

불소화알킬기와 보호된 이소시아네이트기를 가지는 고분자의 합성과 그 특성

백창훈, 김홍제, 김우식*

한국염색기술연구소, *경북대학교 고분자공학과

1. 서 론

과학과 산업이 발전함에 따라 소재 내부의 고유한 화학적, 기계적 물성은 그대로 유지하면서 표면은 내부와 다른 특성을 갖는 재료의 수요가 점차 증가하고 있다.

섬유산업에서 각국의 섬유가공업계는 소재·기능의 복합화에 따른 고기능 상품 및 고부가가치 상품의 개발이 요구되어지고 있으며, 이러한 요구의 하나로서 직물의 발수 가공을 실시하고 있다.¹⁾

과불소알킬 아크릴레이트의 물리적으로 유용한 특성 및 성질을 이용하여 섬유에 처리하면 발군의 발수성과 발유 효과를 나타내므로, 섬유의 기능성 가공에서는 필수적인 가공제로 사용되어지고, 방오가공 분야 등에서도 탁월한 특징을 지니고 있어, 불소계 발수·발유제의 사용량은 점진적으로 증가되고 있는 추세이다.

본 연구에서는 섬유의 발수가공 시 불소계 발수제의 내구성을 장기간 지속할 수 있는 고분자를 합성하는데 필요한 기초 자료를 얻기 위해 고온에서 열에 의해 탈리되어 섬유와 반응할 수 있는 단량체로서 부타논 옥심으로 보호된 2-isocyanatoethyl methacrylate를 낮은 표면에너지를 가지는 perfluoro-alkylethyl acrylate(PFA)와 공중합시켜 단량체 반응성비를 조사하였다. 또한 이들 공중합체의 열적성질과 보호기의 탈리 현상을 조사하였고 용매캐스팅 방법을 이용하여 접촉각을 측정하였다.

2. 실 험

2.1. 시료

단량체 합성에 사용된 시약 중에 2-메타크릴로릴에틸 이소시아네이트(Showa Denko Co., 97%)는 정제 없이 그대로 사용하였다. 2-부타논 옥심(Aldrich Co., 99%)과 PFA(Clariant Co., 95%)는 특급시약을 정제없이 그대로 사용하였다. 반응촉매로 사용된 트릴에틸아민(Duksan Chemical Co.), 반응용매인 아세토니트릴, 중합용매인 메틸에틸케톤(Duksan Chemical Co.)은 단순 증류하여 정제하여 사용하였다. 중합 개시제인 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 일급시약을 메탄올로 2

회 재결정하여 사용하였다. 접촉각 측정 시 사용되는 시약인 디요오드메탄(Junsei Chemical Co.)은 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 단량체 2-(0-(1'-Methylpropylideneamino)carboxyl amino) ethylmethacrylate(MEM)의 합성

질소로 채워진 globe box에서 100 ml 삼구플라스크에 2-methacryloylethyl isocyanate 3.72 g(0.024 몰)와 아세토니트릴 10 ml에 넣고 교반하였다. 트리에틸아민 5.04 g(0.049 몰)을 아세토니트릴 15 ml에 녹인 후 2-부타논 옥심 2.718 g(0.0312 몰)을 넣고 교반 시킨 용액을 이소시아네이트를 녹인 용액에 천천히 적하 시키고 난 뒤 24시간 동안 교반 시켰다. 반응 후 용액을 감압 증류로 용매인 아세토니트릴, 촉매인 트리에틸아민 및 미반응의 2-부타논 옥심을 제거 하였다. 투명한 액체 상태의 생성물을 3 mmHg, 40 °C에서 감압 증류하여 생성물을 받았다. 이때 수득량은 5 g(0.02 몰)이고 수율은 86%이며 끓는점은 270 °C였다.

2.3. Poly(MEM-co-PFA)의 합성

두 단량체 MEM과 퍼플로로알킬 아크릴레이트(PFA)를 합친 무게 0.5 g과 용매로 메틸에틸케톤(MEK) 3 ml, 두 단량체를 합친 몰수에 대해 0.5 mol%에 해당하는 AIBN의 양을 중합관에 넣어 탈기하고 중합관을 밀봉한 후 60 °C에서 MEM과 PFA를 공중합 하였다. 중합시간은 단량체 반응성비를 구하는데 요구되는 낮은 중합율을 얻기 위하여 두 단량체의 반응비에 따라 시간을 달리하여 중합하였다.²⁾

2.4. 분석

단량체와 공중합체의 ¹H-NMR 스펙트럼은 CDCl₃ 용매를 사용하여 Bruker Advance Digital 400 FT-NMR spectrometer로 측정하였고 IR 스펙트럼은 Jasco FT-IR 620V를 사용하여 KBr pellet 법으로 측정하였다. 단량체의 mass 스펙트럼은 Hewlett Packard Model 5985A GC/MA/DS spectrometer로 측정하였다. 공중합체의 조성은 ¹H-NMR 스펙트럼을 이용하여 계산하였고 중합체들의 수평균 분자량과 중량평균 분자량은 테트라히드로푸란(THF)을 용매로 하여 Waters Associate Model 150C gel-permeation chromatograph로 측정하였다. 합성된 공중합체의 표면특성과 표면개질 효과를 조사하기 위해서 과불소기를 함유하고 있는 공중합체를 용매캐스팅 방법을 이용하여 필름 형태로 시편을 제작하여 고체표면의 접촉각을 측정하였다. 중합체를 이용한 접촉각 측정은 ERMA Contact Angle Meter기를 사용하여 정적 접촉각 측정법으로 측정하였다.³⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 단량체의 합성과 특성

3.1.1. MEM의 확인

MEM의 CDCl_3 용매 하에서의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. MEM의 아크릴기의 탄소-탄소 이중결합의 a와 b에 해당하는 수소 피크는 5.5와 6.1 ppm에서 나타났고, 부타논 옥심의 메틸기와 에틸기에 해당하는 d와 e f g는 1.1과 1.8 그리고 2.1과 2.3 ppm 부근에서 각각 나타났다. -NCO와 -OH의 결합으로 인해 생성된 우레탄 결합에 해당되는 j는 6.5 ppm 부근에서 나타났다. 이러한 결과는 이소시아네이트와 부타논 옥심이 반응하여 우레탄 결합이 생성됨을 의미한다.

Fig. 2는 MEM의 단량체의 질량 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 분자 이온 피크가 $m/z=242$ 에서 나타났고, 질량수 156은 보호된 2-부타논 옥심의 해리에 의해 기인한 것이며 질량수 72는 이소시아네이트의 에테르 분해에 의해 일어난 것이다.

KBr pellet법을 이용하여 MEM의 IR spectrum을 Fig. 3에 나타내었다. 각각의 단량체에 존재하는 -NCO와 -OH의 결합으로 인해 $2280\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 이소시아네이트기의 피크는 나타나지 않고 반응 후 나타난 새로운 피크인 우레탄 결합에 존재하는 N-H에 해당하는 피크가 1500 cm^{-1} 가 나타났다. 이러한 결과는 이소시아네이트가 2-부타논 옥심에 의해 보호되었음을 의미한다.

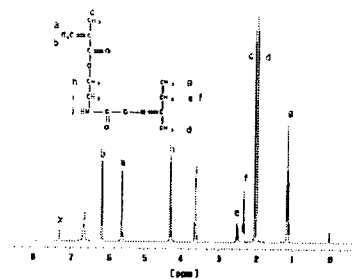


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of MEM in CDCl_3 .

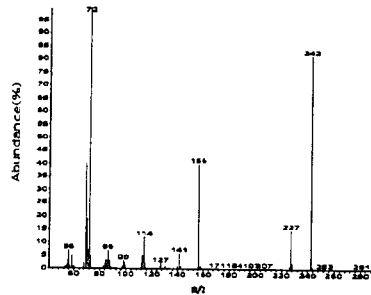


Fig. 2. Mass spectrum of MEM.

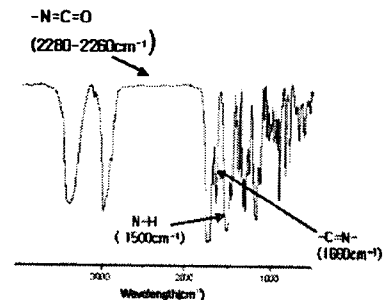


Fig. 3. IR spectrum of MEM.

3.1.2. Poly (MEM-co-PFA) 의 확인

Fig. 4에서 Fig. 8까지는 P-1에서 P-5까지의 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이들 그림에서 보는 바와 같이 단량체에 있던 아크릴기의 탄소-탄소 이중결합에 해당하는 수소 피크가 나타나지 않았고 우레탄 결합 a에 해당하는 수소 피크는 6.8 ppm에서 나타났으며 MEM의 에틸기 구조내의 c와 PFA의 에틸기중 하나인 d에 해당하는 수소 피크는 3.9 ppm과 4.4 ppm 사이에서 함께 나타났고 MEM의 에틸기 구조내의 b는 3.5 ppm에서 나타났다. Fig. 4에서 Fig. 8로 갈수록 a, b, c 피크의 강도는 커지고 d 피크의 강도는 작아지는 것을 확인할 수 있었는데 이것은 Fig. 4에서 Fig. 8로 갈수록 MEM의 함량이 증가하고 반면에 PFA의 함량이 감소하기 때문이다.

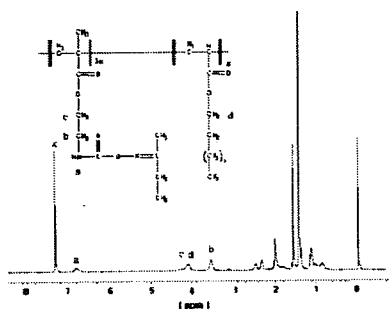


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P-1 in CDCl_3 .

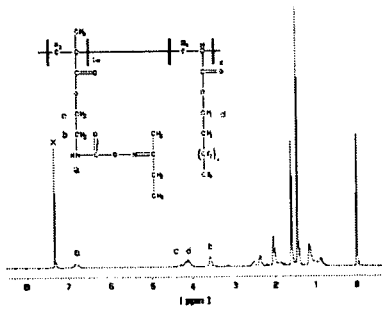


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P-2 in CDCl_3 .

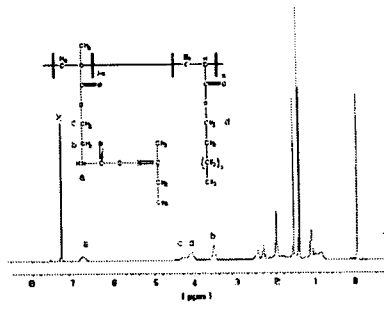


Fig. 6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P-3 in CDCl_3 .

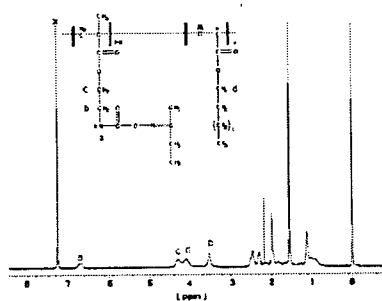


Fig. 7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P-4 in CDCl_3 .

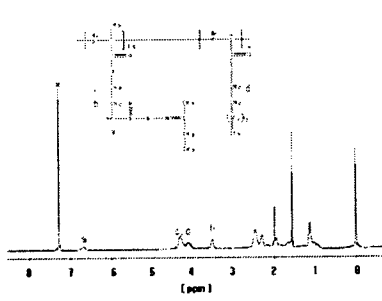


Fig. 8. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P-5 in CDCl_3 .

3.2. 공중합체의 특성

3.2.1. 단량체의 반응성비

Kelen-Tüdös법⁴⁾을 이용하여 단량체 반응성비를 구하므로 공중합체의 수율은 20 %내외로 조절하였으며 수평균 분자량은 MEM 단일중합체는 61,000이었으며, 공중합체는 63,200 ~ 118,400 이었다. 공중합 시 공급된 PFA의 함량이 80 mol%의 경우에는 테트라하이드로푸란 용매에 녹지 않아서 분자량을 측정할 수 없었다.

3.2.2. 중합체의 열적성질

Fig. 9은 MEM/PFA가 6.5 : 3.5 인 공중합체인 P4를 온도를 달리하면서 측정한 IR 스펙트라를 나타낸것인데 여기서 이소시아네이트기의 흡수띠에 해당하는 $2280\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$ 에서 이소시아네이트기가 실온에서는 나타나지 않았지만 온도 $100\text{~}200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 이소시아네이트기가 재생되었다. 그러나 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 재생된 이소시아네이트가 다시 사라졌다. 이것은 아마도 수증기와 반응해서 없어지는 것으로 생각된다.

3.2.3. 공중합체의 접촉각

공중합체내에 PFA의 조성에 따른 접촉각 변화를 Fig. 10에 나타내었는데 공중합체내의 PFA의 함량이 증가될수록 접촉각은 커진다. 이것은 공중합체내 PFA가 증가할수록 발수성이 커지기 때문이다.

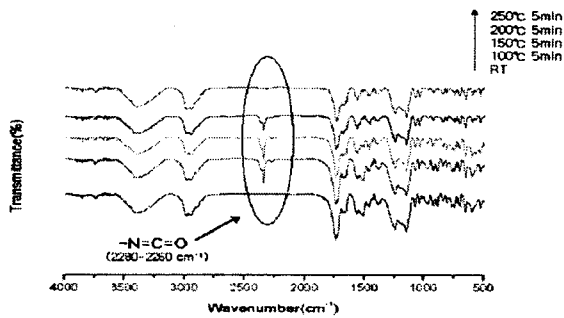


Fig. 9. IR spectra of P-4 with heating temperature.

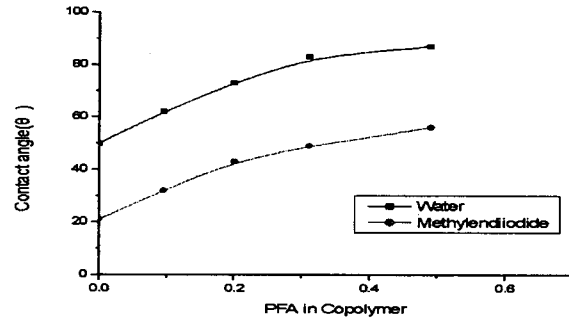


Fig. 10. Contact angle of MEM/PFA copolymers with PFA composition.

4. 결 론

아크릴기를 가지는 이소시아네이트와 부타는 옥심을 반응시켜 대기 중의 수분과 반응하지 않는 보호된 이소시아네이트기를 가진 액상의 단량체인 MEM을 용이하게 합성하였고 이 때의 수율은 86%이었으며 이 단량체의 보호기가 물질이 탈리되기 시작하는 온도는 150 °C였다.

합성한 MEM을 불소기가 달린 단량체인 PFA와 공급비를 달리하여 각각 공중합 하였다. 이들 고분자의 수평균 분자량은 63,000~118,000 정도였으며 Kelen-Tüdös가 제안한 식에 의해 단량체 반응성비를 조사한 결과 MEM(1)와 PFA(2)의 반응성은 $r_1 = 1.59$ 였고 $r_2 = 0.50$ 였다. IR의 결과로부터 보호된 부타는 옥심이 탈리되고 재생된 이소시아네이트는 공기 중에 노출시 수분과 반응하는 것을 알 수 있었다. 초기 열분해 온도는 100~200 °C정도였고 PFA의 함량이 증가함에 따라 초기 열분해 온도가 낮아지는 경향을 보였다. 이는 PFA가 측쇄에 있음으로 PFA에 있는 에스테르 결합이 쉽게 깨어지기 때문이라고 생각된다. 접촉각을 통해 공중합체의 표면에너지를 조사한 결과 공중합체내의 PFAM 함량이 증가할수록 접촉각은 커지고 표면에너지가 감소됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. F. V. Davis, *J. Soc. Dyers and Colouritis*, **63**, 260 (1947).
2. J. S. Ahn, D. H. Choi, T. H. Rhee, N. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **22(1)**, 150 (1998).
3. I. J. Park, S. B. Lee and J. C. Koh, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **30(3)**, 303 (1992).
4. Kelen T, Tüdös FJ. *Macromol Sci. Chem.*, A9(1), 1 (1975).