

3-(3,4-dichloro phenyl)-1,1-dimethylurea의 Epoxy/Dicyandiamide계의 경화에 미치는 영향

김 형 순 · 김 완 영* · 김 영 자**

서남대학교 화학공학과, *전북대학교 공업화학과, **화학교육과
(1996년 6월 14일 접수, 1996년 7월 26일 채택)

The Effects of 3-(3,4-dichloro phenyl)-1,1-dimethylurea on the Cure of Epoxy/Dicyandiamide System

Hyung-Soon Kim, Wan-Young Kim*, and Young-Ja Kim**

Dept. of Chem. Eng., Seonam University, Namwon 590-170, Korea

*Dept. of Chem. Tech., Cheonbuk Nat'l Univ., Cheonju 560-756, Korea

**Dept. of Chem. Edu., Cheonbuk Nat'l Univ., Cheonju 560-756, Korea

(Received June 14, 1996, Accepted July 26, 1996)

요 약 : 에폭시 수지를 접착제의 base resin으로 이용하기 위해 DGEBA/dicy계의 경화특성을 조사하였다. dicy는 상온에서 저장안정성이 우수하여 일액형 접착제의 경화제로서 유용하다. 그러나 고온에서 경화시 열분해될 우려가 있으므로 경화온도를 낮추기 위해 diuron을 경화촉진제로 사용하였다. Epoxy/dicy계에서 dicy의 사용량이 증가함에 따라 경화반응열이 증가하였으며, 경화 후 수지의 유리전이온도(T_g)도 증가하는 것으로 관찰되었다. Diuron을 경화촉진제로 사용함으로써 약 40℃ 정도 낮은 온도에서 경화반응이 진행되었으며, 수지의 유리전이온도는 감소되었다. 경화반응의 속도론적 고찰은 Kamal이 제안한 자촉매반응의 모델식으로 해석하였으며, diuron의 경화촉진 효과를 확인할 수 있었다.

Abstract: Cure characteristics of DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A)/ dicy(dicyandiamide) system containing diuron(3-(3,4-dichloro phenyl) -1,1-dimethylurea) as an accelerator was investigated. The system has shelf life of six months because dicy is insoluble in liquid/solid resins at room temperature. It is generally known that dicy is an adequate curing agent for one component adhesive due to its highly latent property. With increasing the amount of added dicy, reaction heat of DGEBA/dicy system increased and degree of conversion was not varied. For DGEBA/dicy/diuron system, cure temperature decreased about 40℃ and cure reaction became fast by the addition of diuron which activates dicy. T_g of the mixed resin decreased with the amount of accelerator, which was interpreted with molecular structure forming loose chain. Cure kinetics of DGEBA/dicy and DGEBA/dicy/diuron system were explained using Kamal's autocatalytic reaction model. The effect of acceleration was confirmed with that reaction model.

1. 서 론

에폭시 수지는 대표적인 열경화성 수지로서 치수 안정성, 접착성, 경화후의 열적, 기계적, 화학적 성질이

우수한 대표적인 열경화성 수지로서 표면코팅, 인쇄 회로기판, 접착제, 전기공업재료, 적층품, 도료, 접착제 등의 다양한 분야에 걸쳐 널리 사용되고 있다[1]. 에폭시 수지는 prepolymer상태로는 공업적 이용가

치가 적으며, 분자 구조내에 화학적인 단위로서 가지는 에폭시기가 경화제로부터 제공되는 활성수소에 의해 개환되어 3차원의 가교구조를 갖는 열경화성 물질로 전환되어 이용되고 있다[2]. 즉 화학적으로 안정한 2차원의 선상 고분자가 경화반응을 통해 3차원의 망상구조를 형성하게 된다. 이때 사용하는 경화제는 에폭시와 반응하기 쉬운 화합물로서 최종경화물의 사용목적, 경화제의 사용 가능시간 등을 고려하여 가장 효율이 좋은 것을 선택하여야 한다. 사용되는 경화제의 종류로는 아민류와 산무수물, 변성아민, 합성수지 초기 촉합물, 금속킬레이트 화합물 등이 있으며, 일반적으로 아민류의 경화제가 많이 이용되고 있다.

그러나 아민류 경화제들은 보통 고온에서 경화반응을 진행시키야 하는 어려움이 있으며 경화반응이 종결되기 전에 경화물의 열분해반응이 진행될 우려가 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 일환으로서 경화제의 활성을 촉진시킬 있는 3차 아민이나 urea계 촉매가 경화촉진제로 사용된다. 에폭시 수지를 포함하는 열경화성 고분자는 반응 자체의 복잡성 때문에 수지의 적절한 응용을 위해서는 경화에 따른 수지의 물리적, 화학적, 열적 성질을 이해하는 것이 중요하며, 이에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다[3-8]. 열경화성 수지의 경화과정에 대한 연구는 chromatography나 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), differential thermal analysis(DTA) 등 여러 가지 분석 방법을 이용할 수 있으나 시료의 경화과정중 발생하는 열적 변화를 관찰하는 열분석 방법이 주로 이용되고 있다.

본 연구는 에폭시 수지를 일액형 접착제의 base resin으로 사용하기 위하여 상온에서 저장 안정성이 우수한 dicyandiamide(dicy)를 경화제로 선택하고, 경화제의 함량 변화에 따른 열적 특성의 변화를 조사하였다. 또한 dicy의 높은 경화온도를 보완하기 위하여 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea(diuron)를 첨가할 때의 열적 특성 변화에 대해 고찰하였다. 또한 각 첨가제의 혼합에 따른 경화반응의 변화를 반응 속도론적으로 고찰하여 경화물의 최적물성 및 경화조건 개선 가능성에 대해 연구하였다.

2. 실험

Base resin으로 사용한 에폭시 수지는 비스페놀 A

Table 1. Recipe for Test Samples

DGEBA	DICY (phr)	Tween 80(phr)	DGEBA	DICY (phr)	Tween 80(phr)	DIURON (phr)
100	6	1	100	11.24	1	2.248
"	8	"	"	"	"	4.469
"	10	"	"	"	"	6.744
"	11.24	"	"	"	"	8.992
"	12	"	"	"	"	11.24

형(diglycidyl ether of bisphenol A)으로서 에폭시당량이 187인 국도화학의 YD-128을 사용했으며, 경화제는 junsei사의 dicyandiamide(dicy)를 사용했다. 경화온도를 낮추기 위하여 경화촉진제로 동경화성의 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl urea(diuron)를 사용하였다. 또한 경화제의 분산을 좋게 하기 위하여 계면활성제로 Tween 80(polyoxyethylene sorbitan monooleate; 昭和化學)을 사용하였다.

경화제로 사용한 dicy의 첨가량은 아민 당량과 에폭시 수지의 당량으로부터 계산된 equivalent weight를 중심으로 변량하여 에폭시 수지와 혼합하였다. 이 결과를 기초로 하여 에폭시 수지에 대한 경화제의 양을 고정시키고, 반응온도를 낮추기 위해 경화촉진제로 diuron을 변화시킨 시편을 제조하였다. 실험에 사용된 시편의 조성을 Table 1에 나타내었다.

또한 수지 혼합물의 경화반응을 조사하기 위해 주사시차열량계(DSC : DuPont DSC 910 with TA 2000)를 이용하였다. DSC pan에 5~10mg의 시료를 정확히 평량한 후 각 시료를 먼저 상온에서 350℃까지 10℃/min의 속도로 승온 측정하여 최고 발열온도를 중심으로 등온경화온도를 선정하였다. 선정된 온도에서 각 시료를 30분간 등온 경화시켜 시간에 따른 경화곡선을 얻었으며, 다시 상온에서 350℃까지 10℃/min의 속도로 승온하여 후경화에 따른 잔여 경화열과 유리전이온도를 측정하였다. 두 곡선으로부터 얻은 값을 Kamal이 제시한 자촉매 반응의 속도론 모델에 따라 해석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DGEBA/DICY계의 특성

에폭시 수지와 dicy의 경화반응은 매우 복잡하여 그 mechanism에 대한 설명도 다양하다. 그러나 대략적인 과정은 dicy에 의한 에폭시기의 공격반응이 먼

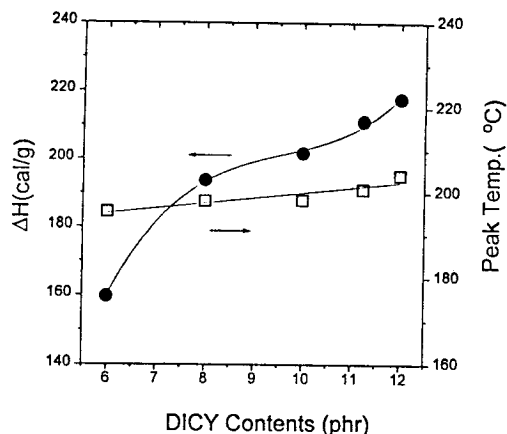


Fig. 1 Heat generated in DSC and peak temperature of epoxy resin with different DICY contents.

저 진행되어 N-alkyl cyanoguanidine이 형성되며, 그 후 hydroxyl hydrogen과 dicy의 nitrile 삼중결합의 반응을 통해 imino ether를 형성하고 결국 guanyl urea로 바뀌는 과정을 거치는 것으로 설명되고 있다. 반응의 초기 단계에서는 사슬의 연쇄성장이 진행되나 곧 측쇄성장으로 발전하여 분자량이 급격히 증가한 그물망 구조의 거대분자로 전환된다.

Fig. 1에는 에폭시 수지에 경화제로 첨가한 dicy의 함량을 6~12phr로 달리한 시편을 10°C/min의 속도로 승온 경화시켰을 때 보이는 경화반응열과 peak temperature를 나타내었다. dicy의 함량에 관계없이 약 200°C에서 경화반응이 진행되었으며 dicy첨가량이 증가함에 따라 최고 발열온도와 경화반응열은 증가하는 것으로 관찰되었다. 에폭시의 경화반응에서 발열량은 아민기에 의한 에폭시 기의 개환 반응에 의한 것이므로 아민기의 양이 양론비에 도달할 때까지 발열량은 증가할 것으로 예측되었다. 그러나 실험 결과 양론비 이상인 12phr에서도 발열량이 증가하는 것으로 관찰되었다. 이는 사용된 dicy가 에폭시 수지에 녹지 않고 콜로이드 상태로 분산되어 있기 때문에 에폭시기의 개환반응에 참여할 확률이 적기 때문인 것으로 판단되며 이러한 점은 dicy의 입자크기 조절이나 균일한 혼합에 의해 해결될 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 2에는 dicy의 양에 따른 경화후 유리전이온도를 나타내었다. dicy의 양이 증가함에 관계없이 비슷한 온도를 보였고 경화온도가 증가함에 따라 유리전

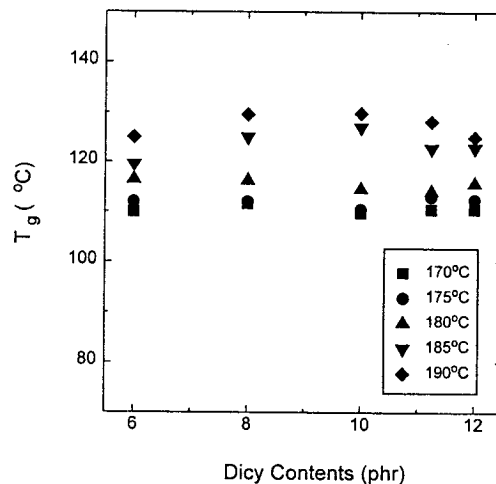


Fig. 2. Glass transition temperature vs. DICY contents of the epoxy resin.

이온도는 증가하는 것으로 나타났다. 경화물의 경우 경화온도와 수지의 유리전이온도가 동일하게 되면 소위 유리화로 인하여 경화의 진행이 어렵게 되기 때문에 경화온도가 높을수록 수지의 유리전이온도가 증가하는 것으로 판단된다.

수지혼합물의 발열량, 유리전이온도등의 열적 특성은 dicy의 함량 증가에 따라 향상되는 것으로 나타났다. 그러나 에폭시 수지의 경화반응은 자촉매 반응으로 알려져 있으며 1차 아민과 epoxide ring의 반응, 2차 아민과 epoxide ring의 반응, 그리고 위의 두 경우에서 발생하는 hydroxyl group과 에폭시 ring의 반응이 진행되며, 경화제의 함량 증가시 수지 혼합물의 점성이 증가하여 접착제로서 응용하는데 제한을 받게 되므로 경화제의 사용량을 에폭시 기에 대한 양론비로 하는 것이 타당하다고 생각된다.

Fig. 3, 4에는 dicy의 함량을 equivalent weight로 혼합한 시편을 170~190°C까지 5°C간격으로 등온 경화시켰을 때 보이는 시간에 따른 경화속도와 전환율을 나타낸 것이다. 경화온도 증가에 따라 최대 경화속도는 증가하고 경화시간이 더 짧아졌다. 등온 경화반응을 통해 약 80~90%의 전환율을 보였으며 경화온도가 높을수록 더 높은 전환율을 나타내었다. 또한 전환율 70%부근에서 시간에 따른 전환율은 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 경화반응이 진행함에 따라 수지혼합물의 vitrification으로 인하여 반응초기의 화학적 지배 반응보다는 확산 지배 반응이 지배적

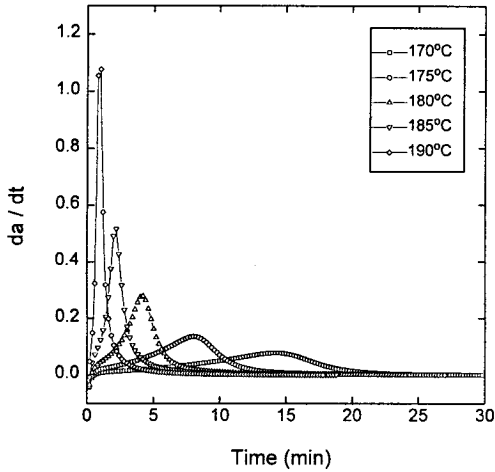


Fig. 3. DSC exotherm curves of several isothermal cure temperatures for epoxy resin containing equivalent weight DICY.

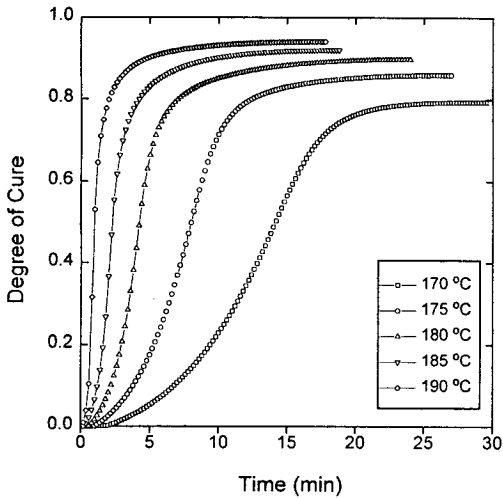


Fig. 4. Degree of cure vs. cure time for epoxy resin containing equivalent weight DICY.

으로 진행되기 때문인 것으로 판단된다.

에폭시 수지의 경화반응은 자촉매 거동[9-13]을 보이는 것으로 알려져 있다. Kamal[4]은 온도와 시간에 따른 반응속도를 다음과 같은 식으로 표현했다.

$$\dot{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (1)$$

여기서, $\dot{\alpha}$ 는 반응속도, α 는 전화율, k_1 과 k_2 는 반응속도 상수를 나타내며, 지수 m 과 n 은 반응차수로서

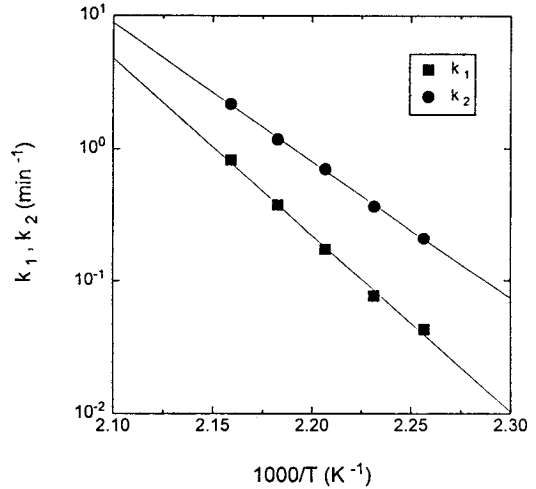


Fig. 5. Arrhenius plot for epoxy resin containing equivalent weight DICY.

에폭시 수지-아민계의 경우 전반응 차수($m+n$)는 2차로 알려져 있다. 속도상수 k_1 과 α , $\dot{\alpha}$ 는 등은 경화반응의 결과로부터 얻을 수 있으며, Newton-Raphson method를 이용하여 m 과 k_2 를 결정할 수 있다. 결정된 속도상수 k_1 , k_2 로부터 Arrhenius equation을 이용하여 k_1 , k_2 의 온도의존성과 활성화 에너지를 구할 수 있었다. Fig. 5는 각 경화온도에서 얻은 반응속도상수 k_1 , k_2 의 Arrhenius plot으로 경화온도에 따른 속도상수는 직선관계를 갖는 것으로 나타났다. 반응속도상수 k_1 , k_2 에 의한 활성화 에너지는 각각 255.69kJ/mol , 199.15 kJ/mol 이었고, 각각의 온도의존성은 $5.326 \times 10^{28} \exp(-1.11 \times 10^5/RT)$, $6.14 \times 10^{22} \exp(-8.6 \times 10^4/RT)$ 로 나타낼 수 있었다.

3. 2. DGEBA/DICY/DIURON계의 특성

에폭시 수지의 경화제로 사용되는 dicy는 상온에서 에폭시 수지에 녹지 않고 분산되어 있는 경화제로서 가사시간이 길고 운반과 사용이 간편하다는 잇점이 있기 때문에 일액형 접착제의 경화제로 적합하다. 그러나 dicy는 반응초기에 최소한 150°C 이상에서 경화가 진행되며, 물성이 우수한 경화물을 얻기 위해서는 175°C 이상의 경화온도가 요구되기 때문에 경화반응이 종료되기 전부터 열분해 반응이 진행될 우려가 있으므로 가능한 낮은 온도에서 경화반응을 진행시켜야 한다.

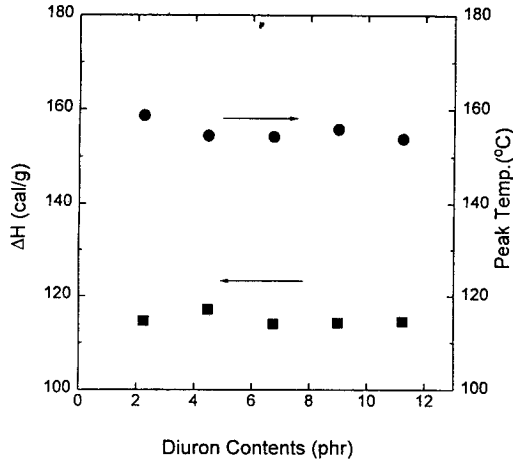


Fig. 6. Heat generated in DSC and peak temperature of epoxy resin with different DIURON contents.

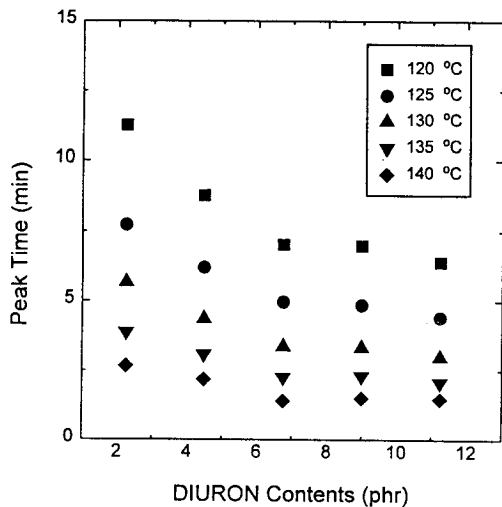


Fig. 7. Peak time of epoxy resin with different DIURON contents.

Fig. 6에는 diuron을 경화촉진제로 사용하여 10°C/min의 속도로 상온에서부터 350°C까지 승온 경화시킬 때 관찰되는 발열량과 최대발열온도를 나타내었다. 전체적으로 150~160°C에서 경화가 진행되어 경화촉진제를 사용하지 않았을 때보다 약 40°C정도 낮은 온도에서 경화반응이 진행되었다. 그러나 발열량은 경화촉진제의 함량에 관계없이 비슷한 경향을 보였다. 경화촉진제는 용점이 약 202°C인 경화제의 활성을 촉진시키는 반응개시제 역할을 하며, 에폭시 수

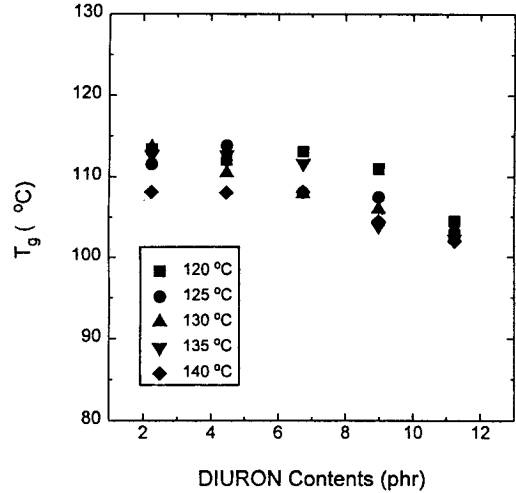


Fig. 8. Glass transition temperature vs. DIURON contents of the epoxy resin.

지와의 반응은 활성을 띤 경화제가 우선하므로 경화촉진제의 사용량이 증가해도 전체 반응에는 큰 차이가 없는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 경화촉진제의 함량을 달리한 시편을 120~140°C의 경화온도에서 등온 경화시켰을 때 반응속도가 최대점에 도달하는 시간을 나타낸 것이다. 경화촉진제의 함량이 증가할수록 peak time은 감소를 보였으며 경화온도가 증가할수록 peak time은 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 경화촉진제의 양이 6.74 phr 이상에서는 완만한 감소를 보였다. 따라서 경화촉진제의 경화제 활성 효과는 6.74phr 일 때 가장 효율적일 것으로 판단된다.

Fig. 8에는 경화촉진제의 함량에 따른 경화후 유리전이온도를 나타냈다. 경화촉진제의 양이 증가함에 따라 유리전이온도는 감소하는 경향을 보였는데 이는 경화촉진제로 사용된 diuron의 구조에 기인하는 것으로 생각된다. dicy는 에폭시 수지에 4개의 활성수소를 제공하므로 경화제를 중심으로 4방향에 에폭시 수지가 결합된 구조를 형성할 수 있고, 에폭시 수지는 2관능성이므로 연속적인 결합을 제공할 수 있다. 그러나 diuron에 의한 에폭시 수지의 경화는 한개의 활성 수소에 의해 이루어지므로 여러방향으로 발달하는 그물구조를 종결시키는 결과를 초래하게 된다. 따라서 diuron이 dicy의 활성을 증가시켜 경화온도를 낮추는 효과는 현저하지만 diuron의 함량 증가에 따라 에폭시 수지와 반응하는 분자가 증가되고 전체적

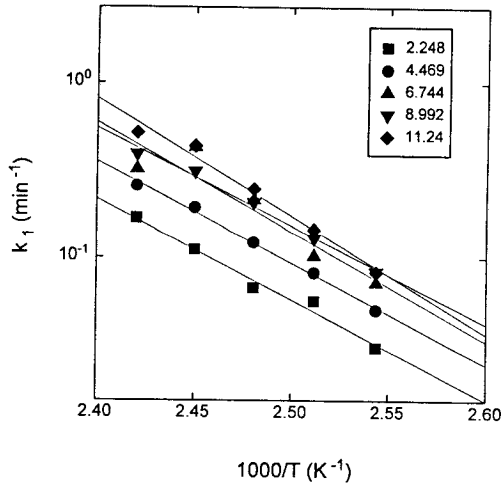


Fig. 9. Arrhenius plot for k_1 of epoxy resin containing different amount of DIURON.

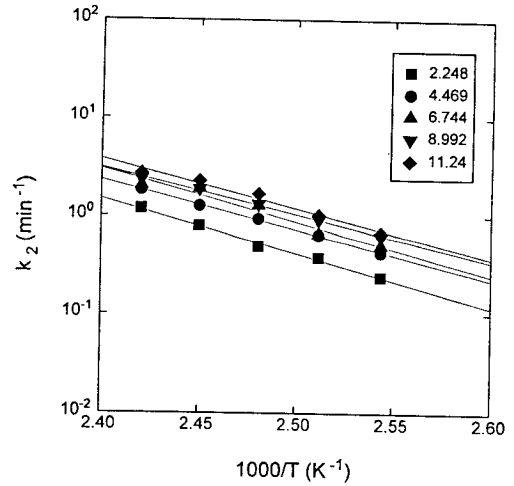


Fig. 10. Arrhenius plot for k_2 of epoxy resin containing different amount of DIURON.

으로 망상구조를 느슨하게 형성하여 경화물의 유리전이온도를 감소시키는 효과가 있는 것으로 판단된다.

Fig. 9, 10에는 경화촉진제의 양을 변화시키며 제조한 시편을 120, 125, 130, 135, 140°C에서 30분간 등은 경화시켰을 때의 경화반응 속도상수 k_1 , k_2 를 나타낸 것이다. 경화온도가 증가함에 따라 반응 속도상수 k_1 , k_2 모두 선형적으로 증가했으며, diuron의 양이 증가함에 따라 k_1 , k_2 는 증가하는 것으로 나타났다. dicy만을 첨가하였을 때와 마찬가지로 온도에 따른 직선관계를 보이고 있어 Kamal의 자촉매 반응

모델식의 적용이 적합함을 알 수 있었다. Arrhenius plot으로부터 얻어진 반응속도상수 k_1 , k_2 에 의한 활성화 에너지와 온도의존성을 Table 2에 나타내었다. 반응속도상수 k_1 에 의한 활성화 에너지는 diuron의 양이 증가함에 따라 증가하였고, k_2 에 의한 활성화 에너지는 일정한 경향을 보였다. k_1 , k_2 에 의한 활성화 에너지는 모두 dicy만을 첨가한 수지의 활성화 에너지보다 낮게 나타나서 diuron에 의해 경화반응 온도가 낮아진 결과와 잘 일치하였다.

Table 2. Temperature Dependence of Kinetic Rate Constants and Activation Energy of DGEBA/DICY/DIURON Systems

(unit : Kcal/mol)

DICY:cat.	Kinetic rate constant	Activation energy	Temperature dependence	Correlation coefficient
1:0.2	k_1	110.358	$1.567 \times 10^{13} \exp(-4.802 \times 10^4/RT)$	0.9814
	k_2	105.785	$3.324 \times 10^{13} \exp(-4.624 \times 10^4/RT)$	0.9935
1:0.4	k_1	110.998	$3.585 \times 10^{13} \exp(-4.851 \times 10^4/RT)$	0.9952
	k_2	97.317	$3.943 \times 10^{13} \exp(-4.236 \times 10^4/RT)$	0.9984
1:0.6	k_1	120.612	$6.890 \times 10^{14} \exp(-5.219 \times 10^4/RT)$	0.8660
	k_2	104.486	$4.044 \times 10^{13} \exp(-4.545 \times 10^4/RT)$	0.9472
1:0.8	k_1	108.176	$1.720 \times 10^{13} \exp(-4.675 \times 10^4/RT)$	0.9898
	k_2	108.176	$9.577 \times 10^{11} \exp(-3.979 \times 10^4/RT)$	0.9952
1:1	k_1	130.315	$1.308 \times 10^{16} \exp(-5.614 \times 10^4/RT)$	0.9795
	k_2	97.565	$5.452 \times 10^{12} \exp(-4.211 \times 10^4/RT)$	0.9751

4. 결 론

에폭시 수지를 일액형 접착제의 base resin으로 이용하기 위해 상온에서 장시간 사용할 수 있는 epoxy/dicy system과 경화제의 활성을 증가시킬 수 있는 epoxy/dicy/diuron system의 경화 거동을 조사하였다.

경화제로 사용한 dicy의 함량이 증가할수록 경화반응열과 수지의 유리전이온도는 증가하는 것으로 관찰되었다. 그러나 에폭시 수지의 경화반응은 자촉매 반응으로서 에폭시 기끼리의 경화가 진행될 수 있고, 경화제의 함량 증가에 따라 혼합물의 점도를 증가시켜 작업성이 저하될 우려가 있으므로 에폭시 기에 대한 양론비로 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단되었다. 경화제를 화학양론비로 사용하였을 때 경화속도는 경화온도에 따라 증가를 보였으며, 반응속도상수 k_1 , k_2 에 의한 활성화 에너지는 각각 255.69kJ/mol, 199.15kJ/mol이었고, 온도의존성은 $5.326 \times 10^{22} \exp(-1.11 \times 10^5/RT)$, $6.14 \times 10^{22} \exp(-8.6 \times 10^4/RT)$ 로 나타낼 수 있었다.

에폭시 수지의 경화반응을 촉진시키기 위해 urea계 경화촉진제를 사용했을 때 경화온도는 약 40°C 정도 낮아졌으며 경화시간도 빨라졌다. 그러나 경화물의 유리전이온도는 감소하였는데 이는 경화촉진제의 양이 증가할수록 경화제의 활성 증가분 외에 에폭시 기와 반응하는 분자수가 많아지게 되어 경화물의 가교구조를 절단시키는 효과가 있기 때문으로 해석하였다. Kamal의 자촉매 반응 모델식으로부터 경화촉진제의 효과를 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 전북대학교 공업기술연구소 지원에 의해

이루어졌습니다.

참고 문헌

1. R. G. Schmidt and J. P. Bell, *Advanced in Polymer Science*, **75**, 33, Springer-Verlag, Berlin (1986).
2. C. A. May, ed, "Epoxy Resins-Chemistry and Technology", 2nd ed., Chap. 2, Marcel Dekker Inc., New York (1988).
3. T. Ozawa, *J. Thermal Anal.*, **2**, 301(1970).
4. H. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bur. Stds.*, **57**, 217 (1956).
5. R. A. Fava, *Polymer*, **9**, 137(1968).
6. J. S. Shim, W. Lee, and J. Jang, *Polymer J.*, **23** (7), 911(1991).
7. V. M. Gonzalez-Romero and N. Casillas, 1119, ANTEC '87.
8. J. P. Elder, *J. Thermal Anal.*, **30**, 657(1985).
9. M. R. Kamal and S. Sourour, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59(1973).
10. J. Mijovic, J. Kim, and J. Slaby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1449(1984).
11. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kambe, *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 1357(1970).
12. M. E. Ryan and A. Dutta, *Polymer*, **20**, 203 (1979).
13. R. B. Prime, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 365(1973).