



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0005224
(43) 공개일자 2012년01월16일

(51) Int. Cl.

B05D 5/08 (2006.01) *B05D 1/04* (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0065852

(22) 출원일자 2010년07월08일

심사청구일자 2010년07월08일

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309-2, 조선대학교 내
(서석동, 조선간호대학교사)

(72) 발명자

김근형

광주광역시 동구 운림길 27, 빌 1302호 (운림동,
남해오네뜨)

윤현

광주광역시 광산구 목련로153번길 143, 812동
1002호 (운남동, 운남주공8단지아파트)

(74) 대리인

특허법인세신

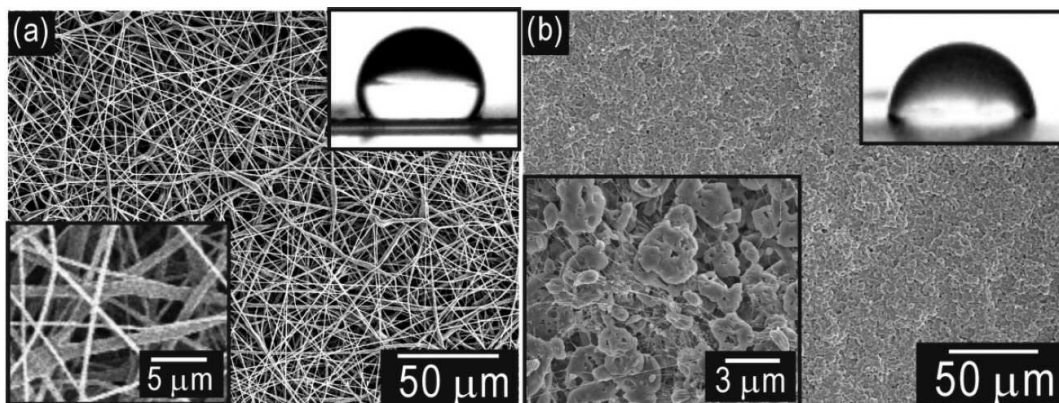
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 정전기 공정에 의한 초소수성 표면의 제조 방법 및 그에 의해 제조된 초소수성 표면

(57) 요약

본 발명자들은 수정된 정전기 공정을 사용하여 얻어진, 생체모방 설계된 초소수성 폴리(ϵ -카프로락톤) 표면의 제조를 기술한다. 이 제조된 표면은 축적된 액적들과 나노섬유로 이루어진 마이크론-크기의 피라미드 구조를 나타낸다. 이러한 간단한 일-단계 공정을 사용하여, 본 발명자들은 초소수성 식물 잎과 비슷한 높은 수접촉각과 낮은 임계 슬라이딩 각도 모두를 갖는 초발 수 표면을 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

수조의 물 표면을 타겟으로 하여, 상기 수조의 상부에 이격 배치된 전극의 노즐을 통해, 고분자 물질을 용매에 용해시킨 고분자 용액을 고분자 액적 또는 나노섬유들로 전기분무 또는 전기방사함으로써, 상기 타겟 상에 상기 고분자 액적, 상기 나노섬유, 또는 이들의 혼합물을 분산시켜 박층을 형성하고 상기 박층 상에 상기 고분자 액적, 상기 나노섬유, 또는 이들의 혼합물을 축적하여 마이크로 크기의 피라미드 구조를 형성하는 것을 포함하는 초소수성 표면의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고분자 물질은 폴리비닐아세테이트(PVA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리에테르설폰(PES), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 및 폴리(ϵ -카프로락톤)으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 용매는 메틸렌 클로라이드, 디메틸렌 포름아미드, 클로로포름, 에탄올, 아세톤, 이소프로판올, 물 및 테트라히드로푸란으로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 고분자 용액은, 상기 고분자 용액의 전체 중량을 기준으로, 1.5중량% 미만의 폴리(ϵ -카프로락톤)를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 폴리(ϵ -카프로락톤)은 메틸렌 클로라이드와 디메틸 포름아미드의 20:80 부피 비의 용매 혼합물에 용해되는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 고분자 액적 또는 상기 나노섬유는 양으로 대전되는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 박층 및 상기 피라미드 구조는 이들을 이루는 상기 고분자 액적 또는 상기 나노섬유들 사이에 마이크로 또는 나노-크기의 기공들이 생성되는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 고분자 액적 또는 상기 나노섬유들은 적어도 2시간 동안 전기분무 또는 전기방사되는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 수조는 지면에 연결되는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 전극은 원뿔형 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 피라미드 구조는 상기 박층으로부터 10 내지 100 μ m 높이로 축적되는 것을 특징으로 하는

초소수성 표면의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조된 초소수성 표면으로서,

고분자 액적, 나노섬유 또는 이들의 혼합물이 분산되어 형성된 박층; 및

상기 박층 상에 고분자 액적, 나노섬유 또는 이들의 혼합물이 축적되어 형성된 마이크로 단위의 피라미드 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 박층 및 상기 피라미드 구조는 이들을 이루는 상기 고분자 액적 또는 상기 나노섬유들 사이에 생성된 마이크로 또는 나노-크기의 기공으로 이루어진 나노구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 초소수성 표면은 폴리비닐아세테이트(PVA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리에테르설폰(PES), 폴리메틸메타아크릴레이트 (PMMA) 및 폴리(ϵ -카프로락톤)으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 피라미드 구조는 상기 박층으로부터 10 내지 100 μ m 높이로 축적되는 것을 특징으로 하는 초소수성 표면.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 정전기 공정에 의한 초소수성 표면의 제조방법 및 이에 의해 제조된 초소수성 표면에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 수정된 정전기 공정에 의한 축적된 고분자 액적들과 나노섬유들로부터 형성된 초소수성 표면의 제조방법 및 이에 의해 제조된 초소수성 표면에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 자연은 다양한 첨단 기술에 대한 믿어지지 않을 정도의 아이디어들을 제공한다. 다양한 생체모방 연구 노력들 중 전형적인 기술은 초소수성 표면, 즉 150° 보다 큰 수접촉각(WCAs)을 갖는 고발수 표면의 제조이다. 처음으로, 초소수성 표면의 연구의 초점은 초소수성 특성 및 자정 능력을 가지는 연꽃잎에 맞추어졌다.

[0003] 몇몇 연구에 따르면, 연꽃잎은 계층적 마이크로/나노-길이-단위의 기하학적으로 최적의 구조(예를 들면, 돌출형상, 크기 및 종횡비) 및 에피큐티클 왁스로 이루어진다.

[0004] 초소수성 표면을 제조하기 위해, 다양한 기술들을 채용하여 소수성 물질로 이루어진 거친 표면 및 코팅/핸들링을 생성한다.

[0005] 이들 방법들은 포토리소그래피(photolithography), 규소 및 폴리(디메틸실록산) 등의 다양한 물질들을 사용한 플라즈마 에칭(plasma etching), 솔-겔(sol-gel), 필드 에이디드-임프린팅(field aided-imprinting), 전기수력학(electrohydrodynamics) 및 기타를 포함한다.

[0006] 추가적으로, WCA 및 접촉각 이력 현상과 관련된, 초소수성 표면 상의 수 액적 롤링-오프(rolling-off)(Cassie) 및 스티킹(sticking)(Wenzel) 현상의 원리를 규명하기 위해 다양한 연구들이 시도되었다.

[0007] 이전에 보고된 바로, 초소수성 표면을 생성하기 위한 방법들 중 하나인, 정전기 공정은 다양한 폴리머의 마이크로/나노-크기 섬유, 섬유-액적 및 미세 액적들을 제조하기 위한 간단하면서도 널리 사용되는 기술이다. 상기 방법은 노즐 팁으로 분사될 때 폴리머 용액의 원뿔형 액적을 전하가 섬유 및 액적들로 변형시키는 것에 근거한다. 정전기 공정(전기방사(electrospinning), 전기분무(electrospraying))의 기초 원리는 시린지 팁(syringe tip)에 걸려 있는 폴리머 용액에 전기장을 가하는 것에 의해 Taylor 원뿔이 형성되고, 가해진 정전기력이 용액의 표

면 장력을 초과할 때 전기적으로 대전된 용액의 분사물이 방출된다는 것이다. 이들 대전된 분사물은 노즐에 있는 원뿔의 정점으로부터 분출되고, 다양한 전기장 조건 및 용액의 전기적 및 유동학적 특성들에 따라, 액적들로 부서지거나 마이크로/나노섬유 또는 미세 액적들의 스트링(string) 분무된다.

- [0008] 일반적으로, 나노-크기의 섬유들은 도전성 폴리머 바이오센서(conductive polymeric biosensors), 필터 멤브레인(filter membranes), 바이오메디컬 스캐폴드(biomedical scaffolds), 상처 드레싱 물질(wound dressing materials), 인공 장기(artificial organs), 나노전자공학(nanoelectronics), 나노 복합재(nanocomposites) 및 화학적 보호의(chemical protective clothing) 등의 매우 유용한 용도들의 범위에서 가능성을 가지고 있다.
- [0009] 이 공정에 의해 제조된 초소수성 표면들의 예는 섬유 표면의 디메틸실록산 성분을 사용하여 초소수성 표면을 시연하기 위한 거친 표면이 제공된 폴리(스티렌-블록-디메틸실록산) 블록 코폴리머로 이루어진 전기방사 섬유 매트, 많은 부식 용액들에서 도전성 및 안정한 초소수성 표면을 얻기 위한 전기 방사 폴리아닐린/폴리스티렌 매트 및 계층적 구조의 폴리(메틸 메타아크릴레이트) 초소수성 직물을 제조하기 위한 레이어-바이-레이어(layer-by-layer) 퇴적 기법을 사용하여 나노미터-단위의 기공 또는 입자들의 마이크로미터-단위의 전기방사 섬유들의 장식(decoration)을 포함한다.
- [0010] 제조된 계층적 거칠기는 높은 수 액적 접촉각 및 감소된 접촉각 이력 현상을 생산하고, 그 결과 연꽃잎과 비슷한 초소수성 표면이 얻어진다. 추가적으로, 마이크로-단위 다공성 비드/나노-크기의 섬유의 형성을 사용하여, 소수성 물질의 도움없이 폴리스티렌 초소수성 표면이 획득된다.
- [0011] 비록 이들 기술들은 큰 초소수성 표면을 제공하지만, 고도의 소수성 물질로 보충된 다양한 후-코팅/처리 공정을 필요로 한다. 또한, 다공성 마이크로비드/나노섬유 복합 시스템에서, 다공성 폴리스티렌 마이크로비드들 중 약간의 클러스터가 제조된 표면으로부터 분리되어 반복가능한 사용을 방해한다.
- [0012] 종래의 특허문헌으로, 공개특허 제2010-0008579호(2010.01.26)(이하 "특허문헌 1")는 초소수성 및 초발수성 표면을 갖는 패턴 및 그 형성방법으로, 소정의 지름과 깊이를 갖는 복수의 마이크로보울이 균일하게 배열된 마이크로보울어레이를 포함하는 패턴과 그의 형성방법을 교시하나, 특허문헌 1은 마이크로보울을 이용하여 제작하는 소수성 표면은 공정 시간이 길고 제조 과정이 매우 복잡한 문제점이 있다.
- [0013] 또한, 공개특허 제2010-0003419호(2010.01.11)(이하 "특허문헌 2")는 초발수 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, (a)균일한 패턴 형상의 마스터 필름 기재를 준비하는 단계, (b)일정 크기의 다공성 입자를 수지액과 일정 무게비로 혼합하여 도포용 혼합물을 제조하는 단계, (c)상기 도포용 혼합물을 상기 마스터 필름기재 상에 도포하여 돌기형 박막을 형성시키는 단계, (d)상기 돌기형 박막이 형성된 상기 마스터 필름을 실온 경화시키는 단계, 및 (e)상기 실온 경화시킨 마스터 필름 기재를 몰드(Mold) 기관으로 하여 상기 돌기형 박막 형상이 전사되도록 임프린팅(Imprinting)하는 단계를 포함하는 초발수 필름의 제조방법을 교시하나, 특허문헌 2는 초발수체 제작을 위한 마스터필름의 제조, 혼합물의 제조 및 경화 단계 등 제조 과정이 복잡한 문제점이 있다.
- [0014] 그리고, 공개특허 제2009-0061380호(2009.06.16)(이하 "특허문헌 3")은 초발수 제품 성형 방법에 관한 것으로, 제품을 성형하기 위한 금형을 제조하는 금형제조단계와 이 제조된금형의 내측면에 레이저 어블레이션(ablation) 방법을 이용하여 미세요철을 형성하는 금형가공단계 및 미세요철이 형성된 금형을 이용하여 제품을 성형하는 제품성형 단계를 포함하고, 레이저 어블레이션 방법은 원형의 레이저를 이용하여 금형의 내측면을 격자모양으로 반복하여 조사하는 초발수 제품 성형 방법을 교시하나, 특허문헌 3는 표면 가공에 고가의 레이저 장비를 요하는 문제점이 있다.
- [0015] 한편, 종래의 비특허문헌으로, 빈딩(Bin Ding), 타수쿠 오가와(Tasuku Ogawa), 진호 김(Jinho Kim), 쿠지 푸지모토(Kouji Fujimoto), 세이메이 시라토리(Seimei Shiratori) 등의 "Fabrication of super-hydrophobic nanofibrous zinc oxide film surface by electrospinning" (Thin Solid Films, 516 (2008) 2495-2501)는 초소수성 나노섬유질 산화아연(ZnO) 필름 표면의 제조방법에 관한 것으로, PVA와 PVA/아연 아세테이트 용액을 전기 방사하여 순수 폴리(비닐 알코올)(PVA)과 복합 PVA/ZnO 나노섬유 필름이 각각 얻어질 수 있으나, 무기 섬유질 ZnO 필름 제조에 하소 공정이 요구되고, 섬유 필름 표면의 젖음성 개질에 별도의 코팅이 요구되는 등의 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 공개특허 제2010-0008579호(2010.01.26)
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 공개특허 제2010-0003419호(2010.01.11)
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 공개특허 제2009-0061380호(2009.06.16)

비특허문헌

- [0017] (비특허문헌 0001) 빈딩(Bin Ding), 타수쿠 오가와(Tasuku Ogawa), 진호 김(Jinho Kim), 쿠지 푸지모토(Kouji Fujimoto), 세이메이 시라토리(Seimei Shiratori) 등의 "Fabrication of super-hydrophobic nanofibrous zinc oxide film surface by electrospinning" (Thin Solid Films, 516 (2008) 2495-2501)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점들을 해결하기 위해 안출된 것으로서,
 [0019] 본 발명의 목적은 수정된 정전기 공정에 의한 일 공정으로 간단하면서도 쉽고, 빠르게 고분자 물질의 초소수성 표면을 제조하는 방법과 그에 의해 제조된 초소수성 표면을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기 본 발명의 일 측면에 따른 초소수성 표면의 제조 방법은,
 [0021] 수조의 물 표면을 타겟으로 하여, 상기 수조의 상부에 이격 배치된 전극의 노즐을 통해, 고분자 물질을 용매에 용해시킨 고분자 용액을 고분자 액적 또는 나노섬유들로 전기분무 또는 전기방사함으로써, 상기 타겟 상에 상기 고분자 액적, 상기 나노섬유, 또는 이들의 혼합물을 분산시켜 박층을 형성하고 상기 박층 상에 상기 고분자 액적, 상기 나노섬유, 또는 이들의 혼합물을 축적하여 마이크로 크기의 피라미드 구조를 형성하는 것을 포함한다.
 [0022] 바람직하게는, 상기 고분자 물질은 폴리비닐아세테이트(PVA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리에테르설폰(PES), 폴리메틸메타아크릴레이트 (PMMA) 및 폴리(ε-카프로락톤)으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
 [0023] 바람직하게는, 상기 용매는 메틸렌 클로라이드, 디메틸렌 포름아미드, 클로로포름, 에탄올, 아세톤, 이소프로판올, 물 및 테트라히드로푸란으로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
 [0024] 바람직하게는, 상기 고분자 용액은, 상기 고분자 용액의 전체 중량을 기준으로, 1.5중량% 미만의 폴리(ε-카프로락톤)을 포함할 수 있다.
 [0025] 바람직하게는, 상기 폴리(ε-카프로락톤)은 메틸렌 클로라이드와 디메틸 포름아미드의 20:80 부피 비의 용매 혼합물에 용해될 수 있다.
 [0026] 바람직하게는, 상기 고분자 액적 또는 상기 나노섬유는 양으로 대전될 수 있다.
 [0027] 바람직하게는, 상기 박층 및 상기 피라미드 구조는 이들을 이루는 상기 고분자 액적 또는 상기 나노섬유들 사이에 마이크로 또는 나노-크기의 기공들이 생성될 수 있다.
 [0028] 바람직하게는, 상기 고분자 액적 또는 상기 나노섬유들은 적어도 2시간 동안 전기분무 또는 전기방사될 수 있다.
 [0029] 바람직하게는, 상기 수조는 지면에 연결될 수 있다.
 [0030] 바람직하게는, 상기 전극은 원뿔형 구조를 가질 수 있다.
 [0031] 바람직하게는, 상기 피라미드 구조는 상기 박층으로부터 10 내지 100μm 높이로 축적될 수 있다.
 [0032] 본 발명의 다른 측면에 따른 초소수성 표면은, 상기 제조 방법에 의해 제조된 초소수성 표면으로서,

- [0033] 고분자 액적, 나노섬유 또는 이들의 혼합물이 분산되어 형성된 박층; 및
- [0034] 상기 박층 상에 고분자 액적, 나노섬유 또는 이들의 혼합물이 축적되어 형성된 마이크로 단위의 피라미드 구조를 포함한다.
- [0035] 바람직하게는, 상기 박층 및 상기 피라미드 구조는 이들을 이루는 상기 고분자 액적 또는 상기 나노섬유들 사이에 생성된 마이크로 또는 나노-크기의 기공으로 이루어진 나노구조를 포함할 수 있다.
- [0036] 바람직하게는, 상기 초소수성 표면은 폴리비닐아세테이트(PVA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리에테르설폰(PES), 폴리메틸메타아크릴레이트 (PMMA) 및 폴리(ϵ -카프로락톤)으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나로 이루어질 수 있다.
- [0037] 바람직하게는, 상기 피라미드 구조는 상기 박층으로부터 10 내지 100 μ m 높이로 축적될 수 있다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명에서, 본 발명자들은 수정된 정전기 공정에 의해 고분자 물질(폴리카프로락톤) 액적들 및 상호연결 섬유로 이루어지는 생체모방 설계된 전기분무 매트 제조하기 위한 간단하면서도 쉬운 제조 방법을 얻을 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명의 이 공정을 통하여, 본 발명자들은, 어떠한 화학적 개질 및 후-공정 처리 없이도 172° 보다 큰 WCA 및 14° 의 슬라이딩 각도를 갖는 초소수성 표면을 얻을 수 있었다.
- [0040] 추가적으로, 본 발명의 이 간단한 기술은 어떠한 복잡한 코팅 도구를 필요로 하지 않기 때문에, 보다 큰 기판 및 복잡한 표면에 대해 용이하게 확대될 수 있고, 그 결과 위성 접시, 자정 유리, 김서림-방지 표면 및 미세 유체 역학에 확대 응용될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1(a)는 17중량% PCL 용액으로부터 제조된 전기방사 섬유 매트 SEM 이미지를 나타내고, 도 1(b)는 1중량% PCL 용액으로부터 제조된 전기분무 섬유-액적 복합물을 나타낸다. 여기서, 삽입도들은 확대된 SEM 이미지들과 매트 상의 물 액적들을 나타낸다.
- 도 2(a)는 타겟으로 수조 상의 정전기 공정의 사진을 나타내고, 여기서 삽입도들은 수조 상의 박층을 나타낸다; 도 2(b) 내지 도 2(d)는 축적된 PCL 액적들과 나노섬유들의 제조 과정을 설명한다.
- 도 3(a) 및 도 3(b)는 1시간 동안 분무된 PCL 액적들과 섬유들을 축적한 표면을 나타내고, 도 3(c) 및 도 3(d)는 2시간 동안 분무된 표면을 나타내고 삽입도의 수 액적 형상은 초소수성 표면을 나타낸다.
- 도 4는 (a)생이가래의 잎의 광학 이미지와 (b)PCL 액적과 섬유로 제조된 표면이 식물 잎의 솜털과 축적된 액적들이 어떻게 마이크로-크기의 물을 지탱하는지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 이하 본 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용들을 예시적으로 첨부 도면을 참고하여 보다 상세히 설명한다.
- [0043] 본 발명자들은 간단한 일-단계 공정인 수정된 정전기 공정을 사용하여, 축적된 액적들과 나노섬유로 이루어진 마이크로-크기(박층으로부터 약 10~100 μ m 정도로 축적)의 피라미드 구조를 나타내는 고분자 물질, 특히 초소수성 폴리(ϵ -카프로락톤) 표면을 얻을 수 있었다.
- [0044] 즉, 본 발명자들은 수조(바람직하게는, 지면에 연결된 수조)의 물 표면을 타겟으로 하여, 상기 수조의 상부에 이격 배치된 전극(바람직하게는 원뿔형 전극)의 노즐을 통해 고분자 물질을 용매에 용해시킨 고분자 용액을 고분자 액적 또는 나노섬유들로 전기분무 또는 전기방사함으로써, 상기 타겟 상에 상기 고분자 액적, 상기 나노섬유, 또는 이들의 혼합물을 분산시켜 박층을 형성하고 상기 박층 상에 상기 고분자 액적, 상기 나노섬유, 또는 이들의 혼합물을 축적하여 마이크로 크기의 피라미드 구조를 형성할 수 있었다.
- [0045] 본 발명에서 사용되는 고분자 물질은 전기방사 가능한 고분자 물질이라면 모두 사용 가능하지만, 바람직하게는 폴리(ϵ -카프로락톤), 폴리비닐아세테이트(PVA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리메틸메타아크릴레이트 (PMMA), 폴리에테르설폰(PES) 등의 광학용 고분자 물질이 사용될 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명에서 사용되는 용매는 상기 고분자 물질을 용해시킬 수 있는 용매라면 모두 사용가능하지만, 바람

직하게는 메틸렌 클로라이드, 디메틸렌 포름아미드, 클로로포름, 에탄올, 아세톤, 이소프로판올, 물 및 테트라히드로푸란으로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 혼합물 등의 유기 용매가 사용될 수 있다.

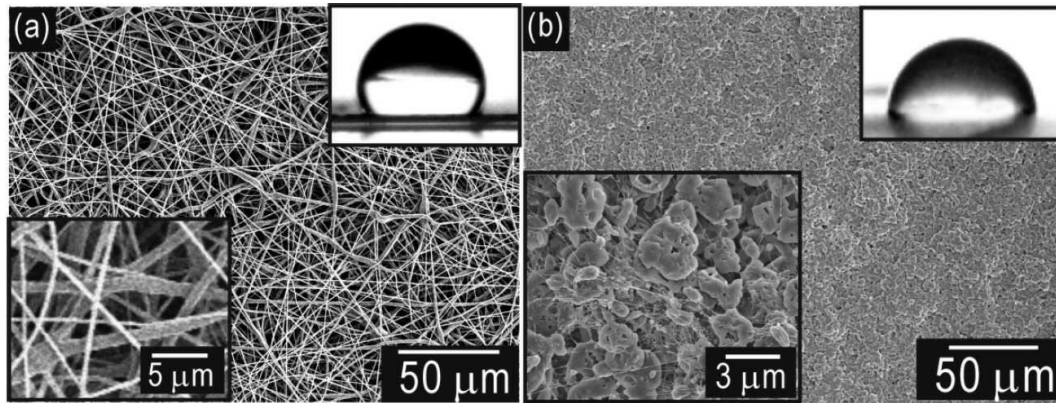
- [0047] 보다 구체적으로, 본 발명에서 사용되는 용매는 (i) 메틸렌클로라이드와 디메틸포름아미드의 10:90 내지 40:60의 부피비의 용매 혼합물, (ii) 메틸렌 클로라이드와 클로로포름의 10:90 내지 40:60의 부피 비의 용매 혼합물, (iii) 메틸렌 클로라이드와 에탄올의 80:20 내지 90:10의 부피비의 용매 혼합물, (iv) 이소프로판올과 물의 6:1의 부피비의 용매 혼합물, 또는 (v) 테트라히드로푸란과 디메틸포름아미드 중 어느 하나 이거나 이들의 80:20 내지 20:80의 부피비의 용매 혼합물 등의 유기 용매가 사용될 수 있다.
- [0048] 바람직하게는 고분자 용액은 고분자 용액의 전체 중량을 기준으로 1.5중량% 미만의 폴리(ϵ -카프로락톤)을 포함할 수 있고, 이 폴리(ϵ -카프로락톤)은 메틸렌 클로라이드와 디메틸 포름아미드의 20:80 부피 비의 용매 혼합물에 용해될 수 있다.
- [0049] 이러한 고분자 용액으로부터 고분자 액적 또는 상기 나노섬유를 전기분무 또는 전기방사할 때 양으로 대전시킴으로써, 박층 및 피라미드 구조의 형성 과정에서 요구되는 정전기력을 부여한다.
- [0050] 상기 고분자 액적 또는 상기 나노섬유들은 적어도 2시간 동안 전기분무 또는 전기방사되는 것이 바람직한데, 전기분무 또는 전기방사 시간이 이에 미치지 못할 경우 박층과 피라미드 구조 형성이 불완전하게 이루어져 표면의 초소수성 특성은 그 만큼 떨어지게 된다.
- [0051] 또한, 박층 및 상기 피라미드 구조를 이루는 상기 고분자 액적 또는 상기 나노섬유들 사이에 마이크로 또는 나노-크기의 기공들을 생성하는 것이 바람직한데, 이러한 기공들의 생성에 의해 표면의 초소수성 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0052] (실시예)
- [0053] 본 발명에 따른 초소수성 표면의 타당성을 조사하기 위해, 본 발명자들은, 사용된 공통 물질에 불구한 구조-의존 소수성 특성을 관찰하기 위해 정전기 공정에 의해 생산된 3개의 다른 구조물(나노섬유, 섬유-액적 및 축적된 액적)을 제조하였다.
- [0054] 먼저, 이들의 제조 및 평가와 관련된 실험적인 부분들은 다음과 같다.
- [0055] 폴리(ϵ -카프로락톤)(PCL, Cat, No. 440 744)는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)로부터 얻었다. PCL은 $8000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 의 평균 분자량(Mn)을 갖는다.
- [0056] 메틸렌 클로라이드(MC)와 디메틸 포름아미드(DMF)의 20:80 부피 비의 용매 혼합물에 17중량%의 PCL을 용해시키고, 20ml 유리 시린지를 사용하여 노즐(16G)을 통해 용액을 주입하여 전기방사 나노섬유들을 제조한다.
- [0057] 같은 비율의 DMF/MC 용액 내 1중량%의 PCL을 사용하고 $1\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$ 의 고정 유량으로 $1.25 \pm 0.1\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 을 가하여 액적-섬유 구조를 제조한다.
- [0058] 타겟으로 지면에 연결된 수조를 사용하여 전기 분무된 PCL 액적들의 축적을 제조한다. 나노섬유 및 액적들은 2시간에 걸쳐 수 타겟의 표면상에 수집되었고, 여기서, 박층 및 상기 박층 상의 피라미드 구조가 형성되었고 부양(afloat) 상태로 두어졌다.
- [0059] 이 박층은 유리 슬라이드 상의 액체의 표면으로부터 픽업되었고 28℃에서 24시간 동안 건조되었다. 폴리머 용액의 유량은 시린지 펌프(KDS 230; KD Scientific, Holliston, MA, USA)를 사용하여 제어되었다.
- [0060] 파워 서플라이(SHV300RD-50K; Converttech, Seoul, South Korea)를 사용하여 높은 전기장을 제공하였다.
- [0061] 제조된 표면들의 모르폴로지(morphology)를 디지털 카메라에 연결된 광학 현미경(BX FM-32; Olympus, Tokyo, Japan)과 주사 전자 현미경(SEM; Sirion, Hillsboro, OR, USA)으로 관찰하였다.
- [0062] 다양한 표면들의 WCA를 주위 온도에서 접촉각 분석기(Pheonix 300; Surface and Electro-Optics, Ansan, South Korea)를 사용하여 측정하였고, 다섯개의 독립 지점들에서의 접촉각들을 평균내고 평균 $\pm$ 표준 편차(SD)로 나타내었다.

- [0063] 슬라이딩 각도는 수평 표면 상에 5mg 수 액적을 두고 그 다음 액적이 움직일 때까지 표면의 경사 각도를 증가 시킴으로써 측정되었다.
- [0064] 비교예 1
- [0065] 첫째, 본 발명자들은 일반적인 전기방사 공정을 사용하여 DMF/MC 내 PCL 17중량%를 전기방사시켜 나노섬유를 제조하였다. 16G 니들을 갖는 20ml 유리 시린지에 폴리머 용액을 놓았다. 용액에 대한 공급 속도($2\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$)는 시린지 펌핑 시스템에 의해 정확하게 제어되었다. 가해진 전기장은 $1.8 \pm 0.2\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 범위를 갖는다.
- [0066] 도 1(a)는 400nm - $1.6\mu\text{m}$ 의 크기 분포 범위를 갖는 전기방사된 섬유들의 SEM 이미지들을 나타낸다. 도시된 바처럼, 전기방사된 섬유들은 무작위로 분포되고 섞여 짜여진 네트워크 구조로 나타나 있다. 삽입도는 $128.5 \pm 2.3^\circ$ 의 WCA를 나타낸다.
- [0067] 비교예 2
- [0068] 그 다음, 본 발명자들은 노즐 팁에서 초기 용액을 안정화시키는데 사용된, 원뿔형 전극이 보충된 정전기 공정을 사용하여 PCL의 나노섬유-액적을 제조하였다. 액적-섬유 구조를 제조하기 위해, 본 발명자들은 DMF/MC 용액 내 1중량%의 PCL을 사용하고 $1.25 \pm 0.1\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 를 가하였다. 자세한 실험 조건은 위의 실험 부분에 기술되어 있다.
- [0069] 도 1(b)는 나노섬유들로 전기분무된 액적들의 SEM 이미지들을 나타낸다. 600nm 내지 $3\mu\text{m}$ 의 크기 분포를 갖는 제조된 액적들은 으깨어진 구형상을 나타낸다. 액적들의 수축된 형상은 공정에 사용된 용매의 높은 증발 속도(높은 Peclet 수)의 상황에서 만들어질 수 있다. 도시된 바처럼, 고체 타겟(구리 판)상에 액적들이 퇴적되고, 수집된 액적들은 액적들 내부의 잔존 용매에 의해 약간 용해되었다. 추가적으로, 으깨어진 액적들은 양으로 대전된 액적들과 고체 타겟 사이의 정전기력에 의한 충돌에 기인하여 또한 제조된다. 도 1(b)의 고도로 확대된 이미지는 으깨어진 액적들이 $60\text{-}100\text{nm}$ 의 나노섬유와 연결되었음을 나타낸다. 삽입도는 섬유-액적 매트릭스의 WCA를 $85 \pm 2.1^\circ$ 로 나타낸다.
- [0070] 일반적으로 물질의 소수성은 결정적으로 표면 거칠기에 의존한다. 이러한 작업으로부터, 본 발명자들은 전기방사된 섬유들의 표면 거칠기는 구조(섬유-액적)의 그것보다 크고, 그래서 젖음성 측정은 전기방사된 섬유 매트릭가 더 소수성 이라는 것을 관찰하였다. 하지만, 상기 WCA의 값은 연꽃과 생이 가래의 잎들과 같은 초소수성 식물의 잎들에 비해 너무 낮다.
- [0071] 실시예 1
- [0072] 식물들의 잎과 같은 초소수성 표면을 얻기 위해, 본 발명자들은 일반적인 정전기 공정을 수정하여 미세 액적들을 축적하였다.
- [0073] 이를 이루기 위해, 본 발명자들은 도 2(a)에 체계적으로 묘사된 것처럼, 정전기력에 의한 으깨어진 액적들의 생산을 피하기 위해 지면에 연결된 수조상에 액적들을 전기분무하였고, 다른 공정 조건들은 도 1(b)의 섬유-액적을 생성하는 공정에 사용된 것들과 같았다.
- [0074] 도 2(b-d)에 도시된 바처럼, 이 공정을 통해, 본 발명자들은 연꽃과 타로의 잎과 같이 돌출된 미세구조를 갖는 초소수성 표면을 제조하였다. 이 공정은 상기 구조를 생성하기 위한 3개의 단계를 포함한다.
- [0075] 첫번째 단계는, 전기분무된 액적들과 섬유들을 물의 표면상에 널리 분산시킨다[도 2(a)].
- [0076] 두번째 단계는, 반발력이 양으로 대전된 액적들 사이에 작용하고 그 결과 액적들은 최소 반발력을 갖는 표면상에 퇴적된다[도 2(b)]. 이 공정동안, 퇴적된 액적들은 수 타겟의 탄성 쿠션에 기인하여 으깨어지지 않지만, 고체 타겟상에서는 퇴적된 액적들이 높은 정전기력에 기인하여 으깨어지게 된다.
- [0077] 마지막으로, 약간 축적된 액적들이 노즐과 타겟 사이의 좁아진 거리에 의해 야기된 증가된 전기장에 기인하여 분무된 액적들을 끌어당긴다. 액적과 섬유들로 이루어진 최종 박층[도 2(a)의 삽입도]는 물 표면상에서 약 5cm 의 반경의 원형 형상이고 층의 두께는 약 $80\text{-}100\mu\text{m}$ 이었다.

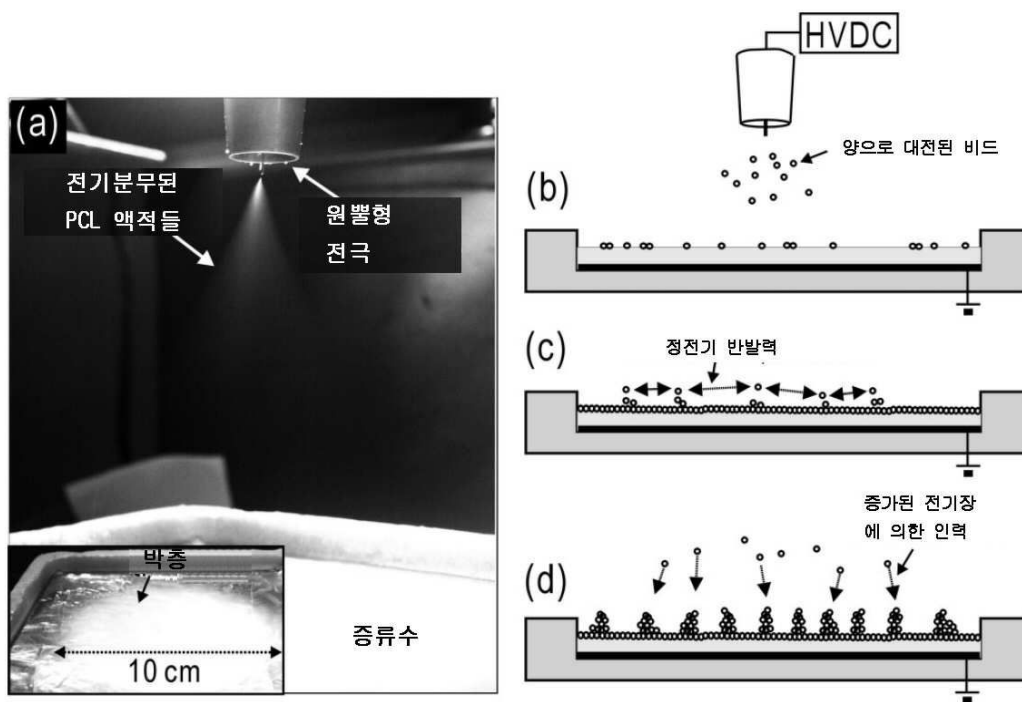
- [0078] 도 3(a)와 도 3(b)는 1시간 동안 물 표면에 분무된 박층의 SEM 이미지들을 나타낸다. 분무된 표면은 PCL 액적들과 섬유들의 약간 돌출된 축적을 나타냈다. 하지만, 표면은 도 3(c)의 경우에 비해 높은 접촉각을 나타내지는 않았다.
- [0079] 도 3(c)에 나타난 바와 같이, 물 표면에 PCL 용액을 2시간 분무한 후에, 제조된 표면의 WCA는 $172 \pm 3^\circ$ 이었다. 이 값은 도 1(a) 및 도 1(b)의 전기방사 나노섬유 PCL 매트 및 섬유-액적 매트들 그것보다 현저히 높았다. 표면 상에서, 피라미드 형태의 축적된 액적들이 관찰되고 표면상에서 25-50 μm 의 범위를 갖는, 삼각형 거리를 두고 반복되었다.
- [0080] 이전에 논의한 바와 같이, 본 발명자들은 이 삼각형 거리가 도 2(c)에서 설명된 양으로 대전된 액적들 사이의 최소 반발력들로부터 얻어질 수 있다는 것을 추정하였다. 또한, 나노-크기의 섬유(50-200nm)들은 상호 연결되어 거미줄 같이 수집된 액적들의 피라미드 구조를 유지한다[도 3(d)].
- [0081] 일반적으로, 전기분무된 섬유들과 액적들의 기하학적인 형상 및 크기는 폴리머 용액의 전기장 조건 및 유동학적 특성에 크게 의존한다. 이 공정에서, 본 발명자들은 용매내 1.5중량% 미만 범위의 PCL에서 계층적 구조를 얻었다. PCL 용액의 농도가 1.5중량% 보다 클 때, 용액의 표면 장력 및 점도가 증가되고 전기분무된 PCL 용액은 신장된 마이크로/나노섬유로 변환되었다. 궁극적으로, 액적/섬유의 비율이 너무 낮게 되고 축적된 액적 구조는 얻어지지 않았다.
- [0082] 도 4(a) 및 도 4(b)에 도시된 광학 이미지들은 생이가래의 잎과 제조된 표면사이의 비교를 제공한다. 식물 잎의 돌출된 마이크로-크기의 솜털이 마이크로-크기의 수 액적을 떠 받치고, 비슷하게, 돌출된 마이크로-크기의 피라미드 액적들은 마이크로-크기의 수 액적들을 지탱한다. 결과로부터, 본 발명자들은 축적된 액적들이 식물 잎의 솜털의 작용과 비슷한 작용을 가진다는 것을 관찰할 수 있었다. 삼입도의 수 액적들은 생이가래의 잎과 제조된 PCL 표면의 초소수성을 나타낸다.
- [0083] 초소수성 표면을 얻기 위해, 150° 보다 큰 높은 접촉각 및 낮은 접촉각 이력 현상 또는 임계 슬라이딩 각도 등의 두개의 특성들이 요구된다. Ma 이외(M.L. Ma, R. M. Hill, J. L. Lowery, S. V. Fridrikh, G.C. Rutledge, Langmuir 2005, 21, 5549)에 따르면, 연꽃잎 표면과 비슷한 초소수성 표면을 생성하기 위해, 두개 단위의 구조들(나노구조와 함께 마이크로- 또는 서브마이크로구조)로 이루어진 최층의 계층적 구조가 필요하다. 본 발명자들은 생이가래 잎, 축적된 액적들과 나노섬유의 매트로 이루어진 표면에 대한 임계 슬라이딩 각도를 측정했다. 슬라이딩 각도를 측정하기 위해, 5mg 수 액적이 사용되었다. 식물 잎과 제조된 초소수성 표면의 슬라이딩 각도는 각각 $7 \pm 2^\circ$ 와 $14 \pm 3^\circ$ 이었다; 도 1(a)의 전기방사된 섬유 매트에 대해, 본 발명자들은 수 액적이 90° 에서 미끄러지지 않았기 때문에 슬라이딩 각도를 측정할 수 없었다. 이들 결과에 근거하여, 비록 본 발명자들은 식물의 복잡한 계층적 돌출된 구조를 정확하게 생산할 수 없었지만, 본 발명자들은 마이크로-크기의/돌출된 피라미드 형상 및 나노섬유들로 이루어진 계층적 구조를 갖는 표면을 안정적으로 제조할 수 있었다.
- [0084] 요컨대, 본 발명자들은 수정된 정전기 공정을 사용하여 인공의 초소수성 표면을 제조하는 것을 추구하였다. 마이크로 피라미드 구조들은 축적된 액적들로부터 제조되었고, 나노구조들은 액적들 사이의 기공들에 의해서 생산되었다. 축적된 마이크로-크기의 액적들을 얻는 능력은 적절한 농도의 PCL 용액(즉, 1.5중량% 미만)을 선택함으로써 제어되었다. 계층적 표면은 마이크로-단위의 피라미드 형상 표면 및 액적들 사이의 마이크로/나노-크기의 기공들 생성함으로써 초소수성에 기여하는 반면에, 이는 나노 섬유매트 및 섬유-액적 복합제에서는 이루어지지 않았다. 본 발명자들은 본 정전기 공정이 다양한 폴리머 물질에 대한 구조적으로 안정한 초소수성 표면의 생산에 까지 용이하게 확대될 수 있을 것으로 믿는다.

도면

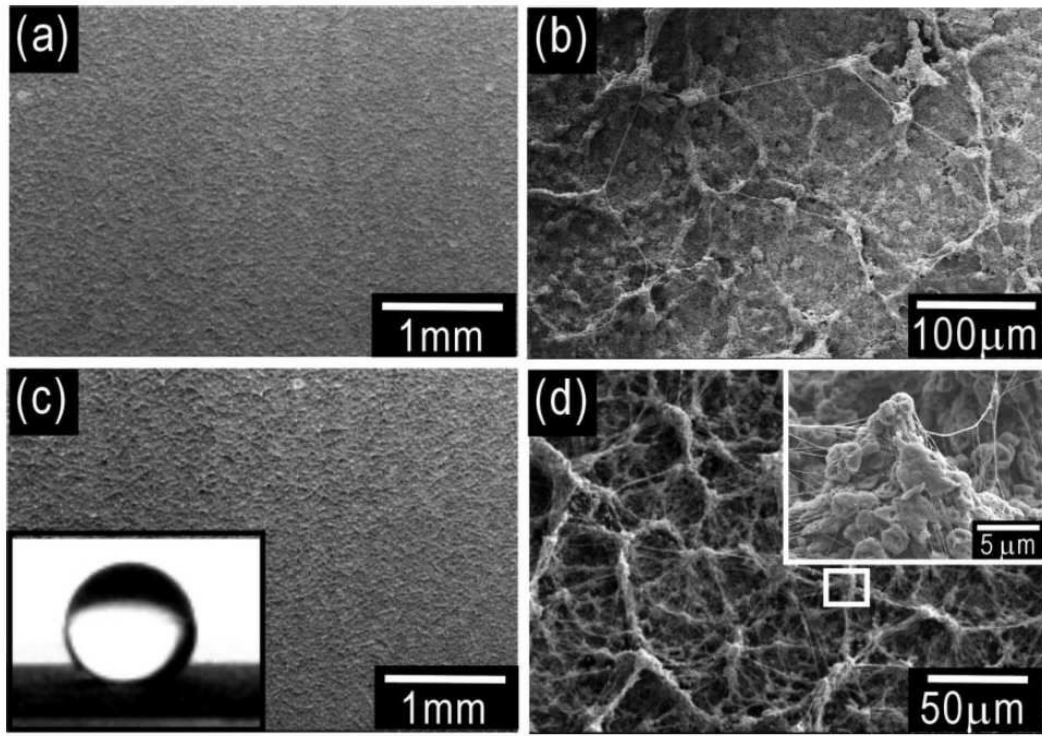
도면1



도면2



도면3



도면4

