PFOA Free 불소 고분자 및 실리카 나노졸을 이용한 self cleaning 표면 가공에 관한 연구

박성민[†] · 권일준 · 김 란¹ · 염정현¹ · 윤남식² · 이경남³

한국염색기술연구소, ¹경북대학교 기능물질공학과, ²경북대학교 섬유시스템공학과, ³대구경북디자인센터

A Study on the Self-cleaning Surface Finishing Using PFOA Free Fluoric Polymer and Silica Nano-sol

Sung-Min Park[†], Il-Jun Kwon, Ran Kim¹, Jeong-Hyun Yeum¹,
Nam-Sik Yoon² and Kyeong-Nam Lee³

Korea Dyeing Technology Center, Daegu, S. Korea

¹Dept. of Advanced Organic Materials Science & Engineering, Kyungpook national university, Daegu, S. Korea

²Dept. of Textile System Engineering, Kyungpook national university, Daegu, S. Korea

³Daegu Gyeongbuk Design Center, Daegu, S. Korea

(Received: July 29, 2009/Revised: August 20, 2009/Accepted: September 1, 2009)

Abstract— Super-hydrophobic surface, with a water contact angle greater than 150°, has a self cleaning effect termed 'lotus effect'. We introduced super-hydrophobicity onto aramid/rayon mixture fabric with dual-scale structure by assembling silica nano-sol. Mixture fabric was treated with silica nano-sol, fluorine polymer using various parameters such as particle size, concentration. Silica nano-sol size were measured using particle size analyzer. Morphological changes by particle size were observed using field emission scanning electron microscopy(FE-SEM), contact angle measurement equipment. The contact angle of water was about 134.0°, 137.0°, 143.0°, 139.5° and 139.0° for mixture fabric coated with 100.2nm, 313.7nm, 558.2nm, 628.5nm and 965.4nm silica nano-sol, compared with about 120.0° for mixture fabric coated with fluorine polymer. When we mixed particle sizes of 100.2nm and 558.2nm by 7:3 volume ratio, the contact angle of water was about 146.2°. And we mixed particle sizes of 313.7nm and 558.2nm by 7:3 volume ratio, the contact angle of water was about 141.8°. Also we mixed particle sizes of 558.2nm and 965.4nm by 7:3 volume ratio, the best super-hydrophobicity was obtained. In this paper, we fabricated the water-repellent surfaces with various surface structures by using four types of silica nano-sol, and we found that the dual-scale structure was very important for the super-hydrophobicity.

Keywords: PFOA, Sol-Gel, super-hydrophobic, Lotus effect, contact angle, silica

1. 서 론

2005년 1월 25일 미국환경청은 PFOA(Perfluorooctanoic Acid), 전구체 및 유사한 구조의 화학 물질을 생산하는 회사들로 하여금 제조 시 배출물을 감소해야 하며, 제품 내 이 물질들의 잔류량을 4년 이내에 2000년 대비 95% 수준까지 감소시킬 것을 요구했으며, 2015년 이내에 이 물질을 완전히 없애는 방안을 강구 요청하였다.

이에 관련된 회사는 Dupont, 3M/Dyneon,

Arkema, AGC Chemicals, Asahi Glass, Ciba Specialty Chemicals, Clariant, Daikin 및 Solvay Solexis 등이며, 2005년 10월 31일까지 배출 및 제품 함량에 대한 2000년의 기준 수치를 제시하였다.

듀폰은 자회사 제품의 PFOA 배출 감소를 위해 노력해 왔으며, 2010년까지 PFOA 배출의 98% 및 휘발성 잔류물의 90%를 제거할 계획을 세우고 있으며, 클라리언트는 광택제 및 페인트 등에 사용되는 불소계열의 계면활성제 생산을 최근 중단하였다.

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-350-3770; Fax.: +82-53-350-3737; e-mail: psungmin@empal.com

반면에 3M 및 다른 회사들은 체내 축적이 되지 않는 대체품을 개발하고 있다. 그러나 PFOA free 제품은 기존의 불소고분자의 탄소수가 8개인 제품에서 불소고분자가 3개인 제품으로 대체가 됨으로 인한 발수제의 품질 저하, 발수가공제품의 기능 저하 및 생산원가 상승 불가피한 문제가 있다¹²⁾.

이에 본 논문에서는 PFOA free 발수제 제품의 물성 향상을 위해 자연계에 존재하는 연잎 효과(lotus effect)를 발현하고자 하며, 이를 위해 졸-겔 나노합성법으로 다양한 크기의 실리카 나노입자를 만들고, 섬유상 마이크로나노구조의 표면 요철을 주어 연잎과 동일한 초발수성과 자기세정효과를 갖는 유사한 구조물을 형성하고자 하였다^{3,7)}.

Fig. 1. Lotus effect.

본 논문에서 활용한 졸-겔 나노합성이란 금속 알콕사이드 $M(OR)_n$ 의 가수분해-축합반응을 이용해서 저온에서 유리나 세라믹을 합성하는 기술이다. 이때 M 으로는 Na, Ba, Al, Si, Ti, Ge, Sn, In, Sb 등의 금속이나 반금속이 사용되며, R로서는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸기 등이 사용된다. 특히 전구체로 Titanium(IV) isopropoxide [TTIP], 메틸트리메톡시실란[CHSi(CHO)], 테트라메톡시실란[Si(CHO)], 트리메틸에톡시실란[(CH)₃Si(CHO)], 테트라에톡시실란[Si(CHO)] 중 테트라에톡시실란[Si(CHO), TEOS]을 가장 많이 사용되는데, 이는 테트라에톡시실란[Si(CHO), TEOS], Titanium(IV) isopropoxide[TTIP] 등이 가격이 싸고, 다루기 쉽기 때문이다⁸⁻¹⁰⁾.

그 중 Titanium(IV) isopropoxide [TTIP]의 경우에는 티타늄나노졸을 제조 및 이를 이용한 연잎 효과(lotus effect)의 구현이 가능하나, 아나타제(Anatase)상의 티타늄 나노졸이 자외선이나 가시광선에 의한 광촉매 기능을 발현하므로, 처리된 섬유표면의 광분해 및 광변색 등의 내구성저하 우려로 인하여, 본 논문에서는 광활성이 전혀 없는 테트라에톡시실란[Si(CHO), TEOS]을 이용한 연잎 효과(lotus effect) 구현하고자 한다.

이에 본 논문에서는 테트라에톡시실란[Si(CHO), TEOS]을 이용한 졸-겔 나노 합성 시 반응물(TEOS) 농도, 촉매에 따른 다양한 크기의 실리카 나노입자를 합성하고, 불소고분자의 탄소수가 6개인 플루오르 실란계 발수제(UNIDYNE TG-5521, DAIKIN)와의 최적의 혼합비를 선정하였으며, 이를 이용한 아라미드/난연 레이온 교직물(혼용율 30:70, 경사밀도 139, 위사밀도 87)에 처리하여 듀얼 스케일의 표면 돌기를 생성토록 하였다.

이렇게 만들어진 극소수성 표면은 여러 크기의 나노입자가 동시에 존재하는 코팅물로서 자연계에 존재하는 극소수성 표면인 연꽃잎과 유사한 구조물을 형성하게 된다.^{11,12)} 입자 크기에 따라 접촉각의 변화가 생길 것으로 생각되며 이러한 차이를 본 논문에서 규명하고자 하였다. 또한 교직물 처리에 따른 소수성, 발유성, 표면변화를 알아보았다.

2. 실험

2.1 실리카 나노졸 합성 및 장치

다양한 입자 크기를 갖는 구형의 실리카 나노졸을 제조하기 위해 Fig. 2의 졸-겔법에 의해 합성하였다. 반응기에 암모니아(NH_4OH , Junsei, 28%)와 메탄올(CH_3OH , 99.9%, Carlo erba) 330ml 혼합용액을 미리 담아놓고 전구체인 Tetraethyl orthosilicate(TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$, 95%, Wako)는 메탄올에 용해시켜 100ml 혼합용액을 만들었다.

또한 반응기에 질산(HNO_3 , Kanto, 60%)과 메탄올(CH_3OH , 99.9%, Carlo erba), 증류수 혼합용액 330ml를 제조하였다. 이 혼합용액을 일정한 시간동안 반응기에 주입하였으며, 주입이 끝난 후 완전한 반응을 유도하기 위해 2시간 동안 300~900rpm으로 계속 교반해 주었다. 전구체인 Tetraethyl orthosilicate (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$, 95%, Wako)는 메탄올에 용해시켜 100ml 혼합용액을 만들었다.

Table 1. Manufacturing conditions of Silica nano-sol by TEOS, catalyst

	Nano-sol Manufacturing conditions	Treatment Conditions
1	An input of TEOS	10ml~90ml
2	An input of NH_4OH	33ml~297ml
3	An input of HNO_3	3ml~27ml

Fig. 2. Preparation scheme for SiO_2 nano-sol by TEOS, catalyst.

나노-졸 제조는 반응물(TEOS) 농도, pH, 교반속도, 촉매, 온도 등의 조건에 따라 입자의 크기가 달라진다. 따라서 본 연구에서는 위에 Table 1과 같이 실리카 나노졸의 입자 크기를 조절하였다.

2.2 입도 측정

제조된 입자의 균일한 입자분포와 크기를 알아보기 위해 입도분포분석기(ELS-8000, OTSUKA)로 분석하였으며, 측정횟수는 50회이다.

2.3 접촉각 측정(발수성 평가)

실리카 나노졸의 표면성상 및 물리적 특성변화는 표면자유에너지 변화, 즉, 표면장력의 변화를 확인할 수 있는 접촉각을 측정함으로써 확인이 가능하여 접촉각측정기(DSA100, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였다. 각 측정에서 용액은 10 μl 의 양만큼 떨어뜨린 후 측정하였으며, 3회 반복 측정하여 평균값과 편차를 구하였다. 이 때 증류수를 사용하였으며, 디지털 카메라를 이용하여 사진으로 촬영해 소수성을 평가하였다.

2.4 발유도 측정

실리카 나노졸 처리된 원단의 발유도 측정은 KS K 0526 규격에 의거하여 실험을 진행하였다.

실험 방법은 표면을 위로하여 부드러운 수평면 위에 흡수지를 깔고 발수제만 처리된 시료와 발수제와 실리카 나노졸을 혼합한 시료를 그 위에 놓은 후, 가장 낮은 번호의 시험 용액을 조심하여 작은 방울(약 5mm의 지름 또는 0.05ml의 부피)을 원단의 물성과 색상 특성이 대표할 수 있게 최소 5개소의 시험편 위에 떨어뜨렸다. 방울은 약 40mm 간격을 둔다. 등급 판정판에 따라 각각의 방울을 판정하였다. 액상 물질의 경계에서 투과 또는 습윤이 없고 방울 주위에 스며들이 발생하지 않으면 그 다음 높은 번호의 시험 용액을 전에 시험한 곳을 방해하지 않는 인접 부분에 떨어뜨려 다시 30초간 관찰하고, 판정하였다. 시험 용액의 하나가 30초 안에 방울 주위나 뒷면의 습윤과 스며들이 분명히 나타날 때까지 이 절차를 계속하였다.

2.5 표면상태 측정

실리카 나노졸의 표면 상태를 측정은 표면 미세구조 변화를 나노레벨까지 관찰가능 한 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7500A, JEOL)을 사용하였으며, 가속전압 1~3kV, 전류 9~12mA로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 입자크기 측정

3.1.1 TEOS 투입량에 따른 입자 크기 제어

TEOS 투입량에 따른 실리카 나노졸을 제조하여 입도 측정한 결과 비교적 균일한 입자 분포를 가지며 입자 크기는 TEOS 투입량을 10ml, 30ml, 50ml, 70ml, 90ml로 하고 메탄올의 부피를 90ml, 70ml, 50ml, 30ml, 10ml로 하여 TEOS와 메탄올의 부피를 100ml로 하여 암모니아 165ml, 메탄올 33ml, 증류수 132ml 혼합용액에 이를 투입하였다. Fig. 3은 TEOS 투입량에 따른 실리카 나노졸 입자 크기를 나타낸 것이고, Fig. 4는 그에 따른 분산성을 나타낸 것이다.

Fig. 3. Silica nano-sol particle size according to concentration of TEOS (Catalyst: NH_4OH).

TEOS 투입량이 10ml일 때 입자가 295.4nm가 나왔으며, 투입량이 높아질수록 나노졸의 크기는 각각 305.2nm, 313.7nm, 380.0nm, 558.2nm가 나왔다. 이는 TEOS 투입량만으로는 입자의 크기를 300nm~600nm의 입자 제조가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. TEOS의 투입량이 70ml 이하일 경우, 입자의 응집이 일어나지 않은 깨끗한 구형 입자가 얻어졌으나 TEOS의 투입량이 90ml 경우에는 입자들이 응집되어 시간이 지남에 따라 입자들이 층층리가 되면서 가라앉는 현상을 볼 수 있었다. Fig. 3은 TEOS의 투입량에 따른 입자의 크기를 나타내고 있으며, 대체로 TEOS의 농도가 커질수록 입자의 크기는 커지는 경향을 볼 수 있다.

295.4nm

305.2nm

313.7nm

380.0nm

558.2nm

Fig. 4. Particle size and distribution according to concentration of TEOS (Catalyst: NH_4OH).

TEOS의 투입량이 50ml 이하일 경우 입자 크기가 310nm 정도로 비슷하게 나왔는데 이는 TEOS의 투입량이 적어 그만큼 초기에 가수분해되는 분자가 작아서 입자가 비슷하게 나온 것이라 볼 수 있다.

TEOS의 농도가 최종입자의 크기에 미치는 영향에 대해서는 여러 실험이 진행되었는데 그 결과가 연구에 따라 차이를 보인다. Stober의 실험에서는 TEOS의 농도가 최종입자의 크기에 별로 영향을 미치지 않는 것으로 보고되었고, Bogush의 실험과 Lindberg의 실험에서는 TEOS의 농도 증가에 따라 최종입자의 크기가 커진다고 보고되고 있는데, 본 실험의 결과는 Bogush의 실험결과와 그 경향이 일치하였다^{13,14)}.

이 실험에서 단분산된 입자를 얻기 위해서는 TEOS의 투입량을 70ml이하로 유지해야 한다고 볼 수 있다.

Fig. 5는 100nm 이하의 나노졸 제조를 위해 암모니아 대신 질산을 사용하여 TEOS의 투입량에 따른 나노졸의 크기 및 형태를 알아보기 위해 TEOS의 반응 시 초기 부피를 10ml, 30ml, 50ml, 70ml, 90ml로 하고 메탄올의 부피를 90ml, 70ml, 50ml, 30ml, 10ml로 하여 TEOS와 메탄올의 부피를 100ml로 하고 질산 9ml, 메탄올 30ml, 증류수 261ml 혼합용액에 이를 투입하였다.

TEOS 투입량이 10ml일 때 입자가 44.4nm가 나왔으며, 투입량이 많아질수록 입자의 크기는 각각 50.6nm, 70.1nm, 89.1nm, 100.2nm가 나왔다. 이는 TEOS 투입량만으로는 입자의 크기를 40nm~100nm의 입자 제조가 가능하다는 것을 알았다.

Fig. 5. Silica nano-sol particle size according to concentration of TEOS (Catalyst: HNO_3).

3.1.2 암모니아 투입량에 따른 입자 크기 제어

TEOS를 출발물질로 하여 실리카 나노졸을 제조하는 실험에서 암모니아를 촉매로 사용하였는데, 이 실험에서 암모니아를 사용하지 않고 수산화나트륨을 사용할 경우 SiO_2 나노졸 응집되어 있고 그 형태도 불규칙적인데 반하여 암모니아를 사용한 경우 단분산의 구형입자를 형성하는 것을 비교함으로써 암모니아가 구형입자를 형성시키는 morphological catalyst로서의 작용성이 있음을 알았다.

따라서 본 실험에서는 암모니아를 촉매로 사용하여 투입량에 따른 최종입자의 크기변화를 살펴봄으로써 암모니아가 복합입자의 크기를 제어할 수 있는 중요한 실험변수인가를 알아보았다.

TEOS와 메탄올의 양을 앞의 실험에서 단분산성이 좋았던 70ml, 30ml로 고정시키고, 암모니아의 반응 초기 시 투입량을 33ml, 99ml, 165ml, 231ml, 297ml로 하였다. Fig. 7과 같이 암모니아 투입량을 변화시킴으로써 200nm부터 965nm에 이르는 다양한 크기의 입자를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 이때 암모니아 투입량을 증가시킴에 따라 생성되는 입자의 크기가 단조 증가하는 경향을 보였다. 그러나 암모니아 297ml, 메탄올 33ml로 제조한 SiO_2 나노졸은 48시간이 지남에 따라 콜로이드 용액이 층분리가 되는 것을 볼 수 있었는데 이는 암모니아의 투입량을 주어진 범위 내에서 조절함으로써 최종입자의 크기를 조절하는 것이 가능하다고 볼 수 있다.

3.1.3 질산 투입량에 따른 입자 크기 제어

TEOS를 출발물질로 하여 100nm 이하의 입자를 제조하기 위해 촉매를 암모니아 대신 질산을 사용하여 입자의 크기를 제어할 수 있는 중요한 실험변수인가를 알아보았다. TEOS와 메탄올의 양을 앞의 실험에서 단분산성이 좋았던 70ml, 30ml로 고정시키고, 질산의 반응 초기 시 투입량을 3ml, 9ml, 15ml, 31ml, 27ml로 하였다.

Fig. 8과 같이 질산 투입량을 변화시킴으로써 60nm부터 90nm에 이르는 다양한 크기의 입자를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 이때 질산의 투입량을 증가시킴에 따라 생성되는 입자의 크기가 단조 감소하는 경향을 보였다. 단조 감소하는 이유는 질산의 투입량이 감소하면 입자의 크기가 더 커져야하겠지만, 물의 농도가 증가하면서 TEOS의 가수분해를 촉진시켜 다시 SiO_2 의 입자크기가 작아져 이와 같은 결과를 나타낸 것으로 보인다.

Fig. 6. Particle size and distribution according to concentration of TEOS (Catalyst: HNO_3).

Fig. 7. Silica nano-sol particle size according to concentration of NH_4OH .

Fig. 8. Silica nano-sol particle size according to concentration of HNO_3 .

졸-겔 공정에서 전이금속 알콕사이드는 매우 반응성이 높으므로 일반적으로 산을 이용하여 변형 시킴으로써 침전을 방지하고 균일한 겔을 합성하게 된다. 질산을 이용하여 졸-겔 반응의 속도를 조절하는데 있어 전이금속의 종류에 따라 반응성이 다르므로 겔을 얻기 위하여 필요한 산의 양도 다르게 나타났다. 보통 산의 양이 너무 적은 경우 침전 생성이 불가피하고 산의 양을 적절하게 조절하면 고분자형의 투명한 겔이 형성되며 너무 많은 경우에도 Fig. 9와 같이 고점도 액체와 유사한 형태의 겔이 형성된다.

이러한 현상은 산성에서 가수분해가 중합보다 크게 작용하여 선형이나 가교도가 낮은 고분자형의 겔이 형성되고 염기성에서는 상대적으로 중합 반응이 지배하여 가교도가 높은 콜로이드형 겔이 형성되는 이미 잘 알려진 실리콘 알콕사이드의 졸-겔 화학으로부터 설명할 수 있다.

3.2 접촉각 측정(소수화 평가)

Fig. 10은 Table 2의 조건과 같이 다양한 크기의 SiO_2 나노졸과 발수제를 각각 혼합하여 패딩 처리된 교직물의 접촉각 결과이다. 조건 1일 경우, 다시 말해 발수제만 단독 처리된 경우 접촉각은 120° 가 나왔으며 조건 3~5일 때 접촉각은 증가하는 경향을 보였으며, 최대 143° 의 접촉각을 보였다. 조건 6~9의 경우에는 접촉각이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 친수성인 SiO_2 나노졸

Fig. 10. Contact angle according to mixing ratio of silica nano-sol and water repellent agent.

Table 2. Test conditions according to mixing ratio of silica nano-sol and water repellent agent

Test conditions	Silica nano-sol + Water repellent agent
1	0ml + 100ml
2	1ml + 99ml
3	4ml + 96ml
4	7ml + 93ml
5	10ml + 90ml
6	15ml + 85ml
7	20ml + 80ml
8	30ml + 70ml
9	40ml + 60ml

Fig. 9. Silica nano-sol solution according to concentration of HNO_3 .

의 양이 많아지면서 발수제가 나노졸을 완전히 감싸지 못해 접촉각이 감소한 것으로 생각된다.

또한 558.2nm의 입자로 처리하였을 경우 접촉각이 가장 크게 나왔는데, 이론상 나노졸이 작아 질수록 물방울과 나노돌기와의 접촉면적이 작아 소수성이 증가하는 게 일반적이지만, 본 실험에서는 100.2nm의 입자로 처리하였을 경우보다 558.2nm의 입자로 처리한 경우가 접촉각이 크게 나왔는데, 이는 나노졸이 너무 작으면 발수제와 혼합하였을 때 나노돌기 형상이 잘 이루어지지 않아 접촉각이 작아진 것으로 사료된다.

또한 자연계에 존재하는 연잎의 미세 구조와 같은 원리를 이용해 Fig. 11과 같이 듀얼스케일의 나노돌기를 만들어 그에 따른 접촉각을 측정해 보았다. 여기서 듀얼스케일이란 나노졸의 크기를 달리한 혼합체를 의미한다.

실리카 나노졸 중 가장 작은 100.2nm 크기의 입자와 558.2nm의 크기의 입자, 313.7nm 크기의 입자와 558.2nm의 크기의 입자, 그리고 연잎과 가장 유사한 558.2nm의 입자와 965.4nm의 입자를 7:3 비율로 혼합한 후 교직물에 처리하였다.

Fig. 11. Dual scale nano-sol process.

Fig. 12. Contact angle according to mixing ratio of silica nano-sol and water repellent agent.

Fig. 12에서 보듯이 경향은 나노졸 단독으로 처리했을 때와 비슷하게 나왔으며 접촉각은 100.2nm/558.2nm 혼합한 경우 접촉각은 최대 146.2°, 313.7nm/558.2nm의 경우 141.8°, 558.2nm/965.4nm의 경우 150.0°로 극소수성을 나타내었다. 이는 물방울과 섬유 표면의 접촉면적이 가장 작은 것을 나타내며, 나노스케일의 구조를 동시에 갖는 듀얼스케일 나노돌기가 소수성을 증가시켰음을 알 수 있다.

서로 다른 크기의 나노졸을 혼합하였을 때 소수성이 증가하는 이유는 듀얼스케일의 나노구조물 위에 물방울을 떨어뜨리면, 물방울은 듀얼스케일의 나노구조물 꼭지점과 접촉하게 되고, 꼭지점 아래의 구조물로는 물방울이 침투할 수 없게 된다. 즉 물방울과 고체표면과의 접촉면적이 극소로 감소하게 되고, 이는 극소수성으로 나타나게 된다. 자연계에 존재하는 연잎의 미세 구조 역시 이와 같은 원리에 의해 극소수성을 나타나게 된다.

3.3 발유도 측정

Table 3은 Table 2의 조건으로 다양한 크기의 실리카 나노졸과 발수제를 각각 혼합하여 교직물에 처리하여 발유도 측정한 결과이다. 발수제 단독 처리한 시료의 발유도는 4급이 나왔으며, 실리카 나노졸과 발수제를 조건 3~6으로 혼합한 경우 발유도는 5.5가 나왔다. 또한 조건 7~9로 혼합한 경우는 조금 낮게 나왔는데 앞에서 설명한 바와 같이 이는 친수성인 실리카 나노졸의 양이 많아지면서 발수제가 나노졸을 완전히 감싸지 못해 발유도가 낮게 나온 것으로 사료된다.

Table 4는 듀얼스케일의 나노돌기를 형성하여 발유도를 측정한 결과 558.2nm/965.4nm의 나노졸을 혼합하였을 경우 발유도는 6으로 가장 높게 나왔다.

3.4 표면상태 측정

Fig. 13은 졸-겔법으로 실리카 나노졸을 제조한 후 이를 전계방사형 주사현미경으로 관찰한 사진이다. (a)는 965.4nm 크기의 실리카 나노졸을 5,000배의 배율로 관찰한 사진이며, (b)는 이를 50,000배로 관찰한 사진이다. 그림에서 보듯이 단분산된 구형의 실리카 나노졸이 제조된 것을 확인하였다.

Table 3. Oil repellent test according to mixing ratio of silica nano-sol and water repellent agent

Nano-sol size	100.2nm	313.7nm	558.2nm	628.5nm	965.4nm
Condition					
Condition 1	4	4	4	4	4
Condition 2	5.5	5.5	5.5	5	5
Condition 3	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Condition 4	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Condition 5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Condition 6	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Condition 7	5	5.5	5	5.5	5.5
Condition 8	5	5	5	5	5
Condition 9	5	5	5	5	5

Table 4. Oil repellent test according to mixing ratio of dual scale silica nano-sol and water repellent agent

Nano-sol size	100.2nm + 558.2nm	313.7nm + 558.2nm	558.2nm + 965.4nm
Condition			
Condition 1	4	4	4
Condition 2	5	5	5.5
Condition 3	5.5	5.5	6
Condition 4	5.5	5.5	6
Condition 5	5	5.5	5.5
Condition 6	5.5	5.5	5.5
Condition 7	5	5.5	5.5
Condition 8	5	5	5.5
Condition 9	5	5	5

(a) Silica nano-sol (×5,000)

(b) Silica nano-sol (×50,000)

(c) Dual scale silica nano-sol (×15,000)

(d) Dual scale silica nano-sol (×30,000)

Fig. 13. FE-SEM images of silica nano-sol.

(c)와 (d)는 실리카 나노졸 중 가장 작은 100.2nm 크기의 입자와 558.2nm의 크기의 입자를 7:3의 비율로 혼합한 후 이를 교직물 표면에 처리한 사진이다. 그림에서 보듯이 연잎 모양의 듀얼스케일 형상을 띠는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 논문에서는 졸-겔법으로 TEOS를 전구체로 사용하여 실리카 나노입자를 합성하는 과정에서 TEOS 농도, 촉매의 영향에 따른 입자 크기 관계를 알아보았으며 연잎(lotus leaf)을 모방한 로투스 효과(lotus effect)를 구현하고자 실리카 나노입자를 크기별로 제조하여 이를 교직물에 코팅한 후 접촉각 변화를 비교 분석하여 그에 따른 소수화 정도를 알아보았으며, 발유도를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 전구체인 TEOS의 투입량이 늘어남에 따라 실리카 나노입자의 크기는 단조 증가하였으며, 암모니아 촉매를 사용할 경우 200nm~965nm 크기의 입자를 생성하였으며, 질산 촉매의 경우 60nm~90nm 크기 입자를 제조하였다.
2. 제조된 실리카 나노입자를 발수제와 일정 비율로 혼합하여 교직물에 처리한 후 그에 따른 접촉각을 알아본 결과, 발수제만 단독 처리된 경우 접촉각은 120°가 나왔으며 558.2nm 크기의 실리카 나노졸과 발수제가 혼합하였을 경우 접촉각은 최대 143°가 나와 소수화 되었음을 확인할 수 있었다.
3. 연잎과 가장 유사한 558.2nm의 입자와 965.4nm의 입자를 5:5 비율로 혼합한 후 교직물에 처리하여 접촉각을 측정한 결과 150°가 나왔으며, 이는 나노스케일의 구조를 동시에 갖는 듀얼스케일 나노돌기가 소수성을 증가시켰음을 알 수 있었다.
4. 다양한 크기의 실리카 나노졸과 발수제를 각각 혼합하여 교직물에 처리하여 발유도 측정한 결과 발수제 단독 처리한 시료의 발유도는 4급이 나왔으며, 실리카 나노졸과 발수제를 혼합한 경우 발유도는 5.5가 나왔다. 또한 듀얼스케일의 나노돌기를 형성하여 발유도를 측정한 결과 558.2nm/965.4nm의 나노졸을 혼합하였을 경우 발유도는 6으로 가장 높게 나왔다.

참고문헌

1. J. Berthiaume and K. B. Wallace, Perfluorooctanoate, perfluorooctanesulfonate, and N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol peroxisome proliferation and mitochondrial biogenesis, *Toxicology letters*, **129**(1), 23-32(2002).
2. G. Kennedy, The Toxicology of Perfluorooctanoate, *Critical reviews in toxicology*, **34**(4), 351-384 (2004).
3. T. Young, "Philosophical Transaction of the Royal Society of London", Night Thoughts of a Quantum Physicist, U. K., pp.65-87, 1805.
4. W. Barthlott and C. Neinhuis, Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces, *Planta*, **202**(1), 1-8(1997).
5. Y. L. Linda, Wu, A. M. Soutar, X. T. Zeng, Increasing Hydrophobicity of Sol-gel Hard Coating by Chemical and Morphological Modification, *Surface & Coating Technology*, **198** (1/3), 420-424(2005).
6. H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke and M. Nennig, The Sol-Gel Process as a Basic Technology for Nanoparticle-Dispersed Inorganic-Organic Composites, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 39-51(2000).
7. L. F. Francis, "Sol-Gel Methods for Oxide Coatings, Intermetallic and Ceramic Coatings", M. Dekker, New York, pp.31-82, 1999.
8. C. Schramm, W. H. Binder and R. Tessadri, Durable Press Finishing of Cotton Fabric with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid and TEOS/GPTMS, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **29**, 155-165 (2004).
9. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", ed. C.J.Brinker, Academic Press, San Diego, p.22, 1990.
10. B. Mahltig, D. Knittel, E. Schollmeyer and H. Bottcher, Incorporation of Triarylmethane Dyes into Sol-Gel Matrices Deposited on Textiles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **31**, 293-297(2004).
11. B. Mahltig and H. Bottcher, Modified Silica Sol Coatings for Water-Repellent Textiles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 43-52(2003).
12. N. Ueno and D. Shunkichi, Effect of Silica

- Additive on the Formation of Lotus-Type Porous Alumina under Unidirectional Solidification, *Materials transactions*, **47**(9), 2167-2171(2006).
13. W. Stober, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. colloid and interface science*, **26**(1), 62-69(1968).
14. G. H. Bogush, M. A. Tracy and C. F. Zukoski IV, Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction, *J. non-crystalline solids*, **353**(30), 2932-2933(2007).