

PH5) 불소함유 수분산성 폴리우레탄 합성

김정두*, 유수용, 문명준, 이민규
부경대학교 응용화학공학부

1. 서 론

재료의 고부가가와 고기능화를 위한 표면처리 및 표면개질기술은 제품의 품질향상과 가격경쟁력을 높이는 데 있어 중요한 수단으로 활용되고 있다. 특히 표면개질기술은 소재 내부의 고유물성은 그대로 유지하고 표면에만 기능성기를 도입하여 사용 환경에 적합한 물리적, 화학적 특성변화를 주는 기술이다. 이 응용기술 중 친수성 재료표면에 소수성 표면을 부여하는 소수성 표면개질은 섬유, 피혁, 종이, 세라믹 등에 많이 사용된다.(김동권 등, 2003) 소수성 표면개질제로는 불소계 고분자가 많이 사용되고 있으며, 이는 분자구조 중에 극소수성을 지닌 과불소기(5~15 dyne/cm)로 인하여 저에너지의 표면을 얻을 수 있다.(Ha 등, 2002) 불소함유 폴리우레탄은 유연성, 강인성, 가공성 등이 우수하며, 화학적으로도 산화에 의한 분해나 열화가 적기 때문에 산업분야에 널리 사용되어 왔다. 그러나 특히 최근에 유기 용제의 사용이 규제되면서 폴리우레탄의 제조시에 유기용제의 사용이 점차 제한을 받고 있기 때문에 환경친화적 수성 폴리우레탄의 제조 및 응용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.(Noble, 1997)

본 연구에서는 과불소알킬기를 함유한 perfluoroalkyl ethyl acrylate(FA)를 이용하여 불소함유 수분산성 폴리우레탄(WFPUD)을 제조하였다. 그리고 제조한 WFPUD의 접촉각과 ATR-FTIR 등을 측정하여 표면특성을 비교 조사하였고, DSC와 TGA를 사용하여 열적 특성을 측정하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 시 약

폴리올은 poly(ethylene glycol) adipate로 평균 분자량이 2,000인 공업용 시약을 진공건조한 후 수분을 제거하여 사용하였으며, hexamethylene diisocyanate(HDI)와 isophorone diisocyanate(IPDI)는 동경화성(TCI)의 제 1급 시약을 정제없이 사용하였다. 수용화를 위하여 dimethylol propionic acid(DMPA)를 사용하였고, 촉매로 di-n-butyltin(IV) dilaurate(DBTDL)는 추가 정제 없이 사용하였다. 중화제로 사용된 triethyl amine(TEA)과 용매로 사용된 n-methylpyrrolidone(NMP)는 삼천화학의 1급 시약을 사용하였다. 불소아크릴 모노머는 perfluoro alkyl ethyl acrylate(FA, n=8, 日本 Diken 社)를 정제없이 사용하였으며, 불소아크릴 모노머나 중합 보조제로 stearyl methacrylate(SMA, Aldrich 社), glycidyl methacrylate (GMA, LOJIT Co.)를 사용하였다. 또한 중합개시제로는 ammonium persulfate (APS, LOJIT Co.)를 사용하였다.

2.2. 합 성

WFPUD는 일정량의 폴리올과 이소시아네이트, 이온기를 반응시켜 제조한 폴리우레탄 프리폴리머를 중화시키고 FA emulsion을 첨가한 다음 물에 분산시켜 제조하였다. 일정량의 폴리올을 칭량하여 4구 플라스크에 투입한 다음 진공으로 수분을 완전히 제거한 후 질소분위기 하에서 NMP에 녹인 DMPA를 투입하여 90℃에서 1 시간 동안 균일하게 혼합하였다. 충분히 혼합 한 후 온도를 낮추어 HDI와 IPDI, 촉매인 DBTDL을 투입한 다음 70℃에서 3시간 동안 반응시켜 프리폴리머를 얻었다. 다시 온도를 50℃로 내린 후 계산된 양의 TEA를 첨가하여 30분 동안 중화반응을 시켰다. 중화된 프리폴리머에 FA emulsion을 첨가하여 교반시킨 다음 DDI water를 일정한 속도로 투입하면서 300 rpm으로 교반시켰다. 그리고 약 80℃에서 dropping funnel을 이용하여 개시제인 APS를 소량의 물에 녹여 서서히 투입시키면서 반응시켰다. 적하가 완료되면 2시간 더 반응시켜 불소함유 수분산성 폴리우레탄을 합성하였다. FA emulsion은 먼저 250 mL 비어커에 NMP를 넣고 FA와 SMA, GMA를 투입하여 일정시간 교반하였다. 또 다른 비이커에 증류수와 계면활성제를 넣어 서서히 용해시킨 다음, 이 두 비이커에 담겨진 용액을 혼합하고, 45℃에서 초음파 분산기(BRANSON, SONIFIER 450)로 약 20분간 분산시켜 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

합성한 불소함유 수분산성 폴리우레탄(WFPUD)의 구조는 ATR-FTIR를 분석하여 확인하였다. WFPUD의 접촉각은 물과 n-dodecane을 액적으로 사용하였으며, 물을 액적으로 사용한 경우에는 FA emulsion 함량을 0wt%에서 50wt%로 증가시킴에 따라 70°에서 117°까지 증가하였다. 그러나 FA emulsion의 함량이 10% 이상에서는 큰 변화를 보이지 않고 거의 동일한 값을 유지하였다. 또한 소수성인 n-dodecane에 대한 WFPUD의 접촉각은 FA emulsion 함량이 20%이상에서 접촉각이 60°로 나타났으며, 그 이상에서는 큰 변화가 보이지 않았다. 이 두 가지 액적의 접촉각을 이용하여 표면에너지를 계산한 결과 FA emulsion 함량이 0에서 10%까지는 37 mN/m에서 16 mN/m으로 급격히 감소하다가 20% 이상에서는 표면에너지가 12~14 mN/m로 거의 동일하게 나타났다.

참 고 문 헌

- 김동권, 이수복, 하종욱, 김정훈, 박인준, 2003, 과불소우레탄 공중합체의 합성과 표면특성, 응용화학, 7(2), 551-554.
- Ha, J. W., I. J. Park and S. B. Lee, 2002, Application of water and oil repellent based on perfluoroalkyl acrylate, Polymer Science and Technology, 13(6), 744-760.
- Noble, K. L., 1997, Waterborne polyurethane, Progress in organic coating, 32, 131-136.