

불소함유 아크릴계공중합체에서 히드록시에틸메타크릴레이트 함량에 따른 물리적 특성 변화

김기상 · 심상연[†]

강릉원주대학교 공과대학 생명화학공학과
(2018년 5월 8일 접수: 2018년 6월 20일 수정: 2018년 6월 22일 채택)

The Effects of the Content of Hydroxyethyl Methacrylate in Fluorine-containing Acrylate Copolymers on Physical Properties

KiSang Kim · Sang-Yeon Shim[†]

*Department of Biochemical Engineering, College of Engineering
Gangneungwonju National University, Gangneung, 210-702, Korea
(Received May 8, 2018; Revised June 20, 2018; Accepted June 22, 2018)*

요약 : 코팅, 발수 및 접착특성이 우수한 불소함유 아크릴계 공중합체를 설계, 제조하였다. 공중합체 용 모노머로 methyl methacrylate(MMA), 2,2,2-trifluoroethyl acrylate(FMA) 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 사용하여 과상 중합 및 유화 중합으로 반응하여 > 95 %이상 고수율로 공중합체를 제조하였다. ¹H-NMR로 화학구조를 확인하였고 DSC와 DMA로 물성분석을 한 결과, FMA의 함량이 5 %에서 10 %로 증가함에 따라 유리전이온도는 3 °C 감소하였으며 HEMA의 경우에는 감소폭이 2 ~ 8 °C로 나타났다. Instron 및 TGA를 이용한 분석에서는 FMA 혹은 HEMA 함량이 10 % 증가함에 따라 과상 및 유화 중합체 모두에서 인장강도는 29 MPa에서 22 MPa로 감소하였고 Td는 200 °C에서 180 °C로 감소하는 경향을 나타내었다. 접촉각은 친수성인 HEMA의 함량이 증가함에 따라 상대적으로 감소하였다.

주제어 : 불소함유 아크릴계 공중합체, 과상중합, 유화중합, 물성분석, 접촉각

Abstract : The acrylate copolymer having good coating, water-repellent and adhesion properties was designed and prepared. We prepared copolymers with high yield of > 95% using methyl methacrylate(MMA), 2,2,2-trifluoroethyl acrylate (FMA) and 2-hydroxyethyl methacrylate monomers(HEMA) by either bulk or emulsion polymerization techniques. The ¹H-NMR spectrum was used to identify chemical structure and DSC and DMA analysis were conducted. As a result, the glass transition temperature decreased by 3 °C as FMA content increased from 5% to 10%, and

[†]Corresponding author
(E-mail: syshim@gwnu.ac.kr)

decreased by 2 ~ 8 °C when HEMA content increased from 5 % to 10 %. The physical properties were measured using Instron and TGA. As FMA or HEMA content increased by 10%, tensile strength decreased from 29 MPa to 22 MPa and Td decreased from 200 °C to 180 °C in both bulk and emulsion. The contact angle relatively decreased as hydrophilic HEMA content increased.

Keywords : fluorine-containing acrylate copolymers, bulk polymerization, emulsion polymerization, analysis of physical properties, contact angle

1. 서론

코팅은 재료표면 보호 및 표면에 발수, 광택 혹은 인쇄 등의 목적으로 금속, 목재, 종이 그리고 플라스틱 같은 기재 표면에 사용하는 가공공정으로 재료의 기본특성은 변화시키지 않고 표면 특성만 변화시킬 수 있어 다양한 용도에서 사용되고 있다[1-4].

현재 많이 사용되는 대표적인 코팅제는 에폭시와 아크릴이며 에폭시의 경우 상대적으로 높은 내열특성과 열악한 부식환경에서 재료의 부식을 방지하는 역할이 우수하다는 장점을 갖고 있다. 그러나 에폭시는 친수성을 갖는 수산기나 아미노기 등을 갖고 있어 수분에 의한 침투가 상대적으로 용이하여 고온 또는 장기간 사용시 환경호르몬인 페놀계 성분의 용출 가능성이문제점으로 제기되고 있지만 재료 표면과의 접착력이 우수하여 여전히 상용화되고 있다[5-8]. 아크릴계는 내열성은 에폭시에 비하여 낮지만 환경호르몬 성분인 페놀계 성분을 배제할 수 있고 투명성이 우수하고 광경화형 코팅공정 적용이 용이함으로써 환경친화형 코팅재료라는 장점을 갖고 있다[9-13].

투명성이 우수한 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 각종 광학 렌즈 및 투명판에 이용되고 있지만 기재 특성에 따라 표면접착이 강하지 않고 표면 방수 및 내구성에 한계를 갖고 있어 이를 개선하기 위한 다양한 연구들이 진행되어 왔다. 또한 아크릴계 코팅은 대부분 광경화형이 사용되는데 광경화형 코팅액은 기본 특성상 낮은 안정성으로 작업시간 단축이 요구되어 공정에 숙련도가 필요하고 코팅두께에 한계가 있고 무기계 성분과의 배합이 어렵다는 단점이 있다[14-18].

일반적으로 표면 발수특성이 우수하고 접착특성이 좋은 코팅제는 각종 실내 외 발수 코팅에 효율적으로 사용할 수 있게 된다. 불소계 수지는 일반적으로 표면 소수성으로 방수 및 발수특성이

우수하고 환경에 대한 저항성이 우수하여 각종 코팅제에 사용되고 있지만 가공이 어렵고 표면 접착력이 극히 낮아 단독으로 사용하기에는 공정 비용 및 재료가격이 높다는 단점이 있다[19-20].

본 연구에서는 공정시간에 제한이 없으면서 발수특성과 접착특성을 동시에 갖는 불소함유 아크릴계코팅 조성물을 설계, 합성한 후 필름형태로 제조하여 제조된 필름의 내열성, 기계적 강도 및 접촉각 등 물리적 특성을 분석하여 코팅재료로서의 활용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 장치

2.1.1. 시약

Methyl methacrylate (MMA)와 2,2,2-trifluoroethyl acrylate(FMA)는 Aldrich Chemical사 제품으로 정제 혹은 그대로 사용하였으며 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)는 Junsei Chemical제를 진공증류하여 사용하였다. 개시제로 사용한 Azobisisobutyronitrile(AIBN)은 에탄올에 재결정하여 사용하였다. Potassium persulfate, sodium phosphate dibasic, sodium lauryl sulfate(SLS)는 Showa제를 사용하였다.

2.1.2. 실험장치

공중합체의 화학구조분석을 위하여 ¹H-NMR Spectrometer (Jeol 300M, 300MHZ Multi-probe)을 이용하였으며 공중합체의 물리적 특성 변화를 조사하기 위하여 DSC (TA Instruments, TA5000/MDSC2910 system), TGA (TA Instruments, Q500), DMA (TA Instruments, Q800), Instron (Model 3367) 그리고 접촉각 측정기(Surface & Electro-Optics

Co., Ltd., Phoenix 300) 를 사용하였다.

2.2. 공중합체의 합성

2.2.1. 괴상 중합

Test tube에 일정량의 단량체와개시제를 vortex로 완전히 혼합하여 용해시킨 후 공기 중 수분이 침투하지 않게 고무마개로 막고 tube 안의 상태를 진공 분위기로 조성한 후 60°C의 오븐에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응 후 남아있을 미반응물의 제거를 위해 중합체를 methylene chloride(MC)에 용해한 후 hexane에 침전, 분리하여 > 95%수율로 순수한 생성물을 얻었다.

2.2.2. 유화 중합

100ml의 둥근 바닥 플라스크에 다양한 조성의 반응물들을 주입하고 질소 분위기하에서 30 분 교반 후 70°C로 승온하고 그 온도에서 24시간 교반하였다. 반응 후 상온으로 냉각 후 400 mesh 나일론 필터로 필터 후 라텍스를 제조하였다. NMR 분석용 시료는 라텍스에 함유된 수분을 증발시켜 제거한 후 남은 고체를 methylene chloride에 용해하고 hexane에 침전시켜 순수한 생성물을 분리, 정제한 후 분석하였다.

2.3. 분석방법

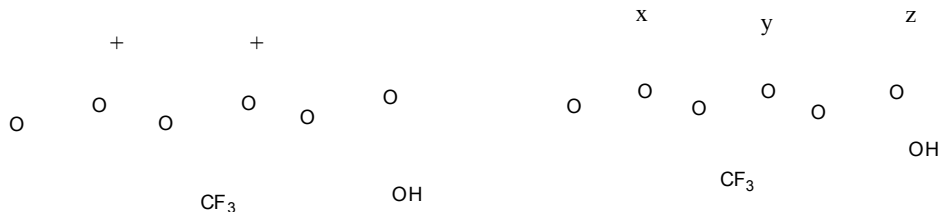
공중합체에서 각 단량체의 도입을 확인하기 위

하여 $^1\text{H-NMR}$ Spectrometer CDCl_3 용매에 시료를 녹여 측정하였다. 내열특성은 DSC를 이용하여 질소분위기 하에서 5 °C/min의 속도로 승온하여 측정하였으며 TGA는 질소분위기하에서 10 °C/min의 속도로 승온하여 분석하였다. DMA는 질소분위기에서 2 °C/min의 승온속도로 가열하였고 1 Hz, strain 0.1 %에서 측정하였다. 인장강도는 Instron을 이용하여 측정하였다. 접촉각 측정을 위하여 시료는 슬라이드 글라스 위에 합성한 중합체를 일정량 코팅한 후 60 °C 오븐에서 10 분간 건조 후 냉각된 Film을 사용하였다. 측정은 Sessile drop (water-in-air) 방법으로 시료당 5 개를 5 ~ 10 초 이내에 측정하여 평균값을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공중합체의 제조

공중합체 제조를 위하여 methyl methacrylate (MMA)와 2,2,2-trifluoroethyl acrylate(FMA) 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 단량체로 하여 괴상 및 유화중합법으로 합성하였다(Scheme 1). 또한, 중합에 따른 조성비는 Table 1, 2에 나타내었다.



Scheme 1. Synthetic Scheme of Fluorine-containing Acrylate Copolymers

Table 1. The Feed Ratios of Bulk Polymerization

ID	MMA	FMA	HEMA	AIBN
FHE-0.5-0.5	9	0.5	0.5	0.16
FHE-0.5-1	8.5	0.5	1	0.16
FHE-0.8-1	8.2	0.8	1	0.16
FHE-1-0.5	8.5	1	0.5	0.16
FHE-1-1	8	1	1	0.16

Table 2. The Feed Ratios of Emulsion Polymerization

ID	MMA	FMA	HEMA	k ₂ S ₂ O ₈	Na ₂ HPO ₄	SLS	H ₂ O
LFH-1-0.1	8.9	1	0.1	0.015	0.015	0.075	40
LFH-1-0.5	8.5	1	0.5	0.015	0.015	0.075	40
LFH-1-1	8	1	1	0.015	0.015	0.075	40

공중합체 구성성분으로 MMA는 투명 및 코팅 특성이 우수한 것으로 알려지고 있으며 FMA는 side-chain에 불소성분을 갖고 있어 표면소수성을 나타낼 것으로 기대되며 접착특성을 위하여 기존에 많이 사용하는 methacrylic acid 대신에 radical trapping 효과가 약하면서 큰 dipole강도를 갖고 있어 접착 특성이 우수한 HEMA를 도입하여 접착성 그리고 코팅특성이 우수한 공중합체를 제조하였다. 공중합체 조성은 MMA 대비 FMA 혹은 HEMA의 양을 늘리면서 물성변화를 관찰하였다. 또한, 괴상 및 유화 중합법으로 각각 합성하여 괴상중합체의 경우 유기용제에 녹여 코팅실험을 실시하였고 유화중합체의 경우는 라텍스가 제조되어 수용성 코팅이 가능하도록 하였다. Fig. 1에 ¹H-NMR spectrum을 나타내었는데 3.6 ppm에서 MMA의 CH₃-O-, 4.0 ppm에서 HEMA의 -O-CH₂-, 4.4 ppm에서 FMA의 -O-CH₂CF₃의 peak가 관찰되었다. 따라서 각 조성물들이 공중합체내에 함유하고 있음을 확인하였다.

3.2. 공중합체의 열적 특성

공중합체들의 유리전이 온도를 비교하기 위하

여 다양한 조성에서 DSC 분석을 실시하였다. FHE중합체 제조조성에서 HEMA의 양은 10%로 고정된 상태에서 FMA 함량만 5%에서 10%로 증가 시킨 결과, 유리전이 온도는 120에서 117°C로 감소하였는데 이것은 FMA side-chain의 유연성에 기인한 것으로 추정된다. Latex 중합에서는 HEMA 함량을 1%에서 10%로 증가시켰을 때 T_g는 121°C에서 119°C로 감소하는 경향을 나타냈다(Fig. 2).

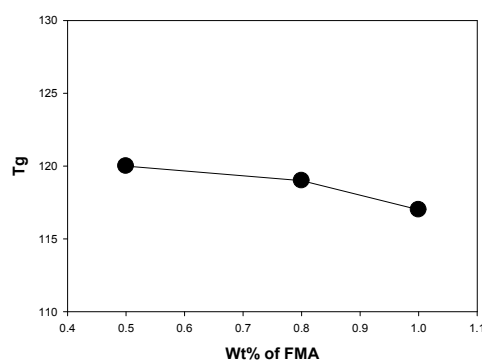


Fig. 2. The changes of T_g versus the contents of FMA on FHE.

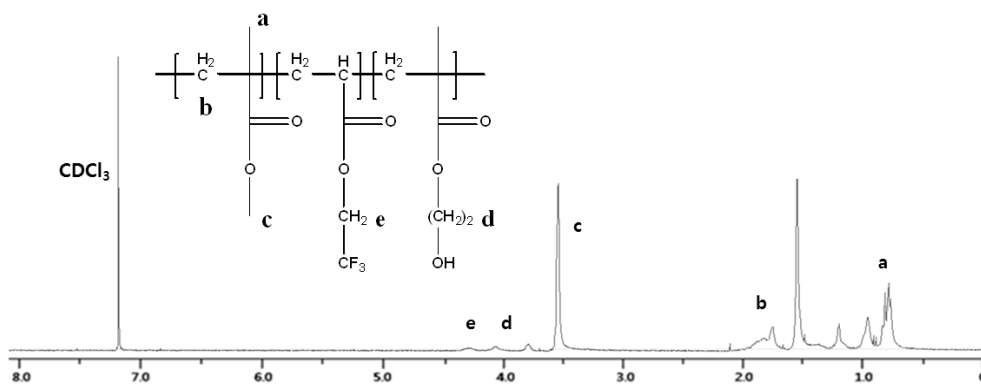


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of FHE-1-1 copolymer.

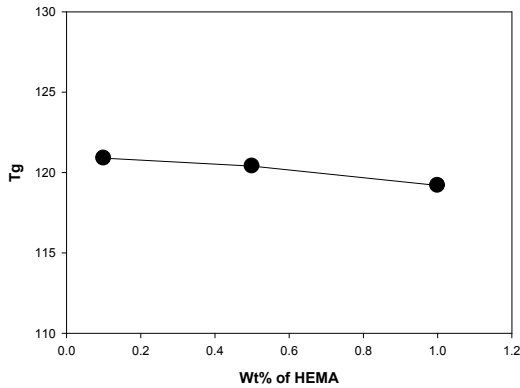


Fig. 3. The changes of Tg versus the contents of HEMA on LHE.

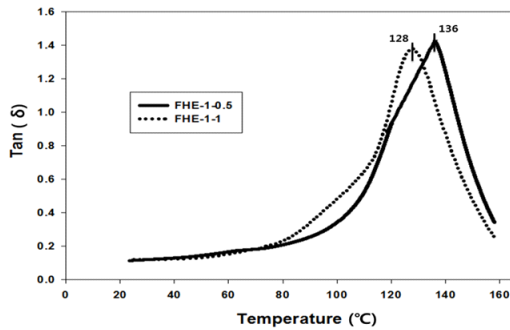


Fig. 3. Tan δ of FHE copolymers.

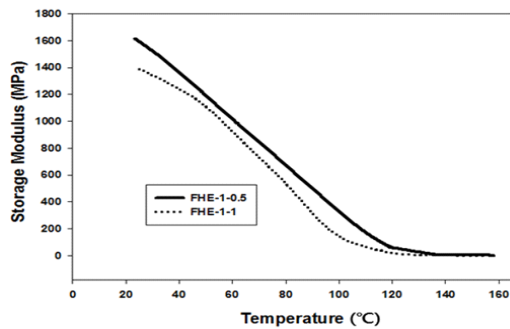


Fig. 4. Storage modulus of FHE copolymers on DMA analysis.

또한, 괴상 중합한 FHE 공중합체를 DMA를 이용하여 저장 탄성율과 Tg를 측정한 결과 HEMA의 함량이 5%에서 10%로 증가함에 따라 Tg는 136 °C에서 128°C로 감소하는 경향을 나타내었으며 저장 탄성율의 경우도 HEMA의 함량이 증가함에 따라 점도가 감소하였는데 이것은 중합반

응 도중에 HEMA의 OH group에 의한 부분적인 radical trapping 효과로 chain 성장이 둔화되어 점도가 감소한 것으로 추론된다(Fig. 3과 Fig. 4).

Fig. 5는 TGA 분석 결과를 보여주고 있는데 괴상 중합체의 경우 200 °C 근처에서 초기 분해가 일어나고 있으며 라텍스의 경우는 180 °C에서 분해가 시작 되었다. 또한 괴상, 유화 중합체 모두 HEMA 와 FMA의 함량이 증가함에 따라 열분해 온도가 낮게 나타남을 확인할 수 있었다.

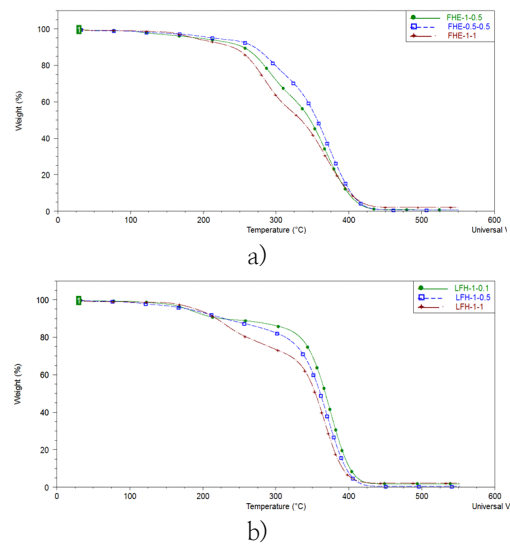


Fig. 5. TGA curves of MMA/IFMA/HEMA copolymers on a)FHE series, and b) LFH series.

3.3. 공중합체의 인장강도 및 접착각

공중합체를 슬라이드글라스에 코팅, 건조 후에 초음파기를 이용하여 코팅한 필름을 박리, 분리하여 인장강도를 측정하였다. 그 결과 공중합체내에 FMA 혹은 HEMA의 함량이 증가할수록 인장강도가 29 Mpa에서 24 Mpa 감소하였고 라텍스의 경우에도 28 Mpa에서 22 MPa로 감소하였다. 이것은 FMA의 side-chain의 사슬움직임이 유연하여 soft한 필름이 제조되어 강도가 감소하는 것으로 판단되며 HEMA의 경우에도 양이 증가할수록 강도는 감소하였는데 이전의 DMA 결과와 동일하게 HEMA의 radical trapping 효과로 사슬성장이 둔화되어 나타난 것으로 판단된다. 접착각의 경우는 HEMA의 친수성(hydrophilic) 특성으로 HEMA의 함량이 증가함에 따라 접착각이

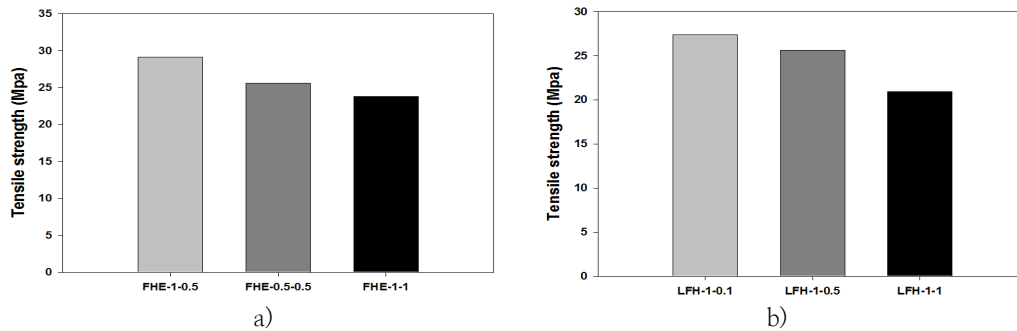


Fig. 6. Tensile strength of MMA/FMA/HEMA copolymers on a) FHE series, and b) LFH series.

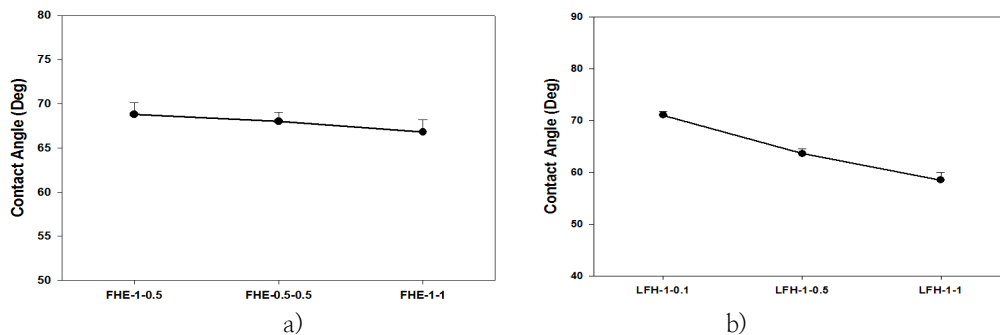


Fig. 7. Contact angles of MMA/FMA/HEMA copolymers on a) FHE series, and b) LFH series.

70 도에서 60도까지 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

코팅성이 우수하고 발수성과 접착성이 우수한 공중합체를 괴상 및 유화 중합법으로 합성하였다. 제조된 공중합체는 코팅성이 우수하여 슬라이드 글라스에 고강도 필름으로 코팅할 수 있었으며 괴상 중합체의 경우는 chloroform(CHCl_3)에 녹여 코팅하였고 유화 중합체는 라텍스가 제조되어 water-based 코팅이 가능하였다.

중합체 조성물중 FMA의 함량이 증가할수록 FMA의 유연한 특성으로 유리전이온도(T_g) 및 열분해온도가 감소하였고 HEMA의 함량이 증가할수록 친수성이 높아 접촉각이 감소하였으며 HEMA의 radical trapping 효과로 저장 탄성을 및 인장강도도 감소하였다.

References

1. R. Jain, R. Pitchumani, "Fabrication and characterization of zinc-based superhydrophobic coatings", *Surface and Coating Technology*, Vol. 337, pp. 223-231, (2018).
2. X. Cui, G. Zhu, Y. Pan, Q. Shao, C. Zhao, M. Dong, Y. Zhang, Z. Guo, "Polydimethylsiloxane-titania nanocomposite coating: Fabrication and corrosion resistance", *Polymer*, Vol.138, pp. 203-210, (2018).
3. J. Zhao, L. Wu, C. Zhan, Q. Shao, Z. Guo, L. Zhang, "Overview of polymer nanocomposites: Computer simulation understanding of physical properties", *Polymer*, Vol. 133, pp. 272-280, (2017).

4. Sharmin E, AhmadS,Zafar F. *Renewable resources in corrosion resistance*, Chap.20, p. 449-472, InTech publishers,(2012).
5. M. Kathalewar, A. Sabnis, "Epoxy resin from cardanol as partial replacement of bisphenol-A- based epoxy for coating application", *J. of Coatings Technology and Research*, Vol. 11, No 4, pp. 601-618, (2014).
6. C. Askham, "Environmental product development; replacement of an epoxy-based coating by a polyester-based coating", *the International J. of Life Cycle Assessment*, Vol. 16, pp. 819-825, (2011).
7. P. Vijayan, A. Tanvir, Y. H.E. Gawady, M. A. Maadeed, "Cellulose nanofibers to assist the release of healing agents in epoxy coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 112, pp. 127-132, (2017).
8. D.Y. Perera, "On adhesion and stress in organic coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 28, pp. 21-23, (1996).
9. M. L. Picchio, M. C. G. Passeggi, M. J. Barandiaran, L. M. Gugliotta, R. J. Minari, "Waterborne acrylic-casein latexes as eco-friendly binders for coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 88, pp. 8-16, (2015).
10. D. Song, Z. Yin, F. Liu, H. Wan, J. Gao, D. Zhang, X. Li, "Effect of carbon nanotubes on the corrosion resistance of water-borne acrylic coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 110, pp. 182-186, (2017).
11. M. F. Montemor, "Functional and smart coatings for corrosion protection: a review of recent advances", *Surface&Coatings Technology*, Vol. 258, pp. 17-37, (2014).
12. M. Bethencourt, F. J. Botana, M. J. Cano, R.M. Osuna, M. Marcos, "Lifetime prediction of waterborne acrylic paints with the AC-DC-AC method", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 49, pp. 275-281, (2004).
13. M. Li, W. Liu, Q. Zhang, S. Zhu, "Mechanical force sensitive acrylic latex coating", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 9, No 17, pp. 15156-15163, (2017).
14. A. Cataldi, C. E. Corcione, M. Frigione, A. Pegoretti, "Photocurable resin/nanocellulose composite coatings for wood protection", *Progress in Organic Coatings*, Vol.106, pp. 128-136, (2017).
15. F. A. Rueggeberg, "State of the art: Dental photocuring- A review", *Dental Materials*, Vol. 27, No 1, pp. 39-52, (2011).
16. H. Bahria, Y. Erbil, "UV technology for use in textile dyeing and printing: Photocured applications", *Dyes and Pigments*, Vol. 134, pp. 442-447, (2016).
17. P. Kotlink, K. Doubravova, J. Horalek, L. Kubac, J. Akrman, "Acrylic copolymer coatings for protection against UV rays", *J. of Cultural Heritage*, Vol. 15, No 1, pp. 44-48, (2014).
18. M. Sangermano, D. Foix, G. Kortaberria, M. Messori, "Multifunctional antistatic and scratch resistant UV-cured acrylic coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 76, pp. 1191-1196, (2013).
19. F. Yang, L. Zhu, D. Han, R. Cao, W. Li, Y. Chen, X. Wang, L. Ning, "Preparation and failure behavior of fluorine-containing acrylic polyurethane coating", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 90, pp. 455-462, (2016).
20. J. Q. Huang, W. D. Meng, F. L. Qing, "Synthesis and repellent properties of vinylidene fluoride-containing polyacrylates", *J. of Fluorine Chemistry*, Vol. 128, pp. 1469-1477, (2007).