

불소를 함유한 UV 경화 폴리우레탄 아크릴레이트 합성 및 물성

조용광 · 이원기[†]

부경대학교 고분자공학과

(2015년 12월 17일 접수, 2016년 2월 11일 수정, 2016년 2월 19일 채택)

Synthesis and Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylates Containing Fluorine

Yong-Kwang Cho and Won-Ki Lee[†]

Brain Busan 21, Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

(Received December 17, 2015; Revised February 11, 2016; Accepted February 19, 2016)

초록: 휘발성 유기화합물을 포함하지 않는 친환경 발수성 코팅제를 제조하기 위해 perfluoropolyether(PFPE)를 함유하는 UV 경화형 폴리우레탄 아크릴레이트를 합성하였다. 폴리올은 폴리카보네이트다이올과 PFPE 혼합하여 사용하였으며 디이소시아네이트는 내수성과 황변성이 우수한 H₁₂MDI를 사용하였다. C=C결합을 가지는 2-hydroxyethyl acrylate를 부가하여 UV경화 폴리우레탄 아크릴레이트 코팅제를 제조하였다. PFPE의 함량에 따라서 기계적 특성, 열적 특성, 표면 특성 등을 고찰하였으며, 유연한 PFPE 함량이 증가할수록 기계적 강도는 감소하는 반면 신율은 증가하였다. 접촉각 측정을 통하여 PFPE 함량을 10%까지 올리면 코팅제의 접촉각이 75.9°에서 107.1°로 증가하였고 발수특성이 향상된 것을 확인하였다.

Abstract: In order to develop eco-friendly water-repellent coating materials, UV-curable polyurethane acrylates containing hydrophobic fluorine group were synthesized. H₁₂MDI with excellent yellowing resistance and water resistance was used as an isocyanate. Mixed polyols of polycarbonate diol and perfluoropolyether (PFPE) diol were used. 2-Hydroxyethyl acrylate with C=C bond was introduced for UV-curing coatings. Thermal and mechanical properties of the obtained UV-cured polyurethane acrylates were investigated. As increasing to PFPE content in polyol 10%, the contact angle of polyurethane acrylates increased from 75.9° to 107.1°, tensile strength decreased but elongation increased due to the flexibility of PFPE. These results indicate that the surface hydrophobicity can be achieved by the introduction of PFPE in polyurethane acrylates.

Keywords: water-repellent, UV-curable, perfluoropolyether, polyurethane acrylate, coating materials.

서 론

폴리우레탄 아크릴레이트(polyurethane acrylate, PUA)는 우레탄의 우수한 내마모성, 파단성과 강직성에 아크릴레이트의 내후성과 투명성을 접목한 고분자로서 양 말단에 높은 반응성의 이중결합을 가지고 있고 사용하는 폴리올과 디이소시아네이트의 종류 및 조성 그리고 합성 방법에 따라 다양한 구조와 물성을 나타내게 할 수 있어, 접착제, 도료, 방수제, 코팅제 등의 여러 분야에서 광범위하게 이용되고 있다.^{1,2} 특히 코팅제는 제품의 보호, 미화 등 특수 기능을 부여하기 위해 광섬유, 플라스틱, 자동차, 우주항공, 전자 및 일상생활용품 등 다양한 산업에 이용되고 있다.³ 이러한 표면기능성 부여에

있어 발수성 코팅은 생산프로세스 등의 모든 공업 분야에 있어서 가장 기초적이고 중요한 기술이다. 예를 들어 방수성, 방청, 누전방지, 마찰저항 감소 등 각종 발수 용도에 관한 재료설계의 기본적인 지침으로 볼 수 있다.^{4,6} 코팅제의 낮은 표면장력은 오염 방출 코팅제의 조건에 있어 중요한 요인이다. 따라서 발수 특성 향상을 위해서는 코팅액에 다양한 첨가제를 혼합하고 있다.

한편, 고분자 사슬에 불소화합물을 혼입하게 되면 열역학적인 안정성을 위해 불소화합물이 표면에 농축되어 표면에너지 감소를 가져 발수 특성이 향상된다고 알려져 있다.⁷⁻¹⁰ 초창기의 발수 특성은 왁스를 혼합하여 발현하였으나 표면장력이 낮은 실리콘 화합물을 거쳐 불소 화합물이 현재 널리 이용되고 있다. 불소알킬기 공중합체를 코팅한 PET 천은 우수한 발수 특성을 보였고¹¹ 불소기를 포함한 우레탄 아크릴레이트도 우수한 non-fouling 특성을 나타내었다.⁷

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: wonki@pknu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

일반적인 코팅공정은 고분자 수지에 여러 가지 첨가제 및 용매를 섞어 제조하게 되는데 안정한 도막을 얻기 위해서는 경화반응을 시키면서 용매를 제거해야만 한다. 경화반응은 에너지를 이용하여 용매를 제거한 후 피도막을 얻거나 수지 조성물 내의 고분자나 올리고머의 반응을 일으켜서 코팅 도막을 얻는다. 열을 경화 반응 에너지원으로 이용하는 것이 열경화 방식이며, 코팅수지 조성물에 열을 가하면 수지 조성물 속의 고분자 수지가 반응하게 되고 동시에 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)이 제거되면서 피도막을 생성하는 것이다. 이러한 VOCs가 새차 증후군이나 새집 증후군의 주된 요인일 뿐만 아니라 대기 오염을 유발시키는 문제로 인해 국내뿐만 아니라 전 세계적으로 규제가 강화되고 있다.¹² 현재 유기용제를 사용하는 열 경화방식의 경화시스템에서 친환경적이며, 선택적 경화, 실온에서 짧은 시간에 경화가 가능한 광경화 시스템에 대한 산업화가 활발히 진행되고 있다. 특히, 생산속도가 빠른 자외선(ultraviolet, UV) 경화시스템을 적용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{13,14} UV 경화형 수지는 사슬에 두 개 이상의 이중결합을 가진 올리고머 또는 단량체가 자외선 조사에 의해 발생된 라디칼에 의해 고밀도 삼차원 망상조직을 형성함으로써 우수한 내열성, 기계적 물성 및 화학적 안정성을 나타낸다.¹⁵ 이러한 UV 경화형 수지의 우수한 특성으로 인해 다양한 분야에 활용되고 있다. 본 연구에서는 soft segment를 형성하는 폴리올로 polycarbonatediol(PCDL)을 사용하였다. PCDL은 내약품성, 내수성, 내열성 및 강도 측면에서 우수한 물성을 가지고 있다.¹⁶ 발수성이 향상된 폴리우레탄 아크릴레이트 코팅제를 제조하기 위해서 PCDL과 함께 양 말단에 -OH기를 가지는 불소화합물인 perfluoropolyether(PFPE)를 소량 첨가하여 soft segment를 형성하였다. 불소원자는 강한 전기 음성도를 가지고 있으며, -C-F 극성 결합을 형성함으로써 이를 함유한 perfluoro alkyl 그룹은 분자 간 응집력이 커서 -C-C 결합을 갖는 화합물보다 분자 수준의 packing이 용이하다고 알려져 있다.¹⁷ Hard segment를 형성하는 디이소시아네이트는 내환경 변성 및 내수성이 우수한 H₁₂MDI를 사용하였으며, PFPE 함량에 따른 표면 특성 및 물성을 고찰하였다.

실 험

재료. 폴리올은 Asahi Kasei사의 polycarbonate diol(PCDL, $M_w=1000$ g/mol)을 60 °C 오븐에서 6시간 동안 탈수 처리하여 사용하였다. 불소화합물인 hydroxy-terminated perfluoropolyether(PFPE, $M_w=1400$ g/mol, 불소 함량 61%)는 Solay Solexis사에서 구매하여 사용하였다. 디이소시아네이트는 지방족 고리화합물인 4,4-dicyclohexyl methane diisocyanate(H₁₂MDI)를 Bayer사에서 구매하여 사용하였고 반응성 아크릴레이트인 2-hydroxyethyl acrylate(HEA)는 Junsei Chemical

사의 제품을 사용하였다. 촉매로 사용되는 dibutyltin dilaurate(DBTDL)은 Aldrich Chemical사의 것을 사용하였고 반응성 희석단량체로는 isobornyl acrylate(BOA)를 Osaka Organic사에서 구매하여 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 자외선경화 개시제로는 1-hydroxycyclohexyl acetophenone(Irgacure 184)을 Aldrich Chemical사에서 구매하여 사용하였다.

PFPE를 포함하는 프리폴리머의 합성. Table 1은 본 연구에서 합성한 원료 물질 조성비를 나타낸 것이고 Figure 1은 반응식을 나타낸 것이다. 4구 플라스크에 PCDL, H₁₂MDI를 반응 물 비로 넣은 후 플라스크 내부 온도를 80 °C로 승온하여 혼합하고 폴리올 함량에서 PFPE 물비를 1, 2, 3, 5, 10% 첨가하여 반응을 진행하였다. 촉매인 DBTDL은 300 ppm 첨가하였다. 이때 발열반응이 수반되므로 온도조절에 특별한 주의가 요구된다. 발열이 멈춘 다음, 80~82 °C를 유지하면서 1차 반응을 진행하였다. FTIR 측정을 통해 -NCO 특성피크의 투과율이 일정 %에 도달하면 1차 반응을 종료하였다. 이후

Table 1. Compositions for Synthesis of PUAs with Different PFPE Contents

Sample code	Composition of prepolymer (molar ratio)				Diluent (wt%)
	PCDL	PFPE	H ₁₂ MDI	HEA	
PUA	1.000	0.000	2.000	2.000	IBOA(50)
F1-PUA	0.990	0.010	2.000	2.000	
F2-PUA	0.980	0.020	2.000	2.000	
F3-PUA	0.970	0.030	2.000	2.000	
F5-PUA	0.950	0.050	2.000	2.000	
F10-PUA	0.900	0.100	2.000	2.000	

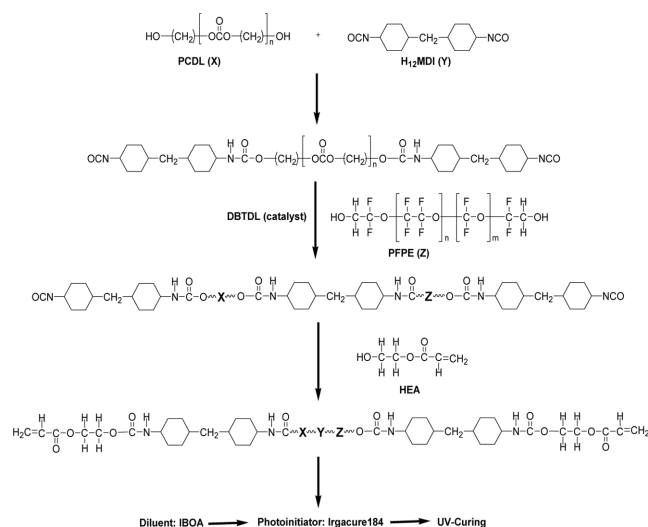


Figure 1. Synthetic process of UV-curable polyurethane acrylates.

반응기 온도를 50 °C로 낮추고 HEA를 첨가하였다. 이 후 반응열에 의한 열 중합이 일어나지 않도록 온도를 50 °C를 유지하면서 반응을 진행시켰다. 반응 종말점은 FTIR 측정을 통해 -NCO기의 특성피크가 완전히 사라지는 것을 확인 후 반응을 종료하고 고형분이 50%가 되도록 IBOA를 첨가하여 2 시간 동안 30 °C 이하에서 충분히 혼합하여 희석하였다.

UV 경화 코팅제 제조 및 측정시편 제조. 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트에 광개시제 Irgacure 184를 6 phr 혼합하여 UV 경화 폴리우레탄 아크릴레이트를 제조하였다. UV 경화는 제이엠테크사의 UV 경화기를 이용하여 경화하였다. UV 광량측정은 EIT사의 UV 광량기 UV POWER PUCK II를 이용하여 측정하였으며, 장파장 216.061 Mw/cm², 중파장 163.933 Mw/cm², 단파장 45.755 Mw/cm²의 광량으로 경화를 실시하였다. 코팅제를 제조하기 위해 PET 필름 위에 bar coater를 이용하여 20 µm의 균일한 두께로 도포하여 경화를 실시하였다. 폴리우레탄 아크릴레이트 시편을 제조하기 위하여 물성 측정 항목에 따라 성형용 성형 틀을 제작하였다. 성형 틀과 시편수지의 마찰계수가 낮아 쉽게 이형되는 테프론 재질을 이용하여 제작하였다.

분석. 반응진행 여부 및 경화 여부를 확인하기 위해 ATR-FTIR(Is10, Thermo)을 이용하여 관능기를 분석하였다. 반응진행 여부 및 종말점 확인은 FTIR을 사용하여 측정하였고, 경화 여부 확인은 ATR모드로 측정하였다. 점도측정은 Brookfield 사의 DV-E Viscometer를 이용하였다. Spindle는 NO.4를 사용하였고 30 rpm의 속도로 측정하였다. UV 경화 폴리우레탄 아크릴레이트 필름의 표면의 성분 함량을 확인하기 위해서 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용해 표면 조성을 분석하였다. XPS 스펙트럼은 Thermo Fisher Scientific사의 Theta Probe AR-SPX System을 이용하였다. X-ray는 monochromated AlK α (1486 eV)이며, 분석 면적은 400 µm이며, 탄소(C_{1s}), 산소(O_{1s}), 질소(N_{1s}) 및 불소(F_{1s})를 분석하였다. 시편으로부터의 take-off angle은 45°로 고정하였고 상응하는 분석 깊이는 약 5 nm이다.¹⁸ tan δ 에 의한 유리전이 온도(T_g)와 저장탄성률을 dynamic mechanical analyzer(DMA, TA Instrument사의 TA-Q800)를 이용하여 확인하였으며, 1 Hz 주파수에서 승온속도 5 °C/min로 하여 -30~150 °C까지 측정하였다. 기계적 특성은 universal testing machine(UTM, Tinius Olsen, H10KT)을 이용하여 확인하였다. 시편은 KS M3006 시험편 치수를 기준으로 하여 7개의 시편을 제조하였다. 인장속도는 100 mm/min의 조건에서 상온에서 실험하였으며 얻어진 데이터 값 중에서 최소값과 최대값을 제외한 나머지의 평균을 결과 값으로 하였다. 점축각은 KRUS사의 DSA100을 이용하여 확인하였다. 각 시료의 점축각은 각각 30회 반복 측정 후 평균값을 구하고, 점축각을 이용하여 물에 대한 표면에너지치를 구하였다.

결과 및 토론

불소를 함유하는 폴리우레탄 아크릴레이트(F-PUA) 합성 확인 및 UV 경화 확인. 폴리우레탄 아크릴레이트의 합성 여부를 확인하기 위하여 FTIR 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)는 반응이 종결되지 않은 상태의 스펙트럼을 나타낸 것으로 2858-2933 cm⁻¹는 -C-H 신축진동 피크를 확인하였다. PCDL에서 기인한 피크로 1259 cm⁻¹에서는 -C-O-C- 스트레칭 피크를 확인할 수 있었고 1744 cm⁻¹ 부근에서 -C=O 스트레칭 피크를 확인하였다. 그리고 2260 cm⁻¹ 부근에서는 이소시아네이트의 특성기인 -NCO 피크를 확인하였다. Figure 2(b)는 반응이 종결됨에 따라 2260 cm⁻¹ 부근의 -NCO 특성 피크가 사라지고, 1620 cm⁻¹에서 -C=C- 피크가 HEA 반응에 의해 생성된 것을 확인할 수 있다. 또한 1199 cm⁻¹ 부근에서 -C-O- 피크가 생성되었고, 1722 cm⁻¹ 영역에서 우레탄

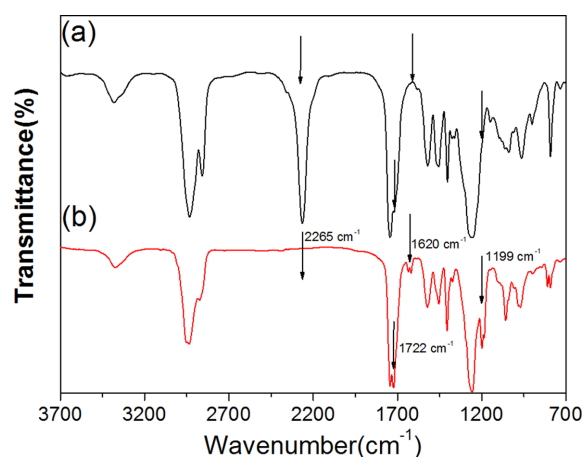


Figure 2. FTIR spectra of PUAs before (a); after (b) urethane reaction.

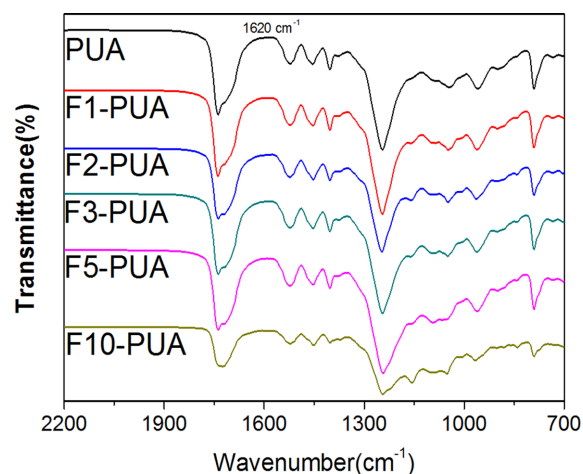


Figure 3. ATR-FTIR spectra of UV-curable polyurethane acrylates.

결합에 의한 -C=O 가 생성되어 폴리우레탄 아크릴레이트가 성공적으로 합성된 것을 확인하였다.

경화 여부를 확인하기 위하여 ATR-FTIR 스펙트럼을 측정하여 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 HEA 반응에 의해 생성되었던 1620 cm^{-1} 부근에서의 C=C 피크가 완전히 사라지는 것으로부터 UV 경화가 성공적으로 이루어진 것을 확인하였다.

점도분석. 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트의 점도를 측정하기 위해 이용한 brookfield 점도계는 측정하려는 유체에 spindle을 담그고 일정한 속도로 회전시킬 때 발생하는 torque 값을 측정하는 형태이다. 점도는 일반적으로 분자량 및 분자량 분포, 온도, 분자간 결합력, 구성물질의 특성 등에 영향을 받는다.¹⁹ 또한 코팅제의 점도는 작업성 및 보관성에 큰 영향을 미치므로 매우 중요한 인자라고 할 수 있다.²⁰ Figure 4에 나타난 바와 같이 PFPE를 함유하지 않은 PUA 경우 점도가 2956 cps이지만 PFPE 함량이 증가함에 따라 점도가 감소되는 것을 확인하였다. F10-PUA의 경우에는 점도가 PUA에 비해 점도가 약 22% 감소한 2306 cps인 것을 확인하였다. 이러한 결과는 PCDL보다 유연한 특성을 가진 PFPE의 함량 증가에 따른 결과로 판단된다.²¹

표면조성 분석. 불소 화합물은 결합에너지가 높아 열, 빛, 용매 등에 대한 저항력이 우수하며 낮은 표면에너지를 가지

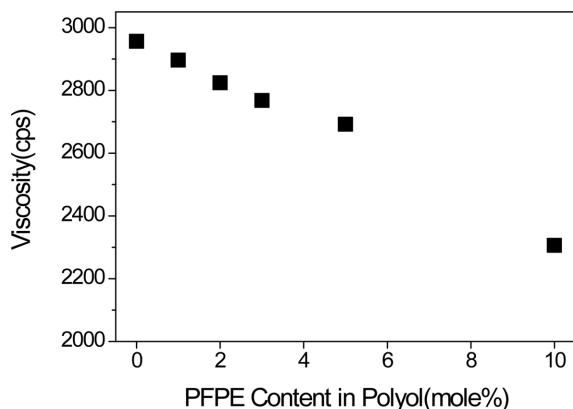


Figure 4. Viscosities of PUAs with different PFPE contents.

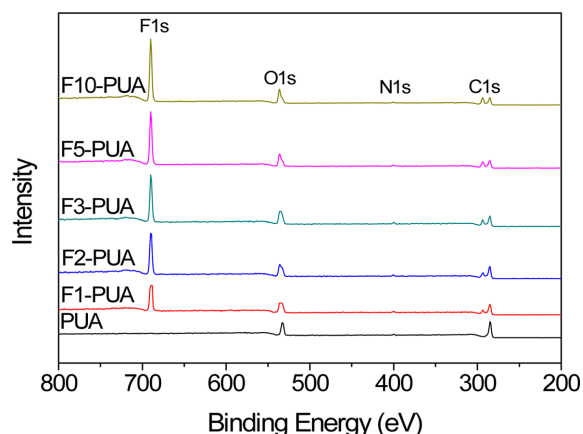


Figure 5. XPS survey spectra of UV-curable polyurethane acrylates.

고 있어 저마찰성, 발수 및 발유성 등의 특성을 나타낸다. 일반적으로 다성분 계에서 낮은 표면에너지를 가진 성분은 열역학적 안정성을 위해 표면 층으로 농축된다고 잘 알려져 있다. PFPE 함량에 따른 UV 경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 표면특성을 확인하기 위해 XPS로부터 얻어진 survey 스펙트럼을 Figure 5에 나타내었다. F1s, O1s, N1s, C1s의 결합에너지는 각각 689, 535, 399, 285 eV이다. PFPE가 함유하지 않은 PUA는 689 eV에서 피크를 관찰할 수 없지만 PFPE의 함량이 증가함에 따라 F1s의 피크강도가 증가하는 반면에 PCDL 함량이 감소하면서 C1s 피크의 높은 결합에너지에서 새로운 피크(291 eV)가 나타난다. 표면에서의 불소함량을 정량화하기 위하여 고형분의 불소함량(F_{bulk})에 대한 XPS 측정을 통해 확인된 표면에서의 불소함량(F_{surface})의 비율을 나타내는 표면 농축 계수(S_F)를 식 (1)로부터 계산하였다. Table 2에 bulk 상과 XPS 측정으로부터 얻어진 불소함량에 대한 표면 농축 계수를 나타내었다. 모든 sample에서 bulk 값에 비해 훨씬 높은 불소의 함량을 나타내었고 PFPE 함량이 증가할수록 표면층의 불소 함량도 증가하였다. 표면 농축계수를 보면 bulk 상에 비해 16-84배의 높은 불소의 함량을 보이는데 표면 농축계수를 보면 F1-PUA에서 약 80배 정도이고 불소 함량이 제일 높은 F10-PUA에는 약 16배의 농축계수를 나타내었다. 이

Table 2. Atomic Compositions of PUAs Films Measured by XPS

Sample	Wt% of PFPE in total formulation	Atomic % of fluorine in film (F_{bulk})	Atomic % of fluorine measured by XPS (F_{surface})	Surface enrichment factor (S_F)
PUA	0	0	0	0
F1-PUA	0.397	0.242	20.479	84.56
F2-PUA	0.793	0.483	29.640	61.36
F3-PUA	1.187	0.724	32.656	45.10
F5-PUA	1.970	1.201	37.222	30.99
F10-PUA	3.897	2.377	39.624	16.66

러한 결과는 1 wt%의 실리콘 사슬을 함유한 고분자 필름의 표면은 80-90 wt%의 실리콘으로 구성되어 있고 실리콘 함량이 증가하여도 표면층에서의 증가는 미미하다는 결과와 유사하다.²² 낮은 표면에너지를 가진 불소화합물이 열역학적인 안정성을 위해 표면으로 농축되는데 불소화합물의 함량이 증가하면 상대적으로 농축되는 정도(surface enrichment factor)가 급격히 감소함을 의미한다. 이를 통해 UV 경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 표면에 효과적으로 불소가 농축됨에 따라 발수성이 향상된 UV 경화 폴리우레탄 아크릴레이트가 만들어진 것으로 판단된다.

$$S_F = \frac{F_{\text{surface}}}{F_{\text{bulk}}} \quad (1)$$

동역학적 특성. UV 경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 동적 점탄성 성질을 DMA로 분석하여 $\tan\delta$ 에 의한 유리전이온도 (T_g) 및 저장탄성률을 Figure 6과 7에 각각 나타내었다. Soft segment 내의 PFPE 함량이 증가할수록 저장탄성률 및 T_g 가 감소하는 것을 볼 수 있으며 soft segment간의 균일 혼합으

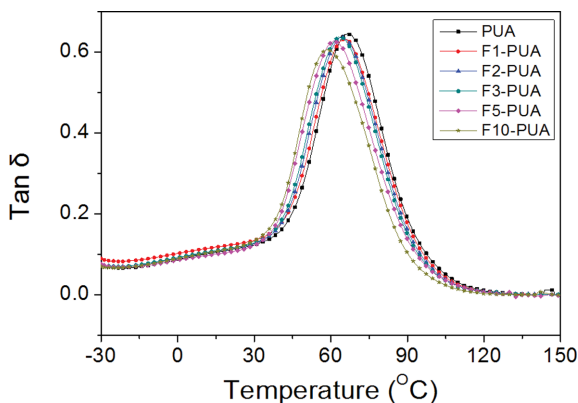


Figure 6. Tan delta of UV-curable polyurethane acrylates.

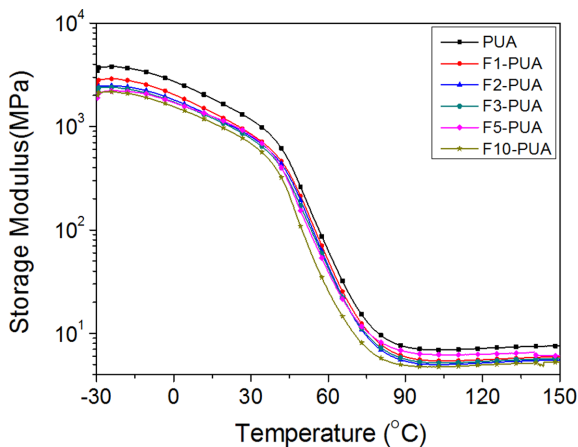


Figure 7. Storage modulus of UV-curable polyurethane acrylates.

로 단일 T_g 를 보이는 것을 확인할 수 있다.²³ 이러한 결과는 분자량이 1000-2000 g/mol인 경우, PFPE의 T_g 가 -92 °C에서 -110 °C로 상당히 낮기 때문이다.²⁴ 따라서 낮은 T_g 를 가지는 PFPE 함량이 증가함에 따라 PUA의 T_g 가 감소되는 것으로 판단된다. 저장탄성률은 이상고무이론에 따라 가교밀도에 비례하고, 가교점 사이의 분자량에 반비례한다. 따라서 HEA말단의 분자량이 가교점이며, 분자량이 1000 g/mol인 PCDL보다 1400 g/mol로 분자량이 큰 PFPE가 혼입됨에 따라 가교밀도가 감소하게 되고 저장탄성률이 낮아지는 것으로 판단된다. PUA의 저장탄성률은 42 °C 부근에서 급격히 감소하며 PFPE의 함량이 가장 많은 F10-PUA의 경우 37 °C 부근에서 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 T_g 로부터 기인되는 것으로 유리상에서 고무상으로 전이가 시작되면서 분자사슬의 유동성이 급격히 증가되면서 나타나는 결과로 판단된다.

기계적 특성. Figure 8은 UV 경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 기계적 특성을 알아보기 위해 실시한 UTM 측정의 분석 결과이다. 일반적인 기계적 특성은 구성하는 물질의 특성과 분자간 결합력에 영향을 많이 받는다. 따라서 PUA를 구

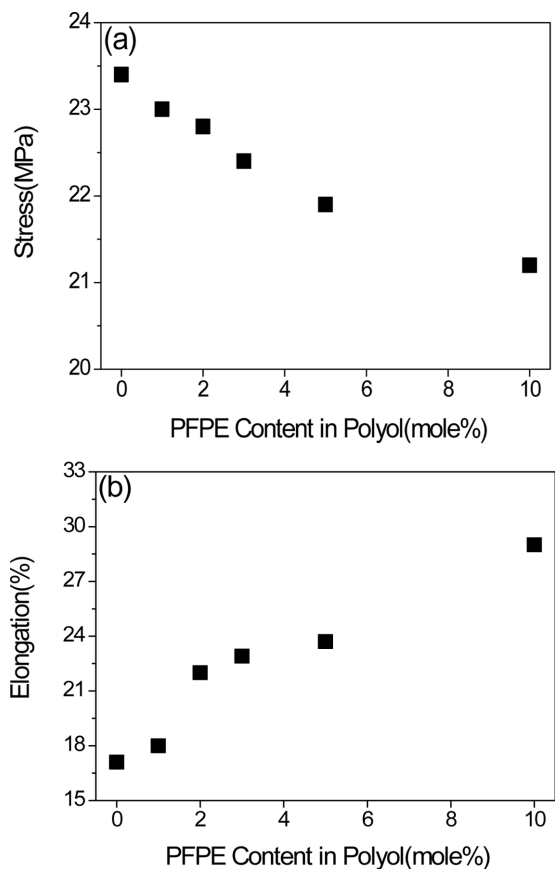


Figure 8. Mechanical properties of tensile strengths (a); elongation (b).

성하는 물질 중 PCDL 함량이 감소하고 PFPE의 함량이 증가함에 따라 기계적 강도는 다소 감소하는 경향을 보였고 신율은 증가하였다. 이는 기계적 강도는 우수하지만 연질감을 부여하는데 한계가 있는 PCDL 및 반응성 희석제인 IBOA의 특성으로 인해 PUA의 골격사슬에 경직성을 부여하기 때문으로 판단된다. 특히 PCDL의 카보네이트기는 카보닐기에 의해 평면 구조를 갖기 때문에 분자사슬이 강직하고 회전이 어렵다. 따라서 PCDL함량이 증가하면 응력은 증가하지만 신율을 감소하는 경향을 나타낸다. 이와 같이 PCDL에 의해 강도가 증가하는 현상은 다른 연구에서도 확인할 수 있다.^{25,26} 또한 점도 측정 및 DMA 측정 등을 통해 언급했듯이 유연한 PFPE의 혼입으로 인해 분자 구조의 유동성을 증가시켜 인장 강도가 감소하는 것으로 보여진다. 따라서 PFPE는 결정성이 거의 없고 유연하여 PUA에 화학적으로 혼입함에 따라 기계적 강도를 감소시키고 신율은 증가시키는 것으로 판단된다.

접촉각 측정. PET 필름에 bar coater를 이용하여 균일하게 도포하고 UV 경화를 실시한 폴리우레탄 아크릴레이트의 접촉각 측정한 결과를 Figure 9에 나타내었으며, 이를 통해 얻어진 표면에너지치를 Figure 10에 정리하여 나타내었다. PFPE 함량이 증가할수록 접촉각은 증가하고 표면에너지는 낮아지는 것을 확인하였다.

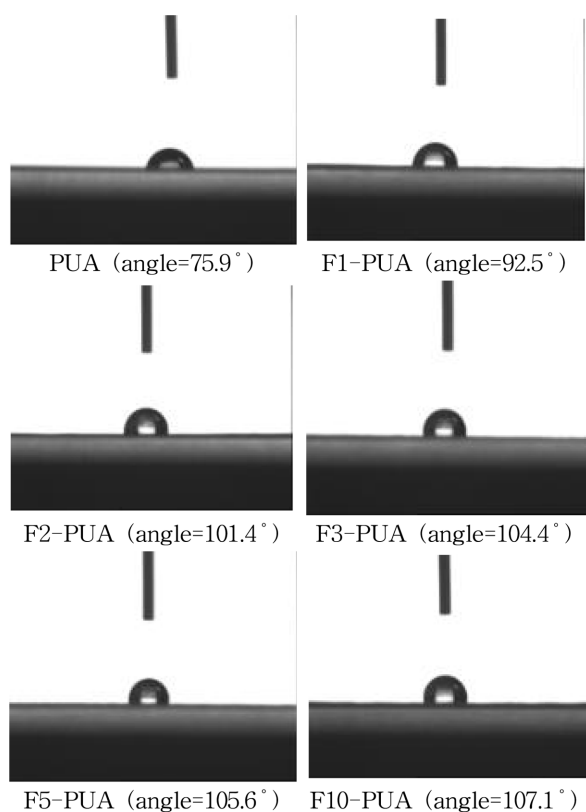


Figure 9. Contact angle images of UV-curable polyurethane acrylate with different PFPE contents.

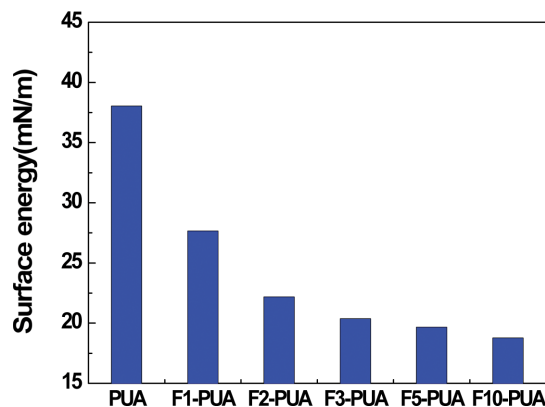


Figure 10. Surface energies of UV-curable polyurethane acrylate with different PFPE contents.

PFPE를 함유하지 않은 PUA의 경우 접촉각은 75.9°이며 표면에너지는 38.04 mN/m으로 나타났다. 하지만, F10-PUA의 경우에는 접촉각이 107.1°로 39.7% 증가하고 표면에너지는 18.78 mN/m으로 PFPE를 함유하지 않은 PUA보다 50.6% 감소하는 것을 확인하였다. PFPE 함량이 폴리올 몰비의 함량 중 1%만 함유하여도 접촉각은 21.8%의 상승률을 보이고 있으며 표면에너지는 27.2% 감소율을 보인다. 이러한 결과는 PFPE에 존재하는 불소에 의한 효과로 판단된다. 그러나 PFPE의 함유가 증가할수록 접촉각 증가율은 낮아지며, 표면에너지 감소율도 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 XPS의 결과로도 확인할 수 있듯이 PFPE의 함량이 증가할수록 표면에 농축되는 불소의 함량이 작아지는 결과로부터 기인된다고 볼 수 있다. 이는 PUA의 표면이 충분히 불소로 채워져 있어 발생하는 결과로 판단된다.²⁰

결론

발수특성이 향상된 UV 경화 폴리우레탄 아크릴레이트 코팅제를 제조하기 위해 soft segment 성분으로 PCDL과 불소 화합물인 PFPE를 혼합한 폴리올을 사용하였다. Hard segment 성분인 디이소시아네이트는 H₁₂MDI 그리고 UV 경화 실시하기 위해 C=C결합을 가지는 HEA를 사용하여 합성 및 경화를 실시하였고 여러 가지 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다. PFPE의 함량이 증가할수록 PFPE의 유연한 특성으로 인해 점도가 감소하고 작업성이 향상된 결과를 얻었다. 기계적 강도는 감소하였으나 폴리우레탄 아크릴레이트의 단점이라고 할 수 있는 신율은 증가하였다. XPS 측정을 통해 불소가 효과적으로 표면에 고농도로 농축되는 것을 확인하였고 PFPE의 함량이 증가할수록 75.9°에서 최고 107.1°까지 접촉각이 상승하여 발수특성이 향상된 코팅제를 제조할 수 있었다. 이러한 결과는 발수 기능 및 non-fouling 코팅제 제조에 있어 다양하게 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 2015학년도 부경대학교 연구년[III] 교수 지원사업에 의하여 연구되었음(C-D-2015-0499).

참 고 문 헌

1. C. Bluestein, *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **17**, 83 (1981).
2. J. H. Lee, S. D. Hong, and Y. H. Kim, *Polym. Korea*, **37**, 2 (2013).
3. W. A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **55**, 19 (1963).
4. R. E. Baier and P. E. Meyer, *Chemtech.*, **16**, 178 (1986).
5. P. L. Nostro, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **56**, 245 (1995).
6. G. Yamauchi, K. Takai, and H. Sasito, *IEICE Trans. Electron.*, **E83-C**, 1139 (2000).
7. J. M. Park, Y. H. Lee, H. Park, and H. D. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40603 (2014).
8. Y. Yuan and M. S. Shoichet, *Macromolecules*, **33**, 4926 (2000).
9. W. Ming, J. Laven, and R. Minde, *Macromolecules*, **33**, 6886 (2000).
10. P. Jannasch, *Macromolecules*, **14**, 3045 (1998).
11. C. H. Baek, J. Y. Kong, S. H. Hyun, Y. J. Lim, and W. S. Kim, *Polym. Korea*, **29**, 433 (2005).
12. J. S. Shin, J. H. Lee, E. M. Kwak, J. K. Yun, and H. B. Kim, *Polym. Korea*, **36**, 5 (2012).
13. J. Y. Zhang, G. Windall, and L. W. Boyed, *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 568 (2002).
14. C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, and E. Weber-Koehl, *Polymer*, **42**, 5531 (2001).
15. J. Y. Kim, B. J. Moon, D. W. Kang, and S. H. Hwang, *Polym. Korea*, **34**, 6 (2010).
16. C. H. Cho, H. D. Seo, B. H. Min, H. K. Cho, S. T. Noh, H. G. Choi, Y. H. Cho, and J. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 825 (2002).
17. H. J. Kim, *Polym. Korea*, **25**, 33 (2001).
18. W. K. Lee, M. Toselli, and J. A. Gardella, Jr., *Macromolecules*, **34**, 3000 (2001).
19. S. H. Son, I. H. Kim, H. J. Lee, and J. H. Kim, *Polym. Korea*, **21**, 375 (1997).
20. E. Y. Shin and H. J. Kim, *Polym. Korea*, **35**, 2 (2011).
21. H. D. Hwang and H. J. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **362**, 274 (2011).
22. N. J. Jo, J. H. Chun, K. T. Lim, E. S. Jang, and W. K. Lee, *Macromol. Res.*, **21**, 821 (2013).
23. R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Sangermano, and A. Priola, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 345 (2004).
24. Y. U. Ahn, S. K. Lee, H. M. Jeong, and B. K. Kim, *Prog. Org. Coat.*, **60**, 17 (2007).
25. K. W. Lee, J. H. Ko, J. Y. Shim, and Y. H. Kim, *Polym. Korea*, **33**, 2 (2009).
26. A. Eceiza, M. D. Martin, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 297 (2008).