

초소수성 표면특성을 갖는 폴리프로필렌 박막형성

박재남 · 신영식 · 이원규[†]

강원대학교 화학공학과
(2014년 8월 28일 접수, 2014년 10월 13일 심사, 2014년 10월 21일 채택)

Formation of Polypropylene Thin Films with Superhydrophobic Surface

Jae Nam Park, Young Sik Shin, and Won Gyu Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Kangwon 200-701, Korea
(Received August 28, 2014; Revised October 13, 2014; Accepted October 21, 2014)

초 록

Polypropylene의 농도와 코팅 막의 건조 온도 및 나노실리카의 첨가량의 변화 등 polypropylene 박막 제조를 위한 공정 변수들이 박막의 표면 형상 및 특성에 미치는 영향을 연구하였다. Polypropylene의 농도가 30 mg/mL인 경우에 30 °C의 건조 온도로 90 min 동안 93 mTorr의 진공 조건으로 최대 접촉각 154°를 갖는 초소수성 polypropylene 박막을 얻을 수 있었다. 용매 휘발을 위한 진공 오븐에서의 건조 온도가 증가함에 따라 박막의 거칠기가 감소하여 접촉각이 낮아지는 효과를 가져왔다. Polypropylene-실리카 복합막은 박막 내에 나노실리카의 함유량의 증가에 따라 박막 표면이 미세 다공성 구조에서 미세 구형 구조물로 변환되면서 접촉각의 증가로 초소수성 표면 특성을 보였다.

Abstract

The effects of process parameters for the formation of polypropylene film such as the polypropylene concentration in the solution, drying temperature for coating film, and variation of nano-silica content on the surface structure and property of polypropylene film have been studied. A super-hydrophobic polypropylene film with a maximum contact angle of 154° was obtained at the condition of a polypropylene concentration of 30 mg/mL, a drying temperature of 30 °C, a drying pressure of 93 mtorr for 90 min. The increase of a drying temperature reduced the contact angle by enhancing the surface smoothness of the film. The increase of nano-silica content in the composite film composed of polypropylene and silica changed the surface shape from microporous to microglobular, which led to increasing the contact angle and showed the super-hydrophobic surface property.

Keywords: Polypropylene solution, superhydrophobicity, surface property, surface roughness, thin film

1. 서 론

접촉각이 150° 보다 큰 초소수성 표면은 금속의 산화방지, 표면 오염방지, 눈 또는 서리의 맺힘 방지와 다양한 산업분야에서의 표면처리 등에서 응용되는 등 유용성이 매우 크다[1-5]. 하지만 비다공성의 매끈한 표면에서 얻을 수 있는 최대 접촉각은 120° 정도로 플루오르카본의 기능기를 갖는 테플론에서 얻을 수 있어[6] 많은 연구자들이 같은 재료를 사용한 경우에도 더 큰 소수성 즉 초소수성 표면을 얻기 위한 방법들을 찾는데 많은 관심을 기울이고 있다. 자연계의 초소수성의 발현은 소수성 표면에 마이크로 또는 나노 스케일의 거친 형상을 갖는 소수성 표면이 존재하는데, 초소수성은 재료 표면의 화학적 조성만으로 얻어지기가 어려워 낮은 표면 에너지를 갖는 소수성 표면

(접촉각 > 90°)에 일정한 표면 거칠기의 형성을 통하여 만들거나 또는 그 반대의 과정으로 만들 수 있다는 것이 알려져 있다. 초소수성에 대한 표면 거칠기의 효과는 Wenzel 이론과 Cassie-Baxter 모델로 설명이 되며[7,8] 인위적인 표면 거칠기 형상을 통한 초소수성 표면을 구현하는 방법으로 플라즈마 처리, 미세노광기술, 졸-겔 공정, 상분리, 충전 재료 나노입자 혼합과 화학증기증착 등을 다양한 방법들이 제시되었다[9-13]. 특히 널리 사용되는 고분자 재료들을 사용하여 고분자의 상분리 현상을 이용하여 미세한 기하학적 표면구조를 제어하거나 서로 다른 특성의 두 고분자 재료를 혼합하여 기판에 코팅 후에 특정 용매로 한 성분 고분자를 선택적으로 제거하여 미세 거칠기의 표면 형상의 초소수성 표면을 얻을 수 있다[14,15]. Erbil 등은 isotactic polypropylene을 이용하여 용매와 용매/비용매의 용액으로부터 160°가 넘는 초소수성 polypropylene 표면을 구현하였다[16].

본 연구에서는 polypropylene과 *p*-xylene의 용액으로부터 박막제조 과정에서 용액 내의 polypropylene 농도와 건조 압력 및 충전제로 나노 실리카의 함유량을 변화시키는 등 여러 가지 공정 변수를 제어하며 초소수성과 내화학적성을 보이는 미세 다공성 polypropylene 코팅 박

[†] Corresponding Author: Kangwon National University,
Department of Chemical Engineering, 1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon-si,
Gangwon-do 200-701, Korea
Tel: +82-33-250-6337 e-mail: wglee@kangwon.ac.kr

2. 실험

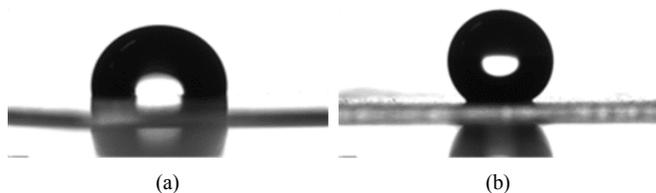


Figure 1. Water contact angle of (a) a smooth polypropylene film and (b) a super-hydrophobic polypropylene film prepared by the dip-coating on a slide glass.

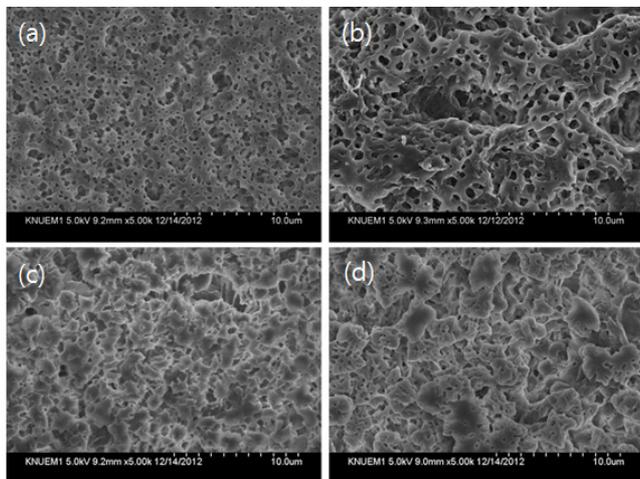


Figure 2. SEM images of polypropylene films prepared with the different polypropylene concentrations (polypropylene weight per unit volume of solvent, mg/mL) in the solutions such as (a) 10 mg/mL, (b) 20 mg/mL, (c) 30 mg/mL and (d) 40 mg/mL.

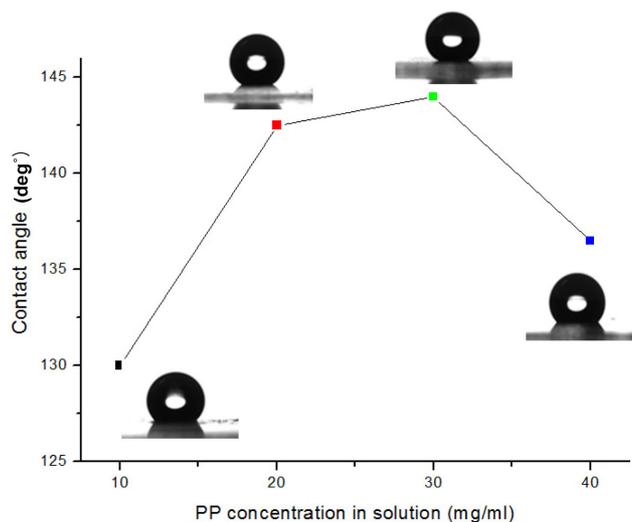


Figure 3. Water contact angles of polypropylene films prepared with the different polypropylene concentrations (polypropylene weight per unit volume of solvent, mg/mL) in the solutions.

막을 제조하는 조건을 제시하였으며 제조된 박막의 표면에서 소수성 특성 변화를 비교 분석하였다.

중량평균분자량이 190,000 g/mol인 범용성 polypropylene (PP, Sigma-Aldrich)과 용매로 *p*-xylene을 사용하여 polypropylene 용액을 제조하였다. polypropylene은 상온에서 잘 용해가 되지 않으므로 실리 콘 오일을 사용하여 플라스크 용기의 온도가 130~135 °C로 유지될 수 있게 하였다. Polypropylene 용액의 농도는 10~40 mg/mL의 범위로 용액의 농도에 따른 박막 형성에서의 영향성을 분석하고자 하였다. Polypropylene을 완전히 용해하기 위하여 120 min 이상의 용해시간을 가졌다. 또한 polypropylene 코팅에 소수성 실리카가 미치는 영향을 알아보기 위하여 먼저 용매인 *p*-xylene에 10 nm 크기의 나노실리카를 1~2.5 wt% 정도로 분산시킨 후에 polypropylene 용액의 용매로 사용하여 polypropylene과 나노실리카의 혼합 용액을 만들었다. 나노실리카와 *p*-xylene의 혼합을 위하여 플라스크 용기를 두 재료를 담근 후에 35로 유지하며 120 min 동안 초음파 분산을 시켜 polypropylene과의 혼합용액을 위한 용매로 사용하였다.

Polypropylene 용액을 사용하여 박막을 형성하기 위한 기판으로 slide glass를 1.5 × 1.5 cm² 크기로 자른 후에 코팅에 영향을 줄 수 있는 오염물을 제거하기 위하여 증류수와 에틸알코올을 사용하여 10 min간 세척하였다. Polypropylene 박막 코팅 방법은 dip-coating을 사용하였다. Polypropylene 박막의 코팅 후에 용매인 *p*-xylene을 제거하기 위해 진공오븐을 사용하였으며 이때 압력은 93 mTorr로 유지하여 여러 온도에서 90 min간 건조공정을 진행하였다.

Polypropylene 용액으로 코팅한 표면의 소수성 변화를 확인하기 위하여 접촉각 측정기(DSA-25, Germany)를 이용하여 샘플의 물 접촉각을 측정하였으며, 측정 시 탈 이온수를 3 μL 사용하였다. 코팅 표면의 표면형상을 확인하기 위하여 field emission scanning electron microscopy (FESEM, Hitachi, S-4300)을 이용하였으며 표면 형상에 따른 코팅 층의 지형적 변화를 확인하기 위하여 atomic force microscopy (AFM, Nano Scope, Multimode)를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

P-xylene에 10 mg/mL의 농도로 polypropylene을 용해시킨 용액으로 slide glass 기판에 박막을 코팅하여 상온 상압의 대기 중에서 건조한 박막 표면에서의 물방울의 형태는 Figure 1(a)와 같으며 접촉각은 100°정도로 측정되었으며 polypropylene이 같은 화학적 조성에 의한 접촉각을 나타낸 기존의 연구 결과들과 유사한 수치였다[16,17]. 이때의 polypropylene 박막 표면은 FE-SEM으로 관찰한 결과 전체적으로 매끈한 비다공성 구조를 가지고 있었다. 그러나 같은 방법으로 코팅한 후에 진공오븐에서 20 °C의 온도와 93 mTorr의 압력에서 90 min 동안 감압건조를 통하여 얻은 박막은 Figure 1(b)와 같이 147°의 접촉각을 나타내어 박막제조과정에서 건조 등 제조 공정에 따라 소수성에 대한 표면특성조절이 가능함을 보여주었다.

Polypropylene의 농도를 10 mg/mL에서 40 mg/mL까지 증가시키면서 만든 용액으로부터 형성한 polypropylene 박막의 표면 형태를 Figure 2에 서로 비교하였다. 코팅 박막은 진공오븐에서 50 °C로 90 min간 건조하여 박막 내에 있는 용매를 제거하였다. 표면형상 비교에서 polypropylene의 농도가 증가함에 따라 표면 거칠기의 증가가 보이며 10 mg/mL의 농도에서는 작은 공공(void)이 형성되어 있으며 20 mg/mL에서는 공공의 크기가 더 증가하였음을 보여준다. 그러나 30 mg/mL에서는 20 mg/mL에서 형성된 표면과 달리 형성된 공공이 메

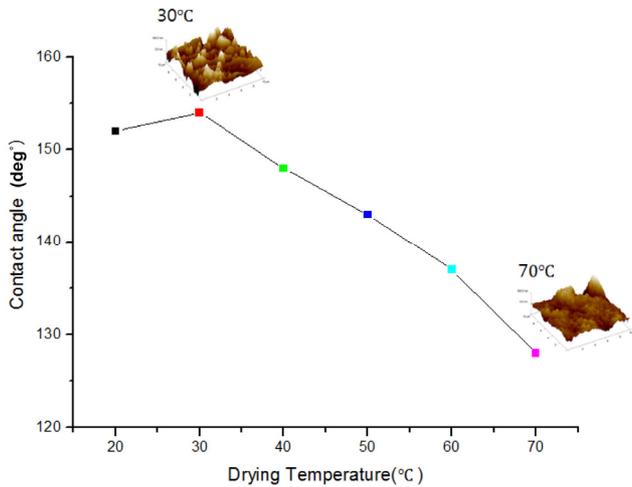


Figure 4. Water contact angles of polypropylene film prepared with a polypropylene concentration of 30 mg/mL according to the variation of drying temperature in a vacuum oven.

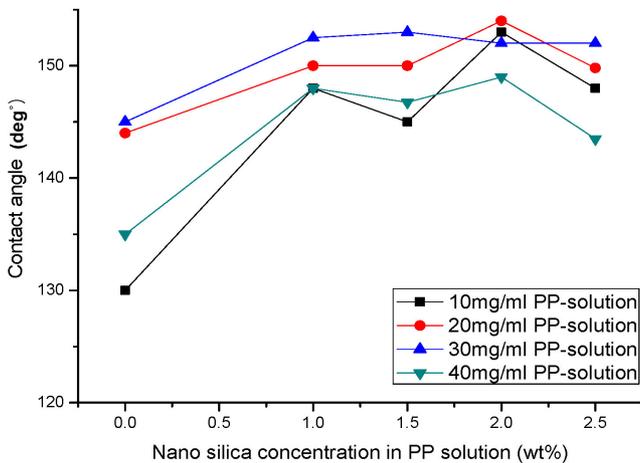


Figure 5. Water contact angles of polypropylene-nanosilica composite films prepared with the different polypropylene concentrations (polypropylene weight per unit volume of solvent, mg/mL) and the different nanosilica content in the solutions.

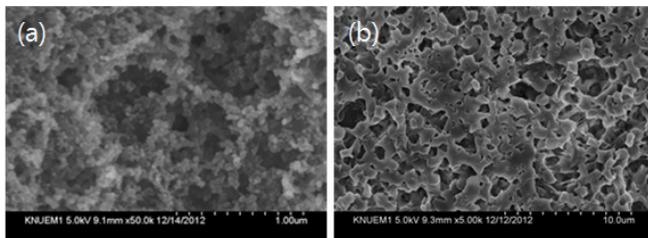


Figure 6. Comparison of surface shapes : (a) polypropylene-nanosilica composite film and (b) polypropylene film.

위진 형상을 보여주나 표면에서의 미세 거칠기가 약간 더 증가하였음을 보여주었다. 40 mg/mL에서는 polypropylene 구조들이 서로 이어진 형상을 보여 polypropylene의 농도 증가는 표면에서의 공공보다 polypropylene이 차지하는 비율을 높이는 결과를 가져왔다. Figure 3과 같

이 접촉각의 비교에서 polypropylene의 농도가 30 mg/mL에서 형성된 박막에서의 접촉각이 144°로 가장 크게 나타났으며 그보다 큰 농도에서는 접촉각이 감소함을 보여주었다. 이 결과는 같은 표면 에너지를 가진 재료의 경우에도 표면 형상에 따라 소수성 특성을 조절할 수 있음을 보여주는 것으로 초소수성 polypropylene 박막을 얻기 위하여 건조 조건 및 용액에서의 polypropylene의 농도 최적화가 필요함을 알 수 있다.

Polypropylene 용액을 코팅하는 경우 상온에서 쉽게 용매의 휘발에 따라 건조되어 박막을 형성하는데 용매의 증발은 진공오븐에서 진공 정도와 오븐의 온도에 밀접한 영향을 받을 수 있다는 것을 유추할 수 있다. 본 연구에서는 polypropylene의 농도가 30 mg/mL인 용액을 이용하여 압력을 93 mTorr를 유지하며 진공오븐의 온도를 20~70 °C까지 변경하면서 90 min간 건조시켜 형성한 코팅 막의 표면특성을 분석하였다. Figure 4에 온도에 따른 접촉각의 변화를 나타냈는데 건조온도에 따른 영향성이 있음을 보여주며 온도가 증가함에 따라 접촉각이 감소하는 결과를 나타냈다. 30 °C의 건조온도에서 154° 정도의 접촉각을 보여 초소수성 특성을 갖는 polypropylene 표면이 형성되었음을 보여주었다. 온도의 증가에 따라 접촉각이 감소하여 70에서는 128°로 25° 정도 접촉각이 감소한 결과를 나타내었다. 따라서 코팅 후에 용매의 기화 속도가 polypropylene 표면의 소수성 특성에 영향을 미치는 주요 요인으로 작용함을 알 수 있다. 30 °C와 70 °C의 건조온도에서의 형성 박막의 표면을 AFM으로 분석하여 비교한 것을 Figure 4에 같이 나타내었다. 두 온도에서 형성된 박막의 표면은 모두 500 nm 이하의 높이를 가진 기둥이 형성되어 있는 것을 보이지만 70 °C에서 형성된 박막의 표면의 평균 거칠기의 값은 86 nm에 비하여 30 °C의 경우는 303 nm로 측정되어 표면 거칠기의 차이로 접촉각의 차이를 나타낸 것으로 보인다.

고분자 박막의 초소수성 구현에는 표면 거칠기가 매우 중요한 요인으로 작용함을 본 연구를 통하여서도 확인할 수 있었다. 표면 거칠기가 미치는 초소수성 특성에 대한 나노실리카의 첨가 효과가 어느 정도인지 polypropylene 용액에 10 nm 크기의 나노실리카를 분산하여 polypropylene-실리카 복합막을 형성하였다. 박막의 형성조건은 용액 내에 polypropylene의 농도와 같이 나노실리카의 농도도 조절하여 박막을 형성하였다. 박막의 형성은 dip-coating으로 코팅 후에 진공오븐에서 50 °C로 90 min간 건조하였으며 진공도는 93 mTorr를 유지하였다. Figure 5는 polypropylene 용액 내에 나노실리카의 함유량에 따른 polypropylene 박막의 접촉각을 측정한 것이다. 박막 내에 함유되는 나노실리카의 양이 증가함에 따라 접촉각이 증가하며 2 wt%의 나노실리카가 함유된 20 mg/mL polypropylene 용액으로부터 제조된 박막에서 154°의 접촉각이 보였다. 30 mg/mL polypropylene 용액인 경우 나노실리카가 함유되면 형성된 박막들에서 초소수성 특성이 나타났다. 이와 같이 나노실리카와 같이 소수성 나노분말의 박막 내 함유에 따른 표면 거칠기 증가 효과로 좀 더 용이하게 초소수성을 구현할 수 있음을 알 수 있었다. 이와 유사하게 SiO₂-PDMS (polydimethylsiloxane) 복합소재로 형성한 박막에서도 초소수성 표면특성이 나타나는 것을 확인할 수 있다[18]. 생성된 polypropylene 박막 내에서 나노실리카와 polypropylene이 서로 엉키면서 표면에 존재하는 다공성 구조의 모양과 표면 거칠기에 변화를 주는 것을 Figure 6의 SEM 이미지를 통하여 확인할 수 있다. 여기서 구형의 나노실리카와 polypropylene이 엉킨 구형의 구조물로 표면 형상이 변화한 모습을 관찰되었다. 이때 나노실리카가 함유되지 않은 박막의 구성과 비교할 수 있다.

4. 결 론

Polypropylene을 *p*-xylene에 용해한 용액을 여러 가지 polypropylene의 농도에 대하여 코팅 박막을 형성한 후에 진공건조를 통하여 polypropylene의 농도가 30 mg/mL인 경우에 30 °C의 90 min 동안 93 mTorr의 건조 조건에서 최대 접촉각 154°를 갖는 초소수성 박막 표면을 구현할 수 있었다. 코팅 박막의 건조 온도가 증가함에 따라 박막의 거칠기 감소효과로 접촉각이 감소하는 특성을 나타내었다. 표면의 거칠기를 증가시키기 위하여 나노실리카가 분산된 *p*-xylene 용매로 여러 polypropylene 농도를 갖는 용액으로 polypropylene-실리카 복합막을 형성하였을 때 나노실리카의 함유량의 증가에 따라 표면 구조가 미세 다공성 구조에서 미세 구형 구조물이 나타나면서 박막의 접촉각이 증가하였다.

감 사

본 연구는 2014년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음(과제번호 : C1010806-01-01).

References

1. L. Jiang, R. Wang, B. Yang, T. J. Li, D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Hashimoto, and D. B. Zhu, Binary cooperative complementary nanoscale interfacial materials, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 73-82 (2000).
2. A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate, *Adv. Mater.*, **11**, 1365-1368 (1999).
3. T. Sun, L. Feng, X. Gao, and L. Jiang, Bioinspired surfaces with special wettability, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 644-652 (2005).
4. K. Liu and L. Jiang, Bio-inspired design of multiscale structures for function integration, *Nanotoday*, **6**, 155-175 (2011).
5. I. Banerjee, R. C. Pangule, and R. S. Kane, Antifouling coatings: Recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms, *Adv. Mater.*, **23**, 690-718 (2011).
6. T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, and Y. Ueda, The lowest surface free energy based on -CF₃ alignment, *Langmuir*, **15**, 4321-4323 (1999).
7. R. N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988-994 (1936).
8. A. B. D. Cassie and S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546-551 (1944).
9. S. Sakka, Current sol-gel activities in Japan, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **37**, 135-140 (2006).
10. A. B. Gurav, S. S. Lathe, C. Kappenstein, S. K. Mukherjee, A. V. Rao, and R. S. Vhatkar, Porous water repellent silica coatings on glass by sol-gel method, *Porous Mater.*, **18**, 361-367 (2011).
11. H. H. Son, J. N. Park, and W. G. Lee, Hydrophobic properties of films grown by torch-type atmospheric pressure plasma in Ar ambient containing C6 hydrocarbon precursor, *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 1480-1484 (2013).
12. T. I. Kim, C. H. Baek, K. Y. Suh, S. M. Seo, and H. H. Lee, Optical lithography with printed metal mask and a simple superhydrophobic surface, *Small*, **4**, 182-185 (2008).
13. Y. C. Jung and B. Bhushan, Mechanically durable carbon nanotube-composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag, *ACS Nano*, **3**, 4155-4163 (2009).
14. J. Troger, K. Lunkwitz, and W. Burger, Determination of the surface tension of microporous membranes using contact angle measurements, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 281-286 (1997).
15. X. Lu, J. Zhang, and Y. Han, Low-density polyethylene (LDPE) surface with a wettability gradient by tuning its microstructures, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 637-642 (2005).
16. H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci, and O. Mert, Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface, *Nature*, **299**, 1377-1380 (2003).
17. Y. Lv, X. Yu, J. Jia, S. Tu, J. Yan, and E. Dahlquist, Fabrication and characterization of superhydrophobic polypropylene hollow fiber membranes for carbon dioxide adsorption, *Applied Energy*, **90**, 167-174 (2012).
18. N. Gao, Y. Y. Yan, X. Y. Chen, and D. J. Mee, Superhydrophobic surfaces with hierarchical structure, *Materials Letters*, **65**, 2902-2905 (2011).