

새로운 2,7-Dihydroxynaphthalene Bis(trimellitate anhydride) 무수물을 이용한 폴리(에스터 이미드) 공중합체의 특성

주지은 · 장진해[†]

금오공과대학교 에너지융합소재 공학부

(2014년 2월 14일 접수, 2014년 3월 16일 수정, 2014년 4월 7일 채택)

Characterizations of Copoly(ester imide)s with New 2,7-Dihydroxynaphthalene Bis(trimellitate anhydride)

Jieun Ju and Jin-Hae Chang[†]

School of Energy and Integrated Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received February 14, 2014; Revised March 16, 2014; Accepted April 7, 2014)

초록: Trimellitic anhydride chloride와 2,7-dihydroxynaphthalene을 이용하여 2,7-dihydroxynaphthalene bis(trimellitate anhydride) (2,7-TA)의 무수물 단량체를 합성하였다. 합성된 2,7-TA와 *p*-xylylenediamine 및 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine(TFB)을 다양한 몰 비로 반응하여 얻은 폴리아미드(polyamic acid, PAA)를 유리판에서 열처리하여 에스터기를 가지는 폴리이미드 공중합체(copolyimide, Co-PI)를 합성하였다. 합성된 Co-PI는 TFB의 몰 비 조성에 따라 열적 성질, 가스 투과도, 및 광학 성질 등을 조사하였다. 용액 캐스팅으로 합성된 Co-PI 필름은 유연하고 질긴 성질을 보였다. Co-PI 필름은 모두 투명하였으며, 각 필름의 cut-off wavelength은 370~395 nm이었고, 노란색 지수는 3.55~7.63의 비교적 낮은 값을 보여주었다. Co-PI 필름의 열적 성질들은 TFB의 몰 비가 증가할수록 증가하였지만, 산소 차단성과 광학 투명성에서는 반대의 결과를 보여주었다.

Abstract: 2,7-Dihydroxynaphthalene bis(trimellitate anhydride) (2,7-TA) was synthesized from trimellitic anhydride chloride and 2,7-dihydroxynaphthalene. Copolyimides (Co-PI) containing ester group were synthesized from 2,7-TA, *p*-xylylenediamine, and 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (TFB). The Co-PI films were obtained from poly(amic acid) by solution casting through thermal imidization on a glass plate. The thermal property, gas permeation, and optical transparency of the Co-PI films with various TFB monomer contents were investigated. These Co-PIs could be solution-cast into a flexible and tough film. The cast Co-PI films exhibited high optical transparency with a cut-off wavelength of 370~395 nm in UV-vis. absorption and a low yellow index value of 3.55~7.63. The thermal property of Co-PI films increased linearly with increasing TFB content. However, the oxygen permeation and optical transparency of the Co-PI films was found to worsen with increasing TFB content.

Keywords: copolyimide, films, thermal property, gas permeation, optical transparency.

서 론

방향족 폴리이미드(polyimide, PI)는 비교적 결정화도가 낮거나 비결정성 구조를 갖는 고분자로서 투명하고 강직한 사슬구조를 가지고 있다. 이러한 특징으로 인해 PI는 우수한 내열성과 내화학성, 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수 안정성을 가지고 있어 자동차, 우주항공 분야, 전기·전자재료 분야에 널리 사용되고 있다.¹⁻⁴ 최근에는 PI가 유연한 디스플레이

이(flexible display) 기판에 적용할 수 있는 적합한 물성을 가진다고 알려져 더욱 활발한 연구가 진행되고 있다.⁵⁻⁷ 그러나 일반적인 방향족 PI의 경우 우수한 물성을 갖고 있음에도 불구하고 본질적으로 짙은 갈색을 띠고 있기 때문에 무색 투명한 광학적 특성이 요구되는 디스플레이 분야에 적용하기에는 많은 어려움이 있다.⁸⁻¹⁰

PI계의 수지는 방향족 구조의 강직성과 주사슬간의 강한 인력으로 인해 불용(insoluble) 및 불용(infusible)의 성질을 가지고 있어 가공하기 매우 어렵다. 따라서 지금까지 PI 합성에 대한 연구는 화학구조를 변화시켜 내열성의 저하를 막음과 동시에 완전 이미드화 상태에서 용해 및 용융 가공성을 향상

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

시키는데 집중되어 왔다. 즉, 뛰어난 내열성과 기계적 특성을 보이는 이미드 구조 내에 에스터(ester),¹¹ 에테르(ether),^{12,13} 아미드(amide),^{14,15} 및 설펜(sulfone)¹⁶ 등의 구조를 이용하여 용해도 및 가공성의 향상을 시도하였다. 이들 중에, PI 주사슬에 에스터기를 포함하는 폴리(에스터 이미드) (poly(ester imide), PEI)는 폴리아미드(polyamide)나 PI보다 더 경제적이다, 열적 안정성과 용해도, 기계적 성질이 우수하여 구리선 코팅이나 에나멜(enamel)된 필름 등으로 사용되고 있고, 기존의 PI보다 가공성도 우수해 전기·전자 재료 산업 등에 많이 사용되었으나,^{17,18} 이 또한 진한 색을 띠고 있어 응용적인 면에서는 크게 제한을 받을 수 밖에 없다.

오래 전부터 물성을 높이고 응용분야를 넓히기 위해 곧고 견고한 구조와 유연한 구조의 블렌드 혹은 PI 공중합체(copolyimide, Co-PI)들이 꾸준히 연구되어 왔다.^{19,20} 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 분리(phase separation)를 동반하기 때문이다. 그 동안 여러 연구자들은 열 고리화 반응을 이용해서 주사슬이 강직하면서 한편으로 유연한 구조의 Co-PI를 발표하였으며, 또한 이들은 *in-situ* 방법을 이용하여 수 마이크론 이하의 상 분리를 통해 상용성이 우수한 PI 블렌드 시스템도 발표하였다.^{21,22}

투명한 PI를 합성하기 위해서는 주사슬에 굽은 구조나 비대칭성 치환기가 있어야 하기 때문에 비록 무색 투명한 성질은 만족시키지만 반대로 열적, 기계적 성질이 급격하게 감소하게 된다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위해 투명성은 일부 그대로 유지하면서 전체적인 PI의 열적, 기계적 성질을 감소시키지 않는 강직한 구조의 단량체를 일부 사용하는 Co-PI가 가능하게 된다.^{23,24} 이미 여러 연구자들에 의해 발표된 결과로부터 Co-PI 중에서 강직한 구조의 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine(TFB) 단량체는 무색 투명한 성질을 나타내면서 동시에 유연한 구조의 열적, 기계적 성질의 단점을 보완해 줄 수 있는 우수한 단량체로 증명되었다.^{25,26} 한편으로 유연한 메틸기를 포함하는 *p*-xylylenediamine(*p*-XDA)는 기계 차단성이 우수하고, 무색 투명성은 양호하지만 전기음성도가 큰 할로겐 치환체가 없어 환경 친화적이면서도 가격이 싼 장점을 가진 단량체로 사용되고 있다.^{27,28}

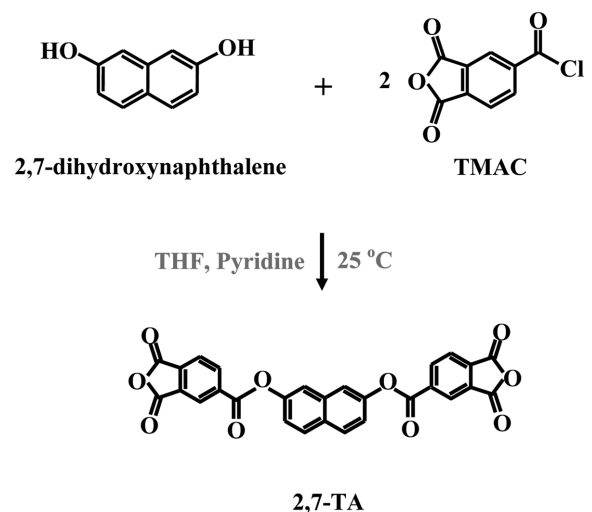
본 연구에서는, 에스터기를 주사슬에 포함하는 2,7-dihydroxynaphthalene bis(trimellitate anhydride)(2,7-TA) 무수물을 직접 합성하였고, 무색 투명한 성질을 높이기 위해 전기음성도가 큰 트리플루오로메틸(-CF₃)기를 가진 TFB 및 메틸기를 포함하는 *p*-XDA의 두 가지 아민 단량체를 사용하여 에스터기를 가지는 Co-PI를 합성하였다. TFB 몰 비에 따라 제조한 서로 다른 조성의 Co-PI가 보여주는 열적 성질, 가스 투과도 및 광학적 성질을 각각 측정하고, 그 구조에 따른 물성을 조사하였다.

실 험

시약. 무수물인 2,7-TA 합성에 사용된 trimellitic anhydride chloride(TMAC)와 2,7-dihydroxynaphthalene 및 아민 단량체인 TFB와 *p*-XDA는 모두 TCI(Tokyo, Japan)사에서 구매하였다. 용매로 사용된 *N,N*-dimethylacetamide(DMAC)와 tetrahydrofuran(THF), pyridine, 1,4-dioxane은 Junsei(Tokyo, Japan)사에서 구매한 후, molecular sieve(4 Å)을 넣어 수분을 완전히 제거하여 사용하였다.

무수물 합성. 에스터기를 갖는 무수물인 2,7-TA는 실험실에서 직접 합성하였다.^{29,30} 먼저 250 mL 삼구 플라스크에 TMAC 10 g(4.75×10⁻² mol)과 THF 80 mL를 넣고 완전히 녹을 때까지 교반한다. 동시에 250 mL 비커에 2,7-dihydroxynaphthalene 3 g(1.87×10⁻² mol)과 THF 20 mL를 넣고 교반하여 다 녹으면 이 용액을 TMAC 용액에 천천히 넣어준다. 촉매로 pyridine 10 mL를 첨가하고 질소 분위기로 상온에서 24 시간 이상 격렬히 교반한다. 합성이 완료된 용액은 거른 후 1000 mL의 증류수에 6번 이상 세척한다. 세척이 완료된 용액은 침전물을 걸러서 파우더를 얻고 100 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시킨다. 건조가 완료되면 500 mL 플라스크에 정제관을 연결하여 재결정 기구를 설치한 후 파우더를 플라스크에 넣고 1,4-dioxane을 조금씩 넣으면서 과포화 용액을 만들어준다. 용액이 충분히 투명해지면 재결정을 하기 위해 급속 냉각을 시켜준다. 냉각이 완료되면 녹여서 침전물을 걸러 100 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시킨다. 최종적으로 밝은 노란색의 파우더가 얻어지며 수득률은 15%였다. 2,7-TA의 합성 과정은 Scheme 1에 보였다.

Figure 1에는 합성된 2,7-TA의 구조를 FTIR로 확인하였다.³¹ sp² C-H 피크와 벤젠 피크(C=C)는 3107 cm⁻¹과 1400~1700 cm⁻¹에서 보였으며, 에스터기의 C=O와 C-O 피크는 각



Scheme 1. Synthetic routes of 2,7-TA.

Table 1. Monomer Compositions in Co-PIs

| Co-PI | 2,7-TA (mole) | p-XDA (mole) | TFB (mole) | Molar ratio |
|-------|---------------|--------------|------------|-------------|
| A | 1.0 | 1.0 | 0 | 1:1:0 |
| B | 1.0 | 0.75 | 0.25 | 1:0.75:0.25 |
| C | 1.0 | 0.5 | 0.5 | 1:0.5:0.5 |
| D | 1.0 | 0.25 | 0.75 | 1:0.25:0.75 |
| E | 1.0 | 0 | 1.0 | 1:0:1 |

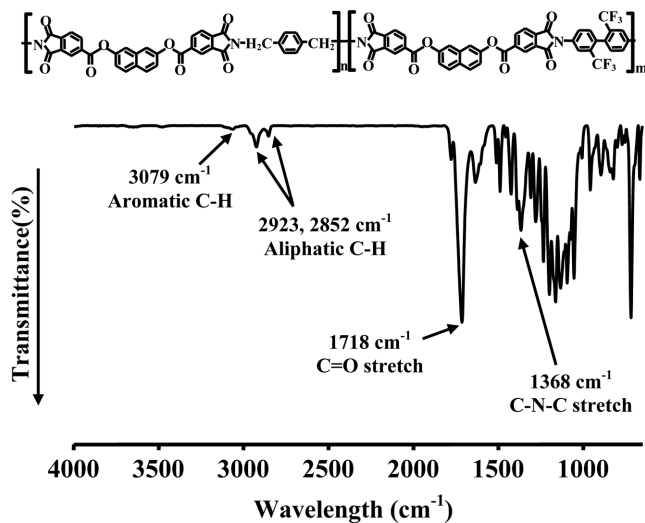


Figure 3. FTIR spectrum of Co-PI.

정화시킨다. 이 후 80 °C에서 2시간, 110, 140 °C에서 각각 30 분씩 진공을 걸어 사용된 용매를 제거한다. 다시 질소 분위기에서 170, 200, 230, 250 °C까지 30분씩 열처리를 통해서 열적 이미드화를 종결하고 유리판을 뜨거운 물에 넣어서 Co-PI 필름을 얻는다. 본 연구에서 합성된 Co-PI 필름은 PI를 합성 시에 주로 사용되는 DMAc, dimethyl sulfoxide(DMSO), N-methylpyrrolidone(NMP) 등의 용매에 용해도가 좋지 못하였고, 특히 범용성 용매에는 전혀 녹지 않았다.

합성된 Co-PI 필름을 FTIR로 확인하였고 그 결과를 Figure 3에 보였다. 3079 cm⁻¹에서 방향족 C-H, 그리고 1718 cm⁻¹에서 C=O 카르보닐 구조를 확인하였고, Co-PI 구조 내에 존재하는 p-XDA의 알킬기의 C-H 피크를 2923과 2852 cm⁻¹에서 확인하였다. 이미드화 반응이 종결되었을 때 나타나는 이미드 -C-N-C- 피크가 1368 cm⁻¹에서 나타남에 따라 Co-PI 필름이 합성되었음을 확인하였다.³¹

특성 조사. 합성된 무수물의 합성 여부를 분석하기 위해 퓨리에 변환 자외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) (JASCO, FTIR-6100)와 핵 자기 공명 분광기(nuclear magnetic resonance, NMR) (BRUKER BIOSPIN, AVANCE III 400)를 이용하였으며, NMR 용매로는 dimethyl sulfoxide-d₆를 사용하였다.

제조된 Co-PI 필름의 열적 특성을 조사하기 위해 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC) (SINCO, S-650)와 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA) (TA instrument, Q 500)를 사용하였고, 승온 및 냉각 속도는 질소 분위기에서 분당 20 °C로 측정하였다. 열 팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 측정하기 위해 열 기계 분석기(thermal mechanical analysis, TMA) (SAYCO, Q-6000)를 사용하였으며, 0.1 N의 하중으로 분당 5 °C로 승온 시키며 1차 가열은 30~150 °C, 2차 가열은 40~150 °C까지 각각 측정하였다. 본 논문에서는 2차 가열로 얻어진 값을 발표하였다.

광학 특성을 관찰하기 위하여 각각 49~57 μm 두께의 필름을 준비하여 색차계(spectrophotometer) (KONICA MINOLTA, CM-3600d)로 황색 지수(yellow index, YI)를 측정하였고, 동일한 시료로 UV-vis. spectrometer(SHIMADZU, UV-3600)를 사용하여 광 투과도와 cut-off된 파장(λ₀)을 확인하였다. 또한 산소가 투과된 정도를 알아보기 위해서 산소 투과도 측정기(oxygen transmission rate tester, O₂TR) (MOCON, OX-TRAN Model 2/61)를 사용하였다. 3차원 구조의 고분자 사슬을 조사하기 위해 Chemdraw Office 프로그램을 이용하였다.

결과 및 토론

열적 특성. 고분자의 유리 전이온도(glass transition temperature, T_g)는 초기 열분해 온도(initial decomposition temperature, T_D^{ia})와 더불어 고분자의 열적 성질을 결정하는 중요한 요소중의 하나이다. 합성된 무수물과 아민을 이용해서 제조한 Co-PI의 T_g 변화를 Table 2에 나타내었다. T_g는 사슬간의 상호작용의 변화를 반영하는 고분자 주사슬의 유연함(flexibility)과 견고함(rigidity), 그리고 자유 부피(free volume)에 의존한다고 알려져 있다.³² Table 2에서 보면 A에서 E로 갈수록 즉, TFB의 함량이 증가할수록 T_g가 202 °C에서 230 °C로 증가하였다. 이는 부피가 큰 -CF₃를 포함한 TFB의 함량이 증가함에 따라 사슬의 유연성이 떨어지고, 자유 회전(free

Table 2. General Properties of Co-PI Films

| Co-PI | T _g (°C) | T _D ^{ia} (°C) | w _{TR} ^{600b} (%) | CTE ^c (ppm/°C) | O ₂ TR ^d (cc/m ² /day) |
|-------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|---|
| A | 202 | 386 | 47 | 70 | 86 |
| B | 211 | 387 | 51 | 61 | 141 |
| C | 224 | 390 | 56 | 58 | 275 |
| D | 227 | 403 | 59 | 48 | 452 |
| E | 230 | 407 | 64 | 41 | 596 |

^aInitial decomposition temperature at 2% weight loss.

^bWeight percent of residue at 600 °C.

^cCoefficient of thermal expansion for 2nd heating is 40~150 °C.

^dOxygen transmission rate.

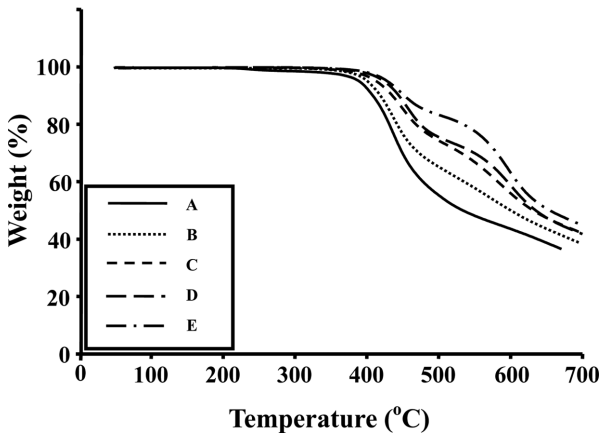


Figure 4. TGA thermograms of Co-PI films.

rotation)을 억제하여 분자 사슬의 운동성을 떨어뜨려 T_g 가 증가하게 된 것이라고 할 수 있다.³³ 그러나 반대로 A의 경우에는 유연한 메틸렌을 포함하는 *p*-XDA 단량체의 증가로 인해 가장 낮은 값(202 °C)을 보인다.

TGA에 의한 열 안정성(thermal stability) 측정 결과 값 역시 Table 2에 정리하였고, 그 결과를 Figure 4에 보였다. A부터 E까지 모든 함량에서 열분해 거동의 2% 초기 분해 시의 온도(T_D)는 모두 380 °C 이상의 높은 온도로 나타났으며 이 값의 경향성은 T_g 와 마찬가지로 TFB가 증가함에 따라 일정하게 증가하였다. 특히 T_D 가 386 °C인 A에 비해 E는 407 °C로 21 °C의 증가를 보였다. 이와 같이 열 안정성이 증가하는 이유는 이미 언급한 바와 같이 유연한 성질의 메틸렌 구조를 포함하고 있는 *p*-XDA보다는 부피가 큰 -CF₃를 포함한 TFB의 함량이 증가함에 따라 사슬의 견고함 및 강직성이 증가하여 열적으로 더 안정한 구조를 형성하기 때문이다.^{34,35} 600 °C에서의 잔존량(w_R^{600})은 TFB의 몰 수가 증가할수록 일정하게 증가하여 47에서 64%의 잔류량을 보였으며, 이 값들은 이미 T_g 나 T_D 값에서 보았듯이 동일한 경향성을 보였다.

전체적인 고분자 사슬 구조를 알아보기 위해서 Chem Office의 Chem Draw 프로그램을 이용하여 간단한 분자 모델링을 하였다. 분자 구조를 관찰하고 선별하여 실제로 실험에 적용하기 위해서는 1차원 구조 열을 기반으로 구성된 분자 구조를 3차원으로 모델링하여 그 모양이나 특성을 알아보기도 한다. 그러나 고분자의 경우에는 분자량이 매우 커서 1차원적 구조 열을 전부 배열하기 어려우므로 모델링을 위해 반복단위 기준으로 보기도 한다. 이에 따라 여기서는 Co-PI 각 조성에서 두 개의 반복단위를 이용한 3차원의 모형을 Figure 5에 보였다. 조성 A를 나타내는 Figure 5(a)는 유연한 메틸렌 구조를 가진 *p*-XDA 단량체를 포함하는 구조로, 전체적인 사슬은 견고하지 못하고 매우 휘어져 있으며 이러한 비결정성의 구조적 이유로 T_D 가 가장 낮게 나타난다(386 °C). 그러나 이와는 반대로, 견고한 벤젠 고리를 포함하는 TFB 단량체를

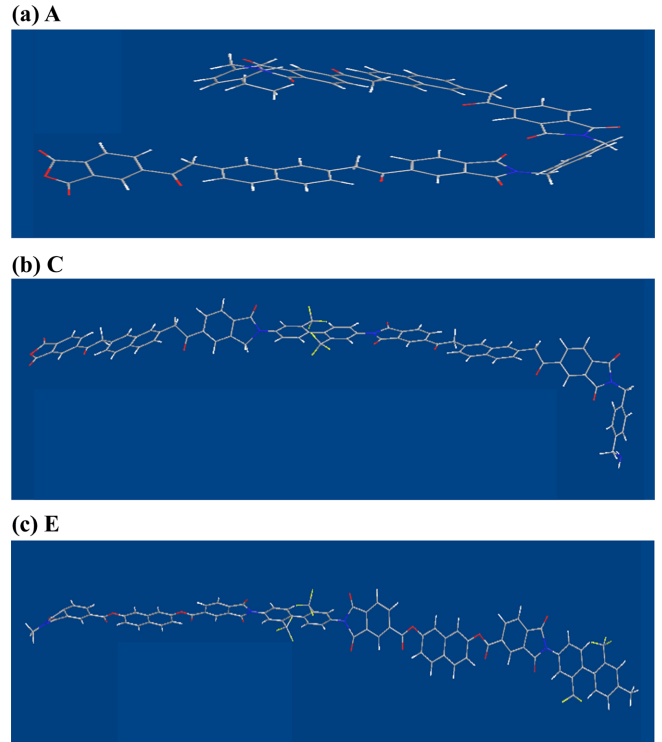


Figure 5. Comparison of 3D chemical structures of Co-PI (a) A; (b) C; (c) E.

가지는 조성 E의 경우(Figure 5(c))에는 전체적인 사슬이 거의 직선에 가까운 구조를 보이고 쌓임이 용이하여 Figure 5(a)의 조성 A와 비교하면 사슬 구조 및 그에 따른 물성에 많은 차이가 있음을 알게 된다. 따라서 조성 E의 구조로 미루어 열 안정성이 가장 높음을 확인할 수 있었다(407 °C). 한편, *p*-XDA와 TFB를 50%씩 포함하는 공중합체(조성 C)의 경우에는 조성 A보다는 직선 형태이지만 조성 E보다는 더 굽어진 구조를 보이고 있다(Figure 5(b)). 이런 구조로부터 열 안정성이 중간 정도인 390 °C임을 확인하였다.

TMA를 이용한 열·기계 분석 그래프와 정리된 결과를 Figure 6과 Table 2에 각각 보였다. 40~150 °C 사이의 온도 구간에서 2차 가열 곡선의 CTE는 A의 구조에서 70 ppm/°C였으나, E에서는 41 ppm/°C로 일정하게 수치가 감소하는 경향성을 보였다. 이는 TFB의 함량이 증가된 주사슬이 벤젠만으로 구성되어 있어 견고하며, 대칭되는 치환기로 인해 분자 사슬의 배향이 용이하고, 사슬과 사슬 사이의 인력(chain-chain interactions)이 우수하기 때문이며 또한 주사슬 중 벤젠에 치환된 -CF₃ 등의 치환체들이 가지는 치환기 효과로 열에 의한 움직임이 방해받고 둔화되어 주사슬의 열 팽창을 지연시킨 결과로 상대적으로 낮은 열팽창 계수 값을 보였다.^{36,37} 이런 여러 가지 이유로 유연한 메틸렌 구조를 가지는 *p*-XDA보다는 CTE가 낮은 값을 보이게 된다. 또한 이 결과는 이미 Figure 5에서 보여준 3 차원의 사슬 구조로도 충분히 설명이

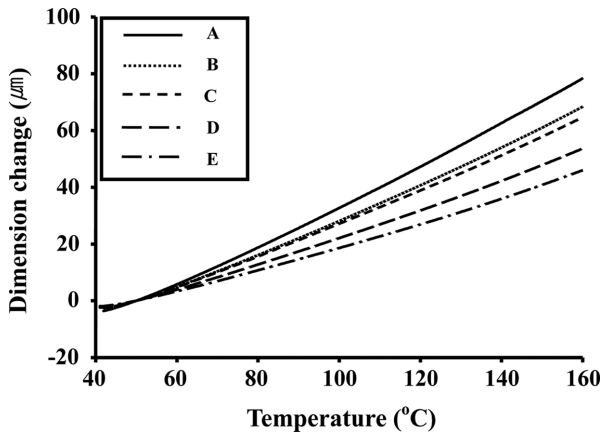


Figure 6. TMA thermograms of Co-PI films.

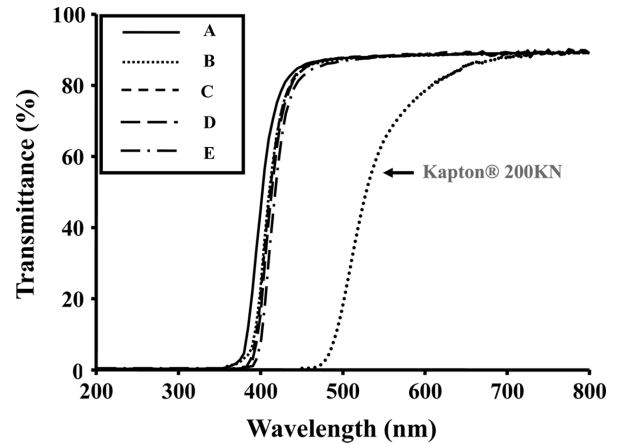


Figure 7. UV-vis. transmittances of Co-PI films.

가능하다.

산소 투과도. 일반적으로 기체 투과도는 기체 확산 경로에 의해 많은 영향을 받지만, 한편으로, 고분자에 대한 기체의 용해도(solubility) 및 확산(diffusion) 속도 등의 여러 복합적 요소가 많이 작용하며, 그 밖에도 고분자 사슬간의 상호 작용뿐 아니라 고분자 사슬과 기체간의 작용 등이 기체의 확산 속도에 기여하여 결국 기체 투과도에 복잡한 변수로 작용한다.^{38,39}

산소 투과도 측정기를 이용한 O₂TR 측정 결과 값을 Table 2에 보였다. A 조성에서 E로 갈수록 산소 투과도가 급격하게 증가하였다. 우선 A 조성은 E 조성과 같은 이성분이지만 *p*-XDA 단량체가 직선의 파라(*p*-) 치환 구조이고 메틸렌 구조를 포함하고 있어 사슬과 기체간의 인력이 용이하고 기체의 확산이 상대적으로 어려워 산소 투과율이 가장 낮은 86 cc/m²/day의 값을 보였다.³⁹ 반면에, E 조성에서는 TFB가 비록 곧은 직선 구조이지만 주사슬에 덩치가 큰 -CF₃가 치환되어 있고, 두 개의 벤젠이 같은 평면상에 있지 않은 구조로 인해 사슬간의 상호작용이 원활치 못하고 사슬과 기체의 인력도 강하지 못해 결국 산소 투과도가 가장 높은 596 cc/m²/day를 보였다.

광학 투명도. Co-PI 필름의 광학 특성은 cut-off wavelength(λ_0) 값과 500 nm 파장에서의 투과율 및 황색 지수(YI)로 알 수 있다. UV-vis. 측정 그래프를 Figure 7에 보였고, 그 정리한 결과를 Table 3에 나타내었다. 측정에 사용된 필름의 두께는 49~57 μ m였으며, A에서 E로 갈수록 λ_0 의 값이 370에서 395 nm로 증가하였다. 초기 투과를 나타내는 λ_0 의 모든 값이 400 nm 이하로, 가시광선 영역 이전에서 빛을 투과하기 시작함을 알 수 있었다. 특정 값인 500 nm에서 투과율은 A~E까지 모두 86~87%의 일정한 값을 보였다.

일반적으로 듀폰(Du Pont)사에서 개발되어 그 동안 많이 알려진 Kapton® PI가 짙은 갈색을 띠게 되는 이유는 이미드 주사슬 내에 존재하는 벤젠의 π 전자들이 사슬간의 결합

Table 3. Optical Properties of Co-PI Films

| Co-PI | Film thickness (μ m) | λ_0^a (nm) | 500 nm ^{trans} (%) | Y.I. ^b |
|---------------|---------------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------|
| A | 52 | 370 | 87 | 3.55 |
| B | 50 | 385 | 87 | 5.56 |
| C | 54 | 390 | 87 | 6.15 |
| D | 49 | 390 | 87 | 6.17 |
| E | 57 | 395 | 86 | 7.63 |
| Kapton® 200KN | 52 | 448 | 18 | 97.50 |

^aCut off wavelength. ^bYellow index.

(intermolecular bonding)에 의해 발생하는 전하 전이 복합화(charge transfer complex, CTC) 이론으로 설명이 가능하다. CTC 이론은 PI 주 사슬 내에 존재하는 π 전자들이 가시광선 영역대의 400에서 500 nm 사이의 자주색과 청록색을 흡수하고 그의 배색인 황색과 적색을 반사하여 짙은 갈색을 나타나게 하는 것이다.⁴⁰⁻⁴² 이러한 CTC를 줄이기 위해서는 이미드 사슬 내에 -CF₃와 같은 전기음성도가 비교적 강한 원소를 도입함으로써 π 전자의 이동을 제한하여 공명효과를 낮추는 방법이 있다. 또 다른 방법으로는 굵은 사슬 구조를 도입하여 조금 더 비결정 구조를 형성하게 하여 사슬 사이에 작용하는 CTC를 감소시켜 무색 투명한 PI를 합성할 수도 있다. 하지만, 이런 방법은 PI의 우수한 광학적 성질은 만족시키지만, 반대로 사슬간 작용하는 인력 및 공명 효과를 낮추기 때문에 열적·기계적 성질은 오히려 감소시키기도 한다.

본 연구에서는 120°로 굵은 2,7- 위치로 치환된 나프탈렌 단량체 구조를 넣어 CTC 효과를 낮추도록 디자인하여 무색 투명성이 우수한 Co-PI 합성을 시도하였다. 색차계를 이용하여 측정한 YI 값은 A 조성에서 3.55로 가장 무색에 가까운 낮은 수치를 보였고 E 조성으로 갈수록 7.63으로 증가하였다. A에서 E 조성까지 TFB의 함량이 증가하면서 색도 비교

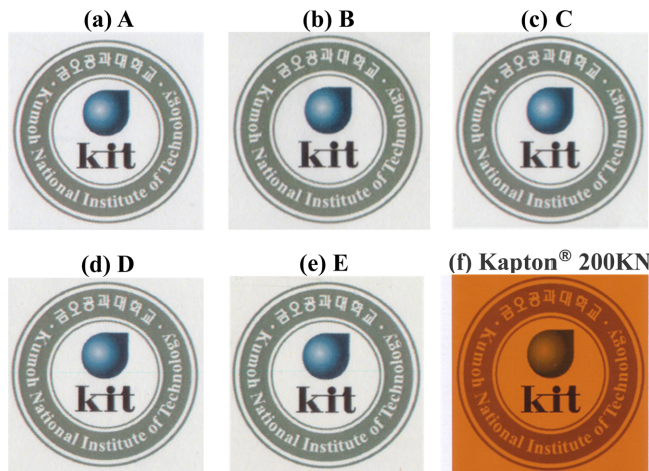


Figure 8. Photographs of Co-PI films. Kapton® 200KN was shown in (f) as a reference.

적 진해지게 되는데, 이는 TFB가 $-CF_3$ 과 같은 전기음성도가 강한 치환기를 가지고 있지만 상대적으로 p -XDA에 비해 벤젠이 더 많아 CTC가 커져 π 전자의 이동이 자유로워진 영향으로 보인다. 반대로 E에서 A로 갈수록 함량이 증가하는 p -XDA는 전체적으로 파라 구조이지만 메틸렌의 도입으로 인해 CTC가 어려워지고 벤젠의 수가 적어 π 전자의 움직임이 원활하지 못해 가장 낮은 YI 수치(3.55)를 나타내었다.

필름의 투명성을 시각적으로 확인하기 위해서 Figure 8에 로고가 보이도록 만든 Co-PI 필름들을 보였다. 각 단량체 조성에 따라서 투명도에서는 약간의 차이가 있었지만 모든 시료의 필름을 통해서 로고가 매우 선명하게 보였고, 다소 색상의 차이는 있었지만 큰 차이를 느낄 수 없었으며 제조된 Co-PI 필름을 통해 글씨를 읽는 데에는 전혀 문제가 없었다. 연구 결과를 비교하기 위해 현재 Du Pont사에서 상용화되어 판매중인 Kapton® 200KN의 광학 성질을 Table 3에 보였다. 본 연구에서 제조된 모든 필름(Figure 8(A-E))은 투명도와 색상에서 Kapton® 200KN(Figure 8(F))과 비교해도 월등 우수하였다. 참고로 Kapton® 200KN의 YI 값은 97.50이었다.⁴³

결 론

플렉시블 디스플레이를 실현하기 위해서는 유리를 대체 가능한 유연한 기판재료가 필수이지만 현재까지 알려진 투명한 고분자 기판은 비록 유연하고 투명하지만 반대로 내열성이 약하여 적용하기 어렵다. 한편, 종래에 사용하던 PI의 경우에는 고내열성을 가지지만 반대로 낮은 광학 특성을 가지는 등의 약점이 있었다. 따라서 기존의 PI에서 색상과 투과도를 개선하고, PI의 장점인 내열성을 유지할 경우 플렉시블 디스플레이 및 태양전지 소자 등 고내열 투명수지 응용분야에서 우위를 선점할 수 있다. 이러한 소재는 중합 조성부터 개발되

어야 하므로 단량체의 구조를 디자인 하는 연구가 매우 중요하다.

본 연구에서는 뛰어난 물성을 가진 이미드 구조 내에 에스테르기를 가지는 무수물인 2,7-TA를 직접 합성하여 아민인 TFB 및 p -XDA와 함께 PAA를 합성하였다. 합성된 PAA는 열처리를 통한 열적 이미드화 방법으로 Co-PI 필름을 제작한 후 여러 가지 분석 기기를 통해 TFB 단량체의 함량 비에 따른 열적 특성, 광학 투명도 및 산소 투과도를 조사하였다.

열적 특성에서 T_g , T_d^5 , 및 CTE 모두 TFB의 함량이 증가함에 따라 사슬의 견고함 및 강직성이 증가하여 열적으로 더 우수한 값을 보여주었다. 그러나 산소 투과도와 광학 투명도에서는, 반대로 TFB의 함량이 증가함에 따라 기체 투과도는 더 커지고 동시에 높은 YI 값을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 소재원천 기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. H.-W. Wang, R.-X. Dong, H.-C. Chu, K.-C. Chang, and W.-C. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 42 (2005).
2. X. L. Wang, Y. F. Li, C. L. Gong, T. Ma, and F. C. Yang, *J. Fluor. Chem.*, **129**, 56 (2008).
3. Z. Ge, L. Fan, and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1252 (2008).
4. S. H. Hsiao and Y. J. Chen, *Eur. Polym. J.*, **38**, 815 (2002).
5. E. Y. Lee, T. S. Hwang, and J. D. Nam, *Polymer(Korea)*, **36**, 448 (2012).
6. U. K. Min and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 495 (2010).
7. M. B. Saeed and M. S. Zhan, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1844 (2006).
8. S. L. Ma, Y. S. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, I. S. Kim, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **29**, 204 (2005).
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. C. H. Choi and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **37**, 618 (2013).
12. R. H. Vora, *Mater. Sci. Eng. B*, **168**, 71 (2010).
13. J. Ramiro, J. I. Eguiazabal, and J. Nazabal, *Eur. Polym. J.*, **42**, 458 (2006).
14. 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, *Polymer(Korea)*, **33**, 91 (2009).
15. H. Behniafar and A. Banihashemi, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1409 (2004).
16. H. S. Jin and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
17. M. Sato, M. Inata, and I. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, E298 (2012).
18. D. J. Liaw, C. L. Fan, C. C. Lin, and K. L. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2486 (2004).
19. C.-Y. Yang, L.-C. Hsu, and J. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2064 (2005).

20. S.-U. Kim, C. Lee, S. Sundar, W. Jang, S.-J. Yang, and H. Han, *J. Polym. Sci., Part B: Phys. Ed.*, **42**, 4303 (2004).
21. M. Ree, T. J. Shin, S. I. Kim, S. H. Woo, and D. Y. Yoon, *Polymer*, **39**, 2521 (1998).
22. J. U. Park, S. H. Cho, K. S. Cho, K. Y. Ahn, S. J. Lee, and S. J. Lee, *Korea-Aust. Rheol. J.*, **17**, 41 (2005).
23. C.-P. Yang, Y.-Y. Su, and Y.-C. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 4101 (2006).
24. C. Lee, N. P. Iyer, and H. Han, *J. Polym. Sci., Part B: Phys. Ed.*, **42**, 2202 (2004).
25. M. Hasegawa and S. Horii, *Polym. J.*, **39**, 610 (2007).
26. D.-J. Liaw and W.-H. Chen, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1731 (2006).
27. K. Kurita, Y. Suzuki, T. Enari, S. Kshii, and S.-I. Nishimura, *Macromolecules*, **28**, 1801 (1995).
28. K. A. Zhubanov, T. S. Abil'din, N. B. Bizhanova, B. A. Zhubanov, and V. D. Kravtsova, *Russ. J. Appl. Chem.*, **76**, 1304 (2003).
29. M. Hasegawa and K. Koseki, *High Perform. Polym.*, **18**, 697 (2006).
30. M. Hasegawa, Y. Sakamoto, Y. Tanaka, and Y. Kobayashi, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1510 (2010).
31. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Hartcourt, Washington D.C., 2001.
32. S. Y. Yang, C. E. Park, and M. S. Jung, *Polymer*, **44**, 3243 (2003).
33. I. H. Choi and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 480 (2010).
34. J. Fan, S. Hu, and C. Y. Yue, *Polym. Int.*, **52**, 15 (2003).
35. T. Sasaki, H. Moriuchi, S. Yano, and R. Yokota, *Polymer*, **46**, 6968 (2005).
36. J. Y. Lee and J. Jang, *Polym. Bull.*, **38**, 447 (1997).
37. H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **11**, 1942 (1999).
38. S. Mastsui, H. Sato, and T. Nakagawa, *J. Memb. Sci.*, **141**, 31 (1998).
39. D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **43**, 2401 (2002).
40. Y.-Y. Chen, C.-P. Yang, and S.-H. Hsiao, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1705 (2006).
41. J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614 (2007).
42. 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).
43. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).