



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월13일
 (11) 등록번호 10-1092600
 (24) 등록일자 2011년12월05일

(51) Int. Cl.
C07D 403/08 (2006.01) *C07D 403/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0041801
 (22) 출원일자 2009년05월13일
 심사청구일자 2009년05월13일
 (65) 공개번호 10-2010-0122746
 (43) 공개일자 2010년11월23일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060016261 A
 KR1020020075720 A
 KR100889910 B1

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전 유성구 장동 100번지
 (72) 발명자
정현민
 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 104동 603호
김용석
 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 203동 1304호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영우, 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 신창훈

(54) 고리형 이미드 화합물 및 이를 이용한 나노기공을 갖는 고분자 겔의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고리형 이미드 화합물 및 이를 이용한 나노기공을 갖는 고분자 겔의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고리형 이미드 화합물과, 이 화합물로 교차결합이 가능하도록 하는 기능기를 갖도록 한 나노기공 고분자 겔 가교용 고리형 이미드 화합물을 합성하고, 상기 고리형 이미드 화합물을 이용하여 기능기에 따라 가교시켜 나노기공을 포함하는 고분자 겔을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 나노기공 고분자 겔의 제조방법에서는 고리형 이미드 화합물의 고리크기에 따라 수 나노미터 이하의 크기에서 수 Å 크기 내에서 분포를 조절하여 나노기공을 형성한 겔을 제조할 수 있다.

(72) 발명자
원종찬
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 129동 801호

송민경
대전광역시 서구 가장동 43-4

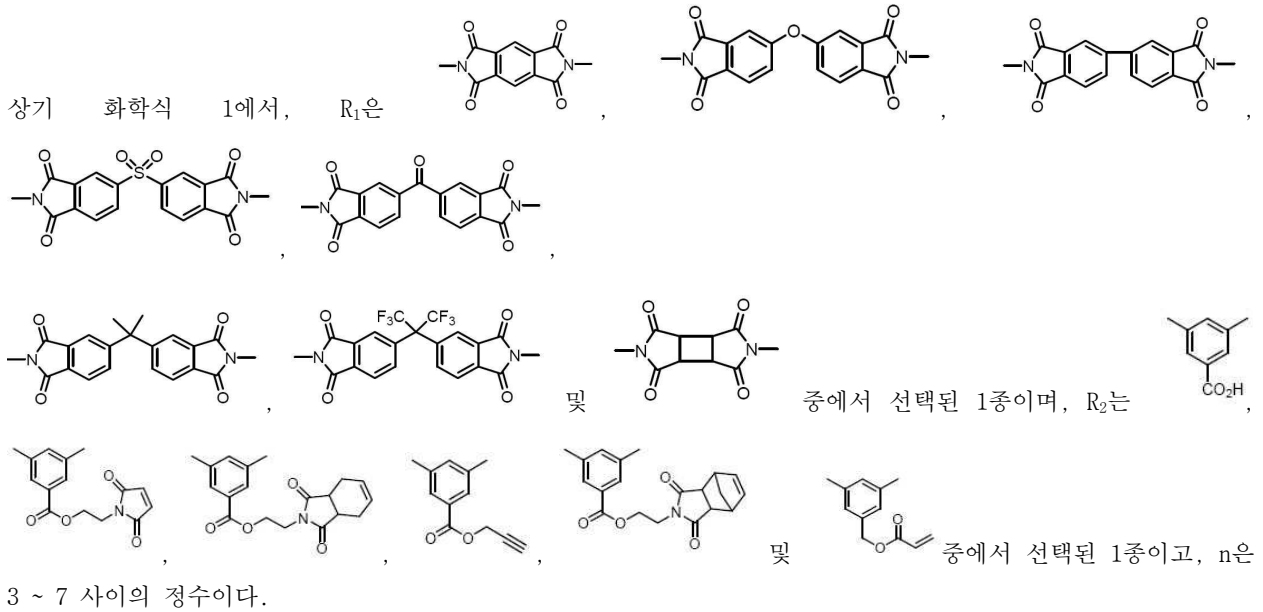
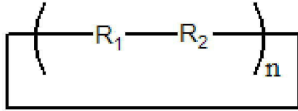
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 M20070-100102
부처명 지식경제부
연구관리전문기관
연구사업명 부품소재기술개발사업
연구과제명 배향성 내열 고분자 설계 및 고효율 축합 중합기술 개발
기여율
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2008년 06월 01일 ~ 2009년 05월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 고리형 이미드 화합물;

[화학식 1]



청구항 2

삭제

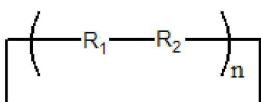
청구항 3

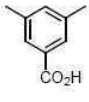
삭제

청구항 4

하기 화학식 1로 표시되는 고리형 이미드 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 화합물은 카르복시기를 에시드 클로라이드로 바꾼 후에 디알콜 화합물 또는 디아민 화합물과의 축합반응시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 나노기공을 갖는 고분자 겔의 제조방법 :

[화학식 1]

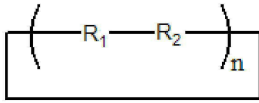


상기 화학식 1에서, R₁은 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같고, R₂는  이다.

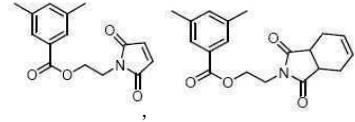
청구항 5

하기 화학식 1로 표시되는 고리형 이미드 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 화합물을 자외선 조사에 의한 이중 결합 간의 첨가반응에 의해 제조하는 것을 특징으로 하는 나노기공을 갖는 고분자 겔의 제조방법 :

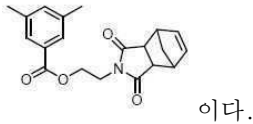
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁은 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같고, R₂는



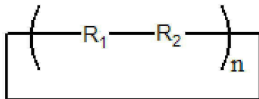
, 또는



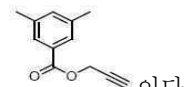
청구항 6

하기 화학식 1로 표시되는 고리형 이미드 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 화합물을 디아지도(diazido) 화합물을 링커로 축합반응시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 나노기공을 갖는 고분자 겔의 제조방법 :

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁은 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같고, R₂



이다.

청구항 7

청구항 4 내지 6항 중에서 선택된 어느 하나의 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 나노기공을 갖는 것으로 하는 고분자 겔.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 나노기공이 10 ~ 40 Å인 것을 특징으로 하는 고분자 겔.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 고리형 이미드 화합물 및 이를 이용한 나노기공을 갖는 고분자 겔의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 수 나노미터 이하 크기의 기공을 함유하는 소재를 제조하는 기술로서 나노크기 템플레이트를 이용하는 메조포러스 실리카, 메조포러스 카본 제조방법이 알려져 있으며, 금속-유기물 프레임워크(metal-organic framework[MOF]) 형성을 통해 나노 구조를 형성한 경우에는 1~2 나노미터에서 수 Å의 나노 기공을 포함하는 소재를 제조할 수 있음이 알려져 있다. 유기 고분자 물질로서 나노기공을 형성하는 방법은 고분자 필름을 이축 연신하여 기계적 방법으로 나노기공을 형성하는 방법과 저비점의 용액을 포로젠으로 사용하여 고분자 수지를 성형하고 이들 포로젠을 제거함으로써 나노기공을 고분자 수지 성형물에 남기는 방법 등이 알려져 있다.

[0003] 폴리이미드는 전기, 전자 부품을 비롯하여 기타 고내열재 제조분야에서 유용한 슈퍼 엔지니어링 플라스틱이다. 즉, 폴리이미드는 뛰어난 내열성, 기계적 특성, 전기적 특성 등을 나타내므로, 회로판, 동박적층 필름용 기질, 전기 절연 보호 필름, 다중층 회로용 절연 필름, 액정표시소자의 배향막 등을 포함하는 전기 및 전자 부품 분야와, 300 °C 이상의 고내열성을 요구하는 각종 부품에서 목적으로 하는 성능을 충족할 수 있는 고분자 소재 분야 등에서 널리 사용되고 있다. 이들 폴리이미드로 이루어지는 고분자 수지 성형물이 나노기공을 포함하게 되면, 열적 화학적 안정성이 뛰어난 분리막, 여과막, 2차전지용 설퍼레이터로서의 적용과 각종 촉매의 지지체로서 응용이 기대된다. 또한, 저밀도, 저유전 특성 전기전자 소재로서의 활용이 가능하다.

[0004] 일반적으로 나노기공을 함유한 고분자 수지는 가용성 혹은 휘발성 템플레이트를 사용하여 수지 내에 나노 기공을 형성하는데, 이 경우 기공의 크기는 고분자수지와 템플레이트의 상 분리에 의해 기공크기가 결정되어 수십 나노미터 이상부터 마이크로미터 크기에 이르게 되어 수 나노미터 이하의 기공을 균일하게 형성하기는 어려운 방법이며, 특히 기공 형성에 따른 기계적 특성의 저하를 피하기 어렵게 된다. 또한, 고분자 사슬의 가교를 통한 기공의 형성에서는 그 기공의 형태, 크기 및 분포를 조절하기 어려워 나노기공 고분자 수지라고 보기 어렵다.

[0005] 따라서, 고분자 물질로서의 가공성과 성형성을 가지면서 나노기공이 정밀 조절된 내열 내화학 특성을 갖는 고분자 수지의 제조방법이 요구된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

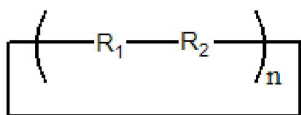
[0006] 이에, 본 발명자들은 나노미터크기의 동공을 포함한 고리형 이미드 화합물을 빌딩블록으로 하고 이들에 기능기를 연결한 화합물을 합성하고, 이를 특정 조건에서 교차결합을 진행하여 나노기공을 함유한 고분자 겔을 제조하는 방법을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0007] 따라서, 본 발명은 교차결합이 가능하도록 기능기를 연결시킨 형태의 고리형 이미드 화합물을 합성하고, 이로부터 교차결합을 실시하여 나노기공을 함유한 고분자 겔을 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

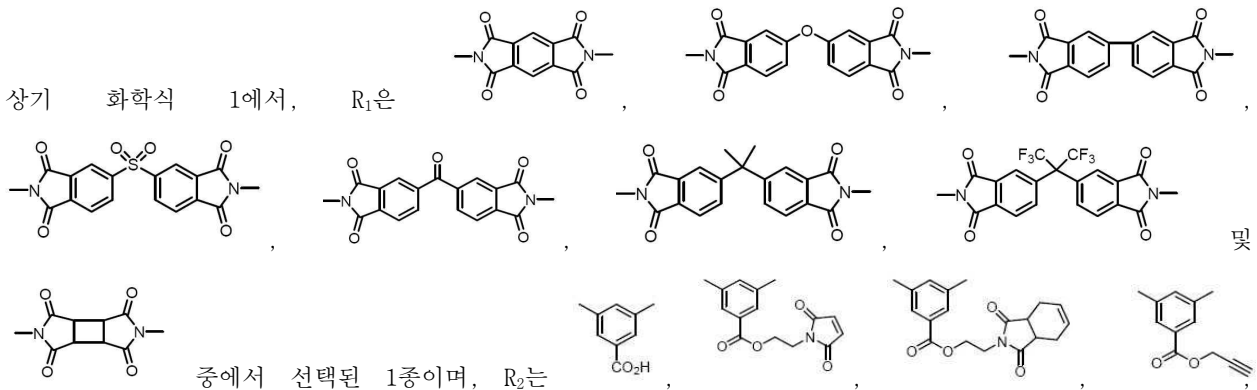
과제 해결수단

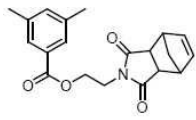
[0008] 본 발명은 나노크기 직경의 이미드 고리를 포함한 화합물로서 하기 화학식 1로 표시되는 고리형 이미드 화합물을 제공하고, 이들 고리형 이미드 화합물을 교차결합시킴으로써, 상기 과제를 해결한다;

화학식 1

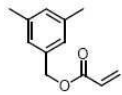


[0009]





및



중에서 선택된 1종이고, n은 3 ~ 7 사이의 정수이다.

효과

[0011] 본 발명에서 제조되는 나노기공을 포함한 고분자 수지는 나노미터 크기의 직경을 갖는 고리형 이미드 화합물을 고분자 수지 제조의 빌딩블록으로 한다. 따라서, 고리형 이미드 화합물을 제조하는 단계에서 수지에 포함되는 나노기공의 크기를 합성을 통해 조절한 형태로 얻게 되어 그 분포와 나노기공의 크기를 정밀 조절할 수 있다. 형성되는 나노기공은 고리형 화합물로부터 유래되므로 그 크기가 수 Å에서 수 나노미터 크기로 일반적인 고분자 성형 가공에서 얻기 어려운 크기이다. 고분자 수지를 이루는 기본 물질은 폴리아미드에 해당되는 고분자 수지로서 그 열적, 화학적 안정성이 높아 300 ~ 400 °C의 사용온도 및 강산 조건의 환경에도 적용 가능하여 고온 조건의 기체 분리막 및 고온 및 산성 반응에서의 촉매 지지체, 여과막에 적용이 가능하다. 빌딩블록으로 적용된 고리형 화합물은 용액 공정 조건에서 교차결합 이외에 자외선 조사에 의한 교차결합을 유발하므로 나노기공을 포함한 고분자 박막 제조에도 적용이 가능한 방법이다. 이상의 고리형 이미드 화합물과 이들로부터 생성되는 나노기공 고분자 겔은 대면적 박막 제조 및 각종 성형구조로 형성이 가능하므로, 기존의 포로젠이나 기계적 방법에 의한 나노기공 고분자 성형의 한계가 없으며, 메탈-유기 프레임워크(MOF)의 제한된 구조형성의 한계가 없는 방법이라 할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0013] 본 발명이 특징으로 하는 상기 화학식 1로 표시되는 고리형 이미드 화합물은 고리형 이미드 화합물의 전구물질인 고리형 아미산 화합물을 저농도 조건과 단량체 한 성분의 제한적이고 느린 투입을 통해 주생성물로 생성한 후 이를 화학적 이미드화 방법을 통해 고리형 이미드 화합물로 제조한다. 반응에서 생성되는 고리형 이미드 화합물은 MALDI-TOF 질량분석법을 통해 확인하면 3 ~ 7 개의 단량체쌍(디아민-산이무수물)으로 구성된 올리고머임을 확인할 수 있으며, 컬럼 크로마토그래피를 통해 고리 크기별로 분리가 가능하다.

[0014] 본 발명에 따른 고리형 이미드 화합물의 제조방법에서 이들의 전구물질인 고리형 아미산 화합물은 일반적인 폴리아미드 제조에서 사용되는 폴리아미산의 제조를 위한 단량체의 조성으로 제조될 수 있다. 즉, 지방족 또는 방향족 테트라카르복시산 이무수물과 디아민을 원료물질로 사용하여 제조하되, 디아민 단량체는 다음 단계 반응에서 교차결합을 위한 기능기를 도입하기 위하여 디아미노벤조산, 트리아미노벤젠, 디아미노벤질알코올과 같이 두 아미노기 이외에 기능기를 도입하기 용이한 치환기가 있는 것을 사용한다. 두 성분이 1:1 몰 비율로 하여 반응 용매에 각각의 성분을 서서히 적가하여 -20 ~ 25 °C 온도 범위에서 반응을 진행한다. 반응 공정에서 두 성분은 각각 용매에 희석된 상태로 이송 펌프를 이용하여 반응 용매가 채워진 반응기에 서서히 투입된다. 전체 성분이 투입되는 시간은 2시간 이상으로 하여 반응기 내에 미반응 성분들의 농도가 증가하지 않도록 한다. 반응 효율을 고려하여 2 ~ 8 시간의 적가시간을 갖는 것이 적당하다. 선형 고분자 생성을 최대한 억제하기 위해서, 사용된 용매의 양은 반응 성분이 0.1 M 농도 이하가 되도록 한다. 바람직하기로는 0.005 ~ 0.1 M 범위로 한다. 반응 성분의 농도가 0.1 M 초과하면 선형 고분자의 형성이 나타날 수 있으며, 0.005 M 농도 미만에서는 사용 용매 대비 생성물의 비가 낮아 반응 효율이 필요이상으로 낮아진다. 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 0.05 M 범위의 농도가 적합하다. 반응에 사용되는 테트라카르복시산 이무수물은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 피로멜리틱산 이무수물, 1,2,3,4-벤젠 테트라카르복시산 이무수물, 벤조페논 테트라카르복시산 이무수물, 비스(디카르복시페닐에테르) 이무수물, 비스(디카르복시페닐설폰) 이무수물, 비스(디카르복시페닐설파이드) 이무수물, 비스(디카르복시페닐)헥사플루오르프로판 이무수물, 비페닐 테트라카르복시산 이무수물 및 이들의 불소 치환 유도체 및 알킬치환 유도체 등이 단독 또는 2종 이상의 혼합물 사용할 수 있다. 지방족 탄소골격으로 연결된 산 이무수물은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로, 구체적으로 사이클로부탄 테트라카르복시산 이무수물 단독 또는 2종 이상의 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 상기 디아민으로는 방향족 및 지방족 디아민이 사용될 수 있으며, 구체적으로 디아미노벤조산, 트리아미노벤젠, 디아미노벤질알코올 및 이들의 불소 치환 유도체 및 알킬 치환 유도체 단독 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 산 이무수물과 디아민의 반응은 이들 반응물과 제조된 목적물인 아미산 화합물을 용해시킬 수 있는 용매 하에서 반응을 수행한다. 상기 용매는 당 분야에서 일반적으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸

아세트아미드, *N*-메틸-2-피롤리돈, 크레졸, 피리딘, 디메틸설폭사이드, γ -부티로락톤 등과 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다.

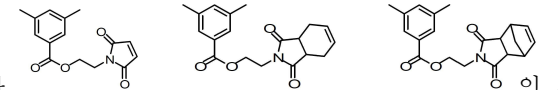
[0015] 고리형 아미드 화합물을 제조한 후 이들로 부터 고리형 이미드 화합물은 트리에틸아민과 아세트산 이무수물을 첨가하고 50 ~ 80 °C에서 12시간 이상 교반하는 방법을 통해 아미드가 이미드 고리로 닫히면서 고리형 이미드 화합물을 형성시킨다.

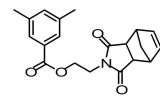
[0016] 고리형 이미드 화합물을 제조한 후, 교차결합을 위한 기능기 도입을 진행한다.


[0017] 고리형 이미드 화합물에 카르복시기에 있는 경우, 옥살릭 클로라이드 혹은 설포닐 클로라이드로 처리하여 애시드 클로라이드를 형성시킨 후, 이중결합 혹은 삼중결합을 포함한 알코올이나 아민을 반응시켜 제조하며, 구체적으로는 5-노보넨-2,3-이미도-*N*-에틸알코올, 사이클로헥센-1,2-이미도-*N*-에틸알코올, 말레이미도에틸알코올, 프로파질알코올, 5-노보넨-2,3-이미도-*N*-에틸아민, 사이클로헥센-1,2-이미도-*N*-에틸아민, 말레이미도에틸아민 및 프로파질아민 중에서 선택된 1종 이상을 각각 반응시켜 얻을 수 있다.


[0018] 고리형 아미드 화합물에 알코올기가 있는 경우, 아크릴로일 클로라이드 유도체와 반응시켜 제조할 수 있으며, 구체적으로는 아크릴로일 클로라이드, 메타아크릴로일 클로라이드 및 신나모일 클로라이드 중에서 선택된 1종 이상과 반응시켜 얻는다.

[0019] 본 발명에서 제조한 교차결합 기능기를 포함한 고리형 이미드 화합물은 자외선 조사에 의한 이중결합간의 첨가 반응, 디알콜 화합물 또는 디아민 화합물과의 축합반응 또는 디아지도 화합물과의 축합반응, 클릭 커플링 조건 등을 통해 교차결합된 고분자 수지 형태로 제조된다.

[0020] 즉, 고리형 이미드 화합물의 치환기(R₂)가  인 경우, 자외선 조사에 의한 이중결합 간의 첨가([2, 2] 첨가)에 의한 방법을 사용하여, 고리형 이미드 화합물을 포함한 용액을 기판 위에 도포하거나 쿼츠 혹은 보로실리케이트 글래스 용기 내에서 자외선을 1 ~ 10 시간 조사한다. 특히,

 인 경우는 메탈착물 촉매 하에서 고리열림 메타세시스(ring opening metathesis) 방법도 적용할 수 있다.

[0021] 고리형 이미드 화합물의 치환기(R₂)가  인 화합물은 카르복시기를 애시드 클로라이드로 바꾸는 1단계 반응 후, 디아민 화합물 혹은 디올(diol) 화합물을 링커로 축합반응시켜 교차결합을 진행한다. 상기 디아민 화합물은 방향족 및 지방족 디아민 화합물이 바람직하며, 상기 디올 화합물은 탄소수 2~10의 알칸디올, 방향족

디올 화합물이 바람직하다. 고리형 이미드 화합물의 치환기(R₂)가  인 경우 디아지도(diazido) 화합물을 링커로 축합반응시켜 교차결합을 진행하며 디아지도부탄, 디아지도프로판 등을 사용할 수 있으며, Cu(I)Br 염을 1 ~ 10 mol% 첨가한 조건으로 상온에서 반응시킨다.

[0022] 고리형 이미드 화합물에 아크릴기와 신나모일기가 치환기로 있는 경우, 자외선 조사를 통해 교차 결합시킨다. 자외선의 파장은 200 ~ 500 nm가 바람직하고, 에너지 밀도는 0.5 ~ 10 J/cm² 이 바람직하고, 벤조페논, 메톡시벤조페논을 광개시제로 하며, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 첨가 조건에서 하에서 자외선을 조사할 수도 있다.

[0023] 각각의 교차결합 형성 조건에서 용액 중 교차결합을 진행한 경우 겔 상의 고분자 수지를 얻게 되며, 기질 위에서 용액 캐스팅 조건에서 교차결합을 진행하면 박막 형태의 고분자 수지를 얻게 된다.

[0024] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예

[0025] **합성예 1 : 고리형 이미드 화합물의 제조**

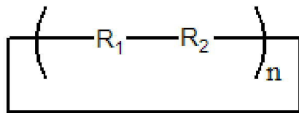
[0026] 기계식 교반기, 질소주입장치를 부착한 500 ml 5-구 둥근바닥 플라스크에 질소를 통과시키면서 *N,N*-디메틸포름아마이드(DMF) 200 ml를 채웠다. 여기에 DMF 40 ml에 4,4'-헥사플로로아이소피리딘디프탈릭 안하이드라이드 (6-FDA) 1.11 g(2.5 mmol)과 3, 4-디아미노벤조익 에시드 0.38 g(2.5 mmol)을 각각 용해한 후, 실린지 펌프를 이용하여 12시간 동안 첨가하고, 상온(20 °C)에서 교반하여 12시간 동안 반응하였다. 반응물에 아세트 안하이드라이드 5 ml와 트리에틸 아민 3 ml를 첨가하여 50 °C에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 메탄올 400 mL를 주입하여 생성물의 침전을 형성시킨 후, 여과하고 진공오븐에서 건조하여 고리형 이미드 화합물을 65%의 수율로 수득하였다. 제조된 고리형 이미드 화합물은 n=3~5 사이의 것을 포함하고 있는 것으로 Bio-Beads S-X1 Beads로 팩킹된 직경 30 mm, 길이 800 mm 컬럼관에서 DMF를 용출용매로 사용하여 분리하면 n=3인 고리형 이미드 화합물[화학식 1a]과 n=4인 고리형 이미드 화합물[화학식 1b]은 분리되어 회수됨을 GPC를 통해 확인할 수 있다.

[0027] ¹H NMR (300 MHz): δ 8.14~8.12(d, 2H), δ 8.07 (s, 2H), δ 7.88(s, 2H), δ 7.77 (s, H), δ 7.75~7.70 (d, 2H)

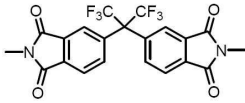

[0028] IR (neat, cm⁻¹): 1721(ν_{C=O}), 1367(ν_{C-N})

[0029] Mass(m/z) (M_n+Na)⁺: 1703(n=3), 2264(n=4), 2824(n=5), 3386(n=6)

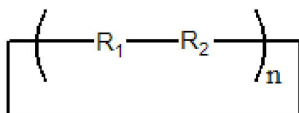
[0030] [화학식 1a]



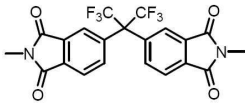

[0031]

[0032] 상기 화학식 1a에서, R₁은 , R₂는  이고, n은 3이다.

[0033] [화학식 1b]



[0034]

[0035] 상기 화학식 1b에서, R₁은 , R₂는  이고, n은 4이다.

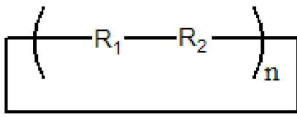
[0036] **합성예 2 : 알킨 기능을 갖는 고리형 이미드 화합물 제조**

[0037] 상기 합성예 1에 의해서 합성된 카복시기 치환기를 갖는 고리형 이미드 화합물에 대해서 프로파질알코올과 반응을 통해 알킨기를 치환기로 갖는 고리형 이미드 화합물을 제조하였다.

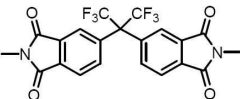

[0038] 교반기, 질소주입장치, 축합장치를 부착한 100 ml 3-Neck 둥근바닥 플라스크에 질소를 통과시키면서 상기 합성예 1에서 합성한 n=3과 4인 고리형 이미드 화합물 1.12 g을 *N,N*-디메틸포름아마이드(DMF) 20 ml에 용해하였다. 여기에 옥살릴 클로라이드를 0.36 ml 적가하고 상온(20 °C)에서 1시간 동안 교반하였다. 프로파질알코올 0.62 ml와 트리에틸아민 3.4 ml를 넣어 1시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 메탄올 40 ml를 주입하고 생성물의 침전을 여과 분리한 후, 60 °C 진공오븐에서 1일 동안 건조하여 알킨 기능을 가지는 고리형 이미드 화합물[화학식 1c]를 82% 수율로 수득하였다.

[0039] ^1H NMR (300 MHz): δ 8.39~8.36 (d, 2H), δ 8.18~8.10 (d, 2H), δ 8.03 (s, 2H), δ 7.95 (s, 1H), δ 7.88 (s, 2H), δ 5.01~4.97 (d, 2H)

[0040] [화학식 1c]



[0041]

[0042] 상기 화학식 1c에서, R_1 은 , R_2 는  이고, n은 3과 4이다.

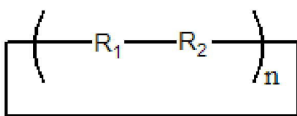
[0043] **합성예 3 : 이중결합 이미도 기능을 갖는 고리형 이미드 화합물 제조**

[0044] 상기 합성예 1에 의해서 합성된 카르복시기를 치환기로 갖는 고리형 이미드 화합물에 대해서 이미도에틸알코올과 반응을 통해 이중결합 이미도기를 치환기로 갖는 고리형 이미드 화합물을 제조하였다.

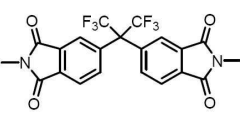
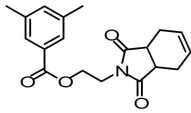
[0045] 교반기, 질소주입장치, 축합장치를 부착한 50 ml 3-Neck 둥근바닥 플라스크에 질소를 통과시키면서 상기 합성예 1에서 합성한 n=3과 4인 고리형 이미드 화합물 0.4 g을 N,N'-디메틸포름아마이드(DMF) 5 ml에 용해하였다. 여기에 옥살릴 클로라이드를 0.12 ml 적가하고 상온(20 °C)에서 1시간 동안 교반하였다. 4-사이클로헥센-1,2-이미도-N-에틸알코올 0.28 g과 트리에틸아민 1.19 ml를 넣어 1시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 메탄올 40 ml를 주입하고 생성물의 침전을 여과 분리한 후, 60 °C 진공오븐에서 1일 동안 건조하여 말레이미도 기능을 가지는 고리형 이미드 화합물[화학식 1d]을 77% 수율로 수득하였다.

[0046] ^1H NMR (300 MHz): δ 8.39~8.36 (d, 2H), δ 8.18~8.10 (d, 2H), δ 8.03 (s, 2H), δ 7.95 (s, 1H), δ 7.88 (s, 2H), δ 5.65 (br s, 2H), δ 4.31 (br t, 2H), δ 3.69 (br t, 2H), δ 3.25 (br s, 2H), δ 2.40 (d, 2H), δ 2.02 (d, 2H)

[0047] [화학식 1d]



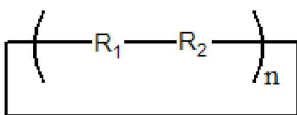
[0048]

[0049] 상기 화학식 1d에서, R_1 은 , R_2 는  이고, n은 3과 4이다.

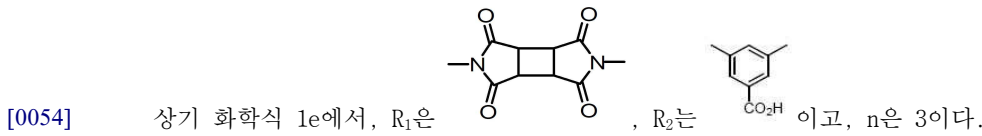
[0050] **합성예 4 : 고리형 이미드 화합물의 제조**

[0051] 상기 합성예 1과 같이 고리형 이미드 화합물을 제조하되, 산이무수물로서 4,4'-헥사플로로아이소페리딘디프탈릭 안하이드라이드 대신 사이클로부탄 디안하이드라이드 0.49 g (2.5 mmol)을 사용하고, 디아민으로서 3, 4-디아미노벤조익 에시드 0.38g (2.5 mmol)을 사용하여 다음 화학식 1e로 표시되는 고리형 이미드 화합물을 제조하였다.

[0052] [화학식 1e]



[0053]



[0055] ¹H NMR (300 MHz): δ 8.31(s, 2H), δ 7.91 (s, 1H), δ 3.87 (s, 4H)

[0056] IR (neat, cm⁻¹): 1721(ν_{C=O}), 1367(ν_{C-N})

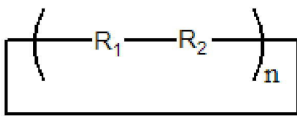
[0057] **합성예 5 : 고리형 이미드 화합물의 제조**

[0058] 상기 합성예 4에 의해서 합성된 카르복시기를 치환기로 갖는 고리형 이미드 화합물에 대해서 프로파질알코올과 반응을 통해 알킨기를 치환기로 갖는 고리형 이미드 화합물을 제조하였다.

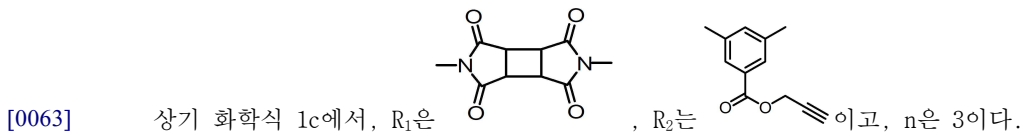
[0059] 교반기, 질소주입장치, 축합장치를 부착한 100 ml 3-Neck 둥근바닥 플라스크에 질소를 통과시키면서 상기 합성예 4에서 합성한 n=3인 고리형 이미드 화합물 0.34 g을 N,N'-디메틸포름아마이드(DMF) 20 ml에 용해하였다. 여기에 옥살릴 클로라이드를 0.22 ml 적가하고 상온(20 °C)에서 1시간 동안 교반하였다. 프로파질알코올 0.25 ml와 트리에틸아민 1.5 ml를 넣어 1시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 메탄올 40 ml를 주입하고 생성물의 침전을 여과 분리한 후, 60 °C 진공오븐에서 1일 동안 건조하여 알킨 기능을 가지는 고리형 이미드 화합물[화학식 1f]를 72% 수율로 수득하였다.

[0060] ¹H NMR (300 MHz): δ 10.45(d, 2H), δ 8.48 (s, 1H), δ 8.07~8.12 (d, 2H), δ 7.73~7.80 (d, 2H), δ 7.65~7.67 (t, 1H), δ 7.52 (s, 2H), δ 7.30~7.36 (t, 1H), δ 7.06~7.09 (d, 2H), δ 6.76~6.97 (d, 1H)

[0061] [화학식 1f]



[0062]



[0064] **실시예 1 : 디올 화합물과의 축합반응으로 고분자 겔 제조**

[0065] 상기 합성예 1에서 합성한 고리형 이미드 화합물로서 크기별 분리를 하지않고 n=3~5 인 것을 포함하는 것을 링 커로 작용하는 디올 화합물과 반응시켜 가교된 구조의 고분자 수지를 제조하였다.

[0066] 교반기, 질소주입장치, 축합장치를 부착한 100 ml 3-구 둥근바닥 플라스크에 질소를 통과시키면서 상기 합성예 1에서 합성한 n=3인 고리형 이미드 화합물 1.12 g을 N,N'-디메틸포름아마이드(DMF) 20 ml에 용해하였다. 여기에 옥살릴 클로라이드를 0.36 ml 적가하고 상온(20 °C)에서 1시간 동안 교반하였다. 부탄디올 0.09 g과 트리에틸아민 3.4 ml를 넣어 1시간 동안 교반하였다. 반응에서 생성된 고체를 여과하고 DMF, 에탄올, 증류수로 세척한 후, 60 °C 진공오븐에서 1일 동안 건조하여 나노기공을 갖는 고분자 겔을 제조하였다.

[0067] **실시예 3 : 디올 화합물과의 축합반응으로 고분자 겔 제조**

[0068] 상기 실시예 1과 동일하게 시행하되 반응에 사용하는 고리형 화합물은 n=3인 고리형 화합물을 사용하여 반응을 수행하여 가교된 겔을 생성하였다.

[0069] **실시예 3 : 디올 화합물과의 축합반응으로 고분자 겔 제조**

[0070] 상기 실시예 1과 동일하게 시행하되 반응에 사용하는 고리형 화합물은 n=4인 고리형 화합물을 사용하여 반응을 수행하여 가교된 겔을 생성하였다.

[0071] **실시예 4 : 디아지드 화합물과의 축합반응으로 고분자 겔 제조**

[0072] 상기 합성예 2에서 합성한 알킨 치환기를 갖는 고리형 이미드 화합물을 디아지드 화합물과 반응시켜 가교된 구조의 고분자 수지를 제조하였다.

[0073] 교반기, 질소주입장치, 축합장치를 부착한 100 ml 3-구 둥근바닥 플라스크에 질소를 통과시키면서 상기 합성예 2에서 합성한 알킨기를 갖는 고리형 이미드 화합물 1.50 g을 N,N'-디메틸포름아마이드(DMF) 20 ml에 용해하였다. Cu(I)Br염(Copper bromide) 0.15 g을 넣고 상온(20 ℃)에서 교반시킨 후, N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민 0.22 mL를 넣고 5분간 교반하였다. 1,4-디아지도부탄 0.30 g을 넣고 1시간 상온에서 교반한 후, 생성되는 겔형 생성물을 여과 건조하여 나노기공을 갖는 교차결합된 고리형 이미드 겔을 제조하였다.

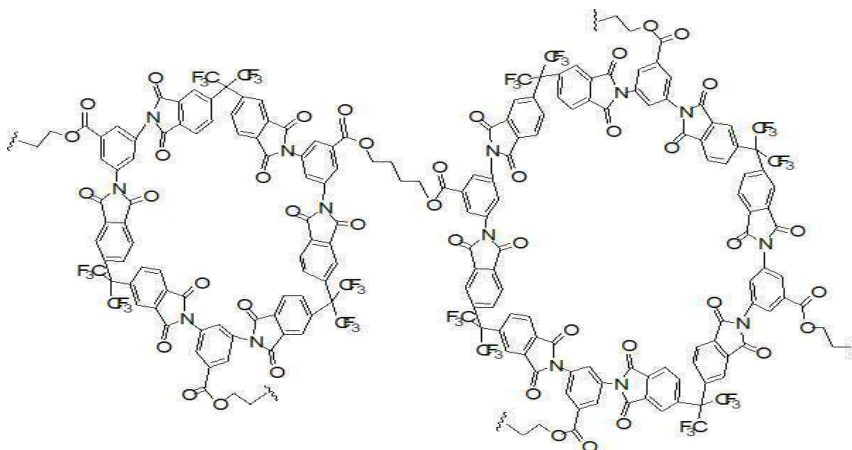
[0074] **실시예 5 : 자외선 조사에 의한 이중결합 간의 첨가 반응으로 고분자 박막 제조**

[0075] 상기 합성예 3에서 합성한 이중결합 이미드 치환기를 갖는 고리형 이미드 화합물을 자외선 조사 조건에서 반응시켜 가교된 구조의 고분자 수지를 제조하였다.

[0076] 상기 합성예 3에서 합성한 말레 이미도기를 갖는 고리형 이미드 화합물 0.5 g을 각각 녹인 을 녹인 5 mL 용액을 유리기판 위에 도포하고 베드형 자외선 조사기에서 파장 230~380 nm, 에너지 밀도 2 J/cm²의 자외선을 2시간 조사하고 70 ℃ 진공오븐에서 1시간 건조하였다. 박막 고형화된 생성물을 다시 베드형 자외선 조사기에서 파장 230~380 nm, 에너지 밀도 2 J/cm²의 자외선을 1시간동안 조사하고 100 ℃ 진공오븐에서 1일 건조하여 나노기공을 포함하는 고분자 수지 박막을 형성하였다.

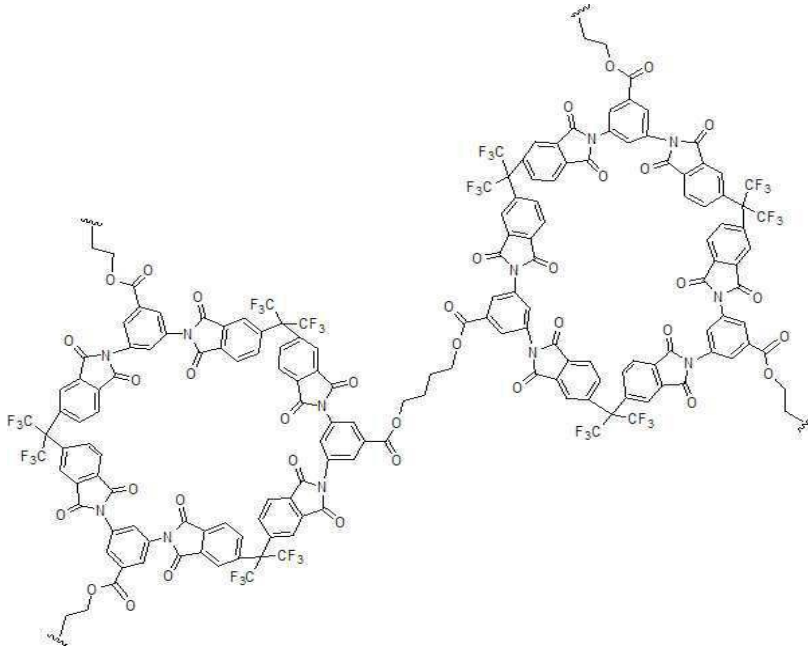
[0077] 상기 실시예 1 ~ 5에서 형성되는 나노기공 겔의 화학적 구조와 분자모델을 통해 예상되는 나노기공의 크기를 하기에 나타내었다.

[0078] 실시예 1의 고리형 이미드 화합물 가교 구조



[0079]
[0080] 나노기공 직경: 10 ~ 32 Å

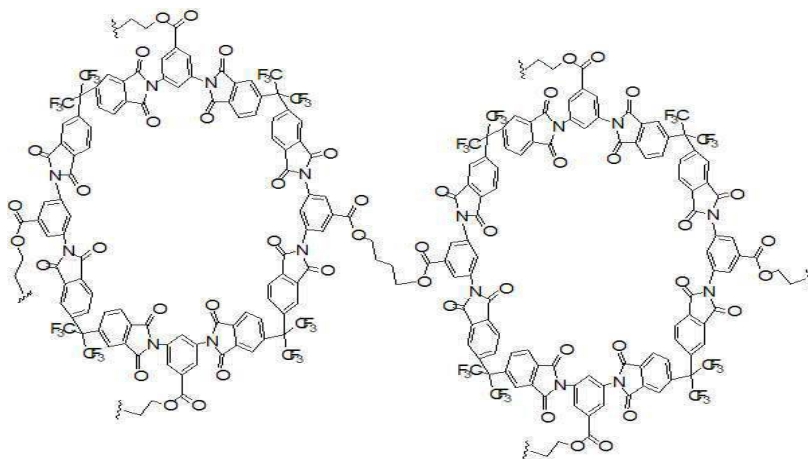
[0081] 실시예 2의 고리형 이미드 화합물 가교 구조



[0082]

[0083] 나노기공 직경: 10 ~ 12Å

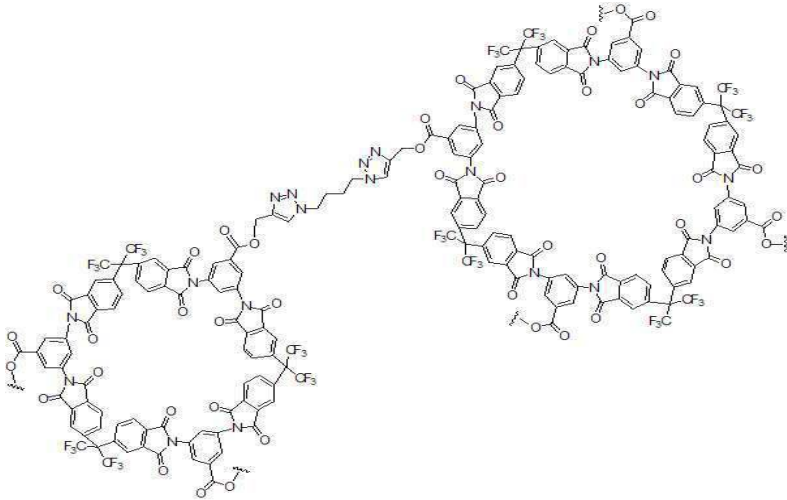
[0084] 실시예 3의 고리형 이미드 화합물 가교 구조



[0085]

[0086] 나노기공 직경: 16~ 19Å

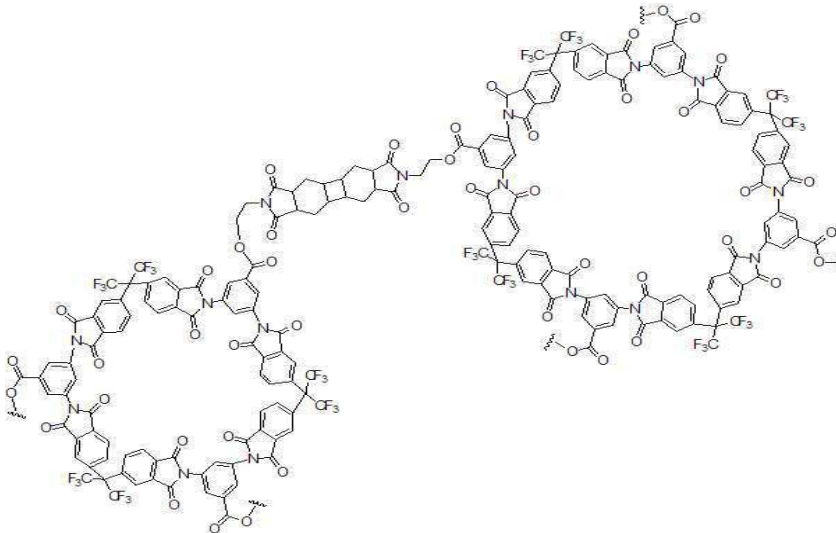
[0087] 실시예 4의 고리형 이미드 화합물 가교 구조



[0088]

[0089] 나노기공 직경: 10 ~ 28 Å

[0090] 실시예 5의 고리형 이미드 화합물 가교 구조



[0091]

[0092] 나노기공 직경: 10 ~ 28 Å

[0093] 상기에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 고리형 화합물로부터 다양한 가교방법을 통해 나노기공을 포함한 고분자 겔을 형성할 수 있다.

[0094] 실시예 1은 합성된 고리형 화합물로서 $n=3 \sim 5$ 까지의 고리 직경을 가지는 카르복시기 치환기의 화합물로부터 가교시켜 얻은 겔로서 10 ~ 32 Å 사이의 넓은 분포의 나노기공을 포함하게 된다. 상기 합성에 1에서 나타난 바와 같이, 합성되는 고리형 화합물은 $n=3$, 4인 경우에 대해서 선택적으로 순수하게 분리가 가능하므로 이들로만 이루어진 나노기공 고분자 겔은 매우 좁은 범위의 나노기공 크기 분포를 갖도록 할 수 있다. $n=3$ 인 경우(실시예 2), 10 ~ 12 Å 수준의 기공을 포함하게 되고, $n=4$ 인 경우(실시예 3), 16 ~ 19 Å 크기의 기공을 포함하게 된다.

[0095] 본 발명에 따른 나노기공 고분자 겔의 형성에서는 고리형 화합물을 합성하고 분리하는 방법을 통해 Å 수준에서 나노기공의 크기가 조절된 고분자 수지물을 생성할 수 있는 특징을 갖는다고 할 수 있다.

[0096] 가교 방법에 따라서 반응 부산물이 없고 매우 온화한 조건에서 가교를 진행시켜 나노기공 고분자 겔을 형성할 수 있으며, 실시예 4에서는 알킨 치환기와 아지드 화합물의 첨가반응을 통해 가교를 이루어 겔을 형성한 결과를 얻었고, 실시예 5에서는 박막형태의 나노기공 겔 형성에 적합한 자외선 조사를 통한 가교반응을 진행하여 겔을 형성한 결과를 얻을 수 있다.

[0097] 이러한 결과로부터 그 크기가 조절된 고리형 이미드 화합물로부터 수 Å에서 수 나노미터에 이르는 나노기공을 포함한 고분자 겔을 선택적으로 제조하는 방법을 본 발명을 통해 제공할 수 있음을 알 수 있다.