

스티릴피리딘 결사슬기를 가지는 용해성 폴리이미드의 합성과 광배향

김진우 · 김민우 · 안득균 · 김우식[†]

경북대학교 고분자공학과

(2008년 11월 22일 접수, 2009년 1월 16일 수정, 2009년 1월 19일 채택)

Synthesis and Photoalignment of Soluble Polyimides with Styrylpyridine Side Groups

Jin Woo Kim, Min-Woo Kim, Deuk-Kyoon Ahn, and Woo-Sik Kim[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University,

1370 Sankyuk-dong, Buk-ku, Daegu 702-701, Korea

(Received November 22, 2008; Revised January 16, 2009; Accepted January 19, 2009)

초록: 감광성 폴리이미드의 전구체 폴리이미드는 2, 2, 2-트리플루오르에탄 디안하이드라이드의 유도체와 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐로부터 제조하였다. 감광성 폴리이미드(PI-SP6와 PI-SP12)는 전구체 폴리이미드와 감광성 2-스티릴피리딘알킬렌(헥실렌과 도데실렌) 유도체로부터 제조하였다. 합성한 광반응성 폴리이미드는 여러 가지 유기 용매에 잘 녹았다. 감광성 폴리이미드의 초기 열분해온도는 350 °C였다. PI-SP6와 PI-SP12의 유리전이온도는 130 °C와 85 °C였다. 이는 헥실렌기를 가지는 PI-SP6 보다 도데실렌기를 가지는 PI-SP12가 유연하다는 것을 의미한다. 이들 감광성 고분자의 필름은 250 °C에서도 90%의 투과율을 유지하였다. 이 결과는 이들 감광성 폴리이미드가 투명성 및 내열성이 우수한 고분자라는 것을 의미한다. PI-SP6와 PI-SP12는 1.5 J/cm² 광량에서 이색비가 각각 0.01과 0.03이었다. 이 결과는 광배향에 유연한 알킬렌 스페이서를 가지는 감광성 폴리이미드가 보다 효과적이라는 것을 뜻한다.

Abstract: The precursor polyimide of the photoreactive polyimides (PI-SP6 and PI-SP12) was prepared from a derivative of 2, 2, 2-trifluoroethane dianhydride and 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl. PI-SP6 and PI-SP12 were then prepared by the polymer reactions of the precursor polyimide with photoreactive 2-styrylpyridine alkylene (hexylene and dodecylene) derivatives, respectively. The photoreactive polymers were soluble in organic solvents. The polymers showed the initial decomposition temperatures around 350 °C. The glass transition temperatures of PI-SP6 and PI-SP12 were found to be 130 °C and 85 °C, respectively. This result means that the latter polymer is more flexible than the former polymer. Their transmittance in the film state was 90% at 250 °C, which indicates that the photosensitive polyimides with thermal stability have high optical transparency even at the high temperature. The respective dichroic ratios of PI-SP6 and PI-SP12 were found to be 0.01 and 0.03 at an exposure energy of 1.5 J/cm². This result suggests that the latter polymer with larger flexibility compared to the former polymer is more effective for the photoalignment.

Keywords: soluble polyimide, transparency, photoalignment, 2-styrylpyridine, alkylene spacer.

서 론

액정표시소자산업에서는 최근에 저분자액정을 보다 정밀하게 배향 조절하는 새로운 기술을 요구하고 있다. 현재까지의 기술은 기계적으로 rubbing한 고분자필름의 표면에 액정을 주입하는 방식으로 액정을 배향시키고 있다.¹⁻⁶ 그러나, 이 방법은 공정상에 먼지를 포함하기 쉽고 정전기를 발생할 뿐더러 rubbing 강도를 조절하기 어렵다는 문

제점을 지니고 있다.⁶⁻⁹ 최근에 이런 문제점을 극복할 수 있는 감광성 고분자의 광배향 개념이 관심을 끌고 있다.^{10,11} 이 개념과 더불어 아조기,¹¹ 신나모일기,¹²⁻¹⁴ 쿠마린기,^{15,16} 스티릴피리딘기 등의¹⁷ 감광기를 함유하는 고분자가 선편광자외선(LPVL)을 받았을 때 광배향을 일으킨다는 것이 보고되었다. 그러나, 이들 비닐고분자는 낮은 열안정성, 액정에 대한 낮은 결합력, 필름형성 등의 문제점을 가지고 있다.⁸

폴리이미드는 방향족 그룹과 헤테로사이클릭 이미드기로 구성되어 있어 강직한 사슬 구조에 의해 높은 열안정성, 내화학적, 우수한 필름형성능 등을 가지고 있다. 이런 성질과 관련하여 최근에 Chen 등은¹⁸

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wskim@knu.ac.kr

아조벤젠을 함유하는 폴리이미드의 광배향에 관한 연구를 하였고, Lee 등은¹⁹ 신나모일기를 가지는 폴리이미드의 광배향에 관한 연구를 하였으며, Ree 등은⁸ 결사슬에 감광기로서 4-스티릴피리딘기를 가지는 용해성 폴리이미드의 광배향에 관한 연구를 하였다. 그리고, 본 연구자들은 결사슬에 감광기로서 2-스티릴피리딘기를 가지는 폴리이미드를 합성하고 이 고분자의 광배향에 대해 연구하였다.^{6,20} 그러나, 폴리이미드의 알킬렌 결사슬 스페이서의 유연성과 광배향성과의 관계를 유리전이온도와 함께 검토한 연구는 아직까지 없었다.

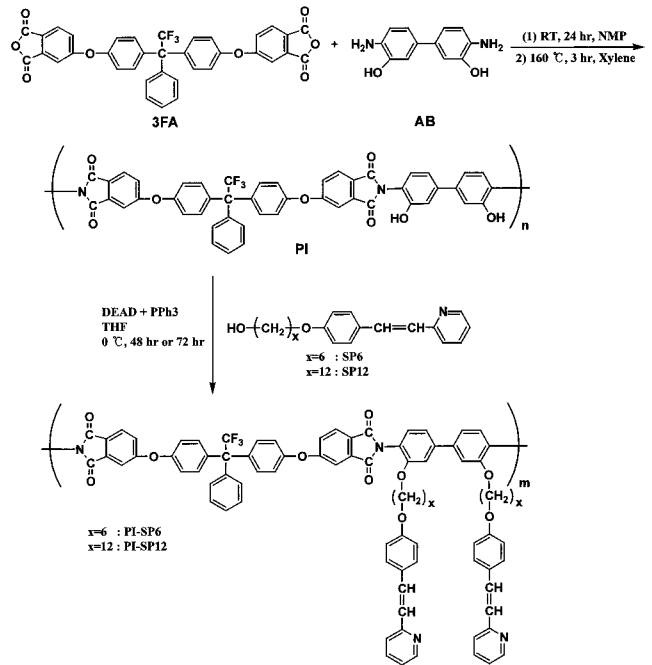
본 연구에서는 알킬렌 스페이서를 달리하는 감광기로서 2-스티릴피리딘 알킬렌(헥실렌 및 도데실렌) 유도체를 함유하는 2종류의 새로운 폴리이미드를 합성하였다. 아울러 이들의 열적성질, 투명성 및 광반응성을 조사하였을 뿐만 아니라 광배향에 미치는 알킬렌 결사슬 스페이서 길이의 효과에 대해서도 조사하였다.

실 험

재료. 1,1'-비스(4-(3, 4-디칼복시페녹시)페닐)-1-페닐-2, 2, 2-트리플루오르에탄디안하이드리드(3FA)는 참고문헌을 따라 합성하였다.²¹ 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐(AB) (Tokyo Kasei)은 승화시켜 사용하였다. 2-스티릴피리딘헥실렌 유도체(SP6)와 2-스티릴피리딘도데실렌 유도체(SP12)인 2-[2-(4-(ω -히드록시알킬옥시)페닐)에테닐 피리딘]은 문헌을 참고하여 합성하였다.²² 테트라히드로푸란(THF) (Junsei Chemical)은 오산화인으로 수분을 제거한 후 분별증류하여 사용하였다. *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP) (Aldrich Co.)은 역시 오산화인으로 수분을 제거한 후 감압증류하여 사용하였다. 크실렌(Duksan Chemical)은 나트륨을 첨가하여 환류시킨 후 감압증류하여 사용하였다. 아세트산(TFA) (Acros Co.)은 시약급을 그대로 사용하였다. 트리페닐포스핀(PPh₃) (Aldrich Co.)은 시약급을 그대로 사용하였으며 디에틸아조디칼복실레이트(DEAD) (40% 톨루엔 용액, Aldrich Co.)는 톨루엔을 제거한 후 사용하였다. 그 외 시약들은 시약급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

폴리이미드 PI의 합성. PI는 Scheme 1에서 보는 것처럼 다음과 같이 합성하였다. 3FA 10.0 g(16 mmol)과 AB 3.4 g(16 mmol)을 용매 NMP 100 mL 중에서 실온에서 24시간 반응시켰고 생성된 poly(amic acid)를 분리함이 없이 이 용액에 건조한 크실렌 100 mL을 넣고 이미드화시키기 위해 160 °C에서 3시간 가열하였다. 이 용액을 다량의 메탄올에 천천히 떨어뜨려 생성된 PI를 침전시켰다. 분리된 침전을 실온에서 감압건조하였다. 제조한 PI의 수율은 9.9 g(76%)이었다.

감광성 폴리이미드 PI-SP6와 PI-SP12의 합성. 감광성 폴리이미드의 합성은 Scheme 1에서와 같이 Mitsunobu 반응을²³ 이용해 아래와 같이 합성하였다. PI-SP6의 합성을 위해 THF 50 mL에 폴리이미드 PI 0.58 g(7.0×10^{-4} 몰; 반복단위 기준)과 SP6 0.68 g(2.8×10^{-3} 몰), 그리고 PPh₃ 1.3 g(5.0×10^{-3} 몰)을 녹인 후 이 용액을 0 °C 이하로 낮추고 교반시켰다. 여기에 DEAD 0.86 g(5.0×10^{-3} 몰)을 넣은 후 온도를 상온까지 서서히 올리고 48시간 동안 교반시켰다. 얻어진 혼합용액을 필터로 여과한 후 여과액을 회전증발기로 농



Scheme 1. Synthesis of polyimide, PI, and photoreactive polyimides, PI-SP6 and PI-SP12.

축시키고 과량의 메탄올에 침전시켰다. 이 침전물을 THF에 녹이고 메탄올에 재침전한 후 상온에서 감압건조하여 광경화형 폴리이미드 PI-SP6을 얻었다. 수율은 0.72 g(81%)이었다.

PI-SP12의 합성을 위해서는 THF 50 mL에 폴리이미드 PI 0.58 g(7×10^{-4} 몰; 반복단위 기준)과 SP12 0.83 g(2.8×10^{-3} 몰), 그리고 PPh₃ 1.3 g(5.0×10^{-3} 몰)을 녹인 후 이 용액을 0 °C 이하로 낮추고 교반시켰다. 여기에 DEAD 0.86 g(5.0×10^{-3} 몰)을 넣은 후 온도를 상온까지 서서히 올리고 72시간 동안 교반시켰다. 생성된 폴리이미드의 분리는 위의 PI-SP6과 같은 방법으로 하였고 수율은 0.86 g(87%)이었다.

측정. 적외선 스펙트럼은 Jasco FT-IR 620 분광분석기를 이용해 측정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼은 Bruker Avance Digital 400 FT-NMR 분광분석기를 이용해 측정하였다. 광반응과 광투과 실험을 위한 UV 스펙트럼은 Shimadzu Model 2401 분광광도계를 이용해 측정하였다. 합성한 폴리이미드와 광경화형 폴리이미드의 초기 열분해 온도는 DuPont 2100 열중량분석기(TGA)를 이용하여 질소 기류하에서 20 °C/min⁻¹의 속도로 측정하였고 유리전이온도는 위와 같은 조건에서 DuPont 2000 시차주사열량계(DSC)를 이용해 측정하였다. 고유점도(η)는 디메틸포름아미드(DMF)를 사용하여 25 °C에서 우벨로오드 점도계로 측정하였다. 합성한 고분자들의 수평균분자량과 중량평균분자량은 THF를 용매로 하여 Waters Alliance V2000 겔투과크로마토그래프를 이용해 측정하였다. 이때 단분산성 폴리스티렌을 표준시료로 사용하였다.

광반응과 광배향성의 측정. 합성한 광경화형 폴리이미드의 광반응과 광배향성을 조사하기 위해 광경화형 폴리이미드를 TFA 용액에 1.5%로 녹인 다음 이 용액을 스핀 코팅기를 이용해 석영판 또는 유리 기판에 코팅한 후 상온에서 건조하여 필름을 만들었고 광반응을 측정

하기 위한 필름은 편광자를 사용하지 않고 고압 수은등에 쬐였고 광배향성을 측정하기 위한 필름은 편광자를 사용하면서 고압수은등을 쬐었다. 이들 필름의 광반응은 UV스펙트럼의 흡광도감소로 측정하였다. 또한, 이들 필름의 광배향은 UV 편광분광법을 이용해 이색성비(dichroic ratio) $[DR = (A_{\perp} - A_{\parallel}) / (A_{\perp} + A_{\parallel})]$ 를 측정하여 조사하였다. 이때 A_{\perp} 와 A_{\parallel} 는 각각 LPUVL에 수직인 방향의 흡광도와 수평인 방향의 흡광도를 나타낸다.

결과 및 토론

폴리이미드의 합성. 폴리이미드의 합성을 확인하기 위해 PI의 IR 스펙트럼을 측정하였고 이 스펙트럼에서 이 폴리이미드의 AB 단위의 두개의 히드록시기에 기인한 흡수띠가 3450 cm^{-1} 부근에서 나타났고, 이미드 그룹의 카보닐기의 대칭, 비대칭 신축진동에 기인한 흡수띠가 1780 cm^{-1} 과 1722 cm^{-1} 에서 나타났으며,^{6,24,25} 폴리이미드 주사슬의 니트릴 그룹에 기인한 흡수띠가 1380 cm^{-1} 에서 나타났다.^{24,25} PI-SP6과 PI-SP12의 IR 스펙트럼을 측정한 결과 이들 스펙트럼에서 폴리이미드의 AB 단위의 두개의 히드록시기에 기인한 3450 cm^{-1} 부근에서의 흡수띠가 Mitsunobu 반응에 의해 사라졌고,

Table 1. Molecular Weights of Polyimide and Photoreactive Polyimides

Polymer	Yield (%)	Conversion ^a (%)	$[\eta]^b$ (dL/g)	M_n^c	M_w/M_n^c
PI	81	—	0.51	50600	2.44
PI-SP6	83	100	0.46	36000	1.62
PI-SP12	75	100	0.42	26200	1.55

^aMeasured in DMSO- D_6 by ¹H-NMR. ^bIntrinsic viscosities were measured in DMF at 25 °C with an Ubbelohde viscometer. ^cMeasured in THF by gel-permeation chromatography.

2-스티릴피리딘 단위의 에테닐기에 기인한 흡수띠가 1585 cm^{-1} 에서 나타났다.⁶ 또한, 폴리이미드에서 나타났던 이미드기의 카보닐기의 대칭 및 비대칭 신축진동에 기인한 흡수띠가 1782 cm^{-1} 및 1718 cm^{-1} 에서 나타났고^{6,24,25} 이미드 주사슬의 니트릴기에 기인한 흡수띠는 1380 cm^{-1} 에서 나타났다.^{6,24,25}

Figure 1(a)에 폴리이미드 PI의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었는데 10.3 ppm 부근에서 폴리이미드의 AB 단위의 히드록시기에 기인한 피크가 나타났고 8.0~7.0 ppm 사이에서 폴리이미드 주사슬의 벤젠고리에 기인한 수소 피크가 나타났다. Figure 1(b)에 PI-SP12의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었는데 폴리이미드에서 볼 수 있었던 AB 단위의 히드록시기에 기인한 피크인 10.3 ppm의 피크가 사라졌으며 3.9 ppm과 4.1 ppm 부근에서 감광기 결사슬의 9와 12 메틸렌 수소가 나타났고, 8.5 ppm에 1의 수소가 나타났으며, 6.8~8.0 ppm에 스티릴피리딘기의 2-8의 수소가 골격의 벤젠환의 수소와 함께 나타난 것으로 보아 결사슬에 2-스티릴피리딘 유도체가 거의 대부분 결합된 것을 확인할 수 있었다.⁶ PI-SP6 역시 위와 같은 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었으며 이로써 이 고분자 역시 결사슬에 2-스티릴피리딘 유도체가 거의 대부분 결합된 것을 확인할 수 있었다.

Table 1에 합성한 폴리이미드 PI와 광경화형 폴리이미드 PI-SP6과 PI-SP12의 수율, 전환율, 분자량, 점도 등을 나타내었다. 우벨로오드 점도계로 측정된 이들 고분자의 고유점도는 각각 0.51, 0.46, 그리고 0.42 dL/g 정도였고 이들의 수평균 분자량은 각각 50600, 36000, 그리고 26200 정도였다. 이때 감광성 폴리이미드의 분자량이 폴리이미드보다 더 작은 것은 합성과정에서 48시간 또는 72시간 동안 교반시킬 때 고분자 주사슬의 결합이 일부 깨어질 수 있기 때문이라고 생각된다.⁶ 합성한 폴리이미드와 광경화형 폴리이미드들은 DMF, NMP, THF, 디메틸설포사이드, 피리딘, 메틸에틸케톤 등과 같은 유기 용매에 잘 녹았으며 필름형성능력이 뛰어났다.

합성한 폴리이미드의 열적특성. 전구체 폴리이미드 PI의 열적특성과 광경화형 폴리이미드 PI-SP6과 PI-SP12의 열적특성을 비교하기 위해 DSC와 TGA의 열분석도를 측정하였다. Figure 2에 폴리이미드와 광경화형 폴리이미드의 TGA 열분석도를 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 PI의 초기열분해 온도는 460 °C 정도였다. PI-SP6과 PI-SP12 둘다 355 °C 부근에서 첫 번째 분해 온도를 나타내었고 460 °C 부근에서 두 번째 분해 온도를 나타내었다. 이들 결과로부터 2-스티릴피리딘기를 함유하고 있는 광경화형 폴리이미드의 결사슬이 전자의 온도에서 먼저 분해되고 주사슬이 후자의 온도에서 분해된다는 것을 알 수 있다. 또한, PI, PI-SP6, 및 PI-SP12의 DSC 열분석도를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 PI는 유

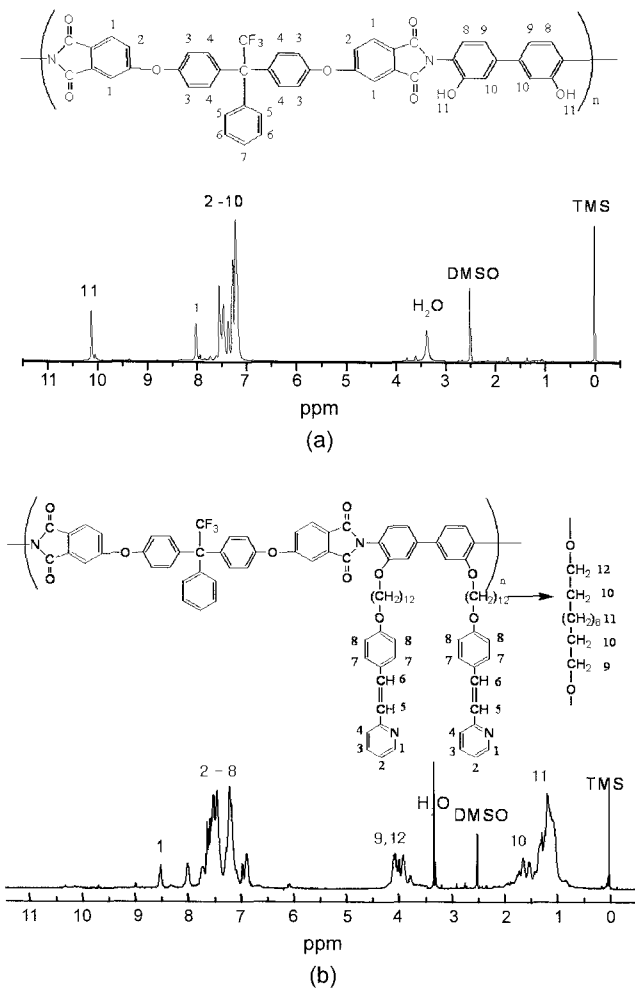


Figure 1. ¹H-NMR spectra of polyimides PI (a) and PI-SP12 (b) in DMSO- d_6 .

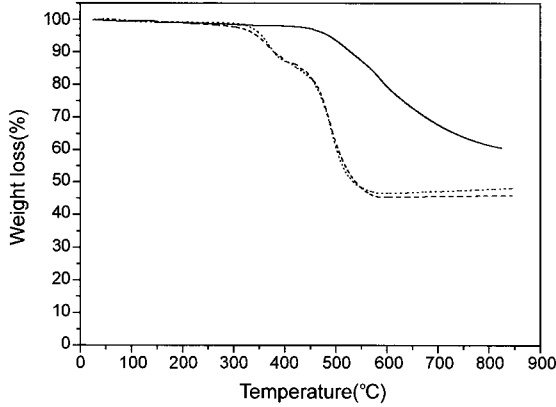


Figure 2. TGA thermograms of polyimides PI (—), PI-SP6 (---), and PI-SP12 (···).

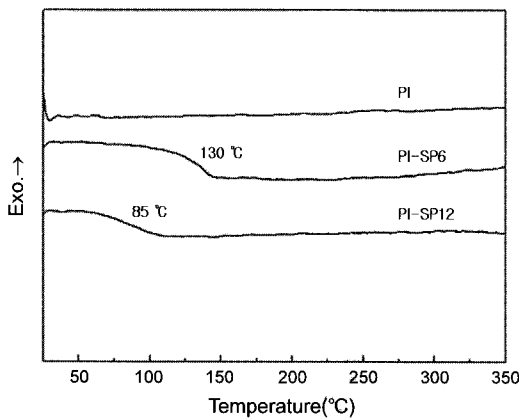


Figure 3. DSC thermograms of polyimides PI, PI-SP6, and PI-SP12.

리전이온도(T_g)를 나타내지 않았다. 이것은 폴리이미드 PI가 rigid 한 구조를 가지기 때문이라 생각된다. 그러나, PI-SP6과 PI-SP12는 130 °C와 85 °C에서 각각 T_g 를 나타내었다. PI-SP6과 PI-SP12의 T_g 에 있어서 차이는 결사슬 감광기의 스페이서의 영향 때문이다. 즉, 스페이서의 길이가 핵실렌기보다 긴 도데실렌기를 가지는 PI-SP12의 유연성이 스페이서의 길이가 짧은 핵실렌기를 가지는 PI-SP6보다 크기 때문이다.

합성한 폴리이미드의 투명성과 광반응. 광 조사후의 광경화형 폴리이미드 PI-SP12 필름의 투과율을 살펴보기 위해 상온에서 2.0 J/cm²의 자외선을 쬐인 후 상온, 100, 200, 250, 그리고 300 °C에서 각각 30분씩 열처리한 후 필름의 투과율을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 만약 광을 조사하지 않았더라면 감광기 2-스티릴피리딘의 흡광띠가 325 nm 부근에²⁶ 나타나야 하지만 광을 조사하였기 때문에 이 그림에서는 이에 대한 피크가 나타나지 않았다. 그림에서처럼 상온에서는 400 nm 이상에서 90% 이상의 투과율을 보였으며 열처리 온도가 상승하더라도 투과율이 250 °C까지는 그대로 유지되었다. 이 결과는 합성한 광경화형 폴리이미드 PI-SP12의 투과율이 상온에서 뿐만 아니라 열처리 한 후에도 우수하다는 것을 의미한다.^{6,26} PI-SP6 필름의 투과율도 PI-SP12와 마찬가지로였다.

PI-SP6 필름의 노광량별 UV 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이 Figure

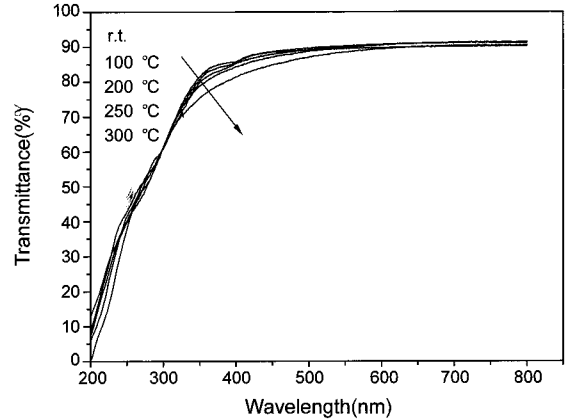


Figure 4. Transmittance spectra of PI-SP12 film after irradiation of an exposure dose 2 J/cm² and subsequent annealing at different temperatures for 30 min.

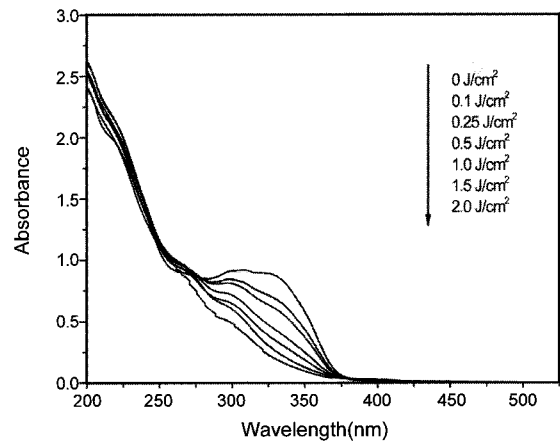


Figure 5. UV spectra of PI-SP6 film exposed to unpolarized UV light at various exposure doses.

5이다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 광조사량이 0.1 J/cm²에서 2.0 J/cm²로 늘어남에 따라 PI-SP6의 결사슬의 감광기 2-스티릴피리딘기에 기인한 325 nm 부근의 흡수띠의 강도가 감소하였다. 이것은 2-스티릴피리딘기의 광이량화 반응에 기인하는 것이다.^{6,26,27} PI-SP12 필름의 광반응도 위와 동일한 경향을 나타내었다. Figure 6에 이들 광경화형 폴리이미드 PI-SP6과 PI-SP12의 필름상태에서 여러 가지 광량에 대한 325 nm에서의 광반응을 규격화한 흡광도로 나타내었다. 이 그림에서 PI-SP6과 PI-SP12 모두 각각의 노광량에 대해 비슷한 양의 광화학반응을 일으키는 것을 확인할 수 있었다. 노광량 2.0 J/cm²에서 PI-SP6 및 PI-SP12 필름들의 흡광도 감소는 대략 71%와 69%였다. 이들 결과는 이 두 감광성 고분자의 감광성이 높다는 것을 뜻한다.

합성한 폴리이미드의 광배향성. 광경화형 폴리이미드 PI-SP6과 PI-SP12의 광배향성을 조사하기 위해 이들 고분자 필름에 LPUVL을 쬐인 후 편광자를 사용하여 325 nm에서 LPUVL을 쬐일 때의 흡광도($A_{//}$)와 그 수직 방향의 흡광도(A_{\perp})를 측정하여 DR 값을 계산하고 노광량에 따른 PI-SP6과 PI-SP12의 DR 값을 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 볼 수 있듯이 PI-SP6 보다 PI-SP12의 DR 값이 모든 광조사 영역에서 더 컸다. 1.5 J/cm²에서는 이들 값은 PI-

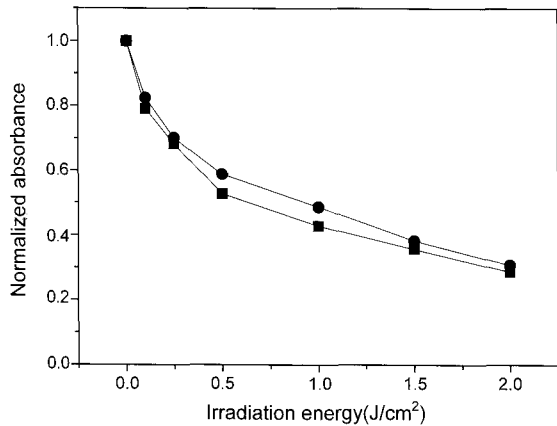


Figure 6. Normalized absorbances of PI-SP6 (■) and PI-SP12 (●) films at 325 nm as a function of exposure doses.

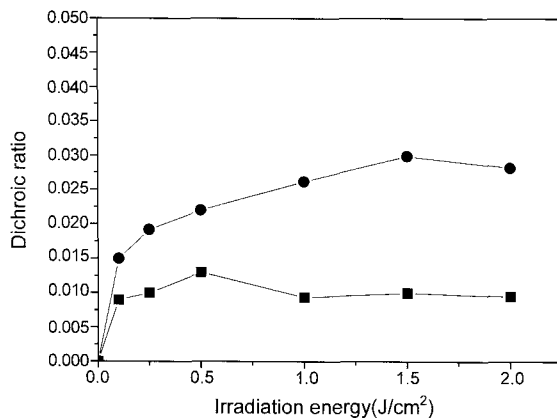


Figure 7. Dichroic ratios of PI-SP6 (■) and PI-SP12 (●) films exposed to LPUVL exposure doses.

SP6이 0.01 정도였고 PI-SP12가 0.03 정도였다. 이것은 PI-SP12가 PI-SP6보다 광배향이 많이 일어나는 것을 의미한다. 이 사실은 PI-SP12가 PI-SP6보다 결사슬 스페이서 길이가 길어짐으로 인해 PI-SP12의 유연성이 PI-SP6보다 증가되었기 때문이다. 이들 폴리이미드의 광배향과 스티릴피리딘 단위를 가지는 다른 폴리이미드의 광배향을 비교해보면 감광성 2-스티렌피리딘핵실렌 유도체를 결사슬에 가지는 어떤 폴리이미드의 DR 값은 광조사량 1.5 J/cm²에서 0.023이었고⁶ 감광성 4-스티렌피리딘에틸렌 유도체를 결사슬에 가지는 어떤 폴리이미드의 DR 값은 역시 그 광조사량에서 0.01 정도였다.⁸

결 론

결사슬에 감광기로 알킬렌 스페이서의 길이를 달리하는 2-스티릴피리딘 유도체를 가지는 2종류의 새로운 광경화형 폴리이미드 PI-SP6과 PI-SP12를 합성하였다. 이들은 그 전구체 폴리이미드와 더불어 여러 가지 유기 용매에 잘 녹았으며 얇고 유연한 필름을 형성하였다. 전구체 폴리이미드와 감광성 폴리이미드는 초기 열분해 온도를 각각 460 °C와 350 °C에서 나타내었다. 전구체 폴리이미드는 DSC 열분석도에서 어떠한 전이 온도도 나타내지 않았지만 광경화형 폴리이미드 PI-SP6과 PI-SP12는 130 °C와 85 °C에서 각각 T_g 를 나타

내었다. 이 결과는 스페이서로 도데실렌기를 가지는 PI-SP12가 핵실렌기를 가지는 PI-SP6보다 유연하다는 것을 뜻한다. 2 J/cm²의 광량에서 이들 감광성 폴리이미드의 규격화된 흡광도의 감소는 대략 70% 정도였다. 또한 두 감광성 폴리이미드는 250 °C에서도 90%의 투과도를 나타내었다. 이들 결과는 이들 폴리이미드가 감광성, 내열성 및 광투과성이 우수하다는 것을 의미한다. 1.5 J/cm²의 광량에서 LPUV 흡광도로 부터 구한 이색성비는 PI-SP6은 0.01였고, PI-SP12는 0.03였다. 즉, 결사슬에 긴 스페이서로 도데실렌기를 함유하는 PI-SP12가 짧은 스페이서로 핵실렌기를 가지는 PI-SP6보다 훨씬 큰 값을 나타내었다. 이 결과는 결사슬에 도데실렌기를 스페이서로 가지는 폴리이미드가 핵실렌기를 스페이서로 가지는 폴리이미드보다 유연성이 크기 때문이다.

감사의 글: 이 연구는 한국 학술진흥재단 연구비(KRF-2002-015-CP0266)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Kimura, T. Y. Kim, T. Fukuda, and H. Matsuda, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2344 (2002).
2. B. Chae, S. B. Kim, S. W. Lee, S. I. Kim, W. Choi, B. Lee, M. Ree, K. H. Lee, and J. C. Jung, *Macromolecules*, **35**, 10119 (2002).
3. S. W. Lee, B. Chae, H. C. Kim, B. Lee, W. Choi, S. B. Kim, T. Chang, and M. Ree, *Langmuir*, **19**, 8735 (2003).
4. S. W. Lee, J. Yoon, H. C. Kim, B. Lee, T. Chang, and M. Ree, *Macromolecules*, **36**, 9905 (2003).
5. B. Chae, S. W. Lee, B. Lee, W. Choi, S. B. Kim, Y. M. Jung, J. C. Jung, K. H. Lee, and M. Ree, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11911 (2003).
6. W. S. Kim, D. K. Ahn, and M. W. Kim, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1932 (2004).
7. H. Kikuchi, J. A. Logan, and D. Y. Yoon, *J. Appl. Phys.*, **79**, 6811 (1996).
8. S. W. Lee, T. Chang, and M. Ree, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 941 (2001).
9. S. I. Kim, M. Ree, T. J. Shin, and J. C. Jung, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 2909 (1999).
10. M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2115 (1992).
11. K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
12. K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, and Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).
13. N. Kawatsuki, T. Kawakami, M. Hayashi, H. Takatsuka, and T. Yamamoto, *Chem. Mater.*, **12**, 1549 (2000).
14. J. Choi, J. Lim, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **30**, 417 (2006).
15. M. Schadt, H. Seiberle, and A. Shuster, *Nature*, **381**, 212 (1996).
16. M. Obi, S. Morino, and K. Ichimura, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 643 (1998).
17. S. Yamaki, M. Nakagawa, and K. Ichimura, *Macromol. Chem.*

- Phys.*, **202**, 354 (2001).
18. T. A. Chen, A. K. Y. Jen, and Y. Cai, *Macromolecules*, **29**, 535 (1996).
 19. X. O. Li, Z. Zhong, G. Jin, S. H. Lee, and M. H. Lee, *Macromol. Res.*, **14**, 257 (2006).
 20. M. W. Kim, S. H. Hyun, J. Y. Kong, K. B. Yoon, L. S. Park, and W. S. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 165 (2006).
 21. S. Y. Koo, D. H. Lee, H. J. Choi, and K. Y. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1197 (1996).
 22. K. Ichimura and N. Oohara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 3063 (1987).
 23. O. Mitsunobu, *Synthesis*, 1 (1981).
 24. T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and N. Yamada, *Macromolecules*, **24**, 5001 (1991).
 25. A. Zhang, X. Li, C. G. Nah, K. Hwang, and M. H. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 22 (2003).
 26. W. S. Kim, J. W. Lee, Y. W. Kwak, J. K. Lee, Y. T. Park, and S. D. Yoh, *Polym. J.*, **33**, 643 (2001).
 27. G. Kwak, M. W. Kim, D. H. Park, J. Y. Kong, S. H. Hyun, and W. S. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 5371 (2008).