

## 유화 중합법에 의한 불소아크릴레이트 공중합체 제조

김동옥<sup>†</sup> · 김지현

SK Chemicals 중앙연구소

(2003년 4월 17일 접수, 2003년 10월 4일 채택)

## Preparation and Characterization of Fluoroacrylate Copolymer by Emulsion Polymerization

Dong Ok Kim<sup>†</sup> and Ji Hyun Kim

SK Chemicals Research Institute,

600, Jungja-1dong, Changan-ku, Suwon-si, Kyungki-do 440-745, Korea

<sup>†</sup>e-mail: kdongok@skchemicals.com

(Received April 17, 2003; accepted October 4, 2003)

**초록** : 불소계 섬유용 발수·발유제의 제조에 일반적으로 쓰이는 과불소알킬아크릴레이트 및 노말알킬아크릴레이트의 공중합체를 유화 중합법으로 제조할 시 계면활성제, 유기용매, 내구성 향상 목적으로 소량 첨가되는 기능성 단량체 및 공중합체의 결정 용융 온도 ( $T_m$ ) 변화에 따른 고분자 라텍스의 입자 직경 변화와 그들의 표면 특성 (접촉각 및 발수도)의 변화를 관찰하였다. 또한 WAXD 실험을 통해 공중합체의  $T_m$ 의 변화에 따른 공중합체의 결사슬의 채움구조 변화를 조사하였으며 이를 통해 표면 특성과의 관계를 연구하였다. 그리고 과불소알킬아크릴레이트와 더불어 말단기가 약간 다른 불소아크릴레이트,  $[\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}]$  ( $n=4,5,6$ )를 사용한 불소아크릴레이트 공중합체도 동시에 합성하여 공중합체의 결사슬의 채움구조, 말단기( $\text{CH}_3$ -,  $\text{CF}_3$ -,  $\text{CHF}_2$ -)의 종류 및 농도변화에 따른 표면 특성 (접촉각, 발수도 등)의 변화를 관찰하였다.

**ABSTRACT** : The effects of surfactants, organic solvents, and functional monomers on the emulsion polymerization of perfluoroalkylethylacrylates and *n*-alkylacrylates were investigated. In particular, the dependence of the surface properties, contact angle and water repellency on the crystal melting temperature ( $T_m$ ) of the fluorocopolymer and the variation of polymer latex particle sizes was investigated. Using WAXD experiments and synthesizing different types of fluorocopolymers which have following fluoroacrylates  $[\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}]$  ( $n=4, 5$  or  $6$ ), the relationship between the molecular packing structure of pendent side groups of fluorocopolymers and the surface properties was also investigated. We observed that the structure of primary carbon atoms of pendent side groups of fluorocopolymers plays key role in determining the surface properties.

**Keywords** : fluoroacrylate, surface, water repellency, latex, emulsion polymerization.

### 1. 서론

과불소알킬아크릴레이트 공중합체를 제조하여 불소계 발수·발유제 용도로 사용하기 위한 노력은 오래 전부터 시도되어 현재에는 여러 종류의 제품이 상업적으로 생산되고 있으며, 이는 현재 불소함유 고분자 제품 중 가장 큰 시장규모를 가진 제품중의 하나이다. 그러나 이러한 오랜 역사와 산업적인 중요성에도 불구하고 불소계 발수·발유제에 대한 체계적인 연구는 다른 고분자 제품들에 비해서는 아직까지 상대적으로 부족한 실정이

고, 다만 특허<sup>1-14</sup> 자료들만을 통해서 어느 정도의 기술적인 내용과 발전 추이를 알 수 있을 뿐이다.

한편 불소아크릴레이트 공중합체가 이러한 발수·발유제 용도로서 사용 가능함은 불소원자가 가진 독특한 성질에 기인한다. 일반적으로 불소원자를 포함한 고분자들은 그렇지 않은 것들과 비교시 강한 내화학적, 열안정성 및 매우 낮은 표면장력을 나타내는 것으로 알려졌다. 불소계 발수·발유제는 이중에서도 특히 낮은 표면장력을 나타내는 성질을 이용한 것으로, 섬유코팅용으로 사용되는 경우 대부분이 긴 과불소알킬 사슬을 갖

는 불소아크릴레이트와 다른 아크릴레이트 단량체들과의 공중합체로 유화중합에 의해 주로 제조되고 있다.

불소계 발수·발유제 제조는 일반적인 유화 중합법과 달리 일정량의 유기용매를 함께 사용하는데, 이는 과불소알킬아크릴레이트 및 긴 사슬의 *n*-알킬아크릴레이트 단량체들이 스티렌 단량체, 메틸메타크릴레이트, 아크릴산 등의 단량체에 비하여 물에 대한 용해도가 지나치게 낮기 때문이다. 따라서 중합반응 중 단량체 방울로부터 성장중의 입자로 단량체의 공급을 원활하게 하기 위해 일정량의 유기용매를 사용한다. 이러한 유기용매의 사용은 여러 가지 환경적인 측면 등의 부작용을 초래할 수 있으나, 현재까지 대중적인 방법으로 인정되고 있다.

이 부문에 있어 과거에 행해졌던 주요 연구들을 살펴보면, Pittman과 Ludwig는<sup>15</sup> 불소알킬  $[-(CF_2)_n-CF_2H]$  ( $n = 1, 3, 5, 7$  or  $9$ ) 그룹을 갖는 불소아크릴레이트 고분자를 합성하여 각각의 고분자가 갖는 결정화도가 표면 젖음 성질에 미치는 영향을 연구하였다. 그들은 이로부터 발수·발유도를 나타내는 주요한 지표인 임계표면장력의 경우 고분자로부터 측정된 값이 long-chain  $HCF_2-$  terminated acid monolayer로부터 구해진 값보다 작다는 것을 확인하였고 또한 primary carbon atoms (e.g.,  $CH_3$ ,  $CF_3$ ,  $HCF_2$ , etc.)들이 표면을 구성하는데 주요한 역할을 하고, 이와 같은 표면그룹의 채움구조 및 각각의 농도가 고분자의 표면 젖음 성질을 결정한다고 주장하였다. 그러나 그들의 연구는 다음과 같은 불소알킬  $[-(CF_2)_n-CF_2H]$  ( $n = 1, 3, 5, 7$  or  $9$ ) 그룹을 갖는 불소아크릴레이트 고분자에만 국한되었기 때문에 과불소알킬에틸아크릴레이트 등과 같은 다른 종류의 불소아크릴레이트 고분자에 대한 충분한 연구가 없고, 또한 단일중합체였기에 주로 공중합체로 제조되는 상용 발수·발유제에 대한 이해를 높이기에는 약간의 거리가 있다.

박민준 등은<sup>16,17</sup> poly(perfluoroalkyl-ethyl methacrylate) 단일중합체 및 poly(per-fluoroalkylethyl methacrylate)/poly(*n*-alkyl methacrylate)s 블렌드를 준비하고 이들의 접촉각 측정과 ESCA(electron spectroscopy for chemical analysis)를 통해 표면 자유 에너지와 표면 조성 등 표면 물성을 연구하였다. 그리하여 이들 중합체의 표면에는 과불소알킬 그룹이 나와있으며, 열처리를 통해 polymer-air 계면에 수직으로 배열이 가능하고 이 같은 성질 등이 표면 물성을 결정짓는 주요한 역할을 한다고 보고하였다. 그러나 불소아크릴레이트 공중합체가 아닌 단일중합체와 단일중합체의 블렌드를 사용했기 때문에 poly(perfluoroalkylethyl methacrylate)와 poly(*n*-alkyl methacrylate)s 같은 공중합체에서 각 단량체의 역할을 정확히 규명해내지는 못하였다.

또한 Katano 등도<sup>18</sup> 각기 다른 결사슬을 갖는 불소아

크릴레이트 고분자를 합성하여 여러 가지 방법으로 열처리한 후 접촉각 측정 및 X-ray 회절 연구를 통해 이들 고분자의 표면 물성의 특성은 결사슬이 polymer-air 계면에 수직으로 배열하기 때문이라고 주장하였다.

한편 M. Morita<sup>19</sup> 연구팀은 과불소알킬에틸아크릴레이트와 함께 사용되는 *n*-알킬아크릴레이트 단량체의 결사슬 길이를 변화시켜 이에 따른 불소아크릴레이트 공중합체의 결정화도와 표면 자유 에너지 변화 추이를 관찰하였으며, 이에 근거한 불소아크릴레이트 공중합체의 발수·발유의 모델을 제시하였다. 이와 같은 연구는 공중합체로 제조되는 상용 발수·발유제를 이해하는데 훌륭한 연구결과이지만, 표면 물성에 있어서 *n*-알킬아크릴레이트 단량체들만의 역할에 대해서만 국한되었다.

그러나 현재 통용되는 대다수의 상용 발수·발유제는 과불소알킬에틸아크릴레이트와 다른 여러 아크릴레이트 단량체와의 공중합 제품이므로 이를 잘 이해하기 위해서는 과불소알킬에틸아크릴레이트 및 *n*-알킬아크릴레이트가 표면 물성에 미치는 영향 뿐만 아니라 내구성 향상을 위해 첨가하는 각종 기능성 단량체에 의한 영향 및 유화중합시 발생하는 제반 문제점들을 동시에 고려하여야 한다.

따라서 이 논문에서는 불소아크릴레이트 공중합체를 유화 중합법으로 제조하여 불소아크릴레이트 단량체의 말단기의 구조차이 및 불소아크릴레이트 공중합체의 결정화도 등이 표면 물성에 미치는 영향과 각종 기능성 단량체가 유화중합시 미치는 영향에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

**시약 및 재료.** 이번 연구에 사용된 주요 시약들은 다음과 같다. 과불소알킬에틸아크릴레이트는 DuPont사의 상용 제품인 Zonyl TA-N을 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 또 말단부분의 구조가 다른 불소아크릴레이트  $[CH_2=CHCO_2CH_2(CF_2CF_2)_nH]$  ( $n=4,5$  or  $6$ )는 불소알코올  $[HOCH_2(CF_2CF_2)_nH]$ 을 Fluorochem으로부터 제공받아 acryloyl chloride와 직접 반응시켜 사용하였다. 이때 직접 제조된 불소아크릴레이트의 순도는 기체 크로마토그래피 분석으로 98%이상의 순도를 보였다. 공단량체로 사용된 stearyl acrylate, stearyl methacrylate, lauryl acrylate, *n*-butyl acrylate 및 기능성 단량체로 사용된 glycidylmethacrylate, *n*-metholacrylamide, 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate 등은 Aldrich사에서 구입하였다. 유화중합시 사용된 계면활성제는 비극성 계면활성제와 양이온 계면활성제를 일정 비율로 섞어 사용하였고, 비극성 계면활성제는 polyoxyethylene nonylphenyl ether, 그

리고 양이온 계면활성제는 trimethylstearyl ammonium chloride이다. 또한 사용된 개시제는 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride이며 DuPont사에서 구입하였다.

**고분자 중합반응.** 중합반응은 유화 중합법을 사용하여 아래와 같이 진행하였다. 우선 Table 1에 나타낸 조성물을 1 L의 reflux condenser 및 온도조절장치가 설치된 반응기에 투입한 다음 고형분으로 존재하는 조성물이 완전히 녹을 때까지 교반해 주면서 반응기의 온도를 서서히 올리고 50 °C가 되면 계면활성제 용액을 투입하여 에멀션을 만든 뒤 반응기내의 온도가 60 °C가 되게 조절한 다음 질소 퍼징을 한시간 실시하여 용존 산소를 최대한 제거한다. 다음 단계로 개시제를 일정량 투입하여 반응을 진행시키고 이를 8시간 정도 유지한 다음 반응기를 냉각시켜 고형분 30%의 고분자 라텍스를 제조하였다.

**시료 제조 및 분석.** 접촉각 측정과 발수도 측정용 섬유시편을 만들기 위해서는 라텍스의 고형분을 0.5%로 희석한 용액을 제조한 후 폴리에스터 시험포(KS K 0905)를 일정시간 이 용액에 침적한 후 2개의 고무롤러 사이에 끼워 넣어 웨트픽업이 30%가 되게 한 다음 시험포를 160 °C에서 30초간 열처리하였다. 그리고 열분석 등의 실험을 위해서는 일정량의 라텍스를 건조한 후 이를 분쇄하고 메탄올을 사용하여 72시간 동안 soxhlet extraction으로 잔류 계면활성제, 미반응 단량체 등을 제거한 후 상온에서 진공오븐으로 30일간 건조한 후 사용하였다.

접촉각 측정은 Drop Shape Analysis System (DSA10-G120, Kruss)로 측정하였으며 발수도 측정은 JIS L0217 스프레이법으로 측정하였다.

또한 유화중합 후 얻어진 라텍스의 입도분석은 Particle Size Analyzer (Microtrac UPA-150, Honeywell)를 이용하였고, 공중합체의 용융 온도는 DSC (Perkin Elmer 7 Series)

**Table 1. Recipe of Fluoroacrylate Copolymer**

chemicals	amount (g)
fluoroacrylate	50
stearylacrylate	45
glycidylmethacrylate	2
<i>n</i> -methyolacrylamide	2
3-chloro-2-hydroxypropylmethacrylate	1
acetone	47
<i>n</i> -dodecylmercaptan	0.5
2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride	0.5
nonylphenyl ether	10
trimethylstearylammnium chloride	1
water	186

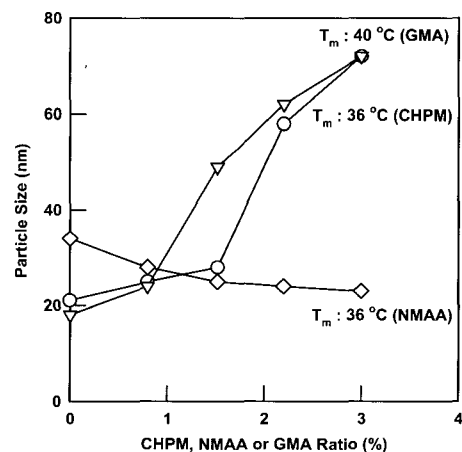
를 그리고 광각 X-선 회절 (WAXD) 실험은 Rigaku X-ray diffractometer를 이용하였다.

### 3. 결과 및 토론

**기능성 단량체의 영향.** 불소아크릴레이트 공중합체의 유화중합시 계면활성제, 기능성 단량체, 유기용매 및 불소아크릴레이트 공중합체의 결정화도 등이 고분자 라텍스의 입자 직경 변화 및 공중합체의 표면 물성 등에 미치는 영향을 조사하기 위해, 계면활성제, 기능성 단량체, 유기용매, *n*-알킬아크릴레이트 및 불소아크릴레이트의 조성과 함량을 변화시켜 결정 용융 온도 ( $T_m$ ) 및 고분자 라텍스 입자 직경이 각기 다른 공중합체들을 제조하였다.

Figure 1은 불소아크릴레이트 및 *n*-알킬아크릴레이트의 조성은 고정시키고 기능성 단량체의 농도만을 변화시킬 때의 고분자 라텍스 입자크기의 변화를 나타낸 것이다. 사실 불소계 발수·발유제의 제조시 이의 세탁 내구성을 증가시키기 위해 섬유표면과 어느 정도 친화성을 가지는 극성 기능성 단량체를 약간 첨가하는 것은 이미 잘 알려진 사항이나, 이로 인하여 중합과정에서의 고분자 라텍스 입자 직경 변화 등에 대한 사실은 아직 잘 알려져 있지 않다. 이번 연구에서는 기능성 단량체로 glycidyl methacrylate (GMA), *n*-methyol acrylamide (NMAA), 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate (CHPM)를 사용하였고, 흥미롭게도 고분자 라텍스 입자 직경은 GMA 및 CHPM의 경우에는 투입량에 따라 급격히 증가하는 반면, NMAA 경우에는 약간 감소하는 경향을 보였다.

따라서 GMA 및 CHPM의 증량은 낮은 분자량과 물에 대한 높은 용해도로 유화중합 중에 물에 대한 용해도가



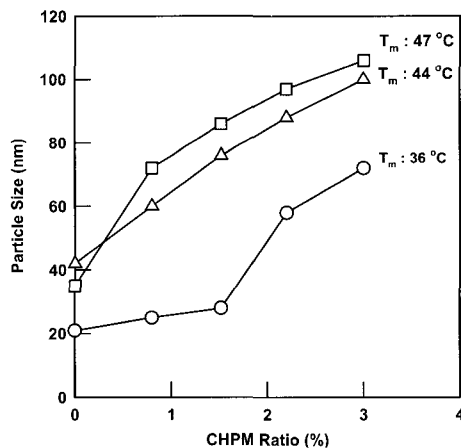
**Figure 1.** The variation of particle size of polymer latexes with composition of functional monomers (GMA, CHPM or NMAA).

지나치게 낮은 불소아크릴레이트 및 *n*-알킬아크릴레이트의 단량체 비율로부터 성장 입자로의 물질전달을 원활히 하고, 성장 입자 간의 이합집산을 활발히 한 것으로 보인다. 반면에 NMAA의 경우에는 결사슬 그룹 내의 아마이드기로 인하여 산성분위기에서 일부가 자가유화제 역할을 하여 작은 입자 직경의 고분자 라텍스의 안정성을 유지시키는데 기여한 것으로 보인다.

Figure 2는 같은 양의 기능성 단량체를 사용할 경우라도 *n*-알킬아크릴레이트의 조성에 따라 고분자 라텍스 입자 직경 변화가 큰 것을 알 수 있다.

Figure 2에 따르면 동일 조건하에서는 공중합체의  $T_m$ 이 낮을수록 고분자 라텍스의 입자 직경이 감소하는데, 이와 같은 결과는 고분자 중합시 GMA, CHPM 등의 투입량 뿐만 아니라 공중합체의  $T_m$ 에 따라서도 중합시스템의 안정성이 크게 영향을 받을 수 있다는 의미이다. Table 2는 *n*-알킬아크릴레이트의 조성에 따른 공중합체의  $T_m$ 을 나타낸 것이다.

**계면활성제의 영향.** 이번 실험에서는 비극성 계면활



**Figure 2.** The variation of particle size of polymer latexes with compositions of CHPM and *n*-alkylacrylates.

**Table 2.  $T_m$  changes of Fluoroacrylate Copolymer with *n*-Alkylacrylate Composition\***

	StA**	SmA**	LA**	BA**	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
1	40.1	-	10.0	5.1	31
2	34.3	15.9	5.1	-	34
3	34.3	15.9	-	5.1	36
4	41.8	8.3	5.1	-	40
5	50.1	-	5.1	-	44
6	55.2	-	-	-	47

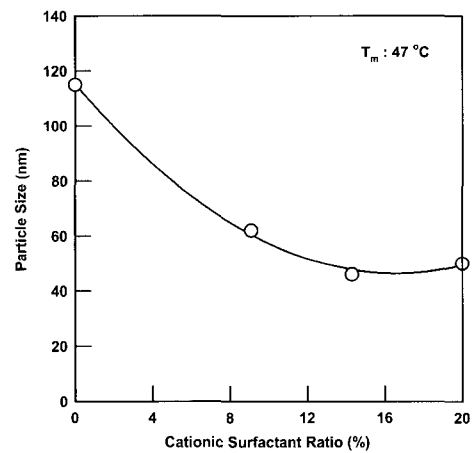
\*Fluoroacrylate monomer added : 40 %.

\*\*StA=stearyl acrylate : SmA=stearyl methacrylate;  
LA=lauryl acrylate : BA=butyl acrylate.

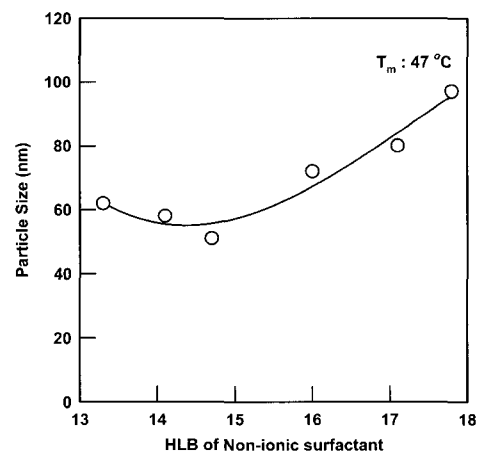
성제와 양이온 계면활성제를 일정한 비율로 혼합한 혼합 계면활성제를 사용하였다. 일반적으로 이와 같은 혼합 계면활성제의 사용은 비극성 계면활성제 단독 사용 시 보다 고분자 라텍스의 안정성이 크게 증가시키는 것으로 보고되고 있어,<sup>20</sup> 현재 상업적으로 생산되고 있는 많은 수의 발수·발유제가 이와 같은 혼합 계면활성제를 사용하여 생산되고 있다.

Figure 3은 혼합 계면활성제에서 양이온 계면활성제의 비율에 따른 고분자 라텍스의 입자 직경 변화를 나타낸 것이다. 양이온 계면활성제의 비율이 증가할수록 고분자 라텍스의 입자 직경이 급격히 감소하고 있으나, 20% 부근에 이르러서는 더 이상 감소하지 않고 입자 직경이 유지되는 현상이 나타나고 있다.

Figure 4는 혼합 계면활성제 중에서 비이온성 계면활



**Figure 3.** The variation of particle size of polymer latexes with cationic surfactant ratio.



**Figure 4.** The variation of latex particle size with HLB value of nonionic surfactant.

성제의 HLB 값에 따른 고분자 라텍스 입자 직경 변화를 살펴본 것이다. 고분자 라텍스의 입경은 HLB 값이 감소함에 따라 감소하는 경향을 보이다가 HLB 값이 14.5 근처에서 입자 직경이 최소값을 가지며 이후에는 다시 약간 증가하였다.

그러나 Figure 5에 나타난 바와 같이 계면활성제의 전체 투입 양 변화에 대해서는 고분자 라텍스 입자 직경 변화가 상대적으로 매우 작았다. 이는 이번 실험에 사용된 단량체들이 물에 대한 용해도가 지나치게 낮으므로 계면활성제의 양이 기존 유화중합에 사용되는 양보다 상대적으로 과량 사용되었기 때문에 계면활성제 사용량에 따른 입자 직경 변화가 두드러지지 않은 것으로 판단된다.

**유기용매의 영향.** 도입부에서 설명한 바와 같이 불소아크릴레이트 공중합체를 유화 중합법으로 제조하는 과정에서 과불소아크릴레이트 및 긴 사슬의 *n*-알킬아

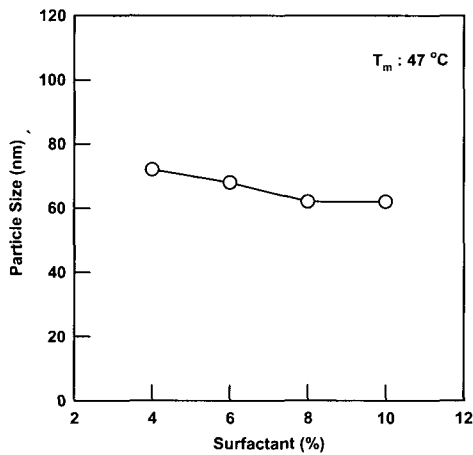


Figure 5. The variation of latex particle size with the ratio of surfactant mixture.

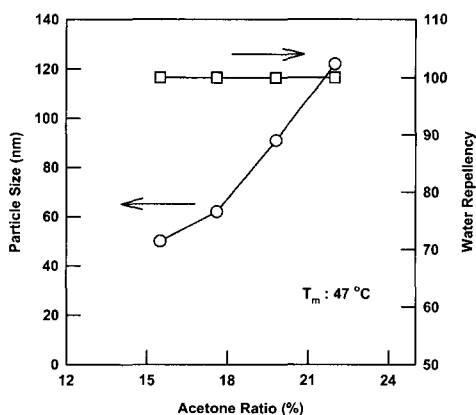


Figure 6. The variation of particle size and water repellency with the amount of acetone.

크릴레이트의 중합반응중 단량체 방울로부터 성장 입자로 공급을 원활하게 하기위해 일정량의 유기용매를 사용하였다. 아세톤을 사용한 결과인 Figure 6에서는 아세톤 사용량이 증가함에 따라 고분자 라텍스의 입자 직경이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 사용된 아세톤의 일부가 고분자 라텍스 내부에도 존재하게 되어 고분자 사슬을 팽윤시키는 효과를 나타내기 때문으로 판단된다. 그러나 아세톤 사용량에 따라서 공중합체의 표면 물성 (발수성)의 변화는 없어 (Figure 6 참조) 과불소아크릴레이트 및 *n*-알킬아크릴레이트의 공중합반응 자체에는 큰 영향을 미치지 못했음을 알 수 있다.

그러나 불소아크릴레이트 공중합체를 발수·발유제에 적용하여 세탁 내구성을 측정하는 실험에서는 아세톤을 많이 사용한 경우가 그렇지 못한 경우와 비교하여 내구성이 많이 떨어짐을 나타내었다. Figure 7은 이와 같은 결과를 나타낸 것으로 아세톤 사용량에 비례하여 내구성이 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 아세톤 농도가 적정수준 이상으로 유지되면 과불소아크릴레이트 및 긴 사슬의 *n*-알킬아크릴레이트 단량체들의 중합반응 medium에 대한 용해도를 높여, 성장 입자로 공급에는 유리하지만, 내구성 향상을 위해 소량 투입되는 기능성 단량체의 경우에는 중합반응 medium에 대한 용해도를 지나치게 상승시켜 이들의 성장 입자로의 이동에는 오히려 부정적인 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다.

따라서 이와 같은 현상을 설명하기 위해, NMR 분석을 통하여, 동일한 중합반응조건 (GMA 2.0%)에서 적정 농도 이상의 아세톤이 사용된 경우에는 투입된 기능성 단량체들이 중합반응에 참여하는 비율이 낮다는 것을 보였다. Figure 8은 아세톤 함량 변화에 따른 공중합체

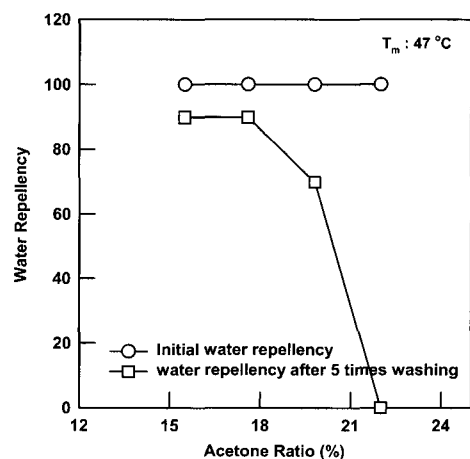


Figure 7. The variation of water repellency (after 5 times washing) with amount of acetone.

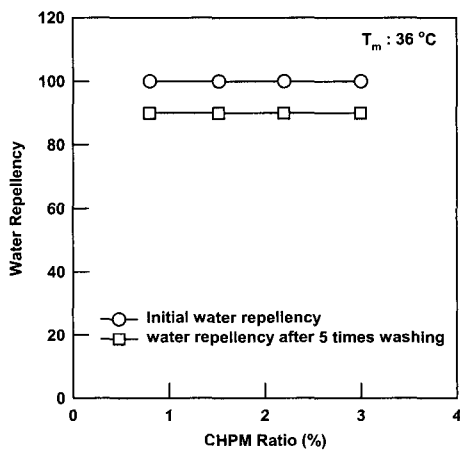
의 NMR spectrum을 나타낸 것으로 GMA의 에폭시링으로 인해 생기는 2.8 및 3.2 ppm 근처의 두 피크가 아세톤 함량의 증가에 따라 거의 사라진 것을 볼 수 있다. 따라서 이와 같이 공중합체내의 낮은 GMA 함량이 내구성에 영향을 미친 것으로 보인다.

**표면 물성에 대한 결정화도의 영향.** Figure 9는 기능성 단량체의 투입량에 따른 표면 물성 (발수도)의 변화를 보여 주는데, 기능성 단량체의 투입량에 따라 고분자 라텍스 입자 직경 변화가 무척 컸으나 상대적으로 이에 따른 공중합체의 표면 물성 (접촉각 및 발수도)의 변화폭은 미미하였다.

그러나 *n*-알킬아크릴레이트의 조성변화에 따라서는 발수도가 뚜렷한 변화를 보여 주었다. Figure 10는 각 중합체의  $T_m$ 과 발수도의 관계를 나타내는 것으로, 어떤 특정  $T_m$  이하에서는 발수도가 급격히 떨어지는 것을



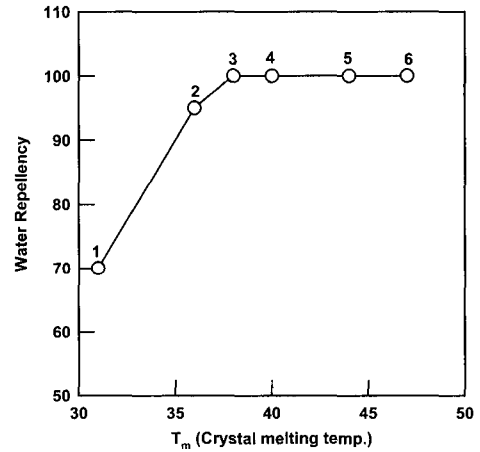
**Figure 8.** The variation of NMR spectra of fluoroacrylate copolymers with the amount of acetone used (a) 22% and (b) 18%. The dashed circle indicates GMA peak.



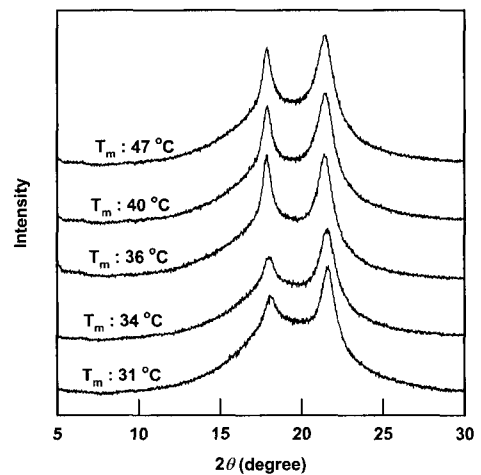
**Figure 9.** The variation of water repellency of fluoroacrylate copolymers with CHPM ratio (initial and after 5 times washing).

보여준다. 이와 같은 결과는 도입 부분에서 언급한 M. Morita<sup>19</sup> 그룹이 관찰한 바와 일치하며 불소계 발수·발유제의 작용원리를 이해하는데 있어 매우 중요한 사실이다. 따라서 이들 공중합체간의 결정구조 차이를 살펴보기 위해 160 °C에서 30초간 열처리한 뒤 상온에서 천천히 냉각시킨 시편으로 광각 X-Ray 회절 (WAXD)를 실시하였고, 이를 Figure 11에 나타내었다.

Figure 11에 의하면 각 중합체들은 동일한 위치에서 날카로운 회절피크를 보여주었고, 다만  $T_m$ 이 낮아짐에 따라 중합체의 상대적인 회절피크 강도가  $T_m$ 이 높은 중합체에 비하여 다소 감소하였다. 이와 같은 사실은 각 중합체들이 *n*-알킬아크릴레이트 조성 변화에 따른  $T_m$  변화에도 불구하고 근본적으로 유사한 결정구조를 형성하고 있다는 것이며, 다만  $T_m$ 의 변화에 따라 결정



**Figure 10.** The variation of initial water repellency with  $T_m$ . The composition of each copolymer is shown in Table 2.



**Figure 11.** X-ray diffraction patterns of fluoroacrylate copolymers with the change of  $T_m$ .

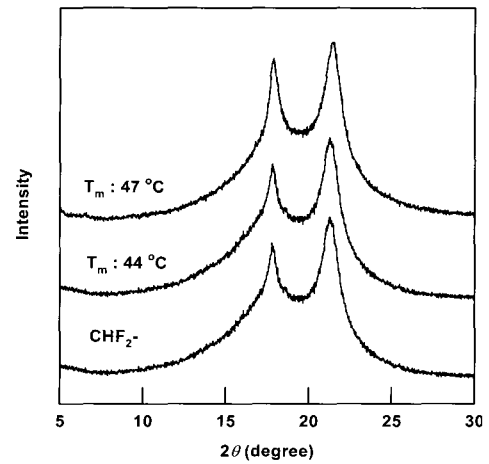
화 정도가 달라진다는 것이다. 따라서 강한 회절피크를 나타내는 높은  $T_m$  소유 중합체들은 상대적으로 더욱 규칙적인 결사슬의 분자배열에 의해 표면 자유 에너지가 낮은 primary carbon atom을 보다 많이 polymer-air계면에 가질 가능성이 크기 때문에 높은 접촉각과 발수도를 나타내는 것으로 판단된다. 이같이 열처리 후 상온에서 천천히 냉각된 불소아크릴레이트 공중합체의 결사슬 그룹에서의 primary carbon atom이 polymer-air계면에 주로 배열된다는 것은 다른 여러 문헌에서도<sup>16,17</sup> 보고되고 있다. Table 3은 주요 화학그룹의 임계 표면 장력 값을 나타낸 것이다.

**표면 물성에 대한 불소아크릴레이트의 Primary Carbon's Structure의 영향.** 앞부분에서 밝힌 불소아크릴레이트 공중합체의 결사슬 그룹의 primary carbon atom이 공중합체의 표면 자유 에너지를 결정짓는데 중요한 역할을 한다는 것을 보이기 위해 *n*-알킬아크릴레이트의 조성 및 사용량을 고정시키고, 다만 과불소알킬에틸아크릴레이트와 결사슬의 말단부분의 구조가 약간 다른 불소아크릴레이트  $[CH_2=CHCO_2CH_2(CF_2CF_2)_nH]$  ( $n=4, 5$  or  $6$ )를 이용하여 불소아크릴레이트 공중합체를 제조하여 표면 물성을 비교 연구하였다. Figure 12는 새로 합성된 중합체의 WAXD 패턴을 과불소알킬에틸아크릴레이트 중합체와 함께 나타낸 것이다. Figure 12에서 불소아크릴레이트 단량체의 작은 구조차이에도 불구하고 각각의 중합체의 회절피크의 위치와 강도는 거의 변함이 없음을 보여 주고 있다. 이는 두 종류 중합체의 결정구조가 거의 유사하다는 사실을 나타내고 있다.

그리고 Figure 13은 불소아크릴레이트 단량체 사용량에 따른 접촉각 변화를 나타냈는데, 과불소알킬에틸아크릴레이트를 사용한 경우에는 사용량에 따라 접촉각

이 신속하게 증가하는 경향을 보이지만 반면에  $[CH_2=CHCO_2CH_2(CF_2CF_2)_nH]$  ( $n=4, 5$  or  $6$ )를 사용한 경우에는 접촉각이 일정한 값으로 유지되거나 증가속도가 상대적으로 매우 느린 경향을 보였다. 또한 과불소알킬에틸아크릴레이트와  $[CH_2=CHCO_2CH_2(CF_2CF_2)_nH]$  ( $n=4, 5$  or  $6$ )를 50:50으로 혼합하여 사용한 경우에는, 측정되는 접촉각 값들이 대체로 각각의 불소아크릴레이트 단량체 사용시의 접촉각의 중간 값을 나타내었다.

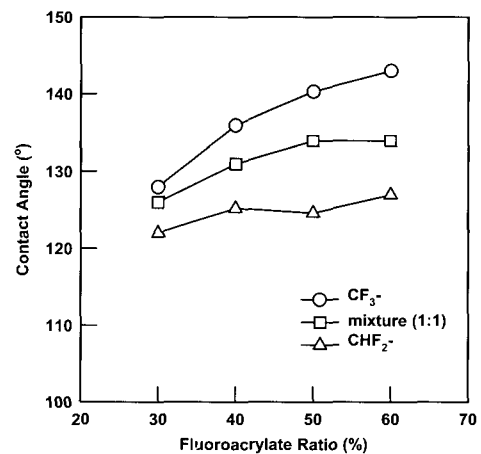
따라서 이와 같이 상반되는 “불소아크릴레이트 단량체 사용량에 대한 접촉각의 변화 추이”는 비록 거의 비슷한 결정구조로 공중합체의 결사슬들이 채워져 있어 결사슬의 primary carbons이 polymer-air 계면에 존재하는 상태는 비슷하지만 이들의 임계 표면 장력의 차이 ( $CF_3^-$ : 6.0 dyne/cm,  $CHF_2^-$ : 15.0 dyne/cm)로 인하여



**Figure 12.** X-ray diffraction patterns of fluoroacrylate copolymers with  $T_m$  and primary carbon atom structure of pendent side group.

**Table 3. Critical Surface Tension Values of Each hemical Group<sup>21</sup>**

chemical structure	critical surface tension (dyne/cm)
-CF <sub>3</sub>	6
-CHF <sub>2</sub>	15
-CH <sub>3</sub>	24
-CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CF <sub>3</sub>	10.3
-CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CHF <sub>2</sub>	13
-CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CHF <sub>2</sub>	14.5~15
-CH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15~15.4
-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -	18
-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -	25
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	31



**Figure 13.** The variation of contact angle of fluoroacrylate copolymers with the amount of fluoroacrylate monomer.

Figure 13과 같은 현상이 나타난다고 할 수 있다. 즉 과불소알킬에틸아크릴레이트를 사용한 경우에는 CF<sub>3</sub>-그룹의 임계 표면 장력이 충분히 작기 때문에 과불소알킬에틸아크릴레이트의 사용량이 증가할수록 접촉각도 증가하지만 불소아크릴레이트 [CH<sub>2</sub>=HCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H] (n=4, 5 or 6)의 경우는 CHF<sub>2</sub>-그룹의 임계 표면 장력이 충분히 작지 못하기 때문에 비록 투입량이 증가한다 하더라도 접촉각을 많이 변화시키지 못하는 것이다. 따라서 이러한 현상들은 만약 공중합체의 결사슬들의 primary carbons이 주로 polymer-air 계면에 위치하지 않게 된다면 설명이 되지 않는 현상인 것이다.

물론 이번 연구에 사용된 공중합체들의 결사슬의 분자 채움구조를 정확히 밝히는 것은 발수·발유체에 대한 이해를 높이는데 절대 필요하고 상당히 흥미 있는 주제가 아닐 수 없다. 그러나 이번 글에서 여기까지 언급하기에는 너무나도 방대한 내용이 되므로 다음에 다른 지면을 통해 소개하기로 한다.

#### 4. 결론

이번 연구에서는 불소아크릴레이트 공중합체를 유화 중합법으로 제조시 주 단량체와 더불어 소량 첨가되는 일부 기능성 단량체, 계면활성제, 유기용매 및 중합체의 T<sub>m</sub> 변화에 따른 입자 직경 변화 및 표면 물성을 관찰하였다. 기능성 단량체들 중 GMA와 CHPM의 투입량에 따라 입자 직경이 크게 증가하였으나, NMAA의 투입량에 대해서는 상대적으로 입자 직경 변화가 작았다. 그리고 중합체의 T<sub>m</sub>에 따라서도 입자 직경 변화가 많았다. 또한 비극성 계면활성제 및 양이온 계면활성제의 혼합비 및 비극성 계면활성제의 HLB 값에 따라 입자 직경 변화가 컸으며 입자 직경을 최소화시키기 위한 혼합비 및 HLB 값이 존재하였다. 유기용매 (아세톤)의 경우도, 투입량이 증가함에 따라 입자 직경이 크게 증가하였으나, 다른 경우와 다르게 불소아크릴레이트 공중합체 속에 기능성 단량체의 농도를 줄이는 효과를 나타내어 표면 물성 (세탁 내구성)에는 영향을 미쳤다.

중합체의 표면 물성 (접촉각 및 발수도)은 T<sub>m</sub>에 의해 영향을 많이 받았고 T<sub>m</sub>이 높을수록 접촉각이 높게 측정되었으며 일정한 값 이하에서는 발수도가 급격히 감소하였다. 이와 같은 현상을 설명하기 위해 WAXD 실험을 통해, T<sub>m</sub>에 의해 공중합체의 결사슬의 분자 채움 구조는 변화가 없고 다만 결정화 정도에 상대적인 차이가 있음을 알았고, 이러한 결정화 정도의 차이는 곧 polymer-air 계면에 존재하는 primary carbon atoms (CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>-)의 농도를 변화시킴으로써 표면 물성에 영향을 미

침을 알았다.

또한 위와 같은 고찰을 뒷받침하기 위하여 과불소알킬에틸아크릴레이트와 더불어 [CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H] (n = 4, 5 or 6)를 사용한 불소아크릴레이트 공중합체도 동시에 합성하여 비교 연구하여, 결사슬의 채움구조가 비록 같다 하더라도 단지 primary carbon atoms (CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>-, CHF<sub>2</sub>-)의 구조차이에 따라 표면 물성이 많이 영향 받을 수 있다는 사실을 보여 주었다.

#### References

1. US Patent 3,062,765 (Nov.6, 1962), Patsy O.Sherman (to Minesota Mining and Manufacturing Company).
2. US Patent 3,277,039 (Oct.4, 1966), Frank Joseph Marascia and Stuart Reynolds (to E. I. DuPont de Nemours, USA).
3. US Patent 3,378,609 (Apr.16, 1968), Ross Wade Fasick and Stuart Reynolds (to E. I. DuPont de Nemours, USA).
4. US Patent 3,462,296 (Aug.19, 1969), Stuart Reynolds (to E. I. DuPont de Nemours, USA).
5. US Patent 3,491,169 (Jan.20, 1970), Stuart Reynolds (to E. I. DuPont de Nemours, USA).
6. US Patent 3,838,104 (Sept.24, 1974), Takao Hayashi and Hiroaki Kojima (to Asahi Glass Company, Japan).
7. US Patent 3,920,614 (Nov.18, 1975), Kazusuke Kirimoto and Takao Hayashi (to Asahi Glass Company, Japan).
8. US Patent 4,296,224 (Oct.20, 1981), Shosin Fukui and Tadashi Akazawa (to Daikin Industries, Japan).
9. US Patent 4,795,793 (Jan.3, 1989), Yoshio Amimoto and Masayoshi Shinjo (to Daikin Industries, Japan).
10. US Patent 4,859,754 (Aug.22, 1989), Takashige Maekawa and Kazuya Oharu (to Asahi Glass Company, Japan).
11. US Patent 5,055,538 (Oct.8,1991), Yoshio Amimoto and Masayoshi Shinjo (to Daikin Industries, Japan).
12. US Patent 6,126,849 (Oct.3, 2000), Masayuki Yamana and Norimasa Uesugi (to Daikin Industries, Japan).
13. US Patent 6,177,531 (Jan.23, 2001), Toyomichi Shimada and Kyoichi Kaneko (to Asahi Glass Company, Japan).
14. US Patent 6,218,464 (Apr.17, 2001), Hsing-Yeh Parker and Willie Lau (to Rohm and Haas company, USA).
15. A. G. Pittman and B. A. Ludwig, *J. Polym. Sci. A 1*, **7**, 3053 (1969).
16. I. J. Park, S. B. Lee, and C. K. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1449(1994).
17. I. J. Park, S. B. Lee, and C. K. Choi, *J. Colloid Interf. Sci.*, **181**, 284 (1996).
18. Y. Katano, H. Tomono, and T. Nakajima, *Macromolecules*, **27**, 2342 (1994).
19. M. Morita, H. Ogisu, and M. Kubo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1741 (1999).
20. S. Cheng, Y. Chen, and Z. Chen, "Core-Shell Latex containing a Fluorinated Polymer in Shell", in *Fluorine in coatings IV*, Brussels (2001).
21. L. A. Wall, *Fluoropolymers*, John Wiley & Sons, New York, 1972.