

소수성 표면의 해수 방오성능

조승현¹ · 류성남² · 황은봉² · 윤범상^{1,†}

¹울산대학교 조선해양공학부

²포항공과대학교 기계공학과

Anti-fouling Property of Hydrophobic Surfaces in Sea Water

S. H. Cho¹, S. N. Ryu², W. B. Hwang² and B. S. Yoon^{1,†}

¹School of Naval Architecture & Ocean Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

²Department of Mechanical Engineering, Pohang University of Science and Tech., Pohang 790-784, Korea

요 약

본 논문에서는 해수에 잠겨있는 물체표면의 물리적 성질과 생물오손현상 간의 상관관계를 관찰하기 위하여 생물오손에 미치는 소수성(hydrophobic) 표면의 효과에 대해 실험해석을 수행하였다. 시편으로서, 일반알루미늄, 소수성표면을 가진 알루미늄, 친수성(hydrophilic)표면을 가진 알루미늄 등 세 종류를 사용하였으며, 단, 소수성시편의 경우, AAO(Anodic Aluminum Oxide)기법으로 제작한 것과 HDFS(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltrichlorosilane)코팅처리하여 제작한 것, 두 종류를 사용하였다. 세 종류, 네 개의 시편에서 확인된 생물오손정도는 중장기적인 면에서는 시편 간에 큰 차이가 없지만, 오손초기에는 괄목할 만한 차이가 관찰되었다. 생물 부착물의 두께가 소수성표면의 미세돌기 높이에 다다를 때 까지는 소수성표면의 오손지연효과가 현저하게 나타나나, 일단 이를 초과하면 소수성표면의 오손방지효과는 소멸됨을 확인하였다.

Abstract – Effects of material surface property, hydrophobic or hydrophilic, on the bio-fouling occurred on the bodies submerged in the sea water are investigated experimentally. 4 test models are used in the experiment, which includes aluminum foil in common use, AAO applied hydrophobic surface, HDFS coated hydrophobic surface and hydrophilic surface. Hydrophobic surfaces with numerous micro & nano-scale pillars on it seems to play very important role of preventing them from fouling in initial stage while the effects disappear in long term sense of fouling process. It is concluded that the surface hydrophobicity retards the initial fouling until the fouling thickness is smaller than the heights of the pillars on it but the effects diminish with the fouling proceeds so that the thickness grows bigger than the pillar heights.

Keywords: Hydrophobicity(소수성), Hydrophilicity(친수성), Biofouling(생물오손), Anti-fouling(방오성능), Nano pillar(나노 돌기), AAO(양극산화 알루미늄, Anodic Aluminum Oxide), HDFS(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltrichlorosilane)

1. 서 론

해조류 및 따개비 등의 해양 생물에 의해 선박 및 해양 구조물 표면에 발생하는 생물오손(biofouling)은 저항증가를 유발할 뿐 아니라(Jung *et al.*[2009], Townsin[2003]). 물체표면의 부식을 가속시켜 구조안전성의 문제를 야기하기도 한다(Park *et al.*[2012]). 저항증가, 속도저하, 연료비 증가 등으로 인한 일차적인 손실은 물론, 때때로 선박을 입거(docking)시켜 표면개선과 재도장을 해야 함으로

써 생기는 부차적인 손실도 무시할 수 없다.

이런 점에서, 오랫동안 조선해양산업에서는 방오성능을 높이고자 많은 연구와 시도가 있었으며, 1970년대들어 TBT화합물을 이용한 TBT-SPC(Tri-Butyl-Tin Self-Polishing Copolymer) 방오도료(anti-fouling coating)가 비교적 장기간에 걸쳐 우수한 방오성능을 유지할 뿐 아니라 재도장도 용이하다는 이유로 널리 사용되었다. 그러나, TBT 화합물은 자체 독성성분 때문에 생태계 교란과 심각한 환경 파괴에 대한 문제가 발견되어 2001년 국제해사기구(IMO: International Maritime Organization)에 의하여 ‘TBT 사용금지’에

[†]Corresponding author: bsoon@ulsan.ac.kr

관한 국제 협약(“The International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships”)이 발효되기에 이르렀다(Candries[2001]). 이에 따라, 최근 들어 기존 TBT-SPC 방오도료를 대체하기 위한 친환경 방오도료, 나아가 유지보수가 적게 필요한 방오기술에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다(Rahman *et al.*[2011]).

한편, 선박의 총 저항은 조파저항과 마찰저항으로 이루어지는 바, 조파저항의 최소화는 오랜 기간에 걸친 선박형상 최적화노력에 힘입어 그 목표를 거의 달성한 반면, 더욱 중요한 성분인 마찰저항을 최소화시키는 문제는 최근 들어서야 주요이슈로 부각되었다. 기본적으로 마찰저항은 물과 맞닿은 물체의 면적(침수표면적)에 비례하기 때문에, 이를 줄이는 것은 인간의 힘으론 불가능하다고 본 때문이다. 이를 위한 최근의 노력은 크게 두개의 그룹으로 나뉘는데, 하나는 능동형 방법으로서 선체표면과 물 사이에 공기층 또는 공기 액적을 뿜어 넣어 선체와 물과의 직접 접촉을 가능한 줄이고자 하는 것이고(Jang and Kim[1999]), 또 하나는 수동형 방법으로서 기본적으로 물을 싫어하는 성질을 가진 표면(소수성표면)을 선체표면으로 사용하고자 하는 노력이다(Shultz[2004]). 본 연구에서는 수동형 저항감소 방법인 소수성표면이 과연 방오성능을 가지고 있는지를 알아보기로 하였다. 성공적이라면 마찰저항감소와 무도장(no-painting) 방오재료라는 두 가지 목표에 동시에 도달할 수 있게 됨을 의미한다. 또한 이미 소수성 도료가 유리표면, 건물표면의 자동 세척에 활용되고 있고, 비록 저속이긴 하지만 마찰저항감소 사실이 확인되는 등(Yoon *et al.*[2011])의 성과를 고려한 것이기도 하다.

2. 소수성 및 친수성시편

2.1 시편의 제작

본 실험에서 사용할 시편으로서, 일반알루미늄, 친수성시편, AAO(Anodic Aluminum Oxide)처리 소수성시편, HDFS(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltrichlorosilane)처리 소수성시편 등 총 4가지 시편을 5 cm×20 cm(W×L) 크기로 제작하였다. 표면 돌기의 nano/micro 이중구조가 nano돌기 단일구조보다 소수성(hydrophobic) 또는 친수성(hydrophilic)이 더욱 우수하고, 제작도 용이하므로(Kim *et al.*[2006]), 이를 시편표면에 도입하는 것으로 하였다. 일반적으로 이중구조를 만드는데 사용되는 MEMS(Micro

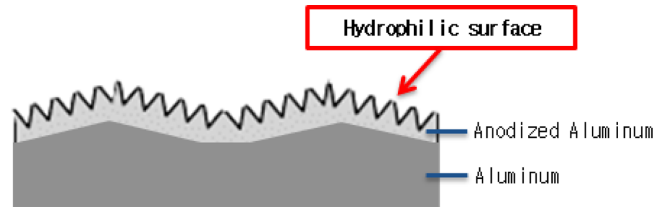


Fig. 1. Schematic diagram of hydrophilic surface.

Electronic Mechanical System)기법, 리소그래피(lithography), UV (ultraviolet ray) 및 화학적 에칭(etching)기법이 있다. 이러한 방법은 다른 재료를 이용하여 소수성 또는 친수성 표면을 제작할 수 있으나, 알루미늄의 양극산화가 제작방법이 간단하며 빠르고 대면적으로 제작이 가능하다는 장점이 있다. 이를 위해 Kim *et al.*[2006]의해 이미 정립된 알루미늄의 양극 산화기법을 사용하여, 일반알루미늄 시편을 이용한 친수성시편, AAO처리 초소수성시편, HDFS처리 초소수성시편을 제작하였다.

친수성 시편은 알루미늄시편을 26 °C 옥살산(Oxalic acid)에 넣어 직류 40 V 전기 공급을 통해 산화시킴으로써 얻으며, 2중구조의 돌기를 갖는 표면형상의 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.

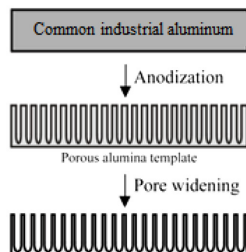
AAO처리 소수성시편은 앞에서 제작한 친수성표면 위에 테플론(Teflon)으로 코팅을 입혀 구조를 복제한 후, 복제된 테플론을 알루미늄표면에 부착함으로써 얻어진다(Fig. 2, Lee and Hwang [2009]). 그러나 AAO처리 소수성시편의 경우, 소수성질도 중요하지만, 복제된 테플론을 접착제를 이용하여 부착하기 때문에 물에 의한 접착력 감소가 우려되는 측면이 있다.

또 다른 소수성 표면인 HDFS처리 소수성시편의 경우, 제작과정은 Fig. 3과 같다. 알루미늄시편을 전기 공급을 통해 산화시키는 것은 친수성 시편 제작과 같으나, 물과의 더 큰 접촉각을 갖게 하기 위하여, HDFS(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltrichlorosilane) 코팅을 한다. 결과적으로 Self-Assembly Monolayers(SAM)가 형성되며 이를 통해 소수성표면을 얻을 수 있다.

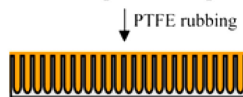
2.2 표면의 친소수 특성

친수성, 소수성 시편들에 대한 SEM(Scanning Electron Microscope, using FE-SEM; JEOL JSM-7401F, NCNT) 영상을 Fig. 4, 5, 6에 나타내었다. 접촉각(CA, Contact Angle, using DSA-100, Kruss

1. Anodization and pore widening process



2. PTFE replication process



3. Alumina etching process

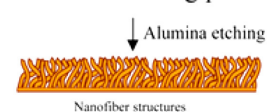


Fig. 2. Schematic of fabrication process of AAO super-hydrophobic surface.

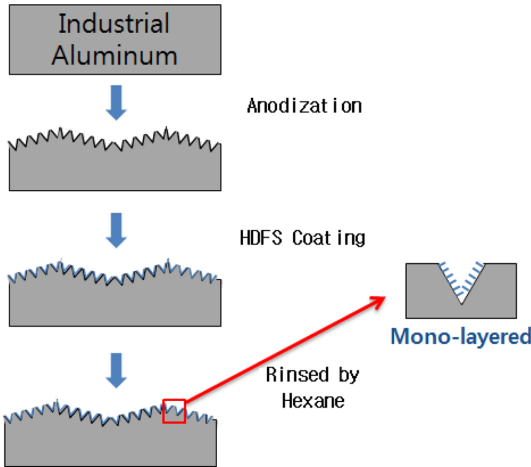


Fig. 3. Schematic of fabrication process of HDFs super-hydrophobic surface.

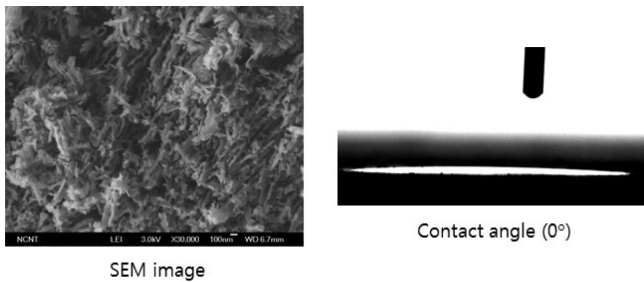


Fig. 4. SEM Image and CA of super-hydrophilic surface.

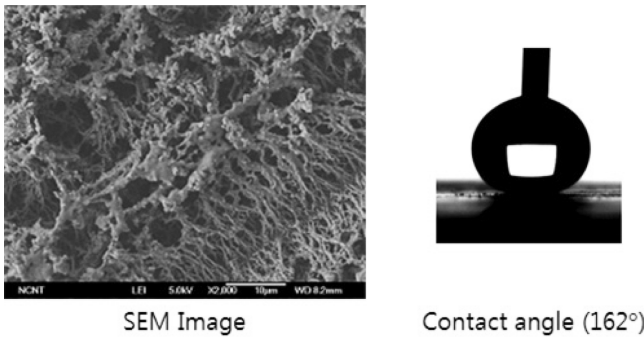


Fig. 5. SEM Image and CA of AAO super-hydrophobic surface.

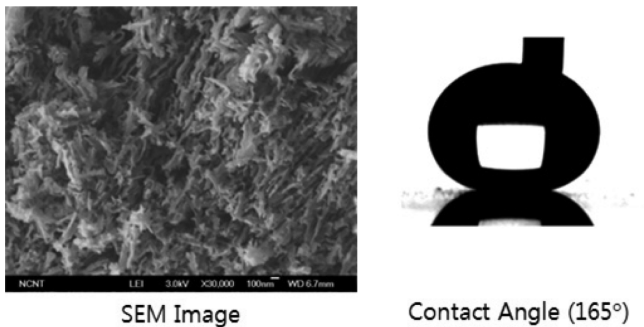


Fig. 6. SEM Image and CA of HDFs super-hydrophobic surface.

Co.) 계측결과, 친수성, AAO 소수성, HDFs 소수성 표면에 대해 각각 0°, 162°, 165°가 얻어짐으로써 본 실험에 사용하는 시편들은

모두 극친수성(super-hydrophilic), 극소수성(super-hydrophobic) 표면으로 분류된다(Zhang *et al.*[2005]).

3. 실험역 실험

실험역 실험을 위해 우선 4가지의 시편을 Fig. 7과 같이 통발 안에 같은 평면상에 위치하도록 고정하였다. 해역은 울산광역시 울주군에 위치한 에스오일(S-Oil) 해상출하과 앞 바다(N35°26'55.199", E129°21'22.7999")로 하였으며, Fig. 8과 같이 구조물에 줄을 이용하여 고정하였다. 시편이 설치된 해역은 조수간만차이가 크지 않은 잔잔한 해상상태(sea condition)를 유지하고 있으며, 또한 조수간만 영향을 받지 않도록 충분한 깊이로서 수면으로부터 1 m에 위치하도록 설치하였다. 실험은 생물활동이 활발할 것으로 예상되는 2012년 6월부터 동년 9월까지 3개월에 걸쳐 실시하였으며, 일정기간 경과 후 육안(DSLR)과 현미경(37.5배율)을 통한 관찰을 동시에 수행하였다. 또한, 육안 및 현미경 관찰을 통해 개체수를 확인하는 것이 불가능할 때는 전자저울을 통해 해수에서 건진 후, 3일간 서늘한 곳에 건조시킨 후 시편의 무게를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

관찰은 실험개시 후 30일, 60일, 90일이 지난 시점에서 수행하였다. 30일이 지난 시점에서 관찰된 오손상태는 시편표면의 영향이 현저하게 나타난 반면, 60일 또는 90일 지난 후의 오손상태는 시편별 차이가 거의 관찰되지 않음으로써, 결과를 초기오손과 중기오손으로 구분하여 기술하고자 한다.



Fig. 7. Specimens setup.

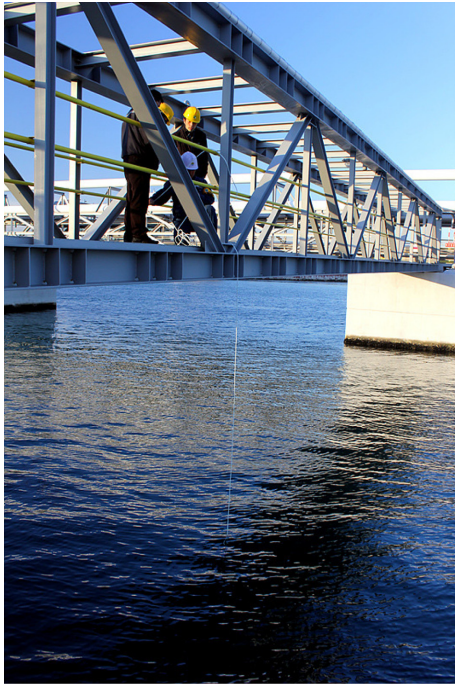


Fig. 8. Specimens installation.



Fig. 10. Photomicrograph of shellfish.

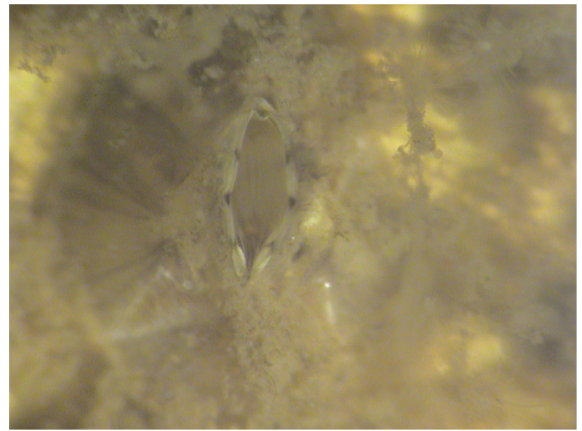


Fig. 11. Photomicrograph of barnacles.

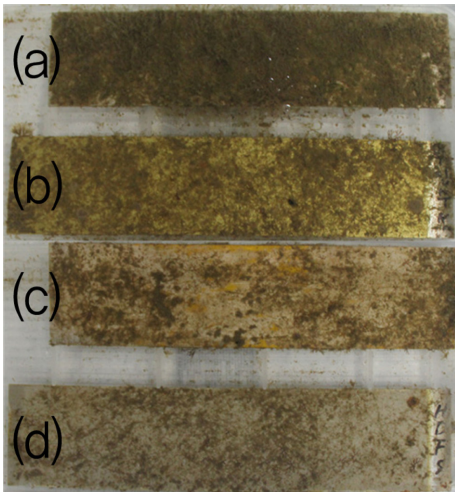


Fig. 9. Fouling after 30 days - (a) General Aluminum, (b) Hydrophilic, (c) AAO Hydrophobic, (d) HDFS Hydrophobic surfaces.

4.1 초기오손(30일 후)

우선 육안으로 살펴보았을 때, Fig. 9에서 보는 것처럼 일반알루미늄과 친수성 표면의 경우, 미생물과 유기물이 흡착되어있는 생물막 형성 정도가 소수성 표면에 비해 월등하게 많은 사실이 확인되었다. Fig. 10, 11에서 보는 바와 같이, 현미경 관찰결과로부터 오손생물의 주류가 조개류(shellfish)와 따개비류(barnacles)임을 알 수 있다. 시편별로 관찰된 부착 생물 개체수를 Table 1에 보인다.

육안관찰결과와 달리 현미경관찰결과, AAO 소수성표면의 경우, 오히려 일반알루미늄이나 친수성 표면보다 부착 개체수가 더 많았

Table 1. Number of biological species (On specimen surface / Unit : pieces)

	Barnacles	Shellfish
General Aluminum	7	-
Hydrophilic surface	5	2
AAO Hydrophobic surface	12	1
HDFS Hydrophobic surface	4	1

다. 그럼에도 불구하고 HDFS 소수성 표면의 초기 방오 성능에 대한 긍정적 효과는 괄목할만한 것이었다, 소수성표면에 존재하는 미세표면돌기의 오손 방지 효과와는 달리, 친수성 표면은 일반표면과 비교하여 오손정도가 비슷하게 나타났다.

초기오손에 대한 위의 관찰결과로부터 다음과 같은 몇가지 사실을 검토할 수 있다. (1) 소수성 표면의 돌기와 돌기사이에 존재하는 공기층이 물을 밀어내는 성질을 가지기 때문에 생물의 부착을 방해하는지 (2) 소수성, 친수성 표면 공히 돌기의 존재로 인해 오히려 표면적이 커지기 때문에 생물의 부착을 더욱 조장하는지 (3) 소수성 표면에 인접해 있는 공기의 존재가 오히려 생물부착을 조장하는지에 대한 기존 의문에 대해, 소수성표면의 방오효과, 즉 (1)의 가능성이 가장 신뢰할만한 것으로 추측된다. 단, AAO 소수성표면

은 복제 Teflon의 수중 접착력 저하로 말미암아 본래의 소수성질을 상당부분 상실한 것으로 보인다.

4.2 중기오손(60~90일 후)

실험개시 후 60일, 90일이 경과한 후의 오손상태를 각각 Fig. 12와 Fig. 13에 나타내었다. 시편별 오손상태가 비교가 불가능할 정도로 심한 나머지 현미경을 통한 정량적 분석은 의미가 없다고 판단되어, 여기서는 오손 부착물의 무게를 비교하는 것으로 하였다. 그 결과를 Table 2와 Table 3에 각각 나타내었다. 비교검토 결과로서 다음의 세 가지 점이 지적된다. 첫째로, 오손시간의 경과에 따라 오손 부착물의 증가는 괄목할 만한 것이었으며, 부착물 증량은 시간의 경과에 따라 기하급수적으로 증가한다는 점이고, 둘째로 시편별 차이가 두드러지지 않는다는 점에서, 오손부착물의 두께가 일

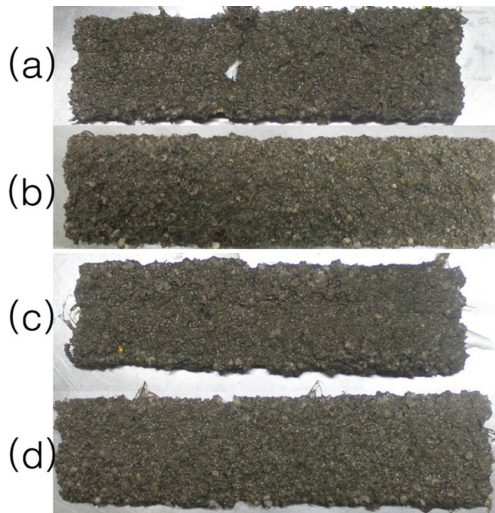


Fig. 12. Fouling after 60 days - (a) General Aluminum, (b) Hydrophilic, (c) AAO Hydrophobic, (d) HDFS Hydrophobic surfaces.

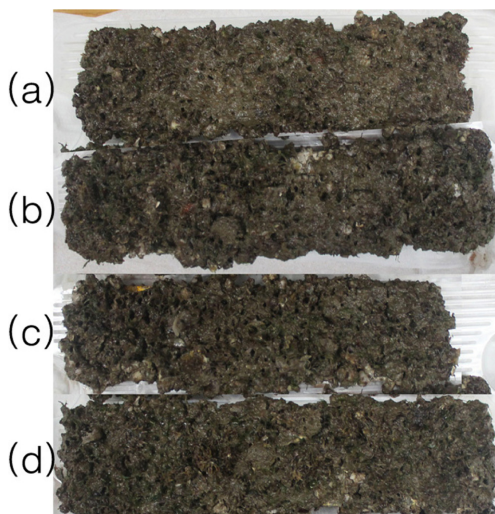


Fig. 13. Fouling after 90 days - (a) General Aluminum, (b) Hydrophilic, (c) AAO Hydrophobic, (d) HDFS Hydrophobic surfaces.

Table 2. Biofouling weight - after 60days (Pure specimen weight: 120 g, not included)

	Weight (g)
General Aluminum	155
Hydrophilic surface	163
AAO Hydrophobic surface	159
HDFS Hydrophobic surface	153

Table 3. Biofouling weight - after 90days (Pure specimen weight: 120 g, not included)

	Weight (g)
Aluminum	286
Super-hydrophilic	296
AAO super-hydrophobic surface	285
HDFS super-hydrophobic surface	281

단 소수성표면의 미세돌기 높이를 초과하면, 표면성질은 더 이상 역할을 하지 못한다는 점이며, 셋째로 앞에서 기술한 초기오손의 경우는 해수온도가 비교적 낮은 초여름에 이루어진 반면, 중기오손의 실험은 여름에 이루어졌다는 점에서 수온, 해수 중 미생물 서식 정도 등 계절적 요인도 무시할 수 없다는 점이다.

Table 2와 Table 3에서 보는 바와 같이, 오손의 증가는 모든 시편 공히 시간경과와 함께 증가하는 것으로 확인되었다.

5. 결 론

이상과 같은 실험 결과와 검토를 통해 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

(1) AAO처리 및 HDFS처리를 통하여 150° 이상의 접촉각을 가지는 극소수성 표면을 얻을 수 있었다.

(2) 소수성 표면은 초기 생물오손의 방지효과가 확연하나, 시간의 경과와 함께 그 효과는 급격히 사라짐을 확인하였다.

(3) 소수성표면은 초기에는 표면미세돌기사이의 공기층의 존재 때문에 오손 초기 생물착생을 늦추는 것으로 판단되나, 일단 착생물의 두께가 돌기의 높이를 초과하면, 효과는 사라지는 것으로 분석된다.

한편 공기층의 존재가 오히려 해조류 및 해양생물의 부착을 조장할 수도 있는지에 대한 추후의 연구가 필요하다. 오손으로 인한 부착특성은 수온과 이에 따른 생물다양성의 계절적 요인이 적지 않으므로, 계절별로 또는 1년 이상의 기간 동안 장기적으로 실시할 것이 요망되며, 특히 여름철에는 관찰주기를 1~2주 간격으로 하는 것이 요망된다.

후 기

이 연구는 울산대학교의 교비연구지원(과제번호 2011-0145)으로 이루어진 것임을 밝힌다.

참고문헌

- [1] Candries, M., 2001, "Drag, Boundary-Layer and Roughness Characteristics of Marine Surfaces Coated with Antifouling", Ph.D. Thesis, Dept. Marine Technology, Univ. Newcastle-Upon-Tyne.
- [2] Jang, J.H. and Kim, H.C., 1999, "On the Reduction of a Ship Resistance by Attaching an Air Cavity to Its Flat Bottom", Journal of the Society of Naval Architects of Korea, Vol. 36, No. 2, 1-8.
- [3] Jung, D.H., Kim, A.R., Moon, D.S., Lee, S.W., Kim, H.J. and Ham, Y.H., 2009, "Preliminary Experimental Study on Biofouling in Real Sea Environment", Journal of the Korean Society for Ocean Engineering, Vol. 23, No. 6, 39-43.
- [4] Kim, D.H., Hwang, W.B., Park, H.C. and Lee, K.H., 2006, "Superhydrophobic nano-wire entanglement structures", Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 6, 2593-2597.
- [5] Lee, S.M. and Hwang, W.B., 2009, "Large-area superhydrophobic nanofiber array structures for drag reduction", 17th International Conference On Composite Materials.
- [6] Park, S.I., Kwon, S.I., Lee, Y.M., Koh, W.G., Ha, J.W. and Lee, S.Y., 2012, "Study on Anti-biofouling Properties of the Surfaces Treated with Perfluoropolyether (PFPE)", Applied Chemistry for Engineering, Vol. 23, No. 1, 71-76.
- [7] Rahman, M.M., Chun, H.H. and Park, H., 2011, "Preparation and Properties of Waterborne Polyurethane-Silane : A Promising Antifouling Coating", Macromolecular Research, Vol. 19, No. 1, 8-13.
- [8] Shultz, M.P., 2004, "Frictional Resistance of Antifouling Coating Systems", ASME J. Fluids Eng, Vol. 126, 1039-1047.
- [9] Townsin, R.L., 2003, "The Ship Hull Fouling Penalty", Biofouling, Vol. 19, 9-15.
- [10] Yoon, B.S., Cuong, V.D., Hwang, W.B. and Ryu, S.N., 2011, "Friction drag reduction technology by surface super-hydrophobicity", SNAK Naval Ship Technology Committee, BEXCO, 2011.10.28.
- [11] Zhang, H., Lamb, R. and Lewis, J., 2005, "Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface—preliminary assessment of fouling behaviour", J. STAM, Vol. 6, 236-239.

2013년 1월 25일 원고접수

2013년 2월 18일(1차), 5월 8일(2차) 심사수정일자

2013년 5월 15일 게재확정일자