

실세스키옥세인을 사용한 폴리스티렌 나노복합재료

김경민[†]

충주대학교 나노고분자공학과

(2006년 3월 6일 접수, 2006년 9월 12일 채택)

Organic-Inorganic Nanocomposites of Polystyrene with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane

Kyung-Min Kim[†]

Department of Polymer Science & Engineering, Chungju National University,
Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(Received March 6, 2006; accepted September 12, 2006)

초록 : 구조가 제어된 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) 을 무기물로 폴리스티렌 (PS) 을 유기고분자로 사용하여 유기용매에 가역적으로 용해될 수 있는 새로운 유기-무기 나노복합재료를 합성하였다. 페닐기가 도입된 POSS와 PS와의 복합화에서는 다양한 중량비에서 투명하고, 균일한 복합재료를 얻을 수 있었다. 반면에 사이클로헥실기가 도입된 POSS와 PS와의 복합화에서는 불투명하고, 불균일한 복합체를 얻었다. 따라서 페닐기가 도입된 POSS와 PS간의 물리적인 결합(physical bonding), 즉 aromatic(π - π) 결합을 통하여 지금까지 유기물질과 무기물질을 복합화하기 위해 주로 사용되었던 화학결합(chemical bonding) 없이도 두 성분이 서로 균일하게 나노 크기로 혼성된 새로운 나노복합재료를 제조할 수 있었다. 또한 POSS를 이용해 얻어진 나노복합체는 기존의 솔-젤(sol-gel) 방법으로 얻어진 복합체와는 달리, 용매에 다시 녹고, 물리적인 결합을 이용했기 때문에 가역적으로 반복해서 복합재료를 만들 수 있는 장점을 가지고 있었다. 합성되어진 복합재료의 균일성과 분산성은 시차주사열분석기(DSC)와 주사전자현미경(SEM) 및 X-선 회절분석기(XRD)에 의해 확인하였다.

Abstract : Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) were used as starting materials for the preparation of hybrid materials with polystyrene (PS). Optically transparent hybrids were obtained in a wide range of weight ratios when phenyl groups were introduced to each corner of the silsesquioxane. In contrast, as cyclohexyl groups were introduced, the obtained hybrid materials with PS resulted in turbid films. The aromatic (π - π) interaction was confirmed to be a quite effective tool for the synthesis of organic-inorganic polymer hybrids with POSS. The obtained homogeneous and transparent hybrid films could be dissolved in solvents and cast again without any separation. The homogeneity of polymer hybrids with POSS was supported by the result of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and differential scanning calorimetry (DSC), which demonstrated a nanometer-level integration of PS and POSS.

Keywords : POSS, polystyrene, organic-inorganic polymer hybrids, aromatic (π - π) interactions, transparency.

서 론

유기-무기 혼성소재는 두 성분, 즉 유기고분자에 무기물질을 혼합함으로써 단일재료에서는 볼 수 없는 시너지 효과를 낼 수 있도록 여러 가지 방법으로 만든 복합재료를 말한다. 이렇게 제조된 복합재료는 단일 고분자와 비교하여 열적, 기계적, 전기적, 전자기적 성질이 크게 바뀌게 된다. 이렇게 제조된 물질은 투명도가 뛰어난

뿐만 아니라 여러 가지 우수한 성질을 보이거나 나노 규모에서의 구조-물성간의 관계에 대한 정보가 많이 알려지지 않아 새로운 연구 분야로 각광을 받고 있다. 유기-무기 고기능성 나노 혼성소재의 합성에 있어서 가장 중요한 과제는 서로 상이하고 섞이지 않는 두 상의 혼합을 나노 레벨로 조절하는 것이다. 지금까지 이러한 유기-무기 혼성재료를 합성하는데 있어서 실란(silane)계 물질을 이용한 솔-젤(sol-gel) 방법이 많이 이용되어져 왔다.¹⁻⁶ 그 이유는 솔-젤 방법이 기존의 melt fusion 방식에서 요구되어지는 높은 온도를 이용하는 반응조건과는 달리 상온에서도 반응이 가능하며, 다양한 유기작용기를 유기고분자에 도입할 수 있는 장점을 가지고 있기

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

때문이다. 그러나 솔-젤 방법으로 얻어진 메탈 옥사이드(metal oxide)는 구조가 불규칙하며,⁷ 구조제어가 어렵고, 가수분해와 축합반응이 일어나는 동안 메탈 옥사이드 구조의 수축이 일어나기 쉬운 단점을 가지고 있다.⁸ 이러한 솔-젤 방법의 단점을 해결하기 위하여 무기물질로서 이미 구조가 제어된 케이지(cage) 모양의 실세스키옥세인(POSS)에 대한 연구가 최근에 활발히 진행되어지고 있다.⁹⁻¹⁴ POSS는 그 자체가 유기-무기 혼성물질로서 케이지의 안쪽부분(core)은 실리카(silica)로 되어있고 바깥부분은 8개의 유기작용기로 둘러 싸여 있는 1~3 nm 크기의 독특한 구조를 지닌 화합물이다. 또한 POSS는 바깥쪽의 유기작용기로 인하여 다양한 유기용매에 잘 녹고, 고분자와의 상용도도 우수하기 때문에 무기물질로서 유기물질과 혼성화를 가역적으로 만들 수 있는 장점을 가지고 있다. 본 연구자는 이러한 POSS를 이용하여 다양한 혼성 고분자 및 유기-무기 복합재료를 제조하였다. 예를 들어, POSS를 개시제로 이용한 혼성 미셀,¹⁵ 혼성 수화젤,¹⁶ 혼성 액정 고분자,^{17,18} 탄산칼슘 입자,¹⁹ 나노 크기로 분산된 투명한 유기-무기 복합체 등이다.²⁰⁻²²

본 연구에서는 유기물질로서 폴리스티렌(PS)과 무기물질로서 POSS와의 물리적인 결합, 즉 aromatic($\pi-\pi$) interaction을 이용하여 유기-무기 나노복합재료를 제조하고, 그 특성을 조사하였다. POSS와 PS가 서로 균일하게 나노 크기로 혼합, 분산된 투명한 혼성 복합재료를 얻을 수 있었다. 합성된 유기-무기 나노복합체는 다양한 유기용매에 잘 녹고, 다시 용매에 녹여도 투명한 혼성 복합재료를 가역적으로 제조할 수 있었다.

실 험

재료. 1,2-Dichloroethane은 $MgSO_4$ 존재 하에서 증류하여 사용하였다. 톨루엔과 메탄올은 각각 sodium과 magnesium methoxide 존재 하에서 증류한 후 사용하였다. Azobisisobutyronitrile(AIBN)은 40 °C의 메탄올에 녹여 재결정한 후 사용하였다. 이 밖의 사용되어진 용매와 시약은 특별한 정제 없이 1급 시약을 사용하였다. PS는 개시제로서 AIBN을 이용하여 벤젠 용매 하에서 라디칼 중합을 하여 얻었다($M_n=17700$, $M_w=24500$, $M_w/M_n=1.39$). Octa(hydridosilsesquioxane) (H-POSS)는 이전에 보고된 문헌방법에 따라 합성되었다.²³

분석. 합성된 물질들의 구조는 FTIR(Hitachi 260-50)과 FT-NMR(270MHz JEOL-JNM-GX270)을 사용하여 분석하였다. 합성된 POSS의 열적성질은 Sekio Instruments사의 thermogravimetric analysis(TGA)(승온 속도 10 °C/min)와 TA Instruments사의 differential scanning calorimetry(DSC)를 사용하여 측정하였다. 합성된 유기-무기 혼성 복합재료의 모폴로지 및 균일성은 scanning electron microscopy(SEM)(JEOL JSM-5310/LV)와 X-ray diffraction(XRD)(Rigaku Rint2000)으로 각각 확인하였다.

Octa(3-phenylpropyl)octasilsesquioxane (Phenylpropyl-POSS)의 합성. 상온에서 냉각기가 부착된 3-구 둥근 플라스크에 H-POSS 1.174 g(2.76 mmol)과 1,2-dichloroethane 40 mL를 넣고 질소분위기 하에서 교반하였다. 이 용액에 allylbenzene 3.92

g(33.1 mmol)과 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (2.78 mM)이 들어있는 1,2-dimethoxyethane 용액 0.5 mL을 가한 다음, 2시간 동안 환류, 교반하였다. 이것을 회전증발기로 용매를 제거시키고, 얻은 crude oily 액체를 *n*-헥산과 에틸아세테이트의 부피 비가 9 : 1인 용액을 이용해 칼럼크로마토그래피를 실시하여 phenylpropyl기 8개가 도입된 순수한 POSS를 얻었다. 수율은 69%(2.64 g)이었다.

¹H-NMR($CDCl_3$): δ 7.3-7.2(m, 5H), 2.67(t, 2H), 1.77(m, 2H), 0.70(t, 2H), ²⁹Si-NMR($CDCl_3$): δ -66.8. Ceramic yield (TGA): 33.6%.

Octa(3-cyclohexylpropyl)octasilsesquioxane (Cyclohexyl-POSS)의 합성. H-POSS 2.5 g(0.59 mmol)과 1,2-dichloroethane 40 mL를 냉각기가 부착된 3구 둥근 플라스크에 넣고 질소분위기 하에서 교반하였다. 이 용액에 allylcyclohexane 0.71 g(5.72 mmol)과 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (2.78 mM)이 들어있는 1,2-dimethoxyethane 용액 0.25 mL을 가한 다음, 4시간 동안 80 °C에서 환류, 교반하였다. 그 후 이 혼합용액을 상온으로 냉각시켜 흰색의 침전물을 얻었다. 얻은 흰색 고체를 다시 1,2-dichloroethane에 녹이고 재결정하여 cyclohexylpropyl기 8개가 도입된 순수한 POSS를 얻었다. 수율은 94%(0.78 g)이었다.

¹H-NMR($CDCl_3$): δ 1.66(m, 4H), 1.38(m, 2H), 1.20(m, 6H), 0.86(m, 2H), 0.57(t, 2H), ²⁹Si-NMR($CDCl_3$): δ -66.7. Ceramic yield(TGA): 34.3%.

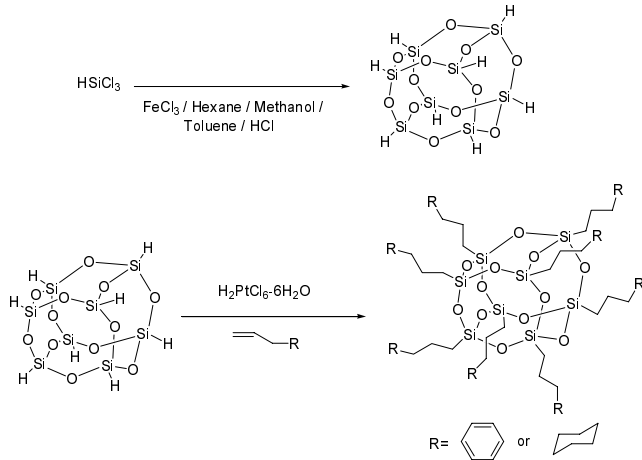
폴리스티렌(PS)과 실세스키옥세인(POSS)을 이용한 새로운 나노복합체의 제조. PS와 POSS를 다양한 중량비로 섞은 후 톨루엔을 가하여 1시간 동안 상온에서 교반하였다. 그 후 이 혼합용액을 용기에 넣고 알루미늄 호일로 덮은 후 40 °C의 건조기에서 하루 동안 건조하였다.

결과 및 토론

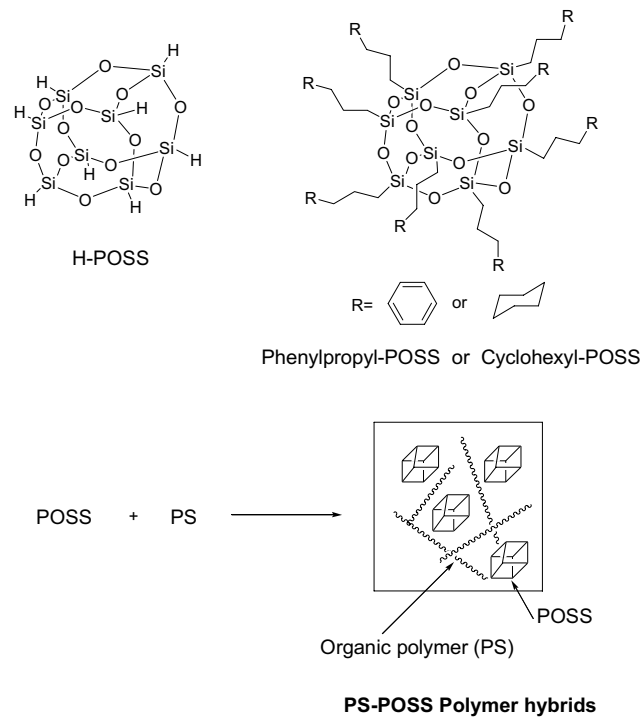
본 연구의 목적을 달성하기 위하여 유기고분자 PS와 혼성화가 가능한 무기물질로서 페닐기를 포함하는 phenylpropyl-POSS를 합성하였다. Phenylpropyl-POSS는 H-POSS와 allylbenzene을 platinum acid 촉매 하에 hydrosilylation 반응을 통하여 합성되었다. H-POSS 외곽의 8개의 모든 수소는 정량적으로 3-phenylpropyl기로 치환되었다(Scheme 1). 즉 H-POSS의 ¹H-NMR스펙트럼에 4.25 ppm에서 나타나는 Si-H 8개의 수소피크가 사라지고, 새롭게 Si에 결합된 메틸렌기의 수소가 0.70 ppm에서 새롭게 나타났다. 또한 페닐기의 수소가 7.3-7.2 ppm 사이에서 다중피크로 나타났다. 그리고 ²⁹Si-NMR에 -66.8 ppm에서 오직 한 개의 피크가 나타났다. 이들 특성피크들의 수소적분비도 예상했던 구조와 잘 일치한 사실로부터 원하는 POSS가 순수하게 얻어졌음을 알았다.

합성한 phenylpropyl-POSS를 PS와 함께 톨루엔에 녹인 후, 1시간 동안 상온에서 교반한 후 40 °C의 건조기에서 하루 동안 완전히 건조시켜 phenylpropyl-POSS와 PS가 분자단위로 균일하게 섞여 있는 투명한 유기-무기 나노복합재료를 제조하였다(Scheme 2).

Table 1에서 보는 것과 같이 phenylpropyl-POSS와 PS를 다



Scheme 1. Synthesis of POSS with functional groups.



Scheme 2. Preparation of the polymer hybrids with PS and POSS via aromatic interactions.

양한 중량비로 변화시켜 혼성화시킨 결과, 매우 투명한 복합재료를 얻을 수 있었다. 이것은 PS와 phenylpropyl-POSS가 물리적인 결합인 aromatic(π - π) 결합으로 서로 균일하게 나노 크기로 분산되어 혼성화되어 있다는 것을 의미한다.²⁴ Phenylpropyl-POSS의 중량비가 PS에 대하여 1/1까지 증가하여도 복합재료의 투명도와 균일성은 유지되었다.

한편, cyclohexyl-POSS와 H-POSS를 위와 같은 방법으로 PS와 혼성화시켜 복합재료를 제조하였다. Cyclohexyl-POSS와 H-POSS로 합성된 복합재료의 균일성과 투명성은 phenylpropyl-POSS로 제조된 복합재료에 비해 현저히 저하되었다(Table 1).

Table 1. Preparation of PS-POSS Polymer Hybrids^a

Run	POSS	Solvent (mL)	PS (g)	POSS/PS (wt)	Appearance ^b
1	Phenylpropyl-POSS	2.0	0.2	1/10	transparent
2	Phenylpropyl-POSS	2.0	0.2	1/5	transparent
3	Phenylpropyl-POSS	2.0	0.2	1/2	transparent
4	Phenylpropyl-POSS	2.0	0.2	1/1	transparent
5	H-POSS	2.0	0.2	1/10	turbid
6	Cyclohexyl-POSS	2.0	0.2	1/10	turbid

^a0.2 g of polystyrene (PS) was dissolved in 2 mL of toluene. POSS was added to the solution. The mixture was stirred for 1 h at room temperature and heated in an oven at 40 °C for 1 day.

^bOptically observed.

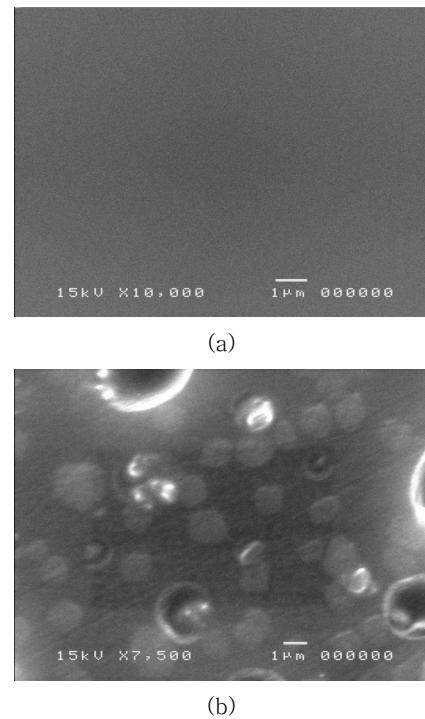


Figure 1. SEM images of PS-POSS polymer hybrids. (a) PS/phenylpropyl-POSS=10/1 and (b) PS/cyclohexyl-POSS=10/1.

즉, 위의 두 POSS의 중량비가 PS에 대하여 1/10까지 감소함에도 불구하고 매우 불투명한 복합재료를 얻었다. 이것은 PS와 cyclohexyl-POSS 또는 H-POSS가 서로 마이크론 크기 이상으로 상분리된 것을 의미한다. 이와 같은 결과는 PS의 페닐기와 POSS에 결합되어 있는 cyclohexyl기 또는 수소기와의 소수성 결합(hydrophobic interaction)이 두 물질을 균일하게 혼성화시키기에는 충분하지 않다는 사실에 기인한다. 오직 phenylpropyl-POSS의 페닐기와 PS의 페닐기 사이의 aromatic(π - π) 결합이 균일하게 서로 분산되어진 나노복합재료를 형성할 수 있는 물리적인 결합임을 알 수 있었다.²⁴ 합성된 PS-POSS 복합재료의 균일성과 모폴로지는 SEM 분석을 통하여 실시하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1(a)는 phenylpropyl-POSS와 PS의 복합재료의 SEM 사진으로 두 성분이 서로 균일하게 나노 크기로 혼합, 분산되어 있는 것을 보여준다. 반면에 Figure 1(b)는 cyclohexyl-POSS와 PS의 복합재료의 SEM 사진으로 두 성분이 각각 뭉쳐져서 상 분리되어 있는 것을 나타내었다. 따라서 오직 폐닐기를 가진 POSS와 PS 혼성의 경우에만, 두 물질 사이의 aromatic($\pi-\pi$) 결합을 통하여 서로 균일하게 나노 크기로 분산된 투명한 복합재료를 제조할 수 있었다.

Phenyl-POSS와 PS로 만들어진 복합재료의 투명도와 균일성은 XRD(Figure 2)와 DSC(Figure 3)의 결과로도 설명할 수 있었다. Figure 2(a)에서는 XRD로 phenylpropyl-POSS를 측정할 결과 여러 가지 결정성 피크를 관찰할 수 있었으나, Figure 2(b)와 같이 phenylpropyl-POSS와 PS를 이용한 투명한 복합재료의 경우에는 phenylpropyl-POSS에서 유래되는 결정성 피크는 사라지고 비결정질 할로 피크($2\theta=20-30^\circ$)를 관찰할 수 있었다. 이런 결과는 phenylpropyl-POSS와 PS가 나노 크기 이하로 서로 균일하게 분산된 것을 의미한다. 또한 Figure 3은 DSC에 의해 측정된 열곡선으로 cyclohexyl-POSS와 H-POSS를 사용한 경우에는 PS의 T_g 가 100 °C 근처에서 관찰되었으나, phenylpropyl-POSS를 사용한 경우에는 PS의 T_g 가 나노 크기의 혼성화로 인

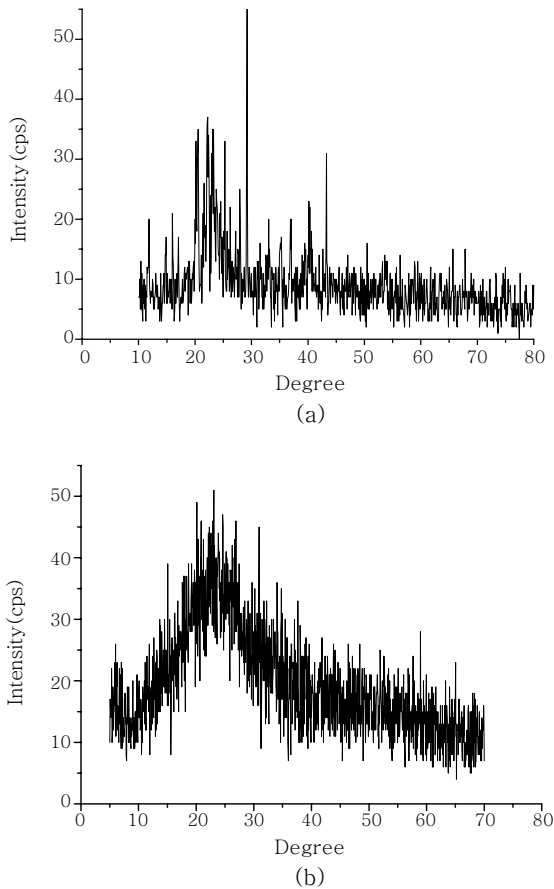


Figure 2. X-ray diffraction patterns of PS-POSS polymer hybrids. (a) Phenylpropyl-POSS and (b) PS/phenylpropyl-POSS=10/1.

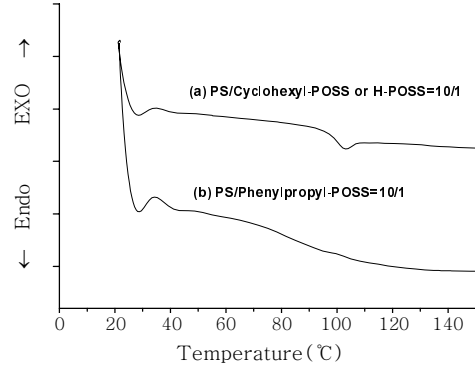


Figure 3. DSC thermograms of (a) PS/cyclohexyl-POSS or H-POSS=10/1 and (b) PS/phenylpropyl-POSS=10/1.

하여 없어지는 것을 관찰할 수 있었다.

위와 같은 결과는 phenylpropyl-POSS와 PS가 물리적인 aromatic($\pi-\pi$) 결합으로 균일하게 분자단위 이하로 혼성화되어 있다는 것을 말해준다. 이러한 aromatic($\pi-\pi$) 결합이 혼성에 미치는 영향과 중요성은 PS와 phenyltrimethoxysilane (PhTMOS)의 솔-젤 반응을 통하여 얻은 투명한 나노복합재료의 결과에서도 관찰할 수 있었다.²⁴ 이렇게 물리적인 aromatic($\pi-\pi$) 결합을 이용한 phenylpropyl-POSS와 PS로 만들어진 투명한 나노복합재료는 기존의 솔-젤 방법으로 만들어진 어떠한 유기용매에도 불용인 복합재료와는 달리 용매에 잘 녹기 때문에 가역적으로 투명한 복합재료를 제조할 수 있는 뛰어난 장점을 가지고 있다. 가역적으로 만들어진 복합재료의 투명도와 열적성질은 SEM과 DSC 및 TGA의 분석 결과 첫 번째로 만들어진 복합재료와 거의 똑같은 결과를 얻을 수 있었다. 즉, SEM에서는 첫 번째와 똑같이 나노 크기로 분산된 상태를 확인할 수 있었으며, DSC에서는 PS의 T_g 가 혼성화로 인하여 없어지는 결과를 얻을 수 있었다. TGA에서는 가역적으로 만들어진 복합재료의 10% 열분해온도가 371 °C로 첫 번째 만들어진 복합재료의 열분해온도와 똑같은 결과를 얻을 수 있었다. 또한 POSS와 폐닐기 사이의 메틸렌그룹의 길이를 조절하여 PS와 혼성화시켜 POSS에 붙어있는 유기관능기의 유연성(flexibility)이 혼성화에 미치는 영향과 사다리 모양의 실세스키옥세인과 PS간의 혼성화에 관한 연구의 자세한 내용은 추후 보고할 예정이다.

결론

폐닐기를 가진 고분자 PS와 무기물질 POSS간의 물리적인 결합을 이용하여 두 성분, 즉 유기물질과 무기물질이 서로 균일하게 나노 크기로 혼성된 새로운 유기-무기 나노복합재료를 제조하였다. 나노복합재료를 제조하기 위하여 이용한 물리적인 결합은 aromatic($\pi-\pi$) 결합으로서, 지금까지 유기물질과 무기물질을 혼성화하기 위해 주로 사용되었던 화학결합 없이도 나노복합체를 제조할 수 있었다. 또한 POSS를 이용해 얻어진 나노복합체는 용매에 다시 녹고, 물리적인 결합을 이용했기 때문에 가역적으로 반복해서 복합재료를 만들 수 있는 장점을 가지고 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 2004년도 충주대학교의 학술연구조성비와 2005년도 산학협동재단 학술연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. C. Dave, B. Dunn, J. S. Valentine, and J. I. Zink, *Anal. Chem.*, **66**, 1120 (1994).
2. B. L-Davies, M. Samoc, and M. Woodruff, *Chem. Mater.*, **8**, 2586 (1996).
3. M. A. Harmer, W. E. Farneth, and Q. J. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7708 (1996).
4. C. J. Wung, Y. Pang, P. N. Prasad, and F. E. Karasz, *Polymer*, **32**, 605 (1991).
5. M. Yoshida and P. N. Prasad, *Applied Optics*, **35**, 1500 (1996).
6. M. T. Reetz, A. Zonta, and J. Simpelkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 301 (1995).
7. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, R. A. Assink, B. D. Kay, and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 45 (1984).
8. B. M. Novak, *Adv. Mater.*, **5**, 422 (1993).
9. T. S. Haddad and J. D. Lichtenhan, *Macromolecules*, **29**, 7302 (1996).
10. R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995).
11. A. Sellinger and R. M. Laine, *Chem. Mater.*, **8**, 1592 (1996).
12. A. Sellinger and R. M. Laine, *Macromolecules*, **29**, 2327 (1996).
13. R. M. Laine, J. Choi, and I. Lee, *Adv. Mater.*, **13**, 800 (2001).
14. R. Duchateau, *Chem. Rev.*, **102**, 3525 (2002).
15. K. M. Kim, D. K. Keum, and Y. Chujo, *Macromolecules*, **36**, 867 (2003).
16. K. M. Kim and Y. Chujo, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2202 (2003).
17. K. M. Kim and Y. Chujo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **39**, 4035 (2001).
18. K. M. Kim and Y. Chujo, *Polym. Bull.*, **46**, 15 (2001).
19. D. K. Kuem, K. M. Kim, K. Naka, and Y. Chujo, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2449 (2002).
20. K. M. Kim and Y. Chujo, *Polym. Bull.*, **46**, 351 (2001).
21. K. M. Kim, K. Adachi, and Y. Chujo, *Polymer*, **43**, 1171 (2002).
22. K. M. Kim, K. Adachi, and Y. Chujo, *Polym. Prepr. Jpn.*, **49**, 1757 (2000).
23. P. A. Agaskar, *Inorg. Chem.*, **30**, 2707 (1991).
24. R. Tamaki, K. Samura, and Y. Chujo, *Chem. Commun.*, 1131 (1998).