

폴리실세스키옥산

황승상 · 백경열 · 최승석 · 이희승 · 오동엽

1. 서론

첨단 산업의 발전은 놀랄 만큼 빠른 속도로 이루어 지고 있다. 이러한 첨단 과학의 기반 기술로서 항상 화두에 오르는 것이 고기능성 신소재의 개발이다. 재료의 기반 기술없이 과학적 발전을 이룰 수 없는 것이 자명한 사실이기 때문이다. 최근 소재의 개발은 이러한 산업계의 요구들에 부응하기 위하여 연일 새로운 해답을 찾기 위하여 고심하고 있으며, 그동안 금속, 세라믹, 유기물 등 각 소재의 고유특성을 고집하던 학계에 '혼성화'의 바람이 불고 있다. 한가지 재료집단에서 기대하기 힘든 여러 가지 특성을 고루 갖춘 소재들을 개발할 수 있을 것이라는 기대 때문이다. 특히 고분자 신소재에 관한 연구는 유기계 단일재료에서는 기

대하기 힘든 열적, 기계적, 전기적 특성 등을 부여하여 고기능화를 갖추도록 설계되고 있으며, 이에 적절한 물질로 유기/무기물의 혼합구조를 가지는 새로운 하이브리드(hybrids) 재료를 개발하는 것이 신기술로써 주목 받고 있다. 이러한 기술적 요구사항에 부합하는 유-무기 하이브리드 물질의 설계에 있어 가장 중요한 점은 유기고분자와 무기고분자간의 상용성이며, 상용화의 문제가 해결되었을 때 구조적 안정성에서 기인하는 열 안정성, 전기적 특성 등을 두루 갖출 수 있을 것이다. 이러한 요구사항들을 해결할 수 있는 '해답물질'로 실리콘계 주사슬에 유기관능기들을 쉽게 도입할 수 있는 고내열성 폴리실세스키옥산이 각광받고 있다.

폴리실세스키옥산은 General Electric사에서 최초로 합성된 후,¹ Owens Illinois와 Gelest에서 상품화("glass-resin") 되었으나, 당

황승상

1979 서울대학교 섬유공학과(학사)
1981 서울대학교 섬유공학과(석사)
1990 서울대학교 섬유공학과(박사)
1992~ Cornell Univ. MS&E Post-Doc.
1993
1996~ IBM Almaden Research Center
1996 Visiting Scientist
1982~ 한국과학기술연구원 하이브리드재료
현재 연구센터 책임연구원

백경열

1996 숭실대학교 섬유공학과(학사)
1999 Kyoto University 고분자화학(석사)
2002 Kyoto University 고분자화학(박사)
1997 Kyoto University 고분자화학 연구원
2002~ University of California, Berkeley
2004 화학과 Post-doc
2004~ University of California, Berkeley
2006 화학공학과 Post-doc
2006~ 한국과학기술연구원 하이브리드재료
현재 연구센터 선임연구원

최승석

2004 금오공과대학교 재료공학과(학사)
2006 금오공과대학교 고분자공학과(석사)
2007~ 고려대학교 화학과 박사과정
한국과학기술연구원 학연과정

이희승

2004 건국대학교 신소재공학과(학사)
2006 건국대학교 신소재공학과(석사)
2006~ 서울대학교 화공생명공학부 박사과정
한국과학기술연구원 연수과정

오동엽

2009 한양대학교 분자시스템공학과(학사)
2009~ 한양대학교 섬유고분자공학과 석사과정
한국과학기술연구원 연수과정

황승상



백경열



최승석



이희승



오동엽



Polysilsesquioxane

한국과학기술연구원 하이브리드 재료연구센터(Seung Sang Hwang, Kyung-Youl Baek, Seung Sock Choi, He Seung Lee, and Dong Yeop Oh, Korea Institute of Science and Technology, Polymer Hybrids Research Center, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea) e-mail: sshwang@kist.re.kr

시에는 구조적 규명이 불확실하고, 분자량의 조절, 고분자량의 실현이 어려워 크게 실용화 되지는 못하였다. 그러나, 최근 들어 다양한 관능기를 갖는 폴리실세스키옥산의 연구가 여러 분야에서 진행되고 있으며, 특히, 2000년 이후에 들어서 폴리실세스키옥산에 대한 많은 연구 자료들이 발표되고 있어, 비약적인 발전이 기대되고 있다. 또한, 실세스키옥산은 일반 고분자들과의 공중합이 가능한 합성의 편이성과 기존의 고분자에서는 볼 수 없었던 극한 성능의 열적, 기계적, 전기적 특성을 가지기 때문에 다양한 분야에서 응용될 수 있는 물질이라는 측면에서도 그 응용의 가치는 무궁무진하다고 할 수 있겠다.

2. 본론

2.1 실세스키옥산의 정의와 특성

Si-O-Si 결합으로 이루어진 실록산의 구조는 일반적으로 표 1에 나타낸 것과 같이 4가지 종류(M, D, T, Q)로 구별하여 정의된다. 그 중 $(RSiO_{3/2})_n$ 으로 표시되는 폴리실록산은 4가지의 구조명칭 중 T 단위구조로 표시하며 이것의 학명이 폴리실세스키옥산이다. 폴리실세스키옥산은 가수분해-중합방법을 이용하여 합성되며, 크게 트리알콕

표 1. 실록산계(Si-O-Si) 물질들의 구조 단위 별 표기형식

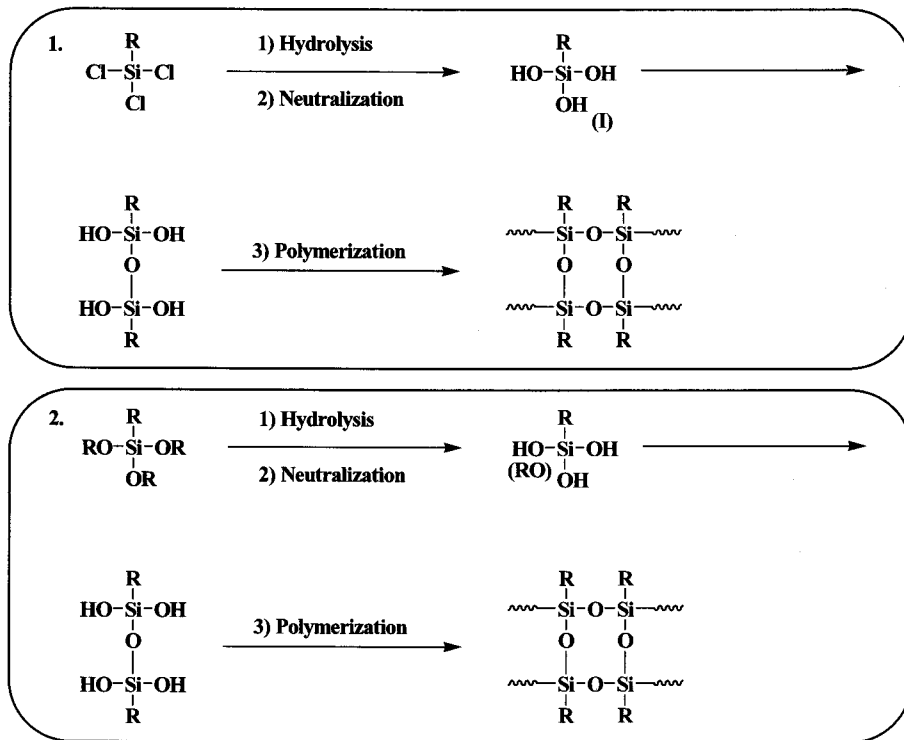
| Q | T | D | M | |
|---|---|---|---|--|
| | | | | |

시실란($RSi(OR)_3$)을 이용하는 방법과 트리클로로실란($RSiCl_3$)을 이용한 가수분해-중합법이 현재까지 널리 알려져 있다. 또 이렇게 합성된 폴리실세스키옥산의 구조는 통상적으로 고규칙성(perfect ladder structure)을 가지는 것으로 알려져 있었던 것이 사실이다. 하지만, 화학분야의 기기분석 기술이 크게 발전하면서 그 구조가 6, 8, 10, 12량체와 같은 cage structure 혹은 저분자량의 불규칙적 구조(random, branched structure)를 가지는 것으로 분석되고 있는 실정이다. 이러한 요인으로 인하여 고분자구조 설계 시에 기대하였던 용해도, 기계적·물리적 특성이 기대에 미치지 못하는 것으로 생각되고 있다. 이에 따라 최근 다양한 관능기를 갖는 단량체가 합성되고, 폴리실세스키옥산의 중합방법이 개선되면서, 폴리실세스키옥산의 우수한 용해성, 열안정성, 광학적 투명성, 낮은 수준의 기체 투과력과 유전상수를 실제적으로 실현하고 많은 부분에서 응용하고 있어, 멀지 않은 미래에 여러 분야의 핵심적 재료로서 응용될 수 있을 것이다.

2.2 폴리실세스키옥산의 다양한 합성법과 구조 제어

일반적인 폴리실세스키옥산의 합성법과 합성경로를 Scheme 1에 나타내었다. 지금까지 알려진 폴리실세스키옥산의 합성법 중 가장 초기가 되는 합성법은 단량체로서 3개의 가수분해 가능 반응기를 가지는 트리클로로실란을 사용하는 방법(1)과, 트리알콕시실란을 사용하는 방법(2)이 있으며, 그 밖에 반응 중간에 생성된 실란트리올을 이용하는 방법[(1)-II]이 알려져 있다. 모든 방법은 공통적으로, 1단계에서 가수분해, 2단계 가열-축합중합 방법을 통하여 간단히 합성할 수 있다. 하지만, 생성고분자의 관능기, 가수분해 조건, 축합 조절, 용매의 선택, pH 등 여러 반응 조건의 조절에 따라 각각의 다른 구조와 분자량 분포를 얻어낼 수 있는 것으로 알려져 있다.

이러한 여러 조건에서 만들어지는 폴리실세스키옥산의 구조와 분자량의 결정에는 몇 가지 중요한 핵심적 요소가 있다.²³ 첫 번째는 단



Scheme 1. General synthetic route of polysilsesquioxane.

량체의 가수분해 가능 관능기의 종류이다. 트리클로로실란과 같이 할로젠으로 치환된 단량체의 경우 물과 급격히 반응하여 트리올을 형성하고 말단에 -OH만이 존재하게 된다. 이런 경우 생성되는 Si-OH가 또 다른 Si-OH 말단과의 축합 반응 정도가 너무 빨라 고분자 구조를 제어하기 힘들고 3차원의 망상형 구조로 성장하므로 높은 분자량을 얻기 힘들 것이다. 또한, 반응 중간에 생성되는 HCl과 같은 강산으로 인하여 고분자의 물성에 좋지 않은 영향을 줄 수 있음은 당연한 결과이다. 반면, 알콕시실란으로 폴리실세스키옥산을 합성할 경우, 가수분해 속도가 빠르지 않아, 말단기에 -OR기와 -OH기가 동시에 존재하게 되고 반응의 안정성을 확보할 수 있다. 하지만, 가수분해가 완료되지 않고 남아있는 -OR 부분이 구조적 결함으로 작용될 수 있으며, 결과적으로 완벽한 구조적 제어가 이루어지지 못한 상태에서 불완전한 형태의 폴리실세스키옥산이 얻어져 예상했던 물성치에 못 미치는 결과가 도출될 수 있는 점은 유의할 점으로 지적될 수 있다.

두 번째는 반응 중에 조절되는 pH이다. 특히, 가수분해 속도와 축합 중합 속도는 절대적으로 pH에 의존하는 것으로 알려져 있으며, 가수분해의 경우 산성용액에서 가속화되고 축합중합의 경우 염기성용액에서 촉진되는 것으로 정리할 수 있다. 결과적으로 염기성용액에서 중합 시 축합속도가 가속화되어 가지가 많은 고분자의 형태가 얻어진다. 따라서, 다공성이 높은 폴리실세스키옥산을 얻기 위해서는 염기성 용액에서 중합하는 것이 적합하다. 반면에 산성용액에서 중합을 진행하면, 가지구조가 적고 용해성이 높은 폴리실세스키옥산을 얻을 수 있다. 하지만, 생성되는 고분자의 분자량이 크게 자라지 못하고, 반응 중 사용된 산성촉매들의 제거에 많은 어려움이 있는 것이 사실이다.

세 번째 중요 조절조건은 물과 단량체의 비율이다. 단량체의 가수분해 가능 관능기와 정량적으로 물이 주어진다면, 이론적으로 가수분해-축합 중에 물이 완전히 소비된다. 하지만, 그보다 적은 양으로 반응을 진행할 경우, 가수분해가 완전히 일어나지 않고, 축합중합 속도가 너무 빨라져 이삼량체, 올리고머 등의 구조 분석이 힘든 저분자 형태의 물질을 얻게 된다. 반면에 너무 많은 양의 물이 과잉 공급되면, 반응평형에 의해 반응의 속도가 느려지게 되고, 느려진 반응속도는 고리화 반응을 촉진하게 되는데, 이 고리화 반응의 결과물이 POSS라고 불리는 cage 형태의 실세스키옥산이다.

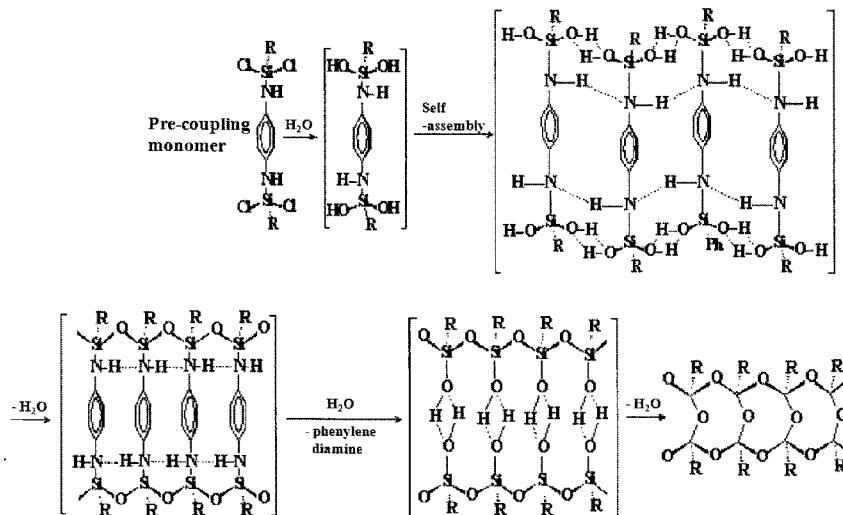
폴리실세스키옥산의 고분자화 반응에는 이렇게 여러 가지 요소를 고려해야만 하는 어려운 점들이 있다. 따라서, 지금까지의 연구성과로는 완전한 구조적 정의를 달성하였다고는 보기 힘든 것이 사실이다. 하지만, 이러한 방법들을 응용하고 개선하여 구조적 제어를 이룩할 수 있는 연구들이 계속적으로 진행되고 있다. 이러한 많은 연구의 사례들을 아래에서 소개하고자 한다.

2.3 사다리형 폴리실세스키옥산(Ladder-like Polysilsesquioxane)

사다리형 폴리실세스키옥산(LPS)은 얼핏 보면 단일주쇄 형태의 폴리실록산과 별다른 특징이 없을 듯 생각되지만, 크게 다른 여러 가지 특징을 나타낸다. 일반적으로 폴리실록산은 상온에서 고점도의 액체상이나 검(gum) 혹은 왁스 상태를 띤다. 그러나, LPS는 독특한 이중사슬 구조이기 때문에 상온에서 glass-like하고, 일반적인 유기용매에 대체로 잘 녹아 가공성 또한 뛰어나다. 그러나, 현재까지는 완전한 사다리형 구조가 아닌 반응조건에 따라 구조상의 결점을 어느 정도 가지고 있다는 것에 한계를 가지고 있다. 하지만, LPS는 안정한 Si-O-Si 결합이 이중 사슬구조로 길게 형성되어 있어 폴리실세스키옥산이 가질 수 있는 구조 중 구조적 안정성이 가장 뛰어나고, 고분자의 형태이므로 우수한 물성을 기대할 수 있다.⁴⁻⁶

LPS는 1930년경 2관능성 실란을 대상으로 하는 연구가 진행된 후, 1945년 이후에 이르러 비로소 Andrianov, Brown, Tomborsk, Breitman 등에 의해 트리알콕시실란 혹은, 트리클로로실란을 이용하는 3관능성 실란을 이용한 합성이 본격화되기 시작하였다. 1947년 상세한 가수분해물의 분석과 가수분해의 반응기구를 밝혀내지 못한 상태에서 Andrianov와 Breitman⁷ 의하여, 2, 3 관능성 실란이 혼합된 결정성 및 비결정성 물질이 합성되었고, 1956년에 이르러 Wiberg와 Simmler⁸ polyhalogenosilane, polyalkylsilane을 이용한 실험에서 생성물의 반응기구가 점차 밝혀지기 시작하였다.

이러한 결과들을 바탕으로 1960년 Brown은 'Equilibration polymerization method'를⁹ 이용하여 LPS를 합성하였다. 최초의 유무기가 하이브리드화된 이중사슬 고분자였기 때문에 당시 화학자들의 관심이 집중되었다. 그는 페닐트리클로로실란을 가수분해하고 중합촉매로서 KOH를 첨가하여 250 °C의 고온에서 PPSQ(polyphenylsilsesquioxane)를 합성하였다. 이 방법으로 합성된 PPSQ는 여러

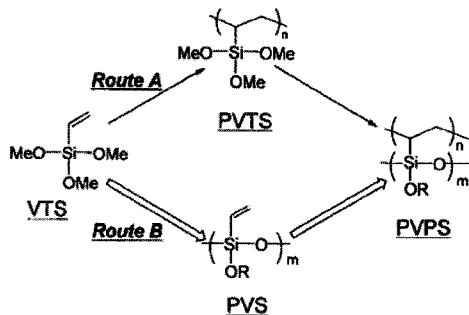


Scheme 2. Synthetic route of stepwise coupling polymerization.

유기용매에 녹아 가공성을 확보하고, 열적으로는 400 °C까지 안정성을 보여, 내열성 코팅재료로 이용되었다. 그러나, 가혹한 합성조건 때문에 이 방법으로 다른 유기관능기(비닐기, 알릴기, 에스터기 등)와 같은 기능성 그룹을 LPS에 도입하기 어렵다는 단점을 안고 있었다. 또한, 훗날 화학분야의 기기분석기술이 발전하면서 가지구조와 같은 구조적으로 결점이 될 수 있는 사슬이 포함되어 있어 완벽한 사다리형 구조의 폴리실세스키옥산이라고는 말하기 힘든 결과물이었다. 하지만, 이 연구는 후 연구자들에게 독특한 이중결합을 가지는 LPS를 합성함에 있어서 초석이 되는 연구 성과였다.

이후 담보 상태를 거듭하던 LPS의 연구는 2000년 이후 ‘Stepwise coupling polymerization’을 주장하고 나온 Rongben Zhang과 공동 연구자들에 의해 한 단계 발전하는 계기를 맞았다. **Scheme 2**에 나타난 SCP(stepwise coupling polymerization)이라는¹⁰ 새로운 LPS 중합방법은 알킬, 페닐, 알릴, 아민 등 다양한 치환기를 가진 LPS를 합성할 수 있도록 해주었다. 이 반응의 반응기구는 크게 프리커플링(pre-coupling), 가수분해, 축합중합의 삼단계로 구성되어 있다. 첫 번째 단계에서 트리클로로실란이 1,4-디클로로페닐렌디아민이나 1,2-디클로로에틸렌디아민과 같은 커플러(coupler)와 반응하여 반응중간체인 *N,N* bis(organo-di-chlorosilyl)-1,4-phenylene diamine을 형성시킨다. 이때 아민과 반응하지 않은 나머지 두 개의 클로로는 steric hinderance 효과로 인하여 반응하지 않고 안정한 상태로 존재할 수 있다. 두 번째는 가수분해 단계이다. 반응중간체(*N,N* bis(organo-dichlorosilyl)-1,4-phenylene diamine)의 클로린이 가수분해 되면서 실란올-반응중간체를 형성하고, 실란올-반응중간체는 강한 수소결합 등의 영향으로 사다리형 구조로 자가조립되어 집합체를 이룬다. 마지막 단계에서는 축합중합의 촉매로서 트리에틸아민, 트리이소부틸아민과 같은 약염기가 사용되어 반응의 안정성을 도모하였다. 그러나, 이러한 방법도 고분자 결사슬 그룹에 -OH, -H가 도입된 폴리실세스키옥산은 합성하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. -OH 그룹이 -Cl과 반응하거나 -H와 반응하여 반응중간체(*N,N* bis(organo-dichlorosilyl)-1,4-phenylene diamine)의 형성을 제한하기 때문이다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 -OH 그룹을 말단이 아닌 결사슬에 도입하기 위하여 에스터기가 결사슬에 도입된 LPS를 합성한 후, 에스터의 가수분해 반응을 통해서 -OH를 결사슬에 도입한 LPS가 보고된 바 있다.¹¹

한편, Yoshimoto abe는 **Scheme 3**에서와 같이 폴리비닐실세스키옥산을 두 가지의 다른 방법으로 합성하여, 합성 시 여러 조건에 따라 다변화되는 실세스키옥산의 변화를 실험적으로 측정하고, 정리하였다. 그리고, 이러한 시도는 유기와 무기 고분자의 분자 결합에서 생겨



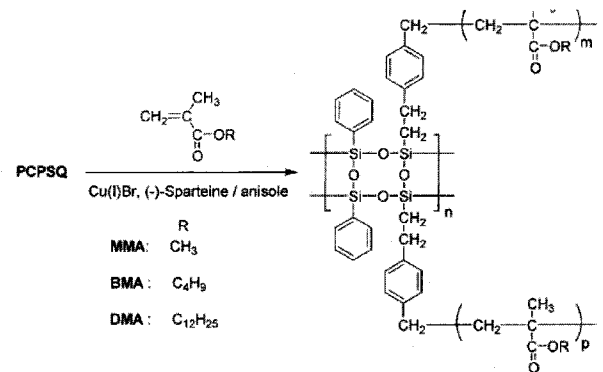
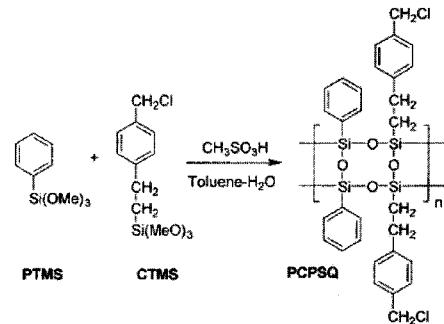
Scheme 3. Synthetic route to the PVPS by Yoshimoto abe.

날 수 있는 반응성의 변화 등을 예측하려는 중요한 시도가 되어 이후에 이어지는 연구들에 중요한 참고자료로 이용되고 있다.¹²

이러한 연구들을 바탕으로 더욱 기능화된 유기관능기를 포함하는 LPS가 연구되고 있는데, 주요 연구분야로는 하이드로실릴레이션(hydro-silylation)을 이용한 유기관능기의 손쉬운 도입과 ATRP(atom transfer radical polymerization)법을 응용한 그래프트 형태의 결사슬 기능화 등을 예로 들 수 있다. 하지만, 몇몇의 연구 결과들을 제외하면 이러한 후 반응들은 아직 LPS의 형태가 아닌 cage 형태의 실세스키옥산을 통해 많이 소개되고 있는 상황이다. 이는 완전한 구조의 LPS를 제어하지 못하여, 후 반응에서 안정적인 합성을 이끌어 내기 힘들기 때문이다. 아래에서 몇 가지의 예들을 소개하고자 한다.

먼저, 고분자량의 LPS에, 액정고분자, 비선형 광학고분자(NLO, nonlinear optical polymer) 등이 브랜치 형태로 도입된 형태는 하이드로실릴레이션 반응을 통해 얻을 수 있음이 보고된 바 있다.¹³⁻¹⁵ 이는 폴리하이드로실세스키옥산의 Si-H 결합의 H부분과 platinum계 열 촉매를 이용하여 vinyl, allyl 등의 불포화 부분을 가지는 여러 종류의 유기관능기들을 손쉽게 도입할 수 있어, 폴리하이드로실세스키옥산의 구조와 분자량 조절을 구현할 수만 있다면, 여러 분야에서 크게 응용될 것으로 기대된다. 또, 이 합성방법은 반응의 진행을 IR에서 Si-H결합 피크(2200 cm⁻¹)의 감소량을 관찰함으로써, 전환율 등을 쉽게 확인할 수 있는 장점을 가지고 있어 실용적인 방법으로 알려져 있다. 그러나, 반응 후 촉매로 사용된 platinum 금속이 고분자내에 남아 있을 수 있어 전이 온도와 광학적 특성에 영향을 끼치는 것은 극복해야 하는 문제점으로 남아 있다. 자세한 합성의 방법에 대해서는 이어지는 바구니형 실세스키옥산의 합성법에서 소개한다.

다음으로는 **Scheme 4**와 같이 ATRP법을 도입하여 유-무기 하이브리드화 LPS를 합성하는 방법을 소개하였다.¹⁶⁻¹⁸ ATRP는 주요한 리빙라디칼 중합의 하나로서 block, graft copolymer 등 기능성 고분



Scheme 4. Synthetic route of grafted silsesquioxane by ATRP method.

자를 합성하는데 널리 쓰이는 반응 중 하나이다. ATRP로 고분자를 합성할 경우 분자량분포가 좁고 분자량을 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 때문에 폴리실세스키옥산의 결사슬의 할로젠원소를 이용하여, ATRP를 통해 쉽게 그래프트화된 폴리실세스키옥산을 합성할 수 있을 것이다.

하지만, 아직까지도 LPS의 많은 연구들이 불완전한 주사슬 구조의 한계에 막혀있어, 완벽히 제어된 LPS 주사슬의 안정적인 확보가 절실한 실정이다.

2.4 사다리형 폴리실세스키옥산(Ladder-like Polysilsesquioxane)의 이용현황 및 전망

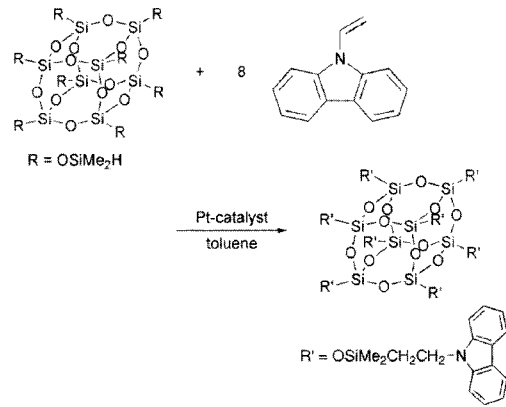
LPS는 우수한 가공성을 가지면서 일반적인 유기물에서 갖기 힘든 내열성, 내후성, 낮은 표면장력, 광학적 투명성, 낮은 유전상수, 낮은 흡습성을 가지고 있어서, 그 수요가 점차 증가하고 있다. 미국과 대만에서는 'glass resin'이라는 상품명으로 하드 코팅제로서 이미 널리 상용화되어 있으며, 구체적으로 선글라스, 보호안경, 계기판, 자동차용 램프, 항공기 창유리, 및 방탄유리의 코팅재료로서 이용되고 있다. 그리고, 일본에서는 UV 경화가 가능한 유기관능기가 도입된 LPS를 이용하여 UV 경화 코팅제로서 이용되고 있다.

아직 더 많은 연구가 필요하지만 낮은 유전율, 열안정성 때문에 전자재료로서 무한한 가능성을 가지고 있으며, 반도체 재료로서 photo-resist, 유전체, 반도체 보호 코팅재료로 이용이 가능하고, 그 외에도 광섬유 코팅재료, LCD의 위상필름으로 쓰일 수 있다. 전자재료로서 뿐만 아니라 세라믹 바인더(binder), 화장품의 접착제, 드러그 캡슐(drug capsule), 가스분리막으로도 응용가치가 기대되고 있다.^{19,20} 또, LPS에서 도입된 결사슬 치환체의 종류, 공중합 고분자의 종류에 따라 여러 분야에서 응용이 가능하다. 메틸 및 페닐기를 가지고 있는 LPS는 광학렌즈, 집적장치의 절연 필름으로 사용될 수 있다. 이크릴 그룹이 치환된 LPS는 UV경화 코팅 필름으로서 전자재료에 응용될 수 있다. 또한, 저분자량의 올레핀 수지와 공중합되어 있는 LPS는 고온, 고압에 견딜 수 있는 윤활유로서 이용될 수 있어, 손쉬운 방법으로 많은 부분에 응용될 수 있는 신소재로서 응용 가치가 높아질 것이다.

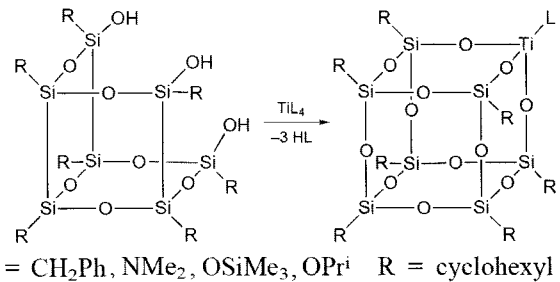
2.5 바구니형 실세스키옥산(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane(POSS))

바구니형 실세스키옥산(POSS)은 LPS와 더불어 중요한 나노구조의 유-무기 하이브리드 소재이다. POSS 분자는 외곽에 유기치환체를 도입하고, 내부에 실리콘과 산소를 포함하고 있는 바구니구조(cage structure)로 정의할 수 있다. 또, POSS는 평균직경이 약 0.5 nm 내외로서 치밀한 구조를 가지고 있어서 화학적으로나 열적으로 매우 안정하다. 물론 LPS가 가지는 뛰어난 필름 특성 등은 구조적으로 기대하기 힘들지만, 주사슬 외곽 유기치환체의 종류에 따라 여러 가지 물성을 도입시킬 수 있고, 유기 고분자의 결사슬로 이용하거나, 첨가제(filler)의 역할로서 블렌드함으로써 여러 가지 다른 물성을 가진 고분자하이브리드 재료를 얻어낼 수 있다. 즉, POSS는 단일 구조체가 직접 이용되기 보다는 나노컴포지트 형태로 응용할 경우 높은 활용도가 기대되는 유-무기 하이브리드 형태의 나노구조체라 할 수 있다.

앞서 언급했듯이 POSS는 외곽의 유기치환체를 다양하게 도입함으로써, 필요한 곳에 우수한 특성을 가지게 할 수 있다. 치환체를 바꾸는 주된 방법은 크게 세 가지 합성법으로 정리할 수 있다. 첫 번째 방법은 LPS에서도 잠시 언급했듯이, **Scheme 5**와 같이 POSS 외곽의 치환기가 수소일 경우 하이드로실릴레이션 방법을 이용하여 vinyl,



Scheme 5. Synthetic route of organo-functional POSS by hydrosilylation method.



Scheme 6. Ring-close and organo-functional reaction of opening-POSS.

allyl 등의 불포화탄소계 단량체를 쉽게 치환하는 방법이며, 이와 같은 방법으로 치환기가 수소인 POSS(hydrido-substituted polyhedral oligomeric silsesquioxane)의 Si-H 부분을 동시에 치환시킬 수 있다. 두 번째 유기관능기의 도입 방법은 **Scheme 6**에서와 같이 한쪽 모서리가 완전히 닫히지 않은 POSS를 이용하는 것이다.²¹⁻²³ 이 방법을 통해 여러 관능기를 선택적으로 도입할 수 있으며 유기고분자 주사슬에 결사슬로 POSS를 도입할 때 많이 이용되는 방법이다. 마지막으로 드물게 사용되지만, 한쪽 면의 Si-O-Si 결합을 개환하는 방법이다. POSS를 산 조건하에 반응시켜, 실록산 결합이 분해되며 개환이 일어나는 것을 이용하고, 다시 알콜, 혹은 아민 등을 이용하여 치환한다면 관능기로서 쉽게 도입할 수 있을 것이다.

POSS는 기본적으로 폴리실세스키옥산이 가지고 있는 내열성 및 내광성, 낮은 유전율을 가지고 있다. 더불어 나노필러(nanofiller), 세라믹 재료의 전구체, 고분자의 결사슬 부분 등 다양한 방법으로 쓰일 수 있다. POSS를 나노필러로서 첨가할 경우 PET, nylon, polyolefin의 탄성률이 높이 증가했다는 것이 이미 증명되었기 때문에, 자동차 타이어 및 범퍼를 강화할 수 있는 첨가제로서 널리 이용될 수 있을 것으로 기대할 수 있으며, 이미 많은 부분에서 상용화가 이루어져있는 실세스키옥산 재료이기도 하다.

3. 결론

이상 소개한 것과 같이 고성능을 가지는 폴리실세스키옥산의 우수한 물성은 완벽한 구조적 제어에 기인하고 있어 내열성, 경도, 광택, 투명성, 저유전특성 등 다양한 면에서 유기 고분자에서는 찾아보기

어려운 특성을 보이고 있다. 또한, 그러한 특성들을 이용하여 현재는 많은 연구와 함께 실제적 응용이 진행되고 있으며 다양한 폴리실세스키옥산이 합성되었고, 다양한 분야에 적용이 가능하다는 것이 증명되었다. 그러나, 단량체인 3관능성 단량체의 가격이 비싸고, 합성과 정제에 많은 비용이 들기 때문에 아직까지 상업적으로 폴리실세스키옥산이 많이 이용되지 못하고 있는 실정이었다. 하지만, 2000년 이후 초고성능을 요구하는 과학계에 다시 한번 폴리실세스키옥산이 대두되고 있다. 그 동안 한정적으로 공급되어 오던 출발물질의 제한적 한계를 딛고, 다양한 출발물질(3관능성 실란단량체)이 합성되고 있다는 점과, 세계의 여러 과학자들에 의해서 자신들만의 독특한 아이디어로 구조적 특징을 가지는 폴리실세스키옥산이 합성될 수 있다는 수 많은 연구 결과들을 통해 ‘폴리실세스키옥산의 재발견’은 여실히 증명되고 있다.

아직은 개선되어야 할 부분이 많이 남아있는 것이 사실이지만, 우수한 화학·물리적 특성과 무엇보다 친환경적이어서 현대의 시대적 요구에 매우 적합한 물질이라는 것은 모두가 인정하고 있는 만큼, 향후 기술혁신과 함께 고기능, 신기능 재료에 대한 갈증에 폴리실세스키옥산계 고분자들은 없어서는 안될 ‘해답물질’로 각광받을 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, and K. W. Karntz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6194 (1960).
2. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990.
3. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
4. P. Xie and R. Zhang, *Polym. Adv. Techno.*, **8**, 649 (1997).
5. R. Zhang, P. Die, L. Cui, H. Xu, C. Liu, and P. Xie, *Mater. Sci. Eng.*, **13**, C10, 13 (1999).

6. R. Zhang, P. Xie, D. Dai, and C. Liu, *Chin. J. Polym. Sci.*, **18**, 195 (2000).
7. K. A. Andrianov and B. M. Breitman, *J. Gen. Chem. (USSR)*, **17**, 1522 (1947).
8. E. Wiberg, W. Simmler, and Z. Anorg, *Allgem. Chem.*, **283**, 401 (1956).
9. J. F. Brown, L. H. Vogt, and P. I. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1120 (1964).
10. Z. Xie, Z. He, D. Dai, and R. Zhang, *Chin. J. Polym. Sci.*, **7**, 183 (1989).
11. G. C. Tesoro, G. P. Pejandran, D. R. Uhlmann, and O. Moriya, *J. Polym. Sci. Part A*, **42**, 4212 (2004).
12. T. Gunji, H. Okonogi, T. Sakan, N. Takamura, K. Arimitsu, and Y. Abe, *Appl. Organometal. Chem.*, **17**, 580 (2003).
13. B. Marciniak, J. Gulinski, W. Urbaniak, and Z. W. Kornetka, *Compressive Handbook of Hydrosilylation*, Pergamon Press, Oxford, 1992.
14. V. B. Pukhnarevich, E. Lukevics, L. I. Kopylova, and M. G. Voronkov, *Perspectives of Hydrosilylation*, Institute of Organic Synthesis, Riga, Latvia, 1992.
15. I. Ojima, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York, 1989.
16. V. Percec and F. Asgarzadeh, *J. Polym. Sci., Part A*, **39**, 1120 (2001).
17. V. Percec, A. Cappotto, and B. Barboiu, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1674 (2002).
18. N. A. A. Rossi, R. G. Jones, and S. J. Holer, *J. Polym. Sci. Part A*, **41**, 30 (2003).
19. F. Shoki, R. Sudo, and T. Watanabe, Japanese Patent Kokai, S-56-146120 (1981).
20. K. Azuma, Y. Shindo, and S. Ishimura, Japanese Patent Kokai, S-57-56820 (1982).
21. F. J. Feher and T. A. Budzichowski, *Polyhedron*, **14**, 3239 (1995).
22. M. Crocker, R. H. M. Herold, and A. G. Orpen, *Chem. Commun.*, 2411 (1997).
23. F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3850 (1986).