

희석용액에서 폴리아미산의 분자량과 고분자 전해질 효과

김 모 준·안 태 광·박 정 환·최 순 자[†]

인하대학교 공과대학 화학공학과, 고분자 공학 연구소
(1996년 2월 7일 접수)

Molecular Weight and Polyelectrolyte Effect of Poly(amic acid) in Dilute Solution

Mo-Jun Kim, Tae-Kwang Ahn, Jung Hwan Park, and Soonja Choe[†]

Department of Chemical Engineering, Institute of Polymer Science and Engineering,
Inha University, Yonghyun-Dong # 253, Nam-Ku, Incheon 402-751, Korea

(Received February 7, 1996)

요 약: 디안히드리드인 BTDA (3,3',4,4' -benzophenone tetracarboxylic dianhydride)를 기초로 하여 합성한 다양한 구조의 폴리아미산 희석용액과 염의 첨가에 따른 폴리아미산의 고분자 전해질 거동이 분자량 측정에 미치는 영향을 조사하였다. 이동상 용매로 dimethylacetamide (DMAc)를 이용하여 GPC (gel permeation chromatography) 칼럼에 통과되는 용출시간의 차이로 분자량을 측정하였으며, 이동상 용매에 각각 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 M의 염 (LiBr)을 첨가함으로써 이동상에서의 염의 농도가 분자량에 미치는 영향을 살펴보았다. 다양한 폴리아미산 희석용액으로부터 고분자 전해질 효과에 의한 과도한 분자량의 측정이 입증되었으며, 0.02~0.05 M의 염이 첨가되었을 때 실제 분자량에 가까운, 20000~30000 정도의 중량평균 분자량을 얻었다. 또한 제조한 폴리아미산 분말의 이미드화 여부는 FT-IR 분광법 (Fourier transform infrared spectroscopy)을 이용하여 관찰하였으며, 충분히 열 경화시켜 시차열분석법 (differential scanning calorimetry)으로 유리전이 온도를 측정하여 합성이 제대로 이루어졌는지 확인하였다.

ABSTRACT: The polyelectrolyte effect in dilute solution on the molecular weight of poly(amic acid) based on BTDA (3,3',4,4' -benzophenone tetracarboxylic dianhydride) with various diamines has been studied by means of GPC. The results from the molecular weight measurements showed that the polyelectrolyte effect is strong in highly diluted solution of the various poly(amic acid)s, while the effect was reduced by the addition of salt. The number and weight average molecular weights of the poly(amic acid) were consistent for the incorporation of 0.02 and 0.05 M of LiBr, however high concentrations of LiBr, which is 0.1 M or 0.2 M, perturbed the molecular weight. Thereby the maximum concentration of the salt to reduce the polyelectrolyte effect is suggested 0.05 M. In addition, FT-IR spectroscopy and DSC were used for verification of the synthesized poly(amic acid) and fully imidized polyimide.

Keywords: polyelectrolyte, poly(amic acid), GPC(SEC) analysis.

서 론

1960년대 미·소간의 항공우주경쟁산업이 치열하던 당시 새로운 신소재로 부각되기 시작한 물질이 방

향족 폴리이미드나 폴리벤즈이미다졸이었다. 폴리이미드는 고내열성, 내약품성, 내습성, 전기 절연성, 그리고 우수한 기계적 강도 등 다양한 성질을 갖고 있다. 그 중에서도 고온 절연체로서의 폴리이미드의 개

받은 전기·전자 산업에 있어서 상당히 중요한 위치를 차지하고 있으며, 최근 그 용도 또한 다양하게 연구되고 있다. 따라서 구조가 각기 다른 디안히드ريد(dianhydride)와 디아민(diamine)으로부터 합성되는 다양한 폴리이미드의 특성 연구는 중요한 의미를 갖게 된다.

폴리이미드를 합성하는 반응 메카니즘은 다양하지만 주로 디안히드ريد와 디아민으로부터의 2단계 공정을 통해 합성되어진다. NMP (*N*-methylpyrrolidone)나 DMAc 등의 아민기를 갖는 극성 비양자성 아미드용매를 이용하여 1단계에서 폴리아믹산을 합성하고, 2단계에서는 1단계에서 만들어진 폴리아믹산을 열경화시키면 물이 빠지면서 이미드 고리를 형성하게 된다. 이때, 열경화시켜 성형된 대부분의 폴리이미드 자체는 유기 용매에 대해 불용성이나 난용성을 나타내므로 그 특성을 결정하는 중요한 인자인 분자량, 분자량 분포도의 측정이 어렵다. 따라서 유기 용매에 잘 용해되는 폴리이미드의 전 단계인 폴리아믹산을 통한 분자량 측정이 주로 행하여지고 있다. 그러나 GPC, LS (light scattering), viscometer 등으로 분자량을 측정하고자 할 때 강한 고분자-용매 상호작용, 정전기적 상호작용, 용액상에서의 부분적인 이미드화의 가능성, GPC 고정상의 표면에 폴리아믹산의 흡착 등으로 인한 분자량 측정의 비정확성이 문제가 되기도 한다. 그 가운데서 정전기적 상호 작용인 고분자 전해질 효과 (polyelectrolyte effect)는 아미드 (amide) 용매속에 존재하는 소량의 염기성 불순물 (예를 들면 *N*-methylpyrrolidone 속에 존재하는 소량의 methylamine 혹은 triethylamine, 또는 *N,N*-dimethylacetamide 속의 amine기)이 폴리아믹산 사슬에 존재하는 카르복실기 그룹의 양성자(H 원자)를 끌어당김으로써 부분적으로 고분자 사슬에 전하를 띠게 되고 결과적으로 분자의 hydrodynamic volume을 증가시켜 거대한 분자처럼 측정되는 문제를 야기시킨다. 일반적으로 이러한 염기성 불순물들이 용매보다 더 강한 염기성을 띠므로 용매보다는 그 속의 불순물이 고분자 전해질 효과에 더 큰 영향을 주는 것으로 보고되어¹⁻³ 있으며 이 작용으로 폴리아믹산의 분자량은 수십만~수백만에 이르게 된다.

용매의 불순물에 의해 야기되는 고분자 전해질 현상은 용매를 재증류하는 과정에서 감소 또는 제거될

수 있으며, 이 재증류한 용매에 소량의 물을 첨가해도 고분자 전해질 현상은 관찰되지 않고 다만 고유점도의 감소만 관찰된다.¹ 실제 고분자의 특성을 방해하는 고분자 전해질 효과를 줄이기 위한 여러 가지 방법이 보고되었는데, 대표적으로 분자량을 측정하는 용매 이동상에 전해질인 염 (예를 들면 LiBr)을 첨가하는 방법이 있다.¹⁻⁹ 그러나 이 방법을 사용할 때 과다한 용량의 염이 첨가되면 폴리아믹산의 침전현상이 일어나 측정하는 시료의 분자량이 감소되는 현상을 볼 수 있다고 보고되어 있다.⁴ 이 방법외에도 폴리아믹산의 석출을 방지하기 위하여 소량의 산을 첨가한 이동상 용매,⁴⁻⁶ 즉 DMAc 혹은 DMF에 0.03 M LiBr, 0.03 M H₃PO₄, 그리고 1% tetrahydrofuran (THF)를 혼합한 Nefedov 용매를^{3,4,10} 사용한 경우가 있다. 또한 용매를 P₂O₅와 감압하에서 재증류시킨 후 분석에 이용하는 방법이^{7,11,12} 제안되었으나 매일 분석에 필요한 충분한 양의 용매를 증류하는 것이 공정상 큰 불편을 초래하므로 잘 이용되지 않는다. 지금까지의 Cotts 혹은 Walker나 그 공동연구자들의 연구결과는 PMDA (pyromellitic dianhydride)와 4,4'-ODA (4,4'-oxydianiline)를 이용하여 합성된 폴리아믹산 시스템을 다각적 테크닉 (GPC, light scattering, viscometer)을 이용하여 고정된 농도의 염을 첨가하면 고분자 전해질 효과의 감소를 가져온다는 결과를 발표하였다.^{1-4,13,14} 그러나, 다양한 구조의 폴리아믹산에 염의 농도를 변화시켰을 때 그 피이크의 이동이나 분자량의 변화를 조사한 보고는 없었기에 화학구조가 다른 일반적인 폴리이미드에의 적용여부와 최적의 염의 농도가 관심의 대상이 되었고, 이동상 용매로 DMAc를 사용한 경우가 드물기 때문에 후에 실험에 정인 점도 측정을 통한 자료가 추가된다면 Mark-Houwink 상수인 *k*, *a* 값을 구할 수 있어 좋은 실험적 자료가 될 수 있을 것으로 예상된다.

이로써 본 연구에서는 구조가 다양한 PAA [poly(amic acid)] 희석용액에 있어서 분자량 측정에 미치는 고분자 전해질 효과를 관찰하고, PAA의 분자량과 체류시간을 비교하여 실제 분자량과 그 때의 염의 최적 농도를 결정하였으며, PAA의 화학구조와 측정되는 실제 분자량과의 관계를 살펴보았다. 본 실험에서는 디안히드ريد로는 BTDA를 사용하고, 서로 다른 5가지의 디아민으로 합성한 5종류의 폴리아

믹산을 이용하여 화학구조식이 다른 폴리아미산에 염을 첨가하기 전과 후의 분자량을 측정하므로써 고분자 전해질 효과의 경향성을 살폈다.

실 험

단량체. 디안히드ريد (dianhydride)를 BTDA (3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride)로 고정하였고, 이에 구조가 서로 다른 5개의 디아민 (diamine)으로 3,3'-DDSO₂ (3,3'-diaminodiphenyl sulfone), 4,4'-DDSO₂ (4,4'-diaminodiphenyl sulfone), 4,4'-MDA (4,4'-methylenedianiline), 4,4'-ODA (4,4'-oxydianiline), 2,4-TDA (2,4-toluene diamine)를 건조시킨 후 일반적인 합성법으로^{13,15,16} 중합하였는데, 사용된 단량체의 구조식은 Fig. 1에 나타내었다. 이들 단량체는 모두 Kriskev. Co., Kansas City로부터 구입한 것을 불순물을 제거하기 위하여 각 단량체를 이들의 용융온도 이상까지 가열한 후 재결정된 시료를 그대로 합성에 사용하였다. 용매로는 Junsei사의 DMAc (dimethylacetamide)를 구입한 그대로 사용하였다. 실제로 P₂O₅를 사용하지 않고 단순히 감압증류만 하여 실험에 사용한 결과 증류과정 없이 그대로 사용하였을 때와 똑같은 용출시간을 보여 감압하에서 P₂O₅를 이용한 재증류는 공정상의 상당한 불편만을 가져오기 때문에 이 실험에서는 구입한 용매를 그대로 사용하였다.

PAA 합성 및 분말제조. 각각 15 wt%로, 1:1의 등물비를 24시간 동안 교반시킨 후, 미 반응 잔류물을 제거하기 위하여 증류수에 침전시킨 다음, 여과시켜 얻은 PAA 분말을 장시간 건조시 PAA의 부분적인 이미드화가 진행되는 것을 피하기 위하여 80 °C 오븐에서 3시간 동안만 건조시켰다. 건조시킨 각각의 PAA 분말을 0.1 wt%로 다시 DMAc에 회석시킨 후 100 μL를 채취하여 GPC (gel permeation chromatography)로 분자량을 측정하였다. PAA분말을 제조 보관하여 매 분석 때마다 똑같은 시료를 사용하여 분자량을 측정함으로써, 합성된 용액을 그대로 분자량 측정에 사용할 경우 분자량 측정시 매번 합성을 다시 해야하는 번거로움 뿐만 아니라 비록 같은 실험 조건으로 합성을 해도 단량체의 질량을 측정할 때나 그 날의 주변 환경 (예로 습기가 많은 날), 또는 제

monomer	structure
3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA)	
3,3'-diaminodiphenyl sulfone (3,3'-DDSO ₂)	
4,4'-diaminodiphenyl sulfone (4,4'-DDSO ₂)	
4,4'-methylene dianiline (4,4'-MDA)	
4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA)	
2,4-toluene diamine (2,4-TDA)	

Figure 1. Chemical structure of monomers used in this study.

조한 용액의 장시간 보관에 의한 용액의 변형 (degradation)으로 인한 오차를 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 건조시 이미드화가 진행될 수 있으므로 FT-IR 분광법 (Fourier transform infrared spectroscopy)을 이용하여 1780 cm⁻¹와 720 cm⁻¹에서의 이미드 특성 피이크의 여부로 확인하였다.¹⁷

DSC 및 FT-IR 분석. 유리전이온도는 Perkin-Elmer 사의 DSC-7 (differential scanning calorimetry)를 이용하여 승온속도 20 °C/min으로 50~300 °C까지 1차 주사하고 2차 주사부터는 350 °C까지 승온시켜 피이크의 이동이 없을 때까지 반복하였다. 이미드화의 여부를 관찰하기 위한 특성 피이크의 분석은 Bruker사의 FT-IR 분광기 (model IFS-48)를 사용하였다.

GPC 분석. GPC는 Waters사의 510 HPLC 펌프와 410 differential refractometer를 연결하여 사용하였으며 압력은 2000 psi, 유속은 1 mL/min, 칼럼과

검출기 온도는 모두 35 °C로 고정하였다. 이동상 용매로는 순수한 DMAc를 사용한 후 DMAc에 염의 농도를 달리하여 혼합한 0.02 M LiBr/DMAc, 0.05 M LiBr/DMAc, 0.1 M LiBr/DMAc, 및 0.2 M LiBr/DMAc를 이용하였다. 염이 첨가되었을 때는 저분자량 부근에서도 피크가 나타나기 때문에 저분자량 물질에 대한 칼럼의 분리능을 향상시키기 위해서 순수 DMAc 이동상 용매를 사용했을 때보다 100 Å의 칼럼을 하나 더 연결하여 10⁴, 10³ Å ultrastyrigel과 500, 100 Å μstyrigel 4개의 칼럼을 직렬로 연결하여 사용하였고, 염이 첨가되지 않은 순수 DMAc의 경우는 고분자 전해질 효과에 의해 용출시간이 상당히 빠르기 때문에 10⁴, 10³, 500 Å의 3개 칼럼만을 연결하여 분석하였다. 검정곡선 (calibration curve)은 정밀 표준 검정법 (narrow standard calibration)으로 GPC 분석에서 가장 보편적인 고분자 표준물질인 폴리스티렌 시료 10개를 이용하여 작성하였으며, 그 분자량 범위는 가장 큰 2160000에서 가장 작은 2698까지이다. 또한 첨가된 염의 농도의 영향을 고려하여 이동상 용매의 농도가 바뀔 때마다 검정곡선을 다시 작성하였고, 그 값은 오차를 줄이기 위하여 10개의 표준 시료에 대하여 각각 3회씩 실시한 평균을 사용하였다. 폴리아미드의 분자량은 이 검정곡선을 기초로 한 상대적 분자량이다.

결과 및 고찰

DSC 분석. 합성한 폴리아미드 분말을 300 °C에서 충분히 열경화시켜 폴리이미드로 전환시킨 후 분석한 유리전이온도를 Fig. 2에 도시하였다. 시스템 BTDA + 3,3'-DDSO₂, BTDA + 4,4'-DDSO₂, BTDA + 4,4'-MDA, BTDA + 4,4'-ODA와 BTDA + 2,4-TDA의 유리전이온도는 각각 265, 318, 276, 270, 308 °C로 나타났는데, 이는 폴리이미드 합성을 연구한 보고와 실험오차 범위에서 잘 일치되는 값을 나타냈다.¹⁷

고분자 전해질 효과. Fig. 3은 디안히드리드와 디아민이 결합하여 폴리아미드가 형성되고 이를 열이미드화시켜 수분과 용매를 증발시키면 폴리이미드가 되는 과정을 나타내는 반응메카니즘을 도시하였으며, 서론에서 언급한 것과 같이 본 연구에 사용된 폴리이미드의 전단계 상태인 폴리아미드 용액을 구성하고

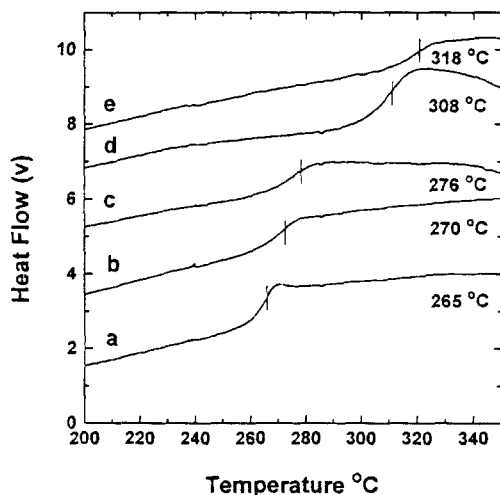


Figure 2. The glass transition temperatures of polyimides; a. BTDA + 3,3'-DDSO₂, b. BTDA + 4,4'-ODA, c. BTDA + 4,4'-MDA, d. BTDA + 2,4-TDA, e. BTDA + 4,4'-DDSO₂.

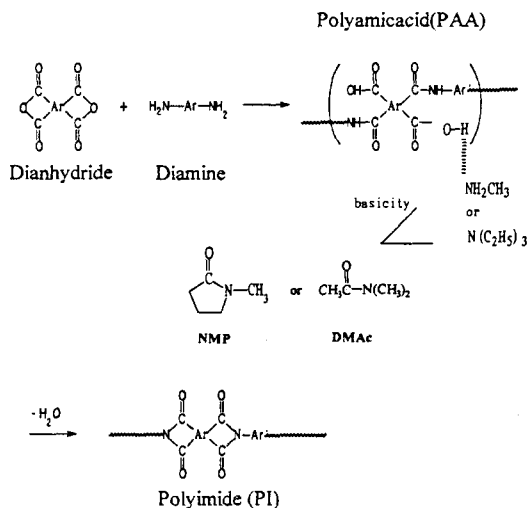


Figure 3. Reaction mechanism of polyimide and the effect of polyelectrolytes.

있는 아미드 용매 (NMP 혹은 DMAc)속에 소량 존재하는 메틸아민이나 삼에틸아민과 같은 강한 염기성 불순물들이 고분자 사슬에 전하를 띠게 작용하여 전하로 연결된 고분자가 거대한 분자량을 갖는 것과 같은 거동을 보임으로써 고분자 전해질 역할이 되는 과정을 나타내었다.

Table 1. Observed Peak Molecular Weights Polyelectrolyte Effect

system	BTDA+ 3,3'-DDSO ₂	BTDA+ 4,4'-DDSO ₂	BTDA+ 4,4'-MDA	BTDA+ 4,4'-ODA	BTDA+ 2,4-TDA
정점분자량 M_p	993500	330200	225800	654200	289800

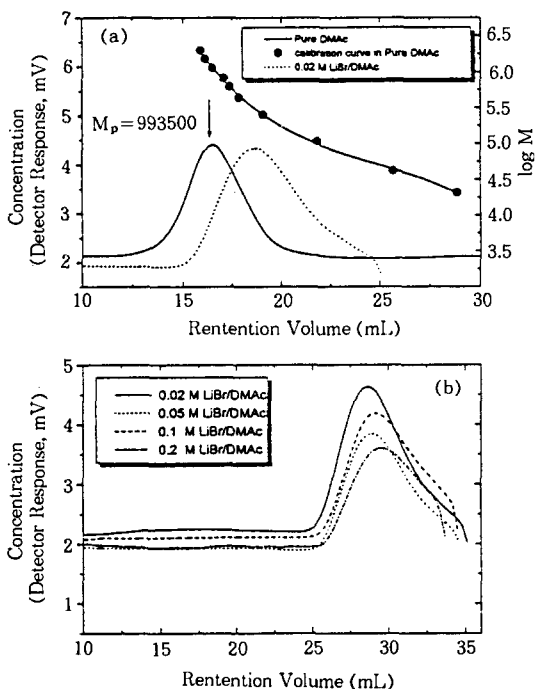


Figure 4. (a) GPC analyzing data of BTDA+3,3'-DDSO₂ and (b) GPC analyzing data of BTDA+3,3'-DDSO₂ in each mobile phase.

순수 DMAc를 이동상 용매로 사용하였을 경우에는 검정 곡선을 벗어날 정도의 수십만~수백만에 해당하는 빠른 용출시간을 나타냈고, 따라서 수평균 분자량이나 중량평균 분자량은 그 계산의 범주를 벗어나 정점 (peak) 분자량만을 Table 1에 나타내었는데 모두 220000에서 990000까지 광범위한 분자량이 측정되었다. 이들의 값은 문헌이나 분자구조상 예측했던 폴리이미드의 분자량보다 훨씬 큰 값을 알 수 있다.

염이 첨가되기 전과 후에서 칼럼의 수로 인한 용출 시간에 차이가 있어 하나의 도면에 함께 나타내기는

어렵지만 1개 칼럼의 용출부피를 보정하여 측정된 피이크를 Fig. 4(a)에 비교 도시하였는데, 이때 실선과 점선이 각각 순수 DMAc와 염이 첨가된 이동상에서 측정된 BTDA+3,3'-DDSO₂의 GPC 피이크이다. 이 그림에서는 염이 첨가되지 않은 경우에 비해 염이 첨가되었을 때의 피이크의 용출부피가 커지고 너비가 넓어져 고분자 전해질 효과의 감소에 따른 피이크의 이동경향을 쉽게 파악할 수 있다. 이러한 결과는 NMP를 용매로 사용하여 PMDA/ODA 디에틸 에스터 (diethyl ester)에 염이 첨가되지 않은 경우와 0.01 M의 염 LiBr을 첨가하였을 때의 피이크의 이동을 살핀 Kim과 Cotts의 보고와³ 일치하였는데, 이와 같은 현상은 아래와 같이 해석될 수 있다: 희석용액에서 고분자의 각 분자는 서로 인접해 있는 분자와의 거리를 증가시키므로써 반발력을 극소화할 수 있는 자유도가 있어 정전기력으로 규칙적 분포를 갖게 될 수 있다. 그러나 LiBr 같은 염의 첨가로 반발력을 막는 이온을 제공하므로써 분자들은 정전기력이 없는 상태에 있는 거동을 보이게 된다. 그러므로 용매의 불순물과 고분자 카르복실기간의 정전기적 상호 작용이 염의 첨가로 소멸되고 있다는 증거이다.

BTDA+3,3'-DDSO₂ 시스템에 대해 염의 농도를 달리한 이동상 용매 0.02 M LiBr/DMAc, 0.05 M LiBr/DMAc, 0.1 M LiBr/DMAc, 0.2 M LiBr/DMAc에서의 각각의 GPC 분석 피이크를 Fig. 4(b)에 함께 나타내었다. (a)와 비교할 때 PAA 피이크가 4개의 이동상 용매 모두에 대해 검정곡선의 범주내에 존재하였으며, 0.02~0.05 M LiBr/DMAc에서 보다 0.1~0.2 M LiBr/DMAc에서 피이크의 정점이 오른쪽으로 약간 이동하면서 피이크의 폭이 넓어지는 경향을 보이고 있지만 거의 비슷한 시간대에서 초기 용출이 일어나고 있다. BTDA+4,4'-DDSO₂와 BTDA+4,4'-ODA 시스템에 대해서도 Fig. 5(a)와 (b)에 각각 도시하였다. BTDA+4,4'-DDSO₂ 시스템의 경우 Fig. 4(a)에서와 마찬가지로 순수용매보다 염이 첨가된 이동상에서 피이크의 이동이 관찰되었으며 0.02~0.1 M의 농도에서는 피이크의 형태나 용출시간이 비슷하였고, 0.2 M에서 피이크의 형태와 용출시간의 변화를 보였다. 이것은 과다한 염의 첨가로 야기되는 고분자 전해질의 침전⁴

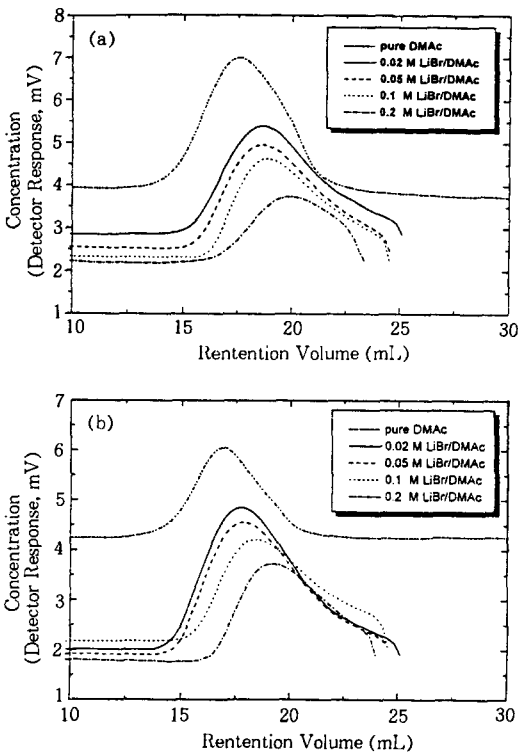


Figure 5. (a) GPC analyzing data of BTDA+4,4'-DDSO₂ in each mobile phase and (b) GPC analyzing data of BTDA+4,4'-ODA in each mobile phase.

의한 것이라 추측된다. Fig. 5(b)에서도 Fig. 5(a)와 유사한 결과를 보였는데 염의 농도가 0.1 M 이상에서 피크의 이동폭이 큰 경향을 보였고, 그림에 나타난 종좌표의 값은 비교를 위해서 편의상 상하로 이동시켰다. 따라서 순수한 DMAc를 이동상 용매로 사용하였을 때보다 소량의 염을 첨가함에 따라 용출 시간이 크게 늦어지는 것은 폴리아미산 희석 용액에서 용매의 불순물에 의해 작용하였던 고분자 전해질 효과가 염에 의해 저하되고 있음을 설명해 주고 있는 실험결과이다.

폴리아미산 화학구조에 따른 분자량. BTDA + 3,3'-DDSO₂의 경우는 염의 농도가 0.02~0.1 M LiBr/DMAc에서 수평균 분자량과 무게평균 분자량이 각각 14500과 20700 이었으며, 0.2 M의 염 용액에서는 약 3000~4000 정도의 분자량이 상승하는

결과를 얻었다. BTDA+4,4'-DDSO₂는 같은 염의 농도 범위에서 각각 수평균과 무게평균 분자량이 각각 15000~16000과 21000~22000으로 BTDA+3,3'-DDSO₂ 시스템과 비슷한 결과를 보였다. BTDA+4,4'-MDA 시스템에서는 수평균 분자량과 무게평균 분자량이 염의 농도 0.02~0.05 M 범위에서 각각 16000과 24000 정도인 반면에 염의 농도가 0.1~0.2 M 범위에서는 분자량의 값이 떨어지는 결과를 얻었다. BTDA+4,4'-ODA의 경우도 같은 염의 농도에서 일관성 있는 분자량을 얻었는데 수평균과 무게평균 분자량이 각각 17000~18000과 27000~28000인 반면 높은 염의 농도(0.1 M 이상)에서는 오히려 분자량이 감소하는 현상을 보였다. 앞에서 열거한 네 시스템에 비하여 BTDA+2,4-TDA 계에서는 현저하게 적은 분자량이 측정되었는데 염의 농도 0.02~0.05 M 범위에서 수평균과 무게평균 분자량 값이 각각 11000~12000과 15000~16000로 일관성 있는 분자량을 얻었으나 높은 염의 농도에서의 분자량은 분산된 결과를 보였다. 또한 합성된 5가지 폴리아미산의 분자량 측정결과에서 나타나는 분산도(polydispersity)는 1.3~2.0으로 비교적 좁은 범위를 나타냈다. 용매 NMP를 사용하여 PMDA/ODA system을 연구한 Walker에 의하면 과량의 염(0.1 M 이상)이 첨가되면 고분자의 침전이 일어나 분자량의 저하를 가져온다고 보고되었는데,⁴ 본 연구실에서 채택한 5개의 시스템중 앞의 2개는 0.1~0.2 M 염의 농도에서 오히려 분자량의 증가를 가져왔으나, 후반 3개의 시스템에서는 분자량의 감소현상을 관찰하였다. 특히 BTDA+3,3'-DDSO₂와 BTDA+4,4'-DDSO₂의 경우 Walker의 시스템에서 분자량의 저하를 가져왔던 염의 농도와 같은 0.1 M의 염의 첨가에서도 0.02~0.05 M의 염이 첨가된 경우와 같은 분자량을 측정할 수 있었던 것은 폴리아미산 분말이 DMAc에 대해 용해도가 좋기 때문인 것으로 생각되며, Walker 시스템의 PMDA/ODA와 NMP의 용해도 차이에서 올 수 있는 결과라 여겨진다. 그러나 0.2 M의 염의 첨가에서는 모든 시스템에 대하여 분자량의 변화가 관찰되므로써 어떤 한계를 벗어난 과도한 염의 농도는 분자량에 영향을 미치고 있다는 사실을 증명해 주고 있다.

Table 2. Molecular Weights in Various Concentration of Salt

system	mobile phase	0.02M	0.05M	0.1M	0.2M
	LiBr/DMAc	LiBr/DMAc	LiBr/DMAc	LiBr/DMAc	LiBr/DMAc
molecular weight					
BTDA + 3,3'-DDSO ₂	\overline{M}_n	14300	14600	14500	17900
	\overline{M}_w	20500	20900	21000	25400
	\overline{M}_p	20400	21500	23000	26100
BTDA + 4,4'-DDSO ₂	\overline{M}_n	14000	15700	15300	19200
	\overline{M}_w	21000	22000	21000	22300
	\overline{M}_p	20600	23800	24000	23300
BTDA + 4,4'-MDA	\overline{M}_n	16000	16200	13800	14900
	\overline{M}_w	24000	24300	18600	20200
	\overline{M}_p	25500	25700	23000	23900
BTDA + 4,4'-ODA	\overline{M}_n	17100	18200	16600	16800
	\overline{M}_w	27000	28100	24200	24800
	\overline{M}_p	27600	30300	28200	28800
BTDA + 2,4-TDA	\overline{M}_n	11800	12200	14100	11000
	\overline{M}_w	15900	16300	18000	14300
	\overline{M}_p	16000	18400	20200	13800

위의 실험 결과로부터 PAA의 희석 용액에서 고분자 전해질 효과로 인하여 순수 용매에서 보였던 수십만~수백만의 분자량이 염의 첨가에 따라 고분자 사슬에 띠고 있던 전하에 염의 해리된 이온들이 작용하여 고분자 사슬의 전하간 반발력을 줄임으로써 분자량이 수만으로 떨어짐을 보이고 있다. 또한 BTDA + 2,4-TDA의 경우 다른 시스템에 비해 전반적으로 적은 분자량이 측정되었지만 5개 모든 시스템에서 그 화학구조에 상관없이 수평균과 무게평균 분자량이 각각 15000~18000과 21000~28000의 비슷한 값을 나타내었다. 즉 폴리이미드의 합성은 디아민의 이온화에너지 값과 다안히드리드의 전자 친화도 사이의 결합력에 의해 화학구조식-특성 관계가 이루어지지만, BTDA의 일정한 전자친화도 값과 반응하는 5가지 다른 디아민의 다른 이온화에너지 값에도 불구하고 이들의 분자량은 폴리아미산의 화학구조와 별 관계가 없음이 관찰되었다. 이상의 실험 결과로부터 분자량의 수치가 일정하고 그 정점의 이동이 거의 없는 지점, 즉 고분자 전해질 효과를 줄이기 위한 최적의 염의 농도는 0.02~0.05 M LiBr이라고 판단된다. 또한 PAA의 분자량에 대한 염의 농도의 영향도 측정 범위내에서는 무시될 수 있음이 관찰되

었다. 본 실험과 유사한 Cotts의 연구보고에서도 용매 NMP를 이용하여 합성한 폴리아미산과 에스터 고분자에 0.01 M LiBr을 첨가하여 GPC와 광산란법으로 증량평균 분자량을 측정한 결과 20000~31000 정도로 비슷한 수치를 보였고, McGrath의 점도측정을 통한 GPC 분석결과 BTDA/DDSO₂ 폴리이미드의 수평균 분자량이 10000~15000으로 보고되었다.⁷

Cotts와 그 공동연구자들의 경우는 주로 PMDA/ODA 시스템을 이용하여 희석용액에서 나타나는 고분자 전해질 효과를 다각적인 분석기술 (GPC, LS, viscometer)을 통해 그 이상적 거동을 해석하고, 단지 고정된 농도 (0.01 or 0.05 M LiBr/NMP (or DMAc))의 염의 첨가로 유기 용매속에 희석된 고분자의 정전기적 상호작용의 감소를 통해 각각의 분석기술에서 얻은 분자량 결과들을 비교하였다. 그러나 본 실험에서는 서로 다른 구조를 가진 5가지의 폴리아미산을 합성한 후, 염의 농도를 변화시켜 가면서 각각의 다른 이동상 용매에서 분자량의 변화를 관찰하므로써 희석용액에서 나타나는 이상적 거동의 관찰과 동시에 그런 고분자의 전해질 효과를 최소로 하는 최적의 염의 농도를 구할 수 있었으며, 비록 상대적 분자량이라는 하지만 폴리아미산의 구조나 염의 농도가 분자량에 미치는 영향을 관찰할 수 있었다.

이상의 실험 결과로부터 이미드 희석용액속의 강한 염기성 불순물에 의해 야기되는 고분자 전해질 효과는 최소한의 염의 농도로 쉽게 막을 수 있으며, 칼럼 충전체에 띠고 있는 전하를 중성화시켜 이온배제효과를 약화시킬 수 있다.⁷ 그러나 이러한 희석용액에서의 이상적 거동이 단지 용매속에 존재하는 불순물만의 영향이라고는 단언할 수 없으며 고분자와 용매간 혹은 고정상과의 상호작용, 수분에 의한 영향 등 여러 가지 복합적 요인도 작용할 수 있지 않나 추측한다. 또한 첨가제가 들어간 이미드 용매의 초기순도는 GPC를 통한 분자량 분석에 큰 문제가 되지 못하며, 단순한 감압증류에 의해서는 GPC의 분리능을 향상시키지 못하였다.

결론

BTDA와 5가지 디아민을 이용하여 합성한 폴리아미산의 희석용액에서 용매에 들어있는 아민기에 의해

야기되는 고분자 전해질 효과에 대해서 연구했다. 아미드 용매를 사용했을 때 나타나는 특이한 고분자 전해질 거동은 그 화학구조에 관계없이 측정된 폴리아미산 모두에서 관찰할 수 있었으며, 단순히 적정농도 0.02~0.05 M의 염을 첨가함으로써 고분자 전해질 효과의 감소로 실제 분자량에 가까운 값(20000~30000)을 얻었다. 또한 과량의 염(일반적으로 0.1~0.2 M)이 첨가되었을 때는 용해도의 감소로 고분자의 침전현상으로 인한 분자량 감소가 일어났다. 그러나 시스템의 정확한 분자량 측정을 위해서는 GPC에 의한 분자량 측정을 뒷받침할 광산란법을 통한 절대분자량의 측정 혹은 희석용액의 점도 변화 등 좀 더 부가적인 자료가 요구된다.

감사의 글: 본 연구는 1995년 서울대 기초전력공학공동연구소의 연구비로 수행되었음에 감사드립니다. 또한 일부 연구가 1995년 인하대학교 교내 연구비로 지원되었음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. M. Cotts, in "Polyimides", ed. by K. L. Mittal, p. 223, Plenum Press, New York, 1984.
2. P. M. Cotts, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 923 (1986).
3. S. H. Kim and P. M. Cotts, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **29**, 109 (1991).
4. C. C. Walker, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1649 (1988).
5. C. C. Walker, in *Proceedings of 2nd Polyimides*

- (*SPE*), ed. by K. L. Mittal, Ellenville, New York, 1985.
6. M. Konas, T. M. Moy, M. E. Rogers, A. R. Shultz, T. C. Ward, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **33**, 1441 (1995).
7. M. Konas, T. M. Moy, M. E. Rogers, A. R. Shultz, T. C. Ward, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **33**, 1429 (1995).
8. Z. Alexandrowicz, *J. Polym. Sci.*, **40**, 91 (1959).
9. P. M. Cotts, Presented at the First Technical Conference on Polyimides, Ellenville, New York, November 10~12, 1982.
10. P. P. Nefedov, *Polym. Sci. USSR*, **23**(1), 1055 (1981).
11. P. M. Cotts, W. Volksen, and S. Ferline, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **30**, 373 (1992).
12. S. Kim, P. M. Cotts, and W. Volksen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **30**, 177 (1992).
13. M. L. Wallach, *J. Polym. Sci. A-2*, **7**, 1995 (1969).
14. M. L. Wallach, *J. Polym. Sci. A-2*, **5**, 653 (1967).
15. R. J. W. Reynolds and J. D. Seddon, *J. Polym. Sci. C*, **23**, 45 (1968).
16. G. M. Bower and L. W. Frost, *J. Polym. Sci. A*, **1**, 3135 (1963).
17. F. W. Harris and T. Takekoshi, in "Polyimides", eds. by D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, chapter 1 & 2, 1990.
18. T. M. Moy, C. D. DePorter, and J. E. McGrath, *Polymer*, **34**, 819 (1993).
19. C. A. Arnold, "Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization", p. 69, Ellenville, New York, November 2-4, 1988.