

사다리형 폴리실세스퀴옥세인과 POSS를 포함하는 하이브리드 폴리이미드 복합체의 합성 및 특성 분석

이승훈 · 노지영 · 김태은 · 박노형* · 김기영* · 임정혁[†] · 김경민[†]

한국교통대학교 나노고분자공학전공, *한국생산기술연구원 바이오나노섬유융합연구그룹
(2019년 10월 8일 접수, 2019년 11월 23일 수정, 2019년 12월 16일 채택)

Synthesis and Characterization of Hybrid Polyimide Composites Containing Ladder-like Polysilsesquioxane and POSS

Seung-Hun Lee, Ji-Young Noh, Tae-Eun Kim, No-Hyeong Park*, Ki-Young Kim*,
Jung-Hyurk Lim[†], and Kyung-Min Kim[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation,
Chungju, Chungbuk 27496, Korea

*Department of Textile Convergence of Biotechnology & Nanotechnology, Korea Institute of Industrial Technology,
Ansan 15588, Korea

(Received October 8, 2019; Revised November 23, 2019; Accepted December 16, 2019)

초록: 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene(APB)과 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)의 조성에 여덟개의 페닐기를 함유한 케이지 구조의 실세스퀴옥세인(octaphenyl-POSS, OPS)과 페닐과 에폭시 그룹이 각각 8 대 2 비율로 함유된 사다리형 폴리실세스퀴옥세인(LPS)을 혼합하여 내열성 및 절연성이 우수한 하이브리드 폴리이미드 복합체를 제조하였다. 제조된 하이브리드 폴리이미드 필름은 OPS의 중량을 2.5 wt%로 고정시키고, LPS의 중량비를 다양(1.5, 2.5, 3.5 wt%)하게 변화시켜 합성하였다. OPS는 물리적인 결합을 이용하여 poly(amic acid)(PAA) 용액에 균일하게 분산시켰으며, LPS의 경우에는 화학적인 결합을 이용하기 위하여 LPS의 에폭시 그룹과 PAA의 아민 그룹과의 에폭시-아민 반응을 이용하였다. 얻어진 하이브리드 폴리이미드 복합체의 내열 특성, 광학 성질, 유전 상수와 모폴로지를 측정하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR), 열 중량 분석기(TGA), 분광광도계(microspectrometer), 임피던스(RF impedance) 그리고 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM)과 주사탐침현미경(AFM)을 사용하였다. 또한 제조된 하이브리드 폴리이미드 매트릭스 내에 Si 원소가 균일하게 분산돼 있는 것은 EDS mapping으로 확인하였다.

Abstract: In this study, we used the POSS cage with eight phenyl groups (octaphenyl-POSS, OPS) and ladder-like polysilsesquioxane (LPS) having phenyl and epoxy groups in 8:2 ratio in the composition of 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene (APB) and 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) to synthesize hybrid polyimide composites with high thermal stability and excellent electrical insulating property. The hybrid polyimide composites had various LPS weight ratios (1.5, 2.5, 3.5 wt%) with the fixed 2.5 wt% of OPS. OPS was homogeneously dispersed in the solution of poly(amic acid) (PAA) via physical bonding interaction and the epoxy groups of LPS were chemically reacted with the residual terminal amines of PAA. The thermal and optical properties, dielectric constant, morphology of the hybrid polyimide composites were determined using infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), microspectrometer, RF Impedance, field emission scanning electron microscope (FE-SEM), and atomic force microscope (AFM). Also, we confirmed that Si atom was uniformly dispersed in polyimide matrix by using EDS mapping.

Keywords: ladder-like polysilsesquioxane, octaphenyl-POSS, hybrid polyimide, thermal property.

[†]To whom correspondence should be addressed.
jhlim@ut.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-9983-9265
kmmkim@ut.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-5637-9396
©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

서 론

폴리이미드(polyimide, PI)는 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 중에서도 우수한 열적 안정성, 기계적 물성, 내화학성을 갖는다. 이러한 우수한 물성은 이미드 고리의 화학적 안정성이 뛰어나고 견고하며 단단한 고분자 사슬 구조 및 사슬간의 스택킹(stacking)에 기인된 것으로 최근 우주 항공 분야와 전기 전자 산업, 군사적 목적, 반도체 산업 등의 첨단산업 분야에서 요구되는 고분자로 주목받고 있으며, 특히 경량화와 정밀화를 구현할 수 있기에 반도체 재료로 응용되고 있다.¹⁻⁶ 그러나 위에서 언급한 폴리이미드의 뛰어난 특성에도 불구하고 다양한 고기능성 신소재로의 적용 및 극대화된 물성 값 요구 및 한계를 극복하기 위하여 그래핀/탄소나노튜브와 같은 탄소기반 물질, 졸-겔 공정을 통한 실리카 매트릭스, 케이지 구조의 실세스퀴옥세인(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)과의 복합화를 통한 고기능성 폴리이미드 복합체 제조를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁷⁻⁹

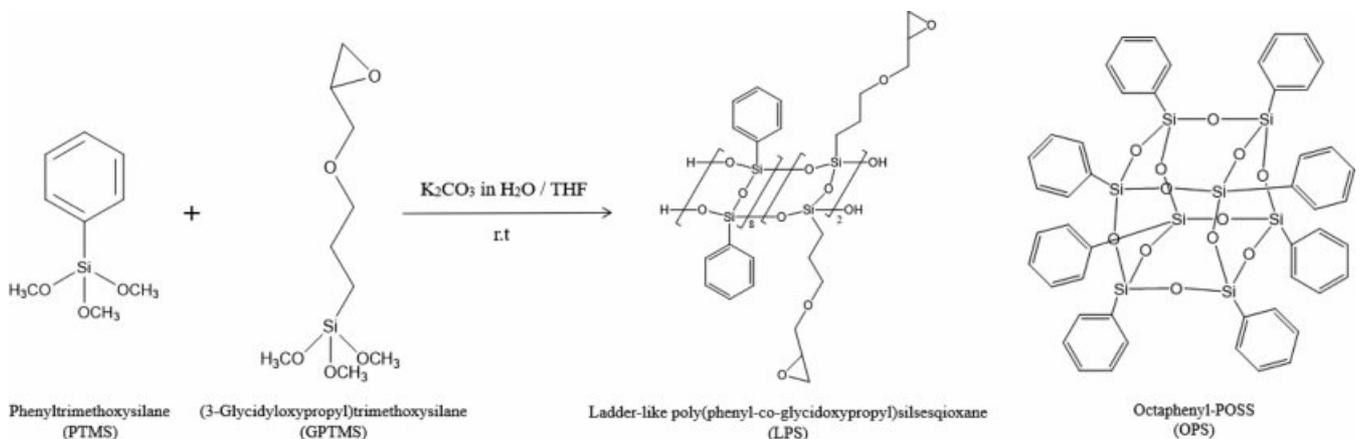
폴리이미드 복합체를 제조하기 위한 기존의 일반적인 방법은 실리카와 같은 무기물질과의 물리적인 방법, 즉 수소결합 또는 π - π stacking 등을 이용하거나 화학적으로 결합시키는 방법을 단독으로 이용하였으나, 본 연구에서는 고내열성 및 절연성이 우수한 폴리이미드 필름을 제조하기 위하여 물리적인 결합과 화학적인 결합을 동시에 이용한 새로운 형태의 하이브리드 폴리이미드 복합체를 제조하였다. 폴리이미드와의 복합화를 위해서 무기성분으로는 실세스퀴옥세인(silsesquioxane)을 사용하였다. 실세스퀴옥세인은 $(RSiO_{1.5})_n$ 의 실험식을 갖는 화합물로 주사슬은 Si-O-Si로 이뤄졌으며 유기그룹의 R은 hydrogen, methyl, phenyl, alkyl, glycidyl 등 다양한 유기그룹으로 대체 가능하다.^{10,11} 또한 단량체와 합성조건에 따라 cage, ladder, random 구조를 갖는 실세스퀴옥세인을 합성할 수 있다.¹² 이러한 다양한 구조의 실세스퀴옥세인은 무기물이 갖는 기계적 특성, 강인함, 열적 안정성과 유기물이 갖는 유연함,

가공성으로 인해 뛰어난 내열특성, 기계적 특성, 화학 안정성을 갖는다.^{13,14} 본 연구자는 다양한 구조의 실세스퀴옥세인을 이용하여 열적, 기계적 강도가 우수한 유-무기 복합재료를 합성하였다.¹⁵⁻¹⁷

본 실험에서는 다양한 구조의 POSS 중에서 내열 특성이 뛰어나며 폴리이미드와의 물리적인 결합(π - π interaction)을 극대화시키고, 유전상수를 낮추기 위하여 여덟개의 페닐 그룹을 함유한 케이지 구조의 POSS(octaphenyl-POSS, OPS)와 화학적인 결합을 이용하기 위하여 페닐, 에폭시 그룹을 각각 8대2 비율로 갖는 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥세인(LPS)을 사용하였다. OPS는 Hybrid Plastics사에서 구입하여 정제없이 사용하였고, 페닐 그룹과 에폭시 그룹이 8:2 비율로 조절된 LPS는 (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane과 phenyltrimethoxysilane을 THF와 증류수 하에서 졸-겔 공법으로 합성하였다(Scheme 1). OPS는 APB와 BTDA 단량체 대비 2.5 wt%로 고정하고 용매로 사용된 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP)에 우선 녹여준 뒤, 아민그룹을 갖는 단량체 APB 비율을 BTDA와 1:1 몰 비보다 과량 넣어 양말단이 아민기로 치환된 poly(amic acid)(PAA)를 합성하고, LPS의 중량을 1.5, 2.5, 3.5 wt%로 변화시켜 첨가하여 PAA와 화학적으로 반응시킨 후 열처리하여 하이브리드 폴리이미드 복합체를 필름으로 제조하여, 구조분석, 내열 및 광학적 특성, 저유전특성, 모폴로지 등을 분석하였다.

실 험

시약. LPS를 제조하기 위하여 TCI사의 실란 단량체 phenyltrimethoxysilane(PTMS)과 Aldrich사의 (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane(GPTMS)을 사용하였다. Octaphenyl-POSS는 Hybrid Plastics사에서 구입하였고 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene(APB)과 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)는 각각 TCI와 Aldrich사에서 구입하였다. 용



Scheme 1. Synthesis of ladder-like poly(phenyl-co-glycidoxypropyl)silsesquioxane (LPS) and the structure of octaphenyl-POSS (OPS).

Table 1. Hybrid Polyimides Containing OPS with Different wt% of LPS

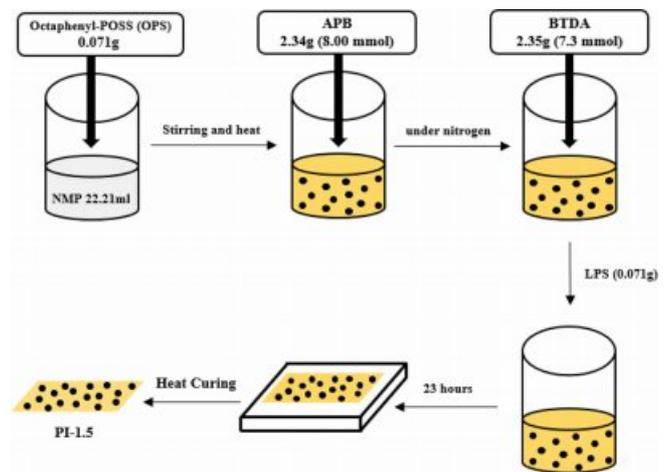
Sample	APB	BTDA	NMP	OPS	LPS
PI-0	2.14 g (7.3 mmol)	2.35 g (7.3 mmol)	21.9 g (21.25 mL)	-	-
PI-1.5	2.34 g (8.00 mmol)	2.35 g (7.3 mmol)	22.89 g (22.21 mL)	0.12 g	0.071 g
PI-2.5	2.34 g (8.00 mmol)	2.35 g (7.3 mmol)	22.89 g (22.21 mL)	0.12 g	0.12 g
PI-3.5	2.34 g (8.00 mmol)	2.35 g (7.3 mmol)	22.89 g (22.21 mL)	0.12 g	0.17 g

매로는 1-methyl-2-pyrrolidone(99.5%)을 Alfa Aesar사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다.

분석. 합성된 물질들의 구조는 FTIR(Nicolet IR 200, Thermo)과 ^1H NMR(AVANCE 400FT, Bruker)을 사용하여 분석하였다. 합성된 LPS와 하이브리드 폴리이미드 복합체의 열적 안정성은 TGA(TGA-4000, PerkinElmer)로 질소기류 하에서 승온 속도 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 조건에서 측정하였다. 필름의 유전특성은 주파수 1 MHz~1 GHz 범위에서 RF impedance and material analyzer(E4991A, Agilent Technologies)를 사용하여 측정하였다. 필름의 광투과도는 microspectrometer(Lambda750, PerkinElmer)를 사용하여 400~800 nm 범위의 가시광선 영역에서 측정하였다. 하이브리드 폴리이미드 필름의 모폴로지는 FE-SEM(JSM-7610F, JEOL)과 AFM(XE-100, PSIA) 분석을 통하여 확인하였다.

페닐과 에폭시 그룹을 함유한 사다리형 폴리실세스퀴옥세인 제조(LPS). LPS는 이전에 보고된 문헌방법을 참고하여 합성하였다.¹⁸ 100 mL 플라스크에 potassium carbonate(0.04 g), 증류수(4.8 mL)와 THF(18 mL)를 넣고 potassium carbonate가 녹으면 질소 기류 하에서 PTMS(12.69 g, 0.64 mol)와 GPTMS(3.97 g, 0.16 mol)의 혼합용액을 천천히 넣고 5일간 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 격렬히 반응시킨다. 반응을 마친 뒤 용매를 날려주고 dichloromethane(100 mL)과 증류수(100 mL)로 여러 번 세척해준 뒤 magnesium sulfate(MgSO_4)를 이용하여 잔존하는 수분을 제거하였다. 마지막으로 rotary evaporator를 이용해 dichloromethane을 제거하여 얻어진 흰색 고체를 진공오븐에서 3일간 건조시켜 페닐 그룹과 에폭시 그룹이 8:2 비율로 조절된 LPS($M_n=2300$, $M_w=5900$, $\text{PDI}=2.56$)를 제조하였다.

하이브리드 폴리이미드 복합체 제조(Hybrid PI-1.5, 2.5, 3.5). Table 1은 하이브리드 폴리이미드 복합체 제조 실험에 사용된 조성 비율이다. 제조된 네가지 샘플 중 순수한 폴리이미드(PI-0)는 디아민과 무수화물의 몰 비가 1:1인 반면 나머지 세 샘플(PI-1.5, 2.5, 3.5)의 경우에는 단량체 대비 octaphenyl-POSS(OPS)를 2.5 wt%로 고정시키고 LPS의 함량을 각각 1.5, 2.5, 3.5 wt%로 증가시켜 디아민 단량체를 과량 넣어 PAA의 아민 그룹과 LPS의 에폭시 그룹과 반응시켜 하

**Scheme 2.** Synthesis route to hybrid PI-1.5 film.

이브리드 폴리이미드를 제조하였다. 모든 하이브리드 폴리이미드 제조 방법은 동일하며 대표적으로 PI-1.5 제조 방법을 Scheme 2에 나타내었다. Octaphenyl-POSS (0.071 g)를 반응용매 NMP(22.21 mL)에 넣고 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 녹인 후, 이 용액에 APB(2.34 g, 8.00 mmol)와 BTDA(2.35 g, 7.3 mmol)를 순서대로 넣고 20분간 혼합하였다. 이 용액을 1시간 동안 교반한 후 LPS(0.071 g)를 넣고 23시간 동안 질소 분위기의 상온에서 격렬히 반응시켜 PAA를 얻었다. 얻은 PAA를 균일한 표면의 유리판 위에 applicator로 균일하게 코팅해주고 코팅된 유리판을 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 유기 용매를 증발시키고, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리를 하고 뜨거운 증류수로 세척하면서 유리판에서 필름을 떼어내고 오븐에서 건조하였다. 하이브리드 폴리이미드 필름의 균일성은 SEM과 AFM 이미지, EDS mapping으로 확인하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 페닐 및 에폭시 그룹을 함유한 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥세인(LPS)의 구조분석을 위한 ^1H NMR 데이터이다. LPS에서 페닐 그룹과 에폭시 그룹이 포함된

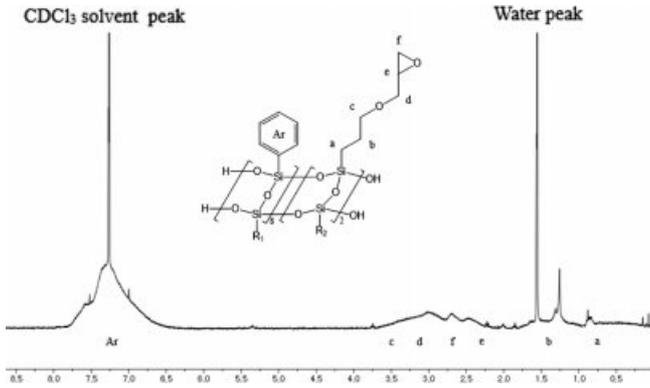


Figure 1. ¹H NMR spectrum of ladder-like poly(phenyl-co-glycidoxypropyl)silsesquioxane (LPS).

glycidoxypropyl 그룹의 비율 조절은 초기 실란 단량체의 feed ratio에 의해 결정된다. 페닐 그룹의 피크를 6.5~8 ppm 사이에서 확인하였고, glycidoxypropyl 그룹의 피크는 0.5~4 ppm 사이에서 나타나는 피크들로 확인하여 랜덤공중합체가 합성된 것을 확인할 수 있었다. LPS의 페닐 그룹과 glycidoxypropyl 그룹의 비율은 glycidoxypropyl 그룹의 (a) 피크, 즉 Si 원자 옆의 수소 피크 면적과 Ar 피크로 나타낸 페닐 그룹의 수소 피크 면적 비율의 적분비(integration ratio)를 계산하여 R₁과 R₂의 값을 확인할 수 있는데 R₂의 (a) 피크(Si(CH₂CH₂CH₂OCH₂CHOCH₂), 2H) integral 값을 기준 1로 보았을 때 R₁의 페닐그룹의 피크(Si(C₆H₅), 5H)의 integral 값은 9.74로 확인되어 방정식 10x:4(100-x)=9.74:1을 계산하면 페닐그룹 비율이 7.95, glycidoxypropyl 그룹 비율이 2.05로 대략 8대 2의 비율임을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 페닐 그룹과 에폭시 그룹을 8:2로 조절한 LPS와 여덟개의 페닐 그룹을 함유한 케이지 구조의 OPS를 동시에 사용한 이유는 rigid한 페닐 그룹 비율이 높은 LPS를 PAA와 화학적 결합으로 복합화시키고, 물리적인 결합(π-π interaction)을 통하여 OPS를 PAA 용액 내에서 균일하게 분산시켜 내열성 및 절연성이 우수한 새로운 하이브리드 폴리이미드 복합체 합성을 목적으로 한 것이다. 이전에는 TPS-POSS(trisilanolphenyl-POSS)를 PAA 용액에 균일하게 분산시킨 연구결과가 보고된 바가 있다.¹⁰ 폴리이미드와 물리적인 결합을 이용하기 위하여 사용된 OPS를 2.5 wt%로 고정한 이유는 선행연구에서 OPS를 단독으로 2.5 wt% 혼합시킨 후 합성한 폴리이미드 복합체의 경우가 가장 균일한 모폴로지와 우수한 열적 성질을 나타내어 똑같은 중량비를 유지하였다. OPS를 2.5 wt%로 고정하고 LPS의 중량비를 1.5, 2.5, 3.5 wt%로 변화시킨 이유는 이것보다 많은 양의 LPS를 넣어서 실험했을 경우 제조된 폴리이미드 복합체 필름이 너무 brittle하여 깨지는 현상이 발생하여 위와 같은 LPS 중량비로 실험을 수행하였다. LPS 양이 많아질수록 폴리이미드 복합체 필름이 brittle한 이유는 LPS의 에폭시 그

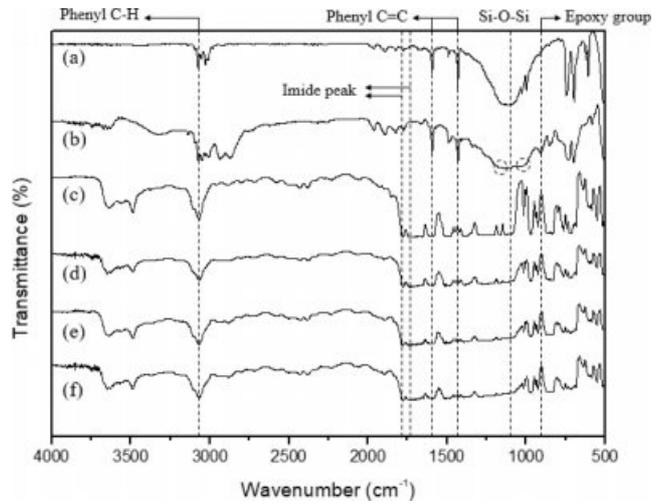


Figure 2. FTIR spectra of (a) OPS; (b) LPS; (c) PI-0; (d) PI-1.5; (e) PI-2.5; (f) PI-3.5.

룹과 PAA의 아민 그룹과의 에폭시-아민 반응으로 생성되는 -OH 그룹이 열적 이미드화(thermal imidization)로 인한 축합 반응으로부터 수축(shrinkage)이 발생하기 때문이다.

Figure 2는 octaphenyl-POSS(OPS), LPS, hybrid PI의 구조 분석을 위한 FTIR 데이터이다. OPS와 LPS에서 공통적으로 확인할 수 있는 Si-O-Si 피크는 1160~1060 cm⁻¹에서 확인하였고, 페닐 그룹의 C-H 피크는 3080~3000 cm⁻¹에서 확인하였다. LPS의 경우 910 cm⁻¹에서 에폭시 그룹의 피크가 관찰되어 LPS가 성공적으로 합성되었다고 판단된다. 순수한 폴리이미드(PI-0) 및 하이브리드 폴리이미드 복합체(PI-1.5, 2.5, 3.5) 모두에서 확인할 수 있는 특징적인 C=O 피크가 1780과 1720 cm⁻¹에서, C-N 피크가 1380 cm⁻¹에 나타난 것으로 보아 폴리이미드 필름이 성공적으로 합성된 것을 확인할 수 있으며 910 cm⁻¹에서의 에폭시 그룹의 피크가 완전히 사라져 PAA의 아민 그룹과 LPS의 에폭시 그룹이 화학적으로 반응하였음을 확인하였다. 하이브리드 폴리이미드 필름에서 LPS의 중량비가 증가함에 따라 이미드 그룹의 특징적인 피크의 변화는 없었으나 Si-O-Si 피크의 폭이 넓어지는 것을 확인하였다. 이미드화율(degree of imidization, DI%)은 식 (1)로부터 구할 수 있다. PI-0과 전구체인 PAA의 FTIR 데이터로부터 C-N (1380 cm⁻¹) 피크의 흡수 세기를 비교 분석한 결과 300 °C까지 올리는 열적 이미드화(thermal imidization) 공정 후 이미드화율은 86%인 것을 확인할 수 있었다.

$$\text{Degree of imidization (DI\%)} = \frac{[T_b] - [T_a]}{[T_b]} \times 100 = \frac{84 - 12}{84} \times 100 \quad (1)$$

[T_b] = C-N peak at 1380 cm⁻¹ before thermal imidization
 [T_a] = C-N peak at 1380 cm⁻¹ after thermal imidization

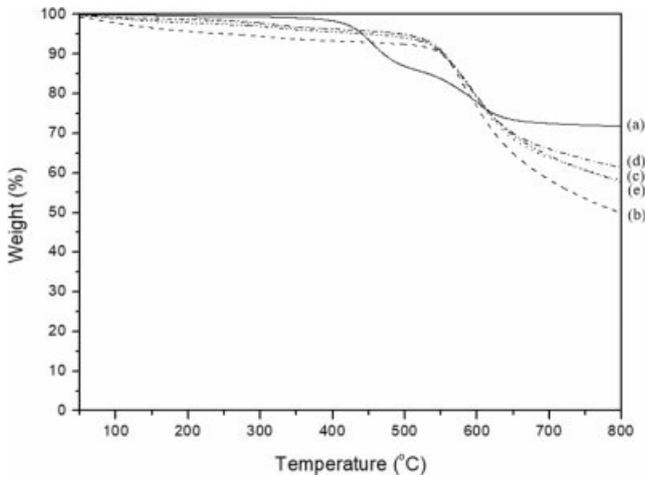


Figure 3. TGA thermograms of (a) LPS; (b) PI-0; (c) PI-1.5; (d) PI-2.5; (e) PI-3.5 under nitrogen at heating rate of 10 °C/min.

Figure 3은 LPS와 하이브리드 폴리이미드 필름의 열적 특성을 분석한 TGA 데이터이다. 합성된 LPS의 경우 주사슬의 Si-O-Si 골격 및 사다리 구조로부터 기인한 열적 안정성으로 400 °C까지 중량 변화가 거의 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 순수한 폴리이미드 PI-0 (b)의 경우에는 하이브리드 폴리이미드(PI-1.5, 2.5, 3.5)(c, d, e)보다 800 °C에서 남아 있는 잔존량이 적은 것을 확인할 수 있으며, 초기 분해되기 시작하는 560 °C 정도의 지점에서 점차적으로 OPS 및 LPS를 함유한 폴리이미드 복합체의 열적 안정성이 순수한 폴리이미드보다 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한 폴리이미드 필름들의 8 wt% 감량 온도는 PI-0, 1.5, 2.5, 3.5(b, c, d, e) 각각 521, 544, 540, 538 °C로 순수한 폴리이미드보다 하이브리드 폴리이미드 필름의 열적 안정성이 우수한 것을 확인하였다. 이러한 이유는 폴리이미드 매트릭스 내에 균일하게 분산되어 있는 OPS와 화학적으로 결합된 LPS가 폴리이미드 복합체의 열적 안정성을 향상시켰다고 판단된다.

Figure 4는 1 MHz부터 1 GHz까지의 주파수 범위에서 하이브리드 폴리이미드 필름의 유전상수를 측정된 데이터이다. PI-3.5의 1 GHz에서 유전상수는 2.21이고, 순수한 폴리이미드 PI-0의 유전상수는 2.98인 것을 확인하였고, LPS의 중량비율이 증가함에 따라 하이브리드 폴리이미드의 유전상수 값이 점차로 낮아지는 것을 확인하였다. 일반적으로 케이지 구조의 POSS를 함유한 폴리이미드의 경우에 POSS의 함량이 높아질수록 POSS가 가지고 있는 silica-like core의 증가로 인한 free volume이 증가하여 유전상수 값이 떨어진다.¹¹ 본 연구 결과에서도 OPS의 첨가로 유전상수 값이 낮아지는 것으로 판단되며, LPS의 함량이 증가함에 따라 유전상수 값이 떨어지는 이유는 LPS 함량증가로 인한 LPS 또는 OPS 무기성분들의 뭉침 현상으로 free volume이 극대화된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Figure 6의 SEM 사진을 통한 입자의 뭉

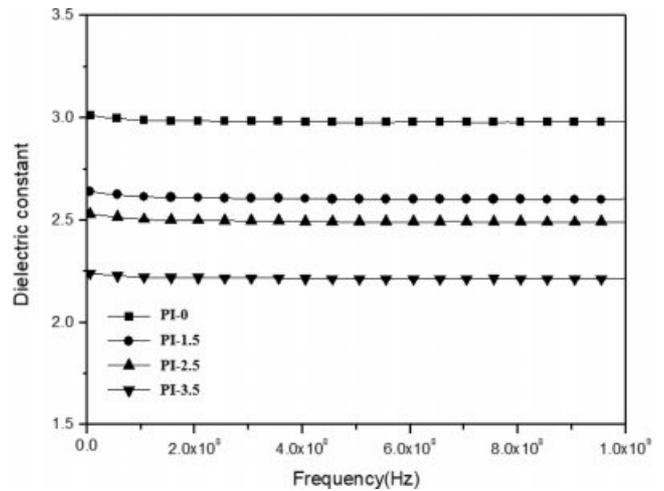


Figure 4. Value of dielectric constant for PI-0, PI-1.5, PI-2.5, and PI-3.5.

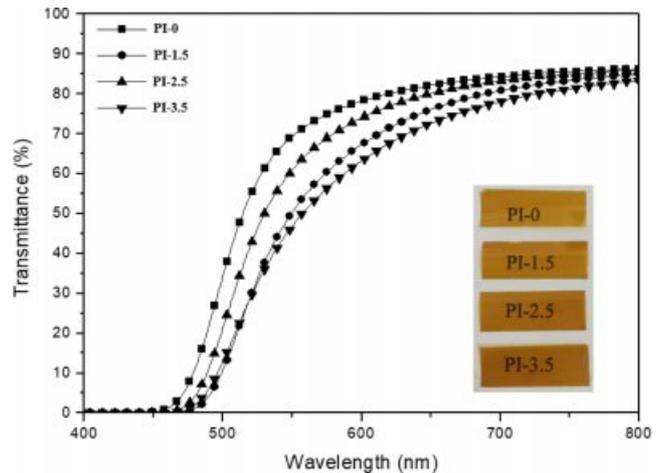


Figure 5. UV-vis spectra of PI-0, PI-1.5, PI-2.5, and PI-3.5.

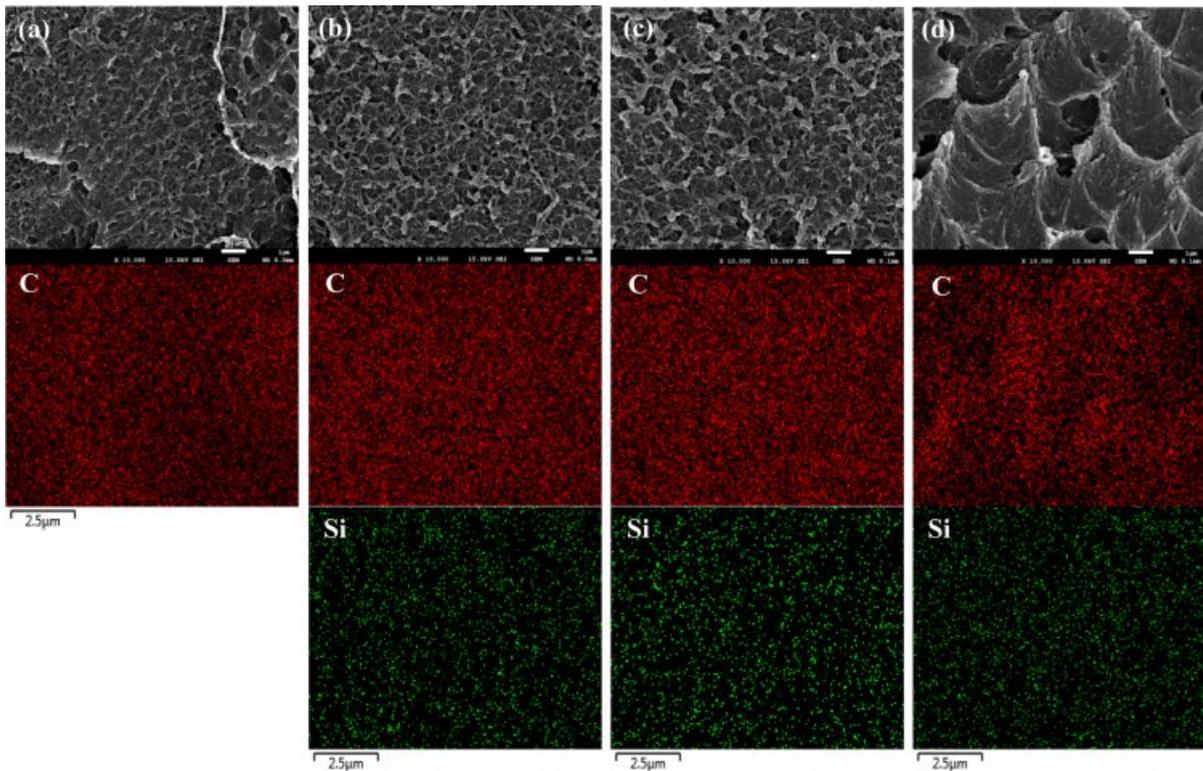
침 현상과 표면 거칠기 증가로 확인할 수 있었다.

Figure 5는 하이브리드 폴리이미드 필름의 광투과도를 측정하기 위하여 가시광선 영역인 400-800 nm 범위에서 UV-vis 스펙트럼 분석을 통해 얻은 데이터이다. Table 2에는 각 하이브리드 폴리이미드 필름의 550과 700 nm에서의 정량적인 투과율을 나타내었다. 순수한 PI-0의 700 nm에서의 광투과도는 84%의 값을 나타내는 반면 PI-1.5, PI-2.5, PI-3.5는 각각 80, 83, 78%로 다소 미세하게 광투과도가 떨어지는 것을 확인하였다.

Figure 6은 PI-0, PI-1.5, PI-2.5, PI-3.5의 파단면 모폴로지를 측정된 SEM 사진과 탄소 및 실리콘 원소의 EDS mapping 이미지이다. 하이브리드 폴리이미드 필름의 파단면은 LPS의 함량이 증가함에 따라 표면 거칠기가 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 PI-3.5(d)의 경우에는 다른 하이브리드 폴리이미드 필름(b, c)에 비하여 균일도가 떨어지고 입자의 뭉침 현

Table 2. Optical Properties of Hybrid Polyimides

Sample	OPS (g)	LPS (g)	Thickness (μm)	Transmittance	
				(%, 550 nm)	(%, 700 nm)
PI-0	-	-	50	69.42	84.42
PI-1.5		0.071	50	50.35	80.81
PI-2.5	0.12	0.12	40	60.96	83.3
PI-3.5		0.17	40	46.91	78.1

**Figure 6.** Cross-sectional SEM and EDS mapping images of (a) PI-0; (b) PI-1.5; (c) PI-2.5; (d) PI-3.5 (C - carbon atom, Si – silicon atom).

상이 나타나며 표면 거칠기가 눈에 띄게 높아지는 것을 확인하였다. 이러한 이유는 무기고분자 LPS 함량 증가로 인하여 유기 PAA에 분산된 OPS의 분산도를 떨어뜨려 폴리이미드 매트릭스 안에서 LPS 또는 OPS 무기성분들의 뭉침 현상으로 표면 거칠기가 증가했다고 판단된다. 하이브리드 폴리이미드 필름 내에서 OPS와 LPS가 균일하게 분포되어 있는지를 확인하기 위해서 EDS mapping을 통해 원소분석을 실시하였다. 그 결과 Si 원소가 필름 파단면 전체에 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였다. 좀 더 명확하게 표면 거칠기 정도를 구체적으로 확인하기 위하여 Figure 7과 같이 AFM 분석을 하였다. PI-3.5 필름의 경우에 RMS 값이 2.409 nm로 다른 하이브리드 폴리이미드 필름보다 표면 거칠기 정도가 가장 컸으며 LPS의 함량이 증가함에 따라 필름의 RMS가 점차로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

결론

내열성 및 절연성이 우수한 하이브리드 폴리이미드 복합체를 제조하기 위하여 본 연구에서는 여덟개의 페닐 그룹을 함유한 케이지 구조의 실리카 입자(OPS)와 페닐 그룹과 에폭시 그룹을 각각 8:2 비율로 함유한 사다리 구조의 무기고분자(LPS)를 사용하여 폴리이미드와 복합화하였다. OPS는 물리적인 결합을 통하여 폴리이미드 매트릭스에 균일하게 분산시켰으며, LPS는 LPS의 에폭시 그룹과 PAA의 아민 그룹과 화학반응을 통하여 폴리이미드와 복합화를 유도하였다. 즉, OPS의 중량을 고정하고 LPS의 중량을 변화시켜 가면서 물리적인 결합과 화학적인 결합을 동시에 이용하여 새로운 하이브리드 폴리이미드 복합체를 필름으로 제조하여 필름의 열적특성, 유전특성, 광투과도 그리고 모폴로지를 조사하였다.

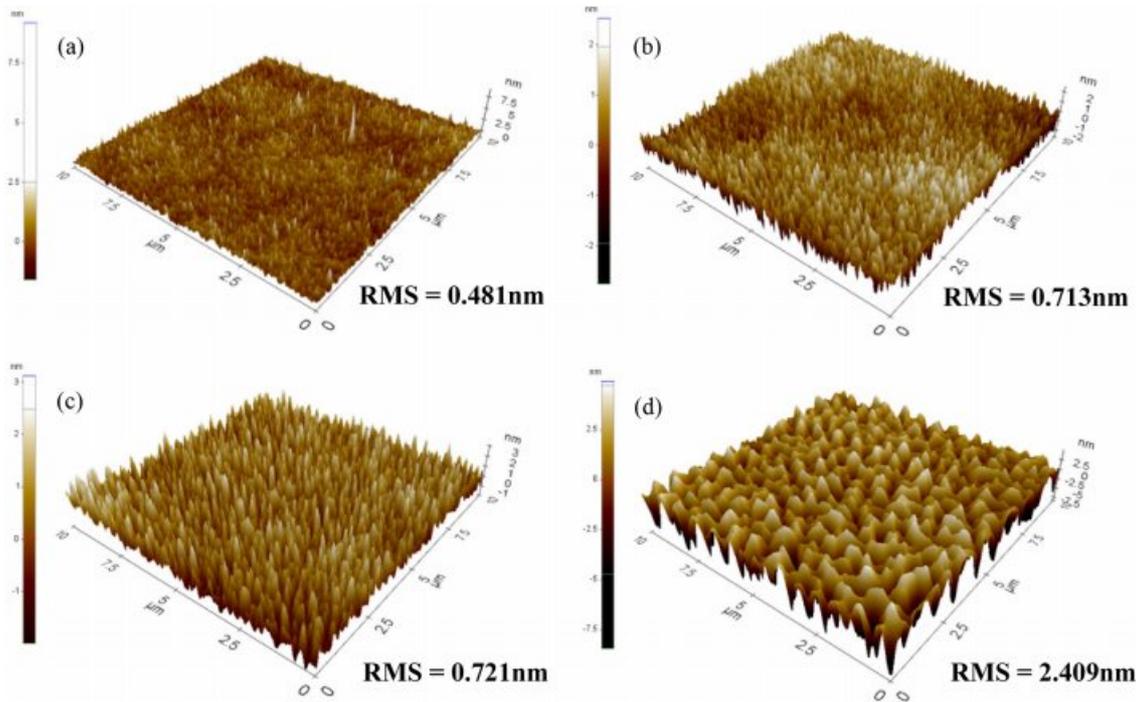


Figure 7. Three-dimensional AFM images of (a) PI-0; (b) PI-1.5; (c) PI-2.5; (d) PI-3.5.

열적 안정성은 OPS와 LPS의 도입으로 순수한 폴리이미드에 비하여 높아지는 경향을 나타내었고, LPS의 함량이 증가할수록 유전상수 값이 낮아져 저유전 특성을 보였고, 필름 표면의 거칠기는 LPS의 함량 증가에 따라 점차로 증가하였다. 또한 광학 특성은 순수한 폴리이미드보다는 OPS와 LPS의 도입으로 하이브리드 폴리이미드 필름의 경우에는 광투과도가 다소 떨어지는 결과를 나타내었다. 따라서 본 연구에서 개발한 두 가지 결합을 동시에 이용하여 내열성 및 절연성이 우수한 새로운 폴리이미드 복합체는 다양한 고기능성 신소재로의 적용 및 활용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단의 기본연구지원사업(NRF-2018R1D1A1B07043527)의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- H. S. Jin and J. H. Chang, *Polymer*, **32**, 256 (2008).
- F. Danielle M. Fernandez, J. W. Jang, and J. H. Yim, *Polymer*, **43**, 420 (2019).
- J. S. Park and J. H. Chang, *Polymer*, **32**, 580 (2008).
- C. S. Ha, H. D. Park, and C. W. Frank, *Chem. Mater.*, **12**, 839 (2000).
- L. Qu, Y. Lin, D. E. Hill, B. Zgou, W. Wang, X. Sun, A. Kitaygorodskiy, M. Suarez, J. W. Connell, L. F. Allard, and Y. P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 6055 (2004).
- J. Qiang Z. Hong, X. Gao, T. Z. Ji, M. Chao, H. Xia, M. Kang, Z. Xu, and R. Z. Hu, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **114**, 441 (2013).
- J. Zhu, C. H. Lee, H. I. Joh, H. G. Kim, and S. H. Lee, *Carbon Lett.*, **13**, 230 (2012).
- P. Iyer and M. R. Coleman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 2691 (2008).
- W. J. Bae, M. K. Kovalev, F. Kalinina, M. S. Kim, and C. K. Cho, *Polymer*, **105**, 124 (2016).
- Y. Zhang, J. Liu, X. Wu, C. Guo, L. Qu, and X. Zang, *J. Polym. Res.*, **25**, 139 (2018).
- Y. J. Lee, J. M. Huang, S. W. Kuo, J. S. Lu, and F. C. Chang, *Polymer*, **46**, 173 (2004).
- J. J. Schwab, and J. D. Lichtenhan, *Appl. Organometal. Chem.*, **12**, 707 (1998).
- Q. Gao, S. Qi, Z. Wu, D. Wu, and W. Yang, *Thin Solid Films*, **519**, 6499 (2011).
- L. Zhang, G. Tian, X. Wang, S. Qi, Z. Wu, and D. Wu, *Composites Part B*, **56**, 808 (2014).
- D. S. Park, T. S. Ha, J. H. Lim, K. Y. Kim, and K. M. Kim, *Polym. J.*, **47**, 415 (2015).
- J. H. Jeon, J. H. Lim, and K. M. Kim, *Macromol. Res.*, **18**, 341 (2010).
- I. S. Hwang, K. Y. Kim, J. H. Lim, and K. M. Kim, *Polym. Bull.*, **17**, 2557 (2016).
- A. S. Lee, S. S. Choi, S. J. Song, K. Y. Baek, and S. S. Hwang, *RSC Adv.*, **4**, 56532 (2014).