Polymer(Korea), Vol. 33, No. 4, pp 313-318, 2009

투명한 공중합체 폴리이미드 필름의 합성 및 특성 연구(II)

박종수 · 장진해†
금오공과대학교 고분자공학과
(2009년 1월 28일 접수, 2009년 4월 12일 수정, 2009년 4월 15일 채택)

Synthesis and Characterization of Transparent Copolyimide Films (II)

Jong-Su Park and Jin-Hae Chang†
Department of Polymer Science and Engineering,
Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea
(Received January 28, 2009; Revised April 12, 2009; Accepted April 15, 2009)

초록: Bis(3-aminophenyl)sulfone(APS)과 불소 치환체($-CF_3$)를 가지는 4,4′-(hexa-fluoroisopropylidene) diphthalic anhydride(6FDA)에 각각 다른 몰 비의 설폰기($-SO_2-$)를 가지는 3,3′,4,4′-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride(DSDA)를 함량 별로 공중합하여 폴리이미드(PI) 필름을 합성하였다. PI 필름은 폴리아믹산(PAA)을 열적 이미드화 방법으로 유리판 위에 용액 캐스팅(solution casting)하여 얻었다. 넓은 각 X-선 회절도(XRD), 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM), 시차 주사 열량계(DSC), 열 중량 분석기(TGA), 만능 인장 시험기(UTM), 및 자외선-가시광선 흡광도기(UV-Vis. Spectrometer)를 사용하여 얻어진 PI 필름의 열적-기계적 성질, 모폴로지, 그리고 광학 투명도를 측정하였다. DSDA의 몰 비가 증가할수록 열적, 광학 투명도는 감소하였지만, 기계적 성질은 이와는 반대로 증가하였다. 하지만, 기존의 PI 필름에 비해서는 한층 우수한 광학 투명성을 보여주었다.

Abstract: Copolyimides were synthesized from bis(3-aminophenyl)sulfone (APS) and 4,4′-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) containing a fluorine substituent ($-CF_3$) with different mole ratios of 3,3′,4,4′-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride (DSDA) containing a sulfone group ($-SO_2-$). The PI films were obtained from poly(amic acid) (PAA) by solution casting through thermal imidization on a glass plate. Wide-angle X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (FE-SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), universal tensile machine (UTM) measurements, and UV-Vis spectrometry were used to assess thermo-mechanical properties, morphology, and optical transparency. Thermal properties and optical transparency decreased with increasing DSDA mole fraction. In contrast, mechanical properties increased with increasing DSDA mole fraction. As compared to conventional PI films, however, the PI copolymer films in this work were found to exhibit better optical transparency.

Keywords: copolyimide, film, thermomechanical properties, optical transparency.

서 론

최근 사용량이 급증하고 있는 폴리이미드(polyimide, PI)는 고분자 주사슬에 이미드 고리를 가지고 있는 물질로서 개발 초기에는 군사용으로 주로 연구되어 왔으나[1] 현재는 우주 항공 분야 및 전기 전자 분야에서도 다양하게 연구, 개발되고 있다.[2] 또한, PI는 합성이 용이하고 박막형 필름을 만들 수 있으며 경화를 위한 가교기가 필요 없는 장점을 가지고 있다.[3] 최근에는 전자 제품의 경량 및 정밀화 현상으로 LCD, PDP 등 반도체 재료에 집적화 소재로 많이 적용되고 있다. 또한, PI는 디스플레이 분야에 사용되고 있는 유리기판의 무겁고 잘 깨지는 단점을 보완하여, 가볍고 유연한 성질을 지니는 디스플레이 플라스틱 기판(flexible plastic display substrate)에 사용하려는 많은 연구가 진행되고 있다.[4,5] 하지만, PI는 우수한 성질-높은 열 안정성, 기계적 물성, 내 화학성, 그리고 전기적 특성을 가지고 있는 고성능 고분자 재료임에도 불구하고[6,7] 디스플레이 분야에 사용하기 위한 기본적인 요건인 무색 투명한 성질을 만족시키지 못하고 있으며, 대개의 합성 PI가 불용(insoluble), 불융(infusible)한 성질을 가지고 있어서 가공성 또한 좋지 못한 단점이 있기 때문에 현재 이런 광학적 특성과 가공성을 향상시키기 위해 많은 노력이 진행되고 있다.[8,9]

PI가 진한 갈색을 갖는 이유는 앞선 많은 선행 연구에서[10-12] 발표하였듯이 이미드 구조 중 벤젠에 있는 이중결합을 이루는 전자들이 사슬간에 분자간 결합(intermolecular bonding)에 의해 생기는 π 전자들의 전하 전이 복합화(charge transfer complex, CT-complex) 때문인데 이 CT-complex를 줄일 수 있게 PI 주사슬에 불소(F)나 설폰기($-SO_2-$), 에테르기와 같은 강한 전자 끌개기(electron withdrawing group)를 도입하거나 또는 굽은 구조를 도입하여 PI 주사

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

슬 간의 상호 작용을 효과적으로 방해하면 높은 투명성을 가지는 PI 필름을 만들 수 있다. 또한, 주사슬에 극성이 작고 자유 회전(free rotation)이 쉬운 연결기를 도입하거나 부피가 큰 치환기를 도입함으로써 결정성 및 분자간 쌓임(molecular packing) 밀도를 감소시켜 가공성을 향상시킬 수도 있다.[13]

주사슬에 강한 전자 끌개기나 굽은 구조를 도입하게 되면 광학적 성질이나 가공성을 향상시킬 수 있으나 그와는 반대로 열적, 기계적 성질은 감소하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 공중합체에 대한 연구가 활발히 진행되었다.[14,15] 기존의 진한 갈색을 지니는 PI 필름의 광학적 성질을 높이기 위해 주사슬에 강한 전자 끌개기나 큰 부피를 가지는 치환체, 그리고 굽은 구조를 도입함으로써 자유 부피(free volume)가 증가하고 그에 따라 고분자 사슬간의 분자간 인력(intermolecular force)이 감소한다. 따라서, 고분자 주사슬에 강직한 구조를 공중합함으로써 필름의 물성을 감소시키지 않는 범위 내에서 광학적 성질을 최대한 높이는 효과를 줄 수 있다.

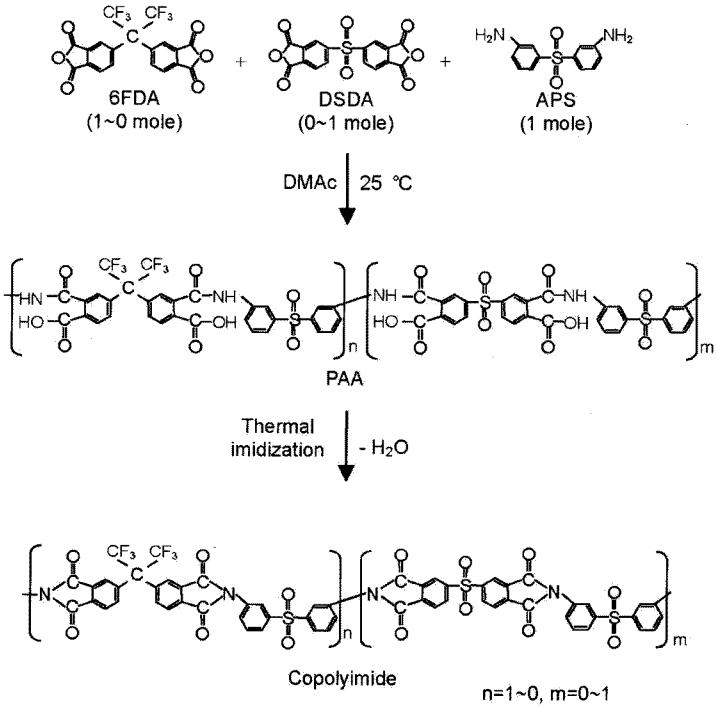
지금까지 불소로 치환된 PI를 합성하여 무색 투명한 PI 필름을 합성하는데 여러 성과가 있었다.[16-20] 불소로 치환된 PI는 앞서 설명한 것처럼 주변의 전자를 강하게 끌어당겨서 분자간 CT-complex를 줄여 높은 광학적 성질을 보일 수는 있으나 아직까지 상용화되기에는 그 가격이 너무 비싸다. 때문에 이를 해결하기 위해 불소를 대체할 수 있는 성질을 지닌 치환체를 도입하는 연구가 진행되고 있다. 대표적인 물질로는 설폰계 PI가 있다. 설폰계 PI는 불소계 PI에 상응하는 화학적, 기계적 안정성을 지니고 있어 불소계 PI를 대체할 수 있는 고분자로 주목받고 있다.[21,22]

이미 발표된 선행 연구에서는[23] 고정된 무수물계와 2가지 종류의 플루오린이 첨가된 아민과 첨가되지 않은 아민을 이용하여 각 몰비에 따른 연구를 진행하여 그에 따른 특성을 분석하였으며, 선행연구의 IR측정 결과로부터 아민계와 무수물계로부터 PAA 합성과 PI의 가공 시 완벽히 반응하였음을 확인하였고, 이에 따라 본 연구에서도 선행연구와 같은 실험방법을 통하여 실험을 진행하였다. 그러나, 본 연구에서는 설폰기($-SO_2-$)가 첨가된 아민인 APS를 고정하고, 무수물계로 분자 구조에 강한 전자 끌개기인 $-CF_3$를 가지는 6FDA와 6FDA에 비해 상대적으로 높은 선형 구조를 가지며 설폰기($-SO_2-$)가 들어간 DSDA 단량체의 몰 함량을 차츰 증가시켜 가면서 PI 공중합체 필름을 합성하였다. 이렇게 만들어진 PI 공중합체 필름의 특성 분석을 하기 위하여 열적 · 기계적 성질, 광학적 성질 및 모폴로지 등을 DSDA 단량체의 함량 변화에 따라 조사하였다.

실 험

시약. TCI사로부터 bis(3-aminophenyl)sulfone(APS)과 3,3′,4,4′-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride(DSDA)를, 그리고 Aldrich사로부터 4,4′-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride(6FDA)를 구입하여 출발 물질로 사용하였고, 용매인 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc)를 Aldrich사에서 구입하여 molecular sieve(4 Å)를 넣고 수일간 방치하여 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다.

폴리이미산(Poly(amic acid); PAA) 합성 및 PI 필름 가공. Scheme 1



Scheme 1. Synthetic routes for copolyimide films.

Table 1. Monomer Compositions in Copolyimide Films

Co-PIs	APS(mole)[a]	6FDA(mole)[a]	DSDA(mole)[a]
I	1	1	0
II	1	0.8	0.2
III	1	0.5	0.5
IV	1	0.2	0.8
V	1	0	1

[a]The molecular weights of 6FDA, APS, and DSDA are 444.25, 248.30, and 358.28 g/mol, respectively.

에 본 실험에서 사용된 APS와 6FDA, DSDA의 구조를 나타내었다. DSDA가 0에서 1.0 몰까지 차츰 증가하면서 만들어지는 PAA 중 대표적으로 APS와 6FDA가 1 : 1로 합성된 PAA의 합성 방법을 예로 설명하겠다. 먼저 250 mL 삼구 플라스크에 APS 1.2 g(4.83×10^{-3} 몰)을 용매인 DMAc 10 mL에 녹이고, 100 mL 일구 플라스크에 6FDA 2.15 g(4.83×10^{-3} 몰)을 10 mL의 DMAc에 녹인다. 두 플라스크에 담겨진 APS와 6FDA를 약 1시간 정도 각각 교반하여 용매에 완전히 녹인 후 6FDA를 APS에 천천히 떨어뜨린다. 이 용액을 0 ℃의 얼음 수조(ice bath)에서 2시간 정도 천천히 교반시킨 후, 상온에서 13시간 정도 반응시켜 PI의 전구체인 PAA를 얻는다.

얻어진 PAA 용액을 30 ℃에서 깨끗한 유리판에 캐스팅한 후 온도를 천천히 증가시킨 다음 50 ℃에서 두 시간 안정화시킨다. 그리고, 용매로 사용된 DMAc를 완전히 제거하기 위하여 80 ℃에서 1시간 정도 진공상태로 유지시킨다. 단량체인 APS, 6FDA, DSDA의 몰 비에 따라 합성된 PI 공중합체 필름의 조성을 Table 1에 나타내었다.

PI 필름을 만드는 방법에는 열적 이미드화 방법, 화학적 이미드화 방법, 재침법, 그리고 아이소시아네이트 방법 등 네 가지 방법이 있으나,[24-26] 본 연구에서는 그 중 비교적 가격이 저렴하고 가공 공정도 쉬운 열적 이미드화 방법을 이용하여 PI 필름을 합성하였다. 합성하는 방법을 간단하게 설명하면 다음과 같다: 앞에서 설명한 방법으로 만들어진 PAA를 유리판 위에서 110, 140, 170 ℃에서 각각 30분씩 열처리를 하고 195와 220 ℃에서 50분, 그리고 마지막으로 최종 이미드화 온도인 235 ℃에서 두 시간 동안 열처리를 하여 열적 이미드화 방법을 이용하여 PI 필름을 얻었다. PAA상태인 80 ℃ 이후의 온도에서 열처리를 진행함으로써 110 ℃ 이후의 온도에서는 열적 이미드화 반응에 따른 고리화 이미드 반응이 진행되고, 부가적으로 분자내의 단일 사슬 이미드화 반응과 더불어 인접한 사슬사이에 가교형태의 이미드화 반응이 가능하게 되며, 분자내의 고리화 반응 후에도 고온의 열적 이미드화 반응을 사용하므로 5각형 고리의 낮은 안정화로 인해 고온에서 5각 고리가 열리어 부가적인 가교형태가 일어난다고 보고된 바 있다.[27] 이렇게 고리화 반응 외에 가교 반응이 일어남으로써 열처리 시 분자량은 증가하며, 가교 구조로 인해 불용 및 불융의 이미드 특성을 나타내게 된다. Table 2에 본 실험에서 PI 필름을 만들기 위한 열처리 조건을 나타내었다.

만들어진 PI 공중합체 필름의 고유 점도(inherent viscosity: I.V.) 를 측정하기 위해 필름을 농도를 0.1 g/dL로 하여 DMAc에 녹이고 Ubbelohde 점도계를 사용하여 30 ℃에서 측정하였다. 이렇게 측정한 PI 공중합체 필름의 고유 점도는 0.47~0.51 범위에서 일정한 값을 나타내었으며 측정된 PI 공중합체 필름의 고유 점도 결과를

Table 2. Thermal Heat Treatment Conditions for Copolyimide Films

Co-PIs	Temp, ℃/time, hr/pressure, Torr
PAA	0/1/760→0/2/760→25/13/760→50/2/760→80/1/
PI	1110/0.5/760→ 140/0.5/760→170/0.5/760→195/0.85/760→220/0.85/ 760→235/2/760

Table 3. Thermal Properties of Copolyimide Films

Co-PIs	I.V.[a]	T_g(℃)	T_d^{1b}(℃)	wt_R^{800c}(%)
I	0.47	198	496	55
II	0.49	191	478	53
III	0.51	187	449	53
IV	0.50	185	438	52
V	0.51	182	436	48

[a]Inherent viscosities were measured at 30 ℃ by using 0.1 g/100 mL solutions in a *N,N*-dimethylacetamide. [b]At a 2 % initial weight-loss temperature. [c]Weight percent of residue at 800 ℃.

Table 3에 나타내었다.

특성 조사. PI의 전구체인 PAA를 거쳐 최종 물질인 PI 공중합체 필름을 합성하여 열적·기계적 성질, 모폴로지, 그리고 광학적 특성을 조사하였다. Cu-Kα 타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 Rigaku사의 D/Max-IIIB를 사용하여 넓은 각 X-선 회절도(Wide-angle X-ray diffraction, XRD)를 측정하고 각각의 몰 비에 따른 PI 공중합체 필름의 특성 피크와 결정화도의 변화를 알아보았다. 측정 범위는 2θ=2~32°에서 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 사용하여 승온 속도 20 ℃/min으로 질소 분위기에서 측정하였다. 인장 강도를 측정하기 위하여 Instron mechanical tester(Model 5564)를 사용하여 상온에서 5 mm/min의 crosshead speed로 측정하였다. 기계적 성질을 측정 시 데이터 측정 시료를 준비할 때 생길 수 있는 결점(defect)이나 측정시 나올 수 있는 오차를 줄이고 정확한 값을 얻기 위하여 각 시료당 최소 10회 이상씩 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균으로 인장 강도와 인장 탄성률을 정하였다. 필름의 단면을 관찰하기 위하여 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에 넣고 급랭시켜 분절시킨 후 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM, JEOL JSM-6500F)을 사용하였다. 그리고, Minolta사의 색차계(CM-3500)와 SINCO사의 UV-Vis spectrometer(S-1130)를 이용하여 필름의 광학적 성질을 알아보았다.

결과 및 토론

넓은 각 X-선 회절도. Figure 1에 APS에 대해 6FDA와 DSDA의 몰 비를 변화시키면서 만든 PI 공중합체 필름의 XRD를 나타내었다. DSDA가 전혀 들어가지 않은 APS/6FDA의 특성 피크는 2θ=16.46°(d=5.38 Å)에서 나타났다. 하지만, DSDA의 함량을 0.2에서부터 1.0몰까지 증가시킴에 따라 PI 공중합체 필름의 특성 피크는 점점 오른쪽으로 이동하여 DSDA가 1.0몰이 들어간 APS/DSDA 조성에서는 2θ의 최대 피크 값이 약간 오른쪽으로 이동한 2θ=17.86°

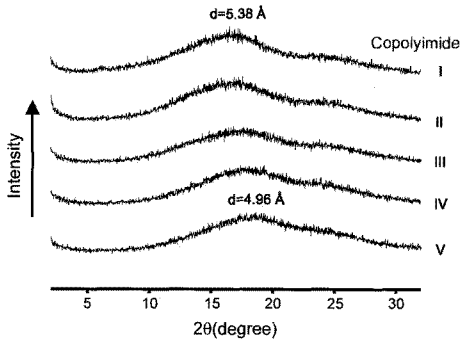


Figure 1. XRD patterns of copolyimide films with different monomer contents.

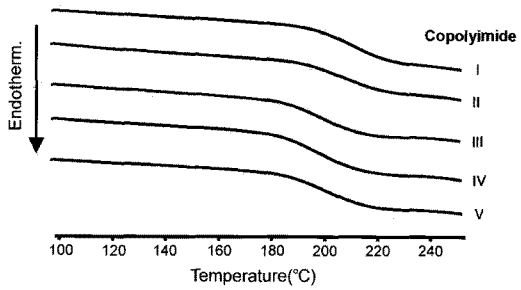


Figure 2. DSC thermograms of copolyimide films with different monomer contents.

(d=4.96 Å)에서 특성 피크가 나타났다. 이는 DSDA의 구조적 특성상 6FDA와 비교하였을 때 상대적으로 선형 구조를 띠고 있어 DSDA의 함량을 증가시킴에 따라 층간 간격이 줄어드는 것을 확인할 수 있다.[28-30] 이런 상대적인 선형 구조에 의한 영향은 앞으로 설명할 기계적 성질의 변화와 관련이 있다. 하지만, 피크의 형태나 면적은 큰 변화가 없는데 이것으로 보아 비록 DSDA의 함량이 증가함에 따라 특성 피크의 이동이 약간은 일어났지만 결정화도에는 큰 영향을 미치지 않았다는 것을 알 수 있었다.

열적 성질. APS/6FDA 조성에 DSDA를 반응한 PI 공중합체 필름의 T_g의 변화를 Table 3에 나타내었다. DSDA의 몰 비를 0에서 1.0까지 증가시킴에 따라 PI 필름의 T_g는 198 ℃에서 182 ℃로 일정하게 감소하였다. 이는 내열성이 뛰어나고 부피가 큰 그룹인 $-CF_3$가 있는 6FDA에 비해 상대적으로 크기가 작은 원소인 설폰($-SO_2-$) 그룹을 가지는 DSDA의 함량을 증가시킴에 따라 6FDA에 있는 CF_3와 같은 치환체의 농도가 감소하고 치환기 사이의 입체 장애로 인한 자유 부피의 감소로 T_g가 점점 감소하게 되는 것이다. DSC를 이용하여 PI 공중합체 필름의 T_g측정 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 3과 Table 3에 PI 필름의 열 중량 분석(TGA) 결과를 나타내었다. 그래프를 통해 초기 분해 온도(T_D^i)와 800 ℃에서 가열 후의 잔여량을 확인하였다. APS/6FDA의 조성에 DSDA의 몰 비를 0.2 몰 증가시키면(II) T_D^i는 18 ℃의 감소를 보이고, DSDA의 함량이 증가할수록 T_D^i는 점점 감소하여 6FDA가 들어가지 않은 APS/DSDA의 조성에서(V) T_D^i는 60 ℃나 감소된 436 ℃를 나타내었다. 이것 역

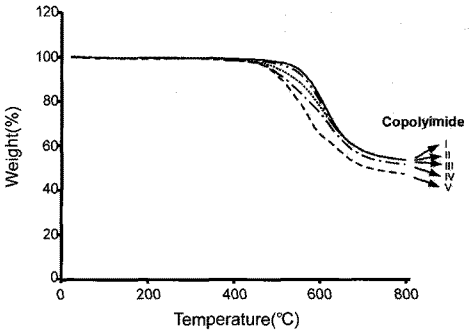


Figure 3. TGA thermograms of copolyimide films with different monomer contents.

Table 4. Tensile Properties of Copolyimide Films

Co-PIs	Ult. str.(MPa)	Ini. mod. (GPa)	E. B.[a](%)
I	87	2.62	5
II	91	3.16	4
III	103	3.17	5
IV	106	3.21	5
V	110	3.29	5

[a]Elongation percent at break.

시 앞에서 설명한 T_g 감소의 이유와 마찬가지로 내열성이 뛰어난 $-CF_3$의 함량이 감소함에 따라 T_D^i도 감소하는 것으로 생각된다. 또한, 800 ℃에서의 잔여량 역시 미세하지만 55-48%의 값을 나타내어 DSDA의 증가와 함께 감소하는 결과를 얻었다. 이러한 결과들로 볼 때 DSDA의 함량이 증가하면 공중합된 PI 필름들의 T_g와 열안정성이 감소하는 것을 확인하였다.

기계적 성질. PI 필름의 기계적 특성도 열적 성질과 마찬가지로 단량체의 조성 및 구조에 따라 달라질 수 있다. Table 4에 PI 공중합체 필름의 기계적 인장(mechanical tensile) 성질을 나타내었다. 최종 강도(ultimate strength)는 DSDA가 0에서 1.0몰로 증가함에 따라 87 MPa에서 110 MPa로, 초기 탄성률(initial modulus)은 2.62 GPa에서 3.29 GPa로 증가하였다. 이는 앞에서 설명한 열적 성질과는 반대되는 결과로, 6FDA에 비해 상대적으로 DSDA의 구조가 선형을 띠고 이러한 선형 구조의 DSDA의 함량이 증가함에 따라 분자간 결합이 증가하고 사슬간의 견고함이 증가하여 기계적 성질이 증가하는 것으로 생각된다. Figure 4에 DSDA 몰 비의 변화에 따른 최종 강도와 초기 탄성률의 변화를 각각 비교하였다.

인장 신도(elongation percent at break)는 DSDA가 1.0몰까지 증가함에 따라 4~5%의 일정한 값을 나타내어 큰 변화는 관찰되지 않았다. 이 결과는 비록 6FDA와 DSDA의 함량이 변화함에 따라 열적, 기계적 성질에는 큰 영향을 주었지만 인장 신도의 변화에는 무관함을 보였다.

광투과도. Table 5에 본 실험에서 합성한 PI 공중합체 필름의 색차도 값을 나타내었다. APS/6FDA 조성(I)의 필름이 가지는 b* 값은 가장 낮은 1.49이지만 DSDA의 함량이 증가함에 따라 b* 값은 차츰 증가하는 경향을 보여 6FDA 대신 DSDA가 APS와 1:1 몰비를 가진 APS/DSDA 필름(V)의 b* 값은 16.83까지 증가하였다. 이는

APS/6FDA 조성에서는 6FDA에 있는 $-CF_3$에 의해 CT-complex를 억제하여 b*값이 낮고 투명한 필름을 얻을 수 있었으나 DSDA의 함량이 증가하면서 CT-complex를 줄일 수 있는 인자가 줄어들고, 또한, DSDA가 가지는 상대적 선형구조로 인해 CT-complex를 더 쉽게 형성할 수 있어 b* 값이 높아지는 것을 알 수 있었다. 필름의 투명도를 비교하기 위해 직접 종이 위에 올려놓고 찍은 사진을 Figure 5에 나타내었다. b* 값의 변화와 마찬가지로 DSDA의 함량이 증가함에 따라 필름도 Figure 5(a)에서 (e)로 갈수록 점점 색갈이 진하게 변하는 것을 볼 수 있었다.

본 실험에서 합성한 공중합된 PI 필름을 현재 상용화되어 있는 캡톤 필름(Kapton® 200KN)과 비교해보기 위하여 Table 5와 Figure 5(f)에 b* 값과 사진을 각각 보였다. 비록 APS에 대해 6FDA 몰비 대신 DSDA의 양이 증가하면 색도 진해지고 투명성도 감소되지만 듀퐁에서 개발한 캡톤 필름에 비해서는 상대적으로 투명도도 높고 필름을 통해 글씨를 읽는 데에도 큰 지장이 없는 것을 알 수 있다. 참고로 캡톤(Kapton® 200KN) 필름의 b* 값은 106.27이고, 투명도는 Figure 5(f)에서 보듯이 필름을 통해서 글씨를 읽기에는 본 연구 결과로 얻은 필름에 비해 상당한 차이를 보였다.

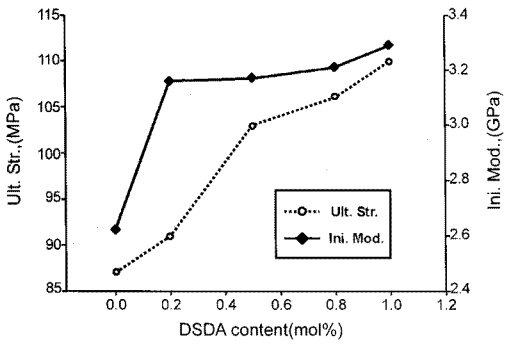


Figure 4. Effect of DSDA content on the ultimate strength and initial modulus of copolyimide films.

Figure 6에 UV-Vis. spectrometer를 이용하여 측정한 각 필름의 cut-off wavelength(λ_o)를 나타내었다. APS와 6FDA가 1:1 몰비의 필름(I)은 λ_o 값이 272 nm로 가장 낮았으며 DSDA의 함량이 증가하면 λ_o 값도 차츰 증가하여 DSDA가 1.0몰(V)일 때에는 APS/DSDA의 조성에서 λ_o 값이 가장 높은 326 nm를 나타내었다. 이는 앞에서 조사한 여러 특성에서도 설명하였듯이 6FDA의 양이 감소하면

Table 5. Color Coordinates of Copolyimide Films

Co-PIs	Film thickness (μm)	L[a] (White-Black)	a[b] (Red-Green)	b[c] (Yellow-Blue)
I	80	89.72	−1.25	1.49
II	80	91.55	−1.71	4.08
III	80	90.11	−2.15	9.08
IV	80	88.14	−2.46	13.66
V	80	89.25	−4.05	16.83
Kapton® 200KN	52	79.44	−21.12	106.27

[a]An L of 100 is white, and 0 is black. [b]A positive a of indicates red, and a negative a indicates green. [c]A positive b of indicates yellow, and a negative b indicates blue.

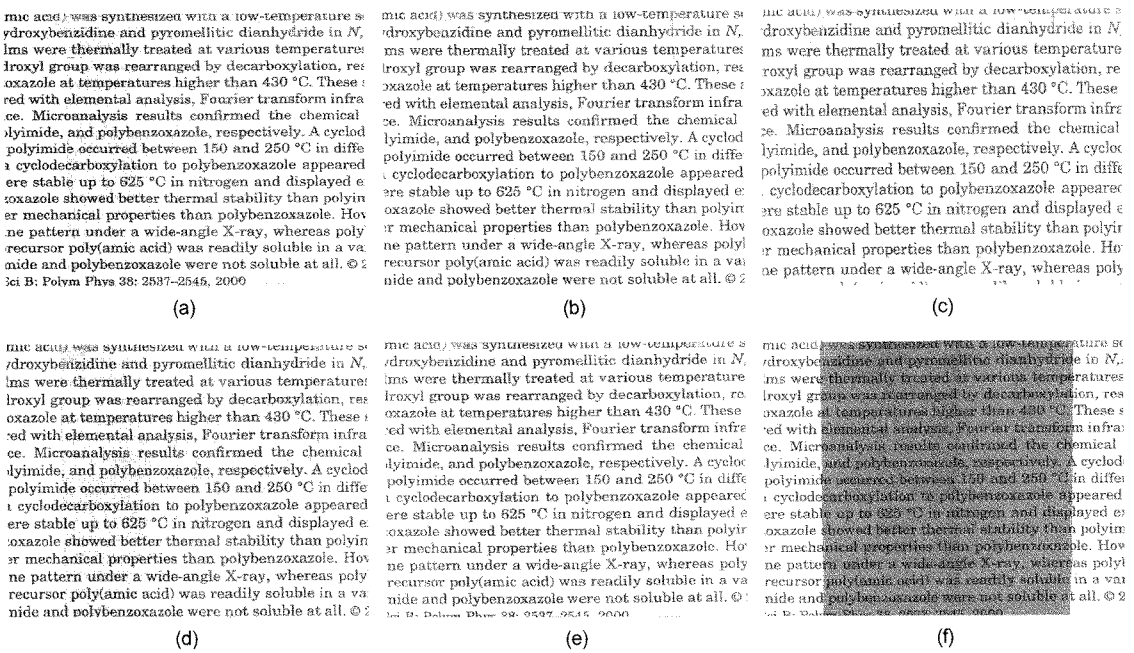


Figure 5. Photographs of copolyimide films containing (a) 0; (b) 0.2; (c) 0.5; (d) 0.8; (e) 1.0 mole ratio of DSDA. Kapton® 200KN was shown in (f) as a reference.

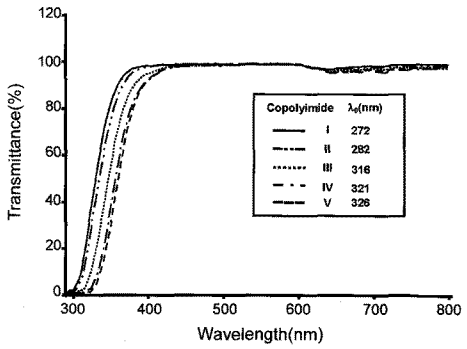


Figure 6. UV-vis. transmittance (%) of copolyimide films with different DSDA contents.

그에 따라 강한 전자 끌개기인 $-CF_3$기가 감소하지만, 반대로 $-SO_2-$가 증가하면서 CT-complex도 증가하여 색차도 값도 점점 증가하는 것으로 생각된다. 또한, 비록 완벽한 선형 구조는 아니지만 6FDA와 비교해 보았을 때 상대적으로 선형 구조를 띠고 있어 이러한 DSDA가 공중합됨으로써 CT-complex를 형성하기가 쉬워져 색이 점점 증가하는 것으로 생각된다. 하지만, Figure 6에서도 확인할 수 있듯이 가시광선 영역인 400~700 nm에서는 거의 90% 이상의 투과도 값을 나타내어 DSDA의 상대적인 몰 비에 무관하게 우수한 광학적 성질을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서 무색 투명한 성질을 띠는 불소 치환체($-CF_3$)가 포함된 APS/6FDA의 조성에 설폰기($-SO_2-$)를 포함한 DSDA의 몰 비를 변화시키면서 PAA를 만들고, 열적 이미드화 방법을 통하여 최종으로 PI 공중합체 필름을 합성하였다. DSDA의 다양한 조성에 따라 합성된 PI 공중합체 필름의 열적 · 기계적 성질과 모폴로지 및 광학적 특성을 조사하였다.

DSDA의 함량이 증가함에 따라 T_g나 T_D^1와 같은 열적 성질은 감소하는 경향을 보였다. 이는 DSDA의 함량이 증가함에 따라 6FDA의 비가 감소하고 내열성이 뛰어난 불소(F)의 함량이 감소하게 되어 열적 성질도 감소하는 것으로 생각된다. 하지만, 기계적 성질은 이와는 반대로 DSDA의 함량이 증가함에 따라 점점 증가하는 것을 확인하였다. 이는 DSDA가 완벽한 선형 구조는 아니지만 6FDA와 비교하였을 때 상대적으로 선형 구조를 띠고 있고, 이러한 선형 구조의 비가 증가함에 따라 사슬간의 견고함이 증가하여 공중합된 PI 필름의 기계적 성질이 증가하는 것으로 보인다. 하지만, 반대로 이러한 선형 구조로 인해 CT-complex를 형성하기 쉬워져서 높은 b* 값을 가지는 것도 확인하였다. 이러한 결과들로 볼 때, DSDA를 공중합함에 따라 PI 필름의 기계적 성질은 향상시킬 수 있었으나, 열적 성질과 광학적 성질을 높이는 데에는 효과를 볼 수 없었다.

감사의 글: 본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문임.

참 고 문 헌

1. J.-K. Lee and S.-H. Kim, *Fiber Technol. Ind.*, **11**, (2007).
2. C.-Y. Yang, S. L.-C. Hsu, and J. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2064 (2005).
3. S.-H. Choi and S.-J. Song, *Polym. Sci. Technol.*, **16**, 20 (2005).
4. B.-H. Lim, W.-J. Cho, C.-S. Ha, S. Ando, Y.-K. Kim, C.-H. Park, and K. Lee, *Adv. Mater.*, **14**, 1275 (2002).
5. D.-H. Lee, S.-H. Shim, J.-S. Choi, and K.-B. Yoon, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4650 (2008)
6. M. Ding, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 623 (2007).
7. Y. Zhu, P. Zhao, X. Cai, W.-D. Meng, and F.-L. Qing, *Polymer*, **48**, 3116 (2007).
8. H.-S. Jin and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
9. T. L. Li and S. L. C. Hsu, *Euro. Polym. J.*, **43**, 3368 (2007).
10. S.-L. Ma, Y.-S. Kim, J.-H. Lee, J.-S. Kim, I. Kim, and J.-C. Won, *Polymer(Korea)*, **29**, 204 (2005).
11. X. Zhao, J. Lin, H. Yang, L. Fan, and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 808 (2008).
12. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
13. M.-H. Yi, *Polym. Sci. Technol.*, **18**, 26 (2007).
14. B.-J. Chang, J.-H. Kim, and S.-B. Lee, *Membrane J.*, **17**, 287 (2007).
15. H.-S. Jin and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **32**, 256 (2008).
16. C. P. Yang and Y. C. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 2399 (2005).
17. C.-W. Lee, S.-M. Kwak, and T.-H. Yoon, *Polymer*, **47**, 4140 (2006).
18. C. H. Ju, J.-C. Kim, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4192 (2007).
19. Z, Ge, L. Fan, and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1252 (2008).
20. W. B. Jang, H.-S. Lee, S. K. Lee, S. H. Choi, D. Y. Shin, and H. S. Han, *Mater. Chem. Phys.*, **104**, 342 (2007).
21. C.-H. Park, C.-H. Lee, Y.-S. Chung, and Y.-M. Lee, *Membrane J.*, **16**, 241 (2006).
22. J. Yang, Z. Wang, L. Gao, and M. Ding, *Polymer*, **46**, 7678 (2005).
23. J.-S. Park and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **32**, 580 (2008).
24. C. P. Yang and Y. Y. Su, *Polymer*, **46**, 5797 (2005).
25. C. P. Yang and Y. Y. Su, *Polymer*, **44**, 6311 (2003).
26. M.-H. Yi and K.-Y. Choi, *Polym. Sci. Technol.*, **11**, 741 (2000).
27. X. Jin and D. Zhu, *Eur. Polym. J.*, **44**, 3571 (2008).
28. J.-H. Chang and Y. U. An, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **40**, 670 (2002).
29. S. H. Hsiao, G. S. Liou, and M. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2067 (2001).
30. Y. Ke, J. Lu, X. Yi, J. Zhao, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 808 (2000).