

무색 투명한 폴리이미드 공중합체 필름 : 열적-기계적 성질, 모폴로지, 및 광학 투명성

진효승 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2008년 1월 19일 접수, 2008년 2월 13일 채택)

Colorless Copolyimide Films: Thermo-mechanical Properties, Morphology, and Optical Transparency

Hyo-Seong Jin and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730–701, Korea

(Received January 19, 2008; Accepted February 13, 2008)

초록 : 폴리아믹산 (PAA)의 열 이미드화 반응을 이용해서 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA)와 bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone (BAPS)의 단량체에 2,2-bis[4-(4-amino-phenoxy)phenyl]hexafluoropropane (BAPP)의 다양한 몰 비에 따른 삼불소메틸(CF₃) 결합자를 가지는 공중합체 폴리이미드(PI)를 합성하였다. 이 공중합체 PI는 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)와 같은 용매에 잘 녹았으며 용액 캐스팅하여 얻은 필름은 유연하고 질긴 성질을 보였다. 공중합체 PI 필름의 열적-기계적 성질, 모폴로지 및 광학 투명도들을 측정하기 위해 시차 주사 열 분석기(DSC)와 열 중량 분석기(TGA), 넓은 각 X-선 회절도(XRD), 주사 전 자현미경(SEM), 만능 인장 시험기(UTM) 그리고 자외선-가시광선 흡광도기(UV-Vis. spectrometer) 등을 사용하였다. 얻은 공중합체 PI 필름은 투명하였으며, 각 필름의 cut-off wavelength(λ_c)은 275~319 nm이었고, 노란색 지수(yellow index: YI)는 3.65~10.37의 값을 보여주었다. 공중합체 PI 필름의 열적-기계적 성질들은 BAPP의 몰 비가 증가할수록 증가하였지만, 광학적 특성에서는 반대의 결과를 보여주었다.

Abstract : Copolyimides containing pendant trifluoromethyl (CF₃) groups were synthesized from 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) and bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone (BAPS) with various concentrations of 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane (BAPP) to poly(amic acid) (PAA), followed by thermal imidization. These copolyimides were readily soluble in *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) and could be solution-cast into a flexible and tough film. The thermo-mechanical properties, morphology and an optical transparency of the copolyimide films were determined using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), wide angle X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), universal tensile machine (UTM), and a UV-Vis spectrometer. The cast copolyimide films exhibited high optical transparency with a cut-off wavelength (λ_c) of 275~319 nm in UV-vis absorption and a low yellow index(YI) value of 3.65~10.37. The thermo-mechanical properties of copolyimide films were enhanced linearly with increasing a BAPP content. In contrast, the optical transparency of the copolyimide films was found to get worse with increasing a BAPP content.

Keywords : colorless polyimide, copolyimide, film.

서 론

폴리이미드(PI)는 1960년대 초 미국의 듀폰 사에 의해 처음 개발된 이후 21세기를 주도해 나가는 첨단, 미래산업 분야의 고성능 구조 재료로서, 주사술이 가지는 강직성, 공명 안정화, 그리고 강한 화학적 결합에 의해 내열성이 뛰어나며, 산화 또는 가수 분해와 같은 화학 변

화에 대해서도 높은 내구성을 가진다. 방향족 PI는 우수한 기계적 특성 및 전기적 특성을 가지고 있기 때문에 현재 자동차나 항공우주 분야 및 전기, 전자 산업 등의 분야에서 필름, 코팅제, 성형 부품 및 절연 재료로 폭넓게 사용되고 있다.¹⁻³ 특히, 최근에는 컴퓨터나 휴대 전화 기기 등의 디스플레이 분야에서 내열성이 뛰어난 고분자 소재를 사용하여 유리 기판을 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 방향족 PI는 내열성과 내화학성, 기계적 안정성 등 우수한 성질들을 나타내고 있지만 유리기판을 대체하기에는 진한 색을 띠고 있

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: changjinhae@hanmail.net

으므로 디스플레이용 소재로 사용하기에는 부족하다.⁴⁻⁶

방향족 PI가 가지는 진한 갈색은 이미드 구조중 벤젠에 있는 이 중결합을 이루는 전자들이 사슬간에 분자간 결합(inter-molecular bonding)을 해서 생기는 π 전자들의 전하 전이복합화(charge transfer complex; CT-complex)에 의한 것으로, 이런 CT-complex를 억제하여 무색 투명한 PI를 제조하기 위해서는 벤젠 고리에 존재하는 π 전자들의 CT-complex를 줄일 수 있게 PI 주사슬에 굵은 구조를 도입하거나 플루오린으로 구성된 치환기처럼 강한 전자 끌개기(electron withdrawing group) 등을 도입하고 있다.⁷⁻¹⁰ 이렇게 만들어진 무색 투명한 PI는 기존의 PI 보다 우수한 광학적 투과도를 가져 전자광학 장비나 반도체 분야에서 사용될 수 있으며, 용해도도 증가하여 가공성 또한 향상된다.¹¹⁻¹⁵

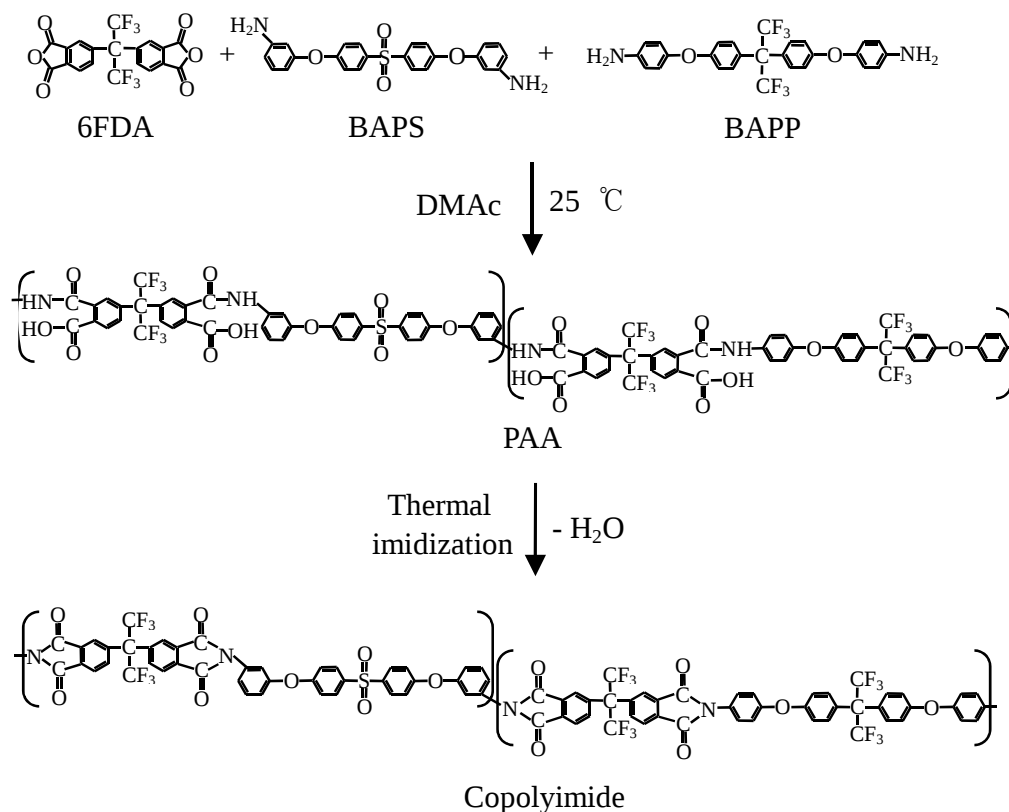
무색 투명한 PI는 주사슬에 도입된 굵은 구조나 비대칭성 치환기 때문에 합성된 필름의 기계적 성질은 매우 저조하다. 최근들어 공중합에 의한 PI의 물성 개량이 시도되고 있으며, 기존의 단량체들을 사용하여 다양한 구조를 갖는 PI의 중합이 가능하기 때문에 많은 관심을 모으고 있다.¹⁶⁻¹⁸ 본 연구에서는 무색 투명한 PI를 합성하기 위해 주사슬에 설펜(SO_2)기를 가지며 전체적으로는 굵은 구조를 하고 있는 단량체(BAPS)와 결가지에 CF_3 -기를 가지며 굵은 선형 구조를 하고 있는 단량체(BAPP), 그리고 강한 전자 끌개기를 가지는 6FDA 등의 단량체 등을 공중합시켜 단계적인 열 이미드화 반응을 통해서 PI 공중합체를 합성하였고, 6FDA/BAPS의 순수한 PI 필름에 대해 BAPP를 다양한 몰 비로 변화시킨 PI 공중합체 필름의 열적, 기계적 성질, 광학적 특성 및 모폴로지 등을 조사하고 그 값을 서로 비교하였다.

실 험

시약. 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA), bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone (BAPS), 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane (BAPP) 및 용매로 사용한 *N,N'*-dimethylacetamide(DMAc)는 TCI와 Aldrich사에서 구입하였다. DMAc는 molecular sieve(4 Å)를 넣고 수일간 방치하여 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다.

폴리아믹산 합성. PI는 폴리아믹산(poly(amic acid), PAA)을 거쳐 합성이 되므로 PAA의 순도와 몰비, 농도, 용매 등이 PI의 성질을 좌우하는데 중요한 인자가 된다.^{19,20} 단량체를 이용한 PI 공중합체의 대략적인 화학 구조 및 반응 단계를 Scheme 1에 보였다.

6FDA, BAPP, 그리고 BAPS가 다양한 몰 비로 합성된 PAA의 합성 방법은 거의 동일하였으므로, 본 논문에서는 6FDA와 BAPS가 같은 몰이 포함된 PAA의 합성 방법만 예를 들어 설명하겠다.²¹ 250 mL 삼구 플라스크에 BAPS를 8.65 g(2×10^{-2} mole)을 넣고 DMAc 50 mL를 넣은 후 0 °C 질소 분위기에서 1시간 정도 녹인다. 100 mL 일구 플라스크에 6FDA 8.88 g(2×10^{-2} mole)을 DMAc 50 mL에 녹인 용액을 BAPS를 녹인 삼구 플라스크에 천천히 섞은 후, 이 혼합 용액을 0 °C를 유지하면서 2시간 동안 천천히 교반시킨 후 상온에서 14시간 다시 빠르게 교반시켰다. 이렇게 합성된 PAA의 고형분은 15 wt%로 유지시켰다. 합성된 PAA를 깨끗한 유리판 위에 캐스팅하고 50 °C에서 2시간 동안 천천히 유기용매를 증발시킨 후 80 °C에서 진공상태로 남은 유기용매를 모두 증발시켰다. 합성된



Scheme 1. Synthetic routes of colorless copolyimide films.

PI 공중합체의 단량체인 6FDA, BAPS와 BAPP의 몰 비는 Table 1에 나타내었다.

폴리이미드 필름가공. 모든 PI 공중합체 필름의 가공 조건은 동일하며 단지 몰 비만 다르기 때문에 6FDA와 BAPS가 같은 몰이 포함된 PAA를 이용한 PI 필름 가공만을 예를 들어 설명하겠다. 유리판 위에서 필름 형태로 얻은 PAA 필름을 열적 이미드화시키기 위해 110, 140, 170, 195, 그리고 220 °C에서 각각 30분씩 열처리를 하였고, 그 후 완전한 이미드 고리화 반응을 완성시켜 PI를 얻기 위해 230와 240 °C에서 한 시간씩 각각 열처리를 하였다.²²⁻²⁴ PAA와 열 이미드 방법에 따른 PI의 자세한 가공 조건은 Table 2에 보였다.

합성된 PI 공중합체 필름의 고유점도를 측정하기 위해 DMAc에 녹였고, 30 °C의 0.1 g/dL에서 용해된 PI 공중합체 필름의 고유 점도는 대개 0.58~0.69의 일정한 값을 보여 주었다. 측정된 고유 점도 결과를 Table 3에 보여주었다.

특성 조사. 단량체의 몰 비를 바꿈으로써, 사슬간의 다양한 유연성을 가진 PI 공중합체 필름을 합성하였고, 이 필름들의 열적-기계적 특성, 모폴로지, 그리고 광학 특성들을 조사하였다. 먼저 넓은 각 X-선 회절도(wide angle X-ray diffraction, XRD)는 Cu-K α 타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 Rigaku사의 D/Max-IIIb를 사용하여 측정하였다. 측정 범위와 측정 속도는 $2\theta=2\sim 32^\circ$ 범위로 $2^\circ/\text{min}$ 의 속도로 상온에서 측정하였다. PI 공중합체 필름의 열적 성질을 조사하기 위해 SINCO사의 DSC-650과 TGA-1000을 사용하였고, 질소 기류 하에서 승온 속도는 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다.

인장 강도를 측정하기 위해 Instron mechanical tester(Model 5564)를 사용하여, 실온에서 5 mm/min의 crosshead speed로 측정하였다. 인장 강도와 인장 탄성률에서의 실험적 오차는 각각 ± 1

Table 1. Monomer Compositions in Copolyimide Films

Copolyimide	6FDA(mole) ^a	BAPS(mole) ^a	BAPP(mole) ^a
I	1	1.0	0
II	1	0.75	0.25
III	1	0.5	0.5
IV	1	0.25	0.75
V	1	0	1.0

Table 2. Processing Conditions of Copolyimide Films

Sample	temp, °C/time, hr/pressure, Torr
PAA	0/1/760→0/2/760→25/14/760→50/2/760→80/1/1
PI	110/0.5/760→140/0.5/760→170/0.5/760→195/0.5/760→220/0.5/760→230/1/760→240/1/760(Post curing)

Table 3. Thermal Properties of Copolyimide Films

Copolyimide	I.V. ^a	T_g (°C)	T_d^{10} (°C)	w_{R}^{900c} (%)
I	0.58	204	481	52
II	0.61	214	513	55
III	0.63	227	515	54
IV	0.65	239	518	53
V	0.69	245	518	51

^aInherent viscosities were measured at 30 °C by using 0.1 g/100 mL solutions in a *N,N*-dimethylacetamide. ^bAt a 2% initial weight-loss temperature. ^cWeight percent of residue at 900 °C.

MPa과 ± 0.05 GPa이었으며, 정확한 값을 얻기 위해 각 시료당 적어도 10회 이상씩 실험하여 최대값과 최저값을 버리고 나머지를 평균하였다.

모폴로지를 관찰하기 위해 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에서 급냉시켜 분절된 단면을 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였다. Yellow index(YI)를 보기 위해 Minolta사의 색차계(CM-3500)를 사용하였다. 또한, 광 투과도와 cut-off wavelength를 보기 위해 SINCO사의 UV-Vis spectrometer(S-1130)를 사용하였다.

결과 및 토론

넓은 각 X-선 회절도. Figure 1에서 6FDA/BAPS의 조성에 대해 BAPP를 0~1.0 몰까지 다양하게 변화시킨 PI 공중합체의 넓은 각 X-선 회절도(wide-angle X-ray diffraction, XRD)를 보여주고 있다. BAPP가 전혀 없는 6FDA/BAPS의 특성 피크는 $2\theta=15.94^\circ$ ($d=5.55$ Å)에서 나타났다. 그러나 BAPP의 몰수를 0.25~1.0몰까지 증가하여 공중합시킨 필름에서도 변화 없이 거의 비슷한 위치에서 특성 피크가 보였다($2\theta=15.58^\circ$ ($d=5.68$ Å)). 또한 XRD에서 보이는 피크의 면적에서도 BAPP의 몰수에 따라 역시 큰 변화를 보이지 않고 있는 것으로 보아 BAPP로 공중합시켜도 결정화도에는 큰 영향을 미치지 못하는 것을 알 수 있었다.

모폴로지. 6FDA/BAPS에 BAPP의 몰 비를 변화시키면서 합성한 PI 및 PI 공중합체 필름의 모폴로지를 보기 위해 SEM을 이용하였고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 6FDA-BAPS과 6FDA-BAPP 등의 순수 PI 필름은 공중합되지 않았기 때문에 파단면이 깨끗한 것을 확인할 수 있었다. 하지만, BAPP의 몰 비를 0.25~0.75 몰로 증가할수록 공중합된 PI 필름들은 공중합시키지 않은 필름보다 파단면이 매우 거칠었고 심지어 빈 구멍(void)도 관찰할 수 있었다(Figure 2(b)-(d) 참조). 이는 순수한 PI 보다 다양한 몰비의 BAPP가 첨가된 공중합체의 분산도가 상당히 떨어진 것을 나타내고 있으며, 이 결과는 또한 앞으로 서술할 열적, 기계적 성질 및 투명도에도 큰 영향을 미치게 된다.

열적 성질. 고분자의 유리전이온도(T_g)는 열분해 온도와 더불어 고분자의 열적 성질을 결정하는 매우 중요한 요소이다. 순수한 PI (6FDA/BAPS) 필름에 BAPP의 몰 비에 따른 PI 공중합체 필름의 T_g 의 변화를 Table 3에 나타내었다. T_g 의 변화는 사슬간 상호작용의

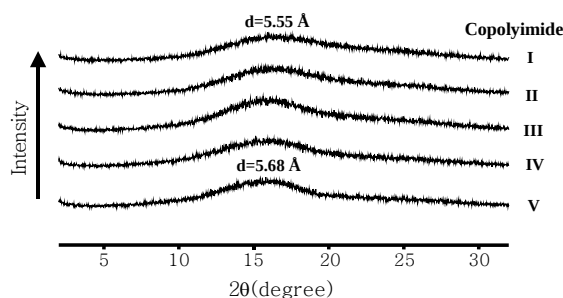


Figure 1. XRD patterns of copolyimide films with various BAPP contents.

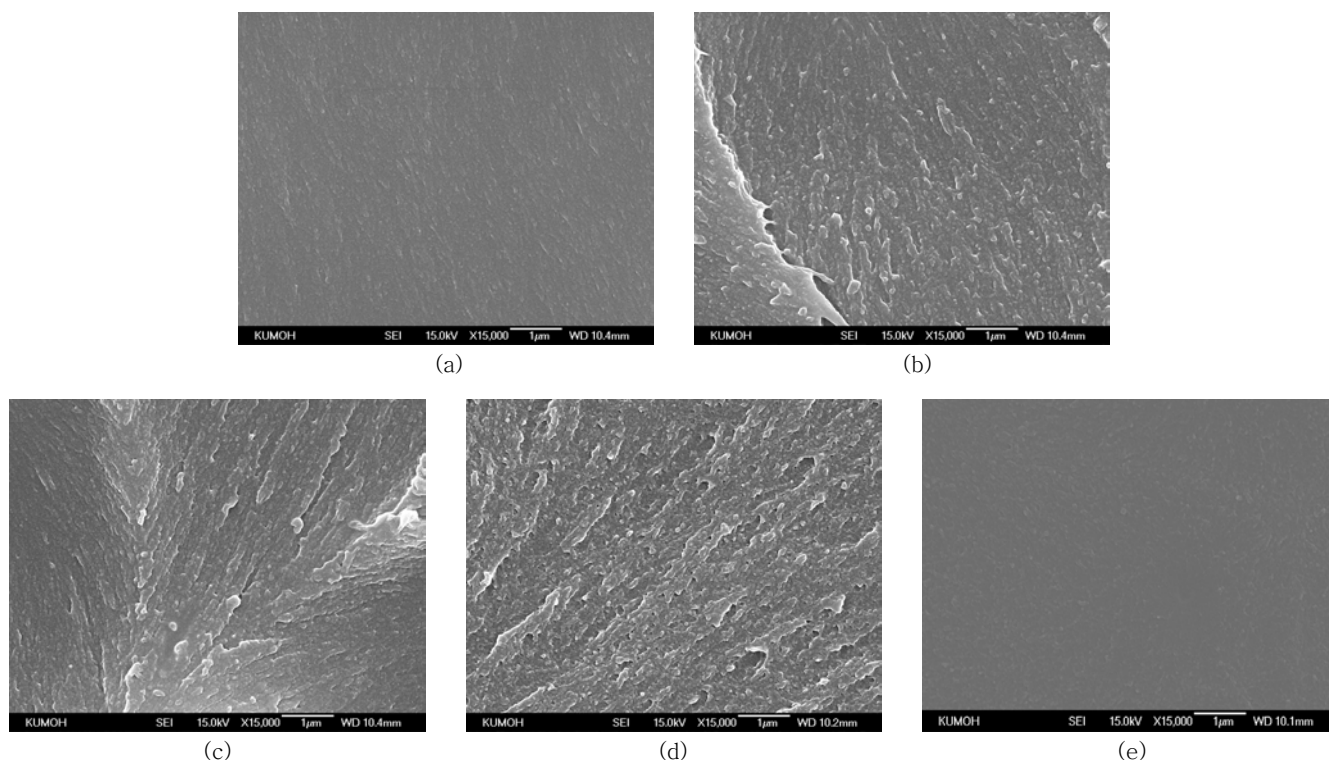


Figure 2. SEM photographs of copolyimide films containing (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, and (e) 1.0 molar ratio of BAPP.

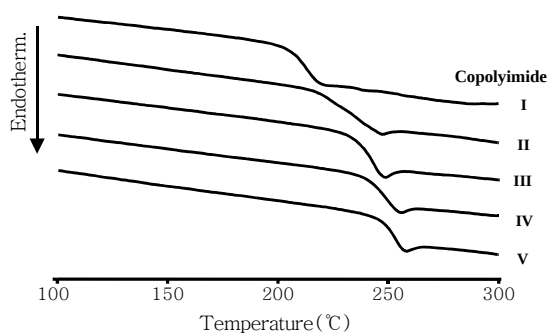


Figure 3. DSC thermograms of copolyimide films with various BAPP contents.

변화를 반영하는 단량체의 “유연함(flexibility)”와 “견고함(rigidity)”에 의한다고 알려져 있다.²⁵ BAPP의 몰 비를 0~1.0 몰로 증가시키기에 따라 PI 필름의 T_g 는 204에서 245 °C로 일정하게 증가하였다. 이 결과는 BAPP가 가지는 곧은 선형 구조의 견고함 때문으로 생각되며, 동시에 이로 인한 고분자 사슬간의 인력이 증가하여 T_g 가 증가하는 것으로 보인다. DSC로 얻은 각 시료의 그래프를 Figure 3에 보였다.

순수 PI와 PI 공중합체 필름들의 열중량 분석(TGA) 결과를 Figure 4와 Table 2에 각각 보였다. Figure 4에서 PI와 PI 공중합체 필름의 TGA 곡선은 100 °C 전후로는 거의 중량 변화가 없었다. 이는 수분 혼입이 거의 없었다는 것을 의미하며 400 °C까지 거의 비슷한 양상을 보이고 있다. 그러나 그 이상의 온도에서는 6FDA/BAPS의 시스템에서 BAPP의 몰 비가 0에서 0.75몰까지 서서히 증가함에 따라

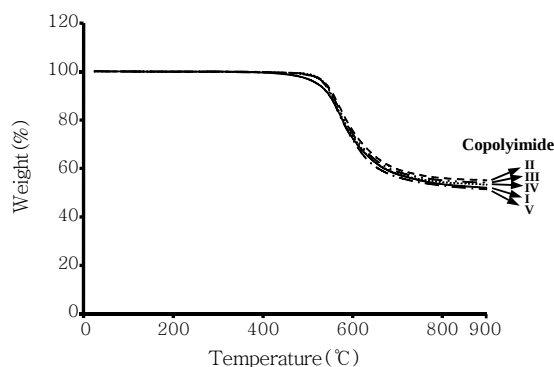


Figure 4. TGA thermograms of copolyimide films with various BAPP contents.

PI 공중합체 필름의 초기 열 분해 온도(T_D^1)는 계속 증가하였다. 공중합시킨 PI 필름의 2 wt% 무게 감소시의 T_D^1 를 Table 3에 나타내었다. 예를 들어, BAPP의 몰 비가 0~0.25몰로 증가하면 481~513 °C로 급격히 증가하였다가 그 후로는 BAPP가 0.75몰이 될 때까지 513~518 °C로 약간 증가하지만, BAPP가 1.0몰이 첨가되면 더 이상의 증가는 보이지 않았다. 이러한 T_D^1 의 증가는 곁어진 BAPS 대신 견고한 선형 구조의 BAPP를 넣을수록 사슬간의 강한 인력으로 고분자 사슬들이 더욱 충전되어 사슬끼리의 인력이 증가하기 때문에 열적 안정성이 향상된다고 할 수 있다. 또한 고분자 사슬의 이중극자 모멘트(dipole moment)에 의한 상호작용 때문에 강한 분자간의 인력으로 촘촘히 쌓여지므로 열 안정성이 커지게 된다.^{26,27} 900 °C에서 가열 후의 잔여량은 BAPP가 0~1.0몰로 높아져도 비슷하게 대개

약 51~55%의 범위에서 일정하게 나타남을 Table 3에서 볼 수 있었다. 위의 결과들로부터, BAPP는 공중합된 PI의 열적 성질을 향상시킬 수 있고, 이는 선형 구조가 고분자 사슬간의 강한 인력을 형성한다는 것을 알 수 있었다.

기계적 성질. PI 필름의 기계적 특성도 열적 성질과 마찬가지로 단량체의 조성 및 구조에 따라 달라질 수 있다. 순수한 PI와 PI 공중합체 필름의 인장 기계적 성질(tensile mechanical property)을 Table 4에 나타내었다. 공중합된 PI 필름의 BAPP가 0.25~0.75 몰로 서서히 증가하면 최종 강도(ultimate strength)와 초기 탄성률(initial modulus) 값도 일정하게 증가하여 결국 BAPP가 1.0 몰이 된 6FDA/BAPP의 PI 필름에서 최대값을 가진다. 예를 들면, 최종 인장 강도는 BAPP가 0에서 1.0 몰로 증가할 때 98 MPa에서 약 45%나 증가한 143 MPa의 값을 보였으며, 초기 탄성률 또한 BAPP의 함량이 0에서 1.0 몰로 증가하면 2.53 GPa에서 약 30% 증가한 3.26 GPa로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 보이는 것은 역시 선형 구조의 BAPP가 증가할수록 사슬간의 견고함이 증가하기 때문으로 설명된다.

파단시의 인장 신도는 BAPP의 함량이 0에서 1.0 몰로 증가해도 대개 약 5~8%를 나타내어, 신도에는 사실상 큰 변화가 없었다. Figure 5에 BAPP 몰 비에 따른 최종 인장 강도와 초기 인장 탄성률의 변화를 각각 비교하여 보았다.

광 투과도. 합성된 6FDA/BAPS PI 필름을 BAPP의 다양한 몰 비에 따라 공중합시켜 측정한 색차도 값을 Table 5에 나타내었다. 투과도 측정에 사용된 필름의 두께는 약 45~64 μm 였다. 6FDA/BAPS 구조를 가지는 PI 필름이 가지는 b^* 값은 2.46이었지만 공중합시킨 BAPP의 몰 수가 증가될수록 선형 구조로 인한 CT-complex의 상승으로 b^* 값은 서서히 증가한다. 예를 들면, BAPP의 몰 비가 0.25에서 1.0으로 증가될 때 b^* 값은 3.62에서 6.97로 증가된다. 이 결과로부터, BAPP는 비록 결과지에 $-\text{CF}_3-$ 를 가지고 있어 CT-complex를 줄일 수는 있지만, 선형구조에 의한 영향이 CT-complex

에 더 큰 영향을 주어 전체적으로는 b^* 값이 높아짐을 알 수 있었다. 이처럼 BAPP의 몰 비가 증가됨에 따라 투명성은 조금씩 감소하여 6FDA/BAPP 구조를 갖는 PI 필름은 b^* 값이 거의 7에 가깝다.

전체적인 필름의 노란색 지수를 나타내는 yellow index(YI)는 이미 서술한 b^* 의 경향성과 비슷한 결과를 보였다. 공중합체 중 BAPP의 몰 비가 증가할수록 YI 값도 증가하였는데, BAPP가 0에서 1.0 몰로 증가하면 YI도 3.65에서 10.37로 일정하게 증가하였다. 참고로 진한 갈색을 나타내는 캡톤(Kapton® 200KN) 필름의 b^* 와 YI 값은 Table 5에서 볼 수 있듯이 각각 106.27과 97.50의 값을 나타내었으며 이 값들은 본 연구로부터 합성된 필름에 비해 비교가 되지 못할 만큼 상당히 높은 값이었다.

Figure 6에 BAPP 몰수에 따른 PI 공중합체 필름을 보였다. BAPP가 0에서 1.0 몰로 증가함에 따라(Figure 6(a)–(e) 참조) 필름은 점점 더 노랗게 변해가는 것을 관찰할 수 있는데 이 결과는 이미 Table 5의 YI 결과로 설명하였다. 그러나 비록 색깔은 노란색이 점점 강해지지만 필름을 통해서 글씨를 읽는 데에는 전혀 문제가 없었다. 참고로 상업적으로 이미 사용되고 있는 진한 갈색을 띠는 캡톤 필름을 Figure 6(f)에 비교하였다.

UV-Vis spectrophotometer를 이용한 각 필름의 cut-off wavelength(λ_c)를 Figure 7에 보였다. 공중합체 PI 필름에서 BAPP가 0에서 1.0 몰로 증가할 때 PI 공중합체 필름의 λ_c 는 275~319 nm로 서서히 증가하였다. 가장 옅은 색의 순수한 PI는 분자간의 상호작용과 CT-complex의 형성을 줄일 수 있는 굵은 구조의 단량체 사용으로 가장 낮은 λ_c 값을 나타내었다. 여기서 사용한 6FDA는 주사슬 내 전자들의 공명 안정화 시스템을 제한할 수 있고 또한, BAPS는 CT-complex를 줄일 수 있는 $-\text{SO}_2-$ 와 굵은 구조를 하고 있기 때

Table 4. Tensile Properties of Copolyimide Films

Copolyimide	Ult. str.(MPa)	Ini. mod.(GPa)	E. B. ^a (%)
I	98	2.53	6
II	105	2.77	5
III	109	2.84	6
IV	112	2.90	6
V	143	3.26	8

^aElongation percent at break.

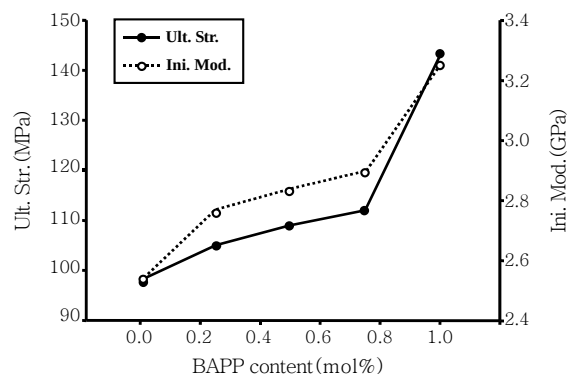


Figure 5. Effect of the BAPP loading on the ultimate strength and initial modulus of the copolyimide films.

Table 5. Color Coordinates of Copolyimide Films

Copolyimide	Film thickness (μm)	L^a (white-black)	a^b (red-green)	b^c (yellow-blue)	YI ^d
I	45	95.39	-0.82	2.46	3.65
II	60	95.53	-1.52	3.62	5.40
III	64	95.52	-2.20	5.00	7.47
IV	62	95.73	-2.88	6.17	9.19
V	50	95.51	-3.13	6.97	10.37
Kapton® 200KN	52	79.44	21.12	106.27	97.50

^aAn L of 100 is white, and 0 is black. ^bA positive a indicates red, and a negative a indicates green. ^cA positive b indicates yellow, and a negative b indicates blue. ^dYellow Index.

Poly(amic acid) was synthesized with a low-temperature solution polymeric 3,3'-dihydroxybenzidine and pyromellitic dianhydride in *N,N*-dimethylacetamide cast films were thermally treated at various temperatures. The polyimide the hydroxyl group was rearranged by decarboxylation, resulting in a full polybenzoxazole at temperatures higher than 430 °C. These stepwise cyclizations were monitored with elemental analysis, Fourier transform infrared, and nuclear magnetic resonance. Microanalysis results confirmed the chemical compositions of poly(amic acid), polyimide, and polybenzoxazole, respectively. A cyclodehydration from poly(amic acid) to polyimide occurred between 150 and 250 °C in differential scanning calorimetry, and a cyclodecarboxylation to polybenzoxazole appeared at 400–500 °C. The samples were stable up to 625 °C in nitrogen and displayed excellent thermal stability. Polybenzoxazole showed better thermal stability than polyimide, but polyimide showed better mechanical properties than polybenzoxazole. However, polyimide showed a crystalline pattern under a wide-angle X-ray, whereas polybenzoxazole was amorphous. The precursor poly(amic acid) was readily soluble in a variety of solvents. Polyimide and polybenzoxazole were not soluble at all. © 2000 John Wiley & Sons, Inc.

(a)

Poly(amic acid) was synthesized with a low-temperature solution polymeric 3,3'-dihydroxybenzidine and pyromellitic dianhydride in *N,N*-dimethylacetamide cast films were thermally treated at various temperatures. The polyimide the hydroxyl group was rearranged by decarboxylation, resulting in a full polybenzoxazole at temperatures higher than 430 °C. These stepwise cyclizations were monitored with elemental analysis, Fourier transform infrared, and nuclear magnetic resonance. Microanalysis results confirmed the chemical compositions of poly(amic acid), polyimide, and polybenzoxazole, respectively. A cyclodehydration from poly(amic acid) to polyimide occurred between 150 and 250 °C in differential scanning calorimetry, and a cyclodecarboxylation to polybenzoxazole appeared at 400–500 °C. The samples were stable up to 625 °C in nitrogen and displayed excellent thermal stability. Polybenzoxazole showed better thermal stability than polyimide, but polyimide showed better mechanical properties than polybenzoxazole. However, polyimide showed a crystalline pattern under a wide-angle X-ray, whereas polybenzoxazole was amorphous. The precursor poly(amic acid) was readily soluble in a variety of solvents. Polyimide and polybenzoxazole were not soluble at all. © 2000 John Wiley & Sons, Inc.

(b)

Poly(amic acid) was synthesized with a low-temperature solution polymeric 3,3'-dihydroxybenzidine and pyromellitic dianhydride in *N,N*-dimethylacetamide cast films were thermally treated at various temperatures. The polyimide the hydroxyl group was rearranged by decarboxylation, resulting in a full polybenzoxazole at temperatures higher than 430 °C. These stepwise cyclizations were monitored with elemental analysis, Fourier transform infrared, and nuclear magnetic resonance. Microanalysis results confirmed the chemical compositions of poly(amic acid), polyimide, and polybenzoxazole, respectively. A cyclodehydration from poly(amic acid) to polyimide occurred between 150 and 250 °C in differential scanning calorimetry, and a cyclodecarboxylation to polybenzoxazole appeared at 400–500 °C. The samples were stable up to 625 °C in nitrogen and displayed excellent thermal stability. Polybenzoxazole showed better thermal stability than polyimide, but polyimide showed better mechanical properties than polybenzoxazole. However, polyimide showed a crystalline pattern under a wide-angle X-ray, whereas polybenzoxazole was amorphous. The precursor poly(amic acid) was readily soluble in a variety of solvents. Polyimide and polybenzoxazole were not soluble at all. © 2000 John Wiley & Sons, Inc.

(c)

Poly(amic acid) was synthesized with a low-temperature solution polymeric 3,3'-dihydroxybenzidine and pyromellitic dianhydride in *N,N*-dimethylacetamide cast films were thermally treated at various temperatures. The polyimide the hydroxyl group was rearranged by decarboxylation, resulting in a full polybenzoxazole at temperatures higher than 430 °C. These stepwise cyclizations were monitored with elemental analysis, Fourier transform infrared, and nuclear magnetic resonance. Microanalysis results confirmed the chemical compositions of poly(amic acid), polyimide, and polybenzoxazole, respectively. A cyclodehydration from poly(amic acid) to polyimide occurred between 150 and 250 °C in differential scanning calorimetry, and a cyclodecarboxylation to polybenzoxazole appeared at 400–500 °C. The samples were stable up to 625 °C in nitrogen and displayed excellent thermal stability. Polybenzoxazole showed better thermal stability than polyimide, but polyimide showed better mechanical properties than polybenzoxazole. However, polyimide showed a crystalline pattern under a wide-angle X-ray, whereas polybenzoxazole was amorphous. The precursor poly(amic acid) was readily soluble in a variety of solvents. Polyimide and polybenzoxazole were not soluble at all. © 2000 John Wiley & Sons, Inc.

(d)

Poly(amic acid) was synthesized with a low-temperature solution polymeric 3,3'-dihydroxybenzidine and pyromellitic dianhydride in *N,N*-dimethylacetamide cast films were thermally treated at various temperatures. The polyimide the hydroxyl group was rearranged by decarboxylation, resulting in a full polybenzoxazole at temperatures higher than 430 °C. These stepwise cyclizations were monitored with elemental analysis, Fourier transform infrared, and nuclear magnetic resonance. Microanalysis results confirmed the chemical compositions of poly(amic acid), polyimide, and polybenzoxazole, respectively. A cyclodehydration from poly(amic acid) to polyimide occurred between 150 and 250 °C in differential scanning calorimetry, and a cyclodecarboxylation to polybenzoxazole appeared at 400–500 °C. The samples were stable up to 625 °C in nitrogen and displayed excellent thermal stability. Polybenzoxazole showed better thermal stability than polyimide, but polyimide showed better mechanical properties than polybenzoxazole. However, polyimide showed a crystalline pattern under a wide-angle X-ray, whereas polybenzoxazole was amorphous. The precursor poly(amic acid) was readily soluble in a variety of solvents. Polyimide and polybenzoxazole were not soluble at all. © 2000 John Wiley & Sons, Inc.

(e)

Poly(amic acid) was synthesized with a low-temperature solution polymeric 3,3'-dihydroxybenzidine and pyromellitic dianhydride in *N,N*-dimethylacetamide cast films were thermally treated at various temperatures. The polyimide the hydroxyl group was rearranged by decarboxylation, resulting in a full polybenzoxazole at temperatures higher than 430 °C. These stepwise cyclizations were monitored with elemental analysis, Fourier transform infrared, and nuclear magnetic resonance. Microanalysis results confirmed the chemical compositions of poly(amic acid), polyimide, and polybenzoxazole, respectively. A cyclodehydration from poly(amic acid) to polyimide occurred between 150 and 250 °C in differential scanning calorimetry, and a cyclodecarboxylation to polybenzoxazole appeared at 400–500 °C. The samples were stable up to 625 °C in nitrogen and displayed excellent thermal stability. Polybenzoxazole showed better thermal stability than polyimide, but polyimide showed better mechanical properties than polybenzoxazole. However, polyimide showed a crystalline pattern under a wide-angle X-ray, whereas polybenzoxazole was amorphous. The precursor poly(amic acid) was readily soluble in a variety of solvents. Polyimide and polybenzoxazole were not soluble at all. © 2000 John Wiley & Sons, Inc.

(f)

Figure 6. Optical micrographs of copolyimide films containing (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, and (e) 1.0 molar ratio of BAPP. Kapton® 200KN was shown in (f) as a reference.

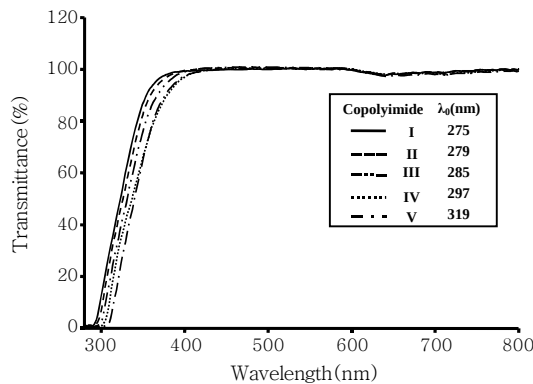


Figure 7. UV-vis. transmittance (%) of copolyimide films with various BAPP contents.

본문에 이를 이용해 합성한 PI는 아주 높은 광 투과도를 지닌다고 할 수 있다.²⁸ 반면에 BAPP는 전자를 잘 당기는 $-\text{CF}_3$ -의 영향보다는,^{29,30} 고분자 사슬이 전체적으로 선형 구조를 하고 있기 때문에 공중합체 중의 BAPP 몰 비가 증가할수록 CT-complex를 형성하기 쉬워 큰 YI 값을 나타내며 동시에 노란색이 점점 진하게 된다. 하지만 Figure 7로부터, 본 연구에서 합성한 모든 조성의 PI 공중합체 필름은 모두 450 nm에서 거의 100%에 가까운 광 투과도를 나타내어, 매우 우수한 광학적 성질을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서 6FDA와 BAPS의 두 단량체를 이용하여 무색 투명한

PAA 필름을 합성하였고, 이 PAA를 열적 이미드화 방법을 통해 완전한 PI 필름으로 합성하였다. 선형 구조를 띠고 있는 BAPP를 단량체로 사용하여 몰 비에 따른 PI 공중합체를 합성하였고, 합성된 PI 공중합체 중 BAPP의 몰 비에 따른 열적, 기계적 특성, 모폴로지 및 광학적 특성들을 조사하였다. T_g 나 T_D 와 같은 열적 특성과 인장 강도, 탄성률 등은 공중합체 중에서 선형 구조인 BAPP의 몰 비가 증가함에 따라 점차 증가하였다. 이는 곧은 선형 구조가 분자들간의 쌍임을 양호하게 하여 생긴 분자 사슬간의 강한 인력 및 고분자 사슬간의 dipole moment에 의한 상호작용 때문이다.

공중합체 필름의 b^* 및 YI 값은 BAPP의 몰 비가 0에서 1.0으로 증가될 때 일정하게 같이 증가함을 보여 주었다. BAPS 같은 굽은 구조는 분자 사슬들을 보다 무정형의 상태로 되게 하기 때문에 b^* 및 YI 값이 낮아지며 높은 광 투과도를 가지게 되지만 반대로 BAPP는 분자 사슬들이 선형 구조를 하고 있기 때문에 CT-complex를 형성하기 쉬워져 높은 b^* 및 YI 값을 가지게 된다.

본 연구 결과로부터, 곧은 선형 구조의 BAPP는 공중합체 PI중에서 비록 열적, 기계적 성질을 높이는 데는 효과적이었지만 CT-complex를 증가시켜 필름의 투명성을 높이는 데에는 효과적이지 못하였음을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 지역혁신 인력양성사업(한국산업 기술재단)의 지원을 받았다.

참고문헌

1. C. Feger, M. M. Khojasteh, and M. S. Htoo, *Advances in*

- Polyimide Science and Technology*, Technomic, Lancaster, PA, 1993.
2. T. D. Akinseye, I. Harruna, and K. B. Bota, *Polymer*, **38**, 2507 (1997).
 3. T. M. Moy and J. E. Mcgrath, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1903 (1988).
 4. J.-G. Liu, X.-J. Zhao, H.-S. Li, L. Fan, and S.-Y. Yang, *High Perform. Polym.*, **18**, 851 (2006).
 5. G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 3 (2001).
 6. Y. N. Sazanov, *Russian J. Appl. Chem.*, **74**, 1253 (2001).
 7. H. L. Tyan, C. M. Leu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **13**, 222 (2001).
 8. D. J. Liaw, B. Y. Liaw, and K. L. Su, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 13 (1999).
 9. P. M. Hergenrother, K. A. Watson, Jr. J. G. Smith, J. W. Connell, and R. Yokota, *Polymer*, **43**, 5077 (2002).
 10. J. W. Xu, M. L. Chng, T. S. Chung, C. B. He, and R. Wang, *Polymer*, **44**, 4715 (2003).
 11. B. S. Dupont and N. Bilow, US Pat. 4, 592,925 (1986).
 12. A. L. Landis, and A. B. Naselow, US Pat. 4, 645,824 (1987).
 13. K. Higashi and Y. Noda, Eur Pat. 240-249 (1986).
 14. T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Electron. Lett.*, **29**, 2107 (1993).
 15. H.-S. Jin and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
 16. C.-Y. Yang, L.-C. Hsu, and J. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2064 (2005).
 17. T. Nakano, S. Nagaoka, and H. Kawakami, *Polym. Adv. Technol.*, **16**, 753 (2005).
 18. M. Niwa, S. Nagaoka, and H. Kawakami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2436 (2006).
 19. R. A. Dine-Hart and W. W. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 609 (1967).
 20. P. Delvigs, L. C. Hsu, and T. Serafini, *J. Appl. Polym. Sci.*, **B8**, 29 (1970).
 21. J.-H. Chang and K. M. Park, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2185 (2000).
 22. J.-H. Chang and K. M. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 2226 (2001).
 23. X. S. Petrovic, I. Javni, A. Waddong, and G. Banhegyi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133 (2000).
 24. Z. K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, X. Y. Wang, Y. C. Ke, and Z. N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 2063 (1999).
 25. E. Mazoniene, J. Bendoraitiene, L. Peciulyte, S. Diliunas, and A. Zemaitaitis, *Prog. Sol. Stat. Chem.*, **34**, 201 (2006).
 26. P. E. Cassidy, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A1**, 1435 (1981).
 27. S. D. Bruck, *Polymer*, **5**, 435 (1964).
 28. F. Li, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **38**, 3223 (1996).
 29. F. Li, S. Fang, J. J. Ge, P. S. Honigfort, J. C. Chen, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **27**, 5964 (1999).
 30. S. L. Ma, Y. S. Kim, J. H. Lee, J. S. I. Kim, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **29**, 204 (2005).