

졸-겔법으로 합성된 폴리이미드/실리카 복합체의 환경적 물성에 관한 연구

박 성 수 · 홍 성 수 · 이 성 환 · 김 성 완 · 박 재 현 · 김 지 경 · 박 회 찬*
부경대학교 화학공학부 · 부산대학교 무기재료공학과
(2003년 1월 13일 접수; 2003년 3월 26일 채택)

A Study on the Environmental Properties of Polyimide/Silica Composites Prepared by Sol-Gel Method

Seong-Soo Park, Seong-Soo Hong, Sung-Hwan Lee*, Sung-Wan Kim*, Jae-Hyun Park*,
Ji-Kyung Kim* and Hee-Chan Park*

Div. of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
(Manuscript received 13 January, 2003; accepted 26 March, 2003)

Two types of polyimide/silica composite films were prepared using sol-gel method through hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) with the polyamic acid (PAA) and end-capped PAA solution. Samples were characterized by the means of differential thermogravimetry, X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, universal test, impedance analyzer, chemical resistance test, etc. All of the PAA/silanol solutions heat-treated at 300°C for 6h were transformed to polyimide/silica composites. It has been demonstrated that the properties of polyimide/silica composites were affected by the amount of silica addition and the bond type existed between polyimide and silica.

Key words : Polyamic acid, Polyimide, Silica, Sol-gel, Composite, Properties

1. 서 론

고분자 재료들 중에서 반복 단위 내에 이미드기를 함유하고 있는 polyimide(PI)는 높은 열적 안정성, 높은 절연성, 낮은 열팽창특성, 우수한 기계적 물성 등을 보유하기 때문에 전기 전자용 내열 필름, 액정 배향막, 반도체용 코팅, 성형 부품용 소재, 접착제, 환경 소재 등의 분야에 매우 광범위하게 응용되고 있는 재료이다.¹⁻³⁾ PI는 여러 종류의 합성법으로 제조되고 있지만, 일반적으로 PI는 2단계 반응으로 합성된다. 즉, 제 1단계 반응에서 개환 및 중부가 반응을 거쳐서 polyamic acid(PAA)를 합성하고, 제 2단계 반응에서 PAA의 탈수 및 폐환 반응을 거쳐서 PI를 합성한다. 최근, 전기 전자 산업

의 급속한 발전으로 말미암아 더 우수한 극한 물성들을 갖는 PI 재료가 절실히 요구되고, 이러한 요구들을 만족시키기 위해 많은 연구자들이 PI에 높은 열적 안정성, 낮은 열팽창성, 높은 절연성 등이 우수한 무기물을 첨가하여 유·무기 복합체들을 제조하려는 연구들이 활발히 진행되고 있다.⁴⁾ 또한, PI 재료에 무기물의 첨가에 의한 생분해성 증가에 관한 연구도 진행되고 있다.⁵⁾ 한편, 산화물 형태의 무기재료들로 복합체를 제조할 때, 건조 및 열처리 과정에서 균열 또는 파괴가 쉽게 일어나기 때문에 고분자재료의 좋은 성형성과 가공성을 이용하여 복잡한 형상의 제품을 제조하려는 시도들도 활발하게 진행되고 있다.^{6,7)}

졸-겔법은 오래전부터 세라믹스 전구체 또는 유리를 저온에서 합성하는 방법으로 많이 이용되고 있고, 유·무기 복합체의 제조법으로 매우 적합하여 졸-겔법을 이용하여 PI가 주메트릭스인 유·무기 복합체를 합성하려는 연구가 많이 진행되고 있

Corresponding Author : Seong-Soo Park, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1688
E-mail : spark@pknu.ac.kr

다.^{8,9)} 특히, PI/Silica 복합체의 합성은 PI가 갖고 있는 기존의 기계적 성질을 개선하고 열적 안정성을 높이고 열팽창계수를 낮출 수 있으므로 많은 연구가 집중되고 있는 실정이다. PI/Silica 복합체에 대한 연구결과를 보면, 합성조건, 복합체의 조성 및 전구체의 처리공정에 따라 그 특성을 달리하고 있지만, 물리적 및 화학적 결합력에 따른 복합체의 기계적 특성 및 환경적 특성 변화에 관한 연구가 체계적으로 이루어지지 않고 있다.

따라서, 본 연구에서는 pyromellitic dianhydride (PMDA)와 4, 4'-oxydianiline(ODA)로 부터 PAA 용액을 합성한 후, 합성된 PAA 용액과 첨가되는 tetraethoxysilane(TEOS)을 졸-겔법을 통하여 PI와 실리카간에 물리적 및 화학적 결합을 갖는 여러 조성의 PI/Silica 복합체 시편들을 합성하였고, 합성된 PI/Silica 복합체 및 이 복합체로부터 제조된 필름들의 조성비에 따른 환경적 특성의 변화를 조사하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에서는 Aldrich사 제품인 PMDA와 ODA를 구입하여 중합 단량체로 사용하였고, Junsei사 제품인 N, N-dimethylacetamide(DMAc)를 구입하여 용매로 사용하였다. 금속 알콕사이드이면서 실리카의 공급원으로 Aldrich사 제품인 TEOS를 사용하였고, PAA의 말단을 봉지하면서 실리카와의 화학적 가교 결합을 유도시키는 매개체로 Aldrich사 제품인 3-aminopropyltriethoxysilane(APTES)을 사용하였다. 또한, 중합할 때에 공급되는 물은 2차 탈이온수로 사용하였다.

2.2. PAA 용액 및 PI/silica 혼성체 필름의 합성

10°C 이하로 유지되는 아이스박스 속에 있는 밀폐된 100 ml용 비이커에 0.0075 mol ODA와 25 ml DMAc를 넣고 1시간 동안 교반하여 용해시킨 후, 여기에 0.0075 mol PMDA를 넣고 2시간 동안 교반·반응하여 12 wt% PAA 용액을 합성하였다. PAA 용액의 농도가 12 wt% 일 때, 관능기 간의 반응성 향상과 겔 효과에 의한 수율 저하가 방지된다.¹⁰⁾

Table 1에 표기된 P형과 C형의 두 종류 용액들은 다음과 같이 조제하였다. P형 PAA/silanol 용액들은 PAA 용액에 일정량의 TEOS를 첨가하고 아이스박스 속에서 1시간 동안 교반·반응시킨 후, 가수분해 반응이 일어나도록 물을 가하고 다시 4시간 동안 교반하여 얻었다. 이 용액을 건조·가열하여 얻은 시료를 본 실험에서는 물리적으로 결합된 PI/ silica(P-PI/silica) 복합체로 나타낸다. PAA의

말단이 봉지된 PAA 용액은 12 wt% PAA 용액에 APTES를 가하고 1시간 동안 교반하여 제조하였다. 이때 APTES의 첨가량은 PAA의 다분산도를 1로 가정하고 말단 관능기의 몰수에 준하여 2×10^{-4} mol을 첨가하였다. P형 용액의 제조 방법과 동일하게 PAA의 말단이 봉지된 PAA 용액에 TEOS를 첨가하고 가수분해하여 C형 PAA/silanol 용액을 얻었으며, 이 용액을 건조·가열하여 얻은 시료를 화학적으로 결합된 PI/silica(C-PI/silica) 복합체로 나타낸다.

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 필름을 얻었다. PAA/silanol 필름으로부터 PAA의 이미드화 및 silanol의 비정질 실리카화를 위하여 5°C/min의 승온 속도로 300°C에서 6시간 동안 열처리하여 PI/silica 필름을 제작하였다.

2.3. 특성 분석

시편들의 분자 구조 및 결정상은 푸리에 적외선 분광기(FT-IR, REACT IR-1000) 및 X선회절장치(X-ray Diffractometry, Rigaku D/Max-II)를 이용하여 각각 분석하였다. 시편들의 열적 특성 및 미세구조는 열분석기(TG/DTA, Seiko SSC-5200) 및 SEM(Scanning Electron Microscopy, Jeol JSM 5400)을 이용하여 각각 분석하였다. 시편들의 기계적 및 전기적 특성은 만능시험기(Tinius Olsen 1000) 및 Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 각각 분석하였다. 내약품성 시험에서는 시편들을 H₂SO₄

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

Samples	Chemical input				Silica (wt%)*	
	PAA (ml)	PAA/APTES (ml)	TEOS (ml)	H ₂ O (ml)		
P-PI/silica 0	27	-	0	0	0	
P series	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-PI/silica 0	-	27	0	0	0	
C series	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

* wt% of Silica was calculated from amount of TEOS

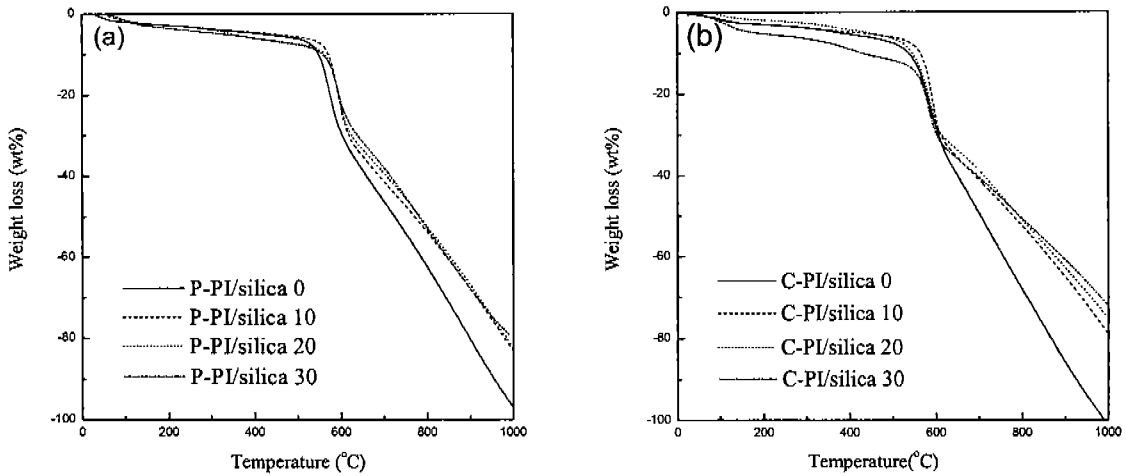


Fig. 1. TG curves of (a) physically bonded PI/silica and (b) chemically bonded PI/silica samples.

및 NaOH 수용액 내에 5일 동안 상온 방치하여 필름의 상태를 육안으로 상호 비교하였고, 내흡수성 시험에서는 시편들을 증류수내에 5일 동안 상온 침적시켜서 시편의 중량 변화를 측정하여 상호 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적 특성

300°C에서 6시간 동안 열처리하여 합성한 두 종류의 PI/silica 필름 시편들을 열분석기로 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1을 살펴보면, 물리적 또는 화학적으로 결합된 시편들의 중량이 감소하는 경향들은 거의 비슷하지만, 약 550°C 이상에서 물리적에 비해 화학적으로 결합된 시편들에서 중량이 감소하는 경향이 상대적으로 작고, 시편내의 실리카 함유량이 증가할수록 중량이 감소하는 경향이 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 다른 부문에 보고된 바와 같이 PI 기지 내에 존재하는 실리카의 가교 결합으로 인한 PI의 열분해반응이 지연되거나, 존재하는 실리카가 내열 특성을 증가시켰기 때문이라고 사료된다.^{6,11)} 또한, 이들 시편들을 적외선 분광기 및 X선 회절기로 분석한 결과, 물리적 및 화학적으로 결합되는 조건과는 무관하게 PAA는 모두 이미드화 되었으며, silanol은 모두 비정질 실리카화 되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 기계적 특성

300°C에서 6시간 동안 열처리하여 합성한 두 종류의 PI/silica 필름 시편들의 인장강도를 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 살펴보면, 물리적으로 결합된 시편들에서는 실리카 함유량이 증가

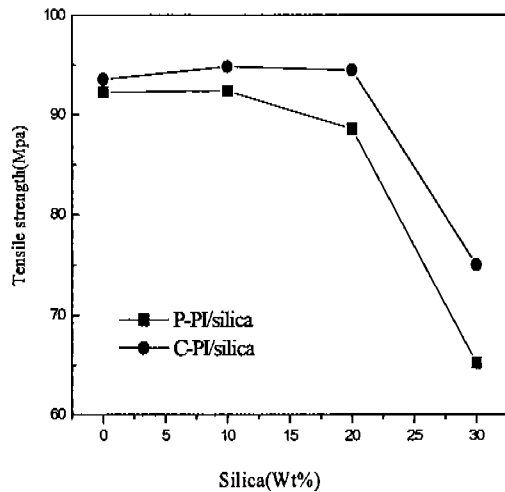


Fig. 2. Tensile strength of PI/silica samples as a function of silica content.

할수록 인장강도가 서서히 감소하다가 20 wt% 이상의 실리카 함유량에서 인장강도가 급격히 감소하는 경향을 알 수 있다. 실리카 함유량이 증가할수록 인장강도가 서서히 감소하는 것은 TEOS의 첨가에 따른 PAA의 고분자 사슬들이 일부 분해되기 때문인 것으로 사료되고, 20 wt% 이상의 실리카 함유량에서 인장 강도가 급격히 감소하는 것은 큰 입径의 실리카 입자들의 형성으로 말미암아 OH기를 가진 실리카 표면이 급격히 감소되어 PI와 실리카 간의 결합하는 면적이 급격히 감소되기 때문인 것으로 사료된다. 화학적으로 결합된 시편들에서는 실리카 함유량이 증가할수록 인장강도가 서서히 증

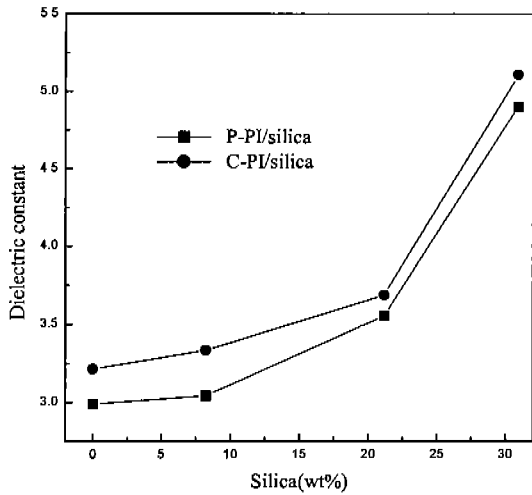


Fig. 3. Dielectric constant of PI/silica samples in 1MHz.

가하다가 20 wt% 이상의 실리카 함유량에서 급격히 감소하는 경향을 알 수 있다. 실리카 함유량이 증가할수록 인장강도가 약간 증가하는 것은 PI 기지 내에서 실리카가 PI와 화학적으로 가교 결합하는 영역이 증가되기 때문이며, 20 wt% 이상의 실리카 함유량에서 인장 강도가 급격히 감소하는 것은 상기의 결과와 동일하게 PI와 실리카간의 결합하는 면적이 급격히 감소되기 때문인 것으로 사료된다. 한편, 물리적으로 결합된 시편들에 비해 화학적으로 결합된 시편들의 인장 강도 값이 상대적으로 높은 것은 PI 기지 내에서 존재하는 실리카 입자들이 PI와 화학적으로 가교 결합하였기 때문이라고 사료된다.

3.3. 전기적 특성

300°C에서 6시간 동안 열처리하여 합성한 두 종류의 PI/silica 필름 시편들의 유전 특성을 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 살펴보면, PI 단독 시편에 비해 두 종류의 시편들에서 실리카 함유량이 증가할수록 유전상수 값이 증가함을 알 수 있다. 또한, 물리적에 비해 화학적으로 결합된 시편들이 높은 유전상수 값을 가지고 있음을 알 수 있다. 실리카 함유량이 증가할수록 유전상수 값이 증가하는 것은 저 유전 특성을 가진 PI에 비해 상대적으로 유전상수 값이 높은 실리카 첨가로 말미암아 유전 상수 값이 증가된 것이다. 화학적으로 결합된 시편들이 높은 유전상수 값을 갖는 것은 PI의 말단에 가교된 실리카들이 분극능의 직접적인 통로가 되기 때문이라고 사료된다.

Table 2. Chemical resistance of PI/silica samples

Sample	Physical bonding PI/Silica(wt%)				Chemical bonding PI/Silica(wt%)			
	0	10	20	30	0	10	20	30
Solvent								
H ₂ SO ₄ 1M	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
H ₂ SO ₄ 3M	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
NaOH 1M	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
NaOH 3M	△	△	△	⊙	△	△	△	⊙

⊙ : insoluble, △: soluble or swelling

Table 3. Water resistance of PI/silica samples

Sample	Physical bonding PI/silica(wt%)				Chemical bonding PI/silica(wt%)			
	0	10	20	30	0	10	20	30
Condition								
Water Absorption (%)	1.5	1.6	1.7	1.2	1.3	1.3	1.2	1.2

3.4. 내약품 및 내습수 특성

300°C에서 6시간 동안 열처리하여 합성한 두 종류의 PI/silica 필름 시편들을 1M 및 3M 농도의 H₂SO₄ 및 NaOH 수용액 내에 5일 동안 상온 방치하고 육안으로 확인한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2를 살펴보면, 1M과 3M H₂SO₄ 수용액 및 1M NaOH 수용액에서는 시편들이 전혀 용해되지 않고, 3M NaOH 수용액에서는 시편이 일부 용해되면서 팽윤되는 것을 알 수 있다. 즉, 결합 상태와는 무관하게 두 종류의 시편들은 내산성 및 내알칼리성이 우수하다고 판단되지만, 고농도의 알칼리성 분위기에서는 사용하기 곤란하다고 사료된다.

300°C에서 6시간 동안 열처리하여 합성한 두 종류의 PI/silica 필름 시편들을 증류수 내에서 5일간 상온 침적시킨 후, 무게를 측정하여 함수율 변화를 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3을 살펴보면, 결합 상태와는 무관하게 두 종류의 모든 시편들은 약 1~2 wt% 정도의 수분 흡수율을 가지고 있음을 알 수 있다. 즉, 모든 시편들은 내습수성이 매우 우수하다고 사료된다. 한편, 두 종류의 시편들에서 실리카 함유량이 증가할수록 수분 흡수율이 감소되는 것을 볼 수 있는데, 이는 PI와 물리적 또는 화학적 결합된 실리카 입자들이 PI의 카르보닐기에 물의 OH기가 흡착되는 것을 억제하기 때문이라고 사료된다.

4. 결론

단량체인 PMDA와 ODA로부터 PAA 용액을 합

성하였고, 합성된 P형 및 C형 용액들을 TEOS와 졸-겔 반응시켜서 두 종류의 PI/silica 복합체 필름 시편들을 합성하였다. PI 단독 시편에 비해 실리카가 함유된 두 종류의 시편들의 열적 특성이 우수하였지만, 결합상태에 따른 열적 특성의 차이점을 확인하기 곤란하였다. Silica 함유량이 20 wt% 이하인 조건에서 실리카 함유량이 증가할수록 물리적으로 결합된 시편들은 인장강도 값은 서서히 감소하였지만, 화학적으로 결합된 시편들은 인장강도 값은 서서히 증가하였다. 물리적으로 비해 화학적으로 결합된 시편들이 높은 유전상수 값을 가지고 있었다. 결합 형태와는 무관하게 두 종류의 시편들은 내약 품성 및 내습수성이 우수하였다.

참 고 문 헌

- 1) Ghosh, M. K. and K.L. Mittal, 1996, Polyimides: Fundamentals and Applications, Mancel Dekker Inc., 1pp.
- 2) Feger, C., M. M. Khojastch and J.E. McGrath, 1989, Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization, Elsevier Sci., 14pp.
- 3) Young, P. R., J. J. Davis, A. C. Chang and J. N. Ricchardson, 1990, Characterization of a thermally imidized soluble polyimide film, J. Polym. Sci., Part A, 28(11), 3107-3122.
- 4) Zhu, Z. K., Y. Yang, J. Yin and Z. N. Qi, 1999, Preparation and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid materials by sol-gel process, J. Appl. Polym. Sci., 73, 2977-2984.
- 5) Schrotter, J. C., M. Smaichi and C. Guizard, 1996, Polyimide-siloxane hybrid materials: Influence of coupling agents addition on microstructure and properties, J. Polym. Sci., 61, 2137-2149.
- 6) Kang, K. T., D. J. Kim and P. Greil, 1998, Development of novel ceramic composites by active filler controlled polymer pyrolysis with tungsten, J. Kor. Ceram. Soc., 36(9), 939-944.
- 7) Kim, G. D., D. A. Lee, J. E. Park and J. W. Moon, 1999, Preparation of carbon-containing silica glass by heat treatment of ormosil, J. Kor. Ceram. Soc., 36(5), 459-464.
- 8) Hsiue, G. H., J. K. Chen and Y. L. Liu, 2000, Synthesis and characterization of nanocomposite of polyimide-silica hybrid from nonaqueous sol-gel process, J. Appl. Polym. Sci., 76(11), 1609-1618.
- 9) Chen, Y. and J. O. Iroh, 1999, Synthesis and characterization of polyimide/silica hybrid composites, Chem. Mater., 11(5), 1218-1222.
- 10) Kawakami, Y., S. P. Yu and T. Abe, 1992, Synthesis and gas permeability of aromatic polyamide and polyimide having oligodimethylsiloxane in main-chain or in side-chain, Polym. J., 24(10), 1129-1135.
- 11) Lee, Y. T., D. S. Jeong and H. J. Jeong, 1995, Studies on preparation and characterization of modified polyimide-silica hybrid film by sol-gel process, Polymer(Korea), 19(6), 753-760.