

환경친화적 수용성 불소계 폴리우레탄의 합성

임혜진 · 박인준* · 이수복* · 이용택

충남대학교 화학공학과, 한국화학연구소 화학기술연구부*

Synthesis of Fluorine-Containing Water-Soluble Polyurethane with Environmental Affinity

Hyejin Lim, In Jun Park*,
Soo-Bok Lee*, and Yongtaek Lee

Department of Chemical Engineering
College of Engineering, Chungnam National University
*Division of Advanced Chemical Technology
Korea Research Institute of Chemical Technology

요 약

불소 함유 디올(diol)과 친수성기 함유 디올을 사용하여 수용성 불소계 폴리우레탄을 합성하여, 반응물의 조성이 합성된 폴리우레탄의 대표적 물성인 표면자유에너지와 수분산성에 미치는 영향을 조사하였다. 폴리올보다 이온성 부여 디올이 분산성 향상에 효과적이었으며, 전체 폴리올(polyol)에 대한 이온성 친수성기 함유 디올의 몰 비가 0.3~0.7의 범위를 가질 때, 합성된 폴리우레탄의 수용액에 분산된 입자 지름이 610~310nm로 안정된 유화물을 형성하였다. 폴리우레탄내의 불소 함량이 10 wt% 까지 증가함에 따라 표면자유에너지는 22.3 dyn/cm 에서 12.6 dyn/cm 로 급격히 감소하였으며, 수분산된 입자의 지름은 380 nm 에서 860nm로 증가하였다. 그 이유는 낮은 표면에너지와 강한 소수성을 갖는 불소집합체의 표면 배열로써 분자 상호간의 결합력이 증가하기 때문이다. 과불소알킬기를 포함하는 매크로단량체(macromonomer)의 강한 소수성 때문에 수용성 폴리우레탄의 단점인 소수성 하락의 보완에 더 효과적이었다.

ABSTRACT : The influence of the reactant composition on the surface free energy and on the dispersity in water was investigated by using the fluorine-containing water-soluble polyurethane synthesized with the fluorine-containing diol and hydrophilic diol. The diol donating ionic characteristics was more effective than polyol, and stable emulsion with the diameter of 610~310 nm was obtained in the range of 0.3~0.7 molar ratio of the diol to polyol. According to the increment of fluorine-containing compound up to 10 wt %, the surface free energy of polyurethane was dramatically decreased from 22.3 to 12.6 dyn/cm, and the diameter of water dispersed polyurethane increased from 380 to 860 nm due to the strong interaction between polymer molecules because fluorine segments are arranged on the surface of molecules. The macromonomer with perfluoroalkyl group was more effective in complement of the weak point of water-soluble polyurethane, which is a decrease of hydrophobicity, because of strong hydrophobicity.

1. 서론

표면코팅용 수용성 폴리우레탄은 우수한 질감, 유연성, 내마찰성, 내용매성 및 기재에 대한 밀착성을 보이며 상기 특성들을 사용자의 용도에 따라 쉽게 조절할 수 있기 때문에 다양한 산업분야에서 사용량이 증가하고 있다. 표면코팅용 수용성 폴리우레탄의 산업적 응용분야로는 피혁표면가공, 섬유가공, 접착제, 내부식성 표면코팅, 바닥마감재, 해양구조물 표면처리, 자동차용 전착도료, 콘크리트 실링, 바인더 수지의 개질 등을 들 수 있다. 현재 사용되고 있는 대부분의 폴리우레탄은 40-60%의 매우 높은 유기용제를 함유하고 있기 때문에 작업환경이 매우 나쁘고, 유기용제의 유출에 의한 환경오염 문제가 매우 심각하며, 용제 회수 등의 문제점이 있다. 따라서 유기용제형 폴리우레탄은 환경규제가 강화되면서 그 사용량이 점차 감소될 것으로 예상되기 때문에 산업적 측면에서 유기용제형 폴리우레탄은 물을 용매로 사용하는 수용성 또는 수분산성 에멀전형으로 바뀌어져 가는 추세이다. 수용성 폴리우레탄은 유기용제를 사용하지 않기 때문에 독성과 화재의 위험 뿐만 아니라 대기 및 수질 오염도 적다[1].

유기용제형 폴리우레탄과 비교해서 수용성 폴리우레탄의 경우 물에 대한 수용성 및 분산성을 향상시키기 위해 분자내에 다량의 친수성 분절(hydrophilic segment)을 함유하는데, 이러한 친수성 분절은 상반된 효과로서 코팅시 최외곽 분자층의 표면에너지 증가 현상을 일으키며, 형성된 폴리우레탄 피막의 표면물성을 저하시키는 단점이 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 새로운 시도로서 최근에 과불소폴리에터(perfluoropolyether, 상품명 Z-DOL)로 통칭되는 소수성 분절 혹은 관능기를 갖는 불소화합물을 사용하여 초기중합체(prepolymer)를 거쳐 수분산 혹은 수용성 불소계 폴리우레탄에 대한 합성, 기계적 물성 및 수분 흡수도에 대한 연구가 간헐적으로 시도되어 된 바 있다[2-4]. 그러나 수용성 폴리우레탄의 가장 중요한 물성인 수용성 혹은 수분산성을 좌우하는 입도의 크기, 그리고 코팅시 표면물성을 좌우하는 표면특성 등에 관한 구체적인 연구 결과는 지금까지 찾아보기 어렵다.

본 연구의 목적은 불소계 수용성/수분산성 폴리우레탄을 합성하고 물성을 규명함에 있어서 수분산성과 소

수성을 동시에 부여하기 위한 폴리우레탄의 분자설계와 합성방법, 그리고 합성된 폴리우레탄의 주요물성인 수분산성과 형성된 피막의 표면에너지에 미치는 반응변수들의 영향을 고찰하는데 있다. 폴리우레탄 합성을 위한 두 원료 중 수분산 유도용 기능기와 불소 성분을 각각 갖는 두 디올을 조절, 반응시킴으로서 합성 방법 및 물성을 변화시킬 수 있었다. 수용성 폴리우레탄의 단점인 저에너지 표면개질효과와 하락을 보완하기 위한 소수성 단량체로서 상용화된 불소계 디올(Z-DOL)과 표면에너지가 매우 낮아 각종 저에너지 표면개질제로서 유용하게 활용되고 있는 과불소 알킬기를 함유하며 축합중합이 가능한 매크로단량체(macromonomer)를 합성, 비교 사용하였다[5-7]. 또한 친수 및 소수 단량체의 조성과 용해성을 조절함으로써 초기중합체를 거치지 않는 직접 축합반응을 시도하였고, 반응물의 조성 및 함량 등이 합성된 폴리우레탄의 대표적 물성인 표면자유에너지와 수분산성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1 재료

수용성 폴리우레탄 합성을 위한 단량체로 헥사메틸렌디이소시아네이트(1,6-hexamethylenediisocyanate, HMDI, Aldrich), 디메틸프로피오닉산(2,2-bis(hydroxy methyl) propionic acid, DMPA, Aldrich), 폴리에틸렌글리콜 600 (polyethylene-glycol 600, PEG 600, Duksan)을 사용하였다. 불소계, 디올로서 Z-DOL 4000 (Ausimont)과 실험실에서 합성한 불소계 매크로단량체를 사용하였다. 폴리우레탄 반응촉매로서 디부틸틴디라우레이트(dibutyltin dilaurate, DBTDL, Aldrich)를, 용매로 아세톤 (acetone, Duksan)을 사용하였다. 합성 후 메탄올 (methanol, Duksan)로 잔존하는 이소시아네이트를 블로킹한 후 염화시약(salifying agent)으로 디메틸에탄올아민 (N,N-dimethylethanolamine, DMEA, Aldrich)을 사용하였다. 불소계 매크로단량체의 합성을 위한 퍼플루오르알킬에틸 아크릴레이트 ($F(CF_2)_7C_2H_4COOCH=CH_2$, FA, Hoechst)는 중성 알루미늄이 충전된 컬럼을 통과시킨 후 $Cu(DCl)_2$ 이 포함된 상태에서 진공증류로 정제하여 중합방지

제(hydroquinone) 및 다량체를 제거하고 -30 °C 의 냉장고에 보관하며 사용하였다. 분자량 조절 및 축합 가능한 수산화기를 도입하기 위한 사슬이동매체로서는 1-치오글리세롤 (1-thioglycerol, TG, Aldrich)을 사용하였다. 개시제인 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN, TCI)은 메탄올을 사용해 상온에서 포화용액까지 용해한 후 -20°C 까지 용액온도를 낮추어 석출된 재결정물을 사용하였다. 불소계 매크로단량체를 제조하기 위한 반응 및 침전 용매로 메칠에칠케톤 (methyl ethyl ketone, MEK, Duksan)과 노르말렉산 (n-hexane, Duksan)을 사용하였다. 접촉각 측정 용매로서 디요오드메탄(diiodomethane, Aldrich)과 물을 사용하였다. 폴리우레탄 반응용매인 아세톤은 molecular sieve 3A 로 처리하여 수분을 제거한 후 사용하였으며, 기타 용매는 HPLC급을 사용하였고, 나머지 시약들은 전처리 없이 시약급으로 구입하여 사용하였다. 물은 초순수 제조장치(MILLI-Q-Labo)를 사용하여 얻은 것(18 MΩ)을 사용하였다.

2.2. 수용성 불소계 폴리우레탄의 합성 및 분석

합성반응장치는 온도 조절이 가능한 회분식 반응기를 사용하였다. 불소화 매크로단량체는 FA 와 TG를 용매에 정량하여 질소로 퍼지하고, 반응 온도로 유지되는 수조에 투입하여 합성하였다. 반응온도는 60°C 이며, 반응개시제인 AIBN은 원활한 라디칼 이동 반응(radical transfer reaction)을 위해서 단량체의 0.1 wt % 를 주입하였다. FA에 대한 사슬이동매체인 TG의 몰비는 0.1로 일정하게 유지하였으며, 반응물의 농도는 20 %(w/w) 으로 조절하였다. 반응의 진행 여부를 확인하기 위하여 가스 크로마토 그래피 (GC, Donam, DS 6200) 분석을 실시하여 FA가 75% 이상 전환되면 반응을 중단하였다. 반응물은 냉각 후 n-hexane과 MEK를 사용하여 3회 이상 침전, 정제하여 진공, 건조하였다.

수용성 불소계 폴리우레탄 합성은 PEG 600, Z-DOL 또는 불소화 매크로단량체, DMPA, HMDI 와 아세톤을 투입 후 밀봉하고 질소로 퍼지한다. 반응용매의 양은 사용된 단량체의 50 %(w/w) 를 사용하였다. 반응온도를 40°C 로 승온 후 단량체의

0.1 wt% 의 DBTDL을 주사기로 투입한 다음 60°C 로 승온하여 3시간 동안 반응하였다. 반응이 완결되면 반응온도를 40°C로 낮추어 미반응 NCO기를 블록킹하기 위하여 메탄올을 투입한다. 메탄올의 양은 반응 후 여분의 NCO기의 1.5배(mole)가 되도록 조절하였다. DMEA와 증류수의 혼합물을 5분 정도에 걸쳐 투입한 다음, 다시 증류수를 투입하여 염화반응을 실시하였다. 염화반응을 통해 DMPA에 포함되어 있는 카르복실산기는 친수성의 음이온으로 변환된다. DMEA의 양은 DMPA의 1.2몰 배가 되도록 조절하였다. 수분산 상태에서 용질의 고형분은 20 wt % 가 되도록 첨가된 물의 양을 조절하였다. 증류수 첨가를 완료한 후에 반응에 사용된 아세톤을 증류하여 제거하였다. 불소계 매크로단량체 및 폴리우레탄의 합성여부와 관능기의 분석은 적외선 분광법(FT-IR, Mattson, Denesis II)으로 확인하였으며 클로로포름(CDCl₃, Aldrich, 99.8%)으로 불소계 매크로단량체를 용해하여 핵자기공명법 (¹H-NMR, Bruker, DRX 300)으로 합성여부를 분석 확인하였다. 또한, 겔크로마토그래피(GPC, Alliance, Waters 2690)분석을 통해 매크로단량체 및 폴리우레탄의 분자량을 polystyrene(PS)을 기준물질로 하여 간접 비교하였다. GPC 분석조건을 Table 1에 나타내었다. 최종 생성물인 수용성 불소계 폴리우레탄의 수분산성을 살펴보기 위하여 입도분석기 (Coulter Counter, N4SD)를 이용하여 에멀전상에서의 입도를 측정하였다. 최종생성물은 진공 건조한 다음 테트라하이드로퓨란에 1 wt% 로 용해하여 슬라이드 유리 위에 용매 캐스팅법으로 두께 약 10 μ m 의 피막을 형성한 후, 접촉각분석기(Ramehart, Goniometer)를 이용하여 물과 디요오드메탄의 접촉각을 측정하여 표면에너지를 산출하였다[8, 9].

Table 1. GPC analysis conditions for measuring molecular weight

Column	Styragel HR1-2-3-5R (waters)
Solvent	THF
Temperature(°C)	35
Flow rate (ml/min)	1.0
Detector	Refractive Index
Calibration	PS (Shodex SM-105)

3. 결과 및 고찰

3.1 불소계 매크로단량체의 합성

불소계 수용성 폴리우레탄을 합성하기 위한 첫 단계로 소수성을 부여하기 위한 불소계 매크로단량체의 합성 및 선정은 매우 중요하다. Fig. 1에 불소계 매크로단량체 및 이를 사용한 폴리우레탄 합성과정을 나타내었다. 과불소알킬기가 포함된 불소계 매크로단량체는 FA와 TG를 반응시켜 얻을 수 있었다. 원료로 사용된 FA와 합성된 매크로단량체의 FT-IR 분석결과를 Fig. 2의 (a), (b)에 각각 나타내었다. 3432 cm^{-1} 영역과 2850 cm^{-1} 영역에서 나타나는 수축진동(stretch vibration)으로부터 매크로단량체내에 TG에서 유래된 수산화기(OH)의 도입과 지방족 탄화수소기의 증가를 알 수 있고, $1146\sim 1204\text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 강한 피크로부터 FA에서 유래된 C-F기가 포함되었음을 관찰할 수 있었다. 매크로단량체의 원활한 정제여부는 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통해 확인하였다. Fig. 3은 매크로단량체에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 결과를 나타낸다. FA의 이중결합으로부터 유래되는 피크가 $5.86\sim 6.49\text{ ppm}$ 영역에서 전혀 나타나지 않는 것으로 보아 원활한 중합 및 정제가 되었음을 확인할 수 있었다. 합성

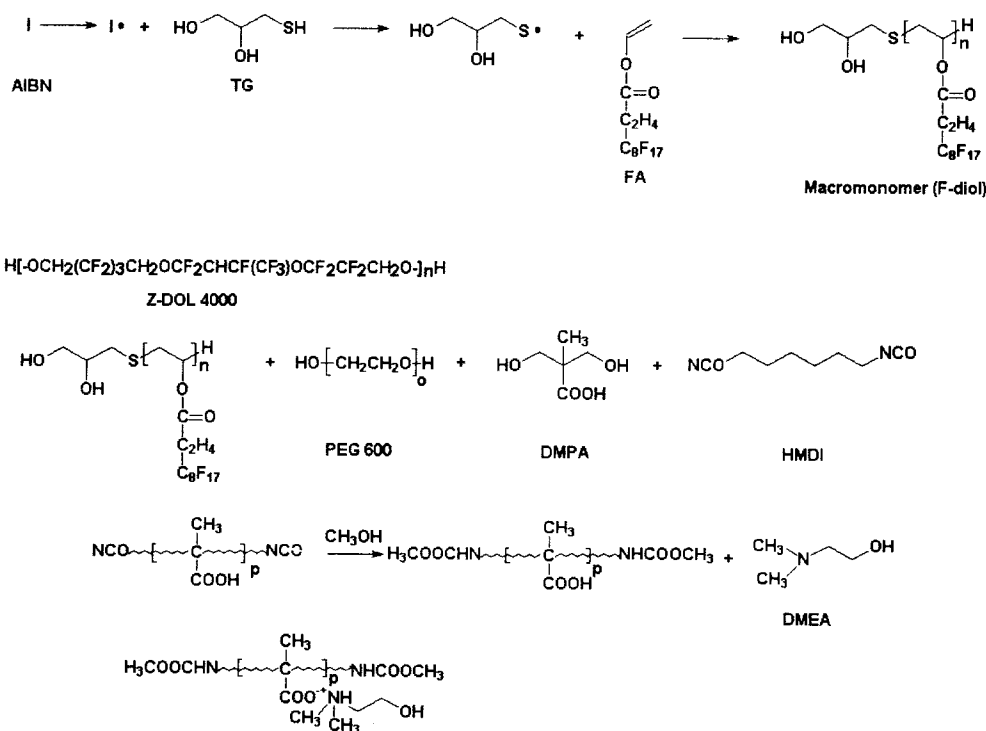


Fig. 1. Synthesis of macromonomer and water-soluble fluorine-containing polyurethane.

된 매크로단량체의 GPC분석에 의한 분자량 측정 결과를 Table 2에 나타내었다.

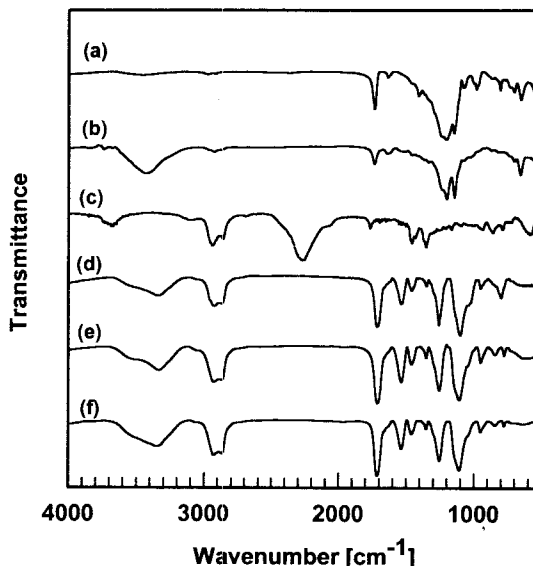


Fig. 2. FT-IR spectra ((a) FA, (b) FA/TG macromonomer, (c) HMDI, polyurethane with Z-DOL content (d) 10 wt %, (e) 1 wt %, (f) 0 wt %).

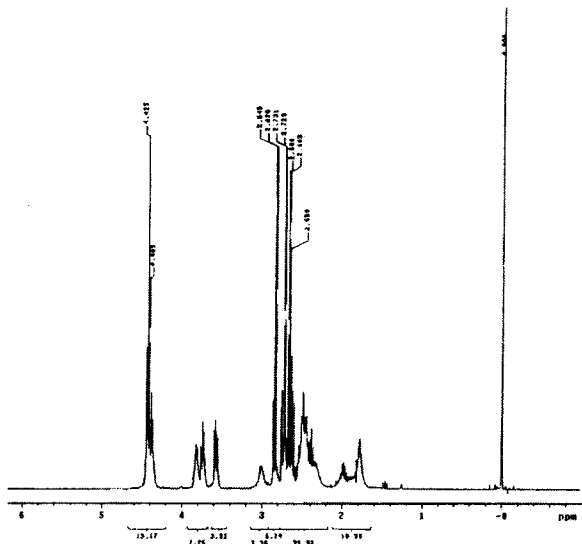


Fig. 3. ¹H-NMR analysis of FA/TG macromonomer.

Table 2. Average molecular weight of macromonomer

Macromonomer	\overline{M}_n	\overline{M}_w	Dispersity
FA/TG	1760	2071	1.23

3.2. 수용성 불소계 폴리우레탄의 합성

Fig. 2의 (c)~(f)에 HMDI와 불소 함유 매크로단량체로서 상업용 Z-DOL 4000의 사용량을 증가시켜가며 합성된 불소계 폴리우레탄의 FT-IR 특성피크를 나타내었다. 폴리우레탄의 C=O피크는 1714 cm⁻¹의 영역에서, C-O 피크는 1108-1257 cm⁻¹에서, N-H피크는 3399 cm⁻¹에서 각각 확인할 수 있으며, HMDI의 경우 특성 피크인 -N=C=O그룹의 비대칭 수축 진동(asymmetric stretch vibration)이 2269 cm⁻¹영역에서 강하게 나타나는 반면 합성된 폴리우레탄내에서는 나타나지 않았다. 그런데 Z-DOL 4000의 C-F 특성피크는 1146-1204 cm⁻¹에서 수축진동(stretching vibration)이 일어나나 C-O-C피크와 중복됨으로써 불소 함량 변화에 따른 특성을 구분할 수 없었다. 반면에 C-F기의 굽힘진동(deformation vibration)에 의한 특성피크가 777-795 cm⁻¹에서 약하지만 명확하게 나타나며, Z-DOL 4000의 함량증가에 따라 피크의 강

도가 증가하였다. 따라서 본 연구에서 사용한 단량체 및 그 조합에 의해서 초기중합체 방법을 사용하지 않는 1회의 축합중합에 의해서 불소 함유 폴리우레탄의 합성이 가능함을 확인할 수 있었다.

원료비에 따른 합성된 폴리우레탄의 분자량 변화를 관찰하기 위해서 우레탄 반응시 분자량 변화의 주요 변수인 OH기와 NCO기의 몰 비에 따른 합성된 폴리우레탄의 분자량을 측정하였다. 합성된 폴리우레탄의 분석 용매에 대한 용해성을 확보하기 위해 소수성 단량체인 Z-DOL 4000의 함량은 전체 반응 단량체의 1 wt %로 하였고, 폴리에올에 대한 DMPA의 몰 비를 0.3으로 고정하였다. Fig. 4는 측정된 분자량 변화를 나타낸다. 축합반응에서 단량체의 몰 비가 1.0에 가까울수록 분자량이 증가한다고 알려져 있으며 본 실험에서도 유사한 결과를 얻었다[10]. 즉 [NCO]/[OH]비가 2.0에서 1.3으로 감소할수록 분자량은 증가하였으며, 상대비교에 의한 분자량 값은 약 8,000-30,000의 값을 보였다. Z-DOL 4000의 분자량이 약 4000임을 감안해 볼 때, 소수성 단량체인 Z-DOL 4000이 원활히 폴리우레탄내에 도입되기 위한 원료비의 조건은 Z-DOL 4000 2분자 이상의 분자량을 갖는 분자량 10,000 이상 즉, [NCO]/[OH] 비가 1.7이하가 적절함을 알 수 있다.

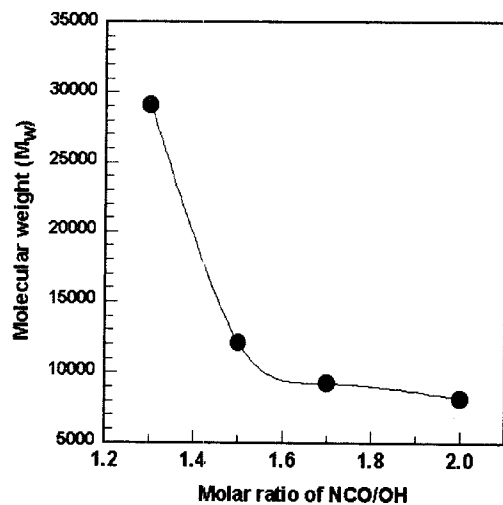


Fig. 4. Effect of the molar ratio of NCO/OH on the molecular weight of polyurethane (Z-DOL 4000 1 wt %, [COOH]/[OH]=0.3).

3.3. 수용성 불소계 폴리우레탄의 물성

수용성 폴리우레탄의 수분산성을 좌우하는 단량체는 PEG 600과 DMPA이다. 두 단량체의 수분산성에 대한 영향 정도를 추정하기 위해서 [DMPA]/[PEG 600]의 몰 분율을 각각 0.3, 0.5, 0.7로 변화하여 합성된 폴리우레탄의 입도 및 접촉각을 측정하였다. 일정한 소수성을 부여하기 위해서 Z-DOL 4000의 함량은 전체 용질의 7 wt %로, [NCO]/[OH] 비는 지나치게 작은 분자량을 갖는 올리고머의 수용해에 의한 실험오차를 방지하기 위해서 1.5로 고정하였다. Fig. 5는 그 결과를 나타낸다.

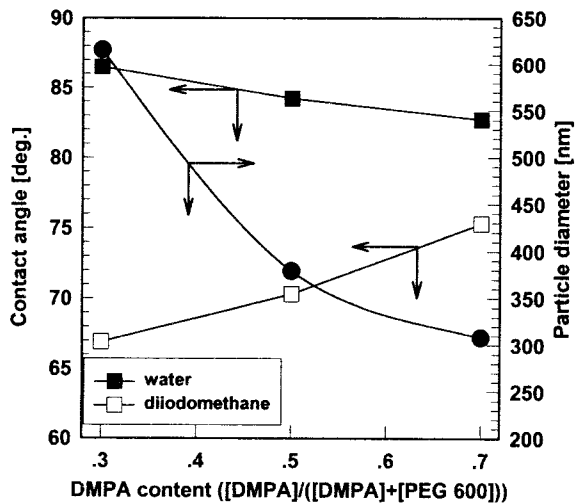


Fig. 5. Effect of DMPA content on the particle diameter and contact angle of polyurethane (Z-DOL 4000 7 wt %, [NCO]/[OH]=1.5).

DMPA의 함유량이 0.3에서부터 0.7로 증가함에 따라 합성된 폴리우레탄의 입도는 약 610 nm 에서부터 310 nm 까지 감소하였다. 즉 DMPA의 분자량이 PEG 600 보다 작음에도 불구하고 DMPA의 몰 분율이 증가할수록 입도크기는 감소한다. 사슬전개를 위한 OH기를 제외하고 DMPA와 PEG 600의 화학적 구조를 비교해보면, 계면활성제 등의 제조에 빈번히 사용되는 다량의 산화에틸렌기가 주쇄를 이루는 구조보다는 1개의 카르복실기 혹은 염화된 카르복실기가 측쇄로 위치하는 경우가 합성된 우레탄 전체의 수분산성을 향상시키는데 훨씬 효과적임을 알 수 있다. 또한 DMPA에 포함된 메틸기는 수분산성 향상 혹은 억제에 큰 영향을 미치지 못하는 것

으로 추정된다.

DMPA내의 친수성기인 카르복실기는 DMEA와 염화 과정을 통해서 음이온성을 띠게된다. 따라서 DMPA의 함유량이 증가하면 합성된 폴리우레탄 사슬의 친수성 향이 증대될 뿐 만 아니라, 형성된 폴리우레탄 에멀전의 표면전하의 음이온성도 동시에 증가한다. 또한 수용액상에 용해된 폴리우레탄 자유분자와 형성된 입자간 충돌시 입자표면에 흡착되어 입자크기를 증가시키는 성향보다는 음이온성 반발에 의해 작은 입자를 많이 형성시키는 반면, DMPA의 몰 비가 감소하면 형성된 폴리우레탄 에멀전의 표면 음이온성이 감소하여 자유분자와 충돌시 흡착에 의한 입자크기의 증가 및 입자 수가 감소하는 것으로 추정된다.

형성된 폴리우레탄 표면에 대한 접촉각 측정 실험은 매우 흥미로운 결과를 보여준다. 강한 친수성을 부여하는 DMPA의 양이 증가할수록 물에 대한 접촉각이 감소하는 반면 유기용매인 디요오드메탄에 대한 접촉각은 증가한다. 즉 고체 표면의 친수성이 증가할수록 유기물에 의한 내오염성이 상승하는 결과를 보인다. 표면에너지가 극히 낮은 불소화합물만을 사용하는 경우 일정한 발수성 및 발유성을 동시에 부여할 수 있는 것으로 알려져 있다[11]. 그런데 본 실험의 결과로부터 불소화합물과 강한 친수성을 갖는 화합물이 동일 분자내에 포함될 때 물을 배척하는 발수성 보다는 오염을 방지 혹은 제거하는 발유성 혹은 내오염성을 증가시킬 가능성이 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 불소 함유 화합물의 폴리우레탄내의 함량 변화에 따른 수분산 폴리우레탄의 입도 및 표면에너지 비교를 나타낸다. 두 가지 불소 함유 화합물의 함량 증가에 대해서 공통적으로 수분산된 폴리우레탄의 입도가 증가하였으며 Z-DOL 4000과 실험실 합성 매크로단량체 각각의 경우 380 ~ 630 nm, 380 ~ 860 nm 범위의 크기를 보였다. 즉 폴리우레탄 내 강력한 소수성을 나타내는 불소분절 성분의 증가에 따라 친수성이 저하되었고, 도입된 불소함유 화합물의 소수성이 강할수록 입자크기는 증가하는 경향을 보였다. 불소 함유 화합물 도입량의 증가에 따른 입도가 증가하는 원인으로서는 공통적으로 폴리우레탄 사슬내 불소분절이 용매인 물에 비해 수백배의 크기를 갖고, 물은 분절의 우수한 용매(good solvent)가 아니기 때문에, 수용액상에서 우레탄 사슬내 불소분절의

분자규모의 석출 현상이 발생하여, 결과적으로 형성된 입자의 크기가 증가한다고 추정된다.

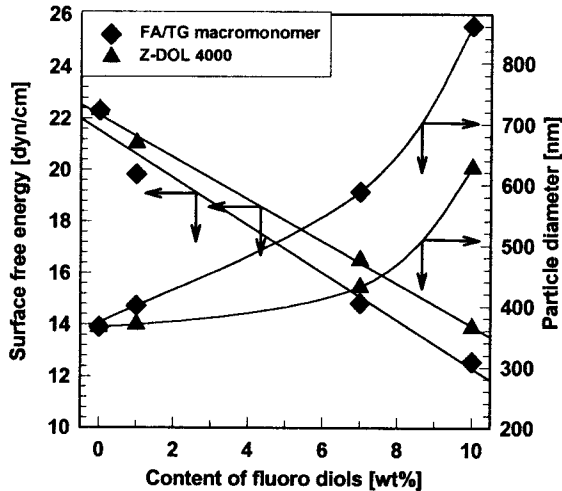


Fig. 6. Effect of the content of fluoro diols on the particle diameter and surface free energy of polyurethane ([NCO]/[OH]=1.5, [DMPA]/[DMPA+PEG 600]=0.3).

유용성 폴리우레탄과 비교할 때 수용성 폴리우레탄의 단점인 표면특성, 특히 내오염성의 하락현상이 두드러짐을 서론에서 지적한 바 있다. 이를 보완하기 위해서 사용한 두가지 불소계 화합물의 저에너지 표면특성의 보완 성능을 비교하였다. Z-DOL 4000과 합성된 매크로단량체의 도입량이 증가할수록 약 22.3 dyn/cm 에서부터 12.6 dyn/cm 로 폴리우레탄의 표면자유에너지가 감소하였으며, 유기용제 및 물에 대한 접촉각은 증가하였다. 또한, Z-DOL 4000보다 합성된 매크로단량체가 상대적으로 낮은 표면에너지를 나타내었다. 이 결과로부터 Z-DOL 4000을 소수성 화합물로 사용하여 폴리우레탄을 합성한 경우 불소 함유 폴리우레탄의 요구특성인 저에너지 표면특성이 충분히 발현되지 않는 단점을 관찰할 수 있었다.

그 이유로서 고분자의 표면특성은 표면 최외각 분자층의 화학적 조성에 좌우되는데, 불소 함유 디올로서 Z-DOL 4000은 분자내에 친수성기인 산소 원자와 불소 화합물에 비해 상대적으로 표면에너지가 높은 탄화수소 화합물을 다량 함유하고 있기 때문에 친수성기가 전혀

없는 과불소화합물을 사용하는 경우에 비해 저 에너지 표면특성이 떨어지는 것으로 생각된다. 뿐만 아니라 최외각 분자층에서 분자내의 산소에 의한 표면에너지의 상승, 불소 함유 분질의 소수성 불량에 의한 표면배치효과 (surface arrangement effect) 불량 등이 원인으로 추정된다. 상기 두 가지 원인은 서로 동반 상승 혹은 동반 하락효과를 보이므로 폴리우레탄내 분질의 미세한 소수성 차이는 최종 생성물인 수용성 불소계 폴리우레탄의 물성에 강한 영향을 미치게 된다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

환경친화적이며 각종 내오염성 표면코팅제로 사용할 수 있는 불소계 수용성 폴리우레탄의 합성 및 물성에 관한 다음과 같은 연구 결과를 얻었다.

1. 친수성 단량체로서 PEG 600 및 DMPA, 소수성 단량체로서 Z-DOL 4000 및 합성된 매크로단량체를 조율하여 초기중합체법을 사용하지 않고 1회의 축합중합에 의해 불소계 수용성 폴리우레탄을 합성할 수 있었다.
2. 폴리우레탄의 친수성 단량체인 DMPA는 PEG 600보다 수분산 성능이 우수하였으며, 폴리우레탄내 함량이 증가함에 따라 물에 분산된 입도 크기가 감소하고 수분산성이 증가하였다.
3. 소수성 화합물인 Z-DOL 4000과 합성된 불소계 매크로단량체를 사용함으로써 수용성 폴리우레탄의 단점인 저에너지 표면특성의 하락을 보완할 수 있었으며, 합성된 매크로단량체가 도입된 경우가 Z-DOL 4000에 비해 우수한 저에너지 표면특성을 보였으나 수분산성은 하락하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 서울대학교 청정기술연구센터(ERC)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Szycher, *Handbook of Polyurethanes* : CRC Press : Florida, 1999 : Chap. 14.1.
2. S. Yang, H. X. Xiao, D. P. Higley, J. kresta, K. C. Frisch, W. B. Farnhan, and M. H. Hung : J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., A30(2-3), 241-252 (1993).
3. EP 689,908 A1, 1996 (Ausimont S.p.A.).
4. EP 273,449 A1, 1987 (Ausimont S.p.A.).
5. I. J. Park, S. B. Lee, and C. K. Choi : *Macromolecules*, 31(21), 7555-7558 (1998).
6. I. J. Park, S. B. Lee, and C. K. Choi : *Polymer*, 38(10), 2523-2527 (1997)
7. I. J. Park, S. B. Lee, and C. K. Choi : *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 1449-1454 (1994).
8. S. Wu : *J. Polym. Sci.*, 34, 19-30 (1971).
9. D. K. Owens, E. I. and R. C. Wendt : *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1741-1747 (1969).
10. G. Odian, *Principles of Polymerization* : John Wiley & Sons, Inc. : NewYork, 1991 : Chap. 2.
11. 石川延男, フッ素化合物の最先端應用技術 : CMC : 1981 : p. 246.