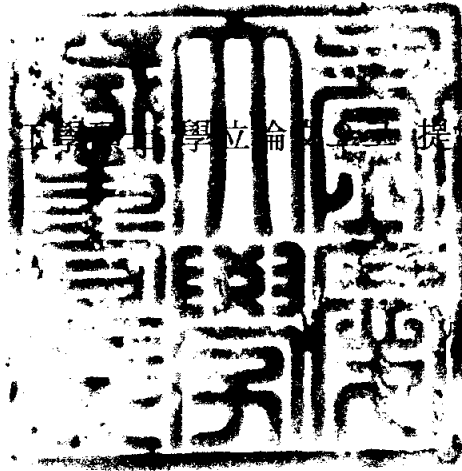


工學碩士 學位論文

섬유 표면개질용 수분산성 불소
아크릴레이트 공중합체 합성

指導教授 李民圭

이 論文을 指導 教授 李民圭 先生 提出함



2004年 8月

釜慶大學校 産業大學院


化學工學科


劉水龍

이 論文을 劉水龍의 工學碩士 學位論文을 認准함

2004年 6月

主 審 工學博士 徐 且 守 (印)

委 員 理學博士 文 明 俊 

委 員 工學博士 李 民 圭 

목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
1. 서론	1
2. 문헌연구	4
2.1. 과불소화합물의 표면개질기술	4
2.1.1. 과불소 화합물	8
2.1.2. 과불소 화합물의 응용	12
2.2. 섬유용 발수발유제	12
2.3. 유화중합방법	17
2.3.1. 유화중합 반응 메카니즘	17
2.3.2. 계면활성제	20
2.3.3. 입자의 생성	21
3. 실험방법 및 재료	22
3.1. 시약	22
3.2. 불소/아크릴레이트 공중합체 합성	22
3.3. 분석	23

4. 결과 및 고찰	26
4.1. 공중합체 분석	26
4.2. 접촉각 및 표면에너지	29
4.2.1 FA 함량에 따른 WFAC에 의한 표면개질의 접촉각 및 표면에너지 접촉각 및 표면에너지	29
4.2.2 물에 희석비율에 따른 WFAC의 접촉각 및 표면에너지.....	35
4.3. 입자크기	39
4.4. 발수도 측정	39
4.5. 열적 특성 (DSC)	39
4.6. 열중량 변화 (TGA)	46
4.7. 표면 처리한 섬유의 전자현미경적 고찰.....	46
 5. 결 론	 49
 References.....	 50

List of Tables

Table 1. Critical surface tension of fluorine-containing monomer	10
Table 2. Typical perfluoroalkyl acrylate monomer	11
Table 3. Contact angle and surface energy of WFAC with different FA content	31
Table 4. Particle size of WFAC with different FA content	40

List of Figures

Fig. 1. Hydrophobic surface modification used perfluoro- compound.	6
Fig. 2. Contact angle change of water on the surface by surface modification of perfluoro-compound.	7
Fig. 3. (a) Structure and (b) surface migration of fluorine- containing water repellency/oil repellency agent.	15
Fig. 4. Principle of soil releasing of fluorine-containing surface modification agent.	16
Fig. 5. Emulsion polymerization during interval I.	19
Fig. 6. Picture of experimental apparatus.	25
Fig. 7. FT-IR spectra of perfluoroalkyl ethyl acrylate (FA), acrylate polymer (AC), and waterborne fluorinated acrylate copolymer (WFAC).	27
Fig. 8. ¹⁹ F-NMR spectra of synthesized WFAC.	28
Fig. 9. Picture of contact angle of WFAC-35.	32
Fig. 10. Contact angle of WFAC with different FA content.	33
Fig. 11. Surface energy of WFAC with different FA content.	34
Fig. 12. Contact angle change when WFAC-35 was diluted.	36
Fig. 13. Surface energy change when WFAC-35 was diluted.	37
Fig. 14. Picture of contact angle when WFAC-35 was diluted. (a) 1%, (b) 2%, (c) 3%, (d) 5%, (e) 10%, (f) 20%, and (g) 30%	38
Fig. 15. Diameter change of WFAC with different FA content.	41
Fig. 16. Experimental apparatus of water repellency.	42

Fig. 17. Ratings of standard spray test of water repellency (KS K 0590).	43
Fig. 18. Water repellency test. (a) textile before coating and (b) textile after coating as synthesized WFAC.	44
Fig. 19. DSC thermograms of WFAC with different FA content	45
Fig. 20. TGA thermograms of WFAC with different FA content	47
Fig. 21. Scanning electron micrographs of the surface of textile treated with various dilution concentration of WFAC. (a) 0%, (b) 1%, (c) 5%, and (d) 30%	48

Synthesis of Waterbourne Fluorinated Acrylate Copolymer for Textile Surface Modification

Su-yong Yoo

Department of Chemical Engineering
Graduate School of Industry
Pukyong National University

Abstract

The surface properties of fluoropolymers are unique in their very low surface energies combined with chemical resistance and good mechanical properties. Perfluoroalkyl polymers show extremely low surface energies, and are importantly utilized in industry for the production of various surface functional chemicals such as water and oil repellents for textile, surface modifiers for plastic, paper, and metal.

Waterborne fluorinated acrylate copolymer dispersion(WFAC) for surface modification of textile was synthesized from perfluoroalkyl ethyl acrylate, octadecyl acrylate, glycidyl methacrylate, surfactant and 3, 3 methyl-methoxy butanol.

The structures of the synthesized WFAC were determined by FT-IR and ^{19}F -NMR analysis. The thermal properties investigated with DSC and TGA were decreased with increasing the content of fluorinated acrylate in the copolymer. The particle sizes of WFAC were increased with increasing the content of fluorinated acrylate in the copolymer. The surface energies were calculated with measuring contact angles of WFAC, and were in the range of 29.80 ~ 13.41

dyne/cm. The surface of textile treated with WFAC was observed with scanning electron microscope. The waterborne fluorinated acrylate copolymer synthesized in this study showed a good water repellency.

1. 서 론

현재 국내의 섬유시장은 동남아 등에서 생산되는 값싼 원단의 역수입 등으로 인해 국내 생산 섬유의 가격 경쟁력이 낮아지는 상황에 직면하고 있다. 따라서 최근에는 기존 섬유의 부가가치를 높이기 위하여 특수한 기능을 갖는 섬유개발에 대한 관심이 꾸준히 증가하고 있다[1].

특수기능을 부여하는 방법의 하나인 섬유 소재의 표면개질 기술은 소재의 고유한 화학적, 기계적 물성 등은 그대로 유지하면서, 표면을 내부와 다른 특성을 가지도록 유도하는 방법의 하나이다. 금속, 세라믹 등의 무기재료와 섬유, 피혁, 종이 등을 포함한 각종 유기재료의 표면개질에 다양한 재료가 이용되나 고분자 재료를 기초로 한 표면개질제는 다른 재료에 비해 저에너지 표면을 형성하고, 산과 알칼리 및 유기용매 등 각종 화합물질에 대한 안정성이 우수하기 때문에 섬유 표면 개질에 널리 사용되고 있다[2]. 특히 아크릴레이트 공중합체는 사용된 모노머에 따라 다양한 기능을 부가할 수 있기 때문에 섬유 표면개질제로 많이 사용되고 있다[3].

기존 아크릴레이트 공중합체는 용액중합한 용제형 아크릴레이트 공중합체가 보편적인데 이는 내열성, 내유성, 내용제성, 내한성 및 유연성이 우수하고 다양한 재질에 대한 접착력이 우수한 특성을 가지고 있으나 톨루엔과 같은 휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC) 물질에 대한 방출 규제가 엄격해짐에 따라 새로운 제조 기술에 대한 필요성이 요구되어지고 있다.

따라서 환경친화적인 수용성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 수용성 고분자 수지를 합성하는 방법으로 유화중합이 실용적인 방법으로서 많은 연구가 진행되고 있다[4,5].

최근 섬유용 표면개질로 개발된 기능중 하나는 물방울에 대한 젖음은 방지하면서 수증기나 공기는 투과되는 발수성이다. 과거 섬유용 표면개질제로 쓰인 발수제로는 실리콘에 의한 발수법[6]이 많이 사용되고 있으나 이용분야가 자연섬유에만 한정되어 있고 가공 처리 시 촉매를 병용해

야 하는 단점이 있다. 그리고 대두유, 펜타에리스리톨 및 파라핀왁스 등을 블렌딩하여 직물에 발수처리를 한 예가 있고[7], Krasensky 등[8]이 알킬 페놀, bisphenol A 및 alkyl methyl ketone 등과 일부 반응시켜 발수제로 만든 예도 있다. 그러나 이들은 octadecyloxymethyl pyridinium chloride, stearyl amidomethyl pyridinium chloride와 같은 4급 암모늄염에 의한 양이온 내지 양성이온 계면활성제를 사용하기 때문에 직물의 처리 후 일정 시간이 지나면 황변현상이 많이 발생하고 또한 직물에 발수제 처리 시 단독처리 보다는 수지병용처리를 많이 함으로써 발수제와 수지와의 상용성이 문제시 되었다[10].

따라서 수지와의 상용성을 개선하면서 4급 암모늄 계면활성제에 의해 발생하는 여러 가지 단점들을 보완할 수 있는 아크릴계 수지를 주제로 한 발수제가 사용되어 왔다. 특히 각종 아크릴계 수지는 내후성, 내유성 등이 우수하고 더욱이 고분자 분자 중에 극성기를 임의로 도입할 수 있는 장점이 있으므로 섬유가공용 수지로서 많이 사용되고 있다. 그 동안 아크릴계 발수제에 관한 연구는 아크릴산 혹은 메타크릴산에스테르 공중합체를 실록산과 배합하여 발수제를 제조하거나, 또한 N-(butoxymethyl) acryl amide와 비이온 활성제인 Newcol(상품명) 등을 블렌딩하여 유화시킨 발수제를 제조하여 직물에 처리한 예가 있다[9,10]. 그러나 어느 정도의 발수도는 얻을 수 있으나 내구성이 좋지 않고 세탁 시 섬유에 코팅된 도막이 씻겨나감으로써 내구성에 문제가 있을 뿐 아니라 혼합물이기 때문에 작업 공정에서 불편한 점이 많으며 또한 발유성이 없는 단점이 있다.

따라서 최근에는 불소계 고분자를 이용한 표면개질제가 각광받고 있다. 불소계 고분자는 원자 간 거리가 짧아 고분자 간 상호인력이 적으므로 비점착성, 저표면장력, 저마찰성, 저마모성, 발수 및 발유성이 높은 특성을 갖는다. 또한 낮은 분극율에 기인하여 고절연성, 저굴절율의 특성을 나타낸다 [10~15]. 또한 불소계 고분자를 이용한 표면개질제는 탄화수소계 고분자에 비해 우수한 내열성과 내화화성을 가지고 있어 많은 연구자들의 관심을 받고 있다[2].

불소계 발수제는 과불소기를 함유한 아크릴레이트 단량체와 용해성을 증가시키기 위해 사용되는 공단량체의 용액중합을 통해 공중합체를 합성해 용제형 발수제를 제조하는데 이때 용매로는 대개 1,1,1-trichlorotrifluoroethane 등의 불소계 용매나 1,1,1-trichloroethane 등의 염소계 용매가 사용된다. 이러한 용제형 발수제는 일정농도의 용액으로 섬유에 처리하여 공기 중에서 그대로 건조시키면 발수성을 얻을 수 있지만 다량의 희석 용제를 사용하기 때문에 사용한 불소계, 염소계 용제의 회수 문제로 인하여 환경문제를 야기 시키고, 작업환경 악화 등의 어려움이 따르기 때문에 환경친화적인 수용성 고분자에 대한 연구가 절실히 요구되어 왔다[4].

따라서 본 연구에서는 이러한 용제형 발수제의 환경문제를 개선하기 위해 상대적으로 용제량을 줄여 VOC를 감소시키고 취급이 용이하며 작업성이 우수한 섬유용 표면개질제로 사용하기 위하여 아크릴 단량체에 perfluoroalkyl ethylacrylate를 공중합하여 수분산성 불소 아크릴레이트 공중합체(WFAC)를 합성하고 그 표면에너지, 발수도, 입자크기, 열적특성과 같은 물성을 조사하여 섬유표면 개질제로써의 응용성을 검토하였다.

2. 문헌 연구

2.1. 과불소화합물의 표면개질기술

불소계 표면개질제의 중요 성분은 분자 중에 과불소기(perfluoro group : $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$; $n=5, 7, 9, 11$)를 함유하고 있는 과불소 알킬화합물이다. 과불소 알킬화합물은 과불소기(이하에서는 R_f 로 표기)를 함유하고 있기 때문에 5 ~ 15 dyne/cm 정도의 표면에너지를 가지는 소수성을 보인다. 즉 탄화수소기의 수소 대부분이 불소로 치환된 과불소알킬기(perfluoro alkyl group : $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2$; $n=5, 7, 9, 11$) 또는 폴리플루오르알킬기(polyfluoro-alkyl group)를 함유하는 화합물은 불소계 고분자가 갖는 여러 가지 기능 중에서 저표면에너지 기능성을 나타내는 화합물이다.

과불소 화합물을 이용한 표면개질기술의 개요와 표면개질 대상 및 효과를 Fig. 1에 나타내었다. 과불소 화합물을 이용한 표면개질기술은 표면에너지가 30 dyne/cm 이상인 친수성 표면이나 계면에 과불소 화합물을 도입하여 5 ~ 15 dyne/cm의 저표면에너지를 갖는 소수성 표면이나 계면으로 변화시킴으로써 표면에 발수·발유성, 저마찰성, 비점착성, 이형성, 방습성, 저반사성 및 표면이형성, 계면활성 등의 기능성을 부여하는 기술이다. 과불소 화합물을 이용한 표면개질 응용기술의 효과를 Fig. 2에 도식적으로 나타내었다. 그림에서와 같이 물에 대한 접촉각이 작은 친수성 표면에 과불소 화합물이 도입되면 물에 대한 접촉각이 큰 소수성 표면으로 변화하게 된다. 과불소 화합물을 이용한 표면개질 응용기술은 재료의 최외각 표면 및 재료/환경간 계면에 물리화학적으로 저에너지 표면을 형성하여 우수한 소수 특성을 부여하는 기술로서 재료의 표면에 $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ 규모의 박막을 형성하는 기술과 형성된 박막 중에서 수 Å 규모의 최외각 분자층을 저표면에너지를 갖는 표면구조 및 조성으로 제어하는 기술로 구성된다. 표면개질 방법은 표면개질 대상 재료에 적합한 과불소화합물을 코팅 가공하는 방법과 표면반응에 의하여 과불소기를 표면개질 대상재료에 직접 결합시키는 방법이 있다. 따라서, 표면개질 대상 재료에 적합한 과불소화합물을 설계, 제조하는 기술과

이를 표면 분자층에 흡착하여 물리화학적 특성인 소수성을 부여하는 표면코팅 제어기술이 핵심사항이다. 적합한 과불소화합물과 표면코팅 제어기술은 표면개질 대상에 따라 달라진다[17].

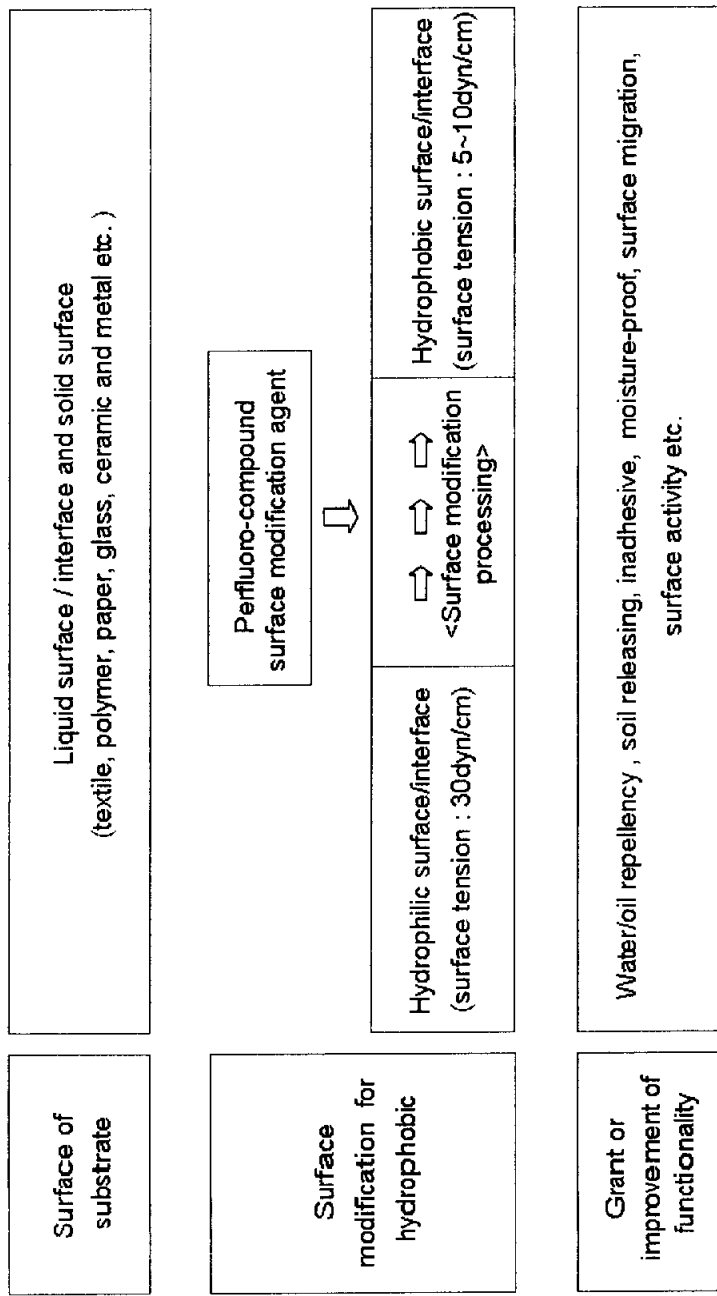


Fig. 1. Hydrophobic surface modification used perfluoro-compound.

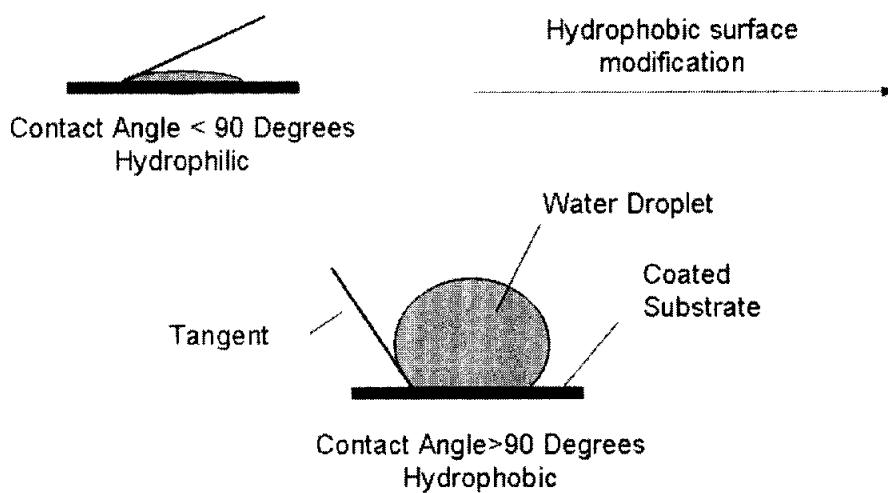


Fig. 2. Contact angle change of water on the surface by surface modification of perfluoro-compound.

2.1.1. 과불소 화합물

과불소 화합물의 표면특성은 불소 원자의 물리 화학적 특이성에서 유래한다. 불소 원자는 van der Waals 반경이 수소보다 크고(1.35 Å), 강한 전기음성도와 강한 C-F 결합에너지를 가지기 때문에 일반적인 선형탄화수소에서 탄소가 4개인 양면을 형성한 zigzag 형태의 분자구조를 갖는데 비해 과불소 화합물은 인접한 불소 원자 간 입체장애성 때문에 탄소가 뒤틀린 twisted helix 구조를 보인다[17-21]. 따라서 주쇄를 이루는 C-C 결합은 인접한 불소에 의해 보호되어, 외부로부터 가해지는 열, 기계 및 화학적 충격에 의한 분해가 어렵다. 또한 과불소 화합물은 일반적인 탄화수소계 물질과 상용성이 나쁘고 고체, 액체는 물론 각종 매체 내에서 micelle, vesicle 등 분자결합체를 형성하며 표면 혹은 계면에 배향하는 성질을 갖는다. 과불소기를 포함하는 표면개질제의 표면 특성과 화학적 성질은 과불소기의 사슬 길이에 따라 길이가 길수록 입계표면장력이 낮아지며, 유기용매에 대한 용해도가 낮아진다. 표면특성을 평가하는 실용적인 척도로서 물에 대한 접촉각을 이용하는데 전진 접촉각(advancing contact angle)은 사슬의 길이가 증가함에 따라 증가하다가 과불소기의 탄소수가 8이상이 되면 접촉각의 증가가 거의 없다[22].

과불소기를 함유한 아크릴레이트 단량체를 합성하기 위한 perfluoroalkanesulfonyl fluoride와 tetrafluoroethylene의 telomerization 법에 의한 perfluoroalkyl iodide가 있다. 전해불소법에서 얻어지는 과불소기의 사슬 길이는 일정하지만 telomerization 법에서는 반응메카니즘 상 과불소기의 사슬길이가 넓은 분포를 갖는 혼합물이 얻어진다. 과불소기의 사슬길이가 표면특성에 직접적인 영향을 미치는 것을 고려하면 중간체 제조에서 사슬 길이 분포를 조절하는 것이 매우 중요하다[23]. 불소계 올레핀 중합체가 페인트와 비점착 코팅 용도로 사용되는데 비해, 과불소기를 함유한 아크릴레이트 중합체는 주로 발수성과 발유성[24]을 섬유와 종이 등에 부여하기 위하여 사용된다. Table 1에 나타내었듯이 과불소기알킬 아크릴레이트의 중합체는 대표적 불소 고분자인 Poly-tetrafluoroethylene(PTFE)나 Poly-

vinylidene fluoride(PVDF)에 비해서도 훨씬 낮은 표면에너지를 가지는 것이 특징이다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 과불소알킬 아크릴레이트의 일반적인 구조를 Table 2에 표시하였다.

Table 1. Critical surface tension of fluorine-containing monomer

Compounds	Chemical structure	Critical surface tension (mN/m)
Perfluoroalkyl acid	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$	6
Poly(perfluoroalkyl acrylate)	$-(\text{CH}_2\text{CH})_n-$	5 - 15
w-monohydroperfluoroalkyl acid	$\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$	
Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{H}$	15
Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)	$-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$	18
Poly(chlorotrifluoroethylene) (PCTFE)	$-(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n-$	25
	$-(\text{CF}_2\text{CFCl})_n-$	31

Table 2. Typical perfluoroalkyl acrylate monomer

Structure of monomers	Assignee	References
$\text{CH}_2=\text{CHOOCC}_n\text{F}_{2n+1}$ (n=3-9)	3 M	U.S. 2592069(1952)
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n=3-9)	3 M	U.S. 2642416(1953)
$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n=3-11)	3 M	U.S. 2732370(1956)
$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2\text{NR}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ (n=4-12, m=1-6, R=H or C1 to C6 alkyl)	3 M	U.S. 2841573(1958)
$\text{CH}_2=\text{CRCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n=1-6, R=H or CH ₃)	Du Pont	Br.971732(1964) Ger.1236787(1964) Fr.84578(1965) Br.1011612(1965) U.S. 3239557(1966) U.S. 3282905(1966) U.S. 3462296(1969) U.S. 3491169(1970)
$\text{CH}_2=\text{CRCOO}(\text{CH}_2)_n\text{NR}'\text{O}_2\text{S}-\text{C}_8\text{F}_{17}$ (R=H, CH ₃ ; R'=CH ₃ , C ₃ H ₇ ; n=2-11)	3 M	U.S. 3329661(1967)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	ICI	Br. 1118007(1968)
$\text{FC}(\text{CF}_3)_2\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	US Dept. of Agric	U.S. 3424785(1969)
$(\text{C}_8\text{F}_{17})_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	3 M	U.S. 3529995(1970)
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	3 M	U.S. 3529995(1970)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCSCH}_2\text{CH}_3\text{NHOC}_n\text{F}_{3n+1}$	Geigy	U.S. 3497575(1970)

2.1.2. 과불소 화합물의 응용

과불소기 화합물은 고체 표면의 표면에너지를 효과적으로 낮출 수 있고, 표면이행성이 우수하다는 특성을 이용하여 각종 고체표면에 CF_3 -기 및 $-CF_2$ -기를 nm규모로 효과적으로 피복하는 것이 가능하다. 따라서 고체 본래의 기계적 특성을 유지하면서 표면에 불소화합물의 특성을 부여할 수 있다는 장점이 있다. 과불소화합물의 낮은 표면에너지를 이용하는 주요 용도는 발수발유제, 방오제, antiblocking 제, 마찰계수 저하제 등이다. 과불소기를 함유한 표면을 형성하는 방법은 과불소 화합물을 함유한 용액으로 표면을 코팅하는 방법, 과불소화합물을 직접 혼합하여 성형하는 방법 및 건식공정이 있다. 현재 표면개질제로서 과불소화합물을 응용하는 방법은 낮은 분자량의 표면개질제 용액을 고체표면에 도포하고 용매를 증발시킴으로써 표면에 과불소화합물 박막을 형성하여 표면개질하는 방법이 가장 많이 사용된다[2].

고분자형 과불소기화합물은 저분자량 과불소화합물 코팅법에 비해 막 두께의 제어가 가능하여 기재 표면의 피복 효과가 크고, 발수발유성 등의 과불소기화합물이 갖는 표면기능 외에 불소가 갖는 다른 기능인 저굴절율, 저흡수성, 전기절연성 및 내약품성 등을 동시에 부여 할 수 있다는 이점이 있고, 전자부품의 방습코팅제, 오염성이 문제가 되는 연질 염화비닐수지의 표면코팅제, 얼음과 눈 부착방지 코팅제, 선박의 수중 생물 부착방지 코팅제, 내구성이 우수한 이형제, 자동차용 왁스등의 용도로 사용된다[25].

2.2. 섬유용 발수발유제

직물이나 편물이 물에 젖지 않게 처리된 것을 방수가공직물(water resistant fabrics)이라 하는데, 이는 통기성에 따라 크게 두 가지로 나뉜다. 공기, 수증기, 물을 모두 차단하는 가공을 불통기성의 방수가공(water proof finishing)이라 하며, 물방울에 대한 젖음을 방지하나 수증기, 공기가 투과되는 가공을 통기성의 방수가공(air permeable water proof finishing)이라 하여 통상 발수가공(water repellent finishing)으로 불리

운다.

불소계 발수발유제에서 고려해야 할 중요한 특성의 하나는 과불소기의 표면이행성이다. 공중합체에 포함되어 있는 과불소기는 표면이행성이 우수하여 대부분이 공기-필름 표면에 농축되어 표면에서의 농도가 높고 내부로 들어갈수록 농도가 낮아진다. 과불소기의 표면이행성은 공중합체의 분자구조와 밀접한 관련이 있으며 표면이행속도를 좌우하는 중요한 인자는 과불소화합물의 분성(과불소기의 응집체 형성능력, 분자량 및 유리 전이온도), 온도와 습도 등의 환경조건, 공단량체와 과불소기 간의 상용성 등이다.

발수성을 주요한 기능으로 하는 불소계 발수발유제로 처리된 표면은 공기중에서는 물론 수중에서도 소수성을 나타내므로 세정시 물의 침투성이 나쁘다. 따라서 불소계 발수발유제로 처리된 표면은 부착된 오염물이 세정에 의하여 쉽게 제거되지 않는 단점이 있다. 최근에 이러한 결점은 섬유용 발수발유제, 옥외형 대형구조물 보호 코팅제 등 불소계 고분자 코팅제를 사용하는 응용분야에서 문제시 되고 있다.

이를 해결하기 위한 방법으로 1960년대 후반 미국의 3M사는 극소수성을 띠는 과불소 아크릴레이트와 친수성을 갖는 ethylene oxide(EO) 유도체가 A-B-A 형의 triblock 형태를 갖는 올리고머 형태의 양성 분자체를 섬유 코팅용 soil release(SR) 가공제로 사용하였다. 올리고머는 3단계의 유기 및 축합반응에 의해 합성한 후 수분산 과정을 통해 에멀전 제품으로 제조된다. 그러나, 이와 같은 형태의 제품은 낮은 분자량으로 인해 기계적 물성이 나쁘고, 제조공정상 최소 3단계 이상의 합성과 정제공정을 수반하기 때문에 제조가격이 높고, 최종적으로 합성된 올리고머를 수분산 형태로 제품화하는 과정에서 VOC를 투입하기 때문에 유화안정성이 떨어지고 환경문제를 유발하는 단점이 있다. 이와 비슷한 시기에 미국의 J. P. Stevens사에서는 친수기인 EO기와 극소수기인 과불소기를 함께 포함하는 단량체를 합성한 후 공단량체와 유화중합을 통해서 SR 성능을 갖는 불소 고분자 에멀전을 제조하였는데, 합성된 아크릴레이트가 동일 사슬 내에 친

수기와 극소수기가 함께 존재하기 때문에 각 segment의 집합적 성능을 충분히 발휘하지 못한다. 또한 친수기인 EO기가 내부 계면활성제로서 역할을 하지만 안정한 유화물을 얻기 위해 추가적인 계면활성제의 투입이 필요하다. 과불소기를 포함한 아크릴레이트와 EO기가 부가된 탄화수소계 아크릴레이트를 유화중합 혹은 라디칼 공중합한 후에 수중에 에멀전화 하는 방법은 1980년대 초 일본의 Asahi Class 사에서 개발된 방법으로, 수분산을 용이하게 하고 SR 성능을 발휘하기 위한 친수성 단량체로서 축쇄가 매우 긴 EO화합물로 구성된 아크릴레이트를 사용하는 특징이 있으며, 현재 상용화된 제품 중 가장 우수한 성능을 발휘한다. 이와 같은 양성 고분자가 수중에서 SR 성능을 보이는 원리를 간략히 Fig. 4에 나타내었다. SR 가공제로 개질된 표면이 공기 중에 노출된 경우는 5 ~ 15 mN/m 의 극히 낮은 표면에너지를 갖는 과불소알킬기가 공기측으로 배향하여 접촉하는 액체에 대해 큰 접촉각을 보임으로써 발수 발유성을 나타낸다. 그러나 오염물질의 부착을 완전히 방지하지 못하여 세정이 필요한 경우, 주변 환경이 물로 바뀌어 EO 등의 친수기를 포함한 관능기가 표면쪽으로 배향하여 오염된 물질의 세정 및 배출을 용이하게 한다.

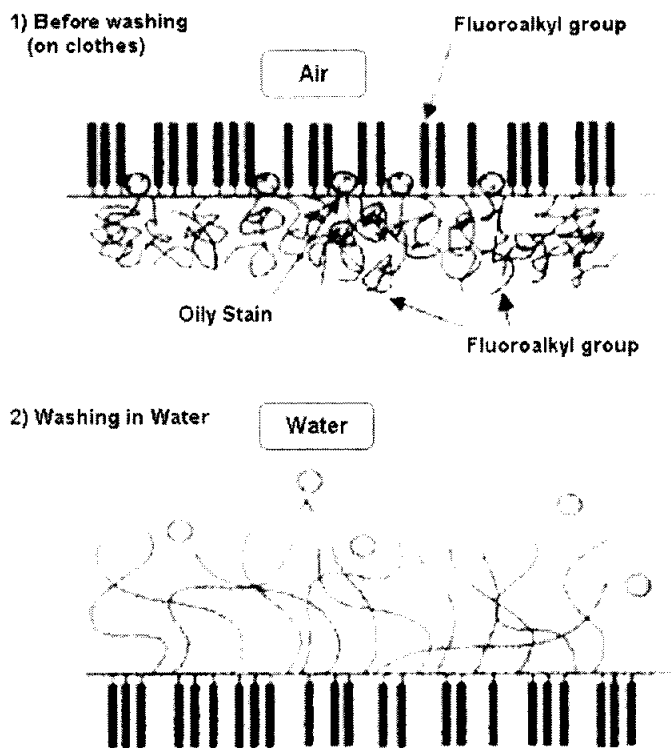


Fig. 4. Principle of soil releasing of fluorine-containing surface modification agent.

2.3. 유화중합방법

유화중합은 벌크, 용액 및 현탁중합과 마찬가지로 free-radical에 의한 부가중합 반응을 중합 과정에 이용되고 있다. 일반적으로 free-radical 부가 중합 반응은 initiation, propagation, termination 및 chain transfer 반응의 4단계를 거친다. 유화중합 반응의 특징은 위의 4단계 반응들이 혼합상(heterogeneous phase)에서 진행된다는 점이다. 즉 4단계 반응들이 수용액의 연속상, growing particle들의 표면 혹은 내부에서 일어날 수 있다는 점에서 다른 3종류의 중합 방법들과 구분이 된다. 유화중합의 주성분은 monomer와 분산제인 물, 물에 녹는 반응 개시제와 유화제등이 있다. 유화중합에서는 분자량이 큰 고분자 물질의 중합속도를 줄이지 않고 반응할 수 있는 장점이 있다. 또한 유화중합을 이용하면 일정한 크기의 latex 입자들을 만들 수 있고, 높은 분자량의 중합체를 높은 수율로 얻을 수 있으며, 공중합하기 어려운 단량체를 중합할 수 있고 표면이 개질된 functionalized morphology를 가진 latex들을 제조하는 것도 가능하다. 유화중합 방법에서 제조되는 중합체는 취급이 간단하고 반응속도 조절이 용이하며 여러 단량체와 혼용하여 다양한 물성을 얻을 수 있다[26].

2.3.1 유화중합 반응 메카니즘

유화중합에서의 개시제 radical은 수용액상에서 50°C의 경우 약 10^{13} free radicals/ml/sec의 비율로 생성되어 공급된다. 개시제 radical들이 micelle에 포함되면 micelle내의 단량체 농도는 보통 4.5 mol/l 정도로 높으므로 즉시 중합이 일어나게 되고 이렇게 “부화”된 micelle들은 1분 이내에 원래 크기의 250배 정도로 팽창되어 monomer swollen polymer particle들을 형성하게 된다[27]. Micelle들이 “부화”되고 부화된 micelle들이 팽창하게 됨에 따라 수용액 중에 존재하는 유화제들 그리고 “부화”되지 않은 micelle들에 존재하는 유화제들이 팽창하는 polymer particle의 새로 생겨나는 친유성 표면으로 이동되어 부착되게 된다. 동시에 monomer도 monomer droplet particle의 새로 생겨나는 친유성 표면

으로 이동되어 부착되게 된다. 동시에 monomer도 monomer droplet로부터 polymer particle로 이동된다. 이 시기를 유화중합에서 particle nucleation 혹은 interval I라고 부르며 batch 중합의 경우 보통 monomer conversion이 2~10%에서 interval I가 완료되게 되는데 이에 대한 그림이 Fig. 5에 나타나 있다. 이렇게 nucleation period가 어떤 일정한 conversion에서 중지되는 현상이 일어나게 되는 이유는 유화제의 분포를 점검해 봄으로써 알 수 있다. Polymer particle이 자라남에 따라 유화제들이 “부화” 되지 않은 micelle들로부터 빠져 나가므로 부화되지 않은 micelle들은 소멸되게 된다. Particle nucleation이 더 이상 진행되지 않으면 유화중합은 interval II로 넘어간다. Interval II가 시작될 때 약 90%의 단량체가 monomer droplet에 존재하고 대부분의 유화제는 monomer droplet의 수보다 약 1000배 많은 polymer particle들의 표면에 분포되어 있다. 중합이 진행됨에 따라 monomer droplet의 숫자 및 부피가 감소하고 conversion이 어느 정도가 되면 monomer droplet들이 소멸되게 되어 interval II가 끝나게 된다. 이 기간 동안 monomer의 transfer rate는 충분히 빨라 polymer particle 내에 monomer 농도가 일정하게 유지된다 [28].

Monomer droplet가 소모되면 유화중합은 interval III로 진행된다. 이 시점은 사용한 단량체들의 종류에 따라 다르지만 styrene의 경우 conversion이 약 40%일 때 일어난다. Interval III에서는 polymer particle의 monomer가 소모될 때까지 중합이 일어나며 중합 속도는 점차 감소한다. Interval III에서 중요한 인자로는 잔류 monomer를 극소화 하는 문제가 있다. 또 반응이 진행됨에 따라 branching 혹은 cross-linking 등 부반응이 일어나는 점이다. 이것은 특히 합성고무에서 문제가 되고 중합 온도의 저하, chain-transfer agent의 사용, 수율을 낮추는 방법 등을 이용한다.

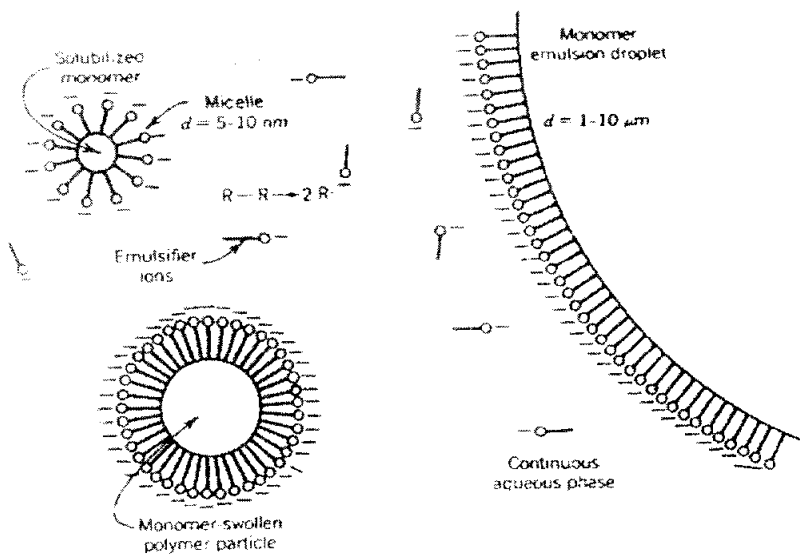


Fig. 5. Emulsion polymerization during interval I.

2.3.2. 계면활성제

유화중합 공정에서 계면활성제는 중요한 요소이다. 유화제의 기능과 라텍스를 안정화시키는 역할을 하는 계면활성제의 특성은 독특한 화학적 이 중성 측, 같은 분자 구조내의 친수성(hydrophilic)과 소수성(lipophilic)에 기인한다. 유화고분자(emulsion polymer)는 주로 연속상의 물에 0.05 ~ 5.0 μ m의 크기로 분산되어 있는 입자이다. 이 분산은 고분자 입자들과 물 사이의 계면에 작용하는 계면활성제 또는 보호콜로이드에 의하여 유지된다. 일반적으로 계면활성제 분자는 동시에 극성부분(hydrophilic)과 비극성 부분(hydro phobic or lipophilic)을 가지고 있어 연속상내에서 단량체들이 안정한 유화상태를 유지하게 한다. 전형적인 소수성기는 alkyl-phenol 그룹이고, 친수성기는 ethylene oxide와 sulfate, phosphate와 같은 음이온성 그룹으로 이루어 졌다.

계면활성제는 에멀전의 입자크기, 중합 속도, 그리고 일반적인 라텍스 안정도에 많은 영향을 준다. 입자의 수는 미셀의 형성이 시작되는 농도 이상의 계면활성제의 양과 비례하며 계면활성제의 양이 많을수록 입자의 크기는 더 작아진다. 미셀의 소멸 이후, 계면활성제는 성장하는 고분자 입자 표면에 흡착된다. 입자가 응집하는 것과 응고를 방지하는 것은 계면활성제의 종류와 양에 영향을 받는다. 입자 크기가 감소함에 따라 총 입자 표면적은 크게 증가한다. 계면활성제에 의하여 덮인 표면적의 비는 안정성과 직접 연결된다. 같은 양을 사용하여도 계면활성제의 종류에 따라 다양한 입자가 얻어질 수 있다. 그러나 계면활성제의 양은 물 저항성과 응용후의 필름의 강도에 대한 부작용에 의하여 제한 받는다. 유화중합 반응에서 계면활성제의 전형적인 첨가 비율은 비이온성일 경우에는 3~6%(단량체 함량 기준)이고, 음이온성인 경우 2%나 그 이하의 범위이다. 계면활성제 첨가 비율이 증가함에 따라 입자크기는 감소한다. 왜냐하면, 많은 미셀이 형성되고, 고형분 함량이 커지기 때문이다. 음이온성과 비이온성 계면활성제를 혼합하여 사용할 경우에는 두 계면활성제의 성질사이에서 상승 작용을 일으키며 균형을 유지하는 것을 볼 수 있다.

2.3.3. 입자의 생성

입자의 생성시기에는 수용액 상에 용해되어 있는 개시제가 분해되어 radical을 생성하면 수용액 상에 용해되어 있는 monomer와 반응하여 성장한다. 이 때 radical이 성장 속도는 물속에 용해되어 있는 monomer의 농도와 radical 자체의 반응성에 의하여 결정된다. Radical이 충분히 자라면 수용액으로부터 석출되며 주위의 계면활성제 분자를 흡착하여 안정화함으로써 새로운 입자를 형성할 수 있다. 그러나 중합 초기의 반응액 내에는 micelle이 중합초기 1 ml당 10^{18} 개 정도로 매우 많이 있으므로 radical이 석출될 만큼 자라기 전에 micelle에 의하여 포획되어 새로운 입자가 형성된다.

3. 실험방법 및 재료

3.1. 시약

불소아크릴 모노머는 표면장력이 낮고 반응성이 좋은 perfluoroalkyl ethyl acrylate(FA, $n=8$, 日本 Diken 社)를 정제없이 그대로 사용하였다. 불소계 아크릴 모노머와 공중합하기 위해 본 연구에서는 stearyl methacrylate(SMA, Samchun Pure Chemical Co.), methyl methacrylate(MMA, LOJIT Co.), glycidyl methacrylate(GMA, LOJIT Co.), 2-hydroxy ethyl methacrylate(2-HEMA, LOJIT Co.), vinyl acetate monomer(VAM, LOJIT Co.), ethyl acrylate monomer(EAM, LOJIT Co.), acrylic acid(AAcid, LOJIT Co.), methacrylic acid(MAAcid, LOJIT Co.) 등과 같은 아크릴레이트 단량체를 정제없이 사용하였다. 안정된 입자생성을 위하여 일반적으로 용제를 사용하여 중합하게 되는데 용제로는 methyl-ethyl-ketone(MEK, Samchun Pure Chemical Co.), dipropylene glycol monomethyl ether(TPM, Samchun Pure Chemical Co.), 3, 3 methyl-methoxy butanol(Samchun Pure Chemical Co.), 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Samchun Pure Chemical Co.) 등을 사용하였다.

3.2. 수분산성 불소 아크릴레이트 공중합체(WFAC) 합성

WFAC 합성은 Fig. 6과 같이 교반기, 환류냉각기, dropping funnel, 온도계가 장착된 1 ℓ 사구플라스크를 사용하였으며, 온도 조절은 heating mantle과 슬라이닥스를 이용하였고 분산을 위해 고속교반기를 사용하였다. 먼저 250 mℓ 비이커에 용제인 3, 3 methyl-methoxy butanol 50 g을 넣어 FA 56 g과 SMA 74.7 g, GMA 6.3 g을 45℃에서 혼합하였다. 다른 500 mℓ 비이커에 증류수 230 g을 담아 계면활성제를 넣어 서서히 용해시켰다. 이 두 비이커에 담겨진 용액을 혼합한 다음 45℃에서 초음파분산기(BRANSON, SONIFIER 450)로 약 20 분간 분산시켜 분산된 반응물

을 4구 플라스크 반응기에 옮겨 담아 유화입자를 균일하게 하기 위해 약 15분 정도 교반 한 뒤 약 80℃에서 dropping funnel을 이용하여 개시제인 APS 1.5 g을 소량의 물에 녹여 일정한 주기로 서서히 투입시키면서 반응시켰다. 적하가 완료되면 반응의 안정성을 위해서 2시간 더 반응시켜 수분 산성 불소 아크릴레이트 공중합체(WFAC)를 합성하였다. 전체 중량에 대한 FA의 중량비를 10, 20, 35, 50 및 60 %으로 달리하면서 합성을 행하였으며, 이 때 합성된 WFAC는 중량비에 따라 WFAC-1, WFAC-2, WFAC-3, WFAC-5, WFAC-10, WFAC-20, WFAC-35, WFAC-50, WFAC-60으로 나타내었다.

3.3. 분석

제조한 WFAC의 분자구조와 공중합체의 합성여부를 확인하기 위하여 적외선분광기(FT-IR, FT/IR-5300, Jasco)와 F-NMR(JEOL, JNMECP-400)분석을 하였다. F-NMR 분석시 용매로는 CDCl₃(Aldrich)를 사용하였다. 열적특성은 differential scanning calorimeter(DSC, PERKIN-ELMER, Pyris 1)를 이용하여 유리전이온도(Tg)와 열적변화를 측정하였다. 이 때 시료를 알루미늄 팬에 넣어 -60℃에서 250℃까지 10℃/min의 승온속도로 질소분위기하에서 측정하였다. 입자크기는 Particle size analyzer(Zeta Plus, BIC)를 이용하여 측정하였다.

합성된 WFAC의 표면 특성을 조사하기 위하여 고분자 필름간의 접촉각을 측정하고 표면자유에너지를 계산하였다. 접촉각은 광조사기가 부착되어 있는 접촉각 측정기(Pinics pro 300, seo)를 사용하여 측정하였으며, 시편 위에 주사기로 증류수 10 μl를 떨어뜨리고 3 ~ 4초 후 접촉각을 측정하였다. 본 연구의 접촉각 측정을 위해 사용한 접촉액으로는 증류수와 n-dodecane 두 가지를 사용하였으며, 각 시편에 대하여 5번 이상 접촉각을 측정하여 그 평균값을 취하였고 이를 이용하여 고체표면의 표면에너지를 구하였다. 발수도는 KS K 0590(AATCC spray법)에 의거해 측정하였으며 폴리에스테르 직물에 대해 그 성능을 시험하였다. 1 wt%의 발수제 용액을

제조하고 폴리에스테르 직물을 사용하여 30℃에서 2dip, 2nip padder로 1회 padding하여 2분간 침지시킨 후 wet-pick-up은 55%로 하였다. 110℃에서 40초간 예비 건조한 다음 180℃에서 30초간 열처리하여 시료를 만들었다.

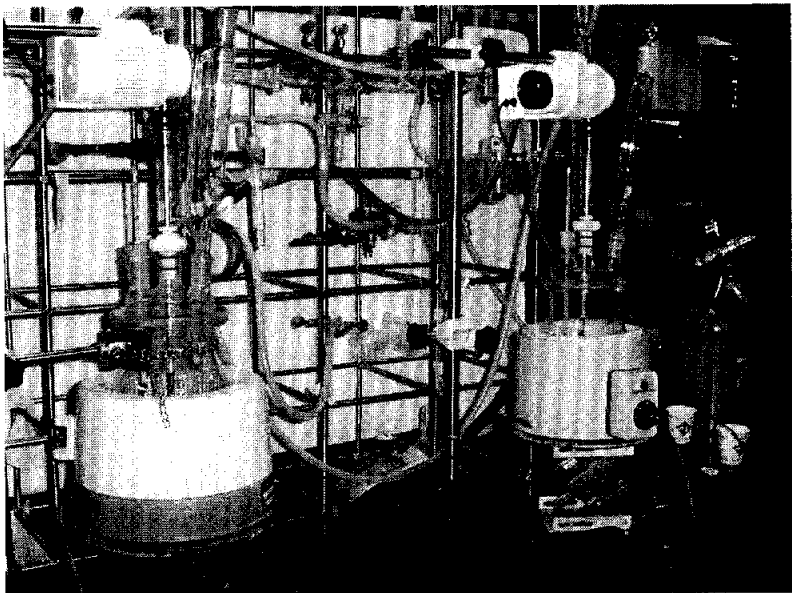


Fig. 6. Picture of experimental apparatus.

4. 결과 및 고찰

4.1. 공중합체 분석

Fig. 7은 perfluoroalkyl ethyl acrylate(FA)와 불소를 첨가하지 않은 아크릴레이트 공중합체(AC)와 수분산성 불소 아크릴레이트 공중합체(WFAC)의 FT-IR 분석결과를 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 과 불소기를 갖는 FA의 경우 1736 cm^{-1} 에서 카르보닐기(C=O)의 신축 피크가 매우 강하게 나타나고 $1200 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 C-F의 신축 피크가 넓은 범위에 걸쳐 강하게 나타나고 있다. 또한 FA를 첨가시키지 않은 AC는 $1000 \sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 에서 CH-CH₂- 피크가 나타나며, 1736 cm^{-1} 에서 카르보닐기(C=O)가 뚜렷하게 나타난다. WFAC의 FT-IR 분석 결과를 보면 카르보닐기의 C=O기가 1736 cm^{-1} , CH-CH₂- 피크가 $1000 \sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 의 같은 위치에서 나타나고 $1200 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 에서 FA의 C-F의 피크가 나타남으로써 합성된 물질에서 FA와 아크릴레이트에서 나타나는 관능기들의 특성 피크가 보여 공중합체가 합성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 합성한 WFAC의 ¹⁹F-NMR 분석 결과를 나타낸 것으로 공중합체의 C-F 특정 피크는 80.9(CF₃), 113.3(CF₂), 121.5(CF₂), 121.7(CF₂), 125.3(CF₂) ppm에서 각각 관찰되었다. 이는 각 단량체에 대해서 H-H, H-T, T-T, T-H와 같이 다른 부가 방식을 가짐으로 인하여 5개의 CF 특정 피크가 보인다.

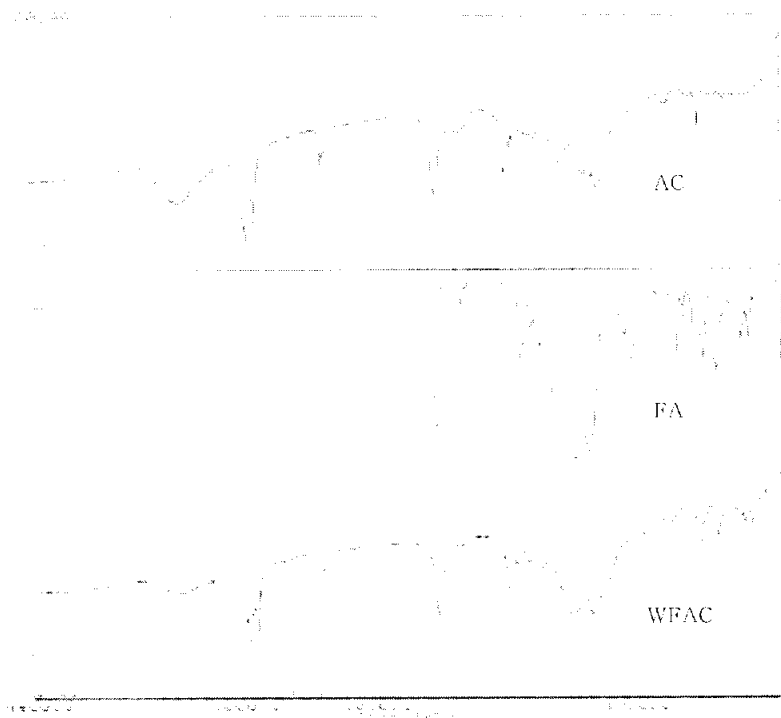


Fig. 7. FT-IR spectra of perfluoroalkyl ethyl acrylate (FA), acrylate polymer (AC), and waterborne fluorinated acrylate copolymer (WFAC).

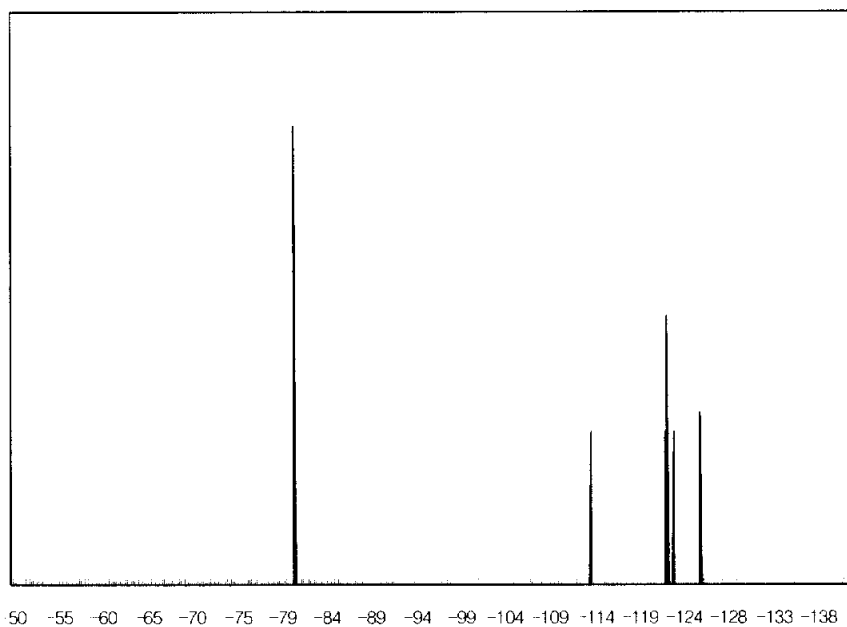


Fig. 8. ^{19}F -NMR spectra of synthesized WFAC.

4.2. 접촉각 및 표면에너지

4.2.1. FA 함량에 따른 WFAC에 의한 표면개질의 접촉각 및 표면에너지

평평한 고분자 표면 위에 놓인 접촉액 방울의 접촉각을 측정하면 표면의 친수성, 소수성을 비교할 수 있다. 물방울의 경우 낮은 접촉각을 이루면 표면이 친수성이며 젖음성과 표면장력이 크고 표면에너지가 높음을 의미하며, 높은 접촉각을 이루면 표면이 소수성이며, 젖음성과 표면장력이 작고 표면에너지가 낮음을 의미한다. 실제의 고분자 표면은 표면기철기의 차이, swelling 정도, 표면의 화학적 불균일성 때문에 접촉각이 일정하지 않으나 그 편차가 그다지 크지 않으므로 불소화 개질에 따른 소수성 효과는 구분할 수 있었다.

합성한 WFAC에 의한 표면개질의 접촉각의 측정은 불균일한 피막 형성을 방지하기 위해 슬라이드 글라스를 사용하기 전에 황산용액에 담근 뒤 증류수로 씻어 이물질 제거하여 사용하였다. 이와 같이 전 처리한 슬라이드 글라스를 WFAC 용액에 담근 후 서서히 꺼내 오븐에서 10분간 80℃를 유지하여 물을 제거하였다. 접촉각 측정에 사용한 접촉액체는 증류수와 n-dodecane 두가지를 사용하였다. WFAC를 슬라이드 글라스에 일정한 두께로 코팅한 시편들을 준비한 후 접촉각 측정기를 사용하여 표면의 접촉각을 측정하였다.

표면에너지는 식 (2)의 Owens/Wendt geometric mean method[29]을 사용하여 계산하였다. 1960년 초반에 Fowkes[17]는 표면 자유에너지의 개념을 보고하였으며, 여기에서 표면 자유에너지는 아래의 식 (1)과 같이 London 비극성 요소(윗첨자 : L)와 극성 (specific : SP) 요소로 나눌 수 있다.

$$\gamma = \gamma^L + \gamma^{SP} \quad (1)$$

여기서, γ^L 는 표면 자유에너지, γ 은 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며, γ^{SP} 는 물리적 상호작용등의 모든 극성 요소를 나타

낸다.

고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 접촉각을 측정할 때, Owens와 Wendt[30], 그리고 Wu[31]는 geometric mean method를 이용한 위의 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (2)를 유도하였다.

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

여기서, 아래첨자 L은 액체를, S는 고체를 나타낸다. 다시, 식 (2)에 따라 두 가지 액체에 대하여 식을 연립하여 풀면 추정하고자 하는 고체의 표면 자유에너지인 γ_S^d 와 γ_S^{SP} 를 구할 수 있다.

Table 4는 WFAC의 FA함량을 1, 3, 5, 10, 20, 35, 50, 60wt%로 변화시킴에 따른 접촉각 측정 결과와 이로부터 식 (2)에서 계산한 표면 에너지를 나타낸 것이다. Fig. 9는 WFAC의 FA 함유량이 35wt%인 WFAC-35 경우의 접촉각을 사진으로 형상화 한 것이다.

Fig. 10과 Fig. 11는 FA의 함량을 변화에 따른 접촉각 및 표면자유에너지의 변화를 나타낸 그림이다. Fig. 10에서 보면 FA의 함량이 증가함에 따라 합성된 WFAC의 표면에 대한 종류수와 n-dodecane의 접촉각이 증가하다가 FA 함량이 10% 이상의 경우에는 접촉각이 거의 일정한 값이 됨을 보여주고 있다. 이는 FA 함량이 10wt% 이상이 되면 거의 표면배향이 끝나기 때문에 그 이상의 양을 첨가하더라도 표면장력에는 큰 영향을 미치지 못하기 때문으로 사료된다.

일반적으로 불소가 첨가되지 않은 보통 아크릴레이트 공중합체의 표면 에너지는 39 dyne/cm 정도이며, 순수한 FA 고분자의 표면에너지는 5 ~ 10 dyne/cm 값을 갖는다. Fig. 11에서 보면 FA함량이 10%일 때 표면 에너지는 약 9.5 dyne/cm로 나타났으며, 공중합체내에 FA의 함량이 늘어남에 따라 표면에너지가 낮아지는 것을 알 수 있다.

Table 3. Contact angle and surface energy of WFAC with different FA content

Sample number	Contact angle (deg.)		Surface free energy (dyne/cm)
	Water	n-Dodecane	
WFAC- 1	83.81	19.01	29.80
WFAC- 3	84.52	19.37	29.46
WFAC- 5	95.81	38.26	22.59
WFAC-10	106.09	54.97	16.82
WFAC-20	106.82	57.91	16.04
WFAC-35	108.65	62.53	14.59
WFAC-50	113.39	64.27	13.49
WFAC-60	113.17	64.72	13.41

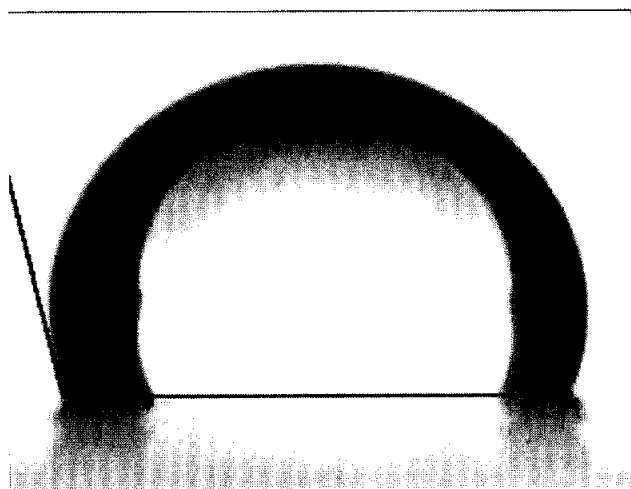


Fig. 9. Picture of contact angle of WFAC-35.

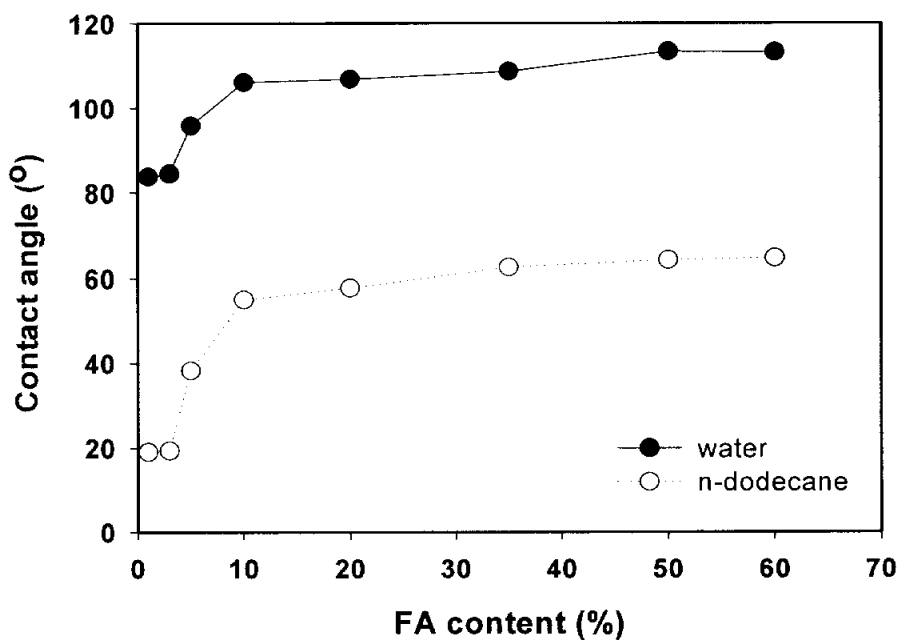


Fig. 10. Contact angle of WFAC with different FA content.

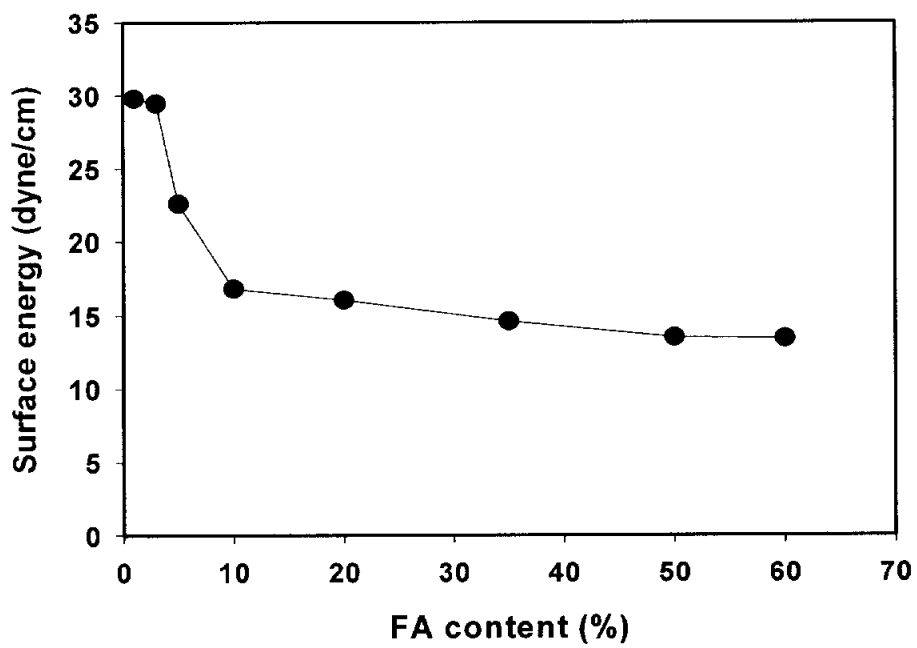


Fig. 11. Surface energy of W PAC with different FA content.

4.2.2. 물의 희석비율에 따른 WFAC의 접촉각 및 표면에너지

Fig. 12와 Fig. 13은 합성된 WFAC중에서 FA의 함량이 35% WFAC-35를 사용하여 이를 물로 희석하여 사용할 경우에 희석 비율에 따른 접촉각 및 표면자유에너지의 변화를 나타낸 그림이며 Fig. 14는 희석한 WFAC-35 용액을 표면 처리한 폴리에스테르 직물의 접촉각 사진이다.

Fig. 12에서 보면 물에 희석하는 FA의 함량이 증가함에 따라 합성된 불소함유 공중합체의 표면에 대한 증류수와 n-dodecane의 접촉각이 $107^{\circ} \sim 108^{\circ}$, $60^{\circ} \sim 62^{\circ}$ 에서 거의 일정하게 나타나는 것을 알 수 있다. Fig. 13에서도 식(2)에 의해 계산된 표면에너지의 값 역시 $15 \sim 16$ dyne/cm로 일정하게 나타내었다. 따라서 본 연구에서 합성한 WFAC는 섬유 공정에서 섬유 표면 처리 시 발수발유제를 직접 처리 하거나 또는 물이나 용제에 희석하여 사용하더라도 충분히 발수특성을 나타냄으로써 고가의 표면처리용 발수발유제를 효과적으로 물에 희석하여 사용할 수 있을 것이라고 사료된다.

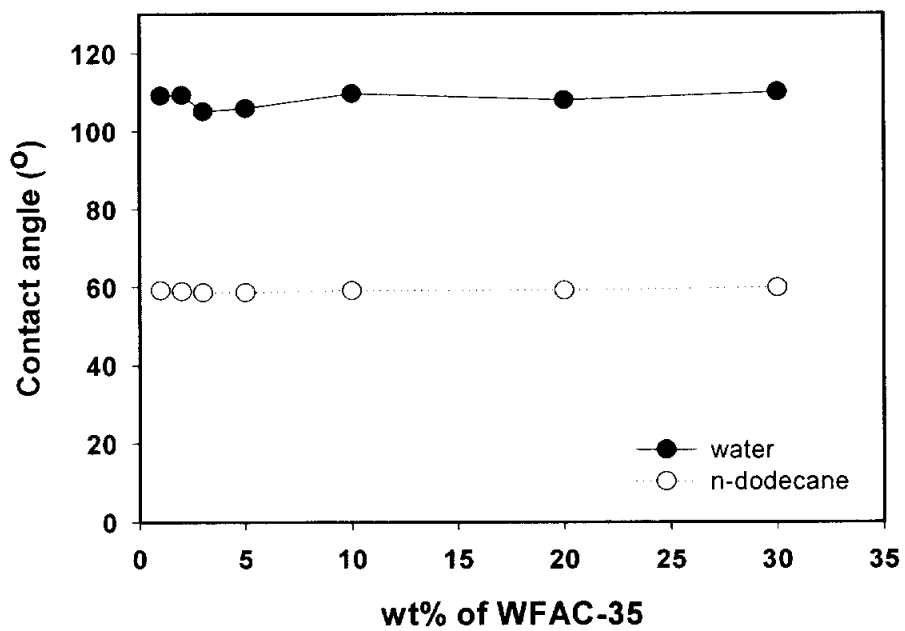


Fig. 12. Contact angle change when WFAC-35 was diluted.

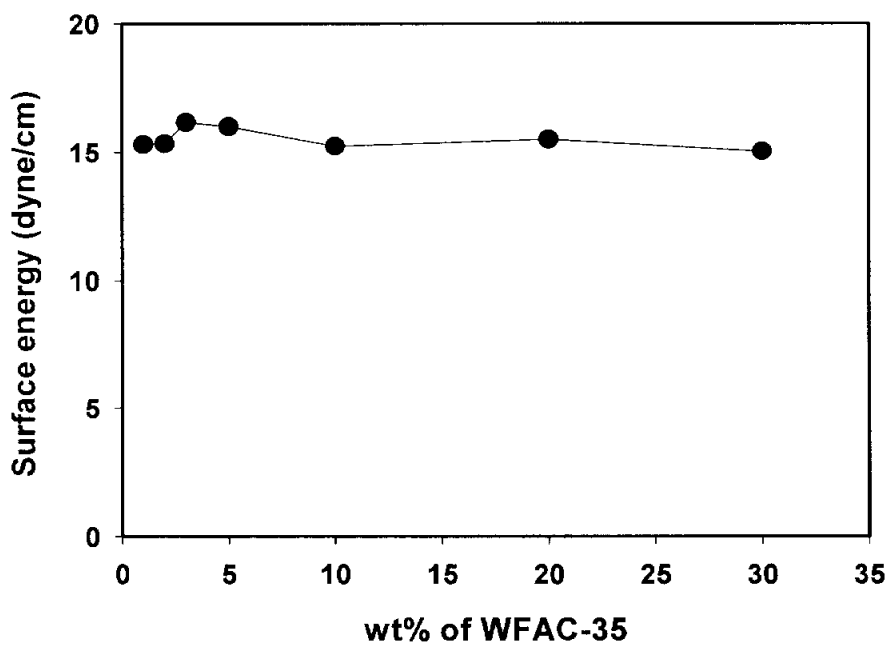
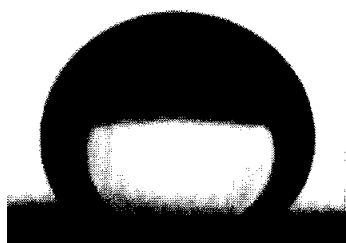
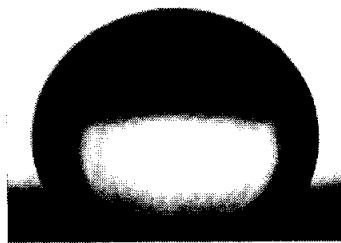


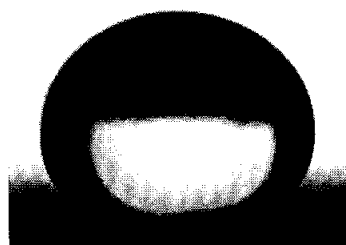
Fig. 13. Surface energy change when WFAC-35 was diluted.



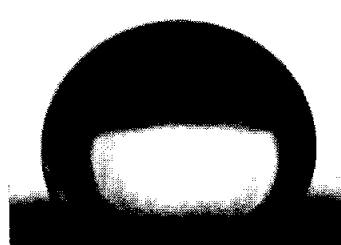
(a) 1%



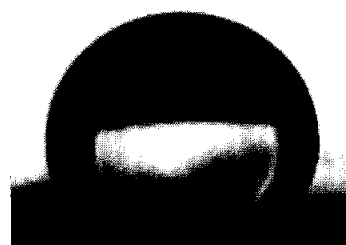
(b) 2%



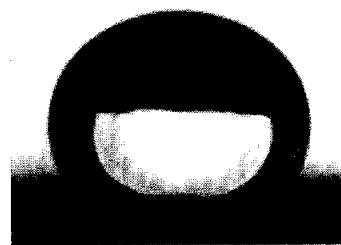
(c) 3%



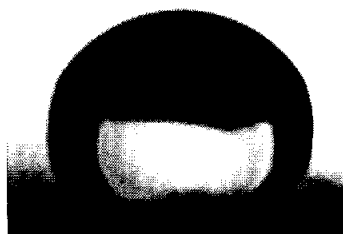
(d) 5%



(e) 10%



(f) 20%



(g) 30%

Fig. 14. Picture of contact angle when WFAC-35 was diluted. (a) 1%, (b) 2%, (c) 3%, (d) 5%, (e) 10%, (f) 20%, and (g) 30%.

4.3. 입자크기

Table 4와 Fig. 15는 FA의 함량을 변화시킴에 따른 입자크기의 변화를 나타낸 것으로 FA 함량이 증가함에 따라 유화 입경의 크기는 81nm에서 149nm로 증가하는 경향을 나타내었다.

4.4. 발수도 측정

본 연구에서 합성한 WFAC의 발수능을 살펴보기 위하여 KS K 0590에 의거해 발수도를 측정하였다. 시료가 부착된 약 20 cm × 20 cm의 시험편 3개를 제작한 다음 Fig. 16의 그림과 같은 발수도 시험장치를 사용하여 시험편을 직경 15.2 cm의 테에 구김살이 안잡히게 부착시키고 spray의 중심을 테의 중심과 일치시켰다. 다음에 상온의 물 250 ml를 여두로서 주입하여 이것을 시험편 상에 살포하였으며 이때의 소요시간은 25~30초 정도였다. 그런 다음 테를 받침대에서 떼내어 그 테의 한 부분을 쥐고 그 표면을 밑으로 해서 다른 부분을 딱딱한 물건에 부딪쳐 여분의 물방울을 떨어뜨리고 난 후 젖은 상태를 Fig. 17의 판정 표준표와 비교하여 채점하여 그 평균치를 구하였다.

Fig. 18는 본 연구에서 합성한 WFAC-35로 처리한 섬유와 처리하지 않은 섬유의 발수도 시험 결과 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 합성한 WFAC-35로 처리하기 전의 원단(Fig. 18-a)은 완전히 젖은 상태이나, WFAC-35로 처리한 원단(Fig. 18-b)은 물방울이 표면에 약간 부착된 상태로 Fig. 17의 발수도 판정 기준표로 판단해 보면 발수도 4급(AATCC 기준 90) 이상의 우수한 발수능을 보이고 있다.

4.5. 열적 특성 (DSC)

Fig. 19은 합성한 공중합체의 열적특성을 나타내는 DSC thermogram을 나타낸 것으로 유리전이온도(Tg)는 나타나지 않았으나 결정용융온도(Tm)로 반응물의 열적특성을 살펴보면 순수아크릴공중합인 경우는 Tm은 약 47°C에서 나타났으나 FA함량을 60%까지 점점 증가시켜 본 결과 Tm의 값이 45 ~ 46°C에서 거의 일정한 경향을 나타내었다.

Table 4. Particle size of WFAC with different FA content

Sample number	Particle size (nm)
WFAC- 1	81
WFAC- 3	83
WFAC- 5	93
WFAC-10	110
WFAC-20	114
WFAC-35	121
WFAC-50	132
WFAC-60	149

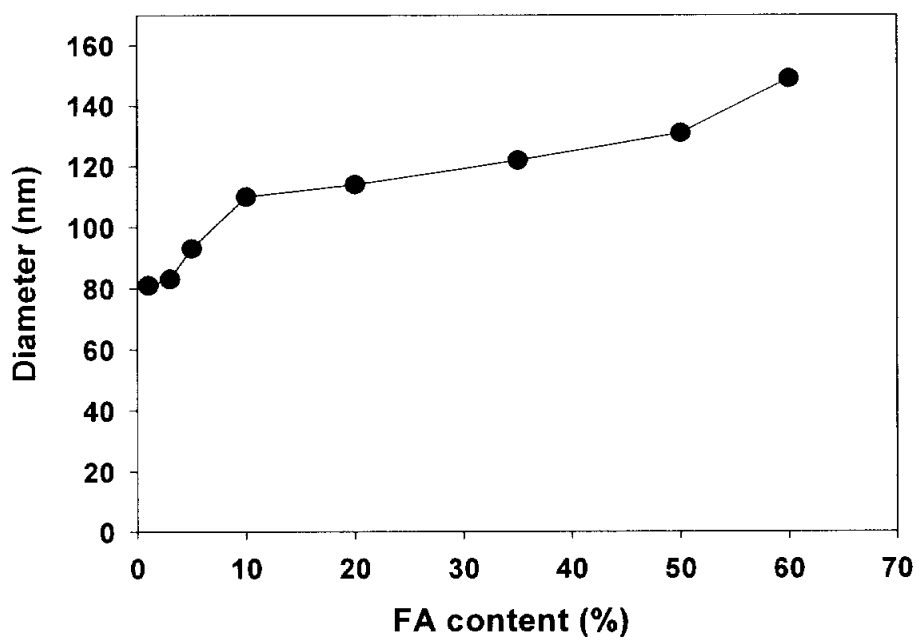
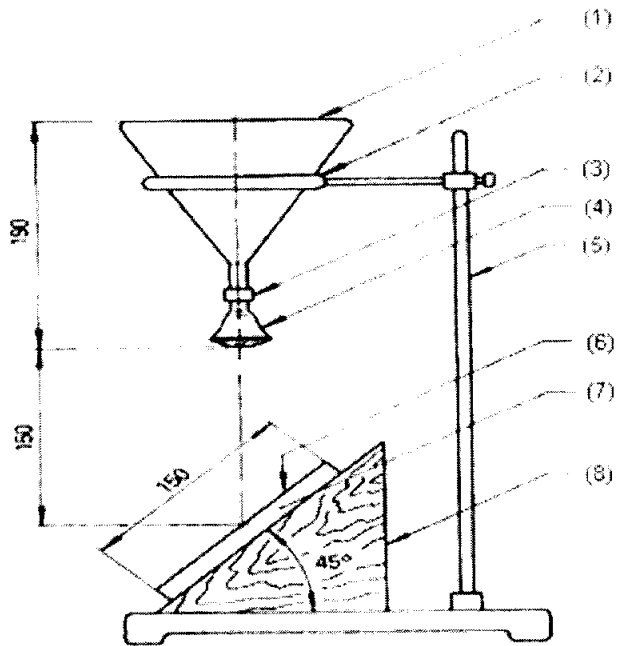
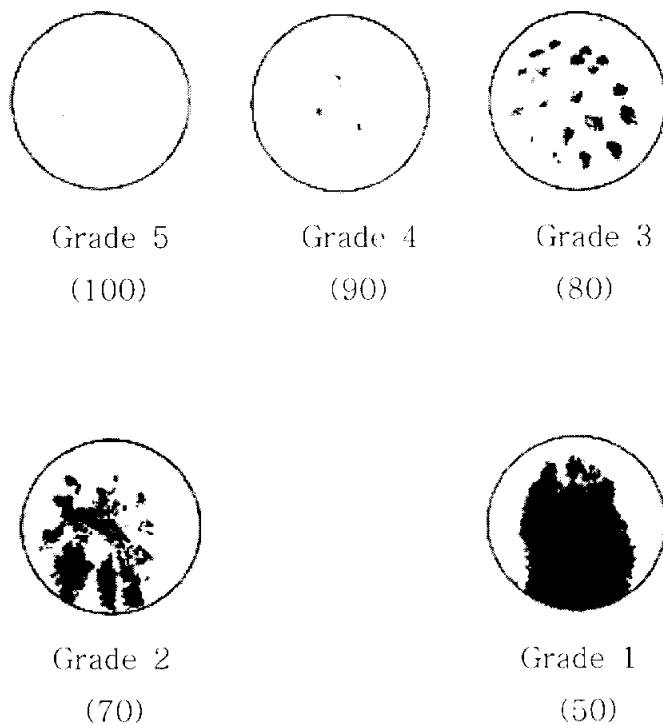


Fig. 15. Diameter change of WFAC with different FA content.



- (1) funnel ($\phi 150\text{mm}$) (2) ring support (3) rubber tube
 (4) spray nozzle (5) stand (6) test specimen
 (7) specimen holder (8) support

Fig. 16. Experimental apparatus of water repellency.



- Grade 5(100) : no sticking or wetting of upper surface
 Grade 4(90) : slight random sticking or wetting of upper surface
 Grade 3(80) : wetting of upper surface at spray points
 Grade 2(70) : partial wetting of whole of upper surface
 Grade 1(50) : complete wetting of whole of upper surface

Fig. 17. Ratings of standard spray test of water repellency (KS K 0590).



(a)



(b)

Fig. 18. Water repellency test. (a) textile before coating and (b) textile after coating as synthesized WFAC.

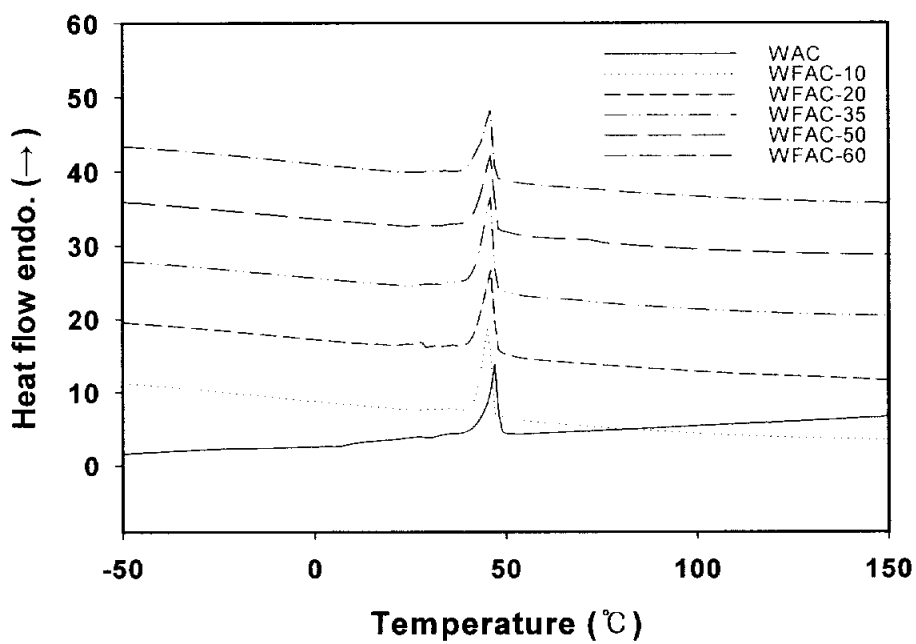


Fig. 19. DSC thermograms of WAC with different FA content.

4.6. 열중량 변화 (TGA)

Fig. 20은 FA의 함량을 변화시키며 합성한 WFAC series의 건조 필름의 TGA thermogram을 나타낸 것이다. 중량감소가 급격히 이루어지는 최대 분해 온도는 열중량 감소의 미분곡선에서 최대값을 구하여 확인하였으며, 195°C이후부터 소량씩 미세하게 중량이 감소하는 현상을 보이다가 370°C 부근에서 급격히 중량이 감소함을 보였다. 분해온도를 살펴보면 공중합체 내에서 FA의 함량이 증가함에 따라 열적 안정성이 낮아지는 것으로 나타났다.

4.7. 표면 처리한 섬유의 전자현미경적 고찰

Fig. 21은 본 연구에서 합성한 WFAC-35의 용액을 0%, 1%, 5%, 30%로 희석하여 제조한 발수제 용액을 처리한 섬유와 미처리된 섬유의 표면상태를 주사현미경 사진으로 나타낸 것이다. 미처리된 섬유의 표면은 점점 더 평활한데 비해 부착물의 증가에 따라 섬유표면이 점점 더 팽윤되어지고 특히 발수제 농도 30%에서 단섬유 사이에 발수제가 충전 되어서 단섬유를 밀집시키는 현상을 나타내었다.

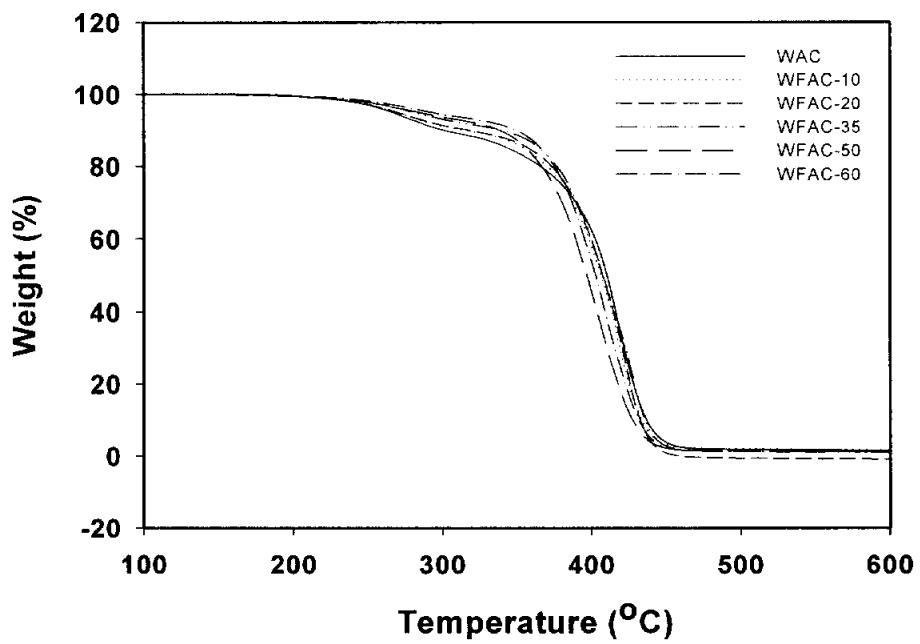
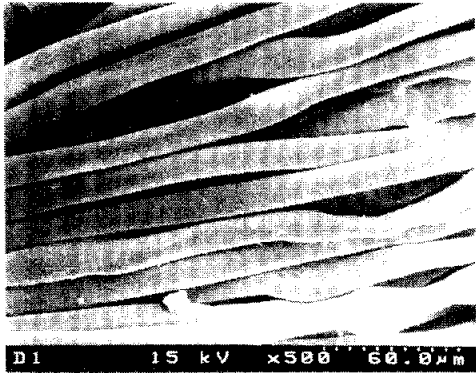
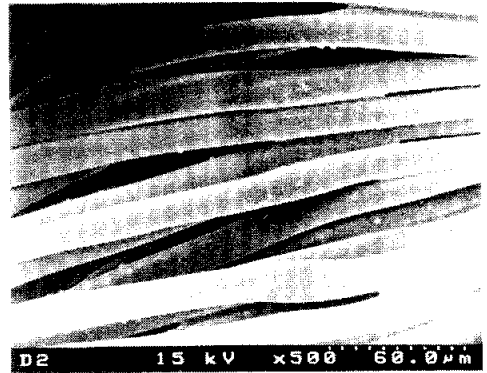


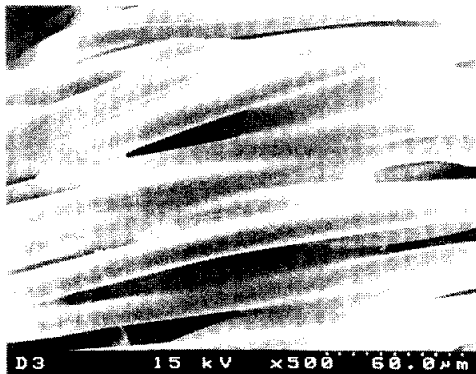
Fig. 20. TGA thermograms of WAC with different FA content.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 21. Scanning electron micrographs of the surface of textile treated with various dilution concentration of WFAC. (a) 0%, (b) 1%, (c) 5%, and (d) 30%.

5. 결 론

아크릴레이트 단량체에 과불소알킬 아크릴레이트를 공중합하여 수분산성 불소 아크릴레이트 공중합체(WFAC)를 합성하고 그 물성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

합성한 WFAC의 구조분석은 FT-IR 와 ^{19}F -NMR 측정하여 확인하였다. FT-IR분석 결과에서 보면 FA의 주요 피크인 $1200 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 와 1736 cm^{-1} 이 뚜렷하게 나타났으며, ^{19}F -NMR 분석 결과 역시 공중합체의 특정 피크인 C-F을 관찰됨으로써 공중합체가 합성되었음을 알 수 있었다.

WFAC의 FA의 함량이 증가함에 따라 표면에 대한 증류수의 접촉각이 증가하였으나 perfluoroalkyl ethyl acrylate(FA)의 함량이 10% 이상 경우에는 접촉각이 더 이상 증가하지 않았다. 공중합체의 표면에너지는 공중합체내에 FA의 함량이 늘어남에 따라 그 표면에너지가 낮아지는 것으로 나타났다. FA 함량이 증가함에 따라 유화 입径의 크기가 81 nm에서 149 nm로 증가하는 경향을 나타내었다

DSC thermogram로 분석한 합성한 공중합체의 결정용융온도(T_m)는 순수 아크릴 공중합체의 경우 T_m 은 약 47°C 에서 나타났으나 FA함량을 10%에서 60%까지 변화시켜 본 결과 T_m 의 값이 $45 \sim 46^\circ\text{C}$ 에서 거의 일정한 경향을 나타내었다. 공중합체의 열적 안정성은 195°C 이후부터 소량씩 미세하게 중량이 감소하는 현상을 보이다가 370°C 부근에서 급격히 중량이 감소하였으며 공중합체 내에서 FA의 함량이 증가함에 따라 열적 안정성이 낮아지는 것으로 나타났다. 발수도 측정은 KS K 0590에 의거 측정 한 결과 4등급 이상의 우수한 발수능을 보였다.

References

1. Kim, S. H., T. S. lee and W. H. Park, "Preparation of antimicrobial fibers through chemical modification of acrylic fibers", *J. Korean Fiber Soc.*, 39(4), pp. 390–395 (2002).
2. Ha, J. W., I. J. Park and S. B. lee, "Application of water oil repellent on perfluoroalkyl acrylate", *Polymer Science and Technology*, 13(6) (2002).
3. Kwak, Y. C., J. Y. Park, K. S. Shin, Y. S. Park, H. J. Cheon, S. B. Kim and H. S. Hahm, "Adhesion characteristics and application of waterborne acrylic PSAs", 6(2), pp. 555–558 (2002).
4. Lee, D. Y., E. H. Seo, J. I. Kim and J. H. Kim, "Preparation and application of water-based acrylic sizing agent", *J of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 7(3), pp. 536–542 (1996).
5. Yoon, J. S. and H. J. Jin, "Emulsion polymerization", *Polymer Science and Technology*, 7(4), pp. 412–417(1996).
6. Bovenkamp, J. W. and B. V. Iacrobti, Fluoroalkyl-substituted siloxanes as liquid repellent fabric finishes', *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, 20, pp. 130–133 (1981).
7. Rimma, J., *U. S. P.*, 4(450), pp. 247 (1984).
8. Hans, A. and Krasensky, *Austrian AT*, 371, pp. 829, (1983).
9. Park, H. S., "A study on preparation and adhesive characteristics of the acrylic pressure-sensitive adhesive", *Polymer(Korea)*, 9(4), pp. 277~285 (1985).
10. Park, H. S., "Studies on the durable softening water repellents(I)", *J. Korean Soc. Text. Eng. and Chem.*, 23(5), pp. 20–32 (1986).

11. Wall, I. A., "Fluoropolymers", *Wiley*, New York, 550p (1972).
12. Eisenberg, A. and H. I. Yeager, "Perfluorinated ionomer membranes", *ACS Symp. Series*, Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 500p (1982).
13. Carlson, D. P. and W. Schmiegel, "Fluoropolymers", *Ullmann's Ency. of Ind. Chem.*, A11, Verlag chem., Weinheim (1988).
14. Feiring, A. E., "Fluoroplastic, Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Application", eds. by R. E. Banks, B. E. Smart and J. C. Tatlow, Plenum, New York (1994).
15. Scheirs, J., "Modern Fluoropolymers", *Wiley*, New York (1997).
16. Hougham, A. E., P. E. Cassidy and J. Davidson, "Fluoropolymers : Synthesis and Application 1&2", *Plenum Press*, New York (1999).
17. Park, I. J., D. K. Kim and S. B. Lee, "Fluorine-containing surface modification agents", *Prospectives of Industrial Chemistry*, 2(2), pp. 13-19 (1999).
18. Bunn, C. W. and E. R. Howells, *Nature*, 174, pp. 549 (1954).
19. Russell, T. P., J. F. Rabolt, R. J. Twieg, R. I. Siemens and B. I. Farmer, *Macromolecules*, 19, pp. 1135 (1986).
20. Naselli, C., J. D. Swalen and J. F. Rabolt, "Order-disorder transitions in Langmuir-Blodgett films. IV. Structure of $[F(CF_2)_8(CH_2)_{10}COO^-]_2 Cd^{2+}$ multilayers at ambient and elevated temperatures", *J. Chem. Phys.*, 90(7), pp. 3855-3860 (1989).
21. Clark, E. S., "The molecular conformations of polytetrafluoro-ethylene: forms II and IV", *Polymer*, 40(16), pp. 4659-4665 (1999).
22. Kano, Y., S. Kawahara and S. Akiyama, "Estimation of surface

- tension of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro acetone) by corresponding states theory", *Polymer*, 33(17), pp. 3753-3755 (1992).
23. Kissa, E., "Fluorinated Surfactants and Repellents", *Marcel Dekker Inc.*, New York, pp. 29-79 (2001).
 24. Kong, N. K., J. W. Ha, I. J. Park, S. R. lee and S. Cheng, "Synthesis of fluorine-containing amphoteric poly(acrylate)s", *Applied Chemistry*, 6(2), pp. 671-674 (2002).
 25. Ha, J. W., I. J. Park and S. B. lee, "Preparation and surface properties of fluorinated core-shell latex particles", *Applied chemistry*, 5(2), pp. 116-119 (2001).
 26. Park, I. S., "Emulsion polymerization and application", *Polymer Science and Technology*, 1(4), pp. 216-226 (1990).
 27. Van den Hoff, B. M. E. *Adv. Chem. Ser.*, 34, 6 (1962).
 28. Flory, P. J., "Priciples of Polymer Chemistry", *Cornell University Press*, Ithaca, N. Y. (1953).
 29. Park, S. J., J. S. Jin, J. R. Lee and P. K. Pak, "Effect of surface free energies on mechanical properties of epoxy/polyurethane blend system", *Polymer(Korea)*, 24(2), pp. 245-251 (2000).
 30. Owens, D. K and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, pp. 1741 (1969).
 31. Wu, S., "Polymer Interface and Adhesion", *Marcel Dekker*, New York (1982).

감사의 글

먼저 부족한 저를 받아주시고 배움의 길로 이끌어 주시어 무사히 석사 과정을 마칠 수 있게 지도해 주신 이민규 교수님께 무한한 감사의 말씀을 드립니다.

부족한 저의 논문을 꼼꼼하게 손보아 주시고 심사과정에서 많은 조언을 해주신 서차수 교수님과 문명준 교수님께 감사드립니다. 그리고 화학공학과 여러 교수님들께도 진심으로 감사드립니다.

바쁜 업무 중에도 시간을 내어 여러 가지 부족한 저에게 많은 도움을 주신 태원화학 이재하 사장님께 감사드리며, 이 실험을 진행 할 수 있게 도와주신 부경대학교 산학협력단에 심심한 감사를 드립니다. 지금도 실험실에서 열심히 실험에 몰두하고 있을 김정두, 임진관, 한영철을 비롯한 실험실 후배들에게도 감사의 마음을 전합니다.

학업으로 인해 회사 일에 조금 소홀하게 되어 늘 미안한 마음을 가지는 저에게 많은 배려를 해준 동생 유수성에게 감사의 마음을 전합니다.

끝으로 언제나 사랑의 마음으로 자식이 잘 되기만을 기원해주신 어머니와 여러 친지 분들에게 감사드리고 늘 건강하시기를 기원합니다. 항상 뒤에서 커다란 힘이 되어준 동생에게 다시 한 번 고마움과 함께 깊은 사랑의 마음을 전하며 이 기쁨을 함께 하고자 합니다.

2004년 6월

유 수 용