

내열성 불소수지 코팅막의 열 안정성에 관한 연구

조혜진*** · 류주환* · 변두진** · 최길영***†

*충남대학교 고분자공학과, **한국화학연구원 신뢰성평가센터
(2004년 11월 25일 접수, 2005년 1월 14일 채택)

Investigation into the Thermal Stability of Fluoropolymer Coating for Heat-Resistant Application

Hey-Jin Cho***, Juhwan Ryu*, Doo-Jin Byun**, and Kil-Yeong Choi***†

*Department of Polymer Engineering, Chungnam National University,
220, daeduk, Daejeon 305-764, Korea

**Reliability of Assessment Center, Korea Research Institute of
Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received November 25, 2004; accepted January 14, 2005)

초록: PTFE 및 PFA 등의 불소수지는 최대 연속 사용 온도가 260 °C에 달하는 고온 내열성 고분자 소재로서, 본 연구에서 수행된 280 °C, 7주 간의 열노화에 의해서도 충분한 열적 안정성이 유지됨을 관측하였다. 그러나 기계적 강도, 용점 및 열분해 개시 온도 등의 소재적 물성이 유지됨을 의미하는 상기한 열적 안정성은 본 연구에서 수행된 코팅막으로서의 표면접촉각, 미세 모폴로지, 내스크래치성 분석에 의한 방법을 기준하면 충분하지 못하다는 것이 확인되었다. 공기 치환율이 제어되는 기어식 노화시험기로 진행된 불소수지 코팅막의 280 °C 열노화에 대한 분석의 결과는 심각한 표면 모폴로지의 손상과 금속기체에 대한 접착력의 손실을 지적하고 있다.

Abstract: Fluoropolymer of PTFE and PFA etc. is a heat resistance polymeric material that it is known as that maximum continuous use temperature reaches for 260 °C. It was observed that these polymers had the enough thermal stability so enough that it was kept by thermal aging of 280 °C/7 weeks too in this study. However, such thermal stability means that bulk material property is kept such as mechanical strength, melting point and initial pyrolysis temperature etc. If these polymers are evaluate by coating property such as surface contact angle, surface morphology, surface scratch, thing that heat resistance is not enough was confirmed in this study. Thermal aging of fluoropolymer coating was achieved by gear aging oven that the exchange rate of air was controlled, and the analysis results were indicating serious damage of surface morphology and adhesive strength on metal substrate.

Keywords: thermal stability, fluoropolymer coating, interface adhesion.

1. 서론

불소수지(fluoropolymer, fluoride resin)는 뛰어난 화학적 안정성, 고온 열안정성, 절연성과 낮은 마찰 계수를 갖는 고분자 수지로,^{1,3} 내약품성, 내열성, 내용제성 등이 뛰어난 대표적인 내구성 수지이다.⁴ 특히, 결정 용융점이 330 °C에 달하여 대부분의 다른 결정성 고분자 소재들보다 월등히 높은 용융 온도를 가지고 있을 뿐 아니라,⁵ 고온 열분해 온도 역시 여타의 고분자 소재들보다 상대적으로 우수하여 내열성과 내약품성이 요구되는 내구성 코팅제로 사용되고 있다. 이러한 내열 특성과 더불어 불소수지는 고유한 분자적, 모폴로지적 구조에 의한 독특한 마찰마모 거동을 보임으로써, 자기 윤활성이 요구되는 각종의 코팅산업 분야에서 불소수지가 탁월한 이형성과 윤활성을 지닌 코팅 재료로 사용되도록 하고 있다.^{6,7} 이와 같은 대표적인 예로, 불소수지는 볼 베어링과 같은 기계부품 분야, 복사기용 정착기와 같은 사무기기 분야, 전기다리미

및 주방용기와 같은 가전기기 분야의 표면 코팅제로서 사용되고 있다. 불소수지는 일반적으로 Table 1에 정리된 바와 같이 화학적 단위체의 분자구조에 의하여 polytetrafluoro ethylene(PTFE), perfluoroalkoxy(PFA), ethylene tetrafluoroethylene(ETFE), (FEP)fluoroethylenepropylene 수지 등으로 구분하며, 고온 용도의 표면 코팅제로는 주로 300 °C 이상의 용점을 갖는 PTFE 수지와 PFA 수지가 사용된다.⁸ 이들 PTFE 수지와 PFA 수지는 장기 연속 사용 온도가 260 °C에 달하여 열노화에 대해 강한 내구성을 보이는 것으로 알려져 있으나, 실용적인 의미로서 장기 내열성에 관하여 연구된 보고는 많지 않으며, 특히 저자들의 조사에 의하면 금속 기재 코팅으로서의 장기 내열성에 대한 의미있는 결과 보고는 발표되어 있지 않다. 이는 이들 고온용 불소수지가 갖는 내열성 코팅제로서의 산업기술적 중요성을 고려할 때, 연구에 대한 필요성의 부족보다는 내열성 코팅의 열열화를 적절히 평가하기 어려운 방법 상의 문제점에 기인하는 것으로 생각된다. 본 저자들은 PTFE 수지 필름(film, 300 μm)과 PFA 수지 금속 코팅막(coating film, 25 μm)을 대상으로, 장기 열노화에 의한 물리화학적 특성 및 표면 특성의 변화를 관측하기 위한

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: kychoi@kriict.re.kr

Table 1. Typical Properties of Teflon Fluoropolymers

Property	Teflon PTFE	Teflon PFA	Teflon ETFE	Teflon FEP
Specific Gravity, g/cm ³	2.15	2.15	1.76	2.15
Tensile Strength, psi	3000~5000	3600	5800~6700	3400
Elongation, %	300~500	300	150~300	325
Hardness, Shore D	50~65	60	72	56
Taber Abrasion, mg. cycle	12	-	-	14.8
Coefficient of Friction	0.12~0.15	0.2	0.24~0.5	0.12~0.20
Static, Dynamic	0.05~0.10	-	0.3~0.4	0.08~0.3
Contact Angle, water, degrees	104~111	104~111	90~100	95~105
Melting Point, °C	327	306	267	260
Cure Temperature, °C	379~429	379~399	302~323	360~385
Max. Use Temp. °C	260, 316	260, 288	149, 199	204, 232
Continuous, Intermittent				
Thermal Conductivity, W/m.k	0.5	0.19	0.24	0.20
Thermal Expansion, ppm/°C	100			
Water Absorption, % in 24 hr	<0.01	<0.03	<0.03	<0.01
MVTR, g/100 sq	-	-	-	0.40

다양한 실험을 전개하였으며, 불소수지 코팅막의 장기 내열성을 실용적 기준으로 평가하고자 하였다. 특히 본 연구에서는 일반적으로 고분자 수지의 내열성을 평가하는 방법으로 기계적 강도, 열분해 개시 온도, 용점, 특정 관능기 생성 등의 변화를 관측하는 방법 외에, 코팅제로서의 표면 특성을 위한 표면 접촉각 및 내스크래치성, 표면 미세 구조 등을 관측하여 불소수지 코팅막의 내열 특성을 관측하였다.

2. 실험

2.1 불소수지 필름 및 코팅막

내열성 불소수지 코팅막의 열노화 특성을 연구하기 위하여, 300 μm 두께의 불소수지 필름과 25 μm 두께의 불소수지 코팅막의 두 가지 시료를 선택하여, 순수한 필름 상 불소수지와 금속 기재 코팅 상 불소수지의 열노화 특성을 비교하여 분석하였다. 불소수지 필름은 동양 프론테크(주)에서 제조한 sheet 상 필름으로, 중국 산둥 고분자소재(주)에서 제조된 평균 180±80 μm 입자 크기의 PTFE 수지 분말을 300~400 kg/cm²의 힘으로 냉간 압연한 후 열처리하여 절삭 가공한 필름이다. 금속 기재 코팅은 태진정공(주)에서 제조한 PFA 수지 코팅으로, 듀폰에서 제공된 PFA 수지를 알루미늄 기재의 금속 판재에 평균 25±5 μm 두께로 건식 도장 처리한 불소수지 코팅막이다.

2.2 열노화 방법

열노화는 열산화에 의한 영향을 고려하여 공기 치환율이 조절되는 기어식 노화시험기를 사용하여 7주간 수행하였다. 시험에 사용한 시험기는 일본 Yasuda Seisakusho의 노화시험기 모델 102-SHF-S를 사용하였으며, 시험 중의 공기 치환율은 시간당 4~7회로 조절하였고 노화 온도는 160과 280 °C를 선택하여 1주, 3주, 5주, 7주간격의 노화 시간으로 수행하였다.

2.3 인장시험 및 열분석

불소수지 필름의 인장 강도와 신율 측정은 Instron의 Universal Testing Machine 모델 5567을 사용하였으며, 시편 형태는 KS M3054에 표기된 2호형 시편을 사용하였다. Cross-head speed는 ASTM D 882에 준하여 500 mm/min의 속도로 측정하였고, 6개 시편의 평균 값으

로 데이터를 관측하였다.

시차주사열량계(DSC) 분석은 TA instrument의 모델 DSC 2910 모델을 사용하여, 10 °C/min의 승온속도로 400 °C까지 가열하는 방법으로 질소 분위기 하에서 측정하였고, 열무게분석계(TGA) 분석은 TA Instrument의 모델 TGA 2950을 이용하여 10 °C/min의 승온속도로 700 °C까지 가열하는 방법으로 질소 분위기 하에서 측정하였다. 열노화에 의한 변화를 비교하기 위해 사용된 불소수지 필름과 금속 기재 코팅막은 각 불소수지 표면부(~100 μm)의 수지를 면도날 및 마이크로톱을 사용한 박편 채취 방법으로 준비하였다.

2.4 접촉각 측정 및 적외선분광 분석

접촉각 측정은 768×576의 이미지 해상도를 갖는 SEO 300A 모델을 사용하여, 증류수의 방울 부피가 평균 10 μL가 되도록 조절하는 방법으로 수행되었다. 데이터의 측정은 주어진 불소수지 필름 및 코팅막에 대하여 10회의 측정을 수행한 후의 평균값을 얻는 방법으로 수행되었다.

적외선분광 분석은 열노화에 의한 불소수지 필름의 표면부 열화를 관측하기 위하여 Nicolet의 모델 Magna 550 및 IR Plan Advantage를 사용하였으며, 열노화에 의하여 열적 손상이 집중되었을 시료 표면부(~50 μm) 수지만을 면도날 및 마이크로톱을 사용하여 박리시킨 후, 현미경 IR 관측 방법에 의한 resolution 4 cm⁻¹, 128회 scan의 측정 조건으로 분석하였다.

2.5 전자현미경 관찰 및 스크래치 시험

전자현미경 관찰은 저가속전압에서 고배율의 관찰이 가능한 cold gun type의 FE-SEM인 JEOL의 모델 JSM-6700F 모델을 사용하였으며, 측정 조건은 WD 8 mm, 5 keV에서 1000배율로 관찰하였다.

스크래치 실험은 CETR의 스크래치 시험기 모델 UMT-2를 사용하였고, 반경 0.4 cm의 절삭날을 가진 스크래치 spindle을 사용하였다. Spindle의 이동 거리는 10 mm, 이동속도는 1 mm/min, 수직 부하 하중(F_z)은 5에서 200 g까지 일정하게 부하를 증가하는 방법을 사용하여 스크래치 저항력(F_x)과 마찰계수를 측정 하였다.

3. 결과 및 토론

코팅소재로 사용되는 불소수지의 내열 특성은 크게 나누어 불소수지 자체가 갖는 물리화학적 안정성과 불소수지와 금속 기재 사이의 계면에 형성되는 계면접착력의 내구성으로 나누어 고려할 수 있다. 본 연구에 사용된 PTFE 수지와 PFA 수지는 대표적인 내열성 불소수지 코팅제로서, 260 °C의 연속 사용 온도와 300~330 °C의 용융 온도를 가지고 있다. 본 연구에서는 장기 내열성을 평가하기 위한 열노화 시험 온도로 280 °C를 선택하였고, 비교 시험 온도로서 160 °C를 추가하여 선택하였는데, 실질적으로 불소수지 코팅제품 대부분의 고온 사용 온도는 160~280 °C의 범위가 될 것으로 판단하였다. 많은 고분자 수지의 열노화가 공기 중의 산소와 접촉이 이루어지는 표면부에 집중되는 특징이 있으므로,^{9,10} 열노화의 수행은 공기 치환율이 제어되는 기어식 노화시험기를 사용하여 1, 3, 5, 7주의 간격으로 7주간 관찰하는 방법으로 진행되었다.

300 μm 두께의 PTFE 수지 필름으로 수행된 불소수지 필름의 열노화에 의한 기계적 물성 변화의 양상은, Figure 1이 보여 주는 것과 같이 인장 강도 및 신율의 변화로 파악되었는데, 160과 280 °C의 두 가지 열노화 조건 모두에서 열노화 시간이 경과할수록 인장 강도

와 신율이 완만하게 증가하는 경향을 보여 줌으로써 280 °C/7주간의 열노화 조건 하에서, 실험된 불소수지의 물리적, 화학적 내구성이 충분히 유지되고 있음을 나타내고 있다. 열노화 시간 경과에 따른 강도와 신율의 증가 현상은, 불소수지 필름의 열노화 과정에서 유발될 수 있는 불소수지의 화학적 열화에 의한 분자간 가교결합¹¹ 또는 일부 덜 소성된 입자간의 용착에 의한 고온 소결 효과를 원인으로 생각할 수 있다.

280 °C에서 7주간 열노화된 불소수지 필름과 코팅막의 표면부에

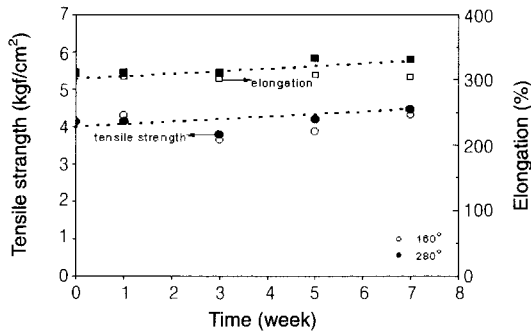


Figure 1. Influence of thermal aging time on the tensile strength (○, ●) and the elongation (□, ■) of fluoro-polymer (PTFE) film at 160 °C (○, □) and 280 °C (●, ■).

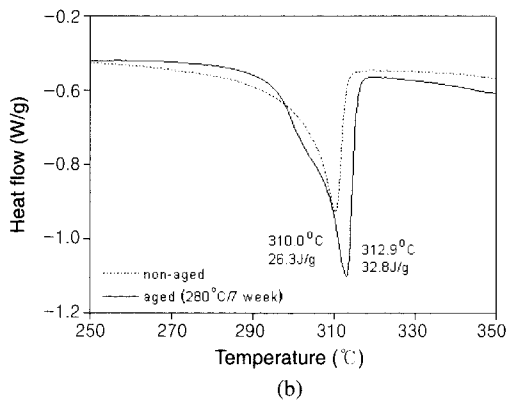
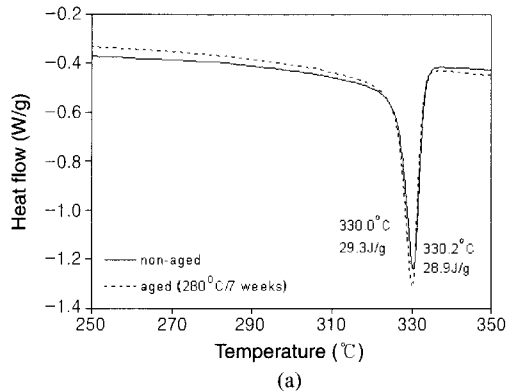


Figure 2. Changes in melting behavior of fluoro-polymers by thermal aging. Non-aged vs aged sample at 280 °C / 7 weeks. (a) Fluoropolymer (PTFE) film and (b) Fluoropolymer (PFA) coating.

서 시료를 채취하여 수행된 시차주사열량계 분석 결과는, Figure 2에서 보여주고 있는 것과 같이, 불소수지 필름의 경우에는 열노화 처리에 의한 변화가 없음을 보여주는 것에 반하여, 코팅막의 경우에는 열노화 처리에 의하여 용융 온도 및 결정화도가 증가하는 양상을 보여주고 있다. 이는 불소수지 필름과는 달리, 코팅막은 열노화 처리에 의하여 수지 내부의 결정화가 추가적으로 진행되었음을 나타내는 것으로, 해당 수지가 불충분한 열처리 이력을 가지고 있었음을 나타내는 것이다.¹² 이러한 해석은 별도로 진행된 해당 코팅막 시료의 시차주사열량계에 의한 가열 및 냉각의 순환 실험을 통하여 1차 가열의 용점과 2차 가열의 용점 및 냉각 결정화 온도가 각각 310.0, 312.2, 287.5 °C로 얻어진 결과와 잘 부합하는 것이다. 그러나 열무게 분석에 의한 열분해 거동의 분석 결과는 필름과 코팅막 모두에서 열분해의 개시 온도(onset temperature)와 최대 분해 온도 등에서 큰 변화가 없음을 확인하는 것이었다. 열노화 처리된 필름의 상기한 열분석 결과는 가교결합 또는 분자쇄 절단 등의 화학적 열화의 징후가 없음을 보여 주는 것으로,^{13,14} Figure 1의 인장물성 증가가 열화에 의한 가교결합 때문일 가능성을 배제토록 하는 것이다.

표면 이형성은 불소수지 코팅막에서 기대하는 중요한 표면 특성 중의 하나로, 본 연구에서는 열노화 후 코팅막 표면에 형성된 증류수 방울의 접촉각의 변화로써 이의 특성 변화를 평가하고자 하였다. Figure 3이 보여 주는 바와 같이 열노화 시간에 따른 접촉각 변화 양상은 전체적으로는 큰 변화를 보여 주지 않는 것이지만, 코팅막의 경우 3주까지의 초기 열노화 기간 중에는 약간의 접촉각 증가를 보여 주다가, 이후 7주에 이르면 다소 감소하는 경향이 나타나고 있다. 이러한 변화의 양상은 접촉각의 측정 오차범위(±2) 및 시료별 산포범위(±3)를 고려할 때, 관측된 불소수지 표면의 분명한 물리화학적 열화 또는 변화를 반영하는 것으로 추정하기는 어려운 것으로 판단된다. 문헌 보고에 의하면,¹⁵⁻¹⁹ 불소수지의 열화가 산소 존재 하에 진행될 경우 -COOH(1810 및 1760 cm⁻¹) 및 -COF(1860 cm⁻¹)같은 산화된 관능기를 적외선분광 분석 스펙트럼 상에서 확인할 수 있다. Figure 4는 불소수지 코팅막의 열노화 전후의 표면부 적외선분광분석 스펙트럼을 2500~1700 cm⁻¹ 범위에서 비교한 것으로, 본 실험의 열노화에 의하여 코팅막의 표면이 화학적으로 열화되었다는 징후가 없다는 것을 확인하고 있다. 이 관측 결과는 Figure 2의 시차주사열량계 분석 및

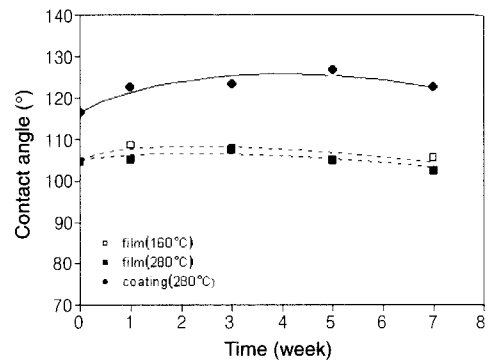


Figure 3. Influence of thermal aging time on the contact angle of fluoropolymer (PTFE) film (□, ■) and fluoropolymer (PFA) coating (●) at 160 °C (□) and 280 °C (■, ●).

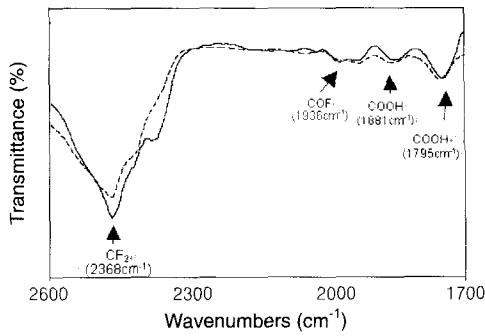


Figure 4. Formation of hydroxyl group at fluoro-polymer surface by thermal aging, non-aged (—) and aged (---) at 280 °C/7weeks.

열무게분석 등이 입증한 열분석의 결과와 부합하는 것으로, 7주간의 열노화에 의하여 시험된 코팅막의 표면에 화학적 열화의 징후가 없다는 것을 재차 확인하는 것이다. 이와 같이 코팅막의 표면에 화학적 열화의 증거가 없고, 더하여 불소수지의 표면접촉각은 화학적 열화에 민감하지 않다는 것이 알려져 있기 때문에,²⁰ Figure 3에서 보여준 코팅막의 접촉각 변화는 코팅막의 표면 모폴로지 상의 변화를 의미하는 물리적 변화에 기인한 것으로 추론할 수 있다.

Figures 5와 6은 각각 불소수지 필름과 코팅막의 열노화 시간에 따른 표면 모폴로지의 변화를 관찰한 것으로서, Figure 5에서 보여주는 필름의 표면 모폴로지의 변화와 Figure 6에서 보여주는 코팅막의 표면 모폴로지의 변화는 상당한 차이를 보여주고 있다.

Figure 5의 필름 표면에는 일정 간격과 방향을 가진 미세한 표면 스크래치를 공통적으로 보여주고 있는데, 필름 가공 시의 절삭 스크래치로 판단된다. 따라서 이는 열노화의 과정과는 무관하며, 전반적으로 열노화에 의한 큰 모폴로지 상의 변화는 보이지 않고 있으나, 열노화가 7주에 이르면 표면부에 미세한 박편조각(flake)들이 형성되는 미약한 변화가 확인된다. 그에 반하여 Figure 6의 코팅막은 열노화 이전에 이미 미세한 홀(hole)과 크레이지(craze)가 형성되어 있으나 전체적으로는 평활했던 모폴로지가 열노화에 의하여 극피 피막이 박리되어 박편화되는 모폴로지 상의 큰 변화가 나타나고 있다. 이는 필름 및 벌크 상의 불소수지가 성형 중의 소결 과정에서 큰 압축 압력을 받는데 반하여, 코팅막 제조 과정에서는 동등한 효과를 줄 수 있는 물리적 처리가 어려운 공정 상의 문제점이 반영된 것으로 보이며, 이후 Figure 2(b)가 의미하는 열처리 과정에 있어서의 부족한 소결 효과도 영향을 주었을 것으로 판단된다. 특기할 만한 변화의 양상은 열노화 초기에 오히려 큰 피막 박리 및 박편화가 관찰되고, 3주 이후로는 노화 시간이 경과하면서 피막의 박리화 및 박편화가 수그러들며 7주에 이르러서는 다시 평활해지는 경향을 보여주는 것이다. 이러한 변화의 양상은, Figure 3에서 나타난 코팅막의 접촉각 변화의 양상과 같은, 증가 후 감소의 양상으로서 불소수지의 표면이 물리적으로 열화되어 표면 거칠기가 증가하면 표면에서의 친수성 접촉을 약화시켜 접촉각이 증가한다는 보고로부터,²¹ 설명 가능한 이유를 찾을 수 있다. 이와 같은 코팅막의 박리화 및 표면 거칠기의 증가 원인으로는, 코팅막 부분을 마이크로토름으로 절삭 분리하여 측정된 열무게중량분석법(TGA)의 분석 결과가 보여주는 것처럼, 코팅막에 포함된 미량의 휘발성 물질(400 °C이하 휘발 함량을 기준으로 1.4%, 불소수지 필름의 경우에는 0.1%)이 열노화 처리에 의하여 기화되

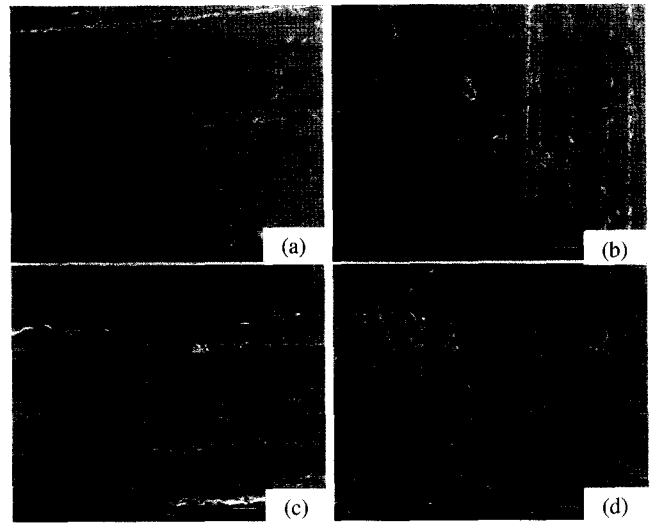


Figure 5. Surface images of fluoropolymer(PTFE) film after thermal aging at 280 °C (×1,000). (a) non-aged (b) aged for 1 week, (c) aged for 3 weeks, and (d) aged for 7 weeks.

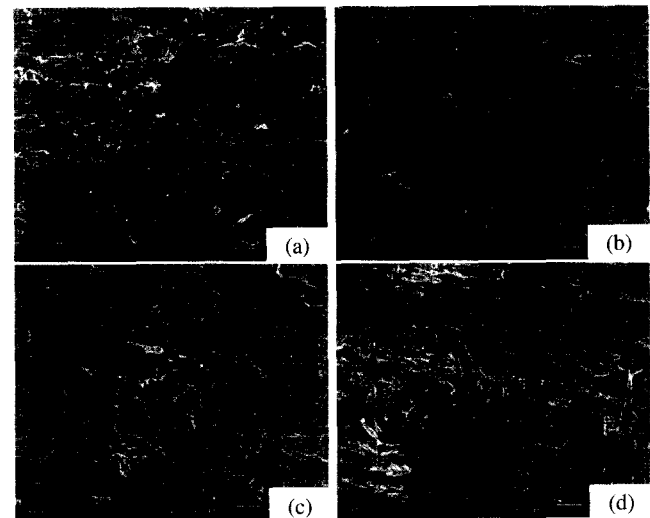


Figure 6. Surface images of fluoropolymer (PFA) coating after thermal aging at 280 °C (×1,000). (a) non-aged, (b) aged for 1 week, (c) aged for 3 weeks, and (d) aged for 7 weeks.

어 막 내부에서 팽창 및 배출로 진행되는 물리적 손상 과정의 유발인 것으로 생각되며, 이후 소성 결합이 부족했던 박리된 조각들이 열노화 처리 중의 열적 소결화 효과에 의하여 표면 모폴로지가 평활해지는 과정을 보여주는 것으로 생각된다. 참고로 이 코팅막에 사용된 불소수지(PFA)의 용융 온도는 310.0 °C, 결정화 온도는 292.7 °C로 관측되었다.

코팅은 금속 기재에의 도막 형태이므로 필름만큼 기계적 물성이 갖는 의미가 중요시되지 않을 수 있다. 반면에 코팅제에 있어서는 금속 기재에 대한 접착력의 유지가 중요한 물리적 특성이 되나, 이에 대한 평가 및 연구를 수행함에 있어 코팅제의 금속 기재에 대한 계면 접착력을 정확히 측정할 수 있는 유효한 방법이 마련되기 어려운 문제점이 있다. 이러한 의미에서 CETR사에서 개발

된 스크래치 시험기를²³ 사용한 불소수지 코팅막의 내구성 측정 시험은, Figure 7에서 보여 주고 있는 바와 같이 코팅막의 열노화에 의한 도막 내구성의 변화를 효과적으로 나타내주는, 의미있는 실험 결과를 제시하고 있다. Figure 7(a)는 열노화 전의 불소수지 코팅막에 대한 스크래치 시험의 결과를 보여주는 것으로써, 스크래치 탐침(spindle)에 대한 수직하중 하중을 초기 5 g에서 200 g까지 직선적으로 증가시킬 때 시험시간 116초 부근을 기준으로 마찰저항력(F_x)과 마찰계수의 양상이 변화하는 것을 확인하게 된다. 초기 구간에서 보여주는 큰 마찰계수는 탐침이 표면의 불소수지 코팅 층에 침입함에 추가되는 저항력이 반영된 것이며, 이후 구간에서는 탐침의 금속 기재에 대한 마찰 및 마모에의 저항력을 반영하는 작고 빠른 진폭 변동과 지속적인 증가의 양상이 나타나고 있다. 즉, 구간을 구분하는 기준시간 전후의 변화는 스크래치 탐침의 코팅막 투과에 의한 변화를 반영하는 것으로써, 기준시간대는 탐침이 코팅막과 금속 기재 사이의 계면에 도달하는 시간대를 의미하게 되는 것이다. 이는 스크래치 시험 후 광학현미경으로 확인한 스크래치 표면 관찰의 결과와 일치한다. 열노화된 코팅막의 스크래치 시험결과를 보여주는 Figure 7(b)에서도, 시험시간 71초를 기준으로 상기한 두 구간으로 나누어진 실험의 양상은 열노화 전의 코팅막이 보여주는 그것과 크게 다르지 않다. 그러나 노화전의 코팅막이 59.3 g의 수직하중에 의하여 투과되는데 반하여 노화후의 코팅막은 40.2 g의 수직하중에 의하여 투과되게 되며, 코팅막이 투과된 직후 탐침이 수평 방향으로 진행하는데 걸리는 저항력(F_x)이 노화

전에는 79.3 g인데 반하여 노화 후에는 9.5 g에 불과한 것은 열노화에 의하여 불소수지 코팅막의 금속 기재에 대한 접착력이 크게 열화되었음을 나타내는 것이다. 같은 그림에 표시된 마찰계수의 경우에도, 노화 전 코팅막은 코팅막이 투과된 직후 큰 변화가 없으나, 노화 후의 코팅막은 코팅막이 투과된 후 큰 폭의 감소를 보여줌으로써, 역시 열노화에 의한 코팅막의 접착력 감소가 반영되고 있다. 코팅막이 투과된 직후 코팅이 벗겨지기 시작하는 임계점에서의 마찰저항력과 마찰계수는 열노화에 의하여 노화전 해당 값보다 각각 1/8배와 1/5배로 감소하고 있다.

따라서 7주간의 장기 열노화는 불소수지 코팅막에 대한 열적 소결화 과정을 추가적으로 진행시킨 효과가 있었으나 코팅막의 금속 기재에 대한 접착력을 크게 열화시키는 문제점이 수반된다.²³ 상기한 표면 모폴로지 관측 및 열분석의 결과와 내스크래치성 시험의 결과는 각각 추가적인 열처리의 필요성과 열처리에 의해 유발될 수 있는 코팅막의 접착력 열화를 모순되게 제시하는 것이어서 불소수지의 코팅 과정에서 불가피하게 수반되는 열처리 과정의 주의 깊은 제어가 필요함을 명백히 보여주고 있다.

4. 결론

불소수지 필름과 코팅막을 대상으로 수행된 본 연구는, 이형성과 윤활성 등의 섬세한 표면 특성이 요구되는 고온용 표면 코팅제로서 불소수지가 갖는 장기 열안정성을 평가하기 위하여 수행되었다. 필름으로 수행된 실험 결과는, 내열성 불소수지의 최대 연속 사용 온도로 인식되고 있는 260 °C를 고려할 때 실질적으로 적용 가능한 최고 온도인 280 °C에서 7주(28일)간의 노화 조건으로는, 시험된 내열성 불소수지가 갖는 물리화학적 특성이 큰 문제 없이 유지되는 것을 확인하는 것이었다. 그러나 불소수지를 코팅막으로 사용하고 있는 코팅제의 경우에는, 동일한 조건 하에서 수지 자체의 의미있는 화학적 열화의 수반 없이, 심각한 표면 모폴로지의 열화와 금속 기재에의 접착력 저하가 진행됨을 확인하였다. 본 결과는, 불소수지의 화학적 내열 온도와는 다른 의미에서, 코팅제로서 불소수지가 갖는 내열 온도의 한계와 불소수지의 코팅 과정에 수반하는 열처리 제어의 중요성을 보여주고 있다.

참고문헌

1. G. Pompe, U. Lappan, and L. Häußler, *Thermochimica Acta*, **391**, 257 (2002).
2. B. J. Briscoe, H. Mahgerefteh, and S. Suga, *Polymer*, **44**, 783 (2003).
3. H.-H. Shim and O.-K. Kwon, *Journal of KSTLE*, **11**, 28 (1995).
4. J. Zhang, L. Xu, X. Yu, and X. Liu, *Mater. Lett.*, **56**, 410, (2002).
5. D. M. Price and M. Jarratt, *Thermochimica Acta*, **392-393**, 231 (2002).
6. C. B. Wang, M. F. Yan, and Y. Wang, *Tribology International*, **37**, 645 (2004).
7. X.-C. Lu, S.-Z. Wen, J. Tong, Y.-T. Chen, and L.-Q. Ren, *Wear*, **193**, 48 (1996).
8. J. J. Licari, *Coating Materials for Electronic Applications*, Noyes Publications, William Andrew, Inc, p185 (2003).
9. P.-A. Eriksson, P. Boydell, K. Eriksson, J.-A. E. Manson, and A.-C. Albertsson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1619 (1997).
10. N. Piccirelli and M. E. R. Shanahan, *Polymer*, **41**, 4077 (2000).
11. G. Peng and H. Geng, D. Tang, and S. He, *Radiat. Phys. Chem.*, **69**, 183 (2004).

Figure 7. Scratch test results of fluoropolymer (PFA) coating, (a) non-aged coating, (b) aged coating at 280 °C / 7 weeks.

12. W. Bürger and K. Lunkwitz, *J. Fluorine Chem.*, **54**, 80 (1991).
13. K. Schierholz, U. Lappan, A. Peter, L. Dunsch, and K. Lunkwitz, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **37**, 2404 (1999).
14. L. Ferry, G. Vigier, R. Alexander-katz, and C. Garapon, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **36**, 2057 (1998).
15. U. Lappan, B. Fuchs, U. Geißler, U. Scheler, and K. Lunkwitz, *Polymer*, **43**, 4325 (2002).
16. K. Schierholz, U. Lappan, and K. Lunkwitz, *Nucl. Instr. and Meth. B.*, **151**, 232 (1999).
17. U. Lappan, U. Geißler, L. Häußler, D. Jehnichen, G. Pompe, and K. Lunkwitz, *Nucl. Instr. and Meth. B.*, **185**, 178 (2001).
18. D. Fischer, U. Lappan, I. Hopfe, K.-J. Eichhorn, and K. Lunkwitz, *Polymer*, **39**, 573 (1998).
19. K. Lunkwitz, A. Ferse, H.-J. Brink, D. Handte, and U. Gross, *J. Fluorine Chem.*, **29**, 234 (1985).
20. N. V. Gitis, J. Xiao, and M. Vinogradov, *Proceedings of 26th Annual Meeting of The Adhesion Society*, 133 (2003).
21. K. Gotoh, Y. Nakata, M. Tagawa, and M. Tagawa, *Colloid Surface A*, **224**, 165 (2003).
22. N. Piccirelli and M. E. R. Shanahan, *Polymer*, **41**, 4077 (2000).
23. J. Zhang, Q. Wu, X. Yu, P. Zha, and H. Li, *Mater. Lett.*, **48**, 362 (2001).