

총설

고분자 소재의 스크래치 거동의 정량적 평가

백기완 · 이성구 · 이재홍 · 최길영* · 원종일*[†]

한국화학연구원 화학소재정보은행, *한국화학연구원 신뢰성평가센터
(2009년 2월 4일 접수, 2009년 4월 3일 수정, 2009년 4월 13일 채택)

Quantitative Evaluation of Scratch Behavior for Polymeric Materials

Ki-Wan Baek, Sung-Goo Lee, Jae Heung Lee, Kil-Yeong Choi*, and Jong-Il Weon*[†]

Chemical Materials Information Bank, Research Institute of Chemical Technology,

P.O Box 107, Sinseongno 19, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

*Reliability Assessment Center of Chemical Materials, Research Institute of Chemical Technology,

P.O Box 107, Sinseongno 19, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received February 4, 2008; Revised April 3, 2009; Accepted April 13, 2009)

초록: 고분자 소재의 표면 특성 중의 하나인 스크래치 거동에 관한 최근의 연구 결과와 현황을 광범위하게 고찰하였다. 본 고찰에서는 고분자 소재의 스크래치 특성에 영향을 주는 실험인자들, 즉 소재재질, 온도, 작용하중, 실험속도, 표면처리, 스크래치 횟수, 고분자 구조 및 관능기, 가공정도 그리고 결정화도에 따른 스크래치 특성을 조사하였다. 또한, 고분자 소재의 스크래치 특성을 정량적으로 평가할 수 있는 접근 방법을 소개하였고, 현존하는 관련 국제 시험법을 비교·조사하였다. 고분자 소재의 스크래치 거동을 정확히 평가할 수 있는 방법과 내스크래치성을 향상시킬 수 있는 방법에 관한 최근의 기술적 접근 방법에 대해 토의하였다.

Abstract: Recent research issues on the scratch behaviors of polymeric materials has been investigated. In this study, the scratch characterization of polymeric materials with respect of experimental parameters, such as nature of the material, temperature, applied load, test speed, surface treatment, scratch number of times, polymer structure/functional groups, degree of cross-linking, and crystallinity, are reviewed. In addition, the testing standards and methodologies which could quantify the scratch behaviors are introduced and the current international standards are compared and summarized. The latest technical approaches for evaluating the scratch behaviors and improving the scratch resistance of polymers are also discussed.

Keywords: polymer, scratch resistance, surface property, standardization.

서론

최근 고분자 소재는 자동차 산업을 비롯하여 전기·전자 산업 등 다양한 첨단 산업분야에 적용되고 있다. 이러한 고분자 소재의 수요 증가는 사용 환경에 따른 요구 물성의 향상을 수반해 왔다. 특히, 최근 들어 감성품질이 중요시됨에 따라 고분자 소재의 표면특성, 즉 표면조도(roughness), 경도(hardness), 마찰(friction), 마모(wear) 및 스크래치(scratch) 특성 등에 관한 연구의 중요성이 인식되고 있다. 그 외에도 잦은 마찰·마모 및 스크래치는 소재의 변형, 제품의 오작동, 그리고 수명의 단축 등의 문제점을 발생시키고 있다.¹ 따라서, 이러한 고분자 소재의 표면 손상을 정량적·종합적으로 평가할 수 있는 시험법과 시험장비가 요구된다. 하지만, 각각의 실험자 중심으로 개발된 스크래

치 평가방법과 시험장비의 다양화는 표준화되지 않은 시험방법과 더불어 다소 정성적인 평가방법을 내포하고 있다는 문제점을 지니고 있다.²⁻¹²

고분자 소재의 스크래치 특성 및 거동에 관한 연구의 중요성은 다음과 같이 두 가지 관점으로 나누어 접근할 수 있다. 첫 번째 기능적 관점으로, 고분자 소재의 표면에 일정 이상의 외력이 가해지면 표면 손상을 일으키게 된다. 이러한 표면 손상은 소재 자체의 손상정도를 가속화시킬 뿐 아니라 소재 본연의 기능 상실 및 교체시기를 앞당기게 한다. 실제로 음식 포장용 필름 상에 스크래치의 발생은 제품의 부패손상과 직결되고, 데이터 저장매체의 표면에 직접적인 스크래치 발생은 저장된 데이터의 손실 등과 같은 막대한 경제적 손실을 초래한다. 두 번째로 미학적인 측면에서 본다면, 소재표면에 손상은 감촉 및 색감 등 여러 특성에 변화를 일으켜 처음에 가졌던 호감을 반감시키고, 새 제품을 구매하고자 하는 충동을 불리시킨다. 이처럼 소재 표면의 스크래치 특성

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jiweon@kricr.re.kr

은 간과해서는 안 될 중요한 고분자 물성 중 하나이다. 하지만, 국내에는 여전히 고분자 소재 및 플라스틱에 대해 표준화된 스크래치 시험법이 확립되어 있지 않다. 따라서, 고분자 소재의 스크래치 거동에 대한 현재까지의 연구결과를 조사정리할 필요성이 있다. 본 고찰에서는 고분자 소재의 스크래치 특성에 관한 연구결과를 조사하였고, 스크래치 거동을 평가할 수 있는 시험법에 대한 전반적인 내용을 고찰하였다.

스크래치 특성평가

스크래치의 정의. 스크래치는 Figure 1에서와 같이 소재 표면에 압입자(stylus)에 의해 외력이 가해지게 될 때 나타나는 움푹 들어가는 현상과 더불어 동적인 현상, 즉 슬라이딩에 의해 발생하는 소재 표면의 손상을 의미한다. 이러한 스크래치 현상에 작용하는 힘은 크게 수직하중(F_n)과 접선하중(F_t)으로 나눌 수 있다. Figure 2와 같이 수직하중은 소재 표면에 수직하게 작용하여 소재의 소성변형을 일으키는 주요 하중이고, 접선하중은 소재 표면에 평행하게 작용하는 마찰력과 관련 있는 하중이다. 압입자의 슬라이딩 현상에 의해 압입자의 앞부분과 뒷부분은 서로 다른 응력상태를 보이게 된다. 압입자의 앞부분에서는 압축응력이 작용하게 되며, 이러한 압축응력은 소재표면의 소성변형을 발생시킨다. 또한, 압입자의 양쪽 끝 뒷부분에서는 인장응력이 작용하게 되어 소재표면의 변형을 유도하게 된다.

압입자에 작용하는 힘과 소재표면에 작용하는 힘의 관계를 자세히 살펴보면, 압입자의 수직하중과 접선하중에 대응하여 소재 표면에는 반력(R)과 마찰력(f)이 발생하게 된다. 수식 (1)과 (2)는 그 관계를 나타내고 있다.¹³

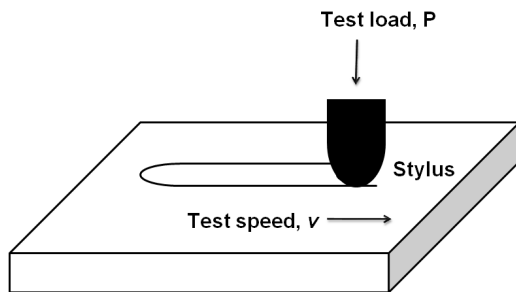


Figure 1. Schematic diagram of the scratch test: P is the normal applied load, v is the scratching velocity.

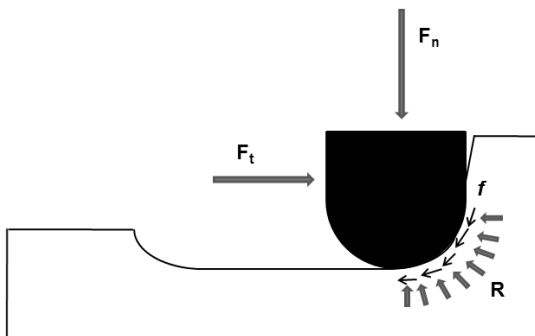


Figure 2. Interaction between the stylus and substrate and the forces acted on the stylus.

$$F_n = \int R_x dA - \int \mu R_x dA \quad (1)$$

$$F_t = \int R_x dA + \int \mu R_x dA \quad (2)$$

여기서, μ 는 마찰계수이다.

스크래치 시험법. 대외적으로 보면, 스크래치 특성을 정량화하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 국외 기술동향 및 기술수준을 살펴보면, 관련 국외 연구는 지난 수 십 년 동안 고분자 소재의 표면특성의 중요성이 인식됨에 따라 필수적으로 진행되어 왔다.^{12,13} 최근 들어 플라스틱 제품에 감성(sensitivity) 품질이 도입되면서 고분자 소재의 표면손상에 대한 관심이 고조되고 있다. 이러한 스크래치 현상을 정량화하기 위해, 소재 표면의 변화, 즉 스크래치 깊이 및 폭, 백화현상, 요철 현상 그리고 음향방출 센서를 이용한 소리 변화 등을 측정하는 방법을 제시하고 있다.¹²

국내적인 스크래치에 기술동향 및 기술수준을 살펴보면, 고분자 소재의 스크래치 특성에 관한 연구는 거의 전무한 실정이다. 현재 대부분의 산업현장에서 스크래치 특성을 조사하기 위해 ASTM D3363에 따라 연필경도계를 이용하여 스크래치 경도를 측정하고 있다. 이는 사용된 연필의 경도에 의존하는 정성적인 값이며 정확한 스크래치 특성을 평가할 수 있는 정량적인 평가 방법이라 보기는 어렵다.

현재 국내외적으로 소재의 스크래치 특성을 평가하는 규격화된 시험법으로는 ASTM C1624와 ASTM G171이 있다. 세라믹 코팅의 스크래치 특성을 평가하기 위한 시험법인 ASTM C1624는 여러 하중을 일정하게 부여하여 코팅 표면의 손상을 관찰하거나, 점진적 증가하중에 따른 코팅표면의 변화를 관찰한다. ASTM G171은 금속 및 세라믹 그리고 고분자 소재에 모두 적용이 가능한 시험법으로, 일정한 속도 및 하중을 소재 표면에 작용시켜 단위 면적당 작용하는 힘을 측정하여 각 소재의 스크래치 정도와 마찰계수를 측정한다.^{14,15} 그 외에 고분자 소재의 스크래치 거동을 평가할 수 있는 국제 시험법으로는 미국재료시험협회에서 개발한 ASTM D7027과 국제표준기구에서 개발한 시험법인 ISO/FDIS 19252가 있다.

ASTM D7027 시험법. 이 시험법에 제시된 시험 장비의 개략도는 Figure 3과 같다. 실험속도를 일정하게 유지한 상태로 수직하중을 선

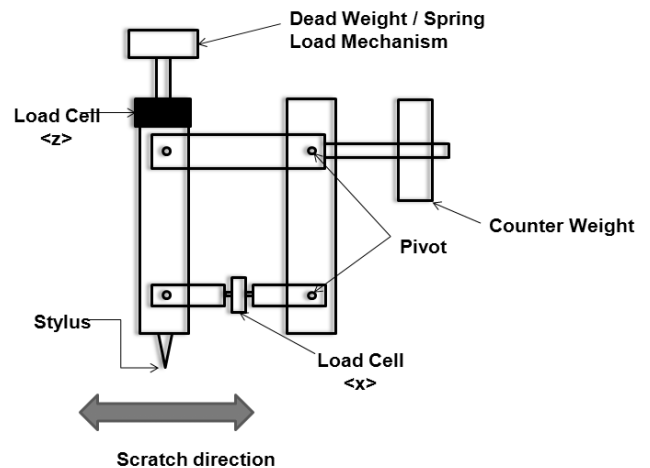


Figure 3. Schematic of the instrumented scratch machine specified by ASTM D7027.

형적(linear)으로 증가시키거나 또는 일정하게 부여하여 고분자 소재에 표면손상을 발생시키게 된다. ASTM D7027은¹⁶ 하중변화에 대한 스크래치 특성을 조사할 수 있다. 다음과 같이 두 가지 실험모드를 통해 스크래치 거동을 면밀하게 관찰하게 된다.

Mode A: 임계하중(critical normal load)을 측정할 수 있는 시험모드로, 고분자 소재 표면에 백화현상이 일어나는 시점의 하중을 측정한다. 실험 조건은 일정 거리(100 mm)를 일정 속도(100 mm/s)로 선형적인 증가하중(2 to 50 N)을 부하하며 스크래치를 생성시킨다.

Mode B: 스크래치 마찰계수(scratching coefficient of friction)를 측정하기 위한 시험 모드로, 시험 조건은 일정 거리(100 mm)를 일정 속도(100 mm/s) 및 일정 하중(30 N)으로 시험한다. 소재표면에 작용하는 접선하중과 수직하중의 비를 통해 스크래치 마찰계수를 구하게 된다.

수직하중. 스크래치 발생동안 압입자에 의해 재료 표면에 수직으로 작용하는 하중을 수직하중(normal load)이라 정의한다. 스크래치 시험동안 수직하중은 두 가지 방법을 통해 재료 표면에 가해지게 된다. 즉 하중을 일정범위 동안 일정하게 유지하여 부하하는 방법(constant load)과 하중을 일정범위 동안 선형적인 증가하중을 부하하는 방법(increasing load)이 있다.

접선하중. 접선하중(tangential force)은 스크래치 생성시 압입자에 의해 재료 표면의 접선방향으로 작용하는 하중으로 한 물체가 다른 물체 위를 미끄러져 갈 때 두 물체의 계면에서 발생한다. 접선하중은 마찰력으로 표현가능하며, 압입자의 침투 깊이에 의존하게 되며, 소재 표면의 표면 조도에 의해서도 영향을 받는다.

흠 저항. 흠 저항(mar resistance)은 비교적 낮은 외부하중에 의한 가벼운 마모와 같은 표면손상을 의미한다(Figure 4). 백화현상이 일어나기 전 단계로서 재료 표면의 빛에 대한 투과도 및 흐림도의 변화를 야기한다. 흠 저항은 회색도의 미세이동이나 흐림도(ASTM D1003) 증가 또는 광택도(ASTM D2457) 손실을 이용하여 정량적으로 특징지어질 수 있다.

임계하중. 임계하중(critical normal load)은 초기 스크래치 흠의 발생 이후 일정 이상의 하중이 가해졌을 때 나타나는 백화(whitening) 현상이 일어나는 시점의 수직하중을 의미한다. 임계하중으로 부터 스크래치 시작점(onset point)을 결정할 수 있으며, 수식 (3)과 같이 구할 수 있다.¹⁷

$$F_x = \left(\frac{x}{L}\right)(F_f - F_0) + F_0 \quad (3)$$

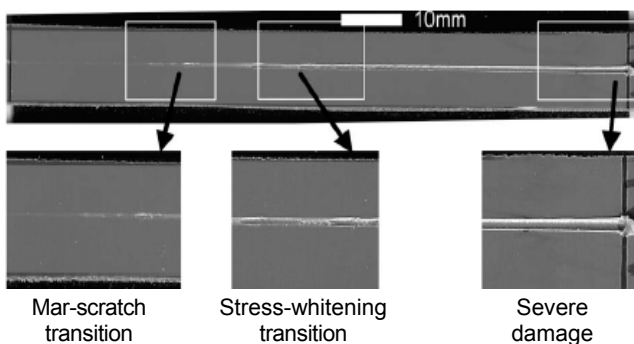


Figure 4. Schematic of scratch behaviors.¹²

여기서, x 는 백화지점, L 은 스크래치 총 길이, F_f 는 선형적 증가하중 중 최종하중, F_0 는 선형적 증가하중 중 초기하중이다.

하지만, 임계하중을 정의하는 기준은 표준시험법에 따라 각기 다르며, 위의 임계하중 기준은 ASTM D7027를 따른 것이다. 참고로 ISO/FDIS 19252의 경우에는 임계하중을 절단점(cutting point)으로 정의하고 있다.

백화. 외력에 의해 재료 표면에 발생하는 미세균열, 기공, 크레이징, 그리고 박리 등과 같은 시각적 손상을 말한다. 이러한 소재 표면에 손상은 고분자 소재의 분자배열 및 결정화도 등 여러 변수들에 영향을 받게 된다. 따라서, 백화 현상은 스크래치 메커니즘을 규명하는데 있어서 중요한 개념이다.

스크래치 깊이 및 폭. Figure 5에서와 같이 스크래치 흠을 따라 측정되는 수직거리를 스크래치 깊이이라 하며, 흠의 양쪽 끝부분에 존재하는 두 봉우리 사이의 거리를 스크래치 폭이라고 정의한다. 스크래치 깊이 및 폭에 영향을 주는 인자로는 표면경도, 압입자의 종류와 크기, 수직하중, 코팅의 두께 및 소재 표면의 첨가제 유·무 등이 있다.

스크래치 마찰계수. 스크래치 시험을 할 경우, 작용하는 수직하중과 더불어 접선하중도 소재의 표면 상태에 따라 변하게 된다. Figure 6은 스크래치 시험 결과로서 수직하중, 접선하중 및 스크래치 마찰계수를 보여준다. 스크래치 마찰계수는 수식 (4)와 같이 접선하중과 수직하중의 비로 표현된다.¹⁶

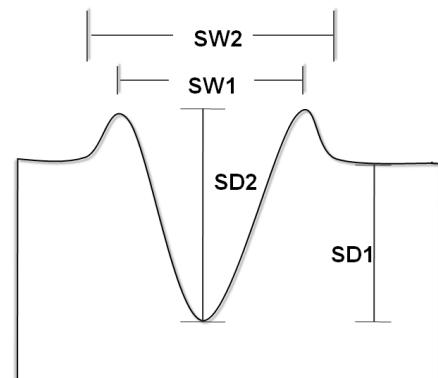


Figure 5. Definitions of scratch widths and scratch depths.

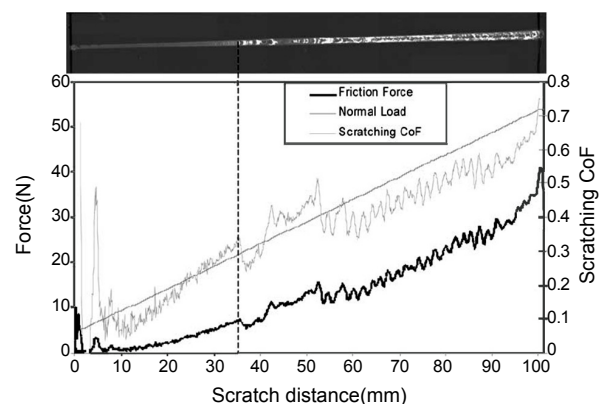


Figure 6. Friction force and scratching coefficient of friction versus scratch distance during a scratch test.¹⁶

$$\text{SCOF} = \frac{F_t}{F_n} \quad (4)$$

스크래치 정도. 스크래치 정도는 스크래치가 발생하는 동안 단위 면적당 압입자에 의해 작용하는 수직하중을 나타낸다. 고분자 소재의 탄성복원력에 영향을 받는데, 탄성복원력이 클수록 스크래치 정도 값은 작아지게 된다. 일반적으로 고분자의 탄성복원력의 척도를 나타내는 q 는 1 이상 2 미만의 값을 가지며, 탄성복원력이 클수록 1에 가까운 q 값을 갖는다. 수식 (5)는 스크래치 정도와 작용하중 및 스크래치 폭, 그리고 탄성복원력과의 관계를 보여준다.

$$H_s = \frac{4qP}{\pi\omega^2} \quad (5)$$

여기서, ω 는 스크래치 폭, P 는 수직하중, q 는 스크래치 발생시 고분자 소재의 탄성복원력의 척도이다.

ISO/FDIS 19252 시험법. Figure 7은 ISO/FDIS 19252에¹⁸ 제시된 시험 장비의 개략도이다. 이 시험법에서 주목해야 할 점은 스크래치 시험 후, 스크래치 맵(scratch map)을 작성한다는 점이다. Figure 8은 작용하중과 실험속도의 관계를 도식화한 스크래치 맵을 보여준다.

실험속도와 작용하중이 증가할수록 절단점이 빨리 나타나는 것을 볼 수 있다. 스크래치 맵 작성을 위한 최소 실험조건은 다섯 종류의 실험

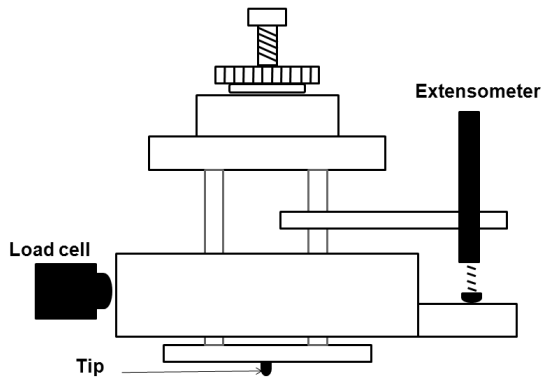


Figure 7. Schematic of the instrumented scratch machine specified by ISO/FDIS 19252.

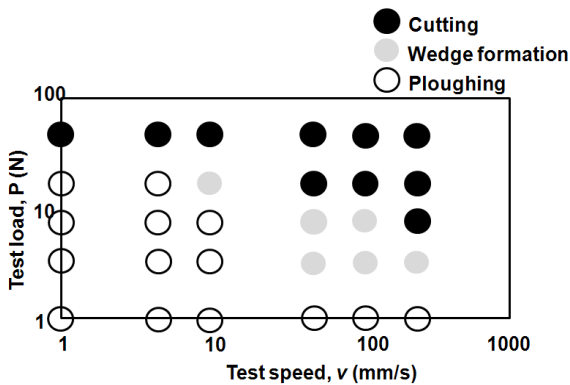
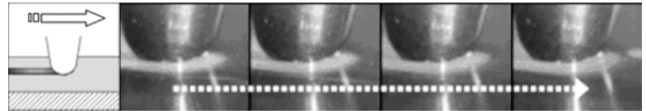


Figure 8. Schematic of scratch map as specified in ISO/FDIS 19252.

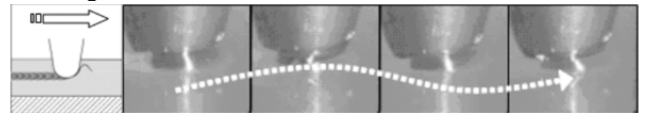
협속도(1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 mm/s 중 택함) 하에서 각각 다섯 종류의 하중(1, 2, 5, 10, 20, 50 N 중 택함)으로 실험을 하게 된다. 즉, 최소 스물다섯 번의 실험과정을 거쳐 스크래치 맵을 작성하게 된다. 또한, ASTM D7027과 같이 선형적인 증가하중(1 to 50 N)에 관한 시험방법도 규정하고 있다.

하지만, 이 시험법은 앞의 ASTM D7027과 다른 임계하중을 정의하고 있다. Figure 9는 ISO/FDIS 19252에 언급된 스크래치 특성, 즉 압입자가 고분자 소재 표면을 미끄러져가며 압입자를 따라 생겨나는 얇은 깊이와 작은 폭을 갖는 이랑(ploughing) 현상, 두 번째로 소재표면에 울퉁불퉁한 무늬의 손상을 발생시키는 쐐기(wedge)현상, 마지막으로 소재표면에 찢어짐을 발생시키는 절단(cutting)현상을 보여준다. 이랑현상은 소재표면에 압입자가 미끄러져 가듯이 외력을 가하기 때문에 압입자에 의한 누름효과 외에는 큰 손상이 없는 것을 말한다. 쐐기현상은 압입자에 의해 가해지는 외력의 증가로 인해 소재와 압입자간의 마찰력이 증가하여 발생하게 된다. 압입자가 소재표면에 외력, 즉 수직하중을 가하게 되면 압입자의 앞부분과 뒷부분에는 서로 다른 힘이 작용을 하게 된다. 따라서, 서로 다른 힘에 의해 압입자가 소재 표면에서 약간의 진동운동을 하게 되며, 이러한 진동운동은 소재 표면에 쐐기무늬의 표면손상을 발생시키게 된다. 마지막으로 절단현상은 소재 표면에 특정하중 이상이 가해지게 될 때 발생하는 것으로, 고분자 소재 표면에 불규칙적인 찢김 현상과 더불어 파편들이 발생

Ploughing



Wedge formation



Cutting

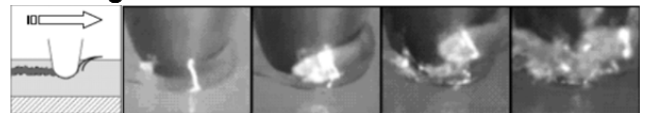


Figure 9. Schematic of scratch behaviors according to ISO/FDIS 19252 standard.¹⁸

Table 1. ASTM D7027 vs. ISO/FDIS 19252

	ASTM D7027	ISO/FDIS 19252
Critical normal load	• Whitening point	• Cutting point
Stylus	• Stainless Steel, ϕ=1 mm (spherical shape)	• Steel or tungsten carbide, ϕ=1 mm (spherical shape)
Applied load	• Constant load: 30 N • Increasing load: 2 to 50 N	• Constant load: 1, 2, 5, 10, 20, 50 N • Increasing load: 1 to 50 N
Test velocity	• 100 mm/s	• 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 mm/s
Specimen size	• Length: 140 mm • Thickness: 3~10 mm	• Length: 150 mm • Thickness: 4 mm
Specimen holding	• Cavity plate	• Cavity plate
Analysis tool	• Microscopy, scanner	• Video camera

하게 된다. 즉, 소재 표면에 깊은 스크래치 깊이를 생성하게 된다. ASTM D7027과 ISO/FDIS 19252를 비교·정리하면 Table 1과 같다.

스크래치 특성 연구 현황

소재의 재질에 따른 영향. 스크래치 거동에 있어서 일차적인 요인은 소재 자체의 특성이다. 즉, 소재 자체의 연성, 강성과 같은 특성을 말하는 것으로 각각의 소재들은 서로 다른 본연의 특성을 지니고 있어서 스크래치 실험시 소재 표면의 손상정도를 결정한다.^{19,20} 일반적으로 소재의 경도가 큰 경우에는 스크래치 저항이 크게 나타나게 되는 반면, 경도가 낮을 경우에는 스크래치 저항이 감소하게 되어 표면 손상 정도가 크게 나타나는 결과를 초래한다. Figure 10은 스크래치 거동에 있어서 소재의 재질에 따른 영향을 보여주고 있다. 폴리에틸렌(PE)은 다른 고분자들에 비해 스크래치 깊이가 깊게 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한, 같은 PE 계통이라 할지라도 더 큰 연성을 갖는 저밀도폴리에틸렌(LDPE)이 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 보다 스크래치 깊이가 큰 것을 알 수 있다. 반면, 아미드 계통의 나일론과 표면이 단단한 특성을 갖는 에폭시는 스크래치에 대한 저항이 크게 나타나고 스크래치 깊이 또한 비교적 낮은 수치를 나타낸다. 이처럼 소재 본연의 특성은 표면손상의 정도를 결정짓는 중요한 변수임을 알 수 있다.

온도변화에 따른 영향. Figure 11은 온도에 따른 스크래치 경도의 영향을 잘 보여주고 있으며, 온도가 증가할수록 고분자의 스크래치 경도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한, 온도가 증가할수록 Pile-up

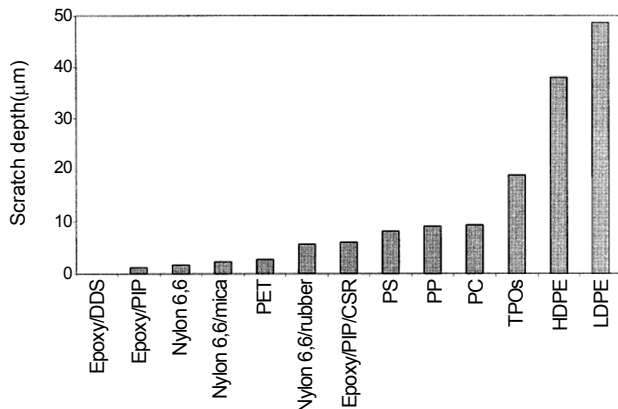


Figure 10. A constant load scratch test on a variety of polymers under a spherical scratcher with a stylus diameter of 1 mm.¹¹

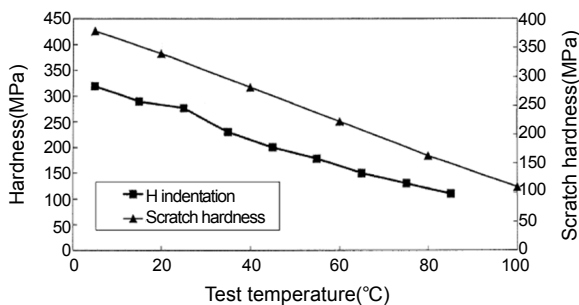


Figure 11. Indentation and scratch hardness measured at the various temperatures.²¹

현상이 증가하는 경향을 보인다(Figure 12). 이는 온도가 증가함에 따라 고분자 표면의 분자간 인력의 감소로 인해, 표면 분자간 거리의 변화가 발생되어 나타나는 것으로 판단된다. 즉, 분자간 인력의 감소는 외력에 대한 변형률의 증가를 유도한다.

Figure 13은 열가소성 올레핀(TPO)의 사출시 성형몰드의 온도와 백화점의 관계를 보여준다. 성형 몰드의 온도가 증가함에 따라 백화 현상이 일어나는 임계하중 값이 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이는 몰드의 온도 변화에 따른 소재 표면의 결정화도가 변하게 되어 나타나는 것으로 판단된다. 결정화도의 변화는 소재 표면의 반사율에 변화를 주게 되고, 반사율의 변화는 소재 표면의 백화발생 지점의 변화를 초래하게 된다.

하중 및 속도변화에 따른 영향. Figure 14는 작용하중과 스크래치 거동의 관계를 보인다. 하중이 증가함에 따라 스크래치 폭과 깊이가 증가하는 것을 볼 수 있다.

이러한 현상은 폴리카보네이트(PC), 폴리에테르 에테르케톤(PEEK), 폴리에틸렌 테라프탈레이트(PET) 등 모든 고분자 소재표면에서 관찰된다.

대부분의 고분자 소재는 실험속도가 증가함에 따라 마찰계수가 감소하는 경향을 보인다. Figure 15는 스크래치 시험 시 속도에 따른 영향을 보여주고 있다. 2 mm/s 속도로 스크래치 실험을 했을 경우, 0.2 mm/s 속도 때 보다 기울기(*i.e.* 스크래치 마찰계수)가 감소한다. 이런 결과는 속도가 빨라질수록 압입자와 소재 표면간 접촉시간의 감소로 인한 것으로 보인다. 또한, 소재 재질의 특성에 따라서도 기울기가

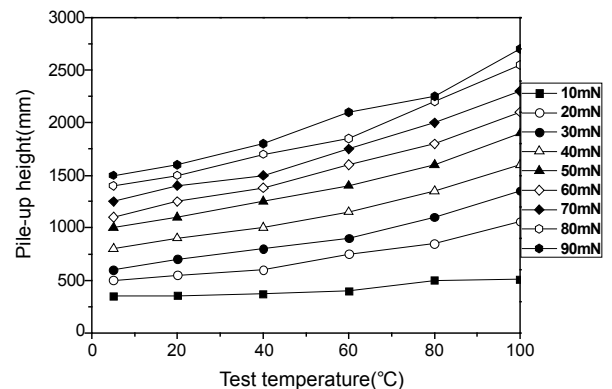


Figure 12. Effect of temperature on the pile-up height for scratch experiments performed under various normal loads, measured at each temperature by indentation.²¹

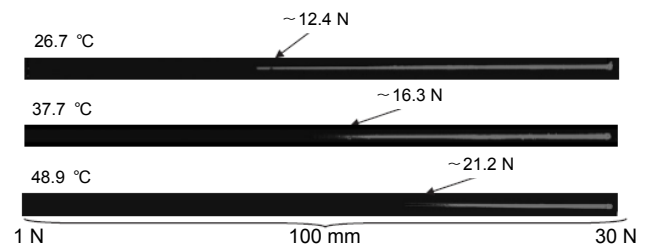


Figure 13. Images obtained with an optical scanner (resolution = 3200 dpi) of scratched TPO specimens injection-molded with different mold wall temperatures showing onset points and corresponding critical loads.²²

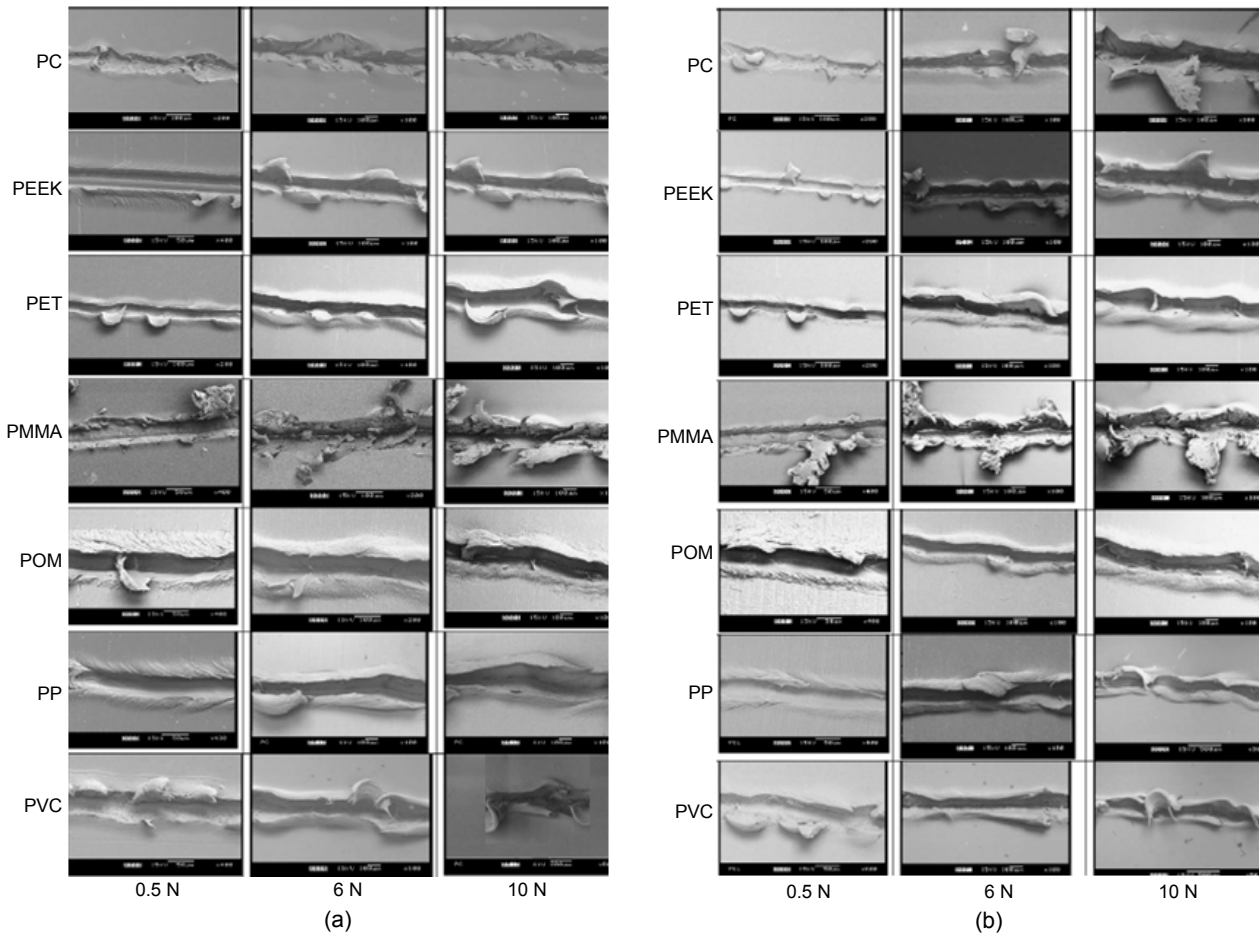


Figure 14. Scanning electron micrographs of the scratches produced on polymers. The scratching speeds are (a) 0.2 mm/s; (b) 2.0 mm/s.²³

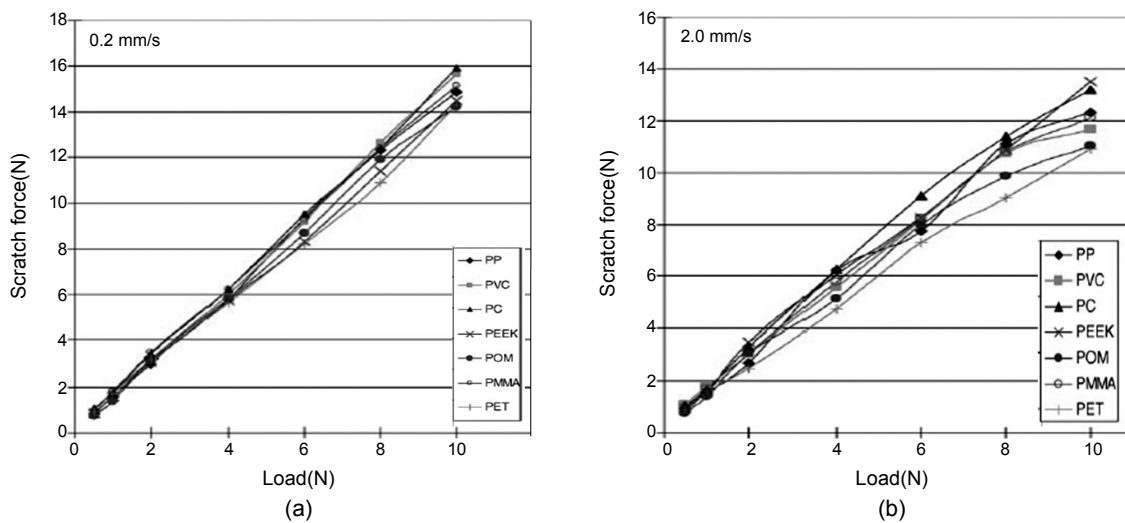


Figure 15. Measured scratch force as a function of normal load for two scratching speeds used. The scratching speeds are (a) 0.2 mm/s; (b) 2.0 mm/s.²³

다른 양상을 보인다. 소재의 표면이 연성인 경우에는 실험속도의 변화가 더욱 민감하게 영향을 주게 된다. 이는 소재 표면이 연성일수록 소재와 압입자간의 마찰력이 증가하기 때문이다.

소재 표면 특성 및 표면처리에 따른 영향. Thomas Koch는²⁴ 같은 재질의 기지에 서로 다른 유연성을 갖는 제 2의 고분자 소재를 혼합한 경우의 스크래치 거동을 조사하였다. Figure 16은 폴리프로필

렌/에틸렌-프로필렌-고무(PP/EPR) 기지에 각각 저밀도폴리에틸렌 (LDPE), 선형저밀도폴리에틸렌 (LLDPE) 및 고밀도폴리에틸렌

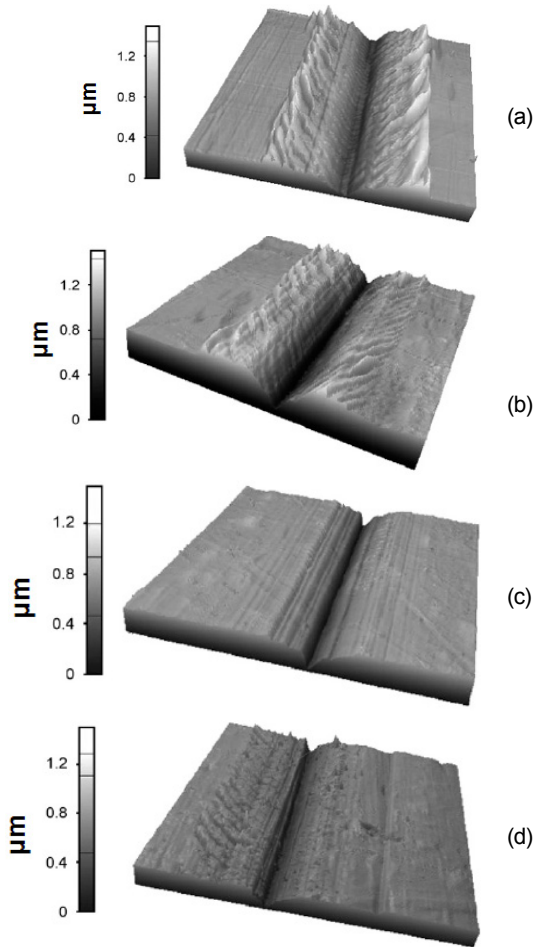


Figure 16. AFM pictures of the scratches in (a) PP/EPR; (b) PP/EPR/LDPE; (c) PP/EPR/LLDPE; (d) PP/EPR/HDPE.²⁴

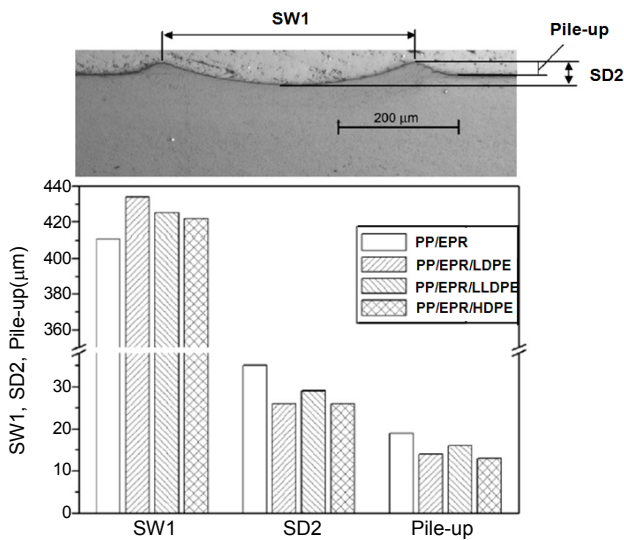


Figure 17. Characteristic parameters of the scratches induced by macro-scratch experiments; load of 10 mN, velocity of 10 mm/s.²⁴

(HDPE) 등을 추가하였을 때의 스크래치 특성을 보여준다.

제 2의 고분자 소재가 첨가되지 않은 경우 Figure 16(a)가 혼합된 경우가 Figure 16(b)–(d)보다 다소 큰 pile-up 현상이 나타난다.

또한, Figure 17은 제 2의 고분자 소재의 종류에 따른 스크래치 특성을 보여준다. HDPE보다 밀도가 작은 LLDPE와 LDPE가 첨가된 경우에는 pile-up 현상이 좀 더 크게 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 특히 LLDPE가 첨가된 경우에는 LDPE가 첨가된 경우보다 큰 폭의

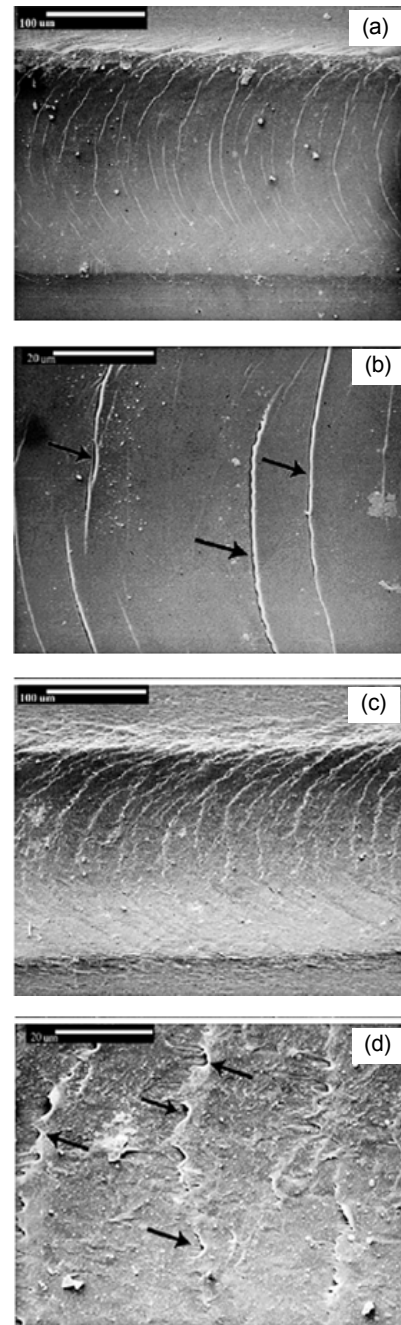


Figure 18. SEM micrographs of scratch surface in 2 N force of (a) PP at low magnification; (b) PP at higher magnification; (c) PP/10 wt% CaCO₃ at low magnification; (d) PP/10 wt% CaCO₃ at higher magnification.²⁵

pile-up 현상 및 스크래치 깊이를 관찰할 수 있다. 이는 LLDPE가 선형적 분자구조를 이루고 있어 복원력이 약한 것에 기인한 것이다.

R. Bagheri의²⁵ 연구결과는, PP 기지에 나노크기의 탄산칼슘(calcium carbonate) 입자를 첨가하는 것은 스크래치 저항에 영향을 준다고 보고하였다. Figure 18에서와 같이 PP에 탄산칼슘이 첨가된 경우에는 첨가되지 않은 경우보다 고분자 소재의 스크래치 저항을 증가시켰다. 좀 더 자세한 관찰은 탄산칼슘이 첨가되지 않은 경우에는 스크래치 방향에 따라 물결모양의 연속적인 무늬가 형성되는 것을 볼 수 있지만, 탄산칼슘이 첨가되었을 경우에는 소재표면에 불연속적인 기공이 관찰된다. 이는 소재표면에 스크래치가 발생할 때 탄산칼슘에 의해 소재표면과 압입자간의 마찰력이 증가하는 것에 기인한 것으로 보인다.

또한, Sue 등은¹⁷ PP/EPR 기지에 표면 처리된 활석(talc)과 윤활제(slip agent) 함량에 따른 스크래치 거동을 관찰하였다. Table 2는 각 시스템에서 활석 함량과 윤활제 함량을 나타내었다. 시스템 A, B, C를 비교해 보면, 임계하중이 윤활제의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한, 시스템 B와 D의 비교를 통해, 같은 양의 윤활제가

Table 2. Weight Composition(%) of the Model Systems Investigated¹⁷

System	PP/EPR copolymer	Untreated Talc	Surface treated Talc	Slip agent	Carbon black
A	78	20	—	—	~3
B	78	20	—	0.3	~3
C	78	20	—	0.6	~3
D	78	—	20	0.3	~3

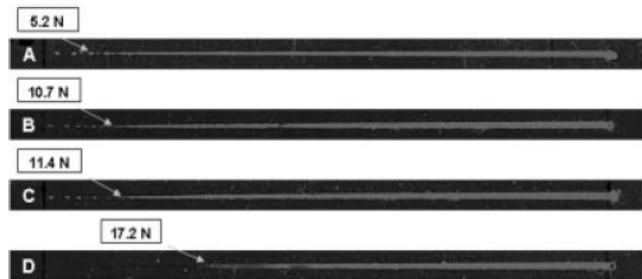


Figure 19. Processed images of Systems A-D showing onsets of visible damage obtained using the grayscale threshold option in ImageJ and corresponding critical loads.¹⁷

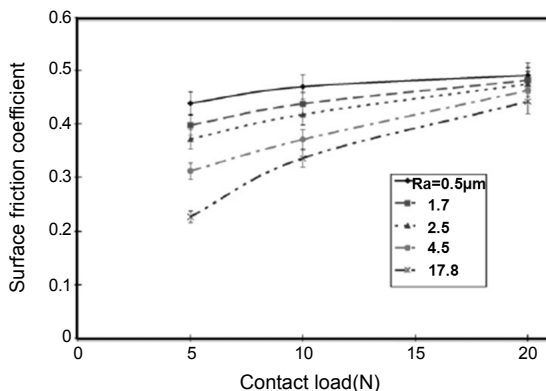


Figure 20. Effects of roughness and contact load on surface friction coefficient.²⁶

함유되어 있을 경우에는 표면 처리된 활석 첨가가 임계하중을 급격히 증가시키는 것을 볼 수 있다(Figure 19). 이는 표면 처리된 활석의 첨가가 PP/EPR 표면 분자간의 결정화도 및 스크래치 저항에 영향을 주는 것으로 판단된다.

그 외 소재표면 특성으로는 소재표면의 자체 요철특성(roughness)

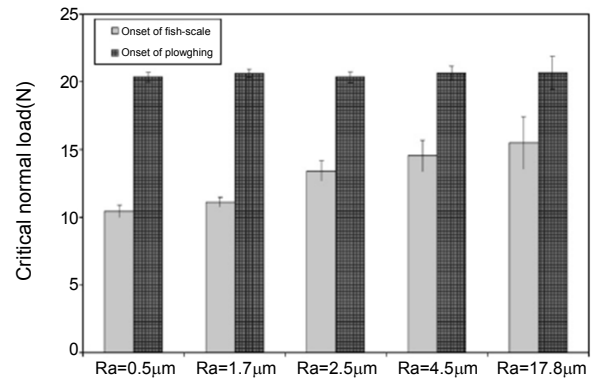


Figure 21. Critical normal load of onset of fish-scale and ploughing for model TPO systems with variation in surface roughness.²⁶

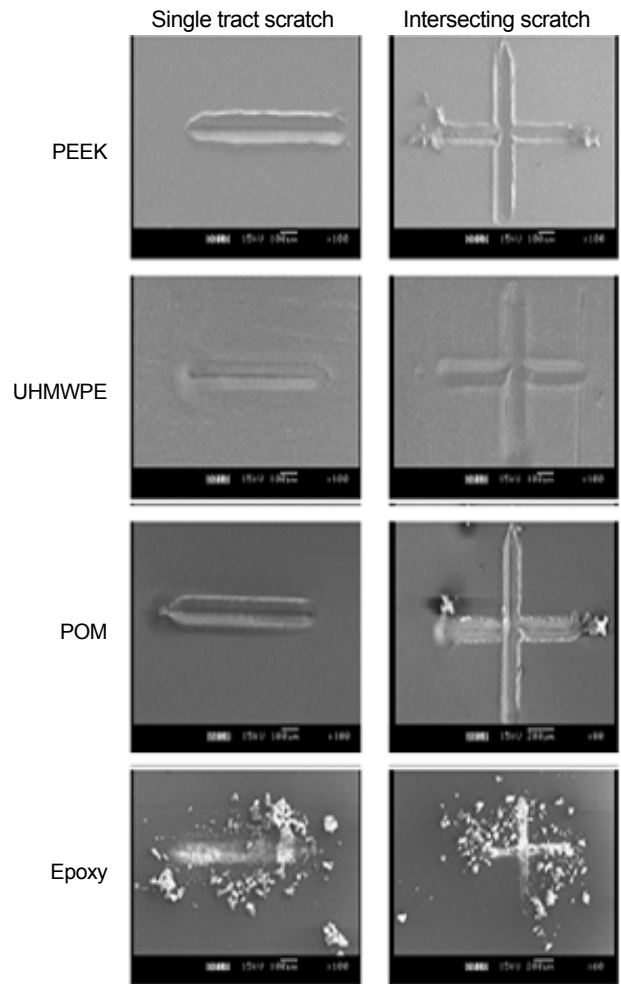


Figure 22. Single-track scratch and intersecting scratch on four polymers after 20 times of scratching for each.²⁷

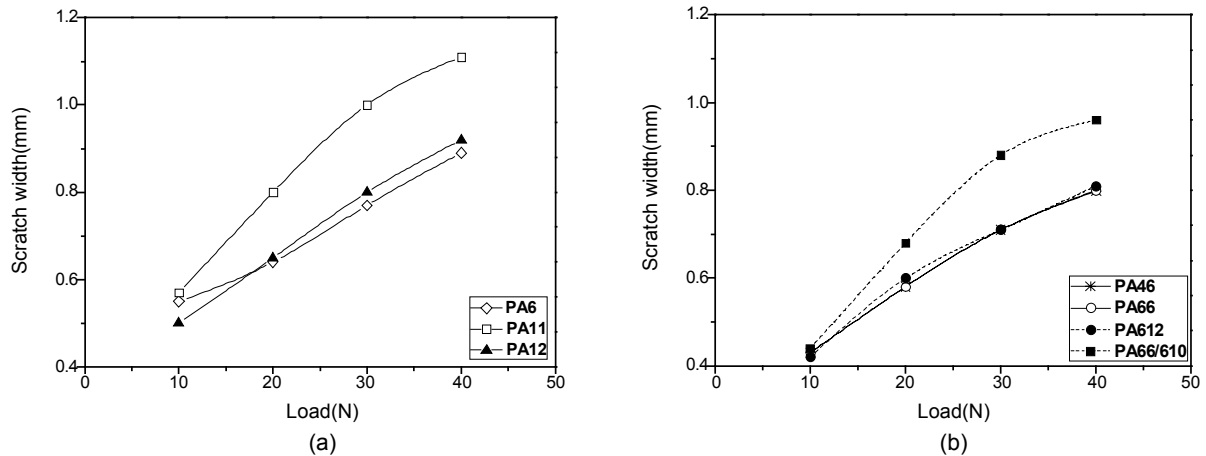


Figure 23. Scratch width as a function of load for (a) addition PAs; (b) condensation PAs.²⁸

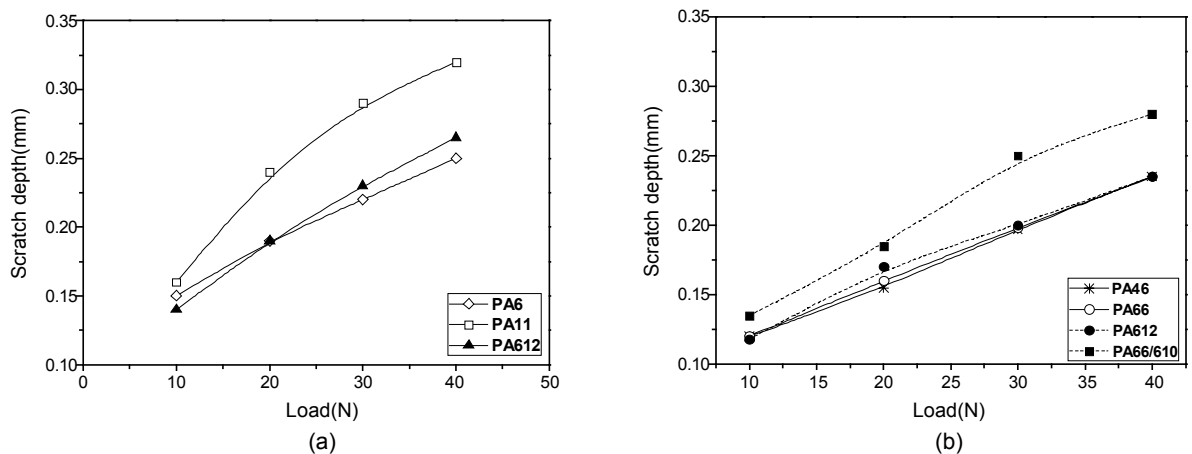


Figure 24. Penetration depth as a function of load for (a) addition PAs; (b) condensation PAs.²⁸

을 들 수 있다. 소재 표면의 요철이 심한 경우에는 압입자와 소재의 밀착성이 떨어짐으로 인해 표면 마찰계수는 감소하게 된다. Figure 20은 표면조도와 표면 마찰계수와의 관계를 잘 보여준다. 또한, Figure 21은 표면조도와 임계 하중의 관계를 보여주고 있는데, 표면조도가 증가할수록 임계하중은 증가하는 경향을 볼 수 있다.²⁶ 이는 표면조도가 증가함에 따라 표면과 압입자간의 외력 전달에 있어서 슬립 현상이 증가하게 되어, 백화현상을 발생시키는 외력이 증가하기 때문이다.

스크래치 횡수에 따른 영향. Figure 22는 스무 번의 스크래치 시험을 단일로 경로 수행한 경우와 중·횡으로 각각 열 번씩 스크래치를 교차하여 수행한 경우의 스크래치 거동을 보여주며, 단일 경로로 스크래치 시험을 한 경우에 보다 깊은 스크래치를 발생시키는 것을 볼 수 있다. 이는 외력이 한 방향으로 작용하게 되면 응력이 소재 표면에 축적되어 큰 변형을 유도하기 때문이다. 반면, 교차하여 스크래치 실험을 한 경우에는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)을 제외한 모든 시편에서 파편 생성이 많음을 볼 수 있다. 이는 외력이 교차로 작용을 할 경우, 소성변형을 야기하는 원인 중에 하나인 벽효과(wall effect)로 인해 보다 많은 파편이 생성되는 것으로 판단된다.²⁷

고분자 구조 및 관능기의 영향. Rajesh는²⁸ 축합 중합형 폴리아미드(PA46, PA66, PA612, PA66/610)와 부가 중합형 폴리아미드

(PA6, PA11, PA12)를 통해 화학적 구조가 스크래치 특성에 미치는 영향을 관찰하였다. Figures 23과 24를 보면, PA66가 모든 작용하중에서 가장 작은 스크래치 폭과 깊이를 나타내는 것을 볼 수 있으며, 일반적으로 모든 축합 중합형 폴리아미드는 부가 중합형 폴리아미드보다 작은 스크래치 폭과 깊이를 나타낸다. 또한, 축합 중합형 폴리아미드의 경우 메틸기 함량이 증가할수록 스크래치 폭과 깊이가 증가되고, 부가 중합형 폴리아미드 중 PA6이 가장 큰 스크래치 저항 특성을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 축합 중합형 고분자 소재가 부가 중합형 고분자 소재에 비해 수소결합에 의한 분자간 인력이 더 크기 때문으로 판단된다.

가교정도에 따른 영향. 선형 고분자 소재와 가지형 고분자 소재의 경우, 외력이나 열에 의해 노출이 되었을 때 변형이 쉽게 일어나고, 외력 및 열원을 제거하더라도 소재 자체의 탄성 특성이 좋지 않아 영구적 변형이 일어나기 쉽다. 하지만 망상형 고분자의 경우, 열원이나 외력을 가한 후 제거를 하게 되면 가교제들이 분자 형태를 지탱해 주는 역할을 한다. 따라서, 이런 고분자 소재는 탄성 특성을 띠게 되며, 형태 복원을 이 증가하게 된다. 또한, 분자간 인력도 함께 증가하게 된다. Figure 25는 가교제의 양에 따른 스크래치 경로 변화를 보여준다. 가교제의 양이 증가함에 따라 스크래치 경로가 증가한다.

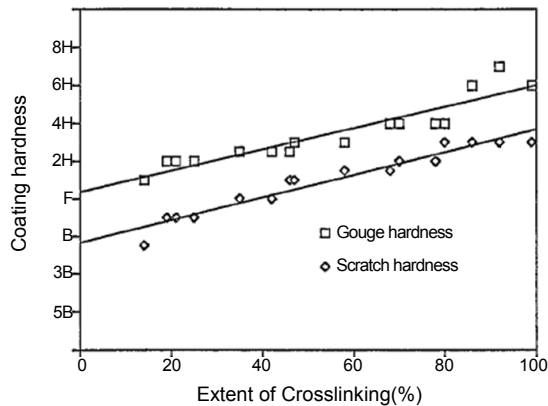


Figure 25. Correlation of the coating hardness with the extent of cross-linking.²⁹

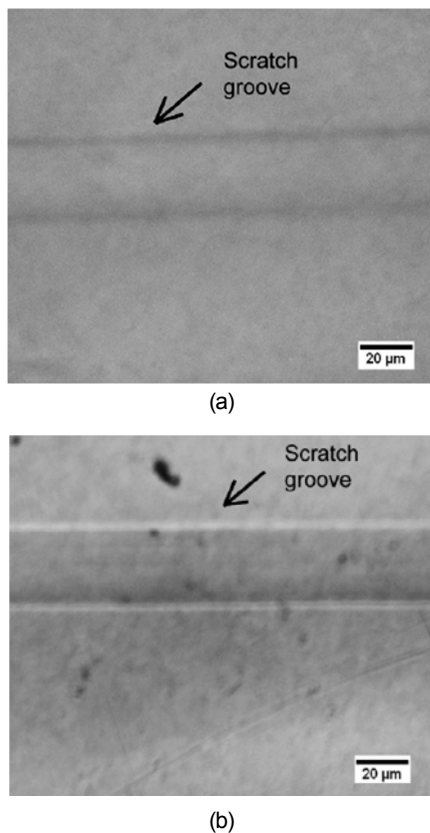


Figure 26. Optical images of dry scratch tests with diamond probe performed with the microtribometer on (a) high-crystallinity PE; (b) low-crystallinity PE samples.³¹

결정화도에 따른 영향. Figure 26과 Table 3은 결정화도와 스크래치 거동간의 관계를 보여주며, 결정화도가 큰 PE가 결정화도가 작은 PE보다 작은 스크래치 폭과 깊이 그리고 마찰계수를 나타낸다. 고분자의 결정화도는 분자들의 사슬배열과 연관이 있으며, 고분자 사슬의 배열이 한 방향으로 나열이 되게 되면서 고분자의 결정화도가 증가하게 된다. 따라서, 분자들 사이의 간격이 좁아지게 되고, 결국에는 고분자 표면을 단단하게 만들게 된다.^{30,31}

또한, 고분자 소재 표면의 결정화도 변화는 스크래치 시인성(visibility)

Table 3. Summary of Friction Coefficients and Wear Measurements as a Function of UHMWPE Crystallinity³¹

Sample	COF ¹	COF ²	SD(μm)	SW(μm)
HC-PE	0.28	0.15	0.46	85.2
LC-PE	0.39	0.22	0.52	102.3

COF: Coefficient of Friction, COF¹: before damage, COF²: after damage, SD: Scratch Depth, SW: Scratch Width.

에 영향을 주기도 하는데, 결정성이 감소할수록 백화현상이 명확하게 나타나지 않는다. 이는 결정성이 감소함에 따라 빛의 난반사와 산란현상의 감소 및 투과도의 증가로 인해 육안 상으로 표면 손상을 관찰하는 것을 어렵게 만든다. 결국에는 스크래치 임계하중을 결정하는 것이 쉽지 않아 진다. 이 외에도 스크래치 거동에 영향을 주는 인자들로로는 습도, 압입자의 모양, 코팅 두께와 같은 것들이 있다.³²⁻³⁸

결론

고분자 소재의 스크래치 특성은 여러 변수들에 의해 영향을 받는다. 소재 표면의 경도가 클수록, 온도가 증가할수록 스크래치 저항이 감소한다. 또한, 작용하중이 증가할수록 스크래치 폭과 깊이가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 스크래치 속도가 증가할수록 스크래치 마찰계수가 감소하는 경향을 보인다. 그 외에도 고분자 소재의 표면처리에 따라서도 스크래치 거동이 변한다. 특히, 표면에 윤활제와 표면 처리된 활석을 첨가한 경우에는 스크래치 임계하중이 증가한다. 뿐만 아니라 가교도 및 결정화도가 증가할수록 높은 스크래치 저항을 보인다. 이와 같이 스크래치 저항에 영향을 주는 인자들과 스크래치 거동의 관계를 명확히 규명함으로써 내스크래치성 고분자 소재의 개발에 도움을 줄 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부의 화학소재원천기술개발 사업의 일환인 화학소재정보은행 구축사업(TS087-19)의 지원을 받았기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. J. Park, S. H. Im, J. R. Lee, and J. M. Rhee, *Polymer (Korea)*, **30**, 385 (2006).
2. U. Biskup and T. Engbert, in *Proceedings of the 4th Nurnberg Congress*, **57**, 7 (2007).
3. U. Schulz, V. Wachtendorf, T. Klimmasch, and P. Alers, *Progress in Organic Coatings*, **42**, 38 (2001).
4. P. Betz and A. Bartelt, *Prog. Org. Coat.*, **22**, 27 (1993).
5. J. L. Courter and E. A. Kamenetzky, *Eur. Coat. J.*, **7**, 24 (1999).
6. K. Adamsons, G. Blackman, B. Gregorovich, L. Lin, and R. Matheson, *Prog. Org. Coat.*, **34**, 64 (1998).
7. R. A. Ryntz, B. D. Abell, G. M. Pollano, L. H. Nguyen, and W. C. Shen, *J. Coating Technol.*, **72**, 47 (2000).
8. ASTM D6279 (2005).
9. ASTM D2486 (2003).
10. M. J. Chen, F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, P. E. Ramdatt, A.

- Chaves, and V. Bennett, *J. Coating Technol.*, **69**, 43 (1997).
11. C. Xiang, H.-J. Sue, J. Chu, and B. Coleman, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **39**, 47 (2001).
 12. M. Wong, G. T. Lim, A. Moyse, J. N. Reddy, and H.-J. Sue, *Wear*, **256**, 1214 (2004).
 13. H.-J. Sue, H. Jiang, G. T. Lim, J. N. Reddy, and J. D. Whitcomb, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **45**, 1435 (2007).
 14. ASTM G171 (2003).
 15. ASTM C1624 (2005).
 16. ASTM D7027 (2005).
 17. R. L. Browning, G. T. Lim, A. Moyse, L. Sun, and H.-J. Sue, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 601 (2006).
 18. ISO/FDIS 19252 (2007).
 19. K. Maeda, A. Bismarck, and B. J. Briscoe, *Wear*, **259**, 651 (2005).
 20. L. Robert, Browning, H. Jiang, A. Moyse, H.-J. Sue, Y. Iseki, K. Ohtani, and Y. Ijichi, *J. Mater. Sci.*, **43**, 1357 (2008).
 21. V. Jardret and P. Morel, *Prog. Org. Coat.*, **48**, 322 (2003).
 22. E. Moghbelli, R. L. Broening, W. J. Boo, S. F. Hahn, L. J. E. Feick, and H.-J. Hue, *Tribol. Int.*, **41**, 425 (2008).
 23. S. K. Sinha and B. J. Lim, *Wear*, **260**, 751 (2006).
 24. T. Koch and D. Machl, *Polym. Test.*, **26**, 927 (2007).
 25. R. Bagheri, S. Zokaei, R. Lesan, and M. Khosh, *Mater. Sci. Eng. A*, **445**, 526 (2007).
 26. H. Jiang, R. Browning, J. Fincher, and A. Gasbarro, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4494 (2008).
 27. S. K. Sinha, W. L. M. Chong, and S. C. Lim, *Wear*, **262**, 1038 (2007).
 28. J. J. Rajesh and J. Bijwe, *Wear*, **259**, 661 (2005).
 29. J. Lin, J. Zhu, D. R. Swanson, and L. Milco, *Langmuir*, **12**, 6676 (1996).
 30. C. Xiang and H.-J. Sue, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 23 (2001).
 31. K. S. K. Karupiah, A. L. Bruck, S. Sundararajan, J. Wang, Z. Lin, Z. H. Xu, and X. Li, *Acta Biomaterialia*, **4**, 1401 (2008).
 32. M. D. Bermúdez, W. Brostow, F. J. Carrión-Vilches, J. J. Cervantes, and D. Pietkiewicz, *Polymer*, **46**, 347 (2005).
 33. E. Felder and J. L. Bucaille, *Tribol. Int.*, **39**, 70 (2006).
 34. H. Pelletier, C. Mendibide, and A. Riche, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 162 (2008).
 35. L. Lin, G. S. Blackman, and R. R. Matheson, *Mat. Sci. Eng. A*, **317**, 163 (2001).
 36. H. Pelletier, C. Gauthier, and R. Schirrer, *J. Engineering Tribology*, **222**, 221 (2008).
 37. J. S. S. Wong, H.-J. Sue, K. Y. Zeng, R. K. Y. Li, and Y. W. Mai, *Acta Materialia*, **52**, 431 (2004).
 38. R. L. Browning, G. T. Lim, A. Moyse, H.-J. Sue, H. Chen, and J. D. Earls, *Surf. Coat. Tech.*, **201**, 2970 (2006).