

라디칼 중합을 이용한 폴리실세스퀴옥산과 브릿지드 폴리실세스퀴옥세인 나노입자와의 유-무기 복합체 제조 및 분석

하태성 · 황인설 · 방윤혁* · 김기영** · 임정혁 · 김성룡† · 김경민†

한국교통대학교 나노화학소재공학과, *효성기술원, **한국생산기술연구원 바이오나노섬유융합연구그룹
(2016년 8월 2일 접수, 2016년 8월 31일 수정, 2016년 9월 8일 채택)

Hybrid Nanocomposites of Bridged Polysilsesquioxane Nanoparticles and Polystyrene by Radical Polymerization

Tae-Sung Ha, In Seol Hwang, Yun-Hyuk Bang*, Ki-Young Kim**, Jung-Hyurk Lim, Sung-Ryong Kim†, and Kyung-Min Kim†

Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju, Chungbuk 27469, Korea

*Hyosung R&DB Labs, Anyang 14080, Korea

**Department of Textile Convergence of Biotechnology & Nanotechnology, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan 15588, Korea

(Received August 2, 2016; Revised August 31, 2016; Accepted September 8, 2016)

초록: 티올 그룹을 함유한 구형의 브릿지드 폴리실세스퀴옥세인 나노입자(BPS-SH)는 bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-disulfide를 암모니아와 알코올 용매 하에서 가수분해와 축합 반응 후 얻어진 브릿지드 폴리실세스퀴옥세인 나노입자(BPS-S-S)의 환원 반응을 통하여 제조하였다. BPS-SH와 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA)에 365 nm 파장을 가진 UV를 조사하여 TEGDMA 그룹을 함유한 브릿지드 폴리실세스퀴옥세인 나노입자(BPS-TEGDMA)를 얻을 수 있었다. 합성된 BPS 나노입자는 구형의 형태를 띠고, 평균 입자크기는 200-300 nm를 나타내었다. 이렇게 얻어진 BPS-TEGDMA와 스티렌 단량체를 AIBN 개시제 하에서 중합시켜 BPS 나노입자에 폴리스티렌을 성장시킨 새로운 유-무기 복합체(BPS-TEGDMA/PS)를 합성하였다. BPS 나노입자 표면은 폴리스티렌으로 덮여있어 소수성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 제조된 BPS-TEGDMA/PS의 구조 및 표면 분석은 FTIR, TGA, SEM, TEM과 같은 다양한 분석장비를 이용하여 수행하였다.

Abstract: Bridged polysilsesquioxane (BPS) particles with thiol groups (BPS-SH) were prepared by the reduction of BPS particles with disulfide groups (BPS-S-S) made from hydrolysis and condensation reaction of bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-disulfide under ammonia and alcoholic solutions. BPS-SH and triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) were reacted to synthesize BPS containing TEGDMA group (BPS-TEGDMA) by UV irradiation at 365 nm. BPS-TEGDMA was spherical, and the average size was around 200-300 nm. Hybrid BPS-TEGDMA/PS nanocomposites were fabricated by radical polymerization of BPS-TEGDMA and styrene with AIBN as a radical initiator. The surface of BPS-TEGDMA covered with PS increased the hydrophobicity of BPS nanoparticles. The structure and morphology of BPS-TEGDMA/PS nanocomposites were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM), and transmission electron microscope (TEM).

Keywords: bridged polysilsesquioxane (BPS), radical polymerization, hybrid nanocomposites, UV irradiation, hydrophobicity.

서 론

브릿지드 폴리실세스퀴옥세인(bridged polysilsesquioxane, BPS)은 두 개 이상의 중합 가능한 실릴 그룹과 다양한 유기

브릿징 그룹을 함유한 단량체((RO)₃Si-R'-Si(OR)₃)를 졸-겔 중합을 통하여 만든 망상구조의 유기-무기 나노복합체이다.^{1,4} 브릿징 그룹으로 다양한 유기 관능기를 도입하여 졸-겔 중합 후 얻어진 BPS의 소수성, 다공성, 열적 안정성, 화학적 반응성 등을 제어할 수 있다.⁵⁻⁷ 따라서, BPS 단량체는 기존의 브릿징 그룹이 없는 실란 단량체(RSi(OR)₃, (RO)₄Si)보다 졸-겔 반응을 일으킬 수 있는 알콕시 그룹이 많기 때문에 빠르고

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: srkim@ut.ac.kr; kmkim@ut.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

쉽게 젤을 형성할 수 있다. 또한 일반적인 실리카 입자의 경우에는 실리카 입자를 졸-젤 반응으로 제조한 후 표면에 유기 관능기를 도입하기 위하여 화학 반응 단계가 더 필요하지만, BPS의 경우에는 유기 브릿징 그룹을 함유한 단량체의 졸-젤 반응만으로 한 번에 유기 관능기가 포함된 입자의 합성이 가능하고, 형성된 입자 안에는 브릿징 그룹으로 유기 관능기가 포함되어 있어 유기 관능기를 이용한 다양한 화학반응 및 물리적인 결합을 통하여 BPS와 고분자 또는 나노입자와의 복합재료를 합성할 수 있는 장점을 가지고 있다.⁸⁻¹⁰

본 연구자는 최근에 술포닉 그룹을 함유한 BPS(BPS-SO₃⁻)를 합성하여 자기 조직화된 팔라듐 나노입자와의 물리적인 결합, 즉, 이온결합을 이용하여 새로운 입자-입자 복합체를 제조하고 특성을 분석하였다.¹¹ 200-400 nm의 크기를 가진 BPS-SO₃⁻ 입자표면에 30-50 nm의 팔라듐 입자들이 이온결합을 통하여 조밀하게 붙어있는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 BPS에 포함되어 있는 유기 관능기를 이용한 화학반응을 통하여 중합 가능한 반응기를 BPS에 도입한 후 단량체와의 중합을 통하여 BPS와 고분자와의 새로운 복합재료를 제조하였다. 즉, 이황화물(disulfide) 그룹을 함유한 BPS 입자를 Stöber 방법을 이용하여 제조한 후 환원시켜 티올 그룹을 함유한 BPS 입자(BPS-SH)를 제조하였다. 중합 가능한 관능기를 도입하기 위하여 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA)와 BPS-SH 입자에 UV를 조사하여 BPS 표면에 중합 가능한 메타아크릴레이트 그룹이 붙은 BPS 입자(BPS-TEGDMA)를 제조하였다. BPS에 TEGDMA를 도입한 이유는 고분자 전해질의 결정성 제어 및 내열성 향상을 위하여 BPS-TEGDMA를 적용하기 위함이다. 즉, 고분자 전해질로 주로 사용되는 PEO계 고분자의 결정성을 제어하여 이온 전도도를 향상시키기 위하여 BPS-TEGDMA를 이용하면 BPS-TEGDMA의 에틸렌 글라이콜 구성단위가 리튬 이온과 배위결합을 용이하게 할 수 있어 합성한 후 본 실험에서는 BPS와 고분자의 복합재료를 합성하기 위하여 BPS-TEGDMA를 이용하여 스티렌을 라디칼 중합하였다. UV 조사를 통한 BPS-SH와 스티렌의 thiol-ene photopolymerization으로 BPS와 폴리스티렌(PS)의 복합체를 합성할 수 있으나 위와 같은 이유로 얻어진 BPS-TEGDMA 입자와 스티렌 단량체를 AIBN 개시제 하에서 반응시켜 BPS 표면에서 스티렌 단량체가 중합되면서 PS가 결합된 새로운 유-무기 복합체(BPS-TEGDMA/PS)를 합성하였다. 제조된 BPS-TEGDMA/PS의 구조는 IR 및 UV를 통하여 분석하였고, 표면 및 형태 분석은 SEM과 TEM을 통하여 확인하였다. PS로 둘러싸인 BPS 입자는 소수성이 증가하는 현상을 나타내었다. 이렇게 제조된 하이브리드 BPS 입자는 다양한 고분자와의 하이브리드를 통하여 열적 안정성 및 내스크래치 특성이 우수한 하드 코팅재료 및 강화제로 사용될 수 있다. 이와 같이 BPS 입자와 고분자와의 복합화를 위하여 BPS 입자가

함유한 유기 관능기를 이용하는 새로운 방법은 기존의 실리카 입자에 여러 단계의 화학반응을 통하여 고분자를 도입하는 방법과는 달리 간단하게 다양한 고분자를 BPS 입자에 도입할 수 있으며, 적용한 고분자의 물성에 따라 BPS 입자의 특성을 제어할 수 있는 매우 유용하고 독창적인 실험 방법으로 판단된다.

실 험

재료. BPS-S-S를 제조하기 위하여 필요한 1-propanol(99.7%)과 ammonia solution(28%)은 각각 Samchun과 Junsei사에서 구매하였고, bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-disulfide(90%)는 Gelest사에서 구매하였다. BPS-SH와 BPS-TEGDMA의 합성에 필요한 dithiothreitol(DTT, ≥98%)와 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA, 95%)는 Aldrich사에서 구매하였다. 그리고 최종 생성물인 BPS-TEGDMA/PS의 제조에 필요한 styrene 단량체(99.5%)는 Samchun사에서 구매하여 중합 금지제를 제거하고 사용하였다.

분석. 합성된 BPS 입자의 구조는 FTIR(Nicolet IR 200, THERMO)과 UV-Vis spectrophotometer(Agilent Technologies 8453)를 이용하여 분석하였고, 표면 및 형태분석은 SEM(JSM-6700F, JEOL), AFM(XE-1000, PARK SYSTEMS)과 TEM(Tecnaí TF30 ST)을 통해 확인하였다. BPS-TEGDMA/PS 입자의 소수성 및 열적 특성을 분석하기 위하여 contact angle(Phenlx 150, SEO)과 TGA(TGA S-1000, SCINCO)를 측정하였다.

티올 그룹을 함유한 브릿지드 폴리실세스퀴옥세인 입자 제조(BPS-SH). 티올 그룹을 함유한 BPS-SH 입자는 암모니아 용액과 프로판올 하에서 bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-disulfide를 반응시켜 BPS-S-S 입자를 제조하는 Stöber 방법을 사용한 후 DTT를 이용하여 BPS-S-S 입자를 환원시켜 합성하였다. 구체적인 합성 방법은 이전에 본 그룹에서 보고한 문헌방법을 참고하였다.¹¹

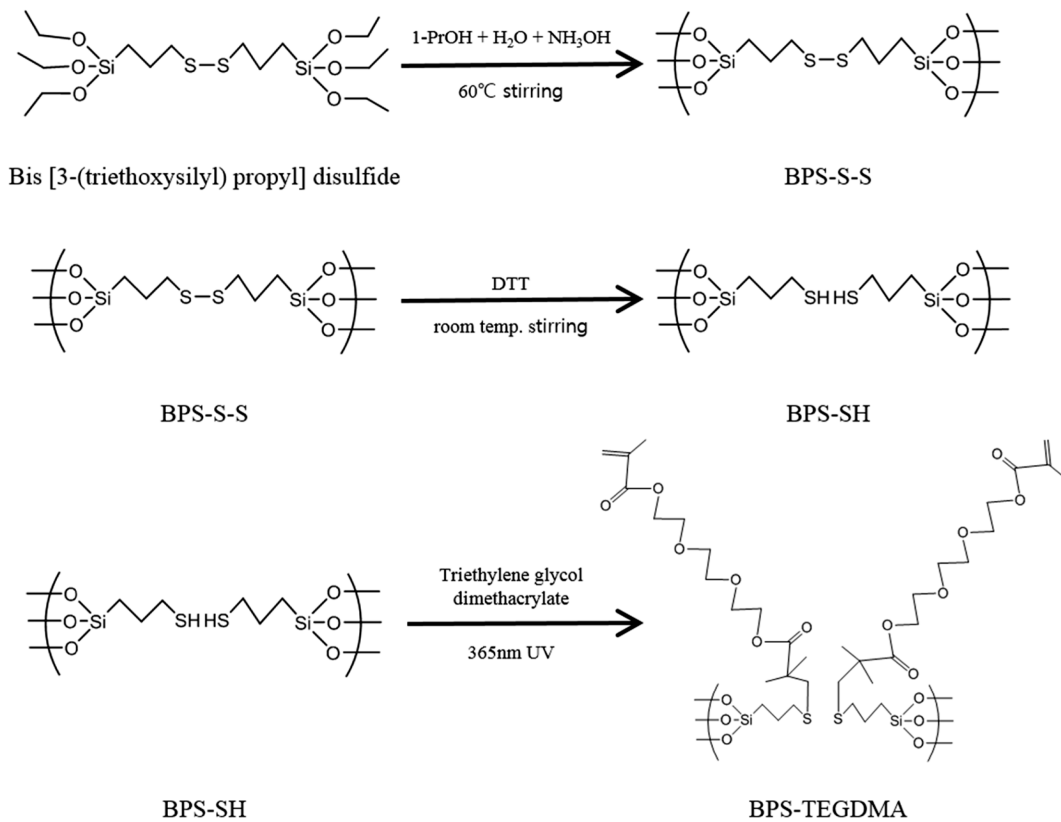
메타아크릴레이트 그룹을 함유한 브릿지드 폴리실세스퀴옥세인 입자 제조(BPS-TEGDMA). 정제된 메탄올 20 mL가 들어 있는 플라스크에 BPS-SH 0.02 g과 TEGDMA 4 mL를 넣고 365 nm의 파장을 가진 UV를 1시간 동안 조사한 후 여과시켜 세척한 후 진공오븐에서 24시간 건조시켜 BPS-TEGDMA를 얻을 수 있었다.

PS와 결합된 브릿지드 폴리실세스퀴옥세인 입자 제조(BPS-TEGDMA/PS). 정제된 톨루엔 10 mL에 BPS-TEGDMA 0.01 g과 중합금지제가 제거된 스티렌 단량체 1 mL, 개시제 AIBN 0.005 g을 넣고 60~80 °C에서 12시간 동안 교반하며 반응시킨 후 톨루엔으로 충분히 세척하며 여과시킨다. 여과된 BPS-TEGDMA/PS를 진공오븐에서 24시간 동안 충분히 건조시켰다.

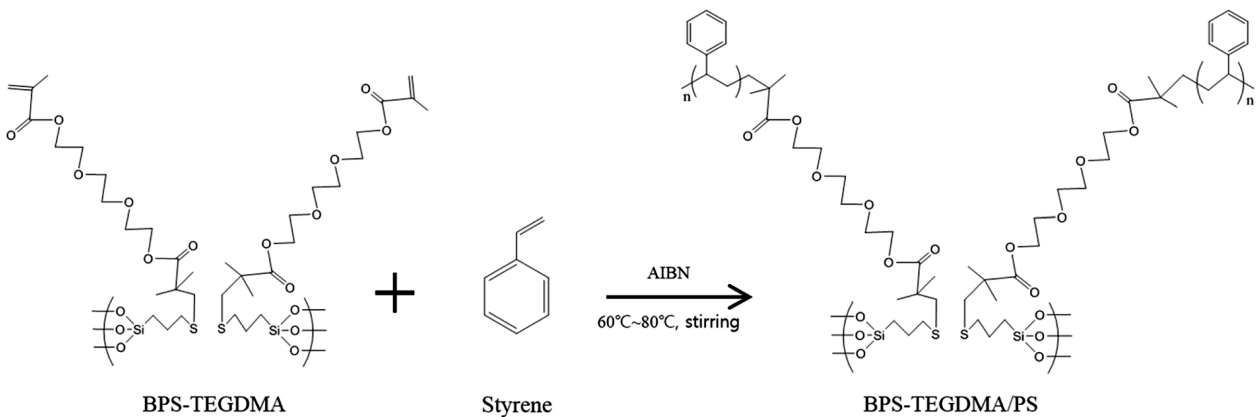
결과 및 토론

BPS 입자의 유기 관능기를 이용하여 고분자와의 복합체를 제조하기 위하여 메타아크릴레이트 그룹이 함유된 BPS-TEGDMA를 Scheme 1과 같이 합성하였다. BPS-S-S를 염기 알코올 용액에서 합성한 후 환원제인 DTT를 이용하여 티올 그룹이 함유된 BPS-SH를 제조하였다. 간단한 UV 조사 방

법을 이용하여 BPS-SH와 TEGDMA를 반응시켜 BPS-TEGDMA를 합성할 수 있었다. 이렇게 합성된 BPS-TEGDMA와 스티렌 단량체를 라디칼 개시제 하에서 중합시켜 Scheme 2와 같이 PS가 화학적으로 결합된 BPS 입자를 합성하였다. Figure 1은 BPS-SH, BPS-TEGDMA, BPS-TEGDMA/PS의 구조분석을 위한 FTIR 데이터이다. 세가지 입자 모두에서 1100~1000 cm⁻¹의 Si-O-Si 피크가 나타나는 것을 확인하였고,



Scheme 1. Synthesis of BPS-S-S, BPS-SH, and BPS-TEGDMA.



Scheme 2. Synthesis of BPS-TEGDMA/PS.

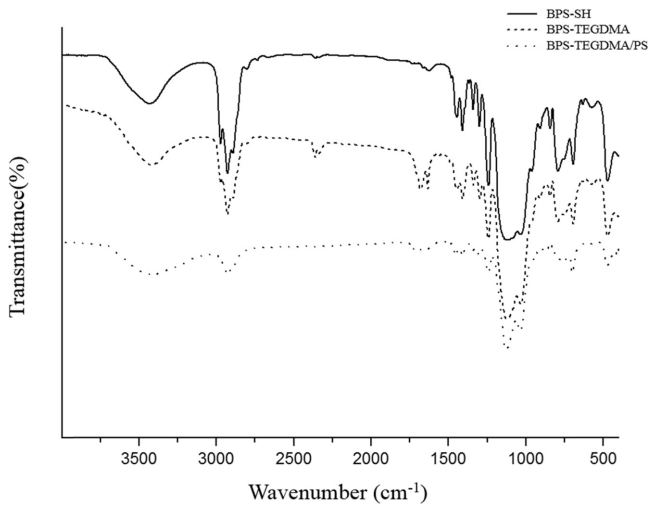


Figure 1. FTIR spectra of BPS-SH, BPS-TEGDMA, and BPS-TEGDMA/PS.

BPS-SH의 경우에는 티올 그룹 피크(2550 cm^{-1})가 매우 미약하여 확인하기 어려워 BPS-SH를 과산화수소를 이용하여 BPS-SO₃로 산화시켜 1196 과 1036 cm^{-1} 의 술포닉 그룹 피크를 확인하여 BPS-SH가 합성된 것을 확인하였다.¹¹ BPS-TEGDMA에서는 각각 1640 과 1710 cm^{-1} 부근의 C=C와 C=O 피크가 나타난 것으로 보아 BPS-SH가 TEGDMA의 양쪽 메타아크릴레이트와 모두 반응하여 가교된 것이 있을 수 있으나 가교된 것보다는 대부분이 한쪽 메타아크릴레이트와 반응하여 BPS-TEGDMA가 성공적으로 합성되었다고 판단된다. BPS-TEGDMA/PS에서는 BPS-TEGDMA에서 나타나는 1640 cm^{-1} 부근의 C=C 피크가 없어지고 C=O 피크만 나타나는 스티렌 단량체와 중합이 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 좀 더 구체적으로 PS가 중합되어 BPS와 결합된 것을 확인하기 위하여 UV-Vis를 측정된 결과 PS의 벤젠 고리의 흡수피크인 290 nm 부근에서 피크가 나타나는 것을 확인하여 BPS-TEGDMA/PS가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2는 BPS-TEGDMA와 BPS-TEGDMA/PS의 열적 특성을 분석한 TGA 데이터이다. BPS-TEGDMA에 비하여 BPS-TEGDMA/PS의 열적 안정성이 낮아지고 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의

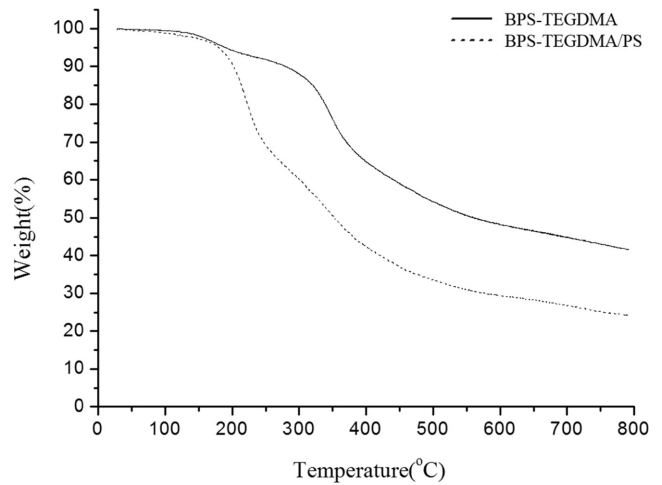


Figure 2. TGA graphs of BPS-TEGDMA and BPS-TEGDMA/PS under nitrogen atmosphere at heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

잔류량이 각각 42%와 24%인 것을 확인하였다. 이러한 이유는 유기고분자인 PS가 BPS 입자에 결합하여 유기 고분자로 인한 열적 분해가 빨리 일어나고 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 남아 있는 SiO₂의 양이 감소했다고 판단된다. 즉, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 남아있는 잔류량(SiO₂ 함량)으로 볼 때, BPS-TEGDMA에 PS 도입으로 인하여 유기물의 함량이 BPS-TEGDMA (58%)에서 BPS-TEGDMA/PS(76%)로 증가한 것을 알 수 있었다.

Figure 3은 BPS-SH, BPS-TEGDMA, BPS-TEGDMA/PS의 모폴로지를 측정된 SEM 사진이다. BPS 입자는 대략 직경이 $200\text{-}300\text{ nm}$ 정도되는 구형의 입자로 제조되었다. BPS-TEGDMA는 BPS-SH에 비하여 약간의 표면 거칠기가 증가하였고, BPS-TEGDMA/PS는 PS 도입으로 인해 BPS-TEGDMA보다 표면이 눈에 띄게 거칠고 불규칙하게 변한 것을 확인할 수 있었다. 다만 모든 BPS-TEGDMA 입자에서 스티렌의 중합이 동일하게 일어나지 않고 불균일하게 일어난 것으로 보아 UV 조사를 통하여 BPS-TEGDMA를 합성할 때 BPS-SH에서 개시된 라디칼이 TEGDMA의 양쪽 메타아크릴레이트와 반응하여 일부는 가교를 일으켜 가교된 입자를 형성한 것으로 판단된다.

좀 더 명확하게 BPS 표면에 결합한 PS를 확인하기 위하여

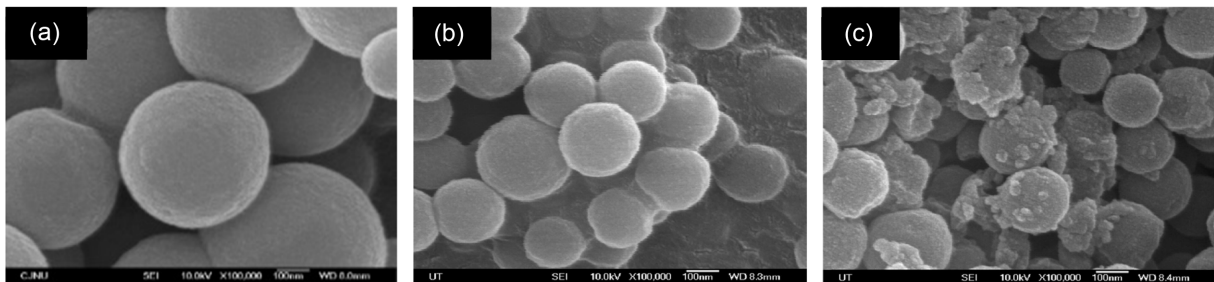


Figure 3. FE-SEM images of (a) BPS-SH; (b) BPS-TEGDMA; (c) BPS-TEGDMA/PS.

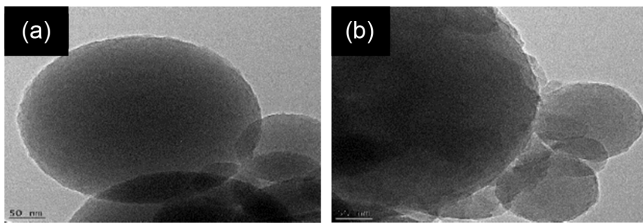


Figure 4. TEM images of (a) BPS-SH; (b) BPS-TEGDMA/PS.

Figure 4와 같이 TEM 분석을 하였다. SEM 분석 결과와 동일하게 BPS-SH와 BPS-TEGDMA에서는 볼 수 없는 PS가 BPS 입자 표면을 덮고 있고, 입자 표면의 불규칙성이 높은 것을 효과적으로 확인할 수 있었다.

Figure 5는 BPS-SH, BPS-TEGDMA, BPS-TEGDMA/PS의 입자의 화학적 조성분석을 위한 EDX 데이터이다. BPS-SH, BPS-TEGDMA, BPS-TEGDMA/PS 모두에서 BPS 입자에서 유래되는 Si와 S의 피크가 나타났고, BPS 입자에 TEGDMA와 PS 도입으로 인하여 상대적으로 Si와 S 보다 C의 비율이 급격히 증가하였고, Si 비율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 6은 BPS-SH, BPS-TEGDMA, BPS-TEGDMA/PS

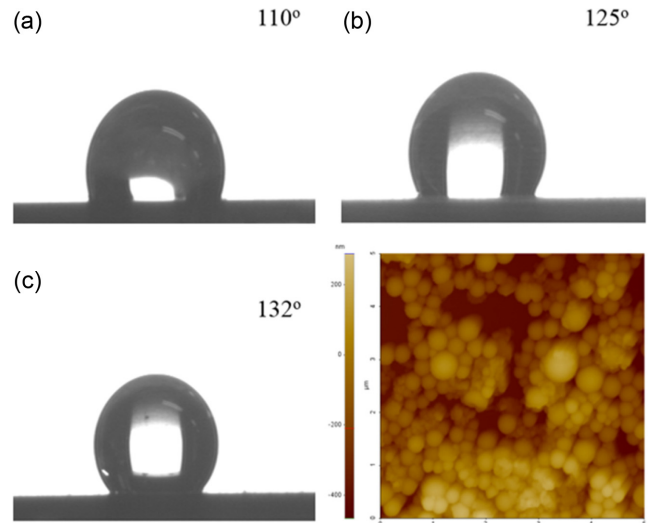


Figure 6. Contact angle images of (a) BPS-SH; (b) BPS-TEGDMA; (c) BPS-TEGDMA/PS and AFM image of BPS-TEGDMA/PS.

의 접촉각 측정 데이터와 BPS-TEGDMA/PS의 AFM 이미지이다. 각 BPS 입자를 톨루엔에 분산시킨 뒤 웨이퍼에 스펀 코팅한 후 증류수를 한 방울 떨어뜨려 접촉각을 측정하였고,

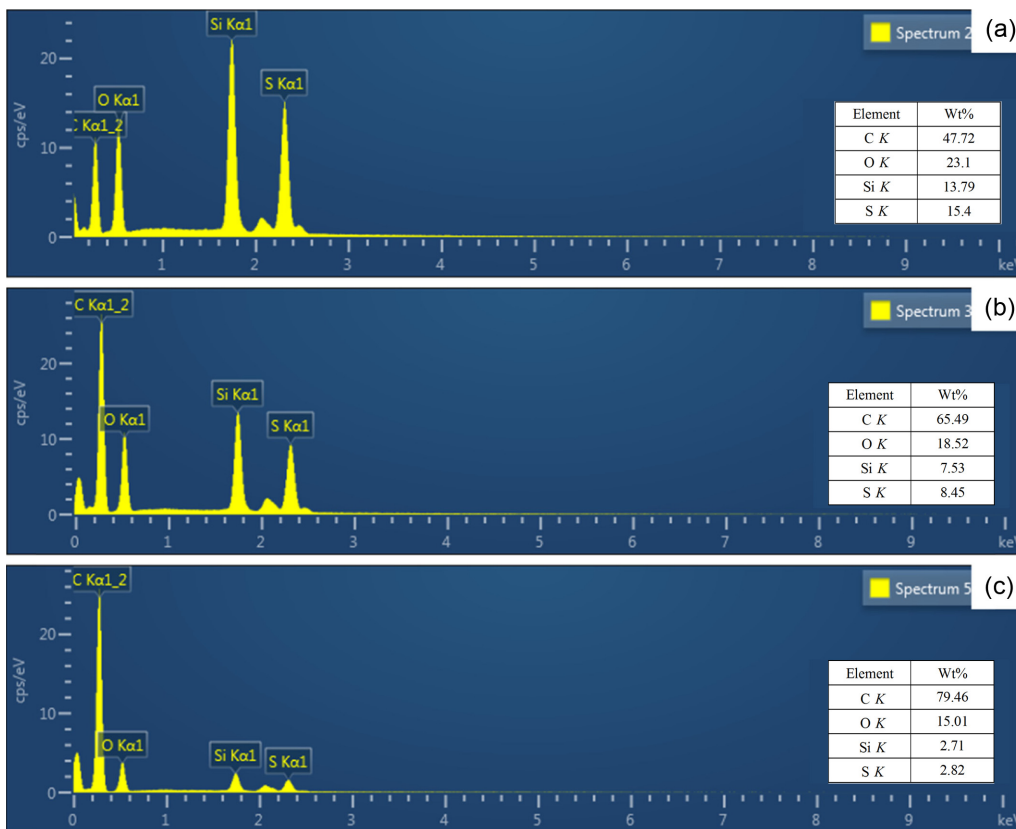


Figure 5. EDX analysis of (a) BPS-SH; (b) BPS-TEGDMA; (c) BPS-TEGDMA/PS.

웨이퍼에 특별한 바인더 없이 스핀 코팅으로 입자의 코팅이 잘 되었는지 확인하기 위해 AFM을 측정하여 분석하였다. AFM 이미지를 분석한 결과 웨이퍼 위에 입자의 코팅은 단층으로 코팅되진 않았지만, 전체적으로 BPS-TEGDMA/PS 입자가 코팅이 되었음을 확인하였고, BPS-TEGDMA/PS의 경우 접촉각이 132°로 각각 BPS-SH(110°), BPS-TEGDMA(125°)에 비하여 큰 것으로 나타나 PS가 BPS 표면에 성공적으로 결합하여 소수성이 증가한 것을 확인할 수 있었다.

결 론

BPS 입자의 브릿징 그룹을 이용하여 고분자를 도입한 새로운 형태의 유기-무기 나노복합체를 제조하였다. 즉, UV 화학 반응을 이용하여 티올 그룹이 함유된 구형의 BPS-SH를 제조한 후 TEGDMA와 반응시켜 200-300 nm의 크기를 가진 BPS-TEGDMA를 제조하였다. BPS-TEGDMA와 단량체인 스티렌을 이용한 라디칼 중합을 통하여 PS가 중합되어 BPS 표면을 덮은 BPS-TEGDMA/PS를 제조하였다. SEM과 TEM 분석을 통하여 BPS-TEGDMA/PS의 표면은 PS 결합으로 인해 BPS-SH와 BPS-TEGDMA에 비하여 거칠기 및 불규칙성이 증가하였다. 또한 대표적인 소수성 고분자인 PS를 BPS 표면에 도입하여 접촉각을 측정한 결과 BPS-TEGDMA/PS의 접촉각이 다른 두 BPS 입자보다 큰 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 PS를 BPS 입자에 도입한 연구는 앞으로 다양한 고분자를 BPS에 화학적 또는 물리적 방법을 이용하여 도입할 수 있고, 고분자의 물성 및 특성에 따라 BPS 입자의 특성을 제어할 수 있는 연구로의 발전을 가능하게 하는 연구라고 할 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단의 지역대학우수과학자 지원사업(NRF-2015R1D1A3A01019742)과 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 기업연계형 연구개발 인력양성사업(G02N03620000901)의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드린다.

참 고 문 헌

1. K. J. Shea and D. A. Loy, *Chem. Mater.*, **13**, 3306 (2001).
2. K. J. Shea, J. Moreau, D. A. Loy, and O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6700 (1992).
3. H. W. Oviatt, J. K. J. Shea, and J. H. Small, *Chem. Mater.*, **5**, 943 (1993).
4. K. J. Shea, J. Moreau, D. A. Loy, R. J. P. Corriu, and B. Boury, *Funct. Hybrid Mater.*, **50**, 50 (2004).
5. L. C. Hu, Y. Yonamine, S. H. Lee, W. E. van der Veer, and K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11072 (2012).
6. D. A. Loy, J. V. Beach, B. M. Baugher, and R. A. Assink, *Chem. Mater.*, **11**, 3333 (1999).
7. D. A. Loy and K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **95**, 1431 (1995).
8. V. Jain, M. Khiterer, R. Montazami, H. M. Yochum, K. J. Shea, and J. R. Heflin, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **1**, 83 (2009).
9. A. S. S. Lee, S. S. Choi, K. Y. Baek, and S. S. Hwang, *Macromol. Res.*, **23**, 60 (2015).
10. S. M. Yuen, C. C. M. Ma, C. C. Teng, H. H. Wu, H. C. Kuan, and C. L. Chiang, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **46**, 472 (2008).
11. D. S. Park, T. S. Ha, K. Y. Kim, J. H. Lim, and K. M. Kim, *Polym. Bull.*, **71**, 819 (2014).