


고분자전해질, 불소계면활성제, SiO₂ 입자를 이용한 친수/발유성 다층박막

성충현[†] 

동의대학교 고분자나노공학과

(2025년 7월 11일 접수, 2025년 9월 13일 수정, 2025년 9월 14일 채택)

Hydrophilic/Oleophobic Layer-by-Layer Films of Fluorosurfactants, Polyelectrolytes, and SiO₂ Nanoparticles

Choonghyun Sung[†] 

Department of Polymer Nano-Engineering, Dong-eui University, 176 Eomgwangro, Busanjin-gu, Busan 47340, Korea

(Received July 11, 2025; Revised September 13, 2025; Accepted September 14, 2025)

초록: 최근, 친수/발유성 표면에 대한 연구가 증가하고 있다. 특히, 물/오일 분리, 방오특성을 가진 김서림 방지 코팅 등으로의 응용이 기대되고 있다. 본 연구에서는 poly(ethyleneimine)(PEI)과 SiO₂ 나노입자를 이용하여 다층박막을 먼저 제조하고, poly(diallyldimethylammonium chloride)를 흡착시킨 후, 불소계면활성제와 SiO₂ 나노입자 혼합액으로 최종 처리하였다. 불소계면활성제 수용액의 혼합비율이 80%일 경우, 물접촉각(WCA) 9°, 오일접촉각(OCA) 82°로 친수/발유성이 가장 양호하였다. PEI/SiO₂ 다층박막의 두께가 증가한 경우, OCA는 큰 변화가 없으나 WCA가 35°로 증가하여 친수성이 저하되었다. 그러나 아래층에 다른 다층박막을 먼저 코팅하고, PEI/SiO₂ 다층박막의 두께를 조절하는 경우, WCA=15°, OCA=86°로 친수/발유성을 개선할 수 있었다.

Abstract: Recently, research on hydrophilic/oleophobic surfaces have been increasing. In particular, applications are expected in areas such as water/oil separation and oil-repellant anti-fogging coating. Here, we prepared layer-by-layer (LbL) films consisting of poly(ethyleneimine) (PEI) and SiO₂ nanoparticles. Subsequently, poly(diallyldimethylammonium chloride) was adsorbed onto the films, followed by final treatment with mixture of fluorosurfactant and SiO₂ nanoparticles. The films treated with fluorosurfactant solution of 80% showed water contact angle (WCA) and oil contact angle (OCA) of 9° and 82°, respectively. When the film thickness was increased, WCA increased to 35°, degrading hydrophilicity. However, when different films were coated first as underlayer and the thickness of upper PEI/SiO₂ films was adjusted, hydrophilicity/oleophilicity were improved, with WCA of 15° and OCA of 86°.

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

서 론


자연계에 존재하는 여러 동식물은 다양한 초젖음(superwetting) 표면을 나타내며, 인간은 이러한 표면을 인공적으로 구현하여 여러 분야에서 응용해 오고 있다. 초발수,¹ 초친수,² 초발유,³ slippery liquid-infused porous surface(SLIPS)⁴ 등이 대표적이다. 이러한 초젖음 표면들은 자가세정, 방빙, 방오, 김서림 방지 등 다양한 분야에서 응용되고 있다.

최근 들어, 기존의 초젖음 특성과는 다른 독특한표면에 대한

연구가 활발해지고 있다. 오일은 물보다 표면 장력이 낮기 때문에, 친수성 표면은 일반적으로 친유성을 갖는다. 그러나 연구자들은 초친수성과 초발유 특성을 동시에 갖는 표면을 개발하기 시작하였다.⁵

이러한 초친수/초발유 표면은 기름 때가 붙지 않도록 하고, 물을 통하여 쉽게 제거할 수 있어, 세제가 필요없는 자가세정에 활용될 수 있다.⁶ 또한 기존의 초친수 김서림방지 코팅과 달리, 기름 때가 묻는 것을 방지할 수 있다.⁷ 그러나 가장 많이 연구되고 있는 응용 분야는 물/오일 혼합물의 분리이다.⁸⁻¹⁰ 여러가지 금속 메쉬(mesh), 멤브레인, 스펀지 등을 초젖음 물질로 코팅하거나 만들어 물과 오일을 분리하는 것이다.

물/오일 분리에 가장 먼저 사용된 것은 초발수 표면이다. 오일을 통과시키고, 물은 밀어내는 방식이다. 그러나 이러한 방식의 재료는 오일에 의해 쉽게 오염되어 기공이 막히는 문

[†]To whom correspondence should be addressed.
chsung@deu.ac.kr, 0000-0001-5513-635X
©2026 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

제가 발생하였다. 이러한 단점을 보완할 수 있는 것이 바로 초친수-수중 초발유(*under water superoleophobic*) 표면이다.⁸⁻¹⁰ 그러나 이러한 표면도 공기중에서 건조된 경우, 오일에 의해 쉽게 오염되는 문제가 발생하였다. 이에 대한 대안으로 초친수-초발유 표면이 등장하였다. 건조되어도 오일에 의한 오염이 없으며, 초친수-수중 발포 표면과 달리, 사용 전에 분리막을 미리 물에 미리 적실 필요도 없다.

2000년, Badyal 등은 아크릴산 플라즈마 고분자 표면에 양이온 불소계면활성제를 복합화를 통하여 친수/발유성 표면을 보고하였다.¹¹ 이후, 많은 연구들 크게 두 가지 관점에서 진행되었다.

첫번째는 다양한 불소화합물을 합성하거나 기존 상용품을 친수성 표면에 부착하였다.¹²⁻¹⁵ 불소계면활성제가 친수성과 발유성을 동시에 갖도록 설계하기도 하였다. 그러나 친수/발유성 특성이 미흡하였다.

두번째는 고분자전해질과 이온성계면활성제의 복합화를 이용한 방식이다. 이 방법은 특히 Yang 등은 고분자전해질, 음이온 불소계면활성제와 친수성 SiO₂ 나노입자를 이용하여 처음으로 초친수/초발유 표면을 구현하였다.¹⁶ 이후 많은 연구들이 다양한 재료를 이용하여 고분자전해질-불소계면활성제-나노입자의 조합을 연구하였다.¹⁷⁻²¹ 이 밖에도 불소계면활성제-나노입자 혼합물을 코팅하거나,²²⁻²⁵ 다공성 기재 등의 울퉁불퉁한 표면에 나노입자 없이 불소계면활성제^{26,27} 또는 고분자전해질-불소계면활성제 혼합물을 코팅하는 등의 방식으로^{28,29} 친수/발유성 표면을 구현하였으며, 물/오일의 분리에 특히 많이 응용되었다.

이 밖에도 불소계 단량체, 친수성 단량체, 나노입자 등을 광중합하여 친수/발유성 표면을 구현하는 연구도 진행되었다.³⁰⁻³²

이러한 친수/발유성은 작용 기전은 크게 2가지로 설명된다. 표면의 친수와 발유성 세그먼트가 물과 오일과의 접촉에 따라 선택적으로 반응하는 이론과 작은 물분자가 발유성 표면을 지나 그 안의 친수층으로 투과된다는 이론이다.⁵ 최근 들어 Pan 등은 낮은 분산형 표면에너지와 높은 비분산형 표면에너지로 설명하기도 하였다.³³

최근 들어, 초젖음 표면을 구현하기 위해 다층박막적층법(layer-by-layer assembly)이 사용되고 있다. 이 방법은 고분자 전해질과 나노입자의 전하를 이용한 적층법으로 나노단위의 필름두께와 구조제어가 가능하며, 수용액 기반의 친환경적 코팅법이다.^{34,35} 이 방법으로 다양한 초발수, 초친수, SLIPS 표면이 구현되었다.³⁶

Brown 등은 처음으로 다층박막법을 활용하여 초친수/초발유 표면을 구현하였다.³⁷ PDDA, SiO₂ 나노입자, 불소계면활성제를 순차적으로 적층하여 매우 우수한 초친수/초발유 특성을 얻었다. 세가지 물질을 블렌드하여 코팅한 Yang의 접근법에 비해 우수한 특성을 나타내었다. 이후 다층박막법은 젖음성 조절을 위해 UV 조사를 활용하거나,³⁸ 난연성을 부여하거나,³⁹

다양한 재료의 순차적 적층을 활용하여 친수/발유성 표면을 구현하는데 활용되었다.⁴⁰

본 연구에서는 다층박막을 이용한 친수/발유성 표면에 대한 연구를 수행하였다. 먼저 고분자전해질과 SiO₂ 나노입자를 교대로 적층하여 다층박막을 만들고, PDDA를 흡착시킨 후, 최종적으로 불소계면활성제와 SiO₂ 혼합물을 흡착시켰다. 고분자전해질과 SiO₂ 나노입자로 구성된 하층부 다층박막은 친수성을 띠도록 하고, 불소계면활성제와 SiO₂ 혼합물 상층부는 발유성을 조절하고자 하였다. 불소계면활성제와 SiO₂ 혼합비율과 다층박막의 두께에 따른 젖음성에 관한 연구를 수행하였다.

실 험

재료. Polyethyleneimine(PEI) 수용액(50%, $M_w=750000$)와 poly(diallyldimethylammonium chloride)(PDDA) 수용액(20 wt%, $M_w=20000-350000$)는 Aldrich(USA)로부터 구매하였다. Poly(allylamine hydrochloride)(PAH) ($M_w=160000$)는 Alfa Aesar(USA)로부터 구입하였으며, poly(acrylic acid) 수용액(PAA) (35%, $M_w=100000$)은 Aldrich(USA)로부터 구입하였다. SiO₂ 나노입자 분산 수용액, Ludox TM-40(40%, 평균입도 22 nm)은 Aldrich로부터 구매하였다. 1 M NaOH와 1 M HCl은 삼전화학(Korea)으로부터 구매하였다. 불소계면활성제 FS-10은 Chemours(USA)로부터 구입하였다. FS-10은 환경에 유해한 perfluorooctanoic acid로 분해되지 않는 6개 불소화 탄소를 기반으로 한다. Hexadecane은 TCI(Japan)으로부터 구입하였다.

다층박막의 제조. 다층박막은 유리 슬라이드에 적층하였다. 유리 슬라이드는 아세톤, 에탄올, 증류수에서 초음파 세척하고 건조하였다. 이후 이를 다시 2분간 플라즈마 클리닝(32G, Harrick, USA)하고, 다층박막을 적층하였다. 다층박막은 자동화된 다중딥코터(HT-17, 한테크, 한국)를 이용하여 적층하였다. 먼저 유리슬라이드를 PEI 수용액(1 g/L, pH 10)에 5분간 담갔다. 이후 증류수 수조에서 2분, 1분, 1분씩 3번 세척한 후, 다시 SiO₂ 분산액(1 wt%, pH 4.5)에서 위와 동일한 시간으로 3번 세척하였다. 그리고 다시 위와 동일하게 증류수에서 3번 세척하였다. 이 과정을 n번 반복하여, n bilayer가 적층된 (PEI/SiO₂)_n 다층박막을 얻었다. 이 다층박막을 다시 PDDA 수용액(1 g/L, pH 8)에서 5분간 담갔다가, 다시 증류수로 세척하였다. 그리고 최종적으로 FS-10과 SiO₂ 혼합액에 5분간 담갔다가 증류수로 세척하고 건조하였다. 혼합액은 FS-10 수용액(0.2%)와 SiO₂ 분산액(1%)의 혼합 질량비율을 조절하였다. 가령, FS-10 80%는 FS-10 용액과 SiO₂ 분산액을 질량 비율 80:20으로 혼합한 것이다. 혼합액의 pH는 3.5이다.

PAH/PAA 다층박막은 PAH 수용액(1 g/L, pH 7.5)와 PAA 수용액(1 g/L, pH 3.5)를 이용하여 위와 유리 슬라이드에 동일한 방식으로 적층하였다. 적층 후에 180 °C에서 2시간 동

안 가열하여 PAH의 아민그룹과 PAA의 카르복실산의 가교를 유도하였다. 이후, PEI/SiO₂ 다층박막을 코팅하였다.

다층박막의 특성 평가. 다층박막의 두께는 단차측정기 Alphastep D-10(KLA-Tencor, USA)을 이용하여 측정하였다. 물접촉각(water contact angle, WCA)과 오일접촉각(oil contact angle, OCA)은 접촉각 측정기 Phoenix-150(SEO, Korea)를 이용하여 측정하였다. 측정에 사용된 물과 오일의 부피는 4 μ L 이다. 오일은 hexadecane을 사용하였다. 다층박막의 표면모폴로지는 주사전자현미경(SEM) JSM-IT800(JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 표면의 성분분석은 X선 광전자 분광기(XPS) K-Alpha(Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 분석하였다. SEM과 XPS는 동의대학교 융합부품소재 핵심연구지원센터의 장비를 활용하였다. 다층박막의 가시광선 투과율과 헤이즈(haze)는 COH-400(Nippon Denshoku, Japan)을 이용하여 측정하였다. 헤이즈(%)는 재료를 투과한 빛 중 확산 투과광의 비율이다.

결과 및 토론

Figure 1은 (PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막 위에 PDDA를 먼저 적층시키고, FS-10과 SiO₂ 나노입자 혼합수용액으로 최종 처리한 다층박막의 접촉각을 보여준다. FS-10과 SiO₂ 혼합 수용액에서 FS-10 수용액 비율을 20%에서 80%까지 변화시켰다. FS-10 비율이 20%인 경우(SiO₂ 수용액 80 wt%), 물이 완전히 젖어서, WCA=0°으로 나타났다. FS-10의 비율이 80% 수준으로 높아져도, WCA는 9°로 친수성이 유지되었다.

또한 FS-10 수용액 비율이 20%일 때, OCA는 58°이었다.

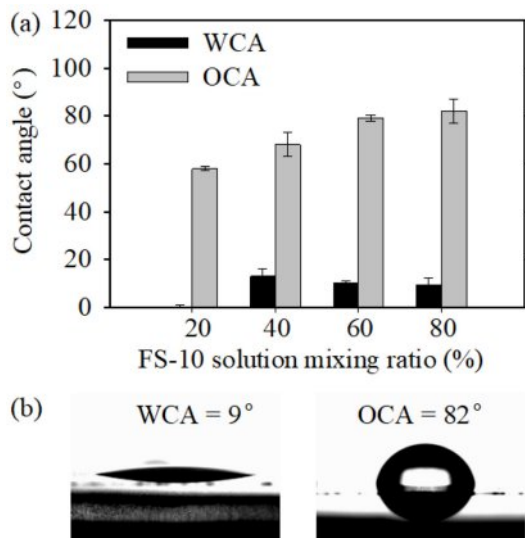


Figure 1. (a) Contact angles of (PEI/SiO₂)₂₀ LbL film treated with FS-10 & SiO₂ solution, varying mixing ratio of FS-10 and SiO₂ solution; (b) typical optical image of water and oil droplet.

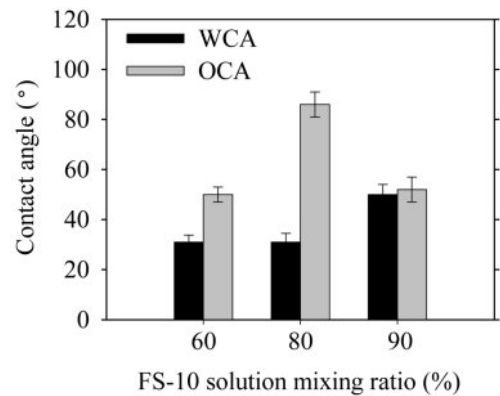


Figure 2. Contact angles of (PEI/SiO₂)₆₀ LbL film treated with FS-10 & SiO₂ solution, varying mixing ratio of FS-10 and SiO₂ solution.

FS-10 수용액이 20%에서 80%로 증가함에 따라, OCA는 58°에서 82°로 증가하였다. OCA-WCA 값의 차이는 FS-10 수용액 80%에서 73°로 가장 크게 나타났다. (PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막의 두께는 약 740 nm이었다.

친수/발유성 코팅을 물/오일 분리에 활용하는 경우, 기공의 크기를 조절하기 위해, 다공성 기재에 코팅하는 다층박막의 두께가 변경될 수 있다. 이에 두께를 증가시킨 (PEI/SiO₂)₆₀ 다층박막의 접촉각을 측정하여 보았다(Figure 2). 이 다층박막의 두께는 2202 nm로 (PEI/SiO₂)₂₀ 비해 훨씬 두껍다. 먼저, FS-10 수용액 비율이 80%인 경우를 보자. 이 다층박막의 접촉각은 WCA=31°, OCA=86°으로 나타났다. 접촉각은 (PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막 위에 동일하게 FS-10 80% 수용액으로 처리된 다층박막의 접촉각(Figure 1)과 다소 차이를 보인다. 다층박막의 두께가 20 bilayer에서 60 bilayer로 증가함에 따라, OCA 값은 비슷하지만, WCA가 10°에서 31°로 크게 증가하였다. 즉, OCA-WCA 값의 차가 감소하였다. 표면 처리가 동일하여도, 다층박막의 두께의 차이에 따라 젖음성의 큰 차이가 발생한 것이다.

OCA-WCA 값의 차이를 조절하기 위해, SiO₂ 수용액의 함량을 변경시켜 보았다. FS-10 수용액 함량을 60%로 줄인 경우, OCA는 오히려 감소하였고, WCA는 큰 변화가 없었다. 또한 FS-10 수용액을 90%인 증가시킨 경우, WCA는 19°증가하고, OCA는 34°감소하였다. FS-10 수용액의 함량 변화를 통해서, OCA-WCA 차이를 증가시키는 것은 불가능하였다. 이후 특별히 언급되지 않는한, 모든 FS-10과 SiO₂ 혼합액의 FS-10 농도는 80%로 고정하였다.

(PEI/SiO₂)₆₀ 다층박막에서 OCA-WCA 차이를 증가시키기 위해, 최종 처리 혼합액에서 FS-10 수용액의 비율을 80%로 고정하고, FS-10/SiO₂ 혼합액의 pH를 3.5에서 8.0으로 변경해 보았다(Figure 3). 일반적으로 SiO₂ 나노입자는 수용액의 pH가 증가함에 따라, 표면의 음전하 제타포텐셜이 증가한다.⁴¹ 보다 강한 음전하를 띤 SiO₂ 나노입자의 효과적인 흡착을 통

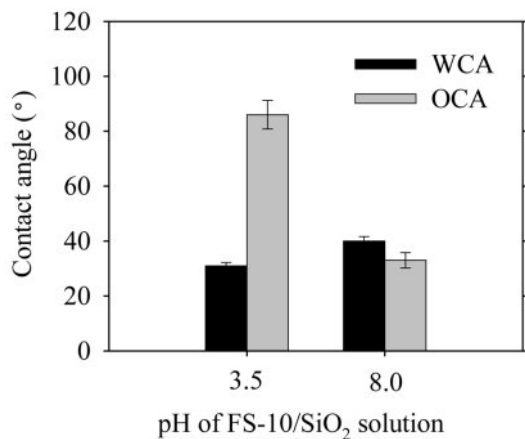


Figure 3. Contact angles of (PEI/SiO₂)₆₀ LbL films treated with FS-10 & SiO₂ solution (FS-10 solution, 80%) of pH 3.5 and 8.0.

한 WCA의 감소를 기대하였으나, 실험 결과 WCA는 오히려 9° 소폭 증가하고, OCA는 53° 대폭 감소하였다. 이는 pH 증가에 따라 오히려 FS-10의 상대적인 흡착이 감소했기 때문으로 판단된다.

WCA를 낮추기 위한 방법으로 PDDA 수용액에 NaCl을 첨가를 시도해 보았다(Figure 4). PDDA 수용액에 NaCl을 첨가하면, PDDA 고분자 사슬은 코일링된 상태로 다층박막에 흡착될 수 있으며,⁴² 이후 FS-10과 SiO₂ 혼합액을 흡착시킬 때, 흡착량이 변경되어 접촉각의 변화를 기대하였다. 그러나 0.1 M의 NaCl을 첨가하였으나, 접촉각의 변화는 거의 나타나지 않았다.

Figure 5는 FS-10과 SiO₂ 혼합용액으로 최종처리된 PEI/SiO₂ 다층박막의 SEM 표면 사진이다. (PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막은 FS-10 수용액의 비율이 20%와 80% 일때 모두 선명하게 구불구불한 섬유상이 관찰되었다. 반면 (PEI/SiO₂)₆₀ 다층박막의 경우, 섬유상이 두드러지지 않으며(Figure 5(c)), 배율을 확대하면 얇은 섬유가 관찰된다(Figure 5(d)). Figure 5(e)는 (PEI/

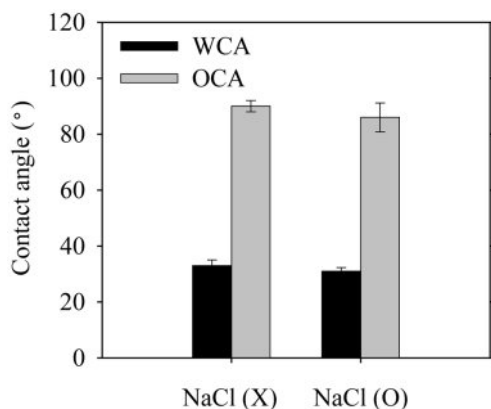


Figure 4. Contact angles of (PEI/Ludox)₆₀ LbL films treated with FS-10 & SiO₂. PDDA solutions without and with 0.1 M NaCl were used.

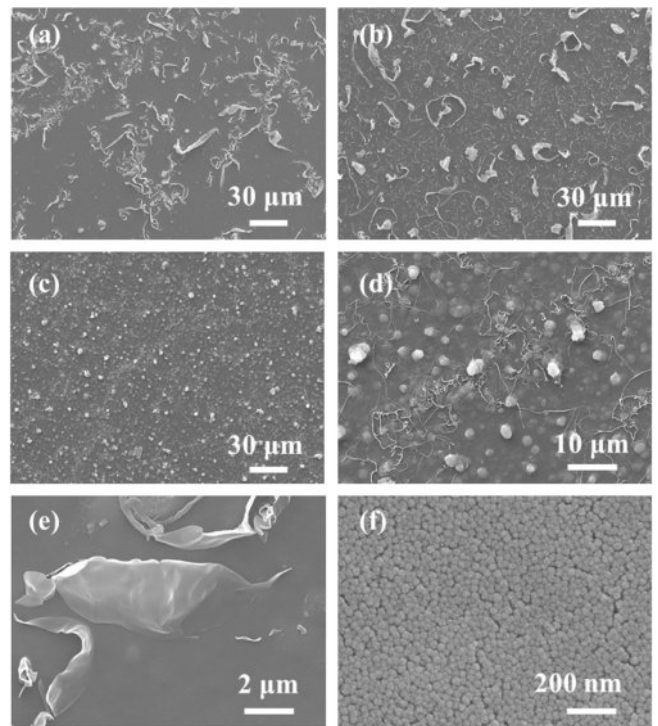


Figure 5. SEM images of (a) (PEI/SiO₂)₂₀, FS-10 solution 20%; (b) (PEI/SiO₂)₂₀, FS-10 solution 80%; (c) (PEI/SiO₂)₆₀, FS-10 solution 80%; (d) Magnified image of (c). Magnified images of (e) fibrous and (f) flat surface observed in (b).

SiO₂)₂₀ 다층박막에서 관찰된 섬유상을 확대한 사진이다. 섬유상은 다층박막의 표면에서 일부분이 들려져 있는 형태로 생성되었다. 또한 섬유상이 존재하지 않는 부분을 확대하면, SiO₂ 나노입자가 선명하게 관찰되었다(Figure 5(f)). 섬유상의 발생 원인은 아직 정확하지 않다. 사전 실험에 의하면, FS-10과 SiO₂ 혼합액의 pH가 중성인 경우에는 발생량이 적은 것과 섬유상이 표면에서 들려져 있는 것으로 보아, 다층박막의 부분적인 용해가 발생한 것으로 판단된다.

다음으로 다층 박막의 표면조성을 XPS를 통하여 분석하였다. Figure 6(a)는 전형적인 다층박막의 XPS 서베이 스펙트럼(survey spectra)이다. 불소계면활성제에 기인한 F 1s 피크는 688 eV, SiO₂ 나노입자에 기인한 Si 2p 피크는 103 eV에서 나타났다. C 1s는 2개의 피크가 관찰되었다. 285 eV 피크는 PEI와 PDDA의 C-C, C-H에 기인하며, 291 eV는 FS-10의 CF₂, CF₃에서 기인한다. 이 밖에 PEI와 PDDA에 기인한 N 1s 피크는 399 eV에서 관찰되었다.

Figure 6(b)는 다층박막의 종류에 따른 Si와 F의 원자 퍼센트(atomic %)를 나타낸다. (PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막을 표면처리하는 FS-10과 SiO₂ 혼합수용액에서 FS-10 수용액의 비율이 20%에서 80%에서 증가함에 따라 Si 함량은 감소하고, F 함량은 증가하였다(A vs. B). 반면, FS-10이 80%로 동일한 경우,

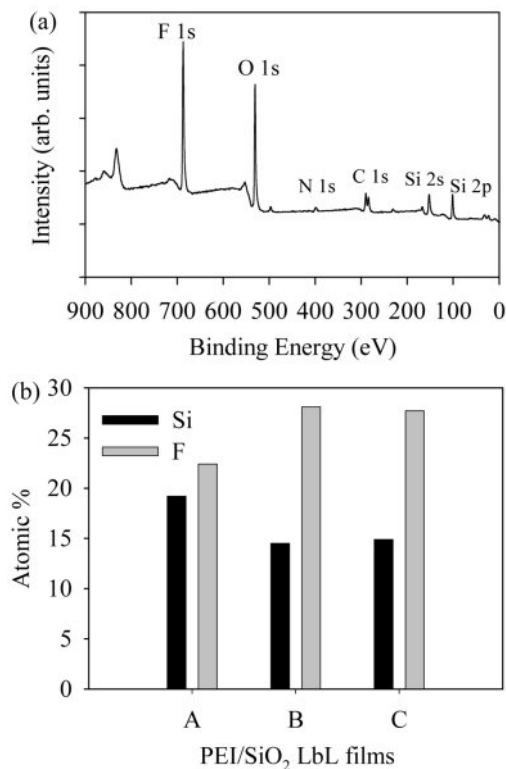


Figure 6. XPS analysis of LbL films: (a) XPS survey spectra; (b) atomic composition depending on the type of PEI/SiO₂ LbL films. A: (PEI/SiO₂)₂₀, FS-10 solution 20%, B: (PEI/SiO₂)₂₀, FS-10 solution 80% C: (PEI/SiO₂)₆₀, FS-10 solution 80%.

PEI/SiO₂ 다층박막의 bilayer수가 20에서 60으로 증가하여도, Si와 F의 조성차이에 큰 변화가 나타나지 않았다(B vs. C).

SEM 표면 사진과 XPS를 종합해 볼 때, PEI/SiO₂ 다층 박막의 FS-10이 20%에서 80% 증가함에 따라, FS-10에 기인한 불소함량은 증가하였고, 표면의 섬유상은 감소하였다. 그에 따라 WCA는 9°, OCA는 24° 증가하였다. 또한, FS-10 80%에서 PEI/SiO₂ 다층박막 bilayer수가 20에서 60으로 증가함에 따라, F와 Si 함량은 비슷하나, 섬유상은 감소하고 입자로 인한 표면의 조도가 증가하였다. 이에 따라 WCA는 22° 증가하였고, OCA는 큰 차이가 나타나지 않았다. 두께 증가에 따라, 섬유상은 감소하였고, F 조성은 큰 변화가 없었다. 또한 WCA는 증가하고, OCA는 거의 변함이 없었다. 따라서, WCA의 변화는 섬유상과 관련된 것으로 판단된다. 섬유상의 조도나 표면구조가 물의 젖음성을 향상시키는 것으로 판단된다. 반면, OCA가 일정한 것은 F의 조성이 일정한 것과 관계가 있으며, 현재 상태에서 표면의 구조보다는 조성에 더 의존하는 것으로 판단된다.

결과적으로 PDDA/(FS10-SiO₂)의 표면처리를 일정하게 하여도, (PEI/SiO₂) 다층박막의 두께 증가에 따라 WCA와 OCA의 차이가 감소하고 이것이 수용액의 pH 조절이나, NaCl의 첨

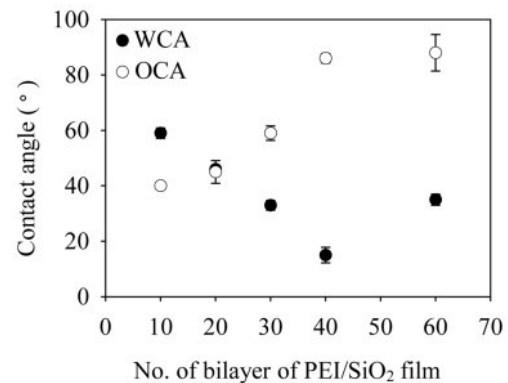


Figure 7. Contact angles of FS-10 & SiO₂ treated PEI/SiO₂ films deposited on (PAH/PAA)₃₀ films.

가에 의해 개선되지 못하였다. 이에 두께를 증가시키는 방법으로 PEI/SiO₂ 다층박막의 두께를 증가시키는 것이 아니라, 두께가 두꺼운 다른 다층박막을 먼저 코팅하고 그 위에 PEI/SiO₂ 다층박막을 코팅하는 방식을 고려하여 보았다.

PAH/PAA 다층박막은 PEI/SiO₂에 비해 박막성장 속도가 빨라 30 bilayer에서도 2.3 μm 정도의 두께를 나타내었다. 먼저 유리 슬라이드에 (PAH/PAA)₃₀ 다층박막 코팅하고, 위에, (PEI/SiO₂) 다층박막의 두께(bilayer)를 변경하여 코팅하고 PDDA/(FS10-SiO₂)를 최종 적층하고 접촉각을 측정하였다(Figure 7). FS-10 수용액의 비율은 80%이었다.

PEI/SiO₂다층박막의 bilayer가 10에서 60으로 증가함에 따라, WCA는 59°에서 15°로 감소하였다가, 60 bilayer에서는 다시 35°로 증가하였다. 반면, OCA는 40°에서 88°로 증가하였다. Figure 7에서 볼 수 있는 바와 같이, PEI/SiO₂ 다층박막이 20 bilayer 이상인 경우, OCA가 WCA보다 크게 나타났다. (PEI/SiO₂)₄₀이 적층된 경우, OCA-WCA 값이 71°로 가장 큰 값을 나타내었다.

또한, (PAH/PAA)₃₀ + (PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막의 접촉각은 유리 슬라이드에 코팅된 (PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막의 접촉각(Figure 1)과는 매우 다른 경향을 보인다. (PAH/PAA)₃₀ + (PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막의 WCA와 OCA는 모두 45° 정도이고, (PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막은 WCA=9°, OCA=82°이다. 이는 (PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막의 밑에 (PAH/PAA)₃₀이 있느냐 아니면 유리 슬라이드가 있는지에 따라 젖음성이 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다. 유리판과 비교하여 (PAH/PAA)₃₀ 다층박막의 소수성으로 인해, (PEI/SiO₂) 다층박막의 성장과 조성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Figure 8은 (PEI/SiO₂)₂₀ 보다 두꺼운 다층박막의 접촉각을 요약해서 보여준다. 두께를 40 bilayer로 증가시킨(PEI/SiO₂)₆₀ 다층박막의 경우, OCA는 큰 변화가 없었으나 WCA의 증가가 두드러지게 나타났다. 반면, (PAH/PAA)₃₀ + (PEI/SiO₂)₄₀ 다층박막은 두께가 크게 증가하였지만, OCA는 큰 변화가 없었

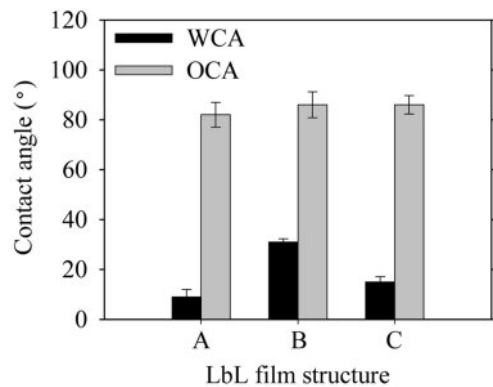


Figure 8. Contact angles of LbL films of various structure. A: (PEI/SiO₂)₂₀, 740 nm, B: (PEI/SiO₂)₆₀, 2202 nm, C: (PAH/PAA)₃₀ + (PEI/SiO₂)₄₀, 3850 nm.

으며, 대신 WCA를 감소시킬 수 있었다. 이는 다층박막 두께의 증가가 필요한 경우, 먼저 두께 증가가 용이한 다층박막을 코팅한 후, 젖음성을 조절할 수 있는 다층박막하는 것이 가능하다. 두 다층박막의 두께 조절을 통해서 친수/발유성을 제어할 수 있음을 의미한다.

마지막으로, 슬라이드에 코팅된 다층박막의 투명성을 확인해 보았다. Figure 9(a)와 9(b)는 종이와 검정 표면에 놓여진 필름의 사진이다. 흰종이에서는 투과율의 차이를 볼 수 없으며, 검정 표면에서는 헤이즈가 관찰되었다. PEI/SiO₂ 다층박막의 두께가 20BL에서 60BL로 증가하고, (PAH/PAA)₃₀ + (PEI/SiO₂)₄₀

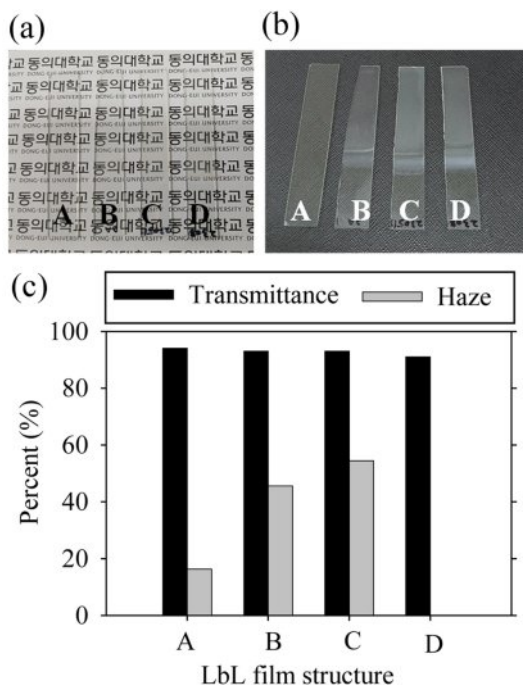


Figure 9. Optical images of LbL films on (a) paper and (b) a black surface; (c) transmittance and haze of the LbL films. A : (PEI/SiO₂)₂₀, B: (PEI/SiO₂)₆₀, C: (PAH/PAA)₃₀ + (PEI/SiO₂)₄₀, D: glass slide.

2층 구조를 가지면서 헤이즈가 더 증가하였다.

Figure 9(c)는 다층박막의 전체투과율(%)과 헤이즈(%)를 측정한 결과이다. 유리슬라이드의 투과율은 90.3%, 헤이즈는 0%였다. 다층박막이 코팅된 경우, 투과율은 오히려 3-4% 증가하였다. 그러나, 헤이즈(%)는 (PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막 16.3%, (PEI/SiO₂)₄₀ 다층박막 45.6%, (PAH/PAA)₃₀ + (PEI/SiO₂)₄₀ 다층박막 54.5%로 나타났다.

결론

PEI/SiO₂ 다층박막 위에 PDDA를 흡착시키고, FS-10과 SiO₂ 혼합 수용액 최종 처리하여, 젖음성과 표면 모폴로지 및 화학 조성을 관찰하였다.

(PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막의 경우, FS-10/SiO₂ 혼합 수용액에서 FS-10 수용액의 비율이 20%에서 80%로 증가함에 따라, OCA는 24° 증가하고, WCA는 9° 증가하였다. FS-10 수용액 80%로 처리한 경우, WCA=9°, OCA=82°로 OCA-WCA 차이가 73°로 가장 크게 나타났다.

그러나 (PEI/SiO₂)₆₀ 다층박막의 경우, FS-10 수용액 80%로 처리한 경우, WCA=31°, OCA=86°로 OCA-WCA가 54°로 증가하였다. 이는 F와 SiO₂ 성분의 변화보다는 섬유상의 감소와 관계가 깊은 것으로 판단되었다.

두꺼운 친수/발유성의 다층박막을 얻기 위해서, 두꺼운 PAH/PAA 다층박막 위에 PEI/SiO₂ 다층박막을 코팅하였다. 이 경우, 두꺼운 PEI/SiO₂ 다층박막을 적용하는 경우보다, OCA-WCA의 차이를 증가시킬 수 있었다. (PAH/PAA)₃₀ + (PEI/SiO₂)₄₀ 다층박막의 접촉각은 WCA=15°, OCA=86° 이었다.

PEI/SiO₂ 다층박막을 표면처리하는 FS-10과 SiO₂ 수용액의 혼합비율, 다층박막의 두께, 2층구조 다층박막의 적용을 통해 친수/발유성을 조절할 수 있었다.

물/오일 분리나 방오특성을 가진 김서림 방지 코팅의 응용을 위해서는 WCA<10°, OCA>130° 이상의 우수한 특성이 필요하다. 그에 비하면, 현재의 다층박막의 특성은 미흡하다. 특히, OCA의 증가가 요구되며, 표면의 나노/마이크로 계층구조를 조절할 수 있는 방법이 필요하다.

또한 향후 PAH/PAA 다층박막이 PEI/SiO₂ 다층박막의 젖음성에 미치는 연구가 필요하다. 유리기판과 PAH/PAA 다층박막 위에서 PEI/SiO₂ 다층박막의 성장속도, 모폴로지, 조성 변화가 젖음성에 어떠한 영향을 미치는지 분석이 필요하다.

이해 상충: 저자는 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고문헌

- Si, Y.; Guo, Z. Superhydrophobic Nanocoatings: from Materials to Fabrications and to Applications. *Nanoscale* **2015**, *7*, 5922-

- 5946.
2. Otiotju, T. A.; Ahmad, A. L.; Ooi, B. S. Superhydrophilic (Superwetting) Surfaces: A Review on Fabrication and Application. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *47*, 19-40.
3. Ghaffari, S.; Aliofkhazraei, M.; Darband, G. B.; Zakeri, A.; Ahmadi, E. Review of Superoleophobic Surfaces: Evaluation, Fabrication Methods, and Industrial Applications. *Surf. Interfaces* **2019**, *17*, 100340.
4. Yao, W.; Wu, L.; Sun, L. D.; Jiang, B.; Pan, F. Recent Developments in Slippery Liquid-Infused Porous Surface. *Pro. Org. Coat.* **2022**, *166*, 106806.
5. Wang, Y.; Gong, X. Special Oleophobic and Hydrophilic Surfaces: Approaches, Mechanisms, and Applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3759-3773.
6. 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.
7. Howarter, J. A.; Youngblood, J. P. Self-Cleaning and Anti-Fog Surfaces via Stimuli-Responsive Polymer Brushes. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3838-3843.
8. Xiang, B.; Liu, Q.; Sun, Q.; Gong, J.; Mu, P.; Li, J. Recent Advances in Eco-Friendly Fabrics with Special Wettability for Oil/Water Separation. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 13413-13438.
9. Abu-Thabit, N. Y.; Abu Elella, M. H. A.; Azad, A. K.; Ratemi, E.; Hakeem, A. S. Superwetting Metal Mesh Membranes for Oil/Water Separations: A Comprehensive Review. *Sep. Purif. Technol.* **2025**, *363*, 132016.
10. Zhu, H.; Guo, Z. Understanding the Separation of Oil/Water Mixtures from Immiscible to Emulsions on Super-wettable Surfaces. *J. Bionic Eng.* **2016**, *13*, 1-29.
11. Hutton, S. J.; Crowther, J. M.; Badyal, J. P. S. Complexation of Fluorosurfactants to Functionalized Solid Surfaces; Smart Behavior. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2282-2286.
12. Howarter, J. A.; Youngblood, J. P. Self-Cleaning and Next Generation Anti-fog Surfaces and Coatings. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 455-466.
13. Sawada, H.; Yoshioka, H.; Kawase, T.; Takahashi, H.; Abe, A.; Ohashi, R. Synthesis and Application of Variety of Fluoroalkyl End-Capped Oligomers/Silica Gel Polymer Hybrids. *J. App. Polym. Sci.* **2005**, *98*, 169-177.
14. Wang, Y.; You, C.; Kowall, C.; Li, L. A Nanometer-Thick Mechanically Robust, and Easy-to-Fabricate Simultaneously Oleophobic/Hydrophilic Polymer Coating for Oil-Water Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 15395-15399.
15. Wang, J.; Dugan, M.; Urabaniak, B.; Li, L. Fabricating Nanometer-Thick Simultaneously Oleophobic/Hydrophilic Polymer Coatings via Photochemical Approach. *Langmuir* **2016**, *32*, 6723-6729.
16. Yang, J.; Zhang, Z.; Xu, X.; Zhu, X.; Men, X.; Zhou, X. Superhydrophilic-Superoleophobic Coatings. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2834-2837.
17. 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.
18. Ghadimi, M. R.; Azad, M.; Amirpoor, S.; Moakhar, R. S.; Dolati, A. Design and Fabrication of a Highly Efficient, Stable and Durable New Wettability Coated Stainless Steel Mesh for Oil/Water Separation. *Mater. Lett.* **2019**, *256*, 126627.
19. Zhu, G.; Zhang, X.; He, Y. Preparation of a Superhydrophilic and Superoleophobic Sponge for Continuous Oil/Water and Oil/Oil separation. *Appl. Surf. Sci.* **2024**, *670*, 160644.
20. Huo, T.; Li, F.; Wang, J.; Pan, Y.; Zhao, X.; Bhushan, B. Antioil-Fouling Superoleophobic-Superhydrophilic Nanofibrous Membranes for Separation of Immiscible Oil-Water Mixtures and Emulsions. *ACS Appl. Nano Mater.* **2024**, *7*, 17621-17629.
21. Xu, H.; Zhang, Z.; Jiang, W.; Fang, X.; Xia, Z.; Niu, H.; Zhou, H. Multifunctional Amphibious Superhydrophilic-Oleophobic Cellulose Nanofiber Aerogels for Oil and Water Purification. *Carbohydr. Poly.* **2024**, *330*, 121774.
22. 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.
23. Li, F.; Wang, Z.; Huang, S.; Pan, Y.; Zhao, X. Flexible, Durable, and Unconditioned Superoleophobic/Superhydrophilic Surfaces for Controllable Transport and Oil-Water Separation. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1706867.
24. He, R.; Wu, Y.; Liu, Y.; Luo, L.; Xiao, H.; Huang, C.; Wang, X.; Zeng, Z.; He, J.; Zhang, Y. A Superhydrophilic/Air Superoleophobic Sponge Based on Low-Temperature Vacuum Evaporation Deposition Modification for Saving Marine Crude Oil Pollution and Leakage. *Prog. Org. Coat.* **2024**, *188*, 108192.
25. Chen, Z.; Tan, Q.; Jin, X.; Wen, X.; Zuo, J.; Pi, P. Continuous and Steady-State High-Flux Demulsification of Oil-in-Water Emulsions by Antifouling Copper Foam with Composite Superhydrophilicity-Oleophobicity. *Chem. Eng. J.* **2024**, *496*, 154098.
26. Chen, J.; Zhang, Y.; Chen, C.; Xu, M.; Wang, G.; Zeng, Z.; Wang, L.; Xue, Q. Cellulose Sponge with Superhydrophilicity and High Oleophobicity Both in Air and under Water for Efficient Oil-Water Emulsion Separation. *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1700086.
27. Zhou, H.; Niu, H.; Wang, H.; Yang, W.; Wei, X.; Shao, H.; Lin, T. A Versatile, Highly Effective Nanofibrous Separation Membrane. *Nanoscale*, **2020**, *12*, 2359-2365.
28. Wang, Y.; Xiao, Y.; Fu, X.; Jiang, L.; Yuan, A.; Xu, H.; Wei, Z.; Lei, Y.; Lei, J. Facile Preparation of Cotton Fabric with Superhydrophilicity-Oleophobicity in Air and Superoleophobicity under Water by Using Branched Polyethyleneimine/Perfluorooctanoic Acid Composites. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 15321-15327.
29. Chen, Z.; Zhao, T.; Tan, Q.; Zuo, J.; Xu, S.; Nong, Y.; Wen, X.; Pi, P. A Charged Superhydrophilic-Oleophobic Anti-Fouling Sponges for Rapid Separation of O/W Emulsions. *Sep. Purif. Technol.* **2024**, *335*, 126110.
30. Xiong, L.; Guo, W.; Alameda, B. M.; Sloan, R. K.; Walker, W. D.; Patton, D. L. Rational Design of Superhydrophilic/Superoleophobic

- Surfaces for Oil–Water Separation via Thiol–Acrylate Photopolymerization. *ACS Omega* **2018**, 3, 10278-10285.
31. Wang, J.; Li, F.; Pan, Y.; Chen, F.; Huang, C.; Zhao, X. Robust Photopolymerized Superoleophobic/Superhydrophilic Mesh for Oil–Water Separation. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2024**, 701, 134892.
 32. Wang, Z.; Zhang, W.; Gu, Q.; Liang, Z.; Zhong, Z.; Xing, W. Photopolymerization Enabled in-Air Highly Oleophobic and Hydrophilic SiC Membranes with Improved Antifouling Performance in Oil-in-Water Emulsion Separation. *Sep. Purif. Technol.* **2025**, 358, 130400.
 33. Pan, Y.; Huang, S.; Li, F.; Zhao, X.; Wang, W. Coexistence of Superhydrophilicity and Superoleophobicity: Theory, Experiments and Applications in Oil/Water Separation. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 15057-15063.
 34. 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.
 35. Richardson, J. J.; Björmalm, M.; Caruso, F. Technology-Driven Layer-by-Layer Assembly of Nanofilms. *Science* **2015**, 348, 6233, aaa2491.
 36. Huang, X.; Zacharia, N. S. Functional Polyelectrolyte Multilayer Assemblies for Surfaces with Controlled Wetting Behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132, 42767.
 37. 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.
 38. Tang, H.; Fu, Y.; Yang, C.; Zhu, D.; Yang, J. A UV-Driven Superhydrophilic/Superoleophobic polyelectrolyte Multilayer Film on Fabric and Its Application in Oil/Water Separation. *RSC Adv.* **2016**, 6, 91301-91307.
 39. 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. *Compos. B. Eng.* **2020**, 200, 108264.
 40. Liu, Y.; Wu, Y.; Chen, H.; He, R.; Xiao, H.; Huang, C.; Wang, X.; Zeng, Z.; He, J.; Zhang, Y. A Superhydrophilic/Air Superoleophobic Sponge Based on Layer By Layer Deposition for High Performance Continuous Adsorption Water in Oil. *J. Ind. Eng. Chem.* **2025**, 144, 395-404.
 41. Yoon, Y.; Lueptow, R. M. Concentration of Colloidal Silica Suspensions Using Fluorescence Spectroscopy. *Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, 277, 107-110.
 42. Klitzing, R. V. Internal Structure of Polyelectrolyte Multilayer Assemblies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 5102-5033.

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