Polymer(Korea) Vol. 24, No. 2, pp 228-236 (2000)

폴리이미드/Clay 나노복합재료의 합성에 관한 연구

이충언 · 배광수* · 최현국 · 이정희 · 서길수†**

영남대학교 공과대학 응용화학공학부, *안동정보대학 환경공업과, **상주대학교 화학공학과

(1999년 8월 30일 접수)

A Study on the Preparation of Polyimide/Clay Nanocomposites

C. U. Lee, K. S. Bae*, H. K. Choi, J. H. Lee, and G. S. Sur†**

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea

**Department of Environment Engineering, Andong Institute of Information and Technology, Andong 760-830, Korea*

***Department of Chemical Engineering, Sangju National University, Sangju 742-711, Korea*

†e-mail : gssur@ynucc.yeungnam.ac.kr

(Received August 30, 1999)

요 약: 알킬암모늄 브로마이드로부터 몬모릴로나이트 (Na^+-MMT)를 개질하여 2종류의 polyamic acid (BPDA-PPD, BTDA-ODA/MPD)를 삽입 후, 열이미드화 반응으로부터 폴리이미드/clay 나노복합재료를 제조하였다. 제조된 나노복합재료를 XRD로 관찰한 결과, 층간에 유기물질로 치환되어 있는 MMT에 polyamic acid를 삽입하였을 경우 치환되어 있는 알킬 암모늄 양이온의 사슬길이에 따라 MMT의 실리케이트의 층간거리가 증가하였다. 그리고 polyamic acid (PAA)가 삽입된 MMT를 승온하여 폴리이미드 복합재료를 제조한 결과 알킬 암모늄 양이온의 사슬길이와 PAA 종류에 상관없이 실리케이트의 층간 간격이 약 13.2 Å이었으며, XRD와 TEM을 통하여 폴리이미드 매트릭스 내에 몬모릴로나이트의 실리케이트층이 규칙적으로 분산되어 있는 삽입형 (intercalated) 나노복합재료임을 확인하였다. 그리고 복합재료의 열안정성을 TGA로 관찰 결과 폴리이미드 복합재료는 순수한 폴리이미드보다 열안정성이 약간 향상됨을 확인하였다. 그리고 동적 기계적 특성을 조사한 결과 나노복합재료가 폴리이미드보다 1.2~1.8배 저장탄성율이 증가됨을 확인하였다.

ABSTRACT: The preparation of organophilic clay from Na^+-MMT was achieved by intercalation of alkylammonium bromide. The dispersed organophilic clay in NMP was then added to the solution of polyamic acids (BPDA-PPD, BTDA-ODA/MPD) in NMP. After curing at 300 ℃, thin films of the polyimide/clay nanocomposite were prepared. The results of X-ray diffraction (XRD) showed that the d-spacings of dried polyamic acid (PAA)-clay complexes increased in proportion to the chain length of the onium ion and patterns of two kinds of PAA-clay complexes were similar. The d-spacings of approximately 13.2 Å for the polyimide/clay nanocomposites were independent of the initial onium ion chain length and the species of PAA. From the study of XRD and transmission electron microscopy (TEM), we found layered silicates were dispersed in polyimide matrix and the resultants were intercalated nanocomposites. TGA result showed thermal stability of polyimide nanocomposite improved a little more than the pure polyimide. From the result of dynamic mechanical property, we found that the storage modulus of the nanocomposites had increased by 1.2-1.8 times of the pure polyimides.

Keywords: *polyimide, clay, montmorillonite, intercalation, nanocomposite.*

서 론

나노복합재료는 나노크기의 무기입자를 유기 고분자 매트릭스 내에 분산시켜 고분자나 기존의 복합재료보다 여러 물성을 크게 향상시키는 재료이며, 최근에는 기능성 재료로서의 응용이 가능하여 많은 연구가 이루어지고 있다.[1-5] 특히 여기에 사용되는 무기입자는 층간 광물이 주로 사용된다. 이들 무기 광물 중 clay는 자연에 풍부하여 가격이 저렴하고, 환경친화적이며 그리고 기계적 강도가 높기 때문에 나노복합재료에 많이 사용된다.

일반적으로 나노복합재료는 삽입형 나노복합재료(intercalated nanocomposite)와 박리형 나노복합재료(exfoliated nanocomposite)로 분류할 수 있다. 삽입형 나노복합재료는 실리케이트의 층상구조를 유지하면서 무기 실리케이트 층간에 고분자가 삽입되어져 있는 복합재료이며, 박리형 나노복합재료는 실리케이트의 층상구조가 붕괴되어 실리케이트의 층이 단일층으로 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 복합재료를 말한다. 예로 epoxy/montmorillonite와[6] poly(ε-caprolactone)/montmorillonite[7]의 박리형 나노복합재료와 polypropylene/montmorillonite와[8] polyethylene oxide/montmorillonite의[9] 삽입형 나노복합재료를 제조하여 그 특성에 관하여 각각 보고하고 있다.

최근에 사무용 기기, 전자부품, 자동차, 엔진주변부품, 분리막 등과 같이 좋은 내열성과 기계적 특성이 요구되는 분야에서 수요가 급속히 신장되고 있는 폴리이미드를 사용하여 나노복합재료를 합성하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 폴리이미드는 높은 인장강도와 탄성률, 낮은 열팽창과 유전상수, 그리고 유기 용매에 대한 내약품성이 양호하기 때문에 microelectronic 산업에 이용되어져 오고 있다.[10,11] 그러나 순수 폴리이미드만으로는 이의 요구 특성을 만족시키지 못하기 때문에 무기물질을 단순히 혼합하여 이러한 문제를 해결하려고 해 왔었다. 그러나 단순히 무기물을 혼합하는 것은 친화성이 떨어지기 때문에 폴리이미드 필름 표면이 매끄럽지 못하다는 문제점이 생긴다. 그래서 최근에는 silica, aluminum nitride,[12] clay 등과 같은 무기물을 폴리이미드 매트릭스에 나노크기로 분산시킨 무기-유기 나노복합재료 제조에 많은 연구를 하고 있는데, 이들은 순수 폴리이미드보다 더 낮은 열팽창계수와 유전상수,[13] 낮은 water absorption, 우수한 내열성과 barrier 특성, 그리고 기계적 특성이[14] 향상된다고 보고하고 있다.

본 연구에서는 알킬암모늄 브로마이드가 삽입된 몬모릴로나이트(MMT)에 2종류(BPDA-PPD, BTDA-ODA/MPD)의 polyamic acid (PAA)를 사용하여 intercalation시킨 후, 이것을 열이미드화시켜서 폴리이미드 나노복합재료를 제조하여 PAA 종류에 따른 폴리이미드 매트릭스내에서 실리케이트 단일층의 분산 상태와 합성된 나노복합재료들의 물리적 성질과 열적 성질 등을 연구하였다.

실 험

실험 재료. Na^+-MMT는 Kunipia F (일본 Kunimini사)를 정제하여 사용하였다. 즉 먼저 Na^+-MMT 10.0 g을 증류수에 분산시켜, 3일 동안 방치한 후 얻은 부유액에 NaCl (1.0 M, 250 mL)을 가하고 75 ℃에서 24시간 동안 교반하여 원심 분리하였다. 이때 분리액에 0.1 N $AgNO_3$ 용액을 가하여 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수 세척과 원심분리 (속도 : 10000 rpm)를 반복하여 얻은 정제된 Na^+-MMT를 동결 건조하여 다음 실험에 사용하였다. 이것의 양이온교환능 (cationic exchange capacity ; 이하 CEC)은 119 mequiv/100 g이었다. 고분자 용매는 Junsei사의 시약 *N*-methyl-2-pyrrolidone-(이하 NMP)를 사용하였다. 3,3′,4,4′-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (이하 BTDA)는 Aldrich사로부터 구입하였으며, 3,3′,4,4′-biphenyltetracarboxylic dianhydride (이하 BPDA)는 UBE Industries, Ltd.로 공급받아 재결정한 후 세척해서 140 ℃에서 6시간 동안 진공건조시킨 후 사용하였으며, 4,4′-oxydianilline (이하 ODA)와 1,4-phenylene diamine (이하 PPD) 그리고 1,3-phenylene diamine (이하 MPD)는 Aldrich사로부터 공급받아 재결정한 후 60 ℃에서 4시간 동안 진공 건조시킨 후 사용했다. 그 외 본 연구에서 사용된 모든 시약은 Aldrich사로부터 공급받아 정제하지 않고 곧장 사용하였다.

친유기성 MMT 합성. 먼저 정제된 Na^+-MMT

2 g을 75 ℃의 증류수 100 mL에 분산시킨다. 그리고, 에탄올 50 mL 속에서 stearylamine 0.65 g, dodecylamine 0.45 g, otylamine 0.31 g, hexylamine 0.24 g을 각각 47 wt% HBr 0.41 g과 함께 넣어서 교반하여 알킬암모늄 브로마이드(alkylammonium bromide)를 합성하여 이것을 Na^+-MMT 분산액에 첨가한 후 75 ℃에서 24시간 동안 계속 교반하여 반응시킨다. 그 최종 분산액을 원심분리하여 hexyl ammonium(ha), octyl ammonium (oa), dodecyl ammonium (da), 그리고 stearyl ammonium (sa) 이온이 삽입된 MMT (이하 ha-MMT, oa-MMT, da-MMT, 그리고 sa-MMT)를 얻었다. 그리고 에탄올 : 물 (1 : 2) 혼합물로 미반응물을 충분히 세척 후, 원심분리하여 동결건조하였다. 이를 다시 상온에서 24시간 동안 진공 건조하여 정제된 친유기성 MMT를 얻고 이를 분급하여 53 ㎛ 이하 부분만 다음 반응에 이용하였다.

Polyamic Acid 합성. 질소 분위기에서 dianhydride : diamine 즉 BPDA : PPD와 BTDA : (ODA : MPD (1 : 1))의 몰비를 1 : 1로 하여, 5 ℃에서 NMP에 diamine을 먼저 다 녹인 후 dianhydride를 천천히 넣어서 상온에서 5시간 이상 교반하여 10%의 BPDA-PPD와 BTDA-ODA/MPD polyamic acid (이하 PAA1, PAA2)를 얻었다.

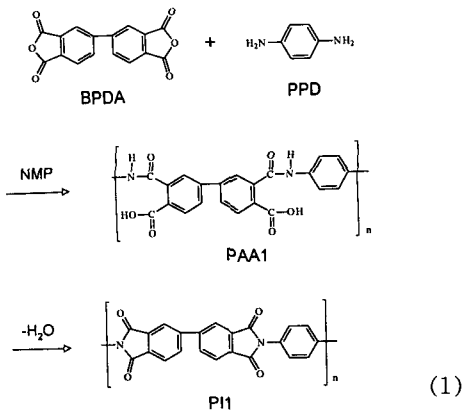
나노복합재료 합성. 먼저 2.5 wt%의 친유기성 MMT를 NMP 안에 넣고 90 ℃에서 3시간 동안 잘 교반하여 분산시킨다. 그리고 MMT 함량이 2 wt%와 10 wt%가 되도록 MMT/NMP 분산액과 NMP를 합성한 PAA 용액에 넣어 질소 분위기하에 상온에서 5시간 동안 잘 교반하여 5 wt% PAA 용액을 친유기성 MMT의 층상에 삽입시켰다. 그리고 MMT가 분산된 PAA용액을 유리판 위에 casting하여 30 ℃에서 24시간 진공건조시켜서 얻은 필름 (이하 PAA-MMT)을 승온속도 2 ℃/min로 100 ℃에서 1시간, 200 ℃에서 1시간, 300 ℃에서 2시간 동안 질소 분위기에서 가열하여 두께가 20~30 ㎛인 폴리이미드 나노복합재료 (이하 PI-MMT) 필름을 합성하였다.

분석. X-선 회절패턴은 CuKα radiation이 부착된 PHILIPS X-선 회절분석기 (X'PERT)를 이용하여 얻었다. 분말인 친유기성 MMT는 통상의 수법으로 X-ray 회절 패턴을 얻었으며, PAA-MMT와 PI-MMT는 유리판 위에 필름으로 cast하여 X-선 회절패턴을 얻었다. 그리고, polyamic acid와 폴리이미드의 합성을 확인하기 위하여 FT-IR (JASCO/IR 300E)을 사용하였다.

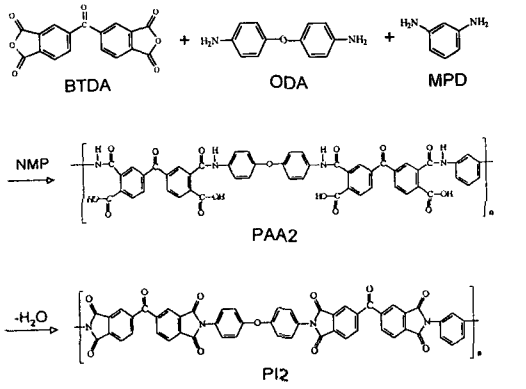
한편, TEM용 샘플은 embedding 시약 (Hard-Spurr)과 함께 캡슐 내에 넣은 후, 24시간 동안 60 ℃로 중합한 후 microtome을 이용하여 두께가 약 70-90 nm로 잘라 만들었다. TEM 용 사진은 가속전압 100 kV가 인가된 Hitachi H-600로부터 얻었다. 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM)용 샘플은 액체질소에 넣어 필름의 단면을 얻은 후 백금 coating하여 사용하였으며 사용한 SEM은 Hitachi S-4100을 사용하였다. 그리고 열안정성은 질소 기류하에서 승온온도 20 ℃/min으로 하여 TGA (Polymer Laboratories, TGA 1500)로부터 관찰하였다. 폴리이미드 나노복합재료의 동적 기계적 성질은 공기 분위기에서 승온속도 3 ℃/min, 진동수 1 Hz로 상온에서 400 ℃까지 Automatic Dynamic Viscoelastometer Rheovibron (ORIENTEC/DDV-25FP)을 사용해서 관찰했다.

결과 및 고찰

본 실험에서 사용한 polyamic acid의 반응기구와 이의 열이미드화 반응으로부터 폴리이미드의 반응기구를 식 (1)과 (2)에 각각 나타내었다. Figure 1은 합성한 polyamic acid를 확인하기 위하여 FT-IR로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. Figure 1의 (a)는 BPDA와 PPD로부터 합성한 polyamic acid (PAA1), 그리고 (b)는 BTDA, ODA, 그리고 MPD로부터 합성한 polyamic acid (PAA2)의 결과로 그림에서 보는 것과 같이 polyamic acid에서는 COOH와 NH_2의 특성밴드가 2900-3200 cm^{-1}에서, C=O (CONH)의 특성밴드는 1660 cm^{-1}, 그리고 C-NH의 특성밴드가 1550 cm^{-1}에서 관찰됨으로써 polyamic acid로 합성되었음을 확인할 수 있었다. 이에 폴리이미드를 제조하기 위하여 합성한 각각의 polyamic acid를 300 ℃에서 열이미드화 반응으로부터 폴리이미드를 합성하였으며 그 결과를 FT-IR로 관찰하여 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 것



(1)



(2)

과 같이 polyamic acid에서 관찰되던 1660 cm^{-1}과 1550 cm^{-1}의 특성밴드는 사라졌으나 polyimide의 특성 밴드인 5각 ring에서 coupled된 C=O의 symmetric과 asymmetric stretch 밴드, C-N stretch 밴드, 그리고 C=O bending 밴드가 각각 1780, 1720, 1370 그리고 730 cm^{-1}에서 관찰됨으로써 폴리이미드가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

폴리이미드/clay 나노복합재료를 알킬암모늄으로 개질된 MMT에 polyamic acid를 삽입 후, 이를 열이미드화 반응시켜 제조하고자 한다. 그러나 Na^+-MMT는 친수성을 나타내기 때문에 polyamic acid가 삽입되지 않기 때문에 Na^+-MMT의 내부를 개질하여야 한다. 이에 본 연구에서는 Na^+-MMT의 내부를 알킬암모늄 이온으로부터 식 (3)의 반응기구와

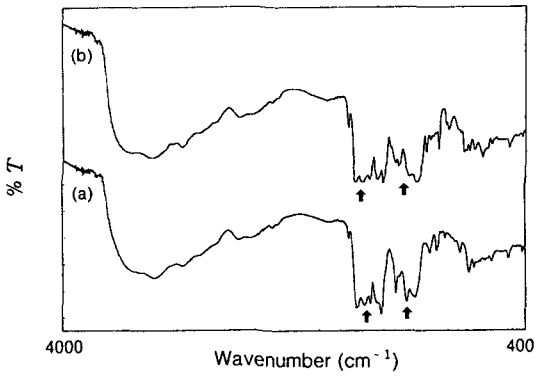


Figure 1. FT-IR spectra of (a) PAA1 and (b) PAA2.

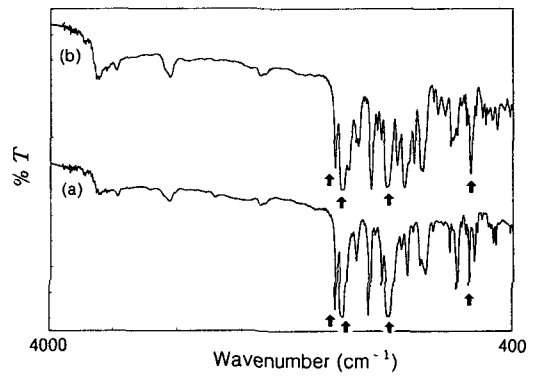


Figure 2. FT-IR spectra of (a) PI1 and (b) PI2.

같이 개질하였다. 이렇게 개질된 MMT의 실리케이트의 층간 거리를 XRD로 관찰하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림 (a)는 Na^+-MMT로 실리케이트의 층간 거리가 12.2 Å (2θ=7.2)임을 알 수 있다. 그러나 그림 (b)는 ha를 Na^+-MMT에 치환시킨 결과로 MMT의 층간 거리가 13.5 Å으로 Na^+-MMT의 층간거리보다 1.3 Å이 증가하였음을 보여주고 있다. 그리고 그림 (c)-(e)는 알킬암모늄 이온의 사슬길이에 의한 영향을 조사한 것으로 알킬암모늄 이온의 사슬길이가 증가할수록 MMT의 층간 거리가 증가함을 보여 주고 있다. 이것은 Vaia와 Giannellis의 보고 등에 의하여 MMT에 알킬암모늄 이온을 삽입한 결과와 일치하는 것으로 이들은 알킬암모늄 이온의 사슬길이가 길수록 사슬의 고쉬/트란스 형태이성질체 비 (gauche/trans conformer ratio)가 감소하기 때문으로 보고하고 있다.[15]

$$Na^+\text{-MMT} + CH_3(CH_2)_{n-1}NH_3^+Br^- \rightarrow CH_3(CH_2)_{n-1}NH_3^+\text{-MMT} + NaBr \quad (3)$$

이렇게 개질된 MMT에 PAA1 용액을 삽입시켜 24시간 건조시킨 후 XRD로 관찰하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 ha-MMT, oa-MMT, da-MMT 그리고 sa-MMT에 PAA1 용액을 삽입시킨 결과로써 실리케이트의 층간거리가 각각 20.0, 22.2, 28.2 그리고 31.7 Å으로 증가하였음을 보여주고 있다. 따라서 Na^+-MMT를 개질시켰을 경우 polyamic acid 용액이 삽입됨을 알 수 있으며, ha-MMT, oa-MMT, da-MMT 그리고 sa-MMT로 사슬길이가 길어짐에 따라 삽입된 polyamic acid 용액의 양이 증가하여 MMT의 층간거리가 각각 6.5, 8.4, 9.9 그리고 11.7 Å이 증가함을 보여주고 있다. 개질된 MMT에 PAA2 용액을 삽입시켜 24시간 건조시킨 후 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 ha-MMT, oa-MMT, da-MMT 그리고 sa-MMT에 PAA1 용액을 삽입시킨 결과로써 실리케이트의 층간거리가 각각 20.4, 22.1, 28.5 그리고 31.6 Å으로 증가하였음을 보여주고 있다. 따라서 Na^+-MMT를 개질시켰을 경우 polyamic acid 용액이 삽입됨을 알 수 있으며, ha-MMT, oa-MMT, da-MMT 그리고 sa-MMT로 사슬길이가 길어짐에 따라 삽입된 polyamic acid 용액의 양이 증가하여 MMT의 층간거리가 각각 6.9, 8.3, 10.2 그리고 11.6 Å이 증가함을 보여주고 있다. 이와같이 Figure 4와 5에서 보면 PAA1-MMT와 PAA2-MMT 모두 다 알킬암모늄 이온의 사슬길이가 증가함에 따라 친유기성이 증가하여 polyamic acid와의 상용성이 우수하기 때문에 MMT에 삽입되는 polyamic acid의 양이 증가하여 MMT의 실리케이트의 층간거리가 증가하는 것으로 사료된다. 그리고 PAA용액을 MMT 층간에 intercalation 시켰을 경우 용매인 NMP의 영향을 알아보기 위해 용매인 NMP만 intercalation시킨 da-MMT를 24시간 건조시킨 후에 XRD로 조사한 결과 그 층간거리가 25.5 Å이 나타났다. 이 값과 Figure 4와 5에서의 PAA1/da-MMT과 PAA2/da-MMT의 층간거리인 28.2 Å과 28.5 Å와 비교해 볼 때 NMP만 intercalation시킨 값보다 각각 2.7 Å과 3.0 Å 정도 더 층

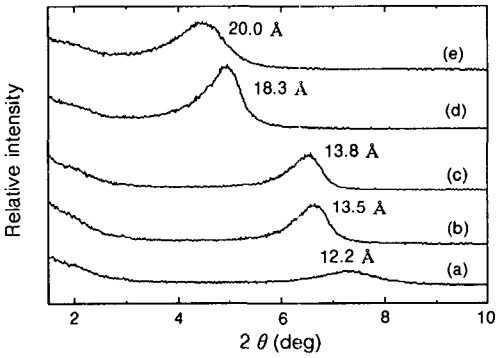


Figure 3. XRD patterns of clays: (a) Na^+-MMT, (b) ha-MMT, (c) oa-MMT, (d) da-MMT, and (e) sa-MMT.

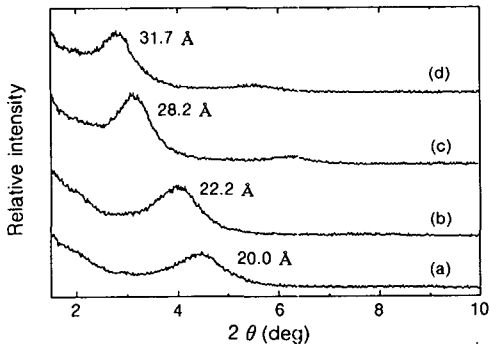


Figure 4. XRD patterns of dried PAA1 films containing 10 wt% clay: (a) ha-MMT, (b) oa-MMT, (c) da-MMT, and (d) sa-MMT.

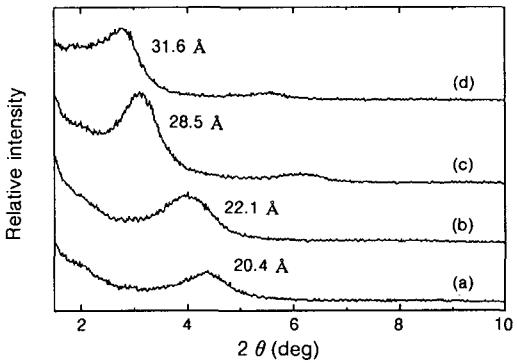


Figure 5. XRDpatterns of dried PAA2 films containing 10 wt% clay: (a) ha-MMT, (b) oa-MMT, (c) da-MMT, and (d) sa-MMT.

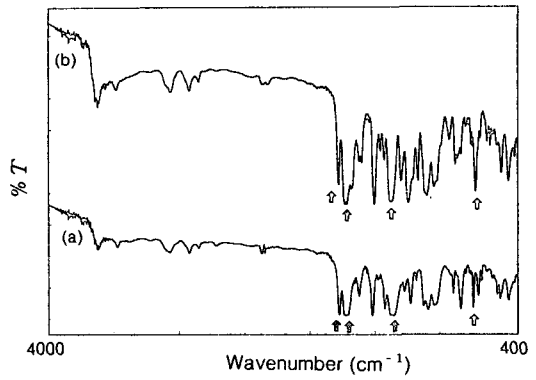


Figure 6. FT-IR spectra of (a) PI1 and (b) PI2 nanocomposites containing 10 wt% da-MMT.

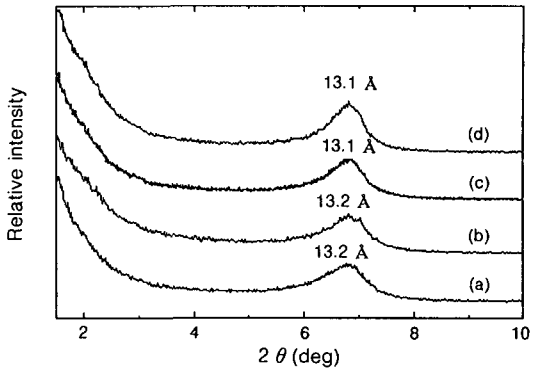


Figure 7. XRD patterns of PI1 nanocomposites containing 10 wt% clay: (a) ha-MMT, (b) oa-MMT, (c) da-MMT, and (d) sa-MMT.

간거리가 확대되었음을 알 수 있었다. 이러한 사실에서 PAA용액이 MMT 층간에 intercalation시키면 PAA와 NMP가 함께 층간에 intercalation 됨을 확인할 수 있었다.

다음은 PAA1와 PAA2를 MMT에 삽입시킨 후, 300 ℃에서 열이미드화 반응시켜 폴리이미드 나노복합재료를 합성하였다. 그 결과를 FT-IR로 관찰하여 Figure 6에 나타내었다. Figure 1과 2의 결과와 같이 polyamic acid의 특성밴드인 C=O (CONH)의 1660 cm^{-1}과 C-NH의 1550 cm^{-1}에서 관찰할 수 없으며 다만 폴리이미드의 특성밴드인 5각 ring에서 coupled된 C=O의 symmetric과 asymmetric stretch의 1780 cm^{-1}와 1720 cm^{-1}, C-N stretch의 1370 cm^{-1}, 그리고 C=O bending의 730 cm^{-1}에서 관찰됨으로써 MMT속에 삽입된 polyamic acid도 열이미드화하여 폴리이미드로 합성되었음을 보여주고 있다.

이상의 결과로부터 폴리이미드/clay 나노복합재료를 제조할 수 있었으며, 폴리이미드가 삽입된 MMT의 층간거리를 XRD로 관찰하여 그 결과를 Figure 7과 8에 나타내었다. Figure 7은 PAA1로부터 폴리이미드를 제조한 결과로써 실리케이트의 층간거리가 알킬암모늄이온의 사슬길이에 상관없이 평균 13.2 Å으로 비슷함을 알 수 있다. 이상의 결과는 polyamic acid가 삽입된 MMT의 층간거리보다 줄어들었음을 알 수 있는데, 이것은 MMT 내부에서 polyamic acid 용액이 차지하는 공간이 폴리이미드가 차지하는 공간보다 크기 때문으로 생각된다. 그리고 폴리이미

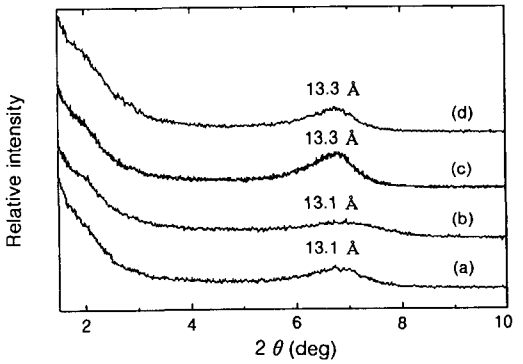


Figure 8. XRD patterns of PI2 nanocomposites containing 10 wt% clay: (a) ha-MMT, (b) oa-MMT, (c) da-MMT, and (d) sa-MMT.

드/clay 나노복합재료에 있어서 MMT의 층간거리가 알킬암모늄 이온의 사슬길이에 따른 영향은 없이 모두 일정함을 알 수 있다. 이것은 용매인 NMP가 제거되고 polyamic acid가 열이미드화될 때 알킬암모늄 이온이 분해되어 MMT의 층간에 미치는 영향은 없는 것으로 사료된다. 그리고 Figure 8은 PAA2로부터 폴리이미드/clay 나노복합재료를 제조한 결과로써 비슷한 경향을 보이고 있다. 그리고 450 ℃에서 친유성 MMT는 약 11 Å의 봉괴된 층간거리를 보이는 반면에 폴리이미드 나노복합재료는 약 13.2 Å의 층간거리를 유지하는 것으로 보아 층간에 알킬암모늄 이온이 삽입된 것이 아니라 폴리이미드가 삽입되었음을 확인했다.

Figure 9의 (a), (b)는 각각 매트릭스로 PI1,

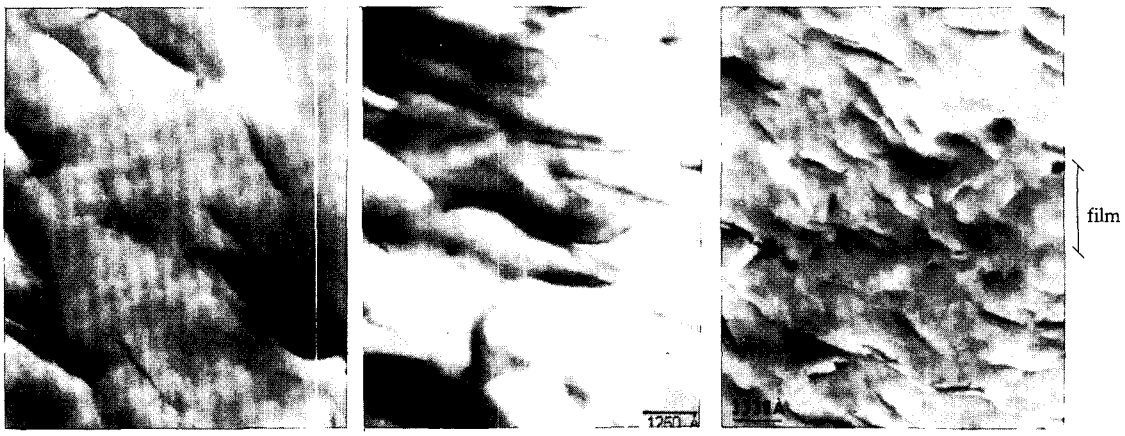


Figure 9. TEM micrographs of (a) PI1 nanocomposite containing 10 wt% da-MMT (×80000), (b) PI2 nanocomposite containing 10 wt% da-MMT (×80000), and (c) PI1 nanocomposite containing 10 wt% da-MMT (×30000).

PI2를 사용한 da-MMT 10 wt%인 폴리이미드 나노복합재료 필름의 단면을 TEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 그림에서 검은 부분은 실리케이트 층으로, 실리케이트 층이 단일층으로 분산되어 있을 경우 실리케이트 층의 두께는 약 9.6 Å으로 보고되고 있는 점을 감안한다면 비록 단일층으로 완전히 분산되어 있지는 않았지만 폴리이미드가 삽입된 실리케이트의 층들이 고분자 매트릭스에 일정한 방향으로 분산되어 있음을 알 수 있다. PI1 나노복합재료인 Figure 9(a)는 실리케이트 층이 약 15~100 Å 간격으로 분리되어, 이런 실리케이트 층들의 집합체 두께가 약 30~130 Å으로 XRD의 결과에서 실리케이트 층과 층 사이의 d값이 13.2 Å이므로 계산하면 실리케이트 층이 약 3-10 겹으로 고분자 매트릭스에 분산되어 있음을 알 수 있다. PI2 나노복합재료인 Figure 9(b)에서도 비슷한 양상을 보이고 있다. 그리고 PI의 종류에 관계없이 나노복합재료 내의 MMT의 분산 형태는 (a)와 (b)에서 보는 바와 같이 거의 비슷함을 알 수 있다. 그리고 PI1 나노복합재료인 Figure 9(a)를 낮은 배율로 관찰한 (c)에서 보는 바와 같이 실리케이트 층들이 필름 표면과 거의 평행하게 분산되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 분산 형태를 확인하기 위해 PI1과 10 wt% da-MMT를 함유한 PI1 나노복합재료 필름의 단면을 SEM으로 관찰하여 Figure 10에 나타내었다. 그림에서 PI1과 나노복합재료 필름 단면을 저배율로 각각 (a)와 (c), 고배율로 (b)와 (d)로 비교하였다. 이 그림에서 clay가 들어있는 나노복합재료 즉 (c), (d)를 보면 표면과 거의 평행하게 분산되어져 있는 500~630 Å 두께의 폴리이미드가 덮여진 서로 박리되어진 clay 층들을 확인할 수 있었다.

Figure 11은 나노복합재료의 열적 안정성을 검토하기 위하여 폴리이미드 필름과의 TGA 곡선을 비교한 것이다. 그림에서 (a)와 (c) 곡선은 순수 폴리이미드인 PI2와 PI1이고 (b)와 (d) 곡선은 나노복합재료인 PI2-MMT와 PI1-MMT이다. 그림에서 PI1의 (c)와 PI1-MMT의 (d) 곡선과 PI2의 (a)와 PI2-MMT의 (b)를 비교해 보면, 나노복합재료 경우는 600 ℃까지는 우수한 열적 안정성을 유지하며, 그 후 서서히 열분해가 일어나고 있다. 이들 폴리이미드 나노복합재료는 폴리이미드보다 열적 안정성이 조금 향상됨을 알 수 있다. 그리고 Table 1에서 나노복합재료는 무게비로 10% 감소되는 온도(T_{10})와 무게손실 속도가 최고인 온도(T_{max})를 나타내었다. 여기서 폴리이미드에 비해서 나노복합재료가 10~30 ℃ 정도 높아졌음을 알 수 있다. 나노크기로 분산되어 있는 무기입자는 표면적이 증가하며 고분자 매트릭스와의 상호작용으로 인하여 고분자 사슬의 유동성을 저하시켜 주는 역할을 함으로써 나노복합재료의 열적 성질이 증가하는 것으로 사료된다.

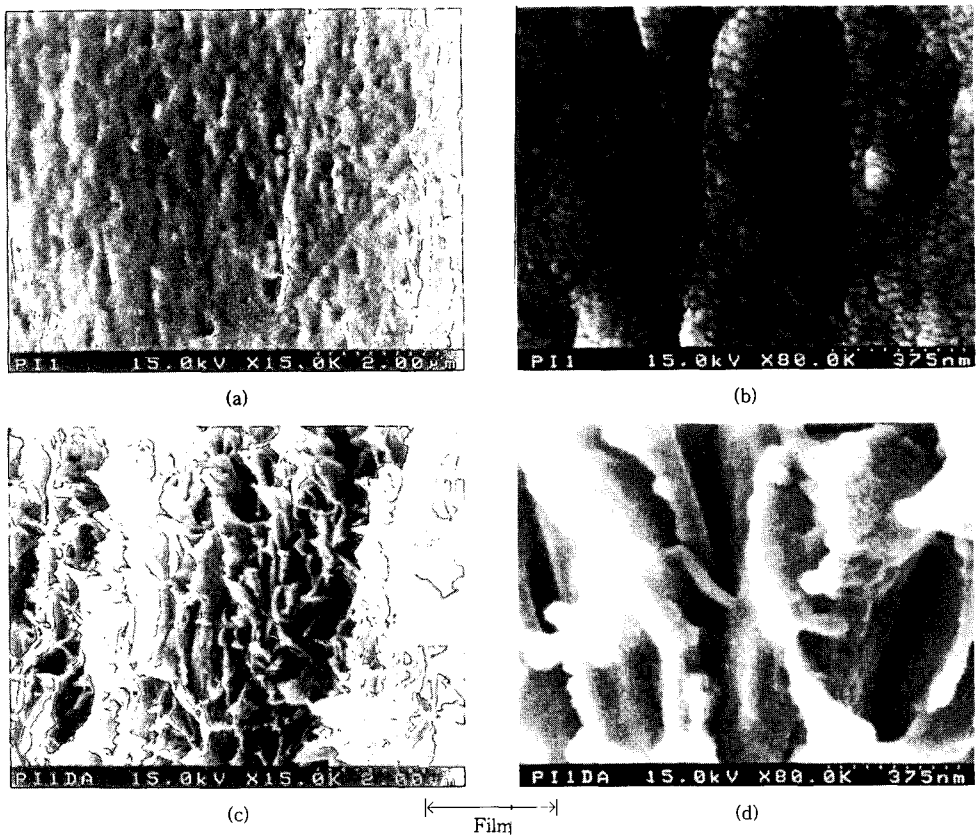


Figure 10. SEM micrographs of cross-section of (a), (b) PI1 and (c), (d) PI1 nanocomposite containing 5 wt% da-MMT.

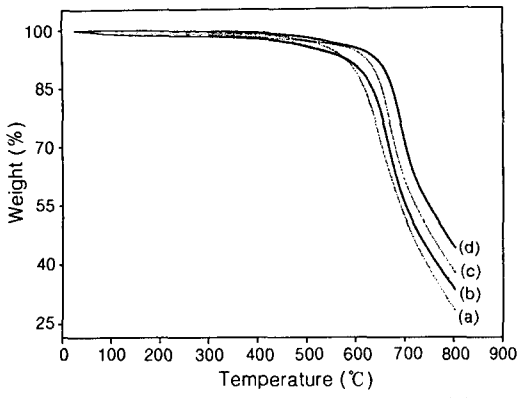


Figure 11. TGA curves of (a) PI2, (b) PI2 nanocomposite containing 10 wt% da-MMT, (c) PI1, and (d) PI1 nanocomposite containing 10 wt% da-MMT.

Table 1. Thermal Behavior of Polyimides and Polyimide Nanocomposites Containing 10 wt% da-MMT in TGA Traces[a]

polymer, nanocomposite code	T_{10}(℃)	T_{max}(℃)
PI1	634	665
PI1-MMT	655	689
PI2	590	646
PI2-MMT	603	664

[a] Measured at heating rate 20 ℃/min under flowing nitrogen. T_{10}: 10 wt% weight loss temperature, T_{max}: the maximum rate of weight loss.

Figure 12에서 폴리이미드와 나노복합재료에 대해서 온도에 따른 저장탄성률, E'의 변화를 나타내었다. 그림에서 (c)와 (d) 곡선은 각각 폴리이미드(PI1)와 da-MMT 2 wt%가 함유된 나노복합재료(PI1-MMT)의 저장탄성률을 나타낸 것으로 나노복합재료가 폴리이미드보다 1.2배 정도 저장탄성률이 증가함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 일반 복합재료에서는 μm 이상의 크기의 무기 filler를 약 20-

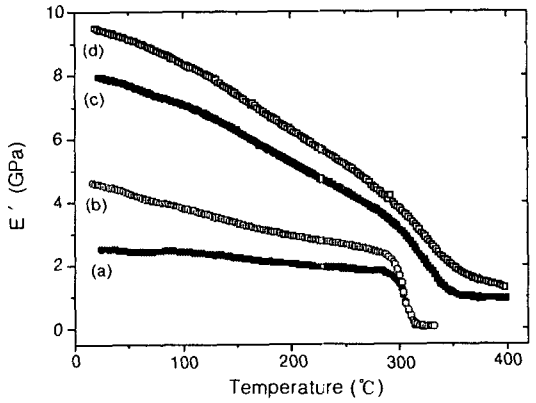


Figure 12. Viscoelastic spectra of (a) PI2, (b) PI2 nanocomposite containing 2 wt% da-MMT, (c) PI1, and (d) PI1 nanocomposite containing 2 wt% da-MMT.

30 wt% 가질 때 얻을 수 있는 것이다. 그러나 본 나노복합재료는 단지 2 wt%만으로 이 정도의 저장탄성률 증가를 보였다. 여기에서 intercalation된 clay의 강화 효과를 알 수 있었다. 그리고 그림에서 (a)와 (b) 곡선은 PI2와 da-MMT 2 wt%를 함유한 나노복합재료에 대한 저장탄성률을 나타낸 것으로 유리영역에서 나노복합재료가 폴리이미드보다 1.2～1.8배 정도 저장탄성률이 증가되었다. 이러한 저장탄성률의 증가는 clay와 폴리이미드 매트릭스 사이의 hybrid 정도를 나타내며, 위와 같은 결과에서 판단해 볼 때, 나노복합재료 모두 저장탄성률이 증가됨을 보아 clay가 강화제로서의 역할을 함을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 Na^+-MMT를 알킬암모늄 이온이 삽입된 MMT를 합성한 후, 그 합성한 MMT를 사용하여 폴리이미드 나노복합재료를 합성하여 XRD로 관찰한 결과, d 값은 PAA-MMT 필름상태에서는 친유기성 MMT의 층간거리에 비례해서 매트릭스 안에 MMT의 층간거리가 증가하였으나 나노복합재료 합성시 PAA (BPDA-PPD, BTDA-ODA/MPD)와 filler로 사용된 친유기성 MMT의 종류과 관계없이 약 13.2 Å의 층간거리를 나타내었다. TEM을 통하여 관찰한 결과, 폴리이미드 매트릭스내에 몬모릴로나이트의 실리케이트 층들이 규칙적으로 intercalation되어 있음을 확인하였고 TEM과 SEM을 통하여 관찰한 결과 폴리이미드 매트릭스 안의 실리케이트 층들이 필름표면과 거의 평행하게 분산되어 있음을 확인하였다. TGA를 통하여 관찰한 결과, 나노복합재료로 합성시 원래 폴리이미드보다 열적 안정성이 약간 향상됨을 확인하였다. 동적·기계적 성질은 나노복합재료가 폴리이미드에 비해서 저장탄성률이 1.2～1.8배 정도 증가되었다.

감사의 글: 본 연구는 차세대신기술개발 연구비지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 1, 29 (1996).
2. M. Ogawa and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2593 (1997).
3. M. Kawasumi, N. Haoki Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
4. Y. Ke, C. Long, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139 (1999).
5. M. W. Weimer, H. Chen, E. P. Giannelis, and D. Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1615 (1999).
6. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 2, 328 (1998).
7. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, 23, 724 (1999).
8. S. G. Lyu, Y. H. Park, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Journal of the Institute of Industrial Technology*, **26**, 1, 139 (1998).
9. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 456 (1999).
10. K. L. Mittal, ed., "Polyimide: Synthesis, Characterization and Aplications", Plenum, New York, 1983.
11. R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski, eds., "Microelectronics Packaging Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
12. X. Chen and K. E. Gonsalves, *J. Mater. Res.*, **12**, 1274 (1997).
13. Y. Kim, E. Kang, Y. S. Kwon, W. J. Cho, C. Cho, M. Chang, M. Ree, T. Chang, and C. S. Ha, *Synthetic Metals*, **85**, 1399 (1997).
14. C. E. Sroog, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 561 (1991).
15. R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1017 (1994).