

프로판올 첨가에 따른 PVC 용액의 박막 형성과 표면 특성에 미치는 영향

박재남 · 신영식 · 이원규[†]

강원대학교 화학공학과
(2014년 8월 18일 접수, 2014년 10월 21일 심사, 2014년 11월 28일 채택)

Effect of the Addition of Propanol to PVC Solution on the Structure of Thin Film and its Surface Property

Jae Nam Park, Young Sik Shin, and Won Gyu Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Kangwon 200-701, Korea
(Received August 18, 2014; Revised October 21, 2014; Accepted November 28, 2014)

초 록

범용성 고분자인 폴리염화비닐(PVC)의 용매에 대한 용해도 차이를 이용하여 미세다공성 구조의 표면을 갖는 초소수성 박막을 제조하고 박막의 형상에 따른 표면 특성을 분석하였다. 용매로 테트라하이드로퓨란과 비용매인 프로판올로 구성된 PVC 용액을 딥코팅으로 물과의 접촉각이 150° 이상인 초소수성 PVC 박막을 얻었다. PVC 박막 제조과정의 표면 건조공정에서 온도가 증가하는 표면 거칠기를 상대적으로 감소시켜 표면의 소수성 특성 저하를 가져왔다. PVC 용액에 비용매인 프로판올의 양을 증가시키면 코팅 박막의 표면 거칠기가 균일해지고 접촉각을 증가시키는 효과를 보였다. 초소수성의 PVC 박막 표면을 산소 플라즈마 처리하면 노출시간에 따라 친수성으로 표면특성이 변환됨을 확인하였다.

Abstract

Polyvinylchloride (PVC) thin films having a microporous structure could be prepared by using the solubility difference in solvents. PVC thin film with a water contact angle of 150° or more was obtained from the PVC solution consisting of the mixture of tetrahydrofuran as a solvent and propanol as a non-solvent. In the drying process of dip-coated PVC film, the increase of drying temperature reduced the tendency of roughened surface, which led the decrease of surface hydrophobicity. As the addition of propanol in the solution with 1 wt% PVC increased, the uniformity of surface roughness was improved. In the case of oxygen plasma treatments, even though the surface structure of PVC thin film was not notably changed, the surface property of the film was changed from the super-hydrophobicity to hydrophilicity as a function of the plasma exposing time.

Keywords: polyvinylchloride, solvent-nonsolvent, super-hydrophobicity, surface property, porous structure

1. 서 론

재료표면의 젖음성은 재료가 갖는 표면에너지에 의하여 결정되지만 표면의 미세구조를 조절하여 젖음성을 제어할 수 있다. 자연계에 존재하는 많은 생명체 가운데 한 예로 연잎 표면은 특이한 나노-마이크로 구조를 지니고 있으며 초소수성 현상을 나타내며 이를 “연꽃잎 효과”라 한다[1,2]. 지금까지 많은 연구자들은 이러한 자연 현상을 모사하여 초소수성이나 초친수성 표면을 만들기 위한 연구에 관심을 크게 기울이고 있다. 일반적인 관찰에 의하면 자연계의 초소수성 표면에는 마이크로 또는 나노 스케일의 거친 표면이 존재하는데, 이러한 마이크로/나노 스케일의 구조물이 표면의 거칠기를 증가시키고, 증가

된 표면의 거칠기에 의하여 액체와 표면의 접촉 면적이 감소되어 표면 마찰이 줄게 된다. 따라서 초소수성 표면을 구현하기 위해서는 소재의 낮은 표면 에너지와 소재 표면의 기하학적인 거칠기가 필요하다[3,4].

초소수성 표면은 매우 낮은 젖음성과 낮은 표면 에너지로 쉽게 물방울이 굴러 동시에 표면에 있는 오염물질을 제거하는 자가 세정(self-cleaning)효과를 가진다[5,6]. 또한 낮은 표면에너지의 특성은 유리뿐만 아니라 금속의 산화방지, 방오 섬유, 건축물의 오염방지, 안테나와 창문에서의 눈 또는 서리가 맺힘 방지와 폐인트산업과 의료 산업, 코팅, 고분자 분야, 박막기술, 표면처리 등에서 쓰이는 등 여러 방면에서 발전 가능성이 높고 유용성이 크다[7-9].

Wenzel 이론에 따른 초소수성 표면을 구현하기 위한 필수적인 요건은 낮은 표면에너지와 표면 거칠기의 증가이며, Cassie-Baxter 모델은 낮은 표면에너지를 갖는 고체의 액체와 접촉하는 표면적을 최대한 작게 하여 초소수성을 구현하는 것이다[10,11]. 이처럼 초소수성 고체 표면을 구현하기 위하여는 낮은 표면에너지와 복합적인 표면 거칠

[†] Corresponding Author: Kangwon National University,
Department of Chemical Engineering, Kangwon 200-701, Korea
Tel: +82-33-250-6337 e-mail: wglee@kangwon.ac.kr

기의 증가가 필요하게 된다. 이와 같이 인위적인 표면 거칠기 향상을 통한 초소수성 표면을 형성하기 위한 많은 연구가 보고되었는데 [12-17] 예를 들어 미세노광기술의 응용, 졸-겔에 의한 박막 제조, 화학적 증착법, 그리고 고분자 박막 코팅 등을 들 수 있다.

본 연구에서는 범용성 고분자인 폴리염화비닐(PVC)을 사용하여 용매와 비용매 간의 PVC 용해도 차이를 이용하여 미세다공성 구조의 표면을 갖는 박막을 제조하고 표면 형상 변화에 따른 젖음 특성을 조사하였다. 또한 용매의 양과 PVC의 농도에 변화에 따른 표면특성 변화를 분석하였으며, 산소 플라즈마 표면처리에 따른 접촉각의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료

중량평균분자량이 350,000 g/mol인 범용성 고분자 polyvinylchloride (PVC, Sigma-Aldrich) 분말과 용매로서 tetrahydrofuran (THF, Sigma-Aldrich, 99%)을 혼합하여 상온에서 교반기(magnetic stirrer)로 120 min 이상으로 충분히 교반하여 PVC의 농도가 1~9 wt%인 용액들을 제조하였다. 비용매 첨가를 통하여 PVC 코팅박막의 망상구조의 형상을 제어하기 위하여 PVC의 비용매인 propanol을 PVC 용액에 첨가하였다. 농도가 다른 PVC 용액 1 mL에 2~8 mL 범위의 부피비율로 propanol을 첨가하여 비용매 효과를 측정하여 사용하며, 박막형성을 위한 코팅 작업 전에 측정된 양의 propanol을 주입하여 상온에서 교반기를 이용하여 60 min 동안 교반하여 용매-비용매의 PVC 용액을 제조하였다.

2.2. 실험 방법

1.5 × 1.5 cm² 크기의 slide glass를 코팅 기판으로 사용하였으며 유리 표면에 부착된 오염물을 제거하기 위하여 증류수와 에틸알코올을 사용하여 10 min간 세척하였다. 코팅 방법은 dip-coating 방식을 사용하였으며 모든 코팅은 상온 상압에서 진행하였다. 또한 용매-비용매의 PVC 용액에 의한 코팅 박막의 미세다공성 망상구조 형성제어를 위한 영향성을 분석하기 위하여 상압, 저압 및 마이크로웨이브에서의 건조 공정을 진행하였으며 건조 온도는 상온에서 60 °C까지 변화를 주었다. 형성된 PVC 박막을 저압 플라즈마 장치[18]를 이용하여 표면 처리할 때 플라즈마 노출시간에 따른 젖음 특성의 변화를 분석하였다. 이때 사용된 가스는 산소 50 sccm와 압력은 103 mTorr이며 플라즈마 반응기의 인가전력은 각각 100과 300 W이었다. PVC 용액으로 코팅한 표면의 젖음 특성을 분석하기 위하여 접촉각 측정기(DSA-25, Germany)를 이용하였다. 접촉각 측정에는 탈 이온수 3 μL를 사용하였다. 코팅 박막의 표면형상은 field emission scanning electron microscopy (FESEM, Hitachi, S-4300)을 사용하였으며, 표면 거칠기의 분석은 atomic force microscopy (AFM, Nano Scope, Multimode)를 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. PVC 용액에서 비용매 첨가에 따른 코팅 박막의 표면특성 분석

THF에 1 wt%로 PVC를 용해시킨 용액으로 slide glass 기판에 PVC 박막을 코팅하였을 때에 표면에서의 물방울의 형태는 Figure 1(a)와 같으며 접촉각은 82°로 측정되었다. 이때 형성된 PVC 박막의 표면을 FESEM으로 관찰한 결과 PVC 박막의 표면은 전체적으로 매끈한 형

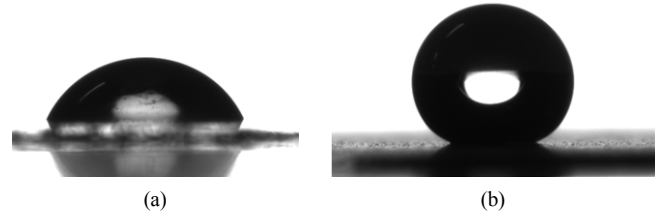


Figure 1. Water contact angle of smooth PVC film (a) and super-hydrophobic PVC film (b) prepared by dip-coating on a slide glass.

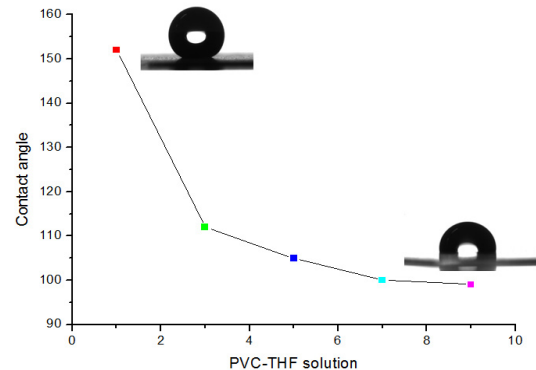


Figure 2. Water contact angles (deg.) of PVC films prepared by PVC-THF solutions with various weight percent (from 1 to 9 wt%) of PVC in the presence of propanol as a non-solvent (PVC-THF solution/propanol (v/v) = 1/4).

상을 보여 주었다. 이에 대한 결과는 다른 보고에서 알려진 평탄한 PVC 박막의 접촉각인 87~103°[19,20]보다는 작지만 거의 유사한 수치를 보여주고 있다. 그러나 1 wt%의 PVC 용액 1 mL와 비용매인 propanol 4 mL를 혼합한 용매-비용매 PVC 용액으로 형성된 박막의 경우는 Figure 1(b)와 같이 초소수성에 가까운 표면 특성을 보여주었다. 이를 통하여 THF를 용매로만 사용한 PVC 용액에 비용매인 propanol을 첨가한 PVC 용액으로 박막을 형성할 경우에 초소수성의 특성을 갖는 PVC 코팅 박막이 형성됨을 알 수 있었다. Figure 2는 용액 내에 고형분의 PVC 농도를 변화시키기에 따라 제조된 PVC 코팅 박막들이 갖는 접촉각을 비교한 것이다. 용액 내의 PVC의 농도가 증가할수록 접촉각이 감소하며 1 wt% PVC 용액으로 제조된 PVC 박막에서는 152°의 초소수성을 보이나 3 wt% 이상의 PVC 용액으로 제조된 PVC 박막들로부터는 급격히 접촉각이 감소하며 초소수성에서 소수성으로 표면 특성 변화가 일어나며, 9 wt% PVC 용액으로 제조된 박막은 100°보다 낮은 접촉각을 나타내었다. 이는 용액 내의 PVC 농도가 증가함에 따라 평탄한 치밀막 형태의 표면을 가지게 되어 PVC가 갖는 화학적 표면 특성이 발현되는 것으로 사료된다. 1 wt% PVC-THF 용액과 propanol의 혼합용액에서의 표면형상의 변화를 Figure 3에 나타내었다. Propanol의 첨가량이 증가함에 따라 형성된 PVC 박막 표면의 미세 거칠기와 미세 다공성층의 균일성을 증가시키는 효과를 보이나, propanol의 양이 적은 경우에는 코팅 표면의 PVC들은 서로 뭉쳐지는 현상을 가져와 박막 구조형성에서 용매-비용매의 조성과 용액 내에 PVC의 농도가 상호 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

또한 1~7 wt% PVC가 THF에 용해된 PVC 용액 1 mL와 2~8 mL의 비용매인 propanol과 혼합한 용매-비용매 PVC 용액으로 제조된 PVC 박막의 표면특성을 접촉각으로 비교 분석한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Slide glass에 코팅된 PVC 용액은 비용매 propanol과 용

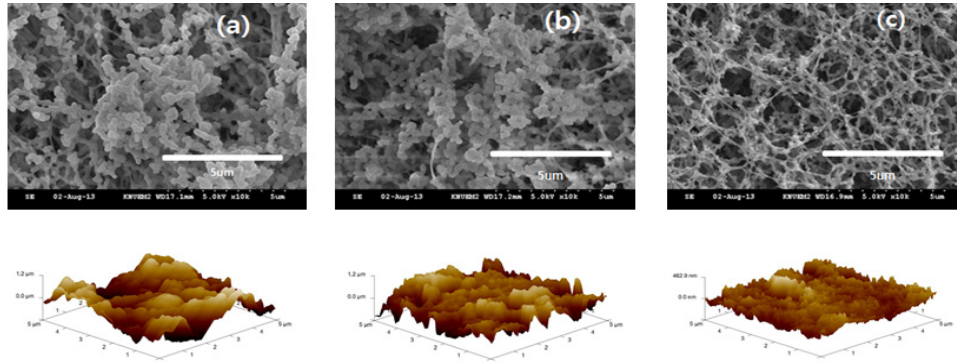


Figure 3. SEM images and AFM profiles of PVC surfaces prepared by 1 wt% PVC-THF solutions with the various volumetric ratios of PVC-THF solution/propanol such as (a) 1/2, (b) 1/4, and (c) 1/6.

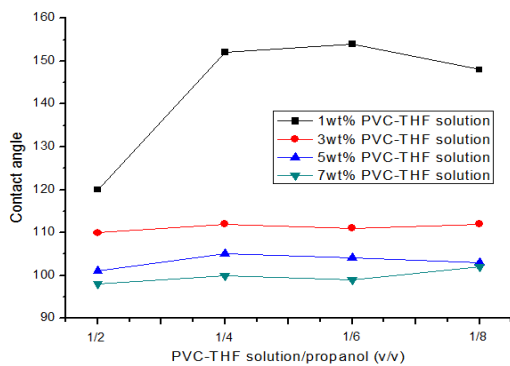


Figure 4. Water contact angles (deg.) of PVC films prepared by PVC-THF solutions with various weight percent (from 1 to 7 wt%) of PVC in the presence of various propanol volumes. The volumetric ratios of PVC-THF solution/propanol were varied from 1/2 to 1/8.

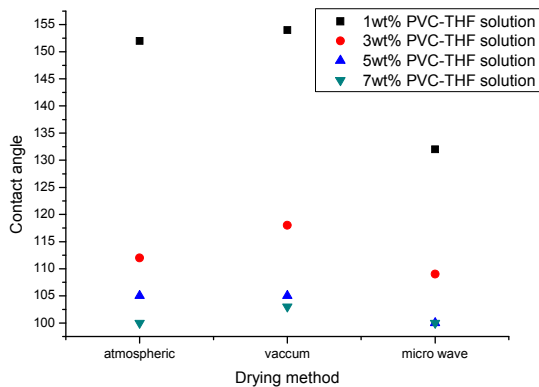


Figure 5. Water contact angles (deg.) of PVC films prepared by PVC-THF solutions with various weight percent (from 1 to 7 wt%) of PVC in the presence of propanol as a non-solvent (PVC-THF solution/propanol (v/v) = 1/4). The PVC films were processed with the different drying methods such as (a) atmospheric, (b) vacuum of 300 mTorr, and (c) microwave condition at the room temperature.

매 THF에서의 PVC의 용해도 차이에 의하여 상분리에 따른 농도구배로 인하여 치밀막 대신에 다공성 구조를 가진 표면 형상이 생성되게 된다. 이와 같은 다공성 박막형상은 용액 내에 PVC의 농도가 증가함에 따라 감소하는 특성을 보이는데 3 wt% 이상의 PVC 농도에서는 propanol의 첨가 정도에 따른 영향성이 크게 감소하여 코팅 용액에서

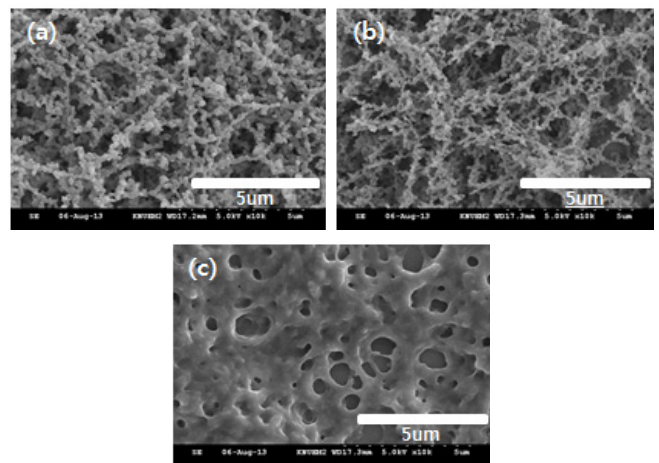


Figure 6. SEM images of PVC films prepared by 1 wt% PVC-THF solutions in the presence of propanol as a non-solvent (PVC-THF solution/propanol (v/v) = 1/4). The PVC films were processed with the different drying methods such as (a) atmospheric, (b) vacuum of 300 mTorr, and (c) microwave condition at the room temperature.

의 PVC의 분포율은 균등해진다. 이에 따라 생기는 다공성 표면의 거칠기 또한 상대적으로 감소하게 되고 코팅 박막의 접촉각 특성이 감소하였다. 그러나 PVC 농도가 낮은 경우에는 비용매인 propanol의 첨가 양에 따른 접촉각 특성 변화가 크게 나타남을 알 수 있는데 2 mL의 propanol 첨가에서 120°부터 6 mL에서는 154°까지 접촉각이 증가하여 초소수성 특성이 구현되는 것을 확인하였다.

3.2. 코팅 박막의 건조 방법에 따른 소수성 변화

Figure 5는 여러 가지 PVC 농도를 갖는 용액과 비용매인 propanol을 1:4의 일정비율로 혼합한 용매-비용매 PVC 용액으로부터 PVC 코팅 박막을 형성할 때에 농도와 건조방법에 따른 접촉각 변화율로 박막의 표면 특성을 분석하였다. 코팅 박막의 건조 방식으로는 상압, 저압과 마이크로웨이브 오븐을 이용하였으며 건조 온도는 상온을 유지하였으며 저압 건조 시 300 mTorr를 유지하였고 마이크로웨이브는 2.45 GHz를 유지하였다. 접촉각 측정 결과는 건조 압력에 따른 접촉각은 큰 차이를 보이지는 않았으나 Figure 6과 같이 저압 건조의 경우 상압보다 용매의 휘발속도가 빨라서 상압 건조로 형성된 표면보다 표면 거칠기가 예상되었으나 AFM 분석 결과는 박막간의 거칠기에 유의미한 차이를 보이지 않았다. 그러나 마이크로웨이브를 통하여 건조

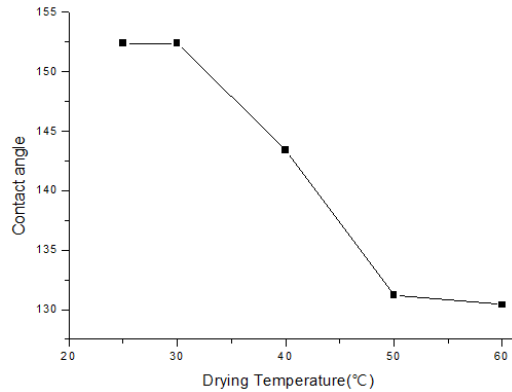


Figure 7. Effect of drying temperatures at an atmospheric oven on the water contact angles of PVC films prepared by 1 wt% PVC-THF solutions in the presence of propanol as a non-solvent (PVC-THF solution/propanol (v/v) = 1/4).

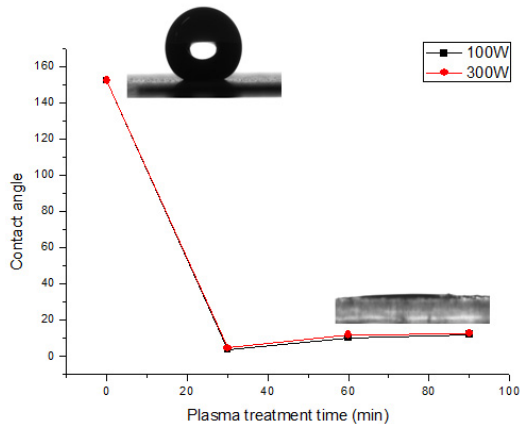


Figure 8. Effect of plasma treatment times on the water contact angles (deg.) of PVC films at the condition of 103 mtorr, 50 sccm of oxygen, and input power of 100 or 300 W.

하는 경우에는 에너지 전달에 의한 박막 내에서의 열 발생으로 코팅층의 표면이 녹아 매끄러운 다공성 구조를 확인할 수 있었으며 이 결과로 상대적으로 낮은 최대 132°의 접촉각 특성을 보여 주었다. Figures 2, 4에서 용매-비용매 PVC 혼합용액에서 PVC 농도가 증가함에 따라 접촉각이 낮아지는 결과를 보여 주는데 이는 PVC 농도가 증가하면 다공성 표면에서 매끄러운 표면 형상으로 변하기 때문으로 접촉각 변화로 알 수 있다. 이와 같이 코팅 박막의 형성에서 다공성 표면의 상태에 따라 접촉각이 민감하게 변하는 것을 알 수 있었다. 1 wt%의 PVC 용액 1 mL와 비용매인 propanol 4 mL를 혼합한 PVC 용액을 상온에서 코팅한 후에 건조 온도를 변화시켜 박막을 형성하고 접촉각에 대한 영향성을 분석하였다. Figure 7에 건조 온도에 따른 박막의 접촉각과의 관계를 나타내었다. 건조 온도가 25 °C에서 30 °C까지는 152° 정도로 변화가 없어 표면 형상에 건조 온도의 영향성을 보이지 않았으나 그보다 높은 온도에서는 지속적으로 낮아져서 50 °C에서 약 130°까지 접촉각이 감소하였다. 온도에 따른 표면형상의 변화는 Figure 6의 결과로 유추할 수 있다. 따라서 PVC 코팅 박막의 표면은 열에 매우 취약한 특성이 있어 초소수성 표면의 변형에 대한 위험성을 줄이기 위하여 고온에서의 건조 공정은 억제되어야 한다.

3.3. 플라즈마 처리를 통한 코팅 박막의 표면특성 변화

150° 이상의 초소수성을 갖는 PVC 코팅 박막의 표면을 저압 산소 플라즈마로 표면처리 후 표면 특성의 변화를 분석하였다. 플라즈마처리를 하지 않은 상태에서 초소수성 특성의 접촉각 152°인 코팅 박막을 103 mTorr의 압력에서 50 sccm의 산소를 주입한 저압플라즈마 반응기를 이용하여 인가 전력과 플라즈마 처리시간을 변화시키며 표면처리하였다. 초소수성 특성을 보이는 다공성 미세구조의 PVC 코팅 박막은 처리 온도에 민감하게 반응하기 때문에 플라즈마 처리 온도를 25 °C로 유지하고 전극과의 거리를 5 cm 이상 이격시켜 온도의 영향을 최소화하였다. Figure 8에서와 같이 최초 152°의 높은 접촉각을 갖는 코팅 표면은 30 min의 처리 시간 이상에서 접촉각이 15° 미만을 나타내어 표면이 소수성에서 친수성으로 변형되어짐을 알 수 있었다. 인가전력에 따른 접촉각의 차이는 크지 않았으나 30 min 이상으로 처리 시간이 증가함에 따라 접촉각은 소폭 6~8° 정도 상승하지만 모든 시료에서 초친수성 경향을 나타내는 것을 확인하였다. 저압 플라즈마 처리를 통한 고분자 표면개질 결과에서 산소 플라즈마 처리는 표면 거칠기 증가[18]와 C=O/C-O와 같은 표면극성 작용기 생성으로 친수성 표면을 형성하는데 효과적임이 알려져 있다[21]. 초소수성 표면 특성을 갖는 PVC 박막의 표면은 산소플라즈마 처리 후에도 SEM과 AFM 분석을 감지할 정도의 형상변화가 나타나지 않았다. 따라서 본 연구에서의 초소수성 표면의 친수성으로 표면 특성 전환은 표면 거칠기 증가에 기인하기보다는 친수성 극성기의 표면형성에 기인한 것으로 생각된다. Wenzel 상태에서는 액체의 물방울은 생성된 구조물인 돌기 사이 바닥까지 닿아 표면의 각도($\cos \theta$)가 양수와 음수에 따라 친수성은 더욱 친수성으로 소수성은 더욱 소수성 성질을 띠게 된다[10]. 따라서 150° 이상의 높은 접촉각을 나타내었던 표면의 거칠기에 산소플라즈마의 영향으로 표면 내부까지 젖어들며 15° 이하의 낮은 접촉각을 나타내었다.

4. 결 론

용매인 THF에 PVC 수지를 녹인 용액을 비용매인 propanol과의 혼합으로 용해도 차이에 따라 초소수성 표면을 제조하였다. 코팅 용액 속에 존재하는 PVC와 THF와 propanol과의 용해도는 미세 다공성 표면을 구현하여 매끈한 PVC 박막이 갖는 82°의 물과의 접촉각을 150° 이상의 초소수성 특성을 갖도록 할 수 있었다. 따라서 고분자 용액에서의 용매-비용매 간의 적절한 구성으로 나노크기의 미세 가공성박막을 구성하여 Cassie-Baxter 모델을 적용할 수 있었다. 코팅 박막의 표면 건조과정에서 건조조건으로 압력의 영향성은 용액 내에서의 PVC 함량이 미치는 영향보다 작았으나 건조 온도에는 민감한 영향성을 보여 주었다. 이때 온도가 증가함에 따라 접촉각의 크기가 작아져 표면에서의 거칠기가 상대적으로 크게 감소함을 보여 주었다. PVC 용액에 propanol을 증가시키면 코팅박막의 표면 거칠기가 균일해지고 접촉각이 증가하는 것을 보여주었다. 한편 산소 플라즈마로 표면을 처리할 경우 초소수성에서 친수성으로 특성변화가 일어남을 보여 플라즈마 처리를 통한 표면개질 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

References

1. W. Barthlott and C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, **202**, 1-8 (1997).
2. X. F. Gao and L. Jiang, Water-repellent legs of water striders,

- Nature*, **432**, 36 (2004).
3. M. Nosonovsky and B. Bhushan, Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces, *Microsyst. Technol.*, **11**, 535-549 (2005).
 4. A. Marmur and E. Bittoun, When Wenzel and Cassie are right: Reconciling local and global considerations, *Langmuir*, **25**, 1277-1281 (2009).
 5. L. Zhang, Z. Zhou, B. Cheng, J. M. DeSimone, and E. T. Samulski, Superhydrophobic behavior of a perfluoropolyether lotus-leaf-like topography, *Langmuir*, **22**, 8576-8580 (2006).
 6. S. Lee and T. H. Kwon, Effects of intrinsic hydrophobicity on wettability of polymer replicas of a superhydrophobic lotus leaf, *J. Micromech. Microeng.*, **17**, 687-692 (2007).
 7. K. Liu and L. Jiang, Bio-inspired design of multiscale structures for function integration, *Nanotoday*, **6**, 155-175 (2011).
 8. I. Banerjee, R. C. Pangule, and R. S. Kane, Antifouling coatings: Recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms, *Adv. Mater.*, **23**, 690-718 (2011).
 9. T. Sun, L. Feng, X. Gao, and L. Jiang, Bioinspired surfaces with special wettability, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 644-652 (2005).
 10. R. N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988-994 (1936).
 11. A. B. D. Cassie and S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546-551 (1944).
 12. S. Sakka, Current sol-gel activities in Japan, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **37**, 135-140 (2006).
 13. A. B. Gurav, S. S. Lathe, C. Kappenstein, S. K. Mukherjee, A. V. Rao, and R. S. Vhatkar, Porous water repellent silica coatings on glass by sol-gel method, *Porous Mater.*, **18**, 361-367 (2011).
 14. H. H. Son, J. N. Park, and W. G. Lee, Hydrophobic properties of films grown by torch-type atmospheric pressure plasma in Ar ambient containing C6 hydrocarbon precursor, *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 1480-1484 (2013).
 15. T. Hang, A. Hu, H. Ling, M. Li, and D. Mao, Super-hydrophobic nickel films with micro-nano hierarchical structure prepared by electrodeposition, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 2400-2404 (2010).
 16. P. N. Manoudis, I. Karapanagiotis, A. Tsakalof, I. Zuburtikudis, and C. Panayiotou, Superhydrophobic composite films produced on various substrates, *Langmuir*, **24**, 11225-11232 (2008).
 17. T. Premkumar, Y. S. Zhou, Y. F. Lu, and K. Baskar, Optical and field-emission properties of ZnO nanostructures deposited using high-pressure pulsed laser deposition, *Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 2863-2869 (2010).
 18. D. S. Won, T. K. Kim, and W. G. Lee, Effects of low pressure and atmospheric pressure plasma treatment on contact angle of polycarbonate surface, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 98-103 (2010).
 19. X. Li, G. Chen, Y. Ma, L. Feng, H. Zhao, L. Jiang, and F. Wang, Preparation of a super-hydrophobic poly(vinyl chloride) surface via solvent-nonsolvent coating, *Polymer*, **47**, 506-509 (2006).
 20. Y. Kang, J. Wang, G. Yang, X. Xiong, X. Chen, L. Yu, and P. Zhang, Preparation of porous super-hydrophobic and super-oleophilic polyvinylchloride surface with corrosion resistance property, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 1008-1013 (2011).
 21. X. Zhang, C. Zhang, J. M. Hankett, and Z. Chen, Molecular surface structural changes of plasticized PVC materials after plasma treatment, *Langmuir*, **29**, 4008-4018 (2013).