

<연구논문(학술)>

플루오르알킬화에 의한 친수성 폴리우레탄 필름 표면의 개질

황지현 · 오경석¹ · 윤남식[†]

경북대학교 섬유시스템공학과, ¹(주)빅스

Fluoroalkylation of the Surface of Hydrophilic Polyurethane Breathable Membrane

Ji-Hyun Hwang, Kyoung-Suk Oh¹ and Nam-Sik Yoon[†]

Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

¹VIX Co. Ltd., Daegu, Korea

(Received: February 19, 2013 / Revised: March 11, 2013 / Accepted: March 14, 2013)

Abstract: Swelling and subsequent deformation of membranes by water wetting are regarded as a prime drawback of hydrophilic polyurethane breathable film. Fluoroalkylated surface was prepared by reacting the film with hexamethylene diisocyanate(HDI) and 2-perfluorohexyl ethanol. IR spectra and XPS results showed that the fluoroalkyl group was successfully introduced to the film surface with hexamethylene linkage. Water contact angle was increased from 68.7° up to 144.2° with the degree of fluoroalkylation. Decrease in water-vapor permeability was minimized even for the film of highest fluoroalkylation.

Keywords: *breathable membrane, surface modification, contact angle, fluoroalkylation, water-vapor permeability*

1. 서 론

투습방수직물은 신체로부터 발생하는 수증기는 투과시키고, 외부로부터의 물의 침투는 막는 소재로서, 제조하는 방법은 크게 극세사를 이용한 직물의 고밀도화, 코팅 혹은 라미네이팅에 의해 미세다공막 혹은 친수성 무공막을 부여하는 등의 3가지로 분류되며, 최근에는 전기방사로 얻어지는 나노웹을 사용하려는 연구도 활발하다^{1,2)}.

고밀도 직물은 0.1~0.4 d 수준의 직접 방사 및 분할형 초극세섬유를 고밀도로 제작하여 투습방수 기능과 더불어 부드러운 촉감을 갖게 하는 소재이나 내수압에 한계가 있으며, Gore-tex로 대표되는 미세다공막은 높은 공기투과도와 투습도를 가지는 장점을 가지고 있지만 일반적으로 가격이 고가이고, 기공의 오염 및 elbow 혹은 무릎 부분의 미세공 스트레칭으로 인한 내수압 저하 등이 문제점으로 지적된다.

한편 무공친수형의 투습막은 PVA(polyvinyl alcohol)

나 PEO(polyethylene oxide)에서 유도된 친수성 관능기를 갖는 특수한 수지를 사용하여 제작한 멤브레인으로 바람에 대한 차단성이 좋고, 정전기의 발생이 적고, 내수압이 높은 장점이 있다. 또한 미세다공형 필름의 단점인 elbow나 무릎 부분의 기공 스트레칭 현상 혹은 이물질로 인한 기공의 막힘 현상을 우려하지 않아도 된다. 하지만 친수성의 수지로 제조된 고유의 특성상 지속적으로 수분에 노출될 경우 막의 팽윤이 일어날 수 있으며, 이러한 팽윤에 의해 직물과 막이 분리되는 박리 현상을 초래할 수 있다는 큰 문제점을 지니고 있다³⁾. 이러한 단점을 개선하기 위해 non-swelling 혹은 low-swelling 친수성 무공형 PU film에 관한 연구가 보고되고 있으나, 친수성 필름의 특성 상 습윤 시 팽윤을 억제하는 데는 한계가 있다⁴⁻⁸⁾.

한편 diisocyanate를 매개로 한 표면처리에 관한 연구는 다수 행해진 바 있는데, 대표적으로 P. E. Engonga 등⁹⁾은 셀룰로오스의 표면을 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI)을 매개로 하여 플루오르알킬화함으로서 목재의 형태안정성을 높인 바 있으며, H. Xia 등¹⁰⁾은 toluene diisocyanate(TDI)를 매개

[†]Corresponding author: Nam-Sik Yoon (nsyoon@knu.ac.kr)

Tel.: +82-53-950-5642 Fax.: +82-53-950-6617

©2013 KSDF 1229-0033/2013-03/30-36

로 하여 폴리우레탄과 탄소나노튜브의 나노복합체를 제조한 바 있다.

본 연구에서는 기존의 hydrophilic film의 표면에 불소기를 도입하여 수분과의 접촉 시 젖음성을 최소화함으로써 위의 단점을 보완하고자 하였다. 이에 따라 기존의 hydrophilic polyurethane film의 표면에 hexamethylene diisocyanate(HDI)를 매개로 하여 불소화 알킬기를 도입하였고, 처리된 필름의 접촉 각 및 투습도에 대해 시험하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

사용한 폴리우레탄 막은 clear 형태의 두께 15 μ m의 친수성 필름으로서, (주)Vix의 V-COAT BS 7212 수지로 제조되었다. V-COAT BS 7212는 polyethylene glycol (PEG, M.W.= 2,000), methylene diphenyl diisocyanate(MDI), monoethylene glycol(MEG)이 1:3:4의 비율로 구성 된 수지이다.

Hexamethylene diisocyanate(HDI, Sigma Aldrich), dibutyltin dilaurate(DBTDL, Sigma Aldrich), 2-perfluorohexyl ethanol(TCI), isooctane(덕산), isopropyl alcohol(덕산) 등의 시약은 별도의 정제없이 그대로 사용하였다.

2.2 폴리우레탄 필름의 플루오르알킬화

질소 환경 하에서 200ml의 isooctane에 HDI를 용해하였다. HDI의 농도는 필름 무게 대비 100, 80, 60, 40, 20, 0%로, 각각 0.2, 0.16, 0.12, 0.08, 0.04, 0.00g을 사용하였다. 이 용액에 폴리우레탄 필름 0.2g (12cm \times 12cm)을 충분히 침지 시킨 후 DBTDL을 촉매로 첨가하였다. 첨가 되는 DBTDL의 양은 HDI의 무게 대비 0.005%(w/w)를 사용하였다. 이 후 계의 온도를 50 $^{\circ}$ C까지 높인 후 2시간 30분 동안 반응을 시켰다. 반응이 끝난 후 필름을 분리하여 isooctane에서 각각 3분씩 3회 반복하여 세정하여 미처리 HDI를 제거시킨 후 건조하였다.

질소 환경 하에서 200ml의 isooctane에 0.4g의 2-perfluorohexyl ethanol을 넣고 교반시켰다. 여기에 앞에서 준비한 HDI로 처리된 폴리우레탄 필름을 침지시킨 후 50 $^{\circ}$ C로 승온하여 12시간 동안 반응시켰다. 이때 사용한 2-perfluorohexyl ethanol의 양은 필름 대비 200%의 충분한 양으로서, HDI의 반응정도에

따른 표면 불소화 정도를 비교하고자 하였다. 반응이 끝난 필름은 isopropyl alcohol을 이용하여 3분씩 5회 반복 수세하며 미반응 2-perfluorohexyl ethanol를 제거시킨 후 건조하였다. 이상의 반응과정을 Figure 1에 나타내었다.

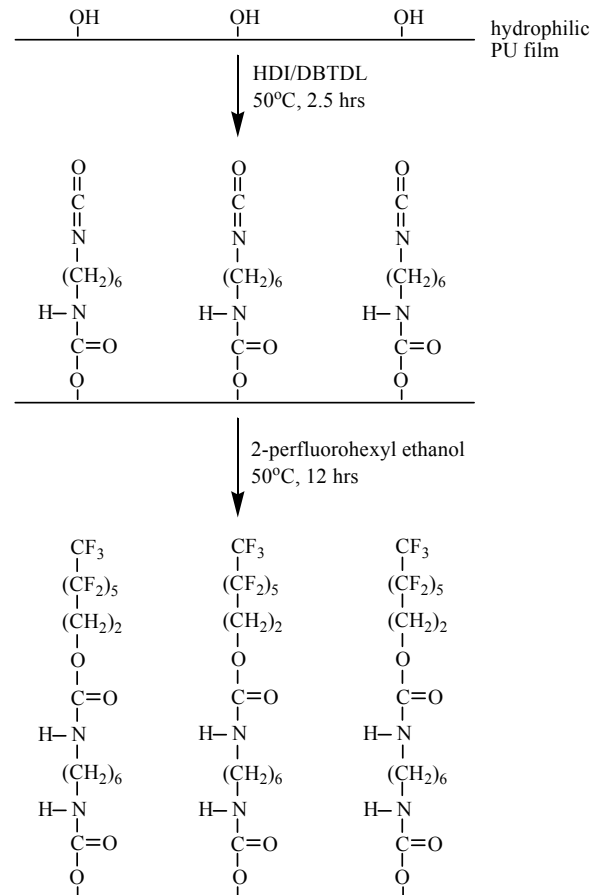


Figure 1. Schematic illustration for the modification of the surface of polyurethane hydrophilic film.

2.3 측정 및 분석

2.3.1 FT-IR 분석

폴리우레탄 필름과 HDI의 반응 및 불소알킬기의 도입을 확인하기 위해 FT-IR (Magna 560 ESP, Nicolet Instrument Co.) 분석을 하였다.

2.3.2 XPS 분석

필름 표면의 hydroxyl기와 HDI의 isocyanate기의 반응에 의한 필름의 표면 변화 및 2-perfluorohexyl ethanol 처리된 필름 표면의 불소 함량을 확인하기 위해서 X-ray photoelectron spectroscopy(Quantera SXM, ULVAC-PHI Inc.)를 측정하였다.

2.3.3 접촉각 측정

HDI 및 2-perfluorohexyl ethanol 처리에 따른 폴리우레탄 필름 표면의 젖음성의 변화를 확인하기 위해 Contact Angle Meter(DSA100, KRUSS)를 이용하여 접촉각을 측정하였다. Micro syringe를 이용하여 0.6 μ l의 물(20 \pm 3 $^{\circ}$ C)을 필름상에 적하하고, 적하 직후 및 적하 10초 경과 후의 접촉각을 측정하였으며, 각 시료마다 5번 이상 위치를 바꾸어서 측정하고 그 평균값을 물 접촉각으로 하였다.

2.3.4 투습도 측정

투습도의 측정은 up-right cup method의 일종인 ASTM E96-90 (D)(set 32 $^{\circ}$ C, 50%RH)법을 사용하였다. 시료와 증류수 사이의 간격을 19mm로 한 투습컵을 항온 항습 장치에 넣고 32 $^{\circ}$ C, 2.5m/sec의 풍속에서 1시간 동안 conditioning하였다. Conditioning 후의 투습컵의 무게 a_1 (g)을 측정하고, 이후 3시간 동안 다시 같은 조건의 항온 항습 장치에 넣어 그 후의 투습컵 무게 a_2 (g)를 측정하였다. 각 측정치를 아래의 식(1)에 대입해 막의 투습도(water vapour permeability, WVP)를 측정하였으며, 동일 시료에 대해 같은 과정을 3회씩 반복 측정하여 평균값을 산출하였다.

$$WVP(g/m^2 \cdot 24h) = (a_2 - a_1) \times C \times \left(\frac{24hr}{T} \right) \dots (1)$$

WVP : water vapor permeability

a_1 : initial weight after conditioning

a_2 : weight after 3 hours

C : conversion factor (=259.977)

T : measuring time (3 hours)

3. 결과 및 고찰

3.1 표면분석

Figure 2에 미처리(a), HDI와의 반응 후(b), 2-perfluorohexyl ethanol과의 반응 후(c)의 폴리우레탄 필름의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 모든 스펙트럼에서 폴리우레탄의 $>NH(3300cm^{-1})$, $>C=O(1730cm^{-1})$, benzene($1500cm^{-1}$) 피크를 확인할 수 있었다¹¹⁾. 이러한 공통적인 피크 외에 HDI 처리 이후의 필름(b)에서는 $2270cm^{-1}$ 에서 새로운 피크가 나타나는데, 이는 isocyanate($-N=C=O$)에 해당하는 피크로서 HDI 처리에 의해 폴리우레탄 필름 표면에 isocyanate기가

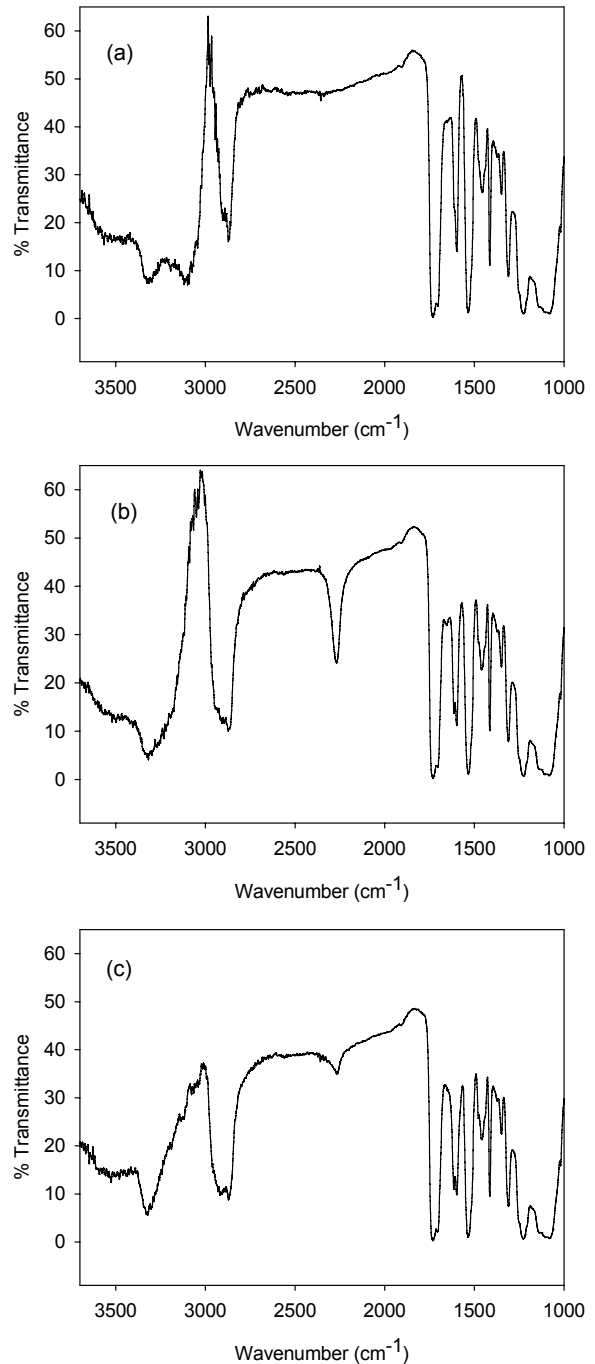


Figure 2. FT-IR spectra of untreated(a), HDI-treated(b), HDI/2-perfluorohexyl ethanol-treated(c) hydrophilic PU films.

도입되었다는 것을 알 수 있었으며, 이 isocyanate기는 HDI의 두개의 isocyanate기들 중 필름 표면의 hydroxyl기와 반응하지 않은 부분의 isocyanate기로 생각된다.

HDI와 반응시킨 후의 폴리우레탄 필름을 2-perfluorohexyl ethanol과 반응시킨 경우(c)에는 $2270cm^{-1}$ 의

isocyanate 피크가 거의 소멸되는 것으로 나타나는데, 이는 남아있던 isocyanate기가 2-perfluorohexyl ethanol과 반응하여 없어지기 때문으로 생각된다.

HDI 및 2-perfluorohexyl ethanol 처리에 따른 폴리우레탄 필름 표면의 분석을 위해 XPS를 측정하였다. Figure 3은 HDI로 처리되지 않은 폴리우레탄 필름을 2-perfluorohexyl ethanol로 처리한 후 얻은 XPS결과이며, Figure 4는 HDI로 처리한 필름을 2-perfluorohexyl ethanol로 처리한 후 얻어진 XPS 결과 중에서 HDI를 필름대비 100%를 사용한 경우를 대표적으로 나타내었다. 각 농도의 HDI로 처리된 경우 최종필름의 XPS 원소분석 결과는 Table 1에 정리하였다.

Figure 3에서 보면 HDI로 처리하지 않은 경우 불소의 도입은 거의 일어나지 않았으며, HDI의 농도가 커짐에 비례하여 폴리우레탄 필름에 불소의 도

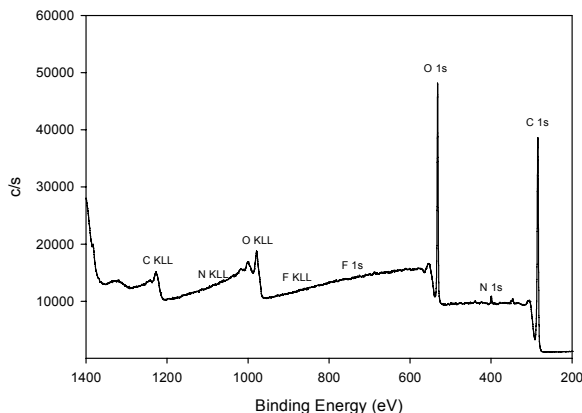


Figure 3. XPS survey scan of hydrophilic PU film treated with 2-perfluorohexyl ethanol without HDI pre-treatment.

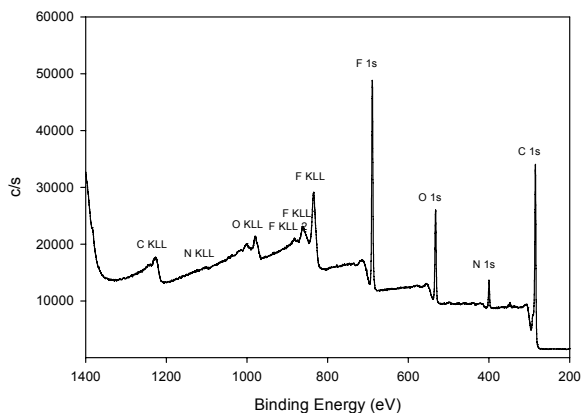


Figure 4. XPS survey scan of hydrophilic PU film treated with 100% HDI followed by treatment in 2-perfluorohexyl ethanol.

입이 증가하는 것을 알 수 있다(Table 1). 이로부터 HDI를 매개로 하여 2-perfluorohexyl ethanol이 반응하여 필름의 표면에 플루오르알킬이 도입됨을 확인할 수 있었다. 이러한 반응은 각 원소의 narrow scan을 통해 더욱 명확해진다.

Table 1. XPS atomic percentage of PU films treated with different concentration of HDI and subsequently with 2-perfluorohexyl ethanol

Conc. of HDI (% owf)	Atomic percentage (%)			
	C	O	N	F
0	72.1	26.4	1.3	0.2
20	71.6	23.2	2.5	2.7
40	68.2	22.6	5.4	3.8
60	68.0	20.4	5.0	6.6
80	61.4	13.3	10.1	15.2
100	61.1	13.1	4.9	20.9

Figure 5는 미처리 폴리우레탄 필름 및 HDI(100%)/2-perfluorohexyl ethanol로 처리된 필름의 O_{1s}의 narrow scan으로, 미처리 친수성 PU 필름인 경우 >C=O, —COO—, —OH 피크들이 각각 531.5eV(>C=O), 532.5eV(—OH), 533.0eV(—COO—)에서 나타난다^{12,13}. 반면 HDI/2-perfluorohexyl ethanol로 처리된 필름인 경우 531.6eV의 >C=O피크에는 큰 변화가 없었지만, 미처리에서 나타났던 532.5eV의 —OH피크는 대부분 사라지고 533.0eV의 에스테르 피크가 상대적으로 커지는 것을 알 수 있다. 이는 필름 표면의 hydroxyl기가 HDI의 isocyanate기와 반응하여 ester결합(—COO)을 형성했기 때문으로 생각된다.

Figure 6은 미처리 폴리우레탄 필름 및 HDI(100%)/2-perfluorohexyl ethanol로 처리된 필름의 C_{1s}의 narrow scan으로, 미처리 필름인 경우 폴리우레탄에 존재하는 C—C(283.62eV), C—N(285.21eV), >C=O(288.03eV), C—OH(286.72eV)의 피크들이 확인되었다^{14,15}. HDI/2-perfluorohexyl ethanol로 처리된 경우 미처리 필름에 존재하던 C—OH(286.72eV)가 대부분 소멸되었으며, 290.72eV, 293.20eV의 C—F 결합을 확인할 수 있다. 또한 반응 후 XPS 피크에서 285.21eV(C—N)의 피크는 상대적으로 약하게 나타나고, 283.63eV(C—C)의 피크가 상대적으로 강하게 나타나는 것을 알 수 있는데, 이는 매개체로 사용된 HDI 분자 중의

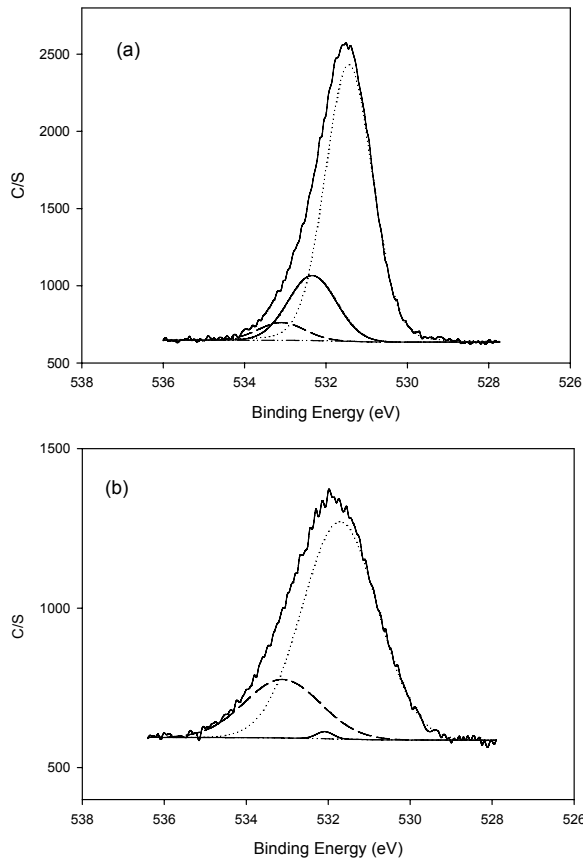


Figure 5. Fitted O_{1s} XPS spectrum of untreated(a) and HDI(100%)/2-perfluorohexyl ethanol-treated(b) PU films.

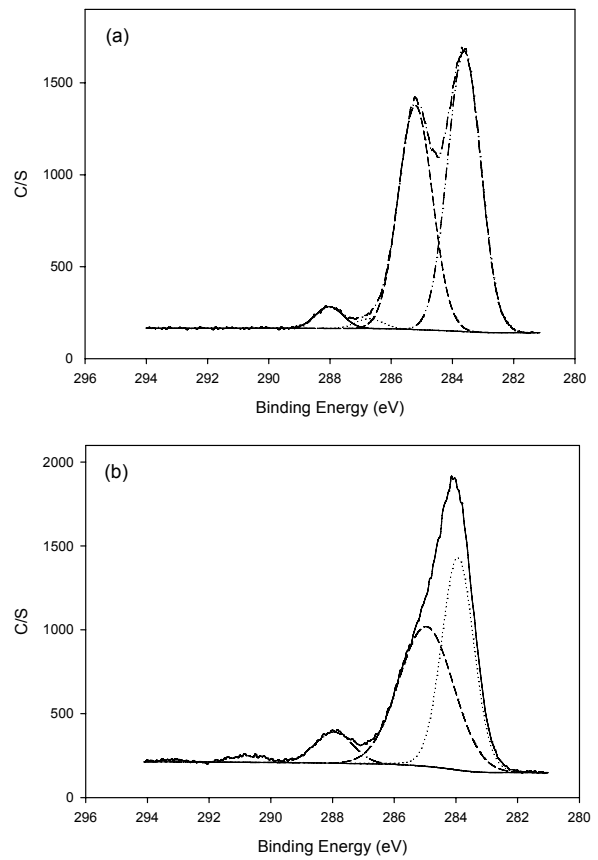


Figure 6. Fitted C_{1s} XPS spectrum of untreated(a) and HDI(100%)/2-perfluorohexyl ethanol-treated(b) PU films.

hexyl(—(CH₂)₆—)에 기인하는 것으로 생각된다.

이상의 FT-IR 및 XPS 분석으로부터 HDI와의 반응에 의해 폴리우레탄 필름에 반응성의 isocyanate기가 도입되고, 이후 2-perfluorohexyl ethanol과의 반응에 의해 fluorohexyl기가 도입되는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 접촉각의 변화

HDI/2-perfluorohexyl ethanol로 처리된 폴리우레탄 필름 상에서 물방울 적하 직후 및 10초 후의 물 접촉각을 Table 2에 나타내었다.

미처리 PU 필름 상에서의 접촉각은 68.7°로 나타났으며, HDI/2-perfluorohexyl ethanol로 처리된 경우에는 HDI의 처리 농도에 비례하여 접촉각이 증가하여 최고 처리 농도인 100% HDI 처리를 한 필름 상에서는 144.2°정도의 높은 접촉각을 나타내었다. 이는 HDI의 처리 농도가 높아짐에 따라 표면에 도입된 isocyanate의 밀도가 높아지게 되고, 이에 따라서 폴리우레탄 필름의 표면에 도입되는 2-perfluorohexyl ethanol의 양이 많아져서 표면 불소화도가 높아지기 때문이다.

또한 물방울 적하 후 10초 경과 시의 접촉각을

Table 2. Water contact angles on PU films treated with different concentration of HDI and subsequently with 2-perfluorohexyl ethanol

		HDI percentage (% owf)					
		0	20	40	60	80	100
Contact angle (°)	just dropped	68.7	83.8	99.0	121	130.3	144.2
	after 10 sec	20.5	81.2	97.0	119.7	128.4	142.5

보면 미처리 폴리우레탄 필름인 경우 68.7°이던 접촉각이 20.5°로 급격히 감소하였으나, HDI/2-perfluorohexyl ethanol로 처리된 필름의 경우 2° 정도 감소하여 시간에 따른 접촉각의 변화가 크지 않았다. 이는 미처리 필름인 경우 hydrophilic 수지를 사용하였기 때문에 물과의 접촉과 동시에 물이 필름 내부로 확산되어 필름이 더욱 친수화 되었기 때문이며, HDI/2-perfluorohexyl ethanol로 처리된 필름은 필름 표면에 불소가 도입되어 발수성을 나타내기 때문으로 생각된다.

3.3 투습도의 변화

미처리 폴리우레탄 필름과 HDI/2-perfluorohexyl-ethanol로 처리된 필름들의 투습도를 Figure 7에 나타내었다.

그림에서와 같이 필름 표면에 플루오르알킬이 도입됨에 따라(HDI의 농도가 증가함에 따라) 투습도는 감소하는 경향을 보이고 있으나 그 저하 폭은 크지 않았다. 일반적인 발수코팅의 경우 표면에 연속적인 코팅층을 형성하여 공기의 투과가 원활하지 않아 투습성은 크게 저하된다. 그러나 본 실험에서는 분자단위의 플루오르 알킬을 필름 표면에 도입함으로써 연속막을 형성하지 않고서도 발수성을 부여할 수 있었으며, 투습도의 저하를 최소화할 수 있었다.

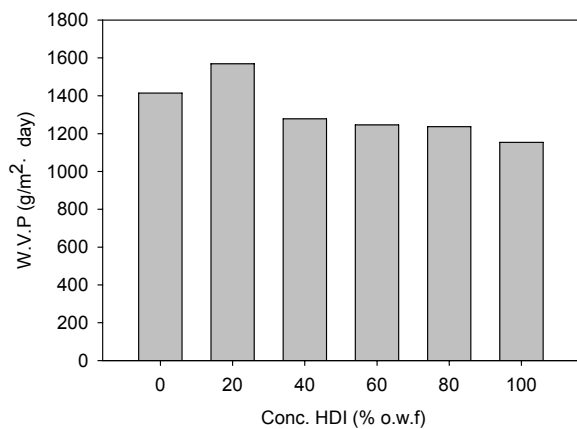


Figure 7. Water vapor permeability of PU films treated with different concentration of HDI and subsequently with 2-perfluorohexyl ethanol.

4. 결 론

기존의 친수무공형 투습방수 필름의 표면에 플루오르알킬을 도입하여 발수성을 부여함으로써 친수무공형 필름의 단점인 표면친수성을 보완하고자 하

였다. 이를 위해 친수무공형 폴리우레탄 필름을 hexamethylene diisocyanate(HDI)와 반응시킨 후, 다시 2-perfluorohexyl ethanol과 반응시켰다.

FT-IR 및 XPS 분석을 통해 HDI를 매개로 하여 perfluoro hexyl기가 필름의 표면에 도입되었음을 확인하였다.

HDI/2-perfluorohexyl ethanol로 처리된 필름은 최고 140° 이상의 물접촉각을 나타내어 충분한 발수성을 나타냈으며, 시간에 따른 접촉각의 변화도 거의 일어나지 않았다.

또한 이러한 발수성의 부여에도 불구하고 투습도의 감소는 일반적인 발수코팅에서와는 달리 최소화되는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2012학년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. R. Bagherzadeh, M. Latifi, S. Najar, S. Saeed, M. A. Tehran, M. Gorji, and L. Kong, Transport Properties of Multi-layer Fabric Based on Electrospun Nanofiber Mats as a Breathable Barrier Textile Material, *Tex. Res. J.*, **82**(1), 70(2012).
2. J. H. Yang, N. S. Yoon, I. K. Kim, and J. H. Yeum, Fabrication of Waterproof and Moisture-permeable Polyurethane Nanofiber Multi-Membrane, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **23**(2), 107(2011).
3. H. Yang, Transfer Coating Technology with Non-swelling Type Hydrophilic PU, *Dyeing and Finishing*, **2**, 39(2007).
4. Q. B. Meng, S. I. Lee, C. W. Nah, and Y. S. Lee, Preparation of Waterborne Polyurethanes using an Amphiphilic Diol for Breathable Waterproof Textile Coatings, *Progress in Organic Coatings*, **66**(4), 382(2009).
5. A. Gugliuzza, G. Clarizia, G. Golemme, and E. Drioli, New Breathable and Waterproof Coatings for Textiles: Effect of an Aliphatic Polyurethane on the Formation of PEEK-WC Porous Membranes, *European Polymer Journal*, **38**(2), 235(2002).
6. S. Mondal and J. L. Hu, Structural Character-

- ization and Mass Transfer Properties of Nonporous Segmented Polyurethane Membrane: Influence of Hydrophilic and Carboxylic Group, *Journal of Membrane Science*, **274**(1), 219(2006).
7. S. Mondal and J. L. Hu, Structural Characterization and Mass Transfer Properties of Nonporous Segmented Polyurethane Membrane: Influence of the Hydrophilic Segment Content and Soft Segment Melting Temperature, *Journal of Membrane Science*, **276**(1), 16(2006).
 8. G. H. Koo and J. H. Jang, Breathable Waterproof Finish of PET Fabrics via Microporous UV Coating of Polyurethane Diacrylate, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **22**(3), 239(2010).
 9. P. E. Engonga, V. Marchetti, P. Gerardin, P. Tekely, G. Loubinoux, Grafting of Perfluoroalkyl Chains onto Wood using Blocked Isocyanates, *J. Fluorine Chem.*, **101**, 19(2000).
 10. H. Xia and M. Song, Preparation and Characterisation of Polyurethane Grafted Single-walled Carbon Nanotubes and Derived Polyurethane Nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1843(2006).
 11. K. Yang, N. Kwak, and T. Sung, Effects of Physical Properties on Waterborne Polyurethane with Poly(tetramethylene glycol) and Polycaprolactone Contents, *Polymer(Korea)*, **29**(1), 81(2005).
 12. H. Viswanathan, Y. Wang, A. A. Audi, P. J. Allen, and P. M. A. Sherwood, X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces; Interfacial Interactions between Polyimide Resin and Electrochemically Oxidized PAN-Based Carbon Fibers, *Chem. Mater.*, **13**(5), 1647(2001).
 13. A. Proctor and P. M. A. Sherwood, X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces; The Effect of Electrochemical Treatment, *Carbon*, **21**(1), 53(1983).
 14. D. Briggs and M. P. Seach, "Practical Surface Analysis, Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons, England, 1996.
 15. A. Yoshikatsu, K. Ai, Y. Masayuki, K. Akihiko, and O. Teruo, Surface Characterization of Poly(N-isopropylacrylamide) Grafted Tissue Culture Polystyrene by Electron Beam Irradiation, using Atomic Force Microscopy, and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **7**(3), 796(2007).