

알킬기가 도입된 올리고 아믹산 구조를 가진 고내열 친유기 층상 실리케이트의 제조 및 이를 이용한 나노복합재의 특성평가

한지연 · 원종찬 · 이재홍 · 서경도* · 김용석†

한국화학연구원 고분자나노소재연구팀, *한양대학교 화학공학과

(2005년 5월 10일 접수, 2005년 8월 23일 채택)

Synthesis and Characterization of Heat Resistant Organophilic Layered Silicate Modified with Oligo(amic acid)s Having Alkyl Side Chains and Their Nanocomposites

Ji Yun Han, Jong Chan Won, Jae Heung Lee, Kyung-Do Suh*, and Yong Seok Kim†

Polymeric Nanomaterials Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received May 10, 2005; accepted August 23, 2005)

초록 : 폴리이미드 나노복합재의 나노충전제를 설계함에 있어 가장 중요한 요소는 나노충전제의 내열성 및 매트릭스 고분자인 폴리이미드와의 상용성이다. 본 연구에서는 두 가지의 요소를 만족시키기 위하여, 알킬사슬을 가지며 말단기가 아민인 올리고 아믹산을 설계하였고 이를 이용하여 층상 실리케이트의 표면을 개질하는 연구를 수행하였다. 분자량이 2000 g/mol로 조절되고 말단기가 아민인 올리고 아믹산을 제조하였고 이후 이온 교환반응을 통하여 고내열 친유기 층상 무기소재를 제조하였다. 본 연구에서 제조된 고내열 친유기 층상 무기물은 TGA로 분석한 결과 초기 분해 온도가 280 °C 이상이었으며, XRD로 분석한 결과, 개질하지 않은 층상 무기물에 비해 최소 4 Å 이상의 층간거리 증가를 나타내었다. 또한 이들의 나노복합필름의 경우 X선 실험을 통해 친유기성 층상 무기물이 고르게 분산되어 있음을 알았으며, 친유기성 층상 무기물의 함량이 증가함에 따라 CTE 역시 최대 26% 감소함을 TMA 실험 결과를 통해 확인하였다.

Abstract: In the field of designing of nano-fillers of polyimide nanocomposites, the two strategic points are the heat-resistance and compatibility with polyimide, a matrix polymer. In this study, we designed oligo(amic acid) having alkyl side chains and terminal amine groups to satisfy previous requirements and studied the modification of surface of layered silicates. Oligo(amic acid)s were prepared by the reaction of diamine monomers and PMDA and their molecular weight was controlled in about 2000 g/mol. After that, acidification and ion exchange reaction led to the high-temperature organophilic layered silicate (OLS). XRD patterns of OLS showed the more increased gallery spacing by 4 Å than that of the pristine layered silicate and the initial decomposition temperatures of OLS were in above 280 °C. The polyimide nanocomposite films based on heat resistant OLS showed that the OLSs were well dispersed through the matrix and their CTEs showed a decrease of 26% compared with pristine polyimide films.

Keywords: heat resistance, polyimide, nanocomposite, organophilic layered silicate (OLS).

1. 서론

나노복합재는 단일 소재나 이종 소재를 단순하게 조합한 재료가 갖는 물성의 한계를 극복하고, 다기능 고성능 시너지 효과를 도출하기 위해 서로 다른 소재를 물리적 혹은 화학적 방법으로 나노수준에서 혼합한 소재이다. 현재까지 많은 종류의 고분자를 기반으로 한 고분자 나노복합재의 제조가 시도되었고, 여기에 사용되는 나노충전제로서는 층상 무기물소재가 가장 큰 비중을 차지하고 있다.^{1,4}

층상 무기물 소재(혹은 점토 광물)는 천연적으로 얻어져 정제되거나 혹은 인공적인 합성에 의해 제조되며, 두께가 1 nm, 폭이 100~1000

nm에 이르는 판(platelet)들이 이온결합력 혹은 Van der Waals 인력으로 층상구조를 형성하고 있는 무기소재이다. 일반적으로 층상 무기물 소재는 표면의 음이온이 알칼리 금속 양이온으로 안정화된 형태로 존재하기 때문에 근본적으로 친수성이다. 따라서 물과 같은 극성인 용매에는 매우 우수한 분산성을 나타내지만 일반적으로 친유성인 고분자 매트릭스와는 아주 열악한 상용성을 나타낸다. 그렇기 때문에 층상 무기소재의 효과적인 표면처리에 대한 연구가 요구되었고, 최근 이와 관련한 몇 가지의 중요한 연구결과가 발표된 바 있다.^{5,8}

실제적인 면에서 본다면 이미 상용화된 나노 층상 물질인 Cloisite 시리즈(Nanocor사)가 널리 이용되고 있지만 몇 가지 문제점을 가지고 있다. 가장 큰 문제점은 나노복합재의 제조시에 발현된다. 범용

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: yongskim@kRICT.re.kr

고분자를 포함한 일반적인 고분자의 가공온도는 200 °C 이상이며, 엔지니어링 플라스틱의 경우는 300 °C 이상, 폴리아미산 전구체로부터 이미드화반응을 통하여 제조되는 폴리이미드는 최종 열처리 온도가 무려 400 °C에 이른다. 하지만 TGA로 평가된 일반적인 친유기 층상 실리케이트의 초기 열분해 온도(IDT; initial decomposition temperature)는 200 °C 미만이다.⁹ 그렇기 때문에 일반적인 고분자의 가공온도 이상의 내열성을 지닌 고내열 층상 실리케이트의 제조가 강력히 요구되었다.

지난 몇 년간 고내열 층상 실리케이트를 제조하는 결과가 발표된 바 있다. 일반적인 알킬 암모늄염 대신 방향족 디아민인 PDA(*p*-phenylenediamine)나 ODA(4,4'-oxydianiline)의 염을 이용하거나¹⁰ 혹은 siloxane amine 올리고머를 이용하여 층상 무기물을 친유기화하는 연구들이 있었다.¹¹ 이들 연구에서 층상 무기물 층간거리의 증가가 관찰되었고, 초기 분해 온도가 300 °C 이상인 내열성이 우수한 고내열 층상 무기물을 제조하는데 성공하였다. 그러나 매트릭스 고분자와의 상용성은 극복하기 쉽지 않은 문제로 남겨졌다.

한편, Giannelis 및 Balazs 등은 고분자/점토 나노복합체의 기본적인 성질을 이해하기 위하여 mean field theory를 바탕으로 한 계산을 통해 고분자/점토 나노복합체의 거동을 예측하였다.^{12,15} 여기에서 그는 층상 무기물 소재의 표면처리를 위한 화학개질제(이하 개질제)의 성질이 매우 중요함을 밝혔다. 즉 원하는 고분자 매트릭스 시스템에 대한 개질제의 χ (Flory-Huggins interaction parameter)가 최종적으로 형성되는 나노복합체의 모폴로지에 지대한 영향을 미친다고 하였다. 예를 들어 χ 가 0보다 작은 값이면 박리된(exfoliated) 나노복합체를 얻게 되고 $\chi=0$ 의 값이면 삽입된(intercalated) 나노복합체, $\chi>0$ 이면 나노복합체를 얻을 수 없다. 또한 사용한 개질제의 χ 가 0보다 작은 값일 때, 사용한 개질제의 분자량이 증가할수록 ΔG_{mix} 의 값은 분자량이 작은 경우보다 음의 값을 나타내는 계산 결과를 보여주었다. 이를 바탕으로 보면 개질제를 설계하는데 있어서 i) 매트릭스 고분자와 화학적인 구조가 유사한 개질제; ii) 올리고머 수준의 분자량을 가지는 개질제가 요구됨을 파악할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 나노복합체의 기재로서 현존하는 가장 내열성이 우수한 폴리이미드를 선정하고 이의 조건에 알맞은 고내열 특성을 지닌 친유기성 층상 무기물을 제조하는 것을 목적으로 하였다.

여기에서 가장 중요하게 고려하여야 할 것은 내열성 및 상용성이다. 우선 내열성을 향상시키기 위하여 방향족 고리를 도입하였고, 전구체인 폴리아미산과의 상용성을 위하여 올리고 아미산 구조를 제안하였다. 또한 층간거리를 조절하기 위하여 곁가지로서 알킬사슬을 도입하였고, 이들의 분자량을 2000 g/mol의 올리고머로 조절하여 분산성을 높이고자 하였다. 이의 합성 및 제조를 위한 효과적인 방법을 제시하였고, IR, NMR, XRD, TEM 및 TGA 실험을 통하여 이들의 구조와 내열성의 상관관계를 연구하였다. 또한 제조된 나노충전체를 폴리아미산과 나노복합화하고 이미드화하여 폴리이미드/층상무기물 나노복합체를 제조하였으며 이들의 열적특성(CTE; coefficient of thermal expansion) 등도 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약

3,5-Dinitroaniline, 2-octen-1-ylsuccinic anhydride, 2-dodecen-1-ylsuccinic anhydride, *n*-hexadecylsuccinic anhydride 등은 TCI사로부터 구입하여

사용하였다. 층상 실리케이트로는 Nanocor사의 sodium montmorillonite(Na-MMT) 및 CO-OP(Japan)사의 ME-100을 사용하였다. 양이온 교환능(CEC; Cation Exchange Capacity)은 각각 157 및 120 meq/100g 이었다.

2.2 기기

개질제 및 친유성 층상 실리케이트의 제조 여부는 Jasco 610 FTIR spectrometer와 Bruker AMX-300MHz NMR spectrometer를 이용하여 조사하였고 Na 이온의 정량은 Perkin-Elmer 2380 atomic absorption spectrometer(AAS)를 통하여 실시하였다. 열적 특성은 TA Instruments TGA 2950으로 질소 기류 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. X-선 회절 패턴은 CuK α radiation($\lambda=1.5405$ nm)을 이용한 D8-Discover XRD with GADDS(Bruker)를 이용하였다.

2.3 알킬기가 도입된 디니트로 화합물 합성(2a~c)

Scheme 1에 도시된 반응 경로와 같이 질소기류하에서 250 mL 3구 둥근 플라스크에 3,5-dinitroaniline(1) (10.0 g, 0.546 mol), 2-octen-1-ylsuccinic anhydride(11.2 g, 0.546 mol)를 아세트산 140 g에 넣고 120 °C에서 20시간 동안 반응하였다. 실온으로 냉각 후 침전물을 거르고 메탄올로 수차례 세척한 다음 진공오븐에서 24시간 건조하여 백색의 분말을 얻었다. 알킬 사슬의 수가 각각 12개(2b) 및 16개(2c)인 경우도 동일한 방법으로 합성하였다.

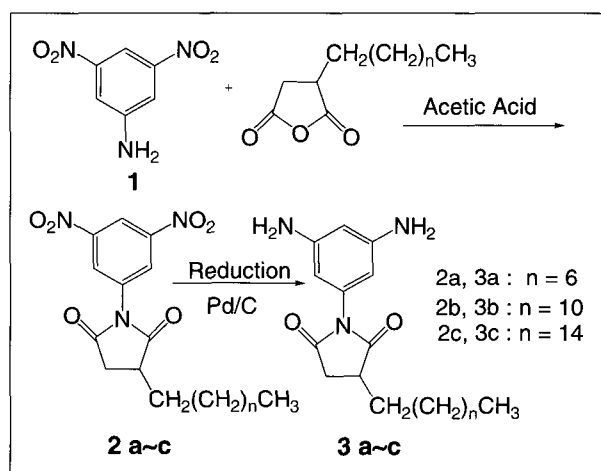
2a: ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta=9.05\sim9.03$ (t, 1H, Ar-H), 8.67~8.66(t, 2H, Ar-H), 5.70~5.61(m, 1H), 5.41~5.31(m, 1H), 3.15~3.01(m, 1H), 2.79~2.71(m, 1H), 2.04~2.02(d, 2H), 1.38~1.24(m, 8H), 0.89~0.84(t, 3H)

2b: ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta=9.05\sim9.03$ (t, 1H, Ar-H), 8.67~8.66(t, 2H, Ar-H), 5.70~5.61(m, 1H), 5.40~5.31(m, 1H), 3.19~3.00(m, 1H), 2.78~2.50(m, 1H), 2.04~1.99(m, 2H), 1.37~1.24(m, 16H), 0.89~0.85(t, 3H)

2c: ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta=9.07\sim9.05$ (t, 1H, Ar-H), 8.69(d, 2H, Ar-H), 3.17~3.06(m, 1H), 2.71~2.65(m, 1H), 2.06~2.04(m, 2H), 1.70~1.25(m, 28H), 0.90~0.85(t, 3H)

2.4 알킬기가 도입된 디아민 단량체의 합성(3a~c)

2 g의 2a~c를 에탄올과 NMP(*N*-methyl-2-pyrrolidone)의 혼합용매(3:1(v/v)) 100 mL가 들어있는 수소 반응기에 넣고 촉매로서 0.2 g의 Palladium(Pd 5 wt% on activated carbon)을 첨가한 후 50 psi의 수소 압력에서 12시간 동안 반응하였다. 반응 종료 후 필터하고 증류하여 합성물을 얻었다. 이를 에탄올에 재결정하여 정제하였



Scheme 1. Synthetic route to monomers.

고 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 3a를 얻었다. 위의 방법과 동일한 방법으로 3b 및 3c를 합성하였다.

3a : ¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : δ = 5.96~5.93(d, 1H, Ar-H), 5.94~5.93(d, 2H, Ar-H), 3.53(s, 4H, NH₂), 2.98~2.84(m, 1H), 2.54~2.47(m, 1H), 1.98~1.94(m, 1H), 1.62~1.52(m, 1H), 1.33~1.27(m, 10H), 0.90~0.86(t, 3H); FTIR(KBr): ν(cm⁻¹) = 3433, 3367(amine N-H), 1772(cyclic imide, C=O, asym.), 1700(imide)

3b : ¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : δ = 5.99~5.97(t, 1H, Ar-H), 5.94~5.93(d, 2H, Ar-H), 3.54(s, 4H, NH₂), 2.39~2.34(m, 1H), 2.06~1.96(m, 1H), 1.26~1.22(m, 20H), 0.90~0.85(t, 3H); FTIR(KBr): ν(cm⁻¹) = 3417, 3343(amine N-H), 1773(cyclic imide, C=O, asym.), 1703(imide)

3c : ¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : δ = 6.01~5.99(t, 1H, Ar-H), 5.96(d, 2H, Ar-H), 3.27(s, 4H, NH₂), 3.00~2.85(m, 1H), 2.56~2.35(m, 1H), 1.99~1.95(m, 2H), 1.63~1.53(m, 2H), 1.39~1.25(m, 26H), 0.90~0.85(t, 3H); FTIR(KBr) : ν(cm⁻¹) = 3369(amine N-H), 1772(cyclic imide, C=O, asym.), 1707(imide)

2.5 올리고 아미산의 합성(4a~c)

Scheme 2에 도시된 바와 같은 합성경로로 4a~c를 합성하였다. 5 °C 이하의 온도를 유지할 수 있는 얼음수조에 질소투입장치 및 교반장치가 장착된 50 mL의 둥근 플라스크를 설치하고 위에서 제조된 단량체와 pyromellitic anhydride(PMDA)를 Table 1과 같이 최종 분자량이 2000 g/mol이 되도록 몰비를 조절하여 투입하였다. 5 °C 이하의 온도를 유지하며 3시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후 반응물을 증류수와 메탄올의 혼합용매에 침전, 여과하고 실온의 진공

오븐에서 12시간 동안 건조하여 올리고 아미산을 얻었다.

4a: Yield: 91%, FTIR(KBr): ν(cm⁻¹) = 3450(acid), 3400(NH₂, terminal), 3100(alkyl, side chain), 1720(C=O, amide), 1620(aromatic), 1385(C-N-C)

4b: Yield: 95%, FTIR(KBr): ν(cm⁻¹) = 3445(acid), 3400(NH₂, terminal), 3090(alkyl, side chain), 1725(C=O, amide), 1615(aromatic), 1383(C-N-C)

4c: Yield: 92%, FTIR(KBr): ν(cm⁻¹) = 3453(acid), 3400(NH₂, terminal), 3100(alkyl, side chain), 1717(C=O, amide), 1617(aromatic), 1379(C-N-C)

2.6 친유기 층상 실리케이트의 제조(MIP8~16)

다음에 대표적인 친유기 층상 실리케이트의 제조방법을 예시하였다. 질소 투입구와 기계적 교반기가 장착되어 있으며 NMP 10.5 mL가 투입되어 있는 50 mL의 3구 둥근 플라스크에 본 연구에서 합성한 2.71g의 올리고 아미산(4a)을 넣고 1.75 mL의 브롬산 수용액(1 N)을 첨가한 후 70 °C에서 3시간 동안 반응하였다. 증류수에 7 wt%의 농도로 균일하게 분산된 Na-MMT 1 g을 천천히 적가하고 12시간 동안 격렬히 교반하였다. 반응 후 생성물을 원심 분리하고 NMP/물 혼합용매로 수차례 세척 후, 마지막으로 증류수로 세척하였다. 48시간 동안 동결 건조하여 친유기성 층상 실리케이트를 얻었다. 다른 종류의 친유기성 층상 실리케이트도 이와 동일한 방법으로 얻을 수 있었다.

2.7 매트릭스 폴리이미드 전구체의 제조(PAA)

질소기류 하에서 3구 1000 mL의 둥근 플라스크에 옥시디아닐린(ODA) (32.68 g, 0.145 mol)을 564 g의 NMP에 용해한 후 반응용기를 0~5 °C로 유지하면서 30 g의 PMDA(0.145 mol)를 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 4시간 동안 교반하여 고형분 농도 10 wt%의 폴리아미산(PAA) 용액을 제조하였다.

2.8 폴리이미드/Clay 나노복합재의 제조

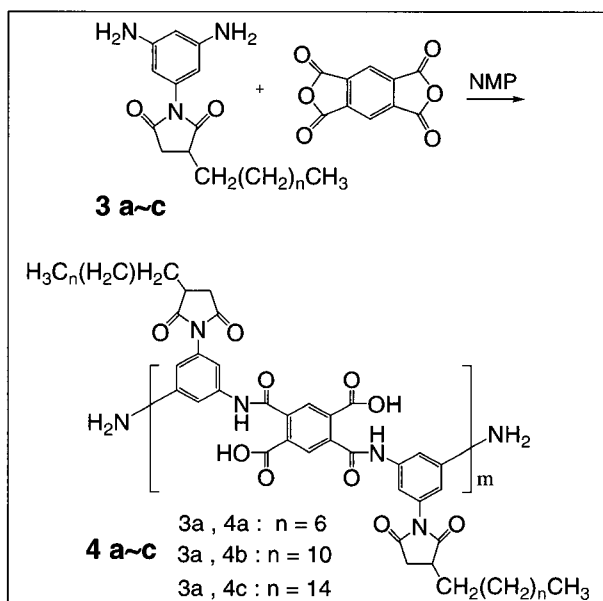
친유기화된 개질제(MIP8~16)를 PAA에 대하여 무게비로 1~5 wt% 첨가하여 PAA 나노복합용액을 제조하였다. 이를 유리판에 칼날 코터로 120 μm 두께로 용액 casting한 뒤 진공오븐에 넣고, 60 °C에서 60분, 120 °C에서 60분, 250 °C에서 60분 동안 처리하였다. 최종적으로 400 °C에서 5분 동안 처리하여 열적으로 이미드화된 필름 두께가 30 μm인 폴리이미드 나노복합필름을 제조하였다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 근본적으로 친수성인 Na-MMT를 비롯한 층상 무기물의 표면을 알킬기를 가진 올리고 아미산으로 개질한 친유기성 층상 실리케이트를 제조하였다. 또한 제조된 친유성 층상 실리케이트의 열적특성을 조사하였으며, 이로부터 제조된 폴리이미드 나노복합필름의 특성을 조사하였다.

3.1 단량체 및 올리고 아미산의 합성

본 연구에 사용된 단량체는 Scheme 1과 같은 경로를 통하여 합성하였다. 결사슬의 도입은 탄소의 개수가 각각 8개, 12개, 16개가 도입된 succinic anhydride로부터 시작되어 이미드화 반응을 통하여 디니트로 화합물(2a~c)을 높은 수율로 제조할 수 있었다. 이러한 디니트로 화합물은 고압의 수소분위기하에서 탄소에 흡착된 Pd 촉매를 이용하여 환원하였으며 이로써 본 연구에서 사용된 디아민단량체(3a~c)를 제조하였다. 합성된 디아민단량체는 에탄올에서 재결정되었으며, 중합 가능한 순도로 얻을 수 있었다. 합성과 관련된 분광학적 분석은 이미 실험부분에 자세히 나타내었으며 단량체 중 대표적인 NMR 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다.



Scheme 2. Preparation of oligo(amic acid)s.

Table 1. Reaction Conditions of Polymerization

Code	Diamine	^a Molar ratio(r) (M _{ant} /M _{amine})	^b M _{nexp} (g/mol)
4a	3a	0.68	2100
4b	3b	0.64	1900
4c	3c	0.59	1900

^aStoichiometric imbalance of molar ratio. ^bMeasured by ¹H-NMR.

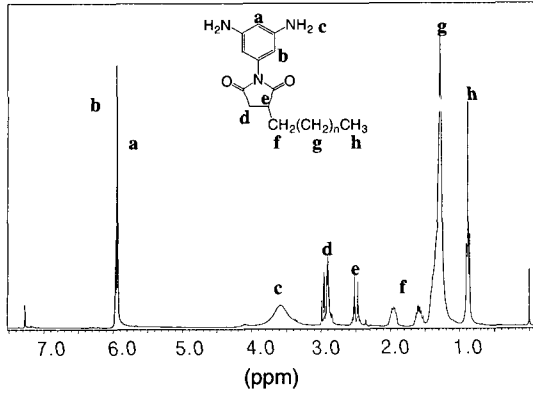


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of monomer 3a.

이어서, 친수성 층상 실리케이트의 표면처리를 위하여 올리고 아미산을 제조하였다. 내열성 및 상용성을 모두 갖춘 표면처리제의 층분조건으로서는 일정 수준 이상의 분자량 및 층상 실리케이트와 이온 교환반응이 가능한 기능성기가 도입되어 있어야 한다. 따라서 본 연구에서는 분자량을 2000 g/mol 수준이며 말단기가 아민으로된 올리고머를 제조하기 위하여 Table 1과 같은 몰비로서 올리고 아미산을 제조하였다. 축중합 고분자에서 중합도 DP(degree of polymerization)는 다음과 같은 식으로 표시된다.¹⁶

$$DP_n = (1+r) / (1+r-2rp) \quad (1)$$

여기서 r 은 Stoichiometric imbalance($r \leq 1$) 이며 p 는 반응의 진척도이다. 반응이 진행되어 $p \rightarrow 1$ 이면 식 (1)은 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$DP_n = (1+r) / (1-r) \quad (2)$$

또한 $DP_n = 2n+1$ 로 표시될 수 있으며, r 을 조절하면 고분자 반복단위의 개수 n 이 정해지므로, 본 연구에서는 r 을 조절함으로써 원하는 분자량의 올리고머를 얻을 수 있었다. 제조된 올리고 아미산의 수평균 분자량(M_n)은 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통하여 얻었다. 즉 아미드 proton의 비와 반복단위내의 방향족 proton의 상대적인 비를 이용하여 수평균 분자량을 계산하였으며, Table 1에서 확인할 수 있듯이 합성된 이들의 분자량이 2000 g/mol 내외임을 알 수 있었다.

또한 FTIR 분석결과에서도 3400 cm^{-1} 에서 말단기의 아민 피크 및 1700 cm^{-1} 부근의 아미드 카보닐 특성 피크들을 확인할 수 있었다.

3.2 친유기성 층상 실리케이트의 제조

위에서 제조된 올리고 아미산을 HBr 수용액으로 처리하면 올리고 아미산 말단에 onium ion이 형성되고, 이렇게 형성된 말단의 onium ion과 층상 실리케이트 표면의 Na 양이온과의 이온 교환반응을 통하여 친유기성 층상 실리케이트를 제조하였다. 이온 교환반응을 수행한 용매는 층상 실리케이트의 분산성 및 올리고머의 용해도를 고려하여 NMP/ H_2O 의 부피비가 3:1인 혼합용매를 사용하였다. 본 연구에서 제조한 친유기성 MMT의 치환율(%)은 AAS(atomic absorption spectrometer)를 이용하여 결정하였다. 본 연구에서 사용한 Na-MMT 및 ME-100의 Na 함량은 각각 3.6 및 3.5% 였으며 개질반응 후 잔존하는 Na 함량을 측정하였다. AAS 측정 결과 MMT로부터 유래된 친유기성 층상 실리케이트 시리즈(MIP) 및 ME-100으로부터 제조된

MEIP 시리즈 모두 98% 이상의 매우 높은 치환율을 나타내었다. 이는 친유기성 층상 실리케이트를 제조하기 위한 반응 조건 및 정제 조건이 매우 효과적이었음을 의미한다.

3.3 친유기성 층상 실리케이트의 구조 및 내열성

제조한 신규 친유기성 MMT의 화학적 구조 분석은 FTIR을 사용하였고 층간거리 등의 물리적 구조분석은 X선 회절 패턴 및 TEM을 이용하여 확인하였다.

Figure 2에 올리고 아미산이 도입된 친유기성 MMT인 MIP 시리즈의 FTIR 스펙트럼을 도시하였다. Figure 2에서 알 수 있듯이, 각각의 스펙트럼에서 $3600\sim 3400$ 및 1020 cm^{-1} 에서 MMT 고유의 특성 피크를 확인할 수 있었고, 또한 3000 cm^{-1} 부근의 아미드기의 수소에서 유래한 피크 및 1700 cm^{-1} 부근의 아미드기의 카보닐 특성 피크가 관찰됨으로써 올리고 아미산이 효과적으로 MMT내에 도입되었음을 확인하였다. ME-100을 기본으로 한 MEIP 시리즈에서도 마찬가지로의 스펙트럼을 확인할 수 있었다.

광각 X 선 산란실험의 결과는 Figures 3 및 4에 나타내었다. 개질되지 않은 MMT의 층간거리는 12.4 \AA 인 반면 유기화된 MMT(MIP 시리즈)의 경우에는 이보다 약 4 \AA 정도 증가한 6도 부근에서 피크를 관찰할 수 있었다.

유기화된 ME-100인 MEIP 시리즈에서는 상대적으로 MIP시리즈에 비해 층간거리가 증가한 모습을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 Figure 5의 TEM 사진에서도 관찰되었다. 하지만 도입된 알킬 사슬 길이 증가에 의한 층간거리의 변화는 관찰되지 않았는데, 이는 분자량이 고정되어 도입된 알킬 사슬의 길이가 길수록 올리고머의

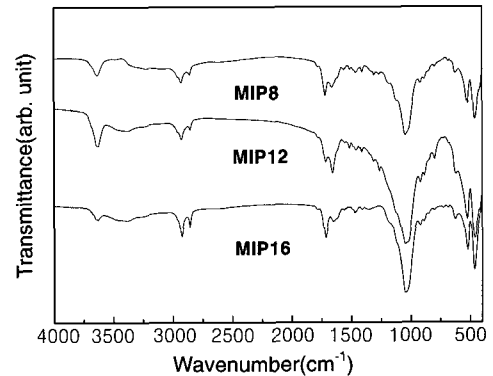


Figure 2. FTIR spectra of MIP8, MIP12, MIP16.

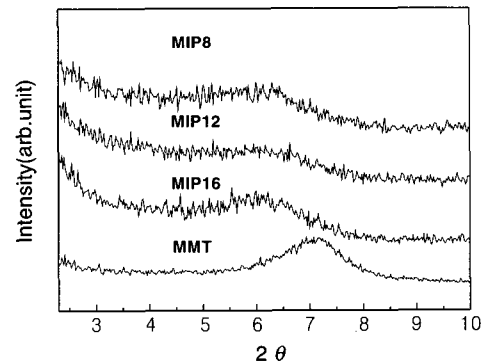


Figure 3. XRD patterns of MMT and MIP series.

end-to-end 거리는 더 짧아지며, 또한 올리고 아믹산의 알킬사슬의 배향이 평행한 두개의 실리케이트 판상에 대하여 평행하게 도입되어 있는 것으로 해석할 수 있다.

3.4 친유기성 층상 실리케이트의 내열성

본 연구에서 제조한 친유기성 층상 실리케이트의 내열성은 TGA 를 이용하여 평가하였다. 일반적으로 헥사데실 아민염이 치환된 MMT의 온도에 따른 분해 거동을 보면, 200 °C 이하의 온도에서 열 분해되는 양상을 관찰할 수 있다.¹¹ 반면, 본 연구에서 제조된 올리고 아믹산으로 개질된 친유기성 층상 실리케이트는 초기 분해온도가 280 °C 이상으로 측정되었다. 또한 300 °C에서의 무게감량이 2~4% 수준으로 매우 우수한 내열성을 나타내었다. 이와 같은 연구결

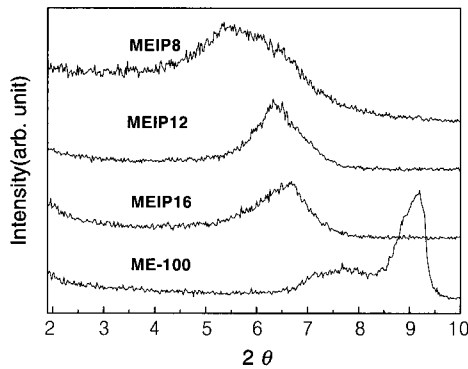


Figure 4. XRD patterns of ME-100 and MEIP series.

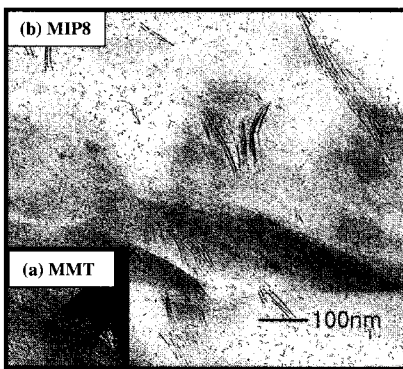


Figure 5. TEM images of (a) MMT and (b) MIP8.

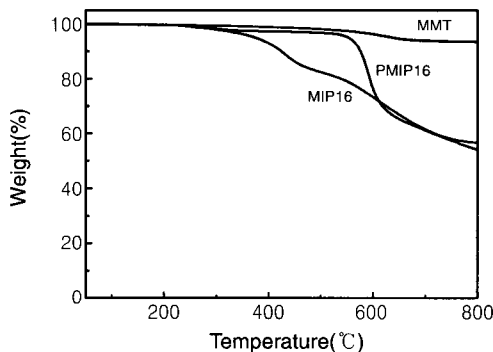


Figure 6. TGA curves of MMT, MIP16 and PMIP16.

과는 동일 조건하에서 알킬 암모늄염을 가진 친유성 MMT의 열분해 개시온도가 150~200 °C라는 결과와 비교해 볼 때 열 안정성이 상당히 개선되었음을 알 수 있다.

또한 친유성 층상 실리케이트에서 800 °C에서의 잔류량도 55% 이상으로 크게 개선되었다. 본 연구팀의 선행연구 결과에 따르면,¹¹ 올리고머를 사용하는 경우 함유되는 실질적인 층상 무기물의 함량이 20% 미만으로서 직접적으로 나노복합재에 적용하기에는 어려운 점이 있었다.

3.5 폴리이미드 나노복합필름의 나노구조 및 내열특성

폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산 용액을 제조하고 이 용액에 위에서 제조한 친유기성 층상 실리케이트를 고르게 분산하는 용액 혼합법을 채택하였다. 이 용액을 필름으로 제조하기 위해 유리 기판위에 나노복합용액을 casting하고 이를 순차적으로 열처리하여 폴리이미드/층상 무기물 나노복합필름을 제조하였다. 나노복합필름의 코드는 Table 2에 나타내었다.

제조된 폴리이미드 나노복합 필름의 XRD 패턴을 Figures 7 및 8에 나타내었다. 일반적으로 알킬 암모늄염으로 개질된 MMT의 경우 사용된 개질제의 열적인 분해에 의해 2θ=4도 부근에 피크가 관찰되는 경우가 많다.¹⁷ 하지만 본 연구에서 제조된 나노복합필름의 경우는 최종적으로 400 °C의 고온에서 열처리 되었음에도 불구하고 Figures 7 및 8에서 보인 바와 같이 친유기 층상 실리케이트의 층간 거리에 해당하는 피크는 확인할 수 없었다. 이는 개질제가 이미드화 반응조건에서 분해되지 않았음을 의미하며, 또한 6도 부근의 친유기성 층상 실리케이트에서 유래된 피크도 관찰되지 않는 것으로 보아 제조된 친유기 층상 무기물들이 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분포되어있음을 추측할 수 있다.

Table 2. Synthetic Results of OLS and Codes of Nanocomposites

Modifier	Layered silicate	OLS			Codes of nanocomposites
		Codes	Na(%)	Exchange ratio	
-	MMT	-	3.600	-	-
-	ME-100	-	3.500	-	-
3a	MMT	MIP8	0.038	98.9	PMIP8
3b	MMT	MIP12	0.039	98.8	PMIP12
3c	MMT	MIP16	0.066	98.2	PMIP16
3a	ME-100	MEIP8	0.037	98.9	PMEIP8
3b	ME-100	MEIP12	0.056	98.4	PMEIP12
3c	ME-100	MEIP16	0.078	97.9	PMEIP16

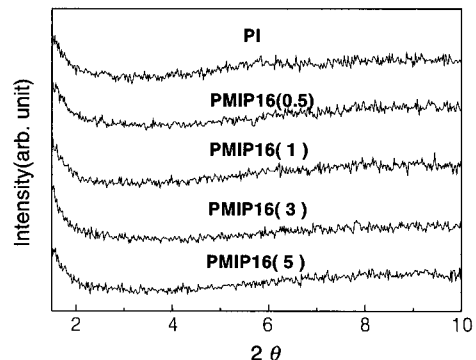


Figure 7. XRD patterns of PMIP16 series.

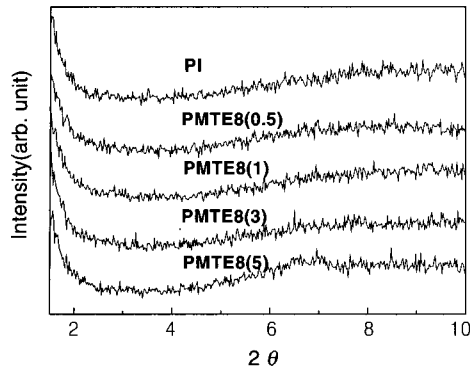


Figure 8. XRD patterns of PMTE8 series.

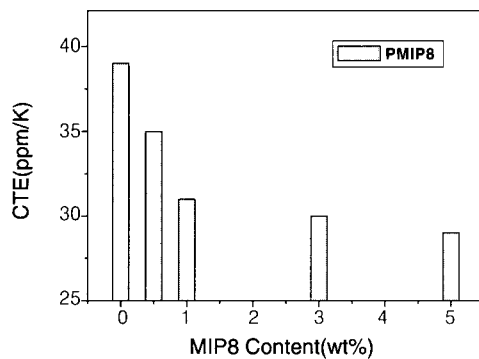


Figure 9. In-plane CTEs of PMIP8.

제조된 폴리이미드/층상 실리케이트 나노복합필름의 내열특성을 TGA 및 TMA를 이용하여 평가하였다. TGA 열분해도에서는 PMIP 및 PMEIP 시리즈 모두 폴리이미드 필름과 유사한 내열성을 나타내었다. TMA 실험에서는 제조된 폴리이미드 나노복합필름의 선형 열팽창계수(CTE)를 측정하였다. Figure 9에서 확인할 수 있듯이, 같은 조건에서 제조된 폴리이미드 필름보다 나노충전제가 5 wt% 함유되었을 경우 29 ppm/K로 약 26%의 CTE 감소를 관찰할 수 있었다.

4. 결론

뛰어난 내열성을 지니며 매트릭스 고분자인 폴리이미드와 상용성이 우수한 층상 무기물 표면 처리용 개질제를 제조하기 위하여 본 연구에서는 알킬기가 도입되고 말단기가 아민으로 처리된 올리고 아믹산 구조를 제안하였다. 1,3-디니트로아닐린을 출발 물질로 하여 이미드화반응, 환원반응을 거쳐 알킬기가 도입된 디아민 단량체를 합성하였고, 이를 피로멜리틱 이무수물과 물비를 조절하여 중합하여 말단기가 아민인 올리고 아믹산을 합성하였다. 이를 Na-MMT 등의 층상 무기물과 이온 교환반응하여 친유기성 층상 무기물을 제조하

였다. 본 연구에서 제조된 친유기성 층상 무기물은 초기 분해 온도가 280 °C 이상으로 고온에서도 매우 안정하였다. 또한 300 °C에서 2~4%의 무게감량을 나타내는 우수한 열적 안정성을 가진 OLS가 제조되었음을 확인할 수 있었다. 또한 개질되지 않은 층상 무기물에 비해 최소 4 °C 이상의 층간거리 증가를 XRD 및 TEM 사진을 통하여 관찰할 수 있었다.

이로부터 제조된 폴리이미드/층상 무기물 나노복합재 필름은 XRD를 통하여 나노입자가 고르게 분산되어 있음을 알 수 있었으며, TA 실험결과 선형열팽창계수가 나노충전제의 함량에 따라 최대 26% 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다.

본 연구에서 제조된 폴리이미드 나노복합재는 고내열성 나노복합구조재, 고내열 복합필름 등에 많은 용도를 가질 수 있을 것으로 예측되며, 현재 폴리이미드를 기반으로 하는 나노복합재의 기계적 물성, 광학적 특성, 기체 차단성 등에 관한 연구가 진행 중이다.

감사의 글 : 본 연구는 산업기술연구회와 한국화학연구원의 기본연구사업(KK-0502-A0) 연구비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- R. H. Vora, P. K. Pallathadka, S. H. Goh, T.-S. Chung, Y. X. Lim, and T. K. Bang, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 337 (2003).
- C. S. Triantafillidis, P. C. LeBaron, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **14**, 4088 (2002).
- M. Pramanik, S. K. Srivastava B. K. Samantarray, and A. K. Bhowmick, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2065 (2002).
- Y. Kim, W. H. Goh, T. Chang, C.-S. Ha, and M. Ree, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 39 (2004).
- C.-M. Leu, Z.-W. Wu, and K.-H. Wei, *Chem. Mater.*, **14**, 3016 (2002).
- J. H. Chang, D. K. Park, and K. J. Ihn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2294 (2002).
- H.-L. Tyan, C.-M. Leu, and K.-H. Wei, *Chem. Mater.*, **13**, 222 (2001).
- H.-L. Tyan, C.-Y. Wu, and K.-H. Wei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1742 (2001).
- S. G. Lyu, D. Y. Park, Y. S. Kim, and Y. C. Lee, *G. S. Sur, Polymer(Korea)*, **26**, 375 (2002).
- L.-Y. Jiang, C.-M. Leu, and K.-H. Wei, *Adv. Mater.*, **14**, 426 (2002).
- H. J. Kim, Y. S. Kim, J. C. Won, M. H. Yi, and K.-Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **27**, 135 (2003).
- R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 7990 (1997).
- R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 8000 (1997).
- A. C. Balazs, C. Singh and E. Zhulina, *Macromolecules*, **31**, 8370 (1998).
- T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2000.
- L. Bes, A. Rousseau, B. Boutevin, and R. Mercier, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **39**, 2602 (2001).
- S. U. Lee, I. H. Oh, J. H. Lee, K.-Y. Choi, and S. G. Lee, *Polymer(Korea)*, **29**, 271 (2005).