

고분자전해질-계면활성제 복합체의 층상조립을 통한 친환경 소수성 필름

이인영 · 조충연*[†] 

원광대학교 화학공학과, *원광대학교 전북바이오융합전문대학원 첨단바이오소재학과
(2026년 4월 6일 접수, 2026년 5월 2일 수정, 2026년 5월 17일 채택)

Eco-Friendly Hydrophobic Films via Layer-by-Layer Assembly of Polyelectrolyte-Surfactant Complexes

Inyoung Lee and Chungyeon Cho*[†] 

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

*Department of Biomedical Materials Science, Jeonbuk Advanced Bio-convergence Academy,
Wonkwang University, Iksan, Jeonbuk 54538, Korea

(Received April 6, 2026; Revised May 2, 2026; Accepted May 17, 2026)

초록: 불소를 사용하지 않는 소수성 표면은 지속가능한 소재 응용 분야에서 큰 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 음이온성 poly(acrylic acid)-1-octadecylamine(PAA-ODA) 복합체와 양이온성 poly(allylamine hydrochloride)-sodium dodecyl sulfate(PAH-SDS) 복합체를 layer-by-layer 조립하여 다층박막을 제조하였다. 박막의 성장 거동, 표면 형상 및 젖음성은 이온강도와 적층 횟수에 따라 체계적으로 분석하였다. PAA-ODA 분산액에 NaCl을 첨가하면 PAA 사슬의 전하 차폐와 그에 따른 고분자 사슬의 coil형 구조 형성으로 인해 박막 두께가 증가하는 경향을 보였다. 또한 적층 수가 증가할수록 표면은 더욱 조밀하고 거친 구조를 나타내었다. 제조 직후의 박막은 친수성을 보였으나, 수분에 노출된 후에는 뚜렷한 소수성을 나타내었다. 이러한 젖음성 전이는 다층박막의 수분 유도 가소화에 기인하며, 이는 표면에서 소수성 ODA 및 SDS 사슬의 재배열을 촉진하여 표면 자유에너지를 감소시키는 것으로 해석된다.

Abstract: Fluorine-free hydrophobic surfaces are attractive for sustainable materials applications. In this study, multilayer films were fabricated by layer-by-layer assembly of anionic poly(acrylic acid)-1-octadecylamine (PAA-ODA) complexes and cationic poly(allylamine hydrochloride)-sodium dodecyl sulfate (PAH-SDS) complexes. Film growth, surface morphology, and wettability were systematically investigated as functions of ionic strength and deposition cycle. The addition of NaCl to the PAA-ODA dispersion promoted thicker film growth, likely due to charge screening of the PAA chains and the resulting coiled polymer conformations. Increasing the number of bilayers produced denser and rougher surface structures. The as-prepared films were initially hydrophilic; however, after moisture exposure, the surfaces became distinctly hydrophobic. This wettability transition is attributed to moisture-induced plasticization of the multilayer film, which promotes the rearrangement of hydrophobic ODA and SDS chains at the surface and lowers the surface free energy.

Keywords: layer-by-layer assembly, polyelectrolyte-surfactant complexes, fluorine-free, hydrophobic films.

서론

소수성 표면은 자기 세정, 결빙 방지, 부식 방지, 유체 저항 감소 등 다양한 응용 가능성으로 인해 큰 주목을 받아왔다.¹⁻⁴ 이러한 비젖음성 표면을 제조하기 위한 기존 방법들은 주로 장쇄 퍼플루오린화 화합물의 도입에 의존해 왔다.⁵⁻⁷ 이들 불소계 물질은 표면에너지를 효과적으로 낮출 수 있지만, 높은 비용, 비생분해성, 생체축적성 등의 한계를 지니며, 환경과 인

체 건강에 장기적인 위험을 초래할 수 있다.^{8,9} 따라서 우수한 소수성과 구조적 내구성을 유지하면서 불소를 사용하지 않는 친환경 대체 소재 개발의 필요성이 점차 커지고 있다.¹⁰⁻¹⁵

Layer-by-layer(LbL) 조립기술은 맞춤형 복합박막을 제조할 수 있는 매우 범용적이며 기관 독립적인 방법으로 주목받고 있다.¹⁶⁻¹⁸ 서로 반대 전하를 갖는 고분자전해질, 나노입자, 또는 고분자 복합체와 같은 상호작용성 종들을 교대로 적층함으로써, 박막의 구조와 조성을 나노미터 수준에서 정밀하게 제어할 수 있다.¹⁹⁻²¹ 최근에는 고분자전해질과 반대 전하를 띠는 계면활성제를 결합하여 수계 복합체를 형성함으로써 공정 단순화가 가능하다는 점이 보고되었다.²²⁻²⁴ 이러한 사전 형성된 고분자전해질-계면활성제 복합체를 이용한 LbL 조립은 별도의

[†]To whom correspondence should be addressed.
cncho37@wku.ac.kr, ORCID  0000-0001-6689-8106
©2026 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

복잡한 후처리 없이 마이크로미터 두께의 박막을 빠르게 형성할 수 있으며, 동시에 나노 수준의 계층적 구조를 부여할 수 있다.^{25,26}

본 연구에서는 1-octadecylamine(ODA)과 복합체를 형성한 poly(acrylic acid)(PAA), 그리고 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 복합체를 형성한 poly(allylamine hydrochloride)(PAH)를 이용하여 다층박막을 제조하였다. PAA는 주변 이온 환경에 따라 사슬 형태와 전하밀도가 크게 달라지는 약전해질 고분자이다.^{27,28} Sodium chloride(NaCl) 농도를 조절함으로써 PAA 주사슬을 따라 존재하는 내부 정전기적 반발력을 제어할 수 있다.²⁹ 본 연구에서는 (PAH-SDS/PAA-ODA) 다층박막의 성장 및 젖음성 거동을 지배하는 요인들을 체계적으로 조사하였다. 구체적으로, NaCl 도입이 전하 차폐를 통해 PAA의 사슬 형태에 어떤 영향을 미치고, 이것이 LbL 박막의 두께 변화에 어떻게 반영되는지를 분석하였다. 또한 pH 9 조건에서 PAH의 부분적인 전하 상태가 흡착층의 표면 구조 및 벌크 형태 형성에 미치는 영향도 함께 고찰하였다. 마지막으로, 본 다층박막에서 나타나는 독특한 젖음성 전이에 대한 기작을 제안하였다. 대기 중 수분에 노출되면 고분자 매트릭스가 가소화되고, 이로 인해 소수성 ODA 및 SDS 사슬이 공기-박막 계면 방향으로 자유에너지 구배에 따라 이동할 수 있게 된다. 이러한 동적 구조 재배열은 높은 구조적 안정성을 가지면서 외부 환경에 반응하는 불소 비함유 소수성 소재를 구현할 수 있는 유효한 경로를 제공한다.

실 험

재료와 기관. PAA($M_w \approx 100000$ g/mol, 수용액 기준 35 wt%), PAH($M_w \approx 17500$ g/mol), SDS 및 sodium chloride(NaCl)는 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)에서 구입하였다. ODA($M_w \approx 269.52$ g/mol)는 TCI(Tokyo Chemical Industry)에서 구입하였다. 별도의 언급이 없는 한, 모든 용액은 탈이온수(D.I water, resistivity ≥ 18 M Ω -cm)를 사용하여 제조하였다. 기관으로는 poly(ethylene terephthalate)(PET) 필름(FilmBank, Gyeonggi-do, Korea)을 사용하였다. PET 필름은 사용 전에 methanol과 D.I water로 순차적으로 세척한 후, 압축공기로 건조시키고 corona treatment(BD-20C, Chicago, IL, USA)를 실시하였다. 박막 두께 측정 및 표면 형상 분석에는 silicon(Si) wafer(University Wafer, South Boston, MA, USA)를 사용하였다.

PAH-SDS 및 PAA-ODA 복합체의 제조. 0.2 wt% SDS 수용액과 0.2 wt% PAH 수용액은 각각의 분말을 D.I water에 용해시킨 후 24시간 동안 교반하여 제조하였다. 0.2 wt% ODA 수분산액은 ODA를 D.I water에 분산시킨 뒤 bath sonicator를 이용하여 22시간 동안 초음파 처리하여 제조하였다. PAH-SDS 복합체 용액은 0.2 wt% PAH 용액과 0.2 wt%

SDS 용액을 1:1의 부피비로 혼합하여 제조하였으며, 연속 교반 하에서 1 M NaOH를 점적하여 pH를 9로 조절하였다. PAA-ODA 복합체 분산액은 0.2 wt% PAA 용액과 0.2 wt% ODA 분산액을 1:1의 부피비로 혼합하여 제조하였다. 이온강도 의존성 실험을 위해, 연속 교반 하에서 PAA-ODA 복합체 분산액에 NaCl을 첨가하여 최종 NaCl 농도가 0.75 및 1.5 M 이 되도록 조절하였다.

LbL 조립 다층 복합박막의 제조. 기관은 양이온성 PAH-SDS 복합체 용액과 음이온성 PAA-ODA 복합체 용액에 각각 5분 동안 교대로 침지하였으며, 각 적층 단계 사이에는 D.I water에서 1분 동안 세척하였다. 하나의 bilayer(BL)는 두 반대 전하 복합체 용액에 대한 1회의 완전한 적층 주기로 정의하였다. 첫 번째 BL 적층 이후에는 후속 적층 단계의 침지 시간을 1분으로 단축하였다. 이러한 LbL 조립 공정을 반복하여 원하는 적층 수를 갖는 박막을 제조하였다. 첫 번째 BL의 경우, 기관 표면에 초기 고분자전해질 층이 충분히 흡착되어 안정적인 표면 전하와 균일한 적층 기반이 형성되도록 5분 동안 침지하였다. 이후에는 초기 층이 안정적으로 형성된 상태에서 후속 적층이 보다 빠르게 진행될 수 있으므로, 균일성과 재현성을 유지하면서 침지 시간을 1분으로 단축하였다.

특성 분석. LbL 박막의 두께는 profilometer(NanoMap-PS, Aeptechnology, Santa Clara, CA, USA)를 사용하여 측정하였다. 두께는 서로 독립적으로 제조된 3개의 시료에 대해 각각 최소 5회 이상 측정된 값의 평균으로 나타내었으며, 총 측정 횟수는 15회 이상이다. 표면 형상은 전계방출 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM; S-4800, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 해당 장비는 원광대학교 Core Facility for Supporting Analysis & Imaging of Biomedical Materials에 설치되어 있고 National Research Facilities and Equipment Center(NFEC-2008-09-066891)의 지원을 받았다. FE-SEM 관찰 시 charging을 최소화하기 위해 시료 표면에 약 6 nm 두께의 백금을 스퍼터 코팅한 후 측정하였다. 원소 조성은 FE-SEM에 결합된 energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDS, Oxford Instruments, UK)를 사용하여 분석하였다. PAH, PAA, SDS 용액 및 ODA 분산액의 제타 전위는 Zetasizer Nano ZS90(Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK)을 이용하여 측정하였다. 물 접촉각은 Phoenix-MT drop analyzer(SEO Inc., Republic of Korea)를 사용하여 4 μ L의 물방울로 측정하였다. 보고된 접촉각은 독립적으로 제조된 3개의 시료에서 서로 다른 5개 위치를 측정된 값의 평균으로 나타내었다.

결과 및 토론

고분자전해질-계면활성제 복합체의 형성 및 콜로이드 안정성. 다층박막을 구성하는 기본 빌딩 블록은 음이온성 PAA-

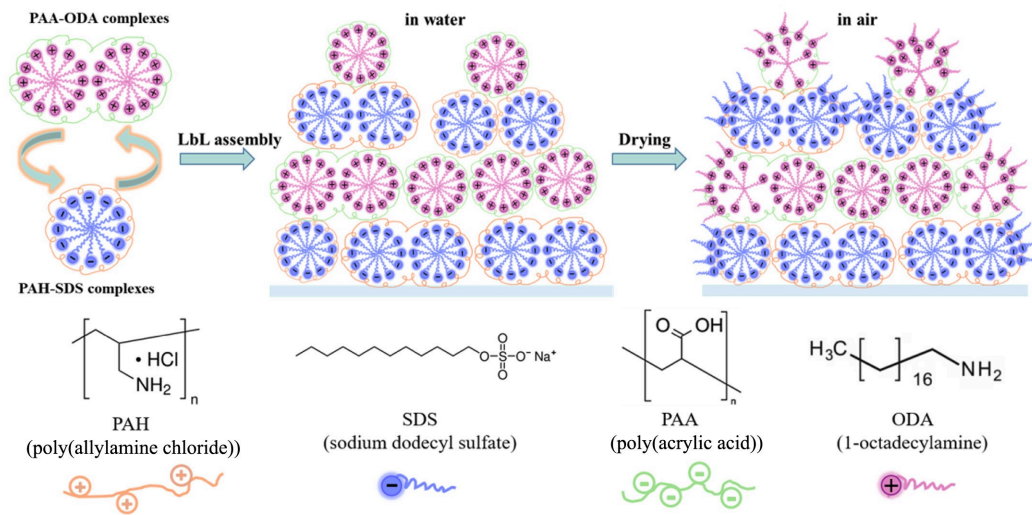


Figure 1. Schematic illustration of the LbL assembly of PAA-ODA and PAH-SDS complexes for the fabrication of eco-friendly hydrophobic films, along with the chemical structures of the components.

ODA 복합체와 양이온성 PAH-SDS 복합체의 수분산액이다. 이러한 복합체의 형성은 주로 강한 정전기적 상호작용과 상보적인 소수성 결합에 의해 이루어진다(Figure 1). 음이온성 복합체의 경우, 음이온성 고분자전해질인 PAA와 양이온성 단일분자 계면활성제인 ODA를 조합하였다. 이 혼합물은 0.2 wt% PAA 용액과 0.2 wt% ODA 분산액을 정확히 1:1의 부피비로 혼합하여 제조하였다. 한편, 양이온성 복합체는 양이온성 고분자전해질인 PAH 용액과 음이온성 계면활성제인 SDS 용액을 동일하게 1:1의 부피비로 혼합하여 PAH-SDS 복합체를 형성함으로써 제조하였다.

LbL 조립 공정의 성공 여부는 이러한 거대 고분자 응집체가 고체 기판 표면에 정전기적으로 안정하게 결합하는 데 크게 좌우되므로, 수용액 상태에서 복합체 용액의 콜로이드 안정성은 매우 중요하다. 각 복합체 용액의 안정성을 확인하기 위해 제타전위 분석을 수행하였다. 콜로이드 과학의 이론적 및 경험적 기준에 따르면, 제타전위의 절대값이 30 mV 이상일 경우 입자 간 충분한 정전기적 반발력이 확보되어 자발적인 응집이나 침전을 억제할 수 있다. 제타전위 측정 결과, 제조된 복합체 용액 및 분산액은 본 실험 조건에서 재현성 있는

LbL 적층이 가능할 정도로 충분한 안정성을 나타내었다. 이러한 콜로이드 안정성은 침지 용액 내에서 복합체의 조기 응집을 억제하고, 균일하고 재현성 있는 층 형성에 기여한 것으로 판단된다.

이온강도 및 전하 차폐에 따른 박막 성장 거동 조절. 다층박막의 구조적 성장 거동은 표면 프로파일로미터를 이용하여 적층 횟수(BL)에 따른 박막 두께 변화를 측정함으로써 면밀하게 추적하였다. 기판은 양이온성 PAH-SDS 용액과 음이온성 PAA-ODA 용액에 교대로 침지하였다. 그 결과, Figure 2에 나타난 바와 같이 박막 두께는 비선형적이며 지수함수적인

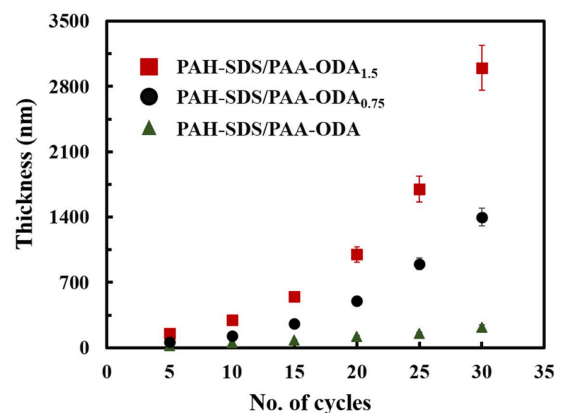


Figure 2. Film thickness of the LbL-assembled (PAH-SDS/PAA-ODA) multilayer films as a function of the number of deposition cycles (bilayers), showing the effect of NaCl concentrations (0, 0.75, and 1.5 M) in the anionic PAA-ODA dispersions. Error bars represent the variation in thickness measured from three independently prepared samples.

Table 1. Zeta Potentials of the Prepared Complex Dispersions

Components	Zeta potential (mV)
PAH-SDS	72.7
PAA-ODA	-29.8
PAA-ODA (0.75 M NaCl) ^a	-26.5
PAA-ODA (1.5 M NaCl) ^b	-24.2

^aPAA-ODA dispersion containing 0.75 M NaCl. ^bPAA-ODA dispersion containing 1.5 M NaCl.

성장 거동을 보였다. 이러한 박막의 빠른 수직 성장 거동은 구성 고분자 전해질의 사슬 형태와 밀접하게 관련되어 있으며, 이는 이온강도와 pH 조건의 조절을 통해 의도적으로 제어되었다.

층 두께 증가에 기여하는 주요 요인 중 하나는 첨가된 염에 의해 유도되는 PAA 사슬 형태의 변화이다. PAA-ODA 용액을 제조하는 과정에서 서로 다른 농도의 NaCl(0.75 M 및 1.5 M)을 도입하였다. 첨가된 염이 없는 경우, PAA 주사슬을 따라 존재하는 카복실레이트기(COO⁻) 사이에는 강한 분자내 정전기적 반발력이 작용한다. 이러한 반발력은 고분자 사슬을 경직시키고, 결과적으로 길게 신장된 막대형 구조를 형성하게 한다. 그러나 NaCl이 도입되면 이러한 거동은 크게 달라진다. Sodium(Na⁺) 이온과 chloride(Cl⁻) 이온은 고분자 매트릭스 내로 침투하여 국소적인 전하 차폐 효과를 제공한다. 이러한 전하 차폐는 PAA 사슬 상의 인접한 전하 작용기들 사이의 반발력을 효과적으로 완화시킨다. 그 결과, PAA 사슬은 보다 조밀하고 coil된 형태를 취하는 것으로 예상된다. LbL 침지 공정 동안 이러한 전하 차폐된 loopy PAA-ODA 복합체가 기판 표면에 흡착되면, 평평한 2차원 단분자층이 아니라 두껍고 3차원적인 거대분자 집합체 형태로 적층된다. 이러한 전하 차폐 효과는 다층박막의 층상 두께가 크게 증가한 결과와 잘 일치한다.

또한, 다층박막의 구조적 두께는 PAH-SDS 복합체에 적용된 특정 pH 조건에 의해서도 상승적으로 증가한다. PAH-SDS 용액은 1 M NaOH를 첨가하여 pH 9로 정밀하게 조절하였으며, 이러한 조건에서 PAH의 고유한 특성이 적층 거동에 큰 영향을 미친다. PAH는 일반적으로 pKa가 8.5~9.0 범위에 있는 약염 기성 고분자이다. pH 9와 같이 pKa 부근 또는 그보다 약간 낮은 조건에서는 PAH 주사슬의 1차 아민기(-NH₂) 중 상당 부분이 양성자화되지 않은 상태로 존재하게 된다. 그 결과, 강산성 조건에 비해 전하밀도가 낮은 부분 전하 상태를 나타내게 된다. 선형 전하밀도가 감소하면, LbL 적층 과정에서 이전에 형성된 음전하 층의 표면 전하를 정전기적으로 과보상하고 반전시키기 위해 더 많은 양의 PAH 고분자가 필요하게 된다. 따라서 부분적으로 전하를 띠는 PAH는 기판 표면에 평평하게 눕는 형태로 흡착되기보다는, 두껍고 loopy한 형태로 흡착되며, 이는 전하 차폐에 의해 coil된 PAA의 구조적 특성과 상보적으로 작용한다.^{30,31} 결과적으로, NaCl에 의해 유도된 PAA의 전하 차폐 효과와 pH 9에서 PAH의 감소된 전하밀도는 적은 적층 횟수 내에서도 비교적 두꺼운 다층박막이 형성되도록 촉진하는 것으로 판단된다.

표면 형상 변화 및 조성 안정성. 재료의 소수성 거동은 표면 화학적 조성뿐만 아니라 물리적 표면 형상에도 영향을 받는다. 박막의 구조적 발달 과정을 평가하기 위해 FE-SEM을 사용하였다. Figure 3에는 PAH-SDS/PAA-ODA_{1.5} 적층체의 성장 단계별 상부 표면 SEM 이미지를 나타내었으며, 각각 5, 10, 15, 20 BL 조건에서 관찰하였다.

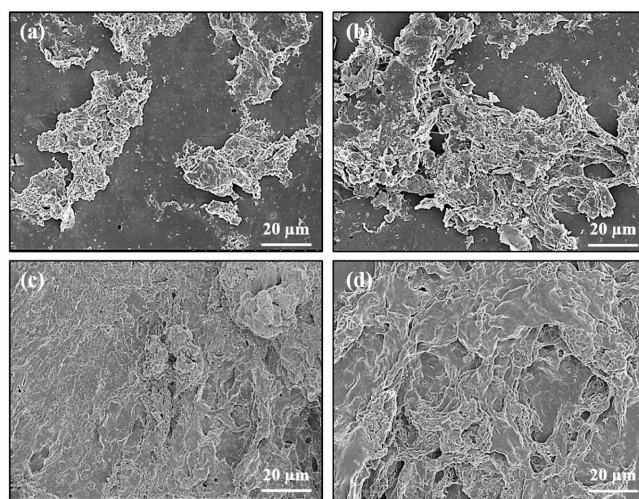


Figure 3. Top-view FE-SEM images showing the morphological evolution of the (PAH-SDS/PAA-ODA_{1.5}) multilayer films at different deposition cycles: (a) 5 BL; (b) 10 BL; (c) 15 BL; (d) 20 BL.

모폴로지 변화 양상은 복합화된 빌딩 블록이 표면 거칠기에 미치는 영향을 명확하게 보여준다. 초기 단계인 5 BL(Figure 3(a))에서는 표면에 뚜렷하게 분리된 응집체들이 관찰되었으며, 고분자 복합체의 분포도 비교적 성긴 상태를 나타내었다. LbL 적층이 진행되어 10 BL 및 15 BL(Figure 3(b), (c))에 이르면, 적층된 응집체들이 서로 합쳐지기 시작하면서 더 크고 상호 연결된 미세구조를 형성하였다. 20번째 적층 주기(20 BL)에 도달하면 표면 형상은 크게 변화하였으며(Figure 3(d)), 구조는 더욱 조밀해지고 표면 거칠기도 현저히 증가하여 기판을 완전히 덮는 형태로 발달하였다. 이러한 마이크로 및 나노 수준의 계층적 표면 조직은 물 반발 특성 향상에 기여할 것으로 예상되며, 거친 표면의 틈새에 포획된 공기층이 물이 표면 내부로 완전히 침투하는 것을 방해함으로써 겔보기 접촉각을 증가시키는 Cassie-Baxter형 젖음 거동을 유도할 가능성이 있다.

Figure 4(a)에 나타난 FE-SEM 이미지에서 20 BL(PAH-SDS/PAA-ODA_{1.5}) 다층박막은 기판 표면을 비교적 균일하고 연속적인 형태로 피복하고 있음을 보여준다. 형성된 표면 구조가 의도한 상보적 빌딩 블록으로 구성되어 있는지를 확인하기 위해 energy-dispersive X-ray spectroscopy(SEM-EDS)를 수행하였다. 20 BL PAH-SDS/PAA-ODA_{1.5} 박막에 대한 원소 분석 결과는 복합체가 성공적으로 적층되었음을 뒷받침하는 결과를 제공하였다(Figure 4). 관찰된 원소 신호는 박막 표면 전반에 걸쳐 고분자 전해질-계면활성제 복합체가 존재함을 시사하였다. Figure 4(b)의 EDS 분석에서 검출된 황(S) 원소는 SDS의 sulfate기로부터 기인하며, 질소(N) 원소는 amine기를 갖는 PAH 및 ODA 성분에 해당한다. 또한 산소(O) 원소는 주로 PAA의 carboxylic acid기와 SDS의 sulfate기로부터 유

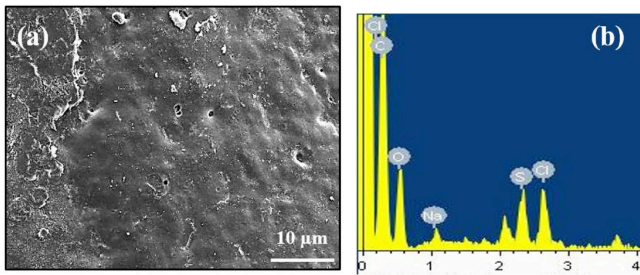


Figure 4. (a) Top-view FE-SEM image of the 20 BL (PAH-SDS/PAA-ODA1.5) multilayer film; (b) the corresponding EDS spectrum. The detected elemental signals support the successful incorporation of the intended polyelectrolyte-surfactant complexes in the film.

래한 것으로 해석된다. 이러한 특성 원소 신호는 의도한 고분자전해질-계면활성제 복합체가 다층박막 내에 성공적으로 존재함을 뒷받침한다. 이러한 결과는 복합체를 결합하고 있는 정전기적 상호작용과 소수성 상호작용이 반복적인 세척 및 적층 과정 동안 유지되었음을 보여준다.

수분 유도 젖음성 전이 및 계면활성제 사슬의 표면 재배열. 제조된 PAH-SDS/PAA-ODA 다층박막의 핵심 기능적 특성은 외부 환경에 반응하는 뚜렷한 젖음성 거동이다. 표면 젖음성은 정적 물 접촉각을 측정하여 평가하였다. 그 결과, 공기-박막 계면에서 동적인 분자 재배열이 일어남을 확인할 수 있었다. 수분에 노출되기 전, 제조 직후의 박막 표면은 뚜렷한 친수성을 나타내었다. 초기에는 물방울이 복합체 표면 위로 퍼지는 양상을 보였으나, 적층 수가 증가하고 이에 따라 표면 거칠기가 증가할수록 접촉각은 점진적으로 증가하였다(Figure 5(a)). 이러한 초기 친수성은 수계 LbL 조립 과정에서 형성되는 복합체의 분자 구조에 기인한다. 즉, 강한 소수성을 갖는 ODA(탄소수 18)와 SDS(탄소수 12)의 장쇄 알킬 사슬은 주변 수 상과의 불리한 상호작용을 최소화하기 위해 친수성 고분자전

해질 주사슬(PAA 및 PAH)에 의해 응집체 내부에 밀집된 형태로 존재하게 된다. 그 결과, 적층 직후 및 상온 건조 직후의 최외각 표면은 주로 고분자전해질의 하전된 친수성 작용기에 의해 형성된다.

그러나 다층박막을 70% 상대습도(relative humidity, RH) 및 약 25 °C 조건에서 3시간 동안 수분에 노출시키면, 뚜렷하고 자발적인 물리화학적 변화가 유도된다. 수분 노출 후 표면은 친수성 상태에서 높은 소수성 상태로 급격히 전이되었다(Figure 5(b), (c)). 이러한 전이의 기저 메커니즘은 복합체 내 소분자들의 동적 이동성과 열역학적 구동력에 의해 설명될 수 있다. 건조한 박막이 환경 중 수분에 노출되면, 물 분자가 다공성 계층 구조 내부로 침투하게 된다. 이렇게 흡수된 수분은 다층박막에 대해 가소제와 유사한 역할을 하는 것으로 판단된다. 물의 존재는 고분자전해질 네트워크 내 분자 간 상호작용을 약화시키고, 사슬의 이동성을 증가시키며, 구조 재배열을 촉진할 수 있다.

이와 같이 구조 매트릭스가 느슨해지면, 분자 이동을 방해 하던 운동학적 장벽은 현저히 감소하게 된다. 이 시점에서 고체-공기 계면의 표면 자유에너지를 최소화하려는 열역학적 구동력이 지배적으로 작용한다. 표면에너지 최소화에 의해 ODA와 SDS의 소수성 지방족 사슬은 박막 표면 방향으로 재배열되는 것으로 여겨진다. 이들 비극성 탄소 사슬이 공기 방향으로 돌출되면서 복합박막의 전체 표면에너지는 크게 감소하게 된다. 이러한 수분 유도 재배열은 거칠어진 박막 표면의 표면 자유에너지를 낮추어 소수성 상태를 촉진하는 것으로 판단된다.³² 이와 같은 메커니즘은 외부 경화 공정이나 유해한 불소계 화합물의 적용 없이도 우수한 발수 특성을 구현할 수 있는 자발적 경로를 제공한다. 본 연구에서는 수분 노출에 따른 젖음성 전이의 발생과 그 기작 규명에 초점을 두었으며, 반복적인 습윤/건조 사이클 또는 장기 대기 보관 조건에서의 소수성 안정성은 아직 체계적으로 평가하지 않았다. 다만, 기

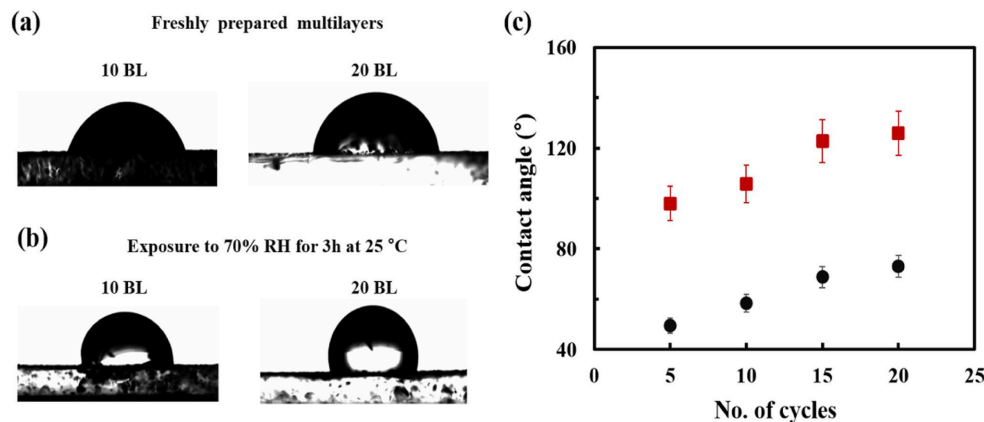


Figure 5. Wettability of the (PAH-SDS/PAA-ODA1.5) films: optical images of water droplets on 10 and 20 BL films (a) before; (b) after moisture exposure (70% RH, 25 °C, 3 h); (c) water contact angles as a function of bilayer number before (black circles) and after (red squares) moisture treatment.

존 고분자전해질 다층박막 및 고분자-계면활성제 다층박막 연구에서 습도에 의한 구조 재배열과 형태 변화가 보고된 바 있어, 본 시스템에서도 습도 조절에 따라 소수성/친수성 전이가 가역적으로 조절될 가능성이 있는 것으로 판단된다.²⁶ 이에 대해서는 현재 반복 wet-dry 공정 기반 후속 연구를 진행 중이다.

결 론

본 연구에서는 PAA-ODA 및 PAH-SDS 복합체의 LbL 조립을 통해 소수성 표면을 구현할 수 있는 효과적인 불소 비함유 전략을 제시하였다. NaCl의 첨가는 다층박막의 두께를 현저히 증가시키는 것으로 나타났으며, 이는 PAA 사슬의 전하 차폐와 그에 따른 고분자 사슬 형태 변화에 기인하는 것으로 해석된다. 또한 PAH를 pKa 부근에서 조절함으로써 부분적으로 전하를 띠는 상태를 유도할 수 있었고, 이는 두껍고 loopy한 고분자 층의 적층을 더욱 촉진하였다. 모폴로지 분석 결과, 적층 수가 증가할수록 고도화된 비젯을 특성에 필요한 조밀하고 계층적인 표면 거칠기가 형성됨을 확인하였다. 특히, 본 박막은 수분에 의해 유도되는 젖음성 전이를 나타내었으며, 물은 가소제처럼 작용하여 소수성 ODA 및 SDS 알킬 사슬이 고체-공기 계면으로 자유에너지 구배에 따라 이동하도록 촉진하였다. 이러한 자발적인 분자 재배열은 표면 자유에너지를 감소시키는 것으로 판단되며, 이를 통해 친환경적이고 불소를 포함하지 않는 물질만으로도 고성능의 자기조직화형 소수성 박막을 구현할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술정보통신부 재원으로 한국연구재단(NRF)의 지원을 받아 수행되었습니다(No. RS-2024-00405537). 또한 본 연구는 과학기술정보통신부 재원으로 정보통신기획평가원(IITP)의 지역지능화혁신인재양성사업 지원을 받아 수행되었습니다(IITP-2026-RS-2024-00439292). 본 연구는 전북특별자치도에서 시행한 2025년 전북특별자치도 혁신성장 R&D+ 사업의 기술개발 지원을 받아 수행되었습니다.

이해상충: 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Lu, Y.; Sathasivam, S.; Song, J.; Crick, C. R.; Carmalt, C. J.; Parkin, I. P. Robust Self-Cleaning Surfaces That Function When Exposed to Either Air or Oil. *Science* **2015**, 347, 1132-1135.
- Cheng, M.; Song, M.; Dong, H.; Shi, F. Surface Adhesive Forces: A Metric Describing the Drag-Reducing Effects of Superhydrophobic Coatings. *Small* **2015**, 11, 1665-1671.
- Lv, J.; Song, Y.; Jiang, L.; Wang, J. Bio-Inspired Strategies for Anti-Icing. *ACS Nano* **2014**, 8, 3152-3169.
- Ju, G.; Cheng, M.; Xiao, M.; Xu, J.; Pan, K.; Wang, X.; Zhang, Y.; Shi, F. Smart Transportation Between Three Phases Through a Stimulus-Responsive Functionally Cooperating Device. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2915-2919.
- Jisr, R. M.; Rmaile, H. H.; Schlenoff, J. B. Hydrophobic and Ultrahydrophobic Multilayer Thin Films from Perfluorinated Polyelectrolytes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 782-785.
- Zhai, L.; Cebeci, F. C.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F. Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1349-1353.
- Sung, C. H. Hydrophilic/Oleophobic Layer-by-Layer Films of Fluorosurfactants, Polyelectrolytes, and SiO₂ Nanoparticles. *Polym. Korea* **2025**, 49, 52-58.
- Lau, C.; Anitole, K.; Hodes, C.; Lai, D.; Pfahles-Hutchens, A.; Seed, J. Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings. *Toxicol. Sci.* **2007**, 99, 366-394.
- Lindstrom, A. B.; Strynar, M. J.; Libelo, E. L. Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 7954-7961.
- Li, Y.; Li, L.; Sun, J. Bioinspired Self-Healing Superhydrophobic Coatings. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 6129-6133.
- Ionov, L.; Snytska, A. Self-Healing Superhydrophobic Materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 10497-10502.
- Li, Y.; Chen, S.; Wu, M.; Sun, J. All Spraying Processes for the Fabrication of Robust, Self-Healing, Superhydrophobic Coatings. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3344-3348.
- Zhu, D.; Lu, X.; Lu, Q. Electrically Conductive PEDOT Coating with Self-Healing Superhydrophobicity. *Langmuir* **2014**, 30, 4671-4677.
- Wang, X.; Liu, X.; Zhou, F.; Liu, W. Self-Healing Superamphiphobicity. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2324-2326.
- Onda, T.; Shibuchi, S.; Satoh, N.; Tsujii, K. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir* **1996**, 12, 2125-2127.
- Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, 277, 1232-1237.
- Quinn, J. F.; Caruso, F. Facile Tailoring of Film Morphology and Release Properties Using Layer-by-Layer Assembly of Thermoresponsive Materials. *Langmuir* **2004**, 20, 20-22.
- Lee, J.; Hong, S. Preparation of Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)/Poly(4-vinyl pyridine) Multilayer Films by Layer-by-Layer Self-Assembly. *Polym. Korea* **2005**, 29, 392-397.
- Kharlampieva, E.; Kozlovskaya, V.; Sukhishvili, S. A. Layer-by-Layer Hydrogen-Bonded Polymer Films: From Fundamentals to Applications. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3053-3065.
- Burke, S. E.; Barrett, C. J. Acid-Base Equilibria of Weak Polyelectrolytes in Multilayer Films. *Langmuir* **2003**, 19, 3297-3303.
- Kang, J.; Dahne, L. Strong Response of Multilayer Polyelectrolyte Films to Cationic Surfactants. *Langmuir* **2011**, 27, 4627-4634.
- Zhang, L.; Zheng, M.; Liu, X.; Sun, J. Layer-by-Layer Assembly of Salt-Containing Polyelectrolyte Complexes for the Fabrication of Dewetting-Induced Porous Coatings. *Langmuir* **2011**, 27, 1346-1352.
- Liu, X.; Zhou, L.; Geng, W.; Sun, J. Layer-by-Layer-Assembled

- Multilayer Films of Polyelectrolyte-Stabilized Surfactant Micelles for the Incorporation of Noncharged Organic Dyes. *Langmuir* **2008**, *24*, 12986-12989.
24. Fery, A.; Schöler, B.; Cassagneau, T.; Caruso, F. Nanoporous Thin Films Formed by Polyelectrolyte-Surfactant Complexes. *Langmuir* **2001**, *17*, 3779-3783.
25. Pojják, K.; Bertalanits, E.; Mészáros, R. Effect of Salt on the Equilibrium and Nonequilibrium Features of Polyelectrolyte/Surfactant Association. *Langmuir* **2011**, *27*, 9139-9147.
26. 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.
27. Shiratori, S. S.; Rubner, M. F. pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4213-4219.
28. Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B. Factors Controlling the Growth of Polyelectrolyte Multilayers. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8153-8160.
29. Choi, J.; Rubner, M. F. Influence of the Degree of Ionization on Weak Polyelectrolyte Multilayer Assembly. *Macromolecules* **2005**, *38*, 116-124.
30. Yao, G.; Zhao, J.; Ramisetty, S. B.; Wen, D. Atomistic Molecular Dynamic Simulation of Dilute Poly(acrylic acid) Solution: Effects of Simulation Size Sensitivity and Ionic Strength. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 17129-17141.
31. Crisci, A.; Hay, D. N. T.; Seifert, S.; Firestone, M. A. pH- and Ionic-Strength-Induced Structural Changes in Poly(acrylic acid)-Lipid-Based Self-Assembled Materials. *Macromol. Symp.* **2009**, *281*, 126-134.
32. Cho, C.; Zacharia, N. S. Film Stability during Postassembly Morphological Changes in Polyelectrolyte Multilayers Due to Acid and Base Exposure. *Langmuir* **2012**, *28*, 841-848.

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