

주기적인 메조포러스 유기실리카/고분자 복합재료 제조

이 돈 · 서길수[†]

영남대학교 디스플레이응용화학공학부

(2009년 12월 10일 접수, 2010년 2월 5일 수정, 2010년 2월 10일 채택)

Preparation of Periodic Mesoporous Organosilica/Polymer Composite

Li Dun and Gil Soo Sur[†]

School of Display & Chemical Engineering,

Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

(Received December 10, 2009; Revised February 5, 2010; Accepted February 10, 2010)

초록: 비스트리에톡시시릴에탄(bis(triethoxy silyl) ethane)을 전구체로 도데실 트리메틸암모늄 브로마이드(dodecyl trimethyl ammonium bromide), 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(cetyl trimethyl ammonium bromide), 그리고 옥타데실 트리메틸암모늄 브로마이드(octadecyl trimethyl ammonium bromide)를 구조유도체로 사용하여 주기적인 메조포러스 유기실리카(periodic mesoporous organosilicas) (PMO)를 합성하였다. 합성된 PMO의 경우 구조유도체로서 사용한 계면활성제의 알킬기가 증가할수록 PMO의 표면적과 기공부피가 감소하였으나 기공의 직경에는 영향이 없었다. 그리고 합성된 PMO에 폴리에틸렌을 삽입한 결과 사용한 구조유도체의 알킬기의 크기에 따라서 폴리에틸렌의 삽입과정에 많은 영향이 있었으나, 폴리(에틸렌 옥사이드)의 경우 합성된 PMO의 특성에 영향이 거의 없음을 XRD와 DSC로 확인하였다. 또한, 고분자의 열안정성을 확인한 결과 PMO에 삽입된 고분자의 열분해 온도가 증가함을 알 수 있었다.

Abstract: Periodic mesoporous organosilicas (PMO) were synthesized using bis(triethoxy silyl) ethane (BTEE) as the precursor and dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTMA), cetyl trimethyl ammonium bromide (CTMA), and octadecyl trimethyl ammonium bromide (ODTMA) as the templating agents. The surface area and pore volume of PMO decrease with the increasing of chain length of templating agents. However, the chain length of templating agents almost has no effect on the pore diameter of PMO. From the XRD and the DSC experiments, we found that the chain length of surfactants using as the templating agents has an effect on the melting transition of polyethylene. But it has no effect on the melting transition of poly(ethylene oxide). The results of TGA prove that the thermal decomposition temperature of polymer which was penetrated into PMO was increased.

Keywords: periodic mesoporous organosilicas, polyethylene, poly(ethylene oxide), organic-inorganic composite.

서 론

유기-무기 나노복합재료의 특성과 제조 등에 대해서도 최근에 많은 관심을 보이고 있다.^{1,2} 특히, 고분자 물질이 분자 크기의 단일 층 구조로 무기물질의 기공에 형성되어 있어, 그 고분자의 특성에 많은 관심이 되고 있다.³ 이러한 재료는 고분자를 제한된 구조에 삽입하는 방법과 단량체를 제한된 구조에 삽입 및 중합하여 얻을 수 있다.³ 1992년 mobil 사 과학자들에 의해 처음 합성된^{4,5} 메조포어 분자체(mesoporous molecular sieve)인 MCM-41은 기존의 분자체가 13 Å 이하의 기공 직경(pore diameter)를 가지는데 비하여 20~100 Å 이상의 균일한 메

조포어 영역의 기공과 넓은 표면적을 가지고 있어 미세기공(micropore)을 가진 제올라이트에서 가능하지 못했던 큰 분자들에 대한 촉매와 흡착제 및 크로마토그래피의 충전 물질로 사용될 수 있기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다.⁶⁻⁸ 특히, 메조포러스 물질의 기공조절이 가능하게 됨에 따라 메조포러스 물질에 관한 연구가 많이 되고 있다. 1999년도에 periodic mesoporous organosilicas (PMO)라고 부르는 무기-유기 하이브리드 소재가 개발되었다.⁹⁻¹¹ 이 소재는 실리카 매트릭스에 공유결합으로 균일하게 분포되어 있는 지방족, 방향족, 또는 고리방향족 같은 유기기를 포함하고 있다. 이러한 물질은 유기 전구체로서 $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ 를 다양한 형태의 계면활성제 존재 하에서 가수분해와 축합반응으로 얻을 수 있다. 특히, 여기에 사용하고 있는 계면활성제는 4차 알킬암모늄 염형태의 양이온 계면활성제와 비이온 형태

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gssur@yumail.ac.kr

의 triblock 형태의 공중합체 형태 등 다양하게 사용하고 있으며, 이들의 종류에 따라서 합성된 PMO의 기공 크기에 많은 영향이 있다고 보고되고 있다.^{12,13} 본 연구실에서도 bis(triethoxy silyl) ethane(BTEE)와 계면활성제를 이용하여 PMO를 합성한 결과 계면활성제의 종류로부터 PMO의 기공 크기를 조절하였다.¹⁴ 즉, 계면활성제의 사슬 길이가 증가함에 따라 PMO의 기공크기가 증가하였으며, 이러한 결과는 PMO의 표면적 감소와 pore volume이 감소하는 결과를 보였다. 이러한 PMO는 촉매,¹⁵ 처리(water purification),¹⁶⁻¹⁹ 입자 합성 등에 많이 응용되고 있는데, PMO는 전구체의 종류와 계면활성제의 종류 등에 따라서 그 특성이 다양하기 때문에 아직도 전구체에 관한 연구 등이 많이 보고되고 있다.¹⁶

본 연구에서는 전구체로서 bis(triethoxy silyl) ethane(BTEE)를, 그리고 계면활성제로 octadecyl trimethyl ammonium bromide(ODTMA), cetyl trimethyl ammonium bromide(CTMA), dodecyl trimethyl ammonium bromide(DTMA)를 각각 사용하여 합성된 PMO의¹⁴ 기공에 polyethylene와 poly(ethylene oxide)을 삽입하여 고분자/PMO 복합재료를 제조하여, 제조된 PMO의 기공에 고분자를 압축 및 용융으로 고분자의 삽입 과정을 연구하였다. 계면활성제 종류에 따라서 합성된 각각의 PMO에 고분자 삽입과정에서 미치는 영향과 고분자의 열적거동과 열안정성 등에 대하여 연구하였다. 고분자 복합재료의 구조적 특성으로서 나노크기의 공간에 삽입된 고분자의 열적거동은 매우 상이한 거동을 보이고 있으며, 이러한 사실을 DSC와 TGA로 관찰 비교하였다.

실 험

재료. Tetraethyl orthosilicate(TEOS), octadecyl trimethyl ammonium bromide(ODTMA), cetyl trimethyl ammonium bromide(CTMA), dodecyl trimethyl ammonium bromide(DTMA), polyethylene(PE) (Mw=3000000~4000000), poly(ethylene oxide)(PEO) (Mw=900000)은 Aldrich에서, bis(triethoxy silyl) ethane(BTEE)은 Gelest, Inc.에서, sodium hydroxide, hydrochloric acid, sulfuric acid는 덕산화학에서 구매하여 사용하였다.

PMO 합성 및 고분자/PMO 복합재료 제조. 계면활성제(DTMA, CTMA, ODTMA), H₂O, NaOH가 섞여 있는 용액을 강하게 교반하며 BTEE를 천천히 넣는다. 이때, BTEE : 계면활성제 : NaOH : H₂O의 몰비는 1 : 0.57 : 2.36 : 3.53이다. 혼합 용액을 90 °C로 가열하여 24 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 계면활성제를 제거하여 PMO를 합성하였다.¹⁴ 합성된 PMO와 고분자를 9:1의 질량비로 섞은 후, 상온에서 약 1분간 2000 psi 압력으로 눌러 pellet을 만든 후 PE는 150 °C, 그리고 PEO는 125 °C의 오븐에 두어 고분자를 PMO의 기공에 삽입하였다.

분석. X-선 회절패턴은 Cu K α radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 나노복합재료의 X-선 회절 패턴을 얻었으며 TEM용 사진은 가속전압 75 kV가 인가된 TEM(Hitachi, H-600)으로부터 얻었다. PMO의 미세한 구조를 SEM(Hitachi, S-4200)로 관찰하였다. DSC 분석용 나노복합재료(2.0-2.5 mg)를 먼저 알루미늄 샘플 pan에 넣고 봉합한 후, 질소(50 mL/분)하에서 DSC(Polymer Laboratories, DSC

700)로 승온속도 10 °C/min으로 올리면서 분석하였고 보정은 Indium (m.p: 156.6 °C, ΔH_m : 28.42 J/g)을 사용하였다. 질소 환경하에서 나노복합재료를 TGA(SDT, Q60)로 승온속도 10 °C/min으로 올리면서 분석하였다. 그리고 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 질소 흡착 실험은 Quantachrome Autosorb를 사용하여 77 K에서 비표면적을 측정하였다.

결과 및 토론

일반적으로 메조포어한 물질의 기공의 크기는 XRD로 확인할 수 있다. 즉, 기공의 센터와 센터 사이의 반복 거리 a_0 는 d_{100} 을 이용하여 구할 수 있다. 반복 거리 a_0 는 $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ 으로서 기공의 직경은 반복거리 a_0 에서 기공의 벽의 두께를 빼면 된다. 그리고 PMO의 질소 흡착 실험으로 PMO의 표면적을 실험 후 메조포러스 물질의 표면적 $S = 2 V_p/r$ 의 식으로부터 PMO의 직경을 계산하였다. 여기서, V_p 는 pore volume이며 r 은 기공의 반지름이다. 따라서, 계면활성제 종류에 따른 PMO의 기공 특성을 확인하기 위하여 합성된 PMO를 XRD로 관찰하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 계면활성제로서 DTMA를 사용하여 합성한 PMO의 $d_{100} = 4.13$ nm, CTMA의 경우 $d_{100} = 4.65$ nm, 그리고 ODTMA의 경우 $d_{100} = 5.19$ nm임을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 PMO 기공의 두께 및 직경을 계산하여 Table 1에 나타내었다. 표에서 보는 것과 같이 계면활성제의 종류에 따른 PMO 기공의 직경에는 영향이 거의 없음을 알 수 있으나, PMO 기공의 두께

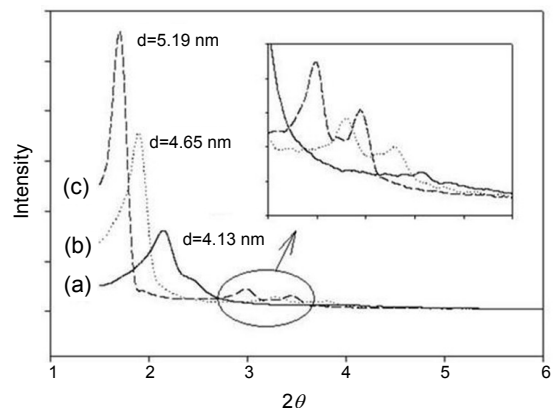


Figure 1. X-ray diffraction patterns of PMO synthesized with (a) DTMA; (b) CTMA; (c) ODTMA.

Table 1. Properties of PMO Particle Synthesized with (a) DTMA, (b) CTMA and (c) ODTMA

Surfactant	d_{100} (nm)	a_0^a (nm)	d^b (nm)	t^c (nm)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V (cm ³ g ⁻¹)
DTMA/PMO	4.13	4.76	2.09	2.66	851	0.892
CTMA/PMO	4.65	5.37	2.10	3.27	826	0.870
ODTMA/PMO	5.19	5.99	2.08	3.91	752	0.784

d_{100} : (100) spacing, a_0 : cell parameter, d : pore diameter, t : wall thickness, S_{BET} : BET surface area, V : pore volume. ^aCalculated using the equation $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$. ^bPore size distribution by desorption branch (BJH). ^cCalculated by $a_0 - d$.

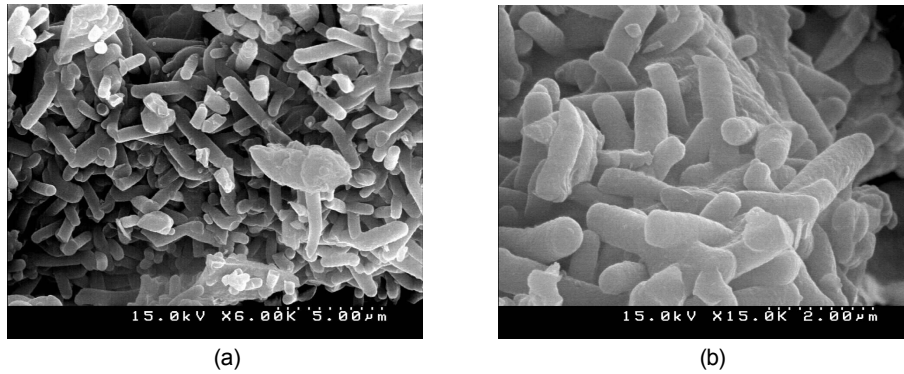


Figure 2. SEM images of PMO particle synthesized with CTMA: (a) 6000; (b) 15000 magnification.

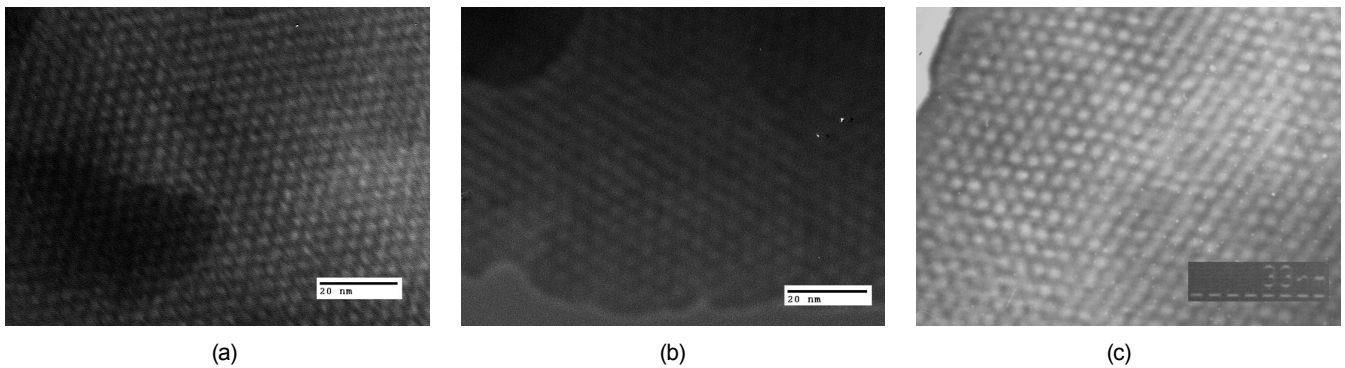


Figure 3. TEM images of PMO synthesized with (a) DTMA; (b) CTMA; (c) CCODTMA.

와 표면적, 그리고 pore volume는 알킬그룹이 증가할 수록 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 PMO의 합성에 있어서 계면활성제는 PMO의 기공을 조절할 수 있다. 특히, 사용하는 계면활성제의 알킬기가 클수록 PMO의 a_0 가 증가한다고 보고하고 있다.²⁰ 본 연구에서는 알킬기가 증가할수록 합성된 PMO의 a_0 는 증가함을 보여주고 있으나 PMO의 기공 두께와 표면적은 감소함을 보여주고 있다.

그리고 합성된 PMO를 SEM으로 관찰하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 합성된 입자의 형태는 직경이 0.1–1 μm 그리고 길이는 1–5 μm 이내의 막대모형의 입자임을 알 수 있다.

그리고 TEM으로 관찰한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 주기적으로 일정한 형태의 메조포어한 물질임을 잘 보여주고 있다. 다음은 합성된 PMO의 기공에 고분자를 삽입하였다. 고분자가 PMO의 메조포어에 삽입된 고분자 사슬은 PMO의 좁은 공간에서 고분자의 재배열이 제한적이기 때문에 비결정성을 나타내기 때문에 PMO의 메조포어에 삽입된 고분자 사슬의 결정성 특성 피크 및 용융점이 없다고 보고하고 있다.²¹ 이에 본 연구에서는 알킬기가 다른 계면활성제를 이용하여 합성된 PMO의 기공에 고분자를 삽입하여, 고분자의 삽입과정과 특성에 대하여 연구하였다. 우선 합성된 ODTMA/PMO에 polyethylene를 삽입한 결과를 XRD로 관찰하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

그림에서 보는 것과 같이 PE가 삽입되기 전에는 2θ 값이 20–25°에서 PE의 결정성 피크를 관찰할 수 있으나, 고분자가 삽입됨에 따라서 PE의 결정 특성 피크가 사라짐을 알 수 있다. 이것은 결정성 PE

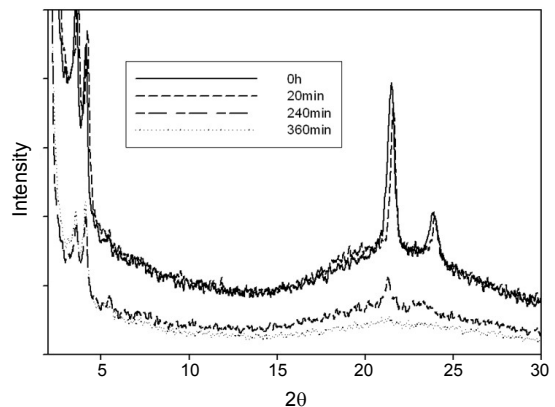


Figure 4. X-ray diffraction patterns of PE penetrated PMO synthesized with ODTMA as a function of the heating time at 150 °C.

가 PMO의 기공에 삽입되었음을 보여주며, 또한 기공에 삽입된 PE는 비결정성임을 알 수 있다. 그리고 PE가 PMO의 기공에 완전히 삽입되는데 걸리는 시간은 360분임을 보여 주고 있다. ODTMA/PMO에 PEO를 삽입한 결과는 Figure 5에 나타내었다. 역시 삽입되지 않은 PEO의 결정 특성 피크의 2θ 값이 19.1°와 23.14°에서 나타나고 있으며, PEO가 삽입됨에 따라서 PEO의 결정성 피크가 없어지다가 약 60분이 지나면 완전히 사라짐을 알 수 있다. 위의 결과로부터 PE 보다 PMO의 기공에 용융 삽입이 용이함을 알 수 있는데, 이러한 결과는 고분자의 특성과 분자량 등의 요인이 있을 것으로 판단된다. 그리고 다른

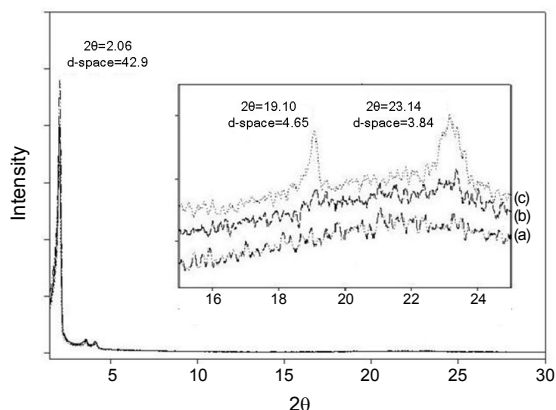


Figure 5. X-ray diffraction patterns of PEO penetrated PMO synthesized with ODTMA as a function of the heating time: (a) 0 min; (b) 20 min; (c) 60 min at 125 °C.

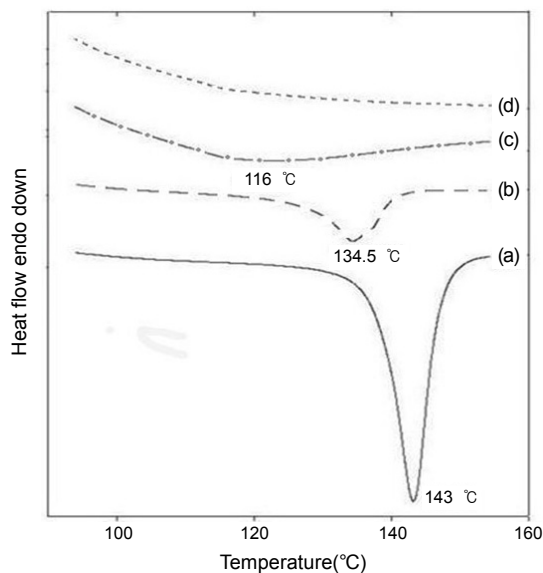


Figure 6. DSC curves of PE penetrated PMO synthesized with DTMA as a function of the heating time: (a) 0 min; (b) 20 min; (c) 240 min; (d) 360 min at 150 °C.

계면활성제로 합성한 PMO의 경우도 ODTMA의 경우와 유사한 결과를 보여주고 있었다.

PMO의 기공에 삽입되는 과정을 고분자의 용융점을 확인함으로써 확인할 수 있다. 이에 DTMA/PMO에 PE를 삽입하는 과정을 DSC로 관찰하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 고분자가 삽입되지 않을 경우 T_m 이 143 °C임을 알 수 있으며, 20분 후에는 고분자의 T_m 이 134.5 °C, 240분 후에는 116 °C, 그리고 360분이 지나면 PE의 T_m 이 사라짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 고분자가 PMO의 기공에 삽입되는 과정에서 PMO의 기공에 삽입된 고분자는 비결정체이며, 이는 삽입되는 시간이 증가할수록 비결정체 고분자가 증가하기 때문에 삽입되지 않은 결정체 고분자의 사슬 길이가 적어지기 때문에 고분자의 T_m 이 줄어들며, 결국 고분자가 완전히 삽입되면 비결정체 고분자가 되어 T_m 이 완전히 사라지기 때문이다.

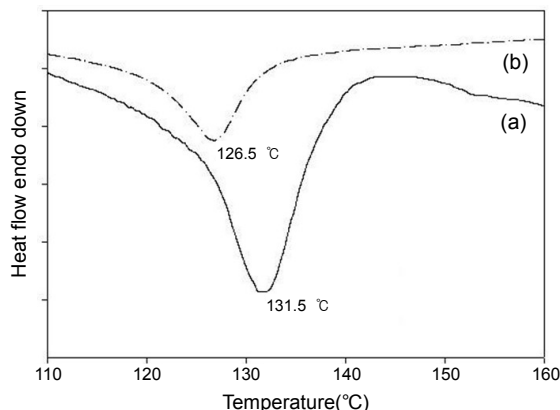


Figure 7. DSC curves of PE penetrated PMO synthesized with (a) ODTMA; (b) DTMA at 150 °C for 30 min.

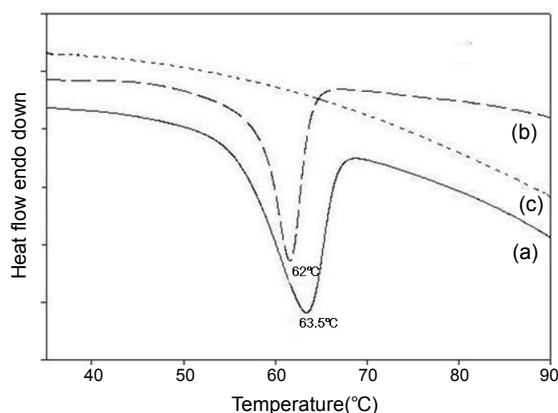


Figure 8. DSC curves of PEO penetrated PMO synthesized with DTMA as a function of the heating time: (a) 0 min; (b) 30 min; (c) 60 min at 125 °C.

그리고 DTMA/PMO와 ODTMA/PMO에 PE를 각각 삽입시켜 계면활성제에 의한 영향을 관찰하기 위하여 30분 동안 150 °C에서 삽입시켜 DSC로 관찰한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 DTMA/PMO의 경우가 ODTMA/PMO의 경우보다 PE의 삽입이 용이함을 알 수 있다. 즉, DTMA/PMO의 경우 T_m 이 낮으며 흡열피크의 면적이 줄어들음을 알 수 있다. 이것은 DTMA를 이용하여 합성한 PMO의 pore volume가 크기 때문에 보다 고분자인 PE가 쉽게 삽입되기 때문으로 판단된다.

DTMA/PMO에 PEO를 삽입하는 과정을 DSC로 관찰하여 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 고분자가 삽입되지 않을 경우 T_m 이 63.5 °C임을 알 수 있으며 30분 후에는 고분자의 T_m 이 62 °C, 그리고 60분이 지나면 PEO의 T_m 이 사라짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 PE 결과와 유사한 결과를 보여주고 있다. XRD의 결과와 같이 고분자 PE보다는 60분 이내에 고분자의 삽입시간이 줄어들음을 보여주고 있다.

그리고 DTMA/PMO와 ODTMA/PMO에 PEO를 각각 삽입시켜 계면활성제에 의한 영향을 관찰하기 위하여 30분 동안 125 °C에서 삽입시켜 DSC로 관찰한 결과를 Figure 9에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 DTMA/PMO의 경우가 ODTMA/PMO의 경우보다 PEO

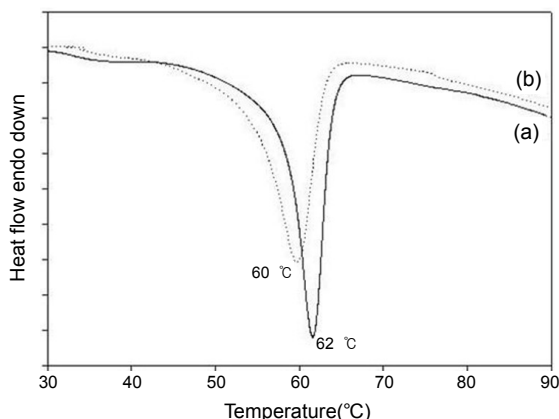


Figure 9. DSC curves of PEO penetrated PMO synthesized with (a) ODTMA; (b) DTMA at 125 °C for 30 min.

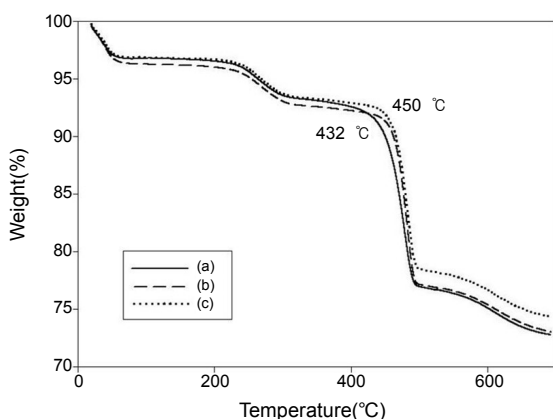


Figure 10. TGA curves of PE penetrated PMO synthesized with ODTMA for (a) 20 min; (b) 240 min; (c) 360 min at 150 °C.

의 삽입이 용이함을 알 수 있으나, PE에 비하여 PEO의 삽입과정이 PMO의 종류에 의한 영향이 적음을 알 수 있다. 따라서 PMO와 고분자의 특성에 따라 고분자의 삽입에 미치는 영향이 있음을 알 수 있다.

다음은 PMO의 기공에 삽입된 고분자의 열안정성을 관찰하기 위하여 TGA로 분석하여 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 210 °C에서 무게감량은 계면활성제가 분해되는 것이며 PMO에 삽입되지 않은 고분자의 경우 432 °C에서 열분해가 일어나며, 그리고 PMO에 삽입된 PE는 450 °C에서 열분해가 일어남을 알 수 있다. 따라서 PMO에 삽입된 PE의 열안정성이 우수함을 보여주고 있다.

결 론

구조 유도체로서 알킬기의 사슬길이에 따른 합성된 PMO의 표면적과 기공 부피는 알킬기의 사슬길이가 증가할수록 감소하였으나 기공의 직경에는 영향이 거의 없었다. 합성된 입자의 형태는 직경이 0.1~1 μm 그리고 길이는 1~5 μm 이내의 막대모형의 입자임을 알 수 있었다. 그리고 합성된 PMO에 고분자인 PE와 PEO를 용융 삽입하였다. PE의 경우 완전히 삽입되는데 걸리는 시간이 360분이었으며 PEO의 경우 60분으로 PE 보다 쉽게 삽입되었다. 그리고 PE의 경우 합성된 PMO의 종류에 따라서 삽입되는 과정의 시간과 용융열 등에 많은

영향이 있었으나 PEO의 경우 영향이 적었음을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 합성된 PMO의 특성과 삽입시키고자 하는 고분자의 특성에 영향이 있기 때문이다. 또한 고분자의 열안정성을 확인한 결과 PMO에 삽입된 고분자의 열분해 온도가 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2007년도 영남대학교 학술연구조성비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. E. Mark, C. Y.-C. Lee, and P. A. Bianconi, Editors, *Hybrid Organic-Inorganic Composites*, American Chemical Society, Washington, Vol **585** (1995).
2. R. Krishnamoorti and R. A. Vaia, *Polymer nanocomposites: synthesis, characterization, and modeling*, American Chemical Society, Washington, Vol **804** (2002).
3. H. L. Frisch and J. E. Mark, *Chem. Mater.*, **8**, 1735 (1996).
4. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
5. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
6. S. Hitz and R. Prins, *J. Catal.*, **168**, 194 (1997).
7. W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, and T. J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor.*, **27**, 19 (1999).
8. X. S. Zhao, G. Q. Lu, and G. J. Miller, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2075 (1996).
9. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999).
10. B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 3302 (1999).
11. T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999).
12. O. Muth, C. Schellbach, and M. Fröba, *Chem. Commun.*, 2032 (2001).
13. J. Morell, G. Wolter, and M. Fröba, *Chem. Mater.*, **17**, 804 (2005).
14. D. J. Kim, S. G. Lyu, K. S. Bae, T. J. Lee, and G. S. Sur, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1076 (2003).
15. M. Jia, A. Seifert, and W. R. Thiel, *Chem. Mater.*, **15**, 2174 (2003).
16. X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, and K. M. Kemner, *Science*, **276**, 923 (1997).
17. C. Liu, N. Naismith, L. Fu, and J. Economy, *Chem. Commun.*, 1920 (2003).
18. C. Liu, N. Naismith, L. Fu, and J. Economy, *Chem. Commun.*, 2472 (2003).
19. C. Liu, J. B. Lambert, and L. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6452 (2003).
20. P. Y. Feng, X. H. Bu, and David J. Pine, *Langmuir*, **16**, 5304 (2000).
21. D. Li and G. S. Sur, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 5 (2009).