

불소화 알킬기를 가지는 아크릴고분자의 합성과 발수성

백창훈, 임용진*, 김우식**

한국염색기술연구소, *경북대학교 염색공학과, **경북대학교 고분자공학과

1. 서 론

불소고분자는 탄소-불소결합에너지가 커서 열, 빛 등의 에너지에 대한 저항력이 강하기 때문에 우수한 내후성, 내약품 및 내열성을 나타내며 탄소-불소 원자간의 거리가 짧아 고분자간 상호인력이 작아져 비점착성, 저표면장력, 저마찰성, 저마모성, 발수 및 발유성등의 특성을 갖는다.¹ 이런 성질로 인해 불소고분자는 우주항공산업, 전자관련산업을 비롯한 첨단산업에서부터 통기성의류나 후라이팬등의 일상생활에 이르기까지 광범위하게 이용되고 있다.

섬유에 이용되는 발수제는 제 1세대로서 wax계가 있고 제 2세대로서 실리콘고분자가 있으며 제 3세대로서 불소화알킬아크릴레이트와 염화비닐등을 함유하는 불소화알킬아크릴레이트 공중합체 발수제가 이용되고 있다. 제 3세대 발수제는 발수성은 물론 내구성, 통기성도 우수하다. 그러나 이 발수제를 섬유에 코팅한 후 열처리를 할 때 염소가 발생하여 염소공해를 초래할 뿐만 아니라 염소의 방출과 동시에 염화비닐 단위에 이중결합의 생성으로 인해서 코팅된 표면이 약간 갈색으로 변하는 황변현상을 초래할 수 있다.

한편, m-Isopropenyl- α,α' -dimethylbenzyl isocyanate(TMI)는 비닐기와 이소시아네이트기를 가지는 특수한 단량체이다. 이 단량체는 비닐기의 α -탄소에 메틸기와 α,α' -dimethylbenzyl isocyanate기를 가지기 때문에 입체장애로 인해 단독중합은 하지 않지만 공중합은 일어나는 것으로 알려져 있다.² 아울러 그 이소시아네이트기는 그 주위에 두 개의 메틸기 때문에 촉매를 사용하지 않는 한 40°C이하에서는 물과 거의 반응하지 않는 것으로 보고되고 있다.² 그러나 높은 온도에서 TMI의 이소시아네이트기가 히드록시기를 가지는 면이나 아미드기와 말단에 아미노기를 가지는 나일론과 반응한다면 불소함유아크릴레이트와 TMI 단위를 가지는 공중합체는 면이나 나일론의 내구성발수제가 될 수 있을 것이다. 아울러 유화중합으로 제조한 불소함유아크릴레이트-TMI 공중합체는 TMI의 이소시아네이트기와 섬유사이에 유화제가 관여하는지가 궁금하며, 만약 관여한다면 이것은 이 공중합체의 내구 발수성을 증가시키는 요인이 될 수 있을 것이다.

따라서, 본 연구에서는 내구발수성을 가지는 고분자를 합성하기 위해 TMI-불소화알킬아크릴레이트-알킬아크릴레이트를 유화공중합하여 불소화알킬기와 이소시아네이트기를 가지는 고분자 라텍스를 제조하고 이 라텍스를 섬유에 코팅하여 섬유에 대한 물의 접촉각을 조

사하였다. 또한 합성한 고분자 라텍스와 셀룰로오즈 및 나일론 각각과 반응성을 검토하기 위해 모델반응으로서 아민-TMI, 아미드-TMI 및 cellobiose-TMI의 각각의 반응을 온도에 따라 조사하였다. 아울러 합성한 고분자 라텍스의 특성화를 위해 입자와 크기와 라텍스용액으로부터 분리한 고분자의 열적성질도 조사하였다.

2. 실 험

2.1 시약

단량체로 사용된 TMI(Cytec Co.), 트리데카플루오로옥틸아크릴레이트(FA) (Clariant Co.) 및 스테아릴아크릴레이트(SA) (Aldrich)는 시약급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 그리고 유화중합에 사용된 유화제로서 비이온유화제는 polyoxyethylenonylphenyl-ether (PENPE) (Hannong Co.)를 사용하였는데 에틸렌옥시드의 중합도가 10인 것 35%, 16인 것 45%, 50인 것 20%의 혼합물이고, 양이온유화제는 라우릴트리메틸암모늄클로라이드(LT-MAC) (Miwon Co.)를 이소프로필알코올에 30% 녹인 것을 사용하였다. 용매로서 di(propylene glycol) (Aldrich)을 사용하였고 개시제는 2, 2'-azobis(2-amidinopropane)-dihydrochloride(AAPDC) (Dupont Co.)은 정제하지 않고 사용하였다. 침전용매로 사용된 아세톤 (Duk-san Co.)은 증류하여 사용하였다. TMI의 반응성을 조사하는데 사용된 시약으로서 n-메틸아세트아미드(Aldrich), n-부틸아민(Lancarter) 및 cellobiose(Sigma-Aldrich)는 시약을 정제없이 그대로 사용하였다.

2.2 유화공중합

2성분공중합체와 3성분공중합체는 각각의 단량체와 유화제 및 용제를 반응기에 넣고 기계식 교반기와 초음파기를 사용하여 유화시켰고 아조계개시제를 사용하여 공중합을 진행하였다. 공중합을 하는 동안 각 단량체의 중합전환율을 구하기 위해 공중합 플라스크로부터 시간별로 채취한 시료액을 아세톤에 떨어뜨려 생성물을 침전으로 잡았고, 그 위의 상등액을 Syringe Filter로 필터한 후에 기체크로마토그래프로 미반응단량체의 피크를 측정하였다. 아울러 표준물질은 1,1,2,2-테트라클로로에탄을 사용하고 기준물질로 아세톤을 사용하여 각 단량체의 검량곡선을 작성하였으며, 검량곡선을 사용하여 각 단량체의 중합전환율을 계산하였다.

2.3 공중합체의 특성 조사

폴리(FA-co-SA)와 폴리(FA-co-SA-co-TMI)의 생성을 확인하기 위해 이들의 IR스펙트럼을 KBr을 사용하여Jasco FT-IR 620V로 측정하였고 입자 크기는 Osaka Electronics 사의 ELS-8000 Electrophoretic Light Scattering Particle Size Analyzer를 사용하여 측정하였다. 공중합체의 열적성질을 조사하기 위해 유화공중합하여 얻은 라텍스를 다량의 아세톤에 떨어뜨려 공중합체를 침전시켜 분리하고 건조하였다. 공중합체의 DSC thermogram은 Dupont 2000 differential scanning calorimeter를 사용하여 질소분위기하에서 10 °C/min 속도로 승온하면서 측정하였고 TGA thermogram은 TG/DTA 320 열중량분석기를 사용하여 질소분

위기하에서 20 °C/min 속도로 승온하면서 측정하였다.

2.4 TMI 반응성 조사

나일론의 말단의 아미노기의 수소와 TMI의 이소시아네이트기와의 모델반응을 위해 TMI와 n-부틸아민을 등몰로 혼합한 후 실온에서 10분동안 교반하였다. 생성된 고체를 분리한 후 이것을 아세톤에 녹이고 녹은 용액을 다량의 물에 떨어뜨려서 침전을 잡았고 침전을 분리하여 건조하였다. 이 생성물의 ¹H-NMR스펙트럼을 CDCl₃의 용매로 사용하여 측정하였다. 면의 히드록시기와 TMI의 이소시아네이트기와의 모델반응을 위해 셀룰로오스의 이량체인 cellobiose와 TMI를 1:8몰비의 혼합물을 실온, 100 °C, 180°C에서 반응시킨 후 액체성분과 고체성분을 분리하고 고체성분을 아세톤으로 세척하였다. 이 액체성분과 고체성분을 ¹H-NMR스펙트럼을 측정하였다. 나일론의 아미드결합의 수소와 TMI의 이소시아네이트기와의 모델반응을 위해 TMI와 n-메틸아세트아미드를 등몰로 혼합한 것을 실온, 50 °C, 80 °C, 120 °C 및 150 °C에서 가열한 후 혼합물의 ¹H-NMR스펙트럼을 측정하였다.

2.5 공중합체를 코팅한 섬유에 대한 접촉각의 측정

합성된 공중합체 라텍스 원액을 증류수로 1%로 희석한 용액에 dip coating법으로 코팅한 섬유(나일론, 면 및 PET)천을 건조한 것과 이것의 1/2정도를 KSS0114의 기계세탁법으로 3회 세탁하고 건조한 것을 정적측정법³을 사용하여 섬유에 대한 물의 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공중합의 전환율

FA-SA계와 FA-SA-TMI계 모두 비이온유화제만을 사용한 것과 비이온/양이온유화제의 무게비를 달리하여 중합 시간에 따른 전환율을 구하였는데 Fig. 1에서 Fig. 6까지 나타내었다. Fig. 1에서 보는 것처럼비이온유화제만을 사용하였을 때는 FA단량체가 SA단량체보다 초기의 중합전환율이 컸다. 이것은 FA가 SA보다 소수성이 더 커서 아마도 비이온유화제의 micelle에 SA보다 FA가 더 많이 들어가기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 2 및 Fig. 3에서 보는 것처럼 비이온유화제 일정농도에 양이온 유화제를 많이 포함함에 따라 FA의 중합전환율과 SA의 중합전환율이 점점 같게 되는 것을 볼 수 있었다. Fig. 4에서 보는것처럼 비이온 유화제만을 사용해서 중합한 경우에는 중합전환율 크기의 순서가 TMI>FA>SA였다. 이것은 TMI와 부틸 아크릴레이트를 용액중에서 라디칼 공중합하였을 때 TMI의 공중합성이 부틸아크릴레이트의공중합성²보다 크다는 것과 일치한다. 비이온유화제/양이온유화제의 무게비를 1/0.2로하여 중합한 경우에는 Fig. 5에서 보는 것처럼 TMI, FA 및 SA의 중합율이 초기 때 약간 차이는 있지만 50분정도에서는 거의 비슷한 중합전환율을 나타내었다. 혼합유화제의 비가 및 1/0.5 즉 양이온유화제가 많이 들어감에 따라 FA와 SA의 중합전환율은 거의 같게 되나 TMI의 중합전환율이 크게 떨어지는 현상을 나타내었다 (Fig.6).

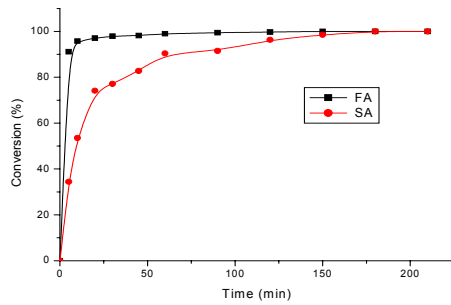


Fig. 1. Relation between conversion and time for the copolymerization of FA(50 mol%)-SA(50 mol%) using nonion emulsifier.

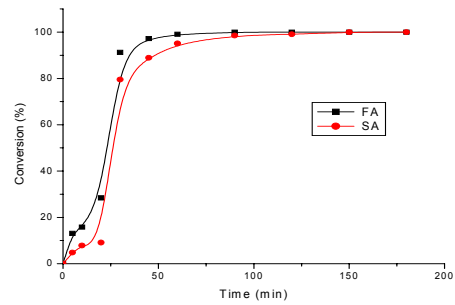


Fig. 2. Relation between conversion and time for the copolymerization of FA(50 mol%)-SA(50 mol%) using nonion emulsifier/cation emulsifier(1/0.2 : weight).

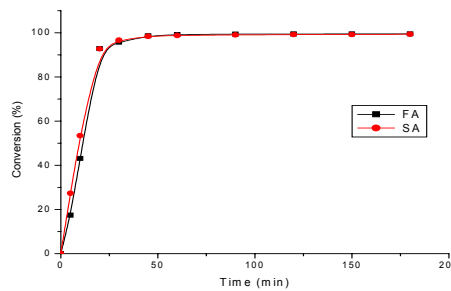


Fig. 3. Relation between conversion and time for the copolymerization of FA(50 mol%)-SA(50 mol%) using nonion emulsifier/cation emulsifier(1/0.5 : weight).

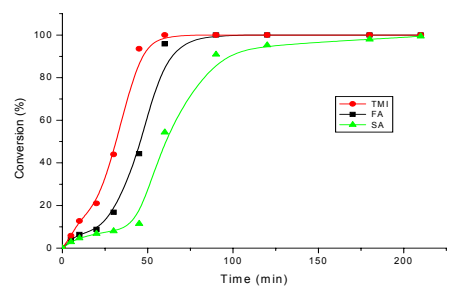


Fig. 4. Relation between conversion and time for the emulsion copolymerization of FA(47.5 mol%)-SA(47.5 mol%)-TMI(5 mol%) using nonionic surfactant.

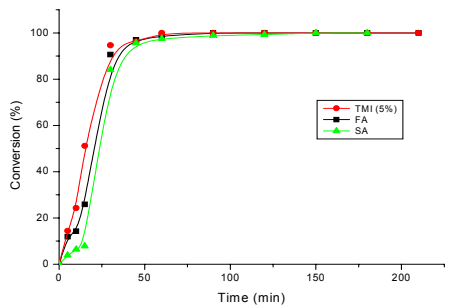


Fig. 5. Relation between conversion and time for the emulsion copolymerization of FA(47.5 mol%)-SA(47.5 mol%)-TMI(5 mol%) using nonionic surfactant/cationic surfactant (1/0.2 : weight).

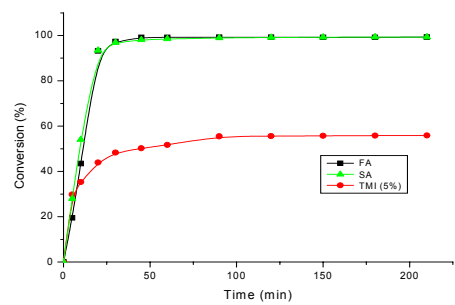


Fig. 6. Relation between conversion and time for the emulsion copolymerization of FA(47.5 mol%)-SA(47.5 mol%)-TMI(5 mol%) using nonionic surfactant/cationic surfactant (1/0.5 : weight).

3.2 공중합체의 특성

폴리(FA-co-SA-co-TMI)중에 TMI 단위가 결합되어 있는지를 알기 위해 공중합체의 IR스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 알 수 있는 것처럼 2260 cm^{-1} 에서 이소시아네이트기가 관찰되었다.^{4, 5} 폴리(FA-co-SA)의 IR스펙트럼의 경우 이 부근의 wave number에서 어떠한 피이

크도 나타나지 않았다. 비이온유화제와 양이온유화제를 함께 사용하여 제조한 폴리(FA-co-SA)와 폴리(FA-co-SA-co-TMI)의 TGA thermogram을 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림에서 보는 것처럼 poly(FA-co-SA-co-TMI)의 초기분해온도는 340 °C 정도였고 poly(FA-co-SA)의 그 온도는 350 °C 정도였다. 이 결과에 의하면 아마도 TMI의 이소시아네이트기가 공중합체의 어떤 다른기 보다도 먼저 분해하는 것으로 추측된다. 이들 공중합체의 DSC thermogram에서는 유리전이온도나 용점이 관측되지 않았다. 따라서 이들 공중합체는 비결정성고분자인 것을 알 수 있었다.

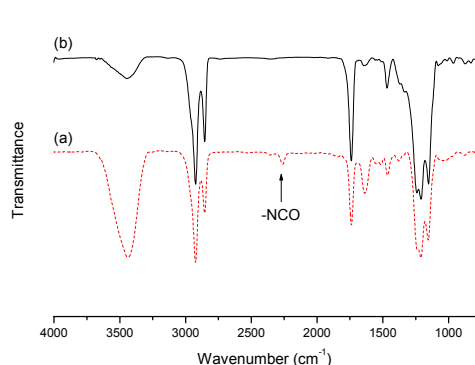


Fig. 7. IR spectra of poly(FA-co-SA-co-TMI) (a) and poly(FA-co-SA) (b).

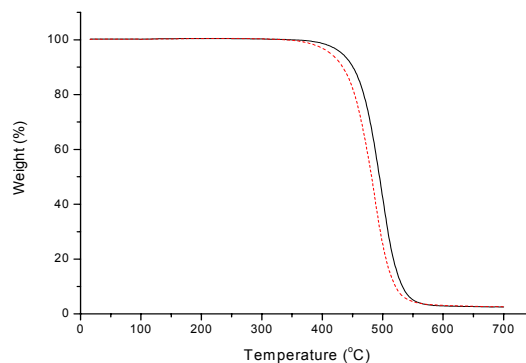


Fig. 8. TGA thermograms of poly(FA-co-SA-co-TMI) (---) and poly(FA-co-SA) (—) prepared using nonionic surfactant/cationic surfactant (1/0.2 : weight).

공중합체의 제조조건 중 유화제에 관련된 조건과 생성된 공중합체 입자 크기의 관계를 살펴보기 위해 측정된 폴리(FA-co-SA)와 폴리(FA-co-SA-TMI)의 입자크기를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Particle sizes of poly(FA-co-SA)¹ and poly(FA-co-SA-co-TMI)²

Sample	Particle size (nm)	Sample	Particle size (nm)
poly(FA-co-SA) ³	291.9	poly(FA-co-SA-co-TMI) ³ (TMI 5mol%)	221.7
poly(FA-co-SA) ⁴	189.4	poly(FA-co-SA-co-TMI) ⁴ (TMI 5mol%)	121.4
poly(FA-co-SA) ⁵	180.7	poly(FA-co-SA-co-TMI) ⁵ (TMI 5mol%)	104.9

¹ Prepared using 0.0216 mole of FA and 0.0216 mole of SA.

² Prepared using 0.0216 mole of FA, 0.0216 mole of SA, and 0.0023 mole of TMI.

³ Prepared using only nonionic emulsifier.

⁴ Prepared using nonionic emulsifier/cationic emulsifier (1/0.2 : weight).

⁵ Prepared using nonionic emulsifier/cationic emulsifier (1/0.5 : weight).

입자의 크기는 TMI를 사용하여 중합한 3성분 공중합체가 TMI를 사용하지 않고 중합한 2성분 공중합체보다 70 nm정도 작았다. 비이온유화제만을 사용하여 제조한 공중합체보다 동일한 양의 비이온유화제에 양이온유화제를 혼합하여 제조한 공중합체의 입자가 100-115 nm 작았다. 이 결과는 양이온유화제에 기인하는 어떤 효과라 생각된다.

3.3 TMI의 반응성

나일론의 말단에 있는 아미노기의 수소와 이소시아네이트기의 반응에 대한 모델실험으로서 n-부틸아민과 TMI를 실온에서 반응시킨 결과 용점 75 °C부근의 생성물을 얻었다. 이 생성물을 NMR스펙트럼과 질량스펙트럼을 측정된 결과 다음 반응식에서 나타낸 m-isopropenyl- α,α' -dimethylbenzyl n-butylurea(IBBU)였다. 이 반응을 고려할 때 나일론의 말단의 아미노기의 수소는 TMI의 이소시아네이트기와 반응하는 것으로 판단된다. 그러나 나일론은 그 종류에 따라 말단에 아미노기가 거의 없거나 만약 있다 하더라도 그 수는 적고 따라서 아미노기가 TMI와 반응하지만 그 기여는 물성에 아주 작게 작용할 것이다.

나일론의 아미드기의 수소와 TMI의 이소시아네이트의 모델반응을 위해 TMI와 n-메틸아세트아미드의 혼합물을 여러 가지 온도에서 가열한 후 혼합물의 NMR스펙트럼을 측정하였고 이 스펙트럼의 피크 중에 n-메틸아세트아미드의 카보닐기의 옆에 있는 메틸기의 수소피크 면적에 대한 아미드결합의 수소피크면적의 비가 온도에 따라 전혀 변하지 않은 것을 관측하고 TMI의 이소시아네이트기와 n-메틸아세트아미드의 아미드결합의 수소가 실온과 150 °C 사이에서 반응하지 않은 것을 알게 되었다.

면의 히드록시기의 수소와 TMI의 이소시아네이트기의 반응에 대한 모델실험으로서 실온, 100 °C 및 180 °C에서 3시간동안 cellobiose와 TMI와의 반응을 시키고 ¹H-NMR스펙트럼으로 조사한 결과 이들사이에 반응은 일어나지 않았다. 따라서 면과 TMI사이에서도 반응이 일어나지 않은 것으로 생각된다.

3.4 공중합체의 물에 대한 접촉각

비이온유화제만을 사용해서 제조한 폴리(FA-co-SA)와 폴리(FA-co-SA-co-TMI)를 코팅한 나일론과 PET의 물에 대한 접촉각은 세탁전후에 두 종류의 공중합체 공히 120° 정도와 100° 정도였고 역시 비이온유화제만을 사용해서 제조한 폴리(FA-co-SA)와 폴리(FA-co-SA-co-TMI)를 코팅한 면의 물에 대한 접촉각은 세탁전은 105°정도와 110°정도였고 세탁 후에는 85°정도와 90°정도였다.

비이온유화제/양이온유화제(무계비 1/0.2)를 사용해서 제조한 폴리(FA-co-SA-co-TMI)의 세탁전의 접촉각은 나일론과 PET에 대해 138°정도였고 세탁후의 접촉각은 134°정도였다. 그러나 위의 혼합유화제를 사용해서 제조한 폴리(FA-co-SA)의 세탁전의 접촉각은 나일론과 PET에 대해 120°정도였고 세탁후의 접촉각은 90°정도였다. 이들 결과는 공중합체의 입자 크기 및 섬유 - 양이온유화제 - 공중합체의 TMI의 이소시아네이트의 상호작용에 관계 될 수 있을 것이다. 왜냐하면, 폴리(FA-co-SA-co-TMI)가 폴리(FA-co-SA)보다 입자크기가 작았고 양이온유화제는 하전을 가지기 때문이다.

4. 결 론

수용성 라디칼개시제 AAPDC와 비이온유화제 PENPE를 사용하였을 때 65 °C에서 FA(50 몰%)-SA(50 몰%)계의 공중합은 SA<FA의 순서로 빨리 일어났고 FA(47.5 몰%)-SA(47.5 몰%)-TMI(5 몰%)계 공중합은 SA<FA<TMI 순서로 빨리 일어났으며 두 공중합계는 200분 이내에 중합이 완료되었다. 반면에 이 개시제와 비이온유화제/양이온유화제의 무게비를 1/0.2로 하여 사용하였을 때는 65 °C에서 2성분계의 공중합은 SA와 FA가 거의 같은 속도로 일어났고 3성분계의 공중합은 SA, FA 및 TMI가 거의 같은 속도로 일어났으며 후자의 공중합계는 60분 이내에 중합이 완료되었다.

이 공중합체 TMI단위의 이소시아네이트와 나일론의 말단의 아미노기의 모델반응으로서 TMI와 n-부틸아민은 실온에서 반응하였으나 TMI와 아세트아미드 그리고 TMI와 cellobiose와는 반응하지 않았다.

공중합체의 라텍스 입자크기는 비이온유화제를 사용하였을 경우 폴리(FA-co-SA-co-TMI)가 폴리(FA-co-SA)보다 작았다. 비이온유화제/양이온유화제를 사용하였을 경우에도 입자크기는 3성분공중합체가 2성분공중합체보다 작았다. 비이온유화제를 사용한 경우와 혼합유화제를 사용한 경우의 공중합체의 입자크기는 후자가 전자보다 작았다. 이들 결과는 TMI와 양이온유화제에 기인하는 micelle의 크기에 관계될 것이다. 접촉각은 혼합유화제를 사용해서 제조한 폴리(FA-co-SA-co-TMI)는 나일론과 PET에 대해 세탁전후가 130°이상으로 우수하였고 따라서 내구발수성이 우수한 고분자라 할 수 있다.

참고문헌

1. A. E. Hougham, P. E. Cassidy, and J. Davidson, "Fluoropolymers: Synthesis and Applications"[™], vol 1 & 2, Plenum Press, New York, 1999.
2. R. W. Dexter, R. Saxon, and D. E. Fiori, *J. Coating Technology*, **58**, 43(1986).
3. D.W. Dwight, H. P. Schreiber, and M. R. Wertheimer, *J. Colloid and Interface Science*, **169**, 493 (1995).
4. J. Xu, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 965 (1998).
5. G. Boutevin, B. Ameduri, J. J. Robin, B. Boutevin, and J. P. Joubert, *Polymer Bulletin*, **44**, 239(2000).