

투명한 폴리이미드 공중합체 필름의 합성과 특성 연구 (I)

박종수 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2008년 7월 12일 접수, 2008년 9월 5일 수정, 2008년 9월 5일 채택)

Synthesis and Characterization of Transparent Copolyimide Films (I)

Jong-Su Park and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

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

(Received July 12, 2008; Revised September 5, 2008; Accepted September 5, 2008)

초록: 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA)와 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene (BAPB)의 조성에 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane (BAPP)를 다양한 몰 비에 따른 폴리이미드(PI) 공중합체를 합성하였다. PI 공중합체 필름들은 여러 열처리 과정을 통하여 용액 캐스팅(solution casting)된 폴리아미드산(PAA)으로부터 얻었다. 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR), 넓은 각 X-선 회절(XRD), 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM), 시차 주사 열량계(DSC)와 열 중량 분석기(TGA), 만능 인장 시험기(UTM) 그리고 자외선-가시광선 흡광도기(UV-Vis. spectrometer) 등을 사용하여 PI 공중합체 필름의 열적·기계적 성질, 모폴로지 및 광학 투명도를 측정하였다. PI 공중합체 필름의 유리전이온도 및 최종 강도와 초기 탄성률은 BAPP의 몰 비가 증가할수록 증가하였으나, 초기분해온도는 BAPP의 몰 비 증가에 무관하게 일정하였다. BAPP가 charge transfer complex를 형성하는 이유로 BAPP 농도가 증가함에 따라 PI 공중합체 필름의 투명도는 약간씩 감소하였다.

Abstract: Copolyimides were synthesized from 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) and 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene (BAPB) with different mole ratios of 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane (BAPP). The solution cast film of poly(amic acid) (PAA) was heat treated at different temperatures to create copolyimide films. The PI copolymer films were found to exhibit good optical transparencies. The thermomechanical properties, morphology, and optical transparency of PI films were examined using fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), wide-angle X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopes(SEM), differential scanning calorimeter(DSC), thermogravimetric analyzer(TGA), universal tensile machine(UTM), and UV-Vis. spectrometer. The glass transition temperature(T_g), ultimate strength, and initial modulus linearly increased with increasing BAPP mole fraction. However, thermal stability(T_b) of the copolyimide remains constant regardless of BAPP loadings. It was found, however, that the optical transparency decreases slightly upon increasing the BAPP content because of the formation of the charge transfer complexes.

Keywords: transparent polyimide, copolyimide, film.

서 론

방향족 폴리이미드(polyimide; PI)는 이미드 고리의 화학적 안정성을 바탕으로 우수한 내열성과 내화학적, 기계적 물성 및 뛰어난 전기적 특성을 나타내어 현재 자동차, 우주 항공 분야 및 전기 전자 산업에 널리 이용되고 있다. 최근에는 디스플레이 분야에서 내열성이 우수한 플라스틱 소재를 사용하여 유리 기판을 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹ 또한 액정 디스플레이 또는 반도체 소자 제조 시 공정을 줄이고 제조 비용을 절감할 수 있어 현재 많은 연구가 진

행 중이며,² 특히 유리 기판의 단점인 무겁고 잘 깨지는 성질을 보완하기 위해 가볍고 유연한 플라스틱 기판(flexible plastics display substrate)으로 대체하고자 노력하고 있다.³⁻⁵ 하지만 일반적으로 방향족 PI는 내열성이 우수한 반면 플라스틱 기판 소재로서 적용하기에 부적합한 진한 갈색을 띠고 있으므로 디스플레이용 기판 소재로 사용하기에는 부족하다.

불소로 치환된 거의 대부분의 방향족 PI는 CF_3 -기 같은 치환체가 존재하면 치환기 사이의 입체 장애로 인한 자유 부피(free volume)의 증가로 고분자 사슬 사이의 인력을 감소시키기 때문에 매우 낮은 cutoff의 파장을 흡수하게 된다. 이런 결과는 결국 PI 구조 중 벤젠에 있는 이중결합을 이루는 전자들이 사슬간에 분자간 결합(inter-

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

molecular bonding)을 해서 생기는 π 전자들의 전하 전이 복합화(charge transfer complex; CT-complex)를 억제하여 무색 투명한 PI를 만들 수 있게 한다. 이런 무색 투명한 PI를 제조하기 위해서는 주로 PI 주사슬에 굵은 구조를 도입하거나, CF_3 -기처럼 강한 전자 끌개(electron withdrawing group) 등을 도입하게 된다.⁶⁻⁹ 이렇게 만들어진 무색 투명한 PI는 기존의 PI보다 우수한 광학적 투과도를 가져 전자 광학 장비나 반도체 분야에서 사용될 수 있다.¹⁰⁻¹⁵

오래 전부터 물성을 높이고 응용분야를 넓히기 위해 끈고 견고한 구조와 유연한 구조의 블렌드 혹은 공중합체들이 PI 분야에서 꾸준히 연구되어 왔다.¹⁶⁻¹⁸ 그러나 강직하거나 유연한 성질의 두 가지 구조를 섞어서 분자 크기로 블렌드를 얻는 것은 매우 힘들다. 이는 성질이 다른 두 가지가 같은 용매에 동시에 녹기도 어려울 뿐 아니라 대부분의 경우 상 분리를 동반하기 때문이다. 그동안 여러 연구자들은^{19,20} 열 고리화 반응을 이용해서 주사슬이 강직하면서 한편으로 유연한 구조의 공중합체를 발표하였으며, 또한 이들은 *in-situ* 방법을 이용하여 수 마이크로 이하의 상분리를 통해 상용성이 우수한 PI 블렌드 시스템도 발표하였다.^{17,19}

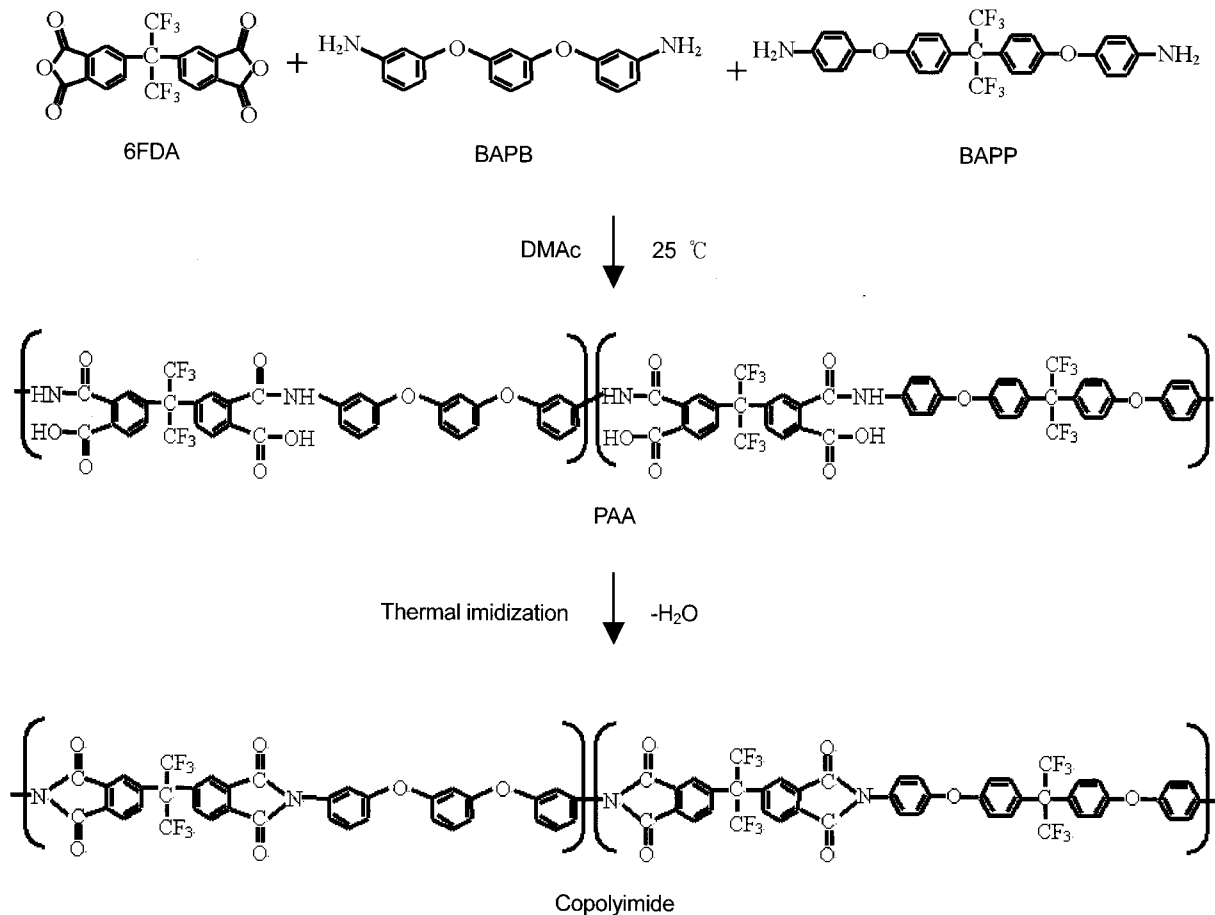
투명한 PI를 합성하기 위해서는 주사슬에 굵은 구조나 비대칭성 치환기가 있어야 하기 때문에 비록 무색 투명한 성질은 만족시키지 못 반대로 열적, 기계적 성질이 급격하게 감소하게 된다. 따라서, 이러한 단점을 보완하기 위해 투명성은 일부 그대로 유지하면서 전체

적인 PI의 열적, 기계적 성질을 감소시키지 않는 강직한 구조의 단량체를 일부 사용하는 PI 공중합체가 가능하게 된다.²¹ 이미 본 연구자들에 의해 발표된 결과에서도²² 공중합체 중에서 강직한 단량체 구조는 유연한 구조의 열적, 기계적 성질의 단점을 보완해줄 수 있는 우수한 단량체로 증명되었다.

본 연구에서는 투명한 PI 필름을 만들기 위해서 주사슬에 강한 전자 끌개인 $-\text{CF}_3$ -를 가지는 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) 와 전체적으로 굵은 구조를 가지는 1,3-bis(3-aminophenoxy) benzene (BAPB)를 사용하여 PI 필름을 합성하였다. 그러나, 이렇게 주사슬에 강한 전자 끌개나 굵은 구조를 도입하게 되면 그에 따른 물성 저하가 나타날 수 있으므로 한편으로는 주사슬에 강한 전자 끌개인 $-\text{CF}_3$ -를 가지지만 굵은 선형 구조인 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] hexafluoropropane (BAPP)를 공중합하여 물성 감소를 최소화하면서 투명한 PI 공중합체 필름을 합성하였다. 이렇게 BAPP의 몰 비를 다양하게 변화시키면서 합성한 PI 공중합체를 필름으로 가공하고, 그 필름의 열적·기계적 성질, 광학적 특성 및 모폴로지 등을 조사하였다.

실 험

시약, 6FDA는 Aldrich사로부터 구입하였고, BAPB는 TCI사



Scheme 1. Synthesis of transparent copolyimides.

에서, 그리고 BAPP는 Aldrich사에서 구입하였다. 용매로는 *N,N*-dimethylacetamide(DMAC)를 Aldrich사에서 구입하여 molecular sieve(4 Å)를 넣고 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다.

폴리아미산(Poly(amic acid); PAA) 합성. 6FDA와 BAPB, BAPP의 반응 구조식을 Scheme 1에 나타내었다. 본 실험에서 PI 공중합체 필름의 합성 방법은 거의 비슷하므로 6FDA와 BAPB가 같은 몰로 합성된 PAA의 합성 방법을 예를 들어 설명하겠다. 우선 250 mL 삼구 플라스크에 BAPB 4.38 g(1.5×10^{-2} mole)을, 100 mL 일구 플라스크에 6FDA 6.66 g(1.5×10^{-2} mole)을 각각 넣고 DMAC를 35 mL씩을 넣어 0 °C를 유지하면서 질소 분위기 하에서 단량체가 충분히 녹을 때까지 약 1시간 정도 녹인다. 그 후 일구 플라스크에 녹인 6FDA 용액을 삼구 플라스크에 들어있는 BAPB 용액에 천천히 떨어뜨리고, 이 용액을 0 °C로 유지하면서 1시간 30분 동안 천천히 교반시킨 후 상온에서 15시간 동안 격렬히 반응시킨다.

전 방향족 PI는 반복 단위 내에 이미드기가 있고 방향족으로 이루어져 있어서 이미드화 전단계인 PAA 상태에서 용액 캐스팅 하여 용매를 제거하고 고온에서 열처리한 다음 이미드화하여 필름을 제조하였다.^{23,24} 합성된 PAA를 깨끗한 유리판 위에 캐스팅하고 50 °C에서 1시간 동안 천천히 유기 용매를 증발시키고 안정화시킨 후 80 °C에서 진공 상태로 남은 유기 용매를 모두 제거하였다. 합성된 PI 공중합체 필름의 조성을 단량체인 6FDA, BAPB, BAPP의 몰 비에 따라 Table 1에 나타내었다.

PI 필름 가공. Diamine 몰 비의 변화에 따른 PI 공중합체 필름의 가공 조건은 동일하며 단지 몰 비만 다르므로 6FDA와 BAPB로 합성한 PI 필름 가공 조건만 예를 들어 설명하겠다. 유리판 위에서 용매를 제거한 상태인 PAA를 열적 이미드화 방법을 통하여 PI 필름을 얻기 위해 110, 140, 170, 195, 220 °C에서 각각 30분씩 열처리를 하였고, 그 후 완전한 이미드 고리화 반응을 완성시켜 PI 필름을 얻기 위해 235 °C에서 2시간 동안 열처리를 하였다.²⁵⁻²⁷ PAA와 열적 이미드화 방법에 따른 PI의 자체한 열처리 조건은 Table 2에 나타내었다.

일반적으로 무색 투명한 PI 필름을 만들기 위해서는 이미드화 온도가 다른 PI 필름의 열처리 온도보다는 상대적으로 낮은 온도에서 가공을 한다. 이는 열처리 온도를 300 °C 이상의 고온으로 올릴 경우 필름의 색이 진해져서 무색 투명한 PI 필름을 얻기 힘들기 때문에 그보다 낮은 온도인 235 °C에서 최종 이미드화 반응을 하였다. 그리고 주사슬에 부피가 큰 치환체와 굵은 구조를 포함하고 있는데 이는 강직한 선형 구조를 가지는 것보다 낮은 온도에서 쉽게 가공이 가능하다. 또한, 열처리 온도를 200 °C 이상으로만 올리면 이미드화가 거의 100%

Table 1. Monomer Compositions in Copolyimide Films

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

^aThe molecular weights of 6FDA, BAPB and BAPP are 444.25, 292.33 and 518.45 g/mol, respectively.

가까이 진행된다는 선행 연구 결과에 따라^{16,28} 본 연구에서는 최종 이미드화 온도를 235 °C로 정하였다. 이때 얻은 필름의 두께는 약 50–72 μm 이었다.

합성된 PI 공중합체 필름의 고유 점도(inherent viscosity: I.V.)를 측정하기 위해 필름을 농도 0.1 g/dL에서 DMAC에 녹이고 30 °C에서 측정하였다. 이렇게 측정한 PI 공중합체 필름의 inherent viscosity (I.V.)는 0.69~1.0 범위의 일정한 값을 나타내었다. 측정된 PI 공중합체 필름의 I.V. 결과를 Table 3에 나타내었다.

특성 조사. Diamine 단량체의 몰 비에 따른 PI 공중합체를 필름 형태로 가공하였고, 이 필름들의 열적·기계적 특성, 모폴로지 그리고 광학적 특성들을 조사하였다. 먼저 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)(JASCO, FT-IR460)를 이용하여 PI의 합성을 확인하였고, 넓은 각 X-선 회절도(Wide-angle X-ray diffraction, XRD)는 Cu-Kα 타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 Rigaku사의 D/Max-IIIb를 사용하여 측정하였다. 2θ=2~32°의 범위에서 2 °/min의 속도로 상온에서 측정하였다.

PI 공중합체 필름의 열적 성질을 알아보기 위하여 시차 주사 열량계(DSC, NETZSCH F3)와 열 중량 분석기(TGA, TA Q500)를 사용하였고, 각각 질소 분위기 하에서 승온 속도는 20 °C/min로 측정하였다. 인장 강도를 측정하기 위하여 Instron mechanical tester(Model 5564)를 사용하여 상온에서 5 mm/min의 crosshead speed로 측정하였다. 정확한 값을 얻기 위하여 각 시료당 최소 10회 이상씩 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균으로 인장 강도와 인장 탄성률을 정하였다.

필름의 표면을 관찰하기 위하여 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에 넣고 급냉시켜 분절시킨 후 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM, JEOL JSM-6500F)을 사용하여 그 단면을 관찰하였다. Minolta사의 색차계(CM-3500)를 이용하여 필름의 yellow index(YI) 값을 알아보았으며, SCINCO사의 UV-Vis spectrometer(S-1130)를 사용하여 광 투과도와 cut-off wavelength(λ)를 알아 보았다. UV 값을 측정하기 위해서 시료를 DMAC에 0.1 g/dL의 농

Table 2. Synthetic Conditions of Copolyimide Film

Sample	Temp., °C/time, hr/pressure, Torr
PAA	0/1/760 → 0/1.5/760 → 25/15/760 → 50/1/760 → 80/1/1
PI	110/0.5/760 → 140/0.5/760 → 170/0.5/760 → 195/0.5/760 → 220/0.5/760 → 235/2/760

Table 3. General Properties of Copolyimide Films

Copolyimide	I.V. ^a	T _g (°C)	T _D ^b (°C)	w _R ^{800c} (%)
I	1.0	185	517	53
II	0.73	199	522	53
III	0.72	211	522	51
IV	0.70	216	520	52
V	0.69	245	521	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 800 °C.

도로 녹인후 이 용액을 석영 cell 속에 넣어 측정하였다.

결과 및 토론

FT-IR 분광기. FT-IR을 사용하여 본 실험에서 합성한 PI 공중합체 필름의 합성을 확인하였고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 다섯 가지 PI 공중합체 중 대표로 6FDA/BAPB(I)와 6FDA/APP(V) 조성의 IR 결과만 나타내었다. 1787과 1725 cm^{-1} 에 비대칭(asymmetric) C=O stretch 과 대칭(symmetric) C=O stretch 피크가 나타나고, 1375 cm^{-1} 에서 C-N-C stretching 피크가, 그리고 1250 cm^{-1} 에 C-O-C 피크가 나타남에 따라 PI가 합성되었음을 확인하였다.

넓은 각 X-선 회절. Figure 2에 6FDA에 대해 BAPB와 BAPP의 몰 비를 변화시키면서 만든 PI 공중합체 필름의 넓은 각 X-선 회절(wide-angle X-ray diffraction, XRD)을 나타내었다. BAPP가 들어가지 않은 6FDA/BAPB의 특성 피크는 $2\theta=16.28^\circ$ ($d=5.44 \text{ \AA}$)에서 나타났다. 하지만 BAPP의 함량을 0.25에서부터 1.0몰까지 변화시켜 만든 PI 공중합체 필름의 특성 피크도 크게 변하지 않은 비슷한 위치에서 나타난 것을 볼 수 있었다($2\theta=15.70^\circ$ ($d=5.64 \text{ \AA}$)). 또한 피크의 형태나 면적에서도 알 수 있듯이 약간의 변화는 있으나 큰 변화는 없는 것을 확인할 수 있는데 이는 BAPP가 공중합되어도 결정화도에는 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

모폴로지. FE-SEM을 이용하여 6FDA/BAPB에 BAPP의 몰 비를 변화시키면서 합성한 PI 공중합체 필름의 표면 특성을 관찰한 결과를 Figure 3에 나타내었다. BAPP가 공중합되지 않은 6FDA/BAPB 조성에 BAPP의 몰 비가 증가함에 따라 필름의 표면이 각각

다른 형태를 보여주었다. 즉, BAPP의 함량이 0에서 0.75 몰로 증가하면 전체적인 PI 공중합체 필름의 표면은 큰 변화 없이 일정한 모양

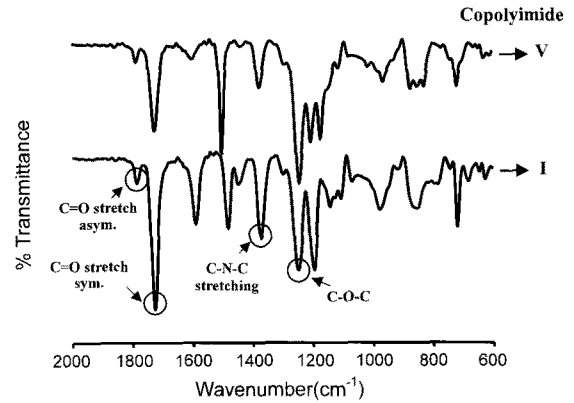


Figure 1. FT-IR spectra of copolyimide films.

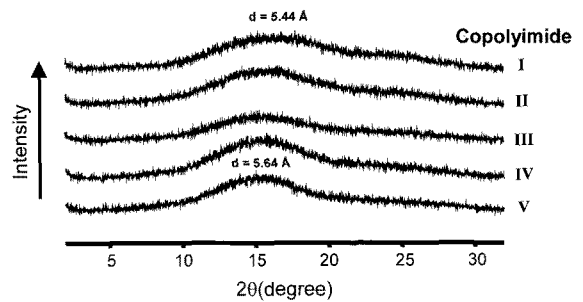


Figure 2. XRD patterns of copolyimide films with different monomer contents.

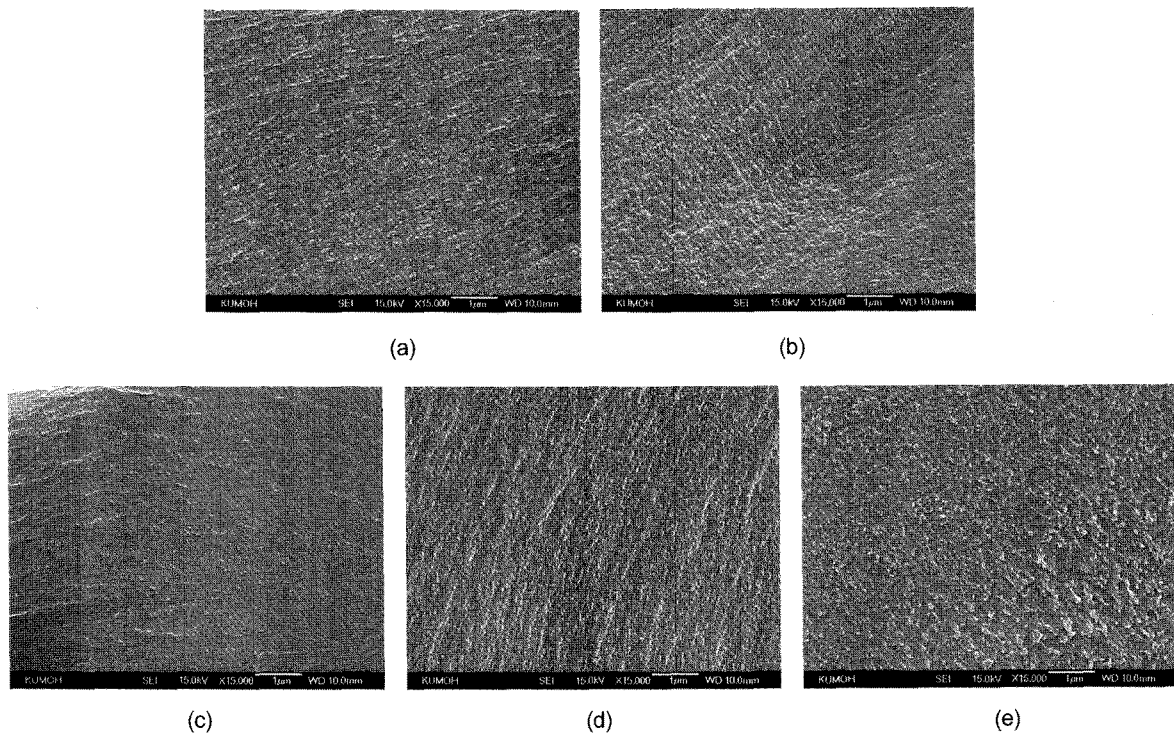


Figure 3. SEM photographs of copolyimide films containing (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, and (e) 1.0 mole ratio of BAPP.

을 보여 주었지만, BAPP의 함량이 1몰이 되었을 때에는, 6FDA/BAPP의 조성에서 가장 거친 표면을 관찰할 수 있었고 비록 작지만 빈 구멍(void)도 관찰되었다. 이는 선형 구조인 BAPP의 함량이 증가하면서 분자간 결합력이 강해지고 그로 인해 파단 시 더 거친 표면을 나타내는 것으로 생각된다. 이는 앞으로 설명할 열적·기계적 성질과도 밀접한 관계가 있다.

열적 성질. 6FDA/BAPB 조성에 BAPP를 공중합한 PI 공중합체 필름의 T_g 의 변화를 Table 3에 나타내었다. BAPP의 몰 비를 0에서 1.0까지 증가시키기에 따라 PI 필름의 T_g 는 185 °C에서 245 °C까지 증가하였다. 이는 BAPP의 구조적 특성상 선형 구조가 가지는 견고함 때문에, 이로 인해 고분자 사슬간의 인력이 증가한다. 또한, 페닐의 공면 평면성(resonance planarity)은 평면 구조를 더욱 심하게 하여 분자의 자유 회전(free rotation)을 억제하여 T_g 가 증가하는 것으로 생각되며 아울러 이미 서론에서 서술하였듯이 주사슬에 CF_3 기 같은 치환체의 농도가 증가하면 치환기 사이의 입체 장애로 인한 자유 부피의 증가로 T_g 는 역시 점점 증가하게 된다.²⁹ 공중합체 필름의 DSC 측정 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 5와 Table 3에 PI 필름의 열 중량 분석(TGA) 결과를 나타내었다. Figure 5에서 PI 필름의 TGA 곡선은 100 °C 전후로는 거의 중량 변화가 없는 것으로 보아 수분이 거의 포함되어 있지 않다는 것을 알 수 있었다. 이 결과로 미루어 PAA 상태에서 완벽하게 PI로 반응이 진행되었음을 알 수 있었고 아울러 약 500 °C까지 중량 변화가 거의 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 그래프를 통해

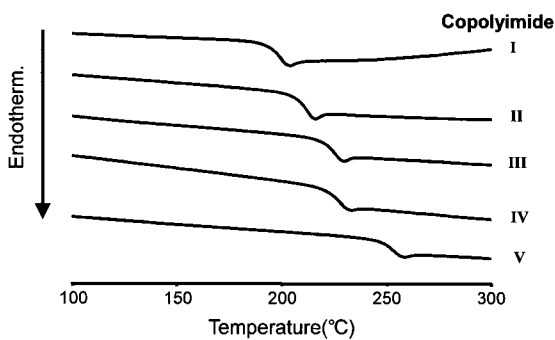


Figure 4. DSC thermograms of copolyimide films with different BAPP contents.

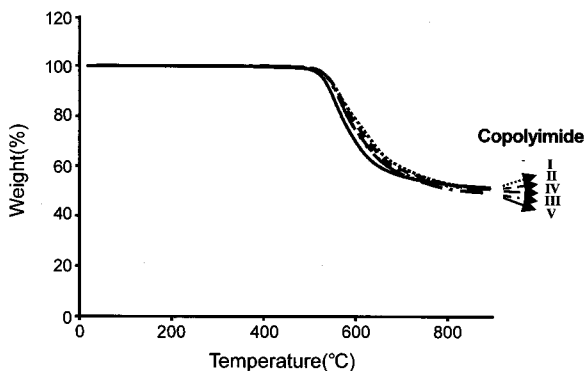


Figure 5. TGA thermograms of copolyimide films with different BAPP contents.

초기 분해 온도(T_D)와 800 °C에서 가열 후의 잔여량을 확인할 수 있었다. Table 3에서 알 수 있듯이, 6FDA/BAPB의 조성에 BAPP의 몰 비를 0.25 몰 증가시키면 T_D 는 약간의 증가를 보여 약 5 °C 정도 증가하였지만 그 후로 BAPP의 양이 1.0몰로 증가하였지만 520–522 °C로 거의 일정한 값을 보여주었다. 또한, 800 °C에서의 잔여량 역시 51–53%의 비슷한 값을 나타내었다. 이러한 결과들로 볼 때 BAPP는 공중합된 PI의 T_g 를 크게 증가시킬 수 있었지만, 열 안정성에서는 전혀 효과를 보여 주지 못하였다.

기계적 성질. PI 필름의 기계적 특성도 열적 성질과 마찬가지로 단량체의 조성 및 구조에 따라 달라질 수 있다. Table 4에 PI 공중합체 필름의 기계적 인장 성질(mechanical tensile property)을 나타내었다. 최종 강도(ultimate strength)는 BAPP가 0에서 1.0몰로 증가함에 따라 104 MPa에서 143 MPa로, 초기 탄성률(initial modulus)은 2.49 GPa에서 3.26 GPa로 증가하여 각각 약 38%와 31%의 증가율을 보였다. 이것으로 보아 선형 구조를 가지는 BAPP의 함량이 증가할수록 사슬간의 견고함이 증가하여 기계적 성질도 함께 증가하는 것으로 보인다. 이는 앞에서 설명한 모폴로지 및 T_g 의 결과와도 일치하는 것이다. Figure 6에 BAPP 몰 비의 변화에 따른 최종 강도와 초기 탄성률의 변화를 각각 비교하였다.

인장 신도(elongation percent at break)는 BAPP가 1.0몰까지 증가함에 따라 6~8%의 값을 나타내어 약간의 증가를 보였다. 이는 분자 사슬이 길고 선형 구조인 BAPP의 함량이 증가함에 따라 얽힘(entanglement) 정도가 증가하고 원래의 순수한 6FDA/BAPP가 가지는 인장 신도로 인해 BAPP의 함량이 증가함에 따라 PI 공중합체 필름의 인장 신도도 증가하는 것으로 생각된다.²²

광투과도. 본 실험에서 합성한 PI 공중합체 필름의 색차도 값을

Table 4. Mechanical Properties of Copolyimide Films

Copolyimide	Ult. Str.(MPa)	Ini. Mod.(GPa)	E. B. ^a (%)
I	104	2.49	6
II	104	2.54	6
III	113	2.58	7
IV	118	2.83	8
V	143	3.26	8

^aElongation percent at break.

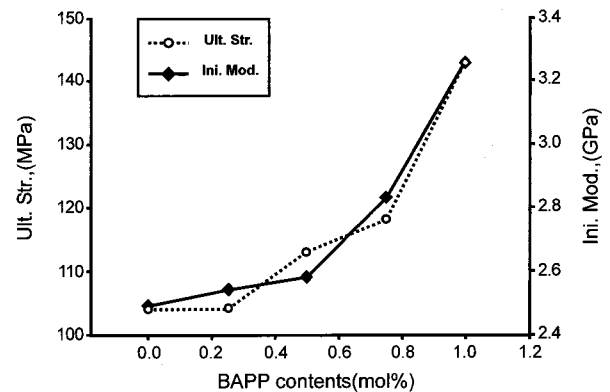


Figure 6. Effect of the BAPP loading on the ultimate strength and initial modulus of the copolyimide films.

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	72	95.53	0.12	3.11	5.42
II	68	95.65	-0.18	5.11	9.22
III	55	95.72	-0.31	6.50	11.65
IV	59	95.84	-0.28	5.13	9.49
V	50	95.51	-3.13	6.97	10.37
Kapton® 200KN	51.7	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.

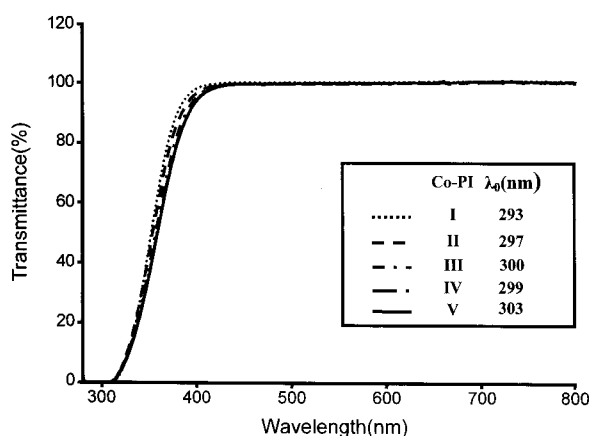


Figure 7. UV-vis. transmittance (%) of copolyimide films with different BAPP contents.

Table 5에 나타내었다. BAPP가 공중합되지 않은 6FDA/BAPB 조성의 필름이 가지는 b^* 값은 3.11이지만 BAPP의 함량이 증가함에 따라 차츰 증가하는 경향을 보여 6FDA/BAPP 필름의 b^* 값은 6.97까지 증가하였다. BAPP는 비록 사슬의 끝가지에 $-\text{CF}_3$ 를 가지고 있어 CT-complex를 일부는 줄일 수는 있지만, 선형 구조로 인해 CT-complex를 더 쉽게 형성할 수 있어 BAPP의 함량이 증가할수록 b^* 값이 높아지는 경향을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

필름의 노란색 지수를 나타내는 Y.I.는 앞에서 설명한 b^* 값과 마찬가지로 6FDA/BAPB의 조성에 BAPP의 함량을 증가시켜 공중합시킴에 따라 Y.I 값도 5.42에서 10.37로 점점 증가하는 경향을 보였다. 이 역시 b^* 값의 증가와 마찬가지로 BAPP의 구조적 특성상 값이 증가한 것으로 생각된다. 참고로 본 연구 결과 값과 비교하기 위하여 현재 상용화되고 있는 진한 갈색의 캡톤 필름(Kapton® 200KN)의 b^* 값과 Y.I 값을 Table 5에 비교하였다. 본 실험에서 합성한 PI 필름의 b^* , Y.I 값을 캡톤 필름의 b^* (106.27), Y.I (97.50)과 비교하였을 때 상당히 낮은 값을 보여주었다.

UV-Vis. spectrometer를 이용한 각 필름의 λ_0 를 Figure 7에 나타내었다. 6FDA에 상대적으로 굵은 구조를 가지는 BAPB로 만든 PI 필름의 λ_0 값이 293 nm으로 가장 낮았으며 BAPP가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고, BAPB가 들어가지 않은 6FDA/BAPP의 조성에서는 가장 높은 303 nm를 나타내었다. 이는 BAPB에 PI

주사슬 간의 상호작용을 효과적으로 방해할 수 있는 굵은 구조와 6FDA에 강력한 전자 끌개인 $-\text{CF}_3$ 가 있어 6FDA/BAPB 조성에서는 상대적으로 낮은 λ_0 값을 나타내었으나, BAPP가 사용되었을 경우에는 비록 CF_3 -가 치환체로 존재하지만 선형 구조를 가지는 BAPP가 공중합됨으로써 그로 인하여 CT-complex를 형성하기가 쉬워져 차츰 색이 진해지는 것으로 생각된다.¹ 하지만 가시광선 영역인 400~800 nm에서는 높은 투과율을 나타내어 모든 조성에서 우수한 광학적 성질을 확인하였다.

본 실험에서 합성한 PI 공중합체 필름의 실제 사진을 Figure 8에 나타내었다. 앞의 Y.I 값의 변화에서 설명한 것과 같이 BAPP가 0에서 1.0으로 증가함에 따라 필름의 색깔은 점점 진해지는 것을 볼 수 있었다(Figure 8(a)~(e)). 참고로 현재 상용화되고 있는 캡톤 필름의 실제 사진(Figure 8(f))도 같이 보였는데, 비록 BAPP의 함량이 증가할수록 Y.I 값이 증가하고 색깔이 점점 진해지더라도 캡톤 필름과 비교해 보았을 때 상대적으로 매우 투명도가 높았으며, 색깔도 없었으며, 필름을 통해서 글씨를 읽는데도 전혀 지장이 없는 것을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서 6FDA/BAPB 조성에 선형 구조를 가지는 BAPP의 몰 비를 0에서 1.0까지 증가시키면서 공중합하여 PAA를 만들고, 이를 열적 이미드화 방법을 이용하여 PI 공중합체 필름을 합성하였다. 또한, 합성한 PI 공중합체 필름의 열적·기계적 특성, 모폴로지 및 광학적 특성을 조사하였다.

T_g 나 인장 강도, 탄성률 등의 기계적 특성은 BAPP의 함량이 증가함에 따라 차츰 증가하였다. PI 공중합체 필름의 색차도 값인 b^* 와 Y.I 값은 BAPP의 몰 비가 증가됨에 따라 같이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 상대적으로 굵은 구조를 지니는 BAPB에 선형 구조인 BAPP의 함량을 증가시킴에 따라 CT-complex를 형성하기 쉬워져서 높은 b^* 및 Y.I 값을 가지는 것이다. 이것으로 보아, BAPP는 PI 공중합체 필름에서 비록 열적·기계적 성질을 높이는 데는 효과적이었지만 단량체의 구조적 특성상 선형 구조를 지니고 있어 필름의 투명성을 높이는 데에는 효과를 볼 수 없었다.

감사의 글: 본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문임.

Poly(amic acid) was synthesized by means of low-temperature-solution of 3,3'-dihydroxybenzidine and pyromellitic dianhydride in *N,N*-dimide. The precursor polymer was heat-treated at different temperatures to benzoxazole (PBO) through a polyimide (PI). PI containing the hydroxy rearranged by decarboxylation with heat treatment, resulting in a full 3,3'-Hexadecylamine was used as an organophilic alkylamine in organo-clay to clarify the intercalation of heterocyclic polymer chains to hexadecyl morillonite (C_{16} -MMT) and improve tensile properties. It was found that th only a small amount of organo-clay was enough to improve the mechanics of PBO. Maximum enhancement in the ultimate tensile strength for PBO s observed for the blends containing 4% C_{16} -MMT. The initial modulus ly increased with further increases in the C_{16} -MMT content. © 2001 Joh

(a)

Poly(amic acid) was synthesized by means of low-temperature-solution of 3,3'-dihydroxybenzidine and pyromellitic dianhydride in *N,N*-di amide. The precursor polymer was heat-treated at different temperatures t ybenzoxazole (PBO) through a polyimide (PI). PI containing the hydroxy rearranged by decarboxylation with heat treatment, resulting in a full 3,3'-Hexadecylamine was used as an organophilic alkylamine in organo-clay ed to clarify the intercalation of heterocyclic polymer chains to hexadecyl morillonite (C_{16} -MMT) and improve tensile properties. It was found that th only a small amount of organo-clay was enough to improve the mechanics of PBO. Maximum enhancement in the ultimate tensile strength for PBO s observed for the blends containing 4% C_{16} -MMT. The initial modulus ly increased with further increases in the C_{16} -MMT content. © 2001 Joh

(b)

Poly(amic acid) was synthesized by means of low-temperature-solution of 3,3'-dihydroxybenzidine and pyromellitic dianhydride in *N,N*-di amide. The precursor polymer was heat-treated at different temperatures t ybenzoxazole (PBO) through a polyimide (PI). PI containing the hydroxy rearranged by decarboxylation with heat treatment, resulting in a full 3,3'-Hexadecylamine was used as an organophilic alkylamine in organo-clay ed to clarify the intercalation of heterocyclic polymer chains to hexadecyl morillonite (C_{16} -MMT) and improve tensile properties. It was found that th only a small amount of organo-clay was enough to improve the mechanics of PBO. Maximum enhancement in the ultimate tensile strength for PBO s observed for the blends containing 4% C_{16} -MMT. The initial modulus ly increased with further increases in the C_{16} -MMT content. © 2001 Joh

(c)

Poly(amic acid) was synthesized by means of low-temperature-solution of 3,3'-dihydroxybenzidine and pyromellitic dianhydride in *N,N*-di amide. The precursor polymer was heat-treated at different temperatures t ybenzoxazole (PBO) through a polyimide (PI). PI containing the hydroxy rearranged by decarboxylation with heat treatment, resulting in a full 3,3'-Hexadecylamine was used as an organophilic alkylamine in organo-clay ed to clarify the intercalation of heterocyclic polymer chains to hexadecyl morillonite (C_{16} -MMT) and improve tensile properties. It was found that th only a small amount of organo-clay was enough to improve the mechanics of PBO. Maximum enhancement in the ultimate tensile strength for PBO s observed for the blends containing 4% C_{16} -MMT. The initial modulus ly increased with further increases in the C_{16} -MMT content. © 2001 Joh

(d)

Poly(amic acid) was synthesized by means of low-temperature-solution of 3,3'-dihydroxybenzidine and pyromellitic dianhydride in *N,N*-di amide. The precursor polymer was heat-treated at different temperatures t ybenzoxazole (PBO) through a polyimide (PI). PI containing the hydroxy rearranged by decarboxylation with heat treatment, resulting in a full 3,3'-Hexadecylamine was used as an organophilic alkylamine in organo-clay ed to clarify the intercalation of heterocyclic polymer chains to hexadecyl morillonite (C_{16} -MMT) and improve tensile properties. It was found that th only a small amount of organo-clay was enough to improve the mechanics of PBO. Maximum enhancement in the ultimate tensile strength for PBO s observed for the blends containing 4% C_{16} -MMT. The initial modulus ly increased with further increases in the C_{16} -MMT content. © 2001 Joh

(e)

Poly(amic acid) was synthesized by means of low-temperature-solution of 3,3'-dihydroxybenzidine and pyromellitic dianhydride in *N,N*-di amide. The precursor polymer was heat-treated at different temperatures t ybenzoxazole (PBO) through a polyimide (PI). PI containing the hydroxy rearranged by decarboxylation with heat treatment, resulting in a full 3,3'-Hexadecylamine was used as an organophilic alkylamine in organo-clay ed to clarify the intercalation of heterocyclic polymer chains to hexadecyl morillonite (C_{16} -MMT) and improve tensile properties. It was found that th only a small amount of organo-clay was enough to improve the mechanics of PBO. Maximum enhancement in the ultimate tensile strength for PBO s observed for the blends containing 4% C_{16} -MMT. The initial modulus ly increased with further increases in the C_{16} -MMT content. © 2001 Joh

(f)

Figure 8. Photographs of copolyimide films containing (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, and (e) 1.0 mole ratio of BAPP. Kapton® 200KN is shown in (f) as a reference.

참고 문헌

1. S. L. Ma, Y. S. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, I. Kim, and J. C. Won, *Polymer (Korea)*, **29**, 204 (2005).
2. J. C. Shim, S. M. Choi, H. B. Sim, S.-H. Kwon, and M. H. Yi, *Polymer (Korea)*, **28**, 494 (2004).
3. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, *Polyimide*, Blackie and Sons, Glasgow, 1991.
4. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Ed., *Polyimide: Synthesis, Characterization and Applications*, Marcel Dekker, New York, Vol. **1** and **2** (1984).
5. H. Satou and D. Makino, *Polyimides for Electric Applications*, Hitachi Chemical Co., Ltd., Ibaraki, 1993.
6. H. L. Tyan, C. M. Leu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **13**, 222 (2001).
7. D. J. Liaw, B. Y. Liaw, and K. L. Su, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 13 (1999).
8. P. M. Hergenrother, K. A. Watson, Jr. J. G. Smith, J. W. Connell, and R. Yokota, *Polymer*, **43**, 5077 (2002).
9. J. W. Xu, M. L. Chng, T. S. Chung, C. B. He, and R. Wang, *Polymer*, **44**, 4715 (2003).
10. B. S. Dupont and N. Bilow, US Pat. 4, 592,925 (1986).
11. A. L. Landis and A. B. Naselow, US Pat. 4, 645,824 (1987).
12. K. Higashi and Y. Noda, Eur Pat. 240-249 (1986).
13. T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Electron. Lett.*, **29**, 2107 (1993).
14. H.-S. Jin and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
15. M.-H. Yi, *Polym. Sci. Technol.*, **18**, 26 (2007).
16. C.-Y. Yang, L.-C. Hsu, and J. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98** 2064 (2005).
17. M. Ree, T. J. Shin, S. I. Kim, S. H. Woo, and D. Y. Yoon, *Polymer*, **39**, 2521 (1998).
18. S.-U. Kim, C. Lee, S. Sundar, W. Jang, S.-J. Yang, and H. Han, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 4303 (2004).
19. M. Ree, D. Y. Yoon, and W. Volksen, *Polym. Prepr.*, **31**, 613 (1990).
20. S. Rojstaczer, M. Ree, D. Y. Yoon, and W. Volksen, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **30**, 133 (1991).
21. M. Niwa, S. Nagaoka, and H. Kawakami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2436 (2006).
22. H.-S. Jin and J.-H. Chang, *Polymer (Korea)*, **32**, 256 (2008).
23. M. H. Yi and K.-Y. Choi, *Polym. Sci. Tech.*, **11**, 741 (2002).
24. C.-H. Ju, J.-C. Kim, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4192 (2007).
25. J.-H. Chang and K. M. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 2226 (2001).
26. X. S. Petrovic, I. Javni, A. Waddong, and G. Banhegyi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133 (2000).
27. Z. K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, X. Y. Wang, Y. C. Ke, and Z. N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 2063 (1999).
28. K.-I. Fukukawa, Y. Shibasaki, and M. Ueda, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 131 (2006).
29. Z. G. Qian, Z. Y. Ge, Z. X. Li, M. H. He, J. G. Li, and Z. Z. Fang, *Polymer*, **43**, 6057 (2002).