

실리카 나노입자 표면에 결합된 아미노기와 Glycidyl Methacrylate의 반응에 관한 분광학적 연구

이상미 · 하기룡[†]

계명대학교 화학공학과

(2013년 7월 17일 접수, 2013년 8월 2일 수정, 2013년 8월 2일 채택)

Spectroscopic Studies on the Reaction between Amino Groups on Silica Nanoparticle Surface and Glycidyl Methacrylate

Sangmi Lee and KiRyong Ha[†]

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

(Received July 17, 2013; Revised August 2, 2013; Accepted August 2, 2013)

초록: 본 연구에서는 실리카 나노입자를 dipodal 형태의 bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine(BTMA) 실란 커플링제로 실리카 표면을 개질한 후, glycidyl methacrylate(GMA)로 표면 처리를 하여 실리카에 결합된 BTMA의 N-H기와 GMA의 epoxide기의 개환 반응에 의하여 실리카 표면에 중합용 methacrylate기를 도입하는 연구를 수행하였다. 반응시간, 반응온도 및 투입하는 GMA의 농도 변화가 BTMA의 N-H기와 GMA의 epoxide기 사이의 반응에 미치는 영향을 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), elemental analysis(EA) 및 고체상태 ¹³C cross-polarization magic angle spinning(CP/MAS), nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR)법을 사용하여 분석하였다. BTMA로 개질된 실리카를 GMA로 처리하면 실리카 입자에 결합되어 있는 BTMA의 N-H기와 GMA의 epoxide기가 열리면서 상호 반응이 일어났으며, 실험한 조건에서는 반응시간, 반응온도 및 투입하는 GMA 농도가 증가할수록 실리카 표면에 도입되는 methacrylate기가 증가함을 확인하였다.

Abstract: We used dipodal type bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine (BTMA) silane coupling agent to modify silica nanoparticles to introduce secondary amino groups on the silica surface. These grafted N-H groups were reacted with glycidyl methacrylate (GMA) to introduce polymerizable methacrylate groups on the silica surface. After modification reaction, we used several analytical techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (EA) and solid state ¹³C cross-polarization magic angle spinning (CP/MAS) nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) to analyze the effects of reaction time, reaction temperature and used GMA concentration on the modification degree between N-H groups on the silica surface and epoxide groups of GMA. We found increased introduction of methacrylate groups on the silica surface by ring opening reaction of epoxide groups of GMA with N-H groups on BTMA treated silica with increased reaction time, reaction temperature and used GMA concentration within our experimental conditions.

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

서 론

무-유기 나노 복합체는 무기재료의 열적우수성과 강성 그리고 유기재료의 유연성과 가공성 등의 장점을 복합적으로 나타낼 수 있기 때문에 여러 응용분야에서 관련 연구들이 활발히 진행되고 있다.^{1,2} 대표적 나노 충전제인 실리카는 입자 크기, 구조 및 실리카 표면에 존재하는 실란올기(Si-OH)의 밀

도 등으로 특성이 결정되며, 특히 실란올기는 실리카 표면의 주요 작용기로서 실란올기 때문에 실리카는 친수성을 나타내는 것으로 알려져 있다.³

무기 충전제인 실리카 나노입자를 소수성인 고분자 나노 복합체의 충전제로 사용하려면, 실리카입자들을 고분자 매트릭스에 균일하게 분산시키기 위하여 친수성인 실리카 입자 표면을 소수성으로 변화시키는 것이 필요하다. 따라서 나노 크기의 실리카 입자 표면을 소수성으로 개질하는 것이 매우 중요하며, 여러 실리카 표면 개질 방법 중 실란 커플링제를 사용하면 무기재료인 친수성 실리카와 유기재료인 소수성 고

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ha.kiryong@gmail.com

분자를 결합시켜줄 수 있다.⁴ 실란 커플링제는 무기재료와 유기재료를 화학적으로 결합시키며 무기재료와 화학 결합하는 반응기와 유기 재료와 화학 결합하는 반응기를 동시에 가지는 구조로 일반식은 RSi-X_3 로 나타낸다. 수용액 하에서 실란 커플링제는 쉽게 가수분해되며, R은 원하는 유기재료와 상호작용이 이루어지는 유기기, X는 가수분해와 축합반응이 이루어지는 반응기이며 주로 $-\text{OCH}_3$ 와 $-\text{Cl}$ 로 이루어져 있다.^{5,6} 실리카 표면을 실란 커플링제로 개질할 때 실란 커플링제의 가수분해 반응 정도와 축합 반응 정도에 따라 충전제와 고분자 사이의 결합에 크게 영향을 미치기 때문에 가수분해반응과 축합반응의 세심한 조절이 필요하다.⁷

중합이 가능한 methacrylate기의 도입에 주로 사용되는 실란 커플링제인 γ -MPS(γ -methacryloxy propyl trimethoxysilane)로 개질된 실리카는 linker의 길이가 $n=3$ 으로 짧아서 methacrylate기의 $\text{C}=\text{O}$ 기가 실리카 표면에 미반응으로 남아 있는 실란올기와 수소결합을 할 수 있다. 이는 반응기인 methacrylate기의 움직임을 제한하고 공간적 배열에도 영향을 미치기 때문에 반응성이 낮아져 충전제와 수지 매트릭스와의 공유결합을 제한하는 것으로 알려져 있다.⁸ 따라서 GMA 내의 methacrylate기의 $\text{C}=\text{O}$ 기와 미반응으로 남아 있는 실리카 표면의 실란올기 사이의 수소 결합을 감소시키기 위하여 실리카 표면을 BTMA로 개질한 후 도입되는 N-H기를 이용하여 반응성 methacrylate기를 도입하는 연구를 수행하고자 한다.

본 연구에서는 BTMA로 개질된 실리카를 GMA로 표면 개질할 때 반응온도와 반응시간 그리고 투입되는 GMA의 농도와 같은 반응조건의 변화가 실리카 나노입자에 도입되는 GMA의 양에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실란 커플링제 1분자에 $-\text{OCH}_3$ 기가 6개씩 붙어 있어 이론적으로 1분자당 실리카 표면의 실란올기 6개와 결합이 가능한 dipodal 형태의 실란 커플링제인 BTMA를 사용하여 실리카 나노입자를 표면 개질한 후, 반응성기인 methacrylate기와 epoxide기를 동시에 가지는 GMA로 표면 개질하여 methacrylate기를 도입하는 연구를 수행하였다. GMA는 epoxide기와 methacrylate기를 동시에 가지는 화합물로서 현재 가장 널리 사용되는 단량체 중 하나이며, 오랫동안 생물공학과 전자산업 등 여러 분야에서 사용되어 지고 있다. BTMA로 개질되어 N-H기가 도입된 실리카 표면에 GMA의 epoxide기가 열리면서 결합하면, 반응성기인 methacrylate기가 도입되어, 또 다른 반응이 가능하게 되므로 다양한 용도로 적용할 수 있을 것이다.^{9,10}

따라서 본 연구에서는 BTMA로 표면개질된 실리카를 GMA로 개질할 때 반응온도와 반응시간 및 투입된 GMA의 농도 변화가 실리카의 표면 개질에 미치는 영향을 FTIR, EA 및 액체 ^{13}C 및 고체 ^{13}C CP/MAS NMR을 사용하여 반응조건의 변화가 실리카 표면의 반응에 미치는 영향에 대하여 체계적으로 연구를 수행하였다. Figure 1에는 순수 실리카에 대한 BTMA와 GMA의 개질반응을 도식적으로 나타내었으며 순

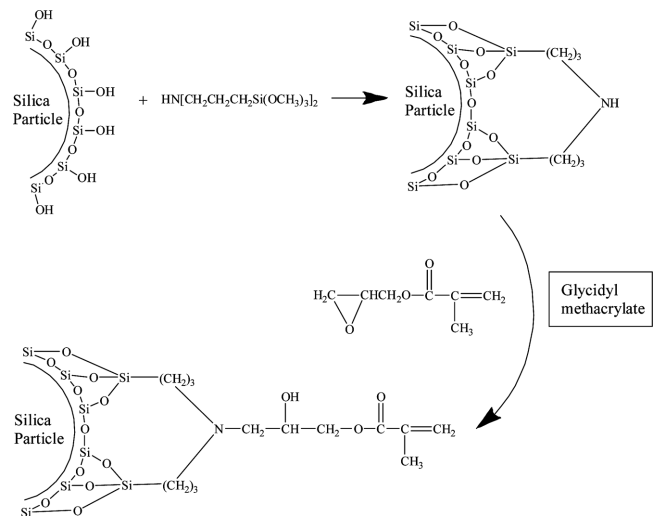


Figure 1. Schematic diagram of BTMA and GMA reactions with silanol groups on the silica surface.

수 실리카의 표면을 BTMA로 개질하여 반응성을 가지는 2차 N-H기가 도입된 후 GMA로 개질하면 GMA의 epoxide기가 열리면서 BTMA의 N-H기와 반응하여 반응성 methacrylate기가 도입되는 것을 보여준다.

실 험

시약 및 재료. 실험에 사용된 실리카는 Evonik Degussa에서 생산된 Aerosil 200®(평균 1차 입자 입경 12 nm, 표면적 200 m^2/g , 2.5개 $-\text{OH}/\text{nm}^2$)을 150 $^\circ\text{C}$ 의 dry oven에서 3시간 이상 건조한 후 desiccator 내에서 상온까지 냉각시켜 실리카에 흡착된 수분을 제거하여 사용하였으며, 용매로는 ethanol(99.9% absolute, Merck)과 탈이온수(MR-RU890, Mirae Sci. Corp., Korea, 18 $\text{M}\Omega\text{-cm}$) 및 methanol(99.9%, Merck) tetrahydrofuran(THF, 99.8+%, Aldrich)을 사용하였다. THF를 무수상태로 만들기 위하여 THF의 무게에 대하여 20%의 molecular sieves(UOP Type 3A, Aldrich)를 넣어 24시간 동안 상온에서 시약병에 밀봉 보관 후 사용하였다. 실란 커플링제인 bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amine(BTMA, M.W.= 342, 90+%, Aldrich)와 glycidyl methacrylate(GMA, M.W.=142, 97%, Aldrich)는 정제 없이 사용하였다.

BTMA를 이용한 실리카 표면 개질 반응.⁷ 500 mL 등근 플라스크에 ethanol과 탈이온수의 비율을 80 : 20 (v/v%)로 하여 300 mL를 첨가한 후, 유리마개로 막고 자석 교반기를 사용하여 300 rpm으로 30분간 균일하게 혼합하였다. 사용한 실리카의 표면적과 1 nm^2 당 $-\text{OH}$ 기의 개수로부터 BTMA 1 분자당 실리카 표면의 Si-OH기 2개가 반응한다고 가정하여, 이론적으로 필요한 BTMA의 양을 계산하여, 6g의 실리카에 대하여 1배(0.84 g)와 5배(4.251 g)의 BTMA를 각각 사용하

었다. 위의 계산에 따라 칭량한 BTMA를 500 mL 등근 플라스크의 ethanol 수용액에 첨가하고 300 rpm으로 10분간 가수분해시켰다. 가수분해 반응이 끝난 후 순수 실리카 6.0 g을 등근 플라스크의 BTMA 용액에 넣고 300 rpm으로 교반하면서 30분간 표면 개질 반응을 수행하였다. 반응이 끝나면 원심분리기(Rotofix 32A, Hettich)를 이용하여 3000 rpm에서 30분 동안 원심분리하여 상등액은 버렸다. Ethanol/탈이온수(80:20 v/v%) 용액을 사용하여 2회 및 순수 ethanol을 사용하여 3회 더 세척하여 약 50 °C의 건조기에서 30분 건조 후 약 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다⁷.

BTMA로 표면 개질된 실리카 나노입자에 Methacrylate기 도입. 앞에서 BTMA로 개질된 실리카 4.0 g을 100 mL 무수 THF가 들어있는 250 mL 4구 플라스크에 첨가하고 30분간 초음파처리(Branson, 3210)를 하여 균일하게 분산시켰다. 실리카 분산 후 표면 개질에 사용한 BTMA의 mol수를 1로 하여 1개의 methacrylate기가 있는 GMA를 1배(2.32 g), 2배(4.64 g), 4배(9.28 g) 및 6배(13.92 g)의 몰 비율로 변화시키면서 반응시켰다. 4구 플라스크에 냉각기를 장착한 후 질소를 계속 주입하면서 자석교반기로 300 rpm으로 교반시켜주면서 적하 깔대기를 이용하여 30분간 GMA를 주입하였다. 또한 반응온도와 반응시간에 따른 영향을 비교하기 위하여 25 °C에서 1시간 및 3시간, 55 °C에서 1시간 및 3시간으로 각각 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 용액은 3000 rpm에서 30분 동안 원심 분리하여 상등액은 버렸다. 무수 THF 용매를 사용하여 3회 및 순수 methanol을 사용하여 2회 더 세척한 후, 50 °C의 건조기에서 30분 건조 후 50 °C의 진공오븐에서 24시간 더 건조하였다.

분석. 실리카 입자들의 개질 반응을 분석하기 위하여 FTIR (Jasco FT/IR-620), NMR(Bruker/Advance 400 MHz Nuclear Magnetic Resonance) 및 EA(Thermo Fisher/Flash 2000)를 사용하여 분석을 실시하였다. FTIR 분석은 순수 시료만 사용하여 약 0.03 g을 펠릿형태로 제조한 후 투과법으로 4000 ~400 cm⁻¹ 파수 범위에서 200회 scan하여 2 cm⁻¹ 분해능으로 측정하였다. EA로는 시료의 C 및 N의 함량 %를 분석하였다. 액체상태 NMR은 CDCl₃를 용매로 사용하였고, 고체상태 ¹³C NMR은 4 mm ZrO₂ rotor를 사용하였으며, TMS(tetramethylsilane)로 calibration한 후 CP/MAS법으로 spinning rate를 8 kHz로 분석하였다.

결과 및 토론

GMA의 표면 개질 반응시간에 따른 영향. BTMA로 개질된 실리카에 대한 GMA의 반응시간에 따른 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 55 °C로 고정하고, BTMA로 개질된 실리카 4.0 g에 대하여, 1배의 GMA(2.32 g)를 첨가하여 반응시간을 1시간 및 3시간으로 변화시켰다. 반응한 실리카 입자들의

FTIR 분석 결과를 Figure 2에 나타내었으며, GMA의 반응시간에 따른 피크들의 변화를 관찰하기 위하여 4000~1400 cm⁻¹ 범위의 스펙트럼만을 나타내었다. Figure 2(a)의 순수 GMA의 FTIR 스펙트럼을 보면 3064, 3001, 2957, 2930, 1719 및 1632 cm⁻¹에서 피크들이 나타났으며, 3064 cm⁻¹는 =C-H 신축, 3001 cm⁻¹는 epoxide ring의 -CH와 -CH₂ 신축, 2957 cm⁻¹는 -CH₃의 비대칭 신축, 2930 cm⁻¹는 -CH₂의 비대칭 신축, 1719 cm⁻¹는 C=O 신축, 1632 cm⁻¹는 C=C 신축 진동임을 확인하였다.^{9,11} Figure 2(b)의 순수 실리카의 FTIR 스펙트럼을 보면 3739, 1865 및 1632 cm⁻¹에서 피크들이 나타났으며 3739 cm⁻¹ 피크는 고립된 실란올, 1865 cm⁻¹ 피크는 실리카의 대표적인 overtone 피크, 1632 cm⁻¹ 피크는 흡착된 H₂O의 -OH 굽힘 진동임을 확인하였다.¹² Figure 2(c)의 순수 실리카에 1배의 BTMA로 10분간 가수분해하여 개질한 실리카의 FTIR 스펙트럼에서는 3739, 3306, 2977, 2937, 2887, 2818, 1865 및 1632 cm⁻¹ 피크들이 나타났으며, 3739 cm⁻¹ 피크는 고립된 실란올, 약하게 나타나는 3306 cm⁻¹ 피크는 N-H 신축, 2977 cm⁻¹는 -CH₃의 비대칭 신축, 2937 cm⁻¹는 -CH₂의 비대칭 신축, 2887 cm⁻¹는 -CH₃의 대칭 신축, 2818 cm⁻¹는 -CH₂의 대칭 신축, 1865 cm⁻¹ 피크는 실리카의 overtone 피크로, 이러한 피크들의 존재는 실리카 입자 표면에 BTMA가 도입됨을 나타낸다.¹³ 또한 2977 및 2887 cm⁻¹에서 나타나는 -CH₃의 신축 피크들은, BTMA의 -OCH₃의 일부가 가수분해 되지 않고 남아 있는 것을 나타내는 것으로 판단된다.

또한 BTMA로 개질된 실리카를 GMA로 1시간 및 3시간 처리 후의 FTIR 스펙트럼인 Figure 2(d)와 Figure 2(e)에서는 3739, 2977, 2937, 2887, 2818, 1865, 1719 및 1632 cm⁻¹ 피크들이 나타났으며 1719 cm⁻¹는 methacrylate기의 C=O 피크

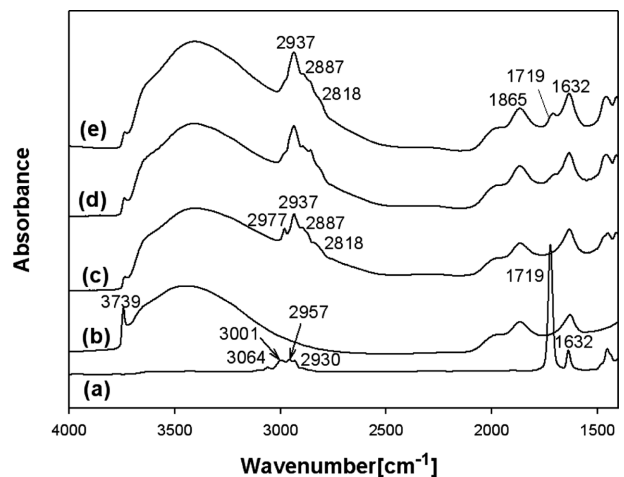


Figure 2. FTIR spectra of silica nanoparticles with different reaction time: (a) pure GMA; (b) pristine silica; (c) BTMA modified silica (same concentration); (d) 1 hr GMA treatment for BTMA modified silica at 55 °C; (e) 3 hr GMA treatment for BTMA modified silica at 55 °C.

그리고 1632 cm^{-1} 는 C=C 피크임을 확인하였다.¹⁴ BTMA로만 개질된 실리카의 스펙트럼인 Figure 2(c)와 BTMA로 개질된 실리카를 GMA로 개질한 실리카의 스펙트럼인 Figure 2(d) 및 2(e)를 비교하면, 2977 cm^{-1} 에서 나타나는 BTMA의 미반응 $-\text{OCH}_3$ 피크세기가 GMA로 반응시킨 후에는 줄어드는 것으로 보아, GMA 반응 중에 BTMA의 미반응 $-\text{OCH}_3$ 의 반응이 추가로 일어나서 $-\text{OCH}_3$ 의 농도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 C=O 신축 피크가 1719 cm^{-1} 에 도입되는 것으로 보아 BTMA로 개질된 실리카에 GMA가 도입되는 것을 알 수 있었다.

BTMA로 개질된 실리카를 GMA와 반응시킬 때, 반응조건의 변화가 BTMA로 개질된 실리카 표면의 N-H기와 GMA의 epoxide기와의 상호 반응정도를 정량적으로 분석하기 위하여 FTIR 분석을 수행하였다. 본 실험에서 측정된 FTIR 스펙트럼 피크들 중 실리카의 $-\text{Si-O-Si-}$, $-\text{Si-O-C-}$ 및 $-\text{Si-CH}_2-$ 피크들은 중첩되어¹⁵ $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 에서 매우 넓으면서 강하게 나타나고, 상대적으로 911 cm^{-1} 에서 나타나는 GMA의 epoxide기는 위 피크에 약하게 shoulder로 나타나기 때문에, Beer-Lambert 법칙을 이용하여 이러한 피크들의 면적 변화를 정량적 분석에 사용하기에는 매우 어렵다. 따라서 본 실험에서는 실리카의 대표적 overtone 피크인 1865 cm^{-1} 을 내부 기준으로 하여¹⁶ Figure 2에 나타난 3739 및 1719 cm^{-1} 피크의 면적비를 식 (1)을 사용하여 계산한 결과를 정량적으로 사용하여 Table 1에 나타내었다.

$$\text{Area ratio(AR)} = \frac{(\text{Area of } 3739 \text{ or } 1719 \text{ cm}^{-1} \text{ peak})}{(\text{Area of } 1865 \text{ cm}^{-1} \text{ peak})} \quad (1)$$

1865 cm^{-1} 의 overtone 피크면적에 대해서 고립 실란올 피크인 3739 cm^{-1} 의 면적비를 비교한 Table 1을 보면 순수 실리카는 0.55, BTMA로 처리한 실리카는 0.22로 실리카의 고립된 실란올기가 BTMA와 반응한 것을 알 수 있었다. BTMA로 개질된 실리카를 GMA로 반응시킨 경우에는 AR 값이 0.12 및 0.10으로 각각 나타나 BTMA로만 개질된 0.22 보다 더 많이 감소됨을 확인하였다. BTMA로 개질된 실리카를 GMA 개질 반응 후에도 실리카의 미반응 고립 실란올기의 양이 감소하는 이유는 GMA의 epoxide기가 BTMA로 개질

된 실리카 표면에 남아있는 미반응 Si-OH기와 반응하거나,¹⁷ BTMA로 개질된 실리카에 남아 있는 BTMA의 미반응 $-\text{OCH}_3$ 기가 실리카 표면의 Si-OH기와 반응하는¹⁸ 두 가지로 생각할 수 있다. 그러나 GMA 내의 epoxide기가 열리면서 실리카 표면에 남아 있는 Si-OH와 결합하기 위해서는 $70\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 의 고온 및 InCl_3 와 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 산 촉매가 존재하는 환경에서 가능하기 때문에, GMA의 개질 반응 동안에 BTMA로 개질된 실리카에 남아 있는 미반응 고립 실란올기와 실리카 표면에 결합된 BTMA의 미반응 $-\text{OCH}_3$ 가 추가 반응한 것으로 판단된다.^{19,20}

GMA의 반응시간 변화가 BTMA로 개질된 실리카의 표면 개질 반응에 미치는 영향에 대하여 더욱 정밀한 분석을 위해 C=O 피크가 나타나는 $1950\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 영역만을 확대하여 Figure 3에 나타내었다. GMA로 실리카를 처리하면 C=O기가 도입되기 때문에 1865 cm^{-1} 의 실리카의 overtone 피크에 대한 1719 cm^{-1} 에서 나타나는 C=O 피크의 면적비를 비교하면 반응시간에 따른 GMA의 상대적인 도입량을 알 수 있을 것이다.

Figure 3의 Figure 3(a) 및 (b)에서는 C=O 피크가 보이지 않는 반면 Figure 3(c) 및 (d)에서는 C=O 피크가 나타나기 때문에 반응시간에 따른 정량적인 분석이 가능하다. 반응시간이 1시간에서 3시간으로 증가하면, 1719 cm^{-1} 에서 나타나는 C=O 피크의 세기가 증가하는 것을 알 수 있었고, Table 1의 GMA의 반응시간 1시간 및 3시간에 대하여 식 (1)을 사용하여 계산한 AR값, 즉 $A(1719\text{ cm}^{-1})/A(1865\text{ cm}^{-1})$ 는 0.03에서 0.13으로 증가함을 확인할 수 있었다.

즉, GMA의 반응시간이 1시간에서 3시간으로 증가하면 GMA의 도입량도 증가하는 것을 확인하였으며, 또한 EA로 분석한 결과도 Table 2에 나타내었다. Table 2의 EA 분석 결과를 보면 반응시간이 1시간에서 3시간으로 증가하면 BTMA로 개질된 실리카에 도입되어 있던 N-H기와 GMA의 epoxide기가 반응하여 methacrylate기의 도입량이 증가하기 때문에 탄소함량은 2.77%에서 3.06%로 증가하였다. 그러나 질소함량은 반응시간 1시간의 0.53%에서 3시간에서는 0.52%로 소량 감소하여 나타났으며 이는 결과적으로 탄소함량이 증가함에 따라 상대적으로 질소 함량이 감소함을 나타낸다.

Table 1. FTIR Peak Area Change with Different Modification Time

	Area (3739 cm^{-1})	Area (1865 cm^{-1})	Area (1719 cm^{-1})	Area ratio ($3739/1865\text{ cm}^{-1}$)	Area ratio ($1719/1865\text{ cm}^{-1}$)
Pristine silica	2.41	4.37	0	0.55	0
BTMA modified silica (same concentration)	0.96	4.26	0	0.23	0
1 hr GMA treatment for BTMA modified silica	0.68	5.80	0.20	0.12	0.03
3 hr GMA treatment for BTMA modified silica	0.58	5.98	0.78	0.10	0.13

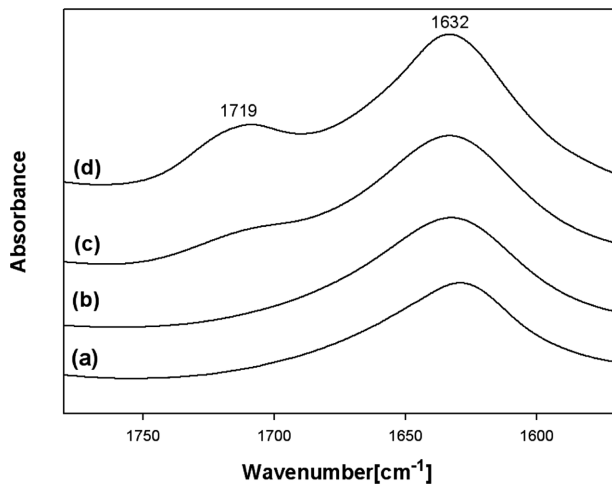


Figure 3. FTIR spectra of (a) pristine silica; (b) BTMA modified silica (same concentration); (c) 1 hr GMA treatment for BTMA modified silica at 55 °C; (d) 3 hr GMA treatment for BTMA modified silica at 55 °C.

Table 2. Nitrogen and Carbon Contents of Silica Nanoparticles with Different Modification Times

Treatment Time	Nitrogen (%)	Carbon (%)
1 hr GMA treatment for BTMA modified silica	0.53	2.77
3 hr GMA treatment for BTMA modified silica	0.52	3.06

GMA의 개질 반응온도에 따른 영향. BTMA로 개질된 실리카의 표면을 GMA로 처리할 때 반응온도의 변화가 표면 개질 반응에 미치는 영향을 연구하기 위하여 GMA 처리 시간은 3시간으로 고정하고 반응온도를 25 및 55 °C로 변화시키면서 개질한 실리카 입자들의 FTIR 스펙트럼들을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)는 순수 실리카에 1배의 BTMA로 10분간 가수분해 후 개질한 실리카의 FTIR 스펙트럼이고, Figure 4(b) 및 Figure 4(c)는 BTMA로 개질된 실리카의 표면에 반응온도를 25 및 55 °C로 변화하여 GMA로 개질한 실리카의 FTIR 스펙트럼들이다. Figure 4(b)와 4(c)의 스펙트럼에서 GMA를 사용하여 반응시키는 온도가 25에서 55 °C로 증가하면 1719 cm⁻¹의 C=O 피크와 1632 cm⁻¹의 C=C 피크가 더욱 강하게 도입됨을 알 수 있었다.

GMA 개질 반응의 정량화를 위하여 Figure 4(b) 및 Figure 4(c)의 면적 변화를 비교하면, GMA의 반응온도가 25에서 55 °C로 증가하면 1865 cm⁻¹의 overtone 피크 면적 대비 1719 cm⁻¹ 피크 면적 비가 0.01에서 0.13으로 증가함을 확인하였다. 또한 BTMA로 개질된 실리카 나노입자에 GMA로 개질 반응을 시킴으로써 도입되는 탄소 및 질소의 함량 변화를 원소분석한 결과를 보면 온도가 증가할수록 GMA가 더

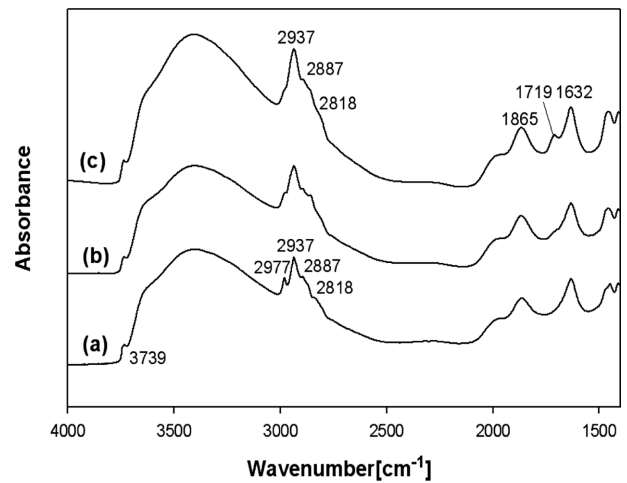


Figure 4. FTIR spectra of silica nanoparticles with different treatment temperature: (a) BTMA modified silica (same concentration); (b) 3 hr GMA treatment for BTMA modified silica at 25 °C; (c) 3 hr GMA treatment for BTMA modified silica at 55 °C.

많이 도입되어 탄소의 함량은 2.74에서 3.06%로 증가하고, 질소의 함량은 0.54에서 0.52%로 감소하였다. 이는 반응온도가 25에서 55 °C로 증가하면, GMA의 도입 양이 증가함으로써 탄소의 함량은 증가하고, 질소의 함량은 상대적으로 감소함을 나타낸다.

GMA 농도에 따른 영향. GMA의 농도가 개질 반응에 미치는 영향을 연구하기 위하여 순수 실리카에 5배의 BTMA로 개질한 실리카에 55 °C 및 3시간으로 반응온도와 반응시간을 고정하고, 실리카 개질에 사용한 BTMA의 몰수에 대하여 GMA의 몰수를 1배, 2배, 4배 및 6배로 변화시켜 반응시킨 FTIR 분석 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5(a)는 5배의 BTMA로 표면 개질한 실리카의 FTIR 스펙트럼으로 3739, 2937, 2887, 2818, 1865 및 1632 cm⁻¹ 피크들이 나타나 실리카 표면에 BTMA가 도입된 것을 확인하였다. 실리카 표면에 1배의 BTMA로 개질한 FTIR 스펙트럼인 Figure 2(c)와 비교하여 보면, 2977 cm⁻¹의 -CH₃의 비대칭 신축 피크와 3739 cm⁻¹의 고립된 실란올기 피크가 거의 사라졌기 때문에, BTMA 농도 1배로 개질하였을 때보다 5배의 BTMA로 처리했을 때 BTMA의 -OCH₃가 고립된 실란올기와 더 많이 반응한 것을 알 수 있었다.

Figure 5(b), (c) 및 (d)는 5배의 BTMA로 개질된 실리카 표면을 GMA의 2배, 4배 및 6배로 농도를 증가시키면서 개질한 실리카의 FTIR 스펙트럼들이며 3739, 2937, 2818, 1865, 1719 및 1632 cm⁻¹에서 피크들이 나타났다. 1865 cm⁻¹의 overtone 피크 면적에 대한 1719 cm⁻¹ 면적비는 1.35, 1.60 및 1.74로 증가하여, 투입된 GMA의 농도가 증가할수록 실리카 표면에 methacrylate기의 C=O기 도입이 더 많이 되었음을 알 수 있었다.

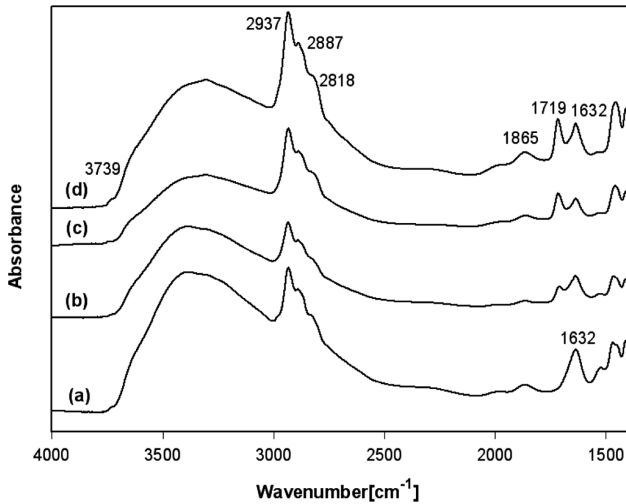


Figure 5. FTIR spectra of different GMA treatment concentration: (a) BTMA treated silica (5 times concentration); (b) 2 times concentration of GMA treatment for BTMA modified silica; (c) 4 times concentration of GMA treatment for BTMA modified silica; (d) 6 times concentration of GMA treatment for BTMA modified silica.

고체 및 액체 ^{13}C NMR 분석. BTMA로 개질된 실리카 표면에 존재하는 N-H기와 GMA의 epoxide기의 반응에 따른 변화를 분석하기 위하여 액체 ^{13}C NMR 및 고체 ^{13}C CP/MAS NMR로 분석을 수행하였다. 순수 실리카에 1배 농도의 BTMA로 표면 개질한 실리카의 NMR 스펙트럼과 5배 농도의 BTMA 처리 후 6배 농도의 GMA로 표면 개질한 실리카의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 비교하였다. 순수 GMA는 CDCl_3 에 용해한 후 액체 ^{13}C NMR 분석을 행하였으며 GMA로 표면 개질한 실리카는 고체 ^{13}C CP/MAS NMR 분석을 실시하여 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6(a)의 순수 GMA NMR 스펙트럼에서는 166, 136, 123, 65, 49, 44 및 17 ppm에서 피크들이 나타났으며 각 피크들에 대한 assignment는 Figure 6(a)에 나타내었다.²¹ 순수 실리카를 1배 BTMA로 처리한 NMR 스펙트럼인 Figure 6(b)에서는 59, 51, 22 및 9 ppm에서 피크들이 나타났으며, 59 ppm은 $-\text{CH}_2-\text{N}-$, 51 ppm은 개질 후 BTMA의 가수분해 반응하지 않은 미반응 $-\text{OCH}_3$, 22 ppm은 $-\text{CH}_2-$, 9 ppm은 $-\text{Si}-\text{CH}_2-$ 이다.²² Figure 6(c)의 BTMA로 개질된 실리카 표면을 GMA로 처리한 실리카의 NMR 스펙트럼에서는 166, 136, 123, 64, 59, 49, 22, 17, 10 ppm에서 피크들이 나타났다.

Figure 6의 NMR 스펙트럼들을 서로 비교해보면, Figure 6(c)에서는 Figure 6(a)에서 나타나는 epoxide기 피크인 49 및 44 ppm 피크들이 없어지고, 49 ppm에서 BTMA의 미반응 $-\text{OCH}_3$ 피크, 64 및 59 ppm에서 새로운 C-OH 및 N- CH_2 피크들이 나타나는 것으로 보아 GMA의 epoxide ring이 열리면서 실리카 표면의 N-H기와 결합했음을 알 수 있었다.^{23,24} 또한 Figure 6(c)의 166 ppm 피크는 C=O, 136 및 123 ppm

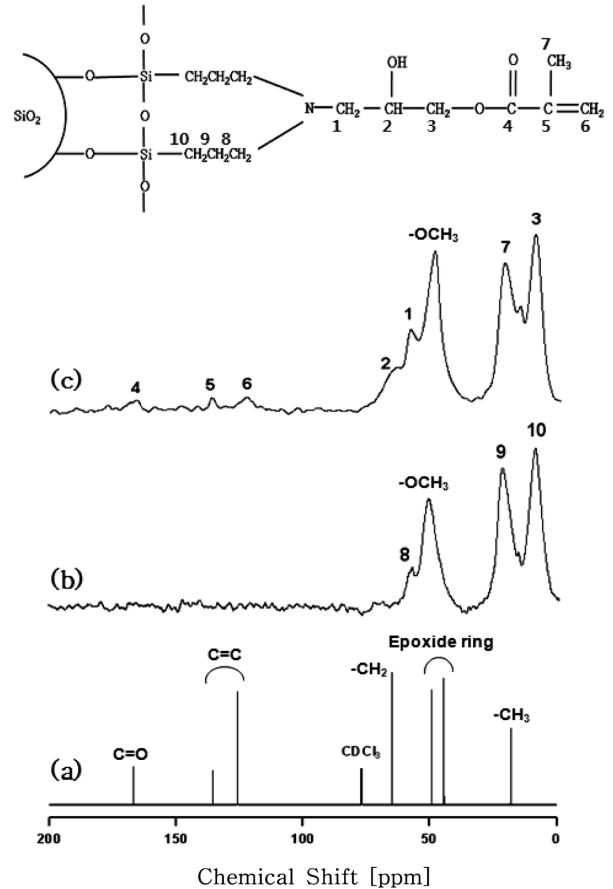


Figure 6. ^{13}C NMR spectra of (a) pure GMA; (b) BTMA modified silica (same concentration); (c) 6 times concentration of GMA treatment for 5 times concentration of BTMA modified silica.

는 C=C, 17 ppm 피크는 $-\text{CH}_3$ 로 GMA의 중합 반응기인 methacrylate기가 도입되었음을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서는 실란 커플링제인 BTMA를 사용하여 표면 개질한 실리카에 중합용 methacrylate기를 도입하기 위하여 GMA로 개질 반응할 때의 반응온도, 반응시간 및 투입된 GMA의 농도를 변화시키면서 BTMA가 도입된 실리카 표면을 개질하였다. GMA로 개질된 실리카를 정량적으로 분석하기 위하여 FTIR, EA, 액체 ^{13}C NMR 및 고체 ^{13}C CP/MAS NMR 분석을 통해 반응결과를 확인하였다. BTMA로 개질된 실리카의 표면을 GMA로 처리하면 GMA 내의 epoxide기가 열리면서 BTMA로 개질된 실리카 표면의 $-\text{NH}_2$ 와 반응하여 GMA의 methacrylate기가 도입되는 것을 알 수 있었다. 반응시간과 반응온도 및 투입된 GMA 농도 변화에 대한 실리카 표면에 대한 GMA의 도입정도는 1865 cm^{-1} 에 나타나는 실리카의 overtone 피크를 내부기준으로 1719 cm^{-1} 피크의 면

적비 변화를 구함으로써 정량적으로 알 수 있었으며, GMA의 반응시간(1시간 및 3시간), 반응온도(25 및 55 °C) 및 투입 농도(1, 2, 4 및 6배)가 증가할수록 GMA의 methacrylate기가 상대적으로 더 많이 도입되어 C=O기 피크의 면적이 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2013년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(NRF-2013R1A1A2009433).

참 고 문 헌

1. M. S. Son, S. W. Han, D. H. Han, Y. K. Kim, J. H. Lim, I. Kim, and C. S. Ha, *Polym. Bull.*, **60**, 713 (2008).
2. B. L. Yu and D. Y. Jung, *Polym. Sci. Tech.*, **20**, 124 (2009).
3. A. Amiri, G. Oye, and J. Sjoblom, *Colloid. Surface A*, **349**, 44 (2009).
4. H. Ren, Y. Qu, and S. Zhao, *Chinese J. Chem. Eng.*, **14**, 93 (2006).
5. B. Arkles, *Chemtech.*, **7**, 766 (1977).
6. A. Sellinger and R. M. Laine, *Macromolecules*, **29**, 2327 (1996).
7. H. N. Jeon, J. H. Kim, and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **36**, 372 (2012).
8. R. H. Halvorson, R. L. Erickson, and C. L. Davidson, *Dental Materials*, **19**, 327 (2005).
9. C. S. Jone Selvamalar, T. Krithiga, A. Penlidis, and S. Nanjundan, *React. Funct. Polym.*, **56**, 89 (2003).
10. K. D. Safa and M. H. Nasirtabrizi, *Eur. Polym. J.*, **41**, 2310 (2005).
11. J. Rocks, L. Rintoul, F. Vohwinkel, and G. George, *Polymer*, **45**, 6803 (2004).
12. A. A. El hadad, D. Carbonell, V. Barranco, A. J. Morales, B. Casal, and J. C. Galvan, *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1875 (2011).
13. P. S. Vijayanand, S. Radhakrishnan, R. A. Prasath, and S. Nanjundan, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1319 (2002).
14. S. H. Han, K. K. Park, and S. H. Lee, *Macromol. Res.*, **16**, 120 (2008).
15. D. G. Kurth and T. Bein, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6707 (1992).
16. 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).
17. Y. L. Liu, C. Y. Hsu, M. L. Wang, and H. S. Chen, *Nanotechnology*, **14**, 814 (2003).
18. G. Xue, H. Ishida, and J. L. Koenig, *Macromol. Mater. Eng.*, **140**, 127 (1986).
19. H. Rosniza, M. A. Bakar, S. A. Hamid, and J. Ismail, *Indo. J. Chem.*, **7**, 111 (2007).
20. B. H. Kim, F. Piao, E. J. Lee, J. S. Kim, Y. M. Jun, and B. M. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**, 881 (2004).
21. M. H. Espinosa, P. J. O. del Toro, and D. Z. Silva, *Polymer*, **42**, 3393 (2001).
22. T. Metroke, Y. Wang, J. Wim, V. Ooij, and D. W. Schaefer, *J. Sol. Sci. Tech.*, **51**, 23 (2009).
23. M. E. Essington, *Soil and Water Chemistry: An Intergrative Approach*, Taylor & Francis, New York, p 170 (2004).
24. S. A. Lawrence, *Amines: Synthesis, Properties and Application*, Cambridge University Press, Cambridge, p 231 (2004).