

Alcohol 과 Silane 으로 處理한 Silica 의 表面特性

金 涼 澤 · 李 東 鎬 · 孫 宗 洛
慶北大學校 工科學大學 工業化學科

(1982 년 2 월 22 일 접수)

Surface Characteristics of Silica Treated with Alcohols and Silanes

Jong-Taik Kim, Dong-Ho Lee and Jong-Rack Sohn
Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Kyoungpook National University, Teagu 635, Korea

(Received; February 22, 1982)

要 約

silica 의 表面을 alcohol 과 silane 으로 處理하여 疎水性 silica 로 만들었으며, 疎水性 silica 의 表面을 IR spectra, 水分 및 propane 에 對한 吸着, 表面積의 測定 및 DTA 등으로 研究하였다. alcohol 로 處理된 silica 를 IR spectra 로 檢討한 結果 3750cm^{-1} 의 silanol group 에 의한 peak 가 減少함에 따라 $2985\sim 2860\text{cm}^{-1}$ 의 alkyl group 에 의한 peak 는 增加하였다. 그리고 silica 를 silane 으로 處理한 경우에도 유사한 結果를 나타내었으며 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 의 反應溫度에서 反應이 最高로 잘 일어났다.

處理된 silica 의 水分吸着量은 未處理된 silica 에 비하여 현저히 減少하였으며, 表面에 置換된 methyl group 이 방대할수록 水分吸着量이 減少하였다. propane 氣體에 對한 吸着量은 monomethylsilane 으로 處理된 silica 가 가장 많았으며, dimethylsilane 이나 trimethylsilane 으로 處理된 silica 는 表面에 置換된 방대한 alkyl group 으로 인하여 propane 의 吸着을 방해하였다. 그리고 propane 에 對한 吸着熱은 monomethylsilane 으로 處理된 silica 의 경우에는 8.2kcal/mole 값을 나타내었으나 그 외의 물질로 처리된 silica 는 $4\sim 5\text{kcal/mole}$ 의 값을 나타내었다.

處理된 silica 의 表面積은 置換된 alkyl group 이 silica 의 micro pore 를 덮어싸서 氣孔 내의 酸素의 吸着을 방해하므로 $174\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 으로 減少되었다. 또한 DTA 曲線을 檢討한 結果 處理된 silica 는 未處理된 silica 에 비하여 水分의 脫着에 의한 吸熱 peak 가 현저하게 감소되었다.

ABSTRACT

The surface hydroxyl groups of silica have been modified by the treatment of chlorosilanes and alcohols. And the hydrophobic properties of the silica have been studied by IR spectra, propane and water adsorption, surface area, and DTA.

Alcohol modified silica exhibited OH absorption band shift from 3750cm^{-1} to lower frequency along with the increment of alkyl absorption bands at $2985\sim 2860\text{cm}^{-1}$. Similar results were observed with silane treatment, showing most optimum treatment temperature at $200\sim 250^\circ\text{C}$. The adsorption tendency of treated silica toward water were significantly less than untreated silica in the decreasing order of monomethylsilane > dimethylsilane > trimethylsilane.

Adsorption properties of propane gas to the methyl-hydrogen silane treated silica proved to be the best adsorbent to the gas with active hydrogen adsorption site. Others, however, hardly proved themselves to be better adsorbent than untreated silica except ethyl alcohol treated silica. These results are attributed to the hindrance of bulky groups such as dimethyl or trimethyl. The heat of adsorption for propane gas on the monomethylsilane treated silica was 8.2Kcal/mole , while the other silicas treated by the others was $4\sim 5\text{Kcal/mole}$.

The surface area of treated silica decreased to $174\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ because of the alkyl groups covering the micro pore of silica and hindering the adsorption of oxygen into the interior of pore volume.

In the DTA curves of the trimethylsilane and ethyl alcohol treated silica, it was found that the peak intensity due to the desorption of water remarkably decreased and the endothermic peaks due to the decomposition of surface substituted groups appeared at 480°C , 530°C , and 630°C .

1. 序 論

silica의 表面構造에 對한 研究는 實用的으로 나 理論的으로 매우 重要하기 때문에 상당히 오래전부터 행하여져왔다.^{1~6)} silica表面은 普通 hydroxyl group 층과 吸着된 水分으로 덮여져 있으며, 높은 溫度에서 加熱하면 이들 대부분의 층은 除去되나 얼마간의 OH group 들은 좀처럼 除去되지 않는다. 이 OH group 을 다른 group 으로 치환시키면 silica의 吸着 및 다른 性質이 變化된다. silica 表面構造에 관한 많은 지식은 表面積이 큰 silica의 IR spectra로부터 얻어졌다. Peri와 Hensley⁷⁾는 silica의 表面構造에 對해서 IR spectra로 研究한 結果 充分히 水和된

silica의 表面에는 silicon 原子當 2個의 hydroxyl group 을 가지고 있다는 事實을 확인하였다. 그리고 400°C 로 加熱된 silica는 95% 이상이 paired hydroxyl group 을 가지고 있으며, 600°C 로 加熱된 것은 85%로 減少되었음을 확인하였다.

Hair와 Hertl⁸⁾은 400°C 에서 여러 時間동안 脫氣한 silica의 IR spectra를 검토한 結果 3751cm^{-1} 와 3743cm^{-1} 에서 나타나는 geminal OH group이 40%에 해당하고 3747cm^{-1} 에 나타나는 single OH group이 60%에 해당하는 것을 알았다. 그리고 3751cm^{-1} 의 geminal OH group이 single OH group보다 chlorosilane과의 反應이 더 잘 일어남을 확인하였다.

工業用 一般 silica gel⁹⁾은 表面積이 $200\sim 600$

m²/g 이며, 세공용적이 0.2~1.0 ml/g 에 달하며, 평균 細孔의 직경은 20~10 Å 程度の 微細孔으로 알려져 있다. 特히 細孔內의 構造는 分子吸着에 重要な 역할을 하는 反面에 全體의 表面構造는 충전제로서의 역할을 좌우하게 된다. silica 表面全體에 분포되어 있는 表面 hydroxyl group 은 親水性이며 熱적으로나 化學적으로 不安定하여 silica 自體를 충전제로 使用하는데 문제가 된다. 따라서 silica 의 表面을 반응物質로 처리하여 表面의 性質을 변화시킴이 필요해 진다.

silica 表面을 silane 化合物로 처리된 것은 高分子物質의 coupling agent 와 chromatography 에서 surface deactivating agent 로 使用되며^{10~12} alcohol 로 처리된 것은 silica 表面이 親水性에서 疎水性으로 변화되므로 grease 의 增粘劑 및 顔料 등의 表面加工에 使用된다.^{13~14}

本研究에 있어서는 silica 의 表面을 여러 silane 化合物 및 alcohol 로 處理하여 疎水性 silica 를 製造할 때에 최적 製造條件을 찾음과 동시에 處理된 silica 의 表面分子構造, 表面積의 변화, 異物質에 對한 吸着 및 反應熱 그리고 熱의 安定性 등을 검토하는 것을 目的으로 하고 있다.

II. 實 驗

(1) 試 藥

사용된 silica 는 粒子의 크기가 0.08 μ, 密度가 2.3 g/cm³, 表面積이 325 m²/g 인 carbosil silica 였다. 使用된 silane 化合物은 dichloromethylsilane(DCMS; CH₃SiHCl₂), trichloroethylsilane(TCES; C₂H₅SiCl₃), trimethylchlorosilane(TMCS; (CH₃)₃SiCl), dimethyldichlorosilane(DMDCS; (CH₃)₂SiCl₂)로서 日本東京化成工業社의 試藥級製品이었다. methyl alcohol 과 ethyl alcohol 은 日本 純正化學株式會社の 試藥一級을 使用하였다.

(2) silica 의 表面處理

silica 試料는 BET system 에 依해 450°C, 10⁻³ torr 에서 4 時間 동안 活性化시킨 後 一定한 溫

度下에서 silane 과 alcohol 을 各各 주입시켜 一時間동안 反應이 일어나게 하였다. 處理된 silica 는 表面의 치환정도를 확인하기 위하여 IR spectra 를 얻어 검토하였다. IR spectra 는 加熱用 gas cell 내에 反應氣體를 넣어 silica 의 hydroxyl band 의 減少와 치환된 유기반응物質의 band 에서 치환정도를 얻는 Hertl 과 Hair¹⁵의 方法에 依했다. 그러나 silane 化合物은 높은 溫度에서 gas cell 의 KBr window 에 피막을 형성하였으므로, silane 으로 處理된 silica 는 KBr disc 를 만들어 IR spectra 를 얻었다. 이때 使用된 IR-spectrometer 는 Beckmon Model 4250 이었다.

(3) propane 의 吸着

처리된 silica 의 親水性을 확인하기 위하여 propane 氣體의 吸着量을 測定하였으며 方法은 개량된 BET 方法을 따랐다. 即 各各 다른 溫度에서 處理된 試料를 活性化시킨 다음 1 氣壓의 propane 을 1 時間 吸着시켜 propane 의 부피 變化를 micro 氣體 cylinder 로 읽어 계산하였다. 그리고 1 氣壓 以下의 壓力에서의 吸着은 壓力變化를 읽어 吸着量을 測定하였으며 얻어진 吸着量은 표준상태하의 부피로 환산하여 吸着等溫線을 얻었다. propane 氣體에 對한 吸着熱은 Clausius-Clapeyron 式을 利用하여 얻었으며, 이때 各 吸着系의 溫度는 일정한 온도로 조절된 모래조내에 적당한 깊이로 吸着관과 함께 붙어 있는 온도계로 測定하였다.

silane 및 alcohol 로 處理된 silica 의 表面積은 BET 方法으로 얻어졌으며 액체酸素의 溫度인 -183°C 에서 酸素吸着分子의 단면적을 14.6 Å² 로 하여 계산되었다.

(4) 處理된 silica 의 親水性實驗

處理된 silica 의 親水性을 확인하기 위하여 水分吸着量을 測定하였다. 100°C 에서 48 時間 乾燥한 試料를 평량한 後 aluminium 접시에 담아 증기압이 조절된 desicator 속에서 48 時間 吸着이 일어나게 한다. 이때 水蒸氣의 蒸氣壓은 증류수가 담긴 beaker 를 desicator 속에 넣어 30 分間 眞空減壓하여 11°C 의 溫度를 유지하게 함

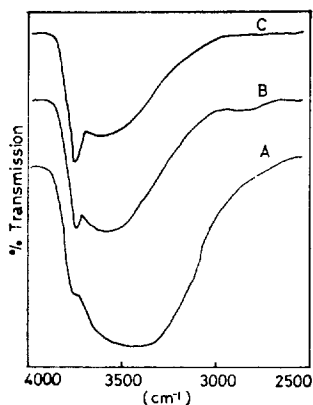


Fig. 1. Infrared spectra of silica evacuated at room temperature(A), 200°C(B), and 380°C(C) for 2hr, respectively

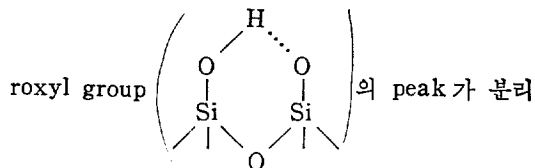
으로 10 torr 로 조절되었다. 48時間 吸着이 일어나게 한 後 秤量하여 aluminium 접시의 blank test 한 吸着량을 감안하여 試料에 吸着된 水分량을 얻었다.

silane 및 alcohol 로 處理된 silica 의 熱的 安定性を 測定하기 위하여 실온에서 800°C 사이에 질소분위기 속에서 DTA 곡선을 얻었으며 이때 사용한 DTA 분석기는 미국 Stone 회사의 Model LB202 였다.

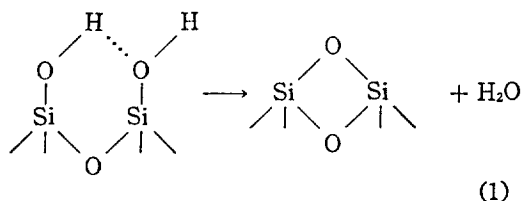
III. 結果 및 考察

(1) silica 의 IR spectra

silica 의 表面은 hydroxyl group 으로 덮여 있으며 이것은 表面의 吸着性質에 重要的인 영향을 미친다.^{16~17)} Fig. 1.에 熱處理된 silica 의 IR-spectra 를 나타냈다. 실온에서 眞空處理했을 때에는 表面 silanol group 과 空氣중에서 物理的으로 吸着된 水分에 의한 吸收 peak 가 3750~2800 cm⁻¹ 사이에 넓게 나타나 있음을 알 수 있다. 그러나 200°C에서 2時間 眞空한 後에는 物理的으로 吸着된 水分이 거의 脫着되고 3750 cm⁻¹ 에 free hydroxyl group(>Si-OH)의 peak 와 3600 cm⁻¹ 부근에 중심을 둔 水素結合된 hyd-



되어 나타남을 알 수 있다. 380°C에서 2時間 眞空처리 하면 水素結合된 silanol group 의 peak 는 더욱 減少하는데, 이것은 높은 溫度에서 眞空시킴으로 다음 식과 같이 水素結合된 silanol group 이 응축하여 siloxane linkage 와 물로 되기 때문인 것으로 생각된다.



(2) alcohol 로 處理된 silica 의 IR spectra

silica 表面을 alcohol 로 處理하여 疎水性 silica

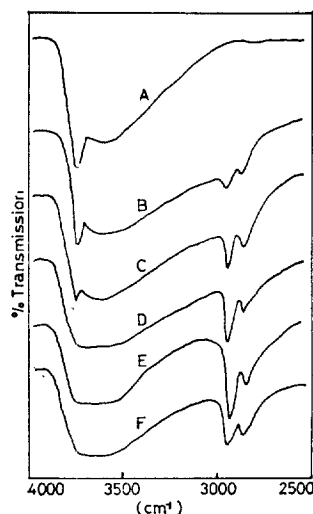


Fig. 2. Infrared spectra of silica treated with methanol during the course of reaction for 1hr, respectively.

- (A) : Original silica evacuated at 380°C for 2hr,
 (B) : Treated at 100°C,
 (C) : Treated at 200°C
 (D) : Treated at 250°C
 (E) : Treated at 300°C
 (F) : Treated at 350°C

로變化되는 과정을 IR spectra로 조사하여 보았다 Fig. 2.는 silica disc를 IR gas cell속에 넣어 380°C에서 2時間동안 眞空시킨 後 실온에서 methanol 7cmHg를 주입하여 100°C에서부터 350°C까지의 順次的인 反應溫度에서 1時間동안 反應시킨 後의 IR spectra이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와같이 反應이 進行되고 溫度가 增加함에 따라 3750 cm⁻¹의 silanol group의 peak는 減少하고 2960~2865 cm⁻¹의 methyl group에 의한 peak는 增加한다. 그러나 methyl group의 peak는 300°C의 反應溫度에서 最大를 보여주며 그 以上の 溫度에서는 오히려 減少한다. 이것은 silica 表面에 結合된 methoxyl group이 높은 反應溫度에서 分解하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 이런 反應條件에서는 주로 3750 cm⁻¹의 free silanol peak가 減少하는 것으로 보아 silica와 alcohol과의 반응은 silica 表面의 free hydroxyl group과 alcohol의 OH group이 反應하여 다음과 같은 esterfication이 일어남을 알 수 있다.

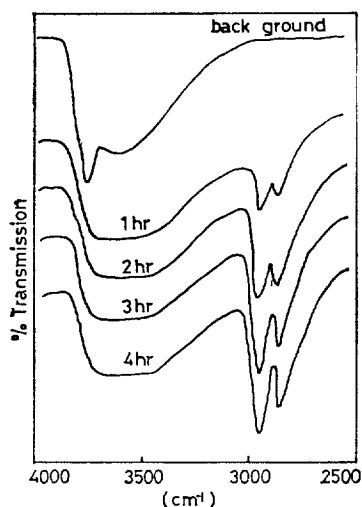
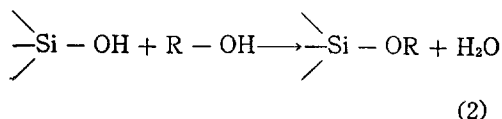


Fig. 3. Variations of infrared spectra of silica treated with methanol at 300°C for different reaction time

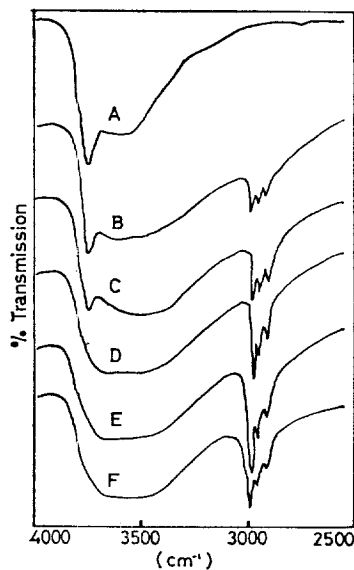


Fig. 4. Infrared spectra of silica treated with ethanol during the course of reaction for 1 hr, respectively

- (A): Original silica evacuated at 380°C for 2 hr
(B): Treated at 100°C
(C): Treated at 200°C
(D): Treated at 250°C
(E): Treated at 300°C
(F): Treated at 350°C

위 反應에 있어서 300°C에서 反應이 最大로 일어남을 알았으므로, 금번에는 反應溫度를 300°C로 일정하게 하고 반응 時間에 따른 IR spectra의 變化를 조사하여 Fig. 3에 나타내었다. 이 Fig. 3에서 보는 바와 같이 反應이 3時間까지는 進行되나 그 以後에는 거의 일정함을 알 수 있다.

Fig. 4는 silica disc를 380°C에서 2時間동안 眞空시킨 다음 실온에서 ethyl alcohol 4cmHg를 넣은 後 100°C에서부터 350°C까지 順次的인 反應溫度에서 1時間동안 反應시킨 後의 IR spectra이다. 反應 경향은 methyl alcohol의 경우와 유사하였으며 역시 300°C의 反應溫度에서 esterfication이 가장 잘 일어났다. Fig. 5는 ethyl alcohol의 反應溫度를 300°C로 一定하게 하여서 反應時間에 따른 IR spectra의 變化를 나타낸다. ethyl alcohol의 경우에는 methyl

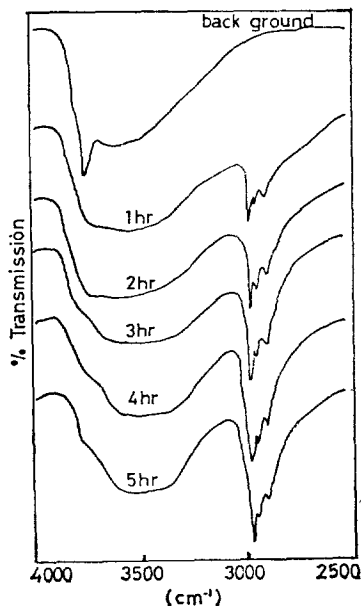


Fig. 5. Variations of infrared spectra of silica treated with ethanol at 300°C for different reaction time

alcohol에 比해서 反應속도가 느려 最大의 反應에 到達되는 데에 4時間의 反應時間이 소요되었다.

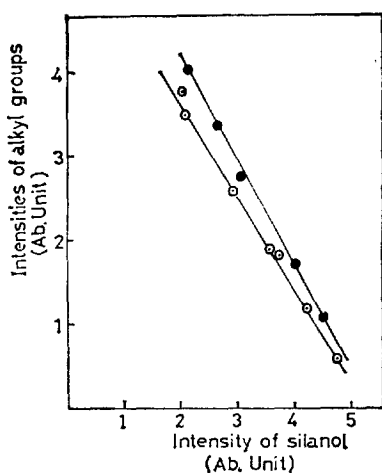


Fig. 6. Relation between intensity of silanol and those of the alkyl groups

—●— Silica treated with methyl alcohol
—○— Silica treated with ethyl alcohol

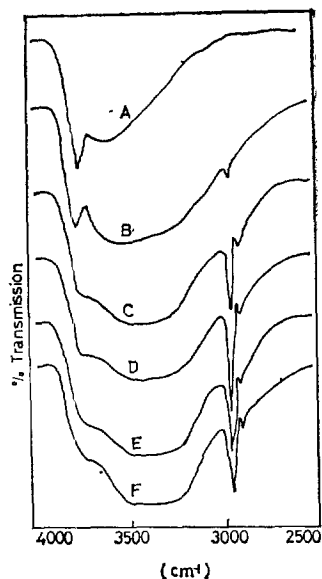


Fig. 7. Infrared spectra of silica treated with TMCS at different reaction temperature for 2hr
(A): Original silica evacuated at 400°C for 2hr
(B): Treated at 100°C
(C): Treated at 150°C
(D): Treated at 200°C
(E): Treated at 250°C
(F): Treated at 300°C

alcohol에 의한 silica 표면의 alkoxylation에 대하여 좀 더 檢討하기 위하여 silica 표면의 free hydroxyl group과 alkoxy group 사이의 定量的인 關係를 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 이 Fig. 6에서 보여주는 바와 같이 alkyl group의 peak 강도를 free hydroxyl group의 peak 강도에 對하여 도식한 것은 직선關係를 잘 나타내어 준다. 이 事實은 낮은 압력의 실험조건에서는 silica 표면의 free hydroxyl group이 우선적으로 alcohol과 反應하여 esterification이 일어나는 것을 가르쳐 준다.

(3) silane 으로 處理된 silica 의 IR spectra

silica 약 0.5 g을 反應管에 넣은 後 400°C에서 2時間동안 眞空시켜 物理적으로 吸着된 水分을 다 除去한 다음 실온에서 15 cmHg의 sil-

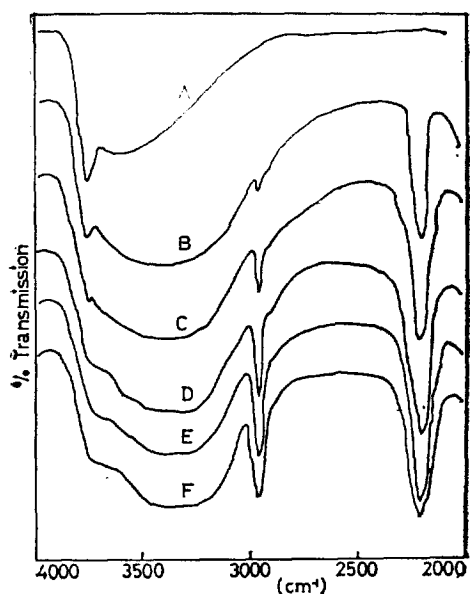
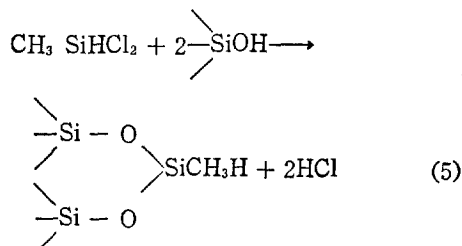
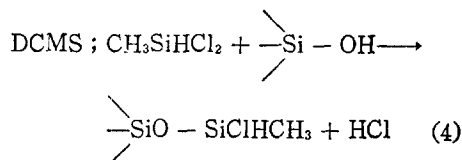
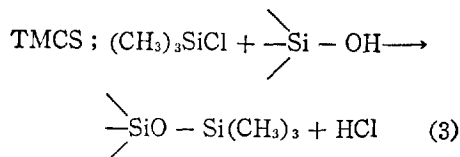


Fig. 8. Infrared spectra of silica treated with DCMS at different reaction temperature for 2hr
(A): Original silica evacuated at 400°C for 2hr
(B): Treated at 100°C
(C): Treated at 150°C
(D): Treated at 200°C
(E): Treated at 250°C
(F): Treated at 300°C

ane 을 주입하여 여러 反應溫度에서 2時間동안 反應시켰다. 處理된 silica 는 얇고 투명한 disc 로 만들어 IR spectra 를 얻었다. Fig. 7 은 silica 를 여러 反應溫度에서 TMCS 로 處理한 後의 處理된 silica 의 IR spectra 이며 Fig. 8 은 DMCS 로 處理했을 때의 IR spectra 이다. 두 그림에서 3750 cm⁻¹ 의 free hydroxyl group 의 peak 는 反應이 進行됨과 더불어 減少하고 2962~2905 cm⁻¹ 의 methyl group 의 peak 와 2180 cm⁻¹ 의 Si-H group 의 peak 는 增加한 다.

이 事實은 silane 化合物로 處理한 경우에도 silica 의 主 反應 site 가 free hydroxyl group 임을 말하여 준다. 即 silica 表面과 TMCS 및 DCMS 의 反應은 다음과 같이 進行되는 것으로 생각될 수 있다.



그리고 反應溫度는 TMCS 의 경우에는 200°C 가 最適온도였으며, DCMS 의 경우에는 250°C 가 最適온도임을 보여 주었다. 기타 다른 silane 化合物의 경우에도 200~250°C 가 最適의 反應 온도였다.

(4) 水分의 吸着

silica 의 表面處理效果를 확인하기 위하여 水分에 對한 吸着量을 測定하여 보았다. 여러 溫度에서 處理된 silica 는 未處理된 silica 에 比해

Table 1. Adsorbed amounts* of H₂O at room temperature by the treated** aerosil

Treated temperature	Treated					Untreated
	(CH ₃) ₃ SiCl	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	CH ₃ SiHCl ₂	C ₂ H ₅ SiCl ₂	C ₂ H ₅ SiOH	
100°C	6.382	2.612	1.517	11.506	11.980	12.188
150°C	1.843	2.109	2.024	9.602	9.811	—
200°C	0.589	1.448	2.501	8.396	8.949	—
250°C	0.554	1.926	2.394	8.798	10.250	—
300°C	0.485	2.452	1.699	10.585	11.583	—

* mmol H₂O/g-aerosil

** Treated with silane derivatives and ethyl alcohol.

水分吸着量이 현저히 減少하고 있음을 Table 1 에서 알 수 있다. 이와 같은 減少現象은 處理溫度에 따라서 다소 相異하나 最適온도인 200~250°C 에서는 trimethylsilane > dimethylsilane

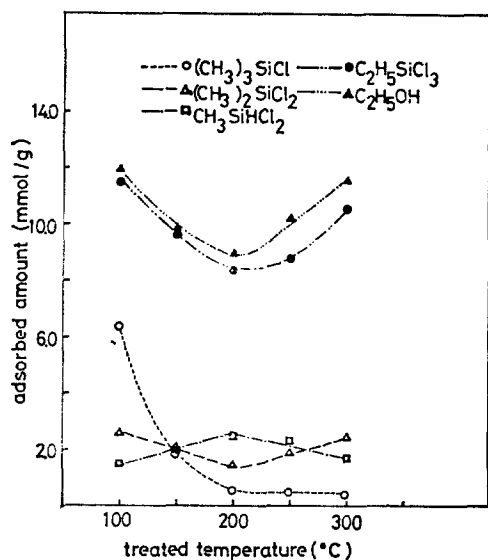


Fig. 9. Adsorbed amounts of H_2O on the silane treated silica.

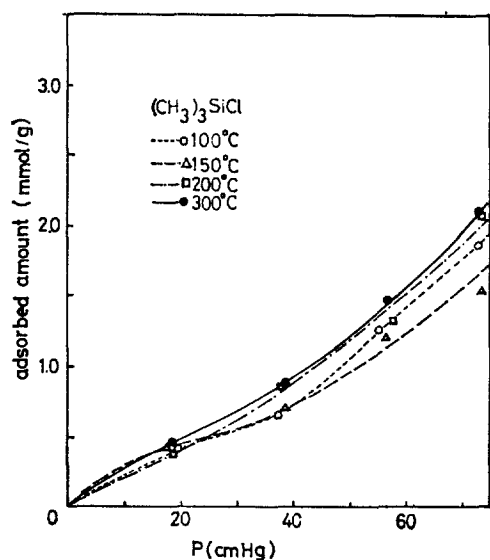


Fig. 11. Adsorbed amounts of propane gas on silica treated with $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

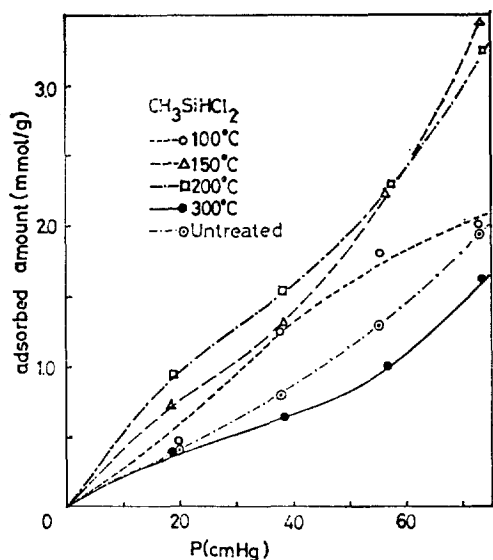


Fig. 10. Adsorbed amounts of propane gas on silica untreated and treated with $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$

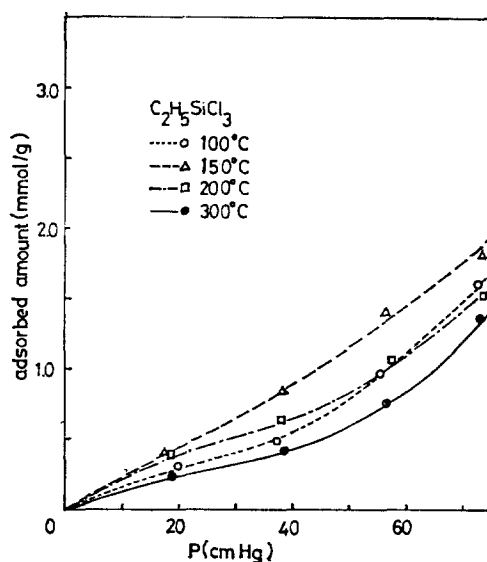


Fig. 12. Adsorbed amounts of propane gas on silica treated with $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$

>monomethylsilane 順으로 methyl group의 수가 증가함에 따라 水分吸着量이 減少함을 알 수 있다. 이것은 silica 表面에 치환된 group이 방해할수록 silica 表面을 넓게 덮게 되므로 水分의

吸着을 방해할 수 있기 때문인 것으로 생각된다.¹⁸⁾ 그리고 Fig. 9에서 나타난 바와 같이 대체로 200°C 부근에서 處理한 것이 그 효과가 크며 이 事實은 이상에서 말한 silica의 表面 치환

정도에 비례하고 있음을 알 수 있다. TCES와 ethyl alcohol로 處理된 silica는 水分吸着에 對해 매우 유사한 結果를 보여 주고 있으며 이것은 ethyl group의 絶對的 作用의 유사성을 의미할 뿐만 아니라 치환 정도의 유사성도 나타내고 있다. 특히 이들 분자는 미처리된 silica의 水分吸着량과 가까운 것으로부터 處理效果가 크지

Table 2. Relative hydrophilic properties of the treated silica at room temperature

Surface species	(CH ₃) ₃ Si-	(CH ₃) ₂ Si-	CH ₃ SiH-	C ₂ H ₅ Si-	C ₂ H ₅ O- HO-
ratio	0.048	0.119	0.205	0.689	0.734 1

못함을 알 수 있다. 그리고 200°C에서 處理한 silane과 alcohol이 표면 hydroxyl group을 완전히 치환시켰다고 가정하고 Table 1에서 계산한 親水性은 表面 silanol group에 比해서 Table 2와 같은 비율을 나타낸다.

(5) propane gas의 吸着

propane 氣體에 對한 吸着等溫線을 Fig. 10 ~ 12에 나타내었다. propane 氣體에 對한 吸着량은 未處理된 silica에 比해 DCMS로 處理된 것이 현저히 크며 그 다음이 ethyl alcohol로 處理된 silica였으며, 그외의 처리된 silica는 오히려 減少하였다. TMCS나 DMDCS로 處理한 경우에는 방대한 alkyl group이 propane의 吸着을 돕지 못할 뿐만 아니라 오히려 방해하고 있는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 現象은 silica 치환이 가장 많이 되는 200°C에서 處理된 silica가 더욱 적은 量의 propane 吸着이 일어나는 事實로 보더라도 分明하다. 特記할 것은 DCMS로 處理한 silica는 未處理된 silica보다 吸着량이 약 50% 증가율을 보여 주고 있다는 事實이며 이것은 silica 表面의 >Si-H group의 特性과 關係되는 것으로 보인다.

propane 氣體의 吸着等溫線은 一般的으로 Brunauer¹⁹⁾의 제 II형의 吸着特性을 보여 주고 있으며 이 事實은 Hair와 Hertl²⁰⁾에 의해서도 확인되었다. 그리고 II형의 吸着이 BET multilayer

吸着과 關係되는 事實은 이미 알려진 바이다. double layer 以上の 多分子吸着을 나타내는 變曲點의 吸着량은 매우 중요하다고 하겠다. 특히 吸着等溫線의 變曲點이 50 cmHg 부근이었으며, silica의 表面積이 325 m²/g, 表面 hydroxyl group의 수가 8개/A²으로 보아 4.0 mmol/g의 hydroxyl group의 分布를 생각할 수 있다. 따라서 propane의 吸着이 1.5~2.0 mmol/g의 부근에서 變曲된 것을 보아 全體 hydroxyl group의 수에 對해 약 40~50%에 해당되는 것을 볼 수 있다. 그리고 DMDCS와 TMCS의 경우에는 약 30%로 떨어졌음을 보아 잔류 hydroxyl group과의 吸着이 主要原因이 될 것으로 보인다. 이 事實은 Hair와 Hertl¹⁹⁾의 IR spectra 實驗에서 400°C 부근에서 chloro-silane으로 반응시킨 silica의 hydroxyl group이 처음의 약 30% 잔류하고 있다는 보고와 일치한다.

(6) propane의 吸着熱

Clausius-Clapayron 식으로 계산한 吸着熱을 Table 3에 실었다. DCMS로 處理된 silica를 除外하면 未處理된 silica上的 吸着熱과 거의 같은 값을 알 수 있다. 이 事實은 propane 氣體가 處理된 silica에 吸着되는 mechanism이 未處理된 silica의 hydroxyl group에 吸着되는 mechanism과 동일하다는 것을 말하여 준다. 그러나 DCMS의 경우에는 -8.2 Kcal/mole이란 2배에 가까운 吸着熱을 나타내고 있어 吸着 mechanism이 전혀 다르다는 것을 짐작할 수 있다. 이들 吸着熱은 propane의 응축열 4.3 Kcal/mole보다 큰 값이다.

Canwelaert²¹⁾와 그의 동료들은 silica gel에 methyl bromide을 作用시켜 吸着熱을 測定한 結果 吸着熱은 silica의 예열온도와 큰 關係가 있었으며, 예열을 300°C까지 한 것은 4 Kcal/mole이었으나, 500°C까지 한 것은 3 Kcal/mole로 떨어졌으며, 이와는 반대로 200°C로 예열한 것은 약 6~7 Kcal/mole로 增加하는 것을 확인하였다. 即 methyl bromide가 表面 hydroxyl group에 동일하게 吸着이 일어난다고 하더라도 表面 hydroxyl group의 잔류량에 따라 吸着熱

Table 3. Heat of Adsorption* and Adsorbed Amounts** of Propane Gas at Various Temperature by the Treated*** Aerosil

Adsorption temperature	Untreated	Treated				
		(CH ₃) ₃ SiCl	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	CH ₃ SiHCl ₂	C ₂ H ₅ SiCl ₃	C ₂ H ₅ OH
25°C	1.97	1.53	1.75	3.44	1.80	1.81
50°C	0.95	0.95	0.93	1.10	0.96	0.82
75°C	0.60	0.64	0.59	0.47	0.55	0.43
ΔH	4.90	3.59	4.48	8.20	4.89	5.92

* Kcal/mol

** mmol C₃H₈/g-aerosil

*** Treated with Silane Derivatives and Ethyl Alcohol.

이 달라지는 사실을 확인한 것이다. 따라서 처리된 silica의 흡착열의 차이는 propane이 흡착될 수 있는 hydroxyl group의 종류와 양에 관련되어 다소 차이를 나타내는 것으로 보이며 DCMS의 경우만은 특이한 흡착 mechanism을 나타내는 것으로 보인다.

(7) 처리된 silica의 표면적

silane과 alcohol로 200°C에서 처리된 silica

의 표면적을 액체酸素의 온도인 -183°C에서 BET 장치로測定하여 계산한 값을 Table 4에 실었다. 이때 흡착質로서는 酸素를 사용하였으며 흡착된 酸素分子의 단면적을 14.6 Å²로 하여 계산하였다. Table 4에서 보는 바와 같이未處理된 silica의 표면적이 325 m²/g임에 비하여處理된 silica의 표면적은處理된物質에 따라 다소 다르나 대략 174~201 m²/g 범위의 값을 가졌다. 이와 같이 표면적이 감소되는 것은 치환

Table 4. The Surface areas of silicas treated with silanes and alcohol

Treated silica(m ² /g)					Untreated Silica(m ² /g)
(CH ₃) ₃ SiCl	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	CH ₃ SiHCl ₂	C ₂ H ₅ SiCl ₃	C ₂ H ₅ OH	
186	174	201	192	189	325

된 alkyl group이 silica의 micro pore를 덮어 싸므로 micro pore內的 산소분자의 흡착을 방해하기 때문인 것으로 생각된다. H. Utsugi 등은²²⁾ silica gel를 alkyl alcohol과 amyl alcohol로處理하는 연구에서 silica表面에 치환된 group이 많을수록 표면적이減少한다는 것을 보고하였다. 따라서處理된 silica의 표면적은 alkyl group의 치환정도와 치환된 alkyl group의 크기에 의하여 변화된다는 것을 알 수 있다.

(8) 처리된 silica의 열의性質

處理된 silica의 열의性質을 검토하기 위하여 질소분위기 속에서 실온에서 800°C까지의 DTA曲線을 Fig. 13에 나타내었다. 未處理된 silica

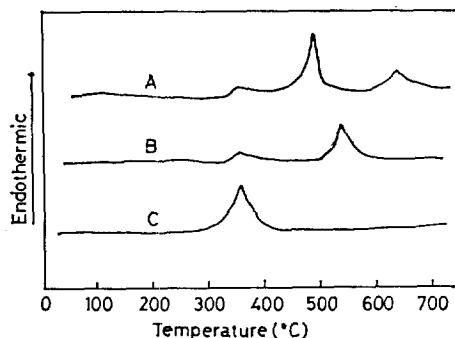


Fig. 13. DTA curves of the treated silicas
 A : Treated with trimethylchlorosilane
 B : Treated with ethylalcohol
 C : Untreated Silica

에서는 300°C 부근에서 부터 吸熱 peak 가 나타나는데 이 peak 는 silica 表面에 吸着된 水分의 脫着에 의한 것으로 생각된다. TMCS 와 ethyl alcohol 로 處理된 silica 에서는 300°C 부근의 吸熱 peak 가 未處理된 silica 에 比해서 많이 減少된 것을 볼 수 있는데 이것은 silica 를 silane 및 alcohol 로 處理함으로 親水性的 silica 가 疎水性으로 變化된다는 것을 의미한다. TMCS 로 處理된 silica 에서는 480°C 부근과 630°C 부근에 두개의 吸熱 peak 가 나타나며 ethyl alcohol 로 處理된 silica 에서는 530°C 부근에 하나의 吸熱 peak 가 나타나는데 이들 peak 는 表面에 置換된 group 들의 分解에 의한 것으로 생각된다. 이것은 S. Kitahara²³⁾의 報告에서 silica 表面의 ethyl group 이 500~550°C 사이에 많이 제거되었다는 사실과 일치한다. 특히 TMCS 로 處理된 silica 에서는 두개의 吸熱 peak 가 나타나는 것으로 보아 silica 表面에 두가지 종류의 치환된 group 이 있음을 알 수 있다.

IV. 結 論

silica 表面을 alcohol 로 作用시켰을 때의 最適의 反應溫度는 300°C 였으며, silane 의 경우에 最適溫度는 200~250°C 였다. 그리고 silica 表面의 主反應 site 는 free hydroxyl group 이었다.

處理된 silica 의 水分吸着量은 未處理된 silica 에 비하여 현저히 減少하였으며 그 경향은 monomethylsilane > dimethylsilane > trimethylsilane 順으로 表面에 置換된 methyl group 이 방대할수록 水分의 吸着量은 減少하였다. 이것은 치환된 group 이 방대할수록 organic umbrella 를 형성하여 親水성을 減少시키기 때문이었다.

propane 氣體에 對한 吸着量은 monomethylsilane 으로 處理된 silica 가 현저하게 많았으며 dimethylsilane 이나 trimethylsilane 으로 處理된 silica 는 propane 氣體의 吸着을 방해하였다.

propane 氣體에 對한 吸着熱은 monomethylsilane 으로 處理된 silica 를 除外하고는 未處理된 silica 의 경우와 유사한 4~5 Kcal/mole 이었으며, 이 事實로부터 吸着 mechanism 은 未處

理된 silica 의 吸着 mechanism 과 동일함을 알았다.

處理된 silica 의 表面積이 174~200 m²/g 으로 減少된 것은 치환된 alkyl group 이 silica 의 micro pore 를 덮어싸기 때문이었다.

處理된 silica 의 DTA 를 검토한 結果 未處理된 silica 에 비하여 水分의 脫着에 의한 吸熱 peak 가 현저히 減少하였으며 이로부터도 親水性 silica 가 疎水性으로 變化되었음을 알았다.

후 기

끝으로 本研究은 韓國科學財團의 研究費로 수행되었으며 이에 對하여 謝意를 表하는 바이다.

參考文獻

1. J.H. de Boer, M.E.A. Hermans, and J.M. Vleeskens, Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap, B, 60(1957), 44.
2. F.H. Hambleton, J.A. Hockey, and J.A.G. Taylor, Trans, Faraday Soc., 62(1966), 801.
3. J.J. Fripiat and U. Uytterhoeven, J. Phys. Chem. 66(1962), 800.
4. V. ya, Darvdov, U.U. Kiselev, and L.T. Zhuravlev. Trans, Faraday Soc. 60(1964), 2254.
5. L.R. Snyder and J.W. ward, J. Phys. Chem. 70(1966), 3941.
6. F.H. Hambleton, J.A. Hockey, and A.J. Tyler, J. Catal, 13(1969), 35.
7. J.B. Peri and A.L. Hensley, Tr. J. Phys. Chem, 72(1968), 2962.
8. M.L. Mair and W. Hertl, ibid, 73(1969), 2372.
9. Y.I. Hiroshi, "吸着工學", 共立出版, 1977, pp. 80~83.
10. J. Bohenen, S.H. Langer, R.H. Perretl, and J.H. Purnell J. Chem. Soc., London, (1960), 2444.
11. W. Hertl, J. Phys. Chem. 72(1968), 1248.
12. W. Hertl, ibid, 72(1968), 3993.

13. J.H. Harris, "Lubrication and Lubricants," Elsevier Publ. Co., New York, 1967, p. 208.
14. 宇津木弘, 渡邊助輝, 伊藤晃逸, 西林成興 日化, 91(1970), 431.
15. W. Hertl and M.L. Hair J. Phys. Chem. 72(1968), 4676.
16. H.P. Boehm, Adv. Catal. 16(1966), 179.
17. H. Utsugi et al, Nippon Kagaku Kaishi, (1972), 1007.
18. G.B. Alexander, "Silica and me," Doubleday and Co. Inc., 1967, p. 55.
19. S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapor," Vol. I, Princeton Univ. Press, Princeton New Jersey, 1945.
20. M.L. Hair and W. Hertl J. Phys. Chem. 73(1969), 4269.
21. F.H. Canwelaert, et al, J. Phys. Chem. 74(1970), 4329.
22. H. Utsugi, S. Nishimura, and T. Kano, Nippon Kagaku Kaishi, (1972), 1557.
23. S. Kitahara, Bull, Chem. Soc., Japan. 49 (1976), 3389.