질소환경에서 보관된 전기전도성 페인트의 접착 및 수명연장 특성

신평수·김종현·백영민·박하승·박종만[†]

경상대학교 나노신소재융합공학과, 그린에너지융합연구소 (2018년 12월 17일 접수, 2019년 02월 18일 수정, 2019년 03월 6일 채택)

Adhesion and Lifetime Extension Properties of Electrical Conductive Paint Stored under of Nitrogen Atmosphere

Pyeong-Su Shin, Jong-Hyun Kim, Yeong-Min Baek, Ha-Seung Park, and Joung-Man Park[†]

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received December 17, 2018; Revised February 18, 2019; Accepted March 6, 2019)

요 약: 이 논문에서는 항공용 전도성 페인트에 들어가는 3가지 첨가제가 공기 및 질소 조건에 노출 되었을 때의 변화를 관찰하였다. 3가지 첨가제를 바이알병에 담았고 공기조건 및 질소조건에 각 일수 에 따라 보관하였다. 각 일수에 보관하면서 3가지 첨가제 질량의 변화를 파악하였다. 또한, 각기 다른 대기조건에서의 화학적 변화를 보기 위해 적외선 분광기가 사용되었다. 더 나아가 질소조건 보관 후 페인트의 성능을 확인하기 위해 도장 후 도장부착력 실험을 하였다. 시약 A와 시약 B의 경우는 질소 보관 후 질량의 감소 정도가 더 작은데 반해 시약 C의 경우는 질소보관 후 질량 감소 정도가 더 큰 것을 확인하였다. 특히, 시약 B의 경우는 공기 노출 시 경화가 되는 현상을 발견하였고 적외선 분광 분석 시 아이소시아네이트기 피크인 2250cm¹의 크기가 감소함을 확인하였는데, 질소조건에서 경화 정도가 늦어짐을 확인하였다. 이는, 공기 중에 있는 수분이 아이소시아네이트기의 반응을 촉진시키는 데, 질소조건으로 치환하면서 반응을 지연시켰다.

Abstract: The change of three different reagents for electrical conductive paint using aircraft coating with elapsing time of exposure to different condition was investigated. Three different reagents were poured into the vial bottles, stored in air condition and room temperature and observed with elapsing days. In addition, adhesion property of paint was tried using cross cut tape test after storage of N₂ atmosphere. The weight of each different reagent was measured along with elapsing time. To confirm the change of chemical component with exposure of air atmosphere, FT-IR was performed. The weight of part A and Part B decreased slightly whereas the weight of part C decreased rapidly and the precipitation was remained. The part B was cured after exposure of N₂ atmosphere and the 2250 cm-1 from FT-IR peak decreased slowly at the same time. It was considered that the water contained in air accelerated the reaction of -NCO functional groups and it caused the curing whereas N₂ atmosphere not contained water and it resulted in the retardancy of curing.

Keywords: Electrical conductive paint, Life time extension, Nitrogen atmosphere

1. 서 론

기존 금속재료 기반 항공 재료에서 최근에는 섬유강 화 복합재료 기반 항공 재료 사용이 증가 하고 있다 [1-3]. 금속재료의 경우 충분한 강도를 지니고 있지만, 비강도가 낮은데 반해, 섬유강화 복합재료의 경우 그 비강도가 크기 때문에 경량화 목적으로 사용하고 있다 [4,5].

[†] Corresponding author: : Joung-Man Park (jmpark@gnu.ac.kr)

그러나, 섬유강화 고분자 복합재료를 사용할 경우, 전기 전도성이 금속보다 낮기 때문에 고공비행을 하는 항공기가 낙뢰에 취약할 수 있다. 낙뢰 시 항공기 동체 는 번개에 의해 동체가 받는 물리적인 손상을 가하는 데 점화의 전파, 국부적인 발열에 의한 연소, 폭발, 구 조물의 변형 및 침식 등이 발생한다 [6]. 또한, 초 고압 의 낙뢰에 의해 유도된 전류 및 전자기장에 의해 고가 전자 통신 장비 및 기타 제어 장비가 손상되거나 기능 이상이 발생할 수 있다 [7]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 비전도성인 섬유복 합재료 표면에 전기전도도 향상을 하기 위한 연구가 진행되고 있다. 고분자 코팅기지에 흑연, 카본블랙, 탄 소나노튜브 등의 탄소계 충진재 뿐만 아니라, 알루미 늄, 구리, 은과 같은 금속 충진재 또한 사용되고 있다 [8-10]. 그러나, 이러한 코팅의 경우 피착재 간의 접착 력이 중요하다. 특히, 지속적인 항공 운행 시 상공에서 의 저온과 지상에서의 고온의 온도차이로 인한 열 팽 창률 차이에 의해 코팅과 피착재 간의 접착물성 감소 를 야기할 수 있다[11]. 이를 해결하기 위해 계면물성 증진을 목적으로 하는 표면처리 연구 또한 진행되고 있다.

한편, 공기와 직접적인 노출이 되는 항공기의 탑 코 팅의 경우 주로 우레탄으로 이루어져 있다. 우레탄 반 응을 하기 위하여 다이올 및 아이소시아니에트의 반응 이 필요하다 [12]. 그런데, 아이소시아네이트의 경우는 그 반응성이 매우 크기 때문에 공기중의 미량의 수분 과의 급격한 반응을 통해 우레아기를 형성한다 [13]. 이러한 반응을 제한시키기 위해 경화 지연제를 투입하 거나 수분을 차단하는 등 다양한 방법이 이용되고 있 다 [14].

본 연구는 항공용 전도성 페인트에 들어가는 3가지 첨가제가 공기 및 질소 조건에 노출되었을 때의 변화를 관찰하였다. 질소조건을 구축하기 위하여 아크릴 박스 에 진공펌프 및 질소가스를 설치 하였고, 공기조건 및 질소조건에 각 일수에 따라 각각 보관하였다. 질소조건 및 공기조건에서 질량 변화 차이를 확인하기 위해, 3가 지 첨가제를 바이알병에 각각 담았다. 또한, 질소조건 및 공기조건에서 화학적 변화를 관찰하기 위해 적외선 분광기를 통해 확인하였다. 더 나아가 질소조건에서 보 관 후 페인트 사용 여부를 확인하기 위해 피착제에 도 장을 하고 도장 후 도장부착력 실험을 하여 질소조건에 서 보관한 첨가제의 사용 여부를 확인하였다.

2.실험

2.1. 재료 및 시편

항공용 전도성 코팅재로 사용되는 3가지 첨가제 (CHO-SHIELD 2001, Parker, 미국)을 사용하였다. 전기 전도성을 부여하는 시약 A 의 경우 주로 은, 구리 등이 들어있고, 고분자 물질의 시약 B 의 경우는 주로 핵사 메틸렌 다이아이소시아네이트가 들어있으며 희석액 역할인 시약 C의 경우는 주로 부탄온이 들어있다. 이 에 대한 정보를 표 1과 같이 정리하였다.

2.2. 질소보관을 위한 장치구축

Fig 1. 은 각 전도성 페인트 첨가제를 공기 조건에서 의 변화 대비 질소조건에서의 조건을 확인하기 위해 질소보관 장치를 구축한 모식도 및 사진이다. 질소조 건을 만들어주기 위해 아크릴 박스를 이용하였다. 바 이알병에 담은 각 첨가제를 아크릴 박스에 넣고 진공 펌프를 이용해 아크릴 박스 내 공간을 진공으로 만들 어 주었다. 이후, 질소가스를 주입하여 최종 질소조건 을 만들어 주었다.



Figure 1. Schematic plot of N₂ condition machine.

Table	1.	The	reagents	for	electrical	conductive	coating
-------	----	-----	----------	-----	------------	------------	---------

Parts	Photos	Components	Chemical Structures	Etc.
Part A		Silver metal, Copper, Xylene, Ethylbenzene, Dibutyltin dilaurate, Zinc chromate	$\begin{array}{ccc} & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & $	
Part B		1,6-Hexamethylene diisocyanate, Hexamethylene diisocyanate, oligomer, Xylene	oc ^N , oc ^O , JJJ 1,6-Hexamethylene diisocyanate Oligomer	1) - 2) -
Part C		Aromatic triazole, Butanone	Aromatic triazole Butanone	

1) Part A:Part B:Part C= 100:10:42

2) Curing condition: Room temperature/Air condition



Figure 2. Schematic modeling of electrical conductive paint.

2.3. 도장 부착력 실험

질소조건으로 보관한 페인트 첨가제의 사용 정도를 보기 위해 ASTM D3359-97에 근거하여 도장 부착력 실험을 하였다. Fig 2. 와 같이 기존 페인트 첨가제와3 개월 질소 보관한 페인트 첨가제를 각각 100:10:42의 비율로 탄소섬유 복합재료에 페인팅 하였다. 건조된 도장물 위에 금 긋기 칼과 금 긋기 자를 이용하여 가로 6줄 세로 6줄로 그어 격자를 생성하였다. 격자를 생성 한 도장물 위에 도장부착력 테스트 테이프 (#250, 3M, 미국) 를 부착 시킨 후 테이프를 떼어내어 도장물의 상 태를 확인하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 대기 및 질소 조건에서의 도장액 상태 및 화학적 변화 관찰

Fig 3. 은 각 페인트 첨가제를 대기 중에 노출하였을





Figure 3. Photos of paint reagents storage under air condition: (a) 0 days and (b) 10 days.

때, 첨가제의 변화를 사진으로 나타내었다. 시약A와 시약 B의 경우는 10일이 지난 후에도 큰 변화가 없음 을 확인하였다. 시약 C의 경우는 10일이 지난 후에 용 매가 증발 하고 소량의 고체가 석출이 됨을 확인하였 다. 한편 시약 B의 경우는 10일 후에 완전히 굳게 되는 현상을 관찰하였다.

Fig 4. 는 시약B에 대하여 공기 및 질소 건에서의 적 외선분광 피크 그래프를 나타내었다.



(b)

Figure 4. FT-IR of part B under different conditions: (a) 4000-500cm⁻¹ and (b) 2500-2000cm⁻¹.





기존 상태의 경우는 상태의 경우는 2250 cm⁻¹ 부근 에서 아이소시아네이트기 (-NCO) 피크가 발견되었다. 그러나 공기 중에 노출되었을 때, 이소시아네이트 피 크의 크기가 감소되고 3500 cm⁻¹ 부근에서 하이드록실 기 (-OH) 피크가 생김을 확인하였다. 공기 중에서 보관 및 질소조건에서 보관한 시약 B의 피크를 비교하였을 때, 질소에서 보관한 시약 B의 아이소시아네이트기 피 크가 소량 남아 있음을 확인하였다. 반면에, 하이드록 실기 피크 의 경우 공기 중 보관한 시약 B의 피크의 크기와 비교하였을 때 질소조건에서 보관한 피크보다 상대적으로 작은 것을 확인하였다. 이를 통하여 질소 조건에서 보관하였을 때, 아이소시아네이트기의 반응 이 지연됨을 확인하였다.

Fig 5. (a)는 아이소시아네이트기와 하이드록실기가 반응하여 우레탄기 (-NHCOO-) 를 형성하는 반응식을 나타내었고, Fig 5. (b)는 아이소시아네이트기와 물과 반응하여 우레아기 (-NHCONH-) 를 형성하는 반응식 을 나타내었다 [12,13]. 공기 중의 수분이 아이소시아 네이트기를 만나게 되었을 때, 중합반응을 촉진시킬 수 있다. 이는, 공기 중 수분이 개봉 후 사용 시에는 긍정적인 요인으로 발생할 수 있지만, 장기간 보관 시 에는 사용 전 선 경화로 부정적인 요인으로 작용할 수 있다.

3.2. 각 대기조건에 따른 질량 변화

Fig 6. 은 각기 다른 대기조건에서 보관 후 각 일수에 따른 질량변화를 나타낸 그래프이다. 시약 A 및 시약 B의 경우는 6일 후에 지난 후에도 초기 질량 100 % 대비 90 % 이상으로 질량이 상대적으로 유지되는 것을 확인하였다. 그리고, 질소조건에서의 질량 변화가 대기 중에서의 질량 변화보다 더 작음을 확인하였다. 특히, 시약 B의 경우 공기 노출 후 급격하게 점도가 증가하 였고, 3일 이후에는 완전히 경화가 됨을 확인하였다, 반면에, 질소조건에 보관한 시약 B의 경우 약 5일 이후 에 경화가 됨을 확인하였다.

한편, 시약 C의 경우는 급격하게 질량이 감소하고, 3-4일 이후에 약 6.5 % 가량의 석출이 생김을 확인하였 다. 그리고, 질소조건에서의 질량변화가 대기 중에서의 질량 변화보다 더 큼을 확인하였다. 질량변화에 대한 수치 변화를 표 2와 같이 정리하였다.



Figure 6. Weight changes at different atmospheres: (a) part A, (b) part B and (c) part C.

		Air Condition		N ₂ Atmosphere			
Day		Weight (%) ¹⁾			Weight (%)		
	Part A	Part B	Part C	Part A	Part B	Part C	
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
1	98.7	97.9	65.8	99.4	100.0	55.2	
2	97.7	96.2	34.9	98.8	98.5	27.4	
3	96.9	95.4	15.8	97.9	96.8	8.4	
4	96.1	95.0	8.5	96.5	96.2	6.8	
5	95.3	94.7	6.5	95.2	96.2	6.6	
10	91.4	93.3	6.5	92.9	96.2	6.6	

Table 2. Weight changes in air and N₂ conditions

1) Initial weight: (Part A: 25.1g, Part B: 19.2g, Part C: 18.7g)

3.3. 코팅 후 도장 부착력 실험 비교

Fig 7. 은 도장부착력 실험을 한 후 페인트 표면을 나타낸 사진이다. 금 긋기 칼을 이용하여 도장에 금을 가한 후 테이프로 붙였다 떼어내었을 때, 도장이 같이 뜯어져 나가는 현상을 측정할 때, 기존 조건을 사용한 페인트의 상태와 질소조건에서 보관 후 사용한 페인트 의 상태가 큰 차이가 없이 동일한 것을 확인하였다. 이 로써 질소조건에서 보관 시 페인트의 자체 반응 지연 뿐만 아니라, 페인트 도장 사용 후 도장부착력 성능 이 기존 조건의 도장부착력 성능과 유사하다고 할 수 있다.



Figure 7. Paint surfaces after cross hatched test: (a) neat paint and (b) N_2 atmosphere.

4. 결 론

본 연구는 항공용 전도성 페인트에 들어가는 3가지 첨가제가 공기 및 질소 조건에 노출되었을 때의 변화 를 관찰하였다. 각 조건에서의 질량 변화관점에서, 시 약 A와 시약 B의 경우는 질소보관 후 질량의 감소 정 도가 더 작은데 반해 시약 C의 경우는 질소보관 후 질 량 감소 정도가 더 큰 것을 확인하였다. 그 중, 시약 B의 경우는 공기 노출 시 경화가 되는 현상을 확인하 였다. 적외선 분광 분석 시 시약 B에서 아이소시아네 이트계 피크인 2250cm⁻¹의 크기가 기존과 대비하여 피 크 크기가 감소하고 하이드록실기 피크인 3500 cm⁻¹ 의 크기가 기존과 대비하여 커짐을 확인하였는데, 질소조 건에서 각 피크 크기 변화가 느려짐을 확인하였다. 이 는, 공기 중에 있는 수분이 아이소시아네이트기의 반 응을 촉진 시키는데, 질소조건으로 치환하면서 반응을 지연시켰다. 실제로 도장부착력 실험을 하였을 때, 기 존 조건의 상태와 질소조건의 상태가 큰 차이가 없이 동일한 것을 확인하였다.

감사의 글

본 과제 (2018-E-G021-010101)는 교육부와 한국 연구 재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학 협력 선도대학 (LINC+) 육성사업의 연구결과입니다.

References

- M. Gigliotti, M. C. Lafarie-Frenot, Y. Lin and A. Pugliese, *Composite Structures*, **127**, 436 (2015).
- Y. Lin, M. Gigliotti, M. C. Lafarie-Frenot, J. Bai, D. Marchand and D. Mellier, *Composites: Part B*, 76, 31 (2015).
- 3. A. Ai-Lami, P. Hilmer and M. Sinapius, *Aerospace Science and Technology*, **79**, 669 (2018).
- Y. Lu, W. Li, S. Li, X. Li, and T. Zhu, *Polymers*, 7, 2595 (2015).
- 5. B. G. Kumar, R. P. Singh, and T. Nakamura, *Journal of Composite Materials*, **36**, 2713 (2002).
- 6. G. Sweers, B. Birch, J. Gokcen, Aero, 4, 19 (2012).
- A. Katunnin, K. Krukiewicz, A. Herega, G. Catalanotti, Advanced in Materials Science, 16, 32 (2016).
- A. Katunin, K. Krukiewicz, R. Turczyn, P. Sul, A. Lasica and M. Bilewicz, *Composite Structures*, 159, 773 (2017).
- 9. J. Gou, Y. Tang, F. Liang, Z. Zhan, D. Firsich and J. Fielding, *Composites: Part B*, **41**, 192 (2010).

- J. H. Han, H. Zhang, M. J. Chen, D. Wang, Q. Liu, Q. L. Wu and Z. Zhang, *Carbon*, 94, 101 (2015).
- 11. D. Petersen, R. Rolfes, and R. Zimmermann, *Aerospace Science and Technology*, **5**, 135 (2001).
- 12. Z. Chen, W. Yang, H. Yin and S. Yuan, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25, 1435 (2017).
- 13. E. Delebecq, J. P. Pascault, B. Boutevin and F. Ganachaud, *Chemical Reviews*, **113**, 80 (2013).
- 14. K. A. Houton, G. M. Burslem, and A. J. Wilson, *Chemical Science*, **6**, 2382 (2015).