

## 실리카 나노 입자 표면에 결합된 1차 및 2차 아미노기와 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl Methacrylate의 마이클 부가 반응에 의해 도입되는 메타크릴레이트기의 정량적 분석

이상미 · 하기룡<sup>†</sup>

계명대학교 화학공학과

(2014년 7월 22일 접수, 2014년 8월 22일 수정, 2014년 8월 24일 채택)

### Quantitative Analysis of Grafted Methacrylate Groups by Michael Addition Reaction between Primary and Secondary Amino Groups on the Silica Nanoparticle Surface with 3-(Acryloyloxy)-2-Hydroxypropyl Methacrylate

Sangmi Lee and KiRyong Ha<sup>†</sup>

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

(Received July 22, 2014; Revised August 22, 2014; Accepted August 24, 2014)

**초록:** 본 연구에서는 나노 크기의 실리카 입자 표면을 1차 및 2차 아미노기를 각각 1개씩 가지는 실란 커플링제인 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine(TPED)으로 개질한 후, 아미노기와 마이클 부가 반응이 가능한 acrylate기를 가지는 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate(AHM)로 표면 개질하는 연구를 수행하였다. 반응온도, 투입량 및 반응시간과 같은 반응 조건들의 변화가 실리카 표면에 도입되는 methacrylate기의 양에 미치는 영향을 연구하였다. 순수 TPED와 순수 AHM을 50 °C에서 5시간 반응시킨 액체-액체 반응에서는 TPED 1분자 당 존재하는 3개의 아미노기(N-H)들 중 약 85%가 마이클 부가 반응하지만, TPED로 개질한 실리카 표면에 결합한 TPED의 3개의 아미노기는 약 30% 정도만 반응하여 반응성이 매우 낮아짐을 확인하였다.

**Abstract:** In this study, we modified silica nanoparticles with *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (TPED) silane coupling agent, which has one primary and one secondary amino groups in a molecule, to introduce amino groups on the silica surface. After modification of silica, we used 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate (AHM) to introduce methacrylate groups by Michael addition reaction. We found about 30% of N-H groups on the TPED modified silica surface reacted with acrylate groups of AHM compared to about 85% of reaction between N-H groups of pure TPED with acrylate groups of pure AHM. This lower degree of Michael addition reaction for heterogeneous reaction between N-H groups on the solid TPED modified silica and liquid AHM compared to homogeneous reaction between pure liquid TPED and pure liquid AHM may be caused by lower mobility of grafted amino groups of TPED moiety and higher steric hindrance caused by solid silica particles.

**Keywords:** silica, Michael addition reaction, hydrolysis, silanization, methacrylate group.

## 서 론

나노 복합 재료의 충전제로 널리 사용되는 실리카의 구조와 반응성에 대하여 광범위한 연구가 진행되고 있다. 특히, 실리카 표면에 존재하는 다량의 실란올기로 인하여 친수성을 나타내는 실리카 입자들을 소수성인 유기 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산시키기 위해서는 화학적으로 실리카 표면을 개질하여 실리카와 유기 고분자 사이의 친화성을 향상시

키는 공정이 필요하다.<sup>1,2</sup>

본 연구에서는 나노 복합 재료의 충전제로 사용하기 위한 실리카의 표면 개질 방법을 연구하기 위하여, 1분자 당 1차 아미노기(-NH<sub>2</sub>)와 2차 아미노기(-NH-)를 각각 1개씩 가지는 실란 커플링제인 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (TPED)을 사용하여 1차로 실리카 표면 개질 반응을 수행하였다. TPED로 실리카 표면을 개질한 후, 자유라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 도입하기 위하여, 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate(AHM)의 acrylate기와 마이클 부가 반응을 수행하였다.

실리카 표면에 methacrylate기를 도입하기 위해 주로 사용

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

되는 실란 커플링제인 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS)은 (-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>의 길이가 n=3으로 짧아서 도입되는 methacrylate기의 C=O기와 미반응으로 남아 있는 실리카의 실란올기가 수소결합을 하게 된다. 이러한 수소결합 때문에 methacrylate기의 움직임 제한 및 입체 장애로 인하여 methacrylate기의 반응성이 낮아져 충전제와 수지 매트릭스 사이의 공유결합을 제한시키는 것으로 알려져 있다.<sup>3</sup>

이러한 문제점을 극복하기 위하여 실리카 입자 표면에 존재하는 미반응 실란올기와 도입되는 methacrylate기의 C=O 기 사이의 거리를 증가시켜 methacrylate기의 반응성 감소를 방지하는 것이 필요하다. 따라서 본 연구실에서는 실리카 입자를 2차 아미노기를 가지는, bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine(BTMA) 및 bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (BTPED)의 2가지 실란 커플링제를 사용하여 실리카 표면에 2차 아미노기(-NH-)를 도입한 후, 마이클 부가 반응으로 methacrylate기를 도입하는 연구를 수행한 바 있다.<sup>4,5</sup>

본 연구실에서 현재까지 수행된 연구는 1분자 당 2차 아미노기를 1개 및 2개씩 가지는 실란 커플링제를 사용하여 마이클 부가 반응으로 methacrylate기를 도입하는 연구를 수행하였으며, 실리카 입자 표면에 더 많은 methacrylate기를 도입하기 위하여 1차 및 2차 아미노기를 각각 1개씩 가지는 TPED로 실리카 입자를 처리한 후, 실리카 표면에 도입되는 TPED의 1차 및 2차 아미노기를 이용하여 자유라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 도입하는 연구를 수행하고자 한다.

본 실험에서 사용하는 AHM은 마이클 부가 반응성이 있는 acrylate기와 부가 반응성이 없는 methacrylate기를 각각 1개씩 가지고 있으므로, 실리카 표면에 도입되는 TPED의 아미노기들과 AHM의 acrylate기 사이의 마이클 부가 반응으로 자유라디칼 중합이 가능한 methacrylate기의 도입이 가능하다.

마이클 부가 반응은 친핵성인 ‘Michael donor’와 친전자성인 ‘Michael acceptor’ 사이에서 일어나며, 그 중 질소를 donor로 가지는 aza-마이클 부가 반응은 촉매가 없어도 빠르게 C-N 결합을 형성하는 반응으로, 1차 아미노기보다 2차 아미노기의 친핵성이 더 강하기 때문에 2차 아미노기와의 마이클 부가 반응성이 더 높다고 알려져 있다.<sup>6,7</sup>

본 실험의 TPED 도입 반응에서는 TPED 투입 몰 비, 개질 반응시간, TPED 가수분해 시간, 용매 pH와 같은 반응 조건들을 조절하였고, AHM 도입 반응에서는 AHM 투입 몰 비, 개질 반응시간, 반응온도와 같은 반응조건들을 변화시켜 실리카 표면에 도입되는 1차 및 2차 아미노기와 AHM의 acrylate기 사이에 마이클 부가 반응을 수행하였다. Figure 1에 실리카 나노 입자를 TPED와 AHM을 사용한 순차적 개질 반응을 도식적으로 나타내었으며, 다양한 반응조건들의 변화가 실리카 표면에 대한 methacrylate기의 도입에 미치는 영향을 FTIR, EA, TGA, 액체 <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C NMR, 고체 <sup>13</sup>C 및 <sup>29</sup>Si NMR을 사용하여 정량적으로 분석하였다.

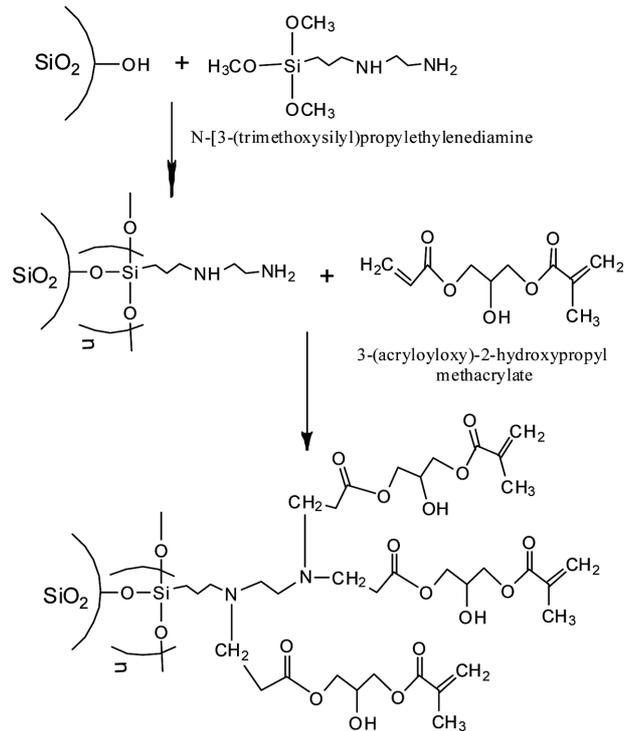


Figure 1. Reaction schemes of TPED with silanol groups on the silica surface and AHM with amino groups on the TPED modified silica surface.

### 실 실험

**시약 및 재료.** 실험에 사용된 실리카는 Evonik Degussa에서 생산된 Aerosil® 200(평균 1차 입경 12 nm, 표면적 200 m<sup>2</sup>/g, 2.5개 -OH/nm<sup>2</sup>, 8.33×10<sup>-4</sup> mol Si-OH/g)을 사용하였으며, 150 °C의 dry oven에서 3시간 이상 건조한 후, desiccator 내에서 상온으로 냉각시켜 실리카 표면에 흡착된 수분을 제거하여 사용하였다. 용매로는 ethanol(99.9% absolute, Duksan), 탈이온수(MR-RU890, Mirae Sci. Corp., Korea, 18 MΩ-cm)를 사용하였으며, 실란 커플링제는 TPED(M.W. = 222.36, 97%, Aldrich)을 사용하였다. 자유 라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 도입하기 위하여 AHM(M.W. = 214.22, Aldrich)를 사용하였다. 50 °C의 반응에서는 AHM의 중합을 방지하기 위하여, 중합 금지제인 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol (BHT, TCI)을 AHM 양의 0.1 wt%를 추가하여 사용하였다. 모든 시약은 재정제없이 그대로 사용하였다.

**TPED를 이용한 실리카 표면 개질 반응.** 500 mL 등근 플라스크에 에탄올과 탈이온수의 비율을 95:5(v/v%)로 제조한 용매 260 mL를 주입하여 유리마개로 막고 자석교반기를 사용하여 300 rpm으로 10분간 균일하게 혼합하였다. 혼합한 후 순수 실리카 6.0 g을 위 등근 플라스크에 넣고 300 rpm으로 30분간 더 교반하였다. 교반하는 동안 40 mL 95:5(v/v%) 에

탄올 수용액이 들어 있는 60 mL HDPE bottle 내에서 TPED를 20분 동안 미리 가수분해시켰다. 사용한 TPED의 양은 실리카의 표면적과  $1 \text{ nm}^2$  당 가지는  $-\text{OH}$ 기의 개수로부터, 일반적으로 TPED와 같은 실란 커플링제 1분자 당 실리카 표면의 실란올기 1개와 반응한다고 알려져 있기 때문에,<sup>8</sup> 6.0 g의 실리카 표면의 실란올기 몰수에 대한 TPED의 몰 비를 0.5(0.56 g, 0.0025 mol), 1(1.11 g, 0.0050 mol) 및 2(2.22 g, 0.0100 mol)로 계산하여 각각 사용하였다. 실리카가 분산되어 있는 둥근 플라스크에 20분 미리 가수분해된 TPED를 천천히 투입하고, 300 rpm으로 1시간 동안 25 또는 50 °C에서 표면 개질 반응을 수행하였다. 반응이 끝나면 원심 분리하여 상등액을 버리고, 개질된 실리카를 95:5(v/v%) 에탄올 수용액을 사용하여 2회, 순수 에탄올을 사용하여 3회 더 세척한 후 약 50의 건조기에서 2시간 건조시키고, 동일한 온도의 진공 건조기에서 24시간 더 건조하였다.

**AHM을 이용한 마이클 부가 반응.** TPED를 이용한 실리카 개질 반응과 같이 TPED로 실리카 표면을 개질한 분산액에 직접 AHM을 투입하여 자석교반기에서 300 rpm의 속도로 교반하면서 25 혹은 50 °C에서 반응시켰다. 50 °C 반응에서는 중합 금지제인 BHT를 AHM 양의 0.1 wt%로 용해시킨 후, AHM을 TPED로 개질된 실리카가 분산되어 있는 둥근 플라스크에 한 번에 투입하였다. 투입되는 AHM의 양은 사용된 TPED의 몰수에 대하여 1(2.14 g, 0.010 mol), 2(4.28 g, 0.020 mol) 및 3(6.42 g, 0.030 mol)의 몰 비로 변화시키면서 반응시켰다. TPED 1분자 당 3개의 아미노기(N-H)가 있기 때문에, TPED에 대하여 투입되는 AHM의 몰 비가 3일 때 TPED의 아미노기가 AHM의 acrylate기와 이론적으로 모두 반응이 가능하다. 반응시간은 10분~3시간 동안 변화시키면서 반응시켰으며 반응이 종료되면 원심 분리하여 TPED를 사용한 표면 개질 반응과 동일한 방법으로 정제하였다.

**순수 TPED와 순수 AHM의 반응.** 반응조건 변화에 따른 순수 TPED의 1차 및 2차 아미노기와 순수 AHM의 acrylate 기와의 마이클 부가 반응 여부를 확인하기 위하여, 순수 TPED 0.005 mol(1.11 g)과 순수 AHM 0.015 mol(3.21 g)을 25 및 50 °C에서 10분~5시간까지 변화시키면서 반응시켰다. 10 mL 바이알 병에 순수 AHM을 투입하고 300 rpm으로 자석 교반기 위에서 교반시키면서 TPED를 투입하여 반응시켰다. 50 °C 반응에서는 AHM 양의 0.1 wt%의 BHT를 AHM에 넣고 충분히 용해시킨 후 TPED를 투입하여 반응시켰다.

**분석.** 실리카 입자들의 TPED 및 AHM에 대한 개질 반응을 분석하기 위하여 fourier transform infrared spectrometer (FTIR, Thermo, Nicolet is50), elemental analyzer(EA, Thermo Fisher/Flash 2000), thermogravimetric analyzer(TGA, Shimadzu, DTG-60) 및 nuclear magnetic resonance spectrometer(NMR, Bruker/Advance 400 Nuclear Magnetic Resonance)를 사용하여 분석하였다. FTIR 분석은 순수 시료만 사

용하여 약 0.03 g을 펠렛 형태로 제조한 후 투과법으로  $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  파수 범위에서 32회 scan하여  $4 \text{ cm}^{-1}$  resolution으로 측정하였으며, EA를 이용하여 시료의 C 및 N의 함량 %를 분석하였다. 또한 순수 액체 TPED 및 순수 액체 AHM의 반응시간에 따른 마이클 부가 반응 정도를 분석하기 위하여 순수 TPED와 순수 AHM 사이의 반응물을 반응시간에 따라 시료를 소량씩 채취하여 액체 상태  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  NMR로 분석하였으며, 용매는  $\text{CDCl}_3$ 를 사용하였다.  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼의 특정 피크들의 면적 변화를 분석하기 위하여 MestRe-C V4.8.6(Mestrelab Research) 프로그램을 사용하여 피크 각각의 면적을 적분하여 정량적으로 분석하였다.

고체상태  $^{13}\text{C}$  및  $^{29}\text{Si}$  NMR 분석은 4 mm  $\text{ZrO}_2$  rotor를 사용하였고, TMS(tetramethylsilane)로 calibration한 CP/MAS (cross polarization/magic angle spinning)법으로 분석하였다. 고체상태  $^{29}\text{Si}$  NMR의 반응 전 후 피크 면적비의 변화를 보기 위하여 PeakFit™ V4.00(AISN Software Inc.) 프로그램을 사용하여 분석하였다. TGA는 승온 속도  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 질소 분위기 하에서 상온~ $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 측정하여 분석하였다.

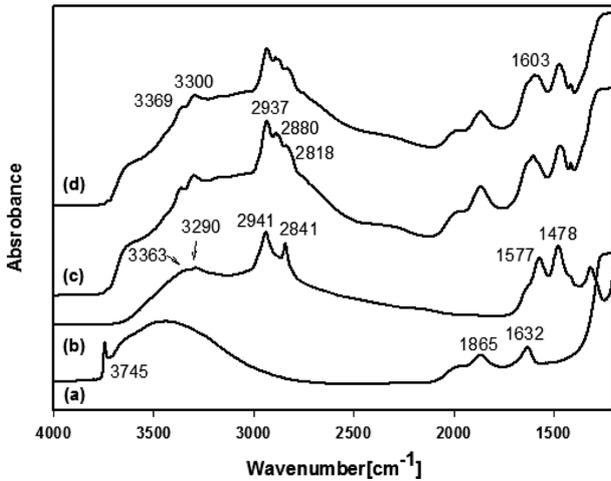
## 결과 및 토론

**TPED 투입 몰 비에 따른 영향.** TPED 투입 몰 비의 변화가 실리카의 개질 반응에 미치는 영향을 연구하기 위하여 실리카 표면의 실란올기에 대한 TPED의 몰 비를 1 및 2로 변화시키면서 50 °C에서 각각 1시간 반응시킨 실리카 입자들의 FTIR 스펙트럼 측정 결과들을 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2(a)는 순수 실리카의 스펙트럼으로  $3745, 1865, 1632 \text{ cm}^{-1}$ 에서 피크들이 나타났으며,  $3745 \text{ cm}^{-1}$ 는 고립된 실란올기 피크,  $1865 \text{ cm}^{-1}$ 는 실리카의 overtone 피크,  $1632 \text{ cm}^{-1}$ 는 실리카 표면에 흡착된  $\text{H}_2\text{O}$ 의  $-\text{OH}$  굽힘 피크임을 확인하였다.<sup>9</sup>

Figure 2(b)는 순수 TPED의 스펙트럼으로  $3363, 3290, 2941, 2841, 1577, 1478 \text{ cm}^{-1}$ 에서 피크들이 나타났다.  $3363$  및  $3290 \text{ cm}^{-1}$ 는 1차 아미노기의 N-H의 신축 피크들이며,  $3290 \text{ cm}^{-1}$  위치에서 나타나는 2차 아미노기의 N-H 신축 피크는 1차 아미노기의 N-H 신축 피크와 중첩되어 나타나 구별되지 않았다.<sup>10</sup>  $2941 \text{ cm}^{-1}$ 는  $\equiv\text{Si-O-CH}_3$ 의  $-\text{CH}_3$  비대칭 신축 및  $-\text{CH}_2$  비대칭 신축의 중첩 피크,  $2841 \text{ cm}^{-1}$ 는  $\equiv\text{Si-O-CH}_3$ 의  $-\text{CH}_3$  대칭 신축 및  $-\text{CH}_2$  대칭 신축의 중첩 피크,  $1577 \text{ cm}^{-1}$ 는 1차 N-H기의 굽힘 피크,  $1478 \text{ cm}^{-1}$ 는  $-\text{CH}_2$ 의 굽힘 피크임을 확인하였다.<sup>11,12</sup>

Figure 2(c) 및 (d)의 TPED로 개질된 실리카의 FTIR 스펙트럼들에서는  $3369$  및  $3300 \text{ cm}^{-1}$ 에서 1차 및 2차 아미노기의 N-H 신축 피크들이 나타났으며, 순수 TPED의 N-H 신축 피크보다 왼쪽으로 이동하여 나타났다. 이는, TPED가 실리카 표면에 결합함으로써 순수 TPED의 아미노기들 사이보다 수



**Figure 2.** FTIR spectra of (a) pristine silica; (b) pure TPED; modified silicas with TPED at various mole ratios; (c) TPED/Si-OH = 1; (d) TPED/Si-OH = 2.

소결합이 감소했기 때문으로 판단된다. TPED로 실리카 입자를 개질하면, TPED의 ≡Si-O-CH<sub>3</sub>가 가수분해하여 반응성 Si-OH기로 변화하기 때문에 ≡Si-O-CH<sub>3</sub>의 -CH<sub>3</sub> 신축 피크의 세기가 약해진다. 또한 2937 cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>2</sub> 비대칭 신축 피크, 2880 cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>3</sub> 대칭 신축 피크, 2818 cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>2</sub> 대칭 신축 피크들이 나타난 반면에, 3745 cm<sup>-1</sup>의 고립된 실란올기 피크들은 대부분 사라져 실리카 표면이 TPED로 개질된 것을 확인하였다.

투입되는 TPED의 몰 비 변화에 따라 개질된 실리카의 FTIR 스펙트럼 변화를 정량적으로 분석하기 위하여 1865 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 실리카의 overtone 피크를 내부 기준으로 고정하고 도입된 TPED의 특징 피크들의 면적을 식 (1)로 계산하여 Table 1에 나타내었다.<sup>13,14</sup>

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

Table 1의 값들을 비교해 보면 TPED의 투입 몰 비가 1에서 2로 증가하면, 3745 cm<sup>-1</sup>의 고립 실란올기에 대한 AR 값은 순수 실리카의 0.541에서 0.011 및 0.008로 각각 감소하였고, 1478 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 -CH<sub>2</sub> 굽힘 피크에 대한 AR 값은 순수 실리카의 0에서 0.73 및 0.92로 증가하여 투입되는

TPED의 몰 비가 증가함에 따라 실리카 표면의 TPED 도입 양도 증가함을 확인하였다.

**TPED 반응 시간에 따른 영향.** 실리카에 대한 TPED의 개질 반응 시간 및 가수분해 시간에 따른 영향을 연구하기 위하여 개질 반응 시간은 10분, 30분 및 1시간으로 변화시키고 투입되는 TPED의 미리 가수분해 시간은 0분 및 20분으로 변화하여 반응시킨 실리카 입자들의 원소분석 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 EA 분석 결과를 보면, 가수분해되지 않은 TPED를 사용하여 실리카를 10분, 30분 및 1시간 반응시키면 탄소 함량은 4.16, 4.73 및 4.60%로, 질소 함량은 1.78, 1.83 및 1.85%로 각각 나타났다. TPED로 실리카를 개질하면 표면에 -CH<sub>2</sub>기, 1차 및 2차 아미노기와 같은 작용기들이 도입되기 때문에 C 및 N의 함량이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 질소 함량은 반응 시간에 따라 계속 증가한 반면, 탄소 함량은 10분 및 30분에서는 증가하지만, 반응 시간 1시간에서는 30분 반응보다 오히려 소량 감소하였음을 확인하였다. 이는, TPED 1분자 당 3개씩 결합되어 있는 -OCH<sub>3</sub>의 일부분이 완전히 가수분해되지 않은 상태에서 실리카 표면의 실란올기와 축합 반응으로 결합되어 있기 때문으로 판단된다. 즉, 1시간 반응에서는 TPED의 -OCH<sub>3</sub>가 가수분해된 Si-OH와 실리카의 실란올기 사이의 축합 반응으로 실리카 표면에 TPED의 1차 및 2차 아미노기가 도입되어 질소 함량이 증가하지만, 동시에 실리카 표면에 결합된 TPED의 3개의 -OCH<sub>3</sub> 중 가수분해되지 않은 -OCH<sub>3</sub>의 가수분해 반응이 일어나 TPED의 -OCH<sub>3</sub>가 -OH로 바뀌면서 탄소 함량이 1시간에서 오히려 소량 감소하는 것으로 판단된다.

20분 미리 가수분해된 TPED로 반응시킨 실리카의 EA 결과에서는 탄소 함량이 4.32, 4.51 및 4.62%, 질소 함량은 1.89, 1.97 및 2.00%로 증가함을 확인하였으며, 반응 시간 10분까지는 매우 빠르게 C 및 N의 함량이 증가하지만, 30분에서 1시간 반응에서는 매우 느리게 증가하기 때문에 반응 시간 1시간에서 TPED를 사용한 실리카의 개질 반응이 대부분 완결됨을 확인하였다.

Table 2의 C/N 함량비를 비교하여 보면, 가수분해되지 않은 TPED를 사용한 실리카 개질 반응의 C/N 함량비가 10분, 30분, 1시간 반응에서 2.34, 2.58 및 2.49로 나타났고, 20분 미리 가수분해된 TPED 반응의 C/N 함량비는 2.29, 2.29 및

**Table 1.** FTIR Peak Area Change with Different TPED Concentrations

	Area (3745 cm <sup>-1</sup> )	Area (1865 cm <sup>-1</sup> )	Area (1478 cm <sup>-1</sup> )	Area ratio (3745 cm <sup>-1</sup> /1865 cm <sup>-1</sup> )	Area ratio (1478 cm <sup>-1</sup> /1865 cm <sup>-1</sup> )
Pristine silica	5.30	9.79	0	0.541	0
Pure TPED	0	0	6.35	-	-
Mole ratio = 1	0.13	12.37	9.09	0.011	0.73
Mole ratio = 2	0.05	6.44	5.95	0.008	0.92

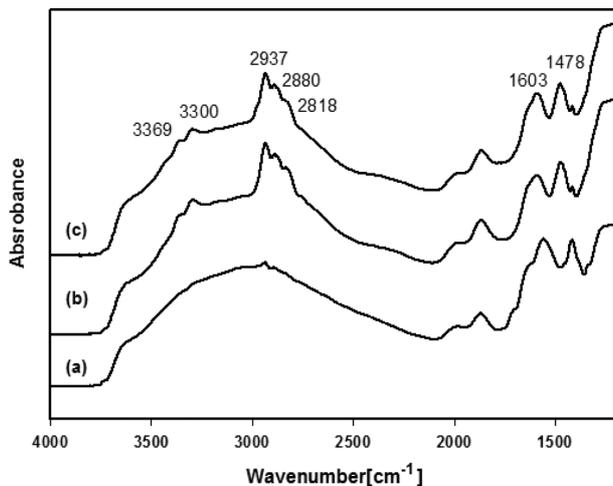
**Table 2. Carbon and Nitrogen Contents for TPED Modified Silicas with Different Modification Times**

	Non-hydrolyzed			20 min pre-hydrolyzed		
	Carbon (%)	Nitrogen (%)	Carbon (%) / Nitrogen (%)	Carbon (%)	Nitrogen (%)	Carbon (%) / Nitrogen (%)
10 min	4.16	1.78	2.34	4.32	1.89	2.29
30 min	4.73	1.83	2.58	4.51	1.97	2.29
1 hr	4.60	1.85	2.49	4.62	2.00	2.31

2.31로 각각 나타났다. 가수분해되지 않은 TPED를 사용하여 실리카를 개질한 반응의 C/N 함량비가 모두 더 높게 나타나는 것은, 20분 미리 가수분해된 TPED를 사용한 개질 반응보다 가수분해되지 않은 TPED를 사용한 반응에서 가수분해되지 않은  $-OCH_3$ 가 더 많이 남아 있는 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 TPED를 사용한 개질 반응 시간을 1시간으로 고정하고 TPED를 20분 동안 미리 가수분해시킨 후 실리카 개질 반응을 수행하였다.

**용매 pH에 따른 영향.** 실리카의 표면 개질 반응에서 실란 커플링제와 실리카 표면의 실란올기 사이에서 일어나는 가수분해 반응과 축합 반응의 속도는 용매의 pH에 크게 의존한다고 알려져 있다.<sup>15</sup> 따라서 용매 pH에 따른 영향을 알아보기 위하여 순수 실리카가 에탄올 수용액(에탄올:탈이온수 = 95:5(v/v%))에 분산되어 있는 분산액의 pH인 pH 7.9를 기준으로 1 M acetic acid 및 1 M sodium hydroxide 수용액을 사용하여, 실리카가 분산되어 있는 260 mL의 용매 pH를 각각 4.0, 7.9 및 10.0으로 조정하여 TPED로 개질 반응을 수행하였다. 개질된 실리카의 FTIR 스펙트럼들은 Figure 3에 나타내었으며 3363, 3290, 2937, 2880, 2818, 1603 및 1478  $cm^{-1}$ 에서 새로운 피크들이 나타나 TPED가 도입되었음을 확인하였다.

Figure 3(a)의 pH 4.0의 분산액에서 개질된 실리카의 FTIR



**Figure 3.** FTIR spectra of modified silicas with TPED at various pH (a) pH 4.0; (b) pH 7.9; (c) pH 10.0.

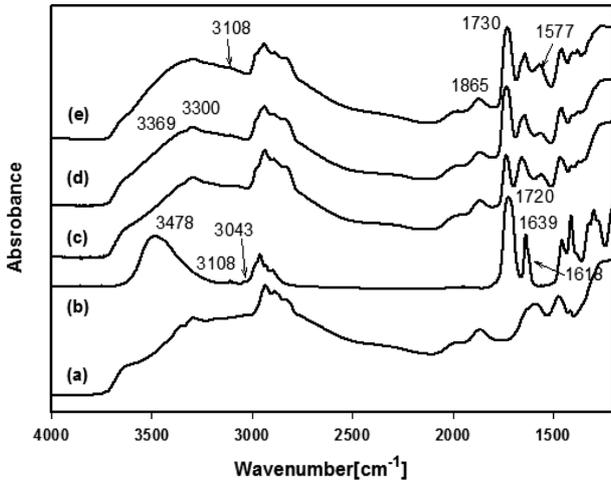
스펙트럼에서는 3363 및 3300  $cm^{-1}$ 의 1차 및 2차 아미노기의 N-H 피크들과 2937, 2880, 2818  $cm^{-1}$ 의  $-CH_2$  및  $-CH_3$  피크들이 상대적으로 매우 약하게 나타나 실리카 표면에 대한 TPED의 도입이 pH 7.9 및 10.0의 반응에 비하여 훨씬 적게 일어남을 알 수 있었다.

Figure 3(b) 및 (c)의 pH 7.9 및 10.0의 분산액에서 개질된 실리카의 FTIR 스펙트럼 변화를 정량적으로 분석하기 위하여 1865  $cm^{-1}$ 의 overtone 피크를 기준으로 1603  $cm^{-1}$ 의 1차 아미노기의 굽힘 및 1478  $cm^{-1}$ 의  $-CH_2$  굽힘 피크들의 AR 값들을 계산하였다. AR 값들을 비교해보면 pH 7.9에서 pH 10.0으로 변화하면서 1603  $cm^{-1}$ 의 AR 값은 1.17에서 1.25로 증가하였으며 1478  $cm^{-1}$ 의 AR 값 또한 0.92에서 1.18로 증가하여 pH 10.0일 때 실리카 표면에 TPED가 더 많이 도입되었음을 확인하였다.

실란 커플링제가 실리카 표면의 실란올기와 반응하기 위해서는 가수분해 반응과 축합 반응의 2단계를 거쳐야 하며, 산성의 pH에서는 가수분해 반응이 빠르고 알칼리의 pH에서는 축합 반응이 빠른 것으로 알려져 있다.<sup>15</sup> 본 연구에서는 20분 미리 가수분해된 TPED를 투입하여 반응시켰기 때문에, 가수분해가 빠른 pH 4.0의 산성 용매 내에서는 이미 TPED의 가수분해가 거의 종료되어 더 이상 반응 속도가 빨라지지 않으며, 알칼리 용매 내에서는 미리 가수분해된 TPED가 실리카 분산액에 투입되면 실리카의 실란올기와 TPED가 빠른 축합 반응을 하기 때문에 pH 10.0에서 실리카 표면에 가장 많은 양의 TPED가 도입되는 것으로 판단된다.<sup>16</sup>

**AHM 투입 몰 비에 따른 영향.** TPED로 개질된 실리카에 대한 AHM의 투입 몰 비 변화에 따른 영향을 연구하기 위하여, 사용하는 실리카 표면의 Si-OH기에 대한 TPED의 몰 비를 2로 고정하고, 50 °C에서 3시간 동안 TPED로 개질된 실리카의 AHM/TPED의 몰 비를 1, 2 및 3으로 변화시키면서 각각 3시간 반응시킨 실리카 입자들의 FTIR 스펙트럼들을 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4(a)는 TPED로 개질한 실리카의 스펙트럼이며, Figure 4(b)는 순수 AHM의 스펙트럼으로 3478, 3108, 3043, 2960, 2928, 2897, 1720, 1639, 1618, 1454 및 1410  $cm^{-1}$ 에서 피크들이 나타났다. 3478  $cm^{-1}$ 는  $-OH$  신축 피크, 3108  $cm^{-1}$ 는 methacrylate기의  $=CH_2$  신축 피크, 3043  $cm^{-1}$ 는 acrylate기의  $=CH_2$  신축 피크, 2960  $cm^{-1}$ 는  $-CH_3$ 의 비대칭 신축 피크,



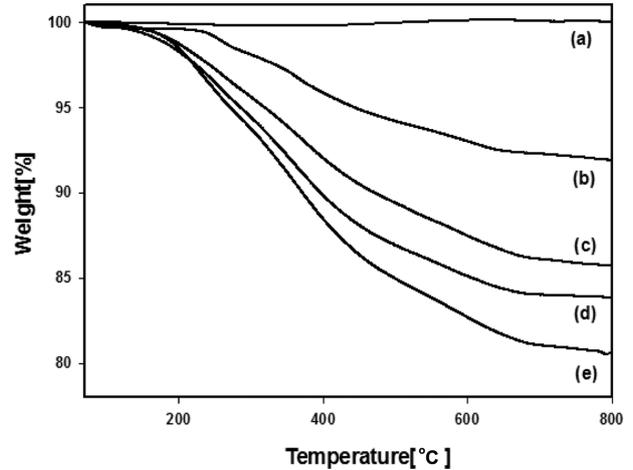
**Figure 4.** FTIR spectra of (a) modified silica with TPED; (b) pure AHM; modified silicas with AHM at various mole ratios (c) AHM/TPED=1; (d) AHM/TPED=2; (e) AHM/TPED=3.

2928  $\text{cm}^{-1}$ 는  $-\text{CH}_2$ 의 비대칭 신축 피크, 2897  $\text{cm}^{-1}$ 는  $-\text{CH}_3$ 의 대칭 신축 피크, 1720  $\text{cm}^{-1}$ 는 C=C와 공액된 acrylate기 및 methacrylate기의 C=O 신축 피크, 1639  $\text{cm}^{-1}$ 는 methacrylate기의 C=C 신축 피크, 1639 및 1618  $\text{cm}^{-1}$ 는 acrylate기의 C=C 신축 피크, 1454  $\text{cm}^{-1}$ 는  $-\text{CH}_2$ 의 굽힘 피크임을 확인하였다.<sup>13</sup>

Figure 4(c), (d) 및 (e)는 실리카 표면 개질 반응에 사용한 TPED에 대하여 AHM의 몰 비를 1, 2 및 3으로 증가시켜 표면 처리한 실리카의 FTIR 스펙트럼들이며 3369, 3300, 3108, 2981, 2937, 2880, 2818, 1865, 1730, 1639, 1577, 1462  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크들이 나타났다. 3369 및 3300  $\text{cm}^{-1}$ 는 1차 및 2차 아미노기의 N-H 신축 피크, 3108  $\text{cm}^{-1}$ 는 methacrylate기의  $=\text{CH}_2$  신축 피크, 1577  $\text{cm}^{-1}$ 는 1차 아미노기의 굽힘 피크임을 확인하였다. Figure 4(a)의 TPED로 개질된 실리카의 FTIR 스펙트럼과 비교해 보면, 포화된 acrylate의 C=O 및 C=C에 공액된(conjugated) methacrylate의 C=O 신축 피크가 1730  $\text{cm}^{-1}$ 에서 중첩되어 새로이 나타나는 것으로 보아, TPED의 아미노기와 AHM의 acrylate기가 마이클 부가 반응하여 acrylate와 methacrylate기의 C=O가 도입되었음을 확인하였다.

또한 Figure 4(b)의 순수 AHM의 C=O 피크와 Figure 4(c), (d) 및 (e)의 TPED로 개질된 실리카에 도입된 AHM의 C=O 피크를 비교해보면, 1720  $\text{cm}^{-1}$  위치에서 나타나는 순수 AHM의 C=O 피크가 1730  $\text{cm}^{-1}$ 의 높은 파수로 이동하여 나타남을 확인하였으며 이는, AHM의 acrylate기가 TPED의 아미노기와 마이클 부가 반응함으로써 acrylate기가 포화되어 공액 정도가 감소하였기 때문에 C=O 피크가 높은 파수의 위치로 이동하여 나타난 것으로 판단된다.

AHM의 투입 몰 비를 1, 2 및 3으로 증가시킬 때 1865  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크 면적을 기준으로 1730  $\text{cm}^{-1}$ 의 AR 값을 계산해보면, 1730  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 C=O 피크의 AR 값은 2.06, 3.33 및



**Figure 5.** TGA curves of (a) pristine silica; (b) modified silica with TPED; modified silicas with AHM at various mole ratios (c) AHM/TPED=1; (d) AHM/TPED=2; (e) AHM/TPED=3.

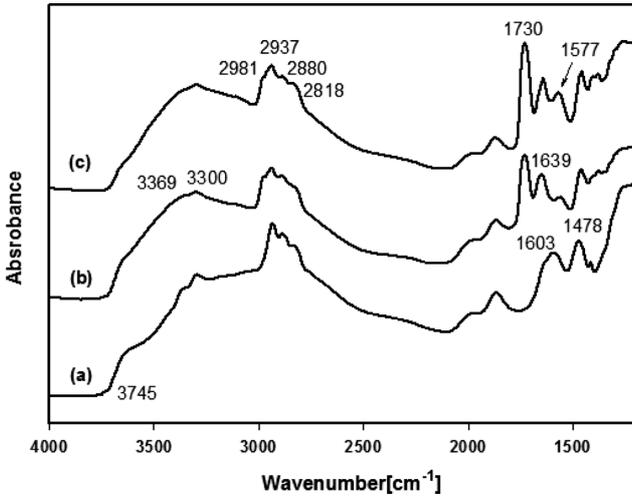
4.03으로 점차 증가하여 AHM의 투입 몰 비가 증가함에 따라 acrylate와 methacrylate기에 의한 C=O기의 도입량도 증가함을 확인하였다.

AHM을 사용하여 실리카 표면을 개질한 후, 실리카 표면에 도입된 유기성분을 정량화하기 위하여, 질소 기류하에서 상온에서 800  $^{\circ}\text{C}$ 까지 TGA 분석을 진행한 결과를 Figure 5에 나타내었다.

TGA 곡선의 상온에서 150  $^{\circ}\text{C}$ 까지는 실리카 표면에 흡착된 수분이 제거되어 감소하는 질량이기 때문에 150~800  $^{\circ}\text{C}$  사이의 질량 감소량으로 실리카 표면에 반응한 유기성분의 함량을 분석하였다.<sup>17</sup> Figure 5(a)의 순수 실리카의 TGA 결과에서는 800  $^{\circ}\text{C}$ 까지 질량 변화가 거의 없었으며, TPED로 개질된 실리카인 Figure 5(b)에서는 7.75% 질량이 감소하였고, AHM/TPED의 몰 비를 1, 2 및 3으로 증가시켜 개질시킨 실리카의 TGA 곡선인 Figure 5(c), (d) 및 (e)에서는 AHM/TPED의 몰 비가 1, 2 및 3으로 증가할수록 질량 감소량 또한 13.92, 15.61 및 19.15%로 점점 증가하였다. 즉 AHM의 투입 몰 비가 증가할수록 TPED로 개질한 실리카의 표면에 도입되는 AHM의 양도 증가하여 FTIR 결과와 동일한 경향이 나타남을 확인하였다.

**반응 온도 및 반응 시간에 따른 영향.** TPED/Si-OH=2로 개질된 실리카를 AHM/TPED=3으로 개질할 때 반응온도 및 반응시간의 변화가 methacrylate기의 도입에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 25 혹은 50  $^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시간을 10분, 30분, 1시간, 2시간 및 3시간으로 변화시키면서 마이클 부가 반응하여 표면에 methacrylate기가 도입된 실리카의 FTIR, EA 및 TGA 분석을 수행하였다.

반응온도에 따른 영향을 연구하기 위하여 AHM/TPED=3 몰 비의 AHM을 사용하여, 개질 반응 시간은 3시간으로 고



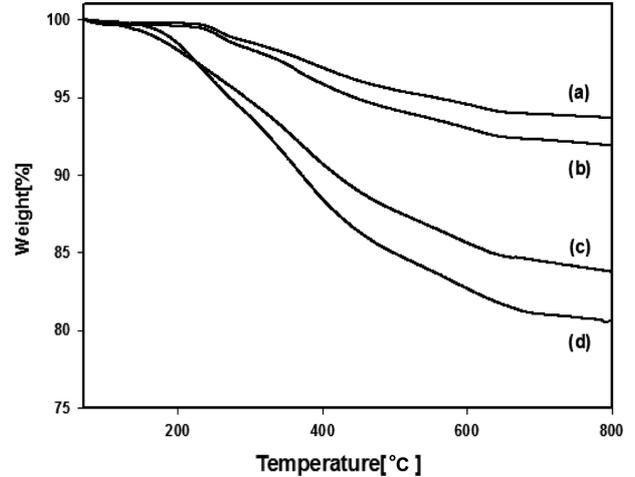
**Figure 6.** FTIR spectra of (a) modified silica with TPED; modified silicas with AHM at various temperatures (b) 25 °C; (c) 50 °C.

정하고 반응 온도를 25 및 50 °C로 변화시키면서 개질한 실리카 입자들의 FTIR 스펙트럼들을 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6(a)는 순수 실리카를 TPED/Si-OH=2의 몰 비로 개질한 실리카의 스펙트럼이며, Figure 6(b) 및 (c)는 TPED로 개질된 실리카를 25 및 50 °C의 반응 온도에서 AHM을 각각 AMH/TPED=3의 몰 비로 반응시킨 실리카의 FTIR 스펙트럼들이다. Figure 6(b) 및 (c)의 FTIR 스펙트럼에서 1865 cm<sup>-1</sup> 피크 면적 대비 1730 cm<sup>-1</sup>의 C=O 피크의 AR 값은 25에서 50 °C로 반응 온도가 증가하면 1.81에서 4.03로 증가하는 것으로 나타나, TPED로 개질된 실리카 표면의 아미노기와 AHM의 acrylate기가 25 °C보다 50 °C에서 더 많이 반응하였음을 확인하였다.

반응온도의 영향에 대한 TGA 측정 결과는 Figure 7에 나타내었다. Figure 7의 측정 결과에서 보면 25 °C에서 실리카와 TPED를 반응시켰을 때는 150~800 °C 범위에서 6.13%의 질량 감소, TPED로 개질된 실리카를 AMH/TPED=3의 몰 비로 AHM을 추가 반응시켰을 때는 15.61%의 질량 감소가 나타났다. 또한 50 °C 반응에서는 실리카와 TPED만 반응시켰을 때는 7.75%, TPED로 개질된 실리카를 AHM과 추가 반응시켰을 때는 19.15%의 질량이 감소하여 25 °C보다 50 °C에서의 반응이 더 많이 일어남을 확인하였고 이는 앞의 FTIR 결과와도 일치하였다.

10분에서 3시간까지의 반응 시간 변화에 따른 TPED로 개질된 실리카의 아미노기와 AHM의 acrylate기 사이의 마이클 부가 반응 정도를 정량적으로 분석하기 위하여, 1730 cm<sup>-1</sup>의 C=O 피크를 기준으로 1639 cm<sup>-1</sup>의 methacrylate기 및 acrylate기의 C=C 피크의 AR 값을 계산하였다. 25 °C 반응에서 1639 cm<sup>-1</sup>의 AR 값은 10분, 30분, 1시간, 2시간 및 3시간에서 0.91, 0.70, 0.60, 0.52 및 0.41로 감소하였으며, 50 °C 반



**Figure 7.** TGA curves of TPED modified silicas at various temperatures (a) 25 °C; (b) 50 °C; AHM modified silicas at various temperatures (c) 25 °C; (d) 50 °C.

응의 AR값 또한 0.48, 0.36, 0.32, 0.26 및 0.25로 감소하였다. 결과적으로, 25 및 50 °C 반응 모두 마이클 부가 반응으로 인하여 acrylate기의 C=C의 AR 값이 감소하였으며, 25 °C보다 50 °C에서 이 값들이 더 빠르게 감소하였기 때문에, 50 °C에서 반응이 더 빠르게 일어남을 확인하였다.

실리카 표면의 TPED의 아미노기와 AHM의 acrylate기와 반응 시간 및 반응 온도에 따른 반응 정도를 보기 위하여 EA 분석을 수행한 결과들을 Table 3에 나타내었다.

Table 3의 EA 결과들을 보면 25 °C에서 10분, 30분, 1시간 및 3시간 반응에서는 C/N 함량비가 4.24, 4.45, 5.00 및 5.64로 나타났으며, 50 °C에서는 C/N 함량비가 4.68, 5.63, 5.84 및 6.10으로 나타나 반응시간이 증가할수록 실리카 표면의 AHM 도입 정도가 증가하였다. 또한 반응 온도 25 °C보다 50 °C에서 반응이 더 빠르게 일어남을 확인하였다.

TPED로 개질된 실리카 표면의 아미노기들과 AHM의 마이클 부가 반응에 따른 이론적 C/N 함량비는, TPED의 2차 아미노기 1개만 AHM의 acrylate기와 반응하면 6.43, 2차 및 1차 아미노기 각각 1개씩 반응하면 10.71, 2차 아미노기 및 1차 아미노기와 반응한 후 형성되는 2차 아미노기까지 모두 반응하면 15.00으로 계산된다. 본 실험에서 연구한 여러 반응들 중 마이클 부가 반응이 가장 많이 일어난 반응 조건인 50 °C, 3시간, AMH/TPED=3의 몰 비 반응에서의 C/N 함량비는 6.10으로 위의 이론적인 C/N 함량비 값들과 비교해보면, TPED의 전체 아미노기들 중 약 30%만 반응하여 실리카 표면에 결합된 TPED의 아미노기들 중 약 70%는 AHM의 acrylate기와 마이클 부가 반응하지 않는 것으로 나타났다.

이는, 실리카 표면에 결합된 TPED의 아미노기들이 AHM의 acrylate기와 마이클 부가 반응할 때, 실리카 표면에 결합된 TPED 아미노기들의 움직임 감소 및 고체 실리카 입자의

**Table 3. Carbon and Nitrogen Contents for AHM Modified Silicas with Different Modification Times and Temperatures**

at 25	Carbon (%)	Nitrogen (%)	Carbon (%) /Nitrogen (%)	at 50 °C	Carbon (%)	Nitrogen (%)	Carbon (%) /Nitrogen (%)
10 min	6.23	1.47	4.24	10 min	7.86	1.68	4.68
30 min	6.41	1.44	4.45	30 min	8.95	1.59	5.63
1 h	7.10	1.42	5.00	1 h	9.11	1.56	5.84
3 h	7.72	1.37	5.64	3 h	9.33	1.53	6.10

입체 장애가 작용하여 반응성이 크게 감소하는데 이는, 실리카 표면에 결합된 TPED의 아미노기와 AHM의 acrylate기 사이의 개질 반응은 고체-액체 불균일(heterogeneous) 반응이기 때문으로 판단된다.<sup>6</sup>

또한 2개의 2차 아미노기를 가지는 실란 커플링제인 bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine(BTPED)을 사용하여 개질된 실리카를 사용한 반응에서도 2차 아미노기 전체의 약 45%만 AHM의 acrylate기와 반응한 것으로 나타났다.<sup>15</sup> BTPED로 개질된 실리카가 TPED로 개질된 실리카보다 AHM에 대한 마이클 부가 반응성이 높은 것은, BTPED는 1분자당 2개의 2차 아미노기를 가지고 있어서 1차 아미노기와 2차 아미노기를 각각 1개씩 가지는 TPED보다 마이클 부가 반응성이 높은 2차 아미노기가 많기 때문으로 생각된다.<sup>6,7</sup>

**순수 TPED 및 AHM 반응(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR).** 실리카 표면에 결합된 TPED의 아미노기와 AHM의 acrylate기 사이의 마이클 부가 반응 정도가 이론값보다 매우 낮은 이유를 규명하기 위하여, 25 °C 혹은 50 °C 반응 온도, AHM/TPED=3의 몰비로 TPED로 개질된 실리카 개질 반응과 동일한 조건에서 순수 액체 TPED와 순수 액체 AHM을 반응시켜 액체 상태 <sup>1</sup>H NMR을 측정하여 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8(a)는 순수 TPED의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼으로 3.6, 2.8, 2.7, 1.6, 1.2 및 0.7 ppm에서 피크들이 나타났으며, 3.6 ppm은

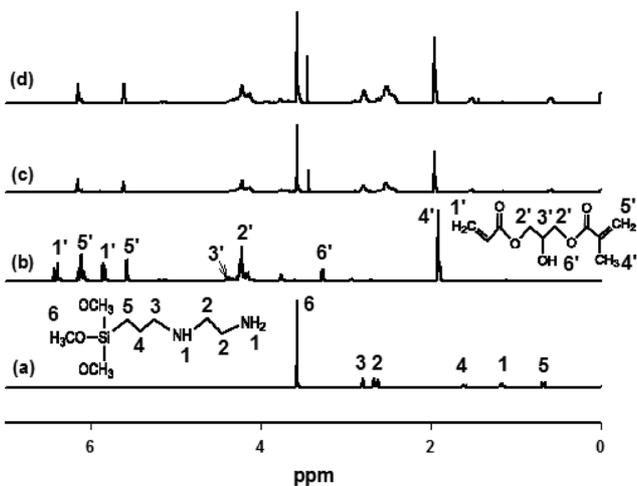
-OCH<sub>3</sub>, 2.8 ppm은 Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH, 2.7 ppm은 N-CH<sub>2</sub>, 1.6 ppm은 Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, 1.2 ppm은 1차 및 2차 아미노기의 N-H, 0.7 ppm은 Si-CH<sub>2</sub> 피크임을 확인하였다. Figure 8(b)는 순수 AHM의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼으로 6.4, 6.1, 5.8, 5.6, 4.4, 4.2, 3.8, 3.3, 1.9 ppm에서 피크들이 나타났으며, 6.4 및 5.8 ppm은 acrylate기의 C=CH<sub>2</sub>, 6.1 및 5.6 ppm은 methacrylate기의 C=CH<sub>2</sub>, 4.4 ppm은 CH-OH, 4.3 ppm은 -OCH<sub>2</sub>-, 3.3 ppm은 CH-OH, 1.9 ppm은 -CH<sub>3</sub> 피크임을 확인하였다.<sup>18</sup>

Figure 8(c) 및 (d)는 25 및 50 °C에서 순수 TPED와 순수 AHM을 각각 반응시킨 후에 측정된 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼들이며, 0.7 ppm의 Si-CH<sub>2</sub> 피크 면적을 기준으로 1.2 ppm에서 나타나는 N-H 피크의 면적비는 반응 온도 변화에 따라 25에서 50 °C로 증가하면 순수 TPED의 1.46에서 0.26 및 0.22로 감소하여 50 °C에서 마이클 부가 반응이 조금 더 많이 일어났음을 확인하였다.

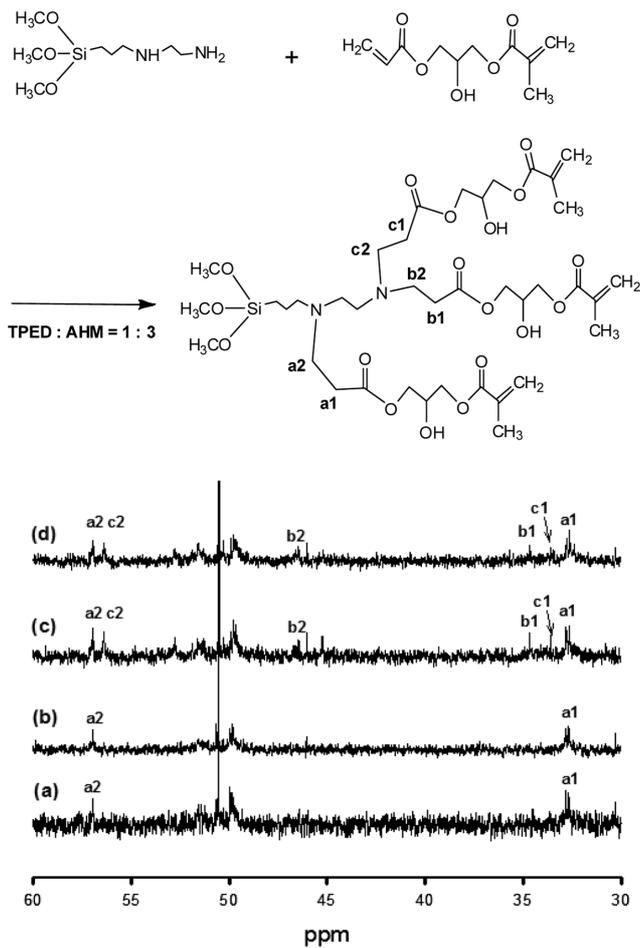
마이클 부가 반응 정도가 더 높은 50 °C로 반응 온도를 고정하고, 반응 시간을 10분, 30분, 1시간, 2시간 및 5시간으로 변화시켰을 때 N-H 피크의 면적비는 0.27, 0.27, 0.27, 0.23, 0.22로 감소하였으며, 순수 TPED N-H 피크의 면적비 1.46과 비교해보면, 82, 82, 82, 84 및 85%가 감소한 것으로 나타나, 순수 TPED의 2차 및 1차 아미노기의 대부분이 AHM의 acrylate기와 반응하고, 미반응 N-H가 소량 남아있음을 확인하였다. 이는, 1차 아미노기가 2개의 아미노기(N-H) 결합을 가지고 있어서 2개의 아미노기 중 1개가 AHM의 acrylate기와 반응한 후에, 나머지 아미노기까지 모두 AHM과 반응하기에는 입체 장애가 크게 작용하기 때문에, 반응시간 5시간까지도 1차 아미노기의 일부만이 반응하지 않고 남아있는 것으로 판단된다.<sup>19</sup>

또한 순수 TPED와 순수 AHM의 50 °C 반응에서 10분~5시간까지 반응 시간에 따른 액체 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼들을 Figure 9에 나타내었다.

TPED의 1차 및 2차 아미노기와 AHM의 acrylate기의 마이클 부가 반응에 대한 피크 위치 변화를 확인해 보면, 10분~1시간까지 32.8 및 56.9 ppm에서 a1 및 a2 피크가 새롭게 나타나 2차 아미노기의 마이클 부가 반응으로 인한 피크들이 나타났으며, 2시간 및 5시간 반응에서는 a1, a2 피크와 34.7, 46.1, 33.6 및 56.4 ppm에서 새로운 b1, b2, c1 및 c2 피크들이 나타나 2시간 이후 반응에서는 TPED의 1차 아미노기와



**Figure 8.** <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) pure TPED; (b) pure AHM; (c) reacted at 25 °C; (d) at 50 °C.



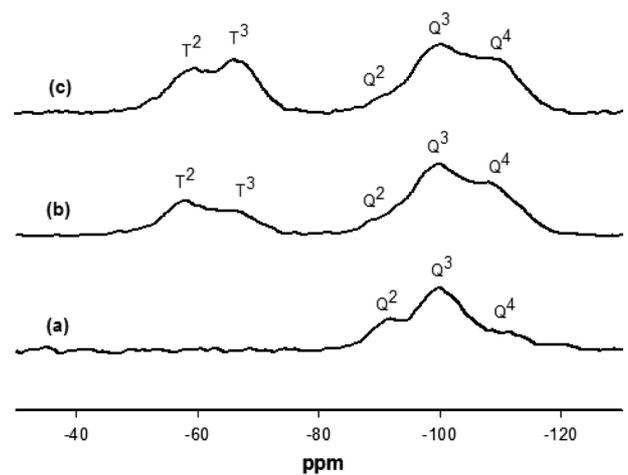
**Figure 9.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of reaction products between pure TPED and pure AHM reacted for (a) 10 min; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 5 h.

1차 아미노기의 반응 후 생성된 2차 아미노기도 추가적으로 acrylate기와 마이클 부가 반응함을 확인하였다.<sup>20</sup>

**실리카 개질 반응 ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR).** 순수 실리카와 TPED로 개질된 실리카의 구조 분석을 위하여  $^{29}\text{Si}$  NMR 스펙트럼들을 Figure 10에 나타내었다.

Figure 10(a)는 순수 실리카의 NMR 스펙트럼으로 -91.3, -100.0 및 -111.5 ppm에서  $\text{Q}^2$  (geminal silanol,  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ ),  $\text{Q}^3$  (isolated silanol,  $\text{SiO}_3\text{OH}$ ) 및  $\text{Q}^4$  (siloxane,  $\text{SiO}_4$ )의 3개의 피크들이 나타났다. TPED로 개질한 실리카의 스펙트럼인 Figure 10(b) 및 (c)는 실란 커플링체의 Si가 도입되어, -57.8 및 -66.6 ppm에서 새로운  $\text{T}^2$  (bidental,  $\text{SiO}_2\text{OHR}'$ ) 및  $\text{T}^3$  (tridental,  $\text{SiO}_3\text{R}'$ ) 피크들이 나타나 실리카 표면에 TPED가 도입되었음을 확인하였다.<sup>21</sup>

Table 4를 보면, 50 °C에서 TPED의 투입 몰 비가 0.5에서 2로 증가하면 실리카 표면의  $\text{Q}^2$  및  $\text{Q}^3$  형태의 실란올기들이 TPED와 많이 반응하여  $\text{Q}^2$ 의 면적은 순수 실리카의 27.8%에



**Figure 10.** CP/MAS solid state  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of: (a) pristine silica; modified silicas with TPED at various mole ratios; (b) TPED/Si-OH=0.5; (c) TPED/Si-OH=2.

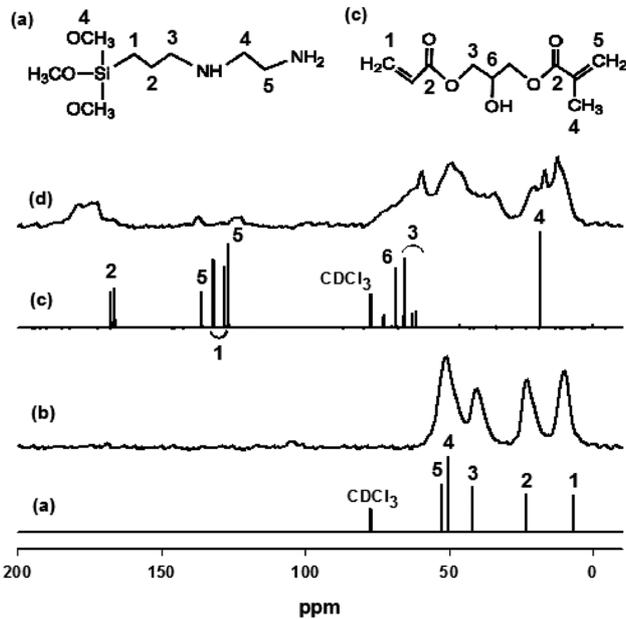
**Table 4. Relative Peak Area% in  $^{29}\text{Si}$  NMR with Different TPED Mole Ratios**

(%)	$\text{Q}^2$	$\text{Q}^3$	$\text{Q}^4$	$\text{T}^2$	$\text{T}^3$
Pristine silica	27.8	53.1	19.1	0	0
Mole ratio = 0.5	21.1	44.3	34.6	50.8	49.2
Mole ratio = 2	13.7	42.4	43.9	46.4	53.6

서 21.1 및 13.7%로 감소하고,  $\text{Q}^3$ 의 면적 또한 순수 실리카의 53.1%에서 44.3 및 42.4%로 감소하였으며, 상대적으로  $\text{Q}^4$ 의 면적은 순수 실리카의 19.1%에서 34.6 및 43.9%로 점차 증가함을 확인하였다. 또한  $\text{T}^2$ 의 면적은 50.8%에서 46.4%로 감소하는 반면,  $\text{T}^3$ 의 면적은 49.2%에서 53.6%로 증가하여, 실리카 표면에 도입되는 TPED의 도입량이 증가하면  $\text{T}^3$  구조가  $\text{T}^2$  구조보다 상대적으로 더 많이 생성됨을 확인하였다.

TPED로 개질된 실리카를 AHM과 반응시킨 후 도입되는 methacrylate기의 구조 분석을 위하여 액체 및 고체  $^{13}\text{C}$  NMR 분석을 실시하였다. 순수 TPED 및 순수 AHM은  $\text{CDCl}_3$ 에 용해하여 측정하였으며, TPED 및 AHM으로 개질된 실리카는 CP/MAS법으로 고체  $^{13}\text{C}$  NMR 분석을 실시하여 Figure 11에 각각 나타내었다.

Figure 11(a)의 순수 TPED의 액체  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼에서는 52.5 ppm에서  $\text{NH}_2\text{-CH}_2$ , 50.7 ppm에서  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$  및  $-\text{OCH}_3$ , 42.1 ppm에서  $\text{NH-CH}_2$ , 22.9 ppm에서  $-\text{CH}_2-$ , 6.6 ppm에서  $\text{Si-CH}_2$  피크들이 나타났다. Figure 11(b)의 TPED/Si-OH=2의 TPED로 50 °C에서 반응시간 1시간 동안 개질된 실리카의 고체 NMR 스펙트럼에서는 51.2, 40.5, 23.2 및 10.1 ppm에서 TPED의 특징 피크들이 나타나 실리카의 표면이 TPED로 개질되었음을 확인하였고,  $-\text{OCH}_3$  및  $\text{CH}_2\text{-NH}$  피크는 중첩되어 나타나기 때문에 미반응  $-\text{OCH}_3$ 가 남아있는



**Figure 11.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of (a) pure TPED; (b) modified silica with TPED; (c) pure AHM; (d) modified silica with AHM.

지에 대해서는 확인할 수 없었다.<sup>22</sup>

Figure 11(c)의 순수 AHM의 액체 NMR 스펙트럼에서는 167.7 및 166.2 ppm에서  $\text{C}=\text{O}$ , 136.3 및 128.1 ppm에서 methacrylate기의  $\text{C}=\text{CH}_2$ , 131.9 및 126.6 ppm에서 acrylate기의  $\text{C}=\text{CH}_2$ , 68.5 ppm에서  $\text{CH}-\text{OH}$ , 65.5 및 61.9 ppm에서  $-\text{OCH}_2$ , 18.7 ppm에서  $-\text{CH}_3$  피크들이 나타났다.<sup>23</sup> TPED로 개질된 실리카를 AHM/TPED=3의 AHM으로 50 °C에서 3시간 동안 개질된 실리카의 고체  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼인 Figure 11(d)에서는 178.9 및 172.7 ppm에서  $\text{C}=\text{O}$ , 137.1 및 124.9 ppm에서 methacrylate기의  $\text{C}=\text{CH}_2$ , 16.9 ppm에서  $-\text{CH}_3$ 와 같은 AHM의 특징 피크들이 나타나 실리카 표면이 AHM으로 개질되었음을 확인하였다. 또한 순수 AHM의  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼의 131.9 및 126.6 ppm 위치에서 나타나는 acrylate기의  $\text{C}=\text{CH}_2$  피크들이 없어지고 136.3 및 128.1 ppm에서 methacrylate기의  $\text{C}=\text{CH}_2$  피크들만 남아있는 것으로 보아 AHM의 acrylate기 대부분이 TPED로 개질된 실리카 표면의 1차 및 2차 아미노기와 마이클 부가 반응하여 사라지고 미반응 methacrylate기만 남아있음을 확인하였다.

## 결론

본 연구에서는 실리카 입자들을 1차 및 2차 아미노기를 각각 1개씩 가지는 실란 커플링제인 TPED를 사용하여 개질한 후, AHM의 acrylate기와 마이클 부가 반응으로 중합 반응성 methacrylate기를 실리카 표면에 도입하는 연구를 수행하였다.

TPED를 사용한 실리카 개질 반응에서는 반응 시간 1시간

에서 반응이 대부분 완결됨을 확인하였고, TPED의 투입 몰비가 1에서 2로 증가하면 실리카 표면의 TPED 도입 양도 증가함을 확인하였다. AHM 도입 반응에서는 AHM의 투입 몰비, 반응온도 및 반응시간이 증가할수록 도입되는 AHM의 양 또한 증가함을 FTIR, EA 및 TGA 결과로 확인하였다. 순수 TPED 및 순수 AHM 사이의 마이클 부가 반응 후 측정된 액체  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼에서는  $\text{Si}-\text{CH}_2$  피크 면적을 기준으로 N-H의 면적비를 분석한 결과, 반응온도 및 반응시간이 증가할수록 N-H의 면적비는 AHM의 acrylate기와 마이클 부가 반응으로 인하여 점차 감소하였다. 액체  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼 측정 결과에서는 반응시간 1시간까지 2차 아미노기가 우선적으로 AHM의 acrylate기와 마이클 부가 반응하였고, 2시간 이후에는 TPED의 1차 아미노기도 추가적으로 반응함을 확인하였다.

TPED로 개질된 실리카의 고체  $^{29}\text{Si}$  NMR 스펙트럼에서는 실리카 표면에 TPED가 도입됨에 따라, 새로운  $\text{T}^2$  및  $\text{T}^3$  피크가 나타났으며, TPED로 개질된 실리카를 AHM과 마이클 부가 반응한 실리카의 고체  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼에서는 acrylate기의  $\text{C}=\text{CH}_2$  피크가 사라지고, 미반응 methacrylate기의  $\text{C}=\text{CH}_2$  및 acrylate와 methacrylate기의  $\text{C}=\text{O}$  피크가 나타나, TPED로 개질된 실리카 표면에 마이클 부가 반응으로 methacrylate기가 도입되었음을 확인하였다.

순수 TPED와 순수 AHM 사이의 반응과 TPED로 개질된 실리카 표면의 1차 및 2차 아미노기와 AHM의 acrylate기 사이의 마이클 부가 반응 정도를 연구하기 위하여, 순수 TPED와 순수 AHM이 반응한  $^1\text{H}$ 과  $^{13}\text{C}$  NMR 측정 결과들을 비교하였다. 순수 TPED와 순수 AHM의 마이클 부가 반응에서는 1차 및 2차 아미노기 총 3개의 아미노기들 중 약 85%가 반응한 반면, 실리카 표면에 도입된 TPED의 아미노기들은 고체 실리카 입자에 의한 입체장애와 실리카 입자에 결합된 TPED의 아미노기들의 움직임 제한 때문에, 실리카 표면의 아미노기들 중 약 30%만 마이클 부가 반응이 일어났다. 이는, 고체 실리카에 결합된 TPED의 아미노기들과 AHM의 acrylate기 사이의 반응은 고체-액체 사이의 불균일(heterogeneous)반응이기 때문에, 순수 TPED와 순수 AHM과의 액체-액체 사이의 균일(homogeneous)반응 보다 반응성이 매우 낮아지는 것으로 판단된다.

**감사의 글:** 이 논문은 2014년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2013R1A1A2009433).

## 참고 문헌

1. Y. M. Jeon, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Korean J. Mater. Res.*, **16**, 422 (2006).

2. E. F. Vansant, P. V. D. Voort, and K. C. Vrancjen, *Characterization and Chemical Modification of Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
3. R. H. Halvorson, R. L. Erickson, and C. L. Davidson, *Dent. Mater.*, **19**, 327 (2003).
4. S. M. Lee and K. Ha, *Polymer(Korea)*, **38**, 257 (2014).
5. H. N. Jeon and K. Ha, *Polymer(Korea)*, **36**, 668 (2012).
6. B. D. Mather, K. Viswanathan, K. M. Miller, and T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 487 (2006).
7. V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 8735 (2007).
8. Gelest, Inc., *Silane Coupling Agents*, Mossisville, PA, USA, 2006.
9. S. H. Yoo, H. J. Song, and C. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **36**, 721 (2012).
10. F. Zheng, D. N. Tran, B. J. Busche, G. E. Fryxell, R. S. Addleman, T. S. Zemanian, and C. L. Aardahl, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3099 (2005).
11. E. Satu, I. L. Eero, and N. Lauri, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 9650 (2004).
12. G. K. Dirk and B. Thomas, *Langmuir*, **11**, 3061 (1995).
13. J. P. Matinlinna, S. Areva, V. J. L. Lassila, and P. K. Vallittu, *Surf. Interface Anal.*, **36**, 1314 (2004).
14. M. Michelle, M. Tania, B. Guido, C. Lucia, C. Giovanna, C. Maila, and T. Antonio, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3563 (2004).
15. D. Suryanarayana and K. L. Mittal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2039 (1984).
16. J. Kramer, A. Scholten, W. L. Driessen, and J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **6**, 1488 (2002).
17. L. T. Zhuravlev, *Colloid Surface A*, **173**, 1 (2000).
18. L. Martin, J. O. Osso, S. Ricart, A. Roig, O. Garcia, and R. Sastre, *J. Mater. Chem.*, **18**, 207 (2008).
19. F. Danusso and P. Ferruti, *Polymer*, **11**, 88 (1970).
20. W. Decheng, L. Ye, H. Chaobin, C. Taishung, and G. Suathong, *Macromolecules*, **37**, 6763 (2004).
21. S. B. Zeynep, D. O. Oznur, I. Mehtap, and A. Duygu, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **49**, 5042 (2001).
22. L. Junsheng, X. Tongwen, and F. Yanxun, *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 3050 (2005).
23. E. Satu, I. L. Eero, N. Lauri, V. Jari, T. P. Tuula, and R. Andrew, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11454 (2004).