

내부식성이 우수한 졸-겔 전구체의 합성 및 이를 함유하는 유무기 하이브리드 코팅재

한미정*[†] · 맹지영* · 서지연*^{***}

*한국화학연구원 화학소재연구단, **전북대학교 고분자나노공학과
(2010년 3월 23일 접수, 2010년 5월 12일 수정, 2010년 5월 14일 채택)

Syntheses of Novel Sol-Gel Precursor Containing Anti-corrosive Functional Group and Their Uses in Organic-Inorganic Hybrid Coatings

Mijeong Han*[†], Jiyoung Mang*, and JiYeon Seo*^{***}

*Advanced Materials Division,

Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305–600, Korea

**Department of Polymer & Nano Science and Technology,

Chonbuk National University, Chonju 561–756, Korea

(Received March 23, 2010; Revised May 12, 2010; Accepted May 14, 2010)

초록: 내부식성이 우수한 기능기를 함유하는 새로운 졸-겔 전구체를 합성하고 이를 함유하는 유무기 하이브리드 코팅 조성물을 제조하였다. 코팅 조성물에는 통상의 졸-겔 전구체로 tetraethoxysilane을 사용하였고 비스페놀 A 타입의 에폭시를 실란화합물로 개질하였으며, 졸-겔 반응을 위하여 물과 HCl을 촉매로 사용하였다. 각 조성물은 졸-겔 전구체의 종류, 함량 등을 변화하여 다양한 코팅 조성물을 제조하였고 iron 기판위에 딥코팅하여 열경화하였다. 코팅된 iron 기판의 내부식성을 평가하기 위하여 염수분무시험과 전기화학적 임피던스 분광법을 사용하였는데, 내부식성 기능을 함유한 유무기 하이브리드 코팅재가 일반적인 하이브리드 코팅재에 비해 매우 향상된 내부식성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 내부식성 기능을 함유한 코팅재의 경우, 0.1 M NaCl에서 500시간 이상 초기의 임피던스를 유지하는 반면, 일반적인 코팅재는 24시간 이후에 임피던스가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

Abstract: New sol-gel precursors having the ability to protect iron against corrosion were synthesized and used to prepare organic-inorganic hybrid coatings based on epoxy. Bisphenol A epoxy was modified with 3-isocyanatopropyltriethoxysilane to improve the compatibility, and water and HCl were used as catalysts for sol-gel process. Various coating formulations were prepared depending on the type of sol-gel precursors and the amount of each ingredient, and cast on iron substrates by dip-coating and thermally cured. Corrosion protection properties of coated iron were studied by a salt spray test and electrochemical impedance spectroscopy under 0.1 M NaCl electrolyte. Hybrid coatings containing anti-corrosive functional group exhibited excellent corrosion protection on iron, compared to that of typical hybrid coatings. From electrochemical impedance spectroscopy, the hybrid coatings containing anti-corrosive functional group could maintain the initial impedance after 500 h, while the impedance of hybrid coatings without them started to decrease after 24 h.

Keywords: corrosion protection, organic-inorganic hybrid, sol-gel, thermal curing, electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

서 론

금속 표면의 부식은 자동차, 선박, 항공기, 교량 등의 많은 분야에서 일어나고 있고 경제적으로 엄청난 손실을 발생하고 있어 금속 표면의 부식을 방지하는데 대한 연구는 매우 중요한 분야이다.^{1,2} 부식에 관한 금속에 대한 주위 환경의 전기화학적 반응에 의한 파괴적인 공격의 결과이다. 일반적인 환경에서는 metal이 anode, 산소가 cathode, 그리고 전기화학적 이중층을 형성할 수 있는 aqueous phase가 있을

때 전기화학적 반응이 일어남으로써 부식이 발생한다. 이러한 전기화학적 부식에서 산화반응은 항상 금속의 산화로 일어나고 환원반응은 상황에 따라 달라지며 중요한 것은 산화 환원반응은 항상 동시에 일어난다는 것이다. 이러한 전기화학적 산화 환원반응을 stopping 하든지 slowing 함으로써 또는 저항이 아주 높은 물질을 electrolytic path에 inserting 함으로써 부식을 방지하거나 지연시킬 수 있는 것이다.

금속 표면의 부식을 방지하는 방법은 sacrificial anodes, metallic coatings, polymeric coatings, chemical conversion coatings 등 다양하게 연구되어져 왔다.³⁻⁷ 그 중, chromate-containing coatings은 우수한 내부식성으로 오랫동안 금속의 부식 방지 코팅으로 사용

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

되어져 왔으나, 최근 chromium compounds의 독성과 비친환경적인 요소들로 인해 사용이 매우 제한적이다.⁸⁻¹¹ Chromate를 대신할 수 있는 내부식 물질로는 cerium과 같은 lanthanides를 코팅에 사용하는 방법이 연구되어 aluminum에 코팅하여 우수한 내부식성을 나타내었으나 제조방법에 문제가 있어 상업화로 이루어지지 못하였다.^{12,13}

또 다른 금속의 부식 방지 방법으로는 간단하고 비교적 비용이 적은 장점이 있는 유무기 하이브리드 코팅이 있다.¹⁴⁻¹⁶ 유무기 하이브리드 코팅은 유기물과 무기물 각각의 장점을 이용할 수 있고 요구 특성에 따라 유기에서 무기까지 구조를 설계할 수 있는 장점이 있다.^{17,18} 이러한 유무기 하이브리드 코팅에 내부식 특성이 우수한 기능을 결합한 코팅 소재를 제조한다면 내부식성이 훨씬 더 향상된 소재를 개발할 수 있을 것이다. 금속의 부식을 방지하는 능력을 가진 기능기로는 아미노벤조퀴논, 에스터, nitrogen compounds, 멜라민 등이 있으며, 이 중 아미노벤조퀴논은 금속에 대한 affinity가 높아 iron에 대한 내부식성이 우수한 것으로 알려져 왔다.¹⁹⁻²⁵

본 연구에서는 유무기 하이브리드 코팅을 제조하는데 있어 내부식성이 우수한 기능을 함유하는 신규 졸-젤 전구체를 합성하였다. 아미노벤조퀴논 그룹이 코아에 있고 말단에 알콕시실란이 있는 졸-젤 전구체를 합성하여 유무기 하이브리드 코팅 조성물 제조에 사용하였다. 졸-젤 전구체의 종류와 함량에 따라 다양한 코팅 조성물을 제조하였고 이를 iron substrates에 딥코팅하고 열경화하였다. 코팅된 iron 샘플의 내부식성은 염수분무시험과 electrochemical impedance spectroscopy로 평가하였으며 그 자세한 결과는 다음과 같다.

실 험

시약 및 재료. Hydroquinone, *N*-methylethanol amine, 1,1'-carbonyldiimidazole, 4-dimethylamino pyridine, copper (II) chloridedihydrate, 3-triethoxy silylpropylamine, acetonitrile, allyl bromide는 알드리치사에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 소듐 몬모릴로나이트(Na^+ -MMT)는 씨던클레이사에서 구입하였으며, iron substrate는 Goodfellow로부터 구입하여 5×5×0.2 cm 크기의 것을 사용하였다.

내부식성을 가지는 졸-젤 전구체의 합성. 2,5-Bis(*N*-2-hydroxyethyl-*N*-methylamino)-1,4-benzoquinone (1 g, 3.93 mmol) 과 1,1'-carbonyl diimidazole (CDI, 1.53 g, 9.44 mmol)을 dichloromethane에 용해하고 4-(dimethylamino)pyridine을 첨가한 후 상온에서 2시간 교반하였다. 반응 용매인 dichloromethane을 감압하에서 제거한 후 진공하에서 완전히 건조하여 붉은 색의 고체를 얻었다. 붉은 색 고체(2 g, 4.69 mmol)와 3-(triethoxysilyl)propylamine (8.31 g, 37.54 mmol)을 acetonitrile에 용해하여 상온에서 16시간 교반한 후 감압하에서 용매를 제거한 다음 flash chromatography를 통하여 붉은 색의 고체를 얻었다.

¹H NMR (300 MHz) δ 0.62(t, 4H), 1.22(t, 18 H), 1.64(m, 4 H), 3.04(s, 6 H), 3.15(m, 4 H), 3.80(q, 12 H), 3.90(m, 4 H), 4.28(m, 4 H), 5.13(m, 2 H), 5.38(s, 2 H)

유기화 몬모릴로나이트의 제조. 소듐 몬모릴로나이트를 유기화하기 위하여 유기화제를 합성하였다. Hydroquinone (1 g, 9.08 mmol)을

10 mL의 tetrahydrofuran에 용해하고 copper (II) chloride dihydrate (0.16 g, 0.91 mmol)을 첨가하였다. Copper (II) chloridedihydrate가 완전히 용해되면 반응 용액은 녹색으로 변하고 이때, *N,N,N'*-trimethyl-ethylenediamine (2.23 g, 21.79 mmol)을 떨어뜨리면 반응 용액은 다시 붉은 색으로 변한다. 반응물은 상온에서 8시간 교반하고 용매를 제거하였다. 반응 생성물을 ethyl acetate에 녹인 후 물로 여러 번 추출한 후 magnesium sulfate로 교반, 여과하고 용매를 제거하여 붉은 색의 고체를 얻을 수 있었다.

¹H NMR (300 MHz) δ 2.14(s, 12 H), 2.39(t, 4 H), 2.96(s, 6 H), 3.79(t, 4 H), 5.24(s, 2H)

붉은 색 고체(0.1 g, 0.324 mmol)와 allyl bromide (0.157 g, 0.13 mmol)을 tetrahydrofuran에 용해하고 60 °C에서 16시간 교반한 후 용매를 제거하였다. 반응 생성물을 ethyl acetate에 녹인 후 물로 여러 번 추출한 후 magnesium sulfate로 교반, 여과하고 용매를 제거하여 붉은 색의 오일을 얻을 수 있었다.

¹H NMR (300 MHz) δ 2.50(s, 12 H), 2.97(s, 4 H), 3.08(s, 10 H), 4.04(m, 4 H), 5.45(s, 2 H), 5.64(d, 4 H), 6.14(m, 2 H)

소듐 몬모릴로나이트(Na^+ -MMT, 5 g)를 250 mL의 증류수에 교반하여 현탁 용액을 제조하고 유기화제인 붉은 색 오일(2.37 g)을 물에 녹인 수용액을 첨가한 후 상온에서 6시간 교반하였다. 반응 생성물을 여과한 후 미반응 유기화제를 제거하기 위하여 따뜻한 물로 여러 번 세척한 후 동결 건조하여 유기화 몬모릴로나이트를 제조하였다.

개질된 에폭시의 제조. 비스페놀 A 레진(5 g)을 tetrahydrofuran 10 mL에 용해한 후 3-isocyanato propyltriethoxysilane (2.08 g, 8.41 mmol)과 triethyl amine (0.150 g, 1.037 mmol)을 첨가하였다. 반응 용액을 70 °C에서 12시간 교반하여 개질된 에폭시를 제조하였다.

하이브리드 코팅 조성물의 제조. 개질된 에폭시, 졸-젤 전구체, diaminodiphenylmethane을 tetrahydrofuran에 상온에서 녹여 용액 A를 제조하고 tetraethoxysilane에 물과 HCl을 첨가하여 용액 B를 제조하였다. 이때, 물 : HCl : tetraethoxysilane의 몰비율은 9 : 0.63 : 2를 사용하였다.²⁶ 용액 A와 B를 섞은 후 얻은 노란색의 용액을 얻을 수 있었다. 졸-젤 전구체의 종류, 함량에 따라 다양한 코팅 조성물을 제조하였고 Table 1에 정리하였다. 유기화 몬모릴로나이트의 경우, 내부식성 졸-젤 전구체 대신 사용하여 코팅 조성물을 제조하였다.

제조된 코팅 조성물은 내부식 특성을 고찰하기 위하여 iron substrate에 딥코팅 하였는데, iron substrate는 Al_2O_3 로 polishing한 후 isopropylalcohol에 세척하여 사영하였다. 코팅된 iron substrate는 80 °C에서 1시간, 160 °C에서 12시간 열경화하였다.

측정 및 분석방법. 합성된 새로운 졸-젤 전구체, 유기화제의 구조는 ¹H NMR spectroscopy를 사용하여 확인하였는데 Bruker ARX-300 spectrometer를 사용하였다. 개질된 에폭시는 FTIR spectroscopy (Bruker EQ-55 spectrometer)를 통하여 확인할 수 있었고 유기화된 몬모릴로나이트의 층간거리는 X-ray diffraction spectroscopy (XRD)를 통하여 관찰하였다. 내부식성은 염수분무시험과 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy (EIS))을 사용하여 관찰하였는데 염수분무시험은 ASTM B0117-07A에 따라 시험하였고 스프레이 용액은 5 wt% NaCl 수용액을 사용하였으며 5×7×0.2 cm의 시편을 시험온도는 35 °C, 시편의 기울기

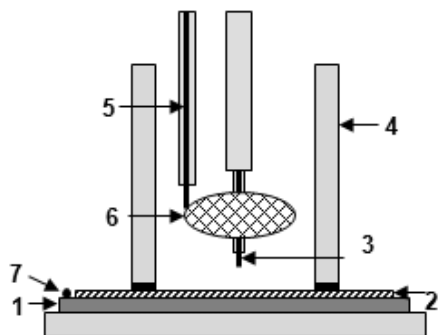


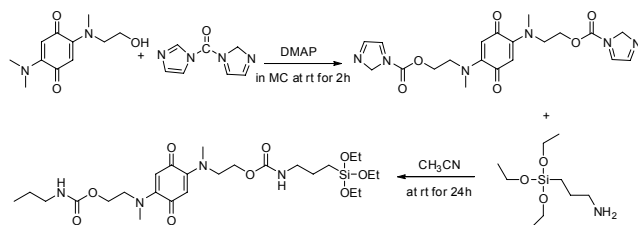
Figure 1. Electrochemical cell for measuring EIS of coated metals: 1) metal substrate (iron), 2) hybrid coating, 3) Ag/AgCl reference electrode, 4) plexiglas cylinder, 5) platinum wire, 6) platinum mesh, 7) working electrode.

는 20°를 유지하여 실험하였다. EIS를 위해서는 Figure 1에서와 같은 전기화학 셀을 제작하여 사용하였고 EG&G 273A potentiostat를 사용하였다. 5×5×0.2 cm의 크기의 코팅된 iron 샘플을 0.1 M NaCl 수용액에 담근 후 reference electrode로는 saturated calomel electrode를, counter electrode로는 platinum mesh electrode를 사용하여 10⁻¹–10⁴ Hz의 영역에서 10 mV amplitude로 측정하였다.

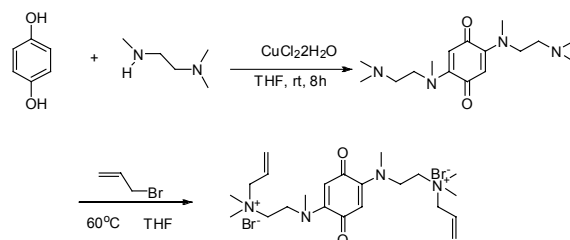
결과 및 토론

내부식성을 가지는 졸-겔 전구체의 합성. 내부식성이 우수한 아미노벤조퀴논 그룹을 함유하는 새로운 졸-겔 전구체를 합성하였다. 아미노벤조퀴논 그룹은 금속 표면에 대한 affinity가 우수하여 iron 표면에 잘 접착함으로써 내부식성이 우수한 것으로 알려져 왔다. 본 연구에서는, 졸-겔 전구체로 사용이 가능한 단량체를 합성하는데 있어 내부식성이 우수한 아미노벤조퀴논이 코어에 있고 졸-겔 반응이 가능한 에폭시 실란이 말단에 있는 새로운 구조의 단량체를 합성하였다 (Scheme 1). 아미노퀴논디올은 문헌에 따라 합성하였으며²⁰ 얻어진 붉은 색의 아미노벤조퀴논 크리스탈과 1,1'-carbonyldiimidazole을 4-(dimethylamino)pyridine과 methylene chloride 하에서 두 시간 반응하여 중간체를 얻고 3-(triethoxysilyl)propylamine과 아세트니트릴하에서 16시간 반응하여 아미노퀴논을 함유하는 졸-겔 전구체를 합성하였다. 전구체의 구조는 ¹H NMR spectroscopy를 사용하여 urethane linkage의 NH 피크가 생성됨을 확인할 수 있었다.

유기화 몬모릴로나이트의 제조. 몬모릴로나이트는 알루미늄실리케이트의 대표적인 클레이의 하나로 판상구조로 인해 내투과 특성이 우수하다. 본 연구에서는 이러한 우수한 내투과 특성이 내부식성에 미치는 영향을 관찰하고자 몬모릴로나이트를 유기화하여 코팅 조성물 제조에 사용하였다. 유기화제는 Scheme 2에서와 같은 방법으로 합성하였는데, 우선 히드로퀴논을 copper (II) chloride dihydrate를 사용하여 산화한 다음 벤조퀴논을 얻은 후 *N,N,N'*-trimethyl-ethyl-enediamine과 반응하고 알릴브로마이드와 반응하여 아미노벤조퀴논 암모니움을 합성하였다. 이 염은 몬모릴로나이트를 유기화하기 위하여 사용하였는데 소듐 몬모릴로나이트를 증류수에 분산하여 얻은 현탁액에 유기화제를 첨가한 후 상온에서 6시간 교반하고 여과한 후



Scheme 1. Synthesis of sol-gel precursor containing anticorrosion functional group.



Scheme 2. Synthesis of organic modifier for montmorillonite.

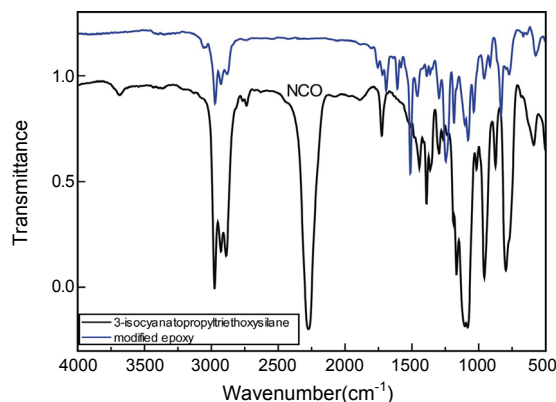


Figure 2. FTIR spectra of silane compound and modified epoxy.

동결 건조하여 유기화 몬모릴로나이트를 제조하였다. 이때, 미반응 유기화제는 뜨거운 물로 여러 번 세척하여 제거할 수 있었다. 유기화 후의 몬모릴로나이트의 층간거리 변화는 X-ray diffraction spectroscopy를 통하여 관찰하였는데 소듐 몬모릴로나이트의 층간거리 ($2\theta=7.4$, 1.1 nm)에 비해 유기화 몬모릴로나이트의 층간거리 ($2\theta=5.56$, 1.59 nm)가 증가함을 확인하였다.

하이브리드 코팅 조성물의 제조. 위에서 합성한 신규 졸-겔 전구체를 함유하는 코팅 조성물을 제조하였다. 졸-겔 전구체 용액과 에폭시의 상용성을 향상시켜 상분리를 억제함으로써 균일한 코팅 용액을 얻기 위하여 에폭시를 개질하였는데 에폭시의 OH 그룹과 3-isocyanatopropyltriethoxysilane의 NCO 그룹이 반응하여 urethane linkage을 형성시켰다. FTIR을 사용하여 2240 cm⁻¹에서 피크가 나타나는 NCO 그룹이 완전하게 사라진 것을 확인함으로써 반응이 완전히 진행됨을 확인하였다 (Figure 2).²⁶

개질된 에폭시, 내부식성 졸-겔 전구체, TEOS, DDM, H₂O, HCl, 유기화 몬모릴로나이트의 함량을 변화하여 다양한 코팅 조성물을 제조하였다. 개질된 에폭시를 100으로 하여 내부식성 졸-겔 전구체를 5,

10, 15 phr 변량하여 코팅 조성물을 제조하고 유기화 몬모릴로나이트의 경우 3, 6, 9 phr 변량하여 각각의 코팅 조성물을 제조하였다. 각

코팅 조성물은 에폭시의 경화제로 디아미노디페닐메탄을 에폭시에 대해 4 phr 사용하였다. 제조된 코팅 조성물의 조성은 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Formulations of Hybrid Coating Materials

Sample code	Modified epoxy (phr) [*]	Sol-gel precursor (phr)
1	100	TEOS(10)
2	100	TEOS(8)+anti-corrosive precursor(AQ)(5)
3	100	TEOS(8)+anti-corrosive precursor(AQ)(10)
4	100	TEOS(8)+anti-corrosive precursor(AQ)(15)
5	100	TEOS(8)+organically modified MMT(3)
6	100	TEOS(8)+organically modified MMT(6)
7	100	TEOS(8)+organically modified MMT(9)

*parts per hundred.

하이브리드 코팅의 내부식성. 제조된 코팅 조성물의 내부식성을 관찰하기 위하여 iron substrates에 딥코팅하고 80 °C에서 1시간, 160 °C에서 12시간 열경화하였다. 코팅된 샘플은 염수분무시험을 위하여 salt spray chamber에 넣고 시간에 따라 부식이 진행되는 정도를 관찰하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이 졸-겔 전구체로 통상 사용되는 TEOS만을 사용한 경우, 24시간 경과 후 샘플의 가장자리부터 부식이 시작되어 240시간이 되었을 때 더 많은 부분이 부식이 진행됨을 관찰할 수 있는 반면, TEOS와 내부식성 졸-겔 전구체를 동시에 사용하였을 경우 500시간이 경과하였을 때에도 가장 자리를 제외하고

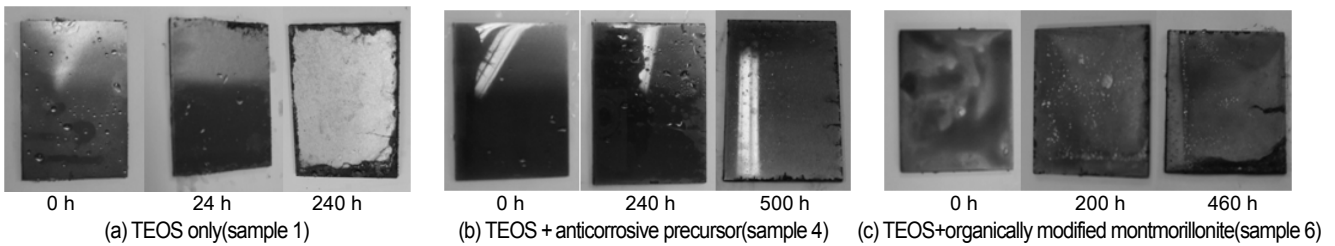


Figure 3. Salt spray test results of hybrid coatings.

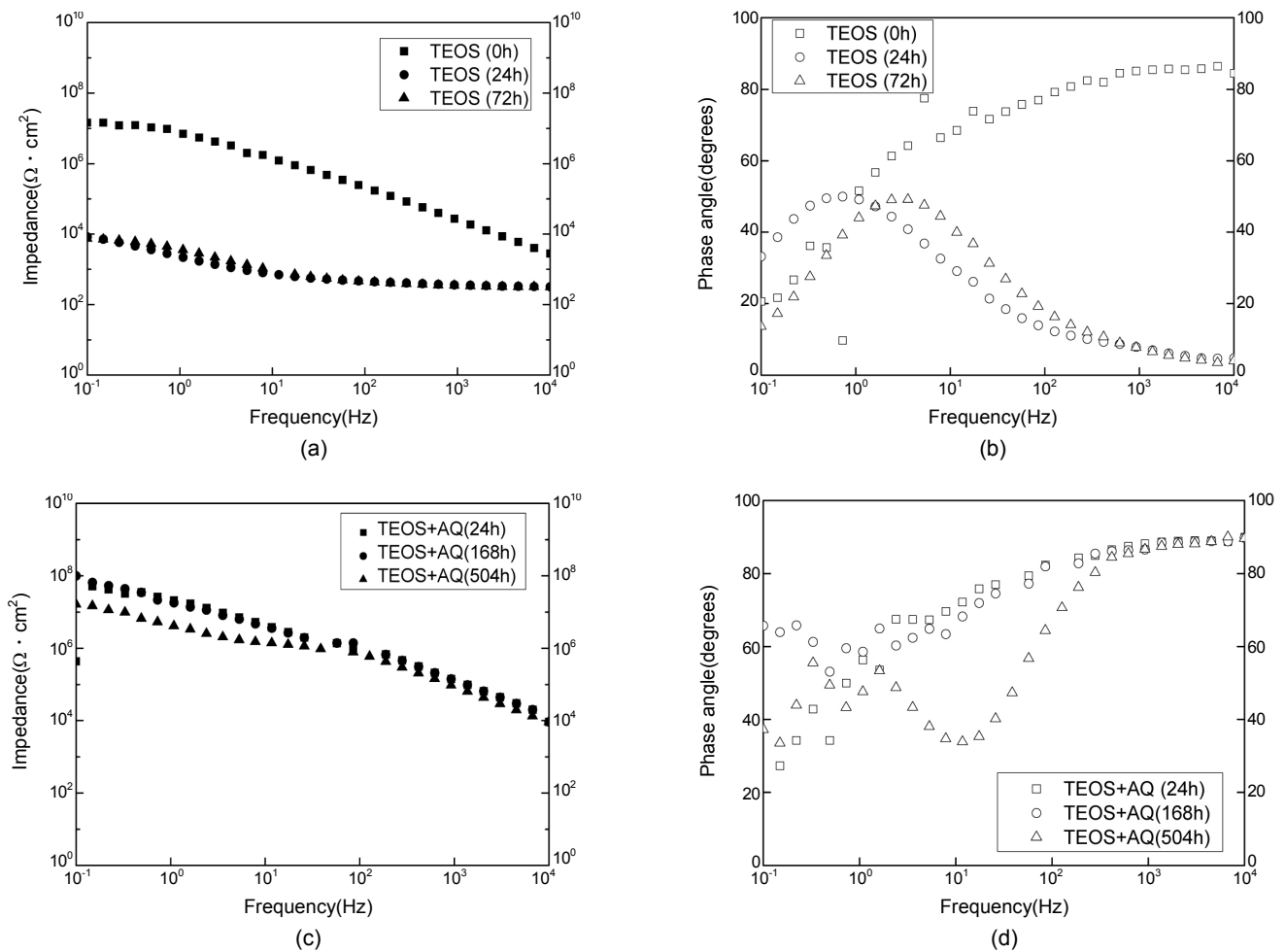


Figure 4. Bode plots of hybrid coatings: without anticorrosion precursor (a), (b); with anticorrosion precursor (c), (d).

는 부식이 거의 발생하지 않았음을 알 수 있다(Figure 3). 금속에 대한 affinity가 우수한 아미노벤조퀴논을 포함하는 신규 졸-젤 전구체를 함유하는 하이브리드 코팅 조성물이 TEOS만을 함유하는 코팅 조성물보다 훨씬 우수한 내부식성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 내부식성 전구체의 변량에 따른 하이브리드 코팅의 내부식성은 내부식성 전구체의 함량이 커질수록 향상되는 것으로 나타났다.

TEOS와 유기화 몬모릴로나이트의 경우 유기화 몬모릴로나이트가 균일하게 분산되었음에도 불구하고 열경화 후 코팅의 표면이 불균일하였으며 460시간이 경과하였을 때 가장자리의 부식이 인쪽으로 더 많이 진행되었음을 확인할 수 있다.

유무기 하이브리드 코팅의 내부식성을 알아보기 위한 다른 방법으로 EIS를 사용하였는데 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. TEOS만을 함유한 코팅의 경우, 초기의 임피던스가 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 범위이고 0.1 M의 NaCl 전해질에 노출된지 24시간부터 급속히 감소하기 시작하였다. Phase angle도 감소하여 낮은 주파수 영역에서 새로운 피크를 나타냄을 알 수 있다. 이는 NaCl 전해질이 코팅막에 침투하여 iron과 코팅막의 계면에 까지 침투하여 코팅막과 iron 계면의 접촉을 파괴함으로써 나타난 결과라 해석된다. 반면, 내부식성 졸-젤 전구체(AQ)를 함유하는 유무기 하이브리드 코팅의 경우, 통상적으로 사용하는 졸-젤 전구체인 TEOS만으로 이루어진 코팅막과는 다른 양상을 보였다. 0.1 M의 NaCl 전해질에 노출된지 500시간 이상 경과되었음에도 초기의 임피던스 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 에서 아주 약간 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 내부식성 졸-젤 전구체를 함유하는 유무기 하이브리드 코팅막과 iron 사이의 접착력이 우수하여 나타난 결과라 해석되고 아미노벤조퀴논이 금속에 대한 우수한 affinity를 가짐으로써 계면간의 접착력을 향상시킨 것으로 보인다. 내부식성 졸-젤 전구체 변량 실험에서도 염수분무시험에서와 마찬가지로 내부식성 전구체의 함량이 커질수록 0.1 M NaCl electrolyte에서 임피던스의 감소가 지연됨을 알 수 있었다.

결 론

내부식성이 우수한 신규 졸-젤 전구체를 합성하였고 하이브리드 코팅 조성물 제조에 사용하였다. 졸-젤 화합물과 상용성을 향상시키기 위하여 에폭시를 실란화합물로 개질하였고 경화제로는 DDM을 사용하였다. 졸-젤 반응을 위하여 물과 HCl을 촉매로 사용하였으며 졸-젤 전구체의 종류와 함량을 변화하여 다양한 코팅 조성물을 제조하였다. 몬모릴로나이트도 유기화하여 내부식 특성이 미치는 영향을 살펴 보았다. 염수분무시험과 EIS 측정 결과, 내부식성 졸-젤 전구체(AQ)를 함유하는 유무기 하이브리드 코팅막의 경우 TEOS만을 함유하는 코팅막이나 유기화 몬모릴로나이트를 함유하는 코팅막보다 내부식성이 매우 우수한 것으로 나타났다. 이는 아미노벤조퀴논 그룹이 금속에 대한 affinity가 우수하여 코팅막과 iron 사이의 접착력을 향상 시킴으로써 나타난 결과라고 해석된다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부의 소재원천기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Herrasti, *Appl. Surf. Sci.*, **172**, 276 (2001).
2. E. Armelin, R. Oliver, and F. Liesa, *Prog. Org. Coat.*, **59**, 46 (2007).
3. P. Pedferri, *Constr. Build. Mater.*, **10**, 391 (1996).
4. C. L. Page, *Solvear(Norway)*, **28**, 123 (1997).
5. L. Bertolini, M. Gastaldi, M. Pedferri, and E. Redaelli, *Corros. Sci.*, **44**, 1497 (2002).
6. J. J. Friel, *Corrosion*, **42**, 422 (1986).
7. G. Grundmeier, W. Schmidt, and M. Stratmann, *Electrochim. Acta*, **45**, 2515 (2000).
8. R. L. Twite and G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.*, **33**, 91 (1998).
9. F. Dmitri, V. A. Daria, M. L. Yuri, G. S. Dmitry, and M. Helmuth, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1720 (2009).
10. B. Sjogren, K. S. Hansen, H. Kjuus, and P. G. Persson, *Occup. Environ. Med.*, **51**, 335 (1994).
11. S. Xianglin and N. S. Dalal, *Environ. Health Perspect.*, **102**, 231 (1994).
12. N. Mora, E. Cano, J. L. Polo, J. M. Puente, and J. M. Bastidas, *Corros. Sci.*, **46**, 563 (2004).
13. M. Bethencourt, F. J. Botana, M. A. Cauqui, and M. Marcos, *Alloys and Compounds*, **250**, 455 (1997).
14. R. Zandi-zand, A. Ershad-langroudi, and A. Rahimi, *Prog. Org. Coat.*, **53**, 286 (2005).
15. Y. Liua, D. Suna, H. Youa, and J. S. Chunga, *Appl. Surf. Sci.*, **246**, 82 (2005).
16. T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, S. Seraji, and Y. Wu, *Non-Crystalline Solids*, **290**, 153 (2001).
17. Y. J. Shin, M. H. Oh, Y. S. Yoon, and J. S. Shin, *Polymer (Korea)*, **31**, 485 (2007).
18. Y. Lee, J. Kim, and Y. Son, *Polymer (Korea)*, **23**, 443 (1999).
19. D. E. Nikles and G. W. Warren, *Polymer News*, **23**, 223 (1998).
20. D. E. Nikles, J-L. Liang, J. L. Cain, A. P. Chacko, R. I. Webb, and K. Belmore, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 2881 (1995).
21. A. P. Chacko and D. E. Nikles, *Appl. Phys.*, **79**, 4863 (1996).
22. M. Han and D. E. Nikles, *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 2763 (1999).
23. F. Bentiss, M. Traisnel, and M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, **42**, 127(1999).
24. S. Ahmad, S. M. Ashraf, E. Sharmin, M. Nazir, and M. Alam, *Prog. Org. Coat.*, **52**, 85 (2005).
25. D. E. Nikles, J. L. Cain, R. I. Webb, and A. P. Chacko, *IEEE Trans. Magn.*, **30**, 4068 (1994).
26. C.-L. Chiang and R.-C. Chang, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2849 (2008).