

플라즈마 불소화에 의해 제조된 불소 도핑 PVDF의 표면 및 부식방지 특성

김석진* · 임채훈* · 김대섭* · 이영석*,**,†

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2021년 9월 27일 접수, 2021년 10월 22일 수정, 2021년 11월 5일 채택)

Surface and Corrosion Protection Properties of Fluorine Doped PVDF by Plasma Fluorination

Seokjin Kim*, Chaehun Lim*, Daesup Kim* and Young-Seak Lee*,**,†

*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

**Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received September 27, 2021; Revised October 22, 2021; Accepted November 5, 2021)

초 록

Polyvinylidene fluoride (PVDF)는 우수한 가공성을 가지고 있어 코팅 재료로 유망하지만 다른 불소계 고분자에 비하여 소수성이 약하여 부식 방지 등 그 응용에 제한이 있다. 본 연구에서는 PVDF의 부식방지 특성을 향상시키고자 사불화탄소(CF₄) 가스를 이용하여 플라즈마 불소화를 수행하였고, 유량에 따른 불소 함량 및 소수성 변화를 고찰하고 부식방지 특성을 확인하였다. PVDF 막 표면의 불소 함량은 사불화탄소 유량이 증가함에 따라 46.70%로 증가하였으나 그 표면자유에너지는 불소함량의 증가와 일치하지 않았다. 한편, PVDF 표면의 표면 거칠기는 불소화 유량에 따라 최대 150% 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 이는 플라즈마 불소화는 불소화 기능기 도입 및 표면식각으로 인하여 표면자유에너지에 영향을 주는 것으로 판단된다. 또한, PVDF 코팅된 철판의 부식 정도는 미처리 철판에 비하여 표면 산소 함량이 49.2%에서 19.0% 이하로 크게 개선되었으며, 특히, 불소화 처리된 PVDF의 산소함량은 13.6%으로 불소화 처리되지 않은 PVDF보다 28.4 % 정도 낮아져 우수한 부식방지 특성을 보이는 것으로 관찰되었다.

Abstract

Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a promising coating material because of its outstanding processability. The PVDF coating, however, has limitations in anti-corrosion application due to its weak hydrophobicity compared to that of other fluoropolymers. In this study, plasma fluorination was performed using carbon tetrafluoride (CF₄) gas to improve anti-corrosion properties of PVDF. The fluorine content and hydrophobicity of PVDF were investigated in different CF₄ flow rates, followed by the determination of anti-corrosion properties. The fluorine content on the surface of the PVDF film increased by up to 46.70%, but the surface free energy was independent of CF₄ flow rate. Meanwhile, the surface roughness of the PDVF film tended to increase by up to 150% and then decrease with increasing CF₄ flow rate. It is considered that the plasma fluorination affects the surface free energy due to the introduction of fluorine functional groups and surface etching. In addition, the degree of corrosion of the PVDF-coated Fe plate was significantly reduced from 49.2% to 19.0% compared to that of the uncoated Fe plate. In particular, the degree of corrosion of the fluorinated PVDF-coated Fe plate was 13.6%, which was 28.4% lower than that of the PVDF-coated Fe plate, showing improved anti-corrosion protection.

Keywords: Polyvinylidene fluoride, Fluorination, Hydrophobic, Anti-corrosion

1. 서 론

소수성 코팅 재료는 자가세척, 유수분리 및 부식방지 등 다양한 응용 분야에서 유망한 재료로 사용된다[1-4]. 이러한 소수성 재료는 다

양한 부식 환경조건에 따라 코팅 재료를 선택해 사용하는 것이 중요하며, 금속 표면에 코팅하면 외부와의 접촉을 차단하는 장벽 메커니즘에 의해 부식을 일으키는 요인들로부터 금속을 보호하여 부식을 방지할 수 있다. 에폭시, 우레탄, 알키드 수지 등 많은 유기 코팅 재료들은 기계적, 화학적 물성이 우수하고 수분, 산소, 자외선 노출과 같은 환경 부식제로부터 뛰어난 보호 능력을 가지고 있어 부식방지 코팅 재료 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 특히, 불소계 고분자 코팅재료는 산, 염기, 및 용매에 대한 우수한 내화학성 및 소수성을 갖는 재료로 장벽특성이 뛰어나 우수한 부식방지 특성을 보인다[5,6]. 그러나,

† Corresponding Author: Chungnam National University
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

대부분의 불소계 고분자는 가공성이 좋지 않아 가공에 어려움이 많아 그 사용이 제한적이다. PVDF는 다른 불소화 고분자와 비교하여 특히 낮은 용융점으로 인하여 우수한 가공성을 가지면서 우수한 항산화, 열 안정성 및 부식방지 특성 가지고 있어 범용으로 쓰이는 불소계 고분자 재료이다[7,8]. 그러나 PVDF는 다른 불소계 고분자에 비하여 상대적으로 적은 불소 함량으로 인하여 소수성이 약하기 때문에 그 응용성 확장을 위하여 소수성 강화가 요구된다[9].

한편, 고분자의 기계적, 화학적 물성을 더욱 향상시키기 위해 표면에 불소 작용기를 도입하는 표면처리법에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 이 표면처리법에는 직접 기상 불소화 및 플라즈마 불소화 방법 등의 방법이 있다[10-19]. 직접 기상 불소화 반응은 배치식으로 진행되며, 높은 반응성을 가진 F_2 가스가 상온에서 직접 반응하여 표면에 불소기를 도핑하는 처리법이다[12-14]. 촉매 혹은 에너지원 없이도 불소 분자의 반응에 의하여 표면처리 반응이 개시되며, 고분자 주사슬에 자유라디칼이 형성되어 겔까지도 결합되어 있던 원자와 발열반응을 일으키며 불소로 치환된다. 직접 기상 불소화는 공정이 간단하다는 장점이 있지만 F_2 가스의 반응성이 너무 높아 반응이 과도하게 일어나는 경우 고분자 표면에 발열반응이 격렬해지며 반응열이 높아져 고분자가 용융된다[15]. 한편, 플라즈마 불소화는 플라즈마 장비 내에서 SF_6 및 CF_4 등의 반응원에 고에너지를 가하여 불소 라디칼을 형성시켜 표면에 도핑하는 처리법이다. 이때, 불소 플라즈마는 고분자 사슬의 겔까지도 결합된 원자의 결합을 분해하고 사슬에 C-F, C-F₂, C-F₃ 등의 형태로 결합한다[16-19]. 플라즈마 불소화 역시 공정이 간단하다는 장점을 가지고 있으며 직접 기상 불소화에 비하여 반응이 격렬하지 않아 고분자의 표면처리 방법으로 적합하다고 알려져 있다[11]. 다만, 플라즈마 불소화는 올레핀계 고분자에 대한 결과가 보고되었으나 불소계 고분자에 대한 연구는 미비한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 불소계 고분자 PVDF의 소수성을 강화하기 위하여 플라즈마 불소화 방법으로 표면에 불소를 도핑하고 이에 따른 표면의 변화를 화학적, 형태학적으로 분석하였다. 또한, 불소 도핑 전후 PVDF의 표면자유에너지를 계산하였으며, 플라즈마 불소화 변수에 따른 부식방지 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 PVDF (Mw 530,000, Aldrich)를 코팅재료로 선정하였고 고체 상태인 PVDF를 용액으로 제조하기 위한 용매로 dimethylformamide (DMF, Acros)를 사용하였다. 플라즈마 불소화 가스는 고순도 사불화탄소 가스(99.999%, Deokyang Co., Korea)를 사용하였고, 부식 및 코팅에 사용된 철판은 일정한 크기(30 × 30 mm, 두께 1 mm)로 하여 아세톤 및 에탄올로 세척하여 사용하였다.

2.2. PVDF 용액 제조 및 코팅

PVDF 용액은 DMF를 용매로 하여 PVDF 펠릿을 넣고 70 °C에서 3 h 동안 기계적 교반하여 완전히 용해되어 얻어졌다. 용액 내 PVDF의 농도는 20 wt%로 일정하게 유지하였다. 제조된 PVDF 용액은 스핀 코팅 공정으로 철판에 코팅되었으며 이때 스핀 코팅은 회전 속도 1,000 rpm, 코팅 시간 60 sec의 조건에서 실행되었다. PVDF가 스핀 코팅된 철판을 온도가 110 °C인 오븐에서 1 h 동안 용매인 DMF를 완전히 날려주어 PVDF를 철판에 증착시켰다.

2.3. 플라즈마 불소화

PVDF 코팅 철판의 표면에 균일한 불소작용기를 도핑하기 위하여 플라즈마 불소화 장치(CUTE-1MPR, Femto Science Co., Korea)를 사용하였다. 플라즈마 불소화 장치는 알루미늄 합금 반응기(200 × 145 × 115 mm), 감압 펌프, 가스, 전원 공급기, 유량 조절기 등으로 구성되어 있다. 불소화는 반응기 내부를 진공상태로 바꾸어 준 뒤, 사불화탄소 가스를 30, 60, 및 90 sccm으로 다르게 주입하며 진행하였다. 이때, 플라즈마 불소화를 하지 않은 PVDF 막을 PVDF라 명명했으며 사불화탄소 가스의 유량 변수 30, 60, 및 90 sccm에 따라 불소화 된 샘플은 각각 F30-PVDF, F60-PVDF, F90-PVDF라 명명하였다. 사불화탄소 가스의 C-F 결합의 해리 에너지는 485 kg/mol이며, 최대유량에서 C-F 결합을 해리하기 위하여 30.75 W의 에너지가 필요한 것으로 계산되었다. 본 실험에서는 모든 C-F 결합을 해리하기 위하여 80 W에서 15 min 동안 과량으로 에너지를 주입하였다. 이때, 주파수는 이전 실험에서 표면 불소 도입 함량이 가장 높았던 50 kHz로 고정하였다.

2.4. 불소 도핑 PVDF의 특성 분석

불소 도핑 PVDF 막 표면의 화학적 특성 및 화학 결합 구조의 변화를 확인하기 위하여 PVDF 코팅 철판에서 PVDF 막을 절개한 후 X선 광전자 분광기(XPS, MultiLab 2000 spectrometer, Thermo Electron Co., England) 이용하여 분석하였다. 또한, 형태학적 표면 특성 변화를 확인하기 위하여 원자간력 현미경(AFM, XE-100, Park Systems, Korea)으로 표면 거칠기 분석을 실시하였다.

2.5. 접촉각 측정 및 표면자유에너지

접촉각 측정 장비(Phoenix 300, Surface Electro Optics Co. Ltd, Korea)를 이용하여 각 샘플의 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정은 DI water와 diiodomethane 용액을 사용하였으며, 샘플 내에서 8회 이상 서로 다른 부분에서 용액을 떨어뜨려주어 접촉각을 측정하고 평균값을 얻었다.

2.6. 부식 실험

소수성이 강화된 PVDF 막의 부식방지 성능을 고찰하기 위하여 바닷물과 유사한 환경에서 철판, PVDF 코팅 철판, 그리고 코팅 PVDF에 불소 도핑 철판을 14일간 5 L의 3 wt% NaCl 용액에 침지하여 부식시켰다. 부식된 샘플 표면의 변화를 알아보기 위하여 코팅을 벗긴 샘플 표면을 무작위로 5개 지점을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4800, Hitachi, Japan) 및 에너지 분산 X선 분광기(EDS, energy-dispersive X-ray spectroscopy)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불소 도핑 표면 특성

불소 도핑 PVDF 막 표면의 화학적 특성 및 화학 결합 구조 변화를 XPS 분석을 통하여 확인하였으며 Figure 1 및 Table 1에 그 결과를 나타내었다. Figure 1에서 284.5, 686.0 eV 부근에 C1s, F1s 피크가 나타났음이 확인되었다. Table 1에서는 불소 및 탄소의 원자 함량을 나타내었으며 PVDF, F30-PVDF, F60-PVDF 및 F90-PVDF의 불소와 탄소의 비율(F/C)이 각각 2.1, 73.1, 96.1, 187.2%로 증가하였다. 이는 기존 PVDF 막 표면의 구조가 파괴되면서 새로운 불소 작용기가 도입됨으로 판단되며 플라즈마 불소화 반응에서 유량이 증가할수록 불소와 탄소의 비율이 증가한다고 여겨진다[17].

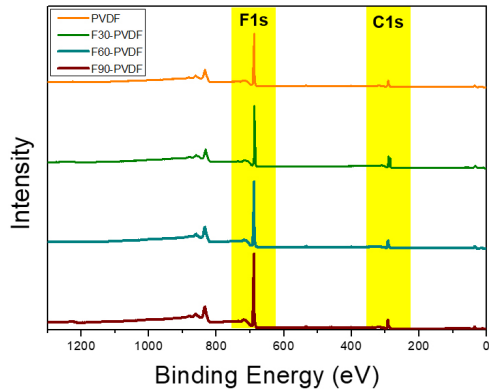


Figure 1. XPS Survey spectra of the untreated and fluorinated PVDFs.

Table 1. Atomic Percentage of Carbon and Fluorine on the Surface of the Untreated and Fluorinated PVDFs

Sample	Elemental content (Atomic %)		F/C (%)
	C	F	
PVDF	32.2	67.8	2.1
F30-PVDF	1.35	98.65	73.1
F60-PVDF	1.03	98.97	96.1
F90-PVDF	0.54	99.46	187.2

플라즈마 불소화 처리된 PVDF 막 표면의 화학적 결합 구조 변화를 알아보기 위하여 C1s 및 F1s 피크를 세부 피크로 분할하여 그 결과를 Figure 2로 나타내었다. Figure 2(a)-(d)는 C1s를 세부 피크로 분할한 결과로 PVDF 막과 비교하여 플라즈마 불소화 처리가 진행된 샘플들은 287.30, 291.58, 그리고 293.87 eV 부근에서 피크가 관찰되었다. 이 피크들은 각각 C-F, CF₂-CF₂, 그리고 C-F₃ 결합으로 알려져 있으며 플라즈마 불소화 이후 새로운 불소 작용기가 나타났음을 확인할 수 있다[20,21]. Table 2(a)에 C1s 각 세부 피크의 함량을 나타내었으며, 289.48 eV 부근에서 확인되는 CF₂-CH₂결합은 PVDF 막에서 46.18%로 높은 함량을 보이는 데 비하여 불소 도핑 PVDF는 불소 유량이 많

아질수록 함량이 20.48, 21.62, 15.78%로 감소하였다. 이는 플라즈마 불소화 시 반응기 안에서 형성된 불소 라디칼이 C-H 결합을 분해한 후 탄소와 결합에 의하여 새로운 불소 작용기 형성 및 불소 함량의 증가에 기인한 것으로 판단된다[22,23].

플라즈마 불소화 유량이 가장 높은 F90-PVDF는 F30-PVDF, F60-PVDF에 비하여 낮은 CF₂-CF₂ 함량과 높은 C-F₃ 함량을 보인다. 이는 불소 라디칼이 앞서 설명한 C-H 결합을 분해 후 탄소와의 결합과 더불어, PVDF의 주사슬인 C-C 결합도 분해하여 말단기의 수를 증가시키고 말단기에 불소 원자가 3개 결합하여 생성되었다고 사료된다 [16-19,21]. CF₃ 말단기를 가진 고분자 사슬의 수가 증가하면 PVDF 막 표면 전체의 불소 함량이 증가된다고 알려져 있다[20]. 이는 Table 1에서 F90-PVDF가 가장 높은 불소와 탄소의 비율을 나타낸 것 과도 일치한다. Figure 2(e)-(h)는 F1s를 세부 피크로 분할한 결과로 685.3 및 687.3 eV 부근에서 각 피크가 관찰되었다. 이 피크는 각각 반이온성 C-F 결합과 공유 C-F 결합으로 알려져 있으며 반이온성 C-F 결합은 공유 C-F 결합에 비하여 결합 세기가 약한 결합이다[24, 25]. F1s 세부 피크의 함량은 Table 2(b)에 나타냈으며 F90-PVDF가 가장 높은 공유 C-F 결합의 함량을 보였다.

PVDF 및 불소 도핑 PVDF 막의 형태학적 표면 특성을 알아보기 위하여 2D, 3D 원자간력 현미경 이미지를 Figure 3에 보여주었고, 이에 대한 중심선 평균 거칠기(Ra) 및 10점 평균 거칠기(Rz)를 Table 3에 나타내었다. Figure 3에 보여준 것처럼 PVDF는 수직상결정 구조를 포함하는 반결정 구조를 보였으며 Ra 및 Rz 값은 각각 64, 497 nm였다 [26]. 불소가 도핑된 F30-PVDF, F60-PVDF의 경우 Ra 값이 85, 84 nm였으며 Rz 값은 1,048, 1,243 nm로 PVDF에 비하여 거칠기가 증가하였다. 이는 플라즈마 불소화 반응 중 고에너지의 불소 라디칼이 PVDF 표면을 식각하였기 때문으로 여겨진다[27]. 또한, 유량이 가장 높은 F90-PVDF는 Ra 및 Rz 값이 70, 556 nm로 다시 줄어드는 것이 관찰되었는데 이는 주입된 불소 라디칼의 양이 많아 거칠어진 표면을 과하게 식각하여 다시 완만해졌을 것이라 판단된다[28].

3.2. 불소 도핑에 따른 표면자유에너지의 변화

Figure 4는 샘플에 대한 DI water와 diiodomethane의 접촉각을 측정

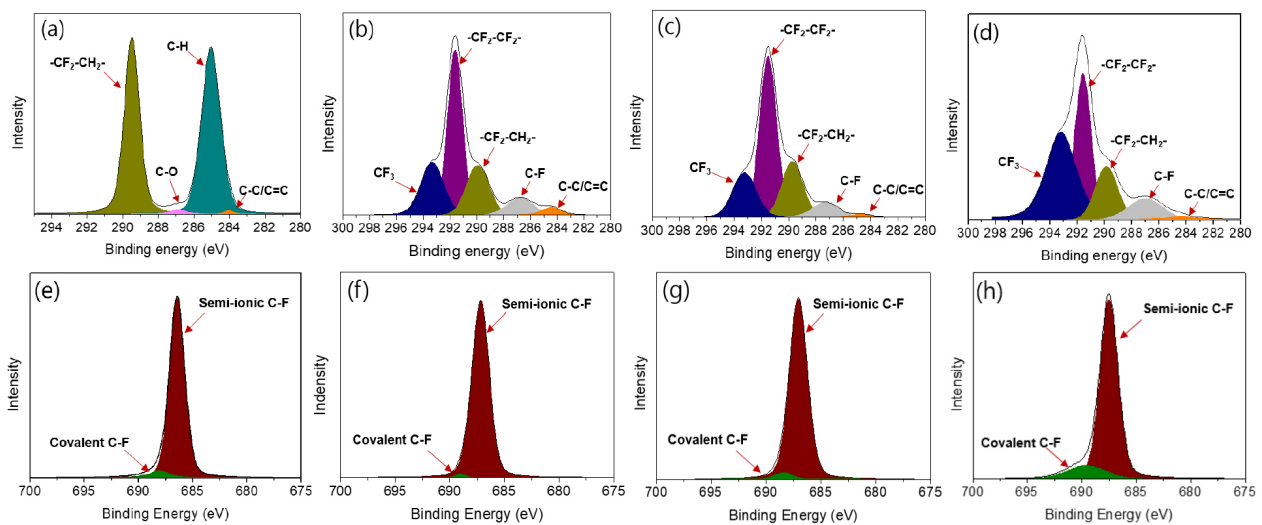


Figure 2. C1s XPS spectra of (a) PVDF, (b) F30-PVDF, (c) F60-PVDF, and (d) F90-PVDF and F1s XPS spectra of (e) PVDF, (f) F30-PVDF, (g) F60-PVDF, and (h) F90-PVDF.

Table 2. XPS Analysis Data of the Untreated and Fluorinated PVDFs (a) C1s and (b) F1s Peak Parameters

Component	Concentration (%)			
	PVDF	F30-PVDF	F60-PVDF	F90-PVDF
(a) C-C/C=C	0.82	3.29	0.84	2.36
C-H ₂	51.41	-	-	-
C-F	-	8.32	7.07	9.58
C-O	1.59	-	-	-
-CF ₂ -CH ₂ -	46.18	20.48	21.62	15.78
-CF ₂ -CF ₂ -	-	44.76	51.14	31.01
C-F ₃	-	23.15	19.35	41.27
(b) Semi-ionic C-F	93.40	99.07	96.71	87.85
Covalent C-F	6.60	0.91	3.29	12.15

Table 3. Surface Roughness of the Untreated and Fluorinated PVDFs

Sample	Scan size (μm)	Max (nm)	Roughness (nm)	
			Ra	Rz
PVDF	10 × 10	220	64	497
F30-PVDF	10 × 10	231	85	1048
F60-PVDF	10 × 10	215	84	1243
F90-PVDF	10 × 10	212	70	556

하여 나타내었다. PVDF 막에 대한 극성 용액 DI water의 접촉각은 74.37°으로 측정되었으며 불소가 도핑된 F30-PVDF, F60-PVDF, F90-PVDF 막에서는 각 115.71, 121.21, 121.41°으로 불소 도핑 전에 비하여 최대 63.74% 증가하였다. 무극성 용액 diiodomethane의 접촉각은 PVDF에서 74.37°였으나 각각 84.83, 90.78, 91.44°으로 PVDF보다 최대 52.27% 증가하였다. 접촉각을 이용하여 표면자유에너지를 구할 수 있는데, 표면자유에너지(γ_{sv})를 계산한 식 (3)은 아래 Young-Dupre Eq. (1)과 Owen-Wendt 이론 (2)을 통하여 유도되었다[29].

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = \gamma_{SL} \tag{1}$$

$$\gamma_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \tag{2}$$

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \tag{3}$$

위 식에서 γ_{LV}는 접촉각 측정에 사용된 용액의 표면 장력이다. 무극성 에너지는 샘플과 용액을 각각 γ_S^d, γ_L^d로 나타냈으며 극성 에너지는 각각 γ_S^p, γ_L^p으로 나타내었다. 무극성 및 극성 용액의 접촉각을 식 (3)에 대입하여 샘플의 무극성 에너지와 극성 에너지를 계산할 수 있으며 이때, 각 샘플의 무극성 에너지와 극성 에너지의 합을 표면 자유에너지로 나타낸다[30]. 각 샘플에 대한 DI water 및 diiodomethane의 접촉각 및 (3)에 대입하여 계산된 표면자유에너지를 Table 4에 나타내었다 [27]. 불소화 된 PVDF의 표면자유에너지는 PVDF 막에 비하여 불소 도핑 PVDF 막에서 낮은 값으로 계산되었다. 이는 PVDF 막 표면에 불소 작용기가 도핑되어 표면자유에너지가 낮아졌기 때문이다[27,31].

F90-PVDF는 F60-PVDF보다 더 많은 불소가 도핑 되었음에도 불구하고 접촉각과 표면자유에너지는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 불소 도핑 PVDF 막의 표면 거칠기 차이에 의한 것이라 판단된다. 표면 거칠기에 의한 표면자유에너지 변화는 Wenzel 모델과 Cassie-Baxter

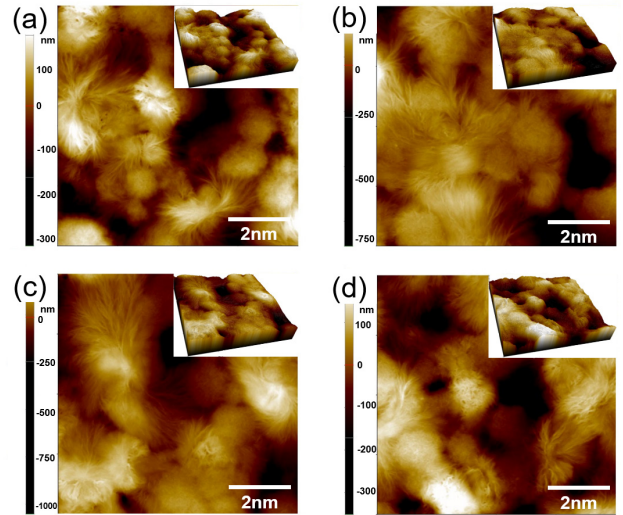


Figure 3. AFM 2D and 3D micrographs images of (a) PVDF, (b) F30-PVDF, (c) F60-PVDF, and (d) F90-PVDF.

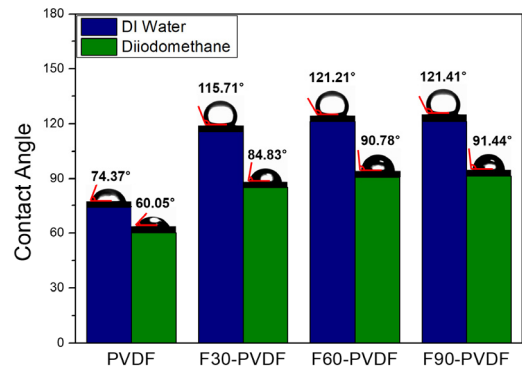


Figure 4. Contact angle of the DI water and diiodomethane on the untreated and fluorinated PVDFs.

Table 4. Contact Angle and Surface Free Energy of Untreated and Fluorinated PVDFs

Sample	Contact Angle (°)		Surface Free Energy (dyne/cm)
	DI Water	Diiodomethane	
PVDF	74.37	60.05	34.58
F30-PVDF	115.71	84.83	15.17
F60-PVDF	121.21	90.78	12.54
F90-PVDF	121.41	91.44	12.23

모델에 따른다. Wenzel 모델은 친수성 물질의 표면 거칠기가 증가하면 고체-액체 계면의 유효 접촉 면적을 증가시켜 친수성 표면이 물의 습윤에 도움이 되어 친수성이 증가한다는 모델이다. 반대로, Cassie-Baxter 모델은 소수성 물질의 표면 거칠기가 증가하면 표면의 홈 사이의 공기 주머니에 의하여 지지되어 소수성이 증가한다는 모델이다. 불소 라디칼에 의하여 표면이 식각되어 거칠기가 증가된 PVDF는 Cassie-Baxter 모델을 따라 소수성이 증가되므로 수접촉각이 증가되고 표면자유에너지가 감소하게 된다[32-34]. 그러나 F90-PVDF는 과도한 식각으로 인하여 표면 거칠기가 F60-PVDF에 비하여 낮기 때문에

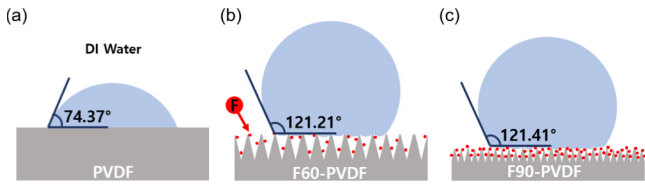
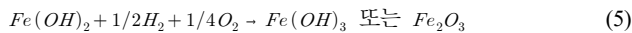


Figure 5. Proposed mechanism about contact of the DI water on the (a) PVDF, (b) F60-PVDF, and (c) F90-PVDF.

표면 불소량이 많더라도 유사한 표면자유에너지를 나타내는 것으로 사료된다. 이와 관련된 메커니즘을 Figure 5에 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 F90-PVDF보다 비교적 적은 양의 사불화탄소 가스 유량에도 불구하고 근사한 표면자유에너지를 가진 F60-PVDF가 불소 도핑의 최적조건이라 판단된다.

3.3. 부식방지능력 평가

불소 도핑에 의하여 소수성이 강화된 PVDF 막의 부식방지 특성을 알아보기 위하여 상온에서 3 wt% NaCl 용액에 철판, PVDF 코팅 철판, 그리고 F60-PVDF 코팅 철판을 14일간 침지 하여 부식시켰다. 이 후 부식된 철판의 코팅층을 벗겨 SEM/EDS로 철판 표면을 분석하였다. 각각 철판에 대한 SEM/EDS 이미지는 Figure 6에 나타내었다. 또한, EDS로 Fe 및 O의 함량을 분석하여 Table 5에 표기하였다. 철판의 경우 EDS의 분석 결과 표면 전체의 3%만의 산소가 있었으나 부식실험 후 산소의 비율이 50.8%로 크게 증가하였다. 철판 표면의 산소는 철판이 물과 반응하여 수산화철이 생성되어 증가된 것으로 사료된다[35,36].



PVDF 코팅 철판은 부식 후 EDS 분석 결과, 산소의 함량이 19.0%로 철판에 비하여 낮은 함량을 나타냈다. 이는 불소계 코팅재료인 PVDF가 기본적으로 소수성을 가지고 있어 장벽특성을 보였을 것이라 사료된다. 부식된 F60-PVDF 코팅 철판의 산소 함량은 13.6%로 부식된 PVDF 코팅 철판의 산소함량 19.0%에 비하여 총 28.4% 정도 낮아져 부식특성이 개선되었다. 이는 F60-PVDF의 강화된 소수성이 3wt% NaCl 용액에 함유되어 있는 수분 및 Na, Cl과 같은 이온들로부터 우수한 장벽특성을 보이며 철판을 더욱 효과적으로 보호했다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서의 최대 유량으로 제조된 F90-PVDF에서 불소 함량은 최대 99.46%까지 증가하였다. 표면 거칠기는 10점 평균 거칠기로 분석되었을 때 PVDF보다 F60-PVDF에서 150% 증가하였으나, F90-PVDF에서는 표면을 과식각하여 다시 55% 감소되었다. F90-PVDF의 표면 자유에너지는 불소 함량이 가장 많았음에도 불구하고 표면 거칠기 차이로 인하여 그 F60-PVDF와 비슷한 값을 보인 것으로 판단된다.

부식성 테스트 후 불소 도핑 PVDF 막이 코팅된 철판의 산소 함량은 불소처리 하지 않은 PVDF 막이 코팅된 철판에 비하여 산소 함량이 5.4% 적어 28.4% 부식특성이 개선되었다. 상기의 결과들은 플라즈마 불소화에 의한 PVDF 막의 표면자유에너지 감소에 기인하여 표면 소수성이 증가하게 되고 이로 인한 철판의 수분 접촉이 최소화됨으로써 부식방지 특성이 증가된 것으로 사료된다.

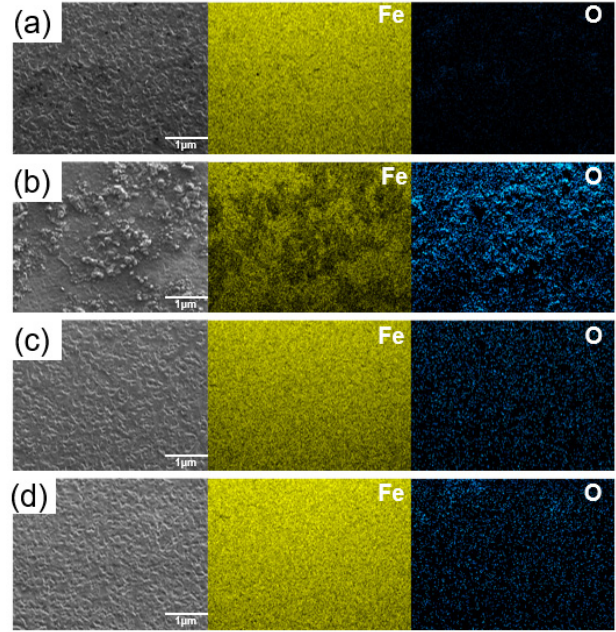


Figure 6. FE-SEM/EDS images of (a) Fe plate and corroded Fe plate (b) raw (c) PVDF, and (d) F60-PVDF.

Table 5. EDS Analysis Data of Raw and Corroded Fe Plates

Elemental	Fe plate	In 3 wt% NaCl solution (14 day)		
		Fe plate	PVDF coating Fe plate	F60-PVDF coating Fe plate
Atomic %	Fe 97.0	49.2	81.0	86.4
	O 3.0	50.8	19.0	13.6

감 사

이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었습니다.

References

1. T. Xiang, Y. Han, Z. Guo, R. Wang, S. Zheng, S. Li, C. Li, and X. Dai, Fabrication of inherent anticorrosion superhydrophobic surfaces on metals, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 5598-5606 (2018).
2. E.-C. Cho, C.-W. Chang-Jian, H.-C. Chen, K.-S. Chuang, J.-H. Zheng, Y.-S. Hsiao, K.-C. Lee, and J.-H. Huang, Robust multifunctional superhydrophobic coatings with enhanced water/oil separation, self-cleaning, anti-corrosion, and anti-biological adhesion, *Chem. Eng. J.*, **314**, 347-357 (2017).
3. Y.-C. Liu, W.-J. Huang, S.-H. Wu, M. Lee, J.-M. Yeh, and H.-H. Chen, Excellent superhydrophobic surface and anti-corrosion performance by nanostructure of discotic columnar liquid crystals, *Corros. Sci.*, **138**, 1-7 (2018).
4. C. Peng, Z. Chen, and M. K. Tiwari, All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance, *Nat. Mater.*, **17**, 355-360 (2018).
5. E. Leivo, T. Wilenius, T. Kinoshita, P. Vuoristo, and T. Mäntylä, Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE,

- PFA and FEP coatings, *Prog. Org. Coat.*, **49**, 69-73 (2004).
6. Y. H. Kim, Y. S. Kwon, M. Y. Shon, and M. J. Moon, Corrosion protection performance of PVDF/PMMA-blended coatings by electrochemical impedance method, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **9**, 1-8 (2018).
 7. F. Liu, N. A. Hashim, Y. Liu, M. M. Abed, and K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, *J. Membr. Sci.*, **375**, 1-27 (2011).
 8. G.-d. Kang and Y.-m. Cao, Application and modification of poly(vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—a review, *J. Membr. Sci.*, **463**, 145-165 (2014).
 9. M. Cui, C. Xu, Y. Shen, H. Tian, H. Feng, and J. Li, Electrospinning superhydrophobic nanofibrous poly(vinylidene fluoride)/stearic acid coatings with excellent corrosion resistance, *Thin Solid Films*, **657**, 88-94 (2018).
 10. A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugère, A. P. Kharitonov, G. V. Simbirtseva, L. N. Kharitonova, and M. Dubois, Surface modification of polymers treated by various fluorinating media, *Acta Chim. Slov.*, **60**, 495-504 (2013).
 11. A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugère, A. P. Kharitonov, and L. N. Kharitonova, Modification of surface properties of carbon-based and polymeric materials through fluorination routes: From fundamental research to industrial applications, *J. Fluor. Chem.*, **128**, 378-391 (2007).
 12. H. Jo, K. H. Kim, M.-J. Jung, J. H. Park, and Y.-S. Lee, Fluorination effect of activated carbons on performance of asymmetric capacitive deionization, *Appl. Surf. Sci.*, **409**, 117-123 (2017).
 13. J.-H. Kim, E. Jeong, and Y.-S. Lee, Characteristics of fluorinated CNTs added carbon foams, *Appl. Surf. Sci.*, **360**, 1009-1015 (2016).
 14. J. S. Im, T.-S. Bae, S. K. Lee, S.-H. Lee, E. Jeong, P. H. Kang, and Y.-S. Lee, Effects of porous carbon additives and induced fluorine on low dielectric constant polyimide synthesized with an e-beam, *Mater. Res. Bull.*, **45**, 1641-1647 (2010).
 15. D. Y. Kim, S. J. In, and Y.-S. Lee, Effect of Fluorination and Ultrasonic Washing Treatment on Surface Characteristic of Poly(ethylene terephthalate), *Polym. Korea*, **37**, 316-322 (2013).
 16. R. Lee, C. Lim, M.-J. Kim, and Y.-S. Lee, Acetic Acid Gas Adsorption Characteristics of Activated Carbon Fiber by Plasma and Direct Gas Fluorination, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 55-60 (2021).
 17. R. Zheng, Y. Chen, J. Wang, J. Song, X.-M. Li, and T. He, Preparation of omniphobic PVDF membrane with hierarchical structure for treating saline oily wastewater using direct contact membrane distillation, *J. Membr. Sci.*, **555**, 197-205 (2018).
 18. M. Resnik, R. Zaplotnik, M. Mozetic, and A. Vesel, Comparison of SF6 and CF4 plasma treatment for surface hydrophobization of PET polymer, *Materials*, **11**, 311 (2018).
 19. M.-J. Jung, H.-R. Yu, and Y.-S. Lee, Preparation of fluorinated graphite with high fluorine content and high crystallinity, *Carbon Lett.*, **26**, 112-116 (2018).
 20. Y. C. Woo, Y. Chen, L. D. Tijing, S. Phuntsho, T. He, J.-S. Choi, S.-H. Kim, and H. K. Shon, CF4 plasma-modified omniphobic electrospun nanofiber membrane for produced water brine treatment by membrane distillation, *J. Membr. Sci.*, **529**, 234-242 (2017).
 21. M.-J. Jung, J. W. Kim, J. S. Im, S.-J. Park, and Y.-S. Lee, Nitrogen and hydrogen adsorption of activated carbon fibers modified by fluorination, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 410-414 (2009).
 22. M. H. Lee, H. Y. Kim, J. Kim, J. T. Han, Y.-S. Lee, and J. S. Woo, Influence of oxyfluorinated graphite on fluorinated ethylene-propylene composites as bipolar plates, *Carbon Lett.*, **30**, 345-352 (2020).
 23. D. Merchan-Breuer, E. Murphy, B. Berka, E. Echeverria, D. N. McIlroy, and W. Merchan-Merchan, Biodiesel flames as a unique pyrolyzing carbon source for the synthesis of hydrophobic carbon films, *Carbon Lett.*, **31**, 389-406 (2021).
 24. A. Tressaud, E. Durand, and C. Labrugère, Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF4 rf plasma and direct F2-gas fluorination routes, *J. Fluor. Chem.*, **125**, 1639-1648 (2004).
 25. K. H. Kim, M.-J. Kim, J. W. Kim, K. M. Lee, H. G. Kim, and Y.-S. Lee, Enhanced creep behavior of carbon black/epoxy composites with high dispersion stability by fluorination, *Carbon Lett.*, **29**, 643-648 (2019).
 26. Q. D. Nguyen and K.-H. Chung, Assessment of Adhesion and Frictional Properties of Polymer Binders for Secondary Cells using Colloidal Probe Atomic Force Microscope, *Tribol. Lubr.*, **35**, 169-175 (2019).
 27. J.-J. Rha, Y.-S. Jeong, and W.-D. Kim, Fabrication of Super Water Repellent Surfaces by Vacuum Plasma, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, **32**, 143-147 (2008).
 28. S. H. Lee, Morphology Evolution of GaAs(100) Surfaces during Inductively Coupled Plasma Etching at Biased Potential, *Appl. Sci. Conver. Technol.*, **16**, 250-261 (2007).
 29. D. K. Owens and R. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741-1747 (1969).
 30. M.-A. Yoon, C. Kim, S. Won, H.-J. Jung, J.-H. Kim, and K.-S. Kim, Surface Energy of Graphene Transferred by Wet and Dry Transfer Methods, *Tribol. Lubr.*, **35**, 9-15 (2019).
 31. I. J. Park, S.-B. Lee, and J. Koh, Surface Properties of Random Copolymer Containing Perfluoroalkyl Ethyl Acrylate, *Hwahak Konghak*, **30**, 303-309 (1992).
 32. X. Wang and Q. Zhang, Role of surface roughness in the wettability, surface energy and flotation kinetics of calcite, *Powder Technol.*, **371**, 55-63 (2020).
 33. T. Bodner, A. Behrendt, E. Prax, and F. Wiesbrock, Correlation of surface roughness and surface energy of silicon-based materials with their priming reactivity, *Monatsh. Chem.*, **143**, 717-722 (2012).
 34. E. Jeong, T.-S. Bae, S.-M. Yun, S.-W. Woo, and Y.-S. Lee, Surface characteristics of low-density polyethylene films modified by oxyfluorination-assisted graft polymerization, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **373**, 36-41 (2011).
 35. S. K. Jang, S. J. Lee, J. C. Park, and S. J. Kim, Evaluation of Corrosion Tendency for S355ML Steel with Seawater Temperature, *Corros. Sci. Tech.*, **14**, 232-38 (2015).

Authors

- Seokjin Kim; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; ks12096@o.cnu.ac.kr
- Chaehun Lim; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; 201502629@o.cnu.ac.kr
- Daesup Kim; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; dskim5123@o.cnu.ac.kr
- Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; youngslee@cnu.ac.kr