

폴리이미드/TiO₂ 나노 복합재의 합성 및 특성에 관한 연구

이중희*·이봉신**·허석봉**

A study on the synthesis and characterization of PI/TiO₂ nano-composite.

Joong-Hee Lee*, Bong-Shin Lee** and Seok-Bong Heo**

Key Words: Polyimide(PI), Titanium Oxide(TiO₂), Nano-composite, Sol-gel Method.

Abstract

Organic/inorganic hybrid materials prepared by sol-gel method have rapidly become a fascinating research field in materials science. In this study, Polyimide/TiO₂ composites were synthesized from nano-sized anatase TiO₂ and two types of Polyimide (BTDA-PPD, PMDA-ODA) by Sol-gel method. Nano-sized TiO₂ particles were prepared from TiOEt₄ solution. The composites were characterized by using XRD, TGA, IR, TEM, and Atomic Force Microscope(AFM). TiO₂ nano particles were dispersed well in polyimide matrix and the thermal stability of polyimide was improved with TiO₂ nano-sized particles.

1. 서론

고분자 나노복합재료는 나노스케일의 층상 구조를 가지는 점토(clay)나 무기 입자를 고분자 수지속에 삽입(intercalation) 또는 박리(exfoliation)시켜 기존 고분자의 기계적 물성, 열안정성, 전도성 등을 보강하여 고기능성 플라스틱으로 사용하고자 한 것으로 여러 분야에 응용이 가능하여 많은 연구가 진행되고 있다[1].

최근에 사무용기기, 전자부품, 자동차, 엔진주변 부품, 분리막 등과 같이 좋은 내열성과 기계적 특성이 요구되는 분야에서 수요가 급속히 신장되고 있는 폴리이미드를 사용하여 나노 복합재를 만드는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 폴리이미드는 높은 인장강도와 탄성률, 낮은 열팽창

과 유전 상수, 그리고 유기 용매에 대한 내약품성이 양호하기 때문에 micro-electronic 산업에 널리 이용되어져 오고 있다. 그러나 단순히 무기물을 혼합하는 것은 친화성이 떨어지기 때문에 폴리이미드 필름 표면이 매끄럽지 못하다는 문제점이 생긴다. 그래서 최근에는 silica, aluminum nitride, clay 등과 같은 무기물을 폴리이미드 매트릭스에 나노크기로 분산 시키는 유기-무기 나노 복합재료 제조에 많은 연구를 하고 있는데 이들은 순수 폴리이미드보다 더 낮은 열팽창 계수와 유전상수, 낮은 흡수성, 우수한 내열성과 가스 차단성, 그리고 기계적 특성이 향상된다고 보고되고 있다[2].

본 연구에서는 졸-겔법으로 나노 크기의 TiO₂ 분말 제조시 온도에 따른 결정성과 입자 크기 및 폴리이미드 매트릭스에 분산시킨 나노복합재료 제조시 분산에 따른 물리적 성질과 열적 성질, 표면 특성 등을 관찰하였다.

* 전북대학교 신소재공학부

** 전북대학교 고분자공학과 대학원

2. 실험

2.1 졸-겔법을 이용한 TiO₂ 나노 분말의 제조

Polyimide/TiO₂ 필름의 합성을 위한 1차 단계로 졸-겔법을 이용하여 결정형 아나타상 TiO₂ 나노 분말을 제조하였다. 결정형 TiO₂ 나노 분말의 제조를 위한 출발물질로는 Tetraethyl-orthotitanate (TiOEt₄, Aldrich Co.)를 사용하였으며 Ethanol과 Acetone에 용해 되어있는 TiOEt₄에 Acetic acid (HAc) 또는 Hydrochloric acid(HCl)와 적절한 양의 증류수를 사용하여 졸을 제조한 후 수시간 동안 겔화 시킨 뒤 각각 다른 온도에서 소열 처리하여 TiO₂ 분말을 얻었다.

2.2 Polyamic Acid의 합성

3,3',4,4'-bisphenyl tetracarboxylic dianhydride (BTDA)는 UBE Industries, Ltd 에서 공급받아 1,3-phenylenediamine(PPD), 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride(PMDA)와 4,4'-oxydianiline (ODA)는 Aldrich사로부터 공급받아 재결정 한 후 사용하였다.

질소분위기에서 dianhydride 와 diamine 즉 BTDA: PPD (PI-A)와 PMDA:ODA (PI-B)의 몰비를 1:1로 하여 약 5°C에서 NMP에 diamine을 먼저 녹인 후 dianhydride를 넣어 상온에서 5시간 이상 교반하여 15%의 polyamic acid(PAA)를 얻었다.

2.3 Polyimide/TiO₂ 나노 복합재의 합성

먼저 2.5wt%인 TiO₂ 나노분말을 NMP안에 넣고 약 80°C에서 3시간 이상 잘 교반하여 분산시킨다. 그리고 TiO₂의 함량이 10%가 되도록 TiO₂/NMP 분산액과 NMP에 녹인 PAA용액(15%)에 넣어 질소분위기 하에서 상온에서 5시간 동안 잘 교반한 다음 TiO₂가 분산된 PAA용액을 슬라이드글라스 위에 casting하여 50°C에서 24시간동안 진공건조 시킨 다음 승온속도 2°C/min으로 80°C에서 2시간, 160°C에서 1시간, 250°C, 300°C, 350°C에서 각각 30분 동안 질소분위기에서 가열하여 dip coating법으로 두께가 30μm인 폴리이미드 복합재료 필름 Composite-A(BTDA:PPD/TiO₂), Composite-B(PMDA:ODA/TiO₂)를 제조하였다.

2.4 분석

X선 회절 Pattern 은 Cu-Kα radiation과 curved

graphite monochromator가 부착된 (Rigaku-D/MAX IIIA-2500/PC) X선 회절 분석기를 이용하여 TiO₂와 나노 복합재료의 XRD 회절 패턴을 얻었다. TEM 사진은 가속전압 120KV가 인가된 TEM (Hitachi, H600)으로부터 얻었으며, 주사전자현미경 사진은 Field emission source가 부착된 SEM (JEOL-S-4100)을 이용하여 통상의 방법으로 얻었다. 열 안정성은 승온속도 20°C/min(Max temp: 800°C)으로 TGA(Polymer Laboratories,TGA 1500)로부터 관찰하였으며 FTIR은 (JASCO/FT-IR300E)로 분석하였다. 표면 모폴로지 분석을 위한 AFM은 Park scientific instruments의 (Autoprobe LS)를 사용하여 scan area 2.5μm×2.5μm 범위에서 topographic 모드로 촬영하였다.

3. 결과

Fig.1과 Fig.2는 졸-겔법으로 제조된 TiO₂ 입자의 온도에 따른 결정성을 나타내는 XRD 그래프와 입자의 크기를 측정된 전자현미경(SEM) 사진이다. 약 500°C에서 순수한 anatase상 TiO₂ 분말을 얻을 수 있었으며 온도가 증가할수록 anatase상에서 rutile상으로의 상 전이가 일어났다. 또한 온도가 증가할수록 TiO₂ 입자의 크기가 증가되는 것을 확인 할 수 있었다.

본 실험에서 사용한 Polyamic acid의 반응기구와 열이미드화 반응으로부터 폴리이미드의 반응기구를 식(1)과 (2)에 각각 나타내었다.

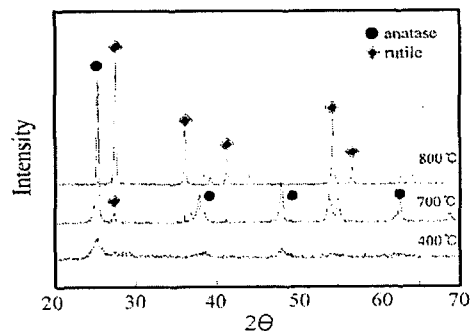


Fig. 1 XRD Patterns of TiO₂ Powder at different sintering temperatures.

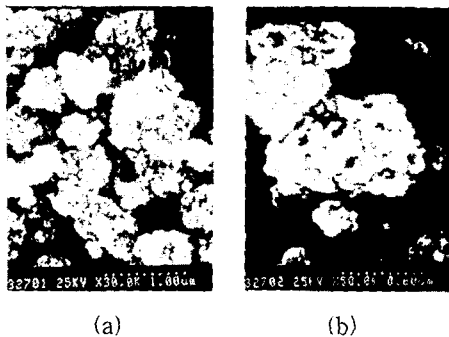


Fig. 2 SEM micrographs of TiO₂ anatase powder for (a)500°C, and (b)800°C.

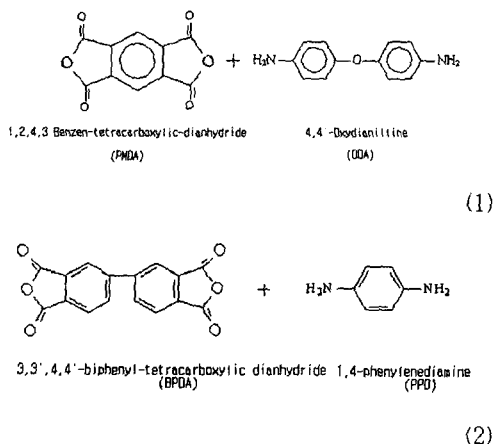


Fig.3은 합성된 Polyamic acid와 폴리아미드를 확인하기 위해 온도에 따른 결과를 FT-IR로 관찰한 것이다. Polyamic acid에서는 COOH와 NH₂의 특성밴드가 2900-3200cm⁻¹에서, C=O(CONH)의 특성밴드는 1660cm⁻¹에서 C-NH의 특성밴드가 1550cm⁻¹에서 관찰됨으로서 polyamic acid로 합성 되었음을 알 수 있다.

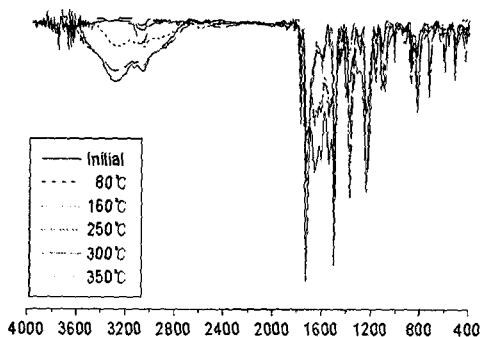


Fig. 3 FT-IR spectra of Polyamic acid at different temperature.

폴리아미드를 제조하기 위하여 합성한 각각의 polyamic acid를 각각 80°C, 160°C, 250°C, 300°C, 350°C에서 열 이미드화 반응으로부터 폴리아미드를 합성하였으며 그림에서 보는 것처럼 polyamic acid에서 관찰되던 1660cm⁻¹과 1550cm⁻¹의 특성밴드는 사라졌으나 Polyimide의 특성밴드인 5각ring에서 coupled된 C=O의 symmetric과 asymmetric stretch 밴드, C-N stretch 밴드, 그리고 C=O bending 밴드가 각각 1780, 1720, 1370 그리고 730cm⁻¹에서 관찰됨으로서 폴리아미드가 합성되었음을 확인할 수 있다.

Fig.4의 (a)와(b)는 각각 매트릭스로 PI-B를 사용한 TiO₂ 10wt%인 폴리아미드 나노 복합재 필름의 단면과 과단면을 SEM과 TEM으로 촬영한 결과를 나타내었다.

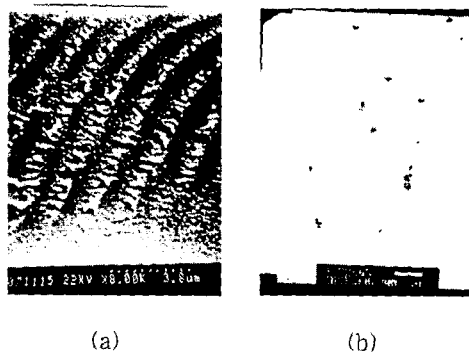


Fig. 4 (a)SEM micrograph of cross-section and (b)TEM micrograph of PI/TiO₂ nano-composite containing 10wt% TiO₂ particle(×8K,×30K)

Fig.5는 나노복합재료의 열안정성을 검토하기 위하여 순수한 폴리아미드 필름과의 TGA곡선을 비교한 것이다.

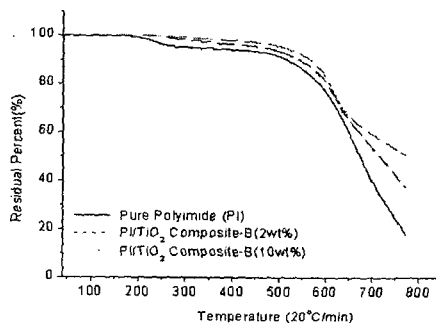


Fig. 5 TGA curves of pure PI, PI/TiO₂ Composite-B containing 2wt% and 10wt% TiO₂.

나노 복합재의 경우 약 550℃까지는 우수한 열적 안정성을 유지하며, 그 후 서서히 열분해가 일어나고 있다. 이들 폴리이미드 나노 복합재료는 순수한 폴리이미드보다 열적 안정성이 항상 됨을 알 수 있었다.

Table 1에서는 폴리이미드 나노 복합재료가 무게 비로 5% 감소되는 온도 $T_{5\%}$ 와 무게손실속도가 최고인 온도 T_{max} 를 나타내었는데 폴리이미드에 비해서 나노복합재료의 온도가 약 15-30℃정도 높아졌음을 알 수 있다.

Table 1. The Properties of pure PI-A, PI-B, PI/TiO₂ Composite-A and B

Properties	PI-A	PI-B	Composite A	Composite B
TiO ₂ (wt%)	0.0	0.0	10	10
T _{5%} (°C)	440	445	471	490
T _{Max}	508	515	521	542

Measured at heating rate 20°C/min under nitrogen atmosphere.

T_{5%} : 5wt% weight loss temperature.

T_{Max} : The maximum rate of weight loss.

Fig.6은 표면 모폴로지와 입자 사이의 분산간격 측정을 위해서 폴리이미드 나노복합재료의 AFM을 측정된 것이다. 입자와 입자 사이의 간격은 균일하게 약100nm이상을 유지하였으며 입자 크기가 약 40-100nm인 구형 균일상을 나타내었다.

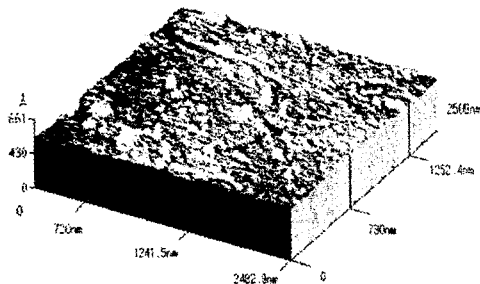


Fig.6 3D-AFM image of PI-TiO₂ nanocomposite.

4. 결론

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 나노 크기의 TiO₂ 분말을 합성한 후, 합성된 TiO₂분말을 사용하여 폴리이미드 나노복합재료를 합성하였으며

다음과 같은 결과를 얻게 되었다.

- (1) 열처리 온도에 증가에 따라 입자의 크기가 각각 다른 형태를 나타내었으며 온도가 증가할수록 입자의 크기는 증가하는 현상을 보였다.
- (2) 제조된 나노복합재료에서 TiO₂의 입자는 구형이었으며 크기는 60-100nm정도를 유지하였다.
- (3) 폴리이미드 나노복합재의 경우 TiO₂의 함량이 증가함에 따라 열 안정성이 향상되었다.
- (4) 졸-겔법에 의해 저온에서 나노 크기의 TiO₂ 입자를 합성한 후 폴리이미드 매트릭스내에 효과적으로 분산시킨 폴리이미드 나노복합재를 제조하였다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구(2000-2-308-002-3)지원으로 수행되었음.

참고문헌

- (1) Kwang min park, "Thermal cyclization of polyimide and its nanocomposites", Kum-oh National Univ. pp 1-3 (1999).
- (2) Q,Hu, E.Marand, "In situ formation of nano sized TiO₂ domains within poly(amide-imide) by a sol-gel process", Polymer, 40, pp 4833-4843 (1999).
- (2) 이충언, 배광수, 최현국, 이정희, 서길수 "폴리이미드/clay 나노복합재의 합성에 관한 연구", Polymer (Korea), Vol.24, No.2, March (2000).
- (3) 황규석,김병훈 "졸-겔법에 의한 TiO₂ 박막의 특성에 관한 연구", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol.32, No.3, PP281-288 (1995).
- (4) Diana Mardare, Peter Hones, "Optical dispersion analysis of TiO₂ thin films based on variable-angle spectroscopic ellipsometry measurements.", Material Sci and Eng, B68, pp42-47 (1999)