



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0083718
(43) 공개일자 2009년08월04일

(51) Int. Cl.

C08F 212/08 (2006.01) C08F 210/08 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0009684

(22) 출원일자 2008년01월30일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

정원철

서울 성동구 옥수2동 현대아파트 107-903

이범재

대전 서구 월평동 누리아파트 115-806

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔텍특허법인

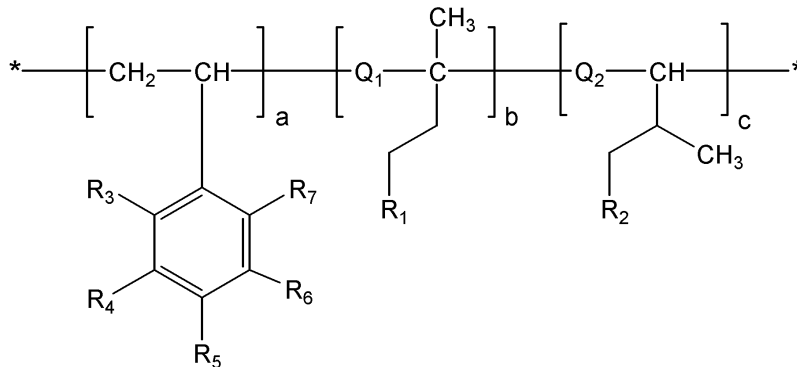
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 소수성막 형성용 고분자, 이를 포함한 소수성막 및 상기소수성막을 포함한 물품

(57) 요약

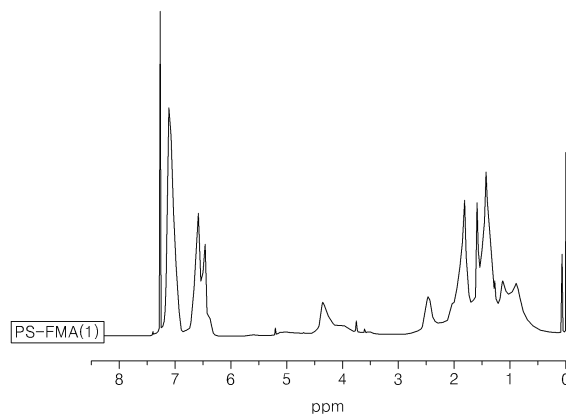
본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되며, 중량 평균 분자량이 10,000 내지 500,000인 소수성막 형성용 고분자, 상기 고분자를 포함한 소수성막 및 상기 소수성막을 포함한 전자 제품에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중, Q₁ 및 Q₂, R₁ 내지 R₇, a, b, c에 대한 설명은 발명의 상세한 설명을 참조한다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

이종섭

대전 대덕구 범동 삼호아파트 1-1306

권영남

경기 군포시 금정동 충무주공아파트 223-1004

김태중

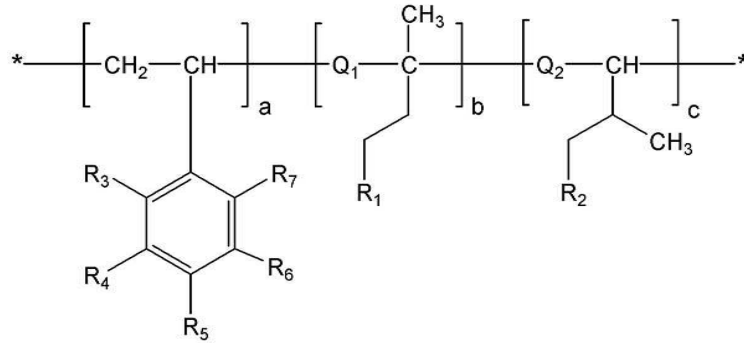
대전 유성구 전민동 세종아파트 108-702

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되며, 중량 평균 분자량이 10,000 내지 500,000인 소수성막 형성용 고분자:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

Q_1 및 Q_2 는 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} 알킬렌기이고;

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, $-O-Z_1$, $-O-(CO)-Z_2$, $-O-Z_3-(CO)-O-Z_4$ 및 $-O-(CO)-Z_5-(CO)-O-Z_6$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기이고; 상기 Z_1 , Z_2 , Z_4 및 Z_6 는, 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형 C_1 - C_{30} 알킬기이되, 상기 선형 또는 분지형 C_1 - C_{30} 알킬기 중 하나 이상의 수소는 F로 치환되고; 상기 Z_3 및 Z_5 는, 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형 C_1 - C_{20} 알킬렌기이되, 상기 선형 또는 분지형 C_1 - C_{20} 알킬렌기 중 하나 이상의 수소는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 하나로 치환될 수 있고;

R_3 내지 R_7 은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 시아노기, 아미노기, C_1 - C_{10} 알킬기 또는 C_6 - C_{12} 아릴기이고;

$a : b+c$ 는 10:1 내지 1:1000이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

Q_1 및 Q_2 가 C_1 - C_5 알킬렌기인 것을 특징으로 하는 고분자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Z_1 , Z_2 , Z_4 및 Z_6 가 서로 독립적으로, $-(CH_2)_{p_1}-(CF_2)_{q_1}F$, $-(CH_2)_{p_2}-(CF_2)_{q_2}-C(CF_3)F_2$, 또는 $-(CH_2)_{p_3}-(CF_2)_{q_3}-C(CF_3)_2F$ 이고, p_1 내지 p_3 는 서로 독립적으로, 1 내지 5의 정수이고, q_1 내지 q_3 는 서로 독립적으로 1 내지 20의 정수인 것을 특징으로 하는 고분자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Z_3 및 Z_5 는, 서로 독립적으로, $-CH(CH_3)-(CH_2)_{p_4}-C(CH_3)(Br)-$, $-CH(CH_3)-(CH_2)_{p_5}-C(CH_3)H-$, $-CH(CH_3)-(CH_2)_{p_6}-$ 또는 $-(CH_2)_{p_7}-C(CH_3)(Br)-$ 이고, p_4 내지 p_7 는 서로 독립적으로, 1 내지 10의 정수인 것을 특징으로 하는 고분자.

청구항 5

제1항에 있어서,

R₃ 내지 R₇이 서로 독립적으로, 수소, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기인 것을 특징으로 하는 고분자.

청구항 6

제1항에 있어서,

R₁ 및 R₂가 서로 독립적으로, -OCH₂CH₂C₂F₅, -OCH₂CH₂CH₂C₂F₅, -OCH₂CH₂C₃F₇, -OCH₂CH₂CH₂C₃F₇, -O-(CO)-CH₂CH₂C₂F₅, -O-(CO)-CH₂CH₂CH₂C₂F₅, -O-(CO)-CH₂CH₂C₃F₇, -O-(CO)-CH₂CH₂CH₂C₃F₇, -O-(CO)-CH(CH₃)-CH₂-C(CH₃)(Br)-(CO)-O-(CH₂)₂-(CF₂)₆F, -O-(CO)-CH(CH₃)-CH₂-C(CH₃)(Br)-(CO)-O-(CH₂)₂-(CF₂)₈F, 또는 -O-(CO)-CH(CH₃)-CH₂-C(CH₃)(Br)-(CO)-O-(CH₂)₂-(CF₂)₈-C(CF₃)₂F인 것을 특징으로 하는 고분자.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 고분자를 포함한 소수성막.

청구항 8

제7항에 있어서,

무기물 입자, 폴리머 비즈 및 탄소계 입자 중 하나 이상을 더 포함한 것을 특징으로 하는 소수성막.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 무기물 입자, 폴리머 비즈 및 탄소계 입자의 평균 입경이 10nm 내지 10 μ m인 것을 특징으로 하는 소수성막.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 고분자 : 상기 무기물 입자, 폴리머 비즈 및 탄소계 입자 중 하나 이상의 중량비가 10:1 내지 1:10인 것을 특징으로 하는 소수성막.

청구항 11

제8항에 있어서,

RMS 15nm 내지 400nm의 표면 거칠기를 갖는 것을 특징으로 하는 소수성막.

청구항 12

제7항에 있어서,

물에 대한 접촉각이 90° 내지 160° 인 것을 특징으로 하는 소수성막.

청구항 13

제7항에 있어서,

디아이오도메탄에 대한 접촉각이 75° 내지 90° 인 것을 특징으로 하는 소수성막.

청구항 14

제7항에 있어서,

표면 에너지가 15dyne/cm 내지 25dyne/cm인 것을 특징으로 하는 소수성막.

청구항 15

제8항에 있어서,

물에 대한 접촉각이 90° 내지 160° 인 것을 특징으로 하는 소수성막.

청구항 16

제8항에 있어서,

디아이오도메탄에 대한 접촉각이 75° 내지 90° 인 것을 특징으로 하는 소수성막.

청구항 17

제8항에 있어서,

표면 에너지가 15dyne/cm 내지 25dyne/cm인 것을 특징으로 하는 소수성막.

청구항 18

제7항에 있어서,

전자 제품 표면 코팅용인 것을 특징으로 하는 소수성막.

청구항 19

제7항의 소수성막이 코팅된 전자 제품.

청구항 20

제8항의 소수성막이 코팅된 전자 제품.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 고분자, 상기 고분자를 포함한 소수성막 및 상기 소수성막을 포함한 물품에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 매우 우수한 소수성 및 안정성을 제공할 수 있는 불소화된 유기기를 포함한 고분자, 상기 고분자를 포함한 소수성막 및 상기 소수성막을 포함한 물품에 관한 것이다.

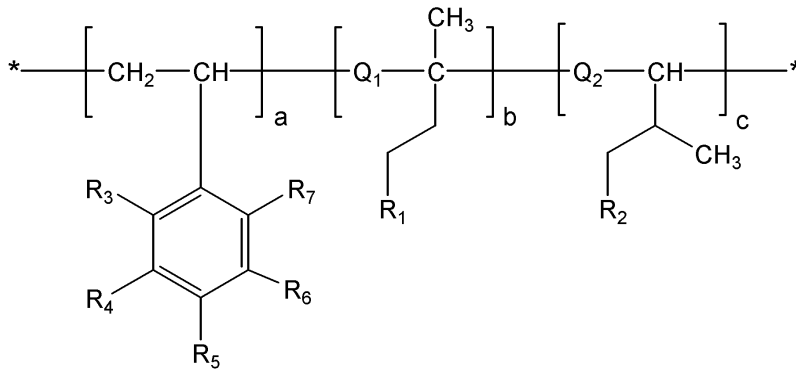
배경 기술

- <2> 현대 생활에서 사용되는 대부분의 전자 제품, 생활 용품, 건축 자재 등과 같은 물품은, 다양한 미립자 및/또는 미생물과 접촉할 수 있는 환경에서 유통 및 사용된다. 각종 미생물 등과 접촉된 물품의 표면에는 미생물이 부착되어 마이크로콜로니(microcolony)가 형성될 수 있으며, 상기 마이크로콜로니는 시간이 흐를수록 증식하여 바이오필름(biofilm)과 함께 매크로콜로니(macrocology)를 형성할 수 있다. 이는 물품의 심미성, 안정성, 위생 상태 등을 저하시키는 원인이 될 수 있다. 한편, 상기 물품을 주위 온도가 변화하는 환경에서 사용할 경우, 대기 중 수분 등이 표면에 부착하여 이슬 및 성에를 형성할 수 있는데, 이 또한 물품의 심미성, 안정성 등을 저하시킬 수 있다.
- <3> 미생물에 의한 피해를 방지하기 위하여, 상기 물품들의 표면에 Ag, Zn, Cu 등과 같은 무기 항균제 또는 유기 항균제를 포함하는 막을 형성하는 방안 등이 연구되고 있다. 그러나, 무기 항균제는 원가가 비싸고 막 내 분산이 용이하지 않으며, 막의 투명도를 저하시킬 수 있다. 한편, 유기 항균제는 항균 지속성이 낮고, 환경 오염과 관련된 규제 대상이 될 수 있다는 점에서 한계가 있다.
- <4> 따라서, 환경 오염의 염려가 없는 무독성이면서도, 미생물 등의 부착 및 증식이 효과적으로 방지될 수 있으며, 간단하고 저렴한 방법으로 형성할 수 있는 표면 처리막의 개발이 요구된다.

발명의 내용

- <5> 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되며, 중량 평균 분자량이 10,000 내지 500,000인 소수성막 형성용 고분자를 제공한다:

<6> <화학식 1>



<7>

<8> 상기 화학식 1 중,

<9> Q₁ 및 Q₂는 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀알킬렌기이고;

<10> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, -O-Z₁, -O-(CO)-Z₂, -O-Z₃-(CO)-O-Z₄ 및 -O-(CO)-Z₅-(CO)-O-Z₆로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기이고; 상기 Z₁, Z₂, Z₄ 및 Z₆는, 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형 C₁-C₃₀알킬기이되, 상기 선형 또는 분지형 C₁-C₃₀알킬기 중 하나 이상의 수소는 F로 치환되고; 상기 Z₃ 및 Z₅는, 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀알킬렌기이되, 상기 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀알킬렌기 중 하나 이상의 수소는 Cl, Br 및 I으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나로 치환될 수 있고;

<11> R₃ 내지 R₇은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 시아노기, 아미노기, C₁-C₁₀알킬기 또는 C₆-C₁₂아릴기이고;

<12> a : b+c 는 10:1 내지 1:1000이다.

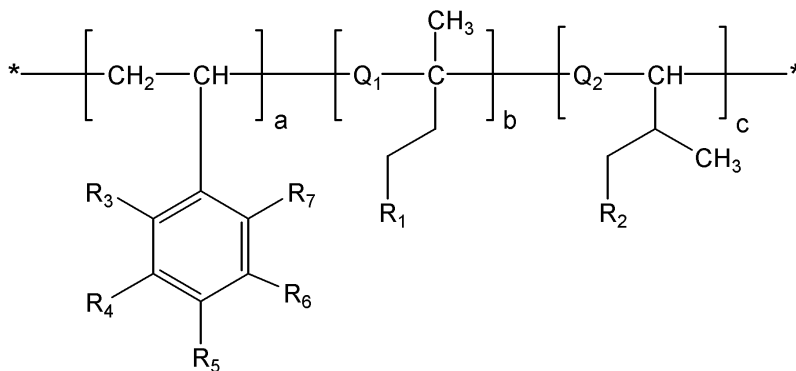
<13> 또한, 본 발명은 전술한 바와 같은 고분자를 포함한 소수성막을 제공한다.

<14> 또한, 본 발명은 전술한 바와 같은 고분자를 포함한 소수성막을 포함한 전자 제품을 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<15> 본 발명을 따르는 고분자는 하기 화학식 1로 표시된다:

<16> <화학식 1>



<17>

<18> 상기 화학식 1 중, Q₁ 및 Q₂는 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀알킬렌기, 바람직하게는 C₁-C₅알킬렌기이다. 예를 들면, 상기 Q₁ 및 Q₂는 서로 독립적으로, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 프로필렌기일 수 있다.

<19> 상기 화학식 1 중, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, -O-Z₁, -O-(CO)-Z₂, -O-Z₃-(CO)-O-Z₄ 및 -O-(CO)-Z₅-(CO)-O-Z₆로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기일 수 있다. 상술한 바와 같은 구조를 갖는 R₁ 및 R₂는 갖는 본 발명의 고분자는 우수한 소수성을 가질 수 있다. 특히, R₁ 및 R₂가 서로 독립적으로, -O-Z₁ 또는 -O-(CO)-Z₂인 경우, Z₁ 및 Z₂에 에스테르기가 연결되어 있지 않고, R₁ 및 R₂가 -O-Z₃-(CO)-O-Z₄ 및 -O-(CO)-Z₅-(CO)-O-Z₆일 경우, Z₃ 및 Z₅

에 연결된 에스테르기가 1개뿐인 바, 상기 고분자를 포함한 막은 우수한 소수성을 가질 수 있다.

- <20> 상기 Z_1 , Z_2 , Z_4 및 Z_6 는, 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형 C_1 - C_{30} 알킬기이되, 상기 선형 또는 분지형 C_1 - C_{30} 알킬기 중 하나 이상의 수소는 F로 치환된다. 즉, 상기 화학식 1 중 R_1 및 R_2 는, 말단기(즉, Z_1 , Z_2 , Z_4 및 Z_6 를 가리킴)로서, 하나 이상의 F로 치환된 선형 또는 분지형 C_1 - C_{30} 알킬기를 반드시 포함한다.
- <21> 바람직하게, 상기 Z_1 , Z_2 , Z_4 및 Z_6 는, 서로 독립적으로, $-(CH_2)_{p_1}-(CF_2)_{q_1}F$, $-(CH_2)_{p_2}-(CF_2)_{q_2}-C(CF_3)F_2$ 또는 $-(CH_2)_{p_3}-(CF_2)_{q_3}-C(CF_3)_2F$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이 중, p_1 내지 p_3 는 서로 독립적으로, 1 내지 5의 정수, 바람직하게는 1 내지 3의 정수일 수 있다. 한편, q_1 내지 q_3 는 서로 독립적으로, 1 내지 20의 정수, 바람직하게는 3 내지 15의 정수, 보다 바람직하게는 5 내지 10의 정수일 수 있다.
- <22> 한편, 상기 R_1 및 R_2 중 Z_3 및 Z_5 는, 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형 C_1 - C_{20} 알킬렌기이되, 상기 C_1 - C_{20} 알킬렌기 중 하나 이상의 수소는, 선택적으로 Cl, Br 또는 I로 치환될 수 있다. Z_3 또는 Z_5 일 수 있는 선형 또는 분지형 C_1 - C_{20} 알킬렌기 중 F, Cl 또는 Br는 추후 추가 반응의 사이트가 될 수 있어, 각종 기능성 작용기를 본 발명의 고분자에 추가하는 것이 가능하다.
- <23> 바람직하게, 상기 Z_3 및 Z_5 는, 서로 독립적으로, $-CH(CH_3)-(CH_2)_{p_4}-C(CH_3)(Br)-$, $-CH(CH_3)-(CH_2)_{p_5}-C(CH_3)H-$, $-CH(CH_3)-(CH_2)_{p_6}-$ 또는 $-(CH_2)_{p_7}-C(CH_3)(Br)-$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이 중, p_4 내지 p_7 는 서로 독립적으로, 1 내지 10의 정수, 바람직하게는 1 내지 5의 정수일 수 있다.
- <24> 이와 같은 R_1 및 R_2 를 포함한 상술한 바와 같은 화학식 1을 갖는 고분자는 우수한 소수성을 제공할 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1을 갖는 고분자를 포함한 소수성막은 높은 접촉각 및 낮은 표면 에너지를 갖는 바, 미생물 등과 접촉하여도 미생물의 부착 및 증식이 효과적으로 방지될 수 있다. 또한, 장시간 산소, 수분 등에 노출되어도, 산소 또는 수분 등과의 화학적 반응이 거의 일어나지 않는 바, 상기 고분자를 포함한 소수성막은 장기간 주위 환경에 노출되어도, 실질적으로 막손상이 일어나지 않으며, 소수성 특성이 저하되지 않는바, 안정성 및 내환경성이 우수하다.
- <25> 보다 구체적으로, 상기 R_1 및 R_2 의 비제한적인 예로서, $-OCH_2CH_2C_2F_5$, $-OCH_2CH_2CH_2C_2F_5$, $-OCH_2CH_2C_3F_7$, $-OCH_2CH_2CH_2C_3F_7$, $-O-(CO)-CH_2CH_2C_2F_5$, $-O-(CO)-CH_2CH_2CH_2C_2F_5$, $-O-(CO)-CH_2CH_2C_3F_7$, $-O-(CO)-CH_2CH_2CH_2C_3F_7$, $-O-(CO)-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)(Br)-(CO)-O-(CH_2)_2-(CF_2)_6F$, $-O-(CO)-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)(Br)-(CO)-O-(CH_2)_2-(CF_2)_8F$, 또는 $-O-(CO)-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)(Br)-(CO)-O-(CH_2)_2-(CF_2)_8-C(CF_3)_2F$ 를 들 수 있다.
- <26> 상기 화학식 1 중, R_3 내지 R_7 은 화학식 1로 표시되는 고분자의 소수성을 증가시킬 수 있는 그룹으로서, 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 시아노기, 아미노기, C_1 - C_{10} 알킬기 또는 C_6 - C_{12} 아릴기일 수 있다. 바람직하게, 상기 R_3 내지 R_7 은 서로 독립적으로, 수소 또는 C_1 - C_{10} 알킬기일 수 있다.
- <27> 상기 화학식 1 중, a, b 및 c는 해당 반복 단위의 개수를 나타내는 것으로서, $a : b+c$ 는 10:1 내지 1:1000, 바람직하게는 7:1 내지 1:100이며, 후술하는 바와 같은 중량 평균 분자량 범위에 맞추어 선택될 수 있다. a, b 및 c의 비율이 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 우수한 소수성을 제공할 수 있다.
- <28> 상기 화학식 1을 갖는 고분자의 중량 평균 분자량은, 10,000 내지 500,000, 바람직하게는 10,000 내지 200,000일 수 있다. 상기 고분자의 중량 평균 분자량 범위가 전술한 바를 만족할 경우, 우수한 필름 가공성을 얻을 수 있다.
- <29> 상술한 바와 같은 고분자는 소수성막 형성에 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 다른 태양에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함한 소수성막이 제공된다.
- <30> 상기 고분자를 포함한 소수성막은, 상기 고분자 외에, 막의 소수성을 보다 더 향상시킬 수 있는 무기물 입자, 폴리머 비즈 및 탄소계 입자 중 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 상기 무기물 입자의 비제한적인 예로는, SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO, TiO_2 등을 들 수 있으며, 상기 폴리머 비즈의 비제한적인 예로는 폴리스티렌 비즈 등을 들 수 있으며, 상기 탄소계 입자의 비제한적인 예로는, 탄소나노튜브, 탄소나노혼, 그래파이트, DLC, 카본 블랙, C_{60}

등을 들 수 있다. 이 중 2 이상의 조합을 사용하는 것도 가능하다.

- <31> 상기 무기물 입자, 폴리머 비즈 및 탄소계 입자의 평균 입경은 10nm 내지 10 μ m, 바람직하게는 15nm 내지 5 μ m일 수 있다. 상기 평균 입경이 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 소수성 향상이 효과적으로 이루어질 수 있다.
- <32> 본 발명을 따르는 소수성막이 상술한 바와 같은 무기물 입자, 폴리머 비즈 및 탄소계 입자 중 하나 이상을 더 포함할 경우, 화학식 1로 표시되는 고분자 : 무기물 입자의 중량비, 화학식 1로 표시되는 고분자 : 폴리머 비즈의 중량비, 화학식 1로 표시되는 고분자 : 탄소계 입자의 중량비는, 서로 독립적으로, 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 9:1 내지 1:5일 수 있다.
- <33> 상술한 바와 같이 무기물 입자, 폴리머 비즈 및 탄소계 입자 중 하나 이상을 더 포함할 경우, 본 발명을 따르는 소수성막의 표면 거칠기(surface roughness)가 증가할 수 있다. 무기물 입자, 폴리머 비즈 및 탄소계 입자의 종류 및 함량에 따라 상이할 수 있으나, 무기물 입자, 폴리머 비즈 및 탄소계 입자 중 하나 이상을 더 포함한 소수성막은, 약 RMS 15nm 내지 400nm 범위의 표면 거칠기를 가질 수 있는 바, 소수성이 향상될 수 있다.
- <34> 본 발명을 따르는 소수성막은 물에 대한 접촉각이 90° 내지 160° 일 수 있다. 또한, 본 발명을 따르는 소수성막은 디아이오도메탄에 대한 접촉각이 75° 내지 90° 일 수 있다. 또한, 본 발명을 따르는 소수성막의 표면 에너지는 15dyne/cm 내지 25dyne/cm로 매우 낮다. 이러한 매우 낮은 표면 에너지 범위는, 본 발명을 따르는 소수성막이 물 및 유기 용매 모두에 대하여 매우 높은 접촉각을 갖기 때문이다. 따라서, 본 발명을 따르는 소수성막은 우수한 소수성을 갖는 바, 미생물 등의 부착 및 증식이 실질적으로 방지된다.
- <35> 본 발명을 따르는 소수성막은 매우 간단한 습식 공정으로 형성할 수 있다. 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 및 용매를 포함한 혼합물을 준비한 다음, 상기 혼합물을 기관에 공급하고, 공급된 혼합물을 열처리함으로써, 기관에 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함한 소수성막이 형성될 수 있다. 이 때, 상기 혼합물에, 상술한 바와 같은 무기물 입자, 폴리머 비즈 및 카본계 입자 중 하나 이상을 더 첨가하여, 화학식 1로 표시된 고분자 외에 무기물 입자, 폴리머 비즈 및 카본계 입자 중 하나 이상을 더 포함한 소수성막을 형성할 수 있다.
- <36> 상기 용매로는 필름 형성에 사용될 수 있는 통상의 유기 용매를 이용할 수 있다. 상기 용매의 비제한적인 예로는, 클로로포름, 디메틸포름아미드(DMF), 메틸 에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK), 디메틸설폭사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), 톨루엔, 아세톤, 헥산, 시클로헥산, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 에틸 아세테이트, 아세토니트릴, 이소프로판올, 사염화탄소, 크실렌, 피리딘, 펜탄, 에틸벤젠, 브르모디클로로메탄, 트리클로로에틸렌 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <37> 화학식 1로 표시되는 고분자와 용매의 혼합물은 기관에 공지의 방법을 이용하여 공급될 수 있다. 예를 들면, 스핀 코팅법, 침지법, 스프레이 코팅법, 잉크젯 프린팅법 등과 같은 통상의 방법을 이용할 수 있다. 이 때, 상기 "기관"이란, 소수성막이 형성되어야 할 물품의 표면을 의미한다.
- <38> 화학식 1로 표시되는 고분자와 용매의 혼합물을 기관에 공급한 다음, 용매 제거를 위한 열처리를 수행한다. 이 때, 열처리 온도는 사용한 용매의 종류에 따라 상이할 것이나, 대략 50℃ 내지 150℃의 범위 내에서 5분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.
- <39> 상술한 바와 같이, 본 발명을 따르는 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함한 소수성막 또는 상기 고분자 외에 상술한 바와 같은 무기물 입자, 폴리머 비즈 및 카본계 입자 중 하나 이상을 더 포함한 소수성막은 간단하면서도 저렴한 습식 코팅법 및 열처리 공정을 이용하여 형성될 수 있는 바, 매우 경제적이다.
- <40> 상술한 바와 같은 소수성막은, 각종 물품의 표면에 코팅되어, 물품 표면에 미생물이 부착 및 증식하는 것을 방지할 수 있으며, 대기 중 수분 등이 물품 표면과 접촉하여 성에 등이 발생하는 것도 방지할 수 있다. 상기 물품의 예로는, 세탁기, 청소기, 냉장고, 에어컨, 식기세척기, 식기건조기, 전기포트, 공기청정기, 밥솥, 전화기, 휴대폰, 컴퓨터, 면도기, 노트북, TV, 오디오, DVD, 스피커, 노트북, 가습기, 전자레인지 등과 같은 전자 제품; 욕실 매트, 화장실 브러시, 샴푸 용기, 비누 용기, 빗, 욕실 타일 등과 같은 욕실 용품; 칫솔, 고데기, 신발 깔창, 기름종이, 마스크, 향균 스프레이, 액서서리 등과 같은 생활 용품; 스펀지, 부엌칼, 도마, 탈수봉투, 필름 포장재, 개수대, 야채 세정용 브러시, 쓰레기통, 도시락통 등과 같은 주방 용품; 볼펜, 샤프, 연필, 지우개, 플로피디스크 등과 같은 문구류; 비데, 정수기 등과 같은 주택설비기기; 봉제인형, 모형 자동차, 모형 비행기 등과 같은 장난감; 스티어링, 손잡이, 차량용 내장재 등과 같은 자동차; 바닥재, 벽지, 타일, 도장재 등과 같은 건축자재; 양말, 의류, 타월, 행주, 거즈, 침구, 커튼, 카페트 등과 같은 섬유류; 모래발용 향균 모래, 현금카드, 관 등과 같은 기타류 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 미생물 및/또는 미립자의 부착이 방

지되어야 하는 물품 표면 어디에나 코팅될 수 있다.

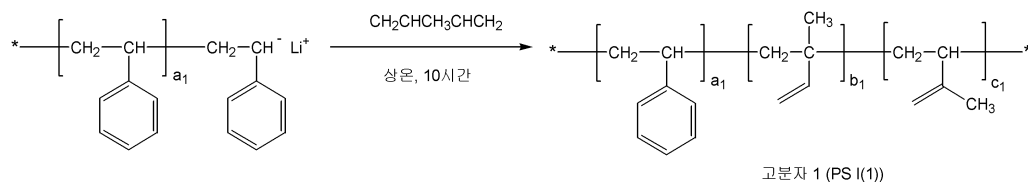
<41> 이하에서 본 발명을 실시예를 들어 보다 상세히 설명하나 이들이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

<42> [실시예]

<43> 합성예 1

<44> 하기 반응식 1에 따라 고분자 1(PSI(1))을 합성하였다:

<45> <반응식 1>



<46>

<47> 아르곤 분위기 하에서 반응기에 씨클로헥산(삼전화학) 100ml를 투입한 후, 9.2ml(0.08mol)의 스티렌(Aldrich사 제품임)과 0.05ml(0.33×10^{-3} mol)의 N,N,N,N'-테트라메틸렌디아민(TMEDA, Lancaster사 제품임)를 상기 반응기에 주입한 다음, sec-부틸 리튬(사이클로헥산(cyclohexane) 중 1.4M 용액(solution)) 0.235ml(0.33×10^{-3} mol)을 주사기로 상기 반응기에 주입하고([TMEDA]/[Li]=1), 상온에서 6시간 동안 교반하였다. 이어서, 이소프렌(Aldrich) 8.92ml(0.08mol)를 반응기에 첨가하여, 10시간 동안 교반하여, 고분자 1(PSI(1))을 합성하였다. 그리고 나서, 메탄올을 첨가하여 반응을 중지시킨 후, 고분자 중량 대비 1중량%의 산화방지제로서 2,6-Di-tert-부틸페놀(Fluka) 0.2g을 투입하고, 과량의 메탄올을 사용하여 침전물을 생성하여, 고분자 1(PSI(1))을 수득하였다. 고분자 1(PSI(1)) 중, $a_1 : b_1 + c_1$ (a_1 , b_1 , 및 c_1 은 해당 단량체의 단위 수임)는 284 : 140 이며, 중량 평균 분자량은 39,100g/mol임을 확인하였다.

<48> 합성예 2

<49> 스티렌 9.2ml(0.08mol), 이소프렌 13.4ml(0.12mol), sec-부틸 리튬 0.28ml (0.39×10^{-3} mol), TMEDA 0.12ml(0.78×10^{-3} mol), [TMEDA]/[Li] = 2 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법을 이용하여 고분자 2(PSI(4))을 합성하였다. 고분자 2(PSI(4)) 중, $a_1 : b_1 + c_1$ 는 232 : 412 이며, 중량 평균 분자량은 52,170g/mol임을 확인하였다.

<50> 합성예 3

<51> 스티렌 9.2ml(0.08mol), 이소프렌 8.92ml(0.08mol), sec-부틸 리튬 0.235ml (0.33×10^{-3} mol), TMEDA 0.05ml(0.33×10^{-3} mol), [TMEDA]/[Li] = 1 을 사용하였다는 점을 제외하고 상기 합성예 1과 동일한 방법을 이용하여 고분자 3(PSI(6))을 합성하였다. 상기 고분자 3(PSI(6)) 중, $a_1 : b_1 + c_1$ 는 228 : 248 이며, 중량 평균 분자량은 40,600g/mol임을 확인하였다.

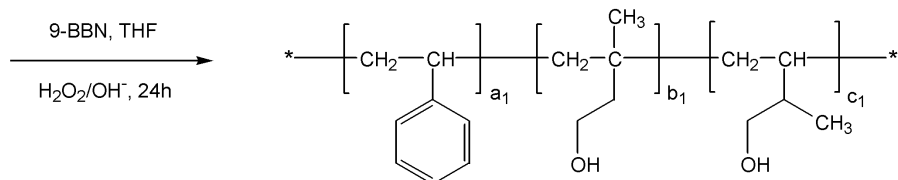
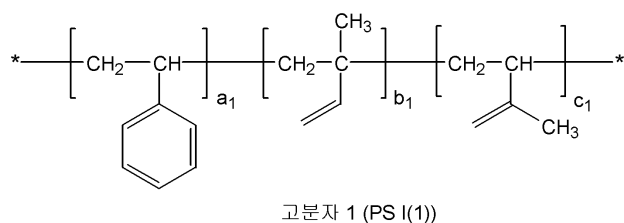
<52> 합성예 4

<53> 스티렌 9.2ml(0.08mol), 이소프렌 13.4ml(0.12mol), sec-부틸 리튬 0.235ml (0.33×10^{-3} mol), TMEDA 0.25ml(1.65×10^{-3} mol), [TMEDA]/[Li] = 5을 사용하였다는 점을 제외하고 상기 합성예 1과 동일한 방법을 이용하여 고분자 4(PSI(7))을 합성 하였다. 고분자 4(PSI(7)) 중, $a_1 : b_1 + c_1$ 는 258 : 50이며, 중량 평균 분자량은 30,200g/mol임을 확인하였다.

<54> 합성예 5

<55> 하기 반응식 2에 따라 중간체 A1(PSI(1)-OH)를 합성하였다:

<56> <반응식 2>



<57>

<58> 합성된 고분자 1(PSI(1)) 4.34g(0.11×10^{-3} mol)을 반응기에 넣은 후, 약 30분 가량 질소를 불어넣어 준 다음, THF 150ml를 주사기로 넣고 난 후, 반응기의 온도를 -15°C 로 유지하였다. 이 후, 9-BBN(THF 중 0.5M 용액) 26ml(0.013mol) (이소프렌의 비닐 그룹 단량체 수의 1.3배보다 과량임)를 적하시킨 후, 24시간 동안 상온에서 반응시켰다. 그리고 나서, 반응기 온도를 -25°C 로 내린 다음, 5M NaOH 수용액 2.6ml(0.013mol)을 반응기에 첨가한 후, 30% H_2O_2 4.42g(0.039mol)을 반응기에 투입하고, 50°C 에서 3시간 반응시킨 후, 진공 오븐에서 건조하여 중간체 A1(PSI(1)-OH)를 합성하였다.

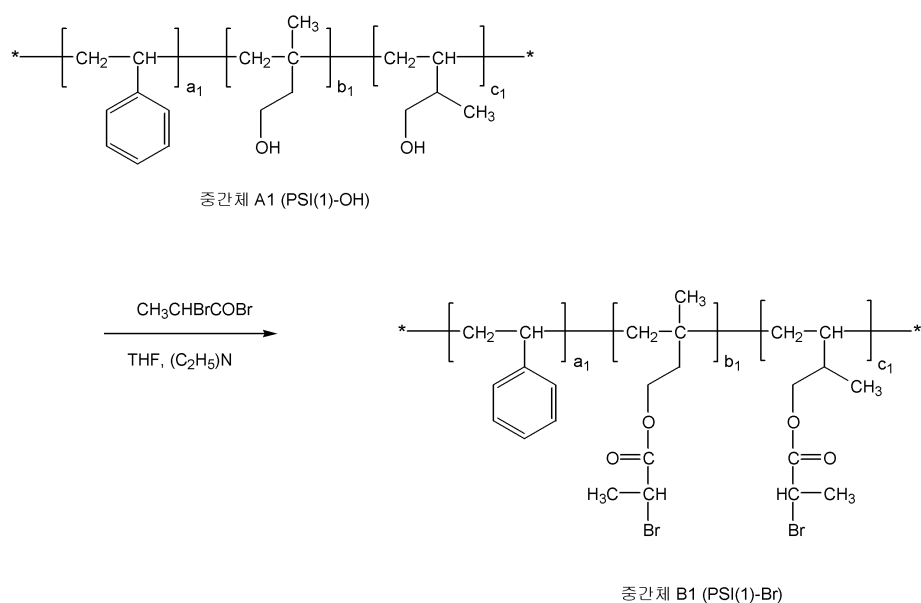
<59> 합성예 6

<60> 고분자 4(PSI(7)) 1g(3.25×10^{-5} mol), 9-BBN(0.5M solution in THF) 34ml(0.017mol), 5M NaOH 수용액 3.4ml(0.017mol), 30% H_2O_2 5.78g(0.051mol)를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 합성예 5와 동일한 방법을 이용하여 중간체 A2(PSI(7)-OH)를 합성하였다.

<61> 합성예 7

<62> 하기 반응식 3에 따라 중간체 B1(PSI(1)-Br)를 합성하였다:

<63> <반응식 3>



<64>

<65> 중간체 A1(PSI(1)-OH) 2.26g(수산기 몰 수: 5.2×10^{-3} mol)을 반응기에 넣은 후, 약 30분 가량 아르곤으로 불어

넣어주었다. 이 후, THF 30ml를 주사기를 이용하여 넣고, 2-브로모프로피오닐브로마이드 0.82ml (7.8×10^{-3} mol)과 트리에틸아민 1.08ml(7.8×10^{-3} mol)를 중간체 A1(PSI(1)-OH)의 수산기 몰 수 대비 1.5배 과량으로 넣어 주고 난 후, 상온에서 24시간 교반하였다. 이어 실리카(Merck, 70~230mesh)을 이용하여 여과하고, 메탄올을 이용하여 침전물을 생성시킨 다음, 진공오븐에서 건조하여 중간체 B1(PSI(1)-Br)를 얻었다. 중간체 B1(PSI(1)-Br)의 중량 평균 분자량은 49,200g/mol임을 확인하였다.

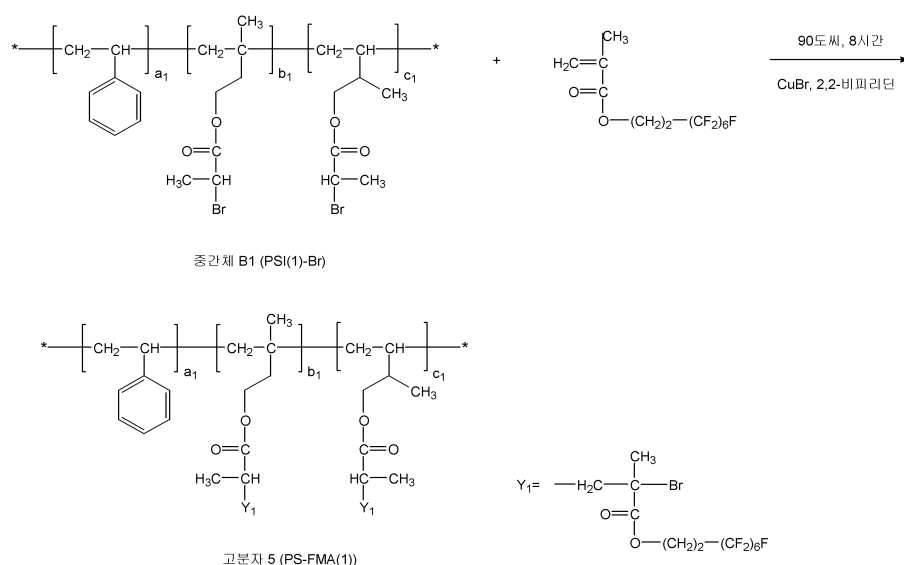
<66> 합성예 8

<67> 중간체 A2(PSI(7)-OH) 3.25g(수산기 몰 수 : 4.3×10^{-3} mol), 2-브로모프로피오닐브로마이드 0.68ml(6.45×10^{-3} mol), 트리에틸아민 0.9ml(6.45×10^{-3} mol)을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 7과 동일한 방법을 이용하여 중간체 B2(PSI(7)-Br)을 합성하였다. 중간체 B2(PSI(7)-Br)의 중량 평균 분자량은 35,000g/mol임을 확인하였다.

<68> 합성예 9

<69> 하기 반응식 4에 따라 고분자 5(PS-FMA(1))을 합성하였다:

<70> <반응식 4>



<71>

<72> 상기 중간체 B1(PSI(1)-Br) 1.85g(Br 그룹 몰 수 : 3.4×10^{-3} g/mol)을 반응기에 넣고, 반응 촉매로서 CuBr 0.63g(4.42×10^{-3} g/mol) 및 리간드로서 2,2-디피리딜(CuBr 대비 1.5배의 몰수) 1.03g(6.63×10^{-3} g/mol)을 반응기에 첨가하였다. 반응기에 30분 가량 아르곤을 불어넣은 후, 톨루엔 30ml를 반응기에 투입하였다. 반응기 온도를 90℃까지 승온시킨 후 트리데카플루오로옥틸메틸메타아크릴레이트 1.28ml(4.42×10^{-3} g/mol)를 주사기로 넣고 8시간 동안 반응시켰다. 이 후, 알루미늄을 이용하여 여과한 후, 노르말 헥산으로 침전물을 생성한 다음, 진공 오븐에서 건조하여 고분자 5(PSI-FMA(1))를 수득하였다. 고분자 5(PSI-FMA(1))중 a₁ : b₁ + c₁ : FMA (FMA는 트리데카플루오로옥틸메틸메타아크릴레이트와 반응한 단위의 수임)는 280 : 140 : 66이고, 중량 평균 분자량은 77,700g/mol임을 확인하였다.

<73> 도 1a는 고분자 5의 ¹H-NMR 데이터이며, 도 1b는 CDCl₃ 중 고분자 5의 ¹⁹F-NMR 데이터이다.

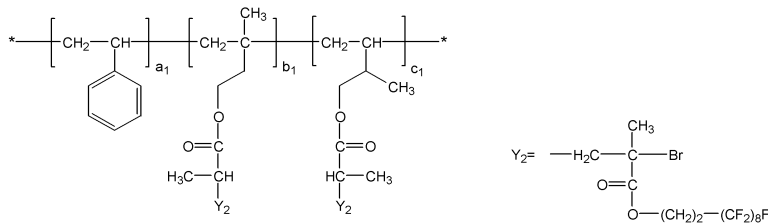
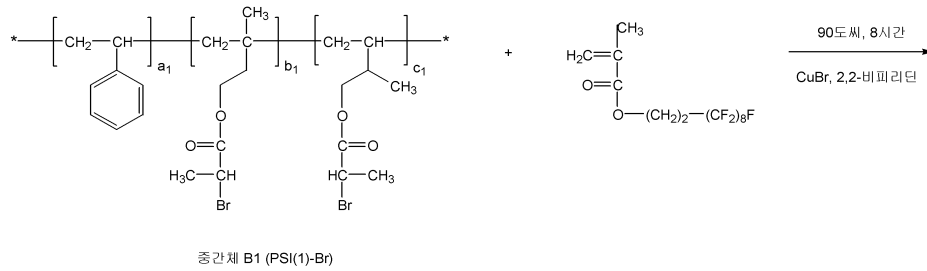
<74> 합성예 10

<75> 중간체 B1(PSI(1)-Br) 1.85g(Br 그룹 몰 수: 3.4×10^{-3} g/mol), CuBr 0.63g(4.42×10^{-3} g/mol), 2,2-디피리딜 1.03g(6.63×10^{-3} g/mol), 트리데카플루오로옥틸메틸메타아크릴레이트 5.66ml(0.017mol)를 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 9와 동일한 방법을 사용하여 고분자 6(PSI-FMA(2))을 합성하였다.

<76> 합성예 11

<77> 하기 반응식 5에 따라, 고분자 7(PSI-FMA(3))을 합성하였다:

<78> <반응식 5>



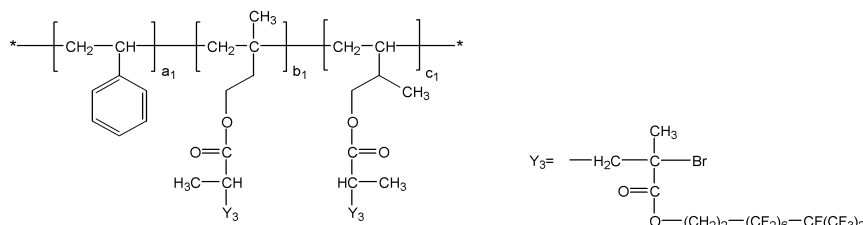
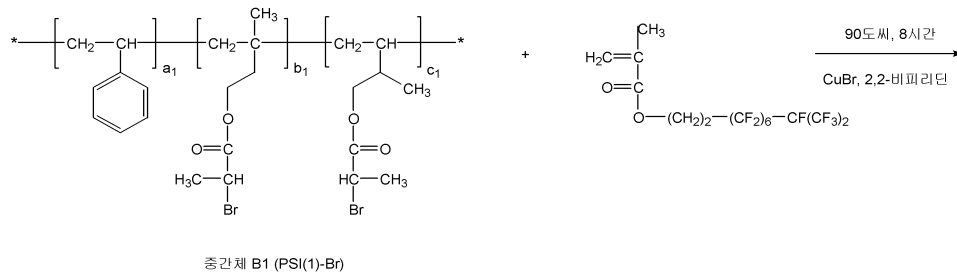
<79>

<80> 중간체 B1(PSI(1)-Br) 1.85g(Br 그룹 몰 수: 3.4×10^{-3} g/mol), CuBr 0.63g(4.42×10^{-3} g/mol), 2,2-디피리딜 1.03g(6.63×10^{-3} g/mol)을 사용하고, 트리데카플루오로옥틸메틸메타크릴레이트 대신 헵타데카플루오르데실메틸메타크릴레이트 1.47ml(4.42×10^{-3} g/mol)를 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성에 9와 동일한 방법을 사용하여 고분자 7(PSI-FMA(3))을 합성 하였다.

<81> 합성예 12

<82> 하기 반응식 6에 따라, 고분자 8(PSI-FMA(4))을 합성하였다:

<83> <반응식 6>



<84>

<85> 중간체 B1(PSI(1)-Br) 1.85g(Br 그룹 몰 수: 3.4×10^{-3} g/mol), CuBr 0.63g(4.42×10^{-3} g/mol), 2,2-디피리딜 1.03.8g(6.63×10^{-3} g/mol), 헥사데카플루오르-9-(트리플루오르메틸)데실메타아크릴레이트 1.58ml(4.42×10^{-3} g/mol)를 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성에 9와 동일한 방법을 사용하여 고분자 8(PSI-FMA(4))을 합성 하였다.

- <86> 합성예 13
- <87> 중간체 B2(PSI(2)-Br) 2g(Br 그룹 몰 수: 2.28×10^{-3} g/mol), CuBr 0.49g(3.42×10^{-3} g/mol), 2,2-디피리딜 0.8g(5.13×10^{-3} g/mol), 트리데카플루오루옥틸메틸메타아크릴레이트 0.86ml(2.96×10^{-3} g/mol)를 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 9와 동일한 방법을 사용하여 고분자 9(PSI-FMA(7))를 합성하였다.
- <88> 도 2a는 고분자 9의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터이며, 도 2b는 CDCl_3 중 고분자 9의 $^{19}\text{F-NMR}$ 데이터이다.
- <89> 비교예 1
- <90> 클로로포름 50g에 1g의 고분자 1(PSI(1))을 첨가한 후, 고분자 1(PSI(1))이 완전히 녹을 때까지 교반하여 고분자 1(PSI(1)) 용액을 얻었다. 상기 고분자 1(PSI(1)) 용액 1ml을 소다라임 유리에 골고루 펼쳐 바른 후, 상온에서 2시간 가량 건조한 다음, 60°C 진공 오븐에서 12시간동안 건조시켜, 소다라임 유리에 0.1mm 두께의 고분자 1(PSI(1)) 막을 형성하였다. 이를 샘플 A라 한다.
- <91> 비교예 2
- <92> 클로로포름 50g에 1g의 고분자 1(PSI(1))외에, 0.33g의 SiO_2 입자(평균입경은 $3\mu\text{m}$ 상품명은 Acematt OK520, SiO_2 입자의 중량은 고분자 1(PSI(1)): SiO_2 입자의 중량비가 3:1이 되도록 함)를 더 첨가하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 막을 제조하였다. 이를 샘플 B라 한다.
- <93> 비교예 3 및 4
- <94> 비교예 1 및 2의 고분자 1(PSI(1)) 대신, 고분자 3(PSI(6))을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 1 및 2와 각각 동일한 방법을 이용하여 막을 제조하였다. 이를 각각 샘플 C 및 D라 한다.
- <95> 비교예 5 및 6
- <96> 비교예 1 및 2의 고분자 1(PSI(1)) 대신, 고분자 4(PSI(7))을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 1 및 2와 각각 동일한 방법을 이용하여 막을 제조하였다. 이를 각각 샘플 E 및 F라 한다.
- <97> 실시예 1 및 2
- <98> 비교예 1 및 2의 고분자 1(PSI(1)) 대신, 고분자 5(PS-FMA(1))을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 1 및 2와 각각 동일한 방법을 이용하여 막을 제조하였다. 이를 각각 샘플 1 및 2라 한다.
- <99> 실시예 3 및 4
- <100> 비교예 1 및 2의 고분자 1(PSI(1)) 대신, 고분자 9(PS-FMA(7))을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 1 및 2와 각각 동일한 방법을 이용하여 막을 제조하였다. 이를 각각 샘플 3 및 4라 한다.
- <101> 평가예 1 : 접착각 및 표면 에너지 측정
- <102> 상기 샘플 A 내지 F 및 1 내지 4에 대하여 각각 물에 대한 접착각, 디아이오도메탄에 대한 접착각, 표면에너지를 측정 하였다. 접착각 측정 방법으로는 Sessile Drop 방법을 이용하였으며, 접착각 측정기기로는 DSA100((Krus)사)을 이용하였다. 한편 표면 에너지 측정 방법으로는 Owens-Wendt-geometric mean Method를 이용하였다. 접착각 및 표면 에너지 측정 결과는 하기 표 1과 같다:

표 1

샘플 No.	고분자	SiO_2 입자 포함 여부	접착각($^\circ$)		표면 에너지 (dyne/cm)
			물에 대한 접착각	디아이오도메탄에 대한 접착각	
A	고분자 1 (PSI(1))	-	95	43	37.5
B	고분자 1 (PSI(1))	○	140	70	28.9

C	고분자 3 (PSI(6))	-	90	40	39.2
D	고분자 3 (PSI(6))	○	130	65	29.6
E	고분자 4 (PSI(7))	-	90	45	36.8
F	고분자 4 (PSI(7))	○	91	70	25.3
1	고분자 5 (PS-FMA(1))	-	110	83	15.9
2	고분자 5 (PS-FMA(1))	○	158	86	21.3
3	고분자 9 (PS-FMA(7))	-	106	79	18.0
4	고분자 9 (PS-FMA(7))	○	145	81	22.0

<104> 상기 표 1에 따르면, 본 발명을 따르는 샘플 1 내지 4는 물에 대한 접촉각 및 다이아이드메칸에 대한 접촉각 모두가 샘플 A 내지 F에 비하여 높아, 샘플 A 내지 F에 대하여 매우 낮은 표면 에너지를 가짐을 알 수 있다.

<105> 평가예 2 : 샘플 C의 미생물 부착도 평가

<106> 샘플 C를 잘라 5.0 x 5.0 (cm²) 사이즈를 갖는 6개의 시편을 준비하였다. 상기 6개의 시편 중 2개의 시편을, E. Coli(-)를 함유한 PBS 용액(PBS(phosphate-buffered saline) 1mL 당 1.0 x 10⁸ CFU) 120mL 및 Yeast를 함유한 PBS 용액(1mL 당 1.0 x 10⁸ CFU) 120mL에 4℃의 온도 조건 하에서 1시간 동안 침지시킨 후 꺼내어, 멸균된 PBS에 각 1분씩 5회 세척하여 부착되지 않은 미생물들을 제거하였다. 이 후, 30%의 세기로 45초간 초음파(Fisher, scientific sonic dismembrator model 500)처리함으로써 각 시편에 부착된 미생물을 떼어내어 고체배지 위에 도말하고 부착된 미생물의 수를 계수하여, 미생물 부착도를 평가하였다. 이와 동일한 실험을 2회 더 반복하여 총 3회 반복한 결과의 평균을 계산하였다. 그 결과, 샘플 C에 대한 E.Coli(-)의 부착도는 97x10³ cfu/cm²이고, Yeast의 부착도는 4260cfu/cm²임을 확인하였다.

<107> 평가예 3 : 샘플 D의 미생물 부착도 평가

<108> 샘플 D를 잘라 5.0 x 5.0 (cm²) 사이즈를 갖는 6개의 시편을 준비하였다. 상기 6개의 시편 중 2개의 시편을, E. Coli(-)를 함유한 PBS 용액(PBS(phosphate-buffered saline) 1mL 당 1.0 x 10⁸ CFU) 120mL 및 Yeast를 함유한 PBS 용액(1mL 당 1.0 x 10⁸ CFU) 120mL에 4℃의 온도 조건 하에서 1시간 동안 침지시킨 후 꺼내어, 멸균된 PBS에 각 1분씩 5회 세척하여 부착되지 않은 미생물들을 제거하였다. 이 후, 30%의 세기로 45초간 초음파(Fisher, scientific sonic dismembrator model 500)처리함으로써 각 시편에 부착된 미생물을 떼어내어 고체배지 위에 도말하고 부착된 미생물의 수를 계수하여, 미생물 부착도를 평가하였다. 이와 동일한 실험을 2회 더 반복하여 총 3회 반복한 결과의 평균을 계산하였다. 그 결과, 샘플 D에 대한 E.Coli(-)의 부착도는 18x10³ cfu/cm²이고, Yeast의 부착도는 3860cfu/cm²임을 확인하였다.

<109> 평가예 4 : 샘플 1의 미생물 부착도 평가

<110> 샘플 1을 잘라 5.0 x 5.0 (cm²) 사이즈를 갖는 3개의 시편을 준비하였다. 상기 3개의 시편 중 1개의 시편을, E.Coli(-)를 함유한 PBS 용액(1mL 당 1.0 x 10⁸ CFU) 120mL에 4℃의 온도 조건 하에서 1시간 동안 침지시킨 후 꺼내어, 멸균된 PBS에 각 1분씩 5회 세척하여 부착되지 않은 미생물들을 제거하였다. 이 후, 30%의 세기로 45초간 초음파(Fisher, scientific sonic dismembrator model 500)처리함으로써 시편에 부착된 미생물을 떼어내어 고체배지 위에 도말하고 부착된 미생물의 수를 계수하여, 미생물 부착도를 평가하였다. 이와 동일한 실험을 2회 더 반복하여 총 3회 반복한 결과의 평균을 계산하였다. 그 결과, 샘플 1에 대한 E.Coli(-)의 부착도는

2760cfu/cm²임을 확인하였다.

<111> 평가예 5 : 샘플 2의 미생물 부착도 평가

<112> 샘플 1을 잘라 5.0 x 5.0 (cm²) 사이즈를 갖는 3개의 시편을 준비하였다. 상기 3개의 시편 중 1개의 시편을, Yeast를 함유한 PBS 용액(PBS 1mL 당 1.0 x 10⁸ CFU) 120mL에 4℃의 온도 조건 하에서 1시간 동안 침지시킨 후 꺼내어, 멸균된 PBS에 각 1분씩 5회 세척하여 부착되지 않은 미생물들을 제거하였다. 이 후, 30%의 세기로 45초간 초음파(Fisher, scientific sonic dismembrator model 500)처리함으로써 시편에 부착된 미생물을 떼어내어 고체배지 위에 도말하고 부착된 미생물의 수를 계수하여, 미생물 부착도를 평가하였다. 이와 동일한 실험을 2회 더 반복하여 총 3회 반복한 결과의 평균을 계산하였다. 그 결과, 샘플 2에 대한 Yeast의 부착도는 80cfu/cm²임을 확인하였다.

<113> 평가예 6 : 소다라임 글래스의 미생물 부착도 평가

<114> 소다라임 글래스를 잘라 5.0 x 5.0 (cm²) 사이즈를 갖는 6개의 시편을 준비하였다. 상기 6개의 시편 중 2개의 시편을, E. Coli(-)를 함유한 PBS 용액(PBS 1mL 당 1.0 x 10⁸ CFU) 120mL 및 Yeast를 함유한 PBS 용액(1mL 당 1.0 x 10⁸ CFU) 120mL에 4℃의 온도 조건 하에서 1시간 동안 침지시킨 후 꺼내어, 멸균된 PBS에 각 1분씩 5회 세척하여 부착되지 않은 미생물들을 제거하였다. 이 후, 30%의 세기로 45초간 초음파(Fisher, scientific sonic dismembrator model 500)처리함으로써 각 시편에 부착된 미생물을 떼어내어 고체배지 위에 도말하고 부착된 미생물의 수를 계수하여, 미생물 부착도를 평가하였다. 이와 동일한 실험을 2회 더 반복하여 총 3회 반복한 결과의 평균을 계산하였다. 그 결과, 소다라임 글래스에 대한 E.Coli(-)의 부착도는 23x10³ cfu/cm²이고, Yeast의 부착도는 880cfu/cm²임을 확인하였다.

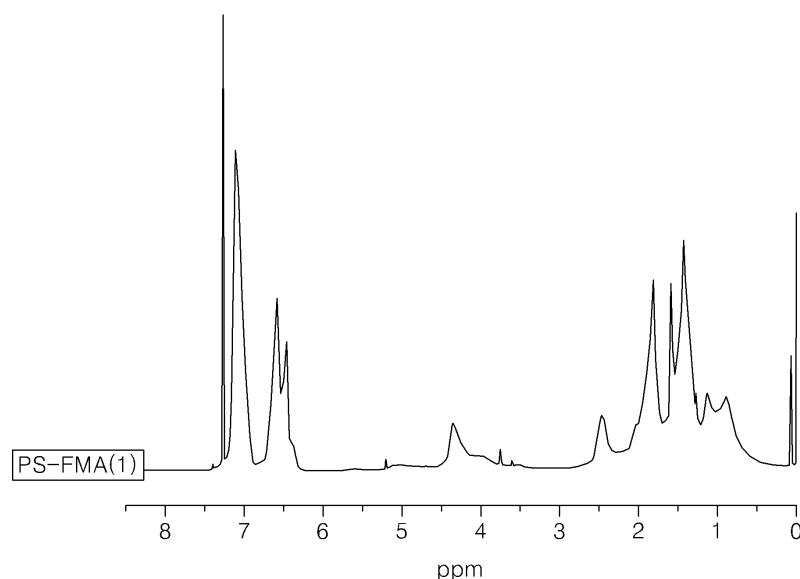
도면의 간단한 설명

<115> 도 1a는 본 발명의 일 구현예를 따르는 고분자의 ¹H-NMR 데이터고, 도 1b는 상기 고분자의 ¹⁹F NMR 데이터를 나타낸 도면이고,

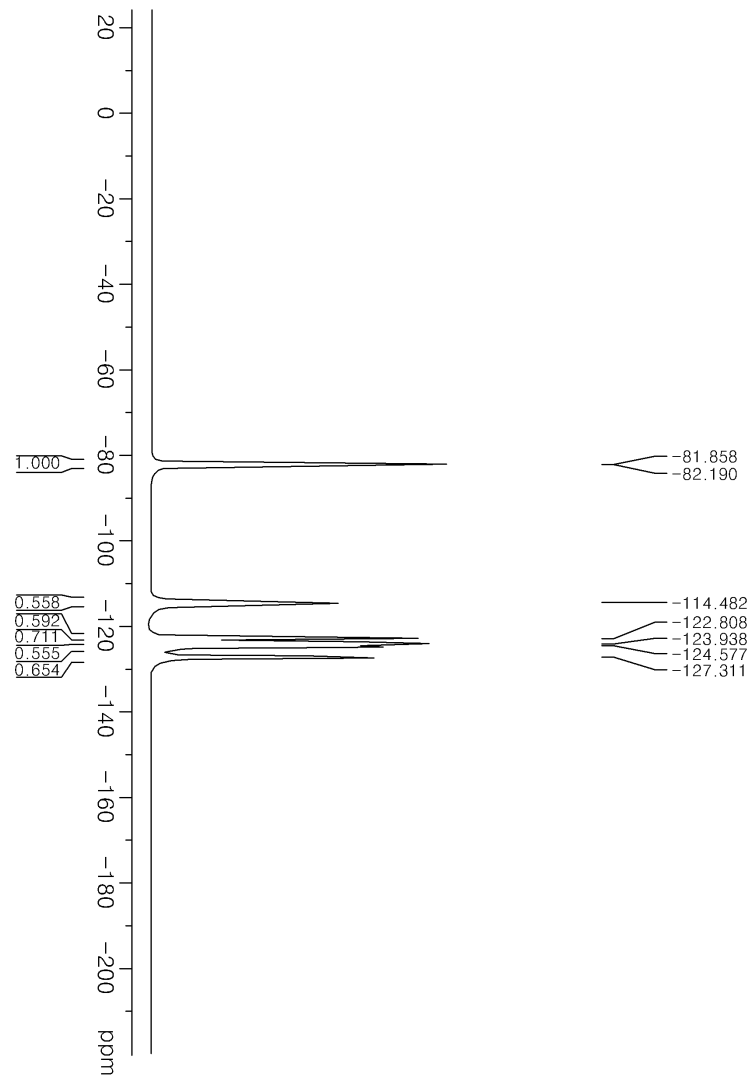
<116> 도 2a는 본 발명의 일 구현예를 따르는 다른 고분자의 ¹H-NMR 데이터고, 도 2b는 상기 고분자의 ¹⁹F NMR 데이터를 나타낸 도면이고,

도면

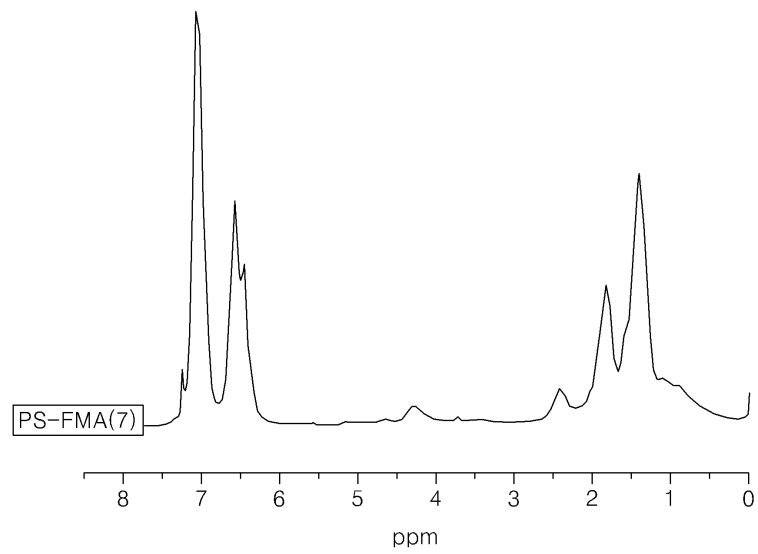
도면1a



도면1b



도면2a



도면2b

