

일반논문(Articles)

광가교 반응에 의한 미세 상 분리된 실리콘 오일을 함유하는 폴리실록산 복합체 필름의 제조

이정분* · 김정수* · 강영구 · 김동욱 · 이창진†

한국화학연구원 화학소재부, *충남대학교 고분자공학과

(2002년 10월 8일 접수, 2002년 12월 4일 채택)

Preparation of Polysiloxane Composite Films with Microphase-Separated Silicone Oil by Photocrosslinking

Jungboon Yi*, Jeongsoo Kim*, Yongku Kang, Dong Wook Kim, and Changjin Lee†

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

†e-mail : cjlee@kriict.re.kr

(Received October 8, 2002; accepted December 4, 2002)

초록 : 말단에 수소화물기가 치환된 폴리실록산과 알릴 메타크릴레이트와의 히드로실릴레이션 반응을 통하여 폴리실록산 메타크릴레이트를 합성하였다. 또한 산 촉매 하에서 옥타메틸사이클로테트라실록산의 개환-부가반응을 통하여 분자량이 증가된 폴리실록산 메타크릴레이트를 합성하였다. 합성된 폴리실록산 메타크릴레이트는 ¹H- 및 ²⁹Si-NMR로 구조를 확인하였다. 폴리실록산 메타크릴레이트는 실리콘 오일과 균일하게 혼합되었으며, 이 용액을 광 가교시켜 액상인 실리콘 오일이 수 백 nm 정도의 크기로 고르게 미세 상분리된 폴리실록산 복합체 필름을 제조할 수 있었다. 주사전자현미경 (SEM)을 이용한 모폴로지 관찰로부터 실리콘 오일의 함량이 작을수록, 매트릭스 물질인 폴리실록산 메타크릴레이트의 분자량이 낮을수록, 그리고 분산상 물질인 실리콘 오일의 분자량이 낮을수록 대체적으로 분산상의 크기가 작아짐을 확인하였다.

ABSTRACT : Polysiloxanes with methacrylate groups at both terminals were synthesized by a hydrosilylation reaction between allyl methacrylate and hydride-terminated polysiloxanes. The polysiloxane methacrylates with high molecular weights could be prepared through the reaction of polysiloxane methacrylates and octamethylcyclotetrasiloxane with an acid catalyst. The structures of the prepared polysiloxane methacrylates were verified by ¹H- and ²⁹Si-NMR. The polysiloxane methacrylates were freely miscible with silicone oils. Polysiloxane films with microphase-separated liquid silicone oil were prepared by photocrosslinking the mixture of polysiloxane methacrylates and silicone oil. Scanning electron microscopy (SEM) of the films showed that the size of silicone oil droplets became smaller with a lower loading of silicone oil, lower molecular weight of polysiloxane methacrylate, and lower molecular weight of silicone oil.

Keywords : polysiloxane methacrylate, microphase-separation, polysiloxane-silicone oil composite films.

1. 서론

아크릴기 혹은 우레탄 아크릴기가 치환되어 있는 폴리실록산이나 이의 유도체들은 광가교 반응으로 쉽게 코팅이나 필름을 제조할 수 있으므로 콘택트 렌즈,¹ 전자 부품용 집착제,² 릴리즈 코팅,³ 산소투과 막⁴ 및 에칭 레지스트 등에⁵ 응용이 가능하다. 폴리실록산의 양 말

단에 아크릴기가 치환된 실리콘 우레탄 아크릴레이트는 양 말단에 히드록시기가 치환된 실리콘과 한쪽 말단이 이소시아네이트기로 치환된 메타크릴레이트 (isocyanatoethyl methacrylate)를 반응시켜 제조할 수 있다.⁶ 또한 1,1-디메틸-1-실라-2-옥사사이클로헥산 (1,1-dimethyl-1-sila-2-oxacyclohexane)을 산 촉매 하에서 메타크릴산 (methacrylic acid)과 반응시켜 얻어지는 디메타크릴

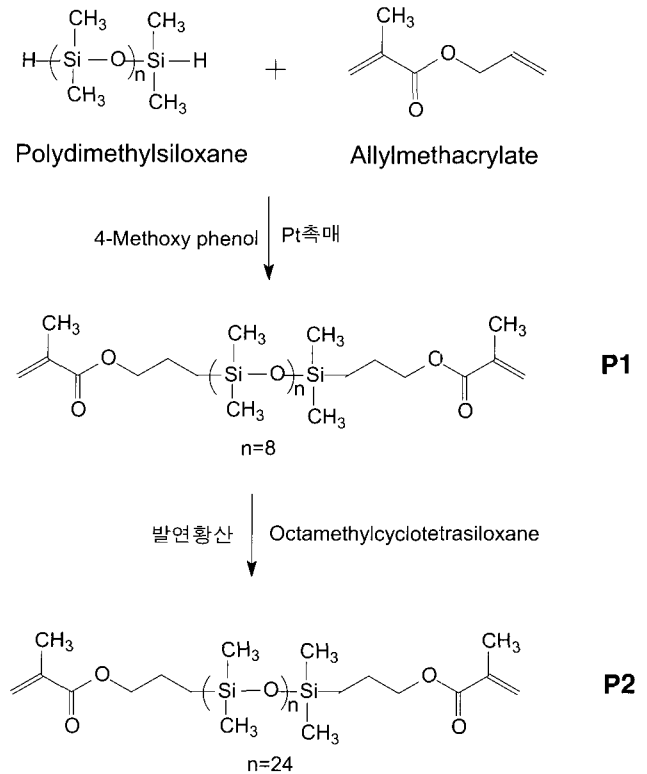
레이트를 옥타메틸사이클로테트라실록산(octamethyl cyclotetrasiloxane)과 산 촉매 하에서 반응시켜 양 말단에 메타크릴기가 달려있는 실리콘 메타크릴레이트를 합성하는 방법이 알려져 있다.^{1b} Dimethylsiloxane-hydrogen methylsiloxane 공중합체 올리고머 (PDMHMS)와 알릴 아크릴레이트와의 히드로실릴레이션 반응에서 촉매와 반응 조건을 조절함으로써 아크릴레이트가 측쇄에 치환된 실록산의 합성이 가능하다는 문헌들이 발표되고 있으나 히드로실릴레이션 반응으로 양 말단에 직접 알릴 메타크릴레이트가 치환된 실록산의 합성에 대해서는 많이 알려진 바가 없다.⁴

이에 본 연구에서는 말단에 수소화물기가 치환된 폴리실록산과 알릴 메타크릴레이트의 직접 히드로실릴레이션 반응을 통하여 양 말단에 메타크릴레이트가 치환된 실리콘을 합성하고 정제하여 구조를 확인하였으며, 얻어진 폴리실록산 메타크릴레이트와 실리콘 오일의 혼합 용액을 광교차시계 액상인 실리콘 오일의 상이 미세 상 분리된 폴리실록산 복합체 필름을 제조하였다. 그리고 실리콘 오일의 함유량, 폴리실록산의 분자량, 실리콘 오일의 분자량에 따른 제조된 폴리실록산 복합체 필름의 모폴로지의 변화를 SEM을 사용하여 관측, 조사하였다. 실리콘 오일이 분산된 폴리에틸렌 복합체를 제조하여 복합체의 모폴로지 및 전기 파괴 특성에 관하여 연구한 논문이 발표된 바가 있으나,⁷ 폴리실록산 메타크릴레이트와 실리콘 오일의 혼합용액으로부터 광교차법을 이용하여 제조된 폴리실록산-실리콘 오일 복합체에 대해서는 아직 문헌에 발표된 적이 없는 것으로 알고 있으며 이러한 복합체 필름은 기체투과막이나 전기 절연 필름 등으로 응용이 기대된다.

2. 실험

시약. Poly(dimethylsiloxane) hydride terminated (분자량 : 580), hydrogen hexachloroplatinate (IV) hydrate, allyl methacrylate, 4-methoxyphenol, octamethylcyclotetrasiloxane, 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone은 Aldrich사로부터 구입한 후 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 실리콘 오일은 분자량이 낮은 것과 높은 것 두 종류를 구입하여 폴리실록산 복합체 제조 시에 사용하였으며, 분자량이 낮은 실리콘 오일 [poly (dimethylsiloxane) 200[®] fluid, 점도 : 500 cs]은 Aldrich사로부터, 분자량이 높은 실리콘 오일 (KF-96, 점도 : 1000 cs)은 한국신에추실리콘사에서 구입하여 사용하였다.

히드로실릴레이션에 의한 폴리실록산 메타크릴레이트의 합성. Scheme 1에 나타난 바와 같이 allyl metha-



Scheme 1.

crylate와 hydride-terminated polydimethylsiloxane과의 직접 히드로실릴레이션 반응을 통하여 폴리실록산 메타크릴레이트를 합성하였으며 자세한 합성방법은 다음과 같다. 250 mL 3구 플라스크의 수분을 완전히 제거한 후 질소 분위기 하에서 수평균 분자량이 580인 hydride-terminated poly (dimethyl siloxane) (10 g, 0.013 mol)을 톨루엔 50 mL에 녹였다. 이 용액에 allyl methacrylate (3.86 g, 0.031 mol)를 녹인 톨루엔 용액을 서서히 적가한 후, hydrogen hexachloroplatinate (IV) hydrate (1.3×10^{-7} g)와 중합금지제 4-methoxyphenol (6.2×10^{-6} g)을 첨가하였다. 이 혼합물을 80 °C로 승온시켜 24시간 교반하며 반응시켰다. 상온으로 냉각시킨 뒤 활성탄소를 첨가하여 교반한 후 여과하여 백금촉매를 제거하고, 저비점의 용매를 회전증발기로 제거하였다. 남은 잔류물을 헥산/클로로포름의 전개액을 사용하여 플래쉬 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 이를 최종적으로 60 °C에서 진공 건조하여 폴리실록산 메타크릴레이트 7.27 g (P1)을 투명한 액체 형태로 얻었다 (수율 : 56%).

¹H-NMR (ppm): 0.05-0.06 (m, 48H, Si-CH₃), 0.45-0.50 (m, 2H, Si-CH₂CH₂CH₂O-), 1.57-1.63 (m, 2H, Si-CH₂CH₂CH₂O-), 1.84 (s, 3H, CH₂=C-CH₃), 4.00(t, 2H, Si-CH₂CH₂CH₂OC(O)-), 5.45 & 6.00 (s, 2H, CH₂=C-CH₃).

Octamethylcyclotetrasiloxane의 개환, 부가중합에 의한 고분자량의 폴리실록산 메타크릴레이트의 합성. 질소 분위기에서 250 mL 3구 플라스크에 octamethylcyclotetrasiloxane (3.91 g, 0.013 mol)과 P1 (3 g, 0.0033 mol)을 넣어 잘 섞은 후 발연황산 0.014 mL를 천천히 적하하고 온도를 60 °C로 승온하여 24시간 동안 반응시켰다. 그리고 상온으로 온도를 내린 후 증류수 0.03 mL를 주입하고 1시간 동안 더 교반시켰다. 이 반응용액을 분액 깔대기에 넣고 클로로포름과 Na₂SO₄ 수용액으로 3-4회 세척하였다. 분리한 유기층에 MgSO₄와 활성탄소를 넣고 12시간 동안 교반한 후 여과하고, 회전증발기로 용매를 제거하였다. 남은 잔류물을 헥산/클로로포름의 전개액을 사용하여 플래쉬 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 이를 60 °C에서 진공 건조하여 최종생성물 1.95 g (P2)을 얻었다 (수율: 40%).

¹H-NMR (ppm): 0.04-0.06 (m, 144H, Si-CH₃), 0.45-0.50 (m, 2H, Si-CH₂CH₂CH₂O-), 1.57-1.63 (m, 2H, Si-CH₂CH₂CH₂O-), 1.85 (s, 3H, CH₂=C-CH₃), 4.01 (s, 2H, Si-CH₂CH₂CH₂O-), 5.45 & 6.00 (s, 2H, CH₂=C-CH₃); ²⁹Si-NMR (ppm): 0.5 (-CH₂-(CH₃)₂Si-O-), -28 (-O-(CH₃)₂Si-O-).

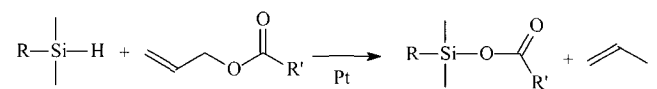
폴리실록산-실리콘 오일 복합체 제조. 메타크릴레이트가 치환된 폴리실록산에 실리콘 오일을 5~20 wt%의 함량비로 잘 섞고, 이 용액에 광 개시제로 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone을 아크릴 단량체 대비 5 wt%로 첨가하였다. 상기 용액을 약 100 μm 두께의 스페이서를댄 유리판 사이에 주입하고 자외선을 조사하여 (medium pressure Hg lamp) 필름을 제조하였다. 이 필름을 톨루엔에 수 십 분간 침지하여 필름 내의 실리콘 오일 분산상을 녹여낸 후, 이를 액체질소로 동결·파단시켜 그 단면을 SEM으로 관찰하는데 사용하였다.

장비. ¹H-NMR과 ²⁹Si-NMR 분광분석은 CDCl₃를 용매로 Bruker사 DPX-300 Spectrometer를 사용하였고, 폴리실록산-실리콘 오일 복합체의 상 분리 현상은 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, Philips사 XL30S FEG)을 사용하여 관측하였다.

3. 결과 및 토론

폴리실록산 메타크릴레이트의 합성. Scheme 1에 나타낸 바와 같이 말단에 수소화물기가 치환된 폴리실록산과 알릴 메타크릴레이트의 히드로실릴레이션 반응을 통하여 폴리실록산 양 말단에 메타크릴레이트를 도입하였다. 이러한 히드로실릴레이션 반응의 경우 Scheme 2에 보인 것과 같이 백금 촉매 하에서 Si-H와 C=C 이중 결합과의 부가 반응뿐만 아니라 C=O 이중 결합과의 부가

반응도 경쟁적으로 진행되어 Si-O-C 결합을 생성하는데 이러한 반응은 알릴 에스터 (allyl ester)나⁸ 알릴 카보네이트 (allyl carbonate)의⁹ 히드로실릴레이션 반응 시에 이미 관측된 바 있다. Si-O-C 결합은 추후 공기 중의 수분 등과 반응하여 쉽게 Si-OH로 바뀌고 Si-O-Si 결합을 생성하여 젤화가 일어나게 된다. 또한 메타크릴기의 이중 결합도 부가 반응에 참여하는 것으로 알려져 있다.¹⁰ 최근 연구에서 알릴 메타크릴레이트의 직접 히드로실릴레이션 반응이 발표되었는데,⁴ 본 연구에서도 반응 단계가 간단한 직접 히드로실릴레이션 반응을 시도하여 말단에 메타크릴레이트가 치환된 폴리실록산의 제조를 시도하였다. 초기의 시도에서는 아크릴의 중합 등으로 추정되는 젤화가 일어났으나, 중합금지제를 첨가하고 과량의 알릴 메타크릴레이트를 사용함으로써 원하는 폴리실록산 메타크릴레이트를 합성할 수 있었다. 그러나 칼럼 크로마토그래피도 분리되지 않는 약간의 부산물이 원하는 반응물과 같이 생성됨을 ¹H-NMR로 확인할 수 있었다. 이러한 부산물은 앞에 제시된 아크릴기에 대한 부가반응이나 Scheme 2에 보인 것과 같은 경로로 생성되는 프로펜 (propene)이 부가된 폴리실록산으로 추정되나 더 이상 확인하지 않았다. 칼럼 크로마토그래피 후의 폴리실록산 메타크릴레이트 P1의 ¹H-NMR을 Figure 1에 나타내었다. 4.6 ppm에서 나타나던 폴리실록산 양 말단의 Si-H 피크와 5.2, 5.9 ppm에서 나타나던 알릴 메타크릴레이트의 알릴기 수소 (-CH=CH₂) 피크가 히드로실릴레이션 반응에 의하여 완전히 사라졌



Scheme 2.

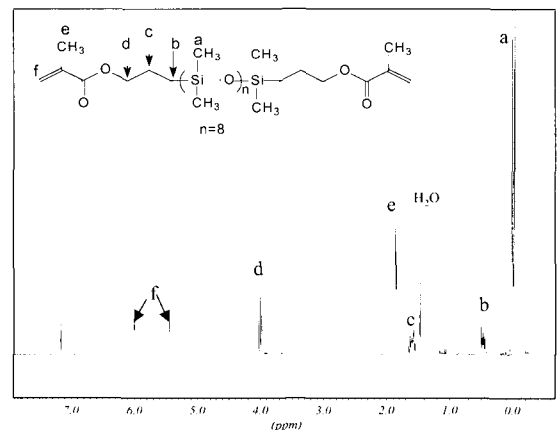


Figure 1. ¹H-NMR spectrum of P1.

며, 대신 0.5, 1.6 ppm에서 실리콘에 치환된 알킬기에서 특징적으로 관측되는 메틸렌기에 기인하는 피크를 확인할 수 있었다. 또한 5.5와 6.0 ppm에 보이는 뚜렷한 단일피크로부터 고온의 직접 히드로실릴레이션 반응에서도 메타크릴레이트의 비닐기가 침해받지 않았음을 확인할 수 있었으며, 적분비의 계산으로부터 폴리실록산 메타크릴레이트의 합성이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있었다.

합성된 폴리실록산 메타크릴레이트의 분자량을 높이기 위하여 옥타메틸사이클로테트라실록산과 **P1**을 산 촉매 하에서 반응시켰다. 최종 생성물 폴리실록산 메타크릴레이트의 분자량은 반응 시 투입되는 옥타메틸사이클로테트라실록산과 **P1**의 몰 비에 의하여 조절할 수 있었으며, GPC로 생성물 **P2**의 분자량을 확인하였다. GPC결과에 따르면 생성된 폴리실록산 메타크릴레이트 **P2**의 분자량은 이론치 ($n=24$, 2100)에 거의 근접하는 2200으로 측정되었으며 약간의 올리고머 부산물들 또한 함께

존재하는 것으로 관측되었다. Figure 2(a)에 보인 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 5.45, 6.00 ppm에서 뚜렷이 나타나는 두 피크로부터 폴리실록산 양 말단에 있는 아크릴레이트기는 이 반응에 의하여 침해받지 않았음을 알 수 있었다. 또한, Figure 2(b)의 $^{29}\text{Si-NMR}$ 에서 0.5 ppm의 $-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)_2\text{Si-O-}$ 에 기인하는 피크와 -28 ppm의 $-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si-O-}$ 에 기인하는 피크가 관측되고 실리콘에 산소가 세 개 치환된 $-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}(-\text{O})-\text{O-}$ 와 같은 유도체에서 특징적으로 관측되는 -60 ppm 근방의 피크가 나타나지 않는 것으로부터 생성물 **P2**는 주로 산소가 두 개 치환된 실리콘과 산소가 하나 치환된 실리콘으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. Aldrich에서 판매되는 분자량이 큰 hydride-terminated polysiloxane (수평균 분자량 17500)을 이용하여 같은 반응 조건에서 직접 분자량이 큰 methacrylate terminated polydimethylsiloxane을 합성하는 것은 성공하지 못하였는데 이는 분자량이 커짐으로써 말단의 수소화물의 반응성이 저하된 것으로 추정된다.

폴리실록산-실리콘 오일 복합체의 제조 및 상 분리 특성. 중합성 관능기가 양 말단에 치환되어 있는 폴리실록산 메타크릴레이트 **P1**, **P2**에 5-20%의 무게 함량비로 실리콘 오일을 섞고, 이 용액에 광 개시제를 투입한 후 UV 조사장치로 광 가교를 실시하여 유연하고 투명한 폴리실록산-실리콘 오일 복합체 필름을 제조하였다. 그리고 가교된 폴리실록산 매트릭스에 분산되어 있는 실리콘 오일 분산상의 모폴로지를 관측하기 위하여, 필름을 톨루엔에 침지하여 오일을 녹여내고 액체질소 내에서 파단시킨 후 그 단면을 SEM으로 관찰하였다. Figure 3은 **P1**과 실리콘 오일(점도=500 cs)을 섞어서 제조한 복합체의 실리콘 오일의 함량 비에 따른 모폴로지의 변화를 관측한 SEM사진을 보여주고 있다. Figure 3(a)에서 보이듯이 5 wt%의 실리콘 오일이 함유된 필름의 경우 실리콘 오일 분산상이 260 ± 100 nm의 미세한 크기로 폴리실록산 매트릭스 내에 비교적 고르게 분산되어 있음을 알 수 있다. 광 경화 전에는 폴리실록산 메타크릴레이트와 실리콘 오일 모두 액상으로 단일 상이었으나, 광 가교에 의하여 매트릭스인 폴리실록산이 고형화됨에 따라 액상인 실리콘 오일의 상분리가 일어나게 된 것이다. 이때 분산상의 형태, 크기와 분산 정도는 매트릭스 물질과 분산상 물질의 상용성에 의해 큰 영향을 받으며, 복합체필름의 역학적 특성을 고려하면 매트릭스 내에 미세하고 고르게 분산된 형태가 바람직하다. Figure 3에 나타난 SEM사진에서 보이듯이 실리콘 오일은 폴리실록산 필름 내에 매우 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있는데, 이는 액상인 실리콘 오일이 가교된 폴리실록산 매트릭스와의 상용성이 우수하기 때문이다.

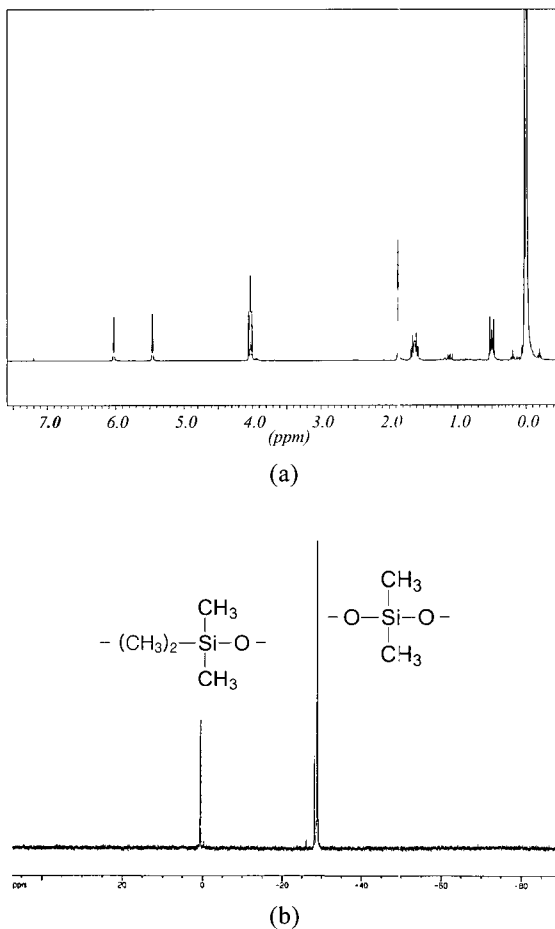
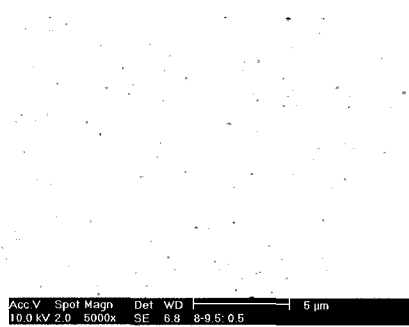


Figure 2. (a) $^1\text{H-NMR}$ spectrum and (b) $^{29}\text{Si-NMR}$ spectrum of **P2**.

실리콘 오일을 메틸 메타크릴레이트 그리고 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 등과 혼합할 경우, 용액 상에서 이미 상분리가 일어나거나 가교 반응 초기 단계에서 상분리가 일어나므로 상기와 같은 현상을 관측할 수가 없었다.

실리콘 오일의 함량에 따른 복합체의 모폴로지를 비교하면, 대체적으로 실리콘 오일의 함량이 많아질수록 분산상의 크기가 증가함을 알 수 있다. 5 wt%의 실리콘 오일이 함유된 필름의 경우 실리콘 오일 분산상이 260 ± 100 nm인데 비하여 10 wt%를 넣은 경우 430 ± 70 nm,



(a)



(b)



(c)

Figure 3. SEM micrographs of cryogenic fracture surface of composite films prepared from **P1** and silicone oil (viscosity: 500 cs). The mixing ratios of **P1** to silicone oil were (a) 95/5, (b) 90/10, and (c) 80/20 (wt/wt).

20 wt%의 경우는 1000 ± 150 nm로 그 크기가 증가하였다. 이는 함량이 많아짐에 따라 실리콘 오일 간의 응집이 용이하게 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 오일의 함량에 따라 분산상의 크기는 커지지만 실리콘 오일 액상은 매트릭스 내에 전체적으로 고르게 분포되어 있었다.

매트릭스 물질인 폴리실록산 메타크릴레이트의 분자량이 복합체의 모폴로지에 미치는 영향을 관측하기 위하여 분자량 2200인 **P2**와 실리콘 오일을 95/5 중량비로 섞은 후 광경화로 복합체 필름을 제조하고, 단면을 SEM으로 관측하였다. Figure 3(a)와 Figure 4를 비교하면, 분자량이 낮은 **P1**을 매트릭스로 사용한 경우의 실리콘 오일 분산상의 크기가 보다 작음을 확인할 수 있다. **P1**과 실리콘 오일을 섞어서 제조한 복합체의 경우는 분산상의 크기가 260 ± 100 nm인 반면에 분자량이 큰 **P2**를 사용한 경우는 분산상의 크기가 3배 이상 커진 900 ± 140 nm에 이르렀다. 이는 가교밀도의 차이에 기인한 것으로, 매트릭스의 가교밀도가 높을수록 분산상의 크기가 작아지기 때문으로 생각된다.¹¹ 즉 분자량이 낮은 **P1**을 매트릭스로 사용한 경우 **P2**에 비하여 가교밀도가 높기 때문에 분산된 오일상의 크기가 작아진 것으로 추정된다.

한편, 분산상인 실리콘 오일의 분자량이 모폴로지에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 서로 점성도가 다른 (즉 분자량이 다른) 두 종류의 실리콘 오일을 **P2**에 섞어 복합체를 제조하였다. Figure 5에서 보듯이 상대적으로 분자량이 작은 실리콘 오일 (점도=500 cs)을 분산시킨 경우는 분자량이 큰 오일의 경우보다 그 분산상의 크기가 작았다. 점도가 500 cs인 실리콘 오일의 경우에서 분산상의 크기는 800 ± 230 nm인 반면에 점도가 1000 cs인 실리콘 오일의 경우는 1220 ± 440 nm에 이르렀다. 이는 분자량이 클수록 즉 점도가 클수록 실리콘 오일이 매트릭스 내에 미세하게 분산되기가 어렵고 서로 간의 응집이

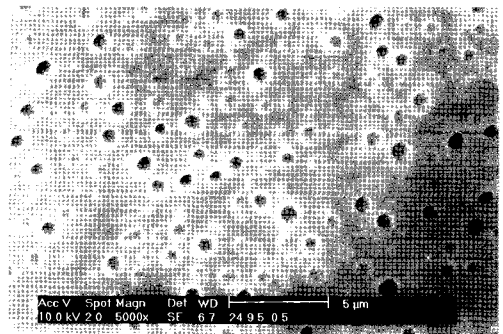


Figure 4. SEM micrographs of cryogenic fracture surface of composite films prepared from **P2** and silicone oil (viscosity: 500 cs). The mixing ratio of polysiloxane methacrylate to silicone oil was 95/5 (wt/wt).

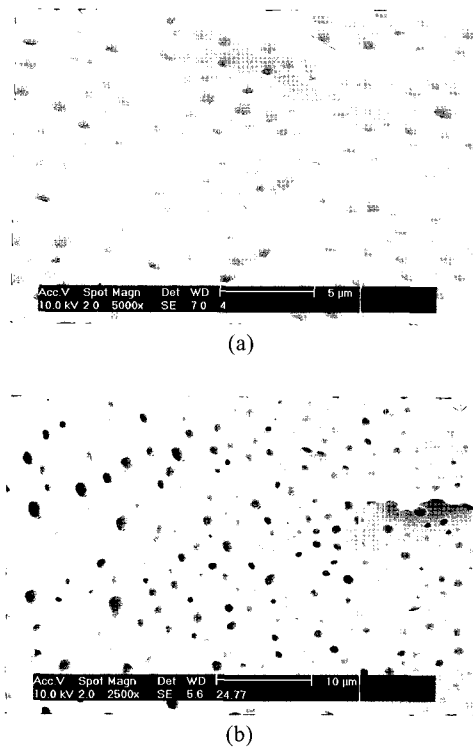


Figure 5. SEM micrographs of cryogenic fracture surface of composite films prepared from **P2** and silicone oils with a different viscosity: (a) silicone oil with a viscosity of 500 cs and (b) silicone oil with a viscosity of 1000 cs. The mixing ratio of **P2** to silicone oil was 90/10 (wt/wt).

용이하게 일어나기 때문이다.

4. 결론

본 연구에서는 말단에 수소화물기가 치환된 폴리실록산과 알릴 메타크릴레이트와의 직접 히드로실릴레이션 반응을 통하여 폴리실록산 메타크릴레이트를 합성하였으며, $^1\text{H-NMR}$ 로 폴리실록산 메타크릴레이트의 구조를 확인하였다. 또한 산 촉매 하에서 옥타메틸사이클로테트라실록산의 개환, 부가반응을 통하여 폴리실록산 메타크릴레이트의 분자량을 늘릴 수 있었으며 이를 GPC로 확인하였다. 얻어진 폴리실록산 메타크릴레이트와 실리콘 오일의 혼합용액을 광 가교시켜 액상인 실리콘 오일이 미세 상분리된 폴리실록산 복합체를 제조하였다. 광 가교에 의하여 폴리실록산 매트릭스 물질이 고형화됨에 따라 액상인 실리콘 오일의 상분리가 일어나 수 백 nm 정도의 미세크기로 고르게 필름 내에 분포된

폴리실록산-실리콘 오일 복합체를 제조할 수 있었다. 제조한 복합체 필름의 모폴로지를 SEM으로 관측하여, 실리콘 오일의 함량이 작을수록, 매트릭스 물질인 폴리실록산 메타크릴레이트의 분자량이 낮을수록, 그리고 분산상 물질인 실리콘 오일의 분자량이 낮을수록 대체적으로 분산상의 크기가 작아짐을 확인하였다.

References

- (a) G. Friends, J. Kunzler, R. Ozark, and M. Trokanski, *ACS Symp. Ser.*, **540**, 76 (1994). (b) J. Kunzler and R. Ozark, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1081 (1997). (c) S. Ichinohe, K. Takahashi and Y. Tananka, U. K. Pat. Appl. GB 2,119,951 (1983).
- J. Shimaoka, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 1997-302, 321 (1997).
- (a) R. P. Eckberg, US Pat. 4,348,454 (1982). (b) T. Manzoji, T. Ohkawa, and R. Mikami *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 1999-240, 953 (1999). (c) B. Boutevin, L. Abdallah, and M. N. Dinia, *Eur. Polym. J.*, **31**, 1127 (1995). (d) B. J. Kokko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1309 (1993).
- (a) B. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, and A. Ratsimihety, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3722 (2000). (b) B. Marcinec, J. Gulinski, L. Kopylova, H. Maciejewski, M. Grundwald-Wyspianska, and M. Lewanadowski, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**, 843 (1997).
- M. Colburn, A. Grot, B. J. Choi, M. Amistoso, T. Bailey, S. V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, and C. G. Willson, *J. Vac. Sci. Tech. B*, **19**, 2162 (2001).
- (a) M. Mazurek, D. J. Kinning, and T. Kinoshita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 259 (2001). (b) T. R. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1293 (1986).
- M. Nagao, S. Jayaram, M. Sugio, and M. Kosaki, *Proc. IEEE Int. Conf. on Dielect. Liq.*, 140 (1999).
- E. Beyou, P. Babin, B. Bennetau, J. Dunogues, D. Teyssie, and S. Boileau, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **32**, 1673 (1994).
- J. M. Yu, D. Teyssie, and S. Boileau, *Polym. Bull.*, **28**, 4351 (1992).
- B. Kokko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1309 (1993).
- (a) S. Di Bella, L. Lucchetti, and F. Simoni, *Mol. Cryst. Liq. Crst.*, **320**, 139 (1998). (b) R. T. Pogue, L. V. Natarajan, S. A. Siwecki, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, and T. J. Bunning, *Polymer*, **41**, 733 (2000). (c) L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, Plenum Press, New York, 1981.