

POSS 함유 기능성 고분자의 제조 및 특성

윤근병 · 이동호

1. 서론

기능성 재료 개발의 요구가 점점 높아짐에 따라, 새로운 기능을 갖는 고분자 신소재 개발의 필요성이 증대되고 있다. 고분자 신소재에 대한 요구는 다양한 기능성 부여뿐만 아니라 내열성, 투명성, 산화안정성 등의 고기능성이 더욱 요구되고 있다. 고분자 산업이 첨가제, filler의 사용과 블렌드 기술을 통하여 새로운 기능의 고분자 소재가 개발되고 있지만, 최종 소비자의 요구를 충분히 만족시키지는 못하고 있다. 고분자 물질의 구조와 물성은 기본적으로 단량체의 구조에 의해 결정됨으로 그 물성 개선에는 한계가 있다.

최근의 연구는 고분자에 새로운 기능을 도입하기 위하여 유기화합물인 고분자와 무기화합물인 세라믹의 물성을 동시에 가지는 소재가 개발되고 있다. 고분자 소재의 가공성, 강인성, 가격 등의 장점과 무기물의 내열성, 산화안정성을 동시에 만족시키는 유-무기 복합재료(organic-inorganic hybrid materials)의 연구가 이루어지고 있다.

유-무기 복합재료로서의 합성고분자는 폴리실록산이 대표적이며, 학술명으로는 폴리실세스퀴옥산(poly-silsesquioxane)이라고 부른다. Brown 등에 의해 ladder 구조의 폴리실세스퀴옥산이 발표되었으나,^{1,2} 분자구조 제어, 분자량 조절 및 고분자량화 등에 어려움이 있어 산업용 소재로서 그 용도는 극히 제한되어 있었다. 그러나 최근 합성고분자에서 기대할 수 없는 다양한 기능 및 극한 성능이 요구되는 전기/전자, 우주항공 분야를 중심으로 실리콘 사다리 고분자(silicon lad-

der polymer)가 응용되면서 폴리실세스퀴옥산에 대한 연구가 활발히 진행되기 시작하였다.³⁻⁶

폴리실세스퀴옥산 중에서 cage 구조의 실세스퀴옥산을 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)라고 하는데, 이는 $(RSiO_{1.5})_n$ 로 표기하며 n이 8, 10, 12, 16인 구조를 가진다. POSS는 1946년 최초로 합성되었으며 R은 보통 수소 또는 유기화합물로 이루어져 있는데,¹ 일반적으로 삼기능성기인 $RSiX_3$ (X=Cl 또는 alkoxy)의 가수 축합반응으로 얻는다.^{7,8} POSS의



윤근병

1992 경북대학교 고분자공학과(학사)
1997 경북대학교 고분자공학과(박사)
1997~2001 삼성종합기술원, 전문연구원
2002~2004 한국전자통신연구원, 선임연구원
2005~현재 경북대학교 고분자공학과, 조교수



이동호

1969 서울대학교 응용화학(학사)
1975 서울대학교 화학공학(박사)
1978~1979 캐나다 Queen's Univ. 화학공학과, 연구원
1979 미국 City University of New York, College of Staten Island 화학과, 연구원
1990~1991 일본 동경공업대학 자원화학연구소, 객원교수
1976~현재 경북대학교 고분자공학과, 교수

Synthesis and Characteristics of POSS Polymers

경북대학교 공과대학 고분자공학과 (Keun-byoung Yoon and Dong-ho Lee, Department Polymer Science, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea)
e-mail: kbyoon@knu.ac.kr

합성은 1950년대로 거슬러 올라가지만, 유-무기 복합소재의 전구체로서는 최근에 와서야 많은 연구가 진행되기 시작하였다.⁹

이러한 POSS의 합성과 POSS 단량체의 합성 및 종합 연구 동향에 관한 총설은 2001년에 보고된 바 있으며,⁸ 2004년에도 POSS 단량체를 이용한 공중합체의 구조와 물성에 관한 간략한 총설이 소개되었다.¹⁰ 현재 POSS 연구를 활발히 진행하고 있는 곳으로는 Air Force Research Lab., Edwards(T. Haddad), Michigan State Univ. (A. Lee), MIT (M. Boyce, E. Thomas), Univ. California, Santa Barbara (M. Bowers), Univ. Connecticut (P. Mather), Univ. Massachusetts (B. Coughlin) 등이 있다.

본 총설에서는 실세스퀴옥산 중에서 주목을 받고 있는 cage 구조의 POSS 단량체의 합성, POSS 화합물의 종합 뿐만 아니라 공중합 및 블렌드를 통한 유-무기 나노 복합재료의 제조와 특성 등에 관하여, 최근에 발표된 논문을 중심으로 기술하고자 한다.

2. POSS 구조

폴리실세스퀴옥산은 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 로 표기되며 R은 수소, 알킬, 알킬렌, 알릴, 알릴렌 또는 기능성을 가진 알킬, 알킬렌, 알릴, 알릴렌 유도체로 이루어진 것을 말한다. 이 실세스퀴옥산은 그림 1에 나타난 것처럼 랜덤, 사다리형, cage 및 부분적인 cage 등의 다양한 구조를 가지고 있다.^{8,10,11}

이러한 실세스퀴옥산은 Scott에 의해 메틸트리클로로실란과 디메틸클로로실란의 반응을 통하여 최초로 알려지게 되었다.¹ 하지만 반세기 가 지나도록 큰 관심을 받지 못하다가 1995년 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산이 내열성이 우수하고 특히 500 °C 이상의 고온에서도 산화반응에 안정하다는 특성이 알려지면서 많은 연구가 진행되기 시작하였다.¹² 이러한 실세스퀴옥산 고분자는 절연성과 기체투과성이 우수하여 감광제 보호막,^{13,14} 반도체의 자유전 박막,^{15,16} 전도성 고분자,¹⁷ LCD 부품,¹⁸ 발광 재료,^{19,20} 광섬유 보호 코팅제,²¹ 가스 분리막^{22,23} 등의 다양한 분야에 응용되기 시작하였다.

Cage 구조의 POSS는 유-무기가 혼합된 그물 구조를 이루고 있으며, 안쪽으로는 실록산 결합으로 이루어진 무기 frame network를 가지며 바깥쪽으로는 반응성 또는 비반응성 유기화합물로 구성되어 있다. 비반응성 유기화합물로 치환된 POSS는 frame network

가 실리카와 같은 구조로 되어 있고, cage 크기에 따라 약 1~3 nm의 직경을 가져 molecular silica로 불리며, 아주 작은 실리카 입자와 같으므로 나노복합재료 제조에 응용이 되고 있다.²⁴⁻²⁶

POSS는 그림 2에서 보듯이 화학적 반응에 의해 쉽게 기능성을 도입할 수 있기 때문에, 공중합²⁷⁻³⁰ 및 그래프트 반응³¹⁻³³ 또는 블렌드를³⁴ 통해 고분자에 쉽게 도입될 수 있다. 고분자내에 POSS 유도체를 도입함으로써 사용온도 증가, 산화 억제,³⁵ 표면 경도, 기계적 물성 등의 고분자 물성이 개선되며,^{36,37} 또한 가연성, heat evolution을 낮출 수 있으며³⁸ 점성도 낮아진다.³⁹

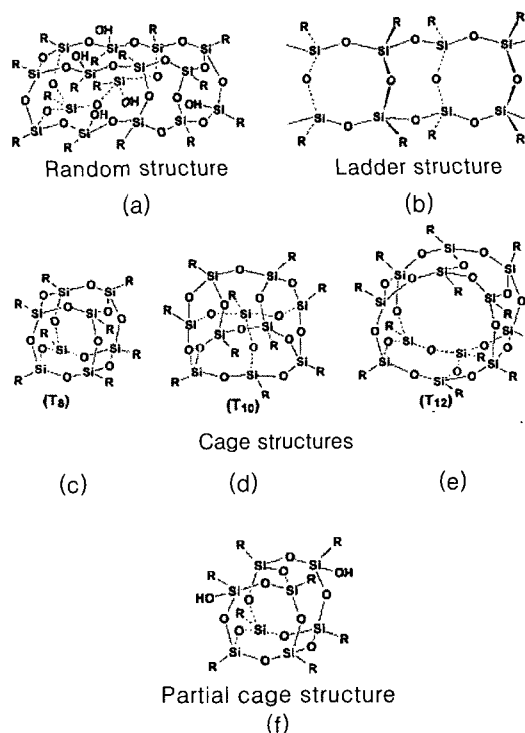


그림 1. Various structures of silsesquioxanes.

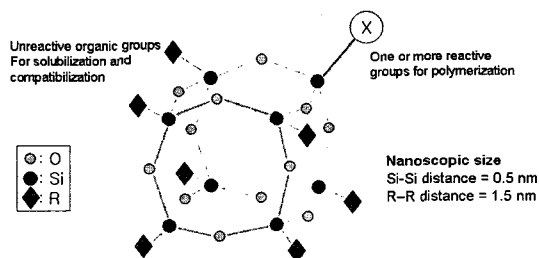


그림 2. Structure of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS).

3. POSS 단량체 합성

가장 대표적인 합성법으로는 organotrichlorosilane의 가수분해에 의하여 부분적인 cage 구조의 POSS를 합성하고 여기에 trialkoxyalkylsilane 또는 organotrichlorosilane과의 축합반응 등을 이용하여 다양한 구조의 POSS 화합물 및 단량체를 합성한다.¹¹ 그 대표적인 반응을 그림 3에 나타내었다.

그림에서와 같이 organotrichlorosilane의 가수분해 반응에 의해 부분적인 cage 구조의 heptameric 실록산과 cage 구조의 hexameric 및 octameric 실록산 등이 얻어진다. 이중에서 약 45% 이상의 heptameric 실록산이 생성되며 이들 혼합물에 대한 용해도 차이에 의하여 heptameric 실록산은 쉽게 분리가 가능하다. 분리된 heptameric 실록산과 organotrialkoxysilane 또는 organotrichlorosilane 화합물과의 축합반응에 의하여 다양한 구조의 POSS 유도체 및 비닐 단량체를 얻을 수 있다.³⁹⁻⁴⁴

Haddad 등은 POSS를 비닐 중합에 활용하기 위하

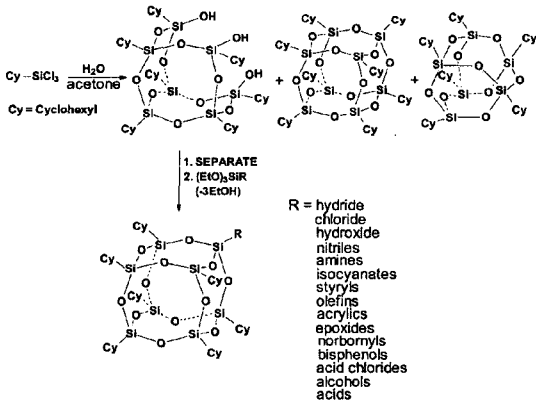


그림 3. Synthesis and structures of monofunctional POSS.

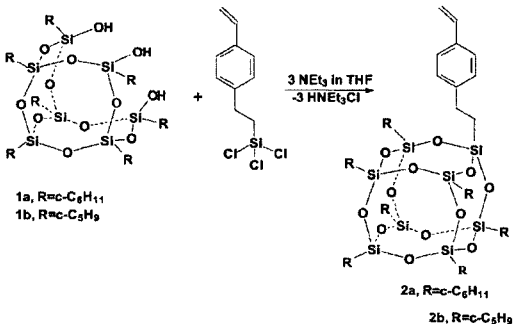


그림 4. Synthesis of styryl-POSS.

여 부분적인 cage 구조의 heptameric 실록산과 tri-chlorostyrylsilane을 반응시켜 그림 4와 같은 스티렌 구조가 포함된 스티릴-POSS 단량체를 합성하여 중합 및 공중합 결과를 발표하였다.⁴⁵

이와 같은 방법으로 trialkoxyalkylsilane 또는 tri-chloroalkylsilane 화합물의 알킬기의 종류가 노르보닐,⁴⁶ 올레핀,⁴⁷ 스티렌,⁴⁵ 아크릴인⁴² 경우는 그림 5에 나타낸 구조의 비닐 중합이 가능한 다양한 POSS 단량체를 얻을 수 있다.

비닐 중합이 가능한 C=C 기능성기를 하나 가진 POSS 단량체 이외에도 그림 6과 같은 다기능성기를 가진 POSS 화합물의 합성도 보고되어 있다.⁴⁸⁻⁵¹

앞에서 언급한 POSS처럼 (RSiO_{1.5})_n에서 n=8인 octameric 구조 이외에도 가수분해반응과 trialkoxysilanes 또는 trichlorosilanes에 의해 n이 10, 12, 16인 POSS의 합성이 가능한데, 이는 용매와 촉매의 종류에 의해 결정된다.⁵²⁻⁵⁶

4. POSS 함유 고분자 합성

앞에서 언급하였듯이, POSS 유도체 중에서 중합가

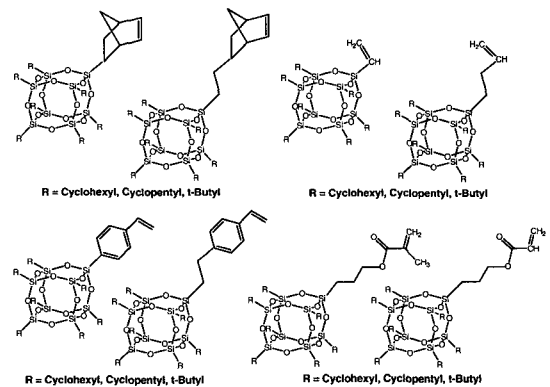


그림 5. Various POSS monomers.

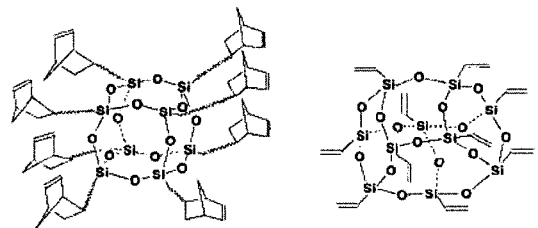


그림 6. Structures of multifunctional POSS.

능한 올레핀기, 노르보닐기, 스티릴기 및 아크릴기를 가진 POSS는 사슬중합에 의하여 단독중합 뿐만 아니라 다른 비닐 단량체와의 공중합도 가능하다. 또한 아민기, 에폭시기, 히드록시기 등이 치환된 POSS도 용이하게 제조가 가능하여 단계중합 뿐만 아니라 고분자와의 그래프트 반응 등을 통하여 여러 종류의 고분자에 도입될 수 있다. 이러한 중합 방법으로 고분자에 POSS nanocluster를 도입함으로써 열안정성, 산화억제, 표면경도 등의 물성이 크게 개선되는 결과를 얻을 수 있다.

4.1 라디칼 중합

Haddad 등은 heptameric 실세스퀴옥산을 이용하여 그림 4와 같은 스티릴-POSS를 합성하여 단독중합체 및 4-메틸스티렌과 공중합체를 합성하였다.⁵⁷ 여기에서 POSS cage 구조 바깥쪽에 위치한 알킬기가 시클로헥실인 POSS 고분자($T_g=396$ °C)는 시클로펜틸기의 경우($T_g=343$ °C)보다 약 50 °C 높은 T_g 를 나타내며, 4-메틸스티렌과의 공중합에서도 POSS 함량이 9 mol% 이상으로 증가하면 T_g 가 폴리4-메틸스티렌에 비해 증가하고 viscoelastic 거동이 나타난다고 보고하였다. 또한 폴리4-메틸스티렌의 전단 저장 탄성률이 14 Pa인데 비해서 POSS가 8 mol% 함유한 공중합체의 경우는 1000 Pa로 크게 증가하였는데, 이러한 현상은 POSS의 도입으로 고분자 사슬의 움직임을 크게 방해하기 때문이다.⁵⁷

또한 POSS가 함유된 공중합체의 산소 및 질소에 대한 기체투과도가 증가하였는데, 이는 공중합체 내에 POSS로 인해 nanopore가 생성되었기 때문이다.⁵⁸

스티릴-POSS와 마찬가지로 메타크릴-POSS(그림 5)를 이용한 단독중합 및 알킬기가 시클로헥실기인 POSS와 시클로펜틸기인 POSS의 공중합에 대한 연구도 진행되었다. 이 경우에서 스티릴-POSS 중합체와 달리 메타크릴-POSS 중합체 및 공중합체에서는 전이온도가 관찰되지 않았는데, 이는 POSS 구조에 의해 선형 고분자의 segmental mobility가 급격히 감소되었기 때문이다.⁴² *n*-Butyl methacrylate (BA)와의 공중합에서 메타크릴-POSS가 10 mol% 도입된 공중합체의 T_g 는 BA 단독중합체에 비해 130 °C 정도 증가하며, 50 mol%인 경우는 T_g 가 220 °C 까지 증가한다고 보고되었다.⁴² 또한 폴리비닐피롤리돈과 스티릴-POSS의 공중합에서도 POSS가 함유됨에 따라 열안정성이 증가한다는 연구 결과도 발표되었다.⁵⁹

최근에는 Matyjaszewski 등이 copper chloride/

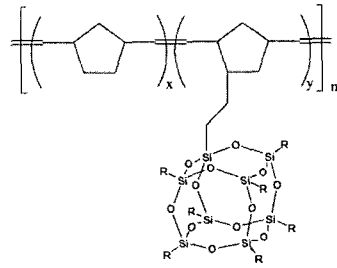


그림 7. Structure of norbornene/norbornyl-POSS copolymer produced by ROMP.

PMDETA 촉매를 이용한 atom transfer radical polymerization 법으로 메타크릴-POSS와 BA의 ABA triblock 공중합 및 star 폴리머를 합성하였으나, 공중합체의 물성에 대해서는 언급되지 않았다.⁶⁰ Tegou 등은 메타크릴-POSS와 *t*-butyl methacrylate 및 2-(trifluoromethyl)acrylic acid의 삼원공중합체를 합성하여 157 nm용 포토리저스트로 응용할 시에 POSS가 etch barrier의 가능성을 나타내는 연구결과도 발표하였다.^{61,62}

4.2 Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP)

노르보넨 및 노르보넨 유도체에 대해서 다양한 형태의 중합 방법이 적용될 수 있는데, 대표적인 중합방법으로는 개환메타세시스 중합(ring opening metathesis polymerization ; ROMP)이 있다.⁶³

Mo계 촉매를 이용한 ROMP 방법으로 노르보넨과 노르보닐-POSS의 랜덤 공중합⁶⁴ 및 디시클로펜타디엔과 노르보닐-POSS 공중합에⁶⁵ 대한 연구도 진행되어 중합도가 약 500인 공중합체를 얻었으며, POSS 함량이 공중합체의 T_g 에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. 노르보넨 단독중합체의 경우 T_g 가 약 52 °C 이었는데, 노르보닐-POSS가 7.7 mol% 함유된 공중합체의 경우는 81 °C로 증가하였다(그림 7).

또한 Coughlin 등은 ROMP 중합법으로 시클로옥텐과 노르보닐-POSS의 공중합 연구를 진행하여 생성중합체의 열안정성이 크게 개선되고, 특히 열산화반응이 억제된다는 결과를 발표하였다.⁶⁶

충격강도, 탄성을 및 내화학적으로 안정한 디시클로펜타디엔(DCPD)의 중합체 합성에도 노르보닐기가 하나 또는 세개 치환된 POSS 화합물과의 공중합을 시도하였다.⁶⁷ 앞절에서 언급한 열가소성 수지에서는 POSS가 함유됨으로써 열적 및 기계적 성질이 개선되었으나, 열경화성 수지인 DCPD와 POSS의 공중합에서는 열안정성 및 기계적 성질의 개선이 미비한 결과

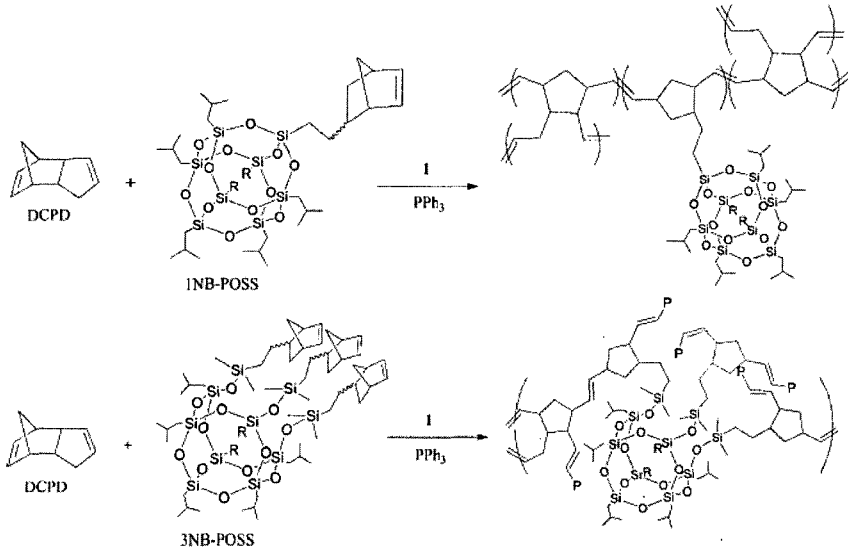


그림 8. Reaction scheme for the copolymerization of DCPD and norbonyl-POSS.

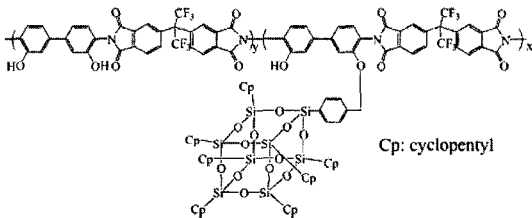


그림 9. Structure of polyimide containing POSS derivative.

를 나타내었다(그림 8).

4.3 단계중합

전자재료로 많이 이용되고 있는 폴리이미드의 주사슬에 POSS를 도입하여 저유전박막으로 사용 가능성이 제시되었다. 즉, Leu 등은⁶⁸ 새로운 구조의 다이민 화합물을 합성하여 그림 9와 같은 POSS가 함유된 폴리이미드를 제조하여 유전특성, 열안정성 등을 조사하였다. POSS 도입에 의해 박막의 다공성이 6.8%로 증가하면서 유전상수가 3.3에서 2.3으로 크게 낮아졌으며, T_g 와 분해온도는 10% 정도 감소하였다. 하지만 기계적성질은 크게 감소하지 않는 특성을 나타내었다.

대부분의 고분자 뿐만 아니라 안정성이 우수한 폴리이미드나 Teflon도 atomic oxygen(AO) 이나 vacuum UV에 쉽게 분해가 일어난다. Gilman 등은 실리콘 고분자나 유기고분자에 POSS를 도입하면, AO 노광에 의해 표면의 유기물은 대부분 분해되고 표면에는 실리카 network가 형성되고 이 실리카로 인하여 더 이상의 AO 부식을 막을 수 있다고 하였다.⁶⁹⁻⁷¹

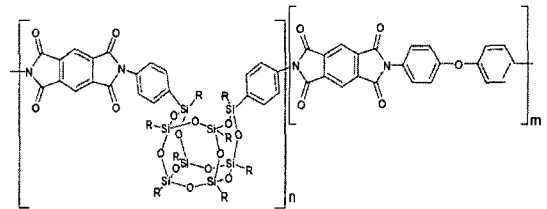
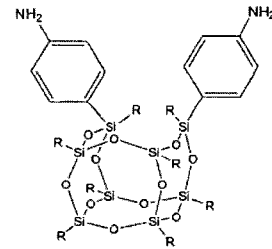


그림 10. Structure of novel diamino-POSS and polyimide.

최근에 폴리이미드의 주사슬에 POSS를 도입하여 그림 10의 새로운 유-무기 고분자를 합성하고 AO 부식에 관한 연구결과를 발표하였다.⁷² POSS 함유 폴리이미드와 상업용 폴리이미드인 Kapton의 AO beam 조사에서 Kapton의 경우 약 25 μm 의 etching이 이루어지는 반면에 POSS를 도입한 Kapton의 경우는 약 2 μm 의 etching만 이루어지는 결과를 얻었다.

대표적인 단계중합체인 폴리카프로락탐의 중합 연구에서도 아미노-POSS와 ϵ -caprolactam의 *in situ* 중합을 통한 공중합을 시도하여 POSS가 1.8 mol% 함

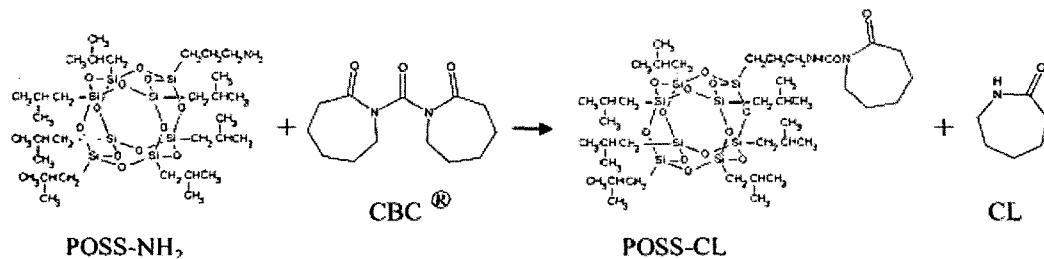


그림 11. Scheme for the synthesis of POSS- ϵ -caprolactam activator.

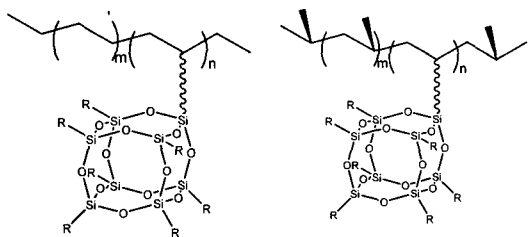


그림 12. Structure of ethylene/vinyl-POSS and propylene/vinyl-POSS copolymers.

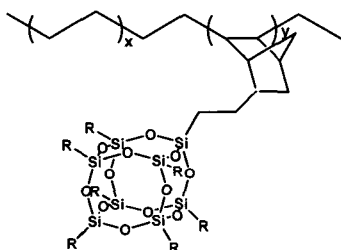


그림 13. Structure of ethylene/norbornyl-POSS copolymer.

유한 공중합체의 T_m 이 약 10 °C 정도 낮아졌으며, 분자량은 크게 감소하는 결과를 발표하였다(그림 11).⁷³

4.4 배위중합

앞절에서 기술하였듯이 POSS를 함유한 공중합에서 라디칼 중합법, ROMP 방법 등에 대한 연구는 비교적 많이 진행되어 있으나, 전이금속촉매를 이용한 배위중합에 의한 비닐-POSS의 중합에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았다. Ziegler-Natta 촉매를 사용한 비닐-POSS 단량체와 1-헥센 공중합에서는 공중합이 되지 않으며, 프로필렌과의 공중합에서도 올리고머 수준의 생성물이 얻어진 결과가 발표될 정도로 이 분야의 연구는 초기단계에 머물고 있다.⁷⁴

Mülhaupt 등은 메탈로센 촉매를 사용하여 에틸렌/비닐-POSS, 프로필렌/비닐-POSS 공중합을 시도하였다(그림 12). 에틸렌과의 공중합에서 촉매활성이

작았고 공중합체 내의 POSS 함량도 1 mol% 수준으로 낮게 나타났으며, 프로필렌과의 공중합에서는 분자량이 낮은 올리고머 수준의 반응물이 생성되었다.⁷⁵

Zheng 등은 메탈로센 촉매를 사용하여 에틸렌과 노르보닐-POSS를 공중합한 결과를 발표하였다(그림 13).⁷⁶ 에틸렌과 노르보닐-POSS 공중합에서 POSS 함량이 3.4 mol%까지 증가하였으며, 공중합체의 공기 중 분해온도는 폴리에틸렌에 비해 약 100 °C 증가하였다. 프로필렌과의 공중합에서도 위와 유사한 경향을 나타내었지만, 노르보닐-POSS가 첨가됨에 따라 촉매활성이 급격히 감소하였으며, 분자량도 낮은 공중합체가 생성되었다.

에틸렌/노르보닐-POSS 공중합체의 필름을 제조하여 기계적 물성에 관한 연구 결과도 발표하였다. 폴리에틸렌의 물성은 결정화도에 의존하기 때문에 bulky한 POSS가 존재함으로 이 공중합체의 탄성률은 급격히 감소할 것으로 예상되었으나, 저장 탄성률은 거의 변화가 없었다.⁷⁶ 이러한 결과는 폴리에틸렌의 결정화도가 감소하여도 인장 성질이 유지됨을 의미하는 것으로, POSS가 폴리에틸렌의 결정화를 저해하지만 나노입자로 분산됨에 따라 기계적 물성이 증가하였기 때문이다. 또한 mechanical relaxation 실험을 통하여 175 °C 이상에서 rubbery plateau 영역이 관찰되었으며, X-ray와 TEM 분석 결과 nanocrystal이 관찰되었는데, 이는 POSS가 폴리에틸렌 내부에서 물리적인 가교 기능을 하게 되어 생성된 것이라고 발표하였다. 즉, 물리적 가교에 의해 공중합체의 impact 및 강인성 성질이 개선되었다.⁷⁷

또한 스티렌의 신디오택틱 중합이 가능한 half-titanocene/methylaluminoxane 촉매계를 사용하여 스티렌과 스티릴-POSS 공중합을 시도함으로써 신디오택틱 폴리스티렌의 나노복합체로에 관한 연구도 진행되었다.⁷⁸ 스티릴-POSS의 함량이 증가할수록 촉매활성이 감소하였고, 신디오택틱성도 90%에서 약 40%

로 감소하였다. 하지만 스티릴-POSS가 약 3 mol% 함유된 공중합체의 분해온도는 신디오탁틱 폴리스티렌에 비해 40 °C 정도 증가하였다.

5. 나노복합재료의 응용

최근에 나노복합재료에 대한 관심이 집중되면서 고분자 내에 1~100 nm 크기의 입자를 분산시켜 고분자의 기계적, 열적, 전기적, 광학적 성질을 개선하는 연구가 많이 진행되고 있다. 나노복합재료는 유-유기, 무-무기 또는 유-무기 등 다양한 방법으로 제조되지만, 유-무기 하이브리드가 가장 효과적인 것으로 알려져 있다.⁷⁹ 하지만 유-무기 나노복합재료는 고분자 매트릭스와 나노복합재료와의 나노입자와의 미세상 분리 미세상 분리에 의한 문제가 발생하여, 그 제조 방법으로 나노입자를 고분자 주사슬에 공유결합으로 연결하거나 또는 표면 개질을 통한 방법이 많이 진행되고 있다.⁸⁰

수 nm 크기의 POSS 입자를 이용한 나노복합재료는 물성개선에 효과적인데, 이는 앞 절의 POSS 구조에서 언급하였듯이 POSS의 외각은 유기화합물로 치환이 되어 있어 일반 용매에 대한 용해도가 좋고, 고분자와의 상용성도 우수하기 때문이다.

고분자에 새로운 기능을 도입하기 위하여 그림 14와 같은 다양한 형태의 유-무기 복합재료(organic-inorganic hybrid materials)의 연구가 이루어지고 있다.⁸¹

대표적인 유-무기 복합재료는 고분자 매트릭스에 실리카와 같은 무기물이 분산되어 있는 형태인 3차원 가교구조를 가지는 sol-gel network가 있으며, polyphosphazene, polycarbosilane, polysilane과 같은 preceramic polymer과 고분자와의 블렌드도 있다. 판상구조의 클레이를 유기물로 개질하여 박리된 판상 사이에 고분자가 삽입된 형태의 폴리머/클레이 유-무기 복합재료도 연구되고 있다.⁸¹

최근에는 새로운 유-무기 화합물인 POSS를 사용한 POSS 나노복합재료에 대한 연구가 진행되고 있는데, 이 나노복합재료는 물성 개선 뿐만 아니라 연소반응에서 가연성과 heat evolution을 크게 줄일 수 있는 장점이 있다.¹⁰

이러한 POSS 나노복합재료는 앞 절에서 서술한 중합 가능한 반응성기를 가진 POSS 단량체와의 공중합 또는 그래프트 반응을 통하여 제조가 가능하다. 또한 molecular silica라 불리는 반응성기가 없는 POSS와 고분자와의 블렌드를⁸²⁻⁸⁴ 통하여서도 제조가 가능하다.

POSS와 고분자와의 블렌드에서는 폴리올레핀과 POSS의 나노복합재료 제조에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 에틸렌/프로필렌 공중합체와 POSS 나노복합재료에서는 탄성률과 T_g 가 증가한다는 결과가 보고되어 있다.⁸² 또한 결정성 폴리에틸렌과의 블렌드물의 결정화도는 POSS의 첨가량과 냉각속도에 의존한다는 결과도 발표되었다.⁸³ 폴리프로필렌-POSS 나노복합재료에서는 결정화 거동 연구를 통하여 POSS가

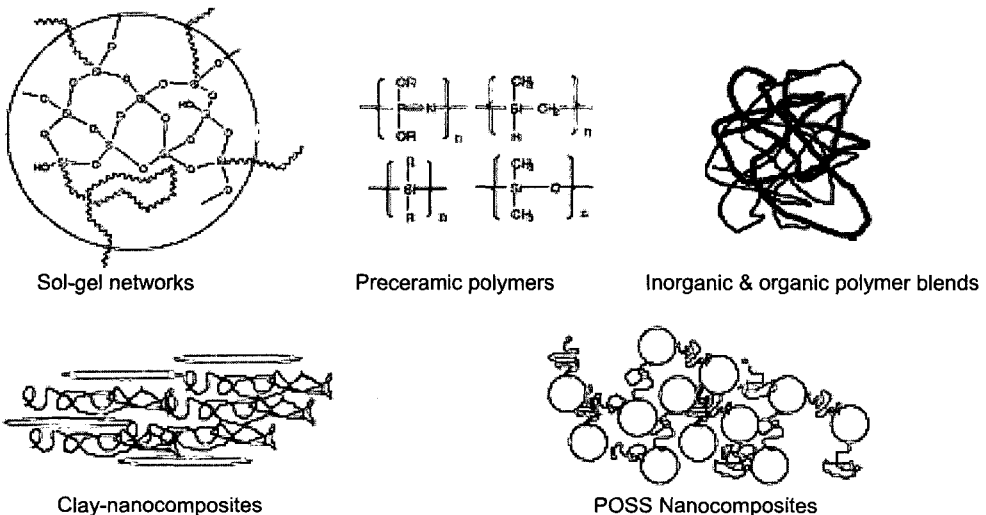


그림 14. Schematic representation of different hybrid materials.

기핵제 역할을 하면서 분해온도가 100 °C 이상 증가한다는 결과가 보고되고 있다.⁸⁴

이러한 molecular silica를 이용한 나노복합재료의 제조 뿐만 아니라 중합가능한 C=C기를 가진 POSS 외에도 POSS 외곽에 다양한 기능을 가진 치환기의 도입이 가능하여, 에폭시-POSS, 아미노-POSS, 히드록실-POSS, 알콕시-POSS 등을 이용하여 다양한 나노복합재료에 대한 연구가 진행되고 있다.

Polyethyleneterephthalate (PET)와 POSS의 블렌드에서는 상분리 현상이 발견되어 물성의 저하를 가져왔으나, **그림 15**와 같이 에폭시기가 치환된 POSS와의 *in-situ* 중합을 통한 나노복합재료 제조에서는 상분리 현상이 발견되지 않고 PET에 비해서 인장강도 및 탄성률이 증가한다는 결과도 발표되었다.⁸⁵

Liu 등은 폴리우레탄 제조에서 폴리우레탄 pre-polymer와 POSS의 외곽에 아민이 치환된 아미노-POSS와의 반응을 통하여 POSS 함유 폴리우레탄 network을 제조하였으며(**그림 16**), 그 결과 저장 탄성률과 분해온도가 크게 증가한 POSS 나노복합재료를 얻었다.⁸⁶

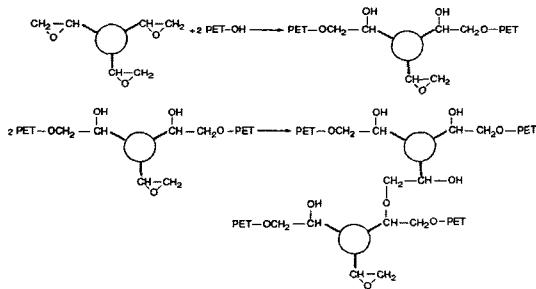


그림 15. The reaction between the hydroxyl groups of PET and epoxy groups of POSS.

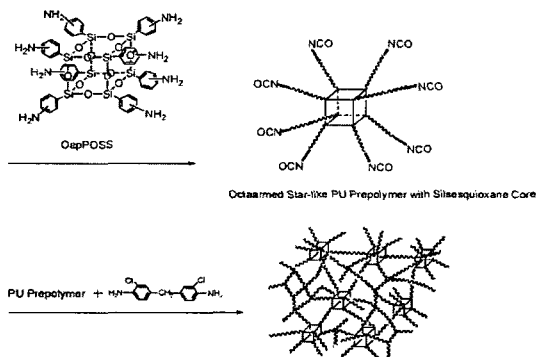


그림 16. Synthesis of polyurethane networks containing POSS.

에폭시 수지제조에서도 에폭시기로 치환된 에폭시-POSS를 첨가함으로써 분해온도가 100°C 증가한다는 결과를 얻었으며,⁸⁷ 고무상 에폭시 그물구조 제조 시 에폭시-POSS를 첨가하면 가교도의 증가로 고무상 에폭시 그물구조가 개선된다는 결과도 보고되었다.⁸⁸ 또한 multifunctional 에폭시-POSS와 에폭시 수지의 블렌드에서 POSS의 분포가 균일하며 에폭시 수지에 비해서 기계적 물성이 개선되었다.⁸⁹

PEO의 말단에 POSS를 도입하고 폴리아미드산과 블렌드하여 폴리이미드를 제조하는 연구에서,⁹⁰ PEO에 함유된 POSS에 의해 폴리이미드 필름에 nanopore가 생성된 것을 확인하였다. 그 결과 POSS가 함유된 폴리이미드의 유전상수는 3.25에서 2.25로 낮출 수 있었으며, 이때 pore의 크기는 약 10~40 nm 이었다.

또한 고분자와 POSS의 나노복합재료 뿐만 아니라 폴리스티렌/clay 나노복합재료 제조에서 clay의 개질제로 아미노기가 치환된 POSS를 사용하여 일반적인 유기개질제와 비교한 연구 결과도 발표되었다.⁹¹ 여기에서 폴리스티렌/clay-POSS 나노복합재료는 유기개질제를 사용한 경우보다 T_g 와 분해온도가 증가하였다.⁹¹

6. 제언

이상 소개한 것과 같이 POSS는 나노입자로 거동하면서 다양한 기능성기 및 비기능성기의 도입이 용이하여 공중합, 그래프트 반응, 블렌드를 통하여 고분자의 물성 개선 및 다양한 기능을 부여하기에 적합한 새로운 화합물이다.

POSS에 대한 연구는 외국 학계에서 많이 이루어지고 있으며 연구/응용 범위의 제한이 없어 현재에도 많은 논문과 특허가 발표되고 있어서, 앞으로도 더 많은 연구 발전이 될 분야라고 기대된다. 또한 기술의 발전과 함께 고기능성, 신기능성 소재에 대한 고분자 개발에 있어서 POSS는 새로운 분자 설계의 허용 폭과 새로운 특성 전개를 넓히는데 있어 중요한 기본 소재가 될 것으로 판단되어, 국내에서도 이 분야에 대한 연구개발이 시급하다고 생각된다.

참고문헌

1. D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 356 (1946).
2. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W.

- Eustance, K. M. Kieser, and K. E. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6194 (1960).
3. D.A. Loy and K.J. Shea, *Chem. Rev.*, **95**, 1431 (1995).
 4. P. Xie and R. Zhang, *Polym. Adv. Technol.*, **8**, 649 (1997).
 5. H. Ni, A. D. Skaja, R. A. Sialer, and M. D. Soucek, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **79**, 21 (1998).
 6. Z. Li, X. Cao, H. Xu, P. Xie, M. Cao, and R. Zhang, *React. Func. Polym.*, **39**, 1 (1999).
 7. S. Luecke and K. Stoppek-Langner, *Appl. Surf. Sci.*, **144-145**, 713 (1999).
 8. G. Li, L. Wang, H. Ni, and C.U. Pittman, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **11**, 123 (2001).
 9. J. D. Lichtenhan, *Comment. Inorg. Chem.*, **17**, 115 (1995).
 10. S. H. Phillips, T. S. Haddad, and S. J. Tomezak, *Curr. Opin. Solid State. Mat. Sci.*, **8**, 21 (2004)
 11. F. J. Fesh, D. A. Newman, and J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1741 (1989).
 12. R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995).
 13. Adachi, E. Adachi, Y. Aiba, and O. Hayashi, Japanese Patent, Kokai-H-2-222537 (1990).
 14. A. S. Gozdz, *Polym. Adv. Technol.*, **5**, 70 (1994).
 15. F. Shoji, R. Sudo, and T. Watanabe, Japanese Patent, Kokai-S-56-146120 (1981).
 16. Y. Chen and E. T. Kang, *Mater. Lett.*, **58**, 3716 (2004).
 17. W. W. Zhu, S. Xiao, and I. Shih, *Appl. Sur. Sci.*, **221**, 358 (2004).
 18. K. Azuma, Y. Shindo, and S. Ishimura, Japanese Patent, Kokai-S-57-56820 (1982).
 19. S. Xiao, M. Nguyen, X. Gong, Y. Cao, H. Wu, D. Moses, and A. J. Heeger, *Adv. Function. Mater.*, **13**, 25 (2003).
 20. C. H. Chou, S. L. Hsu, K. Dinakaran, M. Y. Chiu, and K. H. Wei, *Macromolecules*, **38**, 745 (2005).
 21. T. Mishima and H. Nishimoto, Japanese Patent, Kokai-H-4-247406 (1992).
 22. Y. Mi and S. A. Stern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **29**, 389 (1991).
 23. E. C. Lee, S. P. Hong, S. S. Hwang, and S. M. Hong, *Polym. Sci. Technol.*, **11**, 643 (2002).
 24. B. X. Fu, L. Yang, R. H. Somani, S. X. Zong, B. S. Hsiao, and S. Phillips, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **39**, 2727 (2001).
 25. B. X. Fu, M. Y. Gelfer, B. S. Hsiao, S. Phillips, B. Viers, and R. Blansky, *Polymer*, **44**, 1499 (2003).
 26. M. Joshi and B. S. Butola, *Polymer*, **45**, 4953 (2004).
 27. G. Z. Li, M. L. Ye, and L. H. Shi, *Chin. J. Polym. Sci.*, **12**, 331 (1994).
 28. T. S. Haddad and J. D. Lichtenhan, *Macromolecules*, **29**, 7302 (1996).
 29. G. Z. Li, M. L. Ye, and L. H. Shi, *Chin. J. Polym. Sci.*, **14**, 41 (1996).
 30. A. Romo-Uribe, P. T. Mather, T. S. Haddad, and J. D. Lichtenhan, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **36**, 1857 (1998).
 31. B. X. Fu, B. S. Hsiao, S. Pogola, and P. Stephens, *Polymer*, **42**, 599 (2001).
 32. B. X. Fu, A. Lee, and T. S. Haddad, *Macromolecules*, **37**, 5211 (2004).
 33. Y. Liu, F. Meng, and S. Zheng, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 920(2005).
 34. G. Z. Li, L. Wang, H. Toghiani, T. L. Daulton, K. Koyama, and C. U. Pittman, Jr., *Macromolecules*, **35**, 8686 (2001).
 35. X. Zhang, L. Shi, S. Li, and Y. Lin, *Polym. Degrad. Stabil.*, **20**, 157 (1988).
 36. V. Belot, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux, *Chem. Mater.*, **3**, 127 (1991).
 37. C. Sanchez, G. J. de A. A. soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, and V. Cabuil, *Chem. Mater.*, **13**, 3061(2001).
 38. J. J. Schwab and J. D. Lichtenhan, *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 707 (1998).
 39. F. J. Feher and K. J. Weller, *Organometallics*, **9**, 2638 (1990).
 40. J. D. Lichtenhan, N. Q. Vu, J. A. Carter, J. W. Gilman, and F. J. Feher, *Macromolecules*, **26**, 2141 (1993).
 41. J. D. Lichtenhan, *Comments Inorg. Chem.*, **17**, 115 (1995).
 42. J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari, and M. J. Carr, *Macromolecules*, **28**, 8435 (1995).
 43. J. W. Gilman, D. S. Schlitzer, and J. D. Lichtenhan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 591 (1996).
 44. J. D. Lichtenhan, *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone, Ed., CRC Press, New York, 1996.
 45. T. S. Haddad, H. W. Oviatt, J. J. Schwab, P. T. Mather, K. P. Chaffee, and J. D. Lichtenhan, *Polym. Prepr.*, **39**, 611 (1998).
 46. P. T. Mather, H. G. Jeon and A. Romo-Uribe, *Macromolecules*, **32**, 1194 (1999).
 47. A. Tsuchida, C. Bolln, F. G. Sernetz, H. Fery and R. Mü lhaupt, *Macromolecules*, **30**, 2818 (1997).
 48. A. Sellinger and R. M. Laine, *Macromolecules*, **29**, 2327 (1996).

49. A. Sellinger and R. M. Laine, *Chem. Mater.*, **8**, 1592 (1996).
50. D. P. Fasce, R. J. J. Williams, F. Mechin, J. P. Pascault, M. F. Llauro, and R. Petiaud, *Macromolecules*, **32**, 4757 (1999).
51. C. Zhang and R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6979 (2000).
52. M. M. Sprung and F. O. Guenther, *J. Polym. Sci.*, **28**, 17 (1958).
53. J. F. Brown, *J. Polym. Sci.*, **1C**, 83 (1963).
54. J. F. Brown, L. H. Vogt, and P. I. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1120 (1964).
55. J. F. Brown and L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4313 (1965).
56. M. G. Voronkov and V. I. Lavrent'yev, *Topics Curr. Chem.*, **102**, 199 (1982).
57. T. S. Haddad and J. D. Lichtenhan, *Macromolecules*, **29**, 7302 (1996).
58. H. Rios-Dominguez, F. A. Ruiz-Trevino, R. Contreras-Reyes, and A. Gonzalez-Montiel, *J. Memb. Sci.*, in press (2005).
59. H. Xu, S. W. Kuo, C. F. Huang and F. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2208 (2004).
60. J. Pyun and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **33**, 217 (2000).
61. E. Tegou, V. Bellas, E. Gogolides, P. Argitis, D. Eon, G. Cartry, and C. Cardinaud, *Chem. Mater.*, **16**, 2567 (2004).
62. E. Tagou, V. Bellas, E. Gogolides, and P. Argitis, *Microelectron. Eng.*, **74**, 238 (2004).
63. K. J. Ivin and J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Methathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, pp.407-410 (1997).
64. P. T. Mather, H. G. Jeon, and A. Romo-Urbe, *Macromolecules*, **32**, 1194 (1999).
65. G. S. Constable, A. J. Lesser, and E. B. Coughlin, *Macromolecules*, **37**, 1276 (2004).
66. L. Zheng, R. J. Farris, and E. B. Coughlin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **39**, 2920 (2001).
67. G. S. Constable, A. J. Lesser, and E. B. Coughlin, *Macromolecules*, **37**, 1276 (2004).
68. C-M. Leu, Y-T. Chang, and K-W. Wei, *Macromolecules*, **36**, 9122 (2003).
69. J. W. Gilman, D. S. Schlitzer, and J. D. Lichtenhan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 591 (1996).
70. R. I. Gonzalez, S. H. Phillips, and G. B. Hoflund, *J. Spacecraft Rockets*, **37**, 463 (2000).
71. G. B. Hoflund, R. I. Gonzalez, and S. H. Phillips, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **15**, 1199 (2001).
72. F. J. Feher, M. E. Wright, and D. A. Schorzman, *Chem. Mater.*, **15**, 264 (2003).
73. L. Ricco, S. Russo, O. Monticelli, A. Bordo, and F. Bellucci, *Polymer*, **46**, 6810 (2005).
74. E. G. Shockey, A. G. Bolf, P. F. Jones, J. J. Schwab, K. P. Chaffee, T. S. Haddad, and J. D. Lichtenhan, *Appl. Organomet. Chem.*, **13**, 311 (1999).
75. A. Tsuchida, C. Bolln, F. G. Sernetz, H. Frey, and R. Mühlaupt, *Macromolecules*, **30**, 2818 (1997).
76. L. Zheng, R. J. Farris, and E. B. Coughlin, *Macromolecules*, **34**, 8034 (2001).
77. K. Jordens, G. L. Wilkes, J. Janzen, D. C. Rohlfing, and M. B. Welch, *Polymer*, **41**, 7175 (2000).
78. L. Zheng, R. M. Kasi, R. J. Farris, and E. B. Coughlin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **40**, 885 (2002).
79. A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, Eds., *Nanomaterials; Synthesis, Properties and Applications*, CRC Press, Bristol, 1996.
80. U. Schubert, *Chem. Mater.*, **13**, 3487 (2001).
81. C. Sanchez, G. J. de A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, and V. Cabuil, *Chem. Mater.*, **13**, 3061 (2001).
82. B. X. Fu, M. Y. Gelfer, B. S. Hsiao, S. Phillips, B. Viers, and R. Blansky, *Polymer*, **44**, 1499 (2003).
83. M. Joshi and B. S. Butola, *Polymer*, **45**, 4953 (2004).
84. A. Fina, D. Tabuani, A. Frache, and G. Camino, *Polymer*, **46**, 7855 (2005).
85. K. H. Yoon, M. B. Polk, J. H. Park, B. G. Min, and D. A. Schiraldi, *Polym. Int.*, **54**, 47 (2005).
86. H. Liu and S. Zheng, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 196 (2005).
87. K. Y. Mya, C. He, J. Huang, Y. Xiao, J. Dai, and Y. P. Slow, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **42**, 3490 (2004).
88. A. Strachota, I. Kroutilova, J. Kovarova and L. Matejka, *Macromolecules*, **37**, 9457 (2004).
89. G. Z. Li, L. Wang, H. Toghiani, T. L. Daulton, K. Koyama, and C. U. Pittman Jr., *Macromolecules*, **34**, 8686 (2001).
90. Y. Lee, J. M. Huang, S. W. Kuo, and F. C. Chang, *Polymer*, in press (2005).
91. D. R. Yei, S. W. Kuo, Y. C. Su, and F. C. Chang, *Polymer*, **45**, 2633 (2004).