

마그네슘 합금 AZ31B의 컬러 내지문 유/무기 하이브리드 하드코팅제 개발

서용진, 채상열, 정희록^{1,*}, 김정란, 남기우²
 (주)엔지텍, ¹부경대학교 학연협동기계공학과, ²부경대학교 재료공학과
 (junghr@ngetech.com^{*})

Development of Organic/Inorganic Hybrid Coating Material Solution for Color Anti-fingerprint on the Magnesium alloy AZ31B

Yong Jin Seo, Sang Youl Chae, Hee Rok Jeong^{1,*}, Jung Ran Kim, Ki woo Nam²
 NGETech Co. Ltd,

¹Department of UR Interdisciplinary program of Mechanical Engineering, Pukyong National University

²Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University
 (junghr@ngetech.com^{*})

서론

최근, 급격한 산업발전으로 인하여 석유, 천연가스 등의 에너지 자원의 무분별한 사용으로 에너지원의 자원의 고갈 및 환경오염이 사회 문제로 이슈화 되고 있다. 이에 에너지원의 효율적인 사용을 위해 전기, 전자산업, 선박, 항공, 자동차 등의 산업에 경량화에 대한 요구가 증대되고 있다. 이러한 경량화에 대한 방안으로 알루미늄, 마그네슘의 사용이 제안이 되어왔다. 마그네슘은 비중이 1.78로 알루미늄 합금의 2/3, 철의 1/4.5에 해당하며 상용 금속재료 중 가장 가볍다. 반면, 마그네슘은 상용 금속들 중 가장 화학적 활성이 큰 금속으로 소재 금속이 직접 부식 환경에 노출되는 경우 대기 중이나 용액 중에서 매우 빠르게 산화되는 특성이 있다. 본 연구에서는 이러한 마그네슘 AZ31B 표면에 유/무기 하이브리드 컬러 내지문 코팅제를 처리함으로써 표면의 부식을 방지하며, 연필경도 4H 이상을 나타내며, 컬러 내지문 유/무기 하이브리드 하드코팅제를 개발 하였다.

이론

유기 고분자는 가볍고, 유연하며, 인성(toughness)이 있고, 성형성이 우수한 반면에, 유리 실리카 겔과 같은 세라믹은 내열성, 탄성, 표면경도, 투명성 등이 우수하기 때문에, 이들을 조합하여 새로운 재료를 창출하는 노력이 이어져 왔다.

유기/무기 하이브리드 코팅제는 기존의 무기수지나 유기수지의 개념을 뛰어 넘어 매우 정교한 cluster 단위로써 3차원적으로 분산하여, 유기물과 무기물 사이에 물리적, 화학적 결합을 형성시킬 수가 있기 때문에 분자 차원의 복합화라고 할 수 있으며, 물성 향상 효과가 rule of mixture를 상회하는 상승효과를 나타내는 기능성 신물질이고, 그 분산상의 크기는 0.1 nm ~ 수 nm 이다. 유/무기 하이브리드 기술은 유/무기 분산상의 크기를 분자 또는 nm 수준의 레벨에서 제어함으로써 고효율의 고기능성 재료를 설계 제조하는 방법이다.

초미세구조의 제어를 통한 유/무기 하이브리드 코팅제를 제조하기 위해서는 가장 유용하게 방법은 졸-겔 공정이며, 졸-겔 공정에 의해 얻어지는 유/무기 하이브리드 코팅제의 분산성 크기는 일반적으로 nm 수준 또는 분자 레벨로서 계면력이 커서 morphology가 미세하고, 투명하고 다양한 고기능 효능을 갖는 다양한 기능성 코팅에 널리 적용할 수 있다. 유/무기 하이브리드 코팅제 OIPH(organic inorganic polymer hybrid)는 intercalation,

SIPN(simultaneous interpenetrating polymer network)법, 생체모방법(biomimetic method) 등의 방법도 검토되고 있지만 그 대부분은 졸-겔 공정법으로 합성되고 있다. 즉 대부분의 OIPH 재료 및 관련 복합재료는 졸-겔 공정법으로 합성된 실리카와 적절한 유기 고분자로 구성된다.

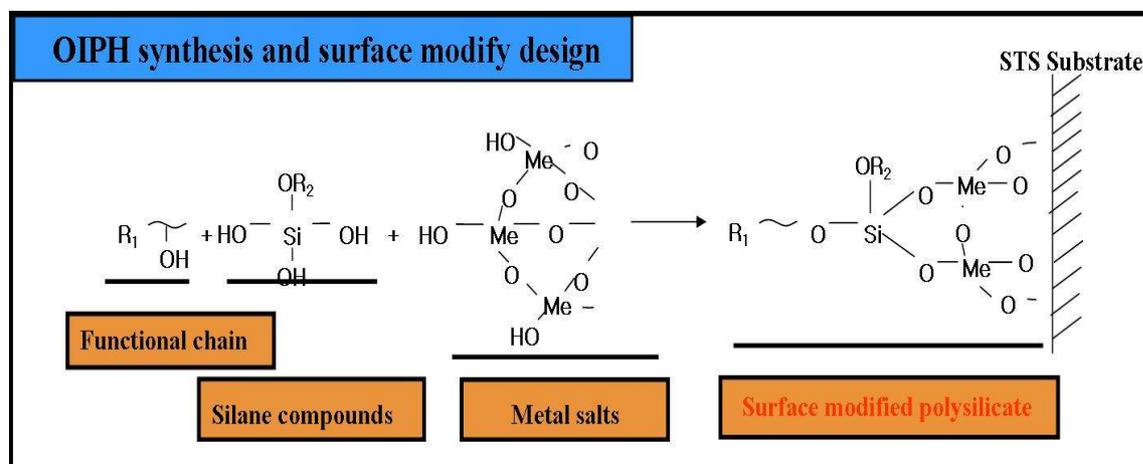


그림 1. OIPH합성 기술을 응용한 표면개질 설계

실험

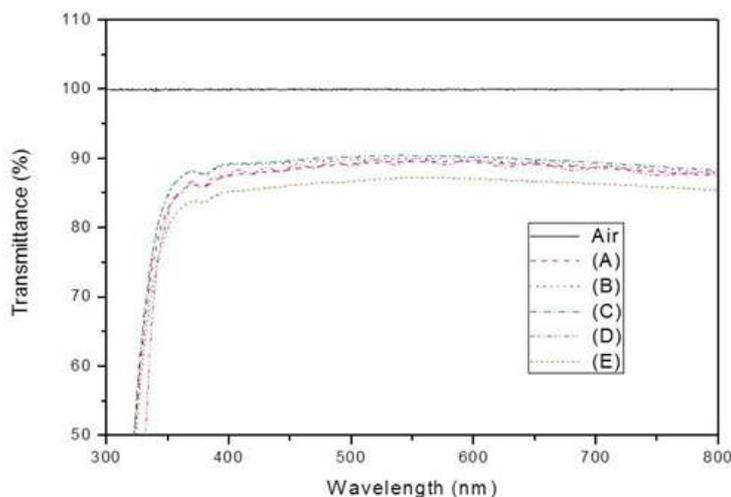
졸-겔 공정법에 의해 유/무기 하이브리드 물질을 제조하기 위하여 콜로이드 실리카 및 실리카의 전구체인 Tetraethoxysilane (TEOS, C₈H₂₀O₄Si, Aldrich, 99%)과 H₂O의 공통용매로서 Ethylalcohol(EtOH, C₂H₅OH, SAMCHUN Chemical, 95%), Iso-Propylalcohol (IPA, C₃H₈O, SAMCHUN Chemical) 를 사용하였다. 산 촉매로서 Hydrochloric acid (HCl, SAMCHUN Chemical), Phosphoric acid (PA, H₃PO₄, Junsei)를 사용하였다. 염기 촉매로서는 암모니아 수용액을 사용하였다. 그리고 유기수지로서는 Polyvinylalcohol 500 (PVA, (C₂H₄O)_x, Junsei), 수성 아크릴 수지(수산고분자), 수성 에폭시 수지(국도화학), 수성 우레탄 수지(수산고분자)를 사용하였다. 그리고 경화제로서 멜라민계 경화제로서 Cymel 325(Cytec)와 희석제로서 Butyl Cellusolver를 사용하였다. 실리카와 유기수지 상간의 커플링제로서 실란을 사용하였다.

유/무기 하이브리드 물질을 제조하는 과정은 무기 콜로이드 실리카 또는 실리카 전구체인 TEOS를 졸-겔 법으로 제조하는 단계, 실란 커플링 에이전트를 첨가하는 단계 마지막으로 수성 유기수지로 합성하는 3단계의 과정으로 진행된다. 코팅막의 제작은 스프레이 코팅, 딥 코팅, Bar 코팅이 가능하다. 상온 건조 및 열처리 공정을 진행하였다. 한번의 코팅으로 Red, Blue, Green 등의 칼라 구현, 내지문성(오염물 제거, 지문 닦임성), 내비등성(98°C 1hr), 고광택(60도 광택도), 밀착성(Cross Cut tape test), 연필경도(1Kg), 내마모성(MeOH 50회), 투명성(UV/Vis), 향온향습(40°C, R95%, 140hr), 내산성(5% 초산 24hr), 내알칼리성(5% Na₂CO₃ 24hr), 염수분무(5% NaCl 72hr) 등의 물성이 우수한 코팅막을 제조하여 평가하였다.

결과 및 토론

1. 졸-겔법을 이용하여 실리카와 TEOS를 이용하여 기초 무기 수지를 합성을 하였으며, 에폭시 수지, 멜라민 수지 및 실란 커플링제를 이용하여 유/무기 하이브리드 하드 코

- 팅제 합성을 완료하였다.
2. 졸-겔법을 이용하여 실리카와 TEOS를 이용하여 기초 무기 수지를 합성을 하였으며, 수성 유성수지로서 우레탄 수지, 멜라민 수지 및 실란 커플링제를 이용하여 내지문(오염물 제거)능이 우수하며, 연필경도가 4H 이상의 유/무기 하이브리드 하드 코팅제 합성을 완료하였다.
 3. 졸-겔법을 이용한 유/무기 하이브리드 코팅제의 경우 60°C에서 액 안정성을 평가하였을 경우 5일 경과 후에도 물성에는 변화가 없는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 상온에서 3개월 이상 안정한 것으로 나타났다.
 4. 마그네슘 합금(AZ31B) 표면에 코팅방법은 10 μ m Bar coater를 이용하여 코팅을 하였으며, 건조는 상온 건조 30분후 180°C 7분 열처리를 하였다. 코팅된 층의 코팅 두께는 2~3 μ m으로 측정되었다.
 5. 유/무기 하이브리드 코팅제가 코팅된 표면의 물성 평가는 일반 도장 평가 기준을 적용하여 평가를 하였다. 평가항목으로는 내지문성(오염물 제거), 밀착성, 내비등성, 고광택, 밀착성, 연필경도, 내마모성, 투명성, 항온항습, 내산성, 내알카리성, 내자외선 등에 대해서 평가를 하였으며 모두 우수한 물성을 나타내었으며, 특히 연필경도는 4H 이상, 내식성(염수분무)는 72시간에서 모두 양호하게 나타났다.
 6. 결론적으로 본 연구에서는 유/무기 하이브리드의 합성을 통하여 전기, 가전제품 등의 경량화에 사용되는 마그네슘 합금(AZ31B)의 표면에 다양한 컬러를 구현하며, 오염물 제거가 용이하며, 스크래치 방지하면서 내구성이 높은 도장을 처리 하므로써 핸드폰 및 소형 가전제품 외장보호에 필요한 요건을 만족시킬 수 있을 것으로 판단된다.



- 그림 2 유/무기 하이브리드 코팅제의 필름의 투과도
 분석기기 : UV Spectrophotometer(UV-1800, Shimadzu)
 (A) 무처리 Glass plate
 (B) 졸-겔법을 이용한 유/무기 하이브리드 수지-I
 (C) 졸-겔법을 이용한 유/무기 하이브리드 수지-II
 (D) 에폭시 수지를 이용한 유/무기 하이브리드 코팅제
 (E) 우레탄 수지를 이용한 유/무기 하이브리드 코팅제

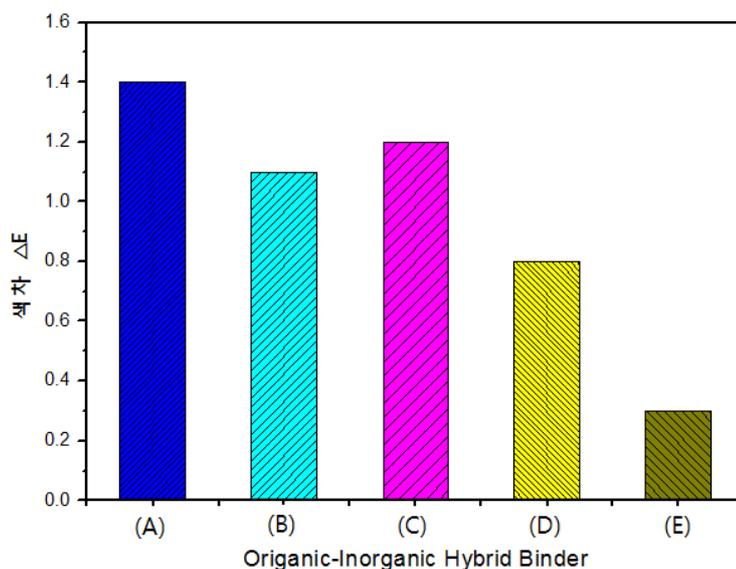


그림 3 유/무기 하이브리드 하드코팅제의 내지문성(오염물 제거)의 색차계 분석
분석기기 : 색차계(CM-700d, Minolta)

(A) 무처리 표면

(B) 졸-겔법을 이용한 유/무기 하이브리드 수지-I 가 코팅된 샘플

(C) 졸-겔법을 이용한 유/무기 하이브리드 수지-II 가 코팅된 샘플

(D) 에폭시 수지를 이용한 유/무기 하이브리드 코팅제가 코팅된 샘플

(E) 우레탄 수지를 이용한 유/무기 하이브리드 코팅제가 코팅된 샘플

참고문헌

1. Duhua Wang, Gordon.P.Bierwagen, Progress in Organic Coating 64 (2009)327-338
2. Shiyang Zhang, Qing Li, Bo Chen, Xiaokui Yang, Electrochimica Acta 55(2010)870-877
3. Junying Hu, Qing Li, Xiankang Zhong, Wei Kang, Progress in Organic Coatings 63(2008) 13-17
4. Myung-Hwan Kim, Man-Sig Lee, Sam-Tag Kwag, Myung-Jun Moon, J.Kor.Inst. Surf. Eng, Vol.44, No. 3, 2011 82~88
5. Yong-Sup Yun, Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety, Vol 17, No.2, P155-160 (2011)
6. Chuan Hsiao Shu, Hau-Chun Chiang, Raymond Chien-Chao Tsiang, Ta-Jo Liu, Jeng-Jaw Wu, J. Applied Polymer Science, Vol.103, No. (2007) 3985~3993
7. sharad D. Bhagat, A. Venkateswara Rao, J. Applied surface science, 252, 2006, 4289~4297
8. Dong-Sik Yu, Sun-Gil Kim, Ji-Ho Lee, Jin-Wook Ha, Applied Chemistry, Vol.9, No.2, 2005, 13~16
9. Minglin Ma, Randal M. Hill, Current Opinion in Colloid & Interface Science 11(2006) 193-202
10. Jae-In Yu, Ki-Hong Kim, Soon-Don Choi, Ho-Gyeong Chang, J. KSLP, Vol.13, No. 4, 2010, 21~24