



등록특허 10-2147793



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월25일

(11) 등록번호 10-2147793

(24) 등록일자 2020년08월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 5/54* (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01) *C08L 27/06* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08K 5/5406 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0083785
- (22) 출원일자 2018년07월19일
 심사청구일자 2018년07월19일
- (65) 공개번호 10-2020-0009428
- (43) 공개일자 2020년01월30일
- (56) 선행기술조사문헌
 KR101468817 B1*
 KR1020170097537 A
 KR101392335 B1
 KR101521552 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
 한밭대학교 산학협력단
 대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
- (72) 발명자
 이화성
 대전광역시 유성구 동서대로 125
 백설희
 서울특별시 관악구 대학7길 26 가동 205동
 장하영
 세종특별시 당산로 290
- (74) 대리인
 특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 최춘식

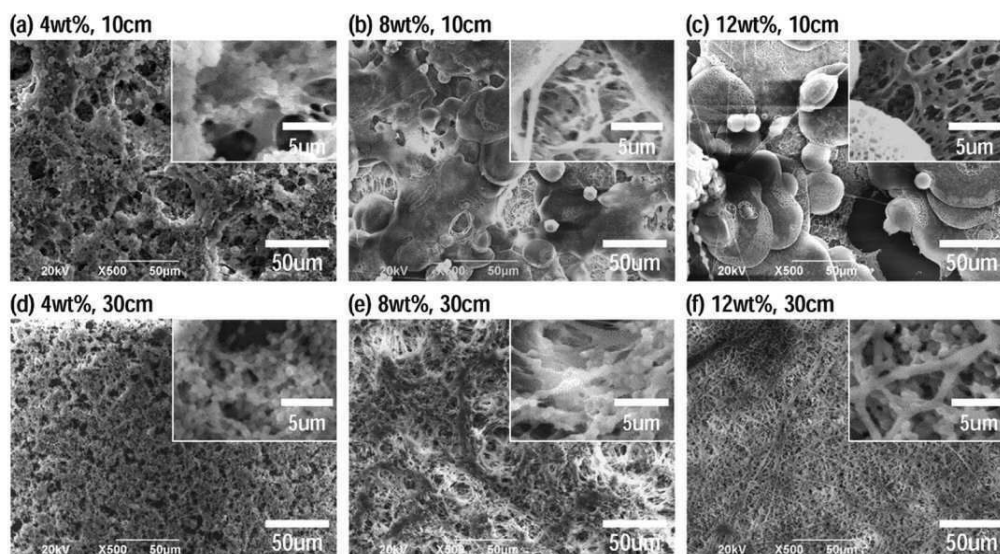
(54) 발명의 명칭 비닐리덴플루오라이드계 고분자 및 불소화된 실란을 포함하는 초소수성 표면의 특성을 갖는 필름의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 화학적으로 견고한 초소수성 특성을 가지는 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 (제1단계) 비닐리덴플루오라이드계 고분자 용액을 제조하는 단계; (제2단계) 제1단계의 비닐리덴플루오라이드계 고분자 용액에 불소화된 실란을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (제3단계) 상기 제2단계의 혼합용

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



액을 기관 위에 스프레이 코팅하는 단계; 를 포함한다. 본 발명에 따르면, 비닐리덴플루오라이드계 고분자 용액에 불소화된 실란을 첨가하여 제조한 혼합용액을 이용하여 기관의 표면에 나노 및 마이크로 구조를 갖는 코팅층을 형성시킴으로써 초소수성 특성을 가지는 필름을 제조할 수 있다. 이러한 비닐리덴플루오라이드계 고분자 및 불소화된 실란 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름은 간단한 스프레이 공정을 사용하여 제조할 수 있기에 넓은 면적에 저렴한 비용으로 초소수성 코팅이 가능하다. 또한, 상기 방법에 의해 형성된 초소수성 특성을 가지는 필름은 용매에 대한 우수한 안정성을 나타내어 화학적으로 견고한 초소수성 어플리케이션에 대한 적합성을 증가시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/5415 (2013.01)

C08L 27/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345268757

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(교육부)

연구과제명 인공전자피부 적용을 위한 방향선택적 신호감지 특성을 가지는 압력/변형/화학 복합센서 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한밭대학교

연구기간 2017.11.01 ~ 2018.08.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

(제1단계) 5~7 wt% 농도가 되도록 비닐리덴플루오라이드계 고분자를 용매에 용해시켜 비닐리덴플루오라이드계 고분자 용액을 제조하는 단계;

(제2단계) 제1단계의 비닐리덴폴루오라이드계 고분자 용액에 불소화된 실란을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및,

(제3단계) 상기 제2단계의 혼합용액을 기판 위에 20~30 cm의 분사거리를 유지하여 스프레이 코팅하는 단계;

로 이루어지며,

상기 제2단계의 혼합용액 내의 비닐리덴폴루오라이드계 고분자/불소화된 실란의 중량비는 2/3 초과 3/2 미만인 것을 특징으로 하고,

상기 용매는 다이메틸폼아마이드(DMF): 테트로하이드로푸란(THF)이 1:0.05 내지 1:20의 부피비로 혼합된 혼합용매인, 화학적으로 견고한 초소수성 표면의 특성을 갖는 필름의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제3단계에서 스프레이 코팅시 3~4 kgf/cm²의 분사압력을 갖는 스프레이건으로 코팅하는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 특성을 갖는 필름의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 비닐리덴폴루오라이드계 고분자는 폴리 비닐리덴폴루오라이드(PVDF) 단일중합체, 폴리비닐리덴헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-HFP) 및 폴리비닐리덴폴루오라이드클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-TCFE)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 고분자인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 특성을 갖는 필름의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 불소화된 실란은 트리데카플루오르-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리클로로실란, 트리데카플루오르-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리에톡시실란, 노나플루오르헥실트리메톡시실란, 노나플루오르헥실트리에톡시실란, 헵타데카플루오르-1,1,2,2-테트라하이드로데실트리메톡시실란, 헵타데카플루오르-1,1,2,2-테트라하이드로데실트리에톡시실란, 헵타데카플루오르-1,1,2,2-테트라하이드로데실트리클로로실란, 퍼플루오르옥틸페닐트리클로로실란, 트리데카플

루오르-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리메톡시실란, 노나플루오르헥실트리클로로실란, 4-퍼플루오르옥틸페닐트리메톡시실란, 헥사데카플루오르도덱-11-엔-1-일트리메톡시실란, 도데카플루오르덱-9-엔-1-일트리메톡시실란 및 3,3,3-트리플루오르프로필 트리메톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 실란인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 특성을 갖는 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비닐리덴플루오라이드계 고분자와 불소화된 실란이 혼합된 용액을 스프레이 코팅하여 화학적으로 견고한 초소수성 표면의 특성을 갖는 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액체로 고체표면의 젖음성을 제어하는데 초점을 맞춘 연구는 과학 및 산업 분야의 광범위한 응용 분야에서 중요하다(Adv. Mater., 20, 3914, 2008). 젖음성은 전형적으로 표면의 고유한 분자 구조 및 물질 특성에 의해 결정되며, 나노미터 또는 마이크로미터 수준에서 표면구조를 변화시킴으로써 효과적으로 제어할 수 있다(Adv. Mater., 18, 3063, 2006 / ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 3101, 2013). 물방울이 표면과 접촉하는 지점에서 형성된 접촉각은 젖음성 지수를 제공한다. 90° 이하의 접촉각은 친수성 표면을 나타내며, 90° 를 초과하는 접촉각은 소수성 표면을 나타낸다. 150° 이상의 높은 접촉각에서, 물방울은 표면에 부착되지 않고 튀어나오게 된다. 이러한 상태를 초소수성 혹은 초발수성이라 한다. 흥미롭게도, 폴리테트라플로로에틸렌과 같은 플루오르 말단 그룹을 갖는 분자는 알려진 분자 중에서 가장 낮은 표면에너지 값을 가지며, 이러한 분자로 구성된 표면은 약 120° 의 최대 접촉각을 나타낸다.

[0003] 접촉각 150° 이상의 초소수성은 나노/마이크로 구조로 형성된 표면을 필요로 한다(Chin. Phys. B, 19, 056701, 2010). Wenzel과 Cassie-Baxter는 나노/마이크로 구조 기판에 대한 물의 접촉각을 기술하는 이론적 틀을 제안하였다(Faraday Soc., 40, 546, 1944). 나노/마이크로 구조 표면 위의 물방울은 구조물의 틈새를 관통하거나 나노 구조물의 표면에 부유한다. Wenzel 모델은 나노/마이크로 구조에 대한 친수성의 관련성을 기술하여 어떻게 물방울이 평평한 표면에 비해 나노/마이크로 구조를 통과하며 접촉각을 감소시키는지 설명한다. Wenzel 모델과 달리 Cassie-Baxter 모델은 물과 나노/마이크로 구조물 사이에 공기층이 형성되는 소수성 표면을 설명한다. 표면에 나노/마이크로 구조가 존재하면 친수성 표면이 보다 친수성을 갖게 되고 소수성 표면은 보다 소수성이 된다. 나노/마이크로 구조를 갖는 초소수성 표면을 제조하는 방법으로는 전기 방사, 층별 증착 및 포토리소그래피 또는 전자빔 에칭을 통한 마이크로 패터닝을 포함한다. 우수한 초소수성 표면은 이러한 제조방법을 사용하여 생산되었다.

[0004] 그러나, 이러한 과정은 복잡하고 가격이 비싸기 때문에 최근 연구는 초소수성을 달성하기 위해 간단한 스프레이 코팅 기술을 사용하여 나노/마이크로 표면구조를 제조하는데 초점을 맞추었다(Colloid Interface Sci., 423, 101, 2014). 예를 들어, Tetsuo 그룹은 초소수성 표면을 제조하기 위해 스프레이 코팅된 SiO₂ 나노입자를 사용하였다. 하지만 이 방법은 스프레이 코팅 전에 전기 도금 공정을 필요로 하기 때문에 상업적으로 응용하기에 비효율적이며 복잡하다. 또한, Frechet 그룹은 다공성 구조를 갖는 필름을 만들기 위해 블록 공중합체를 기판 위에 스프레이 코팅함으로써 초소수성 표면을 제조하였다. 하지만 이 방법 또한 필름을 경화시키기 위해 추가적인 후처리 UV 조사가 필요하였다.

[0005] 따라서, 초소수성 표면 코팅의 상업적 적용을 위한 단순화된 코팅 용액 및 공정의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1406116호 (발명의 명칭 : 무기 산화물 거대입자를 이용한 초발수 특성을 가지는 코팅층 형성방법 및 이에 의해 형성된 초발수 특성을 가지는 코팅층)

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1871073호 (발명의 명칭 : PDMS와 마이크로 파우더를 이용한 초소수성 코팅방법)

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) W.-L. Min, B. Jiang, and P. Jiang, Adv. Mater., 20, 3914 (2008).
 (비특허문헌 0002) X. Feng and L. Jiang, Adv. Mater., 18, 3063 (2006).
 (비특허문헌 0003) J. Ou, W. Hu, S. Liu, M. Xue, F. Wang, and W. Li, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 3101 (2013).
 (비특허문헌 0004) G. Mao-Gang, X. Xiao-Liang, Y. Zhou, L. Yan-Song, and L. Ling, Chin. Phys. B, 19, 056701 (2010).
 (비특허문헌 0005) A. B. D. Cassie and S. Baxter, Trans. Faraday Soc., 40, 546 (1944).
 (비특허문헌 0006) Y. Zhang, D. Ge, and S. Yang, J. Colloid Interface Sci., 423, 101 (2014).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 소수성 고분자 물질인 비닐리덴플루오라이드계 고분자와 불소화된 실란을 이용하여 간단한 스프레이 기법을 사용함으로써 저렴한 비용으로 넓은 면적을 갖는 초소수성 필름을 제조하는 데에 있다. 이러한 방법으로 제조된 나노/마이크로 구조화된 필름을 통해 기관의 내구성과 표면의 소수성을 향상시킬 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은
- [0010] (제1단계) 비닐리덴플루오라이드계 고분자 용액을 제조하는 단계;
- [0011] (제2단계) 제1단계의 비닐리덴플루오라이드계 고분자 용액에 불소화된 실란을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및,
- [0012] (제3단계) 상기 제2단계의 혼합용액을 기관 위에 스프레이 코팅하는 단계;
- [0013] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적으로 견고한 초소수성 표면의 특성을 갖는 필름의 제조방법을 제안한다.
- [0014] 상기 비닐리덴플루오라이드계 고분자는 폴리 비닐리덴플루오라이드(PVDF) 단일중합체, 폴리비닐리덴헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-HFP) 및 폴리비닐리덴플루오라이드클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-TCFE)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0015] 상기 불소화된 실란은 트리데카플루오르-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리클로로실란(tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)trichlorosilane, 트리데카플루오르-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리에톡시실란(tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)triethoxysilane, 노나플루오르헥실트리메톡시실란(nonafluorohexyltrimethoxysilane), 노나플루오르헥실트리에톡시실란(nonafluorohexyltriethoxysilane), 헵타데카플루오르-1,1,2,2-테트라하이드로데실트리메톡시실란(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trimethoxysilane, 헵타데카플루오르-1,1,2,2-테트라하이드로데실트리에톡시실란(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilane, 헵타데카플루오르-1,1,2,2-테트라하이드로데실트리클로로실란(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trichlorosilane, 퍼플루오르옥틸페닐트리클로로실란(perfluorooctylphenyltrichlorosilane), 트리데카플루오르-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리메톡시실란(tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)trimethoxysilane, 노나플루오르헥실트리클로로실란(nonafluorohexyltrichlorosilane), 4-퍼플루오르옥틸페닐트리에톡시실란(4-perfluorooctylphenyltriethoxysilane), 헥사데카플루오르도데카-11-엔-1-일트리메톡시실란(hexadecafluorododec-11-en-1-yltrimethoxysilane), 도데카플루오르도데카-9-엔-1-일트리메톡시실란(dodecafluorodec-9-ene-1-yltrimethoxysilane) 및 3,3,3-트리플루오르프로필트리메톡시실란(3,3,3-

trifluoropropyl)trimethoxysilane으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [0016] 상기 제1단계의 비닐리덴플루오라이드계 고분자 용액의 농도는 5~7 wt%인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 특성을 갖는 필름의 제조방법을 제공한다. 상기 농도 범위를 벗어나는 경우, 5 wt% 미만의 농도의 용액으로 코팅시 필름의 표면에 나노/마이크로 구조가 균일하게 형성되지 못하고, 7 wt%를 초과한 용액으로 코팅시 필름의 표면에 나노/마이크로 구조가 아닌 섬유형 구조가 형성되기 때문이다.
- [0017] 상기 제2단계의 혼합용액 내의 비닐리덴플루오라이드계 고분자 및 불소화된 실란은 1:0.5~1:1.5의 중량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 특성을 갖는 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 상기 제3단계에서 혼합용액을 기관 위에 스프레이 코팅시 20~30 cm의 분사거리를 유지하는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 특성을 갖는 필름의 제조방법을 제공한다. 상기 분사거리 범위를 벗어나는 경우, 20 cm 미만의 분사거리에서 코팅시 필름의 표면에 나노/마이크로 구조가 균일하게 형성되지 못하고, 30 cm 초과의 분사거리에서 코팅시 필름의 표면에 균열이 형성되기 때문이다.
- [0019] 상기 제3단계에서 스프레이 코팅시 3~4 kgf/cm²의 분사압력을 갖는 스프레이건으로 코팅하는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 특성을 갖는 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명에서 사용하는 용매는 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide:DMF) 및 테트로하이드로푸란(tetrahydrofuran:THF)의 혼합용액일 수 있으며, DMF 및 THF는 1:0.05 내지 1:20의 부피비로 혼합될 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따르면, 비닐리덴플루오라이드계 고분자 용액에 불소화된 실란을 첨가하여 제조한 혼합용액을 이용하여 기관 등의 표면에 균일한 나노 및 마이크로 구조를 갖는 코팅층을 형성시킴으로써 접촉각 최대 159°의 초소수성 특성을 가지는 필름을 제조할 수 있다. 이러한 비닐리덴플루오라이드계 고분자 및 불소화된 실란 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름은 간단한 스프레이 공정을 사용하여 제조할 수 있기에 넓은 면적에 저렴한 비용으로 초소수성 코팅이 가능하다. 또한, 비닐리덴플루오라이드계 고분자 및 불소화된 실란 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름은 톨루엔과 같은 용매에 대한 안정성이 우수하여 화학적으로 견고한 초소수성 어플리케이션에 대한 적합성을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 얻은 PVDF 단독용액의 농도 및 분사거리 조건별 코팅층(필름) 표면에 대한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에서 얻은 PVDF 단독용액의 농도 및 분사거리 조건별 코팅층(필름)의 표면 소수성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에서 얻은 PVDF 및 FTS 혼합용액의 농도 및 분사거리 조건별 코팅층(필름) 표면에 대한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 얻은 PVDF 및 FTS 혼합용액의 농도 및 분사거리 조건별 코팅층(필름)의 표면 소수성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 얻은 PVDF 및 FTS 혼합용액의 혼합비 및 분사거리 조건별 코팅층(필름)의 표면 소수성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6(a)는 본 발명의 실시예 1에서 얻은 PVDF 단독용액과 PVDF 및 FTS 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름의 각 용매별 침지시간에 따른 표면 소수성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 도 6(b)는 실시예 1에서 얻은 PVDF 단독용액과 PVDF 및 FTS 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름을 각 용매에 침지 후 표면구조의 변화에 대한 주사전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하에서 본 발명은 바람직한 실시예를 기초로 하여 초소수성 특성을 가지는 필름의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다. 제시된 실시예는 예시적인 것으로 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.
- [0024] <실시예 1>

- [0025] 폴리 비닐리덴 플로라이드(PVDF) 용액을 제조하는 단계
- [0026] 폴리 비닐리덴 플로라이드(PVDF)를 DMF 용매에 20 wt% 함량을 넣은 후 60℃에서 300 rpm으로 교반하였다. 그 후에 제조된 PVDF 용액을 THF 용매에 2 ~ 12 wt% 함량으로 희석하였다.
- [0027] 도 1(a)~(c)는 10 cm의 짧은 분사거리에서 PVDF 단독용액의 함량에 따른 코팅층(필름)의 표면에 대한 주사전자 현미경 사진이다. 도 1(d)~(f)는 30 cm의 긴 분사거리에서 PVDF 단독용액의 함량에 따른 코팅층(필름)의 표면에 대한 주사전자현미경 사진이다. 도 1(a)~(c)에 따르면 PVDF 단독용액의 함량이 증가할수록 코팅층(필름)의 표면에서 나노/마이크로 구조물이 두드러지게 보이는 것을 확인할 수 있다. 도 1(d)~(f)처럼 분사거리를 증가시켰을 경우, 분사거리가 짧은 경우에 비해 표면의 구조가 더욱 균일하고 작은 나노/마이크로 표면구조가 형성됨을 알 수 있다. 하지만 과량의 PVDF 단독용액을 넣었을 경우 (10 wt% 이상의 함량) 코팅층(필름)의 표면에 나노/마이크로 입자보다는 섬유구조가 나타났다. 이는 PVDF 단독용액의 함량이 증가함에 따라 용액의 점도가 증가하고 분사거리가 길어질수록 용액 내에서 용매의 증발시간이 길어지는 복합적인 효과로 인한 것일 수 있다.
- [0028] 또한, 도 2(a)~(b)는 PVDF 단독용액의 함량과 분사거리에 따른 코팅층(필름) 표면의 접촉각을 측정하여 얻은 값을 그래프로 나타내었다. 도 2(b)는 PVDF 단독용액 함량이 4 w% 미만일 경우 코팅층(필름) 접촉각은 낮은 값을 보여주고, PVDF 단독용액 함량이 8 w% 이상일 경우 코팅층(필름)의 접촉각은 분사거리가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이러한 조건을 활용하더라도 PVDF 단독용액의 코팅층으로 이루어진 필름의 접촉각은 최대 130°를 넘지 못하므로 초소수성 표면을 형성하지 못하였다.
- [0029] PVDF 용액과 FTS를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계
- [0030] 본 발명에서는 150° 이상의 접촉각으로 코팅층(필름)의 초소수성 표면을 구현하기 위해서 상기에서 제조된 PVDF 단독용액에 FTS를 함량별로 첨가하여 PVDF 및 FTS 혼합용액을 제조하였다. FTS는 플루오르화된 분자의 존재로 인해 필름의 표면 소수성이 개선되고, 가교결합 반응의 유도로 인한 필름의 내구성을 증가시키리라 판단되어 첨가하였다.
- [0031] 먼저 PVDF 용액과 FTS는 1:1의 중량비로 고정된 후 함량과 분사거리에 따른 코팅층(필름)의 표면을 도 3에 나타내었다. 앞서 나타낸 도 1과는 달리 PVDF 및 FTS 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름의 표면은 도 3에 도시하는 바와 같이 모든 분사거리에서 연꽃잎과 유사한 3차원 나노/마이크로 구조를 갖는 표면을 형성하였다. 분사거리가 증가함에 따라 표면의 나노/마이크로 구조가 명확하게 관찰되었지만 35 cm의 분사거리에서는 코팅층(필름) 표면의 균열이 관찰되었고, PVDF 및 FTS 혼합용액이 10 wt% 이상의 함량의 코팅층으로 이루어진 필름의 표면에서는 응집체 및 섬유형 구조가 관찰되었다. 이는 PVDF 및 FTS 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름의 부피가 FTS의 가교반응에 의해 감소하였기 때문이고, PVDF 및 FTS 혼합용액의 농도가 증가함에 따라 용액의 점도 및 용액 증발시 건조 시간에 의한 것일 수 있다.
- [0032] 도 4(a)~(b)는 PVDF 및 FTS 혼합용액의 함량과 분사거리에 따른 코팅층(필름)의 접촉각을 측정하여 얻은 값을 그래프로 나타내었다. 도 4(a)를 보면 앞선 도 3의 결과와 같이 모든 함량에서 35 cm 분사거리 코팅층(필름) 접촉각은 감소하는 것을 확인할 수 있고, 도 4(b)에서도 모든 분사거리에서 PVDF 및 FTS 혼합용액의 함량이 증가할수록 코팅층(필름)의 접촉각은 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0033] 도 5(a)~(b)는 PVDF와 FTS의 중량비를 변화시킴으로써 코팅층(필름) 표면의 접촉각을 특정하여 얻은 값을 나타낸다. PVDF:FTS는 1:0부터 0.2:0.8의 중량비까지 제조하였다. 도 5(a)에서 PVDF 단독용액의 코팅층으로 이루어진 필름의 경우 분사거리가 증가함에 따라 접촉각이 증가하더라도 초소수성은 달성되지 않았으며 최대 접촉각은 120°에 불과하였다. 그러나 FTS의 첨가는 모든 조건하에서 PVDF 단독용액의 코팅층(필름) 경우에 비해 접촉각의 증가를 유도하였다. PVDF:FTS의 중량비가 0.8:0.2, 0.7:0.3, 0.6:0.4인 경우, 접촉각은 분사거리가 증가함에 따라 증가하고 30cm 이상의 분사거리에서는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 5(b)를 보면 모든 분사거리에서 PVDF:FTS의 중량비가 1:0.5 ~ 1:1.5인 경우에 최대의 접촉각을 나타내고 있음을 알 수 있다.
- [0034] 제조된 용액을 스프레이 코팅하는 단계
- [0035] 다양한 함량 및 비율로 제조된 PVDF 단독용액과 PVDF 및 FTS 혼합용액은 질소 99.9% 분위기에서 10 cm부터 35 cm 까지 다양한 분사거리를 통해 스프레이 건을 사용하여 3~4 kgf/cm²의 분사압력으로 기관 위에 코팅되었다. 기관 위에 형성된 코팅층(필름)은 80℃ 오븐에서 2시간 동안 건조시킴으로써 기관 위에 초발수성 코팅층(필름)을 형성하였다.

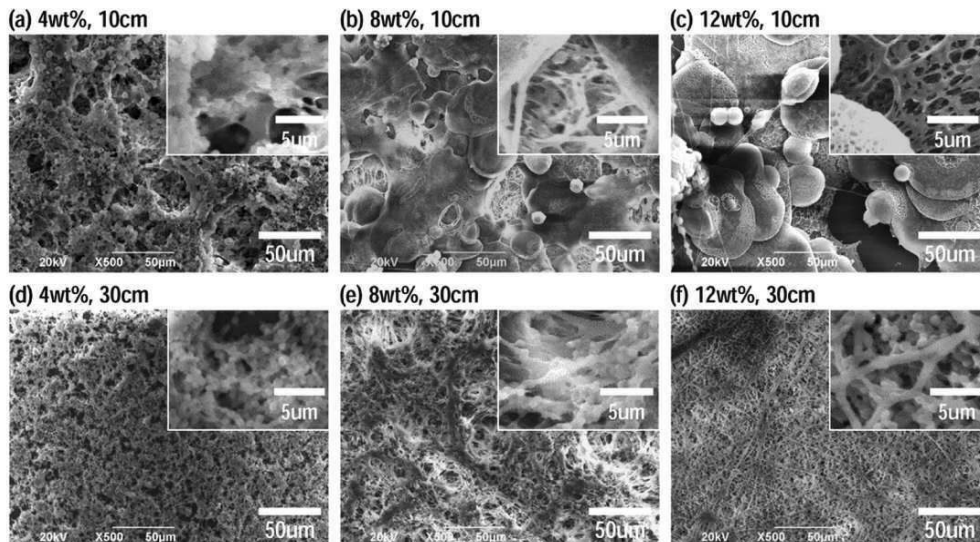
[0036] <실시예 2>

[0037] PVDF 용액에 FTS를 첨가하는 중요한 요인은 코팅 용액에서의 FTS의 존재가 초소수성막의 화학적 안정성을 향상시키는지 여부를 결정하는 것이었다. 상기 확인된 코팅 조건을 적용하여 스프레이 코팅된 PVDF 단독용액과 PVDF 및 FTS 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름을 유기 용매에 대한 안정성 평가하였다. PVDF 및 FTS를 각각 용해시키는 유기 용매로서 DMF 및 톨루엔을 사용하였다. 도 6(a)에 도시된 바와 같이 PVDF 단독용액의 코팅층으로 이루어진 필름의 접촉각은 DMF 처리시 급격하게 감소하고, 6분의 침지시간 후엔 코팅층(필름)이 사라졌다. 그러나 톨루엔 처리시 코팅층(필름)은 접촉각을 변화시키지 않았고, 1시간 동안 침지시킨 후에도 접촉각이 130°로 일정하게 유지되었다. 이는 PVDF가 DMF에는 용해되지만 톨루엔에는 용해되지 않기 때문에 당연한 결과이다. 한편, PVDF 및 FTS 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름은 DMF에 담근 후 최대 20분 동안 150° 이상의 높은 접촉각을 유지하는 것을 확인하였다. 접촉각은 1시간의 침지시간 후에 약 142°로 감소하였지만 PVDF 및 FTS 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름의 용매 안정성은 확실히 향상됨을 확인할 수 있었다. PVDF 및 FTS 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름을 톨루엔에 침지시켰을 경우에는 PVDF 단독용액의 코팅층으로 이루어진 필름의 경우와 유사하게 접촉각은 변화하지 않았다. FTS가 톨루엔에 용해된다는 것을 고려하면 이 결과는 첨가된 FTS가 가교반응을 거쳐 용매에서 강하게 만들어졌음을 나타내고 있음을 알 수 있다. 도 6(b)는 톨루엔 또는 DMF 용매에 1시간 동안 담근 후 PVDF 단독용액과 PVDF 및 FTS 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름의 표면을 주사전자현미경을 통해 확인한 결과이다. 도 6(b)에 도시된 바와 같이 DMF에 PVDF 단독용액의 코팅층으로 이루어진 필름을 침지시키면 필름이 완전히 용해되지만, 톨루엔에 침지시키면 코팅된 필름 표면의 구조는 변화되지 않는다. 이 결과로 PVDF 및 FTS 혼합용액의 코팅층으로 이루어진 필름이 화학 용매에 대한 안정성이 크게 향상되었음을 알 수 있다.

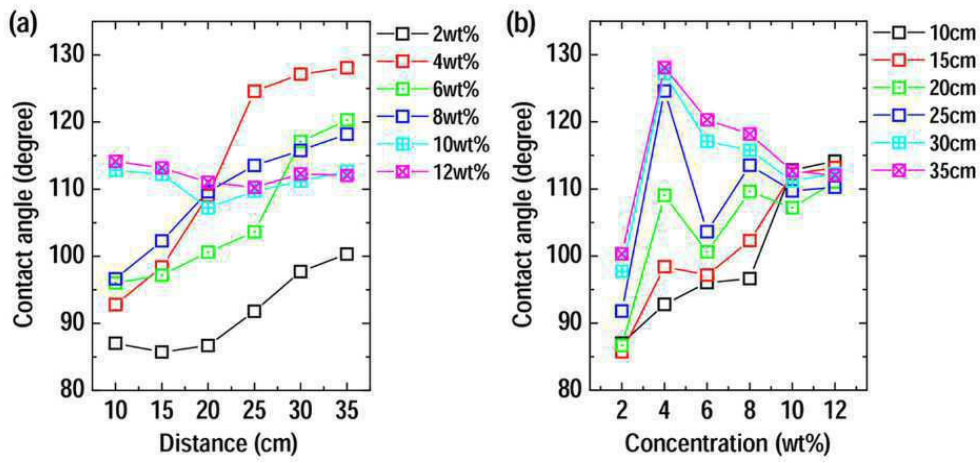
[0038] 상기와 같이, 본 발명에 따른 필름은 간단한 스프레이 공정을 사용하여 화학적으로 내구성이 뛰어난 초소수성의 특성을 가진다. 이렇게 제조된 초소수성 필름은 넓은 면적에 저렴한 비용으로 코팅을 실현할 수 있을 뿐 아니라 일반적인 용제가 있는 환경에서도 안정적일 것이라 예상되므로 이 접근법은 산업용으로 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

도면

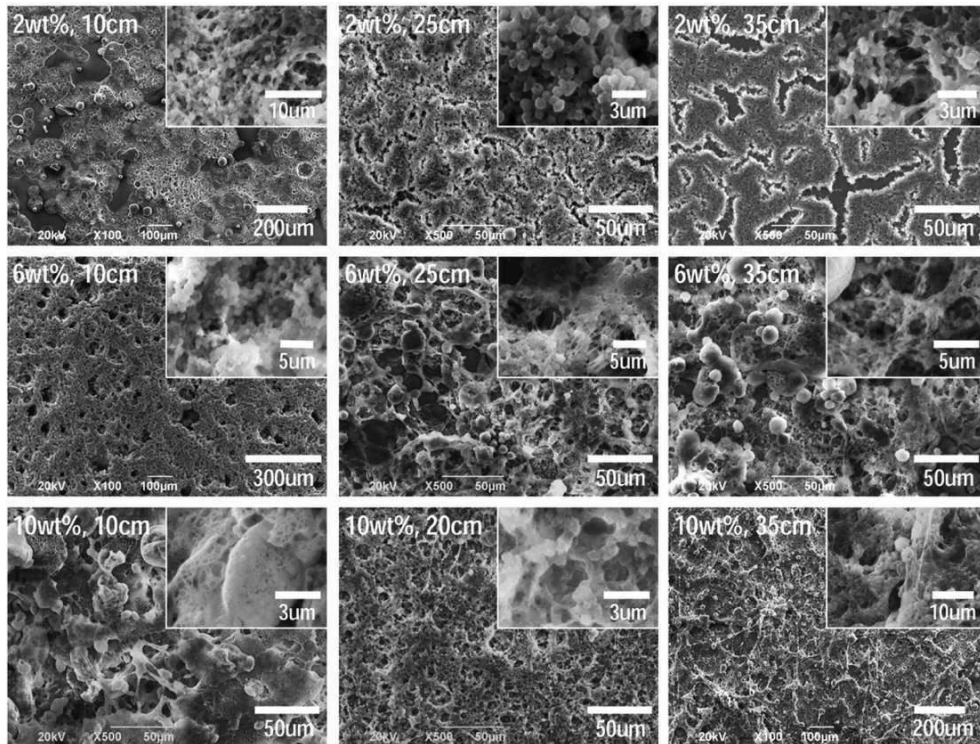
도면1



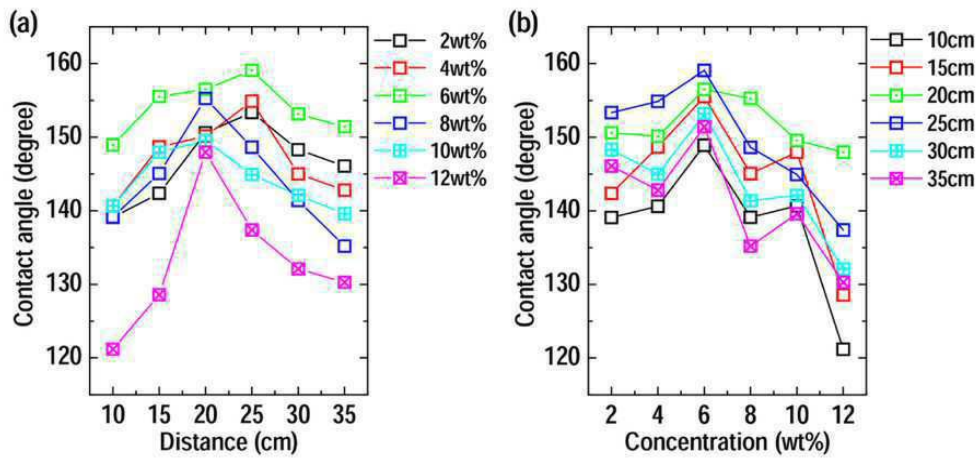
도면2



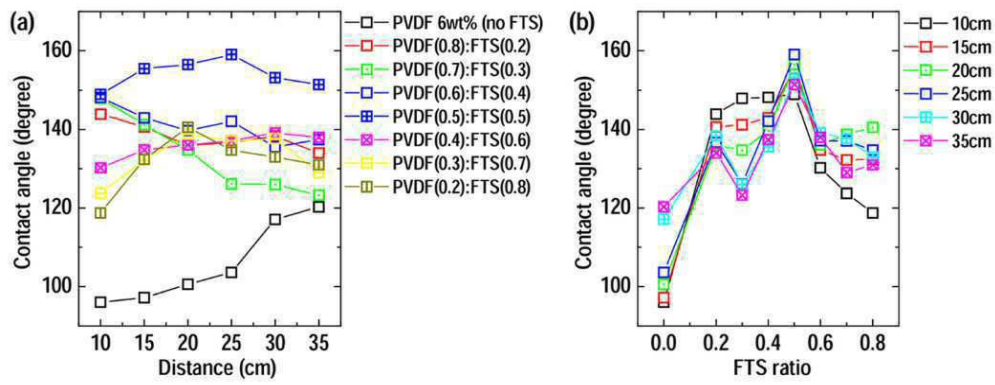
도면3



도면4



도면5



도면6

