

## CTBN 변성 에폭시 수지분체 도료의 물성에 관한 연구

박재홍·신영조†

부산대학교 공과대학 고분자공학과

(1996년 8월 26일 접수)

### The Study on Properties of CTBN Modified Epoxy Resin

Jae-Hong Park and Young-Jo Shin†

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea

(Received August 26, 1996)

**요약:** DGEBA type 에폭시 수지는 화학적인 구조 특성으로 인하여 근본적으로 충격성, 신장성 등에 한계점이 있다. 이점을 보완하기 위해서 CTBN을 비롯하여 PTBN, ETBN, HTBN 등으로 변성시켜서 사용하는 경우가 있는데 본 연구에서는 toughening 효과가 가장 좋은 CTBN을 이용하여 에폭시 수지와 공중합시켰을 때의 변성된 에폭시 수지의 특성과 경화된 도막의 에폭시의 물성을 고찰하였다.

**ABSTRACT:** Unmodified DGEBA type epoxy resin has substantially limited mechanical properties such as impact strength and elongation due to rigid chemical structure. Reactive liquid rubber, CTBN is introduced in DGEBA epoxy resin to improve mechanical properties. Typical properties of CTBN modified epoxy resin and film properties of CTBN modified epoxy film were investigated.

**Keywords:** DGEBA, CTBN, toughening, property.

## 서 론

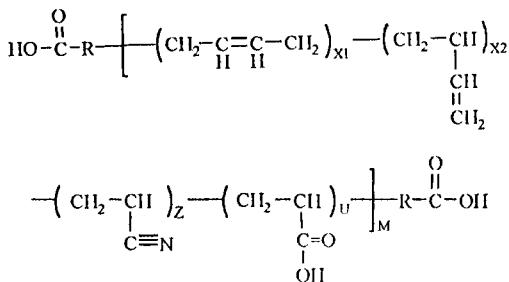
에폭시 수지는 도료분야, 복합재료, 전기, 전자 분야 등에 응용되고 있다. 도료분야 중에서도 최근에는 환경 규제에 따라 전착도료, 분체도료, 수용성 도료에 대한 응용이 활발하게 진행되고 있는 실정이다.<sup>1</sup> 에폭시 수지중에서 가장 많이 사용되고 있는 type은 bisphenol A (BPA)와 epichlorohydrine (ECH)의 축합 반응에 의해서 생성된 DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A) type이다.<sup>1,2</sup> 에폭시 수지는 경화제의 종류에 따라 경화된 에폭시 도막 물성에 큰 차이가 있다. 경화제로 산무수물 (anhydride)을 사용 했을 시에는 경화된 에폭시 수지는 신장률이 극히 낮으며 기계적 물성이 현저히 저하되나 지방족 아민 계를 사용하면은 가교점간의 분자쇄의 자유회전 운동이 향상되어 유연성을 크게 향상시킬 수 있다. 에폭시

수지가 근본적으로 분자 구조적 특성 때문에 충격성, 신장성 등에 한계점이 있어 carboxyl terminated butadiene acrylonitrile (CTBN), PTBN (phenol terminated butadiene acrylonitrile), ETBN (epoxy terminated butadiene acrylonitrile), HTBN (hydroxyl terminated butadiene acrylonitrile) 등으로 toughening시켜 유연성과 충격성을 향상시킨다. 본 연구는 수도관 및 철근용 분체도료에 사용할 수 있는 에폭시 수지 즉 철판소재와의 부착성을 증가시키기 위해서 저점도여야 하고 내충격성, 굴곡성, 내마모성 등의 기계적 물성을 만족하기 위해서는 큰 분자량을 가지는 에폭시가 요구되므로 일반 DGEBA 에폭시를 CTBN으로 prereact법에 의해서 첨가량별로 toughening시킨 뒤 toughening된 수지 자체의 물성과 이 에폭시 수지로 제조된 분체도료를 경화시켜서 경화된 에폭시 도막의 기계적 물성변화,

내약품성, 전기적 특성, 방청성 등의 변화를 관찰하여 최적의 물성을 가질 때의 CTBN 첨가량을 고찰하고자 한다.

### 이론적 배경

에폭시 수지를 고무로서 개질하는 것은 40년전, B. F. Goodrich사에 의해 처음으로 시도되었다.<sup>3</sup> 1960년대 중반, 이 회사의 접착제 개발팀의 Hexel, Narmco 그리고 Shell은 수지의 가공법과 수지를 toughening하는 법을 개발했다. 그들의 대부분의 연구는 알려지지 않고 일부분의 자료만이 특허에 나타나 있다.<sup>4</sup> 그 후, MIT의 McGary와<sup>5-8</sup> B. F. Goodrich사의<sup>9-13</sup> 연구가 꾸준히 계속되어 고무로 개질된 에폭시 수지에 대한 기술이 축적되기 시작하였다. 고무부분에서 가장 주목받고 있는 것은 carboxyl terminated butadiene acrylonitrile (CTBN) 액체 고분자이다. 이 고분자는 acrylonitrile의 함량이 0-26% 정도이고, 용해도 상수는 8.40-9.14 정도이다. 또한 이들의 수평균 분자량은 3400-4000 정도이다. 일반적으로 이 고분자는 고분자 사슬의 말단에 carboxyl기를 가지고 있으며 어떤 경우에는 사슬을 따라 고루 분포되어 있는 경우도 있다. 이들의 관능성도는 1.8-2.3 정도로 넓으며 구조식은 다음과 같다.



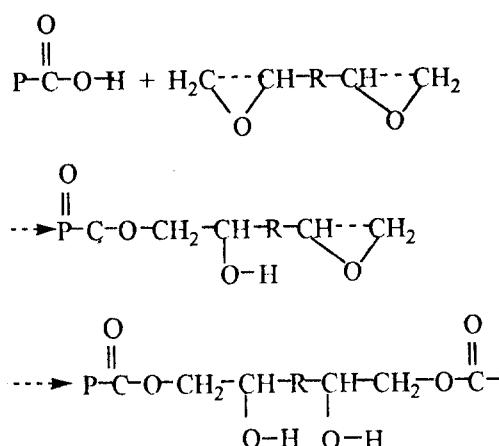
본 연구에서 사용한 carboxyl-terminated acrylonitrile butadiene copolymer (CTBN)는 B. F. Goodrich사 제품으로서 1300×8 grade를 사용하였으며 그 일반적인 물성은 Table 1과 같다.

CTBN 변성 에폭시 수지의 제조는 일반적으로 Fig. 1과 같은 반응기구로 일어나며 크게 나누어 cold blend법과 prereact법으로 나눌 수 있다. 먼저,

**Table 1. General Properties of CTBN Copolymer by B. F. Goodrich**

properties	CTBN (1300X8-002)	CTBN (1300X13-0013)
carboxyl acid #	28	32
molecular weight ( $M_n$ )	3550	3150
viscosity (mPa·S at 27 °C)	135000	500000
specific gravity (25° / 25 °C)	17.5	25.5
$T_g$ (°C)	-52	-39
sodium (ppm)	<20	100
U. V. absorption <sup>a</sup>	-	0.030

<sup>a</sup> 10 mm cell, 40/60-CTBN/xylene at 840 nm.



**Figure 1.** Schematic representation of epoxy resin-CTBN reaction mechanism.

cold blend법은 BPA형의 에폭시 수지와 CTBN 공중합체를 혼합조내의 온도를 60~70 °C로 유지하여 혼합한 후 총진제 및 안료 등의 첨가물을 넣는다. 이 방법은 내충격성 및 접착력이 변성하지 않는 에폭시에 비해 다소 증가하지만, 장시간 방치하면 충분리 현상이 발생하고 흐름성이 나빠지며 도막표면이 거칠어지게 되는 단점이 있다. Prereact법은 BPA형의 에폭시 수지와 CTBN 공중합체를 촉매의 존재 하에서 미리 반응시키는 것으로서 통상 반응온도에 따라 저온법과 고온법으로 나눈다. 저온법에서는 120~140 °C의 온도로 5~6시간 정도 반응시키며, 고온법에서는 160~180 °C의 온도로 2~4시간 정도 반응시킨다. 반응이 끝나면 에폭시 또는 용매로서 회석하

**Table 2. Typical Recipe of CTCN Modified DGEBA Epoxy Resin**

composition	parts for weight
DGEBA epoxy resin	100
CTBN liquid rubber	10
amine catalyst	5

는 과정을 거치고 충진을 행하게 된다.

전형적인 prereact법에서는 촉매와 함께 CTBN 1 당량 당 8~10당량의 에폭시를 사용하는데 Table 2에 일반적인 배합비를 나타내고 있다.

이러한 조건에서는 에폭시기와 연속적으로 빠르게 반응할 수 있는 아민 촉매와 carboxyl기가 반응하여 carboxylate염을 형성한다.<sup>14,15</sup> 이것이 에폭시기와 급격히 반응하여 epoxy-terminated rubber를 생성한다. 이렇게 반응된 생성물은 약 55%의 CTBN을 함유하며, 적절한 최종물성과 CTBN 함량을 얻기 위하여 동종 혹은 이종의 에폭시로써 회석하게 된다. 최종생성물의 형상과 물성은 에폭시 수지의 종류에 따라 매우 달라지게 된다. CTBN 고분자는 혼화성과 관능성도를 고려하여 선택하게 된다. 일반적으로 DGEBA type의 에폭시와 CTBN의 혼화성은 acrylonitrile의 함량이 증가할수록 증가한다. 최적의 toughening효과는 통상 acrylonitrile의 함량이 12%에서 18% 정도의 범위에서 나타나는 것으로 보고되고 있다.<sup>9</sup>

이 방법은 일반 물성 및 기계적 물성이 우수하고 장시간 방치해도 충분히 현상이 일어나지 않음은 물론 도막의 표면 특성도 상당히 양호하다. 본 연구에서는 prereact법에 의해 고무 변성 에폭시 수지를 제조하여 수지 자체의 물성과 경화된 도막의 물성을 관찰하였다.

## 실 험

시약. 에폭시 수지는 국도 화학 YD-214C grade를 사용하였으며 에폭시 당량 875-975 g/eq, 연화점 95~105 °C, 용융점도 4000~9000 cps (150 °C), 염소 함유량 최대 0.05 wt%의 특성을 가지고 있다. Carboxyl-terminated acrylonitrile butadiene liquid copolymer (CTBN)는 B. F. Goodrich Speciality Chemicals 사의 Hycar 13000×8 CTBN

grade를 사용하였으며 titanium dioxide ( $TiO_2$ )는 미국 DuPont사의 R-960 grade를 사용하였으며  $TiO_2$  함량이 89%, 비중 3.9, pH 7.5, 흡유량 18%인 물성을 가지고 있으며 백색안료로 사용되었다. Carbon black은 독일 Degussa의 furnace black인 printex G를 사용하였다. 충진제인 silica는 Sibelco (벨기에)사의 500 grade로서  $SiO_2$  함량이 99% 평균 입자크기가 일반적으로 5  $\mu m$ , 비중 2.65, mohs 경도 7, pH 7.5, 흡유량 23.5%인 물성을 가지고 있다. 황산바륨은  $BaSO_4$  함량이 99%, pH 9, 비중 4.4, 흡유량 13, 평균 입자 크기 3  $\mu m$ 인 백색 분말로서 독일 Sachtleben사의 Blanc fixe N grade를 사용하였다. 경화제와 촉진제는 스위스 CiBA-Geigy substituted dicyandiamide HT2844와 독일 BASF사의 2-methylimidazol을 사용하였다.

CTBN 변성 에폭시 수지를 이용한 분체도료의 제조. 에폭시 분체도료의 기본적인 배합은 Table 3과 같고 배합성분중의 에폭시 수지는 여러 가지 조성의 CTBN으로 개질된 에폭시 수지를 사용함으로서 분체도료의 물성의 변화를 조사하였다.

Table 3에서 나타난 배합비로 고속 혼합기에서 모든 원료를 한꺼번에 균일하게 혼합한 뒤 twin screw extruder에 일정하게 투입하면서 가공온도는 100~110 °C에서 용용 분산시킨다. Squeeze roller로 용용 물질을 판상으로 만들고 cooling belt 위에서 상온으로 굽냉시킨 뒤 chip 크기가 10 mm 이내 두께가 0.2 mm 이내로 조분쇄한다. 조분쇄된 chip을 미분쇄기에 넣어 미분쇄하면서 평균입자크기를 63~65  $\mu m$ 로 조정한 후 150  $\mu m$  sieve로 여과시켜서 최종 분체도료를 제조한다. 2 mm 두께의 압연 강판을 200 °C로 예열한 뒤 제조된 분체도료로써 정전 spray gun을 이용하여 도장하고 3분간 방치하여 경화시킨 후 물로 굽냉시켜서 얻어진 도막으로 경화된 도막 물성을 고찰하였다. 본 연구에서는 prereact법에 의해 CTBN을 공중합시킨 에폭시 수지의 당량의 변화, ICI cone & plate로 175 °C에서 점도의 변화, 산가의 변화, 독일 Byk사의 gradient oven으로 연화점의 변화를 조사하였고 CTBN 변성 에폭시 수지로 도료를 만들었을 때 DIN55990시험 방법에 따라 독일 Maag & Schenk사의 gel time 측정기로

**Table 3. The Formula of Rubber Toughened Epoxy Resin for Powder Coating**

ingredients	weight (g)
TiO <sub>2</sub>	187.5
carbon	1.0
SiO <sub>2</sub>	21.2
BaSO <sub>4</sub>	68.2
epoxy resin	1500
DICY	65
2-MIDZ	8
RESIFLOW	22

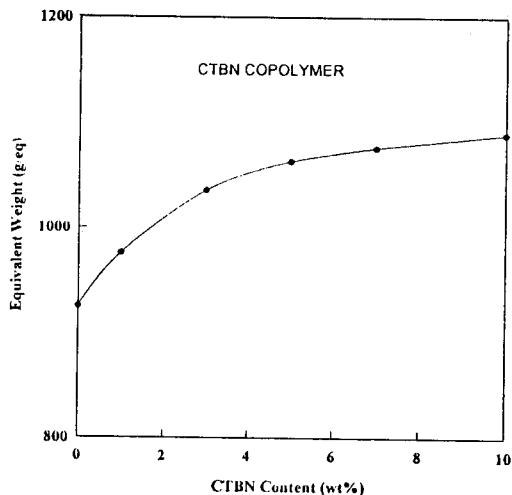
서 반응속도를 관찰하였으며 일본 Seiko DSC 220 °C로  $T_g$ 을 조사하였다. 또한 경화된 애폭시 분체도 막의  $T_g$ 의 측정, ASTM D1044시험방법에 따라 Taber abrasion 시험기로 내마모성 시험, ASTM D523에 따른 독일 Byk사의 Micro-Tri-gloss를 이용한 도막표면의 광택 측정, ASTM D638 시험방법에 따른 스위스 Tinius Oslen사의 UTM 1000을 이용한 인장강도의 측정 ASTM D256-84 시험방법에 따라 일본 Toyo사의 Izod 충격 시험기를 사용하여 충격시험, 일본 Adventest사의 저항 측정기를 사용하여 도막의 표면저항을 측정하였다.

### 결과 및 고찰

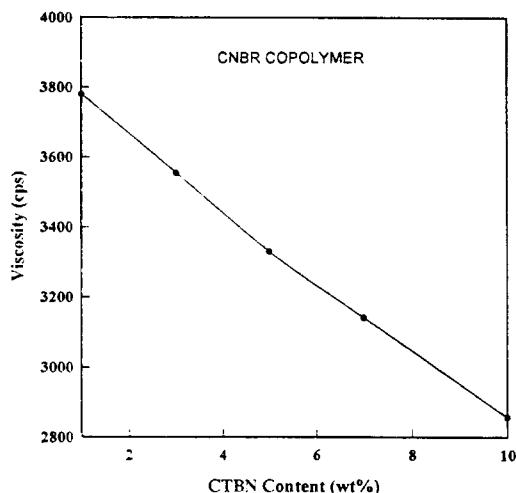
CTBN 변성에 따른 애폭시 수지의 물성변화. Prereact법에 의해 공중합된 애폭시 수지의 물성 변화를 고찰하였으며 국도화학의 애폭시 수지 YD214C (EEW; 875-975)에 CTBN 공중합체를 1%에서 10%까지 공중합했을 때의 애폭시 당량의 변화를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2의 그림과 같이 분자량이 YD214C보다 훨씬 큰, CTBN이 공중합될 때, 그 양의 증가에 따라서 CTBN 변성 애폭시의 분자량 및 당량이 증가하는 것을 나타내고 있다.

애폭시 수지의 점도의 변화를 ICI cone & plate 를 사용하여 175 °C에서 측정한 후 Fig. 3에 도시하였다. CTBN 공중합의 경우, CTBN 첨가량의 증가에 따라서 점도가 애폭시 단독수지의 경우보다 떨어지는 경향을 보이고 있다.

산가가 28.43인 CTBN을 첨가했을 때에 산가의 변화를 Fig. 4에 도시하였다. CTBN을 공중합한 경우 산가가 상승하는 경향을 보이고 있으나 CTBN을



**Figure 2.** Plot of the equivalent weight in different CTBN content for CTBN toughened epoxy resin.



**Figure 3.** Plot of the viscosity change in different CTBN content for CTBN toughened epoxy resin at 175 °C (viscosity of YD214 resin = 2775).

10% 첨가한 애폭시 수지의 경우에도 산가가 0.109에 불과하다. 이것은 CTBN의 carboxyl기가 epoxy 기에 의해 거의 반응이 되었다는 것을 잘 나타내고 있다.

Hot plate를 이용해서 CTBN의 첨가량에 대한 연화점의 변화를 확인하였는데 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 CTBN의 첨가량의

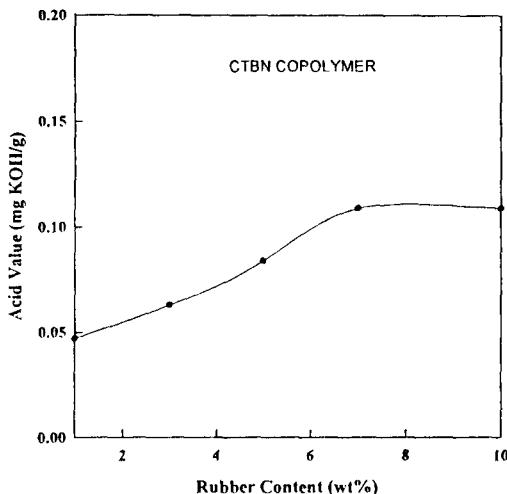


Figure 4. Plot of the acid value in different rubber content for CTBN toughened epoxy resin.

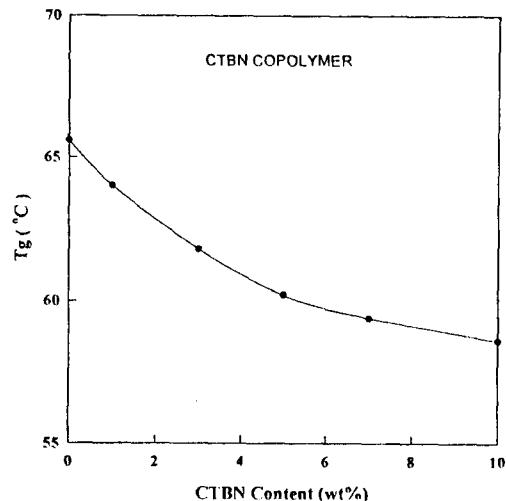


Figure 6. Plot of the glass transition temperature ( $T_g$ ) in variation of different CTBN content for toughened epoxy resin powder.

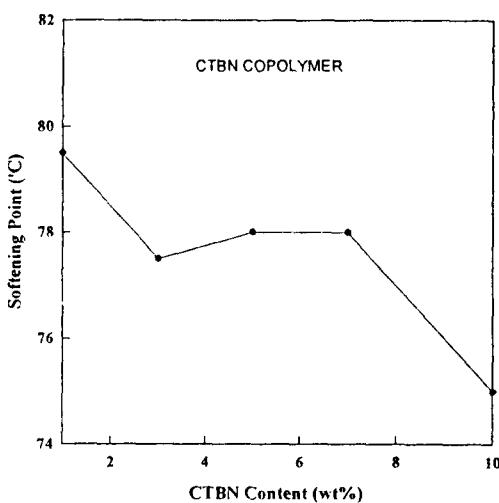


Figure 5. Plot of the softening point in different CTBN content for CTBN toughened epoxy resin.

증가에 따라서 CTBN 변성 애폭시 수지의 연화점이 낮아지는 것을 알 수가 있는데 이것은 CTBN의  $T_g$  가 -52 °C이기 때문으로 분석된다.

CTBN 변성에 따른 애폭시 분체도료의 물성변화. Seiko DSC 220을 이용하여 CTBN 첨가량에 따른  $T_g$ 를 고찰하였는데 Fig. 6에서 나타나듯이 CTBN의 첨가량이 증가할수록 제조된 분체도료의  $T_g$ 가 전체적으로 감소하는 것을 알 수 있으며 이것은 CTBN

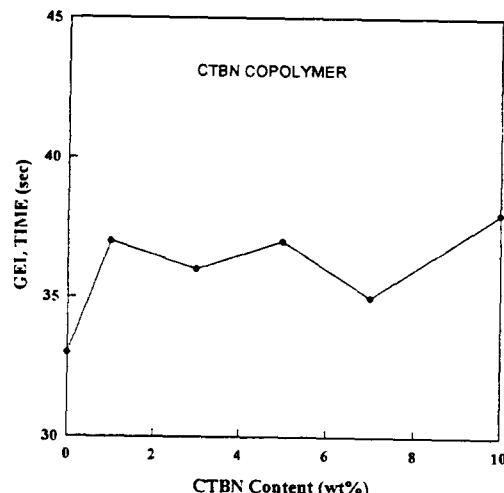


Figure 7. Plot of the gel time in variation of different CTBN content at 180 °C.

의  $T_g$ 에 의한 영향으로 판단된다. Fig. 7을 통해서 애폭시 분체도료의 gel time의 변화를 보면 CTBN의 첨가량에 따라서 gel time의 변화가 거의 없다는 것을 알 수가 있다. 이것은 CTBN에 의해 chain extention이 일어나서 toughening된 애폭시 수지의 분자량은 증가했지만 toughening되기 이전의 애폭시 수지와 동일하게 양 말단에 glycidyl기를 각 1개씩

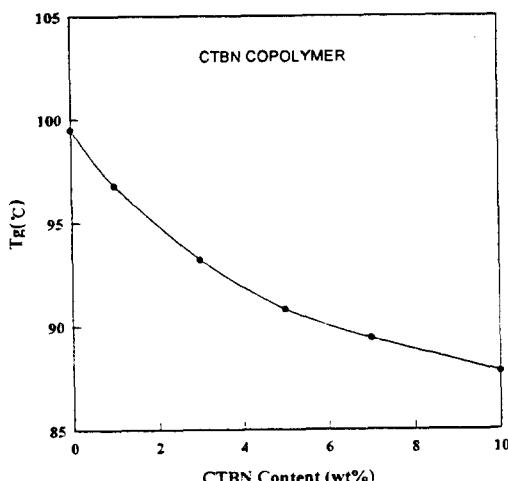


Figure 8. Plot of the glass transition temperature ( $T_g$ ) of cured powder in variation of different CTBN content.

가지고 있으며 또한 애폭시 수지에 secondary hydroxyl기 5개 (중합도  $n=5$ ) 이상을 가지고 있다. 뿐만 아니라 CTBN과 애폭시 수지와의 공중합시에 스테르 반응에 의해 생기는 secondary hydroxyl기에 의해 전체 관능성도는 증가하지만 경화제인 substituted dicyandiamide가 애폭시 수지의 glycidyl기와 증가된 hydroxyl기 사이에 경쟁반응을 일으켜서 전체반응속도는 거의 변화가 없는 것으로 여겨진다.

CTBN 변성 애폭시 분체도료의 경화된 도막의 물성의 변화. 애폭시 수지 분체도료의 경화온도에 따른 경화시간은 경화온도가 높아짐에 따라 경화시간이 단축된다. 본 연구에서 사용된 CTBN 변성 애폭시 수지 분체도료는 200 °C에서 3분간 경화시켜 생성된 도막의 물성을 조사하였다.

경화된 도막의  $T_g$ 를 측정함으로서 애폭시 수지와 경화제 사이의 가교밀도의 정도를 알 수가 있으므로 CTBN의 첨가량에 따라서 DSC를 이용하여 경화된 도막의  $T_g$ 는 애폭시 도막의 물리적·화학적 성질, 방식성 등에 크게 영향을 미치는 중요한 인자다. Fig. 8에 의하면 애폭시 단독의 경화도막의  $T_g$ 보다 CTBN 변성 애폭시 도막의  $T_g$ 가 CTBN의 첨가량에 따라서 낮아지는 것을 볼 수가 있다. 이 결과로 볼 때 신장률과 충격성의 증가가 예상되나 내열성, 인장강도, 내·비등수성 및 내식성 등의 감소가 예상된다.

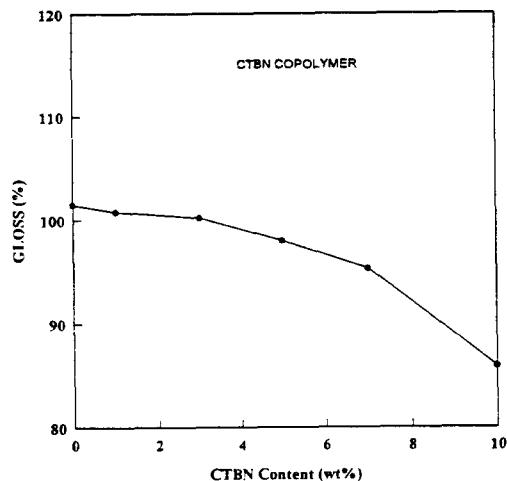


Figure 9. Plot of the gloss at 60° in variation of different CTBN content.

Fig. 9에 BYK60° 광택 측정기를 이용하여 CTBN의 첨가량별로 도막의 광택을 측정하였는데 순수한 애폭시 수지보다 CTBN의 첨가량이 증가할수록 광택이 저하되는 현상을 볼 수가 있다. 이것은 CTBN의 입자가 도막의 표면에서 산란현상을 일으키기 때문인 것으로 판단된다.

내마모성 실험은 Taber abrasion 시험기를 사용하여 500 cycle로 시험하였다. 내마모성은 경화된 도막의 가교밀도가 높을 때, 도막에 함유되어 있는 총진제의 경도가 높은 경우, 그리고 유기 왁스류를 썼을 때가 우수하다. CTBN 변성 애폭시의 경화된 도막의  $T_g$ 가 순수한 애폭시의 경화된 도막  $T_g$ 보다 낮지만 Fig. 10에서 보듯이 실제측정 시에 CTBN의 첨가량에 따라서 내마모성이 증가하다가 CTBN 첨가량이 6%부터는 내마모성이 감소하는 것으로 나타났다. CTBN의 첨가량이 증가하면서 내마모성이 증가하는 이유는 CTBN이 첨가되더라도 경화된 애폭시 도막의  $T_g$ 가 88~98 °C 정도로 충분히 높고 CTBN 첨가량이 증가함에 따라 용융점도가 낮아져서 총진제와 안료가 애폭시 수지에 잘 wetting되어 경화된 애폭시 도막내에 잘 분산되어 있기 때문이고 내마모성이 증가했다가 감소하는 이유는 CTBN 첨가량이 많아지면 용융점도가 크게 낮아져서 extruder 내에서 가공시에 전단응력이 낮아지게 되어 안료와 총진제의 분산이 충분히 되지 않아 애폭시 도막내에

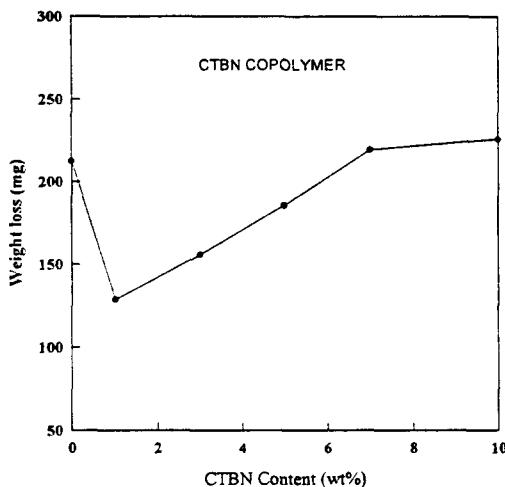


Figure 10. Plot of the weight loss during abrasion test in different CTBN content for cured CTBN toughened epoxy resin.

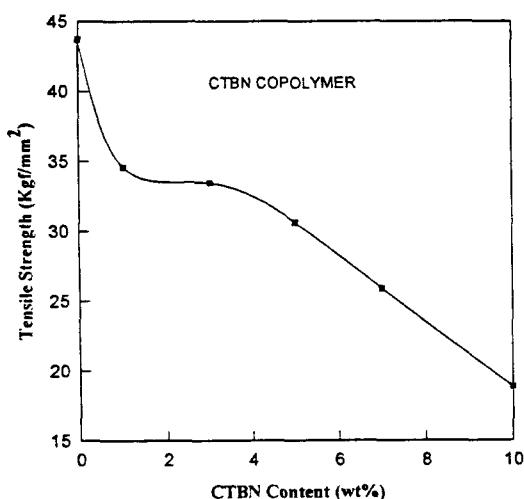


Figure 11. Plot of the tensile strength in cured CTBN toughened epoxy resin powder.

안료와 충진제의 packing density가 떨어지기 때문이라 생각된다.<sup>1</sup>

일반적으로 에폭시 수지에 CTBN을 도입하면 인장강도는 감소한다. Fig. 11에 나타나듯이 CTBN의 첨가량이 증가할수록 에폭시 도막의  $T_g$ 가 낮아져서 인장강도는 감소하였다. 한편 Fig. 12에서 나타난 파단신율은 CTBN의 함량이 증가함에 따라 높아지는

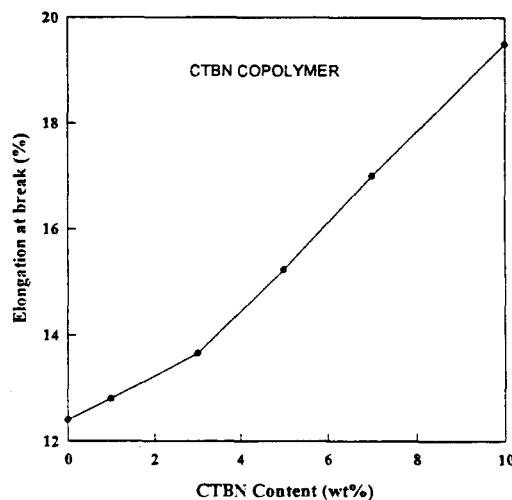


Figure 12. Plot of the elongation at break in different CTBN content for CTBN toughened epoxy resin.

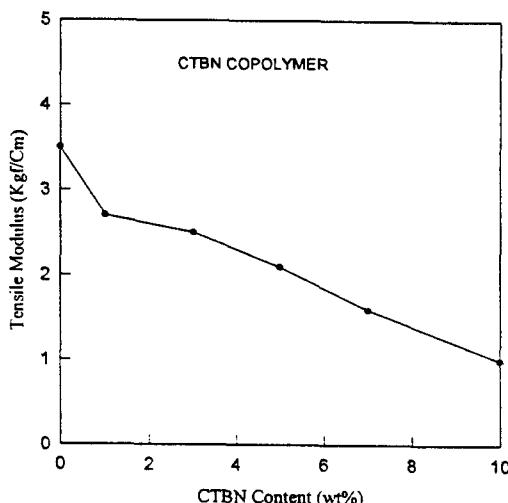


Figure 13. Plot of the tensile modulus in different CTBN content for CTBN toughened Epoxy resin.

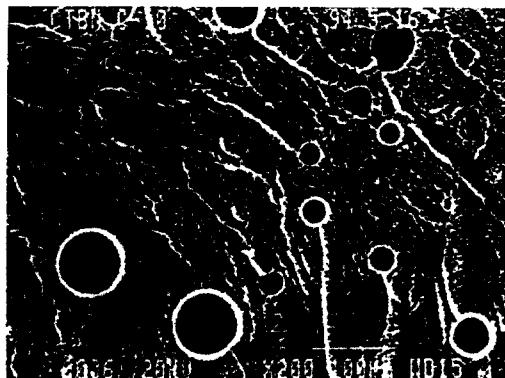
것을 볼 수 있다. 이것은 에폭시 수지의 연속상에 분산되어 있는 CTBN 입자의 부피분율이 증가하여 toughness가 향상되므로 인해 인장강도는 떨어지고 동시에 파단신율은 높아지는 것으로 판단된다. Fig. 13은 CTBN 첨가량에 따른 인장모듈러스를 관찰하였는데 그림에서 보듯이 인장강도가 감소하고 신율은 증가함에 따라서 모듈러스의 값도 감소하는 것으로 나타났다.

**Table 4. The Fracture Energies in Izod Impact Test for Rubber Toughened Epoxy Resin**

sample	fracture energy ( $J/m^2$ )
CTBN-copolymer 10%	475.8
YD-214C epoxy resin	261.9

**Table 5. Surface Electric Resistance of Rubber Toughened Epoxy Resin in Variation of Rubber Content**

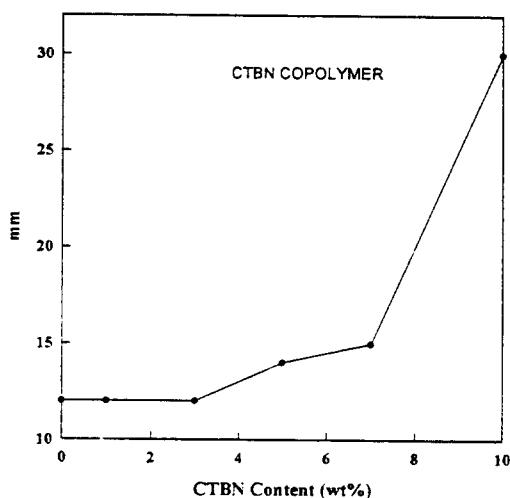
rubber content (wt%)	electric resistance ( $\Omega$ )
YD214C	$1.37 \times 10^{14}$
1	$6.1 \times 10^{15}$
3	$4.07 \times 10^{15}$
5	$1.9 \times 10^{15}$
7	$3.52 \times 10^{15}$
10	$2.87 \times 10^{15}$

**Figure 14.** SEM photograph (cross-section) of film for CTBN 10 wt% toughened epoxy resin powder coating by prereact method.

보통 충격강도는 brittle한 물질일수록 감소하며 이러한 물질에 CTBN과 같은 toughening agent를 도입하면 충격강도는 괄목할 만큼 향상된다. Table 4에 CTBN으로 toughening한 애폭시 수지의 충격강도를 나타내었는데, 이 결과로부터 brittle한 애폭시 연속상내에 10% 정도의 CTBN이 존재함으로써 toughness가 상당히 증대되어 순수한 애폭시 수지보다 181%의 내충격성의 증가를 나타내는 것을 알 수 있다. BYK의 충격시험은 정전도장으로 수지가 코팅된 시험장판에 중량의 ball을 낙하시켜 도막의 내충격성을 측정하는 것으로써 이에 대한 결과는 대체로  $\pm 210 \text{ kg}\cdot\text{cm}$ 로 거의 변화가 없었다.

**Table 6. Chemical Resistance Test for Rubber Toughened Epoxy Resin Film**

sample	5% $\text{CH}_3\text{COOH}$ (1000 hrs)	5% NaOH (1000 hrs)
YD214C epoxy resin	good	good
CTBN-copolymer 1%	good	good
CTBN-copolymer 3%	good	good
CTBN-copolymer 5%	good	good
CTBN-copolymer 7%	good	good
CTBN-copolymer 10%	good	good

**Figure 15.** Plot of anti-corrosive test in different CTBN content for CTBN toughened epoxy resin during 120 hrs.

CTBN으로 toughening시킨 애폭시 분체도막의 도막에 대한 전기적 물성을 시험하기 위하여 경화된 도막의 표면 저항치를 측정하였다.

Table 5에 나타난 결과로부터 순수한 애폭시 수지의 표면전기저항보다 CTBN으로 toughening된 애폭시의 경우 전기절연성이 훨씬 우수한 것을 알 수 있으며 측정치가 불안정한 것은 CTBN 입자의 분산에 약간의 문제가 있는 것으로 사료된다. SEM으로서 CTBN을 10% 함유한 애폭시 분체도막의 morphology를 관찰하였는데 Fig. 14에서 보듯이 CTBN의 고무상이 bimodal상으로 애폭시 연속상에 분산되어 있는 것을 볼 수 있다.

CTBN를 도입하여 toughening된 애폭시 수지의 내알카리성 및 내산성에 대한 결과를 Table 6에 나

타내었다. 이 결과에 따르면 CTBN으로 개질된 에폭시수지의 내산성 및 알카리성도 순수한 에폭시보다 약호한 것으로 나타났다. 염수분무 시험의 결과는 Fig. 15에 나타내었다. CTBN의 함량이 높을수록 방식성이 떨어지는 것으로 나타났다. 이것은 CTBN 변성 에폭시와 CTBN 첨가량이 많을수록 철판과의 부착성이 떨어지기 때문인 것으로 판단된다.

## 결 론

CTBN을 prereact법으로서 에폭시 분체도료를 개질시켰을 때의 물성의 변화는 아래와 같다.

1. CTBN 첨가량에 따라 변성된 에폭시 분체도료의 점도가 현격히 감소하므로 소지에 spreading성 및 flow성이 우수하다.
2. CTBN의  $T_g$  영향으로 에폭시 분체도료 및 경화된 에폭시 수지 분체도막의  $T_g$ 도 낮아진다.
3. CTBN 첨가량의 증가에 따라 경화된 에폭시도 막표면에서 고무입자로 인한 산란현상 때문에 경화된 도막의 광택이 저하된다.
4. CTBN 첨가량이 5%까지는 내마모성이 증가되었으나 실제로 첨가량이 3% 이내에서 분체도료에 적용할 수 있을 정도의 내마모성의 증가를 볼 수 있다.
5. CTBN 첨가량의 증가에 따라 분체도료 도막의 인장강도의 감소와 신장율의 증가를 볼 수 있다.
6. CTBN 첨가량 3% 이상에서는 소지면과의 부착성의 저하로 인해 방청성이 떨어진다

## 참 고 문 헌

1. David A. Bate Bsc., "The Science of Powder-coatings", Selective Industrial Training Associates

Limited, London, 1994.

2. T. A. Misev, "Powder Coatings Chemistry and Technology", vol. 1. John Wiley & Sons Ltd., 1991.
3. R. S. Drake and A. R. Siebert, *SAMPE Q.*, **6**(4), 1 (1975).
4. D. K. Klapprott and D. L. Paradis, U. S. Patent 3, 678, 130; 3, 678, 131, July, 1972.
5. F. J. McGarry and A. M. Willner, Research Rep. R 68-8, School of Engineering, MIT, Cambridge, Mass., 1968.
6. F. J. McGarry et al., Research Rep. R 69-35, School of Engineering, MIT, Cambridge, Mass., 1969.
7. J. N. Sultan and F. J. McGarry, Research Rep. R 69-59, School of Engineering, MIT, Cambridge, Mass., 1969.
8. J. N. Sultan, R. C. Labile, and F. J. McGarry, *Appl. Polymer Symp.*, **16**, 27 (1971).
9. E. H. Rowe, A. R. Siebert, and R. S. Drake, *Modern Plastics*, **47**, 110 (1970).
10. A. R. Siebert and C. K. Riew, Paper presented at the 161st ACS Meeting, Org. Coat. Plast. Div., Los Angeles, Cal., 1971.
11. A. R. Siebert, E. H. Rowe, and C. K. Riew, *27th Annual Tech. Conf.*, RP/Composites Inst., SPI. Section 19-B, 1972.
12. A. R. Siebert, E. H. Rowe, C. K. Riew, and J. M. Lipiec, *28th Annual Tech. Conf.*, RP/Composites Inst., SPI. Section 1-A, 1973.
13. H. H. Bowerman and W. J. McCathy, *28th Annual Tech. Conf.*, RP/Composites Inst., SPI. Section 9-A, 1973.
14. F. B. Alvey, *J. Polymer Sci. A-1*, **7**, 2117 (1969).
15. L. Shecter and J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 86 (1956).
16. C. K. Riew, E. H. Rowe, and A. R. Siebert, *ACS Adv. in Chem. Ser.*, **154**, 326 (1976).