Appl. Chem. Eng., Vol. 30, No. 1, February 2019, 68-73
https://doi.org/10.14478/ace.2018.1106

Article

졸-겔 공정으로 제조한 나노 실리카의 표면개질 및 가스차단성 필름으로의 응용

장효준 · 장미정* · 남광현* · 정대원†

수원대학교 공과대학 신소재공학과, *(주) 마잘
(2018년 11월 2일 접수, 2018년 11월 18일 심사, 2018년 12월 3일 채택)

Surface Modification of Nano Silica Prepared by Sol-gel Process and Subsequent Application towards Gas-barrier Films

Hyo Jun Jang, 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 November 2, 2018; Revised November 18, 2018; Accepted December 3, 2018)

초 록

실리카 표면의 개질을 위하여 다양한 조건 하에서 tetraethyl orthosilicate (TEOS)로부터 졸-겔 공법으로 제조한 실리카 졸에 실란 커플링제인 octyltrimethoxysilane (OTMS) 또는 hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS)을 반응시켰다. 얻어진 반응물들의 SEM-EDS, 열분석 및 원소분석을 통하여 실리카의 표면이 유기물로 개질된 것을 확인할 수 있었다. 유기용매에서의 분산성 및 에폭시 수지와 복합화한 필름의 표면 조도 등을 평가한 결과, 에탄올을 용매로 사용하여 50 ℃에서 TEOS를 24 h 가수분해하고, OTMS를 2 h 반응시킨 물질이 최적으로 나타났다. 이와 같은 표면 개질 실리카를 포함하는 복합체 필름의 산소 투과도를 측정한 결과, 개질 실리카를 포함하지 않는 필름에 비하여 산소 투과도가 12% 저하된 것을 확인할 수 있었다.

Abstract

We prepared hydrophobic silica particles by a sol-gel process from tetraethyl orthosilicate (TEOS), followed by coupling the reaction with octyltrimethoxysilane (OTMS) or hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) under various reaction conditions. We confirmed the extent of silica surface modification with organic compounds by SEM-EDS, thermogravimetry and elemental analysis. The silica particles obtained after the hydrolysis reaction of TEOS in ethanol at 50 ℃ for 24 h and the coupling reaction with OTMS for 2 h at the same temperature displayed the optimum performance in terms of the dispersity in an organic solvent and the surface roughness of films composited with epoxy resins. The oxygen permeability of the composite film with modified-silica was 12% lower than that of using the film without modified-silica.

***Keywords**: Silica, Sol-gel, Tetraethyl orthosilicate, Octyltrimethoxysilane, Hexadecyltrimethoxysilane, Gas barrier*

1. 서 론

유무기 입자를 필러로 사용하여 고분자 고유의 특성을 향상시킨 고분자 컴포지트(polymer composites)는 다양한 분야에 응용되고 있으며, 최근에는 포장재 산업 분야를 중심으로 하여 가스 차단성을 향상시키는 목적으로도 많은 연구가 있다[1,2]. 특히 박막 필름으로의 응용이 확장되면서, 다층구조 포장재 필름에서는 각 층 뿐만 아니라 각 층을 접합시키는 접착층에도 가스 차단성을 부여할 필요성이 증대하고 있다.

고분자 필름에 gas barrier를 부여하는 다양한 방법이 알려져 있으나 silica-based 필름으로의 접근이 가장 많다. 이 중 가장 일반적인 방법은 화학 증착(chemical vapor deposition) 방법[3,4]이며, 일반적인 실리카 코팅에 의해서도 가스 차단성을 10에서 100배 정도 개선시키는 것으로 알려져 있으나[5,6], 최근에는 고분자 컴포지트 형태로의 연구도 많이 이루어지고 있다. 컴포지트의 경우에는 첨가제와 고분자 매트릭스 사이의 접촉면에 비례하여 그의 특성이 발현되므로[7], 실리카와 같은 첨가제의 분산성이 주요한 요인으로 작용한다. 따라서 실리카의 분산성이 향상되도록 고분자 매트릭스에 변화를 주거나, 실리카 입자 표면을 소수화하여 고분자 매트릭스에서의 분산성을 향상시킬 필요가 있다. 전자의 예를 들면, 폴리프로필렌(PP)에 실리카의 분산성이 좋지 않으므로 PP와 무수말레인산과의 그래프트 공중합체(PP-g-MA)를 상용화제로 사용하여 복합체의 가스 차단성을 향상시켰다는 보고가 있다[8]. 그러나 상용화제로 사용하는 PP-g-MA의 함량이 늘어날수록 PP 고유의 물성에 변화가 생기기도 하므로[9] 널리 사용

† 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

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2019 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

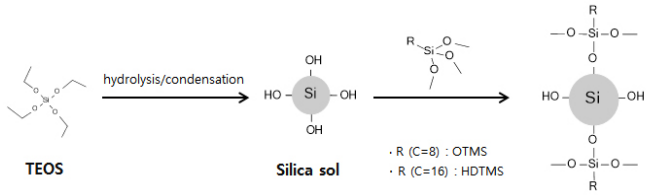

Figure 1. Ideal reaction of OTMS and HDTMS with silica sol.

되지는 못하고 있다. 반면 후자의 경우에는, 나노 실리카의 표면을 실란 커플링제로 유기화시킨 후 에폭시 수지와 복합화 함으로써 Tg를 향상시켜 기계적 물성을 개선했다는 연구[10]는 있으나 기체 차단성 연구에 적용되지는 않았다. 최근 fumed 실리카 표면을 고온에서 hexamethyl- disilazane과 반응시켜 실리카 표면의 -OH를 trimethylsilyl기로 치환하여 소수화시킴으로써 전자파 차폐 필름 절연층의 가스 차단성을 향상시켰다는 보고[11]가 있다.

최근에는 실리카 입자의 크기를 균일하게 제어할 수 있는 졸-겔 반응에 의해 얻어지는 실리카로부터 다양한 특성의 실리카 치환체를 합성하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 실리카의 졸-겔 반응은 1864년도에 처음으로 제안[12]된 방법으로, 다양한 조성 및 크기의 실리카 또는 유기 실리카를 낮은 온도에서 효율적으로 제조할 수 있는 특징이 알려져 있다. 또한 미세 구조를 정밀하게 제어한 나노 실리카의 제조에도 응용될 수 있으며, 이와 관련된 최근의 연구 동향은 총설로서 잘 정리되어 있다[13]. 또한 이와 같이 졸-겔 방식으로 제조한 실리카를 졸 상태에서 소수화시킨 후, 펄프 위에 코팅함으로써 소수성 실리카 나노 입자가 코팅된 초소수성(superhydrophobic) 목재를 제조할 수 있었다는 보고[14]가 있으나, 기체 차단성 연구에는 적용되지 않았다.

본 연구에서는, 다층구조 복합필름에서 각 층을 접착시키는 접착제층에 가스 차단성을 부여하기 위하여 실리카 나노 입자의 표면을 소수성으로 개질하여 접착제로 주로 사용되는 내열성 에폭시 수지에의 분산성을 향상시키고자 하였다. 실리카 표면 개질은 Figure 1에 나타낸 것과 같이 졸-겔법을 통해 제조된 실리카 졸에 long alkyl chain을 포함하는 실란 커플링제인 trimethoxyoctylsilane (OTMS) 및 hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS)를 사용하여, 실리카 표면의 -OH기를 알킬기로 치환하는 방법[15,16]에 관하여 연구하였다. 실리카와 실란 커플링제와의 반응물인 소수성 실리카(modified silica, 이하 M-Silica로 약함)의 분산성 및 물리 화학적 특성을 분석하여 최적 반응 조건을 찾고, 이 방법으로 소수화된 실리카를 에폭시 수지와 복합화하여 제조한 고분자 컴포지트 필름의 가스 차단 특성을 연구하였다.

2. 실 험

2.1. 시약

Acros Organics의 TEOS (98.0%)를 사용하였고, 실란 커플링제로 Sigma Aldrich사의 OTMS (96.0%), HDTMS (85.0%)를 사용하였으며 촉매로 사용된 암모니아수(28.0%), 용매로 사용된 에탄올(95.0%)은 Samchun으로부터 구입하여 사용하였다. 상용 실리카로는 Sigma Aldrich사의 fumed silica (powder, 평균입자크기 0.2~0.3 μm, aggregate)를 사용하였다. 내열성 에폭시 수지로는 Gabriel Phenoxies 사의 PKHC를 사용하였으며, PET 필름은 화승인더스트리의 DH100 (두께, 50 μm)를 사용하였다.

2.2. 졸-겔법을 이용한 소수성 실리카(M-Silica)의 합성

TEOS와 OTMS의 반응은 기존에 졸-겔법을 이용한 연구 결과[15]를 바탕으로 에탄올을 용매로 하여 50 ℃에서 반응을 진행하였다.

환류 냉각관이 부착된 삼구플라스크에 암모니아수 24.0 g과 에탄올 400 mL를 첨가한 후 오일 배스의 온도를 50 ℃로 설정하고, 기계식 교반기를 이용하여 150 rpm의 속도로 30 min 동안 교반을 시켜주었다. 30 min이 경과하면, TEOS 24.0 g을 삼구플라스크에 넣어준 후 24 h 동안 150 rpm으로 교반하면서 TEOS를 가수분해 시켜주었다. 24 h이 지나면 OTMS 4.0 g을 삼구플라스크에 넣어준 후 1 h 동안 150 rpm으로 표면 개질 반응을 진행하였다. 반응이 종료되면 미반응 OTMS를 제거하기 위해 8,000 rpm에서 10 min 동안 원심 분리시켜 상층액을 제거한 후, 에탄올을 다시 넣고 원심분리 하였다. 위 과정을 5회 실시하였다. 얻어진 고형분을 50 ℃의 오븐에서 30 min간 건조 후 40 ℃에서 2 h 동안 진공건조를 시켰다. HDTMS와의 반응도 동일하게 진행하였다.

2.3. M-Silica의 분산성 및 에폭시 수지와의 혼합 후의 표면조도 측정

표면 개질된 소수성 실리카 0.55 g과 에폭시 수지 18.4 g을 비커에 담고 기계식 교반기를 이용하여 500 rpm의 속도로 30 min간 교반시켰다. 교반을 멈춘 후 기포가 제거될 때까지 방치한 이후에 PET 필름에 Mayer bar (# 10)를 이용하여 바 코팅을 하였다. 코팅된 필름을 100 ℃ 오븐에서 5 min간 건조시킨 다음 육안으로 관찰하고 조도측정기를 이용하여 표면 조도를 측정하였다.

2.4. 분석

제조한 소수성 실리카의 형태학적 분석은 SEM (FEI, Apreo), 입자크기 분석을 위하여 BET (Micromeritics, ASAP2020) 분석을 하였고, 화학적 구조 분석을 위하여 FT-IR (Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two) 분석을 하였으며, 실리카 내의 유기물 함량을 조사하기 위해 SEM-EDS (FEI, Apreo), TGA (Perkin Elmer, TGA 4000) 분석과 원소분석(Thermo Fisher, Flash EA 1112 Elemental Analyzer)을 실시하였다. FT-IR 분석은 ATR법을 사용하여 4,000-500 cm^{-1} 파장에서 32회 scan하여 평균하여 측정하였다. SEM-EDS 분석은 5 kV에서 3분간 측정하였고, TGA 분석은 질소 분위기 하에서 측정하였으며 온도범위는 상온에서 800 ℃까지이고, 승온 속도 20 ℃/min, 질소 유량 20 mL/min으로 분석하였다. 원소분석은 900 ℃에서 실리카를 연소시켜 각종 원소의 함량을 분석하였다. 실리카의 에폭시 수지 내에서 분산상태를 조사하기 위하여 조도측정기(Mitutoyo Surftest, Tokyo, Japan)를 사용하여 표면 조도(Ra, Rz) 값을 평가하였다. 제조한 필름의 산소투과도(OX-Tran Model 2/22, Mocon) 분석은 23 ℃, 상대습도 0% 상태의 건조 상태에서 ASTM D 3985-95 규정에 따라서 측정하였다. 시험편을 분리된 셀에 장착하고 질소 가스를 퍼징하여 산소 누출 정도를 측정하였고, 각 시편은 2개의 알루미늄 호일 사이에 끼워져서 5 cm^2 가량의 면적을 대기압조건에서 산소에 노출시켰다. 구체적인 실험 방법은 기존의 논문[17]에 잘 정리되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소수성 실리카(M-Silica)의 합성 및 분산성

본 연구에서는 에탄올을 사용하여 반응을 진행하였으며 반응 조건 및 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 기본적으로 OTMS의 양은 TEOS 무게와 동일하게 진행하였으며, 반응 중에는 반응의 진행 여부를 판

Table 1. Reaction Conditions and Dispersity of M-Silica

Sample Code	Reaction Condition					Dispersity* (2%)	
	Sol-gel reaction		Modified reaction			in water	in MEK + EA (2 : 1)
	Hydrolysis time	Temp	Coupling agent	Modified time	Temp		
fumed silica	-	-	-	-	-	X (P)	X (P)
S-G silica	24 h	50 ℃	-	-	-	X (P)	X (P)
I	24 h	50 ℃	OTMS	1 h	50 ℃	X (F)	○
II	24 h	50 ℃	OTMS	2 h	50 ℃	X (F)	○
III	24 h	50 ℃	OTMS	4 h	50 ℃	X (F)	○
IV	24 h	50 ℃	HDTMS	1 h	50 ℃	X (F)	○
V	24 h	50 ℃	HDTMS	2 h	50 ℃	X (F)	○
VI	24 h	50 ℃	HDTMS	4 h	50 ℃	X (F)	○

* X (P) : precipitated, X (F) : floated, ○ : dispersed but turbid.

(a) in water (b) in MEK + EtoAc (2 : 1)

Figure 2. Photographs of dispersions of silica and M-Silica in water and MEK/EtOAc (2 : 1).

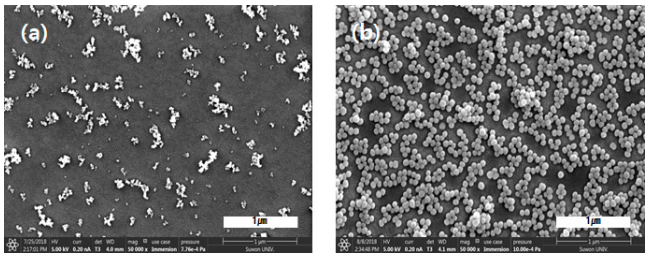

Figure 3. SEM of fumed silica (a) and S-G silica (b).

단할 수 없으므로 반응물을 얻어서 물 및 유기 용매에 분산시킨 후 분산 정도로 반응 정도를 파악하였다. 유기 용매로는, 접착필름용 수지로 사용하는 에폭시 수지의 용매인 메틸에틸케톤(MEK)과 에틸아세테이트(EtOAc)의 혼합 용매(2 : 1 by wt)를 사용하였다. 친수성인 실리카의 표면을 소수성으로 개질시키는 것이므로 OTMS와의 반응에 의해서 소수성으로 표면 개질된 실리카들은 물에서의 분산성은 떨어지고, 유기 용매에서의 분산성은 향상되어야 하는 것으로 기대할 수 있다.

OTMS를 사용하고, 표면 개질 반응을 1 h 진행하여 얻어진 반응물인 I은 Figure 2에 나타낸 것과 같이 물에 전혀 분산이 되지 않고 표면에 떠 있는 형상을 나타냄으로써 실리카 표면이 개질되었다는 것을 알 수 있었다. 그러나 MEK/EtOAc (2 : 1)의 혼합 용매에서는 불투명하게 침전물 없이 분산이 잘 되어있으며 실리카와는 큰 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 동일 반응 조건에서 반응 시간을 각각 2, 4 h으로 늘린 II, III도 분산성에서 I과 큰 차이를 보이지 않았고, HDTMS를 사용하여 반응 시간을 1, 2, 4 h 진행한 IV, V, VI 반응물도 OTMS반응물과 마찬가지로 동일한 분산성을 보이는 것으로 나타났다. 분산성만으로 반응성의 차이를 판단할 수는 없으나, OTMS 및 HDTMS에 의해서 실리카 표면이 유기물로 개질되었다는 것은 알 수 있었다.

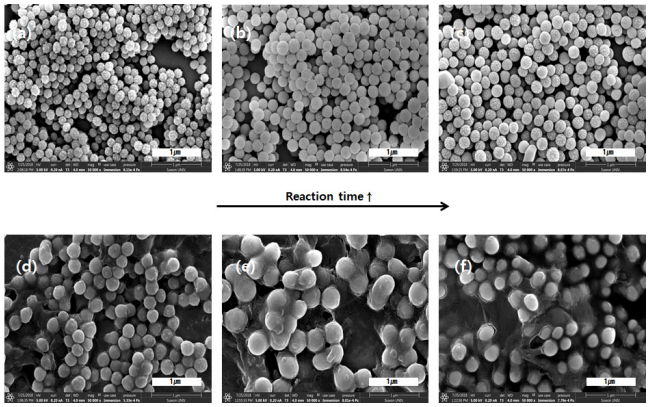

Figure 4. SEM of I (a), II (b), III (c), IV (d), V (e) and VI (f).

3.2. M-Silica의 분석

이와 같이 개질한 실리카의 표면 형상을 파악하기 위하여 SEM을 측정하였다. 먼저, Figure 3에는 졸-겔 반응의 결과물을 확인하기 위하여 표면 개질하지 않은 S-G silica (b)의 SEM을 측정하여 상용 fumed silica (a)와 비교하였다. Figure 3의 (a)에 나타낸 fumed silica는 입자 크기가 개략적으로 20~30 nm 정도인 것을 알 수 있고, S-G silica의 경우에는 70~80 nm 정도인 것을 알 수 있었다. 또한 S-G silica가 fumed silica에 비해 현저하게 균일한 크기의 입자와 구형 모양을 띄는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 졸-겔 반응에 의해 생성되는 실리카의 특징은 균일한 크기의 입자이며, 본 연구에서도 이런 특성이 반영된 것으로 판단된다. 한편 이와 같이 제조된 졸-겔 실리카의 표면을 개질한 M-Silica 6종의 SEM을 Figure 4에 나타내었다. 먼저 I에서 III은 OTMS를 사용하여 개질하면서 반응 시간을 점점 길게 한 M-Silica의 SEM 사진으로서 개질 시간이 길어짐에 따라 입자표면이 거칠어지는 것을 확인할 수 있으면서 입자도 커짐과 동시에 크기가 불균일해지는 현상을 확인할 수 있었다. HDTMS를 사용하여 개질한 경우에도 IV-VI로 나타낸 것과 같이 동일한 현상이 나타나는 것을 알 수 있었다. 실제적으로, Table 2에 나타낸 바와 같이, BET로 분석한 [18] 비표면적 값 역시 반응시간이 길어짐에 따라 작아지는 것으로 나타남으로써 개질 시간이 길어짐에 따라 입자가 커진다는 것을 확인할 수 있었다.

상기의 SEM 사진에서도 실리카의 표면이 개질되었다는 것을 알 수 있으나, 확실하게 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 수행하여, 그 결과를

Table 2. BET, SEM-EDS, Elemental Analysis, and Thermogravimetry of M-Silica

Sample code	BET	SEM-EDS		EA				TGA
	Specific surface area (m^2/g)	Si (%)	C/Si (%)	C (%)	H (%)	O (%)	Total C, H, N, O (%)	Amount of organic compound (%)
fumed silica	185.056	30.52	0	0.56	0.19	0.67	1.53	1.9
S-G silica	64.709	27.39	0.06	0.83	1.20	5.88	8.17	9.8
I	13.726	33.66	0.04	0.99	1.20	6.35	9.34	11.7
II	7.887	29.23	0.07	1.34	1.27	6.80	9.92	13.5
III	6.865	27.24	0.22	2.63	1.47	6.27	10.95	15.8
IV	15.046	27.74	0.75	12.37	2.95	5.01	20.64	21.4
V	1.383	20.56	1.20	15.30	3.47	4.72	24.03	25.4
VI	0.696	13.99	2.59	17.24	3.74	4.43	25.90	30.7

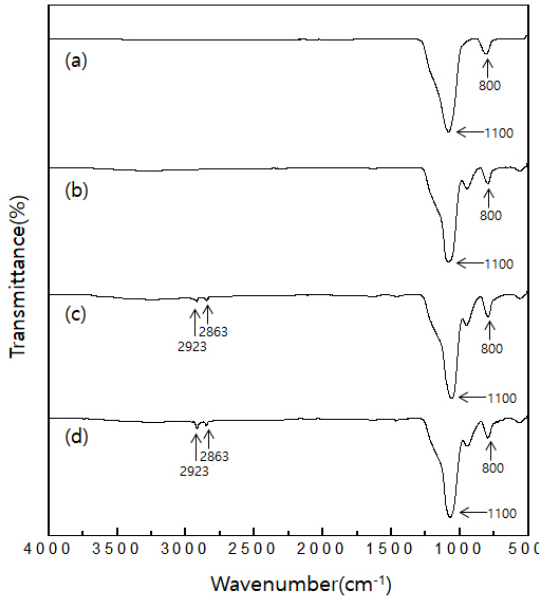

Figure 5. FT-IR spectra of (a) fumed silica, (b) S-G silica, (c) I and (d) IV.

Figure 5에 나타내었다. (a)는 fumed silica, (b)는 S-G silica, (c)는 I, (d)는 IV으로 모든 스펙트럼에서는 실리카의 특징적인 흡수대인 Si-O-Si 결합이 800 cm^{-1}와 1,100 cm^{-1}에 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, (c) 및 (d)에서는 알킬기 특유의 흡수대인 2,923 cm^{-1}와 2,863 cm^{-1}가 나타나[19], 각각 OTMS와 HDTMS에 의해서 개질된 것을 확인할 수 있었다.

표면 개질된 실리카의 화학적 성분의 변화를 분석하기 위하여 SEM-EDS분석과 원소분석을 수행한 결과를 Table 2에 실었다. 반응시간이 증가함에 따라 유기물 C의 함량이 증가한다는 것은 C/Si (%)의 값이 커지는 것으로 확인할 수 있었다. 또한 OTMS와 HDTMS의 반응에 의해서 실리카 표면에는 알킬기가 도입되므로 C와 H의 함량이 늘어나면서 유기물의 총량도 당연히 증가하였다. Table 2에 나타낸 바와 같이 C, H 및 유기물 총량도 모두 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 유기물의 함량을 측정하는 또 다른 방법으로는 TGA 분석을 통해 고온에서의 중량 감소분을 측정하는 방법에 의해서 평가가 가능하다[10,20]. 이러한 방법은 유기물 함량의 절댓값을 측정하기에는 적합하지 않지만 같은 종류의 여러 샘플들의 유기물 함량을 상대적으로 비교하기에는 가장 적합한 방법이다. 본 연구에서도 Figure 6에 나타낸 바와 같이 TGA를 측정하여 아래와 같은 식에 의해서 유기물 함량(A_{org})을 계산하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. W_{150}은 150 ℃에서의 질량 분율을 의미하며 W_{800}은 800 ℃에서의 질량 분율을 의미한다.

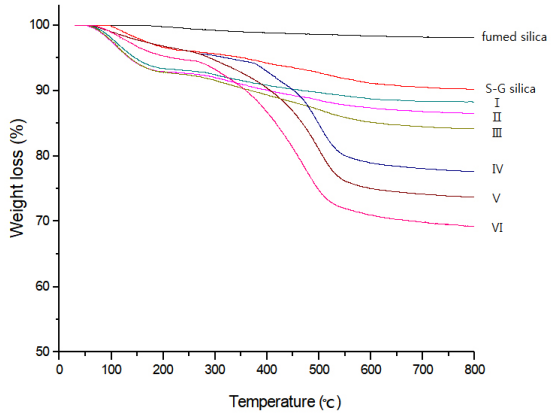

Figure 6. TGA of fumed silica, S-G silica, I, II, III, IV, V and VI.

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

Table 2에 나타낸 바와 같이 TGA 결과로부터 계산한 유기물 함량은 S-G silica에 비해서 M-Silica에서 더 높게 나왔으며, M-Silica 중에서도 알킬기가 octyl기인 OTMS 반응물보다 hexadecane기인 HDTMS 반응물에서 유기물 함량이 더 높게 나타났으며, 원소분석에 의해 측정한 유기물 함량의 결과와도 일치하였다.

3.3. M-Silica를 포함하는 에폭시 수지 필름의 표면 조도

실제적으로 M-Silica를 에폭시 수지에 분산시켜 필름을 제조한 후에 표면 조도를 측정하여 소수성 실리카의 분산 정도를 정량적으로 평가하였다. 일반적으로 표면 조도를 표현하는 것에는 다양한 방법들이 있는데. 표면 조도 값의 측정을 그래프로 나타내어 표현한다면, 튀어나온 정도를 양수 값으로 나타내고 움푹 들어간 정도를 음수 값으로 나타낼 수 있다. 측정 길이 내의 중심선에서부터 측정된 조도 값의 모든 절대 거리에 대하여 산술 평균으로 계산된 평균 표면 조도 값인

Table 3. Roughness of M-Silica

Sample Code	Roughness (μm)	
	Ra	Rz
fumed silica	1.864 ± 0.072	13.361 ± 0.466
S-G silica	1.504 ± 0.042	11.806 ± 0.187
I	0.581 ± 0.052	5.520 ± 0.589
II	0.317 ± 0.021	2.478 ± 0.297
III	0.370 ± 0.024	2.846 ± 0.346
IV	0.371 ± 0.024	2.727 ± 0.249
V	0.366 ± 0.025	2.688 ± 0.229
VI	0.371 ± 0.011	2.785 ± 0.195

Ra와, 측정 길이 내의 음수의 최솟값과 양수의 최댓값 각각 다섯 점을 합한 Rz가 표면 조도를 나타낼 수 있는 가장 일반적인 방법이라고 할 수 있다[21]. 본 연구에서도 Ra 값과 Rz 값을 측정하여 비교하였다.

표면을 소수화시키지 않은 실리카를 포함한 에폭시 수지 필름의 경우는 잘 분산되지 않았음을 육안으로도 충분하게 확인할 수 있었고, 표면 조도 값을 측정한 결과 매우 높게 나타났다. OTMS를 사용하고, 표면 개질 반응을 2 h 진행하여 얻어진 II은 Ra 값이 0.317, Rz 값이 2.478로 실리카에 비해 현저하게 개선되었고, 조도 값도 가장 낮게 나왔다. 또한 각각 1, 4 h 반응한 I과 III의 경우 실리카에 비해 조도 값은 좋았지만 II보다는 높게 나왔다. 반면에 HDTMS를 반응한 IV,V,VI은 II보다는 조도 값이 높게 나왔다. 지금까지의 분산성 및 표면 조도 측정 결과를 종합해보면, 본 연구에서 사용하는 에폭시 수지에 분산성이 좋으면서 필름 제조 후에 표면 조도 값도 가장 낮게 나온 II 반응이 실리카 표면개질의 최적 반응조건으로 판단된다.

3.4. 산소 차단성 효과

지금까지의 결과에서 실리카의 표면을 소수화시키고, 에폭시 수지에서의 분산성과 표면 조도 값이 가장 우수했던 개질 실리카 II와 HDTMS를 사용하고 표면 개질 반응 시간이 II과 동일했던 개질 실리카 V을 사용하여 코팅한 필름의 산소 투과도를 측정하였다. 앞의 2.3. 절에 기입한 것과 같이 II과 V을 에폭시 수지에 분산시키고 PET 필름 위에 바 코팅하여 제작한 필름의 산소 투과도는, Figure 7에 나타낸 것과 같이, 각각 19.70 cc/(m^2 · day) 및 21.00 cc/(m^2 · day)로 나타났다. 기본적으로는 개질하지 않은 일반 fumed silica와 S-G silica의 필름을 제작해서 비교하는 것이 바람직하지만, 앞에서 설명한 바와 같이 실리카 자체가 에폭시 수지에 전혀 분산이 되지 않아서 필름을 제조할 수 없었다. 따라서 비교를 위해서 개질 실리카를 포함하지 않고 에폭시 수지만 코팅한 필름의 산소 투과도를 측정하였으며, 22.28 cc/(m^2 · day)로 나타났다. 즉, V를 포함하는 경우에는 산소 투과도가 1.28 cc/(m^2 · day)만큼 저하되어 6% 정도의 차단 효과 상승이 나타났으며, V보다 분산성 및 필름 상태에서의 표면조도가 우수했던 II의 경우에는 산소 차단 효과가 12% 정도 향상하여, 개질 실리카에 의한 산소 차단성 효과가 확실하게 나타났다고 평가할 수 있었다.

실리카를 필러로 사용하여 기체 투과도를 억제하려는 연구는 기본적으로 많지 않고 또한 필름의 제조 방식 및 기체 투과도 측정을 위한 실험 조건 등도 차이가 많아서 본 논문의 결과를 직접 비교하기는 어려우나, 판상 구조의 유기화 점토를 필러로 사용하여 본 논문과 유사하게 에폭시 수지에서 복합 필름을 제조한 연구[22]에서는, 본 논문과

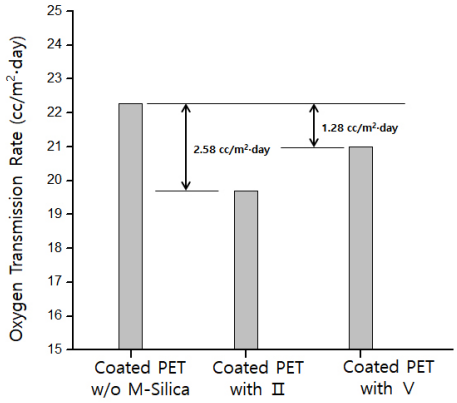

Figure 7. Oxygen transmission rate of films.

동일하게 3%를 첨가하였을 때, 약 14% 정도의 산소 차단 효과를 나타내었다. 본 연구에서는 구형 입자 형태의 실리카로도 동일한 효과를 나타내었다.

4. 결 론

실리카 나노입자를 에폭시 수지에 균일하게 분산시키기 위하여 졸-겔법을 통해 실리카를 제조하여 표면을 long alkyl chain을 포함하는 실란 커플링제인 OTMS와 HDTMS로 각각 개질시켰다. 다양한 조건하에서 반응을 검토한 결과, 에탄올을 용매로 사용하고 50 ℃에서 TEOS를 24 h 가수분해하고 OTMS를 사용하여 2 h 반응시킨 물질이 최적으로 나타났다. 이와 같이 합성한 실리카의 SEM-EDS분석, BET 분석, IR 분석, 열중량분석 및 원소분석으로부터 실리카 표면이 유기물로 개질된 것을 확인할 수 있었고, 다양한 용매에서의 분산성을 검토한 결과 실리카의 표면이 개질된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 개질한 실리카를 에폭시 수지와 혼합한 후 PET 필름에 코팅하여 얻어진 복합화 필름의 표면 조도를 측정한 결과, Ra 값이 0.317, Rz 값이 2.478로 나타났으며, 또한 산소 투과도는 19.70 cc/(m^2 · day)로 나타났다. 개질 실리카 없이 PET 필름에 에폭시 수지만 코팅한 필름에서는 22.82 cc/(m^2 · day)로 나타난 것을 고려하면 개질 실리카와의 복합화에 의해서 산소 차단 효과가 증가된 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 산소 차단성을 요구하는 전자파 차폐필름, 식품 포장 분야 등의 연구에 유용하게 활용될 수 있을 것이라고 기대된다.

감사의 글

본 논문은 중소기업청의 2017년 창업성장기술개발사업의 연구비에서 지원된 연구(과제번호: S2533894, 과제명: 열전도성 및 가스차단성이 개선된 진공단열재용 유무기 복합 필름의 개발)이며, 이에 감사를 드립니다.

References

1. L. Guo, W. Yuan, Z. Lu, and C. M. Li, Polymer/nanosilver composite coatings for antibacterial applications, *Colloids Surf. A*, **439**, 69-83 (2013).
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. Coatings Technol.*, **307**, 1070-1073 (2016).
4. B. Singh, J. Bouchet, G. Rochat, Y. Leterrier, J. Månson, and P. Fayet, Ultra-thin hybrid organic/inorganic gas barrier coatings on polymers, *Surf. Coatings Technol.*, **201**, 7107-7114 (2007).
5. B. Singh, J. Bouchet, Y. Leterrier, J. Månson, G. Rochat, and P. Fayet, Durability of aminosilane-silica hybrid gas-barrier coatings on polymers, *Surf. Coatings Technol.*, **202**, 208-216 (2007).
6. J. Lange and Y. Wyser, Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging, *Packag. Technol. Sci.,* **16**, 149-158 (2003).
7. M. M. A. Nikje, M. R. Khanmohammadi, A. B. Garmarudi, and M. Haghshenas, Nanosilica reinforced epoxy floor coating composite:preparation and thermophysical characterization, *Curr. Chem. Lett.*, **1**, 13-20 (2012).
8. 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).
9. D. N. Bikiaris, A. Vassiliou, E. Pavlidou, and G. P. Karayannidis, Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO_2 nanocomposites prepared by melt mixing, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1965-1978 (2005).
10. 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).
11. K. M. Yang, M. J. Chang, K. H. Nam, and D. W. Chung, Study on the synthesis of hydrophobic silica and its application for gas barrier film, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 554-558 (2017).
12. T. Graham, On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances, *J. Chem. Soc.*, **17**, 318-327 (1864).
13. L. P. Singh, S. K. Bhattacharyya, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh, and S. Ahalawat, Sol-gel processing of silica nanoparticles and their applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **214**, 17-37 (2014).
14. H. Chang, K. Tu, X. Wang, and J. Liu, Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles, *RSC Adv.*, **5**, 30647-30653 (2015).
15. I. A. Rahman and V. Padavettan, Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-poymer nanocomposites-A review, *J. Nanomater.*, **2012**, 1-15 (2012).
16. X. Wang, Y. Chai, and J. Liu, Formation of highly hydrophobic wood surfaces using silica nanoparticles modified with long-chain alkysilane, *Holzforschung*, **67**, 667-672 (2013).
17. 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).
18. D. Dutta, S. Chatterjee, K. T. Pillai, P. K. Pujari, and B. N. Ganguly, Pore structure of silica gel: A comparative study through BET and PALS, *Chem. Phys.*, **312**, 319-324 (2005).
19. C. Petcu, V. Purcar, C. I. Spataru, E. Alexandrescu, R. Somoghi, B. Trica, S. G. Nitu, D. M. Panaitescu, D. Donescu, and M. L. Jecu, The influence of new hydrophobic silica nanoparticles on the surface properties of the films obtained from bilayer hybrids, *J. Nanomater.*, **7**, 47-56 (2017).
20. 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).
21. 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).
22. T. Y. Ha and J. H. Chang, Comparisons of the properties of epoxy nanocomposites with different organoclays, *Polymer(Korea)*, **39**, 705-713 (2015).