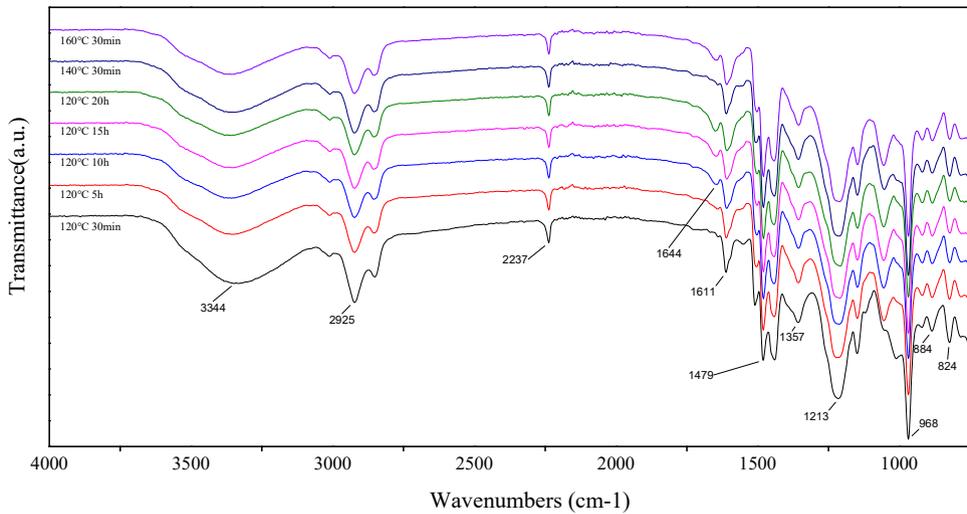


Fig. 7. FT-IR spectrum of RPF-N-G adhesive based on curing temperature and time

이것은 graphite 첨가 비율이 증가한 만큼 PF resin의 중량비가 감소했기 때문으로 판단된다. 130 ~ 150 °C 사이에 발생한 흡열 피크는 Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 Liquid NBR에서는 나타나지 않고 있으므로 PF resin에 포함되어 있는 첨가물에 의한 것으로 판단되었다. 이러한 결과를 볼 때, graphite의 첨가가 RPF-N-G 접착제의 경화 특성에 영향을 미치지 않는다고 할 수 있으며, 이것은 Filler가 접착제의 경화에 영향을 미치지 않는다는 이전의 연구와도 일치하는 결과를 나타낸다[17]. Fig. 7은 RPF-N-G 접착제의 경화 온도 및 시간에 따른 FT-IR 측정 결과를 나타내며, Table 4에서는 RPF-N-G 접착제에서 관찰된 각 적외선 흡수 밴드의 파장 범위 (Wavenumber, cm⁻¹)와 이를 통해 확인할 수 있는 화학적 결합 또는 그룹의 진동(Assignment)을 정리하였다.

Table 4. FT-IR Wavenumber and Assignments of RPF-N-G adhesive

Compound	Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
PF resin	3344	O-H stretching
PFresin /NBR	2925	CH ₂ stretching
NBR	2237	C≡N stretching
PF resin	1644	C=O stretching
PF resin	1611	C=C stretching
PFresin /NBR	1479	C-H bending
PF resin	1357	O-H bending
PF-resin	1213	C-O stretching
NBR	968	C=C bending
PF-resin	884	C-H bending
PF-resin	824	C-H bending

PF resin은 축합반응을 통해 경화되며, 이 과정에서 hydroxymethyl group(-CH₂OH)은 resin간 연결 및 가교 구조의 형성을 촉진하여 경화를 가능하게 하는 중요한 역할을 한다. Fig. 7 FT-IR 측정 결과를 보면 RPF-N-G 접착제의 경화가 진행될수록 O-H stretching (3344cm⁻¹) 및 CH₂ stretching(2925cm⁻¹)의 강도가 점차 감소하는 경향을 보인다. 이는 hydroxymethyl group이 축합반응을 통해 가교결합을 형성하고 있음을 의미한다. 그러므로 PF resin의 CH₂와 O-H group은 PF resin이 서로 연결되어 중합을 형성하게 하므로, 경화 과정이 진행됨에 따라 이들의 peak 감소는 접착제의 경화 정도를 나타내는 중요한 지표가 된다.[18-24].

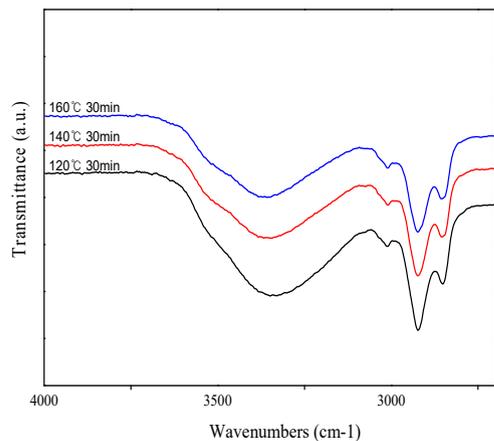


Fig. 8. Changes in O-H stretching peak according to curing temperature of PF-NBR adhesive

Fig. 8에서는 RPF-N-G 접착제가 경화될 때 O-H stretching peak의 변화를 보여주며, 경화 시간을 30분으로 고정하고 온도를 변화시켰을 때, 경화 온도가 높을수록 O-H stretching peak가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 온도가 높을수록 경화 반응이 더 빠르게 진행됨을 나타낸다.

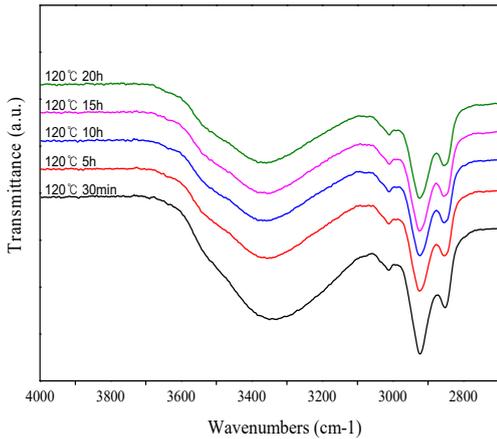


Fig. 9. Changes in O-H stretching peak according to curing time of PF-NBR adhesive

Fig. 9는 RPF-N-G 접착제의 경화 온도를 120 °C로 고정하고 경화 시간을 변화시켰을 때의 결과를 보여주며, 경화 시간이 길어질수록 O-H stretching peak가 감소하며, 10시간 이후에는 이 peak가 거의 일정해지는 것을 관찰할 수 있다. 특히, 120 °C에서 10시간 동안 경화된 샘플은 160 °C에서 30분 동안 경화된 샘플과 유사한 O-H stretching peak를 나타내므로, RPF-N-G 접착제는 120 °C에서는 약 10시간, 160 °C에서는 약 30분 정도면 경화가 완료됨을 알 수 있다.

3.3 RPF-N-G 접착제의 접착 강도 분석

graphite의 첨가 비율에 따른 Gasket-Steel 접착 시편을 제작하여 Single-lap shear strength 시험을 진행하였다. Fig. 10 (a)의 Gasket-Steel 접착 시편 사진을 통해 확인할 수 있듯이 시편 인장에 따른 시편의 파단이 접착제 층이 아닌 Gasket 층에서 발생한 것을 확인할 수 있다. Gasket과 같은 접착 기재의 내구성이 접착제의 접착력보다 약해 파괴된 것을 기재 파단 (substrate failure)이라 하며, 이를 통해 RPF-N-G 접착제의 접착 강도가 Gasket-Steel 복합재료를 접착하기에 충분한 성능을 보임을 알 수 있다[25,26].

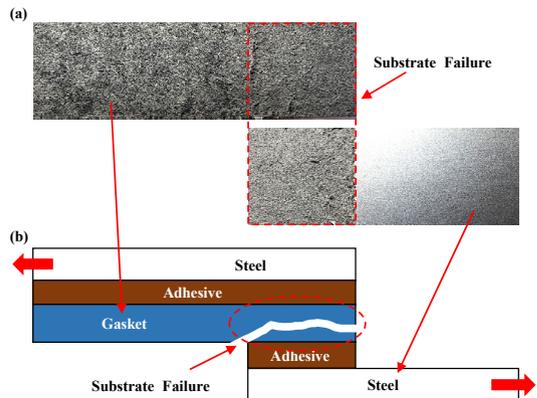


Fig. 10. (a) Substrate failure image of Gasket-Steel bonded specimen (b) scheme of substrate failure

Graphite의 첨가 비율에 따른 Gasket-Steel 시편의 Single-lap shear strength 접착 강도 측정 결과는 Fig. 11에서 확인할 수 있다. 측정 결과 모든 시편의 Single-lap shear strength가 대략 4.3 MPa 정도로 측정되었으며, graphite 첨가 비율에 따른 접착 강도의 감소는 관찰되지 않았다.

PF resin의 함량이 감소하였음에도 불구하고 접착 강도가 감소하지 않은 이유는, graphite의 첨가에 따른 RPF-N-G 접착제의 충격강도가 증가하였기 때문으로 판단된다[27].

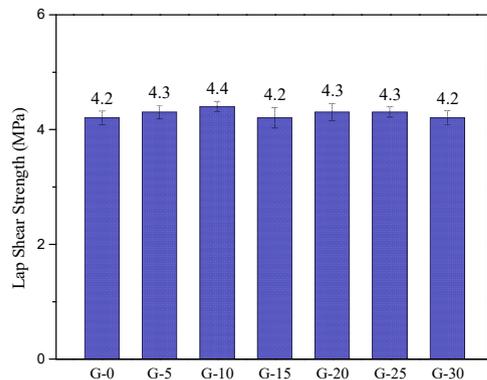


Fig. 11. Single-lap shear strength of Gasket-Steel bonded specimen according to graphite content of RPF-N-G adhesive

3.4 접착제 층 표면 관찰

Fig. 12은 Single-lap shear strength 시험을 완료한 Gasket-Steel 접착 시편의 접착 파단면에서 Gasket을 제거한 후, 드러난 RPF-N-G 접착제 층의 표면을 SEM으로 촬영한 것이다.

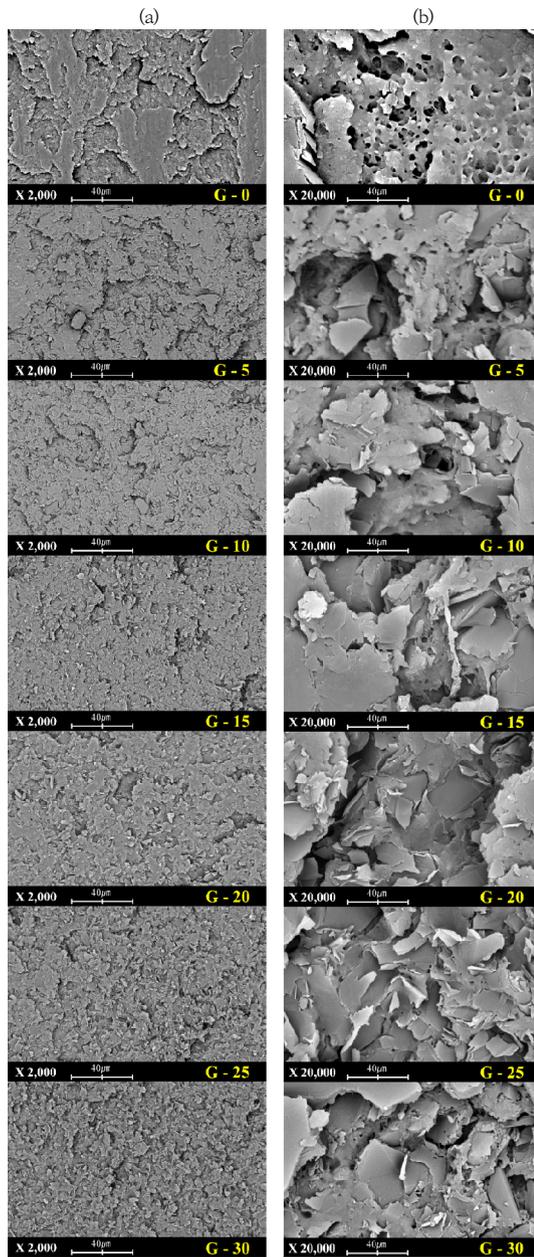


Fig. 12. SEM image of the adhesive surface area of Gasket-Steel specimen (a) x2000 and (b) x20000 magnified

RPF-N-G 접착제 층의 표면을 Fig. 12 (a) 2000배 확대하여 촬영한 사진에서는 graphite의 첨가량이 증가할수록 접착제 층의 표면이 거친 것을 확인할 수 있었는데, 이로 인해 graphite 첨가가 접착제 층-Steel 및 접착제 층-Gasket 사이의 계면 마찰력을 증가시켜 접착 성능 유지에 기여한 것으로 판단된다.

RPF-N-G 접착제 층의 표면을 Fig. 12 (b) 20000배 확대하여 촬영한 사진에서는 graphite가 첨가되지 않은 G-0 시편의 경우 비교적 크기가 큰 기공의 발생이 두드러진다. 반면 graphite가 첨가된 샘플들에서는 기공의 발생이 크게 나타나지 않았다. 기공은 PF resin의 축합 반응에서 발생하는 물이 빠져나간 흔적으로 기공이 많이 발생할수록 접착제 층의 밀도가 낮아지므로 접착력은 약해지는 경향이 있다[13]. 그러므로 graphite의 첨가는 이러한 기공의 발생을 억제하여 접착력을 향상시킨다고 할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 수용성 Resol 기반 Phenolic-Formaldehyde(PF) resin과 NBR을 기본 물질로 한 접착제에 열적 강화를 목적으로 graphite를 첨가한 RPF-N-G 접착제를 제조하고 Gasket-Steel 접합에 사용하여, 그 특성을 분석하였다.

1. TGA 분석을 통해 RPF-N-G 접착제 샘플들은 graphite의 첨가량이 증가할 때 최대 중량 변화 온도가 증가하였고, 900 °C에서의 잔존 중량도도 높았다. 이는 graphite가 경화된 PF resin의 열분해를 억제하여 접착제의 열적 안정성을 향상시켰음을 의미한다.
2. DSC 측정에서는 RPF-N-G 접착제에 graphite 첨가가 경화 특성에 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.
3. RPF-N-G 접착제로 Gasket-Steel을 접착하고 접착 강도를 분석한 결과, RPF-N-G 접착제의 graphite 첨가 비율에 따라 제작된 모든 시편에서 Gasket의 기재 파단이 발생하였으며 graphite 첨가에 따른 접착강도 감소는 없었다. 이는 graphite 첨가가 RPF-N-G 접착제의 충격강도를 증가시켜 Gasket-Steel 복합재료 간 접착에 활용 가능함을 보여준다.
4. SEM 촬영을 통해 Gasket이 제거된 접착제 층의 표면을 관찰한 결과, graphite의 첨가가 접착제의 거칠기를 증가시키므로, 접착 계면 사이의 마찰력이 증가하고, 접착제 층 내부의 기공 발생이 억제되어, 이를 통해 접착력을 향상에 기여하는 것으로 판단된다.

References

- [1] Bickford, John, Gaskets and gasketed joints, p.612, CRC press, 2014, pp.1-3.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s00163-010-0086-1>
- [2] Sherwin Damdar, James Drago, Wayne Evans, "Non-Metallic Sealing Material for Elevated Temperature Applications", *Pressure Technology*, ASME, Seattle, USA, Vol. 40740, pp.126-143, Mar. 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1115/ETAM2014-1016>
- [3] Sawa, Toshiyuki, Yoshio Takagi, and Hiroyasu Torii, "Effect of material properties of gasket on the sealing performance of pipe flange connections at elevated temperature." *Pressure Vessels and Piping Conference*, ASME, Boston, USA Vol. 2, pp.1-8, Jul. 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1115/pvp2015-45177>
- [4] Kausar, Ayesha, "Role of thermosetting polymer in structural composite", *American Journal of Polymer Science & Engineering*, Vol.5, No.1, pp.1-12, Jan. 2017.
- [5] Yang, Si-Cheon, "Applied Technology of Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBR)", *Elastomers and composites*, Vol.28, No.2, pp.113-124, Jun. 1993.
- [6] W. Hofmann, Rubber Technology Handbook, p.611, Hanser Publishers, 1989, pp.67.
- [7] Gonser, Bruce W., ed, Modern materials: advances in development and applications, p.419, Academic Press, 1964, pp.3-6.
- [8] Lynch, Charles T., Practical handbook of materials science, p.648, CRC press, 1989, pp.393.
DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003041047>
- [9] Kaczor, Daniel, et al., "Impact of the Graphite Fillers on the Thermal Processing of Graphite/Poly (lactic acid) Composites", *Materials*, Vol.14, No.18, p.1-12, Sep. 2021.
DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14185346>
- [10] Hartshorn, Stephen Richard, ed, Structural adhesives: chemistry and technology, p.514, Springer Science & Business Media, 2012, pp.72-89.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4684-7781-8>
- [11] Pizzi, Antonio, and Kashmiri L. Mittal, eds, Handbook of adhesive technology, p.658, CRC press, 2017, pp.223-225.
DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315120942>
- [12] Chan Gyu Kang, Ju Won Chae, Seung Jin Choi, Ji Su Lee, Sam Soo Kim, Sang Oh Lee, & Jaewoong Lee, "Improvement of Heat Resistant of Adhesion between m-Aramid Sheet and Metal Materials using Epoxy/Phenolic Resin", *Textile Coloration and Finishing*, Vol.34, No.3, pp.157-164, Sep. 2022.
DOI: <https://doi.org/10.5764/TCF.2022.34.3.157>
- [13] Min Ho Choi, In Jae Chung, "Effect of Curing Kinetics on the Cross-link Density and Mechanical Property of Resol Type of Phenolic Resin", *HWAHAK KONGHAK*, Vol.36, No.3, pp.399-406, Jun. 1998.
- [14] Lee, Young-Kyu, et al., "Activation energy and curing behavior of resol-and novolac-type phenolic resins by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis", *Journal of applied polymer science*, Vol.89, No.10, pp.2589-2596, Jun. 2003.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.12340>
- [15] Sung Bong Yoon, Jin Woo Kim, and Donghwan Cho, "Thermal Stability and Cure Behavior of Waterborne Phenol-Formaldehyde Resin", *Journal of Adhesion and Interface*, Vol.7, No.1, pp.16-22, Mar. 2006.
- [16] Lee, Yoon Bae, Si Chang Sung, and Eun Jung Shin, "Curing Process of Phenolic Resin", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol.16, No.2, pp.292-295, Apr. 2005.
- [17] Ebewele, Robert O., Bryan H. River, and James A. Koutsky, "Relationship between phenolic adhesive chemistry and adhesive joint performance: Effect of filler type on fraction energy", *Journal of applied polymer science*, Vol.31, No.7, pp.2275-2302, May. 1986.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.1986.070310726>
- [18] N.I. Makarevich, N.I. Sushko, A. Ivanov, T.I. Glazova, "The IR spectra and structural peculiarities of several types of industrial phenol-formaldehyde resins", *Journal of Applied Spectroscopy*, Vol.18, No.4, pp.495-498, Apr. 1973.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00604509>
- [19] Kimberly A. Trick, Tony E. Saliba, "Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite", *Carbon*, Vol.33, No.11, pp.1509-1515, May. 1995.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00092-R](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00092-R)
- [20] Costa, L., et al., "Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.56, No.1, pp.23-35, Apr. 1997.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00171-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00171-1)
- [21] Lee, Young-Kyu, and Kim, Hyun-Joong, "Role of F/P Ratio on Curing Behavior for Phenolic Resol and Novolac Resins by FT-IR", *Journal of Adhesion and Interface*, Vol.2, No.3, pp.16-24, Sep. 2001.
- [22] Ida Poljansek and Matjaz Krajnc, "Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy", *Acta Chimica Slovenica*, Vol.52, No.3, pp.238-244, Mar. 2005.
- [23] Bobrowski, A., Drożyński, D., Grabowska, B. et al., "Studies on thermal decomposition of phenol binder using TG/DTG/DTA and FTIR-DRIFTS techniques in temperature range 20-500°C", *China Foundry*, Vol.15, No.2, pp.145-151, Aug. 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s41230-018-7035-4>
- [24] C. Menapace, M. Leonardi, M. Secchi, A. Bonfanti, S. Gialanella, G. Straffellini, "Thermal behavior of a phenolic resin for brake pad manufacturing", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.137, pp.759-766, Jan. 2019.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-019-08004-2>
- [25] Ebnesajjad, Sina, and Arthur H. Landrock, Adhesives

technology handbook, p.413, William Andrew, 2014, pp.67-83.
DOI: <https://doi.org/10.1016/C2013-0-18392-4>

- [26] Maxwell James Davis, and Andrew McGregor, "Assessing adhesive bond failures: mixed-mode bond failures explained", *ISASI Australian Safety Seminar*, Adhesion Associates, Canberra, Australia, pp.4-6, Jun. 2010.
- [27] Hrushikesh B. Kulkarni, Suraj S. Mahamuni, Prajakta M. Gaikwad, Mayur A Pula, Shubham Mahamuni, Sagar H. Bansode, Aniket A. Kulkarni, Yogesh B. Shete, S. A. Nehatrao, "Enhanced mechanical properties of epoxy/graphite composites", *International Journal of Advanced Engineering*

방 리 나(Li na Bang)

[정회원]



- 2008년 2월 : 한국기술교육대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2024년 2월 : 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과 응용화학공학전공 (공학석사)
- 2020년 8월 ~ 현재 : (주)코리아셀팩 선임연구원

<관심분야>

고분자, 접착, 코팅

배 진 우(Jin Woo Bae)

[정회원]



- 1998년 3월 ~ 2004년 8월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2004년 9월 ~ 2012년 2월 : 서울대학교 화학생물공학부 (공학박사)
- 2012년 3월 ~ 2013년 9월 : 삼성디스플레이 책임연구원
- 2013년 10월 ~ 2016년 2월 : 경희대학교 연구교수
- 2016년 3월 ~ 2019년 8월 : University of California, Berkeley 박사후연구원
- 2019년 9월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부 부교수

<관심분야>

고분자 센서, 액츄에이터, 연료전지 및 에너지하베스팅

윤 재 욱(Jae Uk Yoon)

[정회원]



- 2021년 8월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2023년 2월 : 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과 미래융합공학전공 (공학석사)
- 2023년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과 미래융합공학전공 박사과정

<관심분야>

기능성 고분자, 센서 및 액츄에이터, 에너지하베스팅