

## 방식도막에 있어서 물의 흡수에 관한 연구

박진환<sup>†</sup>

부경대학교 공과대학 표면공학과

### A study on the water absorption in protective coatings

Jin-Hwan Park<sup>†</sup>

Department of Surface Coating Engineering, Pukyong National University  
599-1 Daeyeon 3-dong Nam-Gu, Pusan 608-737, Korea

#### 초 록

방식도막의 수명에 가장 큰 영향을 미치는 물의 흡수과정을 quartz crystal microbalance법 및 임피던스 원리를 이용하여 연구하였다. 도막에 있어서 물의 흡수량과 전해질 농도 변화에 따른 도막의 capacitance를 조사하였다. 방식도막에 대한 물의 흡수는 삼투압 작용에 의해서 이루어지고, 흡수 초기단계에서는 도막두께가 얇을수록 흡수량이 많은 것을 알 수 있었다. 그리고 도막을 구성하고 있는 수지의 종류 및 결합 가교밀도에 따라서 흡수성이 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 또한 방식도막에 있어서는 접촉하는 전해질 용액의 농도 변화에 따라 흡·탈수 현상이 발생하였으며, 같은 종류의 도막이라도 도막두께가 얇을수록 탈수현상에 따른 capacitance의 증가폭이 큰 것으로 나타났다.

**Abstract** – The water absorption in protective coatings, which may greatly influence the durability of these coatings, was studied using quartz crystal microbalance and electrochemical impedance technique. The water absorption in protective coatings and the change of coating capacitance with concentration of electrolyte were measured. The water absorption in coatings seems to be driven by osmotic pressure, and larger amount of water was absorbed in thinner coatings at initial stage of absorption. The amount of water absorbed in coatings changed with the type and crosslinking density of resin used in coating formulation. When water absorption and desorption of coating occurred by exposing the coatings to electrolyte solutions of different concentration, increase in impedance caused by desorption of water was found to be higher in the case of thinner film.

**Key words** : QCM, Impedance spectroscopy, Organic coatings, Water absorption

#### 1. 서 론

철강구조물을 부식으로부터 보호하기 위해서 사용되고 있는 방식법 중의 하나로 도장에 의한 방식법이 널리 이용되고 있다. 이와 같은 도장에 의한 방식법은 피도물의 크기, 형상에 제한없이 도장하는 것이 가능하고, 또한 설치장소에 관계없이 재도장이란 방법으로 새로운 보호 도막을 형성시킬 수 있기 때문에 영구적으로 구조물을 방식하는 것이 가능하게 되는 것 등 다른 방식법에 없는 큰 이점을 가지고 있다. 그리고 방식도막은 내수성, 내후성, 내구성 등에 있어서 우수한 성질을 갖추어야 한다.

도장강판의 부식은 주로 도막의 노화에 의한 것이 많고, 그 노화는 매우 많은 인자에 의존하기 때문에 복잡하게 진행된다. 그 중에서도 물 또는 수증기는 가장 활성적인 도막과 피코제의 하나일 뿐만 아니라, 다른 노화제의 작용을 촉진시키기도 한다. 도막에 물이 침입하면, 그 물은 팽윤이나 용해 등을 일으켜서 도막의 고분자 물질을 노화시키는 작용을 한다. 그 노화된 부위에 다시 더 많은 물이나 산소 등의 부식인자가 침투하여 도막하 부식을 촉진시키게 된다. 따라서 도막의 방식성에 있어서는 물의 작용이 큰 영향을 미치게 된다. 도막과 물과의 상호 작용에 있어서 가장

먼저 고려해야 할 것은 도막의 흡수성이다. 일반적으로 흡수성이 큰 도막일 수록 방식성이 낮은 것으로 알려져 있지만,<sup>1)</sup> 또 다른 연구에 의하면 물의 차단막으로써의 효과를 도막에 기대하는 것은 가능하지 않다고 하는 이론도 제기되고 있다.<sup>2,3)</sup> 그러나 도막 내의 흡수과정은 사용한 수지 및 안료의 종류 등에 따라서도 변화하기 때문에 단순하다고는 할 수 없다. 일반적으로 도료중의 안료 농도를 높인다던가, 평면 형태의 안료를 사용한다던가, 또는 도막두께를 두껍게 하는 등 도막의 흡수성을 저하시키는 조작용 하므로써 도막의 방식성을 향상시키는 것이 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup> 이와 같은 사실로부터 흡수성과 방식성과의 사이에 밀접한 관계가 존재하고 있다는 것을 유추할 수 있다. 따라서 양자의 관계를 명백하게 이해하는 것이 방식도장의 연구에 있어서 필수적인 단계라고 할 수 있다.

지금까지 도막의 흡수성에 대한 연구에서는 Perera의 증기투과법<sup>4)</sup>과 삼투압법<sup>5)</sup>이 사용되어 왔다. 전자는 Payne Cup법이라고 하고 cup, desiccator와 중량 측정용의 천칭을 사용하여 물의 흡수성을 측정하였고, 후자의 삼투압법은 삼투압 cell을 이용하는 방법으로써 모세관의 원리를 이용하여 측정하였다. 또 다른 방법으로는 방사성 동위원소를 이용하는 방법도 사용되었다.<sup>6)</sup>

실제 도막에 침투되는 물의 양은 매우 적기 때문에 기존의 방법으로 미소 질량 변화를 정량화 한다는 것은 매우 어려운 일이

<sup>†</sup>E-mail : jhpark@pine.pknu.ac.kr

었다. 특히 방식도장의 경우, 흡수량을 최소화시키도록 설계되어 있으므로, 방식도장의 흡수량 측정에는 보다 미소한 질량변화를 측정할 수 있는 장치가 필요하다. 최근 미소 질량 변화를 측정하는 방법으로서 수정진동 미량칭법(Quartz Crystal Microbalance, QCM)<sup>7)</sup>과 물의 흡수에 따라서 변화하는 capacitance 값으로부터 물의 침투량을 추정할 수 있는 임피던스법이 주목되고 있다. 그리고 QCM은 수정진동자의 공진주파수 변화로부터 nanogram order의 질량변화를 측정할 수 있기 때문에 종래의 미량칭법에 비해서 매우 감도가 높은 것이 특징이다.

본 연구는 미소질량 변화를 측정할 수 있는 QCM과 임피던스의 원리<sup>8,9)</sup>를 이용하여 방식도막에 대한 물의 흡수성과 흡수거동을 측정하는데 있어서, 일반적으로 증방식용 도료로서 가장 많이 적용되고 있는 알키드 수지도료, 우레탄 수지도료를 이용하여, 도막을 형성시킨 다음, QCM 및 impedance spectroscopy를 이용하여 흡수량 및 흡수거동을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 시험편 제작

실험에는 일반적으로 증방식 도장에 가장 많이 적용되고 있는 상온 경화형 장유성 알키드 수지 도료, 이소시아네이트 경화형 우레탄 수지 도료를 사용하였다. 각 도료는 Japan Caboline사의 제품을 사용하였다. QCM의 금전극을 아세톤과 메탄올을 사용하여 충분히 세척한 다음, 그 위에 각 도료를 도장한 후, 도막의 건조 조건을 temperature-humidity chamber(Tenney engineering, INC., U.S.A)내에서 20°C, 60%RH, 건조시간을 1주일로 하여 건조시켰다. 도장된 도막두께는 각 도료의 종류에 따라서 약간의 차이는 있지만, 약 20-60 μm의 범위로 조절하였고, 도막두께 측정은 마이크로메타(0.001 mm, resolution, Mitutoyo, Japan)로 하였다.

2.2. 1MHz QCM에 의한 흡수량 측정

도막의 흡수량을 측정하는데 있어서 흡수 용액으로는 0.5 M-NaCl를 사용하였고, QCM법에서는 감도가 높은 질량측정을 위해 공진주파수가 큰 5~10MHz를 사용하고 있다. 본 실험에는 도료의 질량과 흡수량을 고려해서 공진주파수 1MHz, 온도 의존성이 적은 AT cut, 전극면적이 1.359 cm<sup>2</sup>인 QCM(Hokudo Denko Co., Japan)을 사용하여, 25°C 50%RH 조건하에서 흡수량을 3시간 동안 측정하였다. Fig. 1과 같이 흡수량 측정 cell은 holder에

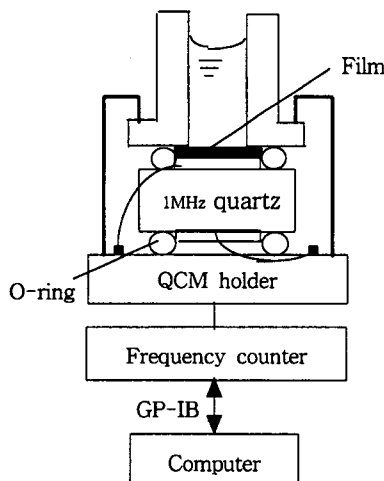
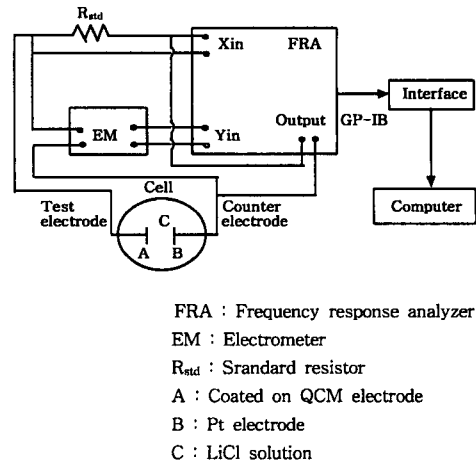


Fig. 1. Experimental apparatus of water absorption measuring system using QCM.



FRA : Frequency response analyzer  
 EM : Electrometer  
 R<sub>std</sub> : Standard resistor  
 A : Coated on QCM electrode  
 B : Pt electrode  
 C : LiCl solution

Fig. 2. Block diagram of impedance measurement system.

도장된 QCM을 놓은 다음, 그 위에 O-ring과 원통상의 cell을 놓고 나사가 달린 cap을 돌려서 고정시킨다. 이에 도장된 QCM면을 용액에 접하도록 설치하였다. 공진 주파수는 주파수 카운터 (TR5823H형, Advantest, Japan)로부터 측정하였으며, 측정된 데이터는 GP-IB로부터 연결된 컴퓨터에 저장하였다.

2.3. 교류 임피던스 측정법

임피던스 측정에 있어서는 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 표준 저항을 이용한 2전극법으로 측정하였다. QCM전극 위에 각각의 도료를 도장하여 건조 조건은 위의 흡수량 측정에서와 같은 방법으로 하였다. 또한 전해질 용액으로는 LiCl(Aldrich chemical Co., 순도 99.99%) 0.001 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M, 10 M 농도의 용액을 사용하였으며, 임피던스 측정에 있어서는 각각의 용액을 시편이 연결된 cell에 넣고, 가장 낮은 농도의 용액으로부터 단계적으로 높은 농도의 용액을 cell내에 교환해 주면서 임피던스 값을 측정하였다. 본 연구에 사용된 impedance spectroscopy는 GP-IB가 연결된 potentiostat/galvanostat(東方技研-2000)와 주파수 응답분석기(FRAS-5720C)로부터 1KHz의 주파수에서 임피던스를 모니터 하였다. 인가 교류 전압은 10 mV, 인가 진폭은 50 mV로 했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. QCM에 의한 물의 흡수량 측정

3.1.1 도막두께에 따른 물의 흡수량 변화

QCM법으로 도막의 흡수량을 측정하는데 있어서 수정 진동자 전극의 단위 면적당의 미소질량변화 Δm과 공진 주파수의 미소변화 Δf와의 사이에는 식 (1)의 Sauerbrey식으로 나타낼 수 있다.<sup>10)</sup>

$$\Delta m / \Delta f = -(\mu\rho)^{1/2} / (2f_s^2) \tag{1}$$

여기서 Δf: 주파수의 변화(Hz)

Δm: 단위 면적당 질량변화(g/cm<sup>2</sup>)

μ: 수정의 강성율(2.947×10<sup>11</sup> g/cm·s<sup>2</sup>)

ρ: 수정의 밀도(2.65 g/cm<sup>3</sup>)

f<sub>s</sub>: 공진주파수(Hz)

본 실험에 사용한 공진주파수(f<sub>s</sub>)가 1MHz이고, AT cut 수정에 대하여 계산하기 위해 f<sub>s</sub>=1×10<sup>6</sup>Hz, μ=2.947×10<sup>11</sup> g/cm·s<sup>2</sup>, ρ=2.65 g/cm<sup>3</sup>을 식 (1)에 대입하면 QCM의 질량감도로서 Δm/Δf=4.421×10<sup>-7</sup> g/cm<sup>2</sup>·Hz를 얻을 수 있다. 즉 공진주파수 1Hz의 감

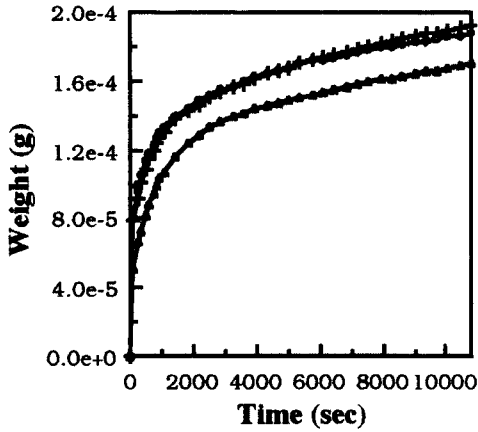


Fig. 3. Water absorption against thickness of alkyd resin coatings.  $\times$ : 28  $\mu\text{m}$ ,  $\circ$ : 32  $\mu\text{m}$ ,  $\blacktriangle$ : 43  $\mu\text{m}$ .

소는  $4.421 \times 10^7 \text{ g/cm}^2$ 의 질량 증가와 같고, 따라서 본 실험에서는 사용된 전극 면적이  $1.359 \text{ cm}^2$ 이므로 1Hz감소가 나타내는 질량의 증가 양은  $6.008 \times 10^7 \text{ g}$ 이다.

일반적으로 증방식 도장에 있어서 도막두께를 두껍게 하는 것은 외계로부터 부식인자 침투시간을 지연시키는 목적으로 적용되고 있다. 따라서 도막의 두께는 방식도장에 있어서 매우 중요한 인자로서 작용하는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup>

Fig. 3, 4는 각각 알키드 수지 도막, 우레탄 수지도막에 대해서 두께에 따른 물의 흡수량을 측정된 결과를 나타내었다. Fig. 3은 도막 두께가 각각 28, 32, 43  $\mu\text{m}$ 인 알키드 수지 도막을 시간에 따른 흡수량을 측정된 결과로서, 두께에 관계없이 약 10분 정도까지는 급격하게 흡수량이 증가하고, 그 이후로는 시간이 경과함에 따라 점점 완만하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 여기서 각 도막두께에서 3시간의 흡수량은 28  $\mu\text{m}$ 의 경우는  $1.918 \times 10^{-4} \text{ g}$ , 32  $\mu\text{m}$ 는  $1.869 \times 10^{-4} \text{ g}$ , 43  $\mu\text{m}$ 는  $1.697 \times 10^{-4} \text{ g}$ 으로 측정되었다. 즉, 흡수 초기 단계에서는 도막의 두께가 얇을수록 흡수량이 많은 것으로 나타났다. 그리고 Fig. 4는 우레탄 수지 도막에 있어서 도막 두께 21, 28, 43  $\mu\text{m}$ 에 대한 시간에 따른 물의 흡수량을 측정된 결과로서 대체로 Fig. 3과 같은 경향을 나타내었으며, 우레탄 수지 도막도 약 10분 정도까지는 급격하게 흡수량이 증가하다가 즉시 평형에 도달하는 것을 볼 수 있다. 도막두께에 따른 3시간의 흡수량은 21  $\mu\text{m}$ 는  $9.409 \times 10^{-5} \text{ g}$ , 28  $\mu\text{m}$ 는  $7.426 \times 10^{-5} \text{ g}$ , 43  $\mu\text{m}$ 는  $4.548 \times 10^{-5} \text{ g}$ 으로 측정되었고, 우레탄 수지도 도막두께가

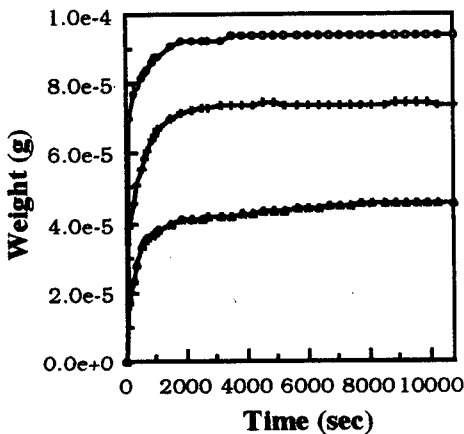


Fig. 4. Water absorption against thickness of urethane resin coatings.  $\bullet$ : 21  $\mu\text{m}$ ,  $\blacksquare$ : 28  $\mu\text{m}$ ,  $\blacktriangle$ : 48  $\mu\text{m}$ .

얇을수록 물의 흡수량이 많은 것으로 나타났다. 이와 같은 실험 결과로부터 흡수 초기 단계에서 흡수량이 급격하게 증가하는 것은 안료와 수지의 계면에 함유하고 있는 수가용성 물질과 외부의 전해질이 접촉하면 전색제막이 반투막으로 작용하여 삼투압이 발생하기 때문인 것으로 생각된다. 이런 삼투압 현상으로 인해, 초기 단계에서는 접촉하고 있는 두 물질사이에 농도의 차가 크고, 따라서 많은 양의 물이 흡수되며, 시간이 경과함에 따라 평형 상태로 되는 것은 점점 농도의 차가 줄어들기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 물이 흡수되는 초기 단계에서는 도막 두께가 얇을수록 물의 흡수량이 많은 것은 도막 형성 과정에서 발생하는 세공, 모세관 또는 pin hole 등의 미시적 결함 등에 의해서 물이 침투할 수 있는 경로가 소지면까지 잘 발달되어 있기 때문인 것으로 생각된다.<sup>12,13)</sup>

3.1.2. 도료의 종류에 따른 흡수량 거동

Fig. 5는 도막두께 28  $\mu\text{m}$ 에서 도막의 종류에 따른 흡수량의 변화를 나타내었다. 여기서 알키드 수지 도막의 경우는 시간이 경과하면서 계속적으로 흡수량이 증가하는 것을 나타내고 있는 반면, 우레탄 수지 도막은 초기 단계에서는 알키드 수지 도막과 같은 경향으로 증가하다가 어느 정도 시간이 경과하면 즉시 평형상태로 되는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 도막내 포함하고 있는 수가용성 물질의 양과 깊은 관계가 있는 것으로 생각된다. Fig. 6, 7은 각 수지의 고분자 물질의 구조를 나타내었다. 여기서 알키드 수지 도막의 경우는 친수성기인 -COO의 관능기를 많이 함유하고 있을 뿐만아니라 측쇄에 붙는 지방산의 긴 사슬 때문에 자유체적(free volume)이 클 것으로 예상된다. 그리고 우레탄 수지 도막의 경우도 친수성기인 -NHCOO의 관능기를 조금 포함하고 있으며, 특히 조밀한 망상구조를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이 물의 흡수량은 도막내에 함유하고 있는 친수성기의 양과와 결합구조에 의존하는 것으로 생각된다. 알키드 수지 도막과 같이 친수성기를 많이 가지고 있는 도막은 침투한 물이 존재할 수 있는 공간이 많기 때문에 흡수량이 계속적

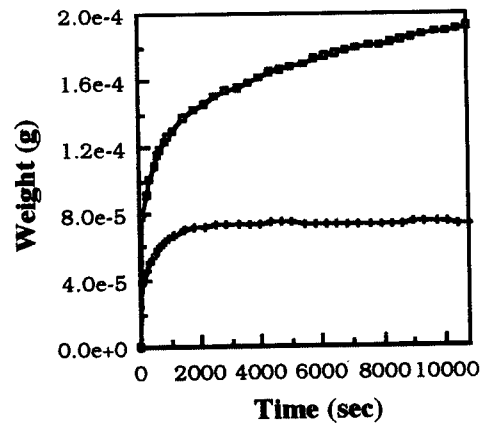


Fig. 5. Water absorption curve in alkyd and urethane resin coatings. (coating thickness; 28  $\mu\text{m}$ )  $\blacksquare$ : Alkyd resin coatings,  $\blacktriangle$ : Urethane resin coatings

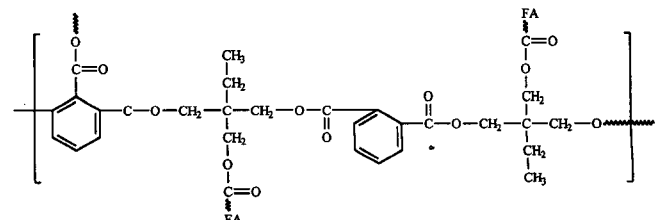


Fig. 6. Structure of alkyd resin.

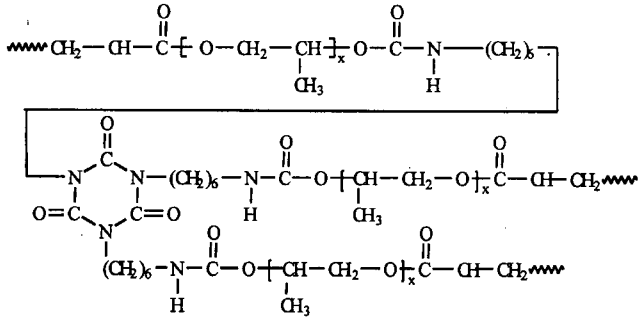


Fig. 7. Structure of acrylated urethane resin.

으로 조금씩 증가하는 것으로 생각된다. 반면에 우레탄 수지 도막의 경우는 물과 결합할 수 있는 친수성기가 적고, 특히 화학적 3차원 망상구조로 결합되어 있는 물질로서 가교밀도가 다른 수지 도막 보다 높기 때문에 물의 흡수량이 작은 것으로 생각된다. 이와 같은 결과로부터 도막에 있어서 물의 흡수량은 도막을 형성하는 고분자 물질의 성분에 의존한다는 것을 알 수 있다.

3.2. Impedance법에 있어서 물의 흡수에 따른 도막의 capacitance 변화

가장 단순한 부식계의 등가회로는 전하이동저항  $R_c$ 와 전기 2중층 용량  $C_d$ 의 병렬회로에 용액저항  $R_s$ 가 직렬로 결합한 회로를 Fig. 8(a)와 같이 나타낼 수가 있다. 그리고 Fig. 8(b)는 cathode 반응에 확산이 관여하는 경우의 등가회로이다.

$$1/R_p = 1/R_{c(a)} + 1/R_{c(c)} = 1/R_c \quad (2)$$

식 (2)와 같이  $R_c$ 는 anode 반응의 전하이동저항  $R_{c(a)}$ 와 cathode 반응의 전하이동저항  $R_{c(c)}$ 의 병렬의 합으로부터 얻을 수 있다. 또 부식반응에 확산이 관여하는 경우에는 확산 임피던스인 Warburg 임피던스  $W$ 가 도입된다. Fig. 8(a)의 등가회로에 미소진폭(일반적으로 10 mV 이하)의 정현파 교류전압을 Fig. 8(c)와 같이 인가시켰을 때 도막/용액 계면에는 콘덴서(전기 2중층)가 존재하기 때문에 인가한 전압의 주파수로부터 다른 진폭 및 위상차(인가전압과 응답전류의 위상차, Fig. 8(c) 참조)를 가진 전류응답을 얻을 수 있다. 교류 임피던스법이라고 하는 것은 측정계에 여러 가지 주파수에 교류를 인가했을 때, 그 임피던스의 절대값  $|Z| (= \Delta V / \Delta i)$ 와 위상차  $\theta$ 를 측정하는 것이다. Fig. 8(a)의 등가회로의 임피던스  $Z$ 는

식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$Z = R_s + R_c / (1 - j\omega R_c C_d) \quad (3)$$

여기서  $\omega$ 는 각주파수( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$ : 주파수)이다. 고주파수( $\omega \rightarrow \infty$ )에서는 콘덴서의 임피던스는  $1/\omega C_d \rightarrow 0$ 로 되기 때문에 전류는 Fig. 8(a)와 같이  $C_d$ 와  $R_s$ 를 통해서 흘러 결과적으로 용액저항  $R_s$ 가 측정된다. 한편 저주파수( $\omega \rightarrow 0$ )에서는 콘덴서의 임피던스가 무한대로 되어 전류는  $R_c$ 와  $R_s$ 를 통해서 흐르기 때문에  $R_c$ 와  $R_s$ 가 측정된다. 그러므로 저주파수의 임피던스와 고주파수의 임피던스의 차로부터 전하이동 저항  $R_c$ 를 구할 수 있다.

Capacitance만의 회로에서

$$Z = 1/\omega C_d \quad (4)$$

로 나타낼 수 있다.

도막의 capacitance( $C_f$ )는 식 (5)로 주어진다.

$$C_f = \epsilon \epsilon_0 A / d \quad (5)$$

$\epsilon$ 은 도막의 유전율 상수이고,  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전율 상수 ( $8.86 \times 10^{-14}$  F/cm)이며,  $A$ 는 도막의 면적,  $d$ 는 도막두께를 나타낸다. 식 (5)에서 간단히 각 두께에 따른 도막의 유전율을 구할 수 있다. 이렇게 구한 대부분의 도막은 유전율이 3~4정도이고, 물이 침투하여 유전율이 증가하는 것은 물이 매우 큰 유전상수 80을 가지고 있기 때문이며, 따라서 도막에 물이 침투하면  $C_f$ 가

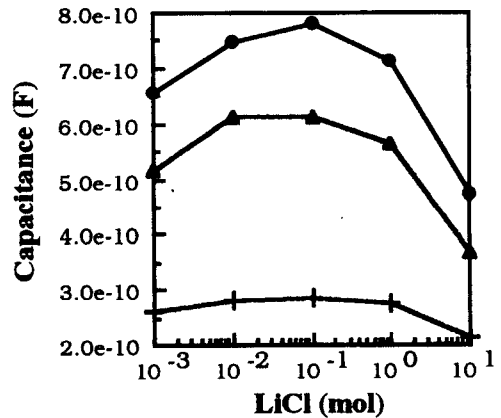


Fig. 9. Change of capacitance with thickness of alkyd coatings at various concentration of LiCl solution.

●: 22 μm, ▲: 30 μm, ■: 56 μm

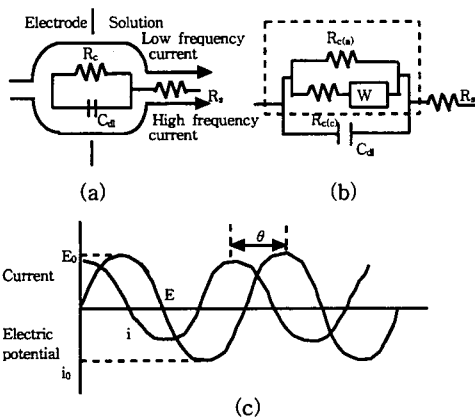


Fig. 8. Equivalent circuit, and current response.<sup>16)</sup> (a) Charge transfer control, (b) Anode reaction: Charge transfer control Cathode reaction: Diffusion, (c) Current response to applied alternating current potential. Resistance:

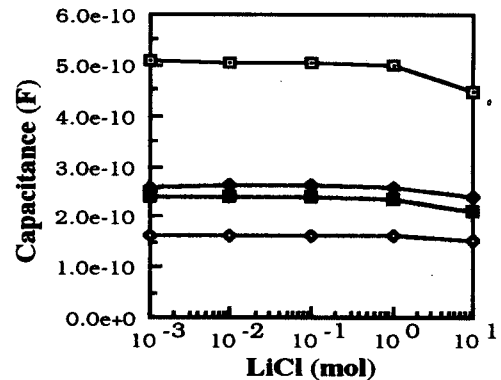


Fig. 10. Change of capacitance with thickness of urethane coatings at various concentration of LiCl solution.

□: 23 μm, ◆: 32 μm, ■: 42 μm, ◇: 59 μm

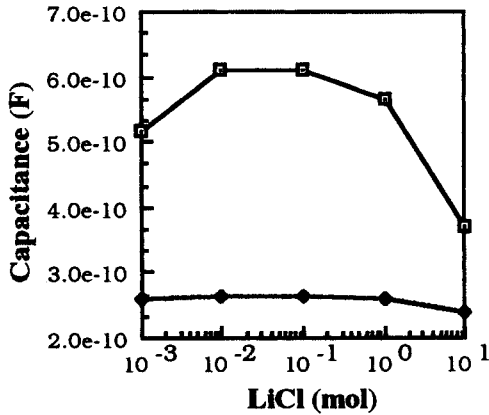


Fig. 11. Capacitance Change of coatings at various concentration of LiCl (coating thickness; 30 μm).  
 —■—: Alkyd resin coatings, —◆—: Urethane resin coatings

증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 9와 Fig. 10은 각각 알키드 수지 도막, 우레탄 수지 도막을 0.001 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M, 10 M의 LiCl 전해질 용액에 노출시켰을 경우, 도막두께에 따른 주파수 1 kHz에서의 capacitance 변화를 나타내었다. 여기서 도료의 종류에 관계없이 도막두께가 얇을수록 전해질의 농도차에 따른 capacitance의 변화폭이 큰 것으로 나타났고, 1 M-10 M의 범위에서의 capacitance의 증가폭도 큰 것으로 나타났다. 이것은 앞에서 설명한 것과 같은 현상으로 도막의 두께가 얇을수록 도막형성과정에서 발생한 미시적 결합으로 인한 물의 흡·탈수 경로가 잘 발달되어져 있기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 11은 30 μm에서 도막의 종류에 따른 전해질 용액의 농도에 대한 영향을 나타내었다. 여기서 알키드 수지 도막과 우레탄 수지 도막이 물의 흡·탈수과정의 경향이 다르게 나타나는 것은 도막이 묽은 농도에 노출되었을 때 흡수된 물에 의해서 도막의 체적이 증가함에 따라 내부응력이 증가했다가, 진한 용액에 노출되면 도막과 용액사이에 발생한, 삼투압에 의해서 탈수되면서 도막내의 내부응력이 회복되기 때문인 것으로 생각된다. 이렇게 내부응력이 회복되는 이유는 도막이 묽은 용액에 노출되어 있을 때는 수소결합이 부분적으로 절단에 의해서 creep현상이 일어났다가, 탈수과정에서 새로운 위치에서 다시 안정되기 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>19)</sup> 그리고 알키드 수지도막의 경우는 우레탄 수지도막보다도 capacitance 값의 증가폭이 큰 것은 상대적으로 다른 도막보다 물의 흡수량이 많기 때문에 흡수에 의해서 최초부터 팽윤 strain이 발생하고, 그 값은 약 3%에 달하기 때문인 것으로 알려져 있다. 그리고 우레탄 수지 도막과 같이 capacitance 값의 증가폭이 적은 것은 단시간의 흡수에 의해서 도막이 경화됨에 따라서 수축 strain은 소실하고, 도막내의 strain이 없는 상태로 되어, 그 후의 흡수에 의해서 0.5% 이하의 작은 팽윤 strain으로 안정하게 되기 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>19)</sup> 이와 같은 실험 결과들로부터 방식도막에 있어서 물의 흡수는 도막두께, 도막을 구성하고 있는 수지가 흡수성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

그리고 도막들이 대기 환경에 노출되었을 때 흡·탈수 과정을 통해서 수축, 팽창을 계속적으로 반복하면, 고분자 물질의 골격이 파괴되고, 그것으로 인해서 대기 환경으로부터 부식인자들이 쉽게 침투되어 도막하의 부식을 일으키는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

방식도막의 수명에 가장 큰 영향을 미치는 물의 흡수과정을 조사하기 위하여, 최근 주목되고 있는 quartz crystal microbalance법에 의한 흡수량 측정과 임피던스 원리를 이용한 흡수 거동 측정을 수행하였다. 도막에 있어서의 물의 흡수량 측정과 전해질 농도 변화에 따른 capacitance 변화로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 도막에 대한 물의 흡수는 삼투압 원리에 의해서 이루어지고, 흡수 초기단계에서는 도막두께가 얇을수록 흡수량이 많은 것으로 나타났다.
2. 도막의 물 흡수에 있어서는 도막을 구성하고 있는 수지의 성분과 결합하고 있는 가교밀도에 따라서 흡수성이 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.
3. 방식도막에 있어서 접촉하는 전해질 용액의 농도에 따라 흡·탈수 현상이 발생하였으며, 같은 종류의 도막이라도 도막두께가 얇을수록 탈수현상에 다른 capacitance의 증가폭이 큰 것으로 나타났다.

#### 참고문헌

1. J. D. Keane, W. Wettach and W. Bosch, *J. Paint Technol.*, **41**, 372 (1969).
2. J. E. O. Mayne, *Official Digest*, **24**, 127 (1952).
3. H. Haagen and W. Funke, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **58**, 389 (1975).
4. D. Y. Perera and P. M. Heertjes, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **54**, 313 (1971).
5. D. Y. Perera and P. M. Heertjes, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **54**, 546 (1971).
6. W. Funke, U. Zorll and B. G. K. Murthy, *J. Paint Technol.*, **41**, 210 (1969).
7. K. Noda, J. H. Park, A. Nishikata and T. Tsuru, *ZAIRYO-TO-KANKYO*, D-204 (1997).
8. G. W. Walter, *Corrosion science*, **32**, 1041 (1991).
9. E. P. M. van Westing, G. M. Ferrari and J. H. W. DE Wit, *Corrosion science*, **36**, 957 (1994).
10. G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).
11. C. H. Hare, "Protective Coatings", 395, Technology Publishing Company, Pittsburgh (1994).
12. C. C. Maitland and J. E. O. Mayne, *Official Digest*, **34**, 972 (1962).
13. B. W. Cherry and J. E. O. Mayne, *Official Digest*, **37**, 13 (1965).
14. A. Nishikata, "14th Technical Seminar", Japan Society of Corrosion Engineering, p.43 (1997).
15. K. Sato, S. Iue, *SHIKIZAI KYOKAISHI*, **32**, 394 (1959).
16. M. Hukuyama, *ZAIRYOU*, **18**, 851 (1969).