

스티렌과 불소함유 아크릴레이트의 공중합 및 공중합체의 특성

김상신 · 이상원 · 허정림* · 허완수†

승실대학교 환경·화학공학과, *건국대학교 신소재공학과

(2001년 10월 6일 접수, 2001년 12월 11일 채택)

Copolymerization and Characteristics of Styrene and Fluorine-Containing Acrylate

Sang-Shin Kim, Sang-Won Lee, Jung-Lim Haw*, and WanSoo Huh†

Department of Chemical & Environmental Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea

*Department of Materials Chemistry & Engineering, Konkuk University, Seoul, Korea

†e-mail : wshuh@suint.soongsil.ac.kr

(Received October 6, 2001; accepted December 11, 2001)

요약: 탄화수소의 수소 부분이 불소로 치환된 과불소알킬기(perfluoro group : $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2-$; $n=5, 7, 9, 11$)를 함유하고 있는 perfluoroalkylethyl acrylate(FA)와 styrene을 bulk 상태에서 60 °C를 유지하며 α, α' -azobisisobutyronitrile(AIBN)을 개시제로 하여 각각의 단량체의 반응 불비를 변화시키며 전환율을 10% 이내로 제한하여 공중합체를 합성하였다. 또한 반응 물비의 변화에 따른 중합된 공중합체내의 반복단위의 함량사이의 관계와 Kelen-Tüdös법을 이용하여 단량체 반응성비 r_1, r_2 를 구하였다. FT-IR과 1H -NMR을 통해 두 단량체의 공중합 여부와 구조를 정성적으로 확인하였고 공중합체의 조성은 1H -NMR분석을 통해 구하였다. 단량체의 비율에 따른 열적 특성은 DSC와 TGA를 통하여 분석하였으며 공중합체와 소량의 공중합체가 첨가된 PMMA의 접촉각을 측정하여 공중합체의 표면특성을 나타내는 표면자유에너지를 계산하였다.

ABSTRACT : The free radical bulk copolymerizations of perfluoroalkylethyl acrylate(FA) containing perfluoro group ($CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2$; $n = 5, 7, 9, 11$) with styrene were conducted at 60 °C using AIBN as an initiator. Reactivity ratios(r_1, r_2) were determined from monomer feed compositions and the NMR spectroscopically measured copolymer compositions using Kelen-Tüdös method. The structures of copolymers were characterized with FT-IR and 1H -NMR analysis. Their thermal properties investigated with DSC and TGA were decreased with increasing the content of fluorinated acrylate in the copolymer. Their surface free energies were calculated with measuring contact angles of the copolymers and PMMA blends with a small amount of them.

Keywords : perfluoroalkyl acrylate, radical copolymerization, monomer reactivity ratio, contact angle, surface free energy.

서 론

최근 들어 고체물질 연구의 중요한 부분을 차지하고 있는 것이 재료의 표면에 관한 연구이다. 물질 자체와는 크게 다를 수 있는 표면이라는 영역을 여러 측면에서 정의할 수 있는데 일반적으로 표면이란 다

른 상과의 계면을 이루는 한 상의 경계면을 말한다.^{1,2} 재료의 표면 개질에는 불소계 화합물이 함유된 소수성 관능기들이 많이 사용된다. 불소원자는 수소 원자 다음으로 원자 반경이 작고 강한 전기 음성도를 갖고 있으므로 견고한 C-F 결합을 형성한다. 이를 함유한 원자단 과불소기는 분자간 응집력이 매우 커

서 C-C 결합을 갖는 화합물보다 분자수준의 packing 이 용이하다. 이러한 불소계의 특성으로 과불소 알킬기의 표면자유에너지는 5~10 dyne/cm 정도로 매우 낮게 나타난다. 따라서 과불소 알킬기를 함유하는 고분자는 낮은 표면장력으로 인하여 물과 기름 모두에 반발한다. 극소수성을 나타내는 과불소기의 독특한 특성은 많은 연구자들에게 관심을 받아왔다.³⁻⁶

과불소알킬 아크릴레이트는 투명하고 낮은 굴절률과 표면자유에너지를 가지고 있는 한편 높은 용해성을 가지는 등 물리적으로 유용한 특성을 가지고 있다. 때문에 현재 여러 방향으로 활용되고 있으며 특히 방수, 방유 가공제 및 방수용 코팅제 등으로 사용되고 있다. 한편 소재 내부의 기계적 특성 및 가공성은 그대로 유지하면서 표면에 새로운 기능성기를 부여하여 물리적, 화학적 특성을 변형시키는 기술에 관한 연구가 활발히 이루어 지고 있다. 이러한 표면 개질에 과불소기를 함유하고 있는 과불소알킬 아크릴레이트를 이용하여 새로운 재료를 개발하려는 시도가 진행되고 있는 중이다.⁷⁻¹⁰

본 실험에서는 과불소알킬기를 함유하고 있는 per-fluoroalkyl ethyl acrylate(이하 FA)와 스티렌과의 공중합체를 합성하였다. 또한 공중합체의 조성과 단량체의 구조 분석을 통하여 공중합 반응에 참여하는 단량체들의 상대적인 반응성비를 측정하였다. 그리고 열적 특성을 시차주사열량분석(DSC)과 열중량분석(TGA)를 사용하여 측정하였으며 공중합체와 소량의 공중합체가 첨가된 PMMA 혼합물의 표면을 관찰하고 그 표면에서의 접촉각을 측정하여 표면자유에너지를 측정하였다.

실 실험

시약. FA는 독일 헤스트사 (Hoechst Co : Fluowet AC-800)의 제품으로서 탄소수가 8인 순도 95% 시약급을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다. Styrene (Kanto Chemical Co., Japan)은 10% NaOH solution과 함께 분액 깔때기에 넣고 중합 억제제를 추출하여 제거한 후 증류수를 이용해 3~4회 정도 세척한 다음 진공 건조기에서 건조하여 사용하였다. 개시제는 Hayashi Pure Chemical사의 2, 2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)을 용해성이 큰 메탄올에 녹여 재

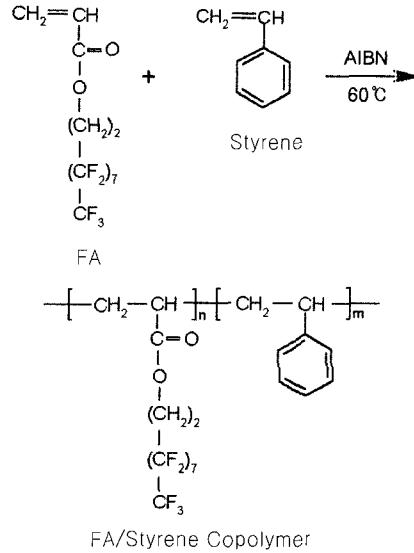


Figure 1. The reaction scheme of FA/styrene copolymerization.

결정하는 방법을 이용하여 정제 후 사용하였다.

합성. 단량체 FA와 styrene의 몰비를 각각 1/9, 2/8, 3/7, 4/6, 5/5, 6/4, 7/3, 8/2, 9/1로 취하였고 전체 투입량의 0.2 wt%의 AIBN을 반응기에 투입하였다. 반응기의 뚜껑을 밀봉 후 oil bath를 사용하여 일정한 온도 (60 °C)를 유지하며 질소 기류하에서 bulk 상태로 중합하였다. 또한 전환율을 따른 단량체 및 공중합체의 조성변화를 최소화하여 반응성비를 측정하기 위해 전환율을 10% 이내로 제한하여 합성하였다. 합성 scheme은 Figure 1에 나타내었다. 비용재인 과량의 메탄올에 공중합체를 적가하여 미반응된 단량체를 제거하고 공중합체를 추출하였다.

필름 제조. 합성된 공중합체의 표면특성과 표면개질 효과를 조사하기 위해서는 고체표면의 접촉각 측정을 통하여 표면자유에너지를 분석해야 한다. 따라서 과불소기를 함유하고 있는 공중합체와 PMMA에 소량의 공중합체를 혼합한 혼합물을 용매캐스팅 방법을 이용하여 필름 형태로 시편을 제작하였다. 깨끗하게 세척되어 불순물이 없는 표면을 유지하는 슬라이드 글라스를 준비한 다음 공중합체와 공중합체/PMMA 혼합물에 대하여 용해성이 매우 우수한 THF를 이용하여 용해시켰다. 제조한 용액을 한방울씩 서서히 떨

어뜨려 슬라이드 글라스 표면을 완전히 도포시킨 후 상온에서 2일간 방치하여 용매를 증발시켰다. 그리고 다시 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 잔존하는 용매를 완전히 제거하는 방법으로 제조하였다.

분석. 단량체의 분자구조와 공중합체의 합성여부 및 분자구조를 확인하기 위하여 FT-IR과 ¹H-NMR 분석을 하였다. FT-IR 분석은 BIO-RAD사의 EXCALIBUR Series FTS-3000 spectrophotometer를 사용하여 resolution은 4 cm⁻¹로 32 scan의 평균값을 transmittance spectra로 취하여 측정하였다. ¹H-NMR 분석은 용매로는 Aldrich사의 tetrahydrofuran-d₈ (99.5%)를 사용하였으며 BRUKER AMX 300 MHz ¹H-NMR spectrometer로 분석하였다. 또한 공중합체의 조성을 styrene과 FA의 특성 수소 피크의 적분값을 계산하여 구하였다.¹¹

중합된 공중합체의 분자량을 알아보기 위하여 eluent로는 THF, column은 Shodex사의 KF series column을 이용하여 Waters사 GPC로 측정하였다. 측정온도는 40 °C였으며 flow rate는 1.0 mL/min이었고 검출기는 refractive index (RI) detector를 사용하였다. 공중합체의 열적 특성을 측정하기 위하여 Mettler Toledo사의 DSC 821e model을 사용하였다. 진공오븐에서 완전히 건조된 공중합체 필름 시료를 10 mg 정도로 측정하여 알루미늄 crucible에 넣어 100 cm³/min의 질소 기류하에서 -50 °C에서 200 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 가열하여 유리전이온도 및 열적 변화를 측정하였다. 또한 공중합체의 전반적인 열분해 거동을 알아보기 위하여 알루미늄 crucible에 6~10 mg의 시료를 넣고 질소 분위기 하에서 40 °C에서 500 °C까지 20 °C/min의 속도로 Mettler Toledo사의 TGA-50을 사용하여 열적 안정성을 측정하였다.

표면에너지를 나타내는 척도인 접촉각을 정착유적법을 이용하여 액상시료의 전진 접촉각을 측정할 수 있는 나사형 주사기(바늘의 게이지수 : 22)와 광조사가 부착된 goniometer(Rame-Hart inc., 100-series)를 사용하여 측정하였다. 시편위에 나사형 주사기로 접촉액을 떨어뜨려 접촉액의 drop을 형성시켜 접촉각을 정확히 읽은 후 다시 소량의 유적을 기존의 유적에 적가한 후 2~3초 내에 전진 접촉각을 다시 측정하였다. 상기와 같은 방법으로 주사기에서 소량씩 더해지는 유적의 연속된 접촉각이 거의 같은

각을 보일 때까지 3회 반복시행하여 측정하였고 이때 얻은 값의 평균을 고체표면의 접촉각으로 정하였다.

결과 및 고찰

공중합. 단량체 FA와 styrene의 공중합은 물수를 각각 1/9, 2/8, 3/7, 4/6, 5/5, 6/4, 7/3, 8/2, 9/1 비율로 하여 FA의 반응 몰비가 일정하게 늘어나는 방향으로 시도하였다. 그리고 모든 공중합은 전환율에 따른 단량체 및 공중합체의 조성변화를 최소화하기 위하여 전환율 10% 이내로 제한하였다. 전환율의 값은 중합이 완료된 공중합체를 미반응 단량체들과 완전히 분리하여 완전 건조시킨 후 처음 투입된 양에 대한 무게비로 계산하였다. 전환율을 측정하면서 FA의 몰비가 점차 증가함에 따라 전환율 10%에 도달하는 중합 시간이 늘어나는 것을 알게 되었다. Styrene이 페닐기와 같은 큰 입체적인 구조를 가지고 있어 중합에 더 큰 영향을 미칠 것으로 생각되어졌다. 하지만 오히려 FA의 몰비가 증가함에 따라 단량체의 고분자로의 전환속도가 늦어졌다. 이는 반발성향이 매우 강한 과불소기가 함유된 긴 사슬들이 입체적으로 큰 페닐기보다 중합에 더 많은 영향을 미치기 때문으로 판단된다. 실제로 FA와 styrene의 반응 몰비 1/9에서의 반응시간보다 9/1에서의 반응시간이 2배 가까이 차이가 났다.

Figure 2에 FA와 styrene 단량체들과 FA와 styrene 공중합체의 FT-IR 분석결과를 각각 나타내었다. 과불소기를 갖는 FA의 경우 1740 cm⁻¹에서

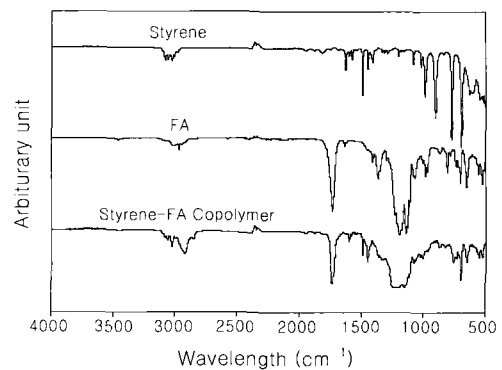


Figure 2. FT-IR spectra of FA, styrene monomer and FA/styrene (6/4) copolymer.

카르보닐기(C=O)의 신축 피크가 매우 강하게 나타나고 1100~1300 cm⁻¹ 부근에서 C-F의 신축 피크가 넓은 범위에 걸쳐 강하게 나타나고 있다. 또한 styrene은 1430~1665 cm⁻¹ 부근에서 aromatic 구조의 C=C 신축 진동으로 인한 특성 피크가 뚜렷하게 관찰되며 2800~2900 cm⁻¹에서의 C-H aliphatic 피크(CH₂, CH₃)도 나타난다.

공중합체의 적외선 분광 분석은 얇은 필름을 만든 후 적외선을 직접 시료에 통과시키는 방법으로 측정하였다. Styrene에서만 나타나던 1430~1665 cm⁻¹와 2800~2900 cm⁻¹의 특성 피크가 공중합체에서도 마찬가지로 관찰되었다. 동시에 FA에서의 주요 피크인 1100~1300 cm⁻¹와 1740 cm⁻¹의 특성 피크도 뚜렷하게 나타났다. 이를 살펴볼 때 FA와 styrene에서 나타나는 관능기들의 특성 피크가 잘 나타나고 있어 공중합체가 합성되었음을 알 수 있었다.

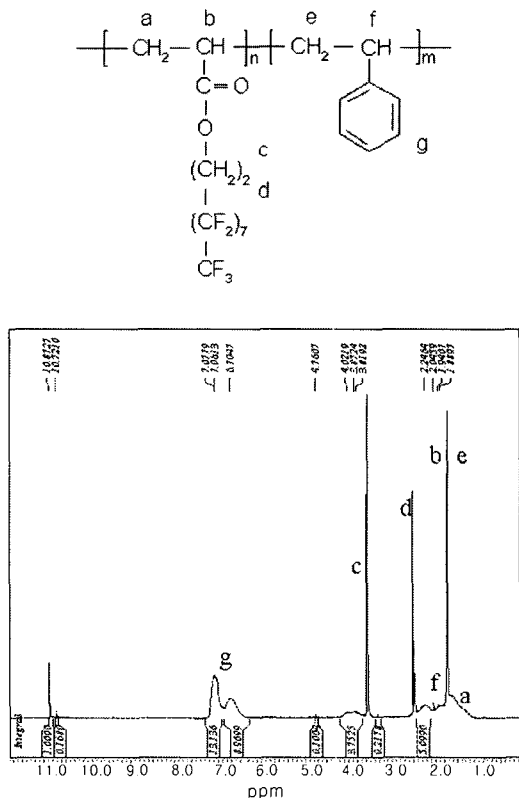


Figure 3. ¹H-NMR spectrum of FA/styrene(3/7) copolymer.

Table 1. Copolymer Composition as a Function of Monomer Composition for the FA(M₁)/Styrene(M₂)

| monomer composition (f ₁) | reaction time(min) | conversion(%) | copolymer composition (F ₁) |
|---------------------------------------|--------------------|---------------|---|
| 0.1 | 90 | 10.1 | 0.30 |
| 0.2 | 95 | 8.4 | 0.47 |
| 0.3 | 100 | 5.2 | 0.58 |
| 0.4 | 110 | 9.4 | 0.80 |
| 0.5 | 150 | 10.5 | 0.89 |
| 0.6 | 170 | 11.2 | 0.92 |
| 0.7 | 190 | 6.1 | 0.91 |
| 0.8 | 200 | 10.5 | 0.95 |
| 0.9 | 210 | 10.2 | 0.97 |

f₁ : mole fraction of FA in the comonomers

F₁ : mole fraction of FA in the copolymers

Table 2. Molecular Weight of FA/Styrene Copolymers by GPC

| mole fraction of FA(M ₁) in feed | GPC | | |
|--|----------------|----------------|---------------------------------------|
| | M _n | M _w | PDI (M _w /M _n) |
| 0.10 | 67435 | 97302 | 1.443 |
| 0.20 | 68688 | 102645 | 1.494 |
| 0.30 | 60079 | 109691 | 1.826 |

공중합체의 ¹H-NMR 분석 결과는 Figure 3에 나타내었다. FA와 styrene 공중합체의 ¹H-NMR 분석 결과 styrene의 aromatic proton은 7.0 ppm 부근에서 넓게 나타났으며 주사슬의 methylene group의 proton 피크는 1.7~1.8 ppm과 2.1 ppm에서 나타났다. 또한 FA의 결사슬에 함유된 OCH₂-의 proton 피크는 3.5~3.6 ppm에서 나타났으며 -CH₂(CF₂)₇CF₃에서의 proton 피크는 2.4~2.6 ppm에서 각각 나타났다. 주사슬의 methylene group의 proton 피크는 1.5~1.8 ppm에서 나타나고 있다. 이와같이 ¹H-NMR 분석을 통하여 각각의 관능기들이 모두 잘 나타나고 있어 공중합체가 합성되었음을 알 수 있다. 그리고 공중합체의 중합시 투여비와 공중합체의 조성비는 각 피크의 적분값을 이용하여 공중합체내의 조성비를 구하였다. ¹H-NMR 분석을 통하여 계산된 공중합 조성비를 Table 1에 나타내었다.

또한 중합된 공중합체의 분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

단량체 반응성비. Table 1에 나타낸 공중합체의 조성비와 공중합 방정식을 이용하여 공중합 반응에 참여하는 단량체들의 상대적인 반응성을 구할 수 있다.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad (1)$$

여기서 $d[M_1]/d[M_2]$ 는 공중합체내의 두 단량체의 농도비이며 $[M_1]$ 과 $[M_2]$ 는 초기 두 단량체의 농도이다. 또한 $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$ 로 나타낼 수 있는데 k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} 는 각 전과반응의 속도상수이며 이 r_1 과 r_2 를 단량체 반응성비라고 한다. Kelen-Tüdös는 1975년에 식 (1)을 변형하여 반응성비를 결정할 수 있는 새로운 식을 제안하였다. 비교적 큰 전환율(약 20% 이내)에서도 직선이 얻어질 수 있다는 것이 이 식의 장점이다.

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\xi - r_2/\alpha \quad (2)$$

각각의 값을 다음과 같이 정할 수 있는데 $\eta = G/(\alpha + F)$, $\xi = F/(\alpha + F)$, $F = X^2/Y$, $G = X(Y-1)/Y$, $\alpha = \sqrt{F_{\min} \times F_{\max}}$, $X = M_1/M_2$, $Y = m_1/m_2$ 이며 M_1 , M_2 는 단량체 몰농도이고 m_1 , m_2 는 공중합체 중의 단량체 몰농도이다. 식 (2)에서 η 를 Y축, ξ 를 X축으로 하여 도시하면 $\xi=0$ 에서 $\eta=r_2/\alpha$ 이고, $\xi=1$ 이면 $\eta=r_1$ 이 되므로 r_1 과 r_2 를 구할 수 있다. Figure 4는 단량체 FA의 함량변화에 따른 공중합체내의 FA의 함량 변화를 나타낸 것이다. Kelen-Tüdös가 제안한 방법을 이용하면 Table 3에 나타낸 것과 같은 값을 구할 수 있으며 η 와 ξ 의 값을 도시하여 그린 것을 Figure 5에 나타내었다. 이 그림의 직선에서 기울기(4.7)와 절편값(-0.4467)을 구하여 식 (2)와 대비하여 구하면 단량체 반응성비 r_1 (FA), r_2 (styrene)를 구할 수 있다. 그 값을 계산하면은 r_1 은 4.25, r_2 는 0.12의 값을 갖는다. 이처럼 r_1 값이 r_2 에 비해 크다는 것은 FA가 styrene보다는 자신의 단량체와 더 쉽게 반응하며 styrene은 자신의 단량체보다 FA와 더 쉽게 반응한다는 것을 의미한다. 또한, 이와 같이 r_1 과 r_2 의 값의 차이가 크게 나타나면 두 단량체 모두를 상당량 포함하는 공중합체를 만들기 쉽지는 않다.

Table 3. Determination of Monomer Reactivity Ratio for FA/Styrene Copolymer Systems

| X^a | Y^b | F^c | G^d | α^e | $\xi = F/(\alpha + F)$ | $\eta = G/(\alpha + F)$ |
|-------|-------|--------|---------|------------|------------------------|-------------------------|
| 0.11 | 0.43 | 0.0288 | -0.1482 | | 0.0968 | -0.4981 |
| 0.25 | 0.90 | 0.0696 | -0.0285 | | 0.2059 | -0.0844 |
| 0.43 | 1.40 | 0.1308 | 0.1233 | | 0.3275 | 0.3086 |
| 0.67 | 4.00 | 0.1111 | 0.5000 | | 0.2926 | 1.3167 |
| 1.00 | 8.10 | 0.1236 | 0.8764 | 0.2686 | 0.3151 | 2.2344 |
| 1.50 | 9.00 | 0.2500 | 1.3333 | | 0.4820 | 2.5708 |
| 2.33 | 10.11 | 0.5385 | 2.1026 | | 0.6672 | 2.6051 |
| 4.00 | 19.00 | 0.8421 | 3.7895 | | 0.7581 | 3.4117 |
| 9.00 | 32.33 | 2.5051 | 8.7217 | | 0.9032 | 3.1443 |

^a $X = M_1/M_2$, ^b $Y = m_1/m_2$, ^c $F = X^2/Y$, ^d $G = X(Y-1)/Y$.

^e $\alpha = \sqrt{F_{\min} \times F_{\max}}$.

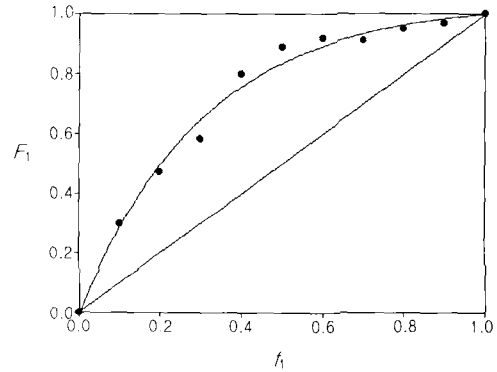


Figure 4. Monomer-copolymer composition curve in the copolymerization of FA with styrene at 60 °C.

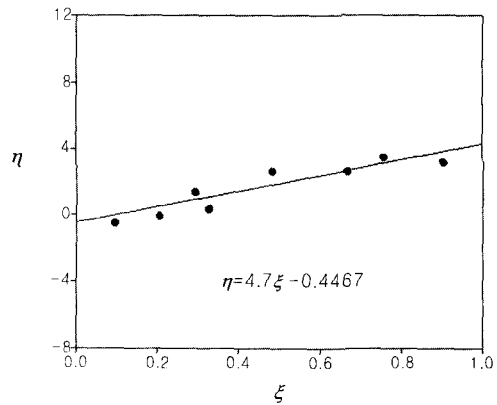


Figure 5. Reactivity ratios of FA/styrene copolymer systems.

열적 특성. FA의 단일중합체와 polystyrene의 DSC thermogram을 Figure 6 (a)에 나타내었다. 즉

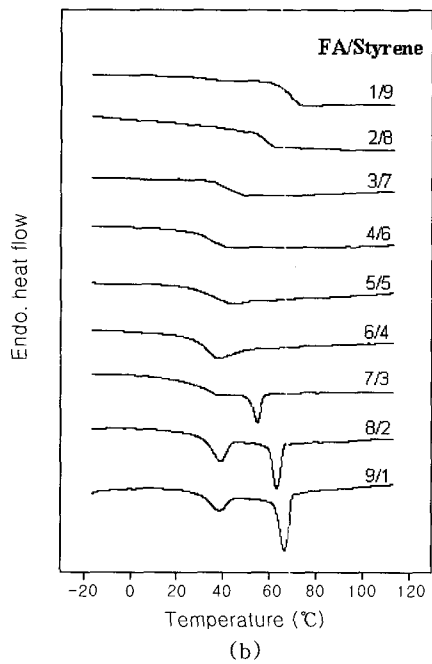
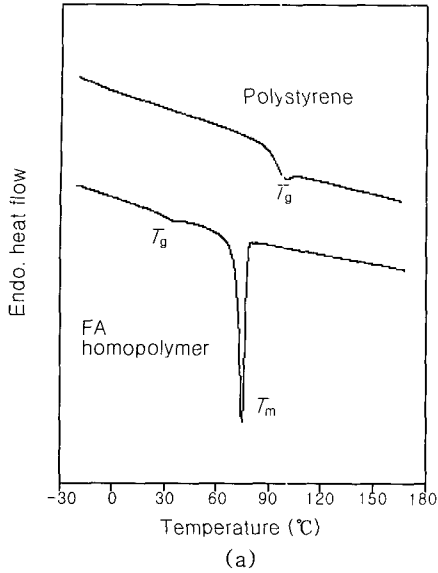


Figure 6. DSC thermograms of (a) FA homopolymer and polystyrene and (b) FA/styrene copolymers.

정된 결과를 살펴보면 비결정성인 polystyrene의 T_g 가 결정성인 FA 단일중합체의 T_m 보다 높음이 확인되었다. 그리고 중합에 투입된 단량체의 몰비의 변화

에 따른 각 공중합체의 DSC thermogram을 Figure 6 (b)에 나타내었다. 반응에 투입된 단량체 모두를 100% 고분자로 전환시킨 것이 아니므로 여기서 투입된 단량체의 몰비와 공중합체내에 함유된 단량체의 조성비는 Figure 4에 나타난 것처럼 다르다. 그러므로 열적 특성이 반응에 투입된 단량체의 몰비 변화에 따르는 것은 아니다. 중합체내에 styrene의 함량이 감소함에 따라 공중합체의 T_g 가 급격히 낮아지고 있음을 보여주고 있다. T_g 가 100 °C 부근인 polystyrene이 FA와의 공중합을 통하여 반응 몰비 4/6일때는 38 °C 정도로 낮아졌다. 그리고 5/5부터 9/1까지의 경우는 T_g 의 값이 38~39 °C에서 거의 일정한 경향을 나타내었다. FA 단일중합체는 상온에서는 주사슬과 과불소기를 함유하고 있는 가지에 의해 double layer를 형성하고 온도가 상승함에 따라 주사슬에 의한 single layer의 형태의 결정성 고분자를 형성할 수 있다고 한다.¹⁰ 하지만 Figure 6의 DSC thermogram을 살펴보면 FA 단일중합체에서 두 개의 용융 피크가 나타나지는 않음이 확인되었다.

FA의 함량이 다른 공중합체들의 열분해에 의한 중량감소를 측정하기 위하여 실시한 TGA 실험에 의한 thermogram을 Figure 7에 도시하였다. 또한 TGA 분석을 통하여 관찰된 FA 함량에 대한 각 공중합체들의 열안정성 결과를 Table 4에 나타내었다. 중량감소가 급격히 이루어지는 지점의 최대 분해 온도는 열중량 감소의 미분곡선에서 최대값을 구하여 나타내었다.¹² 반응 몰비 9/1의 경우를 제외하고는 150 °C이후부

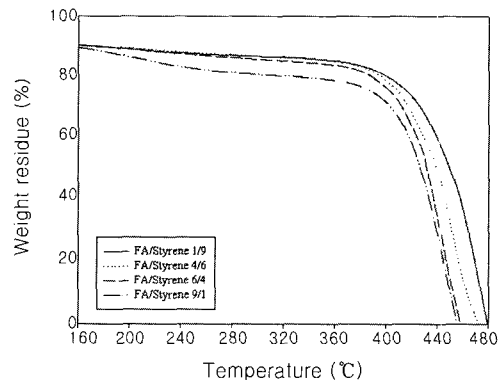


Figure 7. TGA thermograms of FA/styrene copolymers.

Table 4. TGA Results of FA/Styrene Copolymers

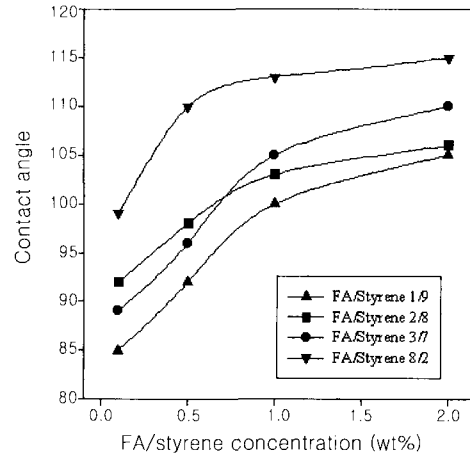
| monomer mole ratio | copolymer FA composition | 5% weight loss temperature(°C) | degradation temperature(°C) |
|--------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| polystyrene | 0.00 | 386.05 | 441.00 |
| 1/9 | 0.30 | 382.17 | 436.80 |
| 2/8 | 0.47 | 383.23 | 427.34 |
| 3/7 | 0.58 | 380.82 | 426.51 |
| 4/6 | 0.80 | 330.67 | 425.25 |
| 5/5 | 0.89 | 321.15 | 424.96 |
| 6/4 | 0.92 | 316.91 | 418.95 |
| 7/3 | 0.91 | 363.00 | 421.16 |
| 8/2 | 0.95 | 342.15 | 417.52 |
| 9/1 | 0.97 | 250.75 | 413.20 |
| FA homopolymer | 1.00 | 363.42 | 402.49 |

Table 5. Inherent Contact Angles and Surface Free Energy of PMMA and FA/Styrene Copolymers

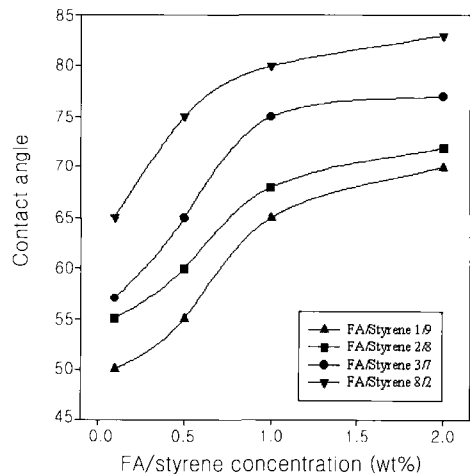
| PMMA and FA/styrene copolymers | copolymer FA composition | contact angles | | surface free energy (dyne/cm) |
|--------------------------------|--------------------------|----------------|-----------|-------------------------------|
| | | water (deg.) | MI (deg.) | |
| PMMA | - | 75 | 45 | 40.013 |
| FA/styrene (1 : 9) | 0.30 | 105 | 74 | 20.718 |
| FA/styrene (2 : 8) | 0.47 | 108 | 75 | 20.164 |
| FA/styrene (3 : 7) | 0.58 | 112 | 78 | 18.654 |
| FA/styrene (8 : 2) | 0.95 | 116 | 85 | 15.119 |

터 소량씩 미세하게 중량이 감소하는 현상을 보이다가 400 °C에 근방 이후부터 급격히 중량이 감소함을 보였다. 반응몰비 9/1의 경우도 급격한 중량감소는 400 °C 근방에서 이루어졌다. Degradation point를 살펴보면 공중합체 내에서 FA의 함량이 늘어남에 따라 열적 안정성은 낮아지는 것으로 나타났다.

표면자유에너지. 공중합체와 공중합체/PMMA 혼합물을 슬라이드 글라스에 일정한 두께로 코팅한 시편들을 준비한 후 goniometer를 사용하여 표면접촉각을 측정하였다. 물과 MI의 각 시편에 대한 측정된 평균 접촉각과 측정액의 분산에너지(γ_{LV}^d)와 극성에너지(γ_{LV}^p)를 이용하여 표면자유에너지를 계산하였다. PMMA와 공중합체의 접촉각과 계산된 표면자유에너지는 Table 5에 나타내었다. 측정에 사용된 공중합체는 Table 4에 나타낸 것처럼 투입 몰비와 공중합체



(a)



(b)

Figure 8. Contact angles of (a) water and (b) MI for copolymer/PMMA blends.

의 조성비가 다르기 때문에 공중합체내의 FA 함량에 따라 시료를 선택하여 측정하였다. Polystyrene의 표면장력은 대략 37 dyne/cm이고 순수한 FA 고분자는 10 dyne/cm 이하의 값을 갖는다. 중합된 공중합체는 Table 5에 나타낸 것처럼 PMMA의 값에 비해서는 절반이하의 표면자유에너지의 값을 나타내고 있다. 또한 Figure 9(a)에 나타나는 것처럼 공중합체내에 FA의 함량이 늘어남에 따라 그 표면자유에너지가 낮아지고 있다

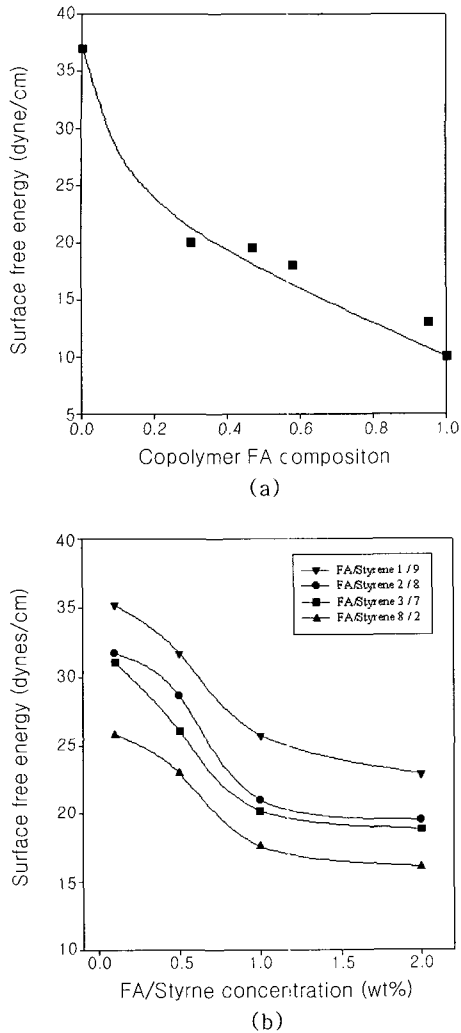


Figure 9. Surface free energy of (a) FA/styrene copolymers with variable FA composition and (b) copolymer/PMMA blends.

한편, 일정농도 (0.1, 0.5, 1.0, 2.0 wt%)의 공중합체를 PMMA와 혼합한 필름을 물과 MI에 대한 접촉각을 측정하여 공중합체들의 농도가 증가함에 따른 표면자유에너지의 변화를 구하였다. 물과 MI에 대한 접촉각의 변화는 Figure 8(a)와 8(b)에 나타내었으며 혼합된 공중합체의 농도 변화에 대한 표면자유에너지는 Figure 9(b)에 도시하였다. FA의 함량이 높은 공중합체가 혼합되었을 때 물과 MI의 접촉각이

커졌으며 공중합체의 혼합 농도를 0.1~2.0 wt%까지 늘려가면서 측정한 결과 역시 마찬가지로 접촉각이 증가하였다. 불소 화합물은 매우 낮은 표면자유에너지로 인하여 표면으로 배향하려는 특성을 가지고 있으므로 소량을 첨가하여도 표현에 배향된다. 보통 전체양의 1.0 wt% 정도의 적은 양이 혼합되어도 필름 표면은 불소화합물로 도포가 될 수가 있다.⁶ 공중합체의 혼합농도가 0.1, 0.5 wt% 일때 필름의 표면자유에너지는 급격히 감소함을 보인다. 하지만 그 농도가 1.0 wt%를 넘어서면 표면자유에너지의 감소가 둔화됨을 보이고 있다. 이는 1.0 wt% 정도의 농도의 공중합체가 함유되었을 때 이미 거의 표면배향이 끝났기 때문에 그 이상의 양을 첨가하더라도 표면장력에 큰 영향을 미치지 못하기 때문이다. 40 dyne/cm의 높은 표면장력을 가지고 있는 PMMA 필름에 매우 소량을 첨가했음에도 공중합체가 표면으로 배향하여 상당히 낮은 표면자유에너지를 얻을 수 있음을 확인하였다.

결론

이상의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. FT-IR과 ¹H-NMR을 이용하여 공중합체를 분석하였으며 ¹H-NMR로 얻어진 피크의 적분값을 이용하여 각 공중합체들의 조성비를 구하였으며 Kelen-Tüdös법을 적용하여 단량체 반응성비를 계산하였다. 이와 같은 방법으로 구한, r₁, r₂의 값은 각각 4.25, 0.12이다.

2. 공중합체의 열적 특성 분석 결과 투입된 단량체의 몰비가 1/9에서 4/6까지는 공중합체에 도입된 styrene의 함량이 줄어들어 공중합체의 T_g가 급격히 감소하였으며 반응 몰비가 5/5부터 9/1인 경우는 T_g 값이 거의 일정한 경향을 보였다. 그리고 공중합체내에 FA함량이 증가함에 따라 공중합체의 열 안정성은 낮아짐이 관찰되었다.

3. 물과 MI를 사용하여 측정한 평균 접촉각과 측정액들의 분산에너지(γ_{LV}^D)와 극성에너지(γ_{LV}^P)를 이용하여 계산된 각 공중합체들의 표면자유에너지는 20 dyne/cm 이하의 낮은 값을 나타내었다. 또한 각각의 공중합체 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 wt%를 40 dyne/cm으로 측정된 PMMA와 혼합하여 제조한 필름들을 측정한 결과, 공중합체가 혼합물의 표면으로 배향되어

표면장력이 절반 이상으로 낮아짐이 확인되었다.

참 고 문 헌

1. D. M. Hercules and S. H. Hercules, *J. Chem. Educ.*, **61**, 402 (1984).
2. V. Bouteiller, A. M. Garnault, D. Tetssie, S. Boileau, and M. Möller, *Polym. Int.*, **48**, 765 (1999).
3. R. L. Cottington, E. G. Shafrin, and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **62**, 513 (1958).
4. E. G. Shafrin and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 740 (1962).
5. M. K. Bennett and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1207 (1962).
6. D. K. Kim, S. B. Lee, and K. S. Doh, *Journal of Colloid and Interface Science*, **205**, 417 (1998).
7. K. Ishiwari, A. Ohmori, and S. Koizumi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **10**, 1924 (1985).
8. L. D. Budovskaya, V. N. Ivanova, L. N. Oskar, S. V. Lukasov, Yu. G. Baklagina, A. V. Sidorovich, and D. M. Nasledov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **32**, 561 (1990).
9. S. Koizumi, K. Tanano, Y. Tanaka, T. Shimizu, S. Kutsumizu, and S. Yano, *Macromolecules*, **25**, 1316 (1992).
10. T. Shimizu, Y. Tanaka, S. Kutsshimizu, and S. Yano, *Macromolecules*, **29**, 156 (1996).
11. M. Fernandez-Garcia, M. Fernandez-Sanz, E. L. Madruga, R. Cuervo-Rodriguez, V. Hernandez-Gordo, and M. C. Fernandez-Monreal, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry*, **38**, 60 (2000).
12. W. Maars, R. H. Peters, and R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1063 (1979).