

## 저 유전 물질로의 적용을 위한 다중 블럭 공중합체 PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol)의 제조에 관한 연구

황소희, 마성원\*, 황승상\*, 홍순만\*, 이응찬\*\*, 김수현\*, 김광웅\*, 최창균,  
 \*서울대학교 응용화학부, 한국과학기술원(KIST)\*, (주)인터실리콘\*\*

### A Study on the Synthesis of PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol) Multi Block Copolymer for Application of Low k Material

S.H. Hwang, S. Ma\*, S.S. Hwang\*, S.M. Hong\*, E.C. Lee\*\*, S.H. Kim\*  
 K.U. Kim\*, C.K. Choi

Seoul National University, Korea Institute of Science and Technology\*, Intersilicone Corp.\*\*

#### 서론

일반적으로 유기 고분자는 가볍고, 유연하며, 인성이 있고 성형성이 우수하다. 반면, 유리나 실리카 겔과 같은 무기 세라믹은 내열성, 탄성, 표면강도, 투명성 등이 우수하다. 유기-무기 하이브리드는 각각의 장점을 극대화 시켜 우수한 물성을 지닌 재료로의 개발이 기대되므로 이들을 조합하여 새로운 재료를 창출하려는 노력이 계속 이어지고 있다[1, 2]. 폴리실세스키옥산은 GE사의 Brown 등[3]에 의해 처음으로 합성된 이래, Owens Illinois에서 Glass Resin이란 이름으로 상품화되었으나, 고분자 구조 제어 및 분자량 조절, 고분자량화가 어려워 현재까지 산업용 소재에의 직접 응용에는 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 폴리실세스키옥산은  $\text{RSiO}_{3/2}$ 의 실험식을 지닌 물질을 총칭하는 것으로서 정확한 구조 분석은 현재까지 밝혀지지 않았지만 불규칙(random), ladder, cage, 부분(partial) cage 구조일 것으로 추정되고 있다. 이에 반해 본 연구실에서 개발된 고 규칙성 폴리페닐실세스키옥산(PPSQ)은 2.6~2.9의 낮은 유전상수, 450°C 이상의 높은 열 안정성, 낮은 흡습성, 낮은 열팽창계수 등의 탁월한 성능을 지닌 rigid-rod double chain을 가진 ladder 구조의 고분자이다[4]. 그러므로, 말단 반응성기를 지니는 유연한 유기 고분자를 PPSQ에 화학 결합적으로 도입하면 미세상분리(micropase separation)에 의해 층상(lamellar), 원통형(cylinder), 구형(sphere) 등의 구조가 생성된다[5]. 최근 정보전자, 전기부품 분야 중 가장 주목을 받고 있는 이동 통신 및 컴퓨터 관련 분야에서는 부품의 고주파화와 소형화가 큰 목표이며, 이를 위해서는 낮은 유전손실을 갖는 고주파 유전 물질의 개발이 요구되므로 유전 상수를 낮추고자 하는 여러 가지 연구들이 행해져 왔다. 그 중에서도 가장 주목받고 있는 연구 분야는 유전 상수가 1인 공기를 이용하여 기공을 갖는 구조를 형성시켜 유전 상수를 낮추는 방법이다[6, 7]. 이처럼 유기-무기 하이브리드에서 열적으로 불안정한 유기 고분자는 분산상을 이루게 되고, 이 부분을 열 분해시켜 기공을 도입하면 저 유전 물질을 얻을 것으로 기대된다. 본 연구는 열적으로 안정한 무기 고분자인 PPSQ와 열적으로 불안정한 고분자인 유기 고분자 P(DLLA)(1-dodecanol)을 다양한 조성별로 화학 결합시켜 다중 블럭 공중합체를 제조함으로써 다양한 형태 구조학적 특성을 관찰하고, 더 나아가 이를 열 분해하여 기존의 블렌드보다 더 균일하고 작은 크기의 기공을 얻음으로써 궁극적으로는 더욱 더 낮은 저 유전 물질을 제조하는 데 그 목표가 있다.

#### 실험

##### 1. 기기 및 시약

phenyltrichlorosilane(PTS)과 chlorotrimethylsilane(CTS)은 Aldrich사에서 구입했고, 정제 없이 사용했다. trichloroacetic acid(TCA)는 Kanto Chemical사에서, 수산화칼륨은 JUNSEI사에서 구입했다. 벤젠과 hexane은 동양화학에서 구입했고, 벤젠은 사용하기 전 금속 나트륨

하에 정제한 후 사용하였다. 그 외의 시약들은 정제 없이 사용하였다. 합성한 화합물의 NMR 스펙트럼은 Varian Gemini-200을 이용하여 얻었으며, TGA는 Du Pont TA-201을 이용하였다.

## 2. 실험 방법

PPSQ는 이전에 논문으로 발표된 방법으로 합성하였다[4]. 먼저 PTS를 0°C 이하에서 가수 분해한 후 그 초기 가수 분해물을 소량의 수산화칼륨이 함유된 벤젠에 용해시켰다. 이 용액을 110°C에서 48시간동안 환류시켰다. 반응물을 5B 여과지로 감은 후 다량의 메탄올에 떨어뜨려 침전 시킨 후 진공 건조하여 PPSQ를 얻었다. 이 PPSQ의 silanol capping반응은 이전의 문헌에 토대로 수행했고, PPSQ의 분자량은 이를 기준으로 추정했다. P(DLLA) (1-dodecanol)은 D,L-lactide acid와 1-dodecanol을 벌크 중합을 이용해 제조하였다. 다중 블록 공중합체인 PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol)은 Figure 1과 같이 제조하였다. 먼저 PPSQ와 P(DLLA)(1-dodecanol)을 각각 벤젠에 녹였다. 질소 기류 하에서 P(DLLA)(1-dodecanol)이 녹아 있는 용액에 TCA를 소량 첨가한 후 자기 혼합용 bar로 계속 저어주었다. 여기에 PPSQ가 녹아있는 용액을 5B 여과지로 감은 후 매우 느린 속도로 적가시켰다. 이 반응물을 자기 혼합용 bar로 계속 저어주면서, 온도를 90°C까지 서서히 증가시킨 후 그 온도에서 30시간동안 환류시켰다. 반응이 끝난 후 5B 여과지를 감은 후 다량의 hexane에 떨어뜨려 침전시킨 후 상온에서 진공 건조하여 다중 블록 공중합체인 PPSQ-*b*-P(DLLA) (1-dodecanol)을 얻었다. 합성된 다중 블록 공중합체들을 POLYMER 1, POLYMER 2, POLYMER 3으로 명명하였고, 각각을 구성하는 고분자의 분자량과 질량 백분율을 Table 1에 나타내었다.

## 결과 및 토론

다중 블록 공중합체인 PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol)은 PPSQ와 TCA, P(DLLA) (1-dodecanol)의 반응으로 합성되었다. Figure 2의 (a)는 PPSQ의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. PPSQ의 hydroxyl group은 1.6ppm 근처에서 관찰되었다. Figure 2의 (b), (c), (d)는 각각 합성된 다중 블록 공중합체인 PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸다. 그림 2에서 알 수 있듯이 PPSQ의 hydroxyl group이 합성 후에 없어졌음을 알 수 있다. 이를 통해 반응이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또, PPSQ의 초기 반응량이 줄어들수록 합성된 PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol)에서의 PPSQ의 함량도 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 즉 초기에 예상했던 PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol)에서의 PPSQ와 P(DLLA)(1-dodecanol)의 함량비가 <sup>1</sup>H-NMR에서의 적분비와 일치함을 알 수 있었다. 아울러 FT-IR로도 합성유무를 확인할 수 있었다. Figure 3은 TGA 측정 결과이다. Figure 3의 (a)로부터 PPSQ는 400°C부터 분해가 일어나고, PPSQ의 hydroxyl group은 150°C 근처에서 분해가 일어남을 확인할 수 있다. 그림 3의 (e)로부터 P(DLLA)(1-Dodecanol)은 300°C에서 완전히 분해한다는 것을 확인할 수 있다. 반면 합성된 PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol)의 경우 PPSQ의 hydroxyl group 분해 온도인 150°C 근처에서의 분해 거동이 관찰되지 않았고, 이는 PPSQ의 hydroxyl group이 존재하지 않는다는 의미가 되어 다중 블록 공중합체인 PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol)의 합성되었음을 증명해 주는 결과라 할 수 있다. Figure 3의 (b), (c), (d)는 각각 합성된 다중 블록 공중합체인 PPSQ-*b*-P(DLLA) (1-dodecanol)의 TGA 거동을 나타내는 것으로서 200°C에서 400°C 사이의 분해되는 물질은 PPSQ-*b*-P(DLLA) (1-dodecanol)에서의 P(DLLA)(1-dodecanol)이다. (b)의 POLYMER 1은 10%, (c)의 POLYMER 2는 50%, (d)의 POLYMER 3은 69%의 P(DLLA)(1-dodecanol)을 포함하고 있음을 TGA 결과로도 확인할 수 있어 Table 1에서의 초기 질량 백분율과도 일치함을 알 수 있다. 아울러 Figure 3으로부터 PPSQ의 함량이 높아짐에 따라 초기 열분해 시작 온도가 상승함을 알 수 있다. 이는 P(DLLA)(1-dodecanol)이 열적으로 더 안정한 PPSQ의 영향으로 열분해

온도가 상승하는 것으로 사료된다. 또한 다중 블록 공중합체에서 PPSQ의 초기 분해 온도와 P(DLLA)(1-dodecanol)의 최종 분해 온도 차이가 넓기 때문에 최적의 열분해 조건을 선정하기 유리할 것으로 사료된다.

### 결론

1. PPSQ와 P(DLLA)(1-dodecanol)의 축합 반응을 이용해 다중 블록 공중합체인 PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol)를 합성하였다.
2. PPSQ의 분자량을 조절함으로써 다양한 조성의 다중 블록 공중합체인 PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol)인 POLYMER 1, POLYMER 2, POLYMER 3을 합성하였다.
3. NMR과 TGA를 통해 합성된 결과를 확인하였다.
3. TGA 결과를 통해 열분해 거동을 살펴보고, 최적의 열분해 조건을 선정하였다.

### 감사

본 연구는 교육인적자원부 주관 BK 21 프로젝트, (주)LG 화학의 재정적 지원 및 KIST의 도움으로 이루어졌음을 밝히며 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

### 참고 문헌

1. Wang, L.F., Ji, Q., Glass, T.E., Ward, T.C., McGrath, J.E., Muggli, M., Burns, G. and Sorathia, U.: *Polymer*, **41**, 5083(2000).
2. Kim, K.-M., Adachi, K. and Chujo, Y.: *Polymer*, **43**, 1171(2002).
3. Brown, Jr., J.F.: *J. Polymer Sci.*, **1C**, 83(1963).
4. Lee, E.-C. and Kimura, Y.: *Polymer Journal*, **29**, 678(1997).
5. Simon, P.F.W., Ulrich, R., Spiess, H.W. and Wiesner, U.: *Chem. Mater.*, **13**, 3464(2001).
6. Nguyen, C.V., Carter, K.R., Hawker, C.J., Hedrick, J.L., Jaffe, R.L., Miller, R.D., Remenar, J.F., Rhee, H.-W., Rice, P.M., Toney, M.F., Trollsas, M. and Yoon, D.Y.: *Chem. Mater.*, **11**, 3080(1999).
7. Kim, D.W., Hwang, S.S., Hong, S.M., Yoo, H.O. and Hong, S. P.: *Polymer*, **42**, 83(2001).

Table 1. Molecular Characterization of the PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol) Copolymers.

Multi Block Copolymers	Mn of PPSQ (g/mol)	Mn of P(DLLA)(1-dodecanol)(g/mol)	P(DLLA)(1-dodecanol) in Multi Block Copolymer (wt%)
POLYMER 1	108000	3000	10
POLYMER 2	12000	3000	50
POLYMER 3	5400	3000	69

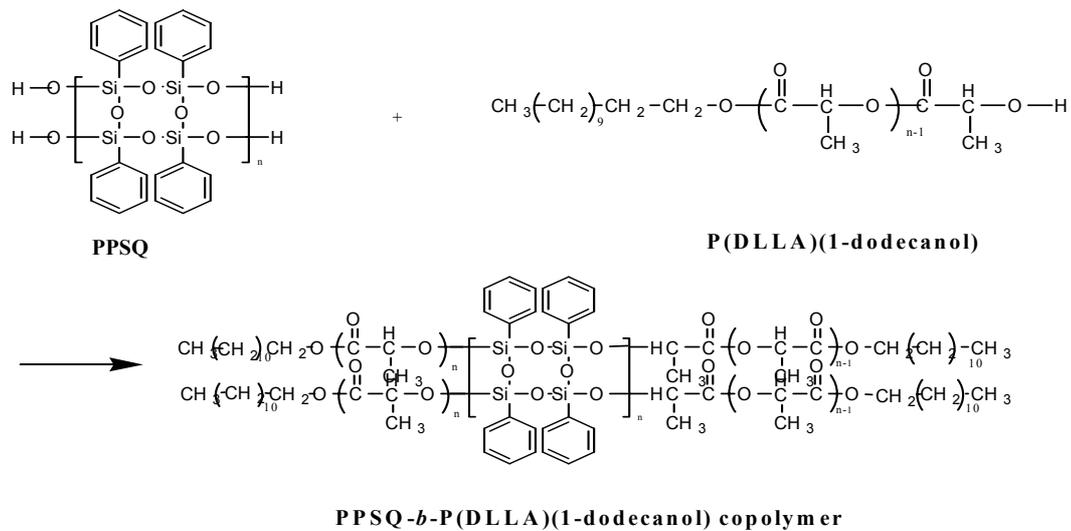
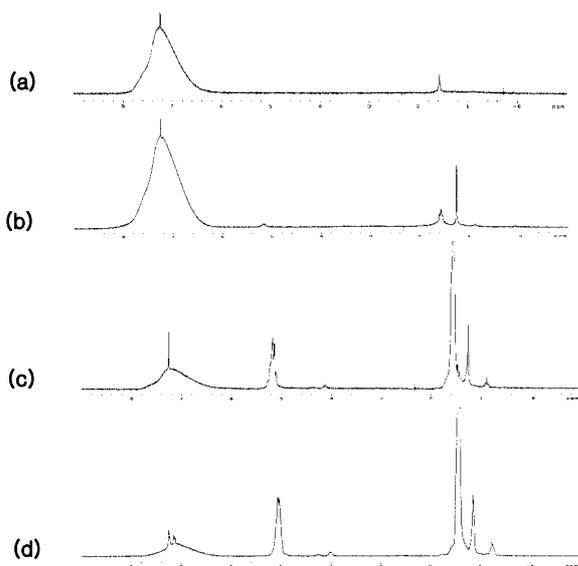
Figure 1. Synthetic route to PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol) Multi Block Copolymer.

Figure 2.  $^1\text{H}$  NMR spectra of PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol) Multi Block Copolymers.  
 (a) PPSQ; (b) Polymer 1;  
 (c) Polymer 2; (d) Polymer 3;  
 (e) P(DLLA)(1-dodecanol).

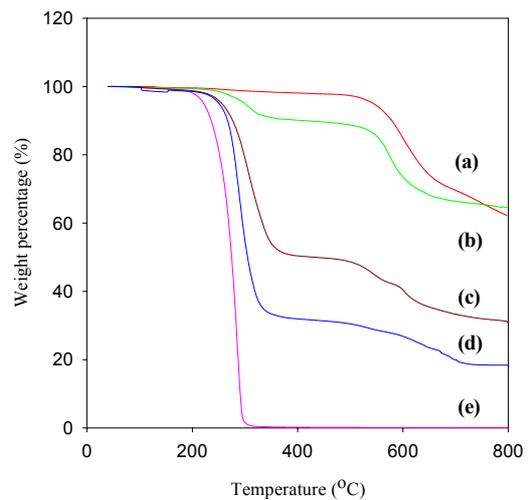


Figure 3. TGA thermograms for PPSQ-*b*-P(DLLA)(1-dodecanol) Multi Block Copolymers.