

Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine 커플링제로 개질된 실리카 나노입자의 실란화도 정량 분석

전하나 · 김정혜 · 하기룡[†]

계명대학교 화학공학과

(2011년 12월 13일 접수, 2012년 1월 17일 수정, 2012년 1월 30일 채택)

Quantitative Analysis of Silanization Degree of Silica Nanoparticles Modified with Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine Coupling Agent

Ha Na Jeon, Jung-Hye Kim, and KiRyong Ha[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, 1095 Road, Dalgubeldae-ro, Daegu 704-701, Korea

(Received December 13, 2011; Revised January 17, 2012; Accepted January 30, 2012)

초록: 본 연구에서는 실리카 나노입자의 표면을 실란 커플링제인 bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine(BTMA)을 사용하여 개질하였다. BTMA의 가수분해 시간, 농도 및 개질 시간의 변화가 실리카 표면 개질 반응에 미치는 영향을 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), elemental analysis(EA) 및 고체 상태 cross-polarization magic angle spinning(CP/MAS) nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR)법을 사용하여 분석을 수행하였다. 연구 결과 BTMA의 가수분해 시간, 농도 및 표면 개질 시간이 증가할수록 3737 cm⁻¹에 나타나는 실리카의 고립 실란올(isolated silanol) 피크의 세기는 점점 약해지고, 도입되는 BTMA의 -CH₂ 기에 의한 신축(stretching) 및 굽힘(bending) 진동 피크는 점점 강하게 나타났다. EA 분석을 통한 N 및 C의 함량에서도 같은 경향을 나타내었다. BTMA를 사용한 실리카 입자의 처리 조건 중, BTMA의 농도 변화는 실리카 입자 표면과 반응하는 BTMA의 양에 큰 영향을 미치지 않지만, BTMA의 가수분해 시간 및 표면 개질 반응 시간의 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

Abstract: In this study, we treated silica nanoparticles with bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine (BTMA) silane coupling agent to modify their surfaces. We investigated the effects of BTMA hydrolysis time, BTMA concentration and BTMA treatment time on the degree of silanization reaction of silica nanoparticles. We used Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (EA) and solid state cross-polarization magic angle spinning (CP/MAS) nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) to obtain quantitative data. We found the decrease of isolated Si-OH peak intensity at 3747 cm⁻¹ and the increase of -CH₂ stretching and bending peaks with increasing hydrolysis time, concentration and treatment time of BTMA. EA analysis results also supported this trend. We found a strong effect of BTMA concentration on the degree of silanization of the silica particles, but weak effects of the hydrolysis time and the treatment time.

Keywords: silica, bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine, hydrolysis, silanization, silanol.

서 론

실리카는 대표적인 무기성분으로 고분자의 기계적 강도 향상과 열적 성질 향상에 효과적이어서 다양한 재료에 많이 사용되고 있다.^{1,2} 실리카 표면의 실란올(Si-OH)기는 친수성을 띠며 유기와 무기물 복합반응에서 중요한 역할을 하는 기능기이다. 실리카에 있는 실란올의 반응성은 규소 원소에 치환된 -OH 기의 수가 증가할수록 커지는 것으로 알려져 있다.^{3,4} 또한 실리카는 실란 커플링제에 의해 표면이 개질될

수 있으며, 실란 커플링제는 용매 내에서 가수분해반응과 축합반응이 일어나는 것으로 알려져 있다.⁵ 유기계 실란 커플링제는 유기와 무기의 특성을 모두 가진 구조로서 일 반식은 R_n-Si-(OR')₃로 나타낸다. OR'은 물에 의한 가수분 해반응으로 R_n-Si-(OH)₃ 구조를 형성하여, 무기재료 표면의 -OH 기와 탈수화 반응을 통해 공유 결합이 이루어진다.⁶ 실란 커플링제의 가수분해반응과 축합반응은 실란 커플링제 구조 중 유기계 관능기, 처리 온도, pH, 처리 농도와 물의 양 등 여러 인자에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 실란 커플링제의 가수분해반응 정도와 축합반 응정도는 실란 커플링제의 결합에 큰 영향을 줌으로 실란 커플링제의 가수분해와 축합반응의 반응 조절이 필요하다.^{7,8}

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

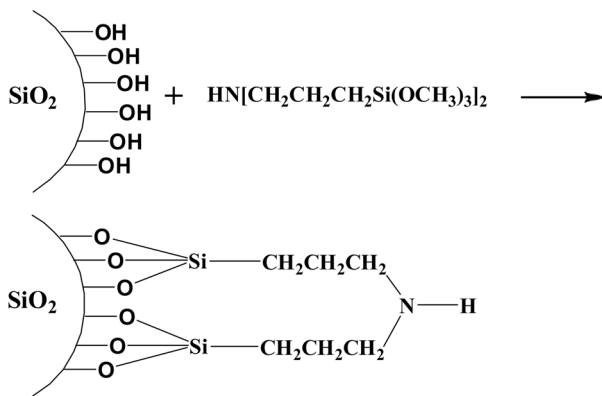


Figure 1. Schematic diagram of BTMA reaction on silica surface.

본 연구에서는 실란 커플링제를 사용하여 실리카 나노입자에 대한 체계적인 표면 개질 방법을 연구하기 위하여 실란 커플링제 1 분자에 $-OCH_3$ 기가 6개 붙어 있어서, 1 분자당 최대 실리카 표면의 실란올기 6개와 결합이 가능한 dipodal 형태의 실란 커플링제인 BTMA를 사용한 표면 개질 반응에 대하여 연구하였다. BTMA와 같은 dipodal 실란 커플링제는 최대 1분자당 6개의 결합이 가능하여 통상의 실란 커플링제의 1분자당 3개의 결합보다 많기 때문에, 가교밀도가 증가하고, 생성되는 실란 커플링제와 실리카 사이의 계면에 대한 가수분해 저항성이 매우 높은 것으로 알려져 있다.⁹

현재까지 BTMA를 사용한 연구는 부식방지를 위한 coating이나 반응성 희석제에 적용하기 위하여 일부 이루어져 있으나,^{10,11} 처리 조건의 변화가 실리카의 실란화도에 미치는 영향에 대한 정량적인 연구는 부족하다. 따라서 본 연구에서는 BTMA의 가수분해시간, 처리농도 및 처리시간의 변화가 실리카의 표면 개질에 미치는 영향을 FTIR, EA 및 고체 ^{13}C 및 ^{29}Si CP/MAS NMR을 사용하여 정량적으로 분석을 행함으로써 BTMA와 실리카 처리조건의 변화가 도입되는 BTMA의 양에 미치는 영향에 대하여 체계적으로 연구를 수행하였다.

Figure 1에 BTMA를 사용한 실리카 입자 개질 반응을 도식적으로 나타내었다. 또한 BTMA 처리 후 실리카 표면에 도입되는 반응성 N-H기를 이용하여 Michael 부가 반응으로 acrylate 기를 도입하여 고분자의 충전제로 사용하는 연구도 수행하고자 한다.¹¹

실 험

시약 및 재료. 실험에 사용된 실리카는 Evonik Degussa에서 생산된 Aerosil® 200 (평균 1차 입자 입경 12 nm, 표면적 200 m²/g, 2.5개 $-OH/nm^2$, 8.33×10^{-4} mol Si-OH/g)을 사용하였으며, 용매로는 ethanol(99.9% absolute, Merck), 탈이온수(MR-RU890, Mirae Sci. Corp., Korea, 17 MO-cm) 및

methanol(99.9% analysis, Merck)을 사용하였다. 실란 커플링제는 bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine(BTMA, 90%, Aldrich)을 사용하였다. 모든 시약은 재정제 없이 그대로 사용하였다.

표면 개질 반응. 실리카는 120 °C의 건조기에서 3시간 이상 건조 후 데시케이터(desiccator) 내에서 상온까지 냉각시켜 실리카에 흡착된 수분을 제거하여 사용하였다. 용매는 ethanol과 탈이온수의 비율을 80:20 v/v%으로 하여 300 mL를 만든 후, 500 mL 둥근 플라스크에 옮겨서 유리마개로 막고 자석 교반기를 사용하여 300 rpm으로 30분간 균일하게 혼합하였다. BTMA가 가수분해하여, BTMA의 Si원자 1개당 실리카 표면의 실란올기 1개와 이론적으로 모두 반응한다면,¹² BTMA 1분자당 2개의 $-Si(OCH_3)_3$ 가 존재하기 때문에, BTMA 1분자는 실리카 표면의 2개의 Si-OH기와 1:2로 반응이 가능하다. BTMA의 순도를 100%로 가정하고, 6.0 g의 실리카 표면의 모든 실란올기와 반응하는데 이론적으로 필요한 BTMA의 농도의 1배(0.852 g, 2.5×10^{-3} mol), 5배(4.26 g, 1.25×10^{-2} mol) 및 10배(8.52 g, 2.5×10^{-2} mol)로 BTMA의 농도를 변화시켜 가면서 둥근 플라스크에 첨가한 후 300 rpm으로 5분 또는 10분간 가수분해시켰다. 가수분해 반응이 끝난 후 실리카 6.0 g을 round flask에 넣고 300 rpm으로 교반하면서 10분, 30분 또는 60분간 표면 개질 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후 원심분리기(Rotofix 32A, Hettich)를 이용하여 3000 rpm에서 30분 동안 원심분리해 상청액을 버렸다. Ethanol/탈이온수(80:20 v/v%) 용액을 사용하여 2회 세척하고, 순수 ethanol을 사용하여 2회 더 세척하였다. 원심분리 후 50 °C의 건조기에서 30분 건조 후 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

분석. BTMA와 실리카 입자들 사이의 개질반응을 분석하기 위하여 FTIR spectrometer(Jasco FT/IR-620), elemental analyzer(EA, Thermo Fisher/Flash 2000)와 NMR spectrometer(Bruker/Advance 400 Nuclear Magnetic Resonance)를 사용하여 분석을 실시하였다. FTIR 분석은 순수 시료만 사용하여 0.03 g을 펠렛 형태로 제조한 후 투과법으로 4000~400 cm⁻¹ 파수 범위에서 200회 scan하여 4 cm⁻¹ resolution으로 측정하였다. EA로는 시료의 C 및 N의 함량 %를 분석하였다. 액체상태 NMR은 CDCl₃를 용매로 사용하였고, 고체상태 NMR은 4 mm ZrO₂ rotor를 사용하고, TMS(tetramethylsilane)로 calibration한 후 ^{13}C 및 ^{29}Si 의 spinning rate를 각각 9 및 6 kHz로 CP/MAS 법으로 분석하였다.

결과 및 토론

BTMA의 가수분해 시간 영향. BTMA의 가수분해 반응 시간이 실리카 표면 개질에 미치는 영향을 연구하기 위하여, BTMA의 농도 10배, 표면 개질 반응 시간 30분으로 고정된 후, 가수분해 반응 시간 30분에서 젤화가 발생하기 때문에 가수분해 반응 시간을 5분 및 10분으로 변화하면서 반응시킨 실리카 입자들의 FTIR 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다.

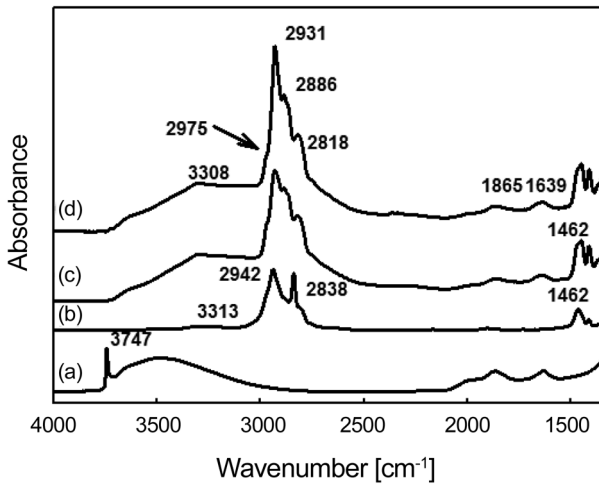


Figure 2. FTIR spectra of (a) pristine silica; (b) pure BTMA; (c) 5 min hydrolyzed BTMA treated silica; (d) 10 min hydrolyzed BTMA treated silica in 4000~1300 cm^{-1} region.

Figure 2(a)의 초기상태(pristine) 실리카의 FTIR spectrum을 보면, 3747, 1865 및 1639 cm^{-1} 에서 피크들이 나타났으며, 3747 cm^{-1} 의 피크는 고립 실란올,¹³ 1865 cm^{-1} 는 실리카의 대표적인 overtone,¹³ 1639 cm^{-1} 는 흡착된 H_2O 의 $-\text{OH}$ 굽힘 진동을 나타내는 것을 확인하였다.¹³ Figure 2(b)의 순수 BTMA의 FTIR spectrum에서는 3313, 2975, 2942, 2884, 2838 및 1462 cm^{-1} 에서 피크들이 나타났다. 즉, 3313 cm^{-1} 피크는 $-\text{NH}$ 신축, shoulder로 나타나는 2975 cm^{-1} 피크는 $-\text{CH}_3$ 의 비대칭 신축, 2942 cm^{-1} 피크는 $-\text{CH}_2$ 의 비대칭 신축, 2884 cm^{-1} 피크는 $-\text{CH}_3$ 의 대칭 신축, 2838 cm^{-1} 피크는 $-\text{CH}_2$ 의 대칭 신축, 1462 cm^{-1} 에서 $-\text{CH}_2$ 의 굽힘 진동을 확인하였다. 초기상태 실리카를 BTMA로 처리한 후의 FTIR spectrum인 Figure 2(c) 및 Figure 2(d)에서는 2975, 2931, 2886, 2818, 1865, 1639, 1462, 1449, 및 1410 cm^{-1} 피크들이 확인되었다. 3308 cm^{-1} 피크는 $-\text{NH}$ 신축, 2975, 2931, 2886, 2818 cm^{-1} 피크는 $-\text{CH}_3$ 및 $-\text{CH}_2$ 신축, 1865 cm^{-1} 피크는 실리카의 대표적인 overtone, 1639 cm^{-1} 피크는 $-\text{OH}$ 굽힘, 1449 cm^{-1} 피크는 $-\text{CH}_2$ 의 굽힘 진동을 나타내어 BTMA로 실리카 표면이 개질된 것을 확인할 수 있었다.¹⁴

이러한 FTIR spectrum의 변화를 정량적으로 나타내기 위하여 1865 cm^{-1} 에서 나타나는 실리카의 대표적 overtone

피크를 내부 기준(internal standard)으로 하여^{13,15} Figure 2에 나타난 피크 면적들을 식(1)을 사용하여 계산하여 Table 1에 나타내었다.

$$\text{Area Ratio (AR)} = \frac{(\text{Area of Characteristic } \text{cm}^{-1} \text{ peak})}{(\text{Area of } 1865 \text{ cm}^{-1} \text{ peak})} \quad (1)$$

Table 1의 overtone 피크(1865 cm^{-1})의 면적에 대한 고립 실란올 피크(3747 cm^{-1})의 면적을 비교하여 보면 초기상태 실리카의 경우에만 0.54로 나타나고, BTMA로 처리한 실리카의 경우에는 고립 실란올 피크가 나타나지 않아 면적비가 0으로 되어서, 실리카 표면의 고립 실란올기는 BTMA와 거의 대부분 반응한 것을 알 수 있었다. 또한 BTMA로 실리카를 처리하면 BTMA의 $-\text{CH}_3$ 및 $-\text{CH}_2$ 기가 실리카에 도입되기 때문에, 1865 cm^{-1} 에서 나타나는 overtone 피크에 대한 2700~3000 cm^{-1} 에서 나타나는 $-\text{CH}_3$ 및 $-\text{CH}_2$ 신축 및 1460 cm^{-1} 에서 나타나는 $-\text{CH}_2$ 굽힘 피크의 면적비를 비교하면 BTMA의 상대적인 도입량을 비교할 수 있을 것이다. 그러나 Figure 2에서 보면 $-\text{CH}_2$ 신축 영역은 $-\text{CH}_3$ 및 $-\text{CH}_2$ 에 비대칭 및 대칭 신축에 의한 피크들의 중첩이 심하게 나타나기 때문에, 중첩이 나타나지 않아 면적 계산이 용이한 $-\text{CH}_2$ 굽힘 피크인 1462 cm^{-1} 피크의 면적을 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면, 가수분해 반응 시간이 5분보다 10분의 경우 위 식 (1)을 사용하여 계산한 AR 값, $A(1462 \text{ cm}^{-1})/A(1865 \text{ cm}^{-1})$ 피크 면적비는 3.16에서 3.22로 증가함을 확인하였다. 즉, BTMA의 가수분해시간이 길어지면서 BTMA의 도입이 소량 증가하였으나, 큰 차이는 나타나지 않았다. 또한 이러한 반응을 EA 분석으로 확인하였는데 그 결과는 Table 2에 나타내었다. EA 결과에서 보면 가수분해 반응 시간이 증가할수록, 질소 함량은 2.69에서 2.82%, 탄소 함량은 14.95에서 15.73%로 증가하였으나 큰 차이는 보이지 않았으며, Table 1의 FTIR 결과와 같은 경향을 나타내었다. 즉, BTMA의 가수분해 반응 시간이 길어지면, 가수분해한 BTMA 상호간의 축합

Table 2. EA Data of Hydrolyzed BTMA Treated Silica for 5 and 10 min

Hydrolysis time(min)	Nitrogen	Carbon
5	2.69	14.95
10	2.82	15.73

Table 1. FTIR Peak Area Change with Hydrolysis Time

	Area (3747 cm^{-1})	Area (1865 cm^{-1})	Area (1462 cm^{-1})	Area (3747/1865 cm^{-1})	Area (1462/1865 cm^{-1})
Pristine silica	5.30	9.79	0	0.54	0
Pure BTMA	0	0	6.24	0	0
5 min hydrolysis	0	5.65	17.92	0	3.16
10 min hydrolysis	0	6.07	19.52	0	3.22

반응으로 이량체 및 삼량체 등의 올리고머를 생성한 후 실리카 표면의 실란올기와 축합반응함으로써, 다분자층 (multilayer) 구조를 생성하는 경향이 증가한 결과로 판단된다.¹⁶ 즉, BTMA와 반응하는 실리카 표면의 고립 실란올기의 농도는 가수분해 반응 시간 5분과 10분에서 거의 같지만, 가수분해 반응 시간이 증가하면 BTMA가 올리고머를 형성하여 실리카 표면의 실란올기와 반응하여 다분자층 구조를 이루기 때문에 C와 N의 함량이 증가하는 것으로 판단된다.

가수분해 반응 시간의 변화가 BTMA의 -OCH₃기의 가수분해 반응에 미치는 영향을 더욱 정밀 분석하기 위하여 가수분해 반응 시간을 5분 및 10분으로 변화하면서 개질 반응시킨 Figure 2의 FTIR spectrum에서 3030~2870 cm⁻¹ 영역만을 확대하여 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 보면 -CH₃의 비대칭 신축에 의해 나타나는 2975 cm⁻¹의 피크가 BTMA의 가수분해 시간이 증가할수록 감소함을 나타내고 있으며, A(2975 cm⁻¹)/A(1865 cm⁻¹)는 가수분해 시간 5분에서 0.2, 가수분해 시간 10분에서는 0.1로 감소하였다. 즉 가수분해 시간이 5분에서 10분으로 길어질수록 -OCH₃가 -OH로 가수분해가 진행되어 -CH₃ 피크의 크기가 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 BTMA의 -OCH₃가 -OH로 가수분해 반응이 일어나면서, -CH₂의 비대칭 신축 진동에 의한

피크가 2940에서 2931 cm⁻¹로 이동함을 알 수 있었다.

BTMA의 농도 영향. BTMA의 농도 변화가 실리카 표면 개질 반응에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 가수분해 반응 시간은 5분, 개질 반응 시간은 30분으로 고정하고, BTMA의 농도를 1배, 5배 및 10배로 변화시키면서 반응한 실리카 입자들의 FTIR spectrum들을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보면 처리하는 BTMA의 농도가 증가할수록 3747 cm⁻¹의 고립 실란올 피크의 세기가 점점 약화여지고, 3308 cm⁻¹의 N-H에 의한 신축 진동, 2975, 2931, 2886 및 2818 cm⁻¹의 -CH₃ 및 -CH₂ 신축 진동에 의한 피크들이 더욱 강하게 도입됨을 알 수 있었다. 이러한 결과를 정량화하기 위하여 FTIR spectrum의 피크들의 면적 변화를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보면 BTMA의 농도가 1, 5 및 10배로 증가할수록 고립 실란올기의 피크 면적은 5.30, 2.84, 0.22 및 0.01로 줄어들며, 식 (1)에 의해 계산한 면적 비는 0.54, 0.14, 0.02 및 0.001로 역시 감소해 10배 BTMA 농도에서 실리카의 고립 실란올기의 대부분이 반응함을 확인하였다. 1868 cm⁻¹의 overtone 피크 면적 대비 1462 cm⁻¹ 피크 면적비는 0, 0.33, 1.50 및 2.59로 증가함을 확인하였다.

또한 실리카 나노입자에 BTMA를 사용하여 개질 반응을 시킴으로써 도입되는 탄소 및 질소 함량 변화의 원소분석

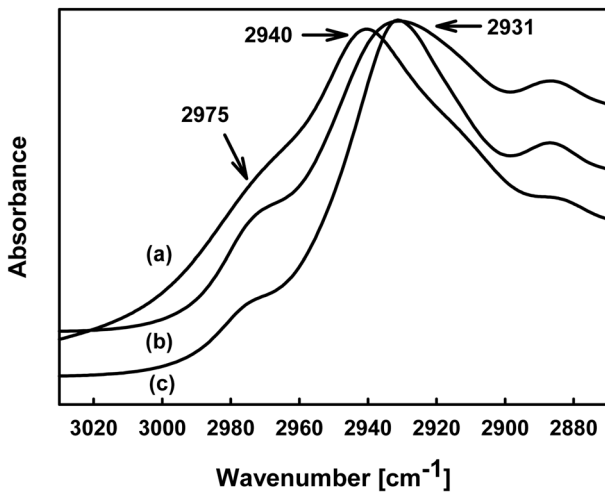


Figure 3. FTIR spectra of (a) pure BTMA; (b) 5 min hydrolyzed BTMA treated silica; (c) 10 min hydrolyzed BTMA treated silica in 3030~2870 cm⁻¹ region.

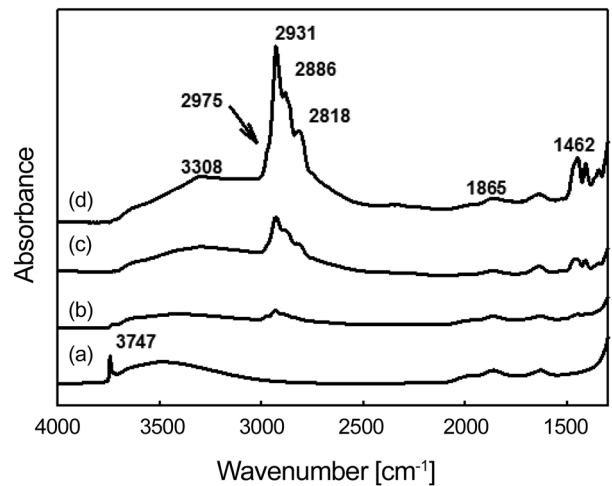


Figure 4. FTIR spectra of silica nanoparticles with different BTMA treatment concentration; (a) pristine silica; (b) 1 time BTMA concentration; (c) 5 times BTMA concentration; (d) 10 times BTMA concentration.

Table 3. Peak Area Change with Different BTMA Treatment Concentration

	Area (3747 cm ⁻¹)	Area (1865 cm ⁻¹)	Area (1462 cm ⁻¹)	Area (3747/1865 cm ⁻¹)	Area (1462/1865 cm ⁻¹)
Pristine silica	5.30	9.79	0	0.54	0
1 time BTMA	2.84	19.25	6.34	0.14	0.33
5 times BTMA	0.22	10.05	15.12	0.02	1.50
10 times BTMA	0.01	6.79	17.60	0.001	2.59

Table 4. Nitrogen and Carbon Content of Silica Nanoparticles with Different BTMA Treatment Concentration

Concentration	Nitrogen	Carbon
1 time	0.46	2.91
5 times	1.76	9.53
10 times	2.69	14.95

결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4의 원소분석 결과에서 보면 BTMA의 농도가 1, 5 및 10배로 증가할수록, 실리카 표면의 실란올기와 반응하는 BTMA가 증가하여 질소의 함량은 0.46, 1.76 및 2.69%로 탄소의 함량은 2.91, 9.53 및 14.95%로 증가하는 것을 알 수 있었다. 만일 BTMA 1 분자가 실리카 표면의 2개의 실란올기와 bidental 구조를 이룬다면, 이론적으로 원소분석에서 N 함량은 약 0.54%, C의 함량은 약 3.24%가 나와야 한다. 그러나 원소분석 결과에서 보면, 1배의 BTMA로 처리한 경우에 각각 0.46 및 2.91%로서 BTMA가 실리카 표면의 실란올기와 반응하여 단분자층을 형성하지 못하고, 0.8~0.9층을 형성한 것으로 판단되며, 5배 및 10배의 BTMA로 처리한 경우에는 실리카 표면에 각각 약 3 및 5층의 다분자층을 이룬 것으로 판단된다. 이러한 다분자층 구조는 단분자층보다 균질성은 떨어지지만, 고분자/실란/실리카 계면에 대한 내가수분해성이 크게 향상되기 때문에 보통의 처리조건에서는 3-8 분자층을 생성하여 사용하는 것으로 알려져 있다.¹⁷ 따라서 5~10배 농도의 BTMA로 실리카를 처리하는 것이 적절하다고 판단된다. 실리카 처리에 사용되는 BTMA의 농도가 증가할수록, BTMA의 methoxy기가 가수분해하여 활성이 있는 실란올기를 생성하고, 이러한 실란올기 사이의 축합반응으로 이량체와 삼량체 등의 올리고머를 형성하게 된다. 이렇게 생성된 올리고머들이 실리카 표면의 실란올기와 축합 반응으로 결합하여, 다분자층 구조를 이루는 경향과 일치한다.⁹ 즉, 사용하는 실란 커플링제 용액의 농도가 증가할수록 처리용액에서 단분자보다 올리고머 형태의 실란 커플링제로 존재하는 비율이 증가하기 때문으로 판단된다.¹⁶

BTMA로 처리한 실리카에 대하여 식 (1)을 사용하여 계산한 AR 값과 원소 분석 결과인 N 및 C의 함량%와의 관계를 알아보기 위하여 선형 회귀분석을 수행한 결과, 결정계수(R^2)가 둘 다 0.99인 아래와 같은 관계식을 구할 수 있었다.

$$N(\%) = 1.076 \times (AR) \quad (2)$$

$$C(\%) = 5.953 \times (AR) \quad (3)$$

따라서 FTIR로 측정하여 구한 AR 값과 원소분석에 의한 N 및 C의 함량%는 거의 직선 형태를 이루고 있기 때문에 본 연구의 실험 조건 범위에서는 FTIR을 사용하여 AR 값을

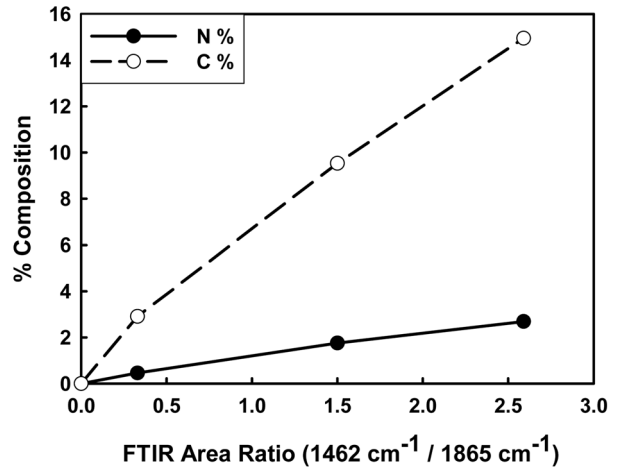


Figure 5. Plot of % composition of the BTMA treated silica against the peak area ratio of $A(1462\text{ cm}^{-1})/A(1865\text{ cm}^{-1})$.

구하면 시료 중의 N 및 C의 함량%를 위 식 (2) 및 (3)을 사용하여 각각 구할 수 있을 것으로 판단된다(Figure 5).

BTMA의 표면 개질 반응 시간 영향. BTMA의 표면 개질 반응 시간이 실리카 표면 개질에 미치는 영향을 연구하기 위하여, BTMA의 농도를 5배, 가수분해 반응 시간은 10분으로 고정 한 후 표면 개질 반응 시간을 10분, 30분 및 60분으로 변화시키면서 반응한 실리카 입자들을 사용하여 측정 한 FTIR 분석 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6(a), (b) 및 (c)에서 3308, 2975, 2931, 2886, 2818, 1865, 1639, 1462, 1449 및 1410 cm^{-1} 에서 피크들이 나타나 BTMA로 실리카 표면이 개질된 것을 확인할 수 있었다. FTIR spectrum의 변화를 정량적으로 나타낸 Table 5에서 보면 1865 cm^{-1} 의 overtone 피크 면적 대비 1462 cm^{-1} 피크

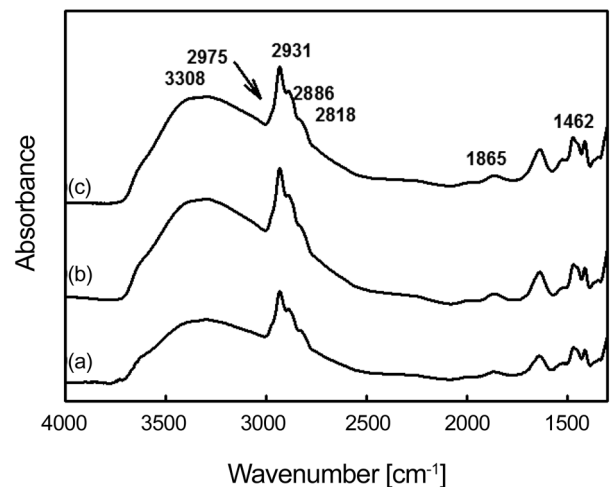


Figure 6. FTIR spectra of silica nanoparticles with different treatment time; (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 60 min.

Table 5. Peak Area Change with BTMA Treatment Time

Treatment time(min)	Area (1865 cm ⁻¹)	Area (1462 cm ⁻¹)	Area (1462/1865 cm ⁻¹)
10	2.58	18.86	7.31
30	1.95	14.84	7.68
60	1.83	14.72	8.04

면적비는 7.31, 7.68 및 8.04로 증가한 것을 확인하였다. 그러나 그 차이가 크지 않은 것을 보아 BTMA와 실리카 표면과의 개질 반응은 매우 빨라서, 개질 반응 시간이 증가하여도 실란화도에는 큰 영향이 없는 것을 확인하였다. 이는 BTMA의 염기성 N-H기의 존재로 인하여, 가수분해 반응이 빨리 일어나서 실리카의 개질 반응 속도가 매우 빠른 것으로 생각된다.¹⁸

고체 ¹³C 및 ²⁹Si CP/MAS NMR 분석. 실리카 표면의 실란올기와 반응 후의 BTMA의 구조 분석을 수행하기 위하여 액체 NMR과 CP/MAS 법으로 고체 ¹³C 및 ²⁹Si NMR 분석을 실시하였다. 표면 처리하지 않은 초기상태 실리카와 BTMA의 가수분해 반응 시간 10분, 개질반응 시간 30분으로 고정하고 BTMA의 농도를 1배 및 10배로 처리한 실리카를 비교하였다. 순수한 BTMA는 CDCl₃에 용해하여 액체 ¹³C NMR 분석을 행하였고, 실란 커플링제로 표면 개질 반응한 실리카는 CP/MAS 법으로 고체 상태 ¹³C NMR 분석을 실시하여 Figure 7에 각각 나타내었다. Figure 7(a)의 순수 BTMA는 52.3, 50.2, 23.0 및 6.51 ppm에서 피크들이 나타났으며, Figure 7(a)에 각 피크들에 대한 assignment를 나타내었다. BTMA로 처리한 실리카 시료인 Figure 7(b) 및 Figure 7(c)의 NMR spectrum에서는 56.5, 51.2, 23.1, 10.5 ppm에서 피크들이 나타나 BTMA가 도입됨을 확인하였다. BTMA로 처리한 실리카의 고체 ¹³C NMR spectrum에서 -OCH₃의 C가 51.2 ppm에서 나타나는 것으로 보아, 표면 개질 반응 후에도 BTMA의 가수분해 반응하지 않은 -OCH₃가 일부 남아 있음을 확인하였다.¹⁰ 이러한 결과는 BTMA로 처리한 실리카의 FTIR의 spectrum에서 2975 cm⁻¹에서 -CH₃의 비대칭신축 진동 피크가 shoulder로 나타나는 결과와 일치한다.

또한 BTMA 실란 커플링제로 실리카를 표면 개질 반응 후 CP/MAS 법으로 고체상태 ²⁹Si NMR 분석을 실시하여 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8(a)의 초기상태 실리카의 NMR spectrum을 보면 -90, -100 및 -110 ppm에서 3개의 피크들이 나타났으며, 각각 Q²(geminal silanol), Q³(isolated silanol) 및 Q⁴(siloxane) 구조를 나타낸다.¹⁷ BTMA로 처리한 실리카의 ²⁹Si NMR spectrum들인 Figure 8(b)와 Figure 8(c)에서 보면, 미반응 BTMA의 T⁰ 피크가 41.8 ppm에서 나타나지 않는 것으로 보아, 미반응 BTMA는 없는 것을 알 수 있으며,¹⁰ Q²와 Q³ 피크의 세기는 Q⁴ 피크의 세기에 비하여 상대적으로 크게 감소한 것을 알 수 있었다. 이는 Q² 및 Q³ 형태의 실란올기가 실란 커플링제인 BTMA와

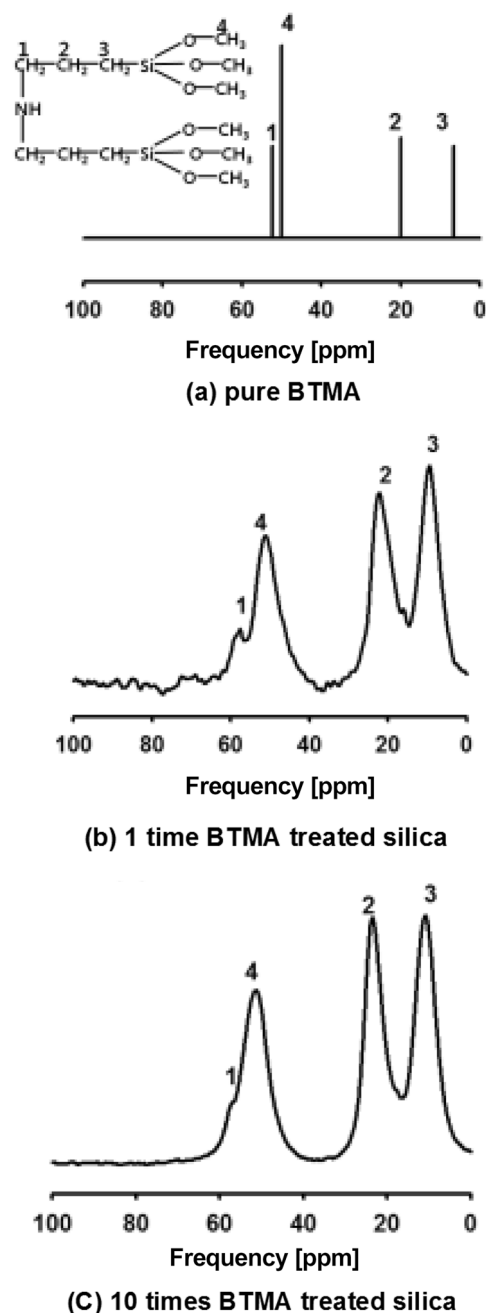


Figure 7. ¹³C NMR spectra of different BTMA treatment concentration; (a) pure BTMA; (b) 1 time BTMA treated silica; (c) 10 times BTMA treated silica.

반응하여 실란올기의 농도가 줄어들고, Q⁴를 나타내는 실록산기의 농도는 변화가 없어서, Q² 및 Q³ 피크의 세기가 상대적으로 감소하여 보이는 것으로 판단된다.

또한 실란 커플링제의 실리콘 원자들이 도입되어 -57 및 -65 ppm에서 T²(bidental) 및 T³(tridental) 구조가 각각 나타남을 알 수 있었다.¹⁹ 즉, Figure 8(a) 초기상태 실리카에서는 Q², Q³ 및 Q⁴ 피크들만 나타나지만, BTMA로 처리

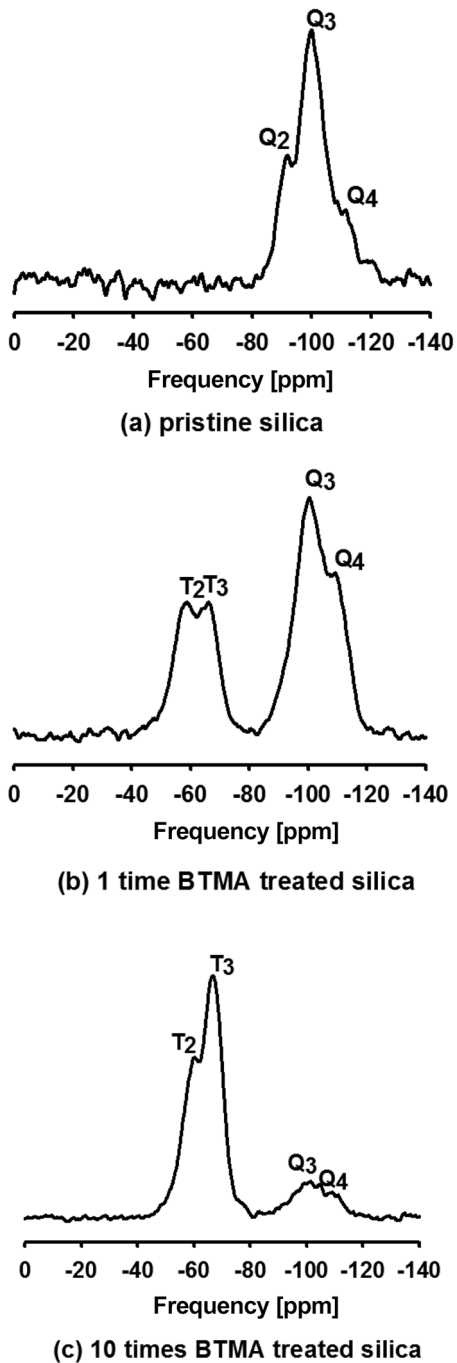


Figure 8. ^{29}Si NMR spectra of different BTMA treatment concentration; (a) pristine silica; (b) 1 time BTMA treated silica; (c) 10 times BTMA treated silica.

한 실리카인 Figure 8(b)와 Figure 8(c)에서는 Q^3 , Q^4 피크들과 T^2 , T^3 피크들이 나타났다. 또한 BTMA 커플링제의 농도를 10배로 처리한 결과인 Figure 8(c)를 1배의 BTMA로 처리한 Figure 8(b)와 비교하여 보면, 상대적으로 Q^3 및 Q^4 피크들의 세기는 크게 줄어들고, T^2 및 T^3 피크들의 세기는 크

게 증가하는 것을 알 수 있었다. 즉, BTMA의 농도를 증가시켜 반응시키면, 실리카 표면의 고립 실란을 및 germinal 실란올이 더 많이 BTMA와 반응하여, Q^2 와 Q^3 피크세기는 더욱 줄어들고, 실란 커플링제의 실리콘 원자의 도입에 의한 T^2 및 T^3 피크들은 세기가 더욱 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 BTMA의 처리 농도변화에 따른 FTIR 및 EA 결과와도 일치한다.

결론

본 연구에서는 bipodal 형태의 실란 커플링제인 BTMA를 사용하여, BTMA의 가수분해 시간, BTMA의 농도 및 개질 반응 시간의 변화가 실리카의 실란화도에 미치는 영향을 연구하였다. 실란화도를 정량적으로 분석하기 위하여 FTIR, EA 및 고체 상태 ^{13}C 및 ^{29}Si CP/MAS NMR 분석법을 사용하여 실리카 나노입자 개질 반응 조건이 실리카의 표면 개질에 미치는 영향을 정량적으로 분석하였다. 실험 결과 아래와 같은 결론을 도출하였다.

1) BTMA의 가수분해 시간, BTMA의 처리 농도 및 개질 반응 시간과 같은 개질 반응 조건을 변화시켰을 때, BTMA의 농도는 실리카의 실란화도에 큰 영향을 미치지 않지만, 가수분해 반응 시간과 개질 반응 시간의 영향은 크지 않은 것을 알 수 있었다.

2) 1865 cm^{-1} 에서 나타나는 실리카의 overtone 피크를 내부 표준으로 사용하면, FTIR 측정에서 나타나는 $-\text{CH}_2$ 의 굽힘 진동의 피크 면적비를 실리카의 실란화도 분석에 정량적으로 사용하는 것이 가능함을 확인하였다.

3) 본 실험의 BTMA 처리 조건에서는, BTMA로 실리카 입자들을 처리한 후에도, BTMA의 $-\text{OCH}_3$ 의 일부가 $-\text{OH}$ 로 가수분해되지 않고 남아 있음을 FTIR 및 ^{13}C CP/MAS NMR로 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 2011년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다 (2011-0003927).

참고 문헌

1. C. S. Ha, H. D. Park, and C. W. Frank, *Chem. Mater.*, **12**, 839 (2000).
2. D. M. Qi, Y. Z. Bao, Z. M. Huang, and Z. X. Weng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 3425 (2006).
3. S.-H. Jin, J. Hong, I. Kim, J. H. Yun, and S. E. Shim, *Polymer(Korea)*, **35**, 342 (2011).
4. R. Murugaval, A. Voigt, M. G. Walawakar, and H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, **96**, 2205 (1996).
5. V. Dugas and Y. Chevalier, *J. Colloid Interface Sci.*, **264**, 354 (2003).
6. M. C. B. Salon and M. N. Belgacem, *J. Colloid Surf. A*, **366**, 147 (2010).

7. M.-C. B. Salon, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, and A. Gandini, *J. Colloid Interface Sci.*, **289**, 249 (2005).
8. J. W. Kim and C. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **30**, 75 (2006).
9. E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, p 133 (1991).
10. T. Metroke, Y. Wang, J. Wim, V. Ooij, and D. W. Schaefer, *J. Sol. Sci. Tech.*, **51**, 23 (2009).
11. Y. Y. Qi, J. Zeng, Z. Liao, Z. Chen, and Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1500 (2005).
12. B. Arkles, *Chemtech.*, **7**, 766 (1977).
13. M. Marrone, T. Montanari, G. Busca, L. Conzatti, G. Costa, M. Castellano, and A. Turturro, *J. Phys. Chem.*, **108**, 3563 (2004).
14. A. A. El Hadad, D. Carbonell, V. Barranco, A. J.-Morales, B. Casal, and J. C. Galvan, *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1875 (2011).
15. K. G. Proctor, S. J. Markway, M. Garcia, C. A. Armstrong, and C. P. Gonzales, "Diffuse Reflectance FTIR Spectroscopic Study of Base Desorption from Thermally Treated Silica", in *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, H. E. Bergna and W. O. Roberts, Editors, Taylor & Francis, New York, p 385 (2006).
16. F. D. Osterholtz and E. R. Pohl, "Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review", in *Silanes and Other Coupling Agents*, K. L. Mittal, Editor, VSP BV, Utrecht, Netherlands, p 119 (1992).
17. "Silane Coupling Agent Guide", United Chemical Technologies, Inc., Bristol, PA, USA.
18. E. F. Vancant, P. Van Der Voort, and K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of The Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam, Vol **93**, p 176 (1995).
19. D. Derouet and C. N. H. Thuc, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2113 (2008).