

졸-겔법을 이용하여 알콕사이드 전구체로부터 합성된 Polyimide-silica 혼성체의 특성

김병우 · 이성환 · 김성완 · 박재현 · 김준호* · 박성수* · 박희찬[†]

부산대학교 무기재료공학과

*부경대학교 화학공학부

(2002년 9월 23일 접수; 2002년 10월 23일 승인)

Characteristics of Polyimide-silica Hybrid Materials Prepared from Alkoxide Precursor Using Sol-gel Process

Byoung Woo Kim, Sung Hwan Lee, Sung Wan Kim, Jae Hyun Park, Jun Ho Kim*,
Seong Soo Park* and Hee Chan Park[†]

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

(Received September 23, 2002; Accepted October 23, 2002)

초 록

Polyimide와 silica에 물리적 또는 화학적으로 결합된 Polyimide/silica(PI/silica) 혼성체들을 졸-겔법을 통하여 Polyamic Acid(PAA) 또는 end-capped PAA 용액에 tetraethoxysilane을 가수 분해 및 축 중합시켜서 제조하였다. PAA 용액은 dimethyl acetamide 용액 내에서 pyromellitic dianhydride와 oxydianiline 단량체들의 개환 반응으로 합성하였다. End-capped PAA 용액은 PAA 용액에 3-aminopropyltriethoxysilane을 첨가하여 제조하였다. 적외선 분광기, 시차 열분석기, X-선 회절 분석기, 주사 전자현미경 및 인장 강도 시험기를 통하여 PI/silica 혼성체 시편들의 특성을 분석하였다. 혼성체 시편들의 물성은 PI와 silica간의 결합형 및 silica의 함량에 의해 영향을 받는다는 것을 확인하였다.

ABSTRACT

Polyimide/silica(PI/silica) hybrid materials having physical or chemical bonds between the PI and silica network were prepared using sol-gel process through hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane with the Polyamic Acid(PAA) or end-capped PAA solution. PAA solution was synthesized by ring opening reaction of pyromellitic dianhydride and oxydianiline monomers in dimethyl acetamide solution. End-capped PAA solution was synthesized by the addition of 3-aminopropyltriethoxysilane in PAA solution. PI/silica hybrid samples were characterized by infrared spectroscopy, differential thermogravimetry, X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, and tensile tester. It has been demonstrated that the properties of hybrid samples were affected by the silica content and the bond type between PI and silica.

Key words : Polyamic acid, Polyimide, Silica, Sol-gel, Hybrid

1. 서 론

산화물 형태의 무기재료들은 제조할 때, 건조 및 열처리 공정에서 균열 또는 파괴가 일어나기 쉬운 취약점 때문에 고분자재료의 좋은 성형성과 가공성을 이용하여 복잡한 형상의 제품을 제조하려는 시도들이 활발하게 진행되고 있다.^{1,2)} 특히, 고분자재료로서 Polyimide(PI)는 반복 단위 내에 이미드기를 함유하고 있는 고분자로서 높은 열

안정성, 높은 절연성, 낮은 열팽창특성, 우수한 기계적 특성을 가지고 있으므로 전기 전자용 내열 필름, 액정 배향막, 반도체용 코팅, 성형 부품용 소재, 접착제 등 광범위하게 이용되고 있다. 일반적으로 PI는 2단계 반응으로 합성되며, 제 1단계에서는 Polyamic Acid(PAA)가 개환·중부가 반응으로 합성되며, 제 2단계에서는 PI가 탈수·폐환 반응으로 합성된다. 한편, 전기 전자 산업의 급속한 발전으로 말미암아 더 우수한 극한 물성들을 갖는 PI가 절실히 필요해지고, 이러한 요구들을 만족시키기 위해 많은 연구자들이 PI에 높은 열안정성, 낮은 열팽창성, 높은 절연성 등이 우수한 무기물이 도입된 유기-무기 혼성체들을 제조하는 연구를 활발히 진행하고 있다.³⁻⁵⁾

[†]Corresponding author : Hee Chan Park
E-mail : hcpark2@hyowon.pusan.ac.kr
Tel : +82-51-510-2388 Fax : +82-51-512-0528

오래 전부터 세라믹스 전구체 또는 유리를 저온에서 제조하는 방법으로 주로 이용되고 있는 졸-겔법은 유기-무기 혼성체의 제조 방법으로 매우 적합하여 이를 이용한 유기-무기 혼성체의 합성이 최근 많은 관심을 받고 있다.⁶⁻⁹⁾ 특히, PI-silica 혼성체의 합성은 PI가 갖고 있는 기존의 기계적 성질을 개선하고 열안정성을 높이고 열팽창계수를 낮출 수 있으므로 많은 연구가 집중되고 있다. 이 혼성체에 대한 연구결과를 보면, 합성조건, 복합체의 조성 및 전구체의 처리공정에 따라 그 특성을 달리하고 있지만, 물리적 및 화학적 결합력에 따른 시편의 물성 변화에 관한 연구가 체계적으로 이루어지지 않고 있는 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 PI와 silica간에 물리적 및 화학적으로 결합력을 갖는 여러 조성의 혼성체 시편을 합성하였고, 합성된 PI-silica 혼성체 및 이 혼성체로부터 제조된 필름의 열적 성질, 미세구조, 및 기계적 성질을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약

중합에 사용되는 단량체들로서 Aldrich사의 Pyromellitic Dianhydride(PMDA)와 4,4'-Oxydianiline(ODA)을 사용하였다. 용매로서 Junsei사의 N, N-Dimethylacetamide(DMAc)을 사용하였다. Silica의 공급원인 금속 알콕사이드로서 Aldrich사의 Tetraethoxysilane(TEOS)와 Polyamic Acid(PAA)의 말단을 봉지하고 silica와의 화학적 가교 결합을 유도하기 위한 매개체로서 Aldrich사의 3-Aminopropyltriethoxysilane(APTES)을 사용하였다. 중합할 때, 물은 탈 이온수를 사용하였다.

2.2. PAA 용액 합성

10°C 이하로 유지되는 ice box 속에 있는 밀폐된 100 ml 용 비이커에 0.0075 mol의 ODA와 25 ml의 DMAc을 넣고 1시간 동안 교반하여 완전히 용해시킨 후, 여기에 0.0075 mol의 PMDA를 넣고 2시간 동안 교반 반응하여 약 12 wt% 농도의 PAA 용액을 합성하였다. PAA 용액의 농도를

12 wt%로 맞추어 관능기 간의 반응성 향상과 겔 효과에 의한 수율 저하를 방지하였다.¹⁰⁾

2.3. PI/silica 혼성체 필름 합성

Table 1의 P형과 C형의 두 종류의 용액들은 Fig. 1에 주어진 흐름도에 따라 조제하였다. 즉, P형 용액들은 PAA 용액에 일정량의 TEOS를 첨가하여 ice box 속에서 1시간 동안 교반하여 반응시킨 후, 여기에 가수분해 반응이 일어나도록 물을 가하고 4시간 동안 교반하여 조제되었다. 이와 같이 조제된 용액을 PAA/silanol 용액이라고 표현하였다. 이 용액을 건조-가열하여 얻은 시료를 물리적으로 결합된 PI/silica(P-PI/silica) 혼성체라고 표현하였다. Table 1에 표시된 silica의 wt%는 사용된 TEOS의 양으로부터 계산된 값이다. C형 용액들은 PAA의 말단을 봉지하기 위

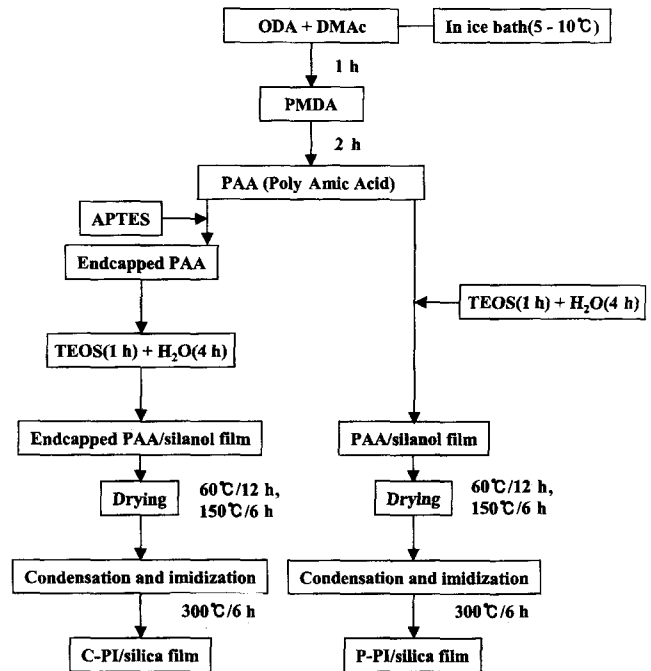


Fig. 1. Synthetic flow chart of preparation for two different PI/silica hybrid films.

Table 1. Conditions for Preparation of PI/silica Hybrid Materials

Sample	PAA (ml)	PAA with APTES (ml)	TEOS (ml)	H ₂ O (ml)	Silica (wt%)
P series	P-PI/silica 0	27	0	0	0
	P-PI/silica 10	27	1	0.5	10
	P-PI/silica 20	27	3	1.5	20
	P-PI/silica 30	27	5	2.5	30
C series	C-PI/silica 0	27	0	0	0
	C-PI/silica 10	27	1	0.5	10
	C-PI/silica 20	27	3	1.5	20
	C-PI/silica 30	27	5	2.5	30

해 PAA 용액에 우선 APTES를 가하고 end-capped 반응이 진행하도록 1시간 교반하여 end-capped PAA 용액을 합성하였다. 이때 APTES의 첨가량은 PAA의 다분산도를 1로 가정하여 말단 관능기의 몰수에 준하여 첨가하였다. 그 양은 2×10^{-4} mol이었다. 반응 후, P형 용액의 제조 방법과 동일하게 TEOS를 첨가하고 가수분해하여 C형 용액을 얻었으며, C형 용액을 건조-가열하여 얻은 시료를 화학적으로 결합된 PI/silica(C-PI/silica) 혼성체라고 표현하였다.

상기의 방법으로 합성된 두 종류의 PAA/silanol 용액을 유리판 위에 얇게 도포하였고, 용매 및 가수분해 반응으로 생성된 알코올을 증발시키기 위해 60°C에서 12시간 동안 1차 건조하였고, 150°C에서 6시간 동안 2차 건조하여 PAA/silanol 혼성체 필름을 얻었다. PAA/silanol 혼성체 필름들로부터 PAA의 폐환 반응에 의한 이미드화 및 silanol의 축합 반응에 의한 비정질상 silica화를 도모하기 위해 약 5°C/min의 승온 속도로 300°C에서 6시간 동안 열처리하여 PI/silica 혼성체 필름들을 제작하였다.

2.4. 특성 분석

TEOS가 첨가된 PAA 용액의 점도 특성은 Rheometer (CSL 500, Bohlin Instruments Ltd, UK)를 사용하여 초당 전단 응력률을 측정하여 분석하였다. PI/silica 혼성체 시편들의 분자 구조 및 결정상은 FT-IR(REACT IR 1000, Applied System, U.S.A.) 및 X선 회절 장치(D/Maxg-II, Rigaku, Japan)을 이용하여 각각 분석하였다. PI/silica 혼성체 시편들의 열적 특성 및 미세구조는 SEM(JSM 5400, JEOL, Japan) 및 TG/DTA(SSC-5200, Seiko, Japan)을 이용하여 각각 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 점도 특성

졸-겔 반응으로 합성된 두 종류의 PAA/silanol 용액에 첨가되는 TEOS의 첨가량에 따른 용액의 점성 거동을 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, TEOS의 첨가량이 증가할수록 용액의 점도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이 결과는 첨가된 증류수와 TEOS가 화학적으로 불안정한 PAA의 고분자 사슬에서 역분해 반응이 일어났기 때문이다.¹¹⁾ 또한, 말단 봉지된 PAA/silanol 용액이 PAA/silanol 용액에 비하여 상대적으로 점도가 높은 특성을 나타내고 있다. 이 결과는 졸-겔 반응으로 생성된 silanol이 PAA 고분자 사슬의 말단에 결합되어 있는 APTES와 화학적으로 가교 결합했기 때문이다.

3.2. 열적 특성

300°C에서 6시간 동안 열처리하여 합성한 두 종류의 PI/silica 혼성체 필름들의 TG-DTA 곡선은 Fig. 3과 같다. 또

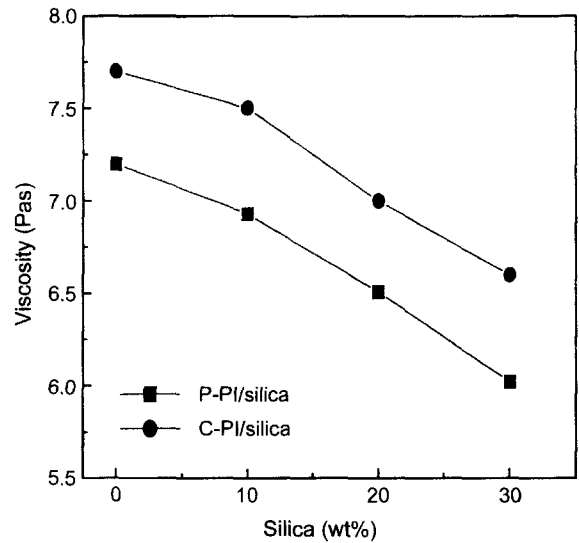


Fig. 2. Variation of viscosity of PAA/silanol solution as a function of silica content.

한, 두 종류의 PI/silica 혼성체 시편들을 1000°C까지 승온시킨 후, 남은 잔류물은 silica로 확인되었다. 주어진 그림을 살펴보면, PI 단독 시편에 비해 silica가 함유된 두 종류의 PI/silica 혼성체 시편들의 초기 분해온도는 약 5~20°C 정도가 높고, 30 wt% 중량이 감소되는 분해온도는 대략적으로 약 5~50°C 정도가 높고, 약 550°C 이상에서 열분해시간은 상당히 지연된다. 한편, 물리적 또는 화학적으로 결합된 PI/silica 시편들 간의 중량 감소에서는 별다른 차이점이 없지만, 약 550°C 이상에서 물리적으로 비해 화학적으로 결합된 시편들에서 중량 감소가 상대적으로 적고, silica의 함유량이 증가할수록 중량 감소가 적어지는 경향을 분명히 나타낸다. 이는 다른 보문에 보고된 바와 같이 가교 결합된 silica로 말미암아 PI의 열분해반응이 지연되거나, PI 기지 내에 존재하는 silica가 내열 특성을 증가시켰기 때문이라고 사료된다.^{6,12)}

3.3. XRD 및 FT-IR 특성

300°C에서 6시간 동안 열처리하여 합성한 두 종류의 PI/silica 혼성체 필름들의 XRD 분석한 결과, 물리적 및 화학적으로 결합되는 조건과는 무관하게 모든 시편들이 비정질상으로 존재하는 것으로 확인되었다. 한편, 이들의 분자 구조를 비교하기 위해 FT-IR 분석한 결과, 이들의 FT-IR 곡선들을 Fig. 4에 나타내었다. 주어진 그림에 나타난 두 종류의 PI/silica 혼성체 시편들의 FT-IR 곡선을 살펴보면, 721 cm⁻¹(C=O bend), 1378 cm⁻¹(C-N stretch), 1725 cm⁻¹(C=O symmetric stretch), 1778 cm⁻¹(C=O asymmetric stretch)에서 PI의 특성화 흡수대들이 뚜렷이 잘 나타난다. 또한, silica가 함유된 두 종류의 PI/silica 혼성체 시편들의 FT-IR 곡선을 살펴보면, 850 cm⁻¹(Si-O-Si symmetrical) 및

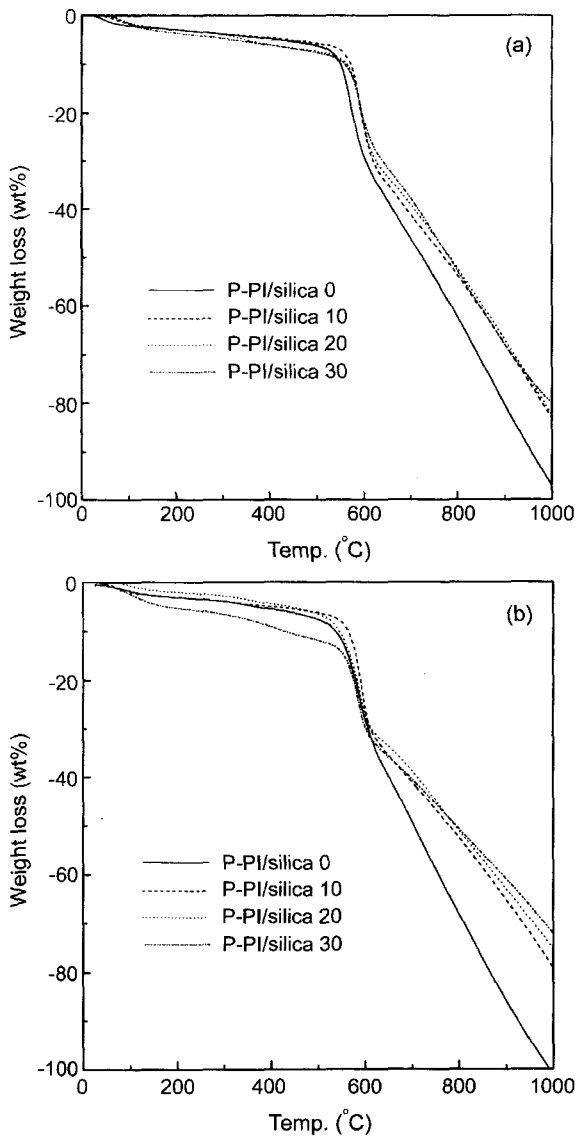


Fig. 3. TG curves of (a) physically bonded PI/silica and (b) chemically bonded PI/silica hybrid samples.

1100 cm^{-1} (Si-O-Si network)에서 silica의 특성 흡수대들이 뚜렷이 잘 나타난다.^{9,12)}

Silica의 함량이 증가할수록 1100 cm^{-1} (Si-O-Si network)의 흡수대가 점점 커지고 저주파수대로 이동하는 경향이 나타난다. 이는 silica 표면의 OH기가 PI의 C=O기와 강한 수소결합을 하거나 가교 결합된 silica가 증가하여 Si-O-Si의 신축 진동이 증가되었기 때문이다. 물리적으로 결합된 시편 보다 화학적으로 결합된 시편에서 1100 cm^{-1} (Si-O-Si network)의 흡수대가 빨리 커지고 저주파수대로 이동하는 것은 물리적으로 결합된 시편에 비하여 화학적으로 결합된 시편에서 PI와 가교 결합된 silica가 상대적으로 많이 존재하여 Si-O-Si의 신축 진동이 증가되었기 때문이다.¹²⁾

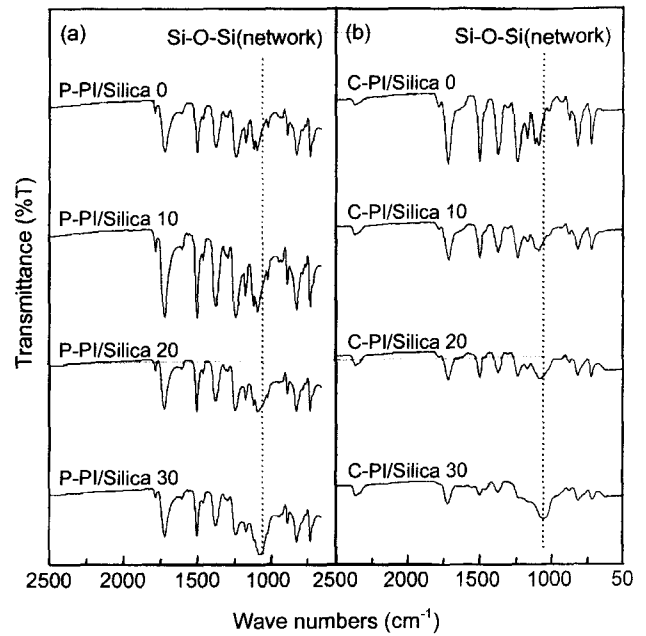


Fig. 4. FT-IR spectra of (a) physically and (b) chemically bonded PI/silica hybrid samples.

3.4. 미세구조 특성

300°C 에서 6시간 동안 열처리하여 합성한 두 종류의 PI/silica 혼성체 필름들의 단면을 SEM으로 관찰한 결과, 주어진 Fig. 5와 같이 silica의 함량이 20 wt% 이상인 시편에서는 PI 기지 내에 silica의 작은 구형 입자들이 불규칙하게 존재하는 것을 볼 수 있지만, silica의 함량이 10 wt% 이하인 시편에서는 silica의 작은 구형 입자들을 찾을 수 없었다. Silica의 구형 입자 크기는 silica의 함량이 20 wt%인 시편에서는 submicron 정도이었지만, silica의 함량이 30 wt%인 시편에서는 약 $1\text{ }\mu\text{m}$ 정도이었다. 주어진 Fig. 5를 살펴보면, 물리적으로 결합된 PI/silica 혼성체 시편에서는 silica의 구형 입자들이 PI 기지로부터 용이하게 빠져 나온 형상이고, 화학적으로 결합된 PI/silica 혼성체 시편에서는 silica의 구형 입자들이 matrix내에 붙어있는 형상을 볼 수 있다. 이는 matrix와 입자들의 계면에서 물리적 또는 화학적 결합에 따라 결합 정도의 차이를 보여준다고 말할 수 있다.

3.5. 기계적 특성

300°C 에서 6시간 동안 열처리하여 합성한 두 종류의 PI/silica 혼성체 필름들의 기계적 특성을 평가하기 위해 인장강도 및 신율을 측정된 결과들을 Figs. 6 및 7에 각각 나타내었다. 주어진 Fig. 6을 살펴보면, 물리적으로 결합된 시편들에서는 silica의 함량이 증가할수록 인장강도가 서서히 감소하다가 silica의 함량이 20 wt% 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. Silica의 함량이 증가

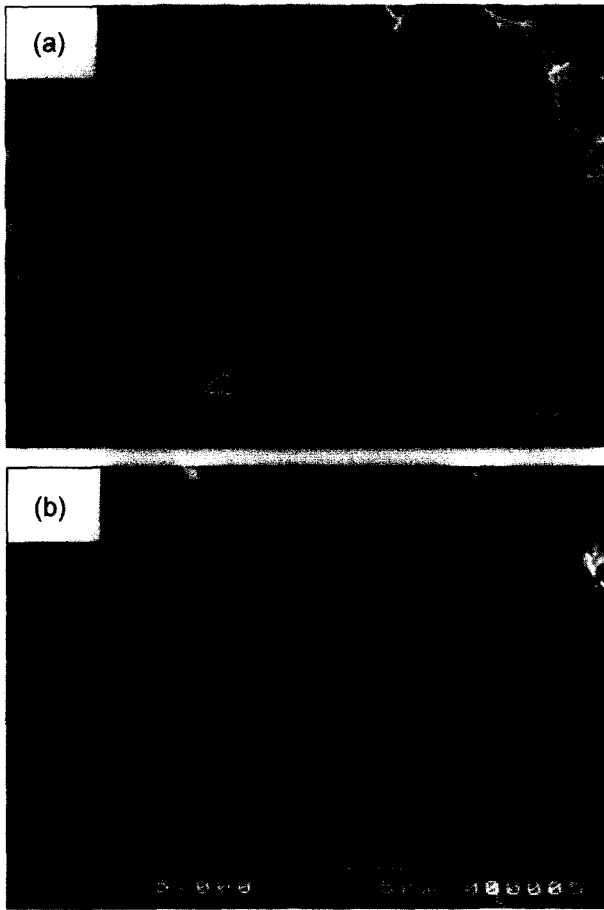


Fig. 5. SEM micrographs of fracture surfaces of (a) P-PI/silica 20 and (b) C-PI/silica 20 hybrid films.

할수록 인장강도가 서서히 감소하는 것은 TEOS의 첨가에 따른 PAA의 고분자 사슬들이 분해된 것을 의미하고, silica의 함량이 20 wt% 이상에서 인장 강도가 급격히 감소하는 것은 큰 입경을 가진 silica의 형성으로 OH기를 가진 silica 표면이 급격히 감소됨에 따라 PI와 silica간의 상호 결합하는 영역이 급격히 감소된 것을 의미한다. 한편, 화학적으로 결합된 시편들에서는 silica의 함량이 증가할수록 인장강도가 서서히 증가하다가 silica의 함량이 20 wt% 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. Silica 함량이 증가할수록 인장강도가 약간 증가하는 것은 TEOS의 첨가에 따른 PI 기지 내에서 silica 입자가 PI와 화학적 가교 결합하는 영역이 증가되었기 때문이며, silica의 함량이 20 wt% 이상에서 인장 강도가 급격히 감소하는 것은 마찬가지로 상호 결합하는 영역이 급격히 감소된 것을 의미한다. 또한, 물리적으로 결합된 시편에 비해 화학적으로 결합된 시편의 인장 강도 값이 상대적으로 높은 것은 PI 기지 내에서 silica 입자가 PI와 화학적으로 가교 결합되었기 때문이며, 이 결과는 FT-IR 및 SEM 분석 결과들과 매우 잘 일치한다. 주어진 Fig. 7을 살펴보면,

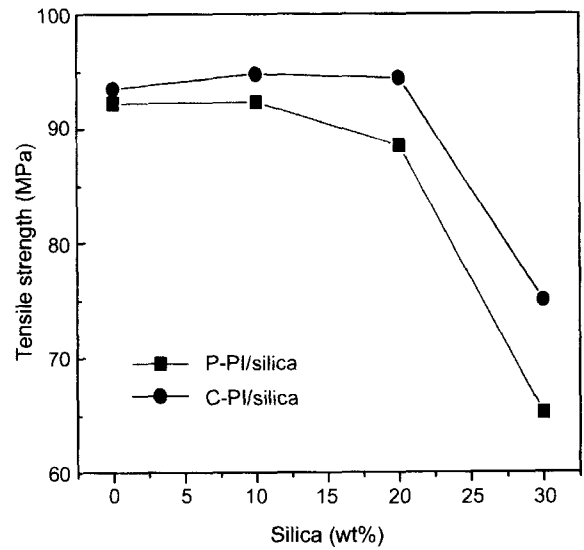


Fig. 6. Tensile strength of PI/silica hybrid samples as a function of silica content.

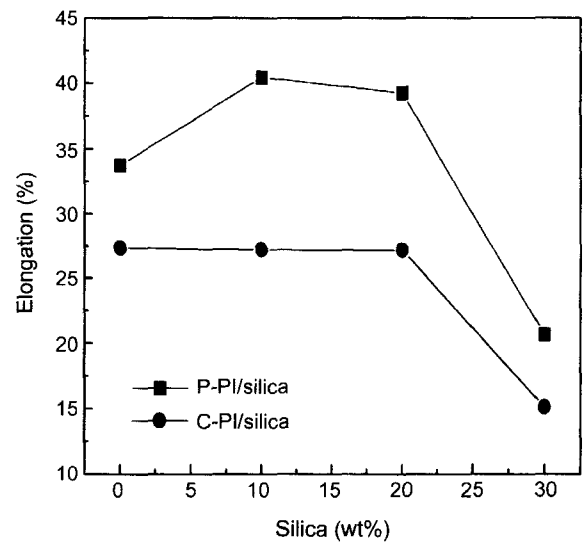


Fig. 7. Elongation of PI/silica hybrid samples as a function of silica content.

두 종류의 시편에서 silica의 함량이 증가하면, 신장율이 감소하는 일반적인 경향을 나타내고 있다. 또한, 물리적으로 결합된 시편에 비해 화학적으로 결합된 시편들의 신장율 값이 상대적으로 낮다. 이는 PI 기지 내에 화학적으로 가교 결합된 silica의 고유한 취성에 기인되었다고 사료된다.

4. 결 론

단량체인 PMDA와 ODA로부터 저온에서 PAA 용액을 합성하였고, P형 또는 C형 용액들에 일정량의 TEOS을 넣

고 졸-겔 반응시켜서 두 종류의 PI/silica 혼성체 시편들을 합성하여 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C형 용액이 P형 용액에 비하여 상대적으로 점도가 높았다. 또한, PI 단독 시편에 비해 silica가 함유된 두 종류의 PI/silica 혼성체 시편들의 초기 분해온도 및 30 wt% 중량 감소되는 분해온도가 높았다.

2. 물리적 보다 화학적으로 결합된 시편에서 1100 cm^{-1} (Si-O-Si network)의 흡수대가 빨리 커지고 저주파수대로 이동하였다.

3. 물리적으로 결합된 시편에서는 silica의 구형 입자들이 PI 기지로부터 쉽게 빠진 형상이지만, 화학적으로 결합된 시편에서는 silica의 구형 입자들이 matrix에 붙어 있는 형상이었다.

4. Silica의 함량이 20 wt% 이하인 시편들에서 silica의 함량이 증가할수록 물리적으로 결합된 시편의 인장강도 값은 서서히 감소하였지만, 화학적으로 결합된 시편의 인장강도 값은 서서히 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. T. Kang, D. J. Kim and P. Greil, "Development of Novel Ceramic Composites by Active Filler Controlled Polymer Pyrolysis with Tungsten," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [9] 939-44 (1998).
2. G. D. Kim, D. A. Lee, J. E. Park and J. W. Moon, "Preparation of Carbon-containing Silica Glass by Heat Treatment of Ormosil," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [5] 459-64 (1999).
3. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, "Polyimides: Fundamentals and Applications," pp. 1, Marcel Dekker Inc, New York 1996.
4. C. Feger, M. M. Khojastch and J. E. McGrath, "Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization," *Elsevier Sci., Netherlands* 1989.
5. P. R. Young, J. J. Davis, A. C. Chang and J. N. Ricchardson, "Characterization of a Thermally Imidized Soluble Polyimide Film," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28** [11] 3107-22 (1990).
6. Z. K. Zhu, Y. Yang, J. Yin and Z. N. Qi, "Preparation and Properties of Organosoluble Polyimide/Silica Hybrid Materials by Sol-gel Process," *J. Appl. Polym. Sci.*, **73** [14] 2977-84 (1999).
7. J. C. Schrotter, M. Smaichi and C. Guizard, "Polyimide-Siloxane Hybrid Materials: Influence of Coupling Agents Addition on Microstructure and Properties," *J. Polymer. Sci.*, **61** 2137-49 (1996).
8. G. H. Hsiue, J. K. Chen and Y. L. Liu, "Synthesis and Characterization of Nanocomposite of Polyimide-silica Hybrid from Nonaqueous Sol-gel Process," *J. Appl. Polym. Sci.*, **76** [11] 1609-18 (2000).
9. Y. Chen and J. O. Iroh, "Synthesis and Characterization of Polyimide/Silica Hybrid Composites," *Chem. Mater.*, **11** [5] 1218-22 (1999).
10. Y. Kawakami, S. P. Yu and T. Abe, "Synthesis and Gas Permeability of Aromatic Polyamide and Polyimide Having Oligodimethylsiloxane in Main-chain or in Side-chain," *Polym. J.*, **24** [10] 1129-35 (1992).
11. G. Odian, "Principles of Polymerization," pp. 152, John Wiley & Sons, New York, 1996.
12. Y. T. Lee, D. S. Jeong and H. J. Jeong, "Studies on Preparation and Characterization of Modified Polyimide-silica Hybrid Film by Sol-gel Process," *Polymer*, **19** [6] 753-60 (1995).