Polymer(Korea), Vol. 32, No. 4, pp 397-402, 2008

# 과불소 폴리에테르 포함 새로운 실란형 올리고머의 합성과 표면 특성

박은영 · 이상구 · 하종욱 · 박인준 · 이수복† · 이용택*
한국화학연구원 바이오리파이너리센터, *충남대학교 화학공학과
(2008년 5월 9일 접수, 2008년 6월 3일 수정, 2008년 6월 4일 채택)

# Synthesis and Surface Characteristics of Novel Oligomeric Silane with Perfluoropolyether

**Eun Young Park, Sang Goo Lee, Jong-Wook Ha, In Jun Park, Soo-Bok Lee†, and Yongtaek Lee***
*Research Center for Biorefinery, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea*
**Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Deajeon 305-764, Korea*
*(Received May 9, 2008; Revised June 3, 2008; Accepted June 4, 2008)*

**초록 :** 과불소 에테르 화합물(PFPE)은 높은 접촉각 및 낮은 표면에너지, 우수한 윤활제 성질과 방오성의 특성을 가지고 있어 산업적으로 많은 관심을 받아왔다. 반면에, 합성단계의 복잡성과 위험성을 갖고 있어 많은 연구가 되어 오지 못했다. 본 연구에서는 과불소 폴리에테르 올리고머 형태의 새로운 실란화합물을 합성하고 $^{19}$F-NMR 및 $^{1}$H-NMR을 통하여 구조분석 하였다. 또한 코팅필름의 접촉각 및 흐름각, 내오염성 등 표면 특성을 조사하였다. 그 결과, 기존의 방오성 필름보다 낮은 흐름각과 우수한 내오염성의 특징을 보여 방오성 필름 코팅제로서 산업적 가능성을 확인하였다.

**Abstract :** Perfluoropolyether(PFPE) has been widely applied in industry because of its very excellent properties of very high contact angle and low surface energy, good lubricant property and antifouling property. But the difficulty to synthesize PFPE has limited the research on this field. In this study, the novel silicon-containing oligomer with perfluoropolyether moiety was synthesized, and the structure was characterized by $^{19}$F-NMR and $^{1}$H-NMR. The surface properties of contact angle, sliding angle, and soil release property were investigated. The results show that PFPE in this study can be utilized as an anti-smudge coating material because it shows lower sliding angle and better soil release property than commercial products.

**Keywords :** anti-smudge, soil release property, perfluoropolyether(PFPE).

## 서 론

불소계 기능성 소재는 첨단산업인 광통신, 광전자, 반도체, 자동차 및 컴퓨터 분야 등에서 차세대 기술의 핵심소재로서 전 세계적인 관심이 집중되고 있으며, 특히 급증하는 액정 디스플레이등 각종 디스플레이의 최외각층에 사용되는 광학필름은 산업적인 수요가 급증하고 있다. 광학필름의 구조를 살펴보면 액정 혹은 편광기능층, 액정을 보호하고 평판화하기 위한 하드코팅층, 외부의 광간섭을 감지하여 선명한 화질을 제공하기 위한 반사방지층, 그리고 표면의 오염을 방지하는 불소계 방오층으로 구성되어 있다. 이러한 불소계 방오제를 이용한 각종 소재기술은 산업적으로 매우 중요하게 다루어지고 있다.[1-4]

현재의 기술에 의하면 건식 공정에 의한 반사방지막은 굴절률과 두께를 조율하기 위해서 친수성이 매우 큰 무기 산화물 박막의 다층구조로 되어 있어서 사용 중 쉽게 오염이 되고 오염물질의 제거가 용이하지 않다. 또한 용제 등을 사용하여 오염물질을 제거할 경우 디스플레이 박막표면의 손상을 유발하는 단점을 가지고 있다. 기능성 필름, 유리 등의 표면에 오염방지 및 발수성을 부여하기 위해서는 실리콘 혹은 불화탄소 고분자를 이용하여 최외각 표면에 경화막을 형성하는데, 주로 사용되고 있는 표면코팅제로서 $C_8F_{17}C_2H_4Si(NH)_{3/2}$, $C_4F_9C_2H_4Si(NH)_{3/2}$ 혹은 polysiloxazane 등을 들 수 있다.[5] 이러한 화합물들을 단독으로 사용하는 경우 기재인 무기 산화물과 반응가교성이 나빠 마찰 내구성이 불량하거나, 불소 화합물만을 단독으로 사용하는 경우에는 오염제거성이 떨어짐을 관찰할 수 있다. 또한 polysiloxazane 화합물의 경우, 상대적으로 불소 화합물보다 표면에너지가 높기 때문에 초기 오염방지 성능이 불량하다. 3차원 구조를 형성하기 위한 기능기의 수가 적절하지 않을 경우에는 충분한 가교결합이 이루어지지 않고 유리전이 온도가 낮아져, 오염물이 누적되거나 붙어있게 되고 손에 의한

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ijpark@krict.re.kr

지문이 잔존하게 된다.[6] 이러한 단점을 보완하기 위하여 과불소기를 갖는 실란을 유리 표면개질제로 사용하고 있지만 이러한 코팅제 역시 충분한 발수성, 오염 방지성 및 오염 제거성을 동시에 나타내지 못하고 있다.

본 연구에서는 hexafluoropropylene oxide(HFPO)의 개환중합을 통해 HFPO를 반복 단위를 갖으며, 화학적 결합을 통해 강고한 밀착성을 보이는 알콕시 실란기를 갖는 새로운 과불소 폴리에테르 에폭시 변성 실란 화합물(PFPE-As.gly)을 합성하였다. 또한 PFPE-As.gly를 perfluoro butyl ethyl ether에 용해시켜 스핀 코팅 방법으로 기제 표면에 고정시켜 표면의 주요한 물성인 접촉각 및 표면에너지, 흐름각, 그리고 내오염성을 측정하였다. 슬라이드 글라스 위의 방오 코팅제 두께는 충분한 도포를 통해서 10~20 nm를 유지하였다. PFPE-As.gly의 코팅 필름의 대조군으로는 기존에 상용화된 방오성 코팅제인 DSX(Dakin사)와 EGC-1720(Sumitomo-3M사)을 사용하였으며 슬라이드 글라스에 코팅 조건을 동일하게 하여 물리적 성능을 비교하였다.

## 실 험

**신규 과불소 에테르 화합물의 합성.**

**시약 및 재료** : Hexafluoropropylene oxide(HFPO, 99.9%)와 hexafluoropropylene(HFP, 99.9%)는 3M사로부터 구입하였으며, cesium fluoride(CsF, 99.9%)와 tetraethylene glycol dimethyl ether(TG, 99%)는 Aldrich사로부터 구입하였다. 위 시약들은 무수분 반응에 사용되기 위하여 정제 과정을 거쳐 반응에 이용되었다. B&J사에서 구입한 메탄올(99.9%)은 증류를 통해 정제된 것을 사용하며, 실란 커플링제인 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (AEAPTMS, 97%)과 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane (GOPTMS, 98%)는 모두 Aldrich사에서 구입하였다.

**PFPE-As.gly 합성** : Perfluoropolyether acid fluoride (PFPE-COF)는 문헌에 나타난 바와 같이 금속 불화물을 이용해 HFPO 개환중합에 의해 중합체를 얻을 수 있다.[7] 합성 방법을 간단히 설명하면 다음과 같다. CsF와 TG를 몰비로 1:1로 투입하여 교반시킨 후, HFPO를 반응온도 −35±2 ℃에서 반응기에 주입하였다. 이 때 HFP는 용매로 사용되었다. 위와 같은 반응으로 얻어지는 PFPE-COF의 평균 분자량은 중수소화 클로로포름($CDCl_3$)을 기준하여 fluorine nuclear magnetic resonance($^{19}$F-NMR, Bruker DPX-300)를 통해 확인할 수 있다.

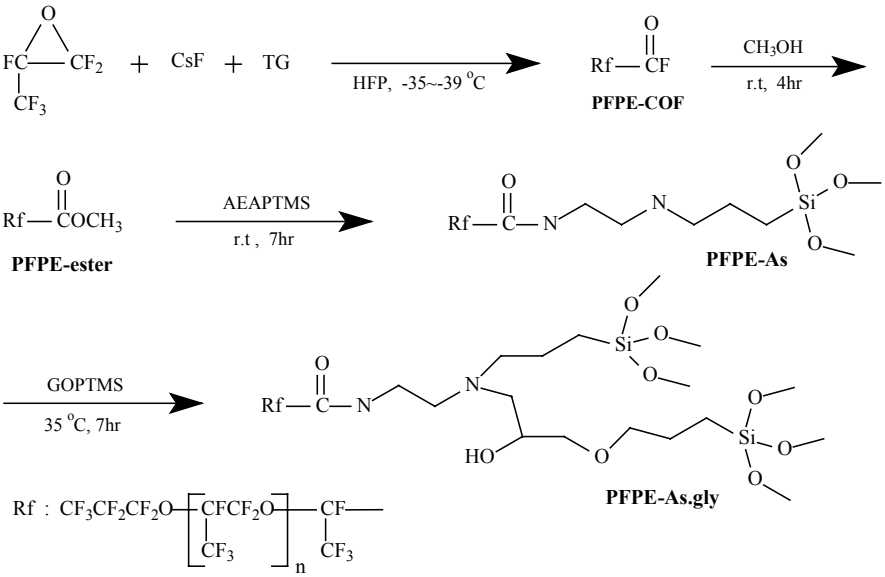
실온에서 위 생성물인 PFPE-COF 1.0 몰과 정제된 메탄올 5.0 몰을 첨가하여 4시간 동안 상온에서 교반함으로써 메틸 에스테르화하였으며, 반응 후 남아있는 TG 및 CsF를 제거하기 위하여 메탄올을 이용하여 정제과정을 거쳤다. 진공, 건조를 실시하여 과불소 폴리에테르 메틸 에스터(PFPE-ester)를 합성하였으며, 1단계 알콕시 실란 도입 반응에 이용되었다.

1단계 실란 커플링제 도입 반응을 위하여 PFPE-ester 1.0 몰에 아미노실란 화합물(AEAPTMS) 1.0 몰을 첨가하여 교반하였으며, 상온에서 7시간 동안 교반시킨 후, 이를 진공, 건조하여 과불소 폴리에테르 아미노 변성 실란 화합물(PFPE-As)을 얻었으며, 다음 2단계의 실란 커플링제 도입 반응에 이용하였다.

1.0 몰의 에폭시실란 화합물(GOPTMS)을 1.0 몰의 PFPE-As 합성물에 첨가하여 2급 아미노기에 반응 부가시켰다. 35 ℃에서 7시간 동안 반응시킨 후, 이를 진공 건조하여 최종 생성물인 과불소 폴리에테르 에폭시 변성 실란 화합물(PFPE-As.gly)을 얻었으며, 이를 방오성 코팅제의 주성분으로 이용하였다. 위에서 합성된 반응의 각 단계는 중수소화된 벤젠(Benzene-$d_6$, TMS)을 기준으로 protone nuclear magnetic resonance($^1$H-NMR, Bruker DPX-500)의 분석을 통하여 합성 여부를 확인하였다(Scheme 1).

**표면 특성 규명.**

**코팅 방법 및 두께 측정** : Perfluoro butyl ethyl ether(Sumitomo-3M, Novec HFE-7200 $C_4F_9OC_2H_5$) 99.8 g의 용액에 새로운 과불소 에테르 화합물인 PFPE-As.gly 0.2 g를 용해시켜 코팅제를 준비하였다. 대조군으로 사용되는 코팅제로는 perfluorohexane




**Scheme 1.** Synthesis of a silicon-containing oligomer PFPE-As.gly.

에 0.1 wt%로 용해된 DSX 코팅제(Dakin사)와 methoxy-nona-fluorobutane(Sumitomo-3M, Novec HFE-7100)에 0.1 wt%로 용해된 EGC-1720 코팅제(Sumitomo-3M사)를 사용하였다. 위 코팅제 모두를 슬라이드 글라스(2.6×7.6×0.1 cm)에 2000 rpm ×30초의 조건으로 스핀 코팅하였으며, 도포 후 20 ℃, 65% RH의 항온 항습 분위기 하에서 24시간 방치하여 경화 피막을 형성시켰다.

**접촉각 측정 및 표면 에너지 산출** : 경화 피막면과 액체 방울 사이에 형성된 접촉각은 Kyowa Kaimenkagaku contact angle meter DCA-WZ 장치를 이용하여 측정하였으며, 이 때 측정에 사용된 액체는 증류수와 diiodomethane(DIM) 3 μL을 이용하였다. 측정된 접촉각을 Owens-Wendt의 기하평균식을 이용하여 표면에너지를 계산하였다.

**흐름각 측정** : 흐름각을 측정하기 위하여 경사각을 바꿀 수 있는 시편 고정대에 경화 피막을 형성한 슬라이드 글라스를 고정시키고 경화 피막의 표면에 증류수와 *n*-hexadecane(HD)의 액체방울 30 μL을 부착시켰다. 그 후 수평(0°)으로부터 서서히 슬라이드 글라스의 경사각을 증가시켜 각각의 액체방울이 경화 피막면을 미끄러지기 시작한 각도를 측정하였다.

**내오염성 측정** : 내오염성에 관한 측정은 크게 지문방지 효과와 유성 오염방지 효과의 측정을 통해 알아보았다. 지문방지 효과를 알아보기 위하여 스쿠알렌에 파란색의 유성 염료 「Oil Blue 403」을 5 wt%로 용해시킨 것을 손가락에 적당량 부착시켜 경화 피막면에 5초 동안 강압하여 부착시켰다. 또한 유성 오염 방지 효과는 시판되고 있는 매직잉크(펜텔)의 빨간색과 검은색을 이용해 슬라이드 글라스의 경화 피막면에 선을 긋고 더러움을 판정하였다. 이 때 판정 기준을 수치적으로 계산할 수 없기 때문에 코팅제 미처리 코팅피막과 DSX(Dakin사)를 사용하여 형성된 코팅 피막 그리고 새로운 과불소 폴리에테르 에폭시 변성 실란 화합물 PFPE-As.gly 코팅 피막면을 위와 같은 동일한 조건으로 오염물을 부착하여 비교 실시하였다. 또한 코팅표면이 환경적 요인으로 인하여 마찰이 일어날 경우, 내오염 성능의 변화 정도를 알아보기 위하여 Yamaguchi science flat rubbing tester를 이용하여 PFPE-As.gly의 코팅피막에 면브로드 옷감을 사용하여 약 125 $g_f$/$cm^2$의 힘으로 100회 왕복하여 마찰시켰다.

## 결과 및 토론

**신규 과불소 에테르 화합물의 합성**. 표면 코팅형 불소 고분자는 낮은 표면에너지와 오염 방지성 및 제거성의 중요한 특징을 갖고 있어 이를 필요로 하는 응용분야가 매우 많음에도 불구하고, 기존의 상용되고 있는 불소 고분자의 합성단계가 매우 복잡할뿐만 아니라 위험성 있는 반응 단계가 포함되어 있어 그 수요를 충족시키지 못하고 있는 실정이다. 따라서 본 실험에서는 기존의 코팅형 불소 고분자의 합성단계보다 간단하면서도 우수한 성능을 나타내는 새로운 불소실란 화합물의 합성에 초점을 맞추었다.

촉매를 이용한 HFPO의 개환중합 반응을 통하여 최초의 PFPE-COF 화합물을 합성하였고, Figure 1과 같은 $^{19}$F-NMR 스펙트럼을 얻을 수 있다. 각각의 피크는 (a) −83.28 ppm(**C**$F_3$$CF_2$, s, 3F), (b) −130.82 ppm($CF_3$**C**$F_2$, m, 2F), (c) −82.74 ppm($CF_3CF_2$**C**$F_2$, m, 2F/OCF(**C**$F_3$)COF, s, 3F), (d) −145.59 ppm

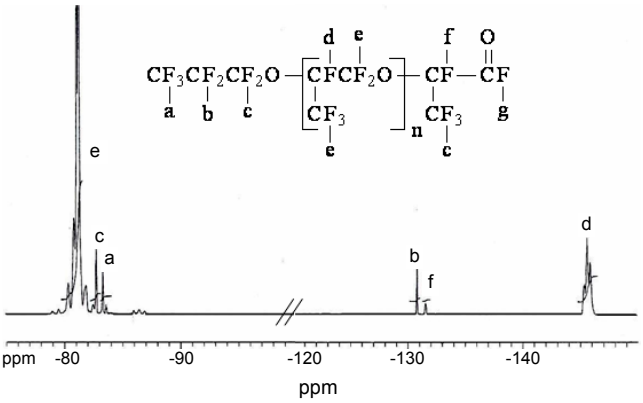



**Figure 1.** $^{19}$F-NMR spectrum of synthesized PFPE-COF.

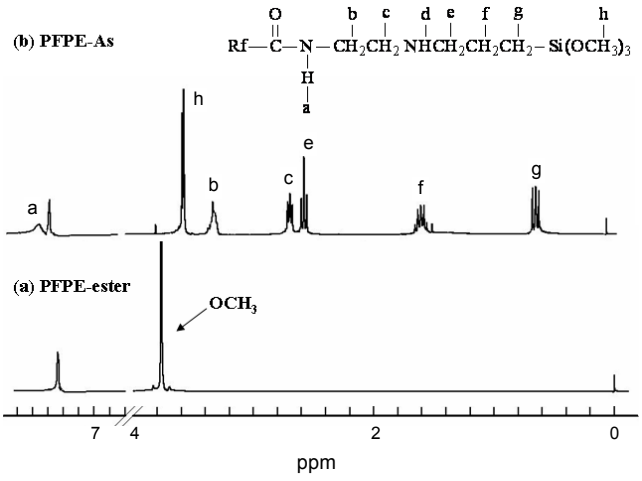



**Figure 2.** $^1$H-NMR spectra of synthesized (a) PFPE-ester and (b) PFPE-As.

(O**C**FC$F_3$, t, 1F), (e) −81.08 ppm(OCF(**C**$F_3$)C$F_2$, m, 3F/OCF(C$F_3$)**C**$F_2$, m, 2F), (f) −131.33 ppm(**C**FCOF, t, 1F)을 나타낸다.

합성된 생성물의 중합도는 $^{19}$F-NMR 분석을 통해 계산이 가능하며 그 예로, 확실한 화학이동(chemical shift) 및 수분 접촉으로 인한 피크의 변화가 없는 −130 ppm에서 나타나는 $CF_2$(Figure 1(b)) 피크와 HFPO의 반복단위로 −145 ppm에서 나타나는 CF(Figure 1(d)) 피크를 정량비교 하였다. 이를 통해서, 합성된 생성물의 중합도는 2+2(면적d/면적b)로 간단히 계산할 수 있다.

에스테르화하여 합성된 PFPE-ester의 $^1$H-NMR 스펙트럼을 통하여 3.76 ppm에서 −$OCH_3$의 단일 피크가 나타남을 볼 수 있다(Figure 2(a)). PFPE-ester와 1단계 아미노 실란 커플링제와 결합하여 합성된 PFPE-As는 Figure 2(b)와 같이 각각의 피크 (a) 7.31 ppm(CO**NH**, s, 1H), (b) 3.26 ppm(NH**C**$H_2$$CH_2$NH, m, 2H), (c) 2.62 ppm(NHCH$_2$**C**$H_2$NH, t, 2H), (e) 2.50 ppm ($CH_2$NH**C**$H_2$, t, 2H), (f) 1.53 ppm(**C**$H_2$$CH_2$Si, m, 2H), (g) 0.57 ppm($CH_2$**C**$H_2$Si, t, 2H), (h) 3.52 ppm(Si(O**C**$H_3$)$_3$, s, 9H)를 확인하여 합성 여부를 판단할 수 있다.

에폭시실란 커플링제를 PFPE-As의 2급 아미노기에 부가시킴으로써 얻어진 최종 생성물 PFPE-As.gly의 $^1$H-NMR 스펙트럼은

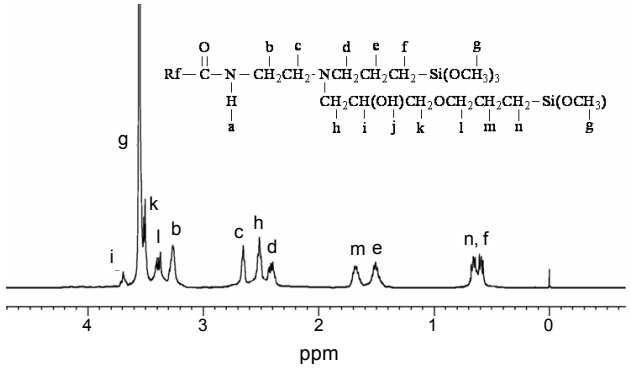



**Figure 3.** $^1$H−NMR spectrum of synthesized PFPE−As.gly.

Figure 3과 같다. 각각의 피크 (b) 3.26 ppm(CONH**CH$_2$**, t, 2H), (c) 2.65 ppm(**CH$_2$**N(CH$_2$)$_2$, t, 2H), (d) 2.39 ppm(N**CH$_2$**CH$_2$CH$_2$, t, 2H), (e) 1.50 ppm(NCH$_2$**CH$_2$**CH$_2$, m, 2H), (f) 0.59 ppm(NCH$_2$CH$_2$**CH$_2$**, t, 2H), (g) 3.55 ppm(Si(**OCH$_3$**)$_3$, s, 18H), (h) 2.51 ppm(N**CH$_2$**CH, t, 2H), (i) 3.70 ppm(**CH**(OH)CH$_2$, m, 1H), (k) 3.50 ppm(CH**CH$_2$**O, d, 2H), (l) 3.37 ppm(CH$_2$O**CH$_2$**, t, 2H), (m) 1.70 ppm(OCH$_2$**CH$_2$**CH$_2$, m, 2H), (n) 0.66 ppm(OCH$_2$CH$_2$**CH$_2$**, t, 2H)를 정량적으로 분석하여 합성 여부를 판단하였다.

**표면 특성 규명**.

**코팅** : 실란 화합물의 기본적인 구조는 표면과 결합할 수 있는 반응기와 주로 알킬 사슬로 구성된 주사슬로 구성되며 마지막 말단기는 기능성을 부여할 수 있는 관능기로 구성된다. 기판 표면의 반응성에 영향을 주는 반응기에 따라 기판 종류의 선택에 영향을 주는데, 실란의 경우 실리카 및 유리 이외에도 알루미늄, 구리 등에 표면처리가 비교적 용이한 것으로 알려져 있다.[8]

일반적으로 실란 화합물의 자기조립 구조란 초기에 가수분해 가능한 −OCH$_3$ 기가 가수분해하여 메탄올이 부산물로 나온 후, 축합반응이 진행되면서 물이 부산물로 나오고 이 때 실란 화합물이 표면과 공유결합을 형성하는 것을 의미한다. 그러나 실란 화합물이 표면과의 자기조립 구조가 모두 잘 형성되는 것은 아니며, 주로 삼차 구조에서 조건이 잘 맞는 경우에 정렬이 잘된 형성이 이루어지고 그렇지 않을 경우에는 정렬이 느슨하거나 단일층이 아닌 다층구조가 형성되는 경우가 흔하다. 따라서 자기조립 구조가 잘 형성된 단일층이 되기 위한 최적의 조건을 찾는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 합성된 PFPE−As.gly를 HFE−7200에 0.1 wt%로 용해시킨 코팅제를 2000 rpm×30초의 조건으로 스핀 코팅하여 20 ℃, 65% RH의 항온항습 분위기에서 경화 피막을 형성하였다. 대조군으로 perfluorohexane에 0.1 wt% 용해된 DSX와 HFE−7100에 0.1 wt%로 용해된 EGC−1720 코팅제 역시 위와 같은 조건으로 경화 피막을 형성하였다.

PFPE−As.gly 코팅제를 스핀 코팅하여 경화 피막을 형성한 슬라이드 글라스를 TAYLOR HOBSON Talysurf CCI 3000을 이용하여 코팅 두께를 측정하여 표면이 약 10~20 nm 정도로 완전히 덮여져 있음을 확인하였다.

**접촉각 측정 및 표면에너지 산출** : 일정한 양의 물방울이 소수성을 띠고 있는 고체 표면 위에 놓여진다면 고체 표면 위의 물방울은 표면을 적시지 못한다. 이러한 물방울의 접촉각은 고체−액체, 액체−기체, 기체−고체간의 표면 자유에너지에 의해 결정된다.

**Table 1. Surface Energy and Sliding Angle of DSX, EGC-1720, and PFPE-As.gly Coating Film : Diiodomethane(DIM), *n*-Hexadecane(HD)**

| | Contact angle(°) | | Surface energy | Sliding angle(°) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Water | DIM | (mN/m) | Water | HD |
| DSX | 114.3 | 88.3 | 13.5 | 43.5 | 15.3 |
| EGC−1720 | 110.9 | 85.5 | 14.8 | 40.5 | 19.1 |
| PFPE−As.gly | 112.8 | 88.5 | 13.4 | 33.1 | 9.4 |

액체에 의한 고체의 젖음과 접촉각의 관계는 Young의 식 Eq. (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta \quad (1)$$

여기에서 $\gamma_{SV}$는 고체의 표면에너지, $\gamma_{SL}$은 고체와 액체의 계면에너지, $\gamma_{LV}$은 액체의 표면장력, $\theta$는 접촉각을 나타낸다.

$$\gamma_{SL}(1+\cos\theta) = 2(\gamma_{SV}^{d}\gamma_{LV}^{d})^{1/2} + 2(\gamma_{SV}^{p}\gamma_{LV}^{p})^{1/2} \quad (2)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^{d} + \gamma_{SV}^{p} \quad (3)$$

각 시료의 코팅 피막에 water와 diiodomethane(DIM)을 이용하여 접촉각을 측정하였으며, 측정한 접촉각을 Eq. (2)와 Eq. (3)을 사용하여 표면에너지를 산출하여[9] Table 1에 나타내었다.

극성 표면 장력이 가장 큰 증류수로 측정하였을 때 EGC−1720가 110.9°로 가장 낮은 접촉각을 가졌으며, PFPE−As.gly는 112.8°로 가장 높은 접촉각을 지닌 DSX와 약 1.5°의 차이가 남을 볼 수 있으며, 이는 PFPE−As.gly의 분자구조에서 말단그룹에 친수성기인 NH와 OH기를 포함하고 있기 때문으로 판단된다. 하지만 극성 성분이 적은 DIM의 경우에는 PFPE−As.gly의 코팅 필름이 88.5°로 가장 큰 접촉각을 가짐을 볼 수 있다. Eq. (3)에 의하여 계산된 표면에너지에 따르면, PFPE−As.gly 코팅 필름이 DSX 코팅 필름과 거의 유사한 값을 갖는다는 것을 알 수 있다. 위 코팅제들 모두는 PFPE의 구조를 갖으며, 이런 불소 고분자들은 높은 접촉각 및 낮은 표면에너지를 가짐을 알 수 있다.[10] 따라서 본 실험에서 합성된 PFPE−As.gly를 사용한 코팅필름이 기존의 방오성 필름과 비교하여 접촉각 및 표면에너지가 거의 유사한 값을 가짐을 확인할 수 있다.

**흐름각 측정** : 접촉각이 일반적으로 표면의 소수성 정도를 평가하는 기준으로 사용되어져 왔으나, 이것만으로는 표면에 물방울의 흐름 성질을 측정하는 것은 충분하지 않다.[11−13] 높은 접촉각을 갖는 표면에 대한 흐름각은 항상 낮은 값만을 갖지 않으며, 소수성과 관련하여 물방울에 대한 흐름각의 측정은 접촉각과는 개별적으로 시행되어야 한다. 흐름각은 기울어진 표면에 특정 무게를 갖는 물방울이 흐르기 시작할 때의 임계각으로써 정의되며, 최근에는 이 흐름 거동이 방오성을 측정하는 하나의 방법으로 사용되고 있다(Figure 4).[14]

표면에 의한 액체의 흐름각은 Wolfram에 의하여 Eq. (4)과 같이 정의되어진다.[15]

$$\sin\alpha = k\frac{2r\pi}{mg} \quad (4)$$

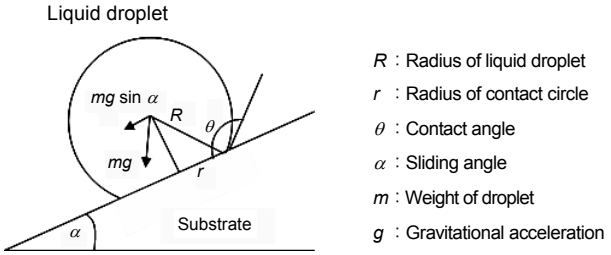



**Figure 4.** Measurement of sliding angles.

여기에서 $\alpha$는 흐름각, $r$은 접촉 반경, $m$은 액체방울의 무게, $g$는 중력가속도, $k$는 mJ/m$^2$의 치수를 갖는 비례상수를 의미한다.

흐름각과 접촉각 사이의 관계는 Murase & Gujibsysdhi의 Eqs. (5)~(7)로 설명된다.[16]

$$r = R \sin\theta \tag{5}$$

$$\frac{3}{4}\pi R'^{3}\rho g = mg \tag{6}$$

$$R' = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^{3}\theta)^{1/3} R \tag{7}$$

여기에서 $\rho$은 비중량, $R'$와 $R$은 질량 $m$을 갖는 액체가 표면에 부착하기 전과 후의 각각의 반경을 의미한다.

30 μL의 증류수와 *n*-hexadecane(HD)을 피막면에 떨어뜨려 각각의 흐름각을 측정하였으며, 이때의 흐름각을 Table 1에 함께 정리하였다. DSX와 EGC-1720는 각각 43.5°, 40.5°이고 PFPE-As.gly의 흐름각은 33.1°의 가장 낮은 흐름각을 갖는 것으로 확인되었다. DSX 및 EGC-1720 코팅제는 $-CF_2CF_2O-$의 반복단위를 갖는 PFPE 고분자인 반면에 HFPO의 개환중합에 의해 합성된 PFPE-As.gly는 $-CF(CF_3)CF_2O-$의 반복단위를 갖고 있어 기존 코팅제보다 표면에 보다 많은 $-CF_3$ 그룹이 밀집되어 있는 구조를 갖게 된다. 이 때문에 화학구조 상의 산소원자의 친수성 영향이 저하되어 더 낮은 흐름각을 갖는 것으로 추정된다.

**내오염성 측정 결과** : 모니터 화면에 지문, 유성 물질 등의 오염물이 묻으면 기재표면에 굴절률이 다른 새로운 광학박막이 형성되어 깨끗하지 못한 화상을 제공할 뿐만 아니라 눈에 피로감을 증가시키는 결과를 초래하여 현재 거의 모든 LCD 패널의 제품에 오염 방지 기능을 부여하고 있다. 하지만 오염 방지 정도를 평가할 수 있는 확립된 기준이 없고, 이를 수치적으로 나타내는 것이 불가능하므로 육안으로 그 효과를 평가할 수밖에 없다.

PFPE-As.gly 코팅 필름의 오염 부착 방지 기능의 효과를 측정하기 위하여 현재 시판되고 있는 내오염성 코팅제 중 가장 성능이 뛰어난 Daikin사의 DSX 코팅 필름을 대조군으로 사용하였고, 어떤 코팅 물질도 처리하지 않은 슬라이드 글라스도 함께 비교 평가하였다. 각각의 코팅 피막면에 매직잉크를 사용하여 선을 긋고 와이프로 닦기 전과 후로 나누어 내오염성 효과를 육안으로 확인하였다(Figure 5). PFPE-As.gly 코팅 필름이 DSX 코팅 필름보다 유성 오염 방지 효과가 뛰어남을 볼 수 있으며, DSX 코팅 필름 표면에 그어진 선이 와이프로 닦기 전과 후의 차이가 거의 없는 반면에 PFPE-As.gly 필름의 경우에 그어진 선이 깨끗하게 제거되어져 오염 제거 성능 또한 우수함을 확인할 수 있다. 또한 0.1 wt%와 1.0 wt%로 HFE-7200에 용해된 PFPE-As.gly 코팅 필름의 내오염성 효과에 차이가 거의 없어 0.1 wt% 만으로도 그 효과는 충분히 나타나는 것으로 판단되었다. Yamaguchi science flat rubbing tester를 이용하여 마찰시킨 PFPE-As.gly 코팅 필름 위에 매직잉크로 선을 긋고 내오염성을 확인한 결과, 마찰시키기 전과 그 성능이 그대로 유지됨을 Figure 6을 통해 알 수 있다.

PFPE-As.gly의 코팅 용액 농도를 0.1~1.0 wt%로 다르게 하여 코팅된 필름 위에 스쿠알렌의 염료를 묻힌 손가락을 5초 동안 가압하여 지문 방지 성능을 확인하였다. 농도가 다른 각각의 PFPE-As.gly 코팅 필름 위의 지문 오염 정도에 거의 차이가 나지 않으며, 와이프를 사용하여 지문을 닦아내었을 때에도 모두 깨끗이 지워짐을 Figure 7을 통해 알 수 있다. 이는 매직잉크를 사용한 실험 결과와 마찬가지로 0.1 wt%만으로도 충분히 내오염성 효과가 나타남을 알 수 있다.

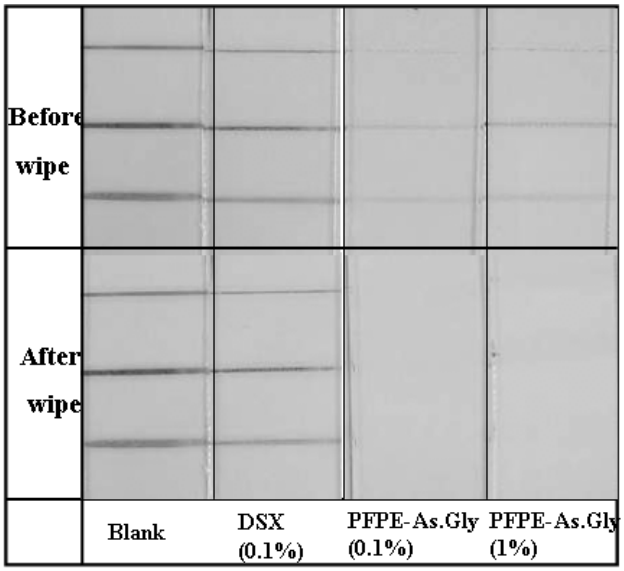



**Figure 5.** Anti-fouling property of DSX and PFPE-As.gly coating film.

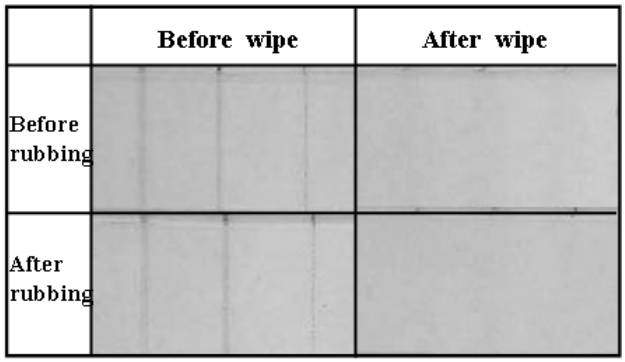



**Figure 6.** Comparison of anti-fouling property for PFPE-As.gly before and after rubbing.

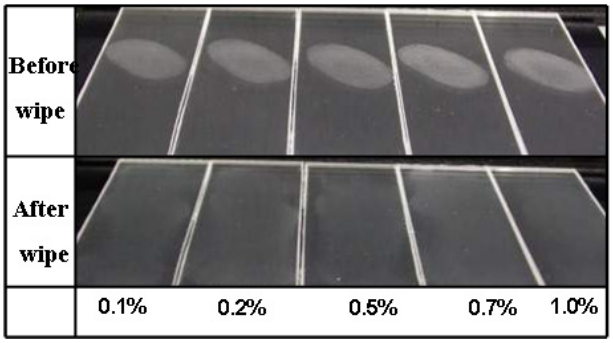



**Figure 7.** Anti-fingerprint property of PFPE-As.gly coated films prepared with different concentration.

따라서 PFPE-As.gly 코팅 필름이 현재 시판되고 있는 방오성 필름보다 내오염성 효과 측면에서 우수하며, 그 농도가 0.1 wt% 만으로도 내오염성과 내마찰성의 효과가 충분히 나타나는 것을 알 수 있다.

## 결 론

방오성 필름으로 개발되었던 제품들은 무기 산화물과의 충분한 가교결합이 이루어지지 않아 마찰 내구성이 불량하거나, 또는 표면에너지가 높아 초기 오염 방지성능이 떨어지는 경우가 많았다. 이러한 단점을 모두 보완하면서 충분한 발수성, 오염 방지성 및 오염 제거성을 동시에 갖는 코팅제를 개발하려 하였다.

PFPE-As.gly 합성 방법은 기존의 복잡하고 위험성 있는 반응단계를 포함한 불소화합물의 합성방법보다 안전하면서 간단하다 할 수 있다. PFPE-As.gly를 HFE-7200에 용해시킨 코팅제를 스핀 코팅하여 물리적 성능을 평가하였으며, 불소 화합물의 장점인 높은 접촉각 및 낮은 표면에너지를 갖는 것으로 확인되었다. 특히 PFPE-As.gly는 $-CF(CF_3)CF_2-$의 반복단위와 알콕시 실란기를 갖고 있어 기존 방오성 필름보다 더 낮은 흐름각과 오염 방지성 및 오염 제거 성능이 매우 우수한 것으로 관찰되었다.

**감사의 글** : 본 연구는 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원 과제로 수행된 결과임을 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J.-W. Ha, I. J. Park, S.-B. Lee, and D.-K. Kim, *Macromolecules*, **35**, 6811 (2002).
2. D.-H. Jung, I. J. Park, Y. K. Choi, S.-B. Lee, H. S. Park, and J. Ruhe, *Langmuir*, **18**, 6133 (2002).
3. J.-W. Ha, I. J. Park, and S.-B. Lee, *Macromolecules*, **38**, 736 (2005).
4. S.-M. Ahn, J.-W. Ha, J. H. Kim, Y.-T. Lee, and S.-B. Lee, *J. Membrane Sci.,* **247**, 51 (2005).
5. K. Itoh, S. Kozakai, Y. Hida, H. Okinochina, F. Okada, T. Oba, H. Shimizu, Y. Hinoto, and H. Yoshioka, U.S. Patent 4,678,688 (2001).
6. H. Soichiro and H. Osamu, JP. Patent 233535 (1990).
7. E. K. Kim, E. Y. Park, K. W. Lee, S. G. Lee, J-W. Ha, I. J. Park, and S-B. Lee, KR. Patent 0008239 (2008).
8. T. Kako, A. Nakajima, H. Irie, A. Kato, K. Uematsu, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *J. Mater. Sci.,* **39**, 547 (2004).
9. S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Edkker, New York, Chap. 5 (1982).
10. T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, and Y. Ueda, *Langmuir*, **15**, 4321 (1999).
11. M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Langmuir*, **16**, 5754 (2000).
12. M. Kiuru and E. Alakoski, *Mater. Lett.*, **58**, 2213 (2004).
13. S. Suwuki, A. Nakajima, Y. Kameshima, and K. Okada, *Surface Sci.,* **557**, L163 (2004).
14. F. Schreiber, *Physica B*, **16**, R881 (2004).
15. A. Buzágh and E. Wolfram, *Kolloid A,* **149**, 125 (1956).
16. H. Murase, *Proceedings of the Fifth Interface Metting of the Science Council of Japan*, Tokyo, 1998.