

실리카 나노입자 표면에 결합된 2차 아미노기와 Poly(ethylene glycol) Diacrylate의 마이클 부가반응에 대한 연구

전하나 · 하기룡[†]

계명대학교 화학공학과

(2012년 7월 18일 접수, 2012년 8월 21일 수정, 2012년 8월 30일 채택)

Studies on the Michael Addition Reaction between Secondary Amino Groups on the Silica Surface with Poly(ethylene glycol) Diacrylates

Ha Na Jeon and KiRyong Ha[†]

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

(Received July 18, 2012; Revised August 21, 2012; Accepted August 30, 2012)

초록: 본 연구에서는 실리카 나노입자를 우수한 내가수분해성을 가지는 dipodal 형태의 bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine(BTMA) 실란 커플링제로 표면 개질한 후, 실리카에 도입된 BTMA의 2차 아미노기인 N-H기와 마이클 부가반응이 가능한 acrylate기를 1분자당 2개씩 가지는 poly(ethylene glycol)diacrylate(PEGDA)로 표면 처리하여 acrylate기를 실리카 입자 표면에 도입하는 연구를 수행하였다. PEGDA의 몰수 및 3가지 서로 다른 분자량의 PEGDA (M.W. 258, 575, 700) 처리가 실리카 표면에 도입되는 acrylate기의 구조에 미치는 영향을 fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), elemental analysis(EA, 원소분석) 및 고체 상태 ¹³C cross-polarization magic angle spinning (CP/MAS) nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR)법을 사용하여 분석하였다. 액체상태의 순수 PEGDA와 순수 BTMA를 같은 몰 비로 반응시키면 PEGDA 1분자당 2개씩 존재하는 acrylate기 중 1개 acrylate기는 순수 BTMA의 N-H기와 1:1의 비율로 마이클 부가반응이 일어나 β -amino acid ester를 형성하고, 나머지 1개의 acrylate기는 남아서 중합반응이 가능한 단량체 합성이 가능하다. 하지만, BTMA로 개질된 실리카 입자를 PEGDA와 반응시키면, PEGDA 1분자당 2개씩 결합있는 acrylate기 대부분이 실리카 입자에 결합되어 있는 BTMA의 N-H기와 마이클 부가반응으로 β -amino acid ester를 형성하여, acrylate기의 C=C기 대부분이 C-C로 변화함을 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 N-H groups were reacted with three different molecular weights (M.W. = 258, 575, and 700) of poly(ethylene glycol) diacrylates to introduce different attached layer thicknesses on the silica surface by Michael addition reaction. After Michael addition 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 to characterize introduced structures. We found almost complete Michael addition reaction of both two acrylate groups of PDGDA with N-H groups of BTMA modified silica to form β -amino acid esters. Between equimolar ratio of pure BTMA and pure PEGDA reaction, only one acrylate group of two acrylate groups of PEGDA reacted with N-H groups of pure BTMA to form β -amino acid ester and the other remaining acrylate group can be used to form a polymer later.

Keywords: bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine, silica, Michael addition reaction, silane coupling agent, poly(ethylene glycol) diacrylate.

서 론

실리카는 대표적인 나노 복합재료의 무기성분으로 고분자의 기계적 강도 향상과 내열 성능 향상에 효과적이고 낮은

유전상수를 가져서 촉매, 전자재료 등에 적용되어 널리 사용되고 있다.^{1,2} 나노 복합재료를 제조하기 위하여서는 무기물 충전제로 사용하는 실리카 입자를 표면 개질하여 유기 고분자와 친화성과 반응성을 증가시키는 것이 매우 중요하다.^{3,4} 실리카의 표면에 존재하는 실란올(silanol, Si-OH)기는 isolated, vicinal 및 germinal의 세 가지 형태로 존재할 수 있으며, 실

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

리카 표면에 존재하는 실란올기는 화학반응을 통해서 유기 소재와 화학적 결합을 유도하거나 소수성 그룹을 도입하여 소수화시킬 수 있다. 실리카를 개질시키는 대표적인 물질로서 실란 커플링제(silane coupling agent)를 들 수 있으며, 무기 충전제인 실리카와 고분자간의 상용성을 제공하거나 고분자와 공유결합을 형성할 수 있다.⁵ 이러한 나노 복합재료는 유기 및 무기 재료의 우수한 특성을 동시에 가짐으로써 각각 재료의 단점을 보완 할 수 있는 특징이 있다. 따라서 차세대 신소재로 각광받는 나노 복합재료 제조의 가장 중요한 핵심은 친수성 무기물인 실리카를 소수성 고분자에 균등한 분산이 되도록 실리카 표면을 개질하는 것이다.⁶

본 연구에서는 실리카 충전제로 사용되는 나노입자에 대해 체계적인 표면개질 방법을 연구하기 위하여 1차로 실란 커플링제인 BTMA(bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine)를 사용하여 표면 개질 반응을 수행하였다. Dipodal 형태의 실란 커플링제인 BTMA는 1분자에 -OCH₃기가 6개씩 결합되어 있어서, 이론적으로 1분자당 최대 실리카 표면과 6개의 결합이 가능하다. 따라서 3개의 결합이 가능한 통상의 실란 커플링제보다 dipodal 형태의 실란 커플링제는 실리카와의 계면에 대한 내가수분해성이 약 100000배 더 강하며 계면의 가교밀도도 증가하는 것으로 알려져 있다.⁷ 또한 2% 농도의 실란커플링제 알콜 수용액으로 실리카를 처리하면 3~8 분자층을 생성하는 것으로 알려져 있다.⁸

반응성이 있는 methacrylate기 도입에 주로 사용되는 실란 커플링제인 MPS(methacryloxypropyltrimethoxysilane)는 linker의 길이가 n=3으로 짧아서 도입되는 실란 층의 methacrylate기의 C=O기가 실리카 표면에 미반응으로 남아 있는 실란올기와 수소결합하여 methacrylate기의 움직임 제한 및 입체장애 등으로 인하여 반응성이 낮아져서 충전제와 수지 매트릭스와의 공유결합이 제한되는 것으로 알려져 있다.⁹ 따라서 미반응된 실란올기와 실란커플링제의 methacrylate기의 C=O기와의 수소결합을 감소시키기 위하여 실리카 나노입자를 BTMA로 처리한 후 도입되는 2차 N-H기를 이용해 반응성이 있는 acrylate기를 도입하는 연구를 수행하고자 한다. 순수 BTMA를 1분자당 3개의 acrylate기를 가지는 순수 ethoxylated trimethylolpropane triacrylate와 2개의 acrylate기를 가지는 분자량 400의 순수 polyethylene glycol diacrylate들과 각각 같은 몰 비로 마이클 부가반응시켜 반응성이 있는 acrylate기를 가지는 액체 희석제 합성에 대한 연구는 Y. Y. Qi 등에 의하여 이미 이루어져 있다.¹⁰

본 실험에서는 실리카 입자를 먼저 BTMA로 처리한 후, 도입되는 N-H기를 2개의 acrylate기를 가지는 3가지 분자량의 PEGDA[poly(ethylene glycol)diacrylate]와 반응시켜 N-H기가 액체 상태의 화합물에 존재하는 경우와 고체 실리카 표면에 존재하는 경우의 마이클 부가반응에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. Figure 1에 BTMA로 개질한 실리카 입자

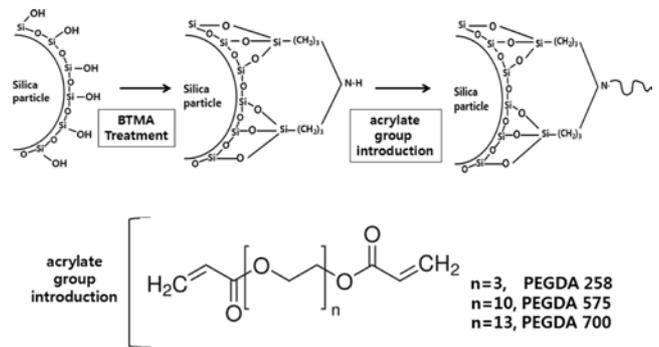


Figure 1. Synthesis scheme to introduce oligomer layer with reactive acrylate groups on the silica surface.

표면을 PEGDA를 사용한 개질 반응을 도식적으로 나타내었다. PEGDA의 개질 반응 시간, 처리량, 서로 다른 분자량의 PEGDA 및 결합된 BTMA의 분자 층 두께가 실리카 표면에 도입되는 acrylate기에 미치는 영향을 FTIR, 원소분석 및 고체 ¹³C CP/MAS NMR를 사용하여 체계적으로 분석하고, 개질된 실리카 나노입자를 이용하여 고분자 나노 복합체의 충전제로 사용하는 연구도 수행하고자 한다.

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/nm²)을 120 °C의 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 MΩ-cm) 및 methanol(99.9%, Merck)을 사용하였다. 실란 커플링제는 bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine (BTMA, 90+%, Aldrich)를 사용하였고, 반응성이 있는 acrylate기를 도입하기 위하여 분자량이 다른 3가지 PEGDA(M.W. 258, 575, 700, Aldrich)들을 사용하였다. 모든 시약은 정제없이 그대로 사용하였다.

BTMA로 실리카 표면개질 반응.¹¹ 500 mL 둥근 플라스크에 ethanol과 탈이온수의 비율을 80:20(v/v%)으로 하여 300 mL를 첨가한 후, 유리마개로 막고 자석 교반기를 사용하여 300 rpm으로 10분간 균일하게 혼합하였다. 실리카 표면에 도입되는 BTMA 층의 두께, 즉 단분자층과 다분자층의 영향을 확인하기 위하여 BTMA의 농도를 아래와 같이 변화시켜가며 실험하였다. 가수분해된 BTMA의 Si 원자 1개당 실리카 표면의 실란올기 1개와 이론적으로 모두 반응한다면, BTMA 1분자당 2개의 -Si(OCH₃)₃가 존재하기 때문에, BTMA 1분자는 실리카 표면의 2개의 Si-OH기와 1:2로 반응이 가능하다. BTMA의 순도를 100%로 가정하고, 6.0 g의 실리카 표

면의 모든 실란올기와 반응하는데 이론적으로 필요한 BTMA의 농도의 1배(0.0026몰, 0.852 g) 및 5배(0.013몰, 4.26 g)로 변화시켜가면서 둥근 플라스크에 첨가한 후 300 rpm으로 10분간 가수분해 시켰다. 가수분해 반응이 끝난 후 실리카 6.0 g을 round flask에 넣고 300 rpm으로 교반하면서 30분간 표면개질 반응을 진행하였다. 반응이 끝나면 원심분리기(Rotofix32A, Hettich)를 이용하여 3000 rpm에서 30분 동안 원심 분리하여 상청액은 버렸다. Ethanol/탈이온수(80:20 v/v%) 용액을 사용해서 2회 더 세척하고, 순수 ethanol을 사용하여 3회 더 세척하였다. 원심분리 후 약 50 °C의 건조기에서 30분 건조 후 약 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 개질 반응 결과 1배 BTMA 처리의 경우 결합된 BTMA 분자층이 약 0.9층이며, 5배 BTMA 처리의 경우는 약 3.5층으로 결합되어 있음을 확인하였다.¹¹

BTMA 개질 실리카에 Acrylate기 도입. BTMA로 처리된 실리카 4.0 g을 400 mL methanol이 들어있는 둥근 플라스크에 첨가하고 30분간 초음파처리(Branson, 3210)를 하여 균일하게 분산시켰다. 실리카 분산 후 실리카 개질에 사용한 BTMA의 몰수에 대한, PEGDA의 몰수의 영향을 비교하기 위하여; a) 0.013몰의 BTMA로 처리된 실리카(BTMA가 다분자층으로 결합된 실리카)에 분자량 575인 PEGDA(575)의 몰수가 각각 1배(0.013 mol), 2배(0.026 mol) 및 4배(0.052 mol)가 되도록 반응시켰으며, b) 0.0026몰의 BTMA로 처리된 실리카(BTMA가 단분자층으로 결합된 실리카)에 PEGDA(575)의 몰수가 각각 5배(0.013 mol), 10배(0.026 mol) 및 20배(0.052 mol)가 되도록 Table 1과 같이 변화시켜가면서 반응시켰다. 또한 분자량이 다른 3가지 PEGDA 즉, 분자량 258인 PEGDA(258), 분자량 575인 PEGDA(575) 및 분자량 700인 PEGDA(700)들의 분자량 변화에 따른 영향을 비교하기 위하여 단분자층 및 다분자층 BTMA로 처리된 실리카에 PEGDA 몰수가 각각 0.013 몰이 되도록 하여 Table 1과 같이 반응시켰다. PEGDA를 30분간 dropping funnel을 이용해 둥근 플라스크에 주입 후 질소 분위기에서 3시간 동안 자석교반기를 이용하여 300 rpm으로 교반하면서 상온에서 반응시켰다. 반응이 끝난 용액은 3000 rpm에서 30분 동안 원심 분리시킨 후 상청액을 버렸다. Methanol 용매를 사용해서 5회 더 세척 및 원심분리한 후 50 °C의 건조기에서 30분 건조 후 약 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

PEGDA와 원래(Pristine) 실리카의 흡착 실험. 원래 실리카의 실란올기와 PEGDA의 acrylate기와의 상호 작용을 확인

Table 1. Amounts of PEGDAs

No. of mol	PEGDA(258)(g)	PEGDA(575)(g)	PEGDA(700)(g)
0.013	3.41	7.48	9.27
0.026	-	14.95	-
0.052	-	29.90	-

하기 위하여, 원래 실리카 표면에 PEGDA가 물리적으로 흡착된 시료를 다음과 같이 제조하였다. 실리카 표면의 실란올기 몰수와 상호작용 가능한 PEGDA의 비율을 맞추기 위하여 0.0008몰의 실란올기를 가지는 원래 실리카 1 g에 0.003몰의 PEGDA(575) 1.87 g을 바이알 병(50 mL)에 넣은 후, 용매인 CH₂Cl₂ 약 30 mL를 넣고 자석 교반기를 사용하여 300 rpm으로 30분간 혼합하였다. 혼합 후 약 50 °C의 온도에서 CH₂Cl₂를 휘발시킨 후 흡착된 실리카를 약 50 °C의 진공오븐에서 12시간 건조하였다.

순수 BTMA와 순수 PEGDA의 반응. 순수 BTMA의 N-H기와 순수 PEGDA의 acrylate기와의 마이클 부가반응 여부를 확인하기 위하여, BTMA의 몰 비율을 1로 하고 2개의 acrylate기가 있는 PEGDA는 0.25, 0.5 및 1의 몰 비율로 변화시켜가며 반응시켰다. 3개의 10 mL 바이알 병에 순수한 PEGDA(575)를 위의 몰 비율로 각각 첨가하고 5 mL의 용매 CH₂Cl₂를 첨가하여 자석 교반기를 사용하여 300 rpm으로 5분간 완전 용해시켰다. 제조된 용액에 순수한 BTMA를 위의 몰 비율로 각각 넣은 후 300 rpm으로 교반하면서 30분간 반응시켰다. 반응한 용액을 NaCl window disk 위에 떨어뜨린 후, 약 50 °C의 진공오븐에서 12시간 건조하여 용매인 CH₂Cl₂를 제거하여, FTIR 스펙트럼을 측정하였다.

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 pellet 형태로 제조한 후 투과법으로 4000~400 cm⁻¹ 파수 범위에서 200회 scan하여 4 cm⁻¹ 분해능으로 측정하였다. 액체 상태 NMR은 CDCl₃를 용매로 사용하였고, 고체상태 ¹³C NMR은 4 mm ZrO₂ rotor를 사용하여 회전 속도를 9 kHz로 CP/MAS 법을 사용하여 측정하였다. TMS (tetramethylsilane)를 사용하여 calibration하였다. 원소분석은 시료의 C 및 N의 함량%를 분석하였다.

결과 및 토론

다분자층 BTMA 개질 실리카에 대한 PEGDA 반응시간 영향. 다분자층 BTMA로 개질된 실리카에 대한 PEGDA의 표면 개질 반응시간의 영향을 연구하기 위하여, 다분자층 BTMA로 개질한 실리카를 0.013몰의 PEGDA(575)로 1, 3 및 6시간 반응시킨 실리카 입자들의 FTIR 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2(a)는 다분자층 BTMA로 개질한 실리카의 스펙트럼으로 3747, 3308, 2975, 2931, 2886 및 2818 cm⁻¹에서 피크들이 나타났으며, 3747 cm⁻¹ 피크는 고립 실란올 피크, 3308 cm⁻¹ 피크는 N-H 신축, 2975 cm⁻¹ 피크는 -CH₃ 비대칭 신축, 2931 cm⁻¹ 피크는 -CH₂ 비대칭 신축, 2886 cm⁻¹ 피크는

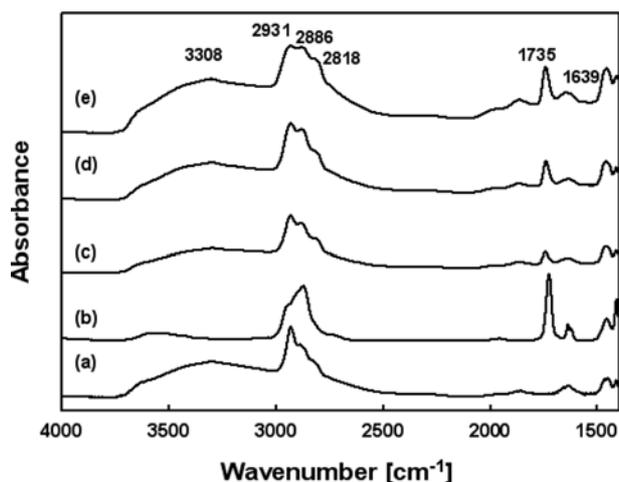


Figure 2. FTIR spectra of silica nanoparticles with different treatment time: (a) multilayer BTMA modified silica; (b) pure PEGDA (575); (c) 1 hr PEGDA(575) treatment for BTMA modified silica; (d) 3 hrs PEGDA(575) treatment for BTMA modified silica; (e) 6 hrs PEGDA(575) treatment for BTMA modified silica.

-CH₃ 대칭 신축 및 2818 cm⁻¹ 피크는 -CH₂ 대칭 신축 피크로 판단된다. Figure 2(b)는 순수한 PEGDA의 스펙트럼으로 3105, 3035, 2945, 2872, 1726, 1639, 1622 및 1462 cm⁻¹에서 피크들이 나타났으며, 3105 cm⁻¹ 피크는 =CH 신축, 3035 cm⁻¹ 피크는 =CH₂ 신축, 2945 cm⁻¹ 피크는 -CH₂ 비대칭 신축, 2872 cm⁻¹ 피크는 -CH₃ 대칭 신축, 1726 cm⁻¹ 피크는 C=O 신축, 1639 및 1622 cm⁻¹ 피크들은 acrylate기의 C=C 신축, 1462 cm⁻¹ 피크는 -CH₂의 굽힘 진동으로 판단된다. 1시간, 3시간 및 6시간 동안 PEGDA로 처리된 실리카의 Figure 2(c), (d) 및 (e)의 FTIR 분석 결과에서는 3308, 2931, 2886, 2818, 1865, 1735, 1639 및 1462 cm⁻¹에서 피크들이 나타났다. 즉, 3308 cm⁻¹ 피크는 실리카의 BTMA 처리에 의해 도입된 N-H 신축이며 PEGDA로 표면 처리한 후에도 피크의 크기는 줄었지만, 약하게 남아있는 것을 확인하였다. 또한 2931 cm⁻¹ 피크는 -CH₂의 비대칭 신축, 2886 cm⁻¹ 피크는 소량 남아 있는 BTMA -OCH₃의 -CH₃의 대칭 신축, 2818 cm⁻¹ 피크는 -CH₂의 대칭 신축, 1865 cm⁻¹ 피크는 실리카의 overtone,¹² 1735 cm⁻¹ 피크는 C=O의 신축,¹³ 1639 cm⁻¹ 피크는 실리카 미반응 실란을 굽힘 및 실리카에 흡착된 물의 -OH 굽힘,¹² 1462 cm⁻¹ 피

크는 -CH₂의 굽힘 진동으로 확인하였으며,¹⁴ 순수한 PEGDA에서 나타났던 3105와 3035 cm⁻¹의 =CH₂ 및 =CH 피크와 1622 cm⁻¹에서 나타났던 C=C 피크가 사라진 것으로 보아 마이클 부가반응에 의해 불포화 acrylate의 C=C기가 대부분 포화된 것을 확인하였다. FTIR 스펙트럼의 변화를 정량적으로 나타내기 위하여 실리카의 overtone인 1865 cm⁻¹의 피크를 내부 기준(internal standard)으로 하여,^{15,16} Figure 2에 나타난 피크 면적들을 식 (1)을 사용하여 계산한 면적 비는 Table 2에 나타내었다.

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

Table 2에서 보면 PEGDA의 표면 개질 반응시간이 1, 3 및 6시간으로 증가할수록 1735 cm⁻¹에서 나타나는 acrylate기의 C=O 피크의 AR 값은 1.83, 2.93 및 3.12로 점차 증가하였고, 1462 cm⁻¹에서 나타나는 -CH₂ 굽힘 피크 비는 2.12, 2.11 및 2.17으로 거의 변화가 없는 것을 확인하였다. 즉 PEGDA의 표면 개질 반응시간이 1시간에서 3시간으로 증가하면, AR 값이 1.83에서 2.93으로 크게 증가하지만, 3시간에서 6시간으로 증가하는 경우에는, AR 값의 증가 폭이 2.93에서 3.12로 크지 않음을 알 수 있었다. 또한 원소분석 결과를 보면 PEGDA 표면 개질 반응시간이 1, 3 및 6시간으로 증가할수록 질소 함량은 1.71, 1.70 및 1.62%로 조금씩 줄어드는 것으로 나타났으며 이는 PEGDA의 표면 개질 반응시간이 증가함으로써 도입되는 PEGDA의 양이 증가하여 상대적으로 질소함량이 감소한 것으로 보인다. 그러나, 탄소 함량은 11.43, 12.53 및 12.77%로 증가해 도입되는 PEGDA의 양이 증가함으로써 탄소함량이 증가한 것으로 판단된다.

다분자층 BTMA 개질 실리카에 대한 PEGDA(575) 물 수 영향. PEGDA의 물 수 변화가 다분자층 BTMA로 개질된 실리카의 반응에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 다분자층 BTMA로 개질한 실리카에 Table 1과 같이 PEGDA를 0.013, 0.026 및 0.052몰로 변화시키면서 각각 3시간 반응시킨 실리카 입자들의 FTIR 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3(a), (b) 및 (c)의 FTIR 스펙트럼에서도, Figure 2(c)와 같은 위치인 3308, 2931, 2886, 2818, 1865, 1735, 1639 및 1462 cm⁻¹에서 피크들이 나타나, BTMA로 개질된 실리카

Table 2. Peak Area Change with PEGDAs Treatment Time

Treatment time(hr)	Peak area			Area ratio	
	Area (1865 cm ⁻¹)	Area (1735 cm ⁻¹)	Area (1462 cm ⁻¹)	A _{1735 cm⁻¹} /A _{1865 cm⁻¹}	A _{1462 cm⁻¹} /A _{1865 cm⁻¹}
1	1.83	3.34	3.89	1.83	2.12
3	2.00	5.86	4.72	2.93	2.11
6	2.30	7.17	4.99	3.12	2.17

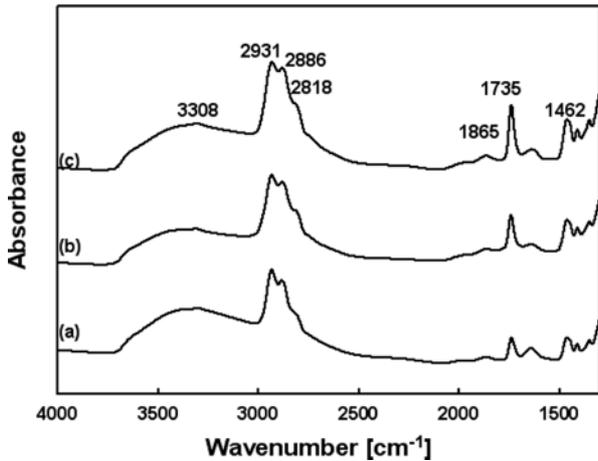


Figure 3. FTIR spectra of silica nanoparticles with different amounts of PEGDA(575) treatment: (a) 0.013 mol PEGDA treatment for BTMA modified silica; (b) 0.026 mol PEGDA treatment for BTMA modified silica; (c) 0.052 mol PEGDA treatment for BTMA modified silica.

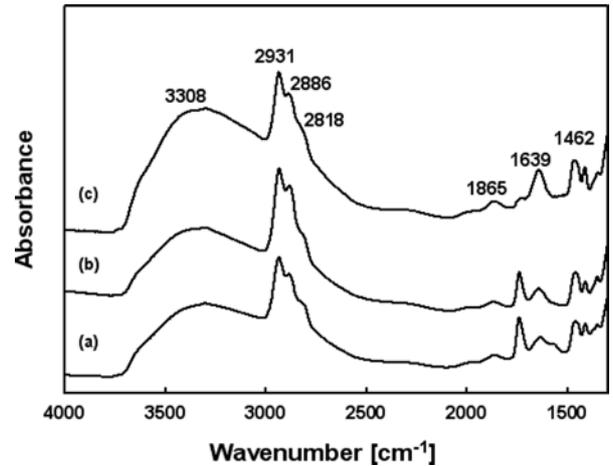


Figure 4. FTIR spectra of silica nanoparticles with different molecular weights of PEGDA treatment: (a) PEGDA(258) treatment for BTMA modified silica; (b) PEGDA(575) treatment for BTMA modified silica; (c) PEGDA(700) treatment for BTMA modified silica.

와 PEGDA의 반응을 확인하였다. 또한 식 (1)에 의해 계산된 AR 값을 나타낸 Table 3에서 보면 PEGDA의 몰 수가 0.013, 0.026 및 0.052몰로 증가하면 acrylate기의 C=O 면적 비는 2.93, 3.12 및 4.58로 점차 증가하였고, -CH₂ 굽힘 진동 피크의 면적 비도 2.11, 2.76 및 3.05로 증가하여 도입되는 PEGDA의 함량이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 원소분석 결과에서 보면 반응시키는 PEGDA의 몰 수가 증가하여도 질소 함량은 1.70, 1.69 및 1.71 %로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 탄소 함량은 12.53, 12.83 및 13.87%로 증가해 도입되는 PEGDA의 함량 증가로 인한 탄소함량 증가로 생각된다.

다분자층 BTMA 개질 실리카에 대한 PEGDA 분자량의 영향. 분자량이 다른 3가지 PEGDA가 실리카 표면에 결합된 BTMA의 N-H기와의 반응에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 1차로 다분자층 BTMA를 3가지 다른 분자량(M.W. 258, 575, 700)을 가진 PEGDA와 3시간 반응시킨 실리카 입자들의 FTIR 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4의 FTIR 스펙트럼에서도 Figure 2(c)와 같은 위치인 3308, 2931, 2886, 2818, 1865, 1735, 1639 및 1462 cm⁻¹에서 피크들이 나타나, BTMA로 개질된 실리카와 PEGDA

의 반응을 확인하였다. 또한 식 (1)에 의해 계산된 AR 값을 나타낸 Table 4에서 보면 PEGDA의 분자량이 커질수록 acrylate기의 C=O 면적 비는 3.32, 2.93 및 2.53로 점차 줄어들었고, -CH₂ 굽힘 진동 피크의 면적 비는 2.00, 2.11 및 2.14로 소량 증가한 것을 확인하였다. PEGDA의 분자량이 증가함으로써, BTMA로 개질한 실리카 표면의 N-H기와의 상대적 반응성이 줄어들어서 도입되는 C=O기는 감소하였지만, PEGDA의 분자량 증가에 따라 상대적으로 도입되는 CH₂기는 증가되기 때문으로 생각된다. 또한 원소 분석 결과에서 보면 탄소 함량은 원래 실리카 0.03%, BTMA로 개질한 실리카는 9.99%, PEGDA의 분자량이 258, 575 및 700로 증가할수록 12.13, 12.53 및 14.04%로 점차 증가하는 것으로 PEGDA의 분자량이 증가할수록 도입되는 -CH₂기의 상대적 함량이 증가하면서 탄소 함량이 증가하는 것을 확인하였다. 질소 함량은 원래 실리카는 0%, BTMA로 개질한 실리카는 1.88%, PEGDA의 분자량이 258, 575 및 700에서는 각각 1.82, 1.68 및 1.57%로 점점 감소하는 것으로 나타났다. 이는 PEGDA의 분자량 증가에 따른 도입되는 탄소의 함량 증가에 따라 상대적으로 질소의 함량이 감소하여 나타나는 것으로 판단된다.

Table 3. Peak Area Change with Different Amounts of PEGDAs

No. of mol	Peak area			Area ratio	
	Area (1865 cm ⁻¹)	Area (1735 cm ⁻¹)	Area (1462 cm ⁻¹)	$A_{1735\text{ cm}^{-1}}/A_{1865\text{ cm}^{-1}}$	$A_{1462\text{ cm}^{-1}}/A_{1865\text{ cm}^{-1}}$
0.013	2.00	5.86	4.72	2.93	2.11
0.026	2.33	7.27	6.44	3.12	2.76
0.052	2.02	9.26	6.13	4.58	3.05

Table 4. Peak Area Change with Different Molecular Weights of PEGDAs

M.W. of PEGDA	Peak area			Area ratio	
	Area (1865 cm ⁻¹)	Area (1735 cm ⁻¹)	Area (1462 cm ⁻¹)	$A_{1735\text{ cm}^{-1}}/A_{1865\text{ cm}^{-1}}$	$A_{1462\text{ cm}^{-1}}/A_{1865\text{ cm}^{-1}}$
PEGDA(258)	2.85	9.64	5.70	3.32	2.00
PEGDA(575)	2.00	5.86	4.72	2.93	2.11
PEGDA(700)	2.13	5.39	4.57	2.53	2.14

단분자층 BTMA 개질 실리카에 대한 PEGDA(575)의 몰 수 영향. 단분자층 BTMA로 개질된 실리카에 대한 PEGDA의 몰 수 변화가 미치는 영향을 연구하기 위하여, 단분자층 BTMA로 개질한 실리카에 Table 1과 같이 PEGDA를 0.013, 0.026 및 0.052몰로 변화시키면서 각각 3시간 반응시킨 실리카 입자들의 FTIR 분석 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5(a), (b) 및 (c)의 FTIR 스펙트럼에서도 Figure 2(c)와 같은 위치인 3308, 2931, 2886, 2818, 1865, 1735, 1639 및 1462 cm⁻¹에서 피크들이 나타나, BTMA로 개질된 실리카와 PEGDA의 반응을 확인하였다. 또한 식 (1)에 의해 계산된

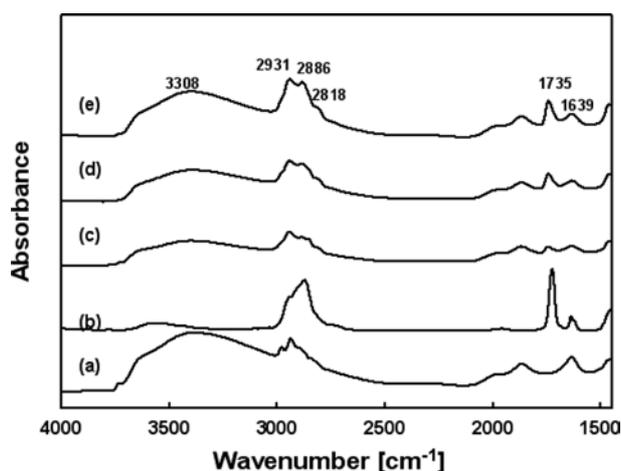


Figure 5. FTIR spectra of silica nanoparticles with different amounts of PEGDA(575) treatment: (a) monolayer BTMA modified silica; (b) pure PEGDA(575); (c) 0.013 mol PEGDA(575) treatment for monolayer BTMA modified silica; (d) 0.026 mol PEGDA(575) treatment for monolayer BTMA modified silica; (e) 0.052 mol PEGDA(575) treatment for monolayer BTMA modified silica.

Table 5. Peak Area Change with Different Amounts of PEGDAs

No. of mol	Peak area			Area ratio	
	Area (1865 cm ⁻¹)	Area (1735 cm ⁻¹)	Area (1462 cm ⁻¹)	$A_{1735\text{ cm}^{-1}}/A_{1865\text{ cm}^{-1}}$	$A_{1462\text{ cm}^{-1}}/A_{1865\text{ cm}^{-1}}$
0.013	3.92	1.51	2.01	0.39	0.51
0.026	3.98	4.21	2.81	1.06	0.71
0.052	4.19	5.42	3.2	1.29	0.76

AR 값을 나타낸 Table 5에서 보면 PEGDA의 투입 몰 수가 증가하면 acrylate기의 C=O 면적 비는 0.39, 1.06 및 1.29로 점차 증가하였고, -CH₂ 굽힘 진동 피크의 면적 비는 0.51, 0.71 및 0.76으로 증가하는 것을 확인하였다. 즉 사용하는 PEGDA의 몰 수가 증가할수록 개질된 실리카의 C=O기와 -CH₂의 함량이 증가한 것으로 판단된다. 또한 원소분석 결과에서 보면 반응시키는 PEGDA의 몰 수가 증가할수록 질소 함량은 0.36, 0.40 및 0.41 %로 큰 차이가 없지만, 탄소 함량은 3.64, 4.93 및 5.17%로 증가해 도입되는 PEGDA의 함량 증가로 인한 탄소함량 증가로 생각된다.

단분자층 BTMA 개질 실리카에 대한 PEGDA의 분자량 영향. 분자량이 다른 3가지의 PEGDA가 실리카 표면의 반응에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 단분자층 BTMA으로 처리한 실리카를 3가지 다른 분자량을 가진 PEGDA와 3시간 반응시킨 실리카 입자들의 FTIR 분석 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6의 FTIR 스펙트럼에서도 Figure 2(c)와 같은 위치인 3308, 2931, 2886, 2818, 1865, 1735, 1639 및 1462 cm⁻¹에서 피크들이 나타나, BTMA로 개질된 실리카와 PEGDA의 반응을 확인하였다. 또한 식 (1)에 의해 계산된 AR 값을 나타낸 Table 6에서 보면 PEGDA의 분자량이 커질수록 acrylate기의 C=O 면적 비는 0.42, 0.31 및 0.28로 점차 줄어들었고, -CH₂ 굽힘 진동 피크의 면적 비는 0.32, 0.32 및 0.33으로 큰 차이가 없는 것을 확인하였다. 즉 PEGDA의 분자량이 증가함으로써, BTMA로 개질한 실리카 표면의 N-H기와의 상대적 반응성이 줄어들어서, 도입되는 C=O기는 감소하였지만, PEGDA의 분자량 증가에 따라 상대적으로 도입되는 CH₂기는 증가되기 때문으로 생각된다. 또한 원소분석 결과에서 보면 탄소 함량은 원래 실리카는 0.03%, BTMA로 개질한 실리카는 2.91%, PEGDA의 분자량이 258, 575 및 700로 증가

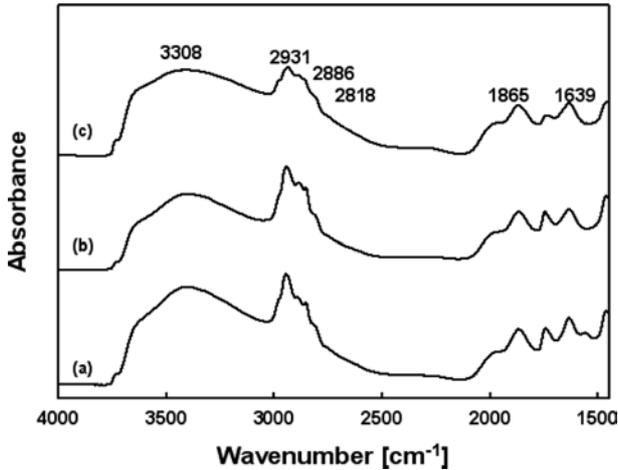


Figure 6. FTIR spectra of silica nanoparticles with different molecular weights of PEGDA treatment; (a) PEGDA(258) treatment for monolayer BTMA modified silica; (b) PEGDA(575) treatment for monolayer BTMA modified silica; (c) PEGDA(700) treatment for monolayer BTMA modified silica.

할수록 3.24, 3.64 및 3.83%로 증가하였으며, 처리하는 PEGDA의 분자량이 증가함으로써 도입되는 탄소 함량이 조금씩 증가하는 것을 확인하였다. 질소의 함량은 원래 실리카는 0%, BTMA로 개질한 실리카는 0.58%, PEGDA의 분자량이 258, 575 및 700에서 각각 0.36, 0.36 및 0.34%로 소량 감소하는 것으로 나타났다. 이는 PEGDA의 분자량 증가에 따른 도입되는 탄소의 함량 증가에 따라 상대적으로 질소의 함량이 감소하여 보이는 것으로 판단된다.

순수한 PEGDA(575)와 원래 실리카의 흡착 실험. 원래 실리카를 BTMA로 표면 개질하여 도입된 N-H기와 PEGDA의 acrylate기와의 마이클 부가반응과 실리카 표면에 대한 PEGDA의 물리적 흡착을 비교하기 위하여, 원래 실리카 표면에 PEGDA가 물리적으로 흡착된 시료를 제조하여 측정된 FTIR 스펙트럼을 Figure 7에 나타내었다. Figure 7(a)는 순수한 PEGDA(575) 스펙트럼으로 1723 cm⁻¹ 피크에서 C=O 신축, 1635 및 1618 cm⁻¹ 피크는 acrylate기의 C=C 신축 피크로 나타났으며, Figure 7(b)는 PEGDA(575)로 흡착된 실리카의 스펙트럼으로 1721 cm⁻¹ 피크에서 C=O 신축, 1635 및 1618 cm⁻¹ 피크는 acrylate기의 C=C 신축 피크로 나타났다. 또한 Figure 7(c)는 다분자층 BTMA로 개질된 실리카를

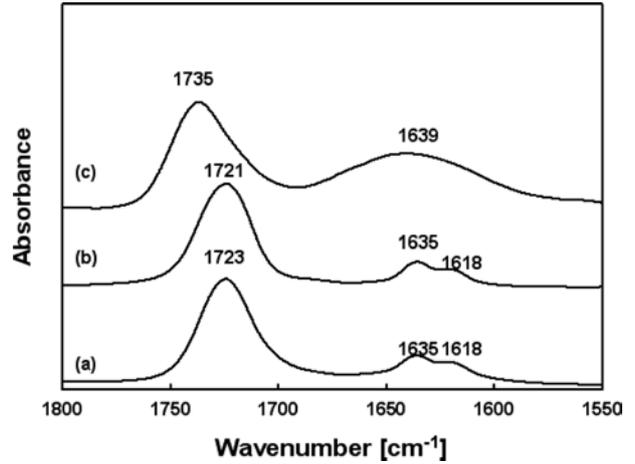


Figure 7. FTIR spectra of: (a) pure PEGDA(575); (b) PEGDA(575) adsorbed on the silica; (c) PEGDA(575) reacted with multilayer BTMA modified silica.

PEGDA(575)로 처리한 실리카의 스펙트럼으로 1735 cm⁻¹ 피크에서 C=O 신축, 1639 cm⁻¹ 피크는 실리카 표면의 Si-OH 굽힘 및 흡착된 물의 -OH 굽힘으로 판단된다. BTMA의 N-H기와 PEGDA의 acrylate기 사이의 마이클 부가반응을 확인하기 위하여 C=O 피크를 비교하였다. Figure 7(a)의 순수 PEGDA(575)에서는 C=O 피크가 1723 cm⁻¹에서 나타났으며, Figure 7(b)의 PEGDA(575)가 실리카에 물리적으로 흡착된 경우에는 PEGDA(575) acrylate기의 C=O기가 실리카 표면에 존재하는 실란올기와 수소결합을 하여 1721 cm⁻¹로 우측으로 약하게 이동하였으며, Figure 7(c)에서는 acrylate의 C=C가 마이클 부가반응에 의해 C-C 포화 결합으로 변화함으로써 C=O 피크가 1723에서 1735 cm⁻¹로 이동한 것을 확인하였다.¹⁷ 즉 PEGDA의 acrylate기의 C=C기는 BTMA로 개질된 실리카 표면의 N-H기와 마이클 부가반응으로 포화된 acrylate기로 전환하여, C=C와 C=O 사이의 공액 현상이 없어져서 C=O의 피크가 파수가 높은 방향으로 이동한 것으로 판단된다.¹⁵ 또한 Figure 7(a)와 (b)에서 보면 1618와 1635 cm⁻¹에서 나타나는 acrylate기의 C=C 결합에 의한 두 개의 피크가 Figure 7(c)에서는 1618 cm⁻¹ 피크가 없어지고 1639 cm⁻¹에서만 피크가 나타났다. 1639 cm⁻¹ 피크는 실리카 표면의 Si-OH 굽힘 및 흡착된 물의 -OH 굽힘으로 판단되기 때문에, 마이클 부가반응

Table 6. Peak Area Change with Different Molecular Weights of PEGDA

M.W. of PEGDA	Peak area			Area ratio	
	Area (1865 cm ⁻¹)	Area (1735 cm ⁻¹)	Area (1462 cm ⁻¹)	$A_{1735\text{ cm}^{-1}}/A_{1865\text{ cm}^{-1}}$	$A_{1462\text{ cm}^{-1}}/A_{1865\text{ cm}^{-1}}$
PEGDA(258)	3.95	1.66	1.28	0.42	0.32
PEGDA(575)	3.91	1.21	1.22	0.31	0.32
PEGDA(700)	3.97	1.10	1.32	0.28	0.33

으로, PEGDA의 불포화 acrylate의 C=C 결합이 BTMA로 개질된 실리카의 N-H기와 반응하여 거의 모두 포화되는 것으로 판단된다.

순수 BTMA와 순수 PEGDA(575)의 반응. 순수 BTMA의 N-H기와 순수 PEGDA(575)의 acrylate기와의 액체-액체 마이클 부가반응 여부를 확인하기 위하여, 순수 BTMA의 몰 비 1을 기준으로 하여 PEGDA(575)의 몰 비율을 0.25, 0.5 및 1로 변화시켜 가며 반응시켜 측정된 FTIR 스펙트럼들을 Figure 8에 나타내었다. Figure 8(a), (b) 및 (c)에서 보면 1618 cm⁻¹ 피크에서 PEGDA의 acrylate에 존재하는 C=C 피크의 크기는 줄었지만 모두 나타나 PEGDA의 C=C 기 일부는 남아 있음을 확인하였다. 또한 반응시키는 PEGDA의 몰 비가 증가할수록 C=O의 피크가 1729, 1727, 1725 cm⁻¹로 이동한 것으로 보아, PEGDA(575)의 몰수가 증가할수록, BTMA와 마이클 부가 반응이 일어나는 비율이 줄어들어서 C=O 피크가 나타나는 파수가 감소하는 것으로 판단된다. 이러한 C=C 피크의 변화를 정량적으로 나타내기 위하여 1723 cm⁻¹의 C=O 피크를 기준으로 C=C의 2개 피크가 중첩된 1635~1618 cm⁻¹ 면적 및 면적비를 계산하여 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 보면 PEGDA/BTMA의 몰 비가 증가할수록 acrylate기의 C=C 피크의 면적 비가 0.046, 0.0068 및 0.111로 점차 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 순수한 PEGDA의 AR 값은 0.199이다. 즉 PEGDA/BTMA의 몰 비가 증가할수록 BTMA의 N-H기와 반응하는 PEGDA의 acrylate기의 비율이 줄어드는 것을 확인하였다.

¹³C CP/MAS NMR 스펙트럼. 단분자층 및 다분자층 BTMA로 개질된 실리카를 PEGDA(575)를 사용하여 처리함으로써 도입되는 acrylate기의 구조를 분석하기 위하여 CP/MAS 법으로 고체 ¹³C NMR 분석을 실시하였다. 순수한 PEGDA는 CDCl₃에 용해하여 액체 ¹³C NMR 분석을 행하였

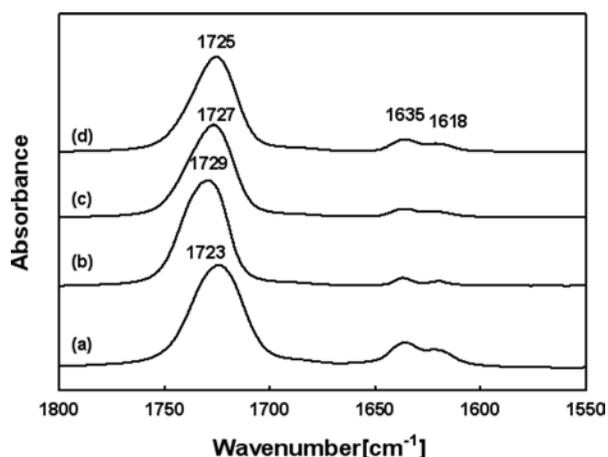


Figure 8. FTIR spectra of: (a) pure PEGDA(575); (b) PEGDA(575)/BTMA = 0.25; (c) PEGDA(575)/BTMA = 0.5; (d) PEGDA(575)/BTMA = 1.

Table 7. Peak Area Change with PEGDA/BTMA Mol Ratio

PEGDA/BTMA mol ratio	Peak area		Area ratio
	Area (1723 cm ⁻¹)	Area (1635~1618 cm ⁻¹)	Area (1635~1618/1723 cm ⁻¹)
Pure PEGDA(575)	47.90	9.53	0.199
0.25:1	41.67	1.90	0.046
0.5:1	38.65	2.64	0.068
1:1	31.65	3.51	0.111

고, BTMA로 개질한 실리카를 PEGDA로 반응시킨 실리카는 CP/MAS 법으로 고체 ¹³C NMR 분석을 실시하여 Figure 9에 각각 나타내었다. Figure 9(a)의 순수 PEGDA(575)의 ¹³C NMR 스펙트럼에서는 166.2 ppm에서 C=O 피크, 131.1와 128.4 ppm에서 C=C 피크,¹⁰ 70.7-69.2 ppm에서 -OCH₂ 피크, 63.8 ppm에서 -CH₂O 피크들이 나타났으며, 단분자층 BTMA로 개질한 실리카를 0.013몰의 PEGDA(575)로 처리한 실리카의 고체 NMR 스펙트럼인 Figure 9(b)에서는 170.9 ppm에서 C=O 피크, 48.6 ppm에서 -OCH₃ 피크 및 21.8 ppm에서 -CH₃ 피크가 나타나 PEGDA가 도입된 것을 확인하였고, 다분자층 BTMA로 개질한 실리카를 PEGDA(575) 0.013몰로 처리한 실리카의 고체 NMR 스펙트럼인 Figure 9(c)에서는 171.6 ppm에서 C=O 피크, 50.1 ppm에서 -OCH₃ 피크 및 23.7 ppm에서 -CH₃ 피크가 나타나 PEGDA가 도입된 것을 확

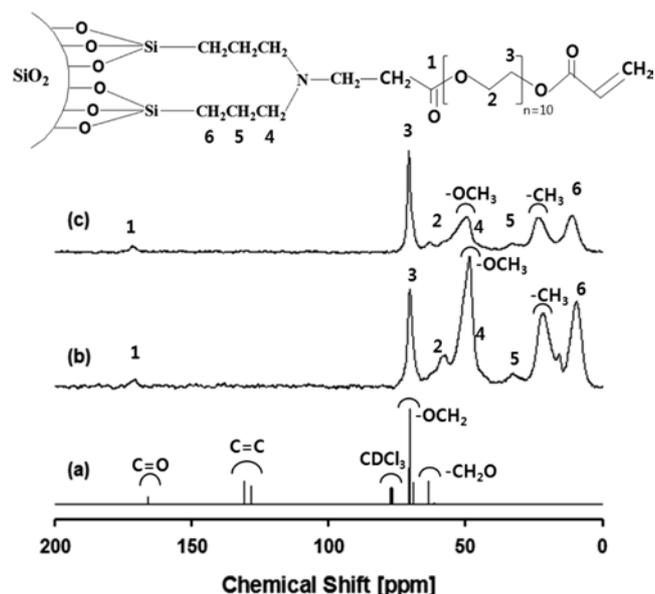


Figure 9. ¹³C NMR spectra of: (a) pure PEGDA(575); (b) 0.013 mol PEGDA(575) treatment for monolayer BTMA modified silica; (c) 0.013 mol PEGDA(575) treatment for multilayer BTMA modified silica.

인하였다. 그러나 순수 PEGDA의 131.1 및 128.4 ppm에서 나타나는 C=C 피크들이 PEGDA로 처리한 BTMA 개질 실리카에서는 거의 사라진 것으로 보아 PEGDA의 acrylate기 대부분이 BTMA층의 N-H기와 마이클 부가반응한 것을 확인할 수 있었다. 나머지 42-40, 24-21 및 11-9 ppm 피크들은 BTMA 표면 개질로 인하여 도입된 -CH₂ 구조로 확인할 수 있으며,¹⁸ 50-48 ppm에서 나타난 -OCH₃ 피크는 PEGDA 표면 개질 반응 후에도 BTMA의 가수분해 반응하지 않은 -OCH₃가 일부 남아 있음을 나타내고 있다.

결 론

본 연구에서는 BTMA를 사용하여 표면 개질한 실리카 입자 표면에 반응성이 있는 acrylate기를 도입하기 위하여 마이클 부가반응을 시도하였다. PEGDA의 개질 반응시간, 처리 농도, 3가지 분자량의 PEGDA 및 결합된 BTMA의 분자 층 두께의 영향을 정량적으로 분석하기 위하여 FTIR, 원소분석 및 고체 ¹³C CP/MAS NMR 분석을 통해서 반응 생성물을 확인하였다.

BTMA로 개질한 실리카 입자를 1, 3 및 6시간으로 PEGDA와의 반응시간이 증가할수록 PEGDA의 도입량 증가로 인해서 acrylate기의 C=O기 피크의 세기가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 단분자층 및 다분자층 BTMA로 개질된 실리카 입자에 반응시키는 PEGDA의 몰수를 증가시키면, 실리카 입자와 결합하는 PEGDA의 몰 수 증가로 인해서 acrylate기의 C=O기 및 -CH₂ 굽힘 진동 피크 역시 증가함을 확인하였다. 또한 단분자 및 다분자층 BTMA에 3가지 다른 분자량의 PEGDA(258, 575 및 700)로 처리할 경우에는 분자량 증가에 따라 상대적으로 도입되는 C=O기는 감소하였고, -CH₂기는 증가되는 것을 확인하였다.

특히 액체 상태에서의 순수 BTMA와 액체 상태의 순수 PEGDA의 반응에서는, 마이클 부가반응 후 PEGDA의 acrylate기의 C=C 이중결합이 남아 있으나, 단분자층 및 다분자층 BTMA로 개질된 고체 실리카 입자를 PEGDA로 처리할 경우에는 PEGDA 1 분자당 2개씩 결합있는 acrylate기의 C=C 대부분이 실리카에 결합되어 있는 BTMA의 N-H기와 마이클 부가반응으로 β-amino acid ester를 형성하여 PEGDA의 C=C 이중결합이 거의 남아 있지 않음을 확인하였다.

이는 순수 BTMA와 순수 PEGDA의 액체-액체 상태의 반응에서는 BTMA가 PEGDA의 2개의 acrylate기의 1개와 반응 후 교반에 의해 쉽게 반응물 내에 분산이 되기 때문에, 미반응 BTMA와 미반응 PEGDA가 만나서 반응할 확률이 높다고 판단된다.

그러나 순수 PEGDA를 BTMA로 개질한 고체 실리카 입자와 반응시키는 액체-고체 입자 반응에서는, 액체 상태의 PEGDA 분자가 BTMA로 개질한 실리카 표면으로 확산하여,

2개의 acrylate기 중 1개가 BTMA의 N-H기와 반응하면, PEGDA 분자가 실리카 표면에 결합이 되어서 실리카 표면에서 반응물로 확산되어 나올 수 없기 때문에 PEGDA의 나머지 acrylate기도 실리카 표면의 반응하지 않은 인접 N-H기와 반응하기 때문으로 판단된다.

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

참 고 문 헌

1. C. S. Ha, H. D. Park, and C. W. Frank, *Chem. Mater.*, **12**, 839 (2000).
2. D. K. Woo, W. J. Noh, and S. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **34**, 534 (2010).
3. S. Minakata and M. Komatsu, *Chem. Rev.*, **109**, 711 (2009).
4. S. Kim, M. Yoo, S. Jung, K. Paek, B. J. Kim, and J. Bang, *Polymer(Korea)*, **35**, 283 (2011).
5. J. Joo, H. S. Kim, J. T. Kim, H. J. Yoo, J. R. Lee, and I. W. Cheong, *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 371 (2012).
6. B. R. Yoo and D. E. Jung, *Polym. Sci. Technol.*, **20**, 2 (2009).
7. Gelest, Inc., *Silane Coupling Agents*, Mossisville, PA, USA, 2006.
8. *Silane Coupling Agent Guide*, United Chemical Technologies, Inc., Bristol, PA, USA.
9. R. H. Halvorson, R. L. Erickson, and C. L. Davidson, *Dent. Mater.*, **19**, 327 (2003).
10. Y. Y. Qi, J. Zeng, Z. Liao, Z. Chen, and Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1500 (2005).
11. H. N. Jeon, J.-H. Kim, and K. Ha, *Polymer(Korea)*, **36**, 372 (2012).
12. M. Marrone, T. Montanari, G. Busca, L. Conzatti, G. Costa, M. Castellano, and A. Turturro, *J. Phys. Chem.*, **108**, 3563 (2004).
13. S. Kim, E. Kim, S. Kim, and W. Kim, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **292**, 93 (2005).
14. A. O. Rami and E. R. Houssam, *J. Mol. Struct.*, **919**, 140 (2009).
15. M. Marrone, T. Montanari, G. Busca, L. Conzatti, G. Costa, M. Castellano, and A. Turturro, *J. Phys. Chem.*, **108**, 3563 (2004).
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. D. W. Mayo, F. A. Miller, and R. W. Hannah, "Spectra of Carbonyl Compounds of All Kinds (Factors Affecting Carbonyl Group Frequencies)", in *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Chap 7, p 185 (2004).
18. M. A. Wahab, I. Kim, and C. S. Ha, *J. Solid State Chem.*, **177**, 3439 (2004).