

아크릴계 하이솔리드 도료의 Rheovibron에 의한 경화거동 연구

김대원 · 황규현 · 김승진* · 우종표 · 박홍수

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부

*한국건설자재시험연구원

(2001년 5월 2일 접수 ; 2001년 5월 25일 채택)

Curing Behavior by Rheovibron of Acrylic High-Solid Coatings

Dae-Won Kim · Kyu-Hyun Hwang · Seung-Jin Kim* ·
Jong-Pyo Wu · Hong-Soo Park

*Division of Ceramic and Chemical Engineering,
Myongji University, Yongin 449-728, Korea*

**Korea Institute of Construction Materials, Seoul 137-073, Korea*

(Received May 2, 2001 ; Accepted May 25, 2001)

Abstract : Acrylic resin(ACR) was blended with a curing agent, hexamethoxymethylmelamine(HMMM), in which blending ratio was 70:30. The curing behavior was examined using Rheovibron. Cross-linking reaction started at 170°C in 2 min of reaction and curing was completed in 10 min. It was found that the extent of cross-linking increased with the content of acetoacetoxyethyl methacrylate monomer in the ACR.

Keywords : acrylic resin, curing agent, Rheovibron, curing behavior.

1. 서 론

아크릴수지가 도료용 모체수지로서 각광을 받기 시작한 것은 원료인 아크릴레이트 혹은 메타크릴레이트가 석유합성화학의 발달과 더불어 저가로 공급되면서부터 이다. 1960년대에 소개된 아크릴수지 도료는 종래의 아미노 또는 알키드수지 도료에 비해 우수한 속건성, 내오염성, 내식성 및 내후성 등의 특징을 나타내었다. 따라서 오늘날에는 아크릴수지 도료가 환경친화적인 하이솔리드 도료에의 적용에 있어서 선두주자로서

확고한 위치를 점유하고 있다[1,2].

아크릴계 하이솔리드 도료에 관한 최근의 연구들을 소개하면, Gray[3]는 하이솔리드 도료용의 아크릴 올리고머 합성시 연쇄이동제로서 히드록시 함유 mercaptan을 사용하여 M_n 2100, 다분산도 1.5 및 용액점성도 160~320 cps의 적정값을 얻었으며, Schnell[4]는 열경화성 아크릴수지와 hexamethoxymethyl melamine(HMMM) 경화제로서 하이솔리드 도료를 제조시에 사용된 플로우개량제의 함량 증가에 따라 도료의 표면장력이 저하됨을 보고하였다. 또한

Bouboulis[5]는 히드록시 치환 알킬메타크릴레이트와 비히드록시 치환 알킬크릴레이트계 모노머를 용액중합시켜 스프레이용 하이솔리드 도료에 적합한 M_n 1000~2000, 다분산도 2~5의 값을 가지는 아크릴계 하이솔리드 도료를 제조하고서 각종의 도막물성을 측정하였다.

그러나 최근 하이솔리드 도료의 주 사용처인 자동차 상도(top-coat)용 도료 도막에 산성비에 의한 물 오염이 발생하는 점과 자동세차기에 의한 도장 표면의 scratch가 생기는 문제점이 발생하였다[6]. 이러한 문제점들의 해결책으로는 종래의 아크릴/멜라민 수지에 새로운 관능성기를 도입하여 수지 T_g 의 조정, 가교성의 연질 사슬성분의 도입 및 높은 가교밀도화를 도입하여 고탄성과 고내구성의 도막을 형성함으로써 가능한 것이다. 따라서 하이솔리드 도료업계는 최근 이 방면의 연구에 치중하고 있으나, 결국 평균분자량 값과 점성도가 증가하여 하이솔리드용에 적합치 못한 도료를 얻게 됨으로서 연구 실패로 이어지고 있다.

이러한 상황하에서 저자들은 제1보[7]에서 하이솔리드용 아크릴수지의 합성에 있어서의 개시제, 반응온도, 연쇄이동제 및 적하시간 등을 변화시켜 아크릴수지의 하이솔리드화를 위한 최적 반응조건을 결정하였으며, 제2보[8]에서 하이솔리드 아크릴수지의 도막물성 향상을 위하여 T_g 및 히드록시 값을 변화시키면서 모노머인 스티렌과 acetoacetoxyethyl methacrylate의 함량을 각각 변화시켜 아크릴수지를 합성하였다. 이어서 제3보[9]에서는 제2보에서 합성된 아크릴수지를 대상으로 하여 HMMM 경화제와의 도막형성시 수지의 경화시간에 따른 점성도와 저장모듈러스(G') 및 손실모듈러스(G'') 변화를 측정하여 도막의 경화거동을 살펴보았다.

제4보인 본 연구에서는 제2보에서 합성한 아크릴수지를 경화제인 HMMM과를 혼합하여 도막형성시 Pendulum형 점탄성 측정기로 경화거동을 측정하여 도막의 경화상태를 고찰해 보았다.

2. 이론적 고찰

Pendulum형 점탄성 측정기는 강제진자(Rigid-Body Pendulum)의 진동감쇄로서 도막형성 과정의 점탄성을 측정하는 것으로 Rigid-Body Pendulum의 회전축 부에 도막을 형성하여 자유진동을 시키면 도막의 점탄성의 변화에 응답하여, Pendulum의 진동주기 T 및 대수감쇄율 Δ 가 변화한다. 이때 Pendulum의 회전축 부에 있어서의 도막의 역학적인 응답을 Pendulum의 진동운동으로 취급하고, T 및 Δ 를 측정하여 도막의 동적모듈러스 E' 및 손실모듈러스 E'' 로 나타내어 도료의 열경화 과정에 대한 점탄성의 변화를 추적할 수 있다[10].

이 진동계에 있어 Pendulum이 정지점부터 swing각 만큼 변위하면 도막은 변위속도 및 변위량에 응하여 knife-edge의 측면에 대하여 수직방향의 응력을 발생한다[Fig. 1 참조]. 소지와 Pendulum이 도막이란 spring으로 묶여진 모델을 생각하여, 이 계의 진동을 Pendulum의 회전운동으로 간주하면, 운동방정식은 식(1)과 같이 된다[10].

$$\frac{I d\theta}{dt^2} + \frac{2F_1 h}{2 \sin \theta_1} + Mgl\theta = F \sin \omega t \quad (1)$$

여기서, I 은 Pendulum의 회전축 주위의 관성능률, F_1 은 knife-edge 면 AB 및 AC에 미치는 도막의 응력이며, h 는 도막의 두께, θ_1 는 정지한 Pendulum의 knife-edge면과 소지면과의 각이다. 그리고 M 은 Pendulum의 질량, l 은 회전축으로부터 Pendulum의 중심위치까지의 거리이고, F 는 Pendulum에 걸리는 외력의 진폭, ω 는 각진동수, t 는 측정시간이다.

또한, F_1 은 swing각 θ 가 아주 작으면, 식(2)로 표현할 수가 있다.

$$F_1 = E^* S \cos \theta_1 \cdot \theta \quad (2)$$

여기서, E^* 는 도막의 부소탄성율이고, 동적탄성율 E' 및 동적 손실 E'' 에 의해 $E^*=E'+iE''$ 로 표시된다. S 는 도막을 spring이라고 생각하였을 경우의 단면적이고, 도막의 폭을 b 라

고 하면, $S = \frac{bh}{\sin \theta_1}$ 로 된다. 식(1)에 식(2)를 대입하면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

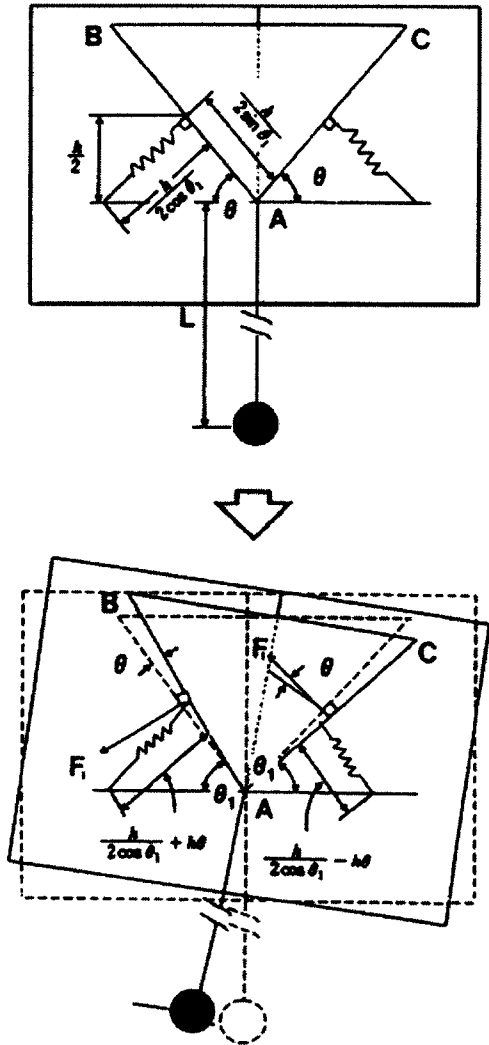


Fig. 1. Mechanical model of a rigid-body Pendulum.

$$\frac{I d^2 \theta}{dt^2} + \left\{ \frac{E^* S \cos \theta_1 h}{\sin \theta_1} \right\} \theta + Mgl\theta = F \sin \omega t \quad (3)$$

이때, $\frac{S \cos \theta_1 h}{\sin \theta_1} = K$ 라고 하고,

$E^* = E' + iE''$ 라 하여 식(3)을 자유진동에 대한 방정식으로 나타내면 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{I d^2 \theta}{dt^2} + K(E' + iE'')\theta + Mgl\theta = 0 \quad (4)$$

E' 및 E'' 가 주파수에 의존하지 않는다고 가정을 하였을 때 식(5)와 같이 된다.

$$\theta = \theta_0 e^{-at} e^{i\omega t} = \theta_0 e^{(i\omega - a)t} \quad (5)$$

이 식을 식(4)에 대입하면 식(6)을 얻을 수 있다.

$$I(\alpha^2 - \omega^2 - 2i\omega a) + KE' + iKE'' + Mgl = 0 \quad (6)$$

그리고, 실수부와 허수부로 나누어 정리하면 식(7) 및 식(8)을 얻을 수 있다.

$$E' = \left(\frac{I}{K} \right) \left(\frac{\omega^2 - \alpha^2 - Mgl}{I} \right) \quad (7)$$

$$E'' = \frac{2aI\omega}{K} \quad (8)$$

여기서, 진동의 주기 T 와 대수감쇠율 Δ 는 식(9)로 나타내어 진다.

$$\Delta = aT \quad T = \frac{2\pi}{\omega} \quad (9)$$

식(7) 및 식(8)에 각각 (27)식을 대입하면, 식(10) 및 식(11)이 얻어진다.

$$E' = \left(\frac{I}{K} \right) \left[\frac{4\pi^2 - \Delta^2}{T^2} - \frac{Mgl}{I} \right] \quad (10)$$

$$E'' = \frac{4\pi I \Delta}{KT^2} \quad (11)$$

3. 실험

3.1. 약품

제2보에서 합성된 아크릴수지의 중합에 있어서의 반응물 조성과 물성값들을 일괄하여 Table 1에 표시하였다. Table 1에서 모노머로는 *n*-butyl acrylate(*n*-BA), methyl

Table 1. Synthetic Conditions for the Polymerization of High-Solids Acrylic Resins

Exp. No	Materials (g)						T _g (°C)		OH Value	Non-Volatiles (%)	Molecular Weight			Conversion (%)
	n-BA	MMA	St	2-HEMA	AAEM	MAK	Calc.	by D.S.C			M _w	M _n	M _w /M _n	
Group 1														
ACR-1	355.8 (2.8)	86.7 (0.9)	-	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	-20	-19.8	90	69.4	7520	1590	4.7	85.8
ACR-2	305.7 (2.4)	136.6 (1.4)	-	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	-10	-11.2	90	69.4	7790	1650	4.7	88.1
ACR-3	259.3 (2.0)	183.2 (1.8)	-	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	0	-2.5	90	69.4	4090	1370	2.9	84.2
ACR-4	216.1 (2.7)	228.4 (2.3)	-	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	10	8.8	90	69.5	4150	1370	3.1	87.9
ACR-5	175.9 (1.4)	266.6 (2.7)	-	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	20	17.5	90	69.4	3830	1410	2.7	83.7
ACR-6	138.2 (1.1)	304.3 (3.0)	-	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	30	27.8	90	69.5	4500	1480	3.3	86.2
Group 2														
ACR-7	268.6 (2.1)	218.4 (2.2)	-	89.0 (0.7)	64 (0.3)	274.3	0	-2.5	60	69.3	4490	1390	3.2	88.4
ACR-8	249.9 (2.0)	148.2 (1.5)	-	178 (1.4)	64 (0.3)	274.3	0	-3.9	120	69.4	4410	1410	3.1	89.5
Group 3														
ACR-9	258 (2.0)	120.5 (1.2)	64 (0.6)	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	0	-4.5	90	69.3	4140	1500	2.8	83.6
ACR-10	256.9 (2.0)	57.6 (0.6)	128 (1.2)	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	0	-3.7	90	69.5	4260	1540	2.7	88.9
ACR-11	250.5 (2.0)	-	192 (1.8)	133.5 (1.0)	64 (0.3)	274.3	0	-4.7	90	69.5	5620	1630	3.4	87.9
Group 4														
ACR-12	205.1 (1.6)	45.5 (0.5)	128 (1.2)	133.5 (1.0)	128 (0.6)	274.3	0	2.7	90	69.5	4040	1490	2.7	85.6
ACR-13	153.2 (1.2)	33.3 (0.3)	128 (1.2)	133.5 (1.0)	192 (0.9)	274.3	0	-0.3	90	69.3	3940	1230	3.2	81.1
ACR-14	101.2 (0.8)	21.2 (0.2)	128 (1.2)	133.5 (1.0)	256 (1.2)	274.3	0	-4.3	90	69.4	5590	1369	4.1	82.3

* Reaction condition : Initiator 5wt%, chain transfer agent 4wt%, temperature 150°C.

methacrylate(MMA), styrene(St), 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA) 및 acetoacetoxyethyl methacrylate(AAEM)의 5종을, 용제는 methyl-*n*-amylketone(MAK)를 각각 사용하였다.

또한 본 실험의 경화제는 hexamethoxymethyl melamine(HMMM)[Cytec사, Cymel 303, 고형분 98%]을, 경화촉매는 *p*-toluenesulfonic acid(*p*-TSA)[King Industries사] 특수정제품을 각각 그대로 사용하였다.

3.2. Rheovibron에 의한 경화거동 측정

강체진자(Pendulum)형 점탄성 측정기는 Rheovibron DDA-OPA III을 사용하였으며, 측정원리는 앞의 Fig. 1에 소개한 바 있다. 먼저 아크릴/멜라민 수지를 금속판(20×40×2mm)에 75 μ m 두께로 코팅하여 hot plate에 고정시킨 후 상온에서 약 30분간 방치한 후, 강체진자의 knife-edge를 수직으로 내렸다. 다음 hot plate를 가열하여 2분간에 150 $^{\circ}$ C와 170 $^{\circ}$ C까지 승온시키면서 진동주기(T)와 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. Rheovibron에 의한 경화거동 고찰

본 실험에서는 일정한 경화온도에서의 경화시간에 따른 아크릴/멜라민 도료의 경화반응을 연구하기 위하여 Pendulum형 점탄성 측정기 즉, Rheovibron을 사용하여 동적점탄성을 측정하였다. 동적점탄성에 의한 경화과정의 추적에 대해서는 Nakamae 등[11]과 Macosko[12]의 보고가 있다. 또 다른방법으로 휨 진동법[10]이 있는데, 그 특징으로서 시편의 도막 두께가 얇아지면 시편의 굽음이 고정단 근처의 미소부분에서 집중적으로 일어나고 그 진동이 Pendulum과 같은 형태를 나타내며, 시료의 미소함 부분적 변형에 있어서도 진동주기 및 감쇄로부터 점탄성의

측정이 가능한 장점을 갖고 있다.

Fig. 2~10에 열경화성 아크릴 도료의 열처리 경화과정에 있어서의 점탄성 변화를 Pendulum의 진동주기 및 log damp값의 변화로서 측정한 결과를 나타내었다. Fig. 2는 열처리온도를 150 $^{\circ}$ C에 설정하고 25분간 가열하여 얻어진 것인데, 측정시료는 아크릴수지인 ACR-1, -3, -5와 경화제인 HMMM을 중량비 70/30으로 혼합하였으며, 측정시료의 막 두께는 75 μ m, 시료폭은 0.5cm로 실험하였다. Fig. 2에서 가열개시 직후의 약 2분간은 시료의 온도상승 과정이고, 경화가 시작되는 것은 가열개시 3분 이후부터인 것으로 나타났다. 즉, 처음 2분간은 시료가 승온되어 가는 과정으로 진동주기의 변화를 거의 볼 수 없었으며, $T \approx T_0$ 로 되었다. Hot plate의 온도가 150 $^{\circ}$ C에 도달하는 약 2분 이후부터 진동주기는 서서히 내려가고 점탄성을 나타내는 log damp값은 시료온도의 상승에 따라 증가하였다. 그러나 열처리온도 150 $^{\circ}$ C에서는 log damp값이 시료온도의 상승에 따라 증가하였으나, 계속적인 증가후 일정한 값을 유지하지 못하는 것으로 미루어 경화가 완전히 이루어지지 않음을 알았다.

Fig. 3은 Fig. 2와 같은 조건하에서 열처리온도만을 170 $^{\circ}$ C에 설정하고 약 25분간 가열하여 얻어진 결과이다. Fig. 3에서도 Fig. 2에서와 같이 처음 2분간 시료가 승온하여 가는 과정에서는 진동주기의 변화를 거의 볼 수 없었으며, $T \approx T_0$ 로 되었다. 진동주기의 기울기 변화는 150 $^{\circ}$ C보다 다소 급격한 감소를 보였고, log damp값은 시료온도의 상승에 따라 꾸준한 증가이후 거의 일정하게 유지되어 도막경화가 완성되었음을 알 수 있었다.

이와같은 현상은 도료의 경화과정에서 급격히 온도가 높아지면 분자사슬의 진동에너지가 크게 되어 포텐셜에너지를 넘어 자유롭게 움직일 수 있게 된다. 또한 분자사슬의 미세 브라운운동이 시작되면 탄성률은 급격히 감소하여 유리전이를 나타내고[13], 다시 온도가 상승하면 탄성률은 온도에 관계없이 거의 일정한 값이 되어 고무상 탄성부가 관찰된다[14]. 따라서 탄성률을 지배하

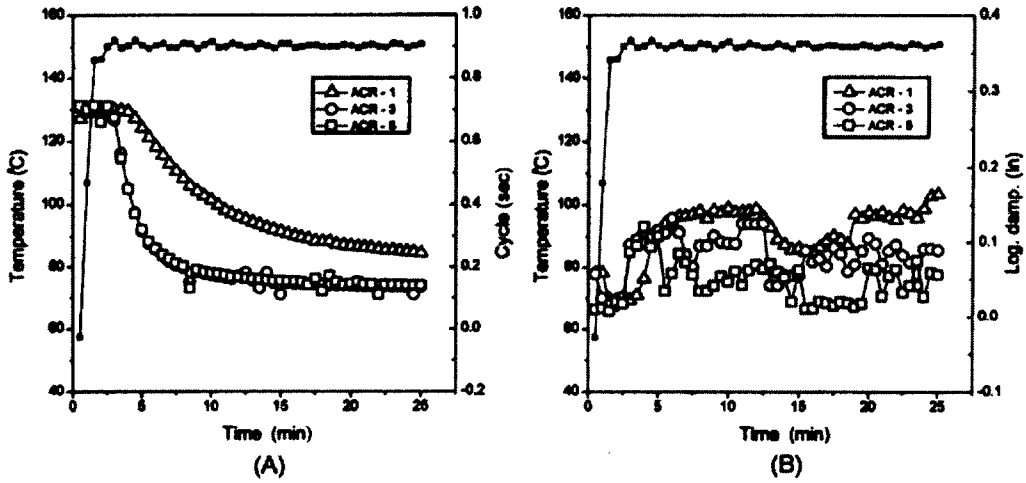


Fig. 2. Change of the cycle (A) and the logarithmic decrement (B) of an ACR/HMMM mixture during cure at 150°C.

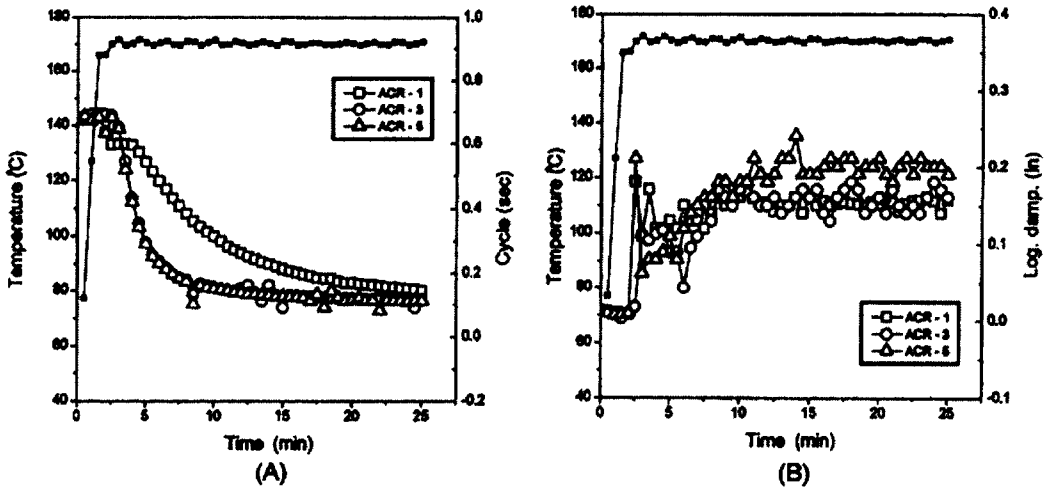


Fig. 3. Change of the cycle (A) and the logarithmic decrement (B) of an ACR/HMMM mixture during cure at 170°C.

고 있는 것은 가교점간 분자량이며, 가교밀도가 커질수록 탄성률은 증가하게 된다. 그러나 경화반응의 최종 단계는 3차원적으로 넓어진 망상구조가 한정된 크기의 분자사슬을 구속하여 더욱 단단하게 발달해 가는 과정이라고 할 수 있다. 따라서 망상구조의 밀

도가 커지므로 탄성률이 증가하고, 더욱이 좁은 범위지만 어느 정도 자유롭게 운동할 수 있던 분자사슬이 가교점을 통해서 고정되어 점성도의 증가가 감쇄하는 현상을 나타내게 되는 것이다[15].

열경화성 도료의 경화과정 중 점탄성의

상대적인 변화를 구하는 측정에서는 경화시간에 따라 도막의 두께가 변하므로 기준점의 설정으로서 E'의 상대값 Er' 및 E''의 상대값 Er''를 식(1) 및 식(2)로부터 구할 수 있다[16].

$$E_r' = \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) \left(\frac{1}{T_1^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) \quad (1)$$

$$E_r'' = T_1^2 \Delta / T^2 \Delta_1 \quad (2)$$

여기서, T₁ : 기준점에 있어서의 Pendulum의 진동주기

Δ₁ : 기준점에 있어서의 진동의 대수감쇄율

Fig. 4는 Fig. 2~3의 ACR-5의 진동주기와 log damp값을 가지고 시료의 E' 및 E''의 변화를 구하고자 기준점을 경화시작 15분후로 설정한 다음 식(1) 및 식(2)에 의거해서 상대적인 E'과 E''를 산출한 결과이다. 이와 같이 실험한 이유는 Pendulum의 knife-edge 부분에 있어서의 막 두께 h의 정확한 측정이 곤란하기 때문에 결국 점탄성 변화의 상대값으로 표시한 것이다. Fig. 4를 보면 가열온도가 150℃보다 170℃일 때 더 짧은 시간에

서 경화가 이루어짐을 알 수 있고, 상대적 점탄성의 값은 170℃일 때가 더 크게 나타났다.

Fig. 5~6은 ACR-11과 HMMM의 중량비를 변화시키면서 진동주기와 log damp 값을 측정한 것이다. 이 역시 앞의 실험에서와 같이 열처리온도가 150℃일 때는 경화개시 25분까지 완전경화가 일어나지 않았으며, 170℃일 때는 2분 후부터 급격한 경화가 시작되어 10분내에 완전경화가 이루어짐을 나타내었다. Fig. 7은 Fig. 5~6의 데이터로서 ACR-11/HMMM (70/30)의 상대 점탄성의 변화를 나타낸 것인데, Fig. 4에서와 같이 가열온도가 170℃일 때 더 빠른 시간에서 경화가 일어나며 더 높은 상대 점탄성을 보여주었다.

Fig. 8~9는 ACR-11, -12, -13을 측정하는 것인데, 앞의 실험에서와 같이 150℃일 때는 log damp 값이 0.1이하로서 경화가 덜 일어난 것으로 보였으며, 170℃의 경우는 2분후부터 급격한 경화가 시작되어 약 10분후에 완전경화가 된 것으로 해석되었다. 또한 log damp값은 AAEM 함량이 증가할수록 더욱 커짐을 알 수 있었다. Fig. 10은 Fig. 8~9의 결과 중 ACR-14의 상대 점탄성의 변화 Er' 및 Er''로 표시한 것인데, 제3보[9]의 rotation rheometer의 측정결과와 같이 경화온도가 높을수록 빠르게 경화가 일어나며, 높은 탄성률을 보임으로써 AAEM의 함량이 증가할수록 높은 가교밀도를 갖는 것으로 해석되었다.

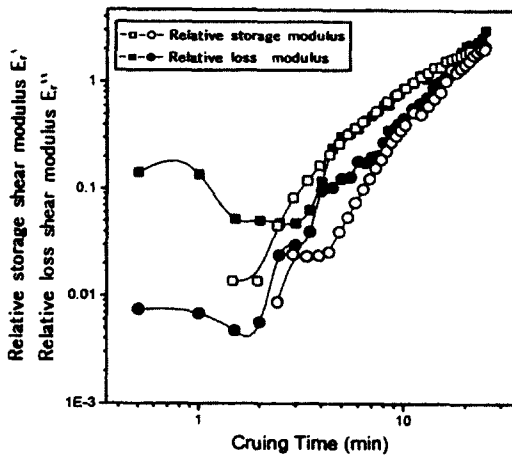


Fig. 4. Change of the viscoelastic properties of an ACR-5/HMMM mixture cured at 150℃(●,○) and 170℃(■,□).

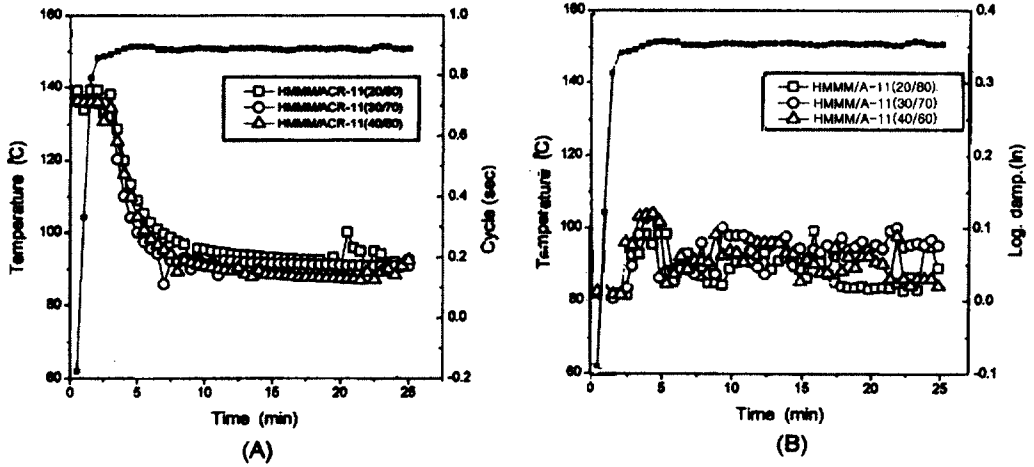


Fig. 5. Change of the cycle (A) and the logarithmic decrement (B) of an ACR/HMMM mixture during cure at 150°C.

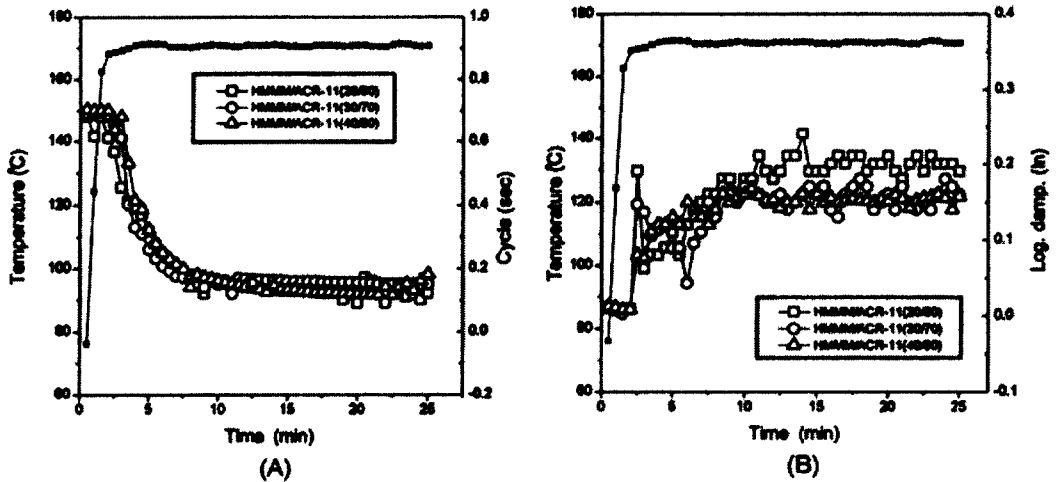


Fig. 6. Change of the cycle (A) and the logarithmic decrement (B) of an ACR/HMMM mixture during cure at 170°C.

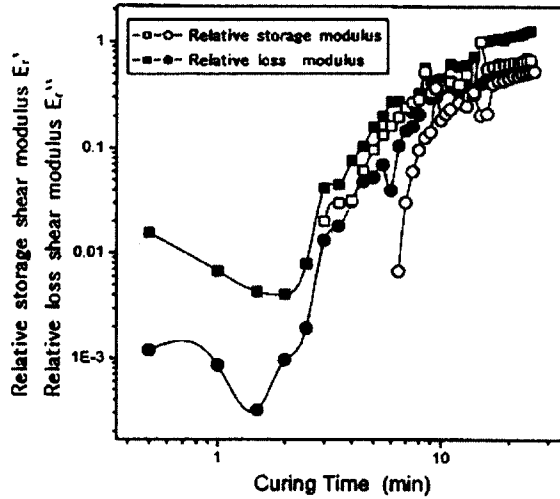


Fig. 7. Change of the viscoelastic properties of an ACR-5 (70wt%)/HMMM(30wt%) mixture cured at 150°C (●,○) and 170°C (■,□).

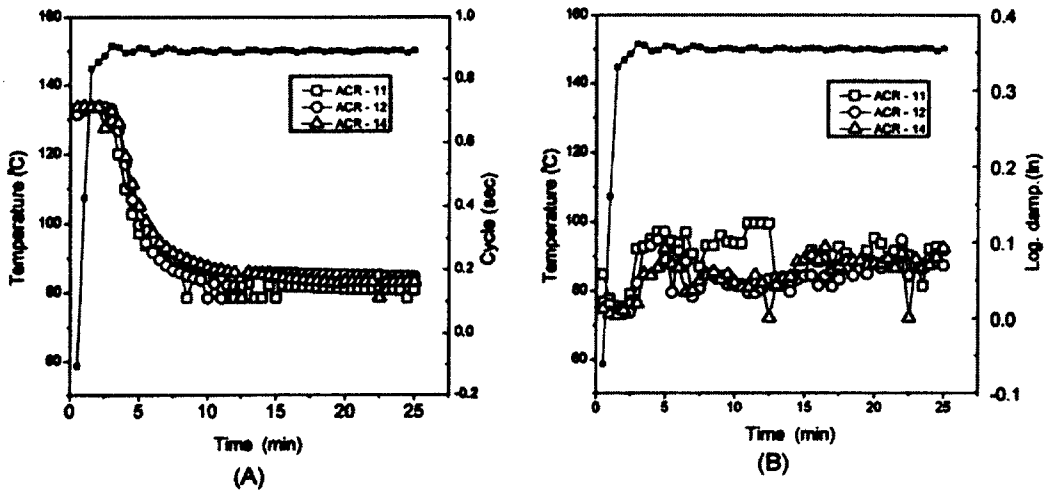


Fig. 8. Change of the cycle (A) and the logarithmic decrement (B) of an ACR/HMMM mixture during cure at 150°C.

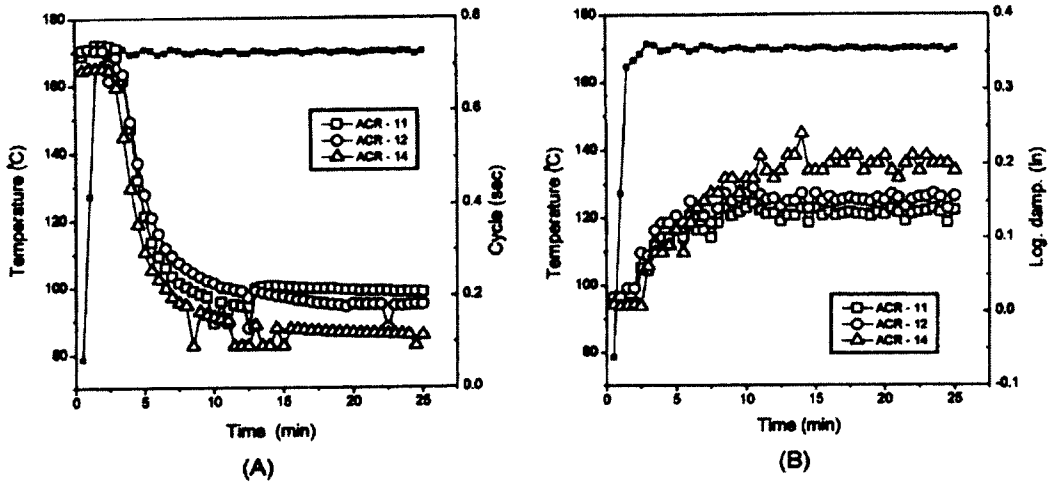


Fig. 9. Change of the cycle (A) and the logarithmic decrement (B) of an ACR/HMMM mixture during cure at 170°C.

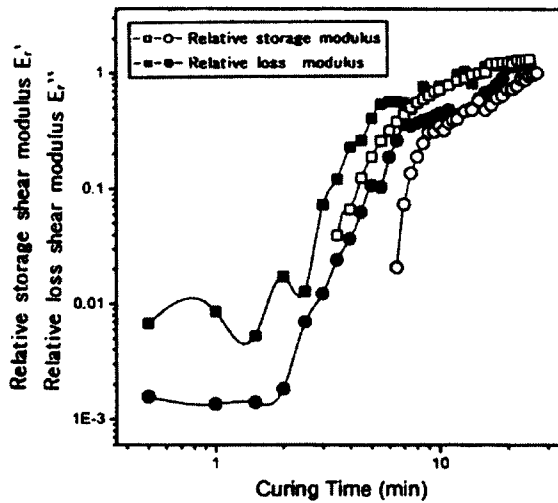


Fig. 10. Change of the viscoelastic properties of an ACR-14 (70wt%)/HMMM(30wt%) mixture cured at 150°C(●,○) and 170°C(■,□).

5. 결론

제2보에서 합성한 아크릴수지(ACR)를 경화제인 hexamethoxymethyl melamine (HMMM)과 혼합하여 ACR/HMMM의 도막 형성시 Rheovibron으로 경화거동을 측정하여 도막의 경화상태를 살펴 본 결과 다음의 결론을 얻었다.

Pendulum형 점탄성 측정기로 경화거동을 측정한 결과, 경화는 170℃에서 약 2분만에 가교결합이 시작되어 10분내에 완전경화가 이루어졌으며, ACR의 조성 중 acetoacetoxyethyl methacrylate 모노머 함량이 증가할수록 도막이 높은 가교밀도를 유지하는 것으로 해석되었다.

참고문헌

1. T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, "European Coatings Handbook", pp. 193-196, Vincentz Verlag, Hannover (2000).
2. P. Parsons, "Surface Coatings", 3rd ed., pp. 222-237, New South Wales University Press, Kensington (1995).
3. R. A. Gray, *J. Coat. Technol.*, **57**(728), 83 (1985).
4. M. Schnall, *J. Coat. Technol.*, **63**(792), 95 (1991).
5. C. J. Bouboulis, U. S. Patent 4,638,031 (1987).
6. I. Hazan and J. D. Nordstorm, U. S. Patent 5,066,698 (1991).
7. S. J. Kim, I. M. Yang, K. H. Hwang, M. S. Kim, H. S. Hahm, and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **18**, 20 (2001).
8. S. J. Kim, D. W. Kim, W. B. Im, H. S. Hahm, and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **18**, 29 (2001).
9. I. M. Yang, C. H. Jung, T. O. Kim, H. S. Park, and E. K. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **18**, 40 (2001).
10. 田中丈之, "코팅막의物性と評價法", pp. 141-198, 理工出版社, 東京 (1992).
11. K. Nakamae, M. Kameyama, M. Yoshikawa, and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 319 (1982).
12. C. W. Macosko, *Brithish Polym. J.* **17**, 239 (1985).
13. C. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).
14. J. B. Enns and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2567 (1983).
15. J. R. Erickson, *J. Coat. Technol.*, **48**(620), 58 (1976).
16. 牛尼清治, *色材*, **51**(7), 9 (1978).