

폴리카보네이트 판 위에 Silicates와 Melamine 유도체의 졸-겔 반응을 이용한 하드 코팅

김세라 · 강민경 · 신영재* · 오미혜** · 윤여성** · 신재섭†

충북대학교 화학과, *한국과학기술원 전자전산학과, **자동차부품연구원

(2007년 6월 20일 접수, 2007년 10월 3일 채택)

Hard Coatings on Polycarbonate Plate by Sol-Gel Reactions of Silicates and Melamine Derivative

Se Ra Kim, Min Kyung Kang, Young Jae Shin*, Mee Hye Oh**, Yeo Seong Yoon**, and Jae Sup Shin†

Department of Chemistry, Chungbuk National University,

Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

*Department of Electrical Engineering and Computer Science,

KAIST, Daejeon 305-701, Korea

**Korea Automotive Technology Institute,

Chonan, Chungnam 330-912, Korea

(Received June 20, 2007; Accepted October 3, 2007)

초록 : 자동차의 유리를 폴리카보네이트로 대체하기 위하여 폴리카보네이트 판 위에 멜라민 유도체와 실리케이트를 이용하여 졸-겔 과정으로 하드 코팅을 시도하였다. 본 연구에서는 methylated poly(melamine-co-formaldehyde), tetraethoxysilane, phenyltriethoxysilane 등으로부터 졸-겔 과정으로 코팅을 형성하였다. 코팅을 실시하기 전에 코팅의 접착력을 향상시키기 위하여 poly(methyl methacrylate)를 사용하여 폴리카보네이트판 위에 전처리 코팅을 하였다. 가장 우수한 코팅 물성을 나타내는 코팅의 최적 조건을 찾아보았다. 멜라민 유도체를 첨가하였을 때 연필 경도가 증가하였다. 형성된 코팅은 연필 경도 3H의 경도를 나타내었으며, 매우 고른 코팅 표면을 갖고 있었고, 매우 우수한 내마모성을 나타내었다.

Abstract : Hard coating was made on a polycarbonate plate using a sol-gel process with a melamine derivative and silicates, and examined as potential substitutes for automobile glass. Methylated poly(melamine-co-formaldehyde), tetraethoxysilane, and phenyltriethoxysilane were used to form a coating solution. The coatings on the polycarbonate plate were deposited using a sol-gel process. Poly(methyl methacrylate) was coated on the surface of polycarbonate in order to improve adhesion property. The optimum conditions and formulation to obtain excellent physical properties of the coating were determined. Adding the melamine derivative to the coating solution, the pencil hardness of the coating was improved. The hardness of a 3H class pencil, excellent abrasion resistance, and surface uniformity were found in the coated polycarbonate surface.

Keywords : sol-gel process, hard coating, polycarbonate, silicate, melamine.

서 론

현재 우리가 사용하고 있는 자동차용 유리는 중량이 무겁고 파손이 쉽게 되는 등의 문제점이 있어서 플라스틱 소재로 대체하려는 시도가 오래 전부터 있어 왔다. 예를 들어 차량용 유리를 폴리카보네이트와 같은 플라스틱으로 대체하게 되면, 폴리카보네이트의 밀도가 유리보다 낮아질 때 절반이하이므로 중량이 30% 이상 감소하게 된다. 따라서 구동모터의 소형화 및 전체 도어모듈의 경량화가 가능해져서 연비의 향상 및 초박형 도어설계가 가능해진다. 또한 곡면성형 및 컬러링이 용이하게 되어 차량의 미관이 향상되고 공기역학적인 형상을

달성하기 쉬워진다. 그러므로 자동차의 생산에 있어 경제성과 국제 경쟁력을 크게 향상시킬 수 있다. 그리고 차량충돌 및 차량전복 시 승객이탈을 방지하며 외부에서 파손이 어려워 각종 차량 도난 및 파손 방지 등에도 효과가 예상된다. 그리고 기존의 유리는 복합유리 사이에 고분자 필름이 들어있어 재활용 시 이를 분리, 제거해야 하는 번거로움이 있으나 플라스틱은 재활용면에서 유리보다 우수하다. 또한 유리에 비하여 친·발수성, UV차단성, 전도성 등의 고기능성을 부여하기가 용이하여 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

폴리카보네이트와 같은 투명 고분자 재료는 광 투과율이 90% 정도이고 내충격성이 우수하여 유리를 대체하여 자동차, 건축, 장식품, 광학렌즈 등의 분야에 많이 사용되어 왔다. 하지만 이들 고분자 재료는 내스크래치 성질이 좋지 않아 적용상에 제한이 있다. 예를 들면, 하

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jsshin@chungbuk.ac.kr

드 코팅된 폴리카보네이트는 1980년대 말부터 유리를 대체하여 자동차의 헤드램프렌즈 용으로 사용되고 있는데 자동차 헤드램프렌즈에 사용되는 코팅의 물성은 운전자의 시야 확보를 필요로 하는 자동차 창용으로는 내스크래치성이 충분하지 못해서 적용을 하지 못하고 있는 상태이다. 따라서 보다 우수한 내스크래치성을 갖는 코팅 시스템을 개발하는 것이 필요하다.

졸-겔 법은 액상에서 가수분해에 의해 형성된 졸을 겔화시켜 산화물을 제조하는 방법이다. 졸-겔 법을 이용하면 높은 순도의 생성물을 제조하는 것이 가능하며 또한 두 개 이상의 성분을 사용하는 경우에 매우 균일한 생성물을 얻는 것이 가능하다. 그리고 비교적 낮은 온도에서의 합성이 가능하며 박막, 섬유, 나노 입자 등 다양한 형태의 생성물을 제조할 수 있는 장점이 있다. 특히 비교적 낮은 온도에서 플라스틱의 표면에 얇은 박막을 입히는 것이 가능하다. 졸-겔 법의 단점으로는 일반적으로 반응물들의 가격이 비싸며, 생산 공정 중에 수축이나 균열이 자주 발생하기 때문에 아주 큰 크기의 생성물 제작이 어렵다. 그리고 반응물을 다루는 데 있어서 특별한 기술이 필요하다.¹⁻¹³

본 연구실에서는 졸-겔 법을 이용하여 폴리카보네이트 판 위에 코팅을 시도하였었는데 tetraethoxysilane (TEOS) 과 methyltriethoxysilane (MTES) 을 사용하여 실시한 코팅에서는 최적의 조건에서 연필 경도 2H를 나타내었으며¹⁴ (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS) 과 (3-aminopropyl)triethoxysilane (APS) 이나 diethylenetriamine (DETA) 를 사용한 코팅에서는 최적의 조건에서 연필 경도 3H를 나타내었다.¹⁵ 또한 [3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane (MPTMS) 를 사용한 코팅에서는 최적의 조건에서 연필 경도 2H를 나타내었다.¹⁶

본 연구에서는 methylated poly (melamine-co-formaldehyde) (MPMF), tetraethoxysilane (TEOS), phenyltriethoxysilane (PTES) 을 이용해서 졸-겔 반응으로 폴리카보네이트 판 위에 하드 코팅을 시도해 보았다. MPMF는 가수 분해될 수 있는 6개의 methoxy기를 가지고 있어 가수 분해된 silicate들과 반응을 할 수 있다. 따라서 melamine과 silicate 구조를 함께 갖는 망상 구조의 막을 형성할 수 있으며, 유기와 무기가 복합된 고분자 구조를 형성할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 반응의 최적 배합 조건을 찾아보고, 또한 어느 정도로 강도를 높일 수 있는가와 내마모성 등을 살펴보았다.

실 험

시약 및 기기. 본 연구에서 사용한 단량체인 methylated poly (melamine-co-formaldehyde) (MPMF), tetraethoxysilane (TEOS), phenyltriethoxysilane (PTES)는 Aldrich 제품을 그대로 사용하였으며 염산, isopropanol 등은 실험용 1급 시약을 사용하였고, 코팅에 사용할 폴리카보네이트 기판은 에스폴리텍으로부터 제공받았다. 본 연구에서 사용한 infrared spectrophotometer는 FT-IR 680 (Jasco International)을 사용하였으며, UV spectrophotometer는 PU 650 (Beckman)을 사용하였고, scanning electron microscopy (SEM)는 Hitachi S-2500C와 Hitachi S-5200을 사용하여 얻었으며, microscope는 Olympus Mic-D를 사용하였다. 연필경도계는 pencil hardness tester 221D를 사용하였으며, 연필경도계에서 사용한 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였다. 접

착력 시험은 3M Scotch tape를 이용하여 측정하였으며, 내마모 시험은 Taber abraser model KPM-042 (CS-10 wheel)을 이용하여 실시하였다.

코팅 용액의 제조. TEOS, PTES, MPMF를 주반응물로 사용하였으며, 여기에 이것들의 가수분해를 위한 물과 용매로 사용한 isopropanol과, 촉매로 사용한 염산 등을 이용하여 코팅 액을 형성하였다. TEOS와 PTES 만을 사용해서 코팅을 하는 과정을 TP process라고 하였으며 TEOS, PTES, MPMF 모두를 사용해서 코팅을 하는 과정을 TPM process라고 명하였다.

본 연구에서는 첨가한 반응물의 양을 여러 가지로 변화시켜 가면서 실험을 하였지만 대표적인 한 가지 예를 TPM process 내에서 들어 보면 다음과 같다. TEOS 0.010 mol (2.08 g), PTES 0.010 mol (2.40 g), MPMF 0.0020 mol (1.02 g), 물 4.0 mL, isopropanol 0.040 mol (2.40 g)을 100 mL 반응 플라스크에 넣고 48시간 동안 상온에서 교반해 준다. 이 때 염산은 0.0010 M 수용액으로 만들어 2.0 mL를 첨가하였으며, 첨가된 물의 양을 표시할 때는 염산을 첨가할 때 들어가는 물의 양을 포함하여 나타내었다.

폴리카보네이트 판의 전처리 코팅. 폴리카보네이트 판 위에 코팅을 했을 때 코팅과 폴리카보네이트 판의 접착력을 향상시키기 위하여 폴리카보네이트 판을 poly (methyl methacrylate) [PMMA]로 전처리 코팅을 하였다. 사용한 PMMA의 평균분자량은 120000이었으며 전처리 방법은 다음과 같다. PMMA 0.50 g을 30 mL의 아세톤에 녹인 후에 이 용액을 폴리카보네이트 판 위에 떨어뜨렸다. 이 폴리카보네이트 판을 실험 봉 위에 상온에서 10분 동안 매달아 두었다. 그 다음 이 폴리카보네이트 판을 90 °C의 오븐에 넣고 10분 동안 건조시켰다.

코팅 막의 형성. 앞에서 합성한 용액들을 PMMA로 전처리 코팅된 폴리카보네이트 기판 위에 떨어뜨려 코팅을 실시하였다. 용액을 떨어뜨릴 폴리카보네이트 기판의 크기는 8.0×6.0 cm이고 코팅 용액은 1.5 mL를 떨어뜨렸다. 이렇게 코팅이 이루어진 후에 상온에서 10분 동안 폴리카보네이트 기판을 수직으로 봉에 매달아두고 나서, 130 °C의 오븐에서 24시간 동안 열처리를 하여 아주 단단한 코팅 막을 형성하였다.

연필경도 실험. 연필경도는 경도 측정기에 연필경도 측정용 연필을 45도 각도로 끼우고 1 kg의 하중을 가하면서 이것을 밀어가며 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데 1H로부터 9H까지 그리고 F와 HB 그리고 1B로부터 9B 등의 강도를 나타내는 연필들을 사용하였다. 연필의 심은 매번 사용할 때 마다 끝 부분을 수직으로 갈아서 90도 각도를 정확하게 만들어서 사용하였다.

접착력 실험. 접착력은 cross-cut test 방법을 이용해서 실시하였다. 폭이 2 cm 정도 되는 3M Scotch tape를 코팅된 표면에 붙일 때 이것을 표면과 90도가 되게 어느 정도 남기고 부친다. 이 때 남아있는 부분을 이용해 이것을 수직으로 잡아당긴 후에 코팅 면이 폴리카보네이트 판 위에 남아있는 정도를 관찰하였다.

내마모성 실험. 내마모성의 정도는 Taber abraser model KPM-042를 이용하여 실시하였으며 사용한 wheel은 CS-10 wheel이었다. 코팅된 시료를 내마모 측정기 위에 놓고 여기에 500 g의 하중을 걸고 500 회전을 시킨 후에, UV spectrophotometer를 이용하여 370 nm에서 흡광도를 측정하여 얼마나 표면이 흐려지는가를 측정하여 내마모성을 측정하였다.

결과 및 토론

본 연구의 목적은 자동차의 유리들을 폴리카보네이트 판으로 교체하기 위하여 폴리카보네이트의 표면의 강도를 높이기 위한 방법을 찾는 것이다. 자동차의 유리를 폴리카보네이트와 같은 플라스틱으로 교체할 수 있으면 매우 많은 이로운 점을 갖게 된다. 첫째로 자동차의 연비를 향상시킬 수 있으며 둘째로 자동차 사고 시 사람의 생명을 보호할 수 있고 셋째로 창에 많은 기능성을 부여하기가 쉬워진다. 그러나 폴리카보네이트와 같은 플라스틱판은 표면의 강도가 낮아서 쉽게 긁히게 되는 단점이 있다. 본 연구에서 이것을 해결하기 위한 방법으로 TEOS, PTES, MPMF 등을 사용하여 졸-겔 반응으로 폴리카보네이트 판 위에 하드 코팅을 실시하여 보았다. 여기서 TEOS와 PTES는 Si-O-Si 형태의 결합을 형성하면서 반응할 수 있는 ethoxysilane 기를 갖고 있다. 그리고 MPMF는 내부에 melamine 고리 구조를 갖고 있으며 외부에 반응을 할 수 있는 methoxy기를 하나의 melamine 고리 당 6개씩 가지고 있다. 따라서 여기에서 형성되는 코팅에는 이 두 가지 구조의 중합체가 복합되어 있는 구조를 갖는 유, 무기 복합막이 형성된다.

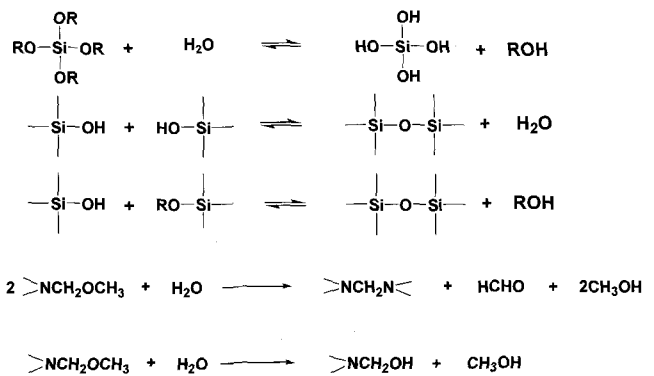
본 연구에서는 TEOS와 PTES를 이용하여 졸-겔 반응을 이용하여 코팅을 시도하였으며(TP process) 그리고 여기에 MPMF를 첨가하여 melamine 구조가 공유결합으로 연결된 silicate 구조를 갖는 복합 코팅 시스템을 형성하여 보았다(TPM process). 이 반응의 전체적인 개요를 Figure 1에 나타내었다.

TPM Process에서 진행되는 반응들을 Scheme 1에 나타내었다.

TEOS와 PTES를 사용한 코팅 과정(TP Process). 우선 TEOS와 PTES를 사용하여 코팅을 시도해 보았다. 이 때 촉매로 사용한 염산은 0.0010 M 농도의 염산 수용액을 2.0 mL 첨가하였으며, 물은 가수분해를 위해 2.0 mL를 첨가하였다. 따라서 반응에 사용한 물의 양은 이것을 모두 더한 총 물의 양으로 나타내었다. 그리고 용매로 사용된 IPA는 0.40 mol을 사용하였다. TEOS와 PTES의 몰 비를 변

화시켜 가면서 코팅을 시도한 결과를 Table 1에 나타내었다. 코팅을 시도하기에 앞서 코팅의 접착력을 향상시키기 위하여 PMMA를 이용한 전처리 코팅을 실시하였다. 본 연구에서 실시한 모든 코팅과정은 이러한 PMMA를 이용한 전처리 코팅 위에 실시되었다.

Table 1의 결과를 보면 TEOS 만을 사용해서 코팅을 시도한 TP1의 경우에 코팅 층을 형성하기가 매우 어려웠다. 그리고 PTES를 5 mol% 첨가한 TP2의 경우에도 코팅 층을 형성하기가 어려웠으며, PTES가 20 mol% 첨가된 TP3의 경우에는 코팅이 형성은 되었지만 경화를 시킨 후에 crack이 여러 군데에 형성되어 있었고 접착력에도 조금 문제가 있었다. 그리고 이 경우에 연필 경도는 2H 정도이었으며, 표면에 crack이 많아 연필 경도의 측정이 조금 어려웠다. 그리고 PTES가 35 mol% 첨가된 TP4의 경우에는 코팅이 형성은 되었지만 경화를 시킨 후에 아주 가는 crack이 조금 형성되어 있었으며 연필 경도는 1H 정도 이었다. PTES가 50 mol% 첨가된, 즉 TEOS와 PTES가 1:1 몰 비로 사용된 TP5의 경우에는 코팅 표면이 매우 깨끗하였으며 접착에도 문제가 없었다. 그리고 이 때 측정된 연필 경도는 1H이었다. 그리고 PTES의 상대적인 몰비를 증가시켜 가면서 코팅의 물성을 측정해 본 결과인 TP6, TP7, TP8, TP9의 결과를 살펴보면 이들 모두의 코팅 표면이 매우 깨끗하였으며 접착에도 문제가 전혀 없었다. 그러나 연필 정도에는 큰 변화가 있었는데, 사용한 PTES의 몰 비가 증가할수록 연필 정도는 낮아져서, PTES



Scheme 1. The chemical reactions in TPM process.

Table 1. The Effect of the Mole Ratio of TEOS and PTES on the Coating Property in TP Costing Process^a

Sample No.	TEOS (mol)	PTES (mol)	Transparency	Hardness	Adhesion	Coating surface ^c
TP1 ^b	0.020	-	NA	NA	NA	NA
TP2 ^b	0.019	0.0010	NA	NA	NA	NA
TP3	0.016	0.0040	100%	2H	92%	X
TP4	0.013	0.0070	100%	H	100%	△
TP5	0.010	0.010	100%	H	100%	○
TP6	0.0070	0.013	100%	F	100%	○
TP7	0.0040	0.016	100%	HB	100%	○
TP8	0.0010	0.019	100%	B	100%	○
TP9	-	0.020	100%	B	100%	○

^aIPA 0.40 mol, HCl 0.0020 mmol, water 4.0 mL, reaction 48 h, curing 24 h. ^bThe coating was not available. ^c○: very good, △: not bad, X: bad.

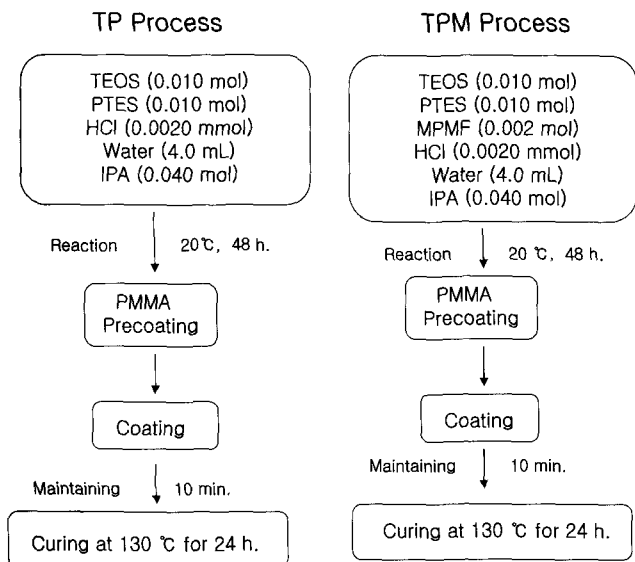


Figure 1. The hard coating process with TEOS, PTES, and MPMF.

만을 사용한 TP9의 경우에는 연필 경도가 1B를 나타내었다.

MPMF를 사용한 코팅 과정(TPM Process). 앞에서 실시한 TEOS와 PTES를 사용한 코팅 과정인 TP process에 MPMF를 첨가해서 melamine 구조를 함께 갖는 코팅 층을 형성하여 보았다. 이때 사용한 TEOS와 PTES의 몰 비는 앞의 실험 결과에서 가장 우수한 결과를 나타낸 1:1로 고정하였으며 이들과 결합이 가능한 melamine 구조를 갖는 MPMF의 양을 변화시켜 가면서 코팅을 형성하였다. 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 결과를 보면 MPMF를 0.0010 mol을 사용한 TPM1의 경우에는 투명도, 접착, 표면상태 모두 우수하였으며 연필 경도는 2H를 나타내었다. 그리고 MPMF를 0.0020 mol을 사용한 TPM2의 경우에는 투명도, 접착, 표면상태 모두 우수하였으며 연필 경도는 3H를 나타내어 가장 우수한 결과를 나타내었다. MPMF를 0.0030 mol을 사용한 TPM3의 경우에는 투명도는 아주 조금 흐린 상태를 나타냈으며, 접착 상태는 좋았으나 표면 상태는 아주 흐린 약간의 물결무늬가 나타났고, 연필 경도는 1H를 나타내었다. TPM3의 경우에 투명도에 문제가 일어난다는 사실과 MPMF를 0.0040 mol을 사용한 TPM4의 경우에 코팅이 형성되지 않는다는 사실로부터 판단해 보면 이 경우에 사용된 MPMF가 다른 첨가물에 비해 상대적으로 많은 양이어서 이들과 반응이 골고루 일어나지 못하는 것으로 판단된다.

TPM Process에서 HCl 양의 영향. TPM process에서 촉매로 사용된 HCl의 양에 의한 영향을 살펴보기 위하여 HCl의 양을 변화시켜 가면서 코팅을 실시하여 보았다. 이때 MPMF는 앞의 실험에서 가장 우수한 결과를 나타낸 0.0020 mol을 사용하였다. 첨가한 물의 양은 4.0 mL로 고정하였으며 촉매로 사용된 HCl은 0.0010 M 수용액을 사용하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3의 결과를 보면 0.0010 M HCl을 2.0 mL 첨가했을 때인 TPM6의 경우가 가장 우수한 결과를 나타내었는데 투명도, 접착, 표

면 상태 모두 매우 우수했으며 연필 강도는 3H를 나타내었다. 그리고 3.0 mL를 첨가했을 때인 TPM7의 경우에는 TPM6의 경우와 거의 같은 결과를 보였는데 표면 상태가 약간 거친 상태를 나타내었으나 그 차이는 매우 적었다. 1.0 mL를 첨가했을 때인 TPM5의 경우에는 투명도, 접착, 표면 상태 모두 TPM6의 결과에 비슷하였으나 연필 경도가 조금 낮은 결과를 나타내었다.

코팅 막의 분석. 형성된 코팅들 중에 몇몇 개는 겉보기에는 코팅 상태가 매우 깨끗해 보이지만 광학 현미경으로 관찰해 보면 가는 crack들이 가 있는 것을 볼 수 있었다. 따라서 매번 코팅이 형성되면 광학 현미경으로 관찰하였으며 본 연구에서 코팅의 표면 상태가 very good으로 표현한 것들은 이런 현미경 관찰에서도 매우 깨끗한 상태를 나타낸 것들이다. TPM2와 TPM3의 경우에 광학 현미경으로 40배로 확대 관찰한 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2의 결과를 보면, 광학 현미경 사진이어서 사진 상에는 아주 뚜렷하게는 나타나지 않지만, 실제로 TPM2의 경우는 매우 깨끗한 표면 상태를 보여주었으며, TPM3의 경우는 아주 가는 crack들이 조금 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다.

TPM2의 경우에 형성된 코팅의 IR 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3의 IR 스펙트럼을 보면 1080~1100 cm⁻¹에서 Si-O-Si stretching vibration에 의한 흡수를 볼 수 있으며, 3100~3600 cm⁻¹에서 넓게 나타나는 남아있는 OH기에 의한 흡수를 볼 수 있다. 그리고 1569, 1496, 813 cm⁻¹에서 melamine 고리에 의한 흡수를 관찰할 수 있다. 이것으로 이 코팅이 Si-O-Si 결합과 melamine 기를 모두 함유하고 있음을 알 수 있었다.

Table 2. The Effect of the Amount of MPMF on the Coating Property in TPM Coating Process^a

Sample No.	MPMF (mol)	Transparency	Hardness	Adhesion	Coating surface ^c
TPM1	0.0010	100%	2H	100%	○
TPM2	0.0020	100%	3H	100%	○
TPM3	0.0030	91%	1H	100%	△
TPM4 ^b	0.0040	NA	NA	NA	NA

^aTEOS 0.010 mol, PTES 0.010 mol, IPA 0.40 mol, HCl 0.0020 mmol, water 4.0 mL, reaction 48 h, curing 24 h. ^bThe coating was not available. ^c○ : very good, △ : not bad.

Table 3. The Effect of the Amount of Catalyst on the Coating Property in TPM Coating Process^a

Sample No.	0.0010 M HCl (mL)	Transparency	Hardness	Adhesion	Coating Surface ^b
TPM5	1.0	100%	2H	100%	○
TPM6	2.0	100%	3H	100%	○
TPM7	3.0	100%	3H	100%	△

^aTEOS 0.010 mol, PTES 0.010 mol, MPMF 0.002 mol, IPA 0.40 mol, water 2.0 mL, reaction 48 h, curing 24 h. ^b○ : very good, △ : not bad.

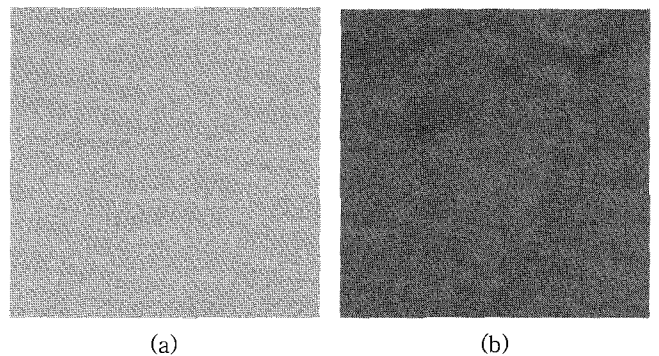


Figure 2. Micrographs of the coating film by TPM2 (a) and TPM3 (b) process.

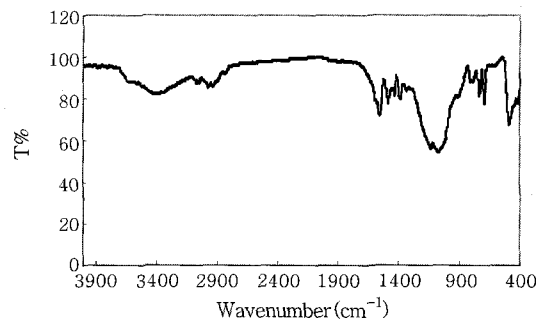


Figure 3. IR spectrum of the coating film deposited by TPM2 process.

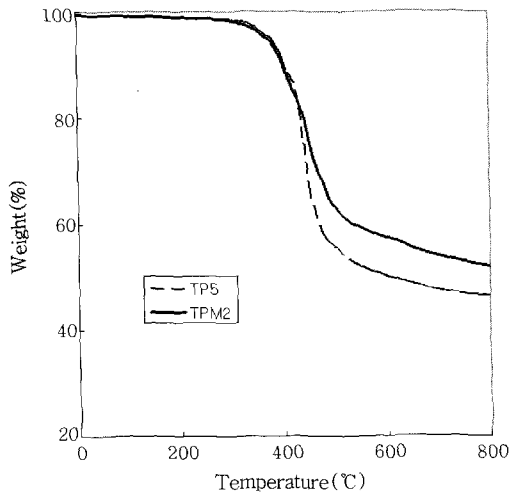


Figure 4. TGA of the coating film by TP5 and TPM2 process.

본 연구에서 형성된 코팅 막의 열적 성질을 알아보기 위하여 TP5와 TPM2 과정에서 형성된 각각의 코팅 막들을 가지고 TGA를 실시하여 보았다. 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4의 TGA 결과를 살펴보면 TP5에 의해 얻어진 코팅 막은 350 °C에서부터 중량이 감소하기 시작하며 400 °C까지 서서히 감소하다가 400 °C에서부터는 매우 급격하게 감소함을 볼 수 있다. 우리가 형성한 코팅은 유기와 무기가 복합된 구조를 가지고 있으므로 무기 구조에 의해 형성된 부분들에 의해 400 °C까지 코팅이 견디는 것으로 판단된다. 또한 TPM2에 의해 얻어진 코팅 막도 350 °C에서부터 중량이 감소하기 시작하며 400 °C까지 서서히 감소하다가 400 °C에서부터는 매우 급격하게 감소함을 볼 수 있다. 또한 800 °C에서 남아있는 잔류 양을 비교해 보면 TP5의 경우에는 46.4%이었으나 TPM2의 경우에는 52.0%로 증가하였다. 이것은 melamine 구조에 의한 char 형성 때문으로 판단된다.^{17,18}

형성된 코팅의 정확한 두께와 균일한 정도를 살펴보기 위하여 형성된 코팅을 수직으로 자른 후에 자른 단면을 SEM으로 관찰해 보았다. 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5의 결과를 살펴보면 TP5에 의해 얻어진 코팅 막의 평균 두께는 11.3 μm이었으며 TPM2에 의해 얻어진 코팅 막의 평균 두께는 18.8 μm이었다. 그리고 모두 균일한 두께를 갖는 코팅 막이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이 때 전처리 코팅으로 실시된 PMMA에 의한 코팅의 평균 두께는 5.12 μm이었다.

형성된 코팅의 내마모성을 살펴보기 위하여 Taber abraser model KPM-042를 이용하여 내마모성을 측정하여 보았다. 이 때 사용한 wheel은 CS-10이었으며 코팅된 시료를 내마모 측정기 위에 놓고 여기에 500 g의 하중을 걸고 500 회전을 시킨 후에, UV spectrophotometer를 이용하여 370 nm에서 흡광도를 측정하여 얼마나 표면이 흐려지는가를 측정하였다. TP5와 TPM2에서 얻어진 코팅을 가지고 내마모성 실험을 한 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6의 결과를 보면 코팅을 하지 않은 순수한 폴리카보네이트 표면은 내마모성 실험을 하기 전에는 흡광도가 0.135이었는데 내마모성 실험 후에는 0.800으로 크게 증가하였다. 그리고 TP5

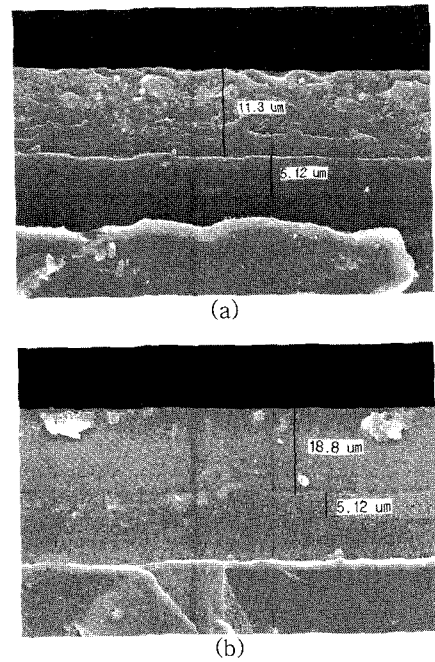


Figure 5. SEM for the cross section of the coating film by TP5 (a) and TPM2 (b) process.

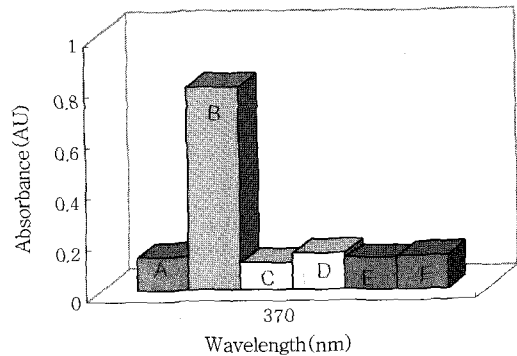


Figure 6. Abrasion resistance of the coating film. (A) original PC : before abrasion resistance test, (B) original PC : after abrasion resistance test, (C) TP5 process : before abrasion resistance test, (D) TP5 process : after abrasion resistance test, (E) TPM2 process : before abrasion resistance test, (F) TPM2 process : after abrasion resistance test.

과정에서 형성된 코팅을 가지고 실시한 내마모성 실험에서는 내마모성 실험 전에는 흡광도가 0.109이었는데 내마모성 실험 후에는 흡광도가 0.146으로 증가하였다. 코팅을 하지 않은 순수한 폴리카보네이트 표면과 비교해 보면 내마모성 실험 후에 TP5의 경우가 흡광도의 차이가 매우 적음을 알 수 있다. 즉 코팅이 내마모성 실험에 있어 좋은 효과를 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 TPM2에서 형성된 코팅을 가지고 실시한 내마모성 실험에서는 내마모성 실험 전에는 흡광도가 0.125이었는데 내마모성 실험 후에는 흡광도가 0.133으로 증가하였다. 코팅을 하지 않은 순수한 폴리카보네이트 표면과 비교해 보면 이 경우에도 흡광도의 차이가 매우 적음을 알 수 있다. 특히 앞의 경우인 TP5와 비교해 보아도 흡광도의

차이가 더 줄어들었음을 알 수 있다. 이것은 첨가된 melamine 구조에 의해 표면이 훨씬 더 단단해 지면서 내마모성도 더 증가된 것으로 생각된다. 이와 같이 TPM2에 의해 형성된 코팅은 매우 탁월한 내마모성을 나타내었다.

결 론

본 연구에서는 methylated poly(melamine-co-formaldehyde) (MPMF), tetraethoxysilane (TEOS), phenyltriethoxysilane (PTES) 을 이용해서 졸-겔 반응으로 폴리카보네이트 판 위에 하드코팅을 시도하였다. 이 때 코팅의 접착력을 향상시키기 위하여 PMMA를 이용하여 전처리 코팅을 실시하였다. 본 연구에서는 코팅 내에 melamine 과 silicate 구조를 함께 갖는 망상 구조의 코팅 막을 형성할 수 있었으며, 따라서 유기와 무기가 복합된 고분자 구조의 코팅 막을 형성할 수 있었다. 형성된 코팅은 매우 우수한 투명도와 접착력을 나타내었으며 코팅된 표면 또한 매우 균일하고 깨끗하였다. 그리고 형성된 코팅의 연필 경도는 3H를 나타내었다.

감사의 글 : 이 연구는 2006년도 산업자원부 “고기능성 플라스틱 경량 windshield 개발” 과제의 위탁 과제인 “네스크레치성이 우수한 폴리카보네이트용 코팅제 개발” 과제에 의한 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. K. Medda, D. Kundu, and G. De, *J. Non-Cryst. Solids*, **318**, 149 (2003).
2. H. S. Yang, O. H. Kwon, J. D. Lee, J. S. Rho, and Y. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 823 (1996).
3. Y. T. Lee, D. S. Jeong, and H. J. Jeong, *Polymer (Korea)*, **19**, 753 (1995).
4. H. K. Kim, J. G. Kim, J. A. Yu, and J. W. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 287 (2001).
5. D. Rats, V. Hajek, and L. Martinu, *Thin Solid Films*, **340**, 33 (1999).
6. S. E. Yoon, H. G. Woo, and D. P. Kim, *Polymer (Korea)*, **24**, 389 (2000).
7. T. H. Lee, E. S. Kang, and B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 23 (2003).
8. Y. J. Eo, D. J. Kim, B. S. Bae, K. C. Song, T. Y. Lee, and S. W. Song, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13**, 409 (1998).
9. D. G. Park, *Polym. Sci. Technol.*, **8**, 268 (1997).
10. D. K. Hwang, J. H. Moon, Y. G. Shul, K. T. Jung, D. H. Kim, and D. W. Lee, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 783 (2003).
11. M. S. Lee and N. J. Jo, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **24**, 175 (2002).
12. T. P. Chou and G. Cao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 31 (2003).
13. J. D. Mackenzie and E. P. Bescher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 23 (2000).
14. Y. J. Ji, H. Y. Kim, Y. S. Yoon, S. W. Lee, and J. S. Shin, *J. Adhesion Interface*, **6**, 10 (2005).
15. J. Y. Kim, Y. J. Shin, Y. R. Shin, Y. J. Ji, Y. S. Yoon, and J. S. Shin, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 170 (2006).
16. Y. J. Ji, Y. J. Shin, Y. R. Shin, J. Y. Kim, Y. S. Yoon, and J. S. Shin, *J. Adhesion Interface*, **7**, 10 (2006).
17. S. V. Levchik, A. I. Balabanovich, G. F. Levchik, and L. Costa, *Fire Mater.*, **21**, 75 (1997).
18. B. K. Kandola, A. R. Horrocks, and S. Horrocks, *Fire Mater.*, **25**, 153 (2001).