

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “국내 학·연 극지연구진흥프로그램(PAP사업)”에 관한 연구 “나노구조를 이용한 고내구성 아이스포빅 코팅 원천 기술 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2022. 02. 28

연구기관명 : 인천대학교

연구책임자 : 이한보람

참여연구원 : Chi Thang Nguyen

“ : Sumaira Yasmeen

“ : Trinhgoc Le

“ : 구본욱

“ : 문찬희

“ : 이민규

요 약 문

제목	나노구조를 이용한 고내구성 아이스포빅 코팅 원천 기술 연구
연구개발 목적	혹한 속에서 다양한 장치 및 장비를 결빙으로부터 보호할 수 있는 초소수성 아이스포빅(icephobic) 코팅 기술의 원천기술을 연구한다. 상용화된 소수성 재료를 활용하여 코팅된 표면의 나노구조화 통해 초소수성을 구현하며, 넓은 면적에 값싸고 간단한 방법으로 방빙 및 제빙 성능을 구현할 수 있는 코팅 기술을 개발한다.
연구개발 필요성	아이스포빅 코팅은 겨울철과 극지 환경에서 결빙을 예방해야 하는 다양한 곳에서 활용할 수 있음에도 불구하고 국내에서는 관련 연구가 거의 없는 실정이다. 아이스포빅 코팅 기술은 극한 환경에서도 내구성이 좋아야 하고 대면적을 효과적으로 코팅할 수 있는 공정의 간편성과 시장성이 확보되어야 한다. 따라서 아이스포빅 코팅을 국산화하기 위해 좀 더 싸고 좀 더 성능이 우수한 아이스포빅 코팅 소재를 개발할 필요가 있다.
연구개발 내용 및 범위	1. 얼음과의 접촉력 분석 및 제빙 메커니즘 연구 2. 아이스포빅 특성을 개선할 수 있는 나노소재 연구 3. 다양한 소수성 폴리머 용융체의 열역학적 경화 특성을 연구 4. 내구성을 확보하기 위한 코팅 소재 연구
연구개발결과	1. PDMS, PVDF를 이용한 superhydrophobic 박막 공정 개발 2. PDMS의 페인팅, 스프레이 코팅 기술 개발 2. SiO₂/PDMS-PVDF 필름 접착과 초소수성 특성의 안정성/신뢰성을 연구 3. 자발적으로 표면이 나노구조화 되는 코팅 소재를 합성 및 코팅 공정 개발 4. 극지연구소 현지 환경에서 내구성을 확보하기 위한 코팅 소재 개발
연구개발 결과의 활용계획	간단한 방법으로 아이스포빅 코팅을 할 수 있는 기술을 이용하여 혹한에서 운용되는 다양한 장비를 결빙으로 보호하고 결빙이 되더라도 쉽게 제빙할 수 있도록 하여 결빙으로 인한 장비의 사용 불능이나 오작동을 예방할 수 있다. 이는 극지에서 원활한 임무 수행을 가능하도록 하며 유사시 연구원의 생존을 보장할 수도 있다. 또한 극지연구소뿐 아니라 겨울철 얼음을 제거하기 위해 소모되는 사회적, 경제적, 환경적 문제를 줄일 수 있으며 초소수성 코팅과 아이스포빅 코팅을 동시에 할 수 있는 원천기술을 확보함으로써 방빙/제빙 코팅 기술 경쟁력을 확보하고 관련 산업을 선도할 수 있다.

목 차

제 1 장 서론

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 참고문헌



제 1장 서론

1.1 연구개발의 필요성

실제로 결빙으로 인해 항공기가 추락하거나 선박이 전복되는 사고가 발생하기도 한다. 특히 안테나 등 전자장비 표면에 생긴 결빙은 오작동이나 기능 고장의 원인이 되기도 하며, 혹한의 환경 속에서 장비의 오작동은 임무 수행 및 연구원의 생존에 치명적일 수 있다. 극지 환경에서만 아니라 일상에서도 겨울철 결빙으로 인한 피해와 불편이 크며 얼음을 제거하기 위해 상당한 사회적/경제적 비용이 발생한다. 가장 기본적인 제빙 방법은 결빙이 일어날 곳을 가열하여 얼음을 녹여내는 것이지만, 이러한 방법은 별도의 가열 장비가 필요하고 에너지 낭비적이다. 염화칼슘이나 에틸렌글리콜 등 제빙제를 사용할 수 있지만 얼음을 녹인 뒤 지하수나 하천으로 흘러 들어가 환경오염을 유발할 수 있고 매년 반복해서 사용해야 한다는 문제가 있다. 특히 극지에서 연구 활동을 하기 위해서는 환경 훼손을 최소화해야 하는데 이러한 제빙 방법은 극지 환경에서 적합하지 않다.

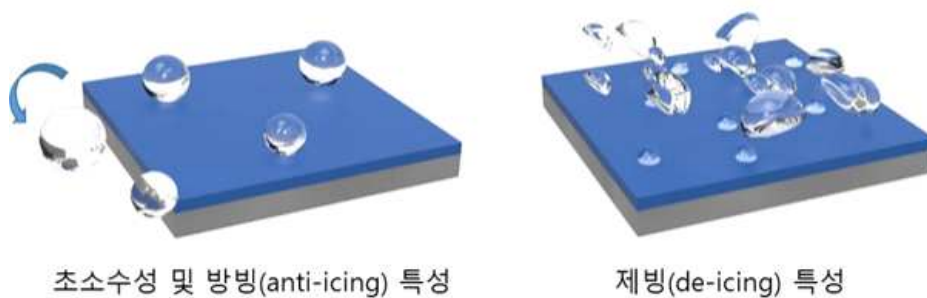


그림 1. 초소수성 특성과 방빙 및 제빙 특성

효과적인 제빙 관리를 할 수 있는 방법은 결빙이 될 부분에 표면에너지를 조절할 수 있는 아이스포빅 코팅을 하여 결빙되지 않거나 결빙이 되더라도 쉽게 떨어질 수 있도록 하는 것이다. (그림 1) 아이스포빅 코팅을 적용하면 자동차 앞 유리에 낀 얼음을 긁어내는 것처럼 물리적인 고생 없이도 빗자루로 쓸어내거나 바람이 부는 정도만으로도 결빙된 얼음이 제거될 수 있다. 해외에서는 이러한 아이스포빅 코팅 특성을 구현하기 위해 다양한 소재를 이용하여 연구되고 있고, 일부는 제품으로 출시되고 있다. 아이스포빅 코팅은 겨울철과 극지 환경에서 결빙을 예방해야 하는 다양한 곳에서 활용할 수 있음에도 불구하고 국내에서는 관련 연구가 거의 없는 실정이다. 아이스포빅 코팅 기술은 극한 환경에서도 내구성이 좋아야 하고 대면적을 효과적으로 코팅할 수 있는 공정의 간편성과 시장성이 확보되어야 한다. 따라서 아이스포빅 코팅을 국산화하기 위해 좀 더 싸고 좀 더 성능이 우수한 아이스포빅 코팅 소재를 개발할 필요가 있다.

1.2 연구개발의 목적

미국을 중심으로 해외에서는 아이스포빅 코팅 연구가 활발한 것에 비해 국내에서는 관련 연구가 미비하다. 겨울철 결빙으로 인한 문제와 제빙에 필요한 사회적/경제적 비용을 생각할 때 아이스포빅 코팅 기술의 잠재력은 상당한 만큼, 관련 기술의 국산화가 필요하다.

본 연구진은 기존의 국내외에서 보고된 초소수성 연구와 다르게 상용 폴리머와 나노소재를 이용하여 표면 에너지 차이에 따라서 자발적으로 나노구조화 되는 독창적인 초소수성 코팅 공정을 개발하였다. (그림 2) 이 방법은 기존 보고 방법보다 매우 간단하며 평판이 아닌 곡면에도 손쉽게 코팅할 수 있다. 초소수성 표면은 물과의 반응성이 매우 낮은 상태를 의미하기 때문에, 뛰어난 방빙 (icephobic) 특성을 보이는 것으로 알려졌다. 따라서, 본 연구진의 초소수성 특성을 아이스포빅 기술에 적용한다면, 실용적이고 손쉬운 방빙코팅 기술을 이룰 수 있을 것이다. 더불어, 표면을 나노구조화 하기 위해 별도의 후처리 공정이 필요하지 않기 때문에 공정비용을 절감하면서 효과를 극대화 할 수 있다.



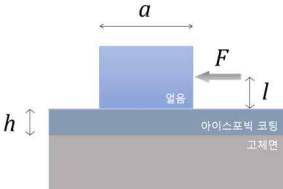
그림 2. 본 과제의 독창성: 자발적 나노구조화를 통한 초소수성 및 아이스포빅 코팅

1.3 연구개발 항목

소수성 표면 위에서 물은 표면과 약한 상호작용 및 물 자체의 표면 장력으로 인하여 구형의 물방울 형태를 지니며 표면에서 쉽게 미끄러지며, 이러한 소수성 재료의 표면을 나노 구조화하면 연잎에서 물방울이 굴러가는 것처럼 초소수성 표면을 구현할 수 있다. 초소수성 표면은 표면에너지가 매우 낮기 때문에 물방울이 쉽게 맺히지 않으며, 맺힌 물방울은 쉽게 떨어지기 때문에 결빙되기 어렵고 결빙이 되더라도 얼음의 부착력이 약하기 때문에 쉽게 제빙이 가능하다. 본 과제에서는 소수성 재료의 표면의 나노구조화를 통하여 방빙 및 제빙 특성이 우수하고 내구성의 뛰어난 초소수성 표면을 구현하는 것이다. 본 연구진은 상용화된 폴리머와 나노소재를 이용하여 초소수성 표면을 구현하는 것이다. 본 연구진은 상용화된 폴리머와 나노소재를 이용하여 초소수성 코팅 기술을 개발하고 특허를 출원하였다. 그러나 해당 폴리머 물질의 특성상 내구성이 약한 문제점이 있었다. 본 과제에서는 해당 코팅 기술에서 연구한 자발적으로 표면이 구조화되는 원리에서 착안하여, 내구성이 높고 스프레이 코팅이 가능한 코팅 공정을 연구한다. 아이스포빅 특성이 극대화될

수 있는 나노소재를 개발하고 다양한 폴리머 용융체의 열역학적 경화 특성을 연구하여 내구성이 우수하면서 자발적으로 표면이 나노구조화 되는 코팅 소재를 합성한다. 이러한 코팅 소재를 이용하여 스프레이 코팅이나 페인팅 코팅막을 형성할 수 있는 공정 기술을 연구한다.

표 1. 평가 항목 및 방법

정량적 평가 항목	단위	비중(%)	세계최고 수준 보유국/보유기업	연구개발 전 국내수준	개발 목표치	평가방법
			성능 수준	성능 수준		
1. 얼음 접착력	kPa @-25℃	40	(미국/University of Houston) ¹ ~1	- -	40	자체 평가
2. 코팅의 접착력	%	30	(미국/University of Michigan) ≤5 (2B)	-	10 (3B)	자체 평가 (공인 방법 준용)
3. 코팅의 내구성	HB	30	-	-	3H	공인성적서
계		100				
측정 방법	접착력, $\sigma_s = \frac{F}{a^2} \sim \left(\frac{a}{l}\right) \sqrt{\frac{W_a \cdot G}{h}}$ ¹⁾ - 냉동 챔버 또는 콜드플레이트로 시료 표면에 얼린 얼음을 전자동 force gauge로 밀면서 얼음이 떨어질 때의 힘을 측정함 - 정립된 표준 측정 방법 존재하지 않으므로 기존 연구사례를 바탕으로 자체 평가를 실시함. 					
	ASTM D3359 (테이프 박리 측정법) - 테이프를 이용한 공인 측정 방법을 이용하여 아이스포빅 코팅이 표면에 부착되어 있는 접착력을 평가함.					
	KS M ISO 15184 (연필 경도 측정법) - 기존 연구사례에서 정성적인 방법으로 내구성 측정한 사례가 있으나 (사포질, 야외 노출, 반복 실험 등) 정량적인 방법으로 내구성 평가한 사례가 없음 - 대표적인 도막의 경도를 측정하는 방법인 연필 경도 측정법을 이용하여 아이스포빅 코팅의 내구성을 평가함. (3B는 동전으로 긁는 것에 대한 저항성을 가짐)					

1) Eur. Phys. J. E 2007, 23, 175-183; Materials Horizons 2019, 6(4), 758-766

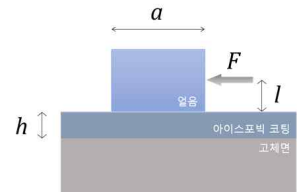


표 2. 연도별 연구개발 내용

구분	연구개발 내용	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용*
2019년도	초소수성 PDMS 코팅의 아이스포빅 특성 연구	아이스포빅 코팅의 특성 평가	Icing 챔버 또는 콜드플레이트로 시료 표면에 얼린 얼음을 전자동 force gauge로 밀면서 얼음이 떨어질 때의 힘을 측정한다. 정립된 표준 측정 방법이 존재하지 않으므로 기존의 연구 사례를 바탕으로 자체 평가를 실시.
		코팅의 내구성 평가	테이프 박리 측정법, 연필 경도 측정법 등으로 아이스포빅 코팅이 표면에 부착되어 있는 접착력을 평가
		초소수성 PDMS의 아이스포빅 특성 개선	영하~영상의 온도 변화에서 코팅의 내구성 평가
2020년도	아이스포빅 PDMS의 페인팅 코팅 기술 연구	폴리머 유체 거동 분석	Washburn's equation을 이용한 점성을 가진 폴리머 유체의 거동 분석
		나노 파우더의 침강을 고려한 자발적 나노구조화 공정 분석	Stokes' law를 통한 나노 파우더의 침강을 고려한 폴리머의 자발적 나노구조화 공정을 분석 및 CA 분석
		자발적 나노구조화 코팅의 분석	FE-SEM을 통한 나노구조화의 geometry 확인
	아이스포빅 PDMS의 스프레이 코팅 기술 연구	코팅의 물성 분석	연필경도 시험 및 테이프 박리 시험을 통한 아이스포빅 코팅의 경도, 내구성 측정
		페인팅 및 스프레이 공정을 통한 아이스포빅 테스트 진행	페인팅 및 스프레이 공정을 통한 아이스포빅 코팅의 ice adhesion 측정
2021년도	다양한 폴리머 소재를 이용한 아이스포빅 코팅 소재 연구	PVDF 폴리머 용융체 열역학적 경화 특성 연구	SEM, EDS, XRD, FT-IR을 통한 표면 분석
		PDMS-PVDF 솔루션의 자발적 나노구조화 공정 분석	Washburn's equation, Stokes' law를 통한 폴리머와 파우더의 거동 분석
		PVDF를 첨가한 아이스포빅 코팅의 내구성 평가	테이프 박리시험, Peel-off test, 인장강도 시험, 연필경도 시험을 통한 아이스포빅 코팅의 내구성 평가

제 2장 국내외 기술개발 현황

2.1 국내 연구 동향

국내에서도 공항 등에서는 제빙빙 매뉴얼을 만들어 제빙빙 훈련 및 조업에 필요한 제빙 절차차를 갖추고 있으며, 기상청에서도 착빙 상황을 예보하여 결빙에 의한 안전사고 예방에 노력하고 있다. 그러나 주로 가열 방식을 적용하거나 방빙액을 사용하는 등 고전적인 방법으로 방빙이나 제빙 작업을 진행하며 결빙을 방지하는 코팅 기술에 대한 연구는 전무한 실정이다.

2.2 국외 연구 동향

국외에서는 미국을 중심으로 많은 방빙 코팅 연구가 진행되었다. 나노 코팅 기술을 이용해서 얼음 응집력을 떨어뜨리고 얼음이 형성되는 시간을 지연시키는 연구를 진행하거나 스프레이 방식이나 페인팅 방식으로 방빙 코팅할 수 있는 대면적 코팅 기술도 연구되었다.

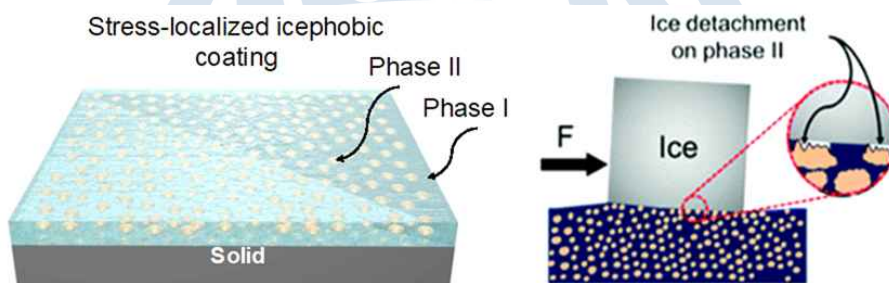


그림 3. 미국 휴스턴대 연구팀이 개발한 아이스포빅 코팅과 제빙 메커니즘²⁾

미국 휴스턴대 기계공학과 연구팀은 어떤 표면에서든 높은 방빙 효과를 보이고 내구성도 높은 실리콘 코팅제를 만들었다는 연구결과를 발표하였다 (그림 3). 실리콘 중합체 사이사이에 얼음과의 부착력이 낮은 고분자 중합체를 섞어 소수성 표면을 구현하였다. 물에 대해서는 발수력이 높지는 않지만 코팅 표면에서 결빙되었을 때 고분자 표면에서 얼음이 먼저 쉽게 떨어지고 다른 부착면에서는 사이사이에 균열이 발생되며 결빙된 얼음을 제거할 수 있었다.

미국 콜라라도 주립 대학 연구진은 산업체에서 널리 사용되고 있는 실리콘 고분자 젤인 폴리디메틸 실록산 (PDMS, polydimethylsiloxane)을 이용해서 젤 기반의 소프트 코팅제를 개발하였다[2]. 세 종류의 PDMS 물질을 혼합하여 코팅막의 전단 탄성 계수 (shear modulus)를 조절하였고, 전단 탄성 계수가 낮아짐에 따라 얼음과의 접착력을 낮출 수 있었다.

미시간대 재료공학과 연구진은 얼음이 얼어붙는 것을 막고 이미 생성된 얼음은 약한 바람에도 떨어

어저나가게 하는 스프레이식 코팅 물질을 개발하였다. 해당 물질에서는 '계면공동현상'이 고무 표면을 변형시켜 얼음이 쉽게 떨어진다고 설명했다. 냉동식품 포장재 내부 코팅 용도로 응용 연구를 진행하고 있으며 항공기나 자동차 등 보다 엄격한 내구성과 안정성을 요구하는 분야에 대해서도 연구를 진행하고 있다.



제 3장 연구개발 수행 내용 및 결과

3.1 PDMS 코팅의 나노구조화와 아이스포빅 특성의 연구

소수성 표면 위에서 물은 표면과 약한 상호작용 및 물 자체의 표면 장력으로 인하여 구형의 물방울 형태를 지니며 표면에서 쉽게 미끄러진다. 이러한 소수성 재료의 표면을 나노구조화 하면 연잎에서 물방울이 굴러가는 것처럼 Cassie-Baxter 모델의 초소수성 표면을 구현할 수 있으며, 초소수성 표면의 나노구조로 인하여 표면과 물사이에 공기층을 형성하여 물방울이 쉽게 떨어지기 때문에 결빙되기 어렵고 결빙이 되더라도 얼음의 부착력이 약해지기 때문에 쉽게 제빙이 가능하다.

본 연구는 실생활에서 가장 널리 사용되고 있는 금속 중 하나인 SS (Stainless steel 304) 샘플에서 초소수성, 아이스포빅 실험을 진행하였다. 극지 연구소에서 필연적으로 사용되어지는 금속들은 다른 물질들에 비하여 열전도율이 높기 때문에 대기 중의 수증기가 쉽게 승화하여 성에, 결빙 등에 취약하다. 그중에서도 SS는 극지연구소에서 사용 중인 자동차 부품, 선박부품, 건축자재 혹은 다양한 실험장비에 사용되어 지기 때문에 극지연구소에서의 적용 가능성을 열어두기 위하여 선정하였다. SS샘플 위에서의 초소수성 표면 공정은 그림 4와 같이 이루어졌다. a. PDMS와 curing agent를 10 : 1 비율로 혼합한 후, b. 스핀 코팅 사이클을 제어함으로써 PDMS가 SiO₂ 파우더를 충분히 내포할 수 있도록 약 100 μm 의 두께로 도포하여 PDMS/SS 표면을 제작하였다. c. 그 후 sieving을 통하여 SiO₂ 파우더를 균일하게 뿌려주고 오븐에서 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 3시간동안 경화 시킴으로써 초소수성 특성의 SiO₂/PDMS 코팅을 제작하였다.

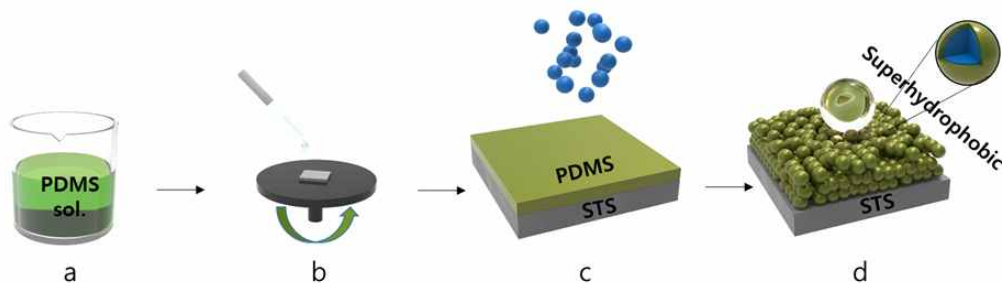


그림 4. 초소수성 SiO₂/PDMS 코팅의 공정

해당 SiO₂/PDMS 코팅의 형성 과정은 표면에너지 차이로 인하여 SiO₂ 파우더가 이루는 나노구조 사이로 PDMS가 자발적으로 코팅막을 형성하는 Biscuit dunking 효과로 설명할 수 있다. Biscuit dunking 효과란 비스킷과 커피의 표면 에너지 차이로 인해 비스킷의 다공성 구조 사이로 커피의 흡수가 원활하게 이루어지게 만드는 모세관 현상의 하나이다. Biscuit dunking 원리에 의해 SiO₂ 파우더와 PDMS의 표면 에너지 차이에 의해 나노구조 사이로 PDMS가 흡수되어 자발적으로 SiO₂ 파우더를 코팅하며 소수성 나노구조를 만들게 된다.

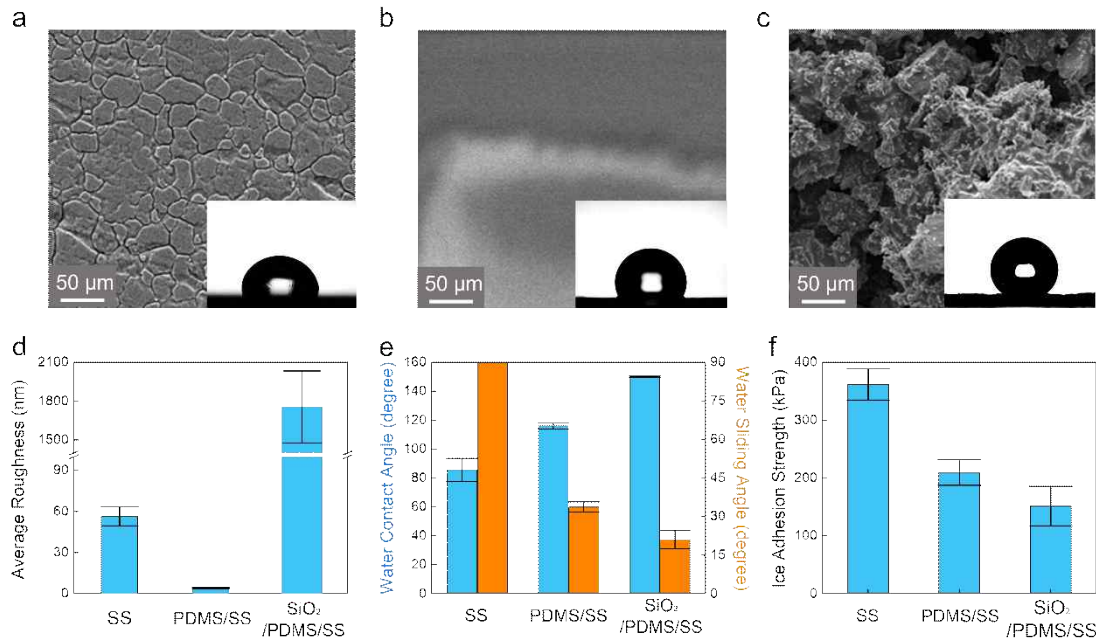


그림 5. SS, PDMS/SS, SiO₂/PDMS/SS의 표면 SEM 이미지(a, b, c)와 각 표면의 거칠기(Ra)(d), 소수성(e), ice adhesion strength(f)

그림 5a-c는 SEM 분석을 통하여 substrate인 SS와 PDMS, SiO₂/PDMS 코팅 표면의 마이크로/나노 구조를 나타낸 이미지이다. SEM 이미지에서 확인할 수 있듯이 SiO₂/PDMS의 표면은 SS, PDMS 표면에 비하여 더 큰 거칠기를 가지고 있다. 그림 5d는 Surface profiler를 이용하여 각 표면의 거칠기를 측정한 것이다. SS와 PDMS는 각각 56.6, 4.28 nm의 표면 중심선 거칠기 (Ra)로 나노 단위의 표면 거칠기를 나타낸다. 하지만 SiO₂/PDMS 코팅의 표면 Ra는 1.76 μ m로 PDMS에 비하여 약 411배 큰 거칠기를 나타낸다. 그림 5e 각 표면의 소수성 특성을 나타낸 그래프이다. SS 표면에서는 WCA (water contact angle)가 약 85.6°로 친수성을 나타내는 반면, 기본적으로 소수성 특성을 가지고 있는 PDMS코팅 위에서는 116.1°의 WCA를 나타낸다. 또한 입체적 나노구조로 높은 거칠기가 형성된 SiO₂/PDMS 코팅의 표면은 무려 150.0 °의 높은 CA값을 보여주며 초소수성 특성을 나타낸다. Biscuit dunking효과를 이용한 나노구조화로 이루어진 초소수성 특성은 작은 표면에너지로 인한 표면과 물의 약한 상호작용 뿐 아니라 나노구조화로 인하여 물과 표면의 접촉 면적을 줄일 수 있다. 나노구조화로 변화된 물과 표면의 접촉 면적 분율 f 는 아래의 식에 의하여 구할 수 있다.

$$\cos \theta^{CB} = f \cos \theta_{eq} - (1 - f) \quad (1)$$

$$(\theta^{CB} \text{ (Cassie Baxter 표면의 WCA)} = 150.0^\circ, \theta_{eq} \text{ (평면에서의 WCA)} = 116.1^\circ)$$

스핀 코팅으로 제작된 PDMS 평면에서의 WCA 116.1°가 표면의 나노구조화로 인하여 150.0°의 WCA를 나타내는 표면으로 변화할 때 표면과 물의 접촉 면적 분율 f 는 1에서 0.24로 감소한다. f 의 감소는 표면의 나노구조로 인하여 표면과 물 사이에 공기층이 형성되며 물과 접촉 면적의 감소 물과 얼음이 표면에서 쉽게 제거됨을 암시한다. 실제 물과 얼음의 분석 결과에서 이

를 확인할 수 있다. (그림 5 e-f) 표면의 물을 제거하기 위하여 표면에 7~10 μl 의 물방울을 떨어 뜨린 후 일정 각도로 기울이며 물방울이 제거되는 각도를 측정한 물 슬라이딩 앵글 (WSA)을 통하여 각 표면의 동적 소수성을 분석하였다. SS 표면은 샘플을 90 °로 기울여도 표면위의 물방울이 제거 되지 않았지만, 소수성 특성의 PDMS 표면은 약 33.8 °의 각도에서 물방울이 제거되었으며, SiO_2/PDMS 의 표면에서는 약 21.0°의 WSA를 보이며 더 향상된 소수성 특성을 나타내었다. 그림 5e에서 각 샘플의 소수성 특성은 아이스포빅 특성과 비례하여 나타났다. 표면위의 얼음을 제거할 때까지의 압력을 측정한 ice adhesion은 SS, PDMS/SS, $\text{SiO}_2/\text{PDMS}/\text{SS}$ 와 코팅에서 각각 361.6, 209.8, 151.5 kPa을 나타내었다. 이는 나노구조로 인하여 $\text{SiO}_2/\text{PDMS}/\text{SS}$ 의 표면이 PDMS에 비하여 약 1.4배 아이스포빅 특성이 향상됨을 나타낸다.

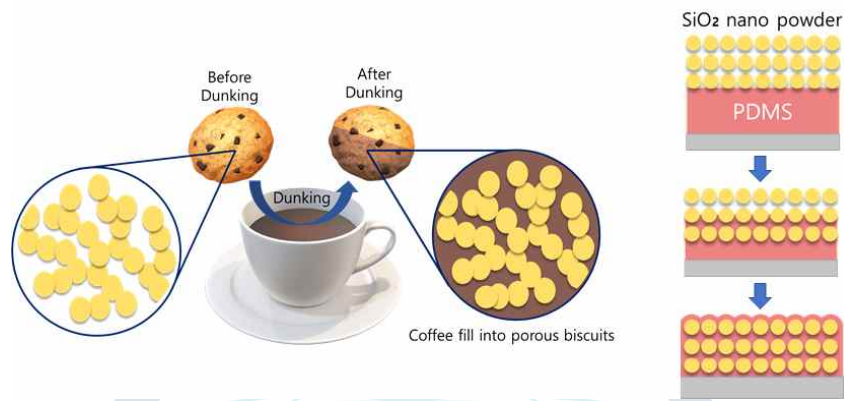


그림 6. Biscuit dunking의 원리와 실험에서의 적용
모식도

SiO_2/PDMS 코팅의 나노구조화 현상은 biscuit dunking 효과로 설명할 수 있다. Biscuit dunking 효과는 비스킷을 커피에 찍으면 비스킷 사이의 다공성 구조 사이로 커피가 흡수되는 현상에서 착안된 모세관 현상 중의 하나이다. (그림 6) PDMS 용액에 SiO_2 파우더를 뿌리게 되면 PDMS 용액에 SiO_2 파우더가 밀도 파이에 의하여 침전되는 것과 동시에 SiO_2 파우더가 이루는 마이크로/나노 구조로 PDMS가 흡수되는 현상이 발생한다. 이러한 현상을 Stokes' law와 Washburn's equation으로 해석하며 SiO_2/PDMS 코팅의 나노구조화를 해석하였다.

$$\nu = \left[\frac{\rho_s - \rho_l}{18\mu} g \right] d \quad (2) \text{ Stokes' law}$$

(ν = 침강 속도, ρ_s , ρ_l = 각 물질의 밀도, g = 중력가속도 (9.8 m/s²),

d = SiO_2 파우더 입도, μ = PDMS의 점도(3.5 Pa · s))

PDMS 용액 위에 5.4 μm 의 SiO_2 파우더를 뿌렸을 때, SiO_2 파우더는 PDMS보다 밀도가 크기 때문에 PDMS 용액 내부로 가라앉게 된다. (SiO_2 파우더 밀도 = 2.65 g/cm³, PDMS 밀도 = 0.965 g/cm³) 이때 위의 Stokes' law의 계산을 통하여 SiO_2 파우더의 침전 속도 7.6 nm/s를 구할 수 있다.

$$L = \sqrt{\frac{\gamma r t \cos \theta}{2\eta}} \quad (3) \text{ Washburn's equation}$$

(γ = PDMS 표면 장력, θ = SiO₂ 파우더와 PDMS 사이의 CA,
 η = PDMS의 점도, r = SiO₂ 파우더가 이루는 기공 크기, t = PDMS의 침투시간)

또한 모세관현상에 의해 PDMS가 SiO₂ 파우더 구조로 흡습되는 침투 길이, L 은 Washburn's equation에 의해 얻어진다. Washburn's equation은 다공성 구조에서 일어나는 모세관현상에 대한 방정식이다. $\gamma = 22.1 \text{ mN/m}$, $\theta = 0^\circ$, $\eta = 3.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $r = 1 \text{ }\mu\text{m}$ 일 때 PDMS는 1초 동안 $54.1 \text{ }\mu\text{m}$ 만큼 SiO₂ 파우더 구조에 침투할 수 있다. 이 값은 (1)에서 얻은 침전에 의한 코팅보다 확실히 짧은 시간이다. 즉, 모세관현상에 의해 발생하는 PDMS가 위로 흡습되는 모델이 침식에 의한 모델보다 지배적이며 SiO₂ 파우더를 PDMS가 덮는 현상이 자발적으로 일어난다는 것을 알 수 있다.

3.2 초소수성 PDMS의 아이스포빅 특성 개선

본 연구진은 biscuit dunking 효과로 형성된 나노구조에 따른 소수성과 아이스포빅 특성의 변화를 확인하기 위하여 SiO₂ 파우더의 ball milling공정을 통하여 파우더의 입도를 조절하였다. (그림 7) 볼 밀링을 통하여 얻은 가장 작은 SiO₂ 파우더의 입도는 $1.3 \text{ }\mu\text{m}$ 으로 기존 $5.4 \text{ }\mu\text{m}$ SiO₂ 파우더보다 약 4.1배 감소되었다.

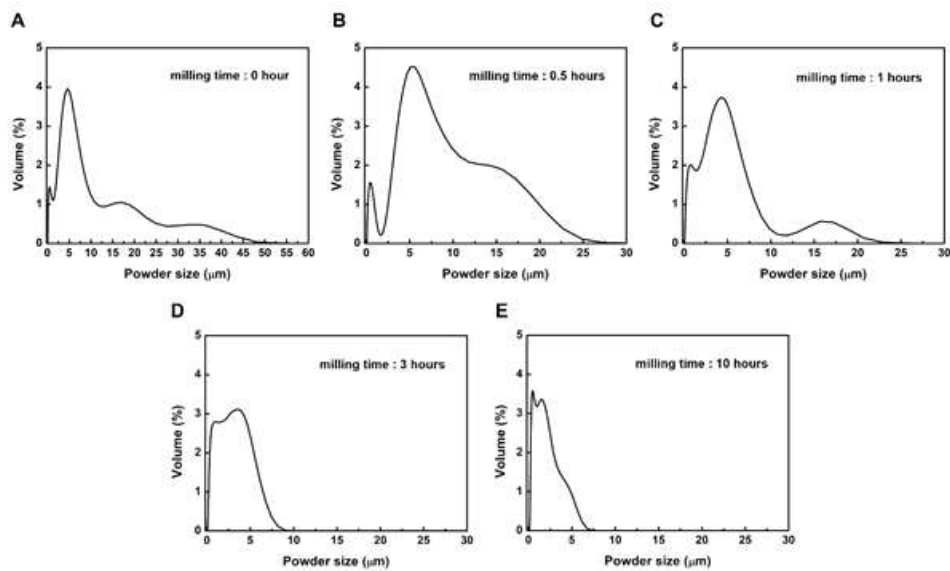


그림 7. Ball milling 공정을 통한 파우더의 입도 분포도

따라서 SiO_2 파우더 구조가 이루는 기공의 크기도 같은 비율로 줄어들며, 이를 식 3 Washburn's equation에 대입하면 PDMS의 침투 속도는 약 2배 감소한 것을 확인할 수 있다. 그러나 PDMS는 침투 속도가 2배 감소하였음에도 불구하고 이론적으로 여전히 상온에서 10분간 로딩하는 과정에서 PDMS 위에 쌓인 약 $100\ \mu\text{m}$ 이상의 SiO_2 파우더 층을 모두 코팅 할 수 있다. 반면 식 2 Stokes' law에 $1.3\ \mu\text{m}$ 의 입도를 대입하면 SiO_2 파우더의 침강 속도는 $0.44\ \text{nm/s}$ 로 계산된다. 이는 $5.4\ \mu\text{m}$ 파우더를 사용한 것 보다 약 17배 적은 속도로 침강한다는 것을 의미한다. 이러한 침강 속도의 차이는 SiO_2/PDMS 표면의 조도에 직접적인 영향을 준다. 침강 속도가 큰 $5.4\ \mu\text{m}$ 파우더의 경우 SiO_2 와 PDMS로 이루어진 표면의 나노구조가 PDMS로 가라앉기 때문에 경화 과정에서 표면의 조도가 감소된다. (그림 8a-d) 그러나 $1.3\ \mu\text{m}$ 파우더는 표면의 미세구조의 침강이 약 17배 느린 속도로 발생하기 때문에 표면이 비교적 큰 조도를 유지할 수 있다 (그림 8e-h).

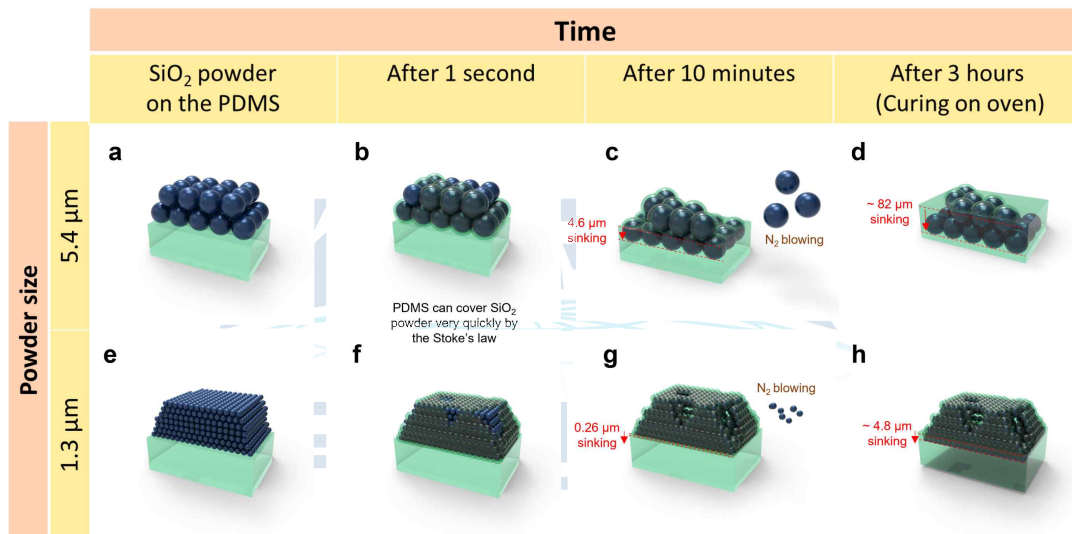


그림 8. SiO_2 파우더 입도와 시간에 따른 SiO_2/PDMS 코팅의 조도 형성 메커니즘

따라서 파우더 크기에 따라 표면의 거칠기를 간단히 조절할 수 있으며 파우더 입도가 다른 경우 SiO_2/PDMS 의 표면 거칠기 분석의 결과를 그림 9b에서 확인할 수 있다. 파우더의 입도가 작아질수록 표면이 더 큰 거칠기를 형성함을 확인하였다. 또한 표면의 거칠기가 증가할수록 표면의 소수성과 아이스포빅 특성이 증가하는 것을 확인할 수 있다. (그림 9a-b) 특히 SiO_2 파우더의 입도가 $1.3\ \mu\text{m}$, $1.6\ \mu\text{m}$ 일 때 얼음과 표면의 접착력이 $100\ \text{kPa}$ 로 형성되는 것을 확인하였다.

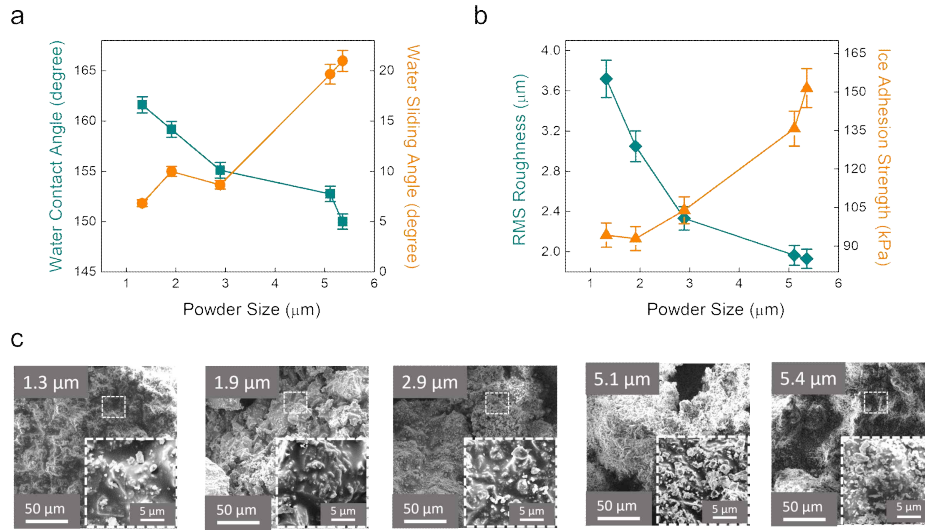


그림 9. 파우더 입도에 따른 SiO_2/PDMS 코팅의 WCA 및 WSA(a), Ra 및 Ice adhesion Strength(b), 각 표면의 SEM 이미지(c)

이는 비교적 적은 압력에도 표면의 얼음이 제거될 수 있음을 나타낸다. 그림 9c는 파우더 입도에 따른 SiO_2/PDMS 의 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 각 SEM 이미지에 삽입된 확대 이미지를 통하여 SiO_2 파우더의 크기가 작을수록 단위면적 당 더 많은 파우더가 표면의 요철을 형성하고 있음을 확인할 수 있다.

극지연구소

3.3 페인팅 코팅 및 스프레이 코팅에 적합한 코팅 솔루션 연구

현재 실험에서 사용하고 있는 PDMS 코팅의 제작은 앞서 이야기 했던 것과 같이 PDMS와 SiO_2 파우더를 따로 처리하여 공정이 이원화 되어있다. 이를 더 간단히 하기 위하여 각각의 코팅 막이 나노구조화 되는 특성과 아이스포빅 특성을 비교하여 최적화된 코팅 솔루션을 개발하는 연구를 진행 하였다. 스프레이 혹은 페인트 코팅 공정으로 공정을 간단히 만들기 위하여 PDMS와 SiO_2 파우더를 섞어 두 공정을 일원화 하였다.

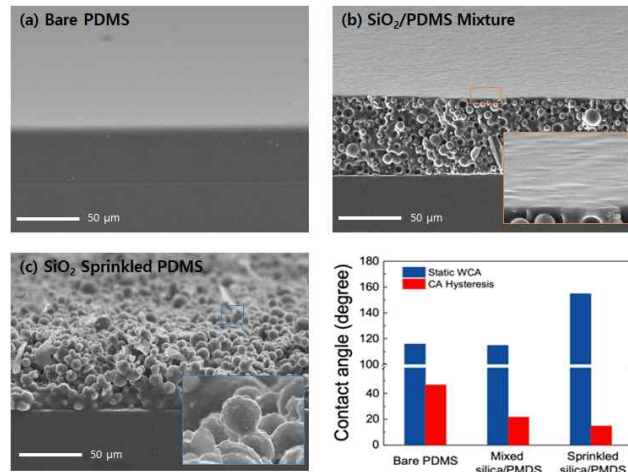


그림 10. a : PDMS, b : SiO₂/PDMS Mixture, c : SiO₂/PDMS의 SEM 이미지, d: a, b, c 샘플의 WCA 및 CA Hysteresis.

하지만 그림 10b의 공정을 일원화한 샘플을 보면 표면에 나노구조화가 일어나지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 물방울을 떠받칠 수 있는 공기층의 부재를 의미한다. 따라서 샘플 b는 샘플 c보다 낮은 WCA를 가지며, 나노 파우더의 첨가로 인해 PDMS 표면이 a 샘플의 bare PDMS에 비하여 조금 거친 것을 확인할 수 있다. 이는 b샘플에서 a샘플보다 낮은 CA Hysteresis가 나타나는 이유를 설명해준다. 따라서 본 연구진은 초소수성 특성의 발현을 위하여 코팅 솔루션의 일원화 대신 폴리머코팅과 나노파우더의 scatter로 공정을 이원화하여 다양한 코팅법을 적용하였다. (그림 11) 스프레이, 페인팅 공정을 통하여 PDMS를 코팅하고 그 후 나노 파우더를 뿌리는 방법으로 실험을 진행하였다.

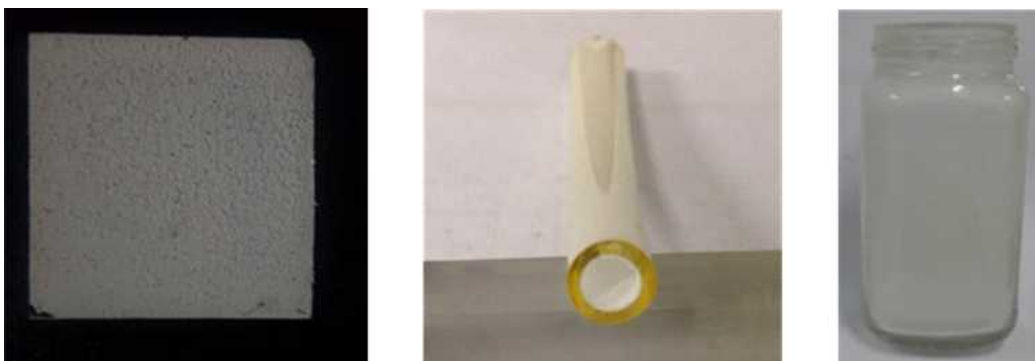


그림 11. 스핀 코팅을 진행한 샘플(왼쪽)과 스프레이 코팅을 통한 좁은 관 내부에서의 코팅(가운데) 및 페인팅 코팅을 통한 곡면의 코팅(오른쪽)

각 방법을 통하여 제작된 아이스포빅 샘플 코팅의 두께는 기존 스핀코팅에 비하여 각각 120 μm, 50 μm 정도증가하였지만 초소수성 특성과 아이스포빅 특성은 기존과 같은 150 ± 5 °, 약 150 kPa을 나타내었다. 따라서 초소수성/아이스포빅 특성을 유지하면서 기존 코팅이 어려웠던 좁은 관, 곡면, 대면적에서도 간단한 방법으로 코팅을 가능하게 하였다. 특히 페인팅 공정은 다른 공정

에 비하여 더 손쉽게 아이스포빅 코팅을 만들 수 있기 때문에 이를 활용하여 새로운 물질에서 적용하였다. 앞선 비스킷 담금 효과로 설명하였던 이론적 내용을 바탕으로 일상생활에 편하게 구할 수 있는 물질 (양초, 실리카겔 흡습제)을 이용하여 초소수성 표면을 제작 하였다 (그림 12).³ 양초의 paraffin와 흡습제인 실리카겔은 특정 표면에너지 차이에 의해 모세관 현상을 통한 초소수성 표면을 형성 하였고, WCA는 164.1 ± 8.2 °로 높은 값을 보여 추후 진행될 아이스포빅 실험에서도 낮은 얼음 접착력이 예상된다.

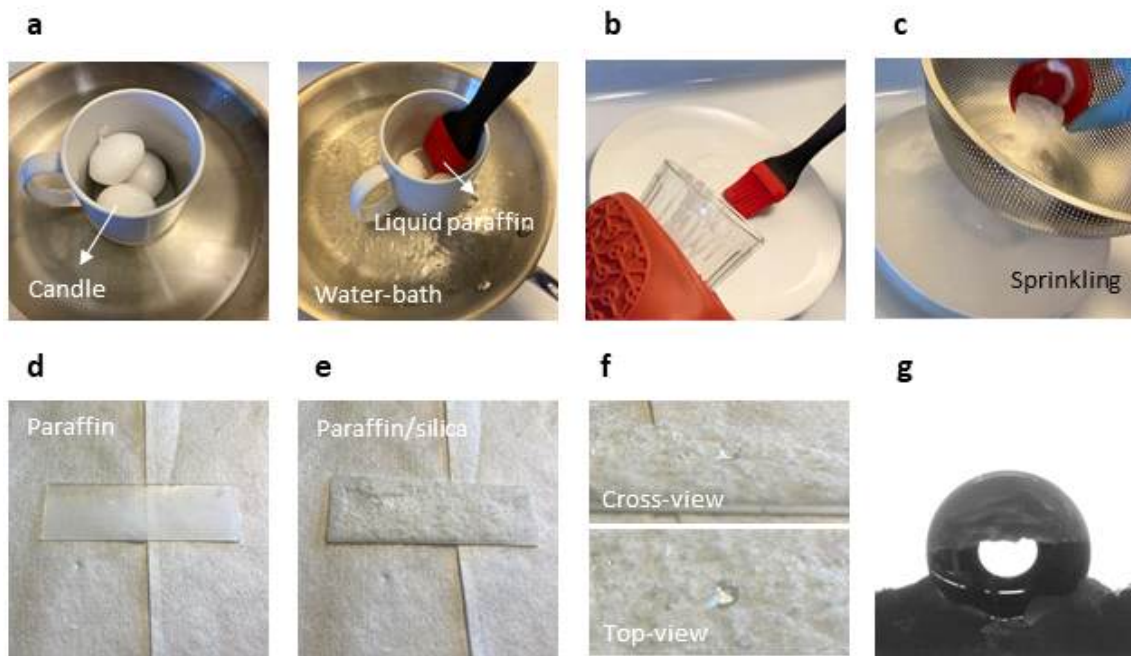


그림 12. 양초를 녹여 액체상태의 paraffin을 얻고(a), 페인팅 공정을 이용하여 대면적 코팅을 진행(b), 이후 실리카겔을 뿌려줌으로써 나노구조화 코팅 형성과(d, e, f) 해당 샘플의 CA 분석(g)

3.4 다양한 폴리머 소재를 이용한 아이스포빅 코팅 소재 연구

PDMS는 간단한 경화 과정과 더불어 낮은 표면에너지로 인하여 표면의 초소수성 및 아이스포빅 특성 개질에 용이하지만, 물리적 특성이 약하다는 단점이 있다. 아이스포빅 코팅은 얼음을 표면에서 제거하기 위하여 압력을 가할 때 substrate에서 떨어지거나 물리적으로 파손되지 않아야 하기 때문에 PDMS의 단점을 보완하기 위하여 다양한 폴리머 소재를 이용한 아이스포빅 코팅이 연구가 필요하다. 따라서 본 연구진은 다양한 폴리머의 특성(표면 에너지, 솔루션의 점도, 경화특성, 인장강도 등)을 고려하여 아이스포빅 연구에 적용될 폴리머를 선정하였다. (표 3)

폴리머 종류	PDMS (Polydimethylsiloxane) ⁴	PVDF (Polyvinylidene fluoride)	PTFE (Polytetrafluoroethylene)	EP (Epoxy)
표면에너지 (mJ/m ²)	22.1	25	19	45.8

표 3. Icephobic 코팅을 위한 소수성 폴리머와 표면에너지

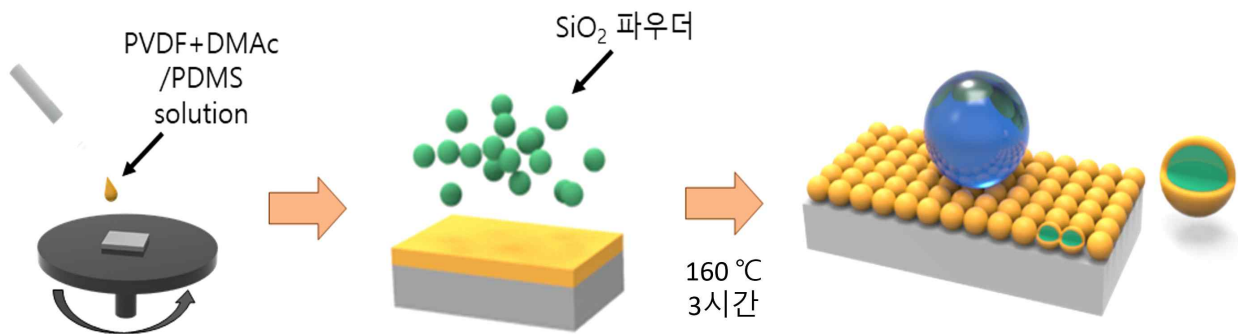


그림 13. SiO₂/PDMS-PVDF 코팅 제작 공정 과정

PDMS의 약한 물리적 특성을 보완하기 위하여 선정된 PVDF는 PVDF 파우더를 DMAc에 1:4의 비율로 용해되어 형성된 PVDF 솔루션과 PDMS 솔루션을 일정 무게 비율로 혼합하여 PDMS-PVDF 솔루션의 형태로 사용하였다. 본 연구진은 PVDF 코팅의 경화 온도, spin coating의 condition등을 setting하였다. (그림 13) Spin coating은 2cm X 2cm 크기의 substrate에 약 0.4 g의 솔루션에 대하여 100RPM에서 5초 진행 후, 800RPM에서 60초간 진행하였으며, 200 메쉬 사이즈의 체를 이용하여 irregular 형태의 평균 입도 5.4 μm SiO₂ 파우더를 표면이 완전히 덮일 때까지 약 0.1 g 뿌려주었다. 이후 비스킷 덩킨 효과에 의하여 PDMS가 SiO₂파우더를 완전히 코팅할 수 있도록 상온에서 10분간 대기한 후 경화 과정은 60% 습도 환경에서 160 $^{\circ}\text{C}$ 로 예열된 hot plate에서 3시간 동안 진행하였다. 이후 질소 블로잉을 통하여 PDMS-PVDF 솔루션과 결합하지 않은 SiO₂ 파우더를 제거하여 SiO₂/PDMS-PVDF 코팅을 제작하였다. 이때, PVDF는 경화 공정 조건(용매, 온도, 습도 등)에 의하여 상(phase)이 결정되는데 본 연구의 PVDF 경화 공정에서는 알파 상이 형성되는 것을 FT-IR과 XRD를 통하여 확인하였다. (그림 14)

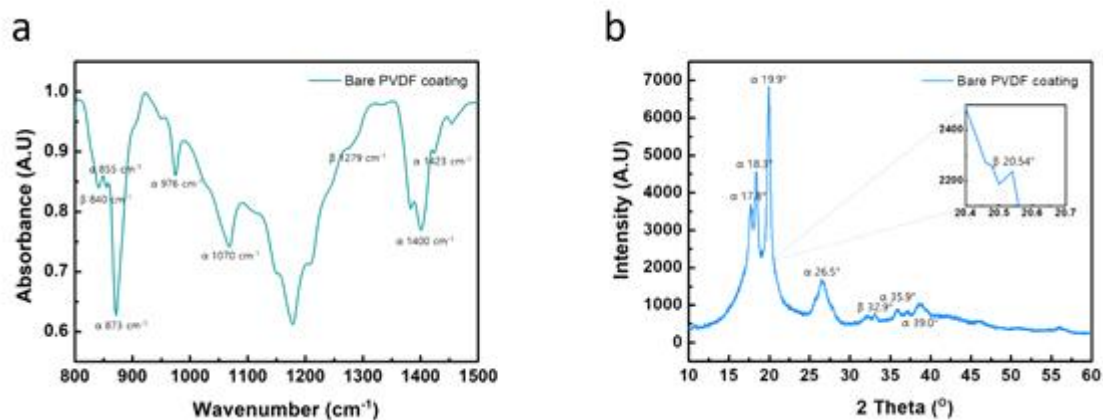


그림 14. 160 °C의 핫플레이트에서 경화시킨 PVDF 코팅의 FT-IR(a), XRD(b) 분석 결과⁵⁻⁹

PVDF분자 내의 C-F 결합은 강한 극성을 유도하지만 단량체가 서로 반대 방향으로 정렬된 알파 상의 경우에는 쌍극자 모멘트가 상쇄되어 무극성 특성을 가져 초소수성, 아이스포빅 특성 형성에 유리하다. 그림 15는 PDMS-PVDF 솔루션으로 제작한 SiO₂/PDMS-PVDF 코팅의 표면을 EDS 분석한 결과이다. PVDF의 농도에 상관없이 PVDF의 플루오린이 SiO₂/PDMS-PVDF 표면의 전반에 걸쳐 검출되었다.

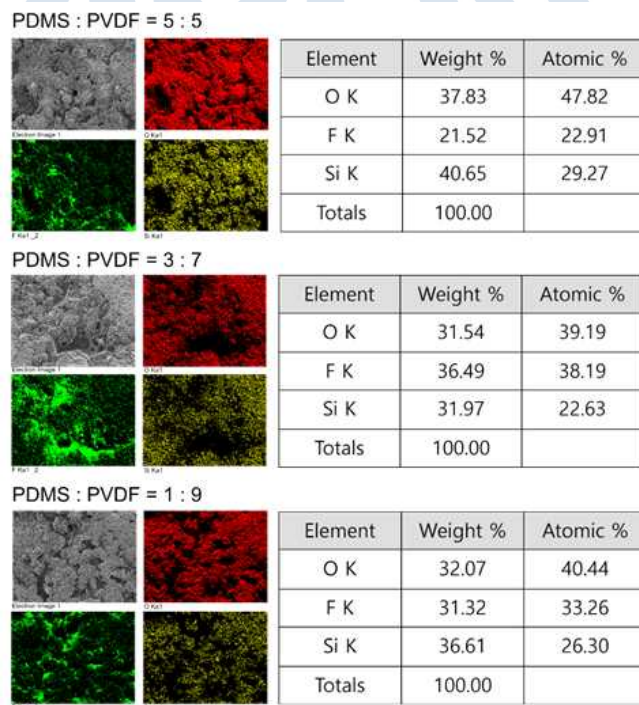


그림 15. PVDF 농도에 따른 SiO₂/PDMS-PVDF 코팅의 EDS 분석 결과

이는 PDMS와 마찬가지로 PDMS-PVDF 솔루션이 표면 조도를 형성하는 SiO₂ 파우더의 표면을 덮었다는 것을 나타낸다. 이는 SiO₂ 파우더에 PDMS-PVDF가 충분히 코팅되어 물/얼음과의 반발을 가능성을 암시한다. 그림 16a는 SiO₂ 파우더 입도와 PDMS-PVDF 솔루션의 농도에 따른 PDMS-PVDF 코팅의 조도를 나타낸다. 위에서 설명했던 것과 같이 파우더의 입도와 Ra는 반비례하여 SiO₂ 입도가 작아질수록 SiO₂/PDMS-PVDF 코팅은 더 큰 조도를 가지며, 이전 SiO₂/PDMS 코팅의 표면과 비슷한 Ra 양상을 나타내었다. (그림 16a 샘플의 표면 나노구조는 그림 17에서 확인할 수 있다.) 그러나 SiO₂/PDMS-PVDF 코팅은 SiO₂/PDMS의 조도와 비슷한 경향을 나타내지만, 대체적으로 향상된 소수성과 아이스포빅 특성에서 차이를 보였다. (그림 16b-d) 특히 SiO₂/PDMS-PVDF(5:5), SiO₂/PDMS-PVDF(3:7) 코팅은 SiO₂ 파우더의 입도가 1.3 μm 일 때 SiO₂/PDMS의 얼음 접착력보다 2배 감소된 약 40 kPa의 얼음 접착력을 보였다. 이러한 SiO₂/PDMS-PVDF과 SiO₂/PDMS 코팅의 소수성, 아이스포빅 특성 차이는 PVDF 코팅의 경화 특성으로 인한 표면의 변화로 설명될 수 있다.

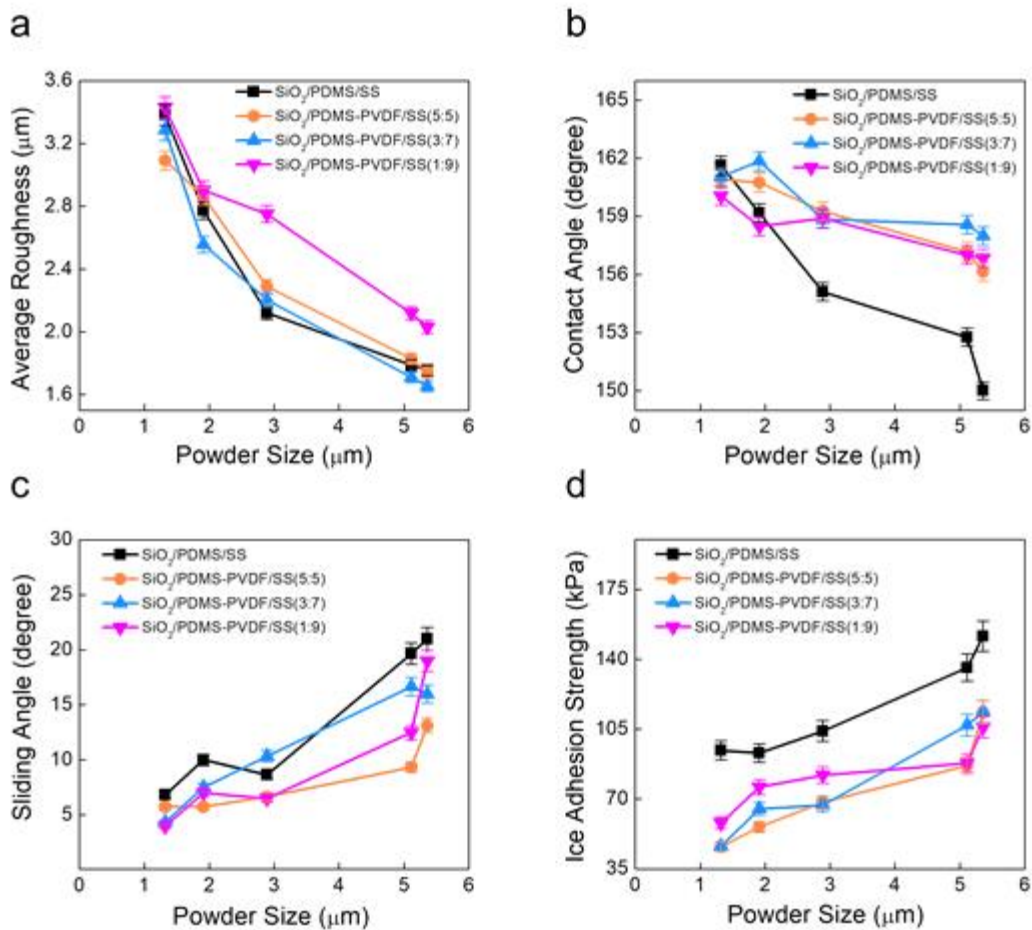


그림 16. SiO₂ 파우더 입도와 PDMS-PVDF 솔루션의 농도에 따른 Ra(a), WCA(b), WSA(c), 얼음 접착력(d)

그림 17은 PVDF의 함량에 따른 코팅의 표면을 관찰하기 위하여 사용된 평균입도 5 μm 의 구형 SiO₂ 파우더와 각 코팅의 표면을 SEM으로 분석한 이미지이다. 그림 17a, b의 구형 SiO₂ 파

우터와 SiO_2/PDMS 코팅에서는 비교적 작은 SiO_2 파티클이 SiO_2 파우더에 붙어있음을 확인할 수 있다. 또한 SiO_2/PDMS 코팅은 SiO_2 파우더가 이루는 미세구조 내부를 PDMS가 전부 채우고 있음을 확인할 수 있다.

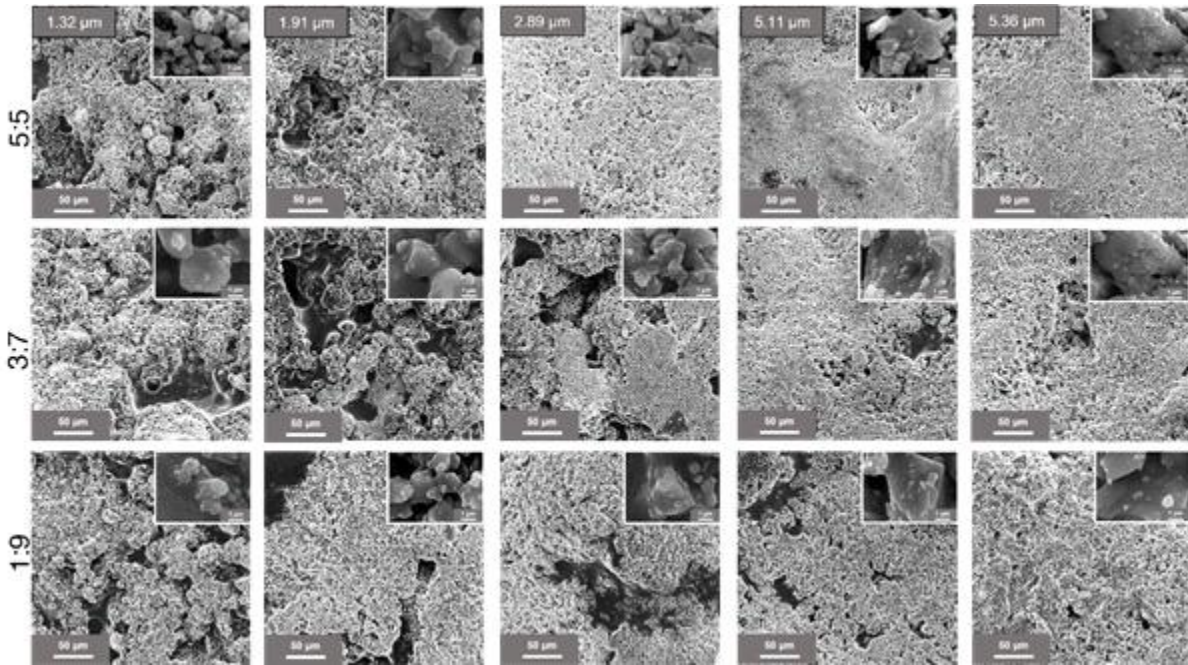


그림 17. SiO_2 파우더 입도와 PDMS-PVDF 함량에 따른 표면의 SEM 이미지 분석

극지연구소

그러나 PDMS의 함량이 줄어들고 PVDF의 함량이 증가할수록 SiO_2 파우더 사이를 채우던 PDMS가 줄어들며, SiO_2 파우더 표면에 PVDF가 응집되어 PVDF 파티클이 형성됨으로써 나노 단위의 요철이 증가되는 것을 확인하였다. 이러한 차이는 SiO_2/PDMS 와 $\text{SiO}_2/\text{PDMS-PVDF}$ 의 경화 과정의 차이에서 발생한다. 그림 18g, h는 SiO_2/PDMS 코팅과 $\text{SiO}_2/\text{PDMS-PVDF}$ 코팅의 경화 메커니즘을 나타낸 모식도이다. PDMS솔루션은 경화 과정에서 약 2 %의 부피 수축이 발생하여 그림 18g와 같이 큰 변화가 일어나지 않는다. 그러나 PDMS-PVDF솔루션은 PVDF의 용해 목적으로 사용된 DMAc의 기화로 인하여 경화과정에서 PDMS-PVDF 폴리머의 두께가 감소하며, PVDF는 경화 과정에서 약 40 %의 부피 수축이 일어나 SiO_2 파우더 사이에 빈공간이 형성된다. (그림 18h) 부피 수축으로 인한 PVDF의 응집과 더불어 경화 과정에서 대기의 수증기는 PVDF와 기상 유도 상분리를 일으켜 PVDF가 결정의 형태를 띄게 한다.⁶ 이러한 나노미터 단위의 거칠기 증가율은 SiO_2 파우더가 이루는 마이크로미터 단위의 조도에 의하여 Ra 분석으로 분별할 수 없다. 하지만 이러한 나노 단위의 요철은 표면과 물/얼음 사이에 더 많은 공기층을 형성하여 향상된 소수성과 아이스포빅 특성을 갖게 하여 PVDF가 함유된 코팅이 그렇지 않은 코팅에 비하여 더 높은 소수성과 아이스포빅 특성을 나타내게 되는 것이다.

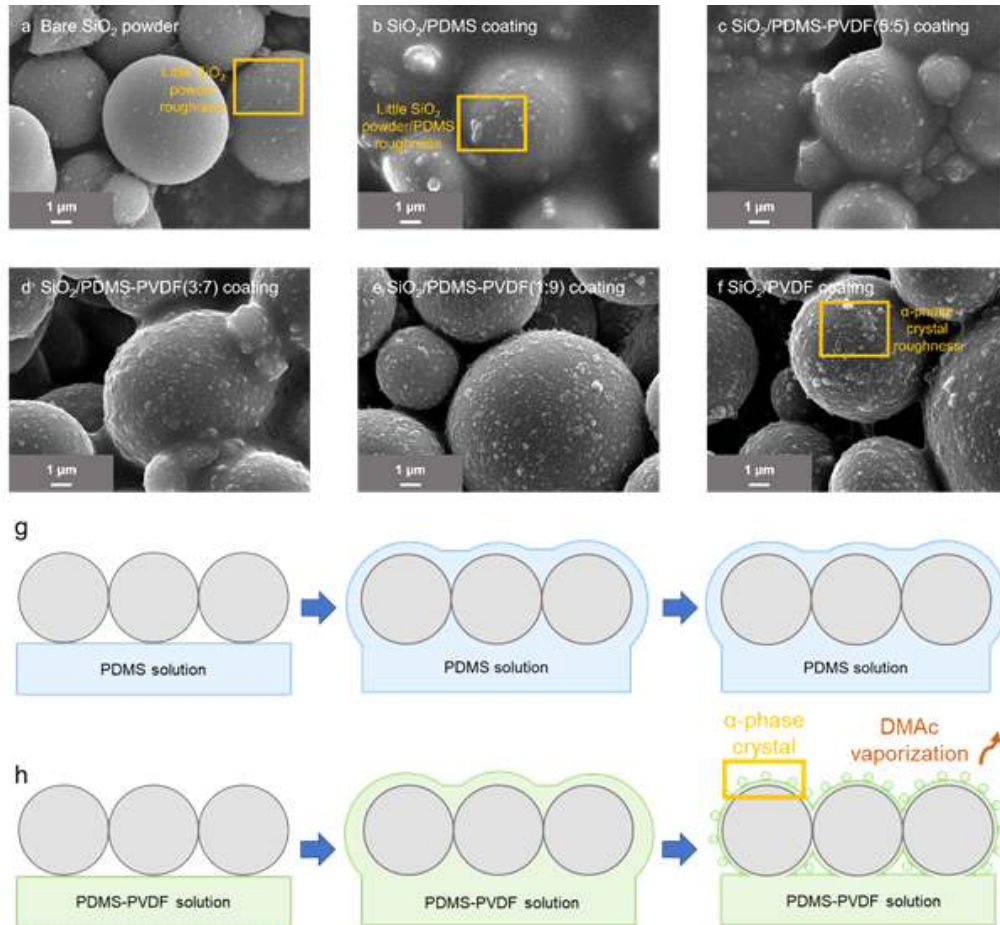


그림 18. 분석에 사용된 SiO₂ 파우더(a), SiO₂/PDMS(b), PVDF 함량에 따른 SiO₂/PDMS-PVDF(c-e), SiO₂/PVDF 코팅 표면의 SEM 이미지와 SiO₂/PDMS(g), SiO₂/PDMS-PVDF(h) 코팅의 경화 메커니즘¹⁰

3.5 아이스포빅 코팅의 내구성 평가

아이스포빅 코팅은 극한의 상황에서 표면에서 얼음을 제거하기 위하여 가해지는 압력을 견딜 수 있는 내구성을 지녀야 한다. 따라서 본 연구진은 테이프 박리 측정법과 peel-off 시험을 통하여 코팅과 substrate의 접착력을 분석하였다. 테이프 박리 측정법은 공인 측정법 ASTM D3359로 코팅면을 직각의 격자 무늬로 절단한 후 공인 시험 테이프를 붙인 후 천천히 떼어내면서 각각의 코팅층이 분리되는 정도를 확인하는 것이다. 그림 19는 테이프 박리 측정후의 코팅을 나타낸다. PDMS, PDMS-PVDF, PVDF 코팅 모두 테이프 박리 시험 이후에도 substrate에 완벽하게 접착되어 있는 5B 규격의 코팅 접착력을 나타내었다.

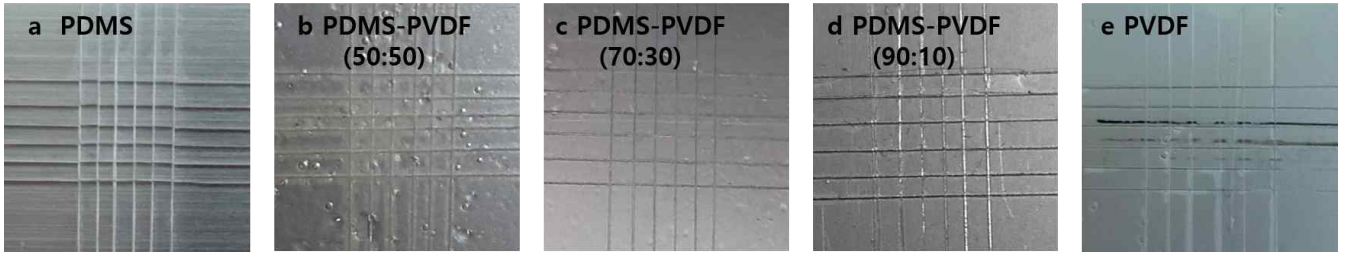


그림 19. PDMS, PDMS-PVDF, PVDF 코팅의 ASTM D3359 테이프 박리 시험 이후의 코팅

본 연구진은 코팅의 접착력을 정량적으로 분석하기 위하여 peel-off 시험을 진행하였다. Peel-off 시험은 그림 20과 같은 샘플을 통하여 이루어졌다. 슬라이드 글라스위에 각 코팅 솔루션이 스핀코팅된 substrate을 부착시키고 60메쉬의 구리망을 얹어 경화시킴으로서 코팅과 구리망을 부착시켰다. 이후 슬라이드 글라스를 고정시키고 구리망을 180도 방향으로 뜯으면서 substrate와 icephobic 코팅의 접착력을 측정하였다.

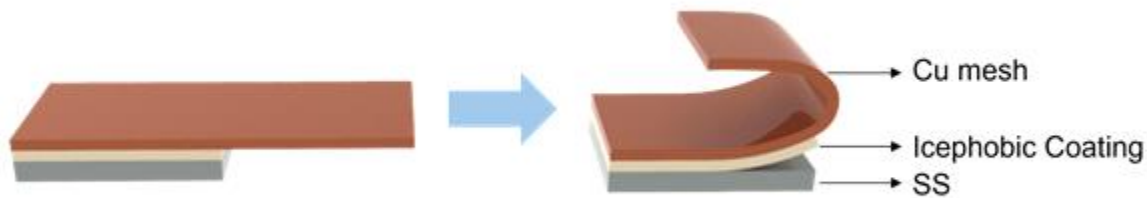


그림 20. Peel-off 실험의 모식도

그림 21a에서 각 코팅에 대한 peel-off 측정 결과를 확인할 수 있다. PDMS는 표면과 최대 249 gf/mm의 접착력을 나타낸다. 하지만 PDMS-PVDF 코팅은 PDMS와 PVDF의 무게 비율이 5:5일 때 PDMS에 비하여 최대 4.6배의 높은 1160 gf/mm의 접착력을 나타내었다. PDMS와 PVDF의 무게 비율이 3:7, 1:9일 때에도 각각 735, 684 gf/mm로 PDMS보다 높은 접착력을 보였다. PDMS-PVDF 코팅이 PDMS에 비하여 높은 접착력을 가지는 것은 PVDF의 극성을 띄는 베타상의 분자 특성에 영향을 받는다. 코팅과 substrate의 접착력은 표면의 기계적 결합과 정전기적 결합에 기인하는데 PVDF 경화 시 확인할 수 있는 일부의 베타상은 PVDF의 단량체가 서로 한 방향으로 정렬되어 쌍극자 모멘트가 극대화되어 극성 특성을 가지게 된다. 이러한 극성을 띄는 분자는 SS표면의 metal oxide와 정전기적 분자 결합을 통하여 무극성의 PDMS에 비하여 높은 접착력을 가지게 되는 것이다.

하지만 PVDF가 70 wt% 이상으로 증가하게 되면 오히려 substrate와 PDMS-PVDF 코팅의 접착력이 낮아지는 것이 확인되었다. 이는 PVDF 코팅 경화시 PVDF가 수축하여 substrate와의 기계적인 결합면적이 작아지는 것으로 설명이 가능하다. 그림 21b의 모식도와 같이 경화과정에서 약 40% 가량 수축하는 PVDF의 특성으로 인하여 코팅과 substrate의 기계적인 결합 면적이 작아진다. 따라서 PVDF 함량이 증가할수록 코팅 자체의 수축률도 증가하기 때문에 PVDF 함량이 증

가할수록 코팅의 접착력이 작아지는 것이다. 해당 실험 결과는 PVDF의 함량을 조절하는 간단한 방법을 통하여 아이스포빅 코팅의 접착력을 증가시켰다.

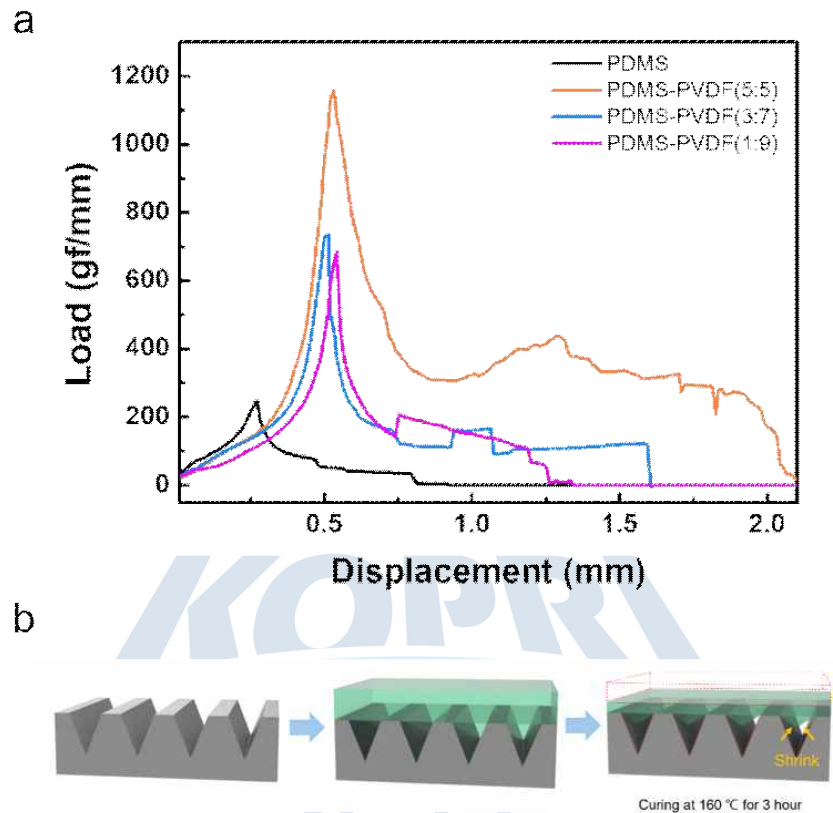


그림 21. PDMS, PDMS-PVDF 코팅의 peel-off 접착력 시험 결과(a) 및 PVDF 코팅 수축에 의한 접착 면적 감소 모식도

또한 각 코팅의 내구성을 측정하기 위하여 인장강도 시험과 연필경도 시험을 진행하였다. 인장강도 시험편은 비규격 시험편으로 제작된 40 mm X 10 mm 면적의 폴리머를 약 0.2 mm 두께로 제작되었으며 SiO₂ 파우더를 뿌리지 않은 bare 폴리머에 대하여 이루어졌다. 그림 22a에서 확인할 수 있듯이 PDMS는 0.9 MPa의 매우 낮은 인장강도를 가지고 있지만 45% 이상의 높은 연신율을 가지고 있다. 이와 반대로 PVDF는 4.8 MPa의 높은 인장강도를 가지고 있으며 1.5%의 매우 낮은 연신율을 나타낸다. 이러한 각 폴리머의 기계적 특성으로 인하여 PDMS-PVDF는 각 함량에 따라 PDMS와 PVDF의 중간 특성을 갖는 것을 확인하였다. PVDF 함량이 증가할수록 더 높은 인장강도를 가진 아이스포빅 코팅의 제조가 가능하다. 또한 본 연구진은 인장강도 시험과 별개로 연필경도 시험을 통하여 코팅의 내구성을 분석하였다. 연필 경도 시험은 각 하중을 1 kg으로 고정하여 경도가 다른 연필로 코팅 표면을 긁으며 경도를 측정하는 시험법이다. 각 시험은 파우더로 인한 표면의 불균일성으로 인하여 3번씩 측정 후 평균값을 도출하였다. (이때 9B 이하의 경도는 10B로 나타내었다) 해당 연필경도 시험으로 PVDF의 함량이 증가할수록 표면의 경도

가 증가하는 것을 확인할 수 있다. (그림 22b) 이는 인장강도 시험과 비슷한 양상으로 PVDF 함량이 증가할수록 코팅의 기계적 강도가 증가함을 나타낸다.

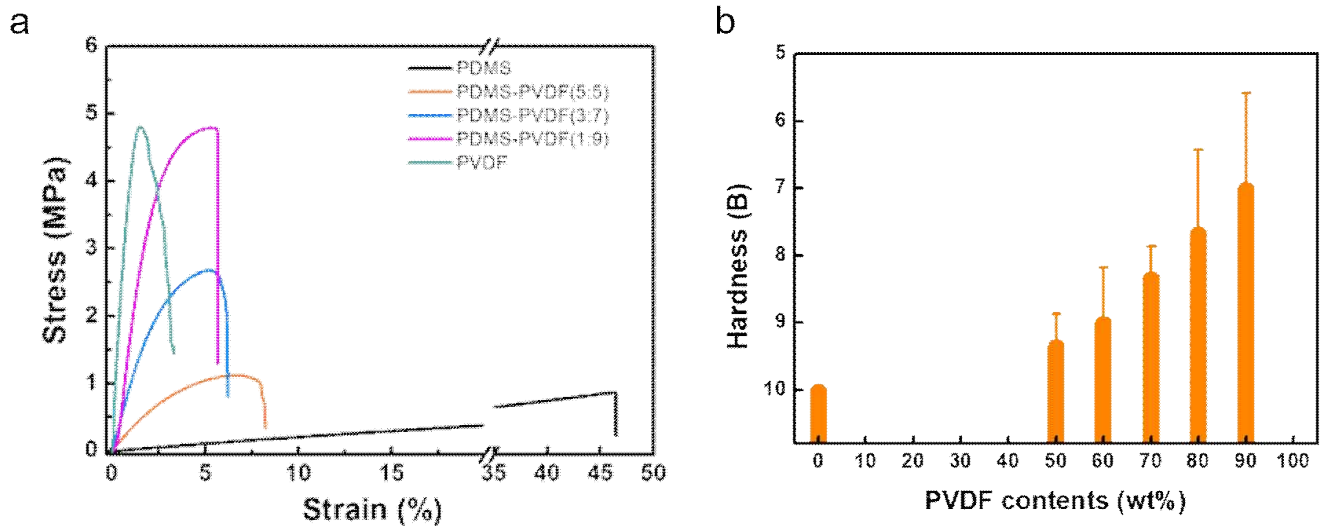


그림 22. PDMS, PDMS-PVDF 코팅의 인장강도(a), 연필경도 시험(b) 결과

3.6 연구개발결과의 우수성

1) 기존 초소수성 코팅 공정의 한계점 개선

- 후처리 공정이 필요 없이 자발적으로 이루어지는 간단한 공정 방법
- 저렴한 재료들로 제작이 가능한 반영구적인 코팅이기에 경제성 측면에서 경쟁력을 갖추

2) Biscuit dunking 현상을 이용한 자발적인 초소수성 코팅

- Stokes' law와 Washburn's equation를 이용하여 PDMS와 SiO_2 nano powder 사이에서 일어나는 자발적인 나노구조화를 계산
- 기존 연구와의 차별화를 두어 아이스포빅 코팅 공정의 독창성을 확보하여 방빙 연구의 국산화를 선도

3) 초소수성과 아이스포빅 특성을 연관시켜 아이스포빅 코팅 제작

- 초소수성 특성과 아이스포빅 특성의 상관관계에 대한 이론적인 접근 및 실험 진행

- 초소수성 특성을 향상을 ice adhesion의 감소에 적용하여 이를 분석하는 연구 진행
- 아이스포빅 특성의 향상을 Cassie - Baxter 모델을 이용하여 표면과 얼음의 미세 접촉면적의 감소로 나타내는 연구 진행

4) 아이스포빅 코팅의 물성 향상을 위한 연구

- SiO_2 나노파우더 입도를 조절하여 최종적으로 아이스포빅한 표면의 개발에 성공
- 표면 거칠기의 변화를 Washburn's equation과 Stokes' law를 사용하여 이론적으로 분석하였으며 이를 실험으로 검증함

5) 실생활에 적용 가능한 코팅방법에 최적화된 솔루션 개발

- Paraffin을 이용하여 실생활에서 직접 적용이 가능한 아이스포빅 코팅에 대한 연구 진행
- 기존 방법으로는 힘들었던 곡면, 대면적에서의 코팅을 페인팅, 스프레이 공정 연구를 통하여 간단한 방법으로 진행시켰고, 이에 대한 아이스포빅 특성을 연구

6) 다양한 폴리머 용융체에 대한 아이스포빅 코팅 개발 연구

- PVDF 폴리머를 첨가하여 PDMS의 소수성, 아이스포빅 특성을 향상
- PVDF 폴리머의 기계적 특성과 일부 극성을 띠는 분자 특성을 이용하여 극지에서 얼음을 제거하기 위한 압력을 가하여도 내구성을 가지는 아이스포빅 코팅 제작

제 4장 연구개발목표 달성도

4.1 연구개발 목표달성도

구 분	%	성취도 판단			특기사항 (우수성 또는 부진사유 등)
		부진	정상	우수	
2019년도 목표 달성도	100%		✓		
2020년도 목표 달성도	100%		✓		
2021년도 목표 달성도	100%		✓		
최종목표 대비 달성도	100%		✓		

4.2 정성적 성과

- 2019년도 정성적 성과

연구개발목표	달성내용	달성도	
초소수성 표면 제작을 위한 방법 설계	Polydimethylsiloxane polymer를 이용한 superhydrophobic 박막 공정 개발	100	%
아이스포빅 코팅에 대한 계면특성에 관한 연구	SiO ₂ /PDMS 필름 접착과 초소수성 특성의 안정성/신뢰성을 연구	100	%

- 2020년도 정성적 성과

연구개발목표	달성내용	달성도	
아이스포빅 PDMS의 페인팅 코팅 기술 연구	페인팅 코팅 및 스프레이 코팅에 적합한 코팅 솔루션 연구	100	%
아이스포빅 PDMS의 스프레이 코팅 기술 연구	코팅막이 나노구조화 되는 특성과 아이스포빅 특성을 비교 연구	100	%
	아이스포빅 특성을 극대화할 수 있는 최적화된 코팅 공정 연구	100	%
	아이스포빅 PDMS의 스프레이 코팅 기술 연구	100	%
	테스트 장비에 아이스포빅 코팅 후 결빙 테스트 및 결과 분석	100	%

- 2021년도 정성적 성과

연구개발목표	달성내용	달성도	
다양한 폴리머 소재를 이용한 아이스포빅 코팅 소재 연구	다양한 폴리머 용융체의 열역학적 경화 특성을 연구	100	%
	자발적으로 표면이 나노구조화 되는 코팅 소재를 합성 및 코팅 공정 개발	100	%
	극지연구소 현지 환경에서 내구성을 확보하기 위한 코팅 소재 연구	100	%

4.3 정량적 성과

- 2019년도 정량적 성과

구 분		목표(건)	달성 실적(건)	주저자 실적	달성도		비고
국외 논문	SCI						
	SCIE						
국내 논문	SCI						
	SCIE						
특 허 출 원							
기 타		Ice chamber 제작	Ice chamber 제작		100	%	얼음의 집착력을 평가하기 위한 ice chamber 제작

- 2020년도 정량적 성과

구 분		당해연도 목표(건)	달성 실적(건)	주저자 실적	달성도		비고
국외 논문	SCI	1	1	주저자 1건	85	%	1건 출판
	SCIE						
국내 논문	SCI						
	SCIE						
특 허 출 원		1	1	발명자 1건	100	%	1건 출원

- 2021년도 정량적 성과

구 분		목표(건)	달성 실적(건)	주저자 실적	달성도		비고
국외 논문	SCI	2	3	주저자 1건	80	%	1건 출판 2건 작성 중
	SCIE					%	
국내 논문	SCI					%	
	SCIE					%	
특 허 출 원		2	2		90	%	국내 1건 , 국외 1건 작성 중



제 5장 연구개발결과의 활용계획

5.1 활용방안

본 과제를 통해 개발하고자 하는 아이스포빅 코팅 기술은 코팅 막 소재 표면의 자발적 나노구조화를 통해 별도의 후처리 공정 없이도 초소수성 아이스포빅 특성이 구현되는 것을 목표로 하며, 코팅 재료만 있으면 대면적을 쉽게 아이스포빅 코팅할 수 있고 부분적인 손상에 대해서도 쉽게 복구할 수 있다. 이는 혹한의 환경에서 사용되는 다양한 장치와 장비의 표면을 초소수성 아이스포빅 코팅을 하여 결빙으로부터 보호할 수 있고 혹한 속에서도 원활한 작동과 오작동을 예방할 수 있다. 본 과제를 통해 개발한 원천기술은 기술이전을 하거나 사업화함으로서 제품 및 초소수성 코팅 서비스를 개발하여 활용할 수 있다.



그림 23. 아이스포빅 코팅 활용 분야

5.2 기대효과

간편하게 아이스포빅 코팅을 할 수 있는 기술을 이용하여 혹한에서 운용되는 다양한 장치와 장비를 결빙으로부터 보호할 수 있고 결빙이 되더라도 쉽게 제빙할 수 있도록 하여 유지관리 비용을 낮출 수 있다. 결빙으로 인한 장비의 사용 불능이나 오작동을 예방하여 극지에서의 원활한 임무 수행을 가능하도록 하며 유사시 연구원의 생존을 보장할 수 있다. 극지연구소뿐 아니라 겨울철 얼음을 제거하기 위해 소모되는 사회적 및 경제적인 비용을 생각해보면, 아이스포빅 코팅을 다양한 곳에 응용하여 매우 유용하게 사용하게 될 것으로 기대된다.

얼음을 녹이기 위해 사용되는 제빙제가 상당량 사용되고 있는데 이들 액체들이 지하수로 흘러들어가 환경을 오염시킬 수 있을 뿐 아니라 매년 반복적으로 사용해야 하는데, 한 번의 아이스포빅 코팅으로 쉽게 제빙을 할 수 있으면 이러한 환경적/경제적 비용을 줄일 수 있다. 초소수성 코팅과 아이스포빅 코팅을 동시에 할 수 있는 원천기술을 확보함으로써 방빙/제빙 코팅 기술 경쟁력을 확보하고 관련 산업을 선도할 수 있다.

5.3 연구종료후 성과창출 계획

구분	주요내용	의의(시사점)	비고
논문	1년 이내 SCI급 논문 2편 생산	효과적인 제빙 관리를 할 수 있는 아이스포빅 코팅기술을 연구하여 극지환경뿐만 아니라 일상생활에서도 적용 가능한 기술을 개발한다. 이는 기존 아이스포빅이 가지고 있는 사회적/경제적 단점을	2건 작성 중
지적재산권	2년 이내 국외특허출원 1건	국내에 결빙을 방지하는 코팅 기술이 미비하고, 제빙에 필요한 사회적/경제적 비용을 생각할 때 방빙 코팅 기술의 국산화는 높은 잠재력을 가지고 있다.	국외 1건 작성중
	2년 이내 국내특허출원 2건	해외에서는 이미 아이스포빅 코팅 특성을 구현하기 위해 다양한 소재를 이용하여 연구가 활발하게 진행되어 있고, 일부는 제품으로 출시되고 있다.	국내 1건 출원 중, 국내 1건 작성 중
인력양성	극지연구 장비 관리 분야 전문가로 양성 (석사2명, 박사3명 목표)	혹한의 환경 속에서 장비의 오작동으로 인한 임무 수행 및 연구원의 생존에 관련된 문제를 예방한다. 국내 아이스포빅 관련 연구가 미비하기 때문에 아이스포빅 코팅이 필요한 다양한 분야에서 필요로 하는 전문가로 양성될 수 있다.	박사3명 달성
	극지연구 소재 분야 전문가로 양성 (석사2명, 박사3명 목표)	해당 과제 경험을 통하여 극지 환경에서 필요한 다양한 소재를 개발하는 데 참여할 수 있다.	박사3명 달성
기타	국가연구개발사업으로 발전	결빙으로 인하여 발생하는 항공기, 선박 사고에 대한 문제를 예방하고, 제빙제로 인한 환경오염의 문제를 최소화 할 수 있다.	-

제 6장 참고문헌

- 1) F. Tarpoudi Baheri, L.D. Poulikakos, D. Poulikakos, T.M. Schutzius (2021) Cold Regions Science and Technology doi.org/10.1016/j.coldregions.2021.103405
- 2) Irajizad, Peyman; Al-Bayati, Abdullah; Eslami, Bahareh; Shafquat, Taha; Nazari, Masoumeh; Jafari, Parham; Kashyap, Varun; Masoudi, Ali; Araya, Daniel; Ghasemi, Hadi (2019). Stress-Localized Durable Icephobic Surfaces. Materials Horizons, (), 10.1039.C8MH01291A-. doi:10.1039/c8mh01291a
- 3) Yasmeen, S.; Yoon, J.; Moon, C. H.; Khan, R.; Gaiji, H.; Shin, S.; Oh, I. K.; Lee, H. B. R. Self-Formation of Superhydrophobic Surfaces through Interfacial Energy Engineering between Liquids and Particles. Langmuir 2021, 37 (17), 5356–5363. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00481
- 4) Perumal, J.; Yoon, T. H.; Jang, H. S.; Lee, J. J.; Kim, D. P. Adhesion force measurement between the stamp and the resin in ultraviolet nanoimprint lithography-an investigative approach. Nanotechnology 2009, 20, 055704
- 5) Li, M.; Katsouras, I.; Piliego, C.; Glasser, G.; Lieberwirth, I.; Blom, P. W. M.; De Leeuw, D. M. Controlling the Microstructure of Poly(Vinylidene-Fluoride) (PVDF) Thin Films for Microelectronics. J. Mater. Chem. C 2013, 1, 7695–7702.
- 6) Venault, A.; Ballard, M. R. B.; Huang, Y.-T.; Liu, Y.-H.; Kao, C.-H.; Chang, Y. Antifouling PVDF Membrane Prepared by VIPS for Microalgae Harvesting. Chem. Eng. Sci. 2016, 142, 97–111.
- 7) Hieu, L. T.; So, S.; Kim, I. T.; Hur, J. Zn anode with flexible β -PVDF coating for aqueous Zn-ion batteries with long cycle life. Chem. Eng. J. 2021, 411, 128584.
- 8) Wan, C.; Bowen, C. R. Multiscale-Structuring of Polyvinylidene Fluoride for Energy Harvesting: The Impact of Molecular-, Micro- and Macro-Structure. J. Mater. Chem. A 2017, 5, 3091–3128.
- 9) Wu, Y.; Du, X.; Gao, R.; Li, J.; Li, W.; Yu, H.; Jiang, Z.; Wang, Z.; Tai, H. Self-Polarization of PVDF Film Triggered by Hydrophilic Treatment for Pyroelectric Sensor with Ultra-Low Piezoelectric Noise. Nanoscale Res. Lett. 2019, 14, 72.
- 10) Chan Hui Moon, Sumaira Yasmeen, Kiho Park, Houda Gaiji, Changhyun Chung, Hyoungkwon Kim, Hyoun-Seok Moon, Jang Wook Choi, and Han-Bo-Ram Lee, Icephobic Coating through a Self-Formed Superhydrophobic Surface Using a Polymer and Microsized Particles, ACS Applied Materials & Interfaces 2022, 14, 2, 3334–3343, DOI: 10.1021/acsami.1c22404

주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 PAP사업 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 PAP 사업으로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.

