



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월17일
 (11) 등록번호 10-1074153
 (24) 등록일자 2011년10월10일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
 (21) 출원번호 10-2008-0084770
 (22) 출원일자 2008년08월28일
 심사청구일자 2008년08월28일
 (65) 공개번호 10-2010-0025988
 (43) 공개일자 2010년03월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2006007113 A
 KR1020040007432 A

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전 유성구 장동 100번지
 (72) 발명자
정현민
 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 104동 603호
김용석
 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 203동 1304호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영우, 이학수, 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

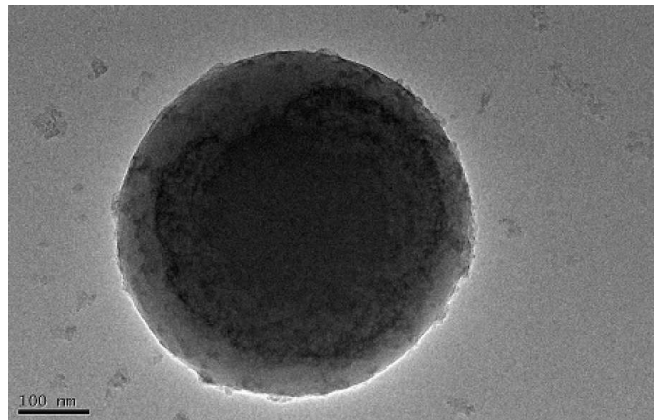
심사관 : 박종철

(54) 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로 설명을 하면, 일렉트로 스프레이법과 입자 경화법을 이용하여 코어(Core)에 금속산화물을 갖는 구형의 폴리이미드 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법은 분산제를 사용하지 않기 때문에 불순물인 부생성 입자의 혼입이 없을 뿐만 아니라, 경화온도 또는 경화시간을 조절하여 금속산화물이 분산된 복합나노입자의 코어 부분에 분포된 금속산화물의 분포 크기 조절이 가능하며, 복합나노입자 표면에 금속산화물이 노출되지 않기 때문에 외부와 금속산화물의 직접 접촉으로 인한 특성 저하를 방지할 수 있다. 따라서, 본 발명의 제조방법으로 제조된 상기 복합나노입자는 고유전 절연막, 콘덴서 유전체, 전자기 흡수 코팅과 같은 각종 전자기적 감응 소자에 적용하기에 적합하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

원종찬

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 129동 801호

박진영

대전광역시 서구 둔산2동 샘머리아파트 115동 402호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 TS087-09

부처명 산업자원부

연구관리전문기관

연구사업명 부품소재기술개발사업

연구과제명 배향성 내열 고분자 설계 및 고효율 축합 중합기술 개발

기여율

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2008년 6월 1일 ~ 2009년 5월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

일렉트로 스프레이(electro spray)법을 이용하여 폴리아믹산과 금속전구체를 함유한 폴리아믹산-금속전구체 혼합용액으로부터 분무액적(droplet)을 생성시키는 제 1 단계; 및

상기 분무액적을 100℃ ~ 250℃로 가열된 비극성 용매에 분사시켜, 이미드화된 복합나노입자를 제조하는 제 2 단계;

를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 복합나노입자를 열처리하는 제 3 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아믹산-금속전구체 혼합용액은

테트라카르복실산 이무수물 단량체 및 지방족 이무수물 단량체 중에서 선택된 단종 또는 2 종 이상의 산이무수물 단량체; 디아민 단량체; 및 극성용매;를 함유한 폴리아믹산 용액에 상기 금속전구체를 용해시킨 것을 특징으로 하는 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 산이무수물 단량체는

피로멜리트산 이무수물, 벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 옥시디프탈산 이무수물, 비프탈산 이무수물 및 헥사플루오로이소프로필리덴디프탈산 이무수물 중에서 선택된 단종 또는 2종 이상의 테트라카르복실산 이무수물 단량체; 및

1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄 테트라카르복실산 이무수물 및 5-(2,5-디옥소테트라히드로퓨릴)-3-메틸시클로헥산-1,2-디카르복실산 이무수물 중에서 선택된 단종 또는 2 종 이상의 지방족 이무수물 단량체;

중에서 선택된 단종 또는 2 종 이상의 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자의 제조방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 디아민 단량체는

파라-페닐렌디아민, 메타-페닐렌디아민, 4,4-옥시디아닐린, 4,4-메틸렌디아닐린, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 메타비스아미노페녹시디페닐설폰, 파라비스아미노페녹시디페닐설폰, 1,4-비스아미노페녹시벤젠, 1,3-비스아미노페녹시벤젠, 2,2-비스아미노페녹시페닐프로판 및 2,2-비스아미노페녹시페닐헥사플루오로프로판 중에서 선택된 단종 또는 2종 이상의 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 금속전구체는

금속 C₂ ~ C₂₀ 알킬카르복실레이트, 금속 아세틸아세토네이트, 금속 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 금속 할라이드, 금속 포르메이트, 금속 옥살레이트, 금속 설페이트, 금속 헥사플루오로포스페이트 및 금속 알콕사이드 중에서 선택된 단종 또는 2 종 이상의 유기금속 화합물이며, 상기 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, III족 금속, IV족 금속 및 란타나이드 금속 중에서 선택된 단종 또는 2 종 이상의 금속인 것을 특징으로 하는 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 비극성 용매는

실리콘 오일, 파라핀 오일, 데카린, C₁₂ ~ C₃₀의 선형 탄화수소 화합물 및 디페닐에테르 중에서 선택된 단종 또는 2 종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자의 제조방법.

청구항 8

외피(shell)로부터 코어(core)로 갈수록 금속산화물의 농도가 점진적으로 증가되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 복합나노입자 전체 중량에 대하여 금속산화물의 평균함량이 0.01 ~ 10 중량%인 것을 특징으로 하는 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 고분자 입자와 무기 산화물 복합체의 제조는 용액상에서 무기산화물 혹은 무기산화물의 전구체 형태로 고분자 물질과 혼합된 후 입자의 침전과 건조를 통해 제조되는데, 용액상의 고분자 물질이 균일한 형태의 입자로 형성되기 위해서는 고분자 중합 반응시 또는 경화 단계에서 분산제를 사용하여 일정 크기의 입자로 안정시키면서 입자 형태로 침전 등을 통해 분리된다. 무기 전구체들은 이러한 용액상의 고분자 입자상에 포함되어 온도조절, pH조절 또는 가수분해 반응을 통해 무기입자가 형성되면서 고분자 입자 상에 트랩(trap)되어 고분자-무기 복합체로 얻어진다.

[0003] 폴리이미드 입자는 일반적으로 폴리아믹산 형태의 전구체에서 이미드화 반응을 거치면서 폴리이미드로 경화되면서 얻어진다. 방향족 고리로 이루어진 대표적인 폴리이미드류는 일반적으로 유기용매에 대한 용해도가 없으며, 이미드화가 완료된 이후에는 고분자 형태를 변화시키기가 어려우므로 폴리아믹산 전구체에서 입자형태를 유지시키면서 이미드화 반응을 진행시킨다. 따라서 입자형태의 폴리이미드를 얻기 위해서는 폴리아믹산을 용해할 수 있는 용매에 녹인 용액을 분산제를 이용하여 적당한 액적(물방울) 크기를 이루도록 유지하면서 분산 매질에서 경화반응을 진행시킨다. 이러한 방법은 분산제를 이용하여 폴리아믹산 용액의 액적을 안정화시키게 되므로 무기전구체를 폴리아믹산 액적에 혼합하여 복합체를 제조하는 경우, 분산제와 무기전구체의 상호작용

으로 인한 불균일한 무기입자의 생성 및 입자 표면의 무기입자-분산제 복합체의 오염 등을 피하기 어렵다.

[0004] 분산제를 이용한 폴리이미드 입자의 제조에서는 폴리아믹산 용액방울의 안정화가 분산제를 통해 나타나므로 200℃ 이상의 고온 조건이 요구되는 이미드화 조건의 적용이 어렵다. 즉, 고온에서 안정한 액적 유지는 어려우며 액적의 회합과 분리가 활발히 나타나면서 경화되는 폴리이미드 입자는 균일한 형태에서 벗어나 그 크기의 균일성이 낮아지고 입자간 뭉침이 나타나게 된다. 특히 무기 전구체가 포함된 경우에는 무기전구체의 조절된 분포는 얻기 어려운 문제가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 이에 본 발명자들은 상기 문제점들을 해결하기 위하여 노력, 연구한 결과 일렉트로 스프레이법과 입자 경화법을 도입하여 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자를 특정 조건에서 제조를 하면, 폴리아믹산에 배워된 금속이온의 이동과 산화를 통해 폴리이미드 나노입자의 코어 부분에 선택적으로 금속산화물이 분포된 구형의 복합나노입자를 얻을 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다. 즉, 본 발명은 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자 및 이를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 일렉트로 스프레이(electro spray)법을 이용하여 폴리아믹산과 금속전구체를 함유한 폴리아믹산-금속전구체 혼합용액으로부터 분무액적(droplet)을 생성시키는 제 1 단계; 및 상기 분무액적을 100℃ ~ 250℃ 가열된 비극성 용매에 분사시켜, 이미드화된 복합나노입자를 제조하는 제 2 단계;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자에 관한 것으로서, 외피(shell)로부터 코어(core)로 갈수록 금속산화물의 농도가 점진적으로 증가되는 것을 특징으로 한다.

효과

[0008] 본 발명의 제조방법은 분산제를 사용하지 않기 때문에 불순물인 부생성 입자의 혼입이 없을 뿐만 아니라, 이미드화 반응온도 또는 반응시간을 조절하여 금속산화물이 분산된 복합나노입자의 코어 부분에 분포된 금속산화물의 분포 크기를 조절이 가능하며, 복합나노입자 표면에 금속산화물이 노출되지 않기 때문에 외부와 금속산화물의 직접 접촉으로 인한 특성 저하를 방지할 수 있기 때문에, 본 발명의 제조방법으로 제조된 상기 복합나노입자는 고유전 절연막, 콘덴서 유전체, 전자기 흡수 코팅 등과 같은 각종 전자기적 감응 소자에 적용하기에 적합하다.

[0009]

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0010] 이와 같은 본 발명을 상세하게 설명을 하면 아래와 같다.

[0011] 본 발명은 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 일렉트로 스프레이(electro spray)법을 이용하여 폴리아믹산과 금속전구체를 함유한 폴리아믹산-금속전구체 혼합용액으로부터 분무액적(droplet)을 생성시키는 제 1 단계; 및 상기 분무액적을 100℃ ~ 250℃로 가열된 비극성 용매에 분사시켜, 이미드화된 복합나노입자를 제조하는 제 2 단계;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하며,

[0012] 상기 복합나노입자를 열처리하는 제 3 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0013] 상기 일렉트로 스프레이 방법을 통해 폴리아믹산-금속전구체 혼합용액 용액방울을 형성하고 상기 용액방울은 일렉트로 스프레이에서 분무될 때, 하전되어 있으므로 별도의 분산제 사용 없이도 비극성 용매 내에서 액적이 안정하게 유지되고 그 결과로 나타나는 폴리이미드 입자는 크기가 균일하며, 응집된 형태가 나타나지 않는다.

또한, 분무되는 액적은 고온의 비극성 용매에 분산되면서 곧바로 액적에 존재하는 용매제거와 폴리아믹산 입자의 표면에서부터 내부로의 이미드화 반응, 즉 경화반응이 진행된다. 이러한 반응 진행 양상으로부터 이미드화가 진행되는 입자 내에서 금속이온의 이동이 나타나면서 입자 코어 부분에 집중적으로 분포되는 형태로

도 1, 도 2와 같은 금속산화물의 복합체를 얻을 수 있는 것이다. 특히, 분무되는 용액액적이 분산, 투입되는 비극성 용매의 온도와 이미드화 반응 시간을 조절하여 분포되는 영역의 크기를 조절 할 수 있다. 결과적으로는 입자 표면에서 수 nm 부터 수 백 nm 내부 까지는 금속 혹은 금속 산화물의 분포를 최소화시킬 수 있게 되어, 금속 또는 금속 산화물의 외부 환경 노출을 피할 수 있는 형태로 폴리이미드-금속산화물 복합 입자를 제조할 수 있다.

[0014] 본 발명을 제조시 사용되는 물질들에 대하여 설명을 하면 이하와 같다.

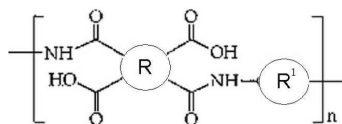
[0015] 상기 폴리아미산-금속전구체 혼합용액은 폴리아미산 또는 폴리아미산 유도체를 극성용매에 혼합하여 폴리아미산 용액을 제조한 후, 폴리아미산 용액에 금속전구체를 용해시켜서 제조하는데, 상기 폴리아미산 또는 폴리아미산 유도체는 산이무수물 단량체와 디아민 단량체의 중합반응을 통해 얻는다. 여기서, 상기 산이무수물 단량체는 테트라카르복실산 이무수물 단량체 및 지방족 이무수물 단량체 중에서 선택된 단종 또는 2 종 이상을 포함할 수 있는데, 이를 더욱 자세하게 설명을 하면,

[0016] 상기 테트라카르복실산 이무수물 단량체는 바람직하게는 방향족 테트라카르복실산 이무수물 단량체를 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 피로멜리트산 이무수물, 벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 옥시디프탈산 이무수물, 비프탈산 이무수물 및 헥사플루오로이소프로필리덴디프탈산 이무수물 등 중에서 선택된 단종 또는 2종 이상의 테트라카르복실산 이무수물을 사용할 수 있다. 또한, 상기 지방족 이무수물 단량체는 바람직하게는 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산 이무수물(CBDA), 1,2,3,4-시클로펜탄 테트라카르복실산 이무수물(CPDA) 및 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-메틸시클로헥산-1,2-디카르복실산 이무수물(DOCD) 중에서 선택된 단종 또는 2 종을 사용할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 디아민 단량체는 파라-페닐렌디아민(p-PDA), 메타-페닐렌디아민(m-PDA), 4,4-옥시디아닐린(ODA), 4,4-메틸렌디아닐린(MDA), 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판(HFDA), 메타비스아미노페녹시디페닐설폰(m-BAPS), 파라비스아미노페녹시디페닐설폰(p-BAPS), 1,4-비스아미노페녹시벤젠(TPE-Q), 1,3-비스아미노페녹시벤젠(TPE-R), 2,2-비스아미노페녹시페닐프로판(BAPP) 및 2,2-비스아미노페녹시페닐헥사플루오로프로판(HFBAPP) 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 디아민 단량체를 사용할 수 있다.

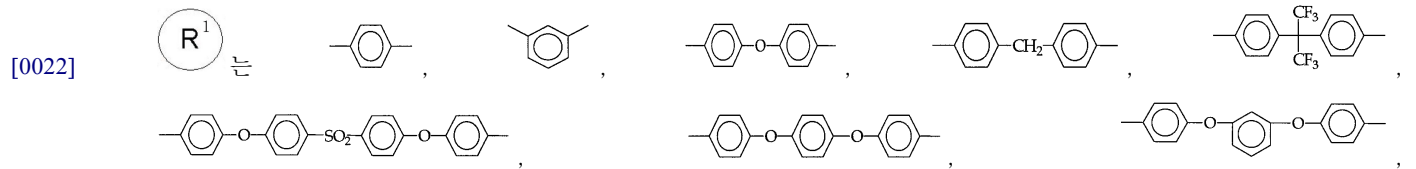
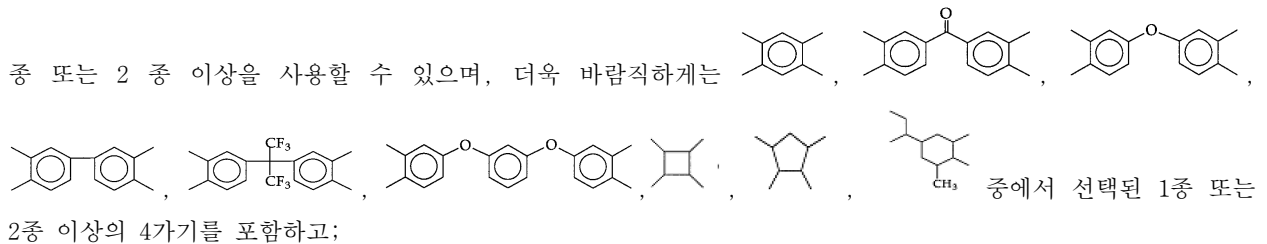
[0018] 이와 같이 상기 산이무수물 단량체와 상기 디아민 단량체의 중합반응을 통해서 얻은 폴리아미산 및 이의 유도체는 평균분자량(Mw) 10,000 ~ 150,000 g/mol, 고유점도 0.3 ~ 2.5 dL/g을 갖는 것을 특징으로 하며, 본 발명에서는 더욱 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 사용할 수 있다.

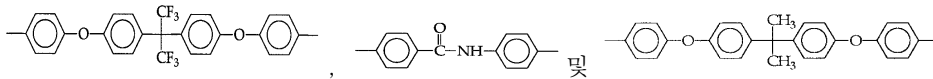
화학식 1



[0019] [0020] 상기 화학식 1에서 :

[0021] R 은 C₄ ~ C₁₀의 사이클로알칸 또는 알킬사이클로알칸; C₆ ~ C₁₂의 방향족 화합물; 불소 또는 산소를 포함하는 C₆ ~ C₁₂의 방향족 화합물; 및 불소 또는 산소를 포함하는 C₆ ~ C₁₂의 방향족 에테르 화합물 중에서 선택된 단





중에서 선택된 1종 또는 2

종 이상의 2가기를 포함하며, 상기 n은 1 ~ 300의 자연수이다.

[0023] 상기 금속전구체는 유기금속 화합물로서, 금속 C₂ ~ C₂₀ 알킬카르복실레이트, 금속 아세틸아세토네이트 (acetylacetonate), 금속 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 금속 할라이드(halide), 금속 포르메이트, 금속 옥살레이트, 금속 설페이트, 금속 헥사플루오로포스페이트 및 금속 알콕사이드 중에서 선택된 단종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있으며, 여기서, 상기 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, III족 금속, IV족 금속 및 란타나이드 금속 중에서 선택된 단종 또는 2 종 이상을 포함할 수 있다. 이러한, 상기 금속전구체는 상기 폴리아믹산 용액의 각 단량체 분자를 기준으로 0.01 당량 ~ 5 당량을 사용할 수 있는데, 여기서, 금속전구체의 사용량이 0.01 당량 미만이면 생성되는 복합나노입자에 존재하는 금속 함량이 너무 낮아서 그 효과를 기대할 수 없고, 5 당량 초과시 복합나노입자 내에 포함되지 않은 불균일한 금속산화물 입자가 생성될 수 있는바, 상기 범위 내에서 사용하는 것이 좋다.

[0024] 상기 폴리아믹산-금속전구체 혼합용액의 제조시 사용되는 상기 극성 용매는 메타-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 감마부티로락톤, 2-부톡시에타놀 및 2-에톡시에타놀 중에서 선택된 단종 또는 2 종 이상의 극성 혼합 용매를 사용할 수 있다.

[0025] 상기 비극성 용매는 소수성(hydrophobic) 특성을 가지며, 사용되는 폴리아믹산 용액의 극성 용매보다 높은 비점 (boiling point)을 가진 비극성 용매를 사용할 수 있으며, 실리콘 오일, 파라핀 오일, 테카린, C₁₂ ~ C₃₀의 선형 탄화수소 화합물 및 디페닐에테르 등 중에서 선택된 단종 또는 2 종 이상의 비극성 용매를 사용할 수 있고, 상기 비극성 용매는 점도 5 ~ 100,000 cSt, 바람직하게는 점도 1,000 ~ 50,000 cSt인 것을 사용할 수 있다.

[0026] 본 발명은 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 폴리아믹산과 금속전구체를 함유한 폴리아믹산-금속전구체 혼합용액으로부터 일렉트로 스프레이(electro spray)법을 이용하여 분무액적 (droplet)을 생성시키는 제 1 단계; 및 상기 분무액적을 비극성 용매에 분사시켜, 이미드화된 복합나노입자를 제조하는 제 2 단계;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하며, 상기 복합나노입자를 세척 및 열처리하는 제 3 단계;를 더 포함할 수 있는데, 각 단계별로 더욱 자세하게 설명을 하겠다.

[0027] 상기 제 1 단계에 있어서, 상기 혼합용액의 제조는 질소분위기 하에서 중합반응을 진행하여 제조하는데, 이는 수분에 의한 가수분해 및 분자량 저하를 방지하기 위한 것이다. 상기 일렉트로 스프레이법을 통한 용액액적의 하전된 특성을 이용하여 별도의 분산제 사용 없이도 비극성 용매 내에서 용액방울이 안정하게 유지되고, 그 결과로 나타나는 복합나노입자는 크기가 균일하고 서로 연결되어 응집된 형태가 나타낼 수 있는 것이다. 구체적으로는 상기 폴리아믹산-금속전구체 혼합 용액을 실린지 펌프에 장착한 후, 실린지 펌프에서 토출되는 유동량을 0.05 ~ 5 ml/hr로 조절하고 일렉트로 스프레이 장치에 3 ~ 50 kV의 전압을 인가하여 미세 용액액적을 발생시킨다.

[0028] 상기 제 2 단계는 금속 이온을 함유한 폴리아믹산의 멩침과 표면에서부터 이미드화 반응 진행과 생성되는 입자의 침전을 진행하는 단계에서 이미드화 반응온도와 반응시간의 조절을 통해 이미드화도와 금속이온의 이동 정도를 조절하고, 침전된 입자들을 분리하여 완전 경화 온도에서 반응 완결시켜 코어에서 금속 산화물이 분포되어 형성된 폴리이미드-금속 산화물 복합나노입자를 얻는 단계이다. 상기 이미드화 반응온도는 비극성 용매의 온도를 말한다. 여기서, 상기 이미드화 반응시간은 50 분 ~ 24 시간, 더욱 바람직하게는 1 시간 ~ 12 시간인 것이 좋으며, 이미드화 반응온도 및 상기 비극성 용매는 100℃ ~ 250℃, 더욱 바람직하게는 105℃ ~ 240℃인 것이 좋은데, 경화시간이 50 분 미만이면 표면 이미드화가 충분히 진행하지 않는 문제가 발생할 수 있으며, 24 시간 초과시는 시간의 경과에 따른 반응진행이 미미하고, 경화온도가 100℃ 미만이면 이미드화 반응에서 생성되는 물의 제거가 어렵고 이미드화가 거의 진행하지 않는 문제가 발생할 수 있으며, 250℃초과시 입자 내부까지 급격한 이미드화로 인해 금속 산화물의 분포조절이 어려운 문제가 발생할 수 있는 바, 상기 범위 내의 조건에서 이미드화 반응(경화반응)시키는 것이 좋다. 상기 제 2 단계는 발생된 미세 용액방울은 전위차에 의해 그라운드 전위가 걸려있는 비극성용매로 직접 분산, 투입되는데 이때 비극성용매는 가열장치에 의해 100℃ ~ 250℃ 정도로 가열되며, 이는 곧 이미드화 반응온도 또는 경화온도를 나타낸다. 가열된 비극성용매는 용액액적 내에 존재하는 극성용매를 효과적으로 제거하며, 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산 미세방울 표면의 열적 탈수고리화 이미드화 반응을 일으켜 침전된 복합나노입자간의 응집을 효과적으로 억제하는 역할을 수행하게 되는 것이다.

또한, 친수성인 폴리아믹산 용액액적이 소수성의 특징을 가진 비극성 용매에 투입되었을 때, 폴리아믹산 용액액적의 표면적을 극대화하는 역할을 수행하여 입자의 형태를 구형으로 만드는 효과를 나타낸다.

[0029] 상기 복합나노입자 형성 과정에서 이미드화는 반응온도 또는 반응시간에 따라 50% ~ 80%의 평균이미드화율을 나타낸다. 표면에서부터 내부로 진행될 것으로 예상되는 이 과정에서 폴리아믹산의 카르복시기에 배워진 금속 이온들은 이미드 고리 형성을 통해 고분자 사슬에서 해리되면서 이동성이 증가될 수 있다. 해리된 금속 이온은 이미드화가 덜 진행되어 카르복시기를 충분히 포함한 입자의 코어 부분으로 배위와 해리를 통해 이동하게 된다. 비극성용매의 온도 또는 이미드화 반응온도가 100℃ ~ 250℃로 유지되는 조건에서 이미드화가 서서히 진행되므로 가열된 비극성 용매에서 입자의 체류 시간을 조절함으로써 금속 성분이 포함된 코어 부분의 영역 크기를 조절할 수 있는 것이다.

[0030] 상기 제 3 단계는 제 2 단계에서 일렉트로 스프레이법 및 입자 경화법을 통하여 얻은 복합나노입자의 이미드화의 완결과 금속이온 성분을 열처리하여 금속산화물화시키는 단계이다. 즉, 제 2 단계에서 얻은 복합나노입자의 이미드화 반응(또는 경화반응)을 완결하고, 복합나노입자 중에 포함된 금속 이온 성분을 금속산화물로 변화시키기 위해 300℃ ~ 400℃에서 열처리하는 과정을 거친다. 이 과정을 거치면서 내부 금속 이온이 분포하는 영역은 고착화 되어 영역 변화가 나타나지 않도록 되며, 입자의 미반응 폴리아믹산도 완전히 폴리이미드로 전환하게 된다. 여기서, 상기 고온처리 온도가 300℃ 미만이면, 내부 이미드화가 미완결 되는 문제가 발생할 수 있고, 400℃ 초과시 폴리이미드의 분해가 나타나는 문제가 발생할 수 있으므로 상기 범위 내의 온도에서 고온 처리하는 것이 좋다. 또한, 필요하다면 상기한 열처리 과정을 수행하기에 앞서 복합나노입자를 노말렉산, 사이클로 헥산, 및 클로로포름 중에서 선택된 단종 또는 2 종 이상의 혼합물로 세척하는 과정을 추가로 수행할 수 있는데, 이러한 세척은 적의 선택될 수 있다.

[0031] **[폴리이미드-금속산화물 복합나노입자]**

[0032] 또 다른 본 발명은 앞서 설명한 방법으로 제조한 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자에 관한 것으로서, 상기 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자는 외피(shell, 외부)로부터 코어(core, 내부)로 갈수록 금속산화물의 농도가 증가하게 되어, 폴리이미드 나노입자의 코어 부분에 금속산화물이 입자의 외부보다 고농도로 분산된 구형을 갖는다. 본 발명의 제조방법으로 얻은 상기 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자는 직경 200 nm ~ 10 μm의 크기를 갖으며 일렉트로 스프레이법의 조건에 따라 조절될 수 있고, 금속산화물이 분산되어 있는 복합나노입자의 코어는 폴리이미드 입자 직경의 20% ~ 95% 범위로 조절될 수 있는데 그 특징이 있다. 또한, 본 발명의 복합나노입자는 복합나노입자 전체 중량에 대하여 평균 0.01 ~ 10 중량%의 금속을 함유하고 있는 것에 그 특징이 있다. 그리고, 본 발명의 제조방법으로 복합나노입자를 제조시 위와 같은 특징을 갖는 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자를 90 ~ 99 %로 수득할 수 있다.

[0033] 본 발명의 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자는 제조시 분산제 사용 등에 따른 금속입자-분산제와 같은 불순물로 작용할 부생성 입자의 혼입이 없기 때문에, 본 발명의 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자는 각종 소자의 고유전 절연막, 콘덴서 유전체, 전자기 흡수 코팅 등에서 특성 저하를 최소화 할 수 있는 유무기 복합 입자로 그 활용이 기대된다.

[0034] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠다. 그러나, 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예

[0035] **실시예 1**

[0036] **폴리이미드-금속산화물 복합나노입자의 제조**

[0037] 교반기, 질소주입장치가 부착된 250 mL의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 4,4-옥시디아닐린(ODA) 10.01 g(0.05 mole)을 극성용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 180 mL에 용해시킨 후, 질소가스를 통과시키면서 피로멜리트산이무수물(PMDA) 10.91 g(0.05 mole)을 넣고, 12시간 동안 -5℃에서 중합하여 폴리아믹산(PMDA+ODA)를 수득하였다. 30℃의 NMP 용액에서 0.5 dL/g 농도로 고유점도를 측정된 결과 폴리아믹산(PMDA+ODA)의 고유점도는 1.45 dL/g 이었다. 제조된 폴리아믹산 용액에 코퍼(II) 아세틸아세토네이트{copper(II)

acetylacetonate} 2.61 g (0.01 mole)을 상온에서 용해시키고 5시간 교반하여 폴리아믹산-금속전구체 혼합용액을 제조한다.

[0038] 제조한 폴리아믹산-금속전구체 혼합용액을 0.1 중량%로 희석하고 20ml 유리 주사기에 주입한 후, 실린지 펌프의 토출량을 0.5 ml/hr로 고정하여 일렉트로 스프레이 장비로 이송한다. 8 kV의 전압이 인가된 니들(needle)을 통하여 생성된 상기 혼합용액의 용액방울은 그라운드 전위가 인가되어 있으며, 동시에 200℃의 온도로 가열 중인 200ml의 실리콘 오일(Dow corning, 점도 10,000 cSt)에 투입시켰다. 투입 후 1 시간 동안 경화시킨(경화시간) 다음, 이를 원심분리하고 노말 헥산으로 수차례 세척하여 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자를 수득하였다. 수득된 입자는 오븐에서 350℃로 1시간 동안 고온 처리하여 폴리이미드가 완전 경화되고, 내부에 금속 산화물이 형성된 입자를 수득하였다. 수득율은 90%였으며 FT-IR 내부 표준법으로 이미드화도(degree of imidization)를 측정된 결과 52 %였다. 동적 광산란법(DLS, Dynamic Light Scattering)으로 측정된 복합나노입자의 평균입경, 투과전자현미경(TEM)으로 측정된 내부 금속산화물의 분포 영역을 도 1에 나타내었으며, ICP-AES로 측정된 금속 함유량은 표 1에 나타내었다.

[0039] **실시예 2 ~ 3**

[0040] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 이미드화 반응시간을 6 시간으로 하여 실시예 2를 실시하였고, 이미드화 반응 시간을 12 시간으로 하여 실시예 3을 실시하였으며, 이들의 동적 광산란법으로 측정된 복합나노입자의 평균입경, TEM으로 측정된 내부 금속산화물의 분포 영역을 도 2에 나타내었으며, ICP-AES로 측정된 금속 함유량은 표 1에 나타내었다.

[0041] **실시예 4**

[0042] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 코퍼(II) 아세틸아세토네이트{copper(II) acetylacetonate} 2.61 g(0.01 mole) 대신 실버 2-에틸헥사노에이트(silver 2-ethylhexanoate) 2.51 g(0.01 mole)을 사용하여 제조하여 실시예 4를 실시하였고, 실시예 5와 실시예 6은 상기 실시예 4와 동일하게 실시하되, 이미드 반응 시간을 각각 6 시간 및 12 시간으로 하여 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자를 제조하였다. 그리고, 동적 광산란법으로 측정된 복합나노입자의 평균입경, TEM으로 측정된 내부 금속 산화물의 분포 영역 및 ICP-AES로 측정된 금속 함유량은 표 1에 나타내었다.

[0043] **비교예 1 및 비교예 2**

[0044] **일렉트로 스프레이법을 사용하지 않고 제조된 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자**

[0045] 교반기, 질소주입장치가 부착된 250 mL의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 4,4-옥시디아닐린(ODA) 10.01 g(0.05 mole)을 반응용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 180 mL에 용해시킨 후, 질소가스를 통과시키면서 피로멜리트산이무수물(PMDA) 10.91 g(0.05 mole)을 넣고, 12시간 동안 -5℃에서 중합하여 폴리아믹산(PMDA+ODA)를 수득하였다. 30℃의 NMP 용액에서 0.5 dL/g 농도로 고유점도를 측정된 결과 폴리아믹산(PMDA+ODA)의 고유점도는 1.45 dL/g 이었다. 제조된 폴리아믹산 용액에 코퍼(II) 아세틸아세토네이트{copper(II) acetylacetonate} 2.61 g (0.01 mole) 및 분산제로서 소듐 도데실설페이트(sodium dodesylsulfate) 0.3 g을 첨가하여 용해시키고 5 시간 교반하여 폴리아믹산-금속전구체 혼합용액을 제조하였다.

[0046] 제조한 폴리아믹산-금속전구체 혼합용액을 0.1 중량%로 희석하고 20 ml를 200 ml의 실리콘 오일(Dow corning, 점도 10,000 cSt)에 투입하고 교반한다. 오일 온도를 200 °C로 올린 후 1 시간 경과 하여 생성된 침전물을 원심분리하고 노말 헥산으로 수차례 세척하여 폴리이미드 입자를 수득하였다. 수득된 침전물은 오븐에서 350 로 1시간 처리하여 폴리이미드로 완전 경화하였다.

[0047] 비교예 2는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하되, 분산제로서 소듐 도데실설페이트를 첨가하지 않고 제조를 실시하였다.

[0048] 그리고 동적 광산란법으로 측정된 복합나노입자의 평균입경, TEM으로 측정된 내부 금속 산화물의 분포 영역 및 ICP-AES로 측정된 금속 함유량은 표 1에 나타내었다.

표 1

구 분	입자 형성	경화시간	코어 금속 산화물	금속 함량 (중량 %)	복합나노입 자의 직경 (d, nm)	금속산화물이 분산된 코어 직경 (nm)
실시예 1	구형 균일입자	1 시간	CuO	2.34	650	510
실시예 2	구형 균일입자	6 시간	CuO	2.48	580	420
실시예 3	구형 균일입자	12 시간	CuO	2.39	600	250
실시예 4	구형 균일입자	1 시간	Ag ₂ O	3.81	570	440
실시예 5	구형 균일입자	6 시간	Ag ₂ O	3.90	630	320
실시예 6	구형 균일입자	12 시간	Ag ₂ O	3.77	610	240
비교예 1	무정형입자	1 시간	-	1.09	1 ~ 32 nm	-
비교예 2	응집 침전	1 시간	-	-	-	-

[0049]

[0050]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 6의 폴리이미드-금속 산화물 복합 입자는 구형의 균일 입자 생성과 금속 산화물이 분산된 코어를 갖는 특징을 보였다. 특히 구리 및 은 산화물 코어에 대해 일렉트로 스프레이 이후 이미드화 반응시간(또는 경화시간)에 따라 금속 산화물 코어 부분의 크기를 효과적으로 조절할 수 있는 결과를 나타내었다. 이는 이미드화가 서서히 진행되는 온도 조건의 가열 반응 용액에서 시간이 경과되면서 입자 표면의 금속 이온이 이미드 고리 형성과 함께 해리되어 카르복시기가 풍부한 코어 내부로 이동하는 현상으로 설명 될 수 있으며 그 결과 시간 조절에 따른 크기 조절이 용이함을 나타내었다. 도 1과 도 2에 나타난 바와 같이 입자의 표면 부분에는 금속 산화물이 전혀 분산되어 있지 않는 특성을 보이는데 외부에 직접 드러나는 금속 산화물을 최소화하는 특성을 통해 전자기적 감응 소자 적용에서 성능저하의 요소가 제거되어 활용성을 높일 수 있다.

[0051]

일렉트로 스프레이법과 결합된 가열 경화의 방법을 이용하지 않고 분산제를 사용하여 용액방울을 안정화 및 경화시켜 복합 입자를 제조한 비교예 1의 경우 구형 입자의 형성되지 않았으며, 무정형의 입자 내부에 금속 성분이 현저히 감소하는 특징을 보였다. 또한 포집된 금속 산화물은 표면 내부 등에 불규칙적으로 분포하여 입자 복합체로서의 활용성이 매우 낮다고 할 수 있다. 분산제를 사용하지 않고 제조한 비교예 2의 경우에는 입자 형태로의 생성이 나타나지 못하고 이미드화가 진행되면서 고분자의 응집된 덩어리가 나타나 침전이 이루어지는 결과를 보였다.

[0052]

상기의 결과로부터 일렉트로 스프레이법과 연속된 입자 경화법을 사용하면 균일 크기 및 구형의 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자를 제조할 수 있으며, 입자 내부에 금속 산화물이 분포하는 영역의 크기를 조절할 수 있음을 확인할 수 있다.

산업이용 가능성

[0053]

본 발명의 방법으로 제조된 폴리이미드-금속산화물 복합나노입자는 복합나노입자 표면에 금속산화물이 노출되지 않기 때문에 외부와 금속산화물의 직접 접촉으로 인한 특성 저하를 방지할 수 있는 바, 고유전 절연막, 콘덴서 유전체, 전자기 흡수 코팅 등과 같은 각종 전자기적 감응 소자에 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0054]

도 1은 실시예 1에서 제조한 본 발명의 폴리이미드-구리산화물 복합나노입자의 투과전자현미경 사진으로서, 입자의 외부층(shell)에는 금속산화물이 분포하지 않고 입자의 코어(core) 부분에 금속산화물이 분포하는 것을 보

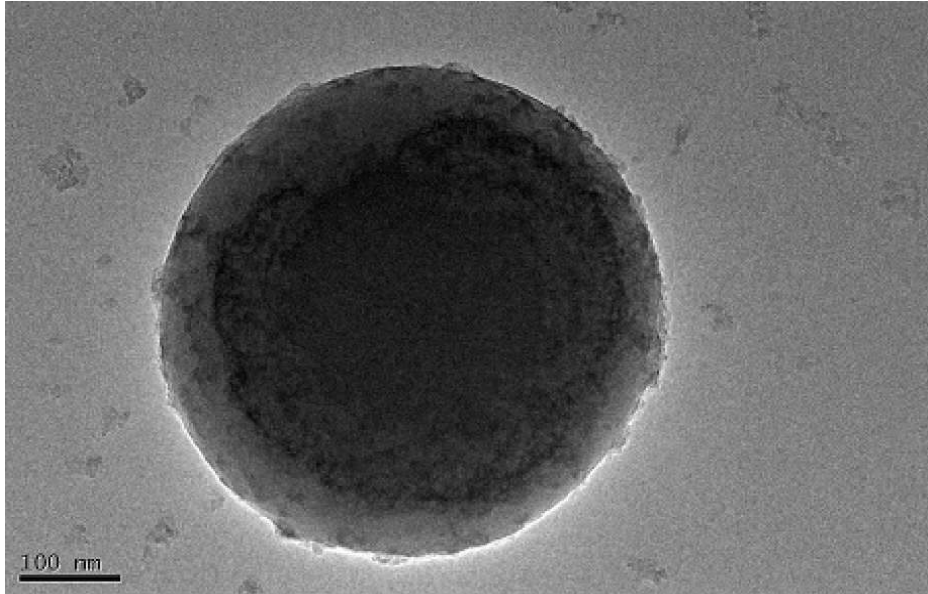
여주는 사진이다.

[0055]

도 2는 실시예 3에서 제조한 본 발명의 폴리이미드-구리 산화물 복합나노입자의 투과전자현미경 사진으로서, 입자의 외부층에는 금속산화물이 분포하지 않고 입자의 코어부분에 금속산화물이 분포하는 것을 보여주는 사진이며, 금속산화물의 분포 영역이 더 작아지고, 코어 부분에 금속산화물이 고농도 분산된 상태를 보여준다.

도면

도면1



도면2

