

고분자 Silanol을 첨가한 TEOS계의 ORMOSIL 특성(II)

이동아 · 김구대 · 김현민

한국과학기술연구원

(1992년 9월 8일 접수)

The Properties of ORMOSIL with Adding Organic Silanol in TEOS System (II)

Dong-A Lee, Goo-Dae Kim and Hyun-Min Kim

Korea Institute of Science and Technology

(Received September 8, 1992)

요 약

무기성분인 TEOS와 유기성분인 PDMS를 축중합시켜 복합체를 제조하였으며, 촉매인 HCl의 농도, 용매의 양 및 반응시간에 따른 복합체의 특성변화를 연구하였다. HCl의 농도가 증가할수록 축중합이 잘 일어났으며, 규칙적으로 분포된 망목구조를 관찰할 수 있었다. 또한 용매의 양이 증가될수록 계 전체의 반응성이 증가됨을 알 수 있었으며, 반응시간의 증가가 결합도에 미치는 영향은 없었으나 반응시간이 길어질수록 복합체의 미세구조가 보다 다공성을 띠는 경향을 보였다.

ABSTRACT

ORMOSIL was synthesized with inorganic precursor, TEOS and organic precursor, PDMS, and the variation of composite properties according to the concentration of HCl, solvent content and reaction time were studied. As the concentration of HCl increased, condensation reaction was well proceeded and more regularly distributed network was observed. Increase in reactivity was found with the amount of solvent, and composite had a tendency of forming more porous microstructure as reaction time was increased, which had no influence on the bonding degree.

1. 서 론

졸-겔법에 대한 일반적인 서술은 3차원 망목구조를 형성하기 위한 축중합반응에 의해 금속알콕사이드가 가수분해된다는 것이다. 이러한 화학적 특성 때문에 몇몇 고분자나 올리고머가 함께 축중합을 일으킬 수 있는 적당한 반응기를 가졌다면 유리망목을 형성할 수 있다. 이러한 방법으로 만들어진 복합체를 CERAMER라고 하는데, 이것은 졸-겔 유리의 특성을 가지며 풀리며 성분과 결합이 가능하다. 이 반응의 서술처럼 유리 특성 중 일부인, 예를들어 취성이나 광학적 특성과 같은 물성들은 고분자 종을 적당히 선택함으로써 변형이 가능하며, 이러한 것들은 유기와 무기 사이의 화합물 형성에 기여한다^{1,2)}. 더불어 적당한 반응기를 선택하는 시도가

성공한다면 새로운 무기/유기복합체가 형성될 것이며, 이로부터 특별한 응용이 가능하게 된다. 예를들면 Schmidt³⁾ 등이 제시한 고분자를 도입한 film의 제조를 들 수 있다. 즉 겔건조과정에서 발생되는 crack 등을 방지하기 위해서 고분자를 도입하여 network connectivity를 감소시키고 relaxation ability를 증가시켜 치밀화의 문제를 극복하도록 하였다. 이 경우 겔상태의 실리카 입자의 형상은 원형으로 고르게 미세 ball을 형성하도록 해야 한다. 또한 이러한 재료들은 고온에서는 고분자의 특성을 잃게 되므로 세라믹 출발물질로서도 사용이 가능하다.

다음과 같은 요소들은 졸-겔 공정에 특별히 중요하다. 즉, (1) 사용되는 금속 알콕사이드, (2) 가수분해시 첨가하는 물의 정량적인 몰수, (3) pH 범위, (4) 촉매의 양이

그것이다. 위에 언급된 복합체에 대해 이러한 요소들을 고려한다면 더욱 복잡해지는데, 그 이유는 알콕사이드의 반응성과 용해도 차이이거나 고분자 요소 때문이고, 이러한 차이 때문에 생성되는 CERAMER의 최종구조는 많은 영향을 받게 된다. 더불어 고분자에 대한 알콕사이드의 무게비, 고분자의 화학적 특성과 사용하는 용매 등은 이러한 새로운 계에 중요한 역할을 한다⁴⁾.

무기-유기 silanol간의 복합체인 ORMOSIL 제조에 무기성분으로는 TEOS(tetraethyl orthosilicate)를 선택하고, 유기기능성 고분자성분으로는 PDMS(polydimethyl siloxane)를 선택하였다. 이 무기출발물과 유기출발물의 축중합이 잘 일어나는지의 여부를 알기 위하여 DMTA(dynamic mechanical thermal analyzer)를 이용한 Tg(유리전이온도) 값을 측정하였다. 축중합 반응초기에 모든 silanol군은 PDMS로부터 이어져 자체 축중합이 우세하여 PDMS가 증착된 약간의 상분리를 일으키게 되고 이러한 상분리된 siloxane 영역에서의 Tg는 siloxane rubber의 Tg를 갖게 된다. 그러나 시간이 지남에 따라 TEOS에서 가수분해된 silanol 군이 증가되어, silanol이 종결군인 PDMS와 가수분해된 TEOS의 축중합이 계에서 점차로 우세해진다. 그 결과 Tg는 상분리된 영역에 비하여 고온으로 이동된다⁵⁾. 즉 TEOS 망목구조에 oligomer 종이 잘 분포될수록 높은 Tg를 가지게 되며 이들의 backbone motion에 요구되는 열에너지는 높아지게 된다. 상대적으로 낮은 Tg를 갖는 시편은 자체 축중합된 고분자가 많은 물질로 볼 수 있다. 또한 이러한 고온이동은 졸-겔 무기망목에 결합되는 고분자 oligomer의 종결점 제한(end point restriction)에 의한 것으로 생각된다⁶⁾.

본 연구에서는 TEOS와 PDMS를 가수분해 후 축중합시켜 복합체를 형성하고 복합체 형성시 촉매의 양, 용매의 양 및 반응시간을 변화시켜 그 변화된 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 복합체의 제조

일차적으로 적당한 양의 증류수와 염산을 등근 원형 바닥을 가진 플라스크에 넣고 IPA(2-Propanol)와 THF(tetrahydrofuran)를 첨가하여 계속적으로 혼합시킨다. 그 후 TEOS(tetraethyl orthosilicate)와 PDMS(polydimethyl siloxane, M.W.=1700)를 첨가한 후, 이 용액을 80℃로 유지시킬 수 있는 항온조에 넣어 20분 동안 빠르게 혼합하면서 그대로 온도를 유지시킨다. 그 후 이 반응된 졸을 테프론이 입혀져 있는 용기에 넣어 겔화가 일어날 때까지 밀봉해 둔다. 상온에서 여러 시간이 지난 후에 졸은 겔화되어 이 용기에서 탈착되게 된다. 이렇게 제조된 시편을 상온과 100℃에서 연속적으로 건조하였다. 이와같이 제조하여 분석한 각 시편의 출발물질의 조성은 Table 1과 같다(No. 1-No. 4는 HCl의 농도를 변화시킨 경우이고, No. 5-No. 8은 용매의 양을 변화시킨 경우이며, No. 9-12는 반응시간만을 변화시킨 경우이다. 각 시편에서 변화된 요소를 제외하면 모두 고정된 인자를 갖는다).

2.2. 분석 및 측정방법

합성된 복합 졸의 겔화시간은 Gellation timer(Tecam Co.)를 사용하여 일정한 높이로 용액을 채운 후 이 ti-

Table 1. Various Composition for Preparing ORMOSIL (II)

Sample No.	H ₂ O/TEOS (mole ratio)	IPA/TEOS (mole ratio)	HCl/TEOS (mole ratio)	Reaction Time(min)	M.W. of PDMS	PDMS/TEOS	Reaction Temperature
1	2.0	4.0	0.05	20	1700	40/60	80
2			0.10				
3			0.15				
4			0.20				
5	2.0	2.0	0.20	20	1700	40/60	80℃
6		4.0					
7		6.0					
8		8.0					
9	2.0	4.0	0.20	20	1700	40/60	80℃
10				60			
11				100			
12				280			

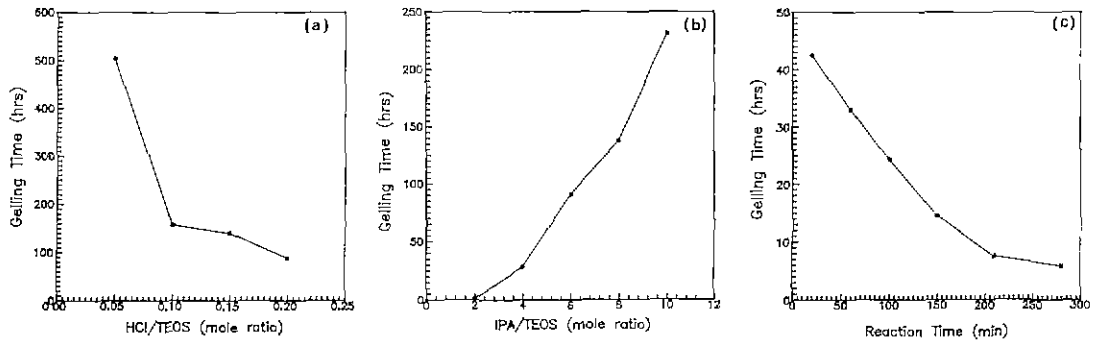


Fig. 1. Change of gelling time with various factors.

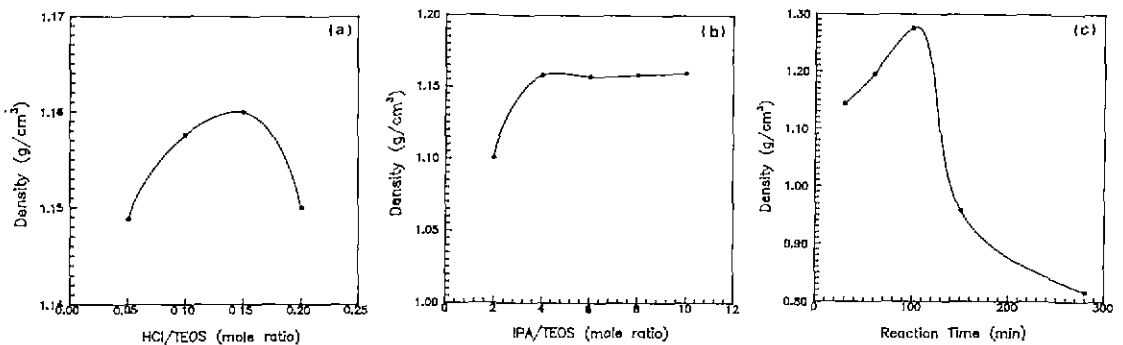


Fig. 2. Change of density with various factors.

mer에 부착된 spindle(이 spindle은 용기에 담긴 용액 내를 움직이는 수직의 힘을 받고 있으나, 젤화로 인해 더이상 움직일 수 없으면 timer에 불이 켜지게 된다)이 멈춰서는 시점에서 측정하였다. 그 후 풀은 테프론 용기에서 moulding하고 건조시켜 겔보기 밀도(아르키메데스법)를 측정하였다. 또한 무기물과 유기물의 결합여부를 알기 위해 MK II DMTA(dynamic mechanical thermal analyzer)로 $\tan \delta$ 의 최대점에서 T_g (glass transition temperature, 유리전이온도)를 측정하였다. 제조된 복합체를 상온건조한 후 다시 100°C로 건조하여 주사현미경(ISIDS-130, International science instrument INC.)으로 각각의 미세구조를 관찰하였다. 그 후 인장응력 측정기(Instron-1127)를 사용하여 인장응력 및 연신률을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 젤화시간 및 밀도변화

TEOS의 가수분해시 촉매로 쓰인 염산의 양을 변화

시킨 후 측정된 젤화시간에 대한 도표가 Fig. 1(a)에 나타나 있으며 염산의 양이 증가될수록 젤화시간은 급격히 감소된다. Fig. 1(b)에 나타난 그림에서 용매로 쓰인 2-Propanol의 양이 증가되면 계전체는 희석될 것이므로 축중합 반응이 일어나면서 젤화되는데 걸리는 시간이 길어질 것이라고 볼 수 있다. 이와 달리 반응시간이 길어진다면 계내의 무기-유기 결합체가 더욱 많이 생성될 것이므로 빠른 시간내에 젤화가 일어날 것으로 볼 수 있다(Fig. 1(c)). Fig. 2(a), (b), (c)는 HCl, IPA, 반응시간을 변화시킨 경우에 있어서 시편을 100°C로 건조한 후의 밀도변화이다. 염산의 양을 증가시키면 어느 일정점(0.15 mol)까지는 밀도가 증가되다가 그 이후에는 감소됨을 알 수 있다. 이것은 0.15 mol 이상에서는 무기 망목구조 주변을 둘러싼 PDMS의 양이 많아졌거나 촉매의 작용으로 가수분해 및 축중합이 촉진되어 거대한, 즉 명목을 형성하는 분자군의 크기가 큰, 망목이 형성된다고 생각할 수 있다⁷⁾. 이와 유사하게 생각해 볼 수 있는 것은 Fig. 2(c)에 나타난 반응시간에 따른 밀도변화인데, 반응시간이 길어질수록 계에서 형성되는 시편은 porous한 bulk를

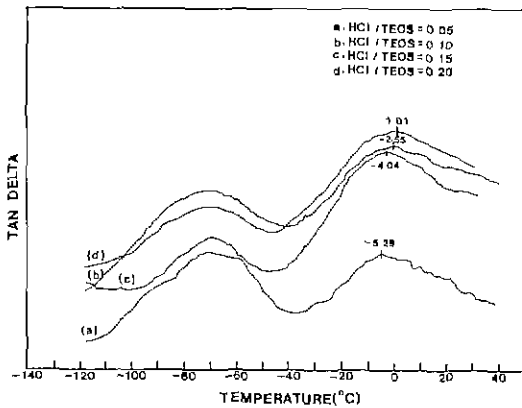


Fig. 3. Effect of HCl/TEOS mole ratio on the tan δ behavior.

형성한다. 그러나 용매의 양이 증가되는 경우에는 IPA/TEOS의 몰비가 4까지는 밀도가 증가되다가 그 이후의 반응물 몰비변화에서는 거의 일정한 밀도를 가짐을 알 수 있었다. IPA/TEOS의 몰비가 2밖에 되지 않는 경우에는 계전체의 유동성이 낮아 반응에 참여하는 고분자군의 이동이 어려워 무기 망목구조 주변에 불완전하게 결합된 고분자의 자체적인 축중합 반응이 우세할 것이며, 용매가 증가될수록 유동성이 증가되다가 더이상의 증가는 고분자군의 이동에 영향을 미치지 않고 여분의 용매는 건조시 모두 감소되었다고 생각할 수 있다.

3.2. Tg를 중심으로 한 무기-유기 복합체의 특성 고찰

무기망목에 유기고분자가 축중합된 복합체 망목의 균질성과 반응의 정도를 알기 위해서 DMTA 장치를 통해 유리전이온도(Tg)를 측정하였으며, 복합화 반응이 균질할수록 Tg는 고온으로 진행된다⁹⁾.

Fig. 3에는 염산의 농도 증가에 따른 Tg의 변화 그림이 나타나 있으며, 염산의 농도가 증가할수록 Tg는 고온으로 이동되어 감을 알 수 있었다. 따라서 염산의 농도가 증가되면 TEOS의 가수분해 및 PDMS와의 축중합이 촉진되어 복합체의 형성이 잘 일어나는 것을 알 수 있으며, 또한 TEOS의 가수분해를 원활히 시켜주어 부분적인 복합화가 일어나지 않게 함을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 4의 SEM 결과에서도 알 수 있다. 저농도의 염산에서는 덩어리진 채 균대균대 반응군이 점쳐있다가 농도가 증가될수록 균질해져 있었다. 또한 용매의 양이 증가되면서 Tg가 고온으로 이동되는 것에 대한 결과는 Fig. 5에 있으며, 이 Tg의 증가는 계의 유동성 증가에 의한 반

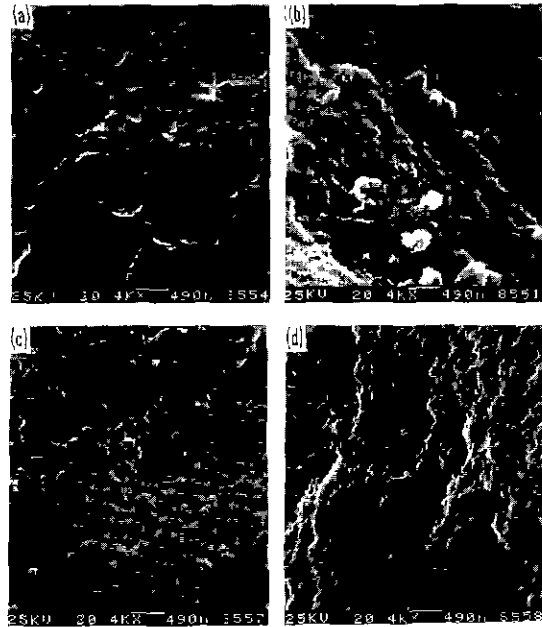


Fig. 4. SEM photographs of ORMOSIL with HCl concentration.

(a) 0.05 mole (b) 0.10 mole (c) 0.15 mole (d) 0.20 mole

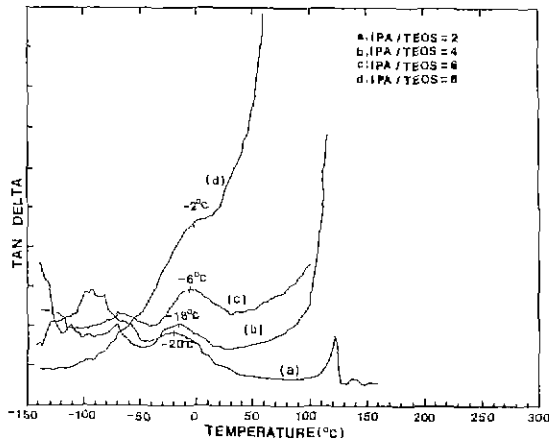


Fig. 5. Effect of IPA/TEOS mole ratio on the tan δ behavior.

응축물 확률이 커져서 나타나는 것으로 생각된다. 이 경우도 역시 Fig. 6의 전자현미경 사진에서 고찰해 보면 덩어리진 복합군들을 볼 수 있는데, 용매의 농도가 증가될수록 고분자 형태의 분포를 관찰할 수 있었다.

그러나 반응시간이 계의 복합화 정도에 미치는 영향은 없는 것으로 보인다(Fig. 7). Fig. 7에서 Tg의 변화는 거의

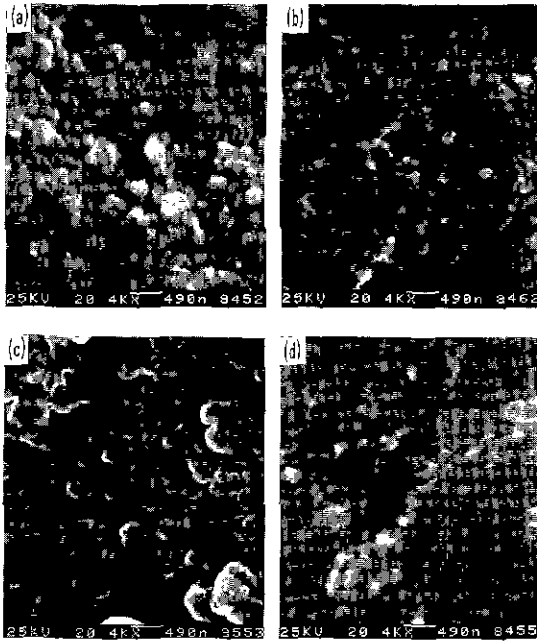


Fig. 6. SEM photographs of ORMOSIL with IPA/TEOS mole ratio.

(a) 2 mole (b) 4 mole (c) 6 mole (d) 8 mole

고정되어 있음을 알 수 있는데, 이것은 반응시간이 길어지면 제에서 형성된 복합체의 구조가 Fig. 8(c)에 도

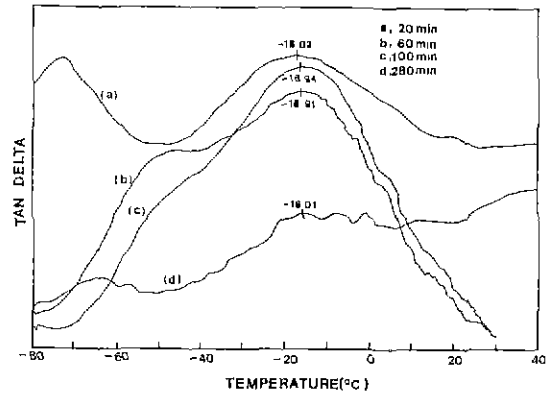


Fig. 7. Effect of reaction time on the tan δ behavior.

식된 것처럼 동일군들이 상호 집적된 복잡한 구조로 바뀐다고 생각해 볼 수 있다. 즉 무기-유기군들의 결합이 증가되기보다는 무기군들의 가장 가까운 주변에 무기군이 모이고 유기군들 주변에 유기군들이 선택적으로 집합한다고 생각되어진다. 이것은 PDMS와 TEOS 각각의 종결 원소인 (OH)군끼리의 결합을 형성시키는 과정인 가수분해 및 축중합단계[Fig. 8(a), (b)] 이후의 반응단계인데, 이 단계는 TEOS와 PDMS간의 가교점이 많아 짐으로써 앞서 결합된 분자군의 크기가 커지는 과정이며 curing이나 aging과 같은 개념으로 설명할 수 있다. 또한

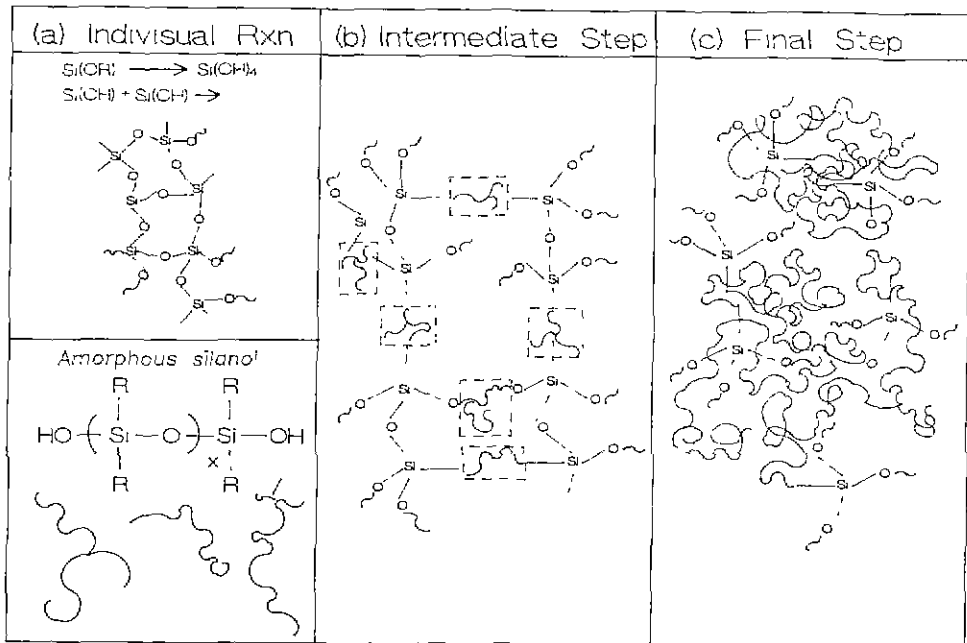


Fig. 8. Modeling of cocondensation between TEOS and PDMS.

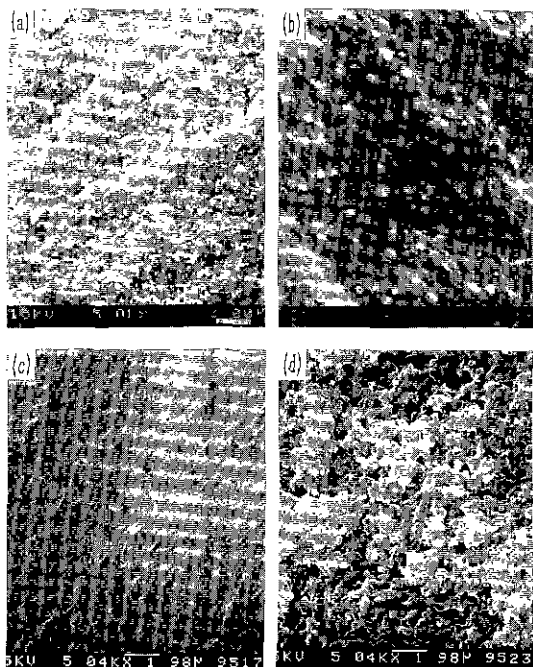


Fig. 9. SEM photographs of ORMOSIL with various reaction time.

(a) 20 min (b) 60 min (c) 100 min (d) 280 min

이것은 porous한 복합체가 부피가 큰 형태로 확대됨(Fig. 8(c))을 의미하며, Fig. 9에서도 이것을 살펴볼 수 있다. 즉 반응시간이 길어지면 계 전체의 구조는 PDMS의 (OH)기와 자체 축중합된 TEOS의 중결(OH)기가 결합되어 망목을 형성하고 있다가 반응시간이 더 길어지면 TEOS의 망목구조의 분포가 확대되고 이 확대된 망목구조가 더 광범위하게 PDMS와 결합되어지므로 시편은 고분자 구조와 유사한 다공성이 되어진다.

3.3. 복합체의 강도 측정

Fig. 10과 Fig. 11에서는 다양한 인자를 변화시킴에 따른 ORMOSIL의 인장강도 및 연신률 측정에 대한 결과이다. Fig. 10(a)는 염산의 농도를 변화시킨 경우인데, 일정점까지 증가되다가 급격히 감소된다. 이것은 Fig. 2(a)의 밀도 결과와도 잘 일치하는데 고분자가 무기망목에 더 균일하게 결합될수록 계의 강도는 약해지게 되지만 Fig. 11(a)에 나타난 것처럼 계의 연신률은 상대적으로 큰 연신률을 가지는 고분자 성분에 의해 증가된다. Fig. 10(b)와 Fig. 11(b)에는 용매의 양을 변화시킨 경우에 대한 결과이며 밀도의 결과와 유사한 성향을 띤다. 일정 물비까지는 인장강도가 증가되다가 그 이후에는 일정해진다. 그리고 Fig. 10(c)와 Fig. 11(c)에는 반응시간 변화에 따른 결과가 나타나 있다 반응시간이 길어질수록 TEOS 망목에 PDMS 고분자가 더 많이 결합되어 인장강도는 떨어지고 고분자성분의 결합에 의한 계의 연신률은 증가됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

무기-유기 복합체 형성시, 촉매의 농도, 용매의 양 및 반응시간을 변화시켜 그 변화된 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 염산의 농도가 증가될수록 축중합이 촉진되고 광범위한 망목이 형성되므로 겔화 시간은 감소되는 경향을 보였고, 밀도는 일정점까지 증가되다가 PDMS의 분포가 커지면서 감소됨을 알 수 있었으며 이는 인장강도 결과와도 일치하였다. 또한 Tg가 고온으로 이동됨으로부터 복합화 정도가 증가되었음을 알 수 있었다.
2. 반응계의 용매가 증가되는 경우, 겔화시간은 IPA/TEOS의 비가 4몰까지는 증가되다가, 그 이상의 물비에

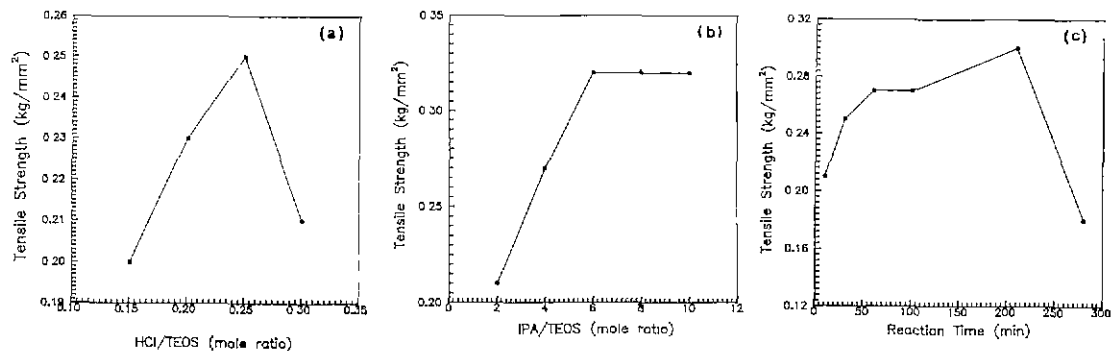


Fig. 10. Tensile strength of ORMOSIL with various factors.

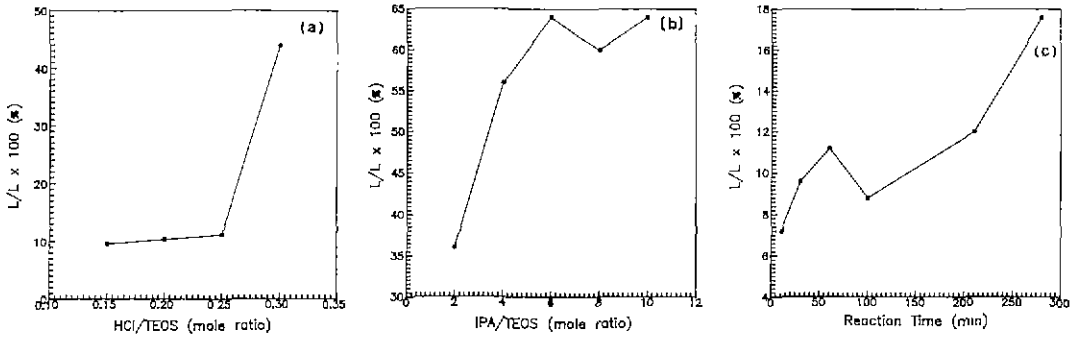


Fig. 11. Elongation rate of ORMOSIL with various factors.

서는 일정해졌고 인장강도에서 나타나는 경향도 이와 유사했다. 무기-유기 복합화의 정도에 미치는 영향은 DMTA를 통해본 결과 용매가 증가될수록 계전체의 유동성 증가에 의해 반응이 가속화되어 Tg가 고온으로 이동됨을 알 수 있었다.

3. 반응시간은 무기-유기 출발물간의 결합에 영향을 미치지 않았으나, 계의 구조에는 많은 영향을 끼침을 미세구조 관찰을 통해 알 수 있었다. 그리고 반응시간이 증가될수록 겔화시간과 밀도가 감소되는 것으로부터 더욱더 기공성 복합체를 형성함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. H. Scholze, "New Possibilities for Variation of Glass Structure," *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 669-680 (1985).
2. H. Schmidt and Herbert Wolter, "Organically Modified Ceramics and their Applications," *J. Non-Cryst Solids*, **121**, 428-435 (1990).
3. H. Shimidt, G. Rinn, R. Nab, and D. Sporn, "Film Preparation by Inorganic-Organic Sol-Gel Synthesis," *Mat Res. Soc Symp Proc*, **121**, 743-754 (1988).
4. Hao-Hsin Huang, Bruce Orler, and Garth L. Wilkies,

"Ceramers. Hybrid Materials Incorporating Polymeric /Oligomeric Species with Inorganic Glasses by a Sol-Gel Process," *Polym. Bull.*, **14**, 557-564 (1985).

5. H. Schmidt, "Preparation, Application and Potential of ORMOCERS," pp. 432-469 in *Sol-Gel Science and Technology*, Ed. by M.A. Agerter, M. Jatellicci jr., D.F. Souza, E.D. Zanotto, World Scientific Publishing Co., N.J. 1989.
6. Garth L. Wilkies, Bruce Orler and Hao-Hsin Huang, "Ceramers: Hybrid Materials Incorporating Polymeric /Oligomeric Species into Inorganic Glasses Utilizing a Sol-Gel Approach," *Polym Prep.*, **26(2)**, 300-302 (1985).
7. Garth L. Wilkies, Hao-Hsin Huang and Raymond H. Glaser, "New Inorganic-Organic Hybrid Materials through the Sol-Gel Approach," *J Am. Chem. Soc.*, **65** (2393), 207-224 (1990).
8. Young J. Chung, Su-Jen Ting and Jon D. Machenzie, "Rubbery Ormosils," *Mat Res Soc Symp. Proc.*, **180**, 981-986 (1990).
9. Garth L. Wilkies, A.B. Brennan *et al.*, "The Synthesis, Structure and Property Behavior of Inorganic-Organic Hybrid Network Materials Prepared by the Sol-Gel Process," *Mat Res Soc Sym Proc.*, **171**, 15-29 (1990).