

두 가지 촉매를 이용한 가교된 무색투명 폴리이미드 필름의 물성 비교

장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2017년 5월 8일 접수, 2017년 6월 5일 수정, 2017년 6월 15일 채택)

Comparisons of the Properties of Crosslinked Colorless and Transparent Polyimide Films with Two Different Catalysts

Jin-Hae Chang[†]

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

(Received May 8, 2017; Revised June 5, 2017; Accepted June 15, 2017)

초록: 가교 반응이 가능한 2중 결합을 갖는 bicyclo(2,2,2)oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic-dianhydride(BCD)와 bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone(BAPS)을 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc)에서 반응하여 폴리아미드산(poly(amic acid), PAA)을 얻었다. PAA에 두 가지 촉매를 각각 0~0.10 wt%씩 첨가하고 열처리하여 가교된 무색 투명한 폴리이미드(colorless and transparent polyimide, CPI)를 합성하였다. 촉매의 양에 따라 가교된 폴리이미드의 열적 성질, 가교도, 광학적 특성을 조사하였으며, α,α' -azobisisobutyronitrile(AIBN)과 Grubb's의 두 가지 촉매의 종류에 따른 물성을 서로 비교하였다. 두 가지 촉매가 첨가된 CPI의 물성은 촉매 없는 순수한 CPI보다 열적 성질은 더 증가하였으나 광학적 성질은 오히려 감소하였으며, 두 가지 촉매를 사용하여 얻은 CPI의 열적 성질과 광학적 투명성은 서로 큰 차이가 없었다.

Abstract: A poly(amic acid) (PAA) was prepared by the reaction of bicyclo(2,2,2)oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic-dianhydride (BCD), containing double bonds for crosslinking, and bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone (BAPS) in *N,N*-dimethylacetamide (DMAc). The PAAs were heat-treated with two different catalysts, α,α' -azobisisobutyronitrile (AIBN) and Grubb's catalyst, as crosslinking agents to create crosslinked, colorless, and transparent polyimide (CPI) films. The thermal properties, degree of crosslinking, and optical transparency of the CPI were investigated by increasing the catalyst content from 0 to 0.10 wt%. We also tried to clarify the catalytic effects of the two catalysts (AIBN and Grubb's) on CPI films. The CPI film with the catalyst had better thermal property than pure CPI; in contrast, the addition of the catalyst to the CPI film was found to deteriorate the optical property. The thermal property and optical transparency of the CPI films with two different catalysts were found to be almost similar.

Keywords: colorless and transparent polyimide, crosslinkable monomer, α,α' -azobisisobutyronitrile, Grubb's catalyst, films.

서 론

폴리이미드(Polyimide, PI)는 주로 고내열 및 고강도의 물성이 요구되는 고분자 재료를 목적으로 개발되었기 때문에, 오랫동안 벤젠고리를 포함하는 전 방향족(wholly aromatic) PI가 주로 사용되었으며, 현재는 주사슬에 도입된 에스터(ester), 에테르(ether), 아미드(amide), 설펜(sulfone)기 등의 구조에 따라 여러가지 다양한 PI가 생산되고 있다.¹⁻⁶ 이미 잘 알려진 대로 일반적인 PI는 치수안정성, 절연특성, 내후성을

가지며, 비결정 고분자로 투명하고, 고강도와 낮은 열 팽창성의 장점이 있어,⁷⁻⁹ 절연재, 유연성 기판, 우주항공 분야에 적용할 수 있는 수많은 장점을 가짐에도 불구하고 특유의 갈색으로 인해 현재 전자재료에서 폭발적인 수요를 보이는 투명 FPCB(flexible printed circuit board)와 디스플레이 분야에는 극히 제한적으로 사용되고 있다.^{10,11}

PI가 고유한 진한 갈색을 띠게 되는 이유는 CTC(charge transfer complex)라는 전하전이 복합화의 이론으로 설명이 가능한데, 이는 이미드(imide) 사슬 내에 존재하는 수많은 π 전자들에 의해 가시광선 영역의 빛 일부를 흡수하게 되어 그의 배색인 짙은 갈색 혹은 노란색의 빛을 나타내게 된다.^{12,13} 진한 색깔의 원인이 되는 CTC를 줄이는 방법으로는 이미드 사슬 내에 트리플루오로메틸(-CF₃), 설펜(-SO₂-), 에테르(-O-) 같

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: changjinhae@hanmail.net

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

은 전기음성도가 비교적 강한 원소를 도입함으로써 π 전자의 이동을 제한하는 방법이 있고, 또 다른 방법으로는 굽은 사슬구조를 도입하여 보다 더 비결정 구조를 형성하게 되어 사슬간 작용하는 CTC를 감소시켜 무색 투명한 PI(colorless and transparent PI, CPI)를 합성할 수도 있다.^{14,15}

CPI를 합성하기 위해 주사슬에 도입되는 굽은 구조나 비대칭성 및 전기음성도가 큰 치환기는 주사슬 내에 π 전자의 이동을 제한하여 우수한 광학적 성질은 만족시키지만, 반대로 사슬간 작용하는 인력 및 공명 효과를 낮추기 때문에 열적-기계적 성질은 오히려 감소하기도 한다.¹⁶⁻¹⁸

최근에 열적-기계적 성질은 그대로 유지하면서 광학 투명성은 증가시키기 위해 다 관능기(multi-functional groups)를 가지는 단량체를 이용하여 기존의 PI나 CPI에 비해 우수한 물성을 갖는 가교된(cross-linking) 형태의 이미드가 연구되고 있다.¹⁹⁻²¹ 즉, 이중결합을 가진 무수물과 아민을 사용하여 가교화가 가능한 PI를 합성할 수 있다면 응용범위를 넓힐 수 있고 특히, 고 내열성과 고 강도를 요구되는 곳에 널리 이용될 수 있다.^{22,23}

본 연구에 사용된 무수물은 가교반응이 가능한 이중 결합을 갖도록 고안된 bicyclo(2,2,2)oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride(BCD) 무수물계 단량체와 구부러진 분자 구조를 가지면서 전기음성도가 비교적 강한 원소를 포함하고 있는 설폰과 에테르 그룹이 포함된 아민계인 bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone(BAPS)을 단량체로 사용하였다. BCD는 가교반응을 통해 합성될 CPI의 물성을 높이고, BAPS는 구부러진 구조로 무색 투명성을 높일 수 있으며, 동시에 BCD의 이중 결합은 비교적 온화한 조건에서 효과적으로 가교화가 가능하다. 본 연구자들은 이미 같은 구조를 이용한 CPI에서 이중 결합의 열 반응에 따른 가교도를 연구한 바 있다.²⁴ 그 결과, 단순히 단계별 열처리에 따라 광학적 특성은 크게 감소하지 않은 반면, 예상외로 상당히 증가된 열적 및 기계적 성질을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 이중결합을 가진 구조를 단순 열처리시켜 얻은 경우와 촉매를 사용하였을 때 얻어진 결과를 서로 비교하였다. 사용한 촉매는 일반적으로 라디칼 반응에 주로 사용하는 α,α' -azobisisobutyronitrile(AIBN) 및 이중 결합에 metathesis 반응을 일으키는 Grubb's 촉매를 다양한 함량으로 사용하여 합성된 CPI의 가교도에 따른 열적 성질 및 광학적 투명도를 조사하였으며, 두 가지 촉매의 효과도 서로 비교하였다. 주사슬에 존재하는 이중결합에서 가교반응으로 얻어진 CPI는 비 결정성, 열적, 및 광학적 성질의 변화가 예상되며, 반대로 굽어진 구조로 인해 CTC를 줄이고, 설폰 그룹이 첨가된 굽은 사슬 구조의 아민계 단량체를 이용해서 투명성이 우수한 PI 필름을 제조하였다.

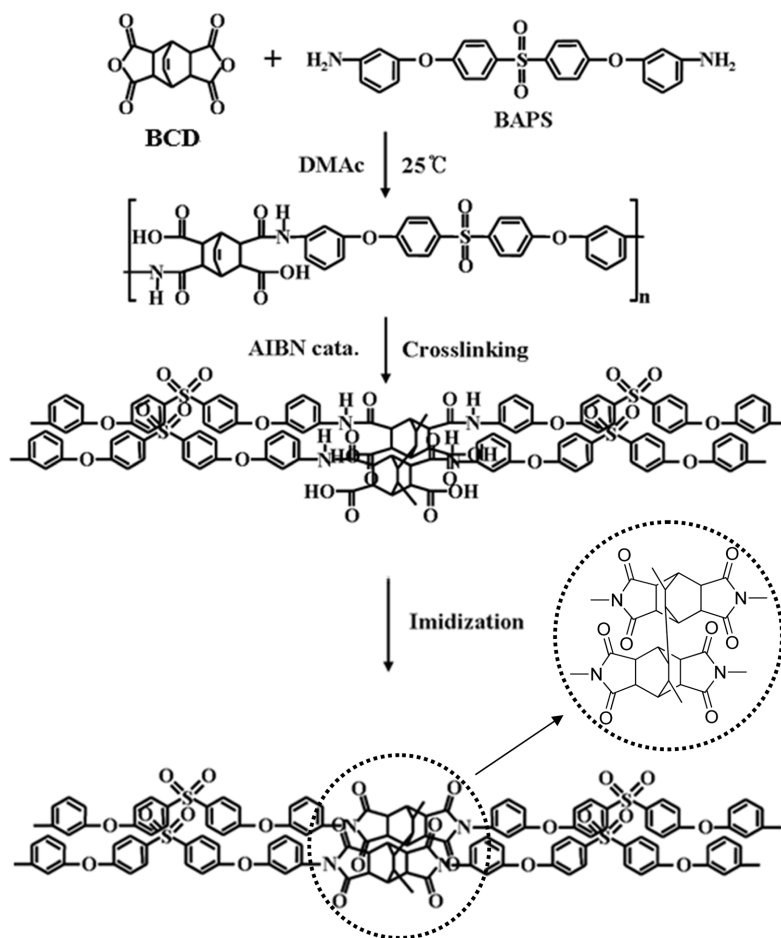
실 험

재료. 본 연구에서 사용된 무수물 BCD는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였고, 아민인 BAPS는 TCI사에서 구입하여 사용하였으며, AIBN과 2 세대(2nd generation) Grubb's 촉매는 Aldrich사에서 구입하였다. 용매인 *N,N*-dimethylacetamide(DMAC)는 Aldrich사로부터 구입하여 molecular sieve(4Å)를 넣어 수분을 완전히 제거한 후 사용하였고, 그 밖의 용매는 정제 없이 그대로 사용하였다.

폴리아믹산(Poly(amic acid), PAA)의 합성 및 CPI 필름 제조. AIBN과 Grubb's의 두 가지 촉매를 사용하여 PI를 합성하였는데 반응 조건이 거의 비슷하였기 때문에 AIBN 한 가지에 대해서만 설명하겠다. 100 mL 일구 플라스크에 초기 출발 물질인 무수물 BCD를 1.1 g(4.41×10^{-3} mol)을 넣고 용매(DMAC) 12 mL를 사용하여 녹인 다음, 아민 BAPS를 250 mL 삼구 플라스크에 1.9 g을 넣고 용매(DMAC) 12 mL를 사용하여 녹인다. 각각의 플라스크에 녹인 용액들을 상온에서 약 1시간 동안 질소기류 하에서 녹인 후 BCD 용액을 BAPS 용액이 담긴 플라스크에 천천히 떨어뜨린다. 이때 떨어뜨리기 전의 두 용액은 0 °C로 낮춘다. 이 후 섞인 두 용액을 0 °C에서 1시간, 상온에서 14시간 동안 교반하여 PI의 전구체인 PAA 용액을 얻었으며, 이때 단량체의 고형분은 12 wt%로 유지하였다.

앞서 얻어진 PAA의 초기 단량체의 양을 기준으로 가교 반응을 유도하는 AIBN 촉매를 100 mL 일구 플라스크에 0.003 g (0.1 wt%)을 넣고 DMAc 1 mL에 질소 기류 하에서 녹인 다음 이 용액을 PAA 용액에 첨가하여 80 °C에서 12시간 동안 격렬하게 반응시킨 후 표면이 고른 유리판 위에 가교된 PAA를 붓고 50 °C의 진공오븐에서 1시간 동안 안정화시킨다. 그 후에 80 °C의 진공상태에서 1시간 동안 용매를 제거한 후에 진공상태를 유지하며 110~170 °C까지 30 °C 단위로 30분 동안 열처리를 하여 용매를 제거한다. 이후 질소 기류 하에서 200, 230, 250 °C에서 각각 30분 동안 열처리하여 최종 반응시킨 후에 5 wt%의 불산(HF) 수용액에 넣어 약 24 시간 담근 후에 천천히 유리판에서 떼어낸다. AIBN과 Grubb's 촉매에 따른 전체적인 합성 과정을 Scheme 1과 2에 각각 보였다. 합성된 두 가지 CPI는 모두 범용성 용매는 물론이고 간혹 화학적 특성을 규명하는데 사용하는 DMAc나 *N*-methylpyrrolidine(NMP)에도 전혀 용해되지 않았다. 이는 대부분의 PI가 고리구조를 가져 일반적으로 용해성이 매우 낮은 이유도 있지만 본 연구에서 얻어진 CPI는 특히 촉매에 의해 가교된 상태라서 용해도가 극히 낮았다.

얻어진 모든 필름의 두께는 77-84 μm 로 대체로 일정하였다. 두 가지 촉매 종류에 따른 자세한 CPI의 합성 조건은



Scheme 1. Synthetic routes of crosslinked CPI with AIBN.

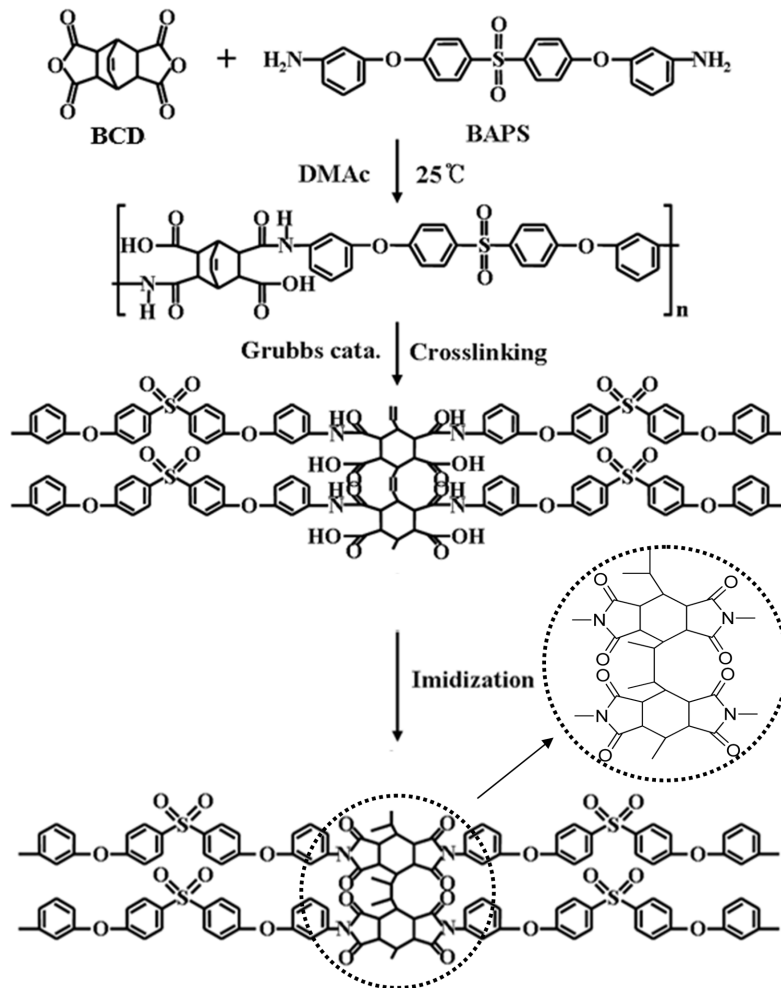
Table 1에 나타내었으며, 합성 조건은 두 가지 촉매가 거의 동일하였으나 PAA를 가교하는 단계에서 Grubb's의 경우에는 AIBN과는 다르게 실온에서도 반응이 가능하였기 때문에 실온에서 처음 반응을 시작하였고 그 차이는 표에 명시하였다.

특성 조사. 구조적 특성 및 열처리에 따른 구조 변화와 가교도를 측정하기 위하여 퓨리에 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)(JASCO FT-IR460)를 사용하여 650-850 cm^{-1} 의 범위에서 조사하였다. 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 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 질소분위기 하에서 측정을 실시하였으며, 열-기계적 성질을 조사하기 위하여 열-기계 분석기(thermomechanical analysis, TMA)(TA instrument TMA2940)를 이용하여 승온 속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하중은 5 g 조건에서 측정하였고, 25~160 $^{\circ}\text{C}$ 까지 선 팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 계산하였다.

광학적 특성을 관찰하기 위하여 거의 동일한 두께의 필름을 제조하여 UV-vis. spectrometer(SHIMADZU UV-3600)를 사용하여 200~800 nm의 영역까지 1 nm 단위로 측정을 하였다. 색차계(KONICA MINOLTA CM-3600D)를 이용하여 황색 지수(yellow index, YI)를 측정하였다.

결과 및 토론

이미드 반응 및 가교화. PAA의 형성과 PAA가 고리화 반응으로부터 형성된 PI의 합성은 FTIR 결과에서 확인하였다. 얻어진 PAA와 PI의 IR 피크는 Figure 1에 나타내었다. 1700과 1602 cm^{-1} 에서의 C=O 스트레칭(stretching) 피크는 각각 카복실산(carboxylic acid)과 PAA의 아미드(amide)기로 생긴 피크이고, 고리화가 진행된 PI에서는 더 높은 파장으로 이동되어 각각 약 1782 cm^{-1} (C=O, in phase)과 1712 cm^{-1} (C=O, out of phase)에서 나타났다. 또한 1378 cm^{-1} 에서는 이미드에서만 관찰이 되는 C-N-C 스트레칭에 해당하는 고유 특성 피크를 보여줌으로 최종 PI의 형성을 확인할 수 있었다.²⁵



Scheme 2. Synthetic routes of crosslinked CPI with Grubb's catalyst.

Table 1. Polymerization Conditions of Crosslinked CPI Films with Various AIBN Catalyst Contents

Samples	Temp (°C)/Time (hr)/Pressure (Torr)
PAA	0/1/760→25/14/760
Crosslinked PAA	80/12/760 (25/1/760)*→50/1/1→80/1/1
CPI	110/0.5/1→140/0.5/1→170/0.5/1→200/0.5/760→230/0.5/760→250/0.5/760

*Grubb's catalyst.

가교도(Degree of crosslinking)를 FTIR로 확인하여 촉매의 종류에 따라 얻은 결과를 Figures 2와 3에 각각 나타내었다. IR은 측정 전에 우선 빈 시료(blank sample)를 측정하여 공기 중에 존재하는 수분(H_2O)과 이산화탄소(CO_2)의 피크를 영점으로 놓아 보정한 뒤 측정할 시료를 스캔하여 694 cm^{-1} 의 $\text{C}=\text{C}$ 2중 결합 피크의 변화를 자세히 관찰하였다. Figure 2에서, 촉매의 양이 증가할수록 무수물인 BCD에 존재하는 $\text{C}=\text{C}$ 2중 결합 피크가 가교됨에 따라 가교반응에 의해 단일결합으

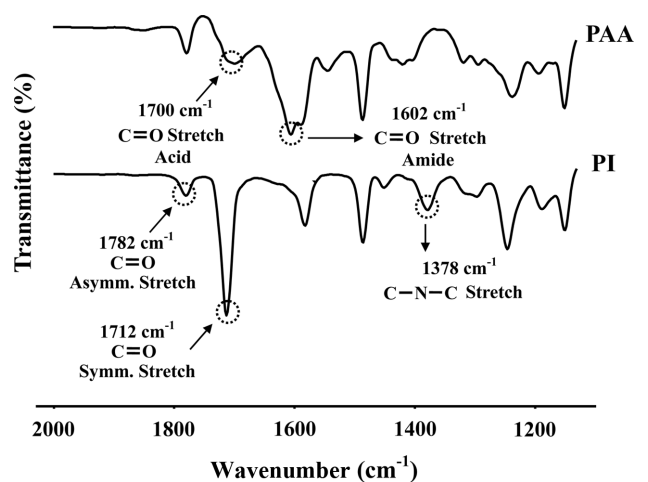


Figure 1. FTIR spectra of PAA and CPI.

로 변환되므로 이미드 구조 내에 존재하는 694 cm^{-1} 의 $\text{C}=\text{C}$ 2중 결합 피크가 사라지는 정도로 가교화를 확인할 수 있었

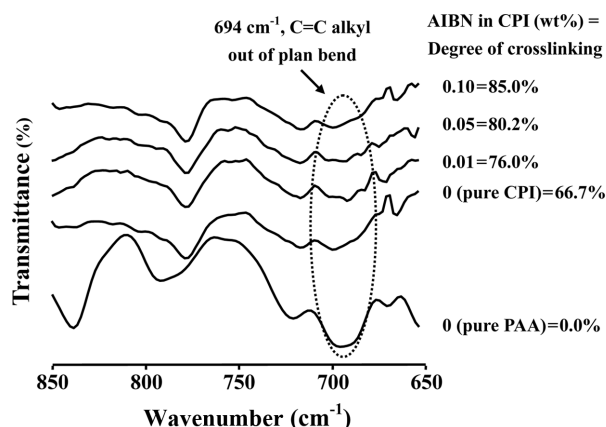


Figure 2. Degrees of crosslinking of CPI films with various AIBN contents.

다. 즉, AIBN 촉매의 양을 0-0.1 wt%로 변화시키면 694 cm^{-1} 에서 나타나는 C=C 2중 결합 피크의 세기가 점점 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 예를 들어, 단량체인 BCD에 존재하는 이중 결합이 PAA의 경우에는 100% 존재하여 가교가 전혀 일어나지 않았지만(0%), 단계별 단순 열처리에 의해 합성된 PI의 경우에는 아직도 이중결합이 33.3%가 존재하여 가교도는 66.7%를 보였다. 하지만, PAA에서 AIBN 촉매를 0.01 wt% 사용하여 PI를 합성 시에는 가교도가 76.0%를 보였고, 점차 촉매를 0.10 wt%로 증가시키면 85.0%의 가교가 일어났음을 보여주고 있다. 이와 같은 현상은 Grubb's 촉매를 사용하였을 때에도 비슷하게 나타났다.

Grubb's 촉매를 0.01-0.10 wt%로 증가하면 가교도 역시 70.3-89.2%로 서서히 증가함을 볼 수 있었다. 전체적인 결과만 보았을 때에는 단순 열처리에 의한 PI보다 두 가지 촉매를 사용하여 얻은 PI에서 월등하게 가교도가 증가하였음을 알 수 있었고 이 결과는 앞으로 설명할 열적 성질 및 색상 등에 많은 효과를 주리라 생각한다. 그러나 가교도에 있어 두 가지 촉매의 큰 차이는 거의 없는 것으로 보아 촉매를 이용한 열적 성질에서도 역시 비슷한 결과를 예측할 수 있다.

열적 성질. DSC에 의한 열 특성 측정 결과들을 Table 2에 나타내었다. 촉매 없이 단순히 열처리에 의해 얻어진 CPI의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)는 $258\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 보였다. 이런 결과는 Figure 2와 3에서 확인하였듯이 단계별로 이루어진 열처리 효과에 따라 PAA에서 PI로 가교 정도가 단지 66.7%로 증가함에 따른 결과로 볼 수 있다. 그러나 보다 높은 가교 반응을 위해 첨가된 AIBN의 양이 0.01-0.10 wt%로 증가하면 T_g 는 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $266\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 서서히 증가하였다. 이런 결과는 AIBN에 의해 사슬에 존재하는 이중 결합의 가교화에 따른 네트워크 구조의 형성이 용이하여, 사슬의 유연성이 떨어지고, 자유 회전(free rotation)을 억제하여 분자 사슬의 운동성이 떨어지기 때문에 T_g 가 증가하게 되는 것이다.^{26,27}

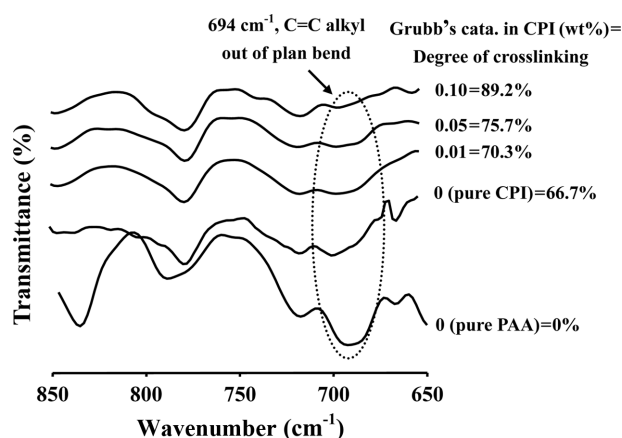


Figure 3. Degrees of crosslinking of CPI films with various Grubb's catalyst contents.

한편, Grubb's 촉매는 AIBN을 사용할 때처럼 가교 반응이 주사슬에서 이루어지는 것이 아니라 주사슬의 곁가지에서 metathesis 반응으로²⁵ 이루어져 가교 반응이 이루어지기 때문에 T_g 의 온도 변화는 AIBN처럼 크게 증가하지는 않았다 (Scheme 1과 2 참조). 예를 들어, 촉매 양이 0.01 wt%에서 0.05 wt%까지 증가해도 T_g 는 거의 일정한 값($256\text{--}258\text{ }^{\circ}\text{C}$)을 보였다. 그러나 촉매의 양이 0.10 wt%에 도달하면 T_g 를 관찰할 수 없었는데, 이 결과는 단량체에 존재하는 이중 결합이 촉매에 의해 가교 반응이 매우 증가하여 생긴 결과로 보인다.

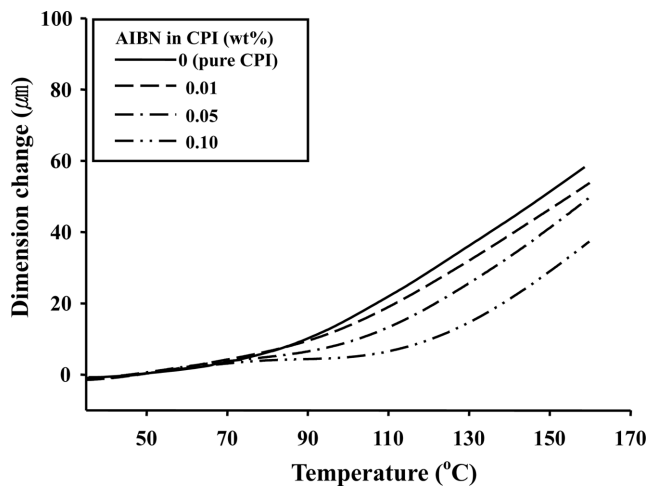
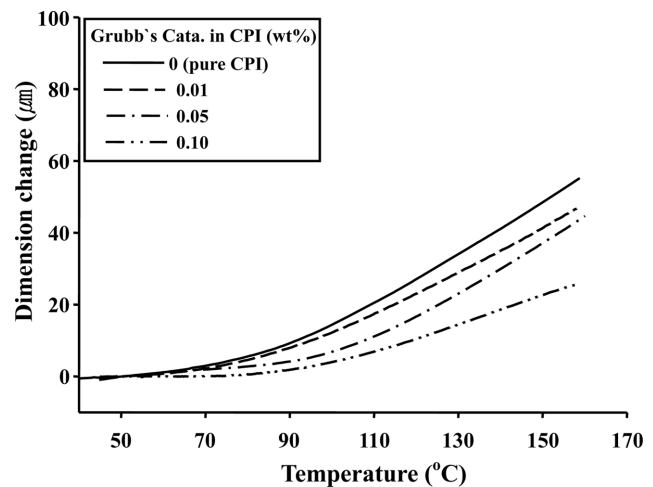
전체적으로 두 가지 촉매를 사용하여 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 열처리하여 PI의 가교화 반응이 진행되었음에도 T_g 가 크게 증가하지 못한 이유는 이미 서론에서 서술하였듯이 본 연구에서 목표로 하는 무색 투명 PI의 경우에는 CTC를 방지하기 위해 반드시 굵은 구조의 단량체를 사용하여야 하므로 기존의 강직한 구조의 PI와는 다른 구조를 가지기 때문으로 생각되며, 또 다른 이유로는 가교화가 85-89%로, 가교화가 완벽하지 못한 수준이기 때문으로 생각된다. 가교화를 더 증가시키기 위해 열처리에 필요한 반응 시간을 더 늘리고 반응 온도도 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 더 높여 열처리에 따른 가교도 효과는 증가하였지만, 대신에 필름의 색이 더 진해지고 깨지기 쉬운 성질(brittleness)만 증가하였기 때문에 본 연구의 목표인 무색 투명한 성질의 구현을 위해서는 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 보다 더 높은 온도에서의 열처리는 의미가 없었다.

촉매의 종류와 함량에 따른 TGA에 의한 열 분석 결과값을 역시 Table 2에 정리하였다. 촉매의 양과 종류에 무관하게 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지는 열 안정성이 일정한 값을 보였지만, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서 가열됨에 따라 초기 분해가 시작되었다. 예를 들어, AIBN의 경우에는 촉매의 양이 겨우 0.01 wt% 첨가되면 PI 필름의 초기 2% 분해 온도(T_D)는 단순 열처리해서 얻은 PI($402\text{ }^{\circ}\text{C}$)보다 무려 $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 증가하였고($441\text{ }^{\circ}\text{C}$), 이후에는 0.10 wt% 증가할 때까지 441에서 $444\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 약간 증가하였다.

Table 2. Thermal Properties of Crosslinked CPI Films with Various Catalyst Contents

Cata. in CPI (wt%)	AIBN				Grubb's			
	T_g (°C)	$T_D^{i a}$ (°C)	$w_{tR}^{600 b}$ (%)	CTE ^c (ppm/°C)	T_g (°C)	T_D^i (°C)	w_{tR}^{600} (%)	CTE (ppm/°C)
0 (pure PI)	258	402	36	48.59	258	402	36	48.59
0.01	260	441	36	45.97	256	432	38	41.31
0.05	265	443	36	38.61	258	435	36	37.42
0.10	266	444	37	22.35	n.o. ^d	436	40	22.64

^aAt a 2% initial weight-loss temperature. ^bWeight percent of residue at 600 °C. ^cCoefficient of thermal expansion (Temperature range for CTE is 25~160 °C). ^dNot observed.

**Figure 4.** TMA thermograms of crosslinked CPI films with various AIBN contents.**Figure 5.** TMA thermograms of crosslinked CPI films with various Grubb's catalyst contents.

Grubb's 촉매의 경우에도 마찬가지로 같은 결과를 보이는데, 촉매의 양이 0에서 0.01 wt%로 증가하면 T_D 는 432 °C로 약 30 °C 증가하였고 그 후로 촉매의 양이 0.10 wt% 증가하면 436 °C로 약간 더 증가하였다. 이렇듯 촉매의 양을 증가했을 때 T_D^i 가 일정하게 증가하는 것은 이미 언급하였듯이 열처리 효과에 의한 가교 효과로 설명이 가능하며, 가교된 고분자 사슬이 분산됨에 따라 열이 이동하는 경로를 효과적으로 차단하여 높은 온도를 가하였을 때 CPI 성분의 휘발을 억제하면 T_D^i 가 증가하게 된다.²⁸⁻³⁰ 이미 초기 분해온도를 지나면 대부분의 PI에서는 가교도와 무관하게 급속도로 분해가 일어나기 때문에 600 °C에서의 잔유량(w_{tR}^{600}) 값은 촉매의 종류나 함량과 무관하게 36-40%의 대체로 일정한 값을 보여주었다(Table 2).

열 증가에 의한 선팅창계수를 알아보기 위해 TMA를 이용한 열-기계 분석 그래프 및 결과를 Figures 4와 5에 보였고 그 결과 값을 역시 Table 2에 정리하였다. 50에서 150 °C 사이의 온도 구간에서 각각 다른 조건에서 열처리된 PI 필름의 열팽창계수를 측정하였다. 단순 열처리로 얻은 PI의 경우에는 48.59 ppm/°C를 보여주었으나, AIBN 및 Grubb's 촉매 모두 촉매의 양이 증가하면 CTE 값도 일정하게 감소하였다. 예

를 들어, 촉매의 양이 0에서 0.10 wt%로 증가함에 따라 CTE 값은 AIBN과 Grubb's 촉매의 경우에 48.59에서 22.35 ppm 및 22.64 ppm으로 각각 50% 이상 감소하였다. 촉매의 wt%가 증가할수록 무수물인 BCD에 포함되어 있는 이중 결합이 가교 메커니즘에 의해 가교 반응도가 증가하게 되고 이로 인해 분자간의 가교도가 증가하여 결국 필름의 선팅창계수 값이 점차 일정하게 낮아짐을 확인할 수 있었다.

광학적 투명성. UV-vis. 측정기를 사용하여 얻은 cut of wavelength(λ_0)와 400 nm에서의 투과율을 촉매의 wt% 변화에 따라 Table 3에 정리하였다. 두 가지 촉매의 함량이 모두 증가함에 따라 λ_0 의 값도 서서히 증가하였는데, 예를 들어, AIBN은 280에서 295 nm로, Grubb's 촉매의 경우에는 280에서 304 nm로 각각 증가하였고, 400 nm에서의 투과율 또한 전체적으로는 약간 감소하는 것을 확인하였다. 촉매의 함량이 증가함에 따라 CPI 필름의 전체적인 필름의 노란색 지수를 나타내는 값인 yellow index(YI)는 1.63~2.84로 약하게 증가하였다.

본 결과로부터, 굵은 구조인 BAPS같은 단량체를 사용함으로써 전체적으로 우수한 광학 특성을 갖는 CPI 필름은 합성

Table 3. Optical Properties of Crosslinked CPI Films with Various Catalyst Contents

Cata. in CPI (wt%)	AIBN				Grubb's			
	Thickness (μm)	λ_o^a (nm)	400 nm _{trans} ^b (%)	YI ^c	Thickness (μm)	λ_o (nm)	400 nm _{trans} (%)	YI
0 (pure PI)	84	280	89	1.63	84	280	89	1.63
0.01	79	287	90	1.87	78	295	89	1.89
0.05	84	294	88	2.39	77	302	87	2.33
0.10	80	295	88	2.84	82	304	84	2.69

^aCut off wavelength. ^bTransmittance at 400 nm. ^cYellow index.

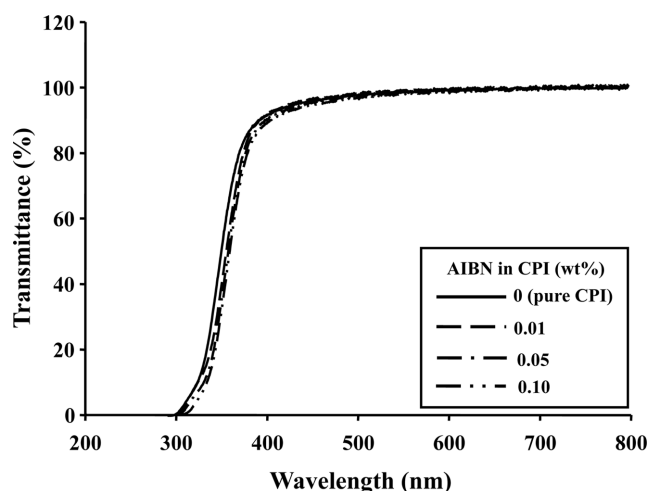


Figure 6. UV-vis. transmittances of crosslinked CPI films with various AIBN contents.

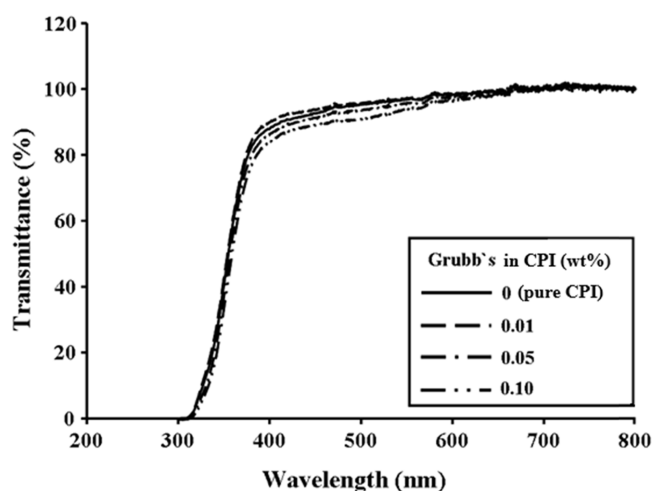


Figure 7. UV-vis. transmittances of crosslinked CPI films with various Grubb's catalyst contents.

할 수 있었으나, 사슬에 가교 반응이 가능한 BCD의 단량체에 촉매의 함량이 증가하면 가교도의 증가로 인해 분자간 상호 작용이 함께 증가하여 사슬 내의 π 전자들이 인접한 사슬로의 전이가 쉬워지기 때문에 CTC가 일어나기 쉬운 구조를 갖게 된다.^{31,32} 이러한 효과는 광 투과도에도 영향을 미치게 되어 400 nm에서의 투과율은 미약하지만 감소하고, 반대로 λ_o 와 YI 값들이 증가하여 결국 전체적인 광학 특성은 오히려 약간 나빠졌다.

본 실험에서 합성한 가교된 CPI 필름의 사진을 Figures 8과 9에 보였다. 이미 Table 3과 Figures 6과 7에서 보았듯이, 가교가 되지 않은 PI 필름에 비해 가교 반응이 가능한 단량체인 BCD에 촉매의 함량이 증가함에 따라 가교도가 증가하여 무색 투명한 특성이 약간 감소하였지만, 필름을 통해 글씨를 읽는 데에는 전혀 문제가 되지 않을 정도로 색상에 큰 차이는 없었으며 육안으로도 식별이 불가능하였다.

결론

본 연구에서는 가교화 반응이 가능한 무수물인 BCD와 광학적 특성을 증가시키고자 굵은 사슬구조를 가진 BAPS을 이

용하여 PAA를 제조하였고, 각 단계별로 열처리를 통해 PI 필름을 제조하였다. PAA상태에서 AIBN 및 2세대 Grubb's 촉매의 양을 다양하게 변화시키면서 무수물인 BCD의 이중결합에서 가교반응을 유도하였다. 제조된 필름은 촉매의 종류와 함량에 따른 열적 특성 및 광학적 투과도를 확인하였으며, 두 가지 촉매의 물성을 서로 비교하였다.

두 가지 촉매 함량이 0에서 0.10 wt%로 증가함에 따라 T_g 와 T_D 가 점차 증가하였으며, CTE는 반대로 감소하여 전체적인 열적 성질은 증가하였다. 그러나 이와는 반대로, 광학 특성에서는 촉매의 함량 증가에 따라서 λ_o 와 YI는 차츰 증가하였고, 400 nm의 투과율은 약간 감소하여 전체적인 광학 투과도는 감소하였지만, 육안으로는 식별하기 어려웠다.

본 실험의 결과로부터 가교도를 증가시키면 CTC도 증가되어 필름의 우수한 광학 특성은 매우 약간 떨어지지만, 대신에 투명한 CPI를 합성하기 위해 주사슬에 도입한 굵은 구조로 인해 감소하는 열적 특성은 크게 보완해 줄 수 있었다. 또한 본 연구에 사용된 AIBN와 Grubb's 촉매는 두 가지 모두 열적 성질 및 광학적 투명도에서 큰 차이는 없었으므로 비싸고 구하기 힘든 Grubb's 촉매대신 값싸고 흔한 AIBN을 사용한다면 대량 생산 시 경제적인 면에서 유리할 것이다.

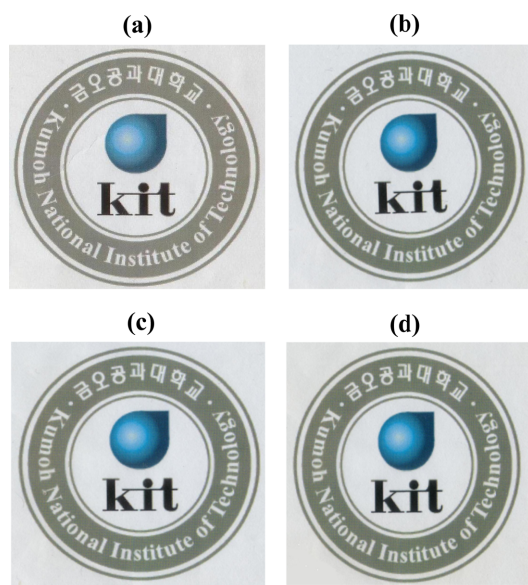


Figure 8. Photographs of crosslinked CPI films containing (a) 0 (pure CPI); (b) 0.01; (c) 0.05; (d) 0.10 wt% AIBN contents.

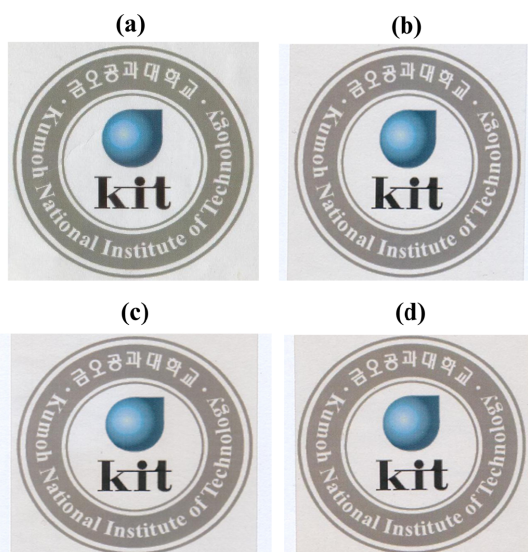


Figure 9. Photographs of crosslinked CPI films containing (a) 0 (pure CPI); (b) 0.01; (c) 0.05; (d) 0.10 wt% Grubb's catalyst contents.

감사의 글: 본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문임.

참 고 문 헌

- S. H. Hsiao, W. Guo, C. L. Chung, and W. T. Chen, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1878 (2010).
- Y. X. Wei, M. G. Ma, G. H. Zhao, S. Y. Li, and M. K. Chen, *Chin. Chem. Lett.*, **40**, 229 (2009).
- C. H. Choi and J.-H. Chang, *Polym. Korea*, **37**, 618 (2013).
- R. H. Vora, *Mater. Sci. Eng. B*, **168**, 71 (2010).
- J. E. Han, B. K. Jeon, B. J. Goo, S. H. Cho, S. H. Kim, K. S. Lee, Y. H. Park, and J. Y. Lee, *Polym. Korea*, **33**, 91 (2009).
- H. Behniafar and A. Banihashemi, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1409 (2004).
- P. M. Hergenrother, K. A. Watson, J. G. Smith, J. W. Connell, and R. Yokota, *Polymer*, **43**, 5077 (2002).
- K. S. Yang, D. D. Edie, D. Y. Lim, Y. M. Kim, and Y. O. Choi, *Carbon*, **41**, 2039 (2003).
- H. Wei, X. Fang, Y. Gan, B. Hu, and Q. Yan, *Eur. Polym. J.*, **36**, 246 (2010).
- K. S. Seo, K. I. Sul, Y. S. Kim, K.-Y. Choi, D. H. Suh, and J. C. Won, *Polym. Korea*, **31**, 130 (2007).
- J.-G. Liu, X.-J. Zhao, H.-S. Li, Fan, and S.-Y. Yang, *High Perform. Polym.*, **18**, 851 (2006).
- W. B. Jang, D. Y. Shin, S. H. Choi, S. G. Park, and H. S. Han, *Polymer*, **48**, 2130 (2007).
- F. C. Yang, J. J. Zhao, Y. F. Li, S. J. Zhang, Y. Shao, H. Shao, T. Ma, and C. L. Gong, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2053 (2009).
- J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614 (2007).
- C. W. Chang, H. J. Yen, K. Y. Huang, J. M. Yeh, and G. S. Liou, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 7937 (2008).
- U. K. Min and J.-H. Chang, *Thick Films: Properties, Technology and Applications*, Nova Sci. Publishers Inc., N.Y., USA, Chapter 5 (2012).
- I. H. Choi and J. -H. Chang, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 682 (2011).
- J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614 (2007).
- S.-J. Park, K. Li, and F.-L. Jin, *Mater. Chem. Phys.*, **108**, 214 (2008).
- T. Suzuki, Y. Yamada, and Y. Tsujita, *Polymer*, **45**, 7167 (2004).
- H. Gao, D. wang, W. Jiang, S. Guan, and Z. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2341 (2008).
- A. Kandelbauer, G. Wuzella, A. Mahendran, I. Taudes, and P. Widsten, *Chem. Eng. J.*, **152**, 556 (2009).
- J. Mahler and G. Rafler, *Opt. Mater.*, **12**, 363 (1999).
- I. H. Choi and J.-H. Chang, *Polym. Korea*, **34**, 391 (2010).
- D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, *Introduction to spectroscopy*, Harcourt, Washington, Chapter 2 (2001).
- F. Li, J. J. Ge, P. S. Honigfort, S. Fang, J. C. Chen, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **40**, 4987 (1999).
- T. Agag and T. Takeichi, *Polymer*, **41**, 7083 (2000).
- T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 5915 (2002).
- H. R. Fischer, L. H. Gielgens, and T. P. M. Koster, *Acta Polym.*, **50**, 122 (1999).
- X. S. Petrovic, L. Javni, A. Waddong, and G. J. Banhegyi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133 (2000).
- S. L. Ma, Y. S. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, I. Kim, and J. C. Won, *Polym. Korea*, **29**, 204 (2005).
- C.-Y. Yang, S. L.-C. Hsu, and J. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2064 (2005).