

2차 아미노기가 결합된 실리카 나노 입자 표면에 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl Methacrylate의 마이클 부가 반응에 대한 분광학적 분석

이상미 · 하기룡[†]

계명대학교 화학공학과

(2013년 11월 16일 접수, 2013년 12월 10일 수정, 2013년 12월 13일 채택)

Spectroscopic Analysis on Michael Addition Reaction of Secondary Amino Groups on Silica Surface with 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl Methacrylate

Sangmi Lee and KiRyong Ha[†]

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

(Received November 16, 2013; Revised December 10, 2013; Accepted December 13, 2013)

초록: 본 연구에서는 나노크기의 실리카 입자를 2차 아미노기를 가지는 dipodal 형태의 실란커플링제인 bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine(BTPED)으로 표면 개질한 후, 실리카에 도입되는 2차 아미노기인 N-H기와 마이클 부가 반응이 가능한 acrylate기를 가지는 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate(AHM)로 표면 처리를 하여 중합 반응성 methacrylate기를 도입하는 연구를 수행하였다. 1 분자에 2차 아미노기를 2개 가지는 BTPED와 마이클 부가 반응성이 있는 acrylate기와 부가 반응성이 없는 methacrylate기를 각각 1개씩 가지는 AHM을 사용하여 BTPED와 AHM의 투입량 및 개질 반응 시간의 변화가 실리카 표면의 methacrylate기 도입에 미치는 영향을 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), elemental analysis(EA)와 액체 및 고체 상태 cross polarization magic angle spinning(CP/MAS) nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR)법을 사용하여 분석하였다. 실리카 표면에 BTPED를 도입하는 반응은 1시간 내에, BTPED로 개질된 실리카의 N-H기에 대한 AHM의 acrylate기와의 마이클 부가 반응에 따른 methacrylate기 도입은 2시간 내에 반응이 각각 완결됨을 확인하였다. 또한 BTPED로 개질된 실리카에 대하여 투입되는 AHM의 몰 비가 증가할수록 N-H기와 acrylate기의 마이클 부가 반응으로 인한 methacrylate기의 도입이 증가하였으며 이는 AHM을 도입했을 때 나타나는 FTIR 스펙트럼의 C=O 피크 면적 변화로 확인하였다. 위의 결과를 EA 및 고체 상태 ¹³C 및 ²⁹Si NMR 분석으로도 확인하였다.

Abstract: In this study, we modified silica nanoparticles with bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (BTPED) silane coupling agent, which has two secondary amino groups in a molecule, to introduce amino groups on the silica surface. After modification of silica, we used acrylate group containing 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate (AHM) to introduce polymerizable methacrylate groups by Michael addition reaction. We used Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (EA) and liquid and solid state cross polarization magic angle spinning (CP/MAS) nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) to understand the reactions between N-H groups of BTPED modified silica surface and acrylate groups of AHM monomer. We confirmed Michael addition reaction between BTPED modified silica and AHM completed in 2 hr reaction time. We also found increased methacrylate group introduction with increase of mol ratio of the acrylate group of AHM to N-H group of BTPED modified silica by increase of C=O peak area of measured FTIR spectra. These results were also supported by EA and solid state ¹³C and ²⁹Si NMR results.

Keywords: silica, Micheal addition reaction, bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine, silanization, 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate.

서 론

실리카는 나노 복합 재료의 충전제로 널리 사용되고 있으

며 실리카 표면의 반응성 및 구조에 대하여 광범위하게 연구되고 있다.^{1,2} 특히, 친수성인 실리카를 소수성 유기 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산시키기 위해서는 화학적 또는 물리적으로 실리카 표면을 개질하여 유기 고분자와 친화성을 증가시키는 방법이 필요하다.^{3,4}

본 연구에서는 실리카를 고분자 나노 복합체의 충전제로

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

사용하기 위한 체계적인 표면 개질 방법을 연구하기 위하여 1차로 실란 커플링제인 bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine(BTPED)을 사용하여 표면 개질 반응을 수행하였다. BTPED는 1분자 당 $-OCH_3$ 기가 6개씩 결합되어 있어서, 1분자 당 3개의 $-OCH_3$ 기를 가지는 통상의 실란 커플링제보다 10000배 정도 더 강한 내가수분해성을 가지는 dipodal 형태의 실란 커플링제이며,⁵ 이론적으로는 실리카 표면의 실란올기($Si-OH$)와 최대 6개의 결합이 가능하다. 또한 BTPED는 한 분자당 2차 아미노기를 두 개씩 가지고 있어서, 금속 이온들에 대해서 효과적인 bidentate ligand를 형성하고 N-H기를 한 개 가지는 실란 커플링제보다 더 빠른 환원 속도를 가지는 것으로 알려져 있다.⁶

중합 반응성 methacrylate기의 도입에 주로 사용되는 실란 커플링제인 methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS)은 linker의 길이가 $n=3$ 으로 짧아서 도입되는 methacrylate기의 $C=O$ 기와 실리카 표면의 미반응 실란올기의 수소결합이 가능하기 때문에 methacrylate기의 움직임 제한과 입체장애 등이 발생하며, 충전제 및 수지 매트릭스와의 반응이 제한되는 것으로 알려져 있다.⁷ 따라서 실리카 표면의 미반응 실란올기와 도입되는 MPTMS의 $C=O$ 기와 수소결합을 감소시키기 위해서 실리카 나노 입자 표면을 BTPED로 처리한 후 도입되는 2차 아미노기인 N-H기를 이용해 중합 반응성 methacrylate기를 도입하는 연구를 수행하고자 한다. 본 실험에 사용한 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate(AHM)는 한 쪽에는 마이클 부가 반응이 가능한 acrylate기와 다른 한 쪽에는 마이클 부가 반응성이 없는 methacrylate기를 각각 1개씩 가지고 있기 때문에 2차 아미노기와 acrylate기의 마이클 부가 반응을 통해서 중합 반응성 methacrylate기의 도입이 가능하다.

마이클 부가 반응은 친핵성인 'Michael donor'와 친전자성인 'Michael acceptor' 사이에서 일어나게 되며 전형적인 'Michael donors'는 amines, enolates, thiols 및 phosphines 등이 있고 'Michael acceptor' acrylates, acrylamides, acrylonitriles 및 vinyl sulfones 등이 있다. 마이클 부가 반응으로 합성된 2차 및 3차 아민으로 기능화된 hydroxylated 단량체들은, 매우 빠른 광중합 속도를 나타내고, 산업에 적용시 접착 및 코팅 산업에 매우 유용하며 경도와 균일성 등이 증가한다고 알려져 있다.^{8,9}

본 실험에서는 실리카를 실온에서 BTPED로 처리한 후, 실리카 표면에 도입되는 N-H기를 실온에서 AHM과 반응시켜 BTPED 및 AHM의 투입 몰비 및 반응 시간과 같은 반응 조건의 변화가 마이클 부가 반응에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. Figure 1에 BTPED로 처리된 실리카에 AHM을 사용한 개질반응을 도식적으로 나타내었으며, 반응 조건의 변화가 실리카 표면에 대한 methacrylate기의 도입에 미치는 영향을 FTIR, EA 그리고 액체 및 고체 ^{13}C , ^{29}Si CP/MAS NMR

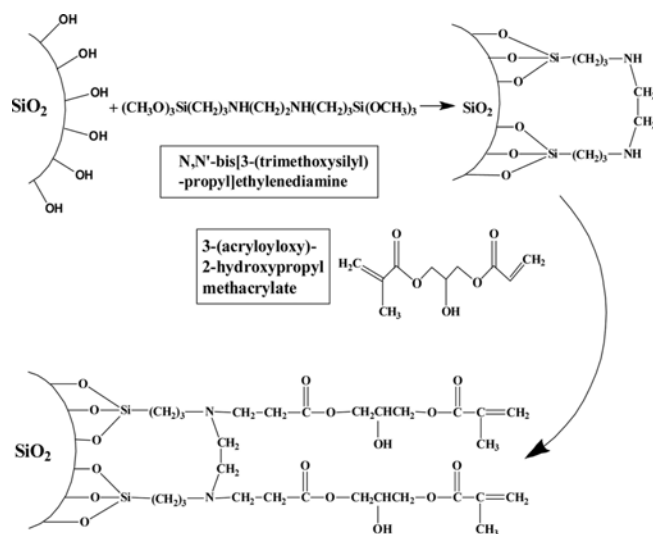


Figure 1. Synthesis scheme to introduce oligomer with methacrylate groups on silica nanoparticle surface.

을 사용하여 체계적으로 분석하였다.

실험

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 150 °C의 dry oven에서 3시간 이상 건조한 후, desiccator 내에서 상온으로 냉각시켜 실리카에 흡착된 수분을 제거하여 사용하였다. 용매로는 ethanol(99.9% absolute, Duksan), 탈이온수(MR-RU890, Mirae Sci. Corp., Korea, 17 MΩ·cm)를 사용하였다. 실란 커플링제는 N,N'-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine(BTPED, M.W. = 384.62, 95%, Gelest)을 사용하였다. 중합 반응성 methacrylate기를 도입하기 위하여 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate(AHM, M.W. = 214.22, Aldrich)를 사용하였다. 모든 시약은 재정제 없이 그대로 사용하였다.

BTPED를 이용한 실리카 표면 개질 반응. 500 mL 등근 플라스크에 ethanol과 탈이온수의 비율을 95:5(v/v%)로 하여 260 mL를 첨가한 후 유리마개로 막고 자석교반기를 사용하여 300 rpm으로 10분간 균일하게 혼합하였다. 10분간 혼합 후 순수 실리카 6.0 g을 위 등근 플라스크에 넣고 30분간 300 rpm으로 더 교반시켰다. 위 플라스크를 교반하는 동안 40 mL 95:5(v/v%) ethanol 수용액이 들어 있는 60 mL HDPE bottle에서 실란화 반응에 사용할 BTPED를 20분 동안 가수분해시켰다. 사용된 BTPED의 양은 실리카의 표면적과 1 nm²당 가지는 $-OH$ 기의 개수로부터 BTPED 1 분자 당 2개씩 들어있는 $Si(OCH_3)_3$ 가 실리카 표면의 실란올기 1개와 각각 반

응한다고 가정하여 이론적으로 필요한 BTPED 양을 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$\frac{(\# \text{ of Si(OCH}_3)_3 \text{ mol})}{(\# \text{ of SiOH mol})} = \frac{(\text{No. of Si(OCH}_3)_3 \text{ groups in the BTPED})}{(\text{No. of SiOH groups on the silica surface})} \quad (1)$$

6.0 g의 실리카에 대한 BTPED의 투입 물 비, ($\#$ of Si(OCH₃)₃ mol)/($\#$ of SiOH mol) 값을 0.5(0.48 g), 1(0.96 g) 및 2(1.92 g)로 하여 각각 사용하였다. 실리카가 분산 되어 있는 둥근 플라스크에 20분 가수분해 된 BTPED를 천천히 투입하여 주고, 300 rpm으로 1시간 동안 실온에서 표면 개질 반응을 수행하였다. 반응 후, 반응시킨 용액을 감압법으로 여과하고, ethanol/탈이온수(95:5 v/v%) 용매를 사용하여 2회, 순수 ethanol을 사용하여 3회 더 세척한 후, 약 50 °C의 dry oven에서 1시간 건조 후, 약 50 °C의 vacuum oven에서 24시간 더 건조하였다.

AHM을 이용한 마이클 부가 반응. BTPED로 실리카를 1시간 반응시킨 후, BTPED 반응 용액에 AHM을 투입하여 300 rpm의 속도로 자석 교반기로 교반하면서 실온에서 반응시켰다. AHM이 사용된 양은 실리카 표면을 ($\#$ of Si(OCH₃)₃ mol)/($\#$ of SiOH mol) = 2의 BTPED로 개질한 실리카를 기준으로 BTPED 한 분자 당 AHM 두 분자가 반응 가능하기 때문에 식 (2)의 ($\#$ of Acrylate mol)/($\#$ of NH mol) 값을 0.5 (1.07 g), 1(2.14 g) 및 2(4.28 g)로 반응시켰다. 반응 시간은 모두 3시간으로 고정하였으며 반응이 종료되면 감압 여과법을 사용하여 BTPED 표면 개질 반응과 같은 방법으로 정제하여 사용하였다.

$$\frac{(\# \text{ of acrylate mol})}{(\# \text{ of NH mol})} = \frac{(\text{No. of acrylate groups in the AHM})}{(\text{No. of NH groups in the BTPED})} \quad (2)$$

순수 BTPED와 AHM의 반응. 순수 BTPED의 N-H기와 순수 AHM의 acrylate기와의 반응 시간 변화에 따른 마이클 부가 반응 여부를 확인하기 위하여, 순수 BTPED 0.0025 mol (0.96 g)과 순수 AHM 0.0050 mol(1.07 g), 즉 ($\#$ of acrylate mol)/($\#$ of NH mol) = 1로 1시간에서 3시간까지 반응시켰다. 10 mL 바이알 병에 순수한 AHM을 위의 물수로 투입하고, 10 mL의 CH₂Cl₂ 용매를 첨가한 후 자석교반기를 사용하여 300 rpm으로 5분간 교반시켜 완전히 용해시키고, BTPED를 투입하여 실온에서 반응시켰다. 반응시킨 용액을 NaCl window disk 위에 떨어뜨려 용매인 CH₂Cl₂가 모두 휘발될 때 까지 건조시킨 후 FTIR 스펙트럼을 측정하였다.

분석. 실리카 입자와 BTPED, 그리고 BTPED로 개질된 실리카와 AHM의 반응을 분석하기 위하여 FTIR spectrometer (Thermo Nicolet is50), elemental analyzer(EA, Thermo Fisher/

Flash 2000)와 NMR spectrometer(Bruker/Advance 400 Nuclear Magnetic Resonance)를 사용하여 분석하였다. FTIR 분석은 순수 시료만 사용하여 약 0.03 g을 pellet 형태로 제조한 후 투과법으로 4000~400 cm⁻¹ 파수 범위에서 32회 scan하여 4 cm⁻¹ resolution으로 측정하였다. EA로는 시료의 C 및 N의 함량 %를 분석하였다. 액체 상태 NMR은 CDCl₃를 용매로 사용하였고, 고체상태 NMR은 4 mm ZrO₂ rotor를 사용하여, TMS(tetramethylsilane)으로 calibration한 후, ¹³C 및 ²⁹Si의 spinning rate를 각각 9 및 6 KHz로 하여 CP/MAS 법으로 분석하였다. 또한 ²⁹Si NMR 스펙트럼의 면적을 PeakFit™ V4.00(AISN software Inc.)을 사용하여 분석하였다.

결과 및 토론

BTPED 투입 물 비에 따른 영향. 실리카 개질 반응에서 실란 커플링제인 BTPED의 투입 물 비 변화가 실리카의 개질에 미치는 영향을 연구하기 위하여, ($\#$ of Si(OCH₃)₃ mol)/($\#$ of SiOH mol) = 1 및 2로 변화시키면서 각각 1시간 반응시킨 실리카 입자들의 FTIR 측정 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)는 처리하지 않은 실리카의 스펙트럼으로 3739, 1865 및 1632 cm⁻¹ 피크들이 나타났으며, 3739 cm⁻¹는 고립 실란올 기, 1865 cm⁻¹는 실리카의 overtone, 1632 cm⁻¹는 흡착된 H₂O의 -OH 굽힘 진동임을 확인하였다.¹⁰ Figure 2(b)는 순수 BTPED의 스펙트럼으로 2941, 2841 및 1464 cm⁻¹ 피크들이 나타났으며 2941 cm⁻¹는 -CH₃ 비대칭 신축, 2841 cm⁻¹는 -CH₃ 대칭 신축, 1464 cm⁻¹는 -CH₂의 굽힘 진동임을 확인하였다.¹¹

Figure 2(c) 및 (d)의 BTPED로 개질된 실리카의 FTIR 스펙트럼들에서는 3739 cm⁻¹의 고립된 실란올 기의 피크는 거

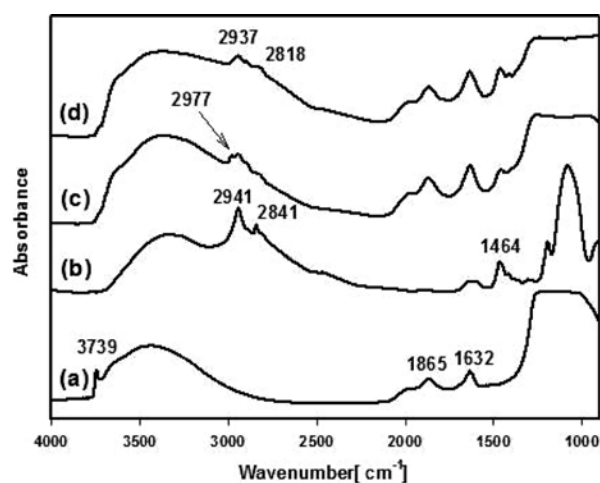


Figure 2. FTIR spectra of (a) pristine silica; (b) pure BTPED; (c) modified silica with ($\#$ of Si(OCH₃)₃ mol)/($\#$ of SiOH mol) = 1; (d) ($\#$ of Si(OCH₃)₃ mol)/($\#$ of SiOH mol) = 2.

Table 1. FTIR Peak Area Change with Different BTPED Mol Ratio

Sample	Area (3739 cm ⁻¹)	Area (1865 cm ⁻¹)	Area (1464 cm ⁻¹)	Area ratio (3739 cm ⁻¹ /1865 cm ⁻¹)	Area ratio (1464 cm ⁻¹ /1865 cm ⁻¹)
Pristine silica	5.30	9.79	0	0.54	0
Pure BTPED	0	0	3.67	-	-
Modified silica (# of Si(OCH ₃) ₃ mol)/(# of SiOH mol) = 1	0.34	8.48	2.77	0.04	0.33
Modified silica (# of Si(OCH ₃) ₃ mol)/(# of SiOH mol) = 2	0.20	5.98	3.61	0.03	0.60

의 사라지고 2977, 2937, 2887, 2818 및 1464 cm⁻¹ 피크들이 새롭게 나타나 실리카의 표면이 BTPED로 개질된 것을 확인하였으며, 2977 cm⁻¹는 -CH₃ 비대칭 신축, 2937 cm⁻¹는 -CH₂ 비대칭 신축, 2887 cm⁻¹는 -CH₃ 대칭 신축, 2818 cm⁻¹는 -CH₂ 대칭 신축임을 확인하였다.

투입된 BTPED의 몰 비 변화에 따른 FTIR 스펙트럼의 변화를 정량적으로 분석하기 위하여 실리카의 overtone 피크인 1865 cm⁻¹를 내부 기준으로 하여 도입된 BTPED의 특징 피크들의 면적을 식 (3)을 사용하여 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다.^{12,13}

$$\text{Area ratio(AR)} = \frac{(\text{Area of characteristic cm}^{-1} \text{ peak})}{(\text{Area of 1865 cm}^{-1} \text{ peak})} \quad (3)$$

그 결과 값들을 비교해보면 BTPED의 투입 몰 비가, (# of Si(OCH₃)₃ mol)/(# of SiOH mol) = 1에서 2로 증가하면, 3739 cm⁻¹의 고립된 실란을 피크의 AR 값은 순수 실리카의 AR 값 0.54에서 0.04 및 0.03으로 감소하였다. 또한 1464 cm⁻¹에서 나타나는 -CH₂ 굽힘 진동 피크의 AR 값은 순수 실리카의 AR 값인 0에서 0.33 및 0.60로 증가하여, 투입된 BTPED의 몰 비가 증가함에 따라 실리카 표면의 실란올기와 BTPED의 반응이 증가함을 확인하였다. 이는 (# of Si(OCH₃)₃ mol)/(# of SiOH mol) = 1에서 2로 증가하면, 가수 분해된 BTPED 실란 커플링제들이 축합 반응으로 단량체보다 이량체 및 oligomer 형태로 실리카의 실란올기와 반응하여 다분자층을 형성하는 가능성이 증가하기 때문에, 고립 실란을 피크의 AR 값은 0.04에서 0.03으로 거의 변화가 없지만, -CH₂ 굽힘 진동

피크의 AR 값은 0.33 및 0.60로 증가하는 것으로 판단된다.¹⁴ 또한 2937 cm⁻¹의 -CH₂ 비대칭 신축의 세기가 증가하면서 2977 cm⁻¹의 -CH₃ 비대칭 신축 피크는 shoulder로 나타남을 확인하였다.

BTPED 개질 반응 시간에 따른 영향. BTPED 개질 반응 시간에 따른 영향을 확인하기 위하여 개질 반응 시간을 10 분, 30분, 1시간 및 2시간으로 변화시키면서 반응한 실리카 입자들의 원소분석 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2의 원소 분석 결과를 보면 반응 시간 10분, 30분, 1시간 및 2시간에서 탄소함량은 3.33, 3.55, 3.54 및 3.62%로, 질소함량은 0.88, 0.92, 0.95 및 0.94%로 각각 나타났다. 즉, 탄소함량은 개질 반응 시간 10분에서 30분까지는 증가하였지만 30분 이후에는 작은 변화만 나타났으며, N-H기 도입에 따른 질소 함량 또한 반응 시간 1시간까지는 증가하지만 1시간에서 2시간까지는 함량 변화가 거의 없기 때문에 반응 시간 1시간에서 반응이 거의 완결되었음을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 BTPED의 반응 시간을 1시간으로 고정하여 실험을 수행하였다. 또한 BTPED 개질 반응 시간에 따른 영향을 정량

Table 2. Nitrogen and Carbon Contents with Different Modification Times

Reaction time	Carbon (%)	Nitrogen (%)
10 min	3.33	0.88
30 min	3.55	0.92
1 hr	3.54	0.95
2 hr	3.62	0.94

Table 3. FTIR Peak Area Change with Different Modification Times

Reaction time	Area (3739 cm ⁻¹)	Area (1865 cm ⁻¹)	Area (1464 cm ⁻¹)	Area ratio (3739 cm ⁻¹ /1865 cm ⁻¹)	Area ratio (1464 cm ⁻¹ /1865 cm ⁻¹)
Pristine silica	5.30	9.79	0	0.541	0
10 min	0.14	5.84	3.67	0.024	0.63
30 min	0.08	3.89	2.94	0.021	0.76
1 hr	0.10	5.92	4.95	0.017	0.84
2 hr	0.10	7.57	6.27	0.013	0.83

적으로 분석하기 위하여 BTPED로 개질된 실리카의 FTIR 피크들 중 3739 및 1464 cm^{-1} 피크들의 AR 값을 비교한 결과를 Table 3에 나타내었다. FTIR 정량분석 결과에서도 Table 2의 EA 결과와 같이 3739 cm^{-1} 의 AR 값이 1시간 및 2시간에서 각각 0.017과 0.013으로 나타나고, 1464 cm^{-1} 의 AR 값은 0.84 및 0.83으로 나타나 반응 시간 1시간에서 반응이 대부분 완결됨을 확인하였다.

순수 BTPED 및 순수 AHM의 반응. BTPED의 N-H기와 AHM의 acrylate기 사이의 마이클 부가 반응 여부를 확인하기 위하여, 순수 AHM을 순수 BTPED와 반응시킨 시료들의 FTIR 스펙트럼에서, 3200~2700 및 1780~1600 cm^{-1} 구간을 확대하여 Figure 3에 각각 나타내었다. Figure 3(a)는 순수 AHM의 스펙트럼으로 3105 cm^{-1} 에서 methacrylate기의 $=\text{CH}_2$ 피크, 3042 cm^{-1} 에서 acrylate기의 $=\text{CH}_2$ 피크, 1722 cm^{-1} 에서 C=O 피크, 1639 및 1620 cm^{-1} 에서 acrylate기의 C=C 피크, 1639 cm^{-1} 에서 methacrylate기의 C=C 피크가 나타났다. Figure 3(b)는 순수 AHM과 순수 BTPED를 (# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 1로 1시간 반응시킨 FTIR 스펙트럼이다. Figure 3(b)의 스펙트럼을 Figure 3(a)의 순수 AHM 스펙트럼과 비교해보면, 마이클 부가 반응으로 인해, acrylate기의 3042 cm^{-1} 의 $=\text{CH}_2$ 와 1620 cm^{-1} 의 C=C 피크들은 거의 없어지고, methacrylate기의 3105 cm^{-1} 의 $=\text{CH}_2$ 및 1639 cm^{-1} 의 C=C 피크들만 남아 있는 것을 확인하였다. 따라서 순수 BTPED의 N-H기가 마이클 부가 반응으로 AHM의 acrylate기와는 반응하지만, methacrylate기와는 반응하지 않음을 확인하였다.¹⁵

또한 순수한 BTPED의 N-H기와 순수한 AHM의 acrylate기와 반응 시간에 따른 마이클 부가 반응 정도를 알아보기 위하여 FTIR 스펙트럼에서 1722 cm^{-1} 의 C=O 피크 면적을 기준으로 2개 피크가 중첩되어 있는 1639~1620 cm^{-1} 의 C=C 피크 면적을 구하여 Table 4에 나타내었다. 반응 시간이 1, 2 및

Table 4. Peak Area Change with Different Reaction Times

Reaction time	Area (1722 cm^{-1})	Area (1639 cm^{-1})	Area ratio (1639 cm^{-1} /1722 cm^{-1})
pure AHM	49.21	11.79	0.240
1 hr	25.17	4.11	0.163
2 hr	17.78	2.19	0.123
3 hr	23.35	2.89	0.123

3시간으로 증가할수록 순수 AHM의 AR 값은 0.240에서 0.163, 0.123 및 0.123으로 점진적으로 감소하였다. 이는 AHM의 acrylate기와 BTPED의 N-H기 사이에서 마이클 부가 반응이 일어나 1639 및 1620 cm^{-1} 에서 나타나는 acrylate기의 C=C 피크 면적들은 감소하고, 1639 cm^{-1} 에서 나타나는 methacrylate기의 C=C 피크만 남아있기 때문으로 판단된다.

AHM 투입 몰 비에 따른 영향. BTPED로 개질된 실리카에 대한 AHM의 투입 몰 비 변화에 대한 영향을 연구하기 위하여, (# of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ mol)/(# of SiOH mol) = 2의 투입 몰 비로 개질한 실리카에 AHM의 몰 비를 (# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 0.5, 1 및 2로 변화시키면서 각각 3시간 반응시킨 실리카 입자들의 FTIR 스펙트럼들을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)는 순수 AHM의 스펙트럼으로 3483, 3105, 3042, 2960, 2928, 2897, 1722, 1639, 1620, 1454 및 1410 cm^{-1} 에서 피크들이 나타났으며, 3483 cm^{-1} 는 -OH 신축,

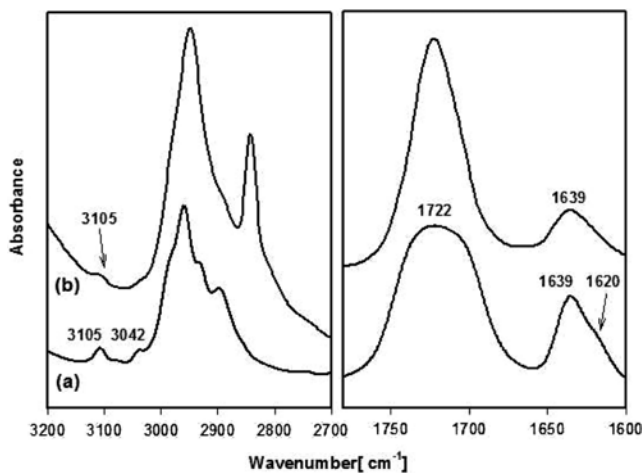


Figure 3. FTIR spectra of (a) pure AHM; (b) reaction product with (# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 1 for 1 hr.

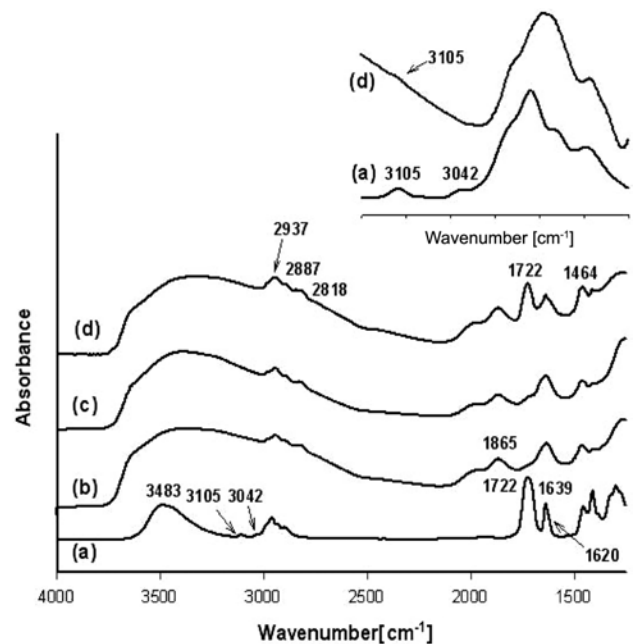


Figure 4. FTIR spectra of (a) pure AHM; (b) modified silica with (# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 0.5; (c) (# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 1; (d) (# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 2.

3105 cm^{-1} 는 methacrylate기의 $=\text{CH}_2$ 신축, 3042 cm^{-1} 는 acrylate기의 $=\text{CH}_2$ 신축, 2960 cm^{-1} 는 $-\text{CH}_3$ 의 비대칭 신축, 2928 cm^{-1} 는 $-\text{CH}_2$ 의 비대칭 신축, 2897 cm^{-1} 는 $-\text{CH}_3$ 의 대칭 신축, 1722 cm^{-1} 는 $\text{C}=\text{O}$ 신축, 1639 및 1620 cm^{-1} 는 acrylate기의 $\text{C}=\text{C}$ 신축, 1639 cm^{-1} 는 methacrylate기의 $\text{C}=\text{C}$ 신축, 1454 및 1410 cm^{-1} 는 $-\text{CH}_2$ 의 굽힘 진동임을 확인하였다.¹³

(# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 0.5, 1 및 2의 물 비로 표면 처리한 실리카의 FTIR 스펙트럼인 Figure 4(b), (c) 및 (d)에서는 2977, 2887, 2818, 1865, 1722, 1639, 1464 및 1410 cm^{-1} 에서 피크들이 나타났으며, 2977 cm^{-1} 는 $-\text{CH}_3$ 의 비대칭 신축, 2887 cm^{-1} $-\text{CH}_3$ 대칭 신축, 2818 cm^{-1} 는 $-\text{CH}_2$ 대칭 신축, 1865 cm^{-1} 는 실리카의 overtone, 1722 cm^{-1} 는 $\text{C}=\text{O}$ 신축, 1635 cm^{-1} 는 $\text{C}=\text{C}$ 신축으로서 (# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 1 일 때보다 2의 투입 물 비를 가질 때 $\text{C}=\text{O}$ 피크의 세기가 크게 증가했음을 확인하였다.^{15,16} 마이클 부가 반응 후에 BTPED로 개질된 실리카에 대한 methacrylate기의 도입을 알아보기 위하여 Figure 4(a) 및 (d)의 스펙트럼의 3150~2800 cm^{-1} 구간을 확대하여 나타내었으며 Figure 3(b)와 마찬가지로 AHM의 methacrylate기는 반응하지 않고 남아 있음을 확인하였다.

또한 (# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 0.5, 1 및 2로 증가시킬 때 1865 cm^{-1} 피크 면적을 기준으로 1722 cm^{-1} 의 피크 면적의 AR 값을 계산하여 보면 0.005, 0.054 및 1.343으로 나타나 (# of Acrylate mol)/(# of NH mol)가 2의 물 비로 개질하였을 때 AHM이 가장 많이 도입되었음을 확인하였다.

¹³C 및 ²⁹Si CP/MAS NMR 분석. BTPED로 개질된 실리카의 N-H기와 AHM의 acrylate기의 마이클 부가 반응 후에 methacrylate기가 도입된 실리카 표면의 구조를 분석하기 위하여 액체 ¹³C NMR과 CP/MAS 법으로 고체 ¹³C 및 ²⁹Si NMR 분석을 실시하였다. 순수 실리카와 BTPED로 개질된 실리카의 ²⁹Si NMR 스펙트럼들을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)는 순수 실리카 스펙트럼이며 -90.1, -100.0 및 -110.4 ppm에서 3개의 피크들이 나타났으며, 각각 Q²(geminal silanol), Q³(isolated silanol) 및 Q⁴(siloxane) 구조를 나타내었다. BTPED로 개질한 실리카의 스펙트럼들인 Figure 5(b) 및 (c)를 보면 실란 커플링제의 Si가 새롭게 도입되어, -49.2, -57.8 및 -66.0 ppm에서 새로운 T¹(monodentate), T²(bidentate) 및 T³(tridentate) 피크들이 나타남을 확인하였다.

Figure 5(a), (b) 및 (c)의 NMR 스펙트럼의 피크변화를 정량적으로 비교하기 위하여, PeakFitTM으로 curve fitting하여 NMR 스펙트럼들 각각의 피크 면적들을 계산하여 확인하였다. Figure 5(a)의 순수 실리카의 Q², Q³ 및 Q⁴의 피크 면적은 27.8, 53.1 및 19.1%로 나타났다. 순수 실리카의 NMR 스펙트럼인 Figure 5(a)와 BTPED로 개질된 실리카의 스펙트럼인 Figure 5(b) 및 (c)를 비교하면, BTPED의 투입 물 비가 증가할수록 Q² 및 Q³에 나타나는 실란을 기들이 많이 반응

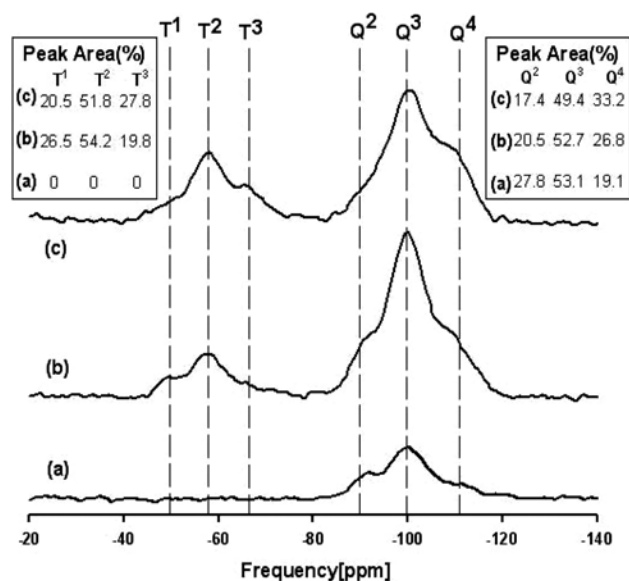


Figure 5. ²⁹Si NMR spectra of (a) pristine silica; (b) modified silica with (# of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ mol)/(# of SiOH mol) = 0.5; (c) (# of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ mol)/(# of SiOH mol) = 1.

하여 Q²의 면적은 순수 실리카의 27.8에서 20.5, 17.4%로, Q³의 면적은 53.1에서 52.7, 49.4%로 상대적으로 피크 면적이 줄어들게 되고, BTPED와 반응하지 않는 Q⁴의 면적은 19.1에서 26.8 및 33.2%로 상대적으로 증가함을 확인하였다.¹⁷ 또한 BTPED의 투입 물 비가 (# of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ mol)/(# of SiOH mol) = 0.5에서 1로 증가할수록 T¹ 및 T²의 면적은 26.5에서 20.5% 및 54.2에서 51.8%로 감소하는 반면에, T³는 19.3에서 27.8%로 증가함을 확인하였다. 이는 물 비가 증가할수록, T³ 구조가 상대적으로 많이 생성됨을 나타낸다.

또한 BTPED로 개질된 실리카에 AHM 반응 후 도입되는 methacrylate기의 구조 분석을 위하여 액체 NMR과 CP/MAS 법으로 고체 ¹³C NMR 분석을 실시하였다. 순수 BTPED 및 순수 AHM은 CDCl_3 에 용해하여 액체 ¹³C 스펙트럼 측정을 하였고, (# of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ mol)/(# of SiOH mol) = 2와 (# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 2의 물 비로 개질 반응시킨 실리카는 CP/MAS 법으로 고체 ¹³C NMR 분석을 실시하여 스펙트럼들을 Figure 6에 각각 나타내었다. Figure 6(a)의 순수 BTPED의 NMR 스펙트럼에서는 56.8 ppm에서 $-\text{CH}_2-\text{N}-$ 피크, 51.2 ppm에서는 $-\text{OCH}_3$ 피크, 46.4 ppm에서는 2개의 N-H기 사이의 $-\text{CH}_2-$ 피크, 19.5 ppm에서는 $-\text{CH}_2-$ 피크, 6.5 ppm에서는 $\text{Si}-\text{CH}_2$ 피크들이 나타났다. Figure 6(b)의 BTPED를 사용하여 2배의 물 비로 개질한 실리카의 NMR 스펙트럼에서는 BTPED의 $\text{Si}-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-$, N- CH_2 및 N-H기 사이의 $-\text{CH}_2-$ 의 피크들이 나타나 실리카 표면이 BTPED로 개질되었음을 확인하였으며, -51.2 ppm에서 $-\text{OCH}_3$ 피크가 나타나 BTPED의 가수분해되지 않은 $-\text{OCH}_3$ 가 일부 남아있음을 확인하였다.¹⁸

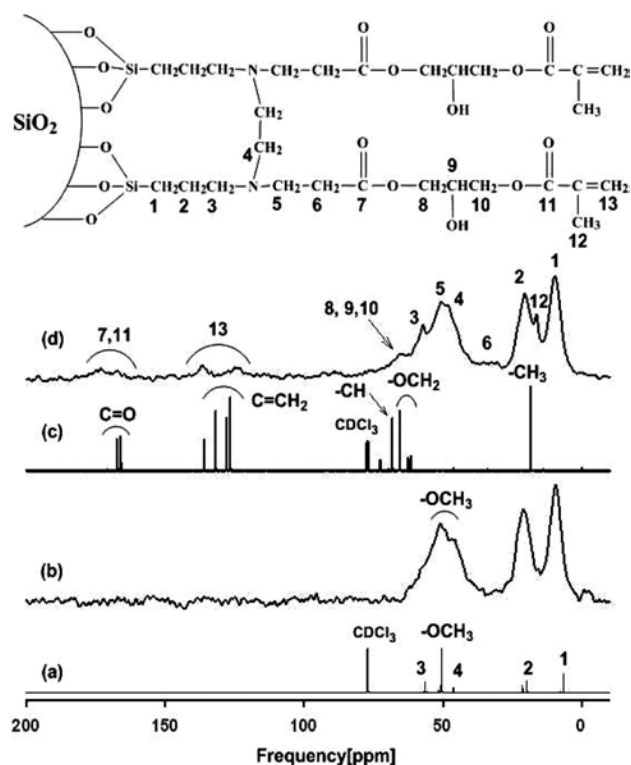


Figure 6. ^{13}C NMR spectra of (a) pure BTPED; (b) modified silica with (# of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ mol)/(# of SiOH mol) = 2; (c) pure AHM; (d) modified silica with (# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 2.

Figure 6(c)의 순수 AHM의 NMR 스펙트럼에서는 167.9 및 166.6 ppm에서 C=O 피크, 136.2 및 126.7 ppm에서 methacrylate기의 C=CH₂ 피크, 132.3 및 128.4 ppm에서 acrylate기의 C=CH₂ 피크, 68.5 ppm에서 HO-CH 피크, 65.9 및 62.5 ppm에서 -OCH₂ 피크, 18.7 ppm에서 -CH₃ 피크들이 나타났다.¹⁶ (# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 2의 AHM으로 처리한 실리카의 고체 ^{13}C NMR 스펙트럼인 Figure 6(d)에서는 AHM의 C=O, methacrylate기의 C=C, -CH₂, 및 -CH₃ 피크들이 나타나 실리카 표면이 AHM으로 개질되었음을 확인하였다. 또한 순수 AHM의 스펙트럼에서 나타난 132.3 및 128.4 ppm의 acrylate기의 C=CH₂ 피크들이 없어지고 methacrylate기의 C=CH₂ 피크들만 136.2 및 126.7 ppm에 남아 있는 것으로 보아 AHM의 acrylate기 대부분이 BTPED로 개질된 실리카 표면의 N-H기와 마이클 부가 반응하여 사라지고 반응하지 않는 methacrylate기만 남아있음을 확인하였다.

결론

본 연구에서는 dipodal 형태의 실란 커플링제인 BTPED를 사용하여 표면 개질한 실리카의 표면에, 마이클 부가 반응으로 중합 반응성 methacrylate기를 도입하는 연구를 수행하였

다. BTPED와 AHM의 투입 몰 비 및 개질 반응 시간과 같은 반응 조건들을 변화시키면서 실리카 표면을 개질하였다. 표면 개질된 실리카를 정량적으로 분석하기 위하여 FTIR, EA 그리고 액체 ^{13}C 과 고체 ^{13}C 및 ^{29}Si NMR을 사용하여 반응 결과를 분석하였다. 마이클 부가 반응이 가능한 2차 아미노기인 N-H기를 1 분자 당 2개씩 가지는 BTPED를 도입하기 위하여 투입 몰 비를 (# of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ mol)/(# of SiOH mol) = 0.5, 1 및 2로 변화시키면서 반응시켜 FTIR 스펙트럼 변화를 측정하였다. FTIR 측정 결과, 실리카에 대한 BTPED의 투입 몰 비가 증가함에 따라 BTPED의 도입량도 증가하였으며, 이는 도입되는 -CH₂ 피크의 면적들을 정량화하여 확인하였다. 또한 BTPED로 개질된 실리카에 투입되는 AHM의 몰 비를 (# of Acrylate mol)/(# of NH mol) = 0.5, 1 및 2로 변화시키면서 반응시켰을 때 methacrylate기의 도입 정도는 1722 cm⁻¹의 C=O 피크 면적의 AR 값 변화로 확인하였으며 AHM의 투입 몰 비가 증가할수록 C=O 피크의 AR 값도 증가함을 알 수 있었다.

또한 BTPED로 개질된 실리카의 ^{29}Si NMR 스펙트럼에서는 순수 실리카 표면의 실란을 기들이 BTPED와 실란화 반응하면서 상대적으로 Q² 및 Q³의 피크 면적은 감소하고 Q⁴ 면적은 증가하였으며 T¹, T² 및 T³ 피크들이 새롭게 도입됨을 확인하였다. ^{13}C NMR에서는 BTPED로 개질된 실리카 표면에 AHM이 도입되면서 마이클 부가 반응에 의하여 acrylate기의 C=CH₂ 피크는 사라지고 methacrylate기의 C=CH₂ 피크들은 남아 있었으며 C=O 피크가 172.9 및 167.6 ppm에서 새롭게 나타나 FTIR 분석 결과와 일치함을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구 결과임(No. 2013H1B8A-2032183).

참고 문헌

1. D. P. Kang, H. Y. Park, M. S. Ahn, I. H. Myung, T. J. Lee, J. H. Choi, and H. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **29**, 242 (2005).
2. Y. M. Jeon, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Korean J. Mater. Res.*, **16**, 422 (2006).
3. S. M. Senani, C. Bonhomme, F. Ribot, and F. Babonneau, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **50**, 152 (2009).
4. E. F. Vansant, P. van der Voort, and K. C. Vrancjen, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
5. Gelest, Inc., *Silane Coupling Agents*, Mossisville, PA, USA, 2006.
6. Y. J. Choi, C. K. Chiu, and T. J. M. Luo, *Nanotechnology*, **22**, 1 (2011).
7. R. H. Halvorson, R. L. Erickson, and C. L. Davidson, *Dent. Mater.*, **19**, 327 (2003).

8. E. S. Read, K. L. Thompson, and S. P. Armes, *Polym. Chem.*, **1**, 221 (2010).
9. L. J. Mathias, B. S. Shemper, M. Alirol, and J. F. Morizur, *Macromolecules*, **37**, 3231 (2004).
10. S. H. Yoo, H. J. Song, and C. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **36**, 721 (2012).
11. J. Song and W. J. Vanooij, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **17**, 2191 (2003).
12. M. Marrone, T. Montanari, G. Busca, L. Conzatti, G. Costa, M. Castellano, and A. Turturro, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3563 (2004).
13. J. P. Matinlinna, S. Areva, L. V. J. Lassila, and P. K. Vallittu, *Surf. Interface Anal.*, **36**, 1314 (2004).
14. Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., *Silane Coupling Agents*, Tokyo, Japan, 2012.
15. N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, Elsevier, 1990.
16. S. Ek, E. I. Iiskola, L. Niinisto, J. Vaittinen, T. T. Pakkanen, and A. Root, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11454 (2004).
17. H. N. Jeon and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **36**, 822 (2012).
18. D. Avci and L. J. Mathias, *Polym. Bull.*, **54**, 11 (2005).