



의류학석사 학위논문

열에이징과 화학적 기상 증착을 이용한 초소수성 직물 개발

2023년 2월

서울대학교 대학원

의류학과

이 소 민

열에이징과 화학적 기상 증착을 이용한 초소수성 직물 개발

지도교수 김 주 연

이 논문을 의류학석사 학위논문으로 제출함 2022년 12월

서울대학교 대학원 의류학과 이 소 민

이소민의 석사 학위논문을 인준함 2023년 1월

| 위육 | 원장 | 김 | 성 | 민 | (인) |
|----|------|---|---|---|-----|
| 부위 | 원장 _ | 박 | 정 | 희 | (인) |
| 위 | 원 | 김 | 주 | 연 | (인) |

국문초록

본 논문에서는 초소수성 가공 시 사용되는 열에이징의 단점인 낮은 내구성과 긴 처리 시간을 개선하는 방안을 제안하고자 하였다. 이를 위 해 열에이징과 화학적 기상 증착을 단독 처리 또는 함께 처리할 때 공정 시간과 순서에 따른 초소수성과 세탁 및 마찰에 대한 내구성을 평가하였 다. 또한 폴리에스터 및 나일론 직물과 필름을 사용하여 소재의 화학적 조성과 표면 구조가 초소수성 가공에 미치는 영향을 분석하였다.

나노 거칠기를 도입한 시료를 열에이징하였을 때, 처리 시간이 길어질 수록 정적 접촉각이 증가하고 shedding angle은 감소함에 따라 초소수성 표면젖음성인 150°를 초과하는 정적 접촉각과 10° 미만의 shedding angle에 가까워졌으나 폴리에스터 시료가 나일론 시료보다 초소수성 구 현에 유리하여 열에이징 24시간 처리 후에는 폴리에스터 시료만 초소수 성을 만족하였다. 특히 폴리에스터 필름은 3시간부터 초소수성을 만족하 였다. 화학적 기상 증착을 처리한 경우에는 30분부터 모든 시료에 초소 수성이 구현되었다.

공정 순서 및 시간에 따라, 열에이징 3시간 처리 후 화학적 기상 증착 하였을 때와 달리 화학적 기상 증착 30분 처리 후 열에이징을 상대적으 로 짧은 시간 동안 처리한 경우 모든 시료가 초소수성을 만족하였다. 특 히 화학적 기상 증착 30분 처리 후 열에이징 30분 처리한 후에는 열에이 징 24시간이나 화학적 기상 증착 30분 단독 처리한 경우보다 초소수성과 발수도가 높게 나타났다. 초소수성 폴리에스터 시료의 발수도는 열에이 징 24시간 처리 후 1등급으로 낮았지만, 화학적 기상 증착 30분 후 열에 이징 30분 처리 시에는 가장 높은 5등급으로 향상되었다.

화학적 기상 증착 30분 처리 후 열에이징 30분 처리 조건은 다른 조 건과 달리 세탁 5회 후에도 물방울이 표면으로부터 굴러 떨어졌고, 테이 프로 20회 마찰한 후에도 초소수성을 유지하였다. 이에 따라 본 연구에 서는 초소수성 직물을 가공할 때 열에이징 24시간 처리 조건보다 내구성 과 열에너지 효율이 향상된 화학적 기상 증착 30분 처리 후 열에이징 30 분 처리 조건을 도출하였다.

주요어 : 표면 젖음성, 초소수성, 열에이징, 화학적 기상 중착, 내구성 학 번 : 2019-20997 목 차

| 제 1 장 서론 | 1 |
|-------------------------|----|
| 제 1 절 연구의 필요성 및 목적 | 1 |
| 제 2 절 이론적 배경 | 4 |
| 1. 초소수성 표면 | 4 |
| 2. 알칼리 감량을 통한 소수성 구현 | 9 |
| 3. 열에이징을 통한 소수성 구현 | 11 |
| 4. 화학적 기상 증착을 통한 소수성 구현 | 13 |
| | |
| 제 2 장 실험 | 16 |
| 제 1 절 시료 및 시약 | 16 |
| 제 2 절 초소수성 가공 | 19 |
| 1. 나노거칠기 및 극성기 도입 가공 | 19 |
| l.l. 알칼리 감량 가공 ····· | 19 |
| 1.2. 산소 플라즈마 에칭 | 19 |
| 2. 소수화 가공 | 20 |
| 2.1. 열에이징 | 20 |
| 2.2. 화학적 기상 증착 | 20 |
| 제 3 절 시료의 특성 분석 및 평가 | 21 |
| l. 표면 구조 및 화학적 특성 분석 | 21 |
| 2. 표면 젖음성 평가 | 22 |
| 3. 내구성 평가 | 25 |
| | |
| 제 3 장 결과 및 고찰 | 26 |
| 제 1 절 가공에 따른 시료 특성 변화 | 26 |
| 1. 식각 처리에 따른 표면 형태 | 26 |
| 2. 소수화 가공에 따른 표면 성분 | 32 |
| 제 2 절 공정에 따른 표면 젖음성 | 36 |
| | |

| 1. 열에이징 | 36 |
|---------------------------|----|
| 2. 화학적 기상 증착 | 39 |
| 3. 열에이징과 화학적 기상 증착 4 | 11 |
| 4. 초소수성 구현을 위한 최적 조건 도출 4 | 15 |
| 제 3 절 초소수성 직물의 내구성 4 | 19 |
| 1. 세탁 내구성 4 | 19 |
| 2. 마찰 내구성 5 | 51 |
| 제 4 장 결론 | 3 |
| 참고문헌 | 3 |
| Abstract | 5 |

List of Tables

[Table 1] Characteristics of the specimens having different chemical structures and microstructures [51] ------17
[Table 2] Conditions for surface hydrophobization -----20
[Table 3] Static contact angles and shedding angles of PET fabric with thermal aged after alkaline hydrolyzed and DTMS deposition treatment ------44

List of Figures

[Figure 1] Schematic of Young's model [36]. ------ 4 [Figure 2] Schematic illustration of how the addition of roughness to a hydrophobic smooth surface can lead to an increase in the static contact angle as predicted by the (A) Wenzel; and (B) Cassie [Figure 3] Schematic of Cassie-Wenzel wetting transition.7 [Figure 4] Schematic of nine wetting scenarios for a surface with [Figure 5] Schematic of a wetting regime map as a function of microstructure pitch and the mass of nanostructure material [38]. 8 [Figure 6] Mechanism of alkaline hydrolysis of PET. -----10 [Figure 7] Sem image of hydrolyzed PET under different alkaline hydrolysis times [13]. -----10 [Figure 8] Schematic representation of the reorientation process.12 [Figure 9] Aging property by temperature [22]. -----12 [Figure 10] Anhydrous deposition mechanism of silane [24]. ------14 [Figure 11] The development Process illustration of superhydrophobic PET textiles by Chemical Vapor deposition of silane compound (PFDTS) [49]. ------15 Superhydrophobic polyester fabric nanorods treated, [Figure 12] modified with ODS by vapor deposition [29]. -----15 [Figure 14] An image of the water contact angle analyzers. ------22 [Figure 15] Experimental setting for measuring shedding angle. ------23 [Figure 16] Image of the AATCC water spray tester and standard spray test ratings. Description: 100 points-no sticking or wetting of the specimen face, 90 points-slight sticking or wetting of the specimen face, 80 points—wetting of specimen face at spray points, 70 points—partial wetting of the specimen face beyond the spray point, 50 points—complete wetting of the entire specimen face beyond the spray points, 0 points—complete wetting of the entire face of the specimen. —24

- [Figure 18] Scanning electron microscope images of PET fabrics with various hydrophobic processing. (\times 15,000; \times 100.000)28
- [Figure 19] Scanning electron microscope images of PET films with various hydrophobic processing. ($\times 15,000$; $\times 100.000$)29
- [Figure 20] Scanning electron microscope images of PA66 fabrics with various hydrophobic processing. ($\times 15,000; \times 100.000$) -------30

[Figure 27] Static contact angles and shedding angles of etched and DTMS deposited PET samples depending on CVD durations.40
[Figure 28] Static contact angles and shedding angles of etched and DTMS deposited PA66 samples depending on CVD durations.40
[Figure 29] Static contact angles and shedding angles of alkaline hydrolyzed, 3h thermal aged and DTMS deposited PET fabrics.43

- [Figure 30] Static contact angles and shedding angles of alkaline hydrolyzed, DTMS deposited 0.5h and thermal aged PET fabrics.
- [Figure 31] Static contact angles and shedding angles of DTMS 0.5h deposited, 0.5h thermal aged after DTMS 0.5h deposited and 24h thermal aged PET films, fabrics, PA66 films, fabrics. ------47

- [Figure 35] Static contact angles and shedding angles of superhydrophobic PET fabrics after tape(Scotch-Brite, 3M) tests.52

제 1 장 서론

제 1 절 연구의 필요성 및 목적

초소수성 표면은 물방울이 거의 완벽한 구체를 형성하는 표면으로, 아 주 약간의 기울기만으로도 물방울이 굴러떨어질 수 있다. 따라서 초소수 성은 150°를 초과하는 정적 접촉각과 10° 미만의 shedding angle로 정 의된다[1]. 초소수성 표면은 접촉면적이 작고 표면에너지가 낮아 쉽게 젖 지 않으며, 물방울을 튕겨내는 표면 능력에 의해 먼지 등의 오구를 쉽게 제거할 수 있다. 이러한 거동을 연잎 효과(lotus effect) 혹은 자가세정 효과(self-cleaning)라 하며 이는 적절한 표면거칠기와 낮은 표면에너지를 통해 달성된다[2,3]. 이러한 표면은 발수성, 자가세정성, 오염 방지, anti-fog, anti-corrosion, anti-icing, oil-water saperation 등의 광범위한 응용이 가능하다[4-6]. 이에 학계뿐만 아니라 산업학계에서도 많은 관심 을 가지며, 초소수성의 메커니즘 원리를 연구하고 초소수성 표면의 적용 을 위한 다양한 연구가 선행되어왔다.

초소수성 표면 개발에 사용되는 대표적인 고분자로 폴리에스터가 있 다. 폴리에스터는 인장강도, 탄성회복력, 마찰내구성 등의 전반적 물성이 우수하기 때문에 전세계적으로 합성 고분자 산업 중 가장 주요한 소재로 활용되고 있다[7]. 특히 폴리에스터의 화학적 물리적 특성의 장점으로 인 해 초소수성을 가지는 폴리에스터의 경우 텍스타일, 디스플레이, 의료 장비, 태양광 및 태양전지, 자동차 등 활용될 수 있는 분야가 다양하여 산업적으로 높은 가치를 지닌다[8,9].

뿐만 아니라 폴리에스터는 작은 신장을 받는 의복감 직물로써 우수하 다는 장점 때문에 직물로의 활용도 높으며 의류 시장에서 가장 많은 비 율을 차지하고 있다. 여기에 초소수성이 더해지면 직물의 유연성으로 인 해 다양한 기술로의 활용이 가능하여 아웃도어 의류, 자동차 내부 시트, 스마트웨어 센서 및 태양전지와 같은 다양한 분야에 적용된다[9,10]. 따라서 초소수성 표면을 가지는 폴리에스터 직물을 구현하기 위해 표 면 거칠기를 최적화하고 표면에너지를 낮추는 다양한 연구가 진행되었 다. 직물은 고유의 마이크로 거칠기를 가지기 때문에 졸겔법, 딥코팅, 스 핀코팅, 스프레이 코팅, 플라즈마 에칭, self-assembling 등의 방법으로 나노 거칠기를 도입하여 이중거칠기를 구현할 수 있다[11,12]. 특히 폴리 에스터 직물은 태, 질감, 광택 및 염색성을 개선하기 위한 전처리 과정 인 알칼리 감량으로 인해서도 나노 거칠기가 생성되어, 산업적 규모로 범용되고 있다[13-15]. 알칼리 감량 가공 시 수산화 이온에 의해 폴리에 스터 분자 사슬의 에스테르기(-COO)가 가수분해되어 분자 사슬 절단과 하이드록실 및 카르복실 말단 그룹의 생성이 뒤따르며 표면 식각이 일어 난다[16,17]. 이런 가수분해 반응은 섬유 표면에만 국한되며 이에 따라 여러 연구에서 폴리에스터 직물의 표면 에칭의 대안으로 알칼리 감량 가 공을 활용하고 있다.

알칼리 감량 가공 시 나노 거칠기의 생성뿐만 아니라 극성기가 도입 된다. 이에 Oh 등[18]은 표면에너지를 낮추는 소수화 가공으로 폴리에스 터를 열처리만을 사용하여 초소수성을 회복하는 효과적이면서 간단한 방 법을 고안하였다. 이를 열에이징이라고 하며 에이징이란 시간에 따른 표 면 소수성 회복을 의미한다[19]. 에칭된 표면은 도입된 극성 작용기들로 인해 표면에너지가 높아져서 표면에너지 구배가 형성되는데, 이를 낮추 고자하는 본래 표면 성질에 의해 극성기는 내부로 비극성기는 외부로 재 배열됨에 따라 본래의 소수성을 회복하게 된다[20,21]. 이때 친수성에서 초소수성으로의 회복 속도는 시간과 압력보다 열에 의해 크게 향상된다 [22].

또 다른 소수화 방법으로, 화학적 기상 증착은 화학적 결합으로 인해 내구성을 가지는 코팅이 가능하다[23]. 또한 단층의 얇은 코팅으로 인해 표면에 변화를 주지 않으며, 특히 실레인계 화합물을 증착시킬 경우 열 에 의해 무수증착이 가능하다[24,25]. 이에 Li 등[26]은 층별 조립 다공성 표면에 플루오로알킬실란을 화학적 기상 증착(CVD)하여 내구성을 가지 면서도 유연한 초소수성 코팅층을 도출하였다. 그러나 최근에는 제조, 사용 또는 폐기 과정에서 방출된 불소 화합물이 환경 및 인간의 건강에 해로운 독성 화학물질로 분해되어 C8 이상의 불소 측쇄를 갖는 불소 화 합물의 사용이 제한되고 있다[27,28]. 이에 다수의 연구에서 비불소계 실 레인 DTMS(dodecyltrimethoxysilane)와 같은 화합물을 사용하여 초소수성 표면을 얻어내었다[29,30].

이처럼 열에이징은 화학 물질을 사용하지 않고 낮은 표면에너지를 구 현하는 친환경적인 초소수성 구현 방법으로써 의의가 크다. 하지만, 열 에이징으로 초소수성을 구현하기 위해서는 장시간의 열처리가 필요하며, 내구성이 약해 상업적으로 활용하기에는 제한적이다[18,31]. 또한 기존에 열에이징을 활용한 초소수성 직물은 인장강도, 탄성회복력 등이 우수한 폴리에스터를 중심으로 개발되었다[18]. 따라서 열에이징에 의한 소수성 회복 속도에 영향을 미치는 고분자 사슬 모빌리티가 다른 다양한 소재에 적용 가능한 초소수성 가공법이 필요하다. 이에 내구성을 가지는 코팅이 가능하며, 열에이징과 연속처리가 가능한 화학적 기상 증착을 공정 순서 나 시간을 변화시키면 열에이징의 한계점을 개선할 수 있을 것으로 기대 된다.

따라서 본 연구의 목적은 열에이징과 화학적 기상 증착을 통해 초소 수성 및 내구성, 공정 과정에서의 열 에너지 효율을 향상시키는 최적의 조건을 제안하는 것이다. 이를 위해 서로 다른 표면 구조 및 화학적 조 성을 가지는 폴리에스터와 나일론 시료를 선정하여 열에이징과 화학적 기상 증착의 처리 시간과 순서를 다르게 하여 초소수성을 구현하고자 하 였다. 초소수성과 내구성 평가를 통해 열 에너지 효율 측면에서 최적 조 건을 도출하고자 하였다.

제 2 절 이론적 배경

1. 초소수성 표면

초소수성(Superhydrophobicity) 표면을 판별하기 위해서 표면젖음성을 많이 사용하는데, 보통 150°를 초과하는 정적 접촉각과 10° 미만의 shedding angle을 가질 때 초소수성 표면이라고 정의한다[1]. 표면젖음성 은 표면의 표면 거칠기와 표면에너지에 따라 달라지며, 이러한 고체 표 면의 젖음성을 설명하는 이론으로 크게 Young's model[32], Wenzel model[33], Cassie-Baxter model[34] 그리고 Wenzel model과 Cassie-Baxter model의 중간적인 상태를 설명해주는 Impregnating Cassie model[35]의 4가지 모델이 있다.

먼저 Young's model의 경우 평평한 표면에서의 표면젖음성을 나타내 는 모델로 고체-액체-기체 삼상이 열역학적 평형상태에 도달했을 때의 접촉각을 의미하며, 이에 대한 관계식은 (1)의 식과 같다.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \tag{1}$$



Figure 1. Schematic of Young's model [36].

이로부터 접촉각은 Figure 1에서처럼 고체-액체-기체의 계면에너지에 의해 결정되는 것을 알 수 있으며, 이에 따라 낮은 표면장력을 가지는 고체 표면의 경우 물과의 계면장력은 높고 고체의 표면에너지는 낮기 때 문에 접촉각이 증가한다. 따라서 고체 표면의 젖음성은 표면의 화학적 조성으로 인한 표면에너지에 의한 것을 알 수 있다. 그러나 Young의 식 만으로는 표면거칠기를 가지는 표면을 설명하는데 한계가 있다.

이에 Wenzel과 Cassie-Baxter는 표면거칠기가 있는 고체 표면 위에서 의 젖음성 모델을 제안하였다. Wenzel model은 Figure 2 (A)와 같이 물 방울이 표면거칠기 사이의 공기층에 완전하게 침투하여 접촉한 상태를 가정한 것으로 Wenzel model에서의 정적 접촉각을 θ_w라 하면 관계식 (2)와 같다.

$$\cos\theta_{\rm W} = \mathbf{r} \cdot \cos\theta_{\gamma} \tag{2}$$

이때 r은 roughness factor로 평평한 표면에 투영된 면적 대비 실제 물방울이 고체 표면과 접촉한 면적을 나타낸 것으로, 거칠기가 없는 평 평한 표면일 때 r=1이 되고, 표면거칠기가 존재하면 r>1이 된다. 이를 통 해 θ_γ< 90°이면 표면거칠기가 커질수록 표면이 친수해지고, θ_γ> 90°이면 표면거칠기가 커질수록 표면이 소수해지게 된다.

Cassie-Baxter model은 Figure 2 (B)와 같이 물방울이 표면거칠기 사이 의 공기층이 존재하여 물방울이 고체 표면이 액체 및 기체와 계면을 형 성하는 heterogeneous한 상태를 가정한 것으로 Cassie-Baxter model에서 의 정적 접촉각을 θ_{CB}라 하면 식 (3)으로 정의할 수 있다.

$$\cos\theta_{\rm CB} = \mathbf{f} \cdot (\cos\theta_{\gamma} + 1) - 1 \tag{3}$$

식 (3)에서 f는 solid fraction으로 전체 투영 면적에 대해 물방울과 고 체가 접촉한 면적의 비를 나타낸다. 따라서 물방울이 공기층이 전혀 없 이 접촉한 상태에서 f의 최대 값은 1이 되며, 0에 가까울수록 고체와 액 체의 접촉 면적이 감소하며 접촉각이 180°에 근접해진다. 이를 통해 고 체 표면의 거칠기는 초소수성 구현에 중요한 영향을 미치는 것을 알 수 있다[36].



Figure 2. Schematic illustration of how the addition of roughness to a hydrophobic smooth surface can lead to an increase in the static contact angle as predicted by the (A) Wenzel; and (B) Cassie–Baxter model [36].

Cassie-Baxter model에서 액적, 압력, 온도, 전기장 및 시간 등의 외부 요인이 가해지면 안정된 Cassie-Baxter model을 보이지 못하고 Figure 3 과 같이 Wenzel model과 Cassie-Baxter model의 중간 정도의 젖음성을 가지는 wetting transition이 나타날 수 있다[37]. 이는 물방울이 외부의 힘에 의해 에너지 장벽을 극복하는 과정에서 가역적으로 발생한다.



Figure 3. Schematic of Cassie-Wenzel wetting transition.

앞의 이론들은 모두 단일 거칠기를 가진 고체 표면에서의 표면젖음성 을 가정한 것으로, 이를 마이크로-나노의 이중거칠기 표면에 적용 시 훨 씬 다양한 상태의 표면젖음성을 나타낼 수 있다. 즉, 마이크로 스케일에 서 Wenzel model과 Cassie-Baxter model의 구분을 Wm과 Cm으로, 나노 스케일에서 Wenzel model과 Cassie-Baxter model의 구분을 Wn과 Cn으 로 표현하면 Figure 4와 같이 다양한 상태를 가정할 수 있다. 이 중 일 반적으로 잘 알려진 Lotus 상태는 Cm-Cn 표면이며, 여기에서 마이크로 거칠기의 간격이 넓어질수록 Cassie에서 Wenzel로 전이가 일어나 Wm-Cn 표면의 Rose petal 상태가 된다. 이때 나노 거칠기의 역할은 필 수적이다[38].



Figure 4. Schematic of nine wetting scenarios for a surface with hierarchical roughness [38].



Figure 5. Schematic of a wetting regime map as a function of microstructure pitch and the mass of nanostructure material [38].

2. 알칼리 감량을 통한 소수성 구현

알칼리 감량 가공은 폴리에스터 직물의 불순물 제거, 염색성 및 흡습 성 향상, 태, 질감 및 광택을 개선하기 위해 의류산업에서 범용되고 있 는 공정 과정이다[13-15]. 알칼리 감량 가공 시 폴리에스터는 표면에서 가수분해 반응이 일어나며 내부로 점점 식각되기 시작한다. 이때 메커니 즘은 Figure 6과 같으며 수산화나트륨의 수산화 이온에 의해 전기음성도 가 상대적으로 낮은 폴리에스터 카보닐 그룹의 탄소가 공격받아 개시된 다. 이에 따라 카보닐 그룹은 카복실레이트 음이온으로 가수분해되어 최 종적으로는 에틸렌글리콜과 테레프탈산으로 분해됨으로써 분자 사슬 절 단이 되고. 테레프탈산은 나트륨염이 되어 물에 용해되기 때문에 표면에 서 제거됨으로써 표면에 나노 수준의 거칠기가 형성되는 것이다 [16,17,39].

알칼리 감량 가공은 많은 선행연구에 따르면 알칼리 처리 시간, 온도, 용액의 농도 및 촉진제의 영향을 받으며, Han 등[13]의 연구에서 시간에 따라 감량률이 비례하여 증가하고 이에 따라 더 치밀하고 깊은 나노크레 이터가 형성되는 것을 확인하였다.

폴리에스터 직물은 직물의 짜임에 의해 고유의 마이크로 거칠기를 가 지므로 알칼리 감량 가공을 하면 나노 수준의 거칠기가 생성되어 이중거 칠기를 가지게 된다. 그러나 알칼리 감량 가공 많은 극성 작용기들이 도 입되어 표면은 친수성을 띠게 되므로, 따라서 표면에너지를 낮추는 Han 등[13]과 Youn 등[16]은 불소계 고분자 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane(PFDTS)를 딥코팅 및 블레이드 코팅을 함으로써 초소수성 직물을 구현하였다.



Figure 6. Mechanism of alkaline hydrolysis of PET.



Figure 7. Sem image of hydrolyzed PET under different alkaline hydrolysis times [13].

3. 열에이징을 통한 소수성 구현

화학적 에칭으로 인해 도입된 극성기는 열처리 과정을 제어함으로써 어떠한 화학 물질의 사용 없이 직물 자체의 분자 사슬 재배열을 통해 초 소수성을 달성시킬 수 있다. 이 과정을 열에이징이라고 하며, 에이징이 란 시간에 따른 표면 소수성 회복으로 이는 곧 접촉각의 상승을 뜻한다 [19]. 화학적 에칭으로 도입된 극성 작용기들로 인해 표면에너지가 높아 짐에 따라 표면에너지 구배가 형성되는데 이는 극성 작용기가 표면에서 부터 시료의 하단부로 움직일 수 있는 힘인 driving force를 크게 해주며 (Figure 8), 따라서 이를 낮추고자 하는 본래 표면 성질에 의해 고분자 사슬의 회전 및 병진 운동이 일어나 본래의 소수성을 회복하게 된다 [20,21]. 에이징은 시간, 상대습도, 열 등의 조건 하에서 일어나는데 특히 열에 의해 분자 사슬 mobility가 커져서 가장 빠르고 높은 소수성 회복력 을 보였다[22]. 따라서 Li 등[40]과 Kim 등[41]은 산소 플라즈마 에칭 및 가공 후 열에이징하여 알칼리 감량 XPS(X-ray Photoelectron Spectrometer)를 통해 화학적 구성 및 결합 비율을 분석한 결과 열에이 징 시 분자사슬의 재배열이 일어남에 따라 표면에너지가 낮아지고 소수 성이 회복되는 것을 확인하였다. 또한 열에이징은 시료의 특성에 영향을 받으며 Oh 등[21]은 다양한 화학적 조성을 지니는 시료들에 산소 플라즈 마 에칭 후 열에이징하여 소수성 회복 거동을 살펴봄으로써 본래 낮은 표면에너지를 가지는 시료일수록 더 빠른 소수성 회복을 보이는 것을 확 인하였다. 이와 같이 선행 논문들은 열에이징을 통해 환경 및 인체친화 적인 방법으로 시료의 소수성을 구현하였지만 130℃ 24시간의 조건에서 구현되었다는 점에서 열 에너지 소비가 컸다. 또한 에너지 효율을 고려 한 Kim 등[31]의 연구에서 본래 낮은 표면에너지를 가지므로 산소 플라 즈마 에칭 후 열에이징 시 180°의 높은 접촉각을 보였던 PP 직물이 세 탁하며 물과 접촉함에 따라 내부의 극성기가 표면으로 재배열되어 128.5°의 접촉각을 보이는 것을 확인하였다. 이에 따라 에너지 효율을 고려하면서 초소수성의 내구성을 향상시킬 수 있는 방안이 필요하다.



Figure 8. Schematic representation of the reorientation process.



Figure 9. Aging property by temperature [22].

4. 화학적 기상 증착을 통한 소수성 구현

화학적 기상 증착(Chemical Vapor Deposition, CVD)은 화학 반응을 이 용하여 박막을 형성하는 증착법으로 열, 빛, 전기장 등의 형태로 에너지 를 공급하면, 기체 분자가 자발적으로 화학 반응을 일으킬 수 있는 radical 상태로 활성화되어 기판 표면에서 반응을 일으키며 이루어진다. CVD 기술의 원리 및 공정조건에 따라 radical끼리 기상 반응이 일어나기 도 하고, 대류 또는 확산에 의해 기판 표면으로 radical이 운반되어 표면 반응이 일어나기도 한다. 기판 표면으로 운반된 radical은 물리적으로 흡 착되거나 기판 표면의 원자들과 화학결합을 형성하며, 경우에 따라서는 표면을 따라 이동하여(surface migration) 최적의 위치를 찾아 안정된 연 속적인 그물구조(network)를 형성한다[23,43].

이에 따라 화학적 기상 증착은 정밀하면서 균일하게 증착이 가능하고 내구성이 좋아 반도체 및 기타 전자 부품 및 내마모성을 필요로 하는 기 기 및 부품 제조 분야, 광학, 광전자 및 부식 응용 분야 등 다양한 분야 에 걸쳐 산업계에서 필수적으로 사용되고 있다. 또한 텍스타일 분야에서 도 지속적으로 활용되어 특히 의복, 필터, 웨어러블 센서 등에 사용되는 섬유의 초소수 및 초발유성 가공에 대한 연구 및 개발이 많이 이루어지 고 있다[44-47].

화학적 기상 증착에 사용되는 물질은 다양하다. 그중에서도 특히 실례 인계 화합물을 증착시킬 경우 열에 의해 무수증착(Figure 10)이 가능하다 [24,25]. 이에 Li 등[26]은 층별 조립 다공성 표면에 플루오로알킬실레인 인 FOTS(trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silane)을 화학적 기상 증착하여 내구성을 가지면서도 단층의 얇은 코팅으로 인해 표면에 변화 를 주지 않으며 유연한 초소수성 코팅층을 도출하였다. 그러나 최근에는 제조, 사용 그리고 폐기 과정 시 방출되는 불소 화합물이 독성 화학 물 질인 PFOA(perfluorooctanoic acid)와 PFOS(perfluorooctanesulfonic acid) 로 분해되어 환경 및 인체에 해로운 영향을 끼치므로 C8 이상의 불소 측쇄를 갖는 불소 화합물의 사용이 제한되고 있다[27,28]. 이에 다수의 연구에서 비불소계 실례인 화합물을 화학적 기상 증착하여 소수화 가공 을 시행하였으며, 이와 관련하여 Roe 등[48]은 실례인의 알킬기의 차이 에 따라 물리, 화학적 특성이 달라지게 되는데 알킬 체인의 탄소 원자 수가 증가함에 따라 접촉각이 증가하지만 C8 이상부터는 크게 변화하지 않으며, 세탁 시 탄소 원자 수가 12보다 커질 경우 마모나 기타 응력에 취약해서 소수성의 감소가 일어날 수 있음을 확인하였다. 따라서 Ashraf 등[29]과 Baik 등[30]은 탄소 원자 수가 12인 DTMS(dodecyltrimethoxysilane)를 화학적 기상 증착하였고 성공적으로 초소수성 표면 을 얻어내었다.



Figure 10. Anhydrous deposition mechanism of silane [24].



Figure 11. The development Process illustration of superhydrophobic PET textiles by Chemical Vapor deposition of silane compound (PFDTS) [49].



Figure 12. Superhydrophobic polyester fabric nanorods treated, modified with ODS by vapor deposition [29].

제 2 장 실험

제 1 절 시료 및 시약

본 연구에서 폴리에스터(PET) 100%의 필름(Goodfellow Cambridge Ltd., UK), 직물(Young Poong Filltex Co. Ltd., 한국), 나일론(PA66) 100% 의 필름(Goodfellow Cambridge Ltd., UK), 직물(Testfabrics, Inc., USA)을 사용하였다(Table 1).

정련의 경우, 필름 시료는 아세톤(acetone, Junsei Chemical Co., Japan)에 침지하여 5분 간 초음파 세척을 진행한 후 증류수로 10회 이상 수세하여 상온에서 건조하여 사용하였다. 직물 시료는 속슬렛 추출기 (Figure 13)에 2:1 비율의 벤젠(benzene, 대정화금(주), 한국)과 에탄올 (ethyl alcohol anhydrous, >99.9%, 대정화금(주), 한국)을 혼합한 후, 90℃ 에서 가열하여 추출관 속 직물 시료에 일정량의 용매를 6시간 동안 반복 순환시켜 불순물을 제거하고 이후 증류수로 수세하여 상온에서 건조하였 다[50].

표면거칠기 구현 및 극성기 도입을 위한 산소 플라즈마 에칭 시 99.99%의 산소 가스를 사용하였으며, 알칼리 감량가공 시에는 수산화나 트륨(sodium hydroxide, Junsei Chemical Co., Japan)을 사용하였다.

표면 소수화를 위한 열에이징 공정 시에는 화학 물질의 사용을 전혀 하지 않았고, 화학적 기상 증착 공정 시에는 Dodecyltrimethoxysilane (DTMS, >93.0%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japan)을 사용하였다.

| | 표면에너지 (mN/m) | 접촉각 (°) | Tg (℃) | Tm (℃) | Thickness (mm) | Molecular structure |
|-------------|-----------------|----------------|-----------|-----------|-------------------|------------------------|
| PET fabric | 42 | 0.0±0.0 | 69 | 267 | 0.21 | О О О-ОН |
| PET film | 42 | 83.3±1.2 | 69 | 267 | 0.20 | |
| PA66 fabric | 47 | 0.0±0.0 | 50 | 265 | 0.11 | |
| PA66 film | 47 | 70.1 ± 1.6 | 50 | 265 | 0.50 | |

Table 1. Characteristics of the specimens having different chemical structures and microstructures [51]



Figure 13. Schematic illustration of soxhlet's extractor.

제 2 절 초소수성 가공

1. 나노거칠기 및 극성기 도입 가공

1.1. 알칼리 감량 가공

폴리에스터 직물에 표면거칠기 및 극성기 도입을 위해 알칼리 감량 가공을 실시하였다. 이를 위해 시료 무게 30배의 증류수에 30% w/w의 수산화나트륨 농도 조건의 용액에 70℃에서 5분간 시료를 침지하였다 [52]. 이후 폴리에스터 직물을 흐르는 증류수로 pH7에 도달할 때까지 헹 구었고, 이후 건조 과정 없이 바로 열에이징 및 화학적 기상 증착을 시 행하였다.

1.2. 산소 플라즈마 에칭

폴리에스터 필름 및 나일론 필름, 직물에 표면거칠기 및 극성기 도입 을 위해 산소 플라즈마 에칭을 진행하였다[53]. 플라즈마 에칭 시 장비는 RIE(Reactive Ion Etching) 방식의 Oxford RIE 80 Plus(Oxford Instruments Plc., UK)를 사용하였다. 6cm×6cm 크기의 시료를 실리콘 웨이퍼 위에 내열 캡톤 테이프(kaptone tape)로 사면을 부착한 후, 산소를 20sccm으로 주입하며 챔버 내 압력을 40mTorr로 유지하였다. 이후 전력 200W를 인 가하여 10분간 에칭하였다.

2. 소수화 가공

2.1. 열에이징

시료 표면을 소수화하기 위해서 열에이징을 진행하였다. 자연 대류식 오븐(ThermoStable ON-32, DAIHAN Scientific Co., Korea)을 사용하여 130℃에서 1, 3, 5, 9, 15 그리고 24시까지 변화시키며 시간에 따른 소수 성 회복 거동을 살펴보았다(Table 1)[54].

2.2. 화학적 기상 증착

소수화하기 위한 또 다른 방법으로 Dodecyltrimethoxysilane (DTMS, >93.0%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japan)을 사용하여 화학적 기 상 중착(Chemical vapor deposition, CVD)을 진행하였다. 기상 중착은 자 연 대류식 오븐(ThermoStable ON-32, DAIHAN Scientific Co., Korea)에 세라믹 용기에 담은 DTMS 10ml와 시료를 함께 넣고 130℃에서[30] 0.1, 0.5, 1, 3시간 진행하였으며(Table 1), 시간에 따른 소수성 회복 거동을 관찰하였다.

| Method | Thermal aging | Chemical vapor | | |
|----------------|--------------------|----------------|--|--|
| Methou | mermar aging | deposition | | |
| Pressure(Mpa) | 0.1 | 0.1 | | |
| Temperature(℃) | 130 | 130 | | |
| Time(hours) | 1, 3, 5, 9, 15, 24 | 0.1, 0.5, 1, 3 | | |

Table 2. Conditions for surface hydrophobization

제 3 절 시료의 특성 분석 및 평가

1. 표면 구조 및 화학적 특성

1.1. 표면 구조

시료 표면 구조의 변화를 확인하기 위해 전자 주사 현미경 (Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, AURIGA, Carl Zeiss, Germany)을 사용하였다. 시료가 부도체이므로 SEM 측정 시, 시료 표면에 전자가 누적되어 charging 현상이 일어나는 것을 방지하기 위하 여 백금 코팅기(Sputter Coater, EM ACE200, Leica, Germany)를 사용하 여 30mA에서 150초 동안 약 13nm의 두께로 코팅하여 전도성을 부여하 였다. 이후 SEM stage를 0°로 설정하여 시료 표면을 관찰하였다. 표면 에 형성된 나노 거칠기의 간격은 ImageJ software(National Institutes of Health, USA)로 각 시료마다 SEM 이미지에서 30군데 측정하여 평균하였 다.

1.2. 화학적 성분

화학적 에칭 전, 후 그리고 소수화 전, 후 시료의 화학적 조성 변화를 분석하기 위해 X-선 광전자 분석기(X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS, Axis Supra, Kratos Inc., UK)와 에너지 분산 X선 분광법(Energydispersive X-ray spectroscopy, EDS, Bruker, X Flash Detector 4010, Germany)을 사용하였다.

2. 표면 젖음성 평가

2.1. 정적 접촉각

시료의 표면 젖음성을 평가하기 위해 정적 접촉각은 접촉각 측정 장 치(Theta Lite Optical Tensiometer, KSV Instruments, Finland)를 이용하 여 측정하였다(Figure 14). 측정할 시료를 슬라이드 글라스 위에 테이프 를 사용하여 고정시키고 접촉각 측정 장치의 sample stage에 위치시켰 다. 이후 3.5 ± 0.3µl 와 12.5 ± 0.3µl의 물방울을 적하하고 1초 간격으 로 10초 동안의 접촉각을 측정하였다. 동일 시료에 대하여 측정 위치를 다르게 하여 5곳의 위치에서 측정한 접촉각을 평균하여 1회 실험값으로 하였고, 접촉각 데이터는 총 3회의 실험값을 평균한 값을 수록하였다. 이때 시료 표면이 150° 이상의 정적 접촉각을 가질 때 초소수성을 달성 하였다고 평가하였다.



Figure 14. An image of the water contact angle analyzers.

2.2. Shedding angle

소수화된 시료의 동적 접촉각으로써 Shedding angle을 측정하였다. Shedding angle은 Zimmerman 등[55]에 의해 정적 접촉각 측정 시 물방 울과 시료의 접촉면 확인이 어려울 시 제안된 방법으로, 기울어진 시료 표면으로부터 1cm 떨어진 높이에서 12.5±0.3µl의 물방울을 떨어뜨렸을 때 물방울이 2cm 이상 굴러떨어지는 각도를 측정한다(Figure 15). 본 연 구에서는 shedding angle을 서로 다른 위치에서 5회 측정한 후 평균내어 수록하였다. 이때 shedding angle 평균 각도가 10° 미만일 때 초소수성을 달성하였다고 하였다.



Figure 15. Experimental setting for measuring shedding angle.

2.3. 발수도

비교적 거친 환경에서의 표면 젖음성을 관찰하기 위해 발수도 평가 (water spray test)를 시행하였다. 시료를 시료 틀에 평평하게 부착시키고 250ml의 물을 15cm 위에서 적하시킨 후 AATCC22 기준(Figure 16)에 따 라 0~5등급으로 평가하였다. 3번의 반복 시험 후 평균내어 수록하였으 며, 0등급이 가장 낮은 등급으로 표면과 이면이 완전히 습윤된 상태, 1 등급은 전 표면에 습윤을 나타내는 것, 2등급은 전 표면에 걸쳐 부분적 습윤을 나타내는 것, 3등급은 물이 떨어진 자리에 습윤을 나타내는 것, 4등급은 표면에 약간의 부착 또는 습윤을 나타내는 것, 5등급은 표면에 부착 또는 습윤이 없는 것으로 가장 높은 등급을 나타낸다.



Figure 16. Image of the AATCC water spray tester and standard spray test ratings. Description: 100 points—no sticking or wetting of the specimen face, 90 points—slight sticking or wetting of the specimen face, 80 points—wetting of specimen face at spray points, 70 points—partial wetting of the specimen face beyond the spray point, 50 points—complete wetting of the entire specimen face beyond the spray points, 0 points—complete wetting of the entire face of the specimen.

3. 내구성 평가

3.1. 세탁 내구성

시료의 세탁 내구성 평가를 위해 Terg-O-Tometer(Yasuda Seiki, Japan)을 사용하였으며 1:300 w/w%의 액체 비율로 직물과 증류수를 적 재한 후, 세제 없이 40rpm에서 20분씩 1~5회 진행하였고[41], 전 과정을 3번 반복하여 평균을 낸 값을 사용하였다. 각 세척 횟수마다 정적 접촉 각 및 shedding angle을 측정하여 표면 젖음성 변화를 관찰하였다.

3.2. 마찰 내구성

마찰 내구성을 평가하기 위한 방법으로 테이프 테스트를 진행하였다. 의류 테이프 클리너(Scotch-Brite, 3M) 및 테이프(Scotch 810, 3M)를 사용 하여 5, 10, 15 및 20회까지 반복 시험 후 표면 젖음성 변화를 측정하였 다[41]. 총 3회 반복 실험한 후 평균한 값을 나타내었다.
제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절 가공에 따른 시료 특성 변화

알칼리 감량 및 산소 플라즈마 에칭, 열에이징 및 DTMS CVD 처리에 따른 시료 표면의 특성 변화 관찰을 위해 표면 형태와 표면 성분 분석을 진행하였으며 그 결과는 아래와 같다.

1. 식각 처리에 따른 표면 형태

폴리에스터 직물의 경우 알칼리 감량 가공, 폴리에스터 필름과 나일론 직물 및 필름의 경우는 산소 플라즈마 처리를 하였으며, Scanning Electron Microscope(SEM)을 통해 관찰한 결과는 Figure 17과 같다. 미처 리 시료는 매끈한 표면 형태를 보인 반면, 이중거칠기 생성을 위한 알칼 리 감량 및 플라즈마 에칭에 의해 폴리에스터 직물 표면은 평균 155nm, 폴리에스터 필름과 나일론 직물 및 필름은 평균 209~442nm의 간격으로 표면에 나노 거칠기가 잘 형성되었음을 확인할 수 있다.

더하여 화학적 에칭에 의해 생성된 나노 스케일의 거칠기는 이후 시 행한 네 가지의 대표적인 공정인 열에이징 24h, 화학적 기상 증착 0.5h, 화학적 기상 증착 0.5h 처리 후 열에이징 0.5h, 열에이징 0.5h 처리 후 화학적 기상 증착 0.5h 이후에도 유사한 수준으로 유지되어(Figure 18-21), 소수화 가공이 표면 형태에 거의 영향을 미치지 않음을 확인하 였다.



Figure 17. Scanning electron microscope images of pristine surface and etched surfaces.



Figure 18. Scanning electron microscope images of PET fabrics with various hydrophobic processing. $(\times 15,000; \times 100.000)$







Figure 20. Scanning electron microscope images of PA66 fabrics with various hydrophobic processing. $(\times 15,000; \times 100.000)$



Figure 21. Scanning electron microscope images of PA66 films with various hydrophobic processing. $(\times 15,000; \times 100.000)$

2. 소수화 가공에 따른 표면 성분

2.1. 산소 플라즈마 에칭과 열에이징에 의한 변화

화학적 에칭으로 인해 나노 거칠기가 형성됨과 동시에 극성기 도입으 로 인한 열에이징이 잘 이루어졌는지 확인하기 위해 폴리에스터 필름의 산소 플라즈마 에칭과 열에이징 조건에서 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석으로 표면의 화학적 성분 변화를 측정하였으며, 그 결 과는 Figure 22와 같다. 산소 플라즈마 에칭은 선행연구에 따라 10분, 열 에이징은 130℃에서 24시간의 최적 조건에서 진행하였다.

그 결과, 미처리 폴리에스터 필름 표면에서 C-C결합을 나타내는 284.49eV, C-O결합을 나타내는 286.35eV, C=O결합을 나타내는 288.57eV, 그리고 O=C-O결합을 나타내는 290.99eV에서 피크가 검출되었다[18]. 결 합 비율을 확인한 결과로는, 본래의 폴리에스터 분자 구조에 의해 모든 시료에서 C-C결합 비율이 가장 높게 나타났다.

하지만 산소 플라즈마 에칭 후에는 표면 분자 사슬 절단이 일어나 C-C 결합이 감소하였으며, 도입된 극성 작용기에 의해 C-O결합, C=O결합, O=C-O결합은 증가하였다. 산소 플라즈마 에칭 후 24시간 열에이징 처리 한 후에도 C-C결합은 감소하고 C-O, C=O, O=C-O 결합이 증가하였으며 따라서 산소 플라즈마 에칭 후 열에이징한 후의 소수성 회복은 표면 분 자 사슬 재배열에 의한 것임을 확인하였다.



Figure 22. XPS survey spectra of PET film, 10min plasma etched PET film, 10min plasma etched and thermal aged at 130℃ for 24h PET film

2.2. 알칼리 감량과 화학적 기상 증착에 따른 변화

알칼리 감량 가공 이후 DTMS CVD 처리한 직물에 대해 DTMS가 표면 에 잘 증착되었는지 확인하기 위해 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 하였으며 그 결과는 Figure 23와 같다. 이때 CVD 효과가 나타나기 시작한 최소 시간인 30분 증착 시료에 대해 분석을 진 행하였다.

EDS 분석 시 백금(Pt) 코팅이 이루어진 상태에서 진행하므로 Figure 23에서 각각 백금 원소에 대한 peak이 나타났으며, 폴리에스터의 경우 탄소 C, 산소 O, 수소 H로 DTMS의 경우 탄소 C, 산소 O, 수소 H, 규소 Si로 구성되어 있기 때문에 DTMS의 증착 여부는 Si peak를 통해 확인할 수 있었다. 화학적 기상 증착 처리 후 직물 표면의 atomic concentration 이 C 61.78 at.%, O 37.48 at.%, Si 0.74 at.%로 Si peak이 나타나 표면에 DTMS가 증착되었음을 확인하였다.



Figure 23. EDS patterns of fabrics (a) Untreated PET fabric, (b) PET fabric chemical vapor deposited with DTMS after alkaline hydrolysis treatment.

제 2 절 공정에 따른 표면 젖음성

1. 열에이징

폴리에스터 필름에 산소 플라즈마 에칭 후, 최적 조건 24시간 열에이 징 시 정적 접촉각 165.5°, shedding angle 0°로 초소수성이 구현되었 다. 그러나 열에이징으로 달성된 초소수성 표면은 물에 닿으면 분자사슬 재배열이 되기 쉬워, 시간의 흐름에 따라 접촉각이 점점 저하되는 경향 을 보이다가 140일 경과 후에는 정적 접촉각이 150° 미만을 나타냈다 (Figure 24). 뿐만 아니라 열에이징 처리 후 24시간만 지나도 접촉각 측 정 시 물방울 흔적이 남으며 pinning되는 모습을 보였다(Figure 24).

따라서 열에이징 시간에 따른 표면 젖음성 변화를 살펴보았다. 알칼리 감량 가공을 한 폴리에스터 직물과 산소 플라즈마 에칭을 처리한 폴리에 스터 필름, 나일론 필름 및 직물을 130℃에서 24시간까지 에이징하여 시 간에 따른 접촉각과 shedding angle을 확인하여 표면 소수성 회복 정도 를 관찰하였으며 그 결과 Figure 25, 26과 같다.

먼저 나일론의 경우, 24시간까지 열에이징하였음에도 150° 미만의 정 적 접촉각을 나타냈다. 반면 폴리에스터는 24시간 열에이징 후 표면 구 조가 다른 필름과 직물 모두에서 초소수성이 구현되었음을 확인하였다.

특히 폴리에스터의 경우, 3시간 열에이징했을 때 필름이 초소수성을 만족하였고 직물은 정적 접촉각이 150°에 근접함으로써 3시간 열에이징 후 화학적 기상 증착을 처리함으로써 초소수성 및 내구성을 보완할 수 있다고 판단되었다.

이처럼 폴리에스터가 나일론에 비해 쉽고 빠르게 초소수성을 회복 거 동을 보이는 것은 표면에너지의 차이에 따라, 폴리에스터에 비해 상대적 으로 표면에너지가 높은 나일론의 경우 분자 사슬 재배열을 촉진하려는 소수성 회복 속도가 낮기 때문임을 확인하였다[54,56].



Figure 24. Decrease in hydrophobicity of plasma etched and thermal aged PET film depending on time. Contact angle(blue) and shedding angle(red) of PET film after 1, 7, 28, 84, 140 days and pinning effect(right) after 1 day.



Figure 25. Static contact angles and shedding angles of etched and thermal aged PET samples depending on aging durations.



Figure 26. Static contact angles and shedding angles of etched and thermal aged PA66 samples depending on aging durations.

2. 화학적 기상 증착

화학적 기상 증착 시간에 따른 표면 젖음성 변화를 살펴보기 위해 알 칼리 감량 가공을 한 폴리에스터 직물과 산소 플라즈마 에칭을 처리한 폴리에스터 필름, 나일론 필름 및 직물을 130℃에서 0.1, 0.5, 1, 3시간까 지 DTMS를 증착하여 시간에 따른 접촉각과 shedding angle을 확인하여 표면 소수성 회복 정도를 관찰하였다. 그 결과 Figure 27, 28과 같다.

폴리에스터와 나일론 시료 모두 0.1시간 화학적 기상 증착 처리 시 초 소수성을 만족하지 못하였으며 특히 나일론이 폴리에스터보다 소수성이 낮았다. 그러나 30분이 된 시점부터 폴리에스터 필름 및 직물, 나일론 필름 및 직물의 모든 시료에서 초소수성이 달성되었다. 이는 DTMS가 결 합할 수 있는 충분한 시간에서는 나일론의 극성기가 결합하는 데 유리하 게 작용한 것으로 사료된다. 따라서 화학적 에칭으로 인해 도입된 극성 기는 나일론뿐만 아니라 폴리에스터의 화학적 기상 증착에도 효과적임을 확인하였다.

증착 시간이 3시간까지 시간이 증가할수록 정적 접촉각은 점점 더 높 아지고 기울기각은 낮아지는 경향을 보였지만 30분 만에도 초소수성이 만족하였으므로 추후 열에이징을 보완하고자 하는 화학적 기상 증착 시 간으로는 에너지 및 화학 물질의 사용을 최소한 사용하는 시간인 30분을 기준으로 설정하였다.



Figure 27. Static contact angles and shedding angles of etched and DTMS deposited PET samples depending on CVD durations.



Figure 28. Static contact angles and shedding angles of etched and DTMS deposited PA66 samples depending on CVD durations.

3. 열에이징과 화학적 기상 증착

앞서 설정한 열에이징 3시간을 기준으로 하여, 알칼리 감량 가공을 한 폴리에스터 직물에 대해 열에이징 3시간 처리하고 화학적 기상 증착 시 간을 0, 0.5, 1, 3h로 조절하여 처리한 후 표면 젖음성을 확인하였다. 그 결과는 Figure 29와 같으며, 모든 조건에서 초소수성이 만족되지 않은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 열에이징에 의해 고분자 사슬의 회전 및 병진 운동이 일어난 후에는 화학적 기상 증착이 효과적이지 않음을 확인하였다.

이에 공정 순서를 변경하여 알칼리 감량 가공을 한 폴리에스터 직물 에 화학적 기상 증착 30분 처리 후, 열에이징 시간을 0, 0.5, 1, 3h로 조 절하여 처리하였다. 이에 대한 표면 젖음성을 확인한 결과, 화학적 기상 증착 30분에서 정적 접촉각 155.9° ±2.6°, shedding angle 6.6° ±0.4°, 화학적 기상 증착 30분 후 열에이징 30분 처리에서 정적 접촉각 159.8° ±2.0°, shedding angle 3.8° ±0.1° 으로 앞의 두 조건에서 초소 수성을 만족하였다.(Figure 30) 이 때 화학적 기상 증착 30분에서보다 화 학적 기상 증착 30분 후 열에이징 30분 처리 시 초소수성이 더욱 향상되 었고, 반면 화학적 기상 증착 30분 후 열에이징 1시간 또는 3시간 처리 조건에서처럼 화학적 기상 증착 처리 시간 대비 열에이징 처리 시간이 길어질 경우 초소수성을 만족하지 못하였다.

이는 화학적 기상 증착을 먼저 처리하여 DTMS와 표면 극성기가 결합 된 상태에서 열에이징을 처리하면 표면에 잔존하는 반응기 간의 crosslinking을 촉진하여 경화 작용을 하는 것으로 사료된다. 그러나 먼저 처리된 화학적 기상 증착의 시간보다 이후 처리되는 열에이징 시간이 길 어질 경우에는 초소수성 구현에 불리하였다. 이는 열에이징 처리 시간이 더 길어지면 열에너지로 인해 분자 운동이 활발해지면서 수소결합을 비 롯한 DTMS와 표면 간의 결합이 끊어지며 오히려 소수성이 낮아진 것으 로 사료된다. 화학적 기상 증착 처리를 먼저 할 때, 화학적 기상 증착 처리 시간이 열에이징 처리 시간보다 긴 조건에서만 초소수성이 구현되는 것에 대해 증명하고자 화학적 기상 증착을 1시간과 3시간까지 늘려 처리한 후 열에 이징의 처리 시간을 달리해보았다. 그 결과 Table 3와 같으며, 역시 화학 적 기상 증착 시간에 비해 열에이징 시간이 길어지면 소수성이 감소되는 경향을 보이는 것을 확인하였다.



Figure 29. Static contact angles and shedding angles of alkaline hydrolyzed, 3h thermal aged and DTMS deposited PET fabrics.



Figure 30. Static contact angles and shedding angles of alkaline hydrolyzed, DTMS deposited 0.5h and thermal aged PET fabrics.

Table 3. Static contact angles and shedding angles of PET fabric with thermal aged after alkaline hydrolyzed and DTMS deposition treatment

| 순 서 | CVD | 30 | 30 | 30 | 30 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 |
|--------------|---------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------|--------|--------|
| | Thermal aging | 0 | 30 | 1 | 3 | 0 | 30 | 1 | 3 | 0 | 30 | 1 | 3 |
| CA(°) | | 155.9 | 159.8 | 149.1 | 149.7 | 159.3 | 154.9 | 158.7 | 148.6 | 160.4 | 180.0 | 180.0 | 159.3 |
| | | (±2.6) | (±2.0) | (±2.9) | (± 1.5) | (± 2.7) | (± 2.5) | (± 2.6) | (± 2.1) | (± 1.5) | (±0.0) | (±0.0) | (±3.6) |
| $ChA(\circ)$ | | 6.6 | 3.8 | 15.0 | 11.7 | 5.5 | 5.6 | 4.4 | 13.2 | 4.1 | 5.4 | 5.3 | 6.2 |
| | DIIA() | (±0.4) | (±0.1) | (±0.5) | (±0.4) | (±0.2) | (±0.3) | (±0.3) | (±0.4) | (±0.5) | (±0.2) | (±0.3) | (±0.3) |

4. 초소수성 구현을 위한 최적 조건 도출

앞선 실험을 통해 초소수성을 만족하는 화학적 기상 증착 30분, 화학 적 기상 증착 30분 처리 후 열에이징 30분 처리의 두 가지 조건을 찾아 내었다. 이후 나머지 시료 폴리에스터 필름, 나일론 필름 및 직물에 대 해서도 동일한 조건으로 처리하여 표면 젖음성(Figure 31)을 살펴보았다.

그 결과 모든 시료가 두 조건 처리 후 열에이징 24시간 처리와 비교 하여 향상된 초소수성을 확인하였으며 먼저 화학적 기상 증착 30분 처리 조건에 대해 폴리에스터 필름은 161.5° ±2.3° 의 정적 접촉각, 0.0° ±0.0° 의 shedding angle을, 폴리에스터 직물은 155.9° ±2.6° 의 접촉각과 6.6°±0.4°의 shedding angle, 나일론 필름은 정적 152.6° ±2.4° 의 정적 접촉각, 1.7° ±0.4° 의 shedding angle, 나일론 직 물은 158.1° ±1.7° 의 정적 접촉각과 0.6° ±0.8° 의 shedding angle을 보이며 초소수성이 달성되었다. 화학적 기상 증착 30분 처리 조건에 대 해서는 폴리에스터 필름은 165.5°±1.8°의 정적 접촉각, 0.0°±0.0°의 shedding angle을, 폴리에스터 직물은 159.8° ±2.0° 의 정적 접촉각과 3.8° ±0.1° 의 shedding angle, 나일론 필름은 163.9° ±1.4° 의 정적 접 촉각, 0.4° ±0.1° 의 shedding angle, 나일론 직물은 160.6° ±1.0° 의 정 적 접촉각과 0.5° ±0.1° 의 shedding angle을 보이며 동일하게 초소수성 이 달성되었음을 확인하였다. 그러나 모든 시료에서 화학적 기상 증착 30분 처리 조건보다 화학적 기상 증착 30분 처리 후 열에이징 30분 처리 시 더 높은 정적 접촉각과 낮은 shedding angle을 보였다.

발수도 테스트 결과(Figure 32)에서도 열에이징 24시간의 조건에서는 폴리에스터 필름 1등급, 폴리에스터 직물 1등급, 나일론 필름 1등급, 나 일론 직물 0등급으로 낮은 발수도를 보였던 반면, 화학적 기상 증착 30 분 처리 시 폴리에스터 필름 4등급, 폴리에스터 직물 4등급, 나일론 필 름 3.5등급, 나일론 직물 3.5등급으로 높은 발수도를 보였으며 화학적 기 상 증착 30분 처리 후 열에이징 30분 처리 후에는 폴리에스터 필름 5등

급, 폴리에스터 직물 5등급, 나일론 필름 4등급, 나일론 직물 4등급으로 발수도가 더욱 개선되었음을 확인하였다. 시료의 화학적 조성에 따라서 비교해보았을 때, 초소수성 가공 후 발수도는 폴리에스터 시료가 나일론 시료보다 높았다. 이는 발수도 평가 시 낙하된 물방울이 표면의 나노 거 칠기 사이로 침투하였을 때, 고유한 표면에너지가 더 낮은 폴리에스터 시료[54]가 물방울을 반발하기에 유리했던 것으로 사료된다. 특히 폴리에 스터 직물은 shedding angle이 나머지 시료보다 높음에도 발수도가 가장 높게 나타났는데(Figure 31, Figure 32), 이는 직물의 고유한 마이크로 구 조와 가공에 의한 표면 나노 거칠기의 영향으로 사료된다. 알칼리 감량 가공에 의한 폴리에스터 섬유 표면의 나노 거칠기는 플라즈마 에칭에 의 한 나머지 시료 표면의 나노 거칠기보다 조밀하고 얕게 형성되었기에 (Figure 17), 나머지 시료들은 폴리에스터 직물보다 물방울과의 접촉면적 이 작고 나노 거칠기 사이에 포함된 공기층이 많아 물방울이 굴러 떨어 지기에 유리했던 것으로 생각된다[57]. 반면에, 발수도 평가 시에는 높은 높이에서 다량의 물을 낙하시키기 때문에 표면이 물을 반발하려는 capillary pressure가 물이 침윤하려는 effective water hammer pressure 와 dynamic pressure보다 커야 한다[58]. Capillary pressure는 표면의 거 칠기 간격에 반비례하므로, 폴리에스터 시료가 나일론 시료보다 나노 거 칠기 간격이 작아 물방울을 반발하기에 유리하다. 특히 폴리에스터 직물 은 필름과 달리 경사와 위사가 교차하며 마이크로 거칠기와 기공이 존재 하므로 물방울이 표면에 충돌할 때 가해지는 effective water hammer pressure의 영향을 상대적으로 적게 받는다[59]. 그 결과, shedding angle 이 더 높더라도 발수도가 높았던 것으로 사료된다.

이를 토대로, 화학적 기상 증착 30분 후 열에이징 30분 > 화학적 기상 증착 30분 > 열에이징 24시간 순으로 초소수성 및 발수도가 좋았으며 특 히 나일론의 경우 탄소 사슬의 유연성으로 인해 내열성이 좋지 않아 24 시간 열에이징 시 황변이 일어나는데, 화학적 기상 증착 30분 후 열에이 징 30분 처리의 공정 시간은 1시간으로 감소하여 황변이 일어나지 않으 므로 향상된 초소수성을 가지는 최적의 조건으로 도출하였다(Figure 33).



Figure 31. Static contact angles and shedding angles of DTMS 0.5h deposited, 0.5h thermal aged after DTMS 0.5h deposited and 24h thermal aged PET films, fabrics, PA66 films, fabrics.



Figure 32. Water spray tests grades of PET fabrics with different conditions. (CVD 0.5h, CVD 0.5h + thermal aging 0.5h, thermal aging 24h)

| | PET fabric | PA66 fabric |
|------------------------------------|------------|-------------|
| Thermal aged 24h | | |
| CVD 0.5h + Thermal aged 0.5h | | |

Figure 33. Images of water spray tests on PET and PA66 fabrics. (thermal aging 24h, CVD 0.5h + thermal aging 0.5h)

제 3 절 초소수성 직물의 내구성

1. 세탁 내구성

실제 의류 관리 시 직물의 내구성을 평가하기 위해 세탁 후 초소수성 의 내구성을 확인하였다. 세탁 내구성 평가는 세탁 횟수에 따른 표면 젖 음성 변화를 확인하는 것으로 이루어졌으며, 폴리에스터 직물에 대한 열 에이징 24시간, 화학적 기상 증착 30분, 화학적 기상 증착 30분 후 열에 이징 30분의 3가지 조건에 대해 평가하였다.

그 결과 Figure 34에서 보이는 것과 같이 화학적 기상 증착 30분 후 열에이징 30분 처리한 조건에서 가장 높은 내구성을 갖는 것을 확인하였 다.



Figure 34. Durability of superhydrophobicity for the different hydrophobic treatments; CVD for 0.5h, thermal aging for 24h and CVD for 0.5h followed by thermal aging for 0.5h. Static contact angles and shedding angles of PET fabrics after 0, 1, 2, 3, 4 and 5 washing cycles.

2. 마찰 내구성

마찰 내구성을 확인하기 위한 테이프 테스트(Figure 35, 36)는 의류 테이프 클리너와 테이프 두 가지 방법으로 진행하였으며 5, 10, 15, 20회 반복 시험 후 표면 젖음성을 측정하여 확인하였다.

그 결과 두 가지 테스트에서 모두 화학적 기상 증착 30분 처리 후 열 에이징을 추가로 30분 처리했을 때 열에이징 24시간의 조건보다 내구성 이 향상되었으며, 화학적 기상 증착 30분 처리한 조건에 대해서도 높은 내구성을 보였다. 특히 20번까지 테스트를 진행했음에도 두 종류의 테이 프에 대해서 모두 정적 접촉각 151.5°±1.9°와 150.1°±2.0°, shedding angle 7.6°±0.4°와 9.3°±0.2°으로 초소수성을 만족하는 것 을 확인하였다.

이에 따라 화학적 기상 증착 30분 처리 후 열에이징 30분 처리 조건 을 화학적 사용 및 열에너지를 최소화하면서 내구성을 가지는 최적의 조 건으로 도출해내었다.



Figure 35. Static contact angles and shedding angles of superhydrophobic PET fabrics after tape(Scotch-Brite, 3M) tests.



Figure 36. Static contact angles and shedding angles of superhydrophobic PET fabrics after tape(Scotch 810, 3M) tests.

제 5 장 요약 및 결론

본 연구에서는 열에이징 방법이 화학 물질의 사용이 전혀 없어 환경 친화성이 우수하지만 내구성이 부족하므로 이를 개선하는 직물 가공 방 안을 제안하고자 하였다. 이를 위해 표면 구조 및 화학 구조가 다른 폴 리에스터와 나일론 시료에 알칼리 감량 가공 및 산소 플라즈마 에칭하여 나노 거칠기를 도입한 후 열에이징과 화학적 기상 증착 공정을 순서 및 처리 시간을 다르게 하여 병행하였다. 이후 표면 젖음성을 분석하고 내 구성 평가를 통해 최적의 조건을 도출하였다.

따라서 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. 열에이징 처리 시간에 따라, 3시간부터 모든 시료에서 물방울이 굴 러 떨어지고 폴리에스터 필름은 초소수성이 만족되었으며 24시간 처리 시 폴리에스터 시료는 초소수성을 보인 반면 나일론 시료는 초소수성을 만족하지 못하였다. 이는 나일론 시료의 경우 분자구조에 극성기(-OH)를 함유하고, 고유한 표면 에너지가 상대적으로 높아 열에이징 시 분자 사 슬 재배열을 촉진하려는 소수성 회복 속도가 낮기 때문으로 보인다. 또 한 열에이징 24시간 처리한 폴리에스터 필름 표면은 하루만 경과하여도 물방울이 굴러 떨어지지 않았으며 시간이 지남에 따라 정적 접촉각도 서 서히 낮아졌다.

2. 화학적 기상 증착 처리 시간에 따른 표면 젖음성을 살펴본 결과, 30분 이상이 되면 모든 시료에서 초소수성이 구현되었다. 화학적 기상 증착을 단독 처리하였을 때 처리 시간에 따라 10분일 때는 나일론 시료 가 폴리에스터 시료보다 소수성이 낮지만, 30분 이상의 DTMS가 결합할 수 있는 충분한 시간 처리 시에는 나일론의 극성기가 결합하는 데 유리 하게 작용되어 표면 젖음성이 유사한 수준으로 나타났다. 3. 열에이징을 보완하기 위한 방법으로 열에이징 3시간 처리 후 화학 적 기상 증착 시간을 달리해가며 처리하였다. 그 결과, 화학적 기상 증 착 처리 시간이 길어질수록 정적 접촉각이 조금씩 높아지고 shedding angle이 낮아지는 경향을 보였지만 DTMS를 3시간까지 기상 증착한 후에 도 초소수성을 만족하지 못하였다. 이는 열에이징을 우선 처리하게 되면 비극성기가 표면으로 재배열되어 이후 DTMS가 표면에서 화학적 결합하 기 어렵게 된 것으로 사료된다.

4. 이에 공정 순서를 변경하여 화학적 기상 증착 30분을 기준으로 열에이징 시간을 달리하여 처리하였다. 그 결과 화학적 기상 증착 30분, 화학적 기상 증착 30분 처리 후 열에이징 30분 처리 조건에서 초소수성 을 만족하였으며, 모든 시료에서 화학적 기상 증착 30분 처리 후 열에이 징 30분 처리했을 때가 화학적 기상 증착을 단독 처리하였을 때보다 높 은 정적 접촉각과 낮은 shedding angle이 나타났다. 이는 화학적 기상 증 착으로 DTMS가 표면 극성기와 결합 후, 열에이징 처리하면 표면에 잔존 하는 반응기 간 crosslinking을 촉진되어 경화 작용이 일어나기 때문으로 사료된다. 또한, 먼저 처리된 화학적 기상 증착의 시간보다 이후 처리되 는 열에이징 시간이 길어질 경우에는 열에너지로 인해 분자 운동이 활발 해지면서 수소결합을 비롯한 DTMS와 표면 간의 결합이 끊어지는데 영 향을 주게 되므로 오히려 소수성 구현에 불리하였다.

5. 또한 발수도 평가에서도 모든 시료에 대해 화학적 기상 증착 30분 처리 후 열에이징 30분 처리한 조건이 화학적 기상 증착이나 열에이징을 단독으로 처리했을 때보다 발수도 등급이 높게 나타났으며, 특히 폴리에 스터 시료가 나일론 시료보다 높은 발수도를 보였다. 이는 표면에너지가 더 낮은 폴리에스터 시료가 물방울을 반발하기에 유리했던 것으로 사료 되며, 특히 폴리에스터 직물은 고유의 마이크로 거칠기와 기공을 가지므 로 상대적으로 effective water hammer pressure의 영향을 적게 받아 비 교적 높은 shedding angle을 가지더라도 발수도가 높았다.

6. 내구성을 가지는 최적 조건 도출을 위해 초소수성이 구현된 폴리 에스터 직물에 대해 세탁 내구성과 마찰 내구성을 확인하였는데, 화학적 기상 증착 30분 처리 후 열에이징 30분 처리한 경우에 가장 높은 정적 접촉각과 낮은 shedding angle을 보였으며, 테이프로 20회 마찰 후에도 유일하게 초소수성을 유지하였다. 따라서 본 연구에서는 화학적 기상 증 착 30분 처리 후 열에이징 30분 처리 조건을 내구성이 우수한 초소수성 직물 가공을 위한 최적 조건으로 도출하였다.

본 연구의 결과에서 소재의 화학적 조성과 공정 순서 및 시간의 차이 에 따라, 표면 분자의 재배열이나 화학적 결합 차이로 인해 초소수성 및 내구성이 다르게 나타남을 확인하였다. 또한, 초소수성 가공 시 직물의 고유한 마이크로 구조는 물방울과의 접촉면적을 줄여 발수도를 높이는데 유리하게 작용함을 확인하였다. 따라서 이를 통해 열에이징은 소재 고유 의 표면에너지가 낮아야 하지만, 화학적 기상 증착 처리 후에 열에이징 을 처리함으로써 표면에너지가 다소 높더라도 화학적 결합을 통해 초소 수성과 내구성을 향상시킬 수 있는 직물 가공에서의 최적 조건을 도출하 였다는 점에서 의의를 가진다.

참고문 헌

- Ma, M., & Hill, R. M. Superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2006, 11(4), 193–202.
- Sun, T., Feng, L., Gao, X., & Jiang, L. Bioinspired surfaces with special wettability. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38(8), 644–652.
- Huang, X. J., Kim, D. H., Im, M., Lee, J. H., Yoon, J. B., & Choi, Y. K. "Lock-and-Key" geometry effect of patterned surfaces: wettability and switching of adhesive force. *Small*, 2009, 5(1), 90-94.
- Jin, M., Xing, Q., & Chen, Z. A review: natural superhydrophobic surfaces and applications. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2020, 11(2), 110.
- Nosonovsky, M., & Bhushan, B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009, 14(4), 270–280.
- Bhushan, B., Jung, Y. C., & Koch, K. Self-cleaning efficiency of artificial superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2009, 25(5), 3240-3248.
- Danso, D., Chow, J., & Streit, W. R. Plastics: environmental and biotechnological perspectives on microbial degradation. *Applied and environmental microbiology*, 2019, 85(19), e01095–19.

- Wohlfart, E., Fernandez-Blazquez, J. P., Arzt, E., & del Campo, A. Nanofibrillar patterns on PET: the influence of plasma parameters in surface morphology. *Plasma Processes and Polymers*, 2011, 8(9), 876-884.
- Jaffe, M., & Menczel, J. "Polyester fibers," in *Thermal Analysis of Textiles and Fibers*, United Kingdom, UK: Woodhead Publishing, 2020, 133–149.
- Amel, E. E., Guo, Y., Shi, J., Ding, K., & Zhang, J. Synergistic Effect of atmospheric pressure plasma pre-treatment on alkaline etching of polyethylene terephthalate fabrics and Films. *Plasma Science and Technology*, 2016, 18(4), 346.
- 11. Levkin, P. A., Svec, F., & Frechet, J. M. Porous polymer coatings: a versatile approach to superhydrophobic surfaces. *Advanced functional materials*, 2009, 19(12), 1993–1998.
- Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Newton, M. I., Chabrol, G., & Perry, C. C. Dual-scale roughness produces unusually water-repellent surfaces. *Advanced Materials*, 2004, 16(21), 1929–1932.
- Han, M. S., Park, Y., & Park, C. H. Development of superhydrophobic polyester fabrics using alkaline hydrolysis and coating with fluorinated polymers. *Fibers and Polymers*, 2016, 17(2), 241–247.
- 14. 이정민, 김진우, 김공주, & 구강. *섬유 가공학*, 파주: 형설 출판사, 1998.

- 15. Kallay, N., Grancari, A. M., & Tomi, M. Kinetics of polyester fiber dissolution. *Textile Research Journal*, 1990, 60(11), 663–668.
- Youn, S., & Hee Park, C. Development of breathable Janus superhydrophobic polyester fabrics using alkaline hydrolysis and blade coating. *Textile Research Journal*, 2019, 89(6), 959–974.
- Dave, J., Kumar, R., & Srivastava, H. C. Studies on modification of polyester fabrics I: Alkaline hydrolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, 33(2), 455–477.
- Oh, J. H., & Park, C. H. Robust fluorine-free superhydrophobic PET fabric using alkaline hydrolysis and thermal hydrophobic aging process. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303(7), 1700673.
- Tsougeni, K., Vourdas, N., Tserepi, A., Gogolides, E., & Cardinaud, C. Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: from stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2009, 25(19), 11748-11759.
- 20. Mortazavi, M., & Nosonovsky, M. A model for diffusion-driven hydrophobic recovery in plasma treated polymers. *Applied Surface Science*, 2012, 258(18), 6876–6883.
- 21. Oh, J. H., Ko, T. J., Moon, M. W., & Park, C. H. Nanostructured fabric with robust superhydrophobicity induced by a thermal hydrophobic ageing process. *RSC Advances*, 2017, 7(41),

25597-25604.

- 22. De Geyter, N., Morent, R., & Leys, C. Influence of ambient conditions on the ageing behaviour of plasma-treated PET surfaces. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2008, 266(12-13), 3086-3090.
- Sun, L., Yuan, G., Gao, L., Yang, J., Chhowalla, M., Gharahcheshmeh, M. H., Gleason, K. K., Choi, Y. S., Hong, B. H., & Liu, Z. Chemical vapour deposition. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, 1(1), 1–20.
- 24. Arkles, B. Hydrophobicity, hydrophilicity and silane surface modification. Gelest Inc, 2006, 1–73. [Online]. Available: http://www.gelest.com
- Leyden, D. E., Collins, W. "7. Silylated Surface," in *Midland Macromolecular Monographs*. New York, NY: Gordon and Breach Science Publishers, 1980.
- 26. Li, Y., Li, L., & Sun, J. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(35), 6265–6269.
- Joensen, U. N., Bossi, R., Leffers, H., Jensen, A. A., Skakkebæk, N. E., & Jørgensen, N. Do perfluoroalkyl compounds impair human semen quality?. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117(6), 923–927.

- 28. Lindstrom, A. B., Strynar, M. J., & Libelo, E. L. Polyfluorinated compounds: past, present, and future. Environmental science & technology, 2011, 45(19), 7954–7961.
- Ashraf, M., Campagne, C., Perwuelz, A., Champagne, P., Leriche, A., & Courtois, C. Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing zinc oxide nanorods. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394, 545–553.
- 30. Baik, K., Park, S., Yun, C., & Park, C. H. Integration of polypyrrole electrode into piezoelectric PVDF energy harvester with improved adhesion and over-oxidation resistance. *Polymers*, 2019, 11(6), 1071.
- 31. Kim, S., Oh, J. H., & Park, C. H. Development of energy-efficient superhydrophobic polypropylene fabric by oxygen plasma etching and thermal aging. *Polymers*, 2020, 12(11), 2756.
- 32. Young, T. An essay on the cohesion of fluids, *Philosophical transactions of the royal society of London*, 1805, 95, 65–87. 10.1098/rstl.1805.0005.
- 33. Wenzel, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8), 988–994.
- Cassie, A. B. D., & Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*, 1944, 40, 546–551. 10.1039/TF9 4000546.
- 35. Clavijo, C. E., Crockett, J., & Maynes, D. Wenzel to Cassie

transition during droplet impingement on a superhydrophobic surface. *Physical Review Fluids*, 2016, 1(7), 073902.

- 36. Farzam, M., Beitollahpoor, M., Solomon, S. E., Ashbaugh, H. S., & Pesika, N. S. Advances in the Fabrication and Characterization of Superhydrophobic Surfaces Inspired by the Lotus Leaf. *Biomimetics*, 2022, 7(4), 196.
- 37. Bormashenko, E. Wetting transitions on biomimetic surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences,* 2010, 368(1929), 4695–4711.
- Bhushan, B., & Nosonovsky, M. The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, 368(1929), 4713–4728.
- 39. Moeller, H. W. *Progress in polymer degradation and stability research.* NY, USA: Nova Publishers. 2008.
- Li, Y. P., & Lei, M. K. Nanotexturing and wettability ageing of polypropylene surfaces modified by oxygen capacitively coupled radio frequency plasma. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, 30(10), 965–972.
- 41. Kim, H., Oh, J. H., & Hee Park, C. Superhydrophobic fabric mixed with polyester and cotton yarns modified by alkaline treatment and thermal aging. *Textile Research Journal*, 2021, 91(11–12), 1274–1289.
- 42. Choy, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, 2003, 48(2), 57–170.
- 43. Pierson, H. O. *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications.* NY, USA: William Andrew Publishing, 1999.
- 44. Wilson, J. I. B. "6. Textile surface functionalisation by chemical vapour deposition (CVD)," in *Surface Modification of Textiles*. United Kingdom, UK: Woodhead Publishing, 2009, 126–138.
- 45. Spear, K. E. Principles and applications of chemical vapor deposition (CVD). *Pure and Applied Chemistry*, 1982, 54(7), 1297–1311.
- 46. Pour, F. Z., Karimi, H., & Avargani, V. M. Preparation of a superhydrophobic and superoleophilic polyester textile by chemical vapor deposition of dichlorodimethylsilane for Water-Oil separation. *Polyhedron*, 2019, 159, 54–63.
- 47. Hozumi, A., Ushiyama, K., Sugimura, H., & Takai, O. Fluoroalkylsilane monolayers formed by chemical vapor surface modification on hydroxylated oxide surfaces. *Langmuir*, 1999, 15(22), 7600–7604.
- 48. Roe, B., Kotek, R., & Zhang, X. Durable hydrophobic cotton surfaces prepared using silica nanoparticles and multifunctional silanes. *Journal of the Textile Institute*, 2012, 103(4), 385–393.
- 49. Xue, C. H., Zhang, P., Ma, J. Z., Ji, P. T., Li, Y. R., & Jia, S. T.

Long-lived superhydrophobic colorful surfaces. Chemical *Communications*, 2013, 49(34), 3588–3590.

- 50. Wan, C., & Li, J. Embedding ZnO nanorods into porous cellulose aerogels via a facile one-step low-temperature hydrothermal method. *Materials & Design*, 2015, 83, 620-625.
- 51. 김상용, 장동호, & 최영엽. *纖維物理學*, 서울: INFO-TECH COREA, 1994.
- 52. Lee, J. M., Lee, S., & Park, C. H. Dynamic behaviors of water droplets on superhydrophobic polyester films and woven and knitted fabrics. *Textile Research Journal*, 2022, 92(21–22), 4450–4469.
- Cho, Y., Kim, S., & Park, C. H. Surface Wettability Prediction Using Image Analysis and an Artificial Neural Network. *Langmuir*, 2022, 38(23), 7208–7217.
- 54. 오지현, "나노거칠기 구현 및 열에이징을 활용한 초소수성 텍스타 일," 국내박사학위논문, 서울대학교 대학원, 서울, 2019.
- 55. Zimmermann, J., Seeger, S., & Reifler, F. A. Water shedding angle: a new technique to evaluate the water-repellent properties of superhydrophobic surfaces. *Textile Research Journal*, 2009, 79(17), 1565–1570.
- 56. 김신영, "에너지 효율적 열에이징을 통한 폴리프로필렌 직물의 초
 소수화," 국내석사학위논문, 서울대학교 대학원, 서울, 2020.

- 57. Hong, H. R., Park, C. H. The influence of nanostructure on the wetting transition of polyvinylidene fluoride nanoweb: from the petal effect to the lotus effect. *Textile Research Journal*, 2021, 91(7-8), 752-765.
- 58. Chen, L., Xiao, Z., Chan, P. C., Lee, Y. K., & Li, Z. A comparative study of droplet impact dynamics on a dual-scaled superhydrophobic surface and lotus leaf. *Applied surface science*, 2011, 257(21), 8857–8863.
- 59. Hong, H. R., Lee, J. S., & Park, C. H. Effect of the Geometrical Structure on the Superhydrophobicity and Self-Cleaning Properties of Plasma-Treated Polyvinylidene Fluoride Fabrics. *ACS omega*, 2022, 7(30), 26275–26288.

Abstract Development of superhydrophobic fabric using thermal aging and chemical vapor deposition

Somin Lee

Department of textiles, merchandising and fashion design The Graduate School

Seoul National University

This study aims to propose a method to improve the low durability and extended treatment time, which are disadvantages of thermal aging used in superhydrophobic processing. When thermal aging and chemical vapor deposition (CVD) were treated alone or together, this study evaluated superhydrophobicity and durability against washing and rubbing according to the process time and sequence. In addition, polyester and nylon fabrics and films were utilized to analyze the effects of the material's chemical composition and surface structure on superhydrophobic processing.

When the samples introduced with nano roughness were subjected to thermal aging, the static contact angle increased, and the shedding angle decreased as the treatment time increased. The surface wettability of superhydrophobicity, a static contact angle exceeding 150 degrees, and a shedding angle of fewer than 10 degrees were approached. However, since the polyester sample is more advantageous than the nylon sample in realizing superhydrophobicity, only the polyester sample reached the superhydrophobicity after 24h of thermal aging treatment. The polyester film reached superhydrophobicity within 3h. In the case of chemical vapor deposition treatment, super-hydrophobicity was realized in all samples from 0.5h.

Depending on the process sequence and time, all samples reached superhydrophobicity when thermal aging was treated for a relatively short time after 0.5h of chemical vapor deposition, unlike when chemical vapor deposition was performed after 3h of thermal aging. After 0.5h of chemical vapor deposition and 0.5h of thermal aging, superhydrophobicity, and water repellency were higher than those of 24h of thermal aging or 0.5h of chemical vapor deposition alone. The water repellency of the superhydrophobic polyester sample was as low as 1 grade after 24h of thermal aging but improved to the highest grade of 5 after 0.5h of chemical vapor deposition and 0.5h of thermal aging.

0.5h Chemical vapor deposition treatment followed by 0.5h thermal aging treatment; unlike other conditions, water droplets rolled off the surface even after 5 washing cycles. Superhydrophobicity was maintained even after 20 cycles of rubbing with tape. Therefore, this study derived that when processing superhydrophobic fabrics, 0.5h chemical vapor deposition treatment and 0.5h thermal aging treatment condition improved durability and thermal energy efficiency compared to 24h thermal aging treatment condition.

keywords : Surface wettability, Superhydrophobicity, Alkaline hydrolysis, Thermal aging, Chemical vapor deposition, Durability Student Number : 2019–20997