

## 에스터기를 가지는 무수물과 다양한 아민 단량체를 이용한 폴리이미드 필름

최창훤 · 장진해<sup>†</sup>

금오공과대학교 에너지융합소재 공학부  
(2013년 4월 15일 접수, 2013년 6월 24일 수정, 2013년 6월 25일 채택)

### Polyimide Films Using Dianhydride Containing Ester Linkages and Various Amine Monomers

Chang Hwon Choi and Jin-Hae Chang<sup>†</sup>

School of Energy and Integrated Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea  
(Received April 15, 2013; Revised June 24, 2013; Accepted June 25, 2013)

**초록:** Trimellitic anhydride chloride와 hydroquinone을 이용하여 hydroquinone bis(trimellitate anhydride)(HQ-TA)를 합성하였다. 합성된 HQ-TA와 6가지의 다양한 디아민들을 사용하여 전구체 polyamic acid(PAA)를 합성한 후, 열적-및 화학적-이미드화 반응을 거쳐 에스터 그룹을 가지는 폴리이미드(polyimide, PI) 필름을 합성하였다. PI 합성은 구조적으로 다양한 방향족 디아민을 사용하였다. 각 디아민 구조에 따른 유리전이온도( $T_g$ )는 167-215 °C를 보였고, 초기분해온도( $T_D$ )는 364-451 °C를 나타내었다. 가장 향상된 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)와 가스차단성은 TFB(3.23 ppm/°C)와 4,4-ODA( $<10^{-2}$  cc/m<sup>2</sup>/day) 단량체를 각각 사용하였을 때 보였다. PI 필름의 투과도는 500 nm에서 65-89%를 보였으며, 노란색 정도를 나타내는 황색지수(yellow index, YI)는 3.01-69.52를 보였다.

**Abstract:** Hydroquinone bis(trimellitic anhydride) (HQ-TA) was synthesized from trimellitic anhydride chloride and hydroquinone. Poly(amic acids) (PAAs) were synthesized by reacting a HQ-TA with six different diamines, which were cyclized to yield polyimides (PIs) containing ester linkages by chemical- and thermal-imidization methods. The various PIs were synthesized from structurally different aromatic diamines. The glass transition temperatures ( $T_g$ ) were in the range of 167-215 °C, and the decomposition temperatures ( $T_D$ ) were in the range of 364-451 °C. The maximum improvements in coefficient of thermal expansion (CTE) and barrier to oxygen permeation were observed in PIs using TFB (3.23 ppm/°C) and 4,4-ODA ( $<10^{-2}$  cc/m<sup>2</sup>/day), respectively. The PI films possessed a transmittance of 65–89% at 500 nm and had a yellowish color with a yellow index (YI) of 3.01-69.52.

**Keywords:** polyimide, hydroquinone bis(trimellitate anhydride), thermal property, optical transparency, gas permeation.

## 서 론

폴리이미드(polyimide, PI)는 이미드 고리를 가지는 고분자 물질로 주로 방향족의 무수물과 디아민을 이용하여 합성되며, 불용(insoluble)·불용한(infusible) 성질을 가지고 있어 보통 아민과 무수물의 전구체인 폴리아미드산(polyamic acid, PAA)을 합성한 후에 열적, 혹은 화학적 이미드화 방법으로 최종 가공을 하게 된다. 사슬 내의 강직한 구조를 가지는 PI는 우수한 내열성과 내화화성, 우수한 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수 안정성을 나타내어 자동차, 우주항공 분야, 전기·전자재료 분야에 널리 사용되고 있으며, 최근에는 유연한 디스플레이(flexible display) 기판에 적용할 수 있는 적합

한 물성을 가진다고 알려져 매우 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>1-7</sup> 하지만, 일반적인 방향족 PI의 경우, 우수한 물성을 가지고 있지만 본질적으로 짙은 갈색을 띠고 있기 때문에 무색 투명한 광학적 특성이 요구되는 유연한 디스플레이 분야에 적용하기에는 많은 어려움이 있다.<sup>8-11</sup>

PI 필름이 짙은 갈색을 띠게 되는 이유는 전자 전이 복합화(charge transfer complex; CTC) 효과 이론으로 설명할 수 있다. 이는 PI 주사슬 내에 존재하는 수많은  $\pi$  전자들이 가시광선의 400~500 nm 영역대에서 자주색과 청록색을 흡수하고 그의 배색인 황색과 적색을 방출하여 짙은 갈색을 나타내게 된다. 만약 CTC 효과를 억제한다면 무색 투명한 PI 필름 제조가 가능하지만 무색 투명한 PI를 합성하기 위해 주사슬에 도입되는 굵은 구조나 비대칭성 및 전기음성도가 큰 치환체는 주사슬 내에  $\pi$  전자의 이동을 제한하여 우수한 광학적 성질은 만족시키지만, 반대로 사슬간 작용하는 인력 및 공명

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: changjinhae@hanmail.net

효과를 낮추기 때문에 열적·기계적 성질은 오히려 감소하기도 한다.<sup>12-19</sup>

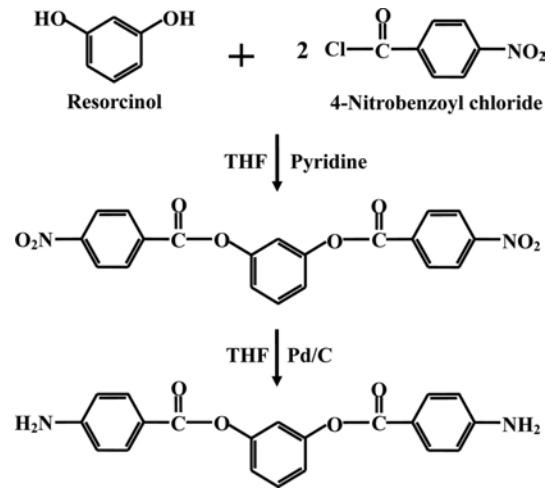
PI계의 수지는 방향족 구조의 강직성과 주사슬간의 강한 인력으로 인해 용해성이 낮고 유리전이온도( $T_g$ )와 용점이 너무 높아 가공하기 어렵다. 따라서 PI의 가공은 PAA의 열처리를 통하게 되지만 여러 가지 문제를 야기시키는 단점이 있다. 결국 지금까지 PI 합성에 대한 연구는 화학구조를 변화시켜 내열성은 그다지 저하시키지 않으면서 완전 이미드화 상태에서 용해 및 용융 가공성을 향상시키는데 집중되어 왔다. 이를 개선하기 위해 에테르 이미드(ether imide),<sup>20-23</sup> 아미드 이미드(amide imide),<sup>24-28</sup> 설펜 이미드(sulfone imide)<sup>29-33</sup> 등이 연구되었다. 이는 뛰어난 내열성과 기계적 특성을 보이는 이미드 결합과 양호한 가공성을 보이는 에테르, 아미드, 설펜 등의 결합이 포함된 고분자이다.

본 연구에서는 에스터기를 가지는 무수물을 이용하여 구조가 다른 여러 종류의 에스터 이미드(ester imide)<sup>34,35</sup> 필름을 합성하고자 6가지의 아민 단량체들을 사용하였다. 필름의 색을 가급적 무색 투명하게 하기 위해 아민 단량체의 종류는 전기 음성도가 큰 트리플루오로 메틸(-CF<sub>3</sub>)기를 가진 아민을 사용하거나, 또는 주사슬에 유연하거나 굽은 구조를 도입하기 위해 에테르(-O-), 설펜(-SO<sub>2</sub>-), 메틸렌(-CH<sub>2</sub>-)기를 가진 단량체들을 사용하였다. 또한 에스터(-COO-)기를 가지는 아민 단량체도 사용하였으며, 단량체 구조에 따른 PI의 열적 성질, 광학 투과성 및 가스 차단성 등의 물성을 조사하였고, 각각 얻어진 물성들을 단량체 구조에 따라 서로 비교하였다.

## 실 험

**시약.** 본 실험에서 무수물 합성에 사용된 trimellitic anhydride chloride와 hydroquinone, 아민 합성에 사용된 resorcinol과 4-nitrobenzoyl chloride, 아민 단량체인 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine(TFB), 2,2-bis(3-amino-4-methylphenyl)-hexafluoropropane(BAMF), 4,4'-diaminodiphenyl ether(4,4'-ODA), *m*-xylylenediamine(*m*-XDA), 그리고 bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone(*m*-BAPS) 등의 모든 시약은 TCI(Tokyo, Japan)사에서 구매하였다. 용매로 사용된 *N,N*-dimethylacetamide(DMAC)는 Sigma Aldrich Chemical Co.(Seoul, Korea)사에서 구매한 뒤, molecular seive(4 Å)을 넣어 수분을 완전히 제거하여 사용하였고, tetrahydrofuran(THF)는 Junsei(Tokyo, Japan)에서 구매 후, 특별한 정제를 거치지 않고 사용하였으며 수소화 반응시 촉매로 사용된 palladium on carbon(Pd/C)는 Sigma Aldrich Chemical Co.(Seoul, Korea)사에서 구매하여 사용하였다.

**단량체 합성.** 본 연구에서 사용된 에스터 그룹을 갖는 무수물인 hydroquinone bis(trimellitate anhydride)(HQ-TA) 합성은 문헌을 참고하였고,<sup>36,37</sup> 구매가 불가능한 resorcinol bis(4-



Scheme 1. Synthetic route of dianhydride (RBAB).

aminobenzoate)(RBAB)는 실험실에서 직접 합성하였다. 자세한 RBAB의 합성법은 다음과 같다. 우선 250 mL 삼구 플라스크에 resorcinol 0.7401 g( $6.65 \times 10^{-3}$  mol)과 THF 5 mL를 넣고 resorcinol이 완전히 녹을 때까지 교반한다. 동시에 250 mL 비이커에 4-nitrobenzoyl chloride 2.5199 g( $13.3 \times 10^{-2}$  mol)과 THF 30 mL를 넣고 교반 후 resorcinol 용액에 천천히 떨어뜨려준다. 촉매로 pyridine 3 mL를 첨가하고 질소 분위기로 0 °C에서 2시간, 실온에서 12시간 동안 격렬히 저어준다. 합성이 완료된 용액은 500 mL의 증류수에 떨어뜨려 2시간 동안 저어주면서 세척한다. 이 과정을 2차례 반복한 후, 세척이 완료된 용액은 침전물을 걸러 파우더를 얻고 그 파우더를 다시 200 mL의 에탄올에 가하여 2시간 동안 실온에서 교반한다. 교반이 완료된 파우더를 걸러 진공오븐 120 °C에서 12시간 동안 진공 건조시킨다. 건조가 완료된 파우더는 250 mL 삼구 플라스크에 넣고 Pd/C 촉매와 THF 30 mL를 첨가하여 수소 분위기로 상온에서 12시간 동안 교반하며 수소화 반응을 진행한다. 수소화 반응을 완료 후에 Pd/C 촉매를 걸러 나온 액체의 용매를 날려 파우더를 얻고 다시 120 °C에서 12시간 동안 진공 건조시킨다. 최종적으로 얻은 갈색의 파우더가 얻어지며 수득률은 10%이다. RBAB의 합성 과정은 Scheme 1에 보였다.

**PAA의 합성 및 PI 필름 제조.** 본 연구에 사용된 PI의 단량체 구조들은 Figure 1에 보였으며, PAA 합성 조건과 이미드화 열처리 과정은 Table 1에 보였다. 모든 조성의 합성 과정은 동일하므로, 단량체가 TFB인 시료 A의 경우를 설명하면 다음과 같다. 우선 PAA를 얻기 위해 100 mL 삼구 플라스크를 준비한 후 DMAc(6 mL)에 아민 단량체인 TFB 0.4115 g( $1.26 \times 10^{-3}$ )를 질소 분위기로 0 °C에서 30분 동안 완벽하게 녹인다. 그 뒤 HQ-TA 0.5885 g( $1.26 \times 10^{-3}$ )을 넣어주고 0 °C에서 1시간, 상온에서 18시간 동안 격렬하게 교반시킨다. 이때의 고형분은 12.5 wt%로 한다.<sup>38</sup>

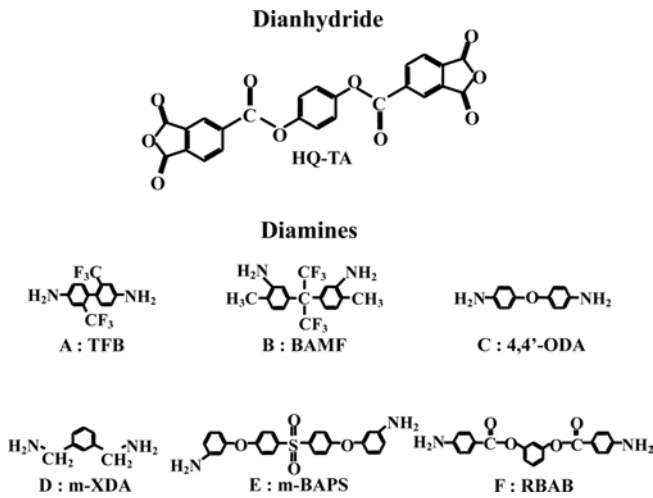


Figure 1. Chemical structures and abbreviations of monomers.

Table 1. Heat Treatment Conditions of PI Films with Various Diamines

HQ-TA/TFB	Temp. (°C) / Time (hr) / Pressure (Torr)
PAA	0/1/760 → 25/18/760
Chemical imidization	25/0.5/760 → 80/2/760
PAA hybrid	50/1/760 → 70/1/1 → 80/1/1
Thermal imidization	100/0.5/1 → 130/0.5/1 → 160/0.5/760 → 190/0.5/760 → 220/0.5/760 → 250/0.5/760

얻어진 PAA용액의 화학적 이미드화를 위해 피리딘 0.0997 g ( $1.26 \times 10^{-3}$ )과 아세트 무수물 0.1286 g ( $1.26 \times 10^{-3}$ )을 넣어주고 상온에서 30분, 80 °C에서 2시간 동안 교반을 시켜준다. PI 필름을 얻기 위해 화학적 이미드화가 완료된 용액을 거른 후, 유리판 위에 캐스팅하고 질소 분위기로 상온에서 2시간, 50 °C에서 1시간 동안 안정화시킨다. 80 °C에서 1시간, 100, 130 °C에서 30분씩 진공을 걸어 사용된 용매를 제거한다. 질소 분위기로 160, 190, 220, 250 °C까지 30분씩 열처리를 통해서 열적 이미드화를 종결 짓고, 뜨거운 물에 넣어 필름을 유리판에서 떼어낸다.<sup>39</sup>

**특성 조사.** 합성된 에스터 무수물 및 아민의 합성 여부를 분석하기 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.

제조된 필름의 열적 특성을 조사하기 위하여 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC)(SINCO, S-650)와 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)(TA, Q500)를 사용하였고, 질소 분위기로 승온 및 냉각 속도는 분당 20 °C로 측정하였다. 열 팽창 계수를 측정하기 위해 열 기계 분석기(thermal mechanical analysis, TMA)(TA, TMA-

2940)를 사용하였고, 0.1 N의 하중으로 분당 5 °C로 승온시키며 1차 가열은 30~200 °C, 2차 가열은 40~200 °C까지 각각 측정하였고, 본 논문에는 2차 가열로 얻어진 50~150 °C 구간의 계산 값을 보였다.

광학적 특성을 관찰하기 위하여 각각 60~81 μm 두께의 필름을 준비하여 색차계(spectrophotometer)(KONICA MINOLTA, CM-3600D)로 황색지수(yellow index, Y.I.)를 측정하였고, 동일한 샘플로 UV-Vis. spectrometer(SHIMADZU, UV-3600)를 사용하여 광 투과도와 cut-off된 파장( $\lambda_0$ )을 확인하였다. 산소 투과성을 알아보기 위해서 산소 투과도 측정기(oxygen transmission rate tester, O<sub>2</sub>TR)(MOCON, OX-TRAN Model 2/61)를 사용하였다.

## 결과 및 토론

**단량체 합성.** 연구에 사용된 대부분의 아민 단량체는 구매하였으나 RBAB는 실험실에서 직접 합성하였다. Figure 2에서 RBAB의 C=O 카르보닐 대칭, 비대칭 피크는 1759 cm<sup>-1</sup>,

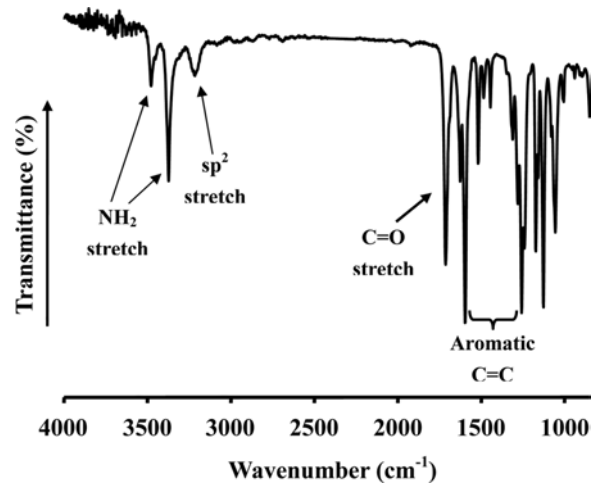


Figure 2. FTIR spectrum of RBAB.

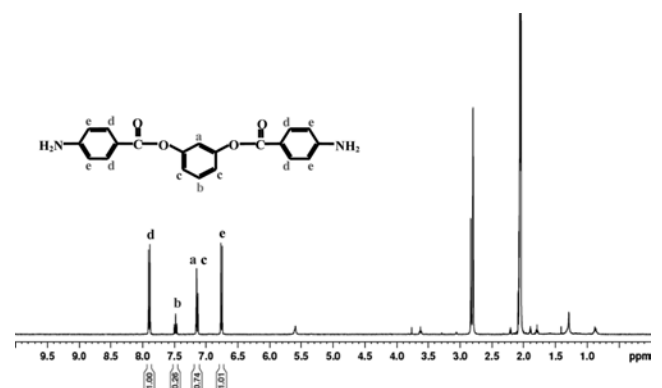


Figure 3. <sup>1</sup>H NMR spectrum of RBAB.

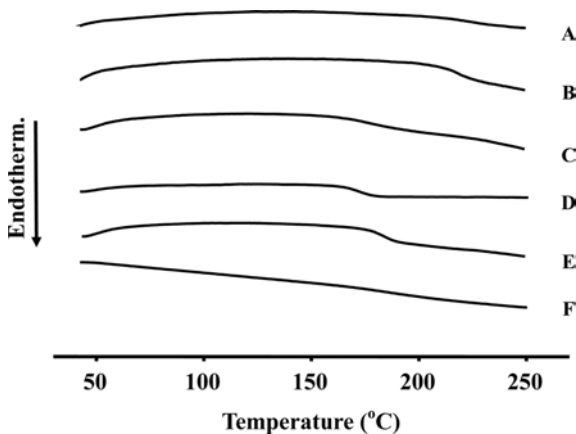
1698  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 나타나며, C=C 방향족 벤젠 피크와  $\text{sp}^2$ -C-H 피크는 1618, 1491  $\text{cm}^{-1}$  및 3201, 3098  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 나타났다. 중간반응 생성물에서는 찾아 볼 수 없던  $-\text{NH}_2$  아민 피크는 3418, 3495  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. RBAB의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. 페닐기에 있는 양성자의 공명피크는 7.91~7.88, 7.50~7.46, 7.19~7.11, 6.77~6.75 ppm의 범위에서 각각 나타났고 그 적분 비 또한 일치한 것을 확인하였다.

**열적 성질.** DSC에 의한 열적 성질 측정 결과 값을 Table 2에 정리하였고, 그 자료는 Figure 4에 보였다. A, B, C, D, E 및 F 등 모두 6 종류 PI의  $T_g$  값이 각각 167-215  $^{\circ}\text{C}$  사이에서 나타났다. A와 B 구조는 부피가 큰  $-\text{CF}_3$  구조가 도입되어 분자사슬의 움직임을 방해하여 높은  $T_g$  값을 나타내었는데, 강직한 사슬 구조를 가지는 A에 비해 B 구조는 약  $120^{\circ}$ 로 굽은 형태로 인해  $T_g$ 가 좀 더 낮게 나타났다. C 구조는 에테르 그룹을 가지고 있고 특히, D 구조는 메틸렌 연결 구조를 가졌기 때문에 상대적으로 사슬의 움직임이 자유로워 가장 낮은  $T_g$  값을 나타내었다. E 구조는 설펜이 도입된 구조로 강직한 구조를 가졌으나 약  $120^{\circ}$  굽은 구조와 2개의 에테

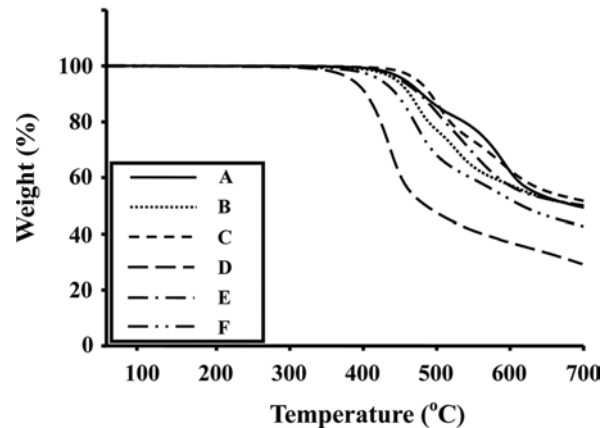
**Table 2. Thermal Properties of PI Films with Various Diamines**

Monomers	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_D^{ia}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$w_R^{600b}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	CTE <sup>c</sup> (ppm/ $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{O}_2$ TR <sup>d</sup> (cc/ $\text{m}^2/\text{day}$ )
A	215	430	62	3.23	63.2
B	213	420	57	39.99	887.7
C	171	451	63	27.83	$< 10^{-2}$
D	167	364	37	$> 100$	32.5
E	178	426	57	70.03	715.3
F	179	390	51	52.85	4756.5

<sup>a</sup>Initial decomposition temperature at 2% weight loss. <sup>b</sup>Weight residue at 600  $^{\circ}\text{C}$ . <sup>c</sup>Coefficient of thermal expansion for 2nd heating is 50~150  $^{\circ}\text{C}$ . <sup>d</sup>Oxygen transmission rate.



**Figure 4.** DSC thermograms of PI films with various diamines.



**Figure 5.** TGA thermograms of PI films with various diamines.

르 그룹 때문에 비교적 낮은  $T_g$  값이 나타났다. F 구조의 경우 메타(*meta*-) 치환 구조와 에스터 구조로 인하여 E 단량체 구조와 비슷한  $T_g$  값이 나타났다.<sup>40</sup>

TGA에 의한 열 안정성 측정 결과 값 역시 Table 2에 정리하였고, 그 그림은 Figure 5에 보였다. 모든 PI 조성에서 350  $^{\circ}\text{C}$  이상의 높은 초기 2% 손실 값( $T_D^i$ )을 나타내었다. A, B, C, D, E 및 F 모두 6 종류 PI의  $T_D^i$  값은 364-451  $^{\circ}\text{C}$  사이에서 나타났다. C 구조에서 가장 높은  $T_D^i$  값이 나타났는데, 이는 1개의 에테르 구조가 있음에도 불구하고 주사슬에 아무런 결가지가 치환되지 않은 결과로 생각된다. 이와 반대로 부피가 큰  $-\text{CF}_3$  구조가 도입되어 가장 높은  $T_g$  값이 나타났던 A, B 구조는 특히, A 구조와 같이 강직한 사슬 구조임에도 결가지 부분이 먼저 분해가 일어나게 되어 C 구조보다 낮은  $T_D^i$  값이 나타난 것으로 설명할 수 있다. D 구조는 상대적으로 초기에 분해가 시작되는 메틸렌 구조가 도입되어 있어 가장 낮은  $T_D^i$  값이 나타났고, E 구조는 2개의 에테르 구조가 있음에도 불구하고 고분자의 반복단위 내에 보다 많은 방향족 벤젠 고리를 가지고 있기 때문에 높은  $T_D^i$  값이 나타났다. F 구조는 2개의 에스터 구조가 다른 강직한 이미드 구조에 비해 열 안정성이 떨어져 상대적으로 낮은  $T_D^i$  값이 나타났다. 600  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 잔유량( $w_R^{600}$ )은 모든 구조가  $T_D^i$  값과 동일한 경향성의 값을 가지는 것으로 나타났다.<sup>40,41</sup>

TMA를 이용한 열·기계 분석 그래프와 정리된 결과를 Figure 6과 Table 2에 각각 보였다. 50~150  $^{\circ}\text{C}$  사이의 온도 구간에서 2차 가열 곡선의 결과 값은 D 구조를 제외한 모든 PI 필름의 열 팽창 계수가 3.23~70.03 ppm/ $^{\circ}\text{C}$  사이의 값을 보였는데, 모든 구조 중 주사슬이 벤젠만으로 구성되어 견고하며 대칭되는 치환기로 인해 분자 사슬의 배향(orientation)이 용이하고, 사슬과 사슬 사이의 인력(chain-chain interactions)이 우수한 A 구조가 예상대로 3.23 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 의 가장 낮은 열 팽창 계수 값이 나타났으며, B의 경우에는 주사슬이 메타 구조로 인해 비록 강직한 구조는 아니지만 주사슬 중 벤젠에

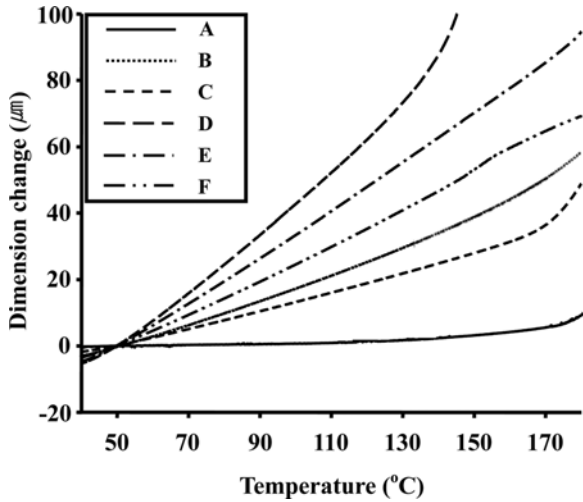


Figure 6. TMA thermograms of PI films with various diamines.

치환된  $-CH_3$ 와  $-CF_3$  등의 치환체들이 가지는 치환기 효과로 열에 의한 움직임이 방해받고 둔화되어 주사슬의 열팽창을 지연시킨 결과로  $39.99 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 상대적으로 양호한 열 팽창 계수 값을 보였다.<sup>40,41</sup> C 구조는 에테르 구조가 있음에도 불구하고, 전체적으로는 주사슬이 직선형의 구조를 가져 사슬의 배향 및 사슬과 사슬 사이의 인력이 가능하여 두 번째로 우수한  $27.83 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 결과 값이 나타났다. 주사슬이 메타 형태로 굽어지면서 동시에 에테르와 설폰 그룹을 가지는 E( $70.03 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) 구조와 에스터 기를 가지는 F( $52.85 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) 구조에서 상대적으로 높은 열 팽창 계수 값이 나타났으며, D 구조의 경우에는 사슬내의 굽어진 메틸렌 구조로 인해 전체적으로 강직성 및 열 저항성이 약해 가장 높은 열 팽창 계수 값( $>100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ )을 나타냈다.

**산소 차단성.** 고분자의 기체 투과도는 사슬 내의 굽은 구조와 사슬간의 상호작용으로 인한 결정성 또는 고분자 사슬과 기체간의 상호작용에 영향을 받는다. 비결정성 구조보다 결정성 구조가 기체 확산 경로가 길어 기체 차단성이 우수하고, 고분자 사슬 내에 기체와의 상호작용이 가능한 구조가 도입되어있을 경우 기체의 확산 속도를 늦추어 기체 차단성이 우수해진다.<sup>42</sup> 산소 투과도 측정기를 이용한 산소 투과율 측정 결과 값을 역시 Table 2에 보였다. A 구조는 굽은 직선 구조로 되어있지만 주사슬에 덩치가 큰  $-CF_3$ 가 치환되어 있고, 또한 비페닐(biphenyl)의 두 개의 벤젠이 같은 평면(planar) 구조가 아닌 구조적 특성으로 인해 굽고 견고한 구조의 방해 요인으로 작용하기 때문에 결정 성질이 상대적으로 감소되어  $63.2 \text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 의 결과 값이 나타났다. 한편, C 구조는 주사슬에 아무런 결사슬이 치환되어 있지 않고, 이미 앞에서 설명한대로 에테르 구조가 있음에도 불구하고 전체적인 구조가 비교적 굽은 구조로 되어있어 결정성이 우수하기 때문에 기체의 확산경로가 상대적으로 길어  $<10^2 \text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 의

가장 낮은 결과 값을 보였다. D 구조의 경우에는 메타 구조와 메틸렌 구조를 포함하고 있지만 고분자 반복 단위 대비 그 사슬 길이가 짧아 곧고 견고한 형태인 무수물(HQ-TA)의 영향이 더 크게 작용하여  $32.5 \text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 의 결과 값이 나타났다. 이에 반해, B와 E 구조의 경우 덩치가 큰 치환체의 도입과 전체적으로 굽은 구조로 인해 비결정(amorphous) 성질이 증대되어 각각  $887.7$  및  $715.3 \text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 의 결과 값이 나타났고, 아민 에스터 기를 가지는 F 구조의 경우도 역시 굽은 구조로 되어있어 가장 높은  $4756.5 \text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 의 결과 값이 나타났다.

**광학 특성.** 각 구조에 따라 합성된 PI 필름의 광학적 특성은 cut-off된 파장( $\lambda_0$ )과  $500 \text{ nm}$  파장에서의 투과율 및 YI에 의해 설명할 수 있다. 본 연구에서 UV 측정 그래프와 정리된 결과를 Figure 7과 Table 3에 각각 보였다. C 구조를 제외한 모든 구조에서 초기 투과를 나타내는 cut off wavelength( $\lambda_0$ ) 값이  $400 \text{ nm}$  이하로, 가시광선 영역 이전에서 빛을 투과하기 시작함을 알 수 있었다.  $500 \text{ nm}$ 에서의 투과율은 C와 F 구조( $65\%$ )를 제외한 모든 조성에서  $80\%$  이상의 높은 투과성을 보였는데, 특히 A 구조는  $90\%$ 에 근접한 가장 높은 투

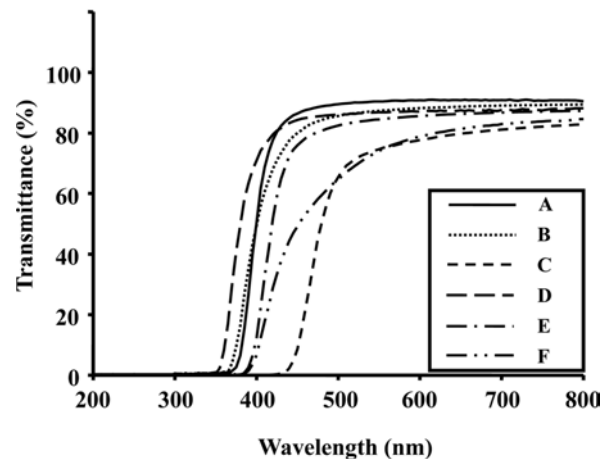
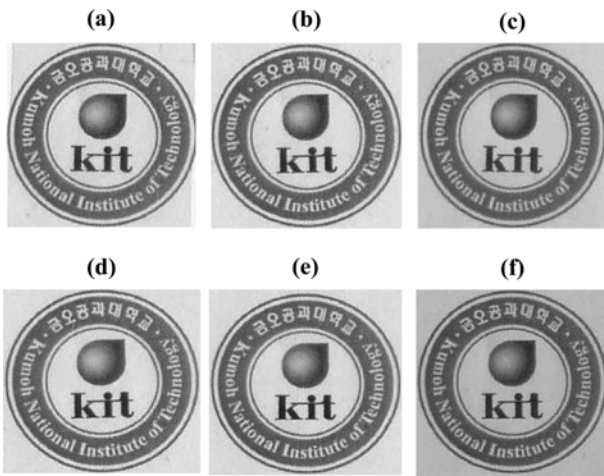


Figure 7. UV-vis. transmittances(%) of PI films with various diamines.

Table 3. Optical Transparencies of PI Films with Various Diamines

Monomers	Film thickness ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_0^a$ (nm)	$500 \text{ nm}^{\text{trans}}$ (%)	Y.I. <sup>b</sup>
A	60	375	89	3.92
B	81	370	86	7.13
C	80	440	65	69.52
D	66	355	86	3.01
E	77	390	82	9.17
F	60	390	65	29.98

<sup>a</sup>Cut off wavelength. <sup>b</sup>Yellow index.



**Figure 8.** Photographs of PI films with various diamines: (a) TFB; (b) BAMF; (c) 4,4-ODA; (d) m-XDA; (e) m-BAPS; (f) RBAB.

과율을 보였다. 실제 제조된 PI 필름의 사진을 Figure 8에 보였으며 다소 책상 강도의 차이는 있지만 제조된 PI 필름을 통해 글씨를 읽는 데에는 전혀 문제가 없었다.<sup>45</sup>

색차계를 이용하여 측정한 노란색 지수를 나타내는 YI 값을 역시 Table 3에 보였다. 강한 전자 끌개인  $-CF_3$ 가 치환된 A와 B 구조에서 각각 3.92 및 7.13의 YI 값이 나타났는데, 굽은 구조인 B 구조보다 곧은 구조인 A 구조가 더 낮은 YI 값을 가진 이유는  $-CF_3$ 가 벤젠에 직접적으로 치환되어 있는 것과 전자 주개인  $-CH_3$ 의 영향으로 A 구조에 비해 B 구조의  $\pi$  전자의 이동이 보다 더 자유로운 영향으로 보인다. D 구조의 경우에는 전체적으로 굽은 메타 구조 및 메틸렌의 도입으로 인해 CTC가 매우 어려워 가장 낮은 3.01 값이 나타났으며, 이와 반대로 E와 F 구조는 메타 구조와 각각 설폰 및 에스터 구조로 인해 굽은 형태로 되어있지만 상대적으로 많은 방향족 구조를 가져 다소 높은 9.17 및 29.98의 YI 값이 나타났다. 에테르 구조가 있음에도 불구하고 비교적 곧은 형태로 되어있어 CTC가 가장 용이한 C 구조는 69.52의 가장 높은 YI 값을 나타내었다.

## 결 론

본 연구에서는 여러가지 아민 단량체를 사용하여 다양한 물성의 PI 필름을 합성하고자 에스터기를 포함하는 HQ-TA 무수물 단량체를 합성하여 트리플루오로메틸( $-CF_3$ ), 에테르( $-O-$ ), 설폰( $-SO_2$ ), 메틸렌( $-CH_2-$ ) 및 에스터( $-COO-$ ) 그룹을 갖는 다양한 아민들 반응한 PAA를 합성하였다. 합성된 PAA를 피리딘과 아세트무수물을 이용한 화학적 이미드화 방법과 열처리를 통한 열적 이미드화 방법으로 이미드 필름을 제작하여, 각종 분석 기기들을 통해 열적 성질, 광학적 성질 및 산소 차단성을 조사하였다.

전기 음성도가 커 강한 전자끌개 기인 트리플루오로메틸 구조가 치환된 구조에서 우수한  $T_g$  및 YI 값이 나타났으며 주사슬에 에테르 구조가 있지만 반복 단위 내에 그 영향이 미흡하고 아무런 결가지가 치환되어 있지 않아 결정성이 우수한 구조에서 가장 높은  $T_D$ 와  $w_R^{600}$  값 및 가장 우수한 산소 차단성이 나타났다. 주사슬 내에 존재하는 메틸렌 구조는 광학적 성질과 산소 차단성은 우수하였으나 열적 성질을 감소시켰다. 결과적으로 주사슬이 강직한 구조로 되어있고 전기음성도가 큰 트리플루오로메틸이 치환되어 있는 A 구조에서 3.23 ppm/°C 값과 3.92의 YI 값을 갖는 가장 우수한 열적 성질 및 광학적 성질을 보였다.

## 참 고 문 헌

1. N. Kinjo, S. Numata, and T. Yokouama, *Plastics*, **34**, 81 (1983).
2. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
3. F. Yang, J. Zhao, Y. Li, S. Zhang, Y. Shao, H. Shao, T. Ma, and C. Gong, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2053 (2009).
4. W. B. Jang, D. Y. Shin, S. H. Choi, S. G. Park, and H. S. Han, *Polymer*, **48**, 2130 (2007).
5. J. W. Park, M. Lee, J. W. Liu, S. D. Kim, J. Y. Chang, and S. B. Rhee, *Macromolecules*, **27**, 3459 (1994).
6. Z. Ge, L. Fan, and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1252 (2008).
7. J. Yin, Y.-F. Ye, L. Li, Y.-L. Zhang, Y. Huang, and Z.-G. Wang, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1367 (1999).
8. K. S. Seo, K. I. Sul, Y. S. Kim, K.-Y. Choi, D. H. Suh, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **31**, 130 (2007).
9. M. Hasegawa, M. Horiuchi, and Y. Wada, *High Perform. Polym.*, **19**, 175 (2007).
10. J.-G. Liu, X.-J. Zhao, H.-S. Li, Fan, and S.-Y. Yang, *High Perform. Polym.*, **18**, 851 (2006).
11. G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 3 (2001).
12. S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, *Polym. J.*, **29**, 69 (1997).
13. C. P. Yang, Y.-Y. Su, and K. L. Wu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5424 (2004).
14. C. H. Ju, J.-C. Kim, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4192 (2007).
15. H. S. Jin and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **32**, 256 (2008).
16. U. K. Min and J.-H. Chang, *Thick Films: Properties, Technology and Applications*, Nova Sci. Publishers Inc., N.Y., USA, Chapter 5 (2012).
17. I. H. Choi and J.-H. Chang, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 682 (2011).
18. J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614 (2007).
19. M. C. Oh, H. Zhang, A. Szep, V. Chuyanov, W. H. Steier, C. Zhang, L. R. Dalton, H. Erling, B. Tsap, and H. R. Fetterman, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3525 (2000).
20. J. Ramiro, J. I. Eguiazabal, and J. Nazabal, *Eur. Polym. J.*, **42**, 458 (2006).
21. R. H. Vora, *Mater. Sci. Eng. B*, **168**, 71 (2010).
22. E. Hamciuc, C. Hamciuc, and M. Cazacu, *Eur. Polym. J.*, **43**,

- 4739 (2007).
23. C. P. Yang, Y.-Y. Su, and Y.-C. Chen, *Eur. Polym. J.*, **42**, 721 (2006).
  24. D.-J. Liaw, C.-C. Huaug, and W.-H. Chen, *Polymer*, **47**, 2337 (2006).
  25. S. Mehdipour-Ataei and M. Hatami, *Eur. Polym. J.*, **41**, 2010 (2005).
  26. H. Behniafar and A. Banihashemi, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1409 (2004).
  27. A. Banihashemi and F. Atabaki, *Eur. Polym. J.*, **38**, 2119 (2002).
  28. M. Bruma, B. Schulz, and F. W. Mercer, *Polymer*, **35**, 4209 (1994).
  29. C. K. Lee, S. Sundar, J. U. Kwon, and H. S. Han, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3612 (2004).
  30. H. S. Jin and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
  31. U. Domanska, M. Zawadzki, M. Krolkowski, and A. Lewandrowska, *Chem. Eng. J.*, **181**, 63 (2012).
  32. L. Xue, D. D. Desmarteau, and W. T. Pennington, *Solid State Sci.*, **7**, 311 (2005).
  33. U. Domanska and K. Padaszynski, *J. Chem. Thermodynamics*, **42**, 1361 (2010).
  34. S. O. Kim, B. H. Jeon, and I. J. Chug, *Polymer*, **42**, 3249 (2001).
  35. M. Hasegawa, K. Kasamatsu, and K. Koseki, *Eur. Polym. J.*, **48**, 483 (2012).
  36. M. Hasegawa and K. Koseki, *High Perform. Polym.*, **18**, 697 (2006).
  37. M. Hasegawa, Y. Sakamoto, Y. Tanaka, and Y. Kobayashi, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1510 (2010).
  38. Y. M. Kim, J.-H. Chang, and J.-C. Kim, *Macromol. Res.*, **20**, 1257 (2012).
  39. C. H. Choi, Y. M. Kim, and J.-H. Chang, *Polym. Sci. Tech.*, **23**, 296 (2012).
  40. I. H. Choi and J.-H. Chang, *Polymer*, **34**, 480 (2010).
  41. Y. M. Kim and J.-H. Chang, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 266 (2012).
  42. S. Mastsui, H. Sato, and T. Nakagawa, *J. Memb. Sci.*, **141**, 31 (1998).
  43. U. K. Min, J.-C. Kim, and J.-H. Chang, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 2143 (2011).