특 집

졸-겔 공정에 의한 유기-무기 고분자 하이브리드

박 정 옥

1. 서 론

유기 고분자는 가볍고, 유연하며, 인성(toughness)이 있고, 성형성이 우수한 반면에, 유리나 실리카 겔과 같은 세라믹은 내열성, 탄성, 표면경도, 투명성 등이 우수하기 때문에, 이들을 조합하여 새로운 재료를 창출하는 노력이 이어져 왔다.

유기물과 무기물을 조합해서 복합재료를 만들 때, 예전에는 유기 고분자 재료에 무기물 filler를 첨가해서 기계적 강도나 열 안정성 등을 향상시켰다. 이러한 재료를 제1세대 복합재료라고 부른다면, 유기-무기 재료를 분자분산 수준에서 복합화한 것을 제2세대 복합재료라고 할 수 있다.

최근의 재료공학 연구 추세는 구조재료에서 기능재료, 또는 환경변화에 반응해서 재료의 기능이 변화하는 고기능성 인텔리전트 재료로 바뀌고 있다. 인텔리전트 재료란, 센서, 프로세서, effector(actuator) 등의 기초 기능을 가지고, 거시적 기능으로서 재료자체가 자기 회복성, 자기증식성, 자기분해성, 자기학습성, 자기진단성, 자극응답성 등의 intelligent 성을 갖는 기능성 재료를 말한다. 인텔리전트 재료를 만드는 시도 중의 하나로써 복합재료의 분산상(domain)의 크기를 nm 수준 또는 분자레벨에서 제어해서 재료에 고기능성을 부여하는 방법이 있는데, 이때 폴리머에 금속이나 세라믹스 등을 첨가해서 유기-무기 하이브리드를 얻는 것이 신기술로 주목받고 있다.

졸-겔 공정에 의해 얻어지는 하이브리드의 분산상의 크기는 일반적으로 nm 수준이거나 분자 레벨이므로, 계면력이 커서 morphology가 미세하고, 따라서 투명하고 다양한 성능을 갖는 소재가 얻어진다. 일반적으로 유기 고분자와 무기 유리의 하이브리드는 다양한 특성을 가지며, 내수성, 내용제성, 내후성, 내방사선성, 내부식성, 산소투과성, 절연성 등이 우수할 것으로 기대된다(**그림 1**).

2. 졸-겔 공정

기존의 세라믹 제조공정은 일반적으로 세라믹을 1200 ℃ 이상에서 소결하기 때문에 유기-무기 복합체를 만드는데 적합하지 않다. 또한 유기물과 무기물은 서로 섞이지 않는 경우가 많다. 이러한 단점을 보완하여, 낮은 온도에서 투명한 유기-무기 복합체를 얻기 위해 집중적으로 개발되어 온 것이 sol-gel 공정이다.

졸-겔법이란, 금속 알콕사이드 $M(OR)_n$의 가수분해-축합반응을 이용해서 저온에서 유리나 세라믹을 합성하는 기술이다. 이때 M으로는 Na, Ba, Cu, Al, Si, Ti, Ge, V, W, Y, Sn, In, Sb 등의 금속이나 반금속이 사용되며, R로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸기 등이 사용된다. 이중에서 알콕시 실란류가 가장 보편적으로 사용되며, 특히 TEOS(tetraethoxysilane)가 많이 사용되는데, 이는 TEOS가 실리콘 수지 제조공정에서 부산물로 얻어지기 때문에 가격이 싸고, 다루기 쉽기 때문이다. 그러

박정옥
1975 서강대학교 화학과(B.S)
1978 서강대학교 대학원 화학과(M.S)
1976~1979 KIST 화학공정연구실
1986 Carnegie Mellon 대학교 화학과(Ph.D. : Rheology)
1987~현재 LG화학 기술연구원 고분자연구소 책임연구원

Organic-Inorganic Polymer Hybrids by Sol-Gel Process
LG화학 기술연구원 고분자연구소(Jung Ok Park, LG Chemical Ltd., Research Park/Polymer Research Institute, 104-1 Munji-dong, Yusong-gu, P.O.Box 61 Yusong, Science Town, Taejon 305-380, Korea)

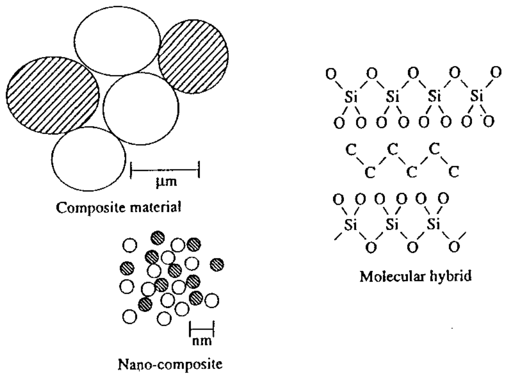


그림 1. Conceptual model of organic-inorganic hybrid.[1]

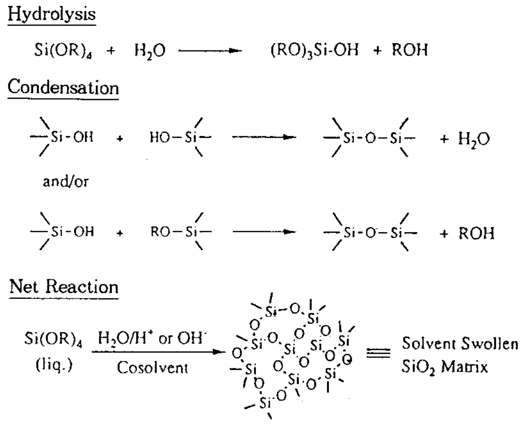
나, 알콕시 실란류는 물에 녹지 않기 때문에 공통 용매(cosolvent)로써 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 저급 알콜을 사용한다. 또한 여러 종류의 메탈 알콕사이드를 함께 사용함으로써 다양한 기능을 갖는 고성능 복합체를 얻을 수 있다.

졸-겔 공정에서는 용액 내에서 금속 알콜사이드의 가수분해-축합반응에 의해서 올리고머 형태의 졸이 생성된 후 3차원 망상구조의 겔이 되는 화학적 변화를 거친다(**Scheme 1**). 용액 중의 액체가 증발되고 나면 xerogel 또는 aerogel이 형성되는데, 이때 pore의 크기 및 구조는 가수분해-축합반응 시의 pH에 의해 결정된다. 염기성 조건에서 생성된 겔은 pore가 크고, 표면적이 작다. 또한 xerogel의 pore는 용매를 제거하기 전까지의 aging 조건, aging 시의 pH, 세척공정 중의 물의 pH 등에 의존한다.

일반적으로 염기성 촉매 조건 하에서는 축합반응속도가 가수분해 반응보다 빨라서 치밀한 구조의 콜로이드 입자가 얻어진다. 그러나 산성 촉매 하에서는 가수분해 반응이 축합 반응보다 빠르며, 선형 구조의 생성물을 얻는다.

물의 첨가량이 작아 H_2O/silane 몰비가 4 이하인 경우, TEOS가 완전히 가수분해되기 전에 축합반응이 일어나서 선형의 실록산 고분자를 생성하기 쉬운 반면, 물이 많으면 가수분해가 많이 되고 3차원으로 성장하여 구형의 콜로이드상 실리카 입자를 생성하기 쉽다.

이와 같이 얻어진 졸을 건조시켜서 monolith나 수 mm 두께의 필름을 얻을 때는 물과 cosolvent가 휘발하면서 발생되는 모세관 압력 및 수축으로 인해 크랙이 발생되기 쉽다. 크랙을 방지하기 위한 방법으로는 수 십일 또는 수 개월 간의 느린 건조법, 콜로이드 실리카 seed를 첨가해서 pore size를 증가시키는 방법, 계면 활성제를 첨가하는 방법, 초임계 건조법, 냉동 건조법, 건조 제어용 화합물 첨가법 등이 있다.[2] 실제로 졸-겔법에 의해 하이브리드를 제조하는 방법에는 여러가지가 있으며, 유기-무기 성분의 구조, 유기물-무기물 간의 공유결합 정도, phase



Scheme 1. 졸-겔 공정에서의 화학반응.[2]

morphology, 유기-무기 phase간 상호침투 정도 등에 따라서, 하이브리드의 특성이 탄성체에서 고강성 소재에 이르기까지 다양하게 얻어진다. 이들 유기-무기 복합체들을 분자구조와 morphology에 따라서 다음과 같이 4종류로 나누어 살펴보기로 한다.[2]

1) 타입 Ⅰ : 고분자가 무기물 네트워크에 분산된 형태.
2) 타입 Ⅱ : 상호침투 상태로 섞인 유기-무기 네트워크.
3) 타입 Ⅲ : 비수축형 졸-겔 복합체.
4) 타입 Ⅳ : 다공질체.

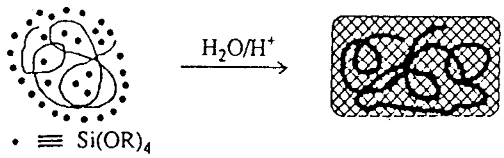
3. 유기-무기 고분자 하이브리드의 종류

3.1 타입 Ⅰ : 고분자가 무기물 네트워크에 분산된 복합체

금속 알콕사이드 가수분해물과 반응성 그룹을 가진 올리고머 또는 폴리머를 섞어서 유기-무기 하이브리드를 만들 때, 유기-무기 성분 사이에 수소결합이나 화학반응이 일어나게 하면 매우 고른 morphology를 얻을 수 있다. 이러한 원리로 유리나 세라믹을 개조하는 기술은 1980년대 중반에 소개되었으며 이러한 신소재를 ormocer,[3] ormosil,[4-6] ceramer,[7,8] 또는 OIPH(organic-inorganic polymer hybrid)라고[3,9] 부른다(**Scheme 2**).

고분자의 존재 하에서 가수분해 및 중합반응을 통해 복합체를 얻을 때는 고분자의 용해도가 가장 중요한 인자가 된다. Cosolvent를 사용함으로써 초기 용해도를 향상시킨다해도 SiO_2 네트워크가 완성되기 전에 상분리가 일어나는 경우가 많다.

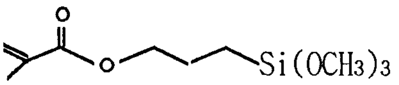
타입 Ⅰ 하이브리드 제조를 위해서 연구가 진행되어 온 유기 고분자들에는 폴리비닐알콜(PVA),[10,11] 폴리비닐아세테이트(PVAc),[12-14] 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA),[12] 폴리디메틸아크릴아마이드,[12] 폴리카보네이트(PC),[12] polyoxazoline(POZO),[15,16] 외에 여러가지가



Scheme 2. 타입 I 하이브리드의 제조.[2]

있다.[17-21] 아민이나 피리딘과 같은 염기성 반응 그룹을 갖는 고분자는 산 촉매를 사용한 졸-겔 공정에서 건조가 끝날 때까지 무기물 네트워크 내에 균일하게 분산되는 경향이 있다.

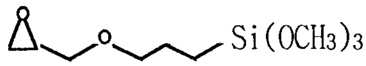
PMMA/SiO_2 타입 I 복합체의 한 예로써, 건조가 끝난 porous xerogel에 MMA를 침투시키고 무기물 네트워크 내외에서 PMMA 중합반응을 시켜 얻은 경우도 보고되어 있다.[22] 이때 MMA를 넣기 전에 xerogel을 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate(I)로 처리하면 PMMA와 SiO_2 간에 공유결합이 형성되어 복합체의 파열강도를 22-43% 향상시킬 수 있었다.


I

기계적 물성이 좋지 않은 PVAc에 TEOS를 사용하여 하이브리드를 얻을 때 vinylethoxysilane(VTES)을 coupling agent로 사용하면 인장강도가 크게 향상된다.[13,14] 또한, 가수분해를 일으키는 알콕사이드 그룹을 2-3개로 줄이기 위하여 TEOS 대신 methytriethoxysilane(MTES)나 dimethyldiethoxysilane(DMDES)을 사용하였을 때 하이브리드의 유연성이 향상되었다.[13]

Wilkes 그룹에서는 poly(ether sulphone)이나 polyether ketone(PEK) 등의 방향족 올리고머와 titanium isopropoxide(TIPT)를 사용하여 modulus가 높은 ceramer를 만들고자 하였다. 유기 올리고머 말단을 triethoxysilane으로 치환하여 phase간 coupling을 향상시켰으며, TiO_2 함량에 따라 굴절률이 매우 높은 물질을 얻었다.[23,24]

최근의 ceramer 연구는 내열성, 기계적 특성 및 치수 안정성이 높은 고분자 소재를 얻는 방향으로 진행되고 있다. 특히 전자재료나 복합체 원료로 많이 사용되고 있는 폴리이미드의 경우, 실리콘 웨이퍼나 금속 재료와 인접해 있으므로 선팽창계수 및 modulus 차이로 인해 stress 집중의 원인이 되어 왔다. Morikawa 등이 졸-겔 공정을 이용하여 폴리이미드-실리카 하이브리드를 최초로 시도하였는데, SiO_2 함량이 60-70%에 이르는 고농도 상태에서도 투명한 필름을 얻었다.[25] 이후 폴리이미드-실리카 간의 상용화는 Mascia 그룹이 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTMS, II) 등의 coupling agent를 사용하여 시도하였으며, 기타 coupling agent 및 촉매 영향 연구, 용매의 영향 연구 등이 수행되어 왔다. Morphology가 co-continuous phase를 보일 때 내열성이 높고 열팽창 계수가 낮았으며, particular microstructure일 때 ductile하면서 폴리이미드 자체보다도 강도가 높았다.[26,27]


II

최근에는 PEK,[28] polyimide(PI)계[29-31] 고성능 엔지니어링 플라스틱 하이브리드를 목표로 하는 고기능화 연구가 보고되고 있다. 또한 polyethylene oxide(PEO)와 실리카겔의 하이브리드를 $LiClO_4$ 등으로 도핑하면 10^{-3} S/cm 수준까지 전도성을 내는 것이 가능해서, 이를 이용한 electrochromic 소자도 고려되고 있다.[32,33] Polyaniline과 같은 전도성 고분자의 하이브리드는 2.8 S/cm 수준의 높은 전도성을 보였다.[34] 또한 실리카 겔의 투명성을 이용해서, 비선형 광학 특성을 갖는 유기 고분자와 혼합하여 광학소자에 이용하는 것도 고려되고 있다.[35]

POZO의 개환중합 조건을 적당히 선택하면 리빙중합이 진행되어 분자량 제어와 말단 관능화가 용이해진다. 특히 말단에 triethoxy silane기를 도입하면, TEOS와 공유결합을 형성하게 되므로 유용한 coupling제가 될 수 있다.[36]

이상에서는 유기 고분자를 이용한 하이브리드에 대해서 살펴 보았다. 그런데, 타입 I 하이브리드 중에는 무기 고분자를 사용한 신소재도 많다.

Mark 등은 양말단에 OH기를 가진 polydimethylsiloxane(PDMS)와 TEOS를 이용하여 in situ로 강화된 실리콘 고무를 만들었는데, 이때 SiO_2 cluster의 크기는 약 200 Å 정도였고, 실리카 입자를 혼합하는 기존의 방식에 비해서 월등히 성능이 향상되었다.[37] Wilkes 등도 양말단 OH기가 있는 PDMS와 TEOS를 반응시켜 유연성이 좋은 필름을 얻었다.[38] PDMS를 양말단에 OH기를 갖는 PDMS 올리고머와 졸-겔 반응시켜 얻은 복합체의 경우, glass 함량이 증가할수록 modulus가 증가하고, 산 촉매의 함량이 증가할수록 균일한 복합체가 얻어지면서 modulus가 감소하고 파열 신장율이 증가하였다.[39,40]

또한 siloxane 올리고머와 다량(50-90%)의 TEOS를 사용하여 단단한 하이브리드를 만들 때, 두 성분의 함량을 조절함으로써 T_g를 변화시킬 수 있었다.[7] 이때 2-5개의 OH기가 있는 선형 폴리우레탄을 isocyanate propyl triethoxysilane과 반응시켜 OH기를 전부 triethoxysilane으로 바꾼 후 TEOS와 혼합하여, 유연한 탄성체부터 단단하면서도 내충격성이 좋은 플라스틱에 이르기까지 다양한 물질을 얻었다. SiO_2 cluster size는 TEOS

함량이 증가할수록 커졌으나 cluster간 간격은 일정하였는데 이것은 폴리우레탄의 분자량과 관계가 있는 것으로 보고되었다.[8]

Polysiloxane 탄성체를 TEOS에 팽윤시킨 후 in situ로 SiO_2가 생성되게 하여 얻은 복합체도 이 범주에 속한다.[41] 이렇게 생성된 복합체는 실리카를 첨가하는 기존 복합체보다 훨씬 기계적 특성이 우수하다.

알콕시 실란 대신 티타늄 또는 지르코늄 알콕사이드를 사용하는 경우는 실리카 하이브리드 보다 phase 경계가 훨씬 뚜렷하고, 인장강도 향상도 적은 것으로 나타났다.[42] SiO_2 외에 TiO_2나 ZrO_2를 in situ로 만들어 강화 필름을 얻는 일도 시도되어 poly(n-butyl acrylate)에 적용 시 내열성이 90 ℃가 향상되는 결과를 얻었다.[43] Polyoxazoline-silica-alumina 3성분 하이브리드는 물에 의해 팽윤되며, 자기 무게의 5-10 배의 물을 흡수한다.[44] 이 밖에도 TiO_2,[45] Al_2O_3,[46] 또는 ZrO_2[47] 등을 사용한 연구와, 여러가지 옥사이드를 혼합하여 사용한 복합체[48-51] 등도 많은 연구가 진행되고 있다.

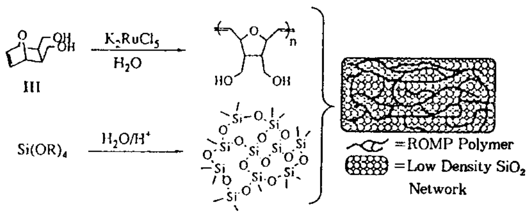
3.2 타입 II : Organic/Inorganic Phase를 동시에 형성시킨 복합체

위에서 설명한 타입 I 복합체는 다양한 특성을 가지고 있지만 제조방법에 최소한 두 가지 문제가 있다. 첫째, 다성분계인 졸-겔 용액에 녹는 고분자는 극히 제한되어 있다. 둘째, 건조에 수반된 수축으로 상당한 응력이 유발되기 때문에 일반적인 molding 성형을 적용할 수 없다. 이를 극복하기 위하여 유기 고분자와 무기물 매트릭스를 동시에 in situ로 제조하는 방법, 즉, SIPN(simultaneous interpenetrating network)가 시도되었다.

Schmidt는 산소 투과율이 높고 젖음성이 좋은 신규 콘택트렌즈 소재로써 TiO_2/SiO_2-epoxide 복합체를 제조하였다.[52-54] 처음에는 주 원료로써 GPTMS와 5-20 mole%의 티타늄 알콕사이드를 사용하였다.

GPTMS의 에폭시 고리가 산성 용액에서 물에 의해 개환되어 OH기를 생성하여 젖음성이 개선되었으며, TiO_2는 무기 네트워크를 더욱 치밀하게 하였다. 그러나 이렇게 얻은 복합체는 강도가 낮고 쉽게 깨어지는 문제가 있었다. 여기에 MMA를 첨가하여 in situ 중합을 시키면서 화합물 I 을 첨가하면, PMMA와 유기-무기물간의 가교결합에 의해 기계적 특성이 크게 향상되었다. 표면 경도와 굴절률은 PMMA 첨가로 인해 약간 감소하였으나 유연성이 증가하여 후가공 및 취급이 용이하게 되었다. 이들은 콘택트렌즈 코팅용 TiO_2를 만들 때도 GPTMS를 사용하여 굴절률, Mohs경도, 산소 투과율 등을 최적화하였다.[4]

Novak 등은 수용액 상에서 일어나는 ring-opening metathesis polymerization(aqueous ROMP) 법을 도입하였다.[55] 화합물 III의 고분자는 원래 불용성이지만,



Scheme 3. ROMP 법에 의한 SIPN 타입 하이브리드 제조.[2]

SIPN 방법으로 만들어진 경우 무기물 매트릭스 내에 약 60% 까지도 균일하게 분산되었다. 다만 이때 유기-무기물 중합 반응속도가 서로 너무 다르면 좋은 복합체를 얻지 못하는 점에 주의해야 한다(**Scheme 3**).

고분자를 분산시키는 타입 I 복합체에 비해서 SIPN 방법이 갖는 장점은 다음과 같다.

첫째, 고관능 모노머를 사용하여 유기 고분자를 가교시키면 무기물과 상호침투된 morphology를 갖는다.

둘째, 유기-무기 고분자가 in situ로 동시에 생성되므로 보통 상태에서 서로 불용성인 경우라도 균일한 복합체를 얻을 수 있다.

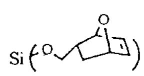
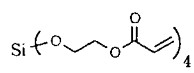
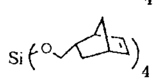
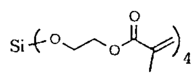
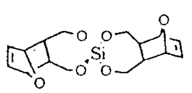
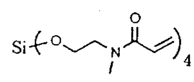
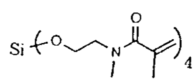
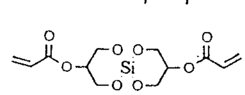
셋째, 동일 조성을 갖는 타입 I 복합체에 비해 균일도가 높고 분산상의 크기가 더 작다.

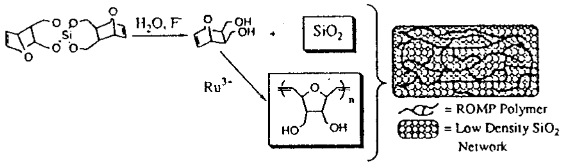
3.3 타입 III : "수축이 없는" 졸-겔 복합체

위의 두 가지 형태의 복합체는 모두 수축 문제를 지닌다. 이를 해결하기 위하여 Novak 등은 일반적인 알콕사이드 대신에 중합반응을 일으킬 수 있는 알콕사이드를 사용하였다(**표 1** 참조).[55,56] 가수분해 시 방출되는 알콜과 동일한 cosolvent를 사용하고, 중합용 촉매를 첨가하면, 모든 구성성분이 중합 가능한 조합이 되므로, 휘발되는 성분이 없기 때문에 큰 규모의 수축이 없게 된다(**Scheme 4**).[2]

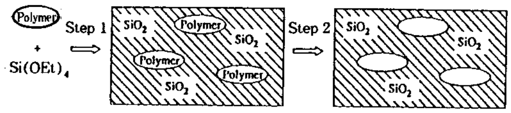
그림 2에서 보인 것과 같이 이러한 복합체는 각 성분의 기계적 특성보다 훨씬 우수한 물성을 가지며, **그림 3**

표 1. Non-Shrinking 복합체를 만들기 위한 졸-겔 전구체[55,56]

ROMP		Free Radical	
	VI		IX
	VII		X
	VIII		XI
			XII
			XIII



Scheme 4. 중합 가능한 알콕사이드를 사용한 비수축형 하이브리드 제조.[2]



Scheme 5. 졸-겔법에 의한 다공질체의 제조.[22]

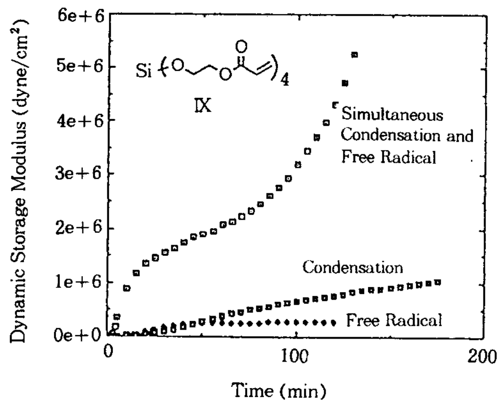


그림 2. The dynamic storage modulus G''(at 5% strain) as a function of time for the independent free-radical polymerization of HEA(labeled Free Radical), the independent hydrolysis-condensation of siloxane IX(labeled Condensation), and the simultaneous condensation and free-radical polymerization of IX(labeled Simultaneous).[2]

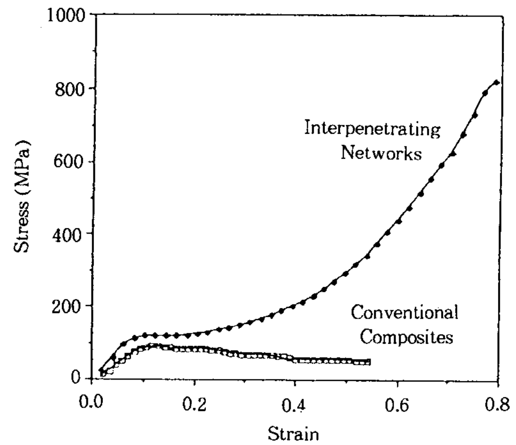


그림 3. Comparison of the compressional stress-strain curves for a non-shrinking interpenetrating network composite(HEMA/SiO_2 (20%)), and a conventional chopped fiber composite (HEMA/glass fiber(20%)).[2]

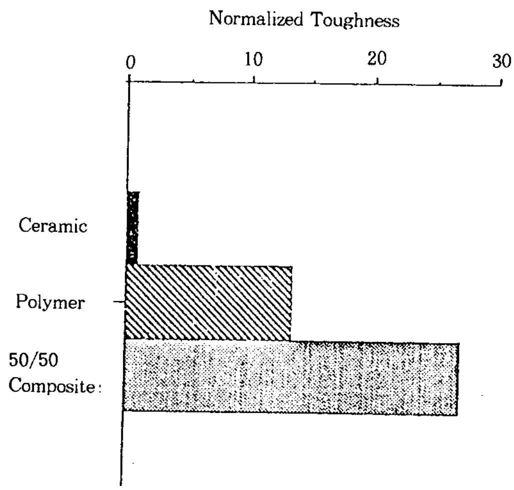


그림 4. Comparison of the normalized toughness of an interpenetrated composite(50:50 HEMA/SiO_2) with the individual ceramic and polymer components.[2]

은 hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 약 20% 첨가한 SIPN 복합체의 경우, 항복 강도는 835% 이상, 탄성 modulus는 140% 이상 증가한 것을 보여준다. **그림 4**는 HEMA를 50% 첨가함으로써 toughness가 향상된 결과를 나타낸 것이다.[2]

3.4 Porous Organic-Inorganic Hybrids

유기-무기 하이브리드를 만들어 무기성분의 T_g 이하 온도에서 유기물을 열분해시키면 매우 porous한 소재를 얻을 수 있다(**Scheme 5**).[2]

Saegusa 등은 수소결합을 할 수 있는 유기 고분자와 알콕시 실란 또는 알루미늄 알콕사이드를 처리하여 하이브리드를 얻고, 600-800 ℃에서 열처리하는 방법으로 표면적이 200-800 m^2/g 이르는 다공질체를 얻었다. 유기물의 중합도가 50일 때 가장 pore의 부피가 컸으며, starburst dendrimer를 사용하여 pore size를 조절하였다.[57] 그들은 또한 POZO의 양말단에 trimethoxysilyl group을 도입하여, POZO/SiO_2간 공유결합을 유도함으로써 균일한 복합체를 얻고, 600 ℃에서 소결하여 다공성 유리를 얻었다.

Mauritz 등은 실리카와 perfluorosulphone acid ionomer의 하이브리드를 membrane 형태로 만들었다. SiO_2의 함량이 충분히 높을 때 membrane의 기계적 특성이 대폭 향상되었다.[58]

Wey 등은 카본 섬유의 전구체로서 polyacrylonitrile (PAN)을 사용하고 TEOS/THF와 처리하여 실리카-카본 하이브리드를 얻는 연구를 진행하였다. 상용성을 증가시키기 위하여 acrylonitrile과 실란 I 의 공중합체를 사

표 2. 유기-무기 고분자 하이브리드의 응용 분야

관련 특성	응 용 분 야
기계적 특성	Hard coating, Fiber reinforced plastics
광학 특성	렌즈 : 고굴절 렌즈, 안경 렌즈, GRIN 통신 : Wave guide, Optical fibers, Micro lenses Hologram : 3D display, Memory
열특성	내열 소재, 적외선 반사용 박막 및 코팅
전자기 특성	LCD spacers, LCD substrate, LCD color filter Magnetic shield, Solar betteries(protective film), Resist
화학 및 생체·의학 특성	촉매 (자동차용, 중합용), 구조 제어 합성, Filter, 분리막, 인공 뼈 및 치아, Bioreactor
표면 특성	Anti-fog 코팅, 내오염 코팅, 내부식 코팅, 도료, 건축 및 건설용 코팅

용하였으며, 캐스팅 샘플을 780 ℃의 질소 분위기에서 열분해하여 카본 함유실리카 유리를 얻었다.[59]

또한 천이 금속 염을 함유한 하이브리드는 소성 후 천이 금속이 고르게 분산된 실리카 겔을 만드는데 쓰일 수 있으며, 이러한 천이 금속 분산 세라믹스는 가스나 용액 반응에 대해 효율이 높은 금속 담지 촉매로서 유용할 것으로 생각된다.

이상으로 유기-무기 고분자 하이브리드 특성에 대하여 간단히 살펴 보았다. 자세한 내용은 이 분야에 대한 총설이 많이 있으므로 참조하기 바란다.[1,2,60-69]

4. 응용 연구

유기-무기 고분자 하이브리드는 투명성이 우수하고, 내마모성과 내찰상성이 좋으며, 유연하다. 따라서 광학 소재, 도료 및 코팅, 전자 재료, 산소 차단막, 생체 적합성 소재, 다공질체 등 관련 특성에 따라 여러 분야에서 사용될 수 있다(**표 2**).[1] 이들 중 이미 상품화가 완료된 것이나 비교적 활발한 연구가 진행되고 있는 분야를 요약하면 **표 3**과 같다.[1]

이들 중에서 일본에서 최초로 상업화가 된 것은 도료와 코팅 분야이다. 이것은 정제과정을 거치지 않고도 쉽게 만들 수 있기 때문이다. 한편 국내에서는 LG화학이 최초로 sol-gel 하이브리드 제품의 상업화에 성공하여, 안경렌즈용 하드코팅, 내후성 코팅, 대전방지 코팅, anti-fogging 코팅 등의 각종 고기능 코팅 제품을 출시하였다.

일본, 미국, 유럽에서 연구되고 있는 하이브리드는 매우 종류가 다양하지만, 그 중에서 강력한 수소결합을 할 수 있는 유기 고분자와 TEOS를 사용하는 경우에 특별한 다른 전처리가 필요없이 쉽게 하이브리드를 만들 수 있어 주목된다. 이러한 하이브리드로는 POZO-실리카, PVP-실리카, 나일론-실리카, 우레아-실리카, 우레탄-실리카 등이 있다.

Saegusa 등은 이러한 하이브리드를 안경렌즈 소재 및 안경용 하드 코팅, LC spacer, 광경화형 소재, 가스 차

표 3. 유기-무기 고분자 하이브리드의 용도별 상품화 현황[1]

	Transparent materials													
	Eye lenses including hard coating	Contact lenses	Industrial lenses	Optical waveguides	Fine-patterning process	Paint and coatings	Anti-fogging	Conductive polymers	LC spacers	IC sealing materials and other electronics parts	Automotive parts	Oxygen-barrier films	Porous ceramics	Biomaterials
Polyamide-SiO_2[1)]	○			○	○	○			○			○	○	
Polyurethane-SiO_2												○		
Polyimide-SiO_2				△	△					○				
PMMA-, HEMA-, MSMA-SiO_2 or other metal oxide	○	○	○	○		●[2)]	○	○	●[2)]					○
Epoxide-SiO_2, TiO_2	○	○				●	○			●				
PEG-metal oxide					○		○	○					○	
PVAc-, PVA-PVF-SiO_2, Al_2O_3		○					○					○	○	
Nylon 6-Clay (intercalation compound)											●	●	○	

△ : research target, ○ : under development, ● : commercially available
1) Polyamide includes polymers containing amide groups such as POZO, PVP and nylon.
2) Acrylic resin-SiO_2 hybrid material.

단필름, 촉매담체, 다공질체의 용도로 연구 중이다. 이중 렌즈용 하드코팅이 가장 유망한 것으로 보이며, 광경화형 소재는 프린팅, 감광성 수지, UV 경화형 잉크 및 도료 등에 사용될 가능성이 있다. 그러나 다공질체는 고분자를 태워버려야 하므로 가격이 높아져서 아직 실용화 되기에는 이르다.

폴리이미드-실리카 하이브리드는 전자재료 및 항공재료에 잠재 시장이 있다. 그러나 현 단계에서는 하이브리드의 내열성이 폴리이미드 내열성에 비해 그다지 높지 않기 때문에 상용화가 되기 위해서는 획기적인 기술 발전이 필요하다.

PMMA-실리카 하이브리드는 주로 서구에서 광 도파로 및 기타 광학 재료의 용도로 개발되고 있으나 아직 연구 단계에 머무르고 있다. 실용화를 위해서는 건조시간과 수축 문제가 풀어야 할 숙제이며, 이를 해결하기 위한 방법으로 광경화형 하이브리드가 고려되고 있다.

5. 결 론

졸-겔 공정은 탄성체에서 강성이 큰 물질에 이르기까지 투명한 유기-무기 하이브리드를 만들 수 있는 방법이다. 유기-무기 하이브리드는 전자재료나 복합체 등 첨단기술 분야에 사용될 가능성이 높다. 관심의 대상이 되는 고분자는 주로 친수성 용매에 용해되거나 올리고머 상태의 전구체로부터 in situ로 중합될 수 있는 것들이다. 유기-무기 하이브리드가 유기 고분자와 세라믹 사이의 간격을 메꾸려면 열안정성이 특히 중요하기 때문에 고내열성 고분자가 특히 관심의 대상이 된다. TEOS는 실리콘수지 제조공정에서 부산물로 얻어지기 때문에 가격이 싸고, 액상에서 반응하기 때문에 조작이 쉬우며, 생성물이 안정성이 높은 초미립자 실리카라는 점 등이 졸-겔법의 장점이다.

위에서 언급한 바와 같이 하이브리드는 표면경도가 높고, 내열성, 내후성, 내용제성이 향상되기 때문에 코팅관계 분야에서 큰 발전이 기대된다. TEOS에 각종 천이금속 알콜사이드를 혼합해서 착색, 광 흡수, 전도성 부여 등의 기능화도 가능하다. 이 밖에도 상용화제로서의 가능성, 입체선택적 유기합성 촉매 등으로서의 사용 가능성도 검토되고 있다. 또한 천이 금속이 분산된 실리카 겔은 가스나 용액반응에 대해 효율이 높은 금속담지 촉매로서도 흥미롭다.

그러나 앞으로도 체계적으로 연구되어야 할 분야가 많은 바, 예를 들어 가수분해 속도의 제어 방법, 졸의 안정화, morphology를 정확하게 제어하는 법, 무기물 성분의 intra-connectivity를 향상시키는 법, 무기물 네트워크의 구조(branching 정도, 가교 밀도 등)를 조절하는 법, 유기 고분자를 개선하는 법(T_g, 가교 밀도, 관능기 등), phase간 공유결합을 일으키는 법 등에 대한 끊임없는 연구가 필요하다.[2] 또한 유기-무기물의 공통 용매로써 알콜을 사용하는 점도 문제가 될 수 있으며, Yamazaki 등과 같이 고분자 microsphere 입자 내에 TEOS를 강제 유화시킴으로써 공통 매체로 알콜을 사용하지 않는 방법[2] 등을 검토하는 것도 바람직하다.

앞으로 유기-무기 하이브리드는 신소재로서의 역할뿐 아니라, 고분자 학자와 세라믹 과학자 사이의 교류를 향상시킬 역할도 할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. "Organic-Inorganic Polymer Hybrids (Update-1)", Kansai Research Institute, Nov. 1996.
2. B. M. Novak, *Adv. Mater.*, **5(6)**, 422 (1993).
3. H. Schmidt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 327 (1984).
4. G. Philipp and H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 283 (1984).
5. H. Scholze, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 669 (1985).
6. D. Ravaine et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 210 (1986).
7. G. L. Wilkes et al., *ACS Polym. Prepr.*, **26**(2), 300 (1985).
8. H-H. Huang, G. L. Wilkes, and J. G. Carlson, *Polymer*, **30**, 2001 (1989).
9. "Organic-Inorganic Polymer Hybrids", Kansai Research Institute, May 1994.
10. T. Hino, K. Mochida, and S. Okamura, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 225 (1983).
11. P. B. Messermith and S. I. Stupp, *Polym. Prepr.*, **32**, 536 (1991).
12. C. J. T. Landry and B. K. Coltrain, *Polym. Prepr.*, **32**, 514 (1991).
13. *Chem. Tech. News*, **2**(1), 40 (1995).
14. S. Yano and N. Yanauchi, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **35**, 317 (1992).
15. I. A. David and G. W. Scherer, *Polym. Prepr.*, **32**, 530 (1991).
16. T. Saegusa, *J. Macromol. Sci., Chem. A*, **28**, 817 (1991).
17. L. J. Taylor, US Patent 3817911, 1974.
18. G. Tunker, H. Schmidt, and G. Philipp, Eur. Patent 281082, 1988.
19. H. Schmidt, *ACS Polym. Prepr.*, **28**, 102 (1987)
20. S. Kitamura, US Patent 4772660, 1988.
21. K. H. Hilterhaus, US Patent 4827005, 1989.
22. E. J. A. Pope et al., *J. Mater. Res.*, **4**, 1018 (1989).
23. B. Wang, G. L. Wilkes, J. C. Hedrick, B. C. Liptak, and J. E. McGrath, *Macromolecules*, **24**, 3449 (1991).
24. B. Wang et al., *Polym. Commun.*, **32**, 400 (1991).
25. A. Morikawa et al., *Polym. J.*, **28**, 107 (1992).
26. L. Mascia and A. Kioul, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 641 (1994).
27. A. Kioul and L. Mascia, *J. Non-Cryst. Solids*, **175**, 169 (1994).
28. J. L. Noell et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1177 (1990).
29. A. Morikawa et al., *Polym. J.*, **24**, 107 (1992).

30. Y. Imai et al., *Polymer J.*, **24**, 107 (1992).
31. Y. Imai et al., *Polymer J.*, **24**, 689 (1992)
32. M. Fujita and K. Honda, *Polym. Commun.*, **30**, 200 (1989).
33. K. Honda et al., *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. and Technol.*, **135**, 315 (1988).
34. M. Gill et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2**, 108 (1991).
35. C. J. Wung et al., *Polymer*, **32**, 605 (1991).
36. Y. Chujo, E. Ihara, S. Kure, K. Suzuki, and T. Saegusa, *ACS Polym. Prep.*, **31**(1), 59 (1990).
37. J. E. Mark, C-Y. Jiang, and M-Y. Tang, *Macromolecules*, **17**, 2613 (1984).
38. H. Huang, B. Orler, and G. Wilkes, *Polymer Bull.*, **14**, 557 (1985); H. Huang, B. Orler, and G. Wilkes, *Macromolecules*, **20**, 1322 (1987); R. Glaser and G. Wilkes, *Polym. Bull.*, **19**, 51 (1988); H. Huang and G. Wilise, *Polym. Bull.*, **18**, 455 (1987); H. Huang and G. Wilkes, *Polymer*, **30**, 2001 (1989).
39. G. L. Wilkes, B. Orler, and H.-H. Huang, *ACS Polym. Prepr.* **26**, 300 (1985).
40. H.-H. Huang, B. Orler, and G. L. Wilkes, *Macromolecules*, **20**, 1322 (1987).
41. Y.-P. Ning. M.-Y. Tang, C.-Y. Jiang, J. E. Mark, and W. C. Roth, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3209 (1984).
42. S. J. Clarson and J. E. Mark, *Polym. Commun.*, **30**, 275 (1989).
43. K. A. Mauritz and C. K. Jones, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1401 (1990).
44. Y. Chujo, *New Materials*, **11**, 68 (1992).
45. S.-B. Wang, J. E. Mark, *Polym. Bull.*, **17**, 271 (1985).
46. J. E. Mark and S.-B. Wang, *Polym. Bull.*, **20**, 443 (1988).
47. S.-B. Wang and J. E. Mark, *ACS Polym. Prepr.*, **32**, 523 (1991).
48. R. H. Glaser and G. L. Wilkes, *Polym. Bull.*, **19**, 51 (1988).
49. B. Wang et al., *ACS Polym. Prepr.*, **32**, 521 (1991).
50. H. Schmidt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 327 (1984).
51. Y. Wei, R. Bakthavatchalam, and C. K. Whitecar, *Chem. Mater.*, **2**, 337 (1990).
52. H. Schmidt and G. Philipp, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 283 (1984).
53. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 419 (1989).
54. H. Schmidt and B. Seiferling, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73**, 739 (1986).
55. M. W. Ellsworth and B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2756 (1991).
56. B. M. Novak and C. Davies, *Macromolecules*, **24**, 5481 (1991).
57. T. Saegusa and Y. Chujo, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **64**, 1 (1992).
58. K. A. Mauritz and R. M. Warren, *Macromolecules*, **22**, 1730 (1989).
59. Y. Wey, D. Yang, and L. Tang, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 273 (1993).
60. L. Mascia, *TRIP*, **3**(2), 61 (1995).
61. S. Yamazaki, *Petrotech*, **15**(2), 156 (1992).
62. S. Yano, *The Plastics*, **39**(5), 47 (1993).
63. Y. Chujo and T. Saegusa, *New Ceramics*, **12**, 43 (1992)
64. M. Toki et al., *Plastic Age*, p. 1. Oct. 1995.
65. T. Ohnake et al., *Plastic Age*, p. 1, Nov. 1995.
66. J. D. Mackenzie, *ACS Symposium Series*, **585**, 226 (1995).
67. B. M. Novak, *ACS Symposium Series*, **585**, 86 (1995).
68. M. Takayanagi, *Japan Plastics*, **46**, 18 (1996).
69. S. Sakka, *Chem. Tech. News*, **4**(2), 54 (1997).