(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0073847
(43) 공개일자 2023년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/12 (2006.01) *C09D 127/12* (2006.01)
C09D 127/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 7/123 (2021.05)
C09D 127/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0160658
(22) 출원일자 2021년11월19일
심사청구일자 2021년11월19일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이영석
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 506동 901호(전민동 엑스포아파트)
류재춘
대전광역시 서구 월평동로 83, 104-701
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

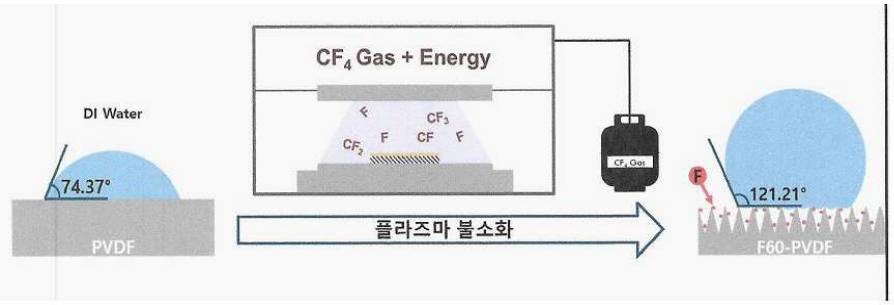
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **내부식성을 가지는 플라즈마 불소화 폴리비닐리덴 플로라이드 코팅막 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 불소수지를 포함하는 코팅막에 불화탄소를 주입하고 플라즈마 처리하여, 불소수지를 포함하는 코팅막 표면이 개질된 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법을 제공하는 것이며, 상기 제조방법으로 제조된 소수성 및 내화학성이 우수한 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 및 이를 포함하는 내부식성 금속 구조물을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09D 127/24 (2013.01)
(72) 발명자
김석진
대전광역시 유성구 전민로30번길 8, 302호
하성민
대전광역시 유성구 신성남로 31(신성동), 정은빌리지 304호
임채훈
대전광역시 유성구 노은동로 111, 1007동 601호, 열매마을10단지아파트
김대섭
대전광역시 유성구 죽동로 39, 203-2102

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020343106
과제번호	2020M3H4A310636512
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	PTFE계 필터소재 고기능성 표면개질 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산업혁력단
연구기간	2021.01.25 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

불소수지를 포함하는 코팅막에 불화탄소 가스를 주입하는 단계; 및

플라즈마를 처리하여 불소수지를 포함하는 코팅막 표면을 개질하는 단계;

를 포함하는 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 불소수지를 포함하는 코팅막은 비닐 플로라이드, 비닐리덴 플로라이드, 트리플르오로에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 중합체를 포함하는 것인 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 중합체는 평균분자량이 50,000 내지 1,000,000 g/mol인 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 불소수지는 가소제, 열안정제, 충진제, 자외선 안정제, 산화방지제, 활제 및 색채 선택되는 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 포함하는 것이 특징인 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 불화탄소 가스는 1 내지 100 sccm의 유량으로 주입하는 것인 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 불화탄소 가스는 플루오르메탄 가스, 디플루오르메탄 가스, 플루오로포롬 가스, 테트라플루오린화탄소 가스인 것을 특징으로 하는 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법.

청구항 7

제 1항 내지 6항에서 선택되는 한 항의 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막의 제조방법으로 제조되는 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막은 표면에 전하를 띄는 플라즈마 불소가 포함된 것인 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막은 두께가 2 내지 500㎛인 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막.

청구항 10

기재층; 및

상기 기재층 상에 위치하는 제 5항에 따른 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막;

을 포함하는 내부식성 금속 구조물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법 및 이를 통하여 제조된 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막에 관한 것이며, 더 나아가 상기 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막을 포함하는 금속 구조물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 불소수지는 내화학성 및 표면이 매끄러운 특성으로 코팅재료에 많이 사용되고 있다. 특히 폴리비닐리덴 플로라이드는 다른 불소수지보다 우수한 가공성을 가짐으로 범용적으로 사용되고 있는 불소수지이다.

[0003] 하지만 상기 폴리비닐리덴 플로라이드는 반복단위에 불소작용기를 두 개를 포함하고 있어, 다른 불소수지에 비해 불소함량이 적은 단점이 있다.

[0004] 따라서 상기 폴리비닐리덴 플로라이드는 내화학성이 약하며, 표면에너지가 높아 소수성이 낮음으로, 물과의 접촉각이 작은 단점을 가진다. 이에 따라, 상기 폴리비닐리덴 플로라이드를 포함하는 코팅막은 사용에 있어서, 그 응용력이 떨어진다.

[0005] 종래의 기술은 폴리비니리덴 플로라이드의 불소함량을 증가하기 위해, 불소함량이 높은 단량체와 공중합하여 사용되어 왔으나, 이는 생산단가 증가 및 공정이 복잡해지는 단점을 가진다.

[0006] 따라서 폴리비닐리덴의 플로라이드 코팅막의 불소함량을 높이면서, 생산 시간 및 공정이 단순한 새로운 기술이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 2012-0024016

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 종래의 문제를 해결하고자, 본 발명은 불소수지 코팅막에 불화탄소를 주입하고 플라즈마를 조사하여, 상기 불소수지 코팅막의 표면에 높은 불소함량으로 개질하는 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법으로 제조된 소수성 및 내화학성이 우수한 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막을 포함하여 우수한 내후성 및 내부식성을 가지는 금속 구조물을 제고하는 것을 목적으로한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 불소수지를 포함하는 코팅막에 불화탄소 가스를 주입하는 단계; 및

[0012] 플라즈마를 처리하여 불소수지를 포함하는 코팅막 표면을 개질하는 단계;

[0013] 를 포함하는 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 불소수지를 포함하는 코팅막은 비닐 플로라이드, 비닐리덴 플로라이드, 트리플르오로에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 중합체를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 양태에 따른 중합체는 평균분자량이 50,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 양태에 따른 불소수지는 가소제, 열안정제, 충진제, 자외선 안정제, 산화방지제, 활제 및 색채 선택되는 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 양태에 따른 불화탄소 가스는 1 내지 100 sccm의 유량으로 주입하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 양태에 따른 불화탄소 가스는 플루오르메탄 가스, 디플루오르메탄 가스, 플루오로포롬 가스, 테트라플루오린화탄소 가스일 수 있다.

[0019] 본 발명은 본 발명의 양태의 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막의 제조방법으로 제조되는 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막을 제공한다.

[0020] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막은 표면에 전하를 띄는 플라즈마 불소가 포함된 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 양태에 따른 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막은 두께가 2 내지 500㎛일 수 있다.

[0022] 본 발명은

[0023] 기재층; 및

[0024] 상기 기재층 상에 위치하는 여러 양태의 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막;

[0025] 을 포함하는 내부식성 금속 구조물을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막의 제조방법은 불화탄소 가스를 조절하여, 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막의 제조방법으로 제조된 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 표면에 불소함량을 조절할 수 있다.

[0027] 또한 본 발명의 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막의 제조방법은 공정시간이 짧고 반응이 격렬하지 않아, 간단하게 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막의 제조방법으로 제조된 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막의 불소함량을 증가시킬 수 있다,

[0028] 또한 본 발명의 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막은 표면에 불소함량이 높음으로써, 물의 접촉각을 감소시킬 수 있으며, 내화학성이 우수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막제조 방법을 모식화한 것이다.

도 2는 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막의 불소함량에 따른, 물 및 요오드화메틸렌의 접촉각을 그래프로 나타낸 것이다.

도 3은 테트라플루오린화 탄소 가스의 유량이 60 sccm으로 플라즈마 불소화 불소수지 코팅한 철 기판, PFA코팅한 철 기판 및 아무 처리하지 않은 순수한 철 기판을 염화나트튬 용액(3 wt%)에 부식한 후, 내화학성 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0031] 또한, 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0032] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 조성물 중 어느 하나의 성분이 조성물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.

[0033] 또한 본 명세서의 “코팅막”은 필름, 박막 또는 시트를 정의한 것 일 수 있다.

[0034] 또한 본 명세서의 “금속 구조물”은 금속판, 금속 망 또는 주방기구를 정의한 것일 수 있다.

[0035] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0036] 본 명세서의 용어, '포함한다'는 '구비한다', '함유한다', '가진다' 또는 '특징으로 한다' 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

[0037] 본 발명의 발명자는 종래의 불소수지 코팅막의 불소함량이 작아 나타나는 문제를 해결하기 위하여, 보다 간단하면서 우수하게 불소수지 코팅막의 불소함량을 증가시킬 수 있는 제조방법을 제시하였다.

[0038] 이하 본 발명의 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법을 설명한다.

[0039] 본 발명은 불소수지를 포함하는 코팅막에 불화탄소 가스를 주입하는 단계; 및

[0040] 플라즈마를 처리하여, 불소수지를 포함하는 코팅막 표면을 개질하는 단계;

[0041] 를 포함하는 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법을 제공한다.

[0042] 상기 불소수지를 포함하는 코팅막은 불소수지를 이용하여 제조된 것일 수 있으며, 구체적으로 불소수지 코팅막은 불소수지를 스핀-케스팅 또는 기재판에 도포하여 제조된 것일 수 있으며, 상기 불소수지는 중합체, 용매 또는 첨가제를 포함한 것 일수 있다.

[0043] 상기 중합체는 비닐 플로라이드, 비닐리덴 플로라이드, 트리플르오로에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 중합체를 포함하는 것일 수 있다.

[0044] 구체적으로는 상기 중합체는 공중합체를 포함하는 것일 수 있으며, 비닐 플로라이드 및 비닐리덴 플로라이드를 포함하여 제조되는 중합체일 수 있다. 상기 비닐플로라이드 및 비닐리덴 플로라이드를 포함하여 제조되는 중합체는 가공성이 우수하나, 불소함량이 적어 내화학성 및 소수성이 약한 단점을 지닌 중합체이며, 본 발명의 불소화 불소수지 코팅막 제조방법의 효과를 증가시킬 수 있다.

[0045] 상기 중합체는 평균분자량이 50,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있으며, 구체적으로는 100,000 내지 800,000 g/mol, 더욱 구체적으로는 250,000 내지 700,000 g/mol일 수 있다. 상기의 평균분자량을 가지는 중합체를 사용할 때, 용매에 쉽게 용해되며, 불소 수지의 작업성이 좋을 수 있다.

[0046] 또한 상기 첨가제는 가소제, 열안정제, 충진제, 자외선 안정제, 산화방지제, 활제 및 색채에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있지만, 본 발명에서는 첨가제를 제한하는 것은 아니다.

[0047] 상기의 플라즈마는 불화탄소 가스에 고에너지를 가하여 제조되는 것일 수 있으며, 불화탄소에서 유래된 전기전도도를 가지는 입자를 포함하는 것일 수 있다. 상기 전기전도도를 가지는 입자는 불소수지를 포함하는 코팅막과 반응할 수 있어, 불소수지를 포함하는 코팅막 표면을 개질할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 불화탄소 가스는 5 내지 100 sccm의 유량으로 주입될 수 있으며, 구체적으로는 10 내지 100 sccm일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 20 내지 95 sccm일 수 있다. 상기의 불화탄소 가스의 주입량에 따라, 후술할 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 표면의 불소함량을 다르게 할 수 있음으로, 이에 따른 표면의 특성이 다른 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막을 제공할 수 있다. 또한 불화탄소 가스의 주입량이 증가함에 따라, 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막의 수접촉각이 증가할 수 있으며, 상기 불소화 불소수지 표면의 불소함량이 증가하여 내부식성이 증가할 수 있다.

[0049] 상기 불화탄소 가스는 플루오르메탄 가스, 디플루오르메탄 가스, 플루오로포롬 가스 및 테트라플루오린화탄소 가스에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 구체적으로는 디플루오르메탄 가스, 플루오로포롬 가스, 테트라플루오린화탄소 가스에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 플루오로포롬 가스,

테트라플루오린화탄소 가스 및 이들의 혼합가스일 수 있다.

[0050] 상기에 제시한 불화탄소 가스는 본 발명의 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법에 모두 효과를 보일 수 있으나, 불소함량이 많은 플루오로포롬, 테트라플루오린탄소 가스 및 이들의 혼합가스를 사용하는 것이, 본 발명의 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법에 더욱 바람직할 수 있다.

[0051] 본 발명은 상기 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법으로 제조되는 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막을 제공한다.

[0052] 상기 플라즈 불소화 불소수지 코팅막은 표면에 불소작용기를 포함하것 일 수 있다. 상기 불소 작용기는 상술한 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법에서 불화탄소 가스에 플라즈마를 조사하여 생성되는 것일 수 있으며, 불화탄소 가스의 유량에 따라 함량이 달라질 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 양태에 따르면, 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막은 두께가 2 내지 500㎛일 수 있으며, 구체적으로는 10 내지 400㎛일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 100 내지 300㎛일 수 있다. 상기 두께를 가지는 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막은 일반적으로 스핀-케스팅 공법으로 제조되는 코팅막의 일반적인 두께이며, 본 발명의 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막 제조방법에서는 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막의 두께에 대한 영향이 작용하지 않을 수 있지만, 상기의 두께 범위를 미만인 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막일 경우, 코팅의 효과를 구현하지 못할 수 있으며, 상기의 두께 범위를 초과된 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막인 경우 일정한 두께로 제조하기 어려울 수 있어, 상기 두께범위가 좋을 수 있다.

[0054] 본 발명은 기재층 및 상기 기제층 상에 위치하는 본 발명의 일 양태인 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막을 포함하는 내부식성 금속 구조물을 제공한다.

[0055] 상기 금속 구조물은 금속판, 금속장비 또는 주방도구일 수 있으며, 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막을 포함으로써, 금속표면의 부식을 방지할 수 있으며, 우수한 소수성을 가짐으로 물 접촉각을 감할 수 있어 내후성이 더욱 우수할 수 있다. 구체적으로 상기 금속 구조물은 철, 알루미늄, 구리, 주석 또는 아연일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 철 또는 알루미늄일 수 있다. 상기의 금속 구조물은 본 발명에서 제한하는 것은 아니나, 철 또는 알루미늄과 같은 일상에 가장 많이 사용하는 금속이라면, 사용가능할 수 있다.

[0056] 이하 본 발명을 실시예를 들어 설명한다. 즉, 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이다. 그러나 본 발명의 실시예가 첨부된 특허 청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0058] **플라즈마 불소화 불소 수지 코팅막에 따른 표면의 소수성**

[0059] [측정 방법]

[0060] 1. 접촉각 측정

[0061] 접촉각 측정 장비(DSA 100, Kruss, German)를 이용하여, 측정하였다. 접촉각 측정에 사용된 용액은 물(DI water) 및 디요오드화메탄(Diiodomethane)을 사용하였으며, 물은 강한 극성(Polar) 용액이고, 디요오드화메탄은 무극성(Dispersive) 용액이다. 각 샘플의 표면에 3 μL를 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다.

[0063] **제조예 1: 불소수지를 포함하는 코팅막 알루미늄 기판 제조**

[0064] 폴리플루오르화 비닐리덴(PVDF, M_w:53,0000 g/mol, Sigma-Aldrich 사)을 아이소포론에 첨가하여 용해 하여 폴리플루오르화 비닐리덴 코팅제를 제조하였다. 이때 폴리플루오르화 비닐덴은 상기 총 폴리플루오르화 비닐리덴 코팅제에 대해서 20 wt%를 포함되도록 용해하였다. 제조된 폴리플루오르화 비닐리덴 코팅제를 알루미늄 판에 150 ℃ 내지 200℃의 온도에서 2시간동안 스핀-캐스팅(400 rpm)하여 코팅하여, PVDF 코팅막 기판을 제작하였다.

[0066] **실시예 1 : 플라즈마 불소화 PVDF 코팅막 알루미늄 기판(유량 30 sccm)**

[0067] 플라즈마 장치(Femto Science Inc, CUTE-MPR/Dual mode)에 상기 제조예 1에서 제조된 PVDF 코팅막 기판을 배치하였다. 그 후, 테트라플루오린화 탄소 가스의 유량을 30 sccm을 주입하였으며, 플라즈마 장치를 작동하였다. 5

내지 15분 후, 반응을 종료시키고 플라즈마 장치에서 플라즈마 불소화된 제조예 1을 꺼내었다.

[0068] 그 후 플라즈마 불소화 PVDF 코팅막 기판을 상기 접촉각 측정방법으로 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

[0070] **실시예 2: 플라즈마 불소화 PVDF 코팅 알루미늄 기판(유량 60 sccm)**

[0071] 실시예 1에서 테트라플루오린화탄소 가스의 유량을 60 sccm으로 주입하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 플라즈마 불소화된 PVDF 코팅막 기판을 제조하였다.

[0072] 그 후 플라즈마 불소화 PVDF 코팅막 기판을 상기 측정방법의 접촉각 측정방법으로 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

[0074] **실시예 3: 플라즈마 불소화 PVDF 코팅 알루미늄 기판(유량 90 sccm)**

[0075] 실시예 1에서 테트라플루오린화탄소 가스의 유량을 90 sccm으로 주입하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 플라즈마 불소화된 PVDF 코팅막 기판을 제조하였다.

[0076] 그 후 플라즈마 불소화 PVDF 코팅막 기판을 상기 측정방법의 접촉각 측정방법으로 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

[0078] **비교예 1: PVDF 코팅 알루미늄 기판**

[0079] 상기 제조예 1에서 제조된 PVDF 기판을 아무처리 없이, 상기 접촉각 측정을 하여, 하기 표 1에 나타내었다.

[0081] **비교예 2: 플라즈마 처리하지 않은 PVDF 코팅 알루미늄 기판**

[0082] 상기 실시예 1에서 플라즈마 처리를 하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 PVDF 코팅막 기판을 제조하였다.

[0083] 그후, 상기 접촉각 측정법에 따라, 접촉각을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0084]

	테트라플루오린화 탄소 가스 유량 (sccm)	물 접촉각 (°)	디오도메탄 접촉각 (°)
실시예 1	30	115.71	84.82
실시예 2	60	121.21	90.78
실시예 3	90	121.41	91.44
비교예 1	X	74.37	60.05
비교예 2	30	74.86	60.81

[0085] 상기 표 1에 나타난 물 접촉각 및 디오도메탄 접촉각은 표면의 소수성 특성을 측정하기 위한 측정방법이며, 각각의 접촉각이 작을수록 PVDF 코팅막은 소수성이 우수한 것을 의미한다.

[0086] 상기 표 1의 실시예 1 및 비교예 1의 물 접촉각을 확인하면, 실시예 1의 물 접촉각이 크게 증가 한 것을 확인할 수 있다. 이는 테트라플루오린화탄소 가스가 고에너지를 받아 플라즈마 되어 PVDF 코팅막 표면을 개질하여 나타난 현상이며, 상기 개질은 표면에 불소 플라즈마가 PVDF에 융착 된 것이다. 따라서 본 발명에서는 표면에 화학적 개질뿐 아니라, PVDF 표면의 거칠기도 변하는 물리적 개질도 포함된 것이다.

[0087] 또한 상기 표 1의 실시예 1 내지 3을 비교하면, 테트라플루오린화탄소 가스의 유량이 증가할수록 물 접촉각 및 디오도메탄 접촉각이 증가하는 것을 확인가능하다. 하기 도 2를 보면, 더욱 명확하게 테트라플루오린화탄소 가스의 유량이 증가할수록 물 접촉각 및 디오도메탄 접촉각이 증가하는 것을 확인 가능하며, 테트라플루오린화탄소 가스 유량이 1 내지 60일 경우, 물 접촉각 및 디오도메탄 접촉각이 급격히 증가하는 것으로 확인되었다.

[0088] 상기 표 1의 비교예 2를 확인하면, 비교예 1과 유사한 물 접촉각 및 디오도메탄 접촉각을 가지는 것을 확인되었

다. 이는 테트라플루오린화탄소 가스를 플라즈마로 바꾸지 않으면, PVDF표면에 융착이 일어나지 않아 나타나는 형상이다.

[0089] 따라서 본 발명에서 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막은 플라즈마 불소화 처리를 하지 않은 불소수지 코팅막 보다 소수성이며, 따라서 물 접촉각이 큰 것을 확인하였다. 따라서 본 발명의 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막을 포함하는 금속 구조물은 불소함량이 높아 내화학성이 우수하며, 또한 소수성이 우수하여 자가 세척, 유수분리 및 부식방지가 우수하다.

[0091] **플라즈마 불소화 불소 수지 코팅막에 따른 내부식성**

[0092] [측정 방법]

[0093] 1. 내부식성 측정

[0094] 염화나트륨 용액(NaCl 3 wt%)에 하기 샘플을 함침하여, 14일 동안 방치하였다. 그 후 상기에 방치된 샘플을 깨끗이 닦고, 2시간 동안 자연 건조하였으며, EDS/TEM(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy of Transmission electron microscopy, FEI COMPANY, Tecnai G^2 F30 S-TWIN)으로 각 샘플의 철 및 산소 원소의 함량을 측정하였다.

[0096] **제조예 2: 불소수지를 포함하는 코팅막 철 기판 제조**

[0097] 폴리플루오르화 비닐리덴(PVDF, M_w:53,0000 g/mol, Sigma-Aldrich 사)을 아이소포론에 첨가하여, 폴리플루오르화 비닐리덴 코팅제를 제조하였다. 이때 폴리플루오르화 비닐리덴은 상기 총 폴리플루오르화 비닐리덴 코팅제에 대해서 20 wt%를 포함되도록 용해하였다. 제조된 폴리플루오르화 비닐리덴 코팅제를 철 기판에 150℃ 내지 200℃의 온도에서 2시간동안 스핀-캐스팅(400 rpm)하여 코팅하여, PVDF 코팅막 기판을 제작하였다.

[0099] **실시예 4: 플라즈마 불소화 PVDF 코팅막 철 기판(유량 30 sccm)**

[0100] 플라즈마 장치(Femto Science Inc, CUTE-MPR/Dual mode)에 상기 제조예 2에서 제조된 PVDF 코팅 철 기판을 배치하였다. 그 후, 테트라플루오린화 탄소 가스의 유량을 30sccm을 주입하였으며, 플라즈마 장치를 작동하였다. 5 내지 15분 후, 반응을 종료시키고 플라즈마 장치에서 플라즈마 불소화된 제조예 2를 꺼내었다.

[0101] 그 후 플라즈마 불소화 PVDF 코팅막 기판을 상기 내부식성 측정을 하여, 하기 표 2에 나타내었다.

[0103] **실시예 5: 플라즈마 불소화 PVDF 코팅막 철 기판(유량 60 sccm)**

[0104] 상기 실시예 4에서 테트라플루오린화 탄소 가스의 유량을 60 sccm를 주입하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 플라즈마 불소화 PVDF 코팅막 기판을 제조하였다.

[0105] 그 후 플라즈마 불소화 PVDF 코팅막 기판을 상기 내부식성 측정을 하여, 하기 표 2에 나타내었다.

[0107] **실시예 6: 플라즈마 불소화 PVDF 코팅막 철 기판(유량 90 sccm)**

[0108] 상기 실시예 4에서 테트라플루오린화 탄소 가스의 유량을 90 sccm를 주입하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 플라즈마 불소화 PVDF 코팅막 기판을 제조하였다.

[0109] 그 후 플라즈마 불소화 PVDF 코팅막 기판을 상기 내부식성 측정을 하여, 하기 표 2에 나타내었다.

[0111] **비교예 3: PVDF 코팅된 철 기판**

[0112] 상기 제조예 2에서 제조된 PVDF 철 기판을 아무처리 없이, 상기 내부식성 측정하여, 하기 표 2에 나타내었다.

[0114] **비교예 4: 철 기판**

[0115] 아무런 가공을 하지않은 순수한 철 기판을 상기 내 부식성 측정하여, 하기 표 2에 나내었다.

표 2

[0116]

	철 함량(wt%)	산소 함량 (wt%)
초기 철판	97.0	3.0
실시예 4	83.1	16.9
실시예 5	86.4	13.6
실시예 6	91.3	8.7
비교예 3	81.0	19.0
비교예 4	49.2	50.8

[0117] 상기 표 2에서 철 함량 및 산소 함량을 내부식성을 측정할 수 있다. 염화나트륨 용액에서 철은 산화가 빨리 진행됨으로, 산소 함량이 적을수록 부식이 진행되지 않은 것이다.

[0118] 상기 표 2에서 비교예 3과 비교예 4의 내부식성 측정값을 확인하면, 산소 함량이 비교예 3이 적은 것을 확인 할 수 있다. 비교예 3은 PVDF 코팅으로 인하여, 철의 부식을 방지한 결과이다.

[0119] 상기 표 2에서 실시예 4와 비교예 3을 확인하면, 실시예 4의 산소 함량이 적은 것을 알 수 있다. 실시예 4는 플라즈마 불소처리를 통하여, 표면의 불소 함량이 증가함에 따라 내화학성이 증가한 것이다.

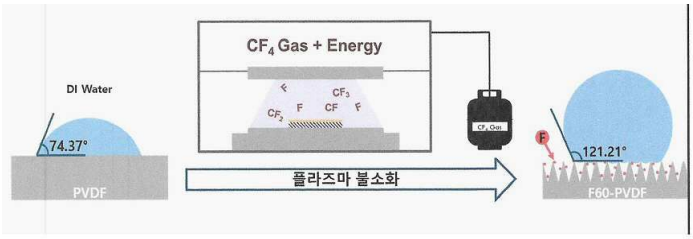
[0120] 상기 표 2에서 실시예 4, 실시예 5 및 6을 확인하면, 실시예 6의 산소원자 함량이 가장 작은 것을 알 수 있다. 이는 테트라플루오린화 탄소 가스의 유량이 증감함에 따라 철기판의 PFA 코팅 상에 불소 함량이 증가하였기 때문이다.

[0121] 따라서 본 발명에서 플라즈마 불소화 처리된 PFA가 코팅 금속판은 불소함량이 증가하여, 내화학성이 우수하다. 또한 본 발명의 플라즈마 불소롸 처리된 PFA코팅된 금속판은 플라즈마 불소 처리지 않은 PFA 코팅 금속판 보다 내화학성이 우수한 것을 확인하였으며, 불화화탄소 가스의 유량이 증가할수록 내화학성이 우수한 것을 확인 하였다,

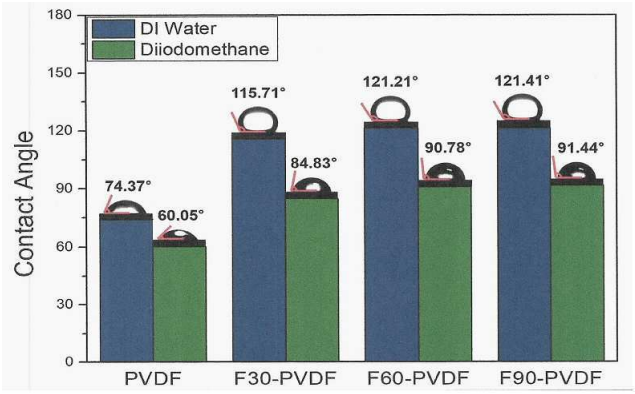
[0122] 결론적으로 본 발명에서의 플라즈마 불소처리 공정은 PVDF가 가지는 불소함량의 문제를 간단하게 표면에 불소를 첨가할 수 있으며, 불소가 첨가됨에 따라 표면의 소수성이 우수하며, 내화학성이 우수한 플라즈마 불소화 불소수지 코팅막을 제공할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

Elemental		Fe plate	In 3wt% 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

