

탄소나노튜브를 이용한 하이브리드 내오존성 코팅 막의 제조 및 특성

김성래*** · 이상구*** · 양정민* · 이종대*†

*충북대학교 화학공학과, **한국건설생활환경시험연구원, ***한국화학연구원 그린화학연구원
(2014년 1월 22일 접수, 2014년 3월 4일 수정, 2014년 3월 31일 채택)

Preparation and Characterization of Hybrid Ozone Resistance Coating Film Using Carbon Nanotube

Sung Rae Kim***, Sang Goo Lee***, Jeong Min Yang*, and Jong Dae Lee*†

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
**Korea Conformity Laboratories, 654-1, Yangcheong-ri, Ochang-eup, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-883, Korea
***Division of Green Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yuseong, Daejeon 305-343, Korea
(Received January 22, 2014; Revised March 4, 2014; Accepted March 31, 2014)

초록: 탄소나노튜브(CNT), 불소계 아크릴레이트 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate(3FMA) 및 유-무기 조성비와 같은 합성조건을 달리하여 제조된 자외선 경화형 유-무기 하이브리드 코팅 막의 표면특성 및 내오존성에 대해 연구하였다. 코팅 막은 금속 알콕사이드 전구체인 tetraethoxysilane(TEOS)와 실란 커플링제인 methacryloyloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS)로 구성된 유-무기 혼성 용액에 탄소나노튜브 및 3FMA와 자외선 경화를 위한 유기물을 첨가하여 제조된 코팅제를 자외선 경화시켜 제조하였다. 제조된 코팅 막의 내오존성 및 기재와의 접착력은 TEOS, 3FMA 및 CNT의 함량에 크게 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 특히, 탄소나노튜브가 첨가된 코팅 막은 우수한 내오존성 및 접착력 뿐만 아니라 높은 표면경도를 나타내었다. TEOS의 경우, 함량이 증가할수록 표면경도 및 내오존성은 향상되었지만, 기재와의 접착력은 감소되었다. 불소아크릴레이트 3FMA의 경우, 함량이 증가할수록 내오존성은 향상되었지만 표면경도는 감소하였다.

Abstract: The effect of synthesis conditions such as carbon nanotube (CNT), 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate (3FMA), and composition of organic-inorganic material in ozone resistance and surface characteristics of ultraviolet cured organic-inorganic hybrid coating film has been investigated. Coating solution was prepared using tetraethoxysilane (TEOS), silane coupling agent methacryloyloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS), 3FMA, various organic materials with acrylate group, and CNT, then bar-coated on substrates using applicator, and densified by UV-curing. It was found that ozone resistance and adhesion of the coating film were strongly dependent upon contents of TEOS, 3FMA, and CNT. Especially, ozone resistance, adhesion, and surface hardness of coating film with CNT were improved, relatively. Ozone resistance of coating film with a high TEOS content was increased, but adhesion was decreased. In addition, it was also found that ozone resistance of coating film was increased with contents of 3FMA. On the other hand, surface hardness was decreased with increase of 3FMA.

Keywords: carbon nanotube, 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate, ozone resistance, sol-gel, UV-curable, hybrid coating.

서 론

3개의 산소원자로 이루어진 오존은 자기분해과정에서 강력한 산화력을 나타낸다. 이러한 특성은 식품의 가공 및 저장 과정에서의 살균, 반도체 공정에서의 산화막 형성, 난분해성 물질의 처리 그리고 상하수도 고도정수처리 등 다양한 분야에서 활발히 사용되고 있다.^{1,3}

특히, 상하수도 고도정수처리 분야에서는 수돗물의 맛냄새 유발물질, 미량유기오염물질, 염소소독 부산물, 암모니아성 질소 등을 효과적으로 제거할 수 있기 때문에 오존처리공정도 입이 급속히 증가하고 있다. 하지만, 오존의 강한 산화력은 오히려 오존 시설의 모체를 이루고 있는 철 및 콘크리트 등을 열화시키고 주변 코팅 막을 박리, 박막시키는 문제점을 발생시킨다. 이러한 문제를 해결하기 위해 내오존성을 갖는 코팅막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{3,4}

기존의 내오존성 코팅제를 살펴보면, 규산질계 또는 무기물과 에폭시를 이용하여 제조하였다. 하지만, 규산질계와 무

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

기물은 내화학적, 방식성면에서 내구성이 약하고 외부 수압에 의한 박리 현상이 쉽게 일어나는 단점이 있다. 에폭시를 이용한 코팅제는 규산질계 코팅제보다 접착력이 우수하여 수압으로 인한 박리가 쉽게 이루어지지 않으나 오존에 의해 쉽게 산화되어 균열, 박리, 침식되는 문제점이 있다.^{3,5} 코팅제의 경화방법을 살펴보면, 코팅기판의 기능을 증시킨 열경화형 실리콘 코팅제와 코팅작업성을 증시킨 자외선 경화형으로 크게 나눌 수 있다.⁶ 특히, 자외선 경화형 코팅제는 생산성 및 에너지 절감성이 높고 유기용제의 방출이 적기 때문에 친환경 소재로 사용될 수 있다.^{7,8} 자외선 경화형 수지를 살펴보면 아크릴레이트계, 불포화 폴리에스테르계, 머캡탄 올레핀계와 양이온 수지 등이 있다. 다양한 분야에서 많이 사용되는 아크릴 수지는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 관능기를 가진 올리고머이며, 우레탄, 에폭시, 폴리에테르 아크릴레이트 등으로 구분된다.^{9,10}

최근, 불소 소재 및 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 활용한 코팅제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{11,12} 불소 소재는 낮은 표면에너지 및 계면특성이 탁월할 뿐만 아니라 탄소와의 결합에너지가 높아 사슬파괴에 대한 저항력이 강하다. 또한 전기음성도가 크고 오존보다 높은 산화 전위를 가지고 있어 내오존성을 나타낸다. 불소고분자의 경우, 짧은 원자간 거리로 고분자간 상호 인력이 작아 비점착성, 저표면장력, 저마찰성, 발수성, 발유성 등의 장점이 있어 다양한 용도로 사용되고 있다.¹³⁻¹⁶ 탄소나노튜브, 특히 CNT-고분자 복합재료는 인장강도와 탄성을 향상시킬 뿐만 아니라 열전도율, 전기전도율 및 내화학적을 증대시키는 역할을 한다.^{17,18}

본 연구와 관련하여 앞서의 보고에서는 졸-겔법을 통해 제조된 유-무기 하이브리드 코팅제에 대해 소개하였다.¹⁹ 졸-겔법을 통해 제조된 유-무기 하이브리드 코팅제는 무기물인 실리카의 장점인 높은 표면경도와 열안정성 및 쉽게 산화되지 않는 특징을 가지고 있어 유기물의 유연성과 탄성을 복합적으로 가진 기능성 소재이다. 특히 졸-겔법은 금속 알콕사이드를 전구체로 사용하여 가수분해와 축합을 통하여 저온에서 높은 화학적 균일성을 지닌 생성물을 얻는 공정으로 유기물과 무기물의 중간 단계를 갖는 혼성체 제조가 용이하며 실란 커플링제의 우수한 계면 접착력을 이용하여 박막 제조가 가능한 장점을 가지고 있다.²⁰⁻²²

본 연구에서는 졸-겔법을 통해 제조된 자외선 경화형 유-무기 하이브리드 내오존성 코팅 막에 대해 논의할 것이다. 코팅 막은 졸-겔법을 이용하여 금속 알콕사이드인 tetraethoxysilane (TEOS)와 실란 커플링제인 methacryloyloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS)를 전구물질로 하여 불소관능기를 갖는 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate(3FMA), 자외선 경화형 다관능 단량체 및 CNT를 첨가하여 코팅액을 제조하고, 자외선 경화하여 형성하였다. 무기물, 불소단량체, 우레탄 및 에폭시 올리고머, CNT의 첨가가 코팅 막의 표면경도, 접착력, 내오존성

등에 미치는 영향을 체계적으로 검토하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용된 금속 알콕사이드 전구체인 tetraethoxysilane(TEOS, 99%)은 Aldrich사에서 구입하였으며, 실란 커플링제는 Alfa Aesar사의 methacryloyloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS, 97%)를 사용하였다. 가수분해를 위한 촉매제로는 HCl(35 wt%, SAMCHUN)을 사용했으며, 용매는 toluene, isopropyl alcohol, ethylacetate, 2-ethoxyethanol을 질량비 2:1:1:1로 혼합하여 사용하였다. 불소계 아크릴레이트는 F-TECH사의 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate(3FMA)를 사용하였으며 올리고머는 미원상사의 epoxy acrylate(EP)와 SK-CYTEC사의 aliphatic urethane acrylate(UA)를 사용하였다. 다관능 단량체로는 알드리치사의 3관능형 아크릴레이트 trimethylolpropanetriacrylate(TMPTA, 99%)와 2관능형 아크릴레이트 hexanedioldiacrylate(HDDA, 99%)를 사용하였다. 탄소나노튜브는 Nanocarbon사의 다중벽 탄소나노튜브 제품을 사용하였으며 질산으로 표면처리하였다.

광개시제는 Ciba사의 hydroxy dimethyl acetophenone (Darocur® 1173, 99%)을 사용했으며, 증감제와 첨가제는 triethylamine(TEA, SAMCHUN)과 BYK307(BYK Chemie)를 각각 사용하였다. 본 실험에 사용된 모든 시약은 추가 정제 없이 그대로 사용하였다.

코팅용액의 제조. 코팅용액 T2의 제조으로, 500 mL 등근 플라스크에 50 g의 TEOS와 50 g의 MPTMS 넣은 후, 무기물의 질량에 대한 22 wt% 증류수와 1 wt% HCl, 25 wt%의 혼합된 용매를 첨가하여 상온에서 3시간 동안 교반하여 유-무기 혼합액을 제조하였다. 용매의 경우 도막형성과 평탄화를 용이하게 하기 위해 저비점 용매와 고비점 용매를 혼합하여 사용하였다. 그리고 CNT와 불소단량체인 3FMA 및 다관능형 단량체를 상기에서 제조된 유-무기 혼합액 질량에 대한 정량된 질량비로 투입하였다. 그 후, 광개시제와 증감제를 유기물의 질량에 대하여 각각 5와 3 wt%로 하여 첨가하였다. 추가로 젖음성의 향상을 위하여 BYK307 2 wt%를 첨가하였다. 그리고 상온에서 6시간 동안 교반하여 자외선 경화형 내오존성 코팅액을 제조하였다. 본 연구에 사용된 코팅액의 조성비는 Table 1로 정리하였다.

코팅 막 형성 및 UV 조사. 제조된 코팅액은 어플리케이터(micrometer applicator)를 이용하여 스테인레스 기재위에 균일한 두께로 코팅한 후 주파장이 365 nm를 갖는 UV조사기(LZ-UM101, Lichtzen)를 사용하여 500 mJ/cm²로 경화하였다. 무기물의 네트워크를 성장시키기 위해 80 °C에서 6시간 동안 건조시켰다.

코팅 막 물성 측정. 표면경도는 연필강도 측정기(CT-PC2, Coretech)를 사용하여 9H에서 6B의 강도를 갖는 측정용 연

Table 1. Formulation of UV Curable Hybrid Coating Films and Their Properties

run.	Matrix								Pencil hardness	Ozone treatment - adhesion	
	TEOS (g)	MPTMS (g)	UA (wt%)	EP (wt%)	HDDA (wt%)	TMPTA (wt%)	3FMA (wt%)	CNT (wt%)		168 h	336 h
T1	0	100	-	-	45	45	10	-	3B	o	-
T2	50	50	-	-	45	45	10	-	B	o	-
T3	80	20	-	-	45	45	10	-	4H	x	-
T4	80	20	36	-	27	27	10	-	9H	o	-
T5	80	20	-	36	27	27	10	-	2H	o	-
T6	50	50	-	-	50	50	0	-	2H	o	-
T7	50	50	-	-	48	48	4	-	HB	o	-
T8	80	20	-	-	45	45	10	2	9H	o	-
T9	80	20	-	-	45	45	10	2	9H	o	o
T10	80	20	-	-	45	45	10	4	9H	o	o
T11	80	20	-	-	45	45	10	6	9H	o	o

필을 45°로 끼우고 1 kg의 하중을 가해 일정한 속도로 밀어 측정하였다. 내오존성은 오존농도 및 온도 조절이 가능한 내오존성 테스트장치를 이용하여 서울시 상수도 사업본부와 수자원공사의 내오존 도료 평가기준인 5 ppm, 200시간보다 가혹 조건인 10 ppm인 25 °C 수중에서 168시간 또는 336시간 동안 보관된 시편을 사용하였다. 시편의 코팅 막의 작용기 분석은 ATR-IR(Equinox 55, Am Silberstreifen)을 통해 확인하였고, 표면의 조성 및 화학적인 결합을 분석하기 위해 XPS(VG Science, ESCALAB 210)를 사용하였다.

결과 및 토론

TEOS와 MPTMS의 함량비에 따른 코팅 막의 특성. 유기 혼성 용액에 첨가된 TEOS와 MPTMS의 함량비가 코팅 막에 미치는 영향을 살펴보았다. 코팅 막의 표면경도는 Table 1에서 확인할 수 있듯이 TEOS의 함량이 증가할수록 향상되었다.

Figure 1은 오존 농도가 10 ppm인 수중에서 168시간 동안 담근 후, 코팅 막의 변화를 확인한 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이, TEOS의 함량이 80 wt%일 때 기재와의 접착력이 낮아 박리되는 현상이 나타났다. 반면, TEOS의 함량이 50 wt% 이하일 때는 상대적으로 향상된 접착력 및 표면 상태를 나타내었다.

올리고머에 따른 코팅 막의 특성. 상기결과에서 TEOS 함량이 증가할수록 접착력은 상대적으로 감소한 결과를 얻었다. 이에 우리는 첨가물 중 올리고머가 코팅 막에 미치는 영향을 확인하였다.

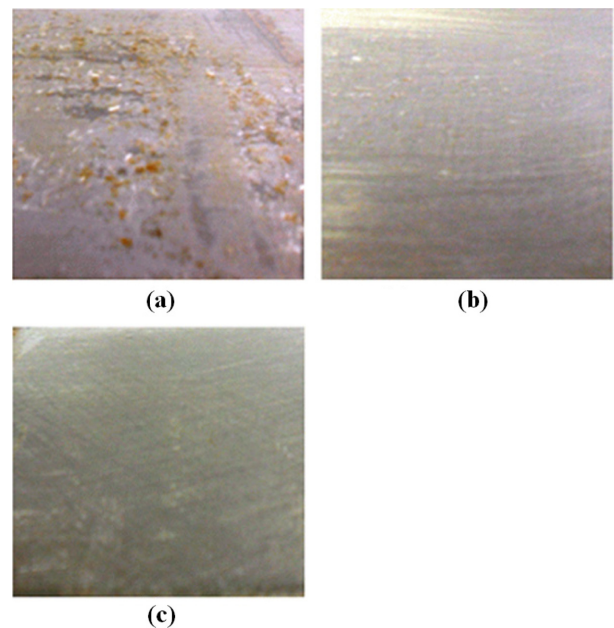


Figure 1. Photographs of coating films prepared with different TEOS contents after ozone treatment: (a) 80 wt%(run. T3); (b) 50 wt%(run. T2); (c) 0 wt%(run. T1).

코팅 막은 TEOS 80 wt%, 불소 아크릴레이트 10 wt%에 올리고머를 첨가하여 제조하였다. UA를 첨가한 코팅 막은 9H로 높은 연필경도를 나타내었다. 반면, EP를 첨가한 코팅 막은 상대적으로 낮은 2H의 표면경도를 나타내었다.

Figure 2는 오존 농도가 10 ppm인 수중에서 168시간 동안 담근 후, 코팅 막의 변화를 확인한 것이다. 그림에서 보이는

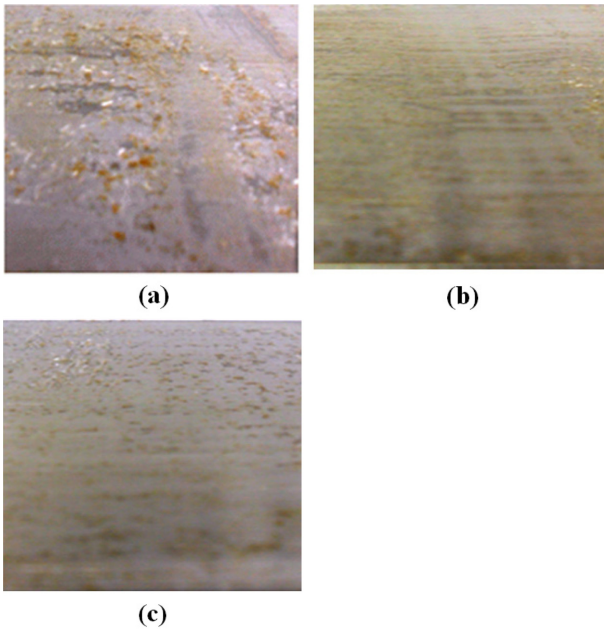


Figure 2. Photographs of coating films prepared with different oligomer after ozone treatment: (a) without oligomer(run. T3); (b) UA(run. T4); (c) EP(run. T5).

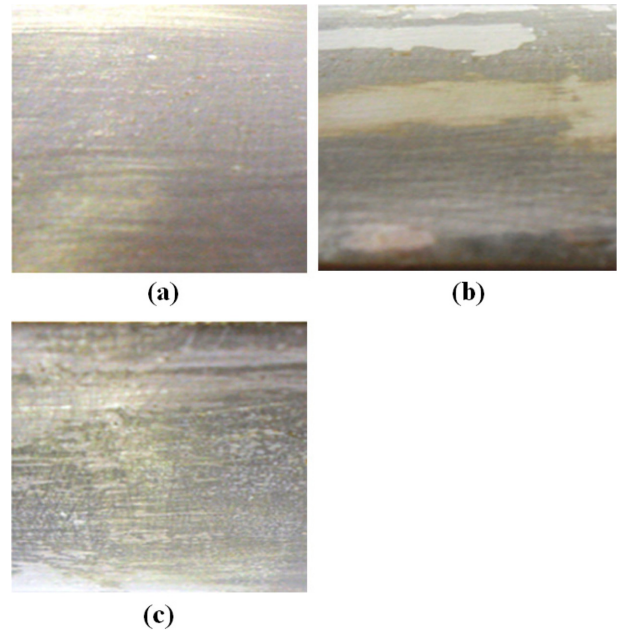


Figure 4. Photographs of coating films prepared with different 3FMA contents after ozone treatment: (a) 10 wt%(run. T2); (b) 4 wt%(run. T7); (c) 0 wt%(run. T6).

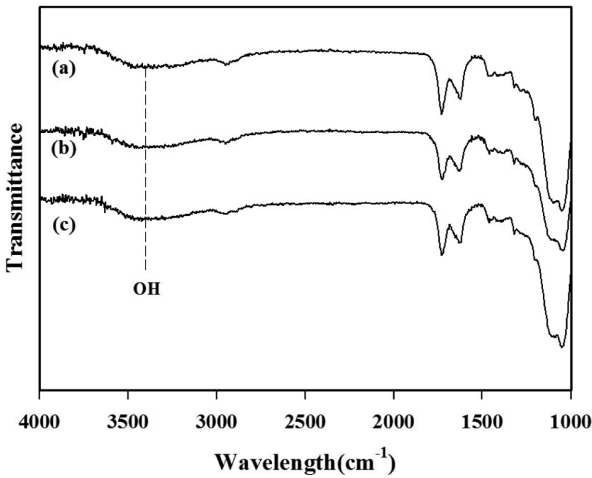


Figure 3. ATR-IR spectra of coating films prepared with different oligomers after ozone treatment: (a) without oligomer(run. T3); (b) UA(run. T4); (c) EP(run. T5).

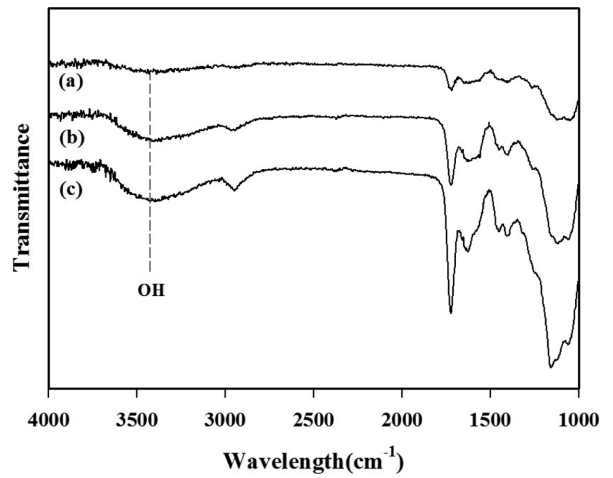


Figure 5. ATR-IR spectra of coating films prepared with different 3FMA contents after ozone treatment: (a) 10 wt%(run. T2); (b) 4 wt%(run. T7); (c) 0 wt%(run. T6).

바와 같이 UA 및 EP 올리고머를 첨가한 박막은 오존처리 후에도 기재와의 접착력이 좋아 넣지 않은 코팅 막보다 박리 현상이 상대적으로 적었다.

Figure 3은 오존처리된 코팅 막의 ATR-IR 분석을 한 것으로 오존 분해에 의해 생성되는 OH기의 세기가 거의 유사하게 나타났다. 이러한 결과는 단량체의 첨가가 내오존성에는 영향을 주지 못한다는 것을 보여주는 것이다.

불소함량에 따른 코팅 막의 특성. 불소 단량체의 함량이

코팅 막의 표면 특성과 내오존성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 기재에 접착력이 상대적으로 좋은 무기물 50 wt%를 기준으로 불소 단량체의 함량을 변화시켜 실험하였다. 표면 경도의 경우 불소 단량체의 함량이 증가할수록 낮아지는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 불소 아크릴레이트 함량증가로 인해 상대적으로 다관능 단량체의 함량이 감소되어 코팅 막의 가교 밀도가 낮아지기 때문일 것이다.

Figure 4는 오존 농도가 10 ppm인 수중에서 168시간 동안

담근 후 코팅 막의 변화를 확인한 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이, 불소 고분자의 함량이 10 wt%일 때 코팅막이 박리되지 않았다. 반면, 함량이 감소할수록 시편표면의 박리 및 산화현상이 증가하였다.

Figure 5는 오존처리된 코팅 막의 ATR-IR spectrum을 나타낸 것으로, 오존 분해에 의해 생기는 OH의 피크가 불소함량의 증가와 함께 감소하고 있다. 이러한 결과는 불소 단량체의 함량이 증가함에 따라 오존보다 높은 산화 전위에너지를 가지기 때문에 내오존성이 향상되는 것으로 판단된다.

CNT가 첨가된 코팅 막의 특성. TEOS 80 wt%에 3FMA 10 wt%와 CNT 2 wt%가 추가로 첨가하여 제조된 코팅 막의 표면 특성과 내오존성을 비교분석하였다. 코팅 막의 표면경도는 Table 1에서 확인할 수 있듯이 CNT가 첨가됨에 따라 4에서 9 H로 증가된 결과를 얻었다.

Figure 6은 오존 농도가 10 ppm인 수중에서 168시간 동안 담근 후, 코팅 막의 변화를 확인한 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 CNT 2 wt%를 첨가한 코팅 막의 경우 놀랍게도 박리 현상이 거의 일어 나지 않았다. 이러한 결과는 CNT 첨가로 인해 기재와의 접착력이 증가했기 때문일 것이다. Figure 6의 (b)와 (c)는 CNT 2 wt%를 첨가한 시편을 168시간과 336시간 동안 오존처리 후 코팅 막의 변화를 확인한 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 168시간 지난 뒤에는 오존의 열화현상과 박리현상을 관찰할 수가 없었고, 336시간에는 약간의 열화현상이 나타났다. 이 시편의 ATR-IR spectrum인 Figure 7의 경우 오존 산화 반응에 의해 생성되는 OH기의 피크세기

가 상대적으로 커지는 결과를 얻었다.

추가로 우리는 무기물 80 wt%, 불소 아크릴레이트 함량 10 wt%일 때 CNT 함량 변화에 대한 코팅 막의 표면 특성과 내오존성을 조사하였다. 표면경도의 경우, CNT 2 wt%에서 6 wt%일 때 모두 9H의 우수한 결과를 나타냈다.

Figure 8은 오존 농도가 10 ppm인 수중에서 336시간 오존

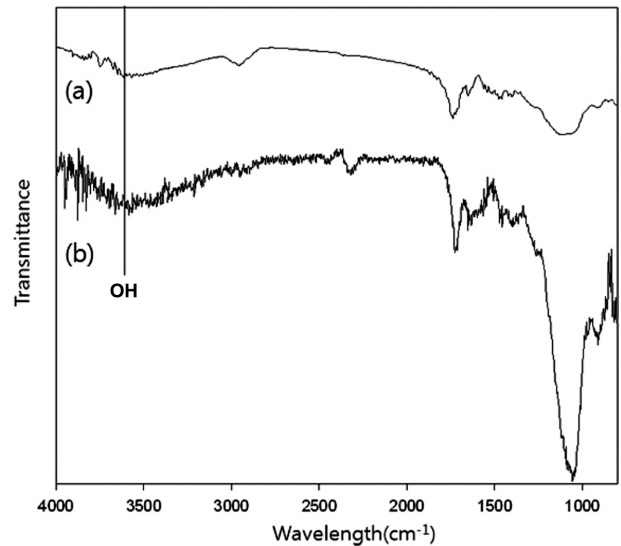


Figure 7. ATR-IR spectra of coating films prepared with CNT 2 wt% after ozone treatment for 168 h or 336 h: (a) 2 wt%(run. T8, 168 h); (b) 2 wt%(run. T9, 336 h).

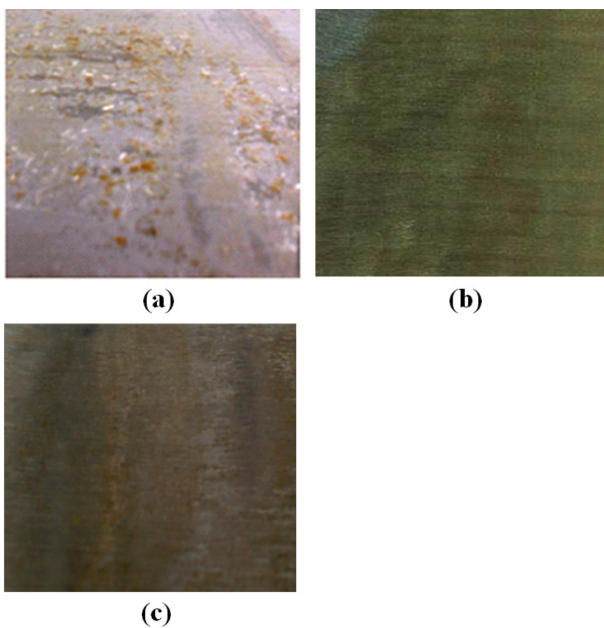


Figure 6. Photographs of coating films prepared with CNT 2 wt% after ozone treatment for 168 h or 336 h: (a) without CNT(run. T3, 168 h); (b) 2 wt%(run. T8, 168 h); (c) 2 wt%(run. T9, 336 h).

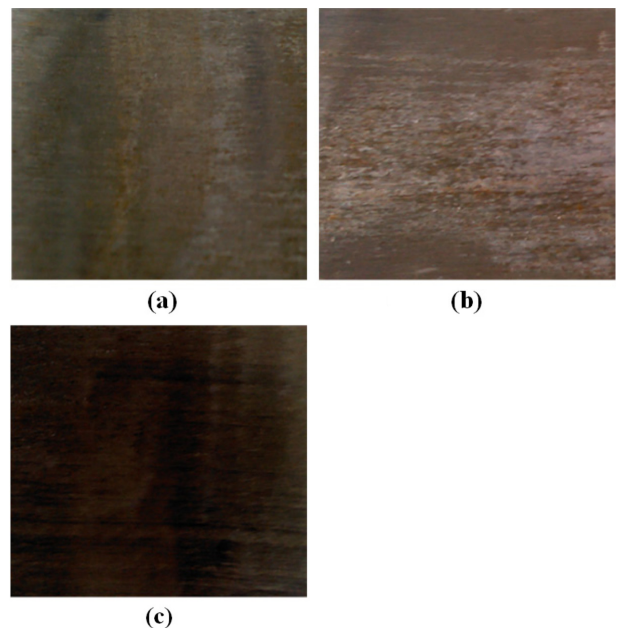


Figure 8. Photographs of coating films prepared with different CNT contents after ozone treatment for 336 h: (a) 2 wt%(run. T9); (b) 4 wt%(run. T10); (c) 6 wt%(run. T11).

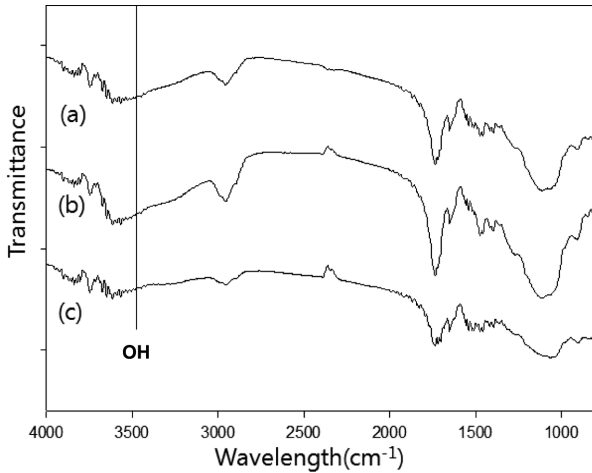


Figure 9. ATR-IR spectra of coating films prepared with different CNT contents after ozone treatment for 336 h: (a) 2 wt%(run. T9); (b) 4 wt%(run. T10); (c) 6 wt%(run. T11).

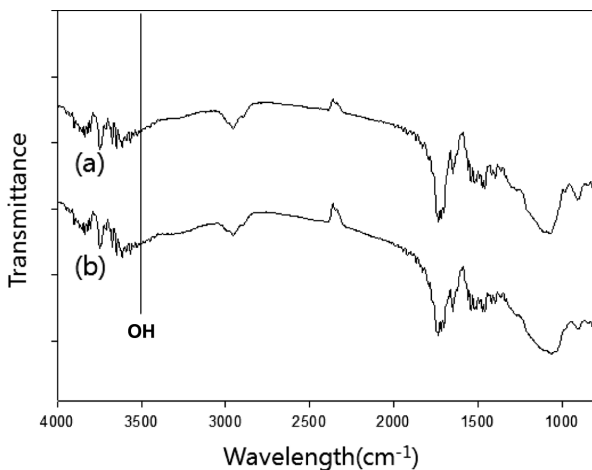
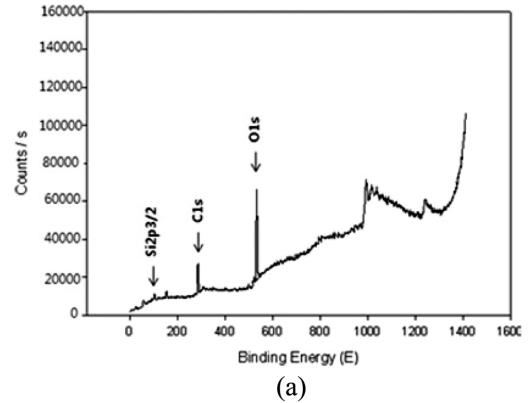


Figure 10. ATR-IR spectra of coating films prepared with CNT 6 wt% before and after ozone treatment for 336 h: (a) before ozone treatment; (b) after ozone treatment.

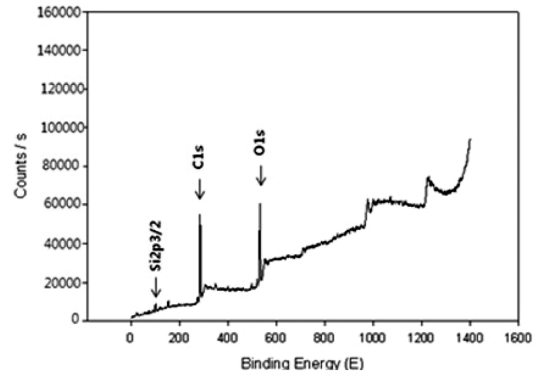
처리 후, 코팅 막의 변화를 확인한 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 CNT 함량이 증가할수록 상대적으로 감소된 열화 현상을 관찰할 수 있었다.

Figure 9는 오존처리된 코팅 막의 ATR-IR spectrum을 나타낸 것으로, CNT 6 wt%일 때 오존 산화반응의 최종 산물인 카복실 그룹의 OH기와 케톤기가 가장 적은 것으로 확인되었다. Figure 10은 CNT 6 wt%가 첨가된 코팅 막의 오존처리 전 후의 ATR-IR분석 결과로 OH기와 케톤기 피크의 세기의 경우 336시간에서 약간 커지는 결과를 얻었다.

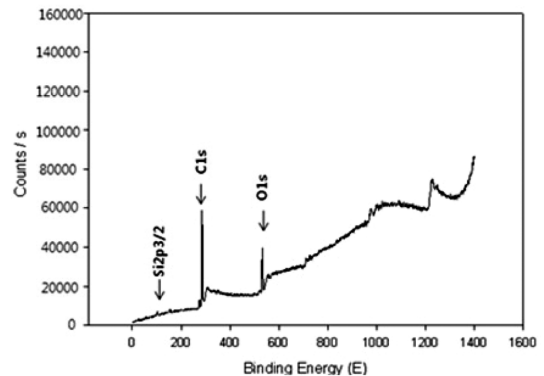
Figure 11은 오존 처리 후의 코팅 막의 XPS spectrum을 나타낸 것이다. OH 피크와 관련이 있는 O1s 성분의 경우, CNT 함량이 6 wt%일 때 상대적으로 감소된 결과를 보여주고 있다. XPS의 결과는 ATR-IR 분석결과와 일치하였다.



(a)



(b)



(c)

Figure 11. XPS spectra of coating films prepared with different CNT contents after ozone treatment for 336 h: (a) 2 wt% (run. T9); (b) 4 wt%(run. T10); (c) 6 wt%(run. T11).

결론

본 연구에서는 금속 알콕사이드 전구체인 TEOS와 실란 커플링제인 MPTMS로 구성된 유-무기 혼성 용액에 CNT 및 3FMA와 자외선 경화를 위한 유기물을 첨가하여 제조된 유-무기 하이브리드 코팅 막의 표면특성 및 내오존성에 대해 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 코팅 막은 TEOS의 함량이 증가할수록 기재와의 접착력이 낮아 오존처리 후에 박리현상이 증가하였다.

2. 첨가된 올리고머의 경우, 기재와의 접착력 증가로 인해 박리현상이 상대적으로 감소되었다.

3. 우레탄 아크릴레이트를 첨가한 코팅 막에서 높은 표면 경도를 나타내었지만 내오존성에는 큰 영향을 주지 못했다.

4. 불소계 아크릴레이트 3FMA의 경우, 함량이 증가할수록 내오존성은 향상되었지만 표면경도는 다소 떨어졌다.

5. CNT가 첨가된 코팅 막의 경우, 9 H의 높은 표면경도를 나타내었다. 더욱이, 기재와의 접착력이 향상되어 오존처리 후에도 박리현상이 거의 일어나지 않았고, 오존 산화반응에 의해 생성되는 OH($3400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$)기가 상대적으로 감소되었다. 특히, CNT 6 wt%가 첨가된 코팅 막은 내오존성이 더욱 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2010년 국토해양부 건설기술혁신사업의 “내오존성이 우수한 고도정수처리시설용 방수/방식재 및 시공기술개발(10기술혁신E07)”의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. K. Oh, G. S. Kwak, and S. D. Yang, *J. Arch. Inst. Korea*, **19**, 87 (2003).
2. H. S. Park, C. M. Yeom, and J. Y. Yoon, *Journal of Korean Water and Wastewater Works Association (KWWA)*, **15**, 279 (2001).
3. J. M. Jung, S. W. Kwon, and S. K. Oh, *J. Korean Inst. Building Construction*, **5**, 33 (2005).
4. K. S. Kwak, H. J. Seo, H. Miyauchi, G. Y. Kim, and S. K. Oh, *J. Arch. Inst. Korea*, **26**, 79 (2010).
5. S. H. Kim, Master of Engineering Thesis, University of Seoul (2010).
6. F. Samson, *Coat. Technol.*, **81**, 79 (1996).
7. Y. J. Shin, D. H. Yang, M. H. Oh, Y. S. Yoon, and J. S. Shin, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 238 (2009).
8. T. Jaworek, H. Bankowsky, R. Koniger, W. Reich, W. Schrof, and R. Schwalm, *Macromol. Symp.*, **159**, 197 (2000).
9. C. Decker, T. Nguyen, T. Viet, D. Decker, and E. Weber-Koehl, *Polym.*, **42**, 5531 (2001).
10. T. Gururaj, R. Subasri, K. R. C. Soma Raju, and G. Padmanabham, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 15 (2011).
11. C. H. Lee, S. G. Lee, S. R. Kim, and J. D. Lee, *Korea Chem. Eng. Res.*, **50**, 421 (2012).
12. S. Sethi and A. Dhinojwala, *Langmuir*, **25**, 4311 (2009).
13. S. B. Lee, “Technology trends of fluoride materials”, Chemical Materials Information Bank Report (2010).
14. J. U. Won, J. P. Joen, and B. J. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **14**, 206 (2003).
15. Y. T. Hong, J. H. Lee, and Y. S. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **13**, 724 (2002).
16. A. Qu, X. Wen, P. Pi, J. Cheng, and Z. Yang, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **345**, 18 (2009).
17. K. Song, Y. Zhang, J. Meng, E. C. Green, N. Tajaddod, H. Li, and M. L. Minus, *Materials*, **6**, 2543 (2013).
18. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, *Science*, **297**, 787 (2002).
19. C. H. Lee, S. G. Lee, and J. D. Lee, *Polymer(Korea)*, **36**, 1 (2012).
20. S. Sepeur, N. Kunze, B. Werner, and H. Schmidt, *Thin Solid Films*, **351**, 1793 (1999).
21. Y. W. Do, D. S. Yu, J. H. Lee, S. A. Park, and J. W. Ha, *Appl. Chem.*, **11**, 9 (2007).
22. S. Karatas, C. Kizilkaya, N. Kayaman-Apohan, and A. Gungor, *Prog. Org. Coat.*, **60**, 140 (2007).