

과불소알킬 아크릴레이트 표면개질제의 응용

하 종 욱 · 박 인 준 · 이 수 북

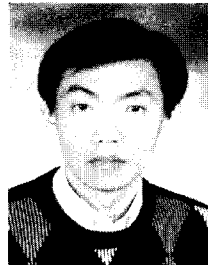
1. 서 론

소재의 표면개질 기술은 소재의 고유한 화학적, 기계적 물성 등은 그대로 유지하면서, 표면을 내부와 다른 특성을 가지도록 유도하여 기능성을 부여하는 방법의 하나이다. 고분자 재료를 기초로 한 표면개질제는 다른 재료에 비해 저에너지 표면을 형성하고, 산과 알칼리 및 유기용매 등 각종 화학물질에 대한 안정성이 우수하기 때문에 금속, 세라믹 등의 무기재료와, 섬유, 피혁, 종이 등을 포함한 각종 유기재료의 표면개질에도 널리 사용되고 있다. 특히, 불소계 고분자 표면개질제는 탄화수소계 고분자에 비해 우수한 내열성과 내화학성을 가지고 있으며 매우 낮은 표면에너지를 보이기 때문에 많은 연구자들의 관심을 받고 있다.

대부분의 불소계 표면개질제는 분자구조 중에 극소수성을 지닌 과불소기(perfluoro group: CF_3 , $(\text{CF}_2)_n-$)를 함유하고 있는데 이로 인하여 저에너지 특성이 특히 우수한 표면을 얻을 수 있다. 극소수

성의 과불소 화합물은 2차 세계 대전 이후 미국 해양 연구소에서 Zisman 등에 의해 본격적으로 연구가 시작되었다.^{1,2} 이후 과불소 화합물이 가지는 저에너지 특성, 윤활성, 방습성, 저반사성 등으로 인하여 현재까지 많은 연구가 진행되어 오고 있다.

과불소 화합물을 이용한 표면개질 기술로는 저분자량의 화합물을 이용한 단분자막 형성 기술,³⁻⁵ poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)와 poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 등으로 대표되는 불소계 올레핀 중합체의 이용 기술,^{6,7} 과불소기를 함유한 실란 화



박인준

1984 서울시립대학교 화학공학과 (학사)
 1986 서울대학교 화학공학과 (석사)
 1987 대우자동차 기술연구소
 1996 서울대학교 화학공학과 (박사)
 1997~ Max Planck Institute
 1998 (Visiting researcher)
 1988~ 한국화학연구원 화학기술연구부
 현재 책임연구원



하종욱

1993 연세대학교 화학공학과 (학사)
 1995 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
 1999 한국과학기술원 화학공학과 (박사)
 2000 University of California, Santa Barbara Materials Research Laboratory (Postdoc)
 2000~ 한국화학연구원 화학기술연구부
 현재 선임연구원



이수북

1977 서울대학교 화학공학과 (학사)
 1979 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
 1984 프랑스 국립응용과학원 (INSA) 화학공학과 (박사)
 1979~ 한국화학연구원 화학기술연구부
 현재 책임연구원

Application of Water and Oil Repellent Based on Perfluoroalkyl Acrylate

한국화학연구원 화학기술연구부 (Jong-Wook Ha, In Jun Park, and Soo-Bok Lee, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.BOX 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea)

합물의 응용기술,^{8,9} plasma deposition 등^{10,11} 많은 예가 있으나 본 논문에서는 과불소기를 가지고 있는 아크릴레이트의 중합체를 이용한 표면개질 기술을 중심으로 현재의 연구 동향과 응용분야를 간단히 소개하고자 한다.

2. 과불소알킬 화합물

과불소 화합물의 표면특성은 불소 원자의 물리 화학적 특이성에서 유래한다. 불소 원자는 van der Waals 반경이 수소보다 크고 (1.35 Å), 강한 전기음성도와 C-F 결합에너지를 갖기 때문에 일반적인 선형탄화수소에서 탄소가 4개의 양면을 형성한 zigzag 형태의 분자구조를 갖는데 비해 과불소 화합물은 인접한 불소 원자 간 입체장애성 때문에 탄소가 뒤틀린 twisted helix 구조를 보인다.¹²⁻¹⁵ 따라서 주쇄를 이루는 C-C 결합은 인접한 불소에 의해 보호되어, 외부로부터 가해지는 열, 기계 및 화학적 충격에 의한 분해가 어렵다. 또한 과불소 화합물은 일반적인 탄화수소계 물질과 상용성이 나쁘고 고체, 액체는 물론 각종 매체 내에서 micelle, vesicle 등 분자결합체를 형성하며 표면 혹은 계면에 배향하는 성질을 갖는다.

과불소기를 포함하는 표면개질제의 표면 특성과 화학적 성질은 과불소기의 사슬 길이에 따라 크게 영향을 받는다. 일반적으로 과불소기의 사슬 길이가 길수록 임계표면장력이 낮아지며, 유기용매에 대한 용해도가 낮아진다. 표면특성을 평가하는 실용적인 척도로서 물에 대한 접촉각을 이용하는데 전진 접촉각 (advancing contact angle)은 사슬의 길이가 증가함에 따라 증가하다가 과불소기의 탄소수가 8 이상이 되면 접촉각의 증가가 거의 없다.¹⁶ 따라서 실제로 요구되는 발수발유성 표면을 형성하기 위해서는 과불소기의 사슬 길이 조절이 중요하다.

과불소기를 함유한 아크릴레이트 단량체를 합성하기 위한 중간체를 얻는 방법으로는 전해불소법에 의한 perfluoroalkanesulfonyl fluoride와 tetrafluoroethylene의 telomerization 법에 의한 perfluoroalkyl iodide가 있다. 전해불소법에서 얻어지는 과불소기의 사슬 길이는 일정하지만 telomerization 법에서는 반응메카니즘 상 과불소기의 사슬 길이가 넓은 분포를 갖는 혼합물이 얻어진다. 과불소기의 사슬길이가 표면특성에 직접적인 영향을 미

치는 것을 고려하면 중간체 제조에서 사슬길이 분포를 조절하는 것이 매우 중요하다. 과불소기를 함유한 중간체의 제조 공정에 대해서는 자세한 언급을 생략하기로 하고 보다 상세한 정보는 참고문헌을 통하여 얻을 수 있다.¹⁷

불소계 올레핀 중합체가 페인트와 비점착 코팅 용도로 주로 사용되는데 비해, 과불소기를 함유한 아크릴레이트 중합체는 주로 발수성과 발유성, 또는 방오성을 섬유와 종이 등에 부여하기 위하여 사용된다.

표 1에 나타내었듯이 과불소기알킬 아크릴레이트의 중합체는 대표적 불소 고분자인 PTFE나 PVDF에 비해서도 훨씬 낮은 표면에너지를 가지고 있는 것이 특징이다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 과

표 1. 불소계 고분자 표면개질제의 임계표면장력

화합물	화학구조	임계표면장력 γ_c (mN/m)
Perfluoroalkyl acid 단분자막	HOOC(CF ₂) _n CF ₃	6
Poly(perfluoroalkyl acrylate)	-(CH ₂ CH) _n - COO-(CH ₂) _n -(CF ₂) _n CF ₃	5-10
ω -monohydroperfluoroalkyl acid 단분자막	HOOC(CF ₂) _n CF ₂ H	15
Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)	-(CF ₂ CF ₂) _n -	18
Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)	-(CF ₂ CH ₂) _n -	25
Poly(chlorotrifluoroethylene) (PCTFE)	-(CF ₂ CFCl) _n -	31

표 2. 대표적인 과불소알킬 아크릴레이트 단량체

Structure of Monomers	Assignee	References
CH ₂ = CHOCCF _n F _{2n+1} (n = 3-9)	3 M	U.S. 2592069 (1952)
CH ₂ = CHCOOCH ₂ C _n F _{2n+1} (n = 3-9)	3 M	U.S. 2642416 (1953)
CH ₂ = CHOCH ₂ C _n F _{2n+1} (n = 3-11)	3 M	U.S. 2732370 (1956)
CnF _{2n+1} SO ₂ NR(CH ₂) _m COOH (n=4-12, m=1-6, R = H or C ₁ to C ₆ alkyl)	3 M	U.S. 2841573 (1958)
CH ₂ = CR ₂ COOCH ₂ CH ₂ CnF _{2n+1} (n = 1-16, R = H or CH ₃)	Du Pont	Br. 971732 (1964) Ger. 1236787 (1964) Fr. 84578 (1965) Br. 1011612 (1965) U.S. 3239557 (1966) U.S. 3282905 (1966) U.S. 3462296 (1969) U.S. 3491169 (1970)
CH ₂ = CR ₂ COO(CH ₂) _n NR'O ₂ S-C ₈ F ₁₇ (R = H, CH ₃ ; R' = CH ₃ , C ₂ H ₅ ; n = 2-11)	3 M	U.S. 3329661 (1967)
CH ₂ = C(CH ₃)COOCH ₂ CH ₂ O ₂ CCF ₂ CF(CF ₃) ₂	ICI	Br. 1118007 (1968)
FC(CF ₃) ₂ O(CH ₂) ₃ OCOCH = CH ₂	US Dept. of Agric.	U.S. 3424785 (1969)
(C ₈ F ₁₇) ₂ CC(CH ₃) = CH ₂	3 M	U.S. 3529995 (1970)
C _n F _{2n+1} SO ₂ N(CH ₂) ₃ C ₁₁ H ₂₂ O ₂ CC(CH ₃) = CH ₂	3 M	U.S. 3529995 (1970)
CH ₂ = C(CH ₃)OCSC ₂ H ₄ NHOCCF _n F _{2n+1}	Geigy	U.S. 3497575 (1970)

불소알킬 아크릴레이트의 일반적인 구조를 표 2에 표시하였다.

3. 과불소알킬 아크릴레이트의 응용

3.1 섬유용 발수발유 가공

직물이나 편물이 물에 젖지 않게 처리된 것을 방수가공직물(water resistant fabrics)이라 하는데, 이는 통기성에 따라 크게 두가지로 나뉜다. 공기, 수증기, 물을 모두 차단하는 가공을 불통기성의 방수가공(water proof finishing)이라 하며, 물방울에 대한 젖음을 방지하나 수증기, 공기가 투과되는 가공을 통기성의 방수가공(air permeable water proof finishing)이라 하여 통상 발수가공(water repellent finishing)으로 불리운다.

불소계 발수발유제가 실용화되기 이전에 섬유에 발수성을 부여하기 위해 사용되었던 파라핀 왁스에멀전은 섬유의 기공과 공기 투과성에 영향을 주지 않으면서도 높은 발수도를 얻을 수 있었으나 내구성에 문제가 있을 뿐 아니라 혼합물이기 때문에 불편한 점이 많았다. 이러한 단점은 octadecyloxy-methyl pyridinium chloride, stearylamidomethyl pyridinium chloride와 같은 4차 암모늄 화합물을 개발함으로써 상당부분 해소되었다. 이들 화합물은 불안정하여 산성 조건하에서 활성 수소를 가진 표면과 반응하여 착상되며 이렇게 처리된 섬유는 내구성은 물론 표면성질 외에 다른 성질들은 거의 원래의 섬유와 유사한 성질을 가진다. 또한 실리콘 발수제가 개발되어 많이 사용되고 있으나 이용분야가 자연섬유에만 한정되어 있고 가공처리시 촉매를 병용해야 하는 단점이 있다. 더욱이 앞에 언급한 고전적인 발수제는 발유성과 방오성을 갖지 못하는 단점이 있다. 이에 비해 불소계 발수발유제는 기존 발수제의 역할은 물론 발유성, 통기성, 방오성을 고루 갖추고 있기 때문에 매우 유용하다.

불소계 발수발유제의 종류로는 과불소기를 가진 아크릴레이트 단량체를 원료로 유화중합한 수분산성 발수제와 용액중합한 용제형 발수제가 있다. 유화중합 반응 결과 생성되는 고분자 라텍스는 직접 섬유처리에 이용되거나 또는 물에 희석하여 사용하는데 가격이 상대적으로 저렴하고 취급이 용이하여 작업성이 좋아 현재 가장 많이 사용되고 있다. 라텍스 입자를 섬유 표면에 빨리 필름화 시키기 위해

공단량체를 병용하는데 내구성을 증진시키기 위해 가교성 공단량체를 사용하기도 한다. 현재 시판되고 있는 제품들은 대체로 고품분이 18~30% 정도인 에멀전으로 극소량 사용으로 발수성은 물론 발유, 방오성을 동시에 나타내고 통기성에 영향이 거의 없다. 또한 내구성이 우수하며 염색 상태를 변화시키지 않고 촉매를 사용하지 않고도 가열처리만으로 간단히 가공할 수 있다는 장점이 있다. 반면에 용제형 발수제는 과불소기를 함유한 아크릴레이트와 용해성을 증가시키기 위해 사용하는 공단량체의 공중합체를 용액 중합을 통하여 제조하는데 용매로는 대개 1,1,1-trichlorotrifluoroethane 등의 불소계 용매나 1,1,1-trichloroethane 등의 염소계 용매를 주로 사용한다. 용제형 발수제는 일정농도의 용액으로 섬유에 처리하여 공기중에서 그대로 말리면 발수발유성을 얻을 수 있다. 그러나 대량의 희석 용제를 사용하며 사용한 용제의 회수, 작업환경의 악화, 염색공장에서의 사용 등에 어려움이 있다.

불소계 발수발유제의 개략적인 구조와 표면에서의 이행성을 그림 1에 나타내었다. 불소계 아크릴레이트 단량체만을 단독으로 사용하는 경우, 유화중합의 어려움, 섬유 등 기재와의 접착력, 가공 후 발수발유막의 내구성, 내세탁성, 섬유의 촉감 저하 등 거의 모든 면에서 바람직하지 못한 결과를 초래한다. 또한 불소계 발수발유제의 단점인 높은 가격을 고려하면 요구되는 발수발유성을 유지하면서 불소계 단량체의 사용량을 최소화하는 것이 필요하다. 이러한 맥락에서 불소계 단량체와 함께 사용되는 공단량체의 선정과 그 조성비가 매우 중요하다고 할 수 있다. 일반적으로 기재와의 접착력을 향상시키기 위한 염소계 단량체(vinyl chloride, vinylidene chloride)와 발수발유막의 내구성, 촉감 등을 조절하기 위해 탄화수소계 아크릴레이트 단량체가 함께 사용된다. 한편, 불소계 발수발유제에서 고려해야 할 중요한 특성의 하나는 과불소기의 표면이행성이다. 공중합체에 포함되어 있는 과불소기는 표면이행성이 우수하여 대부분이 공기-필름 표면에 농축되어 표면에서의 농도가 높고 내부로 들어갈수록 농도가 낮아진다. 과불소기의 표면이행성은 공중합체의 분자구조와 밀접한 관련이 있으며 표면이행속도를 좌우하는 중요 인자는 과불소화합물의 물성(과불소기의 응집체 형성능력, 분자량 및 유리전이온도), 온도와 습도 등의 환경조건, 공단량체와 과불소기 간의 상용성 등이다.

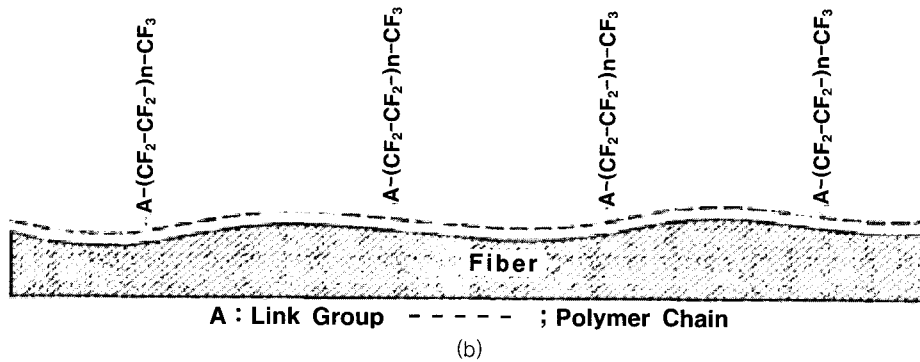
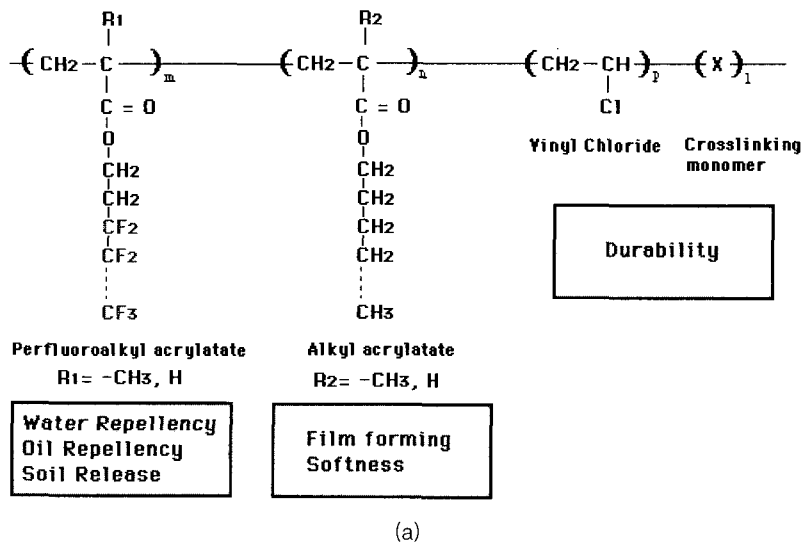


그림 1. 불소계 발수발유제의 구조 (a)와 표면이행성 (b).

3.2 섬유용 방오가공

발수성을 주요한 기능으로 하는 불소계 발수발유제로 처리된 표면은 공기중에서는 물론 수중에서도 소수성을 나타내므로 세정시 물의 침투성이 나쁘다. 따라서 불소계 발수발유제로 처리된 표면은 부착된 오염물이 세정에 의하여 쉽게 제거되지 않는 단점이 있다. 최근에 이러한 결점은 섬유용 발수발유제, 옥외용 대형구조물 보호 코팅제 등 불소계 고분자 코팅제를 사용하는 응용분야에서 문제시 되고 있다.

이를 해결하기 위한 방법으로 1960년대 후반 미국의 3M사는 극소수성을 띠는 과불소 아크릴레이트와 친수성을 갖는 ethylene oxide 유도체가 A-B-A 형의 triblock 형태를 갖는 올리고머 형태의 양성 분자체를 섬유 코팅용 SR (soil release) 가

공제로 사용하였다. 올리고머는 3단계의 유기 및 축합반응에 의해 합성한 후 수분산 과정을 통해 에멀전 제품으로 제조된다. 그러나, 이와 같은 형태의 제품은 한정된 분자량으로 인해 기계적 물성이 나쁘고, 제조공정상 최소 3단계 이상의 합성과 정제공정을 수반하기 때문에 제조가격이 높고, 최종적으로 합성된 올리고머를 수분산 형태로 제품화하는 과정에서 VOC를 투입하기 때문에 유화안정성이 떨어지고 환경문제를 유발하는 단점이 있다. 이와 비슷한 시기에 미국의 J. P. Stevens사에서는 친수기인 EO기와 극소수기인 과불소기를 함께 포함하는 단량체를 합성한 후 공단량체와 유화중합을 통해서 SR 성능을 갖는 불소 고분자 에멀전을 제조하였는데, 합성된 아크릴레이트가 동일 사슬 내에 친수기와 극소수기가 함께 존재하기 때문에 각

segment의 집합적 성능을 충분히 발휘하지 못한다. 또한 친수기인 EO기가 내부 계면활성제로서 역할을 하지만 안정한 유화물을 얻기 위해 추가적인 계면활성제의 투입이 필요하다. 과불소기를 포함한 아크릴레이트와 EO기가 부가된 탄화수소계 아크릴레이트를 유화중합 혹은 라디칼 공중합한 후에 수중에 에멀전화 하는 방법은 1980년대 초 일본의 Asahi Glass 사에서 개발된 방법으로, 수분산을 용이하게 하고 SR 성능을 발휘하기 위한 친수성 단량체로서 측쇄가 매우 긴 EO화합물로 구성된 아크릴레이트를 사용하는 특징이 있으며, 현재 상용화된 제품 중 가장 우수한 성능을 발휘한다.

이와 같은 양성 고분자가 수중에서 SR성능을 보이는 원리를 간략히 **그림 2**에 나타내었다. SR 가공제로 개질된 표면이 공기 중에 노출된 경우는 5~15 mN/m의 극히 낮은 표면에너지를 갖는 과불소알킬기가 공기측으로 배향하여 접촉하는 액체에 대해 큰 접촉각을 보임으로써 발수발유성을 나타낸다. 그러나 오염물질의 부착을 완전히 방지하지 못하여 세정이 필요한 경우, 주변환경이 물로 바뀌어 EO 등의 친수기를 포함한 관능기가 표면쪽으로 배향하여 오염된 물질의 세정 및 배출을 용이하게 한다.

최근에 본 연구팀에서는 위와 같은 구조의 양성 고분자의 성능을 보다 개선하기 위하여 과불소기를 갖는 매크로 단량체와 EO 유도체를 포함하는 축합

체에 관한 연구를 수행하였다. 합성된 수분산성 불소계 폴리우레탄은 그래프트 공중합체 형태를 나타내기 때문에 집합적인 우수한 표면특성을 보이며, 계면활성제의 추가적인 투입 없이 자기유화성을 나타낸다. 따라서 표면개질 후 표면에 잔존하는 친수성 계면활성제로부터 유발되는 표면개질 성능의 회손을 원천적으로 막을 수 있다.¹⁸

4. 최근의 연구 동향

1970년대 이후 시판되고 있는 불소계 발수발유제의 기능 개선 추이를 살펴보면 초기의 제품들은 기존의 발수제를 대체하며 주로 초기발수성에 주안점을 두고 시장을 형성하였다. 이후 내구성과 유연성을 개선한 제품들이 개발되어 기능이 보다 향상된 제품이 등장하였다. 최근의 기술 개발 동향을 보면 방오성과 SR 능력을 가진 고기능성 발수제의 개발이 주요 목표이며 동시에 환경에 대한 영향이 적은 발수발유제의 개발이 중요한 연구분야이다. 또한 발수발유성외에 다른 기능을 함께 갖춘 복합기능성 불소계 표면개질제의 개발이 시도되고 있다. 예를 들어 불소계 아크릴레이트 단량체의 저표면에너지 특성과 저굴절율의 특성을 동시에 표면에 부여하여 저반사 방오층을 형성할 수 있는데 이동통신 기기나 모니터 등 디스플레이의 표면처리에 응용할 수 있다.¹⁹

환경에 대한 영향이 작은 불소계 발수발유제의 개발을 위해서 현재 시도되고 있는 연구분야는 다음과 같다. 먼저, 일반적으로 발수발유제에 포함되는 염소계 단량체를 사용하지 않거나 다른 단량체로 교체하는 것이 요구된다. 염소계 단량체는 섬유와 발수발유제 간의 접착력을 향상시키기 위해 첨가되는데 섬유가공 후 유연성을 저하시키는 측면이 있고 처리한 섬유 또는 제품을 소각할 때 다이옥신이 발생되고 오존층에도 문제를 야기하는 것으로 알려져 있다. 또한 불소계 단량체의 유화중합을 위해서는 acetone을 비롯한 다량의 VOC (volatile organic compound) 물질이 필요하다. 불소계 단량체는 물에 대한 용해성이 거의 없기 때문에 유기용매를 첨가하지 않는 경우 안정한 상태의 라텍스 입자 분산을 얻을 수 없다. 유기용매가 다량 포함되어 있으므로 대기환경과 인체에 유해하며 수출입 및 취급이 어렵게 된다. 따라서 VOC 물질의 사용량을 크게

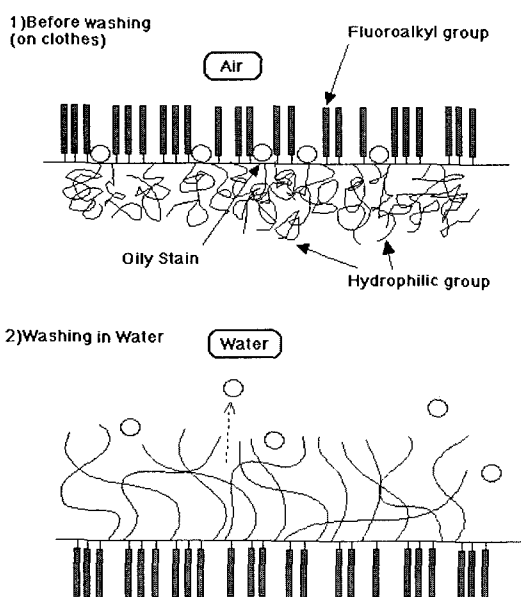


그림 2. 불소계 표면개질제의 SR (soil releasing) 원리.

줄이면서도 입자의 안정성을 유지할 수 있는 기술의 개발이 요구된다. 또한 유화중합에 많이 사용되는 alkyl phenol계 계면활성제는 현재 선진국의 규제대상 항목에 포함되어 있으며 환경문제를 야기하기 때문에 다른 계면활성제로 대체하는 것이 시급하다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 자기유화형 불소계 고분자 재료의 개발과 단량체의 유화와 유화중합 후 입자의 안정성 향상에 동시에 기여하고 표면개질 후 성능의 저하가 없는 반응성 계면활성제에 대한 연구가 진행 중이다.^{20,21}

불소계 아크릴레이트를 응용한 제품이 시장에 등장한 시점을 고려하면 그 동안 이에 대한 기본 연구 결과는 몇몇 특허 외에는 발표된 결과가 많지 않았던 것이 사실이다. 그러나, 최근 불소계 아크릴레이트 단량체를 이용한 중합체의 중합방법과 기본적인 물성에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 이들 연구의 대부분은 중합체의 구조를 설계하고 분석하여 불소계 단량체의 양을 최소화하면서도 우수한 표면성질은 그대로 유지하려고 하는 시도의 일부이다. 연구의 예로서는 불소계 아크릴레이트 단량체의 단일중합체 또는 탄화수소계 아크릴레이트 공단량체와의 랜덤 공중합체의 합성과 표면성질을 분석함으로써 과불소기의 표면이행성과 표면의 조성 등을 파악하고 있다.²²⁻²⁶ 또한 ATRP 등 living radical polymerization 기술의 발달에 따라 불소계 아크릴레이트 단량체가 포함된 블록 공중합체나 그래프트 공중합체에 관한 연구도 많이 진행되었다.²⁷⁻³⁰ 일반적으로 중합체 내에서의 미세 상분리에 의해 과불소기의 표면 배향이 유리하게 되어 랜덤 공중합체에 비해 적은 양의 불소계 단량체를 사용하여도 충분한 표면개질 효과를 얻을 수 있는 것으로 밝혀졌다. 한편, 라텍스 입자의 형태를 조절하여 과불소기의 표면배향을 용이하게 할 수 있음이 밝혀졌다. 바람직한 불소계 계면기능재료는 과불소기를 가진 단량체를 최소량으로 사용하면서도 이를 계면 또는 표면에 효과적으로 배향하도록 하여 발수발유성을 극대화하는 것인데, 입자의 형태를 코어-셸 구조로 제조하는 것이 과불소기를 계면 또는 표면에 효과적으로 배향하도록 하기 위한 하나의 효과적인 방법이다.³¹ 또한 표면개질의 내구성을 향상시키기 위해 불소계 단량체를 무기재료 표면에 화학적으로 결합시키는 표면반응 기술이 연구되었는데, 무기물이 가지는 표면의 거칠기와 불소계 단량체의 저표면에너지 특성을 조절하여 물에

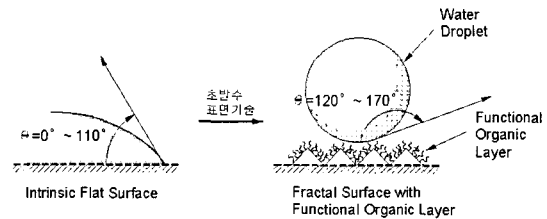


그림 3. 초소수성 표면 제조기술 개념도.

대한 접촉각이 160° 이상인 초발수/발유 표면을 구현할 수 있다 (그림 3).³²

5. 결 론

본 고에서는 과불소기를 포함하고 있는 아크릴레이트계 표면개질제의 응용에 대해 간략히 소개하였다. 불소계 표면개질제가 갖고 있는 저에너지 표면 특성에 의해 발수성 외에도 특히 발유성과 방오성을 부여할 수 있는 기능재료로서 그 용도가 보다 다양해지고 있으며 학문적인 측면에서도 많은 연구가 진행되고 있다. 향후 불소계 표면개질제의 제조 공정에 있어서 환경에 대한 부하를 절감할 수 있는 새로운 공정 또는 원료의 필요성이 크게 제기되고 있다. 또한 현재 선진국의 몇몇 기업에 종속되어 있는 국내 시장의 현실을 고려할 때 보다 많은 연구자들의 노력이 필요하다.

참 고 문 헌

1. E. F. Hare, E. G. Shafrin, and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **5**, 236 (1954).
2. H. W. Fox and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **7**, 109 (1956).
3. M.-W. Tsao, C. L. Hoffmann, J. F. Rabolt, H. E. Johnson, D. G. Castner, C. Erdelen, and H. Ringsdorf, *Langmuir*, **13**, 4317 (1997).
4. H. Fukushima, S. Seki, T. Nishikawa, H. Takiguchi, K. Tamada, K. Abe, R. Colorado, Jr., M. Graupe, O. E. Shmakova, and T. R. Lee, *J. Phys. Chem.*, **B104**, 7417 (2000).
5. C. Naud, P. Calas, and A. Commeyras, *Langmuir*, **17**, 4851 (2001).
6. M. Benz, W. B. Euler, and O. J. Gregory, *Langmuir*, **17**, 239 (2001).

7. S. Veeramasuneni, J. Drelich, J. D. Miller, and G. Yamauchi, *Prog. Org. Coatings*, **31**, 265 (1997).
8. H.-J. Jeong, D.-K. Kim, S.-B. Lee, S.-H. Kwon, and K. Kadono, *J. Colloid Interface Sci.*, **235**, 130 (2001).
9. M. J. Pellerite, E. J. Wood, and V. W. Jones, *J. Phys. Chem.*, **B106**, 4746 (2002).
10. M. P. Bonnar, B. M. Burnside, J. Christie, E. J. Sceal, C. E. Troupe, and J. I. B. Wilson, *Chem. Vap. Deposition*, **5**, 117 (1999).
11. S. R. Coulson, I. S. Woodward, J. P. S. Badyal, S. A. Brewer, and C. Willis, *Chem. Mater.*, **12**, 2031 (2000).
12. C. W. Bunn and E. R. Howells, *Nature*, **174**, 549 (1954).
13. T. P. Russell, J. F. Rabolt, R. J. Twieg, R. L. Siemens, and B. L. Farmer, *Macromolecules*, **19**, 1135 (1986).
14. C. Naselli, J. D. Swalen, and J. F. Rabolt, *J. Chem. Phys.*, **90**, 3855 (1989).
15. E. S. Clark, *Polymer*, **40**, 4659 (1999).
16. Y. Kano, S. Kawahara, and S. Akiyama, *Polymer J.*, **24**, 135 (1992).
17. E. Kissa, "Fluorinated Surfactants and Repellents," p. 29-79, Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.
18. H. Lim, I. J. Park, Y. T. Lee, and S.-B. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 269 (2001).
19. 松永 忠興, 河野 俊司, 特開平7-16940 (1995).
20. K. Stahler, J. Selb, and F. Candau, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 860 (1998).
21. K. Stahler, J. Selb, P. Barthelemy, B. Pucci, and F. Candau, *Langmuir*, **14**, 4765 (1998).
22. J. Tsibouklis, M. Stone, A. A. Thorpe, P. Graham, T. G. Nevell, and R. J. Ewen, *Langmuir*, **15**, 7076 (1999).
23. R. R. Thomas, K. G. Lloyd, K. M. Stika, L. E. Stephanes, G. S. Magallanes, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *Macromolecules*, **33**, 8828 (2000).
24. J. Luning, J. Stohr, K. Y. Song, C. J. Hawker, P. Iodice, C. V. Nguyen, and D. Y. Yoon, *Macromolecules*, **34**, 1128 (2001).
25. J.-M. Corpart, S. Girault, and D. Juhue, *Langmuir*, **17**, 7237 (2001).
26. V. Castelvetro, A. Manariti, C. De Vita, and F. Ciardelli, *Macromol. Symp.*, **187**, 165 (2002).
27. J. Wang, G. Mao, C. K. Ober, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **30**, 1906 (1997).
28. I. J. Park, S.-B. Lee, and C. K. Choi, *Macromolecules*, **31**, 7555 (1998).
29. D.-K. Kim, S.-B. Lee, K.-S. Doh, and Y.-W. Nam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2029 (1999).
30. M. A. Hillmyer and T. P. Lodge, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **40**, 1 (2002).
31. J.-W. Ha, I. J. Park, S.-B. Lee, and D.-K. Kim, *Macromolecules*, **35**, 6811 (2002).
32. D.-H. Jung, I. J. Park, Y. K. Choi, S.-B. Lee, H. S. Park, and J. Ruehe, *Langmuir*, **18**, 6133 (2002).