

가교 가능한 단량체를 이용한 무색투명 폴리이미드 필름 제조와 다양한 열처리에 따른 성질

최일환 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2009년 11월 23일 접수, 2010년 4월 23일 수정, 2010년 4월 27일 채택)

Fabrications and Properties of Colorless Polyimide Films Depending on Various Heat Treatment Conditions via Crosslinkable Monomer

Il Hwan Choi and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

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

(Received November 23, 2009; Revised April 23 2010; Accepted April 27, 2010)

초록: 폴리아믹산(PAA)은 가교가 가능한 2중 결합을 갖는 bicyclo(2,2,2)oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride(BTDA)와 bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone(BAPS)을 *N,N*-dimethylacetamide(DMAC) 용매에서 반응하여 얻어졌으며, 폴리이미드(PI) 필름은 PAA를 캐스팅하여 각각 다른 반응 온도에서 열처리를 통해 얻었다. 가교 온도를 250~350 °C까지 증가하여 얻은 가교된 PI의 열적-기계적 성질, 가교도, 광학적 특성을 열처리 온도에 따라 조사하였다. 열적-기계적 성질은 350 °C에서 열처리되었을 때 최대 값을 나타냈으며, 광학적 특성은 250 °C에서 열처리된 필름이 가장 우수한 광학특성을 보였다. 250~350 °C까지 열처리에 따른 가교도는 NMR 상에서 85~93%를 나타냈다.

Abstract: Poly(amic acid) (PAA) was prepared by reaction of bicyclo(2,2,2)oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride(BTDA) containing double bond for crosslinking and bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone(BAPS) in *N,N*-dimethylacetamide(DMAC). The cast film of PAA was heat-treated at different temperatures to create polyimide(PI) films. With increasing thermal crosslinking temperatures from 250 to 350 °C, the thermo-mechanical properties, degree of crosslinking, and optical transparency of the cross-linked PI were investigated. The maximum enhancement in the thermo-mechanical properties was observed at a heat treatment condition of 350 °C. However, the optical transparency was found to be optimal for 250 °C heat treatment. The degree of crosslinking in NMR was determined to be 85% to 93% with increasing annealing temperature conditions from 250 to 350 °C.

Keywords: colorless PI, crosslinkable monomer, films.

서론

폴리이미드(Polyimide, PI)는 1950년대에 DuPont사에서 개발된 고내열성 수지로 우주항공분야에 적용되기 위해 개발되었고 50여년이 지난 지금에도 수없이 많은 유도체들이 개발되었다.^{1,2} PI는 주로 고내열, 고강도를 목적으로 개발되었기 때문에 벤젠고리를 포함하는 방향족 PI가 주로 사용되고 있으며 도입된 구조에 따라 에테르(ether, -O-),³⁻⁵ 아미드(amide, -CONH-),⁶ 설펜(sulfone, -SO₂-) 이미드⁷ 등이 있으며, 구조에 따라 필름, 다양한 기계 전자 부품용 성형품에 이르기 까지 사용 분야도 달라진다.

PI의 가공방법으로는 전구체인 폴리아믹산(polyamic acid, PAA)

로부터 열처리를 통한 열적 이미드화 방법, 피리딘(pyridine)과 같은 수화물 형성에 용이한 용매를 사용하는 화학적 이미드화 방법, 또한 초기 단량체에 따라 이소시아네이트(isocyanate)를 이용한 방법 등이 있다. 여러 가지 방법 중에는 주로 추가적인 용매나 이소시아네이트를 사용하지 않고 간단한 열처리 공정을 통한 열적 이미드화 방법이 널리 사용되며 공정 특성상 주로 필름 캐스팅에 사용된다.⁸⁻¹²

일반적으로 PI의 장점으로서는 치수안정성, 절연특성, 내후성을 가지며 비결정 고분자로 투명하고, 고강도와 낮은 열 팽창성을 갖는 것이 장점이며,¹³⁻¹⁸ 단점으로는 불용 불융에 의한 낮은 가공성을 가지며,^{19,20} 특유의 짙은 갈색을 나타낸다. 활용분야로는 절연재, 유연성 기판, 우주항공 분야에²¹⁻²³ 적용할 수 있는 수많은 장점을 가짐에도 불구하고 특유의 진한 색으로 인해 투명 FPCB(flexible printed circuit board)와^{24,25} 디스플레이 분야에 극히 제한적으로 사용되고 있다.

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

PI의 단점인 짙은 노란색을 나타내게 되는 이유는 CTC(charge transfer complex) 이론으로 설명이 가능하다.²⁶ CTC는 전하전이 복합화로 π 전자의 전이에 따른 π 전자의 영역확장에 따라 UV 파장별 흡광 여부를 나타내는 이론으로, 이는 이미드 주사슬 내에 존재하는 수많은 π 전자들에 의해 가시광선 영역 중 빛의 일부를 흡수하게 되고, 따라서 짙은 갈색이나 노란색을 띠게 된다. 일반적으로 PI의 구조에는 σ 전자와 π 전자 그리고 n-bonding 즉, 비공유 전자쌍이 존재하므로 여러 가지 형태 전자의 전이가 가능하다. π 전자의 전이는 공명 구조의 수가 증가할수록 π 전자의 전이에 필요한 에너지준위는 낮아지고 그에 따라 전이가 쉬워지게 되어 UV의 장파장 영역대인 가시광선 영역의 빛을 흡수하게 된다.²⁷

CTC를 통한 진한 갈색을 줄이는 방법으로 이미드 주사슬 내에 트리플루오로메틸($-\text{CF}_3$) 그룹과 같은 전기음성도가 강한 원소를 도입함으로써 π 전자의 이동을 저하시켜 CTC 형성을 방해하거나 에테르, 설펴과 같은 굽은 사슬구조를 도입함으로써 보다 더 비결정 성질을 증대시켜 사슬간의 인접함을 낮춰 CTC를 방지할 수 있으며 또한 주사슬 내에 알킬 그룹을 도입하여 하이퍼컨쥬게이션(hyperconjugation) 효과에 의해 π 전자의 밀도를 낮추면 CTC를 줄일 수 있게 된다.^{26,27}

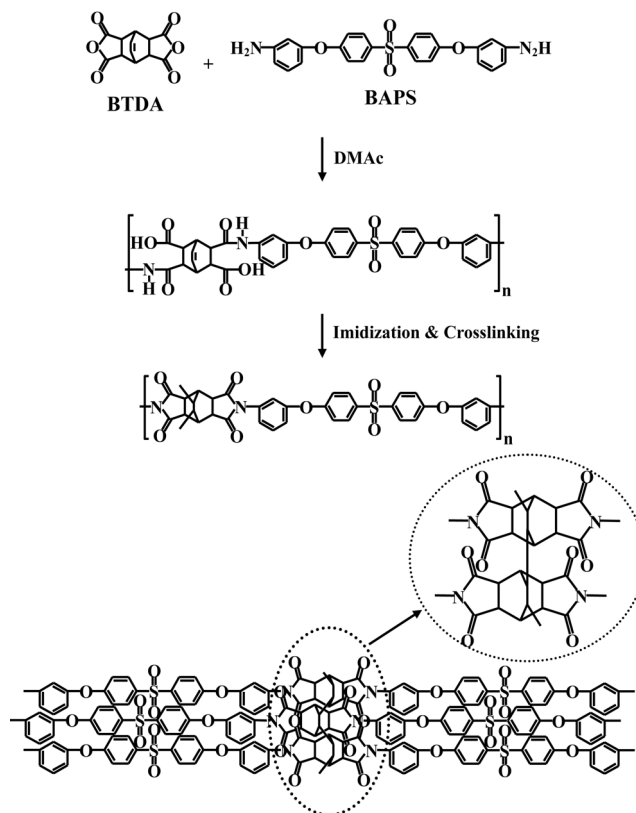
본 연구는 주사슬에 환형 지방족(cyclo aliphatic) 그룹을 가지며 가교반응이 가능한 2중 결합을 갖도록 고안된 무수물들을 이용하여 열처리를 통해 이미드화 반응이 일어나도록 한다. 동시에 열처리로 인한 가교반응으로 얻어진 PI는 비결정성, 열적, 및 기계적 성질의 증가가 예상되며, 환형 지방족 그룹으로 인한 CTC를 줄이고, 에테르와 설펴 그룹이 첨가된 굽은 사슬구조의 아민계 단량체를 이용해서 투명성이 우수한 PI 필름을 제조하고자 한다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용된 재료로 무수물계 BTDA(bicyclo(2,2,2)oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride)를 Aldrich사에서 구입하여 사용하였고, 아민계 BAPS(bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone)는 TCI사에서 구입하여 사용하였으며 용매로는 DMAc(*N,N*-dimethylacetamide)를 Aldrich사로부터 구입하여 molecular sieve(4 Å)를 넣어 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다.

PAA의 합성 및 PI 필름 제조. 본 연구에서 사용된 PI의 구조와 출발 물질 및 합성 과정, 열처리에 따른 PI의 구조적 변화를 Scheme 1에 나타냈으며 합성된 PI 필름의 구체적인 가교구조도 원 안에 자세히 나타내었다. PI의 전구체인 PAA의 합성 방법은 다음과 같다. BTDA 1.1 g(4.41×10^{-3} mole)을 DMAc 12 mL 들어있는 100 mL 플라스크에 넣고, BAPS 1.9 g(4.41×10^{-3} mole)를 DMAc 12 mL가 들어 있는 250 mL 플라스크에 넣는다. 플라스크에 담긴 두 용액을 상온에서 약 1시간 가량 질소 기류 하에서 녹인 후 BTDA 용액을 BAPS가 담긴 250 mL 플라스크에 천천히 떨어뜨린다. 이때 떨어뜨리기 전의 두 용액은 0 °C로 낮춘 후 섞인 두 용액을 0 °C에서 1시간 상온에서 14시간 교반하여 PI의 전구체인 PAA 용액을 얻으며 이때 용매와 PAA의 고형분은 약 12 wt%를 유지하였다.

얻어진 PAA 용액을 표면이 고른 유리판에 고르게 펼쳐 진공오븐에서 1시간 동안 50 °C에서 천천히 DMAc를 제거하면서 PAA를 안정하게 유지시켰다. 이후 80 °C에서 진공상태로 두어 진공상태의 끓



Scheme 1. Synthetic routes of crosslinked PI film.

Table 1. Heat Treatment Conditions of Crosslinked PI Films

Sample	Temperature(°C)/Time(hr)/Pressure(Torr)
PAA	0/1/760→25/14/760→50/1/760→80/1/1
PI	110/0.5/1 →140/0.5/1 →170/0.5/1 →200/0.5/760→ 230/0.5/760→250/0.5/760→280/0.5/760→300/0.5/760→ 330/0.5/760→350/0.5/760

는점이 약 85 °C인 DMAc를 천천히 PAA의 표면에 영향을 받지 않는 온도에서 제거하였다. 이렇게 얻어진 PAA를 진공상태를 유지하면서 110 °C에서 30분, 140 °C에서 30분, 그리고 170 °C에서 30분 동안 유지하여 완전히 제거되지 않은 DMAc 및 이미드화 반응시 생성되는 물 분자를 동시에 제거한다. 이후 질소기류 하에서 200 °C에서 30분, 230 °C에서 30분, 250 °C에서 30분, 280 °C에서 30분, 300 °C에서 30분, 330 °C에서 30분, 그리고 마지막으로 350 °C에서 30분 동안 각각 열처리를 하여 최종 PI 필름을 제조하였다. 자세한 PI의 합성 조건에 따른 열처리 조건을 Table 1에 나타내었다. 합성된 PI 필름은 불산(HF) 5 wt% 수용액에 약 24시간 담근 후에 천천히 유리판에서 떼어내어 분석하였다.

특성 조사. 제조된 PI 필름의 열 특성을 조사하기 위하여 시차주사 열량계(differential scanning calorimetry: DSC) (METTLER DSC823e)와 열 중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA) (TA instrument TA Q-500)를 이용하였으며, 승온 속도는 20 °C/min으로 질소분위기 하에서 측정을 실시하였으며 시차주사 열량계는 1차 열주사는 30~350 °C, 2차 열주사는 30~400 °C까지 실시하

Table 2. Thermal Properties of Crosslinked PI Depend on Various Heat Treatment Conditions

Anneal. temp. (°C)	I.V. ^a	T_g (°C)	$T_d^{b,c}$ (°C)	w_R^{600c} (%)	CTE ^d (ppm/°C)
80(PAA)	—	—	141	34	N.O. ^e
250	0.71	258	402	37	48.59
300	0.78	258	430	37	36.83
350	0.83	259	436	36	34.55

^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 600 °C. ^dCoefficient of thermal expansion (Temperature range for CTE is 50–150 °C). ^eNot observed.

였다. 열-기계적 성질을 조사하기 위하여 열-기계 분석기(thermo-mechanical analysis, TMA) (TA instrument TMA2940)를 이용하여 승온 속도 10 °C/min으로 하중은 5 g 조건에서 측정하였고, 50 ~150 °C까지 선 팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 계산하였다.

제조된 필름의 열처리에 따른 결정화도 변화를 관찰하기 위하여 Cu-K α 타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 Rigaku사의 D/Max-III B를 사용하여 넓은 각 X-선 회절도(wide-angle X-ray diffraction, XRD)를 측정 범위 $2\theta=2\sim 32^\circ$ 까지 $2^\circ/\text{min}$ 으로 상온에서 측정하였다. 구조적 특성 및 열처리에 따른 구조 변화와 가교도를 측정하기 위하여 푸리에 변환 자외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) (JASCO FTIR460)와 DMSO 용매를 사용한 핵 자기 공명 분광기(nuclear magnetic resonance, NMR) (BRUKER AVANCE III 400)를 병행하여 측정하였다. 광학적 특성을 관찰하기 위하여 각각 63~67 μm 두께의 샘플을 준비하여 색차계(KONICA MINOLTA CM-3600D)를 측정하였고, 동일한 샘플로 UV-Vis. spectrometer (SHIMADZU UV-3600)를 사용하여 200~800 nm의 영역까지 1 nm 단위로 측정을 하였다.

인장특성을 관찰하기 위하여 만능인장 시험기(INSTRON 4426)를 사용하여 $5\times 100\text{ mm}^2$ 의 샘플을 5 mm/min의 crosshead 속도로 측정을 하였으며, 10회 이상의 측정 후 최소값과 최대값을 제외한 평균으로 결과 값을 측정하였다. 고유점도를 측정하기 위하여 실온에서 ubbelohde viscometer를 사용하였으며, 측정 농도는 DMAc 용액 중에서 0.1 g/dL이었다. Table 2에서 알 수 있듯이 대부분의 PI 필름의 고유점도는 상대적인 특성 비교를 위해서 0.71–0.83으로 비슷하게 유지하였다.

결과 및 토론

열적 성질. DSC에 의한 열 특성 측정 결과들을 Table 2에 나타내었다. 250, 300, 및 350 °C에서 열처리된 PI는 거의 같은 258 °C 부근에서 T_g 가 확인되었고, 이는 열처리 효과에 따른 가교 정도의 증가로 확인할 수 있었다. 350 °C까지 열처리하여 PI가 가교화 반응이 진행되었음에도 T_g 가 일정온도에서 계속 관찰되는 이유는 이미 서론에서 서술하였듯이 본 연구에서 목표로 하는 무색 투명 PI의 경우에는 CTC를 방지하기 위해 반드시 굽은 구조 혹은 CF3-와 같은 강한 전자끌개 기를 포함하는 단량체 등을 사용해야 하기 때문에 기존

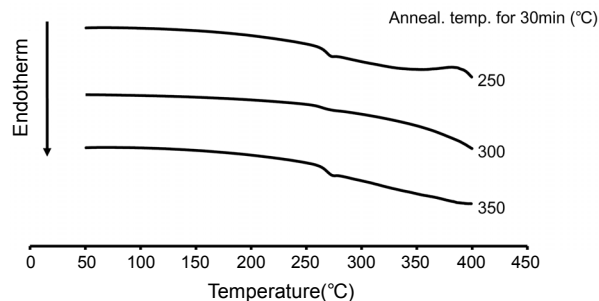


Figure 1. DSC thermograms of crosslinked PIs depending on various heat treatment conditions.

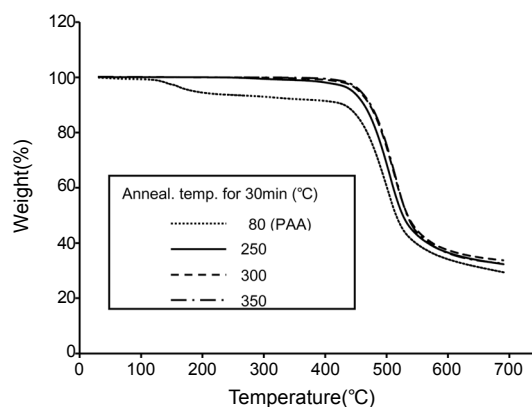


Figure 2. TGA thermograms of crosslinked PIs depending on various heat treatment conditions.

의 PI와는 다른 구조를 가지기 때문으로 생각되며, 또 다른 이유로는 가교화가 완벽하지 못한 수준(85–93%)이기 때문으로 생각된다. 그러나 400 °C에서의 열처리 효과는 볼 수 없었으며 단지 필름의 색깔이 더 진해지고 깨지기 쉬운 성질(brittleness)만 증가하였기 때문에 본 연구의 목표인 무색 투명한 성질의 구현을 위해서는 350 °C보다 더 높은 온도에서의 열처리는 의미가 없었다. Figure 1에 열처리 온도에 따른 DSC결과를 보였다.

TGA에 의한 열 분석 결과값을 역시 Figure 2에 나타내었고 그 결과 값을 Table 2에 정리하였다. 250, 300 및 350 °C에서 각각 열처리된 PI 필름의 경우 400 °C까지는 열에 매우 안정된 형태를 보였지만, 400 °C 이상에서 가열됨에 따라 초기 분해가 시작되었다. 예를 들어, PAA 필름의 초기 2% 분해 온도(T_d^1)는 141 °C로 PAA분자 내에 존재하는 물 분자의 제거로 매우 낮았지만, 이 PAA 필름을 250, 300 및 350 °C에서 각각 열처리 시 T_d^1 는 402, 430, 436 °C를 각각 보여주었다. 열처리 온도를 250 °C에서 350 °C로 증가했을 때 T_d^1 가 일정하게 증가하는 것은 이미 언급하였듯이 열처리 효과에 의한 가교 효과로 설명이 가능하다. 그러나 600 °C에서의 잔유량(w_R^{600}) 값은 250, 300 및 350 °C에서 열처리 온도와 무관하게 거의 일정하였다.

열 증가에 의한 선팽창 계수를 알아보기 위해 TMA에 의한 결과 값을 Figure 3에 보였다. 50에서 150 °C 사이의 온도 구간에서 각각 다른 조건에서 열처리된 PI 필름의 열팽창 계수를 측정하였다. 250 °C/30분간 열처리된 PI는 48.59 ppm/°C, 300 °C/30 min PI가 36.38 ppm/°C, 그리고 350 °C/30 min PI가 34.55 ppm/°C 값을 각각 보였다(Table 2 참조). 열처리 온도가 증가할수록 무수물인 BTDA에

포함되어 있는 이중 결합이 가교 메커니즘에 의해 가교 반응도가 증가하게 되고 이로 인해 분자간의 가교도가 증가하여 결국 필름의 선팅장 계수 값이 점차 일정하게 낮아짐을 확인할 수 있었다.

모폴로지. 대부분의 PI 필름은 가공 시에 PAA 상태에서 열처리를 거치고, 이때 수분이 제거되면서 필름의 두께가 얇아진다. 본 연구에서도 열처리에 따른 두께 변화를 Figure 4에 나타내었다. PI 필름의 두께는 PAA 상태에서 열처리에 의한 이미드화 반응이 종결되는 230 °C까지는 급격한 감소를 보인다. 이는 용액상태의 PAA에 소량 존재하는 용매(DMAC)와 이미드화 반응 시에 제거되는 물 분자에 의한 두께의 감소로 예상할 수 있다. 그러나 이미드화 반응이 종결된 후인 250 °C 이후에서는 큰 변화 없이 두께가 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이로 보아 가교반응이 진행됨으로써 μm 단위의 변화에서는 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

PAA와 PI 필름의 XRD 결과를 Figure 5에 나타냈다. PAA는 $d=4.99 \text{ \AA}$ 에서 피크의 비결정성 피크가 나타난 반면에, 250 °C, 300 °C 및 350 °C에서 각각 열처리된 PI 필름의 비결정성 피크 역시 약간 이동된 $d=5.54 \text{ \AA}$ 에서 나타났다. 이미 비결정의 PI는 열처리에 의한 가교 반응이 진행되어도 비결정성을 잃어버리지 않고 그대로 보여준다는 사실을 알 수 있었다. 또한, 피크의 위치는 열처리가 진행됨에 따라 아미드(amide) 그룹에 의해 분자간의 인력을 갖는 PAA에 비해 PI 구조가 보다 비록 약간이지만 분자간의 거리가 더 멀어지는 비결정 구조임을 알 수 있었다.

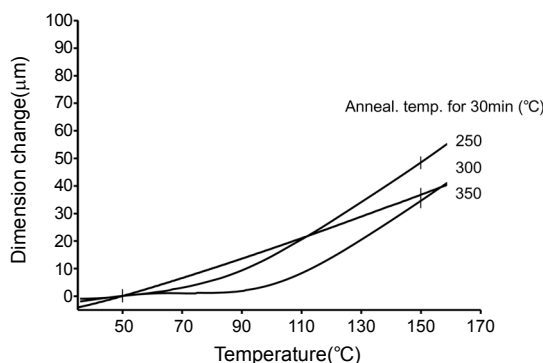


Figure 3. TMA thermograms of crosslinked PIs depending on various heat treatment conditions.

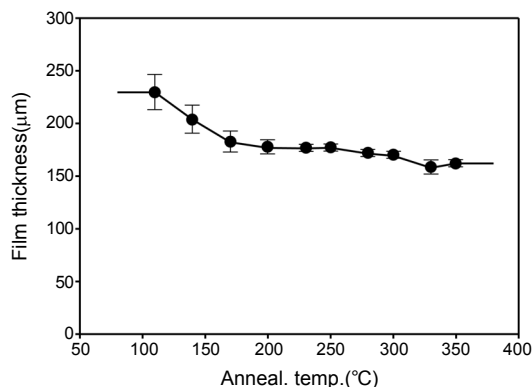


Figure 4. Thickness measurements of crosslinked PIs depending on various heat treatment conditions.

이미드 반응 및 가교화. 다양한 온도에서 열처리에 따른 이미드화 반응을 Figure 6에 나타냈으며 그 결과에 따른 FTIR 피크를 Table 3에 정리하였다. 아민계인 BAPS 분자 내에만 존재하는 -O-, 에테르 결합을 1149 cm^{-1} 에서 확인하였지만 온도 변화에 대해 전혀 변화가 없음을 알 수 있었고, 방향족 고리인 벤젠고리의 C=C 신축 피크가 1488 cm^{-1} 에서 나타남을 확인할 수 있었다. 따라서 전혀 변화되지 않는 이 두 피크를 기준으로 하여 이미드화 반응의 변화에 따른 피크의 변화를 확인하였다. 반응온도 170 °C를 전후로 PAA에 존재하는 1604 cm^{-1} 인 -NH- 피크가 이미드 그룹으로 변화하여 -CN-으로 변화하는 1581 cm^{-1} 피크를 확인하였다. PAA에서는 아미드 결합과 산(acid) 그룹에 C=O 카르보닐 피크가 이미드화 반응이 진행됨에 따라 이미드 구조를 가지므로, 이미드 구조 내에 존재하는 두 개

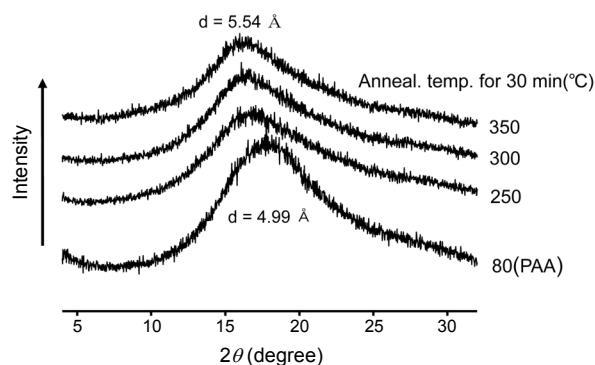


Figure 5. XRD patterns of crosslinked PIs depending on various heat treatment conditions.

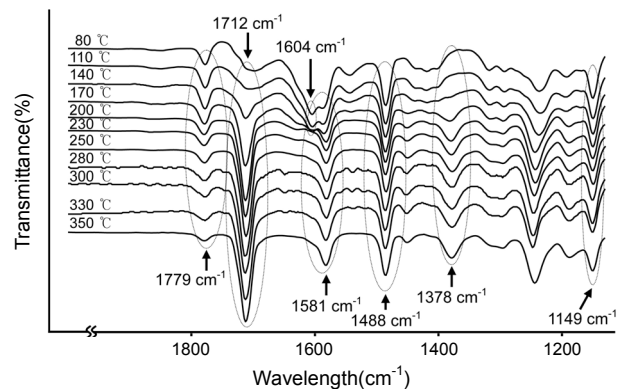


Figure 6. FTIR spectra of crosslinked PIs depending on various heat treatment conditions.

Table 3. FTIR Peak Assignment of Crosslinked PI

Frequency (cm^{-1})	Tentative assignment
694	C=C alkyl out of plan bend
1149	C-O-C between two aromatic rings
1378	C-N-C stretching of imide ring
1488	C=C stretching of benzene
1581	C-N/N-H coupled deformation of amide
1604	C=O stretching of amide
1712	symmetric C=O stretching of imide
1779	asymmetric C=O stretching of imide

의 C=O 를 가진 카르보닐 구조에서 1712 cm^{-1} 인 대칭과 1779 cm^{-1} 인 비대칭 운동을 각각 확인할 수 있었다. 1378 cm^{-1} 에서 이미드 그룹의 -C-N-C- 피크가 170°C 를 전후로 크게 변화하는 것을 확인할 수 있었고, 170°C 를 전후로 PAA에서 존재하는 이미드 그룹과 산 그룹에서 존재하는 구조가 이미드 그룹으로 변화하는 피크를 1378 , 1581 , 1604 , 1712 , 1779 cm^{-1} 에서도 확인이 가능하였다.

가교도(Degree of crosslinking)를 NMR과 FTIR로 동시에 확인하여 Figures 7과 8에 각각 나타내었다. Figure 7에서, 열처리 온도가 올라갈수록 무수물인 BTDA에 존재하는 C=C 2중 결합 피크가 가교가 됨에 따라 가교반응에 의해 단일결합으로 변환되므로 이미드 구조 내에 존재하는 694 cm^{-1} 의 C=C 2중 결합 피크가 사라지는 정도를 확인하였다. 결국 열처리의 온도가 증가할수록 C=C 2중 결합 피크가 사라져 온도 증가에 따른 가교 반응을 확인할 수 있었다.

NMR 측정으로부터 5.3 ppm 에서 나타나는 C=C 2중 결합 피크의 세기는 Figure 8에서 볼 수 있듯이 열처리 온도가 증가할수록 서서히 감소된다. 즉, 80°C 에서 열처리된 PAA (Figure 8 (a))로부터 열처리 온도가 250 에서 350°C (Figure 8(b-d))로 증가하면 5.3 ppm 위치의 피크로부터 각각 85, 87, 93%로 가교가 되었음을

확인할 수 있었다.²⁸ 이 값들은 IR 측정으로부터 얻어진 가교도 값과는 약간의 차이가 있었지만 열처리 온도 증가에 따른 가교도 증가에 대한 경향성은 동일하였다.

기계적 성질. 기계적 성질 또한 열적 성질과 유사한 거동을 보이

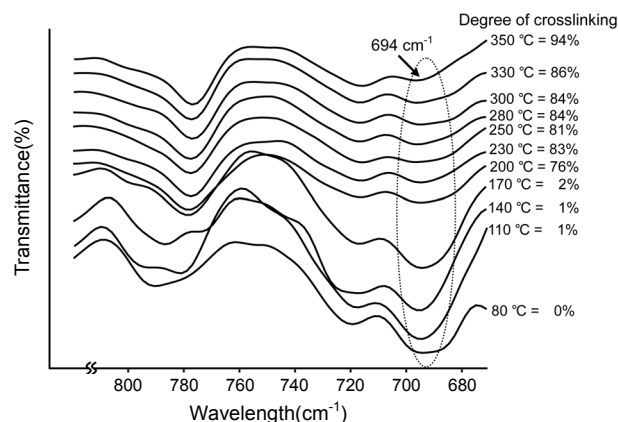


Figure 7. Degree of crosslinking of PIs depending on various heat treatment conditions.

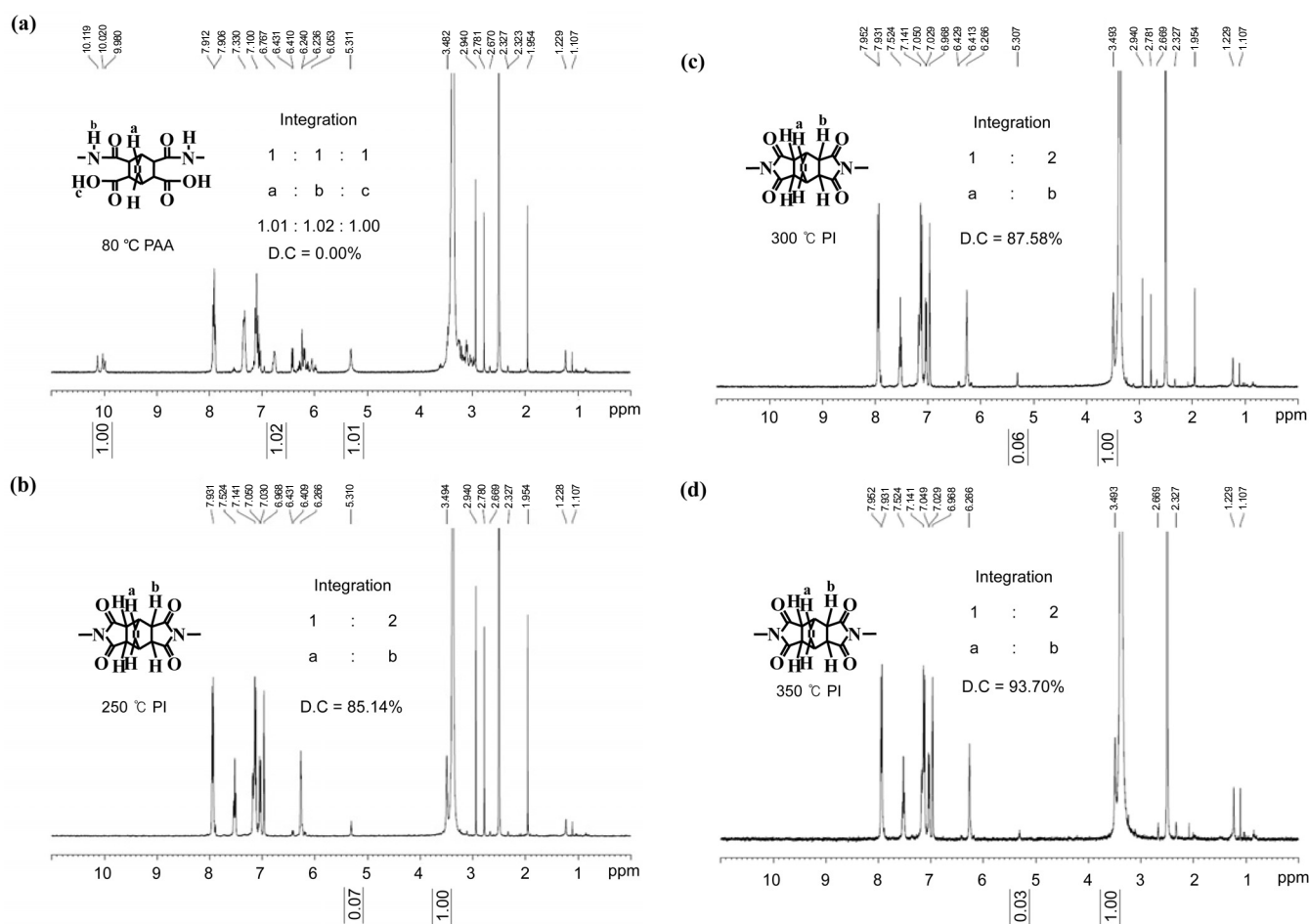
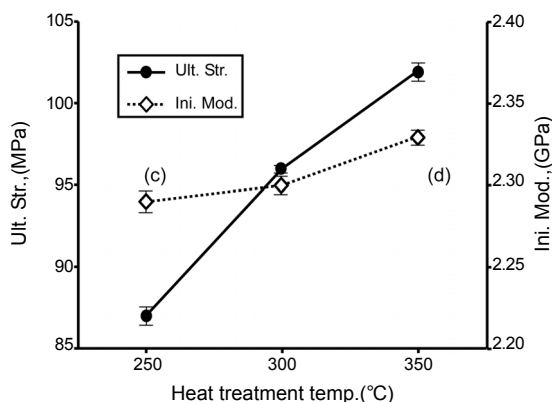


Figure 8. NMR spectra of crosslinked PIs depending on various heat treatment conditions: (a) $80^\circ\text{C}/30\text{ min}$ (PAA); (b) $250^\circ\text{C}/30\text{ min}$; (c) $300^\circ\text{C}/30\text{ min}$; (d) $350^\circ\text{C}/30\text{ min}$.²⁸

Table 4. Tensile Properties of Crosslinked PI Films Depending on Various Heat Treatment Conditions

Anneal. temp. (°C)	Ult. str. (MPa)	Ini. mod. (GPa)	E. B. ^a (%)
250	87	2.29	7
300	96	2.30	7
350	102	2.33	8

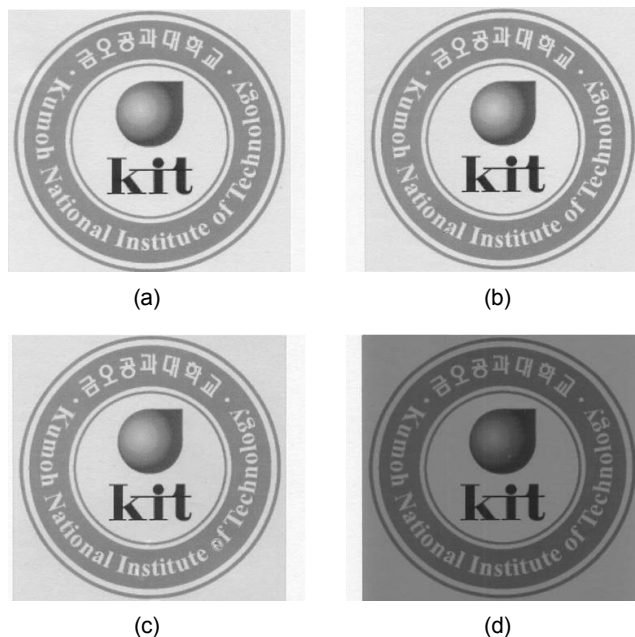
^aElongation percent at break.**Figure 9.** Tensile properties of crosslinked PIs depending on various heat treatment conditions.

며, 열처리 온도가 증가될수록 가교도의 증가로 인해 최종 인장 강도 (ultimate tensile strength)와 초기 인장 탄성률(initial tensile modulus)이 증가하는 것을 알 수 있었고, 이 값을 Table 4에 보였다. 열처리 온도가 증가될수록 가교도가 증가하여 강도 값과 초기 탄성률이 서서히 증가함을 보이고 있다. 예를 들어, 열처리 온도가 250 °C에서 30분 동안 열처리된 필름은 최종 강도 값과 초기 탄성률이 각각 87 MPa와 2.29 GPa로 나타났으며, 이에 비해 350 °C/30 min 열처리된 필름은 102 MPa와 2.33 GPa로 증가하였다. 이는 가교도가 증가에 따른 기계적 성질의 증가로 열처리 온도가 증가할수록 최종 인장 강도와 초기 탄성률이 모두 증가됨을 알 수 있다. 파단시의 연신율(elongation at break, E.B.)을 보게 되면 열처리 온도가 증가함에 따라 연신율도 소량 증가함을 보이는데 이는 열처리에 의해 이상적으로 100% 가교가 되었을 시 분자간에 유연성이 떨어져 부서지기 쉬워질 수 있어 파단 시 연신율이 낮아질 것으로 생각되나, Figures 7과 8의 측정결과에서 볼 수 있듯 이론적 계산 값이 93.70% 이므로 일부분 미가교된 사슬이 존재하여 파단 전에 분자사슬의 유연성이 남아있는 것으로 보여진다. 따라서 파단 전에 가교된 분자가 변형할 수 있으며 가교도가 증가됨에 따라 인장 강도와 초기 탄성률 값이 증가하는 것과 유사한 현상을 보이게 된다. Figure 9에 열처리 온도에 따른 기계적 측정 값의 결과를 보였다.

광학적 투명성. 본 연구에서 얻은 무색 투명한 PI 필름이 열처리 온도 증가에 따라 어떻게 변화되는지 그 정도를 측정하였다. 노랑색 지수를 나타내는 YI(yellow index) 값 및 초기 투과도 결과를 Table 5에 나타내었다. 250, 300, 그리고 350 °C에서 각각 30분 동안 열처리된 필름의 YI 값은 1.63, 3.68, 16.80을 각각 나타냈다. 이 YI 값은 열처리 온도가 250에서 350 °C로 증가할수록 점점 증가하여

Table 5. Color Coordinates of Crosslinked PI Films Depending on Various Heat Treatment Conditions

Anneal. temp. (°C)	Film thickness (μm)	YI ^a	λ_0^b (nm)	λ_{90}^c (nm)
250	67	1.63	295	410
300	68	3.68	300	481
350	63	16.80	306	499
Kapton® 200 KN	52	97.50	448	705

^aYellow Index. ^bCut off wave length at 0%. ^cCut off wave length at 90%.**Figure 10.** Photographs of crosslinked PI films (a) 250 °C/30 min; (b) 300 °C/30 min; (c) 350 °C/30 min. Kapton® 200 KN was shown in (d) as a reference.

350 °C가 되었을 때에는 필름이 전체적으로 노랑색을 보였다. 열처리 온도에 따른 필름의 색을 Figure 10에 보였다. 비록 열처리 온도가 250 °C에서 350 °C로 증가할수록 필름의 색이 강해지지만(Figure 10(a-c)) 현재 시판되고 있는 DuPont사의 Kapton 200 KN과 비교해도(Figure 10(d)) 색은 월등 우수하였고 필름을 통해서 글씨를 읽는 데에도 전혀 어려움이 없었다.

열처리 온도에 따른 투명도 값을 Table 5와 Figure 11에 각각 보였다. 필름의 초기 투과를 나타내는 cut off wave length(λ_0) 값 또한 열처리 온도가 250에서 350 °C로 증가할수록 295, 300, 그리고 306 nm로 서서히 증가하였으며, 90% 투과 시의 파장(λ_{90})역시 각각 410, 481, 499 nm를 나타내었다.

용해도. 각 온도에서 열처리된 PI 필름을 사용하여 다양한 용매에서의 용해도를 측정하였다. 실온에서 세계 저어주면서 관찰하였고 그 결과를 Table 6에 보였다. PI 전구체인 PAA의 경우에는 DMAc, DMF, DMSO, 그리고 NMP 등에는 매우 잘 녹았다. 그러나 250 °C에서 이미드화 반응에 의해 합성된 PI는 DMAc와 DMSO 등에는 녹았지만 DMF와 NMP에는 일부밖에 녹지 않았다. 무색 투명 PI는 이미 서술한대로 굵은 구조의 단량체를 쓰기 때문에 일반적인 방향족

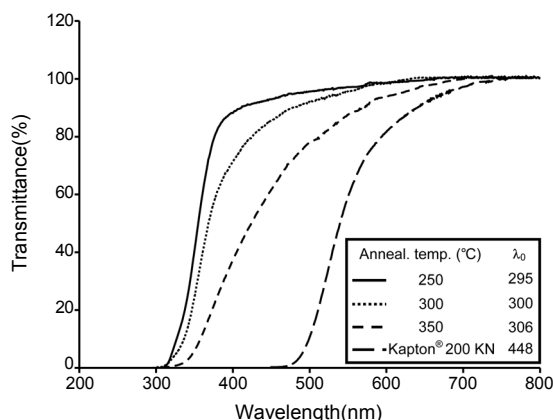


Figure 11. UV-vis. transmittance (%) of crosslinked PIs depending on various heat treatment conditions.

Table 6. Solubility Behaviors of Crosslinked PI Films Depending on Various Heat Treatment Conditions^a

Anneal. temp. (°C)	Acetone	Chloroform	DMAc	DMF	DMSO	Methanol	NMP
80 (PAA)	×	×	◎	◎	◎	×	◎
250	×	×	○	△	○ ^b	×	△
300	×	×	△	△	○ ^b	×	△
350	×	×	×	×	○ ^b	×	×

^aQualitative solubility was determined by dissolving 0.1 g of PI in 100 mL of solvent at room temperature, ◎: Excellent, ○: Good, △: Poor, ×: Very poor. ^bSoluble on heating at 80 °C.

PI에 비해 대체로 용해도가 우수하다.²⁹⁻³¹ 특히, 약 80 °C에서 가열한 DMSO의 경우에는 열처리에 의한 가교 반응에도 불구하고 좋은 용해도를 보였다. 아세톤, 클로로포름, 메탄올 등의 일반 범용성 용매 등은 열처리 온도 증가에 따라 PI 반응 및 가교화 반응이 진행되어도 무관하였다. 350 °C에서 열처리가 완료된 PI 필름은 DMSO를 제외하고는 전혀 녹지 않았다.

결론

본 연구에서는 지방족 고리를 갖는 무수물인 BTDA와 광학적 특성을 증가시키고자 곁은 사슬구조를 가진 BAPS를 이용하여 PAA를 제조하였고, 열적 이미드화 방법인 열처리를 통해 PI 필름을 제조하였다. 또한, 열처리 온도를 증가시켜 무수물인 BTDA의 이중결합에서 가교반응을 유도하여 가교도가 증가되도록 열처리 온도 조건을 250에서 350 °C로 증가시켜 필름을 얻었다. 제조된 필름은 각종 분석 기기를 통하여 열적, 기계적, 광학적 특성을 확인하였다.

열처리 온도가 증가함에 따라 열적, 기계적 특성이 증가하였으며 가교도 또한 증가함을 보였으나 광학적인 특성은 반대로 저하됨을 알 수 있었다. 이는 열처리 온도가 증가됨에 따라 가교가 증가하여 CTC를 유발하기 쉬운 구조로 분자가 배열을 하기 때문에 광학적 특성이 낮아짐을 알 수 있었다. 본 연구 결과로부터 얻어진 PI는 투명성 및 투과도가 기존의 상업용 PI 필름보다 훨씬 우수하였음을 알 수 있었고 향후 기존의 PI를 대체할 수 있는 필름의 가능성을 보여 주었다.

감사의 글: 본 논문은 지식경제부 산업원천 기술개발 사업으로 지원된 연구결과입니다.

참고 문헌

- G. J. Shin, J. H. Chi, W.-C. Zin, T. H. Chang, M. H. Ree, and J. C. Jung, *Polymer(Korea)*, **30**, 97 (2006).
- M. H. Yi and K.-Y. Choi, *Polym. Sci. Technol.*, **11**, 741 (2000).
- H. Li, J. Liu, K. Wang, L. Fan, and S. Yang, *Polymer*, **47**, 1443 (2006).
- X.-L. Wang, Y.-F. Li, C.-L. Gong, T. Ma, and F.-C. Yang, *J. Fluor. Chem.*, **129**, 56 (2008).
- S. Takahashi and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 7519 (2006).
- D.-J. Liaw, C.-C. Huang, and W.-H. Chen, *Polymer*, **47**, 2337 (2006).
- C. K. Lee, S. Sundar, J. U. Kwon, and H. S. Han, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3612 (2004).
- J. C. Ha, J.-C. Kim, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4192 (2007).
- H.-S. Jin and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
- H.-S. Jin and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **32**, 256 (2008).
- M.-H. Park, S.-J. Yang, W. B. Jang, and H. S. Han, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 305 (2005).
- J.-S. Park and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **33**, 313 (2009).
- J.-H. Chang, K. M. Park, S.-M. Lee, and J. B. Oh, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2537 (2000).
- G. P. Wang, T. C. Chang, Y. S. Hong, and Y. S. Chiu, *Polymer*, **43**, 2191 (2002).
- C.-L. Chung and S.-H. Hsiao, *Polymer*, **49**, 2476 (2008).
- K. S. Yang, D. D. Edie, D. Y. Lim, Y. M. Kim, and Y. O. Choi, *Carbon*, **41**, 2039 (2003).
- H.-W. Wang, R.-X. Dong, H.-C. Chu, K.-C. Chang, and W.-C. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 42 (2005).
- C.-Y. Yang, S. L.-C. Hsu, and J. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2064 (2005).
- Z. Ge, L. Fan, and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1252 (2008).
- J. Yin, Y.-F. Ye, L. Li, Y.-L. Zhang, Y. Huang, and Z.-G. Wang, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1367 (1999).
- F. Yang, J. Z. Y. Li, S. Zhang, Y. Shao, H. Shao, T. Ma, and C. Gong, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2053 (2009).
- W. B. Jang, D. Y. Shin, S. H. Choi, S. G. Park, and H. S. Han, *Polymer*, **48**, 2130 (2007).
- J. He, K. Horie, R. Yokota, and F. He, *Polymer*, **42**, 4063 (2001).
- K. S. Seo, K. I. Sul, Y. S. Kim, K.-Y. Choi, D. H. Suh, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **31**, 130 (2007).
- M. Hasegawa, M. Horiuchi, and Y. Wada, *High Perform. Polym.*, **19**, 175 (2007).
- M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
- D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, Editors, *Introduction to Spectroscopy*, Brooks/Cole, Thomson Learning Inc, Washington, USA, Chapter 7 (2001).
- D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, Editors, *Introduction to Spectroscopy*, Brooks/Cole, Thomson Learning Inc, Washington, USA, Chapter 3 (2001).
- X.-L. Wang, Y.-F. Li, C.-L. Gong, T. Ma, and F.-C. Yang, *J. Fluor. Chem.*, **129**, 56 (2008).
- C.-P. Yang, Y.-Y. Su, S.-J. Wen, and S.-H. Hsiao, *Polymer*, **47**, 7021 (2006).
- J. S. Park and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **33**, 313 (2009).