



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월04일
(11) 등록번호 10-1272841
(24) 등록일자 2013년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 20/10 (2006.01) C08F 20/22 (2006.01)
C08F 20/32 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0134863
(22) 출원일자 2010년12월24일
심사청구일자 2010년12월24일
(65) 공개번호 10-2012-0072929
(43) 공개일자 2012년07월04일
(56) 선행기술조사문헌
JP2006335992 A*
US3522228 A*
Journal of Polymer Science: Part A: Polymer
Chemistry, Vol. 38, 3100-3105 (2000)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국생산기술연구원
충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
(72) 발명자
박인
서울특별시 서초구 서초2동 1335 무지개아파트 7
동 506호
황하수
서울특별시 양천구 오목로 148-20, 101호 (신정동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 10 항

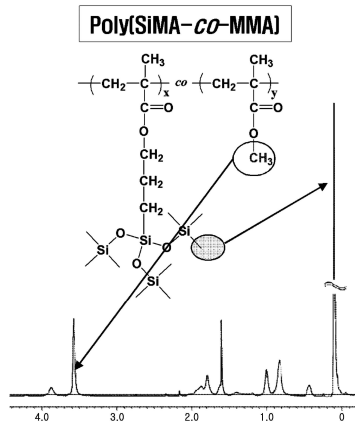
심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 용매를 이용한 초발수 공중합체의 합성과 그 응용

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 용매를 이용한 초발수 랜덤 공중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 초임계 이산화탄소 용매를 공중합 용매로 사용하고, 탄화수소 단량체와 실리콘 단량체 또는 불소화 단량체를 라디칼 공중합함으로써 초발수 성능을 가지는 표면코팅용 공중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김남현

서울특별시 영등포구 신길로54길 13 (신길동)

조계민

서울특별시 강남구 언주로30길 56, 삼성G동 3501호
(도곡동, 타워팰리스)

심진기

서울특별시 서초구 잠원동 강변아파트 2동 1003호

이준영

경기도 용인시 수지구 신봉2로 26, LG신봉자이1차
아파트 112동 804호 (신봉동)

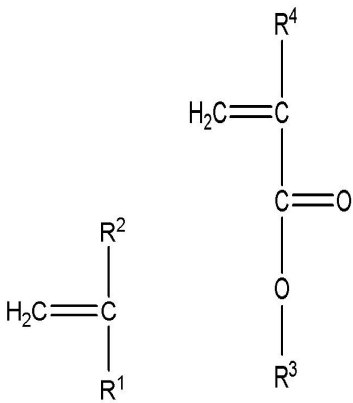
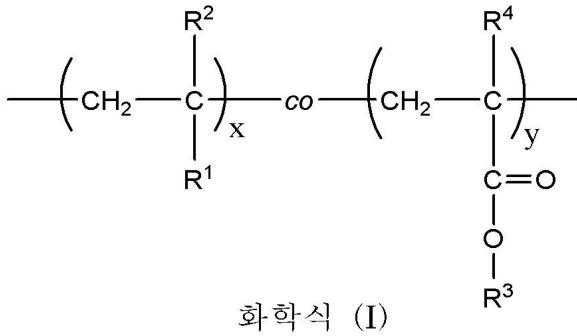
이상봉

경기도 안양시 동안구 안양천동로 162, 비산힐스테
이트아파트 105동 803호 (비산동)

특허청구의 범위

청구항 1

중합 개시제의 존재하에 하기 화학식 (III) 및 하기 화학식 (IV)로 표현되는 단량체 혼합물을 이산화탄소 용매 하에서 랜덤 공중합시키는 것을 포함하는, 하기 화학식 (I)로 표현되는 초발수 랜덤 공중합체의 제조 방법:



화학식 (III) 화학식 (IV)

식 중에서,

R¹은 COO(CH₂)_m-Si(OSi(CH₃)₃)₃, COO(CH₂)_n(CF₂)_o-CF₃ 또는 페닐이고,

R²는 수소 또는 C₁₋₃ 알킬이며,

R³은 옥시라닐(C₁₋₃ 알킬)이고,

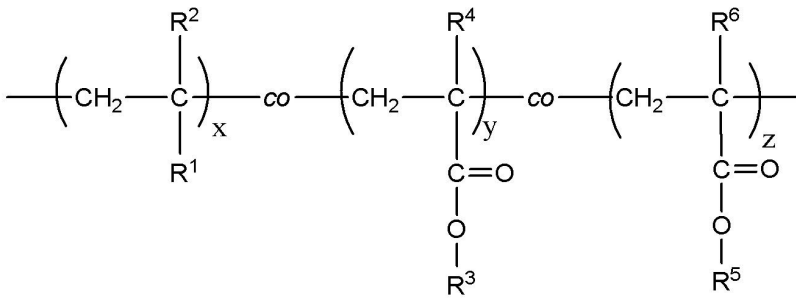
R⁴는 수소 또는 C₁₋₃ 알킬이며,

x는 1 내지 10000이고, y는 1 내지 10000이며,

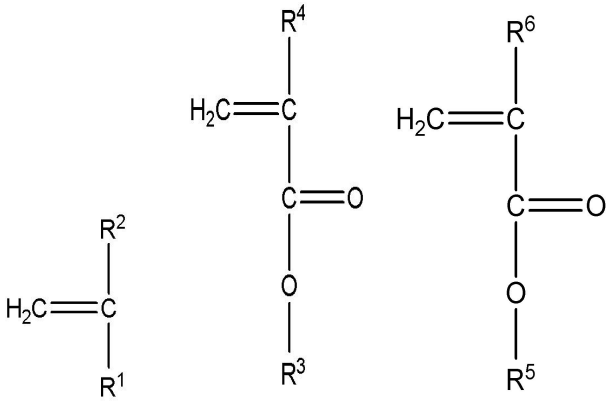
n은 1 내지 4이고, m은 1 내지 4이며, o는 0 내지 13이다.

청구항 2

중합 개시제의 존재하에 하기 화학식 (III), 하기 화학식 (IV) 및 하기 화학식 (V)로 표현되는 단량체 혼합물을 이산화탄소 용매 하에서 랜덤 공중합시키는 것을 포함하는, 하기 화학식 (II)로 표현되는 초발수 랜덤 공중합체의 제조 방법:



화학식 (II)



화학식 (III)

화학식 (IV)

화학식 (V)

식 중에서,

R¹은 COO(CH₂)_m-Si(OSi(CH₃)₃)₃, COO(CH₂)_n(CF₂)_o-CF₃ 또는 페닐이고,

R²는 수소 또는 C₁₋₃ 알킬이며,

R³은 옥시라닐(C₁₋₃ 알킬)이고,

R⁴는 수소 또는 C₁₋₃ 알킬이며,

R⁵는 수소 또는 C₁₋₃ 알킬로서 단, 상기 R³과 동일하지 않고,

R⁶은 수소 또는 C₁₋₃ 알킬이며,

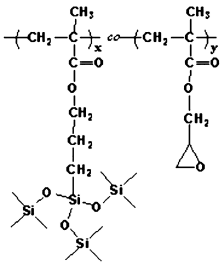
x는 1 내지 10000이고, y는 1 내지 10000이며, z는 1 내지 10000이고,

n은 1 내지 4이고, m은 1 내지 4이며, o는 0 내지 13이다.

.

청구항 3

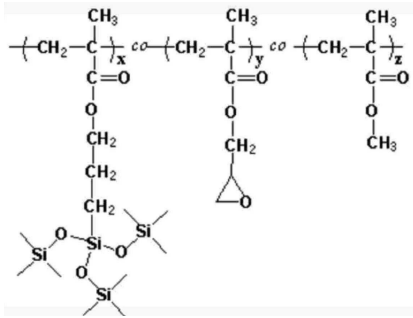
제1항에 있어서, 상기 화학식 (I)로 표현되는 초발수 랜덤 공중합체는



인 초발수 랜덤 공중합체의 제조 방법

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 화학식 (II)로 표현되는 초발수 랜덤 공중합체는



인 초발수 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합 개시제는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 디-t-부틸페록사이드, 벤조일페록사이드 또는 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴)인 초발수 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 화학식 (III)의 단량체 및 상기 화학식 (IV)의 단량체의 중량비는 1 내지 10000 : 1 내지 10000인 초발수 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 화학식 (III)의 단량체, 상기 화학식 (IV)의 단량체, 상기 화학식 (V)의 단량체의 중량비는 1 내지 10000 : 1 내지 10000 : 1 내지 10000인 초발수 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합 개시제의 양은 상기 단량체의 총량에 대하여 0.1 내지 10 중량%인 초발수 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항의 방법으로 제조된 초발수 랜덤 공중합체는 이산화탄소 용매 하에 물품의 표면에 코팅함으로써 초발수 물품을 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 물품은 섬유, 자동차, 도로 또는 필름인 초발수 물품을 제조하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 환경친화적인 이산화탄소 용매 하에서 실릴옥시실릴기 또는 퍼플루오로알킬기를 포함하는 메타크릴레이트계 단량체 또는 스티렌계 단량체와, 메틸기 또는 글리시딜기를 포함하는 메타크릴레이트계 단량체를 랜덤 공중합하여 초발수 공중합체를 제조하는 방법 및 상기 초발수 공중합체를 코팅시킴으로써 초발수 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전 세계적으로 매년 수많은 양의 유기 또는 할로젠 용매가 고분자 중합용매, 세정제 및 분산제로 사용되고 있다. 사용되는 용매는 모두 건강상의 위험 및 안전상의 위험이 따르고 환경에 유해하다. 특히 석유계 용매는 인화성 및 스모그를 발생시키며, 이러한 휘발성 용매를 대신하여 수용액과 같은 비 휘발성의 용매를 사용하게 될 경우 폐수가 발생되고, 세정 이후 건조에 많은 시간과 에너지를 필요로 하는 큰 단점이 있다.

[0003] 이러한 이유로 인해, 무독성이고, 불연성 물질이며, 값싸고 환경 친화적인 물질인 이산화탄소를 용매로 사용하는 것이 대안으로 제시되었다. 이산화탄소는 낮은 임계온도(31.1 °C)와 임계압력(73.8 bar)을 가지고 있어 쉽게 초임계 상태에 도달할 수 있으며, 초임계 상태에서 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 밀도 또는 용매세기를 변화시키기 용이하고, 감압에 의하여 가스 상태로 바뀌기 때문에 용질로부터 용매를 간단히 분리할 수 있는 장점이 있다. 즉 합성된 고분자 물질은 쉽게 이산화탄소와 분리되어 가치 있는 물질을 회수하거나 폐기물을 처리하기가 유리하며, 이산화탄소 용매는 대기 또는 여러 화학 공정의 부산물로 풍부하게 얻을 수 있어 따로 발생시킬 필요가 없을 뿐만 아니라, 사용된 이산화탄소는 재순환하여 재활용 될 수 있다.

[0004] 본 발명에서 합성하고자 하는 공중합체의 경우 그 단량체가 이산화탄소에 대해 좋은 용해도를 가질 뿐아니라 공중합체가 형성된 이후에도 이산화탄소와 높은 친화력을 가짐으로써 스프레이 코팅에 유리한 조건이 된다.

[0005] 한편 추운 지방에서 눈이나 얼음이 물체의 표면에 부착되어 적층되고 이로 인해 물체의 기계적 결합 또는 장애 뿐만 아니라 이들의 낙하로 인한 재해가 문제로 대두 되고 있다. 초발수 기술은 이의 해결방법으로써 초발수 재료를 이용하여 물질의 표면을 코팅함으로써 눈이나 얼음의 부착을 방지할 수 있다.

[0006] 초발수/발유 특성을 가지기 위해서, 물질의 표면은 표면 에너지가 낮은 마이크로/나노 크기의 3차원 구조를 가져야 한다. 이를 위해서 낮은 표면 에너지를 가지는 고분자 물질이 필수로 요구되며, 이렇게 제조된 고분자 물질은 이산화탄소에 좋은 용해도를 가져 이산화탄소 용매를 이용한 코팅이 가능하게 된다.

[0007] 표면 코팅재료는 도로, 점착제, 섬유, 정밀화학, 전기전자, 자동차, 조선산업 등의 각종 산업에서 다양한 용도로 활용되고 있다.

[0008] 표면코팅제로 사용되는 고분자물질의 종류는 다양하지만 초발수 성능을 가진 고분자 재료는 방오성, 윤활성, 저 표면 에너지 등의 기능을 함께 가지고 있어 그 응용성이 크다. 이러한 우수한 초발수 성능을 가진 고분자 재료는 실리콘계 및 불소계 단량체를 기본 단량체로 하고 탄화수소계 단량체를 부 단량체로 사용하여 라디칼 중합법을 이용해 공중합체를 제조함으로써 제조할 수 있다.

- [0009] 상기 실리콘계와 불소계 단량체에 함유되어 있는 실리콘 작용기 및 불소작용기로 구성된 오일의 표면장력은 각각 21 mJ/m^2 과 18 mJ/m^2 이하로 극소수성을 나타내며 현존하는 물질의 작용기 중에서 가장 낮은 표면에너지로 가진다. 이들 실리콘작용기와 불소작용기는 그 낮은 표면에너지로 인해 물질의 표면에 도포되었을 때 공기 측으로 배향을 하게 되어 독특한 초발수 성능이 발현된다.
- [0010] 한편 표면코팅제의 재료를 제조하는 공지의 방법으로는 실리콘 작용기 또는 불소작용기를 포함하는 비닐계열의 단량체와 탄화수소계 비닐그룹의 단량체를 이산화탄소 용매하에서 라디칼 중합개시제를 이용하여 공중합함으로써 제조가능하다. 이 방법은 공정이 간단하고, 우수한 성능을 발휘한다.
- [0011] 보다 자세히는, 이산화탄소 용매하에서 메타크릴레이트계 또는 스티렌계 단량체를 중합 개시제의 존재하에 랜덤 공중합시켜, 초발수 고분자를 제조할 수 있는데, 상기 단량체로는 트리메틸실릴옥시실릴기 또는 퍼플루오로알킬기를 포함하는 메타크릴레이트계 단량체(예컨대 SiMA 내지 Zonyl TM)를 들 수 있다. 상기 단량체의 모노머의 함량을 조절함으로써 공중합체의 물리화학적 특성을 조절할 수 있는데, 상기 단량체의 성분이 증가할수록 이산화탄소에 대한 용해도는 증가하게 된다. 특히 퍼플루오로알킬계 단량체 성분의 양이 증가할 경우 일반 유기 용매에 대한 공중합체의 용해도가 감소하게 되지만 이산화탄소 용매에는 용해도가 더욱 증가하는 특성을 가진다. 즉 일반 용매하에서의 공중합에서는 퍼플루오로알킬계의 함량을 높이기 어렵지만 이산화탄소 용매하에서는 그 함량을 100%까지 증가 시킬 수 있는 장점이 있다. 따라서, 적절한 이산화탄소 용매 조건하에서 단량체 및 이들의 농도를 선택함으로써 공중합체의 물리화학적 특성을 조절하여 초발수 성질이 뛰어난 공중합체를 합성할 필요가 있다.
- [0012] 이에, 본 발명자는 이산화탄소 용매를 이용한 초발수 공중합체의 제조방법을 연구한 결과, 이산화탄소 용매 하에서 실리콘계 또는 불소계 비닐단량체와 탄화수소계 비닐단량체간의 라디칼 공중합을 이용하여 랜덤 공중합체를 합성하였으며, 이 공중합체를 이산화탄소 용매하에서 물질의 표면에 코팅하였을 경우 우수한 초발수 성능을 나타냄을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

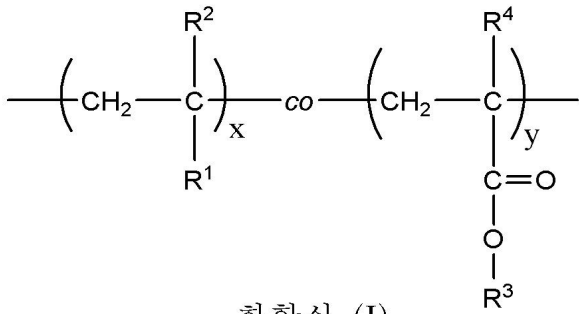
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 표면코팅시 발수성이 크게 향상되고, 이산화탄소에 좋은 용해도를 가져 별도의 유기 용제 및 유화제를 사용하지 않고도 탁월한 초발수 능력을 보이는 표면코팅용 초발수 랜덤 공중합체를 제조하는 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.
- [0014] 또한, 본 발명은 상기 초발수 공중합체를 이산화탄소 용매 하에 코팅하여 초발수 물품을 제조하는 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

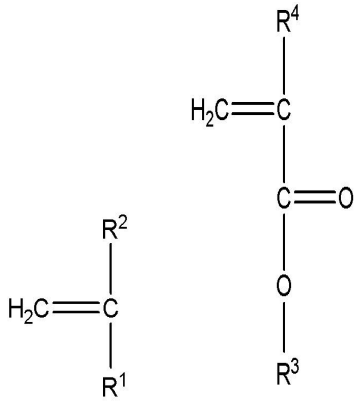
과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하나의 양태로서, 중합 개시제의 존재하에 하기 화학식 (III) 및 하기 화학식 (IV)로 표현되는 단량체 혼합물을 이산화탄소 용매 하에서 랜덤 공중합시키는 것을 포함하는, 하기 화학식 (I)로 표현되는 초발수 랜덤 공중합체의 제조 방법을 제공한다.



화학식 (I)

[0016]



화학식 (III) 화학식 (IV)

[0017]

[0018] 식 중에서,

[0019] R¹은 COO(CH₂)_m-Si(OSi(CH₃)₃)₃, COO(CH₂)_n(CF₂)_o-CF₃ 또는 페닐이고,

[0020] R²는 수소 또는 C₁₋₃ 알킬이며,

[0021] R³은 수소, C₁₋₃ 알킬 또는 옥시라닐(C₁₋₃ 알킬)이고,

[0022] R⁴는 수소 또는 C₁₋₃ 알킬이며,

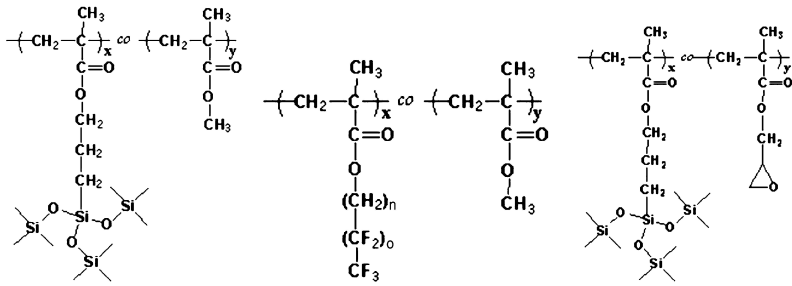
[0023] x는 1 내지 10000이고, y는 1 내지 10000이며,

[0024] n은 1 내지 4이고, m은 1 내지 4이며, o는 0 내지 13이다.

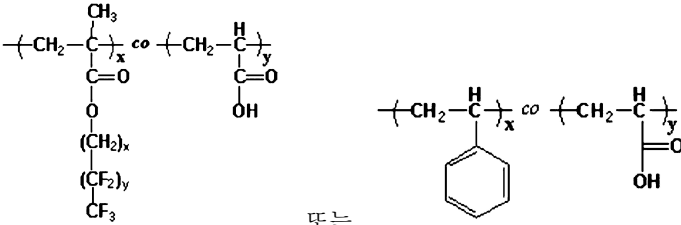
[0025] 본 발명에서 상기 화학식 (I)의 바람직한 구현예에 있어서, 상기 R²는 수소 또는 메틸이고, 상기 R³은 수소, -메틸, 또는 옥시라닐메틸이며, 상기 R⁴는 수소 또는 메틸이다.

[0026] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 R¹은 COO(CH₂)₂-Si(OSi(CH₃)₃)₃ 또는 COO(CH₂)_n(CF₂)_o-CF₃이고(n은 1 내지 4이고, o는 0 내지 13이다), 상기 R²는 C₁₋₃ 알킬이거나 또는, 상기 R¹은 페닐이고 상기 R²는 수소이다.

- [0027] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 R³ 및 R⁴는 각각 수소이거나 또는, 상기 R³ 및 R⁴는 각각 C₁₋₃ 알킬이거나 또는, 상기 R³은 옥시라닐(C₁₋₃ 알킬)이고, R⁴는 메틸이다.
- [0028] 본 발명에서 사용되는 용어 "이산화탄소"란, 고압상태에서 형성된 액체 이산화탄소를 의미한다. 상기 중합과정에서 사용되는 이산화탄소 용매의 온도 범위는 50℃ 내지 100℃, 압력 범위는 150 bar 내지 500 bar로 사용한다.
- [0029] 본 발명에서 사용되는 용어 "초발수"란, 고체 표면의 돌기로 인하여 액체, 즉 물이 접촉할 때, 접촉각이 150° 이상 또는 흐름각이 10° 이내가 되어 물방울과의 접촉 면적이 최소화되어 물방울이 돌기 위에 맺히거나 굴러 떨어지는 것을 의미한다.
- [0030] 본 발명에서 사용되는 용어 "랜덤 공중합체"란, 공중합체를 이루는 둘 또는 그 이상의 단량체가 무작위로 배열되어 공중합체를 이루는 공중합체를 의미한다.
- [0031] 본 발명에서 사용되는 용어 "메타크릴레이트계"란, H₂C=C(CH₃)C(=O)OR 형태의 화합물을 의미한다. 본 발명에 사용되는 메타크릴레이트계 단량체의 R로서는 -(CH₂)₂-Si(OSi(CH₃)₃)₃, -(CH₂)₂-(CF₂)_o-CF₃(o는 1 내지 8), -(CH₂)_x-CH₃(x는 0 내지 12), 에폭시작용기, 또는 수소 등을 들 수 있다.
- [0032] 본 발명에서 사용되는 용어 "스티렌계"란, 벤젠고리에 이중결합이 컨쥬게이트된 CH₂=CH-페닐 형태의 화합물 및 그 유도체를 의미한다.
- [0033] 본 발명에서 사용되는 용어 "SiMA"란, 3-[트리스(트리메틸실릴옥시)실릴]-프로필 메타크릴레이트를 의미한다.
- [0034] 본 발명에서 사용되는 용어 "Zonyl™"란, 듀퐁(Dupont)사의 플루오로알킬메타크릴레이트의 혼합물을 의미하는 것이다.
- [0035] 본 발명에서 사용되는 용어 "MMA"란, 메틸메타크릴레이트를 의미하는 것이다.
- [0036] 본 발명에서 사용되는 용어 "GMA"란, 글리시딜메타크릴레이트를 의미하는 것이다.
- [0037] 본 발명에서 사용되는 용어 "AA"란, 아크릴산을 의미하는 것이다.
- [0038] 상기 화학식 (I)로 표현되는 초발수 랜덤 공중합체로는,



[0039]



[0040]

내지 10000이다).

을 들 수 있다(단, x는 1 내지 10000이고, y는 1

[0041]

상기 화학식 (III)의 단량체 및 화학식 (IV)의 단량체는 1 내지 10000 : 1 내지 10000의 중량비로 사용하는 것이 바람직하다.

[0042]

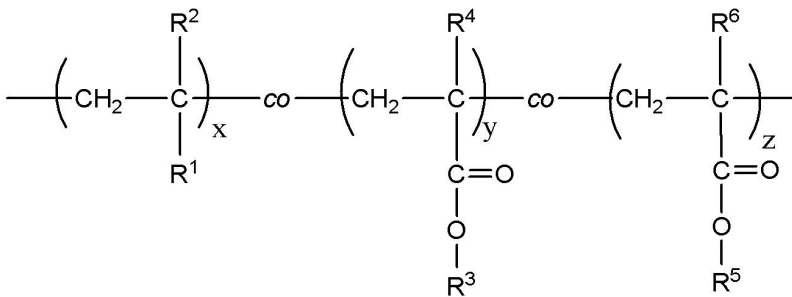
본 발명에 사용되는 용어 "중합 개시제"란, 상기 화학식 (III) 또는 (IV)의 단량체와 반응하여 중간체를 형성함으로써, 중합의 개시를 유도하는 물질을 의미한다. 상기 중합 개시제는 라디칼 중합개시제로서, 구체적으로는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 디-t-부틸페록사이드, 벤조일 페록사이드 또는 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴) 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043]

상기 단량체의 총량에 대하여 상기 중합개시제는 0.1 내지 10 중량%의 범위로 사용하는 것이 바람직하다.

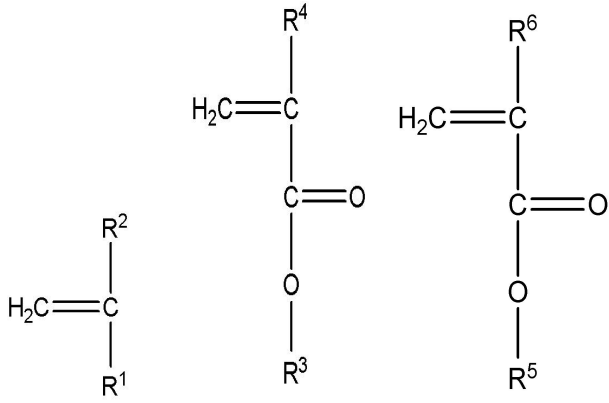
[0044]

다른 하나의 양태로서, 본 발명은 중합 개시제의 존재하에 하기 화학식 (III), 하기 화학식 (IV) 및 하기 화학식 (V)로 표현되는 단량체 혼합물을 이산화탄소 용매 하에서 랜덤 공중합시키는 것을 포함하는, 하기 화학식 (II)로 표현되는 초발수 랜덤 공중합체의 제조 방법을 제공한다.



화학식 (II)

[0045]



화학식 (III) 화학식 (IV) 화학식 (V)

[0046]

식 중에서,

[0047]

[0048] R^1 은 $\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{-Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$, $\text{COO}(\text{CH}_2)_n(\text{CF}_2)_o\text{-CF}_3$ 또는 페닐이고,

[0048]

[0049] R^2 는 수소 또는 C_{1-3} 알킬이며,

[0049]

[0050] R^3 은 수소, C_{1-3} 알킬 또는 옥시라닐(C_{1-3} 알킬)이고,

[0050]

[0051] R^4 는 수소 또는 C_{1-3} 알킬이며,

[0051]

[0052] R^5 는 수소 또는 C_{1-3} 알킬로서 단, 상기 R^3 과 동일하지 않고,

[0052]

[0053] R^6 은 수소 또는 C_{1-3} 알킬이며,

[0053]

[0054] x는 1 내지 10000이고, y는 1 내지 10000이며, z는 1 내지 10000이고,

[0054]

[0055] n은 1 내지 4이고, m은 1 내지 4이며, o는 0 내지 13이다.

[0055]

[0056] 본 발명에서 상기 화학식 (II)의 바람직한 구현 예에 있어서, 상기 R^2 는 수소 또는 메틸이고, 상기 R^3 은 수소, -메틸, 또는 옥시라닐메틸이며, 상기 R^4 는 수소 또는 메틸이고, 상기 R^5 는 메틸 또는 옥시라닐메틸이며, 상기 R^6 은 메틸이다.

[0056]

[0057] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 R^1 은 $\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ 또는 $\text{COO}(\text{CH}_2)_n(\text{CF}_2)_o\text{-CF}_3$ 이고(n은 1 내지 4이고, o는 0 내지 13이다), 상기 R^2 는 C_{1-3} 알킬이거나 또는, 상기 R^1 은 페닐이고 상기 R^2 는 수소이다.

[0057]

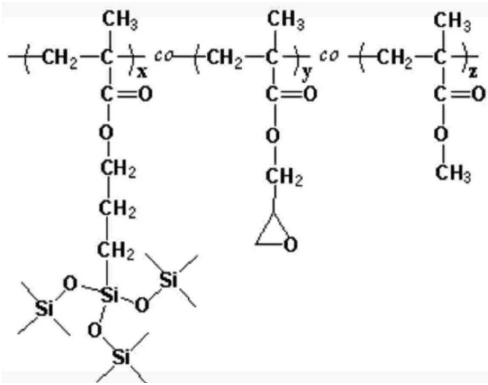
[0058] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 R^3 및 R^4 는 각각 수소이거나 또는, 상기 R^3 및 R^4 는 각각 C_{1-3} 알킬이거나 또는, 상기 R^3 은 옥시라닐(C_{1-3} 알킬)이고, R^4 는 메틸이다.

[0058]

[0059] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 R^5 및 R^6 은 각각 C_{1-3} 알킬이다.

[0059]

[0060] 상기 화학식 (II)로 표현되는 초발수 랜덤 공중합체로는,



[0061] 을 들 수 있다(단, x는 1 내지 10000이고, y는 1 내지 10000이며, z는 1 내지 10000이다).

[0062] 본 발명에서, 상기 코팅은 스프레이 코팅법으로 수행할 수 있다.

[0063] 본 발명에 따른 초발수 랜덤 공중합체는 x 및 y 또는 x, y 및 z간의 상호간의 비에 따라 그 특성이 달라질 수 있으며, 전체 분자량은 10,000 내지 10,000,0이 좋다.

[0064] 상기 화학식 (III), 화학식 (IV) 및 화학식 (V)로 표현되는 단량체는 1 내지 10000: 1 내지 10000 : 1 내지 10000의 중량비로 사용하는 것이 바람직하다.

[0065] 상기 단량체의 총량에 대하여 상기 중합 개시제는 0.1 내지 10 중량%의 범위로 사용하는 것이 바람직하다.

[0066] 또 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조되는 화학식 (I) 또는 (II)로 표현되는 초발수 랜덤 공중합체를 이산화탄소 용매 하에 물품의 표면에 코팅함으로써 초발수 물품을 제조하는 방법을 제공한다.

[0067] 본 발명에서, 상기 물품으로는 섬유, 자동차, 도료 또는 필름 등을 예로 들 수 있다.

발명의 효과

[0068] 본 발명에 따른 초발수 랜덤 공중합체는, 낮은 표면에너지를 가지며, 이산화탄소 용매에 대한 용해도가 좋아 이산화탄소를 용매로 사용하여 제조 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 초발수 랜덤 공중합체는 초발수 랜덤 공중합체가 코팅된 표면의 경우 낮은 표면에너지로 인해 물에 대한 젖음성이 저하되어 물이 묻지 않는 초발수 표면의 형성이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0069] 도 1은 실시예 1에 따른 ¹H NMR 결과를 나타낸 것이다.
 도 2는 실시예 2에 따른 ¹H NMR 결과를 나타낸 것이다.
 도 3은 실시예 3에 따른 ¹H NMR 결과를 나타낸 것이다.
 도 4는 슬라이드 글라스에 스핀 코팅된 중합체의 물 접촉각 사진을 나타낸 것이다; (A) 폴리(SiMA), (B) 폴리

(SiMA-co-MMA), (C) 폴리(Zonyl-co-MMA).

도 5는 슬라이드 글라스에 스프레이 코팅된 고분자의 SEM 사진과 물접촉각 사진을 나타낸 것이다; (A) 폴리(SiMA), (B) 폴리(SiMA-co-MMA), (C) 폴리(Zonyl-co-MMA).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의하여 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0071] **비교예 1 : 폴리(3-[트리스(트리메틸실릴옥시)실릴]-프로필 메타크릴레이트;SiMA)의 합성**

[0072] 스텐레스 고압 반응기(30 ml)내 마그네틱(teflon-coated) 바와 함께 3-[트리스(트리메틸실릴옥시)실릴]-프로필 메타크릴레이트 2 g 및 AIBN 0.02 g을 넣은 후 ISCO 실린지(Model 260D) 펌프를 이용하여 반응기 내부에 이산화탄소를 주입하고 65°C, 248 bar에서 12시간 반응시켰다. 중합 완료 후, 반응기를 냉각시켜 반응을 종료하였다. 이후 반응기를 감압하여 이산화탄소를 가스상태로 배출시킨 후 생성된 고분자 물질을 회수하고, 고진공하에 24시간 건조시켰다. 건조 생성물의 무게를 측정하여 중합체의 수율을 계산하고, ¹H NMR 및 GPC 분석을 통하여 단량체의 조성비와 분자량을 각각 측정하였다.

[0073] **실시예 1 : 폴리(SiMA-co-MMA)의 합성**

[0074] 스텐레스 고압 반응기(30 ml)내 마그네틱(teflon-coated) 바와 함께 1 g의 MMA, 0.02 g(단량체의 2wt%)의 폴리 3-[트리스(트리메틸실릴옥시)실릴]-프로필 메타크릴레이트 2 g 및 메틸 메타크릴레이트 2 g 및 AIBN 0.04 g을 넣은 후 ISCO 실린지(Model 260D) 펌프를 이용하여 반응기 내부에 이산화탄소를 주입하고 65°C, 248 bar에서 12시간 반응시켰다. 중합 완료 후, 반응기를 냉각시켜 반응을 종료하였다. 이후 반응기를 감압하여 이산화탄소를 가스상태로 배출시킨후 생성된 고분자 물질을 회수하고, 고진공하에 24시간 건조시켰다. 건조 생성물의 무게를 측정하여 중합체의 수율을 계산하고, ¹H NMR 및 GPC 분석을 통하여 단량체의 조성비와 분자량을 각각 측정하였다.

[0075] **실시예 2 : 폴리(Zonyl-co-MMA)의 합성**

[0076] 스텐레스 고압 반응기(30 ml)내 마그네틱(teflon-coated) 바와 함께 Zonyl TM 2 g, 메틸 메타크릴레이트 2 g 및 AIBN 0.04 g을 넣은 후 ISCO 실린지(Model 260D) 펌프를 이용하여 반응기 내부에 이산화탄소를 주입하고 65°C, 248 bar에서 12시간 반응시켰다. 중합 완료 후, 상기 반응기를 얼음물에 넣어 냉각시키고, 이산화탄소를 서서히 제거하였으며 생성물을 회수하고, 고진공하에 24시간 건조시켰다. 건조 생성물의 무게를 측정하여 중합체의 수율을 계산하고, ¹H NMR 및 GPC 분석을 통하여 단량체의 조성비와 분자량을 각각 측정하였다.

[0077] **실시예 3 : 폴리(SiMA-co-GMA-co-MMA)의 합성**

[0078] 스텐레스 고압 반응기(30 ml)내 마그네틱(teflon-coated) 바와 함께 3-[트리스(트리메틸실릴옥시)실릴]-프로필 메타크릴레이트 2 g 및 글리시딜메타크릴레이트 1g 메틸 메타크릴레이트 2 g 및 AIBN 0.05 g을 넣은 후 ISCO 실린지(Model 260D) 펌프를 이용하여 반응기 내부에 이산화탄소를 주입하고 65°C, 248 bar에서 12시간 반응시켰다. 중합 완료 후, 상기 반응기를 얼음물에 넣어 냉각시키고, 이산화탄소를 서서히 제거하였으며 생성물을 회수하고, 고진공하에 24시간 건조시켰다. 건조 생성물의 무게를 측정하여 중합체의 수율을 계산하고, ¹H NMR 및 GPC 분석을 통하여 단량체의 조성비와 분자량을 각각 측정하였다.

[0079] 아래 표 1은 비교예 1 및 실시예 1, 2에서 제조한 중합체의 물성을 정리한 것이다.

표 1

[0080]

중합체	SiMA(Zonyl) 공급률 (wt/wt %)	SiMA(Zonyl) 혼입률 (wt/wt %)	Mn (g/mol)	PDI (Mw/Mn)	수율 (%)	유리전이온도(T _g)(°C)
비교예 1 (폴리(SiMA))	100	100	51000	1.8	72.1	-33
실시예 1 (폴리(SiMA-co-MMA))	50	55	55000	1.9	70.5	61.6
실시예 2 폴리(Zonyl-co-MMA)	20	26	64400	1.7	78.1	93.2

[0081]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1에 따른 SiMA 단독 중합체의 경우 -33°C로 유리전이 온도가 상당히 낮은 것을 확인할 수 있었다. 실시예 1에 따른 공중합체의 경우, 공중합체 중의 SiMA의 중량비가 55%로, 비교적 유리 전이 온도가 높은 것으로 알려진 MMA와 공중합 되어, 유리 전이 온도가 61.6°C로 상승하였음을 확인할 수 있었다. 실시예 2에서 폴리(Zonyl-co-MMA)의 경우는 93.2°C의 유리 전이 온도를 나타내며 중합에 이산화탄소에 대한 용해도가 SiMA 함유 고분자에 비해 높아 상대적으로 분자량이 큰 공중합체가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[0082]

실험예 1: 합성한 중합체의 표면 에너지 분석(스핀 코팅을 이용한 물의 접촉각 측정)

[0083]

상기 비교예 1 및 실시예 1, 2에서 제조한 공중합체의 표면 에너지를 분석하기 위하여, 각 중합체를 아세톤에 용해시킨 후, 슬라이드 글라스에 스핀코팅하고 물의 정적 접촉각을 측정하였으며, 얻은 결과를 도 4에 나타내었다.

[0084]

도 4에 나타난 바와 같이, (A) 폴리(SiMA)는 118°, (B) 폴리(SiMA-co-MMA)는 97°, (C) 폴리(Zonyl-co-MMA)는 101°의 접촉각 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0085]

실험예 2: 합성한 중합체의 표면 에너지 분석(스프레이 코팅을 이용한 물의 접촉각 측정)

[0086]

상기 비교예 1 및 실시예 1, 2에서 제조한 중합체를 이산화탄소 용매에 용해시킨 후 스프레이 건을 이용하여 코팅을 수행하고 전자주사현미경으로 관찰하였으며, 얻어진 결과를 도 5에 나타내었다.

[0087]

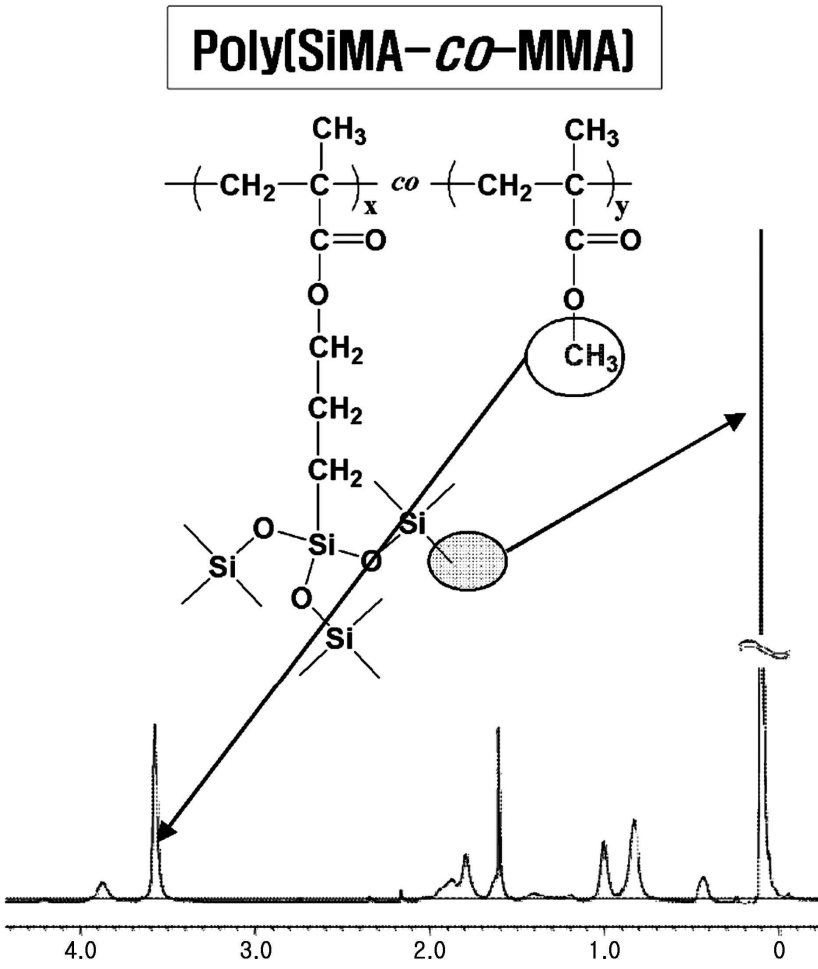
도 5에 나타난 바와 같이, 폴리(SiMA)의 경우 표면에 거의 거침성이 없는 평평한 표면 특성을 나타내고 있는데, 폴리(SiMA)의 유리전이온도가 상온보다 낮은 비정질 중합체이기 때문에 분사 후 마이크론 크기의 입자들이 표면으로 흘러내리기 때문으로, 발수성이 저하될 것으로 예상된다.

[0088]

또한, SEM 내부의 접촉각 사진에서는, 물 접촉각이 (A) 폴리(SiMA)는 118°, (B) 폴리(SiMA-co-MMA)와 (C) 폴리(Zonyl-co-MMA)는 모두 180°에 가깝게 나타났으며, 이는 SEM 사진에 나타난 바와 같이, 서브미크론 크기의 중합체 입자가 모여서 새로운 마이크론 입자를 형성하는 바이너리 구조를 형성했음을 확인할 수 있었다.

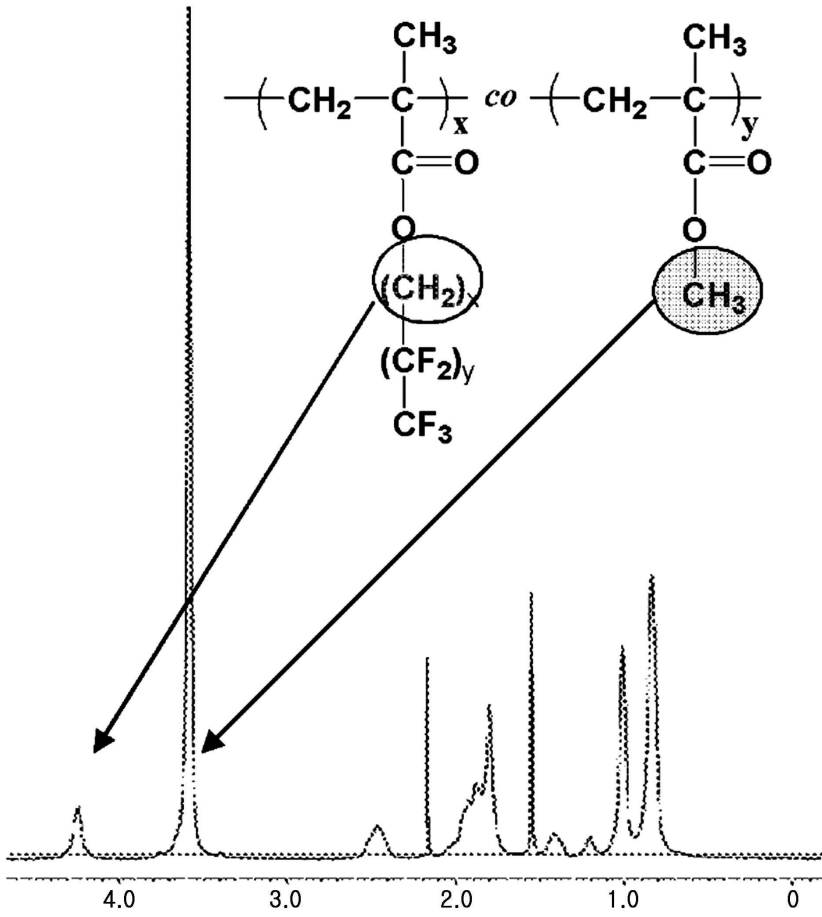
도면

도면1



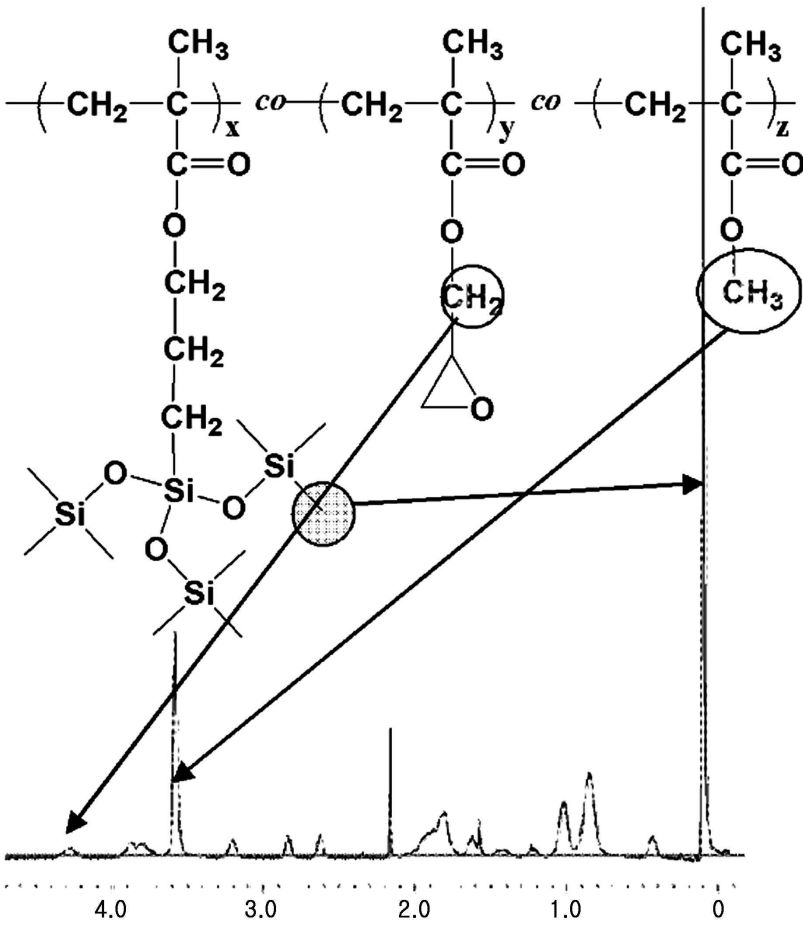
도면2

Poly(Zonyl TM-co-MMA)

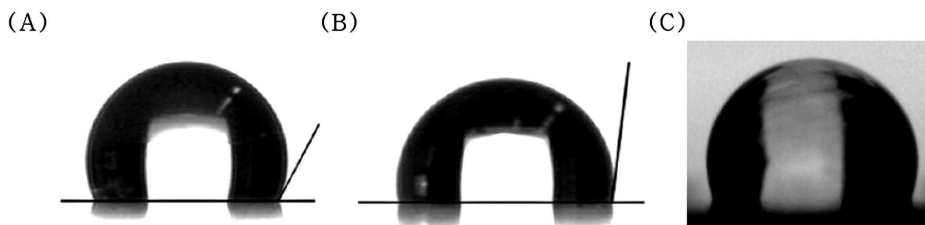


도면3

Poly(SiMA-*co*-GMA-*co*-MMA)



도면4



도면5

