물리적 노화에 의한 폴리에스테르 필름의 굽힘 특성 개선

김효린 · 박은주 · 김성민* · 이무성† · 기인서** · 정소연**

전남대학교 응용화학공학부, *전남대학교 고분자융합소재공학부, **삼성디스플레이 (2014년 12월 13일 접수, 2015년 2월 4일 수정, 2015년 2월 9일 채택)

Improvement of Bending Recovery of Polyester Film via Physical Aging Treatment

Hyorin Kim, Eun Ju Park, Sungmin Kim*, Moo Sung Lee[†], In Seo Kee**, and Soyoun Jung**

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea *School of Polymer Science and Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea **Samsung Display, Samsung 2-ro, Giheung-gu, Youngin-City, Gyeonggi-do 446-711, Korea (Received December 13, 2014; Revised February 4, 2015; Accepted February 9, 2015)

초록: 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)와 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 필름의 점탄성 특성과 순간굽힘회복 특성 (BR^+) 의 상관관계에 대해 연구하였다. 잔류탄성계수(E_r)와 순간탄성회복변형 (BR^+) 의 비율($\mathcal{E}_{el}/\mathcal{E}_{total}$)과 같은 점탄성 특성은 DMA를 이용한 응력완화-회복 실험으로 결정하였고, BR^+ 값은 자체 제작한 장비를 이용하여 굽힘 실험 전후의 곡률반경으로부터 구하였다. 모든 실험은 필름의 유리전이온도(T_g) 이하에서 실시되었다. E_r 또는 $\mathcal{E}_{el}/\mathcal{E}_{total}$ 과 BR^+ 값은 좋은 상관관계를 보였으며, 탄성응답의 크기가 클수록 또는 응력완화가 느리게 진행될수록 우수한 굽힘회복 특성을 나타내었다. 이와 같은 결론을 기초로 PET 및 PEN 필름을 T_g 이하에서 물리적 노화처리하여 굽힘 특성을 개선코자 하였다. 물리적 노화처리한 시편의 경우 필름의 완화속도가 지연되는 경향이 나타났으며, 이에 상응하여 필름의 순간굽힘회복(BR^+) 값은 감소, 즉 굽힘회복 특성이 증가하는 경향을 보였다. PEN과 PET의 경우 물리적 노화는 각각 100과 60 °C에서 가장 효과적으로 진행되었고, 최소 24시간 이상의 처리 시간이 필요하였다.

Abstract: The relationship between the viscoelastic properties and instantaneous bending recovery (BR⁺) was investigated for two different polyester films, PET and PEN. The former, such as a residual modulus ($E_{\rm r}$) and ratio of elastic strain to total strain applied to films ($\varepsilon_{\rm el}/\varepsilon_{\rm total}$), was determined from the stress relaxation-recovery test using a dynamic mechanical analyzer (DMA). The latter was obtained from the radii of curvature of the films before and after bending test. All experiments were carried out at temperature below the glass transition temperature ($T_{\rm g}$) of the films. The plots of BR⁺ vs. $E_{\rm r}$ or $\varepsilon_{\rm el}/\varepsilon_{\rm total}$ exhibited good correlation, showing that the high magnitude of elastic response or slow relaxation during bending test plays an important role in an improvement of bending recovery. The tentative conclusion was verified for the films which were physically aged below $T_{\rm g}$. As the degree of physical aging, which was measured from the enthalpy relaxation endotherms, proceeded, the relaxation behavior became slow and thus significant increase in bending recovery was achieved.

Keywords: polyester film, stress relaxation, bending recovery, physical aging.

서 론

LCD로 대표되는 평판형 디스플레이가 굽힘이 가능한 수준을 넘어 접을 수 있는 수준까지 발전하고 있으며, 이에 따라 기존의 디스플레이 제조 방법을 넘는 혁신적인 기술적 진보가 이루어지고 있다. 특히, 기판 소재에 대한 요구 특성이 점

차 엄격해지면서 투명도, 내열성, 표면 특성 등의 기본 특성 외에 굽힘 회복 및 굽힘 피로 특성 등에 대한 고려가 추가되 고 있으며, 이에 따라 기존 기판 소재의 성능 개선에 대한 요 구도 증대하고 있다.¹

플렉시블 디스플레이용 기판 소재에 대한 연구는 오래 전부터 진행되었고 PET나 PEN과 같은 범용 폴리에스테르 필름부터 PEEK, PI 등 고성능 필름까지 다양한 종류가 검토되고 있다.²³ 가격과 투명도의 측면에서는 범용 필름을 적용하는 것이 바람직하나 내열 온도가 낮아 적용에 한계가 있는 것이 단점이다. 특히, 전자부품의 신뢰성 평가 조건인 85 ℃/85%RH

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: moosung@chonnam.ac.kr ©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved. 조건에서 물리적 특성 변화가 심하기 때문에 이에 대한 보완이 없이는 기판 소재로 적용하기가 곤란하다. 유리전이온도 (T_g) 가 120 °C인 PEN의 경우에도 85 °C에서 24시간 정도 굽힘을 부여하면 영구변형이 발생하여 굽힘이 완전히 펴지지 않는 문제가 발생한다.

고분자 필름을 굽히는 동안 발생하는 필름의 영구 굽힘에 대한 연구는 많지 않으나 카세트나 비디오 테이프의 응력완화와 굽힘 특성의 상관관계를 연구한 Greener 등의 연구에서 굽힘 시 영구 변형이 발생한 이유를 찾아 볼 수 있다. 4.5 그들에 따르면 굽힘을 부여할 경우 필름 바깥쪽에서는 인장력이, 안쪽에는 압축력이 가해지는데 이 두 힘에 의해 발생하는 응력완화 정도가 다르게 나타난다. 특히 바깥쪽에서 인장력에 의한 응력완화가 현저하게 발생하기 때문에 굽힘을 제거해도 펼쳐진 상태로 회복되지 못하고 영구 굽힘이 나타난다. 결국, 굽힘 회복 특성이 우수한 필름 소재를 개발하기 위해서는 인장 조건에서 응력완화가 느리게 진행되도록 재료 설계가 되어야 한다. 응력완화와 같은 고분자 필름의 점탄성 특성은 내부 분자 구조 및 거동과 밀접하게 관련되어 있기 때문에 고분자 필름의 응력완화 거동을 제어하면 굽힘회복 특성을 개선할 수 있음을 Greener 등의 결과로부터 추정할 수 있다.

고분자의 물리적 노화(physical aging)는 시편이나 제품을 제조하는 동안 주어진 온도에서 평형상태의 conformation에 도달하지 못한 고분자 시슬이 T_{g} 이하의 온도에서 미세한 분 자 운동을 통해 평형 구조로 전환되기 위한 conformation의 변화 때문에 발생한다.6 이를 통해 사슬구조가 보다 치밀하게 변하여 부피가 감소하는 고밀도화가 발생한다. 물리적 노화 는 평형유리 상태에 도달할 때까지 진행되며, 일반적으로 노 화 온도가 높을수록, 처리 시간이 길어질수록 사슬의 재배열, 즉 노화 정도는 크다. 고분자의 완화 거동이 자유부피와 관 련되어 있으므로 물리적 노화처리에 의한 고밀도화에 의해 고분자사슬의 완화는 지연된다.7 따라서 물리적 노화방법을 적절히 활용하면 화학적 개질방법을 통하지 않고 폴리에스테 르 필름의 굽힘 특성을 개선할 수 있다. 그러나 아직까지도 이에 대한 실험 결과가 보고된 바 없으며, 고분자 필름의 점 탄성 특성과 굽힘회복 특성의 상관관계에 대해서도 추가적인 실험 보완이 필요한 형편이다.

본 연구는 범용 PET와 PEN 폴리에스테르 필름이 플렉시블 기판 소재로 적용이 가능하도록 굽힘 특성을 개선하기 위하여 실시되었다. 고분자 필름의 응력완화-회복 거동과 굽힘특성의 상관관계, 물리적 노화처리에 의해 유발된 필름의 응력완화 거동의 변화가 고분자 필름의 굽힘회복 특성 개선에어떻게 반영되는지 연구하였다.

실 험

재료. 본 연구에 사용한 필름은 A4용지 크기의 Teijin-

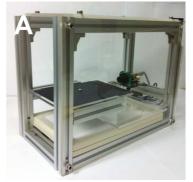
DuPont 제품으로 사용 전까지 습도가 일정하게 유지되는 데시케이터에 보관하였고, 필름의 두께는 $50 \mu m$ 로 동일하다. 시차주사열량계(DSC)로 측정한 PET의 T_g 와 용융온도(T_m)는 각각 88, 254°C이며, PEN의 경우는 115, 265 °C이다. 편광현 미경으로 관찰한 필름의 주 배향 방향은 필름의 세로 방향에서 30°(PET), 45°(PEN) 정도 기울어져 있으며 모든 경우에시편의 길이 방향을 필름의 세로방향과 평행하도록 고정하여사용하였다.

물리적 노화 처리와 평가. 온도에 따른 노화속도의 차이와 $T_{\rm g}$ 를 고려하여 PET의 경우 $40{\sim}60$ °C, PEN의 경우는 $60{\sim}100$ °C 온도 범위에서 노화처리를 실시하였다. 미리 노화온 도($T_{\rm a}$)에 맞춰진 열풍건조기에 시편을 넣은 후 정해진 시간 동안 열처리하였다. 실험은 공기 분위기 하에서 진행되었으며 열처리 후에 추가적인 노화가 진행되지 않도록 사용 전까지 시편을 냉동실에 보관하였다.

고분자 필름의 물리적 노화 정도는 시차주사열량계(DSC, Perkin Elmer, D-DSC)를 사용하여 평가하였다. 물리적 노화 처리된 시편의 경우 승온 시 $T_{\rm g}$ 부근에서 엔탈피 완화에 의한 흡열 피크가 나타나며 이것의 면적($\Delta H_{\rm a}$)이 노화 정도에 비례 한다. 측정 전에 인듐을 사용하여 DSC의 용융온도와 열용량 값을 보정하였으며, 승온속도는 $20\,^{\circ}$ C/min으로 고정하였다.

굽힘 부여 및 순간굽힘회복 특성 평가. 테플론 재질의 반지름(R) 5 mm의 원형 봉에 35 mm의 폭으로 절단한 시편을 감은 후 종이로 감싸고 종이 부분을 스카치테이프로 고정하였다. 50 μ m 두께 필름의 경우 5 mm의 곡률 반경은 인장력이 가장 강하게 작용하는 필름 가장 바깥쪽에 0.5%의 변형률을 유발한다. 이렇게 준비된 시편을 PEN의 경우는 85 ℃/85%RH, T_g 가 낮은 PET의 경우는 55 ℃/85%RH 조건에서 정해진 시간 동안 방치하여 굽힘을 부여하였다.

Figure 1의 자체 제작한 평가 장비를 활용하여 굽힘에서 회복한 필름의 반지름(ρ)을 측정하였고, $BR^{+}=R/\rho$ 의 관계식으



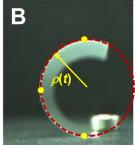


Figure 1. (A) Apparatus for measuring the radius of curvature $(\rho(t))$ of polymer films; (B) photograph showing the method for calculating the radius of curvature through 3 points lying on the cross-section of film.

로부터 필름의 순간굽힘회복 특성(BR⁺)을 결정하였다. 굽힘이 제거된 필름의 단면 이미지로부터 3개의 점을 지정한 후이 점들이 만들어 내는 원의 반경을 수치해석 방법으로 구하여 ρ 값을 계산하였으며, 5개의 시편에서 구한 평균 값을 데이터로 활용하였다. 고분자 필름의 점탄성 특성과 회복 특성의 상관관계를 살펴보기 위하여 굽힘부여 온도와 동일한 조건에서 30초 동안 필름을 회복시킨 다음 상온에서 BR⁺ 값을 측정하였다. 이런 조건에서 회복시킨 경우 상온에서 직접 회복시킨 필름보다 0.1 정도 작은 BR⁺ 값을 나타내었다.

점탄성 특성 평가. 폴리에스테르 필름의 응력완화-회복거 동은 동적기계분석기(DMA, TA instruments, DMA2980)를 사용하여 평가하였다. 시편의 단면 크기는 $40\times6~\mathrm{mm}^2$, 실제측정 모드에서의 크기는 $15\times6~\mathrm{mm}^2$ 이다. $0.02~\mathrm{N}$ 의 preload를 가한 후 0.5%의 변형률로 응력완화 실험을 실시하였고, 측정 전에 10분 동안 등온안정화 과정을 거쳤다. 안정화 동안 열수축에 의해 시편의 길이가 $0.05\sim0.1\%$ 정도 감소하였기 때문에 실제로 시편에 가해진 전체 변형률($\varepsilon_{\mathrm{total}}$)은 0.5%의 설정 변형률보다 다소 크다. 인장시험기를 사용하여 구한 PET 필름의 초기선형비례한계 변형률은 상온과 $85~\mathrm{CM}$ 서 각각 1.0,1.3%이므로 응력완화 실험에서 적용한 0.5%의 변형률은 선형구간에 해당한다.

응력완화 실험은 60분간 실시하였고, 종료 후 필름에 가해진 응력을 제거한 다음 시간에 따라 시편의 변형률이 어떻게변하는가를 관찰하는 회복 실험을 실시하였다. 변형률 경시변화 데이터로부터 응력을 제거하였을 때 순간적으로 회복되는 순간탄성변형률(ε_{anel}), 시간이 지남에 따라 점차적으로 회복되는 지연탄성변형률(ε_{anel}), 120분의 회복시간이 지난 후에도 회복되지 않는 영구변형률(ε_{pl}) 값을 구하였다. 순간탄성회복변형 유지율은 $\varepsilon_{el}/\varepsilon_{total}$ 로 정의하였으며, 안정화 동안 발생한열수축 정도를 보정한 $\varepsilon_{total}(=\varepsilon_{el}+\varepsilon_{anel}+\varepsilon_{pl})$ 값을 계산에 사용하였다.

결과 및 토론

Figure 2는 물리적 노화 처리 조건을 설정하기 위하여 실시한 PET, PEN 필름의 DMA 측정결과이다. PET의 경우 -70 $^{\circ}$ C ($^{\circ}$ 완화), 110 $^{\circ}$ C($^{\circ}$ 완화) 부근에서 완화피크가 나타난다. 반면에 PEN의 경우는 -70과 150 $^{\circ}$ C에서 PET와 유사한 완화거동이 관찰되는 것 외에도 70 $^{\circ}$ C 부근에서 상당히 강한 완화거동이 관찰되는 것 외에도 70 $^{\circ}$ C 부근에서 상당히 강한 완화거동($^{\circ}$ -완화)이 새롭게 나타난다. -70 $^{\circ}$ C의 $^{\circ}$ 온화는 에스테르의 국소운동에 의한 것으로 두 고분자에서 큰 차이가 없으나, 70 $^{\circ}$ C의 $^{\circ}$ 온화는 PEN의 나프탈렌 고리 구조의 운동과관련된 것으로 PET에서는 관찰되지 않는다. $^{\circ}$ 110(PET)과 150 $^{\circ}$ C(PEN)의 $^{\circ}$ 은 완화는 두 고분자의 유리전이거동과 관련되어 있는데, DSC로 구한 $^{\circ}$ C 정도 높다. 이는 $^{\circ}$ C에 대한 정의가 측정기계와 측정 모드마다 다르고, 측

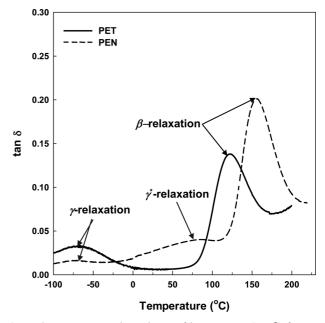


Figure 2. Temperature dependence of loss tangent (tan δ) for PET (—) and PEN (…). The measurement was performed under the conditions of 1 Hz frequency and 15 μ m with a heating rate of 2 °C/min.

정조건, 특히 승온속도가 다르기 때문이다.9

고분자의 물리적 노화는 $T_{\gamma} < T_{a} < T_{g}$ 의 온도 범위에서 진행되며 온도가 낮을수록 완화속도가 느리기 때문에 PET의 경우 $40\sim60$ °C, PEN은 $80\sim120$ °C 범위가 적정한 처리온도 범위로 판단하였다. PEN의 경우 p^* -완화 이상의 온도에서 완화가 빠르게 진행된다는 점을 고려하여 10 80 °C를 노화처리 최저온도로 설정하였다. 본 연구에 사용한 시료의 경우 p-완화온도가결정화도가 낮은 시료의 경우보다 10 °C 정도 높은데, 이는 사용한 시료가 충분히 배향결정화되어 있음을 나타낸다. DSC 측정 시 관찰된 용융피크의 면적으로부터 측정한 PET와 PEN의 결정화도는 각각 35와 34%이다.

Figure 3은 온도와 시간을 달리하면서 물리적 노화처리한 PEN 시료의 DSC 승온열곡선이다. $120\sim140$ °C 범위의 유리 전이영역에서 엔탈피 완화에 의한 흡열피크가 관찰된다. 열처리 온도가 증가할수록, 처리시간이 길어질수록 피크의 온도는 보다 높은 쪽으로 이동하고, 피크 면적 역시 증가한다. 흡열 피크의 면적(ΔH_a)이 물리적 노화 정도에 비례하므로 Figure 3의 데이터로부터 열처리 조건에 따른 노화 정도의 차이를 모니터링할 수 있으며 처리 온도와 시간에 따라 ΔH_a 가 어떻게 달라지는가를 PET 측정결과와 같이 Figure 4에 정리하였다.

265 °C에서 관찰되는 흡열피크는 PEN의 용용에 의한 것으로 노화처리에 의해 이것의 온도와 크기는 변하지 않는다. 이는 물리적 노화처리가 필름의 결정영역에 큰 변화를 유발하지 않음을 나타내는 것으로 노화처리 전·후 시료의 WAXD 분석 결과에서도 비슷한 경향이 얻어진다. 230 °C 부근에서

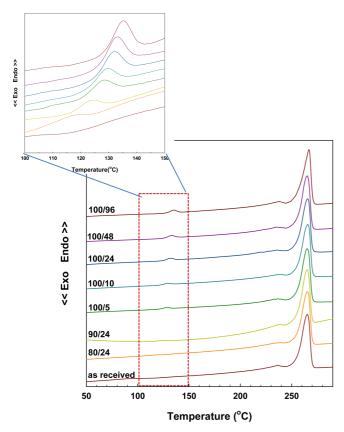


Figure 3. DSC thermograms of PEN films physically aged at specified temperature and period. The numbers such as 100/96 in the figure stand for the annealing temperature and time (h), respectively.

나타나는 작은 흡열피크는 필름 제조시 가해진 열처리 조건을 반영하는 것으로 이것 역시 물리적 노화처리에 의해 영향을 받지 않는다. PET의 경우에도 Figure 3의 PEN과 비슷한 경향이 얻어지며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 5는 PEN 필름에 가한 물리적 노화처리 조건이 필 름의 응력완화-회복거동에 어떤 영향을 끼치는가를 보여주는 그림이다. 노화처리 온도는 100 ℃이며, 응력완화-회복 실험 은 굽힘회복 실험과 같은 85 ℃에서 실시하였다. 물리적 노 화처리에 의해 PEN의 응력완화가 느려지고, 처리시간이 길 어질수록 지연효과는 더욱 현저하다(Figure 5A). Figure 5B 의 회복실험 결과에서는 노화처리에 의해 ϵ_{ij} 이 증가하고, ϵ_{ij} 이 감소하는, 즉 필름의 순간탄성회복량은 증가하고 영구변 형량은 감소하는 경향이 관찰된다. 이런 현상은 물리적 노화 에 의해 고분자 사슬의 움직임이 감소하여 완화시간이 길어 지기 때문에 발생하는 것으로 크리이프 등의 실험에서 이런 물리적 노화에 의한 완화지연 현상이 보고된 바 있다." 일반 적으로 물리적 노화처리 동안 시슬의 conformation 변화에 의 해 자유부피가 감소하고 고밀도화가 진행되므로 완화시간은 길어진다. 이축연신된 필름의 물리적 노화와 응력완화의 상 관관계를 연구한 Gillmer와 Greener도 PEN 필름의 경우 물리

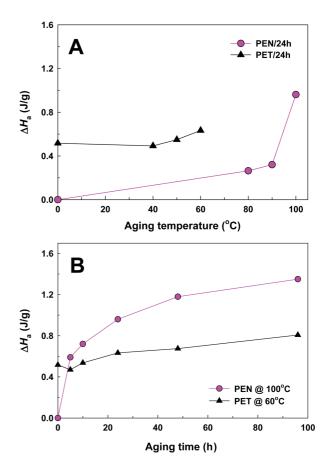


Figure 4. Changes in $\Delta H_{\rm a}$ with (A) aging temperature; (B) aging time

적 노화에 의해 완화함수가 장시간 쪽으로 이동하고 $T_{\rm g}$ -20 ℃ 정도인 100 ℃ 부근에서 노화속도가 가장 빠르게 된다고 보고한 바 있는데, 12 이는 Figure 5의 응력완화가 지연되는 것과 비슷한 결과이다. Figure 6은 PET 필름의 응력완화-회복 거동 결과이며, 이때 노화처리 온도는 60 ℃이며, 응력완화-회복 실험은 55 ℃에서 실시하였다.

PEN 및 PET 필름의 물리적 노화와 회복거동의 상관관계에 대해 보고된 바가 거의 없으나, Figure 5(B)와 6(B)를 보면 물리적 노화가 변형을 가한 후 순간적으로 회복되는 ዲ의크기를 증가시키는 것이 분명하다. Figure 7은 85 ℃(PEN)와 55 ℃(PET)에서 1분과 45분으로 시간을 달리하여 응력완화실험을 각각 실시한 후 회복 거동의 변화를 관찰한 결과이다. 실험시간이 1분으로 응력완화가 거의 진행되지 않은 경우에는 45분의 회복기간 이후에 두 필름 모두 가해진 변형이완전히 회복되는 완전탄성회복변형을 보인다. 반면에 45분의 완화실험을 실시한 후 같은 시간 동안 회복시킨 경우를 보면 1분의 완화실험 결과에 비해 ዲ은 감소하고, 두마은 증가하는 경향을 보인다. 이런 결과는 응력완화실험 시간이 길어서 완화가 많이 진행될수록 conformation 변화를 통해 탄성변형을

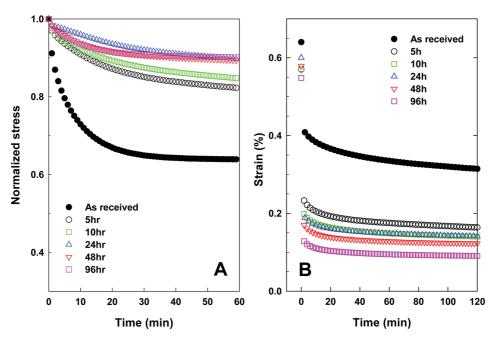


Figure 5. Results for (A) stress relaxation; (B) recovery tests of PEN films, physically aged at 100 °C for time period up to 96 h.

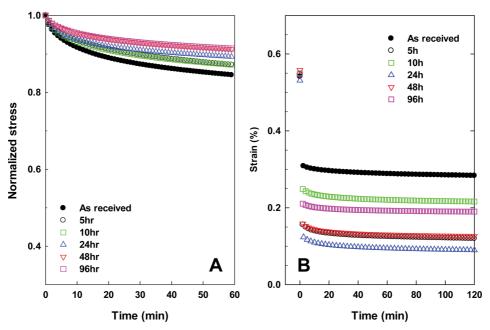


Figure 6. Results for (A) stress relaxation; (B) recovery tests of PET films, physically aged at 60 °C for time period up to 96 h.

보이는 사슬의 구조가 소성변형을 보이는 구조로 전환되었음을 의미한다. 따라서 소성변형량의 크기를 최소화하는 것이고분자 필름의 회복특성 개선에 유리하며 이를 위해 고분자 필름의 완화거동을 지연시키는 것이 역시 관건이다. Figure 5와 6의 회복실험 결과에서 필름의 물리적 노화처리가 소성변형량의 크기를 감소시키는데 기여하고 있음을 잘 볼 수 있다. 완전탄성체의 경우 완전회복특성을 보인다는 점을 고려

할 때 회복실험에서 ε_{H} 의 크기를 증가시키고 ε_{H} 은 감소시키도록 재료 설계하는 것이 고분자 필름의 회복 특성 개선에 바람직하다는 것을 알 수 있다.

Figure 5(A)와 6(A)의 응력완화 데이터로부터 완화시간(λ)을 구하기 위하여 Kolrausch-William-Watts(KWW) 모델과 일 반화된 Maxwell(g-Maxwell) 모델을 적용한 결과를 Figure 8 에 나타내었다. 13 Sigmaplot S/W를 계산에 사용하였고, KWW-

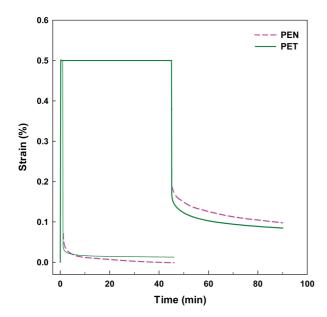


Figure 7. Effect of duration time during stress relaxation test on the relaxation behavior of PET (--) and PEN (\cdots) films.

모델의 β 값은 0.4, Maxwell 모델의 요소의 수(n)는 3으로 고정하였다. Table 1에 제시된 것처럼 두 모델 모두 열처리 시간이 길어질수록 완화시간이 길어지는 경향을 보여주지만, 얻어진 λ 값이 O(10^4) (KWW-모델), O(10^7) (g-Maxwell 모델) 정도로 문헌에 보고된 값과 비교할 때 너무 크며, 4,12 β 와 n을 달리하는 경우에도 큰 차이가 없었다. 고분자의 물리적 노화

Table 1. Relaxation Times of Polyester Films before and after Physical Aging, Determined from KWW-model with β =0.4 and a Generalized Maxwell Model with n=3

| Aging time (h) | λ (min) | | | |
|----------------|---------|----------------------|------------------------|----------------------|
| | PEN^a | | PET^b | |
| | KWW | g-Maxwell | KWW | g-Maxwell |
| 0 | 280 | 4.01×10 ⁶ | 4760 | 13.7×10 ⁶ |
| 5 | 3170 | 16.0×10^6 | 8130 | 20.6×10^{6} |
| 10 | 4940 | 18.3×10^{6} | 7880 | 15.6×10^{6} |
| 24 | 16200 | 21.7×10^{6} | 11700 | 17.7×10^{6} |
| 48 | 11100 | 21.6×10^{6} | 21500 | 22.9×10^{6} |
| 96 | 12100 | 22.3×10^{6} | 21300 | 23.0×10^{6} |

^aAging temperature=100 °C. ^bAging temperature=60 °C.

처리와 완화시간의 정량적인 관계에 대해서, 특히 분자배향이 있는 결정성 고분자 필름의 경우, 관련 연구 결과를 찾아보기 힘들며, 이에 대한 자세한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Figure 9는 물리적 노화처리에 의해 PEN, PET 필름의 순 간굽힘회복률(BR⁺)이 얼마나 개선되는가를 보여주는 사진이 다. PEN의 경우 85 ℃/85%/24 h, PET의 경우는 55 ℃/85%/ 24 h 조건에서 굽힘을 부여하였으며, 사진에 표시된 숫자들은 시편에 가해진 노화처리 조건이다. 예로 100/24는 100 ℃에 서 24 h 노화처리한 시편을 나타낸다. 노화 처리에 의해 필름

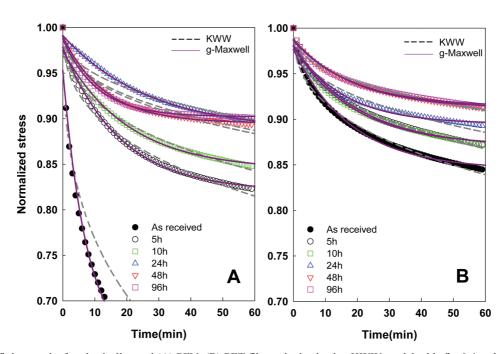


Figure 8. Curve fitting results for physically aged (A) PEN; (B) PET films, obtained using KWW-model with β = 0.4 and a generalized Maxwell model with n=3.

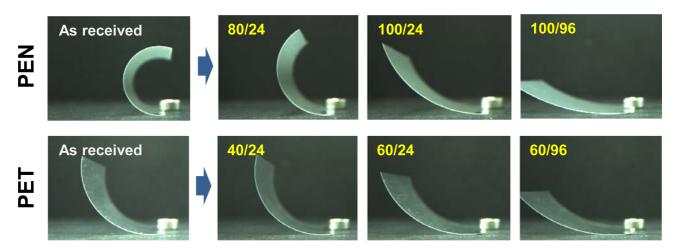


Figure 9. Photographs showing the effect of physical aging on the bending recovery of PEN and PET films.

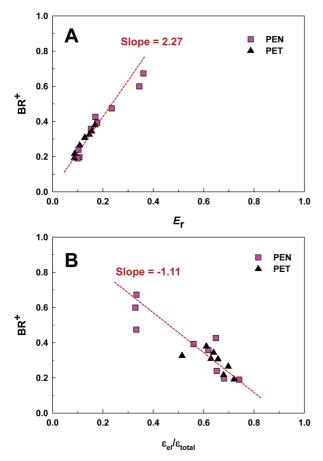


Figure 10. Plots of (A) E_r vs. BR⁺; (B) $\varepsilon_{el}/\varepsilon_{total}$ vs. BR⁺.

의 굽힘회복 특성이 개선되는 것을 잘 볼 수 있으며, 개선 정 도는 처리조건에 의존한다.

영구 굽힘변형은 굽힘을 부여하는 동안 필름 바깥쪽(인장력 작용 부위)과 안쪽(압축력)에서 진행되는 완화거동의 차이때문에 발생한다. 4 일반적으로 고분자의 압축에 의한 완화거

동은 인장에 의한 경우보다 매우 느리게 진행되며, 압축에 의 한 완화거동을 평가하기가 쉽지 않으므로 인장력에 의한 완 화거동과 필름의 굽힘회복 특성간의 관계를 살펴볼 필요가 있다. Figure 10은 Figure 5와 6의 결과로부터 구한 잔류탄성 계수 $(E_r, E_r=1-E_r/E_0=1-\sigma_r/\sigma_0)$ 와 순간탄성회복변형의 비율 (ε_r) $arepsilon_{ ext{total}}$)과 Figure 9 등에서 구한 \mathbf{BR}^+ 값과의 상관관계를 보여준 다. 여기서, E와 E 는 각각 시간 t와 초기 상태에서의 탄성계 수를 나타내며, 따라서 E_c은 변형을 가하는 동안 완화된 탄성 계수의 비율을 나타낸다. 응력완화가 느리게 진행될수록 보 다 작은 E, 값을 지니며, BR+ 값이 감소할수록 굽힘회복 후 필름의 곡률반경은 증가한다. 예상대로 Figure 10을 보면 E 이 작을수록, $\mathcal{E}_{\text{old}}/\mathcal{E}_{\text{total}}$ 이 클수록 \mathbf{BR}^+ 값이 감소하는, 즉 우수 한 굽힘회복 특성이 발현되는 경향을 보인다. 결국, 고분자 필름의 완화거동을 지연시키거나, 고분자 필름의 탄성특성을 증가시키는 것이 굽힘회복 특성 개선에 중요하며, 본 연구에 서 적용한 물리적 노화처리에 의해 고밀도화가 이런 목적에 매우 효과적임을 확인할 수 있다. Greener 등은 고분자 필름 의 E과 BR⁺의 상관관계가 1/2의 기울기를 가질 것으로 예측 한 바 있으나,4 Figure 9A의 결과인 2.27과는 상당한 차이가 있다. 모델의 한계를 고려하더라도 두 값이 차이는 상당히 큰 데, Greener의 모델에서 생략한 압축력에 의한 응력완화가 굽 힘 특성에 미치는 영향과 측정 방법의 차이 등을 고려할 필 요가 있다.

물리적 노화 처리에 의해 PEN, PET 필름의 굽힘회복 특성이 얼마나 개선되는지를 살펴보기 위하여 지금까지의 실험결과를 Figure 11에 요약ㆍ정리하였다. 엔탈피 완화 흡열 피크의 면적인 ΔH_a 값은 노화처리 동안에 발생한 고분자 시슬의 구조 변화량에 비례하므로 노화정도를 나타낸다고 할 수있다. 그러나 ΔH_a 값의 크기는 반복단위의 화학구조에 따라서 달라지므로 동일한 ΔH_a 값이어도 동일한 노화정도를 보이는 것은 아니다. 물리적 노화가 많이 진행되어 ΔH_a 값이

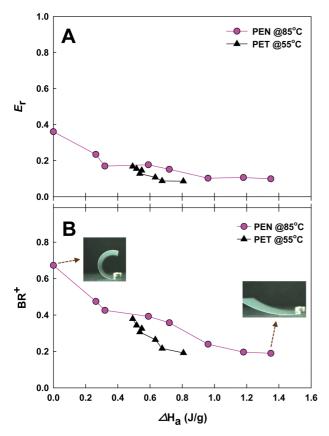


Figure 11. Relationship between the degree of physical aging (ΔH_a) and (A) residual modulus (E_t) ; (B) BR⁺.

증가할수록, 완화속도가 느려져서 E_r 값이 작아지고, 또한 BR^+ 값 역시 감소함을 잘 볼 수 있다. ΔH_a 의 변화에 대한 E_r 과 BR^+ 의 변화 정도는 BR^+ 의 경우가 다소 크다.

결 론

PEN과 PET 필름의 응력완화-회복 특성과 굽힘회복 특성의 상관관계와 물리적 노화처리가 필름의 회복 특성에 어떻게 영향을 주는지 연구하였다. DMA를 이용한 응력완화-회복 실험으로부터 고분자 필름의 잔류탄성계수(E_r)와 순간탄성회복변형 비율(E_t / E_{cotal})을 측정하였다. 완화실험온도가 낮을 수록, 즉, 응력완화가 느리게 진행될수록 E_r 값은 감소하고 E_t / E_{cotal} 값은 증가하였다. E_t 0 이하의 온도에서 물리적 노화처리 시간을 달리하여 완화정도가 다른 시편을 준비하였고, DSC 측정 시 승온과정에서 관찰되는 엔탈피 완화 피크의 면적으로부터 물리적 노화 정도를 결정하였다. 물리적 노화처리한

시편의 경우 필름의 완화속도가 지연되는 경향이 나타났으며, 이에 상응하여 필름의 순간굽힘회복(BR^+) 값은 감소, 즉 굽힘회복 특성이 증가하는 경향을 보였다. E_r 값과 $\mathcal{E}_{el}/\mathcal{E}_{total}$ 값은 BR^+ 값과 좋은 상관관계를 보였으며, BR^+ <0.2인 우수한 굽힘회복 특성을 보이는 소재를 개발하기 위해서는 E_r <0.1 또는 $\mathcal{E}_{el}/\mathcal{E}_{total}$ >0.7인 조건을 만족하여야 함을 확인하였다.

PEN과 PET의 경우 물리적 노화는 각각 100과 60 ℃에서 가장 효과적으로 진행되었고, 우수한 굽힘특성을 얻기 위해서는 해당 온도에서 24시간 이상의 처리 시간이 필요하였다. 이러한 노화처리를 통하여 PEN 필름의 경우 85 ℃/24 h 굽힘 부여조건에서 BR⁺가 0.63에서 0.20으로 굽힘특성이 대폭개선되었다.

감사의 글: 본 연구는 STP-CNU에 의한 삼성디스플레이의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- M.-C. Choi, Y. Kim, and C.-S. Ha, Prog. Polym. Sci., 33, 581 (2008).
- W. A. MacDonald, *J. Mater. Chem.*, **14**, 4 (2004); W. A. MacDonald, M. K. Looney, D. MacKerron, R. Eveson, R. Adam, K. Hashimoto, and K. Rakos, *J. SID*, **15/12**, 1075 (2007).
- 3. G. H. Kim and Y. H. Song, *Electronics and telecommunications trends*, **23**, 111 (2008).
- J. Greener, A. H. Tsou, K. C. Ng, and W. A. Chen, *J. Polym. Sci.*, Part B: Polym. Phys., 29, 843 (1991).
- J. Greener and J. R. Gillmor, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 39, 1957 (2001).
- J. M. Hutchinson, Prog. Polym. Sci., 20, 703 (1995); L. C. E. Struik, Polym. Eng. Sci., 17, 165 (1977).
- C. G. Robertson, J. E. Monat, and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci.*, Part B: Polym. Phys., 37, 1931 (1999).
- B. Hu, R. M. Ottenbrite, and J. A. Siddiqui, "Biaxially Oriented Poly(Ethylene 2,6-Naphthalene) Films: Manufacture, Properties and Commercial Applications", in *Modern Polyesters*, J. Scheirs and T. E. Long, Editors, Wiley, Chichester, Chap 10 (2003).
- 9. B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer, Berlin, p 610 (2005).
- M. L. Cerrada and G. B. McKenna, *Macromolecules*, 33, 3065 (2000).
- S. Vleeshouwers, A. M. Jamieson, and S. Simha, *Polym. Eng. Sci.*, 29, 662 (1989).
- 12. J. R. Gillmor and J. Greener, J. Plast. Film Sheet, 17, 211 (2001).
- 13. C. Friedrich, Rheol. Acta, 30, 151 (1991).