

졸-겔법에 의해 개질화된 Polyimide-Silica Hybrid 필름의 제조 및 특성 연구

이 용 택[†] · 정 두 식 · 정 화 진^{*}

경희대학교 화학공학과, *선경 인더스트리 연구소

(1995년 3월 16일 접수)

Studies on Preparation and Characterization of Modified Polyimide-Silica Hybrid Film by Sol-Gel Process

Yong Taek Lee[†], Doo Sig Jeong, and Hwa Jin Jeong^{*}

Dept. of Chemical Engineering, KyungHee University, Kyungki-do 449-701, Korea

^{*}R & D Center, Sunkyong Industries Co., 600 Jungja-dong, Changan-ku, Suwon-si, Kyungki-do, Korea

(Received March 16, 1995)

요 약 : Oxydianiline에 과량의 pyromellitic dianhydride를 반응시켜 anhydride terminated poly(amic acid)를 제조한 후, 반응성 아민 관능기를 지닌 실란 가교제인 3-aminopropyl methylmethoxydiethoxysilane를 첨가하여 poly(amic acid)를 사슬 말단에 실란 가교점을 형성한 propylmethoxydiethoxysilane endcapped poly(amic acid)를 합성하고, tetraethoxysilane과 증류수를 첨가하여 sol-gel반응을 유도한 후 우수한 modulus와 투명성을 지닌 가교결합 구조의 polyimide-silica hybrid 필름을 합성하였다. TGA에서의 10 % 분해온도는 실리카 함량이 증가함에 따라 595~602℃로 증가하였다. SEM분석을 통해 polyimide-silica hybrid 필름내 실리카 함량이 40 wt%일때까지 투명한 필름임을 확인할 수 있었다.

Abstract : Anhydride terminated poly(amic acid) were prepared by the reaction of oxydianiline and excess pyromellitic dianhydride and then propylmethoxydiethoxysilane endcapped poly(amic acid) that crosslinkable silanol group in chain end of the poly(amic acid), were synthesized by adding of 3-aminopropyl diethoxysilane to the poly(amic acid). Subsequently novel polyimide-silica hybrid film were prepared by adding tetraethoxysilane and distilled water to the silane endcapped poly(amic acid) via the sol-gel reaction. The hybrid film had high 10% weight loss temperature in the range of 595~602℃. From the evidence of scanning electron microscope (SEM), the hybrid films were transparent up to 40 wt % of their silica content.

Keywords : sol-gel process, polyimide-silica, hybrid, film.

서 론

Aromatic polyimide (PI)는 분자쇄의 경직성, 공명안정성, 강한 화학결합 및 diamine 유도체와 dianhydride 유도체간의 전자분극으로 인한 분자쇄

간의 강한 상호작용 등으로 인하여 연화점이 높고 내열성이 우수하다. 또한, 산화나 내화학성 등에 좋은 안정성을 가지며 우수한 기계적 특성 및 전기적 특성을 가지고 있어 전자, 자동차, 항공우주산업 등에 사용되고 있다.¹⁻³ 특히 높은 열안정성과

절연성은 microelectronics 산업에 필요로 하는 소재로서 사용되며 silicon wafer 와의 친화성, 열팽창성 및 흡습성 등의 개선으로 전자 및 산업용 접착제로서 뿐만아니라, 금속대체 열경화성수지로서의 제품의 개량과 새로운 가공기술 개발의 필요성이 점차 증대되고 있다.⁴ 따라서 이러한 요구들을 만족시키기 위해 열안정성, 내산화성, 전기 절연성 등이 우수하다고 알려진 $-\text{SiO}_2-$ 결합을 PI에 도입시키고자 하는 관심이 증대되고 있다.⁵⁻⁸

실리카는 $-\text{SiO}_2-$ 의 결합구조가 망목쇄상으로 형성된 화합물로 PI와의 복합소재의 제조시 블렌드나 그라프팅에 의한 방법으로 많이 이용되고 있다.^{9,10} 특히 블렌드는 공정이 단순하여, 유기 고분자와 실리카의 복합소재인 경우 실리카가 주로 보강제나 충전제로서 이용되고 있으나, 유기 고분자에 대한 실리카의 낮은 상용성때문에 복합소재내의 실리카의 함량이 10 wt%를 넘기가 어려웠으며, PI가 실리카와의 상분리로 인하여 양질의 투명한 필름을 제조하기가 어렵다는 결점을 가지고 있다.⁵ 따라서 이를 극복하기 위하여 본 연구에서는 PI와 실리카간의 화학적 가교결합구조를 갖는 hybrid를 합성하기 위해 반응성 아민 관능기를 지닌 실란 가교제를 이용하여 졸-겔 반응을 시킨 후, PI와 실리카가 화학적 가교결합구조를 이룬 PI-silica hybrid film의 합성과 특성에 관하여 검토하고자 한다.

실 험

시약 및 정제. 모노머인 pyromellitic dianhydride (Aldrich Chemical Co., 97 % ; PMDA)는 acetic anhydride에서 재결정한 후, 70 °C에서 2일간 감압건조하여 사용하였고, oxydianiline (Janssen Chemical Co., 98 % ; ODA)는 tetrahydrofuran (THF)에서 재결정한 후, 70 °C에서 1일간 감압건조하여 사용하였다. 용매로서는 N, N-dimethylacetamide (Junsei Chemical Co., 99 % ; DMAc)를 calcium hydride로 탈수시켜

감압증류한 후, 3 Å molecular sieve에서 보관하여 사용하였다. 그리고 3-aminopropylmethyldiethoxysilane (Fluka Chemika Co., 98 % ; APMDS), tetraethoxysilane (Fluka Chemika Co., 98 % ; TEOS)은 시약급을 그대로 사용하였고, water는 초순수제조장치 (Kolon Engineering Co.)에 통과시킨 것을 사용하였다.

중 합.

Propylmethyldiethoxysilane Endcapped Poly(amic acid) (PAA)의 중합 : 본 반응은 반응제의 균일성을 유지하고 반응 모노머간의 반응성의 향상을 위하여 용액 중합법⁷을 사용하였다. 반응시 모노머의 농도는 관능기 간의 반응성 향상과 gel effect에 의한 수율 저하를 방지⁹하기 위하여 용매에 대하여 10 wt%의 농도로 반응을 행하였다. 먼저 ODA를 질소 분위기에서 탈수시킨 DMAc와 함께 교반시켜 완전히 용해시킨 후, 과량의 PMDA를 넣고 질소 분위기하에서 최적시간 동안 중합하여 말단에 친전자체인 anhydride 기능기를 지닌 anhydride terminated poly(amic acid)를 합성하였다.

한편, PAA 사슬 말단을 봉지하기 위하여 첨가되는 APMDS의 양은 생성 PAA를 이상상태 (polydispersity=1)로 가정하여 말단 관능기의 mol수에 준한 임의의 적정 mol수(diamine에 대한 0.02 mol%)를 투입하였으며, 1시간 동안 교반시켜 anhydride terminated PAA의 말단을 실란으로 봉지한 propylmethyldiethoxysilane endcapped PAA를 제조하여 sol-gel 반응을 통해 생성 실리카와 화학적 가교결합구조를 형성하기 위한 macromonomer로 사용하였다.

졸-겔법에 의한 PAA-Silanol Hybrid Prepolymer의 합성 : 질소분위기하에서 propylmethyldiethoxysilane endcapped PAA에 규정량의 TEOS를 첨가하고 균일하게 교반한 후, 가수분해를 위한 규정량의 증류수를 투입하여 상온에서 6시간 동안 교반하여 PAA-silanol hybrid prepolymer를 합성하였다. 여기에서 sol-gel 반응의 활성화를 위

한 산촉매의 첨가는 propylmethyldiethoxysilane PAA의 pH가 4.5로 측정되어 반응은 자동촉매반응을 유도하므로 첨가하지 않았다.

졸-겔법에 의한 PI-Silica Hybrid Polymer 필름의 제조 : 위에 합성된 중합체를 유리판에 casting 하여 일정한 두께로 도포한 후, 50 °C oven에서 12시간 건조하여 PAA-silanol hybrid film을 제조하였다. 이를 질소기류하에서 승온속도 2.8 °C/min으로 270 °C에서 12시간 동안 열처리하여 endcapped PAA의 imidization 및 silanol group의 탈수, 중축합 반응을 도모하여 PI말단과 실리카가 화학적 가교결합을 이룬 PI-silica hybrid 필름을 제조하였다. PI-silica hybrid 필름을 합성한 경로는 Fig. 1에 나타내었다.

기기분석. 중합체의 구조분석을 위한 적외선분광분석은 Perkin-Elmer Co., System 2000 FT-IR을 사용하였다. 고유점도는 시료를 무수 메탄올에 침적시켜 미반응 모노머를 제거한 후 50 °C에서 6시간 감압 건조하여 DMAc에 0.5 g/dL의 농도로 용해시킨 후 30 °C에서 Ostwardt Viscometer를 사용하여 측정하였다. PI-silica hybrid 필름의 열적성질을 조사하기 위해 열중량분석기 (TGA)를 사용하였다. 이때 TGA (DuPont 990)의 조건은 승온속도 10 °C/min로 질소 및 공기 기류하에서 측정하였다. 중합체 및 내부에 형성된 실리카 입자의 결정구조를 확인하기 위해 X선회절분석 (Rigaku Co., ; XRD)을 실시하였다. 필름의 역학적 물성을 측정하기 위해 만능 인장 시험기 (Zwick Co., Model 1435 ; UTM)를 사용하여 폭 4.5 mm, 길이 22.45 mm로 절단하여 100 mm/min의 인장속도로 파단시의 인장강도 및 신장율을 측정하였다. 시험편의 두께는 0.2~0.4 mm 범위였다. 중합체내의 실리카양의 증가에 따른 실리카 입자의 분산상태와 크기를 조사하기 위하여 주사전자현미경 (Leica Co., 2000 ; SEM)을 이용하여 8천배 확대하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

Propylmethyldiethoxysilane Endcapped PAA의 합성 반응 확인. 실란 가교제인 APMDS의 반응성 아민 작용기와 anhydride terminated PAA 사슬 말단의 anhydride carbonyl 작용기와 반응 확인, DMAc를 용매로 하여 PMDA 1 mol과 APMDS 2 mol을 첨가하여 상온, 질소 분위기하에서 2시간 반응시킨 후, 무수 메탄올에 떨어뜨려 amic acid를 석출시켰다. 60 °C에서 7시간 진공 건조한 다음, 일부를 sampling하여 질소분위기하 270 °C에서 7시간 경화시켜 이미드 유도체를 얻었다. 이들을 각각 FT-IR에 의해 확인한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. PMDA의 경우는 1,771 cm⁻¹에서 PMDA 고유의 anhydride carbonyl (C=O) 흡수대를 확인할 수 있었고, amic acid의 경우는 진공 건조시 열에 의해 1,720 cm⁻¹에서 imide carbonyl (C=O) 흡수대가 나타났지만, 1,771 cm⁻¹에서의 PMDA 고유의 anhydride carbonyl (C=O) 흡수대는 줄어들고 amide carbonyl (C=O) 흡수대가 1,629 cm⁻¹에서 확인되었다. 이미드 유도체의 경우는 cyclodehydration에 의해 1,774 cm⁻¹와 1,720 cm⁻¹에서 imide carbonyl (C=O) 흡수대가 커지면서 1,629 cm⁻¹의 amide carbonyl (C=O) 흡수대가 사라짐을 알 수 있었다. 그 밖에 1,260 cm⁻¹에서 APMDS의 Si-CH₃ 흡수대를 관찰할 수 있었다.

PAA-Silanol Hybrid Prepolymer의 합성 및 필름의 제조.

FT-IR에 의한 중합체의 구조 분석 : 중합체내의 silanol group 형성에 따른 PAA상 필름의 FT-IR 스펙트럼 흡수대를 Fig. 3에 나타내었다. 시료들은 1,660 cm⁻¹에서 PAA의 amide carbonyl (C=O) stretching vibration 흡수대와 Si-OH의 O-H stretching vibration 흡수대를 3,400~2,500 cm⁻¹에서 확인할 수 있어 이들이 PAA-silanol hybrid prepolymer임을 알 수 있었다.

Ostwardt Viscometer에 의한 고유점도 측정 :

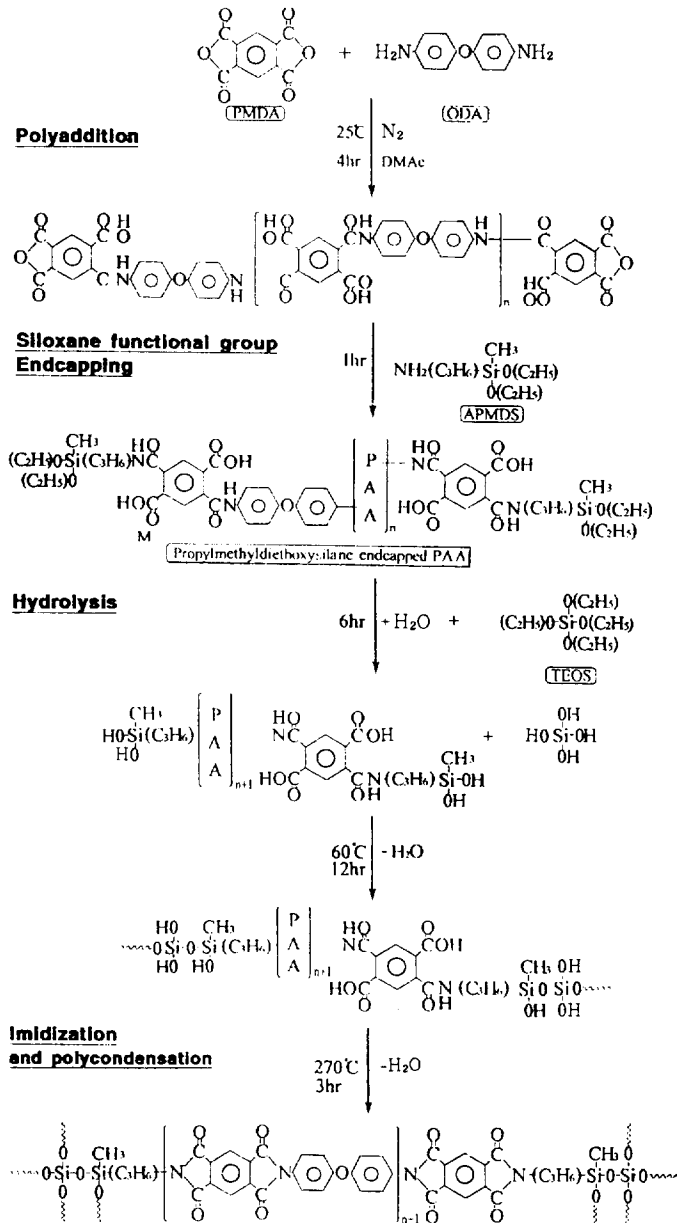


Fig. 1. Synthetic scheme of PI-silica hybrid film.

반응시간에 따른 중합체의 inherent viscosity 변화를 확인하고 최적 반응시간을 결정하기 위하여 이론 양론비의 PMDA와 ODA의 합성반응중 시간에 따른 중합체의 고유점도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 여기에서 반응 양론비에 대해 과

량의 PMDA의 첨가량에 따른 고유점도의 변화는 1.2 dL/g로 최대 고유점도 값을 보여주었으며, 반응 2~3시간을 기점으로 하여 그 이상의 시간이 경과하여도 고유점도의 변화는 약간의 감소를 제외하고는 크게 일어나지 않음을 알 수 있었

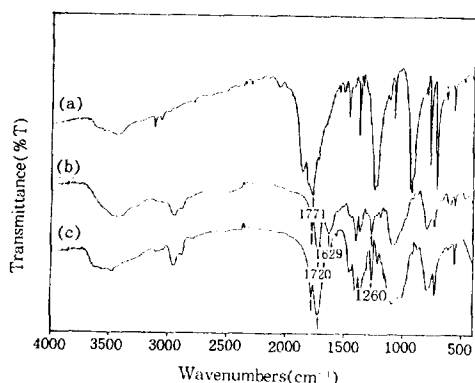


Fig. 2. FT-IR scheme of PMDA-APMDS in modeling test; (a) PMDA, (b) amic acid, and (c) imide derivative.

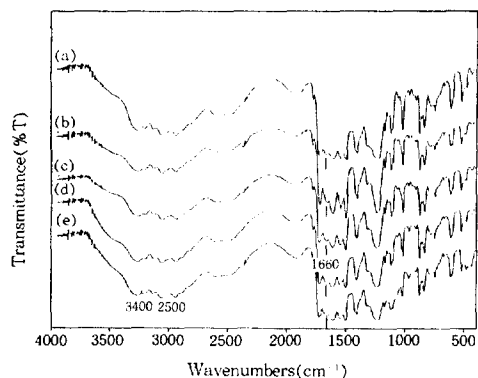


Fig. 3. FT-IR scheme of PAA-silanol hybrid prepolymer film; (a) silica 0 wt%, (b) silica 0.4 wt %, (c) silica 8.5 wt%, (d) silica 30wt %, and (e) silica 40 wt %.

다. 이는 축중합 반응 이론상, 반응시간에 따른 중합을 증가가 실제 반응에서는 반응중에 생성되는 부산물이나 불순물에 의하여 반응이 평형상태에 도달하게 되면 반응시간에 관계없이 더 이상의 분자량 증가는 없으며, 일부 역반응과 반응시간 지연에 따른 불순물유입 증가로 인한 부분적인 해중합 (depolymerization) 발생이 원인이라 판단된다.^{11,12} 따라서 합성된 anhydride terminated PAA의 분해 방지 및 말단 부반응을 억제하여 propylmethyl-diethoxysilane endcapped PAA의 합성 수율을 높이기 위해서는 4시간의 반응시간이

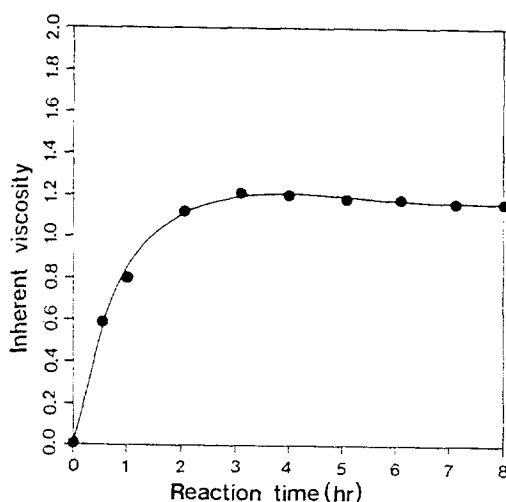


Fig. 4. Influence of reaction time on inherent viscosity of PAA in DMAc.

Table 1. Representative Measurements of Inherent Viscosity and Transparence Change According to Silica Content

Silica Content (wt%)	Inherent Viscosity (dL/f)	Transparency (PI-Silica hybrid film)
0.0	1.247	Transparent
0.4	1.272	Transparent
8.5	1.227	Transparent
13.0	1.022	Transparent
15.0	0.917	Transparent
20.0	0.901	Transparent
25.0	0.84	Transparent
30.0	0.829	Transparent
40.0	0.811	Transparent

최적이라고 판단되어진다.

한편, 중합체내 TEOS의 첨가에 따른 고유점도의 변화를 Table 1에 나타내었는데, 실리카의 전구체인 TEOS의 첨가량이 증가할수록 반비례하게 감소함을 알 수 있다. 이는 첨가되는 중류수와 TEOS에 의해 화학적으로 불안정한 PAA 고분자 사슬에 분해 유발과 단위 중량내 저분자인 silanol 함량의 증가가 원인^{13,14}이라 판단된다.

PI-Silica Hybrid 필름의 제조.

중합체의 구조 확인 : 시료의 열처리 후 중합체의 FT-IR 스펙트럼 흡수대를 Fig. 5에 나타내었는데,

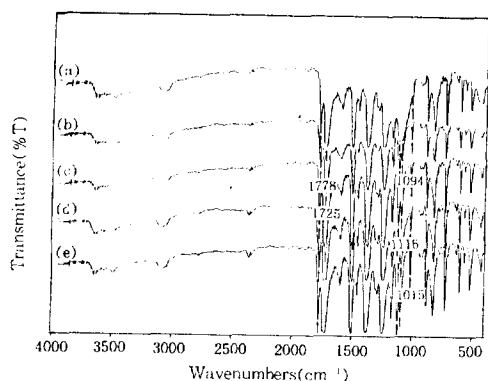


Fig. 5. FT-IR spectra of PI-silica hybrid film ; (a) silica 0 wt%, (b) silica 0.4 wt%, (c) silica 8.5 wt%, (d) silica 30 wt%, and (e) silica 40 wt%.

1,660 cm^{-1} 에서 나타나는 amide carbonyl ($\text{C}=\text{O}$)의 stretching vibration 흡수대는 거의 사라지고 1,725 cm^{-1} 에서의 imide carbonyl ($\text{C}=\text{O}$)의 stretching vibration 흡수대의 증가로 필름은 imidization이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 중합체내 생성 실리카의 구조는 Si-O-Si의 asymmetric stretching에 의한 흡수대가 1,100 ~ 1,000 cm^{-1} 에서 관찰되어 필름내에 망목쇄상의 가교결합구조가 형성되었음을 알 수 있었으며, 필름내에 실리카의 함량이 증가할수록 이 흡수대는 점점 증가됨을 관찰할 수 있었다. 이는 Si-O-Si의 신축 진동의 증가 때문으로 TEOS의 첨가량이 증가할수록 가교산소에 의한 SiO_2 의 3차원적인 결합량이 증가하여 가교밀도가 상승하는데 원인이 있다고 판단된다.

열분석 : 한편, 중합체에 실리카 함량의 증가에

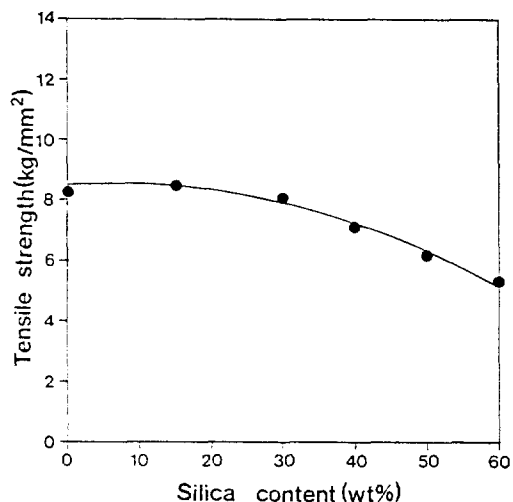


Fig. 6. Influence of silica contents on tensile strength of PI-silica hybrid film.

따른 열안정성과 산화안정성은 Table 2에 나타난 바와 같이 PI내 실리카의 함량이 증가함에 따라 열분해 시작온도와 10 wt% 중량감소 온도가 상승하였다. 이는 열안정성이 우수한 실리카의 망목구조가 중합체내에 첨가되어 중합체의 열적 안정성 및 산화안정성이 향상된 것으로 판단된다. 그리고 공기 분위기하의 경우 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온후 남은 잔류물은 실리카로 판단되며,⁵ TEOS의 양이 증가할수록 비례하여 증가함을 확인할 수 있었다.

인장 및 신장특성 : Fig. 6에 나타난 바와같이 인장강도는 실리카의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 실리카의 함량이 30 wt%를 넘을 경우의 감소율은 보다 크게 증가함을 알 수 있었다. 이는 TEOS의 첨가량이 증가함에 따라 가

Table 2. Thermal Stability of PI-Silica Hybrid Film with Various Silica Content

Silica Content (wt%)	Initial Decomposition Temperature		10 wt% Weight Loss Temperature		Weight of Residue at 800 $^{\circ}\text{C}$	
	Air ($^{\circ}\text{C}$)	N_2 ($^{\circ}\text{C}$)	Air ($^{\circ}\text{C}$)	N_2 ($^{\circ}\text{C}$)	Air (wt%)	N_2 (wt%)
0.4	490	530	592.9	595	6.9	54.0
13.0	500	550	593.4	602	10.0	54.6
20.0	510	560	594.9	610	11.5	58.0
40.0	515	570	601.6	614	13.5	58.8

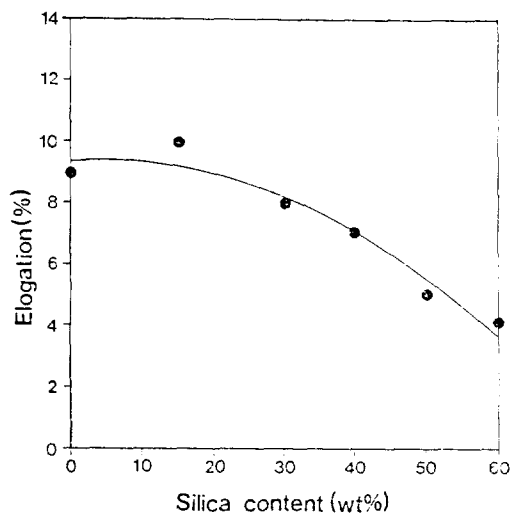


Fig. 7. Influence of silica contents on elongation of PI-silica hybrid film.

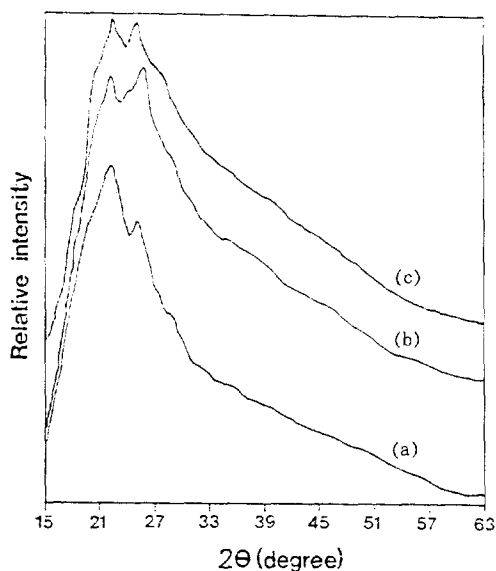
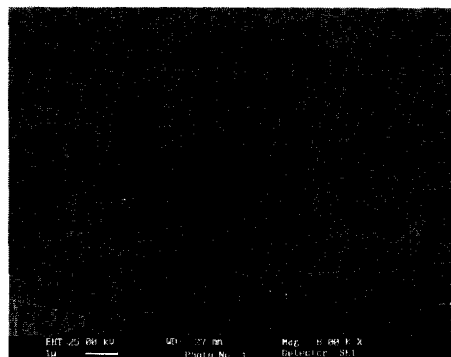
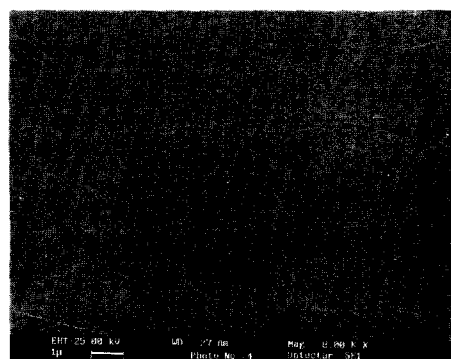


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of PI-silica hybrid film at various silica content ; (a) silica 0 wt %, (b) silica 13 wt%, and (c) silica 30 wt%.

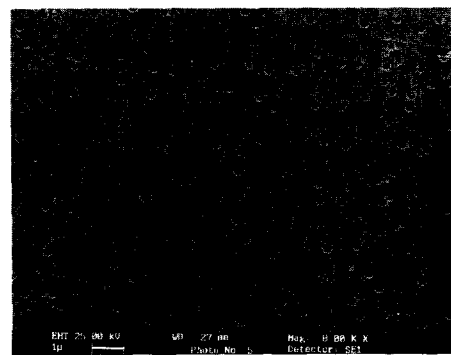
수분해된 TEOS의 self-condensation에 의해 형성된 실리카 입자의 생성으로 인한 결과라고 판단된다.⁵ 그리고 Fig. 7에서 나타내는 바와같이 신장율은 중합체내 실리카의 함량이 증가함에 따라 감소



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. Scanning electromicroscopic photographs of PI-silica hybrid film ; (a) silica 15 wt%, (b) silica 40 wt%, and (c) silica 50 wt%.

하는 경향을 나타내었다. 이는 중합체내에 가교구조를 형성하게 하는 실리카의 양의 증가로 인해 가교밀도가 증가하게 되고 결국 신장율의 감소를 가져오는 것으로 판단되어 진다.

X-선 회절 분석 : 중합체내의 실리카 함량의 변화에 따른 XRD 분석결과를 Fig. 8에 나타내었는데, semicrystalline polymer의 구조를 갖는 PMDA-ODA인 경우와 실리카 함량이 증가한 15 wt%와 40 wt%에서 모두 확연한 피이크의 차이를 발견할 수 없었다. 이는 270 °C의 열처리 온도가 실리카를 결정구조로 형성시키는 온도인 700 °C에 비하여 상당히 낮아 중합체내 생성된 실리카는 비정질 구조로 존재한다고 판단되어진다.

SEM에 의한 PI-Silica Hybrid 필름내 Silica 입자의 응집구조 관찰 : 중합체내 첨가되는 TEOS량의 변화에 따른 생성 실리카 입자의 미세적 구조를 확인하기 위하여 실리카 함량 0~50 wt%의 3종의 시편을 금 증착 한 후 SEM으로 8천배 확대하여 촬영한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 시편내 실리카 함량이 40 wt%를 넘을 경우 지름 2~3 μm 의 구상 실리카 입자의 형성을 관찰할 수 있는데, 이는 TEOS의 첨가량이 증가함에 따라 가수분해된 TEOS의 self-condensation에 의해 형성된 실리카 입자의 생성으로 인한 중합체내 상분리 영역이 나타나면서⁵ 이들 실리카 입자에 의한 가시광선 산란이 필름 불투명성의 원인임¹⁵을 알 수 있었으며, 중합체내 TEOS의 첨가량이 증가함에 따라 단위 면적당 실리카 입자의 수 및 반경이 점차 증가함을 확인할 수 있다.

결 론

PI와 실리카가 화학적 가교결합구조를 이룬 PI-silica hybrid를 제조하기 위해 ODA에 대한 과량 PMDA를 반응시켜 합성하여 anhydride terminated PAA를 제조한 뒤 반응성 아민 관능기를 지닌 실란 가교제인 APMDs를 첨가하여 PAA 사슬 말단에 실란 가교점을 형성한 propylmethyl-diethoxysilane endcapped PAA를 합성하였다. Sol-gel 반응으로 개질화시키기 위해 TEOS와 증류수를 첨가하고 균일하게 교반한 후, 반응을 유도하여 PI 말단에 실리카가 화학적 결합을 이룬 가교결합구조의 PI-silica hybrid 필름을 제조할 수 있었으며, 이들의 물리

적 분석을 통하여 중합체의 구조 및 열처리 조건 등과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 개질화된 PI-silica hybrid 필름은 실리카 함량이 최대치인 40 wt%일때 고유점도가 0.8 dL/g으로 우수한 modulus를 지닌 필름임을 알 수 있었다.

2. 열분석을 통하여 기존의 Kapton type의 PI보다 개질화된 PI-silica hybrid 필름이 실리카 함량이 증가함에 따라 열안정성은 점차 개선됨을 알 수 있었다.

3. SEM 분석을 통해 hybrid내 실리카 함량이 40 wt%일때까지 투명한 필름임을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. K. Kazuhisa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2493 (1993).
2. 中尾一宗, 纖維學會志(日), **42**(5), 27 (1986).
3. 戸袋那郎, 高分子(日), **34**(3), 212 (1985).
4. S. Maudgal, *J. Int. Adhes.*, **4**, 2 (1984).
5. Y. Imai, *Polym. J.*, **24**(1), 107 (1992).
6. J. D. Summers, C. A. Anord, R. H. Bott, L. T. Taylor, T. C. Ward, and J. E. McGrath, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **27**(2), 403 (1986).
7. C. A. Anord, J. D. Summers, G. York, R. H. Bott, L. T. Taylor, T. C. Ward, and J. E. McGrath, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **28**(2), 217 (1987).
8. S. A. Stern, R. Vaidyanathan, and J. R. Pratt, *J. Membrane Sci.*, **49**, 1 (1990).
9. Y. Kawakami, S. P. Yu, and T. Abe, *Polym. J.*, **24**(10), 1129 (1992).
10. J. H. Jou, C. H. Liu, J. M. Liu, and J. S. King, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1219 (1993).
11. E. L. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2825 (1971).
12. G. M. Bower and L. W. Frost, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 3135 (1963).
13. P. E. Cassidy, T. M. Aminabhavi, and J. M. Farley, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C29**, 365 (1989).
14. P. R. Young, J. J. Davis, A. C. Chang, and J. N. Ricchardson, *J. Polymer. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **28**, 3107 (1990).
15. G. L. Wilkes, *Polym. Prepr.*, **26**(2), 300 (1985).