


불소계면활성제와 SiO₂ 나노입자로 기능화된 친수/발유성 다층박막

성충현[†] 

동의대학교 고분자나노공학과

(2024년 7월 3일 접수, 2024년 9월 2일 수정, 2024년 9월 7일 채택)

Hydrophilic/Oleophobic Layer-by-Layer Films Functionalized with Fluorosurfactant and SiO₂ Nanoparticles

Choonghyun Sung[†] 

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

(Received July 3, 2024; Revised September 2, 2024; Accepted September 7, 2024)

초록: 본 연구에서는 친수/발유성 다층박막에 관한 연구를 수행하였다. 먼저 poly(ethyleneimine)(PEI)/SiO₂ 다층박막을 제조하고 그 위에 PEI 흡착시킨 후, 불소계면활성제(FS-10)를 흡착시켰다. PEI와 FS-10 용액의 pH가 각각 10과 3.5인 경우, FS-10의 흡착이 가장 높았으며, 물접촉각은 53°, 오일접촉각은 87°이었다. FS-10과 SiO₂ 혼합액을 흡착시킨 경우, SiO₂ 용액의 혼합비율이 0%에서 90%로 증가함에 따라, 오일 접촉각은 소폭 감소하였으나 물접촉각은 크게 감소하였다. SiO₂ 용액의 혼합비율이 90% 일때, 물접촉각은 0°, 오일접촉각은 81°로 나타났다. 표면모폴로지 관찰 결과, 비교적 매끄러운 다층박막 위에 섬유상이 발견되었다. 이러한 표면구조와 발유성의 FS-10 및 친수성의 SiO₂ 나노입자의 화학조성의 조절을 통해 친수/발유성을 구현하였다.

Abstract: Here, we prepared hydrophilic/oleophobic layer-by-layer (LbL) assembled films. Polyethyleneimine (PEI)/SiO₂ LbL films were prepared. Then PEI was adsorbed onto it, and fluorosurfactant (FS-10) was adsorbed. When the pH of the PEI and FS-10 solution was 10 and 3.5, respectively, adsorption of FS-10 was highest, with a water contact angle (WCA) of 55° and an oil contact angle (OCA) of 87°. When a mixture of FS-10 and SiO₂ solution was adsorbed, as the SiO₂ mixing ratio increased from 0% to 90%, the OCA decrease slightly, while the WCA significantly decreased. When the SiO₂ content was 80%, the WCA was 0° and the OCA was 81°. Surface morphology showed a unique fibrous structure on the fairly smooth LbL film surface. Through control of the surface structure and the chemical composition of the oleophobic FS-10 and hydrophilic SiO₂ nanoparticles, hydrophilicity/oleophobicity was obtained.

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

서 론


최근 들어, 친수성과 발유성을 동시에 갖는 표면에 대한 관심이 증가하고 있다.¹ 친수/발유성 표면은 물은 젖고, 오일은 젖지 않는 표면을 말한다. 이러한 친수/발유성 표면은 김서림 방지,² 물/오일 분리,³ 자가세정⁴ 등의 다양한 분야에 응용될 수 있다.

김서림방지 코팅은 초친수성을 갖는 경우가 많다. 그러나 이러한 표면은 탄화수소 성분이나 손가락 지문에 의해 쉽게 오염되어 성능이 저하될 수 있다 친수/발유성 김서림 방지 코팅은 이러한 탄화수소 성분에 의한 오염을 최소화할 수 있다.^{1,2}

물/오일 혼합물의 분리에는 초발수 및 초친수 분리막이 사용되어 왔다.^{5,6} 특히 초친수 분리막은 수중에서 오일을 효과적으로 분리할 수 있다. 그러나, 막이 건조한 경우 오일이 쉽게 통과하며, 오일에 의해 쉽게 오염될 수 있다. 초친수/초발유 분리막은 이러한 단점을 보완할 수 있는 장점이 있다.^{1,7}

자가세정 표면은 초발수 특성을 이용하여 표면의 이 물질을 물로 쓸어내릴 수 있다. 그러나 초발수 표면 역시 오일에 의해 쉽게 오염될 수 있는 특성이 있다. 반면 친수/발유성 표면은 오일이 쉽게 젖지 않게 하며, 젖지 않은 오일을 물로 쉽게 제거할 수 있는 장점이 있다.^{1,4}

그러나, 친수/발유성 표면을 구현하는 것은 쉽지 않다. 일반적으로 오일의 표면장력이 물의 표면장력 보다 작기 때문에, 오일의 접촉각이 물의 접촉각 보다 작다.⁸ 따라서 통상 친수성 표면은 친유성을 나타내며, 발유성 표면은 발수성을 나타낸다. 친수/발유성 표면의 구현을 위해 많은 연구가 이루어졌다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
chsung@deu.ac.kr, 0000-0001-5513-635X
©2025 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

초창기 연구에서는 아크릴산으로 기능화된 표면에 불소계면활성제를 결합하여 친수/발유성을 얻었다.⁹ Howater 등은 과불소화합물이 부착된 poly(ethylene glycol)(PEG)을 표면에 그래프트하였으며, 물접촉각(water contact angle, WCA)=30°, 오일 접촉각(oil contact angle, OCA)=67°의 접촉각을 얻었다.¹⁰⁻¹¹ 이밖에도 perfluoropolyether^{12,13} 및 불소계 실란으로 제조한 실리카^{14,15} 등을 이용하여 친수/발유성을 구현하기 위한 노력이 이어졌다.

Yang 등은 고분자전해질-불소계면활성제/나노입자를 이용한 친수/발유성 연구를 수행하였다.¹⁶⁻¹⁸ 특히, poly(diallyldimethylammonium chloride)-perfluorooctanoate/SiO₂(PDDA-PFO/SiO₂) 나노복합체를 이용하여 초친수/초발유성 표면을 구현하였다. OCA=155°이었고, WCA는 10분에 걸쳐 165°에서 0°로 천천히 감소하였다.^{16,18} 이후, 고분자, 불소계면활성제, 나노입자 복합체를 이용한 연구들이 많이 진행되었다.¹⁹⁻²²

Kota 등은 fluorodecyl polyhedral oligomeric silsesquioxane와 PEG diacrylate를 폴리에스터섬유에 코팅하여 초친수/초발유성을 구현하였다.²³ OCA=152° 였으며, 물은 약 150초에 걸쳐 WCA=0°에 도달하였다.

Brown 등은 다층박막적층법(layer-by-layer assembly)을 이용하여, 지연없이 즉각적인 초친수/초발유성을 나타내는 표면을 처음으로 구현하였다.²⁴ 다층박막법은 정전기적인 인력을 이용하여 코팅을 하는 수용액 기반의 친환경적인 나노코팅법으로 젖음성을 제어하는 기술로 관심을 받고 있다.²⁵⁻²⁷ 이들은 PDDA/SiO₂/PDDA/불소계면활성제를 순차적으로 스프레이 코팅하였으며, 이 표면은 지연없이 WCA<5°, OCA=157°의 접촉각을 보였다. 최근에는 불소계단량체, 친수성 단량체, 나노입자 중합시스템을 적용한 연구와^{28,29} pH 응답성^{30,31} 및 난연성³² 등의 추가적인 기능성을 가진 친수/발유성 표면의 연구가 진행되고 있다.

이러한 친수/발유성 표면에 대한 메커니즘으로 발유성 상층부와 친수성 하층부를 구성된 표면에서 물이 하층부로 침투하는 액체침투이론,³³ 발유성과 친수성으로 구성된 코팅표면의 성분들이 물과 오일에 대해 선택적으로 재배열하는 flip-flop 이론,³⁴ 발유성 표면에 친수성 결합이 공존하는 표면에너지 이론³⁵ 등이 제시되었다. 그러나 아직도 친수/발유성 표면에 대한 이해는 부족한 편이다.

본 연구에서는 다층박막 적층법 이용한 친수/발유성 표면에 대한 연구를 수행하였다. 먼저 poly(ethylene-imine)(PEI) 양이온 고분자전해질과 SiO₂ 음이온성 나노입자를 교대로 적층하여 다층박막을 제조하고, 그 위에 불소기능화를 진행하였다.

먼저, 다층박막위에 PEI를 흡착시키고, 불소계면활성제와 SiO₂ 나노입자로 흡착시켰다. PEI/SiO₂ 다층박막은 친수 하층부를 형성하고, 불소계면활성제/SiO₂를 활용하여 발유성과 친수성을 정밀하게 제어하고자 하였다. 본 연구에서는 상층부를 구성하는 PEI와 불소계면활성제의 용액 pH, 불소계면활성제

/SiO₂ 조성 변화에 따른 젖음성에 관한 연구를 수행하였다.

실 험

재료. Polyethyleneimine 수용액($M_w=750000$, 50%), 수분산 SiO₂ 나노입자 Ludox TM-40(평균입도 22 nm, 농도 30%)는 Sigma Aldrich(Korea)로부터 구입하였다. 음이온 불소계면활성제 FS-10과 FS-60은 Chemour(USA)에서 구입하였다. 1 M NaOH와 HCl 수용액은 삼진화학(Korea)으로부터 구입하였다.

다층박막의 제조. 다층박막은 유리 슬라이드 글라스에 적층하였다. 먼저 유리 슬라이드 글라스를, 아세톤, 에탄올, 증류수 용액에서 각각 10분씩 초음파 세척하고 90 °C에서 건조하였다. 다층박막의 적층을 위해 먼저 유리 슬라이드 글라스를 PEI 용액(1 g/L, pH 10)에 10분간 담그고, 이를 증류수에서 2분, 1분, 1분씩 3번 세척하였다. 그리고 다시 SiO₂ 수분산 용액(Ludox TM-40, 농도 1%, pH 4.5)에 10분간 담그고, 위와 동일한 방법으로 증류수에서 3번 세척하였다. 위의 과정을 20회 반복하여(PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막을 제조하였다.

제조된 다층박막 위에 아래와 같은 방법으로 불소기능화를 수행하였다. 먼저 샘플을 PEI 용액(1 g/L)에 10분간 담그고 증류수로 세척하였다. 그리고, 최종적으로 샘플을 FS-10/SiO₂ 나노입자 혼합액에 10분간 담그고 다시 증류수로 3번 세척하였다. 혼합액은 FS-10 용액(0.2%)과 SiO₂ 용액(1%)을 중량 비율로 혼합하여 제조하였다. PEI 용액 pH와 FS-10/SiO₂ 혼합액의 pH와 농도 변화에 따른 젖음성을 관찰하였다. 별도로 언급되지 않는 경우, PEI 용액의 pH는 10, FS-10/SiO₂ 나노입자 혼합액의 농도는 0.2%, pH는 3.5이다.

다층박막의 특성 평가. 다층박막의 두께와 조도는 표면단차측정기(Alphastep D-100, KLA-Tencor, USA)를 이용하여 측정하였다. 다층박막의 표면모폴로지는 주사전자현미경(JSM-IT800, JEOL, Japan)을 이용하여 측정하였다. 다층박막의 표면의 화학조성은 X선 광전자분석(K-Alpha, Thermo Fisher Scientific, USA)을 통하여 분석하였다. 물 또는 hexadecane 용액 4 mL를 다층박막 위에 적하하고, 접촉각 측정기를 이용하여 정접촉각을 측정하였다. 접촉각은 3-5번 측정하였으며, 에러바는 표면편차이다. 표면단차측정기, 주사전자현미경(SEM), X선 광전자분석기(XPS)는 모두 동의대학교 융합부품소재 핵심연구지원센터의 장비를 활용하였다.

결과 및 토론

(PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막 위에 PEI를 흡착시키고, 불소계면활성제를 코팅하였다. 먼저 2가지의 음이온 불소계면활성제를 비교하였다. FS-10은 황산염계(sulfonate)의 계면활성제로 6개의 불소화된 탄소로 구성되어 있으며, 유해한 perfluorooctanonic acid(PFOA)로 분해되지 않는 계면활성제이다. FS-60은 인산

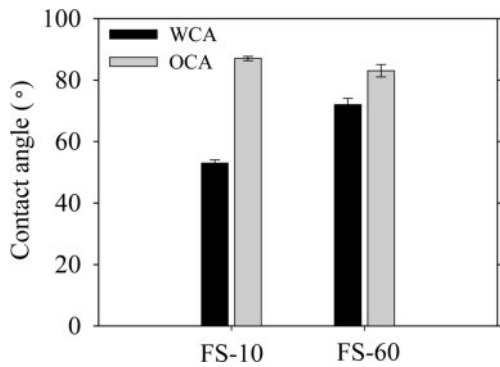


Figure 1. Contact angles of PEI/SiO₂ LbL films functionalized with FS-10 and FS-60.

염(phosphate)계의 불소계면활성제이다.

PEI/SiO₂ 다층박막 위에 FS-10과 FS-60을 흡착시키고, 접촉각을 측정하였다(Figure 1). 계면활성제 용액은 pH 3.5, 농도는 0.2%를 사용하였다. 접촉각을 비교해 보면, 두 계면활성제를 사용한 경우 모두 OCA는 83-87로 비슷한 값을 나타내었다. 반면, WCA는 FS-10로 코팅된 다층박막은 53°, FS-60이 코팅된 다층박막은 72°로 나타났다. 따라서, 친수/발유성 표면의 목적을 위해서는 WCA가 보다 작은 값을 나타내는 FS-10이 더 적합하며, 이후의 실험은 FS-10을 선택하여 진행하였다.

Figure 2는 FS-10의 농도에 따른 접촉각의 변화를 보여준다. FS-10의 농도는 0.05%에서 0.4%까지 증가시켰다. OCA는 비교적 85-90°로 비교적 일정하게 나타났다. 반면, WCA는 0.05% 이하에서는 45°로 약간 낮으나, 0.1% 이상에서는 비교적 일정하게 나타났다. 이후 실험에서는 모든 FS-10의 농도는 0.2%로 유지하였다.

다음으로, (PEI/SiO₂)₂₀ 필름을 제조하고 FS-10을 흡착하기 직전의 PEI 흡착용액의 pH에 따른 접촉각의 변화를 살펴본다(Figure 3). FS-10 용액의 pH는 3.5이었다. WCA는 pH가 4.0에서 10으로 증가함에 따라 10°에서 49°로 증가하였

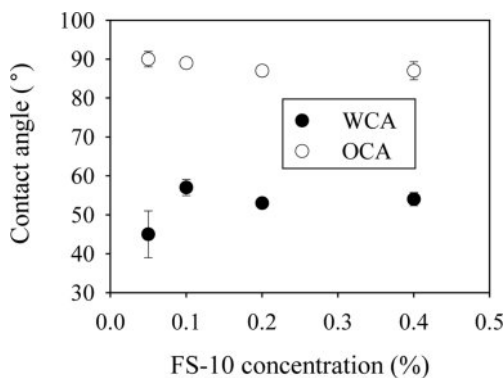


Figure 2. Contact angles of LbL films depending on the concentration of FS-10 solution.

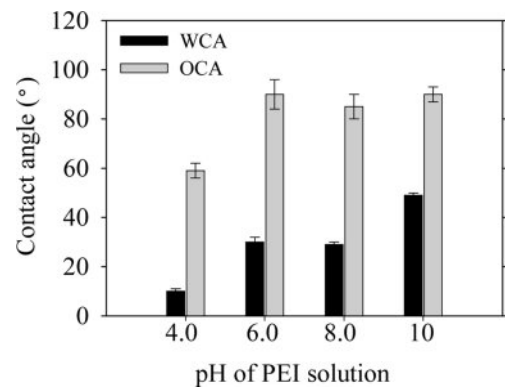


Figure 3. Contact angles of LbL films depending on the pHs of PEI solutions.

다. OCA의 경우, pH 4.0에서는 59° 정도로 비교적 낮으나, pH 6.0 이상에서는 80° 이상으로 비교적 높게 나타났다. PEI의 아민 그룹은 pH 4.0보다 pH 10에서 이온화도가 작다. 따라서, pH 10에서는 다층박막 표면의 음전하를 상쇄하기 위해 더 많은 양의 PEI가 흡착된다. pH 10에서 흡착된 PEI의 아민 그룹은 이후 pH 3.5의 FS-10 용액에서 이온화되어 음이온의 FS-10이 더 많이 흡착될 수 있으며, 이에 따라 접촉각이 pH 10에서 전반적으로 높게 나타났다.

Figure 4은 FS-10 용액의 pH에 따른 다층박막의 접촉각을 나타낸다. FS-10 처리직전의 PEI 용액의 pH는 10으로 고정하였다. pH 3.5-7.5 사이에서는 WCA와 OCA의 변화가 크지 않으나, pH 10에서는 급격한 변화가 발생하였다. WCA는 40°로 소폭 감소하였고, OCA는 8°로 급격히 감소하였다. 이는 pH 10에서 FS-10의 흡착이 급격히 감소하였음을 의미한다. FS-10가 PEI에 효과적인 흡착을 위해서는 PEI의 아민 그룹이 충분히 이온화되어야 음이온의 FS-10이 흡착이 용이하다. 아민 그룹이 pH 7.5이하에서는 이온화가 되어 FS-10이 효과적으로 흡착하지만, pH 10에서는 아민 그룹의 이온화도가 낮아 FS-10이 잘 흡착되지 못한 것으로 판단된다.

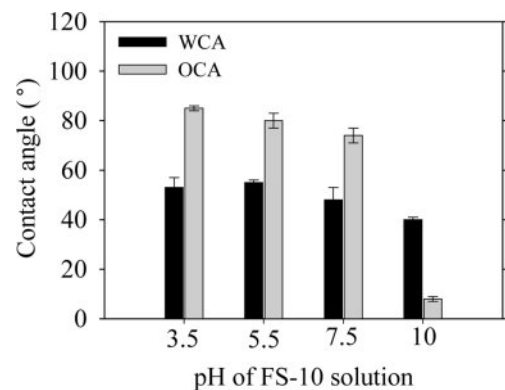


Figure 4. Contact angles of LbL films depending on the pHs of FS-10 solutions.

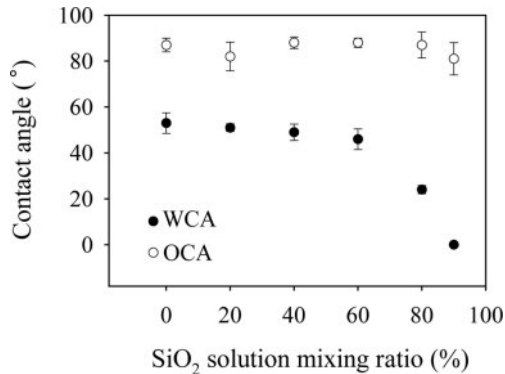


Figure 5. Contact angle of LbL films depending on the mixing ratio (%) of SiO₂ solution in FS-10 and SiO₂ solution.

WCA를 보다 효과적으로 낮추기 위해, FS-10과 SiO₂ 나노입자 혼합하여 다층박막에 흡착시켰다. Figure 5은 FS-10 용액 SiO₂ 용액의 혼합 비율에 따른 다층박막의 접촉각의 변화를 나타낸다. SiO₂ 용액의 혼합비율을 0%-90%로 조절하였다. 다층박막의 OCA는 SiO₂ 용액의 혼합비율이 0-80%까지는 87° 정도로 비교적 일정하며, 90%에 81°로 소폭 감소하였다. WCA는 SiO₂ 용액의 혼합비율이 0-60%까지는 51° 정도로 비교적 일정하였으며, 80%에서 24°, 90%에서는 0°으로 감소하였다. 이에 따라, OCA-WCA의 차이값은 SiO₂의 혼합비율을 0%-60%에서는 ~36°이었으나, 80%에서 63°, 90%에서 81°로 크게 증가하였다. Figure 6은 SiO₂ 혼합비율이 0% 90% 증가에 따른 접촉각 변화 이미지를 보여준다.

즉, 다층박막의 표면에 FS-10과 SiO₂의 혼합 처리시 SiO₂의 증가에 따라 WCA는 감소하였지만, OCA 일정하였다. 이는

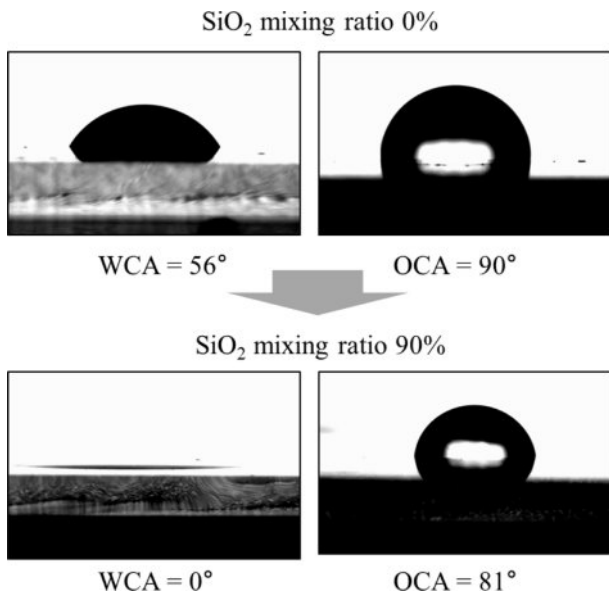


Figure 6. Change of WCA and OCA as the mixing ratio of SiO₂ solution increases from 0% to 90%.

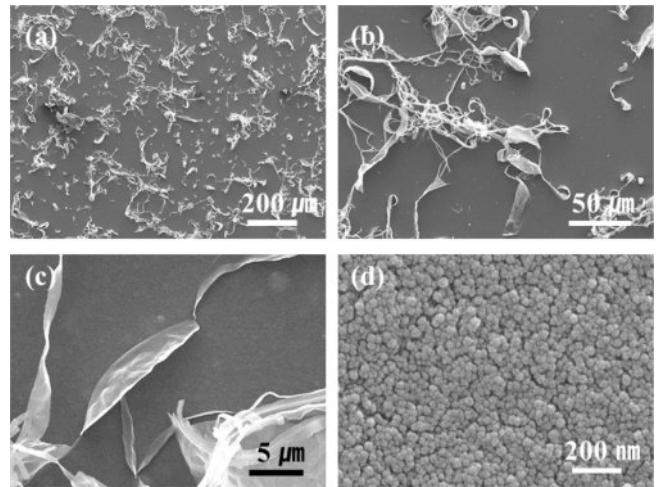


Figure 7. SEM images of LbL films at the magnification of (a) $\times 100$; (b) $\times 500$. Magnified images of (c) fibrous wrinkled structure; (d) flat part shown in images of (a, b).

서론에서 언급된 flip-flop 이론으로³⁴ 설명이 가능하다. 오일이 표면에 있을 때는 FS-10가 표면에 많이 노출되어 발유성을 나타내지만, 물이 표면에 있는 경우, FS-10의 사슬이 재배열되어 물이 SiO₂에 접촉하는 것이 용이해지는 것으로 판단된다.

Figure 7은 FS-10/SiO₂(20:80, pH 3.5)용액으로 최종 표면 처리 된 다층박막의 SEM 이미지이다. Figure 7(a,b)는 다층박막의 전체적인 이미지이다. 매끄러운 표면 위에 구불구불한 섬유가 관찰되었다. 섬유를 확대하면 보았을 때, 이러한 섬유질은 다층 박막위에 얹어져 있는 것이 아니라, 다층박막에서 들려 나와있는 형태를 나타냈다(Figure 7(c)). Figure 7(a,b)의 매끄러운 표면부분을 확대하면 SiO₂ 나노입자를 관찰할 수 있었다(Figure 7(d)).

FS-10/SiO₂ 용액의 처리 조건에 따른 섬유상의 발생을 관찰하였다. 용액의 pH가 3.5으로 일정할 때, SiO₂용액의 혼합비율이 증가하면서, 섬유상의 양이 감소하였다(Figure 8(a-d)). 이는 섬유상의 형성에 FS-10이 크게 관여하고 있음을 나타낸다.

이에 SiO₂를 제거하고 순수 FS-10 용액만으로 표면처리 하였다(Figure 8(e-h)). FS-10 용액의 pH가 10에서 3.5로 감소하면서 섬유질의 발생이 증가하였다. pH 3.5의 산도가 다층박막에 영향을 주는지를 관찰하기 위해, pH 3.5의 증류수에 담그어 보았으나 섬유질의 발생이 관찰되지 않았다. 이는 섬유질의 발생이 FS-10과 용액의 pH가 함께 관여함을 알 수 있다.

섬유상의 발생의 정확한 기전은 아직 파악되지 못하였으나, FS-10에 의한 다층박막의 부분적인 분해에 의한 것으로 판단된다. Liu 그룹의 연구결과에 따르면, PDDA/poly(styrenesulfonate) (PSS) 다층박막을 음이온 불소계면활성제 용액에 넣었을 때,

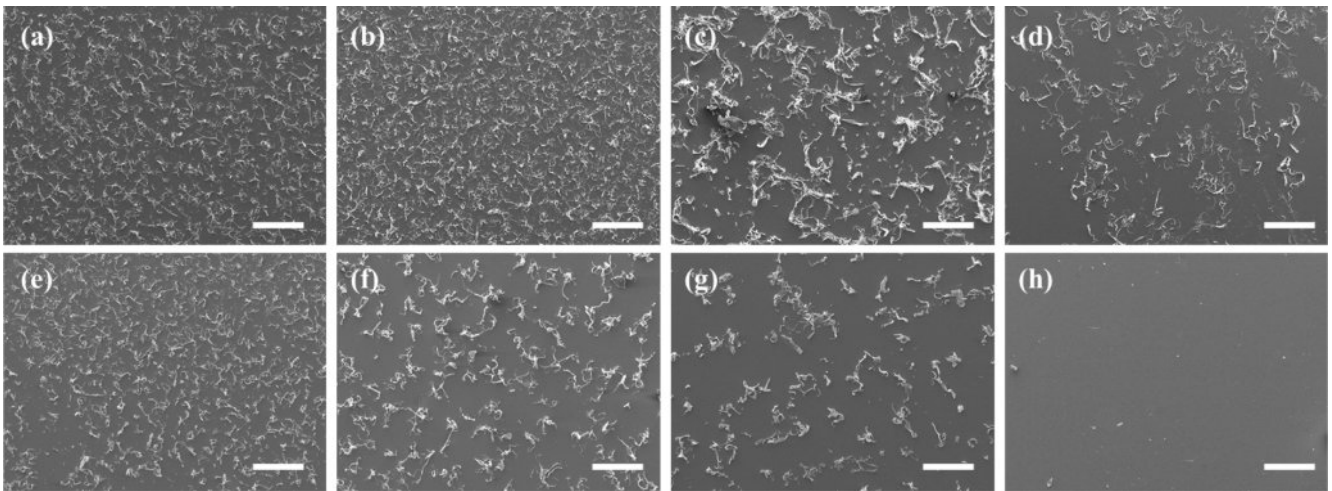


Figure 8. SEM images of LbL films prepared with (a-d) SiO₂ solution mixing ratio of 0%, 40%, 80%, and 90%; (e-h) FS-10 solution pH at 3.5, 5.5, 7.5, and 10. FS-10/SiO₂ solution pH is 3.5 for (a-d); mixing ratio of SiO₂ solution is 80% for (e-h). The scale bar is 200 μm.

음이온 계면활성제와 음이온 고분자의 PSS의 교환이 발생하는 것으로 보고되었다.^{36,37} 즉, PSS가 다층박막에서 이탈하고, 음이온 불소계면활성제가 양이온 고분자 PDDA와 결합하는 것이다. 본 연구에서는 PAH/SiO₂ 다층박막이 사용되었고, 이를 산성의 FS-10 수용액에 넣었을 때 섬유상이 관찰되었다. 낮은 pH에서 다층박막의 이온결합이 약해지고, 음이온성인 FS-10와

SiO₂의 교환이 발생 가능하다. 이 과정에서 다층박막의 부분적인 분해에 따른 섬유상이 발생했을 것으로 추정된다.

다층박막 표면의 원소 구성을 파악하기 위해, XPS 분석을 시행하였다. Figure 9(a)는 XPS 서베이 스펙트럼(survey spectrum)을 보여준다. 불소계면활성제 FS-10에 기인한 F 1s 피크는 688 eV에서, 약한 S 2p 피크는 168 eV에서 관찰되었다.³⁸

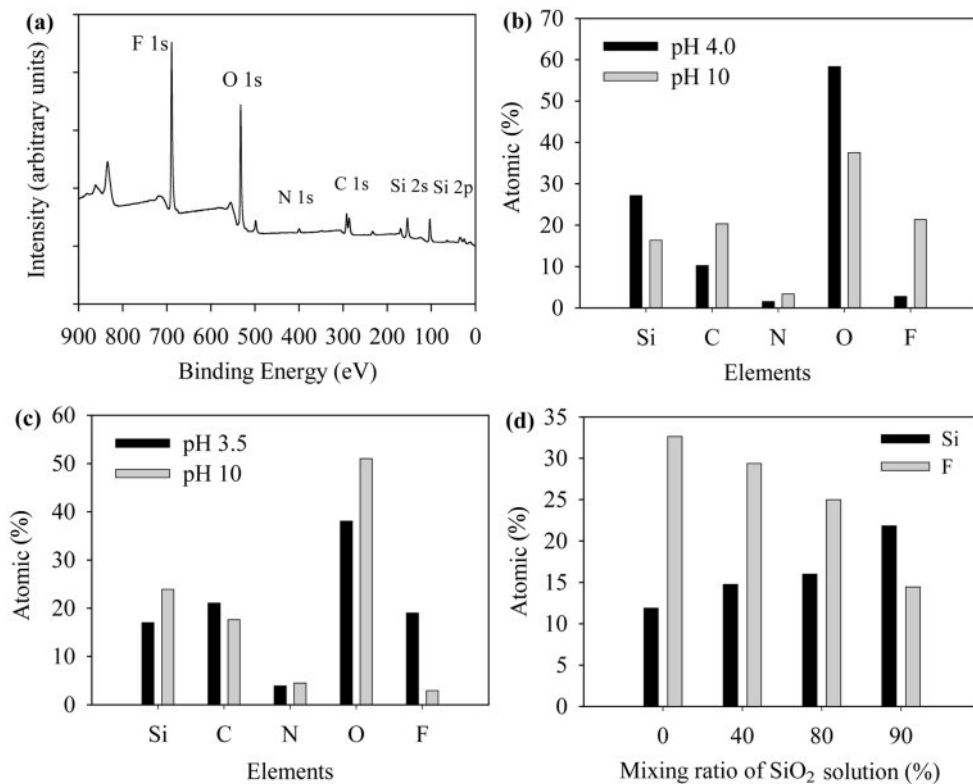


Figure 9. XPS analysis of LbL films: (a) XPS survey spectra; atomic composition depending on (b) pH of PEI solution; (c) pH of FS-10 solution; (d) amount of SiO₂ nanoparticles.

SiO₂에 기인한 Si 2p 피크는 103 eV, Si 2s 피크는 154 eV, O 1s는 530 eV에서 발생하였다.³⁹ 이 밖에 PEI로 기인한 N 1s 피크는 398 eV에서 나타났다. 그리고 FS-10 및 PEI의 C 1s peak는 285 eV에서 나타났다.⁴⁰

XPS 분석을 통하여 다층박막의 표면처리 조건에 따른 원소 조성 변화를 관찰하였다. Figure 9(b)는 FS-10 용액 흡착 전 단계인, PEI 처리용액의 pH에 따른 원소 조성 변화를 보여 준다. pH가 4.0에서 10으로 증가하면서, Si 함량은 27.1 atomic %에서 16.4 atomic %로 감소하였고, F의 함량은 2.8 atomic %에서 21.4 atomic %로 매우 크게 증가하였다. Figure 3에 나타난 PEI 용액의 pH 증가에 따른 WCA의 증가는 F 원소의 증가로 설명할 수 있다.

Figure 9(c)는 FS-10 용액의 pH에 따른 원소 조성변화를 나타낸다. 순수한 FS-10 용액의 pH가 3.5에서 10으로 증가한 경우, Si 함량은 17.0 atomic %에서 23.9 atomic %로 증가하였으며, F 함량은 19 atomic %에서 2.9 atomic %로 급격히 감소하였다. 이는 pH 3.5에서 FS-10이 훨씬 흡착이 잘 되어, 아래의 SiO₂ 표면을 효과적으로 가렸기 때문이다. 이는 Figure 4에 나타난 FS-10의 pH 증가에 따른 OCA의 감소는 F 원소 성분의 감소로 설명될 수 있다.

마지막으로 FS-10/SiO₂ 용액에서 SiO₂의 함량이 증가함에 따라, 다층박막의 Si 조성은 증가하고 F 조성은 감소하였다 (Figure 9(d)). 이는 SiO₂의 증가 FS-10의 감소를 의미한다. 이는 Figure 5에서 나타난 SiO₂의 증가에 따른 WCA의 감소를 설명할 수 있다.

결 론

(PEI/SiO₂) 다층박막 위에 PEI, FS-10, SiO₂를 이용하여 표면 처리하고, 젖음성과 표면모폴로지 및 화학 조성을 관찰하였다.

다층박막 위에 먼저 양이온의 PEI를 흡착시키고, 그 위에 FS-10를 흡착시켰다. PEI 용액은 pH 10, FS-10 용액은 pH 3.5인 경우, 접촉각이 가장 높게 나타났으며, XPS 분석 결과 F원소의 흡착이 높게 나타났다. 이는 염기성의 조건에서 PEI가 효과적으로 흡착되고, 산성의 조건에서 FS-10이 이온화된 PEI에 효과적으로 흡착되기 때문이다. PEI pH 10과 FS-10 pH 3.5를 적용한 경우, WCA는 55°, OCA는 87°의 수치를 나타냈다.

친수성을 향상시키고, 필름의 조도(roughness)를 주기 위해 FS-10과 SiO₂ 나노입자 혼합액을 이용하여 표면처리를 실시하였다. 혼합액에서 SiO₂ 용액의 함량이 0%에서 90% 증가함에 따라, WCA는 53°에서 0°로 크게 감소하였고, OCA는 87°에서 81°로 소폭 감소하였다. 이에 따라 SiO₂ 용액 함량이 80%, 90%인 경우, OCA-WCA의 차이가 63°, 81° 수준으로 나타났다.

표면모폴로지를 관찰한 결과, 다층박막의 표면 위에 다량의

구불구불한 섬유가 관찰되었다. 나노스케일의 SiO₂ 입자를 가진 다층박막 위에 마이크로스케일의 섬유가 관찰되었으며 FS-10/SiO₂ 용액의 pH와 FS-10의 함량이 중요한 인자였다.

요약하면, 친수성의(PEI/SiO₂)₂₀ 다층박막 위에 FS-10와 SiO₂로 기능화하였으며, 섬유상을 갖는 표면 구조와 FS-10/SiO₂를 통한 화학조성의 제어를 통해 친수/발유성을 얻을 수 있었다.

이해상충: 저자는 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

1. Wang, Y.; Gong, X. Special Oleophobic and Hydrophilic Surfaces: Approaches, Mechanisms, and Applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3759-3773.
2. 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.
3. Wei, Y.; Qi, H.; Gong, X.; Zhao, S. Specially Wettable Membranes for Oil-Water Separation. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1800576.
4. Howarter, J. A.; Youngblood, J. P. Self-Cleaning and Anti-Fog Surfaces via Stimuli-Responsive Polymer Brushes. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3838-3843.
5. Chu Z.; Feng Y.; Seeger, S. Oil/Water Separation with Selective Superantiwetting/Superwetting Surface Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2328-2338.
6. Wang, B.; Liang, W.; Guo, Z.; Liu, W. Biomimetic Superlyophobic and Superlyophilic Materials applied for Oil/Water Separation; New Strategy Beyond Nature. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 336-361.
7. 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.
8. Extrand, C. W.; Kumagai, Y. An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *191*, 378-383.
9. Hutton, S. J.; Crowther, J. M.; Baydal, J. P. S. Complexation of Fluorosurfactants to Functionalized Solid Surfaces; Smart Behavior. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2282-2286.
10. Howarter, J. A.; Youngblood J. P. Self-Cleaning and Next Generation Anti-fog Surfaces and Coatings. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 455-466.
11. Howarter, J. A.; Genson K. L.; Youngblood J. P. Wetting Behavior of Oleophobic Polymer Coatings Synthesized from Fluorosurfactant-Macromers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2022-2303.
12. 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.
13. Wang, J.; Dugan, M.; Urabianiak, B.; Li, L. Fabricating Nanometer-Thick Simultaneously Oleophobic/Hydrophilic Polymer Coatings

- via Photochemical Approach. *Langmuir* **2016**, 32, 6723-6729.
14. 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.
 15. Sawada, H.; Koizumi, M.; Tojo, T.; Ohnishi, T.; Tomita T. Synthesis of Novel Fluoroalkyl End-Capped Oligomers/Silica Gel Polymer Hybrids Possessing Antibacterial Activity. *Polym. Adv. Technol.* **2005**, 16, 459-465.
 16. Yang, J.; Zhang, Z.; Xu, X.; Zhu, X.; Men, X.; Zhou, X. Superhydrophilic-Superoleophobic Coatings. *J. of Mater. Chem.* **2012**, 22, 2834-2837.
 17. 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.
 18. Yang, J.; Yin, L.; Tang, H.; Song, H.; Gao, X. Liang, K.; Li, C. Polyelectrolyte-Fluorosurfactant Complex-based meshes with superhydrophilicity and Superoleophobicity for Oil/Water Separation. *Chem. Eng. J.* **2015**, 268, 245-250.
 19. 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.
 20. Li, F.; Kong, W.; Zhao, X.; Pan, Y. Multifunctional TiO₂-Based Superoleophobic/Superhydrophilic Coating for Oil-Water Separation and Oil Purification. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 18074-18083.
 21. 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.
 22. Qu, M.; Ma, X.; He, J.; Feng, J.; Liu, S.; Yao, Y.; Hou, L.; Liu, X. Facile Selective and Diverse Fabrication of Superhydrophobic, Superoleophobic-Superhydrophilic and Superamphiphobic Materials from Kaolin. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 1011-1020.
 23. Kota, A. K.; Kwon, G.; Choi, W.; Mabry, J. M.; Tuteja, A. Hygro-Responsive Membranes for Effective Oil-Water Separation. *Nature Commun.* **2012**, 3, 1025.
 24. 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.
 25. 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.
 26. 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.
 27. Huang, X.; Zacharia, N. S. Functional Polyelectrolyte Multilayer Assemblies for Surfaces with Controlled Wetting Behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132, 42767.
 28. 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.
 29. Chi, H.; Xu, Z.; Ma, Y.; Tang, T. Zhang, T.; Zhao, Y. Multifunctional Highly Oleophobic and Superhydrophilic Fabric Coatings Prepared by Facile Photopolymerization. *Adv. Sustainable Syst.* **2020**, 4, 2000049.
 30. Chi, H.; Xu, Z.; Zhang, T.; Li, X.; Wu, Z.; Zhao, Y.; Randomly Heterogeneous Oleophobic/pH-Responsive Polymer Coatings with Reversible Wettability Transition for Multifunctional Fabrics and Controllable Oil-Water Separation. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, 122-130.
 31. Cheng, M.; He, H.; Zhu, H.; Wei, G.; Chen, W.; Xue, F.; Zhou, S.; Chen, X.; Wang, S. Preparation and Properties of pH-Responsive Reversible-Wettability Biomass Cellulose-Based Material for Controllable Oil/Water Separation. *Carbohydr. Polym.* **2019**, 203, 246-255.
 32. 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.
 33. Brown, P. S.; Bhushan, B. Bioinspired, Roughness-induced, Water and Oil Super-Philic and Super-Phobic Coatings Prepared by Adaptable Layer-by-Layer Technique. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 14030.
 34. Vaidya, A.; Chaudhury, M. K. Synthesis and Surface Properties of Environmentally Responsive Segmented Polyurethanes. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 249, 235-245.
 35. Tang, H.; Fu, Y.; Yang, C.; Zhi, 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.
 36. Yu, L.; Chen, G. Y.; Xu, H.; Liu, X. Substrate-Independent, Transparent Oil-Repellent Coatings with Self-Healing and Persistent Easy-Sliding Oil Repellency. *ACS Nano* **2016**, 10, 1076-1085.
 37. Zhang, H.; Yu, L.; Han, L.; Liu, X.; Ruan, S.; Hu, J. Fast Modulation of Surface Amphiphobicity/Amphiphilicity via Bidirectional Substitution of Surface Perfluorinated Surfactants and Polyanionis throughout Pre-Assembled Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2019**, 35, 17122-17131.
 38. Bajpayee, A.; Alivio, T. E. G.; McKay, P.; Banerjee, S. Functionalized Tetrapodal ZnO Membranes Exhibiting Superoleophobic and Superhydrophilic Character for Water/Oil Separation Based on Differential Wettability. *Energ. Fuels* **2019**, 33, 5024-5034.
 39. Jasen, D. S.; Kanyal, S. S.; Madaan, N.; Vail, M. A.; Dadson A. E.; Engelhard, M. H.; Linford, M. R. *Surf. Sci. Spectra* **2013**, 20, 36-62.
 40. Loutte, P.; Bodino, F.; Pireaux, J-J. *Surf. Sci. Spectra* **2005**, 12, 54-58.

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