

무색투명 폴리(에스터 이미드) 합성 및 PET 블렌드: 열적-기계적 성질 및 광학 투명도

양우재 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2015년 11월 23일 접수, 2016년 1월 8일 수정, 2016년 1월 11일 채택)

Syntheses of Colorless and Transparent Poly(ester imide)s and Their PET Blends: Thermo-Mechanical Properties and Optical Transparency

Woo-Jae Yang and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

(Received November 23, 2015; Revised January 8, 2016; Accepted January 11, 2016)

초록: Trimellitic anhydride chloride와 1,4-butanediol을 이용하여 1,2,4-benzenetricarboxylic acid 1,4-anhydride butylene ester(BCAB)를 새롭게 합성하였다. 합성된 BCAB와 6가지의 서로 다른 디아민(diamine)들을 이용하여 전구체 poly(amic acid)(PAA)를 합성한 후, 열적 이미드화 반응을 통해 에스터 구조를 가지는 폴리(에스터 이미드)(poly(ester imide), PEI) 필름을 얻었다. 디아민 중 2,2'-bis(trifluoromethyl) benzidine(TFB)를 이용하여 합성된 PEI와 다양한 함량의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(poly(ethylene terephthalate) PET)를 용액 블렌딩 방법을 이용하여 블렌드를 제조하였다. 얻어진 PEI 블렌드들은 열 압축 성형기를 이용하여 필름 형태로 제조하였으며 PET의 함량에 따른 물성을 조사하였다. PET/PEI 블렌드 필름은 상용성(compatibility)이 낮았으며, PET의 함량이 증가할수록 PEI 블렌드 필름의 광학 투명성은 증가하였지만, 열적-기계적 성질은 오히려 감소하였다.

Abstract: 1,2,4-Benzenetricarboxylic acid-1,4-anhydride butylene ester (BCAB) was synthesized from trimellitic anhydride chloride and 1,4-butanediol. The synthesized BCAB was reacted with six different diamines to produce poly(amic acid)s (PAAs), which were cyclized to yield polyimides (PIs) containing ester linkages using the thermal imidization method. Various poly(ester imide)s (PEIs) were synthesized from structurally different aromatic diamines. The PEI containing 2,2'-bis(trifluoromethyl) benzidine (TFB) was blended with various concentrations of poly(ethylene terephthalate) (PET) using the solution blending method. To investigate the properties of the blends, they were processed into films using a hot press. In the PEI/PET blends, PET was not compatible with the PEI at the tested concentrations. The addition of PET improved the optical transparency of the PEI hybrid films, but resulted in the deterioration of their thermomechanical properties.

Keywords: colorless and transparent poly(ester imide), PET, blend, thermomechanical properties, optical transparency.

서론

전자 재료는 점차 기기의 고성능화, 소형, 경량화, 고집적화 등의 요구에 대응해 고분자 재료들의 사용이 증가하고 있다. 기존의 실리콘/유리 기반의 전자재료에 비해서 고분자의 경우에는 얇으면서 가볍고 깨지지 않는 새로운 특성들을 가지지만, 전자재료에 사용되기 위해서는 광학적 투명도와 균일도가 요구되며 전자기기의 공정의 특징인 고온 공정에서

견디기 위해 높은 유리 전이온도(glass transition temperature, T_g)가 요구된다. 또한 다양한 세정 공정에서의 화학 용제에 대한 내화학성 등도 함께 요구된다. 그러나 실제 환경에서 적용되어 이용하는 경우에는 노출 환경에 따라 태양의 자외선, 온도, 수분의 극한적 변화, 방전, 염분 등에 의해 화학적 물리적 변형을 유발시켜 안정성을 요구하는 제반 특성에 문제를 발생시켜 성능저하를 초래하기도 한다.¹⁻⁶ 전자 재료로 사용 가능한 고분자 재료로는 poly(ethylene terephthalate)(PET), poly(ethylene naphthalate)(PEN), polycarbonate(PC), poly(ether sulfone)(PES), polyimide(PI), polyarylate 등이 있다.

엔지니어링 고분자 중 PET는 이미 잘 알려진 대로 열가소성 플라스틱이며 결정성이 크고 높은 연화점을 가지며, 강도,

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: changjinhae@hanmail.net

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

내약품성, 내후성, 내열성 및 전기절연성 등이 우수하다. 또한 PET 필름은 가벼우면서도 동시에 우수한 광학 투명성 등의 장점을 지니고 있다. 그러나 PET는 분자 사슬이 가지고 있는 에스테르 결합으로 인해, 성형된 제품을 높은 온도와 장시간 동안 산과 알칼리 처리하면 변화되기 쉽다. 또한 PET 필름은 가수분해가 쉽고, 미반응 올리고머가 많으며 낮은 T_g 를 갖는 단점들이 있다. 특히 PET가 가지는 낮은 T_g 는 고온에서의 변형으로 인해 전자재료용 디바이스를 만드는데 어려움이 따른다.⁷⁻¹⁰

PI는 최초에 미 항공 우주국에 의해 개발되었으며 최근 여러 분야에서 용도가 점차 확대되고 있다. 그러나 분자 구조적으로 방향족 고리와 이미드기를 동시에 가지고 있어 용점이 높고 용해도가 좋지 않은 등 가공성이 좋지 않으므로 그 응용 범위가 상당히 제한되어 왔다. 특히, 반도체 공정의 소자 공정에서 PI는 화학적, 열적, 절연성 그리고 기관과의 접착성 등의 장점이 있어 많이 이용되었으나 사진 식각 공정에서 레지스트 패턴을 마스크로 에칭(etching) 작업 시에 PI가 가지는 불용성으로 인해 에칭제에 용해성이 떨어져 미세 패턴 형성이 어려운 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 PI에 에테르기, 설펜기, 에스테르기 등을 도입하는 연구가 많이 진행되어 왔다. 그 중 PI의 고 내열성과 폴리에스테르의 유연성을 결합한 폴리에스테리미드(poly(ester imide), PEI)는 고 내열 절연 코팅제의 용도로 개발되어 사용되고 있다.¹¹⁻¹⁴

본 연구에서는 높은 가공 온도 및 높은 광학 투명도를 가지는 PEI를 합성하여 PET와 블렌드하였다. PET와 섞임성 및 상용성을 높이기 위해 PET 구조에 포함된 에스테르 구조를 가지는 새로운 무수물 단량체인 1,2,4-benzenetricarboxylic acid 1,4-anhydride butylene ester(BCAB)를 합성하고 다양한 디아민을 이용하여 무색 투명한(colorless and transparent) PEI를 합성하였다. 합성된 여러 가지 PEI 중에서 일반적으로 무색투명 PI 합성에 자주 사용되고, 열적 및 광학적 특성이 우수한 2,2'-bis(trifluoromethyl)-benzidine(TFB) 단량체를 이용해서 합성한 PEI를 선택해 PET와 용액 블렌딩 방법을 이용하여 PET/PEI 블렌드를 제조하였다. 제조된 PEI 블렌드 필름으로 PET 함량 변화에 따른 열적-기계적 성질, 및 광학 투명도들을 서로 비교하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 무수물 합성에 사용된 1,4-butanediol은 Yakuri(Kyoto, Japan)사에서 구입하여 사용하였고 trimellitic anhydride chloride와 아민 단량체인 *m*-xylylenediamine(*m*-XDA), *p*-xylylenediamine(*p*-XDA), bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone(*m*-BAPS), bis(3-aminophenyl) sulfone(*m*-APS), 그리고 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine(TFB) 등의 모든 시약은 TCI(Tokyo, Japan)사에서 구매하였다. *N,N'*-[2,2'-bis

(trifluoromethyl)-2,2'-biphenylene]bis(4-aminobenzamide) (*m*-TFAB)는 본 실험실에서 직접 합성하여 사용하였다.¹⁵ 용매로 사용한 *N,N'*-dimethylacetamide(DMAc)와 pyridine은 Junsei(Tokyo, Japan)사로부터 구입하여 molecular sieve(4 Å)를 사용하여 수분을 제거한 후에 사용하였다. 또한 tetrahydrofuran(THF)과 1,4-dioxane은 Junsei(Tokyo, Japan)사로부터 구매하였으며 1,1,2,2-tetrachloroethane(TCE)와 phenol은 (주)대정화금(Daejeon, Korea)에서 구매하였지만 특별한 정제는 거치지 않고 그대로 사용하였다. PET는 (주)코오롱(Yongin, Korea)으로부터 공급받았다.

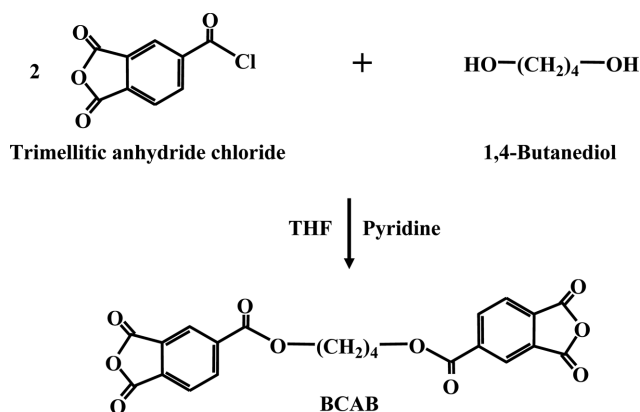
단량체 합성. 본 연구에서 사용된 에스테르 그룹을 갖는 무수물인 BCAB는 실험실에서 직접 합성하였다. 자세한 BCAB 합성 방법은 다음과 같다. 우선 250 mL 삼구 플라스크에 1,4-butanediol 3.6048 g(4×10^{-2} mol)과 THF 10 mL를 넣은 후에 섞는다. 동시에 250 mL 비이커에 trimellitic anhydride chloride 16.8456 g(8×10^{-2} mol)과 THF 30 mL를 넣고 잘 섞은 후 이미 만들어진 1,4-butanediol 용액에 천천히 떨어뜨려준다. 촉매로 pyridine 16 mL를 첨가하고 0 °C에서 2시간, 실온에서 12시간 동안 섞는다. 합성이 완료된 용액은 감압을 통해 침전물을 걸러 분말(powder)을 얻었으며 그 분말을 다시 1 L의 증류수에 넣어 세척하였다. 이러한 과정을 2차례 반복한 후, 세척이 완료된 분말을 걸러 160 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시킨다. 건조가 완료되면 500 mL 삼구 플라스크에 재결정 기구를 설치한 후 110 °C에서 분말을 플라스크에 소량으로 넣으면서 용매 1,4-dioxane과 번갈아 넣어 과 포화 용액을 만들어 준다. 용액이 충분히 투명해지면 상온에서 30분 동안 식힌 후에 급속 냉각을 시켜준다. 냉각이 완료되면 상온에서 녹인 후 침전물을 걸러 170 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 다시 건조시킨다. 최종적으로 흰색의 분말이 얻어지며 수득률은 85%였다. BCAB의 합성 과정을 Scheme 1에 보였다.

Poly(amic acid)(PAA) 합성 및 PEI 필름 제조. 본 연구에 사용된 PEI의 단량체 구조들을 Scheme 2에 나타내었다. 디아민 6가지에 무수물인 BCAB를 각각 반응하여 시료 A-F까지 모두 6가지의 PEI를 각각 합성하였으며(Scheme 2 참조) PAA 합성 조건과 열적 이미드화 과정을 통해 얻은 PEI의 반응 조건을 Table 1에 보였다. 모든 조성의 합성 과정은 동일하므로, 무색투명 PI에 자주 사용되는 단량체인 TFB가 사용된 시료 E의 합성 방법만 설명하겠다.

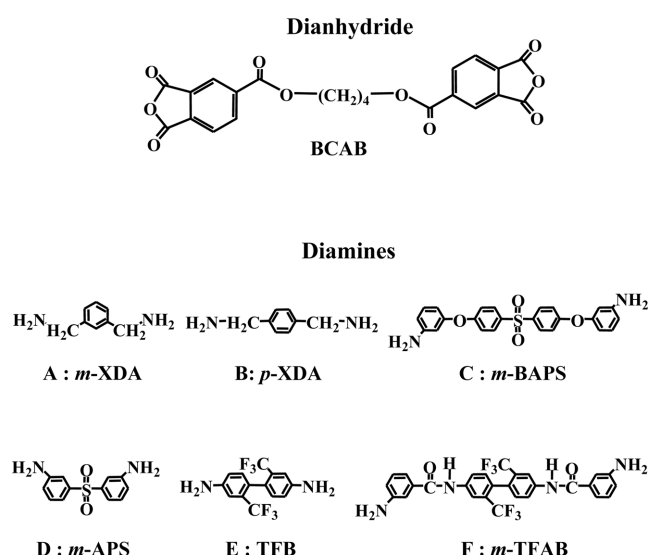
BCAB와 TFB를 이용한 폴리아믹산인 PAA의 합성법은 다음과 같다. TFB 0.84 g(2.62×10^{-3} mol)과 DMAc(4 mL)를 시료 병에 넣고 0 °C에서 30분간 섞었다. 이 용액에 BCAB

Table 1. Heat Treatment Conditions of PEI Films

Sample	Temperature (°C)/Time (h)/Pressure (torr)
PAA	0/1/760 → 25/18/760 → 50/1/1 → 70/1/1
PEI	120/1/760 → 250/1/760



Scheme 1. Synthetic route of 1,2,4-benzenetricarboxylic acid 1,4-anhydride butylene ester (BCAB).



Scheme 2. Chemical structures and abbreviations of monomers.

1.15 g(2.62×10^{-3} mol)와 DMAc(4 mL)의 혼합물을 첨가하여 30분을 더 섞어주고, 이후 실온에서 18시간 더 강하게 섞어 주었다. 이 때 PAA의 고형분은 약 25 wt%를 유지하였다. 얻어진 PAA 용액은 유리판 위에 캐스팅한 후에 진공오븐에 넣어 50 °C에서 1시간, 70 °C에서 1시간 동안 DMAc를 제거하면서 PAA를 안정화시켰다. 이후 질소를 주입한 후에 120 °C에서 1시간, 250 °C에서 1시간 동안 열처리를 통해 최종 PEsI를 합성하였다. PEsI의 자세한 합성 조건을 역시 Table 1에 보였다.¹⁶

용액 블렌딩. 여러 가지 블렌드 중 50 wt% PET를 포함한 PEsI 블렌드의 방법을 설명하겠다. PET와 PEsI 각각 2 g씩을 100 °C의 TCE/phenol(50/50 wt%) 혼합 용매(80 mL)에 동시에 녹인다. 이 때 용액 중 뭉침을 방지하기 위해서 용액을 5 wt% 이하의 농도로 묽게 하였다. 완전히 녹인 후에 24시간 동안 교반기를 사용해 격렬하게 섞어 주었다. 그런 후 블렌

딩된 용액을 methanol에 천천히 떨어뜨려 생성된 침전물을 2 시간씩 2회에 걸쳐 세척을 하였다. 다음에 침전물을 걸러 80 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다. PEsI에 투입된 PET의 함량은 각각 0(pure PEsI), 25, 50, 75 그리고 100 wt%(pure PET) 등으로 모두 5가지 시료를 얻었다.^{17,18}

PET/PEsI 필름 제조. 블렌딩 과정을 통해 얻은 고체 시료는 열 압축 성형기를 이용해서 270 °C에서 0, 5, 그리고 10 MPa으로 순차적으로 압력을 증가시키면서 필름을 제조하였다.

특성조사. 합성된 무수물의 합성 여부를 확인하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)(Thermo scientific, Nicolet-6700)와 핵자기 공명 분광기(nuclear magnetic resonance, NMR)(BRUKER, AVANCE III 400)를 함께 사용하여 측정하였으며, NMR 용매로 dimethyl sulfoxide- d_6 를 사용하였다. 제조된 필름의 열적 성질을 조사하기 위해 시차주사 열량계(differential scanning calorimetry, DSC)(NETZSCH DSC 200F3)와 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)(TA instrument, TA Q-502)를 이용하였으며, 승온 속도는 20 °C/min으로 질소분위기 하에서 측정을 실시하였으며 시차주사 열량계는 1차와 2차 가열 모두 20~300 °C까지 실시하였다.

광학적 특성 중 색차계(spectrophotometer)(KONICA MINOLTA, CM-3600D)로 황색지수(yellow index, YI)를 측정하였으며, 동일한 시료를 가지고 자외선 분광광도계(UV-vis. spectrometer)(MECASYS, OPTIZEN-3220)를 사용하여 cut-off wavelength(λ_0) 및 200~800 nm 영역에서의 광 투과도를 측정하였다. 산소 투과성을 알아보기 위해서 산소 투과도 측정기(oxygen transmission rate tester, O₂TR)(MOCON, OX-TRAN Model 2/61)를 사용하였다.

필름의 단면을 관찰하기 위하여 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에 넣고 급랭시켜 분절시킨 후 전계 방사형 주사 전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)(JEOL, JSM-6500F)으로 측정하였다. 기계적 인장특성을 조사하기 위해 만능인장 시험기(universal tensile machine, UTM)(SHIMADZU JP/AG-50KNX)를 사용하여 샘플을 5 mm/min의 crosshead 속도로 측정을 하였으며, 10회 이상의 측정 후 최소값과 최대값을 제외한 평균값으로 결과 값을 얻었다.

결과 및 토론

BCAB의 구조확인. 합성된 BCAB의 FTIR 결과를 Figure 1에 보였다. Figure 1에서 BCAB의 sp^2 C-H와 sp^3 C-H 피크는 각각 3103 및 2963 cm^{-1} 에서 나타났으며 C=C 방향족 벤젠 피크는 1400~1700 cm^{-1} 에서 나타났다. C=O 피크는 1778 cm^{-1} 에서 나타나며 C-O 피크는 1236 cm^{-1} 에서 나타남을

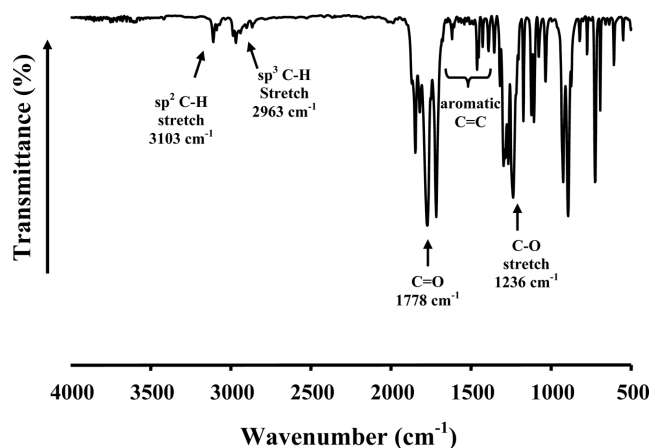
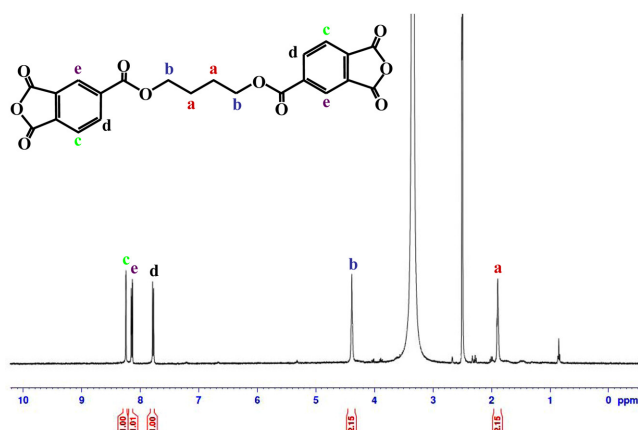


Figure 1. FTIR spectrum of BCAB.

Figure 2. ¹H NMR spectrum of BCAB.

확인할 수 있었다. BCAB의 ¹H NMR 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. 페닐기에 있는 양성자의 공명피크는 7.5-8.5 ppm 사이에서 나타났으며 알킬기의 양성자 피크는 1-2, 4-5 ppm 범위에서 각각 나타났다. 알킬기의 주변에 따라 에스터 그룹 가까이의 알킬기의 양성자 피크는 4-5 ppm 범위에서 나타났으며 알킬기 사이의 양성자 피크는 1-2 ppm에서 나타났다. 또한 각 피크의 적분비가 모두 일치함도 확인하였다.^{19,20}

PEsI 필름의 열적 특성. DSC에 의한 열적 성질 측정 결과 값을 Table 2에 정리하였다. 무수물 BCAB가 가지는 알킬 사슬로 인해 전체적으로 낮은 T_g 값을 나타내었으며 A에서 F까지 모두 6종류 PEsI의 T_g 값이 각각 123-215 °C 사이에서 나타났다. A와 B 구조는 메틸렌 연결 구조가 포함되어 다른 구조들에 비해 상대적으로 사슬의 움직임이 자유로워 낮은 T_g 값을 나타냈으며 B 구조의 경우 파라(*para*-) 치환 구조로 A 구조의 메타(*meta*-) 치환 구조보다 더 높은 T_g 값을 가졌다. C 구조는 설펜이 도입된 구조로 강직한 구조를 가졌으나 약 120° 굽은 구조와 2개의 에테르 그룹 때문에 비교적 낮은

Table 2. Thermal Properties of PEsI Films with Various Diamines

Diamines in PEsI	T_g (°C)	T_d^{ia} (°C)	wt_R^{600b}
A	123	366	33
B	140	370	34
C	155	374	58
D	163	360	57
E	172	367	55
F	215	365	50

^aInitial decomposition temperature at 2% weight loss. ^bWeight residue at 600 °C.

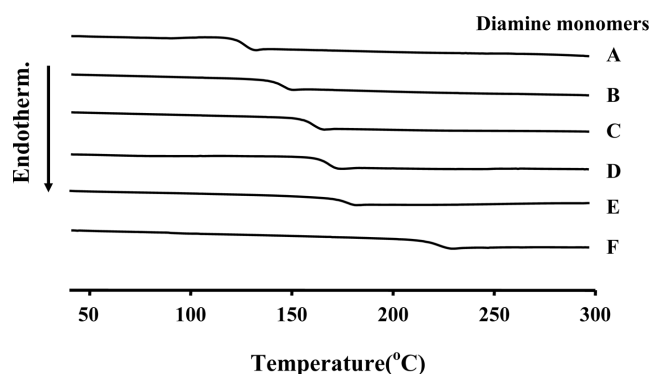


Figure 3. DSC thermograms of PEsI films with various diamines.

T_g 값이 나타났다. D 구조는 C 구조와 유사한 구조를 가지고 있지만 C 구조와 달리 에테르 그룹이 존재하지 않아 분자 내에 움직임이 자유롭지 않아 상대적으로 높은 T_g 값을 가졌다. E 구조는 부피가 큰 -CF₃ 구조가 도입되어 분자사슬의 움직임을 방해하여 높은 T_g 값을 나타냈다. F 구조는 E 구조와 유사한 구조를 가지며 분자간 수소결합이 가능한 아미드(amide) 결합의 존재로 인해 가장 높은 T_g 값을 나타내었다. 합성된 6가지 PEsI의 DSC 가열 그래프를 Figure 3에 보였다.²¹

TGA에 의한 열 분석 결과값을 역시 Table 2에 나타내었다. 열 안정성을 나타내는 초기 2% 손실 값(initial decomposition temperature, T_d^i)은 모든 조성에서 360 °C 이상의 높은 값을 보였다. A-F의 모든 6종류 PEsI의 T_d^i 값은 360-374 °C 사이로 근소한 차이를 보였는데, 이는 고온에서 방향족 단량체와 달리 지방족 단량체가 초기에 상대적으로 저온에서 분해가 시작되기 때문에 공통으로 사용된 무수물인 BCAB의 메틸렌기를 포함하는 단량체가 먼저 분해되기 시작하면서 결과적으로 6종류 PEsI의 T_d^i 값이 모두 비슷한 값을 나타내었다. 전체적으로 초기 분해는 360 °C 이후에 시작되고 약 510 °C에서 다시 급격히 분해가 일어나 2단계로 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 앞서 설명한 것과 동일하게 메틸렌기가 분해되면서 360 °C 이후에 급격히 분해가 일

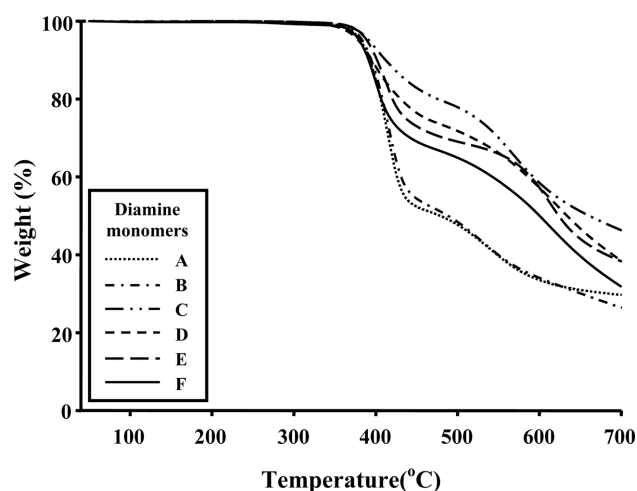


Figure 4. TGA thermograms of PEI films with various diamines.

어났으며 메틸렌기를 함유한 A와 B의 구조가 중량 감소의 폭이 상대적으로 큰 것으로 인해 확인할 수 있다. 그 이후에 중량 감소가 일어나는 것은 그 외 함유된 설펜기, 에테르기, 에스테르기의 분해가 일어나면서 다시 한번 급격히 중량 감소가 나타나기 때문이다. 600 °C에서의 잔유량(w_{R}^{600})은 대개 50~58% 였지만, 유독 A와 B 구조가 다른 구조들에 비해 상대적으로 낮은 값(33~34%)을 나타내는 이유는 고분자의 반복단위 내에 보다 높은 온도에서 타르(char)가 형성되는 벤젠 함량이 상대적으로 적기 때문이다. Figure 4에 TGA를 이용해서 얻은 각 시료의 열 안정성에 대한 결과를 보였다.²²

PEI 필름의 광학 특성. 제조된 PEI 필름은 균일한 조건에서 측정을 위해 모든 필름의 두께는 24-26 μm 으로 일정하게 제조하였고, 구조에 따른 UV-vis. 및 YI를 측정하여 그 결과 값을 Table 3에 정리하였다. 제조된 PEI 필름 A-F의 모든 구조에서 초기 투과도 값인 λ_0 값이 모두 360 nm 이하였으며, 가시광선 영역인 400-800 nm 이전에서 빛의 투과가 이미 시작됨을 알 수 있었다. 550 nm에서의 투과율은 모든 구조에서 89-90%로 매우 우수한 광학적 성질을 나타내었다

Table 3. Optical Properties of PEI Films with Various Diamines

Diamines in PEI	Film thickness (μm)	λ_0^a (nm)	550 nm ^{trans.} (%)	Y.I. ^b
A	25	329	89	1.05
B	24	331	90	0.82
C	25	347	89	3.51
D	26	352	89	2.48
E	25	354	90	1.84
F	25	351	89	3.06

^aCut off wavelength. ^bYellow index.

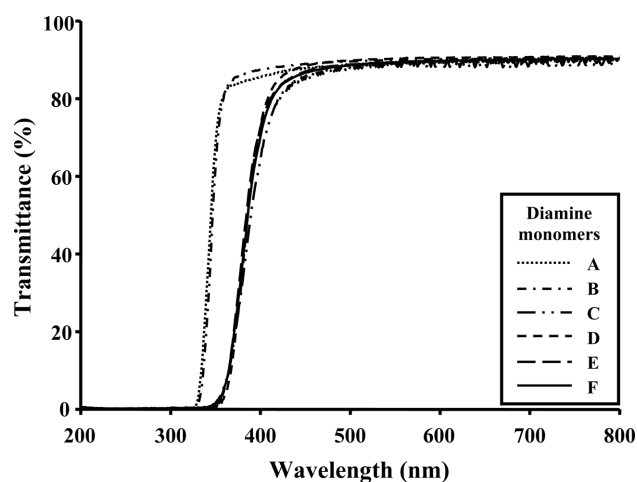


Figure 5. UV-vis. transmittances of PEI films with various diamines.

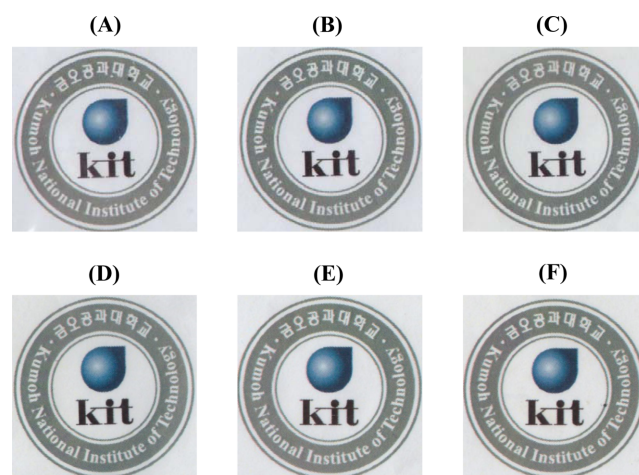


Figure 6. Photographs of PEI films with various diamines.

(Figure 5 참조).

색차계를 이용하여 측정한 황색 지수를 나타내는 YI 값을 역시 Table 3에 보였다. 6 종류의 A-F 구조에서 YI 값은 모두 4.0 이하를 나타내었다. YI 값은 charge transfer complex (CT-complex)의²³ 큰 영향을 받게 되는데 A와 B의 구조는 메틸렌의 도입으로 인해 CT-complex 형성을 막아 각각 1.05와 0.82의 값으로 매우 낮은 값을 나타내었다. 참고로, 완전 무색 투명한 PMMA 필름의 경우 YI는 1.06이다.²⁴ E 구조는 주사슬에 강한 전자 끌개인 $-\text{CF}_3$ 그룹으로 인해 π 전자의 이동을 어렵게 하여 YI=1.84로 A와 B 구조 다음으로 낮은 값을 가졌다. D 구조는 굵은 구조에 설펜이 도입된 구조로 2.48의 수치를 나타내었다. C와 F 구조의 경우 굵은 구조를 가지며 C의 경우는 에테르 그룹과 설펜이 도입된 구조이며 F는 강한 전자 끌개인 $-\text{CF}_3$ 그룹을 갖고 있음에도 불구하고 두 구조 모두 다른 구조에 비해 상대적으로 많은 방향족 구조를

가져 CT-complex 형성이 용이하여 다소 높은 3.51 및 3.06의 YI 값이 나타났다. 비록 YI 값이 디아민의 종류에 따라 0.82~3.51까지 다양하였으나 Figure 6에 보인 실제 제조된 PEsl 필름의 사진을 보면, 모두 무색 투명하였고, 육안으로 무색 투명한 정도의 구별이 매우 어려웠으며 제조된 필름을 통해서 글씨나 로고를 보는 데에도 전혀 어려움이 없었다.

PET/PEsl 블렌드 필름의 열적 특성. PET/PEsl 블렌드 필름의 DSC 에 의한 열적 특성 결과들은 Table 4에 나타내었다. 순수한 PEsl 필름의 T_g 는 172 °C이며 용융전이온도(melt transition temperature, T_m)는 나타나지 않았고, 순수한 PET 필름의 경우에 T_g 는 75 °C이며 T_m 은 250 °C의 값을 보였다. PEsl 에 대해 PET를 25~75 wt%로 블렌딩한 PET/PEsl 블렌드 필름에서 T_g 는 PET의 함량이 증가할수록 서서히 일정하게 감소하여 86-129 °C 범위의 값을 보였다. PET/PEsl 블렌드 필름들이 하나의 T_g 값을 가지는 것으로 보아 PEsl와 PET의 블렌드가 섞임성이 좋은 계(miscible system)임을 알 수 있었다(Figure 7 참조).^{25,26} 하지만, 이 결과만으로는 섞임성을 속단하기 어려워 후에 전자현미경을 이용한 결과로 다시 설명하겠다.

Figure 7에 나타낸 DSC의 그래프는 이차 가열(2nd heating)로 측정된 결과값이다. 이차 가열 시의 결정화 온도(crystallization temperature, T_c)는 75 wt% PET가 포함된 PEsl 블렌드의 T_c 피크가(174 °C) 순수 PET(156 °C) 보다 더 높게 나타났으며 그에 따른 75 wt% PET와 순수한 PET 필름의 ΔH_c 는 각각 28.9 및 6.0 J/g를 보여주었다. 순수한 PET와 75 wt% PET가 포함된 PEsl 블렌드의 T_m 은 각각 250 및 245 °C를 보였으며 그에 따른 ΔH_m 들 역시 45.6과 33.3 J/g으로 나타났다. 이 결과는 75 wt% PET 경우에는 순수한 PET에 비해 비 결정성 PEsl의 함량이 25 wt% 포함되었기 때문에 T_m 피크가 더 작은 면적을 나타낸다. 하지만, 0-50 wt% PET 성분까지는 비 결정성의 PEsl 함량이 많아 T_m 이 나타나지 않았다.

TGA에 대한 열 분석 결과 값을 Table 4에 정리하였고 그 결과로 얻은 TGA 그래프를 Figure 8에 나타냈다. 순수한 PEsl 필름의 경우 T_d 는 367 °C이었으며 순수한 PET 필름의 경우 379 °C로 더 높은 값을 나타냈다. 이러한 현상은 순수한 PEsl

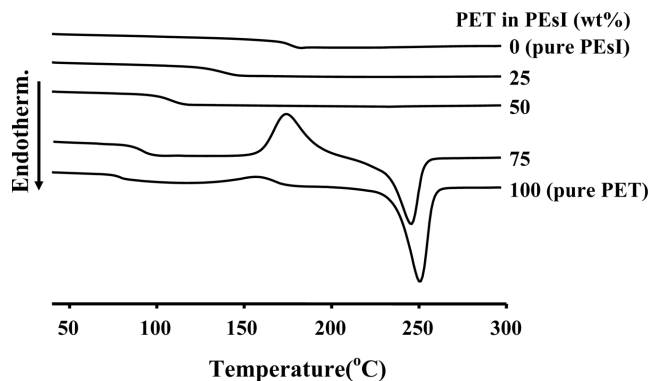


Figure 7. DSC thermograms of PEsl blends with various PET contents.

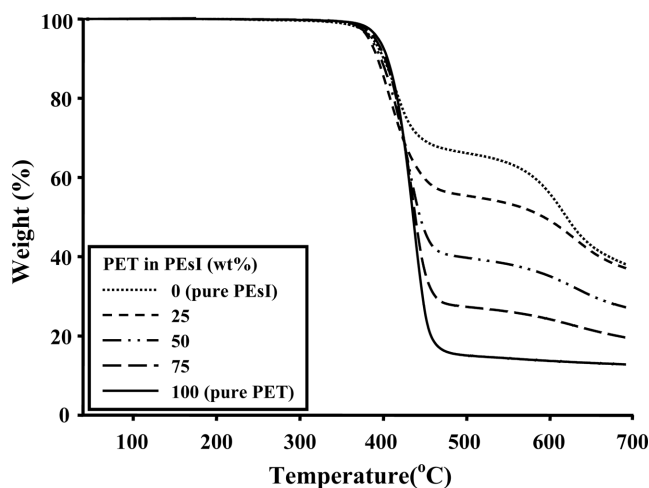


Figure 8. TGA thermograms of PEsl blends with various PET contents.

필름의 구조에서 BCAB의 알킬 부분이 먼저 분해되기 시작하면서 PET 보다 더 낮은 T_d 값이 나타나기 때문이다. PET/PEsl 블렌드 필름의 경우 T_d 값이 370-375 °C로 큰 차이가 없었으며 순수한 PEsl 필름과 순수한 PET 필름의 T_d 값의 사이에서 블렌드의 모든 값이 나타났으며 PET의 함량이 증

Table 4. Thermal Properties of PEsl Blend Films with Various PET Contents

PET in PEsl (wt%)	T_g (°C)	T_c^a (°C)	ΔH_c^b (J/g)	T_m^c (°C)	ΔH_m^d (J/g)	T_d^e (°C)	wt_R^{600f} (%)	O_2TR^g (cc/m ² /day)
0 (pure PEsl)	172	N.O. ^h	N.O.	N.O.	N.O.	367	55	118
25	129	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	370	49	114
50	100	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	369	35	76
75	86	174	28.9	245	33.3	375	24	51
100 (pure PET)	75	156	6.0	250	45.6	379	13	44

^aMinimum point in exothermic curve. ^bExothermic enthalpy. ^cMinimum point in endothermic curve. ^dEndothermic enthalpy. ^eInitial decomposition temperature at 2% weight loss. ^fWeight residue at 600 °C. ^gOxygen transmission rate. ^hNot observed.

가할수록 근소하게 T_d^i 값이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 w_{R}^{600} 은 PET의 함량이 증가할수록 잔류량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 PET가 PEI보다 사슬 내에 존재하는 벤젠의 함량이 상대적으로 적기 때문에 나타난다.^{27,28}

PET/PEI 블렌드 필름의 산소 차단성. 고분자 필름의 기체 투과도에는 기체 확산(diffusion) 속도 및 기체 용해도(solubility) 등 여러 복합적 요소들이 많이 작용한다. 그 밖에도 사슬 내의 공은 구조와 사슬간의 상호작용으로 인한 결정성 또는 고분자 사슬과 기체간의 상호작용에 영향을 받는다. 결정성 구조는 비결정성 구조보다 기체 확산 경로가 길어 기체 차단성이 우수해지며 고분자 사슬 내에 기체와의 상호작용이 가능한 구조가 도입되어있을 경우 기체의 확산 속도를 늦추어 기체 차단성이 우수해진다.²⁹ 산소 투과도 측정기를 사용한 O_2 TR의 측정 결과 값을 역시 Table 4에 정리하였다. 순수한 PEI 필름의 경우 디아민으로 TFB를 사용해 공은 직선 구조로 되어있지만 주 사슬에 덩치가 큰 $-CF_3$ 가 치환되어 있고, 비페닐(biphenyl)의 두 개의 벤젠이 같은 평면 구조가 아닌 구조적 특징으로 인해 곧고 견고한 구조의 방해 요인으로 작용해 결정 성질이 상대적으로 감소하여 $118 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 의 결과 값이 나타났다.³⁰ 순수한 PET 필름의 경우에는 $44 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 값으로 순수한 PEI 필름보다 상대적으로 매우 낮은 값을 나타냈으며, PET/PEI 블렌드 필름에서는 PET의 함량이 증가할수록 차단성이 증가하여 114에서 $51 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 로 투과도가 점점 감소함을 알 수 있었다.

PET/PEI 블렌드 필름의 광학 특성. PET/PEI 블렌드 필름들의 광학 특성을 비교하기 위해서 필름의 두께는 대략 25–29 μm 으로 균일하게 제조하였다. PET/PEI 블렌드 필름의 PET 함량에 따른 UV-vis. 결과와 YI 값을 Table 5에 나타내었다. 순수한 PEI 필름의 λ_0 는 354 nm로 가장 높은 값을 가졌으며, 순수한 PET 필름의 λ_0 는 307 nm로 가장 작은 값을 보였다. PET/PEI 블렌드 필름의 경우 그 사이 값인 318–343 nm의 값을 나타내었으며, PET의 함량이 증가할수록 서서히 감소하였다. 550 nm에서의 투과율은 모든 PET/PEI 블렌드 필름이 거의 90% 정도의 매우 높은 값을 나타내었으며 UV-vis.의 결과 값을 Figure 9에 보였다.

Table 5. Optical Properties of PEI Blend Films with Various PET Contents

PET in PEI (wt%)	Film thickness (μm)	λ_0^a	550 nm ^{trans}	Y.I. ^b
0 (pure PEI)	25	354	90	1.84
25	29	343	89	1.91
50	26	324	89	1.59
75	27	318	90	1.12
100 (pure PET)	25	307	90	0.30

^aCut off wavelength. ^bYellow index.

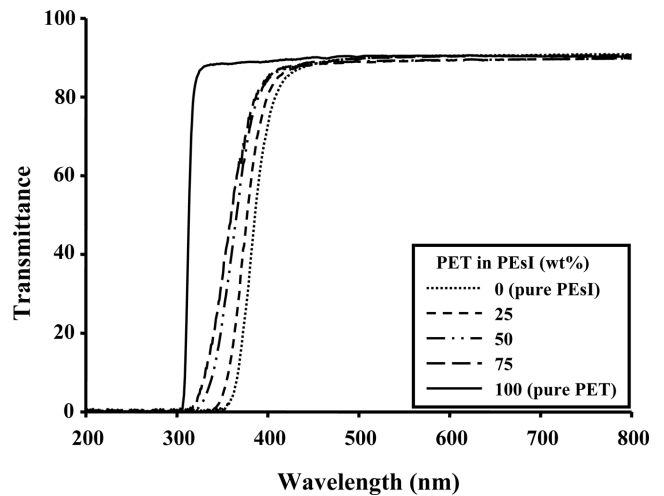


Figure 9. UV-vis. transmittances of PEI blends with various PET contents.

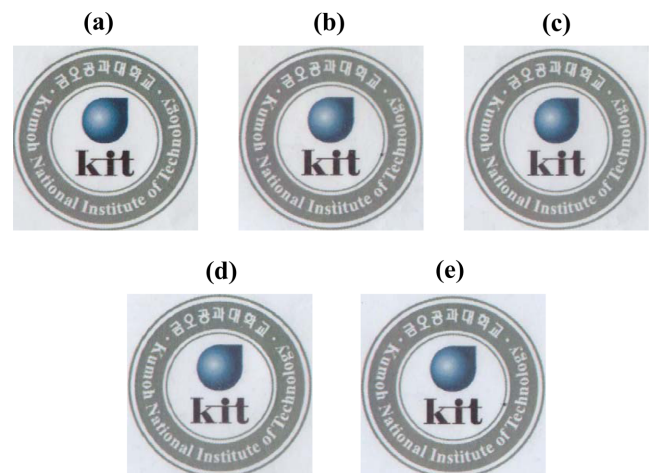


Figure 10. Photographs of PEI blends containing (a) 0 (pure PEI); (b) 25; (c) 50; (d) 75; (e) 100 wt% (pure PET) PET content.

황색 지수의 경우에는 순수한 PEI 및 PET 필름 YI 값이 1.84 및 0.30으로 거의 무색에 가까운 값을 보였다. PEI 중 PET가 25에서 75 무게% 블렌드된 필름의 경우 YI 값은 각각 1.91에서 1.12로 서서히 감소하였다. 이 결과로부터, 무색투명한 PET 필름의 성질로 인해 PET의 함량이 증가할수록 PEI 블렌드 필름의 YI 값이 감소함을 알 수 있었다.

실제 제조된 PET/PEI 블렌드 필름의 사진을 Figure 10에 보였다. Figure 10에서 보이는 바와 같이 필름의 색상 강도의 차이도 전혀 없었고 제조된 필름을 통해 글씨를 보는 데에도 별 어려움이 없었다.

PET/PEI 블렌드 필름의 모폴로지. PET/PEI 블렌드 필름의 파단면을 확인하기 위해 SEM 이미지를 얻었으며 그 결과를 Figure 11에 나타내었다. Figure 11의 (a)와 (e)는 각각

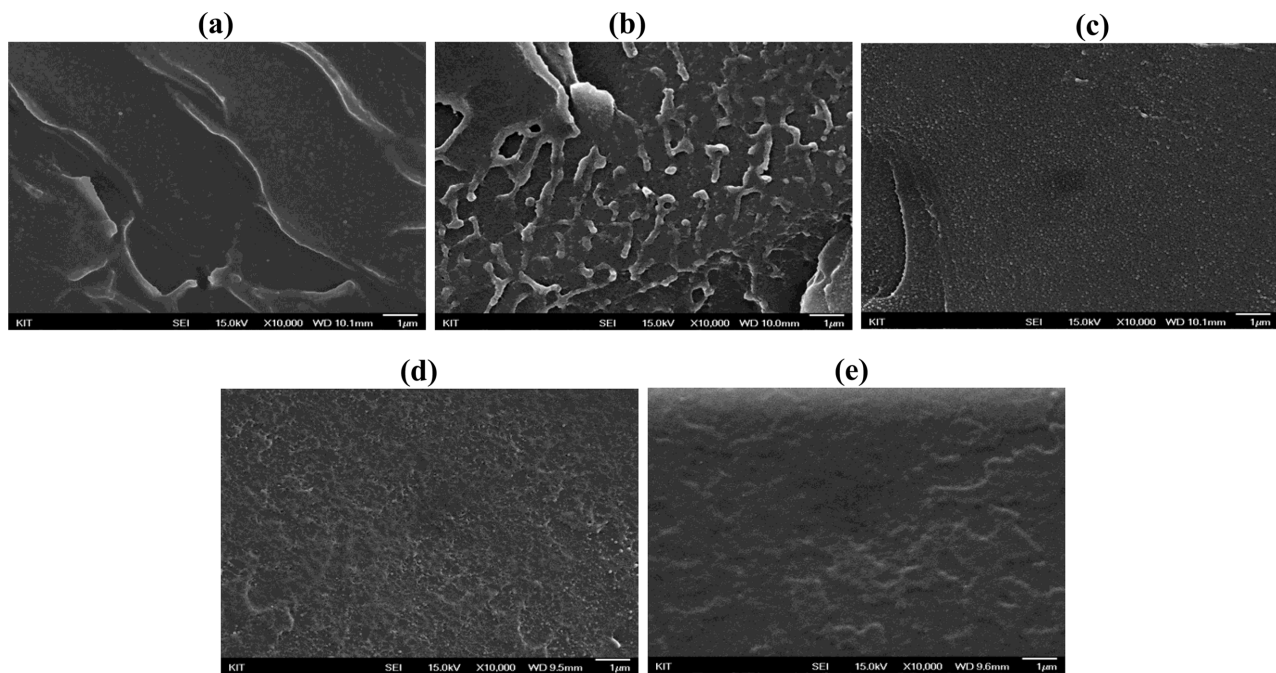


Figure 11. SEM micrographs of PESI blends containing (a) 0 (pure PESI); (b) 25; (c) 50; (d) 75; (e) 100 (pure PET) wt% PET content (magnifications of $\times 10000$).

순수한 PESI 필름과 PET 필름이다. 순수한 고분자 필름인 (a)와 (e)에서는 파단면이 대체적으로 깨끗한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 PET가 25 wt%의 PESI 블렌드 필름에서는 (Figure 11(b)) 뭉쳐있는 구형의 이미지를 확인할 수 있었다. 이것은 PESI에 25 wt% PET가 첨가되면서 순수한 PESI 필름 (Figure 11(a)) 이미지에서 보다 좀 더 조밀하게 PESI 형태가 드러나는 것으로 보인다. Figure 11(c)의 50 wt%의 경우에는 매우 작은 구형들이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 마찬가지로 Figure 11(d) 75 wt%의 이미지 역시 50 wt%의 경우처럼 매우 작은 크기의 구형이 관찰되어 다수의 풍부한(rich) 75 wt% PET 함량에 소수의 적게 분포된 (poor) 25 wt%의 PESI 함량으로 인해 PESI가 매우 작은 구형으로 나타나는 것으로 보인다. 이미 Figure 7에서 보인 DSC에서 블렌드들은 오직 한 개의 T_g 를 보여 섞임성과 상용성이 완벽하다고 생각했으나 전자현미경을 통해 얻은 결과는 그렇지 못하였다.^{31,32}

PET/PESI 블렌드 필름의 기계적 성질. UTM을 이용하여 PET/PESI 블렌드 필름의 최종 인장 강도(ultimate tensile strength), 초기 인장 탄성률(initial tensile modulus), 그리고 파단 신도(elongation percent at break, EB)를 측정하였고, 얻어진 결과를 Table 6에 정리하였다. 순수한 PESI와 PET 필름의 최종 강도는 각각 92과 48 MPa였고, 초기 탄성률은 2.71과 2.06 GPa이었다. 블렌드 필름의 최종 강도와 초기 탄성률은 25 wt%의 PET가 분산된 PESI 블렌드 필름의 여러 블렌드 조성 중에 가장 높은 값을 나타냈으며 PET의 함량이

Table 6. Mechanical Properties of PESI Blend Films with Various PET Contents

PET in PESI (wt%)	Ult. Str. (MPa)	Ini. Mod. (GPa)	E.B. ^a (%)
0 (pure PESI)	92	2.71	24
25	61	2.28	6
50	61	2.19	4
75	51	2.12	4
100 (pure PET)	48	2.06	3

^aElongation percent at break.

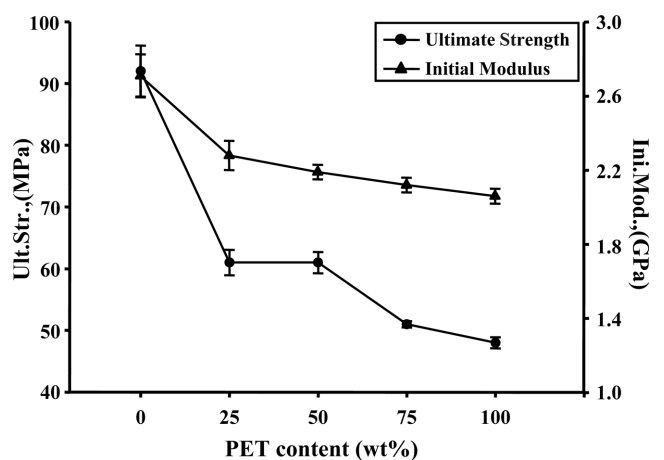


Figure 12. Effect of PET contents on the tensile properties of PET/PESI blend films.

75 wt%로 증가하면 최종 인장 강도는 61에서 51 MPa로, 초기 탄성률은 2.28에서 2.12 GPa로 각각 감소하였다. 결국 PET/PEsI 블렌드 필름은 PEsI와 PET의 함량에 따라 더 많은 함량을 갖는 고분자의 특성에 근접한 값을 나타내었다(Figure 12). 이는 흔히 블렌딩 한 재료에서 흔하게 나타나는 일반적인 현상이다. 파단 신도는 PET/PEsI 블렌드 필름의 경우 대개 4-6%으로 낮은 값을 가졌으며 PEsI의 경우는 24% 비교적 높은 값을 나타내었다.³³

결론

본 연구에서는 에스터 결합과 메틸렌기를 포함한 무수물인 BCAB을 새롭게 합성하였고, 합성한 무수물 단량체를 이용하여 6가지의 다른 디아민과 반응하여 PEsI 필름을 제조하였다. 제조된 PEsI 필름은 다양한 디아민 구조에 따른 열적 및 광학적 성질을 구조에 따라 서로 비교하였다. PEsI 필름에 사용된 디아민 단량체의 구조가 곧고 강직한 구조를 가지는 경우에는 열적 성질은 우수하였지만 반대로 광학 투명도는 좋지 못하였다. 광학 투명도를 높이기 위해서는 견고한 막대 모양의 구조인 벤젠보다는 굽은 구조를 만들어 분자 쌓임을 방해하거나, π 전자들의 이동을 저해하기 위해 $-CF_3$ 그룹처럼 강한 전자 끌개기를 이용하여 CT-complex 효과를 억제하는 방법이 있다. 또는 근본적으로 π 전자의 함량 자체를 줄일 수 있는 지방족 고리 화합물을 이용하여 해결할 수도 있다.

여러 가지 디아민 중 TFB를 무수물인 BCAB와 반응 후 얻어진 PEsI 필름을 선택하여 PET 함량에 따른 PET/PEsI 블렌드 필름을 제조하였다. PEsI에 대해 PET의 무게%가 증가할수록 광학 투명도, 산소 차단성은 증가하였지만, 열적-기계적 성질은 오히려 감소하였다. 열적-기계적 성질을 향상시키기 위해서는 본 연구에서 사용한 PEsI의 함량을 PET보다 더 과량을 사용한다면 높은 열적-기계적 성질을 기대할 수 있다. 그러나 이 경우에는 섞임성에 대한 신중한 접근이 필요하다.

SEM 이미지를 통해본 PEsI/PET 블렌드에서 섞임성 및 상용성은 완벽하지 않음을 알 수 있었다. 열적-기계적 및 광학적 특성으로부터는 블렌드 결과에서 섞임성과 상용성이 우수할 때 나타나는 일반적인 현상들을 볼 수 있었으나, 모폴로지의 결과에서는 매우 작은 형태의 구형이 관찰되어 앞선 결과와는 상반된 이례적인 현상이 나타났다. 섞임성과 상용성을 보다 완벽히 하기 위해서는 보다 적절한 상용화제를 사용하는 것도 한 방법이라 할 수 있겠다.

감사의 글: 이 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 지원된 논문임.

참고문헌

1. J. Y. Lee and H. J. Yoo, *Polym. Korea*, **21**, 1053 (1997).
2. J. H. Kim, S. W. Lee, J. B. Ahn, D. W. Park, and D. S. Lee, *Polym. Korea*, **18**, 224 (1994).
3. J. S. Koh, T. S. Yoon, I. K. Jung, H. K. Choi, and Y. H. Jang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 1141 (1999).
4. C. S. Ha and W. J. Cho, *Polym. Sci. Technol.*, **3**, 13 (1992).
5. W. C. Zin, *Polym. Korea*, **12**, 605 (1988).
6. H. C. Jung, Y. S. Chun, H. S. Lee, S. B. Kim, and W. N. Kim, *Korean J. Rheol.*, **9**, 53 (1997).
7. K.-S. Kim and S.-J. Park, *Elast. Compos.*, **46**, 112 (2011).
8. S.-K. Kim, S.-Y. Son, J.-G. Choi and G.-T. Kim, *Appl. Chem.*, **5**, 96 (2001).
9. P. Zhuang, T. Kyu, and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1095 (1988).
10. A. M. Sukhadia, D. Done, and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 519 (1990).
11. L. S. Park, J. S. Whang, D. C. Lee, and K. R. Ha, *Polym. Korea*, **19**, 488 (1995).
12. L. S. Park, J. S. Whang and D. C. Lee, *Polym. Korea*, **19**, 668 (1995).
13. S. L. Kim, D.-S. Ryu, M.-S. Kim, and J.-I. Kim, *Polym. Korea*, **14**, 534 (1990).
14. S. Y. Joo, B. C. Chun, and S. I. Hong, *Polym. Korea*, **18**, 142 (1994).
15. Y. D. Lee and J.-H. Chang, unpublished result.
16. C. H. Choi, Y. M. Kim, and J.-H. Chang, *Polym. Sci. Tech.*, **23**, 296 (2012).
17. J. Jang and K. Sim, *Polymer*, **38**, 4043 (1997).
18. J. Jang and K. Sim, *Polym. Test.*, **17**, 507 (1998).
19. M. B. Saeed and M. S. Zhan, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1844 (2006).
20. D. L. Pavia, G. M. Lampman and G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Hartcourt, Washington D.C., 2001.
21. I. H. Choi and J.-H. Chang, *Polym. Korea*, **34**, 480 (2010).
22. Y. M. Kim and J.-H. Chang, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 266 (2012).
23. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
24. C.-P. Yang and Y.-Y. Su, *Polymer*, **46**, 5778 (2005).
25. G. Bélorgey, M. Aubin, and R. E. Prud'homme, *Polymer*, **23**, 1051 (1982).
26. R. E. Prud'homme and M. Aubin, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 350 (1984).
27. J.-H. Chang, S.-M. Lee, N.-J. Park, B.-W. Jo, and M.-S. Bang, *Polym. Korea*, **18**, 966 (1994).
28. G. H. Bae, M. J. Ham, and Y. H. Kim, *Text. Sci. Eng.*, **47**, 352 (2010).
29. S. Matsu, H. Sato, and T. Nakagawa, *J. Memb. Sci.*, **141**, 31 (1998).
30. D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **43**, 2401 (2002).
31. A. Nuzzo, E. Bilotti, T. Peijs, D. Acierno, and G. Filippone, *Polymer*, **55**, 4908 (2014).
32. G. Verfaillie, J. Devaux, and R. Legras, *Polymer*, **40**, 2929 (1999).
33. J.-H. Chang, K.M. Park, C.-S. Kang, and H.-K. Jeong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2746 (2001).