

불소계 변성 폴리우레아의 합성 및 오존저항 특성

김성래*** · 박지용* · 이종대*†

*충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1

**한국건설생활환경시험연구원
28115 충청북도 청주시 청원구 오창읍 양청리 654-1
(2015년 10월 5일 접수, 2015년 11월 3일 수정본 접수, 2015년 11월 10일 채택)

Synthesis and Ozone Resistance Characteristic of Fluorine-containing modified Polyurea

Sung Rae Kim***, Ji Yong Park* and Jong Dae Lee*†

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdearo, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea

**Korea Conformity Laboratories, 654-1, Yangcheong-ri, Ochang-eup, Cheongwon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28115, Korea
(Received 5 October 2015; Received in revised form 3 November 2015; accepted 10 November 2015)

요 약

본 연구에서는 내 오존성을 향상시키기 위해 PFPE-diol을 도입하여 불소계 변성 폴리우레아를 합성하였다. 불소 함량에 따라 변성 폴리 우레아(PFDIA-10C, PFDIA-20C, PFDIA-30C)를 제조하였으며 각각의 폴리우레아는 불소를 10 wt%~30 wt% 포함하였다. 제조된 도막의 오존처리 전 후 질량변화를 조사하였고, 도막의 경도, 내마모성, 인장성능 그리고 신장율 등의 물성을 분석하였다. 또한 내 오존성 테스트(10 ppm, 336 h)후에 광학현미경을 통해 도막표면을 관찰한 결과 PFPE-diol의 함량이 20 wt% 이상 일 때 균열, 탈색 그리고 질량감소량에서 양호한 결과를 보여주어 도막의 내 오존성이 향상되었음을 알 수 있었다. FT-IR 분석을 통해 PFDIA 합성물의 O-H 피크가 불소 함량 증가함에 따라 감소하는 것을 확인하였다.

Abstract – The fluorine-containing modified polyurea was synthesized using the PTPE-diol to improve the ozone-resistance. Three types (PFDIA-10C, PFDIA-20C, PFDIA-30C) of the modified polyurea containing the fluorine content from 10 wt% to 30 wt% were prepared. After ozone treatment on the prepared films, the weight loss of film was investigated and analyzed the film properties such as hardness, wear resistance, tensile stress, elongation, etc. Also, the film surfaces were observed by the optical microscopy after ozone-resistance tests at 10 ppm for 336 h. It was shown that the defects such as the cracking, the bleaching and the mass loss were reduced and the ozone-resistance of films were improved when the contents of PFPE-diol are more than 20 wt%. It was found that the intensity of O-H peak in PFDIA compounds confirmed by FT-IR was decreased as fluorine contents were increasing.

Key words: Perfluoropolyether Diol, Perfluorine Diisocyanate, Polyfluorineurea, Ozone-resistance

1. 서 론

폴리 우레아 수지는 높은 기계적 물성을 보유하고 있기 때문에, 우레탄과 에폭시로 대표되는 유기 코팅재료에 비하여 뛰어난 내구성을 발휘할 수 있다. 또한, 폴리 우레아 수지는 경화속도가 빨라서 시공 시간이 짧을 뿐만 아니라, 우레탄이나 에폭시 수지에 비하여 소수성을 가지고 있어, 표면에 습기가 있거나 낮은 온도의 표면에도 직접 도포가 가능하며, 내열성이 강하여 적용 범위가 확대되고

있다[1-3]. 일반적으로 폴리 우레아 도막은 빠른 경화속도, 낮은 흡수율, 내화학성이 우수한 재료로서 폴리 우레아 스프레이 장비를 사용하여 0 °C 이하의 온도에서도 시공이 가능하다는 특징을 가지고 있다. 그러나 주제와 경화제의 점도가 맞지 않는 경우에는 혼합 불량이 발생하고 특히 방향족 폴리우레아의 경우 UV에 의한 황변이 심하게 발생하는 문제점이 있다[4].

오존은 1886년부터 오존을 수 처리에 적용하기 시작하며 정수장에 실용화된 이후 수 처리에 관한 오존처리특성 연구가 발전되어 왔다. 주로 오존은 1차 멸균용으로 사용되고 있고, 세균, 바이러스 및 조류 등의 살균, 살 조 및 소독이 필요한 곳, 착색 성분 대책으로서의 탈색의 발생이 우려되는 부위, 착취성분 대책으로서의 탈취 및 맛의 개선이 필요한 곳, 유기물 및 무기물의 산화분해가 지속적으로

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdlee@chungbuk.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.

발생하는 부위, 유독물 및 유해물의 무해화가 요구되는 곳과 난분해성 물질의 생물 분해가 용이하며 응집조작의 개선이 필요한 분야에 오존처리 기술이 적용되고 있다[5-8]. 오존의 이용은 앞으로 널리 이용될 것이나, 동시에 오존처리에 갖는 해결될 점, 예를 들면 경제성 문제와 반응 생성물의 위험성, 내 부식성에 대하여 하루 빨리 해결해야 할 것이다. 이에 따라 내 오존성 재료로서 불소가 연구되어지고 있다.

산업의 구조가 첨단화 될수록 불소계 소재의 활용이 확대되고 있고 현실적으로 불소계 화합물이 가진 독특한 물성들을 대체할 만한 소재의 개발이 어렵지만[9,10], 불소는 질량 기준으로 지구 지각의 0.065%를 차지하는 지구상에서 13번째 풍부한 원소로서 향후 이러한 활용성에 대한 연구는 지속될 것이라 판단된다. 대부분의 불소 고분자 화합물은 열적, 화학적으로 극히 안정하고 내후성도 매우 우수한 고분자 재료이지만, 어떠한 용매에도 용해되기 어려우며 도막의 형성 및 기재와의 밀착이 곤란하기 때문에 도료 재료로 이용하기가 매우 어렵다. 도료화한 불소수지 도료들은 장기 초 내구성 도료로서 각광을 받고 있는데, 내후성, 내약품성, 내 오염성 등이 우수하기 때문에 특수도료는 물론 일반 건축물, 화학 플랜트, 차량, 교량 등 특히 보수유지를 필요로 하는 장소 및 심한 부식 환경 하의 상도도장용으로 그 범위가 확대되어 폭 넓게 사용되고 있다. 불소수지 도료의 특성으로는 대단히 얇은 코팅 피막이라도 비 점착성을 나타내며, 높은 고온 내열성을 가지면서 동시에 저온 특성도 우수하여 단시간이면 300 °C까지 사용하는 것이 가능하다. 또한, 낮은 마찰 계수(0.05~0.15)를 가지므로 무거운 하중의 마모에서도 미끄럼저항성이 우수한 내마모성을 나타낸다. 불소수지 도막의 표면은 기름, 물, 화학적 용매 등에 대하여 오염되지 않는 탁월한 내 오염성과 뛰어난 전기적 특성, 내약품성을 보유하고 있다[11-14].

본 연구에서는 불소를 도입한 불소계 변성 폴리 우레아 도료를 제조하여 불소 함량 변화에 따라 오존저항성을 조사하였다. 양말단기에 OH 그룹을 갖는 불소계 perfluoropolyether diol (PFPE-diol)와 1,6-Hexamethylene diisocyanate (1,6-HDI), 1,4-butanediol, poly(tetramethylene glycol) (PTMEG)와 polypropylene glycol (PPG)의 부가반응을 통해 변성 폴리 이소시아네이트(perfluorine diisocyanate, PFDI)를 합성하였다. 그리고 도막제작을 위해, 합성된 PFDI와 경화제 PDA를 반응시켜 제조된 2성분 계 불소 함유 변성 폴리 우레아(polyfluorineurea)도료를 사용하여 도막을 제작하고 불소함량에 따라 오존처리 후 도막의 부착성능, 경도, 내마모성, 내 굴곡성, 인장성능, 신장율, 인열 성능, 내 오염성능과 오존처리 전과 후의 도막의 질량변화(g)를 분석함으로써 도막의 내 오존성 특성을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 시약

불소계 중간체 perfluoropolyether-diol (PFPE-diol, Mw = 1,500 g/mol, Fomblin 사)은 90 °C에서 2시간 동안 감압, 건조하여 사용하였다. Poly(tetramethylene glycol) (PTMEG, Mw = 2,000 g/mol, Mw = 1,000 g/mol)과 폴리에스테르 계 polypropylene glycol(PPG, Mw = 2,000 g/mol, KPX chemical사)은 60 °C에서 2시간 동안 감압, 건조하여 사용하였다. 1,4-butanediol (1,4-BD, Mw = 90, Tokyo Kasei Kogyo사)은 환류냉각기가 장착된 플라스크에 1,4-butanediol과 calcium hydride (CaH₂, 95%, Aldrich)를 질소분위기 하에서 투입

하고, 100 °C, 10-2 torr 감압 하에서 8시간 환류 시킨 후 단증류 하였다. 이관능성 이소시아네이트인 1,6-hexamethylene diisocyanate (1,6-HDI, Mw = 168 g/mol, NCO 함량 49.9%, Bayer Material Science)를 투명한 액체 상태로 전 처리 없이 사용하였다. 경화제는 aspartic ester amine계인 desmophen NH-1420(고형분 100%, 당량 276, 점도 1500 mPas, Bayer Material Science사)과 desmophen NH-1520(고형분 100%, 당량 290, 점도 1500 mPas, Bayer Material Science사)을 혼합하여 사용하였다.

2-2. 폴리 이소시아네이트의 합성

불소 미 함유 폴리 이소시아네이트 중간체를 합성하기 위하여 PTMEG 322.0 g (0.16 mol), PPG 322.0 g (0.16 mol), 1,4-BD 13.81 g (0.15 mol)과 1,6-HDI 342.19 g (2.04 mol)을 반응온도를 70~80 °C로 유지하면서 NCO(%) 함량을 12.9~13.2으로 맞춘 후 1시간 동안 속성과 냉각하여 polydiisocyanate-adduct (PDI-adduct)를 얻었다.

2-3. 불소함량에 따른 변성 폴리 이소시아네이트 합성

PFPE-diol의 함량을 100.15 g (0.07 mol), 200.31 g (0.13 mol), 300.19 g (0.20 mol)으로 변화시키고 NCO(%)를 13.1로 고정하기 위하여 1,6-HDI 344.04 g (2.05 mol), 347.40 g (2.07 mol), 350 g (2.08 mol)을 각각 넣고 70~80 °C로 2시간동안 반응을 진행하여 fluorinediisocyanate-adduct (FDI-adduct)의 불소 원소 부가중합을 완료하였다. 다음 각각의 생성된 내용물에 PFPE-diol 10 wt% 함유한 변성 폴리 이소시아네이트의 반응물 배합량은 PFPE-diol 100.15 g이 들어간 중간체에 PTMEG 271.0 g (0.14 mol), PPG 271.0 g (0.14 mol), 1,4-BD 13.81 g (0.15 mol)을, PFPE-diol 20 wt% 함유한 변성 폴리 이소시아네이트의 배합량은 PFPE-diol 200.31 g이 들어간 중간체에 PTMEG 219.24 g (0.11 mol), PPG 219.24 g (0.11 mol), 1,4-BD 13.81 g (0.15 mol)의 조건으로, PFPE-diol 30 wt% 함유한 변성 폴리 이소시아네이트의 배합량은 PFPE-diol 300.19 g이 들어간 중간체에 PTMEG 168.0 g (0.08 mol), PPG 168.0 g (0.08 mol), 1,4-BD 13.81 g (0.15 mol)의 조건을 각각 택하였다. 이들의 반응조작과 정제과정을 공시험인 PDI-adduct의 경우와 같게 하여 투명한 점조액상인 polyfluorinediisocyanate-adduct의 프리폴리머(PFDI-10C, 20C, 30C)를 각각 얻었다.

2-4. 폴리디아민 경화제의 제조

폴리 우레아 합성을 위한 경화제의 배합은 질량비(wt%)로 혼합하였다. 1,000 ml PE 재질의 비커에 아민 당량이 279인 제 1 아스파틱 에스테르(Desmophen NH-1420) 29.0 g, 아민당량이 290인 제 2 아스파틱 에스테르(Desmophen NH-1520) 18.6 g, 소포제(BYK-054) 0.3 g, 평활성 부여제(BYK-306) 0.3 g, 분산제(BYK-110) 0.3 g, 수분 흡습제(SA-1720) 3.0 g, 백색안료인 티타늄옥사이드 14.0 g, 중질 탄산칼슘 15.0 g, 바륨 설페이트 5.0 g, 활석분말 9.0 g, 자일렌 5.0 g, 자외선 안정제(Tinuvin B-97) 0.5 g으로 총중량 100 wt%로 상온에서 500 rpm의 속도를 유지하고 30분간 혼합하고, 균일하게 배합하여 폴리디아민 경화제인 polydiamine-adduct (PDA-adduct) 용액을 제조하였다.

2-5. 내 오존 도료의 제조

폴리 이소시아네이트 수지 용액과 불소의 함유량을 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%로 변화시킨 변성 폴리 이소시아네이트 수지 용액을

주제로 하고, 폴리아민을 경화제로 이용해 교반하여 최종합성물 PFDI-10C/PDA, PFDI-20C/PDA, PFDI-30C/PDA로 제조된 2성분 계 폴리 우레아 내 오존 도료를 PFDIA-10C, PFDIA-20C, PFDIA-30C로 각각 도료를 분류 하였고, 공시험(blank test)인 PDI/PDA인 경우를 PDIA로 나타내었다.

2-6. 내 오존성 테스트

합성된 PFDI의 작용기는 푸리에변환 적외선분광법(FT-IR, Thermo Nicolet avater 360)을 사용하여 확인하였으며, 시료는 THF에 12 wt%로 희석하고 NaCl pellet에 얇게 도포한 30 분간 감압, 건조시킨 후 분석하였다. 열적특성은 열중량-시차열 분석기(DTA-TG, Shimadzu DTG-60H)를 통해 확인하였고 질소분위기하에서 상온에서 600 °C 까지 10 °C/min로 승온 시키면서 측정하였다.

오존처리 장비는 Fig. 1과 같은 제원의 내 오존 시험 장비를 제작 하여 실험을 수행하였다. 일정한 농도의 오존수를 투입하며 국내 용존 오존 농도 기준인 1 ppm을 기준으로 시험조건을 산술적 계산을 통해 가속열화 10배를 가정하여 용존 오존 농도는 10 ± 0.5 ppm으로 설정하였고, 수중온도 20 ± 2 °C에서 2주간 진행하였으며, 결과적으로 20주(5개월)에 해당하는 가속 시험결과로 가정하여 시험을 실시하였다.

실제 고도정수처리시설에서 발생하는 수위변화에 따라 열화가 촉진되는 운영조건을 모사하기 위하여 수위조절장치를 설치하여 Fig. 2와 같은 Cycle로 진행하였으며, 고수위(water level 100)는 오존수에 완전히 침지되는 환경이고, 저수위(water level 10)는 기중 오존에 노출되는 환경을 모사하였다. 또한, 시험 체 크기를 각 항목에 적합한 70×70×20 mm 세라믹 판, 100×100×6 mm 플렉시블 판, 150×100×0.2 mm 주식 판, 70×150×6 mm로 유리판, 도막 자체를 제작하여 사용하였고, 용존 오존농도 10 ppm×168 h, 336 h 수위변화 침지 후 부착성능, 경도, 내마모성, 내 굴곡성, 인장성능, 신장율, 인열성능, 내 오염성능과 오존처리전과 후의 도막의 질량변화(g)를 측정하였다.

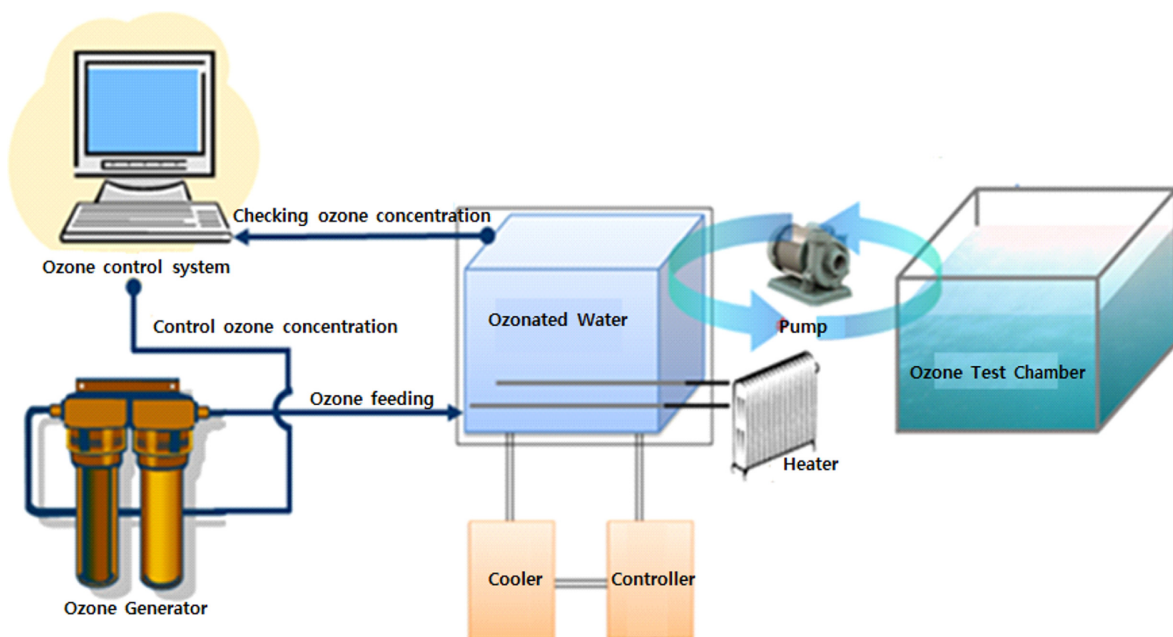


Fig. 1. Schematic diagram of ozone treatment process.

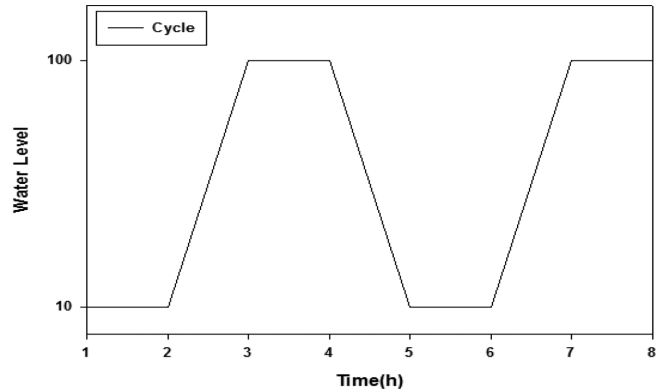


Fig. 2. Water level change in the ozone test equipment.

3. 결과 및 고찰

불소계 고분자들은 화학적으로 안정하고 비활성이거나 반응성이 매우 약하다. 또한 독성학적으로 거의 활성이 없는 것으로 알려져 있다. 현재까지는 사람의 피부 등을 자극하는 불소 고분자는 없는 것으로 알려져 있다[15]. 또한, 불소 고분자는 여러 원소 중 가장 높은 전기음성도(4.0)를 가지며 탄소원자와의 결합에너지가 크므로 분자의 결합상태가 극히 안정하다. C-F의 결합거리가 1.36Å로 다른 원자 결합체에 비해 극히 짧고 치밀하며 밀집된 분자구조를 형성하고 있어 수소원자보다 용적이 큰 불소 원자가 탄소 채 주위에 과밀 상태로 존재하며 입체장애를 일으키고 나선구조를 만들게 되므로 C-C결합은 C-F결합으로 완전히 덮인 상태로 되어있다. 따라서 불소 고분자 자체는 여타 유기 고분자 물질에 비해 뛰어난 내산화성으로 외부의 산화작용을 억제하는 것으로 알려져 있다[16,17]. 따라서 본 연구에서는 불소 원자의 결합에너지와 구조형태를 이용하여 강력한 내 오존 효과를 얻고자 하였다.

내 오존성능 시험은 아직 세계적으로 정립되어 있지 않아, 현재

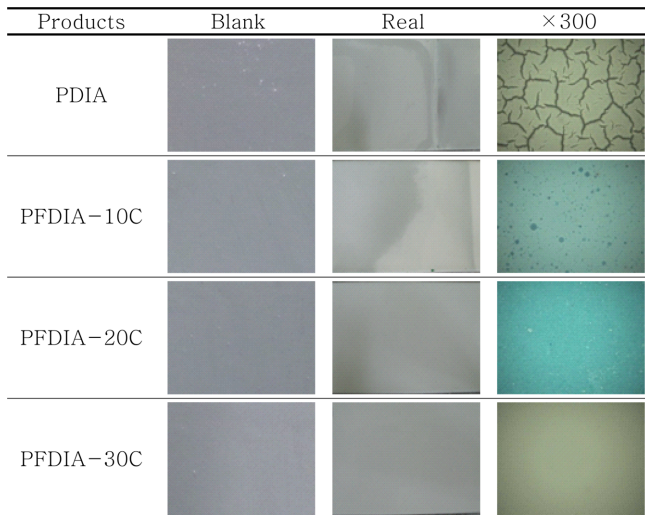


Fig. 3. Surface photographs of the prepared coating film after ozone treatment.

국내의 해당분야(서울시 상수도사업본부, 한국수자원공사)에서 실시하고 있는 10 ppm×336 h 침지 후의 소재의 질량변화와 도막 표면을 300배 확대하여 관찰한 표면의 균열 등의 이상유무 확인과 도막의 오존열화에 대한 물성변화 평가를 실시한 결과는 다음과 같다. 불소 원소의 함량이 증가할수록 Fig. 3에서와 같이 육안관찰과 도막 표면의 300배 확대사진을 보면 월등히 좋아짐을 알 수 있다. 공 시험인 PDIA는 육안관찰에서도 탈색된 것이 확인하게 확인되었으며, 300배 확대하였을 때 도막 표면에 균열이 심하게 발생된 것을 알 수 있다. 불소가 10 wt%와 20 wt%가 함유된 PFDIA-10C와 PFDIA-20C는 PDIA 보다 양호하지만 육안으로 탈색된 것이 확인 되었으며, 300배 확대해보았을 때 큰 균열은 생기지 않았지만 탈색이 심하게 발생한 것을 확인 하였다. 불소 원소가 30 wt%가 함유된 PFDIA-30C는 육안으로는 확인이 불가능하고 300배 확대에서는 약간의 변색이 있음을 확인하였다.

본 연구를 객관적으로 검증하고자 기존 다른 소재를 대상으로 동일한 방법을 통해 오존 처리한 후 도막 표면을 300배 확대하여 168

시간 후부터 도막 표면을 관찰한 결과 균열 및 변색, 핀홀 등의 열화가 심하게 발생하는 것을 Fig. 4에 나타내었다. 기존에 사용하고 있는 다양한 소재들과 함께 순수 폴리 우레아 도막도 강력한 오존의 산화력에는 저항성이 부족한 결과를 보여주었다. 이러한 현상은 고분자 사슬내 결가지 그룹이 먼저 카복실 산으로 이탈하는 현상이 생기고 그 후 계속되는 산화반응으로 고분자 주 사슬이 끊어지는 현상을 초래하여 육안으로 확인 가능한 부식이나 도료의 경우 도포한 면에서 탈리하는 현상을 보이는 것으로 판단된다.

오존 처리 시간에 따른 질량변화를 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 오존에 각 시험체를 168 시간 침지 후 질량감소 측정결과 PDIA는 0.552 g, 불소 원소 함량을 10, 20, 30 wt%로 변화시킨 PFDIA-10C는 0.810 g, PFDIA-20C는 0.201 g, PFDIA-30C는 0.061 g으로 미량의 질량감소가 발생하였다. PFDIA-10C의 도막이 PDIA 보다 많은 질량감소를 보인 것은 일부 미 반응된 원료의 잔존 또는 시편제작과정에서 발생된 불순물이 첨가되어 용해된 것으로 판단된다. 오존에 336시간 침지 후의 도막의 질량감소량은 각각 5.582 g, 3.306 g, 0.447 g, 0.069 g으로 불소 원소 함유량에 따라 큰 차이를 보였다. PFDIA-30C < PFDIA-20C < PFDIA-10C < PDIA의 순서로 질량감소가 커짐으로서 부식이 심하게 일어남을 확인하였고 불소 원소의 함유량이 증가할

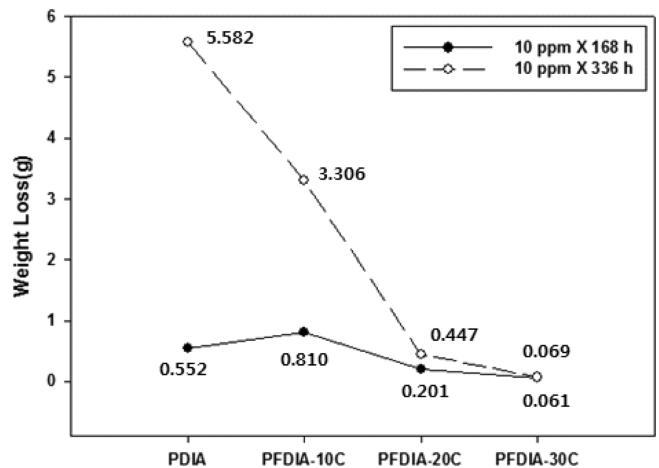


Fig. 5. Weight loss after ozone treatment.

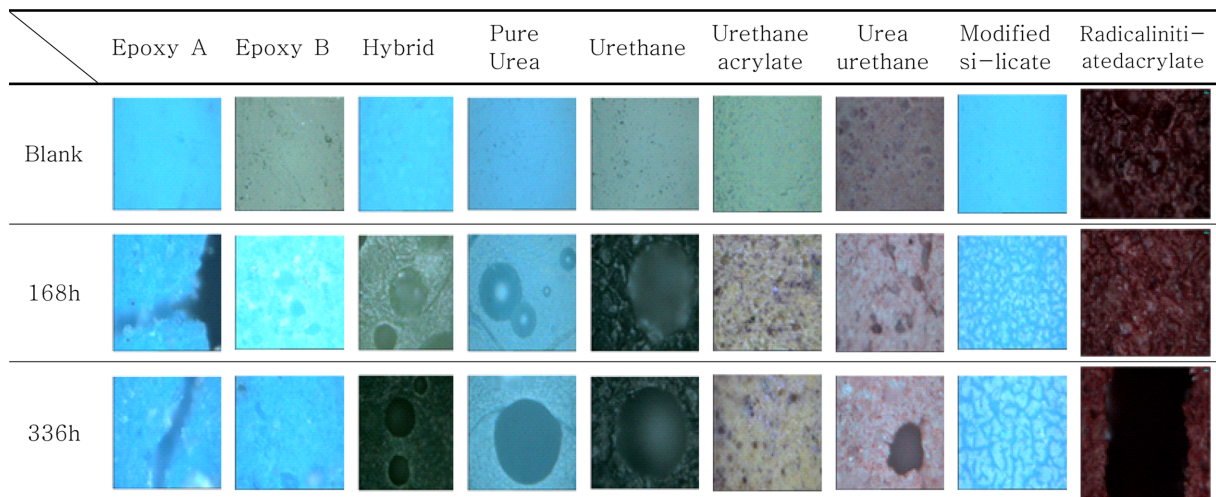


Fig. 4. Surface photographs of various coating films after ozone treatment.

Table 1. Physical properties after ozone treatment (10 ppm, 336 h)

Test	Unit	PDIA	PFDIA-10C	PFDIA-20C	PFDIA-30C
Adhesive strength	N/mm ²	2.8/0.8	2.7/0.9	2.9/1.8	2.4/2.3
Hardness	Type D	52/35	51/33	52/46	48/49
Abrasion resistance	mg	13/124	12/119	8/51	6/43
Bending resistance	-	Good/Poor	Good/Poor	Good/Bad	Good/Good
Tensile strength	N/mm ²	16/3.3	17/3.2	16/9.7	15/13.2
Elongation	%	112/52	108/54	102/69	98/88
Tear strength	N/mm	69/12	71/11	66/37	58/54
Mass loss of after ozone treatment	g	5.582	3.306	0.447	0.069

수록 질량감소량이 적어지는 것으로 보아 불소의 우수한 내 오존 특성이 나타나는 것을 알 수 있었다.

용존 오존농도 10 ppm에서 336 시간 침지 후의 각 시험 체의 도막 표면 및 질량감소량 이외에 물리적인 변화를 Table 1에 나타내었다. 오존 처리 전에는 가장 불량하였던, PFDIA-30C의 물성변화가 가장 작게 나타내었으며, 특히 부착강도에서는 무 처리 2.4 N/mm²에서 2.3 N/mm²으로 96%의 성능을 유지하였으며, 경도의 변화는 48에서 49로 약간 향상되었고, 인장강도는 15 N/mm²에서 13.2 N/mm²로 88%의 성능유지와 신장율은 98%에서 88%로, 인열 강도는 58 N/mm에서 54 N/mm로 93%의 우수한 성능을 유지하여 물성 변화가 거의 없음을 보여주었다. 내 굴곡성능시험은 PDIA와 PFDIA-10C, -20C의 시험 체 모두 불량하였고, 순수 폴리우레아인 PDIA는 Table 1에서 보듯이 모든 물성이 급격하게 저하되는 것을 알 수 있었다.

내 오존성 평가에 대한 결과를 과학적으로 검증하기 위하여 10 ppm에서 336 시간 침지 후 열화 된 각각의 시험 체를 FT-IR로 측정하여 Fig. 6 나타내었다. 오존 산화작용에 의해 분해된 고분자 사슬 내 탄소가 오존에 의해 알코올 그룹을 작게 되며 알데하이드 혹은 케톤을 거쳐 카르복실 산으로 산화되어 고분자 구조에 생기는 3500 cm⁻¹ 영역 부근의 OH 피크가 불소 원소 함량 증가와 함께 감소하고 있다. 이러한 결과는 불소 원소의 함량이 증가함에 따라 오존 보다 높은 산화 전위에너지를 가지기 때문에 내 오존성이 향상되는 것으로 판단된다. Anila등[17]과 Huanyu등[18]의 연구에 의하면 고분자 소재의 오존열화작용은 용존 오존 환경에서는 오존의 분자가 2개로 작용한다. 즉, 일반적인 대기 중의 고분자 산화작용은 O₂에 의해 열화

되는데, 용존 오존에서는 2O₃이므로 산소분자 O₂가 3개가 존재하여 3배의 산화작용으로 대기 중에서 보다 열화가 빨리 진행되는 것으로 나타났었다.

4. 결 론

우수한 내 오존성을 보유한 변성폴리우레아를 제조할 목적으로 perfluoropolyether-diol을 부가중합 하여 폴리 우레아 단일분자구조 내에 불소원소를 함량별로 일체화 시킨 변성 폴리 이소시아네이트 (PFDI-10C, -20C, -30C)의 주체 합성과 이들의 최적의 반응조건 및 물성을 나타내는 신규 폴리디아민(PDA-4)을 제조하여 내 오존성능을 실시한 결과 불소의 함량이 증가 할수록 도막의 높은 표면에너지로 내약품성, 내 오염성, 내마모성능이 향상되어 불소화합물의 화학적 열화에 저항성이 큰 것을 확인하였다. 또한, 용존 오존농도 10 ppm×336 h 침지 후에 PFPE 성분이 증가할수록 오존의 산화반응을 억제하여 O-H (3400~3500 cm⁻¹)기가 상대적으로 감소되었다. 특히, PFDIA-30C의 경우는 질량감소량이 0.069 g으로 내 오존성이 향상되었고, 오존처리 후의 도막물성 측정 결과로는 처리 전과 비교하여 상대적으로 불소의 함량이 증가할수록 물성이 향상되는 결과를 얻어 불소 성분이 고농도 용존 오존의 산화작용에 저항성이 큰 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2010년 국토해양부 건설기술혁신사업의 “내 오존성이 우수한 고도정수처리시설용 방수/방식제 및 시공기술개발(10기술혁신E07)”의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

- Cooper, S. L. and Tobolsky, A. V., “Properties of Linear Elastomeric Polyurethanes,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837(1966).
- Paul, C. J., Nair, M. G. R., Koshy, P. and Idage, B. B., “Recent Advances in Polymer Nanocomposites,” *J Appl Polym Sci.*, **74**, 706(1999).
- Van Bogart, J. W. V., Gibson, P. E. and Cooper, S. L., “Structure-property Relationships in Polycaprolactone-polyurethanes,” *J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed.*, **21**, 65(1983).
- Joo, J., Kim, H. S., Yoo, H. J., Lee, J. R. and Cheong, I. W., “Synthesis and Characterization of Epoxy Silane-modified Silica/

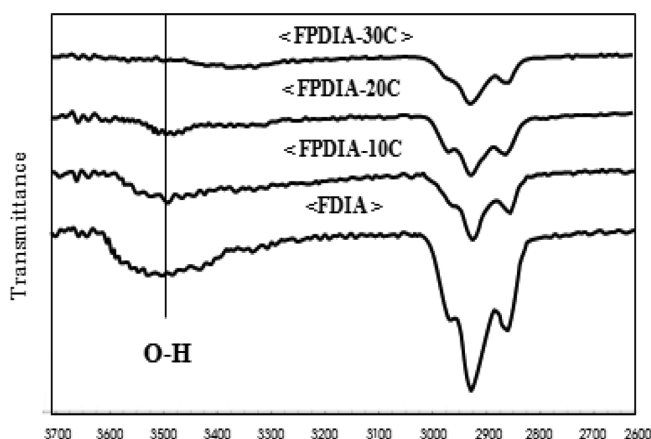


Fig. 6. FT-IR spectrum after ozone treatment.

- Polyurethane-urea Nanocomposite Films,” *Korea Chem. Eng. Res.*, **50**, 371(2012).
5. Kim, S. R., Lee, S. G., Yang, J. M. and Lee, J. D., “Preparation and Characterization of Hybrid Ozone Resistance Coating Film Using Carbon Nanotube,” *Polym. Soc. Korea*, **38**, 573(2014).
 6. Nasar, A. S., Subramani, S. and Radhakrishnan, G., “Synthesis and Properties of Imidazole-blocked Diisocyanates,” *Polym Int.*, **48**, 614(1999).
 7. Sasaki, N., Yokoyama, T. and Tanaka, T., “Properties of Isocyanurate-type Crosslinked Polyurethanes,” *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1765(1973).
 8. Benrashid, R., Nelson, G. L., Linn, J. H. and Hanley, K. H., “Surface Characterization of Segmented Siloxane-urethane Block Copolymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 523(1993).
 9. Hong, Y. T., Lee, J. H. and Kim, Y. S., “Fluoropolymer Films,” *Polym. Sci. Tech.*, **13**, 724(2002).
 10. Bayer, O., “Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane0),” *Angew. Chem.*, **A59**, 257(1947).
 11. Barbeau, P., Gerard, J. F., Magny, B. and Pascault, J. P., “Effect of the Diisocyanate on the Structure and Properties of Polyurethane Acrylate Prepolymers,” *J. Polym. Sci. Part. B: Polym. Phys.*, **38**, 2750(2000).
 12. Won, J. U., Jun, J. P. and Lee, B. J., “Functional Polyurethanes,” *Polym. Sci. Tech.*, **12**, 724(2001).
 13. Karatas, S., Kizilkaya, C., Kayaman-Apohan, N. and Gungor, A., “Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived UV Curable Organo-Silica-Titania Hybrid Coatings,” *Prog. Org. Coat.*, **60**, 140 (2007).
 14. Lee, C. H., Lee, S. G., Kim, S. R. and Lee, J. D., “Preparation of UV-curable Ozone Resistance Coating Solutions using Fluoromonomer,” *Korea Chem. Eng. Res.*, **50**, 421(2012).
 15. Gururaj, T., Subasri, R., Soma Raju, K. R. C. and Padmanabham, G., “Effect of Plasma Pretreatment on Adhesion and Mechanical Properties of UV-Curable Coatings on Plastics,” *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 15(2011).
 16. Won, J. U., Joen, J. P. and Lee, B. J., “Recent Development of Fluoropolymers,” *Polym. Sci. Tech.*, **14**, 206(2003).
 17. Asif, A. and Shi, W., “Synthesis and Properties of UV Curable Waterborne Hyperbranched Aliphatic Polyester,” *Eur Polym J*, **39**, 933(2003).
 18. Wei, H., Lu, Y., Shi, W., Yuan, H. and Chen, Y., “UV Curing Behavior of Methacrylated Hyperbranched Poly(amine-ester)s,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 51(2001).