

원자력연구기반확충사업

소각중성자 산란을 이용한 솔-젤 유기 올리고실록산 수지의 구조분석

Structure Analysis of Sol-Gel Organo-Oligosiloxane Resin
using
Small Angle Neutron Scattering

한국과학기술원

교육과학기술부

제 출 문

교육과학기술부 장관 귀하

이 보고서를 "소각중성자산란을 이용한 솔-젤 유기 올리고실록산 수지의 구조 분석에 관한 연구"과제의 보고서로 제출합니다.

2012. 5. 30

주관연구기관명 : 한 국 과 학 기 술 원
주관연구책임자 : 배 병 수
연구원 : 양 승 철
" : 배 준 영
" : 임 대 섭

보고서 요약서

과제고유번호	2011-0006406	해 당 단 계 연 구 기 간	2010. 05. 01- 2012. 03. 31 (23 개월)	단 계 구 분	최종/ 2단계
연구사업명	중 사업명	원자력연구기반확충사업			
	세부사업명	대형연구시설공동이용활성화지원분야			
연구과제명	대 과제명				
	세부과제명	소각중성자산란을 이용한 솔-젤 유기 올리고실록산 수지의 구조 분석			
연구책임자	배병수	해당단계 참 여 연구원수	총 : 3 명 내부 : 3 명 외부 : 명	해당단 계 연 구 비	정부 :30,000천원 기업 : 천원 계 :30,000 천원
		총연구기간 참 여 연구원수	총 : 3 명 내부 : 3 명 외부 : 명	총연구 비	정부 :60,000 천원 기업 : 천원 계 :60,000 천원
연구기관명 및 소 속 부 서 명	한국과학기술원 신소재 공학과	참여기업명			
국제공동연구	상대국명 :	상대국연구기관명 :			
위 탁 연 구	연구기관명 :	연구책임자 :			
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	

1. 연구개발목표 및 내용

- 소각중성자산란법을 이용하여 솔-젤 법으로 합성된 유기 올리고실록산 수지 내의 유기 올리고실록산의 나노구조의 분석
- 유기 올리고실록산 수지의 유변학적 특성과 나노 구조와의 관계 분석을 통한 솔-젤 반응 조건의 최적화
- 유기 실란 출발물질의 조절에 의한 유기 관능기의 변화에 따른 유기 올리고실록산 나노 구조의 조절
- 유기 올리고실록산 수지로 제작된 솔-젤 하이브리드 나노재료의 특성과 분석된 나노구조 사이의 관계 분석하여 나노 구조의 조절에 따른 열기계적 특성 등의 더 좋은 물성을 지니는 재료를 개발

2. 연구결과

1) 1차년도

- 솔-젤 법을 이용해 다양한 유기관능기를 지닌 유기 올리고실록산 수지 합성
- 각 중성자 산란법을 이용한 수 나노~수십 나노 크기의 유기 올리고실록산의 나노 구조 확인
- 다양한 유기 관능기를 지니는 유기 올리고실록산 수지의 유변학적 특성 파악 및 나노 구조와의 관계 분석
- 유기 올리고실록산 수지의 솔-젤 반응 조건 최적화

2) 2차년도

- 유기 올리고실록산 수지 합성시 전구체 및 반응 메커니즘 조절에 의한 다양한 크기의 나노 구조 획득
- 유기 올리고실록산 수지 나노 구조의 ^{29}Si NMR, MALDI-TOF, 등의 결과와 비교
- 소각 중성자 산란 장치를 이용하여 multi scale의 나노 복합체의 제조 후 재료의 기계적 성질 및 열적 성질 개선
- 유기 올리고실록산 수지의 나노구조와 솔-젤 무-유기 하이브리드 나노재료의 특성사이의 관계 분석 및 개선

3. 기대효과 및 활용방안

- 기술적 측면 : 소각중성자 산란법을 이용하여 유기 올리고실록산의 나노구조를 규명하고 구조와 유변학적 특성 사이의 관계를 확립한다. 나아가 유기 올리고실록산을 기반으로 제조된 솔-젤 무-유기 하이브리드 나노재료의 기계적, 전기적, 광학적, 열적 특성과의 관계 연구 및 특성 개선이 기대된다. 향후 본 연구의 내용이 솔-젤 무-유기 하이브리드의 재료의 설계와 물성 개선에 폭 넓게 활용될 수 있다.
- 경제·산업적 측면 : 제조된 솔-젤 무-유기 하이브리드 나노재료는 게이트 절연막, 보호

<p>막, LED 봉지재 등의 디스플레이 분야에 응용이 기대 된다. 소각중성자 산란법을 이용한 솔-젤 무-유기 하이브리드 나노재료의 분석 방법을 확립시켜, 다른 산화물 나노입자 제조와 분석에 대한 연구에 파급력이 있을 것으로 기대 된다.</p>		
<p>색 인 어 (각 5개 이상)</p>	<p>한 글</p>	<p>솔-젤 공정, 유기 올리고실록산, 소각중성자산란,무-유기 하이브리드 재료, 나노구조</p>
	<p>영 어</p>	<p>Sol-gel process, Organo oligosiloxane, Small angle neutron scattering, Inorganic-organic hybrid materials, Nanostructure</p>

요 약 문

I. 제목 : 소각중성자 산란을 이용한 솔-젤 유기 올리고실록산 수지의 구조 분석

II. 연구개발의 목적 및 필요성

소각중성자 산란법은 나노미터 단위의 크기를 가지는 고분자, 세라믹, 금속 재료의 물질의 계면이나 구조 연구에 널리쓰이는 방법 중에 하나이다. 솔-젤 무-유기 하이브리드 소재는 유기관능기와 무기구조가 분자수준에서 결합되어 있는 나노복합체이며, 무기물과 유기물의 장점인 안정성, 가공성 등을 동시에 갖춤으로 인해 그 응용 범위가 매우 다양하다. 따라서 솔-젤 법을 통해 합성된 유기 올리고실록산 수지의 구조를 소각중성자 산란법을 이용해 분석하고, 구조와 유변학적 특성 사이의 관계를 분석해 합성 조건을 최적화할 필요성이 있다. 나아가 유기 올리고실록산 수지를 기반으로 제조된 솔-젤 무-유기 하이브리드 재료의 열기계적 특성을 비롯한 다양한 물성과 나노 구조 사이의 연관성을 분석하여 그 특성을 조절하고 개선하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

소각중성자 산란을 이용한 솔-젤 무-유기 하이브리드 물질의 나노 구조와 그 크기에 대한 연구를 수행하였고, 나노미터 단위의 물질 제조에 있어서 출발 물질과 촉매 및 용매의 조절에 따라 다양한 크기, 모양, 분자량 분포를 가질 수 있는 재료 합성 공정을 최적화 하였다. 이를 바탕으로 광학적, 전기적, 열기계적 특성 등의 다양한 물성의 조절이 용이해졌고, 요구되는 특성을 개선시킨 무-유기 하이브리드 재료를 제조할 수 있었다. 소각중성자산란의 스펙트럼과 Guinier plot 및 모델 fitting을 통해 radius of gyration, 분자량 분포 등의 정보를 얻었고, 유기 올리고실록산 수지의 나노구조와 최종 제조된 솔-젤 무-유기 하이브리드 재료의 특성 사이의 관계를 확립하였다.

IV. 연구개발결과

가수 및 비가수 솔-젤 반응을 이용하여 메타크릴 유기 관능기가 수식된 올리고실록산 수지를 합성하여 결과적으로 고점도의 레진을 얻었다. 결과적으로 미반응 단량체가 거의 남아 있지 않는 고축합의 수지가 확보되어 분자량 분포와 미세구조를 분석하였다. Trimer ~ Octamer 의 분포를 지는 올리고머 형태의 올리고실록산의 선형구조임이 확인 되었다. 소각중성자 산란을 이용한 guinier fitting 결과 유기 올리고실록산 수지의 radius of gyration을 측정할 수 있었고, model fitting을 통해 나노구조의 모양 및 크기를 분석하여 최종 솔-젤 하이브리드 재료의 다양한 특성과의 관계를 연구하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

무-유기 하이브리드 재료의 구조를 미리 예측할 수 있어 새로운 나노 물질 제조의 디자인을 용이하게 함과 동시에 쓰임에 따라 필요한 특성을 향상시키는 유기 실란 출발 물질을 합성단계에서 적용할 수 있다. 다양한 fitting을 통한 유기 올리고실록산 수지의 크기, 크기 분포, 모양 및 분자량 분포 정보를 통해 나노 구조를 최적화 하고, 이에 기반한 솔-젤 무-유기 하이브리드 재료의 기계적, 열적, 전기적, 광학적 특성을 개선하여 hard coating, LED 봉지재 등의 다양한 분야에 응용하고자 한다.

SUMMARY

Title : Structure Analysis of Sol-Gel Organo-Oligosiloxane Resin Using Small Angle Neutron Scattering

Nano-structure of organo-oligosiloxanes synthesized by sol-gel reaction will be analyzed using small angle neutron scattering (SANS). Sol-gel reaction will be optimized through relationship analysis between nano-structure and rheological property of organo-oligosiloxane resin. Also, we will develop improved sol-gel inorganic-organic hybrid nano materials (hybrimer) through relationship analysis between properties of hybrimer fabricated with organo-oligosiloxane resin and nano-structure.

We synthesized sol-gel derived organo-oligosiloxane resin with various organic functional groups. Then, structural analysis of organo-oligosiloxanes were performed using SANS. We confirmed the size, size distribution, shape, molecular weight of the oligosiloxanes and relate the result with the ^{29}Si NMR, Raman and MALDI-TOF analysis. Based on these works, we studied the relationship between nano-structure of organo-oligosiloxanes and properties of the resin. And, we optimized the sol-gel reaction condition and content of the organic functional groups depending on SANS results. Using the oligosiloxane resin, we fabricated sol-gel organic-inorganic hybriders and characterized their mechanical, thermal, electrical, optical properties. We also related the properties with nano-structure of oligosiloxane and tried to improve its characteristics. For this, we measured radius of gyration using Guinier plotting. We confirmed form factor and structure factor. Using curve fitting and model fitting simulations, we analyzed size and shape of the oligosiloxanes.

It is expected to fabricate hybriders with improved properties through researches of relationship between nano-structure of organo-oligosiloxanes analyzed by SANS and rheological properties of organo-oligosiloxane resin, properties of hybrimer. Hybrimer with improved properties is expected to use applications for display such as gate insulator, passivation layer and LED encapsulant. In case of establishing analysis methods of hybriders using SANS, new analysis methods are expected to assist fabrication and analysis of other oxide nano particle.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction

Section 1. Needs of projects

Chapter 2. Status of international and domestic research

Chapter 3. Contents and results

Section 1. SANS Analysis

Section 2. Analysis of nano structure of organo-oligosiloxane

1. Hydrolytic sol-gel derived methacryl oligosiloxane resin
2. Non-hydrolytic sol-gel derived methacryl oligosiloxane resin
3. Structural analysis of methacryl oligosiloxane using SANS
4. Shape and size analysis of methacryl oligosiloxane using model fitting
5. Fabrication of sol-gel organic-inorganic hybrid materials using methacryl oligosiloxane resin
 - 가. Fabrication and thermal stability/coefficient of thermal expansion of methacryl hybrimer
 - 나. Thermo-mechanical properties of methacryl hybrimer

Chapter 4. Achievements and contributions

Section 1. Research objects

Section 2. Achievements

Section 3. Contributions

Chapter 5. Application plans

Chapter 6. Oversears informations of science and technology

Chapter 7. References

목 차

제1장 연구개발과제의 개요

제1절 연구개발의 목적 및 필요성

제2장 국내외 기술개발 현황

제3장 연구개발수행 내용 및 결과

제1절 소각중성자 산란법을 이용한 분석

제2절 유기 올리고실록산 수지의 나노구조 분석

1. 가수 솔-젤 법으로 합성된 메타크릴 올리고실록산 수지
2. 비가수 솔-젤 법으로 합성된 메타크릴 올리고실록산 수지
3. 소각중성자 산란법을 이용한 메타크릴 올리고실록산의 구조 분석
4. Model fitting을 이용한 메타크릴 올리고실록산 수지의 모양 및 크기 분석
5. 가수/비가수 메타크릴 올리고실록산 수지를 기반으로한 솔-젤 무-유기 하이브리드 재료의 제조 및 특성 평가
 - 가. 메타크릴 하이브리머의 제조 및 열안정성, 열팽창 계수 분석
 - 나. 메타크릴 하이브리머의 열기계적 특성 분석

제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제1절 연구 목표

제2절 연구 목표 달성도

제3절 연구개발의 관련 분야 기여

제5장 연구개발결과의 활용계획

제6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제7장 참고문헌

제1장 연구개발과제의 개요

제 1절 연구개발의 목적 및 필요성

중성자소각 산란법(Small angle neutron scattering, SANS)을 이용한 재료의 분석은 고분자, 생체물질, 연성물질, 자성체 등의 계면 및 미세 구조에 관한 정보를 얻고자 하는 연구에 널리 이용되고 있다. 재료의 구조를 분석하기 위하여 X-선과 중성자선을 사용할 수 있으며, 이는 고분자의 단량체(monomer) 또는 DNA의 한 염기쌍과 같은 나노미터 단위의 크기를 갖는 물질의 분석을 위하여 매우 작은 파장의 입사선이 필요하기 때문이다. 특히 고분자 계열의 소재는 열안정성이 낮고 X-선 또는 전자 등에 의해 분해가 일어날 수 있기 때문에 투과전자현미경(TEM)과 같은 직접 분석법으로 구조와 표면을 분석하기 힘든 단점이 있다. 반면 중성자는 수 Å의 매우 짧은 파장을 갖고, 전기적 성질을 갖지 않아 X-선 등에 비해 깊게 침투할 수 있으며, 비파괴적으로 소재를 분석할 수 있기 때문에 고분자 복합체 소재의 구조 분석에 적합한 방법이다.

하이브리드 재료를 기질로 이용한 다른 고분자, 공중합체들과의 복합체의 구조에 대한 연구와 순수 솔-젤 실리카와 고분자, 공중합체, 마이셀들의 복합체의 구조 및 계면 연구가 많이 진행되어 왔다. 최근 하나로 40m 소각중성자산란 장치의 설치로 인해 측정할 수 있는 소각중성자산란 spectra의 범위가 확장되어 model fitting, zimm plot 과 같은 다른 분석 기술 도입이 가능해 졌다. 따라서 기존 나노재료의 크기 정보 이외에도 모양 및 분자량에 대한 분석이 가능해 졌다.

솔-젤 법에 의해 제조되는 무-유기 하이브리드 나노소재는 유기성분과 무기성분이 분자 단위에서 균일하게 결합되어 삼차원의 망목 구조를 이루고 있는 나노 복합체이다. 유기물과 무기물의 장점을 동시에 확보할 수 있기 때문에 산업적 응용이 매우 다양하여 최근 활발히 연구가 진행되고 있다. 솔-젤 공정은 실리카, 타이타니아, 지르코니아 등과 같은 금속 산화물을 상온에서 액상으로부터 합성하는데 널리 쓰여온 방법으로, 최종 물질의 조성 조절 및 반응 공정 조절이 용이하며 열안정성이 낮은 유기 성분을 포함하는 소재의 합성에 적합하다. 메타크릴(methacryl), 에폭시(epoxy) 등의 유기 관능기를 원하는 특성에 따라 쉽게 치환할 수 있고, 얻어진 물성과 대면적 공정의 장점을 바탕으로 절연체, 유전체, 기능성 코팅, 광소자, 패터닝 소재, 디스플레이 및 전자 소재 등 다양한 분야로의 적용이 가능하다.

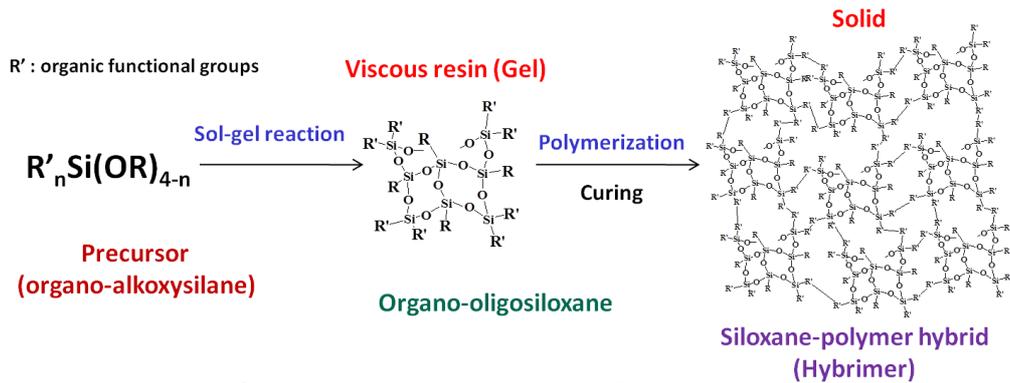


그림 1 솔-젤 무-유기 하이브리드 재료의 제조

솔-젤 하이브리드 소재는 그림1 과 같은 공정에 의해 제조 되며, 유기 알콕시실란과 같은 출발물질의 종류에 따라 기계적 특성, 전기적 특성, 광학적 특성, 열적 특성 등의 다양한 물성의 조절이 용이하다. 특히 유기 고분자에 비해 열적, 기계적 안정성이 획기적으로 증가되며, 무기 실록산 결합에 의해 우수한 광투과성 및 접착성을 갖는다.

본 연구팀은 이러한 소재를 바탕으로 LED 봉지재, TFT 절연막, Flexible 기판 등의 디스플레이 분야로의 응용을 위해 비닐 그룹, 메타크릴 그룹, 지환식 에폭시 그룹과 같은 다양한 유기 관능기가 수식된 유기 올리고실록산 수지를 합성하여, 무-유기 하이브리드 나노소재를 제조하였다. 제조된 유기 올리고실록산의 미세 구조와 최종 제조된 소재의 다양한 물성과의 관계를 정립하는 것이 향후 특성 개선을 위해 필수적이며, 소각중성자 산란법을 이용하여 분석하고자 한다. 유기 올리고실록산 수지의 크기, 크기 분포, 모양, 분자량 분포에 관한 정보를 확보하여 유기 관능기 및 공정 조건의 변화에 따른 솔-젤 무-유기 하이브리드 나노소재의 기계적, 광학적, 열적, 전기적 특성의 변화를 확인하고, ^{29}Si NMR, Raman, MALDI-TOF 분석 결과와 결합하여 나노 구조를 최적화 하고자 한다. 최적화된 나노 구조를 바탕으로 향후 새로운 유기 올리고실록산 수지로 제조된 하이브리드 재료 및 다양한 물성이 개선된 하이브리드 재료의 제조 또한 가능할 것으로 기대 된다.

제2장 국내외 기술개발 현황

미국, 유럽, 일본 등 많은 나라에서 중성자선의 장점을 이용한 나노복합체 분석 및 특성 개선이 활발히 이루어지고 있다. 특히 솔-젤 공정으로 제조된 수십 나노미터 크기의 콜로이드 입자의 소각중성자 산란법을 이용한 구조 분석이 보고 되었으며, 이는 솔-젤 화학의 반응 메커니즘 연구와 무기 나노입자의 합성에 큰 영향을 끼쳤다. 대표적으로 미국 NIST(National Institute of Standards and Technology)에서는 Methyl silsesquioxane 기질에 triblock copolymer의 microphase separation을 이용한 저유전율 박막에서의 소각중성자 산란을 이용한 기공구조의 연구가 진행되었다. 또한 솔-젤 공정을 통해 Tetraethylorthosilicate (TEOS)를 제조하여 실리카 기질 내에 acrylate를 침투시켜 만든 나노복합체를 소각중성자 산란을 이용하여 각기 다른 두 상의 계면 및 구조에 관한 연구도 수행 되었다. 일본 교토 대학교의 연구팀은 솔-젤 반응을 통해 생긴 실리카와 polydimethylacrylamide 사이의 수소 결합 및 그로 인한 cage 구조를 규명하였으며, 프랑스 나탈리 산츠 그룹은 Tetramethylorthosilicate(TMOS) 과 Polydimethylsiloxane(PDMS) 사이의 솔-젤 반응의 결과 생긴 나노미터 단위의 기공 내부에서 유기 nano crystal을 성장시키는 방법을 연구 하였다.

국내의 경우 micelle, block copolymer 의 구조 및 솔-젤 천이 온도에 관한 분석이 수행되었으며, 다양한 복잡계 에서의 연구 또한 보고 되었다. 포항 방사광 가속기의 X-선을 이용하여 박막 소재에 중성자선을 적용한 연구가 광주과학기술원 및 포항공대 연구팀에 의해 진행 되었으나 무-유기 하이브리드 소재에 소각중성자 산란법을 이용한 구조 분석은 아직 전무한 실정이다. 한국과학기술원 원자력공학과 최성민 교수팀은 봉상 micelle 구조분석을 수행하였고 서울대학교 차국현 교수팀은 블록공중합체의 솔-젤 천이에 관한 연구를 진행하였다. 이 밖에, micelle 구조 및 micelle 나노복합체에 관한 소각중성자 산란법을 이용한 분석이 한양대, 경희대 등의 연구팀에 의해 활발히 진행되고 있다. 국내의 경우 아직 그 적용범위가 한정된 재료에 머물고 있으며 polydimethylsiloxane과 같은 실록산 구조에 관한 연구도 거의 보고되고 있지 않았다. 최근 하나로 원자로에 40m-소각중성자 산란 장치가 설계되어 보다 다양한 분야에 대한 복합체 제조 기술 및 분석연구가 널리 수행될 것으로 기대 되며 그 기반이 점차 확대될 것으로 예상 된다. 나아가 국내 소각중성자 산란 이용기술도 충실한 기초연구를 통한 know-how 확보로 분석기술과 실험기술의 격차를 줄일 수 있다. 연구용원자로인 '하나로'의 보급으로 인해 소각중성자 산란법을 활발히 이용하는 전문인력의 확충을 통한 기반 기술 확보가 기대 된다. 특히 나노소재 분야에서 중성자 산란장치는 현미경, 분광법 등과 함께 재료의 기본적

인 구조를 분석하는 필수적인 방법이 될 수 있으며, 재료의 물성 향상에 큰 도움이 될 것으로 예상 된다.

지금까지는 순수 실리카계 소재, 실록산 고분자 소재 및 하이브리드 재료를 기질로 이용한 고분자의 복합체에 관한 분석이 진행되어, 본 연구에서 최초로 유기 올리고실록산 수지의 구조 분석 결과와 결합된 해석 및 물성 개선이 가능할 것으로 전망 된다. 솔-젤 무-유기 하이브리드 소재는 실록산 망목구조에 물성의 영향을 많이 받는 광민감성 소재이기 때문에 그 효용이 극대화될 것으로 기대 된다. 따라서 본 연구의 결과 무기성분 및 유기성분이 나노 단위에서 결합된 구조가 정립되고 나아가 최종 소재의 다양한 물성과의 관계가 확인된다면 특성 개선에 큰 도움이 될 것으로 예상 된다.

제3장 연구개발수행 내용 및 결과

제1절 소각중성자 산란법을 이용한 분석

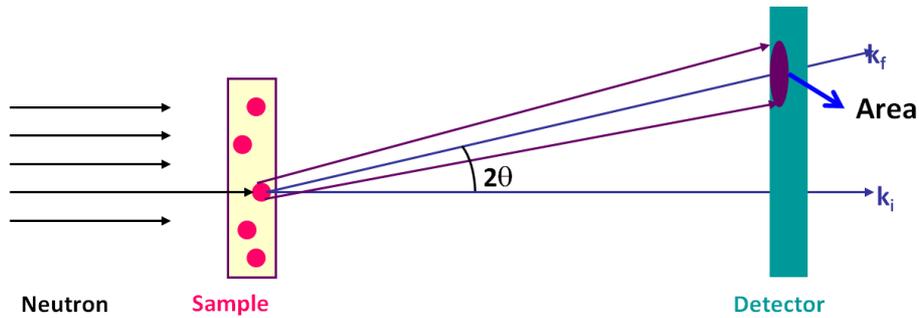


그림 2 소각중성자 산란 실험의 개략도

본 연구에서는 소각중성자 산란법을 이용하여 다양한 유기 관능기 및 솔-젤 공정으로 합성된 올리고실록산 수지와 선형, cage 구조를 갖는 실록산 수지의 나노구조를 비교하였다. 올리고실록산 수지의 크기, 모양, 분자량 분포 등의 정보와 올리고실록산 수지를 기반으로 한 솔-젤 무-유기 하이브리드 나노재료의 물성 사이의 관계를 분석하여 정립된 결과를 바탕으로 재료의 열적, 광학적, 기계적 특성을 개선하였다. 본 연구팀은 선행연구에서 유기 올리고실록산을 솔-젤 공정으로 합성하는 기술 및 광경화, 열경화를 통해 무-유기 하이브리드 재료를 제조하는 기술을 바탕으로 광투과도, 열안정성, 경도 등의 물성을 확보하였다. 따라서 본 연구에서 하나로 원자로의 소각중성자 산란법을 이용한 새로운 분석 tool을 통해 유기 올리고실록산의 정밀한 구조를 규명하고 이를 하이브리드 재료의 물성 개선에 적용할 수 있었다. 먼저 측정은 시료에 대한 측정에, 시료를 담는 셀, 직선 빔에 대한 측정이 선행되었고, 표준시료, 표준시료 셀 및 모든 측정에 대한 투과율 측정이 추가되었다. 이를 통해 시료를 담고 있는 셀에 대한 산란을 보정해 주었고, 산란 되지 않은 중성자 noise 또한 보정하여 최종적으로 시료만의 중성자 산란 강도를 얻었다. 미리 합성된 다양한 유기 올리고실록산 수지를 acetone-d₆ 에 0.5 ~ 5wt% 만큼 녹여 산란 강도의 해상도를 높이고자 하였다. 중수소는 중성자에 대한 산란 길이가 길어 산란 해상도가 높아지며, 재료의 hydrodynamic volume 에 중성자의 산란이 영향을 받지 않도록 입자간의 상호 작용을 억제할 수 있는 5 wt% 이하의 농도로 샘플을 제조하였다.

얻어진 산란 스펙트럼을 IGOR 프로그램을 이용하여 나노 구조에 대한 정보를

확보하였다. 먼저 guinier plotting을 통한 올리고실록산의 radius of gyration 정보를 통해 크기를 예측하였고, Form factor, structure factor를 바탕으로 산란 강도 vs Q curve fitting을 통해 올리고실록산의 모양에 적합한 모델을 계산하였다.

제2절 유기 올리고실록산 수지의 나노구조 분석

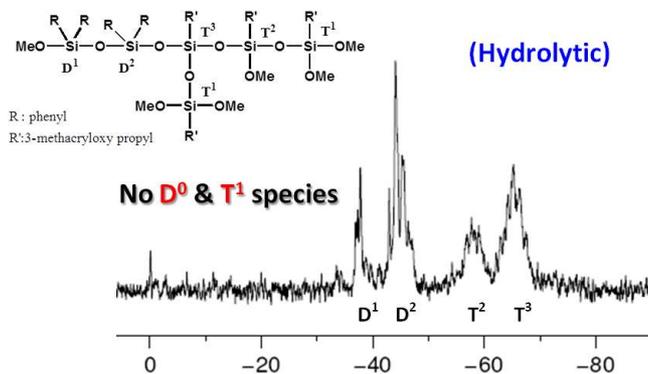
솔-젤 법을 이용한 유기 올리고실록산 수지의 합성 방법에는 크게 가수/비가수 반응이 있다. 두가지 각기 상이한 반응 메커니즘을 통해 합성된 메타크릴 올리고실록산 수지를 ^{29}Si NMR, Raman, 점도계, MALDI-TOF 분석을 통해 축합도, 분자량 분포, 점도 등의 정보를 얻고 공정 조건을 최적화 하였다. 결과적으로 전구체, 물, 염산을 기반으로한 가수 솔-젤 반응에 의한 메타크릴 올리고실록산 수지와 전구체, 수산화금속 촉매를 기반으로 비가수 솔-젤 반응에 의한 메타크릴 올리고실록산 수지가 합성 되었다.

1. 가수 솔-젤 법으로 합성된 메타크릴 올리고실록산 수지

출발 물질로 사용된 유기실란은 3-(methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane 과 diphenyldimethoxysilane 으로 1:1 몰비로 섞은 후 물에 0.5 N 로 용해된 염산을 첨가하여 80°C에서 24시간 동안 reflux 장치를 사용하여 반응시켰다. 반응 후 남아있는 물과 부산물인 메탄올은 evaporator를 사용하여 제거 하였으며 투명하고 안정한 고점도 (65000cP @25°C) 의 올리고실록산 수지를 수득하였다. 가수 메타크릴 올리고실록산 수지는 HMD (Hydrolytic Metacryl Diphenylsilanediol)라 명명하여 비가수 올리고실록산 수지인 MD (Metacryl Diphenylsilanediol)과 구분 하였다.

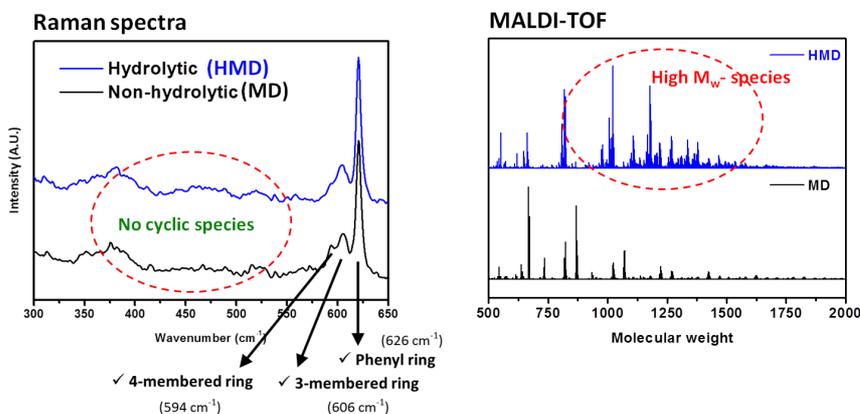
유기 실란의 메톡시 (methoxy) 그룹 간의 축합 반응의 결과 실록산 결합이 형성되며 **그림3** 와 같이 축합도 (Degree of Condensation, DOC)를 계산한 결과 88%의 높은 값을 보였다. 또한 유기 실란 단량체가 거의 남아 있지 않고 반응 후 올리고실록산 네트워크를 형성하였음을 확인하였다. 세 개의 실록산 결합으로 연결된 T^3 종의 실리콘 원자가 많이 형성 된 것으로 보아 레진의 미세구조는 매우 branched 된 구조로 예상되었으며 비가수 메타크릴 올리고실록산 수지에 비하여 더 큰 분자량을 갖는 올리고머 결합이 형성되었음을 **그림4** 을 통하여 확인 하였다. Raman spectra에서 6각형 이상의 다각형의 올리고실록산 cyclic ring에 의한 peak 은 500cm^{-1} 이하의 넓은 영역에서 나타나는데 가수 및 비가수 메타크릴 올리고실록산 모두 가지-선형 (branched linear) 구조임을 알 수 있다. 또한 MALDI-TOF 분

석 결과 상대적으로 높은 축매작용으로 인한 솔-겔 축합반응의 효율이 가수 솔-겔 반응 메커니즘에서 더 높음을 의미하며, 상대적으로 비가수 올리고실록산에 비해 더 큰 축합도를 보였던 NMR 분석 결과와 잘 일치 하는 것이다.



$$DOC = \frac{D^1 + 2D^2 + T^1 + 2T^2 + 3T^3}{2(D^0 + D^1 + D^2) + 3(T^0 + T^1 + T^2 + T^3)} \times 100$$

그림 3 가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 ²⁹Si NMR spectra 및 축합도



		Trimer		Tetramer		Pentamer	
Calculated	m/z	640	~ 646	840	~ 848	1038	~ 1048
Practical	m/z	663	~ 669	815	~ 868	971	~ 1066
		Hexamer		Heptamer		Octamer	
Calculated	m/z	1236	~ 1248	1434	~ 1448	1632	~ 1648
Practical	m/z	1169	~ 1263	1325	~ 1432	1524	~ 1619

그림 4 가수/비가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 Raman, MALDI-TOF spectra

2. 비가수 솔-젤 법으로 합성된 메타크릴 올리고실록산 수지

출발 물질로 사용된 유기실란은 3-(methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane 과 diphenylsilanediol 으로 1:1 몰비로 섞은 후 전체 실란의 0.1 mol%의 수산화금속 촉매(bariumhydroxide.monohydrate)을 첨가하여 80°C에서 4시간 동안 질소 purging 장치를 사용하여 반응시켰다. 반응 후 남아있는 물과 부산물인 메탄올은 evaporator 를 사용하여 제거 하였으며 투명하고 안정한 고점도의 올리고실록산 수지를 수득하였다.

그림 5 와 같이 74% 의 축합도를 보이며 이는 가수 솔-젤 반응으로 합성된 메타크릴 올리고실록산 수지에 비해 낮은 값이며, 분자량 분포도 상대적으로 더 작은 올리고머들이 확인 되었다. 또한 미반응 유기 실란 단량체를 의미하는 D^0 종이 미량 존재하고 실록산 결합이 완료된 D^2 & T^3 종의 세기가 작은 반면, 가수 메타크릴 올리고실록산의 경우 미반응 단량체가 존재하지 않는 고축합의 수지임이 확인 되었다. 결과적으로 가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 고축합도는 촉매 작용을 하는 염산의 수소 이온이 수용액 상태에서 출발 물질 내부에 고르게 분포함으로써 고상 촉매가 쓰이는 비가수 솔-젤 반응에 비해 균일한 촉매 효과가 효율적으로 발생했음을 의미 한다.

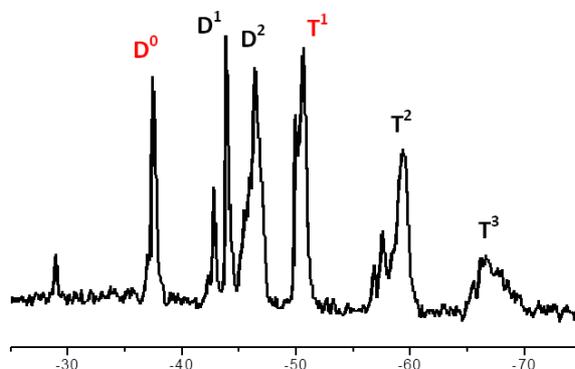


그림 5 비가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 ^{29}Si NMR spectra

Raman spectroscopy로 관찰한 결과 가수 반응에 의해 합성된 올리고실록산에서 관찰되지 않았던 4-membered 실록산 결합 peak 이 관찰 되었다. 일반적으로 산촉매 솔-젤 반응의 경우 반응 초기 축합반응 대비 가수 반응의 속도가 빠르고 알콕시 그룹의 protonation 에 의해 반응이 진행됨에 따라 가수 분해가 진행된 반응기에서의 축합 반응이 빨라져서 최종 구조가 선형 구조에 가까워 진다. 반면, 염기 촉매인 수산화 금속 촉매 하에 일어난 비가수 솔-젤 반응의 경우 반응 초기 축합 반응이 빠르게 일어나 cyclic 구조가 일부 생길 수 있다. MALDI-TOF 분석 결과 가수/비가수 메타크릴 올리고실록산 수지는 2000 이하의 분자량을 지니고 있고 trimer부터

octamer 까지의 분자량 분포를 보였으며, 가수 솔-젤 반응의 결과 증가된 고축합도의 영향으로 더 높은 분자량을 갖음을 알 수 있다. 이는 올리고실록산이 선형구조라는 가정 하에 단량체의 분자량을 기반으로 한 수학적 계산을 바탕으로 이론적인 분자량을 계산한 결과 이다. **그림 4** 의 표에 나타난 계산된 분자량과 실제 MALDI-TOF spectra에 나타난 peak의 위치가 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

비가수 메타크릴 올리고실록산 수지에 비해 높은 점도를 갖는 가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 특성의 NMR과 MALDI-TOF 결과에서도 알 수 있듯이 가수 솔-젤 반응에 의해 얻어진 높은 분자량 때문임을 알 수 있다.

$$[\eta] = KM_v^a$$

$$\log [\eta] = \log K + a \log M_v$$

η : intrinsic viscosity, K: constant, M: Molecular weight

위의 식에서와 같이 고분자의 고유 점도는 분자량에 선형적으로 비례한다는 Mark-Houwink식에 의해 가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 높은 점도를 설명할 수 있다.

3. 소각중성자 산란법을 이용한 메타크릴 올리고실록산의 구조 분석

가수/비가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 나노구조 분석을 소각중성자 산란 스펙트럼을 통해 수행하였다. 먼저 Guinier fitting을 통해 올리고실록산 입자의 크기에 대한 정보를 확보 하였다. Guinier 영역에서 plot 의 기울기가 가수/비가수 올리고실록산 모두 크게 변화하지 않고 표준편차가 매우 적은 것을 통해 입자 크기는 매우 균일한 분포를 보임도 확인하였다. 소각중성자 산란의 산란 강도 $I(Q)$ 와 산란 factor Q 는 Guinier 법칙에 의해 아래와 같은 식을 만족한다.

$$I(Q) = \rho_0^2 v^2 \exp\left(-\frac{1}{3} Q^2 R_g^2\right)$$

$$\ln[I(Q)] = A - \frac{1}{3} Q^2 R_g^2$$

$I(Q)$: scattering intensity, Q : scattering vector, v : scattering volume, R_g : radius of gyration

이 식을 plot 하면 기울기를 통해 R_g 값을 계산할 수 있는데 **그림 6** 의 guinier

fitting 결과로부터 비가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 R_g 는 약 0.843 nm, 가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 R_g 는 약 1.049nm 이므로 가수 솔-젤 반응에 의해 더 큰 사이즈의 올리고실록산 입자가 형성 되었음을 확인할 수 있다. 이는 가수 메타크릴 올리고실록산 수지가 축합도가 높고 분자량이 큰 올리고실록산으로 구성되어 있다는 NMR 및 MALDI-TOF 분석과 잘 일치하는 것이다. 측정된 R_g 값을 통하여 올리고실록산의 대략적인 크기를 유추할 수 있다. 고분자에서 재료가 구상으로 형성 된 경우 R_g 와 실제 R 과의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있으며,

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R$$

R_g : radius of gyration, R : radius of spherical particle

침상의 형태로 형성된 경우 R_g 와 실제 길이 L 과의 관계는 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$R_g = \frac{1}{\sqrt{12}} L$$

R_g : radius of gyration, L : Length of thin rod structure

위의 두 경우는 입자의 크기가 가장 작은 구상인 경우와 입자의 크기가 가장 큰 침상인 경우이므로 극단적인 경우를 통하여 실제 입자 크기는 두 값의 사이에 존재할 것이라 생각할 수 있다. 실제 모델 fitting을 통하여 올리고실록산의 정확한 미세구조가 밝혀져 어느 쪽에 가까운지에 따라 입자의 크기를 예측할 수 있을 것이다.

선행 연구의 결과 유기실란 전구체의 몰비에 따른 R_g 값의 변화는 미세한 것으로 밝혀져 메타크릴 올리고실록산 수지는 조성에 따라 대략 1 nm 정도의 크기를 가질 것으로 생각된다. 이는 MD 입자의 크기는 올리고실록산 입자의 사슬 길이 보다는 실리콘 원자와 결합되어 있는 유기 관능기의 크기에 더 큰 영향을 받기 때문이다. 따라서 조성에 따른 분자량 및 branching 된 정도의 변화가 입자의 크기에 커다란 영향을 미치지 않을 것이라 유추할 수 있다. 메타크릴 그룹에 비해 유기 탄소 사슬의 크기가 큰 지환식 에폭시 그룹이 수식된 올리고실록산의 경우 R_g 값이 2nm 정도의 크기를 보여 메타크릴 올리고실록산에 비해 2배 정도 큰 크기를 가짐이 이를 뒷받침 한다.

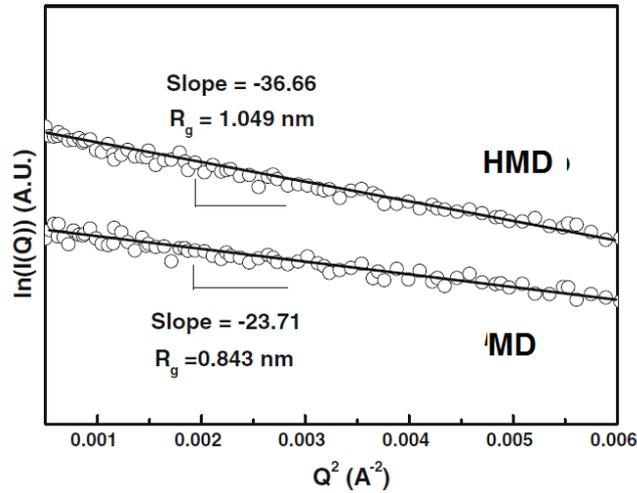


그림 6 가수/비가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 소각중성자 산란 guinier plots

4. Model fitting을 이용한 메타크릴 올리고실록산 수지의 모양 및 크기 분석

이러한 guinier fitting을 이용한 메타크릴 올리고실록산의 크기 분석은 올리고실록산의 정확한 모양에 대한 정보를 제공하지 않기 때문에 모양에 대한 가정이 필요하다. 따라서 thin rod 구조라는 가정 하에 모양에 대한 크기를 정의 할 수 있지만 model fitting 에 의해 보다 정확한 모양에 대한 정보를 얻을 수 있다.

IST (National Institute of Standard and Technology)의 NCNR (NIST Center for Neutron Research)에서 제공하는 manual 을 이용하여 IGOR pro에서 시뮬레이션 작업을 통해 소각중성자 산란을 통해 얻어진 스펙트럼의 model fitting 을 수행 하였다. 주어진 plot 에 예상되는 입자의 모양을 가정하고 모델을 적용하여 curve fitting 작업을 계속하면서, plot 에 맞는 curve를 찾아냄으로써, 입자 의 모양과 크기를 예측할 수 있다.

가지-선형 구조를 지니는 메타크릴 올리고실록산 수지의 모양은 구형, 원통형, 타원형 구조를 보일 것으로 예측하고 시뮬레이션을 진행 하였다.

구형 모양의 정보를 나타내는 form factor $P(Q)$ 는 다음과 같다.

$$P(q) = \frac{scale}{V} \left[\frac{3V(\Delta\rho)(\sin(qr) - qr\cos(qr))}{(qr)^3} \right]^2 + bkg$$

$P(Q)$: Form factor, Q : scattering vector, V : scattering volume. ρ : scattering length density, bkg : background

원통형 모양의 정보를 나타내는 form factor $P(Q)$ 는 다음과 같다.

$$P(q) = \frac{scale}{V_{cyl}} \int_0^{\pi/2} f^2(q, \alpha) \sin \alpha d\alpha$$

$$f(q, \alpha) = 2(\rho_{cyl} - \rho_{solv}) V_{cyl} j_0(qH \cos \alpha) \frac{J_1(qr \sin \alpha)}{(qr \sin \alpha)}$$

$$V_{cyl} = \pi r^2 L \quad j_0(x) = \sin(x)/x$$

P(Q) : Form factor, Q : scattering vector, V : scattering volume. ρ : scattering length density, bkg : background

타원형 모양의 정보를 나타내는 form factor P(Q)는 다음과 같다.

$$P(q) = \frac{scale}{V_{el}} \int_0^1 \int_0^1 \phi^2 \{q [a^2 \cos^2(\pi x/2) + b \sin^2(\pi x/2)(1 - y^2) + c^2 y^2]^{1/2}\} dx dy$$

$$\phi^2(x) = 9 \left(\frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2$$

P(Q) : Form factor, Q : scattering vector, V : scattering volume. ρ : scattering length density, bkg : background

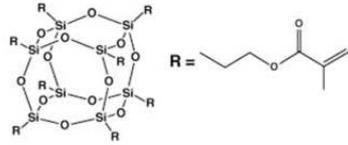
입자간의 상호작용에 의한 요인을 structure factor S(Q)라 하는데, S(Q)의 값은 Intensity와 비례한다. 충분히 희석된 시스템의 경우에는 입자간 상호작용이 없다고 가정하고 S(Q)의 값은 1로 무시하게 되는데, 본 연구에서 사용된 SANS 샘플의 경우 5 wt% 로 Acetone d6에 희석되었으며, 입자간 상호 작용은 무시하여, S(Q)의 값은 1로 한다. 위 식의 scale 값이 입자의 scattering volume fraction과 일치하면, Intensity I(Q)는

$$I(Q) = V \cdot P(Q)$$

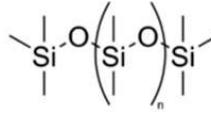
와 같이 표현될 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 이 3가지 model을 이용해 측정된 메타크릴 올리고실록산의 소각 중성자 산란 curve에 맞는 curve fitting 작업을 수행했다. 그 결과에 따르면 메타크릴 올리고실록산 수지의 소각 중성자 산란 plot와 cylinder 모양의 curve가 가장 일치한다는 것을 확인 하였고, 이를 바탕으로 가수/비가수 공정의 비교 및 기존 실록산 재료(Methacryl Poss, PDMS)와의 비교가 수행 되었다.

✓ Methacryl POSS – Cage Structure



✓ PDMS – Long Linear Structure



✓ Sol-Gel Derived Methacryl Oligosiloxane – Short Linear Structure

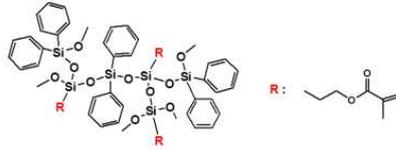


그림 7 메타크릴 올리고실록산, 메타크릴 POSS, PDMS 의 구조식 및 예상 구조

위의 그림 7 과 같이 합성된 메타크릴 올리고실록산 수지와 실록산 기반 재료인 Polydimethylsiloxane (PDMS) 및 Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) 의 예상 되는 구조는 유기 관능기 및 실록산 결합에 따라 각기 다름을 예상할 수 있다. 이를 바탕으로 model fitting을 통해 각각의 정확한 구조를 확립하고 이를 열적, 기계적 특성과 연관 시키고자 하였다. PDMS 는 Dow corning 사의 Sylgard 184를 사용하였다.

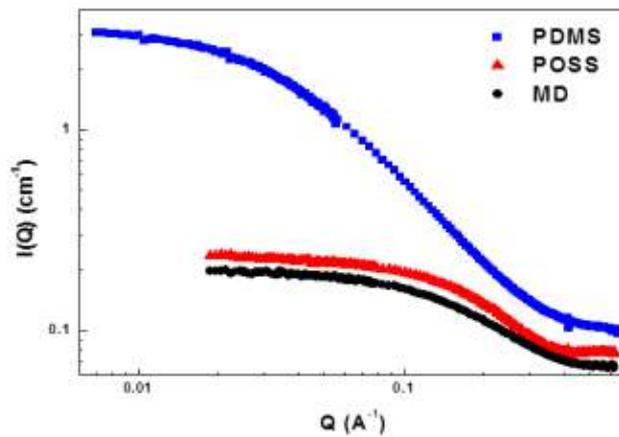


그림 8 메타크릴 올리고실록산, 메타크릴 POSS, PDMS의 소각중성자 산란 스펙트라

그림 8 과 같이 각기 다른 실록산 재료의 SANS spectra 가 확인 되었으며 가수/비가수 메타크릴 올리고실록산의 경우 모두 아래와 같은 모델과 일치함을 알 수 있었다.

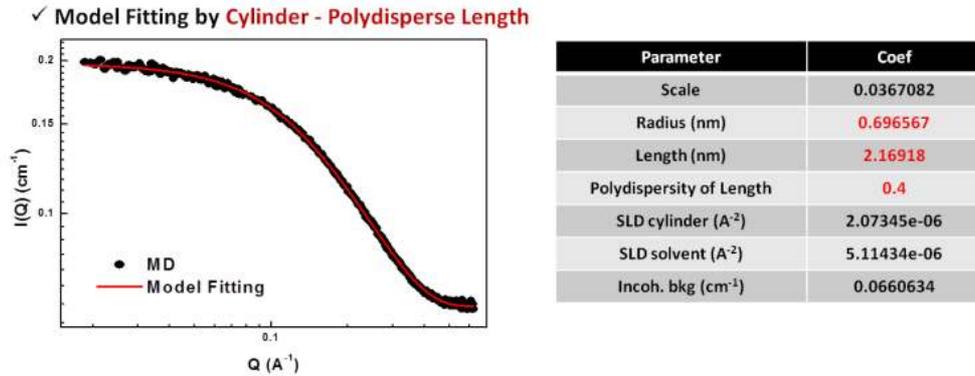


그림 9 비가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 model fitting

먼저 실록산 기반 고분자와는 달리 메타크릴 올리고실록산은 trimer부터 octamer까지의 분자량 분포를 갖음을 MALDI-TOF 분석 결과 확인하였기 때문에 다음과 같은 form factor $P(Q)$ 의 length의 polydispersity를 가지는 cylinder model로 curve fitting을 수행했다.

$$\overline{P(q)} = \frac{1}{V_{poly}} \int_0^x P(q) f(r) dr$$

$$P(q) = \frac{scale}{V_{cyl}} \int_0^{\pi/2} F^2(q, \alpha) \sin \alpha d\alpha$$

$$F(q, \alpha) = 2V_{cyl} (\rho_{cyl} - \rho_{solv}) j_0(qH \cos \alpha) \frac{J_1(qr \sin \alpha)}{(qr \sin \alpha)}$$

$P(Q)$: Form factor, Q : scattering vector, V : scattering volume. ρ : scattering length density, bkg : background

즉, 올리고실록산의 길이는 분자량 분포에 따라 polydispersity를 갖게 되는데 여러 모델을 적용한 결과 예측대로 cylinder model의 curve와 측정된 올리고실록산의 curve가 가장 잘 일치함을 알 수 있었다. 이는 가수/비가수 메타크릴 올리고실록산들의 길이가 polydispersity를 갖는 cylinder 형태라는 것을 의미하고 이는 올리고실록산이 선형 구조를 지니고 있기 때문에 나타나는 결과이다.

결과적으로 polydisperse length를 갖는 cylinder 형태의 메타크릴 올리고실록산의 radius는 0.7 nm, 길이는 2.17 nm 이다. 가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 경우 radius는 0.68 nm로 거의 비슷했지만 길이가 3.2 nm로 증가하여 선형적인 구조를 지니는 메타크릴 올리고실록산의 축합도와 분자량이 증가하면 cylinder의 길이가

증가된다는 예측과 잘 일치한다.

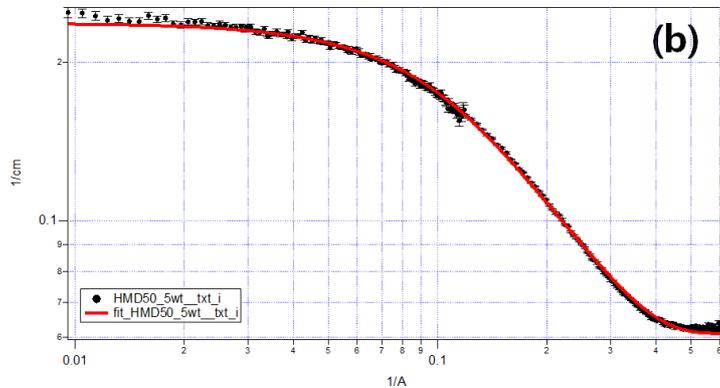


그림 10 가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 model fitting

가수/비가수 메타크릴 올리고실록산 수지의 소각중성자 산란 실험 결과, 분석된 올리고실록산의 크기와 모양에 관한 정보를 확보 하였다. 이러한 소각중성자 산란 실험 결과는 NMR, MALDI-TOF 등 다른 tool로 분석된 결과와 일치하는 경향성을 보이고 있다. 본 연구에서는 소각중성자 산란 실험 결과를 이용해 메타크릴 올리고실록산 수지를 합성 할 때 가수 솔-젤 반응을 이용하는 것이 적합함을 확인할 수 있었다.

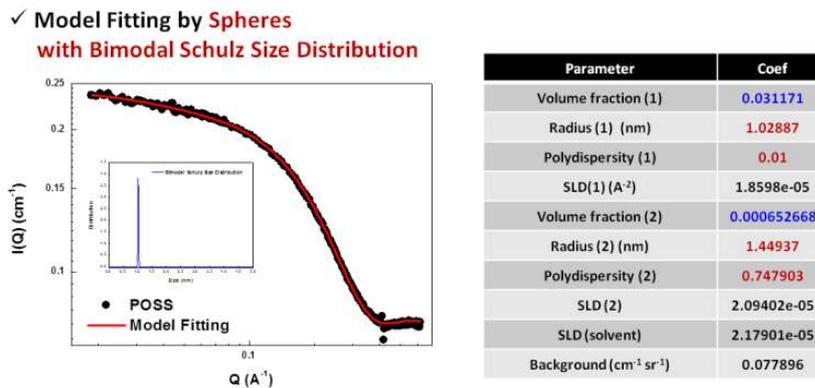


그림 11 메타크릴 POSS의 model fitting

그림 11 는 cage 구조를 갖으면서 메타크릴 그룹이 수식된 실록산 고분자인 메타크릴 POSS의 소각중성자 산란 curve를 model fitting 한 것이다. 예측과 같이 POSS는 구형 모델의 curve 에 가장 잘 일치하였으며, 특히 sphere 가 bimodal schulz 크기 분포를 갖는 구조를 보였다. 이는 실린더 구조를 보였던 메타크릴 올리고실록산 수지와는 확연히 다른 것으로 다양한 물성의 차이에 주요 인자로 작용할

것으로 생각 된다. radius 는 약 1 nm 로 cylinder 구조인 올리고실록산에 비해 약간 작은 크기를 갖음을 알 수 있었다.

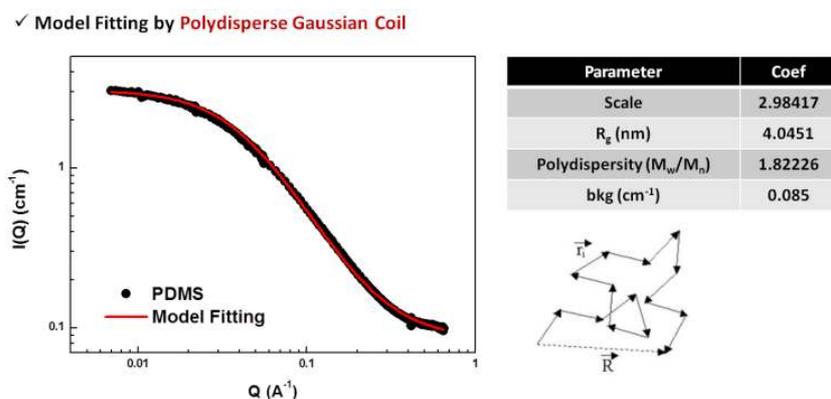


그림 12 PDMS의 model fitting

그림 12 는 선형 구조를 갖는 대표적인 실록산 고분자인 PDMS 의 소각중성자 산란 curve를 model fitting 한 것이다. 예측과 같이 PDMS는 gaussian 운동을 하는 coil 모델로 표현할 수 있는 고분자 체인의 curve 에 가장 잘 일치하였으며, coil의 길이는 polydispersity 분포를 보였다. radius 는 약 4 nm 로 가지-선형 및 실린더 구조를 갖는 올리고실록산에 비해 더 긴 길이의 고분자 사슬이 선형으로 뻗어 있음을 확인할 수 있었다.

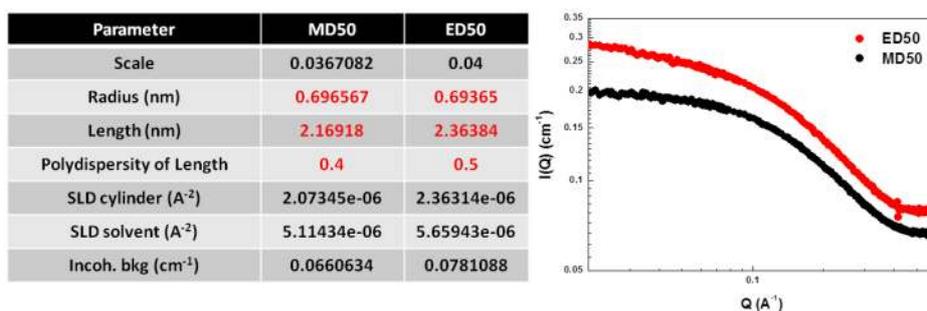


그림 13 메타크릴/에폭시 올리고실록산의 model fitting

마지막으로 메타크릴 유기 관능기 대신 지환식 에폭시 유기 관능기가 수식된 올리고실록산의 구조를 분석 하였다. 지환식 에폭시 전구체는 메타크릴과 같은 몰비로 같은 비가수 술-젤 반응을 통해 합성 되어 역시 매우 투명하고 안정한 고축합의 수지를 얻을 수 있었다. model fitting 결과 지환식 에폭시 올리고실록산 역시 메타

크릴 올리고실록산과 매우 유사한 소각중성자 산란 curve를 보였고 같은 cylinder-polydisperse length model 로 fitting 되었다. 메타크릴 그룹에 비해 상대적으로 큰 사이즈를 갖는 지환식 에폭시 그룹에 의해 실린더의 길이는 약간 더 길어 졌음을 확인할 수 있다.

5. 가수/비가수 메타크릴 올리고실록산 수지를 기반으로 한 솔-젤 무-유기 하이브리드 재료의 제조 및 특성 평가

가. 메타크릴 하이브리머의 제조 및 열안정성, 열팽창 계수 분석

위와 같이 소각중성자 산란법을 이용하여 규명한 가수/비가수 메타크릴 올리고실록산의 미세 구조 및 크기, 모양, 분자량 등의 정보를 바탕으로 최적화된 하이브리드 나노재료의 제조 조건을 확보하였다. 올리고실록산 수지에 수식된 메타크릴 그룹 사이의 광라디칼 중합을 통해 솔-젤 메타크릴 하이브리드 소재를 제조 하였고, 열적, 광학적, 기계적 특성을 다양한 분석법을 이용하여 분석 하였다. 이를 기존의 실록산 고분자 재료의 특성과 비교하여 소각중성자 산란법을 통해 얻어진 미세 구조와의 관계를 규명하였다. 이를 통해 요구되는 특성에 부합하는 올리고실록산 수지의 유기 관능기 및 나노 구조를 최적화 하고 솔-젤 무-유기 하이브리드 소재의 기계적, 열적, 광학적 특성을 개선하고자 하였다.

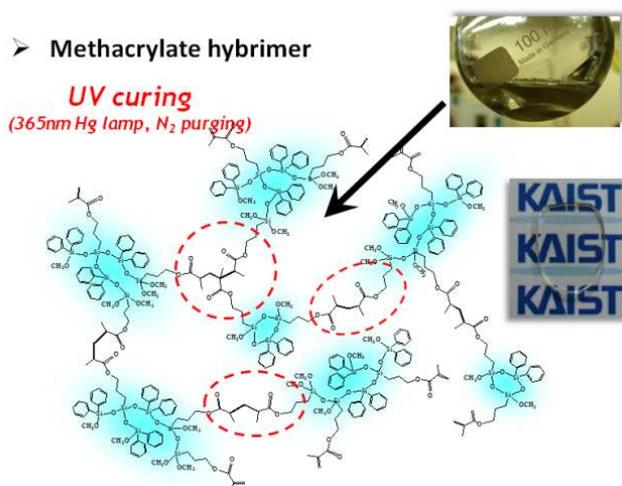


그림 14 메타크릴 하이브리드 소재의 제조

메타크릴 하이브리드 소재는 그림 14 과 같이 UV 경화에 의한 메타크릴 그룹들 간의 가교를 통해 치밀하게 cross-linking된 무-유기 망목 구조를 갖는다. 메타크릴

올리고실록산 수지는 광개시제의 첨가와 3분간의 광경화 공정에 의해 매우 투명한 bulk 형태의 하이브리드 재료로 제조 된다. 자외선 조사 시 광개시제가 initiation 되고 메타크릴 올리고실록산에 수식된 메타크릴 그룹을 공격하여 free-radical polymerization을 유도하게 되어 최종적으로는 그림 과 같이 가교된 망상 구조를 이루게 된다. 먼저 메타크릴 하이브리머의 광학적 특성인 굴절률은 전구체 유기 실란의 조성에 따라 1.54 ~ 1.57 사이의 값으로 조절할 수 있으며 매우 고굴절의 재료를 얻을 수 있었다.

메타크릴 하이브리머의 열특성 및 열팽창 계수 (CTE, Coefficient of thermal expansion)를 각각 TGA(Thermogravimetric analyzer)와 Dilatometer를 사용하여 분석 하였다. **그림 14** 에 나타난 가수/비가수 솔-젤 반응에 의해 합성된 메타크릴 하이브리머의 TGA 분석 결과 가수 반응에 의한 메타크릴 하이브리머의 5 wt% 질량 감소 온도(371°C)가 비가수 메타크릴 하이브리머(309°C) 에 비해 현저히 높음을 알 수 있다. 이는 앞서 분석한 ²⁹Si NMR 및 MALDI-TOF 의 결과와 잘 일치하는 결과로 가수 메타크릴 하이브리머의 경우 미반응 단량체가 없으며 올리고실록산의 분자량 및 축합도가 크기 때문에 상대적으로 열적 안정성이 뛰어난을 알 수 있다. 또한 가수/비가수 메타크릴 하이브리머의 Dilatometer 측정 및 CTE 분석 결과 가수 (183 ppm/°C)가 비가수 (173 ppm/°C)에 비해 10 정도 큰 값을 가짐을 확인 하였다. 이 또한 마찬가지로 축합도가 높고 분자량이 큰 올리고실록산의 비중이 높기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 일반적으로 고분자 소재는 분자 chain의 열에 의한 회전 에너지가 적을수록 CTE가 커진다고 알려져 있다. 즉, 열에 의해 분자 사슬의 움직임이 쉽게 변하는 소재의 열팽창 계수는 분자 사슬의 움직임에 제약이 있는 소재보다 CTE가 크다는 것을 의미 한다. 앞서 ²⁹Si NMR 결과에 따라 비가수 메타크릴 하이브리머 내부의 T² & T³ 종이 가수 메타크릴 하이브리머 보다 많은데, T³종의 경우 실록산 결합의 열에 의한 회전 운동이 T² 및 T¹ 종에 비해 어렵기 때문에 이를 통해 비가수 메타크릴 하이브리머의 낮은 열팽창 계수를 설명할 수 있다.

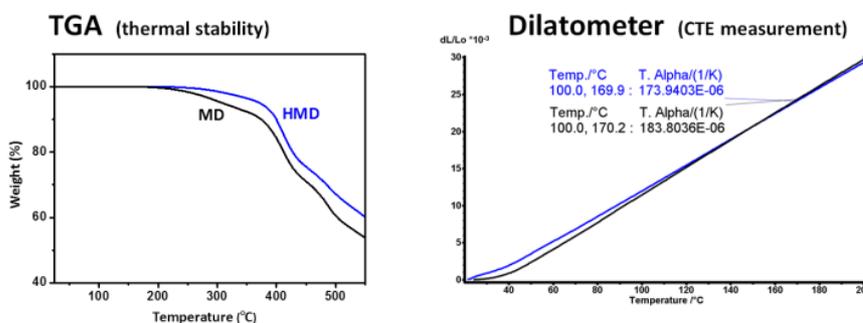


그림 14 가수/비가수 메타크릴 하이브리머의 TGA 및 Dilatometer 분석

메타크릴 하이브리머와 메타크릴 cage 실록산(POSS), 선형 실록산(PDMS)의 열팽창 계수를 **그림 15**와 같이 Dilatometer를 통해 분석하였다. 그래프의 기울기로부터 계산된 열팽창 계수는 각각 메타크릴 하이브리머 (173 ppm/°C), 메타크릴 POSS (73 ppm/°C), PDMS (304 ppm/°C)임을 확인하였다. 가교 밀도가 높은 망상 구조를 형성한 메타크릴 하이브리머가 마찬가지로 POSS에 비해 열팽창 계수가 상대적으로 높은 것은 메타크릴 하이브리머의 가지-선형 올리고실록산 결합 구조 때문이다. 실록산 결합의 회전 에너지는 일반적인 hydrocarbon chain에 비해 낮고, 특히 실록산 결합이 완전히 닫힌 정육면체 구조를 이루는 POSS의 경우 낮은 회전 에너지에도 불구하고 사슬의 움직임이 큰 제약을 받게 된다. 반면 메타크릴 하이브리머는 가지 선형 구조로 인해 열에 의한 실록산 결합의 움직임이 상대적으로 쉽고 이에 따라 다소 큰 값의 열팽창 계수를 보인다.

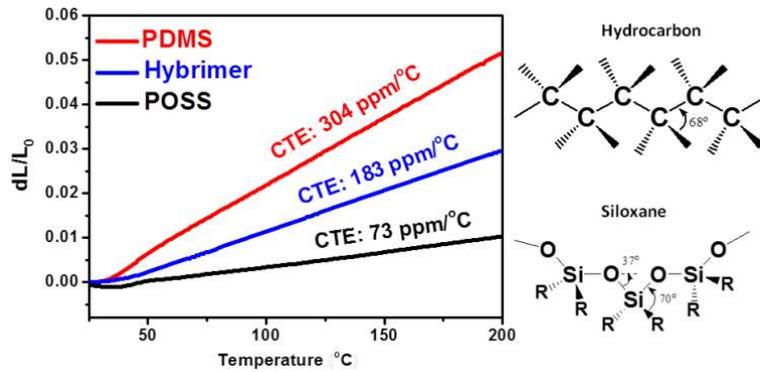


그림 15 메타크릴 하이브리머, 메타크릴 POSS, PDMS의 Dilatometer 분석

나. 메타크릴 하이브리머의 열기계적 특성 분석

메타크릴 올리고실록산 수지를 기반으로 제조된 솔-젤 하이브리드 재료의 열기계적 특성이 DMA(Dynamic Mechanical Analyzer)를 통해 분석되었다. 고분자 재료의 열기계적 특성은 소각중성자 산란법으로 분석된 재료의 미세 구조 및 네트워크 가교 밀도에 직접적인 관련이 있기 때문이다. **그림 16**은 가수 및 비가수 솔-젤 반응에 의해 제조된 메타크릴 하이브리머의 DMA 결과이다. 두 가지 다른 반응 메커니즘에 의해 제조된 하이브리머의 열기계적 특성은 큰 차이를 보이지 않았다. 가수 메타크릴 하이브리머의 Storage modulus 값이 고온의 rubbery state에서 조금더 낮은 값을 보였다. 즉, 가수/비가수 공정에 의해 제조된 메타크릴 하이브리머는 유사한 cross-linked network structure를 보이며 이는 올리고실록산에 수식된 메타크릴

유기 관능기의 당량 및 경화 거동에 일치하기 때문이다.

메타크릴 하이브리머의 유리전이 온도 (Glass transition temperature, T_g)가 일반적인 고분자 소재와 달리 매우 넓은 범위의 온도에서 약하게 나타났다. Glassy 및 rubbery 영역이 매우 선명하게 관찰되었으며 storage modulus 가 넓은 온도 영역에서 서서히 감소함을 확인 하였다. 매우 긴 main backbone 결합을 지는 고분자는 T_g 전후에서 storage modulus 가 급격하게 감소하는 경향을 보인다. 유리 전이 온도 영역에서 main chain의 열적 이완 운동이 일어나기 때문이다. 메타크릴 하이브리머는 매우 가교 밀도가 큰 네트워크 구조임을 알 수 있으며, 이는 올리고실록산 코어가 짧은 메타크릴 그룹에 의해 잘 분리되어 있기 때문이다.

비가수 메타크릴 하이브리머는 50°C에서 최대치를 갖는 하나의 $\tan \delta$ 값을 가졌고, 가수 메타크릴 하이브리머의 경우 더 높은 온도 (80°C) 및 25°C에서 작은 peak 을 보였다. 즉, 더 높은 축합도를 갖는 올리고실록산으로 이루어진 가수 메타크릴 하이브리머가 더 열적 이완이 적게 일어났음을 의미한다. 이는 앞서 Dilatometer 결과 작은 열팽창계수를 보였던 분석과 잘 일치하는 것이다.

그림 17 과 같이 메타크릴 하이브리머의 열기계적 거동을 PDMS 및 메타크릴 POSS 와 비교하였다. PDMS의 경우 -120°C에서 storage modulus 가 급속하게 감소하였고, 메타크릴 하이브리머와 POSS 는 매우 넓은 영역의 온도 범위에서 storage modulus의 감소가 약하게 관찰 되었다. 한편, $\tan \delta$ 값이 최대치를 갖는 온도가 T_g 와 일치하며 peak 의 세기가 강할수록 유리전이거동이 활발하게 일어난다고 알려져 있다. PDMS의 경우 -120°C에서 또한 $\tan \delta$ 값이 최대치를 갖으며, peak 이 좁은 영역에서 강하게 관찰 된다. 반면 메타크릴 하이브리머 및 POSS 의 경우 $\tan \delta$ 값이 상대적으로 작고 넓은 온도 범위에서 확인 된다. 이는 각각의 고분자의 구조적인 차이점에 기인 한다. PDMS 는 단량체가 선형으로 중합되어 주사슬의 말단 및 사슬 중간에 존재하는 탄소 이중 결합과 경화제관의 산소규소화반응에 의해 가교 되는 망상 구조를 갖고 있다. 이와 같은 선형의 실록산 주사슬은 회전 에너지가 매우 낮아 결합이 유연하여 T_g 가 매우 낮은 값을 보이게 된다. PDMS 주사슬의 구조적 특성에 따라 실록산 결합에 수식된 side group이 없어서 입체장애 효과가 없어 열적 이완 움직임이 제약을 받게 되고 상대적으로 높은 유리 전이 온도를 갖게 된다. 메타크릴 POSS의 경우 완전히 단힌 실록산 구조를 가지며 높은 가교도를 갖는 망상 구조 이다. PDMS와 달리 열적 이완 움직임일 일으킬 수 있는 주사슬이 없기 때문에 활발한 유리 전이 거동이 발견되지 않는다. 특히 가교 사슬들이 무기상에 의해 분리되어 있는 경우, 사슬들의 열적 이완이 무기상에 의해 많은 제약을 받게 된다.

메타크릴 하이브리머 또한 POSS와 상당히 비슷한 유리전이 거동을 나타낸다. storage modulus의 감소가 넓은 온도 범위에서 미세하게 일어나고, $\tan \delta$ peak의

세기도 상대적으로 적다. 이와 같은 결과로부터 메타크릴 하이브리머 또한 매우 가교 밀도가 높은 망상구조를 형성하고 있음을 입증할 수 있다. POSS에 비해 완전히 닫힌 정육면체가 아닌 가지 선형 구조의 올리고실록산 결합을 가지므로 열에 의한 실록산 결합의 열적 이완이 비교적 쉽게 일어날 수 있다. 즉, 실록산 결합에 수식된 유기 관능기가 없는 POSS 와는 달리, 실록산 결합의 Si 원자에 steric hindrance가 큰 페닐 그룹이 수식되어 있는 메타크릴 하이브리머는 상대적으로 높은 유리 전이 온도(Tg)를 갖음을 확인할 수 있다.

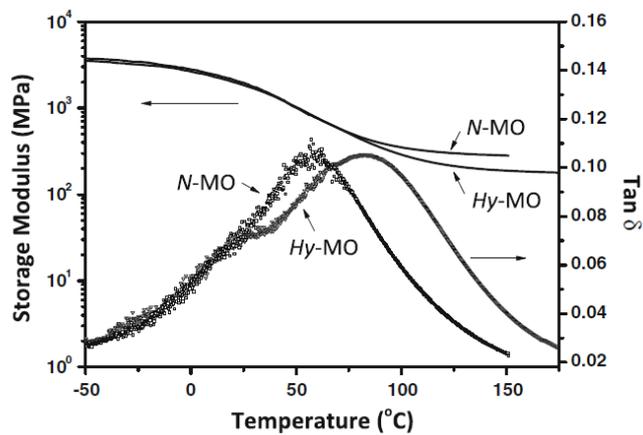


그림 16 가수/비가수 메타크릴 하이브리머의 DMA profile

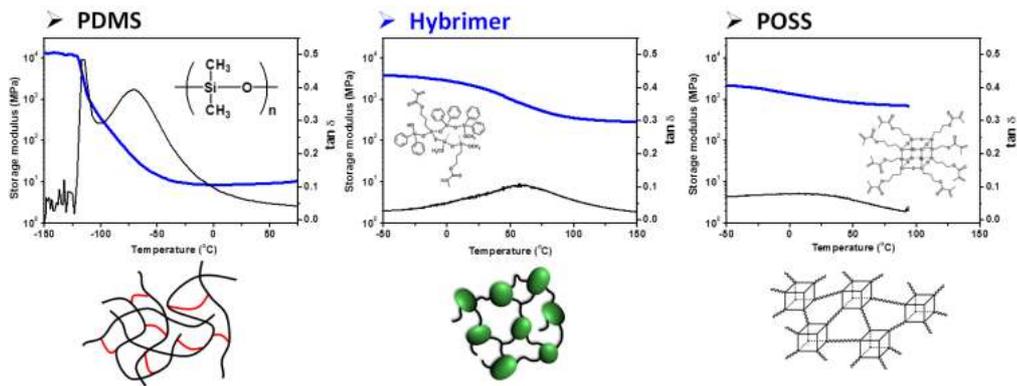


그림 17 메타크릴 하이브리머, POSS, PDMS 의 DMA profile

제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제1절 연구 목표

소각중성자 산란법을 이용하여 다양한 유기 관능기가 수식된 올리고실록산 수지의 나노 구조를 분석하고 기존 분석기술을 이용한 해석과 비교한다. 결과를 바탕으로 솔-젤 반응 메커니즘 및 조성, 공정 조건을 최적화 한다. 합성된 수지를 기반으로 솔-젤 무-유기 하이브리드 재료를 제조하여 열적, 기계적, 광학적, 전기적 특성을 평가 한다. 올리고실록산 및 하이브리드 재료의 미세 구조와 얻어진 물성과의 관계를 정립하고 이를 개선하기 위한 인자를 확보한다.

제2절 연구 목표 달성도

세부연구목표 대비 연구개발성과	가중치	평가의 착안점 및 척도
소각중성자 산란법을 이용한 메타크릴 올리고실록산 수지의 나노구조 분석	20 %	²⁹ Si NMR, MALDI TOF, Raman, viscometer 등의 다른 분석들과 비교
솔-젤 무-유기 하이브리드 나노재료 제작 및 특성 확인	10 %	기계적, 열적, 전기적, 광학적 특성 확인
메타크릴 올리고실록산 수지의 나노구조와 솔-젤 무-유기 하이브리드 나노재료의 특성의 관계 분석	20 %	기계적, 열적, 전기적, 광학적 특성과 나노 구조와의 상관관계 분석
메타크릴 올리고실록산 수지의 나노 구조 최적화를 통한 솔-젤 무-유기 하이브리드 나노재료의 특성 개선	20 %	소각중성자 산란 결과를 바탕으로 한 나노 구조 및 조성 최적화
소각 중성자산란을 이용해 정의된 나노구조와 솔-젤 유무기 나노재료 특성의 상관관계 정립을 통한 특성 최적화	30 %	기계적, 열적, 전기적, 광학적 특성의 개선 결과와 나노 구조와의 상관관계 분석 소각 중성자 산란법에 의해 분석된 물성으로 인해 개선된 특성 확보

제3절 연구개발의 관련 분야 기여

- 솔-젤 무-유기 하이브리드 소재의 나노구조 분석에 소각중성자 산란법을 이용하여 나노 복합체의 구조 분석에 관한 기술 확보

- 소각중성자 산란의 다양한 분석기술을 다른 연구 사례의 자료수집을 통해 확보
- 국내 중성자 산란 전문가들과의 협동 연구 진행 (한국과학기술원 최성민 교수, 한국원자력연구소 한영수, 김태환 박사)

제5장 연구개발결과의 활용계획

소각중성자 산란법은 나노미터 단위의 크기를 갖는 고분자, 세라믹, 금속 및 나노 복합체 소재의 미세 구조 및 계면을 분석하는 강력한 방법으로 각광받고 있다. 본 연구의 유기 올리고실록산의 소각중성자 산란법을 이용한 분석 결과를 통해 고분자와 세라믹의 특성을 갖는 나노 복합체의 구조와 특성간의 관계를 규명할 수 있고, 조성 또는 유기 관능기의 변화에 따른 물성의 최적화를 위한 기반 연구가 될 수 있다. 또한 다양한 고분자, 복합소재를 망라하는 많은 재료에서 구조/특성 관계를 연구하는데 도움을 줄 것으로 예상 된다. 향후 본 연구의 내용이 솔-젤 무-유기 하이브리드 소재의 설계와 특성 개선에 폭 넓고 체계적으로 활용될 것으로 기대 되며, 개선된 특성을 바탕으로 그 응용 범위를 넓히는데 기여할 것으로 예상 된다.

솔-젤 무-유기 하이브리드 재료는 현재 광학, 디스플레이, 유전체 및 절연체 소재로 널리 적용되고 있다. 따라서 이러한 소재로의 적용을 위한 특성 개선이 필수적이며, 소재의 미세구조 조절을 위한 물성 변화 및 이론적인 관계 규명이 시급하다. 따라서 소각중성자 산란법을 비롯한 다양한 분석 tool을 통해 구조 분석에 대한 기초 연구가 더욱더 진행 되어야 하며, 향후 소재의 물성 및 공정의 개선을 위해 쓰일 수 있다. 하이브리드 소재의 나노 구조 규명은 국내 소재 산업의 기반 기술이 됨으로써 높은 경제적 파급 효과를 기대할 수 있다. 지금까지 고분자 재료의 분석에 초점이 맞춰졌던 소각중성자 산란법의 적용 범위가 넓어질 것으로 기대 되며 나노복합체 설계 있어 기초 데이터 확보와 분석 방법 확보를 통해 새로운 재료의 설계에 도움이 될 수 있다. 나아가 소각중성자 산란장치의 재료 분석에 있어서의 일반화를 앞당길 수 있을 것으로 예상 된다.

제6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. 미국 NIST(National Institute of Stanfords and Technology)

TEOS(TetraEthylOrthoSilicate)를 솔-젤 반응시켜 만든 실리카 입자를 2-hydroxyethyl acrylate로 구성된 기질내로 interpenetrating 시킨 복합체에서 두상의 크기 및 계면 구조를 소각 중성자산란을 이용한 연구 및 Methyl(silsesquioxane) 매트릭스에 triblock copolymer의 microphase separation을 이용한 저유전을 박막에서 소각중성자 산란을 이용한 기공구조의 연구. Chem. Mater. (1996) 727-733 & (2001) 2762-2764

2. Stanford Univ. 와 IBM 연구소의 공동연구

Methyl(silsesquioxane)과 PMMA(polymethylmethacrylate)-DMAEMA((dimethyl amino)ethyl methacrylate) 공중합체를 이용한 하이브리드 나노복합체에서 두 상(phase) 사이의 miscibility를 소각중성자 산란을 이용한 연구. Macromolecules (2003) 7661-7671

3. 미국 Michigan Molecular Institute, P.R. Dvornic. et al : Poly(amidoamine-organosilicon) 수지상 나노복합체를 솔-젤 반응을 통해 형성되는 수지상 사이의 3차원 구조를 소각중성자 산란으로 규명. Macromolecules (2002) 9323-9333

4. M. H. Bartl, B. J. Scott, H. C. Huang, G. Wirnsberger, A. Popitsch, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, 희토류를 첨가한 메조포러스 박막, Chem. Commun., 2474(2002).

5. 프랑스 J. Fourier Univ.

TMOS(TetraMethylOrthosilicate), MTMS(MethylTriMethoxysilane)과 PDMS(Poly-DiMethylSiloxane)를 솔-젤 반응시켜, 수 나노미터 기공(pore) 를 만든 후 기공 내에서 유기나노결정(organic nanocrystal)을 성장시킨 연구. 소각중성자산란을 이용하여 유기나노결정의 성장 여부를 확인. Langmuir(2003) 3493-3498

6. 프랑스 J. Fourier Univ.

Hydrosilylation과 sol-gel 법으로 제조된 불화실록산 고분자의 중성자 소각산란을 이용한 구조분석. J. Phys. Chem. B (2001) 5637-5642

7. Kyoto Univ. Y. Chujo et al 과 Kyoto Institute of Technology M. Shibayama et al 의 공동 연구: 솔-젤법을 이용한 실리카와 polydimethylacrylamide 사이의 수소 결합에 의한 cage 구조를 소각중성자 산란을 이용하여 구조를 해석함. Macromolecules (1999) 1528-1533

제7장 참고문헌

1. Small Angle X-ray Scattering, O. Glatter and O. Kratky
2. Polymers and Neutron Scattering, J. S. Higgins
3. J. Jin et al, J Sol-gel Sci Technol, (2011)
4. RO HW, Soles CL (2011) Mater Today 14:20-33
5. Choi J et al, (2001) J Am Chem Soc 123:11420-11430
6. J. Jin et al, (2011) Polym Chem 2:168-174
7. S. Yang et al, (2009) ACS Appl Mater Interfaces 1:1585-1590
8. P. Innocenzi et al, (1999) Chem Mater 11:1672-1679
9. DL. Ou et al (1997) J Non-Cryst Solids 210:187-203

<별지>

1. 유기 관능기의 조성 변화에 따른 나노 구조 분석

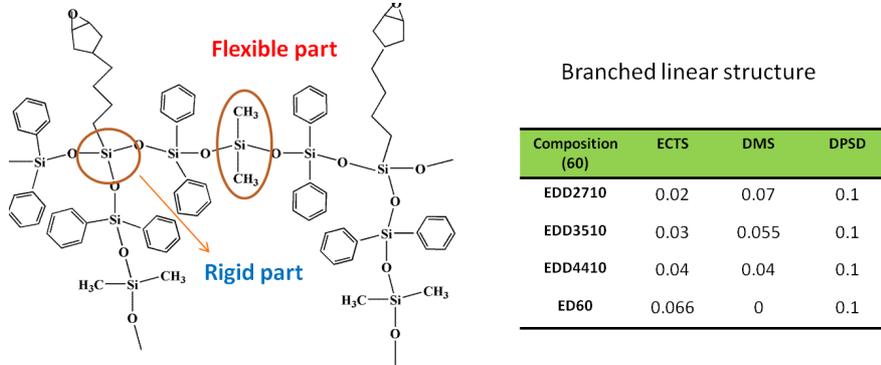


그림 1. 에폭시 조성별 나노 구조의 변화

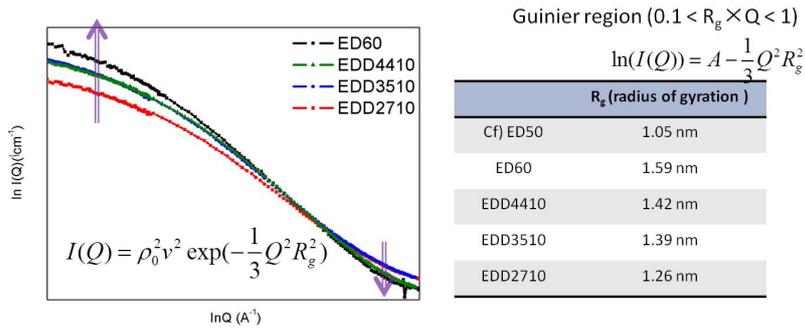


그림 2. 에폭시 조성별 SANS spectra

유기 실란 출발물질의 조절에 의한 유기 관능기의 변화에 따른 유기 올리고실록산 나노구조를 조절할 수 있다. 그 중 세가지 실란 출발물질을 사용하는 에폭시 올리고실록산의 구조는 에폭시 함량의 변화에 따라 변화된다. 아래 그림1 과 같이 D 종의 flexible part의 비율에 따라 나노 구조는 선형 및 가지선형 구조로 변화하게 되고 아래의 표와 같이 에폭시 출발물질의 조성을 변화시켜 다양한 나노 구조를 얻을 수 있었다.

이와 같은 나노 구조를 그림2 와 같이 소각 중성자 산란법을 이용하여 분석하여 출발 물질의 조절에 따라 다양한 크기와 모양을 가질 수 있는 재료 합성 공정을 최적화 할 수 있었다. 그 결과 에폭시 함량이 늘어날수록 올리고실록산의 가지선형 구조의 비율이 늘어나 결과적으로 더 큰 크기를 갖음을 확인하였다.

2. 솔-젤 하이브리드 재료의 구조 및 분자량 분포, 광학적 및 기계적 특성

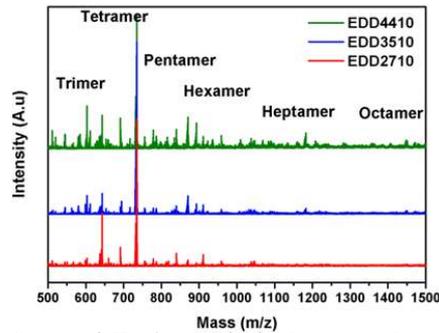


그림 3. 에폭시 조성별 분자량 분포

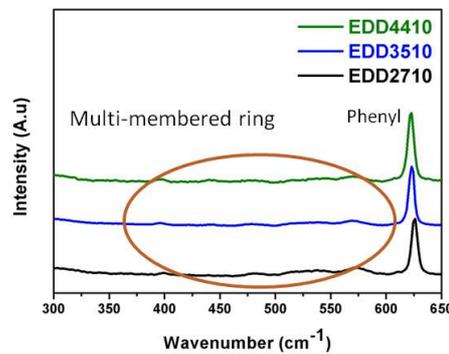


그림 4. 에폭시 조성별 선형 구조의 확인

에폭시 올리고실록산 수지 나노구조를 MALDI-TOF 및 Raman spectra를 이용하여 측정하고 조성별로 비교하였다. 그 결과 모든 조성에서 cyclic ring 구조를 갖지 않고 가지선형구조를 가짐을 확인할 수 있었으며 더 많은 에폭시실란 출발물질을 첨가할수록 더 큰 분자량을 갖는 올리고실록산이 늘어나고, 분자량 분포를 보임을 알 수 있었다.

재료의 구조를 미리 예측할 수 있어 새로운 나노 물질 제조의 디자인이 용이해 졌고 쓰임에 따라 필요한 특성을 향상시키는 유기 실란 출발 물질을 합성 단계에서 적용할 수 있었다. 아래의 그림과 같이 LED봉지재료의 적용을 위한 유기 올리고실록산의 디자인에 있어서 발광 특성에 있어 필수적인 굴절률 및 광투과도를 개선시켰다.

EDD2710 (UVI 1.2 wt%)	Refractive index	Transpare ncy	Shore D
DOX 0	1.556	90.0 %	X
DOX 10	1.552	89.2 %	20
DOX 20	1.549	88.3 %	40
DOX 30	1.543	87.3 %	45

그림 5. 제조된 솔-젤 하이브리드 재료의 광학적, 기계적 특성

주 의

1. 이 보고서는 교육과학기술부에서 시행한 원자력연구기반확충 사업의 연구 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 교육과학기술부에서 시행한 원자력연구기반확충 사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.

수정·보완요구사항 대비표

과제명 : 소각중성자산란을 이용한 솔-겔 유기 올리고실록산 수지의 구조 분석

주관기관(책임자) : 한국과학기술원 (배병수)

전문기관의 수정·보완요구사항	주 ¹⁾ 수정·보완요구사항 반영내용 요약	주 ²⁾ 비 고
유기 올리고실록산 수지에 대하여 하나로의 소각중성자산란법을 이용하여 나노구조를 분석함. 유기 실란 출발물질의 조절에 의한 유기 관능기의 변화에 따른 유기 올리고실록산 나노구조를 조절하고, 나노 구조의 조절에 따른 열기계적 특성의 변화를 분석하는 등 연구 목표를 원만히 달성함	유기 관능기의 조성 변화에 따른 소각중성자산란을 이용해 분석된 나노구조의 결과를 나타냄.	별지
출발 물질과 촉매 및 용매의 조절에 따라 다양한 크기, 모양, 분자량 분포를 가질 수 있는 재료 합성 공정을 최적화 하는 등 연구방법이 체계적이고 효율적임.	없음.	별지
Multi scale의 나노 복합체의 제조 후 재료의 기계적성질 및 열적 성질을 개선하고, 유기 올리고실록산 수지의 나노구조와 솔-겔 무-유기 하이브리드 나노재료의 특성사이의 관계를 분석하는 등 수지의 크기 모양, 분자량 및 분자량 분포를 확인하는 등 연구성과를 달성함.	개선된 기계적, 광학적 성질을 나타내고, 수지의 크기 모양, 분자량 및 분자량 분포의 자세한 예시를 제시함.	별지
재료의 구조를 미리 예측할 수 있어 새로운 나노 물질 제조의 디자인을 용이하게 함. 쓰임에 따라 필요한 특성을 향상시키는 유기 실란 출발 물질을 합성 단계에서 적용할 수 있음을 확인함.	LED 봉지재료의 쓰임에 따라 광출력을 향상시키는데 필요한 굴절률 및 광투과도를 개선시킨 새로운 나노 물질 제조 및 특성을 나타냄.	별지
나노 구조를 최적화 하고, 기계적, 열적, 전기적, 광학적 특성을 개선하여 hard coating, LED 봉지재 등의 다양한 분야에 응용할 수 있는 계기가 됨.	없음.	

※ 주1) 수정·보완반영내용은 반드시 최종보고서 내에 반영하고 경우에 따라 별지를 사용하여 작성하기 바람.

주2) 비고란에는 수정·보완요구사항을 반영한 최종보고서의 해당 page를 기입하고 별지가 있을 경우 별지의 제목을 기입할 것.