

크기가 제어된 실리카 나노입자 합성과 제조된 입자의 고분자계 복합재 응용

김종웅 · 김창근[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2005년 11월 20일 접수, 2006년 1월 9일 채택)

Synthesis of Silica Nanoparticles Having the Controlled Size and their Application for the Preparation of Polymeric Composites

Jong Woung Kim and Chang Keun Kim[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science,

Chung-Ang University, 221 Heuksuk-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea

(Received November 20, 2006; accepted January 9, 2006)

초록 : 고분자계 치아수복용 복합재료에 사용되는 다양한 크기의 나노실리카 입자를 Stöber method를 이용하여 제조하고, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(γ -MPS)로 제조된 입자 표면 처리 여부에 따른 유기 수지 내에서의 실리카 입자의 분산도 변화를 조사하였다. 반응에 사용된 반응물인 tetraethylorthosilicate(TEOS)와 물의 양, 촉매인 암모니아의 양, 용매의 종류와 양을 조절하여 다양한 크기의 나노실리카 입자를 제조하였다. 용매로 에탄올보다 메탄올을 사용할 경우 더 작은 입자가 생성되었다. 또, 물의 함량이 증가할수록 작은 입자가 형성되는 반면, 촉매와 전구체의 경우는 함량이 증가함에 따라 형성된 입자의 크기도 증가하였다. 유기 소재들과의 혼합시 계면 특성 향상을 위해 제조된 친수성의 나노실리카를 γ -MPS와 반응시켜 소수성의 나노실리카 입자를 제조하였다. 실리카 입자 크기가 작을수록 단위 질량당 존재하는 γ -MPS의 함량은 많았지만, 단위 표면적당 존재하는 γ -MPS의 양은 실리카 입자의 크기에 영향을 받지 않았다. γ -MPS로 표면 처리된 실리카 입자의 고분자계 치아수복용 레진 내에서의 분산성은 표면 처리되지 않은 실리카에 비해 크게 향상되었다.

Abstract : Silica nanoparticles for polymeric dental restorative composites were prepared by Stöber method, and then the effects of surface treatment of silica particles with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPS) on the dispersity of the silica particles in the organic matrix was investigated. Particles having various average size were prepared by using controlled amounts of tetraethylorthosilicate (TEOS), water, and catalyst and by changing solvent used for reaction. The size of particles prepared by using methanol as solvent was smaller than that prepared by using ethanol as solvent. In addition, the size of particles was increased by decreasing amounts of water and by increasing amounts of TEOS and catalyst. Hydrophobic silica nanoparticles was prepared by reacting hydrophilic nanoparticles with γ -MPS to improve interfacial properties with organic matrix. Amounts of γ -MPS per unit mass of the particles was increased by decreasing particle size, even though the amount of γ -MPS per specific surface area were nearly the same regardless of the particle size. The dispersity of the silica particles in the organic matrix was improved when the surface treated silica particles were used for preparing the polymeric dental restorative composites.

Keywords : sol-gel process, tetraethylorthosilicate, silica nanoparticles, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane, surface treatment, composites.

서 론

최근 들어 복합재료에 대한 요구가 여러 응용 분야에서 집중되는 가운데 치과재료 부분에서도 복합재료의 이용이 증가되고 있으며 그 중요도가 높아지고 있다. 그 중에서도 고분자계 치아수복용 복합재료는 전통적으로 치아수복에 사용되고 있는 아말감 소재의 수은에 의한 독성 우려와^{1,2} 치료 부위의 파절,³ 부식⁴ 치아와의 결합 능력 부족,^{5,6} 심미감 결여 등의 문제점을 해결하기 위해 등장한 치과재료로서 급속에 비해 저렴하다는 장점 등으로 최근 치과 임상 분야에서 그 사용

량이 크게 증가하고 있다. 특히 고분자계 치아수복용 복합재료는 고분자 재료의 장점인 성형 가공성이 뛰어나 시술이 아주 용이하고 기존 재료인 아말감이나 실리케이트 시멘트 등에 비해 기계적 성질이 매우 우수하다. 일반적으로 치아수복용 복합재료는 디메타크릴레이트 관능기를 가진 레진 기질과 무기 충전제로 구성된다. 복합수지의 기질로는, 중합하여 3차원적인 가교구조를 형성하는 작용기인 메타크릴레이트기를 함유하고 있는 유기 단량체를 사용하는데 대표적인 유기 단량체로는 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propane (Bis-GMA)가 있다.⁷ 이 레진기질 이외에 전체 중량의 70~80% 정도를 차지하는 무기 충전제는 복합수지의 기계적 성질 강화를 도모한다.⁸ 특히 무기 충전제로 사용되고 있는 나노실리카 입자에

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: cckim@cau.ac.kr

대한 연구는 세라믹, 크로마토그래피, 촉매를 포함하는 다양한 분야에도 적용되고 있으며,⁹ 실리카 입자 전구체는 안정제, 피복제, 유화제, 강화제, 바인더로도 널리 사용되고 있다.¹⁰ 그러나, 입자의 크기가 작아질수록 비표면적 증가로 인한 점도의 증가로 복합수지에 있어서 첨가할 수 있는 나노실리카 입자의 양은 줄어든다. 이러한 문제 때문에 컴퓨터, 바이오 테크놀로지 등 고도의 기술을 필요로 하는 산업에 있어서, 기존의 실리카 입자보다 더 잘 분산되고, 입자의 형태가 명확한 나노실리카 입자의 제조가 요구되고 있다.

이러한 조건을 만족시키는 실리카 입자를 제조하는 여러 방법들 중 가장 대표적인 방법이 Stöber 합성법이다. 이 방법은 솔-겔 반응에서 나타나는 가수분해반응과 축합반응을 수반하는 것으로, 암모니아 촉매 하에서 tetraethylorthosilicate(TEOS)를 물과 알코올 상에서 반응시켜 입자 크기가 균일한 구형의 콜로이드 실리카 입자를 얻을 수 있는 장점이 있다.¹¹ 나노 크기의 실리카 입자는 고분자 안에서 충전제로 사용되어 전기 전도성, 굴절률 등의 성질을 향상시키는데 많이 사용되고 있다. 복합재료에 있어서 광학적으로 투명하고, 그 재료의 최적 효과를 얻기 위해서는 작은 크기의 입자가 고분자 모체 안에 고르게 분포되어 있어야 하는 것이 필수적이다. 그러나 분산제를 포함하지 않는 무기 입자는 유기 모체 안에 균일하게 분산되지 않는다. 또한, 유기 단량체와 무기 충전제의 결합력이 부족하면 치아수복용 복합재료 사용시 응력 등에 의해 복합수지 표면에서 충전제가 이탈되거나 충전제-유기 단량체 계면으로 물이 침투하여 내마모도와 강도의 저하 및 변색의 원인이 된다. 따라서 무기 충전제 표면을 실란 처리를 함으로써 충전제의 표면과 레진 기질 사이에서 화학적인 결합을 도모하여 계면 특성을 향상시키는 것이 필수적으로 요구된다. 치아수복용 복합재 제조에서는 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(γ -MPS)이 실란계 커플링제로 주로 사용되고 있다.¹² 많은 연구들을 통하여서 실란 처리가 이루어지고 있지만, 그 중에서 소수만이 실란 처리되는 양에 대해서 언급하고 있다.¹³⁻¹⁹

본 연구에서는 솔-겔 반응을 통하여 나노실리카 입자를 제조하는데 있어 반응물의 농도, 용매의 종류와 농도 변화, 사용한 촉매의 농도 변화 등이 나노실리카 입자의 크기에 미치는 영향을 실험하였다. 또 제조된 실리카를 γ -MPS와 반응시켜 입자의 표면 특성을 친수성에서 소수성으로 개질한 후, 유기 소제와의 혼합을 통해 γ -MPS 처리에 따른 유기 소제 내에서 실리카 입자의 분산도 변화를 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. 실리카 입자 제조에 있어서 필요한 전구체인 tetraethylorthosilicate(TEOS), 용매인 메탄올과 에탄올은 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 촉매로 사용된 암모니아수(30.0 wt% NH₃)는 삼산화황으로부터 구입하여 사용하였고, 가수분해를 위한 증류수는 2차 증류수를 이용하였다. 실리카 입자의 표면 처리를 위해서 사용된 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(γ -MPS), 희석제로 사용된 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA), 그리고 광중감제인 ethyl-4-dimethyl-aminobenzoate(EDMAB)는 Aldrich사로부터 구입하였다. 치과수복용 복합재료의 제조에 사용되는 유기 단량체인 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propane(Bis-GMA)는 Polyscience사, 광개시제로 사용된 Camphorquinone(CQ)는 Sigma사로부터 구입하여 사용하였다.

실험 방법. 솔-겔 법의 일종인 Stöber method로 다양한 크기를 갖는 실리카 나노입자를 제조하였다. 솔-겔 반응에서 용매의 종류, 촉매의 양, 물의 양, 그리고 전구체인 TEOS의 양 등이 입자 크기에 미치는 영향을 실험하였다. 용매 1 L에 증류수를 첨가한 후, 촉매인 암모니아수를 첨가해 25 °C에서 1시간 동안 혼합시켰다. 그리고, 전구체인 TEOS를 첨가한 후, 25 °C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 용액을 반으로 나누어 한쪽은 20000 rpm으로 초고속 원심분리기(T-1180, Kontron, Italy)를 이용해 생성된 실리카 입자를 용액에서 분리하고, 110 °C 공기 순환 오븐에서 24시간 건조하여 용매를 제거해 최종 생성물인 실리카 나노입자를 얻었다. 실리카 입자가 포함된 나머지 용액은 γ -MPS로 실리카 입자 표면 처리에 사용되었다. 실리카 입자의 크기, 밀도, 실리카 입자 표면의 단위 면적당 반응할 수 있는 γ -MPS가 8 μ mol인 것을 고려할 때, 충분히 excess인 γ -MPS 1 g을 콜로이드 실리카 용액에 첨가하여,^{20,21} 2시간 동안 반응시킨다. 반응 후, 초고속 원심분리기를 사용하여 표면 처리된 실리카 입자를 용액으로부터 분리해 회수한다. 미반응 γ -MPS를 isopropyl alcohol(IPA)로 3회 반복 세척하여 제거한 후 110 °C 공기 순환 오븐에서 24시간 건조하여 표면 처리된 실리카 나노입자를 회수하였다.

다양한 반응 조건에 따라 만들어진 실리카 입자의 형상과 크기를 투과전자현미경(TEM, model: JEM 2000EXII, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하고, image analyzer를 이용하여 입자의 평균 크기를 계산하였다. 실리카 입자 표면 처리 후 입자 표면에 반응한 γ -MPS의 양은 Element Analyzer(EA, model: EA1110 CE Instrument, Italy)를 이용하여 분석하였다. 표면 처리 반응 전후 실리카 입자에 존재하는 탄소의 양을 EA로 분석한 후, (1) 식에 주어진 Berendsen식을 이용하여 실리카 입자 표면에 반응된 γ -MPS의 양을 계산하였다.

$$N(\mu \text{ mol/m}^2) = \frac{10^6 \cdot P_c}{1200n_c - P_c(M-1)} \cdot \frac{1}{S} \quad (1)$$

여기에서 P_c 는 반응 전후 측정된 탄소 중량 퍼센트의 변화량, n_c 는 γ -MPS에 결합된 탄소 원자의 수, M 은 γ -MPS의 분자량, S 는 제조된 실리카 입자의 비표면적(단위: m^2/g)을 각각 나타낸다.

상업적으로 이용되는 고분자계 치아수복용 복합재는 주로 30 중량 퍼센트의 유기 레진(Bis-GMA 70 중량 퍼센트와 TEGDMA 30 중량 퍼센트가 혼합되어 있음)과 70 중량 퍼센트의 실리카계 입자로 구성되어 있다. 상업적으로 이용되는 고분자계 치아수복용 복합재처럼 다량의 실리카 입자가 포함되면 표면 처리에 따른 입자 분포 변화를 관찰하기 어렵기 때문에 본 실험에서는 제조된 실리카 나노입자 1 중량 퍼센트를 포함한 복합재를 제조하여 분산도 변화를 관찰하였다. 복합재 제조에 이축 압출기(BA-915, Bau Technology, Korea)가 사용되었고, 광중합 반응을 위해 광개시제인 CQ와 광중감제 EDMAB를 각각 0.5 wt% 첨가하여 압출하였다. 시차열 분석기용 알루미늄 팬에 제조된 치과수복용 복합재료(지름×두께=6 mm×2 mm)를 담아 시차열 분석기(DSC, TA Instrument, DSC-2010, USA) 내에서 광중합기(variable intensity polymerizer (VIP), BISCO, USA)로 중합 반응을 진행하였다. 실리카 입자 표면 처리에 따른 분산성 변화를 관찰하기 위해 광중합된 복합재를 액체 질소 분위기에서 절단하여, 단면을 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

결과 및 토론

실리카 입자 크기 조절. 솔-젤 반응 중 Stöber 합성법을 이용하면 Figure 1과 같이 크기가 균일한 구형 입자를 얻을 수 있다. 반응에서 입자의 크기와 모양을 결정하는 요소는 용매의 종류, 물의 양, 촉매의 양, 전구체인 TEOS의 양이다. 에탄올을 용매로 하여 Table 1과 같이 물, 촉매, TEOS 양의 변화가 제조된 실리카 입자 크기에 미치는 영향을 실험하였다. 물의 양에 따른 입자의 형성을 살펴보면, Table 1에 서처럼 가수분해 반응에 영향을 주는 증류수의 양이 많아질수록 형성되는 실리카 입자의 크기가 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 동일 조건하에서 사용되는 촉매의 양 혹은 전구체 양을 증가시키면 제조된 입자의 크기는 증가하였다. 촉매의 양이 많아질수록 솔-젤 반응에서, 가수분해 반응과 축합반응이 동일시간을 기준으로 더욱 활발히 일어나기 때문에 큰 입자를 얻을 수 있다. 또 전구체의 양이 증가하면 같은 시간 안에 작은 입자들이 서로 만나 입자끼리 서로 응집할 확률이 높아 큰 입자가 형성되는 것으로 사료된다. 결과적으로 반응액 내의 촉매와 전구체 양을 감소시키고 동시에 물의 양을 증가시킴으로써 형성되는 입자의 크기를 감소시킬 수 있었다. 본 실험에서 사용한 최소량의 물과 촉매량 이하에서는 입자의 형성이 어려웠고, 물의 양을 20 mol 이상으로 증가시켜도 입자의 크기는 45 nm 이하로 감소하지 않았다. 이상의 결과처럼 에탄올을 용매로 사용하는 경우 45 nm 이하의 크기를 갖는 입자를 제조하기 어려웠다.

크기가 더욱 감소된 실리카 나노입자를 제조하기 위해서 에탄올 대

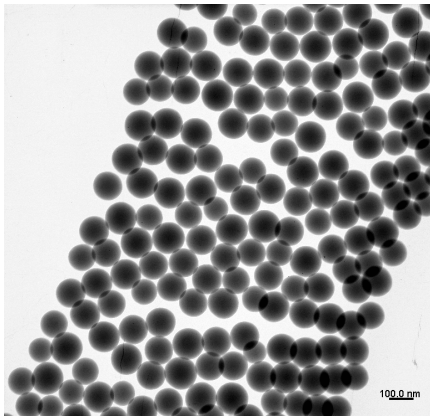


Figure 1. TEM microphotograph of silica nanoparticles (Sample 4) synthesized by Stöber method. Note that ethanol was used as solvent.

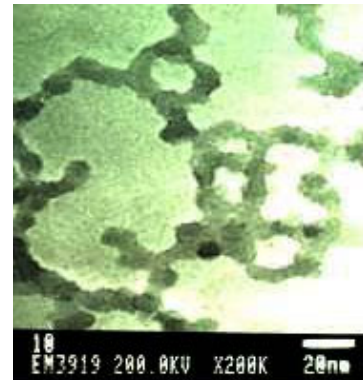
Table 1. The Size Changes of the Silica Particles Obtained by Varying Amounts of Precursor Water, and Catalyst under Ethanol Solvent

Sample	H ₂ O (mol)	TEOS (mol)	NH ₄ OH (mol)	Ethanol (L)	Particle size (nm)
1	10	0.28	0.5		125
2		0.28			375
2-1	10	0.14	1		200
2-2		0.42			450
3	10	0.28	2	1	450
4			0.5		100
5	15	0.28	1		150
6	20		0.5		45

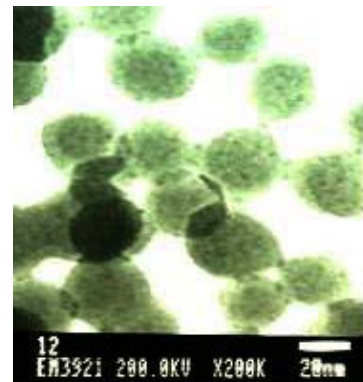
신 메탄올을 용매로 사용하였다. 메탄올을 용매로 사용한 경우에도 물의 양, 전구체의 양, 촉매의 양 변화가 형성된 입자의 크기에 미치는 경향은 에탄올과 같은 경향을 나타내었다. 즉, 촉매와 전구체 양은 감소되고 물의 양이 증가됨에 따라 형성되는 입자의 크기는 감소하였다. Figure 2의 TEM 사진은 촉매의 양이 감소하면 입자 크기가 감소함을 보여준다. 그러나 Table 2에 나타난 것과 같이 동일한 조건하에서 메탄올을 용매로 사용하면 에탄올을 사용한 경우보다 제조된 입자의 크기가 크게 감소하였다. 이는 에탄올 상에서 생성되는 핵의 크기가 메탄올에서 생성되는 핵보다 2배 정도 크기 때문이다. 이것은 에탄



(a)



(b)



(c)

Figure 2. TEM microphotographs of various silica nanoparticles obtained with Stöber method by varying catalyst content. Note that methanol was used as solvent: (a) Sample 12 (5 nm); (b) Sample 13 (10 nm); (c) Sample 14 (25 nm).

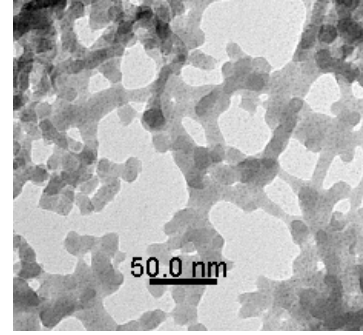
Table 2. The Size Changes of the Silica Particles Obtained by Varying Amounts of Precursor Water, and Catalyst under Methanol Solvent

Sample	H ₂ O (mol)	TEOS (mol)	NH ₄ OH (mol)	Methanol (L)	Particle size (nm)
7			0.5		~5
8	5	0.28	1		20
9	10	0.28	0.5		5
10		0.28			15
10-1	10	0.14	1		8
10-2		0.42			17
11	10		2	1	50
12			0.5		~5
13	15		1		10
14		0.28	2		25
15			0.5		~5
16	20		1		~5
17			2		10

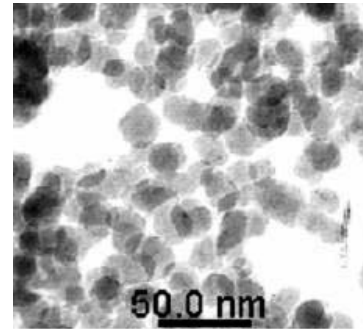
올과 메탄올 상에서 생성되는 첫번째 핵의 표면 에너지가 같다고 가정할 때, 에탄올 상보다 메탄올 상에서 가수분해된 단량체의 과포화 비율(supersaturation ratio)이 더 크기 때문이다.²² 본 실험에서 제조된 최소 크기의 나노입자(5 nm)보다 더욱 크기가 감소된 입자를 제조하기 위해 입자 형성이 가능한 최소량의 촉매(0.5 mol)와 전구체(0.28 mol)를 사용하고 첨가되는 물의 양을 증가시켜도 형성되는 입자의 크기는 감소하지 않고 5 nm로 일정하게 유지되었다. 이상의 결과를 종합하면 반응물인 전구체와 물의 양, 촉매인 암모니아 양, 용매의 종류를 조절함에 따라 5~450 nm 범위의 다양한 크기를 갖는 실리카 나노입자를 Stöber 합성법으로 제조할 수 있었다.

Stöber 합성법으로 제조된 실리카 입자의 크기가 감소함에 따라 입자끼리 서로 응집되는 현상이 관찰되었다. 이는 작은 입자들일수록 표면 에너지가 높아 다른 입자들과 결합하려는 성질이 있기 때문이다. Figure 3에서처럼 입자 크기가 20 nm 미만에서는 입자끼리 응집되어 그물상의 구조를 갖는 실리카 입자가 형성되지만, 그 이상의 크기에서는 입자간 응집력이 감소하여 크기가 균일한 단일 입자를 제조할 수 있었다.

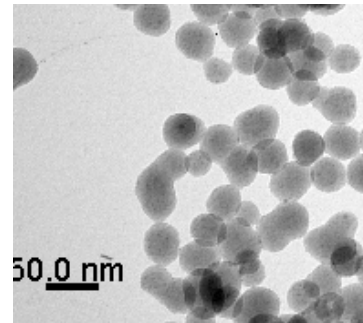
γ -MPS를 이용한 실리카 입자 표면 처리. 제조된 실리카 입자의 표면에는 히드록실기가 존재하기 때문에 친수성의 성질을 갖고 있다. 제조된 입자의 이런 특성으로 인해 유기 소재와 혼합하여 복합재를 제조할 때 무기-유기 소재간의 계면 접착력이 거의 없어 제조된 복합체의 계면 특성이 매우 나빠 치아수복용 복합재로 사용이 불가능하다. 이에 따라 제조된 실리카를 이용하여 복합재 제조를 위해서는 표면 처리를 통한 입자의 소수성화가 필수적이다. 본 실험에서는 제조된 실리카 입자를 γ -MPS와 반응시키고, 입자의 크기 변화에 따라 표면에 존재하는 γ -MPS 양 변화를 조사하였다. 반응을 통하여 TEOS로부터 만든 실리카에 붙은 γ -MPS 양을 계산하기 위해서, 표면 처리 전의 실리카와 표면 처리 후의 실리카 표면에 붙어있는 탄소의 양을 EA 분석을 통하여 결정된 후, Berendsen 식을²³ 이용하여 실리카 표면에 존재하는 γ -MPS 양을 계산하였다. EA 분석을 통하여 표면 처리한 후, 실리카 표면에 탄소의 양이 많아진 것을 확인하였으며, 이것을 통하여 γ -MPS가 실리카 표면에 반응하여 존재하는 것을 알 수 있다. 실리카 표면에 존재하는 γ -MPS의 양을 알기 위해, Berendsen 식을 이용하여 계산하였다. Berendsen 식에서 S (비표면적)는 $S=3(\delta R)^{-1}$ 으로부터 구한다.²⁴ δ 은 실리카 입자의 밀도를 나타내며 크기에 따라



(a)



(b)



(c)

Figure 3. The effects of particle size on the degree of coagulation of the synthesized particles with Stöber method: (a) Sample 17 (10 nm); (b) Sample 8 (20 nm); (c) Sample 14 (25 nm).**Table 3. Changes in Carbon Concentration with γ -MPS Treatment and the Amount Grafted γ -MPS on the Surface of the Silica Particles**

Sample	Before treatment (wt%)	After treatment (wt%)	Concentration change(wt%)	Grafted γ -MPS ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
Sample 5	0.6021	1.8157	1.2136	5.9932
Sample 10	0.2718	9.4573	9.1855	5.9957

조금씩 달라지지만, 여기서는 1.6 gcm^{-3} 로 고정하여 계산하였고, R 은 평균 입자 반지름을 나타낸다. 이 계산을 통하여 sample 5는 25 m^2/g , sample 10의 경우는 187.5 m^2/g 의 결과를 얻었다. n 는 γ -MPS의 경우 7이다. 평균 입자 크기가 150 nm인 sample 5와 15 nm인 sample 10에 γ -MPS를 반응시켜 제조한 것을 각각 treated sample 5와 treated sample 10으로 나타내었다. Table 3에 나타낸 것과 같이 반응 전에 나타나는 탄소는 실리카 입자 제조에 있어서 전구체로 사용된 TEOS에 기인한 것이며, 두 경우 모두 반응 후 남은 탄소의 양이 증가한 것을 미루

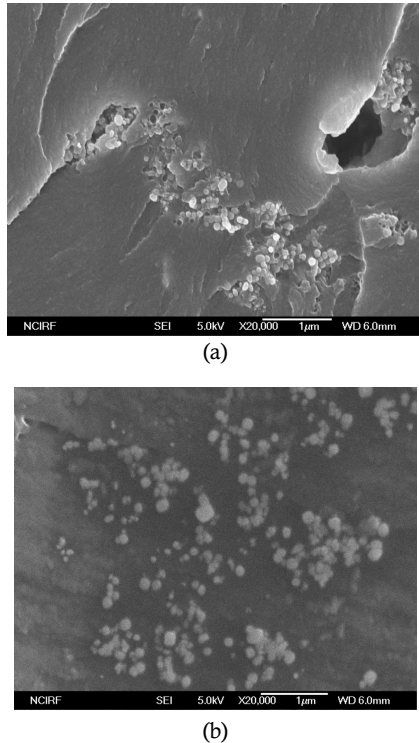


Figure 4. Changes in the dispersity of the silica nanoparticles (Sample 6) included in the organic resin matrix. (a) composite prepared by using untreated silica nanoparticles; (b) composite prepared by using surface treated silica nanoparticles.

어 볼 때, 실리카 표면에 γ -MPS가 반응하였다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, treated sample 10이 treated sample 5보다 반응 후 탄소의 양이 현저하게 증가한 것을 볼 수 있는데, 이는 입자의 크기가 작아질수록 비표면적이 증가하여 그 표면 위에 반응할 수 있는 γ -MPS의 양이 증가하였기 때문이다. 그러나, Berendsen식을 통해 계산된 단위 면적당 붙은 γ -MPS의 몰수는 입자의 크기와 상관없이 비슷한 것을 확인할 수 있었다.

치과수복용 복합재료 내의 실리카 입자의 분산도 γ -MPS로 표면 처리한 실리카 입자와 처리하지 않은 실리카 입자가 bis-GMA와 TEGDMA로 이루어진 유기 수지 안에서의 분산성 차이를 나타내는지 알아보았다. 처리 전후의 각 실리카 입자를 1 wt% 포함한 복합재료를 제조하고, 복합재 내에서의 실리카 입자 분포를 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. Figure 4에 나타낸 것과 같이, γ -MPS로 표면처리되지 않은 나노 크기의 실리카들이 서로 응집되어 유기 소재 내에서 균일하게 분포되지 않음을 관찰할 수 있었다. 그러나, γ -MPS로 표면 처리된 실리카 입자를 사용한 경우, 입자간 응집은 거의 관찰되지 않았고 유기 수지내에서 균일하게 분포되어 있었다. 이는 실리카 표면 위에 있는 γ -MPS가 같은 메타크릴레이트기를 가지고 있는 유기 수지와 화학 결합은 물론 γ -MPS 처리에 의한 실리카 입자와 유기 수지간의 물리적 결합력 향상으로 인해 실리카 입자끼리 응집되는 현상이 방지되어 유기 수지 내에서 입자들의 분산성을 향상시키는 역할을 하기 때문이다.

결 론

본 연구에서는 치과수복용 복합재료에 필요한 나노실리카 입자를

솔-젤 법의 일종인 Stöber 합성법으로 제조하고, γ -MPS로 실란 처리를 한 후, 그것이 유기 수지 내에서 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 솔-젤 법에 의한 나노실리카 입자 제조에 있어서, 가수분해에 필요한 증류수의 양이 감소하고, 촉매인 암모니아수의 양이 증가할수록 크고, 균일한 입자가 형성되는 경향을 알 수 있었다. 또한, 에탄올에서 얻어지는 입자 크기가 메탄올보다 더 큰 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 에탄올 상에서는 반응시켜주는 TEOS의 양에 따라 생성되는 입자 크기의 차이가 메탄올 상에서보다 큰 것을 알 수 있었다. 실리카 입자 표면 위에 γ -MPS로 표면 처리를 한 후, EA 분석을 통해 탄소의 변화량을 측정하고, 그 결과를 이용하여 Berendsen Equation을 통하여, γ -MPS가 실리카 표면 위에 반응한 양을 계산하였다. 입자의 크기가 작아질수록 비표면적이 커져서, 반응하는 γ -MPS의 양은 증가하였지만, 단위 면적당 반응하는 γ -MPS의 양은 $5.99 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 로 비슷한 것을 확인하였다. 이렇게 γ -MPS로 표면 처리된 실리카 입자는 유기 수지 내에서 입자끼리 서로 응집되는 정도가 표면 처리되지 않은 실리카 입자보다 감소하는 것을 확인하였으며, 그만큼 치과수복용 유기 수지 안에서 입자의 분산성이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 특정기초연구의 지원(과제번호: R01-2003-000-10216-0)에 의해 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Donald and D. W. Orson, *J. Am. Dent. Assoc.*, 92, 1189 (1976).
2. P. Leonard and M. C. Ellse, *J. Am. Dent. Assoc.*, 92, 1195 (1976).
3. J. W. Osborne and S. J. Friedman, *J. Prosthet. Dent.*, 55, 335 (1986).
4. I. C. Schoonover and W. Sounder, *J. Am. Dent. Assoc.*, 28, 1278 (1941).
5. E. L. Pashley, R. W. Comer, E. E. Parry, and D. H. Pashley, *Oper. Dent.*, 16, 82 (1991).
6. M. Staninec and M. Holt, *J. Prosthet. Dent.*, 59, 397(1988).
7. Y. Kim, J. Y. Lee, C. K. Kim, and O. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, 28, 426 (2004).
8. J. S. Jang and S. W. Kim, *Polymer(Korea)*, 18, 584 (1994).
9. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
10. C. Payne, *The Colloid Chemistry of Silica*, H. Bergna, Editor, American Chemical Society, Washington, DC, 1994.
11. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 62 (1968).
12. J. Luo, R. Seghi, and J. Lannutti, *Mater. Sci. & Eng. C*, 5, 15 (1997).
13. J. D. Miller and H. Ishida, *Surf. Sci.*, 148, 601 (1984).
14. L. Chu, M. W. Daniels, and L. F. Francis, *Chem. Mater.*, 9, 2577 (1997).
15. M. Abbound, M. Turner, E. Duguet, and M. Fontanille, *J. Mater. Chem.*, 7, 1527 (1997).
16. M. W. Daniels and L. F. Francis, *J. Colloid Interf. Sci.*, 205, 191 (1998).
17. M. W. Daniels, F. Sefcik, L. F. Francis, and A. V. McCormick, *J. Colloid Interf. Sci.*, 219, 351 (1999).
18. H. Jo and F. D. Blum, *Langmuir*, 15, 2444 (1999).
19. N. Nishiyama, R. Shick, and H. Ishida, *J. Colloid Interf. Sci.*, 143, 146 (1991).
20. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *J. Colloid Interf. Sci.*, 197, 293 (1998).
21. W. Posthumus and P. C. M. M. Magusin, *J. Colloid Interf. Sci.*, 269, 109 (2004).
22. D. L. Green, J. S. Lin, M. Z.-C. Hu, Dale W. Schaefer, and M. T. Harris, *J. Colloid Interf. Sci.*, 266, 346 (2003).
23. G. E. Berendsen and L. De Gala, *J. Liq. Chromatogr.*, 1, 561 (1978).
24. A. P. Philipse and A. Vrij, *J. Colloid Interf. Sci.*, 128, 121 (1989).