나노마이크로 구조의 자기세정 기능성 코팅막의 제조

정아롱 · 김준수 · 윤준도^{*†}

경남대학교 대학원 첨단공학과, *경남대학교 나노신소재공학과

Preparation of Self-Cleaning Coating Films with Nano- and Microstructure

Arong Jeong, Junsu Kim and Jondo Yun^{*†}

Department of Advanced Engineering, Graduate School, Kyungnam University, Changwon 631-701, Korea

^{*}Department of Nano Materials Engineering, Kyungnam University, Changwon 631-701, Korea

(2012년 7월 18일 접수 : 2012년 7월 21일 최종수정 : 2012년 7월 28일 채택)

Abstract Recently nanoscience and nanotechnology have been studied intensively, and many plants, insects, and animals in nature have been found to have nanostructures in their bodies. Among them, lotus leaves have a unique nanostructure and microstructure in combination and show superhydrophobicity and a self-cleaning function to wipe and clean impurities on their surfaces. Coating films with combined nanostructures and microstructures resembling those of lotus leaves may also have superhydrophobicity and self-cleaning functions; as a result, they could be used in various applications, such as in outfits, tents, building walls, or exterior surfaces of transportation vehicles like cars, ships, or airplanes. In this study, coating films were prepared by dip coating method using polypropylene polymers dissolved in a mixture of solvent, xylene and non-solvent, methylethylketone, and ethanol. Additionally, attempts were made to prepare nanostructures on top of microstructures by coating with the same coating solution with an addition of carbon nanotubes, or by applying a carbon nanotube over-coat on polymer coating films. Coating films prepared without carbon nanotubes were found to have superhydrophobicity, with a water contact angle of 152° and sliding angle less than 2°. Coating films prepared with carbon nanotubes were also found to have a similar degree of superhydrophobicity, with a water contact angle of 150 degrees and a sliding angle of 3 degrees.

Key words superhydrophobic coating films, carbon nanotubes, self-cleaning, contact angle, sliding angle.

1. 서 론

나노과학기술이 발달함에 따라 자연에 존재하는 나노 구조물을 모사하려는 연구가 진행되고 있다. 수생식물인 연잎은 초소수성을 갖고 있어 물방울을 밀어낸다. 연잎의 표면은 마이크로구조와 나노구조의 계층적 구조로 이루어져 물방울에 의하여 연잎 표면이 젖지 않으면서 물방울이 미끄러지며 불순물을 포집하여 굴러 떨어지는 효과, 즉 연잎 효과라고 불리는 자기 세정 기능을 갖고 있다.¹⁾ 이러한 자기세정기능을 갖고 있는 코팅막은 건축물 외벽, 태양전지, 자동차 외장 철판 등에 이용할 경우^{2,3)} 우천시의 빗물이나 소량의 세정수만으로도 표면의 먼지를 씻어 낼 수 있으므로 에너지와 비용을 절감하고 부식이나 열화를 방지할 수 있어서 수명도 늘릴 수 있다.

자기 세정 기능을 갖는 초소수성 코팅막은 물방울에 대

한 접촉각이 150° 이상이어야 하며 기울일 때의 미끄러짐각이 작아야 한다.⁴⁾ 초소수성 코팅막은 적절한 크기의 요철이 있어야 하며 또한 낮은 자유에너지의 소수성 표면을 갖고 있어야 한다.⁵⁾ 이러한 조건에 맞는 코팅막을 제조하면 연잎 효과를 갖는 초소수성 표면을 인위적으로 구현할 수 있다. 초소수성 표면을 구현하려는 선행 연구로는 폴리프로필렌,⁶⁾ 폴리스티렌,⁷⁾ 실리카,⁸⁾ 탄소나노튜브⁹⁾ 등의 물질을 졸겔법,^{8,10)} 화학기상증착법,¹¹⁾ 플라즈마 에칭¹²⁾ 등의 제조 방법으로 코팅한 연구결과가 보고되고 있다. 어빌(Erbil)은 단순한 스포이드 투하 방법으로 제조한 폴리프로필렌 코팅막에서 160°의 접촉각을 갖는 초소수성을 얻었다고 보고하였으며⁶⁾ 정진석 등은 폴리스티렌을 테트라하이드로퓨란과 에탄올의 두 가지 용매에 녹여 용해도 차이를 이용하여 접촉각 150도의 초소수성 코팅막을 제조하였다고 보고하였다.⁷⁾ 세(Hsieh) 등은 졸겔법으로 마이크로와 나노 크기의 2층 구조를 갖는 실리카 코팅막을 제조하여 접촉각 160도 이상의 초소수성 표면을 얻었다고 보고하였다.⁸⁾ 리(Li) 등은 프탈

[†]Corresponding author

E-Mail : jdyun@kyungnam.ac.kr (J. Yun)

로시아닌을 열분해하여 탄소나노튜브가 일방향으로 성장한 코팅막을 제조하였고 그 위에 표면에너지가 낮은 플루오로알킬실란 용액 처리를 하여 접촉각이 171° 인 초소수성 표면을 제조하였다.⁹⁾ 우(L.Y.L. Wu) 등은 메틸트리메톡시실란과 테트라에톡시실란으로 만든 졸에 첨가물 옥틸트리메톡시실란과 충전제 실리카를 이용하여 경도가 높은 소수성 코팅막을 제조하였으며 비커스 경도 260, 접촉각 123° 를 얻었다.¹⁰⁾ 우(Y. Wu) 등은 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법으로 트리메틸메톡시실란을 원료로 유리, 규소, 폴리메틸메타크릴레이트 등 여러 가지 기판 상에 코팅막을 제조하였으며 접촉각 150° 이상의 초소수성을 확인하였다.¹¹⁾ 테시마(K. Teshima) 등은 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판에 산소 플라즈마 에칭으로 나노요철을 형성한 후 화학기상증착법과 플라즈마화학기상증착법을 이용하여 플루오로알킬실란과 테트라메틸실란을 코팅한 결과 접촉각 150° 이상의 초소수성을 얻었다고 보고하였다.¹²⁾

본 연구에서는 비교적 저가의 고분자인 폴리프로필렌을 선택하고 또한 단순하고 저가의 공정인 딥코팅 방법으로 균일한 코팅막을 형성하고 탄소나노튜브를 첨가 또는 부가하여 나노와 마이크로의 계층구조를 갖는 초소수성 코팅막을 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 폴리프로필렌을 이용한 코팅막 제조

평균분자량 250,000 g/mol 인 이소택틱폴리프로필렌(시그마알드리치, 미국)과 메틸에틸케톤(삼천, 한국), p-자일렌(준세이, 일본)을 사용하여 고분자용액을 제조하였다. 폴리프로필렌을 자일렌에 40 g/l의 농도로 넣고 130°C 로 가열하여 녹였다. 녹은 용액에 메틸에틸케톤(MEK)을 5 ml/sec의 속도로 첨가해 주었다. 한꺼번에 많은 양의 MEK를 첨가하면 흰색 고체가 생기기 때문에 일정 속도로 첨가한 후 저어주었다. 슬라이드글라스 상에 0.75 m/sec의 속도로 딥코팅을 실시하고, 상온에서 24시간 동안 건조시켰다.

2.2 CNT를 첨가한 코팅막 제조

Fig. 1의 마이크로 구조와 나노구조를 갖는 코팅막 모

Fig. 1. Diagrams of coating film (a) with microstructure and (b) with microstructure and nanostructure.

식도와 같이 고분자로 마이크로 구조를, CNT로 나노구조를 만들어 계층구조를 갖는 초소수성 코팅막을 제조하고자 하였다. Table 1에 제시한 공정에 따라 코팅을 실시하여 PM, PEC, PMC, PMEC의 네 가지 시편을 제조하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 PM은 비용매 MEK를 포함하는 용매 자일렌에 폴리프로필렌을 녹여 제조한 용액을 사용하여 코팅한 것이고 PEC와 PMC 시편은 자일렌에 폴리프로필렌을 녹여 제조한 용액에 CNT를 각각 0.2와 0.1 무게% 포함하는 비용매 에탄올을 혼합하여 코팅한 것이며 PMEC는 비용매 MEK를 포함하는 용매 자일렌에 폴리프로필렌을 녹여 제조한 용액으로 코팅한 후 CNT 0.1 무게% 포함하는 에탄올 용액으로 부가적으로 코팅한 것이다. 사용된 고분자, 용매, 석출제의 양은 모두 2.1의 공정과 같으며 딥코팅 속도만 0.13 m/sec로 느리게 하였다. 탄소나노튜브(카본나노텍, 한국)는 장경비 30-80, 직경 110-170 nm, 길이 5-9 μm 의 것을 사용하였다. 탄소나노튜브는 강도 3, 듀티 사이클 30% 조건 하에 초음파 분산기(브랜슨, 미국)로 30분간 분산하였다. 미끄러짐각 측정기와 접촉각 측정기(SEO, 한국)로 미끄러짐각과 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 30 μl 정도 크기의 물방울을 떨어뜨리고 그 투사영상을 찍어 측정하였다. 각각의 각도는 3-4개의 데이터를 평균하였고 그 편차를 계산하였다. 광학현미경(니콘, 일본)과 전계방사형 주사전자현미경(히타치, 일본)으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리프로필렌을 이용한 코팅막 제조

Fig. 2에 폴리프로필렌으로 코팅한 코팅막 표면영상을 보이고 있으며 1 μm 크기의 입자들로 이루어진 5-20 μm

Table 1. List of samples prepared.

sample	method
PM	Coating with polypropylene polymer emulsion with xylene and MEK
PEC	Coating with polypropylene polymer emulsion with xylene and ethanol mixed with carbon nanotubes 0.2 wt%
PMC	Coating with polypropylene polymer emulsion with xylene and MEK mixed with carbon nanotubes 0.033 or 0.1 wt%
PMEC	Coating with polypropylene polymer emulsion with xylene and MEK and over-coating with ethanol solution mixed with carbon nanotubes 0.1 wt%

Fig. 2. SEM micrographs of coating film made of polypropylene prepared by dip coating method under a (a) low and (b) high magnifications.

Fig. 3. Image of water droplet on a coating film showing contact angle larger than 150° .

크기의 많은 덩이를 갖는 미세구조가 관찰되었다. 이 코팅막은 미끄러짐 각도 $2.0 \pm 0.3^\circ$, 접촉각 152° 의 초소수성을 보이는 것으로 나타났다(Fig. 3). 이는 첫째, 이소택틱 폴리프로필렌이 22 mN/m^2 의 낮은 표면에너지 값을 갖고 있기 때문이며 둘째, 고분자 사슬에 메탄기가 한쪽 방향으로만 배향되어 있어서 소수성 표면이 형성되기 때문이고 셋째, 마이크론 스케일의 덩이가 공기를 머금고 있어서 물리적으로 물방울을 밀어내는 소수성 미세구조를 갖기 때문이다.

코팅시 130° 로 가열한 고분자 용액의 온도와 가열하지 않은 슬라이드글라스 기판의 온도 간에 차이가 존재한다. 온도 차이를 줄이는 것이 효과가 있는지 보기 위하여, 기판을 80°C 로 가열함으로써 온도 차이를 비가열시의 105° 에서 가열시의 50° 로 줄여 코팅을 시도하였다. 기판을 가열하여 온도 차이를 줄인 경우에는 가열하지 않아 온도 차이가 큰 경우보다 코팅막 두께가 얇아졌으며 초소수성은 나타나지 않았다. 그 이유를 알아보기 위하여 주사전자현미경 미세구조를 관찰하였다. Fig. 4는 기판을 가열하여 제조한 코팅막 표면에 대한 주사전자현미경 사진이다. 가열하지 않은 경우와 비교하여 입자가 성장하였고 기공율이 대폭 줄어들어 미세구조상 덩이구조가 거의 없어진 것을 알 수 있다. 이는 기판 온도가 높아져 고분자의 입성장과 치밀화가 빠르게 일어났기 때문인 것으로 사료된다.

3.2 폴리프로필렌과 CNT를 이용한 코팅막의 제조

제조한 PM, PEC, PMC, PMEC 시편 각각의 접촉각은 측정 결과 $146.5 \pm 0.4^\circ$, $145.0 \pm 0.7^\circ$, $147.8 \pm 0.5^\circ$, $149.6 \pm 0.8^\circ$ 이었고 미끄러짐각은 $4.0 \pm 0.5^\circ$, $3.7 \pm 0.7^\circ$, $3.4 \pm 0.3^\circ$,

Fig. 4. SEM micrographs of coating films prepared on a substrate heated at 80°C under (a) low and (b) high magnification.

Fig. 5. (a) contact angles and (b) sliding angles of PM, PEC, PMC and PMEC coating films prepared.

Fig. 6. SEM micrographs of a sample of (a) PMEC and (b) magnified image of the box in (a).

$3.0 \pm 0.4^\circ$ 이었다(Fig. 5). 이와 같이 미끄러짐각은 서로 유사하지만 접촉각으로 볼 때 PMEC 시편이 가장 높은 초소수성을 갖는 것으로 나타났다. 탄소나노튜브를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우를 비교하면 서로 유사한 결과를 보여서 탄소나노튜브에 의한 초소수성 증진 효과는 그다지 크지 않은 것으로 나타났다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 PMEC 시편의 미세구조는 2-3 마이크론 크기의 입자들이 20-60 마이크론 크기의 덩플 구조를 이루고 그 위에 비교적 잘 분산된 CNT로 이루어진 수백 나노미터 크기의 나노구조를 갖고 있는 것으로 나타났다. Fig. 2의 코팅막의 경우보다 입자와 덩플의 크기가 더 큰 이유는 이 경우 더 느린 속도로 덩코팅을 하였고 더 오랜 시간 동안 입성장이 진행되었기 때문이다.

4. 결 론

폴리프로필렌 고분자 용액에 탄소나노튜브를 첨가하거나 또는 추가 코팅처리하여 덩코팅 방법으로 초소수성 코팅막을 제조하였다. 폴리프로필렌 고분자만을 이용한 코팅막은 1 μm 입자 크기에 5-20 μm 크기의 덩플 구조를 형성하였고 접촉각 152° , 미끄럼각 2도의 초소수성을 나타내었으며 폴리프로필렌 고분자와 탄소나노튜브를 이용한 코팅막은 2-3 μm 입자 크기에 20-60 μm 크기의 덩플

구조와 수백 나노미터 크기의 나노구조를 형성하였고, 접촉각 150° , 미끄럼각 3도의 초소수성을 나타내었다.

감사의 글

이 연구결과물은 2010학년도 경남대학교 학술진흥연구비 지원에 의한 것입니다. 경남대학교 이홍림 교수와 안영철 교수의 토의와 기술적 도움에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. W. R. Hansen and K. Autumn, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **102**(2), 385 (2005).
2. H. S. Lee, KISTI Market Reports, **2**(4), 20 (2012) (in Korean).
3. W. Barthlott and C. Neinhuis, Planta, **202**(1), 1 (1997).
4. M. Ma and R. M. Hill, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **11**, 193 (2006).
5. W. A. Zisman, Contact Angle, Wettability, and Adhesion (in Advances in Chemistry), Vol. 43, p. 1-51, American Chemical Society, Wasington, USA (1964). DOI: 10.1021/ba-1964-0043.ch001.
6. H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci and O. Mert, Science, **299**, 1377 (2003).
7. J. S. Jeong, K. B. Park and H. S. Choi, Clean Technology,

- 14**(1), 35 (2008) (in Korean).
8. C. -T. Hsieh, F. -L. Wu and W. -Y. Chen, Mater. Chem. Phys., **121**, 14 (2010).
9. H. Li, X. Wang, Y. Song, Y. Liu, Q. Li, L. Jiang and D. Zhu, Angew. Chem. Int. Ed., **40**(9), 1743 (2001).
10. L. Y. L. Wu, A. M. Soutar and X. T. Zeng, Surf. Coating. Tech., **198**, 420 (2005).
11. Y. Wu, H. Sugimura, Y. Inoue and O. Takai, Chem. Vap. Deposition, **8**(2), 47, (2002).
12. K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai and A. Takano, Appl. Surf. Sci., **244**, 619 (2005).