

폴리카보네이트 성형품의 방빙 특성 구현을 위한 마이크로/나노 구조의 초발수성 표면 개발

Development of micro/nanostructured superhydrophobic surface for anti-icing property of injection molded product with polycarbonate

이 종 현(Jong Hyun Lee), 차 경 제(Kyoung Je Cha)

Smart Manufacturing Technology R&D Group
Korea Institute of Industrial Technology
{jhleekaka,kjcha}@kitech.re.kr

요 약

저온환경에서의 플라스틱 제품은 결빙, 응고, 물리적 수축 등의 물리적 변화가 발생하며, 이러한 변화는 제품의 절연 불량, 잔금 발생, 기계적 고장, 강도 저하, 마모 증가 등의 문제를 야기한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 저온 환경에서의 방빙특성을 얻기 위해서 접촉각이 150° 이상인 초소수성 표면에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 초소수성 표면을 구현하기 위해서는 마이크로/나노 구조 패턴을 통해 표면 에너지를 감소시키고, 패턴사이의 공기층을 형성하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 폴리카보네이트를 이용한 미세사출 성형 공정을 통해 마이크로 구조 패턴 표면을 제작하고, 나노 실리카 기반의 발수코팅제를 활용하여 마이크로/나노 구조의 초소수성 표면을 구현하는 방법을 제안하였다.

키워드: 폴리카보네이트, 초소수성, 방빙, 미세사출성형, 마이크로/나노구조패턴

Abstract

In a low-temperature environment, physical changes such as freezing, solidification and shrinkage occur in plastic products. These changes cause problems such as insulation failure, mechanical failure, strength reducing, and wear increasing. In order to overcome the problems, many researches on superhydrophobic surfaces with a contact angle of 150° or more are actively conducted for obtaining the anti-icing property. To get the superhydrophobic surface, it is important to reduce the surface energy through the micro/nanostructured patterns and form an air layer between the patterns. In this study, we have proposed a fabrication method of microstructured patterned surface by micro-injection molding process with polycarbonate, and then to realize a micro/nanostructured superhydrophobic surface by using a nanosilica-based water-repellent coating agent.

Key words: Polycarbonate, Superhydrophobic, Anti-icing, microinjection molding, condition optimization, Micro/nano structured pattern

1. 서론

초기의방빙(anti-icing) 기술은 항공기의 동체나 날개에 발생할 수 있는 문제점을 보완하기 위해 개발되었다. 2012년 러시아 튜멘 지역의 결빙으로 인한 항공기 추락사고 사례처럼 비행기 날개 표면의 결빙으로 인한 양력 변화와 레이더 시스템의 기능 저하로 인한 사고가 빈번하게 발생하고 있다. 이와 같이 저온 환경에서 제품의 결빙(freezing), 응고(solidification), 강도의 저하, 수축(shrinkage) 등의 물리적인 변화가 생기며, 이러한 변화는 절연 불량(insulation failure), 잔금 발생(mechanical failure), 기계적 고장, 강도 저하(strength reducing), 마모 증가(wear increasing)의 문제로 이어진다[1][2].

이로 인해 레이더, 반도체, 자동차, 항공기산업, 풍력발전 등 다양한 분야에서 초소수성(superhydrophobic) 표면을 구현하여 제품 표면에서 발생하는 결빙을 사전에 방지하고자 하는 기술에 대한 요구가 증가하고 있다. 최근 연구에 따르면 방빙 특성은 제품의 접촉각(contact angle)이 150° 이상인 초소수성 표면에서 나타날 수 있으며, 이러한 초소수성 표면은 제품 표면에 물리적, 화학적 방법을 통해 마이크로/나노 구조를 형성시켜 표면에 너지 감소와 패턴 사이의 공기층을 형성하여 구현 가능한 것으로 알려져 있다[3][4][5].

최근 금속이나 플라스틱 표면에 초소수성을 구현하기 위해 마이크로/나노 구조를 형성하기 위한 다양한 가공방법이 연구되고 있다. R. Liao 및 Z. Zuo 등이 개발한 부식에 의한 금속 표면 패턴 공정, C. M. Gupta 등이 개발한 나노 표면 코팅기술, 스탬핑 전사 공정을 이용한 마이크로/나노 패턴 공정, W. Li 및 Y. Zhan의 초소수성코팅방법 등 다양한 연구가 대표적이다[6][7][8][9][10]. 폴리머 소재의 경우 핫엠보싱(hot embossing), 임프린트(imprint), 사출성형(injection molding) 등의 폴리머 성형 기술들을 바탕으로 연구가 진행되고 있지만, 마이크로/나노 패턴을 성형하기 위한 스템프와 금형 인서트 제작에 많은 시간과 비용이 소요된다.

본 연구에서는 폴리카보네이트(polycarbonate) 수지를 활용한 미세사출성형 (microinjection molding)을 통해 마이크로 구조 표면을 성형하고, 나노 실리카 코팅 방법을 통해 나노 구조를 형성시켜 마이크로/나노 구조를 갖는 초소수성 표면을 제작하였다. 사출성형을 위한 마이크로 패턴의 금형 인서트는 초정밀 절삭가공과 니켈전주도금(nickel electroforming)을 통해 제작하였으며, 사출성형공정실험을 통해 30 μm 크기의 사각기둥패턴을 갖는 폴리카보네이트 기판(plate)을 성형하였다. 이후 나노 실리카입자를 도포할 수 있는 초소수성코팅제를 활용하여 마이크로/나노 구조 표면을 구현하였다. 최종 제작된 마이크로/나노 구조를 갖는 폴리카보네이트 기판에 대한 접촉각 측정을 통해 초소수성 특성을 확인하였다.

2. 마이크로/나노 구조 표면 제작 공정

2.1. 사출수지 선정

본 연구에 사용된 폴리카보네이트 수지는 다른 플라스틱 소재에 비해 가격 대비 내충격성과 가공성이 우수하여 전자제품과 자동차 등의 내·외장재로 많이 사용된다. 하지만 비결정성재료 중의 하나인 폴리카보네이트는 다른 플라스틱 수지와 비교하였을 때 낮은 용융 흐름 지수(Melt Flow Index) 특성과 높은 수축률을 갖고 있어 마이크로 패턴 성형에 있어 금형 설계 및 높은 온도와 압력의 공정 조건이 요구된다.

2.2. 마이크로 패턴 설계

접촉각(θ)이란 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 이루는 각을 말하며, 크게 두 가지 이론으로 정의된다. 그림 1(a)와 같이 액체가 표면을 완전히 적시는 경우의 접촉각을 설명하는 Wenzel model과 그림 1(b)와 같이 액체가 표면을 완전히 적시지 못하는 경우의 접촉하는 면적의 비율로 접촉각의 변화를 설명하는 Cassie-Baxter model이 있다 [10, 11]. 어느점 이하의 저온 환경

에서 구조물에 의한 방빙 특성을 구현하기 위해서는 Cassie-Baxter model을 따르는 경우가 유리하다. 식(1) Cassie-Baxter model에서 f 는 전체면적 중에 접촉하는 면적의 비를 나타낸다.

$$\cos \theta_{CB} = f \cos \theta_S + (1 - f) \cos \theta_{air} \quad (1)$$

식(1)에 따르면 친수성 표면의 경우에도 거칠기가 증가시킬 경우 접촉각을 크게 할 수 있다. 이에 본 연구에서는 폴리카보네이트의 거칠기를 증가시키기 위해서 성형성과 초정밀 절삭가공의 난이도를 고려하여 30 μm 길이, 높이, 간격을 가지는 사각기둥형상의 마이크로 패턴을 설계하였다.

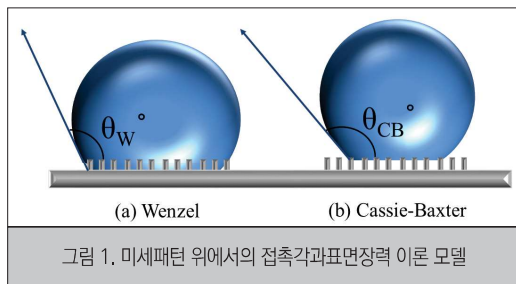


그림 1. 미세패턴 위에서의 접촉각과 표면장력 이론 모델

2.3. 마이크로 패턴 금형 인서트 제작

사출성형공정을 통해 사각기둥 마이크로 패턴을 성형하기 위해서는 사각기둥 패턴의 역상을 갖는 금형 인서트(mold insert)를 필요로 한다. 본 연구에서는 (a)초정밀 절삭가공법 중에 하나인 다이아몬드 터닝 가공(Diamond Turning Machining)을 통해 사각기둥 패턴을 갖는 구리 재료의 몰드 인서트 템플릿을 가공하고, (b)이를 니켈전주도금(nickel electroforming)을 통해 사출성형이 가능한 금속재료의 몰드인서트를 제작하였다. (c)제작된 몰드인서트를 장착할 수 있는 사출금형에 조립한 후, (d)사출공정을 통해 마이크로 사각기둥 패턴 표면을 갖는 폴리카보네이트 기판을 성형하고자 하였다(그림2 참조).

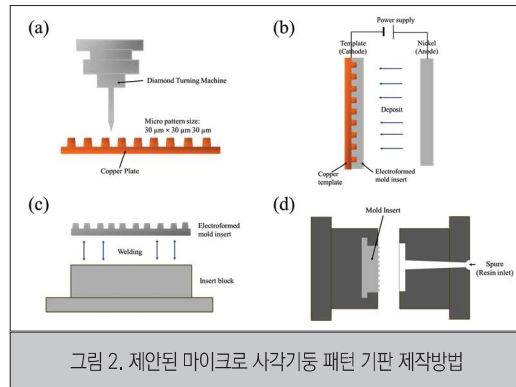


그림 2. 제안된 마이크로 사각기둥 패턴 기판 제작방법

금형인서트 제작을 위한 전주도금용 템플릿을 가공하기 위해서 5 cm x 5 cm 면적의 구리 블록 표면에 다이아몬드 터닝 머신을 이용하여 30 μm 길이, 높이, 간격을 갖는 사각기둥 패턴을 가공하였다. 일반적으로 양각 형상의 마이크로 패턴을 얻기 위해서는 금형 인서트에 바로 홀 가공을 하면 보다 쉽게 금형 인서트를 제작할 수도 있지만 사출 금형강에 강도와 사각기둥 형상의 홀가공은 다이아몬드 터닝 머신으로는 가공이 어렵다. 이에 템플릿을 가공하고 이를 전주도금을 통해 니켈 재료의 금형인서트를 제작하고자 하였다(그림3참조).

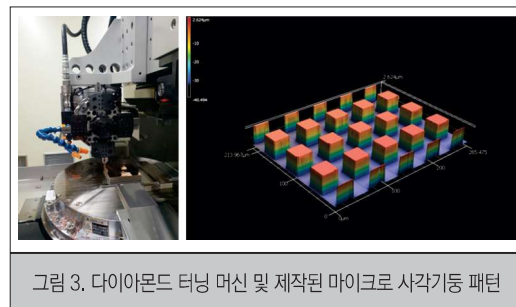


그림 3. 다이아몬드 터닝 머신 및 제작된 마이크로 사각기둥 패턴

전주도금은 상용화된 니켈 설파메이트(nickel sulfamate) 도금액을 이용하여 수행되었다. 도금시 발생하는 내부응력(internal stress)을 고려하여 초기 도금 두께가 마이크로 패턴의 높이 이하일 때에는 0.1~0.3 A/dm² 수준의 비교적 낮은 전류 밀도를 가했으며, 도금 두께가 충분히 올라온 이후에는 1 A/dm² 수준의 전류밀도를 설정하여 최종 1.5mm 이상의 두께를 갖는 금형 인서트 일부를 제

작할 수 있었다. 금형 인서트와 양 테두리를 가공한 후 사출금형 코어에 조립할 수 있는 형태의 금형강 블록에 용접하여 최종 금형 인서트를 제작하였다.

2.4. 사출금형 및 미세사출성형 실험

제작된 몰드인서트를 이용하여 정사각뿔 마이크로 패턴을 성형제작하기 위한 사출성형 공정을 수행하였다. 사출금형은 기본 2단 금형으로 제작된 금형 인서트가 교체가 가능하게끔 설계되었으며, 폴리카보네이트의 낮은 흐름성을 고려하여 마이크로 구조 패턴의 성형성을 확보하기 위해 금형 인서트쪽에 온도를 상승시킬 수 있도록 카트리지 히터를 설치하였다 (그림4참조).

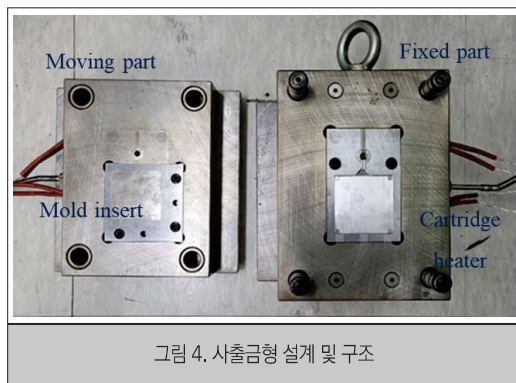


그림 4. 사출금형 설계 및 구조

사출성형에 사용한 수지는 폴리카보네이트 (LUPOY PC1303AH10 grade)를 사용하였으며, 형체력 50톤의 전동사출기(ENGEL-e50)를 활용하였다. 마이크로 구조 패턴의 성형에 있어 가장 중요한 공정 파라미터인 금형 온도의 변화에 따른 마이크로 구조물의 성형성을 파악하였다. 그 밖의 주요 파라미터인 스크류 온도(screw temperature), 수지 온도(melt temperature), 충전 조건(filling condition), 보압 조건(packing condition)에 대한 값은 표1에 나타내었다.

표1. 마이크로 사각기둥 성형을 위한 사출성형 조건

마이크로구조	사각기둥 30 μ m	사용레진	LUPOY PC1303AH10 (LG화학)
건조 조건	시간: 12hrs 온도: 80 $^{\circ}$ C	사출기	ENGEL-e50
냉각시간 (sec)	30	형체력	50ton
스크류 온도 ($^{\circ}$ C)	220 - 230 - 220 - 210		
수지 온도 ($^{\circ}$ C)	230	금형온도 ($^{\circ}$ C)	90, 100, 110, 120
충진(사출)조건	개방위치 (mm)	35	
	V/P 절원 위치 (mm)	17	
	쿠션 (mm)	12	
	사출속도 (cm 3 /sec)	24.5	
	사출압력 (MPa)	150	
보압조건	보압 (MPa)	2단 보압 (200 - 100)	
	보압시간 (sec)	2단 보압 (1 - 1)	

2.5. 나노구조 코팅 및 접촉각 측정

사출성형된 폴리카보네이트 마이크로 구조 패턴 위에 나노 구조를 추가하기 위해서 나노 실리카 기반의 코팅제(Rainok, Bullstone)를 활용하였다. 해당 코팅제는 스프레이 형식으로 도포가 가능하며 표면이 코팅제로 살짝 덮일 정도로 도포 후 시간이 지나면 알코올 성분은 휘발되고 나노 실리카 파티클만 표면에 남는다. 접촉각은 접촉각 측정기(SmartDrop, Femtobiomed)를 사용하여 측정하였으며, 4가지 종류의 폴리카보네이트 표면(평면, 마이크로 구조 패턴, 나노구조, 마이크로/나노 구조 패턴)기판의 접촉각을 각각 측정하여 각 표면의 특성을 평가하였다.

3. 마이크로/나노 구조 표면 제작 결과 및 분석

3.1. 마이크로구조 표면의 사출성형 결과

사출성형 공정은 용융된 고분자가 금형 캐비티 내부를 채우면서 이루어지는데 낮은 온도의 금형 온도와 접촉되는 부분의 고분자부터 고화가 시작되면서 서서히 흐름성을 잃게 된다. 특히 표면의 마이크로 내지 나노 크기의 구조물을 성형할 경우 미세한 패턴의 빈 공간까지 채울 수 있도록 용융된 고분자의 흐름성을 확보해주는 것이 중요하다. 사출성형 공정 파라미터 중 금형온도(mold temperature), 사출속도(injection speed), 사출압력(injection pressure), 보압(packing pressure), 보압시간(packing time) 등이 고분자의 흐름성에 많은 영향을 주는 파라미터이다. 본 연구에서는 금형온도의 변화(90~120 $^{\circ}$ C)에 따른 마이크로 사

각기둥 패턴의 성형성을 평가하였으며, 금형온도 이외의 성형조건은 표1에 정리되어 있는 조건들로 수행하였다. 이를 통해 <그림 5>와 같이 5 cm X 5 cm 면적의 폴리카보네이트 기판을 제작하였다.



그림 5. 금형온도 변화에 따라 사출성형된 폴리카보네이트 기판

성형제작된 폴리카보네이트의 기판 표면을 3차원 표면조도기를 이용하여 분석한 결과 <그림 6>와 같이 금형온도 120°C에서 사각기둥 패턴이 제대로 성형이 되었음을 확인할 수 있으며, 금형온도 110°C 이하에서는 사각기둥이 제대로 성형되지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 언급하였듯이 용융된 고분자가 마이크로 사각기둥의 채우기 전에 고화가 되어 미충진이 발생한 것으로 볼 수 있으며, 본 연구의 사출실험 조건(사출압력(150MPa), 보압(200MPa))이 이미 일반적인 폴리카보네이트 성형 조건(50~60MPa)보다 높은 수준의 조

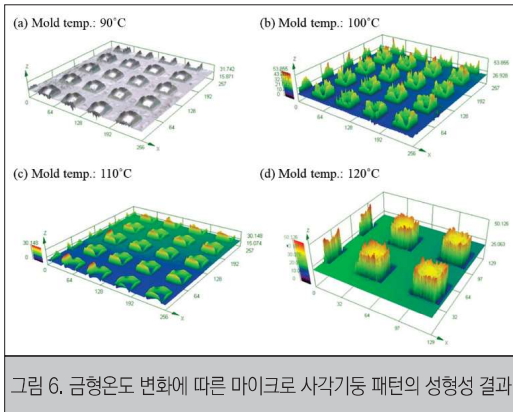


그림 6. 금형온도 변화에 따른 마이크로 사각기둥 패턴의 성형성 결과

건임을 감안한다면 금형온도가 마이크로 패턴의 성형성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

3.2. 마이크로/나노 구조의 접촉각 분석

앞서 수행한 사출성형 실험을 통해 30 μm 수준의 사각기둥 패턴을 갖는 폴리카보네이트 기판을 성공적으로 제작할 수 있었으며, 이 기판에 나노 실리카 기반의 발수코팅을 수행하여 최종 마이크로/나노 구조를 갖는 표면을 제작할 수 있었다. <그림 7>은 나노 실리카 코팅 유무에 따른 표면의 전자현미경(SEM)촬영 결과를 보여주며, 간단한 스프레이 방식의 코팅을 통해 폴리카보네이트 기판 표면 전면에 수십 나노 크기 수준의 실리카 입자들이 얇게 도포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

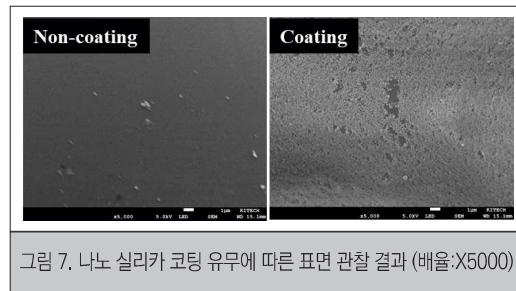


그림 7. 나노 실리카 코팅 유무에 따른 표면 관찰 결과 (배율: X5000)

본 연구에서는 표면의 마이크로, 나노 구조 패턴에 따라서 접촉각의 차이를 확인하기 위해서 다음과 같은 4가지 표면(평면, 마이크로 사각기둥, 나노 구조, 마이크로/나노 구조)에 대한 접촉각 분석을 수행하였다. 접촉각 측정 결과 평면에서는 90° 이하 수준, 마이크로 사각기둥 표면에서는 110° 수준, 나노 구조 표면에서는 130°, 마이크로/나노 구조 표면에서는 160° 수준을 보였다(<그림 8> 참조). 마이크로/나노 구조가 결합된 표면에서 마이크로 구조, 나노 구조 각각 접촉각 보다 훨씬 높은 접촉각이 측정되었으며, 이는 마이크로/나노 구조 표면 위에서 액체(물방울)는 보다 넓은 면적에서 공기와의 접촉이 생기면서 초소수성 영역까지의 접촉각을 만들어 내는 것으로 이해된다.

평면	마이크로 사각기둥
 <p>CA(L): 87.8°, CA(R): 88.4°</p>	 <p>CA(L): 112.9°, CA(R): 109.2°</p>
나노 구조	마이크로 사각기둥/나노 구조
 <p>CA(L): 132.9°, CA(R): 134.8°</p>	 <p>CA(L): 164.2°, CA(R): 159.6°</p>
<p>그림 8. 표면 구조에 따른 접촉각 측정 결과</p>	

4. 결론

본 연구에서는 사출성형공정을 위한 초정밀 절삭 가공 및 전주도금을 이용하여 마이크로 사각기둥 패턴의 몰드 인서트 제작하고, 사출성형된 플리카보네이트 마이크로 패턴 기판에 나노 실리카 기반의 발수코팅을 통해 150° 이상의 초소수성 표면을 갖는 플리카보네이트 기판을 성공적으로 제작하였다. 이 과정에서 금형 온도가 30 μm 크기의 마이크로 사각기둥의 성형성에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 본 연구를 통해 제작 가능한 마이크로, 나노 구조 패턴 표면의 접촉각 분석을 통해 마이크로/나노 구조가 결합된 표면에서 가장 초소수성의 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구는 전기전자 및 자동차 분야에 활용성이 높은 플리카보네이트 사출품 표면의 방빙 특성 구현을 위한 초소수성 표면 제작 방법을 제안하였으며, 추후 방빙 특성에 관한 실험을 통해 마이크로/나노 구조 표면의 방빙 성능과 신뢰성을 확보할 수 있다면 산업적으로 많은 활용이 가능할 것으로 보인다.

참고 문헌

- [1] F. Piscitelli, A. Chiariello, D. Dabkowski, G. Corrado, F. Marra, and L. Di Palma, "Superhydrophobic coatings as anti-icing systems for small aircraft", *Aerospace*, vol. 7, no. 6:2, 2020
- [2] W. Li, Y. Zhan and S. Yu, "Applications of superhydrophobic coatings in anti-icing: Theory, mechanisms, impact factors, challenges and perspectives" *Progress in Organic Coatings*, vol. 152:106117, 2021
- [3] T. Sun, L. Feng, X. Gao, and L. Jiang, "Bioinspired surfaces with special wettability", *Accounts of chemical research*, vol. 38, no. 8, pp. 644-652, 2005
- [4] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 28, no. 8, PP. 988-994, 1936
- [5] A. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces" *Transactions of the Faraday society*, vol. 40, pp. 546-551, 1944
- [6] R. Liao, Z. Zuo, C. Guo, Y. Yuan, and A. Zhuang, "Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum by continuous chemical etching and its anti-icing property", *Applied Surface Science*, vol 317, pp. 701-709, 2014
- [7] S. D. Bhagat and C. M. Gupta, "Superhydrophobic microtextured polycarbonate surfaces", *Surface and Coatings Technology*, vol. 270, pp. 117-122, 2015
- [8] Y. H. Huang, J. T. Wu, and S. Y. Yang, "Direct fabricating patterns using stamping transfer process with PDMS mold of hydrophobic nanostructures on surface of micro-cavity", *Microelectronic Engineering*, vol. 88, no. 6, pp. 849-854, 2011
- [9] W. Li, Y. Zhan, and S. Yu, "Applications

of superhydrophobic coatings in anti-icing: Theory, mechanisms, impact factors, challenges and perspectives”, *Progress in Organic Coatings*, vol. 152:106117, 2021

- [10] Y. Lin, H. Chen, Guanyu Wang, and A. Liu, “Recent Progress in Preparation and Anti-Icing Applications of Superhydrophobic Coatings”, *Coatings*, vol. 8, no. 6:208, 2018