

졸-겔 공정을 이용한 고분자/실리카 하이브리드 재료

안진희 · 김 일 · 하창식

1. 서론

유-무기 하이브리드 복합재료는 유기물질과 무기물질의 각각의 독특한 성질을 겸비하고, 각각의 소재와는 전혀 다른 새로운 특성을 가지게 될 것으로 기대되어 각 도메인의 크기가 나노미터 단위, 나아가 분자단위로 조합된 하이브리드 재료에 대하여 오래 전부터 연구되어 왔다.¹ 특히 고분자를 기질로 이용한 유-무기 하이브리드 복합재료는 무기물질의 강성과 열적 우수성, 유기 고분자물질의 유연성과 가공성 등의 장점을 모두 가지는 하나의 새로운 부류의 기능성 물질로 인식되어지고 있다.² 하이브리드 복합재료들은 물질의 상 모폴로지에 따라 크게 그 성질이 달라지며, 각각의 다른 전기적, 광학적, 화학적, 기계적인 성질들에 영향을 주는 분산상 나노입자들의 크기에 따라 그 적용이 다양해진다. 즉, 분산상 나노구조 물질들의 분자적인 구조를 다르게 함으로써 입자들의 크기에 따른 성질과 응용성을 변화시킬 수 있다.

실리카는 대표적인 하이브리드 복합재료의 무기성분으로 고분자의 기계적 강도 향상과 열적 성질 향상에 효과적이고 낮은 유전상수를 가져서 촉매, 전자재료 등에 적용이 기대되어 많이 이용되고 있다.³ 무기 물질인 실리카가 하나 이상의 유기그룹과의 결합을 가지는 경우를 organosilica 또는 silsesquioxane이라고 하며, 실리카 또는 silsesquioxane과 같은 물질들의 무기 망상구조와 고분자 기질과의 결합을 통하여 나노하이브리드 복합재료를 형성하게 된다.⁴ 이러한 하이브리드 물질들의 생성을 위해서는 유기상과 무기상 간의 비상용성이 문제가 되는데, 이러한 상 분리의 문제를 해결하기 위해 실리카의 유기개질, 유기상과 무기상 간의 수소결합 등에 대한 다양한 연구들이 진행되어 왔다.⁵ 이 중에서, 실리케이트 알콕사이드의 반응에 제한되기는 하지만, 고분자/실리카 복합재료를 합성하는 반응으로서 졸-겔 반응

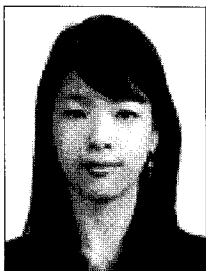
이 주로 이용된다. **그림 1**에서 보듯이 졸-겔 법이란 전구체 분자의 가수분해와 축합반응으로 3차원 가교의 무기산화물이 저온에서 확보되는 반응이다.¹ 졸-겔 반응과정에서의 가수분해와 축합반응의 속도는 온도, pH, 용매의 성질, 알콕사이드 전구체의 종류 등에 의해 영향을 받는다.⁶ **그림 1**은 실리카 전구체로 가장 일반적인 테트라에톡시실란 (TEOS)의 졸-겔 반응 메커니즘을 나타낸 것이다. 이렇듯 유-무기 하이브리드 합성법은 오랫동안 확립되어져 왔으며, 공업적 응용과 실용화를 위한 연구 역시 많이 진행되고 있다. 본 특집에서는 실리카 무기물질을 이용한 고분자/무기 하이브리드 재료들에 관한 연구 동향에 대하여 본 연구실 성과를 중심으로 개괄적으로 살펴보고 응용방향 등에 대해 검토해 보고자 한다.

2. 폴리이미드/실리카 하이브리드 복합재료

지금까지 많은 고분자들이 실리카와의 하이브리드로 물성 및 응용성을 향상시키고자 연구 혹은 개발되어져 왔다. 실리카와의 하이브리드화를 위해 사용된 대표적인 기질(matrix) 고분자들과 그 주요 용



김 일
1982 연세대학교 화학공학과(학사)
1984 한국과학기술원 화학공학과(석사)
1990 한국과학기술원 화학공학과(박사)
2001~ 부산대학교 고분자공학과 교수
현재



안진희
2008 부산대학교 고분자공학과(학사)
2009~ 부산대학교 고분자공학과(석사과정)
현재



하창식
1978 부산대학교 화학공학과(학사)
1980 한국과학기술원 화학공학과(석사)
1987 한국과학기술원 화학공학과(박사)
1997 Stanford University 방문연구
1982~ 부산대학교 고분자공학과 교수
현재

Polymer/Silica Hybrid Materials via Sol-Gel Process

부산대학교 고분자공학과 (Jin-hee Ahn, Il Kim, and Chang-sik Ha, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea) e-mail: csha@pnu.edu

도를 표 1에 나타내었다. 보다 자세한 사항은 각 참고문헌들을 참고하면 될 것이다.

그 중에서, 폴리이미드는 영하 269 °C의 저온영역과 섭씨 400 °C의 고온 영역에서도 성능변화가 없으며 높은 기계적 강도, 낮은 열팽창도, 낮은 유전상수와 내용매성 등이 뛰어난 고기능성 고분자로서 항공 우주 산업용 재료로 개발되어 현재 항공기, 산업용 기기, 전기 전자 분야의 성형, 코팅, 접착제, 필름 등 다양한 분야에서 응용범위를 넓혀가고 있는 물질이다.⁵ 폴리이미드의 개발동향에 관해서는 한국화학연구원의 이미혜 박사가 보고한 총설 등 6편의 총설이 고분자과학

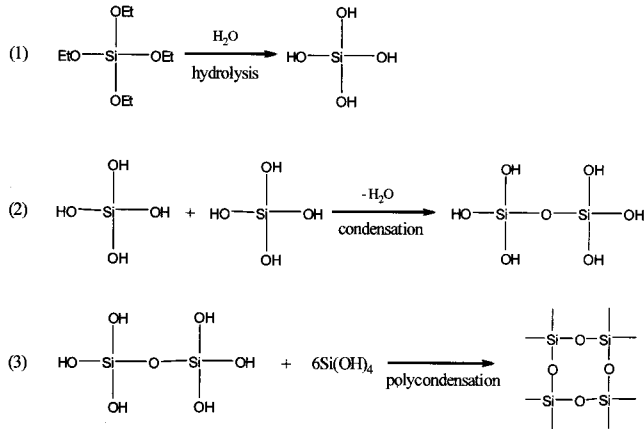


그림 1. 졸-겔 반응 메커니즘.

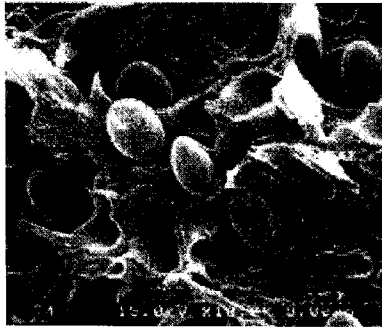
표 1. 대표적인 고분자/실리카 하이브리드 재료

기질고분자	응용 및 주요 특징	참고문헌
Polyimide (PI)	Dielectric layers, insulating layers in multi-chip semiconductors, aerospace, nonlinear optical materials	5~13
Polyamideimide (PAI)	Semiconductor coating materials, aerospace, nonlinear optical materials	14~17
Acrylic polymers	Tough, hydrophobic, scratch resistant, aging resistance, climate resistance coatings	18~20
Poly (methyl methacrylate) (PMMA)	Optical waveguides, drug delivery system, bone-defect restoration, polymer electrolytes, semi-interpenetrated network (with polysilsequioxane (POSS))	21~23
Epoxy	Hydrophobic protective coatings, adhesives, castings, laminates in semiconductor, flame retardant materials	24,25
Poly (ethylene glycol)	Biomedical application, protein encapsulation, biosensors, photocatalysts, electronic devices, proton exchange membranes, fuel cells	26,27
Poly (propylene glycol)	Hydrophobic films	28
Polyurethane	Coating, rubbers, bond, semiconductors, encapsulation materials	29,30
Poly (lactic acid) (PLA)	Drug delivery devices, absorbable sutures, medical implant materials, fluorescence probes for detection of amino-containing neurotransmitters (PLA-coated mesoporous silica nanospheres)	31,32
Rubbers	Compounds, bases, liquid silicone rubber, fluorosilicone rubber compounds and bases, gaskets and seals, medical materials, wire, cable, aerospace, automotive	33,34
Polyester	Poly (ethylene terephthalate) (PET) coatings, gas barrier films, drug release materials (ketene based polyester)	35~37
Polystyrene (PS)	Electronics, drug release materials, catalysis (mesoporous materials grafted with PS)	38,39
Polypropylene	Packaging, automotive, textiles, injector	40
Poly (ether ether ketone) (PEEK)	Proton exchange membrane fuel cell (sulfonated PEEK-silica membrane), direct methanol fuel cell	41,42
Poly (butylene succinate)	Biodegradable plastics, biofibers	43
Poly (vinylpyrrolidone)	Optical waveguides	44
Polydimethylsiloxane	Atomic oxygen erosion resistant coating for spacecraft	45
Poly (N-isopropylacrylamide)	Coating, hydrogels, silica supported catalyst, drug release materials	46,47
Poly (vinyl alcohol)	Membrane separation, drug delivery systems, artificial biomedical devices, fuel cell electrolytes	48

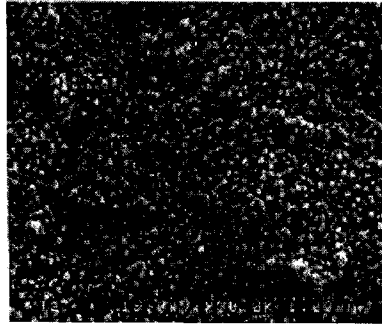
과 기술지에 보고된 바 있으므로 참고바란다.^{12,49-53}

폴리이미드와 실리카의 하이브리드는 콜로이드 실리카 입자들과 폴리이미드 기질 간의 블렌딩 과정을 통해서도 이루어지지만,⁷ 주로 앞서 서론에서 언급하였던 졸-겔 반응을 통하여 이루어진다. 특히, 폴리이미드/실리카 하이브리드 나노복합재료 제조시 졸-겔 합성을 통한 방법이 유용한 것은, 전구체인 poly(amic acid)가 실리카가 응집되는 것을 막아 복합재료에서 실리카 덩어리가 나노미터 단위의 성장을 할 수 있게 하기 때문이다.⁸ 1990년대 이전에는 메탈옥사이드가 고분자와 섞일 때 무기물의 응집이 일어나서 불균일한 분산을 가지는 것이 대부분이었다. 폴리이미드와 무기 입자들 간의 비상용성은 원하는 복합재료를 얻는 데에 문제로 작용하였고 이를 해결하기 위한 연구가 많이 진행되었다. 그 연구들에 의하면 (1) 적절한 유기그룹을 반복단위에 가지는 고분자 선택, (2) 적절한 작용기를 가지는 공단량체를 포함시키고, (3) 무기산화물과 폴리이미드 사이에 결합을 주기 위한 결합제(coupling agent) 사용, (4) 유기그룹을 포함하는 실리카 전구체 선택,⁶ (5) 실리카/silsequioxane의 입자들을 줄이기 위하여 titania를 이용함으로써 Si-O-Ti 결합을 도입하는 등의 방법이 복합재료의 상용성 증진을 위하여 이용될 수 있다.⁵ 폴리이미드 기질에 무기상을 도입하는 이러한 효과적인 방법들은 Ahmad와 Mark,⁶ Wen과 Wilkes,⁵⁴ Morikawa 등에⁹ 의해서도 시도되었다.

결합제는 고분자와 무기 물질과의 복합재료에서 화학결합으로 두 가지 이상의 물질들 사이의 접착성 또는 친화성을 향상하는 목적으로 사용되는데 기계적 강도, 전기적 특성, 내수성, 내후성, 내열성 등의 각



(a)

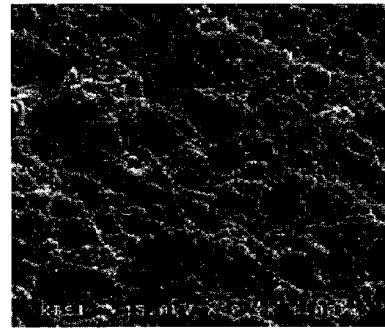


(b)

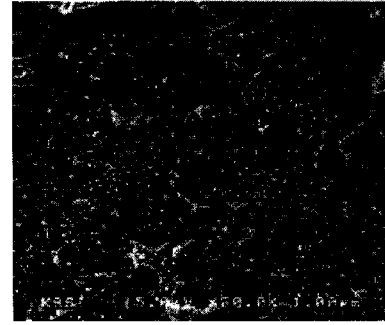
그림 2. 3-APTES가 존재하지 않을 때(a)와 존재할 때(b)의 폴리이미드/실리카 하이브리드 복합재료의 SEM 이미지(실리카의 함량은 30 wt%).⁵

중 특성의 향상에 중요한 역할을 한다. 실리카와 고분자 사이의 결합제로는 실란 결합제가 주로 이용된다. **그림 2**는 30 wt%의 실리카를 이용한 폴리이미드/실리카 하이브리드 복합재료의 SEM 이미지를 나타낸 것으로 (a)는 실란 결합제를 사용하지 않았을 때이고, (b)는 결합제로 3-aminopropyltriethoxysilane(3-APTES)를 이용한 경우의 하이브리드 복합재료의 이미지이다. 이 경우 매우 조밀한 마이크로 구조를 가지는 것을 볼 수 있고 실제로 3-APTES를 사용하지 않은 경우에 비하여 광학적으로도 투명하다.⁵ 실란 결합제는 3-APTES가 주로 이용되지만, 경우에 따라 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPS),^{55,56} γ -glycidyloxypropyltrimethoxysilane(GOTMS) 등이⁵⁷ 이용되기도 한다. Ahmad 등은 올리고머 아믹산에 amino-phenyltrimethoxysilane(APTMS)를 붙여 약 40 nm의 균일한 실리카 입자를 가지는 하이브리드를 제조하기도 하였다.⁵⁸

SiO₂와 TiO₂ 각각에 대한 연구는 오랫동안 많이 이루어져 왔으나 SiO₂/TiO₂ 졸-겔 반응은 Weisenbach 등에⁵⁹ 의해 이 물질이 뛰어난 광학적 성질을 가지는 것을 발견한 이후로 널리 연구되어지기 시작하였다.⁹ 하지만, 순수한 무기 졸-겔 물질들은 열처리 도중에 물질의 수축이 일어나 이를 보완하기 위해 졸-겔 방법을 이용하여 유기/무기 복합체를 제조하기 시작하였다. 그 예로 Prasad 연구 그룹은^{44,60} poly(vinylpyrrolidone)과 SiO₂/TiO₂를 이용하여 복합재료를 만들어 광학적인 지침(probe)으로 이용하였고⁹ 폴리이미드/titania-silica 하이브리드가 Qui 등에 의해 처음 제조되었으며⁶¹ Haitao 등은 비가수분해 졸-겔 법을 통하여 이를 제조하기도 하였다.⁶² Titania는 가수분해 속도가 매우 빨라서 불균일하고 도메인의 응집이 많이 일어나는 것으로 알려져 있는 물질이지만 폴리이미드/실리카 하이브리드 복합재료 형성에 도입이 되면 실리카와 폴리이미드 사이의 계면간의 상호작용을 증가시키게 되어 **그림 3**의 (b)와 같이 균일한 수 나노미터 단



(a)



(b)

그림 3. PI/실리카(a) 및 PI/silica-titania(b) 하이브리드 복합재료의 SEM 이미지.⁵

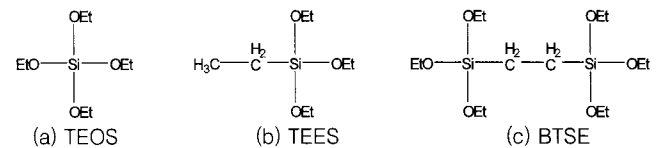


그림 4. 유기 실리카 전구체들의 예.

위의 분산을 가능하게 하여 폴리이미드/실리카 하이브리드 나노복합재료의 형성을 가능하게 한다.⁵ 이러한 방법들에 의하여 폴리이미드와 실리카간의 상분리 문제를 상당히 극복할 수 있다.

그리고, 앞서 서술하였던 바와 같이, 가장 널리 이용되는 실리카 전구체는 TEOS로, 실리콘을 제조하는 공정에서 부산물로 얻어 지기 때문에 가격이 싸고 다루기가 쉬워 많이 응용되고 있다. 하지만, 유기물과 무기물간의 비상용성의 문제를 없애기 위해 유기그룹을 가지는 실리카도 많이 이용되고 있고, 그 점에서 TEOS 외에도 tetramethoxysilane(TMOS), triethoxyethylsilane(TEES), 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane(BTSE) 등이 이용되어 질 수 있다(**그림 4**).²

표 2에서 T, S, 및 E-시리즈는 각각 TEOS, TEES, 및 BTSE를 유기그룹 실리카 전구체로 사용한 폴리이미드/유기 실리카 하이브리드 물질들이다. 제조된 폴리이미드/유기 실리카 하이브리드 복합재료를 하이브리드된 유기 실리카의 종류에 따라 살펴보면, **그림 5**의 ²⁹Si CP/MAS NMR 스펙트라와 같은 결과가 얻어지게 되는데 여기에서 Q², Q³, Q⁴는 각각 (OH)₂Si(OSi)₂, (OH)Si(OSi)₃, Si(OSi)₄를 나타내며, T¹, T², T³는 C(OH)₂Si(OSi), C(OH)Si(OSi)₂, CSi(OSi)₃를 나타낸다. 이 결과에 의해 TEES 및 BTSE를 유기 실리카 전구체로 사용할 경우, 축합반응에 의해 유기 실리카 네트워크의 형성이 이루어지는 것을 알 수 있다. 생성된 유기 실리카 입자의 크기를 살펴보면 **그림 6**에서 볼 수 있듯이 T20(200~250 nm), E20(500~

표 2. PAA, PAA/Organosilica와 하이브리드 필름 제조²

Sample code ^a	PAA+DMAc ^b (g)	TEOS (g)	TEES (g)	BTSE (g)	Organosilica precursor ^c (wt%)	Film state ^d
PI	8.0	-	-	-	-	T
T5	8.0	0.0421	-	-	5	T
T10	8.0	0.0889	-	-	10	T
T20	8.0	0.2000	-	-	20	O
S5	8.0	-	0.0421	-	5	T
S10	8.0	-	0.0889	-	10	T
S20	8.0	-	0.2000	-	20	T
E5	8.0	-	-	0.0421	5	T
E10	8.0	-	-	0.0889	10	T
E20	8.0	-	-	0.2000	20	O

^aT5, T10, T20 : T series, S5, S10, S20 : S series, E5, E10, E20 : E series. ^bWeight of PAA+DMAc(=1 : 9) solution. ^cOrganosilica precursor content (wt%) in PAA/organosilica hybrid. ^dFilm state of PI and PI/silica hybrid film: T: Transparent, O: Opaque.

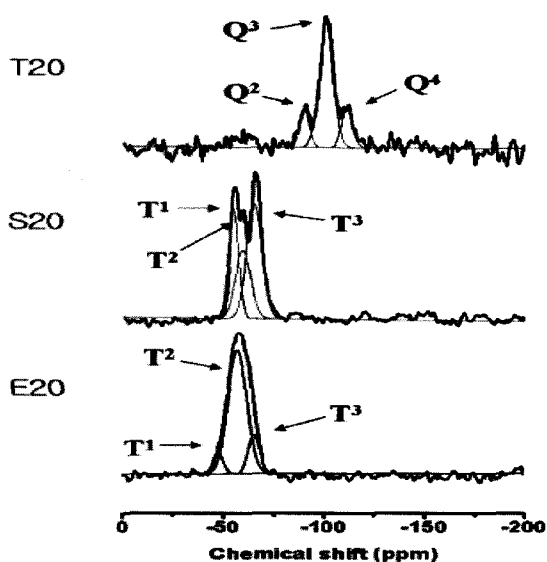


그림 5. PI/유기실리카 하이브리드 필름의²⁹Si CP/MAS NMR spectra.²

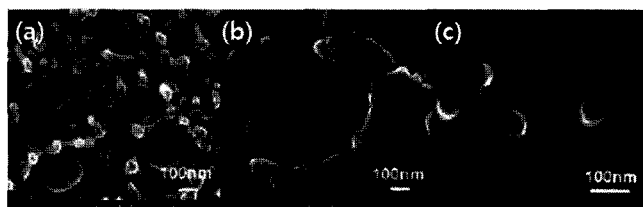


그림 6. PI/유기실리카 하이브리드 복합재료의 SEM 이미지: (a) T20; (b) E20; (c) S20.² 시료의 명명은 표 2에서 이미 설명한 바 있다.

700 nm), S20(<60 nm)로 TEES를 사용한 경우가 가장 작은 크기의 입자를 생성하게 된다. 이렇듯 말단에 하나의 에틸 그룹을 가지는 것이 네 개 이상의 에톡시 그룹을 가지는 것보다 실리카가 너무 빠르게 성장하는 것을 막아주고 유기 실리카 입자들과 폴리이미드 사이의 상호작용을 좋게 한다.⁸ 이처럼 알콕시 실란을 이용한 폴리이미드/실리카 하이브리드 복합재료는 최근 크게 각광받고 있으며 5 μm의 균일한 분산의 하이브리드 샘플이 일본의 아라가와(荒川)사 등에서 시판되고 있다. Liu 등은 실리카 입자에 폴리이미드를 코팅하여 PI/SiO₂

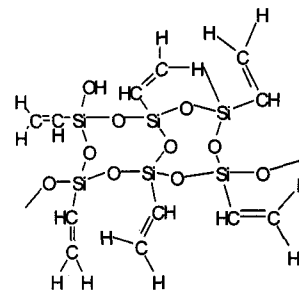


그림 7. Poly(vinylsilsesquioxane).

하이브리드 입자를 만들어 이를 폴리이미드와 복합체를 형성하도록 하는 등의 연구도 하였다.⁶³ Liu 등은 폴리이미드/실리카-알루미나 하이브리드를 제조하였는데, 이렇게 무기상에 알루미나를 첨가함으로써 열분해온도의 향상을 볼 수 있었다.⁶⁴ 이 외에도 실리카와 유사한 구조를 가지면서 더 낮은 유전상수가 기대되어 microelectronic device에서의 이용을 위해 연구되고 있는 폴리이미드/실리카 하이브리드 재료도 있다. 예를 들어 치환된 phenyl organosilica 전구체나⁶⁵ polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS), poly(vinylsilsesquioxane)(그림 7)⁶⁶ 등을 이용한 연구가 많이 이루어지고 있는데, 특히 POSS의 경우 분자 구조 자체가 나노세공 형태로 되어 더욱 주목을 받고 있으며, Lee 등에 의한 올리고머 poly(ethylene oxide) 사슬을 POSS에 그래프트시킨 PEO-POSS를 이용한 연구,⁶⁷ Liu 등에 의한 methyl methacrylate가 붙어있는 MMA-POSS를 이용한 연구,⁶⁸ Wahab 등에 의한 수산화기를 가지는 POSS-OH를 이용한 연구¹⁰ 등이 폴리이미드와의 하이브리드화를 통하여 낮은 유전율의 복합재료 형성을 위해 진행되었다. 또한, Fu 등은 3-APTES를 결합체로 이용하여 실리카 튜브를 합성하고 PI/T-실리카 하이브리드 복합체를 형성하기도 하였고^{69,70} 개질된 실리카 튜브를 이용하여 하이브리드 복합체를 형성하기도 하였다.⁷¹

3. 폴리이미드/실리카 하이브리드 복합재료

폴리이미드와 폴리이미드는 고기능성 고분자 물질들로 뛰어난 기계적 강도와 전기적인 성질로 잘 알려져 있고 특히 폴리이미드는 앞서 서술한 바와 같이 내열성과 내약품성이 좋은 불용, 불용의 고기능성 고분자로 많은 곳에 적용되기 위해 연구되고 있다. 하지만, 높은 T_g와 불용성 때문에 성형의 어려움이 있어 그 사용에 한계점이 많은 문제가 있다. 이 용해성과 가공성을 개선하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔으며 그 중에서도 유연한 세그먼트인 sulfone, amide, ether 단위체 등을 물질의 열적 안정성에 손실 없이 고분자 주사슬에 포함시키는 연구가 많이 이루어져 왔다.¹⁴ 이에 따라 높은 열적 안정성과 극성용매에 대한 용해도가 좋은 공중합체들이 개발되었고 특히 polyamide-imides(PAIs)는 가공성과 기능성에서 모두 우수하여 전기 전선피복, 접착제, 사출과 압출 몰딩 제품들로 다양하게 적용이 되고 있다.

이러한 폴리이미드/실리카 하이브리드에 대한 연구도 최근 몇 년 사이에 활발히 이루어졌다. PAI/실리카 하이브리드 복합재료는 *in situ* 졸-겔 반응을 통해 얻어진 후 이미드화를 통해 얻어지는데 앞서 설명한 폴리이미드/실리카 하이브리드에서와 같이 이 경우에도 상분리의 문제를 줄이기 위하여 결합체를 첨가하여 준다. 이때 결합체

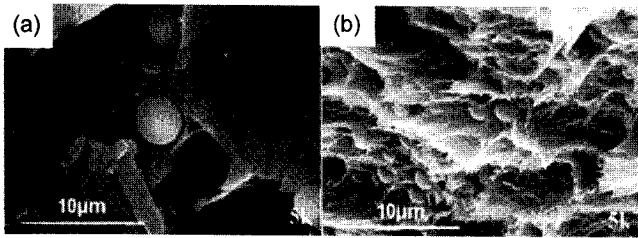


그림 8. 3-APTES가 없을 때(a)와 사용했을 경우(b)의 PAI/실리카 하이브리드의 SEM 이미지(실리카 함량은 10 wt%).¹⁴

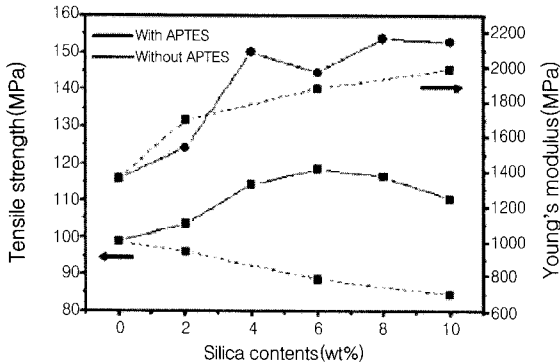


그림 9. TAC-ODA PAI/실리카 하이브리드 박막의 실리카 함량에 따른 인장 특성.¹⁴

의 효과는 폴리이미드에서의 경우와 같이 실리카의 빠른 성장을 억제하여 첨가하지 않은 경우에 비하여 더 작은 실리카 입자들을 생성할 수 있도록 하여 실리카 입자와 고분자 기질 간에 상용성이 좋도록 하여주는 것이다(그림 8). 그림 9는 폴리이미드 전구체로 trimellitic anhydride chloride (TAC)와 4,4'-oxydianiline (ODA)을 사용하여 제조한 폴리이미드/실리카 하이브리드 필름의 인장강도를 측정하여 기계적 물성을 살펴본 것으로 결합제인 3-APTES를 첨가한 경우에 인장 성질(인장강도 및 인장 탄성률)이 향상되는 것을 알 수 있다. 상용성의 증대로 투명도가 개선될 뿐만 아니라, 기계적 물성이 향상된 복합재료 형성이 가능하게 되어 반도체 코팅 물질에서 우주 항공 산업에 까지 다양하게 적용이 기대될 수 있게 되었다.¹⁴ 또한, epoxysilane을 결합제로 이용한 경상대 박영욱 교수진의 연구에서도 PAI와 실리카간의 결합력 향상을 볼 수 있었고¹⁵ Narain 등은 amide-imide dimer에 결합제를 개질시킨 후 TMOS와 반응시켜 복합체를 만들고 이를 다른 고분자에 분산시켜 기계적 강도 등의 개선을 기대하는 연구를 하기도 하였다.¹⁶ Chang 등은 불소를 포함하는 폴리이미드/실리카를 이용하여 실리카 하이브리드를 제조하기도 하였는데, 불소가 포함될 경우 필름의 투명성이 좋아지며 기체분리막으로의 이용이 용이하다.⁷² 폴리이미드/실리카는 폴리이미드의 연구에 비하면 아직 초기단계이고 연구자체가 폴리이미드를 기초로 하여 이루어지기 때문에 이에 대한 고찰은 여기서 마치도록 하겠다.

4. 유-무기 하이브리드 메조포러스 실리카와 고분자/메조포러스 실리카 하이브리드

최근 나노세공성(mesoporous) 실리카는 그 규칙적인 구조와 균일한 나노세공 구조에 의한 molecular sieves, catalysts, adsorbents,

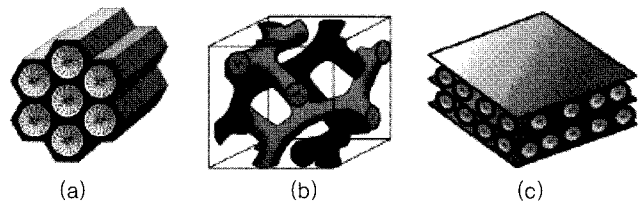


그림 10. 메조포러스 물질의 구조 : (a) MCM-41; (b) MCM-48; (c) MCM-50.⁷³

optical devices, sensor devices로의 응용 가능성이 커, 큰 관심을 끌고 있다.¹¹ 나노세공성 물질이란 2 nm에서 50 nm 정도의 균일한 기공을 가지는 다공성 물질을 말한다. IUPAC의 정의에 따르면, 다공성 물질은 그 기공의 크기에 따라 2 nm 이하인 것을 마이크로 기공, 2 nm에서 50 nm 사이인 것을 메조 기공, 50 nm 이상인 것을 매크로 기공이라 한다.⁷³ 나노세공성 실리카 즉, 메조포러스(mesoporous) 실리카는 계면활성제(surfactant)의 self-assembly된 형태를 구조유도체로 사용하여 만들어지고, 기공의 크기와 연결 구조를 조절하여 성질을 변화시켜 여러 새로운 응용을 가능하게 하므로 이에 대한 연구가 많이 진행되었다. 대표적으로 잘 알려진 메조포러스 물질로는 MCM-41(hexagonal 구조), MCM-48(cubic 구조), MCM-50 lamellar 구조) 등이 있다(그림 10). 계면활성제로 양친성 블록공중합체를 이용한 SBA 등도 개발되었으며 이러한 periodic mesoporous silica(PMS)는 그림 11과 같이 self-assembly에 의한 템플레이트 형성과 계면활성제의 제거 방법 등으로 제조된다.⁷³ 이렇게 PMS가 발견된 이후 새로운 구조와 다양한 기공크기를 가지는 PMS를 만들기 위한 노력과 동시에 그 골격을 다른 물질로 바꾸려는 연구가 진행되었고, 1999년에 유기-무기 복합체형태의 메조포러스 물질인 periodic mesoporous organosilica(PMO)가 일본의 Inagaki 연구진 등에 의해 최초로 합성되었다.^{74,75} PMO는 계면활성제의 존재하에서 둘 이상의 Si-OR기를 가지는 bifunctional organosilane 전구체를 이용하여 가수분해와 축합반응을 통해 합성되어진다. 이 PMO 물질은 PMS 물질의 높은 표면적과 균일한 기공뿐만 아니라 그 골격 내에 유기 물질이 분자 수준으로 균일하게 분포되어 있어 2차 반응으로 기공 벽에 유기물이나 촉매 등을 결합시켜 새로운 특성을 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다.⁷⁶ 하지만, 유기분자에 의해 기공의 구조에 변형이 일어나거나 기공이 막혀서 기능을 잃어버리고 2차 반응에서 결합시키려는 분자를 균일하게 분산시키기 어렵다는 문제점이 있어 이를 해결하기 위한 연구가 다방면에서 이루어지고 있다.⁷⁷ 그림 12와 같이 유기 그룹을 가지는 알콕시실란기 또는 cyclic siliquioxane 전구체의 hydrolytic polycondensation을 통해 채널 내에 유기 작용기를 포함하는 메조포러스 하이브리드 물질을 합성할 수 있다.⁷⁸

PMO 물질들은 채널의 화학적 개질을 할 수 있는데, PMO골격의 성질은 결합되는 유기 물질을 달리 바꾸거나 합성시의 환경을 변화시킴으로써 조정되어질 수 있다. 예를 들어, 염료 분자를 연결 물질로 이용하게 되면 높은 발색단 작용을 얻을 수 있고 염료 분자의 상분리와 걸러짐을 막을 수 있다.⁷⁹ Polysilsesquioxane을 이용하면 나노크기의 입자들이 doping된 투명한 하이브리드 유리 물질 제조에 다가갈 수도 있다. 실제로 카바졸로 개질된 실리카 전구체(그림 13)를 이용하여 카바졸-SBA 15 PMO가 제조되었고⁷⁶ 그 결과 그림 14의 흡수 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 순수 카바졸의 결과에 비하여 blue shift가 일어났으며 매우 규칙적인 hexagonal array uniform channel이

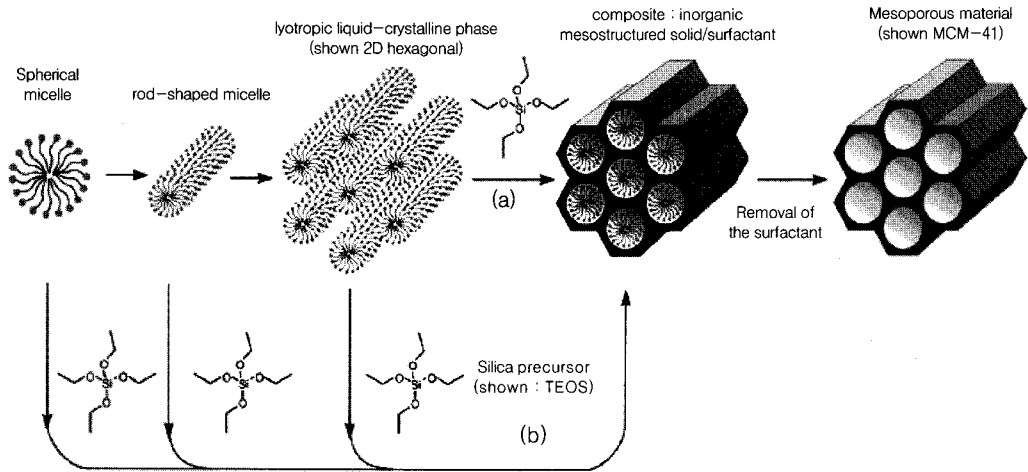


그림 11. 주형에 의한 메조포러스 물질의 형성과정: (a) true liquid-crystal template mechanism; (b) cooperative liquid-crystal template mechanism.⁷³

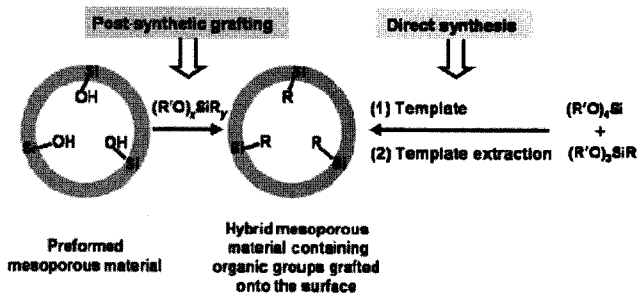


그림 12. 유기그룹이 채널 내에 매달린 하이브리드형 메조포러스 물질의 합성.⁷⁵

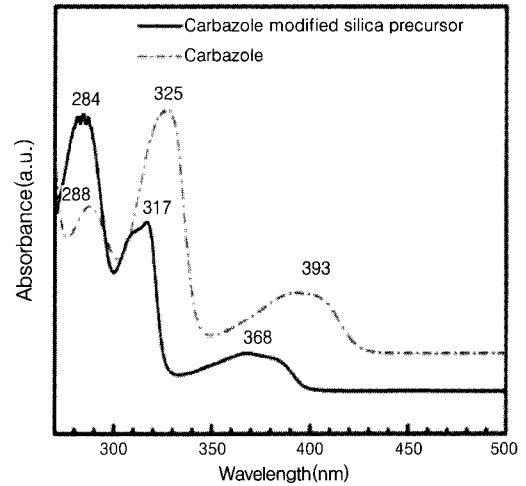


그림 14. Carbazole 및 carbazole로 개질된 실리카 전구체의 흡수스펙트럼.⁷⁶

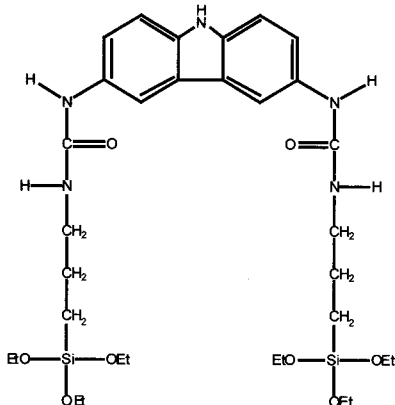


그림 13. Carbazole 로 개질된 실리카 전구체의 화학구조.⁷⁶

얻어졌다(그림 15). 또한, high-quality의 메조구조 organosilica monolith를 제조하여 희토류 이온들(Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+})을 monolith 내에 doping하여 가지게 되는 독특한 광학적인 성질을 이용하여 UV 센서로의 응용도 가능하다.⁸⁰ PMO의 센서로의 이용은 UV 센서뿐 아니라, SBA-15를 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl] ethylenediamine (APTMS)로 내부 벽을 개질시킨 후 Eu^{3+} 를 첨가하여 pH 센서로도 응용 가능하다.⁸¹ Dai 등은 SBA-15를 이용하여 바이오센서로 이용하였고,⁸² Kawi 등은 SBA-15에 SnO_2 를 붙여서 gas 센서로도 이용하였다.⁸³ Cheng 등은 나노단위의 메조포러스 실리카의 채널을 폴리이미드로 개질하기도 하여 높은 유리전이온도를 가지도록 하였고⁸⁴ 서울대 차국현 교수 등은 2004년에 PEO-PLGA-

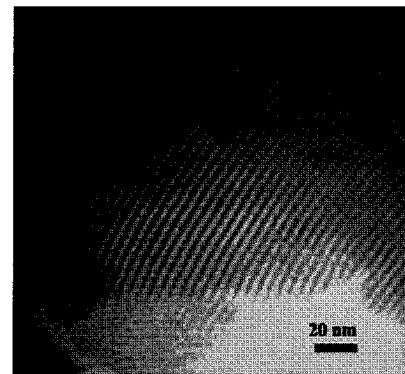


그림 15. Carbazole SBA 15의 TEM 이미지.⁷⁶

PEO 3원공중합체 템플레이트와 유기실리카 전구체를 이용하여 framework wall을 더욱 견고하고 두껍게 만들어 그 열적안정성을 연구하였다.⁸⁵ 성균관대 김덕준 교수 등은 술폰산기가 달린 benzene-PMO를 제조하여 구형의 모폴로지를 가지는 상대적으로 큰 기공의 메조포러스 물질을 만들었으며⁸⁶ PEO-PPO-PEO 3원공중합체 템플레이트를 이용하고 다양한 유기 실리카 전구체를 이용하여 다관능기의 큰 기공을 가지는 PMO를 합성하여 비교해 보기도 하였다.⁸⁷⁻⁸⁹

또한, Moreno와 Sherrington은 ATRP법을 이용하여 SBA-15 기공 표면에 올리고머 메타크릴레이트를 그래프트시켜서 다용도로 개질이 가능한 물질을 만들기도 하였다.⁹⁰

이러한 PMO 형태의 유-무기 실리카 하이브리드 형태 외에도 메조포러스 실리카를 다른 고분자 기질과 하이브리드시키는 연구도 진행이 되고 있다. 메조포러스 실리카 필름의 경우 1.42-2.10 정도의 낮은 유전상수를 가지면서도 가공성의 문제 때문에 전자재료 등으로의 응용에 문제가 있었는데, 폴리이미드와의 하이브리드화를 통하여 낮은 유전상수(k)의 고강도, 고내열성의 물질을 얻을 수 있었다. Pristine PMDA-ODA PI의 유전상수가 3.34이었던 것이 메조포러스 실리카 MCM-41을 첨가함에 따라 5 wt% 첨가까지 2.45로 점점 낮아졌고 유리전이온도 역시 강직한 메조포러스 실리카가 폴리이미드 주사슬의 움직임을 억제하는 역할을 하여 10 wt% 첨가까지 약 16.5 °C 증가하는 결과를 얻었다.¹¹ 또한, Lin과 Wang은 SBA-15를 이용하여 2.73, SBA-16을 이용하여 2.61의 유전상수 값을 얻기도 하였고^{91,92} 본 연구실에서는 bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride (BOCA)와 4,4'-methylene bis(2-methylcyclohexylamine) (MMCA)를 전구체로 이용한 지방족 폴리이미드(aliphatic polyimide, API)와 SBA-15를 하이브리드화하여 유리전이온도의 상당한 향상과 유전상수 값의 감소를 가능하게 하였다.¹³ 폴리이미드가 아닌 브롬기를 가지는 에폭시와 SBA-15, 16을 하이브리드화 하여 본래 유전상수 값 4.09에서 각각 3.74와 3.7로 낮아진 유전상수 값을 보이기도 하였다.⁹² 실세스퀴옥산을 비롯한 저유전 상수 (low k) 재료를 얻기 위한 재료의 개발에 대해서는 이미 고분자 과학과 기술에 3차례 총설 자료들이 있으므로⁹³⁻⁹⁵ 이 자료들을 참고하기 바란다. 특히, 서강대 이희우 교수연구진은 2005년 까지의 최근 저유전 물질의 개발 동향에 대한 훌륭한 총설을 발표하였으며,⁹³ 강원대의 이원규 교수는 저유전율 고분자 재료에 대해 잘 정리하였다.⁹⁴

유-무기 하이브리드 메조포러스 실리카에 대한 연구는 아직 초기단계에 불과하지만 앞서 살펴본 PMS, PMO, 고분자/메조포러스 실리카 하이브리드 등 많은 연구가 진행 중에 있다. 특히, PMO의 경우 선택되어지는 유기성분에 따라 polarity, 즉, 소수성과 친수성이 조정 가능하여 물질의 흡착 능력을 조정하는 등 광범위한 응용이 가능하기 때문에 더욱 기대되고 있으므로 이에 대한 연구뿐 아니라 규칙적인 기공크기와 구조제어를 위한 연구도 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

5. 결론

유기물 혹은 무기물만으로는 산업적 이용에 많은 한계가 있기 때문에 유-무기 하이브리드 복합재료의 개발은 필수불가결한 것으로 인식되어 실제로 많은 연구가 이루어져 왔다. 특히, 유기물의 기계적, 열적, 전기적인 성질들의 개선을 위해 여러 가지 물질들이 우수하고 비교적 다루기가 쉬운 실리카의 경우 대표적인 무기물로 인식되어 많은 연구와 산업적 이용의 재료가 되고 있다. 졸-겔 방법, 물리적인 블렌딩 등의 방법으로 고분자기질과 하이브리드화되어지고 있으며 다양한 방향으로 연구되어지는데, 특히 본 특집에서는 실리카와 폴리이미드, 실리카와 폴리이미드/이미드 하이브리드, 및 하이브리드 메조포러스 실리카 및 이의 폴리이미드와의 하이브리드에 관하여 중점적으로 살펴보았다. 이런 하이브리드를 통하여 기존의 폴리이미드, 폴리

이미드/이미드에 비하여 기계적, 열적, 전기적 성질들이 한층 향상되는 것을 볼 수 있었고, 메조포러스 실리카는 유기개질 등의 방법을 통하여 촉매, 흡착제, 센서 등으로 이용되어질 수 있음을 알 수 있었다.

이러한 연구 외에도 미국의 화학기업 Dow Corning은 실리카와 실란의 타이어 적용 방법을 개선시켜 고안전성, 친환경성 그란타이어 제조용으로 개발 중이고, 한국원자력연구원 김중윤 박사, 고려대 유중성 교수, LG생활건강 박승규 박사 등은 표면에서 중심 쪽으로 수직 방향의 구멍이 규칙적으로 배열된 새로운 형태의 나노실리카를 합성하여 내부 중심까지 활성 물질을 효과적으로 전달할 수 있도록 하였다.⁹⁶ 또한, 유기전기발광소자(OLED)나 최근 이슈가 되고 있는 태양광 발전에 가장 넓게 이용되는 실리콘 태양 전지 기술 개발에도 실리카 함유 유-무기 하이브리드 재료가 응용되고 있으며⁹⁷ 생체모방 재료(biomimetic materials)로도 주목을 받고 있다.^{98,99} 따라서, 가공성 향상과 특정 물질 개선 및 다양한 용도의 응용 확대를 위해 고분자를 포함한 유기물과 실리카의 하이브리드 재료의 연구개발에 대한 관심은 더욱 확대될 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업 연구비, 교육과학기술부 세계수준의 연구중심대학(WCU) 육성사업(No. R32-2008-000-10174-0) 및 한중 공동연구센터 사업, 그리고 두뇌한국 21사업의 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. Imai and Y. Chujo, *월간 화공기술*, **3**, 60 (2000).
2. M. S. Son, S. W. Han, D. H. Han, Y. K. Kim, J. H. Lim, I. Kim, and C. S. Ha, *Polym. Bull.*, **60**, 713 (2008).
3. C. S. Ha, H. D. Park, and C. W. Frank, *Chem. Mater.*, **12**, 839 (2000).
4. M. A. Wahab, I. Kim, and C. S. Ha, in *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements*, A. S. Abd-El-Aziz, C. E. Carraher, Jr, C. U. Pittman, Jr, and M. Zeldin, Editors, Wiley Interscience, New York, Vol. **4**, p.133 (2005).
5. M. A. Wahab, I. Kim, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **417**, 127 (2004).
6. Z. Ahmad and J. E. Mark, *Chem. Mater.*, **13**, 3320 (2001).
7. Z. Shang, C. Lu, X. Lu, and L. Gao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3477 (2008).
8. C. S. Ha and W. J. Cho, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 145 (2000).
9. A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Mater. Chem.*, **2**, 679 (1992).
10. M. A. Wahab, K. Y. Mya, and C. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 5887 (2008).
11. T. S. Lee, S. S. Park, Y. I. Jung, S. W. Han, D. H. Han, I. Kim, and C. S. Ha, *Eur. Polym. J.*, **45**, 19 (2009).
12. M. H. Lee, *Polym. Sci. Technol.*, **18**, 26 (2007).
13. A. S. Mathews, Y. I. Jung, T. S. Lee, S. S. Park, I. Kim, C. S. Ha, M. Selvaraj, and M. J. Han, *Macromol. Res.*, **17** (2009), to appear.
14. M. S. Son, Y. R. Ha, M. C. Choi, T. S. Lee, D. H. Han, S. W.

- Han, and C. S. Ha, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2236 (2008).
15. Y. W. Park and D. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1780 (2004).
 16. K. Babooram, B. Francis, R. Bissessur, and R. Narain, *Comp. Sci. Technol.*, **68**, 617 (2008).
 17. S. B. Ewa, S. Anna, M. Andrzej, J. Jan, and J. Bozena, *Polym. J.*, **39**, 659 (2007).
 18. A. Qu, X. Wen, P. Pi, J. Cheng, and Z. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, **317**, 62 (2008).
 19. E. Amerio, P. Fabbri, G. Malucelli, M. Messori, M. Sangermano, and R. Taurino, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 129 (2008).
 20. J. Ma, J. Hu, and Z. Yang, *Mater. Manuf. Processes*, **22**, 782 (2007).
 21. S. Ramesh and S. C. Lu, *J. Power Sources*, **185**, 1439 (2008).
 22. M. Lin, H. Wang, S. Meng, W. Zhong, Z. Li, R. Cai, Z. Chen, X. Zhou, and Q. Du, *J. Pharm. Sci.*, **96**, 1518 (2007).
 23. Y. L. Liu, M. C. Tseng, and M. H. Fangchiang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 5157 (2008).
 24. P. Cardiano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 3380 (2008).
 25. P. Yang, G. Wang, X. Xia, Y. Takezawa, H. Wang, S. Yamada, Q. Du, and W. Zhong, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 1214 (2008).
 26. I. Y. Kim, G. Kawachi, K. Kikuta, S. B. Cho, M. Kamitakahara, and C. Ohtsuki, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 1595 (2008).
 27. J. T. Park, K. J. Lee, M. S. Kang, Y. S. Kang, and J. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4083 (2007).
 28. K. C. Chang, Y. K. Chen, and H. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 9579 (2007).
 29. Q. L. Zhang, X. Y. Ma, G. Z. Liang, X. H. Qu, Y. Huang, S. H. Wang, and K. C. Kou, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **46**, 1243 (2008).
 30. K. Daimatsu, H. Sugimoto, E. Nakanishi, T. Yasumura, and K. Inomata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1611 (2008).
 31. J. Zhang, J. Lou, S. Ilias, P. Krishnamachari, and J. Yan, *Polymer*, **49**, 2381 (2008).
 32. C. S. Wu and H. T. Liao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2128 (2008).
 33. S. S. Choi, *Polym. Sci. Technol.*, **113**, 365 (2002).
 34. T. Jesionowski, A. Krysztafkiwicz, J. Zurawska, and K. Bula, *J. Mater. Sci.*, **44**, 759 (2009).
 35. S. Swarnalatha, P. K. Selvi, A. G. Kumar, and G. Sekaran, *Colloids Surf. B*, **65**, 292 (2008).
 36. F. Wang, X. Meng, X. Xu, B. Wen, Z. Qian, X. Gao, Y. Ding, S. Zhang, and M. Yang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 1397 (2008).
 37. B. Singh, J. Bouchet, Y. Leterrier, J. A. E. Manson, G. Rochat, and P. Fayet, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 208 (2007).
 38. M. Kruk, B. Dufour, E. B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **41**, 8584 (2008).
 39. X. Qiao, M. Chen, J. Zhou, and L. Wu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 1028 (2007).
 40. H. J. Zhou, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, W. H. Ruan, and K. Friedrich, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 499 (2007).
 41. B. Maria, D. Dan, C. Irene, B. Bernhard, and M. Martin, *Chem. Phys. Lett.*, **456**, 227 (2008).
 42. C. Irene, W. Fei, K. Helmut, S. Ulrich, and M. Martin, *J. Membr. Sci.*, **329**, 45 (2009).
 43. S. I. Han, J. S. Lim, D. K. Kim, M. N. Kim, and S. S. Im, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 889 (2008).
 44. M. Yoshida and P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, **8**, 235 (1996).
 45. S. Duo, M. Li, M. Zhu, and Y. Zhou, *Mater. Chem. Phys.*, **112**, 1093 (2008).
 46. J. Liu, R. Pelton, and A. N. Hrymak, *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 408 (2000).
 47. L. Duan, M. Chen, S. Zhou, and L. Wu, *Langmuir*, **25**, 3467 (2009).
 48. S. J. Lue, D. T. Lee, J. Y. Chen, C. H. Chiu, C. C. Hu, Y. C. Jean, and J. Y. Lai, *J. Membr. Sci.*, **325**, 831 (2008).
 49. S. H. Choi and S. J. Song, *Polym. Sci. Technol.*, **16**, 20 (2005).
 50. J. M. Jung and D. K. Yang, *Polym. Sci. Technol.*, **16**, 93 (2005).
 51. M. H. Lee and K. Y. Choi, *Polym. Sci. Technol.*, **11**, 741 (2000).
 52. B. H. An, *Polym. Sci. Technol.*, **6**, 41 (1995).
 53. S. Y. Kim, *Polym. Sci. Technol.*, **3**, 44 (1992).
 54. J. Wen and G. L. Wilkes, *Chem. Mater.*, **8**, 1667 (1996).
 55. J. S. Im, J. H. Lee, S. K. An, K. W. Song, N. J. Jo, J. O. Lee, and K. Yoshinaga, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2053 (2006).
 56. C. M. Chang and C. C. Chang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 109 (2008).
 57. J. Qin, H. Zhao, R. Zhu, X. Zhang, and Y. Gu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3530 (2007).
 58. S. H. Al-Kandary, A. A. M. Ali, and Z. Ahmad, *J. Mater. Sci.*, **41**, 2907 (2006).
 59. L. Weisenbach, T. L. Davis, B. J. J. Zelinski, R. L. Roncone, and L. A. Weller-Brophy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 377 (1990).
 60. P. N. Prasad, *Polymer*, **32**, 1746 (1991).
 61. W. L. Qiu, Y. J. Luo, F. T. Chen, Y. Duo, and H. Tan, *Polymer*, **44**, 5821 (2003).
 62. W. Haitao, Z. Wei, X. Peng, and D. Qiangguo, *Comp. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **36**, 909 (2005).
 63. Q. P. Liu, L. X. Gao, Z. W. Gao, and L. Yang, *Mater. Lett.*, **61**, 4456 (2007).
 64. L. Liu, B. Lian, W. Wang, and Q. Lei, *J. Comp. Mater.*, **40**, 2175 (2006).
 65. S. W. Choi, Y. K. Kim, I. Kim, and C. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 2507 (2007).
 66. M. A. Wahab, I. Kim, and C. S. Ha, *Polymer*, **44**, 4705 (2003).
 67. Y. J. Lee, J. M. Huang, S. W. Kuo, and F. C. Chang, *Polymer*, **46**, 10056 (2005).
 68. Y. L. Liu, M. C. Tseng, and M. H. Fangching, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 5157 (2008).
 69. Y. Q. Li, Q. Y. Pan, M. Li, and S. Y. Fu, *Comp. Sci. Technol.*, **67**, 54 (2007).
 70. S. Y. Fu and B. Zheng, *Chem. Mater.*, **20**, 1090 (2008).
 71. Y. Zhang, Y. Li, G. Li, H. Huang, H. L. W. Chan, W. A. Daoud, J. H. Xin, and L. Li, *Chem. Mater.*, **19**, 1939 (2007).
 72. G. P. Wang, T. C. Chang, Y. S. Hong, and Y. S. Chiu, *Polymer*, **43**, 2191 (2002).
 73. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba, *Angew. Chem.*, **45**, 3216 (2006).
 74. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 6878 (2002).

75. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **12**, 9611 (1999).
76. J. W. Park, S. S. Park, I. Kim, and C. S. Ha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **463**, 157 (2007).
77. D. J. Kim, S. G. Lyu, K. S. Bae, T. J. Lee, and G. S. Sur, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1076 (2003).
78. S. S. Park and C. S. Ha, *Chem. Rec.*, **6**, 32 (2006).
79. H. W. Jeong, C. H. Kwak, I. Kim, C. S. Ha, and S. D. Seoul, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **425**, 173 (2004).
80. S. S. Park, B. Y. An, and C. S. Ha, *Microporous Mesoporous Mater.*, **111**, 367 (2008).
81. B. Y. An, S. S. Park, Y. I. Jung, I. Kim, and C. S. Ha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **492**, 210 (2008).
82. Z. Dai, J. Bao, X. Yang, and H. Ju, *Biosens. Bioelectron.*, **23**, 1070 (2008).
83. J. Yang, K. Hidajat, and S. Kawi, *J. Mater. Chem.*, **19**, 292 (2009).
84. C. F. Cheng, H. H. Cheng, P. W. Cheng, and Y. J. Lee, *Macromolecules*, **39**, 7583 (2006).
85. E. B. Cho and K. H. Char, *Chem. Mater.*, **16**, 270 (2004).
86. E. B. Cho and D. J. Kim, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 1142 (2008).
87. E. B. Cho and D. J. Kim, *Microporous Mesoporous Mater.*, **113**, 530 (2007).
88. E. B. Cho, D. J. Kim, and M. Jaroniec, *Langmuir*, **23**, 11844 (2007).
89. E. B. Cho, D. J. Kim, and M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4897 (2008).
90. J. Moreno and D. C. Sherrington, *Chem. Mater.*, **20**, 4468 (2008).
91. J. Lin and X. Wang, *Polymer*, **48**, 318 (2007).
92. J. Lin and X. Wang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1414 (2008).
93. H. W. Lee and S. K. Min, *Polym. Sci. Technol.*, **16**, 29 (2005).
94. W. K. Lee, *Polym. Sci. Technol.*, **14**, 48 (2003).
95. M. Y. Jin, C. J. Lee, and K. H. Char, *Polym. Sci. Technol.*, **11**, 226 (2000).
96. S. B. Yoon, J. Y. Kim, J. H. Kim, Y. J. Park, K. R. Yoon, S. K. Park, and J. S. Yu, *J. Mater. Chem.*, **17**, 1758 (2007).
97. H. J. Park, J. W. Park, S. Y. Jeong, and C. S. Ha, *Proc. IEEE*, **93**, 1447 (2005).
98. C. W. P. Foo, S. V. Patwardhan, D. V. Belton, B. Kitchel, D. Anastasiades, J. Huan, R. R. Naik, C. C. Perry, and D. L. Kaplan, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **103**, 9428 (2006).
99. S. C. Lee, K. J. Kim, C. W. Kim, H. J. Lee, and H. W. Choi, *Polym. Sci. Technol.*, **17**, 763 (2006).