

불소함유 랜덤 공중합체의 표면 특성

박인준 · 이수복 · 고재천

한국화학연구소 화학공학연구부
(1991년 12월 27일 접수, 1992년 5월 29일 채택)

Surface Properties of Random Copolymer Containing Perfluoroalkyl Ethyl Acrylate

In Jun Park, Soo-Bok Lee and Jaechon Koh

Dept. of Chem. Eng., Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea
(Received 27 December 1991; accepted 29 May 1992)

요 약

공중합 단량체로 perfluoroalkyl ethyl acrylate(FA) 혼합물, 스테아릴메타아크릴레이트와 염화비닐리덴을 사용하여 용액 중합에 의해 FA 공중합체를 합성하였다. 유리판에 이 공중합체의 피막을 형성시켜 DCAA(Dynamic Contact Angle Analyzer)로 접촉각을 측정함으로써 FA 공중합체의 표면특성을 분석하였다. FA 공중합체의 고유의 접촉각을 얻기 위해서는 피막 형성시 FA 공중합체의 고형분 농도가 0.08 wt% 이상인 피막 형성 용액을 사용해야 한다. FA 공중합체의 발유성은 발수성에 비하여 FA 공중합체의 FA 함량에 크게 영향을 받으며, FA 공중합체의 임계표면장력도 FA 함량에 아주 민감하게 변한다. FA 공중합체의 FA 함량이 40-60 wt% 범위에서 임계표면장력은 18.0과 8.2 dyne/cm 사이의 값을 보인다. FA 공중합체의 표면에너지 추정에 Young-Fowkes-Good식과 Young-Kaelble식이 적합하다. FA 공중합체의 표면에너지는 거의 dispersion component만으로 구성된다.

Abstract—Perfluoroalkyl ethyl acrylate(FA) copolymers were prepared by solvent polymerization using FA mixture, stearylmetacrylate and vinylidene chloride as comonomers. A film of FA copolymer was formed on a slide glass, and its surface properties were analyzed by measuring the contact angles with DCAA(Dynamic Contact Angle Analyzer). The solid content of FA copolymer in the copolymer coating solution used to prepare the film of FA copolymer should be above 0.08 wt%. The oil repellency of FA copolymer is more dependent upon the FA content of FA copolymer than the water repellency. The critical surface tension of FA copolymers varies sensitively with FA content. The critical surface tension of FA copolymers, whose FA content is in the range of 40-60 wt%, shows a value between 18.0 and 8.2 dyne/cm. Young-Fowkes equation and Young-Kaelble equation are suitable for the prediction of surface energy of FA copolymer. The surface energy of FA copolymers consists of mainly dispersion component.

1. 서 론

Perfluoroalkyl ethyl acrylate(FA) 공중합체는 주단

량체인 perfluoroalkyl ethyl acrylate[$R_f(CH_2)_2OCO-CHCH_2$, $R_f=F(CF_2)_n$, $n=6-16$]와 관능기를 갖는 타단량체와의 공중합에 의해 합성된다. 이러한 FA 공중합

Table 1. Perfluoroalkyl ethyl acrylate composition

Chain length of perfluoroalkyl group	Composition(wt%)
C ₆	2.29
C ₈	57.25
C ₁₀	25.40
C ₁₂	9.47
C ₁₄	2.64
C ₁₆	0.63
기타	2.32

체는 표면에너지가 극히 낮은 FA의 특성때문에 수용액이나 유기용매와 접촉시 매우 큰 접촉각을 나타내며, 각종 발수 발유제, 방오 가공제, 이형제 및 내부식성, 비접착성 코팅제 등의 표면 가공제로서 산업에의 응용 범위가 광범위하다[1]. FA와 공중합체를 이루는 단량체로는 지방족, 방향족 또는 polyether그룹을 포함한 아크릴 또는 메타아크릴산의 에스테르 등이다. 공중합 단량체들은 피착제와의 결합력 증대 또는 공중합물의 유연성 부여 등의 공중합물의 물성을 변화시키며 그 기능을 보완한다.

본 연구에서는 perfluoroalkyl ethyl acrylate 주단량체와 다른 공중합 단량체를 용매 중에서 중합하여 얻어진 FA 공중합체의 표면 특성을 분석하였다. 사용한 FA 단량체는 사슬 길이가 C₆에서 C₁₆까지 섞여있는 혼합물을 사용하였고, 다른 공중합 단량체로는 스테아릴메타아크릴레이트(SMA)와 염화비닐리덴(VDC)을 사용하였다. 합성된 공중합체를 유리판 상(slide glass)에 코팅시켜 물 및 여러 유기액체에 대한 접촉각을 Dynamic Contact Angle Analyzer(DCAA)로 측정하였고, 이로부터 공중합체의 발수발유성, 임계표면장력 등의 표면 특성을 분석하였다.

2. 실험

2-1. 불소 함유 랜덤 공중합체 합성

사용된 FA 단량체는 Table 1과 같은 조성을 갖는 혼합물로서 독일의 Hoechst사 제품이며, 평균 분자량은 570.1이다. FA와 함께 사용된 단량체인 SMA와 VDC는 각각 Tokyo Kasei Co. 및 Aldrich Co.제품이다. 중합은 1,1,1-trichloroethane(TCE)을 용매로, 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)을 개시제로 하여 용액 중합하였으며, 사용된 용매, 개시제, 단량체는 시약급이다.

FA 공중합체는 사용한 단량체의 조성을 달리하여 두 종류를 합성하였는데, 단량체비는 무게비로 각각 FA/VDC/SMA=40/20/40와 FA/VDC/SMA=60/20/20이다. 이하에서는 전자를 SP1, 후자를 SP2로 칭하기로 한다.

Table 2. Wetting liquids and their surface tensions(Temp. = 23±1°C)

Wetting liquid	Surface tension(dynes/cm)
n-Pentane	15.75
n-Octane	21.80
n-Dodecane	25.32
n-Hexadecane	27.50
Dicyclohexyl	33.00
Glycerol	63.40

또한 SP1 및 SP2의 혼합에 의해 SP3 및 SP4를 제조하였다. SP3은 SP1과 SP2가 70 대 30, SP4는 30 대 70의 비율로 섞여 있다. 중합 방법은 아래와 같다. 1l 반응기(autoclave)에 30g의 단량체 혼합물과 269.1g의 TCE를 투입하고 70°C까지 가열하여 잘 저어준다. 70°C에 도달할 때, 0.9g의 AIBN을 용액에 투입하여 공중합을 시작한다. 반응은 70°C±3°C에서 약 20시간 동안 진행된다. 반응 진척도는 GC를 사용하여 FA의 전환율을 분석하여 추적하고 전환율 98%에서 반응을 완료한다.

2-2. Slide glass에 공중합체 피막 형성

불균일한 합성 FA 공중합체의 피막 형성을 방지하기 위해 slide glass표면을 깨끗이 하는 것은 매우 중요하다. Slide glass의 전처리에는 아래와 같이 수행하였다. Slide glass를 약 1일 동안 진한 황산용액에 담근 후, 꺼내어 증류수로 씻어준다. 그 후 아세톤이 담긴 초음파 세척기에 넣어 약 1시간 동안 세척한다. 세척된 slide glass는 고분자 피막 형성전에 부탄가스를 이용한 푸른 불꽃(blue flame)으로 표면 처리한다.

피막 형성용 FA 공중합체 용액은 앞의 중합 반응물을 사염화에틸렌(tetrachloroethylene)으로 희석하여 제조하였다. 피막 형성용 FA 공중합체 용액의 FA 공중합체 함유량은 0.02-0.4 wt% 범위에서 변화시켰다. Slide glass에 FA 공중합체 피막을 형성하기 위해서 slide glass를 피막 형성용 FA 공중합체 용액에 10초 동안 담근 후 서서히 꺼내 오븐에서 10분간 80°C를 유지하여 용매를 제거하였다. 균일한 피막을 얻기 위하여 1개의 slide glass에 대해 4회씩 코팅을 수행하였다.

2-3. 표면 특성의 측정

고분자의 표면 특성 중 표면에너지는 표면장력을 알고 있는 용매와 고분자간의 접촉각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 본 연구에서는 Wilhelmy plate방법을 이용한 미국 Cahn Instruments Co.의 Dynamic Contact Angle Analyzer(DCAA)인 DCA 322 모델을 사용하여 FA 공중합체 표면과 접촉 액체와의 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정

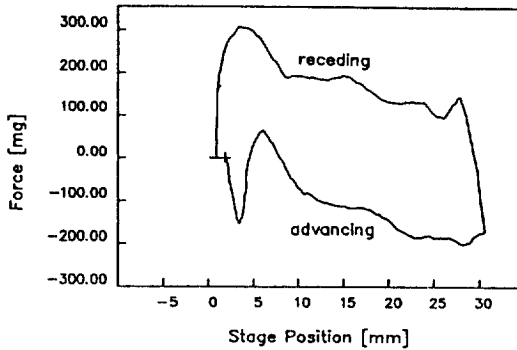


Fig. 1. A typical wetting cycle of DCAA for an erroneous surface coating(copolymer: SP1, solid content of copolymer coating solution: 0.2 wt%, no. of coating: 2, Wetting liquid: water).

용매는 Aldrich Co. 제품을 사용하였으며, 이들 용매에 대해 DCA 322를 이용하여 표면장력을 측정한 결과는 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3-1. FA 공중합체 피막 형성과 접촉각

형성된 FA 공중합체 피막과 용매 사이의 정확한 접촉각을 얻기 위해서 피막 형성 상태가 좋고 균일해야 한다. 피막 형성 상태는 slide glass상에 코팅된 피막에 대한 DCAA의 wetting cycle을 검토함으로써 알 수 있다. Fig. 1은 전형적으로 불량한 피막 형성의 예로서 SP1을 이용하여 FA 공중합체의 함량이 0.2 wt%인 피막 형성 용액을 만들고 이것으로 slide glass를 2회 코팅하여 물로 접촉각을 측정한 경우이다. Stage position 3-10 mm 사이에서 advancing line의 급격한 증가가 나타나며 그 원인은 불균일 코팅에 의한 피막 형성이 제대로 되지 않은 유리면의 강한 친수성 때문이라고 생각된다. 반면에 Fig. 2는 Fig. 1에서와 같은 피막 형성 용액을 이용하여 4회 코팅하여 얻어진 FA 공중합체 피막에 대하여 글리세롤을 접촉 용매로 이용한 wetting cycle이다. Advancing 및 receding line의 균일함을 알 수 있으며, 코팅이 잘 이루어져 그 표면이 균일한 것으로 판단된다. DCAA의 wetting cycle을 관찰하여 slide glass상의 고분자의 코팅 상태를 간접적으로 확인할 수 있을 것이다. 코팅 횟수를 변화시켜 DCAA의 wetting cycle을 관찰한 결과, 균일하게 코팅된 합성 고분자 표면을 얻기 위해 4회 이상의 코팅이 필요함을 알 수 있었다. 이하의 접촉각 측정 실험에서는 4회 코팅한 시편을 사용하였다.

Fig. 2에 나타난 wetting cycle 중의 CD 및 EF는 각각 접촉 용매와 FA 공중합체 표면간의 advancing 및 reced-

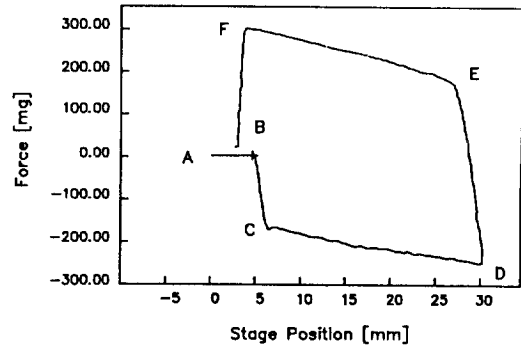


Fig. 2. A typical wetting cycle of DCAA for a good surface coating(copolymer: SP1, solid content of copolymer coating solution: 0.2 wt%, no. of coating: 4, Wetting liquid: glycerol).

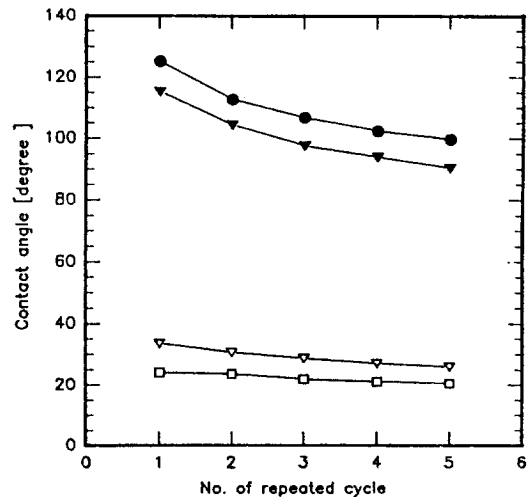


Fig. 3. Wettability change according to repeated number of wetting cycle(copolymer: SP1, solid content of copolymer coating solution: 0.2 wt%, Wetting liquid: water).

- Advancing angle for 1st half of advancing line
- ▽ Receding angle for initial half of receding line
- ▼ Advancing angle for last half of advancing line
- Receding angle for last half of receding line

ing 거동을 나타낸다. Fig. 2의 advancing line과 receding line으로부터 각각 advancing angle 124.97°, receding angle 0°를 얻었으며 advancing과 receding 거동의 차이인 hysteresis가 존재함을 알 수 있다. Hysteresis의 발생 원인은 두 가지로 생각할 수 있다. Advancing line 수행시 접촉 액체의 흡착이나 침투때문에 고분자 표면이 보다 wettable해져서 receding line 수행시 접촉 액체에 대한 접촉각이 작아져 hysteresis가 발생하는 경우[2]와

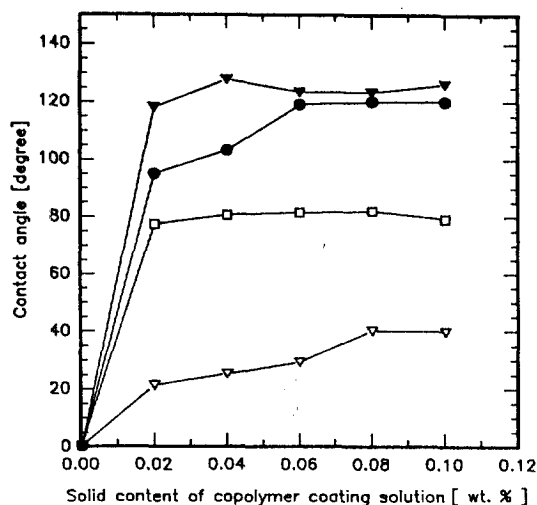


Fig. 4. Wettability vs. solid content of copolymer coating solution.

FA copolymer	●	▽	▼	□
Wetting liquid	Water	n-Dodecane	Water	n-Dodecane

고분자 표면과 접촉 액체 사이의 계면장력을 줄이기 위해 고분자의 측쇄가 접촉 액체에 따라 반전하는 경우이다[3, 4]. 후자의 예로서 본 계에서는 친수성기인 -Cl의 경우 FA 공중합체 표면과 물의 접촉시 물쪽으로 배향하고 반면에 소수성기인 -R_n는 계면 밑으로 숨는 거동을 예상할 수 있다. Fig. 3은 SP1의 FA 공중합체 함량이 0.2 wt%인 피막 형성 용액으로 코팅한 시편을 접촉 액체로 물을 사용하여 동일한 속도로 advancing-receding cycle 실험을 연속적으로 반복 실시한 결과이다. DCAA에 측정되는 wetting cycle의 advancing line과 receding line을 각각 전반부와 후반부의 2부분으로 나누어 접촉각을 계산하고, 같은 시료를 연속적으로 반복하여 접촉각을 측정된 결과가 Fig. 3이다. 동일 advancing line(또는 receding line)에서 전반부와 후반부를 기준으로 계산된 각각의 advancing angle(또는 receding angle)이 서로 약 10° 정도 차이가 나는 것을 알 수 있다(후반부가 10° 정도 작음). 또한 반복 횟수가 증가함에 따라 시편 전반부 및 후반부의 접촉각이 거의 일정하게 감소함을 알 수 있다.

이것으로부터 본 계의 hysteresis의 원인은 접촉 액체가 FA 공중합체 피막에 흡착되거나 침투되기 때문이라고 추론할 수 있다. 만일 hysteresis의 원인이 측쇄의 반전 때문이라고 한다면, 측쇄의 반전에 소요되는 시간이 1

회의 wetting cycle 시간(약 7분)보다 매우 짧을 경우에는 반복 측정시에도 접촉각이 동일하게 나타나야 한다. 따라서 FA 공중합체의 측쇄가 접촉 액체에 따라 반전하는데 필요한 시간은 적어도 1회의 wetting cycle 시간보다 길다는 것을 알 수 있다. 시편 후반부의 접촉각이 시편 전반부의 접촉각보다 작은 것은 wetting cycle 측정시 시편 후반부가 접촉 액체의 증기와 접촉하는 시간이 길어 더 많은 접촉 액체가 흡착되기 때문인 것으로 추정된다. Lavielle와 Schultz[5]는 폴리에틸렌 및 아크릴산 계에 대하여 물을 접촉 액체로 사용하여 접촉각을 측정하여 접촉각이 평형에 도달하는데 약 5일이 소요된다는 것을 밝혔다. 고분자 피막에 존재하는 측쇄가 반전하는데 많은 시간이 소요된다는 것을 의미한다. 이하의 실험결과 해석에서는 advancing angle을 채택하였다.

3-2. FA 공중합체의 발수발유성

합성된 FA 공중합체의 발수성과 발유성을 조사하기 위하여 FA 공중합체의 고형분 농도를 0.01 wt% 범위 내에서 변화시켜 제조한 피막 형성 용액으로 slide glass 상에 형성시킨 피막에 대하여 접촉각을 측정하였다 (Fig. 4). 발수성 측정을 위한 접촉 액체로는 물을, 발유성 측정 접촉 액체로는 n-dodecane을 각각 사용하였다. 피막 형성 용액의 FA 공중합체 고형분 농도가 증가함에 따라 접촉각이 증가하는 경향을 보인다. 즉, 발수성과 발유성이 모두 향상된다. FA 공중합체의 고형분 농도가 약 0.08% 이상에서는 접촉각이 거의 일정한 값을 보인다. 이것은 섬유, plastic 및 피혁 등의 제품을 FA 공중합체로 표면 개질할 때, 피막 형성 용액 중의 FA 공중합체 고형분 농도가 적어도 0.08% 이상이어야 한다는 것을 보여준다.

발수 발유성 측정에 사용한 FA 공중합체 SP1과 SP2의 FA 함유량은 각각 40과 60 wt%이다. 피막 형성 용액의 FA 공중합체 고형분 농도가 0.08 wt% 이상일 때, SP1과 SP2의 발수성은 거의 비슷하게 나타나지만 발유성은 SP2가 월등하게 좋은 것으로 나타난다. 즉 SP1과 SP2의 물에 대한 접촉각은 각각 121.5°와 125°이나 n-dodecane에 대한 접촉각은 각각 40.9°와 80.2°이다. 이것으로부터 FA 공중합체의 발유성은 발수성에 비하여 FA 공중합체 중의 FA 함량에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

3-3. FA 공중합체의 임계표면장력

합성된 FA 공중합체의 임계표면장력을 Zisman[6]이 제안한 방법으로 구하였다. Fig. 5에 FA 공중합체 SP1, SP2, SP3와 SP4에 대한 Zisman plot을 도시하였다. 접촉각(θ)이 0일 때, 즉 $\cos \theta$ 값이 1.0일 때 접촉 액체의

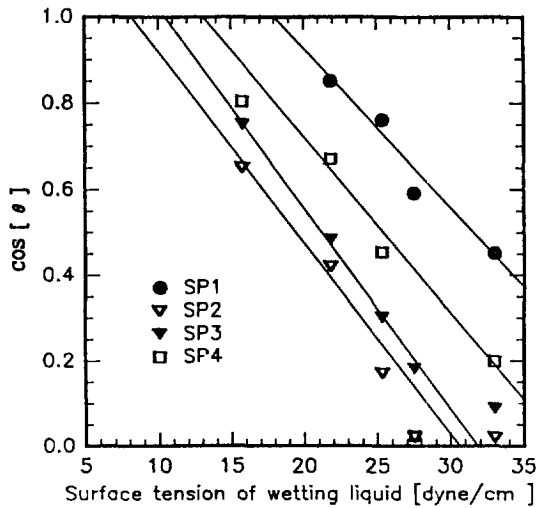


Fig. 5. Zisman's plot of copolymer(solid content of copolymer coating solution: 0.2 wt%).

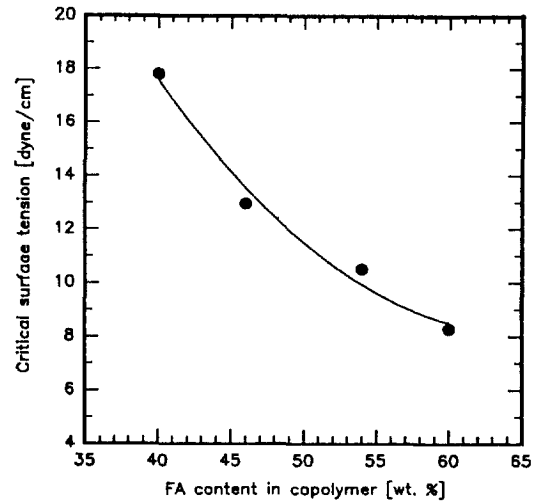


Fig. 6. Critical surface tension of copolymer vs. content of FA in copolymer.

표면장력이 FA 공중합체의 임계표면장력이 된다.

FA 공중합체의 Zisman plot의 각 직선은 거의 동일한 기울기를 나타내며, FA 함량에 따라 임계표면장력이 크게 변화한다. FA 공중합체의 FA 함량이 40-60 wt% 범위에서 변화할 때, 임계표면장력은 18-8 dyne/cm의 값을 갖는다. 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다. FA 공중합체 중의 FA 함량이 증가함에 따라 임계표면장력은 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 FA의 임계표면장력이 약 3 dyne/cm로 SMA(24 dyne/cm)와 VDC(40 dyne/cm)에 비하여 매우 낮기 때문에[7, 8], FA 공중합체의 임계표면장력은 FA의 함량에 아주 민감하게 변하는 것으로 해석된다. 앞의 FA 공중합체의 임계표면장력은 문헌에 발표된 것과 유사하다. Chan[9] 등이 얻은 FA와 유사 물질인 1,1-dihydro-pentadecyl fluoroctyl acrylate 공중합물의 임계표면장력은 12 dyne/cm이고, Oshibe[10] 등에 의하면 FA(n=8)와 폴리알킬메타아크릴레이트 공중합물에서 FA 함량이 40 wt%인 경우의 임계표면장력은 약 12 dyne/cm이다.

3-4. 이론식과 접촉각에 의한 FA 공중합체 표면에너지의 추정

액체 또는 고체의 표면에너지(γ)는 크게 van der Waals force에 관련된 dispersion component(γ^d)와 polar component(γ^p)로 구분된다($\gamma = \gamma^d + \gamma^p$)[11, 12]. 접촉 액체의 표면장력(γ_{LV}), 그 dispersion component(γ_{LV}^d)와 polar component(γ_{LV}^p), 그리고 접촉각(θ)과 접촉하고 있는 고체의 dispersion component(γ_{SV}^d)와 polar component(γ_{SV}^p)를 관계시켜 주는 식이 많은 연구자에 의해 제안되었다. 이들의 대표적인 식들을 Table 3에 정리하였다.

Table 4에는 FA 공중합체 SP1과 SP2에 대하여 여러 접촉 액체로 측정한 접촉각을 나타내었다. 이들 접촉 액체의 표면장력은 Table 2에 나타낸 바 있다. Table 2의 접촉 액체의 표면장력은 polar component가 모두 0이고, dispersion component만 존재한다. 물은 dispersion과 polar component가 각각 51.0과 21.8 dyne/cm이다. Table 3에 나타낸 Young-Fowkes-Good식으로는 disper-

Table 3. Theoretical equations relating contact angle with dispersion and polar components of surface energy

Name	Equation	Ref.
Young-Fowkes-Good equation	$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2}$	[13]
Young-Kaelble equation	$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2}$	[14]
Young-Wu equation I	$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p}$	[15]
Young-Wu equation II	$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} + \frac{4\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d}$	[15]

Table 4. Contact angles(degree) of FA copolymers measured with various wetting liquids

Wetting liquid FA copolymer	Water	n-Pentane	n-Octane	n-Dodecane	n-Hexadecane	Dicyclohexyl
SP1	121.5	-	31.8	40.9	53.6	63.4
SP2	125.1	49.5	65.5	80.2	88.6	88.9

Table 5. Polar and dispersion component of surface energy estimated by theoretical equations

Equation used	FA copolymer	Average surface tension(dyne/cm)			
		Dispersion(γ_{sv}^d)	Polar(γ_{sv}^p)	$\gamma_{sv} (= \gamma_{sv}^d + \gamma_{sv}^p)$	Critical(γ_c)
Young-Fowkes-Good equation	SP1	18.21	-	18.21	18.0
	SP2	9.21	-	9.21	8.2
Young-Kaelble equation	SP1	18.21	0.13	18.34	18.0
	SP2	9.21	0.06	9.27	8.2
Young-Wu equation I	SP1	18.86	-1.39	17.47	18.0
	SP2	10.84	1.50	12.34	8.2
Young-Wu equation II	SP1	18.86	0.16	19.02	18.0
	SP2	10.84	0.03	10.87	8.2

sion component만 존재하는 고체의 표면에너지(γ_{sv}^d)를 추정할 수 있다. 이의 계산을 위해서는 dispersion component만 존재하는 하나의 접촉 액체에 대한 표면장력($\gamma_{lv} = \gamma_{lv}^d$), 접촉각(θ) 값이 필요하다. Table 3의 나머지 3식에 의한 고체의 표면에너지(γ_{sv}^d , γ_{sv}^p) 추정을 위해서는 두 가지 접촉 액체(하나는 물로 고정)에 대한 γ_{lv} , γ_{lv}^d , γ_{lv}^p 와 접촉각(θ) 값을 필요로 한다. 이들을 제안한 식들에 대입하면 γ_{sv}^d 와 γ_{sv}^p 를 미지수로 하는 2개의 식을 얻을 수 있고, 이들을 연립하여 γ_{sv}^d 와 γ_{sv}^p 를 구할 수 있다. Table 2와 4의 자료를 이용하여 여러 접촉 액체에 대한 γ_{sv}^d 와 γ_{sv}^p 를 계산하였고, 그 평균치를 Table 5에 정리하였다.

FA 공중합체 SP1에 대해 4개의 식으로 계산한 γ_{sv} 는 거의 동일한 값을 보이고, Zisman이 제안한 방법으로 구한 임계표면장력과 거의 일치한다. FA 공중합체 SP2에 대해서는 Young-Fowkes-Good식과 Young-Kaelble식으로 계산한 값이 Young-Wu식 I과 II로 계산한 값에 비하여 임계표면장력에 근접한다. 이로부터 Wu[15]가 제안한 바와 같이 Young-Wu식 I과 II는 고에너지 표면의 표면에너지 추정시 효과적일 것으로 예상된다. FA 공중합체와 같은 낮은 표면에너지를 갖는 물질의 표면에너지 추정에 Young-Fowkes-Good식과 Young-Kaelble식이 적합하다. 또한, 본 연구에서 합성한 FA 공중합체의 표면에너지는 거의 dispersion component만 존재한다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

공중합 단량체로 FA, SMA와 VDC를 사용하여 FA 공중합체를 합성하고 이를 slide glass상에 코팅시켜 형성된 피막에 대해 DCAA로 접촉각을 측정함으로써 FA 공중합체의 표면 특성을 분석하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) DCAA의 wetting cycle을 관찰함으로써 형성된 피막의 균일성 여부를 확인할 수 있고, FA 공중합체의 균일한 피막 형성을 위해서는 4회 이상의 코팅이 필요하다.
- (2) 접촉각 측정시에 발생하는 hysteresis의 원인은 접촉 액체가 FA 공중합체 피막에 흡착되거나 침투되기 때문이다.
- (3) FA 공중합체의 고유의 접촉각을 얻기 위해서는 피막 형성 용액의 FA 공중합체 고형분 농도가 0.08 wt% 이상이어야 한다. FA 공중합체의 발수성은 발수성에 비하여 FA 공중합체 중의 FA 함량에 크게 영향을 받는다.
- (4) FA 공중합체의 임계표면장력은 FA 공중합체 중의 FA 함량에 아주 민감하게 변한다. FA 함량이 40과 60 wt%인 FA 공중합체 SP1과 SP2의 임계표면장력은 각각 18.0과 8.2 dyne/cm이다.
- (5) 접촉 액체의 표면에너지와 접촉각을 이용한 낮은 표면에너지를 갖는 FA 공중합체의 표면에너지 측정에 Young-Fowkes-Good식과 Young-Kaelble식이 적합하다. FA 공중합체의 표면에너지는 거의 dispersion component만으로 구성된다.

사용기호

γ_c	: critical surface tension [dyne/cm]
γ_{LV}	: surface tension of liquid [dyne/cm]
γ_{LV}^d	: dispersion component of surface tension of liquid [dyne/cm]
γ_{LV}^p	: polar component of surface tension of liquid [dyne/cm]
γ_{SL}	: interfacial tension between solid and liquid [dyne/cm]
γ_{SV}	: surface tension of solid [dyne/cm]
γ_{SV}^d	: dispersion component of surface tension of solid [dyne/cm]
γ_{SV}^p	: polar component of surface tension of solid [dyne/cm]
θ	: contact angle [degree]

참고문헌

1. 石川近男外: フッ素化合物の最先端應用技術, CMC (1981).
2. Edser, E.: Fourth Report on Colloid Chemistry, British Association for the Advancement of Sci-

- ence, 263(1922).
3. Langmuir, I.: *Science*, **87**, 493(1938).
4. Holly, F. J. and Refojo, M. F.: *J. Biomed. Materials Res.*, **9**, 315(1975).
5. Lavielle, L. and Schultz, J.: *J. Colloid Interface Sci.*, **106**, 438(1985).
6. Zisman, W. A.: *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 1(1964).
7. Johnson, R. E. and Dettre, R. H.: *Polymer Preprint*, **28**, 48(1987).
8. Shafrin, E. G. and Zisman, W. A.: *J. Phys. Chem.*, **64**, 519(1960).
9. Chan, R. K. S.: *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 492 (1970).
10. Oshibe, Y., Ishigaki, H., Ohmura, H. and Yamamoto, T.: *Kobunshi Ronbunshu*, **46**, 89(1989).
11. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Azevedo, E. G.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd ed, Prentice-Hall, 48(1986).
12. Fowkes, F. M.: *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40(1964).
13. Good, R. J.: *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 54(1970).
14. Kaelble, D. H.: *J. Adhesion*, **2**, 66(1970).
15. Wu, S.: *J. Adhesion*, **5**, 39(1973).