

## VOC Free Epoxy Resin/Dicyandiamide 경화물의 배합비 변화에 따른 물리적 특성 및 열적특성 분석

김대연, 김순천, 박영일, 김영철, 임충선\*

한국화학연구원 그린정밀화학연구센터  
681-310 울산광역시 중구 유곡동 중가로 45

(2014년 11월 12일 접수; 2014년 12월 18일 수정본 접수; 2014년 12월 30일 채택)

### The Physical and Thermal Properties Analysis of the VOC Free Composites Comprised of Epoxy Resin, and Dicyandiamide

Daeyeon Kim, Soonchoen Kim, Young IL Park, Young Chul Kim, and Choong-Sun Lim\*

The Research and Development Center for Green Fine Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology  
45 Jongga-ro, Yugok-dong, Jung-gu, Ulsan 681-310, Korea

(Received for review November 12, 2014; Revision received December 18, 2014; Accepted December 30, 2014)

#### 요 약

휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds, VOC)이 없는 접착제가 환경 보호 및 산업체 종사자의 건강을 보호하기 위해 산업계에서 많은 관심을 받고 있으며, 본 논문에서는 에폭시 수지를 용매처럼 사용하여 유기용매를 사용하지 않아 유해 물질을 발생시키지 않으면서 상온에서 보관성이 좋은 잠재성 접착소재의 조성물 배합비에 관한 연구를 수행하였다. 바인더 재료인 에폭시 수지에 다양한 경화제 함량을 사용하여 기계적 강도, 열적 특성, 충격 특성 및 전단강도 실험을 진행하여 에폭시 수지 대비 경화제의 최적 조성비를 파악하는 실험을 실시하였다. 에폭시 경화물 시험편의 탄성계수, 인장강도, 신율 등의 기계적 강도는 만능시험기(universal testing machine, UTM)로 측정하였고, 각 조성물의 충격저항성 및 접착 강도 또한 충격시험기(izod impact tester)와 UTM으로 측정하였다. 인장강도, 탄성계수, 신율 및 충격 강도에서는 화학양론비에 근접한 에폭시 수지 대비 0.9당량의 경화제 함량 조성물에서 다른 함량 조건에 비해 우수한 결과를 보여주었으며, 동역학분석기(dynamic mechanical analysis, DMA)를 통한 열적 특성 조사에서는 0.7 당량의 경화제 함량 조성물에서 가장 높은  $\tan\delta$  값이 관찰되었다. 주사전자현미경을 이용한 에폭시-경화제 경화물의 파단면 모폴로지 관찰에서는 경화제 함량증가에 따라 파단면에서 crack에 의한 물결모양의 미세한 선들이 증가함을 보여주었다. 경화물의 시험시편 실험 결과를 통해서 0.9 당량의 경화제 함량 경화물이 기계적 강도가 우수하고 0.7 당량 조성물의 경화 시험편이 열적 및 접착 강도 측면에서 뛰어난 것을 알 수 있었다. 또한 잠재성 경화제를 사용한 조성물의 점도 변화를 측정하여 상온에서의 저장 안정성이 뛰어난 것을 확인하였다.

**주제어** : 에폭시 수지, Dicyandiamide, 기계적 성질, 동역학적 분석

**Abstract** : Volatile organic compounds (VOC) free adhesives have been interested by many scientists and engineers due to environmental regulations and the safety of industrial workers. In this work, a series of composites composed with bisphenol A epoxy resin used as solvent, dicyandiamide, and promoter were prepared to investigate the most appropriate molar ratio for steel-steel adhesion. The cured test specimen of each composite were measured with universal testing machine (UTM) to figure out mechanical properties such as tensile strength, Young's modulus, and elongation. Furthermore, the lap shear strength of the specimen was tested with UTM while impact resistance was measured with Izod impact tester. The composite whose molar ratio of epoxy resin to curing agent is 1 : 0.9 (sample 3), showed better tensile strength, coefficient of elastic modulus, elongation, and impact strength than other composites did. The highest  $\tan\delta$  from dynamic mechanical analysis (DMA) was observed from sample 2 (epoxy resin: dicy = 1 : 0.7) while sample 3 showed slightly lower  $\tan\delta$  than that of 2. The morphology of the fracture surface of the cured composites from SEM showed that the number of subtle lines on the surface caused by impact increase as the contents of amine curing agent accrete. Furthermore, the viscosity change of sample 5 (epoxy resin: dicy = 1 : 1.3) was observed to confirm its storage stability.

**Keywords** : Epoxy resin, Dicyandiamide, Mechanical property, Dynamic mechanical analysis

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chsunlim@kriect.re.kr <http://cleantech.or.kr/ct/>

doi: 10.7464/ksct.2015.21.1.076 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서론

산업계에서 사용되는 접착제들이 함유하는 휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds, VOC)은 작업자들의 건강과 환경규제의 영향에 의해 사용빈도가 줄어드는 추세에 있다. 이에 대한 대안으로 에폭시 수지와 같이 용매대신 사용하여 접착 조성물 제조에 필요한 경화제, 충전제와 혼합되어 사용할 수 있는 수지 및 그 관련 연구가 많은 관심을 받고 있다[1-2]. 특히 에폭시 수지는 접착제, 코팅제, 복합재료, 전기·전자 분야와 같은 다양한 응용 분야에서 가장 널리 사용되는 대표적인 열경화성 수지중 하나이다[3,4]. 주로 경화제 및 경화촉진제와의 경화 반응으로 인해 선상으로 이루어진 에폭시 수지의 구조가 3차원 망상구조를 이루게 되고, 이에 따라 액체 상태에서 고강도를 가지는 고체 상태로 변하게 된다. 완전한 경화가 이루어진 에폭시 수지 경화물은 우수한 기계적 강도와 전기적 성질, 내열성 및 내약품성을 가지며, 경화 정도에 따라 뛰어난 접착성능이 발휘되기도 한다[5].

에폭시 수지와 경화 반응을 통해 가교구조를 이루는 경화제는 크게 아민계, 아마이드계, 산무수물계 등이 있다[4]. 이 중 아민계 경화제는 에폭시 수지의 경화에 가장 많이 사용되고 있다. 아민계 경화제의 화학적 구조에 따라서 상온에서 고온까지 다양한 경화 온도의 적용이 가능하다. Dicyandiamide (DICY)는 백색의 고체 분말로 비스페놀 A 에폭시 수지-DICY 조성물에서 촉진제 없는 조건에서, 약 210℃에서 에폭시 수지와 반응하여 상온 조건에서 안정하며, 액상으로 존재하는 에폭시 수지와 혼합된 상태에서도 용해되지 않는 성질을 가진다. 아민 경화제가 에폭시 수지에서 녹지 않는 상온 조건에서는 에폭시수지-경화제간 반응이 진행되지 않아, 두 물질을 혼합하였을 때에도 저장 안정성이 우수하여 일액형 에폭시 수지-경화제 조성물을 만들어 공정에서 사용하기 편리하며, 특정 온도(~170℃) 및 촉진제 조건에서 경화제가 녹아 액상이 될 때 에폭시와 경화제가 반응하여 고분자를 형성하여 접착제로서의 성능을 발휘함으로써, DICY는 에폭시 수지와 관계에서 잠재성(상온에서 에폭시 수지와 반응하지 않으며, 고온 조건에서 반응하는) 경화제로 분류되어 진다(Figure 1)[6-8].

비스페놀 A 에폭시 수지와 DiCY로 구성된 조성물은 상업적으로 접착 및 코팅 분야에 유용하여 경화 거동[9,10], 경화 반응의 반응속도론 연구[11], 에폭시 경화물의 경화 메커니즘에 [12,13] 관한 많은 연구가 진행되었다.

본 연구에서는 유해 유기물을 함유하지 않으면서 높은 전단 강도를 요구하는 접착 소재 제작을 위해, 에폭시-경화제로 구성된 조성물에서 경화제의 함량이 경화물에 미치는 기계적 물성과, 충격 특성, 열적특성 및 전단강도에 대하여 연구하였다.

다양한 배합비의 조성물을 제조하여, 금형몰드에서 경화시킨 후 동역학분석기(dynamic mechanical analysis, DMA)와 만능시험기(universal testing machine, UTM) 분석, 충격 시험을 위한 시험편을 제작하였다. 또한, 주사전자 현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용하여 경화된 조성물의 파단면의 표면형상(morphology)을 관찰하였다. 위의

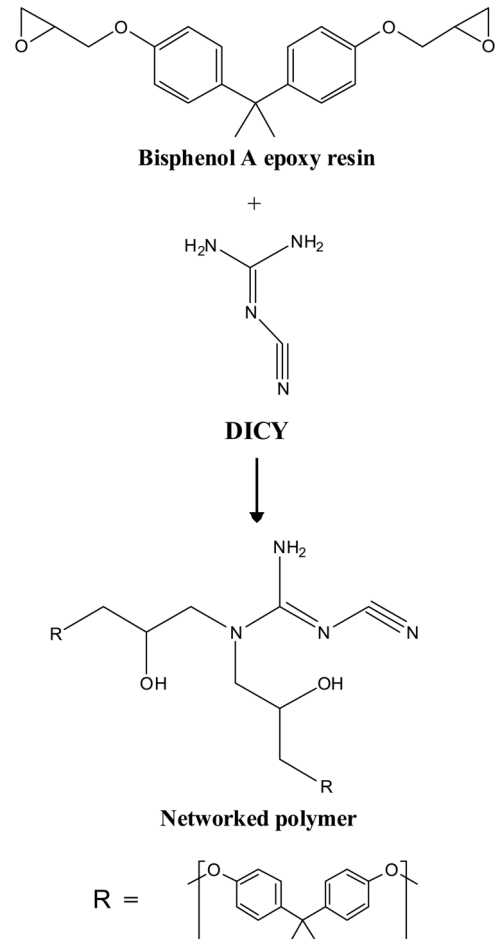


Figure 1. The formation of networked structure.

실험을 통해, 에폭시 수지와 경화제, 촉진제로 구성된 조성물의 경화 거동에서 가장 우수한 기계적 특성, 충격 특성 및 접착 강도를 발현할 수 있는 배합비를 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험 재료 및 시약

이관능성 에폭시 수지는 모멘티브사의 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, EPIKOTE 828)를 사용하였으며, 에폭시 당량이 187 g/eq, 점도가 상온(25℃)에서 약 12,674 cps이다. 경화제는 상온에서 고체 상태이고 에폭시 수지와 상온에서 반응하지 않는 DICY (DICYANEX 1400F)를 에어프로덕츠사로부터 구입하여 사용하였다. 또한 에폭시 수지와 경화제의 반응 활성화를 위한 반응 촉진제로 에어프로덕츠사의 우레아 유도체인 1,1-dimethyl-3-phenyl urea (AMICURE UR 7/10)를 사용하였다.

### 2.2. 조성물의 혼합 및 경화

에폭시-경화제 조성물 제조를 위해 에폭시 수지와 경화제의 당량비를 1.0 : (0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3)으로 변화시키면서 에폭시 수지 100 phr을 기준으로 경화제를 각각 5.6, 7.9, 10.1, 12.4,

**Table 1.** Formulaion and curing time of epoxy resin cured with various contents of curing agent and accelerator

Formulation	1	2	3	4	5
Epoxy : DICY (stoichiometric ratio)	1:0.5	1:0.7	1:0.9	1:1.1	1:1.3
Epoxy resin (phr)	100	100	100	100	100
DICY (phr)	5.6	7.9	10.1	12.4	14.6
Accelerator (phr)	0.17	0.18	0.20	0.24	0.26
Curing time (min)	80	50	45	33	31

**Table 2.**  $T_{cure}$  temperature of each composition calculated from  $T_{peak}$  and  $T_{onset}$ 

Sample	$T_{peak}$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{cure}$ (°C)
1	175.0	162.3	168.6
2	176.3	163.5	169.9
3	176.9	164.1	170.5
4	176.0	162.3	169.2
5	176.2	161.9	169.0

14.6 phr를 첨가하였고, 실험에 사용된 각 에폭시 조성물의 배합 및 경화 시간을 Table 1에 정리하였으며(샘플 1~5, Table 1), 각 경화제 함량에 맞추어 경화시작온도( $T_{cure}$ )가 170°C가 되도록 촉진제의 양을 조절한 결과는 Table 2에 나타내었다.

Amount of DICY (g) =

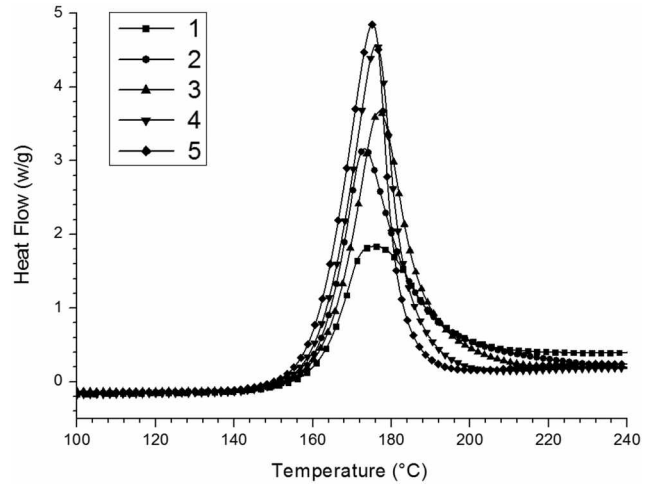
$$\frac{100 \text{ g (of epoxy resin)}}{187 \text{ (g/eq of epoxy resin)}} \times 21 \text{ (g/eq of dicy)} \\ \times \text{molar ratio (0.5, 0.7, 0.9, 1.1 or 1.3)}$$

에폭시 수지와 경화제, 촉진제의 혼합 및 교반은 기계 교반기(mechanical overhead stirrer)를 이용하여 혼합물을 90°C로 가열 후, 진공 하에서 260 rpm으로 10분 간 교반하여 기포 제거 후 촉진제와 경화제를 에폭시 수지에 첨가한 뒤 온도를 50°C로 낮추어 1,000 rpm으로 20분 간 교반하였다.

에폭시 조성물은 폐쇄된 모양(closed type)의 금형몰드를 사용하여 170°C에서 경화하였고, 경화 시간은 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)를 이용하여 결정하였다. 이때의 경화 시간은 Table 1에 나타내었고, 각 경화제 함량 별로 90% 경화가 이루어지는 시점을 기준으로 하였다.

### 2.3. 측정 및 분석

에폭시 수지 조성물의 반응성과 열전이성은 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, TA DSC Q-200)를 이용하여 관찰하였다(Figure 2). 반응성은  $N_2$  분위기에서 350°C까지 10°C/min으로 승온하면서 조성물이 경화되는 과정 중의 엔탈피( $\Delta H$ )와 발열시작온도( $T_{onset}$ ) 그리고 발열최대온도( $T_{peak}$ )를 측정하였고,  $T_{onset}$ 과  $T_{peak}$ 의 1/2 지점을 경화시작온도( $T_{cure}$ )

**Figure 2.** DSC data for compositions comprised of epoxy resin, curing agent and accelerator.

로 지정하여  $T_{cure} \approx 170^\circ\text{C}$ 가 되도록 촉진제의 양을 조절하여 사용하였다(Table 1, 2).

인장력에 의한 에폭시 경화물의 기계적 강도(인장강도, 탄성계수, 신율)는 만능재료시험기(UTM 5982, INSTRON)를 사용하여 관찰하였고, ASTM D 638 규격에 따라 실험하였다. 시험편은 금형 몰드 내에서 경화되었고, 다이아몬드 컷터로 절단하였으며, 시편 연마기를 이용하여 150 mm × 13 mm × 3 mm(길이 × 폭 × 두께)의 크기로 제조하였다. 또한 5 mm/min의 시험 속도로 인장 실험을 하였고, 한 조건 당 10개의 시험편으로 시험을 하여 평균값을 사용하였다.

에폭시 경화물에 직접적으로 가해지는 충격을 통해서 얻어지는 충격강도를 조사하기 위해 Izod type의 충격시험기(model 892, Tinius Olsen)를 사용하였다. ASTM D 256 규격에 따라 63.5 mm × 12.7 mm × 3 mm(길이 × 폭 × 두께)의 크기로 시험편을 제조하였고, 2.54 mm의 노치(notch)를 적용하였다. 충격 시험은 샘플 당 8개의 시험편으로 시험을 수행하였다.

에폭시 경화물의 동적 열특성을 조사하기 위해 동역학분석기(DMA Q800, TA Instruments)를 사용하였다. 시험편은 앞 서 실험에서와 동일한 방법으로 가공하여 60 mm × 12 mm × 3 mm(길이 × 폭 × 두께)의 크기로 제조하였다. 측정 조건은 dual cantilever probe에 시편을 장착하고, 진동수(frequency) 1 Hz, 진폭(amplitude) 10  $\mu\text{m}$ , 그리고 5°C/min의 속도로 승온하면서 25~200°C의 온도 범위에서 저장탄성률(storage modulus)과  $\tan\delta$ 를 관찰하였다.

충격시험을 통해서 발생된 에폭시 경화물의 파단면을 관찰하여 경화제 함량에 따른 파단된 표면의 모폴로지를 관찰하였다. 모폴로지 관찰을 위해 탁상용 시차주사전자현미경(SNE-300M, SEC)이 사용되었고, 관찰하고자하는 면을 금으로 코팅한 후 표면 분석을 실시하였다.

DSC를 통해 얻어진  $T_{cure} = 170^\circ\text{C}$ 인 촉매량을 적용하여 5가지 경화제 함량에 따른 에폭시 조성물을 제조하였고, spindle 형태의 점도계(LVDV-III ultra rheometer, Brookfield)를 사용하

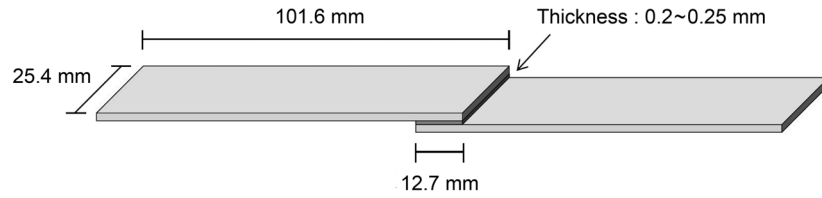


Figure 3. Dimension of lap shear test specimen.

여 점도 분석을 실시하였다. 정확한 점도 분석을 위해 모든 조건에서 점도계의 토크(torque) 값과 실험 온도를 각각 86~87%와 25℃로 동일하게 유지하였다.

에폭시 수지와 경화제, 그리고 촉진제로 이루어진 접착제 조성물의 배합비 조절에 따른 Lap 전단 강도 변화를 조사하였다. 시험편으로 사용된 피착체는 최대인장강도가 440 MPa인 SPRC 440 냉간압연강판으로 두께는 1.6 mm인 시험편을 사용하였다. 접착 조성물의 도포 전에 시험편 표면의 오염물을 제거하기 위하여 아세톤에 침지하여 10분간 초음파 처리 후, 깨끗한 천으로 표면의 잔여물을 닦아내어 사용하였다. lap 전단 강도 측정을 위한 시험편의 제작은 ASTM D-1002 규격에 의거하였다(Figure 3)[14]. 접착 조성물이 도포된 접합면의 두께는 0.2~0.25 mm 유리구슬(glass bead)을 사용하여 조절하였다. 이 때, 만능시험기의 시험 속도는 1.3 mm/min를 적용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 에폭시 수지-경화제 조성물의 기계적 물성

만능시험기를 사용하여 에폭시 수지와 반응하는 경화제의 함량에 따른 기계적 강도 변화를 관찰하였고, 인장강도 실험의 결과를 Figure 4에, 탄성계수의 결과를 Figure 5, 신율 결과를 Figure 6에 나타내었다. 인장 실험의 결과에서 경화제 0.9 (3) 당량이 들어간 조성물에서 가장 높은 값을 보이고 이후 급격히 감소하는 경향을 보였다(Figure 4). 이는 0.9 당량과 1.1 당량 모두 화학 양론비(1:1)에 유사한 값이지만, 경화제 함량의 증가에 따라 에폭시 수지 내에서 미반응물로 경화제가 다량 존재하게 되고, 미반응된 경화제가 불순물처럼 되어 인장강도를 저하시키는 것으로 판단된다. 이에 따라 경화제 1.3 당량의 조성물에서는 화학양론비에서 벗어남과 동시에 과량의 미반응된 경화제로 인해 인장강도가 크게 낮아짐을 관찰 할 수 있었다.

Figure 5는 경화제 함량에 따른 시험편의 강성(stiffness)과 관련된 탄성계수(young's modulus)의 변화를 보여주고 있다. 탄성계수는 0.7 (2) 당량의 조성물에서 다소 낮아졌지만 대체적으로 경화제 함량 증가에 따라 탄성계수가 증가하는 경향이 나타났다. 경화제 함량은 가교밀도와 비례 관계로 높은 함량의 경화제는 높은 가교밀도를 형성하여 에폭시 특유의 강하지만 잘 깨지는 성질을 부여하며 이에 따라 강성(stiffness)의 척도인 탄성계수가 증가하는 것으로 판단된다.

에폭시 수지 경화물은 높은 인장 강도와 달리 메짐성(brittleness)이 높아서 쉽게 깨어지는 단점을 가진다. 이에 따라 신율

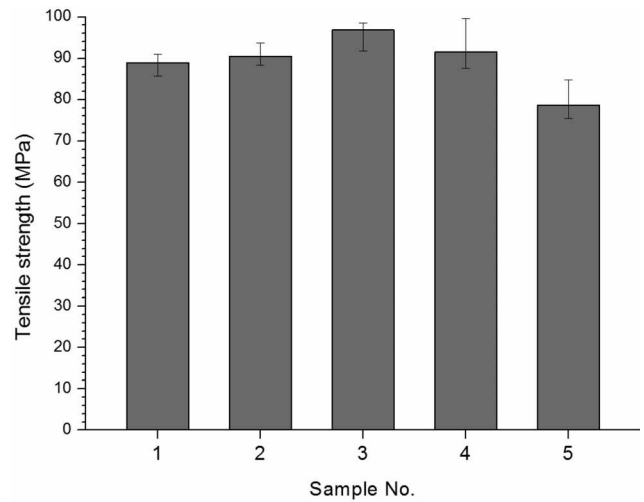


Figure 4. Tensile strength of cured epoxy samples.

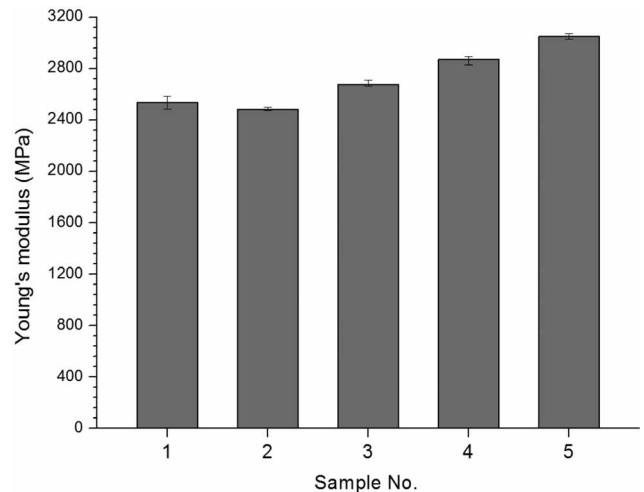


Figure 5. Young's modulus of cured epoxy systems on the curing agent content.

또한 다른 플라스틱 재료들에 비해 낮게 나타난다. Figure 6에서 신율의 변화는 인장강도에서 나타내었던 경향과 유사하게 나타났다. 신율이 0.9 (3)당량 이후 급격히 감소하는데 이는 경화제가 많아질수록 가교도가 높아짐에 따라 깨지기 쉬운 성질이 증가한 것과 에폭시 수지 내의 미반응 경화제의 존재로 인해 열 혹은 충격이 가해짐에 따라 구조의 변형 또는 파괴가 쉽게 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

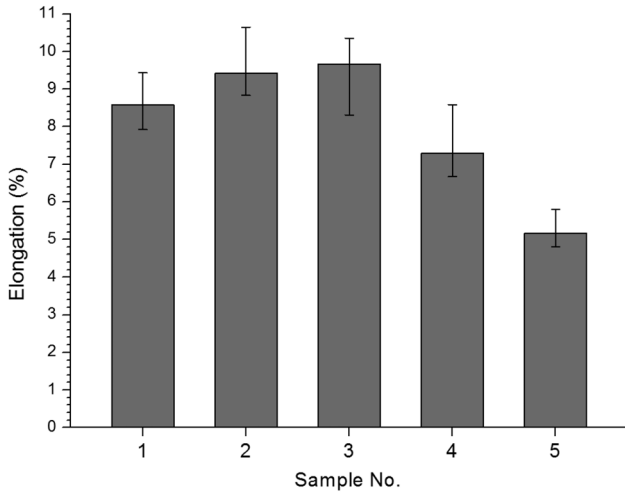


Figure 6. Elongation of cured epoxy systems on the curing agent content.

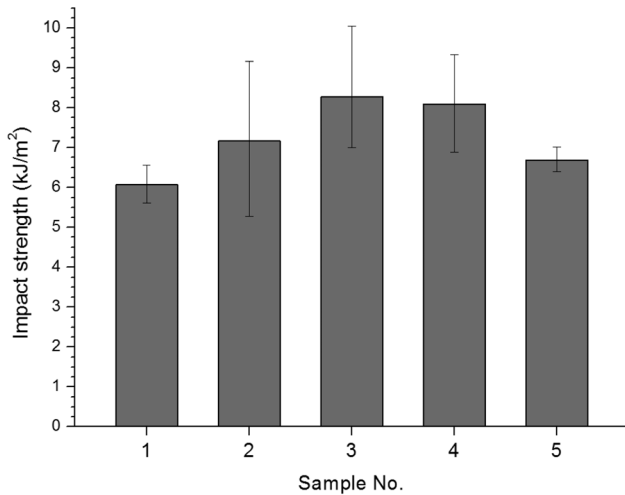


Figure 7. Impact strength of cured epoxy samples.

시험편에 직접적으로 가해지는 충격시험은 Figure 7에서 관찰할 수 있듯이 다소 큰 표준편차가 나타났음에도 3이 가장 충격에 대한 저항강도가 높은 것으로 나타났다.

이는 간접적으로 신율의 결과 값이 높은 3이 외부의 충격에 탄력 있게 대응할 수 있는 반면 신율이 낮고 탄성계수가 높아 강성율(rigidity)이 높은 5번이 낮은 충격 강도를 갖는 것으로 판단된다. 1과 2번 시험편의 경우 에폭시 수지의 비율이 상대적으로 높은 경우이며, 이 경우 가교도가 지나치게 낮아 충격 강도 또한 낮은 것으로 판단된다.

### 3.2. 조성물의 열적특성 및 전단강도

에폭시 경화물들의 점탄성 거동을 확인하기 위하여 분 당 5°C의 승온 속도로 상온에서 200°C까지 열을 가하면서 동역학 분석을 수행하였다. 이를 통해 얻어진 저장탄성률과 손실탄성률 그래프는 Figure 8과 9에서 각각 보여주고 있고, tanδ 피크 온도를 포함한 각 항목의 해당 결과 값은 Table 3에 정리

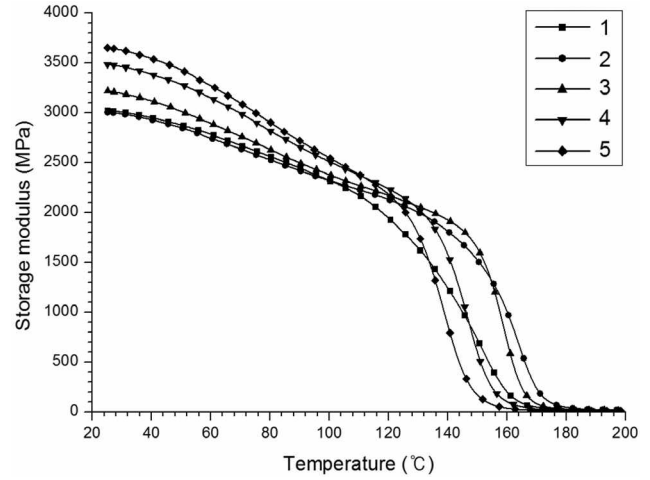


Figure 8. Graphs of storage modulus of cured epoxy samples.

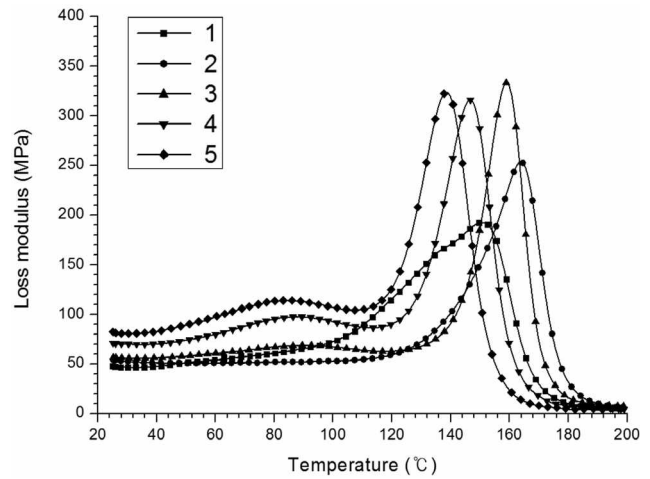


Figure 9. Graphs of loss modulus of cured epoxy against the curing agent content.

Table 3. The results of storage modulus and tanδ of cured epoxy systems

sample	Storage modulus (MPa)			Tan δ (°C)
	25°C	50°C	80°C	
1	3019	2876	2562	165.04
2	3003	2848	2526	174.45
3	3217	3012	2631	168.30
4	3483	3283	2819	157.62
5	3649	3429	2903	155.38

하였다. Figure 8에서, 경화제의 함량이 증가함에 따라 저장탄성률이 증가되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 UTM을 이용한 탄성계수 조사 결과와 같은 경향을 보이며, 경화물이 높은 경화제 함량에서 높은 가교 밀도를 이루고 있음을 유추할 수 있다. 또한 상온뿐만 아니라 50°C와 80°C에서도 경화제 함량 증가에 따라 저장탄성률도 같이 증가하는 것을 보여주었다.

Figure 9의 손실탄성률 그래프에서는 0.7 (2) 당량 경화제 조성물의 경화물이 가장 높은 온도 구간에서 피크가 관찰되었고, 이어서 0.9 (3) 당량 샘플의 순으로 나타났다.

손실탄성률은 물질의 점성 특성을 의미하고, 손실탄성률의 최대 피크 온도는 물질의 탄성 특성이 거의 사라지기에 때때로 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ )로 사용되기도 한다. 이를 통하여 0.7 당량의 경화제 함량이 다른 함량에 비해 탄성 특성을 유지할 수 있는 온도가 높게 나타남을 알 수 있다. 일반적으로 DMA 분석에서 유리전이온도 값으로 정의되는  $\tan\delta$  결과는 Table 3에 정리된 바와 같이, 손실탄성률의 결과와 마찬가지로 0.7 당량의 경화제 함량에서 0.9 당량의 경화물 경우 보다 6°C 정도 높은 174.45°C로 가장 높은 값을 보여주었다. 이 결과는 조성물 2로 만든 시험편의 열안정성이 다른 경화제 함량의 시험편에 비해 우수함을 의미한다.

물리적인 충격에 의해 깨어진 에폭시 경화물의 파단면 관찰은 첨가제 또는 충전제의 함유 여부 및 분산 상태, 액상고무나 코어/셸(core/shell) 형태의 고무 첨가에 따른 수지와 상분리 상태 및 입자 사이즈 분포 확인 등에 유용하나, 본 연구에서는 바인더 재료를 제외한 다른 첨가제가 투입되지 않아 경화제 함량에 따른 에폭시 경화물의 파단면이 충격에 의해 깨어지는 표면 상태를 관찰하였고, 이를 Figure 10에 나타내었다.

결과에서 볼 수 있듯이, 모든 SEM 이미지에서 에폭시 수지 경화물의 파단 시 발생되는 물결 모양의 굽은 선들이 발견되고 있다. 그 외에도 미세한 선들이 존재하는데, 이는 경화제의 함량이 증가할수록 더 빈번하게 관찰되었다. 이러한 미세한 물결 선들의 증가는 탄성률의 향상에 따른 강성(stiffness) 증가이다. 경화제 함량이 증가함에 따라 탄성계수(Figure 5) 및 저장탄성률(Figure 8)도 높아지게 되는데 이로 인해 경화물의 강성도 높아진다. 따라서 경화물은 물리적인 충격에 의해 쉽게 깨어지는 상태가 된다. Figure 10의 결과는 충격 시험 이후의 파단면 관찰에서 충격에 의해 발생한 미세한 선들의 분포가 경화제 함량이 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있다.

조성물의 저장안정성을 관찰하기 위해 가장 경화제 함량이 높은 1.3 당량 조성물 (5)의 점도를 100 일간 측정된 결과 17,000~20,000 cps를 유지하며 안정함을 알 수 있다(Figure 11). 이를 통해 DICY가 상온에서 에폭시 수지에 녹지 않고 분산되어 있는 경화제로서 가사시간이 길고 운반과 사용이 간편하다는 이점이 있으며 일액형 접착제의 경화제로 적합함을 확인하였다.

접착 강도 측정의 한 척도로서 수행되는 중첩 전단 시험법은 중첩되어 있는 시험편의 접합부에 가해지는 전단 응력으로부터 시험편과 접착제 사이에서 발생하는 중첩 전단 강도의 측정이 가능하다. 본 실험에서는 에폭시 수지와 경화제의 배합비에 따른 중첩 전단 강도의 변화를 측정하여 Figure 12에 나타내었다.

중첩 전단 강도는 0.7 당량비에서 20 MPa로 가장 높은 수치를 보여주고 있다. 또한 전체적인 결과에서는 0.7 당량비에서 변곡점이 나타난 후 점차 감소하는 경향이 나타났다. 중첩 전

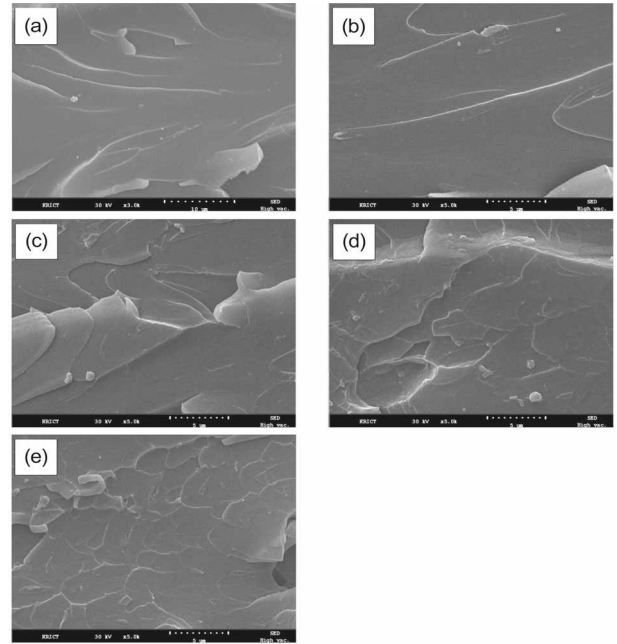


Figure 10. SEM images taken at  $\times 5,000$  magnification from the fracture surfaces of the cured epoxy system for samples (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5.

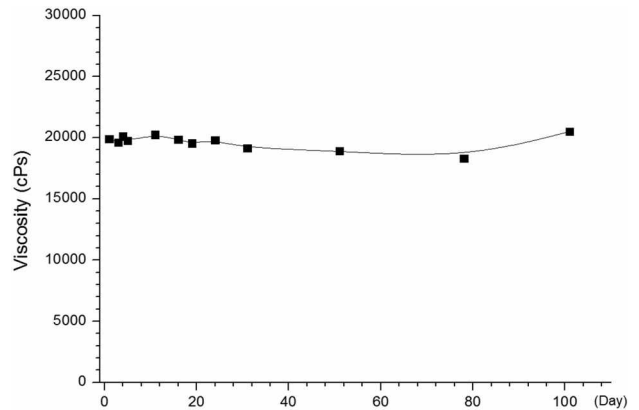


Figure 11. Variation of the viscosity of the composition with time at room temperature.

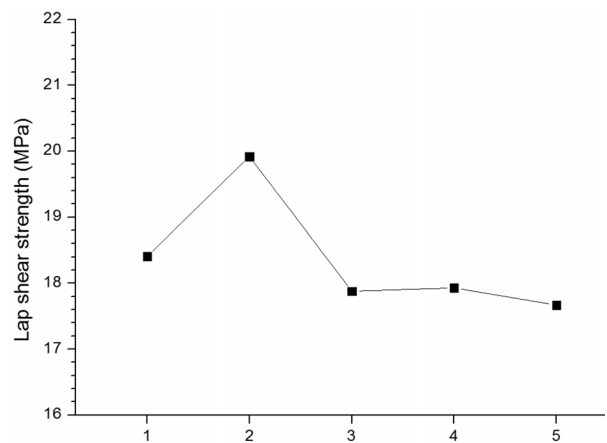


Figure 12. Lap shear strength from cured epoxy specimens.

단 시험 결과에서도 볼 수 있듯이 배합비에서 경화제의 함량이 화학양론비보다 낮게 적용될 때 최적의 성능을 보여주었으며, 다른 결과에서와 마찬가지로 과량의 경화제는 오히려 접착 성능 저하를 일으키는 요인으로 작용됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

에폭시 수지와 경화제의 최적 배합 조건은 고성능 접착제의 접착 강도 및 기계적 강도 향상에 있어서 가장 기본적인 성능을 결정한다. 일반적으로 에폭시 수지는 경화제와 1:1의 화학양론비 반응을 통해서 가장 우수한 물성을 가진다. 그러나 본 연구에서는 만능시험기 및 충격 시험을 통한 기계적 강도 조사로부터 화학양론비에 조금 미치지 못하는 0.9 당량의 경화제 함량에서 가장 높은 인장 강도 및 충격강도 값을 얻었다. 또한 동역학분석기를 통한 열분석에서는 0.9 당량의 경화제 함량 경화물보다 더 낮은 0.7 당량의 경화물에서 더 높은 유리전이온도( $T_g$ )를 가지는 조성물을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 경화제 함량이 높은 샘플의 인장강도, 충격강도, 열안정성이 낮은 결과는 경화물 내에 존재하는 미반응된 경화제가 원인으로 여겨지며, 그 증거는 만능시험기와 동역학분석기의 탄성률 결과로부터 설명이 가능하다. 결론적으로 실험 결과 측면에서 화학양론비에 가장 근접하지만 경화제 함량이 다소 부족한 0.9 당량의 경화제를 포함하는 샘플이 우수한 기계적 강도를 보여주었고, 열적 특성 측면에서 가장 높은  $\tan\delta$ 는 0.7 당량 경화물에서 관찰되었다. 잠재성 경화제를 사용한 접착 조성물의 저장 안정성은 점도 변화관찰을 통해 확인하였다. 전단강도 실험에서는 0.7 당량의 경화물에서 가장 높은 값이 나타났다. 본 실험에서의 결과를 토대로 에폭시 수지와 DICY 경화제의 배합에 따른 최적 성능은 경화제가 화학양론비보다 적은 양으로 도입되었을 때 나타나는 것으로 판단할 수 있었다.

#### Acknowledgement

본 연구는 산업통상자원부의 주력산업 융합형 그린정밀화학소재 개발사업(SI1510)과 울산광역시-한국화학연구원 기술협력사업(IP-1417)으로 수행된 연구결과이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

#### References

1. Lim, H. J., and Chung, K. H., "Study on the Compositional Construction of Epoxy Based Powder Paint," *Clean Technol.*, **12**(1), 27-35 (2006).
2. Cho, W. S., Lee, E. Y., Kang, S. W., Lee, J. S., and Jin, S. I., "A Study on The Optimization of Pre-treatment for the Brine

- Wastewater from the Epoxy-resin Process by the Coagulation and Sedimentation Reactions," *Clean Technol.*, **11**(2), 57-67 (2005).
3. Zhang, B. L., Tang, G. L., Shi, K. Y., You, Y. C., Du, Z. J., Yang, J. F., and Huang, J., "A Study on Properties of Epoxy Resin Toughened by Functionalized Polymer Containing Rigid, Rod-like Moiety," *European Polym. J.*, **36**, 205-213 (2000).
4. Thomas, R., Durix, S., Sinturel, C., Omonov, T., Goossens, S., Groeninckx, G., Moldenaers, P., and Thomas, S., "Cure Kinetics, Morphology and Miscibility of Modified DGEBA-based Epoxy Resin-Effects of a Liquid Rubber Inclusion," *Polym.*, **48**, 1695-1710 (2007).
5. Zhang, B. L., Zhang, H. Q., You, Y. C., Du, Z. J., Ding, P. Y., Wang, T., and Huang, J. F., "Application of a Series of Novel Chain-extended Ureas as Latent-curing Agents and Toughening Modifiers for Epoxy Resin," *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 339-347 (1998).
6. Liu, X. D., Kimura, M., Sudo, A., and Endo, T., "Accelerating effects of N-aryl-N',N'-dialkyl Ureas on Epoxy-dicyandiamide Curing System," *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **48**, 5298-5305 (2010).
7. Yamada, T., Okumoto, T., Ohtani, H., and Tsuge, S., "Characterization of Epoxy Resins Cured with Dicyandiamide in the Presence of Imidazole Catalysts by High-resolution Pyrolysis-gas Chromatography," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **33**, 157-166 (1995).
8. Poisson, N., Maazouz, A., Sautereau, H., Taha, M., and Gambert, X., "Curing of Dicyandiamide Epoxy Resins Accelerated with Substituted Ureas," *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2487-2497 (1998).
9. ReAgner, N., Fayos, M., Moreau, P., Lafontaine, E., and Mortaigne, B., "Cure Behavior and Thermal Degradation Mechanisms of Epoxy and Epoxy-cyanate Resins," *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 637-646 (1999).
10. Turi, E. A., "Thermal Characterization of Polymeric Materials," Academic Press, New York(1981).
11. Gonis, J., Simon, G. P., and Cook, W. D., "Cure Properties of Epoxies with Varying Chain Length as Studied by DSC," *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1479-1488 (1999).
12. Rosu, D., Cascaval, C. N., Mustata, F., and Ciobanu, C., "Cure Kinetics of Epoxy Resins Studied by Non-isothermal DSC Data," *Thermochim Acta*, **383**, 119-127 (2002).
13. Sbirrazzuoli, N., and Vyazovkin, S., "Learning about Epoxy Cure Mechanisms from Isoconversional Analysis of DSC Data," *Thermochim Acta*, **388**, 289-298 (2002).
14. Jeung, E. T., Lee, H. R., Lee, S. J., Lim, C. Y., Seo, J. D., Kim, M. S., and Kim, J. K., "The Effect of Zirconate Addition on the Joint Properties of Epoxy Adhesive for Car Body Assembly," *J. Weld. Join.*, **31**(5), 71-76 (2013).