

## 퍼플로오로알킬에틸아크릴레이트 / 아크릴레이트 / 그리시딜메타크릴레이트 공중합체의 유화중합 및 그들의 표면특성

윤종국, 이정희, 김지수<sup>†</sup>, 이영희<sup>‡</sup>, 이동진<sup>‡</sup>, 김한도<sup>†\*</sup>

한국신발·피혁연구소

614-100 부산광역시 부산진구 당감동 786-50

<sup>†</sup>부산대학교 유기소재시스템공학과

609-735 부산광역시 금정구 장전동 산30

<sup>‡</sup>한국세라믹기술원

153-801 서울특별시 금천구 가산동 233-5

(2012년 3월 29일 접수; 2012년 4월 30일 수정본 접수; 2012년 5월 1일 채택)

## Emulsion Polymerization and Surface Properties of Perfluoroalkylethyl Acrylate/Acrylate/Glycidyl Methacrylate Copolymers

Jong Kook Yoon, Jung Hee Lee, Ji Soo Kim<sup>†</sup>, Young Hee Lee<sup>‡</sup>, Dong Jin Lee<sup>‡</sup>, and Han Do Kim<sup>†\*</sup>

Korea Institute of Footwear & Leather Technology

786-50, Danggam-dong, Busanjin-gu, Busan 614-100, Korea

<sup>†</sup>Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University

San 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

<sup>‡</sup>Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

233-5 Gasan-dong, Geumchen-gu, Seoul 153-801, Korea

(Received for review March 29, 2012; Revision received April 30, 2012; Accepted May 1, 2012)

### 요 약

플로오로 함유 아크릴 공중합체를 여러 가지 조성의 아크릴 단량체[AA : 에틸 아크릴레이트(EA), 부틸아크릴레이트(BA) 혹은 메틸메타크릴레이트(MMA)], 퍼플로오로알킬에틸 아크릴레이트(PFA) 및 그리시딜메타크릴레이트(GMA)로부터 유화중합법(유화제 : 소디움 도데실 설페이트/노닐페놀에톡실레이트)으로 합성하였다. 아크릴 단량체 중에서 BA를 사용한 경우 가장 낮은 표면에너지를 가진 아크릴 공중합체를 얻을 수 있었으며, 최적량의 단량체 조성(BA : 87 wt%, GMA : 8.7 wt% 및 PFA : 4.3 wt%)에서 얻은 공중합체의 표면에너지/물에 대한 접촉각/methylene iodide에 대한 접촉각은 19.89 mN/m /103.5° / 78.7°로서 높은 표면활성을 지닌 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 얻은 최적의 아크릴 공중합체는 높은 발수 및 발유 표면 특성을 지닌 코팅소재로 활용할 수 있을 것이다.

**주제어 :** 아크릴 공중합체, 플로오로 함유 고분자, 표면장력, 접촉각

**Abstract :** A series of acrylic copolymers containing perfluoroalkyl acrylate were synthesized by 2-step emulsion polymerization of variety of acrylate monomers (ethyl acrylate, butyl acrylate or methyl methacrylate) with perfluoroalkyl ethyl acrylate (PFA) and glycidyl methacrylate (GMA) monomers. This study focused on effects of monomer compositions (the kind of acrylate monomer, contents of PFA and GMA) and composition of surfactants [(sodium dodecyl sulphate/nonylphenol 10mole ethoxylate (NP-10))] and initiator content on the contact angles and surface free energy. It was found that the copolymer having an optimum composition (BA : 87 wt%, GMA : 8.7 wt% and PFA : 4.3 wt%) was shown to be quite surface active [surface free energy : 19.89 mN/m and contact angles : 103.5° (water) and 78.7° (methylene iodide)] in the solid state. This result suggests that the optimal copolymer containing fluorinated monomer synthesized in this study have high potential as a low surface energy material, which may have high oil- and water-repellent surface and have been proposed as acrylic syntan for leather and also as soil-resistant/oil and water repellent coating for textiles and wood etc.

**Keywords :** Acryl copolymer, Fluorinated polymer, Surface tension, Contact angle

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimhd@pusan.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2012.18.2.170

### 1. 서 론

섬유, 피혁, 플라스틱 및 전자제품 등과 같은 모든 제품은

외부로부터 먼지, 기름 및 많은 화학물질(용제/산/알칼리 등)에 의하여 쉽게 오염되며, 이러한 오염은 제품의 질을 치명적으로 손상시킬 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 외부의 이물질로 인한 오염을 방지할 수 있는 내오염성(anti-contaminating)기능을 가지도록 제품 표면을 coating하는 방법이 가장 용이하며 많이 활용되는 방법이다. 오염방지 기능이 있는 제품은 비록 오염물질이 부착된 경우에도 복잡한 세척을 하지 않고도 이를 쉽게 제거할 수 있기 때문이다.

이러한 한 소재로서 섬유에 이용되는 발수제[1세대 발수제: wax, 2세대 발수제: 실리콘 고분자, 3세대 발수제: 플로오로화 알킬아크릴레이트/염화비닐 공중합체]는 지속적으로 발전되어왔다. 제3발수제는 발수성은 물론 내구성 및 통기성도 우수한 장점을 가지고 있지만, 코팅 후 열처리를 할 때 염소가 발생하여 공해를 유발할 뿐만 아니라 chloroethylene unit에서 염화수소의 제거반응으로 이중결합이 생성되어 황변현상을 초래하는 문제점이 있다. 따라서 염화비닐을 사용하지 않고 다양한 알킬 측쇄를 지닌 아크릴레이트를 사용한 우수한 과플루오로 알킬기 공중합체 발수제가 개발되었다.

고체물질의 오염방지 기능 즉 발수/발유기능(water and oil repellency functionality)은 solid-air 혹은 solid-liquid에서 낮은 표면에너지[(surface energy: forces acting on a unit length (mN/m = dyne/cm)]가 요구된다. 플로오로 고분자는 C-F의 결합에너지(약 461 kJ/mol)가 높고 플로오로 원자의 크기(0.064 nm)는 매우 작기 때문에 C-F의 결합길이(원자간 거리 135 pm)가 짧아 고분자간의 상호인력이 작아서 낮은 표면에너지, 비점착성, 열 및 빛 에너지에 대한 저항력이 높으므로 우수한 내후성(weather resistance), 내열성, 내약품성, 높은 내마모성, 우수한 발수성 및 발유성(즉 물이나 oil에 대하여 표면이 젖지 않는 특성인 발수/발유기능)을 부여하는 데 가장 적합한 소재로 알려져 있다.

플로오로 고분자의 개발은 1938년 DuPont사의 Dr. Roy Plunkett가 polytetrafluoroethylene을 발명함으로써 시작되어, 1992년에는 용해 가능한 perfluoropolymer (Teflon<sup>®</sup> AF)가 발명되었고, 그동안 다양한 많은 연구개발이 있었다[1]. 긴 고분자 chain을 지닌 perfluoroalkyl acrylate의 homopolymer는 대단히 낮은 표면에너지(임계표면장력: 10-11 mN/m)를 가진다는 것이 알려져 있다[2]. 이러한 값들은 전형적인 플로오로 고분자인 polytetrafluoroethylene (Teflon)의 임계표면장력 18.5 mN/m보다 아주 작은 값이다. -CF<sub>2</sub>-기만을 가진 polytetrafluoroethylene보다 perfluoroalkyl acrylate homopolymer가 보다 낮은 표면장력을 나타내는 이유는 perfluoroalkyl acrylate homopolymer의 표면에 아주 낮은 표면에너지(6 mN/m)를 지닌 -CF<sub>3</sub>가 밀집하고 있기 때문으로 알려져 있다[3]. 그리고 perfluoroalkyl acrylate homopolymer의 side chain의 길이가 길어질수록 낮은 계면인력을 나타내는데 이는 계면인력이 낮은 성분인 perfluoroalkyl side chain이 표면으로의 이동이 용이하며 표면에서 보다 조밀하게 배열되므로 나타난 것이라 알려져 있다[4,5].

과플로오로 alkyl side chain을 지닌 아크릴레이트/일반 아크릴레이트 공중합체에 많은 연구가 집중되는 이유는 과플로오로

아크릴레이트 단량체가 플로오로를 가지고 있지 않은 일반 아크릴레이트 단량체와 반응성이 좋고 이들 공중합체는 피착기질(substrates)과 접착력이 좋기 때문이다. 따라서 지금까지 branching group 내에 플로오로를 지닌 플로오로 아크릴레이트/일반 아크릴레이트 공중합체에 대하여 많은 연구[6-12]가 있으며, fluoroalkyl chains을 polyurethane에 도입하는 연구[13-17]에 대한 많은 보고도 있으며, 불소계 계면활성제에 관한 연구[18]도 있다.

일반적으로 플로오로 함량이 증가하면 표면에너지는 그 함량에 비례하여 감소하는데, 이전의 연구에서는 상당히 많은 플로오로 함량(polyurethane의 경우 1~8 atom%, acrylate copolymer의 경우 0.2~0.6 mole fraction)의 플로오로 함유 단량체 고분자에 주로 관심을 가지고 연구하였다. 그런데 퍼플로오로 알킬기를 말단기로 갖고 있는 polyethylene (PE)을 일반 PE에 소량 첨가하여 퍼플로오로알킬기가 표면에 배열(orientation)하도록 조절하여 표면에너지를 크게 낮춘 예가 있다. 따라서 최근에는 가격이 대체로 비싼 플로오로 화합물을 적당량(최적량) 사용하면서도 표면에너지를 크게 효과적으로 낮추는 연구가 주목받고 있다.

그리고 플로오로 함유 아크릴레이트 고분자의 제조와 표면특성에 관한 연구는 대부분 유기 용제를 사용하여 합성하고 있다. 그런데 이들 유기용매에 의한 환경오염 문제의 발생과 함께 가공작업의 환경 측면에서 아주 불리하다. 따라서 본 연구에서는 물을 용제로 사용하는 유화중합법으로 실용성이 우수한 환경 친화적인 emulsion (latex)을 제조하여 이들 고분자의 표면특성에 관한 기초연구를 수행한다.

본 연구에서는 여러 가지 조성의 아크릴 단량체(AA: 에틸아크릴레이트 EA, 부틸아크릴레이트 BA 혹은 메틸메타크릴레이트 MMA)와 퍼플로오로알킬에틸아크릴레이트(PFA) 및 그리시딜메타크릴레이트(GMA)를 emulsion의 안정성이 잘 유지되는 2단계 유화중합법으로 합성하여, 단량체의 조성/함량(AA, PFA 및 GMA의 조성/함량), 유화제의 조성(계면활성제: 소디움도데실설페이트/노닐페놀에톡실레이트의 조성) 및 중합개시제의 함량 등이 접촉각(물과 methylene iodide에 대한 접촉각)과 표면 자유에너지에 미치는 영향을 조사하여 낮은 표면에너지를 가진 최적의 플로오로 성분 함유 아크릴 공중합체를 얻는 연구를 하여 가죽의 아크릴 신탄용 소재 및 직물/목재의 코팅 소재로 응용하기 위한 기반이 되는 기초연구를 수행한다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

주 base monomer로 methyl methacrylate (MA, Aldrich, Milwaukee, WI), butyl acrylate (BA, Aldrich, Milwaukee, WI), ethyl acrylate (EA, Aldrich, Milwaukee, WI)를, functional monomer로 glycidyl methacrylate (GMA, Aldrich, Milwaukee, WI)를, 플루오로계 monomer로 perfluoroalkyl ethyl acrylate (PFA, DA-RACK Co., Korea)를 정제 없이 그대로 사용하였다. 개시제로 ammonium persulfate (APS, SAMCHUN Co., Korea), 유화제는

sodium dodecyl sulphate (SDS, Dongnam Co., Korea)와 nonylphenol ethoxylate (NP-10, Dongnam Co., Korea)를 촉매는 sodium bisulphite (SAMCHUN Co., Korea)를 환원제는 sodium hydrogensulfite (SAMCHUN Co., Korea)를 사용하였다.

2.2. 퍼플로오로 에틸 아크릴레이트 함유 아크릴 공중합체의 합성

퍼플로오로 에틸 아크릴레이트 함유 아크릴 공중합체 latex의 합성은 반응속도 조절을 용이하게 하며 최종 생성된 emulsion의 안정성을 고려하여 다음과 같이 2단계 반응으로 진행하였다.

1단계 반응: 전체 사용한 물의 약 75%인 285 g에 유화제 SDS/NP-10 10 g을 첨가시킨 후 교반하면서 개시제 APS 0.1~0.3 g을 넣고 75~80 °C에서 아크릴 단량체(EA, MMA 혹은 BA) 20 g을 1시간 동안 적가하여 반응시킨 후 75~80 °C에서 2시간 반응(숙성)시켰다.

2단계 반응: 나머지 물 25%인 95 g와 개시제 APS/NaHSO<sub>3</sub> 0.2~1.2 g/0.3 g을 넣고 교반하면서 75~80 °C에서 아크릴 단량체 80 g, 기능성 단량체 GMA 0~15 g, 플로오로 단량체 PFA 0~15 g를 2시간 동안 적가하면서 반응시키고 난 후 75~80 °C에서 3시간 동안 반응(숙성)시키어 퍼플로오로 에틸 아크릴레이트 함유 아크릴 공중합체 latex를 합성하였다. Table 1에 본

Table 1. Composition and reaction condition for emulsion polymerization of acrylic copolymers

Step/Ingredient		Ingredient weight (g)/Condition	
Composition of copolymer system	1 Step	Water/Monomer (BA, MMA, EA)	285/20
		Emulsifier (SDS : NP-10)	10:0:0:10
		Initiator (APS) content based on monomer content	0.1-0.3
	2 Step	Monomer (BA, MMA, EA)	80
		Functional monomer (GMA)	0-15
		PFA	0-15
		Initiator APS	0.2-1.2
		NaHSO <sub>3</sub>	0.3
		H <sub>2</sub> O	95
Reaction time and temp.	1 Step	Dropping	1hr, 75-80 °C
		Aging	2hrs, 75-80 °C
	2 Step	Dropping	2hrs, 75-80 °C

\* BA: Butyl acrylate, MMA: Methyl methacrylate  
 EA: Ethyl acrylate, GMA: Glycidyl methacrylate  
 PFA: Perfluoroalkyl ethyl acrylate, APS: Ammonium persulfate  
 SDS: Sodium dodecyl sulfate, NP-10: Nonylphenol ethoxylate

연구의 유화중합에서 사용한 단량체의 조성과 반응 조건을 나타내었다.

2.3. 측정

플로오로 유도체의 구조분석을 위해 BOMEM사의 MB-104 spectrometer를 사용하였으며 AgCl cell을 사용하여 분석하였다. 표면 처리된 시편의 표면 극성 변화를 조사하기 위하여 Erma사의 G40 contact angle goniometer를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정에 사용한 방법은 sessile drop method로써 시편 표면에 마이크로 실린지를 이용하여 증류수를 떨어뜨린 후 액체-고체-기체 접합점에서 액의 접선과 시편 표면이 이루는 각도를 시편의 표면위치를 달리하여 10회 측정된 평균값을 접촉각으로 사용하였다. 표면에너지(γ<sub>s</sub>)는 Contact-angle goniometer를 이용하여 물(L1)과 methylene iodide (L2)에 대한 접촉각을 측정하여 다음 관계식을 이용하여 구하였다. 즉 γ<sub>L1</sub>, γ<sub>L2</sub>, γ<sub>L1</sub><sup>d</sup>, γ<sub>L1</sub><sup>p</sup>, γ<sub>L2</sub><sup>d</sup>, γ<sub>L2</sub><sup>p</sup>는 각각 72.8, 50.8, 21.8, 51.0, 49.5, 1.3 mN/m로 알려져 있는 값[19]과 물(L1) 및 methylene iodide (L2)의 접촉각 θ<sub>L1</sub>와 θ<sub>L2</sub>를 측정하여 식 (2), (3)으로부터 γ<sub>s</sub><sup>d</sup>와 γ<sub>s</sub><sup>p</sup>를 구하여 식 (1)에서 표면에너지를 구하였다.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \tag{1}$$

$$\gamma_{L1}(1 + \cos\theta_{L1}) = 2(\gamma_{L1}^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_{L1}^p \gamma_s^p)^{1/2} \tag{2}$$

$$\gamma_{L2}(1 + \cos\theta_{L2}) = 2(\gamma_{L2}^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_{L2}^p \gamma_s^p)^{1/2} \tag{3}$$

3. 결과 및 검토

3.1. IR spectrum

Figure 1에 표면에너지 19.89 mN/m(물에 대한 접촉각: 103.5° 및 methylene iodide에 대한 접촉각: 78.7°)인 copolymer 시료의 IR spectrum을 나타내었다.

2960, 2936, 2874 cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>3</sub> and -CH<sub>2</sub>- in aliphatic compounds (CH antisym and sym stretching), 1737 cm<sup>-1</sup>에서 acrylate의 C=O stretching, 1167 cm<sup>-1</sup>에서 CF<sub>2</sub> (C-F stretching)와 1248

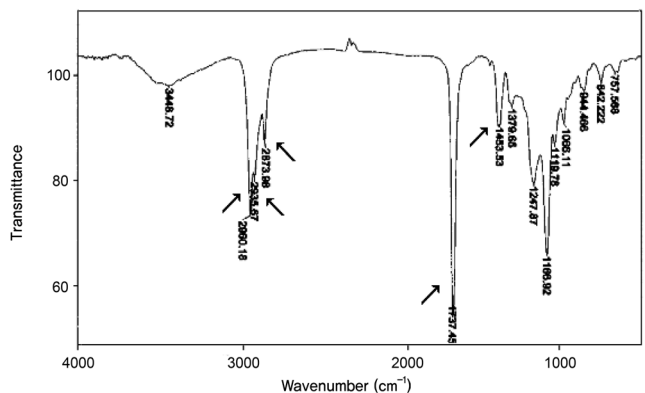


Figure 1. FT-IR spectrum of copolymer containing perfluoroacrylate.

cm<sup>-1</sup>에서 CF<sub>3</sub> (C-F stretching)의 특성 피크를 확인함으로써 플로오로 함유 acrylate copolymer임을 확인하였다.

### 3.2. 유화제 농도의 영향

예비 실험결과 반응을 2단계로 실시할 경우 반응 속도 조절이 용이하였으며, emulsion 안정성이 향상됨을 확인하였으므로 본 연구에서는 2단계 반응을 실시하였다. 안정한 emulsion (latex)을 제조하기 위해서는 유화제로서 적당한 계면활성제의 종류와 함량은 필수적이다. 일반적으로 음이온 계면활성제 (anionic surfactants: sodium/potassium stearate/laurate/palmitate, sodium lauryl sulfate/dodecylbenzene sulfonate)는 유화중합에서 가장 자주 사용된다. 그리고 비이온 계면활성제(nonionic surfactants) poly (ethylene oxide)/ poly (vinyl alcohol)/hydroxyethyl cellulose/nonylphenol ethoxylate (NP-10)도 자주 이용된다. 그런데 일반적으로 동결-용해(freeze-thaw) 및 전단(shear) 안전성을 향상시키기 위하여 혹은 입자 크기 및 크기 분포를 조절하기 위하여 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제를 혼합하여 사용하는 경우가 많다. 따라서 본 연구에서도 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate (SDS)와 비이온 계면활성제 nonylphenol ethoxylate (NP-10)을 각각 단독 및 혼합하여 사용하여 낮은 표면에너지를 지닌 안정한 emulsion을 얻는 최적의 표면특성을 지닌 SDS:NP-10의 비를 조사하였다. 즉 물 380 g 중에 최적의 기능성 단량체 GMA [10 g/8.7 wt%]/플로오로 단량체 [PFA5 g/4.3 wt%]/아크릴 단량체 BA [100 g/87 wt%]/개시제 함량 [APS1단계 APS 0.2 g 및 2단계 APS/NaHSO<sub>3</sub> 0.8 g/0.3 g]을 사용한 경우 유화제의 조성에 따라 얻어진 물 접촉각, methylene iodide (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) 접촉각, γ<sub>s</sub><sup>d</sup>(분산 표면에너지), γ<sub>s</sub><sup>p</sup>(극성 표면에너지), 표면에너지를 Table 2에 나타내었다. 동일한 단량체 종류/농도에서 음이온 계면활성제 SDS를 단독으로 사용한 경우에는 안정한 emulsion (latex)을 얻을 수가 없었다. 그런데 SDS/NP-10의 비가 7/3, 5/5, 3/7, 0/10

인 경우에는 안정한 emulsion을 얻을 수 있었다. 그리고 이들을 사용하여 얻은 고분자의 물 접촉각의 크기는 SDS/NP-10의 비가 5/5>3/7>0/10>7/3의 순서로 증가하는 것을 알 수 있었다. 즉 SDS/NP-10의 비가 5/5일 때가 가장 높은 접촉각과 가장 낮은 표면에너지 값을 가진다는 것을 알 수 있었다. 이것은 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제의 비가 5대 5일 때 계면효과가 극대화 되며, 비극성 고분자 표면을 가장 용이하게 형성시킨다는 것을 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 SDS/NP-10의 비를 5/5로 사용하여 각 개시제APS/기능성 단량체GMA/플로오로 단량체 PFA단량체의 함량이 접촉각 및 표면에너지에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 본 연구에서 얻은 단량체의 고분자로의 전환율 즉 중합수율은 97~98 wt%로서 상당히 높게 나타났다. 이러한 결과는 중합수율이 높게 되도록 여러 예비실험에서 얻은 결과 중에서 선택한 좋은 중합조건(중합 단계, 중합시간, 중합온도)을 본 실험에 적용한 결과이다.

### 3.3. 아크릴 단량체 종류의 영향

물 380 g 중에 최적의 PFA, GMA, 개시제 및 유화제 함량을 사용하고 아크릴 단량체 종류 EA, BA 및 MMA를 사용하여 얻은 각 공중합체의 물 접촉각, methylene iodide (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) 접촉각, γ<sub>s</sub><sup>d</sup>(분산 표면에너지), γ<sub>s</sub><sup>p</sup>(극성 표면에너지), 표면에너지를 Table 3에 나타내었으며, 그 중 표면에너지를 Figure 2에 나타내었다. 소수성의 alkyl기의 길이가 가장 긴 BA의 경우가 물 및 methylene iodide에 대하여 가장 높은 접촉각 값을, 가장 낮은 표면에너지 값을 나타내었다. 이것은 소수성의 alkyl기 길이가 길어짐에 따라서 나타난 결과라 생각된다. 그런데 EA와 MMA를 비교해 보면 MMA가 보다 높은 접촉각과 보다 낮은 표면에너지를 나타낸다. 이것은 MMA가 소수기인 methyl 기의 측쇄를 지니므로 보다 bulky하여 소수성을 보다 효율적으로 나타내었기 때문인 것으로 추정된다. 따라서 아크릴 단량체로 BA를 사용하여 GMA 및 PFA의 함량의 영향을 조사하였다.

**Table 2.** The surface properties of copolymers with different emulsifier contents

SDS : NP-10	Solid content (%)	Surface tension (mN/m)	Contact angle (H <sub>2</sub> O)	Contact angle (CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> )	γ <sub>s</sub> <sup>d</sup>	γ <sub>s</sub> <sup>p</sup>	Yield (%)	Appearance
10:0	25.03	-	-	-	-	-	-	Separation
7:3	25.12	22.98	97.5	67.8	20.88	2.10	98	White liquid
<b>5:5</b>	<b>25.08</b>	<b>19.89</b>	<b>103.5</b>	<b>75.5</b>	<b>18.74</b>	<b>1.15</b>	<b>98</b>	<b>White liquid</b>
3:7	25.07	20.02	103.1	75.2	18.75	1.27	98	White liquid
0:10	24.86	21.36	101.2	72.7	19.98	1.38	97	White liquid

**Table 3.** The surface properties of copolymers with different acrylic monomer

Acrylic monomer	Solid content (%)	Surface energy (mN/m)	Contact angle (H <sub>2</sub> O)	Contact angle (CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> )	γ <sub>s</sub> <sup>d</sup>	γ <sub>s</sub> <sup>p</sup>	Yield (%)	Appearance
EA	25.12	30.25	82.5	59.1	23.54	6.71	98	White liquid
<b>BA</b>	<b>25.08</b>	<b>19.89</b>	<b>103.5</b>	<b>75.5</b>	<b>18.74</b>	<b>1.15</b>	<b>98</b>	<b>White liquid</b>
MMA	25.06	22.07	102.1	71.5	21.00	1.07	98	White liquid





인 PFA의 함량이 한계점 이상이 되면 유화상태의 안정화를 파괴하기 때문에 난 결과라 생각된다. 이 결과로부터 PFA의 최적량은 5 g 정도인 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

플로오로 함유 단량체(PFA), 일반 아크릴 단량체(EA, BA 혹은 MMA) 및 그리시딜 메타크릴레이트(GMA)로부터 2단계 유화중합에 의하여 표면에너지가 낮은 최적의 공중합체를 얻기 위하여 단량체/개시제/유화제 함량이 물 및 methyl iodide에 대한 접촉각과 표면 자유에너지에 미치는 영향을 조사하였다.

단량체의 중합수율은 97~98 wt%로 상당히 높게 나타났으며, 물 380 g 중에 유화제 sodium dodecyl sulphate와 NP-10의 비율이 각각 5대5로 10 g일 경우 가장 우수한 유화중합이 이루어졌으며, 아크릴 단량체(EA, BA, MMA) 중에서는 BA (100 g/87 wt%)가 가장 낮은 표면에너지를 가지게 하는데 적합함을 알 수 있었고, 개시제는 1단계반응에서 APS 0.2 g 및 2단계반응에서 APS/NaHSO<sub>3</sub> 0.8 g/0.3 g 사용한 경우가 가장 안정한 유화중합을 할 수 가 있었다. 그리고 최적의 GMA 함량은 10 g/8.7 wt%임을 알 수 있었으며, 플로오로 함유 단량체 PFA의 최적함량은 5 g 정도인 것을 알 수 있었다.

이러한 조성으로 합성한 최적의 아크릴 공중합체는 높은 표면 활성[표면에너지: 19.89 mN/m, 접촉각: 103.5° (water), 78.7° (methylene iodide)]을 가지는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 얻은 최적의 낮은 표면에너지(19.89 mN/m)를 지닌 아크릴 공중합체는 높은 발유 및 발수 표면 특성을 지닌 코팅소재로 활용 가능성이 높은 소재이다.

#### 감사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사를 표합니다.

#### 참고문헌

- Natanya, M. L. H., Kaja, J., and Soren, H., "Fluoropolymer Materials and Architectures Prepared by Controlled Radical Polymerization," *Eur. Polym. J.*, **43**, 255-293 (2007).
- Berent, M. K., and Zisman, W. A., "Wetting Properties of Acrylic and Methacrylic Polymers Containing fluoroinate Side Chains," *J. Phys. Chem.*, **66**, 1207-1208 (1962).
- Sharfrin, E. G. and Zisman, W. A., "Constitutive Relations in the Wetting of Low Energy Surfaces and the Theory of the Retraction Method of Preparing Monolayers," *J. Phys. Chem.*, **64**, 519-524 (1960).
- Hond, K., Morita, M., Otsuka, H, and Takahara, A., "Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly (fluoroalkyl acrylate) Thin Films," *Macromolecules*, **38**, 5699-5705 (2005).
- Jiang, W.-C., Meng, W. -D., and Qing, F. -L., "Synthesis of a Perfluorooctylated Polyacrylate and Its Application on Cotton Fabrics," *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 222-226 (2005).
- Masamichi, M., Hiroko, O., and Motonobu, K., "Surface Properties of Perfluoroalkylethyl Acrylate/n-Alkyl Acrylate Copolymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1741-1749 (1999).
- Kim, H. J, Lee, Y. T., Park, I. J., and Lee, S. B., "Synthesis and Surface Property of Aqueous Fluorine-Containing Polyurethane," *J. Colloid and Int. Sci.*, **241**, 269-274 (2001).
- Chen, S. I., Sheu, Y. L., and Sheu, J. L., Lee, C. T., and Lin, J. S., "Morphology of Perfluoroalkylacrylate/Stearyl Methacrylate Polymers and Their Effect on Water/Oil Repellency," *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 903-909 (1997).
- Park, I. J., Lee, S. B., and Ko, J. C., "Surface Properties of Random Copolymer Containing Perfluoroalkyl Perfluoroalkyl Ethyl Acrylate," *Hwahak Konghak (J. Kor. Institute of Chem. Eng.)*, **30**, 303-309 (1992).
- Lee, C. Y., Ha, J. W., Park, I. J., and Lee, S. B., "Surface Characteristics of Water-Soluble Cationic Fluoro Copolymers Containing Perfluoroalkyl, Quaternized Amino, and Hydroxyl Groups," *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3702-3707 (2002).
- Yang, T., Yao, L., Peng, H., Cheng, S., and Park, I. J., "Characterization of a Low-Wettable Surface Based on Perfluoroalkyl Acrylate Copolymers," *J. Fluorine Chem.*, **127**, 1105-1110 (2006).
- Park, I. J., Lee, S. B., and Choi, C. K., "Surface Properties of the Fluorine-Containing Graft Copolymer of Poly ((perfluoroalkyl)ethyl methacrylate)-g-poly (methyl methacrylate)," *Macromolecules*, **31**, 7555-7558 (1998).
- Shen, Y. X., and Thomson, R., "Fluorinated Acrylic Monomers Containing Urethane Groups and Their Polymers," U.S. Patent No. 5,446,118 (1995).
- Kim, Y. W., Chung, K. W., Lee, E. A. and Seo, Y. G., "Surface Properties of Urethane Coating Containing Perfluorinated Additives," *J. Ind. and Eng. Chem.*, **14**, 752-758 (2008).
- Ho, T., and Wynne, K. J., "A New Fluorinated Polyurethane: Polymerization, Characterization, and Mechanical Properties," *Macromolecules*, **25**, 3521-3527 (1992).
- Yoon, S. C., and Ratner, B. D., "Surface and Bulk Structure of Segmented Poly (ether urethanes) with Perfluoro Chain Extenders. 3. Effect of Annealing, Casting Solvent, and Casting Conditions," *Macromolecules*, **21**, 2401-2404 (1988).
- Tan, H., Xie, X. Y., Li, J. H., Zhong, Y. P., and Fu, Q., "Synthesis and Surface Mobility of Segmented Polyurethanes with Fluorinated Side Chains Attached to Hard Block," *Polym.*, **45**, 1495-1502 (2004).
- Shin, J. S., Kum, C. H., Yun, J. K., and Park, I. K. "Development of Perfluoroalkyl Derivative for Cr<sup>3+</sup> Adsorbent Promotion Process," *Clean Technol.*, **14**(3), 193-203 (2008).
- Kaelble, D. H., and Moacanin, J. "A Surface Energy Analysis of Bioadhesion," *Polym.*, **18**, 475-482 (1977).