

에폭시 분체도료의 경화제 종류에 따른 물성에 관한 연구

박재홍·신영조

부산대학교 공과대학 고분자공학과
(1997년 8월 8일 접수, 1997년 11월 22일 채택)

A Study on the Properties of Epoxy Based Powder Coating with Various Curing Agents

Jae-Hong Park and Young-Jo Shin

Dept. of Polymer Science & Eng. Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea
(Received August 8, 1997, Accepted November 22, 1997)

요약 : 에폭시계 분체도료에 사용되고 있는 경화제로는 치환 dicyandiamide(Sub-DICY), 촉진 dicyandiamide(Acc-DICY), trimellitic anhydride(TMA), pyromellitic dianhydride(PMDA), phenolic curing agent(Ph.C.A.) 등이 사용되고 있다. 본 연구는 상기 5가지의 에폭시 경화제를 사용해서 제조한 에폭시 분체도료를 적합한 경화조건에서 완전히 경화시킨 뒤 여러 가지 실험기기 및 분석기기를 이용해서 경화된 도막의 T_g , 인장강도, 파단신율, 경도, 내마모성 등의 기계적 물성을 측정하였다. 그리고 흡수율, 내산성, 내알칼리성 등의 화학적 특성, 전기적 특성, 방식성 등을 측정함으로써 경화제의 종류에 따른 에폭시 도막의 화학구조가 도막의 물성에 미치는 영향을 비교하였다. 그 결과 Phenolic curing agent는 toughness가 우수하지만 온도에 따른 색상 변화가 크고 산무수물 경화제는 전기절연성과 온도에 따른 색상안정성이 우수하지만 toughness와 부착성이 부족하고 DICY계는 흡수율과 온도에 따른 색상변화가 큰 특성을 나타내었다.

Abstract : Substituted dicyandiamide(Sub-DICY), Accelerated dicyandiamide(Acc-DICY), Trimellitic anhydride(TMA), Pyromellitic dianhydride(PMDA) and Phenolic curing agent(Ph.C.A.) are mainly used for epoxy powder coating curing agent. Various characteristics of epoxy films fully cured by optimum condition such as mechanical properties like T_g , tensile strength, elongation at break, hardness, abrasion resistance and chemical properties like water absorption, acid resistance, alkali resistance and electrical properties, corrosion resistance are determined by various measuring devices and analysis devices. In conclusion, phenolic curing agent was shown excellent toughness but severe color change as temperature increased. Acid anhydride has excellent insulation properties and color stability at elevated temperature but lower toughness and adhesion to substrate. DICY curing agent was shown high water absorption and severe color change as temperature increased.

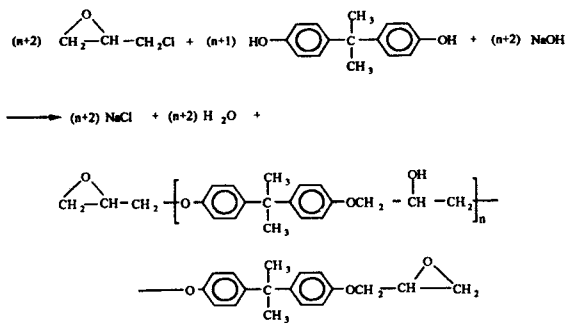
1. 서론

에폭시계 분체도료에 가장 널리 사용되고 있는 에폭시수지는 diglycidylether of bisphenol A(DGEBA)수지인데 이 수지는 ECH(epichlorohydrin)과 BPA(bisphenol A)를 NaOH존제하에서 반응시켜서 제조하는데 그 구조식은 scheme 1과 같다[1, 2]. 에폭시 분체도료에 사용되고 있는 경화제로는 에폭시수지와 경화제의 상용성을 증가시키기 위해서 anilide 유도체를 도입시킨 [2] 치환 DICY(substituted dicyandiamide)와 dicyandiamide의 반응속도를 높이기 위해서 촉진제를 혼합한 촉진 DICY(accelerated dicyandiamide)가 사용되고 산무수물 경화제로서는 사용 목적에 따라 TMA(trimellitic anhydride), PMDA (pyromellitic dianhydride)가 사용되고 있다. 또한 페놀수지의 단점인 기계적 물성을 보완하기 위해서 저분자량의 에폭시 수지에다 파잉의 BPA를 부가시켜서 수지의 양쪽 말단에 페놀 residue를 가진

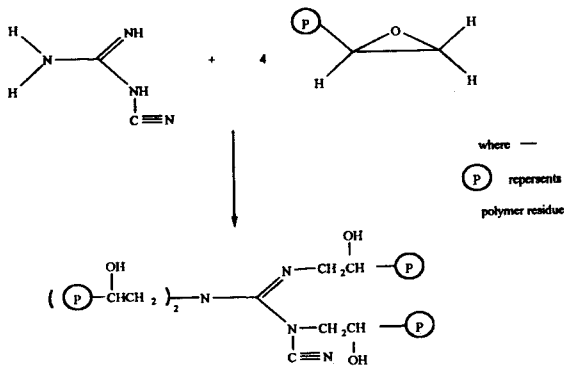
phenolic 경화제(phenolic curing agent)가 주로 사용되고 있다.

촉진 DICY는 단순히 촉진제와 DICY를 dry blend 시켰기 때문에 분체도료를 제조시에 extruder내에서 균일하게 분산되지 않는 경우도 있어서 이로 인해 경화된 도막의 광택 및 물성저하를 초래하기도 했다. 최근에는 이러한 문제점 때문에 촉진 DICY의 입자를 아주 작은 분말상으로 공급하고 있지만 DICYs는 근본적으로 에폭시 수지와 상용성이 좋지 않다는 단점이 있다. DICY와 에폭시수지와와의 반응 mechanism은 scheme 2에 보여주고 imidazole과의 반응은 imidazole의 secondary amine이 반응에 참여하고 tertiary amine은 lewis base로 작용하여 촉매 역할을 한다[1, 2].

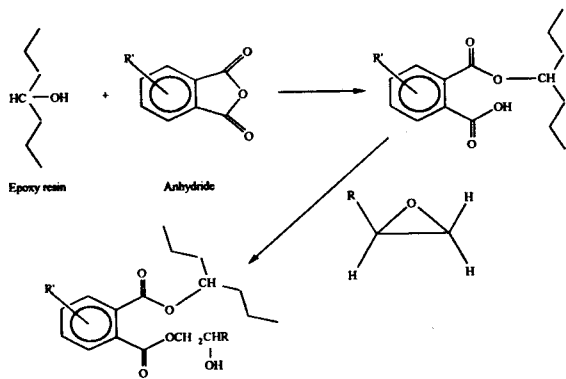
치환 DICY는 ortho-tolylbiguanide와 같은 anilide유도체를 DICY와 반응시켜서 DICY가 에폭시수지와 상용성이 좋지 않은 점을 개선시켰다는 장점이 있다. DICY는 4개의 활성수소를 가지고 있으며 primary 또는 secondary amine으로 작용하고



Scheme 1. The ideal synthesis of a DGEBA resin.



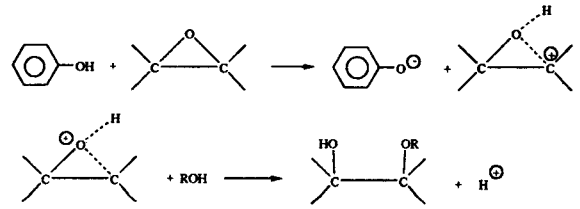
Scheme 2. The reaction of epoxy resins with dicyandiamide.



Scheme 3. The basic reaction between an epoxy resin and an anhydride.

primary amine은 secondary amine보다 반응속도가 거의 2배 정도 빠르다고 보고되어 있다[1]. 또한 DICY는 에폭시기와도 반응하지만 DICY중의 C≡N기와 에폭시수지내에 있는 secondary hydroxyl기와의도 반응을 하여서 guanylurea(-CO-NH-R)를 만들기도 한다[2]. 에폭시에 대한 아민의 비가 “1”이상일 때는 에폭시에 아민의 부가가 잘 진행되지만 에폭시에 대한 아민의 비가 “1” 이하일 때는 에폭시는 아민의 활성수소가 모두 소모된 뒤에 반응중에 형성된 hydroxyl기와 반응하게 된다[3, 4].

Gough와 Smith는 에폭시기와 아민과의 반응에 있어서 반응



Scheme 4. The reaction of epoxy resin with phenolics.

촉진은 수소결합 donor의 촉진능력과 관계가 있다고 하였으며 수소결합 donor에는 -OH, -COOH, -SO₃H, -CONH₂, -CONHR, -SO₂NH₂, -SO₂NHR등과 같은 수소 공여기가 있다. 역으로 반응을 억제하는 수소결합 acceptor로서는 -OR(R≠H), -COOR, -SO₃R, -CONR₂, -CO, -CN, -NO₂등이 있다[4~6].

산무수물 경화제로서는 TMA와 PMDA를 가장 많이 사용하는데 에폭시수지와 반응은 hydroxyl기와 같은 활성수소 공여기의 존재하에서 에폭시 ring이 개환되어 에스테르화가 일어나면서 반응이 진행된다[3]. 상세한 반응 mechanism은 scheme 3에 나타내었다[1, 2]. Phenolic 경화제는 fusion process 에폭시 제조법과 유사한데 저분자량의 액상 에폭시수지에 과잉의 BPA를 첨가하여 분자량 증가 및 반응기로서 phenolic group을 도입하였는데 일반 페놀수지와는 골격이 다른 형태의 수지이며 페놀수지의 단점인 유연성을 개선함으로써 기계적 물성을 증가시키고 내약품성, 전기절연성, 내수성등이 우수하기 때문에 특수한 용도의 경화제로 사용하기 위해서 개발된 수지이다. 에폭시수지와 반응 mechanism은 확실히 밝혀지지는 않았지만 페놀과 에폭시의 반응 mechanism과 거의 동일하며 옥소늄이온 중간체의 생성을 통해서 형성된 카르보늄 이온이 hydroxyl기와 반응하고 이때 생성된 proton은 또다른 에폭시기와 반응하거나 또는 페놀레이트나 알콕사이드 이온과 반응하게 된다. 자세한 반응 mechanism은 scheme 4에 나타내었다[1, 2].

본 연구는 경화제 종류에 따른 가교 에폭시수지 도막과의 물성을 측정하기 위하여 치환 DICY, 촉진 DICY, PMDA 및 TMA를 사용하여 분체도료를 제조한후 180℃에서 완전히 경화시킨 도막의 T_g, 인장강도, 파단신율, 경도 및 내마모성등의 기계적 물성을 측정하고 표면저항과 체적저항을 측정함으로써 전기적특성을 규명하였으며 염수분무시험, 초산용액, 가성소다용액에 의한 도막의 내약품성을 측정하였다. 상기와 같이 측정된 물성 측정치의 결과와 경화된 에폭시 도막의 화학구조적인 측면과의 관계를 이론적으로 고찰해 보았다.

2. 실험

2. 1. 시 약

에폭시수지는 국도화학 YD214C grade를 사용하였으며 에폭시 당량 875~975 g/eq., 연화점 95~105℃, 용융점도 4,000~6,000 cps(150℃)의 특성을 가지고 있다. 경화제로 촉진 DICY는 영국 Thomas Swan사의 CASAMID 780 grade를, 치환 DICY는 스위스 CIBA-Geigy사의 HT 2844 grade를 각각 사용하였으며 산무수물 경화제는 미국 AMOCO사의 TMA와 독일 Huls사의 PMDA를 그대로 사용하였다. Phenolic curing agent는 국도화학의 KD410 grade로서 연화점이 73~85℃, 활성수소 당량

Table 1. Formulations of Epoxy Powder with Various Curing Agents [unit : g]

원 료	Sub-DICY	Acc-DICY	PMDA	TMA	Ph.C.A.
YD 214C	1211.5	1211.5	1189.9	1178	996
HT 2844	48.5	-	-	-	-
CASAMID 780	-	48.5	-	-	-
PMDA	-	-	70.1	-	-
KD 410	-	-	-	-	26.4
TMA	-	-	-	82	-
Resiflow pv88	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6

이 230~260인 특성을 가지고 있다. flow agent로서 독일 Worlee-Chemie사의 polyacrylate copolymer인 Resiflow pv88을 첨가하였다.

2.2. 경화제의 종류에 따른 에폭시 분체도료의 제조

에폭시 분체도료의 기본적인 배합은 Table 1과 같으며 각각의 배합비로 고속 혼합기에서 균일하게 혼합한 뒤 twin screw extruder(W&P ZSK-30)에 배합물을 일정하게 투입시키면서 가공온도는 100~110°C로 한다. Extruder die에서 나오는 용융물질을 squeeze roller에 의해 판상으로 만들면서 급냉각시킨 후 chip크기가 10 mm이내 두께가 0.2 mm 이내로 조 분쇄한다. 입자크기를 조절할 수 있는 공냉식 미분쇄기(Mikropul ACM3)로 조 분쇄된 chip을 평균입자가 40~43 μm 이 되도록 미분쇄하여 여과하면 최종 분체도료를 얻게 된다. 상기와 같이 제조된 에폭시 분체도료를 경화시키기 위한 온도조건은 DICY와 phenolic 경화제의 경우 소지온도를 기준하여 180°C에서 10분, 산무수물일 경우 180°C에서 30분간 경화시킨후 경화된 도막의 ΔT_g 를 측정하여 에폭시 도막의 경화여부를 확인하였다. 경화된 도막은 독일 BYK사의 Micro-Tri-Gloss를 사용하여 ASTM D523에 의한 도막표면의 광택도를 측정하였고, 스위스 Tinius oslen사의 UTM 1000을 이용하여 ASTM D638 시험방법에 따라 인장강도와 파단신율을 측정하였다. 또 ASTM D1044 시험방법에 따라 Taber abrasion 시험기로 내마모성 시험을 하였으며, 일본 Adventest사의 저항측정기로 도막의 표면저항과 체적저항을 측정하였고, 일본 Seiko사의 DSC 220C로써 경화도막의 T_g 를 측정하였다. 그리고 방식성시험을 위하여 실온에서 에폭시 도막을 72시간 침적하여 에폭시 도막의 흡수율 측정과 ASTM B117-73에 따라 염수분무시험을 하였다. 독일 BYK사의 Gradient Oven으로 온도에 따른 에폭시 도막의 색상변화, ASTM D4366에 따른 독일 BYK사의 Pendulum hardness tester로서 표면경도 측정등을 관찰하므로써 에폭시 경화제의 종류에 따른 도막물성의 차이점을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 경화된 에폭시 도막을 Rheovibron으로 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 씩 승온시켜서 대수감쇄율(log damp)값을 측정하였는데 최대 peak 때의 온도가 경화된 에폭시 도막의 T_g 를 나타내고 그 때의

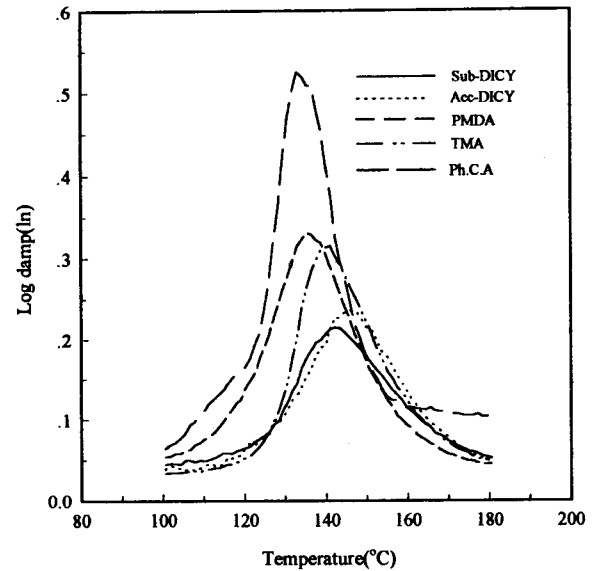


Fig. 1. Damp and T_g of epoxy film cured with various curing agents measured by Rheovibron.

damp값이 점탄성비를 나타낸다. peak가 낮을수록 가교밀도가 높아 탄성이 많고 peak가 높을수록 가교밀도가 낮고 점성이 많은 것을 의미한다.

경화된 도막의 T_g 는 축진 DICY가 147°C로서 가장 높고, 다음으로 치환 DICY가 142°C, TMA가 141°C, PMDA와 phenolic 경화제가 각각 135°C, 133°C로 거의 같다. 또한 DSC로 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 씩 승온시켜서 경화된 도막의 T_g 를 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었는데 축진DICY가 111°C로 가장 높고 다음으로 치환 DICY가 106°C, TMA와 phenolic경화제는 각각 104°C, 103°C로 거의 같고 PMDA가 95°C로 가장 낮은 것으로 나타났다. Rheovibron과 DSC로 측정된 T_g 값이 차이가 나는 것은 전자는 열과 진동을 주어서 경화된 도막의 동적 T_g 를 측정하고 후자는 열에 의한 경화된 도막의 정적 T_g 를 측정하기 때문에 측정원리의 차이가 있을 뿐 아니라 승온속도도 다르기 때문이다. DICY계통 경화제의 T_g 가 높은 것은 DICY 중의 C \equiv N과 같은 강한 극성결합인 hard segment 때문인 것으로 여겨지며, TMA의 경우에 있어서는 rigid한 방향족고리는 있으나 soft segment인 에스테르 결합이 T_g 에 영향을 미쳐서 T_g 가 DICY보다 약간 낮은 것으로 생각된다. 또 PMDA의 T_g 가 약 95°C로서 가장 낮은 것은 PMDA가 에폭시 수지와 반응하여 에스테르 결합이 많이 생성되므로 rigid한 bulky group이 있더라도 chain의 유연성이 증가하기 때문인 것으로 보여진다. Phenolic경화제는 에폭시 제조방법과 거의 유사하며 저분자량의 에폭시에 BPA로써 chain extension을 할 때 생성되는 다수의 ether기 때문에 T_g 가 낮아지는 것으로 판단된다.

경화된 도막의 T_g 에서의 log damp값은 치환 DICY가 0.215, 축진 DICY가 0.236으로 거의 유사하게 낮은 값을 나타내는데 이것은 상기의 T_g 에서 언급한 원인과 같이 C \equiv N의 강한 극성결합에 의해서 탄성 modulus(E')가 증가하기 때문이며 그 다음으로 산무수물인 TMA가 0.315, PMDA가 0.33으로 나타난 것은 산무수물이 hard segment인 방향족고리와 soft segment인

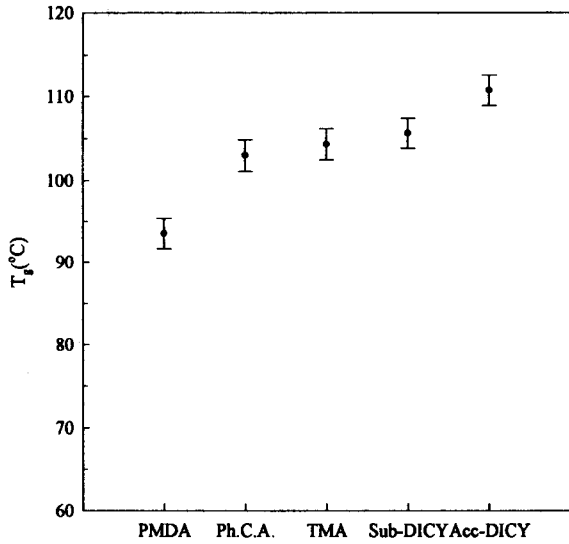


Fig. 2. T_g of epoxy film cured with various curing agents measured by DSC.

에스테르결합을 동시에 갖고 있기 때문이며 PMDA의 값이 더 큰 것은 전술한 바와 같이 PMDA의 에스테르 결합수가 더 많아서 점성 modulus(E'') 값이 크기 때문이다. 마지막으로 phenolic 경화제는 0.525로서 가장 높은 수치를 나타내는데 이것은 phenolic 경화제가 bisphenol A에 의한 chain extension에 의해 경화 후에 다수의 ether기가 생성되고 또 가교점 사이의 수평균 분자량(M_c)이 커지게 되므로 그로 인해 자유부피가 커져서 chain의 mobility가 증가한 것으로 여겨진다. 고무탄성이론에서 인장강도와 M_c 사이에는 다음 (1)과 같은 관계식이 성립한다[1-3].

$$E = 2G(1+\mu) = 3K(1-2\mu) = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (1)$$

여기서 E는 인장 modulus, G는 전단 modulus, K는 bulk modulus, μ는 poisson's ratio(유리상 polymer에 대해 0.2~0.3) [7-10], ρ는 polymer density, M_c는 가교점 사이의 분자량을 나타낸다. (1) 식에서 알수 있듯이 M_c가 증가할수록 E와 G값은 감소하게 되고 polymer의 밀도가 증가할수록 E와 G는 증가한다.

Fig. 3에는 경화제 종류에 따른 에폭시 도막의 표면 광택을 측정된 결과를 나타내었는데 에폭시 도막의 표면광택을 측정함으로써 경화제와 에폭시 수지의 상용성 및 분산성을 비교해 볼수가 있다.

가장 높은 광택을 나타내는 것은 치환 DICY로서 ortho-tolylbiguanide를 DICY에 도입함으로써 상용성을 증가시켰기 때문이며 phenolic 경화제는 에폭시 수지와 유사한 구조를 가지고 있기 때문에 상용성이 좋은 편이다. 산무수물은 대기중에서 쉽게 수분을 흡수하여 유기산으로 변하기 때문에 일반적으로 분산성이 좋지 않으나 PMDA의 경우 극성기이며 soft segment인 carboxyl기를 TMA보다 더 많이 함유하고 있으므로 상용성이 TMA보다는 증가하는 것으로 생각되며 TMA는 100~110°C의 extruder 가공온도에서 분산성이 나쁘기 때문에 표면에 산

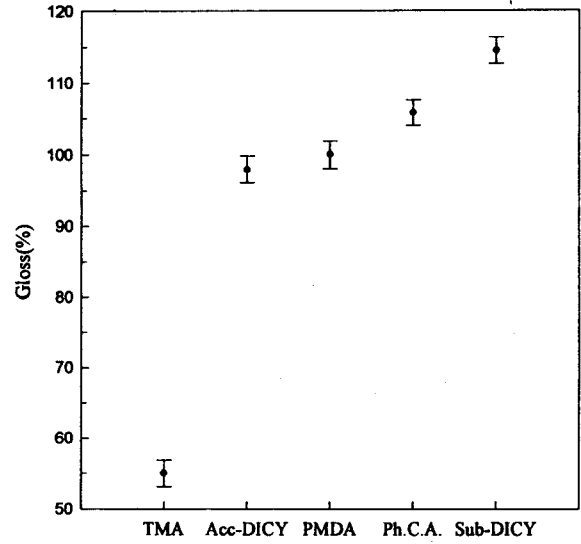


Fig. 3. Gloss variation of epoxy film cured with various curing agents.

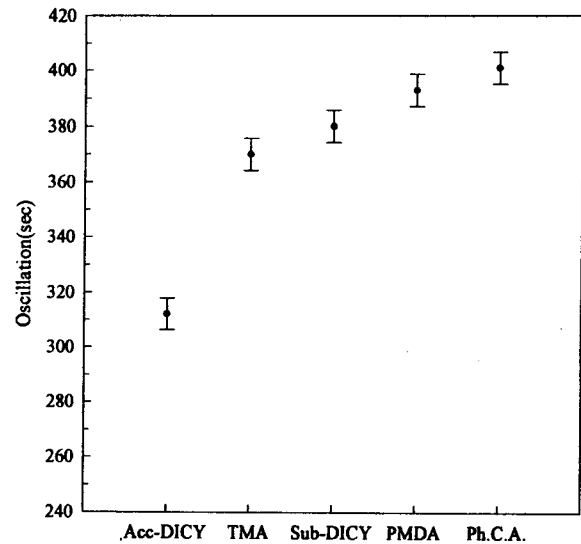


Fig. 4. Pendulum hardness of epoxy film cured with various curing agents.

란현상이 심하게 생겨서 표면광택이 상당히 저하되는 것으로 여겨진다. persoz pendulum 경도시험기로 에폭시 도막의 경도를 측정하였는데 Fig. 4에 그 결과를 보여주고 있다. 에폭시 도막의 경도는 에폭시 도막의 T_g와 가교도의 크기에 밀접한 관계가 있다고 생각되며 화학구조적인 측면에서는 벤젠고리와 같은 bulky group의 영향이 또한 큰 것으로 여겨진다. PMDA와 phenolic 경화제는 bulky group의 수가 많기 때문에 393초와 401초로 거의 같이 높은 경도를 나타내고 있고 치환 DICY, TMA, 축진 DICY순으로 경도가 감소하고 있는 경향을 보여주고 있다. 치환 DICY나 TMA의 경우는 방향족 고리를 함유하고 있지만 축진 DICY의 경도가 낮은 것은 수지 chain중에 bulky group이 전혀 없기 때문인 것으로 생각된다. 우리의 경도를

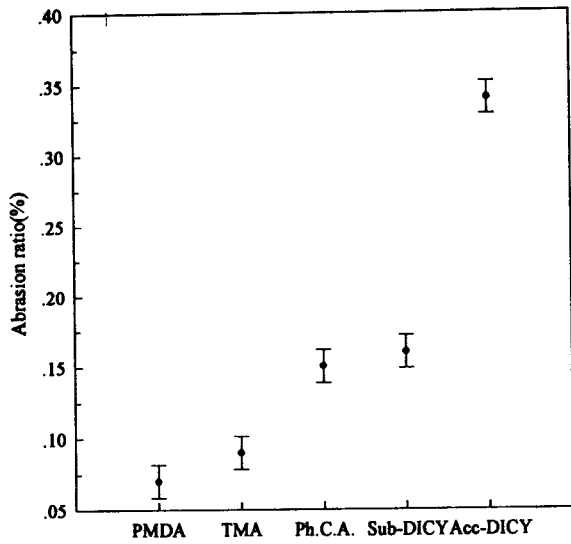


Fig. 5. Abrasion resistance of epoxy powder coating with various curing agents.

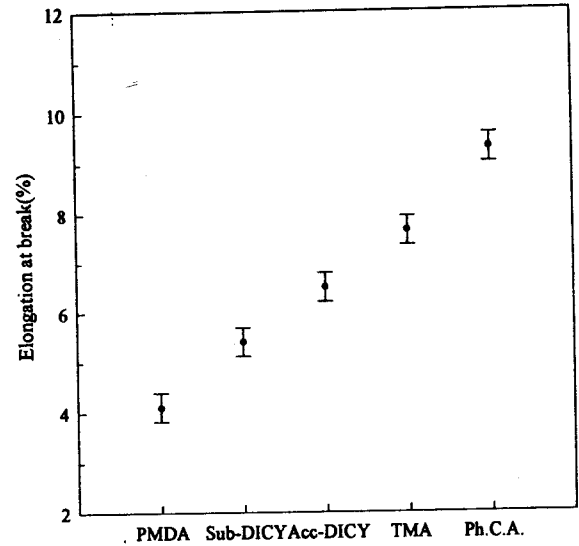


Fig. 7. Elongation at break of cured epoxy film with various curing agents.

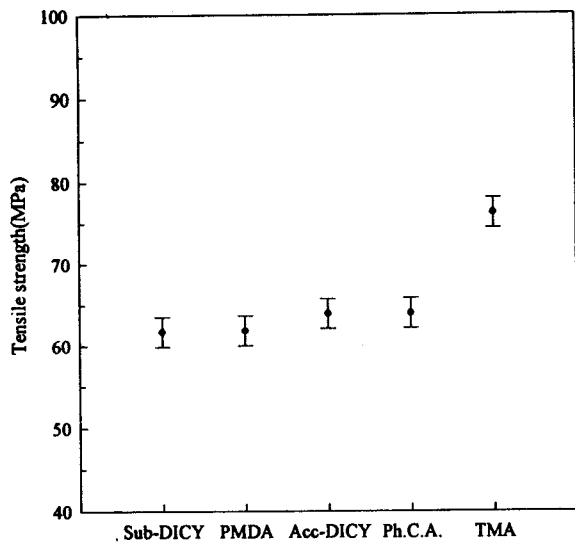


Fig. 6. Tensile strength of cured epoxy film with various curing agents.

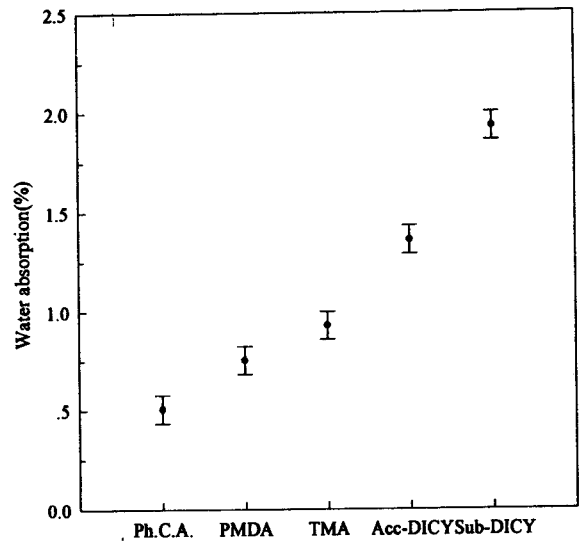


Fig. 8. Water absorption of cured epoxy film with various curing agents(72hrs at room temperature).

Persoz pendulum 경도시험기로 측정해본 결과 454초인 것을 감안하면 PMDA나 phenolic 경화제의 경도는 약 400초로서 이 경화제로 제조된 에폭시 분체도료의 경도는 상당히 높다는 것을 알 수 있다.

경화제의 종류에 따른 에폭시 도막의 내마모성 시험을 하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었는데 산수수물인 PMDA와 TMA가 0.07%와 0.09%로 가장 우수하며 그 다음이 phenolic 경화제 0.15%, 치환 DICY가 0.16%, 축진 DICY가 0.34%의 순으로 마모율을 보이고 있다. 이러한 결과는 가교결합중에 방향족 고리와 같은 bulky group이 내마모성에 영향을 미치는 것으로 여겨지며 bulky group의 개수가 많을수록 내마모성이 큰 것으로 판단된다.

도막의 인장강도와 파단신율을 Fig 6과 Fig. 7에 나타내었다. 인장강도와 파단신율을 이용해서 toughness를 측정하면 phenolic 경화제>TMA>축진 DICY>치환 DICY>PMDA 순으로 toughness가 감소한다. 이것은 Rheovibron으로 log damp값을 측정하여 경화된 에폭시 도막의 점탄성의 크기에 의해 에폭시 도막물성을 예상한 것과 비교해 볼 때 PMDA를 제외하고는 일치한다. 그러나 PMDA의 경우는 4개의 관능기를 가지고 있기 때문에 가교점에서 soft segment인 에스테르 결합이 많이 생성되고 2관능성의 에폭시 수지와 반응시에 다른 경화제에 비해 가교도가 커지는 복합적인 측면 때문인 것 같다. Fig. 8은 경화제의 종류에 따른 경화된 에폭시 도막의 흡수성을 실온에서 72시간 실험한 결과이다. DICY계 경화제가 흡수율이 높은 것은

Table 2. Acid and Alkali Resistance with Various Curing Agents

Curing agent	Sub-DICY	Acc-DICY	PMDA	TMA	Phenolic curing agent
5% CH ₃ COOH	Unchanged	Unchanged	Unchanged	Unchanged	Unchanged
5% NaOH	"	"	"	"	"

DICY의 1차 또는 2차 아민이 에폭시 수지와와의 부가 반응으로 3차 아민의 형태로 주쇄에 결합되어 있기 때문이다. 아민의 친수성 성질 때문에 쉽게 물을 흡수하게 되고 치환 DICY가 축진 DICY보다 흡수율이 큰 것은 아민의 함량이 치환 DICY보다 더 많기 때문인 것으로 보여지며 그외에 TMA, PMDA, phenolic 경화제 순으로 흡수율이 감소하지만 큰차이는 없는데 산무수물 경화제의 경우는 에폭시수지와의 반응시에 생성되는 에스테르 결합이 내수성에 영향을 미치고 phenolic 경화제의 내수성이 가장 좋은 것은 주쇄에 에스테르 결합을 많이 함유하고 있기 때문이다. 에폭시 수지 경화 중에 생성되는 secondary hydroxyl기는 흡수율에 영향을 주기도 하지만 소지와와의 부착의 증대에 큰 영향을 미친다. 흡수된 물은 에폭시 도막내의 microcrack이나 craze에서 water cluster를 형성하거나 에폭시 연속상에 균일하게 분산되어진다[1, 2, 4]. 또한 흡수된 물에 의해 경화된 에폭시 도막내의 수소결합이 파괴되고 대신에 물과 약한 수소결합을 형성하여 경화된 도막의 T_g를 크게 저하시키는 경우도 있다[11]. 경화된 도막의 흡수율은 도막의 가교도와 친수성기에 의한 영향을 크게 받는다

내산성과 내알칼리성 실험은 경화된 에폭시 도막을 5% CH₃COOH와 5% NaOH용액에 실온에서 240시간 동안 침적한 후 꺼내어서 도막의 외관에 부풀음, 연화, 색상변화 등의 이상 유무를 관찰하였다.

내산성과 내알칼리성은 사용된 경화제의 종류에 따라 영향을 받는데 경화된 에폭시 도막은 에테르 결합을 모두 함유하고 있으며 에테르 결합은 일반적으로 무기, 유기산과 알칼리에 안정하다. DICY경화제에 함유되어 있는 C≡N결합은 일반적으로 무기산과 알칼리에 안정하나 유기산에는 안정하지 못하며 산무수물에 의해 생성되는 에스테르 결합은 무기산과 강알칼리에 민감하다[12]. 실험결과를 Table 2에 나타내었는데 5% CH₃COOH과 5% NaOH 실험에서는 도막외관에 부풀음, 연화, 심한 변색 등의 이상을 발견할 수 없었다.

Fig. 9는 경화제의 종류에 따라서 에폭시 도막의 온도 변화에 따른 색상 변화를 관찰한 결과를 나타내었다. 150℃의 색상을 표준으로 설정하고 210℃까지 승온시키면서 10℃승온할 때 마다 색상의 변화를 색차계로 측정하였다. 산무수물의 경우는 180℃부터 색상변화량(ΔE)이 서서히 증가하기 시작하지만 치환 DICY, 축진 DICY와 같이 아민을 포함하는 화합물이나 방향족 고리를 많이 함유하는 phenolic경화제는 160℃부터 색상변화가 급격히 일어난다. 이러한 경화제를 백색분체도료에 사용했을 경우 온도에 따른 황변(yellowing)의 문제점을 야기시킬 가능성이 높다.

Fig. 10에서는 경화제 종류에 따른 에폭시 도막의 방식성 실험

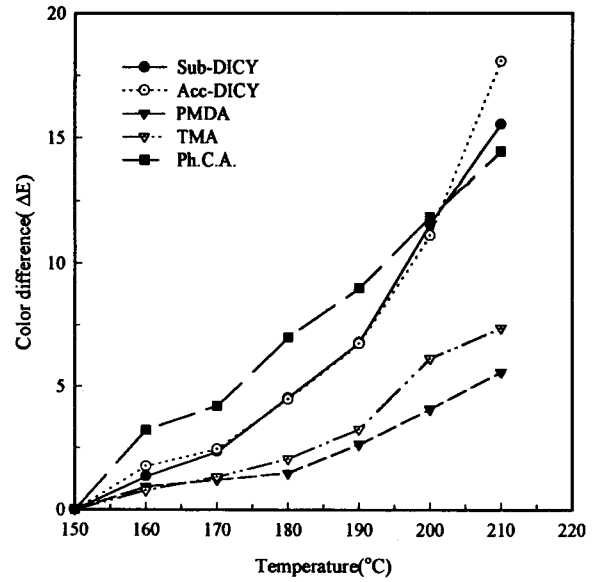


Fig. 9. Color difference according to increasing temperature with various curing agents.

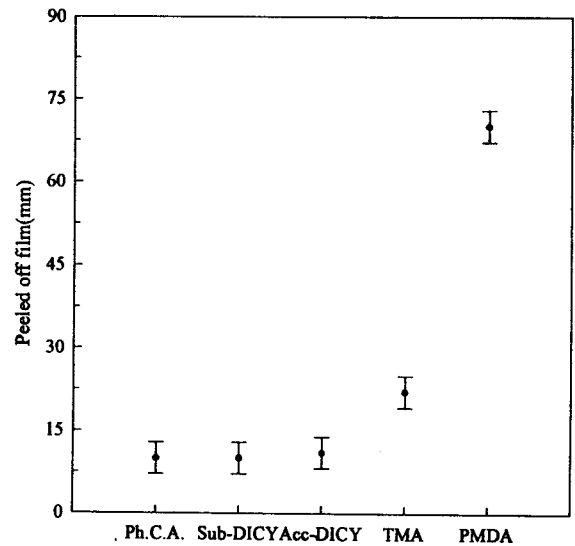


Fig. 10. Corrosion resistance of cured epoxy film with various curing agents.

험결과를 보여주고 있는데 경화제의 종류에 따른 에폭시 분체도료를 0.6mm의 철판에 도막 두께가 80μm 정도 되게 도장한 뒤에 각각의 에폭시 분체도료를 완전히 경화시킨 뒤 240시간 동안 염수분무시험을 하였다. 경화된 에폭시 수지는 수지의 주쇄에 극성기인 secondary hydroxyl기를 가지고 있어서 소지와와의 부착성을 증대시켜 준다[13]. 경화제가 산무수물인 경우에는 에폭시 수지와 부가반응시에 에폭시 수지에 있는 secondary hydroxyl기가 산무수물인 에스테르 개환 반응시에 proton donor로서 작용하기 때문에 DICY계통의 경화제나 phenolic경화제보다 소지와와의 부착성이 저하되는 것으로 여겨지며 또한 PMDA가 TMA보다는 가교도가 크기 때문에 도막 내부의 internal

stress로 인해[8] 소지와와의 부착성이 더욱 감소하므로 자연히 도막 박리의 양이 커지게 된다.

도막의 internal stress에 관해 좀더 자세히 설명하면 경화된 에폭시 도막의 열팽창계수와 소지의 열팽창계수가 다르므로 고온에서 경화된 도막이 냉각될 때 internal stress가 생기게 된다. 경화된 에폭시 도막이 T_g 이상의 온도에서는 완화가 빨리 일어나기 때문에 internal stress가 줄어 들지만 경화된 에폭시 도막이 T_g 이하의 온도에서는 완화가 아주 느리기 때문에 소지의 치수변화에 따라 갈 수가 없게 되므로 소지와 경화된 에폭시 도막사이에 internal stress가 커지게 된다[15-21]. 그러므로 경화된 에폭시 도막의 internal stress는 경화된 에폭시 도막의 T_g 와 도막의 주변 온도간에 비례적인 관계가 있다. 또한 에폭시 도막의 가교도가 커질수록 인장 modulus(E)값이 커지게 되므로 internal stress도 커지게 된다. 도막의 internal stress의 관계식은 (2) 식과 같이 나타낼 수 있다[14, 18, 21].

$$S_T = \frac{E(a_f - a_s)(T_g - T)}{1 - \nu} \quad (2)$$

여기서, S_T : 온도 T 에서의 도막의 internal stress

E : 도막의 Young's modulus

ν : 도막의 Poisson's ratio

a_f : 온도 T 에서의 도막의 열팽창계수

a_s : 온도 T 에서의 소지의 열팽창계수

따라서 에폭시 도막의 internal stress는 에폭시 도막의 가교도가 클수록 인장 modulus(E)값이 커지므로 비례적으로 커지게 된다.

각 경화제에 따른 전기적 특성을 알아보기 위하여 일본 Adventest사의 저항측정기로 표면저항과 체적저항을 측정하였으며 Table 3에 측정된 결과치를 나타내었다.

경화된 에폭시 도막은 일반적으로 에폭시 수지에 secondary hydroxyl기가 존재하여 상대적으로 유전상수를 증가시키는 결과를 초래하지만 전기절연성은 좋다. 경화제가 산무수물인 경우 secondary hydroxyl기가 부가반응에 proton donor로 참여하기 때문에 유전상수의 값이 저하되므로 DICY계통의 경화제나 phenolic경화제보다 전기절연성이 증가하는 것으로 여겨지며 PMDA가 TMA보다 전기절연성이 조금 높은 것은 가교도에 의한 영향인 것으로 판단된다.

4. 결 론

에폭시 경화제를 각기 달리해서 에폭시 분체도료를 제조하여 경화시킨 후의 에폭시 도막물성을 고찰하였을 때 경화제에 따라서 화학구조와 관능기수가 다르므로 경화된 에폭시 도막의 soft segment와 hard segment, 배열과 극성결합의 함량에 따라 에폭시 도막의 T_g , 내마모성, 경도등의 기계적 물성변화, 내산성, 내알칼리성과 같은 화학적 물성변화 또한 전기절연성, 흡수성, 방식성등의 물성변화가 일관성있는 경향을 보이지 않고 각기 다른 특성을 나타내었다.

1) 강제 점탄성 측정기에 의해 측정된 log damp값으로 에폭시 도막의 점탄성을 측정하므로써 toughness를 예측할수 있는

Table 3. Surface and Volume Resistivity of Epoxy Film Cured with Various Curing Agents at Room Temperature

Curing agent	Surface resistivity	Volume resistivity
Sub-DICY	2.7×10^{10}	3×10^{10}
Acc-DICY	1.7×10^{10}	2×10^{10}
PMDA	4.2×10^{10}	4.4×10^{10}
TMA	3.1×10^{10}	3.3×10^{10}
Phenolic curing agent	1.3×10^{10}	1.5×10^{10}

데 일반적으로 log damp값이 클수록 점성 modulus(E'')값이 커져서 도막의 toughness가 커지고 log damp값이 작을수록 탄성 modulus(E')값이 커져서 toughness가 작아지는데 실제적으로 인장강도와 파단신율을 측정해 보았을 때 PMDA의 toughness가 낮은 것은 가교도가 높고 bulky한 방향족 고리를 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다. 또한 경화된 도막의 T_g 는 축진 DICY>치환 DICY>TMA>phenolic 경화제>PMDA의 순으로 감소하였는데 DICY계의 T_g 가 높은 것은 C≡N의 강한 극성결합으로 인한 hard segment 때문이며 PMDA가 가장 낮은 것은 4관능성 유기산이기 때문에 에폭시 수지와와의 반응시에 soft segment인 에스테르결합이 생성되는 개수가 많기 때문이다.

2) DICY계 경화제를 사용한 경화제의 아민기때문에 높은 흡수율을 나타내었다.

3) 내산성과 내알칼리성 실험결과와 각 경화제 별로 거의 차이가 없이 모두 우수하였는데 그 이유는 에폭시 수지가 함유하고 있는 에테르 결합의 영향이 크기 때문이다.

4) DICY계 경화제와 phenolic 경화제는 온도에 따른 색상변화(황변)가 크기 때문에 사용온도에 따라 주의를 요한다.

5) 산무수물 경화제 특히 PMDA는 경화후의 internal stress에 의한 소지와와의 부착성이 저하되기 때문에 방식성도 저하된다. 에폭시 도막이 물을 흡수하게 되면 에폭시 도막의 T_g 가 저하되므로 방식성을 떨어뜨리게 된다. 그러나, 근본적으로 소지와와의 부착성이 떨어지면 방식성이 급격히 떨어진다는 것을 PMDA로부터 알 수 있었다.

6) 전기적 특성에서 에폭시 수지의 secondary hydroxyl기가 산무수물의 개환반응에 proton donor로 작용하기 때문에 유전상수값이 저하되어 전기절연성이 증가한다.

참 고 문 헌

1. H. Lee., K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, 5-1(1980).
2. D. A. Bate, "The Science of Powder Coating", SITA Technology, 1, 24(1994).
3. A. M. Clayton, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", 2nd ed., 608, Marcel Dekker Inc., (1988).
4. L. J. Gough & I. T. Smith, J. Oil and Colour Chemists Assoc., 43, 409(1960).
5. Funke & Bonit., J. Chem. Soc., 1949, 278(1949).

6. Culvener, *J. Chem. Soc., Chim. France.*, **1953**, 1021(1953).
7. P. J. Flory, *Am. Chem. Soc.*, **78**, 5222(1956).
8. R. C. Progelhof and J. L. Throne, "Polymer Engineering Principle", 41, Hanser/Gardeur Publication Inc., (1993).
9. L. E. Nielsen, "Polymer Rheology", 75, Marcel Dekker Inc., (1977).
10. A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", 125, Wiley, New York, (1960).
11. J. Maxwell and R. A. Pethrich, *J. Appl. Sci.*, **28**, 2363 (1983).
12. K. J. Saunderson, "Organic Polymer Chemistry", 2nd ed., 427, Chapman and Hall, (1988).
13. T. A. Mises, "Powder Coating Chemistry and Technology", 185, John Willey & Sons Ltd., (1991).
14. D. Perera and D. V. Eynde, *J. Coat. Tech.*, **59**, 55(1987).
15. E. M. Corcoran, *J. Paint Technol.*, **41**, 635(1969).
16. M. Shimbo, M. Ochi and K. Arai, *J. Coat. Tech.*, **56**, 45 (1984).
17. M. Shimbo, M. Ochi and K. Arai, *J. Coat. Tech.*, **57**, 45 (1985).
18. D. Perera and D. V. Eynde, *J. Coat. Tech.*, **53**, 39(1981).
19. P. D. Aronson, *J. Oil and Colour Chemists Assoc.*, **57**, 66 (1974).
20. K. Sato, *Prog. Org. Coat.*, **8**, 143(1980).
21. H. Pannenberg, *SPE*, **July**, 669(1965).