

발포 폴리우레탄과 탄소강과의 접착 강도 측정 및 수증기 흡착의 영향

김장순* · 조재동* · 임연수†

명지대학교 세라믹공학과, *펜실바니아주립대학교 재료공학과
(2003년 4월 25일 접수, 2003년 6월 5일 채택)

Measurement of Adhesion Strength of Polyurethane Foam to Surface-Treated Carbon Steel and Effect of Water Vapor Absorption

Jangsoon Kim*, Jaedong Cho*, and Yun-Soo Lim†

Department of Ceramic Engineering, Myongji University, 48-2 Nam-dong, Yongin, Kyunggi-do 449-728, Korea

* Department of Materials Science & Engineering, Pennsylvania State University, PA 16802, U.S.A.

†e-mail : yslim@mju.ac.kr

(Received April 25, 2003; accepted June 5, 2003)

초록 : 변형된 Stud-pull 시험 방법을 통해 탄소강 기재 위에 발포된 폴리우레탄의 접착 강도를 측정하였다. 아연 인산으로 처리한 표면이 거친 탄소강 위에서 발포시킨 폴리우레탄의 접착 강도는 0.95 kN으로서 표면이 매끈한 양극산화된 탄소강 위에서 발포된 폴리우레탄의 접착 강도인 0.38 kN 보다 높게 나타남으로서 그 타당성이 입증되었다. 이 시험법을 여러 온도로 미리 가열된 탄소강 기재 위에서 폴리우레탄을 발포 접합시킨 시료들에 적용한 결과, 60 °C 이상으로 미리 가열된 금속 기재 위에서 발포된 폴리우레탄은 높은 접착 강도를 나타내었다. 또한 위의 시료를 수증기를 흡착하는 용기에 노출시켜 접착 강도를 측정하였는데 40 °C 보다 낮거나 70 °C의 높은 온도로 유지된 금속 기재 위에서 발포된 폴리우레탄의 접착 강도는 많이 감소하였다. HCFC-141b와 HFC-245fa로 발포된 폴리우레탄의 접착력을 비교하였는데 HFC-245fa로 발포된 시료의 접착력이 0.03 kN 만큼 낮았으며 두 시료를 수증기에 노출시 HFC-245fa로 발포된 시료는 계면 근처에 존재하는 가스로 채워진 빈공간 영역의 적은 면적 비율로 인해 접착력이 거의 그대로 유지되었다. 이런 현상들은 기재의 온도, 기재의 표면 처리 방법, 발포제의 종류에 따라 금속 기재와 고분자와의 계면 근처에서의 미세조직학적인 차이에 의한 결과로 판단된다.

ABSTRACT : A previous stud-pull test was modified to measure the bond strength of polyurethane foam to carbon steel substrate. This test was appropriate in that the specimen foamed on Zn phosphated steel (0.95 kN) was broken at higher load than that of smooth galvanizing treated steel (0.38 kN). Among the samples foamed on the substrate at various preheating temperatures, the polyurethane foam to the steel held over 60 °C exhibited very high bond strength. The samples were exposed at water vapor absorption, and, then, their bond strengths were measured. The adhesion was significantly reduced in the samples foamed on the steel at temperatures below 40 °C and above 70 °C. For the polyurethane foams formulated with two blowing gases, the adhesion was higher by 0.03 kN in the samples with HCFC-141b than that with HFC-245fa. When the these samples were exposed at water vapor soaking, the reduction of the bond strength for the HFC-245fa blown sample was negligible due to smaller area fraction of void area filled with gas at interfacial area. Consequently, it was found that adhesion of polyurethane foam to metal substrate was determined by variation of microstructural features with substrate preheating, surface treatment, type of blowing agent.

Keywords : polyurethane foam, surface treated carbon steel, void area, stud-pull test, water vapor absorption.

1. 서론

발포 폴리우레탄은 금속이나 고분자 등의 재료에 접합되어 단열재 등으로서 많이 사용되고 있다. 과거에는 이

폴리우레탄을 발포시키기 위해 낮은 끓는점을 가지고 있는 염화불화탄소 (CFC) 발포제들이 널리 사용되어 왔다. 그러나 이 CFC 발포제들은 오존층을 파괴하며 대기 온난화를 일으키기 때문에 1995년에 미국을 비롯한 많은

국가에서 사용이 금지되었다.^{1,3} 그래서 폴리우레탄 발포제인 CFC 화합물을 대체하면서 오존층을 파괴할 수 있는 가능성이 약 10%인 수소염소화불화탄소 등으로 대체되었다. 이것들 중 HCFC-141b (CCl_2FCH_3)는 가장 대표적인 물질로서 가정용 설비 및 기구의 단열재로 사용되는 폴리우레탄의 발포에 사용되고 있다.⁴ 그러나 HCFC-141b는 오존층을 전혀 파괴하지 않는 제 3세대의 발포제로 교체가 요구되고 있고, 현재로는 HFC-245fa ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane)가 HCFC-141를 대체할 가장 가능성이 있는 발포제로서 알려져 있다.⁴ 그러므로 HFC-245fa 발포제를 사용하여 폴리우레탄을 발포시키기 위한 실험 및 연구들이 많이 진행되어 왔으며, 발포된 폴리우레탄을 여러 종류의 재료에 접합시켜 기재와 폴리우레탄과의 접착에 대하여 연구하는 결과도 보고되었다.⁴

고분자를 발포시키는 경우 발포제의 역할은 고분자 내에 형성된 셀의 크기와 모양을 조절하는 것으로 알려졌지만 실제로는 고분자와 기재와의 계면에서의 특징들을 제어하는 것으로 판단된다. 그러므로 발포된 고분자의 접착 강도를 측정하고 계면에서의 특성과 비교하는 등의 연구는 반드시 요구된다.

일반적으로 고분자와 금속 또는 기타 다른 기재와의 접착 강도를 측정하는 방법으로는 압흔, 스크래치, 펀딩검, 테이프 박리 등의 시험방법이 있다.⁵⁻¹⁰ 위의 시험 방법들은 기재에 접합된 고분자의 두께나 형태에 따라 다르게 적용되는 것이 일반적이다. 특히 압흔 시험에 의한 접착 강도의 측정은 고분자층의 두께가 매우 얇은 경우에도 측정이 가능하며, 고분자의 탄성계수를 알 수 있으면 그 값을 정량화하는 것이 매우 용이하다.¹¹ 현존하는 접착 강도의 측정 방법들은 주로 고체형태의 시편에 적용이 가능하며, 발포된 고분자의 접착 강도를 측정해야 하는 경우, 위에 언급된 시험 방법들은 모두 적용할 수 없다. 따라서 발포된 고분자가 단단하여 180도 또는 90도 박리를 할 수 없는 경우 다른 방법에 의해 발포 고분자와 피착재와의 접착 강도를 측정해야만 한다. 더불어 단단한 고분자가 판상의 피착재 위에서 발포된 경우 두 재료사이의 접착성은 현존하는 일반적인 방법으로 측정하기란 매우 곤란하다.

본 연구에서는 비교적 크며 단단한 시편의 접착 강도를 측정하는 방법으로 사용되고 있는 Stud-Pull 방법을 개선하여 발포 고분자와 다른 조건으로 표면 처리된 탄소강 기재와의 접착 강도 측정에 적용하여 이 시험 방법의 적용이 타당성이 있는지를 검증하였다.^{12,13} 본 연구에 사용된 발포 고분자는 90도나 180도 박리가 불가능한 단단한 시편이기 때문에 Stud-Pull 방법을 선택하게 된

것이다. 또한 이 시험 방법을 이용하여 파괴 분리된 두 재료사이의 계면을 관찰하여 측정된 값들을 파면과 비교하여 시편이 다른 접착성을 나타내는 원인을 규명하고자 하였다.

실제로 발포 고분자의 다른 접착성을 나타내는 원인으로 발포 가스로 채워진 두 재료간의 계면에 존재하는 빈공간 영역이 존재하여 접착 강도에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.¹⁴ 그러나 이 연구 결과들은 주로 발포 고분자의 물성 변화에 관한 것이며 특히 기재와의 접합을 연구하는 경우 여러 조건에서 표면처리된 금속에 접합된 발포 고분자의 접착특성을 연구하는 결과는 아직 보고되고 있지 않다. 이미 보고된 결과들은 단지 접착 강도만을 측정하였으나 어떤 종류의 재료를 기재로서 사용하였는지 보고되지 않았으며, 단지 그 결과를 고분자 합성 및 제조시의 처방에 반영하는 정도의 연구를 실시해 왔다.⁴ 또한 접합된 재료들이 외부 환경, 즉, 수증기의 흡착이나 기타 다른 환경조건에 놓였을 때 접합성이 어떻게 변화하는지에 대한 보고도 없다.

따라서, 타당성이 검증된 Stud-Pull 시험법을 이용하여, 실제 HFC-245fa로 발포된 폴리우레탄과 표면처리된 탄소강과의 접착력에 미치는 기재 온도의 영향을 살펴보았다. 그 이유는 금속 기재의 온도가 50~60 °C로 유지되는 경우 발포 폴리우레탄과 기재와의 접착성이 가장 우수하다고 알려져 있기 때문이다.¹⁵ 위의 결과는 경험적인 결과로서 그 원인은 아직 규명된 적이 없다. 더불어 여러 온도로 유지된 금속 기재 위에서 발포된 폴리우레탄이 수증기를 흡착하는 조건에 노출될 경우 접착 강도가 어떻게 변하는 지에 대하여 관찰하였다. 다음으로는 HCFC-141b를 HFC-245fa로 대체하면서 과연 대체된 발포제에 의해 발포된 폴리우레탄이 금속등에 접합될 경우 접착 강도가 어떻게 달라지는지를 관찰하였다. 위의 결과들을 가지고 발포 고분자와 금속과의 계면에 존재하는 빈공간 영역이 발포 폴리우레탄 고분자와 탄소강과의 접합에 어떤 영향을 미치는지를 연구하였다. 또한 본 연구에서는 위에서 언급한 발포제 종류, 기재 표면처리 조건에 따라 준비된 재료들을 수증기를 흡착할 수 있는 조건에 노출시켜 발포 고분자와 금속간의 접착성이 어떻게 변하는지에 대하여 연구하였다.

2. 실험

시편 준비. 본 연구에 사용된 시료들은 Air Products에서 제공되었으며, 제조 방법은 다음과 같다. 우선적으로 Stud-Pull 시험법이 본 연구에 적당한지를 검증하기 위하여, 상온으로 유지된 아연인산 및 양극산화 처리된 탄

소강을 사용하였다. 위의 두 기재에 폴리우레탄을 HFC-245fa로 발포 접합시켜 기재의 표면상태가 접착 강도에 미치는 영향을 평가하였다. 한편 기재의 온도가 접착력에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 양극산화 처리된 탄소강을 27, 37, 49, 60, 70 °C로 가열시킨 후 각각의 온도에서 폴리우레탄을 HFC-245fa로 발포시키면서 동시에 접합을 일으켜 시료들을 준비하였다. 한편, 아연인산 처리된 탄소강 위에 HCFC-141b와 HFC-245fa로 발포시킨 폴리우레탄을 준비하여 기존의 발포제와 새롭게 사용되고 있는 발포제에 의해 준비된 발포 폴리우레탄의 접착 강도를 비교하고자 하였다. 본 연구에 사용된 시료들에 관한 내용이 Table 1에 요약되었다.

Stud-Pull 시험. Figure 1은 본 연구에서 개선된 Stud-pull 시험에 사용된 stud와 시편을 나타낸 것이다. 원래의 Stud-pull 시험은 마운팅 클립을 사용하여 기재에 수직한 Stud를 인장하는 등의 방법으로 이루어져 왔다.¹² 그러나 본 연구에서는 Figure 1(b)에서 보는 바와 같이 stud를 그림에 물기 위한 캡 타입으로 수정하였다. 시료들은 Stud-Pull 시험에 적당한 3 cm×3 cm 크기의 쿠펜 형태로 준비되었다. Stud는 기재 위에서 발포된 고분자를 5 mm의 두께로 절단한 후 그림에서 보듯이 폭이 5 mm, 길이 20 cm 되도록 알루미늄 캔을 잘라 스트링 형태로 준비한다. 발포 고분자를 칼로 절단한 후 고분자 표면을 균일하게 하며 에폭시 stud와의 접합을 균일하게 이루기 위해 #2000 탄화규소 연마지로 연마하였다. 이때 스트링을 에폭시 사이로 장입하여 stud를 인스트론에 장착시 위와 아랫 부분의 그림에 물리도록 한다. 이런 아이디어는 발포 고분자와 에폭시와의 계면이 발포 고분자와 기재와의 계면보다 더 높은 강도를 유지하여 대부분의 접착파괴가 이곳에서 일어나도록 한 것이다.

Stud-Pull 시험은 Figure 1에서 보여진 것처럼 인스트론에서 인장모드로 실시되었다. Stud-Pull 시험은 위와 아래 양방향으로 시편에 묶여져 있는 알루미늄 스트링을 인스트론의 그림에 물린 후 인장시켜서 진행되었다.

Table 1. Sample Description Used in This Study

sample name	substrate surface treatment	substrate temperature (°C)	blowing agent	area fraction of void area (%)
A	Zinc phosphated steel	26.8	HCFC-141b	21.2±2.5
B	Zinc phosphated steel	26.8	HFC-245fa	13.8±2.1
C	Galvanized steel	26.8	HFC-245fa	19.8±2.3
D	Galvanized steel	37.4	HFC-245fa	22.7±3.5
E	Galvanized steel	49.2	HFC-245fa	34.6±3.4
F	Galvanized steel	60.7	HFC-245fa	18.7±3.0
G	Galvanized steel	70.4	HFC-245fa	20.0±2.7

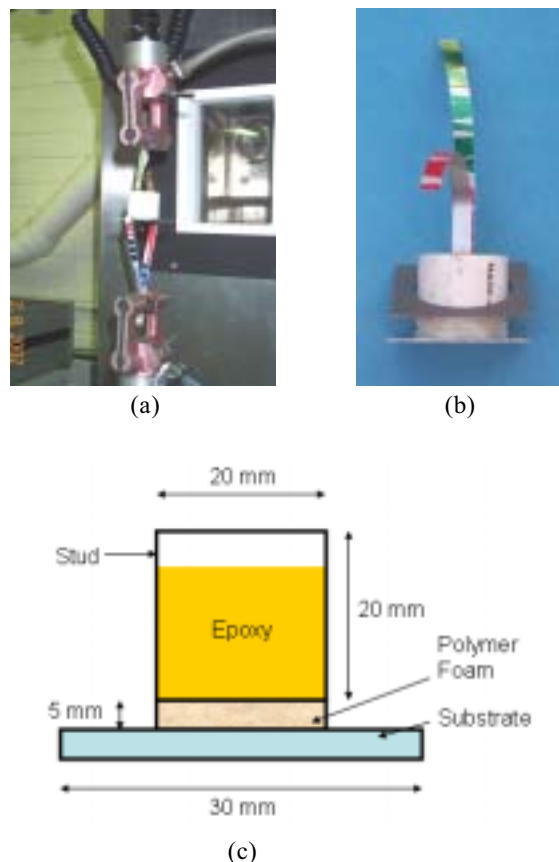


Figure 1. Description of stud pull test to measure breaking load of polymer foam/steel bonds using an Instron (a) cap-covered stud with string and (b) the stud with the dimension shown in (c) was pulled both upward and downward directions in (a).

발포 폴리우레탄과 금속과의 접착 강도는 100 N 또는 1 kN의 하중과 0.5 mm/min의 인장 속도로 측정되었다. 접착 강도는 발포 폴리우레탄과 탄소강과의 분리가 일어날 때 측정된 하중에 비례하기 때문에 인스트론에서 측정된 파괴 강도 (breaking load)를 접착 강도와 같다고 가정하여 이 값을 실험결과를 분석하는데 사용하였다. 실제로 두 재료가 분리될 때의 파괴 강도를 시편의 면적으로 나누면 접착 강도로 전환될 수 있다. 하지만 본 연구에서는 동일한 시료의 크기를 사용하였으므로 측정된 파괴 강도 값 자체가 접착 강도를 나타내며 시편들간의 상대적인 비교를 하는데 있어서는 무리가 없으므로 전환하지 않았다. 그러므로 이하 언급되는 접착 강도는 두 재료가 분리될 때 인스트론에서 측정된 파괴 강도와 같다. 결과는 표면처리된 탄소강 표면의 불균질의 가능성에 따라 시료당 7개 시편의 접착 강도를 측정하여 평균값을 취하였다. 분리된 두 재료의 계면의 양상을 저배율에서 디지털 카메라로 관찰하여 파괴의 원인을 찾는

데 이용되었다.

앞서 언급된 바와 같이 시료들은 양극산화 처리한 탄소강과 아연인산으로 표면 처리된 탄소강 위에 폴리우레탄을 HFC-245fa ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane) 가스를 발포시켜 준비되었다. Figure 1(c)에 본 연구에 사용된 가장 최적의 Stud-Pull 세트를 나타내었으며, 낮은 하중에서 인장실험을 할 수 있는 고분자 시험용 인스트론이 사용되었다.

수증기 흡착 및 이미지 프로세싱. Table 1에서 준비된 시료들은 수증기 흡착 조건에 노출된 후의 접착 강도의 변화를 관찰하기 위해 예폭시로 Stud를 몰딩시켜 시편을 만든 후 Figure 2에 보여진 수증기를 흡착할 수 있는 용기에 2주 동안 노출시켰다. 이 용기 내부는 상대습도 $100 \pm 2\%$ 로 유지되었으며 온도는 25°C 였다. 이러한 시험 방식으로 수증기 흡착 용기에 노출된 시료와 노출되지 않은 시료들간의 접착 강도의 비교가 이루어졌다.

한편, Table 1에서 준비된 발포 폴리우레탄과 탄소강이 접합된 시료들을 Dynasolve라는 용매에 침적시킨 후 발포우레탄을 금속 기재에서 분리시켜 탄소강을 접하는 면을 현미경으로 관찰하였다. 이것은 발포 폴리우레탄의 계면에서의 빈공간 영역의 면적 비율을 구하기 위해 실시되었으며 'Image Pro Plus 4.5' 프로그램을 이용하여 이미지 프로세싱을 실시하였다.¹⁶ 즉 현미경을 통하여 관찰된 발포 폴리우레탄의 계면을 관찰하여 셀의 면적분율을 계산하였다. 셀들로 이루어진 빈공간 영역의 면적비율을 가능한 정확하게 구하기 위해 시료당 20곳의 위치를 현미경으로 관찰한 후 이미지 프로세싱하여 측정하였다. 이를 통하여 얻어진 계면 근처에서의 발포 폴리우레탄의 빈공간 영역의 면적비율을 Table 1에 나타내었다. 이 면적 비율은 발포 고분자와 금속간의 접착 강도에 상당히 영향을 주므로, 수증기 흡착 분위기에 노출된 시편의 접착 강도와 빈공간 영역의 면적 비율과의 관계를 관찰하여야 한다.¹⁴ 이것은 계면 근처의 빈

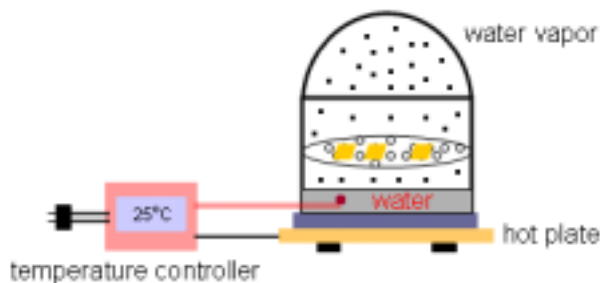


Figure 2. Apparatus used to expose specimens to water vapor absorption. For fully water vapor soaking, the specimens were put onto the rack inside the chamber closed.

공간 영역은 수증기의 흡착 및 응축에 상당한 영향을 미칠 것으로 판단되기 때문이다.

3. 결과 및 토론

Stud-Pull 시험법의 타당성 및 해석. Figure 3은 양극산화 처리되어 표면이 매끈한 탄소강에 비하여, 아연인산으로 처리되어 표면이 거친 탄소강 위에 발포된 폴리우레탄이 높은 파괴 강도에서 계면이 분리되는 것을 나타내었다. 이 현상은 탄소강 표면의 거칠기에 의해 나타나는 일반적인 현상이다. 기재의 표면이 거친 경우 그 위에 부착되는 고분자의 접착 강도가 향상되는데, 이는 기계적 잠금 현상에 의한 것으로 알려져 있으며 균열 전파시 blunting 현상과 접합층의 파괴시 기재표면에 존재하는 요철부분의 anchoring 현상 등에 의한다. 또 다른 이유로는 폴리우레탄이 아연인산 처리한 탄소강 표면 위에 접합시 발포되지 않은 고체층의 형성이 최소화된 것으로 판단된다. 일반적으로 고분자가 금속이나 기타 다른 기재 위에서 발포시 차가운 기재의 온도에 의해 기재 가까운 쪽에서는 셀의 붕괴현상이 나타나 발포되지 않은 고체로만 형성된 하나의 새로운 층이 형성되는데, 이 현상은 발포 고분자의 접착 강도를 낮추는 역할을 한다. 그러나, 아연인산으로 표면처리된 탄소강 기재 위에서 고분자의 직접적인 발포현상은 기재 표면 위에서 응집파괴가 일어나도록 유도되어 높은 접착 강도로 나타남을 알 수 있다. 한편 표면이 비교적 매끈한 양극산화 처리된 탄소강 위에서 발포된 폴리우레탄은 낮은 하중에서 계면 파괴현상이 나타났다. 표면이 거친 아연인산 처리된 탄소강은 발포가스가 표면의 요철이나 틈 굴곡 등의 표면 결함들에 갇힌 후 셀이 생성되고 성장하는 과정을 통해 기재 위에서 직접 발포된다. 하지만 양극산화된 탄소강은 표면이 비교적 매끈하므로 발포가스가 갇혀서 셀이 생성

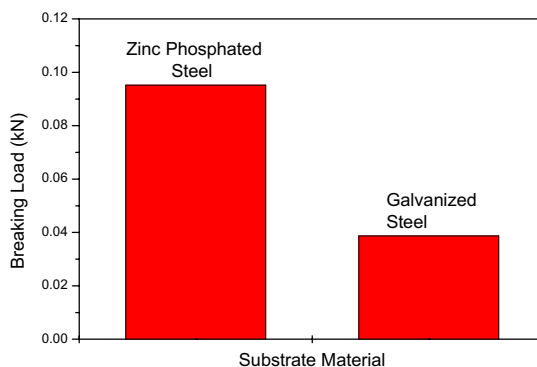


Figure 3. Comparison of breaking loads of polyurethane foams faced to zinc phosphated and galvanized steel.

되고 성장할 가능성이 매우 적다. 그러므로 양극산화된 탄소강 표면은 발포층보다는 발포되지 않은 고체 고분자층의 형성이 우선한다. 이는 앞서 언급한 탄소강 표면이 고체 고분자층의 형성에 기인하는 것으로 사료된다. 즉 탄소강 기재 위에서 셀 붕괴현상이 많이 진행된 이유로 판단된다.

위의 설명은 Figures 4와 5에 의해 증명된다. Figure 4는 발포 폴리우레탄이 아연인산으로 처리된 탄소강에 접합된 시편을 Stud-pull 시험 후 디지털 카메라로 관찰된 파면 이미지이다. 발포가 탄소강 표면 위에서 직접 일어났기 때문에 응집파괴가 지배적으로 나타난다. 즉 발포 고분자와 탄소강 사이의 계면이 발포 고분자보다 더 높은 강도를 유지하므로 Stud-Pull 시험된 시편의 파괴가 고분자층 내에서 일어났음을 알 수 있다. Figure 4에서 보듯이 시편 (a), (b), (c)는 다른 하중에서 파괴가 일어났는데, 그 이유로는 아연인산 처리된 탄소강의 표면이 균일하지 않았거나, 탄소강 기재 위에서 국부적으로 발생하는 불균질한 온도분포로 인해 폴리우레탄

의 발포가 균일하게 일어나지 않았기 때문으로 여겨진다. 하지만 그 값 자체로는 Figure 5에서 보여지는 양극산화 처리된 탄소강보다 훨씬 높은 값을 보여준다.

한편 Figure 4의 파면 관찰 결과 분리된 고분자층의 stud 내에서 커다란 빈공간 영역이 찾아지지 않았다. 이 공간은 발포가스가 고분자와 기재사이에 잡혀서 나타나는 현상으로서 발포 고분자의 접착 강도를 낮추는 커다란 요인으로 알려져 있다.¹⁴ 커다란 빈공간 영역이 나타나지 않는 것으로 판단하면 기재와 발포 고분자가 잘 연결되어 있으며 계면의 접착 강도가 발포 고분자의 강



(a)



(b)



(b)



(c)



(c)



(d)

Figure 4. Fractographs from sample B foamed at zinc phosphated steel at 27 °C. Breaking load is (a) 88.1 N, (b) 102.3 N, and (c) 61.4 N.

Figure 5. Fractographs from sample C foamed at galvanized steel at 27 °C. Breaking load is (a) 28.6 N, (b) 38.8 N, (c) 42.6 N, and (d) 44.8 N.

도보다 높아 모든 시편에서 응집파괴가 일어나도록 함을 나타내주는 결과이다.

Figure 5는 양극산화 처리된 표면이 비교적 매끈한 탄소강 위에서 발포된 고분자를 Stud-Pull 시험한 후 분리 파괴된 고분자와 기재의 이미지이다. 상온으로 유지된 기재 표면에서 발포가 일어났으며 사진에서 보듯이 분리된 고분자 표면에서는 발포층 보다는 매우 얇은 발포되지 않은 폴리우레탄의 고체층을 관찰할 수 있다. 이는 발포층과 기재사이에 형성된 또 하나의 중간층으로서 접착성을 낮추는 것으로 알려져 있다. Figure 5(a), (b), (c)에서 보듯이 더욱 많은 중간 고체층의 형성은 같은 시편 내에서도 낮은 접착 강도를 나타낸다. 더불어 기재와 고분자층 사이에 가스 등으로 채워져 있던 커다란 빈공간 영역들의 형성을 쉽게 관찰할 수 있다. 이 시편들의 경우 발포시 가스가 계면에 잡혔거나 잡힌 기포들이 붕괴되어 큰 빈공간 영역을 형성했을 수도 있다. 다른 이유로는 기재의 온도가 너무 낮아 발포가 원활하게 이루어 지지 않아 이런 빈공간 영역을 이루었음을 또한 추측해 본다. 이러한 요인들은 계면이 깨끗하게 분리되는 파괴를 일으켰으며 낮은 접합 강도의 주요한 원인일 것으로 추정된다.

본 연구의 첫번째 목표는 탄소강을 표면 처리하여 거칠기가 다른 두 가지 종류의 기재 위에서 폴리우레탄을 발포시켜 시편을 제작한 후 Stud-Pull 시험 방법을 적용하는 것이었다. 그 결과 측정된 접착 강도는 예상과 마찬가지로 표면이 거친 시편에서 높게 나타났다. 더불어 접합 파괴면의 현미경 관찰은 가장 약한 계면을 찾는데 매우 중요한 정보를 제공하였으며, 나아가 위의 방법이 발포 고분자와 어떠한 기재와의 접착 강도의 측정시 적용될 뿐만 아니라 180도 또는 90도 박리시험을 수행하기 어려운 매우 단단한 고분자 시편의 경우에도 쉽게 적용될 수 있으리라 여겨진다. 그러므로 아래에 나타나는 결과는 위의 시험법에 대한 신뢰를 바탕으로 진행되었다.

기재 온도의 영향. 상온에서 고온까지의 온도로 유지된 양극산화 처리된 탄소강 기재 위에서 HFC-245fa를 이용하여 폴리우레탄을 발포 접합시켜 시료를 준비하였다. Figure 2의 수증기 흡착 용기에 노출된 시료와 노출되지 않은 시료들에 대하여 Stud-Pull 시험이 실시되었으며 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

수증기 흡착 용기에 노출되지 않은 시료들은 50~60 °C의 탄소강 기재의 가열유지 온도를 전후해서 접착 강도가 약간 감소한 후 급격히 증가하는 양상을 보여준다. 이런 현상은 온도에 따른 고분자 사슬들의 유동성에 기인하는 것으로 70 °C 부근의 기재 온도에서 활발해

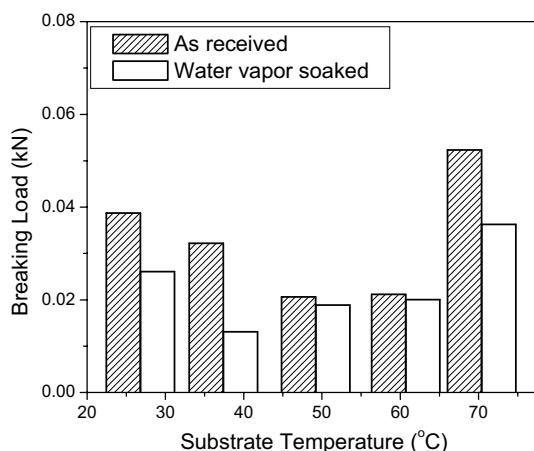


Figure 6. The effect of steel substrate temperature on variation of breaking load of water vapor soaked-samples.

진 계면근처의 고분자 사슬들이 금속 기재를 잘 적시며 금속 표면으로의 부착성 또한 증가한 것으로 여겨진다. 수증기 흡착 환경에 노출되지 않은 시료들에 비해 수증기에 노출된 시료들의 접착성은 감소하였다. 특히 금속 기재가 40 °C 이하로 낮거나 70 °C 정도로 높게 유지된 상태에서 발포된 시료들은 수증기를 흡착하는 분위기에 노출될 경우 접착 강도가 상당히 감소하는 경향을 보여주었다. 그러나, 50 °C와 60 °C의 온도로 유지된 탄소강에 접합된 시료들의 접착 강도는 수증기 흡착 환경에 노출되기 전과 후에 비슷한 접착 강도를 보여주었다. 이것은 발포 폴리우레탄과 양극산화 처리된 탄소강 기재사이의 미세조직학적인 계면 특성들에 기인하는 것으로 여겨진다. 즉, 낮은 온도로 유지된 탄소강 위에서 발포된 폴리우레탄의 계면 부근은 기재의 낮은 온도 때문에 발포되지 않은 고분자의 고체층으로 이루어지며, 높은 기재 온도에서 준비된 시료들은 계면 근처의 조직이 폴리우레탄 발포층으로 형성된다.¹⁴ 수증기에 노출된 시료의 경우, 수증기는 발포 고분자 내부를 통하여 또는 발포 고분자와 고체상 고분자층의 계면 및 고체상의 고분자층과 탄소강 계면을 통하여 침투한다. 이로써 흡착된 수증기가 응축하여 약한 계면을 형성할 수 있는 가능한 부분은 벌크의 발포 고분자와 고체상 고분자층 계면과 금속 표면이다. 50 °C와 60 °C로 유지된 탄소강 기재 위에서 발포된 시료들은 수증기 흡착 환경에 노출되었다 하더라도 접착 강도가 많이 감소하지는 않았는데 이 현상은 너무 낮거나 높은 온도로 유지된 기재 위에서 발포되고 접합된 경우와는 달리 중간상태의 계면 특성을 나타내기 때문이다.

기재 표면의 영향. Stud-Pull 시험법의 타당성 검증은

위해 사용된 아연인산 및 양극산화 처리된 탄소강에 접합된 발포 폴리우레탄을 수증기 흡착 용기에 2주 동안 노출시킨 후 접착 강도를 측정하였다. 즉 수증기 흡착과 기재표면처리 조건에 따른 접착 강도의 변화를 관찰하고자 한 것이다. 앞서 언급된 바와 같이 Figure 7에서 보여진 것처럼 아연인산으로 처리된 탄소강 표면에서 발포된 폴리우레탄은 양극산화 처리된 탄소강 위에서 발포된 폴리우레탄보다 높은 파괴 강도에서 접합면의 분리가 이루어졌다. 수증기에 흡착된 후 측정된 접착 강도는 아연인산으로 처리된 탄소강 시료에서는 거의 변화가 없었으나 양극산화 처리된 기재에 접합된 시료에서는 상당히 감소하였다. 이 현상은 탄소강 기재의 표면처리가 수증기 흡착 환경에서의 접착 강도에도 영향을 나타냄을 의미한다. 표면이 거친 아연인산 처리된 탄소강 기재 위에 접합된 고분자가 기계적 잠금에 의해 금속 기재에 단단하게 접합되어 있으며, 이렇게 준비된 시료들을 수증기 흡착환경에 노출시키는 경우 접착성을 높게 유지시키는데 매우 효과적이라는 것을 암시하는 것이다. 그러나, 양극산화 처리된 탄소강 위에서 발포된 고분자를 수증기 흡착환경에 노출한 후 측정된 접착 강도를 살펴보면 노출되지 않은 시편에서 관찰된 접착성이 유지되지 않았다. 양극산화 처리된 탄소강에 수증기가 흡착 반응하여 약한 계면을 만들었을 가능성이 있다. 더불어 상온으로 유지된 매끈한 표면을 갖는 양극산화 처리된 탄소강 위에서 폴리우레탄이 발포되어 계면 근처에서 발포되지 않은 고체상의 중간층이 상당히 형성되었으며 이곳에 수증기가 흡착하여 약한 계면층을 형성하는 좋은 자리를 제공했을 가능성도 배제할 수 없다.

한편 표면처리가 다른 탄소강에 접합되고 수증기에 흡착된 발포 폴리우레탄들의 접착면의 파괴 강도는 계면 근처에서의 가스로 채워져 있으며 금속 기재와 접촉되

지 않은 빈공간 영역의 면적 분율 (Table 1)에 상당히 관계하였다. 양극산화 처리된 탄소강에 접합된 발포 폴리우레탄은 계면에 20% 정도의 빈공간 영역을 가지고 있으며 이로 인해 아연인산으로 처리된 탄소강에 접합된 14% 정도 빈공간 영역을 지닌 발포 폴리우레탄보다 수증기 흡착량이 많을 것이다. 사실, 많은 수증기의 흡착은 고분자 자체의 강도를 저하시킬 뿐만 아니라 계면 근처에서 약한 계면층을 형성시킨다. 이렇게 흡착된 수증기들은 금속 표면과 반응하여 금속을 부식시키는데, 이렇게 형성된 부식 생성물 같은 계면층들은 고분자와 금속간의 접착성을 저하시킨다. 이것은 금속과 고분자와의 접합층 보다는 부식 생성물과 금속 기재와의 접합층이 매우 약해서 대부분의 접합면의 파괴가 이곳에서 발생하기 때문이다. 본 연구에서는 부식 생성물의 유무를 조사하지는 않았지만, Table 1에 나타난 바와 같이 접착면의 파괴 강도가 빈공간 영역의 면적 분율과 상관 관계가 있는 것으로 보아 계면 근처에서의 미세조직학적인 특성들이 매우 중요함을 알 수 있다.

발포가스의 영향. 본 연구에서는 폴리우레탄을 발포시키기 위하여 HCFC-141b와 HFC-245fa를 사용하였으며 상온으로 유지된 아연인산으로 처리된 탄소강을 기재로 사용하였다. Figure 8에서 보여진 것처럼, 수증기 흡착 환경에 노출되지 않은 HCFC-141b에 의해 발포된 폴리우레탄은 HFC-245fa에 의해 발포된 폴리우레탄보다 높은 강도에서 접착면이 분리되었다. 수증기 흡착 용기에 2주 동안 시료들을 노출시킨 경우 위의 두 발포제로 준비된 시료들은 접착 강도의 적은 변화를 보여주었다. 즉, HCFC-141b에 의해 발포된 폴리우레탄은 접착력이 약간 낮아진 반면 HFC-245fa에 의해 발포된 폴리우레탄은 수증기 흡착 분위기에 노출되었음에도 불구하고 접착력은 거의 그대로 유지되었다. 수증기 흡

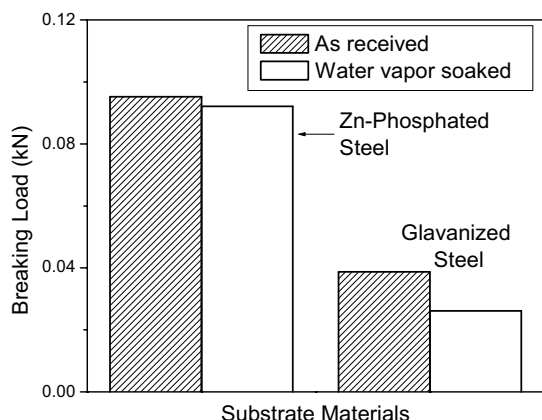


Figure 7. Breaking loads of the polyurethane foams adhered to two substrate materials, exposed to the water vapor absorption.

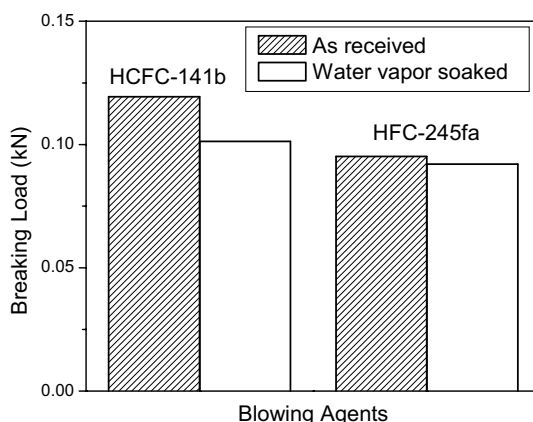


Figure 8. Variation of breaking load of the water vapor soaked polyurethane foams formulated with different blowing agents.

착 분위기에로의 노출 유무에 관계없이 HFC-245fa에 의해 발포된 폴리우레탄은 HCFC-141b에 의해 발포된 폴리우레탄보다 낮은 접착력을 나타냈지만 계면 근처에서의 가스로 가득찬 빈공간 영역의 면적 비율이 훨씬 낮음으로 인해 수증기 흡착에도 불구하고 접착력은 거의 그대로 유지되었다. 앞 절에서 설명한 것 같이 빈공간 영역들은 수증기가 흡착되어 응축할 자리들을 제공하는 것으로 판단되며 이것은 고분자의 강도 저하와 약한 계면층의 형성을 일으킨 것으로 여겨진다. 이러한 결과들은 발포 고분자와 금속 기재와의 접합시 계면 근처에서의 빈공간 영역의 중요성을 나타내 주는 결과들이다. 그러나 수증기에 노출에도 불구하고 두 시료들이 다른 시료들보다 높은 접착력을 유지하는 이유로는 아연인산으로 처리된 표면이 거친 금속 기재를 사용하였기 때문이다. 그러므로 HCFC-141b를 HFC-245fa 발포제로 대체해도 폴리우레탄과 탄소강과의 접착력은 크게 낮아지지 않으며 외부 환경에 노출되어 사용해도 접착력 손실로 인한 재료의 내구성 변화는 문제가 없을 것으로 여겨진다.

4. 결론

기준에 사용되던 Stud-Pull 시험 방법을 개선하여 고분자와 금속과의 접착 강도를 측정하였다. 특히 발포된 고분자와 판형 금속 사이의 접착 강도를 측정하는 방법이 표준화 되어 있지 않으므로 위의 방법을 적용 평가하는 것은 매우 의미가 있었다. 개선된 Stud-Pull 시험법의 타당성은 탄소강을 표면 처리하여 거칠기가 다른 두 가지 종류의 기재 위에서 폴리우레탄을 발포시켜 제작된 시편들을 이용하여 실시되었다. 그 결과 측정된 접착 강도는 예상과 마찬가지로 표면이 거친 시편에서 높게 나타났다. 발포층과 기재사이에 발포되지 않은 고분자만으로 이루어진 중간층의 형성은 접착 강도를 낮추는 주요한 요인이었다. 더불어 계면 근처에 생성된 가스로 채워져 있던 빈공간 영역들의 형성은 발포 고분자가 기재로부터 쉽게 분리되도록 하는 원인을 제공하였다. 이에 대한 결과는 이미 보고된 자료와 매우 일치하며 이 현상들은 본 연구에서 개선된 Stud-Pull 시험에 의해 확인된 것이다. 나아가 위의 방법이 발포 고분자와 어떠한 기재와의 접착 강도의 측정시 적용될 뿐만 아니라 180도나 90도 박리 시험을 수행하기 어려운 매우 단단한 고분자 시편의 경우에도 쉽게 적용될 수 있으리라 여겨진다.

위에서 검증된 Stud-Pull 시험을 통해서 발포 폴리우레탄과 표면처리된 탄소강과의 접합 시편들이 수증기 흡

착 분위기에 노출된 후 두 재료가 분리될 때의 접착 강도를 측정하였다. 50~60 °C보다 낮거나 높은 온도에서 준비된 시료들은 수증기 흡착 환경에 노출시 상당한 접착 강도의 감소를 보여주었다. 이는 금속 표면에서 발포되지 않은 고체상의 고분자로 이루어진 중간층을 형성하면서 고분자가 발포되는 경우 더욱 많은 수증기를 흡착하며 결과적으로는 약한 계면을 이루기 때문인 것으로 나타났다. 더불어 표면처리가 다른 방법에 의해 준비된 금속 기재 위에서 발포된 폴리우레탄과 두 가지 다른 발포제를 사용하여 발포된 폴리우레탄들은 수증기 흡착시 접착 강도의 변화가 계면에서의 발포 고분자의 빈공간 영역의 면적 비율에 매우 영향을 받는 것으로 나타났다. 한편 HCFC-141b에 의해 발포된 고분자는 HFC-245fa에 의해 발포된 고분자보다 약간 우수한 접착성을 나타내었으며 수증기 흡착 분위기에 노출시 빈공간 영역의 비율이 큰 HCFC-141b에서 접착 강도의 상당한 감소가 나타났다. 결국 HFC-245fa 발포제의 새로운 적용은 금속 기재의 선정이 중요하며, 사용상 접착 강도 측면에서는 환경에 크게 영향을 받지 않을 것으로 여겨진다.

References

1. American Society of Refrigerating Engineers Standard 34, *Refrig. Eng.*, **65**, 49 (1957).
2. A. Maciejewski, *J. Photochem. Photobio. A; Chemistry*, **51**, 87 (1990).
3. M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 2nd Ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester UK, 1976.
4. M. C. Bogdan, R. C. Parker, and D. J. Williams, *Proceedings of the Polyurethanes 1997 Conference*, Technomic Pub., Lancaster PA, p 7 (1997).
5. K. L. Mittal, *Adhesion Measurement of Films and Coatings*, VSP, Utrecht, Netherlands, p 1 (1995).
6. K. L. Mittal, *Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings*, STP No. 640, ASTM, Philadelphia, PA, p 5 (1978).
7. H. D. Conway and J. P. R. Thomsin, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **2**, 227 (1988).
8. P. A. Engel and D. D. Roshon, *J. Adhesion*, **10**, 237 (1979).
9. P. A. Engel, D. D. Roshon, and D. A. Thorne, *Insulation/Circuits Nov.*, 35 (1978).
10. S. Alba, J. L. Loubet, and L. Vovelle, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**, 131 (1993).
11. J. Kim and E. Ryba, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **15**, 1747 (2001).
12. D. M. Mattox, *Vac. Technol. Coating*, Jan., 12 (2001).
13. M. Alam, D. E. Peebles, and J. A. Ohlhausen, in *Adhesion*

- Measurement of Films and Coatings*, K. L. Mittal, Editor, VSP, Utrecht, Netherlands, p 331 (1995).
14. J. Kim, E. Ryba, J. Miller, and J. Bai, *J. Adhesion Sci. Technol.*, in press (2003).
 15. R. J. Bender, *Handbook of Foamed Plastics*, Lake Pub., Libertyville, IL, p 142 (1965).
 16. *Image-Pro Plus*, Version 4.5, Copyright 2001 Media Cybernetics, Inc., Carlsbad, California.