

분체도료의 설계시 이론과 실제

조광페인트(주) 기술연구소

부 장 박 재 흥

1. 서 론

분체도료의 사용량은 물성, 경제성, 환경적인 측면에서 그 사용량은 세계적으로 계속적인 증가를 하고 있다. 그 추세는 한국에서도 계속적인 성장이 있을 것으로 예상된다.

분체도료는 액체도료와 달리 배합설계, 생산기술, 응용방법, 경화구조, 도막형성 과정 등에서 액체도료와는 큰 차이가 있다. 그러므로 분체도료의 최종 도막성능을 만족시키기 위해서는 우선 배합설계시에 요구사항이 모두 반영되어야 하며 뒤이어서 생산기술, 응용방법이 뒷받침 되어져야 한다. 그래서 여기서는 가장 중요한 분체도료 배합설계시에 반영되어야 할 수지의 분자량, Functionality, 수지의 Tg, 용융점도, 수지와 경화제, 표면장력, PVC 함량 등에 대해서 고찰하고자 한다.

2. 본 론

2-1. 수지의 분자량

수지의 분자량을 분류하는데는 일반적으로 4가지 방법이 있다.

$$(1) \text{수평균 분자량 } M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad \begin{array}{l} n_i : i\text{번째의 분자수} \\ M_i : i\text{번째의 분자량} \end{array}$$

$$(2) \text{중량평균 분자량 } M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

$$(3) \text{점도평균 분자량 } M_v = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \quad \text{고유점도 } [\eta] = K M_v^\alpha$$

$$(4) \text{Z평균 분자량 } M_z = \frac{\sum n_i M_i^{\alpha+1}}{\sum n_i M_i} \quad \alpha; 0.5-1 \text{ for polymer}$$

상기 4가지 분자량중에서 수평균 분자량(Mn)과 중량 평균분자량(Mw)이 분체도료의 물성을 좌우하는데 중요한 인자가 되며 수평균 분자량은 인장강도, 충격강도 등 기계적 물성에 영향을 미치고 중량평균 분자량은 수지 Melt Strength에 큰 영향을 미친다.¹⁾

예를 들어서 분자량이 Mnp인 선상 Polyester와 분자량이 Mne인 Epoxy를 완전히 경화시키기 위해서는 Polyester수지를 약간 과잉으로 반응시키는 것이 바람직하다. 이때의 수평균 분자량 $Mn = (X+1)Mnp + XMne$ 로 나타낼수가 있다. 여기서 X는 Epoxy와 Polyester Block Copolymer의 중합도를 나타낸다.

일반적으로 실험 data에 의하면 분자량 20,000-200,000에 있는 수지가 충격강도 및 인장강도가 좋은 것으로 나타났다. 또한 PDI(다분산 지수) = $\frac{Mw}{Mn}$ 인데 Mw와 Mn의 차이가 클수록 분자량 분포의 폭이 큰 것을 나타낸다. 저분자량 분포의 폭이 좁을수록 투명도가 좋아지고 넓을수록 광택이 좋아진다.¹⁵⁾

2-2. 수지의 Functionality

분자량의 형성속도는 수지의 functionality가 증가할수록 커지는데 그림1)은 functionality가 2인 Epoxy 수지와 functionality가 2, 2.5, 3, 3.5를 가진 polyester 수지의 반응에 있어서 수평균 분자량이 약 20,000이 도달할 때까지의 conversion을 나타내고 있는데 functionality가 2일때 전화율이 86%, 2.5일때 62%, 3일때 24%, 3.25일때 8% 인것을 알 수가 있으며 점도상승도 역시 분자량의 증가와 함께 상승하므로 functionality가 클수록 점도상승 속도도 빨라진다는 것을 알 수가 있으며 이로인해 소지에 대한 flow time이 짧아지게 되어 orange peel 현상도 유발하게 된다.

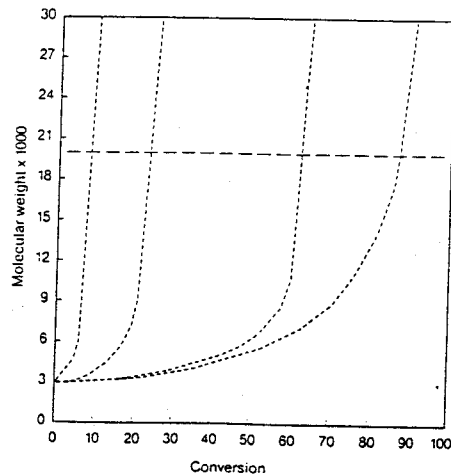


Figure 1 M_n as a function of conversion during the curing of polyesters with different functionalities with bisphenol A epoxy resins (Reproduced by permission of the Oil and Colour Chemist's Association) [27].

그림2)는 당량이 725인 Araldite 7004 Epoxy 수지에 분자량과 functionality가 다른 Polyester 수지를 120°C-200°C까지 승온하면서 dynamic modulus값의 변화를 고찰하였는데 functionality가 높을수록 가교밀도가 높아서 linear polymer보다 완화시간이 더길기 때문에 G' 값이 높고 동일한 functionality를 가진 polymer는 분자량이 작을수록 가교밀도가 높아서 G' 값이 크다는 것을 알 수 있다.

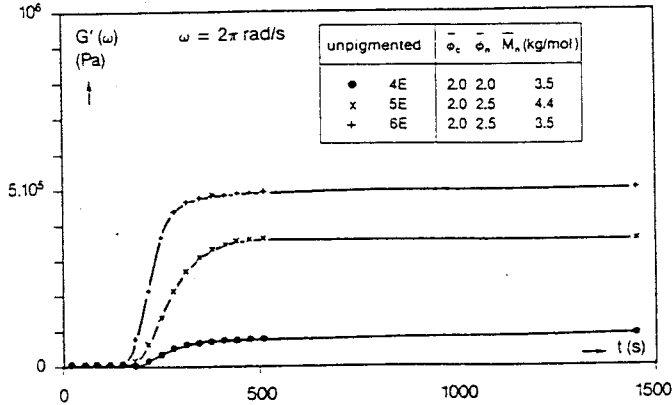


Figure 2 Isofrequent heating runs for three unpigmented polyester/epoxy systems at $T = 120\text{--}200^\circ\text{C}$ at a heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$. G' is plotted on a linear scale [7] (Reproduced by permission of DSM Resins BV)

Functionality는 아래와 같이 나타낼 수가 있다.

$$Fn = \frac{Av \times Mn}{56,000}$$

Functionality의 증가에 따라 일정한 산가에서 수평균 분자량은 선상으로 증가하지만 중량평균 분자량은 급격히 증가한다.

2-3. 유리전이 온도 (T_g)

T_g 는 Second order thermodynamic transition이라고도 하며 Polymer가 유리상에서 고무상으로 변화하는 온도를 말하며 분체도료의 저장중 물리적, 화학적 안정성, 용융 점도 등에 큰영향을 미친다.

그림3)은 선형 무정형 고분자의 열적 성질을 나타내고 있다.¹⁵⁾ 저온에서 고분자는 단단한 유리상태이나 온도가 상승함에 따라 고분자사슬에 있는 일련의 원자들은 크게 움직이게 된다. T_g 에서 고분자 사슬의 Segment가 실질적인 운동을 시작하고 free volume이 커지면서 Segment에 void가 생기게 된다. 온도가 상승하면서 고분자의 지동은 강인하면서 유연한 가죽상이 된다. 더 온도가 상승하면 고분자가 유연하고

고무형태인 고무상 편평지역이 되는데 이 범위에서는 고분자가 기계적 응력에 쉽게 항복하게 되며 더욱 고온으로 가면 고분자내의 전체 분자가 풀려서 서로 미끄러지면서 흐르게 되어 액체 상태가 된다.

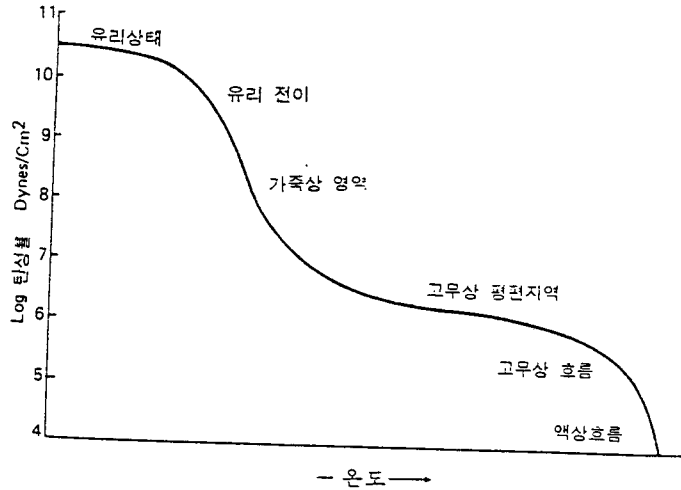


그림 3 선형무정형 고분자의 탄성률에 미치는 온도의 영향

분체도료를 소부시킬때에 Oven 내에서 상기와 같은 거동을 거쳐서 분체도료가 Melting 한 후에 경화반응이 일어난다.

분체도료의 Tg가 저장 온도보다 높을때는 수지의 Segment 운동이 일어나지 않기 때문에 입자들 간에 Segment 운동의 확산이 일어나지 않지만 분체도료의 Tg보다 저장온도가 높을때는 충분한 Segmental mobility가 생겨서 입자간 분자쇄에 상호침투하게 되므로써 장시간에 걸쳐서 blocking 현상이 생기게 된다. 이러한 안정성을 분체도료의 Physical stability라고 한다.

열역학적인 면에서 볼때 분체도료는 저장중에 활성화 에너지와 거의 같은 에너지를 받게되면 반응이 일어나게 된다. 그러나 분체도료 중의 수지나 가교제가 저장온도보다 충분히 높은 Tg를 가지고 있으면 각각의 Segmental mobility가 거의 없기 때문에 안정하다. 이러한 안정성을 분체도료의 Chemical stability라고 한다.

2-3-1. Tg와 용융점도와의 관계

높은 Tg를 가지면서 고분자량인 polymer는 용융점도가 높기때문에 제조시에 가공 능력에 영향을 미칠뿐 아니라 도막형성시에 flow성에도 큰 영향을 미친다.

Tg와 용융점도의 관계식을 아래에 WLF식과 arrhenius식으로 나타내었다.²⁾

$$i) T < T_g + 100^\circ\text{C} \quad \log a_T = \frac{-C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g} \quad \text{WLF식}$$

$$\mu(T) = \frac{\mu_0 a_T}{T_0}$$

μ_0 : 온도 T_0 에서의 점도

C_1 : 17.44

C_2 : 51.6

a_T : Shift factor

ii) $T > T_g + 100^\circ\text{C}$

$$\log \mu = \log K + \frac{E_a}{RT} \quad \text{Arrhenius식}$$

E_a : 점성 흐름의 활성화 에너지

K : Polymer 상수

Fox는 용융점도와 분자량의 관계식을 아래그림(4)와 같이 2개의 영역으로 나누어서 설명하였다.^{3,8)}

A영역에서의 점도 $\log \mu = A \log M_w + K_1 \quad A=1 \quad K_1$: 저중합도에서의 상수

B영역에서의 점도 $\log \mu = B \log M_w + K_b \quad B=3.4 \quad K_b$: 고중합도에서의 상수

M_e 는 Polymer의 entanglement molecular weight이다.

상기식에서와 같이 Polymer의 분자량이 증가하면은 entanglement가 일어나서 점도가 M_e 이상의 영역인 B 영역에 해당되지만 분체도료에 사용되는 분자량은 일반적으로 약 3,000 정도이므로 M_e 이하인 A 영역에 해당된다.

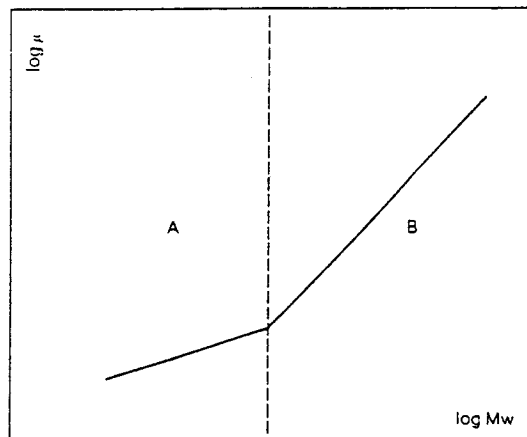


Figure 4 Melt viscosity as a function of molecular mass

2-3-2. Thermal stress와 Tg와의 관계

도료가 경화되면서 internal stress가 생기는 것은 분체도료에만 한정된 것이 아니고 일반적인 도료 전반에 흔히 있는 현상이다. Internal stress가 생기는 것은 도막형성이 되면서 치수 변화가 일어나기 때문이다.^{10, 16)} 이로인해 경화된 도막에 microcrack이나 심한 경우에는 소지와와의 부착성에 문제가 야기되는 경우도 있다. 또한 경화된 도막의 열팽창계수와 소지의 열팽창계수가 상이하기 때문에 냉각시에 internal stress가 생긴다.

경화도막이 Tg 이상의 온도에 있으면 완화가 빨리 일어나기 때문에 internal stress가 완전히 감소되지만 경화도막이 Tg 이하에 있으면 응력완화가 느리기 때문에 도막이 소지의 치수변화에 따를 수가 없다.

도막의 Stress는 도막의 Tg와 냉각된 도막의 온도에 비례한다. Internal stress의 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹⁶⁾

$$S_T = \frac{E(\alpha_f^T - \alpha_s^T)}{1-\nu}$$

S_T : 온도 T에서의 thermal stress

E : 도막의 Young's modulus

α_f^T : 온도 T에서의 도막의 열팽창 계수

α_s^T : 온도 T에서의 소지의 열팽창 계수

ν : 도막의 poisson 비

Table 1)에 여러가지 도료별 internal stress의 값을 나타내고 있는데 역시 분체도료가 internal stress가 가장 높은 값을 나타내고 있으며 일반적으로 high solid coating이 internal stress가 큰 문제는 되고 있지 않지만 radiation curing 분체도료에서는 소지와와의 부착에 문제가 야기될 수가 있다.

Table 1 Stress values at 21°C and 0% relative humidity

Type of coating	T _g (°C)	S (MPa)
Polyurethane thermoplast	< 0	0.24
Air drying alkyd	< 0	0.60
Conventional polyester/melamine	25	0.80
High solids polyester/melamine	33	2.10
Powder coating	62	3.60

2-3-3. Polymer blend시의 Tg

분체도료 배합설계시에 수지의 blend와 가교제의 Tg을 예견하는 것이 분체도료 제조후 저장 안정성 및 물성을 예견하는데 상당한 도움이 된다. 분체도료 제조시에 Extruder내에서 균일한 혼합이 이루어지기 때문에 상분리가 일어나지 않아서 한개의 Tg가 나타나고 가교제는 일반적으로 저분자량으로 수지보다 Tg가 낮기 때문에 혼합후의 Tg는 수지의 Tg보다 낮다.

Fox는 Polymer blend의 Tg를 아래와 같이 나타내었다.⁷⁾

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$$

W₁, W₂ : Weight fraction
T_{g1}, T_{g2} : Polymer 1, 2의 Tg

2-4. 용융점도와 가공성과의 관계

분체도료 제조공정에서 안료를 분산시키려면 응집된 안료 개개의 입자가 가지는 응집에 너지를 초과하는 energy가 필요하다. 그래서 Extruder의 Motor에 공급되는 energy는 안료가 분산되어지는 수지의 점도에 비례하게 된다.

즉, 안료의 분산은 전단 응력에 의해 분산되어지는데 전단응력은 점도가 아래와 같은 관계식을 가진다.

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

τ : 전단응력
η : 점도
γ̇ : 전단속도

한편 안료표면에 수지가 흡착되어지는 안료의 Wetting성은 안료표면의 구멍에 수지가 침투하는 속도에 의해 조절된다.

$$V = \frac{Kr}{\eta}$$

V : 수지가 안료표면에 침투하는 속도
η : 점도
r : 안료표면의 기공의 반지름
K : 수지의 표면장력

상기의 두식을 통해서 Extruder에서 최적의 안료 분산을 위해서는 Extruder의 type, 도료 배합설계와 안료의 종류등을 고려하여야 한다.^{1,6,9)}

2-5. 도막형성시 점도와와의 관계

Nix와 DODGE는 분체도료의 표면장력과 용융되는 분체입자의 회합, 흐름, 점도와 관련 식은 아래와 같은 식으로 나타내었다.¹¹⁾

$$t = \frac{K\mu R}{\tau}$$

t : 회합하는데 필요한 시간
 R : 평균입자 반경
 μ : 분체도료의 점도
 τ : 표면장력

상기식에서 점도가 높거나 평균입자가 크고 표면장력이 낮을때 회합하는데 시간이 많이 걸리는 것을 알 수가 있다. 또한 분체도료의 용융점도가 도막형성에 미치는 영향은 아주 크다.

Orchard는 열가소성 분체도료에 도막형성 시간을 아래와 같이 나타내었다.¹⁷⁾

$$t = \frac{3\lambda 4\mu \ln a_0/a_t}{16\pi^4 h^3 \tau}$$

λ : 파장 a_0 : 초기 진폭
 h : 도막두께 a_t : t시간 후의 진폭

또 integrated fluidity $F = \int_0^t \frac{dt}{\mu}$ 로 나타낼 수가 있다.

열경화성 분체도료는 경화중에 rheology의 거동이 좀더 복잡한데 Hannon, Rhum and wissbrum은 orchard식에다 경화중에 점도의 변화를 추가시켰다.¹²⁾

$$d\mu = \left(\frac{\alpha\mu}{\alpha T} \right) dT + \left(\frac{\alpha\mu}{\alpha t} \right) dt$$

이 Model에서는 경화중에 온도에 따른 변화와 시간에 따른 점도의 변화를 나타내었으며 이 항을 Orchard의 항을 orchard의 integrated fluidity에 대입하면 된다.

Orchard식에서 보면 좋은 평활성을 얻기 위해서는 도막형성시에 용융점도가 낮아야 되고 분체도료 입자들의 회합이 빨리 일어나야 한다. 용융점도가 너무 낮으면 edge cover 현상이 생기므로 일반적 6,000-10,000 mPas의 점도 범위가 적당함.

2-6. 수지, 경화제 촉매의 영향

수지와 경화제의 비는 경화된 도막이 최대의 분자량이 될수 있도록 조정되어야 하며, 최대의 수평균분자량에 도달되었을 때 최대의 기계적 물성을 얻을 수 있다.

그림5)는 Hybrid system에서의 Epoxy와 Polyester의 비와 Conversion에 따른 관계를 도시하고 있으며 Conversion이 1일때 Epoxy와 Polyester의 비가 1일때 최대의 Modulus 값에 도달한다는 것을 알 수 있다.¹⁴⁾

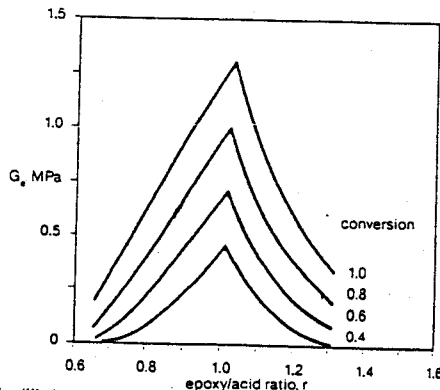


Figure 5 Equilibrium modulus G_e as a function of the mixing ratio r and conversion for polyester with functionality of 2 and TGIC [76]

그림 6)에서는 Polyester/TGIC system 역시 혼합비가 1일때 최대의 Modulus 값에 도달하는 것을 나타내며 Polyester/TGIC비가 1이하일때가 1이상일때 보다 급격히 Modulus 값이 감소한다는 것을 알 수 있다.¹³⁾

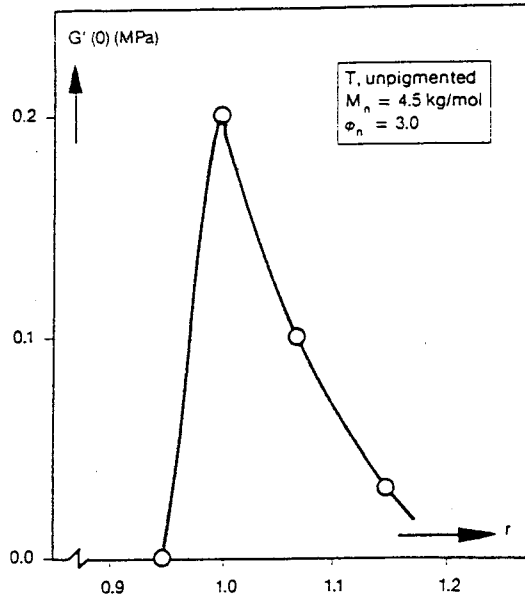


Figure 6. Variation of the equilibrium modulus with the acid/epoxy ratio at full conversion for polyester with functionality of 2 and TGIC [77] (Reproduced by permission of DSM Resins BV)

촉매의 선택과 함량의 영향은 분체도료의 경화시에 경화온도를 낮추고 경화시간을 단축시키는데 중요한 영향을 미친다. 또한 저장성에 영향을 미치고, 분체 생산시 Extruder내에서 도료의 점도 상승을 유발하여 도막형성시 평활성을 떨어뜨리기도 한다.

Arrhenius식에서는 활성화에너지 (E_a), 반응온도 (T °K), 반응속도와의 관계를 아래와 같이 나타내고 있다.

$$\log K = \log A - \frac{E_a}{RT}$$

활성화에너지가 작을수록 반응온도가 높을수록 반응속도가 빠르다는 것을 알 수가 있으며 그림 7)은 촉매의 양과 종류에 따른 반응속도를 나타내고 있다.

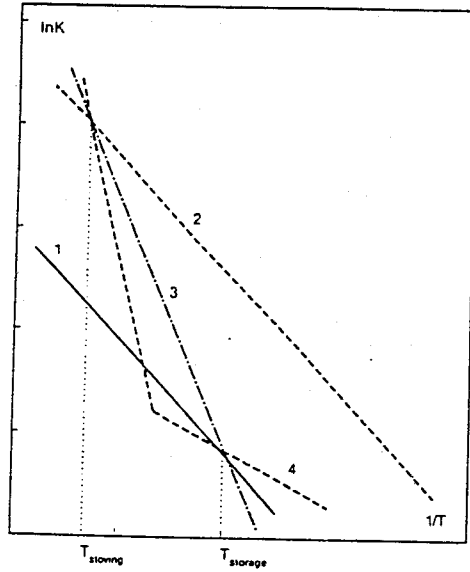


Figure 7 Arrhenius plot of curing reactions catalysed with different concentrations of the same catalyst (1 and 2), a catalyst with a higher activation energy and preexponential parameter (3) and a latent catalyst (4) (arbitrary units) (Reproduced by permission of DSM Resins BV)

분체도료는 대부분 second-order reaction인데 이때의 반응속도는 아래와 같이 나타낼 수 있다.⁹⁾

$$K = \frac{1/C_a - 1/C_{a_0}}{t}$$

C_{a_0} : 초기의 반응기의 농도
 C_a : t시간 후의 반응기의 농도

그림 8)은 Hybrid system에서 N.N-dimethyl benzyl amine의 촉매의 양과 반응시간에 따른 storage modulus 값을 나타내고 있는데 촉매의 양이 많을수록 storage modulus 값이 증가하는 것을 설명하고 있다.¹³⁾

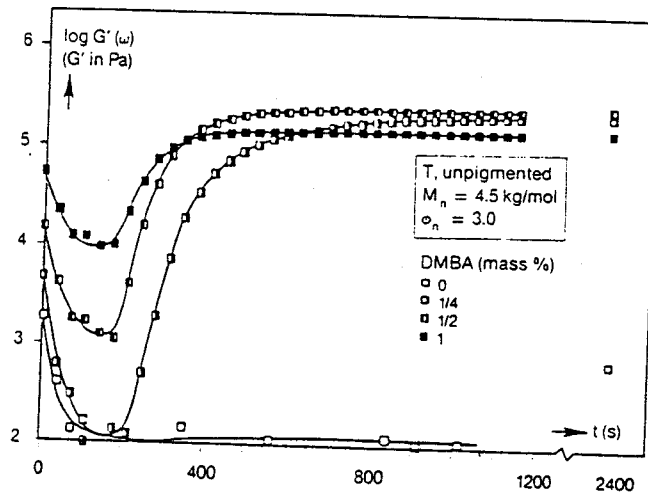


Figure 8 The t.v.a. isofrequent heating runs at $\omega = 2\pi$ rad/s for an unpigmented polyester/epoxy hybrid system at four concentrations of DMBA catalyst at $T = 110$ 200°C (heating rate 20°C per minute) [77] (Reproduced by permission of DSM Resins BV)

2-7. 표면장력

앞에서 언급한 바와같이 Orchard식에서 표면장력이 클수록 흐름성이 좋아진다고 하였다. 뿐만아니라 안료입자와 소지의 Wetting성은 수지와 도료의 표면장력과 직접적인 관계가 있다.

분체도료의 낮은 항복치와 용융점도는 안료입자의 Wetting성을 향상시킨다.

그림 9)는 분체도료의 액상 Drop이 소지위에서 표면장력에 의해 작용하는 것을 설명하고 있다.

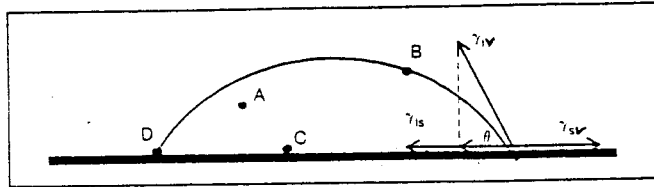


Figure 9 Drop of liquid in contact with the surface

Young은 평형상태에서 3가지의 계면장력을 아래와 같이 나타내고 있다.

$$r_{sv} = r_{lv} \cos \theta + r_{sl}$$

r_{sv} : 소지의 표면장력
 r_{lv} : 분체도료 액상 Drop의 표면장력
 r_{sl} : 액상 Drop과 소지의 계면장력

S를 spreading coefficient라고 두면 $S=r_{sv}-r_{lv} \cos \theta-r_{sl}$ 로 나타낼 수 있다.

$\theta=0$ 일때, $\cos \theta=1$ 가 1이되며 $S>0$ 일때 자동적인 Spreading이 일어난다.

Maragony effect는 낮은 표면장력 면적에서 높은 표면장력 면적으로 이동하는 것을 말하며 Fink-Jensen은 수학적으로 다음과 같이 표시하였다.¹⁰⁾

$$q = \frac{h^2 \gamma}{2 \eta}$$

q : 물질의 흐름
 h : 도막두께
 γ : 표면전체의 표면장력의 구배
 η : 용융점도

상기식에서와 같이 도막두께가 두꺼울수록 표면장력이 클수록 용융점도가 작을수록 물질의 흐름성은 좋아진다.

2-9. PVC(Pigment Volume Concentration) 함량

Newtonian flow에서는 일정한 온도에서 어떤 shear rate에서 점도는 항상 일정하다. 그러나, Non-newtonian flow에서는 다른 거동을 보인다. 분체도료가 흐르기 위해서는 넘어야할 최소한의 shear stress가 있는데 이것을 Yield value라고 한다.

이 Yield value는 안료 입자간의 상호 인력때문에 PVC 함량이 증가함에 따라서 증가한다.

Stachowiak는 Epoxy 분체도료의 Yield value를 측정하여 아래와 같이 나타내었다. ⁴⁾

Yield value	Flow properties
0 - 3 Pa	very good to excellent
3 - 7 Pa	moderate
7 - 50 Pa	poor
>50 Pa	very poor

Lange는 PVC의 함량과 소부온도에 따라서 각기 다른 분체도료의 Yield value를 측정하여 그림10)에 나타내었는데 PVC 함량이 약 20% 정도에서 각각의 분체마다 급격한 점도 상승의 양상을 보이고 있다.

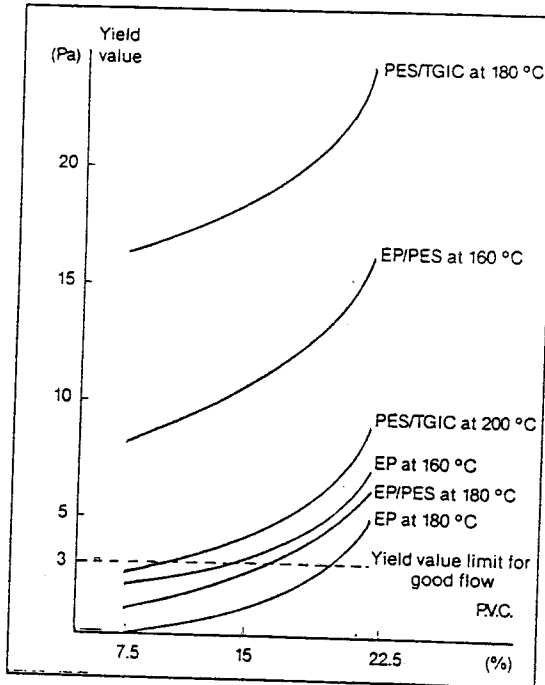


Figure 10 Influence of the pigment volume concentration and stoving temperature on yield values for three powder coatings [67] (Reproduced by permission of Federation of Societies for Coatings Technology)

Ghiljadov는 안료입자와 수지와의 인력을 Acryl 수지를 통해서 연구하였는데 Carboxyl functionality (RCOOH)의 COO⁻ ion이 안료 표면에 강한 Chemisorption이 일어나고 안료 입자 주위에 얇은 수지막이 형성된다.

Hydroxyl functionality를 가진 수지는 안료 표면의 hydroxyl과 수소 결합을 일으켜서 비가역적인 흡착이 일어난다.

Table 2)에 각기 다른 PVC 함량을 가진 RCOOH Acryl Polymer에 점성흐름 활성화에너지를 나타내고 있는데 PVC 함량이 높을수록 점성흐름 활성화에너지가 높고 function group (RCOOH)이 함유되었을 때는 점성 흐름에너지가 낮아진다는 것을 알 수 있다.

Table 2 Activation energy values of viscous flow of RCOOH and RH acrylic resins and their blends with TiO_2 -rutile [93]

System	Polymer concentration (%)	Pigment concentration (%)	Activation energy (kcal/deg mol)
RCOOH	100	—	26.5
RCOOH/ TiO_2	85	15	27.6
RCOOH/ TiO_2	70	30	28.0
RCOOH/ TiO_2	50	50	29.0
RH	100	—	32.0
RH/ TiO_2	85	15	37.0
RH/ TiO_2	70	30	38.4
RH/ TiO_2	50	50	42.5
RH/ TiO_2 /RCOOH	50	50	30.0

3. 결 론

이상과 같이 분체도료 물성에 미치는 인자들을 고찰해 보았을때 아래와 같은 결론에 도달할 수가 있다.

- (1) 수평균 분자량이 20,000이상이 되어야 좋은 기계적 물성을 얻을 수 있으며 기계적 물성은 수평균 분자량과 비례관계에 있다.
- (2) Tg는 분체도료 저장안정성에 결정적인 영향을 미치며 Tg가 높을수록 물리적, 화학적 저장안정성이 좋다.
- (3) Tg가 높을수록, 즉, 분자량이 클수록 저장안정성은 증가하지만 용융점도는 증가하므로 안료 Wetting성이 저하되므로 도막외관에 영향을 미친다.
- (4) 분체도료 가공시 최적의 안료 분산을 위해서는 Extruder의 type, 적절한 점도, 안료의 종류 등이 반드시 고려되어야 한다.
- (5) 분체도료의 좋은 평활성을 얻기 위해서는 도막형성시에 용융점도가 낮아야 하며 입자끼리 회합하는 시간은 짧아야 하고, 표면장력은 어느 정도 높아야 한다.
- (6) 각 type별 분체도료에서 동일하게 Conversion이 1일때 최대의 modulus값을 얻을 수 있다.

- (7) 촉매의 함량이 증가할수록 반응속도가 증가하므로 storage modulus G' 의 값이 증가한다.
- (8) 평활성과 PVC 함량과의 관계는 용융점도가 낮아야 하므로 PVC 함량이 20% 이하이어야 하며 Yield value가 낮으면 낮을수록 점도가 낮아진다.

<참고문헌>

1. T. A. Misev, Powder Coating Chemistry and Technology, John Wiley & Sons Ltd., 1991.
2. Richard C Progelhof, James L Throne, Polymer Engineering Principles, Hanser/Gardener Pub, 1993.
3. H. A. Barnes, J. F. Hutton, Introduction to Rheology. Elsevier, 1989.
4. Stachowiak, S. A., 7th International conference on coating science and technology. Athens, 1989.
5. Franiau, R. P., Paintolia, September 1987, P. 33.
6. Misev, T., and Belder, E., DSM Resins-Powder Coating Resins Symposium, Nordwijk, May 1988.
7. Fox, T. G., and Flory, P. J., J. polym Sci., 14, 315, 1954.
8. Nielsen, L. E., in Polymer Rheology, Marsel Dekker, New York, 1977, p. 33.
9. Ghiljadow, S. K., XII FATIPEC-Congress Book, 1974, P. 67.
10. Fink-Jensen, P., Farbe und Lack, 68, 155, 1962.
11. Nix, V. G., and Dodge, J. S., J. Paint. Technol., 45 (586), 59, 1973.
12. Hannon, M. J., Rhum, D., and Wissbrun, K. F., J. Coat. Technol., 48 (621), 42, 1976.
13. Scholtens, B. J. R., Linde, R. van der, and Tiemersma-Thoone, P. J. M. DSM Resin-Powder Coating Resins Symposium, Nordwijk, May 1988.
14. Greidanus, P. J., 12th Congress of Federation of Scandinavian paint and varnish technologist, Helsinki, 8-11 May, 1988.
15. 조원제. 하창식, 고분자의 구조와 물성, 대영사, 1986.
16. Perera, D., and Eynde, D. V., J. Coat. technol., 59 (748), 55, 1987.
17. Orchard, S. E., Appl. Sci. Res., AII, 451, 1962.