

## 실란 커플링제에 의해 표면이 개질된 실리카 나노입자의 분광학적 분석

송성규 · 김정혜 · 황기섭 · 하기룡<sup>†</sup>

계명대학교 화학공학과  
704-701 대구광역시 달서구 신당동 1000  
(2010년 10월 24일 접수, 2010년 11월 12일 채택)

## Spectroscopic Analysis of Silica Nanoparticles Modified with Silane Coupling Agent

Seong Kyu Song, Jung-Hye Kim, Ki-Seob Hwang and KiRyong Ha<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, 1000 Sindang-dong, Dalseo-gu, Daegu 704-701, Korea  
(Received 24 October 2010; accepted 12 November 2010)

### 요 약

본 연구에서는 실리카 나노 입자의 표면 개질을 위해 실란 커플링제인 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate(MPS)를 사용하여 표면 개질 반응을 수행하였다. 용매의 pH, MPS의 가수 분해 반응시간, 표면 개질 반응시간 및 실리카 표면의 실라놀기(Si-OH)에 대한 MPS의 몰 비를 변화하여 각각의 반응조건이 실리카 표면개질 반응에 미치는 영향을 연구하였다. 개질반응 후 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR), 원소분석(EA) 및 고체 상태 cross-polarization magic angle spinning(CP/MAS) Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy(NMR)법을 사용하여 표면이 개질된 실리카 입자들의 분석을 수행하였다. 연구 결과 용매의 pH가 4.5일 때 MPS가 단량체 형태로 실리카 표면의 실라놀기와 반응하고 이외의 pH에서는 MPS가 이량체, 삼량체 혹은 사량체의 올리고머 형태로 실리카의 실라놀기와 반응함이 우세함을 나타내었다. 가수분해반응 시간을 30분에서 90분으로 증가시키면 MPS가 올리고머 형태로 실리카 표면의 실라놀기와 반응하는 것이 우세하고, 투입한 MPS 몰 비의 증가도 MPS가 올리고머 형태로 실리카 표면의 실라놀기와 반응하는 것이 우세함을 나타내었다.

**Abstract** – In this study, we used 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate(MPS) silane coupling agent for surface modification of silica nanoparticles. We studied effects of reaction conditions such as solvent pH, MPS hydrolysis time, reaction time, and molar ratio of MPS to Si-OH groups on silica nanoparticle surfaces, on the surface modification reactions of silica nanoparticles. Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR), Elemental Analysis(EA) and solid state cross-polarization magic angle spinning(CP/MAS) Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy(NMR) techniques were used to determine the type and the degree of surface modification. We found MPS reacts preferentially with Si-OH groups of the silica nanoparticles as monomeric form at solvent pH = 4.5. But increasing hydrolysis time of MPS from 30 mins to 90 mins, and molar ratio of MPS to Si-OH groups on silica nanoparticle surfaces, we found that MPS reacts preferentially with Si-OH groups of the silica nanoparticles as oligomeric form.

Key words: Silica, Silane Coupling Agent, FTIR, NMR

### 1. 서 론

실리카는 전자, 건설, 석유화학, 파인세라믹, 도료, 잉크, 식품, 제지 등 산업 전반에 걸쳐 광범위 하게 사용되고 있다. 실리카는 천연 실리카와 합성실리카로 구별되며, 합성실리카는 제조공법에 따라 크게 습식 실리카(Precipitated silica)와 건식 실리카(Fumed silica)로 구분된다[1,2]. 건식 실리카는 염화실란화합물의 기상 열분해에 의해 제조된다. 실리카 입자를 코팅제 및 복합체의 충전제로 사용할 경우 실리카의 분산성, 기계적·전기적 특성, 내수성 및 보강성 등을 향상시키기 위해 표면 개질제로 처리한 실리카 입자가 필요하다

[3]. 실리카를 복합재료의 충전제로 사용할 경우 고분자 matrix와의 상용성을 증가시키기 위하여, 실리카 표면의 실라놀기를 커플링제와 반응시켜 소수성이나 특정한 작용기를 추가하는 실리카 표면처리가 널리 행하여지고 있다[4].

실란 커플링제는 분자 중에 2개 이상의 다른 반응기를 갖고 있다. 그 하나는 무기질재료(유리, 금속, 모래 등)와 화학 결합하는 반응기(메톡시기, 에톡시기 등)이며, 다른 하나는 유기질재료(각종 합성수지)와 화학 결합하는 반응기(비닐기, 에폭시기, 아미노기, 메타크릴기 등)이다. 그래서 통상적으로는 결부시키기 어려운 유기재료와 무기질 재료를 연결하는 중개 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 이러한 특성을 이용하여 유리섬유의 처리, 합성수지, 도료, 접착제, 각종 무기질 첨가제 등 폭넓은 분야에 널리 사용되고 있다. 널리

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

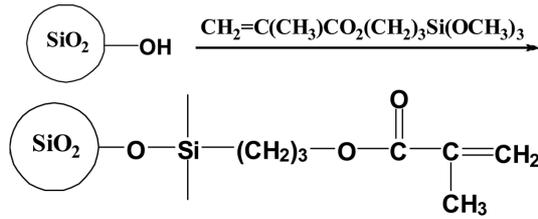
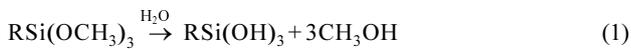


Fig. 1. The synthesis scheme of MPS modified silica nanoparticles.

사용되는 실란 커플링제는 R-Si(OR')<sub>3</sub> 구조를 지니며 Si를 중심으로 왼쪽은 관능기로서 보통 R로 표기되며 오른쪽은 가수분해 가능한 기로 OR'로 표기된다. 실란 커플링제는 물, 물과 알코올의 혼합물 또는 여러 가지 극성 및 비극성 용매로 처리하여 가수분해시키며, 실란 커플링제 1 분자당 methoxy기를 3개 가지는 실란커플링제의 가수분해 반응을 예로 들면 아래 식 (1)과 같다.



R-Si(OR')<sub>3</sub>는 보통 0.5~1%의 에탄올 혹은 메탄올 수용액에서 R-Si(OH)<sub>3</sub>로 가수분해된다. 가수분해를 돕기 위해서 산이나 염기를 첨가할 수 있으며, 시간이 지남에 따라 R-Si(OR')<sub>3</sub>의 가수분해반응으로 생성된 RSi(OH)<sub>3</sub>의 silanetriol은 이웃에 있는 분자와 서로 축합 반응을 시작해서 이량체, 삼량체 및 사량체와 같은 올리고머(oligomer)를 형성하는 것으로 알려져 있다. 이때 pH가 중요 요소인데 pH 4~5 범위에서 단량체 형태의 양이 최대인 것으로 알려져 있다. 축합반응이 우세하여 단량체가 올리고머 형태로 되면, 커플링제의 기능이 감소하는 것으로 알려져 있다[5]. 따라서 커플링제의 기능을 최대로 하기 위해 단량체 내지는 이량체 형태로 실리카에 흡착시켜 반응시키는 것이 중요하다[6]. R-Si(OR')<sub>3</sub>의 반응은 4단계로 이루어지는 것으로 알려져 있다[7]. (1) 세 alkoxy기들의 가수분해, (2) 올리고머 생성 축합반응, (3) 생성된 올리고머가 기질(substrate) 표면의 -OH 기들과 수소 결합, (4) 건조 혹은 경화 단계에서는 물의 손실과 동시에 기질과 공유결합 형성.

본 연구에 사용한 실리카인 Aerosil 200 표면에 존재하는 실라놀기의 수는 2.5 Si-OH/nm<sup>2</sup>로 제한되어 있기 때문에 실란 커플링제의 한 분자에 속해 있는 3개의 실라놀기가 동시에 실리카 표면의 실라놀기와 반응할 가능성은 낮은 것으로 생각된다. 따라서, MPS와 실리카 표면의 실라놀기와의 반응의 종류와 반응정도를 알아보기 위하여 FTIR, 원소분석(EA) 및 고체 CP/MAS <sup>13</sup>C 및 <sup>29</sup>Si NMR 분석법을 사용하였다. 실란커플링제인 MPS와 실리카 표면의 실라놀기와의 반응에 의하여 생성되는 표면이 개질된 실리카의 화학구조를 Fig. 1에 나타내었다.

지금까지 실란 커플링제에 관한 많은 연구가 이루어지고 있지만 현재까지는 주로 실란 커플링제의 작용기에 따른 개질 효과만을 중심으로 연구가 이루어져 왔다. 따라서, 본 연구에서는 MPS를 실란 커플링제로 사용하여 용매의 pH, MPS의 가수분해 반응시간, 표면 개질 반응시간 및 MPS의 농도와 같은 반응 조건 변화가 실리카 입자의 표면개질에 미치는 영향을 FTIR, EA 및 고체 CP/MAS NMR 분석을 사용하여 체계적으로 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료

실험에 사용된 실리카는 Evonik Degussa에서 생산된 Aerosil200

(평균 1차 입자 입경 12 nm, 표면적 200 m<sup>2</sup>/g, 2.5개 -OH/nm<sup>2</sup>)을 사용하였으며[8], 용매로는 ethanol(99.9% absolute, Merck)과 탈이온수(MR-RU890, Mirae sci. corp., Korea, 17 MΩ-cm)를 사용하였고 촉매는 acetic acid(99%, Merck)를 사용하였다. 실란 커플링제는 Aldrich 사의 MPS (98%, Aldrich)를 사용하였다. 모든 시약은 제정제 없이 그대로 사용하였다.

### 2-2. 실험

실리카는 120 °C의 dry oven에서 3시간 이상 건조 후 desiccator 내에서 상온까지 냉각시켜 실리카에 흡착된 수분을 제거하여 사용하였다. 용매는 상온 상압에서 ethanol과 탈이온수의 비율을 80 : 20(v/v%)으로 하여 300 ml를 만든 후, acetic acid를 사용하여 pH를 조절하였다. pH가 조절된 용매를 500 ml round flask에 옮긴 후 유리마개로 막고 magnetic stirrer를 사용하여 300 rpm으로 30 분간 혼합하였다. 교반이 끝난 후 MPS를 round flask에 첨가한 후 300 rpm으로 교반하면서 MPS를 가수분해시켰다. 가수분해 반응이 끝난 후 실리카 6.0 g을 round flask에 넣고 300 rpm으로 표면개질 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 용액은 원심분리기(Rotofix32A, Hettich)를 이용하여 3,000 rpm에서 30분 동안 원심분리 후 상청액을 버렸다. Ethanol/탈이온수(80 : 20 v/v%) 용액을 사용해서 3회 세척하고, 순수 ethanol을 사용하여 2회 더 세척하였다. 원심분리 후 50 °C의 dry oven에서 30분 건조 후 vacuum oven에서 24시간 상온에서 건조하였다.

용매 pH의 영향을 관찰하기 위하여 pH는 3.5, 4.0, 4.5 및 5.0으로 조절하였으며, pH 측정은 HANNA사의 HI-113 pH meter를 사용하고, 완충용액은 pH 4 및 pH 7(DUKSAN) 용액을 사용하여 pH meter를 교정하였다.

커플링제인 MPS와 실리카 표면의 실라놀기의 충분한 반응을 유도하기 위하여, MPS/Si-OH의 몰비가 10, 15, 20 및 25배가 되도록 MPS의 농도를 조절하였다. 즉 실리카 6.0 g에 대하여 MPS를 12.36 g(0.050 mol), 18.54 g(0.075 mol), 24.72 g(0.100 mol) 및 30.90 g(0.124 mol)으로 투입량을 변화하여 실험하였다. MPS의 가수분해 반응 시간은 30, 60 및 90분 동안 하였으며, 실리카의 표면개질 반응시간은 2, 5 및 8시간 반응시켰다.

### 2-3. 분석

MPS를 사용하여 표면개질 반응이 끝난 실리카 입자들의 분석을 위하여 FTIR(Jasco FT/IR-620), EA(Fisons EA1108) 및 NMR (Bruker Analytische GmbH DSX 400MHz) 분석을 실시하였다. FTIR 분석은 순수 시료만 사용하여 0.03 g을 pellet 형태로 제조한 후 투과법으로 4,000~400 cm<sup>-1</sup> 파장에서 200회 scan하여 평균하여 측정하였다. EA는 시료를 1,800 °C에서 연소시킨 시료의 연소기체를 고 순도의 Cu로 환원시킨 후 산소, 탄소 및 수소 성분의 양을 분석하였다. 고체 NMR은 4 mm ZrO<sub>2</sub> rotor 및 tetramethylsilane(TMS)으로 calibration한 후 <sup>13</sup>C 및 <sup>29</sup>Si를 spinning rate를 각각 9 KHz 및 6 KHz로 CP/MAS 법으로 분석하였다[9].

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 용매 pH의 영향

Fig. 2(a)는 MPS의 가수분해반응 1시간, 개질반응 5시간 및 MPS의 농도를 10배로 일정하게 고정한 후 용매의 pH 변화에 따른 FTIR

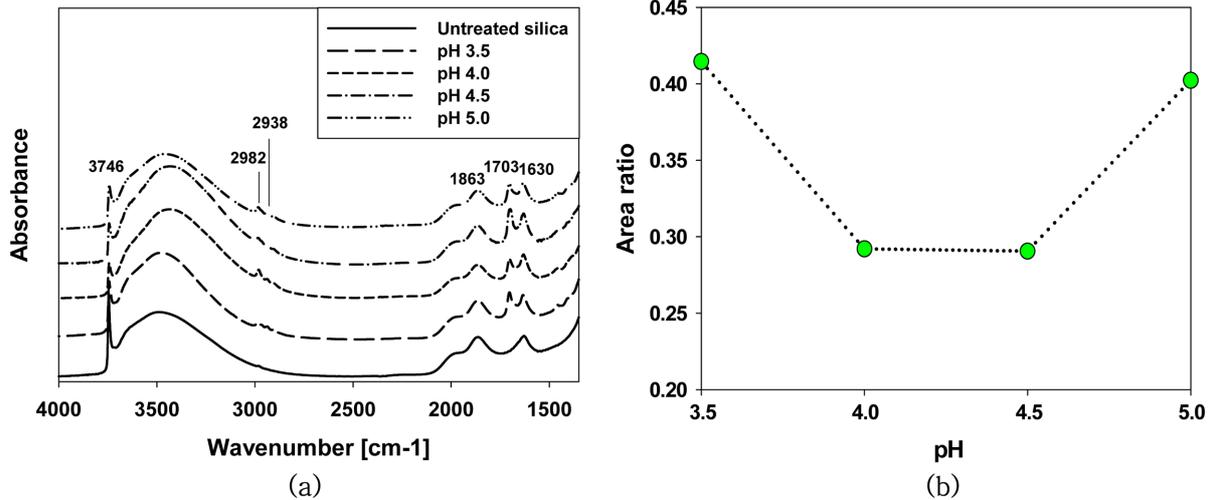


Fig. 2. Effects of reaction medium pH: (a)FTIR absorption spectra in the 4,000-1,350 cm<sup>-1</sup> region and (b)peak area ratios.

분석 결과이다. Fig. 2(a)에서 보면 순수한 실리카의 경우에는 3,746 cm<sup>-1</sup>에서 peak가 강하게 나타나지만, MPS로 처리한 후에는 3,746 cm<sup>-1</sup>의 peak의 세기가 크게 줄어들고, 2,982, 2,938, 1,863, 1,703 및 1,630 cm<sup>-1</sup>에서 새로운 peak들이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2(a)의 3,746 cm<sup>-1</sup> peak는 실리카 표면의 고립(isolated) 실라놀기를 나타내고, 2,982 및 2,938 cm<sup>-1</sup>는 MPS의 -CH<sub>3</sub>, 및 -CH<sub>2</sub> 기들을 나타낸다. 1,863 peak는 bulk SiO<sub>2</sub>의 overtone 및 combination 진동을 나타내고, 1,703 및 1,630 cm<sup>-1</sup> peak는 MPS에서 도입된 -C=O 및 -C=C- 결합을 각각 나타낸다[10].

용매의 pH 변화에 따른 MPS와 실리카 표면의 실라놀기와의 반응성을 연구하기 위하여, 흡수 peak의 면적은 관능기 농도에 비례한다는 Beer-Lambert 법칙을 적용하여, FTIR 스펙트럼 결과인 Fig. 2(a)의 FTIR 스펙트럼에서 1,863 cm<sup>-1</sup>의 bulk SiO<sub>2</sub> 진동의 overtone peak 면적을 기준으로 실리카의 고립 Si-OH peak(3,746 cm<sup>-1</sup>) 면적의 비를 아래 식 (2)와 같이 계산하여 Fig. 2(b)에 나타내었다.

$$\text{Area ratio} = \frac{\text{Peak area of isolated Si-OH (3,746 cm}^{-1}\text{)}}{\text{Peak area of overtone modes of bulk SiO}_2 \text{ vibration (1,863 cm}^{-1}\text{)}} \quad (2)$$

식 (2)에서 계산한 면적비가 작으면 MPS의 methoxyl기의 가수분해 반응으로 생성된 실라놀기가 실리카 표면의 고립 실라놀기와 많이 반응하고, 면적비가 크면 MPS의 실라놀기가 실리카 표면의 고립 실라놀기와 반응 정도가 낮음을 나타낸다. 즉 MPS와 실리카 표면의 실라놀기와의 반응 정도를 나타낸다. Fig. 2(b)의 실험 결과에서 보면 용매의 pH가 3.5(면적비 0.41), pH 4.0(면적비 0.29), pH 4.5(면적비 0.29) 및 pH 5.0(면적비 0.4)으로 MPS로 처리하지 않은 순수 실리카의 면적비 0.59보다 MPS로 처리한 실리카의 면적비가 감소한 것을 알 수 있다. 특히 pH가 4.0 및 4.5에서 위 식(2)로 계산한 면적비가 가장 낮게 나타나고, pH가 3.5 및 pH 5.0에서는 면적비가 다시 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 Table 1의 EA 분석에 따른 탄소 함량을 보면, pH 3.5(0.578% C), pH 4.0(0.542% C), pH 4.5(0.495% C) 및 pH 5.0(0.505% C)으로 나타났다. 즉 Fig. 2(b)에 결과에서 보면 pH 4.0 및 pH 4.5에서 실리카 표면의 고립 실라놀기가 MPS와 많이 반응하지만, EA 결과에서는 MPS의 methacryloxypropyl

Table 1. EA results of MPS modified silica particles depending on the solvent pH

Sample	% Carbon
Pure silica	0
pH 3.5	0.578
pH 4.0	0.542
pH 4.5	0.495
pH 5.0	0.505

기 도입에 따른 탄소 함량이 pH 4.5에서 가장 낮게 나타났다. 즉, pH 4.5에서 MPS에 대한 가수분해 반응이 우세하여 단량체 형태로 MPS가 주로 반응하고, pH 3.5, pH 4.0 및 pH 5.0에서는 MPS의 축합반응이 우세하여 MPS가 올리고머 형태로 실리카 표면의 실라놀기와 반응하는 것을 나타낸다[5].

### 3-2. 가수 분해 반응 시간 및 표면 개질 반응 시간 영향

용매 pH 4.5, MPS의 물 비를 10으로 고정된 후, 가수분해반응 시간을 30, 60 및 90분으로, 표면 개질 반응 시간은 2시간 및 8시간으로 조절하여 실험한 시료들을 분석한 FTIR 스펙트럼들을 각각 Fig. 3(a) 및 3(b)에 나타내었다. Fig. 3(a) 및 3(b)의 스펙트럼 결과들을 정량화하기 위하여 위 식 (2)를 사용하여 계산한 면적 비를 Fig. 3(c)에 나타내었다. Fig. 3(c)에서 보면 MPS의 가수분해 반응 시간이 30, 60 및 90분으로 증가함에 따라 면적비가 0.38(30분 가수분해, 2시간 반응), 0.39(60분 가수분해, 2시간 반응) 및 0.43(90분 가수분해, 2시간 반응), 0.31(30분 가수분해, 8시간 반응), 0.37(60분 가수분해, 8시간 반응) 및 0.43 (90분 가수분해, 8시간 반응)으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 즉 가수분해 반응시간이 증가할수록, 실리카 표면의 고립 실라놀 기와의 반응 비율은 오히려 감소하는 것을 나타낸다. 그러나, Table 2의 EA 결과에서 반응시간을 2시간으로 고정된 경우 가수분해시간 30분(0.729% C), 60분(0.774% C) 및 90분(0.866% C)으로 증가할수록 탄소의 함량이 증가하였다. 이러한 결과는, 가수분해 반응 시간이 30분에서 90분으로 증가할수록 MPS가 올리고머 형태로 축합되어 실리카 표면의 실라놀기와 반응하는 것을 나타낸다. 또한 표면 개질 반응 시간을 2시간에서 8시간으로 증가할 경우에는 Fig. 3(c)에서 보면 반응시간의 증가에 따라 면적비가 조금 감소함을 나타낸다. Table 2의 8시간 반응의 EA 결과에서는, 가수분해시간 30

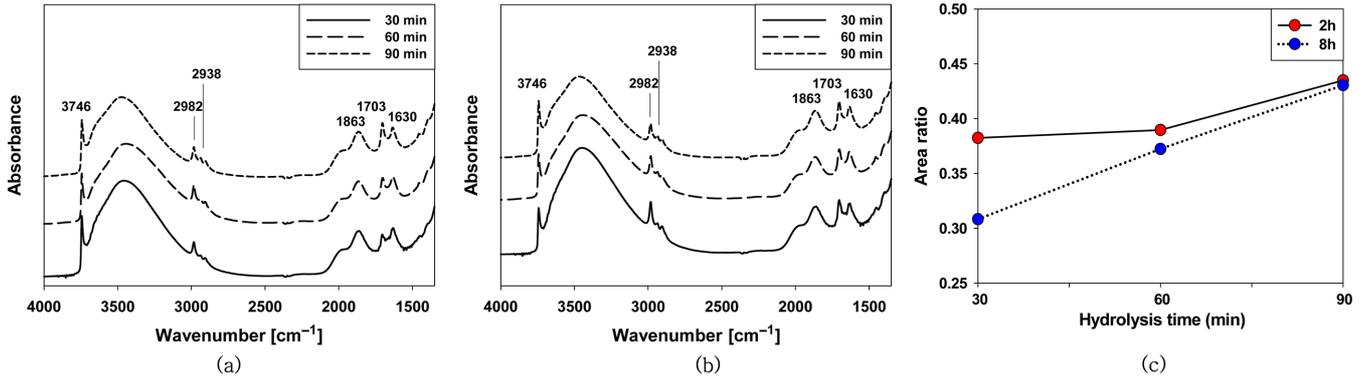


Fig. 3. Effects of reaction time: (a)FTIR absorption spectra in the 4000-1350 cm<sup>-1</sup> region for 2 hr reaction time, (b)FTIR absorption spectra in the 4,000~1,350 cm<sup>-1</sup> region for 8 hr reaction time, and (c)peak area ratios.

Table 2. EA results of MPS modified silica particles depending the hydrolysis time and reaction time

Reaction time (hr)	Hydrolysis time (min)	% Carbon
2 hr	30	0.729
	60	0.774
	90	0.866
8 hr	30	0.874
	60	0.840
	90	0.891

분(0.874% C), 60분(0.840% C) 및 90분(0.891% C)으로 증가할수록 가수분해시간 변화에 따른 탄소의 함량 변화는 거의 없지만, 같은 가수분해시간에서 반응시간을 2시간에서 8시간으로 변화시키면, 30분 및 60분 가수분해반응시간에서는 EA 결과에서 보면 탄소 함량이 증가하지만 90분에서는 큰 변화가 없었다. 이는 반응시간을 2시간에서 8시간으로 증가하면 실리카 표면의 실라놀기와 이미 반응한 MPS의 실라놀기와 용액중의 MPS의 실라놀기가 반응하여 올리고머 형태로 축합되기 때문으로 판단된다. 그러나, 가수분해 반응시간 90분에서는 그 영향이 크지 않은 것을 알 수 있었다.

3-3. 투입 MPS 농도의 영향

투입한 MPS의 농도가 실리카 표면 개질 반응에 미치는 영향을

연구하기 위하여 용매 pH 4.5, 가수분해반응 60분 및 표면개질 반응 2시간으로 고정하고 MPS 투입 몰 비를 10, 15, 20 및 25배로 처리한 실리카의 FTIR 분석 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 보면 투입한 MPS의 농도가 증가할수록 3,746 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 고립 실라놀 peak의 세기가 감소하는 것을 보여주고 있다. 이 결과들을 이용하여 위 식 (2)를 사용하여 면적비를 계산하여 Fig. 4(b)에 나타내었다. Fig. 4(b)에서 보면, MPS 투입 몰비가 0(면적비 0.59), 10배(면적비 0.40), 15배(면적비 0.24), 20배(면적비 0.23) 및 25배(면적비 0.23)으로 변화함을 알 수 있었다. 즉 MPS 투입 몰비가 10배 및 15배까지는 면적비가 급격하게 감소하지만, 20배 및 25배로 증가하여도 면적비의 변화가 거의 없음을 나타내고 있다. 또한 Table 3의 EA 결과에서는 몰비가 10배(0.774% C), 15배(1.472% C), 20배(1.837% C) 및 25배(2.849% C)로 탄소의 함량이 계속 증가하였다. 이는 MPS의 비를 10배 및 15배까지 증가시키면 MPS와 실리

Table 3. EA results of MPS modified silica particles depending the molar ratio of MPS to Si-OH of the silica

Molar ratio	% Carbon
10	0.774
15	1.472
20	1.837
25	2.849

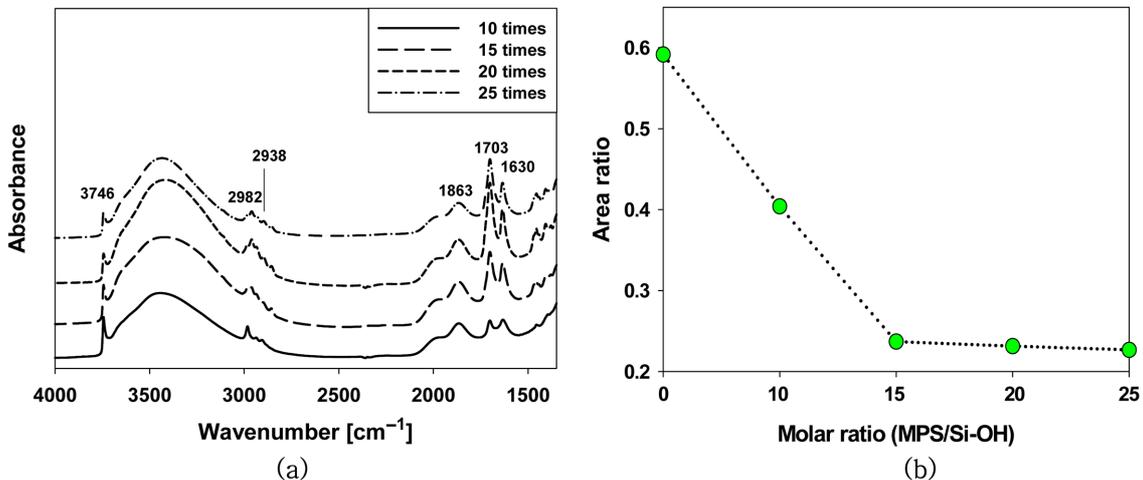


Fig. 4. Effects of MPS molar ratios: (a) FTIR absorption spectra in the 4000-1350 cm<sup>-1</sup> region and (b) peak area ratios.

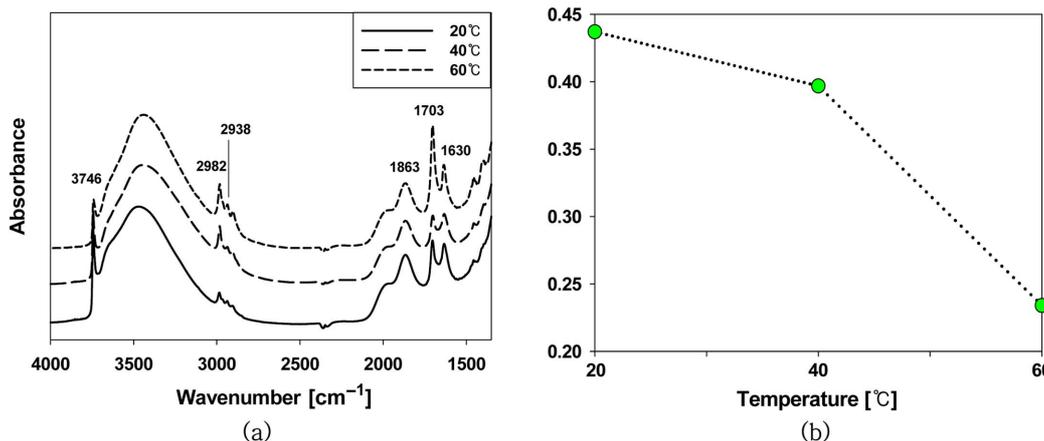


Fig. 5. Effects of reaction temperature: (a) FTIR absorption spectra in the 4000-1350 cm<sup>-1</sup> region and (b) peak area ratios.

카 표면의 실라놀기와 반응성이 증가하지만, MPS 물비를 20배 및 25배까지 증가시키는 것은 MPS의 축합반응을 촉진시켜 MPS가 올리고머 형태로 실리카 표면의 실라놀기와 반응하는 것을 나타낸다. Epoxysilane의 저장 안정성은 수용액에서 ~50% 농도까지는 농도가 증가할수록 올리고머 형태의 농도가 급격히 증가하며, ~85% 농도까지는 올리고머 형태가 단량체나 이량체 형태보다 높은 농도로 존재한다는 결과와도 부합한다[11].

3-4. 실리카 표면 구조 분석

실리카 표면의 실라놀기와 반응 후의 MPS의 구조 분석을 수행하기 위하여 고체 NMR 스펙트럼 분석을 수행하였다. 용매 pH 4.5, 가수분해 반응시간 60분, 반응온도 20 °C, 반응시간 2시간, MPS 물비 25배로 처리한 실리카 시료의 <sup>13</sup>C CP/MAS NMR 분석 결과와 구조를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보면 168.9, 136.1, 124.5, 66.0, 59.1, 21.5, 15.6, 6.6 ppm에서 peak들이 나타났으며, Fig. 6에 각 peak들에 대한 assignment를 나타내었다[12,13]. 또한 50.6 ppm에서 peak가 거의 나타나지 않는 것으로 보아, MPS의 가수분해반응이 완전히 일어나서 가수분해반응하지 않은 -OCH<sub>3</sub>는 존재하지 않는 것을 알 수 있었다[14]. 또한 168.9 ppm에서의 peak는 중합하지 않은 methacrylate기의 C=O의 탄소를 나타내기 때문에 실리카 표면에 MPS의 methacryloxypropyl의 C=C 기가 존재함을 알 수 있었다.

실리카와 MPS의 반응 전후의 실리콘 원자들의 종류를 분석하기

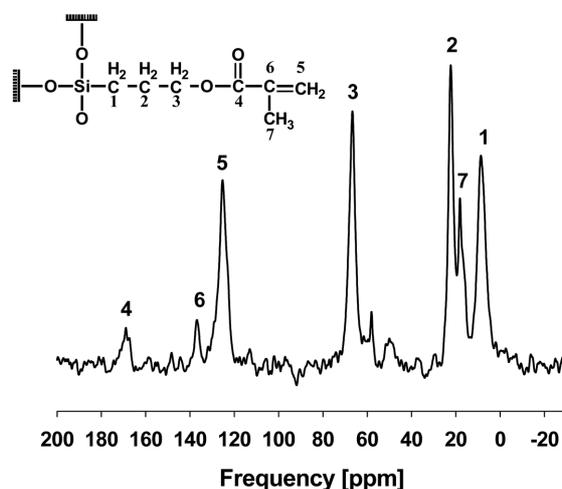


Fig. 6. <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectrum of MPS modified silica.

위하여 고체 <sup>29</sup>Si NMR을 측정하였다. Fig. 7에 미 반응 실리카 및 pH 4.5, 가수분해 반응시간 60분, 표면개질반응 2시간 조건에서 MPS 물비 25배로 처리한 실리카 시료의 <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR 분석 결과와 그 구조들을 각각 나타내었다. Fig. 7(a)의 순수 실리카 NMR 스펙트럼에서 보면, -90, -100, -110 ppm에서 3개의 peak들이 나타났으며, 결합된 OSi 기들의 수에 따라 아래와 같이 Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> 및 Q<sup>4</sup>

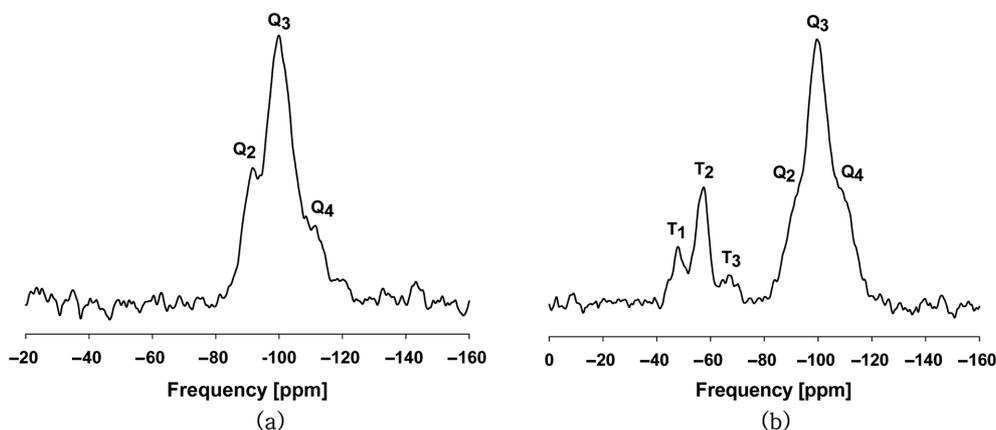
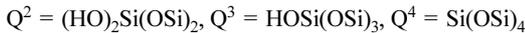


Fig. 7. <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR spectrum: (a) untreated pure silica and (b) MPS modified silica.

로 나타낼 수 있다[14].



실리카 표면의 실라놀 기들이 MPS 커플링제와 반응하게 되면,  $Q^2$  실리콘 위치가  $Q^3$ 로  $Q^3$  실리콘 위치는  $Q^4$ 로 전환되며, 동시에 새로운 실리콘 원자들의 기가 도입되어, -47.9, -57.5 및 -66.8 ppm에서 monodental ( $T^1$ ), bidental ( $T^2$ ) 및 tridental 구조 ( $T^3$ )로 지명된 peak 들이 나타남을 알 수 있었다[15,16]. 여기서 R'은 methacryloxypropyl을 나타낸다.



즉 Fig. 7에서 보면 순수한 실리카의 고체  $^{29}Si$  NMR 스펙트럼에 서는  $Q^2$ ,  $Q^3$  및  $Q^4$  peak들만 나타나지만, MPS 커플링제로 처리한 경우의 고체  $^{29}Si$  NMR 스펙트럼에서는  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$  peak 및  $T^1$ ,  $T^2$  및  $T^3$  peak들이 나타났으며, 상대적으로  $Q^2$  peak의 세기는 줄어들고  $Q^4$ 의 세기는 증가할 것을 알 수 있었다. 즉 methoxy기를 3개 가 지는 MPS로 실리카 나노입자들을 처리하면  $T^3$  구조뿐만 아니라  $T^1$  및  $T^2$  구조도 도입됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 MPS 실란 커플링제로 실리카 나노입자의 표면 개 질 반응의 최적화 반응 조건에 대해서 연구하였으며, FTIR, EA 및 고체 NMR 분석을 통해서 특성을 평가하였다. 용매 pH, 가수 분해 반응 시간, 표면 개질 반응 시간 및 실란 커플링제인 MPS 사용 물 비의 변화가 실리카 표면의 고립 실라놀기의 반응에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 용매 pH가 4.5에서 MPS가 단량체 형태, 가수 분해반응시간을 30분에서 90분으로 증가시키는 것과 MPS의 물비 를 20배 이상으로 증가시키는 경우에는 MPS가 올리고머 형태로 실 리카 표면의 실라놀기와 반응하는 경향이 우세함을 알 수 있었다. 고체 CP/MAS  $^{13}C$  NMR 분석에서 MPS의 methacryloxypropyl기가 실리카 표면의 실라놀기와 anchoring 반응함을 확인하였다. 또한 고 체 CP/MAS  $^{29}Si$  NMR 분석에서 MPS와 실리카 표면의 실라놀기 와 반응하여  $T^3$  및  $T^1$ ,  $T^2$  구조도 도입됨을 알 수 있었다.

#### 감 사

이 논문은 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재 단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(2009-0064419).

#### 참고문헌

1. Yang, Y. C., Yang, S. Y. and Yoon, P. R., "Determination of Acid-base Properties of Silica Treated with Silane Coupling Agent by

- Inverse Gas Chromatography," *Korean Society for Geosystem Engineering*, **40**(5), 299-308(2003).
2. Park, H. K. and Park, K. Y., "Dry synthesis of Nearly Monodisperse Spherical Silica," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **45**(6), 677-679(2007).
3. Song, S. A., "Surface Modification of Nanosize Fumed Silica," Master's degree Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Republic of Korea, Daejeon(2001).
4. Park, S. J. and Cho, K. S., "Filler-Elastomer Interactions. 8. Influence of Fluorinated Nanoscaled Silicas on Mechanical Interfacial Properties and Thermal Stabilities of Polyurethane Matrix Composites," *Polymer(Korea)*, **27**(2), 91-97(2003).
5. Rosen, M. R., "From Treating Solution to Filler Surface and Beyond," *J. Coating Tech.*, **50**(644), 70-82(1987).
6. Oh, E. S., Yang, Y. C., Joeng, S. B., Chae, Y. B. and Yoon, P. R., "Surface Properties of Silica Treated with Silane Coupling Agents," *Korean Society for Geosystem Engineering*, **39**(2), 88-97(2002).
7. Arkles, B., "Tailoring Surfaces with Silanes," *Chemtech*, **7**, 766-778(1977).
8. Technical Bulletin Pigments No. 11, "Basic Characteristics of Aerosil," Evonik Degussa Corp.
9. Xie, X. Q., Ranade, S. V. and Dibenedetto, A. T., "A Solid State NMR Study of Polycarbonate Oligomer Grafted onto the Surface of Amorphous Silica," *Polymer*, **40**, 6297-6306(1999).
10. Innocenzi, P. and Brusatin, G., "A Comparative FTIR Study of Thermal and Photo-polymerization Processes in Hybrid Sol-gel Films," *J. of Non-Crystalline Solids*, **333**, 137-142(2004).
11. Shin Etsu Silicone: "Silane Coupling Agents," Catalog.
12. Brindle, R., Pursch, M. and Albert, K., " $^1H$  MAS NMR Spectroscopy of Chemically Modified Silica Gels: a Fast Method to Characterize Stationary Interphases for Chromatography," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **6**, 251-266(1996).
13. Albert, K., Pfeleiderer, B., Bayer, E. and Schnabel, R., "Characterization of Chemically Modified Glass Surfaces by  $^{13}C$  and  $^{29}Si$  CP/MAS NMR Spectroscopy," *J. Colloid Interface Sci.*, **142**(1), 35-40(1991).
14. Joseph, R., Zhang, S. and Ford, W. T., "Structure and Dynamics of a Colloidal Silica-poly(methyl methacrylate) Composite by  $^{13}C$  and  $^{29}Si$  MAS NMR Spectroscopy," *Macromolecules*, **29**, 1305-1312(1996).
15. Luo, J., Lannutti, J. and Seghi, R., "Solid-state NMR Evaluation of the Silane Structure on Nanoporous Silica Fillers," *J. Adhesion Sci. Technol.*, **15**(3), 267-277(2001).
16. Chung, J. S., Kim, D. J., Ahn, W. S., Ko, J. H. and Cheong, W. J., "Synthesis, Characterization, and Applications of Organic-inorganic Hybrid Mesoporous Silica," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(1), 132-139(2004).