

두 용매에서의 폴리스타이렌의 용해도 차이를 이용한 초소수성 표면 제조

정진석, 박광배, 최호석*

충남대학교 공과대학 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220

(2008년 2월 26일 접수; 2008년 3월 13일 채택)

Fabrication of Super-hydrophobic Surface using Solubility Difference of Polystyrene at Two Different Solvents

Jin-Suk Jung, Kwang-Bae Park, and Ho-Suk Choi*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received for review February 26, 2008; Revision accepted March 13, 2008)

요 약

본 연구에서는 용매에 따른 고분자의 용해도 차이를 이용하여 슬라이드글라스 표면위에 초소수성 고분자 막을 성공적으로 제조하였다. 폴리스타이렌 (PS)을 tetrahydrofuran (THF)에 녹인 후 다시 에탄올(EtOH)을 첨가하여 두 용매의 용해도 차이로 표면에 초소수성 성질을 갖게 제조하였다. 한편, EtOH 첨가, 코팅방법, 용액혼합 시간과 속도 및 다른 알코올들이 형성된 표면의 소수성에 미치는 영향들을 각각 조사하였다. 접촉각 측정기를 사용하여 측정한 결과 150° 이상의 물 접촉각을 확인하였고, 광학현미경(optical microscopy)과 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 표면 구조는 5 μm 이하의 입자들로 구성된 미세다공성 구조임이 확인되었다.

주제어 : 폴리스타이렌, 에탄올, 초소수성, 용해도, 미세다공성 표면

Abstract : In this study, we successfully fabricated a super-hydrophobic polymer layer on the surface of slide glass using the solubility difference of a polymer at two different solvents. After dissolving polystyrene (PS) resins in tetrahydrofuran (THF) as a good solvent and then adding ethanol(EtOH) as a poor solvent, we were able to fabricate super-hydrophobic surface. We also investigated the effect of EtOH addition, coating methods, solution mixing time and speed, and other alcohols on the surface hydrophobicity. The water contact angle (WCA) of the fabricated surface revealed WCA>150° and the microporous surface structure composed of microparticles with the size less than 5 μm.

Key words : Polystyrene, EtOH, Superhydrophobicity, Solubility, Microporous surface

1. 서 론

고체 표면의 초소수성은 표면의 화학적인 조성과 기하학적인 미세구조에 의해 결정됨이 최근의 연구로 알려졌다[1-4]. 보통 접촉각 측정을 통하여 고체 표면의 소수성을 평가할 수 있는데 가장 기본적인 평가 기준으로는 물 접촉각 150° 이상

과 sliding angle이 2° 이하의 값을 나타내야만 한다[5-6]. 최근 들어 초소수성 표면물성에 대한 관심이 높아지면서 제약, 의료, 디스플레이, 바이오소재, 자동차 등과 같은 산업분야에서의 청정소재로서의 응용이 활발하게 진행되고 있다.

자동차 제조 시 금속부품은 높은 온도의 제조공정을 거치기 때문에 쉽게 부식된다. 하지만 초소수성 표면에서 중요한

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : hchoi@cnu.ac.kr

요소로 작용하는 나노입자 코팅으로 고온에서의 부식을 막을 수 있어 부식 부산물의 배출을 줄일 수 있는 청정소재로서의 역할을 하게 된다. 또한 자동차나 건물의 외부에 초소수성 표면 코팅을 통하여 오염으로부터 자유롭게 되어 환경오염물질인 세제의 사용을 줄일 수 있다. 이렇게 표면의 반발력을 이용해서 오염을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 능동적으로 이산화탄소와 같은 광촉매를 이용하여 표면의 미세 오염물질을 직접 제거할 수도 있다[7-11].

이러한 초소수성 표면은 표면의 화학적인 특성뿐만 아니라 구조적인 특성에 의해서 결정될 수 있음이 밝혀졌다. 즉, Fluoropolymer 코팅이나 silane 코팅 등의 화학적 처리만으로 물의 접촉각을 120° 이상 올리기가 힘들다. 물 접촉각을 150° 이상으로 올리려면 고체 표면의 화학적 특성 제어뿐만 아니라 물리적 구조제어가 수반되어야 한다. 즉, 고체의 표면의 구조를 제어하여 고체표면 위에 놓인 액체방울들이 고체로 된 돌기와 기체 위에 얹혀있게 되면 물 접촉각이 150° 이상인 초소수성 표면을 제조할 수 있게 된다. Cassie and Baxter[4]와 Letellier et al.[12]은 거친 표면을 공기 주머니들과 고체로 이루어진 불균일 표면으로 가정하여 이 현상을 이론적으로 규명하였다.

본 연구에서는 화학적으로 소수성인 폴리스타이렌(PS)을 사용하여, 두 가지 다른 용매에서 PS의 용해도 차이를 이용하여 슬라이드 글라스 표면 위에 미세다공성 막을 조제하였고, 이 표면의 소수성에 미치는 에탄올(EtOH) 첨가의 영향, 코팅 방법의 영향, 용액 혼합 시간과 속도의 영향, 다른 알코올의 영향 등을 조사하였다.

2. 실험

실험재료로는 평균 분자량이 280,000 g/mol 인 PS (LG Chemical)를 사용하였다. 우선 실험 시작에 앞서 슬라이드 글라스의 표면에 있는 불순물과 먼지 등을 제거하기 위해 이를 삼등분으로 나누어 황산(H_2SO_4) (Matsunoen Chemicals, 97.0%) 70% 와 과산화수소(H_2O_2) (Duksan Pure Chemical, 28%) 30%를 혼합한 비커에 넣고 은박지로 봉인한 뒤에 30분간 초음파세척(Branson, B3510E-DTH)을 하였다. 그리고 증류수로 세척 후에 질소가스(Special Gas, 99.9%)를 이용하여 건조시켰다. 1 g의 PS 수지를 20 ml의 tetrahydrofuran (THF) (Sigma-Aldrich, 99.9%)에 넣고 다 녹을 때까지 저어 주고, 용해된 PS 용액에 EtOH (Sigma-Aldrich, 99.9%) 10 ml를 2 ml/s의 유속으로 첨가해 주었다. 이때 형성되는 흰색의 고체가 없어질 때까지 교반기(magnetic stirrer; Core Tech Korea, MS-300)를 사용하여 800 rpm 으로 용액을 저어주었고, 사용된 시약들은 정제 없이 직접 사용하였다. 이 용액을 세척한 유리판에 syringe를 이용하여 유리판 전면에도포하여 코팅시켜 주고 24시간 상온에서 건조시킨 후에 접촉각측정기(Contact angle goniometer) (Kruss, DSA 100)를 사용하여 접촉각을 측정($3 \mu\text{l}$ drop사용)하고 광학현미경(optical microscope) (Olympus, B201) 및 주사전자현미경

(SEM; JEOL JSM-7000F)을 이용하여 표면의 구조를 관찰하였다.

본 실험에서는 네 가지 변수를 선정하여 각 변수가 표면 소수성에 미치는 영향을 조사하였다. 첫 번째는 EtOH 첨가의 영향을 조사하였다. 즉, EtOH 첨가 여부에 따른 표면 소수성의 변화를 관찰하였다. 두 번째는 코팅방법의 차이가 표면 소수성의 변화에 미치는 영향을 관찰하였다. 즉, 혼합용액을 유리판에 코팅할 때 syringe를 이용하는 방법과 dip 코팅을 이용하는 방법으로 나누어 그 차이를 비교해 보았다. 세 번째는 혼합시간(mixing time)과 혼합속도(stir velocity)의 변화에 따른 표면 소수성의 변화를 조사하였다. 네 번째는 EtOH가 아닌 메탄올(MeOH)과 이소프로필알코올(IPA)을 사용할 경우 이 혼합용액들로 제조된 표면의 소수성의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. EtOH 첨가의 영향

PS를 THF에 녹인 용액을 슬라이드글라스 표면에 코팅한 경우 표면은 투명한 필름으로 덮여 있었고, 광학현미경으로 관찰 시 특이한 구조의 변화를 발견하지 못하였다. 친수성인지 소수성인지를 분석하기 위한 접촉각 측정결과 보통 PS의 접촉각인 약 100° 정도의 값을 얻을 수 있었다 (Figure 1). 이는 PS가 THF에 잘 녹기 때문에 THF에서 충분히 팽윤되어 이를 코팅하였을 때, 코팅 표면이 매끄러운 구조를 갖게 되어 PS의 화학적 특성만이 반영이 된 것으로 사료된다. 그러나 PS를 THF에 녹인 용액에 EtOH를 첨가할 경우, EtOH에 잘 녹지 않는 PS 분자들이 수축되어 미세입자를 형성하게 되고, 이를 코팅한 표면은 다공성의 미세구조를 나타내었다 (Figure 2). 따라서 EtOH가 초소수성 표면을 만드는데 중요한 요인으로 작용하는 것을 알 수 있었다. 이렇게 제조한 표면의 물 접촉각을 측정한 결과 150° 이상의 접촉각을 나타내

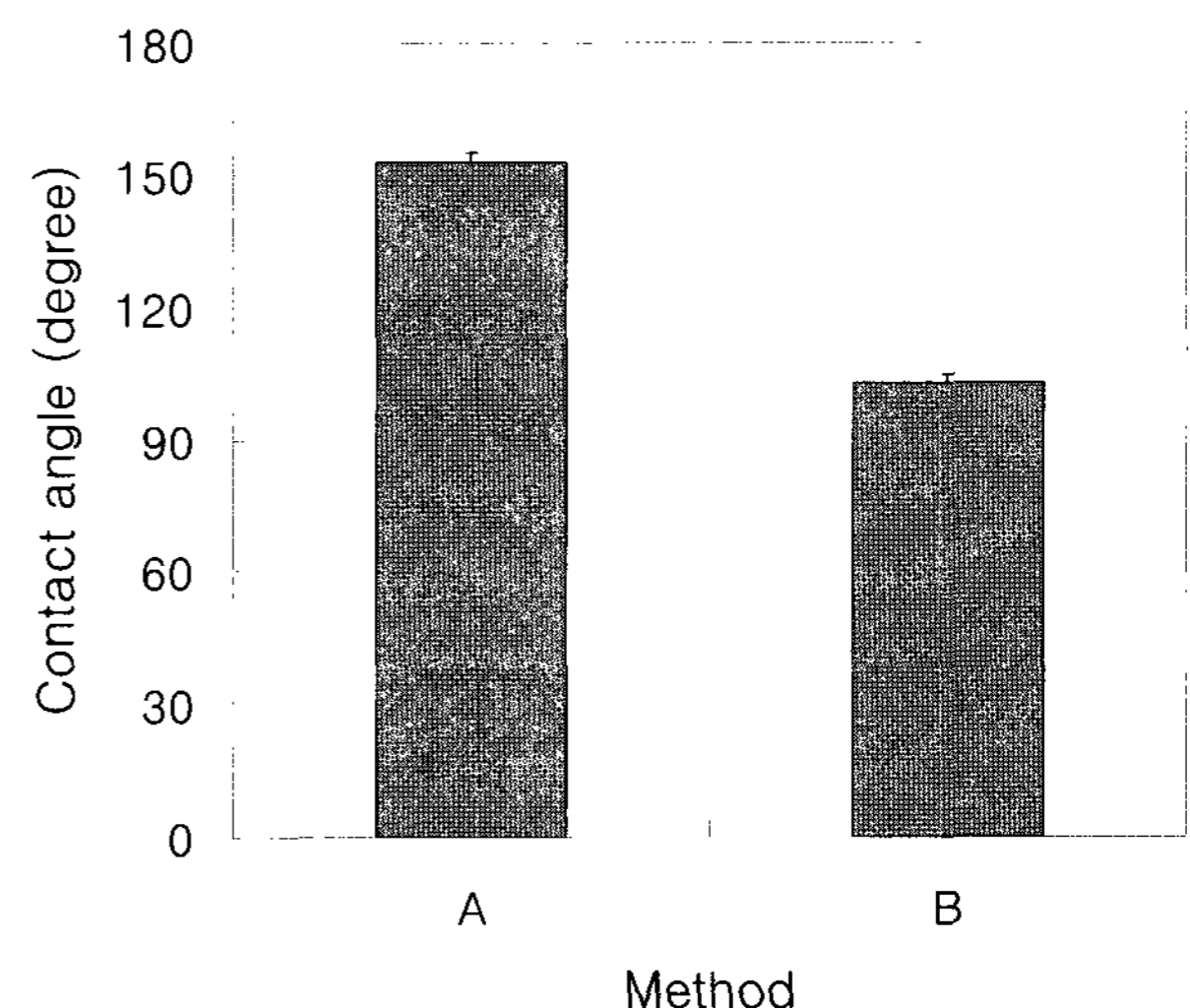


Figure 1. Effect of EtOH addition on the water contact angle (A: addition, B: without addition).

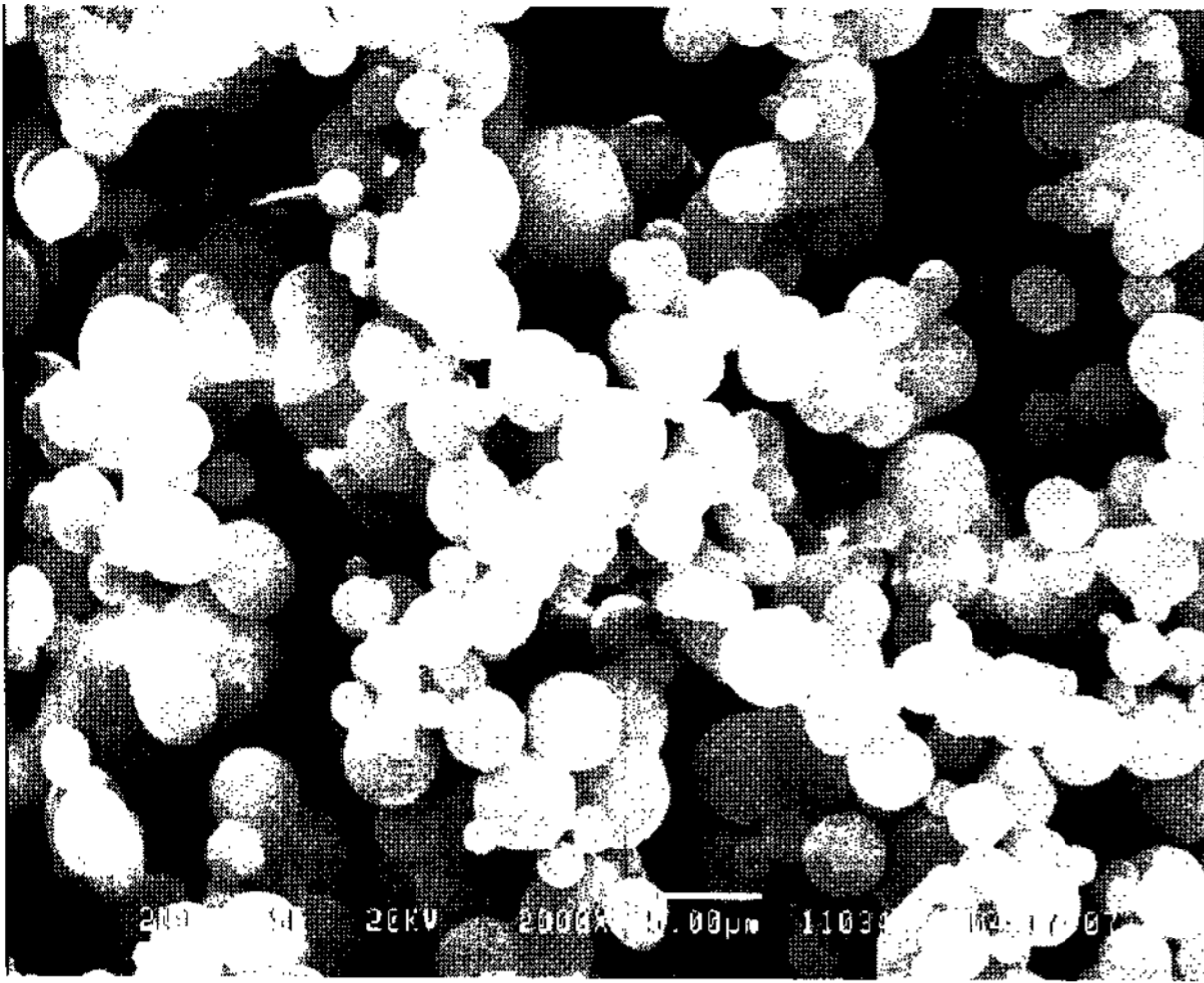


Figure 2. SEM image of the surface coated with PS/THF/EtOH solution.

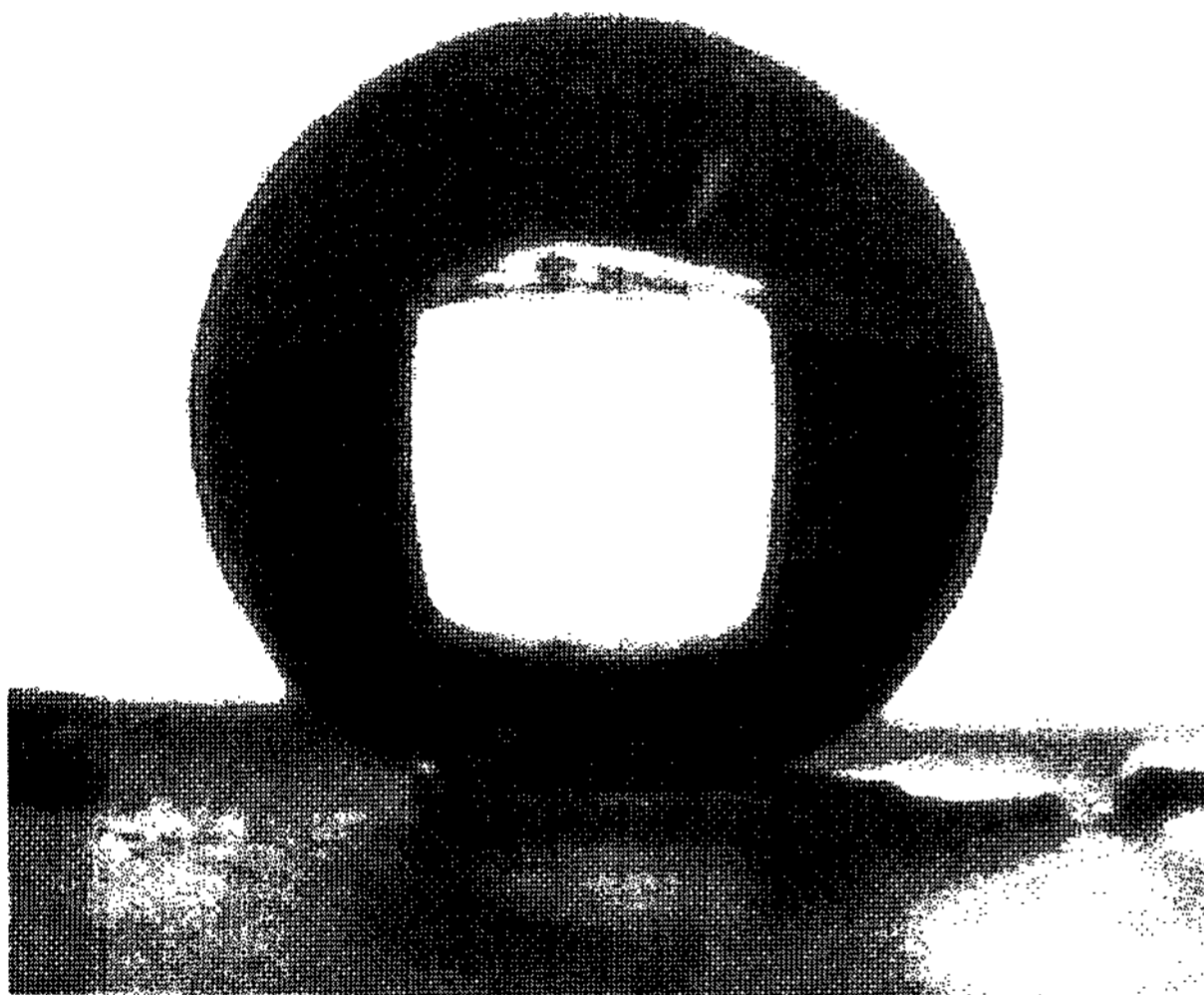


Figure 3. Shape of water droplet on the superhydrophobic surface.

었고, 위치에 따른 접촉각의 변화도 크지 않았다(Figure 1). 이때 표면에 형성된 물방울의 형상을 Figure 3에 도시하였다. 높은 접촉각으로 물방울과 표면의 접촉면적이 매우 작음을 알 수 있다.

3.2. 코팅방법에 따른 영향

5 wt%로 용해된 PS용액에 EtOH 10 ml를 2 ml/s의 유속으로 첨가해준 PS/THF/EtOH 혼합액을 가지고 두 가지 다른 방법으로 코팅한 표면의 소수성을 조사하였다. 첫 번째 방법은 혼합액을 세척한 syringe에 넣어 유리판에 코팅해 주는 것이고 두 번째 방법은 비이커에 있는 PS 혼합액에 유리판을 dip 코팅 시키는 것이다. 반복 되는 실험에서 두 가지 방법으로 얻어진 결과들이 약간 다르게 나왔다. 두 가지 코팅 방법에 따른 표면 소수성의 변화를 정량적으로 비교분석하기 위

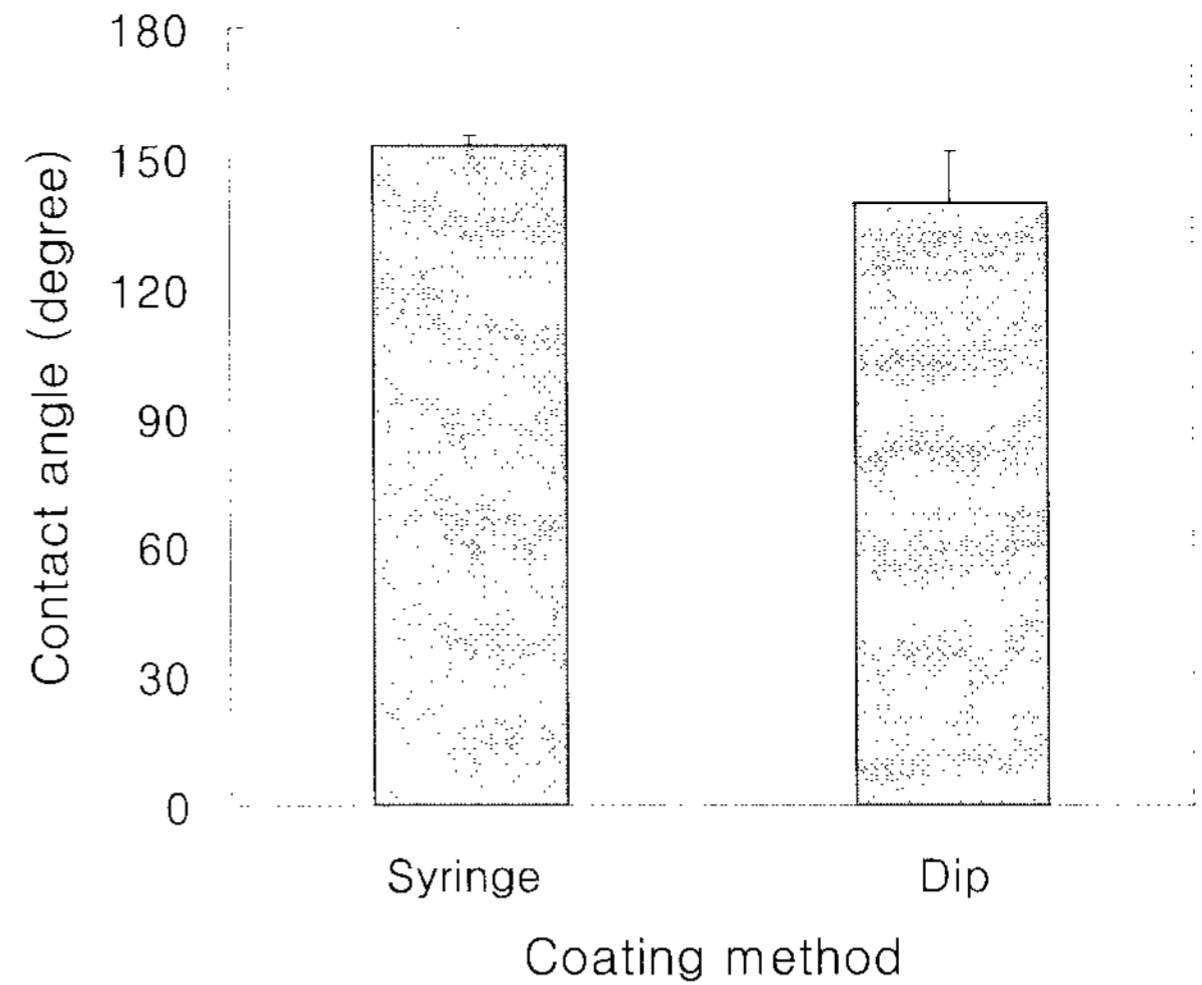


Figure 4. Effect of coating methods on the water contact angle of surface.

하여 각 방법으로 제조한 표면에 대해서 물 접촉각을 측정하여 그 결과를 Figure 4에 도시하였다. Dip 코팅의 경우 측정 오차도 syringe 코팅보다도 높게 나왔다. 결과적으로 표면의 물 접촉각이 불규칙적이며 재현성이 떨어지는 것을 알 수가 있다. 비교 결과 syringe 코팅을 해 준 것이 dip 코팅 한 것보다 좋은 물 접촉각을 나타내고 있다.

한편, syringe 와 dip 코팅을 한 샘플의 표면구조를 비교하기 위해 Figure 5와 같이 광학현미경을 이용하여 표면의 구조를 비교 관찰해 보았다. 그 결과 syringe 코팅을 통하여 제조된 표면의 거칠기가 dip 코팅을 통하여 제조된 표면의 거칠기보다 높았으며, 기공의 크기도 크게 관찰이 되었다. 따라서 코팅 시 코팅 두께가 최종 표면의 형상변화에 중요한 요인임을 알게 되었다. 또한 SEM으로 찍은 사진(Figure 2)에서 볼 수 있듯이 syringe 코팅의 경우에는 표면층의 구조가 1~5 μm 사이의 크기로 된 수많은 구형의 입자들이 연결된 구조임을 알 수 있었다.

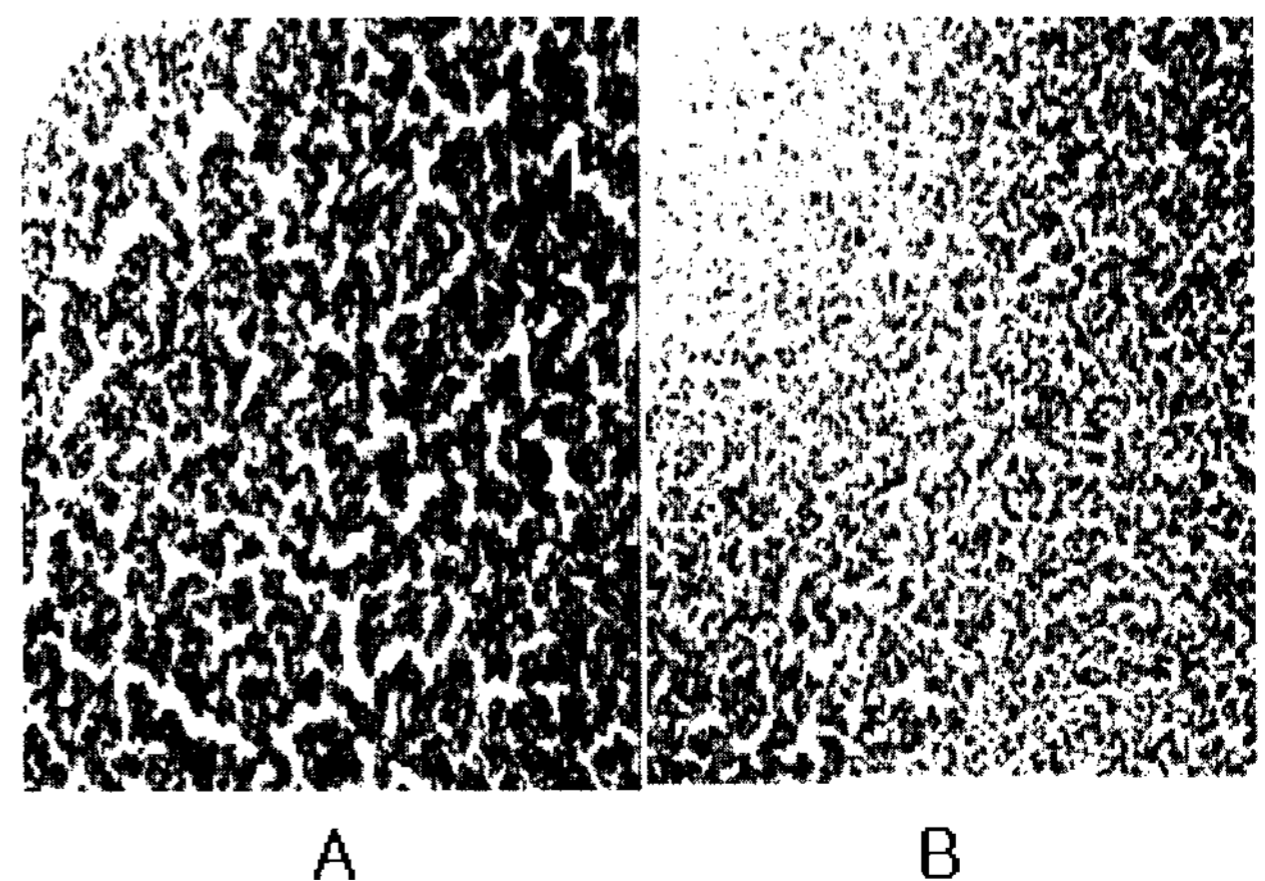


Figure 5. Optical microscopy of PS surface (X 1000) (A: syringe coating, B: dip coating).

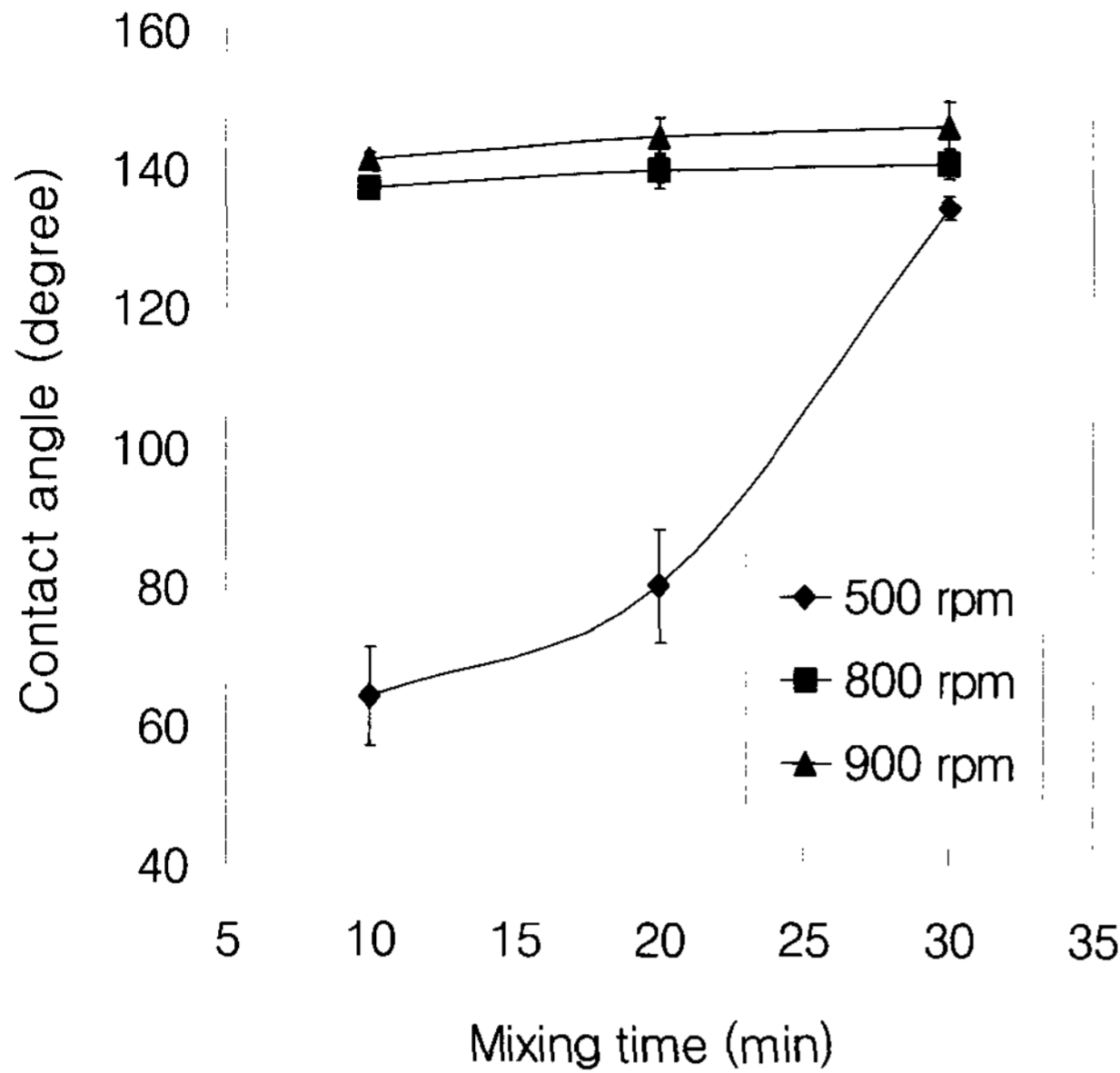


Figure 6. Contact angle change with respect to mixing time and stir velocity.

3.3. 혼합시간과 속도에 따른 영향

본 연구에서는 고분자의 용해도 차이를 이용하여 이 고분자 용액을 사용하여 형성된 표면의 소수성을 조절하기 위한 연구이므로, 최적의 초소수성 표면을 제조하기 위해서는 용액을 조제하는 공정변수를 최적화시키기 것이 우선시 되어야 한다. 따라서 PS/THF/EtOH 혼합액을 조제할 때, 혼합시간과 속도에 따라서 형성되는 표면의 구조 및 특성의 변화를 조사하여 그 결과를 Figure 6에 도시하였다. 그림에서 보는 것처럼 혼합속도는 800 rpm 이상으로 하였을 경우 혼합시간과 상관없이 빠른 시간 내에 소수성 표면을 조제할 수 있었고, 혼합속도가 낮을 경우(500 rpm 정도), 혼합시간에 따라서 표면 소수성이 크게 변화됨을 알 수 있었다.

그러나 800 rpm 이상의 혼합속도에서도 처음 30 분간의 혼합으로는 물 접촉각이 150° 에 도달하지 못하였기 때문에 초소수성 표면의 제조를 위해서는 높은 혼합속도와 충분한 혼합시간이 필요함을 알 수 있었다. 낮은 혼합속도(500 rpm)에서도 30분 혼합한 결과 높은 rpm에서 얻은 결과와 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 이 결과를 통하여 용매의 용해도의 차이를 이용하여 표면의 소수성을 조절할 경우에는 혼합액의 혼합 시 용액 내에 형성되는 PS 입자의 크기 조절에 기계적인 혼합시간과 속도가 매우 중요한 요인들이 됨을 알 수 있었다. 향후 장시간의 혼합과 더 높은 rpm에서의 혼합실험을 추가적으로 수행하여 공정의 최적화를 수행하고자 한다.

3.4. 다른 알코올들의 영향

앞서의 연구 결과를 통하여 초소수성 표면을 제작하는 데 있어서 EtOH는 PS의 입자형성에 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있었다. 따라서 본 장에서는 다른 알코올을 사용하여 소수성 표면을 제조할 경우의 표면소수성 변화를 조사하였다.

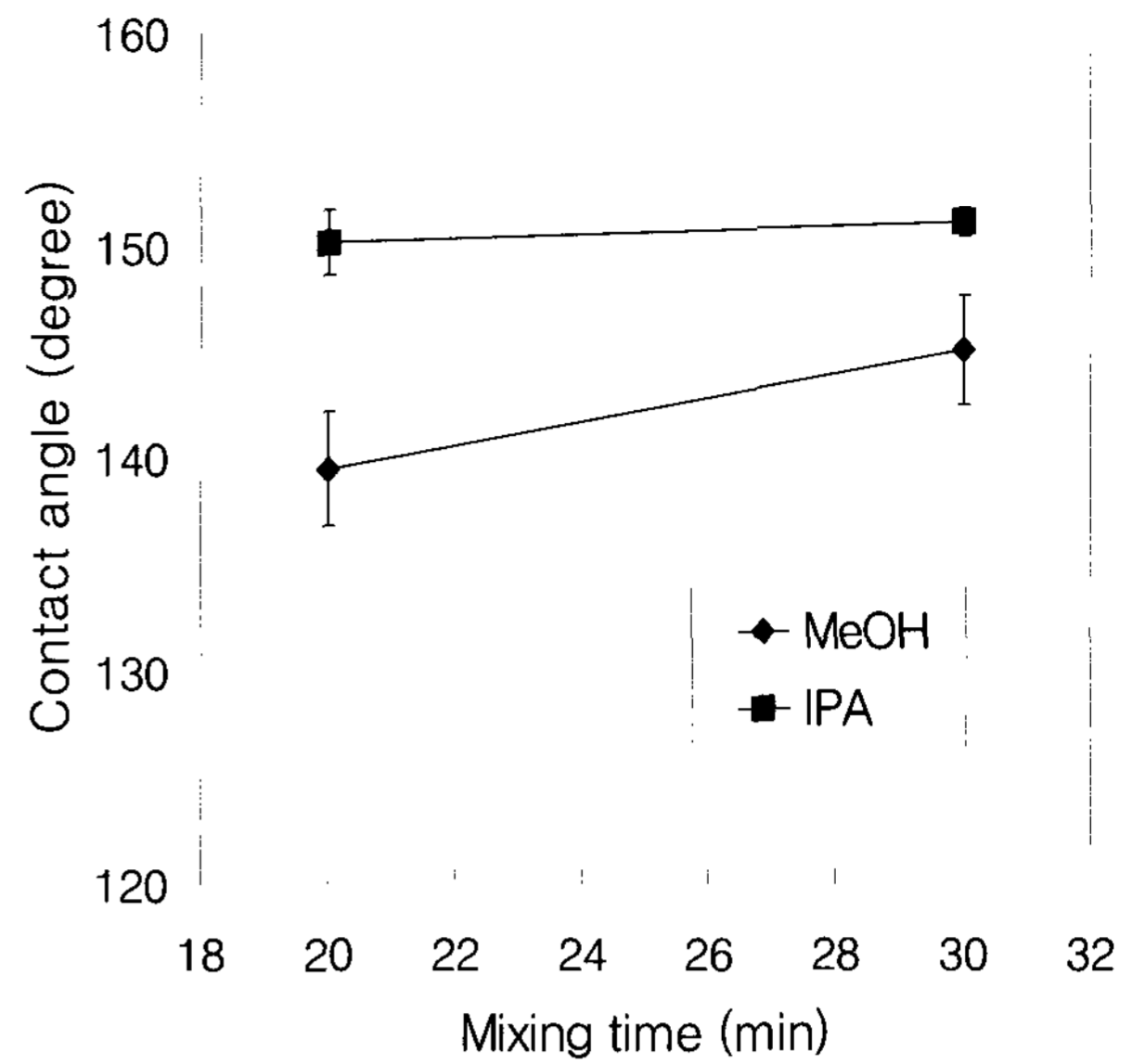


Figure 7. Contact angle value changed by solvent.

이를 위하여 EtOH 대신에 EtOH 보다는 분자량이 작은 MeOH와 분자량이 큰 IPA 두 종류를 사용하여 소수성 표면을 제조하였고, 각 제조된 표면의 물 접촉각을 측정하여 Figure 7에 도시하였다. 혼합속도는 900 rpm을 사용하였다. 그 결과, IPA를 사용한 경우가 짧은 혼합시간에서 150° 이상의 안정된 물 접촉각을 나타내었고, 혼합시간을 증가시킴에 따라서 물 접촉각의 안정성은 더욱 증가하였다.

앞서의 EtOH의 결과와 종합하면, 제조된 표면의 소수성은 IPA > EtOH > MeOH 순서로 증가하였다. 이를 해석하기 위해서, 각 알코올들의 물성을 조사해 본 결과, dipole moment (기체상 일 때)는 EtOH > MeOH ≈ IPA의 순서였고, pKa 값은 IPA > EtOH > MeOH 순서로 나타났다. 즉, 제조된 표면의 소수성의 변화와 알코올의 pKa 값과는 서로 상관성이 있는 것으로 사료된다. 따라서 PS의 용해도가 낮은 알코올들의 산도(acidity)가 증가할수록 제조된 표면의 소수성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

THF와 EtOH에 대한 PS 수지의 용해도 차이를 이용하여 초소수성 표면을 성공적으로 제조할 수 있었다. 그 결과 EtOH이 초소수성 표면을 만드는데 중요한 요인으로 작용하는 것을 알 수 있었고, SEM 사진에서 볼 수 있듯이 마이크로 또는 나노크기의 입자분포가 초소수성 표면을 제조하는데 결정적인 인자임을 알 수 있었다. 코팅방법을 다르게 하였을 경우, dip coating 보다는 syringe를 이용한 코팅 시 적당한 두께 조절이 가능함으로써 syringe 코팅방법이 좋은 결과를 보여주었다. 한편, EtOH 혼합 시 30분 이상의 혼합시간과 800 rpm 이상의 혼합속도가 초소수성 표면을 제조하는데 적합함을 알 수 있었다. EtOH 이외의 다른 알코올들을 사용한 경우,

알콜의 산도가 증가할수록 제조된 표면의 소수성이 증가하여 안정됨을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2007년도 충남대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Barthlott, W., and Neinhuis, C., "Purity of the Sacred Lotus or Escape from Contamination in Biological Surfaces," *Planta*, **202**, 1-8 (1997).
2. Neinhuis, C., and Barthlott, W., "Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces," *Ann. Bot.*, **79**, 667-677 (1997).
3. Wenzel, R. N., "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 988-994 (1936).
4. Cassie, A. B. D. and Baxter, S., "Wettability of Porous Surfaces," *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546-550 (1944).
5. Ma, M., and Hill, R. M., "Superhydrophobic Surfaces," *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **11**, 193 - 202 (2006).
6. Alexander, O., and Stephan, H., "How Plants Keep Dry: A Physicist's Point of View," *Langmuir*, **20**, 2405-2408 (2004).
7. Akira, N., Kazuhito, H., and Toshiya, W., "Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-cleaning Properties," *Langmuir*, **16**, 7044-7047 (2000).
8. Daoud, W.A., Xin, J. H., Zhang, Y. H., and Mak, C. L., "Pulsed Laser Deposition of Superhydrophobic Thin Teflon Films on Cellulosic Fibers," *Thin Solid Films*, **515**, 835 - 37 (2006).
9. Vladkova, T., "Surface Engineering for Non-toxic Biofouling Control (Review)," *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria*, **42(3)**, 239-256 (2007).
10. Kang, X., Zi, W.-W., Xu, Z.-G., and Zhang, H.-L., "Controlling the Micro/Nanostructure of Self-cleaning Polymer Coating," *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 8830 - 834 (2007).
11. Toes, G. J., van Muiswinkel, K. W., van Oeveren, W., Suurmeijer, A. J. H., Timens, W., Stokroos, I., and van den Dungen, J. J. A. M., "Superhydrophobic Modification Fails to Improve the Performance of Small Diameter Expanded Polytetrafluoroethylene Vascular Grafts," *Biomaterials*, **23**, 255 - 262 (2002).
12. Letellier, P., Mayaffre, A., and Turmine, M., "Drop Size Effect on Contact Angle Explained by Nonextensive Thermodynamics. Young's Equation Revisited," *J. Colloid Interf. Sci.*, **314**, 604 - 614 (2007).