

상호에스테르 교환반응이 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)/ 폴리(에틸렌 나프탈레이트) 블렌드 유연기판 특성에 미치는 영향

김재현 · 김환기 · 염주선 · 강호종[†]

광에너지 소재연구센터, 단국대학교 고분자시스템공학과
(2010년 12월 27일 접수, 2011년 1월 26일 수정, 2011년 1월 29일 채택)

Effect of Transesterification on the Characteristics of PET/PEN Blend Flexible Substrate

Jaehyun Kim, Whanki Kim, Jusun Yum, and Ho-Jong Kang[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Dept. of Polymer Science and Engineering,
Dankook University, 126 Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-160, Korea
(Received December 27, 2010; Revised January 26, 2011; Accepted January 29, 2011)

초록: PET/PEN 블렌딩에 의하여 발현되는 형태학적 변화가 PET/PEN 블렌드 유연기판 특성에 미치는 영향을 살펴 보았다. PET와 PEN의 용융 블렌딩에 따른 two phase 형태학적 변화는 블렌드의 유연기판으로서의 치수안정성을 증가시킬 수 있었다. PET/PEN 필름의 가공조건에 따른 상호에스테르 교환반응은 블렌드의 two phase 형태와 결정화도를 변화시키며 이러한 거시적 형태학적 변화는 유연기판으로서의 PET/PEN 필름의 치수안정성에 영향을 미침을 확인하였다. 결정화도가 높을수록 상호에스테르 교환반응이 낮을수록 PET/PEN 블렌드 필름의 치수안정성이 우수해짐을 알 수 있었다.

Abstract: The effect of morphological development in PET/PEN blending on the physical properties of PET/PEN blend film as a flexible substrate was investigated. The two phase morphology was obtained in PET/PEN blends and it caused the improvement of dimensional stability of PET/PEN blend as a flexible substrate. The two phase morphology and crystallinity of PET/PEN blends could be controlled by the transesterification between PET and PEN during the film processing and this macroscopic structural development affected the dimensional stability of PET/PEN blend films. Better dimensional stability was obtained with increasing crystallinity and decreasing the level of transesterification.

Keywords: poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blend, transesterification, crystallinity, flexible substrate, coefficient of thermal expansion.

서 론

유연성(flexible)을 갖는 광전자 소자의 제조를 위하여 얇은 유리, 메탈포일 그리고 플라스틱 필름과 같은 유연성을 갖는 기판 소재의 적용이 필수적이다.¹⁻³ 이러한 유연 기판 소재는 광학특성, 유연성, 치수안정성, 베리어 특성, 내열성과 함께 연속 가공성을 가져야 한다. 고분자 필름은 이러한 특성들을 만족시키는 소재로서 유연 광전자 소자의 적용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.⁴⁻¹¹ 유연기판 소재로 사용되는 고분자 필름 소재로는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET),⁴ 폴리(에틸렌 나프탈레이트) (PEN),⁵ 사이클로올레핀 공중합체(COC),⁶ 폴리카보네이트(PC)와⁷ 폴리아릴레이트(PAR)⁸ 폴리테트라설펜(PES),⁹ 폴리에테르에테르케톤(PEEK),¹⁰ 폴리이미드(PI)와¹¹ 같은 엔지니어링 고분자 필름이 사용되어지고 있다. 이러한 고분자 필름은 유리 및 메탈

포일에 비하여 우수한 광학특성, 유연성 그리고 가공성을 갖는 반면 베리어 특성, 치수안정성 및 내열성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.

고분자는 유기물질로 수분(WVTR) 및 산소(OTR) 베리어 특성에는 원천적으로 한계를 가지고 있다. 따라서 고분자를 기판소재로 사용하기 위해서는 무기 혹은 유기 복합층을 다양한 증착방법에¹² 의하여 여러 층으로 증착시켜 베리어 특성을 향상시키고 있다. 이러한 베리어층의 증착 그리고 소자의 전극 증착 공정에^{13,14} 있어서 고분자 필름은 높은 내열 온도가 요구되며 아울러 온도에 따른 치수안정성이 유연기판 소재로서의 매우 중요한 인자로 인식되어 있다. 일반적으로 고분자의 유리전이온도(T_g) 그리고 coefficient of thermal expansion(CTE)는 내열 특성 및 온도에 따른 치수안정성을 나타내는 인자로 알려져 있다.

상대적으로 우수한 내열성을 갖는 고분자소재로 PI, PAR 그리고 PES를 들 수 있으나 이들은 가격적인 측면에서 PET와 PEN과 같은 폴리에스테르 소재와 비교하여 경쟁성이 떨어진다. 따라서 우수한 가격 경쟁성을 갖는 PET와 PEN의 치수안정성 향상에 대한 연구들이 진행되

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dku.edu

고 있다.¹⁵ 본 연구에서는 PET에 PEN을 용융 블렌딩하여 발생하는 형태학적 변화인 상호에스테르 교환반응과 이에 따른 결정화도 변화가 PET의 유연기판으로서의 특성 즉, 치수안정성에 미치는 영향을 살펴 보았다.

실 험

PET와 PEN은 (주)SKC와 Teijin으로부터 각각 공급받아 사용하였으며 신성기업 및 Hakke internal mixer (rheomix 600p)를 이용하여 PET와 PEN을 PET/PEN 조성비 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100로 300 °C에서 용융 블렌딩하여 PET/PEN 블렌드를 얻었다. 75/25 블렌드의 경우 PEN과 PET의 상호에스테르 교환반응을 조절하기 위하여 블렌딩 시간을 5분에서 30분으로 조절하면서 열분해를 최소화하기 위하여 질소기류 하에서 블렌딩을 수행하였다.

상호에스테르 교환반응이 조절된 PET/PEN 블렌드는 deuterated chloroform과 trifluoroacetic acid가 70/30으로 혼합된 용매에 녹여 Varian사 200 MHz Gemini 200 ¹H NMR을 이용하여 상호에스테르 교환반응을 측정하였다. 이때 4.9 ppm의 naphthalenic의 에틸렌 H moiety 피크와 4.8 ppm의 terephthalic의 에틸렌의 H moiety 피크 사이에서 용융 블렌딩 시 상호에스테르 교환반응에 의하여 발현된 피크의 면적을 상호 비교함으로써 상호에스테르 교환반응 정도를 계산하였다.

PET/PEN의 치수안정성을 측정하기 위하여 신화기공에서 제작된 압축성형기를 이용하여 270 °C에서 두께가 0.2 mm인 필름을 제조하였다. 이때 필름의 결정화도를 조절하기 위하여 필름을 0.94~42.5 °C/min로 냉각하여 결정화도가 다른 필름을 제조하였다. 결정화도는 Mettler DSC 822^o를 사용하여 20 °C/min의 승온속도로 스캐닝하여 이들의 냉결정화 엔탈피와 용융 엔탈피를 측정하여 상대결정화도를 측정하였다. 열팽창 계수(CTE)는 TA instrument의 thermal mechanical analyzer (TMA 2940)를 이용하여 film mode와 probe mode를 이용하여 5 mm×20 mm×0.2 mm로 제작된 필름을 상온에서 160 °C까지 온도를 10 °C/min으로 증가시키면서 필름의 치수 변화를 측정하였다. 이때 얻어진 필름의 가공상에서 얻어진 열이력을 최소화하기 위하여 100 °C에서 30분간 열처리 후 측정하였다. 얻어진 결과로부터 치수가 급격하게 변화되는 온도, 즉 열변형 온도(onset expansion temperature)와 상온에서 80 °C까지의 기울기로부터 열팽창 계수(CTE)를 계산하였다.

결과 및 토론

Figure 1에 PET/PEN 블렌드의 DSC thermogram을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 블렌드 조성비에 상관없이 한 개의 유리전이온도를 갖는 것으로 보아 이들 블렌드는 상용성을 가짐을 알 수 있다. 또한 PET를 domain으로 PEN을 co-domain으로 갖는 상용성 two phase 형태학적 변화에 의하여 블렌드의 결정화가 용이하지 않아 PEN의 함량이 증가될수록 냉결정화 온도와 엔탈피는 증가되며 결과적으로 결정화도가 감소되어 50/50 조성비에서 최소의 결정화도를 가짐을 알 수 있다.

Figure 2에 TMA를 이용하여 PET/PEN 블렌드의 온도에 따른 치

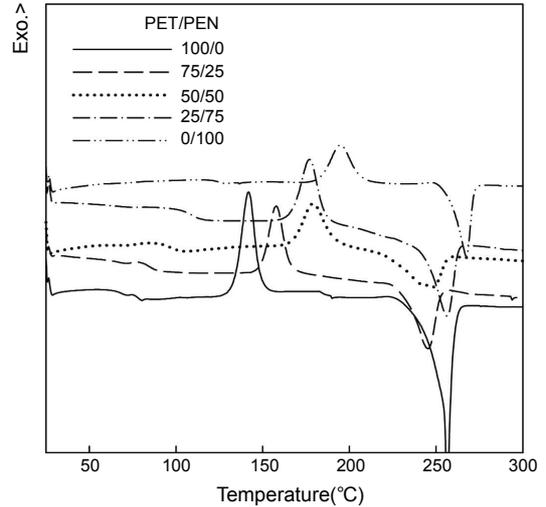


Figure 1. DSC thermograms of PET/PEN blends.

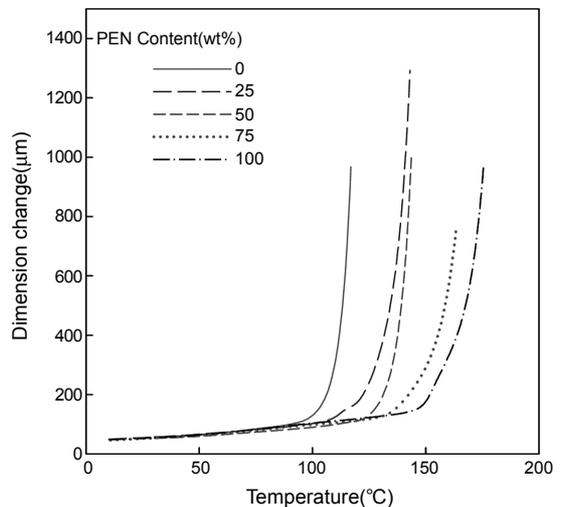


Figure 2. TMA thermograms of PET/PEN blends (film mode).

수안정성의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PEN의 함량이 증가됨에 따라 열팽창을 시작하는 온도가 증가됨을 알 수 있다. 이는 PEN 주시슬에 포함되어 있는 상대적으로 경직된 구조를 갖는 나프탈레이트의 양이 증가됨에 따라 PET/PEN 블렌드의 내열특성이 증가됨에 기인하는 결과이다. Figure 2에서 확인할 수 있는 또 다른 치수안정성의 지표는 온도의 변화에 따른 치수변화 즉, coefficient of thermal expansion(CTE)의 변화이다. Figure 3에 블렌드의 조성비에 따른 이들의 변화를 Figure 1의 DSC thermogram으로부터 얻은 상대 결정화도와 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 주시슬에 나프탈레이트가 존재하는 PEN이 테레프탈레이트를 가지고 있는 PET에 비하여 CTE가 낮은 것으로 보아 주시슬의 경직성이 치수안정성에 직접적인 영향을 미침을 알 수 있다. PET/PEN 블렌드의 경우 순수 PET와 PEN보다 치수안정성이 우수함을 알 수 있으며 조성비가 50/50인 경우 가장 우수한 치수안정성을 가짐을 알 수 있다.

일반적으로 고분자의 치수안정성은 주시슬의 구조와 이들에 의하여 발현되는 거시구조 즉, 결정화도 및 배향에 의하여 좌우되어진다. 본

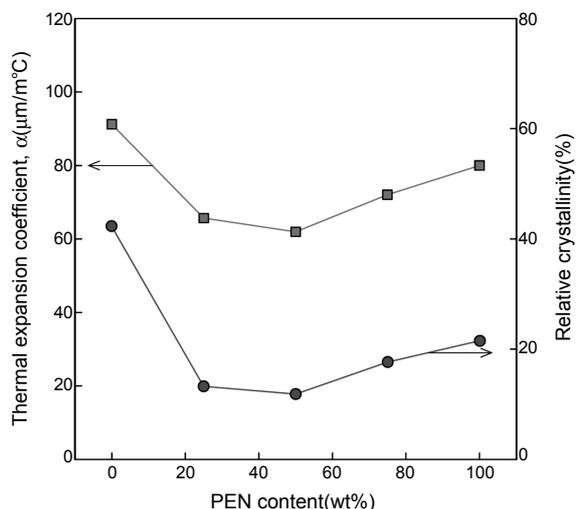


Figure 3. Thermal expansion coefficient and relative crystallinity of PET/PEN blends.

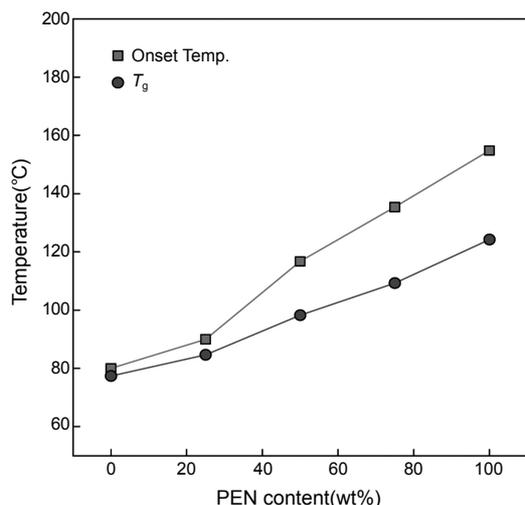


Figure 4. Glass transition temperature and onset expansion temperature of PEN/PET blends.

연구에서는 필름의 제조 시 배향성을 최소화하기 위하여 압축성형에 의하여 필름을 제조하여 발현된 거시구조는 결정화도만 한정지을 수 있다. 일반적으로 경직된 구조를 가질수록 그리고 거시구조가 형성된 형태학적 구조를 가질수록 치수안정성이 우수하다. Figure 3에서 보는 바와 같이 PET/PEN 블렌드는 블렌딩에 의한 상용성에 의하여 낮은 결정화도를 보임에도 불구하고 오히려 순수 PET와 PEN에 비하여 치수안정성이 우수함을 알 수 있다. 이는 PET/PEN 블렌드는 거시구조의 형성에 있어서 결정화도와 함께 domain과 co-domain으로 형성되는 블렌드의 형태학적 거시구조가 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 서로 다른 열팽창계수를 갖는 two phase 형태적 구조의 경우 온도의 증가에 따른 열팽창 시 서로의 열 팽창을 억제하는 역할을 함을 유추할 수 있다. 이는 일반적으로 기판의 치수안정성을 높이기 위하여 열팽창 계수가 낮은 무기 첨가제를 사용하는 맥락과 같이 해석할 수 있다.

Figure 4에 블렌드의 조성비에 따른 onset 열팽창 온도를 유리전이

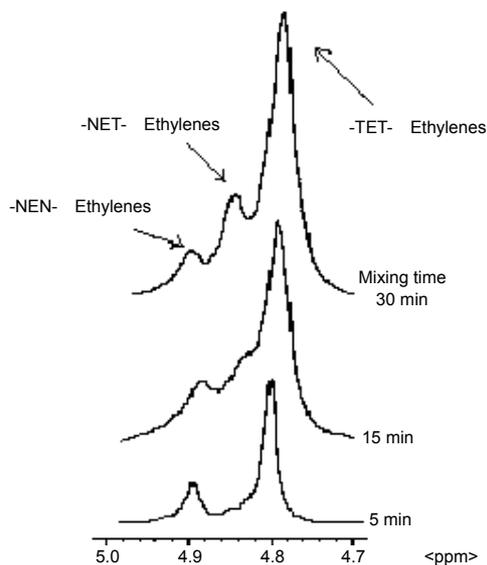


Figure 5. ¹H NMR spectra of PET/PEN blends.

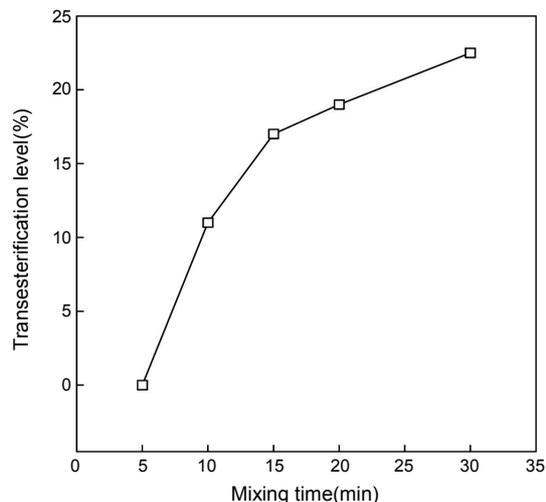


Figure 6. Effect of mixing time on transesterification of PET/PEN blend (75/25).

온도와 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PEN의 함량이 증가됨에 따라 유리전이온도가 80 °C에서 120 °C로 증가됨을 알 수 있다. 유리전이온도는 PET와 PEN의 무정형 주사슬이 움직이기 시작되는 온도를 의미한다. 따라서 이 온도에서 무정형 주사슬이 열 에너지에 의한 진동에 의하여 열팽창이 시작됨을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 이러한 열팽창의 시작온도는 유리전이온도보다 다소 높은 온도에서 시작됨을 알 수 있다.

PET와 PEN의 용융 블렌드는 블렌딩 온도 및 시간에 따라 상호에스테르 교환반응을 유발시키는 것으로 알려져 있다.¹⁶ Figure 5에 PET/PEN 75/25 블렌드의 300 °C에서 블렌딩 시간에 따른 ¹H NMR spectra를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 4.9 ppm의 naphthalenic의 에틸렌 H moiety와 4.8 ppm의 terephthalic의 에틸렌의 H moiety가 나타나는 것으로 보아 PET와 PEN이 블렌딩되었음을 확인할 수 있으며 블렌딩에 의하여 4.8 ppm과 4.9 ppm 사이에 새로운 피크가 생겨

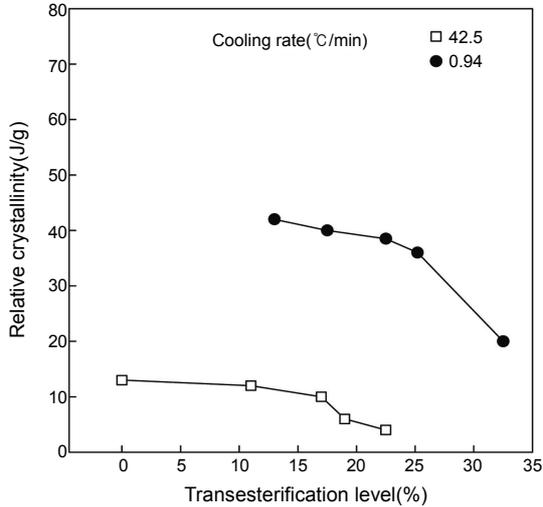


Figure 7. Effect of transesterification on the relative crystallinity of PET/PEN blend (75/25).

나며 아울러 그 크기가 반응시간에 따라 증가되는 것으로 보아 PET와 PEN의 상호에스테르 교환반응이 증가됨을 알 수 있었다.

Figure 6에 Figure 5에서 얻어진 피크의 크기를 계산하여 블렌드의 상호에스테르 교환반응 정도를 계산하여 블렌딩 시간에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 300 °C에서 5분간의 블렌딩에 의하여 상호에스테르 교환반응이 일어나지 않는 반면 30분간의 블렌딩에 의하여 상호에스테르 교환반응이 23%까지 증가됨을 알 수 있다. 상호에스테르 교환반응은 주사슬의 말단에 있는 hydroxyl 혹은 carboxyl group의 intermolecular alcoholysis, intermolecular acidolysis 반응과 ester group의 direct transesterification에 의하여 이루어진다.¹⁶ 따라서 반응시간의 증가는 이러한 반응을 유발할 수 있는 충분한 시간을 줌으로써 상호에스테르 교환반응이 증가되는 것을 알 수 있다.

Figure 7에 상호에스테르 교환반응이 블렌딩 시간에 따라 조절된 PET/PEN 블렌드 필름의 상대 결정화도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 필름의 가공시 냉각속도를 42.5 °C/min로 급랭한 필름의 경우 상호에스테르 교환반응이 결정화도에 미치는 영향이 적은 반면 냉각속도가 0.94 °C/min로 서냉한 필름의 경우 이들 블렌드가 결정화할 충분한 시간적 여유를 가짐에 따라 결정화도가 급랭한 필름에 비하여 상대적으로 높아지며 아울러 서냉 과정에서 추가적인 상호에스테르 교환반응이 일어나며 이러한 상호에스테르 교환반응의 증가는 급랭 필름에 비하여 블렌드의 결정화도에 미치는 영향이 커짐을 알 수 있다. 즉, 같은 조성비를 갖는 PEN/PET 블렌드라도 이를 필름으로 성형하는 가공조건에 따라 상호에스테르 교환반응과 결정화도와 같은 거시적 형태 구조의 변화를 줄 수 있으며 이러한 형태적 변화는 블렌드의 치수안정성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Figure 8에 다양한 가공조건에 의하여 제조된 PET/PEN 블렌드 필름의 치수안정성을 나타내었다. Figure 8(a)의 급랭 조건에서 만들어진 필름의 경우, 온도가 상온에서 증가됨에 따라 PET/PEN 블렌드 필름의 열팽창을 확인할 수 있었으며 필름의 유리전이온도인 80 °C 근방에서 급격하게 열팽창이 일어남을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 필름의 가공에 따른 주사슬의 배향으로 인한 수축현상이 없는 것으로 보아 압축성형에 의하여 배향이 최소화되었으며 또한 TMA의 측정

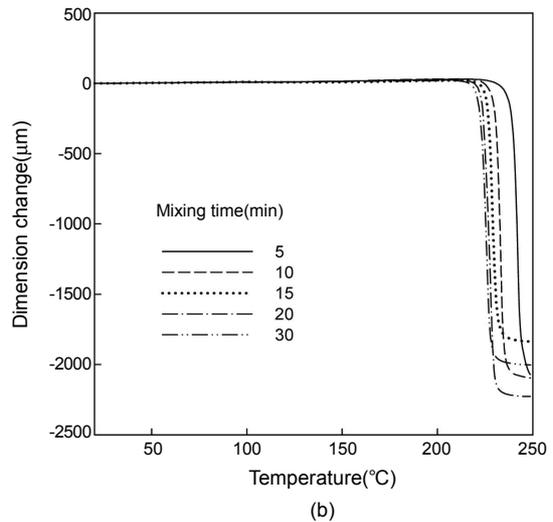
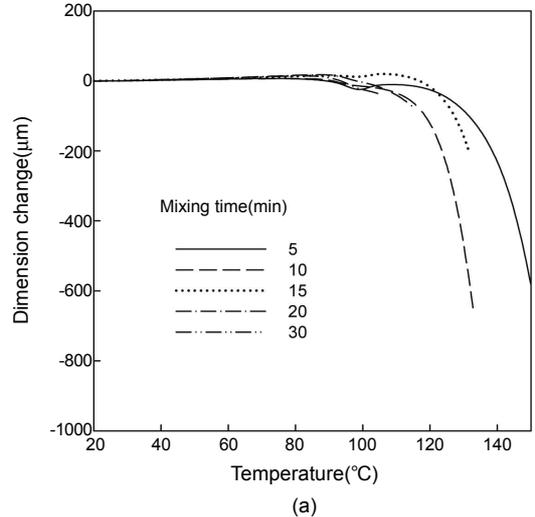


Figure 8. TMA thermograms of annealed PET/PEN blends (probe mode): (a) fast cooling (42.5 °C/min); (b) slow cooling (0.94 °C/min).

시 100 °C의 열처리에서 사슬 배향이 충분히 이완되었음을 알 수 있다. Figure 8(b)의 서냉에 의하여 상대적으로 결정화도 및 상호에스테르 교환반응 정도가 높은 PET/PEN 블렌드 필름의 경우, Figure 8(a)의 급랭에 의하여 상호에스테르 교환반응이 낮으며 결정화도가 낮은 필름과는 달리 유리전이온도 근방에서의 열팽창이 전혀 발생되지 않음을 알 수 있다. 즉, 필름의 서냉 형성과정에서 일어난 상호에스테르 교환반응과 결정화에 의하여 무정형 사슬의 진동에 의한 열팽창이 사라졌으며 열팽창은 결정형사슬의 움직임인 용융온도 근방에서 일어남을 알 수 있다.

Figure 9에 Figure 8로부터 얻은 상온에서 유리전이온도까지의 열팽창곡선의 기울기로부터 얻은 열팽창계수(CTE)를 필름의 상대결정화도 및 상호에스테르 교환반응을 결정하는 혼합시간 그리고 냉각조건에 따라 나타내었다. Figure 7에 급랭된 필름 즉, 결정화도에는 변화가 없으나 상호에스테르 교환반응이 증가된 필름의 경우 혼합시간에 의하여 상호에스테르 교환반응이 증가됨에 따라 CTE가 증가됨을 알 수 있

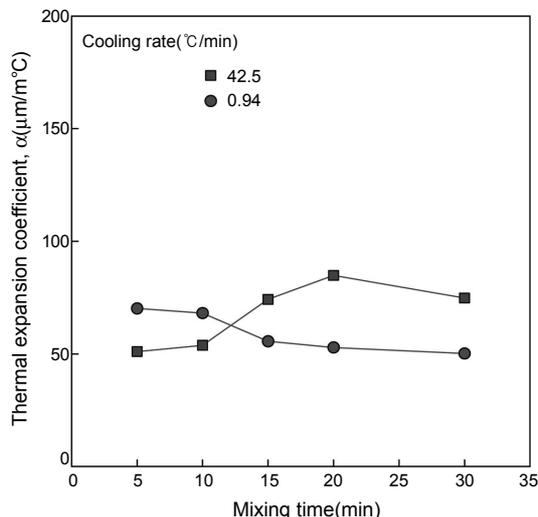


Figure 9. Effect of crystallinity in; transesterification on the coefficient of thermal expansion of PET/PEN blends.

다. 즉 상호에스테르 교환반응의 증가에 의하여 PET-PEN 상호간의 형태학적 분리가 최소화되며 이에 따라 Figure 3에서 언급된 domain과 co-domain의 two phase 형성에 의한 열팽창 역제가 최소화되기 때문이다. 서냉에 의하여 결정화도가 변화된 필름의 경우, 상호에스테르 교환반응 증가와 함께 결정화도의 증가에 의하여 열팽창계수가 감소됨을 알 수 있다.

서냉에 의한 상호에스테르 교환반응 정도의 증가에 따라 CTE가 증가될 것으로 예측되나 그림에서 보는 바와 같이 CTE가 감소됨을 확인할 수 있다. 이는 서냉 과정에서 발생한 높은 결정화도가 PET/PEN 블렌드 필름의 주사슬을 상대적으로 안정하게 하여 열에 의한 진동이 최소화됨에 따라 CTE가 감소되는 것으로 생각된다. 따라서 CTE의 영향을 미치는 거시구조의 요인 중 상호에스테르 교환반응에 의한 형태학적 요인보다는 결정화에 의한 요인이 더 우선적임을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 PET/PEN 블렌드 유연기판의 제조에 있어서 적절한 가공조건에 의하여 상호에스테르 교환반응을 조절하며 아울러 열처리에 의하여 결정화도를 증가시키는 방법에 의하여 기판의 치수안정성을 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 PET/PEN 블렌드 필름의 상호에스테르 교환반응에 의한 형태학적 변화와 결정화도 변화가 이들 필름의 유연기판 특성, 즉 치수안정성에 미치는 영향을 살펴본다 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) PET에 PEN을 블렌딩하는 경우 경직된 PEN의 구조에 의하여 열 팽창온도는 증가되며 블렌딩에 의하여 형성된 two phase 형태학적 변화에 의하여 열팽창계수가 감소함을 알 수 있었다.

2) ¹H NMR 결과로부터 용융 블렌딩에 의하여 PEN과 PET의 상호에스테르 교환반응이 일어남을 알 수 있으며 블렌딩 시간이 증가될수록 상호에스테르 교환반응이 증가됨을 알 수 있었다.

3) 상호에스테르 교환반응의 증가는 PET/PEN 블렌드 필름의 상대 결정화도를 감소시킴을 알 수 있었다.

4) PET/PEN 블렌드 필름 치수안정성은 상대결정화도가 높을수록 상호에스테르 교환반응이 낮을수록 우수해짐을 알 수 있었다. 하지만 결정화에 의한 형태학적 변화가 상호에스테르 교환반응에 의한 형태학적 변화보다 우선적으로 치수안정성에 영향을 미침을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 경기도의 경기도지역협력연구센터(GRRC) 사업의 일환으로 수행하였음[GRRC단국 2010-B05, 광전자용 광기능 고분자 필름 연구].

참 고 문 헌

- G. P. Crawford, *Flexible Flat Panel Display Technology*, Wiley, New York, 2005.
- J. Lee, D. K. Hwang, J. M. Choi, K. Lee, J. H. Kim, S. Im, J. H. Park, and E. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 023504 (2005).
- A. Nathan and B. R. Chalamala, *Proc. IEEE*, **93**, 1235 (2005).
- W. A. MacDonald, K. Rollins, R. Eveson, R. A. Rustin, and M. Handa, *SID Dig.*, **34**, 264 (2003).
- W. A. MacDonald, K. Rollins, D. MacKerron, R. Eveson, R. A. Rustin, K. Rakos, and M. Handa, *SID Dig.*, **35**, 420 (2004).
- M. Yan, T. W. Kim, A. G. Erlat, M. Pellow, D. F. Foust, J. Liu, M. Schaepekens, C. M. Heller, P. A. McConnelee, T. P. Feist, and A. R. Duggal, *Proc. IEEE*, **93**, 1468 (2005).
- J. Jang and S. H. Han, *SID Dig.*, **36**, 103 (2005).
- S. Angiolini, M. Avidano, R. Bracco, C. Barlocco, N. D. Young, M. Trainor, and X. Zhao, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.*, **34**, 1325 (2003).
- Y. C. Lin, J. Y. Liand, and W. T. Yen, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 3262 (2008).
- G. H. Gelinck, H. E. A. Huitema, M. V. Mil, E. V. Veenendaal, P. J. G. V. Lieshout, and F. J. Touwslager, *SID Dig.*, **36**, 6 (2005).
- H. Lim, C. M. Bae, Y. K. Kim, C. H. Park, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Syn. Met.*, **135**, 49 (2003).
- Y. Leterrier, *Prog. Mater. Sci.*, **48**, 1 (2003).
- Y. S. Kim, Y. C. Park, S. G. Ansari, J. Y. Lee, B. S. Lee, and H. S. Shin, *Surf. Coat. Technol.*, **173**, 299 (2003).
- D. I. Kim and S. J. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, **176**, 23 (2003).
- W. A. MacDonald, *J. Mat. Chem.*, **14**, 4 (2004).
- A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **16**, 367 (1981).