

2-(Perfluorooctyl) Ethyl Acrylate (PFOEA) 및 m-Isopropenyl- α, α -Dimethylbenzyl Isocyanate (TMI)가 함유된 발수체 합성 및 특성연구

강영택 · 곽은미 · 정일두[†]

부산대학교 고분자공학과

(2014년 11월 17일 접수, 2014년 12월 4일 수정, 2014년 12월 5일 채택)

Synthesis and Characterization of Water Repellent Materials Containing 2-(Perfluorooctyl) Ethyl Acrylate and m-Isopropenyl- α, α -Dimethylbenzyl Isocyanate

Young Taec Kang, Eun Mi Kwak, and Ildoo Chung[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received November 17, 2014; Revised December 4, 2014; Accepted December 5, 2014)

요약: 이상적인 내발수 특성을 얻기 위해 유화중합을 이용하여 n-methylol acrylamide (n-MAM)와 stearyl methacrylate (SMA)의 단량체에 기능성 단량체인 PFOEA의 함량(0-8 wt%)에 따른 공중합체를 합성하였고, 추가적으로 2-(perfluorooctyl) ethyl acrylate (PFOEA) 함량이 4 wt%인 조성에서 m-isopropenyl- α, α' -dimethylbenzyl isocyanate (TMI)의 함량(1~4 wt%)을 첨가한 공중합체를 합성하였다. 유화중합을 위해 비이온 유화제인 tridecyl alcohol (TDA-7), 양이온유화제인 alkyl dimethyl amine derivatives (ADAD)를 사용하였고 개시제로는 2,2'-azobis(2-amidinopropane dihydrochloride) (AAPDL)을 사용하였다. 합성된 공중합체에 대해서 FT-IR spectra를 이용하여 구조분석을 하였고 표면특성 분석을 위해 접촉각, 표면에너지, 발수도 그리고 SEM을 측정하였으며, TGA와 DSC를 사용하여 열적 특성을 확인하였다. PFOEA와 TMI의 특정 함량에서 우수한 발수도와 높은 열적 특성을 보이는 공중합체가 합성됨을 알 수 있었다.

Abstract: A series of terpolymers based on stearyl methacrylate (SMA), n-methylol acrylamide (n-MAM), and 2-(perfluorooctyl) ethyl acrylate (PFOEA) were synthesized by changing PFOEA contents up to 8 wt% in order to obtain optimal water-repellent properties. In addition, various contents of m-isopropenyl- α, α' -dimethylbenzyl isocyanate (TMI) from 1 to 4 wt% were added to the above terpolymers with 4 wt% of PFOEA content. The emulsion polymerization was carried out using tridecyl alcohol (EO)₇ (TDA-7) as a nonionic surfactant, alkyl dimethyl amine derivatives (ADAD) as a cationic surfactant, and 2,2'-azobis(2-amidinopropane dihydrochloride) (AAPDL) as an initiator. The synthesized copolymers were characterized by FT-IR spectroscopies, contact angle, surface energy, and water-repellency. Surface and thermal properties were analyzed by SEM, TGA, and DSC. It was found that water repellency increased with increasing the contents of PFOEA and TMI.

Keywords: emulsion polymerization, water-repellency, surface modification, thermal property

1. 서 론

섬유소재의 표면개질 기술은 소재의 고유물성은 유지하면서 표면에 새로운 특성을 가지도록 하는 방법이다. 고분자 표면개질체는 낮은 에너지를 가지고 표

면의 내안정성이 우수하기 때문에 섬유표면개질에 폭 넓게 사용된다. 특히 아크릴레이트 공중합체는 어떤 모노머를 사용하느냐에 따라 다른 표면특성을 부여할 수 있기 때문에 섬유 표면개질체로 흔히 사용된다 [1,2]. 표면개질은 친수화를 위한 개질과 소수화를 위한 개질로 크게 나눌 수가 있다. 목적에 맞는 고분자를 합성 또는 그래프트 하는 것은 친수화나 발수화

[†]Corresponding author: Ildoo Chung (idchung@pusan.ac.kr)

어느 것에나 유효하다[3]. 섬유 표면개질제 중 섬유용 발수제로는 1세대 wax계, 2세대 silicone계 고분자, 3세대 불소화 아크릴레이트 공중합체가 있다. 불소 고분자는 C-F결합에서 원자 간의 거리가 짧아 응집력이 매우 커져서 에너지 저항력이 크고, 비점착성, 저표면장력, 저마찰성, 저마모성, 발수 및 발유성이 높다. 그리고 C-F 결합에너지가 커서 열, 빛 등의 에너지에 대한 저항력이 매우 강하여 상호인력이 작다. 그 결과 우수한 내후성, 내약품성 및 내열성을 나타내며 낮은 분극률에 기인하여 고절연성, 고유전율, 저굴절률의 특성을 나타낸다. 그러므로 3세대 발수제로 발수성뿐만 아니라 내구성, 통기성이 우수하여 섬유발수제로 흔히 이용된다[4-10]. 불소화 알킬아크릴레이트를 함유하는 공중합체가 섬유와 반응할 수 있는 반응성기를 일부 가진다면 이 고분자는 섬유용 내구성 발수제가 될 수 있을 것이다[11]. 용액 중합한 용제형 아크릴레이트 공중합체는 내열성, 내유성, 내용제성, 내한성 및 유연성이 우수하고 다양한 재질에 대한 접착력이 우수한 특성을 가지기 때문에 용제형 아크릴레이트 공중합체가 보편적으로 사용되었으나 톨루엔과 같은 휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC) 물질에 대한 방출 규제가 엄격해짐에 따라 새로운 제조기술에 대한 필요성이 요구되어지고 있다. 따라서 환경 친화적인 수용성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 수용성 고분자 수지를 합성하는 방법으로 유화중합이 실용적인 방법이다[12,13]. 불소계 아크릴레이트 단량체만을 단독으로 사용하는 경우, 유화중합의 어려움, 섬유기재와의 접착력, 가공 후 발수·발유막의 내구성, 내세탁성, 섬유의 촉감저하 등 거의 모든 면에서 바람직하지 못한 결과를 초래한다. 또한 불소계 발수발유제의 단점인 높은 가격을 고려하면 요구되는 발수·발유성을 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 염소계와 발수·발유막의 내구성, 촉감 등을 조절하기 위해 탄화수소계 아크릴레이트 단량체가 함께 사용된다[14]. TMI는 비닐기와 이소시아네이트기를 가지는 특수한 단량체이다. 이 단량체는 비닐기의 α -탄소에 메틸기와 α, α' -dimethylbenzyl isocyanate기를 가지기 때문에 입체장애로 인해 단독중합은 하지 않지만 공중합은 일어난다. 아울러 이소시아네이트기는 주위에 두 개의 메틸기 때문에 촉매를 사용하지 않는 한 40°C 이하에서는 물과 거의 반응하지 않는 것으로 보고되고 있다. 그러나 높은 온도에서 TMI의 이소시아네이트기가 히드록시기를 가지는 면이나 아미드기와 말단에 아미노

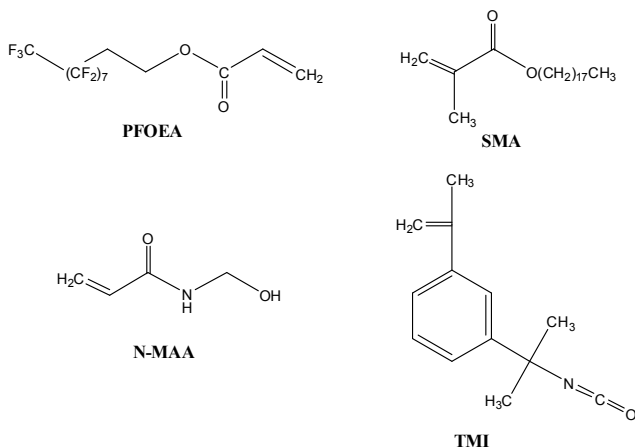
기를 가지는 나일론과 반응한다면 불소 함유 아크릴레이트 단위와 TMI단위를 가지는 공중합체는 내구성 발수제가 될 수 있을 것이다. 아울러 유화중합으로 제조한 불소함유 아크릴레이트 TMI공중합체는 내구 발수성을 증가시키는 요인이 될 수 있을 것이다[15].

산업의 발전에 따라 어떤 재료의 기계적 물성은 그대로 유지하며 다양한 표면 및 계면기능을 부여할 수 있는 표면기능성 화합물의 수요 및 사용분야가 급격히 증가하고 있으며 이러한 표면기능성 화합물중 과불소알킬 화합물(C_nF_{2n+1})은 계면 및 표면에너지가 매우 낮으며 산과 알칼리 및 유기용매 등 각종 화학약품에 대해 저항성이 우수하다. 일반적인 탄화수소계 고분자와 비교할 때 불소계 고분자의 특이한 물성은 탄소에 결합된 수소의 불소치환에서 유래한다. 불소원자는 van der Waals 반경이 수소보다 크고(1.35 Å), 강한 전기음성도와 C-F 결합에너지를 갖기 때문에 일반적인 선형 탄화수소에서 탄소가 4개의 양면을 형성한 지그재그 형태의 분자구조를 갖는데 비해 불화탄소는 인접한 불소간의 입체장애성 때문에 13개의 탄소가 뒤틀린 구조를 보인다. 따라서 주쇄를 이루는 C-C간의 결합은 인접한 불소의 입체장애에 의한 중첩으로 보호되며 외부로부터 가해지는 열, 기계 및 화학적 충격에 안정하며, 낮은 표면에너지 특성을 보인다[16-19]. 과불소기를 포함하는 표면개질제의 표면특성과 화학적 성질은 과불소기의 사슬 길이에 따라 크게 영향을 받는다. 일반적으로 과불소기의 사슬길이가 길수록 입계표면장력이 낮아지며, 유기용매에 대한 용해도가 낮아진다. 표면특성은 접촉각을 측정하여 평가하며 사슬의 길이가 증가함에 따라 접촉각은 증가하다가 과불소기의 탄화수소가 8개 이상이 되면 접촉각의 증가가 거의 없다. 따라서 실제로 요구되는 발수성 표면을 형성하기 위해서는 과불소기 사슬의 길이 조절이 중요하다[20]. 과불소기를 함유한 아크릴레이트 단량체를 합성하기 위한 중간체를 얻는 방법으로는 전해불소법에 의한 perfluoroalkanesulfonyl fluoride와 tetrafluoroethylene의 짧은 사슬중합법에 의한 perfluoroalkyl iodide가 있다. 전해불소법에서 얻어지는 과불소기의 사슬길이는 일정하지만 짧은 사슬중합법에서는 반응 메커니즘상 과불소기의 사슬길이가 넓은 분포를 갖는 혼합물이 얻어진다. 과불소기의 사슬길이가 표면특성에 직접적인 영향을 미치는 것을 고려하면 중간체 제조에서 사슬길이 분포를 조절하는 것이 매우 중요하다[21]. 과불소기를 함유한 아크릴레이트 중합체는 주로 발수성과 발유성, 또는 방오성을 섬유와 종이 등에 부여하기 위하여 사용된다.

불소계 표면개질제의 중요성분은 분자 중에 과불소기를 함유하고 있는 과불소알킬 화합물이다. 과불소알

Table 1. Composition of Poly(PFOEA-co-SMA)

Code	FA-1	FA-2	FA-3	FA-4	FA-5
Reagent					
TMA-7 (g)	17.41	17.41	17.41	17.41	17.41
SMA (g)	107.6	93.63	79.65	65.68	51.7
PFOEA (g)	0	13.97	27.95	41.92	55.9
n-MAM (g)	13.46	13.46	13.46	13.46	13.46
IPA (g)	17.97	17.97	17.97	17.97	17.97
DEG (g)	17.94	17.94	17.94	17.94	17.94
H ₂ O (g)	28.84	28.84	28.84	28.84	28.84
ADAD (g)	3.55	3.55	3.55	3.55	3.55
H ₂ O (g)	173.4	173.4	173.4	173.4	173.4
AAPDL/H ₂ O (g)	1.56/44.76	1.56/44.76	1.56/44.76	1.56/44.76	1.56/44.76
H ₂ O (g)	272.4	272.4	272.4	272.4	272.4
PFOEA (wt%)	0	2	4	6	8

**Figure 1.** Chemical structure of monomer.

킬화합물은 과불소기로 인하여 낮은 표면에너지(5~10 dyne/cm)를 가지며 극소수성을 보인다. 탄화수소기의 수소대부분이 불소로 치환된 과불소알킬기 또는 poly-fluoroalkyl group을 함유하는 화합물은 저에너지 표면 기능성이 특히 우수한 화합물이다. 과불소기를 이용한 표면개질기술은 친수성 표면이나 계면에 과불소기화합물을 도입하여 저표면 에너지를 갖는 소수성 표면이나 계면으로 변화시킴으로서 표면에 발수성을 부여하는 기술이다. 표면개질 대상 재료에 적합한 과불소기화합물을 코팅가공하거나 표면개질 대상에 표면반응에 의하여 과불소기를 직접 결합시키는 방법으로 표면개질을 할 수 있다. 따라서, 표면개질 대상 재료에 적합한 과불소기화합물을 설계, 제조하는 기술과 이를 최외각 분자층 표면에 배치하여 물리화학적 특성인 소수성을 부여하는 표면코팅 제어기술이 핵심사항이다. 적합한 과불소화합물과 표면코팅 제어기술은 표면개질 대상에 따라 달라진다[22].

유화중합은 부가중합에 의하여 중합되는 방법으로

[23-24], 본 논문에서는 PFOEA의 함량에 따른 poly(PFOEA-co-SMA), 그리고 TMI의 함량에 따른 poly(PFOEA-co-SMA-co-TMI)를 비이온 유화제인 TDA-7과 양이온 유화제인 ADAD 그리고 개시제인 AAPDL을 이용하여 유화중합하였고 첨가된 기능성 모노머의 함량에 따른 FT-IR, 접촉각, 표면에너지, 발수도 TGA, DSC, SEM의 결과를 분석하였다.

2. 실험

2.1. 재료

2-(perfluorooctyl) ethyl acrylate 단량체인 PFOEA를 (주)수양에서 구매하였고, acrylate 단량체인 styryl methacrylate (SMA)는 Aldrich사, n-MAM와 TMI는 TCI사에서 구매하였다. Fluoro 발수제에서의 특성을 연구하기 위해 PFOEA와 TMI를 첨가 후 공중합하여 실험을 진행하였으며 사용된 단량체의 화학구조를 Figure 1에 나타내었다. 유화중합에 사용된 유화제로서 양이온성 유화제 ADAD, 비이온성 유화제 TDA-7이 사용하였으며 유화제의 함량은 전체 함량의 3%가 되도록 하였으며, 비이온과 양이온 무게 비를 1과 0.2로 혼합하여 사용하였다. 용매로 사용된 IPA와 DEG는 Aldrich사의 시약을 구매하였으며, H₂O는 수돗물을 사용하였다. 개시제로 사용된 AAPDL의 함량은 투입되는 단량체의 1.3 wt%가 되도록 하였으며 H₂O에 용해시켜 사용하였다. 실험과정에서 모든 시약은 정제없이 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 2-(perfluorooctyl) ethyl acrylate (PFOEA)와 Styryl methacrylate (SMA)의 공중합

Poly(PFOEA-co-SMA)의 특성을 알아보기 위해

Table 2. Composition of Poly(PFOEA-co-SMA-co-TMI)

Reagent \ Code	FA-6	FA-7	FA-8	FA-9
TMA-7 (g)	17.41	17.41	17.41	17.41
SMA (g)	72.66	65.67	58.68	51.7
PFOEA (g)	27.95	27.95	27.95	27.95
n-MAM (g)	13.46	13.46	13.46	13.46
IPA (g)	17.97	17.97	17.97	17.97
DEG (g)	17.94	17.94	17.94	17.94
H ₂ O (g)	28.84	28.84	28.84	28.84
ADAD (g)	3.55	3.55	3.55	3.55
water (g)	173.4	173.4	173.4	173.4
AAPDL/H ₂ O (g)	1.56/44.76	1.56/44.76	1.56/44.76	1.56/44.76
H ₂ O (g)	272.4	272.4	272.4	272.4
TMI (g)	6.99	13.98	20.97	27.95
TMI (wt%)	1	2	3	4

PFOEA의 함량을 0~8%까지 2%씩 증가시켜 첨가하였다. 증가하는 PFOEA의 함량만큼 SMA의 함량을 감소시켰고 그 외의 시약은 일정하게 유지하였으며 시약의 함량별 조성을 Table 1에 나타내었다. 1 L의 bottle에 단량체인 n-MAM, PFOEA, SMA와 비이온 유화제 TDA-7, IPA, DEG, 물을 넣고 강제유화를 위해 homogenizer를 이용하여 8000 rpm, 30 min간 혼합하였다. 교반기, 콘덴서, N₂ purge가 설치된 1 L의 4구 kettle에 양이온 유화제 ADAD와 물을 넣고 교반하며 내부온도 40°C로 상승 후 물에 용해된 개시제 AAPDL를 투입하고 10 min간 교반 후 강제유화 시킨 1 L bottle의 혼합물의 30%를 kettle에 one shot 투입하고 150 rpm에서 20 min 교반하였다. 남은 1 L bottle의 혼합물 70%는 1 h 동안 dropping하였다. Dropping 후 내부온도 70°C로 승온 후 4 h 숙성한 뒤 물을 투입하고 냉각하여 40°C 이하가 되면 반응을 종료하였다.

2.2.2. 2-(Perfluorooctyl) ethyl acrylate (PFOEA), stearyl methacrylate (SMA)와 m-isopropenyl- α , α -dimethylbenzyl isocyanate (TMI)의 공중합

Poly(PFOEA-co-SMA-TMI)의 특성을 알아보기 위해 PFOEA, SMA와 TMI를 공중합하였다. Poly(PFOEA-co-SMA) 중 PFOEA의 함량이 4%인 조건에 TMI의 함량을 1~4%까지 1%씩 증가시켜 첨가하였다. 증가하는 TMI의 함량만큼 SMA의 함량을 감소시켰으며 그외의 시약은 일정하게 유지하였다. 실험 함량 조건을 Table 2에 나타내었다. 1 L bottle에 단량체 n-MAM, PFOEA, SMA와 비이온 유화제 TDA-7, 용매 IPA, DEG, TMI, 물을 넣었으며 그 외의 반응조건은

Poly(PFOEA-co-SMA)의 합성과 동일하게 진행하였다.

2.3. 특성

2.3.1. FT-IR spectra

FT-IR spectra는 BOMEM사(Canada)의 MB-104 spectrometer를 사용하였다. AgCl cell을 사용하여 분석하였다.

2.3.2. 접촉각 및 표면에너지

접촉각은 contact angle analyzer, SEO (Korea)사의 Phoenix 300을 사용하여 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 sessile drop 방법으로 측정하였으며 물을 10 μ l 만큼 떨어뜨린 후 측정하였다. 접촉각 측정에 사용한 접촉액체는 증류수와 benzene 두 가지를 사용하였다. 슬라이드 글라스에 합성된 FA-series를 코팅한 polyethylene terephthalate (PET)를 양면 테잎을 이용하여 움직이지 않게 고정하여 표면의 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 Young's 실험식에 따르며 Young's의 실험식은 다음과 같다.

$$\gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

위의 식에서는 γ_{LV} 는 Liquid/Vapor의 계면에너지이며, γ_{SV} 는 Solid/Vapor의 계면에너지, γ_{SL} 은 Solid/Liquid의 계면에너지이다. θ 는 접촉각을 의미한다. 표면에너지는 식 (3)의 Owens/Wendt geometric mean method을 사용하여 계산하였다[25]. 1960년 초반에 Fowkes는 표면 자유에너지의 개념을 보고하였으며[26], 여기에서 표면 자유에너지는 아래의 식 (2)와 같이 London 비극성 요소(윗첨자 : L)와 극성요소(specific : SP)로 나눌 수 있다.

$$\gamma = \gamma^L + \gamma^{SP} \quad (2)$$

여기서, γ 는 표면 자유에너지, γ^L 은 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며, γ^{SP} 는 물리적 상호작용 등의 모든 극성 요소를 나타낸다. 고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 접촉각을 측정할 때, Owens-Wendt의 식 (3)[27], 그리고 Wu는 geometric mean method를 이용한 위의 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (4)를 유도하였다[28].

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_L^L \gamma_S^L)^{1/2} + 2(\gamma_L^{SP} \gamma_S^{SP})^{1/2} \quad (3)$$

$$\gamma_L = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_L^L \gamma_S^L)^{1/2} - 2(\gamma_L^{SP} \gamma_S^{SP})^{1/2} \quad (4)$$

여기서 아래첨자 L은 액체를, S는 고체를 나타낸다. 다시, 식 (4)에 따라 두 가지 액체(water (L1), benzen (L2))에 대하여 식을 풀이하면 식 (5), (6)이 되고, 이 두식을 연립하여 풀면 추정하고자 하는 고체의 표면 자유에너지인 γ_S^L 과 γ_S^{SP} 를 구할 수 있다.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta_1) = 2(\gamma_{L1}^L \gamma_S^L)^{1/2} + 2(\gamma_{L1}^{SP} \gamma_S^{SP})^{1/2} \quad (5)$$

$$\gamma_L(1 + \cos\theta_2) = 2(\gamma_{L2}^L \gamma_S^L)^{1/2} + 2(\gamma_{L2}^{SP} \gamma_S^{SP})^{1/2} \quad (6)$$

위 식의 표면에너지 $\gamma_{L1} = \gamma_{L1}^L + \gamma_{L1}^{SP}$, $\gamma_{L2} = \gamma_{L2}^L + \gamma_{L2}^{SP}$ 이며, γ_{L1}^L , γ_{L1}^{SP} , γ_{L2}^L 그리고 γ_{L2}^{SP} 는 각각 21.8, 51, 28.9, 0 mN/m을 대입하여 계산하면 표면 자유에너지, γ 를 구할 수 있다.

2.3.3. 발수도 측정

발수도는 발수도 규격 KS K 0590으로 측정하여 1 급부터 5급까지 급수를 매겨 시험하였다. 합성된 FA를 물에 1%로 희석하여 PET원단에 wetting pick up율이 30%가 되도록 하고 195°C oven에 2 min간 건조시킨 뒤 시험분석을 진행하였다.

2.3.4. 열중량 변화(TGA)

TGA는 TA INSTRUMENTS(USA)사의 Q-5000을 사용하였으며 시료 10 mg을 알루미늄 팬에 넣고 상온에서부터 600°C까지 10 °C/min로 질소 분위기 하에서 승온시키면서 분해온도(Td)를 측정하였다.

2.3.5. 열적 특성(DSC)

DSC은 TA INSTRUMENTS(USA)사의 Q-100을 사용하였으며 시료 10 mg을 알루미늄 팬에 넣고 -80°C까지

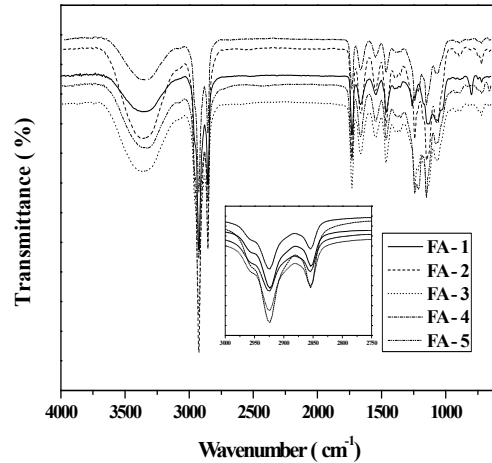


Figure 2. FT-IR spectra of poly(PFOEA-co-SMA).

까지 냉각시킨 후, -25°C에서 100°C까지 10 °C/min로 질소 분위기 하에서 승온시키면서 유리전이온도(T_g)와 결정온도(T_c)를 측정하였다.

2.3.6. SEM

SEM은 JEOL (Japan)사의 JSM-6100을 이용하여 분석하였다. 측정하기 위한 시료준비는 합성된 FA-series를 물에 10% 희석하여 PET원단에 wetting pick up을 30%로 하여 195°C의 oven에 2 min간 건조시켜 관측하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PFOEA 함량에 따른 공중합체의 합성

3.1.1 FT-IR spectra

PFOEA의 함량에 따른 FT-IR결과를 Figure 2에 나타내었다. 2800~2900 cm⁻¹에서 SMA의 aliphatic peak (CH₂, CH₃)가 나타났으며, PFOEA의 첨가에 따라 fluoro의 특성 peak인 카르보닐기(C=O)의 신축진동이 1740 cm⁻¹에서 강하게 나타나고, 1100~1300 cm⁻¹ 부근에서 C-F의 신축 peak가 넓은 범위에 걸쳐 강하게 나타났다. 이것으로 PFOEA가 첨가되어 공중합되었음을 확인하였고 PFOEA의 함량이 증가할수록 1100~1300 cm⁻¹에서의 C-F의 신축 peak가 점점 강해지는 것을 확인하였다.

3.1.2. 접촉각 및 표면에너지

PFOEA의 함량에 따른 접촉각 및 표면에너지를 Figure 3에 각각 나타내었으며, Figure 4는 FA-1과 FA-5의 접촉각을 측정한 사진이다. Figure 3을 보면 PFOEA의 첨가량에 따른 접촉각의 상승이 FA-2, 3, 4,

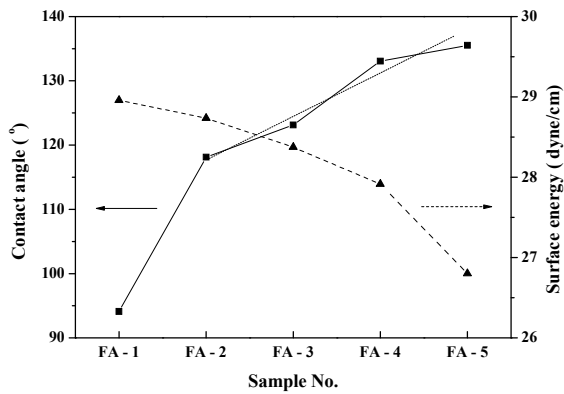


Figure 3. Contact angle and surface energy of poly(PFOEA-co-SMA).

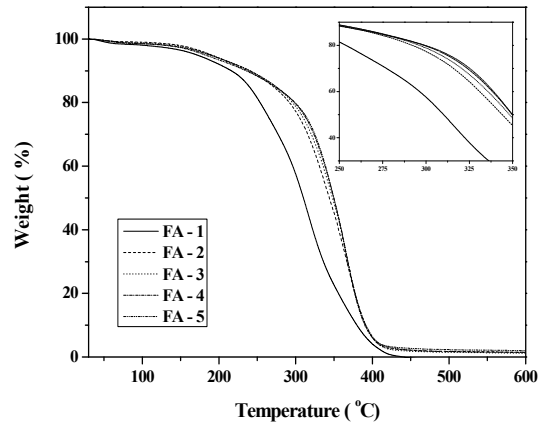


Figure 6. TGA thermogram of poly(PFOEA-co-SMA).

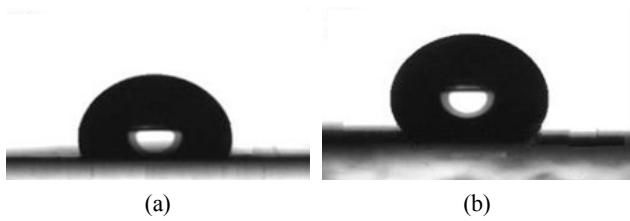


Figure 4. Contact angle images of FA-1(a) and FA-5(b).

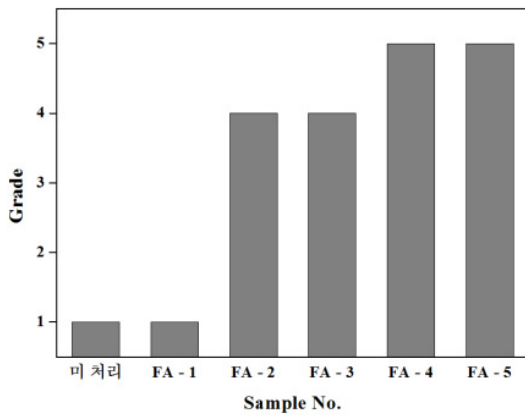


Figure 5. Water repellent of poly(PFOEA-co-SMA).

5를 외삽하였을 때의 접촉각의 평균 변화도에 비해 크게 벗어나지 않음을 확인하였으며, 대체로 PFOEA의 함량이 증가함에 따라 접촉각은 증가하고 표면에 너지는 감소하는 것을 알 수 있었다.

3.1.3. 발수도

PFOEA의 함량에 따른 발수도를 측정하여 Figure 5에 나타내었다. PFOEA가 첨가되지 않은 FA-1은 PET 원단과 같이 전혀 발수성을 나타내지 못하였다. FA-2, 3, 4, 5는 첨가된 양만큼 발수도의 증가를 보여주어 PFOEA의 첨가가 발수성의 향상에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

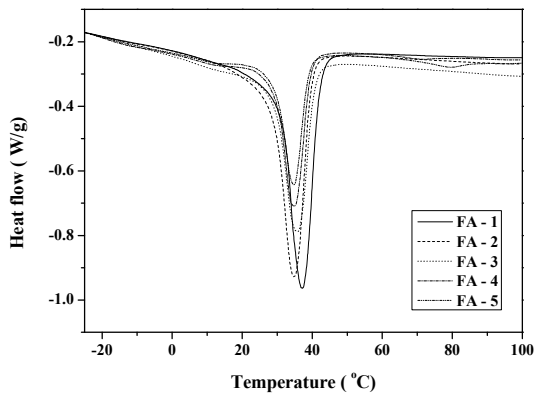


Figure 7. DSC thermogram of poly(PFOEA-co-SMA).

3.1.4. 열중량 변화(TGA)

PFOEA의 함량에 따른 TGA thermogram을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 PFOEA의 함량이 0%일 때는 초기분해 온도(5 wt% 분해온도, TdI)가 170°C 정도였으나 PFOEA의 첨가량이 증가할수록 TdI가 점차 증가하여 PFOEA의 함량이 8 wt%일 때 약 182°C까지 상승하였다. 이 결과는 PFOEA의 높은 열분해 온도에서 기인한 것이며, PFOEA의 함량이 증가할수록 열적 안정성이 커지는 것을 알 수 있다.

3.1.5. 열적특성(DSC)

PFOEA의 함량에 따른 DSC thermogram을 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 보는 바와 같이 FA-1의 경우 Tc가 37.3°C이며, PFOEA의 함량이 증가될수록 Tc가 조금씩 낮아져 FA-5의 Tc는 34.8°C가 되었다. 그리고 PFOEA의 함량이 증가할수록 흡열 peak가 작아지는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 PFOEA의 함량이 증가함에 따라 Tc가 낮아지고 이것은 PFOEA가 비결정고분자이기 때문에 함량이 증가할수록 결정화온도와 결정화도가 작아지는 것으로 사료된다.

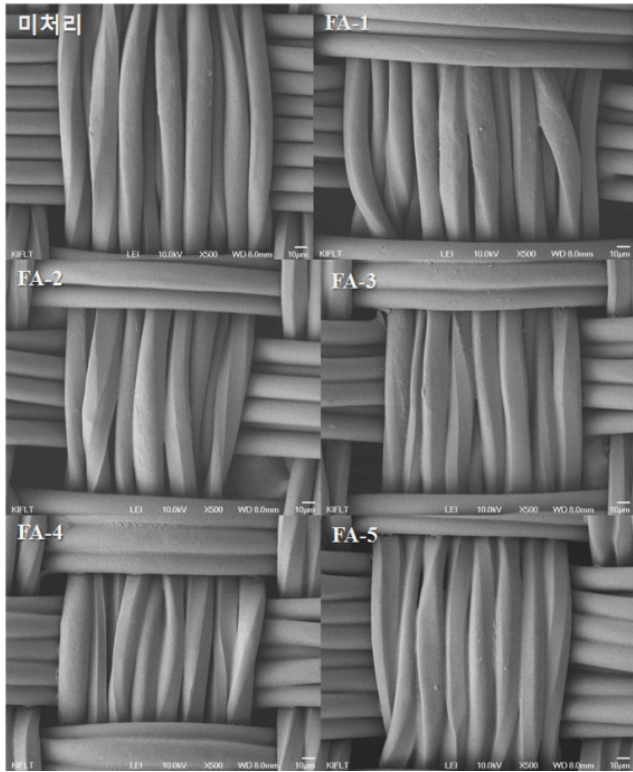


Figure 8. SEM images of poly(PFOEA-co-SMA).

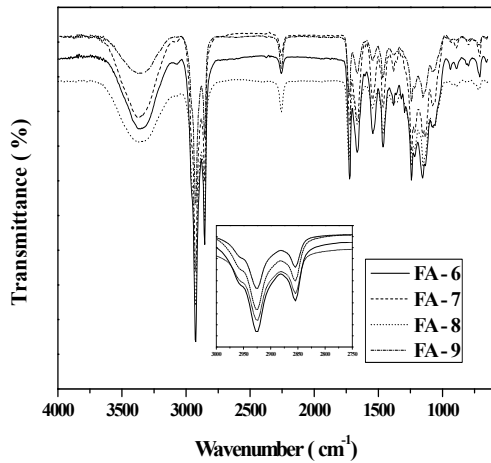


Figure 9. FT-IR spectra of poly(PFOEA-co-SMA-co-TMI).

3.1.6. SEM

PFOEA의 함량에 따른 SEM 사진을 Figure 8에 나타내었다. Figure 8에서 FA-1 표면은 평활하나 PFOEA가 첨가된 샘플에서 PFOEA의 함량이 증가할수록 표면이 팽윤되어져 섬유를 밀집시키는데 더 유리한 것으로 보인다. 합성된 poly(PFOEA-co-SMA)가 PET섬유와 같이 경화되어져 향상된 발수성능을 보여주는 것을 알 수 있다.

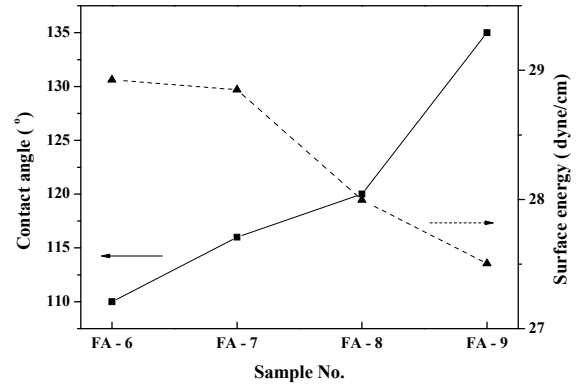


Figure 10. Contact angle and surface energy of poly(PFOEA-co-SMA-co-TMI).

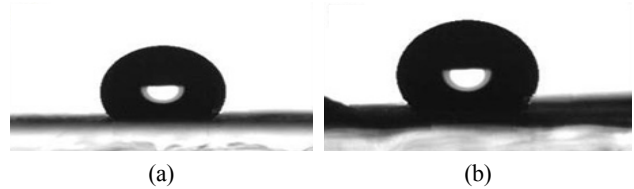


Figure 11. Contact angle images of FA-6(a) and FA-9(b).

3.2. TMI 함량에 따른 공중합체의 합성

3.2.1. FT-IR spectra

PFOEA의 함량에 따른 FT-IR의 측정결과를 Figure 9에 나타내었다. TMI가 첨가되지 않은 샘플(FA-2, 3, 4, 5)과 비교하여, 2260 cm^{-1} 에서 TMI의 특성 peak인 -N=C=O 가 나타남을 확인하였으며 TMI의 함량이 증가할수록 -N=C=O peak가 점점 강해지는 것을 확인하였다.

3.2.2. 접착각 및 표면에너지

PFOEA의 함량에 따른 접착각 및 표면에너지를 Figure 10에 각각 나타내었으며, Figure 11은 FA-6과 FA-9의 접착각을 측정한 사진이다. Figure 10에서 TMI의 첨가량이 증가할수록 접착각이 높아지는 경향을 보이지만, TMI가 1 wt% 첨가된 FA-6가 TMI가 첨가되지 않은 FA-3보다 낮은 접착각과 높은 표면에너지를 나타내는 이유는 첨가된 SMA의 양 차이 때문인 것으로 보인다. 하지만 TMI의 첨가량 2 wt% 이상으로 증가할수록 TMI가 첨가되지 않은 FA-3보다 접착각이 높아지고 표면에너지가 낮아지는 것으로 보아, TMI가 발수도의 상승에 효과를 보이는 것을 알 수 있다.

3.2.3. 발수도

PFOEA의 함량에 따른 발수도를 나타내었다. Figure 12에서 FA-6의 발수도가 TMI가 첨가되지 않은 FA-3의 발수도인 4급에서 2급으로 떨어졌다. 그러나 TMI

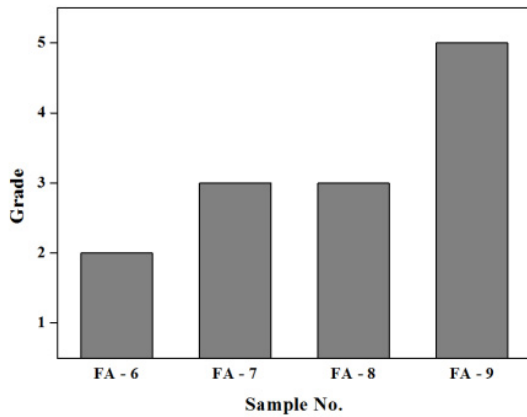


Figure 12. Water repellent of poly(PFOEA-co-SMA-co-TMI).

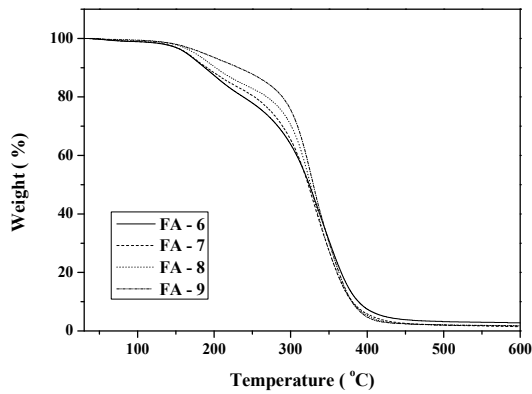


Figure 13. TGA thermogram of poly(PFOEA-co-SMA-co-TMI).

가 4% 첨가된 FA-9의 경우 발수도가 5급으로 향상됨을 보였다. 이 결과로 TMI를 4% 이상 첨가 시 발수도에 큰 효과를 가져다줄 것으로 예상할 수 있다.

3.2.4. 열중량 변화(TGA)

PFOEA의 함량에 따른 TGA thermogram을 Figure 13에 나타내었다. Figure 13을 보면 TMI의 함량이 증가할수록 초기분해 온도(5 wt% 분해온도, TdI)가 약 164°C에서 185.75°C로 점차 증가하였으며, 이 결과는 TMI의 높은 열분해 온도에서 기인한 것이며, TMI의 함량이 증가할수록 열적 안정성이 커지는 것을 알 수 있다.

3.2.5. 열적특성(DSC)

PFOEA의 함량에 따른 DSC thermogram을 Figure 14에 나타내었다. Figure 14에서 TMI의 함량이 증가할수록 결정온도(T_c)가 증가하며 흡열 peak가 증가함을 보인다. 이는 TMI의 함량이 증가할수록 고분자의 결정화도가 커진 결과로 결정온도의 상승과 흡열 peak가 증가했음을 의미한다.

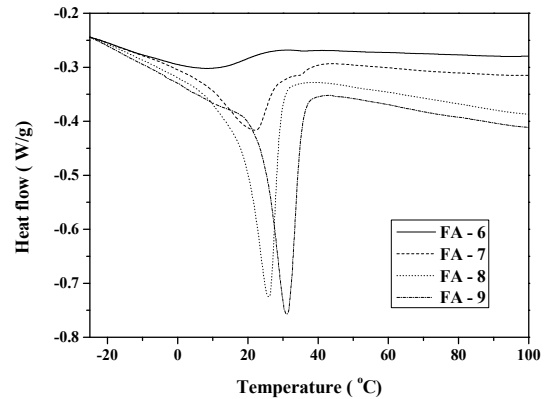


Figure 14. DSC thermogram of poly(PFOEA-co-SMA-co-TMI).

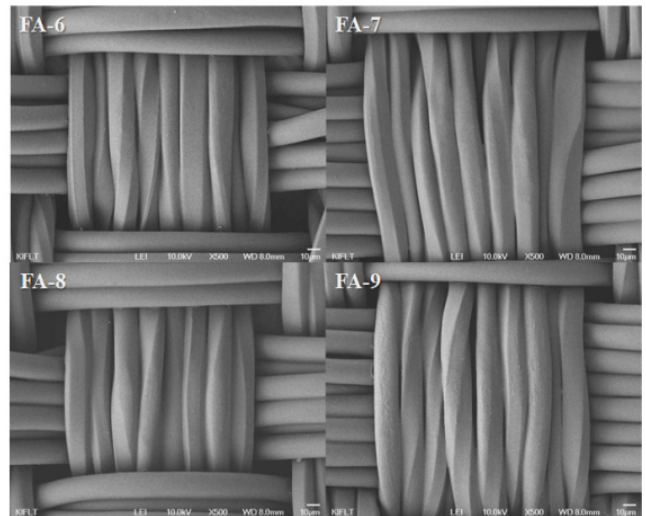


Figure 15. SEM images of poly(PFOEA-co-SMA-co-TMI).

3.2.6. SEM

PFOEA의 함량에 따른 SEM 측정사진을 Figure 15에 나타내었다. Figure 15로 TMI의 함량이 증가할수록 섬유가 잘 밀집되어 있고 이로 인해 발수도에 효과를 보인다는 것을 알 수 있다. 합성된 Poly(PFOEA-co-SMA-co-TMI)가 PET섬유와 같이 경화되어져 향상된 발수성능을 보여주는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 PFOEA의 함량에 따른 Poly(PFOEA-co-SMA)를 합성하고 PFOEA가 4% 적용된 FA-3에 TMI를 공중합한 Poly(PFOEA-co-SMA-co-TMI)를 합성 후 PFOEA와 TMI의 함량에 따른 물성을 조사하였다. Poly(PFOEA-co-SMA)의 FT-IR 결과에서 PFOEA의 첨가에 따라 1100~1300 cm^{-1} 와 1740 cm^{-1} 의 peak가 뚜렷하게 나타났으며, PFOEA의 함량이 증가할수록 peak가 증가

하는 것을 확인하였다. 그리고 PFOEA의 함량이 증가함에 따라 표면에 대한 증류수의 접촉각이 증가하였고, 공중합체의 표면에너지 또한 낮아지는 것을 확인하였다. 발수도 측정에서는 PFOEA의 함량이 증가할수록 발수도 등급이 우수해졌으며, PFOEA가 6% 첨가된 FA-4에서 최대 발수도를 보였다. 공중합체의 분해온도(T_d)는 PFOEA의 함량이 증가할수록 감소하였으며, PFOEA의 함량이 증가할수록 열적 안정성이 우수해진 것으로 확인되었다. 합성한 공중합체의 유리전이온도(T_g)는 나타나지 않았으며, PFOEA의 함량이 증가함에 따라 결정온도(T_c)는 조금씩 낮아져 FA-5에서는 34.8°C를 나타내었으며, 흡열 peak 또한 점점 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 비결정고분자인 PFOEA의 함량이 증가할수록 결정화온도와 결정화도가 작아졌기 때문이다. Poly(PFOEA-co-SMA-co-TMI)의 FT-IR 분석 결과, 1600~1450 cm^{-1} 와 2260 cm^{-1} 에서 TMI의 peak가 뚜렷하게 나타났으며 TMI의 함량이 증가함에 따라 peak가 점점 증가하는 것을 확인하였다. TMI의 함량이 증가할수록 높은 접촉각과 발수도를 보이며 표면에너지는 낮아져 TMI를 4% 첨가 시 우수한 접촉각과 발수도, 낮은 표면 에너지를 나타내었다. 분해온도(T_d)는 TMI의 함량이 증가할수록 초기분해온도(T_d)는 거의 일정하였으나 중량감소가 작아지는 것으로 보아 열적 안정성이 우수해지는 것을 확인할 수 있다. TMI의 함량이 증가함에 따라 결정온도(T_c)는 조금씩 증가하며 흡열 peak가 급격하게 증가함을 보인다. 이번 실험의 결과로, 기존 섬유의 표면에 PFOEA와 TMI를 유화중합방법을 이용해 중합한 공중합체를 코팅함으로써 우수한 표면특성과 열적 특성을 부여할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청이 지원하는 산학협력력 도약 기술개발사업으로 수행된 것(C0209408)이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

참고 문헌

1. Y. C. Kwak, J. Y. Park, K. S. Shin, Y. S. Park, H. J. Cheon, S. B. Kim, and H. S. Hahm, *Journal of Applied Chemistry*, **6**(2), 555 (2002).
2. S. Y. Yoo, J. D. Kim, M. J. Moon, C. S. Suh, C. S. Ju, and M. G. Lee, *Journal of the Environmental Sciences*, **13**(10), 947 (2004).
3. J. Y. Yu, K. Koo, and S. S. Kim, *Journal of the*

Korea Society of Dyers and Finishers, **17**(5), 61 (2005).

4. R. L. Cottingham, E. G. Shafrin, and W. A. Zisman, *Journal of Physical Chemistry*, **62**, 513 (1958).
5. E. G. Shafrin and W. A. Zisman, *Journal of Physical Chemistry*, **66**, 740 (1962).
6. M. K. Bernett and W. A. Zisman, *Journal of Physical Chemistry*, **66**, 1207 (1962).
7. D. K. Kim, S. B. Lee, and K. S. Doh, *Journal of Colloid and Interface Science*, **205**, 417 (1998).
8. D. O. Kim and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **27**, 528 (2003).
9. H. J. Cho, J. H. Ryu, D. J. Byun, and K. Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **29**, 96 (2005).
10. J. E. Lee and H. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **29**, 172 (2005).
11. W. S. Kim, M. W. Kim, E. C. Jung, C. H. Baek, L. S. Park, I. K. Kang, and S. Y. Park, *Polymer(Korea)*, **27**, 364 (2003).
12. D. Y. Lee, E. H. Seo, J. I. Kim, and J. H. Kim, *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **7**(3), 536 (1996).
13. J. S. Yoon and H. J. Jin, *Polymer Science and Technology*, **7**(4), 412 (1996).
14. J. W. Ha, I. J. Park, and S. B. Lee, *Polymer Science and Technology*, **13**(6), 744 (2002).
15. C. H. Baek, J. Y. Kong, S. H. Hyun, Y. J. Lim, and W. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **29**, 433 (2005).
16. C. W. Bunn and E. R. Howells, *Nature*, **174**, 549 (1954).
17. T. P. Russell, J. F. Rabolt, R. J. Twieg, R. L. Siemens, and B. L. Farmer, *Macromolecules*, **19**, 1135 (1986).
18. C. Naselli, J. D. Swalen, and J. F. Rabolt, *Journal of Physical Chemistry*, **90**, 3855 (1989).
19. E. S. Clark, *Polymer*, **40**, 4659 (1999).
20. Y. Kano, S. Kawahara, and S. Akiyama, *Polymer*, **24**, 135 (1992).
21. E. Kissa, "Fluorinated Surfactants and Repellent," Marcel Dekker, New York (2001).
22. I. J. Park, D. K. Kim, and S. B. Lee, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **2**(2), 13 (1999).
23. J. B. Lee, "An Introduction to Polymer Materizls," 송인 기획, Pusan (2004).
24. K. U. Kim, *Korea Institute of Science and Technology*, **22**, 1 (2006).
25. S. J. Park, J. S. Jin, J. R. Lee, and P. K. Pack,

- Polymer(Korea)*, **24**, 245 (2000).
26. I. J. Park, D. K. Kim, and S. B. Lee, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **2**(2), 13 (1999).
27. D. K. Owens and R. C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science*, **13**, 1741 (1969).
28. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion," Marcel Dekker, New York (1982).
27. D. K. Owens and R. C. Wendt, *Journal of Applied*