

## 일반논문

### 불소화 알킬기와 이소시아네이트기를 가지는 고분자의 합성과 발수성

백창훈 · 공종윤 · 현석희 · 임용진\* · 김우식†

경북대학교 고분자공학과, \*한국염색기술연구소 디리퍼센터

(2005년 3월 11일 접수, 2005년 7월 11일 채택)

### Synthesis and Water Repellency of Polymers with Fluorinated Alkyl Group and Isocyanate Group

Chang-Hoon Baek, Jong-Yun Kong, Seok-Hee Hyun, Yong-Jin Lim\*, and Woo-Sik Kim†

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

\*Digital Textile Printing Division, Korea Dyeing Technology Center, Daegu 703-016, Korea

(Received March 11, 2005; accepted July 11, 2005)

**초록 :** 내구발수성 고분자를 얻기 위해 불소화 알킬아크릴레이트-스테아릴아크릴레이트-*m*-이소프로페닐- $\alpha, \alpha'$ -디메틸벤질 이소시아네이트(TMI)를 유화중합시켜 불소화 알킬기와 이소시아네이트기를 가지는 공중합체를 제조하였다. 3 단량체의 공중합속도는 비이온 유화제 및 비이온-양이온 혼합 유화제의 사용에 따라 상당히 의존하였고 그 최적조건을 얻었다. 공중합체의 입자크기는 105에서 222 nm의 범위에 있었고 비이온-양이온의 혼합 유화제에 의해 만들어진 공중합체가 비이온 유화제로 만들어진 공중합체보다 입자가 작았다. 나일론과 면의 모델 화합물로 *N*-메틸아세트아미드와 셀로비오스 각각과 TMI는 반응하지 않았다. 반면에 TMI와 부틸아민은 실온에서 반응하였다. 혼합 유화제에 의해 제조된 공중합체를 코팅한 나일론과 PET 천에 대한 세탁 전후의 물의 접촉각은 139°와 133° 정도였다. 따라서 공중합체의 내구발수성은 우수하였다.

**Abstract:** The copolymers were prepared by the emulsion copolymerization of fluoroalkylacrylate-stearylacrylate-*m*-isopropenyl- $\alpha, \alpha'$ -dimethylbenzyl isocyanate (TMI) in order to obtain water repellent polymers. The respective copolymerization rates of the three monomers considerably depended upon the use of the nonionic emulsifier and the nonionic-cationic mixed emulsifier, and the optimum conditions were obtained. The particle sizes of the copolymers were in the range of 105 to 222 nm. The particle sizes of the copolymers prepared by the use of the mixed emulsifiers were smaller than those of the copolymers prepared by the use of the nonionic emulsifier. The reactions of both TMI-*N*-methyl acetamide and TMI-cellobiose did not take place. However, the reaction of TMI-*n*-butylamine occurred. The water contact angles before and after washing three times for nylon and poly(ethylene terephthalate) (PET) fabrics coated with the copolymer prepared by the use of mixed emulsifier were about 139° and 133°. Therefore, the copolymer showed good durable repellency for nylon and PET.

**Keywords:** fluorinated alkyl acrylate, isocyanate group, emulsion copolymerization, durable water repellency, contact angle.

## 1. 서론

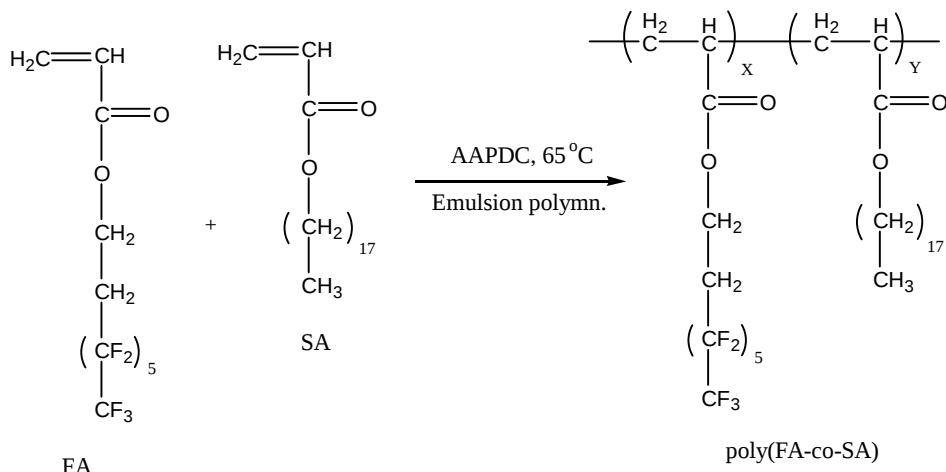
불소고분자는 탄소-불소결합에너지가 커서 열, 빛 등의 에너지에 대한 저항력이 크기 때문에 우수한 내후성, 내약품 및 내열성을 나타내며 탄소-불소 원자간의 거리가 짧아 고분자간 상호인력이 작아져 비점착성, 저표면장력, 저마찰성, 저마모성, 발수 및 발유성 등의 특성을 갖는다.<sup>1-11</sup> 이런 성질로 인해 불소고분자는 우주항공산업, 전자관련산업을 비롯한 첨단산업에서부터 통기성의류나 코팅소재 등의 일상생활에 이르기까지 광범위하게 이용되고 있다.

섬유에 이용되는 발수제는 제 1세대로서 wax계가 있고 제 2세대로서 실리콘 고분자가 있으며 제 3세대로서 불소화 알킬아크릴레이트와 염화비닐 등을 함유하는 불소화 알킬아크릴레이트 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- $\alpha, \alpha'$ -dimethylbenzyl isocyanate(TMI)<sup>12</sup>는 비닐기와 이소시아네이트기를 가지는 특수한 단량체이다. 이 단량체는 비닐기의  $\alpha$ -탄소에 메틸기와  $\alpha, \alpha'$ -dimethylbenzyl isocyanate기를 가지기 때문에 입체장애로 인해 단독중합은 하지 않지만 공중합은 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>12-15</sup> 아울러 그 이소시아네이트기는 주위에 두 개의 메틸기 때문에 촉매를 사용하지 않는 한 40 °C 이하에서는 물과 거의 반응하지 않는 것으로 보고되고 있다.<sup>12-15</sup> 그러나 높은 온도에서 TMI의 이소시아네이트기가 히드록시기를 가지는 면이나 아미드기와 말단에 아미노기를 가지는 나일론과 반응한다면 불소함유아크릴레이트 단위와 TMI 단위를 가지는 공중합체는 면이나 나일론의 내구성 발수제가 될 수 있을 것이다. 아울러 유화중합으로 제

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: wskim@knu.ac.kr



Scheme 1. Synthesis of poly(FA-co-SA).

조한 불소함유 아크릴레이트-TMI 공중합체의 TMI단위의 이소시아네이트기와 섬유사이에 유화제가 관여하는지가 궁금하며, 만약 관여한다면 이것은 이 공중합체의 내구 발수성을 증가시키는 요인이 될 수 있을 것이다.

따라서, 본 연구에서는 내구 발수성을 가지는 고분자를 합성하기 위해 TMI-불소화 알킬아크릴레이트-알킬아크릴레이트를 유화공중합하여 불소화 알킬기와 이소시아네이트기를 가지는 고분자 라텍스를 제조하고 이 라텍스를 섬유에 코팅하여 섬유에 대한 물의 접촉각을 조사하였다. 또한 합성한 고분자 라텍스와 셀룰로오스 및 나일론 각각과의 반응성을 검토하기 위해 모델반응으로서 아민-TMI, 아미드-TMI 및 cellobiose-TMI의 각각의 반응을 온도에 따라 조사하였다. 아울러 합성한 고분자 라텍스의 특성화를 위해 입자의 크기와 라텍스용액으로부터 분리한 고분자의 열적성질도 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

단량체로 사용된 TMI(Cytec Co.), 트리데카플루오로옥틸아크릴레이트(FA) (Clariant Co.) 및 스테아릴아크릴레이트(SA)(Aldrich)는 시약급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 그리고 유화공중합에 사용된 유화제로서 비이온 유화제는 poly(oxyethylenononylphenylether)(PENPE) (Hannong Co.)를 사용하였는데 에틸렌옥사이드의 중합도가 10인 것 35%, 16인 것 45%, 50인 것 20%의 혼합물이고, 양이온 유화제는 라우릴트리메틸암모늄클로라이드(LTMAC)(Miwon Co.)를 이소프로필알코올에 30% 녹인 것을 사용하였다. 용매로서 di(propylene glycol) (DPG) (Aldrich)를 사용하였고 개시제는 2, 2'-azobis(2-amidinopropane)-dihydrochloride(AAPDC) (Dupont Co.)은 정제하지 않고 사용하였다. 침전용매로 사용된 아세톤(Duksan Co.)은 증류하여 사용하였다. TMI의 반응성을 조사하는데 사용된 시약으로서 N-메틸아세트아미드(Aldrich), N-부틸아민(Lancaster) 및 cellobiose(Sigma-Aldrich)는 시약을 정제없이 그대로 사용하였다.

### 2.2 유화공중합

3성분 공중합체 폴리(FA-co-SA-co-TMI)의 물성을 2성분 공중합체 폴리(FA-co-SA)의 물성과 비교하기 위해 먼저 2성분 공중합체를 다음과 같이 합성하였다(Scheme 1). 비이온 유화제와 양이온 유화제를

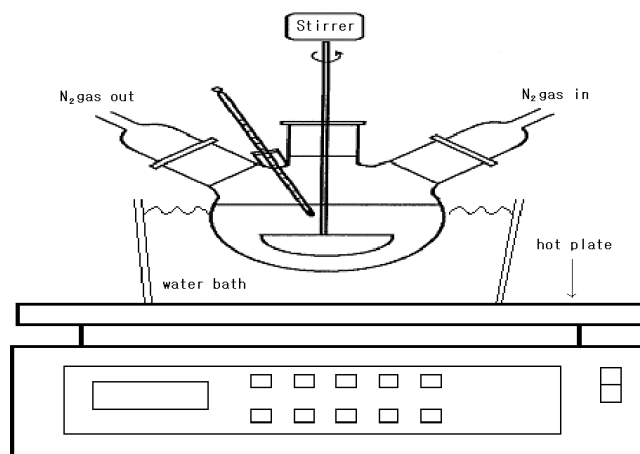
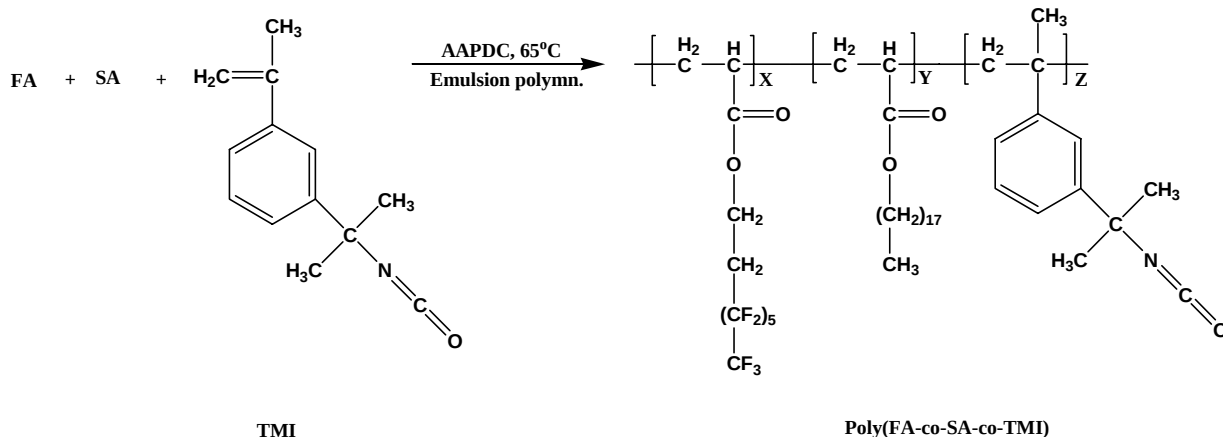


Figure 1. Apparatus of the emulsion polymerization.

함께 사용하여 공중합한 경우 100 mL의 비이커에 FA 9 g(0.0216몰)과 SA 7 g(0.0216몰)을 넣었다. 그 다음에 용매로 DPG 3.7 g, 비이온 유화제 PENPE 1.2 g, 이소프로필알코올 30%로 용해되어 있는 양이온 유화제 LTMAC 0.81 g 즉 순수한 LTMAC 0.24 g 및 순수(3차 증류수) 30 mL를 넣었다. 이 경우 비이온 유화제/양이온 유화제 무게비는 1/0.2였다. 이 비이커의 혼합물을 교반기와 초음파기를 이용하여 유화시켰다. 이와 같이 유화된 혼합물을 기계식 교반기와 온도계가 장착된 Figure 1의 플라스크에 넣고 질소기체를 통과시키면서 여기에 개시제 AAPDC 0.1224 g( $4.5 \times 10^{-4}$ 몰)을 3 mL의 순수에 미리 녹여놓은 것을 투입한 후 65 °C에서 교반하면서 일정시간 동안 공중합하였다. 비이온 유화제/양이온 유화제의 무게비가 1/0.5 경우의 공중합에서는 비이온 유화제는 앞에서 그 비가 1/0.2 경우의 중합에 사용한 비이온 유화제의 양을 그대로 사용하였고 양이온 유화제는 이소프로필알코올 용매에 30% 함유된 LTMAC를 2.0 g을 사용하였으며 다른 조건은 유화제의 무게비가 1/0.2 경우와 동일하게 하였다. 비이온 유화제만을 사용한 공중합의 경우에는 양이온 유화제만 사용하지 않고 다른 조건은 유화제의 무게비가 1/0.2의 경우와 역시 동일하게 하였다.

위에서 공중합을 하는 동안 각 단량체의 중합전환율을 구하기 위



Scheme 2. Synthesis of poly(FA-co-SA-co-TMI).

해 공중합 플라스크로부터 시간별로 채취한 시료액 0.5  $\mu\text{L}$ 를 아세톤 15 mL에 떨어뜨려 생성물을 침전으로 채취하고 그 위의 상등액을 여과한 후에 이중 1  $\mu\text{L}$ 를 취하여 이 중에 포함된 미반응 단량체를 기체크로마토그래프로 측정하고 이 자료와 미리 작성한 각 단량체의 검량곡선을 사용하여 각 단량체의 전환율을 계산하였다. 이 경우에 Shimadzu사의 기체크로마토그래프 GC-17A를 사용하였고, 아울러 칼럼은 Hewlett Packard사의 HP1을 사용하였고 표준물질로 1, 1, 2, 2-테트라클로로에탄을 사용하였으며, 기준물질로 아세톤을 사용하여 각 단량체의 검량곡선을 작성하였다.

폴리(FA-co-SA-co-TMI)는 다음과 같이 합성하였다(Scheme 2). 비이온 유화제와 양이온 유화제를 사용하여 공중합한 경우 100 mL의 비이커에 FA 9 g(0.0216몰)과 SA 7 g(0.0216몰) 및 TMI 0.45 g(0.0023몰)을 넣었고 그 다음에 용매로 DPG 3.7 g, 비이온 유화제 PENPE 1.2 g, 이소프로필알코올 30%로 용해되어 있는 양이온 유화제 LTMAC 0.81 g 즉 순수한 LTMAC 0.24 g 및 순수(3차중류수) 30 mL를 넣었다. 이 경우 비이온 유화제/양이온 유화제의 무게비 1/0.2였다. 이 비이커의 혼합물을 교반과 초음파기를 이용하여 유화시켰다. 이와 같이 유화된 혼합물을 기계식 교반기와 온도계가 장착된 Figure 1의 플라스크에 넣고 질소를 통과시키면서 여기에 개시제 AAPDC 0.1224 g( $4.5 \times 10^{-4}$ 몰)을 3 mL의 순수에 미리 녹여 둔 것을 첨가한 후 65  $^{\circ}\text{C}$ 에서 교반하면서 일정시간 동안 공중합하였다. 비이온 유화제/양이온 유화제의 무게비가 1/0.5 경우의 공중합에는 비이온 유화제는 앞에서의 그 무게비가 1/0.2 경우의 공중합에 사용한 비이온 유화제의 양을 그대로 사용하였고 양이온 유화제는 이소프로필알코올 용매에 30% 함유된 LTMAC를 2.0 g을 사용하였으며 다른 조건은 유화제의 무게비가 1/0.2 경우와 동일하게 하였다. 비이온 유화제만을 사용한 공중합의 경우에는 양이온 유화제만 사용하지 않고 다른 조건은 유화제의 무게비가 1/0.2 경우와 역시 동일하게 하였다.

위에서 공중합을 하는 동안 3종류의 단량체 FA, SA, 및 TMI의 중합전환율을 구하는 방법은 2성분 공중합체 폴리(FA-co-SA)의 제조의 경우에 사용한 방법과 동일하게 하였다.

### 2.3 공중합체의 특성 조사

폴리(FA-co-SA)와 폴리(FA-co-SA-co-TMI)의 생성을 확인하기 위해 이들의 IR스펙트럼을 KBr을 사용하여 Jasco 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 건조시킨 공중합체의 DSC thermogram은 Dupont 2000 differential scanning calorimeter를 사용하여 질소분위기하에서 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  속도로 승온하면서 측정하였고 TGA thermogram은 TG/DTA 320 열중량분석기를 사용하여 질소 분위기하에서 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  속도로 승온하면서 측정하였다.

### 2.4 TMI 반응성 조사

나일론의 고분자말단에 있는 아미노기의 수소와 TMI의 이소시아네이트기와의 모델반응을 위해 TMI와 *n*-부틸아민을 동물로 혼합한 후 실온에서 10분 동안 교반하였다. 생성된 고체를 분리한 후 이것을 아세톤에 녹이고 녹은 용액을 다량의 물에 떨어뜨려서 침전을 잡았고 침전을 분리하여 건조하였다. 이 생성물의  $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을  $\text{CDCl}_3$ 를 용매로 사용하여 측정하였다. 면의 히드록시기와 TMI의 이소시아네이트와의 모델반응을 위해 셀룰로오스의 이량체인 cellobiose와 TMI를 1:8 몰비로한 혼합물을 실온, 100, 180  $^{\circ}\text{C}$ 에서 밀폐한 상태로 3시간 동안 둔 뒤 액체성분과 고체성분을 분리하고 고체성분을 아세톤으로 세척하였다. 이 액체성분과 고체성분을  $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 측정하였다. 나일론의 고분자내에 있는 아미드결합의 수소와 TMI의 이소시아네이트기와의 모델반응을 위해 TMI와 *N*-메틸아세트아미드를 동물로 혼합한 것을 실온, 50, 80, 120 및 150  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열한 후 혼합물의  $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 각각 측정하였다.

### 2.5 공중합체를 코팅한 섬유의 물에 대한 접촉각의 측정

합성된 공중합체 라텍스 원액을 증류수로 1%로 희석한 용액에 나일론, 면 및 poly(ethylene terephthalate)(PET)의 천을 담근 후 천을 로울러에 통과시켜 수지를 균일하게 분산시킨 다음 이들 천을 건조하였다. 아울러 이 건조한 천의 크기를 절반으로 한 천을 KSS0114의 기계세탁법으로 3회 세탁하고 건조한 것을 정적측정법<sup>16</sup> 사용하여 섬유에 대한 물의 접촉각을 측정하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 공중합의 전환율

비이온 유화제 만을 사용한 FA-SA계와 FA-SA-TMI계에 대해 그리고 비이온/양이온 혼합 유화제를 사용한 FA-SA계와 FA-SA-TMI계

에 대해 중합시간에 따라 전환율을 구하였는데 그 결과를 Figure 2에서 5까지 나타내었다. Figure 2에서 보는 것처럼 비이온 유화제만을 사용하였을 때는 FA 단량체가 SA 단량체보다 초기의 중합전환율이 높았다. 이것은 FA가 SA보다 소수성이 더 커서 아마도 비이온 유화제 PENPE의 미셀에 SA보다 FA가 더 많이 들어가기 때문인 것으로 판단된다. Figure 3에서 보는 것처럼 비이온 유화제 일정 농도에 양이온 유화제를 포함하였을 때 FA의 중합전환율과 SA의 중합전환율이 거의 비슷하게 되는 것을 볼 수 있었다. 이것은 아마도 미셀 구조 형성에 미치는 양이온 유화제 LTMAC의 영향 때문일 것이다.<sup>17</sup> 왜냐하면 오직 양이온 유화제의 첨가에 따라 나타난 결과이기 때문이다. Figure 4에서 보는 것처럼 비이온 유화제만을 사용해서 중합한 FA-SA-TMI계의 경우에는 중합전환율 크기의 순서가 TMI>FA>SA였다. 이것은 TMI와 부틸아크릴레이트를 용액중에서 라디칼 공중합하였을 때 TMI의 공중합성이 부틸아크릴레이트의 공중합성보다 크다는 것과 일치한다.<sup>12</sup> 비이온 유화제/양이온 유화제의 무게비를 1/0.2로 하여 중합한 경우에는 Figure 5에서 보는 것처럼 TMI, FA 및 SA의 중합율이 초기에 약간 차이는 있지만 50분 정도에서는 3단량체 모두 거의 100% 중합전환율을 나타내었다. 그림에서 나타내지는 않았지만 혼합유화제의 비가 1/0.5 즉 앞의 경우보다 양이온 유화제가 보다 많이 들어감에 따라 FA와 SA의 중합전환율은 거의 같게 되나 TMI의 중합전환율이 크게 떨어지는 현상을 나타내었다. 따라서 3성

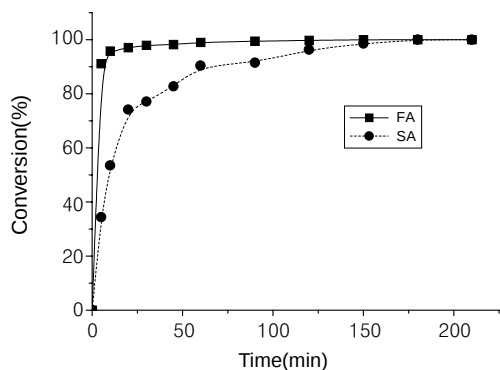


Figure 2. Relation between conversion and time for the copolymerization of FA(50 mol%)-SA(50 mol%) using nonionic emulsifier.

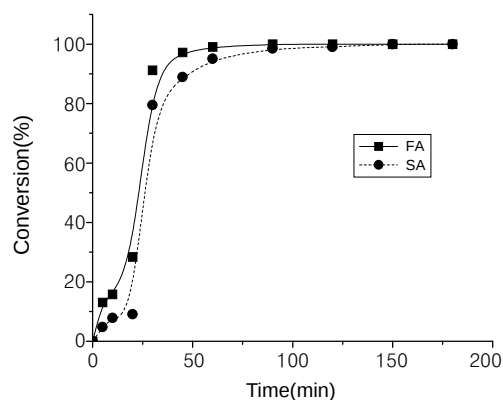


Figure 3. Relation between conversion and time for the copolymerization of FA(50 mol%)-SA(50 mol%) using nonion emulsifier/cation emulsifier (1/0.2 : weight).

분 유화공중합의 최적조건은 비이온 유화제/양이온 유화제의 무게비가 1:0.2, 중합온도는 65 °C, 중합시간은 50분이었고 이때의 중합전환율은 3단량체 모두 거의 100%였다. 이 최적조건외의 결과도 위에서 설명한 것처럼 미셀구조 형성에 미치는 양이온 계면활성제의 영향 때문일 것이다.

### 3.2 공중합체의 특성

폴리(FA-co-SA-co-TMI)중에 TMI 단위가 결합되어 있는지를 알기

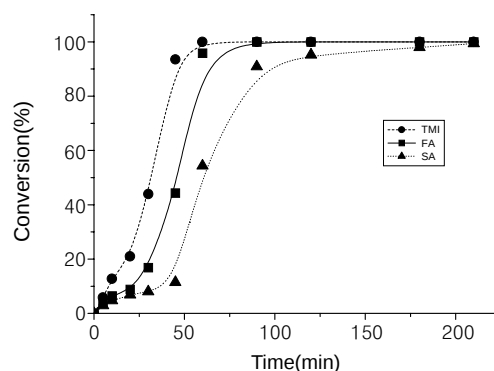


Figure 4. Relation between conversion and time for the emulsion copolymerization of FA(47.5 mol%)-SA(47.5 mol%)-TMI(5 mol%) using nonionic emulsifier.

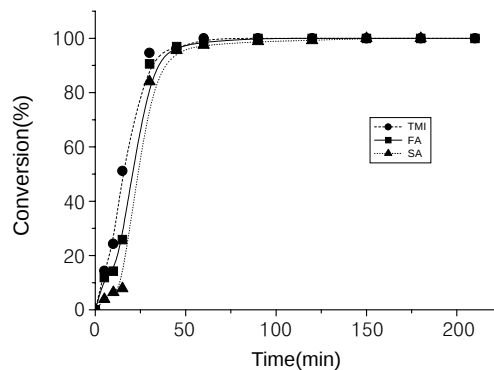


Figure 5. Relation between conversion and time for the emulsion copolymerization of FA(47.5 mol%)-SA(47.5 mol%)-TMI(5 mol%) using nonionic emulsifier/cationic emulsifier (1/0.2 : weight).

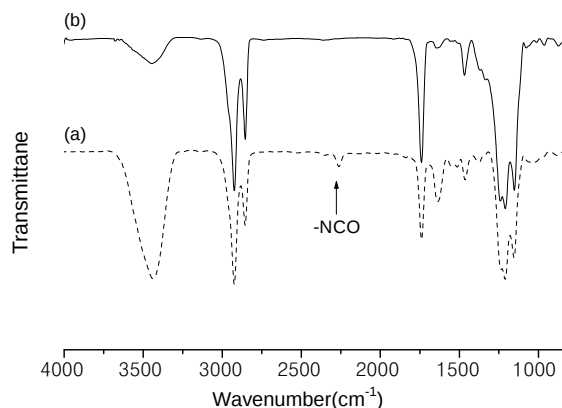


Figure 6. IR spectra of poly(FA-co-SA-co-TMI)(a) and poly(FA-co-SA) (b).

위해 2성분 공중합체와 3성분 공중합체의 IR스펙트럼을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 알 수 있는 것처럼 3성분 공중합체는 2260  $\text{cm}^{-1}$ 에서 이소시아네이트기를 나타내었으나<sup>18-20</sup> 폴리(FA-co-SA)는 이 부근의 진동수에서 어떠한 피크도 나타나지 않았다. 한편 이소시아네이트기 이외에 3성분 공중합체와 2성분 공중합체의 스펙트럼 사이에 큰 차이를 나타내지 않은 것은 TMI가 적게 함유되었기 때문일 것이다. 비이온 유화제와 양이온 유화제를 함께 사용하여 제조한 폴리(FA-co-SA)와 폴리(FA-co-SA-co-TMI)의 TGA thermogram을 Figure 7에 나타내었다. 이 그림에서 보는 것처럼 폴리(FA-co-SA-co-TMI)의 초기분해온도는 340  $^{\circ}\text{C}$  정도였고 폴리(FA-co-SA)의 그 온도는 350  $^{\circ}\text{C}$  정도였다. 이 결과에 의하면 아마도 TMI의 이소시아네이트기가 공중합체의 어떤 다른 기 보다도 먼저 분해하는 것으로 추측된다. 이들 공중합체의 DSC thermogram에서는 유리전이 온도나 용점이 관측되지 않았다. 따라서 이들 공중합체는 비결정성 고분자인 것을 알 수 있었다.

공중합체의 제조조건 중 유화제에 관련된 조건과 생성된 공중합체 입자 크기의 관계를 살펴보기 위해 폴리(FA-co-SA)와 폴리(FA-co-SA-TMI)의 입자크기를 측정하고 이 결과를 Table 1에 나타내었다. 입자의 크기는 TMI를 사용하여 중합한 3성분 공중합체가 TMI를 사용하지 않고 중합한 2성분 공중합체보다 70 nm 정도 작았다. 또한 비이온 유화제만을 사용하여 제조한 공중합체보다 동일한 양의 비이온 유화제에 양이온 유화제를 혼합하여 제조한 공중합체의 입자가 100~115 nm 작았다. 이 결과는 양이온 유화제에 기인하여 미셀의 크기가 작아지고 이에 따라 공중합체의 입자크기가 작아진

것으로 추측된다.

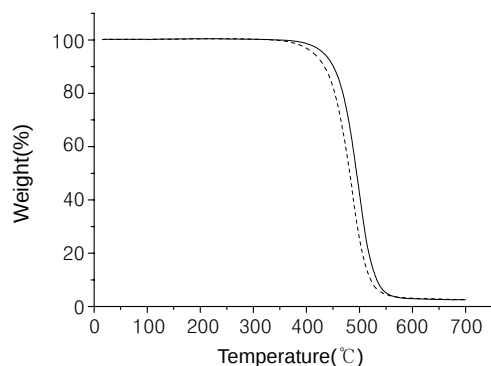
### 3.3 TMI의 반응성

나일론의 말단에 있는 아미노기의 수소와 이소시아네이트기의 반응에 대한 모델실험으로서 *n*-부틸아민과 TMI를 실온에서 반응시킨 결과 75  $^{\circ}\text{C}$  부근의 용점을 가지는 생성물을 얻었다. 이 생성물을 NMR 스펙트럼과 질량스펙트럼을 측정한 결과 Scheme 3에서 나타난 *m*-isopropenyl- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dimethylbenzyl *n*-butylurea (IBBU)였다(Figure 8).

이 반응을 고려할 때 나일론 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 실온에서 반응하지만 그 기여는 나일론의 물성에 작게 작용할 것이다.

나일론의 분자내의 아미드기의 수소와 TMI의 이소시아네이트의 모델반응을 위해 TMI와 *N*-메틸아세트아미드의 혼합물을 여러 가지 온도에서 가열한 후 혼합물의 NMR 스펙트럼을 측정하였고 이 스펙트럼의 피크 중에 *N*-메틸아세트아미드의 카보닐기의 옆에 있는 메틸기의 수소피크 면적에 대한 아미드결합의 수소피크 면적의 비가 온도에 따라 전혀 변하지 않은 것을 관측하고 TMI의 이소시아네이트기와 *N*-메틸아세트아미드의 아미드결합의 수소가 실온과 150  $^{\circ}\text{C}$  사이에서 반응하지 않은 것을 알게 되었다.

면의 히드록시기의 수소와 TMI의 이소시아네이트기의 반응에 대한 모델실험으로서 실온, 100  $^{\circ}\text{C}$  및 180  $^{\circ}\text{C}$ 에서 cellobiose와 TMI와의 반응을 시키고 고체물질을 분리하여  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼으로 조사한 결과 cellobiose의 스펙트럼 그대로였으므로 이들 사이에도 반응은 일어나지 않았다. 따라서 면과 TMI사이에서도 별도의 촉매를 사



**Figure 7.** TGA thermograms of poly(FA-co-SA-co-TMI) (—) and poly(FA-co-SA) (---) prepared using nonionic emulsifier/cationic emulsifier (1/0.2 : weight).

**Table 1.** Particle Sizes of Poly(FA-co-SA)<sup>a</sup> and Poly(FA-co-SA-co-TMI)<sup>b</sup>

| Sample                      | Particle size (nm) | Sample                                          | Particle size (nm) |
|-----------------------------|--------------------|-------------------------------------------------|--------------------|
| poly(FA-co-SA) <sup>c</sup> | 291.9              | poly(FA-co-SA-co-TMI) <sup>c</sup> (TMI 5 mol%) | 221.7              |
| poly(FA-co-SA) <sup>d</sup> | 189.4              | poly(FA-co-SA-co-TMI) <sup>d</sup> (TMI 5 mol%) | 121.4              |
| poly(FA-co-SA) <sup>e</sup> | 180.7              | poly(FA-co-SA-co-TMI) <sup>e</sup> (TMI 5 mol%) | 104.9              |

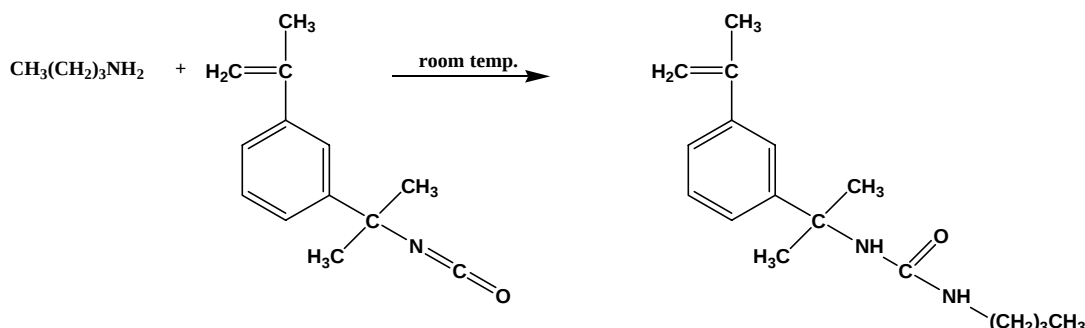
<sup>a</sup> Prepared using 0.0216 mole of FA and 0.0216 mole of SA.

<sup>b</sup> Prepared using 0.0216 mole of FA, 0.0216 mole of SA, and 0.0023 mole of TMI.

<sup>c</sup> Prepared using only nonionic emulsifier.

<sup>d</sup> Prepared using nonionic emulsifier/cationic emulsifier(1/0.2 : weight).

<sup>e</sup> Prepared using nonionic emulsifier/cationic emulsifier(1/0.5 : weight).



**Scheme 3.** The reaction of *n*-butylamine with TMI.

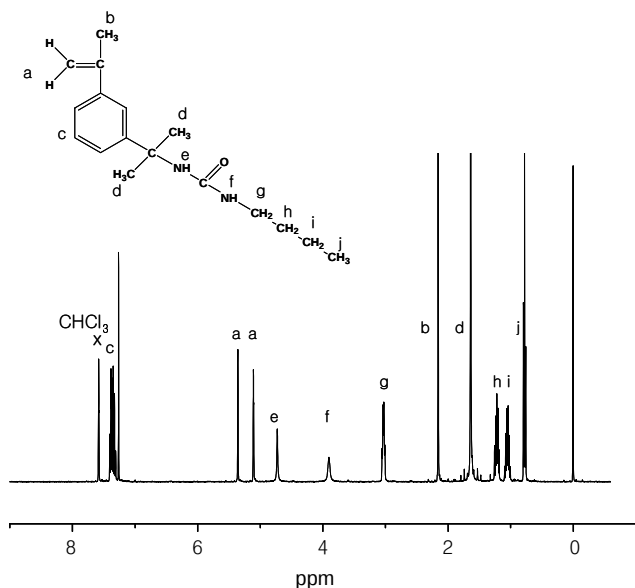


Figure 8.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of IBBU in  $\text{CDCl}_3$ .

Table 2. Contact Angles<sup>a</sup> of Water before(A) and after(B) Washing Three Times for Fabrics Coated with Poly(FA-co-SA)<sup>b</sup> and Poly(FA-co-SA-co-TMI)<sup>b</sup>

| Fabric | Contact angle (°)<br>Poly(FA-co-SA) |    | Contact angle (°)<br>Poly(FA-co-SA-co-TMI) |     |
|--------|-------------------------------------|----|--------------------------------------------|-----|
|        | A                                   | B  | A                                          | B   |
| Nylon  | 118                                 | 95 | 140                                        | 134 |
| Cotton | 95                                  | 70 | 135                                        | 124 |
| PET    | 122                                 | 88 | 138                                        | 132 |

<sup>a</sup> Average values of five measurements and their error range is  $\pm 3^\circ$ .

<sup>b</sup> Prepared using nonionic emulsifier/cationic emulsifier (1/0.2 : weight).

용하지 않는 한 반응이 일어나지 않은 것으로 생각된다.

### 3.4 공중합체의 물에 대한 접촉각

비이온 유화제만을 사용해서 제조한 폴리(FA-co-SA)와 폴리(FA-co-SA-co-TMI)를 코팅한 나일론과 PET의 물에 대한 접촉각은 세탁전 후에 두 종류의 공중합체 공히  $120^\circ$  정도와  $100^\circ$  정도였고 역시 비이온 유화제만을 사용해서 제조한 폴리(FA-co-SA)와 폴리(FA-co-SA-co-TMI)를 코팅한 면의 물에 대한 접촉각은 세탁전에는  $105^\circ \sim 110^\circ$ 였고 세탁 후에는  $85 \sim 90^\circ$ 였다. 2나 3성분 공중합체의 면에 대한 접촉각이 나일론과 PET에 대한 접촉각보다 떨어지는 것은 면이 나일론과 PET보다 친수성이 높기 때문이다.

비이온 유화제/양이온 유화제(무게비 1/0.2)를 사용해서 중합의 최적 조건에서 제조한 폴리(FA-co-SA-co-TMI)의 세탁전의 접촉각을 Table 2에 나타내었는데 이 표에서 보는 것처럼 그 접촉각은 나일론과 PET에 대해 세탁전에는  $139^\circ$  정도였고 3회 세탁후의 접촉각은  $133^\circ$  정도였다. 따라서 이 3성분 공중합체의 발수성은 상당히 우수하였다. 그러나 위의 혼합 유화제를 사용해서 제조한 폴리(FA-co-SA)의 세탁전의 접촉각은 역시 표에서 보는 것처럼 나일론과 PET에 대해  $120^\circ$  정도였고 3회 세탁후의 접촉각은  $90^\circ$  정도였다. 이들 결과는 공중합체의 입자 크기에 관계될 수 있고 또한 섬유-양이온 유화제-공중합체의 TMI의 이소시아네이트의 상호작용에 관계될 수 있을 것이

다. 왜냐하면 폴리(FA-co-SA-co-TMI)가 폴리(FA-co-SA)보다 입자크기가 작고 양이온 유화제는 하전을 가지기 때문이다.

## 4. 결론

수용성 라디칼개시제 AAPDC와 비이온 유화제 PENPE를 사용하였을 때  $65^\circ\text{C}$ 에서 FA(50 몰%)-SA(50 몰%)계의 공중합은 SA<FA의 순으로 일어났고 FA(47.5 몰%)-SA(47.5 몰%)-TMI(5 몰%)계 공중합은 SA<FA<TMI 순으로 일어났으며 두 공중합체는 200분 이내에 중합이 완료되었다. 반면에 이 개시제와 비이온 유화제/양이온 유화제 LTMAC의 무게비를 1/0.2로 하여 사용하였을 때는  $65^\circ\text{C}$ 에서 2성분계의 공중합에서 SA와 FA가 거의 같은 속도로 일어났고 3성분계의 공중합에서도 SA, FA 및 TMI가 거의 같은 속도로 일어났으며 후자의 공중합체는 60분 이내에 중합이 완료되었다.

이 공중합체 중의 TMI 단위의 이소시아네이트와 나일론의 말단의 아미노기의 모델반응으로서 TMI와 *n*-부틸아민은 실온에서 반응하였으나 TMI와 *N*-메틸아세트아미드 그리고 TMI와 cellobiose와는 반응하지 않았다.

공중합체의 라텍스 입자크기는 비이온 유화제를 사용하였을 경우 폴리(FA-co-SA-co-TMI)가 폴리(FA-co-SA)보다 작았다. 비이온-양이온 혼합 유화제를 사용하였을 경우에도 입자크기는 3성분 공중합체가 2성분 공중합체보다 작았다. 비이온 유화제를 사용한 경우와 혼합 유화제를 사용한 경우의 공중합체의 입자크기는 후자가 전자보다 작았다. 이들 결과는 TMI와 양이온 유화제에 기인하는 미셀의 크기에 관계될 것이다. 접촉각은 혼합 유화제를 사용해서 제조한 폴리(FA-co-SA-co-TMI)는 나일론과 PET에 대해 세탁 전후에  $130^\circ$  이상으로 우수하였다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 지역대학우수과학자연구(R05-2003-000-11011-0) 지원으로 수행되었으며 연구비지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. J. Scheirs, *Modern Fluoropolymers*, Wiley, New York, 1997.
2. A. E. Hougham, P. E. Cassidy, and J. Davidson, *Fluoropolymers: Synthesis and Applications*, Plenum Press, New York, 1999.
3. B. Ameduri and B. Boutevin, *J. Fluorine Chem.*, **100**, 97 (1999).
4. B. Ameduri and B. Boutevin, *J. Fluorine Chem.*, **104**, 53 (2000).
5. B. Ameduri, B. Boutevin, and G. Kostov, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 105 (2001).
6. J. G. Drobny, *Macromol. Symp.*, **170**, 149 (2001).
7. S. S. Kim, S. W. Lee, J. L. Haw, and W. S. Huh, *Polymer(Korea)*, **26**, 9 (2002).
8. W. S. Kim, M. W. Kim, E. C. Jung, C. H. Back, L. S. Park, I. K. Kang, and S. Y. Park, *Polymer(Korea)*, **27**, 364 (2003).
9. D. O. Kim and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **27**, 528 (2003).
10. H. J. Cho, J. H. Ryu, D. J. Byun, and K. Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **29**, 96 (2005).
11. J. E. Lee and H. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **29**, 172 (2005).
12. R. W. Dexter, R. Saxon, and D. E. Fiori, *J. Coatings Technology*, **58**, 737 (1986).
13. H. S. Wu, M. H. Chuang, and J. W. Hwang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2763 (1999).

14. S. Mohammed, E. S. Daniels, A. Klein, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 911 (1996).
15. S. Mohammed, E. S. Daniels, L. H. Sperling, A. Klein, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1869 (1997).
16. D. W. Dwight, H. P. Schreiber, and M. R. Wertheimer, *J. Colloid and Interf. Sci.*, **169**, 493 (1995).
17. D. N. Rubingh and P. M. Holland, *Cationic Surfactants*, Marcel Dekker, New York, 1991.
18. Y. HE, E. S. Daniels, A. Klein, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1967 (1997).
19. G. Boutevin, B. Ameduri, J. J. Robin, B. Boutevin, and J. P. Joubert, *Polymer Bulletin*, **44**, 239 (2000).
20. J. Xu, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, and Mohamed S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 965 (1998).