

과불화 알코올을 이용한 발수성 폴리우레탄 코팅 필름의 제조

김남우 · 안치용 · 송기창[†]

건양대학교 화공생명학과
32992 충남 논산시 내동 26
(2015년 12월 29일 접수, 2016년 1월 9일 수정본 접수, 2016년 1월 14일 채택)

Preparation of Water Repellent Polyurethane Coating Films Using Perfluoroalkyl Alcohol

Nam Woo Kim, Chi Young Ahn and Ki Chang Song[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26, Nae-dong, Nonsan, Chungnam, 32992, Korea
(Received 29 December 2015; Received in revised form 9 January 2016; accepted 14 January 2016)

요 약

불소가 함유된 폴리우레탄 코팅 용액을 과불화 알코올, toluene diisocyanate와 polycarbonate diol을 출발물질로 사용하여 합성하였다. 이렇게 합성된 불소 함유 폴리우레탄 코팅 용액을 기재인 PC 위에 스핀 코팅 후 120 °C에서 열경화 시켜 코팅 필름을 제조하였다. 제조된 코팅 필름의 물성을 FT-IR spectroscopy, UV-visible spectrometer, 접촉각 측정기와 연필경도 측정기를 사용하여 분석하였다. 과불화 알코올의 첨가는 코팅 필름의 발수성을 향상시켜, 물 접촉각을 81°에서 111°로 증가시켰다. 그러나 코팅 필름의 연필경도는 과불화 알코올의 첨가에도 불구하고 H로 일정하였다.

Abstract – Fluorinated polyurethane coating solutions were synthesized from perfluoroalkyl alcohol, toluene diisocyanate, and polycarbonate diol as starting materials. Next, coating films were prepared by spin-coating the fluorinated polyurethane coating solutions on the PC substrates, followed by thermal curing at 120 °C. The obtained fluorinated polyurethane coating films were characterized by FT-IR spectroscopy, UV-Vis spectrometer, contact angle tester and pencil hardness tester. Contact angle measurements of water on the coating films showed that the addition of perfluoroalkyl alcohol improved the water repellency and increased the contact angle from 81° to 111°. However, the pencil hardness of coating films exhibited a constant grade of H, irrespective of the addition of perfluoroalkyl alcohol.

Key words: Fluorinated polyurethane, Water Repellency, Contact Angle, Perfluoroalkyl alcohol, Coating Films

1. 서 론

독일에서 처음 개발된 폴리우레탄은 hard segment로서 이소시아네이트를 사용하고, soft segment로서 폴리올 또는 디아민 등을 사용하여 이들을 반응시켜 반복단위 내에 우레탄 혹은 우레아 결합을 갖도록 합성함으로써 제조된다[1]. 폴리우레탄은 일반적으로 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 콘크리트, 유리, 금속 재료 등의 코팅제나 접착제, 충진제 등으로 폭 넓게 사용되고 있으며 폴리우레탄이 지니고 있는 우수한 물성(내마모성, 인장강도, 유연성, 내구성, 강인성 등)으로 인해 그 사용 범위가 점차 증가하고 있다[2].

불소계 기능재료는 저에너지의 표면특성, 내열성, 내약품성 등의 다른 재료와는 다른 독특한 물성 때문에 전기, 전자, 기계, 화학 등

의 광범위한 산업 분야에서 사용되고 있다[3]. 폴리우레탄에 불소 수지나 원자를 도입하면 표면에너지가 저하되며, 열적 안정성 및 화학 저항성이 향상되고, 생체적합성 등의 폴리우레탄의 물성이 크게 향상되므로 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4].

일반적으로 폴리우레탄에 불소 성분을 도입하는 방법은 soft segment로서 폴리에테르나 폴리에스테르 형태의 fluorinated diol을 사용하는 방법[5,6], 불소기를 함유한 사슬연장제를 사용하는 방법[4,7]과 hard segment로서 fluorinated diisocyanate를 사용하는 방법[8-10] 등이 있다. 이 과정 중 불소 성분으로서 많이 사용되는 성분은 분자 내에 과불화기[CF₃(CF₂)_n]를 함유하고 있는 과불화 알코올이다. 이러한 과불화 알코올은 5~10 dyne/cm 정도의 낮은 표면 에너지를 나타낼 뿐만 아니라 산과 알칼리 및 유기용매 등의 화학약품에 대한 저항성이 우수하므로 발수 및 발유성과 방오성, 저 마찰성, 비 침착성 등의 특성을 나타내게 된다[10].

본 연구에서는 과불화 알코올을 폴리우레탄 수지의 출발물질인 toluene diisocyanate 및 polycarbonate diol과 반응시켜 불소가 함유된 폴리우레탄 prepolymer를 합성한 후 1,4-butanediol를 사용해 사

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: songkc@konyang.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

슬연장 시켜 발수성을 나타내는 폴리우레탄 코팅 용액을 합성하였다. 이 과정 중 과불화 알코올의 함량을 변화시켜 다양한 종류의 폴리우레탄 코팅 용액을 제조하였다. 제조한 코팅용액을 polycarbonate (PC) 기재 위에 스핀코팅 후 접착각, 연필경도, 부착력 및 투과율 등의 물성을 측정하여 과불화 알코올의 첨가량이 코팅 필름의 물성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 원료

폴리우레탄을 합성하기 위한 이소시아네이트로서 toluene-2,4-diisocyanate (TDI, Aldrich, Mw: 174.16 g/mol)를 사용하였고, 폴리올로서 polycarbonate diol (PCD, Ashai, Mw: 1000 g/mol)과 발수제로서 과불화 알코올인 3,3,4,4,5,5,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-1-octanol (perfluoroalkylalcohol, PFA, DuPont Capstone 62-AL, Mw: 364.1 g/mol)을 사용하였다. 사슬연장제로는 1,4-butanediol (1,4-BD, Aldrich, Mw: 90.12 g/mol)을 사용하였으며 촉매로서 dibutyltindilaurate (DBTDL, Aldrich, Mw: 631.56 g/mol)를 사용하였다. 폴리우레탄 제조 시 용매로서 acetone(ACE, Samchun, 99.5%)을 사용하였으며, 모든 시약들은 전처리과정 없이 그대로 사용하였다. 본 연구에서 사용된 주요 시약들의 구조식을 Fig. 1로 나타내었다.

2-2. 불소 함유 폴리우레탄 코팅 용액의 합성

응축기, 온도계 및 교반기가 연결된 500 mL의 4구 더블 자켓형 반응기에 원료물질인 TDI, PCD, PFA와 용매인 ACE를 첨가한 후 온도를 50 °C로 고정한 후 30 min 동안 혼합하였다. 그 후 촉매인 DBTDL을 첨가하여 1 hr 동안 반응시켜 불소 함유 폴리우레탄 prepolymer를 합성하였다. 또한 prepolymer의 사슬 연장제로 1,4-BD를 첨가하여 50 °C에서 2 hr 반응시켜 최종의 불소 함유 폴리우레탄 코팅 용액을 합성하였으며 이상의 실험절차를 Fig. 2로 나타내었다. 그 후 이 코팅 용액을 polycarbonate (PC) 기재 위에 스핀 코팅 후 120 °C에서 1 hr 동안 열경화 시켜 코팅 막을 제조하였다. Table 1은 과불화 알코올인 PFA를 첨가하지 않고 TDI와 PCD의 몰 비를 변화시켜 얻어진 순수한 폴리우레탄 코팅 용액의 조성이다. 반면 Table 2는 과불화 알코올인 PFA의 몰비를 변화시켜 제조한 불소 함유 폴리우레탄 코팅 용액의 조성을 나타낸다.

2-3. 시료 분석

2-3-1. 접착각 측정

코팅 도막의 접착각은 접착각 측정기(Phoenix mini, SEO, Korea)를 사용하여 측정하였으며, 표준 용액으로 물과 oleic acid를 코팅 도막 위에 떨어뜨려 측정하였다.

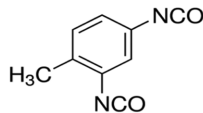
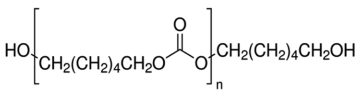
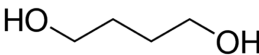
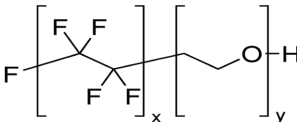
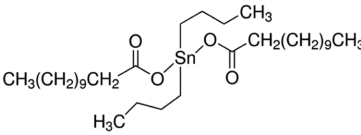
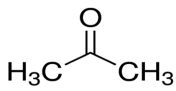
Materials	Abbreviation	Structural formula	Mw (g/mol)
Toluene-2,4-diisocyanate	TDI		174.16 g/mol
Polycarbonate diol	PCD		1000.0 g/mol
1,4-butanediol	1,4-BD		90.12 g/mol
Perfluoroalkyl alcohol	PFA		364.1 g/mol
Dibutyltin dilaurate	DBTDL		631.56 g/mol
Acetone	ACE		58.08 g/mol

Fig. 1. Structures and molecular weights of chemicals used in this work.

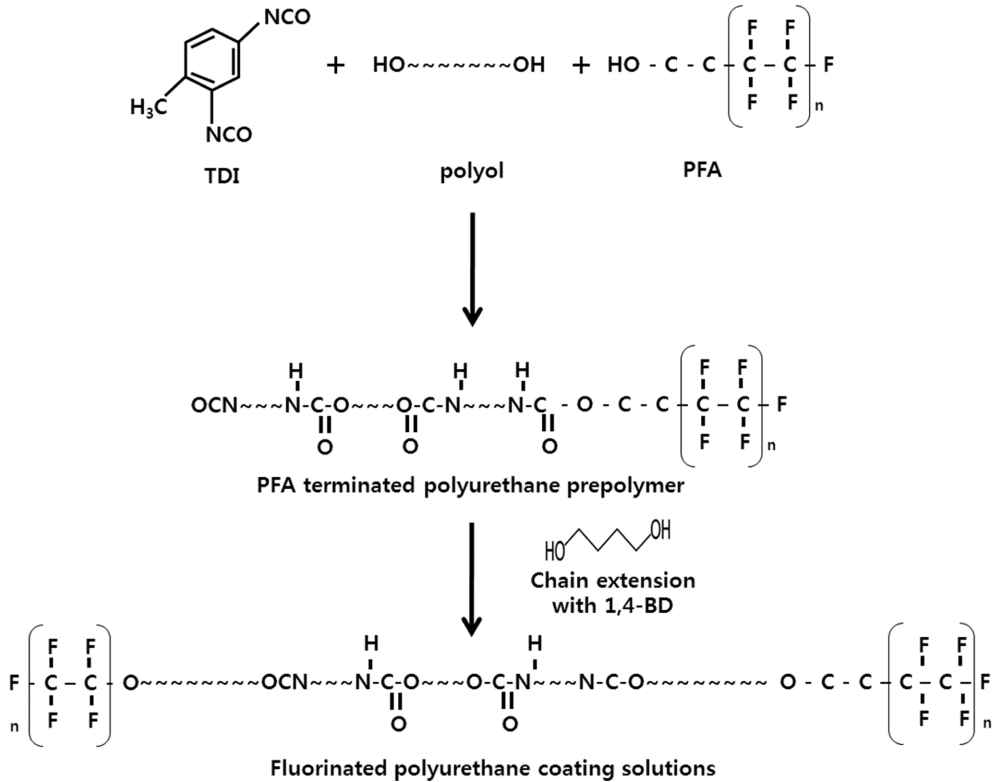


Fig. 2. Overall reaction scheme to prepare fluorinated polyurethane coating solutions.

Table 1. Recipe for the preparation of polyurethane coating solutions

Sample code	TDI mol	PCD mol	1,4-BD mol	Acetone g	DBTDL g
PU1	0.03375		0.01125		
PU2	0.05625		0.03375		
PU3	0.07875	0.0225	0.05625	100	0.01
PU4	0.10125		0.07875		
PU5	0.12375		0.10125		

Table 2. Recipe for the preparation of fluorinated polyurethane coating solutions

Sample code	TDI mol	PCD mol	PFA mol	1,4-BD mol	Acetone g	DBTDL g
PU4			0	0.07875		
PU4F1			0.01313	0.06562		
PU4F2	0.10125	0.0225	0.01969	0.05906	100	0.01
PU4F3			0.03938	0.03938		
PU4F4			0.07875	0		

2-3-2. 연필경도

연필경도 측정기(CT-PC1, CORE TECH, Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중(1 kg)을 가하면서 이것을 밀면서 측정하였다. 연필은 H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 Mitsubishi사 연필을 사용하였다.

2-3-3. 부착력

ASTM D 3359[11]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3 M Tape)를 부착한 후

급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 갯수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

2-3-4. 투과율

PC 기재 위에 코팅된 필름들의 투과율을 UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu, Japan)를 사용하여 200부터 800 nm의 파장 범위에서 측정하였다.

2-3-5. 화학적 구조 분석

FT-IR (Cary 630, Agilent Technologies)을 사용하여 제조된 불소 함유 폴리우레탄 코팅 용액의 화학적 구조를 분석하였다.

2-3-6. 코팅 필름의 표면 상태

제조된 코팅 필름의 표면 상태를 확인하기 위해 금속현미경(DM RXP, LEICA)을 사용하여 100배 배율로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 화학적 구조 분석

Fig. 3은 Fig. 2의 불소 함유 폴리우레탄의 합성 과정 중 반응시간 변화에 따라 생성된 화합물의 FT-IR spectra이다. Fig. 3(a)는 TDI와 PCD를 혼합하고 촉매인 DBTDL을 첨가하여 1 hr 동안 반응시켜 제조된 불소 함유 폴리우레탄 prepolymer의 spectrum이다. 3,300 cm⁻¹에서의 NH bending과 1,610-1,560 cm⁻¹ 부근에서의 COO stretch가 나타남으로서 폴리우레탄 prepolymer가 형성되었음을 알 수 있다[1]. 그러나 2,270 cm⁻¹에서의 NCO기가 강하게 나타남으로서 prepolymer 구조 중에 미반응 NCO기가 많이 남아있음을 알 수 있다. Fig. 3(b)는 폴리우레탄 prepolymer 형성 후 사슬연장제인 1,4-BD를 첨가하여 2 hr 동안 반응한 후에 형성된 최종의 불소 함유 폴리우레탄 코팅 용액의 spectrum으로 2,270 cm⁻¹에서의 NCO 피크가 거의 사라짐을 알 수 있다. 이는 사슬연장제(1,4-BD)와 남아 있는 NCO기 사이에 결합이 일어나 잔여 NCO기가 거의 소모되었음을 의미한다[2].

Fig. 4는 TDI와 PCD가 반응하여 얻어진 순수한 폴리우레탄과 TDI와 PCD에 과불화 알코올(PFA)이 첨가되어 제조된 불소 함유 폴리우레탄의 화학적 구조를 비교하기 위해 도시된 FT-IR spectra이다. Fig. 4(a)의 순수한 폴리우레탄과 Fig. 4(b)의 불소 함유 폴리우레탄은 거의 비슷한 특성 피크를 보이나 Fig. 4(b)에서는 1,245 cm⁻¹ 부근에서 과불화 알코올의 존재에 기인하는 과불화 알킬 그룹이 관찰되나 Fig. 4(a)에서는 이 피크가 관찰되지 않는다는 차이가 있다. 1,245 cm⁻¹ 부근에서의 과불화 알킬기의 존재는 과불화 알코올이 폴리우레탄 구조 내에 결합되어 있음을 의미한다[8].

3-2. 폴리우레탄 코팅 필름의 접촉각

Fig. 5는 Table 1의 조성에 의해 과불화 알코올이 첨가되지 않고 이소시아네이트인 TDI와 폴리올인 PCD의 NCO/OH 몰 비 변화에 따라 제조된 폴리우레탄 코팅 용액인 PU1, PU2, PU3, PU4, PU5

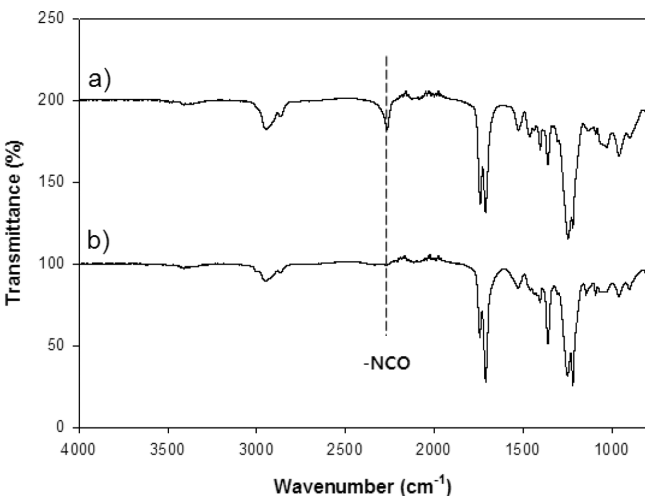


Fig. 3. FT-IR spectra of fluorinated polyurethane coating solutions obtained after reacting with different reaction times. (a) 1 hr and (b) 3 hr.

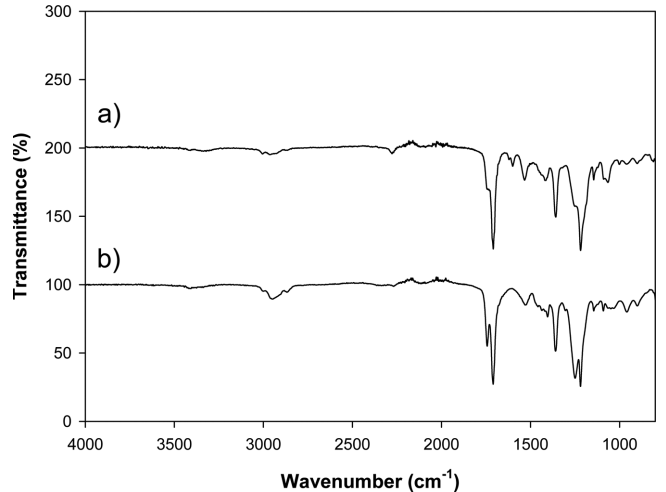


Fig. 4. FT-IR spectra of (a) pure polyurethane and (b) fluorinated polyurethane.

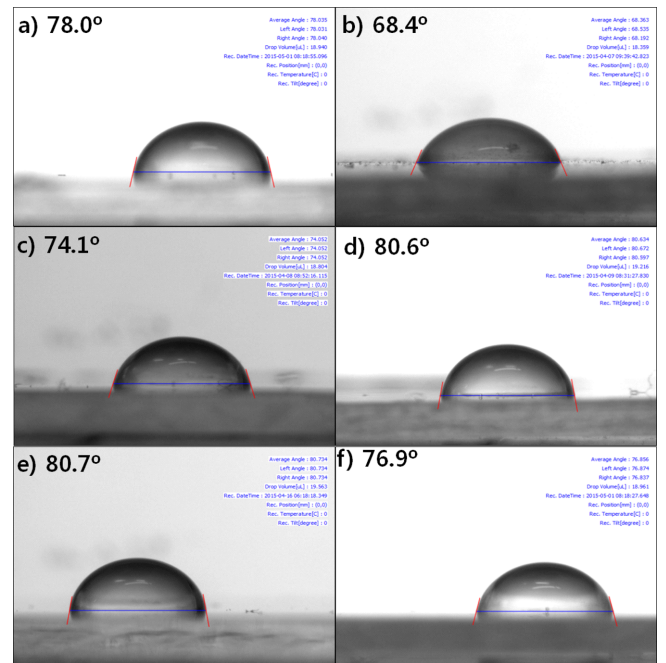


Fig. 5. Water contact angles of polyurethane coating films with different [NCO]/[OH] molar ratios in Table 1. (a) PC substrate, (b) PU1, (c) PU2, (d) PU3, (e) PU4, and (f) PU5.

시료의 물 접촉각을 측정된 결과이다. Fig. 5(a)는 코팅을 하지 않은 PC 기체의 접촉각으로 78.0°를 나타내 PC 기재 자체도 소수성을 나타내는 것을 알 수 있었다. Fig. 5(b-f)는 Table 1의 PU1, PU2, PU3, PU4, PU5 시료로 코팅된 PC 기체의 물 접촉각 결과로 각각 68.4°, 74.1°, 80.6°, 80.7°, 76.9°의 접촉각을 보이고 있다. Fig. 5(b-c)의 PU1과 PU2 시료의 접촉각은 PC 기재보다 더 낮은 접촉각을 보이는데 이는 Table 1의 조성에서 [NCO]/[OH] 몰 비인 R값이 각각 1.5와 2.5로 NCO 몰수가 적어 120 °C에서 1 hr 동안 열경화 후에도 코팅 도막이 제대로 경화되지 않은 것에 기인된다. 이 경우에는 이소시아네이트인 TDI가 폴리올인 PCD 보다 더 많이 첨가되었지만 열경화에 적합한 폴리우레탄 코팅 용액을 제조하기 위해서는 TDI가 더 첨가되어야 한다고 판단된다. PU3과 PU4는 R값이 3.5와 4.5

인 시료로 이 용액으로 제조된 필름의 물 접촉각은 각각 80.6°와 80.7°를 나타내어 PC 기재보다 대략 2° 정도 높은 접촉각을 보이므로 열경화용 폴리우레탄 코팅용액의 제조 시에는 R값이 최소한 3.5 이상이 되어야 된다는 것을 알 수 있다. 반면 R값이 5.5인 PU5의 경우에는 접촉각이 76.9°로 코팅하지 않은 PC 기재 보다 더 낮은 접촉각을 보였는데, 이는 R값이 너무 커지면 막의 두께가 상대적으로 두꺼워져 열경화가 잘 되지 않으므로 접촉각이 낮아졌다고 판단된다.

3-3. 불소 함유 폴리우레탄 코팅 필름의 접촉각

Fig. 6은 Table 2와 같이 과불화 알코올이 첨가된 폴리우레탄 코팅 용액의 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 물 접촉각에 미치는 영향을 살펴본 그림이다. Fig. 6(a)는 앞의 순수한 폴리우레탄인 PU4 조성으로 제조된 코팅 필름의 접촉각으로 80.7°의 접촉각을 나타내고 있다. 반면에 Fig. 6(b-d)는 Table 2의 PU4F1, PU4F2, PU4F3 용액으로 PC 기재에 코팅한 막의 접촉각 사진이며 각각 95.9°, 99.2°, 111.1°의 접촉각을 보여 과불화 알코올의 첨가량이 많아질수록 높은 수치의 접촉각을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 과불화 알코올 내의 불소가 표면에너지 낮춰 주며 불소끼리의 응집력에 의해 다른 물질들과는 반발력을 일으키므로 발수 기능을 나타내기 때문이다[9]. 반면에 Fig. 6(e)의 PU4F4 시료는 과불화 알코올의 함량은 가장 많으나 접촉각이 102.9°로 PU4F3 시료 보다 약 8° 정도 낮아지는 것을 알 수 있는데, 이는 과불화 알코올을 과량 첨가하게 되면 불소의 큰 전기음성도에 의해 자기들끼리의 응집이 일어나 폴리우레탄 주사슬 중에 결합되지 않으므로 접촉각이 오히려 낮아진다고 판단된다.

Fig. 7은 과불화 알코올이 첨가된 폴리우레탄 코팅 필름을 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 기름(올레인산, oleic acid) 접촉각에 미치는 영향을 살펴본 그림이다. Fig. 7(a)는 순수한 폴리우레탄 수지인 PU4 시료를 PC 기재 위에 코팅 후 접촉각을 측정한 결

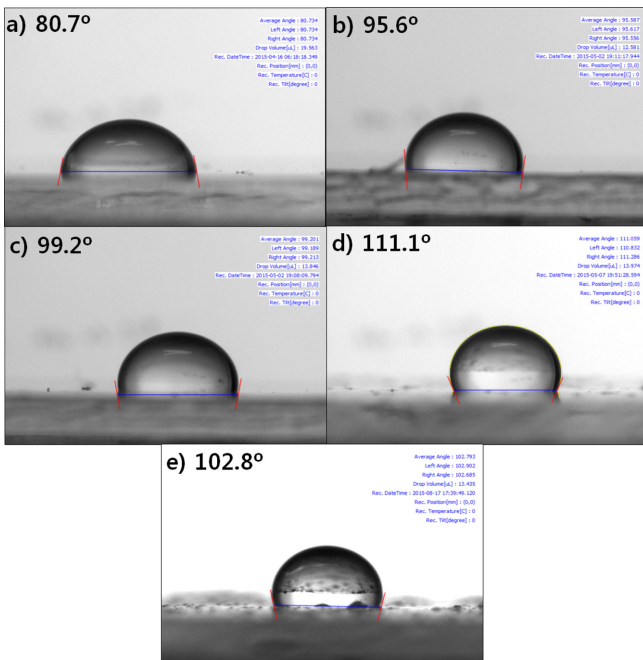


Fig. 6. Water contact angles of fluorinated polyurethane coating films with different perfluoroalkyl alcohol content in Table 2. (a) PU4, (b) PU4F1, (c) PU4F2, (d) PU4F3, and (e) PU4F4.

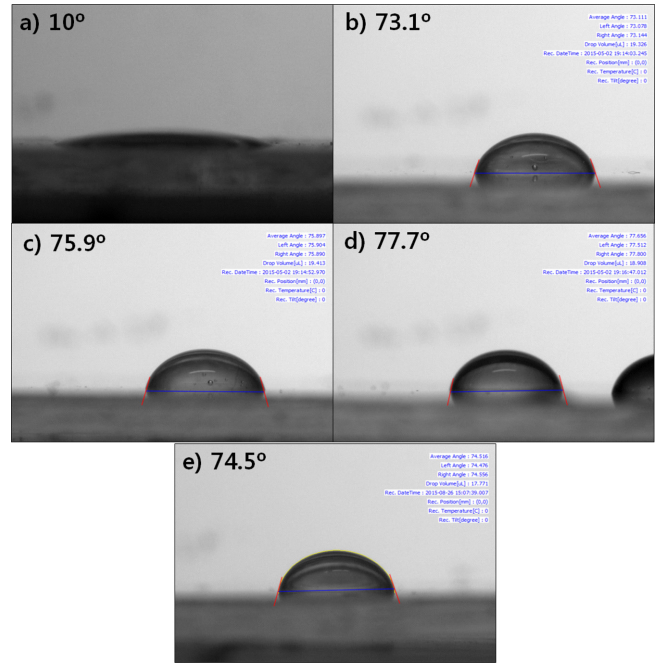


Fig. 7. Oil contact angles of fluorinated polyurethane coating films with different perfluoroalkyl alcohol content in Table 2. (a) PU4, (b) PU4F1, (c) PU4F2, (d) PU4F3, and (e) PU4F4.

과로 10°의 접촉각을 나타내, 폴리우레탄 코팅 필름은 친유성을 보임을 알 수 있다. 반면에 Fig. 6(b-d)는 과불화 알코올의 첨가량이 다른 PU4F1, PU4F2, PU4F3 시료로부터 제조된 필름의 기름 접촉각 결과로 73.1°, 75.9°, 77.7°의 접촉각을 보여 과불화 알코올이 첨가됨에 따라 기름 접촉각이 크게 증가하므로 과불화 알코올은 발유성을 나타냄을 알 수 있다. 반면에 과불화 알코올이 과량으로 첨가된 Fig. 6(e)의 PU4F4 시료는 PU4F3 시료의 접촉각(77.7°) 보다 낮은 74.5°의 접촉각을 보이므로 과불화 알코올 첨가량에는 최적치가 있음을 알 수 있다. 한편 이상의 Fig. 6과 Fig. 7의 결과로부터 불소 함유 폴리우레탄 코팅 필름은 발수성 및 발유성이 향상된 것을 알 수 있는데 이는 과불화 알코올의 특성에 기인된 것으로 실리콘 오일을 폴리우레탄 수지와 결합하였을 때 나타나는 발수성 및 친유성 결과와는 차이를 보인다.

3-4. 연필경도와 부착력

Table 3은 Table 1의 폴리우레탄 코팅 용액의 제조 시 과불화 알코올의 첨가 없이 이소시아네이트와 폴리올의 몰 비(R값)만을 변화시켜 제조한 코팅 필름의 연필경도 및 부착력을 측정한 결과이다. R값 변화에도 불구하고 모든 시료의 연필경도는 H를 나타내었다. 또한 부착력은 R값 변화에도 불구하고 모두 5B(100/100)의 우수한

Table 3. Pencil hardness and adhesion of polyurethane coating films with different [OH]/[NCO] molar ratios in Table 1

Sample code	[NCO]/[OH] molar ratio	Pencil hardness	Adhesion
PU1	1.5	H	5B
PU2	2.5	H	5B
PU3	3.5	H	5B
PU4	4.5	H	5B
PU5	5.5	H	5B

Table 4. Pencil hardness and adhesion of fluorinated polyurethane coating films with different amounts of perfluoroalkyl alcohol in Table 2

Sample code	Pencil hardness	Adhesion
PU4	H	5B
PU4F1	H	5B
PU4F2	H	5B
PU4F3	H	5B
PU4F4	H	5B

결과를 나타내었다.

Table 4는 Table 2의 과불화 알코올 함유 폴리우레탄 코팅 용액의 제조 시 이소시아네이트와 폴리올의 몰 비를 4.5로 고정시키고 과불화 알코올 첨가량을 변화시켜 제조한 폴리우레탄 코팅 필름의 연필경도 및 부착력 측정 결과이다. 과불화 알코올 첨가량 변화에도 불구하고 코팅 필름은 모두 H의 연필경도를 나타내 과불화 알코올의 존재는 코팅 필름의 연필경도에 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 반면에 부착력은 과불화 알코올의 첨가량과 상관없이 모두 5B(100/100)의 우수한 결과를 나타내었다.

3-5. 코팅 도막의 투과율

Fig. 8은 Table 1의 폴리우레탄 코팅 필름의 제조 시 이소시아네이트와 폴리올의 몰 비(R값) 변화가 코팅 필름의 투과율에 미치는

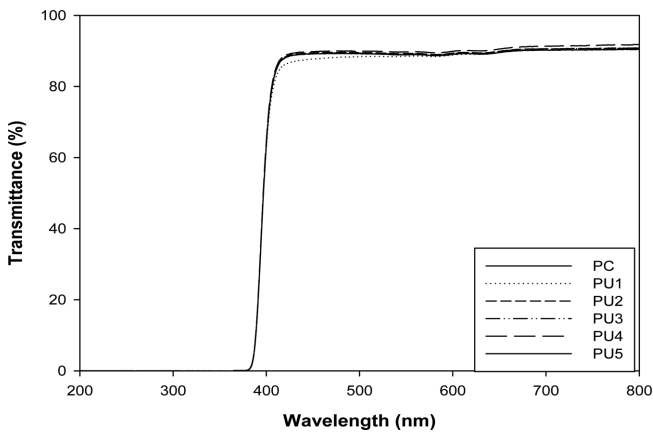


Fig. 8. UV-visible transmittances of polyurethane coating films with different [NCO]/[OH] molar ratios in Table 1.

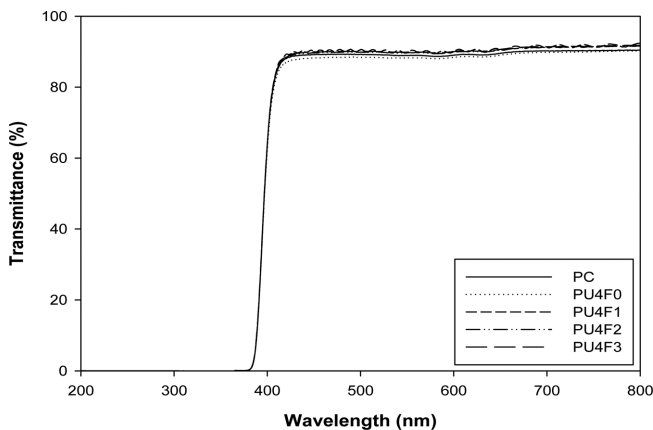


Fig. 9. UV-visible transmittances of fluorinated polyurethane coating films with different perfluoroalkyl alcohol content in Table 2.

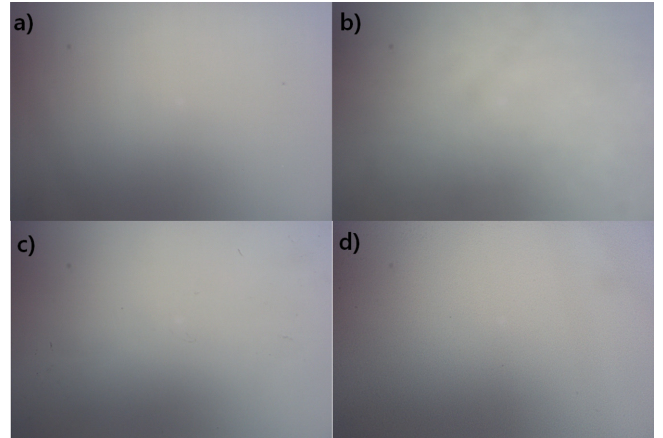


Fig. 10. Surface morphology of fluorinated polyurethane coating films with different perfluoroalkyl alcohol content in Table 2. (a) PU4F1, (b) PU4F2, (c) PU4F3, and (d) PU4F4.

영향을 측정한 결과이다. R값 변화에도 불구하고 모든 시료들이 가시광선 영역(400~800 nm)에서 코팅을 하지 않은 순수한 PC 기재와 같은 90%의 높은 투과율을 보였다.

Fig. 9는 Table 2의 과불화 알코올이 함유된 폴리우레탄 코팅 필름의 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 투과율에 미치는 영향을 측정한 결과이다. 과불화 알코올 첨가량 변화에도 불구하고 코팅 필름은 모두 가시광선 영역(400~800 nm)에서 코팅을 하지 않은 순수한 PC 기재와 같은 90%의 높은 투과율을 보였다.

3-6. 코팅 도막의 표면 상태

Fig. 10은 Table 2의 과불화 알코올을 함유한 폴리우레탄 코팅 필름의 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 표면 상태에 미치는 영향을 측정한 결과이다. 제조된 폴리우레탄 코팅 용액을 PC 기재에 스핀 코팅하여 제조된 코팅 필름의 표면 상태를 확인하기 위하여 금속현미경을 이용하여 코팅 필름을 100배로 확대해 보았다. 코팅 용액에 불소가 함유되면 불소 분자끼리의 응집 현상 때문에 표면이 거칠어지는 경우가 생길 수 있다. 그러나 금속현미경 사진에서 보는 바와 같이 불소 첨가량 변화에도 불구하고 모든 코팅 필름은 응집 없이 매끈하고 깨끗한 결과를 보여주고 있다.

4. 결 론

이소시아네이트인 TDI, 폴리올인 PCD와 과불화 알코올인 PFA를 반응시켜 불소가 함유된 폴리우레탄 prepolymer를 형성한 후 1,4-BD를 첨가하여 사슬연장 시켜 불소 함유 폴리우레탄 코팅 용액을 제조하였다. 이 과정 중 여러 제조 변수가 코팅 용액의 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 과불화 알코올이 첨가된 폴리우레탄은 순수한 폴리우레탄에 비해 코팅 필름의 물접촉각이 81°에서 111°로 크게 증가하였다. 이는 과불화 알코올 내의 불소기가 표면에너지로 낮춰 주며 불소끼리의 응집력에 의해 다른 물질들과는 반발력을 일으키므로 발수 기능을 나타내기 때문이다.

(2) 순수한 폴리우레탄 수지는 10°의 기름 접촉각을 나타내므로 친유성을 보임을 알 수 있다. 반면에 폴리우레탄 수지 중에 과불화

알코올이 첨가되면 기름 접촉각이 78°로 증가하므로 불소 함유 폴리우레탄은 발수성을 나타냄을 알 수 있다.

(3) 과불화 알코올이 첨가된 폴리우레탄 코팅 필름의 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 연필경도에 미치는 영향을 측정한 결과, 과불화 알코올 첨가량 변화에도 불구하고 코팅 필름은 모두 H의 연필경도를 나타내 과불화 알코올은 코팅 필름의 연필경도에 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

(4) 과불화 알코올이 함유된 폴리우레탄 코팅 필름의 제조 시 과불화 알코올 첨가량이 코팅 필름의 투과율에 미치는 영향을 측정한 결과, 과불화 알코올의 첨가량 변화에도 불구하고 코팅 필름은 모두 가시광선 영역(400~800 nm)에서 코팅을 하지 않은 순수한 PC 기재와 같은 90%의 높은 투과율을 보였다.

감 사

본 연구는 중소기업청의 2014년 산학협력기술개발사업의 일환으로 연구되었습니다.

References

1. Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation and Properties of Aminosilane Terminated Waterborne Polyurethane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(4), 434-439(2010).
2. Hong, M. G., Shin, Y. T., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation of Silylated Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Colloidal Silica," *ibid.*, **48**(5), 561-567(2010).
3. Kim, D. K., Cha, M. S., Lee, J. E., Lee, K. W. and Lee, S. B., "Surface Properties of Water-Repellency Coating Films and Their Durability Effects," *Applied Chemistry*, **5**(1), 76-79(2001).
4. Zhu, Q. and Han, C. C., "Study of Telechelic Polyurethane with Perfluoropolyether Tails," *Polymer*, **51**, 877-882(2010).
5. Kim, Y. S., Lee, J. S., Ji, Q. and McGrath, J. E., "Surface Properties of Fluorinated Oxetane Polyol Modified Polyurethane Block Copolymers," *ibid.*, **43**, 7161-7170(2002).
6. Li, J., Zhang, X., Liu, Z., Li, W. and Dai, J., "Studies on Waterborne Polyurethanes Based on New Medium Length Fluorinated Diols," *J. Fluorine Chemistry*, **175**, 12-17(2015).
7. Wang, L. F. and Wei, Y. H., "Effect of Soft Segment on Properties of Fluorinated Polyurethanes," *Colloids and Surfaces B*, **41**, 249-255(2005).
8. Yang, F., Zhu, L., Han, D., Cao, R., Li, W., Chen, Y., Wang, X. and Ning, L., "Preparation and Failure Behavior of Fluorine-Containing Acrylic Polyurethane Coating," *Progress in Organic Coatings*, **90**, 455-462(2016).
9. Lim, C. H., Choi, H. S. and Noh, S. T., "Synthesis of Fluorine Polyurethane and Surface Modification," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(6), 913-916(1999).
10. Idem., "Synthesis of Fluorine Polyurethane and Surface Modification; II. Effect of Polyol Structure and Molecular Weight," *ibid.* **11**(4), 371-376(2000).
11. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," *ASTM International*, 927-929(1997).