스프레이 코팅을 이용한 초소수성 복합화 필름 제조

고승철 · 김나영 · 안용현*

단국대학교 화학과

(접수 2012. 1. 12; 게재확정 2012. 5. 7)

Facile Fabrication of Superhydrophobic Composite Film Using Spray Coating

Seungcheul Go, Nayoung Kim, and Yonghyun Ahn*

Department of Chemistry, GRRC, Dankook University, Yongin 448-701, Korea. *E-mail: yhahn@dankook.ac.kr

(Received January 12, 2012; Accepted May 7, 2012)

주제어: 초소수성 표면, 자기세정 효과, 나노실리카, 스프레이코팅

Key words: Superhydrophobic surface, Self cleaning effect, nano-Silica, Spray coating

서 론

연꽃 잎은 자기세정 효과를 보여주는 초소수성 표면의 한 예이다. 초소수성 표면이란 물의 접촉각이 150° 이상이며 물방울이 흐르는 기울기각이 10° 미만인 물리적 특성을 가지는 표면을 이른다. 실제로 연꽃 잎은 물의 접촉각(contact angle)이 161° 그리고 기울기각은 2° 의 값을 가지고 있다. 초소수성 막은 자기세정 효과를 가지고 있는데 이러한 Lotus효과를 두 가지 특성을 가지고 있기 때문이다. 첫째, 표면에 나노 크기(124 nm) 및 마이크로 크기($5\sim 9\ \mu\text{m}$)의 두 종류의 돌기가 구조적 형태를 이루고 있으며 둘째, 이러한 특이한 표면 형태에 낮은 표면에너지로 가지는 물질로(예: wax) 표면이 코팅되어 있다. 최근 이와 같은 자연 현상을 인위적으로 재현하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 초소수성의 특징인 자기세정 효과의 응용 가능한 분야는 오염방지가 가능한 창문, 태양전지의 표면, 또는 antiicing 효과를 이용한 눈의 쌓임을 방지할 수 있는 안테나 등이 있다.¹⁻⁶

초소수성 표면 제작에는 많은 연구가 보고 되었는데 예를 들면 photolithography,⁷⁻⁹ sol-gel,¹⁰⁻¹³ chemical deposition,¹⁴⁻¹⁶ 그리고 polymer coating¹⁷⁻²⁰ 등이 있다. 이러한 기술들은 초소수성을 얻기 위하여 표면을 나노/마이크로 크기의 이원(binary) 구조를 형성하는 것으로, 표면구조의 역할은 물방울이 표면과 최소한으로 접촉하게 공기가 존재하는 공간으로서 역할을 한다. 공기와 접촉면 그리고 접촉각의 관계는 Wenzel 그리고 Cassie-Baxter 방정식으로 설명 할 수 있다.^{21,22}

초소수성 표면을 얻기 위하여 나노 크기의 유기 또는 무기입자를 이용하여 나노/마이크로 크기의 거칠기를 가

지는 다양한 방법이 보고되었다. 초소수성 나노 복합화 코팅에서 주로 이용되는 것은 나노 실리카를 불소알킬과 메틸메타아크릴 공중합체 혼합시켜 사용하였고,^{23,24} 나노 CaCO_3 를 불소를 포함하는 고분자물질과 분산시켜 코팅에 적용하였다.²⁵ 또한 anatase와 boehmite입자의 혼합물을 이용하여 적절한 거칠기와 세공(micropore)를 형성시켜 초소수성 표면을 얻었다.²⁶

본 실험에서는 친수성인 나노 실리카입자를 불소를 포함하는 고분자화합물 및 아크릴레이트(acrylate) 유도체 등이 혼합된 용액에 분산시킨 후 이 혼합용액을 필름표면에 스프레이 코팅 및 UV경화하여 초소수성, 고경도 표면 및 투명한 복합화 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다.²⁷⁻²⁸ 나노 실리카입자는 초발수성질을 얻기 위한 나노/마이크로 크기의 거칠기를 가지는 표면을 만드는 역할을 한다. 또한 불소를 함유한 고분자는 친수성 실리카 표면을 코팅함으로써 소수성을 나타나게 하며, 아크릴레이트 유도체는 UV경화로 얻어지는 고분자반응을 통하여 표면의 강도를 높게 하여 코팅표면의 안정에 기여한다. 스프레이 코팅은 다양한 형태의 표면 또는 대면적의 표면에 원하는 두께로 코팅이 가능하며 코팅용액의 손실을 최소화 할 수 있다. 따라서 자기세정 및 초소수성 표면을 제조하는 매우 효과적이고 경제적인 방법이다. 따라서 본 실험에서 제조한 코팅용액을 OHP 필름에 스프레이 코팅을 하여, 초소수성 표면을 얻었고, 이를 기기를 사용하여 확인하였다.

실 험

시약 및 분석기기

Tetraethoxy silane(TEOS), ammonium hydroxide(28-30%),

3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate(TMPMA, 98%), 그리고 dipentaerythritol hexaacrylate(DPEHA)는 Aldrich사, 에탄올은 삼전화학, 불소를 포함하는 고분자인 Zonyl®8740는 DuPont 사 그리고 광개시제인 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(Irgaure®184)는 Ciba사에서 구입하였다. 본 연구의 모든 시약은 추가 정제 과정 없이 사용하였다. 물의 접촉각은 접촉각 분석기(Phoenix 300, Surface Electro Optics)를 사용하였고 표면의 형태는 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi S4300, Hitachi Inc.)을 이용하여 관찰하였다. XPS 스펙트럼은 분광계(MultiLab 2000, Thermo VG Scientific)를 사용하여 얻었다. CURE ZONE2®(Dae Ho Glue Technology)를 이용하여 광반응을 진행하였다. 연필경도 시험은 CT-PC2(가압하중 100 g, 코아테크코리아)를 이용하여 측정하였다. 직경이 50 nm의 나노 실리카는 에스켄텍에서 구입하여 사용하였다.

Nano silica 제조:

Stöber 방법을 이용하여 나노 실리카 입자들을 제조하였다. Tetraethoxy silane (TEOS, 2 mL, 8.96 mmol)을 혼합용액(에탄올: H₂O=3:1, 8 mL)에 넣고 5분간 교반한 다음 암모니아수(20 wt.%) 2방울을 첨가하여 용액의 산도를 pH=9로 조절한다. 이 반응용액을 실온에서 21시간 교반하여 입자의 직경이 400 nm인 나노실리카 입자를 얻었다.

코팅용액(A):

Zonyl®8740(0.5 g, DuPont사)을 에탄올(50 mL)에 넣고 교반한 후 나노실리카(50 nm, 2 g)를 넣는다(혼합용액a). 혼합용액(a)를 격렬하게 20분간 교반한다. 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMPMA, 0.5 g, 2.0 mmol)를 에탄올(20 mL)에 가한 후 10분간 교반하여 완전히 녹여 혼합용액(a)에 가한다. 2%의 광개시제(Irgaure®184, Ciba 사)가 녹아있는 에탄올용액 2 mL를 혼합용액에 가하고 알루미늄 호일로 빛을 차단한 후 2시간 교반하여 코팅용액(A)을 제조한다.

코팅용액(B):

위와 동일한 조성 및 반응과정을 이용하였고 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMPMA) 대신 dipentaerythritol hexaacrylate (DPEHA, 0.5 g, 0.95 mmol)를 사용하여 코팅용액(B)을 제조하였다.

코팅 및 경화과정:

스프레이 코팅은 0.4 MPa 기압의 압력을 이용하여 코팅 판에서 10 cm의 거리에서 OHP필름(5 cm × 2 cm)에 코팅용액 1 mL를 코팅하였으며 35 °C에서 건조 후 코팅과정을 동일한 조건하에서 반복하여 진행하였다. 코팅을 마친 후 CURE ZONE2®를 이용하여 365 nm파장으로 UV 경화를 3분 진행하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 나노 실리카(50 nm)가 혼합된 코팅용액(A)을 OHP필름에 4번 스프레이 코팅한 SEM사진을 확대한 것이다. 낮은 배율의 SEM사진에서 코팅된 필름의 표면이 평탄한 것이 아니고 마이크로메타(micrometer) 크기의 거칠기를 확인 하였고, 고배율의 SEM사진에서는 수많은 공간이 관찰되었으며 나노미터(nanometer) 크기의 거칠기도 명확히 볼 수 있다. 이러한 계층적(hierarchical) 마이크로메타/나노메타 크기의 거칠기는 초수성 표면의 전형적인 구조이다. Fig. 2는 코팅용액(A)을 2번, 4번 그리고 6번 코팅한 SEM 사진이며 SEM 사진의 오른쪽 상단에는 그 표면의 물방울 사진 및 접촉각이다. 반복된 스프레이의 코팅에 따라 물의 접촉각 변화를 관찰 할 수 있었으며 4번의 스프레이 코팅 시 최대의 물 접촉각을 보였다.

또한 나노 실리카입자의 농도에 따른 물의 접촉각의 변화를 연구를 하였다. 코팅용액(A)를 사용하여 2번의 스프레이 코팅을 기준으로 하였고 그 결과는 Fig. 3에서 볼 수 있다. 2 wt.%의 나노 실리카를 사용하였을 때 물의 접촉각은 130°를 최댓값으로 얻고 나노 실리카의 농도가 증가할수록 물의 접촉각이 감소함을 확인하였다. 8 wt.%의 나노 실리카를 사용하였을 때 116°의 물의 접촉각을 나타냈다.

나노 실리카 입자의 증가에 따라 물의 접촉각이 지속해서 증가하지 않는 이유는 나노 실리카 입자가 증가하면 상대적으로 불소를 포함하는 초소수성 고분자의 비율이 감소하게 되고 나노 실리카의 코팅에 필요한 고분자가 부족하게 되어 친수성을 갖는 실리카입자의 표면이 노출된다. 이러한 조건에서는 코팅표면의 초소수성이 감소하여 물의 접촉각이 작아진다. 따라서 나노 실리카의 농도 증가보다 여러 번 반복 스프레이 코팅이 초소수성을 얻

Fig. 1. SEM images of composite coating at different magnification.

Fig. 2. SEM images of modified film with different spray coating (number of coating); (a) 2, (b) 4 and (c) 6.

Fig. 3. SEM images of composite coating with different silica nanoparticle concentration (wt.%); (a) 1 (b) 2, (c) 4, and (d) 8.

Fig. 4. Optical microscopy photos of scratched surfaces of the coating samples measured with 3H grade pencil: (a) 2.5% (B) 5% and (c) 10% of DPEHA coating.

기 위한 나노/마이크로 크기의 거칠기를 가지는 표면을 얻는데 보다 효과적임을 알 수 있다.

스프레이 코팅의 장점은 과정이 단순하고 코팅하는 대

상의 형태에 큰 영향을 받지 않으며, 코팅 후 손상된 부위는 재 코팅하여 초소수성을 쉽게 회복할 수가 있다. 그러나 초소수성 코팅의 범용성을 제한하는 단점은 초소수성

코팅의 거친 표면이 문지름과 같은 물리적인 접촉 때문에 쉽게 손상되어 초소수성을 상실한다. 코팅용액(A)를 이용하여 코팅한 필름의 경도를 연필경도법을 이용하여 측정한 결과 1H 이하로 얻어졌다. 이러한 결과는 TMPMP가 1개의 관능기를 가지고 있기 때문에 가교 밀도가 낮게 나타난 것이다.

초소수성표면의 경도를 증가시키기 위하여 TMPMP 대신에 다관능기를 가지는 DPEHA 사용하여 코팅용액(B)를 제조하였다. DPEHA의 농도가 2.5%, 5% 그리고 10%일 때 코팅된 필름의 경도를 측정하였다(Fig. 4). 10%의 DPEHA를 사용하였을 때 3H의 높은 경도를 보였고, 5%일 때 1H, 그리고 2.5%일 경우 1H이하의 값을 나타냈다. 일반적으로 결정화도가 낮을수록 낮은 연필경도를 나타내는데, 6개의 관능기를 가지는 코팅용액(B)를 사용하였을 때 1개의 관능기를 가지는 코팅용액(A)를 이용하여 코팅한 필름보다 높은 가교 밀도의 구조를 얻었고, 이 때문에 높은 표면 경도를 나타낸 것으로 사료된다. 물의 접촉각은 10%, 5%, 2.5%일 때 각각 80°, 150°, 151°의 값으로 얻어졌다. 10%의 DPEHA일 때 3H의 높은 경도의 표면이 얻어졌지만 친수성인 DPEHA의 농도 증가로 표면이 더 이상 초소수성을 나타내지 못했다.

여러 조성물의 혼합물로 코팅된 표면의 분석은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용하여 분석하였다. Fig. 5에서 스펙트럼(a)는 코팅 전 필름에서 얻어진 것이며 스펙트럼(b)는 나노 실리카, 불소를 포함하는 폴리머 그리고 acrylate의 혼합용액으로 코팅 후 UV경화된 필름의 스펙트럼이다. XPS 스펙트럼에서 O1s, C1s, Si2s, Si2p, F1s 원소에 해당하는 피크를 532.46, 284.51, 154.60, 102.88 그리고 688.65 eV에서 확인하였다. XPS스펙트럼의 분석을 통하여 얻어진 Si와 F의 신호는 필름표면이 복합화 코팅재료로 코팅된 것을 확인하였다.

Cassie-Baxter 모델은 물방울이 고체의 거친 표면과 요

Fig. 5. XPS spectra of unmodified (a) and modified (b) film.

철 사이의 공간에 있는 공기의 비율에 따라 접촉하는 것이 변하고 고체표면의 거침이 증가할수록 접촉이 작아지고 접촉각이 커지는 초소수성을 나타낸다.

$$\cos\theta_r = f_1\cos\theta - f_2 \quad (f_1 + f_2 = 1)$$

θ 는 나노 실리카를 뺀 조성 물질을 스프레이 코팅하여 얻어진 필름표면의 물 접촉각으로 108° 얻고 θ_r 은 나노입자를 포함한 조성물을 코팅하여 얻어진 초소수성 면의 물 접촉각이다. 예를 들면 Fig. 6에서 160°의 물 접촉각을

Fig. 6. SEM image and the shape of water droplets on the optically transparent superhydrophobic composite film modified with solution B (0.5% DPEHA, 400 nm nanosilica).

얻었을 때 f_1 값은 0.087로 얻어지는데 이는 물과 접촉하는 고체 표면의 비율이 매우 낮음을 의미하며 대부분 물방울은 나노/마이크로 표면구조의 공간에 있는 공기로 떠받쳐 지고 있는 것이다. 따라서 물방울은 나노 실리카의 표면 일부분에 접촉하는 것으로 쉽게 구르게 된다. 평평한 표면에 낮은 표면 에너지를 가지는 물질을 코팅하였을 때 물의 접촉각이 최대로 120° 가 얻어진다.²⁹ 따라서 더 높은 초소수성을 얻기 위하여 소수성 나노 실리카의 역할이 필요하며 이것의 기능은 코팅한 표면을 나노/마이크로 크기의 거칠기를 가지게 함으로써 Cassie-Baxter 모델에서 언급한 거친 표면의 공간에 있는 공기가 물방울이 고체표면과의 접촉면을 최소화 하는데 기여한다.

결 론

나노 실리카 입자, 불소를 포함하는 고분자 그리고 UV 경화에 필요한 acrylate 유도체들의 혼합조성물을 OHP 필름의 표면에 스프레이 코팅 후 UV 경화를 하여 초소수성의 표면을 제조하였다. 하나의 관능기를 가지는 TMPMA를 이용하여 복합화 필름을 제조하였을 때 150° 의 초소수성 표면을 얻었지만 경도는 1H 이하의 낮은 값을 얻었다. 높은 경도와 초소수성 표면을 동시에 얻기 위하여 여러 개의 관능기를 가지는 DPEHA를 이용하였다. DPEHA의 농도가 10% 일 때 3H의 표면 경도를 얻었지만 물 접촉각은 80° 로 나타났다. 5%의 DPEHA일 때 1H이상의 경도와 150° 의 초소수성 표면을 얻었다. 이러한 혼성조성물의 스프레이코팅은 초소수성 복합화 필름을 제조하는데 편리하고 경제적으로 응용 가능한 방법이며, 다양한 형태의 표면과 물질 등에 적용할 수 있다.

Acknowledgments. 본 연구는 2008년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 수행된 연구입니다.

REFERENCES

1. Liu, K.; Jiang, L. *Nano Today* **2011**, 6, 155.
2. Yao, X.; Song, Y.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 719.
3. Banerjee, I.; Pangule, R. C.; Kane, R. S. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 690.
4. Guo, Z.; Liu, W.; Su, B. *J. Colloid. Inter. Sci.* **2011**, 353, 335.
5. Roach, P.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I. *Soft Matter* **2008**, 4, 224.
6. Sun, T.; Feng, L.; Gao, X.; Jiang, L. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 644.
7. Zahner, D.; Abagat, J.; Svec, F.; Frechet, J. M. J.; Levkin, P. A. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3030.
8. Pozzato, A.; Zilio, S. D.; Fois, G.; Vendramin, D.; Mistura, G.; Belotti, M.; Chen, Y.; Natali, M. *Microelectron Eng.* **2006**, 83, 884.
9. Premkumar, T.; Zhou, Y. S.; Lu, Y. F.; Baskar, K. *Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2, 2863.
10. Sakka, S. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2006**, 37, 135.
11. Cannavale, A.; Fiorito, F.; Manca, M.; Tortorici, G.; Cingolani, R.; Gigli, G. *Build. and Environ.* **2010**, 45, 1233.
12. Wang, S.; Liu, C.; Liu, G.; Zhang, M.; Li, J.; Wang, C. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 258, 806.
13. Gurav, A. B.; Latthe, S. S.; Kappenstein, C.; Mukherjee, S. K.; Rao, A. V.; Vhatkar, R. S. *J. Porous Mater.* **2011**, 18, 361.
14. Park, Y.; Han, M.; Ahn, Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, 32, 1091.
15. Han, M.; Park, Y.; Hyun, J.; Ahn, Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, 31, 1067.
16. Hang, T.; Hu, A.; Ling, H.; Li, M.; Mao, D. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 2400.
17. Erbil, H. Y.; Demirel, A. L.; Avci, Y.; Mert, O. *Science* **2003**, 299, 1377.
18. Park, Y.; Ahn, Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, 32, 4063.
19. Manoudis, P. N.; Karapanagiotis, I.; Tsakalof, A.; Zuburtikudis, I.; Panayiotou, C. *Langmuir* **2008**, 24, 11225.
20. Song, H.; Zhang, Z.; Men, X. *Appl. Phys. A* **2008**, 91, 73.
21. Wenzel, R. N. *Ind. Eng. Chem.* **1936**, 28, 988.
22. Cassie, A. N. D.; Baxter, S. *Trans Faraday Soc.* **1994**, 40, 546.
23. Wang, T.; Isimjan, T. T.; Chen, J. Rohani, S. *Nanotechnology* **2011**, 22, 265708.
24. Xu, Q. F.; Wang, J. N.; Sanderson, K. D. *ACS Nano* **2010**, 4, 2201.
25. Yan, L.; Wang, K.; Ye, L. *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, 22, 1713.
26. Hsiang, H.; Liang, M.; Huang, H.; Yen, F. *Mater. Res. Bull.* **2007**, 42, 420.
27. Ogihara, H.; Okagaki, J.; Saji, T. *Langmuir* **2011**, 27, 9069.
28. Levkin, P. A.; Svec, F.; Frechat, J. M. J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1993.
29. Shirtcliffe, N.; McHale, G.; Newton, M.; Perry, C. *Langmuir* **2005**, 21, 937.