

고분자 복합재료 소재 기술개발

(Development of Polymer Composite Materials)

항공구조용 접착 기술 개발

Development of Composite Adhesion

Technology for Aircrafts

연구기관

한화종합화학(주) 중앙연구소

과학기술처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 "고분자 복합재료소재 기술개발"의 세부과제 "항공구조용 접착기술"의 3차년도 보고서('94.8~'95.7)로 제출 합니다.

1 9 9 5 년 7 월 3 1 일

주관연구기관 : 한화종합화학(주) 중앙연구소

연구 책임자 : 원호연 (한화종합화학(주)중앙연구소 수석연구원)

참여 연구원 : 김상근 (한화종합화학(주)중앙연구소 책임연구원)
오석헌 (한화종합화학(주)중앙연구소 책임연구원)
안형수 (한화종합화학(주)중앙연구소 선임연구원)
김대용 (한화종합화학(주)중앙연구소 선임연구원)
심승택 (한화종합화학(주)중앙연구소 선임연구원)
김정득 (한화종합화학(주)중앙연구소 주임연구원)
김성호 (한화종합화학(주)중앙연구소 주임연구원)

요 약 문

I. 제 목

항공구조용 접착기술 (250°F 경화형 접착필름의 개발)

II. 연구의 목적 및 중요성

항공우주산업에 사용되는 복합재료의 량이 급증하고 있는 추세에 따라서, 복합재료의 제조 및 수선에 관련한 구조용 접착제의 중요성이 강조되고 있다. 그중에서도 특히 Metal-to-Metal 접착 및 Metal Honeycomb Sandwich의 제조에 필수적인 250°F 경화형 접착필름의 개발이 시급하다.

III. 연구의 내용 및 범위

관련 규격인 DMS 2169D (Douglas Company의 Materials Specification Number 2169D)를 만족하는 250°F 경화형 접착필름의 개발을 목표로 진행하는 본 연구는 접착제 개발에 관한 연구와 상기의 배합액을 이용하여 필름형태로 가공하는 공정의 연구를 대별할 수 있다.

2차년도 연구목표는 경쟁제품의 분석 및 접착제 배합의 기초적인 개발 실험을 진행하였는바, 경쟁제품대비 동등이상 수준의 접착액 배합을 개발하였으나, 고온에서의 Lap-Shear Strength가 상대적으로 열세인 경향이 있다.

3차년도 연구의 주목표는 고온 Lap-shear Strength의 개선 및 필름제조공정의 제안으로써 접착필름의 주된 물성인 T-Peel Adhesion Strength 및 Lap-Shear Adhesion Strength가 경쟁제품 수준을 능가하는 접착액 배합 및 이에 따른 접착필름 제조공정의 기본적인 설계를 연구하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

액상의 에폭시 수지를 기본으로 하고, 액상의 고무와 경화제 및 기타의 첨가제를 선정함으로써 Non-Solvent Type의 필름제조공정에 적용 가능한 접착 필름용 접착액 배합을 개발하였다.

개발된 접착제 배합은 필름제조공정의 연구진행에 따라서 약간 변경될 가능성은 있으나 기본적으로 경쟁제품 대비 대등한 수준의 물성을 보유한다.

향후 상기의 접착액 배합을 기준으로 필름제조공정의 각종 Parameter의 영향을 조사하여 필름제조공정 및 접착액 배합의 개발을 완료할 예정이다.

SUMMARY

High temperature (250°F) curable adhesive formulation containing liquid epoxy resin, novolac modified solid epoxy resin, bisphenol-A, CTBN liquid polymer and thermal latent hardner has been developed.

Typical adhesive properties such as T-peel and Lap-shear adhesion strengthes weve measured.

Results showed that the amount of the novolac modified soild epoxy resin play the main role on the improvement of Lap-shear adhesion strength at 180°F.

In order to improve the significant adhesion strength in the temperature range of -70°F and 180°F, the adequate amount of novolac modified solid resin should be about 13wt% and that of bisphenol-A be about 22wt% the above formulation has an excellent processibility for film production due to its liquid characteristics with no volatile organic compound.

It is recommended that the film production process the contineous impngnation at 140°F followed by the drying process at 250°F for 8.5 minutes.

여 백

CONTENTS

1. Introduction -----	1
1-A. Target Properties -----	2
1-B. Thermal Latent Hardner -----	9
1-C Rubber Modification of Epoxy Resin -----	12
2. Experiments -----	16
2-A. Materials -----	16
2-B. Experiments -----	16
2-B-① Formulation of HY-505 -----	16
2-B-② Formulation of HY-705 -----	17
2-B-③ Formulation of HY-515 -----	17
2-B-④ Formulation of HY-715 -----	17
2-B-⑤ Production of adhesive film -----	18
2-B-⑥ Measurement of T-Peel adhesion strength -----	18
2-B-⑦ Measurement of Lap-shear adhesion strength -----	18
3. Results and Discussion -----	19
3-A. Results of the Last Year -----	19
3-B. Discussion of HY-659 series -----	20
3-C. Formulation of HY-700 series -----	21
3-D. Adhesion strength of HY-700 series -----	22
3-E. Character of Hardners in HY-700 series -----	22
3-F. Proposal for Film Production -----	23

4. Conclusions ----- 24

5. References ----- 25

6. Appendices ----- 26

6-1 List of Figures

6-2 List of Tables

- 목 차 -

1. 서론	1
1-A. 개발목표	2
1-B. 열잠재성 경화제	9
1-C. 고무변성 에폭시 수지	12
2. 실험 방법	16
2-A. 원료	16
2-B. 실험 방법	16
2-B-① HY-505 배합 제조	16
2-B-② HY-705 배합 제조	17
2-B-③ HY-515 배합 제조	17
2-B-④ HY-715 배합 제조	17
2-B-⑤ 접착필름 제조	18
2-B-⑥ T-Peel 접착력 측정	18
2-B-⑦ Lab-Shear 접착력 측정	18
3. 연구결과	19
3-A. 2차년도 연구결과	19
3-B. HY-659 계열 배합의 해석	20
3-C. HY-700 계열의 배합	21
3-D. HY-700 계열의 접착력	22
3-E. HY-700 계열의 Hardner 특성	22
3-F. 필름제조공정의 제안	23

4. 결 론 ----- 24

5. 참 고 문 헌 ----- 25

6. 부 록 ----- 26

6-1. 표 목 록

6-2. 그림 목 록

1. 서 론

항공기 및 선박에서의 복합재료 사용량의 증대에 따라 접합기술의 중요성이 강조되고 있다. 복합재료의 접합에는 접착제를 이용하는 기술이 유용하며, 특히 필름형 접착제는 Honeycomb Core와 Skin의 접합 및 금속끼리의 접합등이 널리 쓰인다.

필름형 접착제는 액상의 접착제 용액을 폴리에스터 부직포 등에 함침시킨 상태의 필름형태로써 사용되며, 이러한 상태를 편의상 B-Stage(일부만 경화된 상태를 지칭함)라 부른다. 우수한 필름형 접착제를 제조하기 위해서는 A-Stage(함침하기 전 상태의 접착액) 배합기술과 B-Stage 제조기술(일부만 경화시켜 안정한 상태의 필름을 얻는 기술)이 필요하다. 250°F 경화형 접착필름에 관련된 항공사의 규격을 만족하는 제품(경쟁제품)은 FM73M등 수종이 있으나 Rubber로 변성된 Epoxy Resin으로 제조된다는 것 이외에는 배합기술, 그 제조 공정등이 공개되어 있지 않다. 또한, B-Stage 제조 공정상의 환경관련 문제를 고려하여 A-Stage에 Solvent 사용을 억제하는 배합의 개발을 기본적으로 하는 제약이 있다.

본 연구의 2차년도에는 접착필름의 Matrix Resin 구성을 Liquid Epoxy Resin 과 Bisphenol-A로 하고, 충격보강제를 CTBN 1300X8 Grade로 하는 접착액 배합(HY-659 Series)의 접착력을 조사한 결과, La-Shear Adhesion Strength 및 T-peed Adhesion Strength가 전반적으로 경쟁제품과 비교하여 동등이상이다. 그러나 저온에 비교하여 고온의 특성이 상대적으로 열세인 경향이 있다.

따라서 3차년도 실험에서는 상대적으로 열세인 고온 Lap-shear Adhesion Strength를 증가시키기 위한 방법을 모색하였다.

1-A. 개발목표

1-A-① 적용규격

구조용 접착제에 관련한 미국의 연방규격은 Mil-A-25463과 MMA-A-132을 들 수 있다. Mil-A-25463은 Honeycomb Structure의 제조에 사용되는 접착제를 규정하며 MMA-A-132는 Metal-to-Metal 구조의 제조에 사용되는 접착제를 규정한다. 본 연구에 관련된 규격인 MMA-A-132에서는 다음과 같이 접착제를 분류한다.

Type I	:	-67~180°F,	192 hrs
Type II	:	-67~300°F,	192 hrs
Type III	:	-67~300°F,	192 hrs
		300~500°F,	10 hrs
Type IV	:	-67~500°F,	192 hrs

Class 1	:	High T-Peel과 Blister 시험
Class 2	:	Standard T-Peel과 Blister 시험
Class 3	:	Not-Necessary T-Peel

F	:	Film
P	:	Liquid 또는 Paste

Group 1	:	경화온도 100°F 미만
Group 2	:	경화온도 100~2000°F
Group 3	:	경화온도 200~300°F
Group 4	:	경화온도 300°F 이상

본 연구에서 개발하고자 하는 250°F 경화형 접착필름은 Type 1, Class 2, F, Group 3에 해당한다. 한편, 항공구조용 접착제는 항공기 제조회사의 자체 규격을 만족하고 그들의 인증을 획득하여야 항공기 부품제조에 사용이 가능하므로 본 연구에서는 항공회사의 규격을 개발 목표치로 하였다.

McDonnell Douglas Corporation은 250°F 경화형 접착필름에 대하여 자체 규격으로서 DMS 2169D를 제시하는바 그 내용을 아래에 정리하였다.¹

① 분류

Type 1 : Enviromental Resistant Adhesive Primer
 Type 2 : 0.060 pound per square foot
 Type 3 : 0.045 pound per square foot
 Type 4 : 0.030 pound per square foot
 Type 5 : Core Stabilizer(Type4, Grade C)
 Type 6 : Electrial grade(Type 2)

Class 1 : 양면 점착성
 Class 2 : 한쪽면 점착성

Grade A : Non Woven Carrier
 Grade B : Woren Carrier
 Grade C : No Carrier

② Shrinkage of Adhesive Films : Maximum 1%

③ Percent of Flow :

Type	Percent
2	200~1300
3	200~1000
4	200~1000
6	200~1300

④ Metal-to-Metal Bonds

Metal-to-Metal Strength Requirements

Test	Temperature (°F)	Strength	
		Type 2, 3	Type 4
Lap Shear	77 ± 5	5,000 psi min.	5,000 psi
	180 ± 5	3,500 psi min.	3,500 psi
	-70 ± 5	5,000 psi min.	5,000 psi
T-Peel	77 ± 5	20 lbs/inch min.	15 lbs/inch
	180 ± 5	15 lbs/inch min.	15 lbs/inch
	-70 ± 5	12 lbs/inch min.	10 lbs/inch

Lap-Shear Strength Requirements After Enviromental Conditioning

Environment	Conditioning Time	Shear Strength Type 2, 3
Humidity	60 Days	4,000 psi
Salt Spray	30 Days	4,000 psi
Water	60 Days	4,000 psi
DMS 2014, Type 4	30 Days	4,000 psi
MIL-H-3136, Type 2	100 Days	4,000 psi 4,000 psi
JP - 4	100 Days	4,000 psi
MIL-H-5606	100 Days	4,000 psi

Lap-Shear Cyclic and Sustained Load Requirements
During Environmental Exposure

Test	Requirements(Type 2, 3)
Sustained Load Shear Stress	720 hours(1500 psi) min.
Cyclic Shear Stress(Dynamic)	1000 Cycles(1500 psi) min.

⑤ Shelf Life

120 Days : Stored at 0°F Maximum
90 Days : Stored at 50°F Maximum

⑥ Qualified Films

DMS Class	Code	Trade Name	Manufacture
Type 1	2169-1	BR 127 EC 3960	American Cyanamid Minn. Mining & Mfg. Co.
Type 2, Class 1, Grade A	2169-2-1A	FM73M060 FA9628NW060 AF163-2M060	American Cyanamid Hysol Div.of Dexter Corp. Minn. Mining & Mfg. Co.
Type 2, Class 1, Grade B	2169-2-1B	AF163-2K060 FM73K060 FM73K060	Minn/Mining & Mfg. Co. American Cyanamid American Cyanamid
Type 2, Class 2, Grade A	2169-2-2A	FM73M060 FA9628ST060 AF163-2-OST 060	American Cyanamid Hysol Div.of Dexter Corp. Minn. Mining & Mfg. Co.

1-A-② 경쟁제품

일반적으로 250°F에서 Lap-Shear Strength가 100 psi 이상의 특성이 있는 접착제를 사용가능 온도가 250°F인 접착제라고 지칭하며, 250°F 경화형 접착 필름은 대체적으로 사용가능 온도가 250°F 이다. 상업생산 판매중인 250°F 경화형 필름은 다음과 같다.

제 조 회 사	상 품 명
Hysol American Cyanamide Narm Co.	EA 9601, EA 9602.3, EA 9628 FM24, FM53, FM73, FM123, FM137 Meltobond 117, M 1113, M 1133, M 1137, M 1204
Mc Cann Adhesives	MA 229, MA 429, MA 456
BF Goodrich	Plastilock 717B
Ciba-Geigy	Reliabound R 382, R 393, R 7114
3M Company	AF 126, AF 126-2
Hexcel Corporation	HP 347

상업생산되는 접착필름중 본 연구의 개발목표인 DMS-2169D의 Type2, Class 1, Grade A의 인증 제품인 FM73M-060과 EA9628NW-060의 Catalogue상의 특성은 다음과 같다. 2.3

항 목	FM73M-060	EA9628NW-060
제조회사	American Cyanamid	Hysol Div. of Dexter Corp.
Carrier	Random Polyester Mat.	Non-Woven Nylon Mat.
Weight	0.060 psf	0.060 psf
Shelf Life	6 months at 40°F 10 Days at 75°F	20 Days at 77°F
Metal-to-Metal	Lap-Shear(With BR 127) 75°F : 6310 psi 180°F : 3760 psi -67°F : 5800 psi	(Phosphoric Acid Anodizing) 5800 psi - 5500 psi

상기의 상업제품(FM73M-060 및 EA9628NW-060)에 대하여 주 특성인 T-Peel Adhesion Strength 및 Lap-Shear Adhesion Strength를 대상규격인 DMS 2169D의 Procedure에 의거하여 제반물성을 측정하고 이 결과를 Table 1 에 나타내었다. T-Peel Adhesion Strength는 적용규격상의 수치보다 월등하나(약 200%수준), Lap-Shear Adhesion Strength의 경우에는 적용규격에 비하여 약 75% 수준을 나타냄을 알 수 있다.

1-B. 열잠재성 경화제 4

에폭시 수지(배합물)의 경화조건 및 경화후 특성을 좌우하는 주요 인자는 경화제의 선정이다. 에폭시 수지의 경화에는 대부분 반응성 수소를 가지고 있는 화합물이 많이 이용되는데, 지방족 폴리아민, 방향족 아민, 구아닌계 등이 있으며, 그외에 산무수물, 이온성 개시제 등이 있다.

1-B-① 지방족 폴리아민

지방족 아민은 최초로 사용되기 시작한 에폭시 수지용 경화제이나 그 물질의 휘발성 및 독성으로 인하여 아민 자체보다는 분자량이 큰 변성아민의 형태로 주로 사용된다. 대표적인 지방족 폴리아민으로는 폴리글로콜디아민, N-(1,3-Dihydroxy-2-Propyl)Morpholines, Oxydimethylenebis (Tetrahydrofurfuryl)amine, Aminoglyoxalidenes, 4,4-Diaminocyclohexylmethane 등을 들 수 있다. 지방산과 과량의 DETA 혹은 TETA를 반응시켜 얻어지는 폴리아미도아민(Poly amidoamine)이 접착제용으로 개발되었다. 첫째 휘발성과 독성이 적고, 둘째 인성과 유연성이 크며, 셋째 에폭시 수지와 배합비가 변화폭이 큰 장점이 있으나, 역시 열잠재성을 나타내지는 못한다. 대표적인 폴리아미도아민으로는 Henkel사의 Versamide 125 및 140, Geigy사의 Araldite 125 및 140, Celanese 사의 Epicure 8525 및 8240 등이 있다. 그러나 상온에서의 경화 진행으로 인하여 본 연구에서 요구되는 열잠재성을 만족하지는 못한다.

1-B-② 방향족 아민

방향족 아민은 지방족 아민계에 비하여 휘발성이 낮고, 열변형 온도가 높으며, 특히 열잠재성을 갖는 특성이 있어 일액형 접착제 제조에 사용가능하다. 일반적으로 많이 사용되는 것으로는 MDA(Methylene Dianiline), MPDA(Meta-Phenylene Diamine), DDS(Diamino Diphenyl Sulfone) 등이 있다. 방향족 아민은 알콜류에 의하여 반응이 촉진되거나 케톤류에 의하여 반응이정지되는 특성이 있으며, 열변형 온도가 140°C 이상을 유지하므로 고온구조용 접착제의 배합으로 유용하나 이역시 유해물질(발암제 가능성)이므로 점차 사용이 중지되고 있다.

1-B-③ 구아닌계

Dicyandiamide는 열잠재성 경화제로써 폭 넓게 쓰이는 경화제이다. DICY는 상온에서는 Epoxy Resin에 녹지 않으며, 약 140°C 이상에서 녹으면서 반응성을 나타내지만 아직까지 그 반응기작은 명쾌히 알려져 있지 않다. DICY의 접착력이 워낙 월등하므로, DICY와 함께 사용하여 그 반응 개시온도를 낮추기 위한 Accelerater를 개발하려는 노력이 활발하다.

1-B-④ 산무수물

Nadic Anhydride(Bicydo[2, 2, 1]hept-5-ene-2, 3-dicarboxylic anhydride)
Nadic Methyl Anhydride, Hexahydrophthalic Anhydride등 Cycloaliphatic
Anhydride류가 많이 이용된다. 열잠재성이 있으며(150~200°C에서 8~16시간
의 경화조건), 열량이 적으며, 열변형온도가 높고 내화확성이 우수하다는 장
점이 있어, Filament Winding 등에 널리 쓰인다. 그러나 Toughness가 부족하
여 접착제 용도로는 거의 사용되지 않는다.

1-B-⑤ 이온성 개시제

음이온성 개시제로써는 4급 아민, 즉 Triethylamine, Imidazole 유도체,
Tris(Dimethylaminomethyl) Phenol, Benzyl Dimethyl Amine 등이 보조경화제(
혹은 Accelerator)로써 널리 쓰인다. 양이온 개시제로는 BF₃의 Amine
Complex인 BF₃-Monomethyl Amine이 널리 쓰이나 습기에 의한 부식이 심하다는
단점이 있어 본 연구의 목적에 적합하지 못하다.

1-C. 고무 변성 에폭시 수지 5.6

Bisphenol-A계 에폭시 수지의 접착제로서의 기본 특성은 다음과 같다.

- ① 경화시 Volume Shrinkage가 작아서 Internal Stress가 없다.
- ② 점도가 낮아서 Wetting이 잘되고 접착시 큰 압력이 요구되지 않는다.
- ③ 경화시 Volatile Compound가 발생되지 않으므로 정밀한 구조의 접착에 사용가능하다.
- ④ Tacky 하지 않다.
- ⑤ 경화후 Brittle하여 Peel 접착력이 약하다.

상기 ④ 및 ⑤의 특성은 적당한 배합기술로써 극복될 수 있다. 일반적으로 접착제로 사용하기 좋은 경화제로는 Polyamine과 Dicyandiamide를 들 수 있다. Polyamine중에서 특히 Polyoxypropylenediamine은 Flexibility 및 Adhesion Strength가 좋아서 상온경화형 접착제 제조에 널리 쓰인다. Versamid로 대표되는 Polyamidoamine은 Flexibility 및 Toughness가 좋아서 널리 쓰이며, 배합 및 경화온도에 따라서 물성을 조절할 수 있는 장점이 있다 그러나 상기의 Aliphatic amine류는 상온에서 경화가 진행되며, Pot-Life가 짧아서 1액형 혹은 B-Stage용 으로는 적용이 어렵다. Dicyandiamide는(m. p. 211°C) 상온에서는 에폭시 수지에 용해되지 않으며, 고온에서 서서히 반응한다. 특별히 금속에 대한 접착력이 우수하고 Storage 안전성이 우수하여 1액형으로 널리 쓰인다. DICY의 용해성 및 경화온도를 낮추기 위하여 다양한 변성 DICY가 개발되고 있다.

Bisphenol-A 수지를 DICY계 경화제를 이용하여 경화시킬경우는 접착제가 Brittle 해지므로 Non-Crosslinked High Molecular Weight Polymer를 혼입시켜 Two-Phase Morphology를 형성시킴으로써 Shear Strength의 저하없이 Toughness를 증가시키는 기술을 이용하여 접착력을 증가시킬 필요가 있다. 이렇게 에폭시 수지를 변성시킬 수 있는 물질로는 Soluble Nylon, Nitrile Rubber 등이 있다. Soluble Nylon은 Du Pont사의 Zytel 61로써 대표되며, Amide Group의 수소가 Bisphenol-A계 에폭시 수지의 에폭시 기능기와 반응하여 Toughness를 부여하게되며, Lap-Shear 접착력이 우수하고 약간의 고온 (약 50°C 근처) 에서 T-Peel이 우수하다. 그러나 수분 흡수율이 커서 구조용 접착제로는 널리 쓰이지 못한다. 일반적으로 Nitrile Rubber는 Carboxyl 기능기로 양말단이 처리된 CTBN (Carboxyl-Terminated Butadiene Acrylonitrile)으로 대표되며, Liquid Rubber 및 Solid Rubber가 이용 가능하다. 특히 Solid Rubber는 Bimodal Particle-Size Distribution을 유도하기 위해서 사용된다. Liquid Rubber를 Bisphenol-A계 Liquid Resin (DEGBA)와 Bisphenol-A 혼합계에 적용하면 0.5 μ m 와 1 μ m 크기의 Bimodal Particle-Size Distribution이 형성되며, 이러한 Morphology가 접착제의 Toughness를 극대화 시키게 된다. 구조용 접착제 용도에 있어서 소량의 CTBN이 혼입될 경우 Fracture Energy는 Virgin 에폭시에 비하여 10~30배 가량 증가하게된다. CTBN의 첨가량에 따라서 초기에는 Fracture Energy가 급격히 증가하게되며, 17wt%에서 최대치에 이룬후 점차 감소하게 된다. 이때 감소하는 원인은 Morphology의 변화에 기인한다고 알려져 있다.

DGEBA(Parts) CTBN(Parts)	100 0	100 5	100 10	100 15	100 20
Fracture Energy(KJ/m ²)	0.2	2.6	3.3	4.7	3.3
Impact Strengthz(J)	5.7	7.9	7.7	7.7	24.6
Heat Distortion Temp. (°C)	80	76	74	71	69

즉, Elastomer Dispersion이 Two Phase에서 Blend로 바뀌는 시점이 15 ~ 20wt% 수준에 존재함을 의미한다. Plastic Deformation이 가능한 Rubber Particle이 존재하면 (Cavity 일수도 있다), Shear Deformation을 부여함과 동시에 Micro-crack의 발생을 억제하게 되어 Toughness를 부여하게 되는바, Two Phase가 유지되지 못하게 되면 Toughness가 감소하게 된다. Bulk 에폭시 수지의 Fracture Energy와는 달리 접착제의 접착력은 접착두께 및 온도에 크게 영향을 받는다.

Thickness (μm)	Temperature(°C)	Fracture Energy (KJ/m ²)
130	22	2.67
	80	0.89
380	22	2.79
	80	1.54

CTBN 변성 에폭시 접착제는 Bisphenol-A를 혼입시킴에 따라서 Fracture Energy를 증가시킬 수 있다. 이는 Rubber Domain의 Particle-Size가 Bimodal Distribution으로 형성되면서 Synergy 효과를 보이기 때문이라고 알려져 있다.

BPA의 량 (PHR)	Fracture Energy (KJ/m ²)	Gardner Impact (J)
0	21	9
6	21	6
12	33	7
24	86	32
36	37	7

2. 실험 방법

2-A. 원 료

YD-128 : Liquid Epoxy Resin, 국도화학제품, EEW=180~190

YD-211D : Novolac Modified Epoxy Resin, 국도화학제품, EEW-500~575

BPA : Bisphenol-A

CTBN : Table 1. 참조

m-DICY : Modified Dicyandiamide

DICY : Dicyandiamide

TPP : Triphenyl Phosphine

2-B. 실험방법

2-B-① HY-505 배합제조 (Table 2)

1ℓ 용적의 Jacket형태 Reaction Kettle에 YD-128을 325g, YD-211D를 50g, 그리고 BPA를 125g 넣는다. 내용물 온도를 120°C 유지하면서 Homogeneous하게 될때까지 혼합한다. 이렇게 제조된 혼합물은 상온으로 냉각되어도 Homogeneous Viscous Liquid 상태를 유지한다.

상기의 제조물에 CTBN 1300X8를 105g을 넣고 내용물온도 90°C에서 2시간동안 교반시킨후 상온으로 냉각시킨다.

2-B-② HY-705 배합제조(Table 3)

500ml 용적의 유리병에 HY-505를 121g 넣고, Microwave Oven에서 가열하여 점도를 1000cps 수준으로 낮춘다. 여기에 TPP 0.3g m-DICY 2.1g, 그리고 DICY를 0.9g을 첨가하고 Homo Mixer를 rpm 7000 수준으로 하여 혼합한다. 이때 온도가 60°C 수준이상으로 상승하지 않도록 주의한다.

2-B-③ HY-515 배합제조(Table 4)

1ℓ 용적의 Jacket형태 Reaction Kettl에 YD-128을 300g, YD-211D를 65g, 그리고 BPA를 100g 넣는다. 내용물 온도를 120°C 유지하면서 Homogeneous 하게 될때까지 혼합한다. 이렇게 제조된 혼합물은 상온으로 냉각되어도 Homogeneous Viscous Liquid 상태를 유지한다. 상기의 제조물에 CTBN 1300×8을 넣고, 내용물온도 90°C에서 2시간 동안 교반시킨후 상온으로 냉각시킨다.

2-B-④ HY-715 배합제조(Table 3)

500ml 용적의 유리병에 HY-505를 121g 넣고, Microwave Oven에서 가열하여 점도를 1000cps 수준으로 낮춘다. 여기에 TPP 0.3g m-DICY 2.1g, 그리고 DICY를 0.9g을 첨가하고 Homo Mixer를 rpm 7000 수준으로 하여 혼합한다. 이때 온도가 60°C 수준이상으로 상승하지 않도록 주의한다.

2-B-⑤ 접착 필름 제조

25.4mm×150mm 크기의 Polyester Spun-bonded, Non-Woven ((주)코오롱의 Finon K-202NW)를 이면지 위에 놓고 접착액을 Knife를 이용, 고루 바르면서 충분히 함침이 되도록 눌러준다. 약 8~10분이 경과하면 접착액이 불투명해지면서 B-Stage에 이른다. 이렇게 제조된 접착필름은 냉장고에 보관한다.

2-B-⑥ T-Peel 접착력 측정

폭 25.4mm, 길이 125mm, 두께 0.8mm의 Aluminum Sheet(재질 1100) 두장 사이에 폭 25.4mm, 길이 85mm 크기의 제조된 접착필름을 끼운후 Molding Press를 이용 120°C, 40psi로 1시간 동안 경화시킨다. 제조된 시편은 T자 모양으로 변형한후 Instron 4204 Model을 이용 Chamber 온도 -70°F, 77°F, 180°F에서 Cross-Head Speed 500mm/min의 속도로 당기면서 Displacement에 따른 Load를 측정한다. 최대 Load를 제외하고 평균 Load를 구하여 그값을 그 온도에서의 T-Peel Adhesion Strength로 한다. 실험시편 및 측정모습을 Fig 1,2에 나타내었다.

2-B-⑦ Lab-Shear 접착력 측정

폭 25.4mm, 길이 50mm, 두께 1.6mm의 Aluminum Sheet(재질 2024-T3) 두장을 길이 12.7mm가 겹치도록 하고, 그 사이에 제조된 접착필름을 끼운후 Molding Process를 이용 120°C, 40psi로 1시간동안 경화시킨다. Instron 4204 Model을 이용하여 Load 증가율이 분당 600Lbs로 하여 파단시의 최대 Load를 측정한다. 이때, Chamber를 이용하여 -70°F, 77°F, 180°F에서 측정한다. 실험시편 및 측정모습을 Fig 3,4에 나타내었다.

3. 연구결과

3-A. 2차년도 연구결과

2차년도 실험에서는 접착필름의 Matrix Resin구성을 YD-128 Epoxy Resin과 Bisphenol-A로 하고 충격보강제를 CTBN 1300X8 Grade로 하는 접착액 배합 (GY-659 Series)의 접착력을 조사하였다. (Table 5,6,7) (Fig. 5,6)

HY-659-1 배합의 경우에는 Lap-Shear Adhesion Strength 및 T-Peel Adhesion Strength가 전반적으로는 경쟁제품과 비교하여 동등이상이다.

그러나 HY-659-1의 배합은 저온에 비교하여 고온의 특성이 상대적으로 열세인 경향이 있다.

Specification에 의하면 고온의 Lap-Shear는 저온 Lap-Shear의 70%수준의 접착력을보이나 HY-659-1의 경우에는 46%수준, 그리고 HY-659-2의 경우에는 60%수준으로 나타난다. 따라서 3차년도 실험에서는 상대적으로 열세인 고온 Lap-Shear Adhesion Strength를 증가시키기 위한 방법을 모색하였다.

3-B. HY-659 계열 배합의 해석

HY-659 계열 배합의 접착력에 대하여 각 요인별 분석을 한결과(Fig 7, 8, 9, 10) CTBN의 사용량이 증가하면 전반적으로 T-Peel 및 Lap-Shear 접착력이 감소한다. 단, 저온 T-Peel의 경우에는 증가하는 것으로 나타나지만 이는 Matrix Resin이 Flexible하게된 때문(Morphology의 파괴에 따른)으로 생각된다. BPA의 사용량이 증가하면 T-Peel 접착력은 증가하며, Lap-Shear는 저온이 감소하며 상온 및 고온에서는 큰 영향이 없는 것은 알수 있다. 따라서 고온 Lap-Shear를 증가시키고자 할때 BPA의 사용량을 감소시키는 방향이 바람직하게 된다. 단, 이럴 경우에 저온 T-Peel 접착력이 감소될 우려가 있다. 따라서 고온 Lap-Shear를 증가시키고자 할때 BPA의 사용량을 감소시키는 방향이 바람직하게 된다. 단, 이럴 경우에 저온 T-Peel 접착력이 감소될 우려가 있다.

상기 해석을 확인하기 위하여 저온 T-Peel 및 저온 Lap-Shear에 대하여 Taguchi Method에 의한 해석을 실시하였다(Fig 11, 12).

저온 T-Peel에 영향을 미치는 Parameter는 BPA의 사용량 변화가 CTBN의 사용량 변화보다 우세함을 알수 있었으며, 저온 Lap-Shear에 대해서는 CTBN 사용량 변화와 BPA 사용량 변화가 미치는 영향이 유사함을 알 수 있었다(Fig 13, 14).

따라서, 고온 Lap-Shear를 증가시키기 위하여 BPA 사용량을 감소시킬 경우 저온 T-Peel이 영향을 심하게 받아서 접착력이 감소될 우려가 있다 따라서 BPA의 사용량을 일반적으로 감소시키는 것보다는 Matrix Resin의 Cross-Linking Density를 증가시키는 방법으로써 Muti-Functional Epoxy Resin을 첨가하여 그 영향을 조사하고자 하였다.

3-C. HY-700 계열의 배합

HY-659-1 배합에 대하여 Novolac Modified Epoxy Resin인 YD-211D를 첨가하면서 Morphology의 변화 및 Tg를 조사하였다 (Table 8) (Fig. 15, 16, 17, 18, 19). HY-659-1은 Tg가 64°C 이나 HY-705는 Tg가 75°C 그리고 HY-715의 경우에는 Tg가 83°C로 증가하였음을 알 수 있다. Modulus가 감소하기 시작하는 온도는 HY-659-1이 70°C인데 반하여 HY-705는 79°C, 그리고 HY-715의 경우에는 93°C 임을 알 수 있었다.

Morphology는 HY-700 계열의 경우에도 HY-659 계열과 유사함을 알 수 있었다. 또한 YD-211D를 첨가한 경우에도 경화개시 온도는 약 120°C로써 크게 변화하지 않는 것을 알 수 있었다 (Fig. 20).

3-D. HY-700 계열의 접착력

HY-705 및 HY-715의 접착력을 조사하였다 (Table 9,10) (Fig. 21,22). HY-705의 경우는 고온 Lap-Shear의 경우 낮은 접착력을 보였다. HY-715의 경우에는 고온 Lap-Shear가 저온 Lap-Shear 대비 64%, 그리고 상온 Lap-Shear 대비 69% 수준으로 향상되었다. YD-211D를 첨가함에 따라서 저온 Lap-Shear가 HY-659-1에 비하여 감소 되었으나, 경쟁제품에 비교하여서는 우수한 수준을 유지함을 알 수 있다. HY-715의 T-Peel 접착력을 조사하면 경쟁제품에 비교하여 비교적 우수한 것을 알 수 있다. 또한, YD-211D의 첨가에 의한 T-Peel 접착력 감소는 없는 것을 알 수 있다. 결과로써 HY-715 배합은 경쟁제품 대비 T-Peel 및 Lap-Shear 접착력에 있어서 우수하며, 온도 변화에 따른 접착력 변화 특성도 유사함을 알 수 있다.

3-E. HY-700 계열 배합의 Hardner 특성

HY-715 배합에 사용된 Hardner인 DICY와 m-DICY의 사용비율을 변화시켜 HY-715-1, HY-715-2, HY-715-3 배합을 제조한후 각 배합의 열적 특성을 조사하였다. DICY에 대하여 m-DICY의 사용비율을 1:1, 1:2, 1:3으로 증가시키면서 DSC를 이용하여 경화개시온도 및 Tg를 조사하였다(Fig. 23, 24, 25, 26, 27, 28) 경화개시온도는 약 127°C 근처로써 대동소이 하였으며, Second Scan에 의한 Tg 조사에서는 HY-715-1은 70°C, 그리고 HY-715-2와 HY-715-3에서는 약 82°C임을 알 수 있었다.

따라서, m-DICY를 DICY에 대하여 약 2배 이상으로 사용할 경우에는 열적 특성의 변화가 없음을 알 수 있다.

3-F. Film 제조공정의 제안

HY-715 배합을 기준으로 할때 A-Stage 배합액의 점도는 30°C에서 3rpm으로 측정시 150,000cps이며, 60°C에서는 60rpm으로 측정시 1,000cps 이었다. 접착액의 60°C에서의 저장안정성은 8시간 이상 이었다. 따라서 함침공정은 60°C 내회의 함침조를 이용하여 연속공정으로 구성하는 것이 가능하다. B-Stage인 접착필름을 제조하는 Drying 조건은 120°C에서 약 8.5이 소요된다. 따라서 Dryer의 길이를 10 Meter로 할 경우 1.2Meter/분의 속도로 제조할 수 있다. 단, 120°C에서의 A-Stage의 흐름성이 크므로 Dryer는 수평이동 방식으로 설계되어야 한다.

4. 결 론

250°F 경화형 Structural Adhesion Film을 제조하기 위한 기본적인 소재 (Matrix Resin)로써는 YD-128 Liquid Epoxy Resin과 YD-211D Novolac Modified Epoxy Resin 그리고 Bisphenol A이 반응한 Thermosetting Polymer를 선택하였다.

YD-211D를 약 13wt%, Bisphenol A를 약 22% 사용함으로써 저온(-70°F)에서 부터 고온(180°F)에 이르는 영역에서 적당한 접착력을 보이므로 Matrix Resin을 형성시킬 수 있었다.

Matrix Resin에 내충격성을 부여하기 위한 원료들을 CTBN(Carboxyl-Terminated Acrylonitrile Butadiene Copolymer)을 사용하여 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

상기의 배합비율로 제조되는 필름의 접착력은 경쟁제품(FM-73M, EA-9628)에 비하여 우수하였으며, 온도에 따른 접착력 변화 양상은 경쟁제품과 유사하였다.

개발된 접착액을 사용하여 B-Stage의 접착필름은 제조하는데 소요되는 시간은 120°C에서 8.5분 이었다. 따라서 제조공정상의 Dryer 길이를 10m로 할 경우 분당 1.2m의 속도로 생산하는 공정을 설계할 수 있다.

5. 참고 문헌

1. Douglas Material Specification DMS 2169D, Douglas Aircraft Company
2. Catalog for FM73M, American Cyanamid Company.
3. Catalog for EA9628, Hysol Aerospace Products.
4. Tomas F. Mika, "Curing Agents and Modifiers" in Clayton A. May Ed. "Epoxy Resins", Chapter 4., Marcel Dekker Inc., New York and Basel
5. Robert Y. Ting, "Elastomer-Modified Epoxy Resins" in Clayton A. May Ed., "Epoxy Resins", Chapter 5., Marcel Dekker Inc., New York and Basel.
6. Shinju Sugh and Satoru Ohtsubo, "Toughening of Epoxy Adhesives and its Technical Trends", 日本接着學會誌, 27, 184~200, (1991).

6. 부 록

6-1. 표 목 록

Table 1. Characteristics of CTBN

Table 2. HY-505 배합

Table 3. HY-705 및 HY-715 배합

Table 4. HY-515 배합

Table 5. HY-659 배합

Table 6. HY-659 배합의 T-Peel 접착력

Table 7. HY-659 배합의 Lap-Shear 접착력

Table 8. HY-700 계열의 배합

Table 9. HY-700 계열 배합의 T-Peel 접착력

Table 10. HY-700 계열 배합의 Lap-Shear 접착력

6-2. 그림 목록

Figure 1. T-Peel 측정용 시편

Figure 2. T-Peel 측정 모습

Figure 3. Lap-Shear 측정 모습

Figure 4. Lap-Shear 측정 모습

Figure 5. HY-659 배합의 T-Peel 접착력

Figure 6. HY-659 배합의 Lap-Shear 접착력

Figure 7. HY-659 배합에서의 CTBN 사용량에 따른 T-Peel 접착력

Figure 8. HY-659 배합에서의 CTBN 사용량에 따른 Lap-Shear 접착력

Figure 9. HY-659 배합에서의 BPA 사용량에 따른 T-Peel 접착력

Figure 10. HY-659 배합에서의 BPA 사용량에 따른 Lap-Shear 접착력

Figure 11. HY-659 배합에서의 저온 T-Peel 접착력의 요인 분석

Figure 12. HY-659 배합에서의 저온 Lap-Shear 접착력의 요인 분석

Figure 13. HY-659 배합에서의 저온 T-Peel 접착력의 요인 분석

Figure 14. HY-659 배합에서의 저온 Lap-Shear 접착력의 요인 분석

Figure 15. HY-705 배합의 RSA 분석

Figure 16. HY-715 배합의 RSA 분석

Figure 17. HY-659 배합의 파단면

Figure 18. HY-705 배합의 파단면

Figure 19. HY-715 배합의 파단

Figure 20. HY-705 배합의 DSC 측정

Figure 21. HY-700 계열의 T-Peel 접착력

Figure 22. HY-700 계열의 Lap-Shear 접착력

Figure 23. HY-715-1 배합의 DSC(1st Scan)

Figure 24. HY-715-2 배합의 DSC(1st Scan)

Figure 25. HY-715-3 배합의 DSC(1st Scan)

Figure 26. HY-715-1 배합의 DSC(2nd Scan)

Figure 27. HY-715-2 배합의 DSC(2nd Scan)

Figure 28. HY-715-3 배합의 DSC(2nd Scan)

	1300-8	1300-13	1300-31
AN content (%)	18	26	10
eq. COOH / 100g	0.052	0.057	0.05
COOH functionality	1.8	1.8	1.9
Mn (g/mol)	3600	3200	3800
Density (g/cc)	0.948	0.960	0.924
Viscosity (mPas)	150,000	570,000	60,000
Tg (C)	-52	-39	-66

1) CTBN ; Carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile random copolymer

Table 1. Characteristics of CTBN

	YD-128	YD-211D	BPA	CTBN
구성비 (wt%)	53.72	8.26	20.66	17.36

YD-128 ; Epoxy Resin, EEW:184-190, Viscosity:12,000 cps
YD-211D ; Novolac modified Epoxy Resin, EEW=500-575
CTBN-1300-8 ; Carboxyl-terminated-butadiene-acrylonitrile copolymer, Viscosity;13,500 cps, Tg;-52 C

Table 2. HY-505 배합

HY-700계열의 배합 (단위:part)

	HY-505	HY-515	TPP	m-DICY	DICY
HY-705	121		0.3	2.1	0.9
HY-715		121	0.3	2.1	0.9

Table 3. HY-705 및 HY-715 배합

	YD-128	YD-211D	BPA	CTBN
구성비 (wt%)	49.59	10.74	18.18	17.36

YD-128 : Epoxy Resin, EEW:184-190, Viscosity:12,000 cps

YD-211D : Novolac modified Epoxy Resin, EEW=500-575

CTBN-1300-8 ; Carboxyl-terminated-butadiene-acrylonitrile
copolymer, Viscosity;13,500 cps, Tg;-52 C

Table 4. HY-515 배합

	Matrix		Rubber	Hardner
	YD-128	BPA	CTBN	
HY659-1	75	25	21	3.3
HY659-2	75	25	23	3.3
HY659-3	80	20	21	3.3
HY659-4	80	20	23	3.3

Table 5. HY-659 배합

	-70 F	77 F	180 F
HY659-1	45	48	47
HY659-2	52	35	43
HY659-3	34	35	42
HY659-4	32	38	42
FM73M	42	40	36
EA9628	30	35	44

T-Peel Adhesion Strength (Lbs/inch)

Table 6. HY-659 배합의 T-Peel 접착력

	-70 F	77 F	180 F
HY659-1	5200	4000	2400
HY659-2	4000	3100	2400
HY659-3	5700	3800	2400
HY659-4	5100	3400	2600
FM73M	3900	3700	2300
EA9628	4300	4200	2400

Lap-Shear Adhesion Strength (Lbs/sq. in)

Table 7. HY-659 배합의 Lap-Shear 접착력

	Matrix			Rubber	Hardner
	YD-128	YD-211D	BPA	CTBN	
HY659-1	75	-	25	21	3.3
HY705	65	10	25	21	3.3
HY715	60	13	22	21	3.3

	Tg (C)	Rubber Size (um)
HY659-1	64	0.6, 1.5
HY705	75	0.7, 1.8
HY715	83	0.7, 1.8

1) YD-211D ; Novolac Modified Epoxy Resin, EEW;500-575, softening point;85-95 C

Table 8. HY-700 계열의 배합

	-70 F	77 F	180 F
HY-715	45	42	44
HY659-1	45	48	47
FM73M	42	40	36
EA9628	30	35	44

T-Peel Adhesion Strength (Lbs/inch)

Table 9. HY-700 계열 배합의 T-Peel 접착력

	-70 F	77 F	180 F
HY-705	4500	3300	3000
HY-715	4500	4200	2900
HY659-1	5200	4000	2400
FM73M	3900	3700	2300
EA9628	4300	4200	2400

Lap-Shear Adhesion Strength (Lbs/sq. in)

Table 10. HY-700 계열 배합의 Lap-Shear 접착력

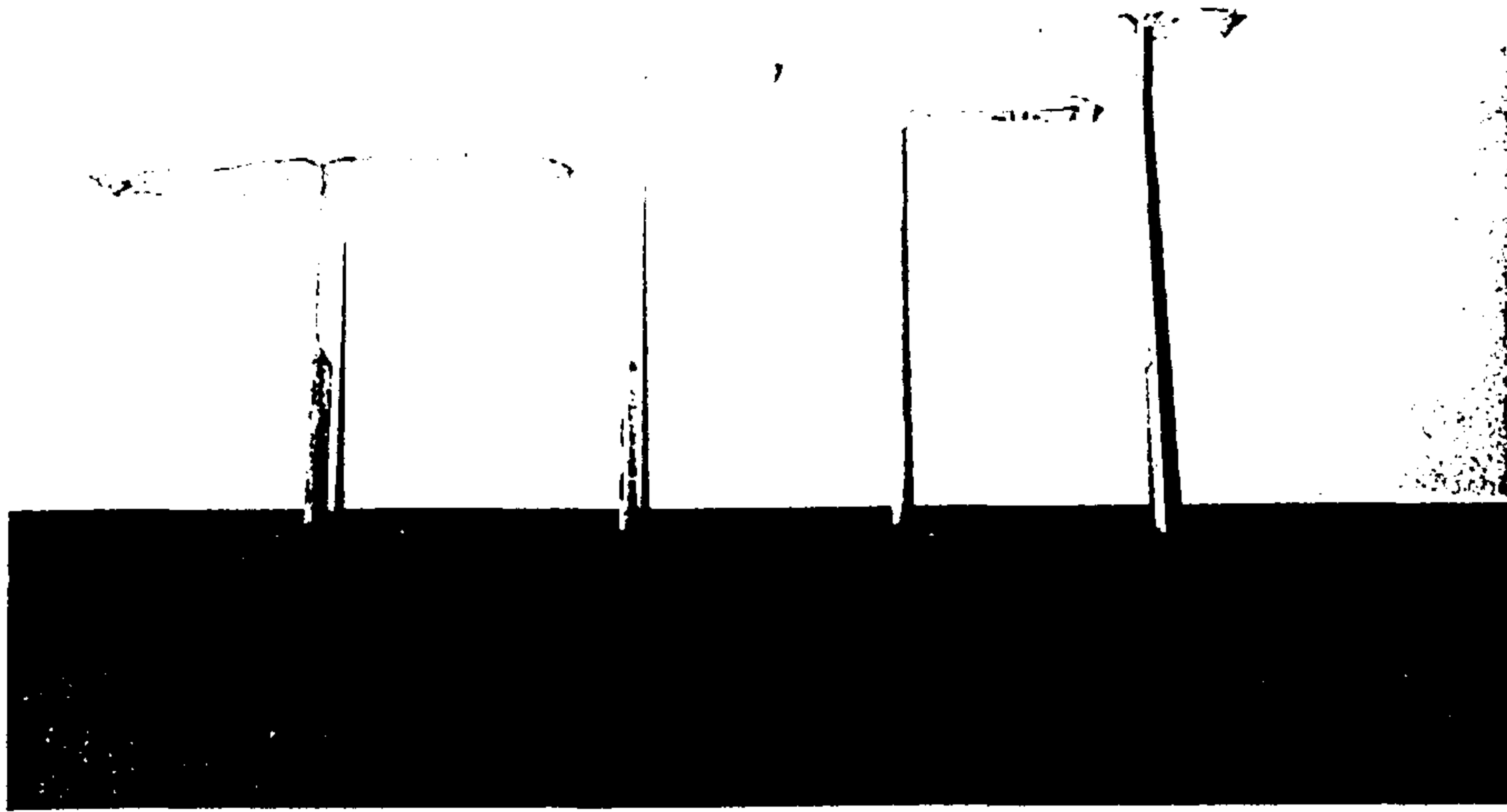


Figure 1. T-Peel 측정용 시험편



Figure 2. T-Peel 측정 모습

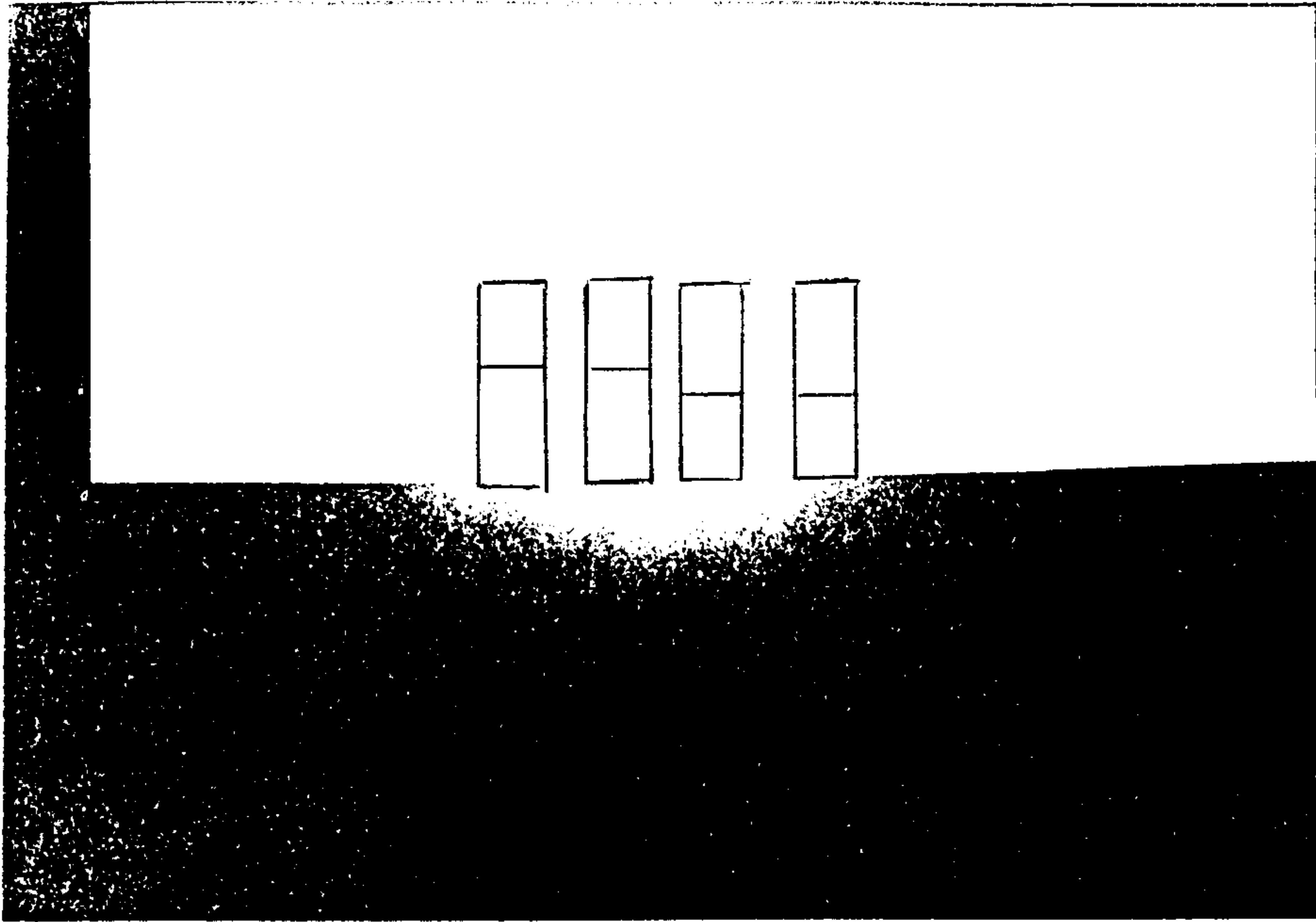


Figure 3. Lap-Shear 측정용 시편

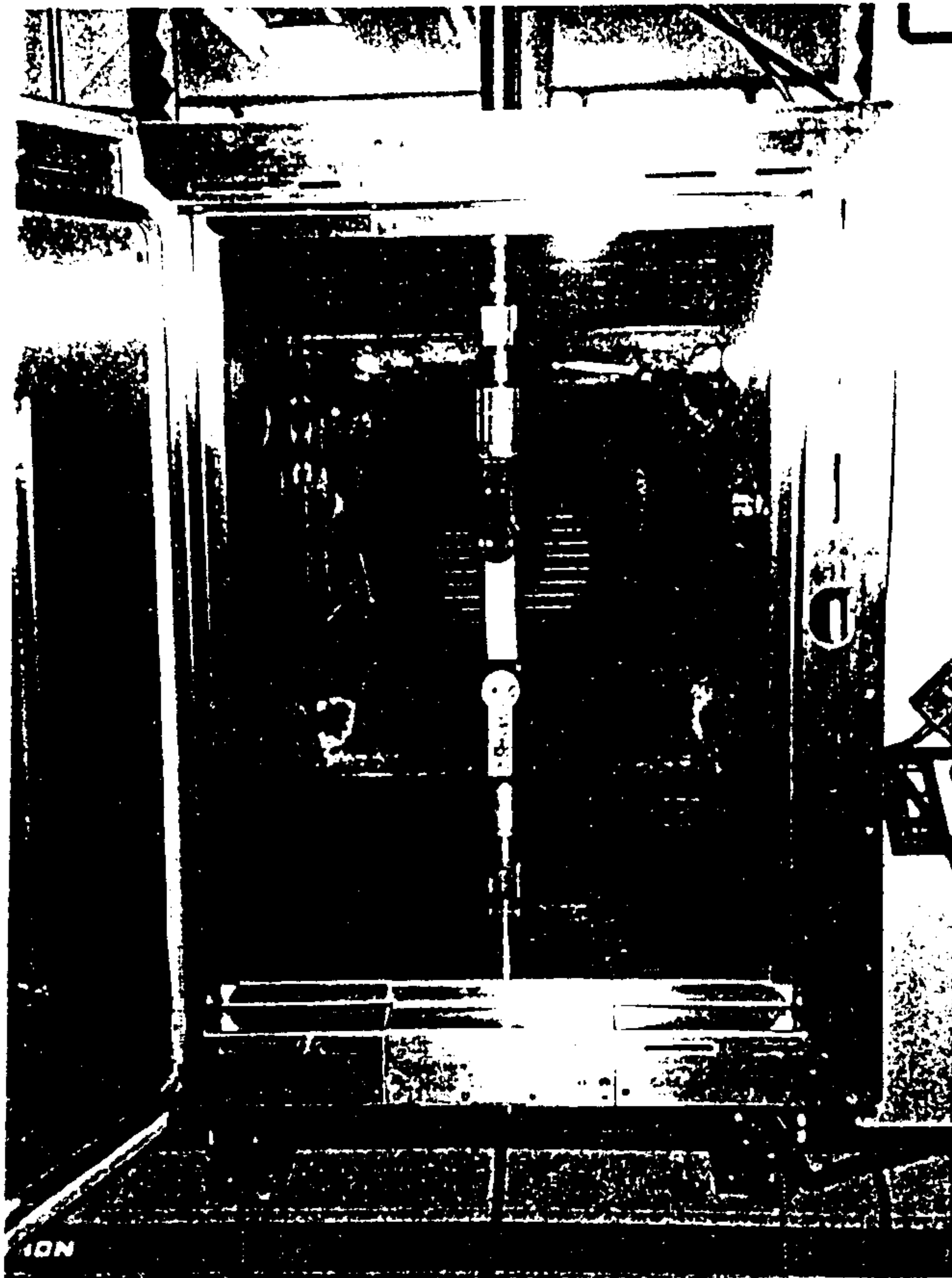


Figure 4. Lap-Shear 측정 모습

T-Peel (HY-659)

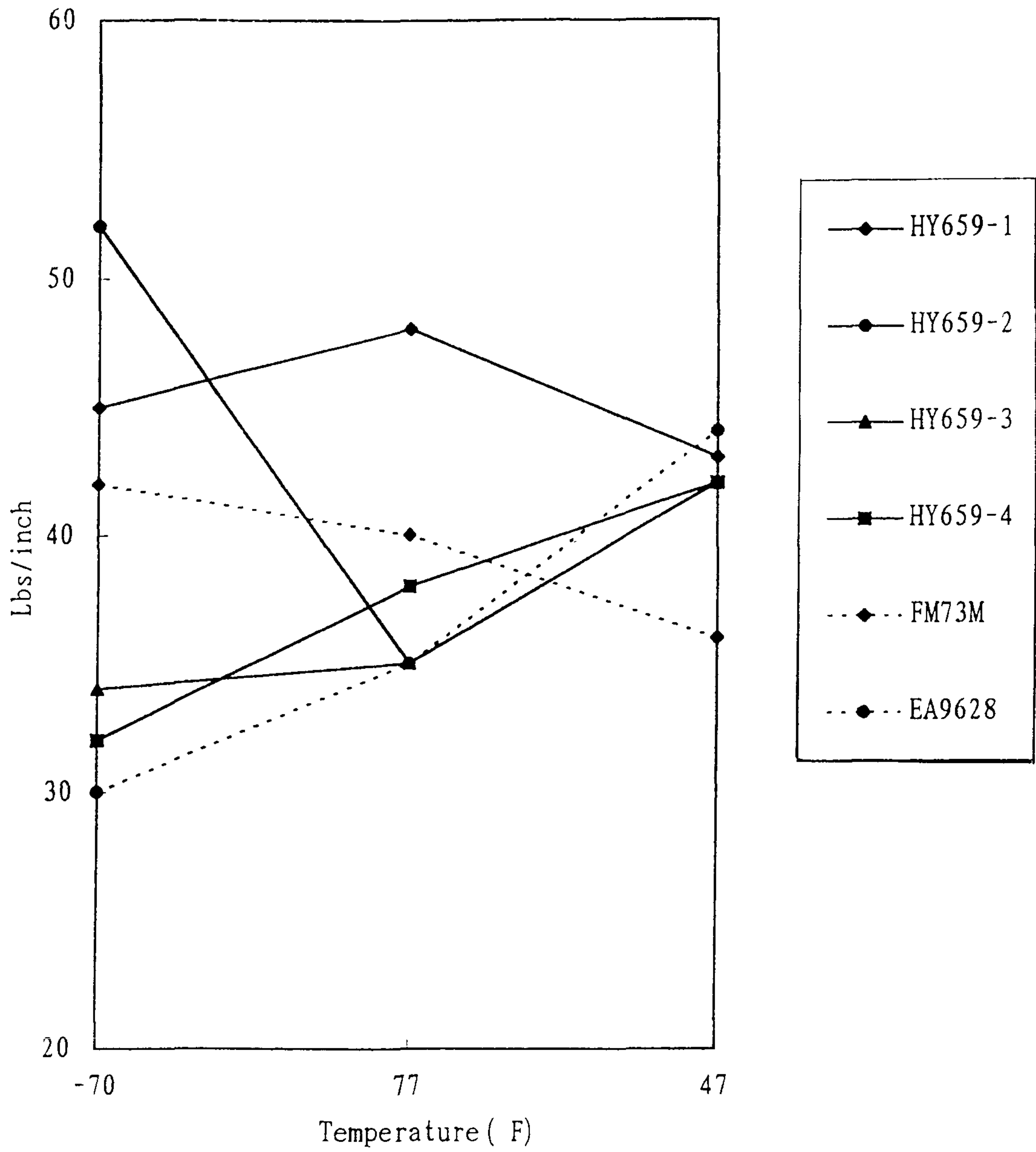


Figure 5. HY-659 배합의 T-Peel 접착력

Lap-Shear (HY-659)

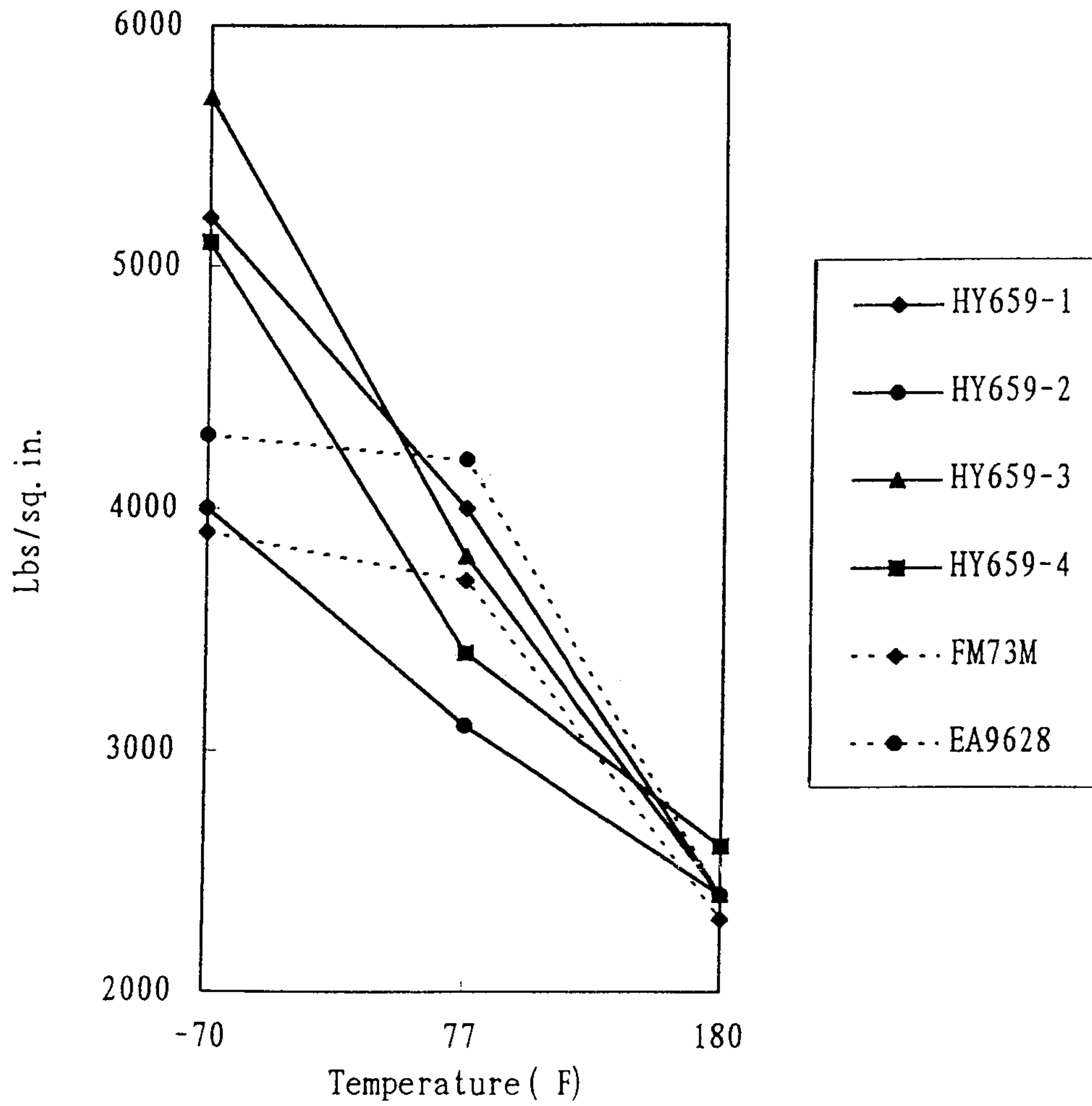


Figure 6. HY-659 배합의 Lap-Shear 접착력

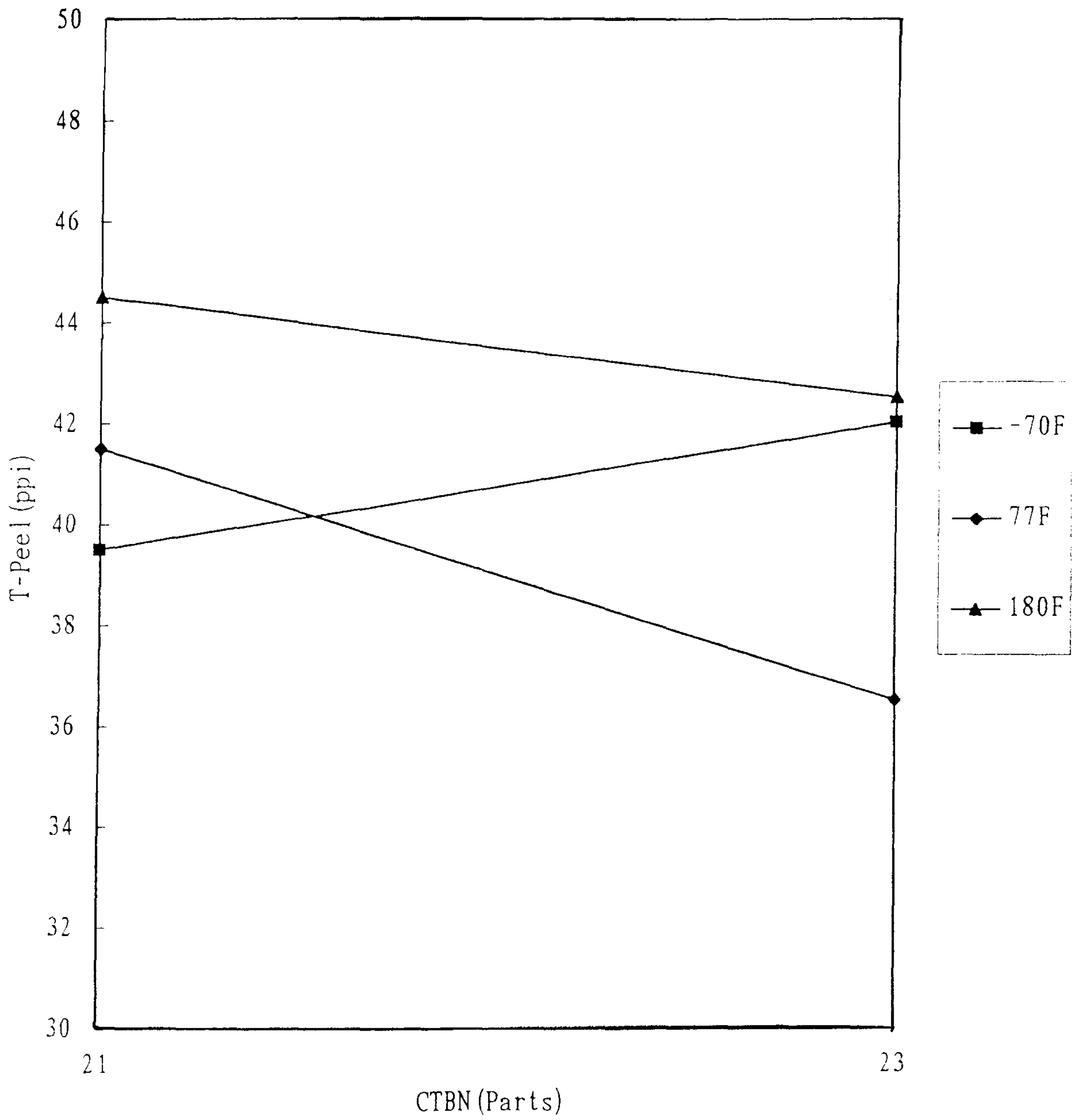


Figure 7. HY-659 배합에서의 CTBN 사용량에 따른 T-Peel 접착력

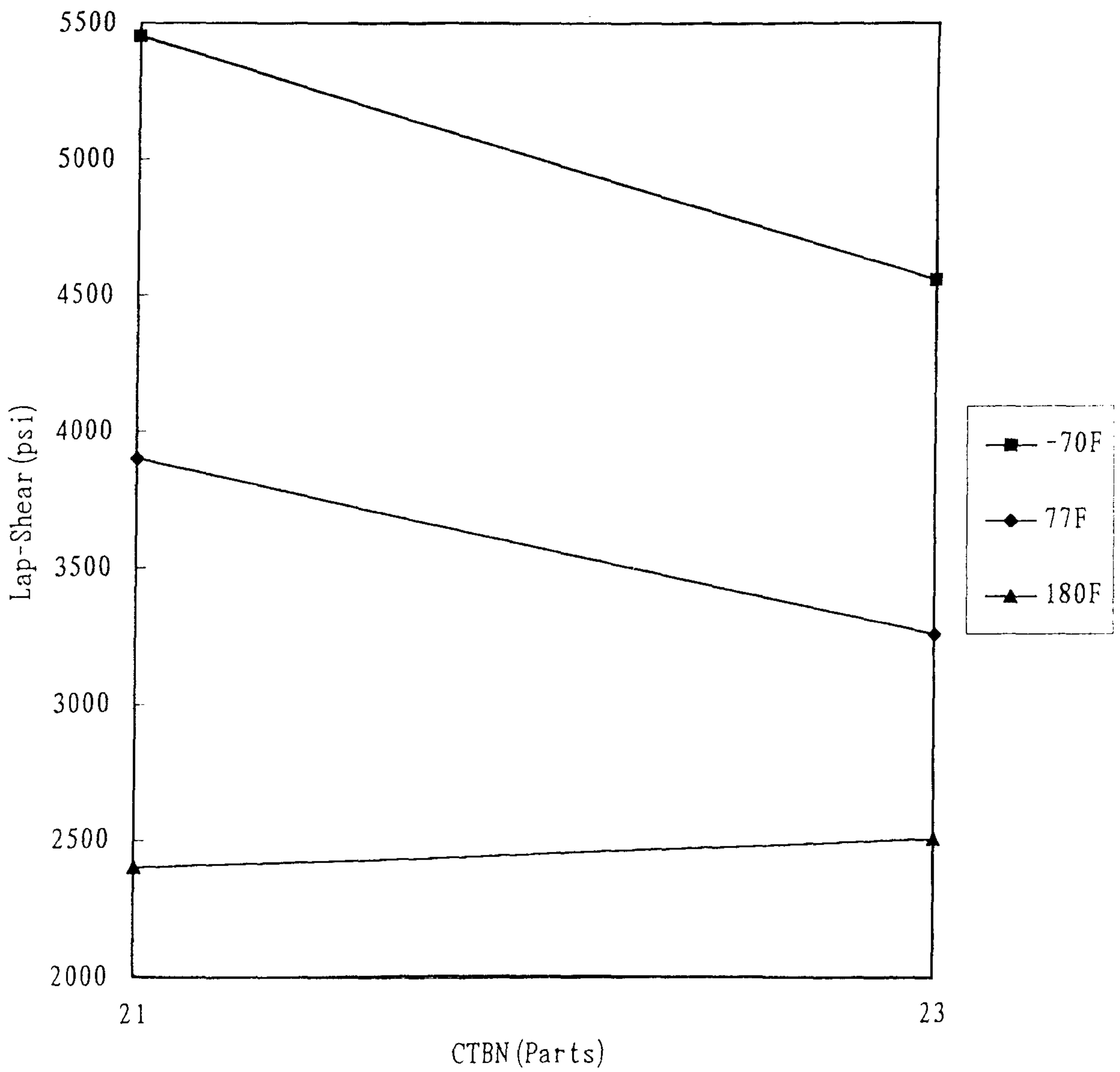


Figure 8. HY-659 배합에서의 CTBN 사용량에 따른 Lap-Shear 접착력

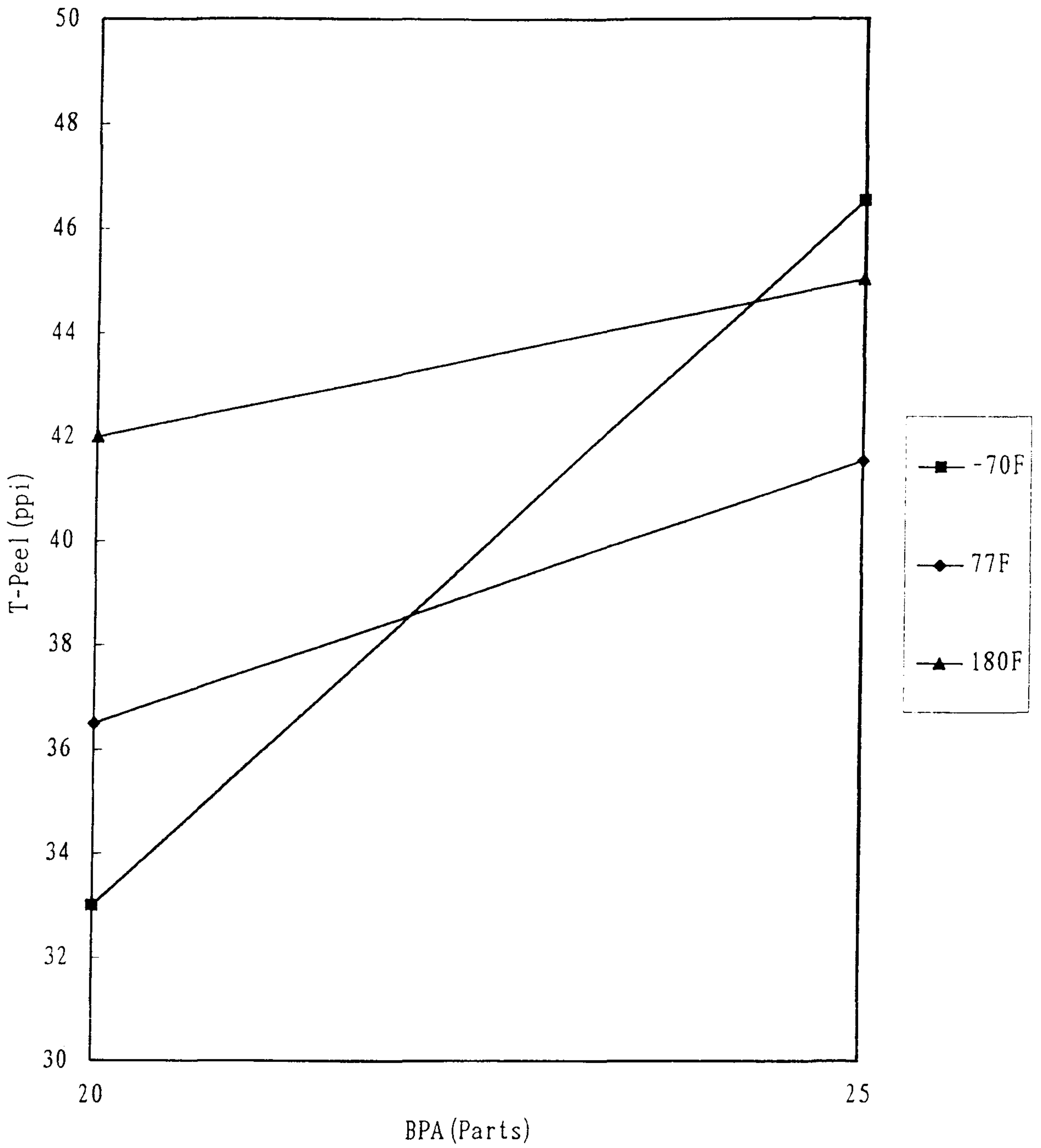


Figure 9. HY-659 배합에서의 BPA 사용량에 따른 T-Peel 접착력

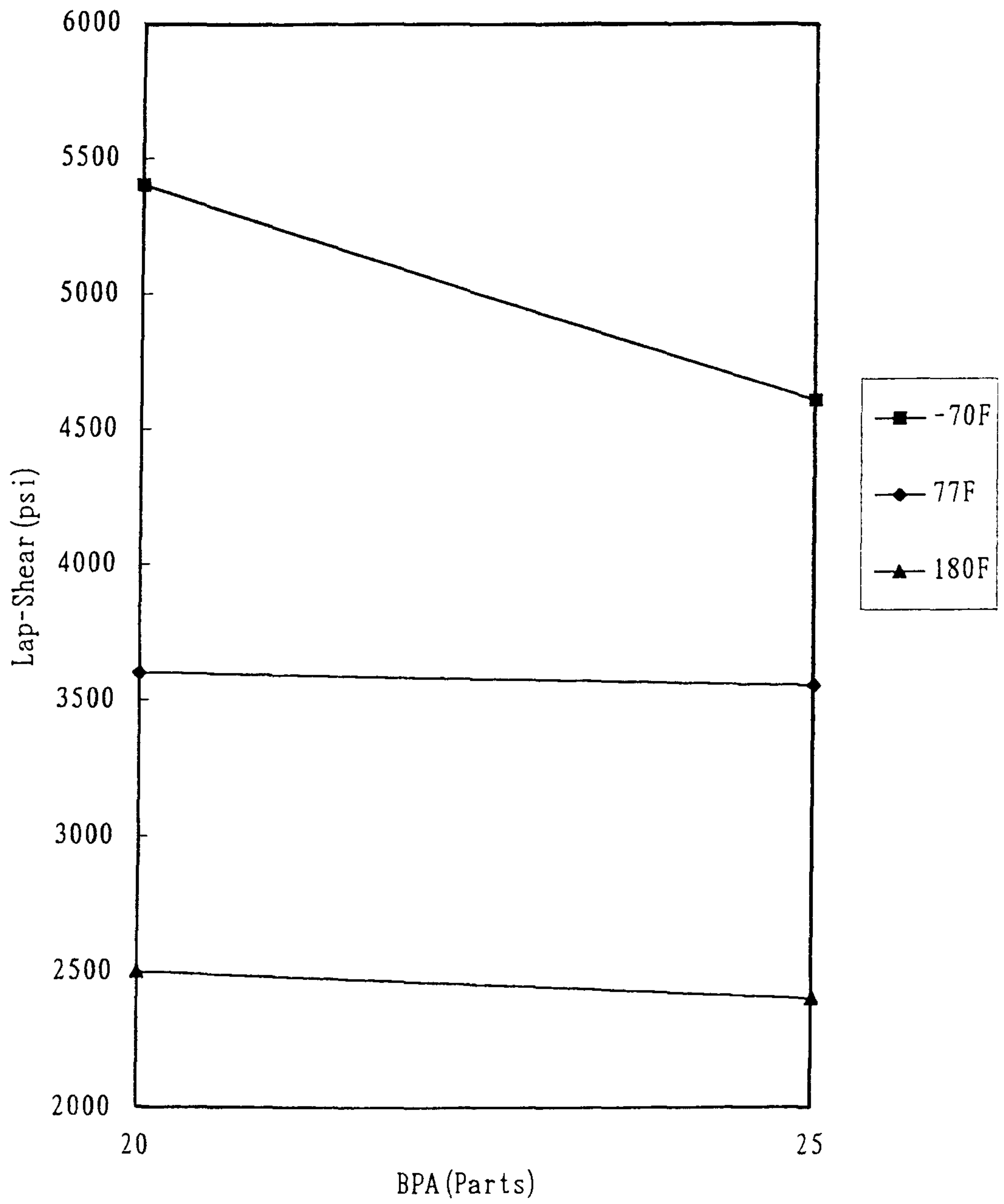


Figure 10. HY-659 배합에서의 BPA 사용량에 따른 Lap-Shear 접착력

Experimental Design (L4 OA)

Trial No.	Column No.			T-Peel (Low Temp.)			Remarks
	A	B	C	1st	2nd	Average	
001	1	1	1	41.0	27.0	34.0	659-3
002	1	2	2	47.0	43.0	45.0	659-1
003	2	1	2	34.0	30.0	32.0	659-4
004	2	2	1	58.0	46.0	52.0	659-2

A1: CTBN=21
 A2: CTBN=23
 B1: BPA=20
 B2: BPA=25

Two-Way Layout

	A1	A1	A2	A2	Total
B1	41.0	27.0	34.0	30.0	132.0
B2	47.0	43.0	58.0	46.0	194.0
Total	158.0		168.0		326.0

	A1	A1	A2	A2	Total
B1	1,681.0	729.0	1,156.0	900.0	4,466.0
B2	2,209.0	1,849.0	3,364.0	2,116.0	9,538.0
Total	6,468.0		7,536.0		14,004.0

SSt= 719.5
 SSa= 12.5
 SSb= 480.5
 A1B1+A2B2= 172.0
 A1B2+A2B1= 154.0
 SSab= 40.5
 SSe= 186.0

Two-Way ANOVA

Source	SS	v	V	F	Confidence
A	12.5	1	12.5	0.269	F0.1, 1, 4= 4.540
B	480.5	1	480.5	10.333	F0.05, 1, 4= 7.710
A*B	40.5	1	40.5	0.871	F0.01, 1, 4= 21.200
e	186.0	4	46.5		
Total	719.5	7			

Figure 11. HY-659 배합에서의 저온 T-Peel 접착력의 요인 분석

Experimental Design (L4 OA)

Trial No.	Column No.			Lap-Shear (Low-Temp)			Remarks
	A	B	C	1st	2nd	Average	
001	1	1	1	5,800	5,600	5,700	659-3
002	1	2	2	5,100	5,300	5,200	659-1
003	2	1	2	4,800	5,400	5,100	659-4
004	2	2	1	3,600	4,400	4,000	659-2

A1: CTBN=21
 A2: CTBN=23
 B1: BPA=20
 B2: BPA=25

Two-Way Layout

	A1	A1	A2	A2	Total
B1	5,800	5,600	4,800	5,400	21,600
B2	5,100	5,300	3,600	4,400	18,400
Total	21,800		18,200		40,000

	A1	A1	A2	A2	Total
B1	33,640,000	31,360,000	23,040,000	29,160,000	117,200,000
B2	26,010,000	28,090,000	12,960,000	19,360,000	86,420,000
Total	119,100,000		84,520,000		203,620,000

SSt= 3,620,000
 SSa= 1,620,000
 SSb= 1,280,000
 A1B1+A2B2= 19,400
 A1B2+A2B1= 20,600
 SSab= 180,000
 SSe= 540,000

Two-Way ANOVA

Source	SS	v	V	F	Confidence
A	1,620,000	1	1,620,000	12.000	F0.1, 1, 4= 4.540
B	1,280,000	1	1,280,000	9.481	F0.05, 1, 4= 7.710
A*B	180,000	1	180,000	1.333	F0.01, 1, 4= 21.200
e	540,000	4	135,000		
Total	3,620,000	7			

Figure 12. HY-659 배합에서의 저온 Lap-Shear 접착력의 요인 분석

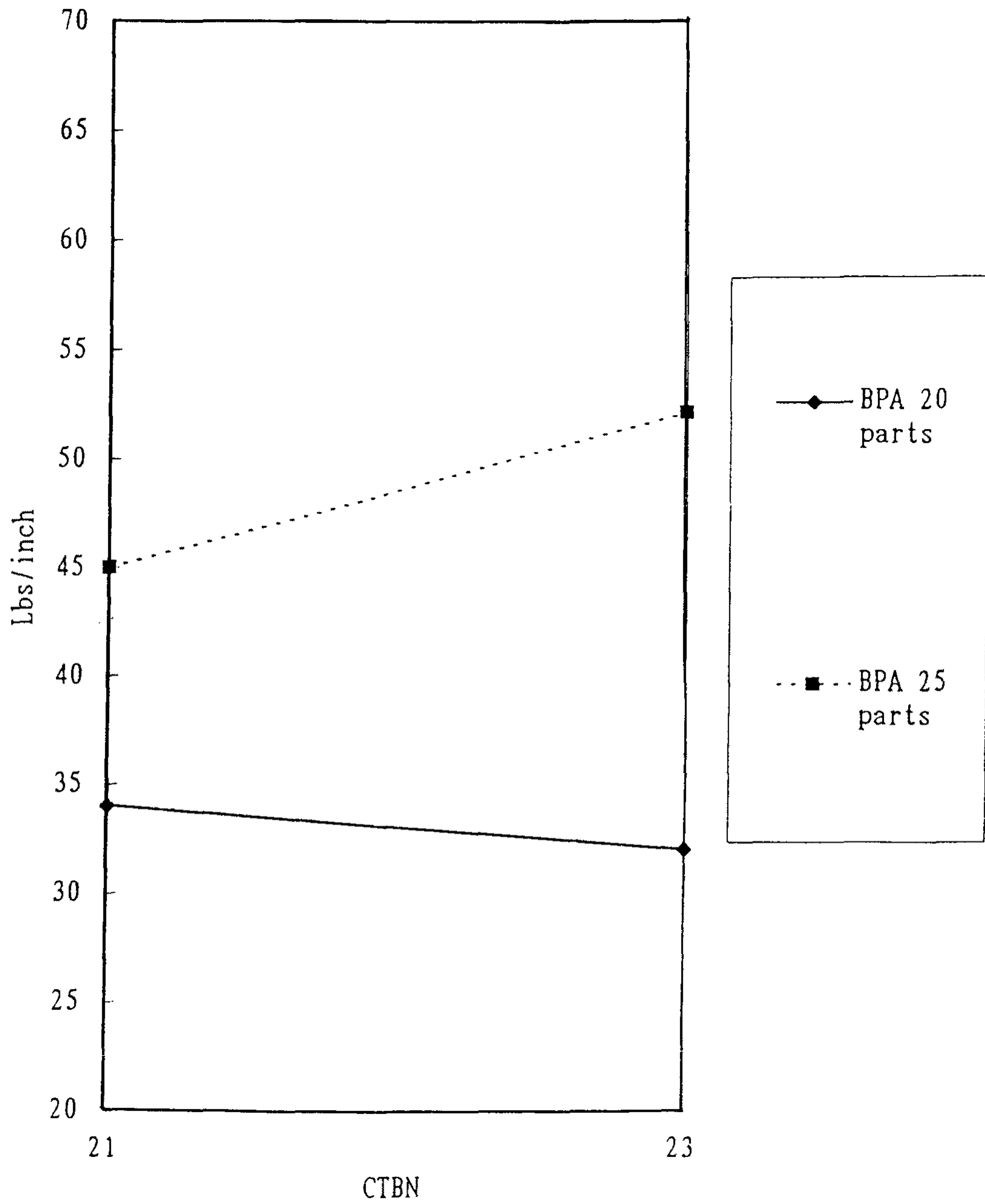


Figure 13. HY-659 배합에서의 저온 T-Peel 접착력의 요인 분석

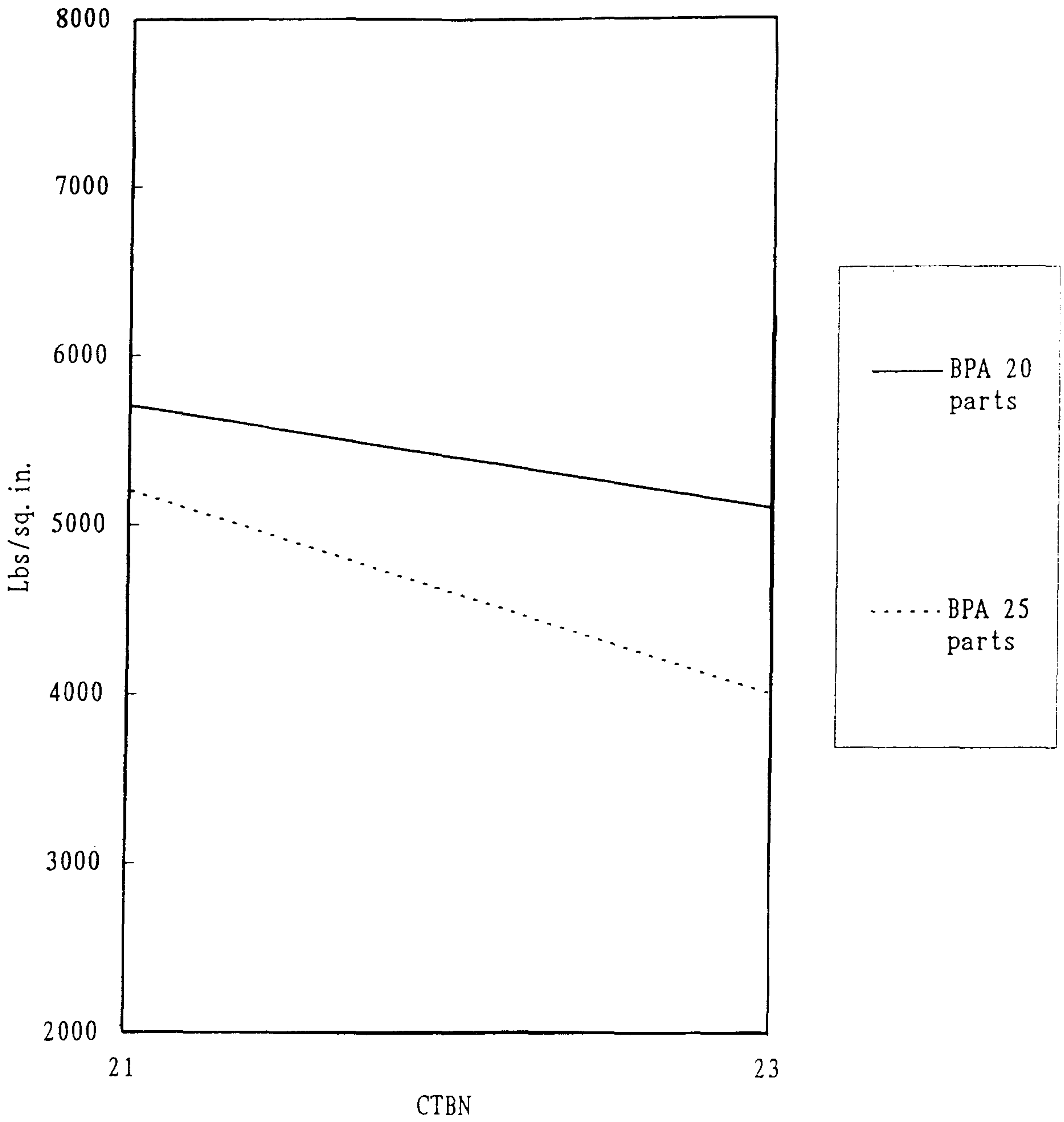


Figure 14. HY-659 배합에서의 저온 Lap-Shear 접착력의 요인 분석

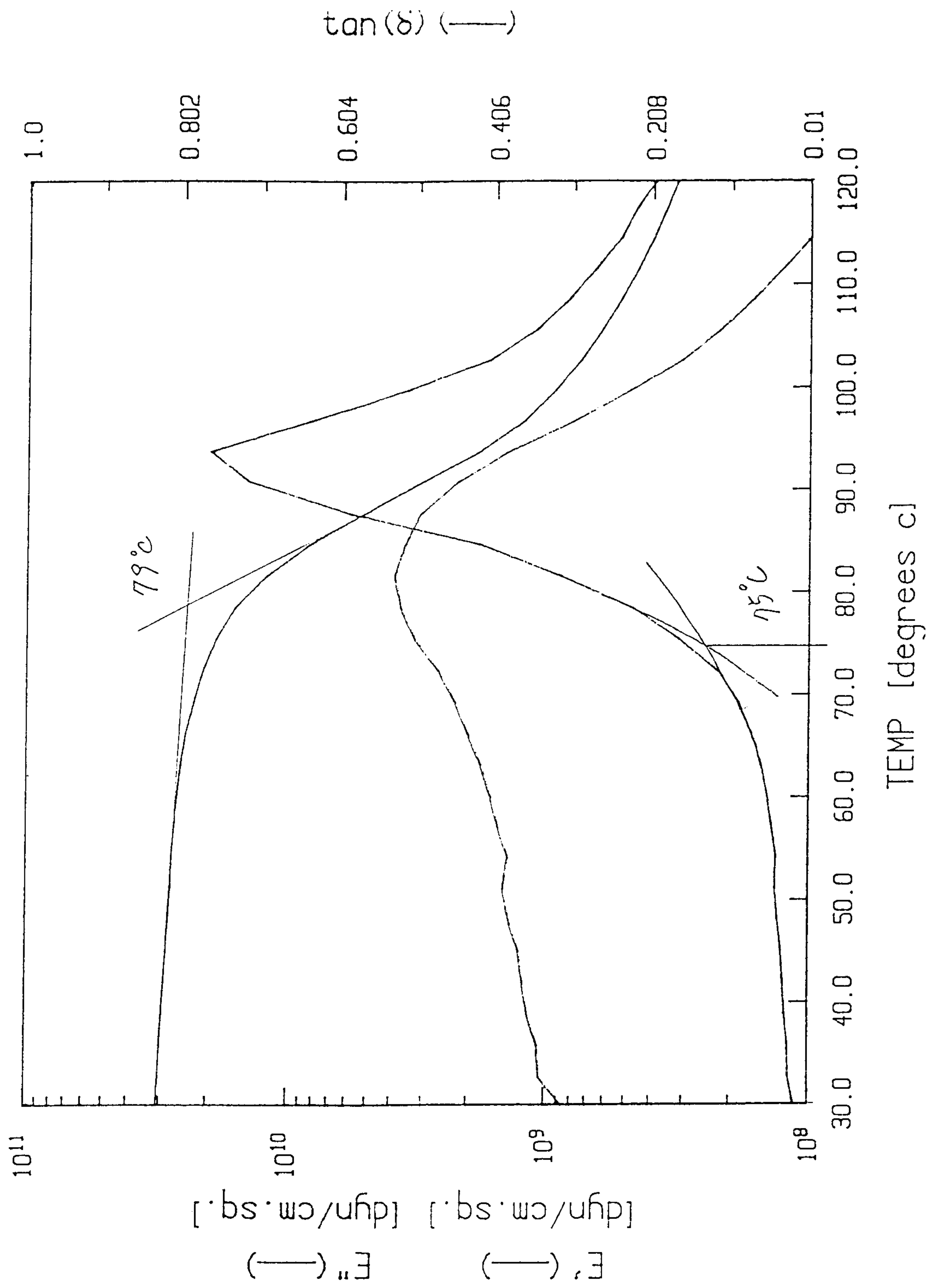


Figure 15. HY-705 배합의 RSA 분석

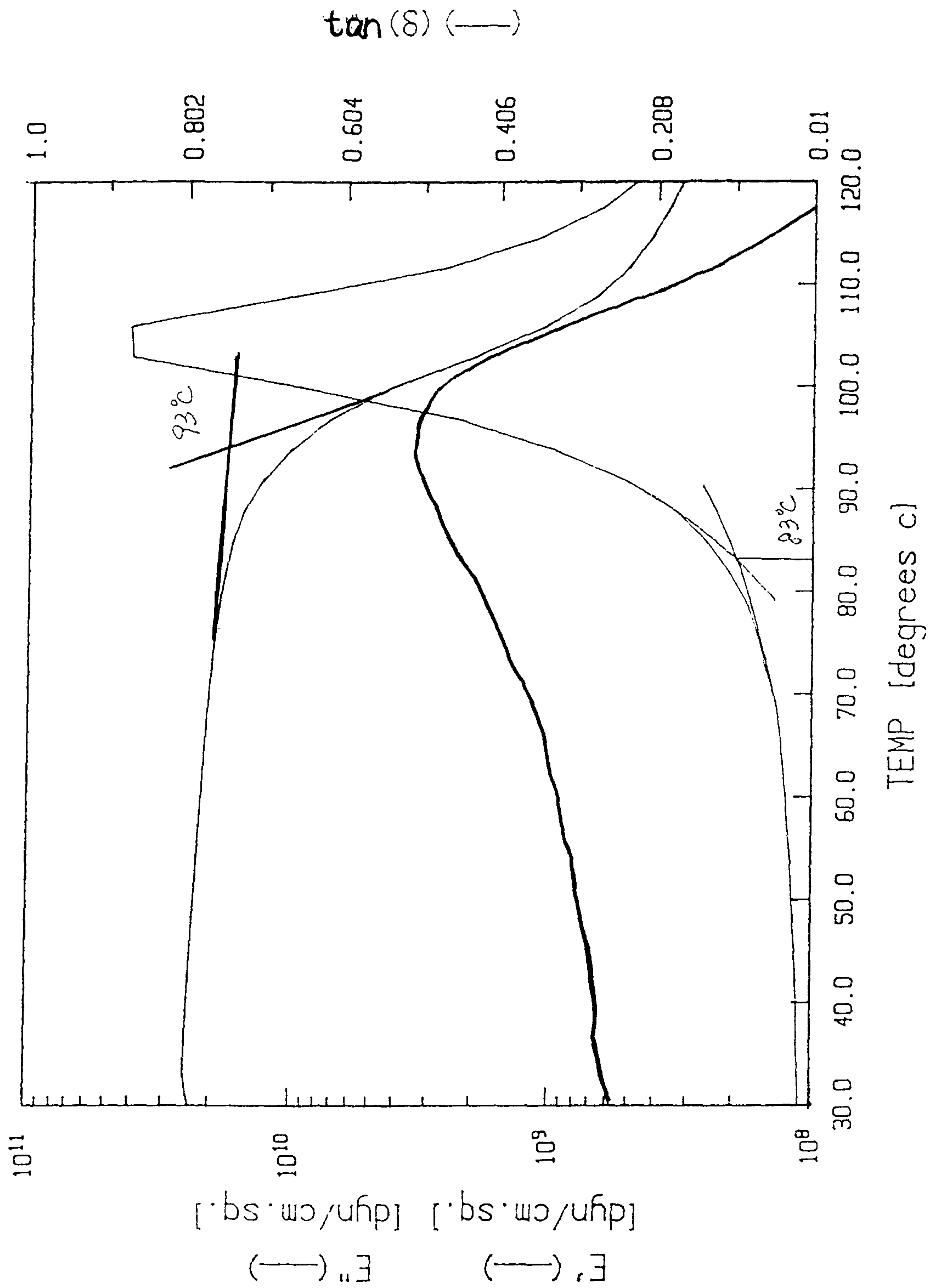


Figure 16. HY-715 배합의 RSA 분석

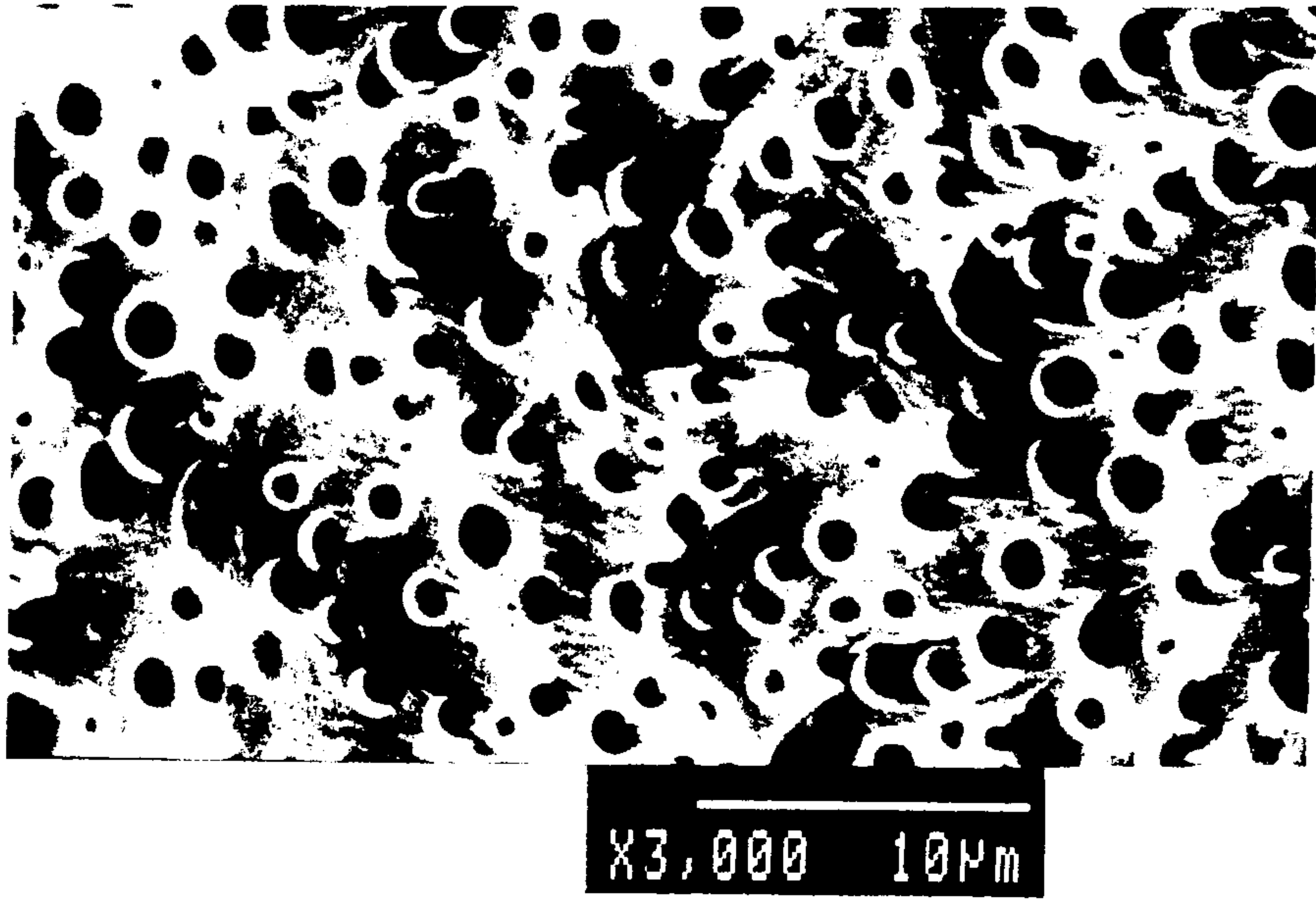


Figure 17. HY-659 배합의 파단면

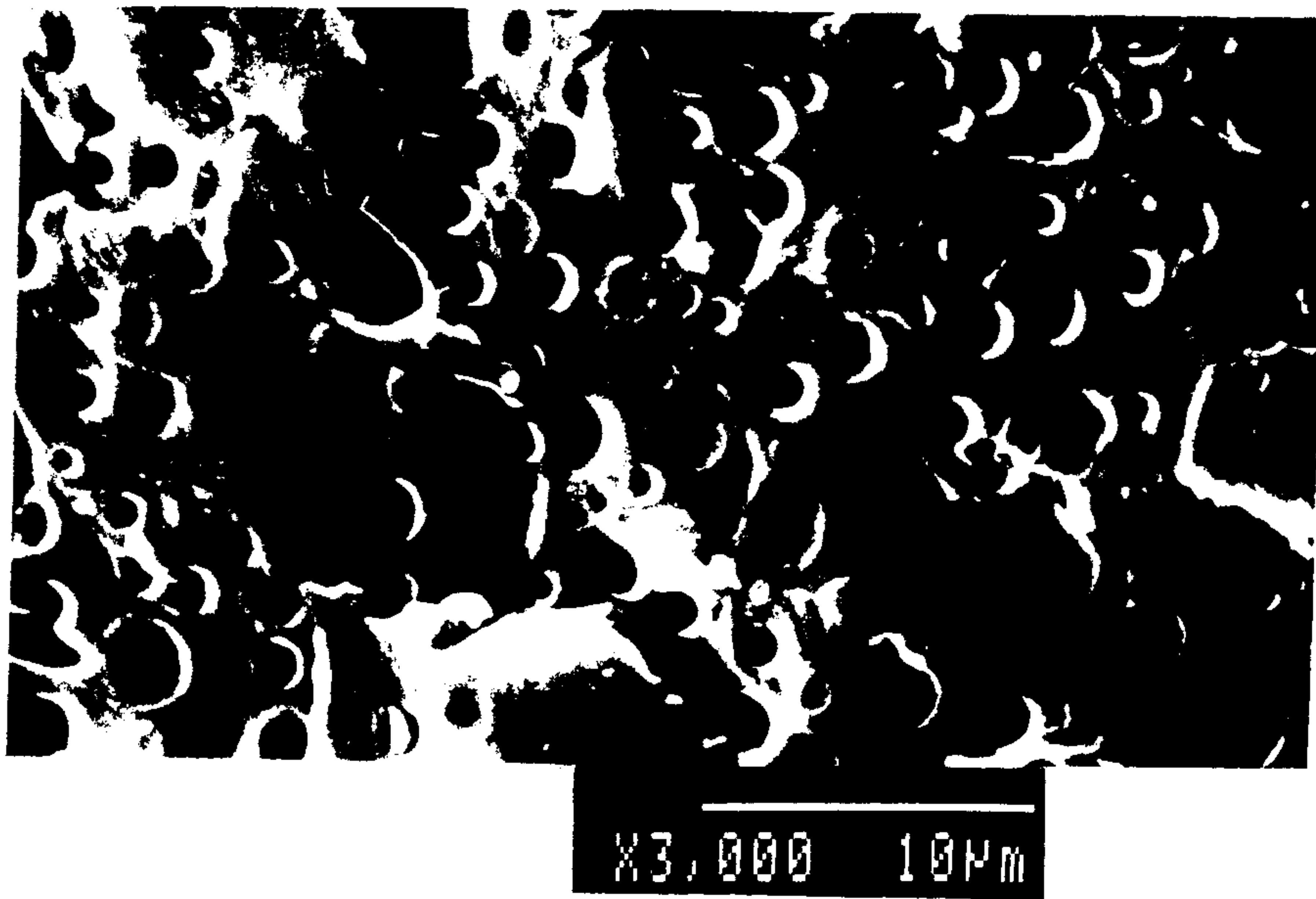


Figure 18. HY-705 배합의 파단면

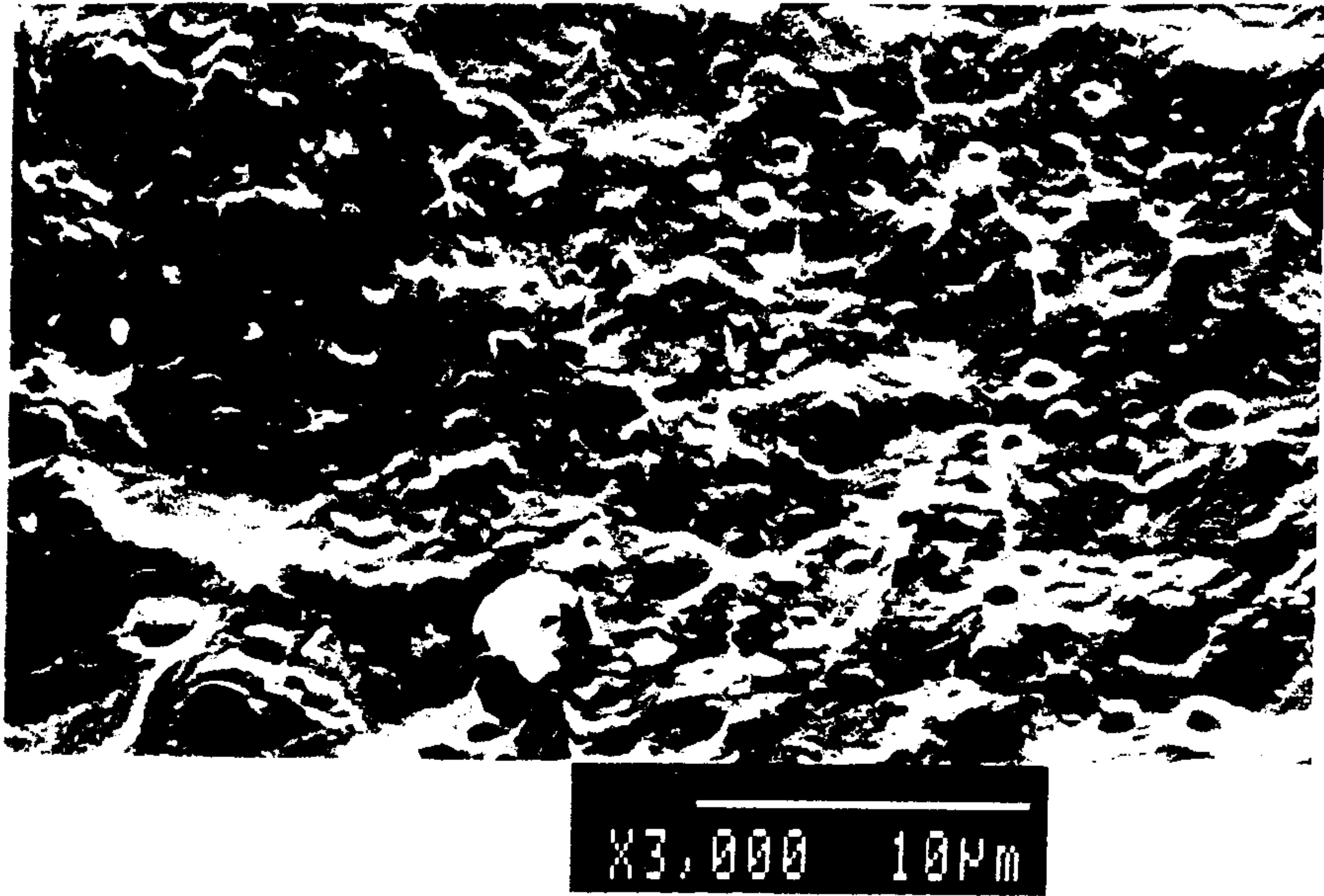


Figure 19. HY-715 배합의 파단면

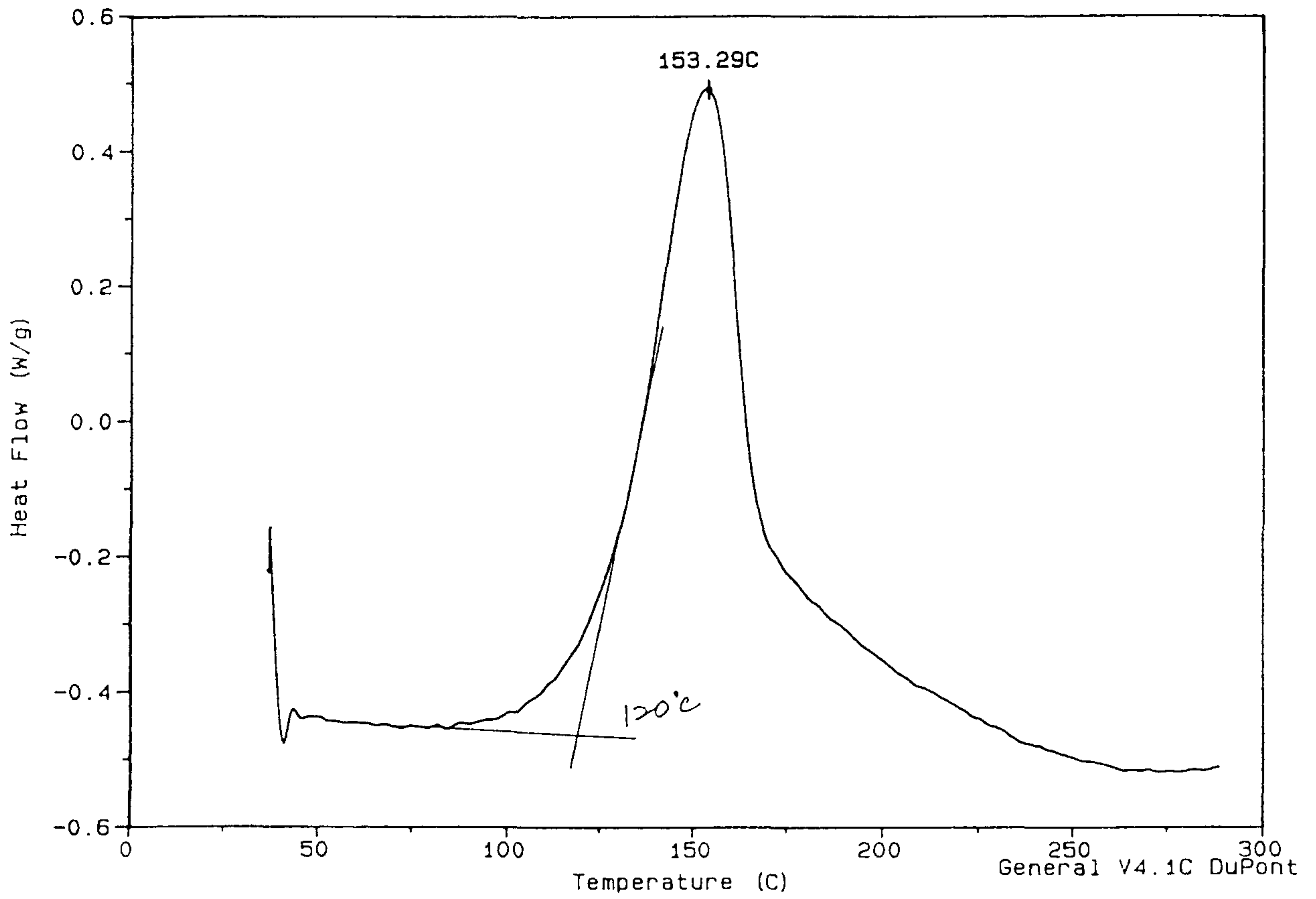


Figure 20. HY-705 배합의 DSC 측정

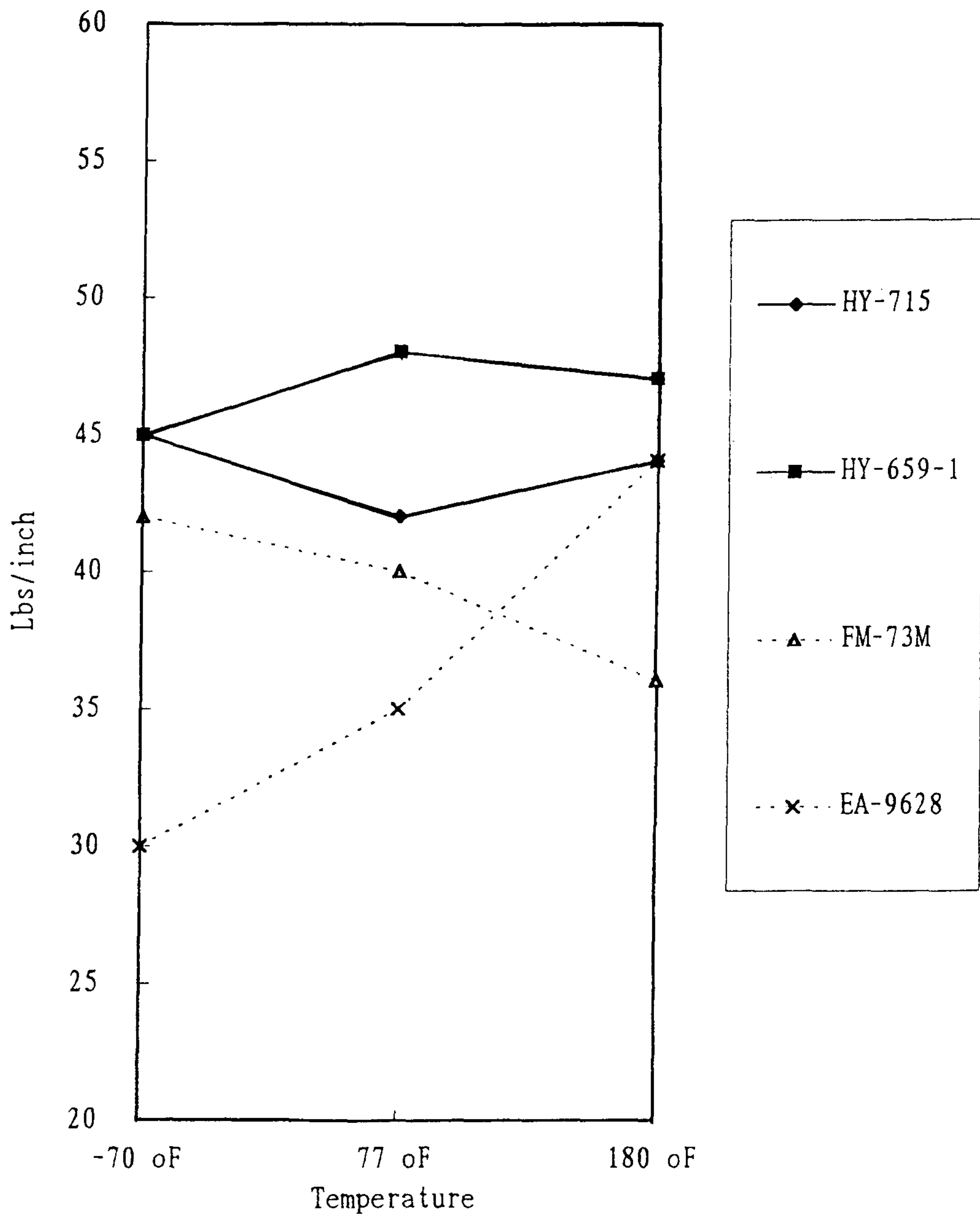


Figure 21. HY-700 계열의 T-Peel 접착력

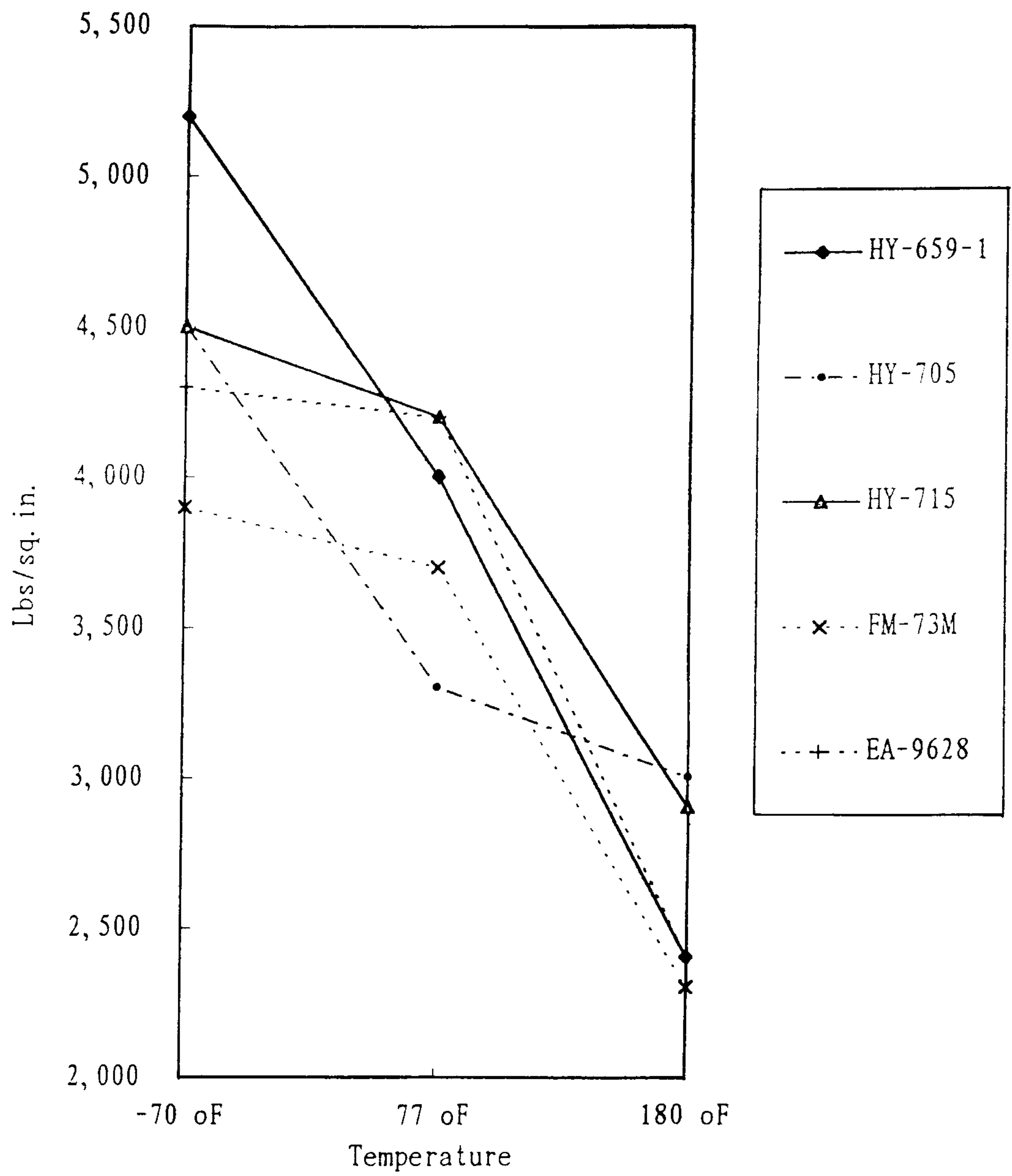


Figure 22. HY-700 계열의 Lap-Shear 접착력

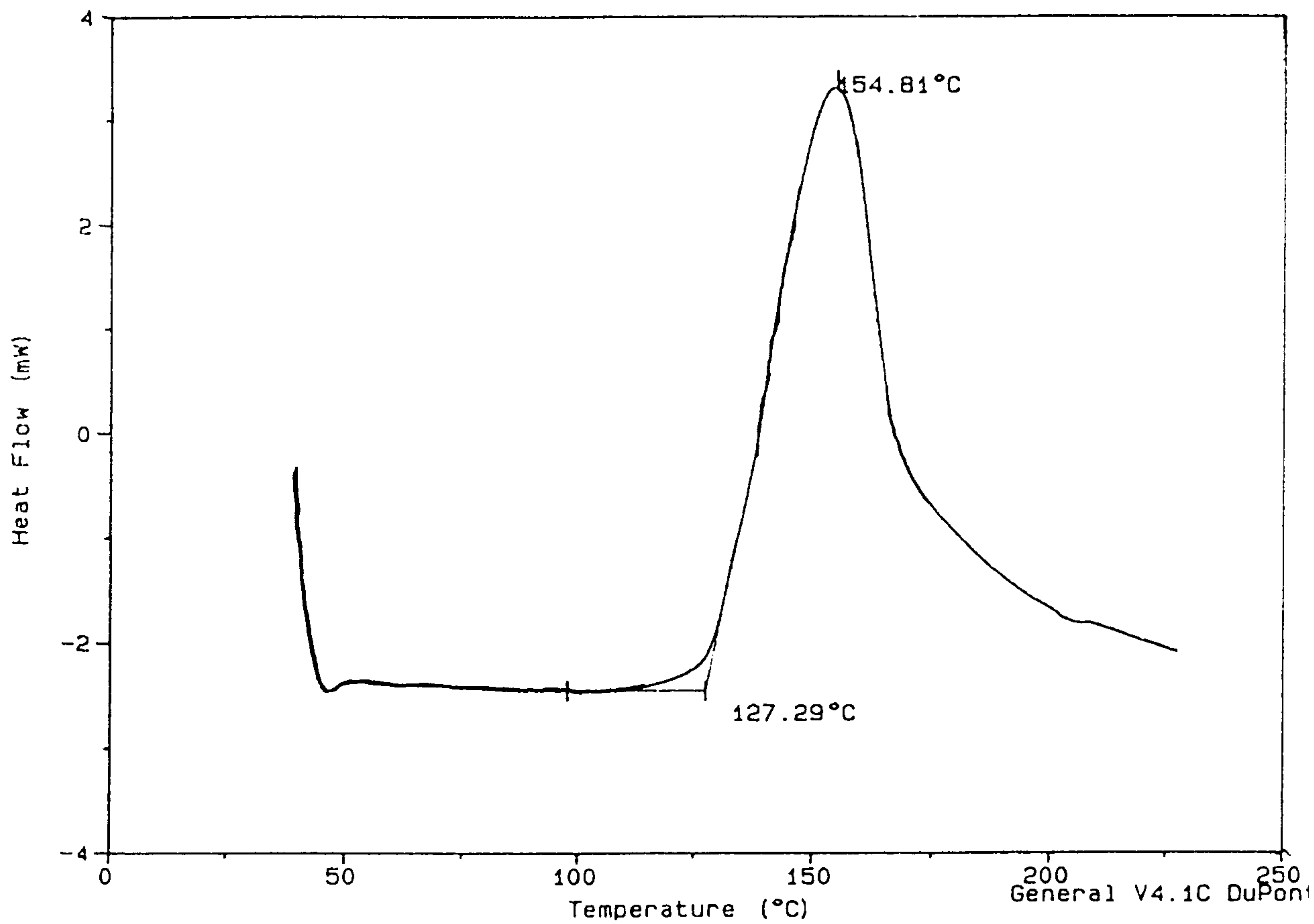


Figure 23. HY-715-1 배합의 DSC(1st Scan)

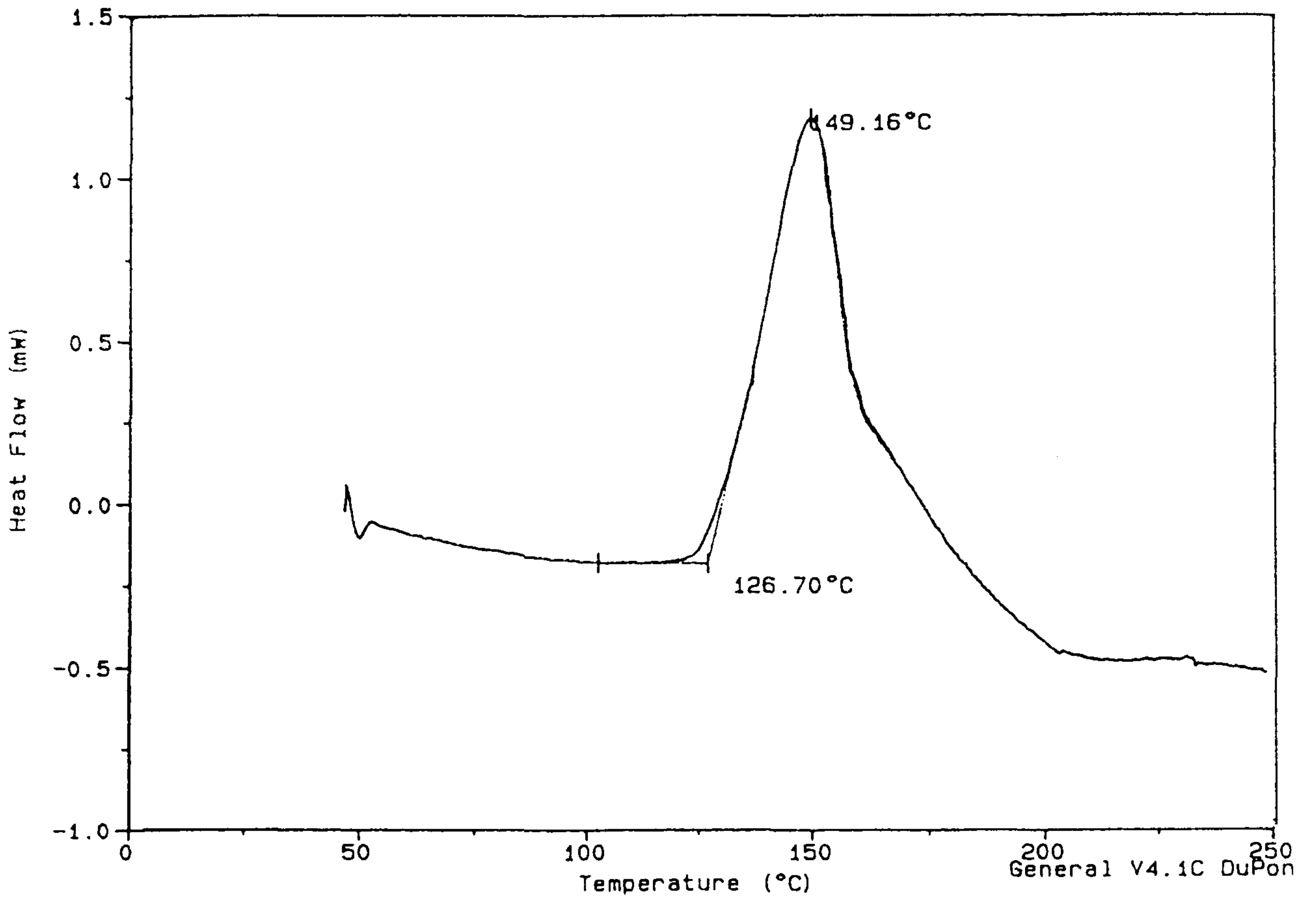


Figure 24. HY-715-2 배합의 DSC(1st Scan)

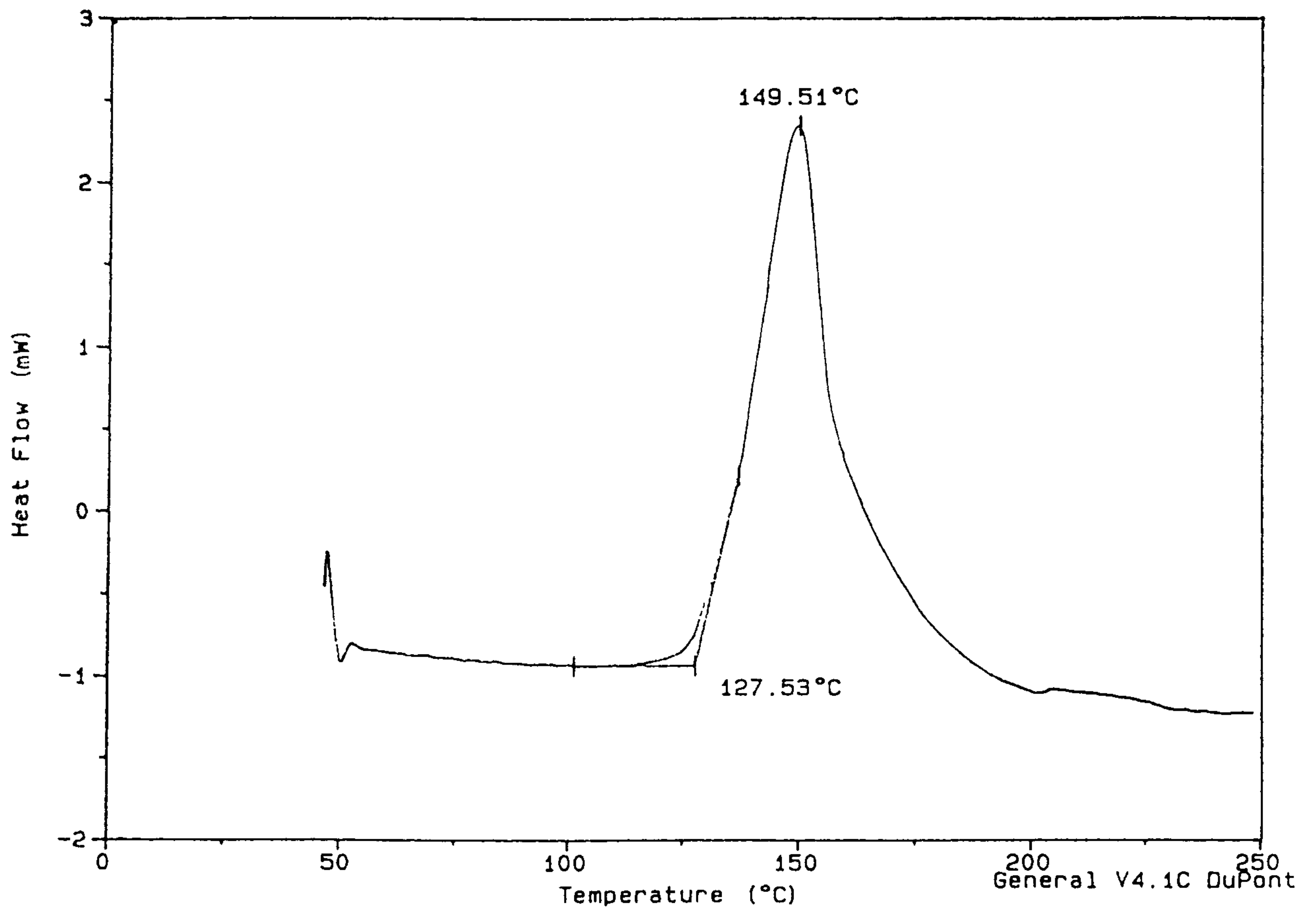


Figure 25. HY-715-3 배합의 DSC(1st Scan)

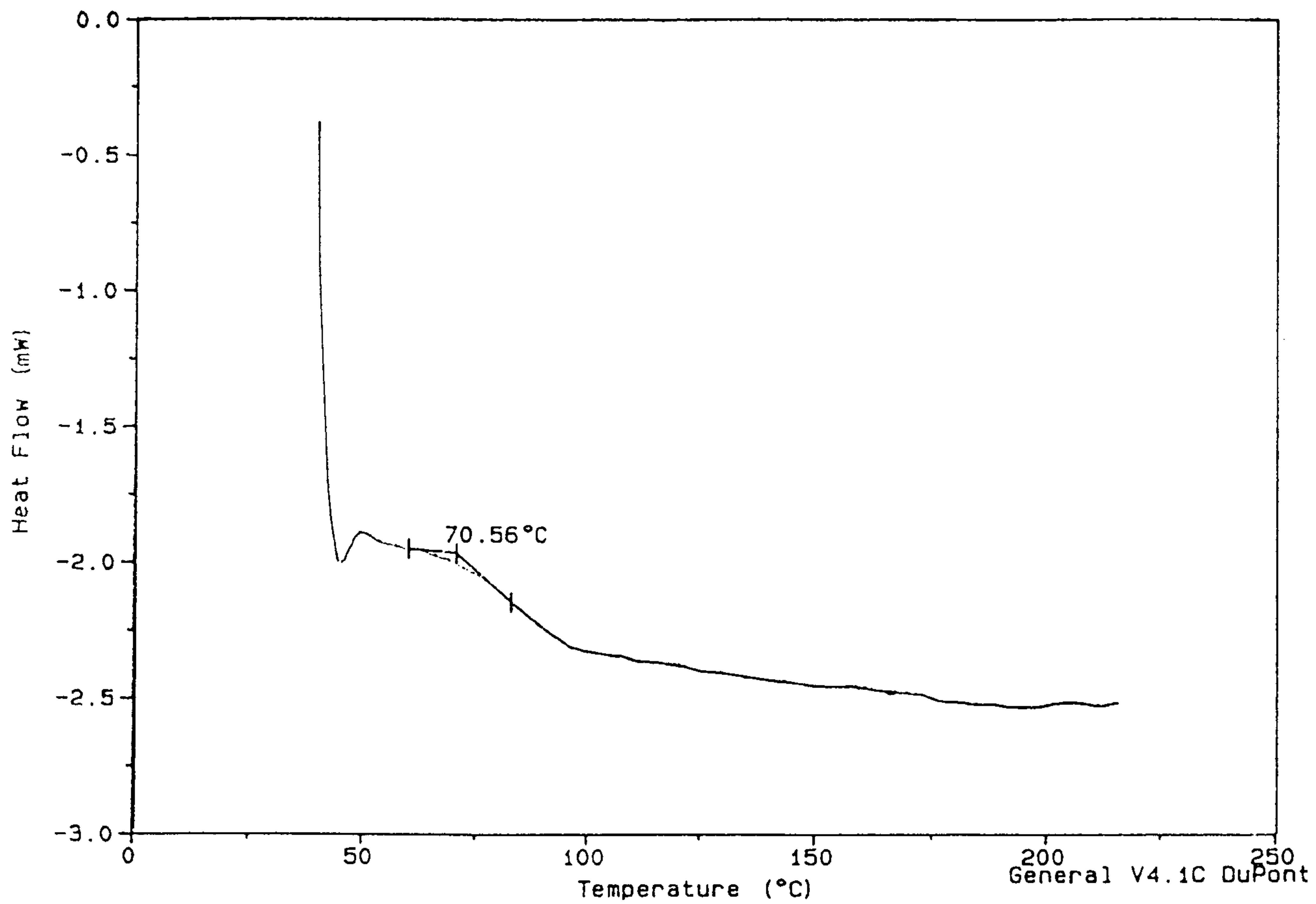


Figure 26. HY-715-1 배합의 DSC(2nd Scan)

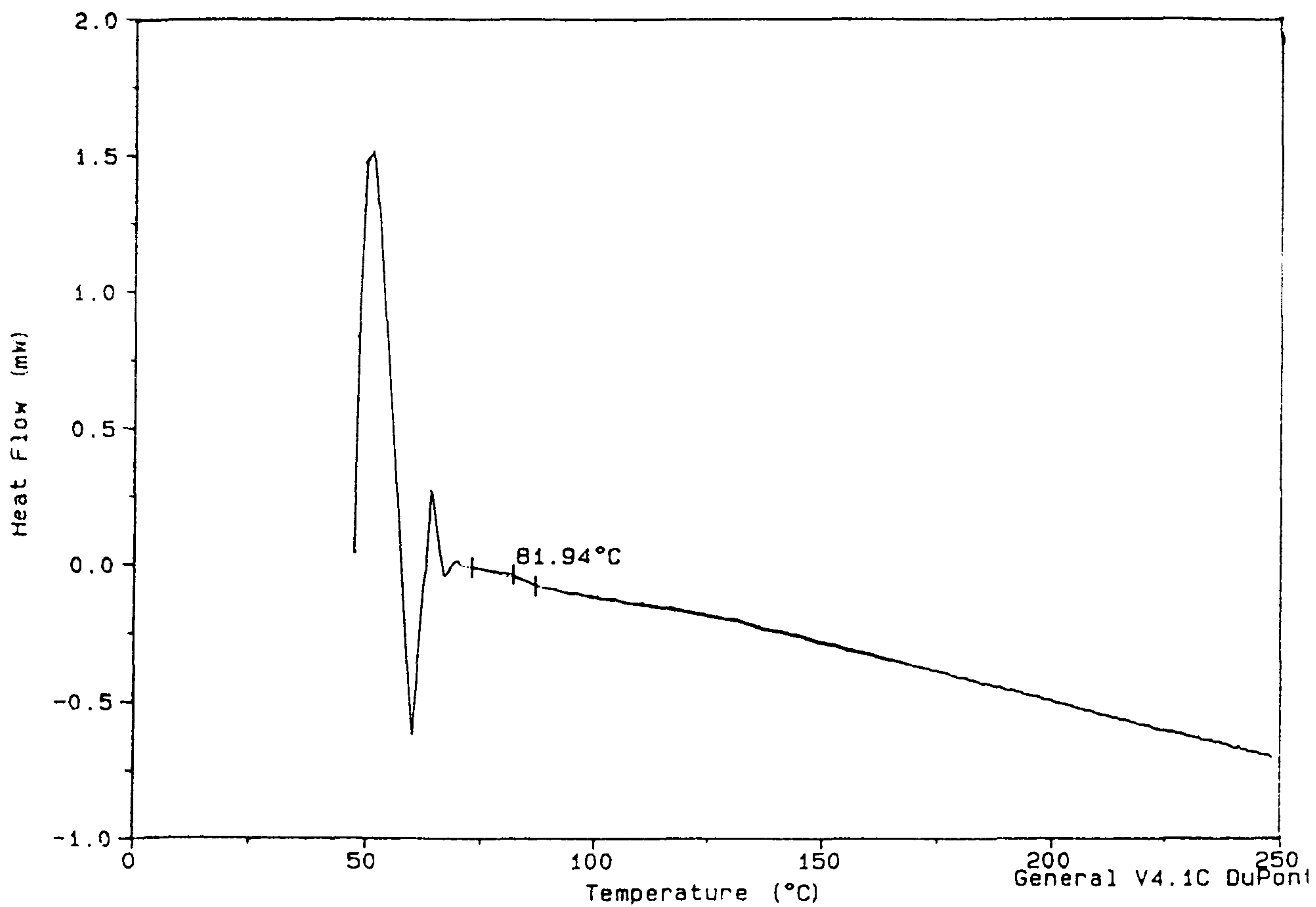


Figure 27. HY-715-2 배합의 DSC(2nd Scan)

여 백

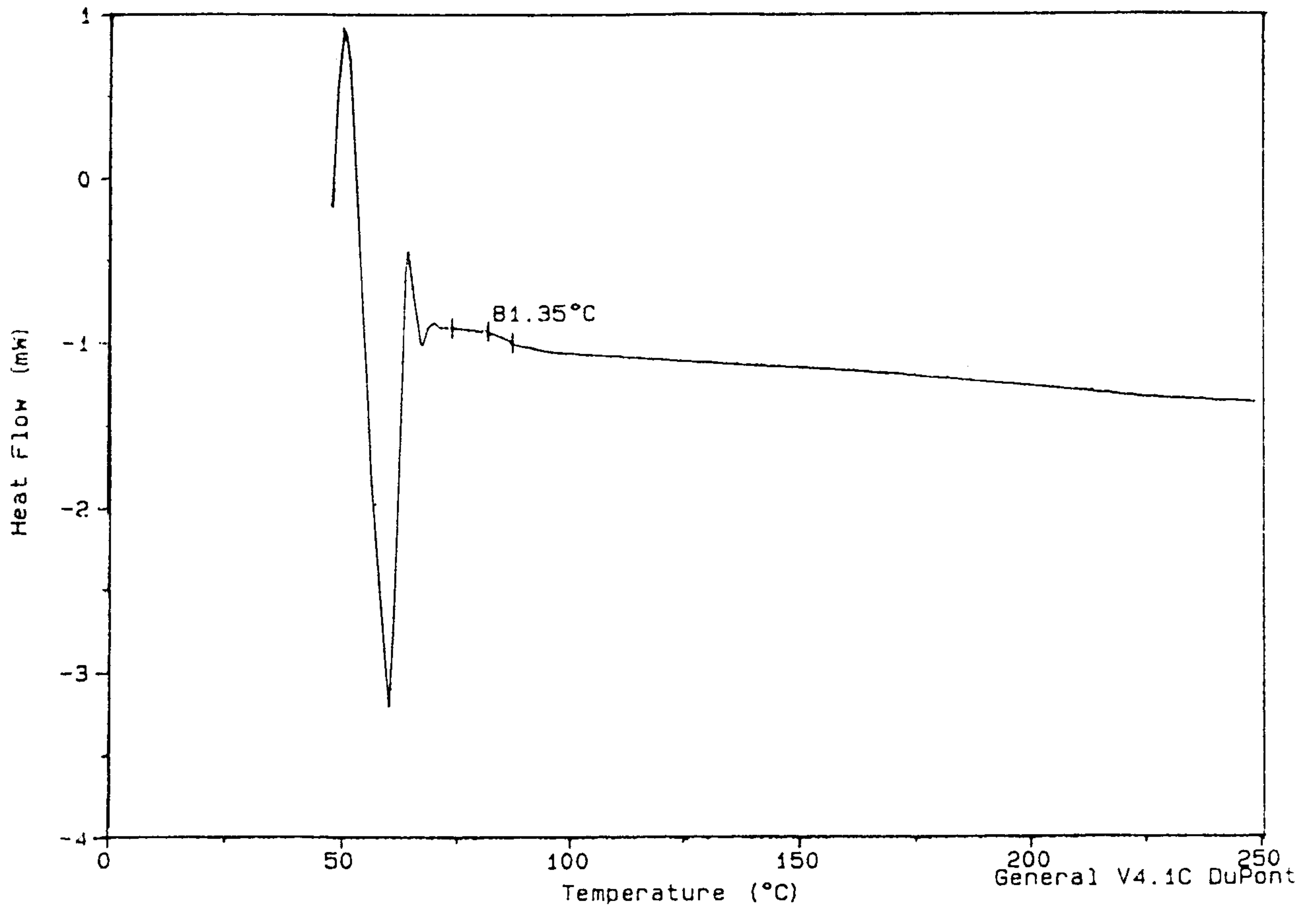


Figure 28. HY-715-3 배합의 DSC(2nd Scan)