

소수성 실리카의 제조 및 가스차단성 필름으로의 응용에 관한 연구

양경민 · 장미정* · 남광현* · 정대원†

수원대학교 공과대학 신소재공학과, *(주)마잘
(2017년 7월 31일 접수, 2017년 8월 7일 심사, 2017년 8월 9일 채택)

Study on the Synthesis of Hydrophobic Silica and Its Application for Gas Barrier Film

Kyeong Min Yang, Mi Jung Chang*, Kwang Hyun Nam*, and Dae-won Chung†

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon University, Suwon 18323, Korea

*Mazal Co., Ltd, #505, 506, Changup Center, Kyunggi University, Suwon 16227, Korea

(Received July 31, 2017; Revised August 7, 2017; Accepted August 9, 2017)

초 록

실리카 표면의 소수화를 위하여 다양한 조건 하에서 hexamethyldisilazane (HMDS)와 반응시켰다. 얻어진 반응물들은 형태학적으로는 실리카와 큰 차이가 없었으나, 열중량분석 및 원소분석을 통하여 실리카의 표면이 유기물로 개질된 것을 확인할 수 있었다. 톨루엔에서의 분산성 및 폐녹시 수지와 복합화한 필름의 표면 조도를 측정하여 평가한 결과, 데칼린을 용매로 사용하여 200 °C에서 과량의 HMDS를 사용하여 6 h 반응시킨 물질이 최적으로 나타났다. 이와 같은 개질 실리카를 포함하는 복합체 필름의 산소 투과도 평가 결과, 개질 실리카는 필름의 산소 차단성을 향상시키는 것을 확인하였다.

Abstract

In order to achieve a hydrophobic surface of silica, we reacted silica nanoparticles with hexamethyldisilazane (HMDS) under various reaction conditions. Modification of the surface of silica with organic materials was confirmed by the thermogravimetry and elemental analysis. The modified silica displayed nearly the same morphology as to the pristine silica. The reaction of 20 g of HMDS with 1 g of silica in decalin at 200 °C for 6 hours was found to be the optimum reaction condition in terms of the dispersity in toluene and the surface roughness of composite films. Oxygen permeation studies of the composite film demonstrated that the modified silica enhanced a gas barrier performance.

Keywords: silica, hexamethyldisilazane, hydrophobicity, gas barrier, phenoxy resin

1. 서 론

고분자 컴포지트(polymer composites)는 유무기 입자를 필러(filler)로 사용하여 고분자 고유의 물성을 강화시킨 복합물질을 의미한다. 이와 같은 고분자 컴포지트 중에서도 포장재 산업 분야를 중심으로 하여 가스 차단성을 향상시키는 목적으로 많은 연구가 있다[1,2]. 최근에는 전자파 차폐 필름이 점점 많아지면서 필름에 들어가는 도전성 물질이 산화를 일으키는 문제가 대두되어 이를 방지하기 위하여 도전성 물질의 상부에 들어가는 절연성 필름에 가스 차단성을 부여할 필요성이 더욱 높아지고 있다.

고분자 필름에서 일반적인 gas barrier 방법에는 다양한 방법이 있으나 silica-based 필름으로의 접근이 가장 많다. 이 중 일반적인 방법은 화학 증착(chemical vapor deposition) 방법[3-5]이며, 일반적인 실

리카 코팅에 의해서도 가스 차단성을 10에서 100배 정도 개선시키는 것으로 알려져 있다[6-8]. 최근에는 고분자 컴포지트 형태로의 연구도 많다. 예를 들면, 폴리프로필렌(PP)과 실리카의 컴포지트에서 실리카의 분산성이 좋지 않으므로 PP와 무수말레인산과의 그래프트 공중합체(PP-g-MA)를 상용화제로 사용하여 복합체의 가스 차단성을 향상시켰다는 보고가 있다[9]. 그러나 상용화제로 사용하는 PP-g-MA의 함량이 늘어날수록 PP 고유의 물성에 변화가 생기기도 한다[10]. 또한 나노 실리카의 표면을 실란 커플링제로 유기화시킨 후 폐녹시 수지와 복합화 함으로써 Tg를 향상시켜 기계적 물성을 개선했다는 연구[11]는 있으나 기체 차단성 연구에는 적용되지 않았다.

본 연구에서는 실리카를 필러로 사용한 고분자 컴포지트에서 가스 차단성을 향상시키기 위한 방법에 관하여 연구했다. 구체적으로는, 전자파 차폐필름의 절연층에 주로 사용되는 내열성 폐녹시 수지에 가스 차단성을 부여하는 목적으로 하여 수지와와의 상용성을 향상시키기 위하여 실리카의 표면을 소수성으로 개질하여 분산성을 향상시키고자 하였다. 실리카 표면의 개질을 위한 방법으로는, 반응성이 높아서 오래전부터 사용되던 방법 중의 하나인 hexamethyldisilazane (HMDS)를 사용하여, Figure 1에 나타난 것과 같이 실리카 표면의 -OH기를 tri-

† Corresponding Author: Suwon University,
Department of Polymer Engineering, College of Engineering,
Suwon 18323, Korea
Tel: +82-31-220-2156 e-mail: dwchung@suwon.ac.kr

Table 1. Reaction Conditions and Properties of HP-Si

Sample Code	Reaction Condition			Dispersity* (1%)		Roughness** (μm)		
	S : HMDS (by wt)	Solvent	Temp	Time	in water	in toluene	Ra	Rz
S (silica)	-	-	-	-	△	△	0.513	5.724
I	1 : 20	toluene	130 °C	6 h	△	△	0.584	5.153
II	1 : 20	decalin	150 °C	6 h	×	△	0.520	2.692
III	1 : 10	decalin	200 °C	6 h	×	△	0.495	3.153
IV	1 : 20	decalin	200 °C	6 h	×	○	0.291	1.857
V	1 : 20	decalin	200 °C	12 h	×	○	0.309	2.209

* × : precipitated or floated
 △ : dispersed but turbid
 ○ : well dispersed

** Roughness of the film made from phenoxy resin solution containing HP-Si

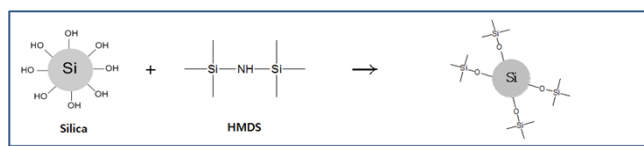


Figure 1. Ideal reaction of HMDS with silica.

methylsilyl기로 치환하는 방법[12,13]에 관하여 연구하였다. 실리카와 HMDS와의 반응물인 소수성 실리카(hydrophobic silica, 이하 HP-Si로 약함)의 분산성 및 물리 화학적 특성을 분석하여 최적 반응 조건을 찾고, 표면 개질 실리카를 페녹시 수지와 복합화하여 제조한 고분자 컴포지트 필름의 가스 차단 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약

실리카 입자로는 Sigma Aldrich사의 fumed silica (powder, 평균입자크기 0.2~0.3 μm, aggregate)를 사용하였고, HMDS (98.0%)는 Acros Organics로부터 구입하여 사용하였으며 용매로 사용된 톨루엔 (99.5%)은 Samchun, 데칼린(98.0%)은 Kanto chemical.로부터 각각 구입하여 사용하였다. 내열성 페녹시 수지로는 Gabriel Phenoxies사의 PKHC를 사용하였으며, PET 필름은 화승인더스트리의 DH100 (두께, 50 μm)를 사용하였다.

2.2. 소수성 실리카(HP-Si)의 합성

실리카와 HMDS의 반응은 기존에 톨루엔을 용매로 사용한 연구 결과[12]를 바탕으로 톨루엔 보다 비점이 높은 데칼린 또는 톨루엔을 용매로 Reflux하에서 사용하였으며, 오일 베스의 온도를 톨루엔의 경우에는 130 °C로, 데칼린의 경우에는 200 °C로 하여 반응을 진행하였다. 다음은 데칼린을 용매로 사용하고 HMDS를 실리카 대비 20배로 사용한 반응을 예로 나타냈다.

환류 냉각관이 부착된 삼구플라스크에 실리카 1.0 g과 데칼린 200 mL를 첨가한다. 다른 비커에 HMDS 20 g에 데칼린 200 mL를 넣어준 후 잘 섞이도록 자력교반을 시켜준다. 오일베스의 온도를 200 °C로 설정하고 삼구플라스크를 오일베스에 고정시킨다. 온도가 올라가는 동안 실리카가 데칼린에 잘 분산되도록 자력교반 시켜준다. 설정온도에 도달하면 비커의 용액을 삼구플라스크에 한 번에 넣어준 후 6 h 동안 교반시켜준다. 반응이 종료되면 상온에서 식힌 후, 미반응

HMDS를 제거하기 위해 삼구플라스크의 용액에 톨루엔을 첨가하고 여과한다. 얻어진 고형분을 70 °C에서 24 h 동안 진공건조를 시킨 뒤, 최종적으로 반응물 0.874 g을 얻었다.

2.3. HP-Si의 분산성 및 수지와의 혼합 후의 표면 조도 측정

표면 개질된 실리카(HP-Si) 0.3 g과 페녹시 수지 30 g을 비커에 담고 기계식 교반기를 이용하여 500 rpm의 속도로 10 min간 교반시킨 후 톨루엔 3 mL를 첨가하고 동일한 조건으로 10 min간 더 교반시킨다. 교반을 멈춘 후 기포가 제거될 때까지 방치한 이후에 PET 필름에 Mayer bar (# 15)를 이용하여 bar coating을 하고 convection oven에서 100 °C, 2 min간 건조시킨 다음 육안으로 관찰하고 조도측정기를 이용하여 표면 조도를 측정하였다.

2.4. 분석

실리카 나노입자의 형태학적 분석은 SEM (JSM-7600F, JEOL)으로 하였고, 생성물인 HP-Si의 화학적 구조 분석을 위하여 ATR방법을 사용하여 FT-IR (Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two) 분석을 하였으며, 실리카 내의 유기물 함량을 조사하기 위해 TGA (TA Instruments, SDT Q600) 분석과 원소분석(Thermo Fisher, Flash EA 1112 Elemental Analyzer)을 행하였다. TGA 분석은 질소 분위기 하에서 측정하였으며 온도범위는 상온에서 800 °C까지이고, 승온 속도 10 °C/min, 질소 유량은 100 mL/min으로 분석하였다. 원소분석은 900 °C에서 실리카를 연소시켜 각종 원소의 함량을 분석하였다. 실리카의 페녹시수지 내에서 분산 상태를 조사하기 위하여 표면 조도(Ra, Rz)는 조도측정기(Mitutoyo SurfTest, Tokyo, Japan)를 사용하여 평가하였다.

제조한 필름의 산소 투과도(OX-Tran Model 3/61, Mocon, USA) 분석은 23 °C에서 상대습도 0% 상태의 건조 상태로 측정하였다. 본 투과도 측정 방법은 기본적으로 ASTM D 3985-95에 따르는 방식이며 구체적인 실험 방법은 기존의 논문[14,15]에 잘 정리되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소수성 실리카(HP-Si)의 합성 및 분산성

실리카 표면의 -OH기를 이용하여 표면을 개질하는 것은 실리카의 용도를 다양화하는데 큰 역할을 하고 있다[16]. 그중에서도 반응성이 높아서 오래전부터 사용되던 방법 중의 하나는 HMDS를 사용하는 것이며 이와 관련해서는 폭넓게 연구되어 왔다[12,13]. 본 연구에서는

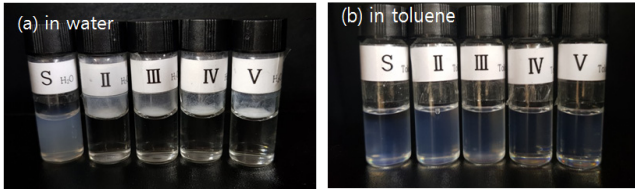


Figure 2. Photographs of dispersions of silica and HP-Sis in water and toluene.

톨루엔 및 비점이 186 °C로 매우 높은 용매인 데칼린을 사용하여 환류 조건에서 반응을 진행하였으며 반응 조건 및 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 기본적으로 HMDS의 양은 실리카 무게 대비 20배로 진행하였으며, 반응 중에는 반응의 진행 여부를 알 수 없으므로 반응물을 얻어서 물 및 톨루엔에 분산시킨 후 분산 정도로 반응 정도를 파악하였다. 즉, 친수성인 실리카의 표면을 소수성으로 변화시키는 것이므로 HMDS와의 반응에 의해서 소수성으로 변화된 실리카들은 물에서의 분산성은 떨어지고, 톨루엔에서의 분산성은 향상되어야 하는 것으로 기대할 수 있다.

톨루엔을 사용한 반응에서 얻어진 반응물인 I은 실리카와 거의 동일한 분산성을 나타내어 반응이 거의 진행되지 않았음을 알 수 있다. 따라서 톨루엔보다 비점이 높은 데칼린을 사용하여 동일한 반응을 진행하였으며, 먼저 데칼린의 비점보다 낮은 온도인 150 °C에서 진행한 반응에서 얻어진 II는, Figure 2에 나타난 것과 같이 물에서 전혀 분산이 되지 않고 표면에 떠 있는 형상을 나타냄으로써 실리카 표면이 소수화되었다는 것을 나타내었다. 그러나 톨루엔에서는 여전히 불투명한 형태로 분산이 되어있으며 실리카 그 자체와 큰 차이를 확인할 수 없었다. 따라서 동일한 반응 조건에서 반응 온도만을 데칼린의 환류 조건인 약 200 °C로 올리고 진행한 반응의 생성물인 IV에서는 물에서 분산이 되지 않음과 동시에 톨루엔에서는 비교적 투명하게 분산이 되었다. 즉, 본 연구에서 목표로 하는 실리카 표면의 소수화가 확실하게 진행되었음을 확인할 수 있었다. 반면에 HMDS의 양을 줄여서 실리카 대비 10배로 하여 진행한 반응의 생성물인 III은, II에서의 결과와 유사하게, 톨루엔에 분산되기는 하지만 불투명하게 나타나, 반응이 충분히 진행되지는 않았다는 것을 나타내고 있다. 반면에 IV에 비해서 반응 시간을 길게 하여 진행한 반응의 생성물인 V의 분산성은 IV와 동일하게 나타나 현저한 차이는 없는 것으로 판단된다.

3.2. HP-Si를 포함하는 폐녹시 수지 필름의 표면 조도

이와 같이 분산성에 의해서 실리카 표면의 소수화를 정성적으로 판단한 결과를 바탕으로, 실제적으로 폐녹시 수지에 분산하고 필름을 제조한 후에 표면 조도를 측정하여 소수성 실리카의 분산 정도를 정량적으로 판단하였다. 일반적으로 표면 조도를 표현하는 방식에는 다양한 방법이 있다. 표면 조도 값의 측정을 그래프의 형태로 나타내어 표현한다면, 요철과 같이 움푹 들어간 정도를 음수 값으로 나타내고 튀어나온 정도를 양수 값으로 나타낼 수 있다. 측정 길이 내에서 중심선으로부터 측정된 조도 값의 모든 절대 거리에 대한 산술 평균으로 계산된 평균 표면 조도 값인 Ra와, 측정 길이 내에서 양수의 최댓값과 음수의 최솟값 각각 다섯 점을 합한 Rz가 표면 조도를 나타내는 가장 일반적인 방법이다[17,18]. 본 연구에서도 이 두 종류의 표면 조도 값을 측정하여 비교하였다.

표면 개질시키지 않은 실리카를 포함한 폐녹시 수지 필름의 경우는 육안으로도 잘 분산되지 않았음을 명확히 확인할 수 있었고, 측정된

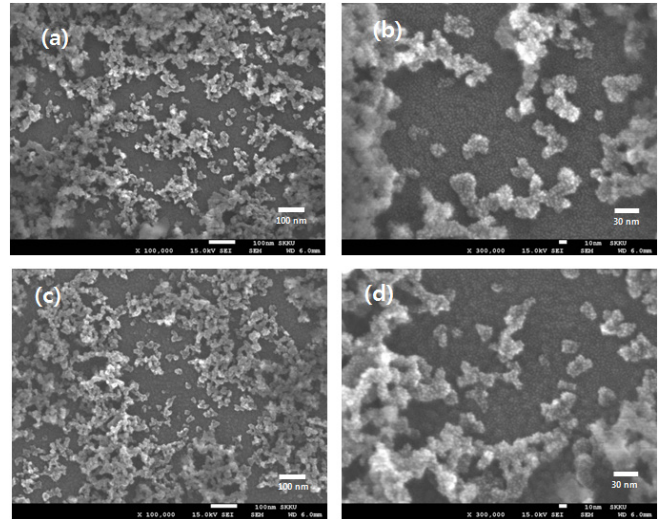


Figure 3. SEM of silica (a and b) and IV (c and d).

표면 조도 값도 매우 높게 나타났다. 톨루엔을 이용한 반응에서 얻어진 I은 실리카와 거의 동일한 표면 조도 값을 나타내었다. 또한 데칼린을 이용하여 150 °C에서 반응한 II의 경우에는 Rz 값이 2.692 μm 로 개선되기는 했지만 여전히 조도 값이 높은 것으로 나타났다. 한편 데칼린을 용매로 사용하면서 반응온도를 200 °C로 증가시키고 HMDS를 실리카 대비 10배로 첨가한 III의 경우에는 표면 조도 값이 개선되는 현상을 보였으며, HMDS의 양을 실리카 대비 20배로 첨가한 IV의 경우에는 Ra 값이 0.291 μm , Rz 값이 1.857 μm 로 현저하게 개선되었다. 또한 동일 반응조건에서 반응시간을 12 h으로 늘려서 진행한 V의 표면 조도 값은 IV와 거의 유사하지만 약간 높게 나타났다. 분산성에서도 동일한 결과를 나타내었던 IV와 V에서는 조도 값에서도 현저한 차이는 발견할 수 없었으므로, 굳이 V와 같이 반응 시간을 길게 가져갈 필요성은 없는 것으로 판단된다. 즉, 이상의 분산성 및 표면 조도 측정 결과를 종합하면, IV 반응이 HMDS를 이용한 실리카 표면개질의 최적 반응조건임을 알 수 있었다.

3.3. HP-Si의 분석

실리카 및 HP-Si의 구조를 분석하기 위해서 SEM을 측정하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 먼저 Figure 3의 (a)에 나타난 실리카 입자를 보면 입자 크기가 대략적으로 10~20 nm 정도인 것을 알 수 있다. 한편 (c)에는 분산성 및 표면 조도에서 가장 우수했던 IV의 SEM 사진을 나타내었는데, 형상이나 크기에서 실리카와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 즉 실리카는 고온에서 HMDS와의 반응 중에도 형상적으로는 변화가 발생하지는 않는 것으로 확인되었으며, 다른 HP-Si들도 거의 동일한 형상을 보였다.

실리카 표면의 개질 반응의 유무를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 수행하였으나, 미반응 실리카와 HP-Si간에 눈에 띄는 차이를 발견할 수는 없었다.

HP-Si의 화학적 성분의 변화를 분석하기 위하여 원소분석을 수행한 결과를 Table 2에 실었다. HMDS와의 반응에 의해서 실리카 표면에는 trimethylsilyl기가 도입되므로 C와 H의 함량이 늘어나면서 유기물의 총량도 당연히 증가하게 된다. Table 2에 나타난 바와 같이 HMDS와의 반응에 의해 C, H 및 유기물 총량도 모두 증가하는 것을 알 수 있다. 특히, 톨루엔에서의 분산성 및 표면 조도가 더 우수했던

Table 2. Elemental and Thermogravity Analyses of HP-Si

Samples	EA			Total C, H, N, S, O (%)	Amount of organic compound measured by TGA (%)
	C (%)	H (%)	O (%)		
Silica	0.97	0.32	1.08	2.47	2.71
II	2.62	0.57	0.20	3.38	4.77
III	2.82	0.65	0.27	3.74	4.95
IV	3.11	0.65	0.22	3.98	5.28

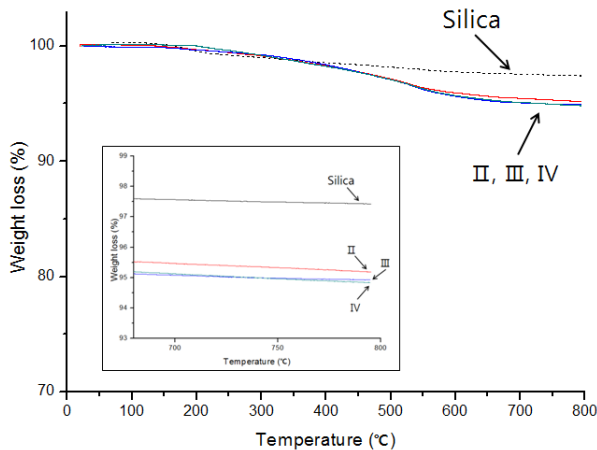


Figure 4. TGA of silica, II, III and IV.

IV가 II, III보다도 유기물 함량이 더 높은 것으로 나타나, 소수화 반응이 더 많이 진행된 것으로 판단할 수 있다.

실리콘 치환체에서 유기물의 함량을 측정하는 또 다른 방법은 TGA에 의해서 고온에서의 중량 감소분을 측정함으로써 평가가 가능하다 [11,19]. 이 방법은 유기물 함량의 질댓값을 측정하기에는 적합하지 않지만 동일한 종류의 여러 샘플들의 유기물 함량을 상대적으로 평가하기에는 가장 적합한 방법이다. 본 연구에서도 Figure 4에 나타난 바와 같이 TGA를 측정하여 아래의 식에 의해서 유기물 함량(A_{org})을 계산하였으며 그 결과를 Table 2에 기입하였다. W_{150} 은 150 °C에서의 질량 분율을 의미하고 W_{800} 은 800 °C에서의 질량 분율을 의미한다.

$$A_{Org} = 1 - \frac{W_{150}}{W_{800}} \times 100$$

Table 2에 나타난 바와 같이 TGA 결과로부터 계산한 유기물 함량은 실리카에 비해서 HP-Si에서 더 높게 나왔으며, HP-Si 중에서도 IV가 II, III보다도 더 높게 나타났다. 이 결과는 원소분석에 의해 측정된 유기물 함량과 일치할 뿐만 아니라 분산성, 표면 조도 등의 특성 분석 결과와도 일치한다. 즉, IV는 실리카와 HMDS의 반응이 상대적으로 많이 일어났으며, 그에 따라 유기물 함량이 높고, 당연히 톨루엔에서 뿐만 아니라 페녹시 수지 용액에서도 균일하게 분산이 되어서 필름으로 제조하더라도 표면 조도가 우수한 것으로 판단할 수 있다.

3.4. 산소 차단성 효과

이상의 결과에서 실리카의 표면을 소수성으로 개질하고, 페녹시 수지에서의 분산성이 가장 우수했던 개질 실리카 IV를 사용하여 제조한 필름의 산소투과도를 측정하였다. 앞의 2.3.절에 자세하게 기입한 것

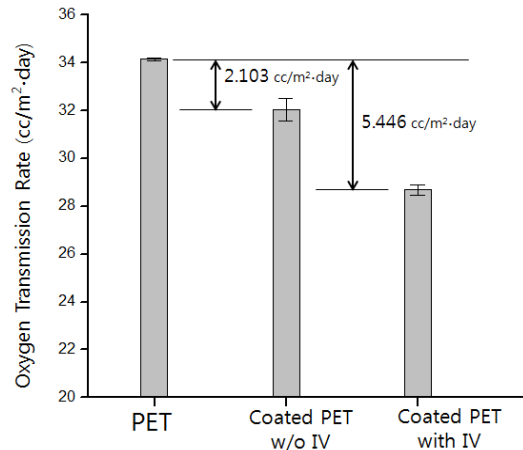


Figure 5. Oxygen transmission rate of films.

과 같이 IV를 페녹시 수지에 분산시키고 PET 필름 위에 바 코팅하여 제작한 필름의 산소 투과도는 Figure 5에 나타난 것과 같이, 28.694 $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 로 나타났다. 기본적으로는 개질하지 않은 실리카와 비교하는 것이 바람직하지만, 앞에서 설명한 바와 같이 실리카 자체가 페녹시 수지에 전혀 분산이 되지 않아서 필름을 제조할 수 없었다. 따라서 비교를 위해서 PET 필름만의 산소 투과도와 개질 실리카를 포함하지 않고 단순하게 페녹시 수지만 코팅한 필름의 산소 투과도를 측정하였으며, 각각 34.140 및 32.037 $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 로 나타났다. 일단 모든 필름에서는 PET 자체에 의한 산소 차단성이 있으므로 페녹시 수지만에 의한 산소 차단성은 약 2.103 $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 로 볼 수 있으며 IV를 포함하는 페녹시 수지에 의한 차단성은 5.446 $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 로 나타나서 개질 실리카 IV에 의한 산소 차단성 효과가 확실하게 나타났다고 평가할 수 있다.

4. 결 론

실리카 나노입자를 내열성 페녹시 수지에 균일하게 분산시키기 위하여 실리카의 표면을 HMDS로 반응시켰다. 다양한 조건 하에서 반응을 검토한 결과, 테칼린을 용매로 사용하고 200 °C에서 과량의 HMDS를 사용하여 6 h 반응시킨 물질이 최적으로 나타났다. 이와 같이 합성한 실리카의 열중량분석 및 원소분석으로부터 실리카 표면이 유기물로 개질된 것을 확인할 수 있었고, 다양한 용매에서의 분산성을 검토한 결과 실리카의 표면이 소수화된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 개질한 실리카를 페녹시 수지와 혼합한 후 PET 필름에 코팅하여 얻어진 복합화 필름의 표면 조도를 측정한 결과, Ra 값이 0.291 μm , Rz 값이 1.857 μm 로 나타났으며, 또한 산소 투과도는 28.694 $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 로 나타났다. 기계 필름으로 사용한 PET 필름만의 산소

투과도는 $34.140 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$, 개질 실리카 없이 PET 필름에 페녹시수지만 코팅한 필름에서는 $32.037 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 로 나타난 점을 고려하면 개질 실리카와의 복합화에 의하여 산소 차단 효과가 증가된 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 산소 차단성을 요구하는 전자과 차폐 필름, 식품 포장 분야 등의 연구에 유용하게 활용될 수 있을 것이라고 기대된다.

감 사

본 논문은 중소기업청의 2016년 창업성장기술개발사업의 연구비에 서 지원된 연구(과제번호 : S2377135, 과제명 : 가스 차단 절연층 및 전도성 프라이머층을 포함하는 전자과 차폐 필름 개발)이며, 이에 감사를 드립니다.

References

1. T. V. Duncan, Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors, *J. Colloid Interface Sci.*, **363**, 1-24 (2011).
2. J. Schneider, M. I. Akbar, J. Dutroncy, D. Kiesler, M. Leins, A. Schulz, M. Walker, U. Schumacher, and U. Stroth, Silicon oxide barrier coatings deposited on polymer materials for applications in food packaging industry, *Plasma Process. Polym.*, **6**, 700-704 (2009).
3. M. Moritoki, T. Mori, A. Shirakura, and T. Suzuki, Gas barrier property of silica-based films on PET synthesized by atmospheric pressure plasma enhanced CVD, *Surf. Coat. Technol.*, **307**, 1070-1073 (2016).
4. H. Chatham, Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates, *Surf. Coat. Technol.*, **78**, 1-9 (1996).
5. B. Singh, J. Bouchet, G. Rochat, Y. Leterrier, J. A. E. Månson, and P. Fayet, Ultra-thin hybrid organic/inorganic gas barrier coatings on polymers, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 7107-7114 (2007).
6. B. Singh, J. Bouchet, Y. Leterrier, J. A. E. Månson, G. Rochat, and P. Fayet, Durability of aminosilane-silica hybrid gas-barrier coatings on polymers, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 208-216 (2007).
7. J. Lange and Y. Wyser, Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging, *Packag. Technol. Sci.*, **16**, 149-158 (2003).
8. J. S. Lewis and M. S. Weaver, Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **10**, 45-57 (2004).
9. V. Vladimirov, C. Betchev, A. Vassiliou, G. Papageorgiou, and D. Bikiaris, Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 2935-2944 (2006).
10. D. N. Bikiaris, A. Vassiliou, E. Pavlidou, and G. P. Karayannidis, Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1965-1978 (2005).
11. T. W. Yoo, J. S. Woo, J. H. Ji, B. M. Lee, and S. S. Kim, Preparation and characterization of epoxy nanocomposites with organosilanized fumed silica, *Biomater. Res.*, **16**, 32-39 (2012).
12. V. M. Gun'ko, M. S. Vedamuthu, G. L. Henderson, and J. P. Blitz, Mechanism and kinetics of hexamethyldisilazane reaction with a fumed silica surface, *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 157-170 (2000).
13. S. V. Slavov, A. R. Sanger, and K. T. Chuang, Mechanism of silation of silica with hexamethyldisilazane, *J. Phys. Chem.*, **104**, 983-989 (2000).
14. N. Alipour, U. W. Gedde, M. S. Hedenqvist, S. Yu, S. Roth, K. Brüning, A. Vieyres, and K. Schneider, Structure and properties of polyethylene-based and EVOH-based multilayered films with layer thicknesses of 150 nm and greater, *Eur. Polym. J.*, **64**, 36-51 (2015).
15. S. H. Park, S. J. Kim, H. S. Lee, J. H. Choi, C. M. Jeong, M. H. Sung, D. H. Kim, and H. J. Park, Improvement of oxygen barrier of oriented polypropylene films coated by gravure ink-containing nanoclays, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 1788-1795 (2011).
16. P. S. Kumbhar, V. M. Yadav, G. D. Yadav, Chemically modified oxide surfaces. In: D. E. Leyden and W. T. Collins (eds.). *Gordon and Breach*, 3rd Ed., p. 81-89, Philadelphia, USA (1989).
17. T. Eliades, C. Gioka, G. Eliades, and M. Makou, Enamel surface roughness following debonding using two resin grinding methods, *Eur. J. Orthod.*, **26**, 333-338 (2004).
18. J. Verran and C. J. Maryan, Retention of *Candida albicans* on acrylic resin and silicone of different surface topography, *J. Prosthet. Dent.*, **77**, 535-539 (1997).
19. J. Joo, H. S. Kim, J. T. Kim, H. J. Yoo, J. R. Lee, and I. W. Cheong, Synthesis and characterization of epoxy silane-modified silica/polyurethane-urea nanocomposite films, *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 371-378 (2012).