

불소화된 폴리우레탄의 합성과 표면특성

김형중

공주대학교 공과대학 신소재공학부
(2000년 10월 4일 접수)

Synthesis and Surface Properties of Fluorinated Polyurethanes

Hyung-Joong Kim

Division of Advanced Material Engineering, College of Engineering
Kongju National University, Chungnam, Kongju 314-701, Korea
†e-mail : hyungjk@knu.kongju.ac.kr

(Received October 4, 2000)

요약: 불소화된 폴리우레탄 탄성체를 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI) 혹은 toluene 2,4-diisocyanate (TDI) 같은 diisocyanate와 perfluorinated polyether (Fomblin ZDOL[®])로부터 2단계 용액 중합법에 의해 합성하였다. 합성된 폴리우레탄의 soft segment 부분 중 10~50%를 Fomblin ZDOL 성분이 되도록 polypropylene glycol (PPG) 혹은 polytetramethylene glycol (PTMG)과 같은 polyether polyol을 반응도중에 혼합하여 반응을 완성하였다. 사슬연장제로는 ethylene diamine 혹은 1,4-butanediol을 사용하였다. 합성 중합체의 확인과 평균분자량 등 특성 조사에 FT-IR, ¹H-NMR, 겔투과 크로마토그래피 (GPC), 그리고 시차주사열량계 (DSC)를 이용하였고 표면특성은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)와 접촉각으로 조사하였다. 표면분석결과 불소기는 합성된 탄성체 필름의 내면보다 표면에 더 많이 분포함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Fluorinated polyurethane elastomers were synthesized by two step polyaddition of a perfluorinated polyether diol (trade name of Fomblin ZDOL[®]) and diisocyanates such as 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI) and toluene 2,4-diisocyanate (TDI). In order to control the Fomblin moiety of the soft segment in the synthesized elastomers to 10~50%, polyether type polyols such as polypropylene glycol (PPG) and polytetramethylene glycol (PTMG) were mixed during the polymerization reaction. Ethylene diamine or 1,4-butane diol was used as chain extenders. The structure and average molecular weight of the produced polyurethanes were confirmed by using FT-IR, ¹H-NMR, DSC, and GPC. The surface properties were analyzed by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and contact angle meter. From the results of the surface analysis it was concluded that the fluorine groups were localized on the surface rather than the inside of the polyurethane films.

Keywords: perfluorinated polyether, soft segment, surface properties, fluorine group, hydrophobic property.

서론

폴리우레탄 탄성체는 화학결합으로 가교화된 일반 고무계 탄성체 보다 기계적 물성이 우수하고 화학적으로도 산화에 의한 분해나 열화가 적기 때문에 기계

적으로 반복되는 응력을 받거나 화학적으로 안정성이 요구되는 산업분야에 널리 사용되어 왔다. 폴리우레탄 탄성체의 morphology를 보면 미세적으로 상분리된 도메인-매트릭스 구조를 가진다. 여기서 도메인은 가교화된 일반 탄성체의 가교 부분과 유사하게 작용

하여 탄성체에 신장 후 복원력을 주고 매트릭스는 부드러운 분자구조를 가지는 물질로 되어있어 연신성을 나타냄으로써 일명 물리적으로 가교화된 탄성체의 성질을 가진다. 분자구조적으로 통상의 폴리우레탄 탄성체는 soft segment와 hard segment라고 부르는 두 부분으로 나뉘는데, soft segment는 분자량이 1000이상의 긴 사슬의 polyether나 polyester로 구성되어 매트릭스 부분을 형성하며, hard segment는 방향족 고리를 가지고 있거나 그와 유사한 구조로서 비교적 단단한 분자의 성질을 나타내고 대개의 경우 수소결합을 할 수 있는 우레탄이나 요소기를 가지고 있는데 이들은 도메인을 형성한다. 이와 같은 두 segment의 상이한 화학적 성질은 위에서 언급한 미세적인 상분리를 일으키도록 하여 독특한 탄성을 나타낸다.

이런 폴리우레탄 탄성체에 불소기를 도입하려는 시도가 있었는데¹⁻⁸ 불소기의 도입은 표면에서의 불활성과 발수성을 향상시킬 것으로 예상되었기 때문이다. 특히 불소화된 폴리우레탄을 표면 코팅제로 사용했을 경우 바다생물의 부착이 현저히 줄어드는 효과를 보았다 한다.² 불소화된 폴리우레탄의 합성에는 이제까지 주로 사슬연장제로 불소화된 diol을 사용하거나³⁻⁶ 측쇄에 불소화된 사슬을 가지는 polyol등을 결합시키는 방법이⁷⁻⁸ 있었다.

본 연구에서는 soft segment에 불소화된 polyether diol을 0, 10, 30, 50%씩 첨가하여 폴리우레탄의 고유의 탄성과 기계적 물성을 유지하면서 불소화된 후의 장점을 함께 가진 폴리우레탄 탄성체를 합성한 뒤 그 수지의 구조를 확인하였고 불소화된 polyether diol의 함량에 따라 표면 특성의 변화 등을 알아보았다. 이와 같이 합성된 불소화 폴리우레탄 탄성체는 표면에서의 발수성이 요구되면서도 우수한 투습성이 필요한 직물의 표면처리제나 표면보호용 코팅제로 응용될 수 있을 것으로 예상된다.

실 험

시약 및 재료. Polyether diol로 Aldrich사의 평균 분자량 2000인 polytetramethylene glycol (PTMG)과 polypropylene glycol (PPG)를 감압하에 80 ℃ 정도에서 degassing 한 후 사용하였다.

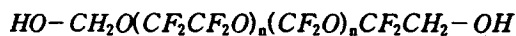


Figure 1. Chemical structure of Fomblin ZDOL®.

Perfluoro polyether는 Figure 1과 같은 구조를 가지는 Aushment사의 Fomblin ZDOL (수평균분자량 : 2000)을 정제 없이 사용하였다. Diisocyanate는 Aldrich사의 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI)와 toluene 2,4-diisocyanate (2,4-TDI)를 감압 증류하여 사용하였다. 용매로 사용된 *N,N*-dimethyl acetamide (DMAc)는 탈수 후 감압 증류하여 사용하였다.

중합반응. 기본적으로 중합은 통상의 2단 단계중합 방법으로 실시하였다. 즉 1단계에서 말단에 isocyanate (-NCO기)를 가지는 프리폴리머를 합성한 다음 2단계에서 사슬연장제로 diamine 혹은 diol을 사용하여 고분자량의 폴리우레탄을 합성하였다. 이때 polyol과 diisocyanate 그리고 사슬연장제의 mol비는 각각 1 : 2 : 1로 조정하였다. 그리고 불소를 함유하는 폴리우레탄의 경우 soft segment중 10, 30, 50 mol%가 perfluoro polyether로 구성되도록 조정하여 반응시켰다. 따라서 최종적으로 얻어진 폴리우레탄의 soft segment는 모두 평균분자량이 2000인 정해진 비율의 Fomblin성분과 나머지를 PTMG 혹은 PPG로 구성된다.

Fomblin을 첨가하지 않을 경우 중합은 DMAc를 용매로 하는 용액중합으로 진행시켰다. 500 mL 4-구 둥근바닥 플라스크에 교반기와 질소 가스 주입구, condenser 그리고 온도계를 설치하였다. 건조된 질소 가스를 80 ℃로 유지시킨 플라스크에 통과시키면서 정해진 양의 PTMG 혹은 PPG를 넣고 30 wt%의 용액이 되도록 용매인 DMAc를 116 g 넣어 녹였다. 이때 촉매인 dibutyltin dilaurate를 MDI 무게의 약 0.1%정도 DMAc에 넣어 첨가하였다. 12.5 g의 MDI에 29 g의 DMAc를 넣어 녹인 다음 20~30분에 걸쳐 서서히 첨가하면서 80 ℃로 1시간 정도 반응시켰다. 이후 반응의 온도를 0 ℃까지 내린 후 사슬연장제인 ethylene diamine (EDA) 1.5 g를 DMAc 20 mL에 녹여 첨가한 다음 온도를 80 ℃까지 상승시킨 후 1시간 가량 더 반응시켰다. 이때 점도를 낮추기 위해 필요에 따라 용매인 DMAc를 더 첨가하였다. 반응물이 용매에 완전히 녹으면 서서히

식힌 후 증류수에 고분자를 침전시킨 다음 여과하여 미반응 isocyanate와 불순물을 제거하였다. 그리고 80 ℃의 건조기에서 2시간 정도 건조한 다음 다시 60 ℃의 진공 건조기에서 하룻밤 동안 건조하였다.

한편 perfluoro-polyether (Fomblin ZDOL)를 첨가한 경우 첨가하지 않은 경우와 달리 Fomblin이 용매로 사용한 DMAc에 균일하게 용해되지 않기 때문에 diisocyanate와 반응초기에 용매 없이 벌크 상태로 중합을 진행시켰다. 이때 반응온도는 50~60 ℃로 조정하였다. 다음은 Fomblin의 함량이 10%일 경우의 반응예이다. 먼저 10.01 g의 MDI를 넣고 녹인 후 Fomblin 4 g를 첨가하였다. 두 혼합물이 다 녹으면 촉매인 dibutyltin dilaurate를 MDI weight의 0.1% 정도로 DMAc에 혼합하여 첨가하였다. 수평균분자량이 2000인 PTMG 혹은 PPG 36 g를 넣고 1시간 정도 반응시킨 후 용매인 DMAc를 넣고 완전히 녹인 다음 상온까지 온도를 낮추고 사슬연장제인 ethylene diamine (EDA) 1.202 g를 투입한 후 온도를 다시 60 ℃까지 상승시켰다. 이 때 필요에 따라 DMAc를 소량 첨가하였다. 반응물이 용매에 완전히 용해된 상태로 약 80 ℃에서 약 1시간 정도 더 반응을 진행시킨 후 증류수에 고분자를 침전시켜 미반응 불순물을 제거하였다. 이후 생성된 수지를 꺼낸 뒤 80 ℃에서 2시간 정도 건조기에서 건조시킨 다음 다시 60 ℃ 진공 건조기에서 하룻밤 동안 건조하였다.

구조 분석 및 물성 실험. IR 분광법과 NMR 분광법을 이용하여 합성된 폴리우레탄의 조성여부와 구조를 확인하였다. 합성된 정제 폴리우레탄을 용매에 녹인 다음 유리판에서 필름을 casting하여 IR 스펙트럼을 얻었다. 필름은 용매를 완전히 제거하기 위해 건조기에서 70 ℃로 4시간 정도 건조한 다음 60 ℃의 진공 건조기에서 24시간 동안 더 건조시켰다. 사용한 FT-IR 분광계는 Digilab FTS-80였다. 한편 ¹H-NMR 스펙트럼은 DMSO-d₆를 용매로 사용하여 얻었다. 사용한 NMR 분광계는 Bruker AM-300 NMR였다. 겔투과 크로마토그래피 (GPC)를 이용하여 평균분자량을 측정하였다. 사용 용매로는 DMF였고 측정농도는 1 wt%로 하였다. 사용기기는 Waters사의 model R-401 ALC/GPC였다. 시차주사열량계 (DSC)를 이용하여 합성된 폴리우레탄의 열

적 성질을 검토하였고 온도범위 -100~250 ℃에서 주사 속도를 10 ℃/min로 측정하였다. 사용한 기기는 DuPont model 9900이었다. 합성 폴리우레탄의 표면성질은 접촉각과 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 검토하였다. 접촉각은 합성 후 정제된 폴리우레탄의 용액을 유리판에 casting한 다음 건조기에서 70 ℃로 4시간, 60 ℃의 감압 건조기에서 24시간 정도 건조시킨 후 고분자 표면에서의 증류수에 대한 접촉각으로 하였다. 사용한 기기는 NRL contact angle goniometer였다. XPS는 합성된 폴리우레탄을 20% 용액으로 만들어 유리판에 필름을 casting한 다음 건조기에서 70 ℃로 4시간, 60 ℃의 건조 건조기에서 하룻밤 동안 방치하여 건조한 다음 측정하였다. 사용한 기기는 ESCA Lab MK-2이었다.

결과 및 고찰

구조의 확인. 불소화된 폴리우레탄의 합성에서 반응의 완결은 IR 스펙트럼상에서 우레탄 반응에 따른 diisocyanate의 isocyanate기 (-NCO)와 polyol의 -OH기의 흡수대의 소멸, 그리고 우레탄의 -NH와 C=O의 흡수대의 생성으로부터 확인할 수 있었다. Figure 2와 Figure 3은 MDI를 diisocyanate로 사용하고 polyether로 PTMG 혹은 PPG와 Fomblin을 혼합하여 반응시킨 후 생성된 폴리우레탄들의 IR 스펙트럼이다. 진동수 2260 cm⁻¹에서 MDI 혹은 TDI의 ν(-NCO) 흡수대와 진동수 3500 cm⁻¹ 근처의 PTMG, PPG, 그리고 Fomblin의 ν(-OH) 흡수

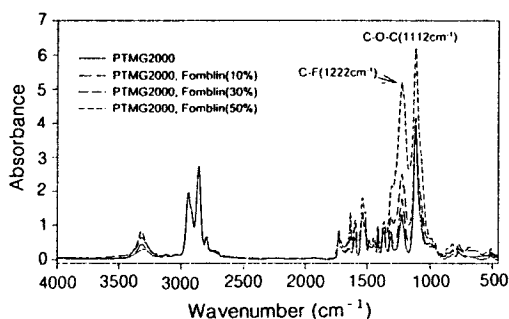


Figure 2. IR spectra of synthesized polyurethanes (PTMG2000 + Fomblin-MDI).

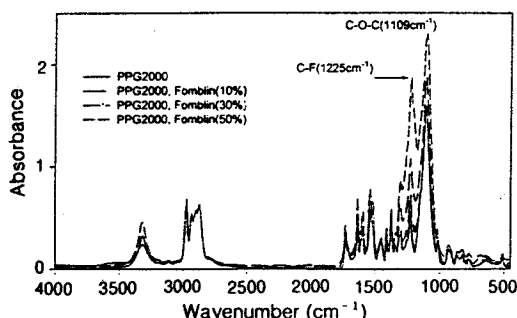


Figure 3. IR spectra of synthesized polyurethanes (PPG2000 + Fomblin-MDI).

대를 볼 수 없었다. 그리고 진동수 3320 과 1730 cm^{-1} 에서 각각 우레탄기의 $\nu(-\text{NH})$ 와 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 에 대한 흡수대를 볼 수 있었고 2856 cm^{-1} 의 $\nu(-\text{CH})$ 를 같은 흡수도로 했을 때 1222 cm^{-1} 의 $\nu(\text{C}-\text{F})$ 가 Fomblin성분의 증가에 따라 증가함을 볼 수 있어 의도했던 폴리우레탄의 성공적인 합성을 확인하였다. 기타 합성된 폴리우레탄들도 위와 같은 방법으로 확인되었다. 또한 합성 폴리우레탄들은 탄성과 강도를 가지는 필름으로 casting할 수 있어 어느 정도 수준의 분자량을 가지는 고분자로 합성되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Figure 4는 앞에서 기술한 합성 방법에 의해 제조된 폴리우레탄의 예상되는 화학구조이다. 이때 Fomblin이 첨가 될 경우 $(\text{R}_1)_n$ 은 Figure 1과 같은 구조를 가지게 되며 만약 Fomblin의 함량이 30 mol% 일 경우 반응에서 얻어진 전체 폴리우레탄의 $(\text{R}_1)_n$, 즉 soft segment 중 30%가 Fomblin임을 의미한다. Figure 5와 Figure 6은 각각 soft segment의 70 mol%가 PTMG2000 혹은 PPG2000, 30 mol%는 Fomblin이 되도록 합성된 폴리우레탄의 $^1\text{H-NMR}$ spectra이다. 실제로 Figure 4와 같은 구조를 가지고 있는지를 IR 스펙트럼으로부터 확인된 우레탄기와 요소기 등의 작용기, 그리고 문헌 등에 수록된 모델 화합물로부터 얻어진 각 화학작용기에 따른 NMR spectra상의 화학적 이동을 대조하여 구체적인 구조와 각 성분의 조성을 확인할 수 있었다. Table 1은 합성된 폴리우레탄의 화학적 이동에 대한 data이고 각 피크에 대한 assignment이다. Figure 4에서 보는 H_a 는 $-\text{NHCOO}-$ 기로 ppm 9.4~9.6에서 나타나고 H_b 는 diisocyanate와 사슬연장제가

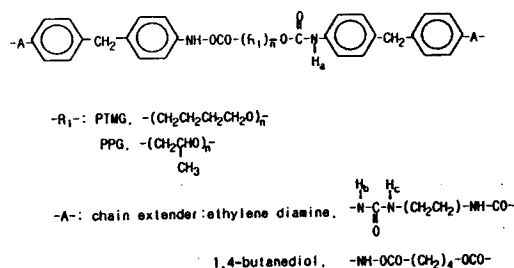


Figure 4. Chemical structure of synthesized polyurethanes.

Table 1. $^1\text{H-NMR}$ Peak Assignment for Fluorinated Polyurethanes (solvent: DMSO-d_6)

ppm	assignment
MDI+PTMG2000+Fomblin 10~50%, chain extender: EDA	
1.49	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (PTMG)
3.33	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (PTMG)
7.0~7.4	p-substituted aromatic protons (MDI)
MDI+PPG2000+Fomblin 10~50%, chain extender: EDA	
1.14~1.17	CH_3 (PPG)
3.15~3.17	$-\text{CH}_2\text{CH}-$ (PPG)
3.76~3.78	b- CH_2 (MDI)
6.1~6.3	H_c
7.0~7.4	p-substituted aromatic protons (MDI)
8.4~8.6	H_b
9.4~9.6	H_a
TDI+PTMG2000+Fomblin 10~50%, chain extender: EDA	
3.32	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (PTMG)
TDI+PPG2000+Fomblin 10~50%, chain extender: EDA	
1.15	CH_3 (PPG)
3.17~3.48	$-\text{CH}_2\text{CH}-$ (PPG)
6.6	H_c
7.0	aromatic protons (TDI)
9.4	H_a
MDI+PTMG2000+Fomblin 10~50%, chain extender: 1,4-butanediol	
1.47	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (PTMG)
3.35	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (PTMG)
3.8	b- CH_2
7.0~7.4	p-substituted aromatic protons (MDI)

결합된 활성수소로서 ppm 8.4~8.6부근에서 피크가 존재한다. H_c 는 사슬연장제의 수소로서 ppm 6.1~6.5부근에서 나타난다. 한편 PTMG는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 와 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 피크가 각각 1.48과 3.32부근에서 나타나고, PPG는 CH_3 와 $-\text{CH}_2\text{CH}-$ 피크가 각각

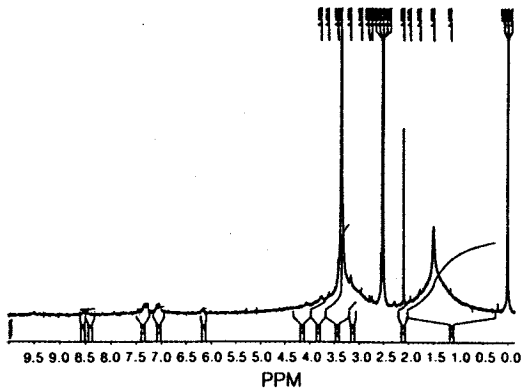


Figure 5. ^1H -NMR spectrum of synthesized polyurethane (MDI+PTMG2000+Fomblin: 30%, chain extender: EDA).

1.15와 3.16부근에서 피크가 나타나므로 두 diol에 의해 합성된 폴리우레탄을 구별할 수 있다. 또한 MDI와 TDI의 방향족의 proton은 7.0~7.4부근에 피크가 존재한다. 따라서 위와 같이 ^1H -NMR 분석으로부터 합성된 폴리우레탄들이 Figure 4와 같은 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었고 여타 폴리우레탄들도 Fomblin의 혼합에 의해 정량적으로 불소화된 soft segment를 가지고 있음을 확인하였다.

분자량. 불소화된 폴리우레탄 series의 수평균분자량 (M_n)과 무게평균분자량 (M_w) 그리고 다분산성 (M_w/M_n)을 GPC로 측정하여 Table 2에 나타냈다. PTMG series는 Fomblin이 많이 들어갈수록 M_n 과 M_w 의 값이 감소하였으나, PPG series는 특별한 경향을 보이지 않았으며 대체로 Fomblin양이 증가할수록 분자량이 감소한다고 볼 수 있다. 다분산성은 1.3과 2.0사이의 값을 나타내고 있어 보편적으로 용액 중합한 폴리우레탄과 유사함을 보이고 있다.

열적 성질. Figure 7과 Figure 8은 합성된 폴리우레탄의 DSC 열분석도이다. 그리고 Table 3에 PTMG series의 T_g 와 결정성을 갖는 soft segment의 T_g 과 결정의 용융에 필요한 열량 (ΔH_{fusion}), 그리고 결정성이 없는 PPG series의 T_g 를 수록하였다. PTMG와 Fomblin으로 구성되어 있는 soft segment의 T_g 는 Fomblin의 함량이 증가함에 따라 9.23, 9.12, 6.20, 9.02 $^{\circ}\text{C}$ 로 나타났고 -50 $^{\circ}\text{C}$ 부근의 폭넓은 부분은 폴리우레탄의 T_g 로 추측되며 Fomblin의 함량이 많아질수록 사라지고 온도가 상승하는 것을

Table 2. Molecular Weight of Fluorinated Polyurethanes (Chain Extender: EDA)

PU samples	M_n	M_w	polydispersity
MDI+PTMG2000	194000	287000	1.48
MDI+PTMG2000+Fomblin 10%	166000	250000	1.50
MDI+PTMG2000+Fomblin 30%	119000	180000	1.52
MDI+PTMG2000+Fomblin 50%	87000	130000	1.48
MDI+PPG2000	77000	151000	2.00
MDI+PPG2000+Fomblin 10%	140000	224000	1.60
MDI+PPG2000+Fomblin 30%	89000	131000	1.47
MDI+PPG2000+Fomblin 50%	108000	166000	1.54

Table 3. DSC Results of Synthesized Polyurethanes

PU samples	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{J/g})$
MDI+PTMG2000	-50.0	9.23	28.5
MDI+PTMG2000+Fomblin 10%	-54.4	9.12	20.8
MDI+PTMG2000+Fomblin 30%	-48.1	6.20	19.2
MDI+PTMG2000+Fomblin 50%	-42.0	9.02	14.8
MDI+PPG2000	-47.1	-	-
MDI+PPG2000+Fomblin 10%	-44.7	-	-
MDI+PPG2000+Fomblin 30%	-43.9	-	-
MDI+PPG2000+Fomblin 50%	-46.5	-	-

보여준다. 이로부터 뚜렷한 경향은 보이지 않으나, 대체로 비슷한 T_g 을 가지는 것으로 보아 Fomblin의 첨가가 합성 폴리우레탄의 화학적인 구조에 큰 영향을 주는 것으로 보여지지 않는다. 하지만 T_g 피크 크기 즉 ΔH_{fusion} 은 Fomblin의 함량이 많아질수록 감소하는 것을 볼 수 있는데 이와 같은 것은 Fomblin의 함량이 증가함에 따라 soft segment를 구성하는 결정성 polyether의 결정성을 감소시켰기 때문에 일어난 결과로 볼 수 있다. 한편 PTMG series가 T_g 과 T_m 을 나타내는 반면 PPG series는 T_g 만을 나타내는데 PPG의 soft segment의 결정용융이 없고 다만 Fomblin양의 증가에 따라 각각 -47.1, -44.7, -48.9, -46.5 $^{\circ}\text{C}$ 에서 T_g 를 나타내고 있다. 그러나 이 T_g 들은 위치상에 큰 변화는 없으나, Fomblin의 함량이 많아질수록 변곡되는 폭이 작아지는 것으로 보아 분자들의 상호작용 특히 장거리 상호작용이 Fomblin의 첨가로 감소되기 때문에 일어나는 현상으로 볼 수 있다. 결론적으로 이러한 열적 성질로부터 PTMG series 폴리우레탄은 Fomblin의 혼

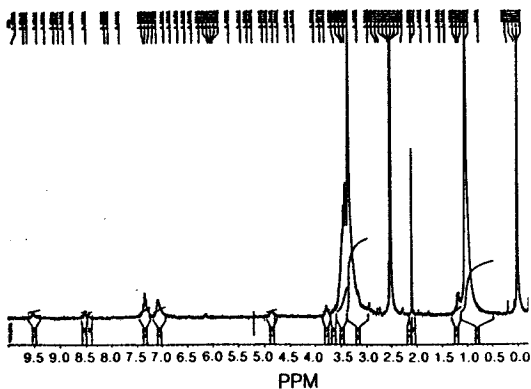


Figure 6. ^1H -NMR spectrum of synthesized polyurethane (MDI+PPG2000+Fomblin: 30%, chain extender: EDA).

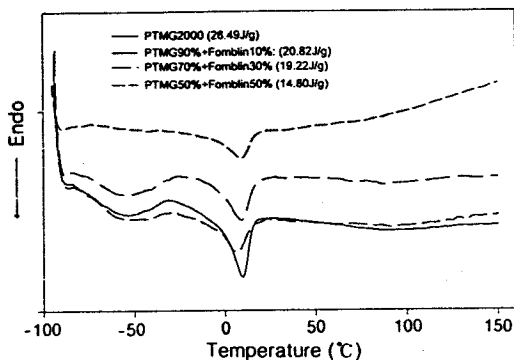


Figure 7. DSC thermogram of synthesized polyurethanes (PTMG2000+Fomblin-MDI, chain extender: EDA).

함으로 soft segment인 PTMG의 결정성이 감소됨을 나타냈고, PPG series 폴리우레탄의 경우 큰 변화는 없는 것으로 나타났다.

표면 성질. 표면에너지의 변화를 알아보기 위해 접촉각을 측정하였고, 각각 Table 4와 Table 5에 Fomblin의 함량에 따라 그 변화를 정리하여 수록하였다. Fomblin이 첨가되지 않은 폴리우레탄보다는 Fomblin이 첨가된 폴리우레탄이, 또 perfluoro-polyether의 함량이 많아질수록, 그리고 MDI+PTMG보다는 MDI+PPG가 더 큰 접촉각을 나타내었다. TDI를 diisocyanate로 사용했을 경우 perfluoro polyether의 함량이 커질수록 접촉각이 커지는 경향을 보이거나 반대로 MDI+PPG보다는 MDI

Table 4. Contact Angle of Synthesized Polyurethanes (Chain Extender: EDA)

PU sample	0%	10%	30%	50%	100%
MDI+PTMG2000	75.1	94.3	92.65	106.2	108.2
MDI+PPG2000	83.2	101.7	113.25	105.3	-
MDI+PTMG2000 ^a	-	110.9	111.9	111.4	-
TDI+PTMG2000	-	101.2	106.0	111.1	-
TDI+PPG2000	-	99.1	107.7	104.8	-

^a Using 1,4-butanediol as a chain extender.

Table 5. Fluorine Atom % on the Surface of Fluorinated Polyurethanes (Chain Extender: EDA)

PU sample	Fomblin content ^b			
	10%	30%	50%	100%
MDI+PTMG2000	36.0 (4.69)	39.2 (14.1)	44.8 (23.4)	69.8 (46.9)
MDI+PPG2000	36.3 (4.69)	38.6 (14.1)	40.0 (23.4)	-
TDI+PTMG2000	28.3 (4.98)	29.0 (14.9)	34.2 (24.0)	-
TDI+PPG2000	37.6 (4.98)	42.3 (14.9)	51.1 (25.0)	-
MDI+PTMG2000 ^a	38.2 (4.63)	44.0 (13.7)	47.7 (23.2)	-

^a Using 1,4-butanediol as a chain extender. ^b Numbers in parentheses calculated by the structures.

+PTMG가 더 큰 접촉각을 보여준다. 한편 사슬연장제를 1,4-butane diol로 사용했을 경우 EDA를 사용했을 때보다 접촉각의 값이 더 컸고, 역시 perfluoro-polyether를 첨가했을 때 접촉각이 커졌지만 perfluoro-polyether의 함량에는 큰 영향 없이 거의 일정한 값을 나타내었다.

결론적으로 Fomblin의 첨가는 접촉각의 증가, 즉 폴리우레탄의 발수성을 증가시킬 수 있으나 30% 이상에서는 효과가 뚜렷하게 나타나지 않았다. 또 PPG의 물에 대한 용해도가 PTMG보다 더 작은 것에 기인한 탓인지 PTMG series보다는 PPG series의 폴리우레탄이 더 큰 접촉각을 보였으나, TDI를 사용한 경우 그 영향은 거의 없었다. 또한 사슬연장제로 1,4-butane diol을 사용했을 때 최고의 접촉각을 보여 발수성을 크게 하기 위해서는 1,4-butane diol의 사용이 바람직하다고 여겨진다.

한편 XPS를 사용하여 합성된 불소화된 폴리우레탄의 표면에 분포된 불소원자의 %를 측정하였다. XPS의 측정에 의해 알 수 있는 가능한 깊이는 100 Å 정도이기 때문에 측정치들은 표면에 한정된 정보만을 얻을 수 있다. 그 결과를 Table 5에 수록하였다. 팔호안의 수치는 합성된 폴리우레탄이 Figure 4와 같은

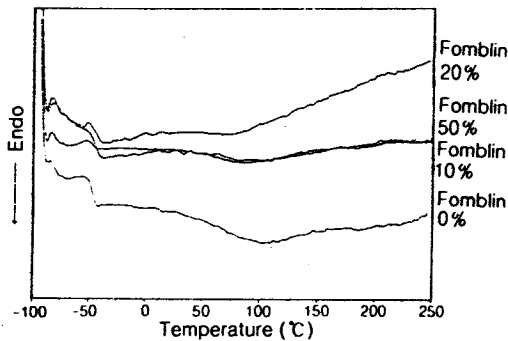


Figure 8. DSC thermogram of synthesized polyurethanes (PPG2000+Fomblin-MDI, chain extender: EDA).

구조를 가지고 있다고 가정했을 때의 각 조성비에 따른 계산된 불소원자의 함량으로 전체 폴리우레탄 필름이 미세하게 균일할 경우 XPS로 얻어지게 될 예상 수치이다. Fomblin을 10% 첨가하였을 때 전체 표면에 불소원자의 구성이 28~38% 사이에 있어 이는 불소가 균일하게 분포된 폴리우레탄의 가정된 계산치 약 4.7%보다 약 7~8 가량 큰 값으로 불소원자가 필름표면에 주로 분포함을 의미한다. 한편 30%를 첨가하였을 때도 역시 고분자의 중앙보다는 표면에 불소원자가 계산치의 거의 2배~3배 가량 많이 존재함을 볼 수 있었고, 50% 첨가했을 때는 TDI와 PTMG2000을 반응시켜 합성한 경우를 제외하고, 불소원자가 40~50%로 나타나 비교적 고분자 필름의 전체에 고루 존재함을 알 수 있었다. 하지만 역시 계산치보다 높아 필름의 내면보다는 표면에 불소원자가 많이 분포한다고 볼 수 있다. 이와 같이 표면에 불소가 많이 분포하는 이유는 일반적으로 폴리우레탄 탄성체의 표면성질을 보면 친수성이 강한 polyol (soft segment) 부분이 많이 분포함을 보이고 있고 이는 미세 상분리에 따른 폴리우레탄의 독특한 성질로 알려져 있다. 추측컨대 불소를 함유하는 soft segment가 일반 polyol이나 hard segment domain과의 섞임성이 충분하지 않기 때문에 우선적으로 표면에 밀려나오지 않나 생각된다. 그리고 10% 이상에서는 큰 차이를 보이지 않는데 이는 표면에 불소화된 soft segment가 우선적으로 분포함을 뒷받침하며 또한 10% 이상 (혹은 이하)부터는 표면에 불소화된 soft segment가 어느 정도 포화된다고 생각된다. 위와 같은

추측에 대하여는 좀 더 정교한 실험을 거쳐 실험적 증거로 추후 보완되어야 할 사항이다.

그리고 1,4-butane diol을 사슬연장제로 사용했을 경우 불소원자의 함량은 EDA를 사용했을 때보다 약간 높은 수치를 보이고 있는 데 측정된 접촉각도 1,4-butane diol의 경우가 EDA보다 커 불소 함량이 발수 효과와 직접연관이 있음을 잘 보여준다. 이와 같은 결과로부터 약 10%의 Fomblin만으로도 표면에서 좋은 발수 효과를 얻을 수 있음이 밝혀졌다.

결론

폴리우레탄 탄성체의 불소화를 위해 soft segment의 0~50 mol%를 perfluoro polyether (Fomblin ZDOL)로 치환하여 불소화된 폴리우레탄 탄성체를 합성하였다. 구조분석 결과 perfluoro polyether가 soft segment에 성공적으로 결합되었음을 알 수 있었다. 합성된 불소화된 폴리우레탄의 분자량은 Fomblin의 첨가량의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. Fomblin의 첨가로 열적 성질의 변화는 크게 나타나지 않았으나 PTMG를 사용했을 경우 soft segment의 결정성의 저하를 알 수 있었다. 또한 접촉각은 Fomblin의 첨가량이 증가함에 따라 커지는 경향은 보였으나, 10% 이상에서는 그 증가가 크지 않았는데 이와 같은 결과는 XPS에 의한 표면분포 불소원자의 함량에 대한 분석결과와도 잘 일치하였다. 구체적으로 MDI를 diisocyanate로 사용한 경우 PPG가 PTMG보다도 좋았으나 TDI의 경우는 별 차이가 없었다. 한편 사슬연장제로는 EDA보다 1,4-butane diol을 사용하면 표면특성 측정치로 미루어 볼 때 더 좋은 표면 발수성을 예상할 수 있으나 그 차이는 크지 않을 것으로 보여진다.

참고문헌

1. Robert V. Honeychuck, Tai Ho, Kenneth J. Wynne, and Robin A. Nissan, *Chem. Mater.*, **5**, 1299 (1993).
2. Tai Ho and Kenneth J. Wynne, *Macromolecules*, **25**, 3521 (1992).
3. A. Takahara, N.-J. Jo, K. Takamori, and T. Kajiyama, "Progress Biomedical Polymers", eds. by C. G. Gebelein and R. L. Dunn, Plenum Press, New York,

- 1990.
4. S.-C. Yoon and Buddy D. Ratner, *Macromolecules*, **21**, 2392 (1988).
5. S.-C. Yoon and Buddy D. Ratner, *Macromolecules*, **19**, 1068 (1986).
6. S.-C. Yoon, Y.-K. Sung, and Buddy D. Ratner, *Macromolecules*, **23**, 4351 (1990).
7. X. H. Yu, A. Z. Okkema, and S. L. Cooper, *Journal of Applied Polymer Science*, **41**, 1777 (1990).
8. T. Takakura, M. Kato, and M. Yamabe, *Makromol. Chem.*, **191**, 625 (1990).
9. H. J. Kim, "Synthesis and Characterization of Fluorinated Polyurethanes", submitted to *Polymer(Korea)*.
10. H. J. Lee, K. D. Park, D. K. Han, Y. H. Kim, and I. Cho, *Polymer(Korea)*, **21**, 1045 (1997).