

이미드 결가지로 가교되는 폴리설폰의 합성 및 필름 특성

이은상*** · 홍성권** · 김용석* · 이재홍* · 김인선*** · 원종찬*†

*한국화학연구원 고분자나노소재연구팀, **충남대학교 고분자공학과, *** (주)아이컴포넌트
(2005년 12월 21일 접수, 2006년 3월 6일 채택)

Synthesis and Film Properties of Cross-linked Polysulfone with Imide Side Chain

Eun Sang Lee*** · Sung Kwon Hong**, Yong Seok Kim*,
Jae Heung Lee*, Insun Kim***, and Jong Chan Won**†

*Polymeric Nanomaterials Lab, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

***i-Components Co., Ltd., Sunghnam, Gyeonggi 463-825, Korea

(Received December 21, 2005; accepted March 6, 2006)

초록 : 디스플레이용 기판으로 사용하고 있는 유리기판은 무겁고 깨지기 쉬우므로 이를 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트, 폴리메탈렌테레프탈레이트 환상형 올레핀 고분자 등의 플라스틱으로 대체하는 연구가 많이 이루어지고 있다. 플라스틱 기판은 가볍고, 내충격성이 뛰어나며, 유연하고 연속가공이 가능한 장점을 가지고 있다. 그러나 여러 유기용매에 녹는 특성을 가지고 있다. 디스플레이 제조 공정에서는 여러 유기용매에 노출되므로 이에 대한 내화학성이 필요하다. 그러므로 본 연구에서는 폴리설폰에 결가지로 이미드 가교기를 도입하여 내화학성을 향상시키는 연구를 하였다. 결사슬기에 의해 가교된 폴리설폰 필름은 용해도 조사 결과 내화학성이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 내화학성 측정 결과 MeOH, THF, DMSO, NMP 등의 유기용매에 불용성을 보였다. 또한 15% 이상 낮은 열팽창계수를 보여 열에 대한 치수안정성이 개선되었으며 유리 전이 온도도 이미드기의 도입에 따라 180 °C에서 252 °C로 증가하였다. 이와 같이 제조한 이미드 결가지로 가교된 폴리설폰은 광학적 특성이 우수하면서도 내화학성이 뛰어나 유연성 플라스틱 기판으로 사용이 가능하다.

Abstract : The most commonly available substrate material is glass in the display fabrication process. However, glass is not desirable due to its heaviness and fragility. Recently, plastics such as polysulfone (PSF), polyethersulfone (PES), polycarbonate (PC), polyethylene terephthalate (PET) and cyclic olefin polymers (COP) have been investigated to replace glass as a substrate material for display fabrication. Plastic substrates are advantageous in that they are light-weight, high impact resistance, flexibility, and ability for roll to roll manufacturing process. But many plastics have poor chemical resistance in organic solvent. The chemical resistance is also required because they are exposed to solvents for various chemical treatments during the manufacturing process. So, we have an interest in the chemical modification of PSF to improve chemical resistance. We introduced cross-linkable imide moieties using chloromethylation method for the modification of PSF which could be overcome above shortcomings for display substrate based on plastic film. We prepared the cross-linked polysulfone films which were represented chemical resistance in MeOH, THF, DMSO and NMP. The thermal properties were measured by TGA, DSC and TMA. As the results, we have confirmed to enhance of the thermal property. They had low coefficient of thermal expansion (CTE) which decreased to 15% and had increased T_g from 180 °C to 252 °C. Cross-linked polysulfone films with imide side-chain had good optical properties and chemical resistance so that they could be used as flexible display substrate.

Keywords : polysulfone, imide, chloromethylation, cross-linking, plastic display substrate.

서 론

노트북, PDA, 핸드폰 등 이동성이 요구되는 제품의 평판 디스플레이에서는 액정디스플레이(LCD), 유기발광디스플레이(OLED) 기술이 널리 쓰인다. LCD와 OLED는 제품의 경량화, 박형화, 저소비전력, 칼라구현 등이 가능하므로 이동형 기기의 평판 디스플레이로서 적합한 기술이라 할 수 있다.

디스플레이 기판으로는 대부분 유리기판이 이용되고 있으며, 이 유리기판에 박막 트랜지스터(thin film transistor; TFT) 배열을 형성하고 칼라필터에 의해 각 화소의 색깔을 조절하여 디스플레이 기능을 수행하고 있다. 그러나 유리기판은 그 특성상 무게가 무겁고, 잘 깨지고, 제작비용이 비싼 단점이 있다. 그래서 디스플레이 제품의 경량화 및 박형화를 위해 유리기판의 두께를 줄이려는 연구가 많이 진행되고 있으나, 유리는 얇아질수록 쉽게 깨지기 때문에 공정이 복잡하게 되고 이에 따른 생산수율이 감소하게 된다. 그래서 최근에는 디스플레이 기판으로서 유리기판을 대체 사용할 수 있는 플라

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: jcwon@kriect.re.kr

스틱 기판이 개발되고 있다.

플라스틱 기판은 경량화 및 박형화가 용이하며, 플라스틱 소재의 선택에 의해 내충격성, 휘어짐, 기판의 연속공정(roll to roll) 처리도 가능하므로 유리기판과 비교하여 산업적으로 훨씬 유용하게 적용될 수 있다. 디스플레이용 플라스틱 기판 소재로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르설폰(PES), 폴리설폰(PSF), 폴리카보네이트(PC), 환상형 올레핀 고분자(COC) 등이 사용되고 있다.

디스플레이용 플라스틱 기판 소재로 적용되기 위해서는 상기한 특성 이외에도 내화학성이 매우 중요하게 취급되고 있다. 그 이유는 플라스틱 기판은 모듈제조 공정상의 여러 화학적 처리과정에서 용제에 노출되므로 기판의 손상을 막기 위해서 내화학성이 요구된다.

폴리설폰은 무정형 고분자의 하나로서 유리 전이 온도가 180 °C 이상인 내열성 고분자이다.¹³

그러나 폴리설폰은 각종 극성 유기용매에 잘 용해되는 특성이 있다. 따라서 본 연구에서는 폴리설폰에 내화학성을 부여하여 플라스틱 기판 소재로 사용하기 위해 결사슬에 가교가 가능한 반응성기를 도입하였다. 반응성기로는 이미드 화합물을 도입하였다. 이미드는 방향족 그룹과 헥테로사이클릭 이미드기로 구성되어 있어 강직한 사슬 구조에 의해 높은 열안정성과 내화학성 그리고 탁월한 기계적 특성 및 특유의 전기적 특성을 나타내어 인슐레이터, 연성회로기판, LCD용 액정배향막, 접착 및 코팅제 등 전기 전자재료에 널리 이용되어지고 있는 화합물로 이와 같은 이미드의 도입으로 내화학성의 향상을 기대할 수 있다.⁴⁹

실 험

시약. 본 연구에서 사용된 폴리설폰은 BASF사의 S-2010(Mw 60000) 제품을 정제하여 사용하였다. 클로로포름, *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)은 Junsei사의 특급제품을 사용하였고, *N,N*-dimethylformamide (DMF)는 Aldrich사의 HPLC급(99.9+%) 제품, 3,3',4,4'-oxydiphthalic anhydride(ODPA-M)는 Manac Inc.의 제품을 사용하였다. Formaldehyde (95%), chlorotrimethylsilane(99+%), tin(IV) chloride(99%), K₂CO₃는 Aldrich사의 제품을 구입하여 정제없이 사용하였다. 4-Aminobenzoic acid(99%)는 TCI사의 제품, tertbutylammoniumbromide(99%)는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 침전용매로 사용한 메탄올은 EP급을 그대로 사용하였다.

기기. 단량체의 합성 여부는 Jasco 610 FTIR spectrometer와 Bruker AMX-300MHz NMR spectrometer를 이용하여 조사하였다. 열적 특성은 TA Instruments TGA Q500으로 질소 기류 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였고, 유리 전이 온도는 TA Instrument DSC Q1000으로 질소 기류 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 열팽창계수(coefficient of thermal expansion: CTE)는 TA Instruments TMA 2940으로 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 제조한 필름의 가시광선 영역에서의 광투과도를 측정하기 위하여 Agilent사의 UV-Visible spectroscopy(Model; 8453 optics)를 사용하였고, yellow index (YI)는 HunterLab사의 Color Quest II를 사용하여 ASTM D 1925 (Yellowness Index of Plastics), ASTM E 308(computing the colors of objects by using the CIE system)의 방법으로 측정하였다. Haze는 Nippon Denshoku사의 300A Hazemeter를 사용하여 ASTM D1004 방법에 의해 측정하였다.

폴리설폰의 정제. 폴리설폰을 클로로포름에 녹인 후, 메탄올에 재

침전하여 불순물을 제거하였다. 이를 진공 오븐 40 °C에서 24시간 건조하였다. 폴리설폰은 Figure 1과 같은 반복단위를 갖는 고분자로, 정제된 폴리설폰의 구조는 ¹H-NMR spectroscopy(solvent : CDCl₃)로 분석하였으며, Figure 2에 도시하였다.

¹H-NMR(CDCl₃, δ, ppm): 1.69(s, 6H), 6.92~7.01(m, 8H), 7.22~7.26(d, 4H), 7.82~7.85(m, 4H).

클로로메틸화된 폴리설폰(CMPSF)의 합성. 본 연구에서 합성한 중합체의 제조 방법을 Figure 3에 나타내었다. 반응기에 재침전한 폴리설폰 5 g을 클로로포름 165 mL로 용해하고 질소 분위기에서 50~52 °C로 온도를 유지하였다. 파라포름알데하이드 3.39 g, 클로로트리메틸실란 12.3 g, 염화주석(IV) 0.589 g를 첨가했다. 치환율을 조절하기 위해 12~48시간까지 반응시간을 조절하였다. 반응시킨 용액을 메탄올에 침전하고, 40 °C로 온도가 조절된 진공 건조기에서 24시간 건조하였다.

Polysulfone methylene(4-aminobenzoate)(PSFMAm)의 합성. 기계적 교반기가 장착된 반응기에 CMPSF 2.5 g을 DMF 50 mL에 녹였다. 질소 분위기에서 온도를 40 °C로 유지하고, 치환율을 조절한 CMPSF의 치환율에 따라 4-아미노벤조산(-CH₂Cl 치환율 대비 1.2 당량), K₂CO₃(-CH₂Cl 치환율 대비 1.2 당량), *t*-부틸암모늄브로마이드(-CH₂Cl 치환율 대비 1.2 equivalent)을 첨가하여 반응을 진행하였다. 24시간

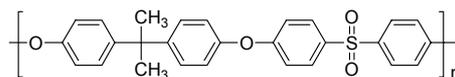


Figure 1. The repeating unit of polysulfone.

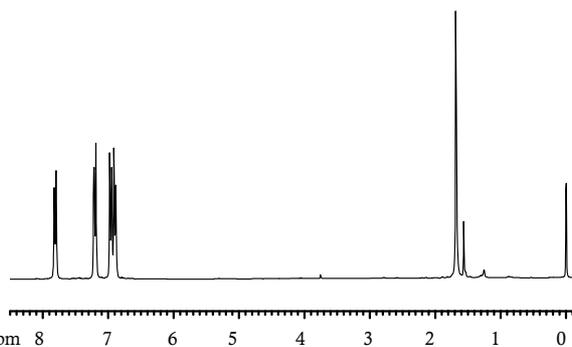


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of polysulfone (Solvent : CDCl₃).

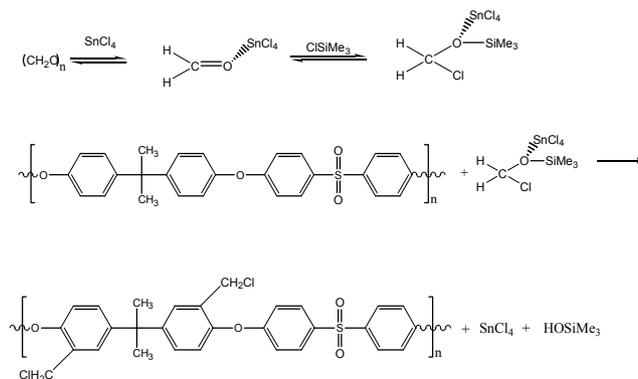


Figure 3. Chloromethylation reaction of polysulfone.

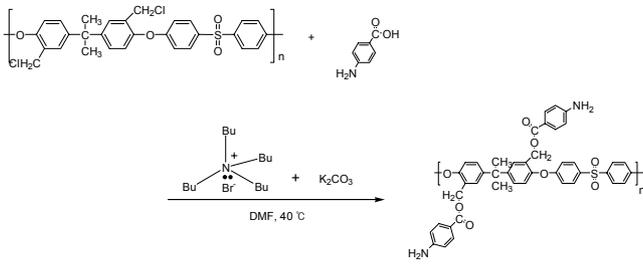


Figure 4. The synthesis of polysulfone methylene(4-aminobenzoate) (PSFMAM) by CMPSF and 4-aminobenzoic acid.

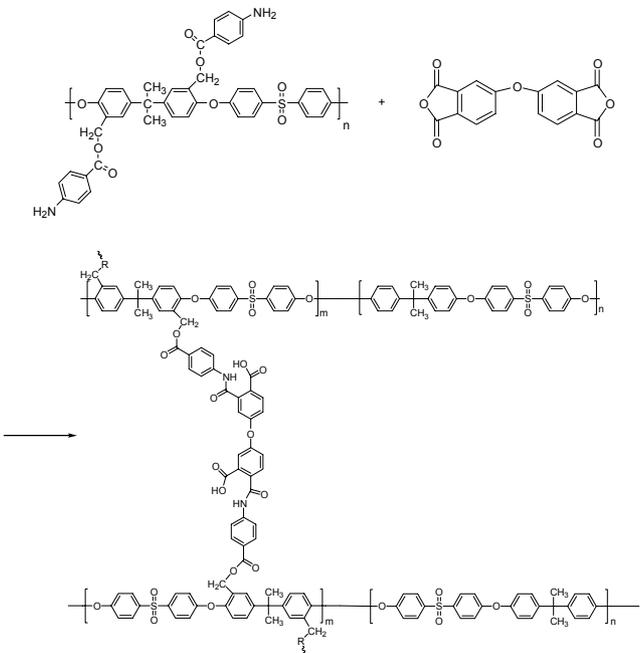


Figure 5. The synthesis of cross-linked polysulfone with amic acid moiety by PSFMAM and ODPA.

반응을 진행한 후, 용액을 증류수에 침전시키고, 증류수로 3번 세척하여, 50 °C로 온도가 조절된 진공 건조기에서 24시간 건조하여 PSFMAM을 합성하였다. 합성 방법은 Figure 4에 나타내었다.

아미드 결사슬로 가교된 폴리설폰의 합성. 반응기에 PSFMAM 1 g을 DMAc 9 g에 녹인 후, ODPA(amine 화합물 치환율 대비 0.5 당량)를 첨가하고 12시간 반응을 진행하였다. 합성 방법을 Figure 5에 나타내었다.

이미드 결사슬로 가교된 폴리설폰(PSF-I) 필름의 제조. 세척한 유리판에 doctor's blade를 장착한 자동도공기(film applicator)를 이용하여 100 μm 두께로 casting 하였다. 진공 오븐 60 °C에서 30분, 90 °C에서 30분, 120 °C에서 5시간 건조한 후, 유리판에서 필름을 탈리하여 사각형틀에 고정시켜, 200 °C에서 12시간 열에 의한 탈수반응을 통해 이미드화하였다. 이미드화 반응을 Figure 6에 나타내었다.

결과 및 토론

CMPSF의 구조분석. CMPSF는 Figure 3과 같이 제조하였으며,

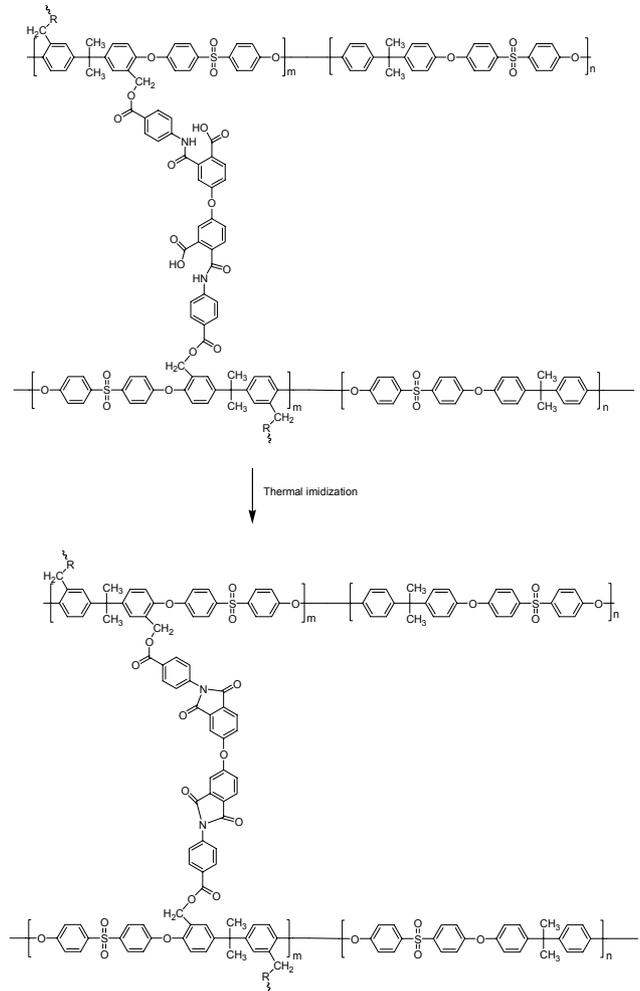


Figure 6. Imidization reaction of cross-linked polysulfone with amic acid side chain.

98% 이상의 수율이 얻어졌다. 구조는 ¹H-NMR에 의해 확인하였으며, 그 결과를 Figure 7에 도시하였다.

¹H-NMR(CDCl₃, δ, ppm): 1.69(s, 6H), 4.53(s, 4H), 6.81~6.84(d, 1H), 6.92~6.94(m, 1H), 6.98~7.03(m, 4H), 7.14~7.15(m, 1H), 7.22~7.25(d, 2H), 7.35~7.36(d, 1H), 7.82~7.87(m, 4H).

치환율은 용액에 녹아있는 고분자의 함량, 반응시간, 촉매의 양, 폴리설폰의 단복단위당 클로로메틸화 반응제의 투입량에 따라 결정되는 것을 확인하였다. -CH₂Cl 화합물의 치환율은 ¹H-NMR 스펙트럼에서 4.53 ppm(s, 4H)에서의 적분양에 의해 계산하였다. 여기서 클로로메틸 그룹은 폴리설폰의 특정 위치에만 치환이 일어난다. -SO₂-의 전기음성도가 커서 전자를 끌기 때문에 주위의 방향족 벤젠고리에서는 반응이 일어나지 않고, -C(CH₃)₂- 그룹의 주변 고리화합물에 meta 위치에 클로로메틸 그룹이 치환된다.

치환율은 다음 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$DS = \frac{\frac{B}{A}}{\frac{4}{6}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, A는 $-CH_2Cl$ 에서 나타나는 수소 적분비를 나타내며, B는 PSF의 bisphenol-A에서 유래된 $-CH_3$ 에서 나타나는 수소 적분비를 나타낸다.

계산된 치환율은 Table 1에 나타내었다. 또한 각각의 ^1H-NMR 스펙트럼을 Figure 7에 나타내었다.

PSFMAm의 구조분석. CMPSF에 아민화합물을 도입하기 위해 4-aminobenzoic acid를 첨가해 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 반응은 반응촉매로 K_2CO_3 를 사용하고, 상전이 촉매로서 테트라부틸 암모늄브로마이드를 사용하였다. 반응이 진행됨에 따라 ^1H-NMR 스펙트럼에서 클로로메틸 그룹의 피크(4.53 ppm)가 사라지고, 에스터 인접 메틸 피크(4.08 ppm)와 아민 피크(5.21 ppm)가 새로 나타났음을 확인하였고, 이로부터 반응이 성공적으로 진행되었음을 알 수 있었다. ^1H-NMR 분석 결과를 Figure 8에 나타내었다.

$^1H-NMR(CDCl_3, \delta, ppm)$: 1.69(s, 6H), 4.08(s, 4H), 5.21(s, 4H),

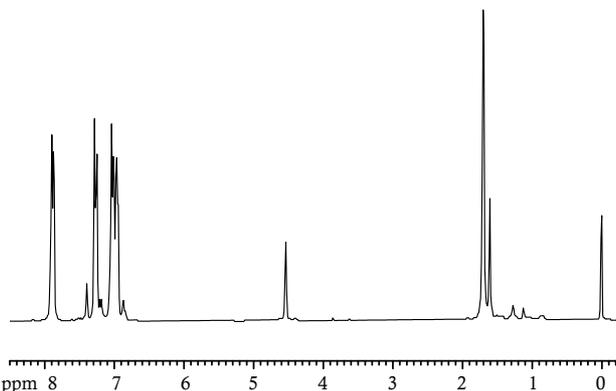


Figure 7. ^1H-NMR spectrum of CMPSF18.

Table 1. The Degree of Substitution of Chloromethylene Moiety according to Reaction Time

Code	Time(h)	Degree of substitution (per repeat unit)
PSF	0	0
CMPSF9	15	0.18
CMPSF18	24	0.36
CMPSF35	48	0.70

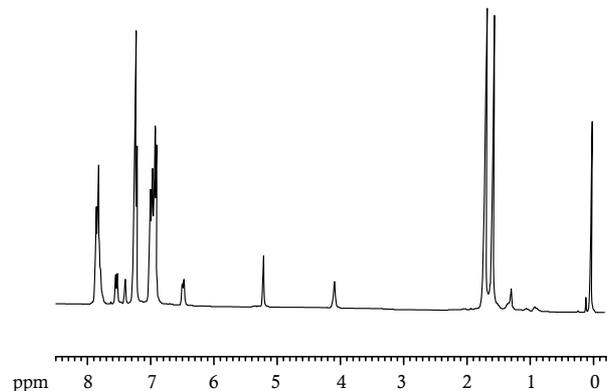


Figure 8. ^1H-NMR spectrum of PSFMAm18.

6.46~6.49(d, 4H), 6.89~7.01(m, 4H), 7.22~7.26(d, 2H), 7.38(d, 1H), 7.51~7.54(d, 4H) 7.77~7.85(m, 4H).

PSF-I 필름의 구조분석. PSF-I의 구조는 FTIR 스펙트럼에 의해 확인하였으며, 그 결과를 Figure 9에 도시하였다. 이미드 결합의 이미드화가 진행되었음은 1780 cm^{-1} 에서 in-plane imide carbonyl group (symmetric C=O stretching in imide)와 1720 cm^{-1} 에서 out-of-plane imide carbonyl group(asymmetric C=O stretching in imide)에서 나타나는 이미드 특성 밴드에 의해 확인하였다. 이미드 치환기의 함량이 증가함에 따라 $1780, 1720\text{ cm}^{-1}$ 에서의 밴드의 크기가 커짐을 확인할 수 있었다.^{10,12} 도입된 아미산 결사슬기를 완전히 이미드화시키기 위해서는 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 이상으로 가열하여야 하나 주사슬인 폴리설폰의 유리 전이 온도가 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 이므로 대류오븐에서의 경화 온도를 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 까지로 하여 부분 이미드화를 진행하였다. FTIR 스펙트럼을 확인한 결과 대부분의 아미산이 이미드로 전환되었으나 소량은 아미산 형태로 남아있음이 확인되었다. 그러나 TGA 분석 결과(Figure 10) 그 양은 미미한 것으로 판단되며 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 조건에서 경화시키는 경우 치환율이 작을수록 황변현상이 많이 관찰되므로 광학적 특성을 유지하기 위하여 경화를 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 진공오븐에서 12시간 진행하는 조건을 채택하였다.

PSF-I 필름의 광학적 특성. 경화된 폴리설폰의 광학적인 특성을 측정하기 위해 YI, haze, transmittance를 측정하였다.

Haze는 광학용 필름으로 쓸 수 있는 정도를 측정하는 중요한 척도로서 또한 필름의 외관상 흐림 정도를 나타내는 척도라 할 수 있다.

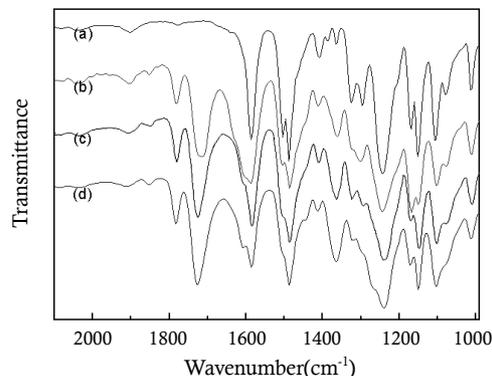


Figure 9. FTIR spectra of PSF-I series and PSF. (a) PSF, (b) PSF-I9, (c) PSF-I18, and (d) PSF-I35.

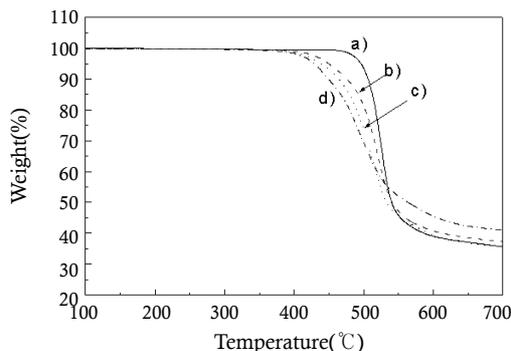


Figure 10. TGA pyrograms of cross-linked PSF films. (a) PSF, (b) PSF-I9, (c) PSF-I18, and (d) PSF-I35.

특히 본 실험에서는 결사슬의 경화기에 따라 필름 내 분자 배열의 변화에 의해 흐림 정도의 차이가 나타나는지를 평가하여 광학용 필름으로 쓸 수 있는지를 나타낼 수 있으며 보통 haze가 5 이하이면 광학용 필름이라 할 수 있고 3 이하이면 우수하다고 평가할 수 있다.

필름의 노란색은 가시광선 영역의 570~580 nm에서 빛을 흡수하여 그 보색을 우리 눈으로 관찰되는 것으로써 이러한 필름의 노란색의 정도로 평가할 수 있는 방법은 ASTM에서 지정하는 YI를 측정하는 것이다. YI를 측정하기 위해서는 먼저 ASTM D 1925(YI of plastics), ASTM E 308 (computing the colors of objects by using the CIE system)에 의거 그 값을 측정하였으며 측정 방법은 분광색차계 측정기(colormeter)에 ASTM D 1925, ASTM E 308의 컴퓨터 프로그램을 입력하여 필름 상태에서 측정하였다. 보통 YI 값이 7 이하일 경우 미국 특허에서는 무색의 필름이라 평가하고 있다.^{13,14}

본 연구는 폴리설폰 필름을 광학적인 용도로 사용하기 위한 임을 앞서 밝힌바 있다. 따라서 제조한 필름의 광학적 특성을 측정하였다. 광학적 필름은 빛의 투과율이 85% 이상으로 요구되고, haze 값이 5 이하이며, 또한 YI가 7 이하의 필름이어야 한다. 본 연구에서 제조한 각각의 가교된 PSF 필름의 투과도, haze, YI를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

PSF-I 필름의 내화학성 특성. LCD를 제조하는 공정에서 사용되는 용제로는 methyl alcohol(MeOH), tetrahydrofuran(THF), dimethyl sulfoxide(DMSO), *N*-methyl pyrrolidone(NMP) 등이 사용된다. 각각의 제조한 필름을 LCD를 제조하는 공정에서 사용되는 각각의 용제에 상온에서 24시간 침적시킨 후 필름의 상태를 확인하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 아미산 결사슬이 도입되면서 인접 폴리설폰 사슬끼리의 결합이 일어나면 가교에 의해 일반적인 유기용매에 용해되지 않고 팽윤만 일어날 것으로 예상되나 아미산 상태에서는 DMAc 용매하에서 용해된 상태로 유지가 되나 가열에 의해 일부가 이미드로 변환되면서 DMSO, NMP 등 용매에도 용해되지 않는 가교특성을 나타냈다.

PSF-I 폴리설폰 필름의 열적 특성. 제조된 PSF-I 필름의 내열성을 평가하기 위해 본 연구에서는 DSC, TGA 및 TMA 분석을 통하여, 유리 전이 온도(T_g)와 열팽창계수(CTE) 및 열 분해거동을 조사하였다.

가교된 PSF-I 필름의 열분해 거동은 TGA(thermogravimetric analysis) 분석에 의해 관찰하였으며, 그 결과를 Table 4와 Figure 10에 나

Table 2. Optical Properties of Cross-linked Polysulfone

Code	Thickness (μm)	Haze (%)	Transmittance (550 nm)	Yellow index (YI)
PSF	83	0.3	88	0.70
PSF-I9	82	0.7	86	1.89
PSF-I18	88	1.0	79	3.13
PSF-I35	96	1.1	75	5.46

Table 3. Chemical Resistance of Cross-linked PSF Films in Various Organic Solvents

Code	MeOH	THF	DMSO	NMP
PSF	×	○	○	○
PSF-I9	×	×	×	×
PSF-I18	×	×	×	×
PSF-I35	×	×	×	×

Soluble : ○. Swelling : △. Insoluble : ×.

타내었다. 결사슬의 치환양이 증가함에 따라 초기 열분해 온도가 더욱 낮아지는 특성을 보였다. 이는 에스터기를 함유하는 아미산/이미드 결사슬 도입에 의해 이들의 분해에 의해 내열성이 낮아짐을 나타낸다. 하지만 기관으로 사용되는 고분자 필름의 경우, 유리 전이 온도 이상에서는 사용이 불가능하기 때문에 열분해 온도가 유리 전이 온도 이상을 유지하는지가 중요하다.

본 연구에서 제조한 필름들의 유리 전이 온도는 180 °C에서 250 °C 정도로 나타났으며 아미산/이미드 결사슬의 함량이 증가할수록 유리 전이 온도는 높아지는 것을 알 수 있었다. 또한 광반응성 화합물을 도입하였을 때보다 이미드 화합물을 도입하는 경우가 유리 전이 온도를 더욱 향상시키는 것을 알 수 있었다.¹⁵ 그 결과를 Figure 11에 나타내었다.

다음으로 TMA 분석을 통하여 LCD에서 요구하는 공정 온도인 상온 ~150 °C에서의 열팽창율을 측정하였다. 그 결과를 Figure 12에 나타내었다. 결사슬의 가교 화합물의 양이 도입됨으로써 열팽창율이 감소하는 것을 확인하였다. 일반적으로 가교기의 함량이 증가함에 따라 열팽창율이 감소하는 경향을 보이거나 PSF에 광경화성기를 도입한 경우 3%를 함유시킨 경우보다는 9%를 함유한 경우 열팽창율이 감소하나 18%를 함유한 경우에도 미미한 변화를 보였고 아미산/이미드 결사슬을 도입한 경우에도 이와 같은 경향을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.¹⁵ 그러나 이에 대한 연구는 향후 면밀히 검토할 예정이다.

결론

유연성이 우수한 LCD 기관으로 사용하기 위해서는 우선 매우 높은 광투과 특성을 나타내어야 한다. 또한 디스플레이를 만드는 현재

Table 4. Thermal Property of Cross-linked PSF Films

Code	Thermal stability				Residue(%)
	IDT(°C)	T_d^a (°C)	T_5^b (°C)	T_{10}^c (°C)	
PSF	472	523	495	503	36
PSF-I9	420	514	449	476	35
PSF-I18	418	510	438	464	34
PSF-I35	415	507	428	449	39

IDT : initial decomposition temperature . ^amax. decomposition temperatures measured by TGA at a heating rate of 10 °C/min under N₂. ^b5% weight loss temperature measured by TGA at a heating rate of 10 °C/min under N₂. ^c10% weight loss temperature measured by TGA at a heating rate of 10 °C/min under N₂.

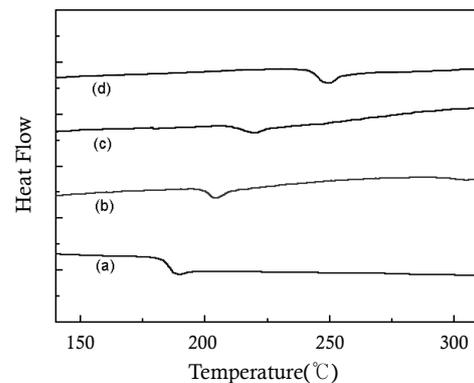


Figure 11. DSC thermograms of cross-linked PSF films. (a) PSF, (b) PSF-I9, (c) PSF-I18, and (d) PSF-I35.

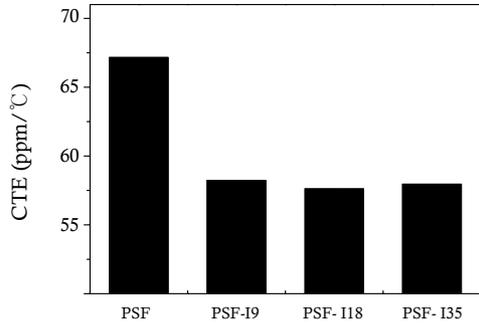


Figure 12. The coefficient of thermal expansion (CTE) of cross-linked PSF films.

공정은 고온에서 진행되기 때문에 LCD용 플라스틱 기판으로 사용하기 위해서는 내열성이 우수한 기판 재료가 필요하다. 이와 더불어 모듈 제조 공정에서는 여러 유기 용제를 사용하므로 내용제성이 요구된다. 본 연구에서는 무정형 고분자로서 투명성이 우수하고, 또한 유리 전이 온도가 180 °C 이상으로 내열성이 우수한 폴리설폰을 플라스틱 기판 소재로 이용하는 경우 용제에 대한 내화학성이 취약한 단점이 있으므로 이를 향상시킬 목적으로 가교가 가능한 폴리설폰을 합성하였다.

본 연구에서는 클로로메틸화 반응을 이용하여 폴리설폰에 결사슬로 클로로메틸렌기를 도입하였다. 반응 시간에 따라 클로로메틸렌기의 치환율을 9~35%로 성공적으로 조절하였다. 클로로메틸렌 폴리설폰에 가교가 가능한 화합물로서 이미드 결사슬로 가교된 폴리설폰 필름을 제조하기 위하여 4-아미노벤조산을 사용하여 아민기를 도입하였다. 9~35%로 아민 화합물을 포함하는 폴리설폰을 DMAc에 용해하여 이무수화물을 첨가하여 이미드 구조로 가교된 필름을 제조하였다. 각각 제조된 필름은 모듈 공정에서 사용되는 MeOH, THF, DMSO, NMP 등의 유기 용매에 불용성인 내화학성이 향상된 특성을 나타내었다. 필름의 가교 특성은 이미드 결사슬기의 증가에 따른 가교밀도를 측정해야 하나 이에 대한 연구는 향후 진행할 예정이다. 가교시켜 제조한 필름의 열적 특성은 유리 전이 온도가 182 °C인 폴리설폰에 비해

치환율이 많아짐에 따라 207~252 °C까지 향상되는 결과를 나타내었다. 상온 ~150 °C 범위에서의 열팽창계수(CTE)를 측정한 결과, 열팽창율이 15% 감소한 우수한 결과를 나타내었다. 또한 아미산/이미드 결사슬로 가교된 각각의 필름은 haze 값이 1.1 이하, YI 값이 5.5 이하로 광학적 특성이 우수한 기판의 제조가 가능하였다. 그러므로 본 연구에서 제조한 폴리설폰에 아미산/이미드 결사슬기를 도입하여 가교시킨 필름은 내화학성, 내열성, 광학적 특성이 우수하여 유연성 플라스틱 기판 소재로 사용할 수 있다.

감사의 글 : 이 연구는 산업자원부의 21세기 프론티어기술개발사업인 차세대정보디스플레이기술개발사업단의 기술개발비(F0004042) 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. A. Warshawsky, N. Kahana, A. Deshe, H. Gottlieb, and R. E. Arad-yellin, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **28**, 2885 (1990).
2. E. Avram, M. A. Brebu, A. Warshawsky, and C. Vasile, *Polym. Degrad. Stabil.*, **69**, 175 (2000).
3. A. Moshay and L. M. Rabeson, *J. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
4. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
5. Y. Zhang, S. Lu, Y. Li, Z. Dang, J. H. Xin, S. Fu, G. Li, R. Guo, and L. Li, *Adv. Mater.*, **17**, 1056 (2005).
6. J. Yang and M. H Lee, *Macromol. Res.*, **12**, 263 (2004).
7. T. Takeichi, M. Zuo, and M. Hasegawa, *J. Polym. Sci.; B: Polym. Phys.*, **39**, 3011 (2001).
8. R. Murdey and J. T. Stuckless, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3995 (2003).
9. J. A. Kreuz and J. R. Edman, *Adv. Mater.*, **10**, 1229 (1998).
10. C-P. Yang, S-H. Hsiao, and K-H. Chen, *Polymer*, **43**, 5095 (2002).
11. C-P. Yang, S-H. Hsiao, and K-H. Chen, *Polymer*, **44**, 7067 (2003).
12. H-J. Xu, J. Yin, Y. He, J-H. Fang, Z-H. Zhu, and Z. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1605 (1998).
13. A. K. St. Clair and T. L. St. Clair, U.S. Patent, 4,603,061 (1986).
14. A. K. St. Clair and T. L. St. Clair, U.S. Patent, 4,595,548 (1986).
15. E. S. Lee, S. K. Hong, Y. S. Kim, J. H. Lee, and J. C. Won, *J. Appl. Polym. Sci.*, submitted (2005).