creative commons

COMMONS DEED

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 이용허락조건을 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

dCollection

생활과학박사 학위논문

# 나노구조의 편면 초소수성 라이오셀 직물 개발

**2014년 8월**

서울대학교 대학원

의류학과

권 성 옥

# 나노구조의 편면 초소수성 라이오셀 직물 개발

지도교수 박 정 희

이 논문을 생활과학박사 학위논문으로 제출함
**2014년 6월**

서울대학교 대학원
의류학과
권 성 옥

권성옥의 박사 학위논문을 인준함
**2014년 6월**

위 원 장 _____ (인)

부위원장 _____ (인)

위 원 _____ (인)

위 원 _____ (인)

위 원 _____ (인)

# 국문초록

본 연구에서는 친수성 셀룰로스 라이오셀 직물 표면에 저압 산소 플라즈마 식각(etching)을 통하여 나노 스케일의 거칠기(roughness)를 부여하고, HMDSO (Hexametyldisiloxane) 를 직물 표면에 플라즈마 기체 화학 증착하여 투습성이 우수한 편면 초소수성 직물을 개발하고자 했다. 5 분의 산소 식각에 이어 30 초 동안 HMDSO를 증착시킨 라이오셀 직물의 표면에서는 정적 접촉각 161 ° 와 기울기각 1.5 ° 의 초소수성 특징이 나타났고, 이면에서는 라이오셀 고유의 우수한 수분 투과성 및 흡수성이 그대로 유지되었다. 이러한 초소수성 표면은 수분의 응축이 일어나는 습한 환경에서도 유지되었다.

플라즈마 식각과 플라즈마 기체 화학증착으로 편면에만 초소수성을 도입한 라이오셀의 흡수율은 편면 초소수층으로 인하여 약간 저하되었으나, 이면의 친수성이 유지되어 미처리 직물 대비 약 80% 수준의 높은 흡수율을 유지하였고 건조 속도도 미처리 시료보다 10 분 정도 빨랐다. 또한 액체가 친수 면에 떨어진 경우 20% 향상된 수분 확산력을 지니는 것으로 확인되었다. 한편 플라즈마 처리가 공기 투과도에는 전혀 영향을 미치지 않았고, 초소수 표면이 의복 겉면에 위치할 경우, 플라즈마 식각으로 생겨진 나노 구조에 의해 수분이 방출되는 표면적이 넓어져 미처리 시료 보다 투습성이 향상되었다.

위의 결과를 종합적으로 살펴보면 플라즈마 처리로 라이오셀 직물의 편면을 초소수화 하여, 발수 및 자가 세정 (self-cleaning) 기능과 함께 의류소재로 반드시 필요한 쾌적성을 향상시킬 수 있었다. 향후 대면적

가공 및 세탁 내구성을 강화하기 위한 추가 연구가 제안되는 바이다.

주요어 : 라이오셀, 초소수성, 자가 세정, 나노 구조, 플라즈마, HMDSO, 편면 개질, 투습성, 흡수성

학 번 : 2008-23212

# Contents

Ⅰ. 서론 ..... 1

1. 연구의 필요성 및 목적 ..... 1

2. 이론적 배경 ..... 6

2.1. 초소수성 표면 ..... 6

2.1.1 직물의 젖음성: Wetting과 wicking ..... 9

2.1.2. Wenzel state와 Cassie-Baxter state ..... 12

2.1.3. 연잎의 초소수성 표면 ..... 15

2.1.4. 자가 세정 기능 ..... 17

2.1.5. 표면 소수성에 영향을 미치는 인자 ..... 18

2.2. 라이오셀 섬유 ..... 20

2.3. 플라즈마 ..... 20

2.3.1. 플라즈마의 정의와 종류 ..... 24

2.3.2. 플라즈마 식각 ..... 26

2.3.3. 플라즈마 화학적 기체 증착 ..... 28

II. 실험 ..... 31

1. 시료 및 시약 ..... 31

2. 플라즈마 처리 ..... 32

3. 표면 특성 분석 ..... 35

3.1. 표면의 형태 ..... 35

3.2. 표면의 화학적 특성 ····· 35
3.3. 표면의 젖음성 ····· 36
3.3.1. 정적접촉각 ····· 36
3.3.2. 기울기각 ····· 37
3.4. 수분 응축 거동 ····· 38
4. 수분 흡수 및 건조 성능 측정 ····· 40
4.1. 흡수율 ····· 40
4.2. 건조 속도 ····· 41
4.3. 동적 액체 수분 전달 ····· 42
4.4. 수직 방향 흡수 속도 ····· 44
5. 투과 성능 평가 ····· 45
5.1. 공기 투과도 ····· 45
5.2. 투습성 ····· 46
5.2.1. 흡습법 ····· 46
5.2.2. 증발법 ····· 47

III. 결과 및 고찰 ····· 48
1. 플라즈마 처리 라이오셀 직물의 표면형태 및 화학적 구성 ····· 48
1.1. 표면 형태 변화 ····· 48
1.2. 나노 구조 형성 및 플라즈마 식각 메커니즘 ····· 52
1.3. 표면의 화학적 성분 변화 ····· 55
2. 플라즈마 처리 라이오셀 직물의 초소수성 ····· 60

2.1. 접촉각 및 기울기각의 변화 ····· 60
2.2. 초소수성 예측 이론의 적합성 ····· 64
2.3. 시간 경과에 따른 접촉각의 변화 ····· 68
2.4. 바운싱 현상 ····· 70
2.5. 응축현상 ····· 74
4. 수분 흡수 및 건조 성능 ····· 76
4.1. 흡수율 ····· 76
4.2. 건조 속도 ····· 79
4.3. 동적 액체 수분 전달 특성 ····· 81
4.4. 수직 방향 흡수 속도 ····· 85
5. 투과 성능 ····· 88
5.1. 공기 투과도 ····· 88
5.1. 수분 투과 성능 ····· 89

IV. 요약 및 결론 ····· 94

참고 문헌 ····· 98

Abstract ····· 112

# List of tables

Table 1. Properties of various cellulose fibers ····· 23
Table 2. Characteristics of the specimen ····· 31
Table 3. Specimen code and description of the process ····· 34
Table 4. Dimensional change of nanopillars with increased plasma etching duration ····· 52
Table 5. Relative Intensities of C1s, O1s, Na1s, Si2p and Fe2p in the XPS Spectra ····· 58
Table 6. The contact angle & shedding angle of plasma treated lyocell fabrics ····· 63
Table 7. Predicted contact angle by C-C equation ····· 67
Table 8. MMT results ····· 84

# List of figures

Figure 1. Scheme of the study. ····· 5
Figure 2. Montage of some examples from nature. ····· 7
Figure 3. Application of superhydrophobic surfaces. ····· 8
Figure 4. A liquid droplet on a smooth surface ····· 10
Figure 5 Wetting state on the surface. : Wenzel state(a), Cassie-Baxter state(b), Transitional state(c) ····· 14
Figure 6. The photos of lotus leaves structure. ····· 16
Figure 7. Chemical structure of the major components of lotus wax. ····· 16
Figure 8. The self-cleaning effect by superhydrophobicity. ····· 17
Figure 9. The lyocell process in general. ····· 21
Figure 10. The nano fibril structure of lyocell fiber. ····· 22
Figure 11. Water vapour sorption isotherms of different fibers. ····· 22
Figure 12. Schematic diagram of processes occurring during CVD on a textile. ····· 29
Figure 13. Chemical structure of Hexametyldisiloxane(HMDSO). ···· 31
Figure 14. Schematics of the low pressure plasma reactor. ····· 33
Figure 15. Schematic of the water contact angle analyser. ····· 36
Figure 16. Experimental setting of shedding angle measurement. ··· 37
Figure 17. A benchmark of measuring nanopillar dimension by Image J program. ····· 38
Figure 18. The design of standard ESEM column. ····· 39

Figure 19. Design of MMT. ····· 43
Figure 20. FE-SEM images of lyocell fabric treated with oxygen plasma etching with subsequent ppHMDSO. ····· 49
Figure 21. FE-SEM image showing shadow effect. ····· 51
Figure 22. (a) A schematic showing nano structured and hydrophobic film deposited lyocell fibers. (b) FE-SEM images of lyocell fabric oxygen etched for 20min. ····· 51
Figure 23. The nano-feature size change with increased plasma etching duration. ····· 53
Figure 24. Ion-assisted anisotropic etching. ····· 54
Figure 25. XPS spectra of (a) untreated (b) oxygen etched (c) superhydrophobic surface and (d) hydrophilic surface of the oxygen etched and ppHMDSO coated sample ····· 57
Figure 26. A schematic showing the process to develop superhydrophobic lyocell fabric by anisotropic oxygen etching and ppHMDSO deposition. ····· 59
Figure 27. Photographic images showing superhydrophobic & hydrophilic double faced lyocell and robustness of superhydrophobic surface. ····· 62
Figure 28. Actual contact angle and shedding angle of the plasma treated lyocell. ····· 66
Figure 29. Change in the apparent contact angle of a water droplet on the plasma treated surface over 30min. ····· 69
Figure 30. Photographic images showing surface wetting behavior obtained by a DSLR camera. ····· 71

Figure 31. Water condensation behavior over 25min. observed by ESEM. ····· 75
Figure 32. Water absorption capacity of untreated lyocell and plasma treated lyocell. ····· 78
Figure 33. The illustration to explain air layer on plasma treated lyocell fabric when the hydraulic pressure P is below the critical value of Pc. ····· 78
Figure 34. Water content of untreated and plasma treated lyocell at 28° C, 60% RH for 100 min. ····· 80
Figure 35. Water content change for the top and the bottom surface of fabrics. ····· 83
Figure 36. Vertical wicking rate of untreated and plasma treated lyocell. ····· 87
Figure 37. WVTR by $CaCl_2$ methods. ····· 90
Figure 38. Amount of water vapor transmitted through the fabric for 1 hour. ····· 92
Figure 39. WVTR by water cup method ····· 93

# Ⅰ. 서 론

## 1. 연구의 필요성 및 목적

과학 기술의 발달과 경제력의 향상으로 현대의 소비자들은 보다 기능적인 제품을 구매하기 원하며 의복에 있어서도 쾌적감과 기능성을 주는 의류 소재를 원하고 있다. 발수는 의류 소재가 지녀야하는 여러 가지 기능성 중에서 중요시 되는 기능 중 하나로서, 발수 직물은 섬유표면에 낮은 에너지의 물질을 도포하여 직물이 물 또는 기름에 반발하는 기능을 갖도록 만든 직물이다. 최근 그 사용이 증가되고 있는 투습방수 소재는 투습과 방수라는 상반되는 특성을 만족하여 outdoor 활동이나 스포츠 활동에서 인체를 비, 오염 등으로부터 안전하고 쾌적하게 유지시켜주는 소재이다. 하지만 대부분의 발수 혹은 방수 직물들은 액체상태의 물을 흡수할 수 없으며, 그 결과 인체로부터 발생하는 불감증설이나 땀을 효과적으로 배출하지 못하여 쾌적 성능에 있어서의 한계를 지닌다[1].

최근에는 발수에서 한 걸음 나아가서 초발수 기능을 가지는 초소수성 표면을 가진 소재 개발에 많은 연구가 이루어지고 있다. 초소수성 표면은 물에 젖지 않을뿐더러 방오성과 자가 세정(self-cleaning), 부식방지, 김서림 방지 등의 다양한 기능을 가지고 있어서 반도체 소재, 건축 자재, 자동차 유리 등 산업용 소재로 적용할 수 있어 이러한 분야를 중심으로 지난 20년간 활발한 연구가 진행되고 있다.

어떠한 고체 표면의 소수성은 그 물질을 이루고 있는 화학적인 성분과 마이크로 및 나노 거칠기를 포함한 이중 구조에 의하여 좌우된다. 소수성의 거친 표면 위에 물방울을 떨어뜨렸을 때, 작은 스케일의 요철들이 요철 사이사이에 공기를 잡아둠으로써, 고체 표면과 물 사이의 접촉면적을 감소시킨다. 이러한 상태의 표면은 완전히 젖지 않으며, 물방울은 표면 위의 오염물질들을 휩쓸면서 표면으로부터 쉽게 roll-off 된다[2]. 초소수성 표면이란 정적접촉각이 150° 이상, 기울기각이 매우 낮은 표면으로 정의되며, 이러한 초소수성 표면을 만들기 위해서 대게 연잎이나 소금쟁이, 게코 도마뱀의 발바닥, 곤충의 날개와 같이 자연에 존재하는 구조를 모방하는 방법이 시도된다.

산업용 소재 뿐 아니라 최근 몇 년 사이에 초소수성 직물 개발에 대한 연구가 주목을 받고 있으나, 실제로 발수성에 대한 연구는 1940년대부터 진행되어왔으며, 가장 잘 알려져 있는 Wenzel[3]과 Cassie[4] 이론은 직물의 젖음성에 대한 연구로부터 비롯되었다. 초소수성 직물을 개발하기 위한 방법에는 졸-겔법[5], layer by layer[6,7], 전기방사법[8,9] 그리고 플라즈마 처리[10,11] 등이 있는데, 대부분의 경우 실리카나[12] ZnO[13], CNT[14], $TiO_2$ 등의 나노 입자들을 직물에 습식 처리하여 부착시키는 방법으로 구현된다. 그러나 이런 방법으로 직물을 처리하게 되면 직물 전체가 소수화 되어 흡수성을 잃게 되고 직물의 태가 뻣뻣해지게 되며, 나노 입자들이 착용 중 탈락되어 인체에 유해한 영향을 끼칠 수 있다는 우려가 제기되고 있다. 최근 연구에서 편면 초소수성에 대한 연구가 진행되고 있으나 [15,16,17] 아직 의류 소재 적용을 위한 연구는 미흡한 실정이다.

의류소재로 적용하기 위해서는 착용 시의 쾌적감을 잃지 않으면서 초소수성을 가지는 것이 필요하다. 초소수성 직물은 자가 세정 기능을 지녀 잦은 세탁을 줄일 수 있기 때문에 친환경적이고 관리에 드는 비용을 절감할 수 있어서 초소수성 직물 개발은 새로운 기능성 소재로의 전개를 기대할 수 있는 연구라 할 수 있다.

이에 본 연구에서는 친수성 라이오셀 섬유에 플라즈마 가공을 통하여 편면에만 초소수성을 부여하고, 직물 고유의 투습성, 통기성과 흡수성을 그대로 유지하는 초소수성 라이오셀 직물을 개발하고자 하였다.

라이오셀은 NMMO를 용제를 사용하여 유칼리투스 나무로부터 셀룰로스 섬유를 추출하여 개발된 재생섬유로 지속가능하고 생분해가 가능하며 높은 흡수성으로 뛰어난 쾌적성을 발휘한다[18]. 그러나 이 섬유는 초친수성과 높은 흡수성 때문에, 면 등과 같은 다른 친수성 섬유와 마찬가지로 물이나 기름, 음료수, 혹은 혈액과 같은 액체에 의하여 쉽게 젖고 오염된다. 친수성 섬유의 바람직하지 않은 특성들을 해결하기 위하여, 많은 연구자들은 면직물을 중심으로 초소수성을 개발하는 데 주목하였으며 [5,6,10-13,15] 아직 라이오셀은 섬유 역사에 있어서 상대적으로 신 섬유이기 때문에 라이오셀의 초소수성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서 주목한 플라즈마 처리법은 표면을 나노미터 수준으로 얇게 개질함으로써, 바닥 기질의 물성에 유의한 영향을 끼치지 않고 초소수성을 부여할 수 있는 장점을 지닌다. 본 연구의 목적을 위해 첫 번째 단계로, 라이오셀 직물의 한 쪽 표면에만 산소 플라즈마를 이용한 식각과 소수성 물질인 Hexametyldisiloxane (HMDSO)를 플라즈마 화학적 기체 증착 (PECVD)한 시료를 제작하였다. 이 때 초소수성 표면을 만드

는 최적의 조건을 도출하기 위해 산소 식각의 조건을 5가지로 달리하여 실험하였고 표면 젖음성을 평가하여 최적의 처리 조건을 도출하였다. 두 번째 단계로 초소수성 라이오셀 직물의 흡습 및 흡수성을 확인하기 위하여, 흡수성, 투습성, 공기투과도, 수직방향 흡수 속도, 수분 조절 기능을 살펴보았다. 연구의 순서를 Figure 1 에 보기 쉽게 표현하였다.

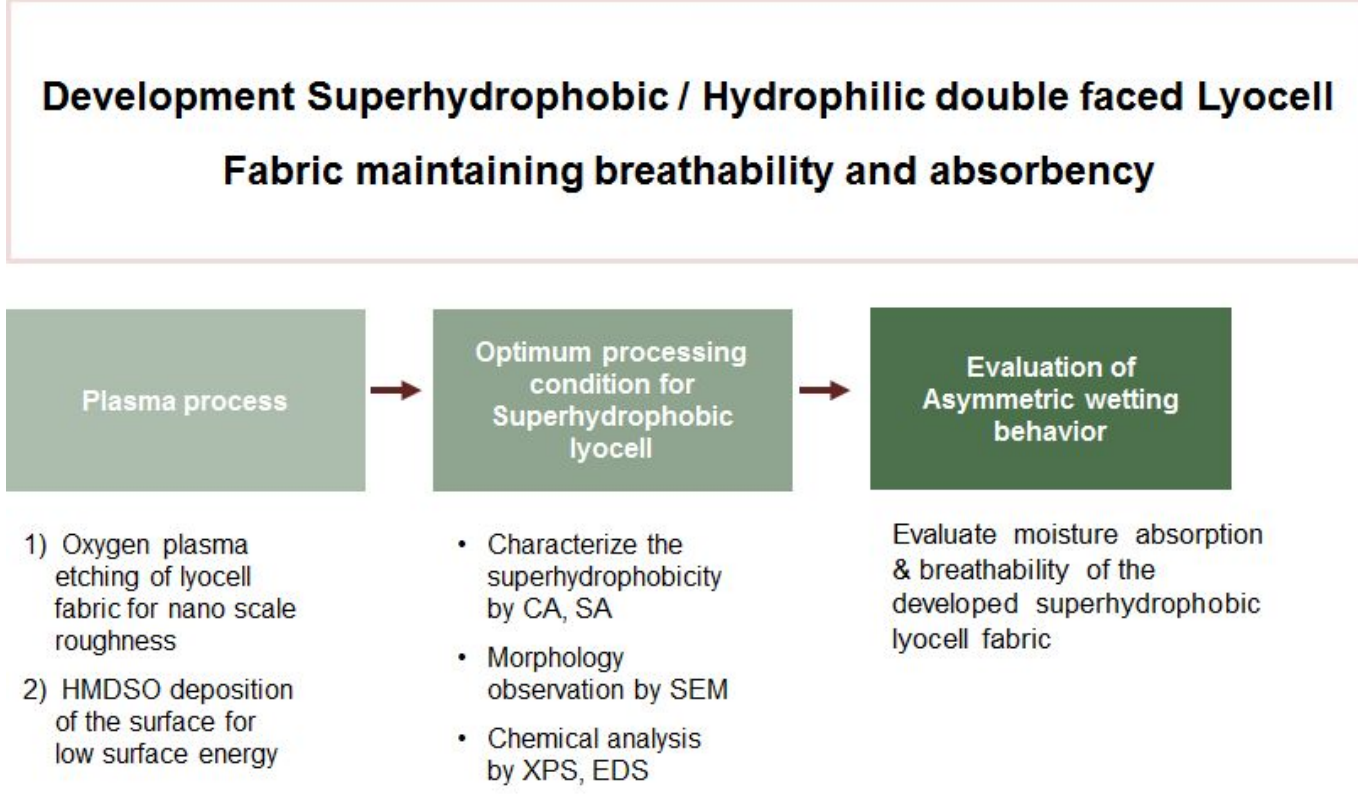



Figure 1. Scheme of the study.

# 2. 이론적 배경

## 2.1. 초소수성 표면

초소수성의 표면을 제작하기 위하여 고체 표면에서의 젖음성을 조절하기 위한 연구들은 지난 수 십 년 동안 재료공학, 생물학, 화학 등과 같은 다양한 분야에서 주목받아 왔다[19,20]. 일반적으로 초소수성 표면은 물방울의 접촉각이 150 ° 이상이며, 표면으로부터 오염물질을 제거하는 물방울의 roll-off가 쉽게 발생하는 히스테리시스가 매우 낮은 표면으로 정의된다.

직물에 초소수성 표면을 구현하기 위해서는 우선 직물의 젖음성과 관련 이론들에 대한 이해가 필요하다. 직물의 젖음성은 wetting과 wicking이라는 순차적인 과정을 포함하며, 표면의 특성에 따라 wenzel state model과 cassie-baxter state model로 구분되어 젖음성 이론이 정립되었다.

이러한  초소수성 표면에 대한 연구들은 높은 발수성을 가지는 연잎의 표면이나 물 위를 걷는 소금쟁이 다리, 김서림 방지 능력을 가진 모기의 눈, 초소수성 매미 날개의 무반사 특성, 수중에서도 자가 세정 성능을 발휘하는 생선의 비늘 등, 다양한 자연 사물로부터 영감을 받아 그것들의 표면 구조나 화학적 특성의 모방하는 것으로 시작되었다[21,22]. 그러한 연구 결과, 초소수성 표면을 이루기 위해서는 낮은 표면 에너지와 나노-마이크로의 이중 거칠기가 핵심적인 요소임을 발견하였다[23,24].

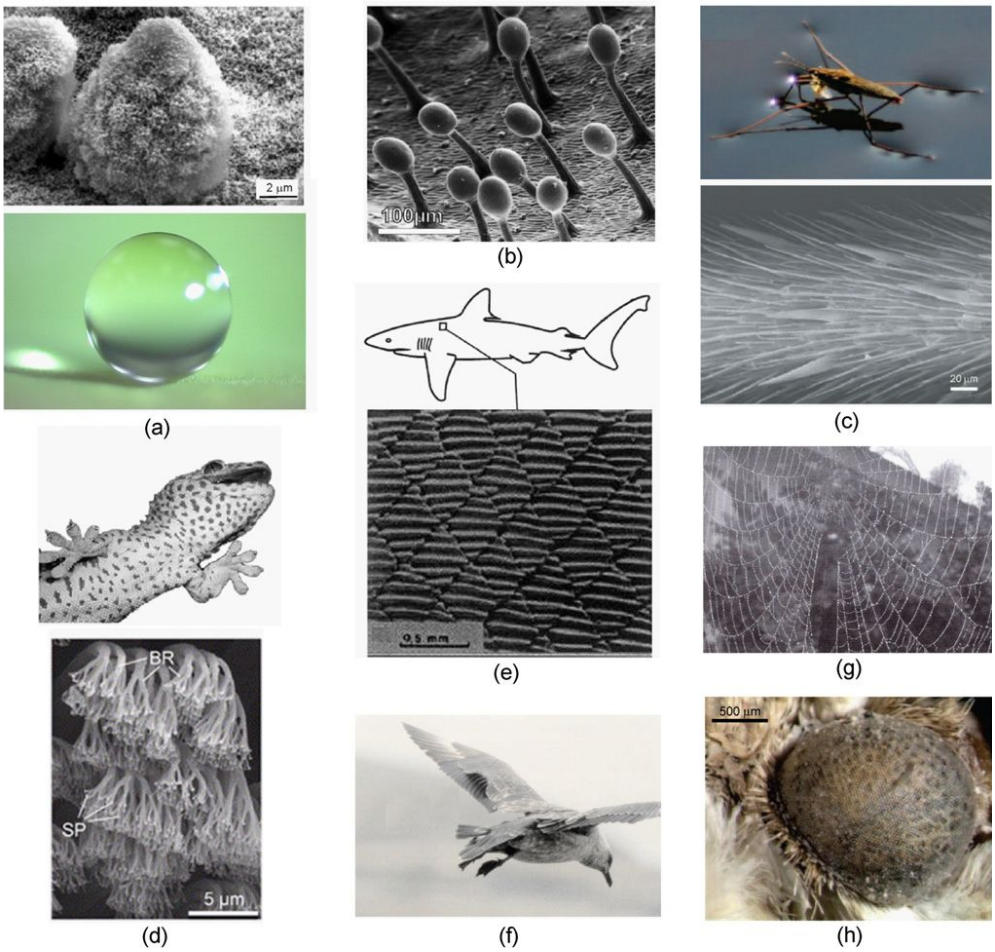



Figure 2. Montage of some examples from nature. : (a) lotus effect, (b) glands of carnivorous plant secrete adhesive to trap insects, (c) pond skater walking on water, (d) gecko foot exhibiting reversible adhesion, (e) scale structure of shark reducing drag, (f) wings of a bird in landing approach, (g) spiderweb made of silk material, and (h) anti-reflective moth's eye [25]

고체 표면의 소수성은 일반적으로 표면에 접촉하는 물방울의 접촉각을 측정함으로써 결정된다. 접촉각의 히스테리시스는 전진각과 후진각의 차이로 정의된다. 히스테리시스가 크다는 것은 표면이 “sticky”하다는 것을 의미하며, 히스테리시스가 낮다는 것은 물방울이 쉽게 “roll-off” 된다는 것을 의미한다.

초소수성 표면의 제작 방법은 리소그래피(lithography), templation, 표면 플라즈마 처리 및 이온 식각 등의 방법을 통해 표면에 특정한 모양을 만들어내는 하향식(top-down)방식과 화학적인 증착, layer by layer, 콜로이드 조립 등과 같이 시료의 표면에서 미세한 물질을 조합하여 원하는 구조를 형성하는 상향식(bottom-up)방식, 그리고 이를 복합적으로 사용한 혼합(Combination approaches) 방식으로 분류된다[25,26].

초소수성 표면은 Figure 3에서처럼, 자가 세정이나 부식 방지, 김서림 혹은 빛 반사 방지 등과 같은 성능을 부여하는 데 적용할 수 있으며, 섬유뿐만 아니라 인테리어, 건물의 외장재, 자동차, 전자기기 등 다양한 분야에서 활용 가능하다[19].

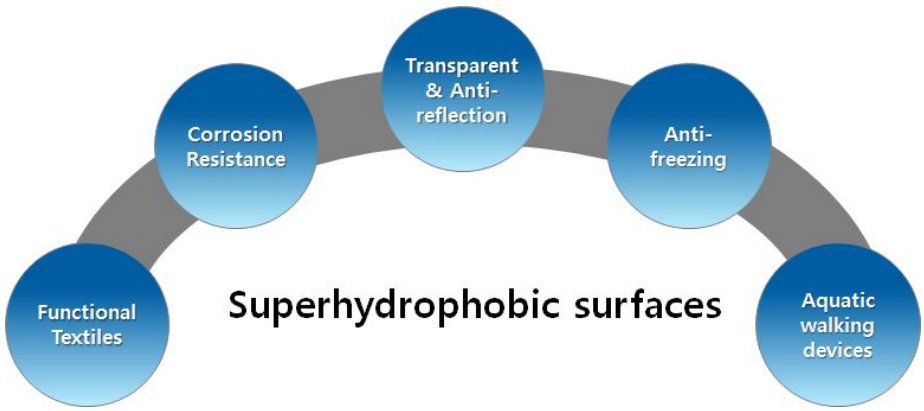



Figure 3. Application of superhydrophobic surfaces[19].

### 2.1.1. 직물의 젖음성: Wetting과 wicking

직물을 통한 수분의 흐름은 섬유 표면에서의 섬유-물 분자 간 인력에 기인하며, 주로 표면장력이나 모세관 공극의 분포도에 의하여 결정된다. 다공성 구조를 통한 수분 전달은 wetting과 wicking이라는 2가지 순차적인 과정을 포함한다. Wicking은 모세관 현상에 의하여 다공성 조직 안으로 액체가 스며드는 현상으로 wetting에서 비롯된다[27]. Harnett와 Mehta에 따르면 'wickability'란 모세관 흐름을 가능하게 하는 특성이며, 'wettability'는 액체와 접촉했을 때 섬유에서 일어나는 최초 반응으로 정의하였으며, 이러한 이유로 wetting은 wicking이 발생하기 전 액체와 기질과의 상호작용이라고 설명하였다[28]. 즉 wetting은 wicking의 전제조건이라 할 수 있다.

섬유에서의 wetting은 섬유나 조직, 가공 등 섬유의 구조에 기인한 복잡한 과정이다. 고체 표면의 wetting은 특별한 조건 하에 특정 액체와의 접촉 조건을 통하여 이해될 수 있다. Wetting은 특별한 특성을 가진 액체와 표면과의 잠재적인 상호작용이며, 섬유-기체의 계면이 섬유-액체로 전환되는 과정이다. 고체와 기체로 구성되어 있는 섬유 조직 사이로 수분이 접촉하고 침투하게 됨으로써 완전한 wetting이 일어나며, 이 때 고체-기체 경계면에서 평형상태에 이르는 힘은 표면이 이상적으로 평편한 경우 Figure 4와 같으며 다음 Young-Dupre equation으로 설명할 수 있다[29].

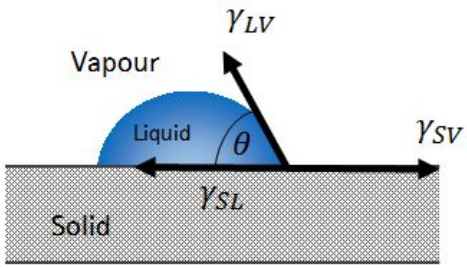



Figure 4. A liquid droplet on a smooth surface

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}\cos\theta \qquad (1)$$

여기에서 $\gamma$은 고체(S), 액체(L), 기체(V)의 다양한 조합에서 발생하는 계면장력을 나타내며, $\theta$는 완전히 젖었을 때 액체와 고체표면 사이의 접촉각이다. 섬유 표면에서 완전한 wetting은 Cassie-baxter state에서 Wenzel state로 전이되었을 때 발생한다.

액체가 섬유를 완전히 적시면, 액체는 섬유 사이의 공간을 채우게 되며, 이는 모세관 압력을 만들어낸다. 모세관 압력에 의하여 액체는 공극의 좁은 관에서 곡률의 메니스커스(meniscus)를 형성하며 위로 끌려 올라간다. 모세관 압력의 정도는 Laplace equation에 의하여 수식 (2)와 같이 정의되었다.

$$P = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{R_c} \qquad (2)$$

여기에서 P는 반지름 $R_c$의 모세관 튜브에서 발생하는 모세관 압력이다. 공극에서 발생하는 모세관 압력의 차이는 섬유 속에서 물질의 확산을 유도시킨다.

그래서 wicking은 섬유에 존재하는 모세관들이 액체에 의하여 젖었을 때에만 발생할 수 있으며, 섬유를 적시지 못하는 액체는 wicking하지 않는다[29].

섬유에서의 wetting과 wicking을 통한 수분전달 특성은 착용자의 쾌적성에 밀접한 영향을 미친다.

직물에서 wetting과 관련해서 여러 가지 측정법들이 있는데, 젖음성, 흡수성, 발수성, 수분 이동 과 같은 여러 측정결과는 서로 다른 결과를 나타낼 수 있다. wicking도 마찬가지로 심지 흡수력을 측정하는 strip test, 수평방향으로의 wicking을 살펴보는 시험법으로는 plate test, spot test 등이 있다. wicking에 대한 연구는 수 십 년 전부터 있었으나, 이에 대한 정확한 이해는 아직도 완벽하지 않다.

### 2.1.2. Wenzel state와 Cassie-Baxter state

거친 표면에 대한 젖음성(wetting) 이론은 1935년 Wenzel에 의하여 최초로 언급되었으며, 1944년 Cassie와 Baxter에 의해서도 정립되었다. 그 이후, surface model로 잘 알려진 이 두 가지 이론들은 물과 고체 표면과의 관계를 예측하기 위하여 널리 사용되고 있다. 특히 초소수성 표면 위에 위치한 물방울은 Cassie Baxter model에서 제안하고 있는 고체와 기체의 접촉 특성을 보이기 때문에, 초소수성 표면을 설명하기 위해서는 Cassie Baxter model의 개념이 보다 중요하다.

Wenzel 모델에서는 표면에 떨어진 물방울이 돌기 사이에 형성된 빈 공간을 침투함으로써 표면을 완전하게 적시며, 이로 인하여 액체와 고체가 완전하게 접촉하는 상태가 형성된다고 가정한다. 이 때 접촉각은 다음 수식에 의하여 결정된다.

$$\cos\theta' = r\cos\theta \qquad (3)$$

여기에서 $\theta'$은 Wenzel 모델에서의 실제 측정된 표면 접촉각이며, $r$은 roughness factor, $\theta$은 평편한 표면에서의 접촉각을 나타낸다. Roughness factor는 다음과 같이 정의된다.

$$r = roughness\,factor = \frac{actual\,surface\,area}{planer\,area} \qquad (4)$$

Planer area는 평편한 표면에서 고체-기체의 투영 면적이며, actual surface는 표면 형태에 있어서 표면 돌기의 peaks와 valleys를 포함한 실제 접촉 면적이다. 상기 수식에 따라 roughness factor가 1 이상일 때, 접촉각이 90° 이하인 친수성 표면에서는 접촉각이 더 낮아지고, 접촉각 90° 이상의 소수성 표면은 보다 소수화 되며 실제 접촉각을 증가시키는 결과를 보인다.

반면, Cassie Baxter 상태는 물방울이 거친 표면 위에 떨어졌을 때 고체와 접촉할 뿐 아니라 돌기와 돌기 사이에 갇힌 공기와도 접촉하면서, 물방울이 고체와 공기로 이루어진 거친 돌기 위에 얹혀 있음을 가정한다 (Fig 6(b)).

$$\cos\theta_{CB} = f_1 \cos\theta_e + f_2 \cos\theta_{e'} \qquad (5)$$

여기에서 CB는 Cassie Baxter 모델에서 실제로 측정된 접촉각이며, $f_1$ 은 고체-액체와의 접촉면적, $f_2$ 은 액체-기체의 접촉면적을 나타낸다. 이 때, $f_2$ 는 기체로 구성된 액체-기체의 투영 면적이기 때문에, 이는 $1-f_1$ 로 치환된다. 갇힌 공기가 포함되어 고체-기체로 구성된 표면에서, 접촉각이 180°일 때, $\cos\theta_{e'}$는 -1이 되며, 그 결과 다음의 수식과 같이 변환시킬 수 있다.

$$\cos\theta_{CB} = r_f f \cos\theta_1 + f - 1 \qquad (6)$$

따라서 상기 수식에 따라 고체와 액체 사이의 solid fraction이 0에 근접할수록, 접촉각은 180 °에 가까워진다.

그러나 Figure 5(c)와 같이 실제적으로 표면은 Cassie Baxter와 Wenzel 모델의 과도기적인 중간 상태이기 때문에, roughness factor와 고체-기체의 접촉 면적에 대한 fraction은 소수성을 예측하는데 사용될 수 있다.

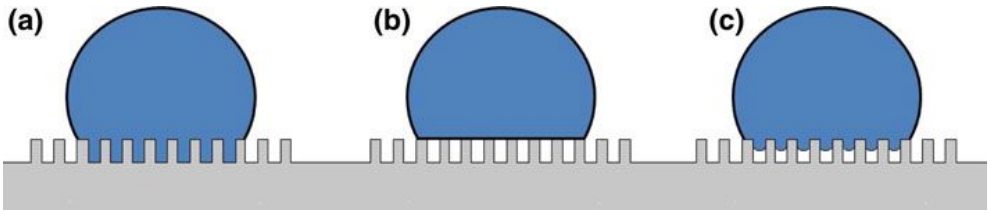



Figure 5. Wetting state on the surface. : Wenzel state(a), Cassie-Baxter state(b), Transitional state(c)

### 2.1.3. 연잎의 초소수성 표면

200여 종 이상의 식물은 표면을 깨끗하게 유지하기 위하여 물방울이 쉽게 굴러 떨어질 수 있는 초소수성 표면을 가지고 있으며, 이 중 연잎은 가장 주목받고 있는 대상 중 하나이다.

연잎 위에서 물방울은 거의 원형에 가까우며, 매우 낮은 기울기 각에서도 쉽게 roll-off 되기 때문에, 연잎을 모방하기 위한 연구들이 수많이 진행되고 있다. Koch 등[30]은 실제로 연잎에서의 접촉각과 접촉각 히스테리시스를 측정하였으며, 각각 164 °, 3 °를 기록하여 높은 초소수성 표면임을 확인하였다.

연잎의 표면은 높이 0.5~1.0 ㎛, 지름 5~10 ㎛의 마이크로 돌기가 균일하게 분포되어 있으며 각각의 마이크로 돌기 위에는 수많은 나노 스케일의 돌기(10~30 nm)들이 붙어있는 구조이다. 또한 마이크로-나노 스케일의 이중 구조를 가진 표면은 표면 에너지가 낮은 화학적인 물질로 덮여 있으며, 이 물질의 성분은 표면에너지가 낮은 왁스 성분으로 알려져 있다.

편평한 왁스 표면 위에서 물방울의 접촉각이 약 110 °인데 반해, 연잎은 164 °의 높은 접촉각을 보여준다. 접촉각의 이러한 급격한 증가는 마이크로-나노 스케일의 이중 구조에 기인한다고 할 수 있다. 왁스 층이 표면으로부터 제거되면 초소수성이 사라지게 되므로, 연잎의 초소수성은 마이크로-나노 이중구조와 낮은 표면 에너지를 가지는 왁스 성분이 조합되어 발휘되는 것을 알 수 있다.

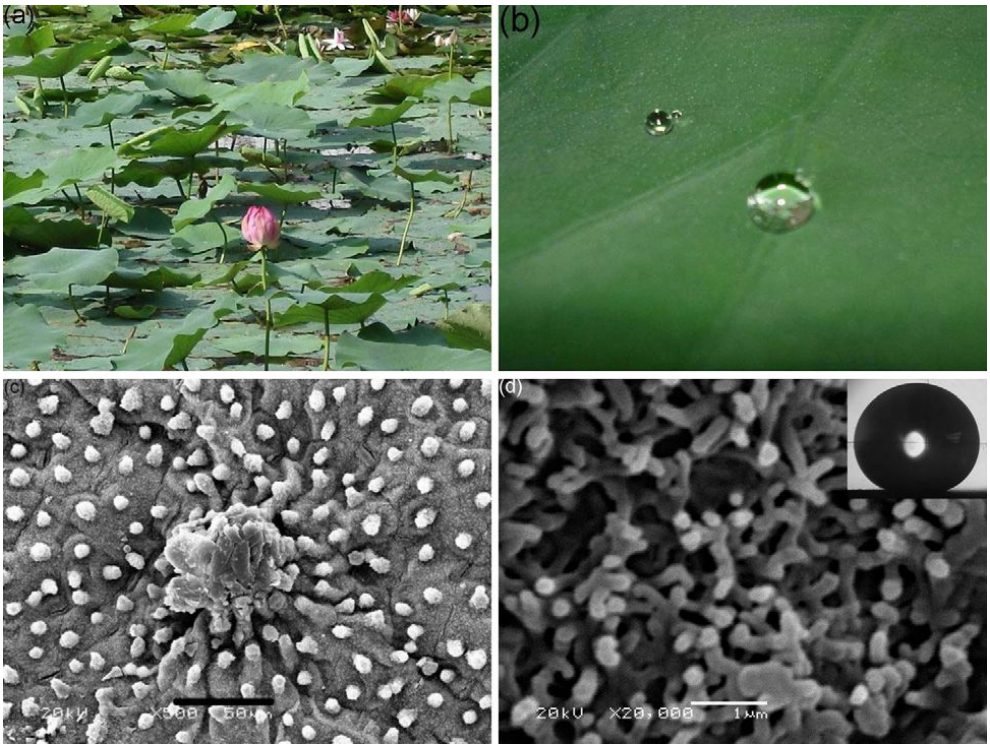
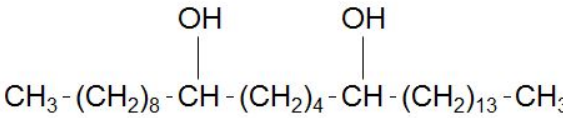



Figure 6. The photos of lotus leaves structure[32].

Nonacosane-10,15-diol




Nonacosan-10-ol

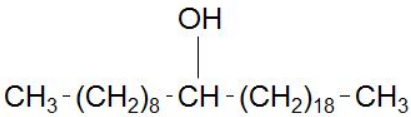



Figure 7. Chemical structures of the major components of lotus wax

## 2.1.4. 자가 세정 기능

자가 세정의 메커니즘에 따라 자가 세정 표면은 두 가지 종류로 분류된다. 하나는 연잎 표면과 같은 방식으로 오염물질을 제거하는 초소수성 표면이며, 다른 하나는 $TiO_2$의 광촉매 작용을 활용하여 빛에 의하여 오염물질을 분해하는 초친수성 표면이다.

연잎을 모사한 초소수성 표면은 표면으로부터 물을 반발시킬 뿐만 아니라 물방울의 표면 roll-off 작용을 통하여 오구를 제거하는 자가 세정 성능을 가진다. 그러므로 초소수성의 자가 세정 표면을 위해서는 여러 가지 요소 중 낮은 접촉각 히스테리시스가 가장 중요한 인자이며, 이는 소수성 표면에 나노 스케일의 거칠기를 구현했을 때 실현 가능하다.

소수성 표면의 자가 세정 효과를 위해서는 표면에너지나 거칠기뿐만 아니라 오구의 양이나 종류뿐만 아니라 떨어지는 물의 양과 물방울의 운동에너지가 중요한 요소이다.

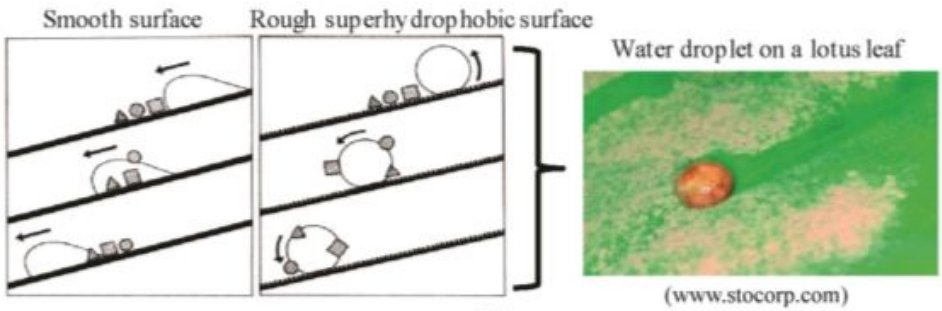



Figure 8. The self-cleaning effect by superhydrophobicity [24].

### 2.1.5. 표면 소수성에 영향을 미치는 인자

표면 소수성은 고체표면의 화학적인 성분, 고체표면의 거칠기, 그리고 고체표면으로 떨어지는 액체의 특성에 따라 달라진다.

고체표면의 화학성분, 그 중에서도 가장 top layer를 구성하고 있는 화학성분은 그 표면의 표면에너지를 결정하며, 표면에너지가 낮아질수록 우수한 소수성을 발휘한다. 일반적으로 원소 F가 C나 H와 같은 다른 원소로 교체되었을 때 표면의 자유에너지는 증가된다[33].

고체표면의 화학적인 조성은 소수성에 영향을 미치지만, 150° 이상의 초소수성을 구현하기 위해서는 고체표면의 화학적인 성분뿐만 아니라 적절한 roughness가 있어야만 한다. Lee 등 [34]은 마이크로 돌기의 간격을 다양하게 조절하고, 각기 다른 형태의 나노입자를 표면에 부착시켜 표면 거칠기에 따른 접촉각의 변화를 분석하였으며, 특정 시료에서 높은 접촉각을 보여 초소수성에 적합한 최적의 마이크로-나노 구조를 확인하였다. 심명희 등[35]은 직물에 있어서 PET의 denier와 가공을 달리하여 표면 거칠기를 조절함으로써 roughness에 따른 초소수성의 차이를 비교하였다. 그 결과 roughness factor가 높아서 f1과 f2의 합이 1에 가까울수록 초소수성이 높게 나왔고, CNT가 도입되었을 때 기울기각이 크게 낮아지는 결과를 보여 초소수성 표면을 얻기 위해 2 중의 거칠기가 필요함을 확인하였다.

순수한 물의 표면장력은 20℃에서 72.8 dyne/cm이지만, 30℃에서는 71.2 dyne/cm, 40℃에서는 69.51 dyne/cm로 온도가 증가하면서 점차 감소한다[36]. 따라서 액체의 온도 증가는 고체-액체, 액체-기체 계면에서

의 표면장력을 감소시키며, 그 결과 접촉각을 감소시켜 소수성을 떨어뜨린다. 또한 물방울의 크기도 소수성에 영향을 미친다. 물방울의 크기가 크면 중량이 증가하게 되며, 이에 따라 정적 접촉각은 감소하고 기울기각은 커지는 결과를 나타낸다.

## 2.2. 라이오셀 섬유

라이오셀은 섬유 역사에 있어서 가장 최근에 개발된 재생 셀룰로스 섬유로 1988년 개발되어 1992년 대량 생산이 시작된 섬유이다. 유칼립투스 나무를 원료로 하며, 셀룰로스를 직접 용해시키기 위하여, 아민옥사이드(N-methylmorpholine-N-oxide;NMMO)를 용매로 사용하는 것이 기존의 비스코스 공정과 크게 다르다. 용매로 사용하는 NMMO가 99.5% 회수되어 끊임없이 재사용되는 폐쇄회로 공정방식(closed loop solvent processing)을 적용하므로, 환경에 배출되는 화학물질이나 폐수의 양이 극히 적은 친환경적 공정을 통해 생산되다(Figure 9). 원료인 유칼립투스 나무는 FCS인증을 받은 지속가능한 산림에서 수확되는 나무를 사용하는데, 나무의 생산성은 면에 비해 5배가량 높고, 재배에 필요한 수자원도 면의 1/20정도 밖에 소요되지 않고[37], 살충제, 제초제, 비료 등이 전혀 사용되지 않기 때문에 환경에 미치는 영향이 매우 적은 지속가능한 섬유라 할 수 있다.

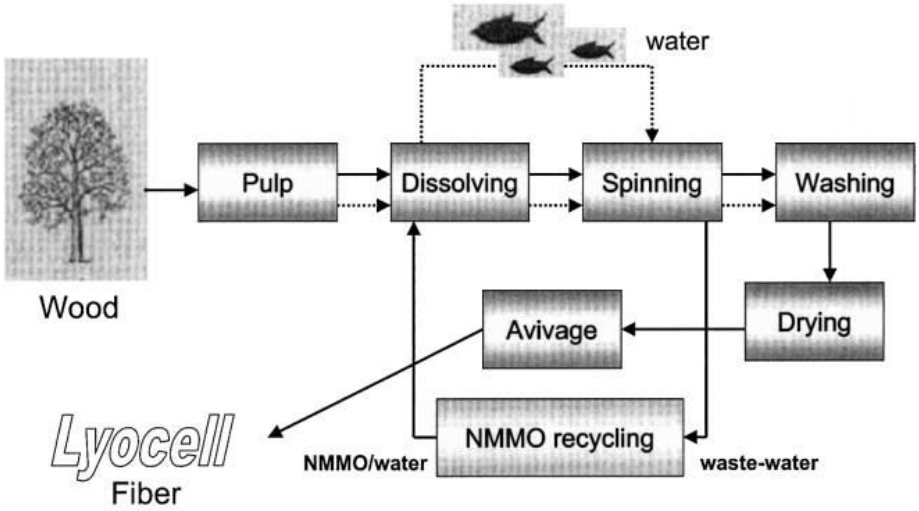



Figure 9. The lyocell process in general[18].

라이오셀의 결정화도는 80%로 49%의 결정화도를 지닌 모달 41%의 결정화도를 지닌 비스코스 보다 훨씬 더 높은 수치이다[38]. 이러한 높은 결정화도로 물세탁이 가능하고, 비스코스 레이온 보다 높은 건조 및 습윤강도를 지니기 때문에 내구성을 요하는 다양한 의류 및 홈 텍스타일, 산업 자재용 소재로 두루 사용된다.

한편 흡수 속도도 또한 면보다 훨씬 더 빠른데, 이는 Figure 10 과 같이 균일하게 배열된 라이오셀의 피브릴 구조사이로 수분이 모세관 현상을 통해서 빠르게 흡수되고 넓은 표면적으로 효과적으로 확산될 수 있기 때문이다[39]. Figure 11에서 보면 라이오셀은 양모와 비슷한 높은 수분율(moisture regain)을 나타낸다.

.

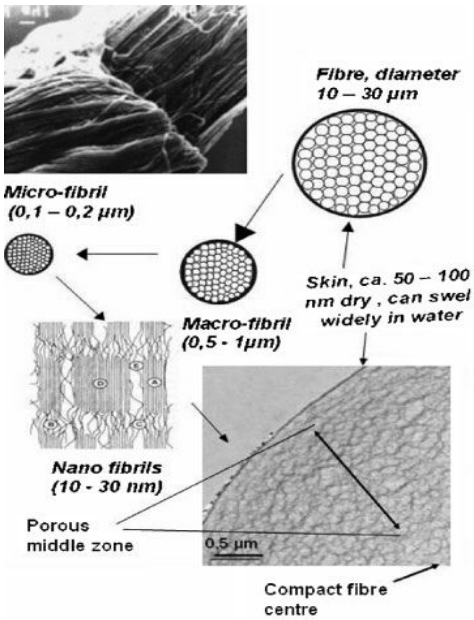



Figure 10. The nano fibril structure of lyocell fiber[40].

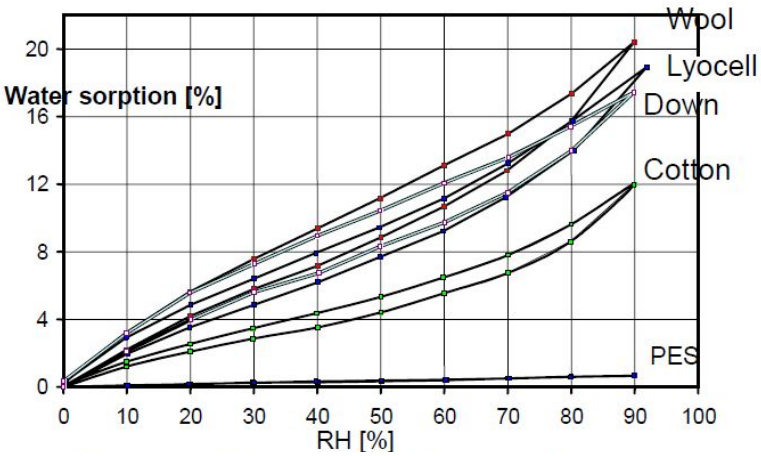



Figure 11. Water vapour sorption isotherms of different fibers[41].

Table 1. Properties of various cellulose fibers

| | Cotton | Lyocell | Viscose | Modal |
|---|---|---|---|---|
| Moisture regain (%) | 7-8 | 11-11.5 | 12-14 | 14 |
| Dry tenacity (cN/tex) | 24-28 | 37 | 25 | 35 |
| Wet tenacity (cN/tex) | 25-30 | 30 | 13 | 20 |
| Bisfa Modulus | 10 | 10 | 3 | 6 |
| Polymerization | 2,500~10,800 | 850 | 430 | 640 |
| Volume Swelling Water (%) | 35 | 67 | 88 | 63 |
| Cristallinity (%) [38][96] | 73-78 | 80 | 41 | 49 |

라이오셀 직물은 부드러운 촉감과 친수성으로 착용자에게 쾌적함을 제공할 수 있으며, 특히 아토피성 피부염 환자들에게 면보다 더 선호되기도 한다[42]. 또한 습한 환경에서 섬유 표면에 수분 막을 형성하여 세균 번식이 용이한 합성섬유에 비교하여 수분을 섬유 내부에 함유하여 건조한 표면을 유지시키고 이에 의해 박테리아 성장을 유의하게 억제시키는 위생적인 특성도 가지고 있다[43].

라이오셀은 이미 우수한 환경 친화성과 생분해성, 기계적, 생리적인 특성으로 상업적인 성공을 거두었으며 향후 섬유 소비 증가와 면 생산 부족으로 인한 셀룰로스 부족을 대체할 수 있는 섬유로 주목 받고 있다.

## 2.3. 플라즈마

### 2.3.1. 플라즈마의 정의와 종류

플라즈마란 1928년 Irving langmuir에 의하여 명명된 것으로 첨단 IT 산업이나 의료, 섬유분야 등 많은 산업 공정에서 이용되고 있다[44]. 플라즈마는 일반적으로 동일한 수의 양(+), 음(-)의 전위를 갖는 소립자를 포함하고 있는 “이온화된 기체”를 가리키며, 물질의 제4의 상태라고도 표현된다.

플라즈마를 생성하기 위해서는 전기적인 에너지를 기체에 가하는 이온화 과정을 시작해야 한다. 이온화 방법으로는 가속입자를 원자 혹은 분자에 충돌시키는 방법과 외부에서 전기장을 인가하여 가스방전을 유도하는 방법이 있다[45]. 전하물질을 만들 수 있을 정도로 충분한 에너지가 투입되면, 전자의 해리, 기체분자의 이온화를 유발하며, 그 결과 불안정한 전자와 이온, 라디칼이 혼재된 상태가 된다[46].

섬유 및 고분자의 표면처리에 사용되는 플라즈마 처리법은 저온 건식 방법으로 기질이 되는 물질에 영향을 미치지 않고 표면층에 국한되어 반응이 균일하게 일어나 처리된 표면을 안정적으로 다룰 수 있으며, 저온에서 안정한 모든 물질을 처리할 수 있는 장점을 지닌다[47]. 또한 다른 플라즈마 장치에 비하여 낮은 주파수와 출력에서도 용이하게 방전이 생성되어 전기적 효율이 뛰어나다[44].

저온 플라즈마는 대기압 플라즈마와 저압 플라즈마로 구분된다. 대기

압 플라즈마는 상온 및 대기압 하에서 대기 중 또는 가스 내에 방전에 의하여 플라즈마를 형성하고 이 플라즈마가 대상물의 표면 분자와 격렬하게 반응하여 표면의 분자구조를 변화시키는 기술이다. 다양한 처리가 가능하며 처리대상이 광범위한 장점을 지닌다. 반면 저압 플라즈마는 감압 챔버 내에서 방전에 의하여 플라즈마를 형성하는 방법으로, 다양하고 균일한 처리가 가능하다는 특성이 있다.

표면 개질을 위한 플라즈마 기술의 장점은 다양한 물질에 기능성 층을 생성시킬 수 있으며, 실행이 간편하며 재현 가능하고, 공해물질이나 잔여 유기물의 발생이 없는 깨끗한 기술이라는 것이다. 또한 발수성, 광학 특성, 층의 두께와 같은 특정 성질들을 전구 기체의 종류나 플라즈마 변수 등에 의하여 쉽게 조절할 수 있다. 이러한 표면 처리는 소수성 및 친수성 표면 모두 가능하다.

Zhang 등 [10]은 플라즈마를 이용하여 면직물에 florocarbon을 증착시킴으로써, 면직물 특유의 특성이 유지된 초소수성 직물을 개발하였다.

NV Bhat 등[48]은 공기플라즈마와 DCFM 플라즈마로 면직물을 처리하여 표면특성을 비교하였으며, 그 결과 공기플라즈마는 직물의 젖음성이나 염색성, wicking 현상이 더욱 강화된 반면, DCFM 플라즈마는 표면이 소수화 되면서 접촉각이 증가하고 발수성이 향상되는 특성을 관찰하였다.

### 2.3.2. 플라즈마 식각(etching)

직물 표면의 기하학적 거칠기는 초소수성 표면을 위한 주요 특성이다. 식각은 반응성의 플라즈마 라디칼에 의하여 표면의 물질을 선택적으로 탈락시키는 과정으로 초소수성 표면 제작을 위하여 활용되는 방법 중 하나이다[49].

식각 기법에 사용되는 플라즈마는 주로 전기적인 discharge에 의하여 물리적, 혹은 화학적으로 표면을 깎아내는 것으로, DC glow discharge과 RF(radio frequency) discharge가 있다. 보통 RF discharge가 많이 사용되는데, 그 이유는 전극 간 순직류 전류가 흐르지 않고, 절연체 전극판을 사용할 수 있으며, 보다 낮은 압력에서도 사용 가능하기 때문이다[50].

본 연구에서 나노 헤어 구조의 소수성 표면을 제작하기 위하여 RIE(reactive ion etching)방법을 적용하였다. 이 방법은 물리적으로 표면의 물질을 제거하는 IBE(ion beam etching)과는 달리, 물리적인 충격과 화학반응의 결합에 의하여 식각이 이루어진다. RIE는 방향성 식각이 가능하며, 화학물질의 선택이나 압력, 온도와 같은 공정상의 변수를 조절함으로써, 선택적으로 기질의 표면을 식각할 수 있는 장점이 있다[51].

식각의 과정은 크게 2가지의 단계로, 1단계에서는 화학적으로 반응이 강한 이온이나 라디칼을 생성하며, 2단계에서는 식각 되어야 할 물질과 반응한다.

식각의 과정의 예로, 산소 플라즈마에 의한 discharge 과정을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

① Ion and electron formation : $e + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$

② Atom and radical formation : $e + O_2 \rightarrow O^+ + O^*$

③ Generation of heat and light : $e + O_2 \rightarrow O_2^*$, $O_2^* \rightarrow hv$

여기에서, $O_2^*$과 $O^*$는 $O_2$의 활성된 상태를 나타낸다.

산소 플라즈마는 주로 유기 물질의 식각에 사용되며, 이 때 산소는 탄소와 수소와 반응함으로써, 기체의 이산화탄소와, 일산화탄소, 그리고 물을 형성한다.

초소수성 표면 제작을 위한 식각은 2가지 방향에서 적용할 수 있다. 하나는 표면 에너지가 낮은 물질로 표면을 코팅하기 전에 나노/마이크로 사이즈의 거칠기를 미리 형성시키는데 사용하거나, 표면 에너지가 낮은 물질에 거칠기를 형성하기 위하여 사용할 수 있다.

### 2.3.3. 플라즈마 화학적 기체 증착 (PECVD)

Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 란 기존의 화학적 증기 증착법의 문제를 개선하여 개발된 방법이다. CVD는 균일한 표면을 제작할 수 있고 기계적, 화학적인 내구성 강화나 전도성 및 생화학적 특성과 같은 부가적인 기능들을 부여할 수 있는 장점이 있지만, 증착 온도가 높아 적용되는 기질이 제한적이었다. 하지만 PECVD는 저온에서도 실행이 가능하여, 기질이 가지는 본래의 특성을 변화시키지 않고, 플라즈마에 의하여 발생된 이온의 충돌 효과와 반응성 라디칼을 이용함으로써 CVD보다 높은 밀도의 기능성 박막을 얻을 수 있다[52].

직물을 CVD나 PECVD로 처리하는 동안, 직물 표면에서 발생하는 과정은 Figure. 12과 같다.

직물의 표면에서는 증기로부터 코팅층을 형성하기 위한 화학적인 반응이 발생하는데, 열이나 플라즈마에 의하여 생성된 기체 형태의 반응물은 섬유 표면 쪽으로 확산되어 표면과의 흡착 및 탈착을 반복하며, 섬유에 있던 불안정한 물질도 섬유 표면으로부터 탈착된다. 이 때, 적절한 압력에 의하여 섬유 표면에 형성된 경계층은 표면으로부터 물질이 탈락되거나 흡착되는 것을 제한함으로써, 균일한 코팅층을 형성하게 된다[53].

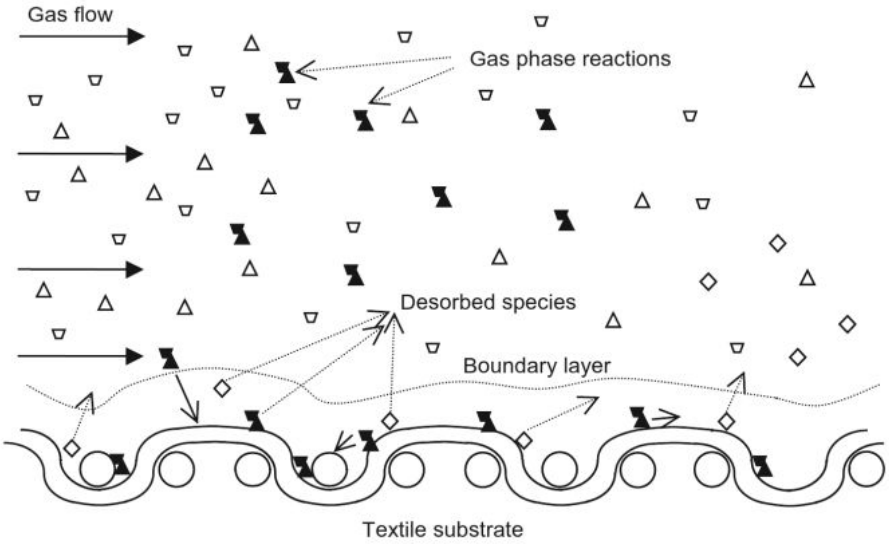



Figure 12. Schematic diagram of processes occurring during CVD on a textile[53].

PECVD에 사용되는 기체로는 $CH_4$, HMDSO, $CF_2$ 등의 표면에너지가 낮은 기체들이 주요 사용된다. 그 중 HMDSO는 유기실리콘 화합물 중 대표적인 물질로 인체에 무해할 뿐 아니라 경제적, 효율적으로 견고한 박막의 필름을 형성할 수 있기 때문에 최근에는 Fluorine보다 집중적으로 초소수성 연구에 사용되고 있다. plasma polymerized HMDSO(ppHMDSO)는 증착조건에 따라 다양한 생화학적 특성을 지닐 수 있으며, 습기를 감지하는 센서[54], 생체 적합성으로 인하여 의료용[55] 또는 식품 포장재에서 공기와의 접촉을 방지하는 코팅제[56]로 마이크로 전자 부품에서 부식방지를 위한 보호필름 등으로 사용되고 있다. Grimoldi 등[57]은 순수한 HMDSO 가스를 전구체로 사용했을 때 HMDSO분자의 분열이 최소화되고 메틸기가 많이 보유된 필름이 형성되어 초소수성 표면을 얻는데 효과적이라고 보고하였다.

Zanini 등[58]은 polyethylene terephthalate 표면에 PECVD방법으로 HMDSO를 증착시킴으로써, 코팅에 따른 화학적 구조와 소수성을 평가하였다. 그 결과, HMDSO 증착으로 표면에 silicon oxide의 박막층이 형성되었으며, 소수성도 향상되었음을 보고하였다.

Kale과 Palaskar[11] 대기압 플라즈마에 HMDSO를 사용하여 투습성을 유지한 소수성 면직물을 제작하였다. 그러나 나노 단위의 거칠기가 없었기 때문에 초소수성 표면의 특성을 얻지는 못하였다. 한편 Shin 등[61]은 HMDSO 증착 전에 산소로 식각을 해줌으로서 폴리에스터 부직포에서 접촉각 150 ° 이상의 초소수성 표면을 효과적으로 구현하였다.

PECVD과정에서 다양한 형태로 플라즈마 반응기내에서 분열된 HMDSO 모노머가 시료 표면과 결합되면서 박막의 ppHMDSO가 표면에 증착된다. ppHMDSO 필름에서는 HMDSO의 관능기가 검출될 뿐 아니라 새로운 화학적 결합도 나타나기 때문에 HMDSO 단량체와 화학량론(stoichiometry)에서 서로 다르다. HMDSO 단량체가 어떻게 분열되는가는 플라즈마 처리 조건에 따라 다르므로 결과적으로 형성된 필름의 구조 및 특성도 가스 구성, 전압, 플라즈마 여기 방법, 플라즈마 구성 등에 따라 달라진다. ppHMDSO 는 반응기 내부의 압력이 낮을수록 단량체가 더 작게 분열되어 탄소의 구성이 낮은 필름구조가 형성된다[59].

# II. 실험

## 1. 시료 및 시약

본 연구의 시료는 100 % 라이오셀 직물로 ㈜신진텍스에서 제공받아 사용하였다. 시료의 자세한 특성은 Table 2 에 나타나 있으며, 정련, 표백된 직물을 준비하였다. 플라즈마 반응 가스로서는 99.99 % 순도의 산소가스와 HMDSO(SigmaAldrich, USA) 가스를 사용하였다. HMDSO의 구조는 Figure 13 과 같다.

Table 2. Characteristics of the specimen

| | |
|---|---|
| Content | Lyocell TENCEL® 100% |
| Fiber | 1.4dtex, 38mm |
| Yarn Count | Ne 20 both Warp and Weft |
| Weight (g/m2) | 228 |
| Density (inch) | 110 X 65 |
| Thickness (mm) | 0.38mm |

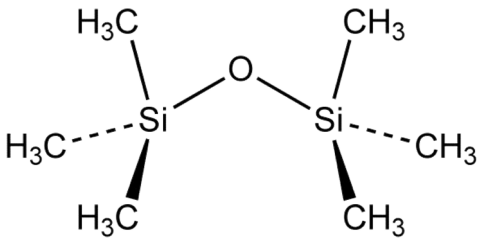



Figure 13. Chemical structure of Hexametyldisiloxane(HMDSO).

## 2. 플라즈마 처리

본 연구에서 직물의 표면 개질을 위한 플라즈마 처리 과정은 두 단계로 구성하였다.: (1) 라이오셀 직물의 편면에 나노 헤어 구조를 형성하기 위하여 산소 가스로 플라즈마를 형성하여 반응성 이온 식각(reactive ion etching)을 진행하였고, (2) 이후, 플라즈마 식각한 시료 표면 위에 ppHMDSO를 증착하여 표면을 소수화 하는 과정으로 진행하였다.

실험에 사용한 플라즈마 기기의 모식도는 Figure 14 와 같다. 반응 챔버는 원형으로 내부 지름은 16 cm 높이는 15 cm 이다. 플라즈마 형성을 위해 RF 제너레이터가 13.56 MHz에서 65 W의 파워로 작동되었다. 시료는 8 cm x 8 cm 크기로 잘라 스텐레스 스틸 소재의 음극 기판에 놓고 사면을 테이프로 부착하였다. 시료가 부착된 기판을 반응기에 고정시킨 후 챔버의 문을 닫고 진공 상태를 만들었다. 플라즈마 반응로는 1 mTorr이하의 낮은 압력으로 진공 처리하였으며, 산소 가스는 유량 20 $cm^3$/min으로 주입되었다. 반응로가 20 mTorr의 안정적인 압력에 도달되면, -400 V의 바이어스 전압에서 산소가스를 이용한 RF 글로우 방전법으로 이온 식각을 시작하였다[60]. 산소 플라즈마의 식각 시간은 1, 3, 5, 10, 20 분으로 달리하여 다양한 표면 거칠기를 제작하였다.

플라즈마 식각 과정이 종료되면, 거칠어진 표면 구조에 소수성을 부여하기 위하여 표면에너지가 24.4 mJ/m2로 낮은 HMDSO를 활용한 박막 증착을 진행하였다[61]. PECVD 과정에 있어서, 반응로의 압력은 10 mTorr였으며, HMDSO 전구체 가스는 10 $cm^3$/min의 유량과 -400 V의

바이어스 전압, 그리고 60 W 전압 하에서 30 초 간 반응로로 유입되었다.

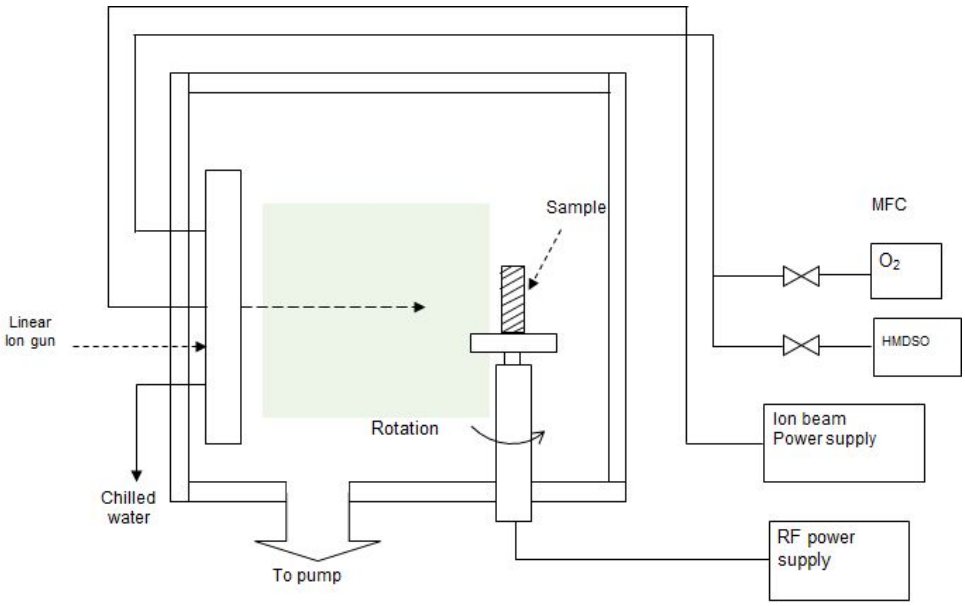



Figure 14. Schematics of the low pressure plasma reactor.

바본 연구에 사용한 샘플의 코드와 가공방법 표면에 대한 정보는 Table 3 에 정리하였다.

Table 3. Specimen code and description of the process

| Sample Code | Description |
|---|---|
| untreated | Untreated |
| HMDSO | 30sec of HMDSO treated sample |
| $O_2$ 1 | Plasma Oxygen etched for 1min. |
| $O_2$ 3 | Plasma Oxygen etched for 3min. |
| $O_2$ 5 | Plasma Oxygen etched for 5min. |
| $O_2$ 10 | Plasma Oxygen etched for 10min. |
| $O_2$ 20 | Plasma Oxygen etched for 20min. |
| $O_2$ 1+HMDSO | Plasma Oxygen etched for 1min with subsequent 30sec of HMDSO treatment |
| $O_2$ 3+HMDSO | Plasma Oxygen etched for 3min with subsequent 30sec of HMDSO treatment |
| $O_2$ 5+HMDSO | Plasma Oxygen etched for 5min with subsequent 30sec of HMDSO treatment |
| $O_2$ 10+HMDSO | Plasma Oxygen etched for 10min with subsequent 30sec of HMDSO treatment |
| $O_2$ 20+HMDSO | Plasma Oxygen etched for 20min with subsequent 30sec of HMDSO treatment |
| $O_2$ 5+HMDSO-Sur | Surface of $O_2$5-HMDSO treated sample |
| $O_2$ 5+HMDSO-Back | Back face of $O_2$5-HMDSO treated sample |

# 3. 표면 특성 분석

## 3.1. 표면의 형태

플라즈마 처리 이후 표면의 형태학적인 변화는 전계 방출 주사 전자 현미경(Field-emission Scanning electron microscopy, NanoSEM200, FEI, USA)을 통하여 관찰하였다. 직물 시료는 백금을 이용하여 10 nm 의 두께로 sputter-coating하였고, 측정 전압은 5~10 kV 로 조절하였다.

## 3.2. 표면의 화학적 특성

미처리 시료 및 1 분, 3 분, 5 분과 10 분의 산소 플라즈마 처리 후 라이오셀 직물 표면의 화학적 특성을 확인하기 위하여 X선 광전자분광법(X-ray photo-electron spectroscopy; XPS, PHI 5800, ESCA System)을 이용하였다. Al Kα (1486.6 eV) X-ray를 사용했고, 음극은 250 W, 10 kV, 27 mA로 설정, 챔버 압력은 $2.67\times10^{-8}$ Pa 빔의 spot size 는 400 ㎛ ×400 ㎛ 이었다.

## 3.3. 표면 젖음성

### 3.3.1. 정적접촉각

물방울이 시료 표면에서 이루는 정적접촉각(static contact angle)은 Figure 15 와 같은 접촉각 측정 장비 Attension® Theta Lite (Biolin Scientific Sweden)를 이용하여 상온에서 측정하였으며, 매 0.13 초마다 물방울의 이미지를 캡처할 수 있는 소프트웨어 프로그램을 활용하였다. 3.8 ± 0.3㎕ 의 증류수를 시편 위에 떨어뜨린다. 물방울이 떨어진 후 1초의 이미지를 통해 오른쪽과 왼쪽의 접촉각을 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 모든 시료는 서로 다른 다섯 부위를 선정하여 측정한 후 평균하였다.

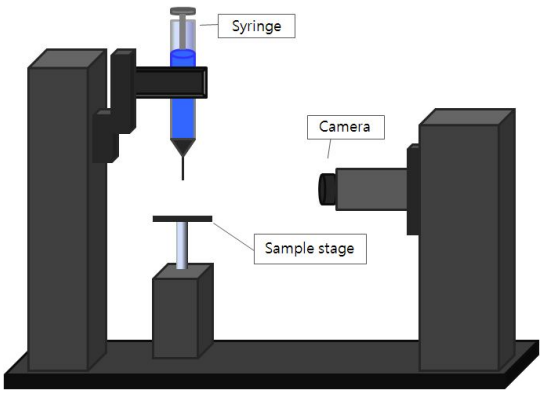



Figure 15. Schematic of the water contact angle analyser (Theta Lite).

### 3.3.2. 기울기각

기울기각(shedding angle) 측정을 위하여 Zimmermann에[62] 의하여 개발된 측정방법을 변형하여 본 연구에 적용하였다.

Figure 16 과 같이 시료가 놓여 있는 stage를 0.1 ° 씩 기울일 수 있는 cradle이 장착된 Attension® Theta Lite (Biolin Scientific, Sweden)을 이용하여, 12.5 ± 0.1 ㎕ 크기의 물방울이 2 cm 이상 굴러 떨어질 때의 기울기각을 측정하였다. 시료의 표면과 syringe의 간격은 1 cm 로 고정시켰다. 모든 시료는 서로 다른 부위에서 5 번 측정이 진행되었으며, 그 결과를 평균하여 사용하였다.

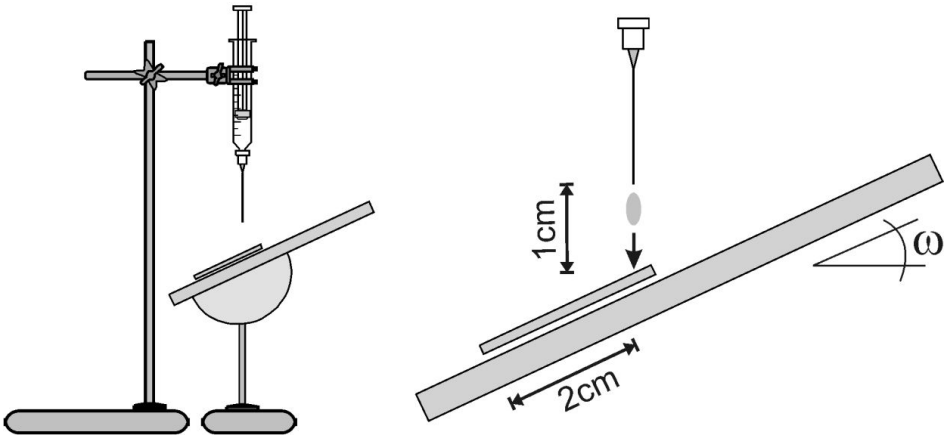



Figure 16. Experimental setting of shedding angle measurement[62].

## 3.4. 수분의 응축 거동

플라즈마 처리 시료의 수분 응축 거동은 환경 주사 전자 현미경 (Environmental scanning electron microscope; ESEM, XL-30 FEI, USA)을 이용하여 100% RH, 2 ℃ 환경에서 25 분 동안 1 분 간격으로 관찰하였다. 팽윤, 핵의 생성 그리고 수분 응축 현상이 미처리 시료와 나노 구조의 초소수성 직물에서 관찰되었다. 챔버 안의 온도가 낮을수록 포화수증기압이 낮아 관찰이 용이하므로 시료의 온도는 응결이 일어나지 않는 가장 낮은 온도인 2 ℃ 로 유지하였다. 초기 챔버의 압력은 2.0 Torr로 설정하였고, 표면에서 수분의 핵형성을 유도하기 위해 점차 5.8 Torr까지 높였다. 플라즈마 식각 시간에 따른 나노 돌기의 크기 변화, 과포화 상태에서 시간의 경과에 따른 섬유 지름의 변화를 측정하기 위하여 SEM과 ESEM에서 얻은 이미지를 Figure 17 과 같이 Image J(NIH, USA) 프로그램을 사용하여 분석하였다. 5회 이상 측정하고 그 값을 평균하여 사용하였다.

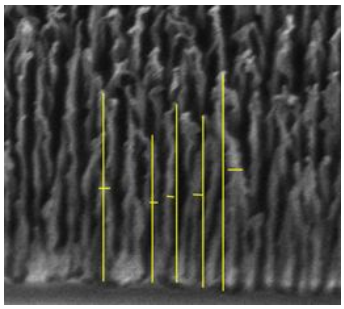


Figure 17. A benchmark of measuring nanopillar dimension by Image J program.

ESEM의 구조도와 내부의 부위별 압력에 대한 정보는 Figure 18에 나타나있다.

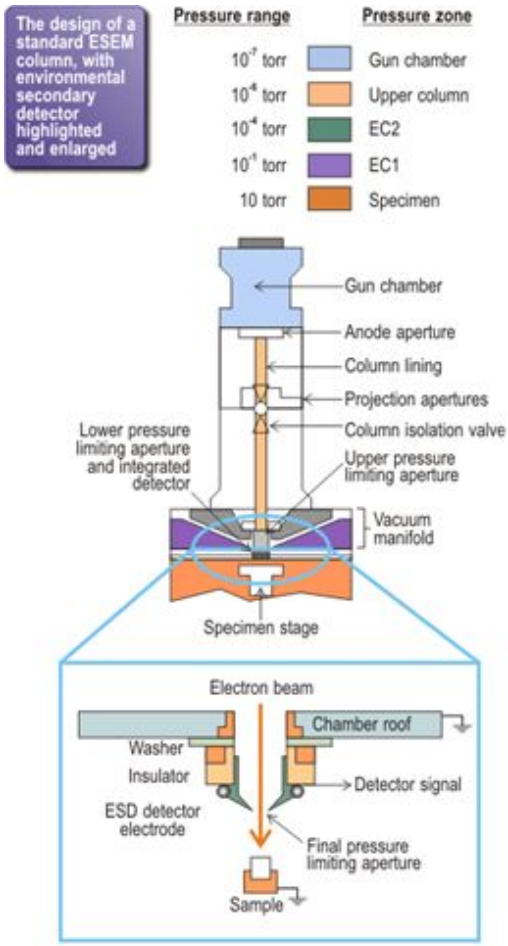



Figure 18. The design of standard ESEM column.

# 4. 수분 흡수 및 건조 성능 측정

## 4.1. 흡수율

5 cm × 5 cm 크기로 준비된 시료를 표준 상태에서 최소 24 시간 놓아두어 평형상태를 만든 후의 중량을 측정하여 초기 중량으로 설정하였다. 충분히 수분을 흡수할 수 있도록 30 분 간 증류수를 담은 비이커에 시료를 침지시켰다. 이후 시료를 꺼내 잉여 수분이 제거될 수 있도록 건조대에 걸어 10 분간 건조시키고 중량을 측정하여 흡수 직물의 중량으로 설정하였다. 다음의 식(7)을 이용하여 흡수율을 계산하였다[15].

$$W\% = \frac{Wa - Wo}{Wo} \times 100\% \qquad (7)$$

여기에서 W% 는 직물의 흡수율이며, Wa 는 흡수한 직물의 중량을, Wo 는 평형상태 건조 직물의 중량을 의미하며 3 회 측정 평균값을 사용하였다.

## 4.2. 건조속도

건조에 따른 수분함량의 변화를 알아보기 위하여, 증류수에 30 분 동안 침지 후 10 분 건조한 직물의 중량 Wa를 초기 중량으로 설정하고 이후 100 분 동안 10 분 간격으로 무게 변화를 각각 측정하여 10 분 간격으로 수분함량(%)을 다음 식(8)에 의해 구하였다.

$$W\% = \frac{Wd - Wo}{Wa - Wo} \times 100\% \qquad (8)$$

여기에서 $W\%$는 직물의 수분 함량이며, $Wd$는 매 10 분 간격으로 건조된 시료의 중량을, $Wo$는 27 ℃, 60 % 의 실험 조건에서 24시간 놓아둔 후 평형 상태에서의 중량을 의미하며 3 회 측정평균값을 사용하였다.

## 4.3. 동적 액체 수분 전달

액체 수분의 흡수 및 전달 특성 관찰을 위해 Hu 등[63]이 개발한 방법을 활용하였으며, 측정은 수분조절시험기(Moisture management tester; MMT, M290. SDL Atlas, UK)를 통하여 진행하였다. 이 방법은 수분이 직물에 전달되는 부위에서 전기적인 저항 값의 변화가 생기는데, 그 수준은 직물 안의 수분 량에 따라 변화한다는 원리를 응용한 것이다.

이 방법은 2009년 AATCC에 의해 채택된 방법으로 동적으로 직물 안에서 바깥으로 수분이 이동하고 수평방향으로 확산되는 것을 측정하도록 해준다(Figure 19).

땀의 흡수과정을 모사하기 위하여, 펌프 시간 동안 MMT 장치를 통하여 16 ± 0.2 mS의 전기 전도도를 띄고 있는 합성된 땀(0.9%, NaCl) 0.15 g이 자동적으로 2 분 동안 이 시료의 윗면에 주입되었다.

모든 시편은 9 cm × 9 cm 의 크기로 준비되었고, 실험을 진행하기 전 표준 상태에서 최소 24 시간 놓아두어 평형상태를 만들었다. 각 조건당 3 회 측정하여 관찰하였다.

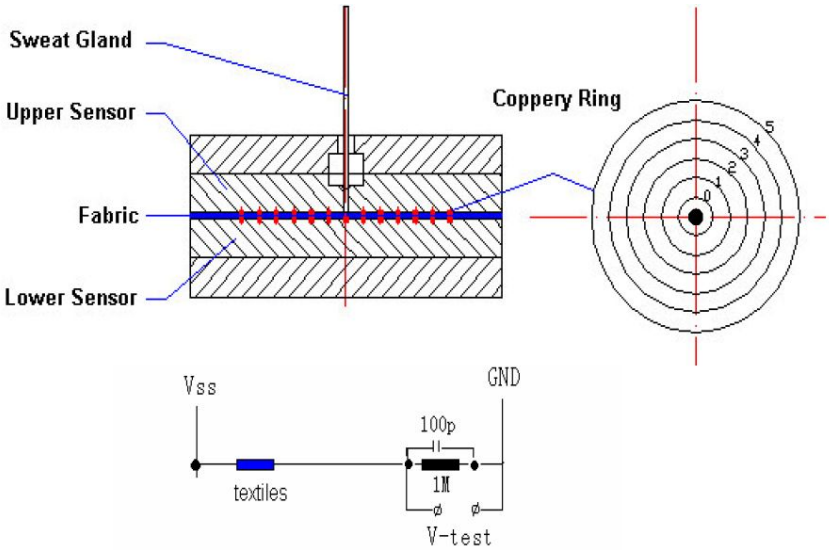



Figure 19. Design of MMT.

## 4.4. 수직 방향 흡수 속도

직물의 수직방향으로 물이 모세관 현상으로 흡수 (Wicking)되는 속도를 측정하기 위하여 Fangueiro 등[64]이 사용한 방법을 수정하여 시험하였다. 시편은 12 cm× 2.5 cm 크기로 준비하였고, 증류수가 담긴 비커에 시편의 바닥끝으로부터 1 cm 깊이로 물에 담길 수 있도록 설치하였다. 초소수성 라이오셀은 초소수성 면이 물에 젖지 않으려하기 때문에 시료 끝에 핀을 매달아서 끝이 잠길 수 있도록 하였다. Wicking 특성을 평가하기 위하여 20 분 동안 2 분마다 wicking되어 흡수된 물의 높이를 측정하였다. 또한 심지흡수력(Wickability)은 다음 공식에 의해 구하였다[95].

$$W = \frac{M \times H}{100} \tag{9}$$

이 식에서 $M$은 5분 동안 $H$ mm 높이만큼의 물을 흡수한 후의 무게 변화율 %이다.

# 5. 투과성능 평가

## 5.1. 공기투과도

공기투과도란 단위 면적의 직물을 통해 일정한 압력에 의해 초당 통과하는 공기의 양을 나타내는 것으로 공기투과도 시험기(FX3300, TEXTEST, Switzerland)를 이용하여 ASTM D 737-75[65] 프래지어 법에 따라 측정하였다.

시료의 크기는 38.3 $cm^2$이며, 압력은 125 Pa로 유지시켰다. 시료는 실험 전 24 시간동안 표준 환경에서 컨디셔닝 시켰으며, 시료의 표면을 바람이 만나는 방향으로 위치하였다. 서로 다른 부위를 취하여 5 회 측정한 후 평균하였다.

## 5.2. 투습성

### 5.2.1. 흡습법

직물을 통한 수증기의 확산 비율을 측정하기 위하여 ASTM E96-80 [66]에 따라 투습성을 측정하였다. 시료는 지름 7 cm의 크기로 준비한 후 33 g의 염화칼슘($CaCl_2$)이 담긴 컵 위에 3 mm의 간격을 두고 얹은 후에 투습컵을 조립하였다. 시료가 장착된 투습컵을 40 ± 2℃, 90 ± 5 % RH의 항온항습조 안에 1 시간 동안 방치한 후 초기무게를 측정하고 다시 1 시간 이후의 무게를 측정하여 시료를 통해 투과되어 흡습제가 흡수한 수분의 무게를 측정하여 단위 시간당의 무게 증가량을 구해 다음 식에 의해 단위 면적당 24 시간 동안의 투습량으로 환산하였다.

$$WVT = \frac{G}{t \times A} \times 24 \qquad (10)$$

G: weight change(g)

t: time during which G occurred (hr)

A: test area($m^2$)

WVT: rate of water vapor transmission ($g/m^2$ 24 hrs)

실험은 서로 다른 부위의 시료를 채취하여 3 회 측정하였으며 평균하여 사용하였다.

### 5.2.2. 증발법

증류수를 시료 1 cm 아래까지 채운 투습컵을 시료로 밀봉하고 20 ± 1 ℃, 19 ± 5 % RH의 환경조건에서 1 시간 경과되기까지 매 10 분 간격으로 무게 감소량을 측정하여 단위 면적당 수분의 감소량 ($g/m^2$)을 구하였다.

1 시간 후의 무게 $G_1$ 을 측정하고 다시 1 시간 경과 후의 무게 $G_2$ 를 측정하여 위의 식 (9)에 의해 투습율을 구하였다.

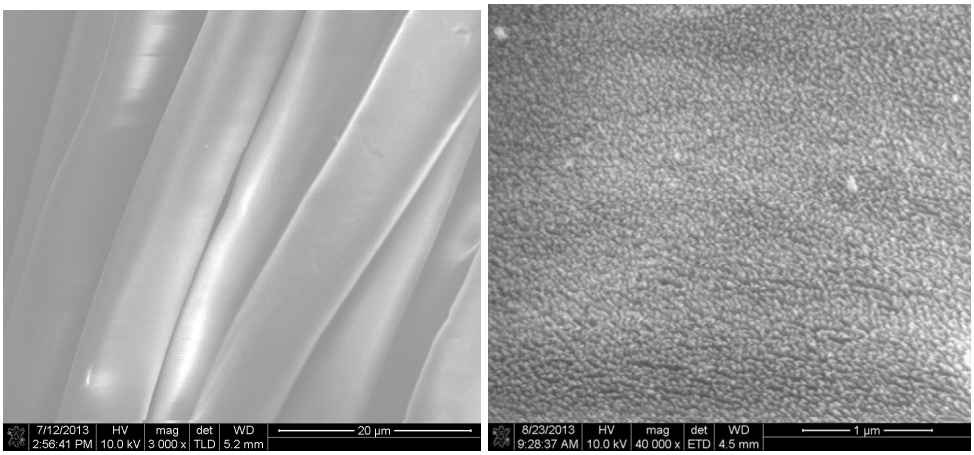
# III. 결과 및 고찰

## 1. 플라즈마 처리 라이오셀 직물의 표면 형태 및 화학적 성분 변화

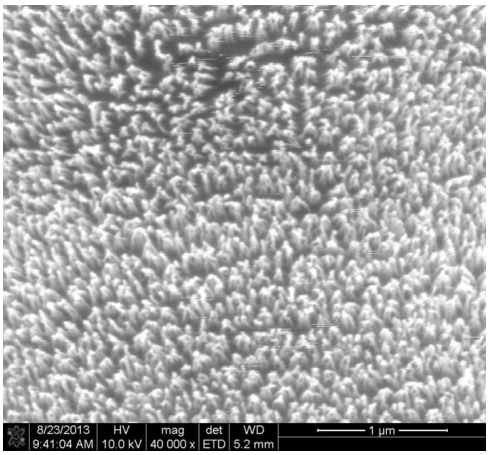
### 1.1. 표면 형태 변화

미처리 라이오셀은 섬유 단면이 둥글고 표면이 비교적 매끄러운 것을 알 수 있었다. 그러나 Figure 20 에서와 같이 산소 플라즈마 식각을 한 후부터 나노 크기의 돌기들이 표면에 생겨나기 시작하였다. SEM 이미지를 살펴보면 플라즈마 식각의 효과로 섬유 표면에 균일하고 조밀하게 무수히 많은 나노 크기의 돌기들이 섬유 표면에 수직 방향으로 생기며 플라즈마 식각 시간이 증가함에 따라 길이가 점차 길어지는 것을 확인할 수 있었다. 기둥 형태의 돌기들은 작은 돌기에서 헤어와 같은 형태로 길어지면서 식각한지 3 분 이후의 SEM이미지를 보면 돌기들의 끝이 서로 뭉치는 현상을 보였다. 이것은 나노 돌기의 길이가 길어질수록 돌기자체의 힘에 의해 서있기보다 인접한 돌기들과의 Van der Waals 인력에 의해 서로 달라붙게 되기 때문이다[67]. 이렇듯 필러 모양의 돌기가 서로 뭉쳐있는 현상은 면직물을 식각한 선행 연구에서도 확인된 바 있다[68]. 또한 Figure 21 에서 확인할 수 있듯이 플라즈마 식각의 효과가 직물 극표면에 위치한 섬유에서만 일어나서 바로 뒤에 놓인 섬유에서는 그림자

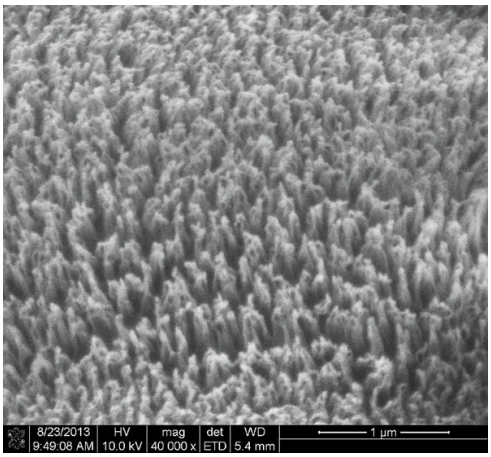
효과처럼 가려진 부분에서는 식각이 일어나지 않았고, 이온빔에 부분적으로 노출된 부분에서만 식각이 일어났다. 라이오셀 섬유의 마이크로 크기의 굴곡에 식각으로 인해 수십에서 1 마이크로에 가까운 나노 크기의 거칠기가 더해져서 연잎과 같은 2중의 위계적(hierarchical) 거칠기가 Figure 22(a)와 같이 성공적으로 생성되었음을 확인할 수 있었다.



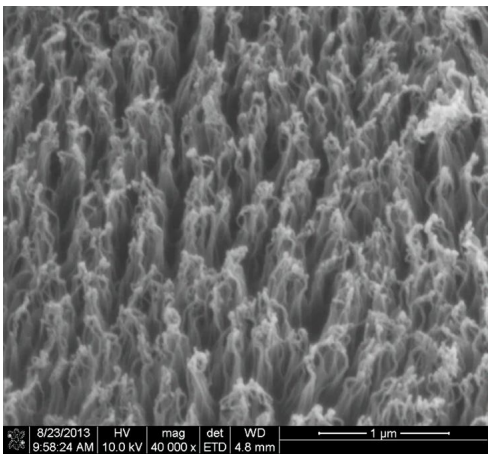

(a) untreated (b) $O_2$ 1+HMDSO



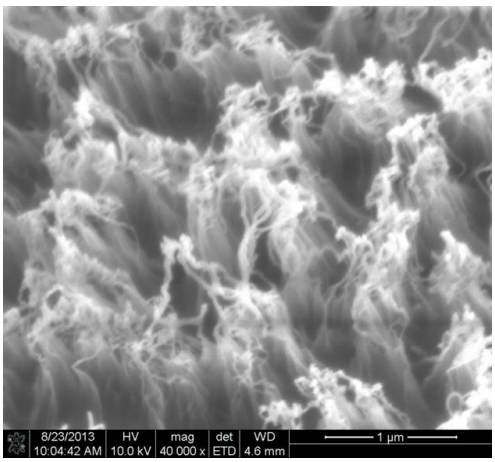

(c) $O_2$ 3+HMDSO




(d) $O_2$ 5+HMDSO




(e) $O_2$ 10+HMDSO




(f) $O_2$ 20+HMDSO

Figure 20. FE-SEM images of lyocell fabric treated with oxygen plasma etching with subsequent ppHMDSO. The scale bar in (a) is 20µm, (b) - (f) are 1µm.

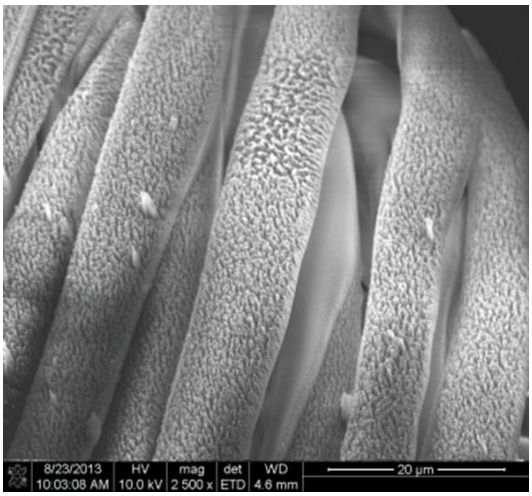



Figure 21. FE-SEM image showing shadow effect ($O_2$ 20+HMDSO).

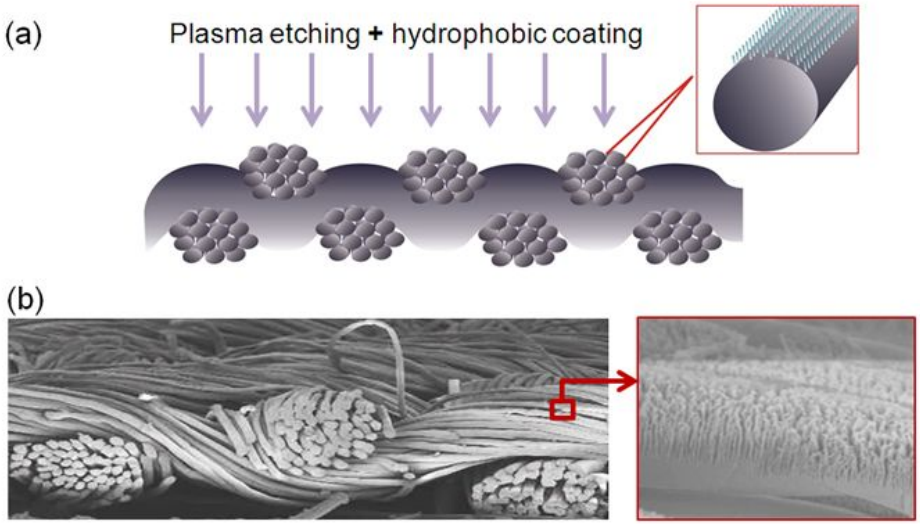



Figure 22. (a) A schematic showing nano structured and hydrophobic film deposited on lyocell fibers. (b) FE-SEM images of $O_2$ 20-HMDSO

## 1.2. 나노 구조 형성 및 플라즈마 식각 메커니즘

영상 분석 프로그램 (Image J)을 통해 SEM 사진에서 보이는 나노 돌기의 크기를 분석한 결과가 Table 4 에 정리되어 있다. 라이오셀 섬유의 굵기는 평균 11.6 μm 이고, 나노 돌기들의 크기는 플라즈마 식각 처리 1 분 후 직경 32.6 nm, 길이 67.0 nm 로 형성된 것을 확인하였다. Figure 23 과 같이 나노 돌기의 길이는 이후 평균 65 nm/min. 의 속도로 길어져서 20 분 처리 후는 약 1,112.4 nm 로 급격히 증가한 반면 굵기는 15.3 nm로 서서히 감소하는 경향을 보였다.

Table 4. Dimensional change of nanopillars with increased plasma etching duration

| Duration (min) | Length(nm) | Width(nm) | Spacing(nm) | Aspect Ratio |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 67±10 | 33±3 | 25±0.5 | 2.1±0.1 |
| 3 | 258±17 | 29±5 | 26±1.2 | 9.1±0.9 |
| 5 | 319±50 | 27±4 | 25±0.9 | 11.8±0.0 |
| 10 | 533±31 | 20±5 | 31±2.3 | 28.4±5.2 |
| 20 | 1,112±187 | 15±3 | 42±3.1 | 73.8±4.6 |

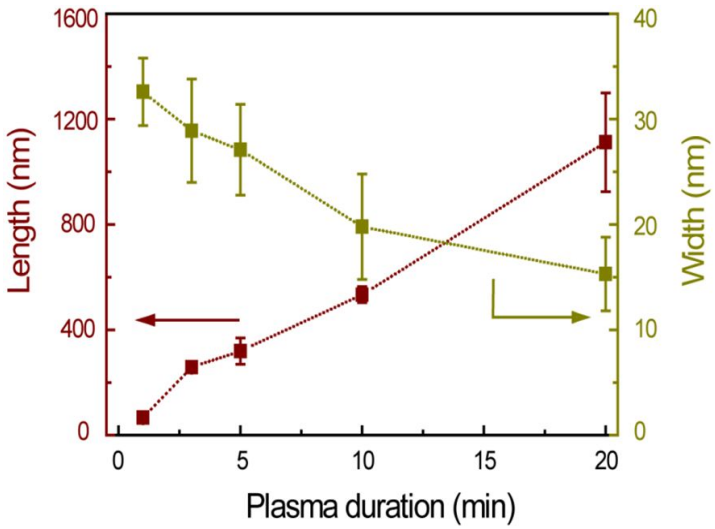



Figure 23. The nano-feature size change with increased plasma etching duration.

플라즈마 식각으로 표면에 나노 구조가 생기는 이유는 Figure 24 와 같이 비등방성(anisotropic)식각과 플라즈마 기기 내의 스텐레스 스틸의 구성성분인 Fe, Al, Cr등의 etch inhibitor들의 증착으로 설명할 수 있다 [69]. 산소플라즈마, 즉 산소 라디칼과 이온은 셀룰로스와 반응하여 수증기, 이산화탄소, 일산화탄소를 형성하면서 순수한 셀룰로스 성분의 라이오셀 섬유 표면을 다음과 같은 반응으로 탈락시키게 된다[70,71].

P+O∗→P∗ +OH

P∗ +O•→PO+ CO+CO2

그런데 etch inhibitor가 증착된 곳에서는 식각이 일어나지 않고, 산소 이온, 산소 라디칼이 셀룰로스 표면과 닿는 부분에서만 식각이 일어나면서 표면에 거칠기가 형성되기 시작한다. 이 때 플라즈마 반응기 내에서의 식각은 비등방성으로 일어난다. 즉 시료의 수평면과 수직면에서의 식각 속도가 다르게 나타난다. 식각 과정에서는 화학적 반응 뿐 아니라 물리적인 충돌에 의한 변형도 동반하는데 높은 에너지를 가진 이온들은 수직으로 시료 표면을 파고들어 화학적 반응을 가속화시키기 때문에 깊이 방향으로의 식각이 더 많이 일어나게 되고 이온빔의 방향과 수평을 이루는 시료의 수직면에서는 화학적 반응만이 일어나므로 식각의 속도가 훨씬 더디게 된다[72,73]. 따라서 식각 시간이 경과할수록 나노 돌기의 길이는 길어지고 굵기는 감소하게 되며, 길이의 증가 속도가 굵기의 감소 속도보다 훨씬 큰 것이다.

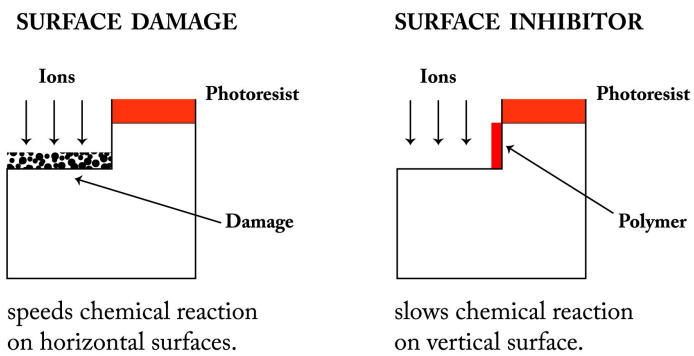



Figure 24. Ion-assisted anisotropic etching.

## 1.3. 표면의 화학적 성분 변화

XPS는 표면에서 수십 나노미터 범위내의 화학적인 구조를 파악할 수 있는 분석법으로 식각 후의 라이오셀 직물 표면에 어떠한 구조적인 변화가 있는가를 알아보고자 하였다. Figure 25 에서 보는 것과 같이 미처리 시료 및 플라즈마 식각, 10 분 후의 시료에서 모두 $C_{1s}$와 $O_{1s}$ 에서 강한 피크가 관찰되었다. 라이오셀은 셀룰로스 분자 $(C_6H_{10}O_5)n$, 즉 $\beta$-d-glucose 가 글루코오스 결합에 의해 연결된 폴리머로 구성되어 있다. XPS 스펙트럼 분석결과 (Table 5) 미처리 시료의 $C_{1s}$ 와 $O_{1s}$ 는 각각 58.2 %, 39.3 %로 나타나서 O/C 비율이 0.68이었다. 플라즈마 식각을 1 분 한 시료에서는 $C_{1s}$ 의 성분이약 5 % 감소하고, $O_{1s}$ 가 약 4 % 증가하여 O/C 비율이 0.81 로 현저히 높아졌고, 이후 플라즈마 식각 시간이 늘어날수록 산화의 진행으로 O/C 비율은 꾸준히 증가하여 산소 플라즈마 식각 20 분 시료에서는 0.94 까지 높아졌다. C1s 피크를 분석해보면 284.5 eV (C-C bond), 285.5 eV (C-O bond) 286.5 eV (C=O bond) 와 288.3 eV(O-C=O bond)로 구성되어 있다. 5 분 산소 에칭을 한 시료에서는 Figure 26 (b) 와 같이 결합 에너지가 높은 피크의 좌측 부분이 높아진 것을 볼 수 있으며, 이는 선행 연구에서[74,75] 보고된 바와 같이 산화에 의해 C6, C1/C4에서 카르복실기가 형성되었기 때문으로 생각된다. 한편 모든 시료에서 소량의 $Si_{2p}$ 가 검출되었는데 이는 플라즈마 기기 내부에 잔류하는 HMDSO 영향으로 보이며, $Fe_{2p}$ 가 플라즈마 식각 시간에 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있었다. $Fe_{2p}$ 는 미처리 시료에서는 없었으나 플라즈마 식각 1 분 후 0.2 % 생겨났고, 20 분 후에는

최고 3.2 %까지 나타나서 Etching inhibitor가 표면에 증착된 것을 XPS 결과 확인할 수 있었다.

산소 플라즈마 에칭 및 ppHMDSO 증착 후에는 표면에 Si 가 약 20% 정도 검출되었고, Figure 25에서 와 같이 C-Si-O 기가 확인되어 플라즈마로 HMDSO가스를 라이오셀 직물에 처리하는 동안 비결정 탄화수소를 포함한 SiOx ( a-C:H/SiOx) 필름이 합성되어 셀룰로스와 가교 결합을 이루었음을 확인할 수 있었다, 또한 C-O 기가 대폭 감소하고 C-C 기가 높아지는 것으로 보아 다량의 메틸기를 보유한 ppHMDSO필름에 의해 친수성 라이오셀 표면이 소수화 되는 것을 알 수 있다[76]. 이때 증착되는 필름의 두께는 약 20 nm로 초당 0.7 nm 두께로 증착되는 것으로 밝혀졌다[58].

그러나 소수화 처리를 한 시료의 이면에서는 Si 가 미처리 시료와 비슷하였으며, $C_{1s}$ 와 $O_{1s}$의 피크도 미처리 시료와 비슷하게 나타나서 HMDSO의 증착이 직물 이면에는 영향을 거의 미치지 않았음을 확인할 수 있었다. 미처리 시료에서는 없었던 카르복실기가 생성된 것으로 나타나서 플라즈마 에칭이 이면에까지 약간의 영향을 미친 것으로 생각할 수 있다.

앞서 설명한 비등방성 식각의 메커니즘과 전구체인 HMDSO가스로 형성된 ppHMDSO 필름의 코팅 과정을 종합하여 Figure 26 에 2 단계 플라즈마 가공에 의해 라이오셀 직물 표면이 물리적, 화학적으로 어떻게 변화하는지 설명하였다.

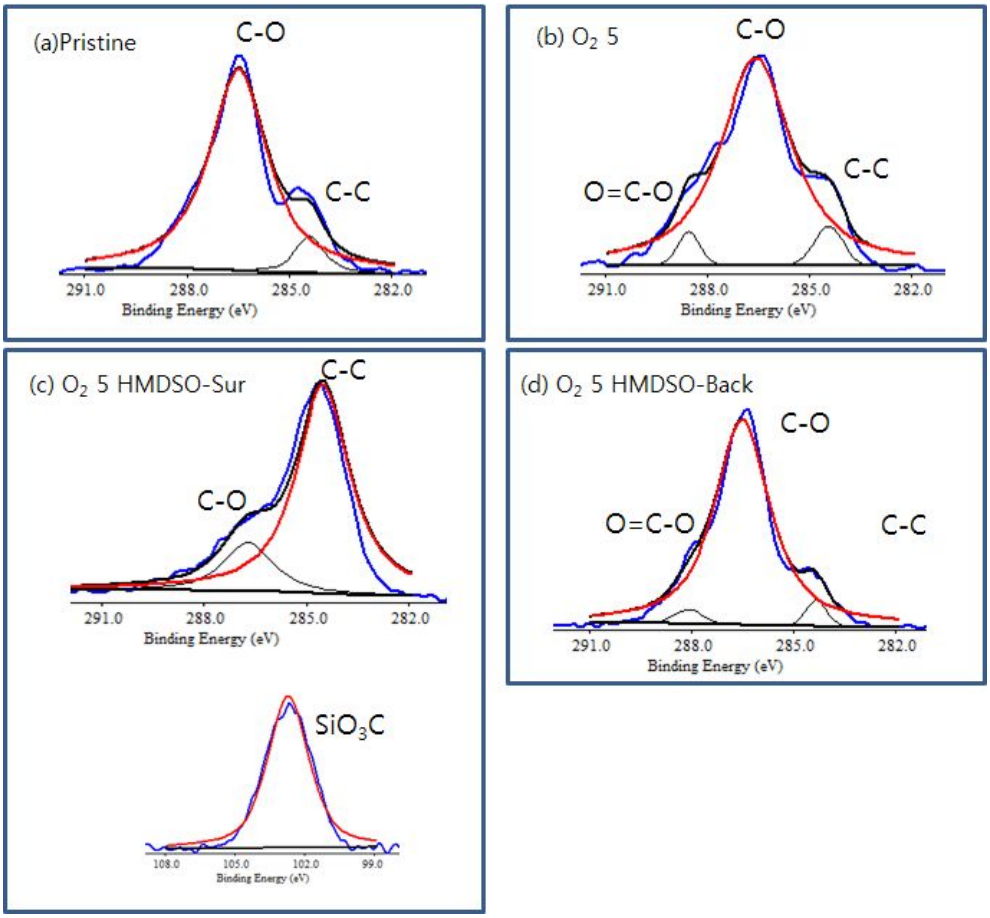



Figure 25. XPS spectra of (a) untreated (b) oxygen etched (c) superhydrophobic surface and (d) back face of the oxygen etched and ppHMDSO coated sample.

Table 5. Relative Intensities of C1s, O1s, Na1s, Si2p and Fe2p in the XPS Spectra

| Sample \| Elements | Surface chemical composition (%) | | | | O/C |
|---|---|---|---|---|---|
| | C1s | O1s | Si2p | Fe2p | |
| untreated | 58.2 | 39.3 | 2.5 | 0 | 0.68 |
| $O_2$ 1 | 53.3 | 43 | 1.5 | 0.2 | 0.81 |
| $O_2$ 3 | 51.2 | 44.1 | 1.5 | 1.7 | 0.86 |
| $O_2$ 5 | 49.7 | 44 | 1.9 | 2.4 | 0.89 |
| $O_2$ 10 | 47.7 | 44.9 | 2.7 | 3.2 | 0.94 |
| $O_2$ 5+HMDSO-Sur | 44.5 | 35.3 | 20.2 | 0 | 0.79 |
| $O_2$ 5+HMDSO-Back | 54.8 | 41.7 | 3.5 | 0 | 0.76 |

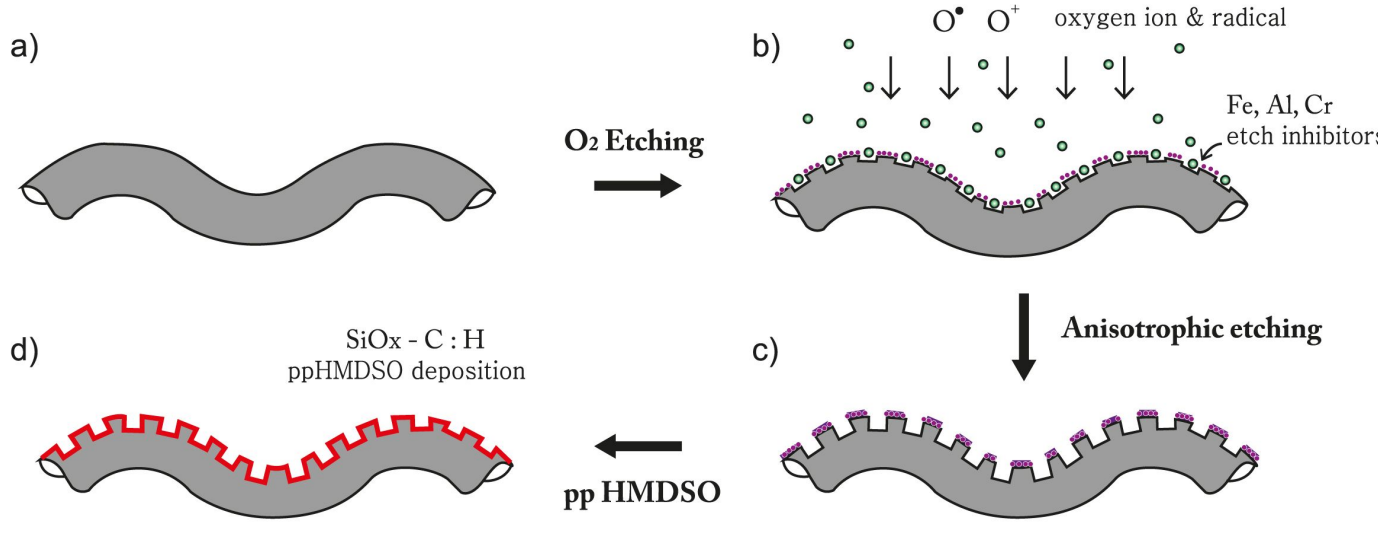



Figure 26. A schematic showing the process to develop superhydrophobic lyocell fabric by anisotropic oxygen etching and ppHMDSO deposition.

# 2. 플라즈마 처리 라이오셀 직물의 초소수성

## 2.1. 접촉각 및 기울기각의 변화

플라즈마 처리에 의한 라이오셀 직물의 표면 젖음성의 변화를 보기 위해 접촉각과 기울기각을 측정하였으며 그 결과를 Table 6 나타내었다. 미처리 라이오셀은 물방울을 떨어뜨리자마자 0.03 초 만에 즉각 흡수되어 접촉각 (Contact Angle; CA)이 0 °로 나타났다. 5 분의 플라즈마 산소 식각만 하고 HMDSO 증착 공정을 생략한 경우에도 물방울은 미처리 시료와 마찬가지로 빠르게 흡수되었다. 그러나 플라즈마 산소 식각 없이 ppHMDSO 증착만 30 초 한 경우에 라이오셀의 표면은 소수성으로 변하여 접촉각 147.6 °, 기울기각 8.2 °로 거의 초소수성 표면에 가까운 소수성을 나타내었다. 이는 추가적인 거칠기를 도입하지 않아도 섬유와 실로 인하여 생기는 직물 자체의 거칠기와 HMDSO에 의한 낮은 표면에너지가 더해져 나타난 결과이다.

여기에 플라즈마 산소 식각과 ppHMDSO 증착을 모두 할 경우 접촉각은 151 ° ~ 161 ° 까지 더욱 높아졌고, 기울기각은 1.9 ° ~ 1.5 ° 로 현저히 낮아졌다. 이와 같은 결과로 나노 스케일의 거칠기가 물방울과의 접촉 면적을 줄여줌으로써 쉽게 굴러 떨어지게 할 뿐 아니라  나노미터 및 마이크로미터 크기의 이중 거칠기가  초소수성 표면을 위해 낮은 표면에너지와 함께 반드시 필요하다는 것을 확인할 수 있었다. 식각시간이 길어질수록 접촉각은 151 °에서 5 분 처리 후 최고 161 ° 에 도달하였

고, 5 분 이상의 식각은 접촉각의 증가에 기여하지 못했다. 기울기각은 3 분 식각 후 1.5 °로 가장 낮은 값을 나타내었고 이후의 식각 시간의 증가에도 기울기각은 더 이상 낮아지지 않았다. 본 실험 조건 내에서 가장 높은 접촉각과 가장 낮은 기울기각을 나타낸 5 분의 플라즈마 식각 및 30 초의 ppHMDSO 처리 조건을 최적의 조건으로 선정하여 이후 실험에 적용하였다.

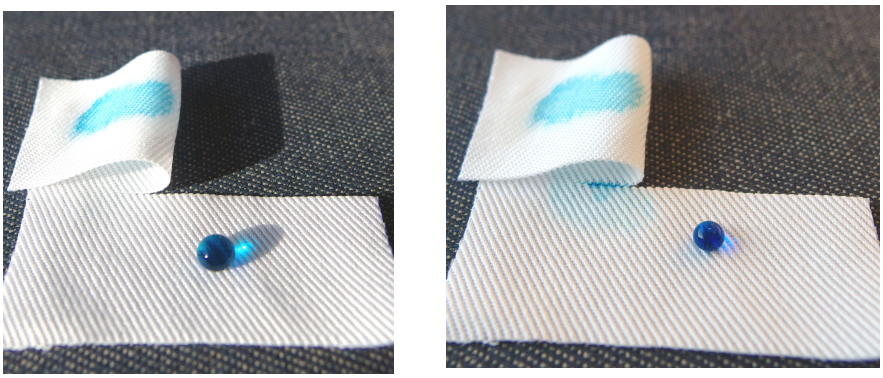
나노 구조의 종횡비(aspect ratio)가 초소수성에 미치는 영향을 살펴본 결과 플라즈마 식각 시간이 길어질수록 종횡비도 커지게 되지만 (Table 4) 5 분 산소 플라즈마 식각을 했을 때인 11.8 이상의 종횡비는 초소수성의 향상에 기여하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 그 이유는 Figure 22 SEM이미지에 나타나듯이 식각 시간이 길어지면, 나노 돌기의 길이가 길어지고 서로 뭉쳐 물방울과 접촉하는 면적이 늘어날 수 있기 때문이다. 산소 플라즈마 식각과 ppHMDSO를 도입한 모든 처리 조건은 이중 위계적인 거칠기의 생성과 표면 에너지의 저하로 Feng 등[2]이 정의한 초소수성 표면의 특징에 부합한 결과를 나타냈다.

한편 플라즈마 처리한 라이오셀 직물의 이면에서는 여전히 미처리 라이오셀과 같은 우수한 친수성이 그대로 유지되고 있었다. 플라즈마 처리한 모든 경우에서 이면의 접촉각은 미처리 시료와 동일한 0 °를 나타내어 플라즈마 처리로 비대칭 젖음 직물이 구현된 것을 확인할 수 있었다.

본 실험에서 측정된 접촉각의 표준편차는 4.1 ° ~ 7.0 ° 로 오차 범위가 다소 크게 나타났는데, 그 이유는 시료 표면에 수 많은 라이오셀 단섬유 모우가 무질서하게 존재하기 때문이다. Zimmermann 등[62]은 직

물과 같이 거칠기가 있고 반사가 되지 않는 표면을 접촉각 측정할 때 기준선의 위치가 모호하고 이에 따라 측정 오차가 크게 나타날 수 있다는 문제를 제기하고, 직물에 대한 초소수성을 평가하기 위한 새로운 측정방법으로 기울기각(shedding angle)을 제안하였고 본 연구에서도 기울기각이 보다 정확하게 초소수성 표면을 가늠하게하기에 적합한 측정 방법임을 확인할 수 있었다.

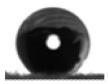
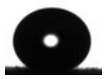
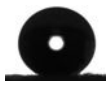
Figure 27 은 플라즈마 식각과 ppHMDSO 증착한 라이오셀 직물의 표면에서 물방울이 높은 접촉각을 이루며 발수되는 한편 이면에서는 흡수가 이루어지는 초소수 표면과 친수 표면의 양면을 가진 라이오셀 직물이 효과적으로 얻어진 것을 확인시켜 준다. 또한, 물방울을 떨어뜨린 후 한 시간이 지나도 물방울의 크기는 줄어들었지만 여전히 높은 접촉각을 유지하고 있음을 알 수 있었다.



(a) After a droplet deposition (b) 1 hr after a droplet deposition

Figure 27. Photographic images showing superhydrophobic & hydrophilic double faced lyocell and robustness of superhydrophobic surface.

Table 6. The contact angle & shedding angle of plasma treated lyocell fabrics

| | Contact Angle(°) | Shedding Angle(°) | Image |
|---|---|---|---|
| untreated | 0 | 0 |  |
| $O_2$ 5 | 0 | 0 |  |
| HMDSO | 147.6±4.1 | 8.2 | |
| $O_2$ 1+HMDSO | 151.3±7.3 | 1.9 |  |
| $O_2$ 3+HMDSO | 154.3±5.9 | 1.5 |  |
| $O_2$ 5+HMDSO | 161.2±5.0 | 1.5 | |
| $O_2$ 10+HMDSO | 156.8±7.0 | 1.5 |  |
| $O_2$ 20+HMDSO | 157.4±5.0 | 1.5 | |

## 2.2. 초소수성 예측 이론의 적합성

표면의 거칠기가 높아질수록 친수성 또는 소수성이 강화된다는 것은 Wenzel의 수식으로 잘 알 수 있다. 마이크로미터 단위의 표면 거칠기가 있는 라이오셀 직물에 ppHMDSO를 증착하게 되면 평평한 표면의 HMDSO 필름이 갖는 소수성이 강화되어 높은 접촉각을 갖게 된다. 이러한 현상은 아래 수식 (10)에 나타난 Cassie-Baxter's law(4) 로 설명이 가능하다. 물방울이 마이크로 스케일의 거칠기의 구조를 가진 낮은 에너지의 표면과 접촉했을 때, 물방울과 $f_m$부분과의 평형을 이루는 상태는 Cassie-Baxter로 간주할 수 있다.

$$\cos\theta_{CB} = f_m(\cos\theta_m + 1) - 1 \quad (10)$$

여기서 $\theta_{CB}$ 는 라이오셀 직물에서 측정한 실제의 접촉각이고 $\theta_m$은 평편한 ppHMDSO 표면이 가지는 CA를 말한다. $f_m$은 마이크로 스케일의 거치니 표면이 물방울과 접촉하는 비율이다.

선행 연구에서 이중의 거칠기를 가진 복잡한 표면에 대한 젖음성을 수학적으로 예측하려는 시도가 있었다[79]. 나노미터와 마이크로미터 수준의 거칠기에 각각의 Cassie-Baxter 상태가 적용된다고 가정함으로써 이중의 거칠기를 가진 직물의 접촉각을 예측할 수 있다. 이러한 부분적 젖음의 상태에서는 물방울이 나노미터($n$)와 마이크로미터미터($m$)스케일의 거친 표면 끝부분에 얹혀 있는 것으로 이때의 접촉각은 다음의 수식 (12)로 계산할 수 있다[80]. 초소수성 라이오셀에서 나타나는 실측된 접

촉각은 나노미터 크기의 구조가 없다면 즉 나노미터 크기의 거칠기가 1이 된다면 이 수식은 마이크로미터미터 수준의 거칠기만 있는 Cassie-Baxter 상태와 똑 같이 된다.

$$\cos\theta_{CB} = f_m f_n(\cos\theta_e + 1) - 1 \quad \text{----------} \quad (12)$$

이때의 $\theta_{CB}$ 는 플라즈마 식각과 ppHMDSO코팅을 한 라이오셀 직물에서 측정한 실제의 접촉각이고 $\theta_e$은 평편한 ppHMDSO 표면이 가지는 CA를 말한다. $f_m$ 과 $f_n$ 은 각각 물방울이 마이크로 및 나노 스케일의 거칠기와 접촉하는 부분이다. 본 연구의 모든 시료들은 동일한 $f_m$ 값을 가지며, $f_n$ 만 산소 식각 시간에 따라 달라진다. 평평한 표면의 HMDSO 필름의 접촉각은 91 ° 이고[81], $f_m$ 은 0.34- 0.5로 가정할 수 있다〔33〕. $f_n$은 d 의 지름을 가진 나노 구조가 s 만큼 떨어져 일정하게 반복되는 사각 배열의 윗부분으로 가정하여 다음의 공식(13)으로 구할 수 있다[81].

$$f_n = \frac{\pi}{4(1+s/d)^2} \quad \text{----------} \quad (13)$$

SEM 이미지에서 실측한 나노 필러의 크기 및 간격 값을 Cassie-Cassie 수식에 대입하여 계산한 이론적 예측 접촉각 값은 Table 7 에 나타나 있다. 10 분 플라즈마 식각까지의 실측값은 예측 값과 잘 일치하였으나 20분 이상의 플라즈마 식각에서는 실측값이 예측값

보다 낮게 나타났다. 그 이유는 나노 돌기가 길어지고 서로 뭉치면서 실제 접촉 면적, $f_n$이 늘어났기 때문이다. 그러므로 나노미터 거칠기가 있는 라이오셀 직물표면은 안정적인 Cassie-Baxter 상태라 할 수 있다.

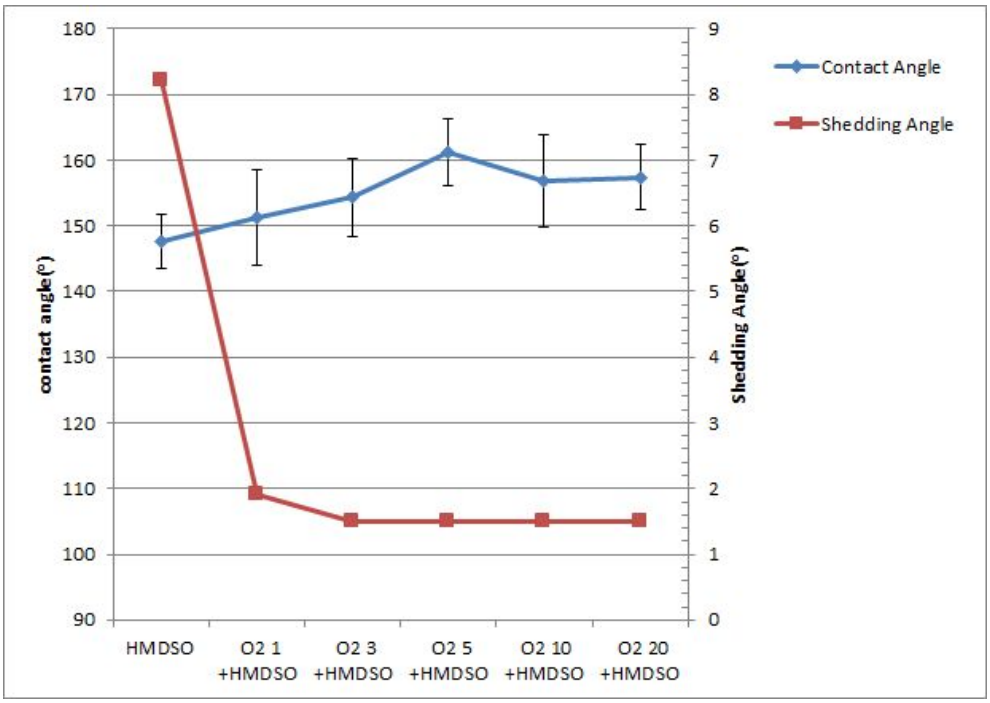



Figure 28. Actual contact angle and shedding angle of the plasma treated lyocell.

Table 7. Contact angle predicted by Cassie-Cassie equation.

| O2 Duration | nano pillar size (nm) | | | $f_m$ | $f_n$ | Predicted CA | Actual CA |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | diameter | height | space | | | | |
| 1 | 32.6 | 67 | 25 | 0.34 - 0.5 | 0.3 | 151.2 - 156.3 | 151.3±7.3 |
| 3 | 28.9 | 258.3 | 26 | 0.34 - 0.5 | 0.2 | 153.3 - 158.0 | 154.3±5.9 |
| 5 | 27.1 | 319.4 | 28 | 0.34 - 0.5 | 0.2 | 155.0 - 159.5 | 161.2±5.0 |
| 10 | 19.8 | 533.7 | 31 | 0.34 - 0.5 | 0.1 | 160.3 - 163.8 | 156.8±7.0 |
| 20 | 15.3 | 1,112.4 | 42 | 0.34 - 0.5 | 0.1 | 166.5 - 168.9 | 157.4±5.0 |

## 2.3. 시간 경과에 따른 접촉각의 변화

초소수와 친수면의 양면 젖음성을 연구한 선행연구에서[17,82] 초소수면에서의 발수성이 오래 유지되지 못하고 시간의 경과에 따라 물방울이 친수 표면으로 모세관 현상에 의해 흡수되는 현상을 나타내었다. 모세관 현상은 물과 섬유와의 부착력이 물의 표면장력 보다 클 때 일어나게 된다.

본 연구에서 플라즈마 가공으로 얻어진 표면의 초소수성이 시간 경과에 따라 안정적으로 유지되는 지를 확인하기 위하여 4 μl의 물방울을 초소수 표면에 떨어뜨리고 30 분 동안 5 분 간격으로 접촉각의 변화를 살펴보았다. Figure 29 에서 보듯이 온도 20 ℃ 습도 19 % RH의 환경에서 물방울의 크기는 시간의 경과와 함께 감소하였고 접촉각도 서서히 감소하여 131 °로 줄어들었으나 Figure 27 에서 확인된 바와 같이 주로 증발에 의해서 물방울이 줄어드는 것으로 사료되며, 시간의 경과에 따라 접촉각이 감소하는 이유는 건조한 환경에서 물방울이 증발하는 과정에서 표면에 고정(pinning)된 물방울의 직물과 접촉하는 부분보다 공기와 접촉하는 바깥 부분에서 증발이 이루어지면서 물방울의 모양이 변화하기 때문으로 생각된다.

Figure 29. Change in the apparent contact angle of a water droplet on $O_2$ 5+HMDSO-SH over 30min.

## 2.4. 바운싱 현상

미처리 시료는 물방울이 떨어졌을 때 Figure 30(a)와 같이 즉각 흡수되었으나 플라즈마 처리한 라이오셀  초소수성 표면에 물방울이 떨어졌을 때는 바운싱 현상(Bouncing effect)를 보이며 Figure 30(b)와 같이 표면위에 거의 완벽한 구의 형태로 안착하는 것을 볼 수 있었다. 물방울이 초소수성 표면에 충돌하면서 생긴 에너지가 물방울 내부에 쌓이고 표면 에너지를 증가시켜 바운싱 현상을 일어나게 하며 이는 초소수성 표면이 가지는 독특한 특성의 하나로 표면을 건조하게 유지시키는 기능을 한다 [83,84]. 한편, Figure 30(c)와 같이 초소수성 표면을 아래로 놓고 물방울을 떨어뜨리면 물방울의 흡수가 미처리 시료와 동일하게 즉각적으로 일어났다.

주목할 만한 차이점은 미처리 시료에서는 물방울이 빨려들어 가듯이 젖어든 반면 플라즈마 처리한 반대 표면에 떨어진 물방울은 밑면의 초소수층에 의한 영향으로 반구와 같은 형태를 보이며 흡수되었다. 또한 미처리 시료에서는 직물 전체가 젖어들었지만 플라즈마 처리한 반대 표면에 물방울을 떨어뜨린 경우에는 마치 기저귀와 같이 얇은 바닥의 초소수 표면이 젖지 않음을 확인할 수 있었다.

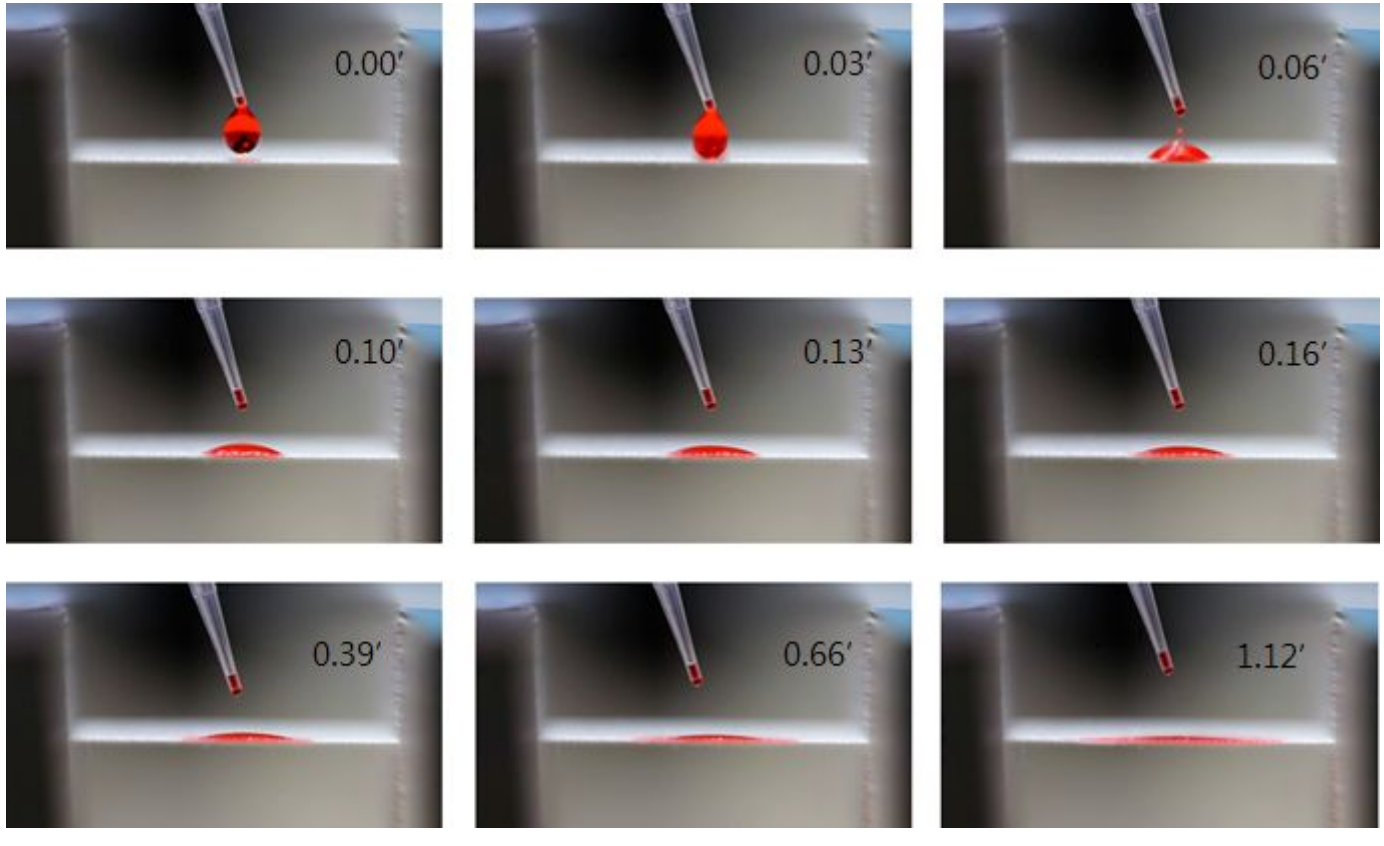
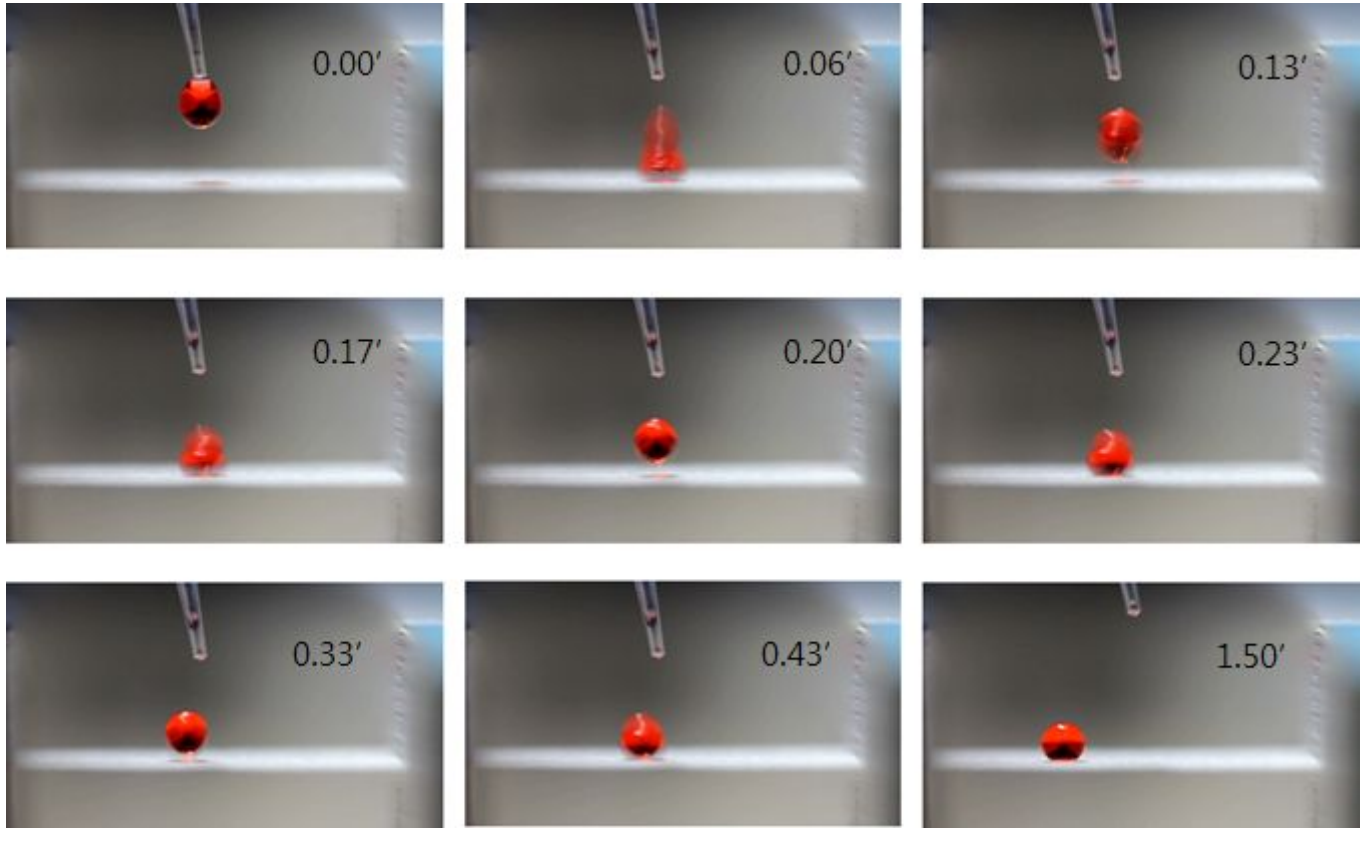
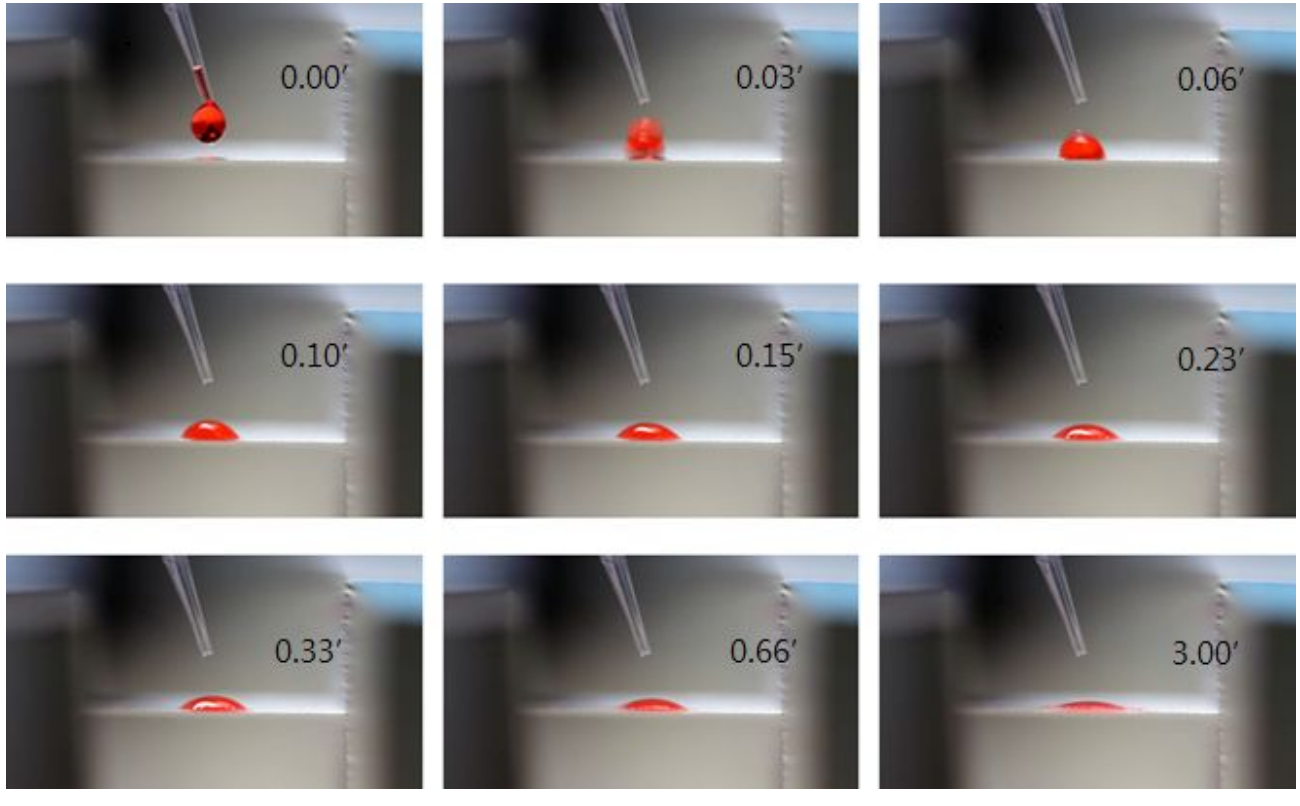



Figure 30. Photographic images showing surface wetting behavior obtained by a DSLR camera. A water droplet deposition on the (a) untreated




(b) $O_2$ 5+HMDSO-Sur




(c) $O_2$ 5+HMDSO-Back

## 3.2. 응축 현상

플라즈마 처리 전과 후 라이오셀 직물에서의 수분 응축 현상을 관찰하기 위하여 온습도 제어가 가능한 현미경인 ESEM을 사용하였다. 2 °C 5,8 Torr에서, 즉 상대습도가 100 %가 되는 환경에서 25 분 동안 1 분 간격으로 같은 위치를 촬영하여 수분의 응축 현상을 살펴본 결과 처음 수 분 까지는 두 시료 간에 차이가 없었으나 5 분이 경과하자 초소수성 라이오셀 시료에서는 약 3 μm의 미세한 물방울이 섬유 표면에서 응축되는 것이 관찰되었다. 이 물방울은 매우 높은 접촉각을 보여 표면의 초수성을 확인해 주었고 시간이 지나면서 점차 자라나다가 크기가 커지자 표면에서 굴러 떨어져 보이지 않게 되었다 (Figure 31). 한편, 미처리 라이오셀의 표면에서는 수분의 응축이 13 분 동안 관찰되지 않았고 15분이 경과하자 낮은 접촉각의 물방울이 맺히는 것이 관찰되었다. 그러나 시간이 더 경과함에 따라 물방울은 다시 사라졌는데 이때는 물방울이 표면에서 굴러 떨어진 것이 아니라 흡수성이 우수한 섬유 내부로 이동하였기 때문이다. Shin 등[61]은 플라즈마 식각으로 표면을 친수화한 폴리에스터 표면에서 물방울이 서로 뭉쳐져 수막을 이루고, 소수성 표면에서 물방울의 roll off 된다고 하여 이러한 차이를 친수성표면과 소수성 표면의 차이로 설명하였다. 라이오셀에서는 이러한 차이가 발견되지 않았는데, 그 이유는 폴리에스터가 친수화되어 수분을 흡착 (adsorption)하는 것과는 달리 수분을 흡수(absorption)할 수 있기 때문이다.

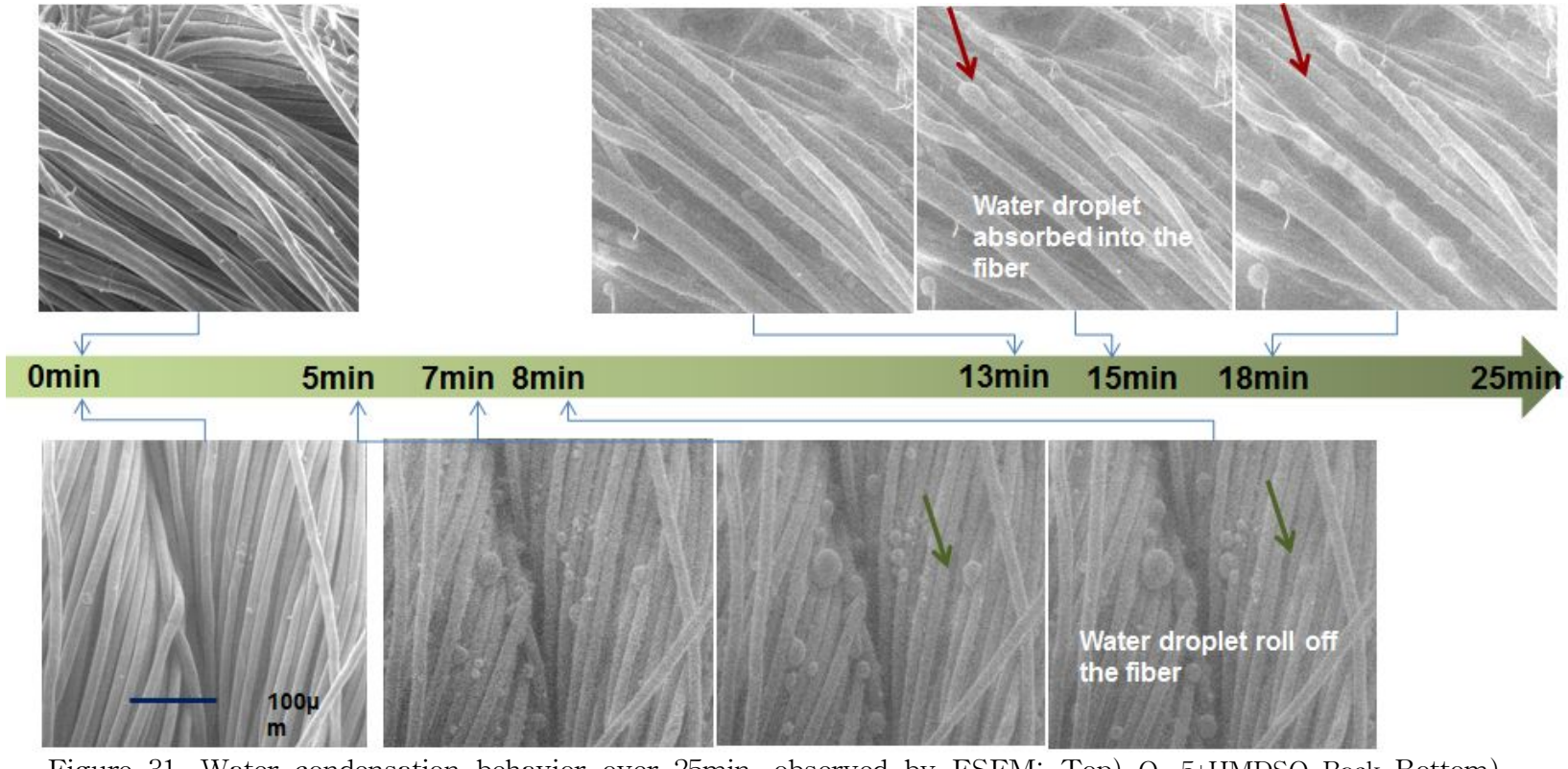



Figure 31. Water condensation behavior over 25min. observed by ESEM: Top) $O_2$ 5+HMDSO-Back Bottom) $O_2$ 5+HMDSO-Sur

# 4. 수분 흡수 및 건조 성능

## 4.1 흡수율

라이오셀 섬유의 흡수율이 플라즈마 처리에 의해 도입된 초소수성 표면으로 인해 어느 정도 감소되는지 알아보기 위해 흡수율을 측정하였다. 그 결과 미처리 시료의 수분 함량이 컨디셔닝한 건조 직물 무게의 117.5 %로 나타낸 대에 비하여 초소수성 라이오셀 시료는 93.2 %인 것으로 나타났다(Figure 32). 플라즈마 처리에 의해 흡수율이 20 %정도 감소되긴 하였으나 초소수성 직물이 미처리 시료의 80 %에 가까운 흡수율을 가진다는 것은 매우 주목할 만한 결과이다. 흡수율 실험을 위해 물속에 젖게 한 30 분 동안 미처리시료는 직물 전체가 완전히 물과 접촉하였으나 초소수성 라이오셀 시료에서는 직물 표면에 공기층이 있어 물속에서도 초소수성 표면이 물에 젖지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는 연잎에서도 일어나는 현상으로 선행 연구에서는 Figure 33 과 같이 공기층 효과 “air layer effect”로 연잎의 표면이 물속에서 오래 두어도 젖지 않음을 설명하였다[85,86].

연잎과 달리 직물은 내부에 수많은 미세한 기공이 존재하기 때문에 표면이 물에 젖지 않을뿐더러 초소수성 표면과 인접한 직물 내부의 실, 직물간의 공간도 공기로 채워져 흡수성의 감소를 가져온 것으로 사료된다. 이러한 공기층은 초소수 표면의 임계수압(Critical hydraulic pressure)보다 수압이 낮을 때는 유지되고 이 보다 높은 수압이 가해졌을 때는 사라

지게 된다.

ESEM에서 나타난 물방울 크기를 관찰함으로써 초소수성 표면의 수압에 대한 내구성(robustness)를 Young-Laplace 식을 통해 계산할 수 있다. 이 식은 gas-liquid 사이의 압력을 표면 장력과 경계면의 굴곡으로 계산하며 다음의 식 (14) 과 같다

$$\Delta p = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad \text{----------} \quad (14)$$

이 식에서 R1 과 R2는 구형의 물방울이기 때문에 같은 값이므로 $\Delta p = \frac{2\gamma}{R}$이 될 수 있다. ESEM에서 관찰된 가장 미세한 물방울의 크기는 약 3 μm이고 접촉각은 90 ° 이상을 유지하였으므로, 물방울의 표면에너지 72.8 dyne/cm를 γ에 대입하면, 약 48.5 kPa의 수압까지 초소수성이 유지될 것으로 예측된다. 이는 본 연구를 통해 만들어진 초소수성 라이오셀 직물 표면이 연잎이 가지는 임계 수압인 13.5 kPa 보다 3 배 이상 높은 수압에서 까지 안정적으로 공기층을 유지할 수 있다는 것을 시사한다[82].

대부분의 발수 소재가 흡수율이 전혀 없거나 편 발수 가공 후 미처리 시료의 44 %의 흡수율을 지닌 것과 비교하면[15], 93.2 %의 흡수율을 나타내는 플라즈마 처리가 흡수와 발수를 동시에 지니게 하는데 매우 효과적인 가공법임을 알 수 있다.

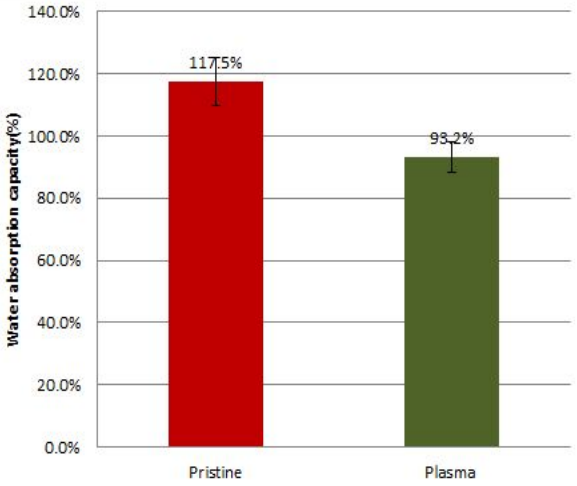



Figure 32. Water absorption capacity comparison between untreated and $O_2$ 5+HMDSO

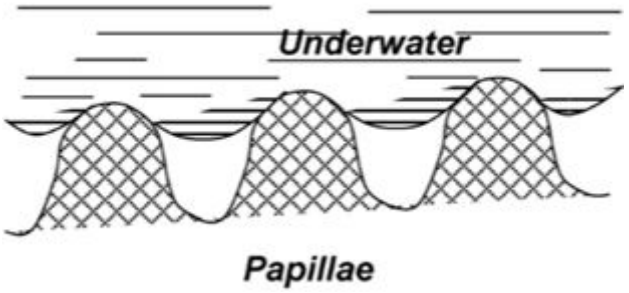
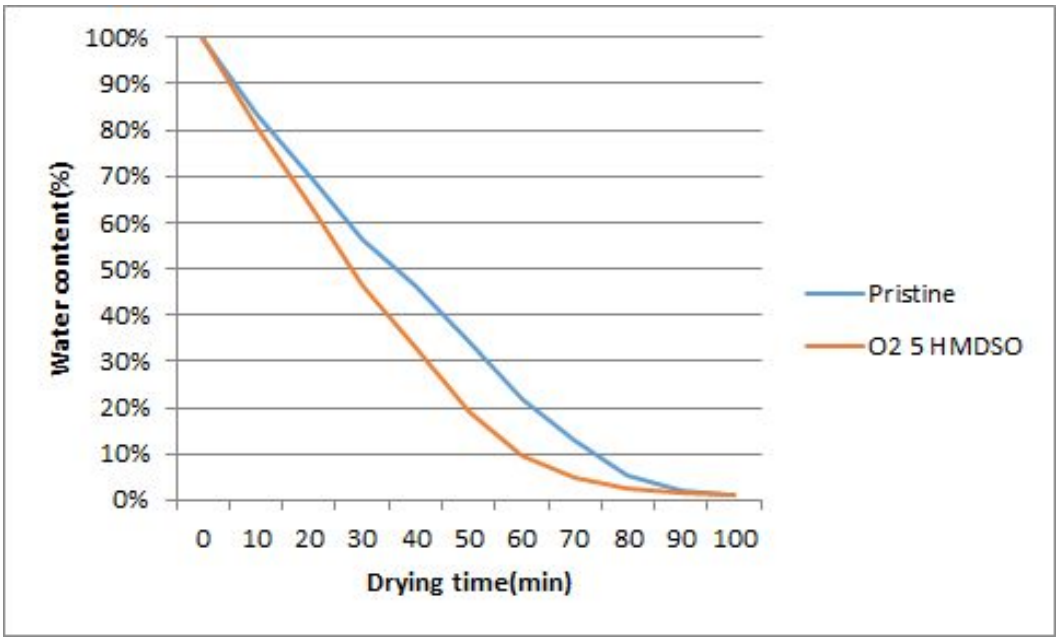



Figure 33. The illustration to explain air layer on plasma treated lyocell fabric when the hydraulic pressure P is below the critical value of Pc.

## 4.2. 건조 속도

건조속도는 의복의 쾌적성에 영향을 미치는 특성중의 하나이다[87]. 친수성 섬유는 수분을 많이 함유하기 때문에 땀을 많이 흘리는 활동 시에 젖게 되면 무거워지고 건조에 걸리는 시간이 길어 스포츠 아웃도어용 소재로 적합하지 않다[88]. 텍스타일의 건조에 대한 이론은 기공이 있는 고체에 대한 이론에서 설명될 수 있다[89].

본 연구에서 미처리 라이오셀과 초소수성 라이오셀 시료의 건조성을 살펴본 결과 Figure 34 에서와 같이 초소수성 라이오셀의 건조가 미처리 시료 보다 약 10 분 정도 빠른 것으로 나타났다. 즉, 초소수성 라이오셀 시료에서 함수율이 미처리 시료보다 빠르게 감소했는데 그 이유는 초소수 라이오셀 시료에 있는 함수율(moisture content) 자체가 미처리 시료보다 적었기 때문이기도 하고, 초소수성 표면으로 인해 수분이 친수면에서 소수면으로 이동하면서 건조를 촉진시켰기 때문으로 생각된다. 이러한 결과를 바탕으로 보다 얇은 직물에 플라즈마 가공으로 초소수성을 도입한다면 낮아진 함수율로 인해 건조에 걸리는 시간이 더욱 단축될 것으로 생각된다. 즉 PECVD에 의한 표면처리가 효과적으로 함수율을 낮추어 건조 시간의 개선을 도모할 수 있을 것이다.




| sample \| time | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| untreated | 100% | 84% | 70% | 57% | 47% | 34% | 22% | 13% | 5% | 2% | 1% |
| O2 5 HMDSO | 100% | 81% | 64% | 47% | 33% | 19% | 10% | 5% | 2% | 2% | 1% |

Figure 34. Water content of untreated and plasma treated lyocell at 28° C, 60% RH for 100min.

## 4.3. 동적 액체 수분 전달 특성

MMT는 액체 수분의 흡수 및 건조 성능을 동적으로 살펴 보기위해 고안된 시험법으로 직물의 윗면 (피부와 접한 부분) 에 땀이 떨어졌을 때를 가정하여 윗면과 아랫면에서의 수분함량의 변화를 실시간으로 측정하여 수분의 이동을 설명한다. 건조 직물은 보통 전기저항이 크며, 1 MΩ 기준 저항 장치의 전압은 거의 0에 가깝다. 하지만 직물이 수분을 흡수하게 되면, 전기 저항은 감소하며, 전압의 변화가 일어난다. 이 시험으로 알 수 있는 지표는 윗면, 아랫면에서의 흡수 시간 (수분함량이 1 %에 도달하여 젖기 시작하는 시점), 최대 흡수 면적($MWR_t$, $MWR_b$), 흡수속도를 (SSt, $SS_b$)등 이다.

Figure 35는 3가지 시료- 미처리 시료, 초소수면을 위로한 플라즈마 처리 시료, 친수 면을 윗면으로 한 플라즈마 처리 시료- 의 MMT결과로 시간에 따른 수분 함량의 변화를 보여준다. 미처리 시료의 경우 라이오셀 섬유의 친수성 표면과 높은 흡수성에 의해 윗면과 아래면의 수분 흡수량은 비슷한 프로파일을 보인다. 즉, 윗면에 적하된 수분은 즉각 흡수되어 아랫면에 도달하게 되고, 비슷한 속도로 흡수되어 확산이 이루어진다. 한편 그림 과 같이 초소수면을 위로한 초소수성 라이오셀 시료에 땀이 적하되면 시험이 끝날 때까지 수분이 흡수되지 않고 표면에 얹혀 있었다. 젖음 시간은 윗면과 아랫면에서 각각 7.9 초와  120 초로 나타났다. 수분 함량은 표면에서의 전기적 저항으로 측정되기 때문에 실제는 젖지 않았지만 젖은 것으로 나타났고 표면에서의 젖은 면적은 물방울이 놓인 부분으로 볼 수 있다. 시험이 종료될 때까지 아랫면에서는 수분이

감지되지 않았기 때문에 흡수 시간은 120 초 흡수 면적은 0 mm로 나타났다 (Table 8(b)). 확산 속도는 0.6 mm/sec으로 현저히 낮았는데 이로부터 적하된 땀이 시험이 종료 될 때까지 그대로 남아있음을 알 수 있다. 친수성 표면을 윗면으로 한 초소수성 라이오셀 시료는 윗면에서의 수분 흡수 프로파일이 미처리 라이오셀과 비슷한 것으로 나타났다 (Table 8(c)). 흥미로운 사실은 이 경우 윗면에서의 흡수 시간, 흡수 속도 및 최대 흡수 반경이 모두 미처리 시료보다 향상되어, 보다 빨리 젖고, 빠른 속도로 확산되어 넓은 영역으로 수분이 퍼져나갔다는 것이다. 한편 아랫면은 시험 결과 시험이 종료될 때까지 젖지 않아서 아랫면의 흡수 시간은 120 초, 흡수 속도는 0 mm/sec, 흡수 반경도 0 mm로 나타났다. 초소수면을 윗면으로 위치하여 실험한 시료의 거동은 발수직물의 거동과 같고, 친수면을 윗면으로 한 초소수성 라이오셀 시료의 수분 흡수 거동은 1회용 기저귀에서 보이는 거동과 같다[90]. 이러한 결과를 종합해볼 때, 초소수 면을 환경과 접하게 하고 친수 표면을 인체와 접하게 한 의류를 제작할 경우 발수. 자가 세정 기능을 지님과 동시 인체에서 발생한 땀을 효과적으로 흡수 확산시킬 것으로 예상된다.

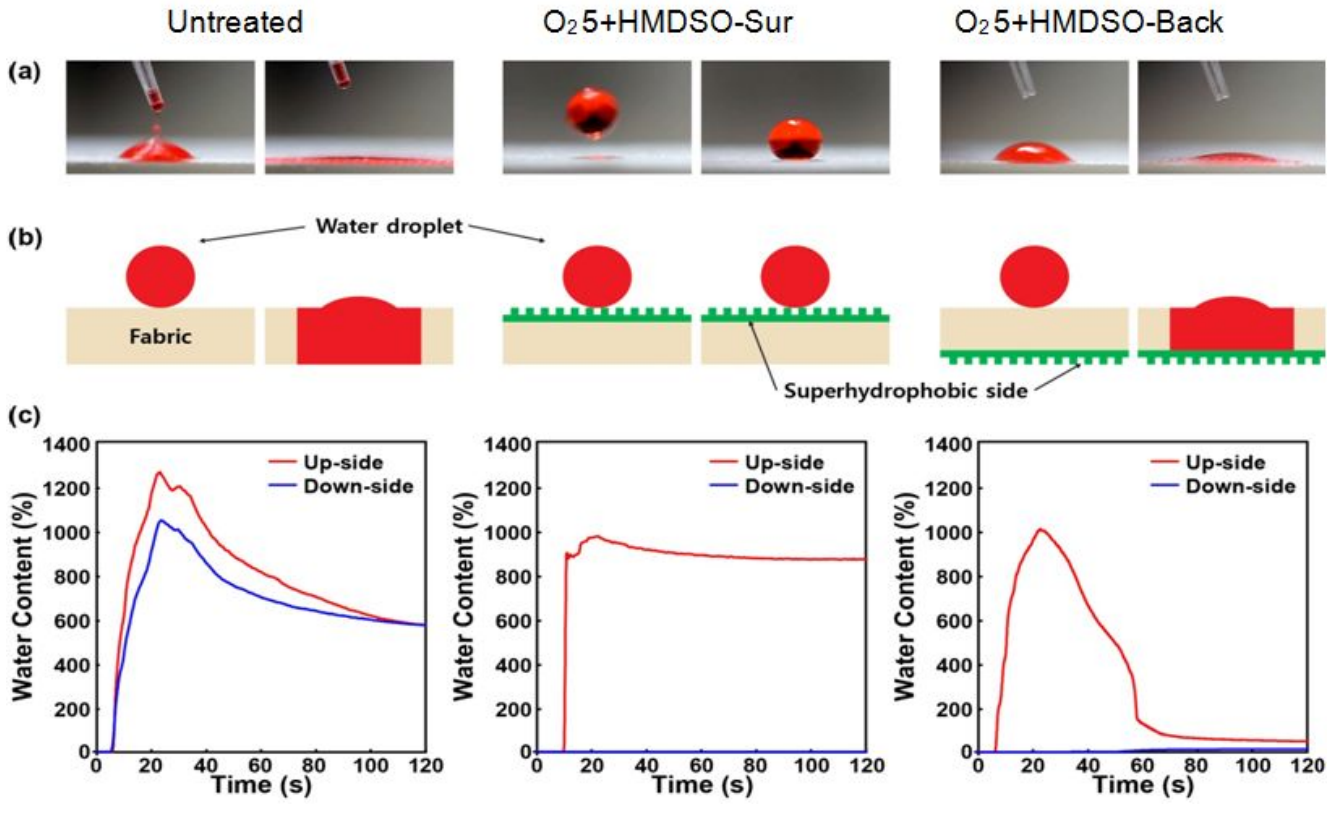



Figure 35. Water content change for the top and the bottom surface of fabrics. (a)untreated (b) Sweat deposition on $O_2$ 5+HMDSO-SH (c) Sweat deposition on $O_2$ 5+HMDSO-HP

Table 8. MMT results

| | $WT_t$ (sec) | $WT_b$(sec) | $MWR_t$(mm) | $MWR_b$(mm) | SSt(mm/sec) | $SS_b$ (mm/sec) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (a) untreated | 5.3 | 5.4 | 20.0 | 20.0 | 2.8 | 2.7 |
| (b) $O_2$ 5+HMDSO-Sur | 7.9 | 120.0 | 5.0 | 0.0 | 0.6 | 0.0 |
| (c) $O_2$ 5+HMDSO-Back | 5.0 | 120.0 | 21.7 | 0.0 | 3.3 | 0.0 |

## 4. 수직 방향 흡수 속도

수분이 중력을 거슬러 모세관 현상에 의해 시간의 경과에 따라 위로 이동되는 심지 흡수성(wicking) 결과가 Figure 36 에 나타나 있다. 미처리 시료의 경우 20분 동안 10.2 ± 0.6 cm 가 이동한 반면 초소수성 라이오셀 시료의 경우 6.5 ± 0.3cm 로 적게 이동하여 약 45 % ~ 61 % 정도 느리게 위킹이 일어나는 것으로 확인되었다.

Washburn-Lucas의 식에 의하면 모세관 압력으로 액체가 이동하는 거리는 다음 수식 (15) 에 의하여 구할 수 있다.

$$l = \left(\frac{r\gamma t cos\theta_A}{2\eta}\right)^{0.5} \quad \text{----------} \quad (15)$$

여기서 $r$ 은 모세관의 반경이고, $\gamma$ 는 액체 - 기체 사이의 표면 장력으로 72.8dyne/cm, t는 시간, $\theta_A$ 는 전진 접촉각, $\eta$ 은 η액체의 점도로써 물의 경우 $8.9\times10^{-3}$dyne·s/cm$^2$ 이다. 이 식에 의하면 미처리 시료는 모든 섬유가 친수성이므로 cos$\theta$값이 1이 되어 표면이 젖게 되고 모세관 현상에 의한 수분 이동이 생겨나지만 편면 초소수 처리한 라이오셀 시료의 경우 한 쪽 면에서는 접촉각이 150 ° 이상으로 높아 cos$\theta$이 -1 에 가까우므로 젖지도 않고 모세관 현상도 일어나지 않는다. 이면에 있는 친수성 섬유들이 물에 젖고 위킹이 일어나기 때문에 이면을 따라 수분이 이동되기는 하지만 미처리 시료에 비해 속도가 더디게 되는 것이다.

Harnett등은 wickability를 이동한 거리에 무게 변화율을 곱하여 계산

함으로써 직물 두께 및 조직의 영향을 배제하고자 하였다. 미처리 시료와 초소수성 라이오셀 시료의 무게 변화는 각각 163%와 138%로 측정되어, 미처리 시료와 초소수성 라이오셀 시료의 wickability는 9.8 과 5.0으로 나타났다.

친수성 섬유의 직물을 산소 플라즈마 식각하면 심지 흡수성이 증가하지만[91], 본 연구에서는 플라즈마 식각 후에 ppHMDSO가 증착으로 표면에너지를 낮추었으므로 심지 흡수력이 감소하는 결과를 나타냈다. 즉, 흡수율 시험에서와 마찬가지로 초소수성 표면에 의해 공기층이 직물 내부에 형성되어 흡수할 수 있는 영역이 줄었기 때문으로 사료된다.

플라즈마 처리로 도입된 박막의 초소수성 표면은 발수에 효과적일 뿐 아니라 직물의 흡수율 및 수분 전달 속도를 변화시키는데도 유의한 영향을 미쳤는데, 흡수율에서는 약 20 %의 감소를 일으켰고, 심지 흡수력은 50 %정도 느리게 하였다. 한편 물방울을 이면에 적하시킨 경우에서는 수평 방향으로의 전달 속도를 약 20 % 빠르게 하는 효과를 나타내었다.

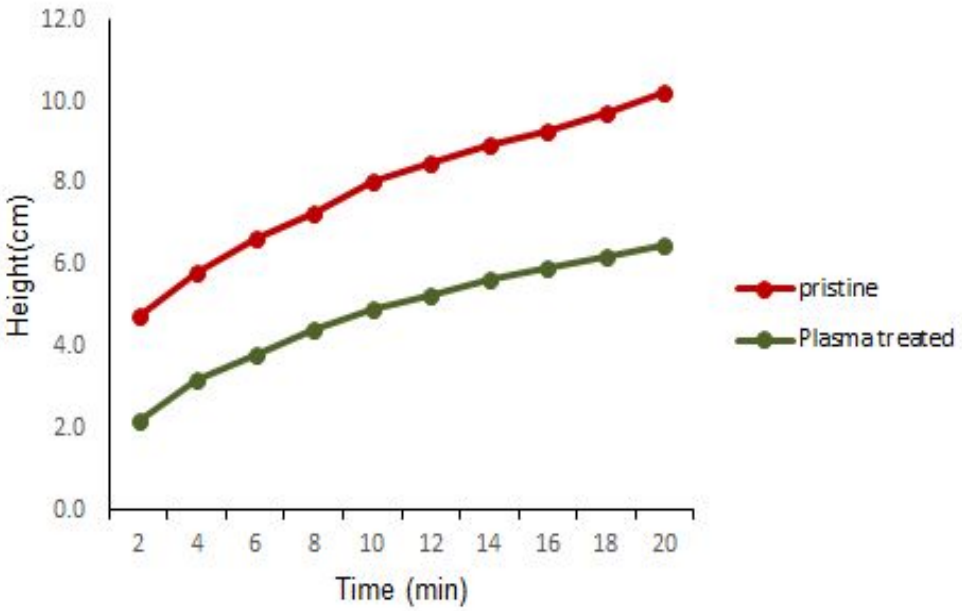



Figure 36. Vertical wicking rate difference between untreated and $O_2$ 5+HMDSO

# 5. 투과 성능

## 5.1. 공기 투과도

공기 투과도는 투습성과 함께 의복의 쾌적성에 영향을 미치는 중요한 인자로써 인체에서 발생한 열과 수분을 외부로 전달하기 위해서는 직물을 통한 공기 투과가 가능해야 한다. 플라즈마 처리 공정 이후에 라이오셀 직물의 공기 투과도에 변화가 있는지를 확인하고자 미처리 시료와 초소수성 라이오셀 시료의 공기투과도를 비교해보았다. 두 가지 직물 모두에서 125 Pa 압력 하에 43.5 cc/s • $cm^2$ 인 동일한 값의 공기 투과도를 얻었다.

상압 플라즈마로 면직물에 HMDSO처리를 했을 때 HMDSO 유입량과 처리시간에 따라 공기 투과도가 감소하는 결과를 보였던 선행연구[11]와 달리 본 연구에서 PECVD로 ppHMDSO를 증착시킨 경우 공기 투과도를 저하시키지 않았다. 선행연구에서는 ppHMDSO처리 시간을 40초씩 최소 2회 최대 8회 반복하여 처리했기 때문에 30초 동안 1회 처리했던 본 연구보다 직물 표면에 증착되는 ppHMDSO 필름의 두께가 두꺼워서 공기 투과도를 낮추었던 것으로 사료된다. 한편 본 연구에서는 Figure 23에서 확인할 수 있듯이 플라즈마 처리가 직물 구조 및 기공에 영향을 미치지 않았기 때문에 공기 투과도에 변화가 없었다.

## 5.2. 수분 투과 성능

의복의 쾌적성을 유지하기 위해 수분 투과 성능이 매우 중요하게 요구된다[92]. 투습도가 낮은 직물을 착용하게 되면 의복 내부에 습도가 쉽게 투과되지 않아 불쾌감을 준다. 인체는 활발하게 움직일 경우 20 °C에서 평균 2,880 g/m$^2$ • 24h의 땀을 배출하며 의류소재는 염화칼슘 투습도 측정법으로 8,000 ~ 10,000 g/m$^2$ • 24h 의 투습성을 지녀야 충분히 편안함을 줄 수 있다고 보고되고 있다[93]. Figure 38 에서 보면 염화칼슘을 사용한 흡습법에 의한 투습도 측정 결과는 미처리시료, 초소수 표면을 의복 안 쪽으로 위치한 경우, 초소수 표면을 바깥쪽으로 위치한 경우 순으로 8,017 ± 200 g/m$^2$ • 24h, 8,364 ± 87 g/m$^2$ • 24h 8,580 ± 791 g/m$^2$ • 24h으로 각각 나타나서 초소수성 표면이 투습 컵의 안쪽, 즉 외부 환경과 접할 때 가장 높게 나타났다. 세 가지 경우 모두 투습성이 8,000g/m$^2$ • 24h. 높아서 이 직물의 쾌적성이 플라즈마 처리로 전혀 손상받지 않았을 뿐 아니라 오히려 초소수성 라이오셀 시료에서 향상되는 것으로 나타났다. 흡습법은 온도가 40 °C 습도가 95%인 환경에서 투습 량을 측정하는 것으로 의복 내 습도가 매우 높고 건조한 환경 하에서 투습도를 측정하는 경우에 적합하고, 발수 코팅 등으로 투습도가 낮은 직물의 투습도를 측정하는데 주로 사용된다.

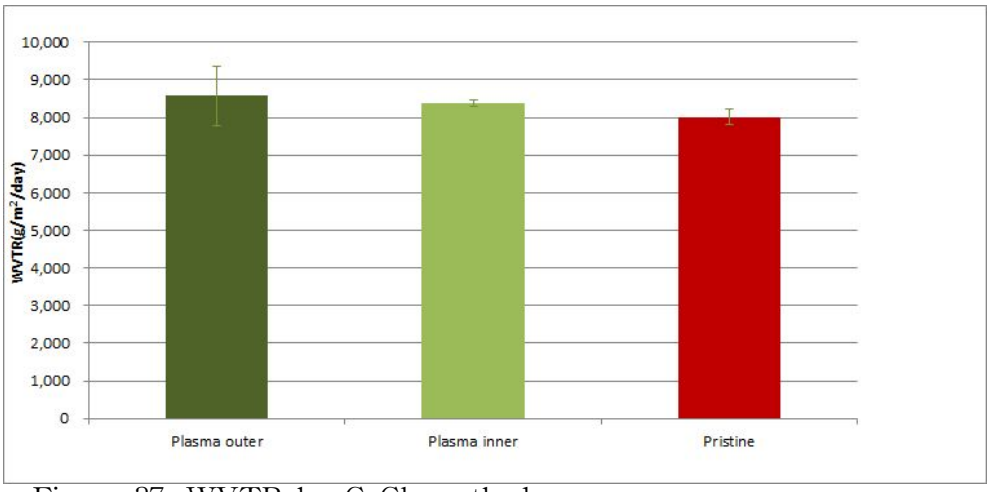


Figure 37. WVTR by $CaCl_2$ methods.

그러나 흡습법에 의한 투습도 측정 결과는 특히 초소수성 라이오셀 시료의 초소수성 표면을 염화칼슘 쪽으로 향하게 한 경우 실험 오차가 컸기 때문에 흡습법에 의한 결과를 확인하기 위해 증발법에 의한 투습도 측정을 추가적으로 실시하였다. 증발법의 경우 투습 컵 안과 밖의 온습도 차이가 흡습 컵의 경우보다 훨씬 적기 때문에 수분의 투과율도 현저히 낮았지만 측정 오차가 적어서 시료간의 투습성의 차이를 변별할 수 있었다. 온도 20 ℃ 습도 20 %의 조건에서 한 시간 동안 매 10 분마다 수분의 증발량을 구했을 때 Figure 37 에서와 같이 소수화 처리를 한 표면을 외부와 접촉하게 한 경우 투습량은 46.1 ± 1.5 $g/m^2 \cdot h$ 로 미처리 시료 ( 43.3 ± 1.2 $g/m^2 \cdot h$ ) 또는 초소수성 라이오셀의 초소수성 표면을 물 쪽으로 한 경우 ( 42.34 ± 2.4 $g/m^2 \cdot h$ ) 보다 증가되는 현상을 나타내었다. 흡습컵법으로 얻은 결과와 마찬가지로 초소수 표면이 바깥에 위치한 경우 투습성이 향상되었지만 안쪽에 위치한 경우에는 미처리

시료와 유의한 차이가 나타나지 않았다. 이러한 시료간의 차이는 24시간 동안의 투습율을 측정한 결과에서도 동일하게 나타났다 (Figure 39).

투습성에 영향을 미치는 주요 인자는 공기 투과도, 섬유의 수분율, 직물 두께, 밀도, 등[94]으로 대부분의 발수 직물에서 투습성은 발수 가공에 의해 공기 투과도의 감소로 저하되거나 같은 수준으로 유지되는 정도이나, 본 연구에서는 플라즈마 처리 후에 오히려 수분 투과 성능이 향상되었다는 것이 주목할 만하다. 앞서 플라즈마 처리 전 후 공기 투과도의 변화가 없었기 때문에 투습성의 차이는 초소수성 표면에서의 넓은 표면적으로 설명할 수 있다. 초소수 면을 바깥으로 향하게 한 경우 투습성이 향상되었는데, 이 경우 수분이 친수 표면에 닿아 흡수되고 직물 내부를 통과하여 소수 표면에 도달하게 되는데, 플라즈마 처리로 표면적이 늘어났기 때문에 표면에서 수분 증발이 더 용이하게 일어나서 투과 성능을 향상시킨 것으로 생각된다. 한편 초소수 표면에 수분이 먼저 닿은 경우에는 기체 상태의 수분은 기공과 소수 표면을 통해 흡수되고 이후 친수면을 통과하여 증발할 때의 표면적은 미처리 시료와 동일하므로 투습성에 차이가 없었던 것으로 생각된다.

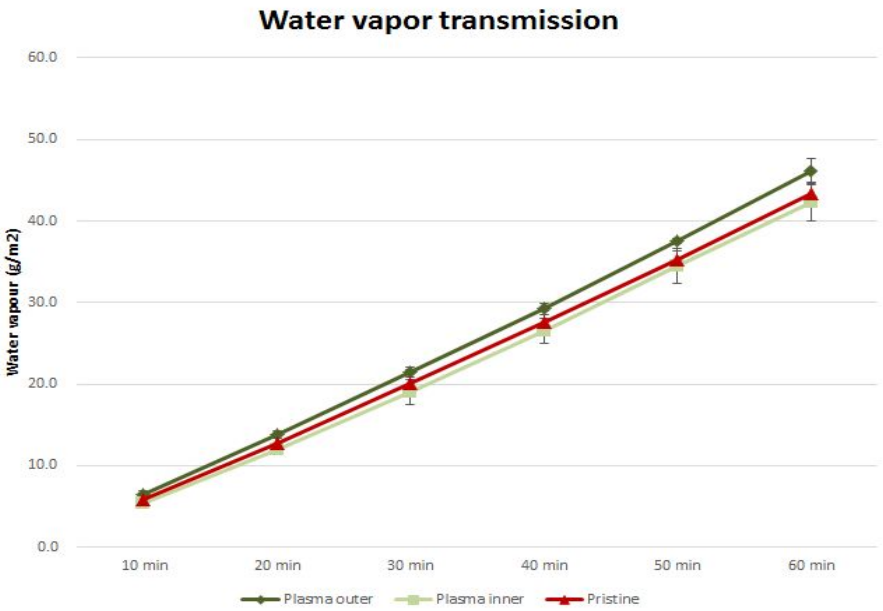



Figure 38. Amount of water vapor transmitted through the fabric for 1 hour: untreated, $O_2$ 5+HMDSO-Sur facing toward dry environment, $O_2$ 5+HMDSO-Sur facing toward water.

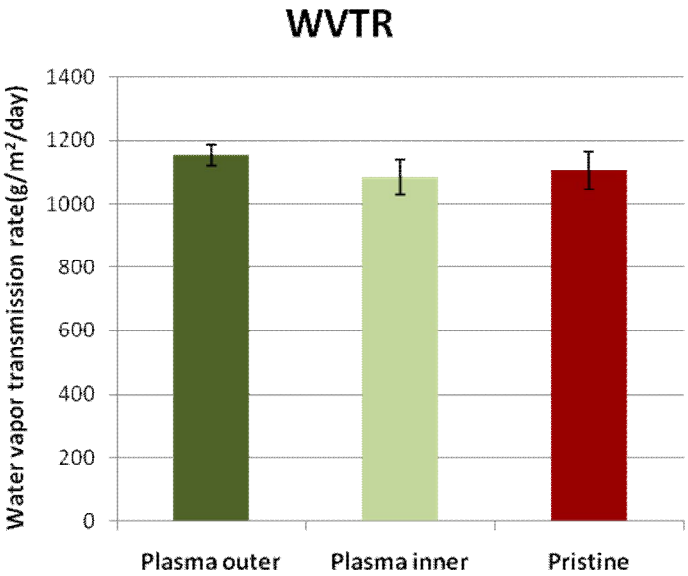



Figure 39. WVTR by water cup method: untreated, $O_2$ 5+HMDSO-Sur facing toward dry environment, $O_2$ 5+HMDSO-Sur facing toward water.

# IV. 요약 및 결론

본 연구에서는 다양한 플라즈마 식각 조건을 통해 나노미터 거칠기를 형성하고 이어진 표면 소수화를 통해 라이오셀 직물의 편면에만 초소수성 표면을 부여하고, 이면의 친수성으로 라이오셀 고유의 흡수성과 투습성을 그대로 유지한 자가 세정 기능의 직물을 제작하고자 하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 먼저 초소수성 라이오셀 직물 표면의 형태 및 화학적 구성을 살펴본 결과이다.

플라즈마 식각 결과 라이오셀 섬유 표면에 나노구조가 생겨났고 직물 표면에 마이크로미터와 나노의 이중 거칠기가 효과적으로 구현되었다. 반응성 이온 플라즈마 식각이 비등방성으로 일어남으로 인해 나노 구조의 길이는 플라즈마 식각 시간의 경과에 비례하여 급격히 증가하는 반면 굵기는 소폭 감소하였다.

XPS을 분석을 통해 산소 플라즈마 식각 후 O/C ratio 가 식각 시간에 비례하여 증가하여 산화가 일어남을 확인하였고, ppHMDSO의 효과적인 증착을 알 수 있었다.

2. 나노미터 단위의 거칠기 및 표면 에너지의 변화에 따른 젖음성의 변

화에 대한 결과는 다음과 같다.

라이오셀 직물은 마이크로미터 굵기의 단섬유와 방적사로 구성되어 있어, 직물 자체의 거칠기만으로도 ppHMDSO 증착 이후에  초소수성 가까운 높은 접촉각이 나타났다. 그러나 여기에 1분 산소 플라즈마 식각으로 인한 나노구조의 거칠기가 더해지자 기울기각이 8.2 ° 에서 1.9 ° 로 현저히 낮아짐으로 연잎과 같은 이중 거칠기의 효과를 보여주었다.  5분의 산소 플라즈마 식각 및 30초의 ppHMDSO 증착으로 접촉각 161 °, 기울기각 1.5° 의 초소수성 표면 구현하였고. 모든 초소수성 라이오셀 시료 이면의 접촉각은 0 °를 유지하고 있음을 확인하였다.

초소수성 라이오셀 시료의 표면에 떨어진 물방울은 바운싱 현상을 보이며 표면에 구의 형태로 얹혀져있는 반면, 처리 반대 면에 떨어진 물방울은 미처리 시료와 유사하게 흡수가 일어났다.

RH 100 %의 습한 환경에 노출되었을 때, 초소수성 표면에서는 5 분 경과 후 미세하게 섬유 표면에서 응축된 수분이 커지다가 굴러 떨어져 사라지는 현상을 보였다. 한편 친수 표면에서는 수분 응축이 서서히 일어나며 섬유 내부로 흡수되는 현상을 나타냈다.

3. 표면의 소수성과 이면의 친수성, 이중 표면의 결과로 생겨난 흡수 및 건조성의 변화는 다음과 같다.

초소수성 라이오셀의 흡수율은 초소수층의 “air layer effect로 인해 미처리 시료보다는 24 % 낮았으나 자체 무게의 93.2 %의 수분을 흡수하여 높은 흡수성을 나타내었다.

MMT는 초소수성 라이오셀의 직물의 독특한 수분 흡수 특성을 나타내주었다. 초소수성 라이오셀 시료의 이면에 땀을 떨어뜨린 경우 땀의 흡수시간, 흡수 면적, 흡수 속도가 미처리 시료보다 향상되었고 초소수성 라이오셀 표면에서는 발수성이 유지되었기 때문에 흡수와 발수가 동시에 가능한 편 발수 효과를 나타내었다.

건조 시간은 초소수성 라이오셀 직물이 미처리 직물에 비해 10 분 정도 짧았으며, 흡수율의 저하로 시료의 수분 함량이 미처리 시료에 비하여 시간에 따라 더 많이 감소하는 것으로 나타났다.

4. 쾌적성에 영향을 미치는 수분과 공기의 투과 성능에 있어서 초소수성 라이오셀 직물의 공기 투과도는 미처리 시료와 동일하였고, 투습성은 초소수 면이 의복의 바깥 면에 위치할 경우 미처리 시료보다 오히려 조금 높았는데, 초소수 표면이 외부 환경에 접할 경우 공기에 노출되는 표면적 증가 로 수증기 투과 및 증발을 위한 경로 증가 되어 투습성 향상에 기여한 것으로 생각된다.

결론적으로 플라즈마 가공을 통하여 한 쪽 표면을 초소수화 함으로써 발수, 자가 세정 기능, 향상된 투습성의 효과를 얻음과 동시, 이면과 직

물 대부분의 친수성으로  흡수성이 유지되는 라이오셀 직물을 성공적으로 개발하였다. 개발된 직물은 표면의 발수성으로 오염이 쉽게 되지 않고, 자가 세정기능이 있어 세탁 횟수를 줄일 수 있고 발수 가공 액이나 나노 입자를 사용하지 않아 인체 친화적이고 환경 친화적이라고 볼 수 있다. 또한 기존의 습식 가공 방식으로 얻어진 초소수성 직물보다 촉감이 변화가 없어 라이오셀 고유의 부드러운 촉감을 유지할 수 있다. 가장 의미 있는 연구 성과는 직물 내 기공과 친수성이 유지되어, 열과 수분의 투과를 원활이 이루어지게 하고 그 결과 쾌적한 의복 기후를 보장해주면서 발수와 자가 세정 기능을 실현했다는 점이다.

향후 자가 세정 능력 및 세탁 내구성을 강화하기 위해서 HMDSO 코팅 두께에 따른 발수/발오성 및 세탁 내구성에 미치는 영향을 분석하고 대면적 직물을 생산할 수 있는 플라즈마 가공에 대한 연구가 제안되는 바이다.

# 참고 문헌


[1] 김동수. (1988). 폴리우레탄 가공기술. *한국섬유공학회지, 25*(5). 56-74.

[2] Feng L., Li S., Li Y., Li H., Zhang L., Zhai J., Song Y., Liu B., Jiang L., and Zhu D. (2002). Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Advanced Materials, 14*(24). 1857-1860.

[3] Wenzel R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry, 28*(8). 988-994.

[4] Cassie A. B. D. and Baxter S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transaction of faraday society, 40*. 546-551.

[5] Xu L., Zhuang W., Xu B., and Cai Z. (2010). Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by silica hydrosol and hydrophobization. *Applied Surface Science, 257*(13). 5491-5498.

[6] Leng B., Shao Z., With G.D. and Ming W. (2009). Superoleophobic cotton textiles. *Langmuir, 25*(4). 2456-2460.

[7] Liao K. S., Wan A., Batteas J. D., and Bergbreiter D. E. (2008). Superhydrophobic surfaces formed using layer-by-layer self-assembly with aminated multiwall carbon nanotubes. *Langmuir, 24*(8). 4245-4253.

[8] Han D. and Steckl A. J. (2009). Superhydrophobic and olephobic fibers by coaxial electrospining. *Langmuir, 25*(16). 9454-9462

[9] Sarkar M. K., He F., and Fan J. (2010). Differential superhydrophobicity and hydrophilicity on a thin cellulose layer. *Thin Solid Films, 518*(18). 5033-5039.

[10] Zhang J., France P., Radomyselskiy A., Datta S., Zhao J., and Ooij W. V. (2003). Hydrophobic cotton fabric coated by a thin nanoparticulate plasma film. *Journal of Applied Polymer Science, 88*(66). 1473-1481.

[11] Kale K. H. and Palaskar S. (2011). Atmospheric pressure plasma polymerization of hexamethyldisiloxane for imparting water repellency to cotton fabric. *Textile Research Journal, 81*(6). 608-620.

[12] Zhao Y., Tang Y.. Wang X.. and Lin T. (2010). Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy. *Applied surface science, 256*(22). 6736-6742.

[13] Xu B. and Zaisheng Cai. (2008). Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification. *Applied Surface Science, 254*(18). 5899-5904.

[14] Daoud W. A. and Xin J. H. (2004). Nucleation and growth of anatase crystallites on cotton fabrics at low temperatures. *Journal of the American Ceramic Society, 87*(5). 953-955.

[15] Liu Y., Xin J. H. and Choi C. H. (2012). Cotton fabrics with

single-faced superhydrophobicity. *Langmuir, 28*(50). 17426-17434

[16] Lim H. S., Park S. H., Koo S. H., Kwark Y. J., Thomas E. L., Jeong Y. and Cho J. H. (2010). Superamphiphilic janus fabric. *Langmuir, 26*(24). 19159-19162.

[17] Kong Y., Liu Y., and Xin J. H. (2011). Fabrics with self-adaptive wettability controlled by "light-and-dark". *Journal of Materials Chemistry, 21*(44). 17978-17987

[18] Rosenau T., Potthast A., Sixta H. and Kosma P. (2001). The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process). *Progress in Polymer Science, 26*(9). 1763-1837.

[19] Yao X., Song Y. and Jiang L. (2010). Applications of bio-inspired special wettable surfaces. *Advanced Materials, 23*(6). 719-734.

[20] Roach P., Shirtcliffe N. J. and Newton M. I. (2008). Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter, 4*(2). 224-240.

[21] Nishimoto S. and Bhushan B. (2013). Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity. *RSC Advances, 3*(3). 671-690.

[22] Bhushan B. and Jung Y. C. (2011). Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Sciences, 56*(1). 1-108.

[23] Levkin P. A., Svec F. and Frechet J. M. J. (2009). Porous polymer coatings: a versatile approach to superhydrophobic surfaces. *Advanced Functional Materials, 19*(12). 1993-1998.

[24] Barthlott W. and Neinhuis C,(1997). Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta, 202,* 1-8.

[25] Bhushan B and Jung Y. C. (2011). Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, *Progress in Materials Science,* 56. 1-108.

[26] 박후근. (2008). 다양한 초소수성 표면 구조체가 젖음성에 미치는 영향에 관한 연구 (석사학위). 국민대학교 화학과 나노화학전공.

[27] Parkin I. P. and Palgrave R. G. (2005). Self-cleaning coating. *Journal of Materials Chemistry, 15*(17). 1689-1695.

[28] Patnaik A., Rengasamy R. S., Kothari V. K. and Ghosh A. (2010). Wetting and wicking in fibrous materials. *Textile Progress, 38*(1). 1-105.

[29] Kissa E. (1996). Wetting and wicking. *Textile research journal, 66*(10). 660-668.

[30] Brojeswari D., Das A., Kothari V. K., Fanguiero R. and Araujo M. (2007). Moisture transmission through textiles Part I: Processes involved in moisture transmission and the factors at play. *AUTEX Research Journal, 7*(2). 100-110.

[31] Koch K. Bhushan B. Jung Y. C. and Barthlott W. (2009). Fabrication of artificial lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter, 5*(7). 1386-1393.

[32] Guo Z., and Liu W. (2007). Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure. *Plant science, 172*(6). 1103-1112.

[33] 심명희. (2012). 탄소나노튜브 복합 가공제를 이용한 초소수성 직물 개발 (박사학위). 서울대학교 의류학과.

[34] Lee Y., Park S. H., Kim K. B. and Lee J. K. (2007). Fabrication of hierarchical structures on a polymer surface to mimic natural superhydrophobic surfaces. *Advanced Materials, 19*(17). 2330-2335.

[35] Shim M. H., Kim J. and Park C. H. (2014). The effects of surface energy and roughness on the hydrophobicity of woven fabrics. *Textile Research Journal*, online published (doi: 10.1177/0040517513495945)

[36] Vazquez G., Alvarez E. and Navaza J. M. (1995). Surface tension of alcohol water + water from 20 to 50 degree C. *Journal of Chemical and Engineering data. 40*(3). 611-614.

[37] Shen L. and Patel M.K. (2008). Life Cycle Assessment of Polysaccharide Materials: A Review, *Journal of Polymers and the Environment,* 16(2). 154-167.

[38] Klemm D. (1998). Comprehensive cellulose chemistry, funtionalization of cellulose (Volume 2 editioin). Weiley-VCH: Weinheim, Germany.

[39] Abu-Rous M., Varga K., Bechtold T. and Schuster K. C. (2007). A new method to visualize and characterize the pore structure of TENCEL®(Lyocell) and other man-made cellulosic fibres using a fluorescent dye molecular probe. *Journal of Applied Polymer Science, 106*(3). 2083-2091.

[40] Hosemann P., Schmied F. J., Teichert C. and Schuster K.C. (2006). Proceedings of the "International Conference on Nanoscience and Technology ICNT 2006", Basel, Switzerland.

[41] Heinrich F., Schuster K.C., Suchomel F., Männer J., Burrow T. andAbu-Rous M. (2006). The Functional Properties of TENCEL® - Current Update. *Lenzinger Berichte,* 85. 22-30.

[42] Love E. W. and Nedorost S.T. (2009) Fabric Preferences of Atopic Dermatitis Patients. *Dermatitis,* 20(1). 29 - 33.

[43] Männer J., Schuster K.C., Suchomel F., Gürtler A., and Firgo H. (2004). Higher performance with natural intelligence. *Lenzinger Berichte,* 83. 99-110.

[44] 마재혁, 손경태, 구강. (2013). 저온 플라즈마 처리한 Nylon/PU 혼방 발수직물의 편면친수효과. *한국의류산업학회지, 15*(3). 461-466.

[45] 김형석, 홍성진. (2004). 저온/상압 플라즈마 표면처리 기술. *대한금속재료학회 재료마당, 17*(4). 21-27.

[46] 이장훈, 하나라, 전성기, 박성민, 박현수. (2013). 섬유소재의 플라즈마 산업. *섬유기술과 산업, 17*(4). 240-247.

[47] 원동수, 김태경, 이원규. (2010). 저압 및 대기압 플라즈마 처리를 통한 폴리카보네이트의 접촉각 변화특성 비교. *공업화학, 21*(1). 98-103.

[48] Bhat N. V., Netravali A. N., Gore A. V., Sathianarayanan M. P., Arolkar G. A. and Deshmukh R. R. (2011). Surface modification of cotton fabrics using plasma technology. *Textile Research Journal, 81*(10). 1014-1026.

[49] Jafari R., Asadollahi S. and Farzaneh M. (2013). Applications of plasma technology in development of superhydrophobic surfaces. *Plasma Chemistry and Plasma Process, 33*(1). 177-200.

[50] 홍창희. (1996). 플라즈마 식각 장비 제작 및 식각 연구 (석사학위). 한국과학기술원.

[51] Peng X., Matthews A. and Xue S. (2011). Plasma-based processes and thin film equipment for nano-scale device fabrication. *Journal of Materials Science, 46*(1). 1-37.

[52] 박진호. (2006). PECVD법을 이용한 차세대 신기능성 나노 복합박막 합성 및 물성연구 (석사학위). 성균관대학교 나노과학공학협동과정.

[53] Q. Wei. (2009). Surface modification of textiles. Woodhead Publishing Limited, UK.

[54] Radeva E. (1997). Thin plasma-polymerized layers of hexamethyldisiloxane for acoustoelectronic humidity sensors.

*Sensors and Actuators B: Chemical, 44*(1-3). 275 - 278.

[55] Puleo D. A., Kissling R. A. and Sheu M. S. (2002). A technique to immobilize bioactive proteins, including bone morphogenetic protein-4 (BMP-4) on titanium alloy. *Biomaterials, 23*(9). 2079 - 2087.

[56] Kim S. J., Song E., Jo K., Yun T., Moon M. W. and Lee K. R. (2013). Composite oxygen-barrier coating on a polypropylene food container. *Thin Solid Films, 540*(1). 112-117.

[57] Grimoldi E., Zanini S., Siliprandi R. and Riccardi C. (2009). AFM and contact angle investigation of growth and structure of pp-HMDSO thin films. *The European Physical Journal D, 54*(2). 165 - 172.

[58] Zanini S., Riccardi C., Orlandi M., Esena P., Tontini M., Milani M. and Cassio V. (2005). Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate. *Surface and Coating Technology, 200*(1-4). 953-957.

[59] Rombaldoni F., Mossotti R., Montarsolo A., Songia M.B.,, Innocenti R. and Mazzuchetti G.(2008). Thin film deposition by PECVD using HMDSO-O2-Ar gas mixture on knitted wool fabrics in order to improve pilling resistance. *Fibers and Polymers,* 9(5). 566-573.

[60] Ko T. J., Her E. K., Shin B., Kim H. Y., Lee K. R., Hong B. K., Kim S. H., Oh K. H. and Moon M. W. (2012). Water

condensation behavior on the surface of a network of superhydrophobic carbon fibers with high-aspect-ratio nanostructures. *Carbon, 50*(14). 5085-5092.

[61] Shin B., Lee K. R., Moon M. W. and Kim H. Y. (2012). Extreme water repellency of nanostructured low-surface-energy non-woven fabrics. *Soft Matter, 8*(6). 1817-1823.

[62] Zimmermann J., Seeger S., and Reifler F. A. (2009). Water shedding angle: A new technique to evaluate the water-repellent properties of superhydrophobic surfaces. *Textile Research Journal, 79*(17). 1565-1570.

[63] Hu J., Li Y., Yeung K. W., Wong A. S. W. and Xu W. (2005). Moisture management tester: A method to characterize fabric liquid moisture management properties. *Textile Research Journal, 75*(1). 57-62.

[64] Fangueiro R., Filgueiras A., Soutinho F. and Meidi W. (2010). Wicking behavior and drying capability of functional knitted fabrics. *Textile Research Journal, 80*(15). 1522 - 1530.

[65] ASTM: D737-75. (2012). Standard test method for air permeability of textile fabrics.

[66] ASTM E96-80. (2010). Standard test method for water vapour transmission of materials.

[67] Volder M. and Hart A. J. (2013). Engineering hierarchical nanostructures by elastocapillary self-assembly. *Angewandte*

*Chemie International Edition, 52*(9). 2412-2425.

[68] Caschera D., Cortese B., Mezzi A., Brucale M., Ingo G. M., Gigli G. and Padeletti G. (2013). Ultra hydrophobic/superhydrophilic modified cotton textiles through functionalized diamond-like carbon coatings for self-cleaning applications. *Langmuir, 29*(8). 2775-2783.

[69] Ellinas K., Tserepi A. and Gogolides E. (2011). From superamphiphobic to amphiphilic polymeric surfaces with ordered hierarchical roughness fabricated with colloidal lithography and plasma nanotexturing. *Langmuir, 27*(7). 3960-3969.

[70] Balu B., Breedveld V. and Hess D. W. (2008). Fabrication of "roll-off" and "sticky" superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing. *Langmuir, 24*(9). 4785-4790.

[71] Dai W., Ko T. J., Oh K. H., Lee K. R. and Moon M. W. (2012). Ion-beam induced surface roughening of poly-(methyl methacrylate) (PMMA) tuned by a mixture Ar and $O_2$ ions. *Plasma Processes and Polymers, 9*(10). 975-983.

[72] Tsougeni K., Vourdas N., Tserepi A., Gogolides E. and Cardinaud C. (2009). Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: from stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces. *Langmuir, 25*(19). 11748-11759.

[73] Chen X., Liang Z. H., Chen Z. X., Yang W. M., Chen T. F., Jin

C. J. and Zhang B. J. (2013). Tuning a nano-pillar array for enhancing the photoluminescence extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes. *Chinese Physics B, 22*(4). online published (doi : 10.1088/1674-1056/22/4/048101)

[74] Nithya E., Radhai R., Rajendran R., Shalini S., Rajendran V., and Jayakumar S. (2011). Synergetic effect of DC air plasma and cellulase enzyme treatment on the hydrophilicity of cotton fabric. *Carbohydrate Polymers, 83*(4). 1652-1658.

[75] Lam Y.L., Kan C.W. and Yuen C. W. M. (2011). Effect of zinc oxide on flame retardant finishing of plasma pre-treated cotton fabric, *Cellulose, 18,* 151 - 165.

[76] Lazauskas A., Baltrusaitis J., Grigaliūnas V., Jucius D., Guobienė A., Prosyčevas I. and Narmontas P. (2014). Characterization of plasma polymerized hexamethyldisiloxane films prepared by arc dischard. *Plasma Chemistry and Plasma Processing, 34*(2). 271-285.

[77] Michielsen S. and Lee HJ. (2007). Design of a superhydrophobic surface using woven structures. *Langmuir, 23*. 6004-6010.

[78] Marmur A. (2003). Wetting on hydrophobic rough surfaces: To be heterogeneous or not to be? *Langmuir, 18*. 8343-8348.

[79] Rahmawan Y., Moon M. W., Kim K. S., Lee K. R. and Suh K. Y. (2010). Wrinkled, dual-scale structures of diamond-like carbon (DLC) for superhydrophobicity. *Langmuir, 26*(1), 484 - 491.

[80] Cha T. G., Yi J. W., Moon M. W., Lee K. R. and Kim H. Y. (2010). Nanoscale patterning of microtextured surfaces to control superhydrophobic robustness. *Langmuir, 26*(11). 8319-8326.

[81] Choi C.H. and Kim C.J. (2006). Large Slip of Aqueous Liquid Flow over a Nanoengineered Superhydrophobic Surface. *Physical Review Letters,* 96.

[82] Wang H., Ding J., Dai L., Wang X. and Lin T. (2010). Directional water transfer through fabrics induced by asymmetric wettability. *Journal of materials chemistry,* 20. 7938－7940.

[83] Lee W., Jin M. K., Yoo W. C. and Lee J. K. (2004). Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability. *Langmuir, 20*(18). 7665-7669.

[84] Kalantarian A., David R. and Neumann A. W. (2009). Methodology for high accuracy contact angle measurement. *Langmuir, 25*(24). 14146-14154.

[85] Sheng X. and Zhang J. (2011). Air layer on superhydrophobic surface underwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 377*(1-3). 374-378.

[86] Sakai M., Yanagisawa T., Nakajima A., Kameshima Y. and Okada K. (2009). Effect of surface structure on the sustainability of an air layer on superhydrophobic coatings in a water-ethanol mixture. *Langmuir, 25*(1). 13-16.

[87] Laing R. M., Wilson C. A., Gore S. E., Carr D. J. and Niven B. E. (2007). Determining the drying time of apparel fabrics. *Textile Research Journal, 77*(8). 583-590.

[88] Firgo H., Suchomel F. and Burrow T. (2006). TENCEL® high performance sportswear. *Lenzinger Berichte, 85*. 44-45.

[89] Bell, J. R. and Grosberg, P. (1962). The movement of vapour and moisture during the falling rate period of drying of thick textile materials. *Journal of the Textile Institute Transaction, 53*(5). T250 - T264.

[90] Meng F., Ng S. F. F., Hui C. L. P., Li. Y and Hu JY. (2011). An objective method to characterize moisture management properties of disposable diapers. *Textile Research Journal, 81*(16). 1647-1654.

[91] Malek R. M. A. and Holme I. (2003). The effect of plasma treatment on some properties of cotton. *Iranian Polymer Journal, 12*(4). 271-280.

[92] Lee S. W., Cho K. S. and Choi J. H. (2003). *Clothing and Environment*, 7$^{th}$ed. Seoul, Korea National Open University Press, p97.

[93] Krishnan S. (1992). Technology of breathable coatings. *Journal of Coated Fabrics*, 22. 71-74.

[94] Lee S. and Obendorf S. K. (2012). Statistical modeling of water vapor transport through woven fabrics. *Textile Research Journal,*

*82*(3). 211-219.

[95] Gourlay K., Arantes V., and Saddler J.N. (2012), Use of substructure-specific carbohydrate binding modules to track changes in cellulose accessibility and surface morphology during the amorphogenesis step of enzymatic hydrolysis. *Biotechnology for biofuels, 5*. 51.

[96] Harnett P.R. and Mehta P.N. (1984). A survey and comparison of laboratory test methods for measuring wicking. *Textile Research Journal, 54*(7). 471-478.

# Abstract

# Development of Single-faced Nanostructured Superhydrophobic Lyocell Fabrics

Seong-ok Kwon
Department of Textile, Merchandising and Fashion Design
The Graduate School of
Seoul National University

A self-cleaning supesrhydrophobic textile with improved water vapor permeability was produced on lyocell fabrics via plasma-based nanostructuring technique. Lyocell fabrics, composed of cellulose having a high moisture absorption nature, were nanostructured on its single face using oxygen plasma, resulting in nanoscale features of pillar or hairy structure with respect to the plasma treatment duration. With subsequent deposition of a low surface energy material, ppHMDSO, the superhydrophobic surface was achieved with static contact angle (CA)> 161° and shedding angle < 1.5°. On the other hand, the opposite surface of the superhydrophoic lyocell fabrics

remained as hydrophilic with high moisture absorbency, wickablity and water vapor permeability. The superhydrophobic and hydrophilic double faced fabric exhibited unique moisture management profile; presenting that the superhydrophobic face showed extremely water-repelling, while maintains its effectiveness in wetting and moisture-absorbing on the other face as untreated lyocell. It was also evaluated that water vapor transmission rate was improved when the surperhydrophobic surfaces were exposed against environment because the increased surface area of the nanostructured lyocell facilitated vapor evaporation. The self-cleaning textile with improved water vapor transmission towards outside. The property would be relevant for various applications such as value added casual wear, work wear, medical device and other industrial materials, which require water repellent or self-cleaning properties on fabric face while not compromising clothing comfort on the other face.

keywords : superhydrophobic, moisture absorbency, lyocell, nanostructuring, plasma, water vapor transmission rate (WVTR), HMDSO, self-cleaning

*Student Number* : 2008-23212