

폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF) 막 위에 코팅되는 플루오로에틸렌 비닐 에테르(FEVE) 막의 가교형태에 따른 내자외선성 및 물성 변화 연구

김진오 · 심소라 · 조은범[†]

서울과학기술대학교 정밀화학과

(2016년 10월 3일 접수, 2016년 10월 31일 수정, 2016년 11월 15일 채택)

Variation of UV Resistance and Film Property Based on Crosslinking Types of FEVE Layer Coated over PVDF Layer

Jin-O Kim, Sora Sim, and Eun-Bum Cho[†]

Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Science and Technology

232 Gongneung-Ro, Nowon-Gu, Seoul 01811, Korea

(Received October 3, 2016; Revised October 31, 2016; Accepted November 15, 2016)

초록: 본 연구에서는 코일 코팅용 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(poly(vinylidene fluoride), PVDF) 막 위에 코팅된 플루오로에틸렌 비닐 에테르(fluoroethylene vinyl ether; FEVE) 코팅 층의 가교형태에 따른 화학적, 물리적 특성 및 내자외선성을 고찰하였다. 고풍택 투명 FEVE 층의 가교제로서 멜라민 류의 hexamethoxymethylmelamine(HMMM) 과 이소시아네이트 류의 hexamethylene diisocyanate(HDI)를 각각 사용하여 가교 반응을 적용하였다. 코팅 막의 기계적 물성 및 내자외선성(UV-B) 시험은 미국재료시험협회 규격(ASTM)에 의거하여 진행되었다. 이소시아네이트를 사용한 우레탄 반응군이 HMMM의 멜라민 가교 반응군 대비 기계적, 화학적 강도는 일부 상대적 열위이나 내자외선성(UV-B)에서는 우수한 결과를 보였다. 또한 같은 HMMM의 멜라민 가교 반응이더라도 가교제 함량에 따라 내자외선성이 변화되는 모습이 관찰되었다. 본 연구를 통해 PVDF 막 위의 FEVE 코팅에 적절한 가교 반응을 선택 설계 함으로써 건축 외장재 용도로 자외선에 의한 코팅 막 열화를 최소화하면서 우수한 내후성을 확보할 수 있게 되었다.

Abstract: This study describes the effect of crosslinking types on chemical and physical properties and UV resistance of fluoroethylene vinyl ether (FEVE) layer over poly(vinylidene fluoride) (PVDF) in coil-coating. Hexamethoxymethylmelamine (HMMM) of melamine type and hexamethylene diisocyanate (HDI) of isocyanate type were used respectively as crosslinkers of high gloss and transparent FEVE layer on the PVDF coating layer. The evaluation of physical property and UV (UV-B) resistance was processed within ASTM standards. Urethane-reaction group using HDI showed relatively much better stability against UV (UV-B) than melamine reaction group of HMMM, while some physical and chemical resistances were found to be weaker. Also, in spite of the same melamine reaction group, the UV resistance was varied according to the ratio of HMMM cross-linker. From this study, it is expected to enhance weatherability as well as minimize the film deterioration from UV through optimizing crosslinking reaction in FEVE/PVDF double layer coating as a building exterior application.

Keywords: polyvinylidene fluoride (PVDF), fluoroethylene vinyl ether (FEVE), UV resistance, crosslinking type.

서 론

코일 코팅이란 아연 및 알루미늄, 알루미늄-아연 합금 등의 용융도금소재나 다양한 코일 금속제품들이 세척 및 화성처리 등의 전처리 공정을 거친 뒤에, 다양한 기능 및 색상을 가진

도료들의 가열건조공정을 통한 다중코팅이 연이어 이루어지는 매우 정교한 자동연속공정을 말한다.¹ 이런 공정을 통해, 매우 빠른 속도로 후 가공 성형을 위한 대량의 코일도장 제품들이 만들어질 수 있다. 특히 미려한 외관의 알루미늄 코일 코팅 제품들은 뛰어난 내식성과 내구성을 가지고 있어, 외부환경에 대한 저항성이 우수한 건축 외장재로 최근 큰 주목을 받고 있다.

일반적으로 건축용 코팅제품들은 외부에 노출되는 만큼 비, 바람, 햇볕 등과 같은 여러 외부 기후조건에 잘 견딜 수

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: echo@seoultech.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

있도록 설계되어야 한다.² 가장 이상적인 코팅은 오랜 시간 동안 본래 가지고 있었던 색상과 표면상태를 지속적으로 유지하면서 외부훼손인자에 대해 보호막 역할을 충실히 하는 것이다. 불소고분자들은 이런 요구들을 만족시킬 수 있는 가장 강한 코팅원료이다.^{2,5} 불소코팅제품들은 많은 유해한 화학물질에 대해 저항성이 우수하고, 수십 년 동안 색상과 광택을 유지할 수 있는 탁월한 기능을 가지고 있다. 바로 불소 원자와 탄소원자의 강한 결합력이 우수한 내열성, 내화학적, 내자외선성을 가질 수 있게 하는 중요한 인자이다.⁶ Table 1 에서 불소-탄소의 강한 결합력을 확인할 수 있다. 보통 외부에서 받는 강한 자외선 에너지가 411 kJ/mol 정도 되므로 불소-탄소 결합은 분해되지 않고 견디기에 적합하다.

코일 코팅 분야에서 사용되고 있는 대표적인 불소 고분자 제품으로는 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)와 fluorinated ethylene vinyl ether(FEVE) 등이 있다.⁷⁻¹¹ 이들은 주로 상업용, 주거용 등 다양한 건축용도의 고층건물 및 최첨단 오피스 빌딩에서 창호, 패널, 커튼월 코팅 원료로 광범위하게 적용되고 있다. 이중에서 가장 먼저 알려진 것은 PVDF 단일 중합체를 기본으로 한 불소 코팅이다. 보통 PVDF 코팅은 코일 코팅이나 스프레이 코팅 방식에 의해 이루어 지며 매우 높은 온도의 가열 및 건조 공정이 필요하다. 1965년 Pennwalt사에서 최초의 상업화된 코팅용 PVDF 제품이 출시되었다. 현재는 Arkema와 Solvay에서 각각 Kynar® 500과 Hylar® 5000이라는 제품으로 국제 라이선스 프로그램을 통해 판매하고 있다. 또 다른 형태의 중요한 불소고분자 제품으로 1980년 Asahi Glass에서 도입한 Lumiflon® trademark의 FEVE 고분자가 있다. 이렇듯 PVDF와 FEVE 모두 뛰어난 내후성과 우수한 내구성을 가진 코팅 원료로서 시장에서 중요한 위치를 차지하고 있다.

일반적인 PVDF 고분자구조는 Figure 1과 같이 -CH₂-CF₂-그룹이 반복되는 형태를 가지고 있다. PVDF 수지의 규칙적인 결합 구조와 높은 불소 함량(i.e. 59 wt%) 때문에 매우 우수한 화학적, 광학적 안정성을 가질 수 있다. PVDF 코팅을 설계할 때는 상대적으로 불활성인 PVDF의 안료 습윤성과 코팅 층 층간 밀착력을 향상시키기 위해 methyl methacrylate에 기초한 열가소성 아크릴수지를 함께 사용하고 있다.¹²⁻¹⁶ 아크릴 함량은 보통 전체 바인더 함량 중 20~30% 정도이다.

Figure 2에 보여지는 FEVE는 fluoroethylene과 vinyl ether

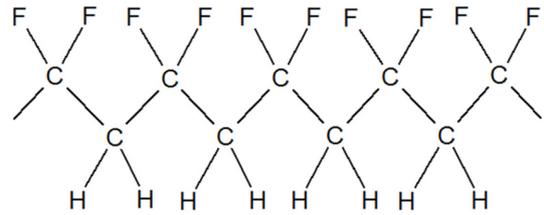


Figure 1. Chemical structure of PVDF.

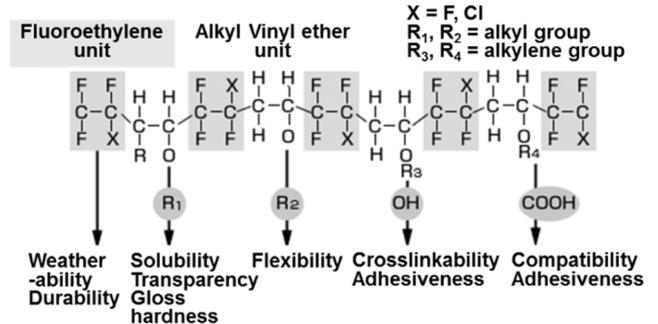


Figure 2. Chemical structure of FEVE copolymer and the role of each units.⁷

가 교대로 결합된 공중합체다. Fluoroethylene 단량체는 chlorotrifluoro-ethylene(CTFE)에서 얻을 수 있다. FEVE 고분자 사슬 내 vinyl ether의 역할은 용매에 용해될 수 있게 해주고 광택을 갖게 해주며 경도 및 가공성 등 기계적 성질을 부여하는 것이다. 특히 말단 반응기를 가진 vinyl ether 단량체들은 별도 계산된 함량만큼 포함되어 isocyanate나 melamine 등과 가교 반응에 참가하게 된다. FEVE의 매우 규칙적인 공중합체 구조를 통해 상대적으로 자외선과 내화학적성이 취약한 vinyl ether 단량체들을 fluoroethylene 단량체들이 보호하면서 우수한 내후성과 기계적 성질을 갖게 하는 것이다.

앞서 설명한 PVDF와 FEVE는 몇 가지 물리적 차이점을 갖고 있다. PVDF는 열가소성 분산 상이며 FEVE는 열경화성 용액 상이다.¹⁷ 일반적으로 분산 상 수지들은 상대적으로 부족한 용해력 때문에 현탁한 형태를 보인다. 따라서 PVDF 함량이 70%인 기본 설계에 의한 코팅 층은 광택이 40(60도 광택계) 이상 가져가기 어렵게 한다. 색상 면에서도 채도를 떨어뜨리는 이러한 특성들은 다양한 상용 제품으로 응용하는데 어려움을 주는 요인이다. 반면에 용해력이 높은 열경화성 용액 코팅용 FEVE 수지들은 외형상 투명하다. 이런 투명성과 상용성은 80(60도 광택계) 이상의 유광까지 코팅 층을 만들 수 있다. 그래서 보다 선명하고 채도가 높은 색상 구현이 가능하게 된다. 하지만, PVDF 코팅 대비 높은 가격과 취약한 가공성 등은 극복하기 쉽지 않은 단점이다.¹⁸

최근 코일 코팅용 PVDF 코팅 층과 FEVE 코팅 층 시스템의 각 단점을 보완하고자 하는 시도가 진행되고 있다. 이에 따라 본 연구에서 사용한 코팅 시스템은 코일 코팅 알루미늄

Table 1. Bond Energy of Fluorocarbon²

Resin	C-C bond	Enthalpy (kJ/mol)	C-F/C-H bond	Enthalpy (kJ/mol)
Fluoro-carbon	CF ₃ -CF ₃	414	F-CF ₂ -CH ₃	523
	CF ₃ -CH ₃	424	CF ₃ CH ₂ -H	447
Hydro-carbon	CH ₃ -CH ₃	379	CH ₃ CH ₂ -H	411

*Natural strongest UV energy in the outdoor: 411 kJ/mol (290 nm).

불소도장 방식으로 PVDF 색상코팅 층 위에 투명 FEVE 층을 코팅하는 것이다. 일반적으로 코일 코팅은 건조로 내에서 300~400 °C의 고온으로 30~60초 정도 빠르게 처리되는 특징을 가지고 있다. 따라서 코팅과 가교는 이런 작업적 특성을 고려하여 검토되어야 하며, 잘 알려진 가교 방식으로는 melamine과 isocyanate 가교(경화)제를 이용하는 방법 등이 있다. Melamine류의 가교제(Figure 3(a))로는 일반적으로 methylated melamine resin들이 사용되며, 분자내에 6개의 methoxy 그룹이 말단기나 결사슬에 hydroxy 그룹이 있는 고분자들과 축합 반응(i.e. $-N(CH_2OCH_3)_2 + ROH \leftrightarrow -N(CH_2OR)_2 + 2CH_3OH$)으로 가교될 수 있다. 6개의 methoxy 그룹을 갖는 멜라민은 다양한 물성의 고분자들을 만들 수 있으며, 작은 분자량을 가지고 있어, 다른 고분자들과 상용성이 좋으며 점도가 낮은 특성을 가지고 있다. 점도와 반응성은 methylation의 정도에 따라 달라지는데, methylation 정도가 높을수록, 점도와 반응성은 낮아지는 특성을 가지고 있다. HMMM 분자는 점도가 낮아 고형분 함량이 높은 용액 상으로 코팅이 가능하므로, 휘발성 유기용제를 줄이면서 환경을 보호할 수 있다. 또한 고온에서 빠르게 처리되는 코일 코팅의 경우, 상온에서 -NCO와 -OH의 반응이 진행되지 않도록 blocking시킨 isocyanate류의 가교제(Figure 3(b))를 주로 사용하게 된다. 즉 일정한 온도에 도달되었을 때 활성화된 isocyanate와 polyol이 반응하여 urethane 결합($R-NCO + HO-R' \leftrightarrow R-NH-CO-O-R'$)이 이루어지도록 하는 것이다. 특히 자외선에 대한 영향이 적은 hexamethylene diisocyanate(HDI) 및 isophorone diisocyanate(IPDI)와 같은 aliphatic diisocyanate가 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 이중 상대적으로 가공성형성이 좋은 HDI를 사용하였다. 우레탄 가교에 의해 제조된 도막은 높은 응집력과 강한 수소결합력을 가지고 있어 내후성과 내구

성이 뛰어난 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 FEVE 코팅 층의 가교 형태에 따른 내자외선성 및 여러 물성들을 고찰하여 그 연관관계를 규명하고 각각의 특성을 이해하고자 한다.

실 험

Preparation of Coatings and Test Panels. 본 연구에서 사용한 코일 코팅 알루미늄 불소도장시스템은 Figure 4와 같이 크롬 전처리된 알루미늄 소재 위에 하도 도장(건조도막두께: 5 μm), PVDF 상도 도장(건조도막두께: 20 μm), FEVE 투명 도장(건조도막두께: 10 μm)의 세 층의 다층구조(총 도막 두께: 35 μm)로 구성되어 있다.

Primer Coat.¹⁹ 크롬 전처리된 알루미늄소재(두께: 0.5 mm) 위에 하도(PVDF-Acrylic) 도장을 실시했다. 본 연구에 사용한 하도 도료는 Table 2에 나타낸 것과 같이 PVDF와 아크릴 수지, 에폭시 수지를 함께 사용했다. 안료는 방청 안료인 strontium chromate, 색상 안료인 TiO₂, carbon black, iron oxide, 체질 안료인 barium sulfate을 사용했다. 용제는 3,5,5-trimethyl-2-cyclohexene-1-one(isophorone)을 사용했다. #14 draw bar를 이용하여 건조 도막 두께 5 μm를 도장하고 분위기 온도 320 °C의 오븐에서 소재 표면 최고 온도가 210-224 °C가 될 수 있도록 20초 동안 건조시켰다.



Figure 4. Schematic layer structure of coating system.

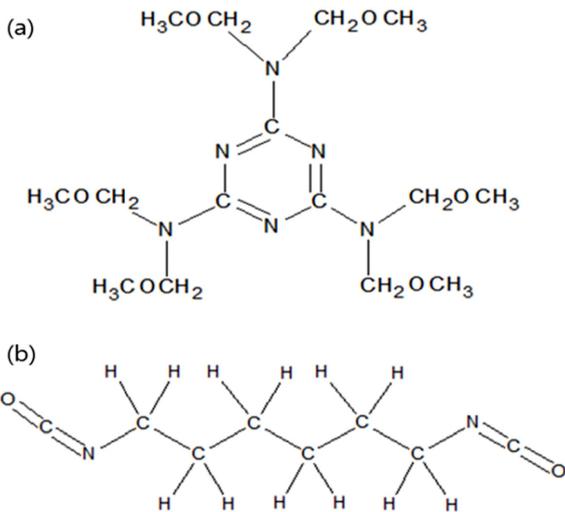


Figure 3. Chemical structures of cross linking agents used in this study: (a) HMMM; (b) HDI.

Table 2. Weight Percent Composition of Primer Coating

Composition	Weight percent (%)	Commercial name
Fluorocarbon resin (PVDF)	15	Kynar500 FSF
Acrylic resin (Sol. 40%)	40	Paraloid B-44
Epoxy resin (Sol. 40%)	10	YD-136
TiO ₂	10	
Strontium chromate	5	
Barium sulfate	5	
Carbon black	0.1	
Iron oxide	0.5	
Isophorone	14.4	
Total	100	

Table 3. Weight Percent Composition of Pigmented Coating

Composition	Weight percent (%)	Commercial name
Fluorocarbon resin (PVDF)	28	Kynar500 FSF
Acrylic resin (Sol. 40%)	30	Paraloid B-44
DPP Red BO Pigment 254	6	
TiO ₂	0.5	
chrome antimony titanium buff rutile	2	
Isophorone	36.5	
Total	100	

Pigmented Coat.¹⁹ 하도 도장된 알루미늄소재(두께: 0.5 mm) 위에 상도(PVDF-Acrylic) 도장을 실시했다. 본 연구에 사용한 상도 도료는 Table 3에 나타난 것과 같이 총 수지 고형분 중 각각 PVDF(70%)와 아크릴 수지(30%) 비율로 준비했다. 안료는 색상 안료인 DPP Red BO Pigment 254, TiO₂, chrome antimony titanium buff rutile을 사용했다. 용제는 isophorone을 사용했다. #38 draw bar을 이용하여 건조 도막 두께 20 μm를 도장하고 분위기 온도 320 °C의 오븐에서 소재 표면 최고 온도가 232-241 °C가 될 수 있도록 27초 동안 건조시켰다.

Clear Coat. PVDF 상도 도장된 알루미늄 소재(두께: 0.5 mm) 위에 투명(FEVE) 도장을 실시했다. FEVE 코팅 층은 Table 4와 같이 가교제 형태와 양에 따라 준비했다. 가교

제 형태는 Table 5에 나타난 바와 같이 HMMM의 melamine 반응으로 melamine 함량(i.e. 5~30%)별로 T1~T6을 준비하고, HDI의 isocyanate 반응으로 NCO/OH 당량비(i.e. 0.3~0.6)별로 T7과 T8을 적용했다. 경화촉진제는 T1~T6 HMMM의 melamine 반응에서 b-cat 0053을 사용했으며, T7과 T8 HDI type의 isocyanate 반응에서는 DBTDL을 사용했다. 용제는 *n*-butanol과 diacetone alcohol을 사용했다. 소포 특성을 가진 레벨링 첨가제로 BYK 322을 사용했다. #22 draw bar을 이용하여 건조도막두께 10 μm를 도장하고 오븐(분위기 온도 320 °C)에서 소재 표면 최고 온도가 232-241 °C가 될 수 있도록 27초 동안 건조시켰다.

코팅 막의 물성 측정.²⁰ 1. 비철(알루미늄)금속 위의 코팅 막 두께는 비파괴 접촉식 도막 두께 측정기(Elcometer 400)로 측정했다(ASTM D7091).

2. 코팅 표면 광택은 GLOSS-METER(BYK)의 60° 측정 각도로 실시했다(ASTM D523).

3. 코팅 표면의 내용제성을 측정하기 위해 다음과 같이 실험했다. 용매로 methyl ethyl ketone(MEK)을 사용하여 1 kg 하중으로 거즈(gauze)로 rubbing했다(ASTM D5402).

4. 코팅 가공성은 bench vice을 이용하여 각 시료를 구부리고 구부린 정도 별로 코팅 가공 면의 crack 여부와 도막 밀착성을 판단했다(ASTM D4145).

5. 코팅 막 밀착성 측정은 도장된 시편을 cross-cut(1 mm 간격 100 칸)한 후, tester(Erichsen tester)에 놓고 반지름 형상의 편지를 인접시킨 후 일정한 깊이(6 mm)로 밀어내어 성형

Table 4. Weight Percent Composition for Eight Kinds of FEVE Clear Coating Samples

Item description		Weight percent of FEVE clear coating (%)							
		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
FEVE (50%)	lumiflon lf600x	71.1	73.7	76.7	79.3	81.8	84.4	80.7	76.3
Melamine (98%)	CYMEL 303	15.4	12.9	9.85	7.28	4.71	2.14	0	0
Isocyanate (75%)	BL3175	0	0	0	0	0	0	5.83	11
Catalyst	b-cat 0053	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0	0
Catalyst	DBTDL	0	0	0	0	0	0	0.34	0.32
Solvent	<i>n</i> -butanol	4.28	4.28	4.28	4.28	4.28	4.28	4.23	3.99
Solvent	diacetone alcohol	8.57	8.57	8.57	8.57	8.57	8.57	8.45	7.99
Additive	BYK 322	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.42	0.4
Total		100	100	100	100	100	100	100	100

Table 5. Chemical Composition in Weight Percent for Main Crosslinking Materials (HMMM or HDI)

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
FEVE	70	75	80	85	90	95	90	82
HMMM	30	25	20	15	10	5	-	-
HDI	-	-	-	-	-	-	10	18
NCO/OH	-	-	-	-	-	-	0.3	0.6

부위의 테이프 밀착시험을 진행했다(ASTM D3359).

6. 코팅 막 내비등수 밀착성 측정은 도장된 시편을 100 °C 끓는 물 속에 1 시간 방치 후 꺼내어 깨끗이 말린 후 cross-cut(1 mm 간격 100 칸) 후에 tester(Erichsen tester)에 놓고 반지름형상의 펀치를 인접시킨 후 일정한 깊이(6 mm)로 밀어내어 성형부위의 테이프 밀착시험을 진행했다(ASTM D3359).

7. 코팅 막 내충격성 측정은 Dupont impact tester를 이용하여 도장된 시편을 수평으로 놓고 반지름(i.e. 1/4 in)형상의 펀치를 인접시킨 후 일정한 높이(50 cm)를 선정하고 일정한 하중(1 kg)을 가진 추를 낙하시킨 후 충격받은 면의 crack 여부와 코팅 층 밀착성을 판단했다(ASTM D2794).

8. 코팅 막 경도 측정은 연필(Mitsubishi UNI)을 이용하였으며 연필심 경도 별(HB, F, H 2H, 3H, 4H, 5H)로 코팅 면에 그어 코팅표면 손상이 오기 바로 전 연필심의 종류로 코팅 막 경도를 판정했다. 연필심의 길이는 약 3 mm 노출시켜 400번 이상 연마지로 선단을 직각으로 갈아주었으며 1회 시험에 사용된 연필이 마모된 곳은 2회 이상 시험을 행하지 않았다(ASTM D3363).

9. 코팅 막 내자외선성 측정은 Q-LAB사의 자외선 촉진내후성시험기기를 이용했다. 특히 UV-B(313 nm) 형광램프를 사용하여 자외선 조사(70 °C) 8 시간과 응결 4시간(50 °C)을 반복 진행했다(ASTM G154).

SEM(주사전자 현미경). 가교 방법과 자외선 노출시간에 따라 제조한 각각의 코팅 막을 탄소 테이프 위에 적절한 크기로 잘라 붙이고 SEM 이미지를 관찰했다. 사용한 SEM 장비는 JEOL 사의 JEM-6510이다.

FTIR(적외선 분광기). 가교 방법과 자외선 노출시간에 따라 제조한 각각의 코팅 막의 작용기의 형태와 변화를 알아보기 위해 적외선 분광 형태를 분석하였다. 사용한 FTIR 장비는 Perkin Elmer 사의 spectrum 100이다.

결과 및 토론

가교제 형태에 따른 코팅 막의 성능 및 특징에 대한 비교 시험 결과를 Table 6에 정리하였다.

기계적 물성. 코팅 층 밀착성은 HMMM을 사용한 melamine 가교 반응군(T1~T6)과 HDI를 사용한 urethane 반응군(T7, T8) 모두 양호했다. 코팅 막 경도는 시료 T1~T6이 상대적으로 T7, T8 대비 동등 이상의 물성을 보여주고 있다. 특히 HMMM 함량이 높을수록 경도가 높다. 이와 반대로 코팅 막 가공성은 시료 T7, T8이 T1~T6 대비 동등 이상의 물성을 보여주고 있다. 이 경우엔 HMMM 함량이 낮을수록 가공성이 좋은 경향을 보인다. MEK Rub Resistance은 시료 T1~T6이 상대적으로 T7, T8 대비 우수한 물성을 보여준다. 특히 HMMM 함량이 높을수록 MEK rub resistance가 높다.

UV Resistance-Accelerated Weathering Test Results (UV-B). Figure 5에 자외선 시험에 의한 각 시료들의 자외선 저항성을 광택 유지율과 색차로 비교하여 결과를 나타내었다. 시료들의 광택 유지율은 자외선 시험 시간에 따라 각각 다른 모습을 보여주고 있다. 시료 T5~T8은 자외선 4000 시간 50% 이상으로 다른 가교제 형태들에 비해 우수한 반면에 시료 T1과 T2는 자외선 2000 시간부터 현격한 광택 소실을

Table 6. Physical and Chemical Characterization of Samples

Test	Sample	FEVE Clear Coating								
		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	
Specular gloss	ASTM D523 60 degree	82	82	82	80	80	79	78	80	
Solvent resistance	ASTM D5402 MEK RUB	> 100	> 100	> 100	> 100	> 90	< 50	< 20	< 30	
Flexibility	ASTM D4145	0T	NPO	NPO	NPO	NPO	NPO	NPO	NPO	NPO
		1T	NPO	NPO	NPO	NPO	NPO	NPO	NC	NPO
		2T	NPO	NPO	NPO	NPO	NPO	NC	NC	NC
		3T	NPO	NPO	NPO	NPO	NC	NC	NC	NC
Adhesion	ASTM D3359 C.C.E 6 mm	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	
Boiling adhesion	ASTM D3359 C.C.E 6 mm	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	
Impact resistance	ASTM D2794 1 kg×50 cm	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	
Hardness	ASTM D3363 Pencil (Scratch/Gouge)	H/4H	H/4H	H/4H	H/4H	H/3H	F/2H	F/2H	F/2H	

*NPO: No pick-off; NC: No crack.

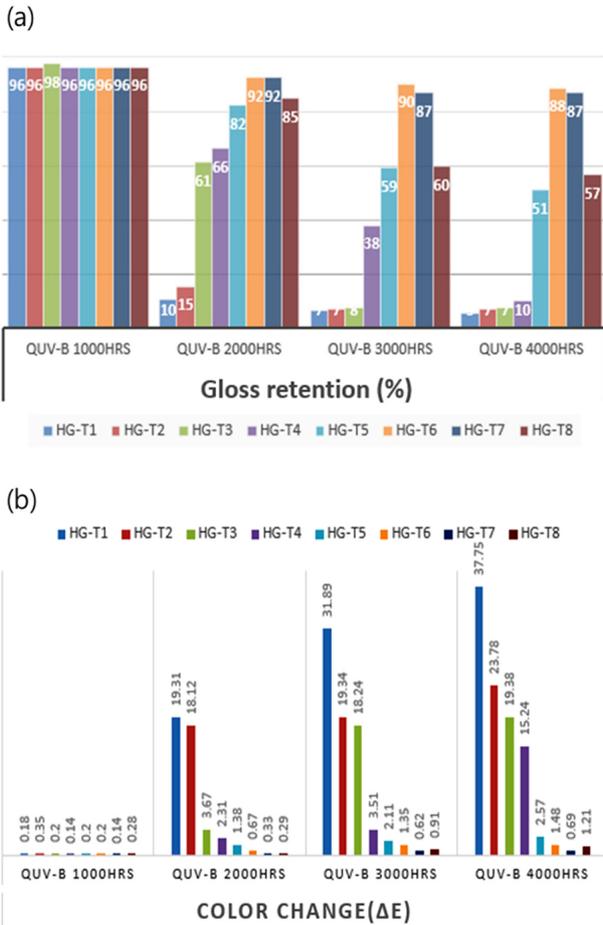


Figure 5. (a) Gloss retention; (b) color change of samples through UV test.

보인다. 마찬가지로 시료들의 색차 또한 자외선 시험 시간에 따라 각각 다른 모습을 보인다. 시료 T5~T8은 자외선 4000 시간 색차(ΔE) <1.5 수준으로 양호한 반면 시료 T1과 T2는

자외선 2000 시간부터 현격하게 색상이 유실되었다.

SEM. 각 샘플들에 대해 4000 시간의 자외선 시험 후, 표면 코팅 막 열화의 정도를 전자현미경으로 확대 관찰 비교하였다. Figure 6에 보여지는 대로 melamine 결합군에서는 HMMM 함량이 높을수록 코팅 막 열화 정도가 심하게 나타났다. 특히, 시료 T1~T4는 코팅 막이 분해되었다. 이와 대조적으로 시료 T5와 T6은 코팅 막 표면이 비교적 양호했다.

Isocyanate 결합군인 T7과 T8 샘플은 모두 코팅 막 표면에는 문제가 없었고 상대적으로 당량비가 적은 T7이 더 우수한 모습을 보였다.

FTIR. Figure 7에 나타난 바와 같이, 각 샘플들의 자외선 시험(4000 시간) 후 FTIR을 통해 자외선에 의한 코팅 막 열화를 화학 결합의 변화를 분석하였다.

Melamine 반응군(T1~T6): 자외선 unexposed 부분과 exposed 부분의 FTIR spectrum을 비교하면 피크 변화가 발생한 것을 확인할 수 있다. 그 중에서 눈에 띄는 것은 815, 1550 cm⁻¹ 피크가 사라졌다는 것이다. 1550 cm⁻¹ 피크는 HMMM의 triazine ring의 탄소원자와 질소원자의 결합이 나타내는 피크다. 따라서 시료 T1~T6 중에서 HMMM를 가장 많이 함유하고 있는 T1에서 가장 적게 들어있는 T6까지의 upexposed 피크를 비교해보면 강도가 점점 낮아짐을 확인할 수 있다. 이 피크의 소실은 자외선 열화로 인하여 탄소원자와 질소원자의 결합을 유지할 수 없게 된 것을 뜻한다.²¹ 탄소원자와 질소원자의 결합에너지는 305 kJ/mol로 일반적인 외부 자외선 에너지인 411 kJ/mol보다 훨씬 낮은 수준이기 때문이다(Table 1). 결합의 완전한 파괴로 exposed 그래프에는 T1~T6 모두 815, 1550 cm⁻¹ 피크를 찾아 볼 수 없다.

그 다음으로 확인할 수 있는 것이 1100 cm⁻¹ 피크다. Unexposed 그래프에서 이 피크가 가장 크게 나타나는 이유는 FEVE의 C-F₂ 결합 때문이라고 할 수 있다. T1에서 T6으로 갈수록 자외선 열화 후 C-F₂ 결합의 손실률이 줄어드는

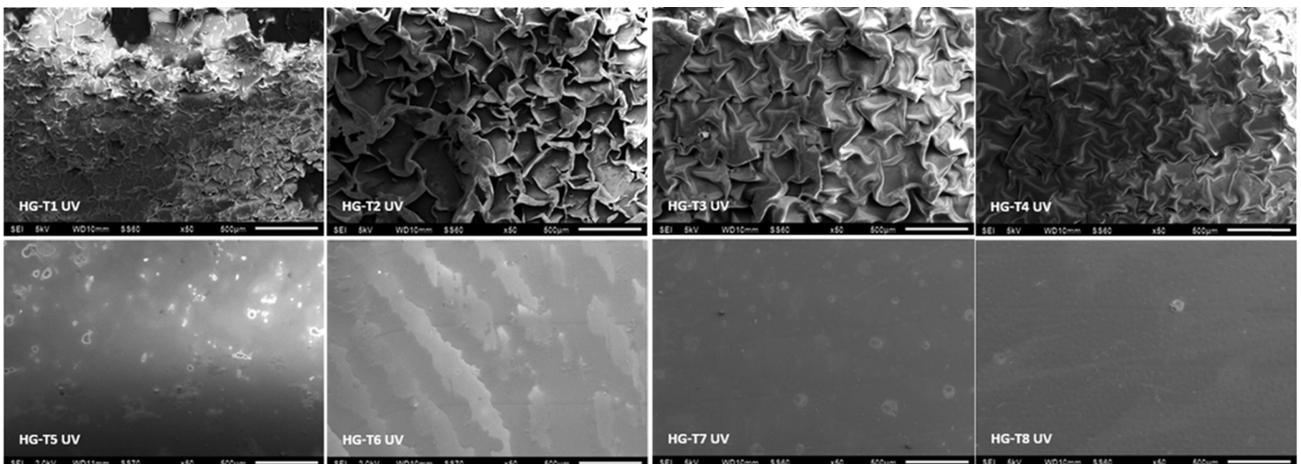


Figure 6. SEM images of samples after UV test (scale bar = 500 μm).

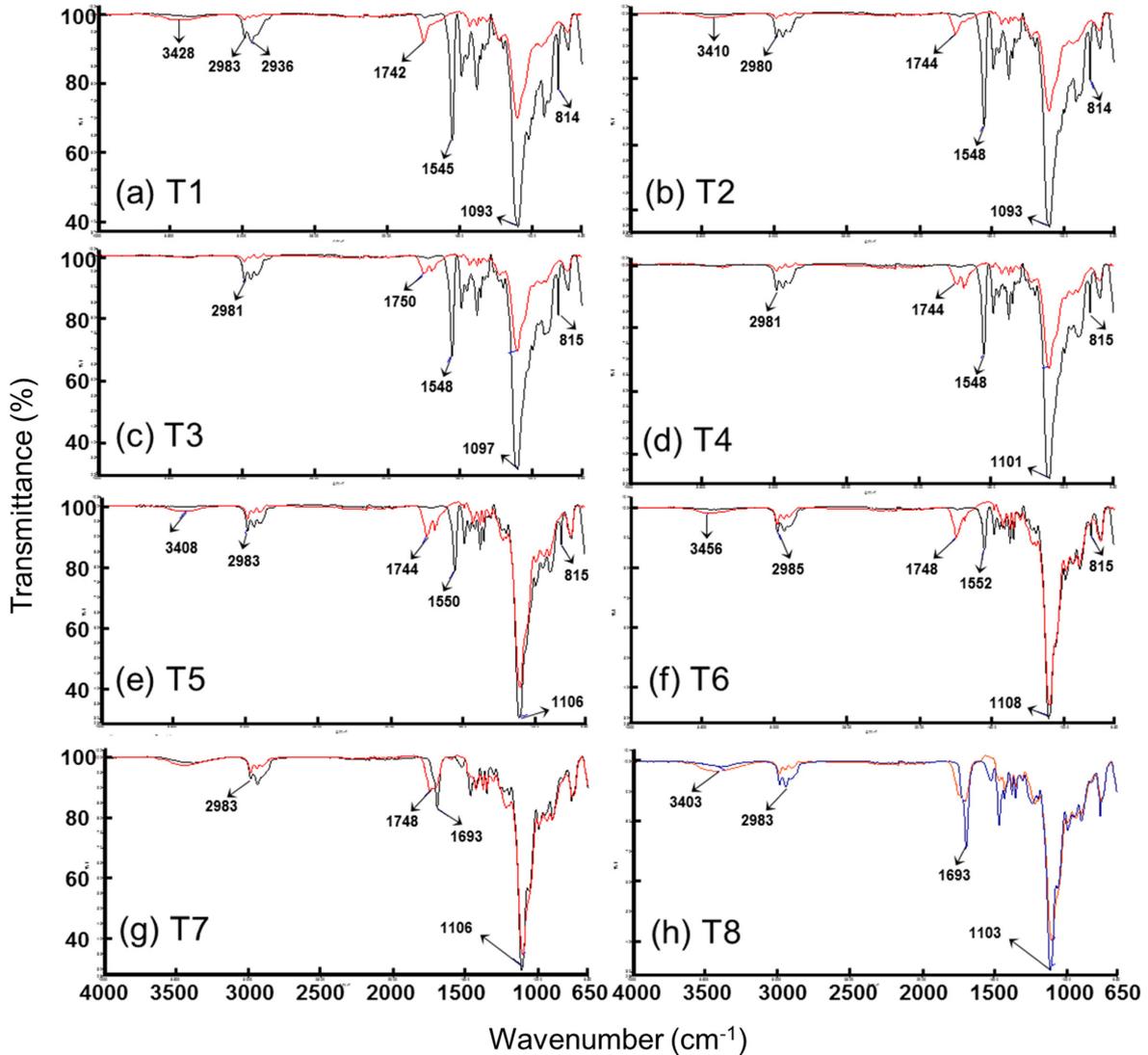


Figure 7. FTIR spectra of T1~T8 samples before and after UV test. (Black: Unexposed, Red: UV exposed).

것을 알 수 있다. 즉 상대적으로 HMMM이 많이 들어가 가교 반응이 활발했던 T1의 FEVE층의 C-F₂는 자외선 열화로 인해 많은 소실을 보았고 HMMM이 적어서 FEVE자체로 가교되지 않고 많이 남아있는 T6은 C-F₂의 소실이 적었다는 뜻이다. 앞서 얘기했듯이 불소원자와 탄소원자의 강한 결합력으로 인한 내자외선성의 결과이다. HMMM이 적게 함유된 반면 FEVE의 비율이 클수록 내자외선성이 뛰어난 것을 알 수 있다. 이는 아래 기술된 urethane 반응군의 내자외선성 시험의 결과와 동일한 결과이다.

Urethane 반응군(T7, T8): T7과 T8의 경우에서도 자외선 unexposed 부분과 exposed 부분의 FTIR spectrum을 비교하면 피크 변화를 확인할 수 있다. HMMM을 사용한 시료 T1~T6과의 차이점은 1690 cm⁻¹ 피크이다. 이 피크는 HDI와 반응하여 만들어진 urethane 그룹을 나타내는데 T7과 T8 모

두 자외선 열화 이후 약화되었음을 확인할 수 있다. 그러나 HMMM의 triazine ring처럼 완전히 소실된 것은 아니다.

또한 melamine 반응군과 마찬가지로 FEVE의 C-F₂ 결합이 나타내는 1100 cm⁻¹ 피크의 약화를 볼 수 있다. FEVE와 가교제의 함량비가 같은 T5와 T7을 비교해보면 약화되는 정도가 urethane 반응군인 T7이 더 적다. 이것은 곧 내자외선성을 위한 가교제로서는 HDI가 뛰어나다는 것을 의미한다. 전체적으로 FEVE의 함량과 더불어 SEM 분석 이미지를 생각해 보면 코팅 막의 변색과 파괴가 자외선에 의한 도막열화에 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

결과적으로 자외선 unexposed와 exposed의 그래프의 비교 및 SEM, 내후성 시험 분석을 종합 해보면 FEVE의 함량이 가장 높고 HMMM보다는 HDI를 사용한 T7이 가장 우수한 샘플임을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 코일 코팅용 PVDF 층 위에 코팅된 FEVE 코팅 막의 가교 형태에 따른 기계적, 화학적 물성 변화 및 내자외선성을 알아보았다. 실험을 통해서 HDI를 사용한 urethane 반응군이 상대적으로 HMMM을 사용한 melamine 가교 반응군 대비 기계적, 화학적 강도는 열위이나 내자외선성(UV-B)에서는 우수한 모습을 보이는 것을 확인하였다. 또한 같은 HMMM을 사용한 melamine 가교 반응의 경우 가교제 함량이 높아짐에 따라 내자외선성에 취약해지는 모습을 관찰할 수 있었으며 특히 15% 이상 시험군에서는 자외선 조사에 의한 코팅 층 파괴까지 확인되었다. 본 연구는 FEVE 코팅 층의 적절한 가교 반응을 선택 설계함으로써 건축 외장재 용도로 자외선에 의한 코팅 층 열화를 최소화하면서 우수한 내후성을 확보할 수 있는 기준점 마련에 도움이 되는 결과를 얻었다고 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단에서 주관하는 이공분야기초연구사업(NRF-2012R1A1A2-000855, NRF-2014R1A1A2-059947)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. L. W. McKeen, *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook: The Definitive User's Guide and Databook*, William Andrew Inc., New York, 2006.
2. S. Munekata, *Prog. Org. Coat.*, **16**, 113 (1988).
3. T. Takayanagi and M. Yamabe, *Prog. Org. Coat.*, **40**, 185 (2000).
4. M. Vecellio, *Prog. Org. Coat.*, **40**, 225 (2000).
5. F. Deflorian, L. Fedrizzi, A. Locaspi, and P. L. Bonora, *Electrochim. Acta*, **38**, 1945 (1993).
6. T. Nakajima, Editor, *Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials: Chemistry, Physics, and Applications*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 1994.
7. A. A. Tracton, Editor, *Coatings Materials and Surface Coatings*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2007.
8. J. Faucheu, K. A. Wood, L. Sung, and J. W. Martin, *J. Coat. Technol. Res.*, **3**, 29 (2006).
9. E. Leivo, T. Wilenius, T. Kinon, P. Vuoristo, and T. Mantyla, *Prog. Org. Coat.*, **49**, 69 (2004).
10. H. Wang, Z. Liu, E. Wang, R. Yuan, D. Gao, X. Zhang, and Y. Zhu, *Appl. Surf. Sci.*, **332**, 518 (2015).
11. R. Bongiovanni, M. Sangermano, G. Malucelli, A. Priola, A. Leonardi, B. Ameduri, A. Pollicino, and A. Recca, *J. Polym. Sci.*, **41**, 2890 (2003).
12. C. Huang and L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1 (2004).
13. K. P. Pramoda, N. T. T. Linh, P. S. Tang, W. C. Tjiu, S. H. Goh, and C. B. He, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 578 (2010).
14. X. Zhao, J. Cheng, S. Chen, J. Zhang, and X. Wang, *Colloid Polym. Sci.*, **288**, 1327 (2010).
15. R. K. Layek, S. Samanta, D. P. Chatterjee, and A. K. Nandi, *Polymer*, **51**, 5846 (2010).
16. S. M. Pawde and K. Deshmukh, *J. Polym. Sci.*, **114**, 2169 (2009).
17. T. E. Ballway, *Prod. Finish*, **62**, 42 (1998).
18. M. Tazaki, R. Wada, M. O. Abe, and T. Homma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1517 (1997).
19. R. L. Stoneberg, U.S. Patent 4,314,004 (1982).
20. D. A. Cocuzzi, ASTM Standards for the Coil Coating Industry, National Coil Coating Association, 2001.
21. T. Hirayama and M. W. Urban, *Prog. Org. Coat.*, **20**, 81 (1991).