

## 폴리이미드/TiO<sub>2</sub> 나노복합재의 합성과 물성 연구

이봉신\* · 이종희\* · 김인택\* · 이명훈\* · 나창운\*  
(2002년 4월 22일 접수, 2002년 10월 5일 심사완료)

### A study on the Synthesis and Characterization of Polyimide/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite

Bong-shin Lee, Joong-Hee Lee, Intaek Kim, Myonghoon Lee and Changwoon Nah

**Key Words:** Polyimide(폴리이미드), Titanium Oxide(산화티타늄), Nanocomposite(나노복합재), Sol-Gel Method(졸-겔법)

#### Abstract

Organic/inorganic hybrid materials have rapidly become a fascinating research field. In this study, polyimide/TiO<sub>2</sub> composites were synthesized from nano-sized anatase TiO<sub>2</sub> and two types of polyimide, that is, BPDA-PPD and PMDA-ODA. Nano-sized TiO<sub>2</sub> particles were prepared from TiOEt<sub>4</sub> solution by the sol-gel method. The synthesized PI/TiO<sub>2</sub> composites were characterized by using XRD, TGA, FT-IR, TEM, and Atomic Force Microscope(AFM). TiO<sub>2</sub> particles were dispersed well in polyimides and the mechanical and thermal stability of polyimide was improved with TiO<sub>2</sub> nano particles.

#### 1. 서론

고분자 나노복합재료는 고분자 수지에 나노 크기의 세라믹 또는 금속 입자를 분산시켜 원하는 기계적 물성과 화학적 성질, 열안정성, 전도성 등과 같은 여러 가지 우수한 성질을 가지는 재료를 제조하기 위한 것으로 자동차, 항공우주, 포장재 및 용기, 도료, 코팅 등 여러 산업 분야에 응용이 기대되는 신소재로써 많은 연구자들의 관심이 집중되고 있다.<sup>(1~5)</sup>

Dianhydride-diamine의 합성으로 얻어지는 폴리

이미드(polyimide)는 600℃ 이상에서 녹으며, 비활성 상태에서도 500℃에 이르기까지 거의 무게 변화를 나타내지 않는 열적 성질 때문에 최근 급속한 발전을 이룬 엔지니어링 고분자 재료로서 고강도의 복합재료, 우수한 열안정성을 갖는 반도체 및 전자부품과 필름, 접착제 및 성형 화학물로서 그 응용 범위가 다양한 엔지니어링 플라스틱이다.<sup>(6~8)</sup>

최근 수요가 급속히 성장되고 있는 폴리이미드에 무기물을 분산시켜 나노 복합재를 제조하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>(7)</sup> 폴리이미드의 우수한 성질에 보다 우수한 기계적 물성 및 특수한 기능을 부여하기 위하여 무기물을 혼합하여 사용하고자 하는 노력이 있어왔으나, 단순히 무기물을 혼합하는 것은 무기물과 폴리이미드가 서로 친화성이 떨어지기 때문에 폴리이미드 필름 표면이 매끄럽지 못하거나 물성이 저하되는 단점을 가지고 있다. 그래서 최근에는 나노크기의 실리카(silica), 질화 알루미늄(aluminum nitride), 점토

† 책임저자, 회원, 전북대학교 신소재공학부

E-mail : jhlee1@moak.chonbuk.ac.kr

TEL : (063)270-2342 FAX : (063)254-6431

\* 전북대학교 신소재공학부

(clay) 등과 같은 무기물을 폴리이미드 매트릭스에 분산시키는 유기/무기 나노 복합재료 제조 기술에 많은 연구가 행해지고 있는데, 이러한 복합재료는 순수 폴리이미드 보다 더 낮은 열팽창 계수와 유전상수, 낮은 흡수성, 우수한 내열성과 가스차단성, 그리고 기계적 특성이 향상된다고 보고되고 있다.<sup>(9)</sup> 그러나 폴리이미드가 반도체 등과 같은 산업에 이용되기 위해서는 유전상수를 조절할 수 있는 무기입자가 필요하게 되며, 이를 위한 연구는 거의 행하여지지 않은 실정이다.

본 연구에서는 광촉매로서 또는 폴리이미드의 유전상수를 조정하는데 흔히 사용될 수 있는 TiO<sub>2</sub> 를 졸-겔법(sol-gel method)을 이용하여 나노 크기의 분말로 제조하고, 이러한 분말을 폴리이미드에 분산시켜 복합재료를 제조하는 방법에 대해 연구하고자 한다. 또한 TiO<sub>2</sub> 분말을 분산시켜 제조된 폴리이미드/TiO<sub>2</sub> 나노 복합재의 기계적 특성, 열적 특성을 파악하고 재료내부의 변화를 TEM과 SEM을 이용하여 관찰하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 졸-겔법을 이용한 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 제조

폴리이미드/TiO<sub>2</sub> 필름의 합성을 위한 1차 단계로 졸-겔법을 이용하여 광촉매로서 우수한 성질을 가지는 결정형 아나타상(anatase phase)의 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 제조하였다.<sup>(10,11)</sup> 결정형 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 제조를 위한 시작물질(source material)로서는 Tetraethyl-orthotitanate(TiOEt<sub>4</sub>, Aldrich)를 사용하였으며, 에탄올(ethanol)과 아세톤(acetone)에 용해되어 있는 TiOEt<sub>4</sub>에 초산(acetic acid) 또는 염산(hydrochloric acid)과 1.434ml의 증류수를 사용하여 졸을 제조하여 약 5시간 동안 겔화 시킨 뒤 여러 온도에서 소열처리 후 볼밀(ball mill)을 이용하여 분쇄하여 320메쉬의 체로 친 후 TiO<sub>2</sub>분말을 얻었다.

**Table 1** Molar ratio of the compositions

Composition	Molar ratio
Ti(OEt) <sub>4</sub>	0.270 (20ml)
Distilled Water	0.08 (1.434ml)
Catalyst	0.08 (2.44ml)
Ethanol	0.68 (40ml)

사용된 재료의 몰비는 Table 1에 나타내었다. 소열처리 온도가 입자의 크기 및 TiO<sub>2</sub> 조직 구조의 변화에 미치는 영향을 관찰하기 위해 300℃, 400℃ 및 500℃ 온도에서 소열 처리하여 관찰하였다. 입자의 결정구조를 살펴보기 위해 XRD (Rigaku-D/MAX IIIA-2500/PC)를 이용하여 분당 5°의 속도로 scan area 15~75°의 범위에서 나타나는 변화를 살펴보았다.

### 2.2 Polyamic Acid의 합성

본 연구에서는 두 종류의 폴리이미드 제조를 위하여 3,3',4,4'-bisphenyl tetracarboxylic dianhydride (BPDA)는 UBE사에서 1,4-phenylene diamine(PPD), 1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride(PMDA), 4,4'-oxydianiline(ODA)는 Aldrich사로부터 구입하여 재결정한 후 60℃ 진공오븐에서 하루 동안 건조한 후 사용하였다. 질소분위기에서 dianhydride와 diamine, 즉 두 종류인 BPDA와 PPD(이하 PI-A)를 그리고 PMDA와 ODA(이하 PI-B)를 몰비로 1:1 (0.4357g:0.4g)로 만들어 n-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) 4.7356g에 diamine을 먼저 교반하여 녹인 후 dianhydride를 넣어 상온에서 5시간 이상 교반하여 NMP 15%의 polyamic acid(PAA)를 얻었다.

### 2.3 폴리이미드/TiO<sub>2</sub> 나노 복합재의 합성

먼저 500℃에서 소열 처리한 TiO<sub>2</sub> 분말을 NMP 안에 넣고 약 80℃에서 3시간 이상 잘 교반한 다음 초음파기(ultrasonicwave)를 이용하여 약 10분 정도 고르게 분산·분쇄시켰다. TiO<sub>2</sub>의 함량에 따른 영향을 조사하기 위해 함량이 각각 2%, 5% 및 10%가 되도록 TiO<sub>2</sub>/NMP 분산액과 NMP에 녹인 15%농도의 PAA용액을 넣어 질소 분위기하의 상온에서 5시간 동안 잘 교반한 후 TiO<sub>2</sub>가 분산된 PAA용액을 슬라이드글라스 위에 딥-코팅(dip-coating)법으로 30μm의 두께를 얻기 위해 150℃에서 10분간 예열하여 캐스팅(casting)한 후 50℃에서 24시간동안 진공건조 시킨 다음 Fig. 1에 보인 열이미드화 사이클(cycle)처럼 진공 분위기의 오븐 안에서 승온속도 10℃/min로 80℃에서 2시간, 160℃에서 1시간, 250℃, 300℃, 350℃에서 각각 30분 동안 가열하여 두 종류의 폴리이미드 복합재료 필름 PI-A/TiO<sub>2</sub>와 PI-B/TiO<sub>2</sub>를 제조하였다. 제조된 필름의 정확한 두께 확인을 위해 마이크로미터를 이용하여 10회 측정 후 사용하였다.

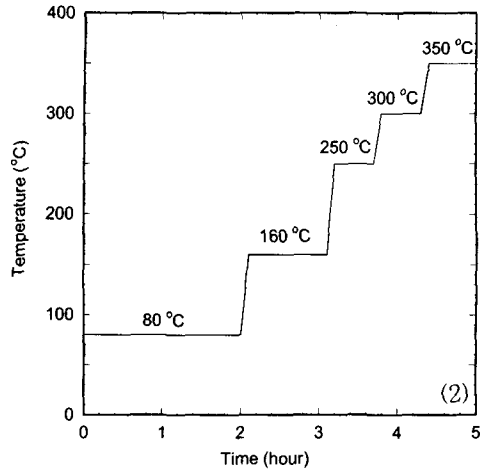


Fig. 1 Stages for thermal imidization

2.4 재료의 분석

복합재료의 내부 구조를 살펴보기 위한 전자현미경 사진은 FE-SEM(Hitachi, S-4700)을 이용하여 얻었으며, 재료의 열안정성 측정을 위해 열분석장치(Polymer Laboratory TGA 1500)를 이용하여 승온속도 20°C/min으로 열분석을 행하였다. 폴리이미드의 합성 분석을 위해 FT-IR(JASCO/FT-IR300E) 분석을 행하였으며, 복합재료의 기계적 물성 측정을 위한 인장시험은 인장시험기(Instron, series X)를 이용하여 ASTM D882에 따라 분당 0.1inch의 속도로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 제조

Fig. 2은 졸-겔법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 입자를 보이는 것으로 여러 소열처리 온도에서 제조된 분말의 전자 현미경 사진이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 소열처리 온도가 증가함에 따라 대체적으로 1차입자(primary particle)의 크기가 증가한다. 대체적으로 1차입자의 크기는 40~100nm이었으며, 이들이 뭉쳐진 2차입자(secondary particle)는 300~800nm의 입자 크기를 보였다. 반면에 광촉매로써 기능이 우수한 아나타상(anata phase)의 입자는 Fig. 3의 XRD를 이용한 분석 결과 약 500°C 정도에서 순수한 아나타상의 TiO<sub>2</sub> 분말을 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있어,<sup>(12)</sup> 본 연구에서는 입자의 크기가 적으면서 아나타상의 분말을

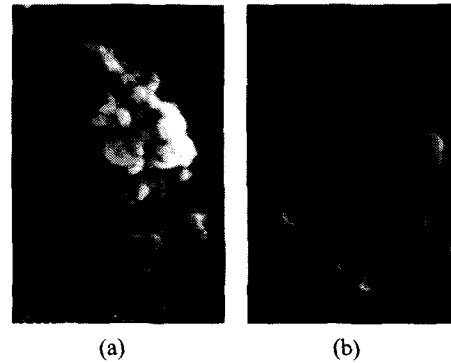


Fig. 2 SEM micrographs of TiO<sub>2</sub> particles sintered at temperatures of (a) 500°C and (b) 800°C

얻을 수 있도록 500°C에서 소열처리하여 TiO<sub>2</sub> 입자를 얻었다.

3.2 Polyamic Acid의 합성

본 실험에서 사용한 Polyamic acid의 반응기구와 열이미드화 반응으로부터 폴리이미드의 반응기구는 식 (1), (2)와 같다.

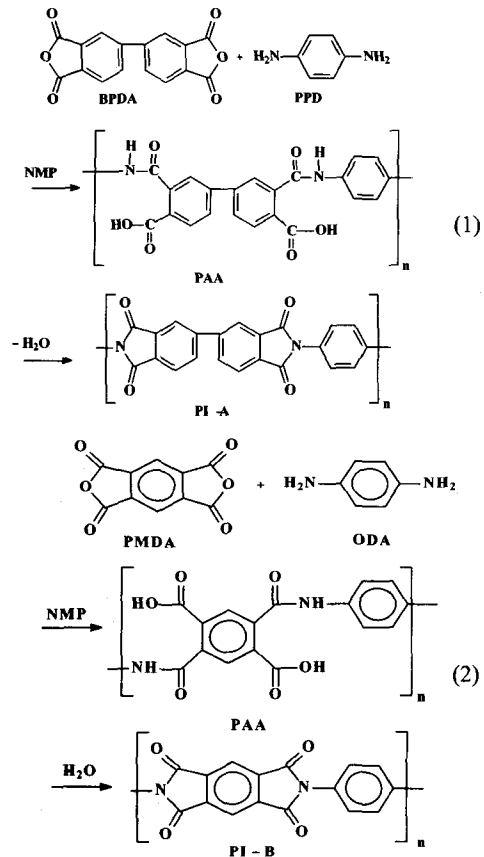


Fig. 4는 합성된 Polyamicacid가 폴리이미드화 되는 것을 확인하기 위해 온도가 변환에 따른 결과를 FT-IR로 관찰한 것이다. Polyamicacid에서는 COOH와 NH<sub>2</sub>의 특성밴드가 2900~3200cm<sup>-1</sup>에서, C=O(CONH)의 특성밴드는 1660cm<sup>-1</sup>에서 C-NH의 특성밴드가 1550cm<sup>-1</sup>에서 관찰됨으로서 polyamic acid로 합성되었음을 확인하였다. 아울러 폴리이미드를 제조하기 위하여 합성한 각각의 polyamic acid를 각각 80℃, 160℃, 250℃, 300℃, 350℃에서 열이미드화 반응으로부터 폴리이미드를 합성하였으며, 그림에서 보는 것처럼 polyamic acid에서 관찰되던 1660cm<sup>-1</sup>과 1550cm<sup>-1</sup>의 특성밴드는 사라졌으나 폴리이미드의 특성밴드인 5각 링(ring)에서

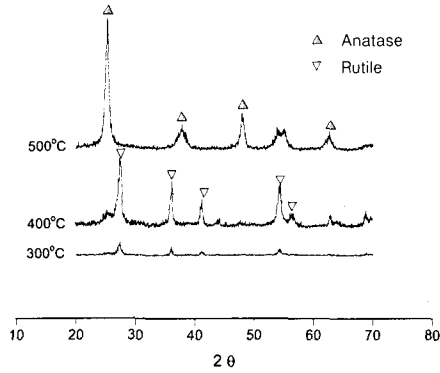


Fig. 3 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> at various sintering temperatures

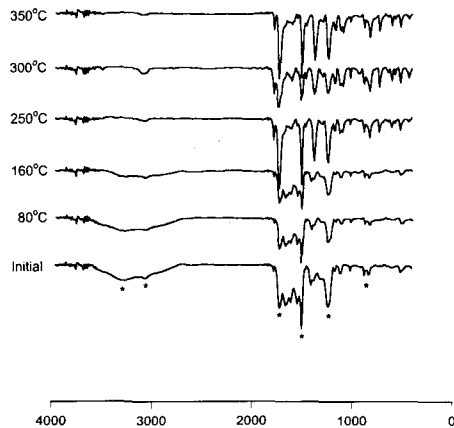


Fig. 4 FT-IR spectra of polyamic acid at various temperatures

커플(couple)된 C=O의 대칭(symmetric)과 비대칭(asymmetric) stretch밴드, C-N stretch밴드, 그리고 C=O bending 밴드가 각각 1780, 1720, 1370 그리고 730cm<sup>-1</sup>에서 관찰됨으로서 폴리이미드가 합성되었음을 확인할 수 있다.

3.3 열분석

폴리이미드 복합재(PI/TiO<sub>2</sub>)의 열적특성을 살펴 보기 위해 TGA를 이용한 분석을 행하였다.

Fig. 5의 (a)에서는 합성된 PI/TiO<sub>2</sub> 나노복합재의 열안정성을 확인하기 위하여 순수한 polyamic-acid와 polyamicacid에 TiO<sub>2</sub>분말이 함유되어 있는 복합재의 열적특성을 나타낸 것으로, TiO<sub>2</sub>분말의 함유량이 증가함에 따라서 열적안정성이 향상됨을 보인다. 또한 Fig. 5의 (b)에서는 순수한 폴리

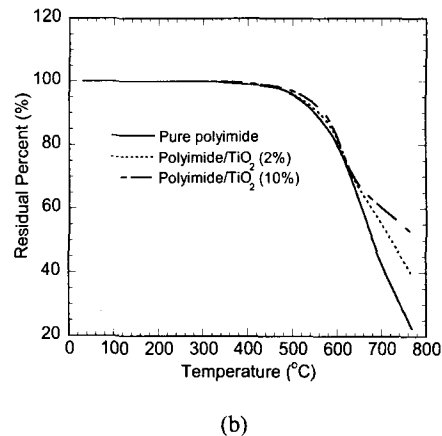
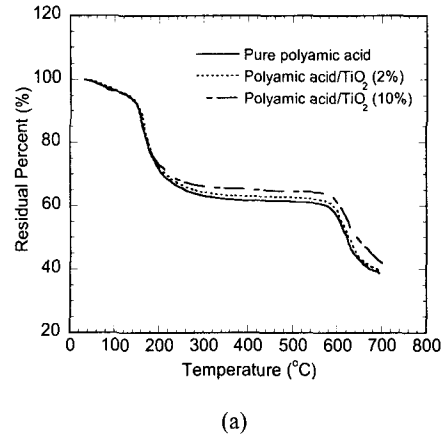


Fig. 5 TGA curves of (a) polyamic acid and (b) PI-B for various TiO<sub>2</sub> contents

**Table 2** The thermal properties of pure polyimide and composites

Properties	PI-A	PI-B	PI-A/TiO <sub>2</sub>	PI-B/TiO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub> (wt%)	0.0	0.0	10	10
T <sub>5%</sub> (°C)	440	445	471	490
T <sub>max</sub>	508	515	521	542

T<sub>max</sub> : the maximum rate of weight loss.

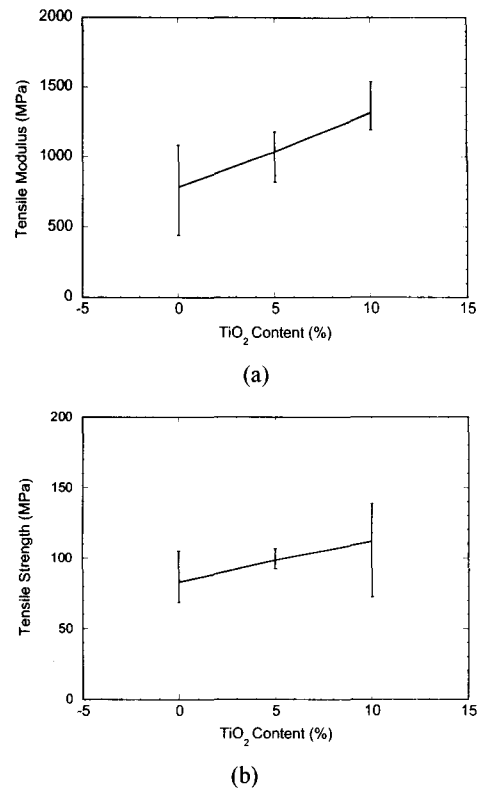
이미드 필름과 PI-B/TiO<sub>2</sub> 복합재의 TGA 그래프를 나타낸 것이다. 이들 폴리이미드 나노 복합재료는 순수한 폴리이미드보다 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 열적 안정성이 약간 향상됨을 보였으며 복합재는 대체로 550°C까지는 열적안정성을 유지하였다.

Table 2에서는 이러한 TGA곡선으로부터 구한 폴리이미드 나노 복합재료가 무게 비로 5% 감소되는 온도 T<sub>5%</sub>와 시간에 따른 무게손실속도(곡선의 기울기)가 최고인 온도 T<sub>max</sub>를 나타내었는데 폴리이미드에 비해서 나노복합재료의 경우 온도가 약 15~30°C정도 높아졌음을 알 수 있다.

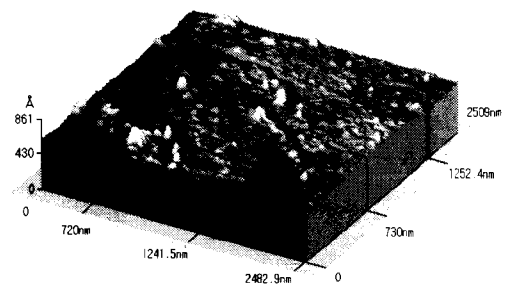
#### 3.4 복합재의 기계적 물성 및 모폴로지

Fig. 6에서는 인장시험을 통해 측정된 순수한 폴리이미드와 PI-B/TiO<sub>2</sub> 나노복합재의 인장강도(tensile strength) 및 인장 계수(tensile modulus)를 나타낸 것으로, PI-A/TiO<sub>2</sub> 나노복합재료에서도 유사한 결과를 보였으며, 결과는 동일조건에서 5번의 반복시험을 통하여 얻어진 결과를 그 평균값과 함께 에러바(error-bar)로 나타낸 것으로, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가할수록 인장강도 및 인장계수가 증가함을 보인다. 즉 10% TiO<sub>2</sub>가 함유된 복합재의 경우 순수한 폴리이미드에 비해 인장강도가 약 35% 증가됨을 보인다.

Fig. 7은 폴리이미드에 TiO<sub>2</sub> 입자의 표면 분포 및 표면 모폴로지를 관찰하기 위해 AFM을 이용하여 측정된 사진이다. 그림에서 알 수 있는 바와 비교적 균일한 분포를 보임을 알 수 있다. Fig. 8은 PI/TiO<sub>2</sub> 복합재 필름을 액체질소에서 절단한 단면의 FE-SEM 사진을 보이는 것으로 약 300nm 크기의 분말이 고르게 분산되어 있음을 보인다. Fig 9은 입자의 분산도 및 단일 입자의 모폴로지를 관찰하기 위한 TEM 사진으로, 이러



**Fig. 6** Tensile modulus (a) and tensile strength (b) of PI-B/TiO<sub>2</sub> composites



**Fig. 7** 3D-AFM image of PI-B/TiO<sub>2</sub> nanocomposite

한 TEM 사진은 복합재 필름을 아주 얇은 막으로 잘라서(microtome) 관찰한 것으로 재료 내부의 조직을 살펴보기 위한 것이다. 이러한 SEM과 TEM을 통한 관찰을 통하여 재료내부에 비교적 고르게 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 분포되어 있음을 알 수 있으며, 순수한 아나타상 TiO<sub>2</sub>의 경우 구형상임을 확인할 수 있었다.

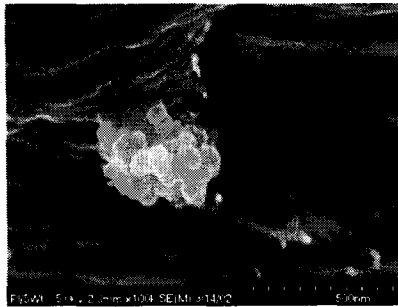


Fig. 8 SEM micrographs of cross-section of PI-B/TiO<sub>2</sub> containing 2wt% TiO<sub>2</sub>

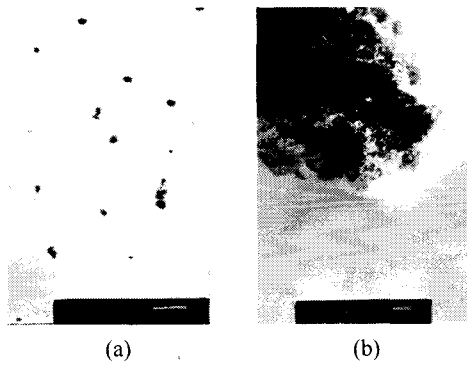


Fig. 9 TEM micrographs of PI-B/TiO<sub>2</sub> containing 10wt% TiO<sub>2</sub> particles: (a) 4K and (b) 150K

#### 4. 결론

본 연구에서는 폴리이미드 필름에 졸-겔법을 이용하여 합성된 나노 크기의 TiO<sub>2</sub> 분말을 폴리이미드 내에 고르게 분산시켜 폴리이미드 TiO<sub>2</sub> 나노 복합재료를 합성하고자하는 연구를 수행하였으며, 이를 통해 다음과 같은 결과를 얻게 되었다.

(1) 졸-겔법에 의해 비교적 낮은 온도에서 제조된 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 NMP에 분산시켜 polyamic acid와 혼합함으로써 비교적 분산도가 우수한 폴리이미드/TiO<sub>2</sub> 복합재를 제조할 수 있다.

(2) TiO<sub>2</sub> 나노입자 제조시 소열처리 온도의 증가에 따라 루틸상이었던 입자가 500℃에서 아나타상으로의 완전 전이가 일어났으며 1차 입자의

크기또한 온도에 따라 증가하는 현상을 보였다.

(3) 폴리이미드에 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 첨가됨으로써 복합재의 열적안정성 및 기계적 물성에 많은 향상을 가져왔으며, 첨가량이 증가할수록 물성이 향상되었다.

#### 후 기

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

#### 참고문헌

- (1) Lee, Y. T., 1993, "Preparation of Specialty Organic-Inorganic Materials by Sol-Gel Process," *Polymer Science and Technology*, Vol. 4, No. 6, pp. 444~451.
- (2) Ko, M. B. and Kim, J. K., 1999, "Clay-Dispersed Polymer Nanocomposites," *Polymer Science and Technology*, Vol. 10, No. 4, pp. 451~464.
- (3) Lee, C. U., Bae, K. S., Choi, H. K., Lee, J. H., and Sur, G. S., 2000, "A Study on the Preparation of Polyimide/Clay Nanocomposites," *Polymer (Korea)*, Vol. 24, No. 2, pp. 228~236.
- (4) Lee, Y. T., 1993, "Preparation of Specialty Organic-Inorganic Materials by Sol-Gel Process," *Polymer Science and Technology*, Vol. 4, No. 6, pp. 444~451.
- (5) Krug, H. and Schmidt, S., 1994, "Organic-Inorganic Nanocomposites for Micro Optical Applications," *New Journal of Chemistry*, Vol. 18, No. 10, pp. 1125~1134.
- (6) Hedrick, J. L., DiPietro, R., Plummer, C. J. G., Hilborn, J. and Jerome, R., 1996, "Polyimide Foams Derived from a High T<sub>g</sub> Polyimide with Grafted Poly(α-methylstyrene)," *Polymer*, Vol. 37, No. 23, pp 5229~5236.
- (7) Girardeaux, C., Druet, E., Demoncey, P. and Delamar, M., 1995, "The Polyimide (PMDA-ODA) Titanium Interface. Part 2. XPS Study of Polyimide Treatments and Ageing," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 74, No. 1, pp. 57~66.

- (8) Caulfield M. J. and Solomon, D. H., 1999, "Studies on Polyimides: Part 3. Interactions between Hexamethylenetetramine and Models for Polyimides and Novolacs," *Polymer*, Vol. 40, No. 11, pp. 3041~3050.
- (9) Delozier, D.M., Orwoll, F. F., Cahoon, J.F., Johnston, J.R., Smith Jr, J.G., Connell, J.W., 2002, "Preparation and Characterization of Polyimide/Organoclay Nanocomposites," *Polymer*, Vol. 43, No. 3, pp. 813~822.
- (10) Liu, X., Yang, J., Wang, L., Yahng, X., Lu, L., and Wang, X., 2000, "An Improvement on Sol-gel Method for Preparing Ultrafine and Crystallized Titania Powder," *Material Science & Engineering, A*, Vol. 289, No. 1-2, pp. 241~245.
- (11) Zhang, Q., Gao, L., and Guo, J., 2000, "Effect of Hydrolysis Conditions on Morphology and Crystallization of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powder," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, No. 12, pp. 2153~2158.
- (12) Seo, D. S., Lee, J. K., You, H. K., and Kim, H., 2001, "Preparation of TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Powder at Low Temperature," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 38, No. 4, pp. 331~336.