

폴리카보네이트 판 위에 Poly(benzoylphenylene)과 그의 공중합체들을 이용한 하드 코팅

신연록 · 신영재* · 양도현** · 오미혜** · 윤여성** · 신재섭†

충북대학교 화학과, *Texas A&M 대학교 전자공학과, **자동차부품연구원
(2008년 4월 11일 접수, 2008년 5월 25일 수정, 2008년 5월 29일 채택)

Hard Coatings on Polycarbonate Plate Using Poly(benzoylphenylene) and Its Copolymers

Yeon Rok Shin, Young Jae Shin*, Do Hyeon Yang**,
Mee Hye Oh**, Yeo Seong Yoon**, and Jae Sup Shin†

Department of Chemistry, Chungbuk National University,
Cheongju, Chungbuk 361–763, Korea

*Department of Electrical and Computer Engineering,

Texas A&M University, College Station, TX 77843, USA

**Korea Automotive Technology Institute, Chonan, Chungnam 330–912, Korea

(Received April 11, 2008; Revised May 25, 2008; Accepted May 29, 2008)

초록: 자동차의 유리를 폴리카보네이트로 대체하기 위하여 폴리카보네이트 판 위에 하드 코팅을 시도하였다. 본 연구에서는 polyphenylene 유도체들을 합성하여 이것들을 이용하여 폴리카보네이트 판 위에 코팅을 시도하였다. 합성한 polyphenylene 유도체는 poly(benzoylphenylene)과 그의 phenylene 공중합체들이다. Poly(benzoylphenylene)을 이용한 코팅은 최고 연필 경도 1H를 나타내었으며, 이것의 공중합체를 이용한 코팅에서는 최고 연필 경도 2H를 나타내었다. 내마모성도 공중합체가 더 우수한 결과를 보여 주었다.

Abstract: Hard coatings were deposited on a polycarbonate plate as potential substitutes for glass in cars. In this research polyphenylene derivatives were synthesized and the coatings were conducted on a polycarbonate plate. Poly(benzoylphenylene) and its phenylene copolymers were synthesized. Using poly(benzoylphenylene), the coating showed 1H class of pencil hardness. And using its copolymers, the coating showed 2H class of pencil hardness. The copolymer also showed the better abrasion resistance than homopoly(benzoylphenylene).

Keywords: hard coating, polycarbonate, poly(benzoylphenylene).

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 비교할 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 차량 전복 시 승객이

탈을 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, 하드 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

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jsshin@chungbuk.ac.kr

개발하는 것이 필요하다.

폴리카보네이트의 내스크래치성을 높이는 코팅 방법으로 그 동안 졸-겔 반응을 이용한 코팅이 많이 검토되어 왔다.¹⁻¹³ 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. 졸-겔 법의 단점으로는 일반적으로 반응물들의 가격이 비싸며, 생산 공정 중에 수축이나 균열이 자주 발생하기 때문에 아주 큰 크기의 생성물 제작이 어렵다. 그리고 반응물을 다루는데 있어서 특별한 기술이 필요하다. 결론적으로 졸-겔 반응을 이용한 방법은 장점도 많지만 단점도 적지 않게 가지고 있다.

본 연구에서는 졸-겔 반응을 이용한 방법보다 단순한 방법인 강인한 고분자를 합성한 후에 이를 이용해서 코팅하는 방법을 검토하였다. 그래서 본 연구에서는 간단한 성질을 지닌 rigid-rod한 구조의 고분자인 poly(*p*-phenylene)의 benzoyl 유도체를 합성하여 이것을 코팅의 재료로 활용해 보았다. 순수한 poly(*p*-phenylene)은 용매에 대한 용해도가 매우 낮아 응용에 어려움이 많으므로 이러한 단점을 보완한 poly(benzoyl-*p*-phenylene)과 그의 공중합체들을 합성하였다.¹⁴⁻²⁸ 그리고 이 고분자들을 사용하여 폴리카보네이트의 무른 표면에 solvent casting 기법으로 코팅을 시도하여 보았다. 본 연구에서는 이러한 코팅의 최적 조건들을 찾아보고, 또한 어느 정도로 강도를 높일 수 있는가와 내마모성 등을 살펴보았다.

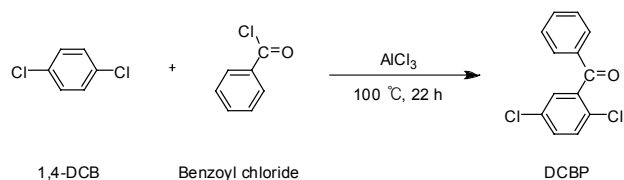
실 험

시약 및 기기. 본 연구에서 사용한 1,4-dichlorobenzene(1,4-DCB), 1,3-dichlorobenzene(1,3-DCB), benzoyl chloride, aluminum chloride anhydrous, Zn powder, nickel(II) chloride, triphenylphosphine, 2,2'-bipyridine, *N,N'*-dimethylformamide(DMF), tetrahydrofuran(THF)은 Aldrich 제품을 사용하였다. Zn powder는 acetic anhydride로 씻은 후, 다시 dry ether로 씻어주고, 150 °C에서 진공 건조시킨 후에 사용하였다. 그리고 triphenylphosphine은 dry ether에서 재결정한 후에 사용하였다. DMF는 4 Å molecular sieves로 2일 동안 건조시킨 후 사용하였다.

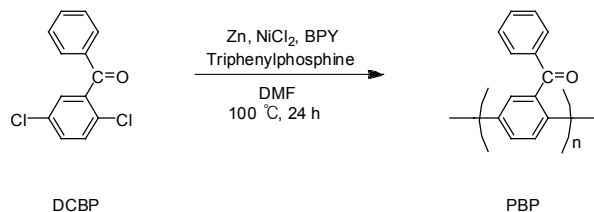
본 연구에서 사용한 IR spectrometer는 Jasco International사의 FT-IR 680이었고, NMR spectrometer는 Bruker Fourier Transform AM 300이었고, UV spectrometer는 Jasco International사의 V-550를 사용하였다. GPC는 Viscotek TDA 302를 사용하였으며, 이 때 column은 PL gel 10 µm MIXED-B를 사용하였다. TGA와 DSC는 TA Instruments사의 TGA Q500과 DSC Q100을 각각 사용하였다. 용액 점도계는 Cannon-Fenske 타입의 제품을 사용하였으며, 사용한 폴리카보네이트(PC) 판은 에스폴리텍에서 제공받았다. 연필 경도계는 pencil hardness tester 221D를 사용하였으며, 연필 경도계에서 사용한 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였다. Hazemeter는 Nippon Denshoku사의 NDH-2000을 사용하였고, 코팅의 접착력 실험은 3 M 스카치테이프를 이용하여 측정하였으며, 내마모 시험은 Taber abraser Model KPM-042(CS-

10 wheel)을 이용하여 실시하였다. 그리고 scanning electron microscopy(SEM)는 Hitachi S-2500C와 Hitachi S-5200을 사용하여 얻었다.

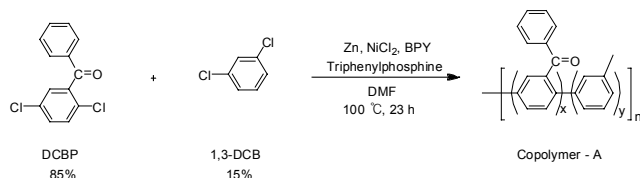
2,5-Dichlorobenzophenone(DCBP)의 합성. 117.6 g(0.800 mol)의 1,4-DCB과 112.5 g(0.800 mol)의 benzoyl chloride를 1 L의 round-bottom flask에 넣은 후, 충분히 교반시켰다. 입구를 염화칼슘 건조관을 이용해서 막은 후에 aluminum chloride anhydrous 213.3 g(1.60 mol)을 신속하게 측량하여 플라스크 안에 조심스럽게 넣어주었고 oil bath의 온도를 100 °C로 유지시켜 22시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 증류수에 조금씩 넣어주어 남아있는 미반응의 aluminum chloride anhydrous를 quenching 시켜주었는데 이때, 격렬하게 반응하며 HCl 기체가 발생하였다. Quenching 열이 어느 정도 가라앉은 다음 toluene을 이용하여 3번 이상 추출하였다. 유기층을 증류수로 3번 이상 씻어주었고 그 다음 sodium bicarbonate로 여러 번 씻어주어 남아있는 benzoyl chloride를 제거해주었으며, 그리고 sodium sulfate anhydrous로 한 번 씻어주었다. Evaporator를 이용하여 toluene을 제거하여 주고 ethanol에서 재결정을 한 후 50 °C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 주었다. 이렇게 해서 얻은 분홍색의 가루 상태를 한 DCBP 144.3 g(yield 71.9%)을 얻을 수 있었다.



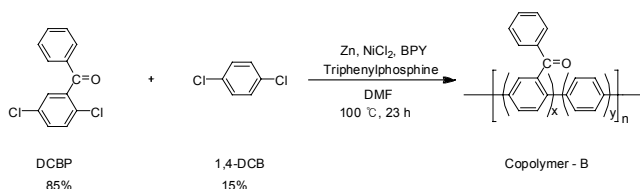
Poly(benzoyl-*p*-phenylene)(PBP)의 합성. 앞에서 합성한 DCBP 15.07 g(60.0 mmol), Zn powder 11.96 g(183 mmol), nickel(II) chloride 0.778 g(6.00 mmol), triphenylphosphine 6.295 g(24.0 mmol), 2,2'-bipyridine 0.937 g(6.00 mmol)을 100 mL 3구 플라스크에 넣은 후 온도계를 장착하고, rubber stopper로 막은 후 분위기를 질소 상으로 만들어주었다. Molecular sieves를 넣어서 보관해놓은 DMF 60 mL를 주사기를 이용하여 천천히 넣어주었다. 계속 교반해주면서 온도를 서서히 올려주니 40 °C에서 질은 주황색을 나타내었으며, 60 °C에서는 질은 붉은색을 보였고, 80 °C에서 100 °C로 온도가 올라감에 따라 붉은색이 점점 검은 빛으로 변하며 점성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 100 °C에서 24시간 동안 반응을 시켜준 후 반응을 종결시키고 반응물을 상온으로 식혀준 다음, acetone에 용액을 부어 침전시키고 5% HCl로 4번, 증류수로 3번, acetone으로 1번 씻어준 후 70 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 주었다. 이 때 얻은 PBP는 10.61 g(yield 70.4%)이었다.



DCBP와 1,3-DCB의 공중합(Copolymer-A). 공중합은 DCBP와 1,3-DCB의 몰 비가 각각 90 : 10, 85 : 15, 80 : 20인 것 세 가지를 합성하였다. 이 중 85 : 15인 것의 합성 방법을 아래에 나타내었다. 100 mL 3구 플라스크에 DCBP 12.81 g(51.0 mmol), 1,3-DCB 1.32 g(9.0 mmol)을 넣고 합성하였는데 다른 과정들은 PBP의 합성에서와 같은 방법으로 합성하였다. 단, HCl로 미반응의 금속 물질을 씻어내 주는 과정에서 PBP의 합성에서와는 달리 씻어지는 정도가 매우 힘들기 때문에 5%의 HCl로 5번 씻어주었다. 이 때 얻어진 copolymer-A는 9.42 g(yield 66.7%)이었다.



DCBP와 1,4-DCB의 공중합(Copolymer-B). 공중합은 DCBP와 1,4-DCB의 몰 비가 각각 90 : 10, 85 : 15, 80 : 20인 것 세 가지를 합성하였다. 이 중 85:15인 것의 합성 방법을 아래에 나타내었다. 100 mL 3구 플라스크에 DCBP 8.54 g(34.0 mmol), 1,4-DCB 0.88 g(6.0 mmol)을 넣고 Zn powder 7.98 g(122 mmol), nickel(II) chloride 0.52 g(4.0 mmol), triphenylphosphine 4.20 g(16.0 mmol), 2,2'-bipyridine 0.62 g (4.0 mmol)을 넣어준 후, 다른 과정들은 PBP의 합성에서와 같은 방법으로 합성하였다. 단, HCl로 미반응의 금속 물질을 씻어내 주는 과정에서 PBP의 합성에서와는 달리 씻어지는 정도가 매우 힘들기 때문에 5%의 HCl로 5번 씻어주었다. 이때 얻어진 copolymer-B는 6.52 g(yield 69.2%)이었다.



코팅 막의 형성. 앞에서 합성한 고분자 물질들을 THF에 같은 농도의 비율로 충분히 용해시켰다. 그 다음 제공받은 PC plate 위에 코팅용액을 1.3~1.7 mL를 취해 흘려주어 solvent casting 기법을 사용하여 코팅해 주었다. 용액을 떨어뜨릴 폴리카보네이트 기판의 크기는 8.0×6.0 cm이었으며 THF를 확실하게 제거해주기 위해서 실온에서 5시간 동안 건조를 시켜준 후, 90 °C 오븐에서 24시간 동안 건조를 시켜주었다. 실온에서의 건조시간이 짧을수록 90 °C 오븐에 넣었을 때, 여분의 THF가 급격히 날아가면서 발생하는 표면의 엠보싱화가 심하게 일어나므로 실온에서 5시간 이상 건조시켜 주어야 했다.

코팅막 분석. 코팅되어진 폴리카보네이트의 표면의 경도를 측정하기 위하여 연필 경도계를 사용하였다. 연필 경도는 경도 측정기에 연필 경도 측정용 연필을 45도 각도로 깎아주고 1 kg의 하중을 가하면서 이것을 밀어가며 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용

하였는데 1 H로부터 3 H까지 그리고 F, HB, B, 2B 등의 강도를 나타내는 연필들을 사용하였다.

접착력은 cross-cut test 방법을 이용해서 실시하였다. 우선 날카로운 칼을 이용해 코팅한 표면을 좌우로 일정한 간격을 유지하면서 11번 긁고, 다시 위 아래로 일정한 간격을 유지하면서 6번 그어서 50개의 작은 네모난 모눈이 만들어 지게 하였다. 여기에 폭이 4.8 cm의 3 M 테이프를 코팅된 표면에 붙였다. 테이프를 붙일 때 이것을 표면과 90도가 되게 어느 정도 남기고 붙였다. 이 때 남아있는 부분을 이용해 이것을 수직으로 잡아당긴 후에 코팅 면이 폴리카보네이트 판 위에 얼마나 남아있는가를 관찰하였다.

내마모성의 정도는 Taber abraser Model KPM-042를 이용하여 실시하였으며 사용한 wheel은 CS-10 wheel 이었다. 코팅된 시료를 내마모 측정기 위에 놓고 여기에 500 g의 하중을 걸고 500 회전을 시킨 후에, Haze를 측정하여 마모의 정도를 측정하였다. 이 때 이용한 기기는 Nippon Denshoku사의 Model NDH 2000이었다.

결과 및 토론

PBP, Copolymer-A, Copolymer-B의 합성. DCBP의 합성 여부는 FT-IR과 NMR을 이용하여 확인하였다. DCBP의 FT-IR spectrum에서 벤젠의 para 치환에 의한 흡수가 700~900 cm^{-1} 사이에서 나타나고, carbonyl group($\text{C}=\text{O}$)의 흡수가 1650 cm^{-1} 근처에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그 다음 NMR을 보면 7.36 ppm과 7.4 ppm에서 singlet, 7.49 ppm에서 두 개의 doublet이 합쳐서 완벽한 triplet으로, 그리고 7.63 ppm에서 triplet, 7.80 ppm에서 doublet이 확인되었다. DCBP의 중합에 의해 형성된 PBP의 IR spectrum과 copolymer-A와 copolymer-B의 IR spectrum들을 Figure 1에 나타내었다. Figure 1의 결과를 보면 carbonyl group($\text{C}=\text{O}$)의 흡수가 1650 cm^{-1} 근처에서 나타나는 것을 확인할 수 있으며 벤젠의 para 치환에 의한 흡수가 700~900 cm^{-1} 사이에서 나타나는 것을 볼 수 있다.

합성한 PBP와 공중합체들의 평균분자량을 측정하기 위해서 gel permeation chromatography(GPC)를 이용하였다. Standard 물질로는 폴리스티렌을 사용하였고, 용매는 THF를 사용하였으며 RI detector로 측정하였다. 그 다음 Cannon-Fenske type 점도계를 이용해서 점도를 측정하였는데, 이 때 용매로는 THF를 사용하였다. 그

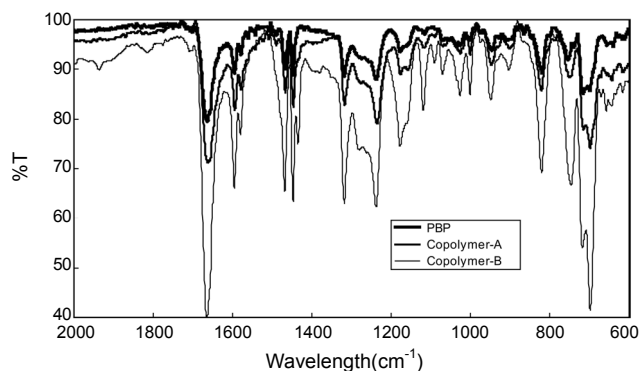


Figure 1. FT-IR spectra of PBP, copolymer-A(85 : 15) [A-15], and copolymer-B(85:15) [B-15].

Table 1. The Physical Properties of PBP, Copolymer-A, and Copolymer-B

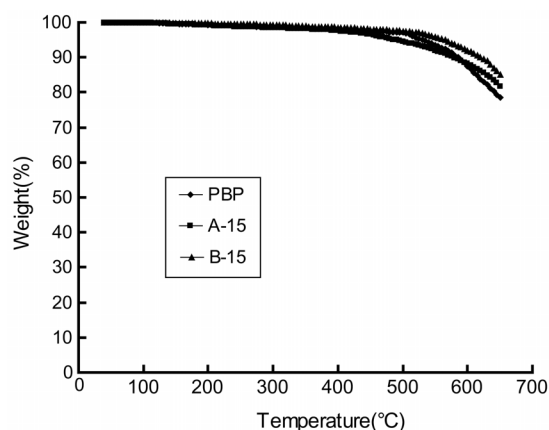
	DCBP : 1,3-DB	DCBP : 1,4-DB	M_w	T_g (°C)	η_{inh} (dL/g)
PBP			53200	193.0	0.96
A-10	90 : 10		45700	186.5	0.81
A-15	85 : 15		43100	163.7	0.79
A-20	80 : 20		42700	154.3	0.78
B-10		90 : 10	47000	189.1	0.91
B-15		85 : 15	44800	174.8	0.89
B-20		80 : 20	44100	160.1	0.85

리고 T_g 는 DSC Q100을 이용하여 질소 분위기에서 분당 10 °C씩 온도를 올려주며 2번 스캔하여 얻은 그래프로부터 측정하였다. 이 모든 측정 결과들을 Table 1에 나타내었다.

Table 1의 결과를 보면, PBP의 평균분자량은 53200이었으며 공중합체의 분자량은 이것보다 조금씩 낮았는데 42700에서 47000 사이의 분자량을 보였다. 같은 몰 비를 이용한 경우에 copolymer-A 보다는 copolymer-B가 분자량이 조금 더 컸다. A는 공단량체가 metha 치환체이며 B는 공단량체가 para 치환체인 것이 분자량에 영향을 준 것으로 판단된다. 그리고 측정된 점도도 PBP에 비해 공중합체들이 조금씩 낮게 나타났다. PBP의 경우에는 0.96이었는데 공중합체의 점도는 0.78에서 0.91 사이의 값을 나타내었다. 점도도 같은 몰 비를 이용한 경우에 copolymer-A 보다는 copolymer-B가 조금 더 컸다. 공중합체의 점도가 낮은 이유는 여러 가지 요인이 있을 수 있지만 앞의 GPC에서 측정된 분자량과도 어느 정도 연관이 있을 것으로 판단된다.

T_g 는 PBP의 경우에 193 °C였으며 공중합체의 경우에는 154–189 °C사이에서 나타났다. 공중합체들이 PBP에 비해 T_g 가 낮은 것은 공단량체인 1,3-DCBP나 1,4-DCBP가 형성되는 중합체 안에 끼어 들어가면서 형성된 중합체의 유연성을 증가시키기 때문으로 판단된다. Copolymer-B의 T_g 는 copolymer-A 보다 조금 높았는데 이것은 copolymer-B의 경우에 공단량체로 사용한 1,4-DB가 para로 연결되어 있는 것과 관계가 있을 것으로 판단된다.

PBP, Copolymer-A, Copolymer-B의 열적 안정성. 열적 안정성을 TGA를 이용하여 측정하여 보았다. TGA는 질소 분위기에서 분당 10 °C씩 온도를 올려가면서 상온으로부터 650 °C까지 측정하였으며, 이 때 사용한 기기는 TGA Q500이었다. 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2의 결과를 보면 무게 감소가 급격하게 일어나는 온도는 PBP의 경우에 450 °C 부근이고, A-15의 경우에는 400 °C에서부터 무게 감소가 나타나며, B-15의 경우에는 450–500 °C 사이에서 무게 감소가 나타났다. 이 결과로부터 열적 안정성은 B-15>PBP>A-15 순임을 알 수 있었다. 즉 공단량체가 para 치환인 1,4-DCBP로부터 합성된 공중합체가 가장 우수한 열적 안정성을 나타내었으며, 공단량체가 meta 치환인 1,3-DCBP로부터 합성된 공중합체가 가장 낮은 열적 안정성을 나타내었고 이것은 순수한 DCBP의 단일중합체인 PBP보다도 열적 안정성이 낮았다. 그러나 650 °C에서 남아있는 양은 B-15의 경우에 85.0%, A-15의 경우에 81.8%, PBP의 경우에 78.5%이었다. 이 결과는 B-15>A-15>PBP의 순으로 나타났다.

**Figure 2.** TGA thermogram for PBP, A-15, and B-15.

PBP, A-15, B-15의 용매에 대한 용해성. 합성한 고분자들이 여러 가지 용매에서 어느 정도 용해되는지를 비교하였다. Poly(*p*-phenylene)의 경우, 어떤 용매에도 쉽게 녹지 않아서 우수한 성질을 나타내는 고분자임에도 불구하고 많은 분야에 적용하기가 쉽지 않았다. PBP는 이러한 단점을 보완하기 위한 방법으로 결가지인 benzoyl기를 가지고 있어 용매에 대한 용해도가 크게 향상되었다. 합성한 고분자들의 여러 가지 유기용매에 대한 용해성을 살펴보았다. 그 결과를 보면 PBP는 THF, DCM, chloroform에 용해되었다. 그리고 A-15는 PBP와 전체적으로 비슷한 양상이었으나, THF, DCM, chloroform 이 외에 1,4-dioxane에서도 깨끗하고 투명하게 녹았다. 하지만 B-15는 THF, chloroform에서는 깨끗하게 녹았지만, DCM, 1,4-dioxane에서 모두 탁한 상태를 보여서 가장 용해성이 낮은 것으로 판명되었다.

코팅 막의 물성. 코팅이 이루어진 형태를 자세히 살펴보기 위하여, 액체 질소를 이용해서 코팅된 폴리카보네이트 판을 완전히 냉동시킨 후에 이 판을 수직으로 자르고 그 단면을 SEM으로 살펴보았다. 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3의 결과를 보면 코팅된 면이 매우 평평한 면을 이루고 있음을 볼 수 있다. 그리고 코팅된 면의 두께는 평균 $18.8 \pm 0.6 \mu\text{m}$ 이었다.

코팅된 면의 경도를 살펴보기 위해서 연필 경도계(pencil hardness tester 221D)를 이용해 연필 경도를 측정하였다. 그리고 코팅된 면에 50개의 모눈을 낸 후에 3 M 테이프를 이용해 코팅의 접착력을 측정하였다. 이 두 가지의 결과를 모두 Table 2에 나타내었다. Table 2의 결과를 보면 코팅을 하기 전의 폴리카보네이트의 표면의 연필 경도는 2B를 나타내어 매우 무른 성질을 보여 주었다. PBP를 이용해 코팅하였을 때 연필 경도는 F를 나타내었으며 A-10을 사용한 경우에도 F를 나타내었다. A-15나 B-10을 사용한 경우에는 연필 경도가 1H를 나타내었으며 A-20, B-15, B-20 들을 사용한 경우에는 모두 2H를 나타내어 본 실험에서 가장 단단한 연필 경도를 나타내었다. 그러나 접착력을 살펴보면 A-20이나 B-20을 사용한 경우에는 접착력이 완전하지 않았다. 따라서 본 실험에서 접착력이 완전하면서 연필 경도가 가장 우수한 결과를 나타낸 경우는 B-15를 사용하였을 경우이었다.

코팅 막의 내마모성 실험. 코팅된 막의 내마모성을 살펴보기 위하여 Taber abraser Model KPM-042를 이용하여 내마모성의 정도

를 측정하여 보았다. 이 때 사용한 wheel은 CS-10이었으며 코팅된 시료를 내마모 측정기 위에 놓고 여기에 500 g의 하중을 걸고 500 회전을 시킨 후에, 표면이 흐려지는 정도를 Haze meter로 측정하였고 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4의 결과를 보면 코팅을 하기 전의 폴리카보네이트 면에 내마모성 실험을 한 경우에는 Haze 값이 52.0이었다. 그러나 PBP를 사용한 코팅면의 Haze 값은 9.5로 내마모성이 크게 향상되는 것을 볼 수 있었다. 공중합체를 사용하였을 때는 전반적으로 단일중합체인 PBP를 사용하였을 때 보다 우수하였으며 특히 A-20, B-15, B-20 들을 사용하였을 때 각각 4.4, 4.3, 3.8의 Haze 값을 나타내어 우수한 결과를 나타내었다. 그러나 앞의 접착력 실험에서 A-20과 B-20의 경우에는 접착력이

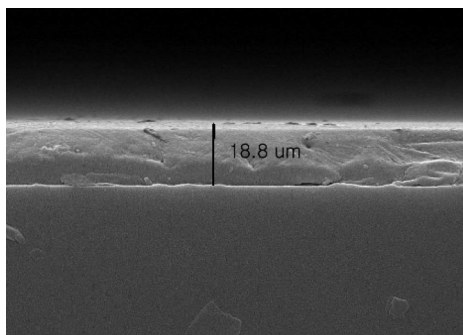


Figure 3. SEM for the cross section of the coating film using B-15.

Table 2. Pencil Hardness and Adhesive Strength of the Coatings with PBP, Copolymer-A, and Copolymer-B on the PC Plate

	Pencil hardness	Adhesive strength
PC	2B	
PBP	F	100
A-10	F	100
A-15	1H	100
A-20	2H	88
B-10	1H	100
B-15	2H	100
B-20	2H	90

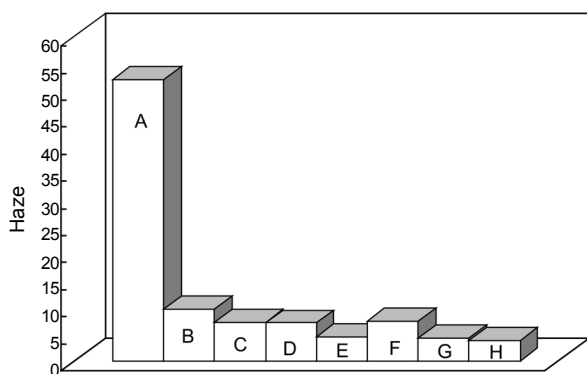


Figure 4. Haze of the coating film after abrasion resistance test using CS-10 wheel under 500 g, 500 cycle. A: original PC, B: PBP, C: A-10, D: A-15, E: A-20, F: B-10, G: B-15, H: B-20.

완전하지 못하였으므로 결론적으로 B-15의 경우를 가장 우수한 결과로 생각할 수 있다.

결 론

- 1) 본 연구에서는 DCBP로부터 PBP를 합성하였으며, DCBP와 1,3-DCB나 1,4-DCB를 사용하여 공중합체를 합성하였다.
- 2) 합성한 공중합체들 중에서 B-15의 경우가 PBP나 A-15에 비해 더 우수한 열적 안정성을 나타내었다.
- 3) 합성한 고분자들을 이용하여 폴리카보네이트 판을 코팅하였으며 매우 평평한 표면을 갖는 코팅이 형성되었다.
- 4) 합성한 고분자들 중에서 B-15를 사용한 경우에 연필 경도는 2H를 나타내어 가장 우수하였으며 이때 접착력도 완전하였다.
- 5) 내마모성도 B-15의 경우가, 접착력이 완전한 경우들만을 고려하였을 때, 가장 우수하였다.

감사의 글: 본 연구는 2007년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. R. Kim, M. K. Kang, Y. J. Shin, M. H. Oh, Y. S. Yoon, and J. S. Shin, *Polymer(Korea)*, **31**, 485 (2007).
2. Y. J. Ji, H. Y. Kim, Y. S. Yoon, S. W. Lee, and J. S. Shin, *J. Adhesion Interface*, **6**, 10 (2005).
3. 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).
4. 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).
5. Y. T. Lee, D. S. Jeong, and H. J. Jeong, *Polymer(Korea)*, **19**, 753 (1995).
6. S. E. Yoon, H. G. Woo, and D. P. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 389 (2000).
7. D. G. Park, *Polym. Sci. Technol.*, **8**, 268 (1997).
8. H. S. Yang, O. H. Kwon, J. D. Lee, J. S. Rho, and Y. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 823 (1996).
9. H. K. Kim, J. G. Kim, J. A. Yu, and J. W. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 287 (2001).
10. T. H. Lee, E. S. Kang, and B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 23 (2003).
11. 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).
12. 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).
13. M. S. Lee and N. J. Jo, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **24**, 175 (2002).
14. V. Chaturvedi, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *Macromolecules*, **26**, 2607 (1993).
15. M. Connolly, F. E. Karasz, and M. S. Trimmer, *Macromolecules*, **28**, 1872 (1995).
16. Y. H. Ha, C. E. Scott, and E. L. Thomas, *Polymer*, **42**, 6463 (2001).

17. P. Kovacic and M. B. Jones, *Chem. Rev.*, **87**, 357 (1987).
18. P. Kovacic and A. Kyriakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 454 (1963).
19. C. S. Marvel and G. E. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 448 (1959).
20. M. Abe and T. Yamamoto, *Synthetic Metals*, **156**, 1118 (2006).
21. S. E. Morgan, R. Misra, and P. Jones, *Polymer*, **47**, 2865 (2006).
22. R. A. Vaia, R. Krishnamoorti, C. Benner, and M. Trimmer, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **36**, 2449 (1998).
23. R. W. Phillips, V. V. Sheares, E. T. Samulski, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **27**, 2354 (1994).
24. G. P. Simon, M. S. Ardi, A. A. Goodwin, M. D. Zipper, S. R. Andrews, S. Shinton, G. Williams, M. Galop, and M. Trimmer, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **36**, 1465 (1998).
25. Y. Wang and R. P. Quirk, *Macromolecules*, **28**, 3495 (1995).
26. D. Dean, M. Husband, and M. Trimmer, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **70**, 2971 (1998).
27. T. Yamamoto, B. Wu, B. K. Choi, and K. Kubota, *Chem. Lett.*, 720 (2000).
28. T. Yamamoto, M. Abe, Y. Takahashi, K. Kawata, and K. Kubota, *Polym. J.*, **35**, 603 (2003).