

불소화된 다공성 다층박막의 젖음성 조절에 관한 연구

성충현[†] 

동의대학교 고분자소재공학전공

(2023년 7월 26일 접수, 2023년 8월 14일 수정, 2023년 8월 22일 채택)

Tuning Wettability of Fluorinated Porous Layer-by-Layer Films

Choonghyun Sung[†] 

Polymeric Materials Engineering Major, Dong-eui University, 176 Eomgwangro, Busanjin-gu, Busan, Korea

(Received July 26, 2023; Revised August 14, 2023; Accepted August 22, 2023)

초록: 최근, 물접촉각이 작곡 오일접촉각이 큰 친수/발유성 표면에 대한 관심이 증가하고 있다. 본 연구에서는 nafion (NAF), 폴리에틸렌이민(BPEI), SiO₂ 나노입자로 제조된 다층박막을 제조하고 불소계면활성제로 처리하였다. 이 표면의 물접촉각은 121°, 오일접촉각은 91°이었다. 다음으로 2층 구조 다공성 다층박막을 제조하였다. 2개의 고분자 전해질을 블렌드하여 다층박막을 만들고 산처리하여 다공성 다층박막을 만들고 그 위에 NAF/PEI/SiO₂ 다층박막을 코팅하고 불소계면활성제로 처리하였다. 2층 구조 다층박막의 접촉각은 블렌드 비율과 산처리 pH에 영향을 받았다. 일부 조건에서 2층 구조 다층박막은 물접촉각 79°, 오일접촉각 115°을 나타내어 접촉각의 역전이 일어났다. 이러한 결과는 하층부 다공성 구조와 상층부 다층박막의 성분 및 어셈블리 조건의 제어를 통하여 보다 우수한 친수/발유성 표면이 구현 가능함을 보여준다.

Abstract: Recently, there is a growing interest in hydrophilic/oleophobic surfaces that exhibit low water contact angle (WCA) and high oil contact angle (OCA). Here, we prepared layer-by-layer (LbL) assembled films consisting of nafion (NAF), polyethyleneimine (BPEI), and SiO₂ nanoparticles followed by fluorinated surfactant (PFOS) treatment. These films showed WCA=121° and OCA=91°. Two-layer LbL films were also prepared. First, porous films were fabricated by acid treatment of LbL films prepared using two polyelectrolytes blends. The porous films were coated with PFOS-treated NAF/PEI/SiO₂ LbL films. Contact angles of two-layer LbL films were influenced by the blend ratio and acid treatment pH. At specific conditions, the films showed inversion of contact angles, WCA=79° and OCA=115°. These results show that sophisticated control of pore structure of lower layer and chemistry of fluorinated upper layer is crucial for the hydrophilic/oleophobic LbL films.

Keywords: layer-by-layer, polyelectrolyte, hydrophilic, oleophobic, wetting.

서 론

고체 표면의 젖음성을 제어하는 기술은 꾸준한 관심을 받아왔다. 특히, 연꽃 잎의 초발수 특성이 나노/마이크로의 계층구조와 낮은 표면에너지를 통하여 가능하다는 것이 밝혀진 이후, 초발수, 초친수, 초발유 등의 초젖음성 표면에 대한 연구는 큰 진보를 이루었다.^{1,2} 초젖음 표면의 계층 구조는 리소그래피,³ 솔젤,⁴ 에칭,⁵ 전기화학⁶ 등의 다양한 방법을 통하여 제조되었으며, 표면에너지의 조절을 위해 친수 또는 소수성 화합물을 코팅하였다. 이러한 다양한 방법으로 제조된 초젖

음성 표면은 자가세정,⁷ 김서림 방지,⁸ 에너지절감,⁹ 방빙¹⁰ 등의 다양한 분야에서 응용되고 있다.

최근, 다양한 고분자전해질(polyelectrolyte)과 나노입자 등을 나노스케일로 적층할 수 있는 다층박막 적층법(layer-by-layer assembly)이 고체 표면의 젖음성을 조절하는 방법으로 큰 관심을 받고 있다.¹¹ 다층박막 적층법은 정전기적 인력, 수소결합, 공유결합 등을 이용하여 재료를 교대로 적층하는 수용액 기반의 친환경적인 나노코팅법이다.¹²⁻¹³

다층박막 적층법을 이용한 다양한 초발수, 초친수 표면이 보고되었다. 초발수 표면은 고분자나노입자 다층박막,¹⁴ 고분자-계면활성제 복합체를 이용한 다층박막¹⁵ 또는 다공성 구조를 가진 다층박막을 제조한 후 소수성 실란 처리를 통하여 제조되었다.¹⁶ 다공성 다층박막은 약전해질의 고분자를 이용하여 다층박막을 제조하고 산처리를 통하여 제조된다.¹⁷⁻¹⁸ 최근 들

[†]To whom correspondence should be addressed.
chsung@deu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-5513-635X
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

어 고분자전해질의 분자량과 흡착시간을 조절하거나¹⁸ 고분자 블렌드를 이용하여¹⁹⁻²⁰ 다공성 다층박막의 다공성 구조를 조절하여 젖음성을 제어하려는 연구가 진행되었다. 고분자전해질과/점토를 이용하여 자연의 진주층을 모사하여 기계적으로 안정한 초친수(수중 초발유) 표면이 구현되기도 하였다.²¹ 그러나 다층박막을 이용한 초발유 표면에 대한 연구는 거의 없다.

최근 들어, 친수/발유 표면에 대한 관심이 증가하고 있다.²² 이러한 표면은 오일은 젖지 않고, 물은 쉽게 젖기 때문에, 물이 표면으로부터 오일을 쉽게 밀어내는 세정제가 필요 없는 자사세정 표면으로 응용이 가능하다.²³ 또한 기존의 초친수 김서림 방지 코팅은 공기중의 탄화수소 성분에 의해 쉽게 오염되지만, 초친수/초발유 표면은 이러한 오염을 방지하면서도 김서림 방지를 유지할 수 있는 장점을 가진다.²⁴ 또한 물/오일 분리막의 경우, 초발수/초친유 또는 초친수/수중초발유 특성의 분리막이 사용되었으나, 분리막이 오일이 있는 상태에서 건조되면 분리막이 막히는 일이 발생하였다. 반면 초친수/초발유 분리막은 오일에 의한 오염을 막으면서도 쉽게 물과 오일을 분리할 수 있다.²⁵⁻²⁶

통상적으로 물의 표면장력이 오일의 표면장력보다 높으므로 물접촉각이 오일접촉각보다 높으며, 이에 따라 친수 표면은 친수이며, 발유 표면은 발수인 경우가 대부분이다. 그러므로 친수/발유 표면은 독특한 젖음성을 가지는 구현이 어려운 표면이다. 이러한 초친수/초발유 표면의 구현을 위해 친수성과 발유성을 가지는 성분을 혼합하는 접근법이 많이 시도되었다. Fluorinated polyethylene glycol(PEG),²⁷ perfluoropolyether 등의 고분자를 합성하거나²⁸ 불소화된 polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS)/polydimethylsiloxane 복합체가 시도되었으나,²⁹ 대부분의 경우 발유성이 부족하고, 친수성이 발현되는데 시간이 소요되는 경우가 많았다.

그러나 최근 우수한 친수/발유성을 나타내는 표면이 보고되기 시작했다. poly(diallyldimethyl ammonium chloride)(PDDA), perfluorooctanoic acid, SiO₂ 나노입자 복합소재를 표면과³⁰ 불소 처리된 POSS와 PEG diacrylate를 이용한 표면³¹ 등은 우수한 초친수/초발유 특성을 나타내었다. 이후 고분자전해질, 불소계면활성제, 친수성 나노입자를 다양한 조합의 연구가 진행되고 있다.³²⁻³⁴

다층박막법을 이용한 친수/발유성 표면에 대한 연구도 보고되었다. 스프레이 방식으로 PDDA/SiO₂ 다층박막을 형성한 후, 양쪽성 불소계면활성제로 코팅하여 우수한 초친수/초발유 표면이 구현되었다.³⁵ 또한 최근에는 고분자전해질, TiO₂ 나노입자, 인 함유 화합물을 이용한 난연성 초친수/초발유 표면도 보고되었다.³⁶ 그러나 다층박막법을 이용한 초친수/초발유 표면은 이외에 보고되지 않고 있다. 친수/발유성 표면은 flip-flop 메커니즘과 액체침투 메커니즘을 통하여 설명되고 있으나, 여전히 이해가 부족한 상태이다.²²

본 연구에서는 2층구조 다층박막을 이용하여 친수/발유성 표면을 구현해 보고자 하였다. 하부층은 고분자 블렌드를 이용한 다층박막의 산처리를 통해 다공성 다층박막을 제조하고, 그 위에 nafion, branched polyethylene imine, SiO₂ 나노입자를 이용한 다층박막을 코팅하여 상층부를 형성하였다. 하층부의 다공성 구조를 통해 나노/마이크로 계층구조를 형성하고, 상층부를 통하여 표면에너지를 조절하고자 하였다. 상층부와 하층부의 다층박막 제조 조건에 따른 표면 모폴로지와 젖음성을 관찰하였다. 실험 결과, 표면의 친수/발유성은 다소 부족하였으며, 특정한 박막 제조조건에서 물접촉각 79° 오일접촉각 115°로 물접촉각과 오일접촉각 크기의 역전이 발생하였다. 이는 다층박막법을 이용한 친수/발유성 표면에 대한 기초 자료가 될 것으로 기대한다.

실 험

재료. Branched poly(ethyleneimine) (BPEI, 25000 g/mol)과 Ludox SM(30% SiO₂ 나노입자 수분산 용액, 입경 7 nm)는 Sigma-Aldrich, USA로부터 구입하였다. Nafion D521(NAF)는 Chemour(USA)에서 구입하였으며, 물/1-propanol 혼합용매에 5% Nafion 고형분을 가진다. Poly(allylamine hydrochloride) (PAH, 160000 g/mol)은 Alfa Aesar(USA)로부터 구입하였다. Poly(acrylic acid)(PAA, 100000 g/mol)은 Sigma-Aldrich(USA)로부터 구입하였다. 아세톤, 에탄올, NaCl, NaOH, HCl은 삼진 화학으로부터 구입하였다. Perfluorooctane sulfonic acid potassium salt(PFOS)는 Sigma-Aldrich(USA)로부터 구입하였다.

다층박막의 제조. 다층박막은 유리 슬라이드에 다중딥코터 (HT-17, 한테크, 한국)를 이용하여 적층하였다. 유리 슬라이드는 초음파세척기에서 아세톤, 에탄올, 증류수를 이용하여 각 10분씩 세척하고 건조하였다. 이후 유리 슬라이드를 플라즈마 클리닝(plasma cleaner 32G-2, Harrick, USA)하고, 양이온/음이온 고분자 수용액에 교대로 담그어 다층박막을 적층하였다. 먼저 유리 슬라이드를 BPEI 수용액에 15분간 담그고, 3개의 증류수에 담그어 2분, 1분, 1분 세척하였다. 그리고 NAF 또는 NAF-SiO₂ 용액에 15분간 담그고, 위와 동일한 방법으로 증류수에 세척하였다. 이 과정을 16번 반복하여 16 bilayer의 BPEI/NAF와 BPEI/NAF-SiO₂ 다층박막을 제조하였다. BPEI 수용액의 농도는 0.1%이며 pH 10이다. NAF 용액은 구입한 NAF 원액을 50:50의 물-에탄올 혼합용매에 희석하여 0.1% 농도의 용액을 사용하고, 용액내 NaCl 0.5M를 투입하였다. NAF-SiO₂ 용액은 상기의 NAF 용액에 SiO₂ 나노입자를 0.06% 농도로 투입하였다.

다공성 다층박막은 BPEI-PAH 블렌드 양이온 고분자와 PAA 음이온 고분자를 이용하여 제조하였다. 먼저 다층박막을 제조하고 산처리를 통하여 다공성 구조를 만들었다. BPEI-PAH

블렌드 수용액은 BPEI 수용액과 PAH 수용액을 혼합하여 제조하였다. 블렌드 비율은 이전 연구에 따라²⁰ 다공성 구조의 차이가 큰 PAH:BPEI=100:0, 50:50 2가지를 선택하였다. 다층박막은 위의 방식과 같이 pH 7.5의 BPEI-PAH 블렌드 수용액에 15분 담그고 증류수에 세척하고, pH 3.5의 PAA 수용액에 15분간 담그고 증류수에 세척하였다. 이 과정을 20번 반복하여 다층박막을 제조하였다. PAH 수용액과 BPEI 수용액의 농도는 모두 0.1% 이다. 제조된 다층박막을 pH 2.4와 pH 2.0 수용액에 30분간 담그고 증류수에서 5분간 세척한 후, 90 °C에서 30분간 건조하여 다층박막에 다공성 구조를 유도하였다. 2층구조 다층박막은 상기 방법으로 제조된 다공성 다층박막 위에 5 bilayer의 BPEI/NAF 또는 BPEI/NAF-SiO₂ 다층박막을 코팅하여 제조하였다.

다층박막의 특성평가. 필름의 두께와 조도(root mean square roughness)는 단차측정기(Alphastep D-100, KLA-Tencor, USA)을 이용하여 측정하였다. 표면 모폴로지는 주사 전자 현미경(SEM, Quanta 200 FEG, Thermo Fisher Scientific, USA)으로 관찰하였다. SEM 분석은 동의대학교 융합부품소재 핵심연구지원센터의 장비를 활용하였다. 물접촉각(WCA)과 오일 접촉각(OCA)은 접촉각 측정기(Phoenix-150, SEO, Korea)를 이용하여 정접촉각(static contact angle)을 측정하였다. 사용된 물 또는 오일의 양은 4 μL이다. 두께, 조도, 접촉각은 모두 3번씩 측정하였으며, 에러바는 표준편차이다.

결과 및 토론

먼저 다층박막의 성장을 관찰하였다. Figure 1은 BPEI/NAF와 BPEI/(NAF-SiO₂) 다층박막의 두께와 조도를 보여준다. SiO₂ 나노입자를 NAF 용액에 혼합한 경우, 박막의 두께는 129 nm에서 208 nm로 크게 증가하였다. 그리고, 조도도 36 nm에서 71 nm로 크게 증가하였다. 이는 NAF 용액에 SiO₂를 혼합함으로써, 다층박막에 SiO₂ 나노입자가 효과적으로 함유되었다는 것을 의미하며, 그로 인하여 조도가 증가하였음을 알 수 있다.

Figure 2는 다층박막의 SEM 표면 사진이다. SiO₂ 나노입자가

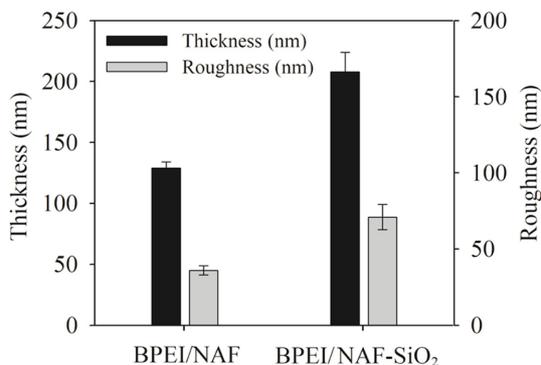


Figure 1. Thickness and roughness of LbL films.

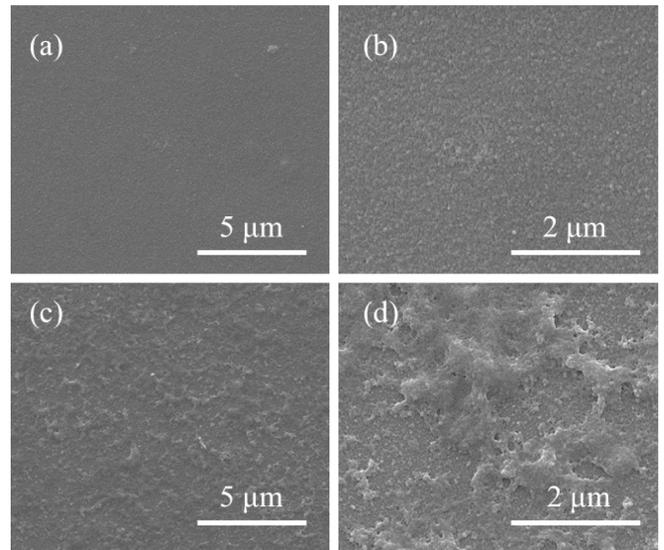


Figure 2. SEM images of BPEI/NAF LbL films: (a, b) and BPEI/NAF-SiO₂ LbL films; (c, d) magnification is (a, c) ×10000; (b, c) ×30,000.

첨가된 경우 표면의 조도가 크게 상승하였다. 저배율에서 관찰하는 경우(Figure 2(a), (c)), BPEI/NAF 다층박막의 표면은 매끄럽게 보이며, 반면 BPEI/NAF-SiO₂ 다층박막에서는 표면에 엉겨 붙어있는 모폴로지를 선명하게 볼 수 있다. 배율을 조금 더 높여서 보면(Figure 2(b), (d)), BPEI/NAF 다층박막에서 나노 스케일의 요철구조가 관찰되며, BPEI/NAF-Ludox 다층박막에서는 엉겨 붙은 구조가 더 선명하게 관찰되었다.

다음으로 제조된 다층박막의 WCA와 OCA를 관찰하였다. 다층박막의 접촉각은 최외각층이 BPEI이거나 PFOS인 2가지 경우에 대해 측정하였다. Figure 3(a)는 BPEI/NAF 다층박막의 접촉각을 보여준다. BPEI가 최외각층인 경우, WCA=122°, OCA=95°로 표면은 소수성 특성을 나타냈다. 이는 다층박막에 불소원자를 다량 함유하고 있는 NAF가 사용되었기 때문이다. PFOS로 처리된 다층박막의 경우 접촉각은 WCA=136°, OCA=97°로 나타났다. PFOS 처리를 통하여 WCA는 소폭 증가하였고, OCA는 큰 변화가 나타나지 않았다.

Figure 3(b)는 BPEI/NAF-SiO₂ 다층박막의 접촉각을 보여준다. BPEI가 최외각층인 경우, WCA=93°, OCA=24°이었다. BPEI/NAF 다층박막과 비교하면, SiO₂가 함유되면서 WCA는 122°에서 93°로 감소하였으며, OCA도 95°에서 24°로 감소하였다. BPEI가 최외각층인 BPEI/NAF-SiO₂ 다층박막을 PFOS 처리한 경우, WCA=121°, OCA=91°로 크게 증가하였다. 그러나, BPEI/NAF와 BPEI/NAF-SiO₂ 다층박막 두 경우 모두, WCA와 OCA의 역전 현상은 관찰되지 않았다.

다음으로 필름의 표면 계층구조를 유도하기 위해 2층구조 다층박막을 제조하였다. Figure 4는 BPEI/PAH 혼합 조건 및 산처리 pH에 따른 다공성 다층박막의 SEM 사진이다. Figure

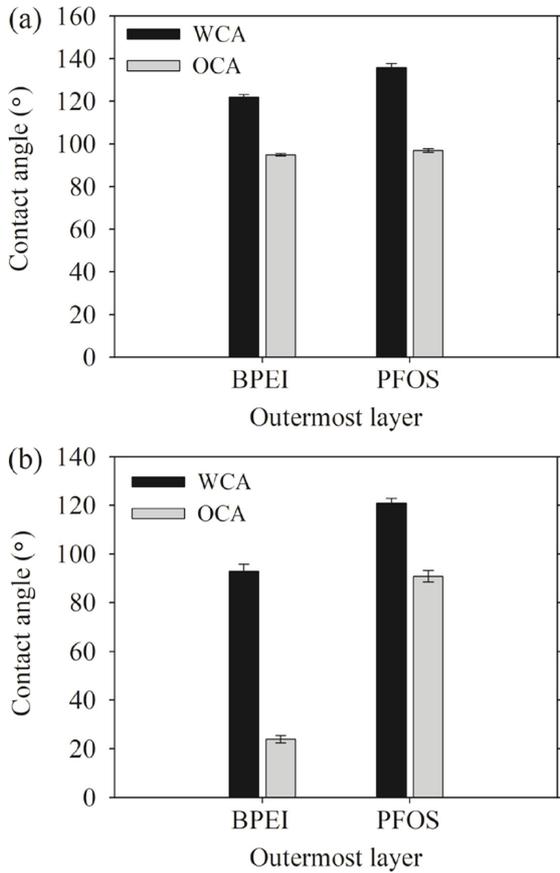


Figure 3. Contact angles of (a) BPEI/NAF LbL films; (b) BPEI/NAF-SiO₂ LbL films.

4(a) 저배율의($\times 10000$) SEM 사진을 통해 다공성 구조를 선명하게 볼 수 있다. PAH 100%인 경우(BPEI:PAH=100:0), 산처리 pH 2.4와 pH 2.0 모두에서 마이크로 스케일 크기의 기공구조가 관찰되었다.

BPEI:PAH 혼합비율이 50:50인 경우, 기공구조가 pH에 따라 다르게 나타났다. pH 2.4에서는 표면의 조도는 컸으나 마이크로 기공은 관찰되지 않았다. 그러나 pH 2.0에서는 분화구 같은 구조에 작은 기공이 관찰되었다. Figure 4(b)는 고배율($\times 30000$)의 SEM 사진이며, 동일한 다공성 구조가 관찰되었다.

Figure 5는 다공성 다층박막 위에 BPEI/NAF 다층박막을 코팅한 2층구조 다층박막의 SEM 사진이다. Figure 5(a)의 저배율 SEM 사진을 보면, Figure 4(a)와 마찬가지로 다공성 구조를 보이나 전체적으로 BPEI/NAF가 영겨 붙은 듯이 코팅되어 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 Figure 5(b)의 고배율 사진을 보면 더욱 확실하게 볼 수 있다

Figure 6는 BPEI/NAF-SiO₂ 다층박막을 코팅한 사진이다. 마찬가지로 다공성 구조위에 영겨 붙듯이 코팅되어 있는 모습을 저배율과 고배율의 SEM 사진을 통해서 알 수 있다.

다공성 다층 박막위에 BPEI/NAF와 BPEI/NAF-SiO₂를 코

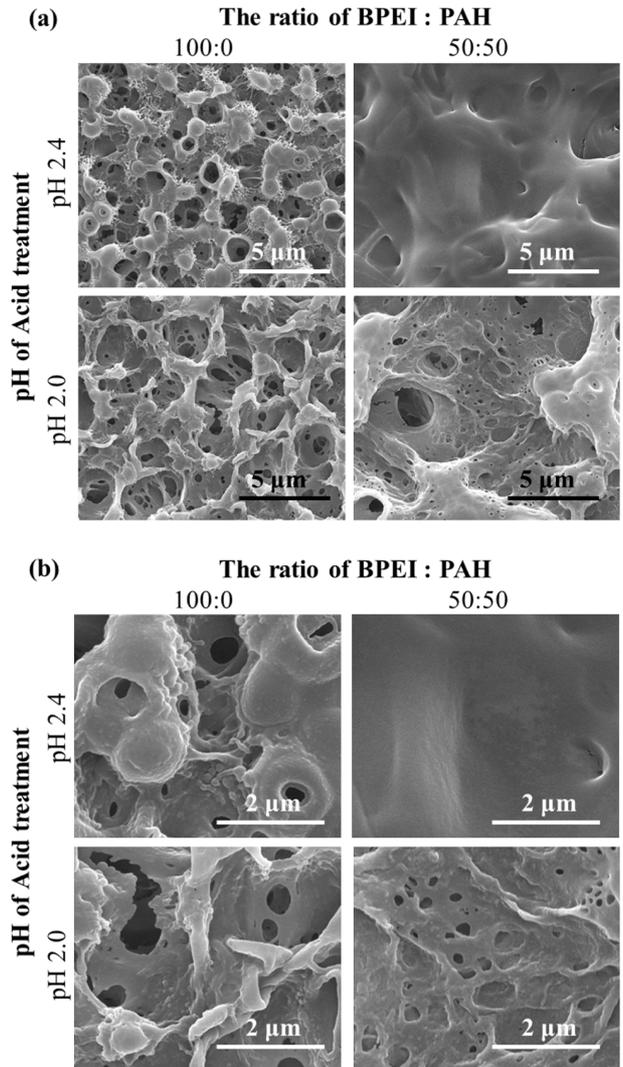


Figure 4. SEM images of porous LbL films of magnification: (a) $\times 10000$; (b) $\times 30000$.

팅하고 PFOS 처리한 박막의 접촉각을 측정하였다. Figure 7은 BPEI/NAF가 코팅된 다공성 다층박막의 접촉각을 보여준다. 접촉각은 BPEI:PAH 혼합비율 및 산처리 pH에 따라 다르게 나타났다. BPEI:PAH=50:50, pH 2.4의 조건을 제외하고 대체로 WCA=140°, OCA=110-130° 정도로 나타났다.

BPEI:PAH=50:50, pH 2.4의 경우는 WCA와 OCA가 120° 이하로 비교적 낮게 나타났으며, 이는 Figure 5(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 다른 조건에 비해 다공성 구조가 약하기 때문으로 판단된다.

Figure 8(a)는 BPEI/NAF-SiO₂ 필름이 코팅된 다공성 다층박막의 접촉각을 나타낸다. BPEI:PAH 혼합비율과 산처리 pH에 관계없이 대체로 WCA는 120° 이하였다. 특이할 만한 점은 다른 산처리 조건에서는 WCA와 OCA의 값이 100-120°로 대

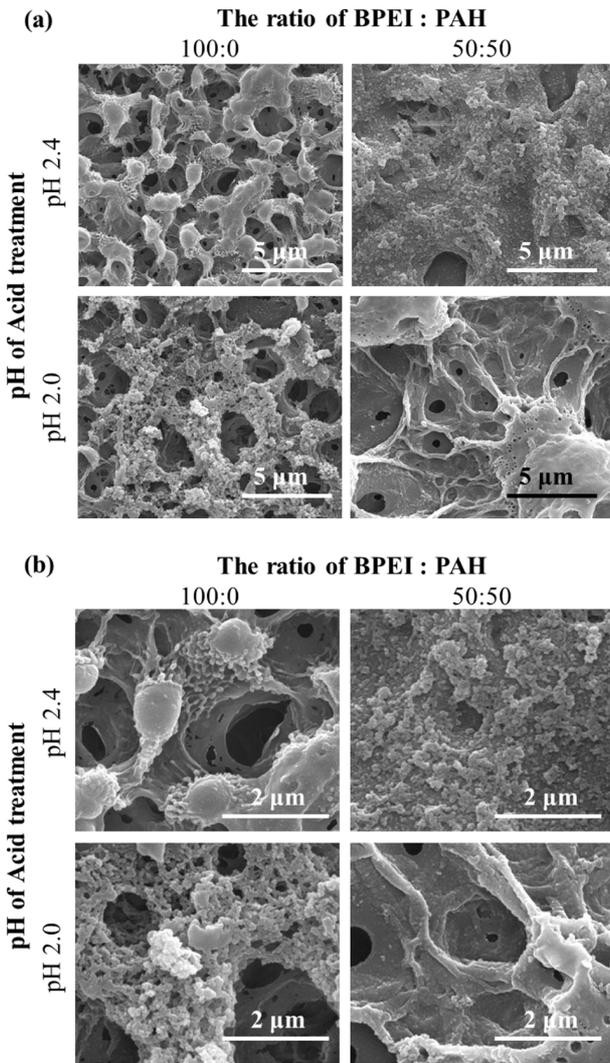


Figure 5. SEM images of BPEI/NAF LbL film-coated porous films of magnification: (a) $\times 10000$; (b) $\times 30000$.

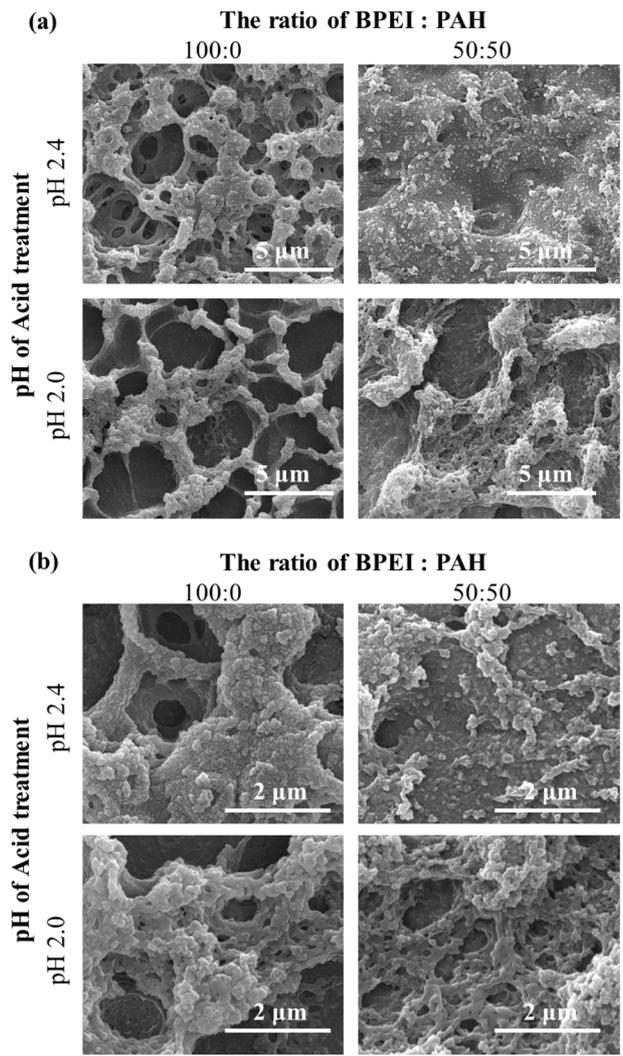


Figure 6. SEM images of BPEI/NAF-SiO₂ LbL film-coated porous films of magnification: (a) $\times 10000$; (b) $\times 30000$.

체로 비슷하지만, BPEI:PAH=100:0, pH 2.4에서는 WCA =79°, OCA=115°로 WCA의 값이 OCA값보다 작게 나타났다. BPEI/NAF가 코팅된 경우(Figure 7)와 비교해 보면, OCA는 비슷한 값을 보이나, WCA 값은 훨씬 작았다. Figure 8(b, c)는 산처리 pH 2.4와 pH 2.0의 조건에서 제조된 Figure 8(a) 필름 위에 접촉각 측정 시 촬영된 물/오일의 액적 이미지이다.

현재 왜 이 조건에서 WCA와 OCA값의 역전이 일어났는지는 아직 규명되지 못하였다. 그러나 BPEI/NAF가 코팅된 경우는 접촉각의 역전 현상이 발생하지 않고, BPEI/NAF-SiO₂ 코팅된 경우에 역전 현상이 발생한 점을 보아, 상부 코팅층에 SiO₂ 나노입자가 포함된 것이 특별한 다공성 계층구조와 함께 작용하여 WCA 값을 낮추고, 최외각의 PFOS가 OCA를 높게 유지하도록 한 것으로 판단된다.

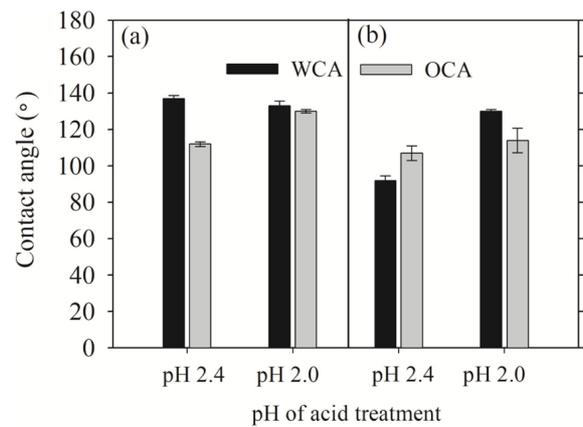


Figure 7. Contact angles of BPEI/NAF LbL film-coated porous films. BPEI:PAH ratios of (a) 100:0; (b) 50:50 were used for the preparation of porous films.

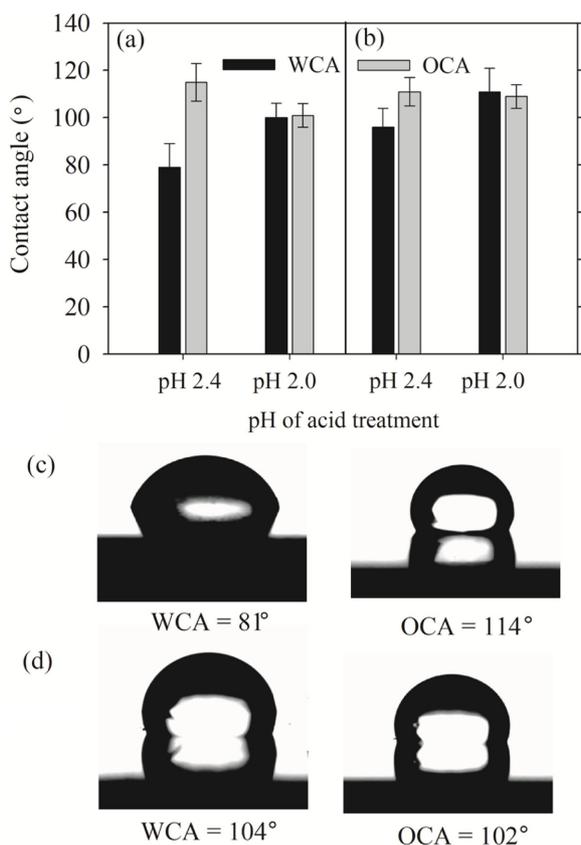


Figure 8. Contact angles of BPEI/NAF-SiO₂ LbL film-coated porous films. BPEI:PAH ratios of (a) 100:0; (b) 50:50 were used for the preparation of porous films. Images of water and oil droplets on the films of (a) that acid-treated at (c) pH 2.4; (d) pH 2.0.

결론

BPEI/NAF 다층박막과 BPEI/(NAF-SiO₂) 다층박막의 성장, 표면 모폴로지와 젖음성을 관찰하였다. SiO₂ 나노입자의 도입을 통해 성장속도와 조도가 증가하였다. 또한 친수성의 SiO₂ 나노입자의 도입으로 접촉각은 대체로 감소하였다. PFOS 처리한 BPEI/NAF 다층박막은 WCA=136°, OCA=97°이었다. 친수성 나노입자를 도입하고 PFOS 처리한 BPEI/NAF-SiO₂ 다층박막의 경우 WCA=121°, OCA=91°로 전체적으로 접촉각의 크기가 감소하였으나, 여전히 WCA가 OCA보다 컸다.

BPEI/PAH 혼합액을 이용하여 다공성 다층박막을 만들고, BPEI/NAF와 BPEI/NAF-SiO₂ 다층박막을 코팅하여 2층구조를 만들었다. BPEI/NAF-SiO₂ 다층박막을 적절한 다공성 구조의 다층박막에 코팅한 경우, WCA=79°, OCA=115°로 WCA가 OCA보다 작은 현상이 발생하였다. 이러한 결과는, 하층부 다공성 다층박막의 구조제어와 친수성 나노입자와 불소성분을 포함한 상층 다층박막의 어셈블리 조건을 통하여 친수/발유성 표면을 제조할 수 있는 가능성을 제시한다.

이해 상충: 저자는 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고 문헌

1. Wang, Z.; Elimelech, M.; Lin, S. Environmental Applications of Interfacial Materials with Special Wettability. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 2132-2150.
2. Su, B.; Tian, Y.; Jiang, L. Bioinspired Interfaces with Superwettability: From Materials to Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1727-1748.
3. Liu, M.; Wang, S.; Wei, Z.; Song, Y.; Jiang, L. Bioinspired Design of a Superoleophobic and Low Adhesive Water/Solid Interface. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 665-669.
4. Heinonen, S.; Huttunen-Saarivirta, E.; Nikkanen, J.-P.; Raulio, M.; Priha, O.; Laakso, J.; Storgårds, E.; Levänen, E. Antibacterial Properties and Chemical Stability of Superhydrophobic Silver-Containing Surface Produced by Sol-Gel Route. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *453*, 149-161.
5. Boinovich, L. B.; Emelyanenko, A. M.; Ivanov, V. K.; Pashinin, A. S. Durable Icephobic Coating for Stainless Steel. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2549-2554.
6. She, Z.; Li, Q.; Wang, Z.; Tan, C.; Zhou, J.; Li, L. Highly Anticorrosion, Self-Cleaning Superhydrophobic Ni-Co Surface Fabricated on AZ91D Magnesium Alloy. *Surf. Coat. Technol.* **2014**, *251*, 7-14.
7. Nishimoto, S.; Bhushan, B. Bioinspired Self-Cleaning Surfaces with Superhydrophobicity, Superoleophobicity, and Superhydrophilicity. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 671-690.
8. Cebeci, F. Ç.; Wu, Z.; Zhai, L.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F. Nanoporosity-Driven Superhydrophilicity: A Means to Create Multifunctional Antifogging Coatings. *Langmuir* **2006**, *22*, 2856-2862.
9. Liravi, M.; Pakzad, H.; Moosavi, A.; Nouri-Borujerdi, A. A Comprehensive Review on Recent Advances in Superhydrophobic Surfaces and Their Applications for Drag Reduction. *Prog. Org. Coat.* **2020**, *140*, 105537.
10. Wang, N.; Xiong, D. S.; Deng, Y. L.; Shi, Y.; Wang, K. Mechanically Robust Superhydrophobic Steel Surface with Anti-Icing, UV-Durability, and Corrosion Resistance Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 6260-6272.
11. Huang, X.; Zacharia, N. S. Functional Polyelectrolyte Multilayer Assemblies for Surfaces with Controlled Wetting Behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 42767.
12. Richardson, J. J.; Cui, J.; Björnmalm, M.; Braunger, J. A.; Ejima, H.; Caruso, F. Innovation in Layer-by-Layer Assembly. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14828-14867.
13. Zhang, X.; Xu, Y.; Zhang, X.; Wu, H.; Shen, J.; Chen, R.; Xiong, Y.; Li, J.; Guo, S. Progress on the Layer-by-Layer Assembly of Multilayered Polymer Composites: Strategy, Structural Control and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *89*, 76-107.
14. Zhao, Y.; Xu, Z.; Wang, X.; Lin, T. Photoreactive Azido-Containing Silica Nanoparticle/Polycation Multilayers: Durable Superhydrophobic Coating on Cotton Fabrics. *Langmuir* **2012**, *28*, 6328-6335.
15. Wu, M.; An, N.; Li, Y.; Sun, J. Layer-by-Layer Assembly of

- Fluorine-Free Polyelectrolyte-Surfactant Complexes for the Fabrication of Self-Healing Superhydrophobic Films. *Langmuir* **2016**, *32*, 12361-12369.
16. Zhai, L.; Cebeci, F. Ç.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F. Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1349-1353.
 17. Lutkenhaus, J. L.; McEnnis, K.; Hammond, P. T. Nano- and Microporous Layer-by-Layer Assemblies Containing Linear Poly(ethylenimine) and Poly(acrylic acid). *Macromolecules* **2008**, *41*, 6047-6054.
 18. Yu, J.; Han, S.; Hong, J. S.; Sanyal, O.; Lee, I. Synchronous Generation of Nano- and Microscaled Hierarchical Porous Polyelectrolyte Multilayers for Superwetable Surfaces. *Langmuir* **2016**, *32*, 8494-8500.
 19. Sung, C.; Choi, S.; Kim, J. Surface Morphologies and Wetting Properties of Layer-by-Layer Assembled Films of Polyelectrolytes with Bimodal Molecular Weight Distribution. *Korean J. Chem. Eng.* **2020**, *37*, 1266-1273.
 20. Sung, C.; Heo, Y. Porous Layer-by-Layer Films Assembled Using Polyelectrolyte Blend to Control Wetting Properties. *Polymers* **2021**, *13*, 2116.
 21. Xu, L.-P.; Peng, J.; Liu, Y.; Wen, Y.; Zhang, X.; Jiang, L.; Wang, S. Nacre-Inspired Design of Mechanical Stable Coating with Underwater Superoleophobicity. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5077-5083.
 22. Wang, Y.; Gong, X. Special Oleophobic and Hydrophilic Surfaces: Approaches, Mechanisms, and Applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3759-3773.
 23. Qu, M.; Ma L.; Zhou Y.; Zhao Y.; Wang J.; Zhang Y.; Zhu X.; Liu X.; He, J. Durable and Recyclable Superhydrophilic-Superoleophobic Materials for Efficient Oil/Water Separation and Water-Soluble Dyes Removal. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 5197-5209.
 24. Wang, Y.; Knapp, J.; Legere, A.; Raney, J.; Li, L. Effect of End-Groups on Simultaneous Oleophobicity/Hydrophilicity and Anti-Fogging Performance of Nanometer-Thick Perfluoropolyethers (PFPEs). *RSC Adv.* **2015**, *5*, 30570-30576.
 25. Xiong, W.; Li, L.; Qiao, F.; Chen, J.; Chen, Z.; Zhou, X.; Hu, K.; Zhao, X.; Xie, Y. Air Superhydrophilic-Superoleophobic SiO₂-Based Coatings for Recoverable Oil/Water Separation Mesh with High Flux and Mechanical Stability. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *600*, 118-126.
 26. Li, X.; Peng, Y.; Zhang, F.; Yang, Z.; Dong, Z. Fast-Response, No-Pretreatment, and Robustness Air-Water/Oil Amphibious Superhydrophilic-Superoleophobic Surface for Oil/Water Separation and Oil-Repellent Fabrics. *Chem. Eng. J.* **2022**, 132043.
 27. Yu, J.; Meharg, B. M.; Lee, I. Adsorption and Interlayer Diffusion Controlled Growth and Unique Surface Patterned Growth of Polyelectrolyte Multilayers. *Polymer* **2017**, *109*, 297-306.
 28. Li, L.; Wang, Y.; Gallaschun, C.; Risch, T.; Sun, J. Why Can a Nanometer-Thick Polymer Coated Surface Be More Wettable to Water Than to Oil? *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16719-16722.
 29. Kwon, G.; Kota, A. K.; Li, Y.; Sohani, A.; Mabry, J. M.; Tuteja, A. On-Demand Separation of Oil-Water Mixtures. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3666-3671.
 30. Yang, J.; Zhang, Z.; Xu, X.; Zhu, X.; Men, X.; Zhou, X. Superhydrophilic-Superoleophobic Coatings. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2834-2837.
 31. Kota, A. K.; Kwon, G.; Choi, W.; Mabry, J. M.; Tuteja, A. Hygro-Responsive Membranes for Effective Oil-Water Separation. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1025.
 32. Ritchie, A. W.; Cox, H. J.; Barrientos-Palomo, S. N.; Sharples, G. J.; Badyal, J. P. S. Bioinspired Multifunctional Polymer-Nanoparticle-Surfactant Complex Nanocomposite Surfaces for Antibacterial Oil-Water Separation. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *560*, 352-359.
 33. Li, F.; Bhushan, B.; Pan, Y.; Zhao, X. Bioinspired Superoleophobic/Superhydrophilic Functionalized Cotton for Efficient Separation of Immiscible Oil-Water Mixtures and Oil-Water Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *548*, 123-130.
 34. Yang, J.; Song, H.; Yan, X.; Tang, H.; Li, C. Superhydrophilic and Superoleophobic Chitosan-Based Nanocomposite Coatings for Oil/Water Separation. *Cellulose* **2014**, *21*, 1851-1857.
 35. Brown, P. S.; Bhushan, B. Mechanically Durable, Superoleophobic Coatings Prepared by Layer-by-Layer Technique for Anti-smudge and Oil-Water Separation. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8701.
 36. Peng, S.; Wang, Y.; Lan, Y.; Shi, X.; Zhang, H.; Qu, H.; Xu, J. Rational Design of Multifunctional Superoleophobic/Superhydrophilic, Photocatalytic, and Fire-Retardant Polyethylene Terephthalate Fabrics through Layer-by-Layer Technique. *Composites Part B* **2020**, *200*, 108264.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.