

#### 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

#### 이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

• 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

#### 다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건 을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer 🖃





### 의류학석사 학위논문

# 초소수성 소재의 표면 구조 및 평가 환경에 따른 물방울 동적 거동

2021년 2월

서울대학교 대학원 의류학과 이 지 민

# 초소수성 소재의 표면 구조 및 평가 환경에 따른 물방울 동적 거동

지도 교수 박정희

이 논문을 의류학석사 학위논문으로 제출함 2020년 10월

서울대학교 대학원 의류학과 이 지 민

이지민의 의류학석사 학위논문을 인준함 2021년 1월

# 초 록

본 논문에서는 폴리에스터 필름, 직물 그리고 편성물에 나노 거칠기 및 소수성 부여함으로써 초소수성 표면을 구현하여 마이크로 구조가 다른 각 표면에서 물방울 거동을 분석하고자 하였다. 이를 위해 물방울 부피, 낙하 높이 그리고 표면 기울기 등의 표면 접촉 환경 조건과 시료의 표면 구조를 조절하였으며 웨버수와 충돌 시 작용하는 압력들 간의 관계를 통해 표면 젖음성 및 물방울 거동 양상을 비교 분석하였다.

각 초소수성 표면에서의 정적 접촉각은 물방울 부피가 증가함에 따라 다소 감소하였지만 그 차이는 미미하였다. 반면, 동적 접촉각인 shedding angle과 sliding angle은 감소하였다

표면 기울기가 0°인 수평면에서는 낙하 높이 1cm에서 물방울의 부피와 상관없이 물방울이 동일하게 리바운드 거동을 보인 반면, 낙하 높이가 10cm일 때는 표면에 집적되는 현상이 나타나기 시작하였다. 표면 기울기가 15°인 기울어진 표면에서는 낙하 높이 1cm에서 수평면과 동일하게 물방울 부피와는 관계없이 일정한 리바운드 거동을 보였고, 낙하 높이가 10cm일 때는 집적되는 경향이 증가하나 수평면에비해 덜 나타났다. 이를 압력의 평형 관계에 따라 살펴본 결과, 수평면에서는 물방울의 동적 압력이 97Pa로 낮은 경우 각 표면의모세관 압력이 동적 압력보다 커 리바운드가 일어난 반면 980Pa로높은 경우 직물과 편성물 표면의 모세관 압력이 동적 압력보다 작아물방울이 표면에 집적되었다. 반면 기울어진 표면에서는 기울기의영향으로 동적 압력이 감소하여 물방울이 리바운드 하는 경향이

증가하였다. 물방울의 평균 이동 속도는 물방울 크기가 클수록, 초소수성 직물보다 편성물 표면에서 그리고 낙하 높이가 낮은 경우 크게 나타났다. 또한 낮은 웨버수에서는 모든 초소수성 표면에서 리바운드가 일어난 반면, 상대적으로 웨버수가 높은 경우에서는 표면에 집적되는 거동이 증가하였으며 특히 마이크로 크기의 기공이 있는 경우 그 경향이 크게 나타났다.

주요어 : 표면 접촉 환경, 동적 거동, 리바운드, 표면 구조, 동적 압력, 모세관 압력, 웨버수

학 번:2019-27463

# 목 차

I. 서 론1
1. 연구의 필요성 및 목적1
2. 이론적 배경    5      2.1. 고체 표면 젖음성 이론
2.1.1 Young's model5
2.1.2 Wenzel model
2.1.3 Cassie – Baxter model8
2.1.4 Wetting transition10
2.1.5 이중거칠기 구조에서의 표면 젖음성11
2.2. 고체 표면에서 액적의 거동13
2.2.1 무차원 수에 따른 동적 거동13
2.2.2 표면 구조에 따른 동적 거동15
Ⅱ. 실 험20
1. 시료 및 시약19
2. 초소수성 표면 가공 방법23
2.1. 표면 거칠기 구현23
2.1.1. 플라즈마 에칭23
2.1.2. 알칼리 감량 가공23

2.2. 소수화 처리	24
2.2.1. 열에이징	24
2.2.2. Polydimethylsiloxane 딥 코팅	24
3. 시료의 특성 분석	25
3.1. 표면 구조 및 성분	25
3.2. 표면 젖음성 평가	26
3.2.1. 정적 접촉각	26
3.2.2. 동적 접촉각	27
4. 표면에서의 물방울 거동 분석	29
4.1. 동영상 촬영	29
4.2. 표면에서의 물방울 평균 이동 속도 측정	29
Ⅲ. 결과 및 고찰	31
1. 처리 가공에 따른 시료의 특성 변화	31
2. 측정 조건에 따른 표면 젖음성	36
2.1. 물방울 부피에 따른 정적 접촉각	36
2.2. 물방울 부피에 따른 동적 접촉각	40
3. 측정 조건에 따른 동적 거동	
3.1. 수평면에서의 동적 거동	47
3.1.1. 물방울 부피와 낙하 높이에 따른 동적 거동	47
3.1.2. 압력 평형 관계에 따른 동적 거동	51

3.2. 기울어진 표면에서의 동적 거동	56
3.2.1. 물방울 부피와 낙하 높이에 따른 동적 거동	56
3.2.2. 압력 평형 관계에 따른 동적 거동	31
3.3. 표면 기울기 각에 따른 거동 속도 비교6	34
3.4. 물방울 부피와 낙하 높이에 따른 웨버수6	37
IV. 결 론7	72
V. 참고 문헌	76
Abstract 8	36

# 표 목차

<b>Table 1</b> . Characteristics of the Biaxial PET film(B-PET) 21
Table 2. Characteristics of the PET fabrics 22
Table 3. Static contact angles on the untreated specimens for
water droplets of $12.5\mu\ell$ and $3.5\mu\ell$
Table 4. Static contact angles on the fabricated specimens for
water droplets of $12.5\mu\ell$ and $3.5\mu\ell$
Table 5. Shedding angles on the specimens for water droplets
of $12.5\mu\ell$ and $3.5\mu\ell$
Table 6. Sliding angles on the specimens for water droplets of
$12.5\mu\ell$ and $3.5\mu\ell$
Table 7. Dynamic behaviors of water droplets according to the
variables and the specimen on the horizontal surface 50
Table 8. Dynamic behaviors according to the balance of
dynamic pressure (Pd) and capillary pressure (Pc) when water
droplet impacts on the horizontal specimen surfaces55
Table 9. Dynamic behaviors according to the balance of
dynamic pressure (Pd) and capillary pressure (Pc) when water
droplet impacts on the tilted surfaces
Table 10. Weber numbers of water droplet at different falling
heights and water droplet volumes

# 그림 목차

Figure 1. A illustration and the equation of Young's
model[14]5
Figure 2. A illustration and the equation of Wenzel model[14].
7
Figure 3. A illustration and the equation of Cassie-Baxter
model[14]8
Figure 4. Slip of a water droplet from an inclined hydrophobic
surface (left) where the water droplet crawls over the dust
particles and an inclined superhydrophobic surface (right)
where the dust particles are collected and taken away: self-
cleaning[17]9
Figure 5. Schematics of wetting states on structured surfaces
for partial wetting model[19]10
Figure 6. Schematic of nine wetting scenarios for a surface with
hierarchical roughness[21]12
Figure 7. Schematic of droplets on superhydrophobic surfaces
with high adhesion (Cassie-impregnating regime) and low
adhesion (Cassie - Baxter regime). Surfaces have hierarchical
structure with same microstructure pitch value and different
nanostructure density [22]
Figure 8. Schematic diagram of the factors, spacing of
micro/nano structures and contact angle, related to capillary
pressure(Pc)16

Figure 9. An image of the contact angle analyzers
Figure 10. Principle setup employed for measuring water
shedding angles (WSA, $\omega$ )[30]27
Figure 11. Schematic representation of sliding angle
measurement[33]
Figure 12 SEM images of the various substrates (a) Top view
SEM images of biaxial PET(B-PET) film. (b)Top view SEM
images of PET woven and knitted fabrics
Figure 13. The images of knitted fabrics (a) Top view of SEM
image. (b) Top view of optical microscope image
Figure 14. EDS patterns of fabrics. (a) Untreated polyester
woven and knit, (b) Polyester woven and knitted fabrics coated
PDMS after alkaline hydrolysis treatment35
Figure 15. Static contact angles of 12.5(full color area),
$3.5 ({\rm shaded~area}) \mu \ell ~(\pm 0.3 \mu \ell)$ water droplet on the B-PET
film(black), PET woven(red) and knit(blue)38
Figure 16. Schematic illustration of the water droplet contacted
on the woven fabric(a) and the knitted fabric(b) used in this
study41
Figure 17. Outcomes from a droplet impact on solid surfaces.
(a) Outcomes of water drop impact onto various tilted
substrates, (b) Droplet impact regimes on dry surfaces[41-
42]45
Figure 18. Outcomes of 3.5 ul and 12.5 ul water drops

impact(h=1cm) onto various substrates( $\alpha = 0^{\circ}$ ): (a) $3.5\mu\ell$
and(b) $12.5\mu\ell$ onto nano scale film; (c) $3.5\mu\ell$ and (d) $12.5\mu\ell$
onto micro-nano scale woven; (e) $3.5\mu\ell$ and (f) $12.5\mu\ell$ onto
micro-nano scale knit
Figure 19. Outcomes of 3.5 $\mu\ell$ and 12.5 $\mu\ell$ water drops
impact(h=10cm) onto various substrates( $\alpha$ =0°): (a) $3.5\mu\ell$
and(b) $12.5\mu\ell$ onto nano scale film; (c) $3.5\mu\ell$ and (d) $12.5\mu\ell$
onto micro-nano scale woven; (e) $3.5\mu\ell$ and (f) $12.5\mu\ell$ onto
micro-nano scale knit
Figure 20. Dynamic behaviors according to the balance of
dynamic pressure (Pd) and capillary pressure (Pc) when water
droplet impacts
Figure 21. Outcomes of 3.5 $\mu\ell$ and 12.5 $\mu\ell$ water drops
impact(h=1cm) onto various substrates( $\alpha$ =15°): (a) 3.5 $\mu$ l
and(b) $12.5\mu\ell$ onto nano scale film; (c) $3.5\mu\ell$ and (d) $12.5\mu\ell$
onto micro-nano scale woven; (e) $3.5\mu\ell$ and (f) $12.5\mu\ell$ onto
micro-nano scale knit
Figure 22. Outcomes of 3.5 $\mu\ell$ and 12.5 $\mu\ell$ water drops
impact(h=10cm) onto various substrates( $\alpha$ =15°): (a) 3.5 $\mu$ l
and (b) $12.5\mu\ell$ onto nano scale film; (c) $3.5\mu\ell$ and (d) $12.5\mu\ell$
onto micro-nano scale woven; (e) $3.5\mu\ell$ and (f) $12.5\mu\ell$ onto
micro-nano scale knit
Figure 23. Schematic diagram of a drop impact: decomposition
of velocity into normal and tangential components60

Figure 24. Average sliding velocity at different water droplet
volumes. Average sliding velocity of 12.5, $3.5\mu\ell$ ( $\pm0.3\mu\ell$ )
water droplets impacting on tilted surfaces( $\alpha$ =15 $^{\circ}$ ). Droplet
impact on the nano scale film surface (black), micro-nano scale
woven surface (red) and micro-nano scale knitted surface
(blue)
Figure 25. Dynamic behaviors according to Weber number (We)
when water droplet impacts on various superhydrophobic
surfaces71
Figure 26. Dynamic behaviors according to Weber number (We)
when water droplet impacts on various tilted superhydrophobic
surfaces ( $\alpha = 15^{\circ}$ )

# I. 서 론

#### 1. 연구의 필요성 및 목적

낮은 표면 에너지를 지니고 물방울에 대해 150° 이상의 접촉각과 10° 미만의 기울기각을 가지는 초소수성 표면은 물을 반발하는 발수성과 다양한 오구들에 대해 자가 세정 능력(self-cleaning)을 지닌다[1]. 초소수성 표면은 자연에서 쉽게 찾을 수 있는데 그 예로는 연꽃잎 표면이나 소금쟁이 다리 등이 있다. 이와 같이 자연에서 유래된 초소수성 표면은 주로 이중 거칠기 구조인 마이크로-나노 구조를 지니며 소수성 물질이 얇은 층으로 도포되어 있다[2]. 따라서, 초소수성 표면은 마이크로 및 나노 거칠기를 표면에 도입한 후 표면에너지를 낮춤으로써 구현 가능하다. 특히 직물은 고유의 마이크로 거칠기를 가지고 있어[3] 직물 위에 나노 사이즈의 입자 부착[4], 플라즈마에칭[5], 알칼리 감량 가공[6], 전기방사[7] 등을 통하여 나노 거칠기를 부여하고 이후 낮은 표면에너지를 지닌 불소계 및 실레인계 물질[8]을 이용한 코팅, 열에이징[9] 등과 같은 방법을 사용하여 초소수성 표면을 구현할 수 있다.

초소수성 표면은 액적(droplet)이 정적인 상태에서 표면젖음 현상을 보이는 것 외에도 액적이 표면에 충돌하면서 다양한 동적 거동을 나타내며, 이는 자가 세정 능력에 중요한 역할을 한다. 이에 초소수성 표면의 실용화를 위하여 여러가지 표면 구조에서의 액적 충돌에 관한 연구가 진행되고 있다[10]. 선행 연구에 따르면 초소수성 표면으로의 액적 충돌 시 나타나는 거동은 리바운드(rebound), 분열(fragmentation), 일부만 리바운드(partial rebound) 등과 같이 다양하게 나타나며 이는 주로 액적의 낙하 속도와 밀도, 부피, 점도 등과 같은 액적의 특성, 운동학(kinematics) 그리고 충돌이 일어나는 표면의 성질 등에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다[11]. 특히, 액적의 리바운드 거동은 물이 표면에서 반발하는 발수성과 표면에 부착된 오구를 제거할 수 있는 자가 세정 능력에 중요하며 이에 따라 리바운드가 잘 일어나는 표면은 항공기나 전력선 등의 방빙(anti-icing)과 파울링(fouling) 그리고 오염방지 소재(anti-contaminating textile) 등에 사용된다[10, 54].

Kim 등[53]은 폴리프로필렌 직물에 플라즈마 에칭 및 열에이징을 통해 다양한 초소수성 표면을 만들어 각 표면에서의 물방울 동적 거동을 비교하였다. 그 결과, 같은 초소수성 표면에서도 shedding angle과 sliding angle이 다르게 나타났으며, 또한 직물 구조와 밀도 등의 조건에 따라 초소수성과 자가 세정 능력이 상이함을 보고하였다. D. Bartolo 등[13]의 연구에서는 마이크로 패턴을 지닌 표면 에너지가 낮은 polydimethylsiloxane(PDMS)기판을 통해 초소수성 표면을 구현하여 마이크로 패턴 기둥의 높이와 액적의 낙하 속도를 달리함으로써 나타나는 리바운드 거동을 살펴보았다. 또한, Kim 등[11]은 액적이 표면에 수직으로 충돌 시 나타나는 거동을 살펴보았으며 이 때 나타나는 거동인 리바운드, 액체의 표면으로의 침투(penetration) 및 고정(pinning), 쪼개짐(splash) 등의 현상을 표면과 액적에 의해

나타나는 anti-wetting 압력과 wetting 압력 사이의 관계를 통해 설명하였다. Yeong 등[12]은 수평면 이외에 표면이 기울어졌을 때의 액적의 리바운드 거동 양상을 웨버 수(Weber number)와 오네소지수(Ohnesorge number)를 통해 9가지로 분류하여 나타냈다.

이상과 같이 액적의 동적 거동 연구들은 주로 마이크로와 나노 거칠기가 정밀하게 수치화 되어 만들어진 균일한 기판을 사용하여 이루어져 왔다. 하지만 불균일하고 다양한 표면 구조를 지닌 소재를 대상으로 한 액적의 동적 거동에 관한 연구는 동적접촉각인 shedding angle 및 sliding angle 등을 통해서만 이루어져 왔다. 실제 물방울의 접촉 환경에 따라 다양한 성능을 나타내는데 이에 대한 연구는 부족한 실정이다. 이에 따라 접촉각 측정으로 한정되어 있던 초소수성 소재의 용도에 따라 적합한 평가를 위하여 측정 환경에 따라 달리 나타나는 액적의 동적 거동에 대한 평가척도를 개발할 필요가 있다.

따라서, 본 연구에서는 서로 다른 표면 구조를 지닌 폴리에스터 시료인 필름, 직물, 편성물에 초소수성 표면을 구현하여 각 표면에서 액적의 정적 및 동적 거동에 관한 기초 자료를 제공하고자 하였다. 이를 위하여 필름은 플라즈마 에칭과 열에이징을 통해[35] 나노 구조를 지닌 초소수성 필름으로 가공하였다. 반면 직물과 편성물은 알칼리 감량을 통해 나노 거칠기를 부여하고[9] 표면 에너지가 낮은 실레인 계인 PDMS용액에 딥 코팅하여[8] 소수성을 부여함으로써 마이크로-나노 구조의 초소수성 직물과 편성물 표면을 구현하였다. 각 시료를 대상으로 물방울의 부피, 낙하 속도, 그리고 표면 기울기 등을 달리하여 서로 다른 표면에서의 동적 거동 양상 및 거동 속도를 살펴봄으로써 표면

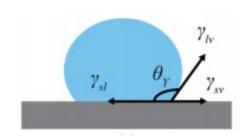
구조에 따른 젖음성을 비교, 분석하였다.

#### 2. 이론적 배경

#### 2.1. 고체 표면 젖음성 이론

### 2.1.1. Young's model

Young's model 은 Figure 1에서 보듯 거칠기가 존재하지 않는 표면에서의 젖음성을 나타낸 모델로 다음 Young's equation을 통해 표면 젖음성을 표현할 수 있다.



$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos \theta_Y + \gamma_{sl}$$

 $\theta$  Y: 고체와 액체 간의 정적접촉각

γ sv: 고체의 표면장력

 $\gamma$  lv: 액체의 표면장력

 $\gamma$  sl: 고체와 액체의 계면장력

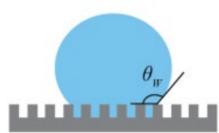
Figure 1. A illustration and the equation of Young's model [14].

위의 식을 통해 매끈한 표면에서의 표면 젖음성은 고체, 액체 그리고 기체 간의 계면장력에 의해 결정된다. 따라서 고체 표면이 낮은 표면장력을 지닌다면 접촉하는 물과의 계면장력은 높고 고체의 표면 에너지는 낮으므로 이에 따라 접촉각이 증가한다. 즉, Young's model의 경우는 각각의 계면장력으로 젖음성을 설명하고 있는 것을 알 수 있다. 하지만 Young's model은 젖음성에 영향을 주는 표면거칠기를 고려하지 않고이상적인 매끈한 표면을 통해 젖음성을 설명하고 있어 이에 따른 한계점

이 존재한다[15]. 그러므로 거칠기가 존재하는 표면에서의 젖음성은 다음 이론들로 설명 가능하다.

#### 2.1.2. Wenzel model

다음 Wenzel model은 Figure 2 와 같이 거칠기를 가지는 고체 표면에서 거칠기 사이로 물방울이 침투하여 거칠기 표면과 접촉하고 있는 상태를 가정한 것이다.



# $\cos\theta_W = R_f \cos\theta_Y$

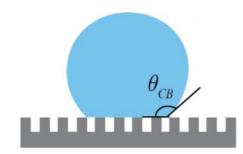
 $\theta$  w: Wenzel model에서의 정적접촉각  $\theta$  y: 고체와 액체 간의 정적접촉각 Rf: Roughness factor

Figure 2. A illustration and the equation of Wenzel model [14].

위의 식에서 Rf는 roughness factor로 표면에 투영된 면적에 대해실제 물방울이 접촉하고 있는 고체 표면의 면적 비율을 나타낸다. 따라서 Rf 값이 1인 경우 거칠기가 없는 표면을 나타내고 표면 거칠기가 존재하는 경우 Rf >1 가 된다. 이를 통해  $\theta_Y < 90^\circ$  인 친수성 표면은 표면 거칠기가 증가할수록  $\theta_W$  값은 감소하고,  $\theta_Y < 90^\circ$  인 소수성 표면은 표면 거칠기가 증가할수록  $\theta_W$  값은 증가하는 것을 알 수 있다[6,14].

#### 2.1.3 Cassie-Baxter model

Cassie-Baxter model은 Figure 3에서 보듯이 고체 표면에 물방울이 거칠기 사이로 침투되지 않고 완전히 접촉하지 않아 거칠기 사이의 공기층이 존재하고 있는 상태를 나타낸다. 이는 물방울이 고체와 기체에 모두 접하고 있어 고체-액체-기체의 계면이 모두 존재하는 상태를 가정하고 있다.



$$\cos\theta_{CB} = f_1(\cos\theta_1 + 1) - 1$$

heta CB: C-B model에서의 정적접촉각

f1: Solid fraction

 $\theta$  1: 고체와 액체 간의 정적접촉각

Figure 3. A illustration and the equation of Cassie-Baxter model [14].

위의 식은 Cassie's Law을 응용하여 물방울이 공기와 접하는 부분의 접촉각을 180°로 계산하여 나타낸 것이다. f1의 경우 solid fraction을 나타내며 이는 투영 면적에 대한 고체 표면에 물방울이 접촉하고 있는 면적의 비를 나타내며 이는 1보다 작다. 이에 따라 고체와 액체 사이의 접촉하는 면적이 작아지게 되면 f1의 값은 0에 가까워져 표면에서의 접촉각이 180°에 근접하게 된다. 따라서 표면 거칠기의 존재가 초소수성 표면을 구현하는데 중요한 역할을 한다고 할 수 있다. 특히, 표면의 오구를 제거하는 자가 세정 능력을 나타내기 위해서는 Figure 4와 같이 표면 거칠기를 통해 고체 표면과 액적의 접촉 면적을 줄여

액적이 표면에서 쉽게 굴러 떨어지도록 하는 것이 중요하다[14, 16].

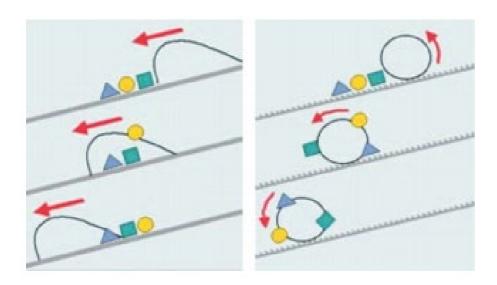


Figure 4. Slip of a water droplet from an inclined hydrophobic surface (left) where the water droplet crawls over the dust particles and an inclined superhydrophobic surface (right) where the dust particles are collected and taken away: self-cleaning. [17]

### 2.1.4 Wetting transition

전이상태(wetting transition)란 앞서 제안한 Wenzel model과 Cassie-Baxter model의 중간 상태의 젖음성을 의미한다. 이러한 전이상태에서는 액적에 의해 작용하는 압력이나 온도, 시간 등의 외부적 요인[17,18]에 의해 intermediate state가 나타날 수 있으며 그 예로는 mixed-wetting state 나 Figure 5 와 같은 partial wetting state 가 있다[19]. 이는 액적이 Cassie-Baxter 상태에서 Wenzel 상태로에너지 장벽을 극복할 때 발생되는 현상으로 가역적으로 발생한다[20].

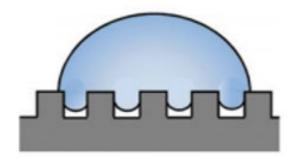


Figure 5. Schematics of wetting states on structured surfaces for partial wetting model[19].

## 2.1.5 이중거칠기 구조에서의 표면 젖음성

앞선 표면 젖음성 이론들은 단일 거칠기를 가정한 것으로 마이크로 나노 이중거칠기를 지닌 표면에 대입할 경우 Figure 6 과 같이 다양한 상태로 나타낼 수 있다. 이는 단일 거칠기에서 나타난 Wenzel model 과 Cassie—Baxter model 의 구조에 따라 마이크로 스케일은 Wm, Cm으로, 나노 스케일은 Wn 과 Cn으로 나타냄으로써 이중거칠기 구조에서의 표면젖음성을 각각 표현한 것이다[21]. 따라서 다음과 같은 모델들은 마이크로 구조를 지닌 직물 표면에 나노 거칠기를 부여한 표면에 적용이 가능하게 된다. Ebert 등[22]에 따르면 마이크로 구조에 물방울이 완전히 침투되고 나노 구조에는 부분적으로 침투되는 경우 높은 히스테리시스와 부착력을 지닌다고 하였다. 반면 마이크로 구조에는 부분적으로 침투되고 나노 구조에는 침투되지 않은 경우 낮은 히스테리시스와 부착력을 지닌다고 설명하면서 마이크로 구조의 높이와 나노 구조의 밀도가 표면의 상태를 결정하는데 주요한 요인이라 하였다.

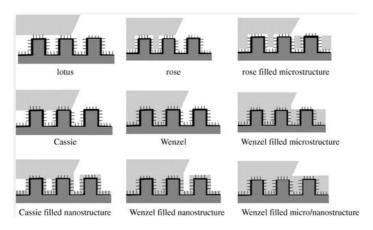


Figure 6. Schematic of nine wetting scenarios for a surface with hierarchical roughness. [21]

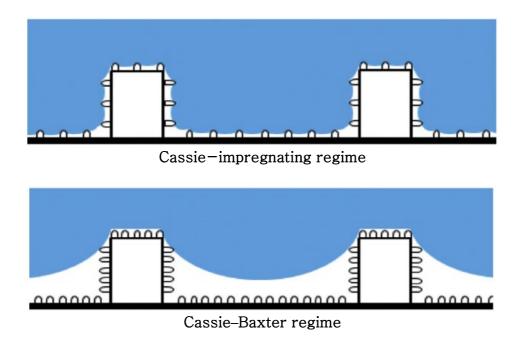


Figure 7. Schematic of droplets on superhydrophobic surfaces with high adhesion (Cassie-impregnating regime) and low adhesion (Cassie-Baxter regime). Surfaces have hierarchical structure with same microstructure pitch value and different nanostructure density [22]

#### 2.2. 고체 표면에서의 액적의 거동

액적의 표면 충돌은 빗방울이 옷이나 우산 등에 떨어지는 것과 같이 일상생활에서 흔히 볼 수 있는 현상이다. 이 때 액적의 거동은 리바운드, 롤링, 슬라이딩 등 다양한 양상으로 나타나며 다음과 같은 거동은 초소수성 표면을 실사용 환경에 적용하기 위해 중요하다 할 수 있다[24].

# 2.2.1. 무차원 수에 따른 동적 거동

다양한 거동을 나타내는데 작용하는 변수들은 액적의 반지름, 점성, 충돌 속도, 표면 구조 등과 관련이 있으며[23-24] 이 중 액적의 특성과 관련된 영향들은 주로 무차원 수로 설명된다[25]. 이와 관련된 무차원 수로는 웨버수(We)와 레이놀즈 수(Re) 등이 있다. 다음 식(1)에서와 같이 웨버수는 액적의 표면장력에 대한 운동에너지의 비율이며 레이놀즈 수는 점성에 대한 관성력의 비율로 설명된다[25, 59].

$$We = \frac{\rho V_0^2 D_0}{\sigma}, \quad Re = \frac{\rho V_0 D_0}{\mu}$$
 (1)

위의 식에서  $D_0$ 은 액적의 반지름,  $V_0$ 는 충돌 속도,  $\rho$ 는 액적의 밀도,  $\sigma$ 는 액적의 표면 장력, 그리고  $\mu$ 는 액적의 점성이다[59].

Antonini 등[41]의 연구는 물방울이 나노 구조의 초소수성 표면으로

충돌할 때 물방울의 부피를 달리하여 웨버수를 조절함으로써 웨버수에 따른 물방울의 거동을 살펴보았다. 초소수성 표면에서는 물방울이리바운드 거동을 보이다가 웨버수가 200 이상 커지면 일부 또는 전체가집적되는 거동을 보인 반면, 소수화 코팅만 진행한 필름에서는 초기에는리바운드 거동을 보이다가 웨버수 증가에 따라 물방울이 표면에부착되어 미끄러지는 rivulet 거동이 나타남을 확인하였다. 또한 동일한웨버수를 지난 물방울이 수평면에서는 집적된 거동을 보인 반면,기울어진 표면에서는 리바운드 거동을 보임에 따라 동일한웨버수에서도각 표면의기울기에 따라 각기 다른 거동을 나타냈다.

따라서 액적의 특성을 나타내는 무차원수인 웨버수만을 통해 서로 다른 표면에서의 물방울 거동을 설명하기에는 어려움이 있으므로 표면 구조 영향에 따른 동적 거동도 함께 살펴볼 필요가 있다.

#### 2.2.2. 표면 구조에 따른 동적 거동

앞선 웨버수는 액적의 특성을 나타내는 것으로 표면 구조에 따른 액적의 거동 차이를 설명하지는 못한다. 이에 따라 주로 초소수성 표면은 단일 구조 및 이중 구조에 소수화 처리를 하는 방법을 통해 구현될 수 있으므로[56-57] 각 표면에서 액적의 동적 거동을 단일 구조와 이중 구조 표면으로 나누어 살펴보고자 한다.

Jung 등[26]의 연구에서는 지름이 14 μm, 높이가 30 μm 인 마이크로 기둥을 23 ㎞ 간격으로 배치하여 마이크로 기판을 만들고 소수성 물질인 n-Hexatriacontane 을 도포하여 정적접촉각이 154° (±1.9)인 소수성 표면을 만들었으며, 해당 표면에서 물방울의 충돌속도에 따른 거동을 살펴본 결과, 충돌속도가 상대적으로 낮은 경우 리바운드 거동이 일어났다. 또한 0.4 ug/mi의 n-Hexatriacontane 로 만들어진 나노 구조 기판의 경우 정적 접촉각이 156°(±2.3)인 소수성 표면에서도 마찬가지로 0.44m/s 로 충돌 속도가 상대적으로 낮은 경우 리바운드 거동을 나타냈다. Partil 등[24]의 연구에서는 표면 구조의 영향을 보기 위해 마이크로 기둥 사이의 간격을 달리하여 소수성인 수평면에서 물방울의 동적 거동을 살펴보았다. 기둥 사이의 간격을 0, 30, 40, 47, 62. 76 wm로 하여 각각의 기판을 만들어 0.34 m/s 의 충돌 속도로 물방울을 낙하하였다. 그 결과 일부 40, 47, 62 # 2 건격에서만 리바운드 거동이 관찰되었다. Bartolo 등[13]의 연구에서도 마이크로 구조로 되어 있는 PDMS 기판에서 물방울의 충돌 속도를 달리 하여 물방울 거동을 관찰해본 결과 충돌 속도가 증가함에 따라 nonbouncing, bouncing, sticky 순으로의 거동이 일어남을 확인할 수 있었다.

위와 같은 여러 선행연구에서는 표면구조에 따른 물방울 거동의 차이를 액적과 표면과의 압력관계를 통해 밝혀내고 있었다. 이 때, 표면 구조에 의해 생기는 압력인 모세관 압력(capillary pressure)는 antiwetting 의 주요한 요소로 Figure 8 과 식(2)에서 알 수 있듯이 주로 표면 성질 및 구조와 관련 있다[10].

$$P_{\rm C} \approx 2\sqrt{2}\sigma\cos\theta/S$$
 (2)

식(2)에서의 Pc 는 모세관 압력,  $\sigma$ 는 액체의 표면장력,  $\theta$ 는 표면에서의 접촉각, 그리고 S는 표면 구조에서의 거칠기 간격이다[10].

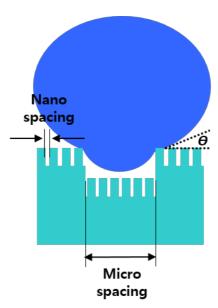


Figure 8. Schematic diagram of the factors, spacing of micro/nano structures and contact angle, related to capillary pressure (Pc).

다음 물방울이 표면으로의 충돌 시 생기는 압력으로는 동적 압력(dynamic pressure)이 존재한다. 이 압력은 표면을 젖게 하는 압력인 wetting pressure 로 작용하며 동적 압력은 액적의 운동에너지에 의해 발생하는 압력으로 식(3)과 같이 액적의 종류가 고정되어 있는 경우 충돌 속도가 주요하게 영향을 미치는 변수라 할 수 있다[10]. PD 는 물방울의 동적 압력,  $\rho$ 은 액체의 밀도이며 V 는 충돌 속도를 나타낸다[10].

$$P_{\rm D} = 0.5 \rho V^2 \tag{3}$$

따라서, 각 표면에서 액적의 리바운드가 일어나기 위해서 식(2)인 표면의 모세관 압력이 식(3)인 물방울의 동적 압력보다 커야 한다.

마이크로와 나노 구조가 존재하는 표면에서 액적 충돌 시 나타나는 동적 거동의 경우도 단일 거칠기 표면과 마찬가지로 무차원 수와 압력 등 과의 관계들로 설명된다.

Kim[11] 등은 실리콘 웨이퍼를 에칭하여 마이크로와 나노 거칠기를 만들고 Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltrichlorosilane 소수성 물질을 사용하여 코팅함으로써 이중 거칠기가 존재하는 초소수성 기판을 만들었다. 2 μℓ에서 5 μℓ의 부피와 0cm 에서 50cm 의 낙하 높이를 변수로 실험한 결과 높은 운동에너지를 가진 물방울이 평편한 초소수성 기판으로 충돌 시에는 리바운드가 일어난 반면 이중 거칠기를 지닌 초소수성 기판에서는

쪼개지는(splashing) 현상이 일어났다. 이는 이중 거칠기 구조가 물방울이 표면과 접할 때 물방울과 기체 계면에 불안정한 영향을 주기 때문이라고 설명하였다. 또한 나노 구조보다 마이크로 구조 사이의 간격이 상대적으로 크므로 식(2)[10]에서 모세관 압력은 마이크로 구조에서 더 작게 나타남을 알 수 있다. 10-100 4m의 마이크로 구조는 대략 1000-10000Pa 의 모세관 압력을 지니며 10-100nm 의 나노 구조는 약 106에서 10'Pa 의 모세관 압력을 지니는 것으로 나타났다. 이에 따라 마이크로 구조의 모세관 압력이 나노 구조보다 낮아 물방울충돌 시 마이크로 구조 사이로 침투될 확률이 높으며 마이크로 구조가 물방울 거동에 주요한 요소로 작용한다고 하였다.

Chen 등[10]은 마이크로 기둥으로 패턴화 되어 있는 실리콘 웨이퍼 표면에 카본 나노 튜브를 배열하여 이중 구조의 초소수성 표면을 만들고 자연의 연꽃잎과 서로 비교하였다. 사용된 물방울의 부피는 11  $\mu$ 신이고 낙하 높이는 0.3mm 에서 45cm 로 실험을 하였다. 두 표면 모두 정적 접촉각은 160° 이상이었으며 접촉각 히스테리시스는 5° 이하로 초소수성 표면을 나타냈다. 하지만 카본 나노 튜브가 배열된 초소수성 표면의 경우 0.08m/에서 0.26m/s 까지는 리바운드 거동을 보였으나 0.51m/s 에서 1.13m/s 사이에는 일부 집적되는(pinning) 현상과 일부만 리바운드 되는 partial rebound 현상을 나타냈다. 반면 한 표면 내에서 마이크로 구조가 다양한 연꽃잎의 경우 0.08m/s 에서 1.47m/s 까지 리바운드 현상을 보였다. 이는 연꽃잎의 경우 마이크로 구조의 높이나 간격 등이 한 표면 내에 다양하게 분포되어 있어 물방울이 표면으로 충돌 시 높은 마이크로 기둥에 먼저 닿아 그 영향이

분산되어 마이크로 구조 사이로 침투할 수 있는 에너지가 충분하지 않기 때문이라고 하였다.

따라서, 단일 및 이중 구조에서 액적의 동적 거동은 표면 구조와, 충돌 속도 그리고 표면 기울기 등이 다양한 동적 거동을 보이는 주요한 요인임을 알 수 있다.

# Ⅱ. 실 험

# 1. 시료 및 시약

본 연구에서는 폴리에스터 100%의 시료인 필름(Goodfellow, UK), 직물(Young Poong Filltex Co. Ltd., 한국), 편성물(TEXTORY, 한국)을 사용하였으며 자세한 특성은 Table 1[28]과 2에서 볼 수 있다.

직물과 편성물은 가공 전에 직물 무게의 30배의 증류수에 sodium carbonate anhydrous(>99%)(대정화금㈜, 한국)이 용해된 0.5 % w/w 용액을 제조하여 40℃에서 30분간 처리하였다. 그 후 충분히 증류수로 수세하여 상온에서 24시간 건조하였다. B-PET 필름의 경우 아세톤(acetone, Junsei chemical Co., Japan)을 사용하여 초음파세척을 5분 동안 진행한 후, 증류수로 수세하여 상온에서 24시간 건조하여 사용하였다.

알칼리 감량을 위해 수산화나트륨(sodium hydroxide, Junsei chemical Co., Japan)을 사용하였으며, 소수화 가공을 위해 polydimethylsiloxane (Dow Chemical Company, USA), 184 silicone elastomer curing agent (Dow Chemical Company, USA) 그리고 tetrahydrofuran(대정화금㈜, 한국)을 사용하였다.

Table 1. Characteristics of the Biaxial PET film(B-PET) [28]

	표면에너지(mN/m)	접촉각(°)	$\mathrm{Tg}(\mathbb{C})$	Tm(℃)	
Biaxial PET film	43	83.4±0.6	79.1	252.3	#30 - Marko

Table 2. Characteristics of the PET fabrics

Material	100% Polyester		
Fabric type	Woven		
Weight (g/m²)	145		
Density (in inch)	130 X 70		
Thickness (mm)	0.21		
		Eq. 191 Star W-1-1 and C(1-1) W Suppl 4-197 Sept 4-191	100µm
		Top View	Side View
3.6 1	1000 D 1		
Material	100% Polyester		
Fabric type	Knit (Double jersey)		
Weight(g/m²)	207		
Gauge (in inch)	50G		
Thickness (mm)	0.59		

Top View

Side View

#### 2. 초소수성 표면 가공 방법

폴리에스터 필름의 경우 플라즈마 에칭을 하여 나노 거칠기를 부여하고 이후 열에이징을 통해 소수성을 구현하여 나노 구조가 존재하는 초소수성 표면을 만들었다. 반면, 직물과 편성물은 알칼리 감량 가공을 하여나노 거칠기를 부여하고 이후 표면 에너지가 낮은 소수성 물질로 딥 코팅을 하여 마이크로-나노 이중 구조를 지니도록 함으로써 다양한 표면구조를 구현하였다.

#### 2.1. 표면 거칠기 구현

#### 2.1.1 플라즈마 에칭

필름은 표면에 산소 플라즈마 에칭을 통하여 나노 구조를 구현하였다. 이 때 사용된 장비는 ICP Etcher 80plus (Oxford instrument, UK)이며 RIE 방식으로 진행하였다. 시료를 실리콘 웨이퍼에 올려 놓은 후 사면을 kaptone tape로 부착하고, 전력 200 W, 산소의 주입 속도 20 sccm, 주입 압력 40 mTorr으로 10분 동안 플라즈마 에칭을 진행하였다.

#### 2.1.2. 알칼리 감량 가공

직물과 편성물 시료는 표면에 나노 거칠기를 부여하기 위해 알칼리 감량 가공을 실시하였다. 이 때 시료 무게의 30배인 증류수에 수산화나트륨이 용해된 30% w/w 수산화나트륨 용액에 70℃에서 5분간 시료를 침

지하였다[35]. 이 후 직물이 pH7에 도달할 때까지 흐르는 증류수로 헹구었으며 24시간 건조 후 PDMS 딥 코팅을 진행하였다.

#### 2.2. 소수화 처리

#### 2.2.1. 열에이징

플라즈마 에칭한 필름의 표면을 소수화하기 위해 열에이징을 하였으며 이는 대류식 오븐 (ThermoStable n-32, DAIHAN Scientific Co, Korea) 에서 진행하였다. 열에이징 시 온도를 130℃로 하고 24h 동안 진행하여 표면 에너지를 낮춤으로써 초소수성 필름을 구현하였다[35].

# 2.2.2. Polydimethylsiloxane 딥 코팅

직물과 편성물 시료의 표면 에너지를 낮추기 위해 낮은 표면에너지를 지닌 실레인계인 PDMS를 사용하여 딥 코팅(dip-coating)을 진행하였다. 딥 코팅 시 필요한 PDMS 용액을 만들기 위해 액비 1:100 조건으로 0.1% v/v PDMS와 PDMS 양의 0.1배 184 silicone elastomer curing agent를 tetrahydrofuran 용액에 넣고 10분 동안 초음파 처리를 실시하였다. 이 후 4분 동안 폴리에스터 시료를 침치하고 40℃의 오븐에서 30분간 건조시켰다[29].

#### 3. 시료의 특성 분석

#### 3.1. 표면 구조 및 성분

시료의 표면 구조를 확인하기 위해 전자 주사 현미경(Field—Emission Scanning Electron Microscope, FE—SEM, SUPRA/AURIGA, Carl Zeiss, Germany)을 사용하였다. 또한, 폴리에스터 시료의 경우 부도체이므로 기기 사용시 전자가 누적되어 시료에서 charging이 발생하는 것을 방지하기 위해 백금 코팅기(Ion Sputter Coater, G20, GSEM, Korea)를 사용하여 30 mA에서 120초 동안 약 10nm 두께로 표면 코팅을 실시하였다. 이 후 SEM stage를 0°로 설정하여 표면을 관찰하였다. 이 때 얻어진 이미지로부터 scale bar를 이용하여 한 시료 내에서 5군데를 측정하여 마이크로 구조의 간격을 측정 후 평균하였다. 또한 마이크로 구조의 거칠기를 측정하기 위해 가와바타 표면 거칠기 측정기(KES—FB4—A Surface Tester, KATO THECH CO., LED, Japan)를 사용하여 한 시료 내에서 서로 다른 3곳에 대한 표면 거칠기 값을 측정 후 평균하였다.

딥 코팅을 실시한 시료의 경우 코팅 성분이 제대로 표면에 처리되었는지 분석하기 위해 에너지 분산 X선 분광법(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS, Bruker, X Flash Detector 4010, Germany)을 사용하였다. 미처리 시료, 알칼리 감량 후 딥 코팅한 시료의 표면에서 탄소, 산소, 규소의 조성을 분석하였다.

## 3.2. 표면 젖음성 평가

## 3.2.1. 정적 접촉각 측정

표면 처리를 한 시료에 대해 젖음성을 평가하기 위해 정적접촉각은 접촉각 측정 장치(Theta Lite Optical Tensiometer, KSV Instruments, Filand)를 이용하여 측정하였다. 사용한 장치는 다음 Figure 9와 같다. 슬라이드 글라스 위에 측정할 시료를 테이프를 사용하여 고정시키고  $3.5 \pm 0.3\mu\ell$  와  $12.5 \pm 0.3\mu\ell$ 의 물방울을 낙하하여 10초 동안 1초 간격으로 접촉각을 측정한 후 평균하였다. 각 시료 별 측정 위치를 다르게하여 10회 반복 후 평균하였다.



Figure 9. An image of the contact angle analyzers.

#### 3.2.2. 동적 접촉각 측정

정적 접촉각의 경우 시료와 물방울이 접촉하는 기준선에 대한 명확한 확인이 어렵다. 이에 Zimmerman 등 [30]은 동접 접촉각인 shedding angle을 통해 표면 젖음성을 확인할 수 있는 방법을 제안하였다. Shedding angle의 경우 Figure 10과 같이 시료로부터 1cm 떨어진 곳에서 물방울을 떨어뜨렸을 때 2cm 이상 굴러가는 각도를 의미한다. 이 때 10° 미만의 shedding angle을 보일 때 초소수성에 도달하였다고 한다. 측정 시, 3.5 ± 0.3 세 와 12.5 ± 0.3 세의 물방울을 사용하여 시료 별 측정 위치를 다르게 하여 각 기울기각을 5회 측정한 후 평균하여 나타냈다. 특히, 편성물의 경우 기공이 규칙적으로 존재하는 wale 방향으로 측정하였다.

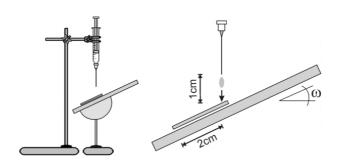


Figure 10. Principle setup employed for measuring water shedding angles (WSA,  $\omega$ ). [30]

Sliding angle은 표면에 물방울을 올려 놓고 0°에서 90°로 표면을 서서히 기울이며 물방울이 굴러 떨어지기 시작하는 각도를 측정하는 것으로 [31]  $3.5 \pm 0.3 \, \mu \ell$  와  $12.5 \pm 0.3 \, \mu \ell$ 의 물방울을 사용하여 시료별 측정 위치를 다르게 하여 각 기울기각을 5회 측정한 후 평균하여 나타냈다. 이 또한, 편성물의 경우 기공이 규칙적으로 존재하는 wale 방향으로 측정하였다.

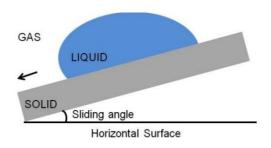


Figure 11. Schematic representation of sliding angle measurement [33].

#### 4. 표면에서의 물방울 거동 분석

# 4.1. 동영상 촬영

초고속카메라 (NX3-S301-0117-1555 IDT)를 이용하여 물방울의 거동을 60fps에 1000 프레임으로 촬영했으며, Motion studio 32(IDT)를 사용하여 촬영된 사진을 편집하였다.

#### 4.1. 표면에서의 물방울 평균 이동 속도 측정

본 논문에서 물방울의 충돌 속도는 아래의 식 (4)을 통해 구하였다. 다음 식에서 a는 물체의 가속도(짜), s는 변위(m), v는 나중 속도(짜) 그리고 vo는 처음 속도를 나타낸다. 이에 가속도 a에는 낙하 시작용하는 중력가속도 g: 9.8째을 대입하고 s에는 물방울과 표면 사이의거리, vo에는 물방울 낙하 직전의 속도인 0을 대입하여 v를 구하였다[40].

$$2as = v^2 - v_0^2$$
 (4)

물방울이 표면에서 구를 때의 속도는 평균 속도를 사용하였으며 식 (5)와 같이 시료 내에서 물방울이 표면에 접촉한 후 멈출 때까지의 변위를 이 때 걸린 시간으로 나누어 물방울의 시료 표면에서의 평균 속도를 구하였다. 식에서의 v는 평균 속도,  $\triangle x$ 는 변위,  $\triangle t$ 는 이동 시간,  $x_2$  는 나중 위치,  $x_1$  은 처음 위치,  $t_2$  는 나중 시간 그리고  $t_1$  은 처음 시간을 나타낸다.

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \tag{5}$$

# Ⅲ. 결과 및 고찰

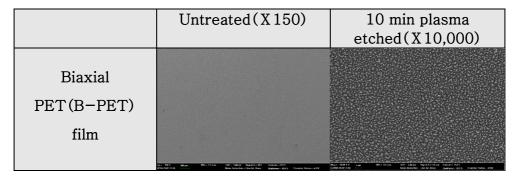
#### 1. 처리 가공에 따른 시료의 특성 변화

나노 구조를 지닌 필름과 마이크로-나노 구조를 지닌 직물 및 편성물의 표면 구조 및 성분 분석을 진행하였다. 시료 표면 구조는 Scanning Electron Microscope을 통해 관찰하였으며 이에 따른 결과는 Figure 12에 나타냈다.

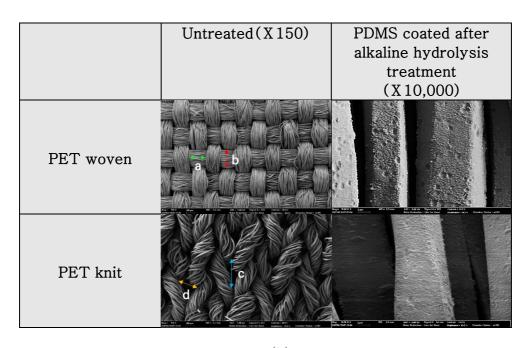
미처리 시료의 표면의 경우 세 시료 모두 비교적 매끈한 표면을 나타내고 있었다. 반면, 플라즈마 에칭 및 열에이징을 한 필름의 경우 플라즈마 에칭에 의해 나노 구조가 생성된 것을 볼 수 있으며 알칼리 감량 가공을 한 후 PDMS 코팅을 한 직물과 편성물의 경우 알칼리 감량 가공에 의해 나노 크레이터 구조가 나타남을 확인할 수 있었다.

고유의 마이크로 구조를 지닌 직물과 편성물의 표면 구조를 비교하기 위해 SEM image의 scale bar를 활용하여 직물의 마이크로 구조 간격과 편성물의 기공 간격을 측정하였다. Figure 12에서의 top view를 보면 직물의 경우 실들이 조밀하게 짜여 있어 마이크로 크기의 원형 기공이 거의 존재하지 않는 반면 편성물의 경우 루프에 의해 만들어진 마이크로 크기의 원형 직통 기공이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라 직물의 마이크로 구조 간격 a는 262.6 \(\rho\mathrm{m}\)(±0.2), b는 187.6 \(\rho\mathrm{m}\)(±0.3)의 값을 나타내며 표면의 굴곡(높낮이)을 측정하는 기하학적 거칠기 값인 SMD는 1.29 \(\rho\mathrm{m}\)(±0.04)이었다. 편성물의 경우 기공의 지름 c는

433.3 μm(±0.4), d는 206.7 μm(±0.3)를 나타냈다. 이를 광학현미경(MODEL BX53F2, OLYMPUS, Japan)으로 배율을 높여 거시적으로 표면을 보면 타원형이나 원형에 가까운 것을 Figure 13을 통해 볼 수 있다. 이에 따라 편성물 표면을 타원과 동일한 넓이를 지닌 원으로 가정하여 기공의 지름을 구하였고, 그 결과 지름의 평균 값은 약 299.2½m(±0.3)의 값으로 나타났으며 SMD 값은 3.18½m(±0.14)이었다. PDMS 딥 코팅을 처리한 직물과 편성물 표면의 경우 코팅액이 표면에 도포되었는지 확인하기 위해 Energy Dispersive X-ray 잘 Spectroscopy(EDS) 분석을 하였으며 그 결과는 Figure 14과 같다. EDS 분석 시 백금(Pt)코팅을 한 상태로 진행하므로 Figure 14에서 각각 백금 원소에 대한 peak이 나타났다. PDMS 용액의 경우 탄소 C, 산소 O, 수소 H, 규소 Si로 이루어졌기 때문에 Si peak을 통해 그 유무를 확인할 수 있다. 코팅 후 직물 표면의 atomic concentration은 탄소 73.98 at.%, 산소23.83 at.%, 규소 2.19 at.% 이며 편성물 표면에서는 탄소 79.76 at.%, 산소 18.40 at.%, 규소 1.84 at.% 로 각 표면에서 Si peak이 나타남에 따라 표면에 PDMS 코팅이 이루어졌음을 확인하였다.

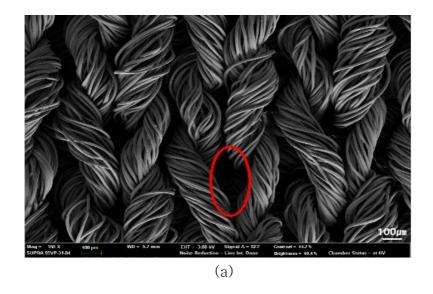


(a)



(b)

Figure 12. SEM images of the various substrates (a) Top view SEM images of biaxial PET(B-PET) film. (b) Top view SEM images of PET woven and knitted fabrics.



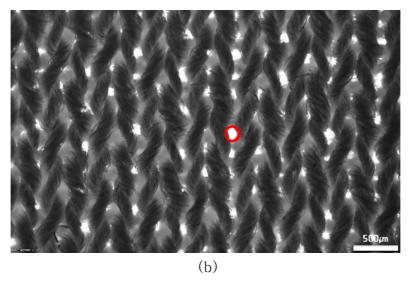


Figure 13. The images of knitted fabrics (a) Top view of SEM image. (b) Top view of optical microscope image.

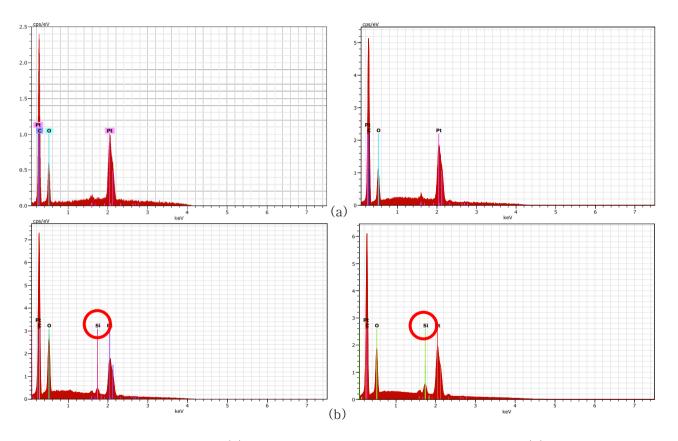


Figure 14. EDS patterns of fabrics. (a) Untreated polyester woven and knit, (b) Polyester woven and knitted fabrics coated PDMS after alkaline hydrolysis treatment.

#### 2. 측정 조건에 따른 시료의 표면 젖음성

#### 2.1. 물방울 부피에 따른 정적 접촉각

표면 구조에 따른 시료의 표면 젖음성을 비교하기 위해 정적 접촉각과 동적 접촉각인 shedding angle과 sliding angle을 측정하였다. 측정 시물방울 부피는  $12.5\mu\ell(\pm0.3)$ 와  $3.5\mu\ell(\pm0.3)$ 를 사용하였으며 정적 접촉각 측정 결과는 다음 Figure 15와 같다.

물방울 부피를 달리하여 가공 전 후 각 시료 표면에서의 정적 접촉각을 측정한 결과를 Table 3와 4에 나타냈다. 미처리 필름은 약 80°이상의 정적 접촉각을 나타낸 반면 직물과 편성물의 경우 표면에 물방울이 흡수되어 접촉각 0°를 나타냈다. 플라즈마 에칭 및 열에이징을 하여 나노 구조를 지닌 필름 표면에 물방울 접촉 시물방울이 표면에서 튕겨 나감으로써 180°의 정적 접촉각을 나타냈으며 알칼리 감량 가공 및 딥 코팅을 하여 마이크로-나노 구조를 지닌 직물과 편성물의 경우 160°이상의 정적 접촉각을 보였다.

우선, 상대적으로 부피가 큰  $12.5\mu$ l의 물방울의 경우는 대부분의 시료에서  $3.5\mu$ l 보다 정적접촉각이 다소 낮았지만 큰 차이가 보이지는 않았다. 따라서 본 연구에서는 물방울 부피는 정적 접촉각 차이에 큰 영향을 미치지 못한 것으로 나타남을 확인할 수 있다. Cansoy 등[58]은 마이크로 구조의 너비, 높이 그리고 간격을 다양화한 초소수성 기판에 물방울 부피를  $0.5\mu$ l에서  $19\mu$ l까지 다양화하여 정적 접촉각을 측정한 결과, 각 표면에서의 부피에 따른 정적 접촉각 차이가 거의 없음을

실험을 통해 밝혔으며  $16\mu \ell$  이상의 부피부터는 물방울 모양의 변형이 일어남에 따라 접촉각 측정 시 효과적이지 않음을 보고하였다.

표면 구조에 따른 정적 접촉각을 비교해보면 플라즈마 에칭 후 열에이징한 초소수성 필름의 경우 나노 구조 표면에 물방울이 리바운드한 후 집적되지 않고 튕겨져 나감으로써 높은 초소수성을 만족하였다. 마이크로-나노 구조를 지닌 초소수성 직물과 편성물의 경우 나노 구조가 도입되면서 Cassie-Baxter 모델에 따라 이중 구조의 영향으로 물방울과 고체 표면의 접촉 면적이 감소되어[52] 160° 이상의 정적 접촉각이 나타났다고 판단된다. 또한 마이크로 크기의 기공을 지닌 편성물 구조에서 다소 높은 정적 접촉각을 보였지만 큰 차이는 나타나지 않았다. Jonas [34]등은 표면 거칠기가 클수록 정적 접촉각이 증가한다고 하였으며 이론적으로 임계 거칠기(critical roughness) 이상의 표면은 물방울이 거칠기 사이로 완전히 침투되지 않고 표면 일부에 물방울이 젖는 상태(superficially-wet state)로 이 상태에서는 거칠기 값의 증가 대비 표면에 젖는 물방울의 면적이 빠르게 감소하며 표면 거칠기 증가에 따른 접촉각이 서서히 증가한다고 하였다. 또한 직물의 표면 거칠기를 1.4에서 2.0 사이로 다양하게 하여 정적 접촉각을 측정한 결과 표면 거칠기가 증가함에 따라 큰 차이는 나타나지 않음을 실험을 통해 밝혔다. 본 연구에서 사용한 편성물에서도 직물보다 표면 거칠기가 커 다소 높은 정적 접촉각을 나타냈지만 오차 범위 내에서 큰 차이를 보이지 않았다.

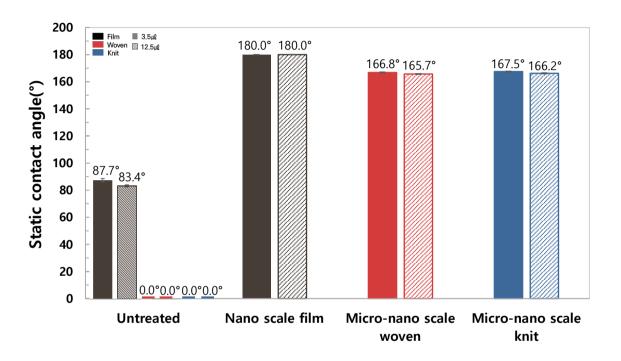


Figure 15. Static contact angles of 12.5(full color area), 3.5(shaded area)  $\mu\ell$  ( $\pm 0.3~\mu\ell$ ) water droplet on the B-PET film(black), PET woven(red) and knit(blue).

Table 3. Static contact angles on the untreated specimens for water droplets of  $12.5\mu$ l and  $3.5\mu$ l

	Droplet volume (μℓ)	Nano scale Micro-nano scale woven		Micro-nano scale knit
Static contact angle(°)	12.5	$83.4 \pm 0.7$	$0.0 \pm 0.0$	0.0±0.0
	3.5	$87.7 \pm 1.2$	$0.0 \pm 0.0$	$0.0 \pm 0.0$

Table 4. Static contact angles on the fabricated specimens for water droplets of  $12.5\mu\ell$  and  $3.5\mu\ell$ 

	Droplet volume (μℓ)	Nano scale film	Micro-nano scale woven	Micro-nano scale knit
Static contact angle(°)	12.5	$180.0\pm0.0$	$165.7 \pm 1.3$	166.2±1.8
	3.5	$180.0 \pm 0.0$	$166.8 \pm 1.5$	$167.5 \pm 1.4$

#### 2.2. 물방울 부피에 따른 동적 접촉각

물방울 낙하 시의 거동 차이를 물방울 부피와 각 표면에 따라 살펴보기 위하여 동적 접촉각인 shedding angle을 측정하였다. 미처리 시료의 경우 필름, 직물, 편성물에서 shedding angle은 모두 측정이 불가능하였다. 반면 표면 처리를 한 시료들의 shedding angle은 Table 5와 같다.

물방울 부피가 클수록 모든 시료 표면에서 낮은 shedding angle이나타남을 확인할 수 있었다. 나노 구조의 필름에서는 0°인 수평면에서물방울이 튕겨 나갔으며 직물 표면보다 편성물 표면에서 shedding angle이 더 낮게 나타났다.

표면 충돌 시 물방울의 운동에너지는 물방울의 형태를 변형시키는 에너지로 변환되거나 소실된다. 이 때, 물방울의 부피가 클수록 물방울의 형태변형에 보다 많은 에너지가 사용됨에 따라 고체 표면에 작용하는 접촉 압력이 감소하고, 그 결과 물방울이 각 구조 사이로 침투하는 정도가 줄어들어 표면에서 튕겨 나가게 된다[30]. 이에 따라 물방울의 부피가 커질수록 shedding angle이 감소된 것으로 사료된다.

표면 구조에 따라 shedding angle을 비교하였을 때, 우선 나노 구조를 지닌 필름의 경우 기울기가 0°일 때 물방울이 표면에서 튕겨져 나가 구르는 현상이 나타나 매우 낮은 shedding angle을 보였다. 직물과 편성물의 경우 편성물에서 더 낮은 shedding angle을 나타냈다. Zimmerman 등[30]은 shedding angle은 시료의 구조 등에 영향을 받으며 유연한 열린 구조의 직물(pliable open weave)이나 편성물

구조는 물방울 충돌 시 쿠션과 같은 역할을 한다고 하였다. 본 연구에 사용된 마이크로 크기의 기공을 지닌 편성물의 경우 Figure 16에서 볼수 있듯이 직물에 비해 열린 구조로 공기층을 많이 함유하여 물방울충돌 시 표면과 접촉하는 면적을 줄여 shedding angle이 더 낮게 나타난 것으로 사료된다.

Table 5. Shedding angles on the specimens for water droplets of 12.5  $\mu$ l and 3.5  $\mu$ l

	Droplet volume(μℓ)	Nano scale   Micro-nano   scale woven		Micro-nano scale knit
Shedding angle(°)	12.5	$0.0 \pm 0.0$	10±0.5	9±0.5
	3.5	$0.0 \pm 0.0$	15±0.4	$14 \pm 0.4$

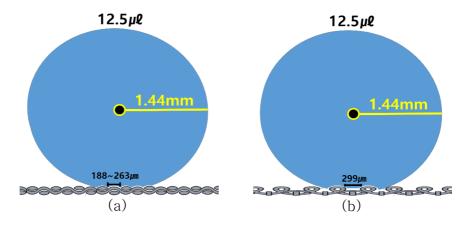


Figure 16. Schematic illustration of the water droplet contacted on the woven fabric(a) and the knitted fabric(b) used in this study.

다음 sliding angle을 살펴보면, 미처리 필름은 표면에 물방울이 부착되었으며 직물과 편성물의 경우 물방울이 표면에 흡수되어 sliding angle 값이 측정되지 않았다.

표면 처리를 한 시료들의 sliding angle은 Table 6에서 볼 수 있듯이, 부피가 큰 물방울인 경우 sliding angle이 작음을 알 수 있다. 식(6)은 sliding angle을 나타낸 것으로,  $\alpha$ 는 물방울이 구르기 시작하는 각도,  $\gamma$  Lv는 액체와 기체의 계면 에너지,  $\varphi$ 0는 정적 접촉각, f는 Cassie-Baxter 모델에서의 물방울과 고체 표면이 접하는 영역의 비율,  $\rho$ 는 물방울의 밀도, g는 중력가속도 그리고 V는 물방울의 부피를 나타낸다. Lv 등 [38]은 실험을 통해 sliding angle을 나타내는 다음 식(6)를 도출하였다. 다음 식(6)에서와 같이 동일한 표면인 경우 분모에서의 물방울 부피인 V값이 커져  $\sin \alpha$ 가 작아짐에 따라 물방울이 구르는 각인 sliding angle  $\alpha$  가 작아짐을 알 수 있다[38].

$$\sin \alpha = \frac{2\sqrt[3]{3}\gamma_{LV}}{\rho g^{\sqrt[3]{\pi V^2}}} \frac{\sqrt{2(1+\cos\phi_0) - (1+\cos\phi_0)^2 f}}{\sqrt[3]{4-3(1+\cos\phi_0)^2 f^2 + (1+\cos\phi_0)^3 f^3}} (1+\cos\phi_0)f$$
 (6)

본 연구에서 사용한 표면 구조가 서로 다른 초소수성 표면에서의 서로 다른 표면 구조에서의 sliding angle을 비교하였을 때, 단일 거칠기 구조의 필름은 조밀하게 배열되어 있는 나노 구조로 인하여 물방울을 표면에 올려 놓았을 때 튕겨져 나가 0°의 sliding angle을 나타냈다. 직물과 편성물을 비교하면, 직물에 비해 편성물에서 더 낮은 sliding angle을 보였다. 주로 sliding angle은 물방울의 질량과 물방울이 표면에

부착하여 구를 때 작용하는 항력(resistance force)이 주된 요소로 작용한다[37]. 이에 따라 액적 거동을 질량의 관점으로 본 Sakai 등[39]은 sliding angle을 식(7)과 같이 나타냈다.

$$ma = mg \sin \alpha - R \tag{7}$$

다음 식(7)에서의 m은 액적의 질량, a는 액적의 가속도, g는 중력가속도, a는 sliding angle, R은 항력을 의미한다. 이 때 sliding angle에 작용하는 변수인 항력(resistance force)은 물방울과 고체 표면이접하는 면적에 비례한다[39]. 정적 접촉각이 130°이상인 표면에서는 표면 거칠기가 증가하게 되면 표면에 젖는 물방울의 면적이감소한다[34]. 이에 따라 본 연구에서 사용한 편성물의 경우 표면거칠기 SMD값이 3.18µm(±0.14)이며 직물은 1.29µm(±0.04)로 편성물표면이약 2배가량 크므로 물방울이 고체 표면과 접하는 면적이 직물에비해 상대적으로 작다고 사료된다. 따라서 물방울과 접하는 면적이상대적으로 작은 편성물 표면에서 항력이 작게 작용하여 더 낮은 sliding angle이 나타났다고 판단된다.

Table 6. Sliding angles on the specimens for water droplets of 12.5  $\mu\!\ell$  and  $3.5\mu\!\ell$ 

	Droplet volume(μℓ)	Nano scale   Micro-nano   scale woven		Micro-nano scale knit
Sliding angle(°)	12.5	$0.0 \pm 0.0$	18±1.2	13±0.5
	3.5	$0.0 \pm 0.0$	28±1.2	$27 \pm 1.6$

#### 3. 측정 조건에 따른 동적 거동

앞선 정적 접촉각과 동적 접촉각 측정 외에도 자유 낙하하는 액적 충돌 실험은 또 다른 표면 젖음성을 분류하는 방법이라고 할 수 있다[32, 40]. Antonini 등[41]은 소수성 또는 초소수성 표면을 기울였을 때 그 위로 낙하하는 물방울의 동적 거동 양상에 대해 Figure 17과 같이 deposition, rivulet, sliding, rolling, partial rebound, rebound 6가지로 분류하였다. 또한, 초소수성 표면에서는 prompt splash와 drop breakup 등과 같은 현상도 나타남을 확인하였다[42].

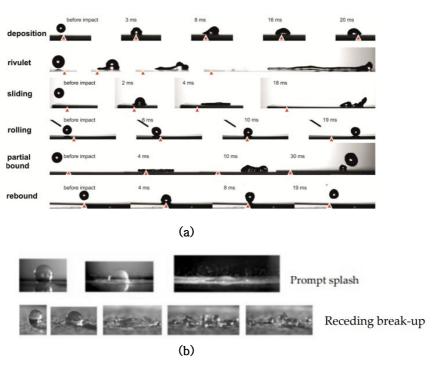


Figure 17. Outcomes from a droplet impact on solid surfaces. (a) Outcomes of water drop impact onto various tilted substrates, (b) Droplet impact regimes on dry surfaces [41-42].

초발수성이나 자가세정성 등의 효과를 지닌 초소수성 표면은 액적과 표면의 동적 상호관계(dynamic interaction)에 영향을 미치며 특히 액적의 리바운드 거동에 영향을 미친다[12]. 효과적인 초발수성이나 자가세정성을 발현하기 위해서는 액적 충돌 시 표면의 공기 층으로 물방울이 침투되지 않는 것이 필요하며 특히 액적이 표면에서 튕겨나가는 리바운드(rebound)거동이 중요하다 사료된다.

이에 물방울 부피, 낙하 높이 그리고 표면 기울기를 조절하여 서로 다른 표면 구조에서의 물방울 동적 거동을 살펴보았다. 물방울의 거동은 초고속카메라 (NX3-S301-0117-1555 IDT)를 이용하여 60fps, 1000프레임으로 촬영했으며 각 거동 사이의 간격은 약 16.7ms이다.

#### 3.1. 수평면에서의 동적 거동

### 3.1.1. 물방울 부피와 낙하 높이에 따른 동적 거동

수평면의 표면에서의 물방울 거동은 Figure 18과 같다. 낙하 높이 1cm에서 물방울 부피가 3.5㎖와 12.5㎖ 일 때, 물방울의 거동은 각 표면에서 50.1ms 이내에 모두 리바운드가 일어났다. 물방울 부피에 따라서는 각 표면 내에서 일정한 거동을 나타났다. 반면 Figure 19에서와 같이 낙하 높이 10cm에서 물방울 부피가 3.5㎖와 12.5㎖일 경우, 필름 표면에서는 33.4ms 이내에서 물방울의 리바운드가 일어난 반면, 직물과 편성물 표면에서는 표면에 집적되는 거동이 나타났다. 마찬가지로 물방울 부피에 따라 각 표면 내에서의 거동은 일정한 양상을 보인 반면 낙하 높이가 증가함에 따라 표면에 집적되는 거동이 더 많이 나타났다. 이는 식 (8)및 (9)을 통해 설명할 수 있다. 식 (8)과 (9)는 표면에 작용하는 물방울의 운동에너지인 동적 압력 Pd를 나타낸 것으로, 여기에서  $\rho$ 는 액체의 밀도, V는 충돌 속도, g는 중력가속도, h는 낙하 높이 그리고 Vo는 초기 속도를 나타낸다. 따라서 동적 압력 Pa는 물방울의 충돌 속도 제곱에 비례하며 충돌 속도 V의 경우 식 (9)에 따라 낙하 높이에 비례하며, 물방울 부피에 따른 큰 거동 차이는 나타나지 않은 것으로 판단된다.

$$P_d = \frac{1}{2} \rho V \tag{8}$$

$$2gh = V^2 - V_0^2 (9)$$

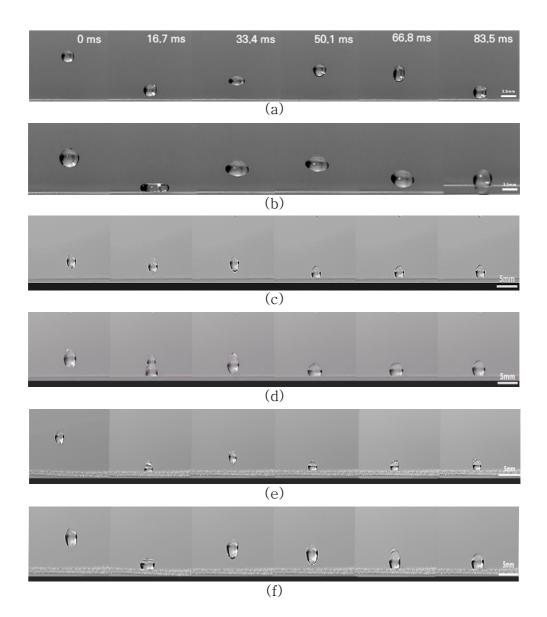


Figure 18. Outcomes of 3.5  $\mu$ l and 12.5 $\mu$ l water drops impact(h=1cm) onto various substrates( $\alpha=0^{\circ}$ ): (a) 3.5 $\mu$ l and (b) 12.5 $\mu$ l onto nano scale film; (c) 3.5 $\mu$ l and (d)12.5 $\mu$ l onto micronano scale woven; (e) 3.5 $\mu$ l and (f)12.5 $\mu$ l onto micronano scale knit.

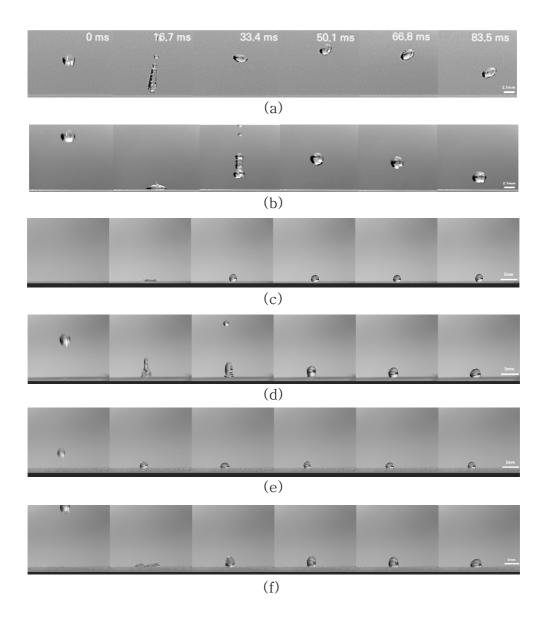


Figure 19. Outcomes of 3.5  $\mu$ l and 12.5 $\mu$ l water drops impact(h=10cm) onto various substrates( $\alpha=0^{\circ}$ ): (a) 3.5 $\mu$ l and (b) 12.5 $\mu$ l onto nano scale film; (c) 3.5 $\mu$ l and (d)12.5 $\mu$ l onto micronano scale woven; (e) 3.5 $\mu$ l and (f)12.5 $\mu$ l onto micronano scale knit.

Table 7. Dynamic behaviors of water droplets according to the variables and the specimen on the horizontal surface

Variable			Surface structure			
Surface tilted angle(°)	Falling height (cm)	Droplet volume(μℓ)	Nano scale film	Micro-nano scale woven	Micro-nano scale knit	
0	1	3.5	Rebound	Rebound	Rebound	
		12.5	Rebound	Rebound	Rebound	
	10	3.5	Rebound	Pinning	Pinning	
		12.5	Rebound	Pinning	Pinning	

#### 3.1.2. 압력 평형 관계에 따른 동적 거동

이상과 같이 낙하 높이에 따른 물방울의 거동을 살펴본 결과 표면 구조 별로 서로 다른 거동이 나타남을 확인하였다. 이에 따라 물방울의 특성과 표면 구조에 따른 거동 차이를 비교하기 위해 이론적으로 표면에 작용하는 압력을 비교하였다.

물방울의 거동은 물방울이 표면에 충돌할 때 표면을 젖게 하는 물방울의 운동 에너지, 즉 동적 압력과 이의 반작용 에너지인 anti-wetting pressure, 즉 표면의 모세관 압력 사이의 평형관계에 따라 달라진다. 동적 압력은 앞선 식 (3)을 통해 알 수 있으며 모세관 압력, 그리고 표면 구조의 관계는 식 (10) 및 (11)을 통해 알 수 있다[50-51]. 식 (10)과 (11)는 모세관 압력을 나타낸 식으로 ρ인 액체의 밀도와 충돌 속도 V 그리고 γιν는 액체의 표면장력, θ는 표면에서의 접촉각, B는 표면 구조에서의 거칠기 간격 그리고 r은 기공의 지름을 나타낸다. 이를 통해, 표면의 거칠기 간격이 작을수록 모세관 압력은 증가하며 이에 따라 마이크로 구조보다 나노 구조에서의 모세관 압력이 더 크게 나타냄을 알 수 있다[11]. 따라서 각 표면에서의 물방울 거동 양상은 주로 마이크로 구조에 따라 달라질 수 있다. 또한 표면에서의 리바운드 거동은 Figure 20에서와 같이 표면의 모세관 압력이 물방울의 동적 압력보다 커야 나타날 수 있다[50].

$$P_C = -2\sqrt{2}\gamma_{LV}\cos\theta_A/B \tag{10}$$

$$P_C = -2\gamma_{LV}\cos\theta_A/r \tag{11}$$

상기 식에 따라 낙하 높이가 1cm인 경우의 동적 압력과 각시료에서의 모세관 압력을 살펴보았으며 그 결과를 Table 8에 나타냈다. 물방울의 동적 압력은 약 20℃에서 액체 밀도 998kg/㎡와 표면 충돌속도 0.44m/s를 앞선 식 (8)에 대입하였을 때 물방울의 동적 압력은약 97Pa로 나타났다. 동일 조건에서 물의 표면 장력 72.8mN/m, 필름의 정적 접촉각 값을 대입하고 그리고 나노 구조 사이의 간격이 1000nm이하임을 통해 약 2x10℃Pa 이상의 모세관 압력을 지니는 것으로 나타났다. 이와 마찬가지로 앞서 구한 정적 접촉각 값과마이크로 구조 사이의 간격을 사용하여, 직물의 경우 식 (10)에, 기공이존재하는 편성물의 경우 식(11)에 대입하여 계산한 결과 직물에서의마이크로 구조 모세관 압력은 약 922Pa이며 편성물은약 477Pa으로나타났다. 이에 따라 물방울의 동적 압력은 각 표면의 모세관 압력보다 작아 리바운드 거동이 일어났다고 사료된다.

반면 낙하 높이가 10cm로 높은 경우, 물방울의 동적 압력은 낙하 높이가 높아짐에 따라 충돌 속도가 커지면서 약 980Pa로 증가하게 된다. 나노 구조의 필름은 980Pa 인 동적 압력보다 큰 2x10°Pa이상의 모세관 압력을 지니므로 리바운드 및 쪼개지는 거동이 일어났다고 할 수 있다. 또한 Lee 등[44]에 따르면 높은 정적 접촉각을 나타내는 표면에서는 물방울 충돌 시 물방울이 지닌 운동에너지가 표면에

침투하기보다 물방울의 형태를 변형하는데 사용되어 리바운드 거동이 잘나타난다고 하였다. 나노 구조의 필름 표면은 약 180°의 높은 정적접촉각을 지니므로 리바운드 및 쪼개짐 거동이 나타났다고 할 수 있다. 마이크로-나노 구조의 직물과 편성물의 경우, 각 표면에서 나노 구조의모세관 압력은 2x10°Pa 이상이며 직물에서의 마이크로 구조 모세관압력은 대략 922Pa이고 편성물은 대략 477Pa로 약 980Pa인 물방울의동적 압력보다 각 마이크로 구조의 모세관압력이 작게 나타났다. 이에따라 물방울이 수평면으로 낙하 시 마이크로 구조로 침투되어 집적된것으로 생각된다.

위의 결과를 통해 액적의 부피나 낙하 높이 등의 특성만을 통해 표면에서의 액적 거동을 분류하기 어려우며 표면 구조의 영향도 같이 고려해야하는 요소임을 알 수 있다.

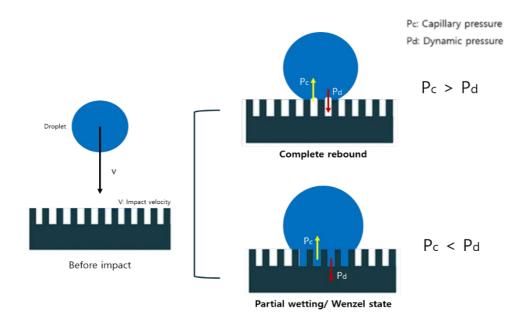


Figure 20. Dynamic behaviors according to the balance of dynamic pressure (Pd) and capillary pressure (Pc) when water droplet impacts.

Table 8. Dynamic behaviors according to the balance of dynamic pressure (Pd) and capillary pressure (Pc) when water droplet impacts on the horizontal specimen surfaces

Surface structure	Nano scale film		Micro-nano scale woven		Micro-nano scale knit	
Falling height (cm)	1	10	1	10	1	10
Dynamic pressure Pd (Pa)	97	980	97	980	97	980
	> 2X10 <sup>6</sup>		Micro structure <sup>2)</sup>		Micro structure <sup>3)</sup>	
Capillary pressure Pc			922		477	
(Pa)			Nano structure		Nano structure	
			> 2X10 <sup>6</sup>		> 2X10 <sup>6</sup>	
Dynamic behavior	Rebound	Rebound	Rebound	Pinning	Rebound	Pinning

<sup>1)</sup>  $P_d = 1/2 * \rho * V(\rho : 998 \text{kg/m}^3, V_{1cm} = 0.44 \text{m/s}, V_{10cm} = 1.4 \text{m/s})$ 

<sup>2)</sup>  $Pc = |-2\sqrt{2} * \gamma LV * \cos \theta A * / B| (\gamma LV : 72.8 mN/m, \cos \theta A : ~0.98, B : 187.6, 262.6 \mu m)$ 

<sup>3)</sup>  $Pc = |-2*\gamma_{LV*}\cos\theta_{A*}/r|$  ( $\gamma_{LV}: 72.8 \text{mN/m}, \cos\theta_{A}: \sim 0.98, r: 299.2 \mu\text{m}$ )

#### 3.2. 기울어진 표면에서의 동적 거동

### 3.2.1. 물방울 부피와 낙하 높이에 따른 동적 거동

다음으로 시료의 표면 기울기( $\alpha$ )가  $15^{\circ}$ 일 때  $3.5\mu$ 와  $12.5\mu$ 분 부피의 물방울을 높이(h) 1cm와 10cm에서 낙하였을 때의 동적 거동을 각각 Figure 21과 Figure 22에 나타냈다.

표면이 기울어짐에 따라, 낙하 높이가 10cm일때는 수평면에 비해리바운드하는 경우가 많아졌으며, 낙하 높이 1cm에서는 수평면에서처럼모든 표면에서 리바운드하되 수평면에 비해 리바운드가 일어나는 시간이단축되었다. Leclear 등[43]에 따르면 Figure 23와 같이 표면이기울어졌을 때, 물방울의 충돌 속도는 표면에 수직인 방향과 접선인방향으로 속도가 분산되어 작용된다. 따라서 직접적으로 표면에작용하는 속도는 Vcos 육로 감소됨으로써 표면 기울기가 증가할수록표면에 직접 작용하는 수직 충돌 속도가 감소하여 표면 공기층을

침투하기 위해 필요한 운동 에너지는 커지게 된다[43]. 이에 따라 물방울이 표면에서 리바운드 할 수 있는 확률은 증가한다고 할 수 있다.

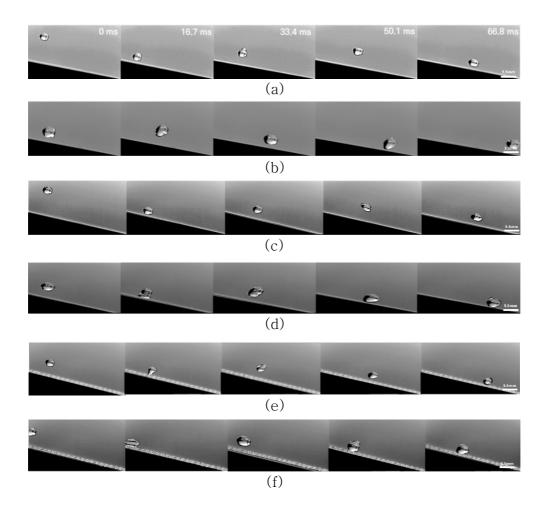


Figure 21. Outcomes of 3.5  $\mu$ l and 12.5 $\mu$ l water drops impact (h=1cm) onto various substrates ( $\alpha$ =15°): (a) 3.5 $\mu$ l and (b) 12.5 $\mu$ l onto nano scale film; (c) 3.5 $\mu$ l and (d)12.5 $\mu$ l onto micronano scale woven; (e) 3.5 $\mu$ l and (f)12.5 $\mu$ l onto micronano scale knit.

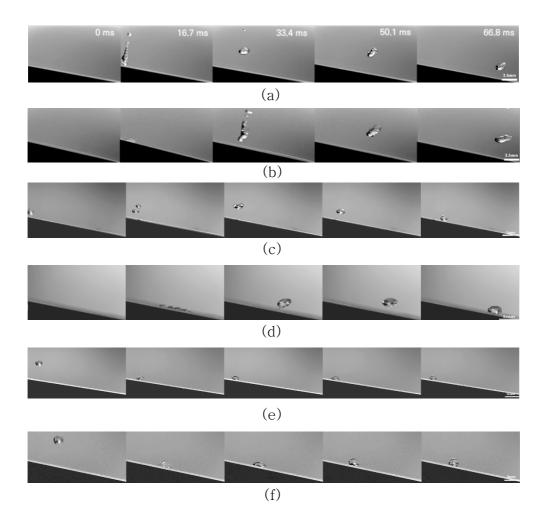


Figure 22. Outcomes of 3.5  $\mu$ l and 12.5 $\mu$ l water drops impact (h=10cm) onto various substrates ( $\alpha$  =15°): (a) 3.5 $\mu$ l and (b) 12.5 $\mu$ l onto nano scale film; (c) 3.5 $\mu$ l and (d)12.5 $\mu$ l onto micronano scale woven; (e) 3.5 $\mu$ l and (f)12.5 $\mu$ l onto micronano scale knit.

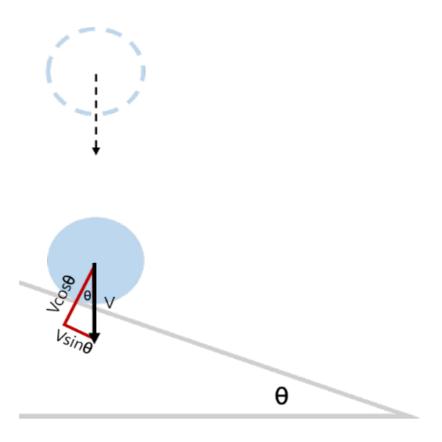


Figure 23. Schematic diagram of a drop impact: decomposition of velocity into normal and tangential components.

### 3.2.2. 압력 평형 관계에 따른 동적 거동

물방울 부피와 낙하 높이에 따른 물방울의 거동을 살펴본 결과 낙하 높이와 기울기에 따라 표면 구조 별 서로 다른 거동을 보이는 것으로 나타났다. 이에 수평면에서와 마찬가지로 물방울의 특성과 표면 구조에 따른 압력을 계산하여 비교하였으며, 이를 Table 9에 나타냈다.

앞부분에서 언급했듯이, 기울어진 표면으로 물방울이 충돌할 때는 수직으로 작용하는 속도가 감소하므로 표면에 작용하는 물방울의 동적 압력에도 영향을 미친다. 낙하 높이가 1cm로 낮은 경우, 기울어진 표면에 수직으로 작용한 충돌 속도는 0.44m/s의 cos 15° 배인 0.43m/s로 감소하며 이에 따라 물방울의 동적 압력은 약 90Pa로 수평면에 비해 감소하였다. 이는 각 표면에서 작용하는 모세관 압력보다 낮으므로 모든 표면에서 리바운드 거동이 나타났다고 사료된다.

반면 낙하 높이가 10cm인 경우, 기울어진 표면에 수직으로 작용한 충돌 속도는 1.35m/s이고, 물방울의 동적 압력을 계산하면 약 911Pa로 수평면보다 감소하였음을 알 수 있다. 필름에서는 911Pa인 동적 압력보다 훨씬 큰 2x10°Pa이상의 모세관 압력을 지니므로 리바운드 거동이 일어났다고 할 수 있다. 반면 마이크로-나노 거칠기를 가진 직물 표면의 경우 마이크로 구조의 모세관 압력은 대략 922Pa이고 나노 구조의 모세관 압력은 2x10°Pa 이상으로 두 구조에서의 모세관 압력이 911Pa인 물방울의 동적 압력보다 크므로 리바운드 거동이나타났다고 사료된다. 또한 기울어진 직물 표면에서의 물방울 거동을 Figure 22에서 살펴보면 표면에 충돌한 물방울은 넓은 면적으로

spreading을 하여 동적 압력이 분산되고 표면의 모세관 압력이 작용하는 범위가 넓어짐에 따라 receding 시 빠르게 수축하여 표면과 접촉된 면적을 줄임으로써[24] 리바운드가 나타났다고 생각된다.

반면 기울어진 편성물 표면에서는 약 911Pa인 물방울의 동적 압력이 마이크로 구조의 모세관 압력 약 477Pa보다 크므로 물방울이 마이크로 구조에 집적되는 거동을 보였다고 판단된다. 또한 마이크로 크기의 기공을 지닌 편성물 표면은 물방울 충돌 시 기공 사이로 물방울이 침투되면서 표면과의 부착력을 높여[40] spreading 후 receding 시물방울의 운동에너지가 기공과 물방울 표면의 부착일을 이기지 못하여[24] 표면에 물방울이 집적된 것으로 사료된다.

결과적으로 물방울의 동적 거동은 물방울의 운동에너지와 관련된 동적 압력 뿐 만 아니라 표면 구조에 따른 모세관 압력에도 영향을 받으며 본 연구에서는 낙하 높이가 낮거나, 기울어진 면에서, 그리고 표면 돌기 간의 간격이 작을수록 리바운드 거동에 유리한 것으로 나타났다.

따라서 동적 거동 측정 시 다양한 변수 도입은 거동 양상을 다각적으로 평가할 수 있을 것이다. 예를 들어 메디컬 가운, 비옷, 우산, 자동차 내장용 소재 등 액체 오염원의 액적이나 낙하 높이가 다른 초소수성 소재를 개발할 경우, 용도와 환경에 맞는 평가 방법을 적용하면 최적화된 자가 세정 성능을 구현할 수 있을 것으로 기대된다.

Table 9. Dynamic behaviors according to the balance of dynamic pressure (Pd) and capillary pressure (Pc) when water droplet impacts on the tilted surfaces

Surface structure	Nano scale film		Micro-nano scale woven		Micro-nano scale knit	
Falling height (cm)	1	10	1	10	1	10
Dynamic pressure Pd (Pa)	90	911	90	911	90	911
	> 2X10 <sup>6</sup>		Micro structure <sup>2)</sup>		Micro structure <sup>3)</sup>	
Capillary pressure Pc (Pa)			922		477	
			Nano structure		Nano structure	
			> 2X10 <sup>6</sup>		> 2X10 <sup>6</sup>	
Dynamic behavior	Rebound	Rebound	Rebound	Rebound	Rebound	Pinning

<sup>1)</sup> PD= $1/2* \rho *V(\rho: 998 \text{kg/m}^3, V_{1cm}=0.43 \text{m/s}, V_{10cm}=1.35 \text{m/s})$ 

<sup>2)</sup>  $Pc = |-2\sqrt{2}*\gamma LV*\cos\theta A*/B|$  (  $\gamma LV$ : 72.8 mN/m,  $\cos\theta A$ : ~0.98, B:187.6, 262.6  $\mu$ m)

<sup>3)</sup>  $Pc = |-2*\gamma LV*cos \theta_A*/r| (\gamma LV: 72.8 mN/m, cos \theta_A: \sim 0.98, r: 299.2 \mu m)$ 

# 3.3. 표면 기울기 각에 따른 거동 속도 비교

기울어진 초소수성 표면은 물방울의 rolling이나 sliding의 거동 등을 일으키며 이와 같은 동적 거동의 속도는 자가세정성능에 중요한 역할을 한다[52]. 또한 동적 거동은 앞선 결과에서 측정 환경과 표면 조건에 따라 달라지므로 이에 따라 각 표면에서 물방울 부피와 낙하 높이에 따른 물방울 거동 속도를 비교할 필요가 있다. 이를 위해 리바운드 거동을 보인 변수 조건에서 물방울이 기울어진 표면과 접촉 후 기울기에 의해 이동한 거리와 시간을 측정하여 평균 이동 속도를 Figure 24에 나타냈다.

우선 각 표면에서의 물방울 부피에 따른 거동을 살펴보면 물방울의 부피가 증가하면서 이동하는 속도가 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 물방울 무게가 증가함에 따라 위치에너지(potential energy)가 커지며[49] 또한 무게 증가로 인한 위치에너지 증가량 대비 구르면서 소실(dissipation) 되는 에너지량은 감소하면서 물방울의 구르는 속도가 증가[52]한 것으로 풀이된다.

나노 구조를 지닌 초소수성 필름은 정적 접촉각이 약 180°로 물방울이 표면과 접하는 면적이 매우 작다. 이에 따라 물방울이 표면과 충돌한 후 구를 때 방해하는 힘인 부착력과 전단력이 함께 감소함에 따라 표면에서의 물방울 평균 이동 속도가 빠르게 나타났다고 판단된다[52].

직물과 편성물 표면의 경우 편성물 표면에서의 이동 속도가 직물보다 크게 나타났는데 이는 마이크로 크기의 기공이 많은 편성물 표면은 직물보다 물방울과 표면이 접촉하는 면적이 작아져[30] 물방울의 운동에너지가 소실되는 정도가 감소됨에 따라 물방울의 형태 변환에 사용되는 에너지로 전환되는 정도가 상대적으로 많아졌기[44] 때문이라 사료된다.

낙하 높이에 따른 차이를 보면, 낙하 높이가 증가하였을 때 직물 표면에서의 평균 이동 속도는 감소한 것으로 나타났다. 이는 낙하 높이가 10cm로 증가하였을 때 충돌 속도가 증가하고 이에 따라 반발 계수가 감소하여 물방울의 평균 이동 속도가 감소하였기 때문이라고 사료된다. 물방울의 충돌 후 나타나는 속도 변화는 물체의 충돌 전 후속도 비율인 반발 계수와 관련이 있으며[55] 일반적으로 물방울의 충돌은 비탄성 충돌로 충돌 후 에너지 손실로 인하여 충돌 속도가 감소하게 된다. Chen 등[10]은 이중 구조의 초소수성 기판과 연꽃잎 표면에서 물방울의 충돌 속도를 변수로 하여 반발 계수의 변화를살펴보았다. 이는 충돌 속도가 증가할수록 반발계수가 감소하였는데 이는 초기 충돌 속도가 클수록 낙하 시 물방울의 표면 변형에 사용되는에너지가 많아져 충돌 시 탄성 에너지 감소로 인하여 충돌 후 속도가 크게 감소하기 때문이다[10,55].

이상과 같이 충돌 후 표면에서의 물방울 평균 이동 속도는 물방울 부피와 낙하 높이 그리고 표면 구조에 따라 서로 다른 양상이 나타남을 확인할 수 있다. 이에 따라 본 연구를 통해 향후 다양한 소재 표면에서의 액적의 동적 거동에 대한 평가 척도를 정량적인 방법으로 측정할 수 있을 것으로 사료된다.

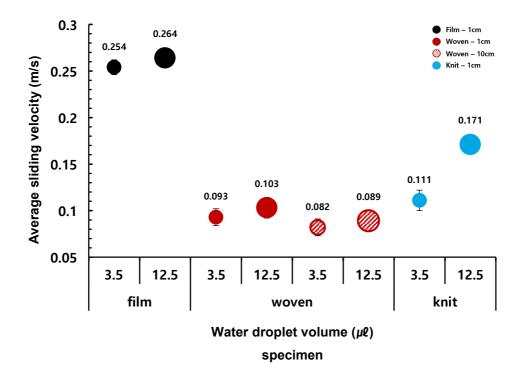


Figure 24. Average sliding velocity at different water droplet volumes. Average sliding velocity of 12.5,  $3.5\mu\ell$  ( $\pm0.3\mu\ell$ ) water droplets impacting on tilted surfaces ( $\alpha=15^{\circ}$ ). Droplet impact on the nano scale film surface (black), micro-nano scale woven surface (red) and micro-nano scale knitted surface (blue).

### 3.4. 물방울 부피와 낙하 높이에 따른 웨버수

액적의 표면장력에 대한 운동에너지의 비율인 웨버수(We)는 무차원 수로 식 (13)과 같이 액적의 밀도 ρ, 액적의 지름 d와 충돌 속도 Vi 그리고 액적의 표면장력 σ과 관련 있는 것을 알 수 있다[43]. 본 연구에서는 액체인 물을 사용하였으므로 액적의 밀도와 표면장력은 각각 998kg/㎡, 72.8mN/m 로 고정되어 있어 액적의 반지름과 충돌 속도를 통해 We를 조절하였다. 물방울의 지름은 물방울 부피를 통해 구할 수 있으며 충돌 속도의 경우 물방울 낙하 높이를 통해 구할 수 있다.

$$We = \frac{\rho dv_i^2}{\sigma} \tag{13}$$

위의 식에서 d은 액적의 지름, Vi는 충돌 속도,  $\rho$ 는 액적의 밀도,  $\sigma$ 는 액적의 표면 장력이다[43]. 본 연구에서는 약 20°C의 물을 기준으로 하였다.

이에 따라 물방울 부피  $3.5\mu$ 와  $12.5\mu$ , 낙하 높이 1cm와 10cm를 변수로 하여 물방울 반지름과 충돌 속도를 구하고 Table 7에 각조건에서의 We를 나타냈다.

Table 10. Weber numbers of water droplet at different falling heights and water droplet volumes

Falling height(cm)	Impact velocity(m/s)	Droplet volume $(\mu\ell)$	Droplet diameter (mm)	Weber number
1	0.44	3.5	1.88	5.00
	0.44	12.5	2.88	7.69
10	1.4	3.5	1.88	50.51
	1.4	12.5	2.88	76.85

앞선 측정 변수인 물방울 부피와 낙하 높이를 물방울 운동에너지와 관련된 변수인 We로 환산하여 수평면과 기울어진 표면에서의 물방울 거동을 살펴본 결과, Figure 25 및 Figure 26에서와 같이 We가상대적으로 낮은 경우(We of 5.00, 7.69), 수평면과 기울어진 표면 모두에서 물방울이 리바운드 하는 거동을 나타냈다. 이는 물방울의 We가 낮은 경우 표면 공기층을 침투하기 어려워 리바운드가 일어났다사료되며 이는 LeClear 등[43]의 연구와 일치한다. LeClear 등[43]은 마이크로 기둥으로 패턴화 된 실리콘 웨이퍼를 소수화 처리를 하여초소수성 기판을 만들고 웨버수 20 (충돌 속도 0.77m/s, 물방울 지름 2.4mm)인 물방울을 표면으로 낙하하였을 때 물방울이 리바운드 거동을 보임을 확인하였다.

반면 We가 높은 경우(We of 50.51, 76.85), 수평면과 기울어진 표면비교 시 동적 거동은 서로 다르게 나타났다. 나노 구조의 초소수성필름에서는 물방울이 리바운드와 동시에 쪼개지는 거동을 보인 반면마이크로-나노 구조의 직물과 편성물 표면에서는 물방울이 집적되는거동을 보였다. Lee 등[44]의 연구에 따르면 무차원 수인 We는 액체의특성과 충돌 속도에 의해 얻어지는 값으로 같은 We에서 표면에 따라서로 다른 거동이 일어나는 것을 설명하기 어려우며 액적 충돌 시액적의 에너지 소실량은 주로 표면 구조의 영향이 작용한다 하였다.

이상으로 We는 물방울의 운동에너지와 표면 구조를 함께 고려하여 물방울 거동 차이를 설명할 필요가 있다. We는 액체의 밀도나 속도가 작거나 표면장력이 클수록 그 값이 작아지며, We가 작을 때는 리바운드가 유리함을 알 수 있었다. We 값이 클 때는 모든 경우에 리바운드가 일어나지 못하였으며 낙하 속도가 크거나 표면에 기공이 크게 존재하는 경우 집적되는 현상이 나타나는 경우가 있음을 확인하였다. 따라서 물방울의 접촉 시간을 줄이고 리바운드를 최대화하기 위해서는 We를 작게 하는 것이 바람직하다고 사료된다.

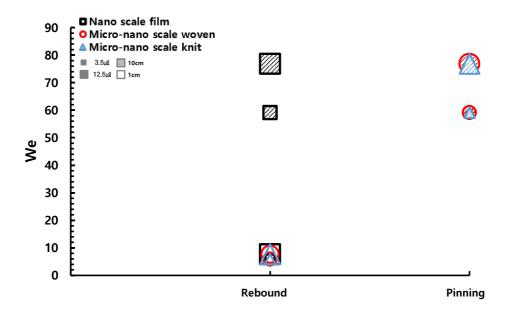


Figure 25. Dynamic behaviors according to Weber number (We) when water droplet impacts on various superhydrophobic surfaces.

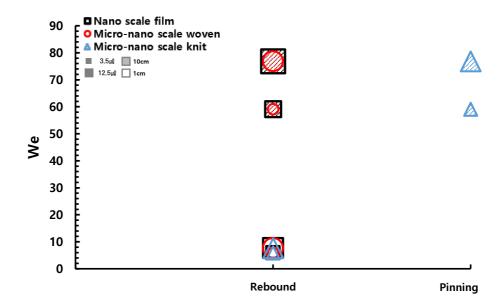


Figure 26. Dynamic behaviors according to Weber number (We) when water droplet impacts on various tilted superhydrophobic surfaces ( $\alpha$ =15°).

## Ⅳ. 결론

본 연구에서는 나노 거칠기 부여 및 소수화 가공을 통해 나노 구조의 초소수성 폴리에스터 필름 그리고 마이크로-나노 구조의 초소수성 폴리에스터 직물과 편성물을 구현하여 표면 구조를 다양화함으로써 여러 측정 변수에 따른 각 표면 구조에서의 물방울 거동에 대해 살펴보고자하였다. 이를 위해 물방울 부피와 낙하 높이 그리고 표면 기울기 등의조건과 함께 표면 구조에 따른 동적 거동을 비교하고, 충돌 시 작용하는 압력들 간의 관계와 We를 통해 분석하였다.

위의 실험에 대한 결과는 다음과 같다.

- 1. 초소수성 필름, 직물, 편성물 표면에서 물방울 부피를 달리하여 정적 및 동적 접촉각을 측정한 결과, 물방울의 부피가 증가함에 따라 정적 접촉각은 다소 감소하였지만 큰 차이를 나타내지 않았으며 shedding angle 과 sliding angle은 낮게 나타났다.
- 2. 각 표면에서 물방울 부피, 낙하 높이 그리고 표면 기울기를 달리하여 물방울 동적 거동을 살펴본 결과, 표면 기울기가 0°인 수평면에서 3.5μl와 12.5μl 모두에서 낙하 높이가 1cm 로 낮을 때에는 각 표면에서 모두 리바운드 거동이 나타난 반면 10cm로 높아짐에 따라 직물과 편성물 표면에서는 물방울이 집적되는 거동을 보였다.

- 3. 수평면에서의 거동 차이를 물방울의 동적 압력과 표면 구조에 따라 나타나는 모세관 압력과의 관계를 통해 비교하였다. 초소수성 필름의 모세관 압력은 약 2x10°Pa 이상, 직물의 마이크로 구조 모세관 압력은 922Pa, 그리고 편성물의 마이크로 구조 모세관 압력은 477Pa이었다. 낙하 높이가 1cm로 낮은 경우, 물방울의 동적 압력이 약 97Pa로 나타나 시료 표면의모세관 압력이 동적 압력보다 크므로 리바운드가 일어난 반면 낙하 높이가 10cm로 높은 경우, 물방울의 동적 압력이 약 980Pa로 직물 및 편성물의 마이크로 구조 모세관 압력보다 커서물방울이 두 표면에 집적되는 현상을 보였다.
- 4. 15°의 표면 기울기에서 수평면과 동일한 조건으로 물방울의 거동을 살펴본 결과, 물방울 부피에 따라서는 수평면과 같이 차이를 보이지 않았다. 하지만 낙하 높이가 1cm 로 낮을 때에는 수평면과 동일하게 각 표면에서 모두 리바운드 거동이 나타난 반면, 낙하 높이가 10cm로 높아지면서 리바운드가 증가하였다. 즉, 수평면에서 집적 현상을 보인 직물 표면에서도 물방울이 리바운드 되는 거동을 보였다.
- 5. 기울어진 표면에서 낙하 높이가 1cm인 경우, 물방울 동적 압력은 수평면에서 보다 낮은 약 90Pa를 나타냈으며, 모세관 압력이 동적 압력을 능가하여 리바운드가 일어났다. 반면 낙하 높이가 10cm로 높은 경우, 기울기의 영향으로 물방울의 동적 압력은 약

911Pa로 수평면에 비해 감소하였으며 이에 따라 수평면과 달리 직물 표면에서는 마이크로 구조의 모세관 압력이 더 크게 나타나리바운드가 일어났다. 반면, 편성물 표면의 마이크로 구조의모세관 압력은 물방울 동적 압력보다 작아 물방울이 집적되는 거동을 나타냈다.

- 6. 리바운드가 일어난 각 표면에서의 물방울 평균 이동 속도를 물방울 부피와 낙하 높이에 따라 비교한 결과, 물방울 부피가 클수록 평균 이동 속도가 빠르게 나타났으며 직물과 편성물 비교시, 마이크로-나노 구조 초소수성 편성물 표면에서 더 빠른 평균이동 속도를 나타냈다. 또한 10cm 높이에서도 리바운드가 일어난 직물의 경우 높이가 높아짐에 따라 평균 이동 속도는 감소함을 보였다.
- 7. 물방울 부피와 낙하 높이를 We로 환산하여 수평면에서의 거동을 살펴본 결과, 5.00, 7.96의 낮은 We에서는 모든 표면에서 물방울의 리바운드 거동이 일어났다. 반면, 50.51, 76.85로 We가 상대적으로 높은 경우, 초소수성 필름에서는 리바운드 및 쪼개짐 그리고 초소수성 직물 및 편성물에서는 표면에 집적되는 거동을 보임으로써 표면 구조에 따른 거동 차이를 나타냈다. 기울어진 표면의 경우 낮은 We에서는 역시 모든 표면에서 물방울이 리바운드 거동을 보였다. 반면 높은 We의 경우, 초소수성 필름에서는 리바운드 및 쪼개짐, 초소수성 직물에서는 리바운드

그리고 편성물에서는 표면에 집적되는 거동을 보임으로써 수평면과 마찬가지로 높은 We에서 표면 구조에 따른 거동 차이를 나타냈다.

이상과 같이 본 연구는 물방울의 부피, 낙하 높이 그리고 표면 기울기 등의 변수를 다양화하여 서로 다른 표면 구조를 지닌 초소수성 필름, 직물 그리고 편성물 표면에서의 물방울 거동 양상에 대해 밝혀냈다. 이는 직물이나 편성물 등 다양한 소재 표면에서 물방울 특성과 표면 접촉 환경에 따른 물방울의 거동 차이를 밝혔다는 점에서 의의를 가진다. 앞으로 방수 및 발수성이 요구되는 우비, 아웃도어 소재 등과 방오성 기능이 필요한 의료용 가운과 같은 소재 등의 적용 용도나 사용 환경에 맞는 초소수성 소재를 개발하고 평가할 때 적합한 측정 조건을 도입하기 위한 기초자료로 활용이 가능할 것으로 기대된다. 본 연구는 물방울부피, 낙하 높이, 표면 기울기 각 등의 측정 변수를 제한적으로 사용하였으므로, 후속 연구를 통해 이를 보다 다양화하여 측정 환경 별로 구체적인 동적 거동을 예측할 수 있는 관계를 도출함으로써 용도별로 적합한 자가세정성을 구현하기 위한 기초자료를 확립하기를 제안한다.

# V. 참고 문헌

- [1] Minglin Ma, Randal M.Hill., Superhydrophobic surface Current Opinion in Colloid & Interface Science 11. 2006. 11(4), 193–202
- [2] Xuefeng Gao, Lei Jiang., Water-repellent legs of water striders. *Nature*. 2004. 432, 36
- [3] Shim, M.H, J. Kim, and C.H Park., The effects of surface energy and roughness on the hydrophobicity of woven fabrics. *Textile Research Journal*. 2014. 84(12), 1268–1278
- [4] Chao-Hua Xue., et al. Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2012. 258(7), 2468-2472
- [5] J Kim, H Kim, CH Park. Contribution of surface energy and roughness to the wettability of polyamide 6 and polypropylene film in the plasma-induced process. *Textile Research Journal*. 2016. 86(5), 461-471
- [6] MS Han, Y Park, CH Park. Development of superhydrophobic polyester fabrics using alkaline hydrolysis and coating with fluorinated polymers. *Fibers and Polymers*. 2016. 17(2), 241–247
- [7] Nurxat Nuraje., et al., Superhydrophobic electrospun nanofibers. J. Mater. Chem. A, 2013. 1, 1929-1946

- [8] Chao-Hua Xue., et al., Robust, Self-Healing Superhydrophobic Fabrics Prepared by One-Step Coating of PDMS and Octadecylamine. *Nature*. 2016. 6, 27262
- [9] Oh, J-H., C.H Park. Robust Fluorine-Free Superhydrophobic PET Fabric Using Alkaline Hydrolysis and Thermal Hydrophobic Aging Process. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2018. 303(7). 1700673
- [10] Longquan Chen., et al. A comparative study of droplet impact dynamics on a dual-scaled superhydrophobic surface and lotus leaf. *Applied Surface Science*. 2011. 257(21), 8857–8863
- [11] Hyungmo Kim, Seol Ha Kim. Nonwettable Hierarchical Structure Effect on Droplet Impact and Spreading Dynamics. *Langmuir*. 2018. 34, 5480–5486
- [12] Yong Han Yeong., et al. Drop Impact and Rebound Dynamics on an Inclined Superhydrophobic Surface. *Langmuir*. 2014, 30, 12027–12038
- [13] D. Bartolo., et al. Bouncing or sticky droplets: Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces. *Europhys. Lett.* 2006. 74(2), 299-305
- [14] Jason Tam., et al. Recent Advances in Superhydrophobic Electrodeposits. *Materials*. 2016. 9(3), 151

- [15] C. Yang, U. Tartaglino, and B. N. J. Persson. Influence of Surface Roughness on Superhydrophobicity. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*. 2006. 97(11), 116103
- [16] Bharat Bhushan, Kerstin Koch, and Yong Chae Jung. Biomimetic hierarchical structure for self-cleaning. *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 2008. 93(9), 093101
- [17] Xue-Mei Li, David Reinhoudt, Mercedes Crego-Calama. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *The Royal Society of Chemistry 2007.* 2007. 36, 1350–1368
- [18] Tai-min Cai, Zhi-hai Jial, Hui-nan Yang, Gang Wang. Investigation of Cassie-Wenzel Wetting transitions on microstructured surfaces. *Colloid and Polymer Science*. 2016. 294, 833-840
- [19] Edward Bormashenko. Wetting transitions on biomimetic surfaces. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2010. 368(1929), 4695–4711
- [20] Daiki Murakami, Hiroshi Jinnai, Atsushi Takahara. Wetting Transition from the Cassie-Baxter State to the Wenzel State on Textured Polymer Surfaces. *Langmuir*. 2014. 30(8), 2061-2067
- [21] BHARAT BHUSHAN1, MICHAEL NOSONOVSKY. The rose

petal effect and the modes of superhydrophobicity. Phil. Trans. R. Soc. A. 2010. 368, 4713–4728

- [22] Daniel Ebert, Bharat Bhushan. Wear-resistant rose petaleffect surfaces with superhydrophobicity and high droplet adhesion using hydrophobic and hydrophilic nanoparticles. *Colloid and Interface Science*. 2012. 384(1), 182–188
- [23] Karthik Murugadoss, Purbarun Dhar, Sarit K. Das. Role and significance of wetting pressures during droplet impact on structured superhydrophobic surfaces. *THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL E.* 2017. 40(1), 1–10
- [24] Patil, Nagesh D, Bhardwaj, Rajneesh, Sharma, Atul. Droplet impact dynamics on micropillared hydrophobic surfaces. Experimental thermal and fluid science. 2016. 74, 195–206
- [25] Peichun Tsai, Sergio Pacheco, Christophe Pirat, Leon Lefferts, Detlef Lohse. Drop Impact upon Micro— and Nanostructured Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir.* 2009. 25(20), 12293—12298
- [26] Yong Chae Jung, Bharat Bhushan. Dynamic Effects Induced Transition of Droplets on Biomimetic Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir.* (2009). 25(16), 9208–9218
- [27] Shen Y, Tao J, Chen Z, et al. Rational design of the nanostructure

features on superhydrophobic surfaces for enhanced dynamic water repellency. *ACS Sustain Chem Eng.* (2018). 6(8), 9958–9965

[28] D. Y. Kwok, Y. Lee, A. W. Neumann. Evaluation of the Lifshitz-van Der Waals/Acid-Base Approach To Determine Interfacial Tensions. 2. Interfacial Tensions of Liquid-Liquid Systems. *Langmuir*. (1998). 14(9), 2548-2553

[29] Chao-Hua Xue1, Xue Bai1, Shun-Tian Jia1. Robust, Self-Healing Superhydrophobic Fabrics Prepared by One-Step Coating of PDMS and Octadecylamine. *Nature Scientific Reports*. 2016. 6, 27262

[30] Jan Zimmermann, Stefan Seeger, Felix A. Reifler. Water Shedding Angle: A New Technique to Evaluate the Water-Repellent Properties of Superhydrophobic Surfaces. *Textile Research Journal*. 2009. 79(17), 1565-1570

[31] Zonglin Chu, Stefan Seeger. Superamphiphobic surfaces. *Royal Society of Chemistry*. 2014. 43(8), 2784-2798

[32] Damon G. K. Aboud and Anne-Marie Kietzig. On the Oblique Impact Dynamics of Drops on Superhydrophobic Surfaces. Part I: Sliding Length and Maximum Spreading Diameter. *Langmuir*. 2018. 34(34), 9879–9888

- [33] Dr. Claudia M. Grozea. Evaluation of Liquid Repellent Fabrics. Royal Military College of Canada Contract Report CPT-1803. 2018.
- [34] Alain M. Jonas, Ronggang Cai, Romain Vermeyen, Bernard Nysten, Myriam Vanneste, David De Smet, Karine Glinel. How roughness controls the water repellency of woven fabrics. *Materials & Design.* 2020, 187, 108389
- [35] 오지현. 나노거칠기 구현 및 열에이정을 활용한 초소수성 텍스타일. / 오지현, Superhydrophobic textiles using nanotexturing and thermal aging. 2019, 서울: 서울대학교 대학원: 서울.
- [36] Pengfei Hao, Cunjing Lv, Zhaohui Yao and Feng He. Sliding behavior of water droplet on superhydrophobic surface. *EPL* (Europhysics Letters). 2010. 90(6), 66003
- [37] Bekir Sami Yilbas, Abudllah Al-Sharafi, Haider Alia and Nasser Al-Aqeelia. Dynamics of a water droplet on a hydrophobic inclined surface: influence of droplet size and surface inclination angle on droplet rolling. *RSC Advances*. 2017, 7(77), 48806–48818
- [38] Lv et al. Sliding of Water Droplets on Microstructured Hydrophobic Surfaces. *Langmuir*. 2010, 26(11), 8704–8708
- [39] Sakai et al. Sliding of Water Droplets on the Superhydrophobic Surface with ZnO Nanorods. *Langmuir.* 2009, 25(24), 14182–14186

- [40] Zhiguang Li, Que Kong, Xiaoyan Ma, Duyang Zang, Xinghua Guanb and Xuehong Rena. Dynamic effects and adhesion of water droplet impact on hydrophobic surfaces: bouncing or sticking. *Nanoscale*. 2017. 9(24), 8249-8255
- [41] C. Antonini, F. Villa, M. Marengo. Oblique impacts of water drops onto hydrophobic and superhydrophobic surfaces: outcomes, timing, and rebound maps. *EXPERIMENTS IN FLUIDS*. 2014. 55(4), 1713
- [42] Sara Moghtadernejad, Christian Lee, Mehdi Jadidi. An Introduction of Droplet Impact Dynamics to Engineering Students. *Fluids*. 2020. 5(3), 107
- [43] Sani LeClear, Johnathon LeClear, Abhijeet, Kyoo-Chul Park, Wonjae Choi. Drop impact on inclined superhydrophobic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. 461, 114-121
- [44] Doo Jin Lee, Hyung Min Kim, Young Seok Song, and Jae Ryoun Youn. Water Droplet Bouncing and Superhydrophobicity Induced by Multiscale Hierarchical Nanostructures. *ACS Nano.* 2012. 6(9), 7656–7664
- [45] Bekir Sami Yilbas, Ghassan Hassan, Abdullah Al-Sharaf, Haider Ali, Nasser Al-Aqeeli1, Abdelsalam Al-Sarkhi. Water Droplet

Dynamics on a Hydrophobic Surface in Relation to the Self-Cleaning of Environmental Dust. Springer Science and Business Media LLC Scientific reports. 2018. 8(1), 2984-19

[46] 정선아. (2017). Superhydrophobicity of textile membrane with hierarchical structured roughness (박사학위). 서울대학교 재료공학부.

[47] Simon Tylsgaard Larsen, Nis Korsgaard Andersen, Emil Sogaard, Taboryski, Rafael Taboryski. Structure Irregularity Impedes Drop Roll-Off at Superhydrophobic Surfaces. *LANGMUIR*. 2014. 30(17), 5041-5045

[48] Sohyun Park, Jooyoun Kim and Chung Hee Park. Analysis of the wetting state of super-repellent fabrics with liquids of varying surface tension. *RSC Adv.* 2016. 6, 45884–45893.

[49] Ghassan Abdelmagid, Bekir Sami Yilbas, Abdullah Al-Sharafi,

H. Al-Qahtani and Nasser Al-Aqeeli. Water droplet on inclined dusty hydrophobic surface: influence of droplet volume on environmental dust particles removal. *RSC Adv.* 2019. 9, 3582–3596

[50] Hans-Jürgen Butt Orcid, Nan Gao, Periklis Papadopoulos, Werner Steffen, Michael Kappl, and Rüdiger Berger. Energy Dissipation of Moving Drops on Superhydrophobic and Superoleophobic Surfaces. *Langmuir.* 2017. 33(1), 107-116

- [51] Tao Deng, Kripa K. Varanasi, Ming Hsu, Nitin Bhate, Chris Keimel, Judith Stein, and Margaret Blohm. Nonwetting of impinging droplets on textured surfaces. *Applied Physics Letters*. 2009. 94(13), 133109
- [52] Ghassan Hassan, Bekir Sami Yilbas, Abdullah Al-Sharafi & Hussain Al-Qahtani. Self-cleaning of a hydrophobic surface by a rolling water droplet. *Scientific Reports*. 2019. 9(1), 5744-5744
- [53] Shinyoung Kim, Ji-Hyun Oh, Chung Hee Park. Development of Energy-Efficient Superhydrophobic Polypropylene Fabric by Oxygen Plasma Etching and Thermal Aging. Polymers. 2020, 12(11), 2756
- [54] Zhihao Li, Zhiguang Guo. Bioinspired surfaces with wettability for antifouling application. *Nanoscale*. 2019. 11(47), 22636-22663
- [55] Barberoglou, Marios, Zorba, Vassilia, Pagozidis, Alexios, Fotakis, Costas, and Stratakis, Emmanuel. Electrowetting Properties of Micro/Nanostructured Black Silicon. *Langmuir*. 2010. 26(15), 13007-3014
- [56] Y. Liu, Y. Bai, J. Jin, L. Tian, Z. Han, L. Ren. Facile fabrication of biomimetic superhydrophobic surface with anti-frosting on stainless steel substrate. *Applied Surface Science*. 2015. 355, 1238-

1244

[57] Yan Liu, Xinlin Li, Jingfu Jin, Jiaan Liu, Yuying Yan, Zhiwu Han, Luquan Ren. Anti-icing property of bio-inspired micro-structure superhydrophobic surfaces and heat transfer model. *Applied Surface Science*. 2017. 400, 498–505

[58] C. Elif Canosoy. The effect of drop size on contact angle measurements of superhydrophobic surfaces. *RSC Advances*. 2014. 4(3), 1197-1203

[59] Hyungmo Kim, Chan Lee, Moo Hwan Kim, Joonwon Kim. Drop Impact Characteristics and Structure Effects of Hydrophobic Surfaces with Micro- and/or Nanoscaled Structures. *Langmuir*. 2012. 28, 11250-11257

### **Abstract**

# Dynamic behaviors of water droplets on the superhydrophobic surface at various conditions

Ji Min Lee

Department of Textiles, Merchandising and Fashion

Design

The Graduate School

Seoul National University

In this study, polyester film, woven and knitted fabric which have different microstructures were employed to analyze the dynamic behaviors of water droplet on each surface. To do so, variables that have an impact on water droplet behaviors, such as the water droplet volume, the drop height and the surface inclination were controlled. Surface wettability and dynamic behaviors of water droplet were explained through the Weber number and pressure balance between dynamic pressure and capillary pressure.

The static contact angle according to the volume of water droplet

on each surface decreased slightly as the volume increased, but the difference was insignificant. The shedding angle as well as the sliding angle, however, decreased.

On a horizonal surface, when the falling height was 1cm, a similar behavior occurred within each surface regardless of the volume. However, when the falling height was 10cm, the tendency to pin onto the surface increased. On the surface inclined at 15°, regardless of the volume, the same behavior was observed within the surface as on the horizontal surface at the falling height of 1cm. When the falling height was 10cm, the tendency of pinning to the surface increased, but the degree of pinning was reduced by the inclination. According to the pressure balance, rebound occurred on the horizontal surface when the dynamic pressure of the water droplet was as low as 97 Pa and the capillary pressure on each surface was greater than the dynamic pressure. On the other hand, the water droplet was pinned onto the surface when the dynamic pressure of the water droplet was as high as 980 Pa and the capillary pressure on the woven and knitted fabric was smaller than the dynamic pressure. However, on a surface inclined at 15°, the tendency of the water droplet to rebound increased as the dynamic pressure decreased with the impact of inclination. It was observed that with the average sliding velocity of water droplet on the tilted surface, the larger the droplet volume, the higher the average velocity of water droplet. Also, the average

velocity on the knitted fabric was higher than that of the woven. When

the drop height was low, the average velocity was high. At the lower

Weber number, rebound occurred on all surfaces. However, at the

relatively higher Weber number, the tendency of pinning onto the

surface increased. The tendency was especially high when the

surface had micro scale sized pores.

Keywords: Impact condition, dynamic behavior, rebound, surface

structure, dynamic pressure, capillary pressure, Weber number

Student Number: 2019-27463

88