

Preparation and application of silica-based coatings for corrosion protection of marine structures

Byeong Woo Lee[†]

Department of Ocean Advanced Materials Convergence Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received June 1, 2021)

(Revised June 15, 2021)

(Accepted June 17, 2021)

Abstract In this study, the development of the room temperature curable silica-based coating compositions for anticorrosive and antifouling performance in marine environments was carried out. The marine (plant) structures with many exposed parts are operated in harsh marine environments such as strong ultraviolet rays, extreme temperature differences and salt water corrosion. Organic paints that are easily degraded under these environments and easily eroded by physical stimuli such as waves can not play a role properly. Dense ceramic coatings on marine structures provide careful protections even in saltwater environments due to their high hardness and rust resistance. Therefore, in the case of ceramic coatings, their use and application range in marine structures can be greatly improved due to their functional advantages. In the present study, silica-based coating compositions based on colloidal silica with silane coupling agents, curing salts, and ceramic fillers were developed, and their applications as protective coatings for corrosion protection and fouling prevention in seawater were also studied.

Key words Anticorrosive, Antifouling, Protective coating, Silica-based, Room temperature curable

해양구조물용 silica 기반 내해수성 코팅제의 제조 및 응용

이병우[†]

한국해양대학교 해양신소재융합공학과, 부산, 49112

(2021년 6월 1일 접수)

(2021년 6월 15일 심사완료)

(2021년 6월 17일 게재확정)

요약 본 연구에서는 상온경화형 silica-based 코팅제의 제조 및 해양구조물에 적용하여 가혹한 해양환경에서 방식 및 방오 성능 발현을 위한 실용화 개발 연구를 수행하였다. 구조상 외부에 노출된 부분이 많은 해양(플랜트) 구조물은 강한 자외선, 극심한 온도차, 염수에 의한 부식 등 가혹한 해양환경에 고립되어 운용된다. 이러한 환경 하에서는 쉽게 열화 되고 파도 등 물리적 자극에도 쉽게 침식되는 유기계 페인트들은 그 역할을 제대로 할 수 없다. 해양구조물에 치밀한 세라믹 코팅을 형성시킬 경우 녹이 발생하지 않고 경도가 높아 시설물을 해수환경 하에서도 치밀하게 보호할 수 있다. 세라믹 코팅제의 경우 그 기능의 장점들로 인해 해양 구조물에서 그 용도와 적용범위는 크게 증진될 수 있을 것이다. 따라서 colloidal silica를 기반으로 실란계 커플링제, 경화제 및 세라믹 충전제로 구성된 silica-based 코팅제 조성개발과 해수중 방식 및 방오용 보호코팅제로의 응용에 대해 연구하였다.

1. 서론

해양플랜트를 포함한 해양구조물은 육상에 연결되지 않고 어떤 기후나 날씨 조건에서도 바다의 한 지점에 장기간 머물러 있게 된다. 따라서 많은 구조물들이 파도에 의한 침식, 염분을 함유한 바닷물에 의한 부식, 해양 유기물

이나 오일 등에 의한 오염의 가능성이 상존하고 있다.

해양구조물의 철 구조물과 배관장치 등은 해수라는 심각한 부식환경에 노출되어 있으며, 해수에는 평균 3.5%의 NaCl 성분이 용해된 상태로 존재하고 있으며 철 구조물은 이 3.5% 정도의 염분이 함유된 해수에서 가장 부식이 활발하게 진행된다[1]. 해양구조물들은 대부분 대형으로 건설되고 내구 연한도 수십 년 이상이 요구됨으로 인해 철 구조물에 대한 방식기술의 최적화와 새로운 방식기술의 개발이 중요한 과제가 되고 있다. 이러한 기

[†]Corresponding author
E-mail: bwlee@kmou.ac.kr

술개발 동향에 맞추어 해양구조물의 부식현상의 이해 및 본 과제와 같은 세라믹 코팅을 통한 부식원과의 원천적인 차단을 통한 적극적인 방식 기술의 개발이 기대된다.

해양환경의 부식에서 주의할 점은 간만부 직하에 일어나는 집중부식이다. 해수면 직상의 간만부에서 산소공급이 해중부보다 커져서 산소농담전지가 형성되어 간만부 직하의 해중부가 심하게 부식된다. 이의 대처법으로 전기방식법을 적용할 수 있다[2,3]. 그러나 해상노출부에는 강판에 대한 희생양극법 또는 외부전원법 등 방식 및 방오 대책을 적용할 수 없는 경우도 많이 있으며 이러한 경우에는 해양환경과 고립된 안정한 분위기를 형성하기 위한 페인트(도장)를 적용하여야 한다.

해상노출부에는 이러한 페인트 도장을 적용해 부식을 방지하는 경우가 가장 일반적으로 적용되고 있으며, 이러한 페인트들은 유기용제와 세라믹 분말이 함유된 plastic-based 코팅액을 기상경화 시키는 방식으로 코팅되게 된다. 이러한 plastic-based 페인트들은 유기물 base의 특성상 침식에 약하고, 자외선에 경화되어 벗겨지며, 오일 등 오염원에도 분해하여 주기적인 페인트 제거, 생성된 녹 제거, 재도장 등이 필요한 문제점들을 가지고 있다.

구조상 외부에 노출된 부분이 많은 해양(플랜트) 구조물은 강한 자외선, 계절에 따른 온도변화, 염수에 의한 부식 및 해양생물에 의한 오염 등 가혹한 해양환경에 고립되어 운용된다. 이러한 환경 하 구조물의 특성상 자외선에 쉽게 경화되고 파도와 외부물질과의 물리적 자극에도 쉽게 침식되어 벗겨지는 유기계 또는 유무기 결합페인트 등은 그 역할을 제대로 할 수 없다. 이에 비해 해양구조물에 세라믹 코팅을 적용할 경우 녹이 발생하지 않고 경도가 높아 시설물을 치밀하게 보호할 수 있다. 하지만 일반적으로 세라믹 코팅은 고온의 curing 공정으로[4-6] 인해 구조물을 열화 시키는 단점과 복잡한 공정으로 시공성이 좋지 않다. 해양환경 하 다양한 침식, 부식, 오염원으로부터 원천적인 설비보호를 위해서는 안정하고 치밀한 세라믹 박막이 필요하며, 세라믹 코팅을 손쉽게 저온(상온)에서도 적용이 가능할 경우 그 기능의 우수성으로 인해 해양 구조물에서 그 용도와 적용범위는 크게 증진될 것이다.

금속 알콕시드를 사용한 졸-겔법은 균일상의 분말, 박막 및 세라믹을 제조함에 있어서 기존에 사용되던 규산염의 고온 curing 방법 대신에 훨씬 낮은 온도인 상온에서도 좋은 반응성을 갖는 금속 알콕시드 전구체를 이용하여 콜로이드 상태의 졸에서 겔로 반응시킨 후 건조 및 경화 과정을 통해 균일한 무기 산화물을 얻는 방법이다[7-9]. 특히 tetraethyl orthosilicate (TEOS) 등을 사용한 졸-겔법은 silica계 산화물을 얻을 수 있는 좋은 방법이기도 하나 용액의 불안정성으로 장기간 보관이 불가능하며 1회 도포에 수 마이크로 두께 밖에 형성시키기 힘들

어 대형구조물에 적절한 두께를 쉽게 형성시킬 수 없다.

최근에는 경제적이며 환경 위해성이 적은 실리콘계 출발물질인 콜로이달 실리카를 출발물질로 사용하여 졸-겔법에 의한 코팅제를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서 좀 더 안정한 도료형태의 코팅을 얻기 위해 colloidal silica와 methyltrimethoxysilane(MTMS)를 주조성으로 하는 축합반응을 이용한 조성이 개발되어 다양한 분야에서 연구되었다[6,10,11]. 하지만 이러한 반응은 일반적으로 높은 curing 온도가 필요하여 대형 야외 구조물에 적용하기는 쉽지 않다. 본 연구에서는 colloidal silica와 커플링제로 실란계 methyltrimethoxysilane(MTMS) 및 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTMS)를 주조성으로 한 고온 curing이 필요 없는 상온형 도료형태의 코팅제를 개발하여 해양구조물 적용을 위한 방식 및 방오 물성에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 열경화형 도막제조

교반기가 부착되어 있는 2 L 반응기에 콜로이달 실리카(에스켄텍, colloidal silica, SiO₂ content 30 %, 20 nm) 400 g과 MTMS 300 g, 3-GPTMS 100 g을 혼합한 다음 에탄올 100 g을 넣고, 추가적인 반응성을 부여하기 위한 알콕시드(alkoxide)인 zirconium butoxide를 15 g 첨가한 후 1시간 동안 교반하여 투명한 silica계 세라믹 코팅 조성(C-1)을 제조하였다. 이조성은 상온에서 도막을 형성 시 결합력과 치밀한 코팅층 형성이 어려워 60°C에서 12시간 건조 후 열풍건조기를 사용하여 curing(80~120°C, 5 min)을 수행하였다. Figure 1에 steel plate에 dipping 하여 코팅층을 형성시키는 모양과 curing하는 모습을 나타내었다.

2.2. 상온경화형 도막제조

상온경화형 도막을 제조하기 위해 열경화형 C-1 조성



Fig. 1. Dip-coating and heat-treatment for the films requiring curing.

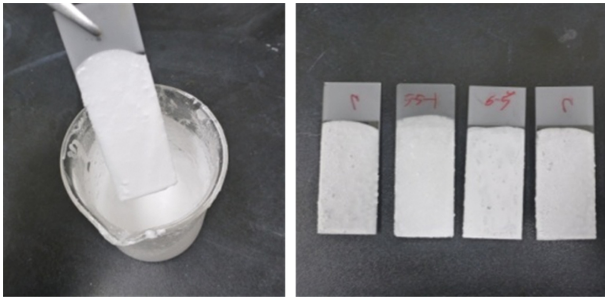


Fig. 2. Dip-coating for the room temperature hardening type silica-based coatings (C-2).

에 상온에서 경화시키기 위한 경화제로 황산알루미늄($Al_2(SO_4)_3$) 20 g과 염화칼슘($CaCl_2$)을 20 g 첨가한 후, 경도 증진을 위한 세라믹 충전제로 산화아연과 산화티타늄을 각각 20 g 첨가한 조성(C-2)과 해양환경 하 방오성을 부여하기 위한 Cu_2O 를 추가로 20 g 첨가한 조성(C-3)을 제조하여 실험에 사용하였다. C-3 조성의 경우 세라믹 분말 충전제들의 균일한 혼합을 위해 볼밀(ball mill)을 사용하여 12시간 동안 교반 및 혼합을 실시하였으며 붓 칠을 통한 도막 형성 후 상온에서 3일 유지 후 실제 해상에서 방식 및 방오 실험을 수행하였다. C-2 조성에 대해 slide 유리판에 dipping하여 코팅층을 형성시키는 모습을 Fig. 2에 나타내었다. 방오기능을 가지는 C-3 도막의 해양환경에서의 방오물성 비교연구를 위해 선박용 자기마모(self polishing)형 염화비닐계 방오(anti-fouling, A/F) 페인트를 이용한 도막을 제조하여 그 물성을 비교하였다.

Table 1에 본 연구에 사용한 코팅제 조성과 각 조성별 첨가량을 정리하였다. 본 연구에서 수행한 모든 코팅층(도막)은 건조 후 코팅을 반복하여 0.4 mm 정도의 두께를 가질 수 있도록 조절하였다.

2.3. 도막 분석방법

2.3.1. 해수침지실험

C-1 및 C-2는 steel plate 상에 dipping으로 도막을 형성시킨 후 1달간 해수가 들어있는 비커에 침지하여 부식 성능을 확인하였다. Cu_2O 를 함유한 C-3 조성은 선박용 자기마모형 염화비닐계 방오페인트와 함께 알루미늄

늄 기관상에 코팅되어 실제 해상에서 여름철 한 달간 실제 해상의 해수에 담가 방오성능에 대한 연구를 수행하였다.

2.3.2. 연필경도

연필경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, Core Tech., Korea)에 경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, KS G 2603에 의해 1 kgf(9.8 N)의 일정 하중을 가하여 측정하였다. 이때 Mitsubishi 6B~9H의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2.3.3. 부착력

코팅 도막의 부착력은 ASTM D3359에 의하여 열 경화된 코팅도막 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 테이프를 밀착시켜 일정한 힘으로 떼어내어 코팅층과 기재와의 부착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 2 mm 간격으로 5 × 5로 십자형으로 칼집을 내고 그 위에 테이프를 부착한 후 잡아 당겨 표면을 평가하였다. 떨어져 나간 눈의 정도가 0%이면 5B, 5% 이하이면 4B, 65% 이상이면 0B로 결정되어진다.

2.3.4. X-선 회절분석

상온경화된 코팅 도막은 반응 후 그 결정상을 X-선 회절분석기(XRD, Cu-K α)를 사용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 열경화형 도막의 물성

콜로이드 실리카(colloidal silica)류는 세라믹 코팅제의 뼈대를 이루는 무기물이며 세라믹의 높은 경도를 도막에 부여할 수 있는 주된 조성이다. 세라믹계 코팅제는 다른 유기물계 코팅제(도료)들과 비교하여 불 때 내후성, 발수성, 내수성, 내약품성, 내용제성 및 부식방지 성능이 우수하고 고온에서도 변색되지 않고 광택을 유지하여 철 구조물, 운송수단 엔진, 난로, 취사도구 등 다양한 분야에 사용된다.

MTMS(methyltrimethoxysilane, $CH_3Si(OCH_3)_3$)와 GPTMS

Table 1
Samples and compositions of the prepared silica-based coatings

Samples	Compositions (g)								
	Colloidal silica	MTMS	3-GPTMS	Ethanol	Zr-butoxide	$Al_2(SO_4)_3$	$CaCl_2$	ZnO/TiO ₂	Cu_2O
C-1	400	300	100	100	15				
C-2	400	300	100	100	15	20	20	20/20	
C-3	400	300	100	100	15	20	20	20/20	20

(3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$) 등을 비롯한 유기트리알콕시실란[$\text{RSi}(\text{OR})_3$] 등 실란커플링제는 분자 내에 무기재료 및 유기재료와 결합하는 관능기를 가지고 있어 도료나 코팅제에 있어 접착성의 증진할 수 있고 알코올 수용액에서 $\text{RSi}(\text{OH})_3$ 형태로 가수분해 하면서 중축합 반응을 유도할 수 있다고 알려져 있다[12-14]. 하지만 이러한 반응은 최종단계에서 탈수반응에 의해 완성되므로 일반적으로 100°C 이상의 curing 온도가 필요하게 된다. 도료나 코팅액을 이용한 도막형성에 있어 curing이 필요할 경우 대형 구조물의 경우 균일한 열처리가 힘들어 시공성에 문제가 생겨 적용이 힘들 경우가 생기게 된다.

본 연구에서는 상온경화가 가능한 조성개발 전단계로서 curing이 필요한 코팅액(C-1)을 제조하여 그 물성에 대해 알아보았다. 이 조성은 상온에서 도막을 형성시키거나 낮은 온도에서 건조과정만 거칠 경우 치밀한 코팅층 형성이 어려워 steel 기판상에 형성된 코팅에 대해 열풍건조기를 사용하여 80 , 100 및 120°C 의 온도에서 curing을 수행하였으며, 제조된 도막에 대한 해수 담지 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 한 달 동안 해수에 침지한 결과는 80 및 100°C 에서 curing을 할 경우 약간의 녹이 발생되며 120°C 에서는 눈에 띄는 녹 발생이 거의 없음을 보여주고 있다. C-1 조성의 경우 비교적 높지 않은 온도에서 열풍건조기를 사용하여 도막소재로 이용할 수 있는 가능성을 보여주고는 있으나 별도의 curing 공정이 필요

해 시공성이 낮아 해양구조물용으로 실용화 하기는 힘들다고 여겨진다.

3.2. 상온경화형 도막의 물성

콜로이달 실리카(colloidal silica) 및 몰유리(alkali silicates)에서 상온경화제는 상온에서 치밀한 결합을 이루게 하는 작용제를 의미하며, 공기 중 도막에서 수분과 용매의 증발에 따라 콜로이달 실리카 및 금속-silicate와 결합할 수 있는 금속염을 주로 사용한다[15]. 이러한 금속염은 염화물, 인산화물, 황산화물 및 이의 혼합으로 이루어진 것으로 본 연구에서는 황산알루미늄(aluminum sulfate, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)과 염화칼슘(calcium chloride, CaCl_2)을 사용하였다.

본 연구에서는 일반적인 상온경화형 코팅(C-2) 조성과 해양 환경에서 방오성능을 부여하기 위해 주로 사용되는 Cu_2O 가 첨가된 방오형 코팅조성(C-3)을 제조하였다. C-2 조성을 이용하여 steel 기판상에 적용된 도막에 대한 해수 침지 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 한 달 동안 해수에 침지한 결과 curing을 거친 경우와 같이 상온경화형 코팅도 장기간의 해수담지에 녹 발생이 거의 없음을 보여주고 있어 본 연구에 사용된 조성의 유용성을 확인할 수 있었다.

Cu_2O 가 첨가된 방오형 세라믹코팅제인 C-3는 알루미늄 기판상에 코팅하여 선박용 자기마모형 염화비닐계 방오페인트와 물성을 비교하였다. Figures 5와 6는 각각 연필경도와 부착력에 대한 비교 실험 결과이다. 자기마모형 방오페인트의 경우 유기계 페인트의 특성 상 세라믹계 무기페인트에 비해 경도 값이 매우 낮을 것으로 예상할 수 있으며 실험 결과도 이러한 예상을 잘 반영하고 있다. 자기마모형 유기페인트의 경우 연필경도 측정 시 2H 부터 긁힘이 발생하였으나 C-3 무기페인트의 경우 9H 까지의 측정에서 전혀 긁힘이 발생하지 않았다. 이는 무기계 코팅층이 높은 경도 값을 가짐을 잘 보여주고 있다. 코팅 도막의 부착력 실험결과는 두 도막 모두에서

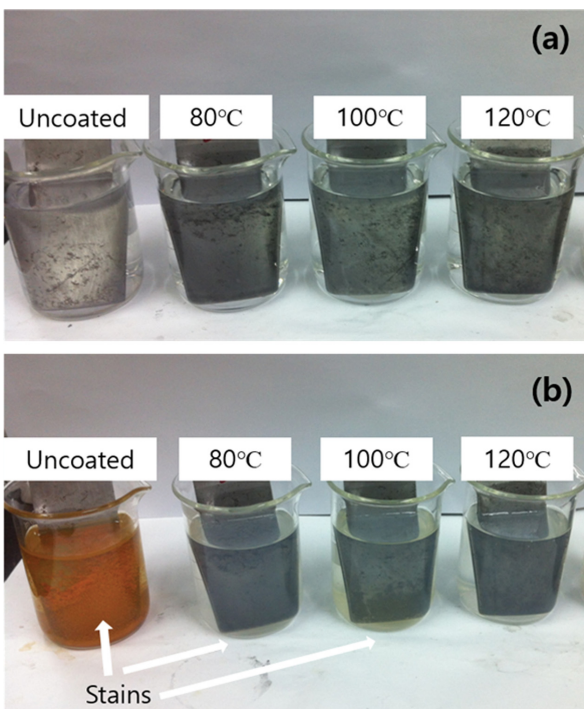


Fig. 3. Corrosion test samples cured at different temperatures (a) and immersed in seawater for 30 days (b).

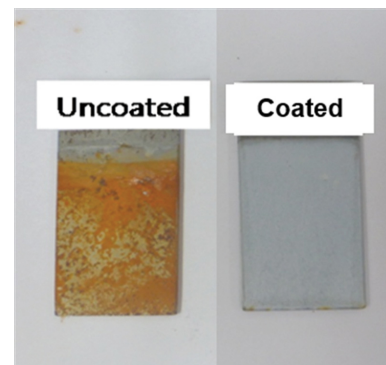


Fig. 4. Samples (uncoated and C-2 coated) immersed in seawater for 30 days.

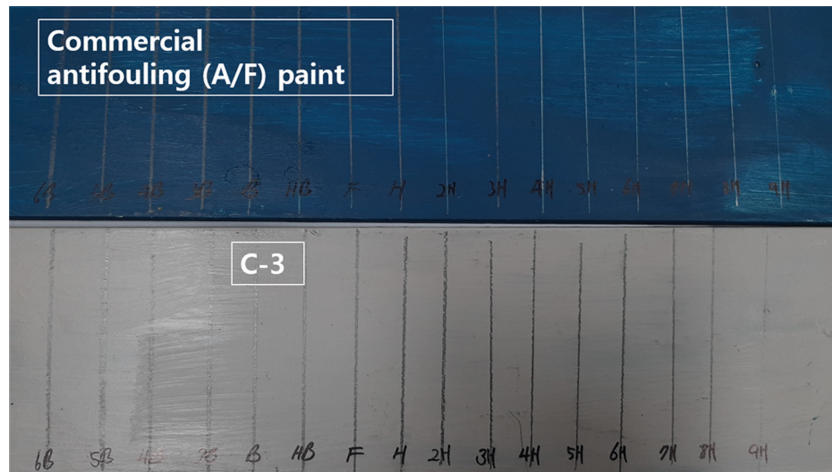


Fig. 5. Commercial A/F and room temperature curing coatings after the pencil hardness test.

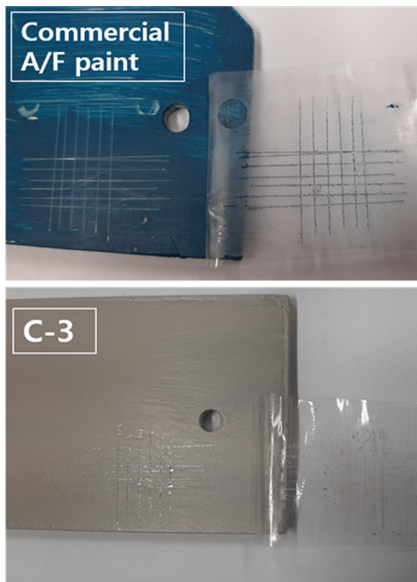


Fig. 6. Commercial A/F and room temperature curing coatings after the adhesion test.

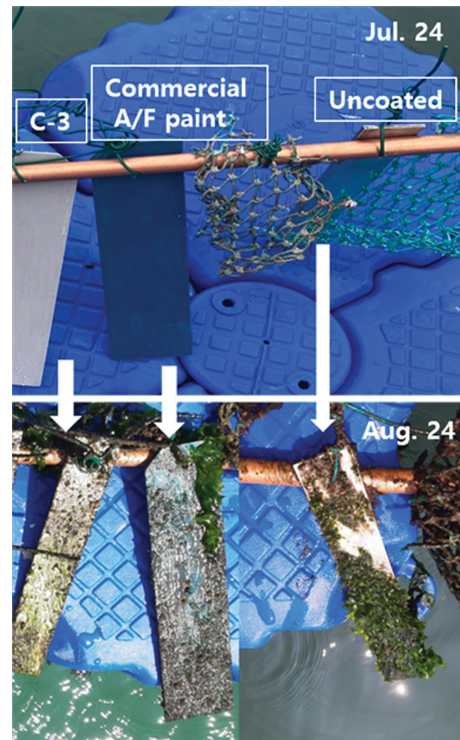


Fig. 8. Samples after corrosion and fouling test for the commercial A/F and room temperature curing coatings immersed in a real sea test-bed for 30 days.

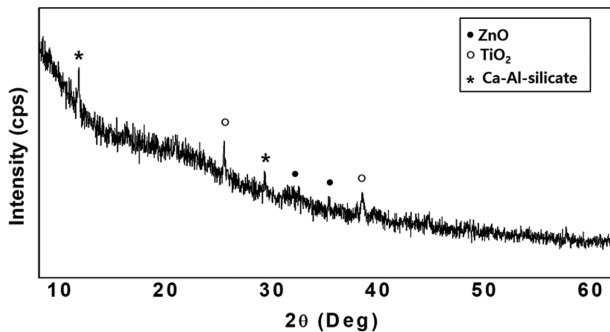


Fig. 7. XRD pattern of the prepared room temperature curing coating.

눈에 띄는 박리가 발생하지 않음을 보여주고 있어 두 경우 모두 5B 등급에 해당함을 알 수 있다.

Figure 7은 C-3 조성의 도막층에 대한 X선 회절분석 결과를 보여주고 있다. 저각에서 보이는 높은 hump와 약간의 결정상을 발견할 수 있어, 대부분의 상이 비정질임을 보여준다. 결정상 중에는 세라믹 충전제인 ZnO와 TiO₂(anatase) 상들이 약하게 보이고 있다. 또한 본 연구에서 경화제로 첨가된 Al₂(SO₄)₃와 CaCl₂들은 독립적으로 존재하지 않고 silica와 결합하여 Al-Ca-silicate를 형성하고 있어, 이들이 본 연구의 목적에 적합한 상온경화형 코팅제의 적절한 경화제임을 확인할 수 있었다.

방오용 Cu_2O 를 함유한 C-3 조성과 비교실험용 선박용 염화비닐계 방오페인트를 이용한 도막을 코팅되지 않은 알루미늄 기판과 함께 해양생물에 의한 오염이 활발하고 태풍이 지나가는 여름철에 실제 해상에서 한 달간 해수에 담가 방오 및 코팅층 부착성능에 대한 연구를 수행하였다(Fig. 8). 코팅되지 않은 경우 해양생물에 의한 오염이 상당히 진행되었음을 확인할 수 있다. 선박용 염화비닐계 방오페인트의 경우 자기마모성을 가짐으로써 방오성능을 보이는 것으로 알려져 있으며 본 실험결과에서도 한 달이 지난 후 도막이 거의 대부분 벗겨져 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 자기 마모형 도막의 경우 마모될 경우 그 효과가 지속되지 않기 때문에 주기적인 재 도포가 필요하여 시공성과 경제성이 좋지 않음을 알 수 있다. 반면에 C-3 조성의 도막은 부착력과 경도가 높아 박리나 마모가 발생하지 않았으며 해양생물의 부착도 적어 우수한 방오성도 확인할 수 있었다.

4. 결 론

해양(플랜트) 구조물은 해상의 가혹한 환경 하에서 운용되고 있어 일반적으로 육상에서 사용되는 유기물계 페인트들은 그 역할을 제대로 할 수 없다. 따라서 부착력과 경도가 높은 세라믹 코팅을 도료로써 적용할 경우 해양구조물을 치밀하게 보호할 수 있다. Colloidal silica를 기반으로 실란계 커플링제, 경화제 및 세라믹 충전제로 구성된 silica-based 코팅제 조성개발과 해수중 방식 및 방오용 보호코팅제로의 응용에 대해서 연구하였다.

본 연구에서 제조된 상온경화형 코팅조성은 단순한 조성조절로 상온에서 경화가 가능하여 사용이 간편하고, 물과 알코올이 사용된 반수성이지만 경화 후 내수성 및 방식성능을 가지고 있으며 부착성도 우수하였다. 방오용 조성을 사용할 경우 해양에서의 방오성능도 우수하다는 장점을 보였다. 이렇게 개발된 세라믹 코팅제의 경우 기능부여를 위한 첨가제의 첨가가 쉽고 세라믹 코팅제 고유의 장점들로 인해 해양 구조물에서 도료로써 그 용도와 적용범위를 넓힐 수 있을 것이다.

References

- [1] K.M. Moon, M.W. Lee, M.H. Lee, H.M. Kim and T.S. Baek, "A study on relationship between corrosion characteristics and salt concentration of anti-corrosive paint", *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 51 (2018) 95.
- [2] O. Adedipe, F. Brennan and A. Kolios, "Review of corrosion fatigue in offshore structures: Present status and challenges in the offshore wind sector", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 61 (2016) 141.
- [3] S.J. Price and R.B. Figueira, "Corrosion protection systems and fatigue corrosion in offshore wind structures: Current status and future perspectives", *Coatings* 7 (2017) 25.
- [4] M.D. Nguyen, J.W. Bang, Y.H. Kim, A.S. Bin, K.H. Hwang, V.H. Pham and W.T. Kwon, "Anti-fouling ceramic coating for improving the energy efficiency of steel boiler systems", *Coatings* 8 (2018) 353.
- [5] Y. Li, C. Wu, M. Xue, J. Cai, Y. Huang and H. Yang, "Preparation of sol-gel derived anticorrosive coating on Q235 carbon steel substrate with long-term corrosion prevention durability", *Materials* 12 (2019) 1960.
- [6] D.P. Kang, H.Y. Park, M.S. Ahn, T.H. Lee, I.H. Myung and G.T. Kang, "Preparation of sol-gel coating materials synthesized from colloidal silicas and methyltrimethoxysilane", *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* 17 (2004) 967.
- [7] M.L. Zheludkevich, I.M. Salvadob and M.G.S. Ferreira, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals", *J. Mater. Chem.* 48 (2005) 5099.
- [8] D.H. Kim, K.C. Song, J.S. Chung and B.S. Lee, "Preparation of hard coating solutions using colloidal silica and glycidoxypopyl trimethoxysilane by the sol-gel method", *Korean Chem. Eng. Res.* 45 (2007) 442.
- [9] W. Zhang, J. Tu, W. Long, W. Lai, Y. Sheng and T. Guo, "Preparation of SiO_2 anti-reflection coatings by sol-gel method", *Energy Procedia* 130 (2017) 72.
- [10] Y.S. Keum, H.S. Kim, C.S. Park and Y.H. Kim, "Improvement of performance of anti-reflective coating film using methyltrimethoxysilane", *Appl. Chem. Eng.* 26 (2015) 400.
- [11] B.R. Yoo and D.E. Jung, "Recent progress in the development of Si-based materials for organic-inorganic hybrid system", *Polym. Sci. Technol.* 20 (2009) 124.
- [12] L.S. Schadler, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- [13] J. Oberdisse, A. Harrak, G. Carrot, J. Jestin and F. Boue, "Structure and rheological properties of soft-hard nanocomposites: influence of aggregation and interfacial modification", *Polymer* 46 (2005) 6695.
- [14] S.K. Song, J.H. Kim, K.S. Hwang and K.R. Ha, "Spectroscopic analysis of silica nanoparticles modified with silane coupling agent", *Korean Chem. Eng. Res.* 49 (2011) 181.
- [15] L.Y. Lin and F. Fu, "The composite wood impregnated with silicon sol solution", *Adv. Mater. Res.* 466 (2012) 121.

[1] K.M. Moon, M.W. Lee, M.H. Lee, H.M. Kim and T.S.