

2차 아미노기를 갖는 실리카 나노입자와 (메타)아크릴레이트 단량체와의 마이클 부가반응에 대한 분광학적 분석

전하나 · 하기룡[†]

계명대학교 화학공학과

(2012년 5월 3일 접수, 2012년 5월 29일 수정, 2012년 5월 29일 채택)

Spectroscopic Analysis on the Michael Addition Reaction between Secondary Amino Group Containing Silica Nanoparticles with (Meth)acrylate Monomers

Ha Na Jeon and KiRyong Ha[†]

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

(Received May 3, 2012; Revised May 29, 2012; Accepted May 29, 2012)

초록: 본 연구에서는 실리카 나노입자를 bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine(BTMA) 실란 커플링제로 표면 개질한 후, 실리카에 도입되는 2차 아미노기인 -NH기와 Michael 부가반응이 가능한 acrylate기를 가지는 trimethylolpropane ethoxylate triacrylate(TMPET)와 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate(AHM)로 표면 처리를 하여 반응성 (meth)acrylate기를 가지는 brush를 도입하는 연구를 수행하였다. 1분자에 Michael 부가반응성이 있는 acrylate기를 3개 갖는 TMPET와 1분자에 반응성이 있는 acrylate기와 반응성이 없는 methacrylate기를 각각 1개씩 갖는 AHM을 사용하여, 처리 물(mol)수의 변화가 실리카 표면에 도입되는 (meth)acrylate기에 미치는 영향을 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), elemental analysis(EA) 및 고체 상태 cross-polarization magic angle spinning(CP/MAS) nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR)법을 사용하여 분석하였다. BTMA로 개질된 실리카를 TMPET로 처리하면, 액체상태의 순수 TMPET와 순수 BTMA의 반응과는 달리 TMPET 1분자당 3개씩 결합있는 acrylate기 대부분이 BTMA의 -NH기와 Michael 부가반응이 일어난다는 것을 확인하였다. 따라서 BTMA로 처리한 실리카에 Michael 부가반응으로 반응성 (meth)acrylate기를 도입하기 위하여서는 AHM과 같이 Michael 부가반응성이 있는 acrylate기와 Michael 부가반응성이 없는 methacrylate기를 각각 1개씩 가지는 AHM을 사용하는 것이 필요함을 확인하였다.

Abstract: In this study, we modified silica nanoparticles with bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine (BTMA) silane coupling agent to introduce secondary amino groups on the silica surface. After modification of silica, we investigated effects of different types of (meth)acrylate group containing monomers on the Michael addition reaction to introduce reactive (meth)acrylate groups on the BTMA modified silica surface. We used two kinds of (meth)acrylate monomers, trimethylolpropane ethoxylate triacrylate (TMPET) which has three identical acrylate groups, and 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate (AHM) which has one acrylate and one methacrylate group. We used fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (EA) and solid state cross-polarization magic angle spinning (CP/MAS) nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) to understand reactions between NH groups on the silica surface with (meth)acrylate groups of TMPET and AHM monomers. We found almost complete Michael addition reaction between all three acrylate groups of TMPET with NH groups on the BTMA modified silica. But, for the AHM treatment of BTMA modified silica, we found Michael addition reaction occurred only between acrylate groups of AHM and NH groups of silica surface, not between methacrylate groups of AHM and NH groups of BTMA modified silica surface.

Keywords: michael addition reaction, silica, silane coupling agent, FTIR, CP/MAS NMR.

서 론

나노 복합재료에 대한 다양한 연구 중에서 무기 나노입자들을 고분자에서 균일하게 분산시켜서 고분자의 기계적 물성

이나 내열성을 증가시키는 연구가 최근 활발히 진행되고 있다.¹⁻³ 나노 복합재료는 개별 재료의 단점을 보완하면서 각각 다른 재료의 우수한 성질을 조합하고 개선할 수 있는 장점이 있어서, 개별 소재가 가지는 물성의 한계를 극복할 수 있는 새로운 고기능성 신소재이다.⁴ 나노 복합체 제조에 널리 사용되는 무기 나노입자인 실리카는 친수성이며, 대부분의 유기

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

고분자는 소수성이기 때문에 실리카의 표면을 개질하여 유기 고분자와의 친화성과 반응성을 증가시키는 것이 매우 중요하다.⁵ 또한 친수성 실리카를 소수성 유기고분자 매트릭스에 균일하게 분산시키기 위해서는 화학적 혹은 물리적인 방법으로 실리카의 표면을 개질하여 고분자와의 친화성을 증진시키는 방법이 필요하다.⁶

본 연구에서는 실리카 충전제로 사용되는 나노입자에 대해 체계적인 표면개질 방법을 연구하기 위하여 1차로 실란 커플링제인 bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine(BTMA)를 사용하여 표면개질 반응을 수행하였다. Dipodal 형태의 실란 커플링제인 BTMA는 1 분자에 -OCH₃기가 6개씩 결합되어 있어서, 이론적으로 1 분자당 실리카 표면의 Si-OH기와 최대 6개의 결합이 가능하다. 따라서 3개의 결합이 가능한 통상의 실란 커플링제보다 dipodal 형태의 실란 커플링제는 실리카와의 계면에 대한 내기수분해성이 약 10000배 더 강하며 계면의 가교밀도도 증가하는 것으로 알려져 있다.⁷ 또한 2% 농도의 실란 커플링제 알콜 수용액으로 실리카를 처리하면 3~8 분자층을 생성하는 것으로 알려져 있다.⁸ 중합 반응성이 있는 methacrylate기 도입에 주로 사용되는 실란 커플링제인 MPS (methacryloxypropyltrimethoxysilane)는 linker의 길이가 n=3으로 짧아서 도입되는 실란 층의 methacrylate기의 C=O기가 실리카 표면의 미반응된 Si-OH와 수소 결합하여 methacrylate기의 움직임 제한 및 입체장애 등으로 인하여 반응성이 낮아서 충전제와 수지 매트릭스와의 공유결합이 제한되는 것으로 알려져 있다.⁹ 따라서 미반응된 Si-OH와 실란커플링제의 methacrylate기의 C=O기와 수소 결합을 감소시키기 위하여 실리카 나노입자를 BTMA로 처리한 후 도입되는 2차 -NH기를 이용해 반응성이 있는 (meth)acrylate기를 도입하는 연구를 수행하였다. 순수 BTMA를 3개의 작용기를 가지는 ethoxylated trimethylolpropane triacrylate와 2개의 작용기를 가지는 polyethyleneglycol diacrylate와 각각 Michael 부가반응

시켜 반응성이 있는 acrylate기를 가지는 액체 희석제 합성에 대한 연구는 Qi 등에 의해서 이루어져 있다.¹⁰

본 실험에서는 실리카 입자를 먼저 BTMA로 처리한 후, 도입되는 -NH기를, 3개의 acrylate기를 가지는 TMPET (trimethylolpropane ethoxylate triacrylate)와 acrylate기 1개와 methacrylate기 1개씩을 가지는 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate(AHM)과 반응시켜, -NH기가 액체에 존재하는 경우와¹⁰ 고체 실리카에 존재하는 경우의 Michael 부가반응에 미치는 영향에 대하여 비교 연구 하였으며, Figure 1에 BTMA로 처리된 실리카 표면을 TMPET와 AHM을 사용한 개질반응을 도식적으로 나타내었다. TMPET 및 AHM의 처리 농도가 실리카 표면에 도입되는 (meth)acrylate기에 미치는 영향을 FTIR, EA 및 고체 ¹³C CP/MAS NMR을 사용하여 체계적으로 진행하였으며, 개질된 실리카 나노입자를 고분자 나노 복합체의 충전제로 사용하는 연구는 다음에 발표할 예정이다.

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 3 시간 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 Aldrich 사의 bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine(BTMA, 90+%, Aldrich)을 사용하였고, 반응성이 있는 (meth)acrylate기를 도입하기 위하여 trimethylolpropane ethoxylate triacrylate(TMPET, M.W. = 428, Aldrich)와 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate(AHM, M.W. = 214, Aldrich)를 사용하였다. 모든 시약은 재 정제 없이 그대로 사용하였다.

BTMA를 이용한 실리카 표면개질 반응.¹¹ 500 mL 등근 플라스크에 ethanol과 탈이온수의 비율을 80 : 20(v/v%)으로 하여 300 mL를 첨가한 후, 유리마개로 막고 자석 교반기를 사용하여 300 rpm으로 10분간 균일하게 혼합하였다. 첨가되는 실리카 표면의 Si-OH기의 몰수와 BTMA의 몰수의 비가 1 : 2.6이 되도록 0.013 몰(4.44 g)의 BTMA를 등근 플라스크에 첨가한 후 300 rpm으로 10분간 가수분해시켰다. 가수분해 반응이 끝난 후 실리카 6.0 g(Si-OH 몰수 = 0.005 몰)을 round flask의 BTMA 용액에 넣고 300 rpm으로 교반하면서 30분간 표면개질 반응을 진행하였다. 반응이 끝나면 원심분리기(Rotofix32A, Hettich)를 이용하여 3000 rpm에서 30분 동안 원심분리하여 상층액은 버렸다. 에탄올/탈이온수(80 : 20 v/v%) 용액을 사용해서 2회 더 세척하고, 순수 에탄올을 사용

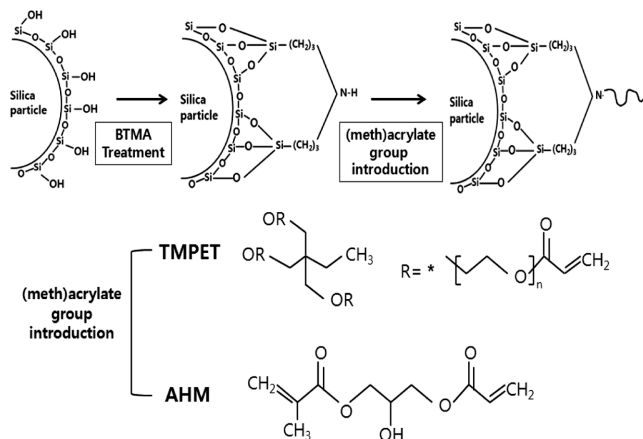


Figure 1. Synthesis scheme to introduce oligomer brush with reactive (meth)acrylate groups on the silica surface.

하여 3회 더 세척하였다. 원심분리 후 약 50 °C의 건조기에서 30분 건조 후 약 50 °C의 진공오븐에서 24시간 더 건조하였다.

BTMA로 표면개질된 실리카와 TMPET 및 AHM의 반응. BTMA로 처리된 실리카 4.0 g을 400 mL의 메탄올이 들어있는 등근 플라스크에 첨가하고 30분간 초음파(Branson, 3210)로 처리하여 균일하게 분산시켰다. 실리카 분산 후 실리카 처리에 사용한 BTMA의 몰수와 비교하여, TMPET와 AHM의 몰수가 각각 1, 2 및 4배(0.013, 0.026 및 0.052 몰)가 되도록 Table 1과 같이 변화시켜 가면서 반응시켰다. TMPET와 AHM 각각의 시약을 30분간 dropping funnel을 이용해 등근 플라스크에 주입 후 질소 분위기에서 3시간 동안 자석교반기를 이용하여 300 rpm으로 교반하면서 상온에서 반응시켰다. 반응이 끝난 용액은 3000 rpm에서 30분 동안 원심 분리시킨 후 상층액은 버렸다. Methanol 용매를 사용해서 5회 더 세척 및 원심분리한 후 약 50 °C의 건조기에서 30분간 건조 후 약 50 °C의 진공오븐에서 24시간 더 건조하였다.

TMPET 및 AHM의 원래(Pristine) 실리카 흡착 실험. 원래 실리카의 Si-OH와 TMPET 및 AHM의 (meth)acrylate의 C=O기와의 상호 작용을 확인하기 위하여, 원래 실리카 표면에 TMPET와 AHM이 물리적으로 흡착된 시료를 다음과 같이 제조하였다. 실리카 표면의 Si-OH 몰수와 상호작용 가능한 TMPET와 AHM의 비율을 맞추기 위하여 0.0008 몰의 Si-OH기를 가지는 원래 실리카 1g에 0.003 몰의 TMPET 1.39 g, 그리고 0.003 몰의 AHM 0.70 g을 각각 따로 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 TMPET 및 AHM의 반응. 순수한 BTMA의 -NH기와, TMPET와 AHM의 (meth)acrylate기와의 Michael 부가 반응 여부를 확인하기 위하여, BTMA의 몰수를 1로 하여 3개의 acrylate기가 있는 TMPET는 0.25, 0.5 및 1의 비로, 1개의 acrylate기와 1개의 methacrylate기가 있는 AHM은 0.5, 1 및 2의 비로 변화시켜 가며 반응시켰다. 10 mL 바이알 병에 순수한 TMPET와 AHM을 위의 몰 비로 각각 첨가하고 5 mL의 용매 CH₂Cl₂를 첨가하여 자석 교반기를 사용하여 300 rpm으로 5분간 완전 용해시켰다. 제조된 용액에 순수한 BTMA를 위 몰 비에 맞게 넣은 후 300 rpm으로 교반

하면서 30분간 반응시켰다. 반응한 용액을 NaCl window disk 위에 떨어뜨린 후, 용매인 CH₂Cl₂를 휘발시키기 위해 진공오븐에 약 50 °C로 12시간 건조하였다.

분석. 실리카 입자들의 개질반응을 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 ~0.03 g을 pellet 형태로 제조한 후 투과법으로 4000 ~ 400 cm⁻¹ 파수 범위에서 200회 스캔하여 4 cm⁻¹ 분해능으로 측정하였다. 액체 상태 NMR은 CDCl₃를 용매로 사용하였고, 고체상태 ¹³C NMR은 4 mm ZrO₂ rotor를 사용하여 회전 속도를 9 kHz로 CP/MAS법을 사용하여 측정하였다. TMS (tetramethylsilane)를 사용하여 calibration 하였다. EA는 시료의 C 및 N의 함량 %를 분석하였다.

결과 및 토론

TMPET의 몰 농도의 영향. BTMA로 개질된 실리카의 반응에 미치는 TMPET의 몰수 변화가 미치는 영향을 연구하기 위하여, BTMA로 개질한 실리카에 Table 1과 같이 TMPET를 0.013, 0.026 및 0.052 몰로 변화시키면서 각각 3시간 반응시킨 실리카 입자들의 FTIR 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)는 순수한 TMPET의 스펙트럼으로 3105, 3038, 2962, 2879, 1727, 1635, 1619 및 1462 cm⁻¹에서 피크들이 나타났으며, 3105 cm⁻¹ 피크는 =CH 신축, 3038 cm⁻¹ 피크는 =CH₂ 신축, 2962 cm⁻¹ 피크는 -CH₃ 비대칭 신축, 2879 cm⁻¹ 피크는 -CH₃ 대칭 신축, 1727 cm⁻¹ 피크는 C=O 신축,

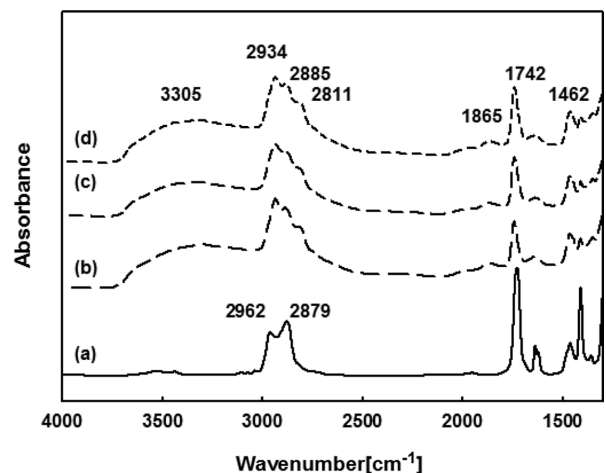


Figure 2. FTIR spectra of silica nanoparticles with different amounts of TMPET treatment: (a) pure TMPET; (b) 0.013 mol TMPET treatment for BTMA modified silica; (c) 0.026 mol TMPET treatment for BTMA modified silica; (d) 0.052 mol TMPET treatment for BTMA modified silica.

Table 1. Amounts of TMPET and AHM Used to Treat BTMA Modified Silica Nanoparticles

No. of mol	TMPET(g)	AHM(g)
0.013	5.56	2.78
0.026	11.13	5.56
0.052	22.26	11.13

1635 및 1619 cm⁻¹ 피크들은 acrylate기의 C=C 신축, 1462 cm⁻¹ 피크는 -CH₂의 굽힘 진동으로 판단된다. 0.013, 0.026 및 0.052 몰의 TMPET로 표면 처리된 실리카의 Figure 2(b), (c) 및 (d)의 FTIR 분석 결과에서는 3305, 2934, 2885, 2811, 1865, 1742, 1639 및 1462 cm⁻¹에서 피크들이 나타났다. 즉, 3305 cm⁻¹ 피크는 실리카의 BTMA 처리에 의해 도입된 -NH 신축이며 과량의 TMPET로 표면 처리한 후에도 피크의 크기는 줄었지만, 약하게 남아있는 것을 확인하였다. 또한 2934 cm⁻¹ 피크는 -CH₂의 비대칭 신축, 2885 cm⁻¹ 피크는 -CH₃의 대칭 신축, 2811 cm⁻¹ 피크는 -CH₂의 대칭 신축, 1865 cm⁻¹ 피크는 실리카의 overtone,¹² 1742 cm⁻¹ 피크는 C=O의 신축,¹³ 1639 cm⁻¹ 피크는 실리카 미반응 Si-OH 굽힘 및 실리카에 흡착된 물의 -OH 굽힘,¹² 1462 cm⁻¹ 피크는 -CH₂의 굽힘 진동으로 확인하였으며,¹⁴ 순수한 TMPET에서 나타났던 3105와 3038 cm⁻¹의 =CH₂ 및 =CH 피크와 1619 cm⁻¹에서 나타났던 C=C 피크가 사라진 것으로 보아 Michael 부가반응에 의해 불포화 acrylate의 C=C기가 대부분 포화된 것을 확인하였다. FTIR 스펙트럼의 변화를 정량적으로 나타내기 위하여 SiO₂의 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.

$$\text{면적비(Area Ratio, AR)} = \frac{\text{특정 파수의 피크 면적}}{1865 \text{ cm}^{-1} \text{의 피크 면적}} \quad (1)$$

Table 2에서 보면 반응시키는 TMPET의 몰수가 증가할수록 1742 cm⁻¹에서 나타나는 acrylate기의 C=O 피크의 AR 값은 4.46, 6.61 및 7.04로 점차 증가하였고, -CH₂ 굽힘 피크의 AR 값은 2.48, 2.82 및 2.96으로 증가하는 것을 확인하였다. 즉, 처리하는 TMPET의 몰수가 증가할수록 TMPET의 도입량도 증가하지만, 처리하는 TMPET의 몰수가 0.013 몰에서 0.026 몰로 증가하면, AR 값이 크게 증가하지만, 0.026 몰에서 0.052 몰로 증가하는 경우에는, AR 값의 증가 폭이 크지 않음을 알 수 있었다. 또한 이러한 반응을 EA로 확인하였는데 그 결과는 Table 3에 나타내었다. Table 3의 원소분석 결과에서 보면 반응시키는 TMPET의 몰수가 증가할수록 질소 함량은 1.54, 1.49 및 1.45%로 조금씩 줄어드는 것으로

Table 2. Peak Area Change with Different Amounts of TMPET

No. of mol	Peak area			Area ratio	
	1865 cm ⁻¹	1742 cm ⁻¹	1462 cm ⁻¹	$\frac{1742 \text{ cm}^{-1}}{1865 \text{ cm}^{-1}}$	$\frac{1462 \text{ cm}^{-1}}{1865 \text{ cm}^{-1}}$
0.013	1.95	8.70	4.84	4.46	2.48
0.026	2.17	17.34	6.14	6.61	2.82
0.052	1.42	9.99	4.20	7.04	2.96

Table 3. Elemental Analysis Results of TMPET Treatment for BTMA Modified Silica Nanoparticles

No. of mol	N(%)	C(%)
0.013	1.54	12.71
0.026	1.49	12.97
0.052	1.45	13.45

나타났다. 이는 도입되는 TMPET의 함량이 증가함으로써, TMPET를 구성하는 수소, 탄소 및 산소 함량이 증가하여 상대적으로 질소함량이 감소한 것으로 보인다. 또한 탄소 함량은 12.71, 12.97 및 13.45%로 조금씩 증가해 이는 도입되는 TMPET의 탄소에 의한 탄소함량 증가로 생각된다.

순수한 TMPET와 원래 실리카의 흡착 실험. 물리적으로 원래 실리카 표면에 흡착되는 TMPET가 FTIR 스펙트럼에 미치는 영향을 연구하기 위하여, TMPET가 물리적으로 흡착된 시료를 제조하여 측정된 FTIR 스펙트럼들을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)는 순수한 TMPET, Figure 3(b)는 TMPET로 흡착된 원래 실리카, Figure 3(c)는 BTMA로 개질된 실리카를 TMPET로 처리한 실리카의 스펙트럼들을 각각 나타내었다. Figure 3(a)와 Figure 3(b)의 C=O 피크를 비교하여 보면, 순수한 TMPET에서 1727 cm⁻¹에서 나타났던 C=O 피크가 실리카에 흡착된 TMPET는 1721 cm⁻¹으로 이동하여 나타났다. 이는 TMPET가 실리카에 흡착됨으로써 TMPET의 C=O와 원래 실리카 표면의 Si-OH가 수소 결합을 하여 1721 cm⁻¹으로 피크가 파수가 낮은 방향으로 이동한 것으로 생각된다.¹⁷ 그러나 BTMA의 -NH기와 TMPET의 acrylate기가 Michael 부가반응하는 경우의 스펙트럼인 Figure 3(c)에서는 acrylate의 C=C가 Michael 부가반응에 의해 C-C

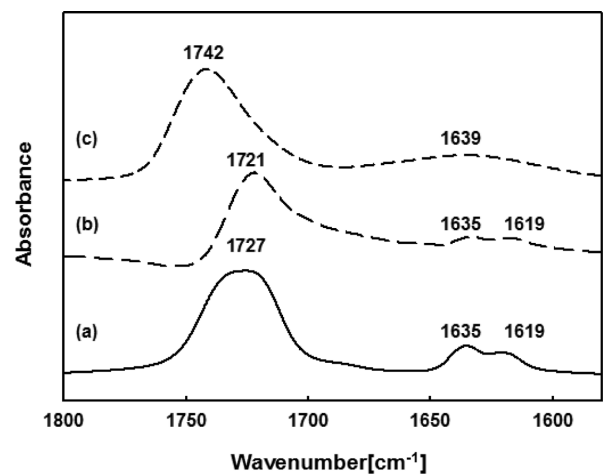


Figure 3. FTIR spectra of: (a) pure TMPET; (b) TMPET adsorbed on the pristine silica; (c) 0.013 mol TMPET treatment for BTMA modified silica (in the 1800~1550 cm⁻¹ region).

포화 결합으로 변화함으로써 C=O 피크가 1727에서 1742 cm⁻¹로 이동한 것을 확인하였다.¹⁷ 즉, TMPET의 acrylate기의 C=C기는 BTMA로 개질된 실리카 표면의 -NH기와 Michael 부가반응으로 포화된 acrylate기로 전환하여, C=C와 C=O 사이의 공액 현상이 없어져서 C=O의 피크가 파수가 높은 방향으로 이동한 것으로 판단된다.¹⁷ 또한 Figure 3(a)와 (b)에서 보면 1619와 1635 cm⁻¹에서 나타나는 acrylate기의 C=C 결합에 의한 두 개의 피크가 Figure 3(c)에서는 1619 cm⁻¹ 피크가 없어지고 1639 cm⁻¹에서 피크가 나타났다. 1639 cm⁻¹ 피크는 실리카 표면의 Si-OH 굽힘 및 흡착된 물의 -OH 굽힘으로 판단되기 때문에, Michael 부가반응으로, TMPET의 불포화 acrylate의 C=C 결합이 BTMA로 개질된 실리카의 -NH기와 반응하여 대부분 포화되는 것을 나타낸다.

순수한 BTMA와 순수한 TMPET의 반응. 액체상태에서 순수한 BTMA의 -NH기와 TMPET의 3개의 acrylate기와의 Michael 부가반응 여부를 확인하기 위하여, BTMA의 몰수를 1로 기준으로 하였을 때 TMPET의 몰을 0.25, 0.5 및 1(C=C/-NH 비는 0.75, 1.5 및 3)로 변화시켜가며 반응하여 측정된 FTIR 스펙트럼을 Figure 4에 각각 나타내었다. Figure 4(a)에는 순수한 TMPET의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. Figure 4(b), (c) 및 (d)에서는 TMPET/BTMA 몰 비를 0.25, 0.5 및 1.0으로 변화시키면서 반응시킨 생성물의 FTIR 스펙트럼들이다. Figure 4(b), (c) 및 (d)에서 보면, TMPET/BTMA의 몰 비가 증가할수록 C=O 피크는 1735, 1730 및 1728 cm⁻¹로 이동하는데 이는 TMPET의 몰 비가 가장 낮은 0.25의 경우 TMPET의 acrylate기가 BTMA의 -NH기와 Michael 부가반응에 의하여 포화되어 1735 cm⁻¹로 파수가 높은 방향으로 피크가 이동하였고, TMPET의 몰수가 증가할수록 TMPET의 3개 acrylate기가 상대적으로 적게 반응하여

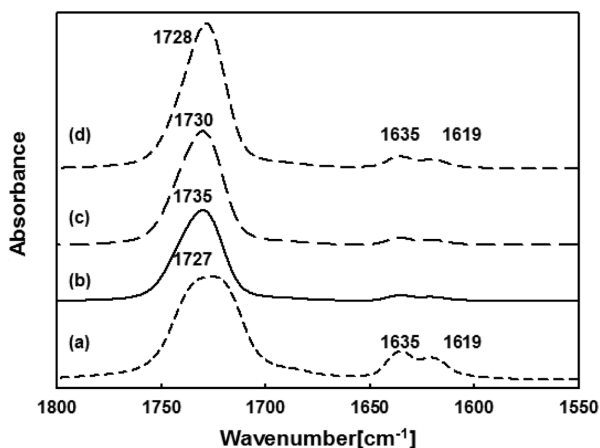


Figure 4. FTIR spectra of: (a) pure TMPET; (b) (# of TMPET mol)/(# of BTMA mol) = 0.25; (c) (# of TMPET mol)/(# of BTMA mol) = 0.5; (d) (# of TMPET mol)/(# of BTMA mol) = 1 (in the 1800~1550 cm⁻¹ region).

Table 4. Peak Area Change with TMPET/BTMA Treatment Ratio

TMPET/ BTMA molar ratio	Peak area		Area ratio
	1725 cm ⁻¹	1635~1619 cm ⁻¹	$\frac{1635\sim 1619\text{ cm}^{-1}}{1725\text{ cm}^{-1}}$
0.25/1	7.21	0.13	0.018
0.5/1	17.39	0.95	0.055
1/1	23.32	1.90	0.081
1/0	62.02	11.15	0.180

C=O 피크가 파수가 높은 방향으로 적게 이동한 것으로 판단된다. 또한 순수한 TMPET에 존재하는 acrylate의 C=C 결합이 1635 및 1619 cm⁻¹ 2개 피크로 나타났으며,¹⁸ 이러한 C=C 피크의 변화를 정량적으로 나타내기 위하여 1727 cm⁻¹의 C=O 피크 면적을 기준으로 C=C의 2개 피크가 중첩된 1635~1619 cm⁻¹ 면적 비를 계산하여 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보면 TMPET/BTMA의 몰 비가 증가할수록 {C=C 피크 면적/C=O 피크 면적} 비가 0.018, 0.055 및 0.081로 점차 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 순수한 TMPET의 AR 값은 0.180이다. 즉, TMPET/BTMA의 몰 비가 증가할수록 BTMA의 -NH기와 반응하는 TMPET의 acrylate기의 비율이 줄어드는 것을 확인하였다.

TMPET 처리에 의한 BTMA 개질 실리카의 ¹³C CP/MAS NMR 분석. BTMA로 개질된 실리카를 TMPET를 사용하여 처리함으로써 도입되는 acrylate기의 구조를 분석하기 위하여 CP/MAS 법으로 고체 ¹³C NMR 분석을 실시하였다. 순수한 TMPET는 CDCl₃에 용해하여 액체 ¹³C NMR 분석을 행하였고, BTMA로 개질한 실리카를 TMPET로 반응시킨 실리카는 CP/MAS 법으로 고체 ¹³C NMR 분석을 실시하여 Figure 5에 각각 나타내었다. Figure 5(a)의 순수한 TMPET의 ¹³C NMR 스펙트럼에서는 166-165 ppm에서 C=O 피크, 130-128 ppm에서 C=C 피크, 77-69 ppm에서 -OCH₂ 피크, 65-63 ppm에서 -CH₂O 피크, 43-42 ppm에서 -CH₂ 및 23-22 ppm에서 -CH₃ 피크들이 나타났으며, Figure 5(b)의 BTMA로 개질한 실리카를 TMPET 0.013 몰로 처리한 실리카의 고체 NMR 스펙트럼에서는 171.1 ppm에서 C=O 피크, 70.6 ppm에서 -OCH₂ 피크, 61.1 ppm에서 -CH₂O 피크 및 23.2 ppm에서 -CH₃ 피크 구조로 TMPET가 도입된 것을 확인하였고,^{19,20} 순수한 TMPET에서 나타나는 C=C 피크가 TMPET로 처리한 BTMA 개질 실리카에서는 거의 사라진 것으로 보아 TMPET의 3개의 acrylate기 대부분이 BTMA층의 -NH기와 Michael 부가반응한 것을 확인할 수 있었다. 나머지 42.4, 29.6 및 10.6 ppm 피크들은 BTMA 표면개질로 인하여 도입된 -CH₂ 구조로 확인할 수 있으며,²¹ 50.6 ppm에서 나타난 -OCH₃ 피크는 TMPET 표면개질 반응 후에도 BTMA의 가수분해 반

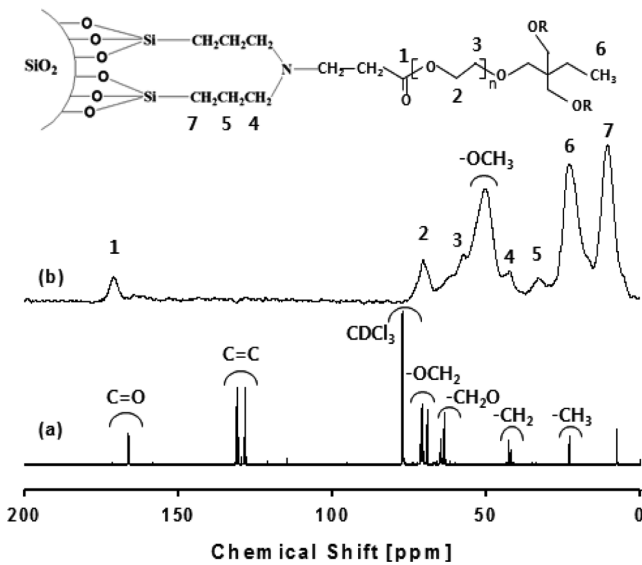


Figure 5. ¹³C NMR spectra of: (a) pure TMPET; (b) 0.013 mol TMPET treatment for BTMA modified silica.

용하지 않은 -OCH₃가 일부 남아 있음을 나타내고 있다.

AHM 몰 농도의 영향. Methacrylate기와 acrylate기를 각각 1개씩 가지는 AHM을 사용하여, AHM의 몰수 변화가 BTMA로 개질된 실리카의 N-H기와의 반응에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 1차로 BTMA로 개질한 실리카에 AHM을 0.013 몰, 0.026 몰 및 0.052 몰로 변화시키면서 각각 3시간 반응시킨 실리카 입자들의 FTIR 측정 결과를 Figure 6에 각각 나타내었다. Figure 6(a)는 순수한 AHM의 스펙트럼으로 3487, 3108, 3040, 2958, 2931, 2897, 1720, 1635, 1621, 1454, 및 1408 cm⁻¹에서 피크들이 나타났으며, 3487 cm⁻¹ 피크는 -OH의 신축, 3108 cm⁻¹ 피크는 =CH₂의 신축, 3040 cm⁻¹ 피크는 =CH 신축, 2958 cm⁻¹ 피크는 -CH₃ 비대칭 신축, 2931 cm⁻¹ 피크는 -CH₂ 비대칭 신축, 2897 cm⁻¹ 피크는 -CH₃ 대칭 신축, 1720 cm⁻¹ 피크는 C=O 신축, 1635 및 1621 cm⁻¹ 피크는 C=C의 신축, 1454 및 1408 cm⁻¹ 피크는 -CH₂ 굽힘 진동을 확인하였다. 0.013 몰, 0.026 몰 및 0.052 몰의 AHM로 표면 처리한 실리카의 Figure 5(b), (c) 및 (d)의 FTIR 분석 결과에서는 3305, 3108, 2934, 2885, 2811, 1865, 1735, 1636, 1462 및 1410 cm⁻¹에서 피크들이 나타났다. 3305 cm⁻¹ 피크는 BTMA 처리로 인한 -NH 신축으로 AHM 처리한 후에도 일부 남아있으며, 3108 cm⁻¹ 피크는 =CH₂ 비대칭 신축, 2934 cm⁻¹ 피크는 -CH₂ 비대칭 신축, 2885 cm⁻¹ 피크는 -CH₃ 대칭 신축, 2811 cm⁻¹ 피크는 -CH₂ 대칭 신축, 1865 cm⁻¹ 피크는 실리카의 overtone, 1735 cm⁻¹ 피크는 C=O 신축, 1636 cm⁻¹ 피크는 C=C 신축, 1462 및 1410 cm⁻¹ 피크는 -CH₂ 굽힘 진동으로 확인하였으며, 순수한 AHM에서 나타났던 3108 cm⁻¹와 3040 cm⁻¹ 피크 중 표면 개질한 실리카에서는 3040 cm⁻¹

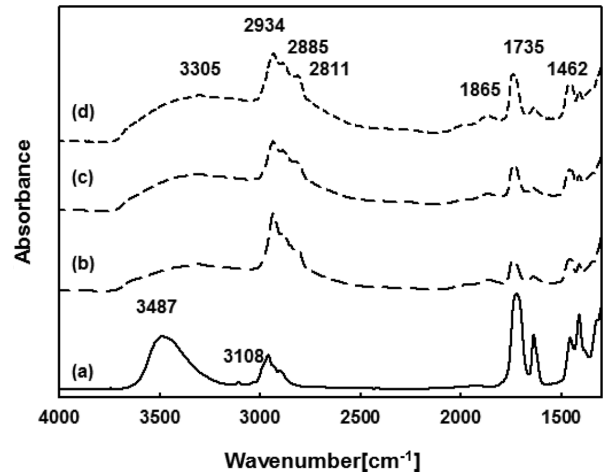


Figure 6. FTIR spectra of BTMA modified silica nanoparticles with different amounts of AHM treatment: (a) pure AHM; (b) 0.013 mol AHM treatment for BTMA modified silica; (c) 0.026 mol AHM treatment for BTMA modified silica; (d) 0.052 mol AHM treatment for BTMA modified silica.

피크가 사라진 것으로 보아 acrylate기의 =CH가 Michael 부가반응에 의하여 포화되었음을 확인하였고, 3108 cm⁻¹ =CH₂ 피크는 약하게 나타나는 것으로 보아 methacrylate기의 =CH₂ 불포화가 남아 있음을 확인함으로써 AHM의 acrylate기는 실리카 표면의 -NH기와 반응하지만, AHM의 methacrylate기는 남아 있는 것을 확인할 수 있었다.¹⁸ 식 (1)에 의해 계산된 AR 값을 나타낸 Table 5를 보면 처리하는 AHM의 몰수가 증가하면 (meth)acrylate기의 C=O 면적 비는 3.93, 5.01 및 5.60으로 점차 증가하였고, -CH₂ 굽힘 피크의 면적 비는 2.62, 2.57 및 2.53으로 큰 차이가 없는 것을 확인하였다. 즉, 반응에 사용된 AHM의 몰수가 0.013 몰에서 0.026 몰로 증가하면 AHM의 도입이 크게 증가하지만, AHM의 몰수가 0.026 몰에서 0.052 몰로 증가하면 AHM의 도입량은 증가하지만 증가 폭은 크지 않는 것을 확인하였다. 또한 이러한 반응을 EA 분석으로 확인하였는데 그 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6의 원소분석 결과에서 보면 처리하는 AHM의 몰수가 증가할수록 질소 함량은 1.78, 1.68 및 1.67%으로 조금 감소하였으며 이는 반응하는 AHM의 함량이 증가함으로써,

Table 5. Peak Area Change with Different Amounts of AHM

No. of mol	Peak area			Area ratio	
	1865 cm ⁻¹	1735 cm ⁻¹	1462 cm ⁻¹	1735 cm ⁻¹ / 1865 cm ⁻¹	1462 cm ⁻¹ / 1865 cm ⁻¹
0.013	2.53	9.94	6.64	3.93	2.62
0.026	2.00	10.02	5.14	5.01	2.57
0.052	2.06	11.52	5.21	5.60	2.53

Table 6. Elemental Analysis Results of AHM Treatment for BTMA Modified Silica Nanoparticles

No. of mol	N(%)	C(%)
0.013	1.78	11.21
0.026	1.68	11.72
0.052	1.67	11.80

AHM을 구성하는 수소, 탄소 및 산소의 함량이 증가하여, 상대적으로 BTMA에 포함되어 있는 질소함량이 감소한 것으로 보이며, 탄소 함량은 11.21, 11.72 및 11.80%로 조금씩 증가해, 위 FTIR 결과와 같은 경향을 나타내었다.

순수한 AHM과 원래 실리카의 흡착 실험. 물리적으로 원래 실리카 표면에 흡착되는 AHM이 FTIR 스펙트럼에 미치는 영향을 연구하기 위하여, AHM이 실리카 표면에 물리적으로 흡착된 시료를 제조하여 측정된 FTIR 스펙트럼들을 Figure 7에 나타내었다. Figure 7(a)는 순수 AHM, Figure 7(b)는 AHM으로 흡착된 원래 실리카, Figure 7(c)는 BTMA로 개질된 실리카를 AHM으로 처리한 실리카의 스펙트럼들을 각각 나타내었다. Figure 7(a)의 순수한 AHM은 C=O 피크가 1720 cm⁻¹에서 나타났으며, Figure 7(b)의 AHM이 흡착된 실리카의 피크는 1722 cm⁻¹이지만 파수가 낮은 쪽으로 피크가 넓게 나타났는데, 이는 실리카의 Si-OH기가 순수한 AHM의 acrylate기 및 methacrylate기의 C=O와 수소 결합하여 파수가 낮은 방향으로 이동함으로써 피크가 넓게 나타나는 것으로 보인다. Figure 7(c)의 경우에는 AHM의 acrylate기의 C=C기가 BTMA의 -NH기와 Michael 부가반응에 의해 포화됨으로써 C=O기가 피크가 1741 cm⁻¹로 이동하여 나타났다. 또한 C=O 피크의 FWHH(full width at half height)는 Figure 7(a)의 순수한 AHM은 57.4 cm⁻¹, Figure 7(b)의 AHM

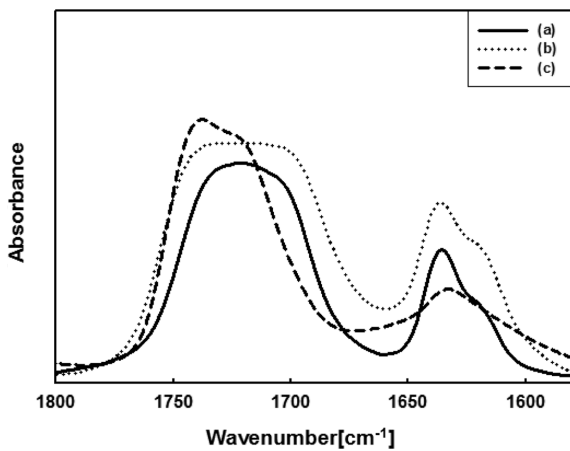


Figure 7. FTIR spectra of: (a) pure AHM; (b) AHM adsorbed on the pristine silica; (c) 0.013 mol AHM treatment for BTMA modified silica (in the 1800~1550 cm⁻¹ region).

으로 흡착된 실리카는 70.1 cm⁻¹로 순수한 AHM 보다 우측으로 더욱 넓게 나타나 FWHH가 가장 크게 나타났다. 그러나 Figure 7(c)의 FWHH는 46.90 cm⁻¹으로 가장 작게 나타났으며, 이는 Michael 부가반응으로 AHM의 acrylate기의 C=C가 포화되어, 파수가 높은 방향으로 피크가 이동한 것을 확인하였다. Figure 7(a) 및 (b)에서 존재하는 C=C 구조의 1635 및 1620 cm⁻¹ 피크 중 Figure 7(c)에서는 1620 cm⁻¹에서 피크가 거의 사라짐을 확인하였다. Acrylate기의 C=C 신축은 1635 및 1620 cm⁻¹의 2개 피크가 나타나지만, methacrylate의 C=C 신축은 1635 cm⁻¹에서 1개 피크만 나타나는 것으로 알려져 있다.¹⁸ 따라서 AHM의 acrylate기에 있는 C=C 결합은 Michael 부가반응에 의해 포화되고 AHM의 다른 쪽에 결합되어 있는 methacrylate기의 C=C 결합은 Michael 부가반응이 일어나지 않아서 methacrylate의 C=C기는 불포화되어 남아 있는 것으로 판단된다.

순수한 BTMA와 순수한 AHM의 반응. 순수한 BTMA의 -NH기와 순수한 AHM에 있는 1개의 methacrylate기와 1개의 acrylate기와의 Michael 부가반응 여부를 확인하기 위하여, BTMA의 물을 1로 기준으로 하여 AHM의 몰수를 0.5, 1 및 2로 변화시켜 가며 (acrylate 및 methacrylate의 C=C/N-H 비는 각각 0.5, 1 및 2) 반응시켜 측정된 FTIR 스펙트럼들을 Figure 8에 각각 나타내었다. Figure 8(a)는 순수한 AHM의 스펙트럼으로 C=O 피크가 1720 cm⁻¹에서 나타났으며, Figure 7(b), (c) 및 (d)에서는 AHM/BTMA의 몰 비가 증가 할수록 상대적으로 포화되는 C=O기는 줄어들기 때문에 1739 cm⁻¹의 C=O기 피크 세기는 점차 줄어들고 1725 cm⁻¹ 피크 세기는 상대적으로 점점 증가하는 것으로 나타났다. 1739 cm⁻¹ 피크는 포화된 acrylate기의 C=O기 피크이며, 1725 cm⁻¹ 피크는 불포화된 (meth)acrylate기의 C=O 신축 피크이다. 즉, 순수한

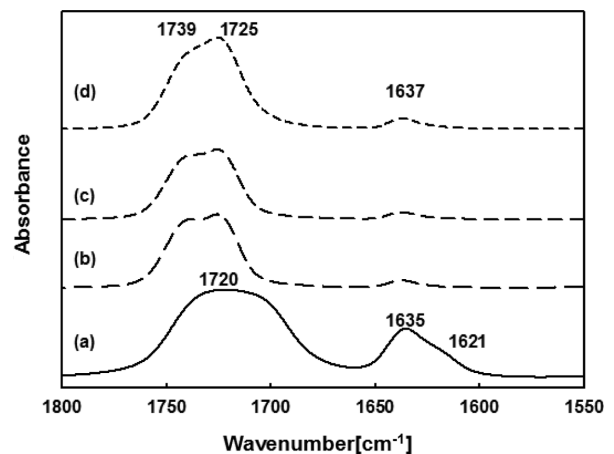


Figure 8. FTIR spectra of (a) Pure AHM; (b) (# of AHM mol)/(# of BTMA mol) = 0.5; (c) (# of AHM mol)/(# of BTMA mol) = 1; (d) (# of AHM mol)/(# of BTMA mol) = 2 (in the 1800~1550 cm⁻¹ region).

Table 7. Peak Area Change with AHM/BTMA Treatment Ratio

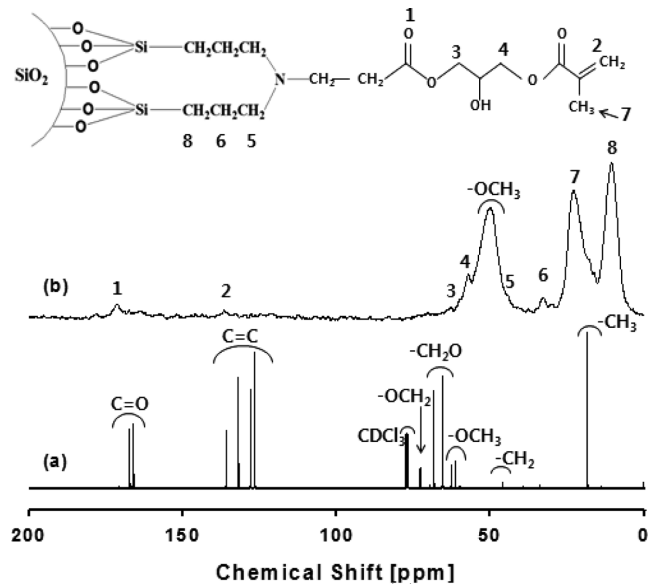
AHM/BTMA molar ratio	Peak area		Area ratio
	1725 cm ⁻¹	1635~1621 cm ⁻¹	$\frac{1635\sim 1621\text{ cm}^{-1}}{1725\text{ cm}^{-1}}$
0.25 / 1	15.94	0.73	0.046
0.5 / 1	15.07	0.69	0.046
1 / 1	19.94	1.06	0.053
1 / 0	49.68	11.97	0.241

BTMA와 AHM을 반응시키면, AHM의 acrylate기의 C=C는 Michael 부가반응에 의해 포화되어서 포화 C=O 신축을 나타내고, AHM의 methacrylate기의 C=C기는 본 실험조건에서 Michael 부가반응이 일어나지 않아 불포화 C=O 신축 진동을 나타내기 때문에 판단된다.

AHM/BTMA의 몰 비가 증가할수록 AHM의 acrylate기의 C=C는 Michael 부가반응에 의해 포화되고, AHM을 과량 사용해 미반응된 acrylate기와 Michael 부가반응성이 없는 methacrylate기가 증가해 상대적으로 1725 cm⁻¹ 피크가 증가해 보이는 것으로 나타났다. 또한 Figure 7(a)의 순수한 AHM에서 C=C기는 1635 및 1621 cm⁻¹ 피크로 나타나며, 1635 및 1621 cm⁻¹ 피크는 acrylate기의 C=C기, 1635 cm⁻¹는 (meth)acrylate기의 C=C기이다. Figure 7(b), (c) 및 (d)에서는 1621 cm⁻¹ 피크가 shoulder로 나타나는데 이는 AHM의 acrylate기는 Michael 부가반응하여 피크가 감소하기 때문에 피크가 shoulder된 것이며, AHM의 methacrylate기는 Michael 부가반응을 하지 않아 1635 cm⁻¹는 피크가 상대적으로 크게 나타나는 것으로 판단된다.¹⁸

또한 C=C 피크의 변화를 정량적으로 나타내기 위하여 1725 cm⁻¹의 C=O 피크를 기준으로 C=C의 2개 피크가 중첩된 1635~1621 cm⁻¹ 면적을 계산하여 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 보면 AHM/BTMA의 몰 비가 증가할수록 {C=C 피크 면적/C=O 피크 면적} 비가 0.046, 0.046 및 0.053로 점차 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 순수한 AHM의 AR 값은 0.241이다. 즉, AHM/BTMA의 몰 비가 증가할수록 BTMA의 -NH기와 반응하는 AHM의 acrylate 기의 비율이 줄어드는 것을 확인하였다.

BTMA로 개질된 실리카를 AHM으로 처리한 실리카의 ¹³C CP/MAS NMR 분석. BTMA로 개질된 실리카를 AHM을 사용하여 처리할 때 도입되는 (meth)acrylate기의 구조를 분석하기 위하여 CP/MAS 법으로 고체 ¹³C NMR 분석을 실시하였다. 순수한 AHM은 CDCl₃에 용해하여 액체 ¹³C NMR 분석을 행하였고, BTMA로 개질된 실리카를 AHM으로 표면 반응시킨 실리카는 CP/MAS 법으로 고체 ¹³C NMR 분석을 실시하여 Figure 9에 각각 나타내었다. Figure 9(a)의 순수

**Figure 9.** ¹³C NMR spectrum: (a) pure AHM; (b) 0.013 mol AHM treatment for BTMA modified silica.

AHM의 NMR 스펙트럼에서는 168-165 ppm에서 C=O 피크, 136-127 ppm에서 C=C 피크, 72-68 ppm에서 -OCH₂ 피크, 65-63 ppm에서 -CH₂O 피크, 46 ppm에서 -CH₂ 피크 및 18 ppm에서 -CH₃ 피크들이 나타났으며, Figure 9(b)의 0.013 몰의 AHM로 처리한 실리카의 고체 NMR 스펙트럼에서는 171.1 ppm에서 C=O 피크, 136.6 ppm에서 C=C 피크, 62.8 ppm에서 -OCH₂ 피크, 57.1 ppm에서 -CH₂O 피크 및 22.9 ppm에서 -CH₃ 피크 구조가 나타나 AHM이 도입된 것을 확인하였다.^{19,20} 또한 AHM으로 표면처리한 실리카에서 C=C 피크가 136-127 ppm에서 나타난 것으로 보아 AHM의 acrylate기의 C=C는 BTMA층의 -NH기와 Michael 부가반응하고, AHM의 methacrylate기의 C=C는 본 반응조건에서는 반응성이 없어서 C=C 구조가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 41.0, 30.3 및 10.6 ppm 피크들은 BTMA 표면개질로 인한 -CH₂ 구조로 확인할 수 있었으며,²¹ 50.0 ppm에서 -OCH₃의 피크가 나타나 AHM 표면 개질 반응 후에도 BTMA의 가수분해 반응되지 않은 -OCH₃가 일부 남아 있음을 확인하였다.

결론

본 연구에서는 BTMA를 사용하여 표면 개질한 실리카에 중합 반응이 가능한 반응성 (meth)acrylate기를 도입하기 위하여 TMPET와 AHM의 몰 농도를 변화시키면서 BTMA로 개질된 실리카를 처리하였다. TMPET와 AHM으로 처리된 실리카를 정량적으로 분석하기 위하여 FTIR, EA 및 고체 CP/MAS ¹³C NMR 분석을 통해서 반응 생성물을 확인하였

다. BTMA로 개질된 실리카를 1분자에 동일한 3개의 acrylate기를 가진 TMPET로 처리하면 BTMA의 -NH기와 TMPET의 acrylate기 대부분이 Michael 부가반응하는 것을 알 수 있었다. 1개의 acrylate기와 1개의 methacrylate기를 각각 가지는 AHM을 사용하여 BTMA로 개질된 실리카를 처리하면, BTMA의 -NH기와 acrylate기는 Michael 부가반응이 용이하게 일어나지만 methacrylate기는 거의 반응하지 않는 것을 알 수 있었다.

즉, BTMA로 개질된 실리카를 TMPET로 처리하면, 순수 TMPET와 BTMA를 액체 상태에서 반응시키는 것과는 달리 TMPET 1분자당 3개씩 결합되어 있는 acrylate기 대부분이 BTMA의 -NH기와 Michael 부가반응이 일어나는 것을 확인하였다. 따라서 BTMA로 처리한 실리카에 Michael 부가반응으로 반응성 (meth)acrylate기를 도입하기 위하여서는 AHM과 같이 Michael 부가반응성이 있는 acrylate기와 Michael 부가반응성이 없는 methacrylate기를 각각 1개씩 가지는 AHM을 사용하는 것이 필요함을 확인하였다.

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

참 고 문 헌

1. M. Alexandre and P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000).
2. S. W. Jin, K. H. Yu, and H. I. Kim, *Polymer(Korea)*, **28**, 487 (2004).
3. J. K. Lee, S. Y. Kim, and C. S. Ju, *J. Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 30 (2012).
4. S. H. Lim, J. Y. Chang, M. J. Han, S. M. Hong, M. K. Um, and S. H. Hwang, *Polymer Science and Technology*, **19**, 530 (2008).
5. S. Minakata and M. Komatsu, *Chem. Rev.*, **109**, 711 (2009).
6. E. F. Vansant, P. Van Der Voor, and K. C. Vrancjen, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
7. Gelest, Inc., *Silane Coupling Agents*, Mossisville, PA, USA, 2006.
8. United Chemical Technologies, Inc., *Silane Coupling Agent Guide*, Bristol, PA, USA.
9. R. H. Halvorson, R. L. Erickson, and C. L. Davidson, *Dental Materials*, **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, *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Chap. 7 (2004).
18. N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, Third edition, San Diego, p 304 (1990).
19. A. S. Brar, S. Hooda, and A. K. Goayl, *J. Mol. Struct.*, **828**, 25 (2007).
20. A. S. Brar and M. Markanday, *J. Polymer*, **46**, 11527 (2005).
21. M. A. Wahab, I. Kim, and C. S. Ha, *J. Solid State Chem.*, **177**, 3439 (2004).