

UV/O₃ 표면처리를 이용한 실리카 하이브리드 입자의 발수성 및 발유성 제어

이금정[#] · 박서연[#] · 박혜윤 · 명주연 · 이진욱* · 임성훈** · 이준협[†]

숭실대학교 공과대학 화학공학과, *숭실대학교 공과대학 기계공학부

**숭실대학교 공과대학 전기공학부

(2025년 11월 17일 접수, 2025년 11월 24일 수정, 2025년 11월 25일 채택)

Controlling Hydrophobicity and Oleophobicity of Silica Hybrid Particles through UV/ozone Surface Treatment

Keumjung Lee[#], Seo Yeon Park[#], Hye Yun Park, Ju Yeon Myeong, Jin-Wook Lee*,
Sung-Hun Lim**, and Jun Hyup Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Korea

*School of Mechanical Engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Korea

**School of Electrical Engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Korea

(Received November 17, 2025; Revised November 24, 2025; Accepted November 25, 2025)

초록: 본 연구에서는 polydimethylsiloxane(PDMS)이 코팅된 실리카 하이브리드 입자에 UV/O₃ 조사를 이용한 친수성 작용기 도입을 통해 입자 표면의 발수성 및 발유성을 제어하였다. 구형 실리카 입자의 코어와 다양한 사슬 길이의 PDMS(6, 10, 50, 100, 350 cSt)를 셸로 사용하여 실리카 하이브리드 입자를 합성하였다. PDMS의 소수성으로 인해 하이브리드 입자는 높은 발수성을 나타내었고, UV/O₃ 처리 시간이 증가할수록 입자의 발유성이 증가함을 확인하였다. 또한 UV/O₃ 처리를 통한 하이브리드 입자의 발수성 및 발유성 제어기술이 다양한 모폴로지의 실리카 코어로 합성된 하이브리드 입자에도 동일하게 적용 가능함을 입증하였다. 결과적으로, 본 연구는 다양한 실리카 하이브리드 입자에 대한 높은 응용 가능성을 나타내는 효과적인 발수성 및 발유성 제어기술의 확보에 기여할 것으로 기대된다.

Abstract: In this study, the hydrophobicity and oleophobicity of particle surfaces were controlled by introducing hydrophilic functional groups onto polydimethylsiloxane (PDMS)-coated silica hybrid particles using UV/O₃ treatment. Silica hybrid particles were synthesized using spherical silica particle cores and PDMS shells with various chain lengths (6, 10, 50, 100, and 350 cSt). Due to the hydrophobic nature of PDMS, the hybrid particles exhibited high hydrophobicity, and it was confirmed that their oleophobicity increased with longer UV/O₃ treatment times. Furthermore, it was demonstrated that the method for controlling the hydrophobicity and oleophobicity of hybrid particles via UV/O₃ treatment could be equally applied to hybrid particles synthesized with silica cores of various morphologies. As a result, this study is expected to contribute to the development of effective techniques for controlling hydrophobicity and oleophobicity, demonstrating high applicability to various silica hybrid particles.

Keywords: hydrophobicity, oleophobicity, UV/O₃ irradiation, silica hybrid particle.

서 론

실리카는 낮은 독성, 우수한 생체적합성과 함께 높은 열 안정성 등의 특성을 가져 약물 전달체 등의 의료용 재료로서 의학 응용 분야에서 활발히 사용되며, 대량 생산의 용이성과 합리적인 가격으로 인해 경제적, 산업적인 측면에서 큰 이점을

나타낸다.¹⁻³ 해당 특성을 바탕으로 인체에 직접적으로 접촉하거나 내부로 침투하여도 높은 생체적합성의 무기재료로서 안전성을 유지하여 화장품 및 퍼스널 케어 제품에서 스크럽제, 흡수제, 벌킹제, 불투명화제 등의 다양한 역할을 수행하는 원료로서 사용되며, 식품과 보충제에 첨가되어 재료의 뭉침을 방지하는 고결방지제로도 작용한다.^{4,7} 특정한 응용 분야에서 요구하는 입자 성능을 충족하기 위해 입자의 크기, 모폴로지, 표면 발수성, 광학적, 기계적 물성 등 다양한 특성을 가지는 실리카 입자를 선별하여 사용한다. 구체적으로, 매끈한 표면을 가지는 비다공성 실리카에 비해 주름진 표면을 가지는 다공

[#]These authors contributed equally

[†]To whom correspondence should be addressed.

junhyuplee@ssu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-6200-0079

©2026 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

성 실리카의 경우 높은 흡착 성능, 발수성, 광학적 효과를 바탕으로 해당 성능을 요구하는 응용 분야에서 더욱 효과적으로 작용한다.^{8,9}

일반적으로 사용되는 실리카 입자는 표면에 풍부하게 존재하는 실라놀(Si-OH) 작용기로 인해 친수성을 띠며 높은 표면 에너지를 나타낸다.⁹ 기존의 높은 친수성을 가지는 실리카 입자의 표면을 소수성 표면으로 개질할 경우 재료의 잠재적인 응용 가능성을 더욱 극대화할 수 있다. 발수성 실리카 입자를 친수성 입자에 코팅할 경우 입자 간의 응집성을 감소시켜 분산성과 유동성을 개선할 수 있으며, 습윤성을 변화시킬 수 있다.^{10,11} 또한 발수성 실리카의 코팅은 습기에 강하며, 금속의 부식을 방지할 수 있는 옥외 건축 자재, 자동차 유리, 종이 코팅 등의 다양한 분야에 대한 높은 적용 가능성을 가진다.^{12,13} 이 밖에도 표면 개질된 발수성 실리카는 필러로서 매트릭스에 첨가되어 경화된 재료에 물이 흡수되는 것을 방지하며, 약물 전달체로 작용할 경우, 물이 내부로 침투하는 것을 제한하여 수성 용매에서 친수성 약물 전달체가 가지는 폭발적인 약물 방출의 문제점을 해결하며 조절된 방출 효과를 발휘한다.^{14,15}

소수성 실리카의 합성을 위해 일반적으로 불소계, 페닐계, 염소계 표면 개질제를 사용하여 그래프팅 공정을 진행한다.¹⁶⁻¹⁸ 그러나 해당 재료를 통한 표면 개질 공정은 공통적으로 환경 오염을 유발하며 신체 내 축적되어 심각한 질병을 야기할 수 있는 잠재적인 독성을 나타낸다.^{19,21} 반면 본 연구에서 실리카 입자의 발수성 표면 개질제로 채택한 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)은 높은 생체 적합성과 화학적 안정성을 가지는 재료로서 생의학 분야에서 의료용 기기, 콘택트 렌즈 및 임플란트 소재로 널리 사용된다.²² 따라서 PDMS를 통한 소수성 실리카 하이브리드 입자의 제조는 실리카 재료 고유의 우수한 생체적합성의 특성을 보존하며 응용 분야를 확대할 수 있는 가장 적합한 공정이다.

PDMS를 통해 실리카 표면을 코팅할 경우, PDMS의 Si-CH₃ 작용기로 인해 해당 입자의 발수성이 증가하는 동시에 발유성은 크게 저하된다. 일반적인 소수성 그래프팅 공정은 입자의 발수성을 증가시킬 뿐 감소하는 발유성의 정도에 대해서는 제어가 어렵다는 한계점을 가진다. 이에 본 연구에서는 UV/O₃ 표면처리를 이용해 발수성 PDMS 코팅 실리카 하이브리드 입자에 발유성을 부여하며 그 정도를 미세하게 조절하는 기술을 확보하였다.

실리카 하이브리드 입자의 발수성과 발유성 성질 간의 적절한 비율 조절을 통해 잠재적 응용분야에서 요구하는 수준의 표면 성능을 발휘할 수 있는 기능성 입자를 제조하였다. 이러한 입자 특성의 미세 제어기술은 약물 전달체의 용해 속도에 따라 약물의 방출 속도를 조절하는 입자를 포함하는 기능성 입자 제조에 대한 높은 적용 가능성을 가진다.²³ 일반적으로 소수성의 Si-CH₃ 표면을 친수성 표면으로 변환하기 위해서 산소 플라즈마 처리, 실란화, 금속 산화물 코팅, 습식 화학 처리

공정 등의 다양한 방법이 보고되었다.²⁴⁻²⁷ 그러나 대부분 고 에너지와 가열 공정이 동반되며, 독성이 높은 용매가 사용되어 우수한 생체적합성을 가지는 실리카의 강점을 축소시키며, 낮은 비용 효율성 등의 한계점을 가진다.²⁸ 따라서 본 연구에서는 친환경적이며 별도의 첨가제 없이 상온에서 이루어지는 UV/O₃ 조사 공정을 채택하여 실리카 하이브리드 입자의 PDMS 코팅에 대한 표면 개질을 통해 제어 가능한 발수성을 부여하고자 한다.

본 연구에서는 매끈한 표면과 주름진 표면의 서로 다른 모폴로지와 다공성을 가지는 구형 실리카를 코어 물질로 사용하며, 사슬 길이가 다른 5종류의 PDMS를 각각 코팅하여 발수성이 크게 증가된 실리카 하이브리드 입자를 제조하였다. 이후 해당 입자에 대해 UV/O₃ 처리를 진행하여 처리 시간에 따라 입자의 발수성 및 발유성 정도를 효과적으로 제어하는 방법을 제시하였다. Si-OH 작용기로 인해 강한 친수성을 띠는 초기 실리카 입자 표면에 PDMS의 Si-CH₃ 작용기를 도입하는 반응은 기존 합성 공정에 비해 비교적 간단한 교반과 경화 공정을 통해 이루어졌다. Figure 1에 나타난 바와 같이 PDMS 표면 코팅을 통해 발수성이 크게 증가한 실리카 하이브리드 입자에 UV/O₃를 조사할 경우, 입자의 실록산 표면에 PDMS의 유기 부분이 제거되며 얇은 Si-OH 층이 생성되어 입자의 발유성이 증가한다.²⁹⁻³¹ 제조된 하이브리드 입자의 발수성 및 발유성의 변화는 물과 미네랄 오일 액적에 대한 반발력을 바탕으로 하는 접촉각 측정을 통해 입증하였다. UV/O₃의 조사 시간에 따라 증가하는 입자별 발유성 측정 결과를 바탕으로 공정 시간 대비 최대의 친수성 작용기의 도입 효과 및 발유성을 가지는 최적의 공정 조건을 체계적으로 도출하였다. 본 연구의 발수성 및 발유성 제어 기술은 코어 입자의 모폴로지와 셀

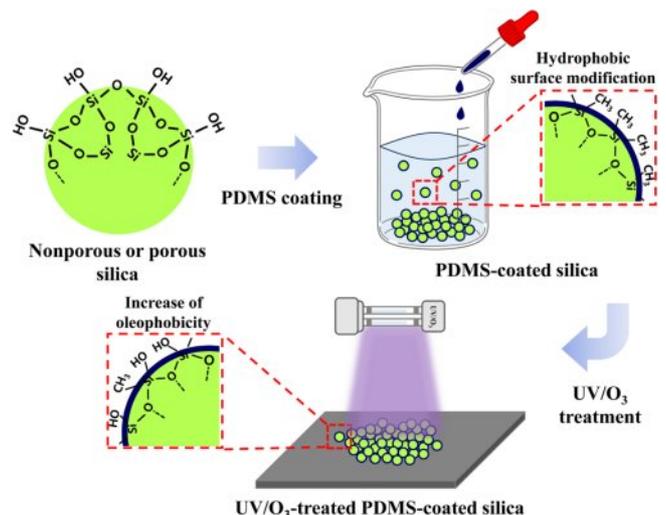


Figure 1. Preparation of PDMS-coated silica hybrid particles and control of hydrophobicity and oleophobicity through UV/O₃ treatment.

물질의 입자 특성에 제한 없이 모든 하이브리드 입자들에 대해 성공적으로 적용될 수 있다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구의 실리카 하이브리드 입자 합성을 위해 사용한 코어물질인 비다공성 실리카(L-51)와 소수성 셀룰로스 PDMS 고분자는 코스맥스(성남, 대한민국)로부터 제공받았다. PDMS 사슬길이에 따른 하이브리드 입자의 표면특성 영향을 확인하기 위해 점도가 다른 5종류의 PDMS(6, 10, 50, 100, 350 cSt)를 사용하였다. PDMS 용해를 위해 사용된 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)은 C&C Company(화성, 대한민국)에서 구입하였다. 주름진 다공성 실리카 합성을 위해 전구체로 사용한 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane, MTMS)과 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane, TEOS)은 Sigma Aldrich(서울, 대한민국)에서 구매하였으며, 암모니아 수용액은 삼전화학(서울, 대한민국)의 제품을 사용하였다. 이들은 모두 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다.

비다공성 실리카 하이브리드 입자의 합성. 비다공성 실리카의 PDMS 코팅 과정은 이전에 보고된 문헌을 참고하여 진행하였다.³² IPA 2.3 g에 PDMS 0.2 g을 첨가한 후, 균일한 분산을 위해 초음파 처리를 수행하였다. 이후 비다공성 실리카 0.5 g을 용액에 천천히 분산시켜 400 rpm으로 4시간 교반하였다. 생성된 용액을 진공 오븐에서 24시간 동안 용액을 증발시킨 후, 130 °C에서 6시간 동안 경화시켜 최종적으로 구형 실리카의 표면에 PDMS가 코팅된 분말 입자를 얻었다.

다공성 실리카 하이브리드 입자의 합성. 주름진 표면의 다공성 실리카 입자의 제조 과정과 PDMS 코팅 과정은 이전에 보고된 문헌을 참고하여 합성을 진행하였다.³³ 먼저 다공성 실리카 입자의 합성을 위해 TEOS:MTMS(g/g) 비율을 4.16:16.65로 하여 증류수 130 g와 암모니아 수용액 0.0795 g의 혼합물을 실온에서 50분 동안 300 rpm으로 교반하였다. 교반을 멈춘 후, 혼합물을 실온에서 20시간 동안 정적으로 유지하였다. 이후 증류수로 3회 원심분리를 수행하고 샘플을 실온의 진공 오븐에서 건조시켜 다공성 실리카 입자를 얻었다. 다공성 실리카의 PDMS 코팅 과정은 비다공성 실리카 하이브리드 입자의 합성 과정과 동일하게 진행하였으며, 합성 과정 중 비다공성 실리카 대신 별도로 합성한 다공성 실리카를 동일한 양으로 첨가하여 PDMS가 코팅된 다공성 실리카 하이브리드 입자를 합성하였다.

실리카 하이브리드 입자의 UV/O₃ 처리. 비다공성 또는 다공성 실리카를 코어 물질로 하며, PDMS를 셀룰로스 구조로 합성된 실리카 하이브리드 입자를 185 및 254 nm의 중심파장을 갖는 자외선 오존 세정기(PSD-UV3, 40W, NovaScan, 미국)를 통해 일정한 시간(15, 30, 60, 120, 180분) 동안 UV/O₃ 처리를 진행하여 최종 입자를 얻었다.

실리카 하이브리드 입자의 특성 평가. 실리카 하이브리드 입자의 구조 확인을 위해 전계방사형 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM; Hitachi, SU-70, 일본)을 사용하여 입자의 형태학적 특성을 분석하였고, 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR; Jasco, FT/IR-460 plus, 일본)을 이용하여 화학적 구조 분석을 수행하였다. 또한 실리카 하이브리드 입자의 표면 발수성 및 발유성 정도를 분석하기 위해 증류수와 미네랄 오일을 one drop 모드로 사용하여 접촉각 측정기(Phoenix MT-A, SEO, 대한민국)로 입자 표면의 액체에 대한 젖음성을 측정하였다.

결과 및 토론

PDMS 코팅된 비다공성 실리카 하이브리드 입자의 합성 및 분석. 실리카 코어에 사슬 길이가 다른 PDMS를 코팅하여 합성한 실리카 하이브리드 입자의 크기 및 형태 분석을 위해 FE-SEM 측정을 수행하였다. Figure 2는 비다공성 실리카 입자와 각 사슬 길이별 PDMS가 코팅된 실리카 하이브리드 입자의 FE-SEM 이미지를 보여준다. 기존 실리카 입자는 약 3-5 μm 크기의 균일한 구형 형태를 가지며 매끈한 표면을 가지는 반면, PDMS 코팅후의 하이브리드 실리카는 약 4-6 μm의 입자 크기로 증가된 경향을 보였으며 합성 이후에도 동일한 구형을 유지하는 것을 확인하였다. 이를 통해 실리카 입자의 표면에 PDMS가 일정한 두께를 가지며 균일하게 코팅되었음을 알 수 있다.

PDMS로 코팅된 실리카 하이브리드 입자의 합성이 성공적으로 진행되었는지 확인하기 위해 FTIR 측정을 통한 입자의 화학적 구조 분석을 진행하였다. Figure 3은 실리카 하이브리드 입자의 코어 물질인 비다공성 실리카와 사슬 길이가 다른 PDMS로 코팅된 하이브리드 입자의 FTIR 스펙트럼이다. 비다공성 실리카 대비 하이브리드 입자에서 새롭게 생성되는 PDMS의 특징적인 4개의 흡수 피크들이 관찰됨에 따라 코어 입자에 PDMS 코팅이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다. 먼저, PDMS를 통해 도입된 Si-CH₃의 C-H 결합에 대한 대

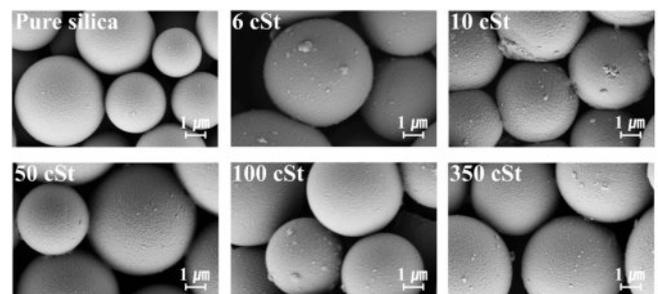


Figure 2. FE-SEM images of pure nonporous silica and PDMS-coated silica hybrid particles with different chain lengths.

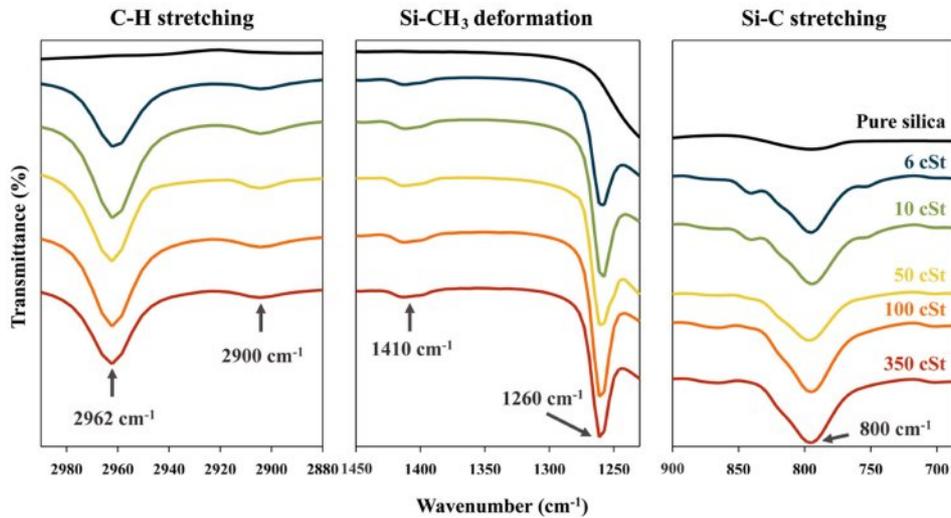


Figure 3. FTIR spectra of pure silica and PDMS-coated silica hybrid particles with different chain lengths.

칭 및 비대칭 신축 진동에 해당하는 피크가 하이브리드 입자의 2962와 2900 cm^{-1} 부근에서 각각 관찰되었다. 또한 Si-CH₃에서 CH₃ 그룹의 비대칭 및 대칭 변형 진동에 기인한 피크를 각각 1410와 1260 cm^{-1} 에서 확인하였다. 그리고 Si-C 신축 진동에 해당하는 800 cm^{-1} 에서의 피크는 PDMS가 코팅됨에 따라 기존 코어 입자에서 관찰되는 피크 세기보다 하이브리드 입자에서의 세기가 현저하게 증가하였다. 이를 통해, 실리카 입자의 표면에 사슬 길이가 다른 5가지의 PDMS가 모두 성공적으로 코팅되어 실리카 하이브리드 입자가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 이와 같은 실리카 하이브리드 입자의 합성은 비다공성 실리카의 Si-OH와 PDMS의 수산화물 말단 사슬 간의 수소 결합과 공유 결합으로 형성되는 가역 또는 비가역 반응을 통해 이루어진다.³⁴

UV/O₃ 처리에 따른 PDMS 코팅된 실리카 하이브리드 입자의 표면특성 분석. 기존 비다공성 실리카의 입자표면은 Si-OH 작용기로 이루어져 있어 물이 수소결합을 통해 표면에 흡착하려는 성질로 인해 높은 친수성을 띤다.³⁵ 그러나 실리카의 표면을 PDMS로 코팅할 경우, 하이브리드 입자의 표면에 PDMS의 Si-CH₃가 형성되며 발수성을 띠게 된다.³⁶ 이때 표면이 Si-CH₃로 이루어진 입자에 대해 UV/O₃를 조사하면 친수성 작용기인 Si-OH가 생성된다. Figure 1에 나타난 바와 같이 PDMS 코팅된 비다공성 실리카 하이브리드 입자에 UV/O₃를 조사할 경우, 입자 표면을 이루던 소수성 메틸 작용기가 친수성 하이드록시기로 일부 변환되며 이에 따라 실리카 하이브리드 입자 표면은 발수성 및 발유성을 함께 갖는 이중적인 젖음 특성을 나타내게 된다.

사슬 길이가 다른 PDMS로 코팅된 하이브리드 실리카에 30분간 UV/O₃ 처리를 한 입자에 대해 접촉각을 측정하여 입자의 발수성 및 발유성 정도를 분석하였다. Figure 4는 UV/

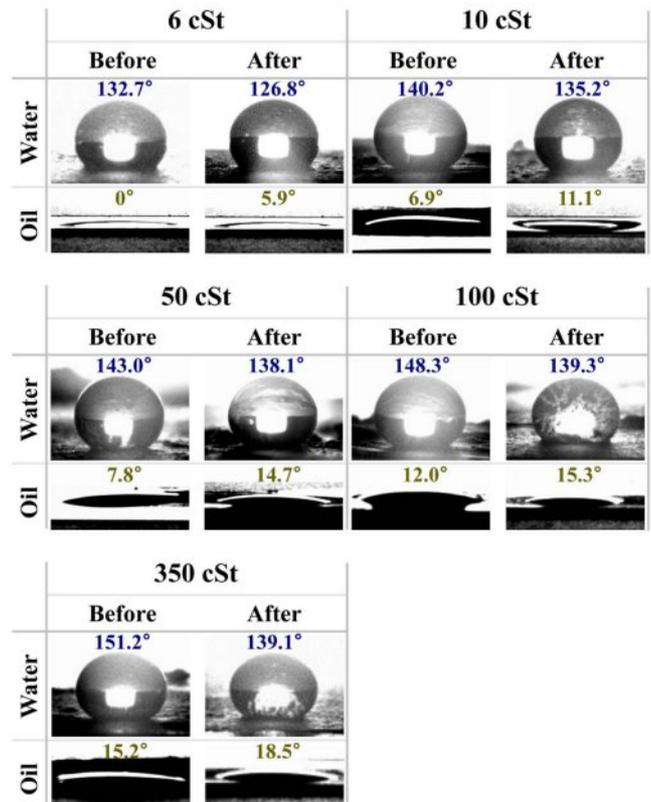


Figure 4. Photographs of water and mineral oil droplets on PDMS-coated silica hybrid particles before and after UV/O₃ irradiation.

O₃ 처리 전후 합성된 비다공성 실리카 하이브리드 입자에 대한 물과 미네랄 오일 액적의 접촉각을 보여준다. PDMS의 종류에 관계없이 모든 실리카 하이브리드 입자는 UV/O₃ 처리 후에 물에 대한 접촉각이 감소하는 반면, 미네랄 오일에 대

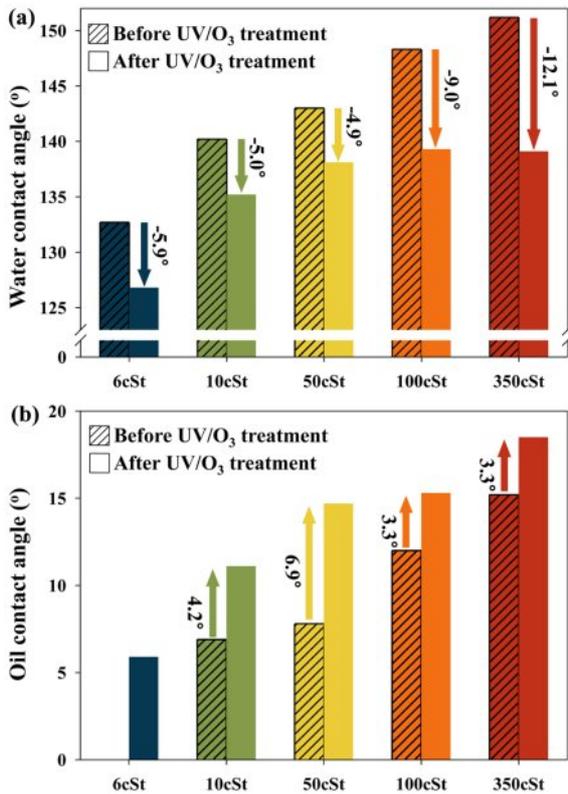


Figure 5. (a) Water; (b) oil contact angles of PDMS-coated silica hybrid particles before and after UV/O₃ irradiation.

한 접촉각은 증가하는 것을 확인할 수 있다. Figure 5(a)는 PDMS의 사슬 길이별 실리카 하이브리드 입자의 UV/O₃ 처리 전후 물에 대한 접촉각 측정 결과를 보여준다. PDMS로 코팅된 5종류의 모든 하이브리드 입자에 대해서 UV/O₃ 처리 후 물의 접촉각이 최소 4.9° 이상 감소하였으며, 이를 통해 UV/O₃ 처리에 의해 실리카 하이브리드 입자의 친수성 표면이 도입되었음을 확인할 수 있다. 또한, 그 중 가장 높은 분자량을 갖는 350 cSt PDMS가 코팅된 하이브리드 입자는 UV/O₃ 처리 이전에는 151.2°의 가장 큰 물 접촉각을 가져 하이브리드 입자들 중 가장 높은 발수성을 보였으나, 30분의 UV/O₃ 처리 결과 139.1°로 접촉각이 크게 감소하며 12.1°의 가장 큰 감소량을 가져 친수성 작용기 도입으로 인한 입자 표면의 친수성 증가 효과가 가장 크게 나타났다. Figure 5(b)는 미네랄 오일에 대한 하이브리드 입자의 접촉각 측정 결과를 보여주며, 물 접촉각 결과와 유사하게 350 cSt PDMS가 코팅된 실리카 입자가 하이브리드 입자들 중 30분의 UV/O₃ 조사 이후 18.5°의 가장 높은 오일 접촉각을 나타내며, 가장 우수한 상대적인 발유성을 보였다. UV/O₃ 조사로 인한 하이브리드 입자 표면에 Si-OH 작용기의 생성으로 PDMS 사슬 길이별 하이브리드 입자에서 모두 UV/O₃ 처리 이후의 오일 접촉각이 최소 3.3° 이상 증가하는 발유성 증가 효과를 관찰할 수 있다. 따

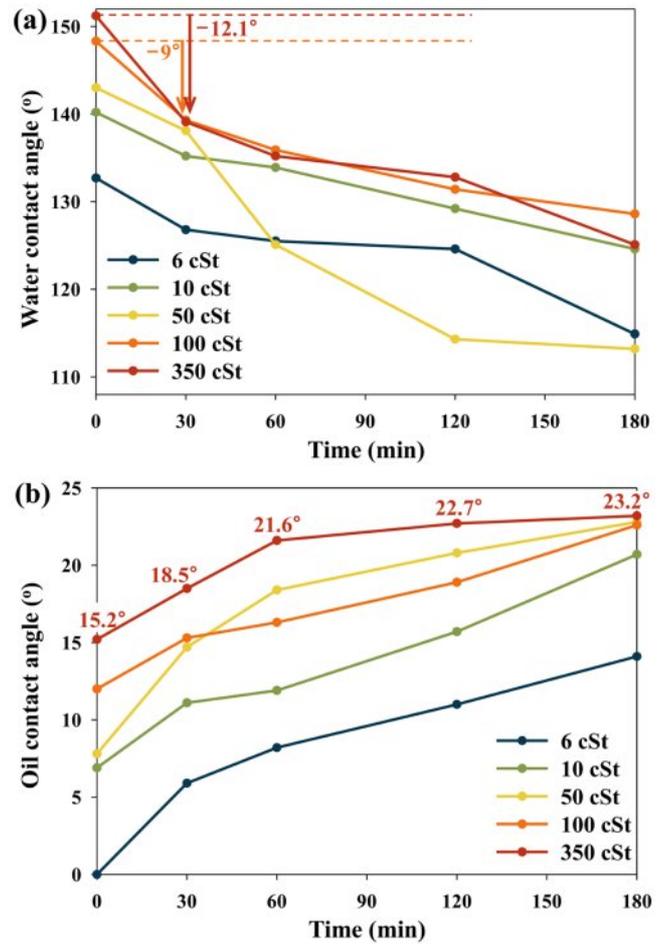


Figure 6. (a) Water; (b) oil contact angles of PDMS-coated silica hybrid particles depending on UV/O₃ surface treatment time.

라서 30분 간의 짧은 UV/O₃ 처리 시간에도 불구하고 실리카 하이브리드 입자의 친수성과 발유성이 증가하는 것을 통해 입자 표면의 친수성 작용기 변화가 이루어졌으며, 이로 인한 입자의 표면 젖음 성능 또한 크게 달라짐을 확인할 수 있다.

UV/O₃ 처리 시간에 따른 실리카 하이브리드 입자의 표면 특성 분석. PDMS 코팅된 하이브리드 입자와 같이 표면에 CH₃ 작용기를 가지는 경우, UV/O₃ 처리 시간이 증가함에 따라 변환되는 OH 작용기의 비율이 증가한다. 이는 본 연구에서 수행한 30, 60, 120, 180분의 UV/O₃ 처리시간에 따라 PDMS 코팅된 소수성 입자의 발유성이 증가하는 것을 통해 입증되었다.³⁷ Figure 6은 사슬 길이가 다른 PDMS로 코팅된 비다공성 실리카 하이브리드 입자의 UV/O₃ 처리시간에 따른 물과 미네랄 오일 액적의 접촉각 측정 결과를 보여준다. 모든 실리카 하이브리드 입자에 대해 UV/O₃ 처리시간이 증가함에 따라 하이브리드 입자의 물에 대한 접촉각이 감소하는 반면, 미네랄 오일에 대한 접촉각은 증가하는 공통된 경향이 나타남을 확인하였다. Figure 6(a)는 PDMS가 코팅된 비다공성 실

리카 하이브리드 입자의 UV/O₃ 처리시간에 따른 물에 대한 접촉각을 측정된 결과를 보여준다. 코팅되는 PDMS의 사슬 길이에 따라 서로 다른 친수성 증가율을 나타내며, 상대적으로 높은 점도를 가지는 100, 350 cSt PDMS 하이브리드 입자의 경우 30분의 조사 이후 각각 9°, 12.1°의 최대 접촉각 감소량을 보였다. Figure 6(b)는 UV/O₃ 처리시간에 따른 미네랄 오일에 대한 접촉각 측정 결과를 보여주며, 처리시간이 증가할수록 Si-OH의 도입으로 인한 입자 표면의 발유성이 증가하여 모든 하이브리드 입자의 오일 접촉각 또한 초기값 대비 증가하는 경향을 보였다. 이때 350 cSt PDMS로 코팅된 하이브리드 입자가 초기 상태에서 15.2°의 높은 접촉각을 가지며, UV/O₃ 처리시간이 증가함에 따라 시간별로 18.5°, 21.6°, 22.7°, 23.2°의 가장 높은 접촉각을 나타내어 하이브리드 입자들 가운데 최대의 발유성을 가지는 입자임을 확인하였다.

UV/O₃ 처리 전 초기 입자 상태에서 가장 높은 발수성과 발유성을 가지는 350 cSt PDMS로 코팅된 하이브리드 입자에 대해 발유성을 증가시키기 위한 UV/O₃ 처리 과정에서 총 180분의 조사 시간 중 30분을 조사하였을 때 물에 대한 접촉각의 감소량이 12.1°로 가장 큰 값을 가지며, 미네랄 오일의 경우 18.5°의 최대 접촉각을 가진다. 따라서 높은 발수성을 가지는 실리카 하이브리드 입자에 대해 발유성의 증가를 위한 UV/O₃ 처리 공정은 350 cSt PDMS를 코팅한 입자에 30분동안 UV/O₃를 조사하는 것이 공정 시간 대비 최대의 효율을 가지는 합성 조건임을 알 수 있다.

이러한 결과를 통해 실리카 하이브리드 입자에 코팅된 PDMS의 사슬 길이와 UV/O₃ 처리시간 두 가지 변수를 조절한다면 서로 다른 표면특성인 발수성 및 발유성을 동시에 가지는 입자를 간편하게 제조할 수 있음을 확인하였다. 따라서 적합한 쉘 재료의 선정과 UV/O₃ 처리시간의 조절을 통해 요구되는 실리카 하이브리드 입자의 표면 젖음 성능을 비교적 간단하게 제어할 수 있다.

PDMS 코팅된 다공성 실리카 하이브리드 입자의 합성 및 분석. PDMS로 코팅된 하이브리드 입자에서 코어 물질로 사용된 매끈한 표면을 가지는 비다공성 실리카와 달리 합성한 다공성 실리카는 거칠고 주름진 형태의 표면 모폴로지를 가진다. 기존의 실리카 입자와 다른 모폴로지를 가지는 다공성 실리카 또한 동일한 합성 방법을 적용하여 입자 표면에 PDMS 코팅을 진행하였다. UV/O₃ 처리 전 가장 높은 발수성과 발유성을 가지며, 30분의 UV/O₃ 조사 시 최대의 발유성을 나타낸 350 cSt PDMS를 사용하여 다공성 실리카 하이브리드 입자를 합성하였다. Figure 7(a)는 350 cSt PDMS로 코팅된 다공성 실리카 하이브리드 입자의 구조 확인을 위해 측정된 FTIR 스펙트럼을 보여준다. 입자 표면이 Si-OH로 구성된 비다공성 실리카와 달리 다공성 실리카의 경우, TEOS와 MTMS를 전구체로 하여 합성되었기에 2970 cm⁻¹ 부근에서 Si-CH₃의 C-H 신축 진동에 해당하는 피크가 나타난다. 다공성 실리카 입자에

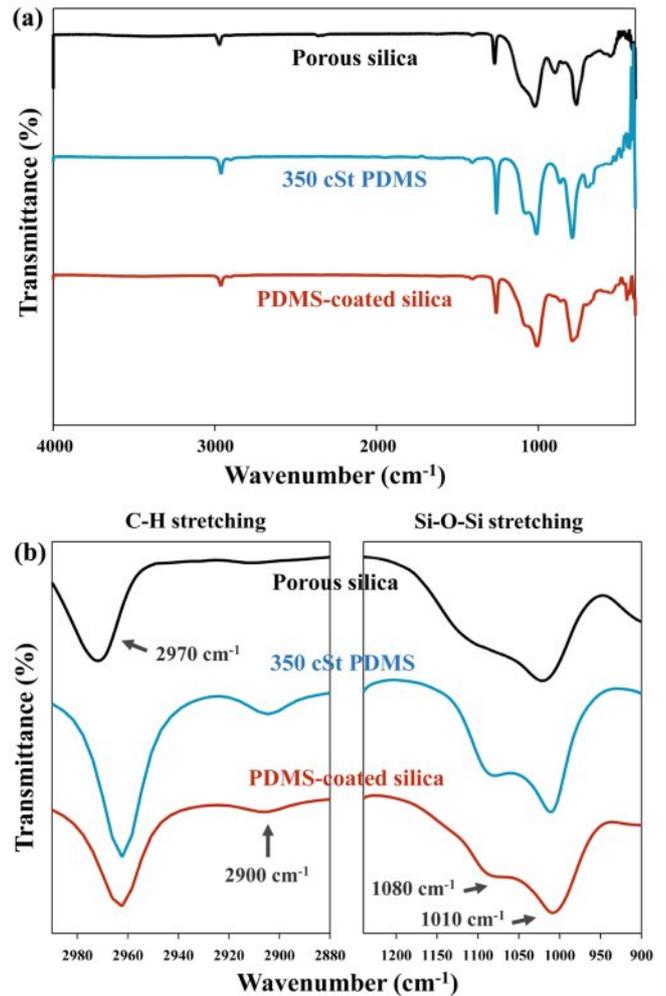


Figure 7. (a) FTIR spectra of porous silica, 350 cSt PDMS, and PDMS-coated porous silica hybrid particle; (b) Magnification of C-H and Si-O-Si stretching vibration region.

대한 PDMS의 코팅 여부는 Figure 7(b)에 나타낸 바와 같이 2900 cm⁻¹에서 PDMS의 특성 피크인 C-H 비대칭 신축 진동이 하이브리드 입자의 스펙트럼에서 관찰되는 것을 통해 확인하였다. 또한 하이브리드 입자의 스펙트럼에서 Si-O-Si 비대칭 신축 진동에 해당하는 2개의 피크가 1080과 1010 cm⁻¹에서 관찰되며, 해당 피크들은 350 cSt PDMS와 동일한 주파수와 개형으로 나타났다. 이때 PDMS 코팅 과정에서 PDMS 사슬의 산소와 다공성 실리카의 실라놀 그룹 간 형성된 수소 결합으로 인해 1080과 1010 cm⁻¹에서의 2개 피크가 downshift 및 broadening이 되는 현상이 관찰된다.³⁸ 상기 결과를 통해 350 cSt PDMS가 다공성 실리카 표면에 안정적인 결합을 이루며 코팅되어 하이브리드 입자가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

UV/O₃ 처리에 따른 PDMS 코팅된 다공성 실리카 하이브리드 입자의 표면특성 분석. 350 cSt PDMS로 코팅된 다

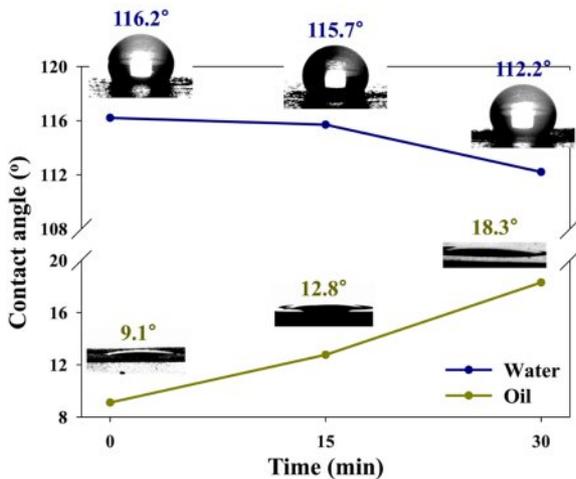


Figure 8. Water and oil contact angles of PDMS-coated porous silica hybrid particles depending on UV/O₃ surface treatment time.

공성 실리카 하이브리드 입자에 대해 UV/O₃ 공정 시간 대비 가장 효율적인 친수성 증가 효과를 확인하기 위해 조사 시간을 30분까지 조정하였으며, 처리시간에 따른 하이브리드 입자의 발수성 및 발유성 변화 경향을 관찰하기 위해 중간 지점인 15분에서 물과 오일에 대한 접촉각을 측정하였다. Figure 8은 350 cSt PDMS로 코팅된 다공성 실리카 하이브리드 입자에 대해 UV/O₃ 조사 시간에 따라 물과 미네랄 오일 액적이 형성하는 접촉각을 보여준다. 비다공성 실리카 하이브리드 입자에서 관찰된 결과와 유사하게 UV/O₃ 조사 시간이 증가할수록 물에 대한 접촉각이 감소하며, 미네랄 오일에 대한 접촉각이 증가함을 통해 하이브리드 입자의 상대적인 발유성이 증가하였음을 확인할 수 있다. 물에 대한 접촉각은 초기 116.2°에서 30분의 UV/O₃ 처리 후 112.2°로 감소하여 UV/O₃ 처리에 의한 입자 표면의 OH 작용기의 생성으로 친수성 증가 효과가 나타났으며, 미네랄 오일의 경우 30분 후 초기 9.1°에서 18.3°로 접촉각이 약 9.2° 증가하여 하이브리드 실리카 입자의 발유성 경향이 증가함을 확인하였다. 이를 통해 실리카 코어 물질의 모폴로지에 관계없이 UV/O₃ 표면처리를 통해 하이브리드 입자 표면에 존재하는 PDMS 사슬의 Si-CH₃ 결합이 Si-OH로 변환되는 메커니즘이 동일하게 나타나게 되어 하이브리드 입자의 상대적인 발유성이 증가함을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 실리카 코어 입자 표면에 다양한 사슬 길이를 갖는 PDMS 고분자를 도입해 발수성이 크게 향상된 실리카 하이브리드 입자를 합성하고, 제조된 하이브리드 입자에 UV/O₃ 표면처리를 적용하여 조사 시간 조절을 통해 입자의 발유성을 개선하는 입자 표면특성 제어기술을 제시하였다. 또한

생체적합성이 높은 실리카를 코어 재료로, 낮은 독성을 갖는 PDMS 고분자를 쉘 재료 선정하여 친환경 실리카 하이브리드 입자를 설계하였으며, 이 입자에 친환경적이며 별도의 첨가제 없이 상온에서 이루어지는 UV/O₃ 표면처리 공정을 적용하여 입자의 발수성과 발유성을 동시에 요구하는 다양한 환경 친화적인 응용 분야로의 적용 가능성을 타진하고자 하였다. 매끈한 표면의 비다공성 실리카를 코어로 가지는 PDMS 코팅된 하이브리드 입자의 경우, 30분의 UV/O₃ 처리 후 가장 긴 사슬 길이의 350 cSt PDMS가 코팅된 입자에서 물에 대한 접촉각 감소량이 12.1°로 가장 높았으며, 이를 통해 해당 하이브리드 입자가 UV/O₃ 처리로 인한 친수성 작용기의 도입 효과가 가장 큰 입자임을 확인하였다. 또한 UV/O₃ 조사 후 미네랄 오일에 대한 접촉각이 합성된 하이브리드 입자들 중 가장 높았으며, 이로부터 350 cSt PDMS가 코팅된 비다공성 실리카 하이브리드 입자가 가장 큰 친수성 증가 효과를 나타내며 가장 높은 발유성을 보였다. UV/O₃ 처리시간에 따른 하이브리드 입자의 표면특성 평가 결과, PDMS 사슬길이에 관계없이 UV/O₃ 조사시간이 증가할수록 모든 하이브리드 입자에서 발유성 증가 경향이 나타났으며, UV/O₃ 처리시간 조절을 통해 실리카 하이브리드 입자의 발수성 및 발유성 제어가 가능함을 확인하였다. 추가적으로 표면 모폴로지가 다른 다공성 실리카에 대해 350 cSt PDMS를 코팅하여 UV/O₃ 처리한 결과, UV/O₃ 처리시간 조절을 통한 입자의 발수성 및 발유성의 효과적인 제어기술이 코어 물질의 모폴로지에 관계없이 적용 가능함을 확인하였다. 즉, 본 연구는 친환경적인 UV/O₃ 기반 표면 변환 기술을 이용해 실리카 하이브리드 입자의 젖음성을 효과적으로 조절하였으며, PDMS 사슬 길이에 따른 표면 반응성 차이를 규명함으로써 최적 조건을 제시하였다. 또한 본 방법이 코어 모폴로지에 구애받지 않고 적용될 수 있음을 확인하여 다양한 소재 시스템으로 확장 가능한 보편성을 확보하였다. 따라서 본 연구는 실리카 하이브리드 입자 표면의 발수성 및 발유성의 미세한 제어가 요구되는 다양한 분야에서 널리 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 연구는 2024년도 숭실대학교 교내연구비 지원(융합연구)에 의한 연구임. 또한 이 연구는 코스맥스(주) 지원에 의한 연구임.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Jeelani, P. G.; Mulay, P.; Venkat, R.; Ramalingam, C. Multifaceted Application of Silica Nanoparticles. A Review. *Silicon* **2020**, *12*, 1337-1354.
- Radin, S.; El-Bassyouni, G.; Vresilovic, E. J.; Schepers, E.; Ducheyne, P. In Vivo Tissue Response to Resorbable Silica

- Xerogels as Controlled-release Materials. *Biomaterials* **2005**, *26*, 1043-1052.
3. Lu, J.; Liang, M.; Zink, J. I.; Tamanoi, F. Mesoporous Silica Nanoparticles as a Delivery System for Hydrophobic Anticancer Drugs. *Small* **2007**, *3*, 1341-1346.
 4. Niculescu, V. C. Mesoporous Silica Nanoparticles for Bio-Applications. *Front. Mater.* **2020**, *7*, 36.
 5. Jeon, M.-O.; Chang, B.-S. Property of Silica and Fine Structure of Cosmetic White Powders. *Korean J. Microsc.* **2012**, *42*, 87-93.
 6. Jaroenworarluck, A.; Sunsaneeyametha, W.; Kosachan, N.; Stevens, R. Characteristics of Silica-coated TiO₂ and Its UV Absorption for Sunscreen Cosmetic Applications. *Surf. Interface Anal.* **2006**, *38*, 1380-1385.
 7. Martin, K. R. The Chemistry of Silica and Its Potential Health Benefits. *J. Nutr. Health Aging.* **2007**, *11*, 94-97.
 8. Hu, Y.; Hao, D.; Gong, F.; Gao, Y.; Yan, X.; Ma, G. Facile One-pot Emulsion/sol-gel Method for Preparing Wrinkled Silica Microspheres. *Particuology* **2021**, *56*, 33-42.
 9. Kraus, T.; Brodoceanu, D.; Pazos-Perez, N.; Fery, A. Colloidal Surface Assemblies: Nanotechnology Meets Bioinspiration. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4529-4541.
 10. Lefebvre, G.; Galet, L.; Chamayou, A. Dry Coating of Talc Particles with Fumed Silica: Influence of the Silica Concentration on the Wettability and Dispersibility of the Composite Particles. *Powder Technol.* **2011**, *208*, 372-377.
 11. Yang, J.; Sliva, A.; Banerjee, A.; Dave, R. N.; Pfeffer, R. Dry Particle Coating for Improving the Flowability of Cohesive Powders. *Powder Technol.* **2005**, *158*, 21-33.
 12. Wang, F.; Wang, X.; Xie, A.; Shen, Y.; Duan, W.; Zhang, Y.; Li, J. A Simple Method for Preparation of Transparent Hydrophobic Silica-based Coatings on Different Substrates. *Appl. Phys. A.* **2012**, *106*, 229-235.
 13. Ogihara, H.; Xie, J.; Okagaki, J.; Saji, T. Simple Method for Preparing Superhydrophobic Paper: Spray-deposited Hydrophobic Silica Nanoparticle Coatings Exhibit High Water-repellency and Transparency. *Langmuir* **2012**, *28*, 4605-4608.
 14. Santawisuk, W.; Kanchanasavita, W.; Sirisinha, C.; Harnirattisai, C. Dynamic Viscoelastic Properties of Experimental Silicone Soft Lining Materials. *Dent. Mater. J.* **2010**, *29*, 454-460.
 15. Ulker, Z.; Erkey, C. An Emerging Platform for Drug Delivery: Aerogel Based Systems. *J. Control. Release* **2014**, *177*, 51-63.
 16. Kuwahara, Y.; Maki, K.; Matsumura, Y.; Kamegawa, T.; Mori, K.; Yamashita, H. Hydrophobic Modification of a Mesoporous Silica Surface Using a Fluorine-containing Silylation Agent and Its Application as an Advantageous Host Material for the TiO₂ Photocatalyst. *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 1552-1559.
 17. Liu, S.; Peng, Y.; Chen, J.; Shi, W.; Yan, T.; Li, B.; Zhang, Y.; Li, J. Engineering Surface Functional Groups on Mesoporous Silica: Towards a Humidity-resistant Hydrophobic Adsorbent. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 13769-13777.
 18. Duchet, J.; Gerard, J. F.; Chapel, J. P.; Chabert, B. Grafting of Alkylchlorosilanes onto Silica from Solution for Adhesion Enhancement. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2000**, *14*, 691-718.
 19. Cui, L.; Zhou, Q. F.; Liao, C. Y.; Fu, J. J.; Jiang, G. Bin. Studies on the Toxicological Effects of PFOA and PFOS on Rats Using Histological Observation and Chemical Analysis. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2009**, *56*, 338-349.
 20. Yardley-Jones, A.; Anderson, D.; Parke, D. V. The Toxicity of Benzene and Its Metabolism and Molecular Pathology in Human Risk Assessment. *Occup. Environ. Med.* **1991**, *48*, 437-444.
 21. Garson, L. R.; Kirchner, L. K. Organosilicon Entities as Prophylactic and Therapeutic Agents. *J. Pharm. Sci.* **1971**, *60*, 1113-1127.
 22. Victor, A.; Ribeiro, J.; Araújo, F. Study of PDMS Characterization and Its Applications in Biomedicine: A Review. *J. Mech. Eng. Biomech.* **2019**, *4*, 1-9.
 23. Smirnova, I.; Suttiruengwong, S.; Arlt, W. Feasibility Study of Hydrophilic and Hydrophobic Silica Aerogels as Drug Delivery Systems. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *350*, 54-60.
 24. Lee, D.; Yang, S. Surface Modification of PDMS by Atmospheric-pressure Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition and Analysis of Long-lasting Surface Hydrophilicity. *Sens. Actuators B: Chem.* **2012**, *162*, 425-434.
 25. Maji, D.; Lahiri, S. K.; Das, S. Study of Hydrophilicity and Stability of Chemically Modified PDMS Surface Using Piranha and KOH Solution. *Surf. Interface Anal.* **2012**, *44*, 62-69.
 26. Slaughter, G.; Stevens, B. A Cost-effective Two-step Method for Enhancing the Hydrophilicity of PDMS Surfaces. *Biochip J.* **2014**, *8*, 28-34.
 27. Niu, Z.; Gao, F.; Jia, X.; Zhang, W.; Chen, W.; Qian, K. Synthesis Studies of Sputtering TiO₂ Films on Poly(dimethylsiloxane) for Surface Modification. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *272*, 170-175.
 28. Oláh, A.; Hillborg, H.; Vancso, G. J. Hydrophobic Recovery of UV/ozone Treated Poly(dimethylsiloxane): Adhesion Studies by Contact Mechanics and Mechanism of Surface Modification. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *239*, 410-423.
 29. Ouyang, M.; Yuan, C.; Muisener, R. J.; Boulares, A.; Koberstein, J. T. Conversion of Some Siloxane Polymers to Silicon Oxide by UV/ozone Photochemical Processes. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1591-1596.
 30. Fu, Y. J.; Qui, H. Z.; Liao, K. S.; Lue, S. J.; Hu, C. C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y. Effect of UV-ozone Treatment on Poly(dimethylsiloxane) Membranes: Surface Characterization and Gas Separation Performance. *Langmuir* **2010**, *26*, 4392-4399.
 31. Bilgin, S.; Isik, M.; Yilgor, E.; Yilgor, I. Hydrophilization of Silicone-Urea Copolymer Surfaces by UV/ozone: Influence of PDMS Molecular Weight on Surface Oxidation and Hydrophobic Recovery. *Polymer* **2013**, *54*, 6665-6675.
 32. Park, C. B.; Kim, S. H.; Lee, K.; Lee, J. H. Controlling Superhydrophobicity and Oleophobicity of Polydimethylsiloxane-coated Silica Hybrid Particles. *Langmuir* **2023**, *39*, 4829-4837.
 33. Zhou, Q.; Xiang, H.; Fan, H.; Yang, X.; Zhao, N.; Xu, J. Facile Fabrication of Golf Ball-like Hollow Microspheres of Organic-inorganic Silica. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13056-13061.
 34. Compoin, F.; Fall, D.; Piombini, H.; Belleville, P.; Montouillout, Y.; Duquenois, M.; Ouafouh, M.; Jenot, F.; Piwakowski, B.; Sanchez,

- C. Sol-gel-processed Hybrid Silica-PDMS Layers for the Optics of High-power Laser Flux Systems. *J. Mater. Sci.* **2016**, 51, 5031-5045.
35. Hair M. L. Hydroxyl Groups on Silica Surface. *J. Non-Cryst. Solids* **1975**, 19, 299-309.
36. Darmawan, A.; Utari, R.; Saputra, R. E.; Suhartana; Astuti, Y. Synthesis and Characterization of Hydrophobic Silica Thin Layer Derived from Methyltrimethoxysilane (MTMS). *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, 299, 012041.
37. De Menezes Atayde, C.; Doi, I. Highly Stable Hydrophilic Surfaces of PDMS Thin Layer Obtained by UV Radiation and Oxygen Plasma Treatments. *Phys. Status Solidi C* **2010**, 7, 189-192.
38. Wilmsmeyer, A. R.; Gordon, W. O.; Davis, E. D.; Troya, D.; Mantooth, B. A.; Lalain, T. A.; Morris, J. R. Infrared Spectra and Binding Energies of Chemical Warfare Nerve Agent Simulants on the Surface of Amorphous Silica. *J. Phys. Chem. C.* **2013**, 117, 15685-15697.

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