

유연한 곁가지를 가진 디아민으로부터 층상 구조의 폴리이미드 합성

한승산* · 이미혜 · 최길영 · 임승순* · 김용석†

한국화학연구원 고분자나노소재연구팀, *한양대학교 섬유고분자공학과
(2005년 11월 2일 접수, 2005년 12월 26일 채택)

Synthesis of Polyimides with Layered Structure from Diamines Containing Flexible Side Chains

Seung San Han*, Mi Hye Yi, Kil-Yeong Choi, Seung Soon Im*, and Yong Seok Kim†

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

*Department of Fiber and Polymer Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received November 2, 2005; accepted December 26, 2005)

초록 : 층상구조의 폴리이미드 제조를 위해 다양한 곁가지 길이를 가지고 있는 두 종류의 디아민 단량체를 합성하였으며, 이를 이용하여 친수성 유연 곁가지와 친유성 유연 곁가지를 가지는 단일 중합 및 공중합 폴리이미드를 합성하였다. 강직한 주사슬의 층간은 유연한 곁가지로 인해 공간이 채워지게 되므로 곁가지의 길이가 특정 길이에 이르게 되면 주사슬과의 반발력으로 인하여 층상구조를 갖는 폴리이미드를 형성하게 된다. 친유성기를 도입한 단일중합체 폴리이미드의 경우 알킬 곁가지의 길이가 증가함에 따라 층간거리가 32.7~48 Å로 증가하였고, 친수성기를 곁가지의 길이에 따라 도입한 경우에는 7~10.5 Å로 증가함을 X선 회절을 통해 확인하였다. 친유, 친수성기가 동시에 도입된 공중합체 폴리이미드의 경우에도 서로 다른 성질을 갖는 곁가지의 반발력에 의해 층상구조의 형성이 가능함을 알 수 있었다. 이를 분자모델링을 통한 이론적 구조계산과 비교해 본 결과, 유연한 곁가지의 길이에 따라 층간격과 몰부피가 증가하는 층상구조의 폴리이미드 형성을 확인하였다.

Abstract : We have synthesized two types of diamine monomers containing various chain length to prepare polyimides with layered structure. By using these diamines, homo-polyimides and co-polyimides having hydrophobic and hydrophilic segment of flexible side chain were synthesized. The segregated layered structures were formed by repulsive force with main chain as the side chains reach a critical length because the rigid main chains are packed into layered structure with the flexible side chains occupying the space between layers. As a result, the gallery space of each homo-polyimide was increased at spacing of 32.7~48 Å or 7~10.5 Å as the increased hydrophobic or hydrophilic side chain length through X-ray diffraction. The gallery space of co-polyimides was also showed similar phenomenon by repulsive force of side chains with different properties. We have also confirmed that gallery space and molar volume were significantly depended on length of flexible side chain via molecular modeling.

Keywords : polyimides, flexible side chains, segregated layered structure, molar volume.

서 론

방향족 폴리이미드를 대표로 하는 강직사슬(rigid-chain) 고분자들은 결정상에서 네마틱상(nematic phase)으로의 상전이 혹은 유리전이 시 상대적으로 낮은 엔트로피 변화로 인해 매우 높은 녹는점 또는 유리전이온도를 보인다. Krigbaum 등은 이미 강직사슬을 가진 고분자에 여러 가지 치환체를 도입하여 구조를 변화함으로써 이러한 상에 대한 체계적인 연구를 수행한 바 있다.¹ 최근에는 이러한 강직사슬 구조에 유연한 곁가지(flexible side chain)가 도입된 고분자의 상전이에 관한 이론적 연구가 많이 진행되었는데, 이러한 이론들은 기본적으로 Flory의 격자모델(lattice model)에 기반을 두고 있으며, 강직사슬 고분자의 유연한 곁가지들이 낮은 분자량의 가소제(plasticizer)의

역할을 하고 있음을 밝히고 있다. 이와 같이 유연한 곁가지를 가지는 강직사슬 고분자의 다른 흥미로운 특징은 유연한 곁가지들이 특정길이 이상이 되면 층상구조(layered structure)를 형성할 수 있다는 점이다.^{3,14}

일반적으로 층상구조는 강직한 주사슬이 하나의 층을 형성하고 유연한 곁가지들이 층 사이의 빈 공간을 채움으로써 형성된다. 이러한 층상구조는 주사슬의 강직성뿐 아니라 전체적인 분자시스템에서 서로 다른 성질을 가지는 분자 단위들의 존재에 기인하는 것으로 알려져 있다.¹⁵ 층상구조를 가지는 고분자의 상전이는 방향족 주사슬과 유연한 곁가지의 반발력에 크게 영향을 받으며 분자의 구조적 설계가 최적화되면 블록공중합체의 미세 상분리(microphase separation)에 버금가는 효과를 낼 수 있다. 이러한 시스템에서는 주사슬 간의 강한 결합력을 주고 층상구조의 안정화를 위한 방향족 강직사슬 구조의 도입이 우선적으로 요구된다. 또한 이러한 강직한 주사슬의 사

† To whom correspondence should be addressed. E-mail: yongskim@kRICT.re.kr

이를 채우는데는 유연한 결가지 구조를 화학적 결합으로 주사슬에 도입하는 것이 효과적이다. 일반적으로 도입되는 결가지 구조에 따라서 packing의 형태가 결정되는 것으로 알려져 있다.¹⁶

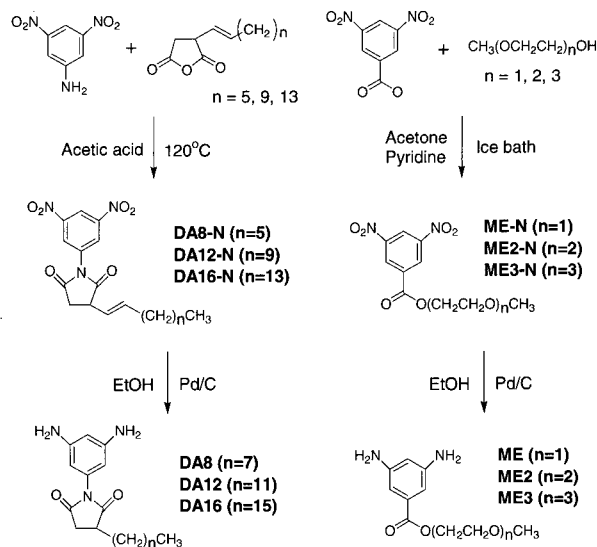
폴리이미드뿐 아니라 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아조메틴 등 주사슬이 방향족으로 이루어진 강직사슬의 경우에 층상구조를 형성한다. 일반적으로 유연한 결가지가 도입되면 물성적인 측면에서는 결정성 고분자의 경우 녹는점이 크게 감소하며 그 길이가 증가할수록 녹는점이 낮아지게 된다. 그 이유는 앞서 언급되었듯이 유연한 결가지의 부피분율(volume fraction)과 밀접한 관계가 있으며 유연한 결가지의 부피분율이 증가할수록 낮은 분자량의 가스체 역할을 하게 되기 때문이다. 상전이 측면에서 살펴보면 전형적인 층상구조를 가지는 강직사슬 고분자는 i) 고체-고체 전이(solid-solid transition), ii) 결정-메조상 전이(crystal-mesophase transition), iii) 메조상-녹음 전이(mesotropic-isotropic melt transition)를 갖는 것으로 알려져 있다.¹⁷

따라서 본 연구에서는 층상구조의 형성이 가능한 고분자 중합을 위하여 기존의 블록공중합체를 이용하는 대신 친유성 결가지와 친수성 결가지를 동시에 가지는 방향족 폴리이미드 구조를 제안하였다. 이와 같은 구조를 가지는 폴리이미드를 합성하기 위하여 반복단위체(repeating unit)의 자유회전(free rotation)이 가능한 방향족 폴리이미드의 단량체를 설계, 합성하였다. 즉 친유성 알킬결가지가 도입된 디아민 단량체와 친수성인 에틸렌 옥사이드가 도입된 디아민 단량체를 각각 합성하였다. 또한 방향족 이무수물과의 축합반응을 통하여 친유성, 친수성 단량체가 각각 도입된 단일중합체와 서로 다른 종류의 디아민과의 공중합을 통하여 친수성, 친유성기가 동시에 도입된 공중합체를 합성하였고, 이들의 구조 분석은 XRD를 통하여 알아보았다.

실 험

시약. 반응용매로는 Junsei Chemical사의 *N*-메틸-2-피롤리돈(*N*-methyl-2-pyrrolidinone, NMP)을 CaH₂로 수분제거 후 감압 증류하여 사용하였다. 그리고 단량체로서 Daicel사에서 제조한 99% 이상 순도의 피로멜로틱 이무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA)은 220 °C 이상에서 고온 감압하여 재결정한 후 사용하였다. 또한 팔라듐(palladium on carbon, Pd/C, 5% with palladium metal, Aldrich), 3,5-디니트로 아닐린(3,5-dinitroaniline, Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd), 3,5-디니트로벤조일 클로라이드(3,5-dinitrobenzoyl chloride, 99%, Acros organics), 아세트산(acetic acid, 삼전화학)은 별도의 정제 없이 사용하였다. 2-옥테닐숙시니크 무수물(2-octenylsuccinic anhydride), 2-도데세닐숙시니크 무수물(2-dodecylsuccinic anhydride), *n*-헥사데실숙시니크 무수물(*n*-hexadecylsuccinic anhydride) 등은 Tokyo Chemical Industry (TCI)사로부터 구입하여 사용하였고, 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol), 디(에틸렌글리콜) 모노메틸에테르(di(ethylene glycol)monomethyl ether), 트리(에틸렌글리콜) 모노메틸에테르(tri(ethylene glycol) monomethyl ether)는 Aldrich Co.로부터 구입하여 사용하였다. 3-피콜린(3-picoline)과 아세트산 무수물(acetic anhydride, Ac₂O)은 각각 Aldrich Co.와 J. T. Baker에서 구입하였다.

기기. 단량체의 합성 여부는 Jasco 610 FTIR spectrometer와 Bruker AMX-300MHz ¹H-NMR spectrometer, 또한 Thermo-Finnigan Flash EA-1112 Elemental Analyzer를 이용하여 조사하였다. 열적 특성은 TA Instruments TGA 2950으로 질소 기류 하에서 10 °C/min의 승온



Scheme 1. Synthesis of the monomers.

속도로 측정하였다. X선 회절 패턴은 CuK α radiation($\lambda=1.5405$ nm)을 이용한 D8-Discover XRD with GADDS (Bruker)를 이용하였고, 밀도 측정은 Sartorius MC 210 P로 측정하였다.

디아민의 합성. 본 연구에서 중합체 제조에 사용한 단량체인 친유성 디아민인 DA8, DA12, DA16과 친수성 디아민인 ME, ME2, ME3은 Scheme 1과 같은 방법에 의하여 합성하였다.

알킬기가 도입된 디니트로 화합물 (DA16-N)의 합성. 500 mL의 플라스크에 3,5-디니트로아닐린 10 g(0.0546 mol)을 반응용매인 아세트산 100 g에 용해한 후 *n*-헥사데실숙시니크 무수물 17.6 g(0.0546 mol)을 첨가하고 질소 기류 하에 120 °C에서 20시간 교반하였다. 반응 종결 후 반응 용액을 상온으로 냉각시킨 후, 감압 여과하여 석출된 고체를 얻었다. 수득된 고체를 메탄올로 재결정하고 60 °C에서 24시간 건조하여 DA16-N을 제조하였다.

알킬기가 도입된 디아민 단량체(DA16)의 합성. 합성한 DA16-N 10 g을 에탄올 : NMP(부피비=3 : 1) 200 mL가 들어있는 가압 수소화 반응기에 넣고 녹인 후, Pd/C 1 g을 넣고 40~50 psi의 수소 압력을 가하였다. 이어 반응기의 온도를 50 °C로 승온한 후 24시간 동안 환원반응을 수행하였다. 반응이 종결된 후 용액을 5 μ m membrane filter에 통과하여 반응 촉매인 Pd/C와 에탄올을 제거하였다. 남아있는 NMP를 제거하기 위하여 과량의 증류수에 침전시킨 후 감압 여과하여 수득된 침전물을 에탄올에 재결정한 후 얻어진 생성물을 60 °C의 온도로 24시간 동안 건조하여 DA16을 얻었다. DA8과 DA12의 경우도 동일한 방법으로 합성하였다.

DA8. ¹H-NMR(CDCl₃) ppm : 5.91(s, 3H), 3.68(s, 4H), 2.95~2.86(m, 2H), 2.50~2.46(dd, 1H), 1.94~1.57(m, 2H), 1.38~1.27(m, 12H), 0.87(t, 3H). FTIR(KBr) ν (cm⁻¹) : 3455, 3367(amine N-H), 1772(male imide C=O, asym), 1700(male imide C=O, sym). Anal. Calcd for C₁₈H₂₇N₃O₂ : C, 68.11; H, 8.57; N, 13.24. Found: C, 68.76; H, 8.81; N, 13.23. (yield : 86%)

DA12. ¹H-NMR(CDCl₃) ppm : 5.97(s, 3H), 3.37(s, 4H), 2.97~2.88(m, 2H), 2.51~2.47(dd, ¹H), 1.96~1.58(m, 2H), 1.39~1.26(m, 20H), 0.86(t, 3H). FTIR(KBr) ν (cm⁻¹) : 3417, 3343(amine N-H), 1773(male

imide C=O, asym), 1703(male imide C=O, sym). Anal. Calcd for $C_{22}H_{33}N_3O_2$: C, 70.74; H, 9.44; N, 11.25. Found: C, 70.05; H, 9.57; N, 11.14(yield : 85%).

DA16. 1H -NMR($CDCl_3$) ppm : 5.99(s, 1H), 5.95(s, 2H), 3.66(s, 4H), 2.96(m, 2H), 2.52(m, 1H), 2.53~1.58(m, 2H), 1.37~1.25(m, 28H), 0.88(t, 3H). FTIR(KBr) ν (cm^{-1}) : 3369(amine N-H), 1772(male imide C=O, asym), 1707(male imide C=O, sym). Anal. Calcd for $C_{26}H_{43}N_3O_2$: C, 72.68; H, 10.09; N, 9.78. Found: C, 72.44; H, 10.32; N, 9.58(yield : 81%).

에틸렌옥사이드가 도입된 디니트로 화합물(ME3-N)의 합성. 얼음 수조에 놓인 500 mL의 플라스크에 3,5-디니트로벤조일 클로라이드 27.6672 g(0.12 mol)을 반응용매인 아세톤 189.48 g에 용해한 후 피리딘 9.492 g(0.12 mol)을 첨가하였다. 이어 트리(에틸렌글리콜) 모노메틸에테르 19.704 g(0.126 mol)을 넣고 질소 기류 하에 0 °C에서 15 시간 교반하였다. 반응 종결 후 피리딘 염을 여과하여 제거하고, 여과된 용액은 rotary evaporator를 이용하여 반응용매인 아세톤을 제거하였다. 잔류 피리딘을 제거하기 위해 메틸렌 클로라이드(methylene chloride)와 증류수로 수 차례 추출한 후, 마그네슘 설페이트(magnesium sulfate anhydrous)로 수분을 제거하였다. 이어 rotary evaporator를 이용하여 메틸렌 클로라이드를 제거한 후, 얻어진 미정제 생성물은 에틸아세테이트 : 헥산(부피비=3 : 1)의 공용매로 컬럼 크로마토그래피를 통해 분리하여, 순수 결과물(ME3-N)을 얻었다.

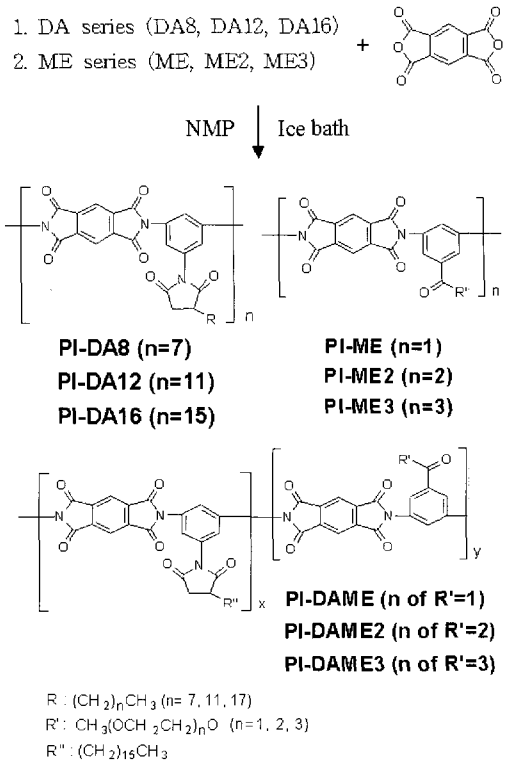
에틸렌옥사이드가 도입된 디아민 단량체(ME3)의 합성. 합성한 ME3-N 10 g을 에탄올 200 mL가 들어있는 가압 수소화 반응기에 넣고 녹인 후 Pd/C 1 g을 넣고 40~50 psi의 수소 압력을 가하였다. 이어 반응기의 온도를 50 °C로 승온한 후 24시간 동안 환원반응을 수행하였다. 반응이 종결된 후 용액을 5 μm membrane filter에 통과시켜 반응 촉매인 Pd/C와 에탄올을 제거하였다. 여과 후 얻어진 미정제 생성물은 에틸아세테이트 : 헥산(부피비=3 : 1)의 공용매로 컬럼 크로마토그래피를 통해 분리하여, 순수반응물(ME3)을 얻었다. ME와 ME2의 경우도 동일한 방법으로 합성하였다.

ME. 1H -NMR ($DMSO-d_6$) ppm : 6.42(s, 2H), 6.01(s, 1H), 4.99(s, 4H), 4.27(t, 2H), 3.59(t, 2H), 3.28(s, 3H), FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) : 3300~3450(amine, $-NH_2$, asym), 2900(C-H, stretch), 1735(C=O, stretch), 1375($-CH_3$), 1000~1300(C-O, stretch). Anal. Calcd. for $C_{10}H_{14}N_2O_4$: C, 57.13; H, 6.71; N, 13.33. Found: C, 56.95; H, 6.79; N, 13.91(yield : 83%).

ME2. 1H -NMR ($DMSO-d_6$) ppm : 6.43 (s, 2H), 6.02 (s, 1H), 5.02 (s, 4H), 4.27 (t, 2H), 3.66 (t, 2H), 3.55 (t, 2H), 3.43 (t, 2H), 3.22 (s, 3H), FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) : 3300~3450 (amine, $-NH_2$, asym), 2900 (C-H, stretch), 1735 (C=O, stretch), 1375 ($-CH_3$), 1000~1300 (C-O, stretch). Anal. Calcd. for $C_{12}H_{18}N_2O_4$: C, 56.68; H, 7.13; N, 11.02. Found: C, 56.81; H, 7.17; N, 11.32. (yield : 78%)

ME3. 1H -NMR ($DMSO-d_6$) ppm : 6.42(s, 2H), 6.01(s, 1H), 4.99(s, 4H), 4.27(t, 2H), 3.67(t, 2H), 3.55~3.48(m, 6H), 3.41~3.35(m, 2H), 3.21 (s, 3H), FTIR(KBr) ν (cm^{-1}) : 3300~3450(amine, $-NH_2$, asym), 2900 (C-H, stretch), 1735(C=O, stretch), 1375 ($-CH_3$), 1000~1300(C-O, stretch). Anal. Calcd. for $C_{14}H_{22}N_2O_4$: C, 56.36; H, 7.43; N, 9.39. Found: C, 55.57; H, 7.52; N, 9.09(yield : 71%).

폴리아미드의 중합. 100 mL 플라스크에 NMP 16.23 g을 넣고, DA8



Scheme 2. Synthesis of polyimides containing flexible side chain.

2.4 g(0.0076 mol)과 PMDA 1.6578 g(0.0076 mol)을 질소 기류하에서 교반하며 녹였다. 이를 얼음 수조에서 12시간 동안 축합반응하여 폴리이미드의 전구체인 폴리아미산을 얻었다. 이와 동일한 방법으로 다른 종류의 폴리아미산도 중합하였다.

폴리아미드의 제조. 폴리아미드는 다음의 방법을 통하여 제조하였고, 각각의 폴리아미드 코드를 Scheme 2에 나타내었다.

폴리아미드를 제조하기 위해서 아세트산 무수물과 3-피콜린을 이용하여 화학적 이미드화를 실행하였다. 화학적 이미드화 방법을 사용하는 경우에는 비록 완전 용해 하에서 매우 높은 수준의 이미드화도에 이르렀을지라도, 잔류 폴리아미산과 이소이미드(isoimide)의 제거를 통한 완전 이미드화를 위해 진공오븐에서 60, 120, 180, 200 °C로 각각 1.5, 1, 0.5, 10시간 동안 pre-baking 및 열처리하여 열적 이미드화가 병행된 분말 형태의 폴리아미드를 제조하였다.

결과 및 토론

Scheme 1에 도시한 바와 같이 디아민 단량체를 합성하였고, 단량체의 구조는 1H -NMR을 사용하여 확인하였으며 Figure 1에 그 결과를 도시하였다.

상기 단량체로부터 제조된 단일중합 폴리아미드인 PI-DA16과 PI-ME3를 FTIR(Figure 2) 스펙트럼으로 분석한 결과 1770 cm^{-1} 및 1720 cm^{-1} 부근에서 이미드 고리의 특성 피크를 확인하였으며, 1460 cm^{-1} 에서 방향족 이중결합의 신축 진동에 기인한 흡수띠와 이미드 고리의 C-N 신축 진동인 1350 cm^{-1} 에서의 흡수띠를 확인하였다. 또한 PI-DA16의 2750 cm^{-1} 과 PI-ME3의 3400 cm^{-1} 부근의 특성 피크로부터 알킬 결가지 및 에틸렌 옥사이드 기능이 각각 성공적으로

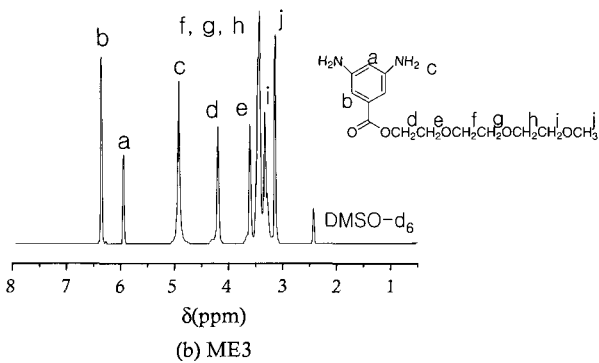
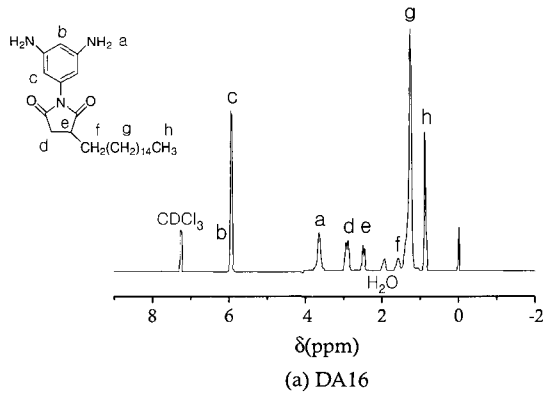


Figure 1. ¹H-NMR spectra of diamine.

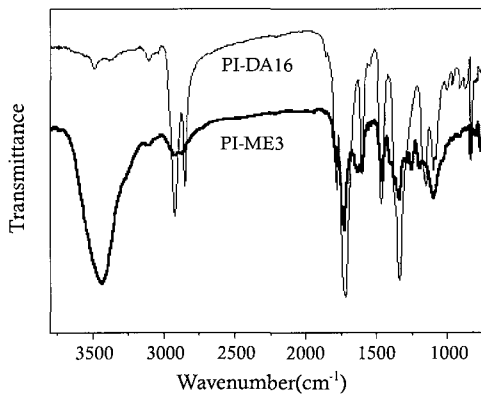


Figure 2. IR spectra of PI-DA16 & PI-ME3.

도입되었음을 확인할 수 있었다.

Table 1은 유연한 결가지를 가진 친유성기를 가지는 PI-DA16, 친수성기를 가지는 PI-ME2 및 PI-ME3의 단일중합체와 친유성 결가지와 친수성 결가지가 1:1의 조성으로 도입된 공중합체의 열적 특성을 나타낸 것이다. 초기분해온도는 단일중합체와 공중합체 경우 모두 약 330 °C 부근에서 관찰되었으며, 각각의 폴리이미드의 최대분해온도와 5%, 10% 무게감량온도를 나타내었다.

친수성기 또는 친유성 결가지를 가지는 단일중합 폴리이미드와 친유성 및 친수성 결가지를 가지는 폴리이미드의 물비가 1:1의 조성으로 도입된 공중합 폴리이미드에 대한 용해도 실험을 Table 2와 같이 실시하였다. 상대적으로 방향족 폴리이미드에 비하여 우수한 용해도를 나타내었는데,

이는 유연한 결가지가 방향족 주사슬간의 상호인력을 감소시켜, 용매화 효과가 증대되었기 때문으로 사료된다.

DA Series가 도입된 폴리이미드의 구조분석. 합성된 DA series를 도입하여 제조한 단일중합 폴리이미드의 구조를 분석하기 위하여 XRD 실험을 실시하였다. 화학적으로 얻은 친유성기인 알킬 결가지를 가지고 있으며 화학적으로 이미드화된 PI-DA series의 X선 회절 패턴을 Figure 3에 도시하였다. PI-DA series는 전형적인 층상 구조를 갖는 고분자의 X선 회절 경향을 나타내었으며 알킬 결가지의 길이에 따른 층상간격 (d-spacing; layer spacing)의 변화를 보였다. 즉 얻어진 2-theta로부터 Bragg equation으로 얻은 층상간격의 값은 알킬 결가지의 길이가 가장 짧은 PI-DA8의 경우에는 32.7 Å, PI-DA12인 경우에는 39.4 Å, PI-DA16인 경우에는 48.0 Å로 증가하는 것을 알 수 있었다.

합성된 DA series의 좀더 명확한 구조분석을 위하여 Hyper Chem[®]을 이용하여 분자 모델링을 실시하였다. 본 시스템에서는 강력한 주사슬과 유연한 결가지를 분리하여 정의하는 것이 매우 중요한데, 모델링을 통하여 유연한 결가지는 숙신이미드의 질소원자로부터 시작되는 것이 타당하다는 결론을 얻을 수 있었다. 즉 Figure 4에서 볼 수 있

Table 1. Thermal Properties of Polyimides

Polyimide	Thermal stability			
	T _d (°C) ^a	T ₅ (°C) ^b	T ₁₀ (°C) ^c	Residue at 800 °C
PI-DA16	450.1	398.4	424.3	24.7
PI-ME2	391.5	368.2	411.9	40.8
PI-ME3	415.2	347.5	378.8	38.5
PI-DAME2	470.1	384.9	413.6	36.0
PI-DAME3	421.2	346.4	387.6	40.6

^aMaximum decomposition temperatures measured by TGA at a heating rate of 20 °C/min under N₂. ^b5% and 10% weight loss temperatures measured by TGA at a heating rate of 20 °C/min under N₂.

Table 2. Solution Properties of Polyimides

Code	Solubility				
	CHCl ₃	THF	DMSO	DMAc	NMP
PI-DA16	+	+	++	++	++
PI-ME2	-	+	++	++	++
PI-ME3	-	+	++	++	++
PI-DAME2	-	+	++	++	++
PI-DAME3	-	+	++	++	++

Keys: - insoluble, + swelling, ++ soluble at heating, +++ soluble at r.t.

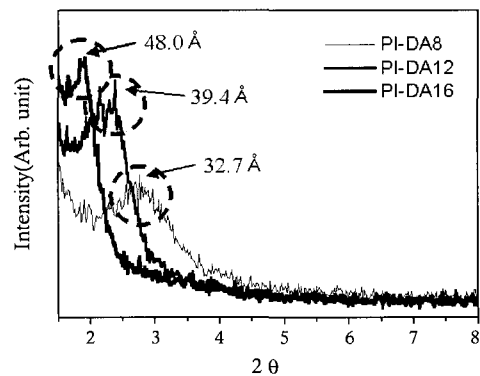


Figure 3. X-ray diffractograms of PI-DA series.

듯이 질소원자로부터 시작되는 유연한 결가지의 길이는 13.49 Å으로 계산되었다. 이는 PI-DA8의 d 의 약 1/2에 해당하는 길이로 Figure 5에서 도시한 바와 같이 유연한 결가지가 fully extended 되어있음을 예측할 수 있다. 마찬가지로 PI-DA12와 PI-DA16에서도 유연한 결가지가 fully extended 되어있음을 예측할 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 알킬 결가지의 탄소 개수에 대한 층상간격의 변화를 Figure 6에 도시하였다. 알킬 결가지의 탄소 개수에 대하여 층상간격은 직선적인 비례관계에 있음을 확인할 수 있었으며 기울기는 1.91, Y축 절편은 10.16으로 계산되었다. 여기에서 Y축 절편은 고분자의 두께에 관한 정보를 가지고 있으며, 유연한 결가지가 없는 즉 Figure 4에서 이론적으로 계산된 PMDA의 두께인 4.9 Å의 약 2배에 해당하는 것을 알 수 있었다.

합성된 DA series의 밀도측정을 통하여 유연한 알킬 결가지 사슬의 형태를 예측하였다. DA series에서 밀도는 다음의 식으로 표시할 수 있다.

$$d = \frac{M_1 + mM_2}{V_1 + mV_2} \tag{1}$$

여기에서

d : density of polyimide

M_1 : molar mass of backbone and succinimide

M_2 : molar mass of methylene unit(14.03 g/mol)

V_1 : molar volumn of backbone and succinimide

V_2 : molar volumn of methylen unit

m : number of carbon

그런데, 식 (1)로부터

$$V(m) = V_1 + mV_2 = \frac{M_1 + mM_2}{d} \tag{2}$$

$$= \frac{M_1 + 14.03 m}{d}$$

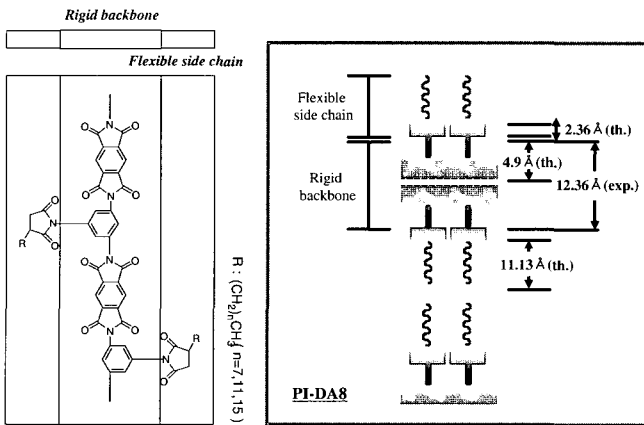


Figure 4. Calculation of chain length of layered structure.

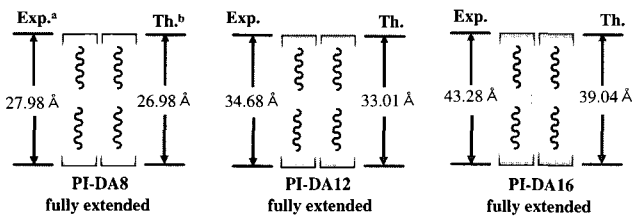


Figure 5. Models of flexible side chain in layered structure^aExperimental calculation; ^bTheoretical calculation).

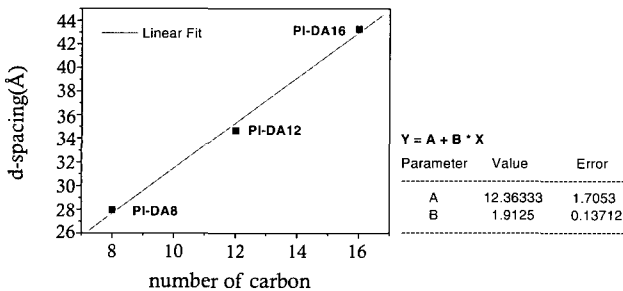


Figure 6. Linear dependency of d-spacing on the number of carbon.

인 관계가 성립되므로 (2)의 계산을 통해 Table 3을 얻을 수 있다. 여기에서 탄소의 개수 m 에 대한 $V(m)$ 을 도시하면 Figure 7에서와 같은 직선성의 관계가 얻어지는데, 이것의 기울기인 15.03 cm³/mol로부터 유연성 알킬기의 밀도를 계산하여 보면 0.917 g/cm³로서 일반적인 폴리에틸렌의 밀도(0.906~0.980 g/cm³)의 범위 내에 존재하므로 폴리에틸렌과 유사한 밀도를 가지는 층상구조의 존재를 간접적으로 확인할 수 있었다.

결론적으로 합성된 DA series는 주사슬이 Figure 8과 같이 back-to-back(double stacking) 구조로 stack 되어있는 층상구조를 가짐을 확인할 수 있었다.

ME Series가 도입된 폴리이미드의 구조분석. 합성된 단일중합체 중 화학적으로 친수성기인 에틸렌 옥사이드를 가지고 있고 이미드화된 PI-ME series의 X선 회절 패턴을 Figure 9에 도시하였다. PI-ME2,

Table 3. Calculated Molar Volume From the Density of DA Series

Code	Density(d)	$M(m)$	$V(m)$
PI-DA8	1.168	535.12	458.15
PI-DA12	1.153	591.24	512.78
PI-DA16	1.115	647.36	580.59

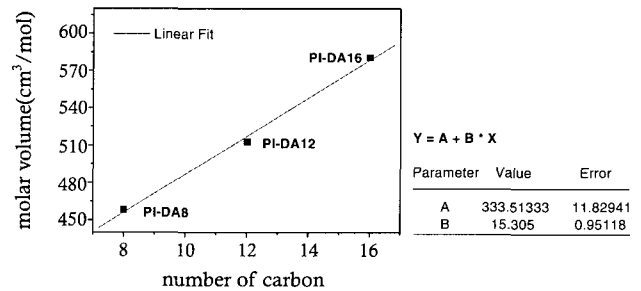


Figure 7. Linear dependency of molar volume on the number of carbon.

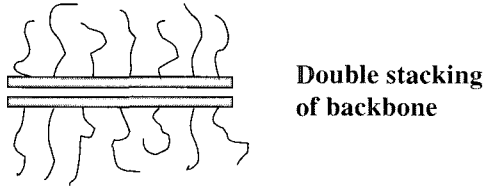


Figure 8. Proposed structure of double stacking of backbone.

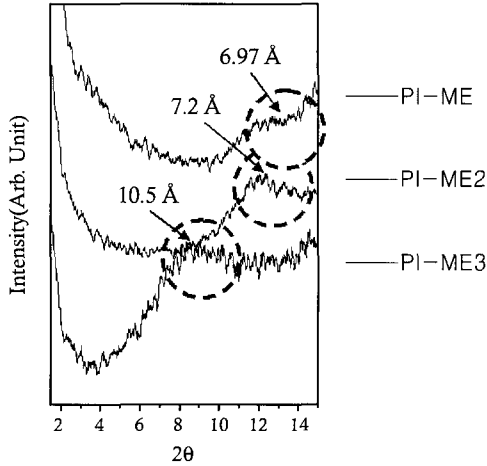


Figure 9. X-ray diffractograms of hydrophilic series.

PI-ME3의 경우에는 전형적인 결가지 길이에 따른 층상간격을 나타내었다. 그러나 층상구조를 형성하기 위해서는 필요조건으로 충분한 결가지 길이가 요구되는데, PI-ME의 경우에는 주사슬 사이의 거리가 명확히 보이지 않는 것으로 보아 층상구조를 형성하기에는 결가지 길이가 짧은 것으로 추정된다. 또한 결가지의 성분이 주사슬과 마찬가지로 산소와 질소와 같이 친수성 성분으로 되어 있기 때문에 주사슬과의 친화력이 좋아 packing 형성에 큰 영향을 주지 않아 주사슬 사이의 공간 형성이 분명하지 않은 것으로 사료된다. 다만 어느 정도의 구조 형성 가능성만을 XRD로부터 타진할 수 있었다. 2-theta로부터 Bragg equation으로 얻어진 층상간격의 값은 에틸렌옥사이드 길이가 가장 짧은 PI-ME의 경우에는 6.97 Å, PI-ME2인 경우에는 7.20 Å, PI-ME3인 경우에는 10.5 Å으로 증가하는 것을 알 수 있었다.

합성된 PI-ME series의 명확한 구조분석을 위하여 Figure 10과 같이 Material Studio를 이용하여 분자모델링을 실시하였다. PI-DA series 시스템에서와 같이 강직한 주사슬과 유연한 결가지를 정의하기 위해서는 분자모델링을 통하여 제시되어야 하는데, Figure 11에서와 같이 모델링을 통하여 살펴본 결과 유연한 결가지는 에스터기가 결합되어 있는 에틸렌 옥사이드로부터, 시작되는 것이 XRD 결과와 비교해볼 때 타당하다는 결론을 얻었다. Figure 11에서 나타내었듯이 PI-ME3인 경우에 결가지의 길이는 10.85 Å으로 계산되었는데 이는 Figure 12와 같은 형태로 결가지가 최대 이완되어있음을 예측할 수 있으며 PI-ME2에서도 같은 결과를 예측할 수 있었다.

구조분석의 결과를 바탕으로 에틸렌 옥사이드의 개수에 대한 층간거리의 변화를 Figure 13에 도시하였다. 에틸렌 옥사이드의 개수에 따라서 층간거리가 증가함을 확인할 수 있었고, 결가지의 길이가 고려되지 않은 Y축 절편의 값으로부터 고분자 주사슬의 두께가 4.71 Å으로 계산되었다. 이로부터 Figure 12의 오른쪽 그림과 같이 결가지가

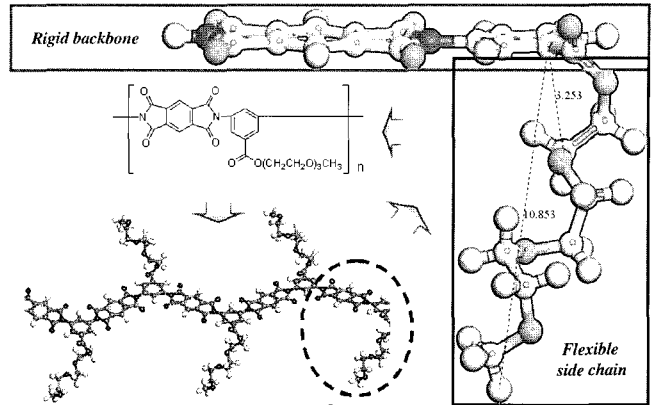


Figure 10. Molecular modeling through Material Studio.

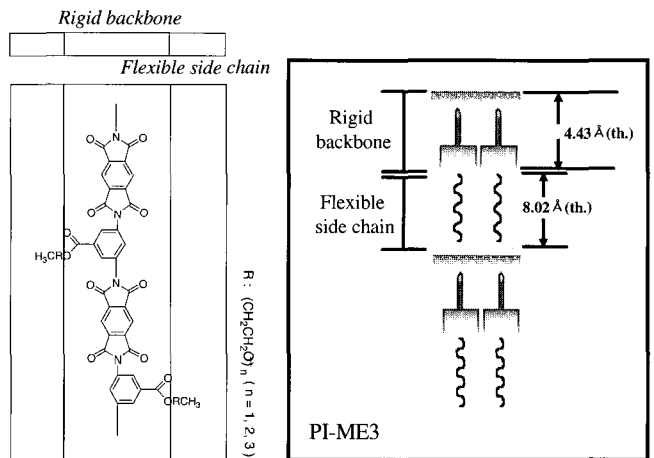


Figure 11. Calculation of chain length of layered structure.

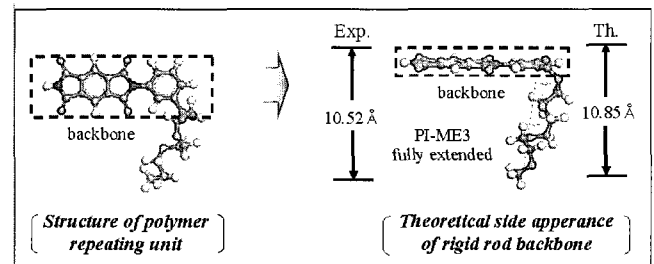


Figure 12. Models of flexible side chain in layered structure.

고분자 주사슬에 대하여 수직으로 배치되어 있음을 예상할 수 있다.

합성된 PI-ME series의 밀도측정을 위하여 유연한 결가지의 형태를 예측하였으며, 다음의 식과 같이 밀도를 표시하였다.

$$d = \frac{M_1 + M_2 + mM_3 + M_4}{V_1 + V_2 + mV_3 + V_4} \quad (3)$$

여기에서

d : density of polyimide

M_1 : molar mass of backbone(309.77 g/mol)

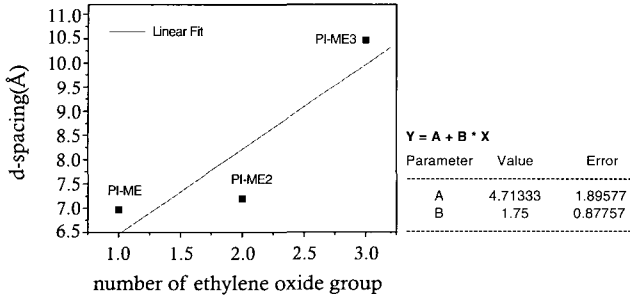


Figure 13. Linear dependency of d-spacing on the number of ethylene oxide unit.

- M_2 : molar mass of ester unit(44.01 g/mol)
- M_3 : molar mass of ethylene oxide unit(44.052 g/mol)
- M_4 : molar mass of methyl unit(15.034 g/mol)
- m : number of ethylene oxide unit

식 (3)으로부터

$$V(m) = V_1 + V_2 + mV_3 + V_4$$

$$= \frac{M_1 + M_2 + mM_3 + M_4}{d} \quad (4)$$

- V_1 : molar volume of backbone
- V_2 : molar volume of ester unit
- V_3 : molar volume of ethylene oxide unit
- V_4 : molar volume of methyl unit

인 관계가 성립되므로 (4)의 계산으로부터 Table 4를 얻을 수 있다.

여기에서 에틸렌 옥사이드 개수에 대한 $V(m)$ 을 도시하면 Figure 14에서와 같은 직선성의 관계가 얻어지는데, 이것의 기울기인 33.5 cm³/mol로부터 유연한 결가지의 밀도를 계산하여 보면 1.188 g/cm³로서 일반적인 폴리에틸렌 옥사이드의 밀도(1.169~1.239 g/cm³)의 범위 내에 존재하므로 폴리에틸렌 옥사이드와 유사한 밀도를 가지는 층상구조의 존재를 간접적으로 확인할 수 있었다.

구조분석을 통하여 합성된 PI-ME series는 Figure 15와 같이 주사슬이 단일 주사슬(single backbone)의 층상구조로 single stacking 형태를 가짐을 확인할 수 있었다.

공중합체 폴리이미드의 구조분석. 유연한 결가지로서 DA16과 ME2 또는 ME3을 같이 도입한 공중합체 폴리이미드의 경우에도 XRD를 통한 구조분석을 시도하였다. Figure 16과 같이 DA16과 ME3의 조성비가 1 : 1로 도입된 공중합체 폴리이미드인 PI-DAME3의 경우에는 PI-DA16에서 기인하여 나타낸 회절피크가 약 33.5 Å에서 그대로 관찰되었으며 PI-ME3에서 기인하여 나타난 회절피크도 10.8 Å에서 나타나 두 종류의 단일중합체에서 관찰된 회절패턴이 동시에 존재함을 확인할 수 있었다. 이는 공중합체의 경우에도 역시 친유성 층이 존재함을 의미하며, 친수성 층의 존재가능성 또한 매우 높다고 할 수 있다.

결론

본 연구는 분자구조의 제어에 의한 폴리이미드의 미세구조형성

Table 4. Calculated Molar Volume From the Density of Hydrophilic Series

Code	Density(d)	$M(m)$	$V(m)$
PI-ME	1.382	412.87	298.75
PI-ME2	1.376	456.92	332.06
PI-ME3	1.368	500.97	366.21

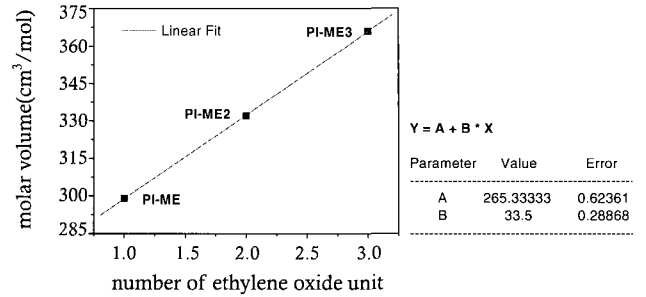


Figure 14. Linear dependency of molar volume on the number of carbon

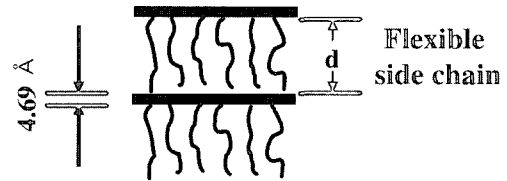


Figure 15. Proposed structure of PI-ME series(Layered structure of single backbone).

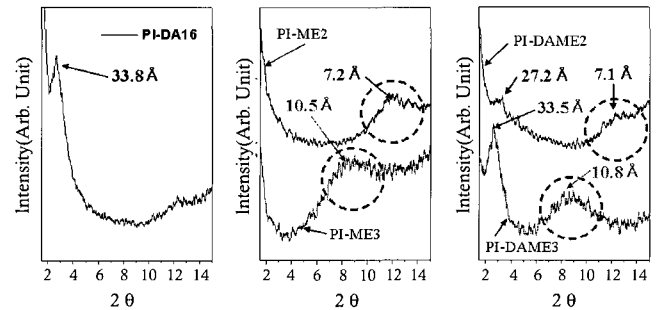


Figure 16. X-ray diffractograms of segregated layered structure.

에 관한 합성 및 결과를 나타내었다. 블록공중합체가 아닌 일반적인 공중합체에서도 층상 구조를 가질 수 있다는 점에 착안하여, 친유성 유연결가지와 친수성 유연결가지를 가지는 디아민 단량체를 합성하였고 이를 단일중합 혹은 공중합하여 얻어진 중합체의 구조분석을 실시하였다. DA series가 도입된 단일중합체의 경우에는 유연결가지의 길이에 따른 층간거리의 증가가 관찰되었으며 분자모델링을 통하여 주사슬이 double stacking된 층상구조를 가지고 있음을 확인하였다. ME series가 도입된 단일중합체 및 DA16과 ME series가 같이 도입된 공중합체의 경우에도 X선 회절 실험을 통하여 각각의 특성을 갖는 layer 존재의 가능성을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 국가지정연구실 사업 및 한국화학연구원의 2005년 기본연구사업 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. W. R. Krigbaum, H. Hakem, and R. Kotek, *Macromolecules*, **18**, 965 (1985).
2. P. Galda, D. Kistner, A. Martin, and M. Ballauff, *Macromolecules*, **26**, 1595 (1993).
3. H. R. Kricheldorf, V. Linzer, M. Leland, and S. Z. D. Cheng, *Macromolecules*, **30**, 4828 (1997).
4. R. U. Zheng, E. Q. Chen, and S. Z. D. Cheng, *Macromolecules*, **32**, 3574 (1999).
5. M. Ballauff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 407 (1986).
6. M. Ballauff and G. F. Schmidt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **147**, 163 (1987).
7. K. Berger and M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **148**, 109 (1988).
8. H. R. Kricheldorf and A. Domschke, *Macromolecules*, **29**, 1337 (1996).
9. M. Ballauff and G. F. Schmidt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 93 (1987).
10. M. Wenzel, M. Ballauff, and G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **188**, 2865 (1987).
11. S. B. Park, H. Kim, W. C. Zin, and J. C. Jung, *Macromolecules*, **26**, 1627 (1993).
12. J. C. Jung and S. B. Park, *Polym. Bull.*, **35**, 423 (1995).
13. J. C. Jung and S. B. Park, *J. Polym. Chem.: Polym. Chem.*, **34**, 357 (1996).
14. K. H. Lee and J. C. Jung, *Polym. Bull.*, **40**, 407 (1998).
15. C. Wutz, S. Thomsen, G. Schwarz, and H. R. Kricheldorf, *Macromolecules*, **30**, 6127 (1997).
16. K. W. McCreight, J. J. Ge, M. Guo, I. Mann, F. Li, Z. Shen, X. Jin, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **37**, 1634 (1999).
17. S. D. Hudson, A. J. Lovinger, R. G. Larson, and D. D. Davis, *Macromolecules*, **26**, 5643 (1993).