

## 설펜함유 방향족 폴리이미드의 구조와 물성의 상관관계

김영래\*<sup>#</sup> · 노진희\*<sup>\*,\*\*,#</sup> · 이진은\*<sup>#</sup> · 김희상\* · 김효진\*\* · 성훈모\*\*\* · 한동철\*\*\*\* · 광기섭\*<sup>†</sup> 

\*경북대학교 고분자공학과, \*\*대구테크노파크 혁신산업본부 첨단소재부품센터,  
\*\*\*한솔케미칼, \*\*\*\*구미전자정보기술원

(2023년 4월 19일 접수, 2023년 5월 24일 수정, 2023년 7월 31일 채택)

## Correlation Between Structure and Physical Properties of Sulfone-Containing Aromatic Polyimides

Young-Rae Kim\*<sup>#</sup>, Jin-Hee Noh\*<sup>\*,\*\*,#</sup>, Jineun Lee\*<sup>#</sup>, Heesang Kim\*, Hyojin Kim\*\*,  
Hoon-Moh Seong\*\*\*, Dong Cheul Han\*\*\*\*, and Giseop Kwak\*<sup>†</sup> 

\*Department of Polymer Science and Engineering, Kyungpook National University, 80, Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea

\*\*Advanced Materials & Components Center, Industry Innovation Division, Daegu Technopark  
46-17, Seongseogongdan-ro, Dalseo-gu, Daegu 42716, Korea

\*\*\*Hansol Chemical Co., Ltd., 873, Gwahak-ro, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeollabuk-do 55321, Korea

\*\*\*\*Gumi Electronics & Information Technology Research Institute, Gumi, Gyeongsangbuk-do 39171, Korea

(Received April 19, 2023; Revised May 24, 2023; Accepted July 31, 2023)

**초록:** 방향족 다이아민과 이무수산을 단위체로 사용하여 화학적 이미드화법으로부터 설펜함유 방향족 폴리이미드를 제조하였다. 리튬이온 이차전지용 바인더로서의 잠재적인 사용을 위해 다양한 단위체 조합을 기반으로 한 분자설계를 통해 폴리머를 합성하였다. 슬러리제조를 위한 NMP에 대한 용해성, 전해액에 대한 불용성, 집전체에 대한 결합력, 다양한 공정조건과 환경에서의 안정적인 사용을 위한 폭넓은 범위에서의 유리전이온도( $T_g$ )를 평가하였다. 생성 폴리머는 모두 전해액에 불용이었고 구리와 알루미늄박에 강하게 부착되었다. 폴리머 사슬의 회전자유도와 굴곡성이 증가할수록 NMP에 대한 용해도는 증대되었고  $T_g$ 는 감소하였다. 특히, 폴리머 사슬의 회전자유도에 영향을 미치는 “결합중심원소의 혼성상태”와 굴곡성에 영향을 미치는 “연결위치”를 임의로 수치화하여  $T_g$ 와의 연관성을 밝혔다. 본 연구는 설펜함유 폴리이미드의 분자구조와 물성 간의 상관관계를 명확히 함으로써 이차전지 바인더 소재의 라이브러리 구축을 위한 핵심 분자설계지침을 제공할 것으로 기대된다.

**Abstract:** Sulfone-containing aromatic polyimides were prepared by chemical imidization using aromatic diamine and dianhydride as monomers. Polymers were synthesized through molecular design based on various monomer combinations for potential use as binders for lithium-ion batteries (LIBs). Solubility in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) for slurry production, insolubility in electrolyte, binding to current collector, and glass transition in a wide temperature range were evaluated for stable use in various process conditions and environments. The resulting polymers were all insoluble in the electrolyte and strongly adhered to copper and aluminum foils. As the rotational freedom and the degree of being kinked of the polymer chain increased, the solubility in NMP increased and the glass transition temperature ( $T_g$ ) decreased. When the effect of hybridization state of the central element in the main chain on the rotational freedom and the effect of linkage position on the degree of being kinked were arbitrarily quantified, a specific relationship was established with  $T_g$ . This study is expected to provide a key molecular design guideline for construction of a binder-material library for LIBs by clarifying the correlation between the molecular structure and physical properties of sulfone-containing polyimides.

**Keywords:** aromatic polyimides, chemical imidization, sulfone, lithium-ion batteries, rotational freedom.

## 서론

<sup>#</sup>These authors contributed equally.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

gkwak@knu.ac.kr,  0000-0003-3111-0918

©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

폴리이미드는 슈퍼엔지니어링 플라스틱 중 하나로써 높은 열적 화학적 저항성을 가질 뿐만 아니라 높은 유리전이온도( $T_g$ )와 인장 탄성율을 기반으로 매우 우수한 열역학적 기계적 특성을

가진다.<sup>12</sup> 이 때문에 이들 폴리머는 다양한 산업에서 핵심 소재로 사용되어 왔다. 특히, 최근 리튬이온 이차전지 제조공정에 있어서 양극의 활물질과 도전재 혹은 음극의 흑연 또는 실리콘 입자를 슬러리 형태로 제조하여 금속집전체(양극: 알루미늄, 음극: 구리)에 효율적으로 부착시키고 압연과정에서 충전 밀도를 제어하는 바인더로 폴리이미드를 적용하려는 노력이 활발히 추진되고 있다.<sup>3-9</sup>

장거리운행을 위한 전기차와 대용량에너지저장시스템에 이차전지를 적용하기 위해서는 고용량 배터리가 실현되어야 한다. 이를 위해서는 양극에 4.3 V 이상의 고전압이 가해지는 것이 필요하다. 이처럼 전기화학적으로 가혹한 전해질환경하에서 리튬 금속에 필연적으로 수반되는 산화환원과정에서 금속의 용융과 금속산화물 활물질입자의 깨짐이 발생하여 충·방전 사이클 특성을 저하시킬 수 있다.<sup>10</sup>

양극용 바인더로 이미 상용화되어 있는 PVDF는 산화분해에 대해 매우 안정한 물질로써, 대략 500 kJ/mol이상의 높은 결합 해리엔너지를 가지는 C-F결합으로 인해 전기화학적으로 매우 안정하다. 하지만, 뒤틀림각이 매우 큰 C-C 단일결합에 기반한 유연한 주사슬골격 때문에 -35 °C의 매우 낮은  $T_g$ 를 가진다.<sup>11</sup> 이 때문에 고전압이 가해지는 환경하에서 이 폴리머 사슬의 열역학적 융용성이 크게 증가하여 활물질의 보호와 집전체에 대한 결합력이 담보될 수 없다.<sup>12</sup>

최근에 이를 대체할 신규 바인더 폴리머에 대한 탐색이 활발히 진행되고 있으며 폴리이미드는 앞서 언급한대로 열적, 화학적, 기계적 안정성에 기반해서 가장 유망한 후보 소재중 하나로 인식되고 있다. 현재까지 이와 관련한 연구의 대부분은 특정 폴리이미드의 합성과 이를 바인더로 적용한 이차전지의 전기화학적 특성평가가 단편적으로 이루어져 왔다. 따라서, 산업현장의 엔지니어가 이차전지의 제조공정과 실제 사용시에 요구되는 물성을 고려하여 최적의 바인더를 선택할 수 있도록 다양한 물성을 가지는 이차전지 바인더용 폴리이미드 소재 라이브러리를 구축하는 것은 매우 의미있는 일이 될 것이다.

본 연구에서는 다양한 단위체를 조합하는 분자설계를 기반으로 하여 폴리이미드를 제조하였고 이들을 이차전지용 바인더로 적용할 수 있는 가능성을 살펴보았다. 슬러리 제조 시 이들 폴리머의 NMP에 대한 용해성, 전해액에 대한 불용성, 집전체에 대한 결합력, 다양한 공정조건과 사용환경을 고려하여 폭넓은 온도 범위에서 상전이를 조사하였다. 또한 이들 분자구조와 물성 간의 상관관계를 명확히 밝힘으로써 이차전지 바인더용 폴리이미드 소재 라이브러리 구축을 위한 분자설계지침을 제공하고자 하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 다이아민 단위체는 선풀기를 가지는 bis(4-aminophenyl) sulfone(pAPS)와 bis(3-aminophenyl) sulfone

(mAPS), 그리고 카복실산기를 가지는 3,5-diaminobenzoic acid(DABA)를 TCI(Tokyo, Japan)에서 구매하여 사용하였다. 이무수산 단위체는 4,4'-biphtalic anhydride(BPDA), 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA), 4,4'-oxydiphthalic anhydride(ODPA), 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)diphthalic anhydride(IPPDA), pyromellitic dianhydride(PMDA)를 마찬가지로 TCI(Tokyo, Japan)에서 구매하여 사용하였다. 화학적 이미드화 촉매로 사용된 pyridine과 acetic anhydride, 그리고 반응 용매로 사용한 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc)는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구매하여 사용하였다. 용해성 평가에 사용된 용매인 tetrahydrofuran(THF)과 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)는 덕산화학(Seoul, Korea)에서 구매하여 사용하였고, 1.0 M LiPF<sub>6</sub> EC/DMC/DEC 조성의 전해액은 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구매하여 사용하였다. 모든 시약은 추가 정제 없이 사용하였다.

**폴리이미드 합성.** 본 연구에서 사용된 폴리이미드는 3가지의 다이아민 단위체와 5가지의 이무수산 단위체의 조성을 달리하여 제조되었다. No1~8은 pAPS 또는 mAPS 다이아민 단위체를 BPDA, BTDA, ODPA, IPPDA 이무수산 단위체중 하나와 몰비를 1:1로 하여 중합하였고, No9~13은 pAPS 또는 mAPS를 DABA와 혼합하여 몰비 0.8:0.2로 구성하였고, No14~16은 BTDA, ODPA, IPPDA중 하나를 PMDA와 혼합하여 몰비 0.8:0.2로 구성하여 제조하였다(Figure 1, Table 1). 글러브박스 내에서 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 다이아민 단위체와 DMAc를 투입하여 완전히 녹인 후 이무수산 단위체를 투입하고 고무 마개로 밀봉한다. 질소분위기가 유지된 상태에서 24시간 동안 상온에서 교반하여 폴리아미산 전구체를 형성한다. 이후, 화학적 이미드화를 수행하기 위해 탈수 촉매인 pyridine과 acetic anhydride를 투입하고 70 °C에서 2시간 동안 교반하였다. 얻어진 폴리이미드 바니쉬를 메탄올/물 혼합 용매에서 침전하여 비드 형태의 고체를 수득한 뒤 속슬렛 추출을 통해 추가 정제를 수행하였다. 이후 60 °C에서 6시간 동안 진공 건조를 통해 잔류 용매를 제거하였다.

**측정.** 합성된 폴리이미드의 구조는 핵 자기 공명 분광법(nuclear magnetic resonance, NMR, AVANCE III 500, Bruker(Billerica, MA, USA)) 및 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, FT/IR-4100 spectrometer, JASCO, Tokyo, Japan)을 통해 확인하였다. 평균분자량 및 다분산성지수는 THF에 가용성이 있는 조성만 젤 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC, Alliance e2695, Waters(Milford, MA, USA) 분석을 통해 측정되었다. 폴리이미드의 열역학적 특성은 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC, TA instruments(New Castle, DE, USA), Q2000)를 사용하여 분당 10 °C의 속도로 질소 기체 하에 30 °C-350 °C 온도 범위 내에서 측정되었다.

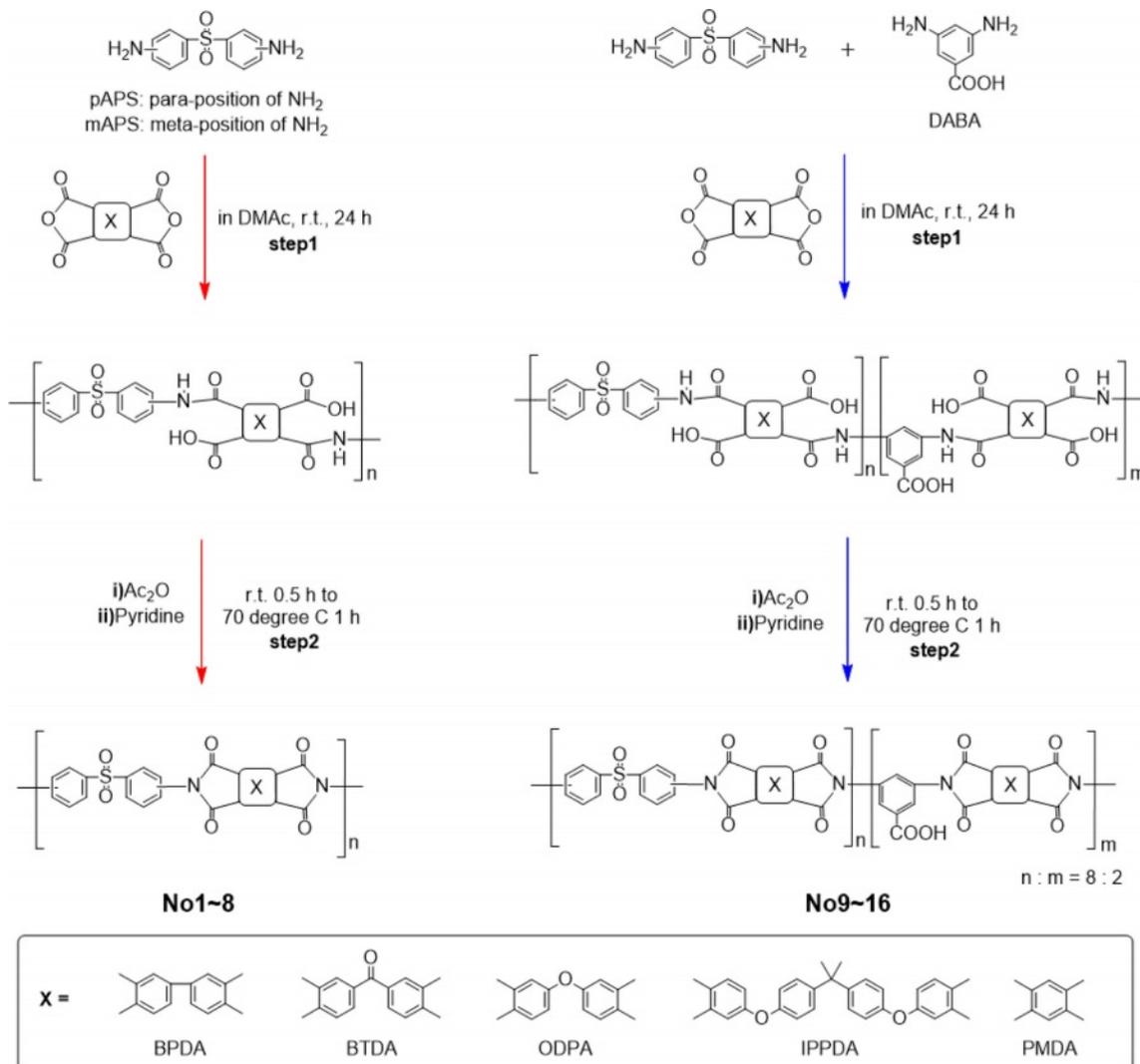


Figure 1. Synthetic route of polyimides. The compositions of monomers according to the run number are described in Table 1.

### 결과 및 토론

본 연구에서는 방향족 다이아민과 방향족 이무수 산 화합물을 단위체로 사용하여 화학적이미드화법을 통해 설포 함유 방향족 폴리이미드를 제조하였다(Figure 1). 다이아민 단위체로는 페닐기 사이에 설포기를 가지는 파라 및 메타형 방향족 다이아민 화합물(pAPS, mAPS)을 사용하였고, 이무수산 단위체로는 페닐렌기 사이에 각기 다른 연결부위를 가지는 방향족 이무수산 화합물(BTDA, BPDA, ODPDA, IPPDA)을 사용하였다. 또한, 금속에 대한 결합력을 증대시키는 것으로 잘 알려진 카복실산기를 가지는 다이아민 화합물(DABA)을 상기 설포 함유 방향족 다이아민 화합물 대신에 부분적으로 도입하였다.<sup>3</sup> 뿐만 아니라, 용해성을 부여하는 측면에서는 상당히 불리하지만 가격이 매우 싸고 기계적인 물성을 증대시킬 것으로 기대되는 PMDA를 상기 이무수산 단위체들 대신에

부분적으로 도입하였다. 본 연구에서 합성된 폴리머는 모두 95% 이상의 매우 높은 수율로 얻어졌다. THF에 가용인 폴리머들에 대해서는 이 용매를 용리액으로 사용하는 GPC를 통해 무게 평균 분자량( $M_w$ )과 분자량분포( $M_w/M_n$ )를 측정하였다. 그 결과 이들 폴리머의  $M_w$ 는 대략  $1.9-4.1 \times 10^4$  g/mol과  $M_w/M_n$ 은 1.2-1.6 사이로 결정되었다(Table 1). 또한 DMSO에 가용인 폴리머들에 대해서는 중수소화 용매(DMSO- $d_6$ )를 이용하여 NMR분석을 수행하였으며 사용한 단위체에 따라 방향족과 지방족 수소 원자에 기인한 피크를 모두 관찰하였다(Figure 2). IR 분석은 이들 폴리머의 DMAc 용액을 캐스팅하여 필름을 제조한 후 ATR mode로 분석을 수행하였다. 모든 폴리머가 1720, 1780  $cm^{-1}$ 에서 각각 이미드 C=O 대칭 및 비대칭 신축에 기인한 피크를 명확히 보였으며 1366  $cm^{-1}$ 에서 이미드 C-N 신축에 기인한 피크를 보였다. 그 외에도 사용한 단위체에 따라 특정한 관능기들의 진동에 기인한 피크

**Table 1. Properties of Polyimides Synthesized in This Study**

	Composition of monomers									Polymers <sup>a</sup>								
	Diamine			Dianhydride						Solubility			Adhesion		GPC results			$T_g$
No	pAPS	mAPS	DABA	BPDA	BTDA	ODPA	IPPDA	PMDA	NMP	Electrolytic solution <sup>c</sup>	THF	DMSO	Aluminum foil	$M_n$	$M_w$	PDI ( $M_w/M_n$ )	°C	
1	100	-	-	100	-	-	-	-	-	Insoluble <sup>b</sup>	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2	100	-	-	-	100	-	-	-	-	Insoluble <sup>b</sup>	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3	100	-	-	-	-	100	-	-	-	Insoluble <sup>b</sup>	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4	100	-	-	-	-	-	100	-	-	Soluble	Insoluble	Soluble	Soluble	△	$1.4 \times 10^4$	$2.2 \times 10^4$	1.52	246
5	-	100	-	100	-	-	-	-	-	Insoluble <sup>b</sup>	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6	-	100	-	-	100	-	-	-	-	Insoluble <sup>b</sup>	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7	-	100	-	-	-	100	-	-	-	Soluble	Insoluble	Insoluble	Soluble	○	N/A	N/A	N/A	254
8	-	100	-	-	-	-	100	-	-	Soluble	Insoluble	Soluble	Soluble	○	$2.1 \times 10^4$	$2.9 \times 10^4$	1.41	214
9	-	80	20	100	-	-	-	-	-	Insoluble <sup>b</sup>	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
10	-	80	20	-	100	-	-	-	-	Soluble	Insoluble	Insoluble	Soluble	○	N/A	N/A	N/A	280
11	-	80	20	-	-	100	-	-	-	Soluble	Insoluble	Insoluble	Soluble	○	N/A	N/A	N/A	267
12	-	80	20	-	-	-	100	-	-	Soluble	Insoluble	Soluble	Soluble	○	$3.1 \times 10^4$	$4.1 \times 10^4$	1.33	223
13	80	-	20	-	-	-	100	-	-	Soluble	Insoluble	Soluble	Soluble	N/A	$1.3 \times 10^4$	$1.9 \times 10^4$	1.48	254
14	-	80	20	-	80	-	-	20	-	Soluble	Insoluble	Insoluble	Soluble	N/A	N/A	N/A	N/A	285
15	-	80	20	-	-	80	-	20	-	Soluble	Insoluble	Insoluble	Soluble	N/A	N/A	N/A	N/A	276
16	-	80	20	-	-	-	80	20	-	Soluble	Insoluble	Soluble	Soluble	N/A	$2.0 \times 10^4$	$2.6 \times 10^4$	1.29	229

<sup>a</sup>Prepared according to the synthetic route in Figure 1. <sup>b</sup>Precipitated during polymerization. <sup>c</sup>A mixture of EC/DMC/DEC in a ratio of 1:1:1 (v/v). N/A is not available

들이 모두 관찰되었다(Figure 3).

설펜기를 가지는 방향족 다이아민 단위체를 사용한 이유는 DABA의 카복실산기와 마찬가지로 설펜기가 배위결합에 의한 금속과의 킬레이팅이 매우 우수하여 금속산화물 활물질과 집전체에 대해 높은 결합력을 부여하고 고전압에서의 금속용융과 깨짐을 방지하는 보호층을 형성할 것으로 기대되기 때문이다.<sup>13,14</sup> 파라형과 메타형 단위체를 검토한 이유는 이들 각각이 폴리머 사슬의 굴곡성에 미치는 영향이 크게 다를 것이라 예상되기 때문이다. 실제, 방향족 폴리이미드(아라미드)에서는 Kevlar와 Nomex의 비교예에서 잘 알 수 있듯이 구성 단위체가 파라형이나 혹은 메타형이나에 따라 폴리머 사슬의 굴곡성에 크게 영향을 미쳐 용해도뿐만 아니라 기계적, 열역학적 물성도 현저하게 달라지는 것으로 잘 알려져 있다.<sup>15,16</sup> 한편, 방향족 이무수산 화합물내에 포함된 메틸렌과 에테르 연결부위는 큰 뒤틀림각 때문에 폴리머 사슬에 높은 회전자유도를 부여하여 폴리머 사슬의 유연성에 영향을 미칠 수 있다. 또한 이는 상기 파라/메타 연결위치에 기인한 굴곡성 차이의 효과와 더불어 생성 폴리머의 용해도와 기계적, 열역학적 물성에도 지대하게 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 다양한 단위체들을 조합하여 이들 연결부위의 개수와 연결 위치가 생성 폴리머의 물성에 미치는 영향을 체계적으로 검토

하고자 하였다. 방법론적으로 이들 폴리머 사슬의 굴곡성을 좌우하는 파라/메타 연결위치와 회전자유도를 좌우하는 메틸렌과 에테르 연결부위의 수를 임의로 수치화하여 생성 폴리머의 용해도와  $T_g$ 를 이들 값에 대해 플롯하였다. 결과적으로 이들 구조가 폴리이미드 물성에 얼마만큼 영향을 미치는지에 관해 수치적으로 이해하고자 하였다.

우선, 다이아민 단위체로 pAPS를, 이무수산 단위체로 각각 BPDA, BTDA, ODP, IPPDA를 사용하여 폴리이미드를 합성하였고, 이들의 용해도에 관해 조사하였다(No1~4 in Table 1). BPDA, BTDA, ODP를 사용한 경우 생성 폴리머는 NMP에 대해 불용이었으며 IPPDA의 경우만 가용이었다. 이들 용해도 차이는 폴리머 사슬의 회전자유도에 의해 크게 영향을 받은 것으로 생각되어 사용된 네 개의 이무수산 단위체 내의 회전운동이 가능한 단일결합들의 결합상태를 분석해 보았다(Figure 4). BPDA는 두 페닐렌기 사이에 특정한 연결부위가 없이 한 개의 Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>2</sup> 단일결합으로 연결되어 있고, BTDA는 한 개의 카보닐기로 연결되어 두 개의 Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>2</sup> 단일결합을 가지며, ODP는 한 개의 에테르기로 연결되어 두 개의 Csp<sup>2</sup>-Osp<sup>3</sup> 단일결합을 가진다. 반면, IPPDA는 한 개의 메틸렌 연결부위로 인해 두 개의 Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>3</sup> 단일결합을 가지고, 두 개의 에테르 연결부위로 인해 네 개의 Csp<sup>2</sup>-Osp<sup>3</sup> 단일

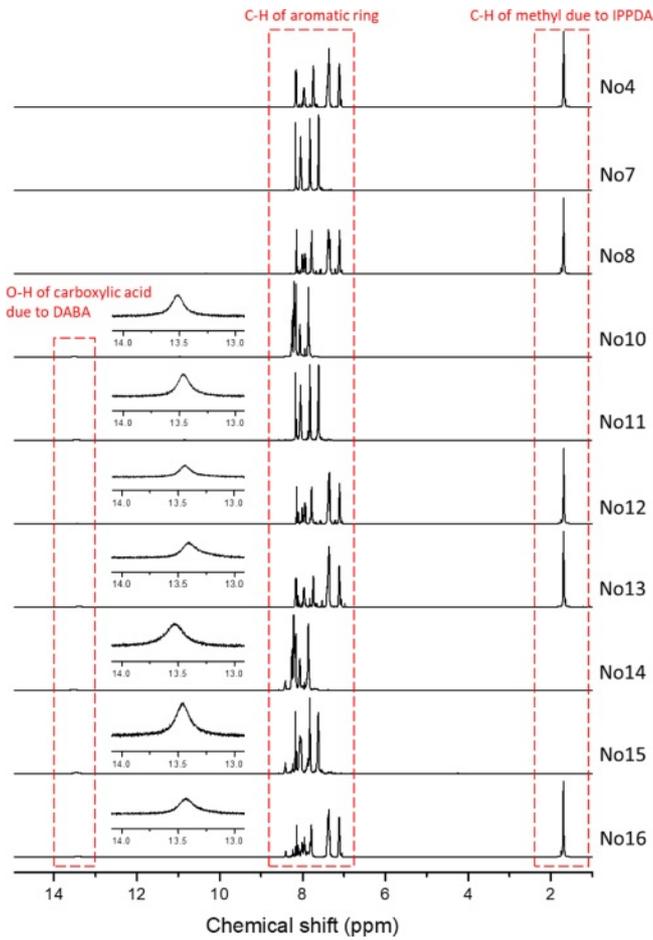


Figure 2. <sup>1</sup>H NMR spectra of polyimides synthesized in this study.

결합을 가지고 있다. Csp<sup>3</sup>와 Osp<sup>3</sup>는 정사면체 기하구조를 가지는 중심원소로써 삼각평면 기하구조를 가지는 Csp<sup>2</sup>에 비해 더 큰 뒤틀림각을 가지고 폴리머 사슬의 운동성에 더 크게

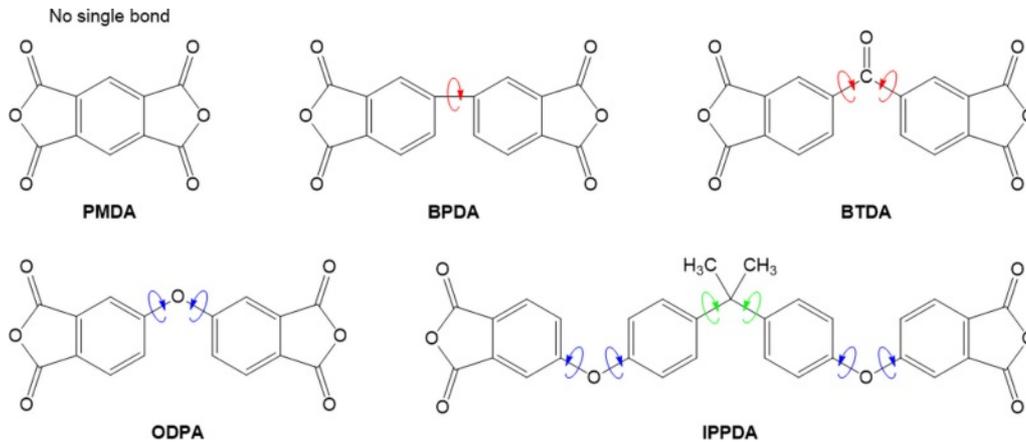


Figure 4. Single bonds capable of rotational motion (Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>2</sup>: red arrow, Csp<sup>2</sup>-Osp<sup>3</sup>: blue arrow, Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>3</sup>: green arrow) in dianhydride monomers.

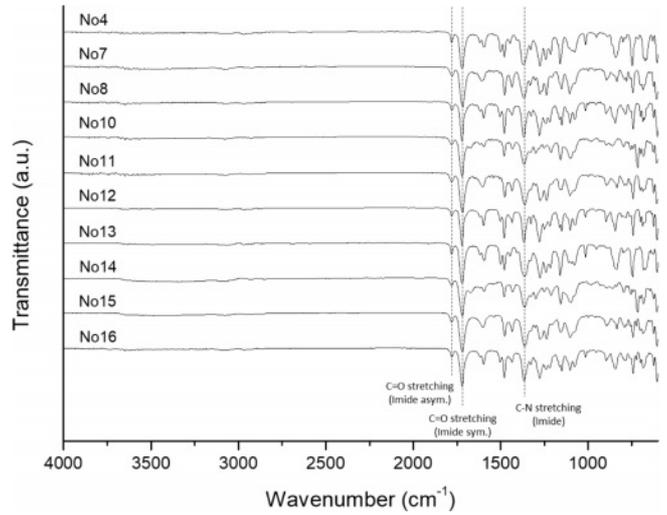


Figure 3. FTIR spectra of polyimides synthesized in this study.

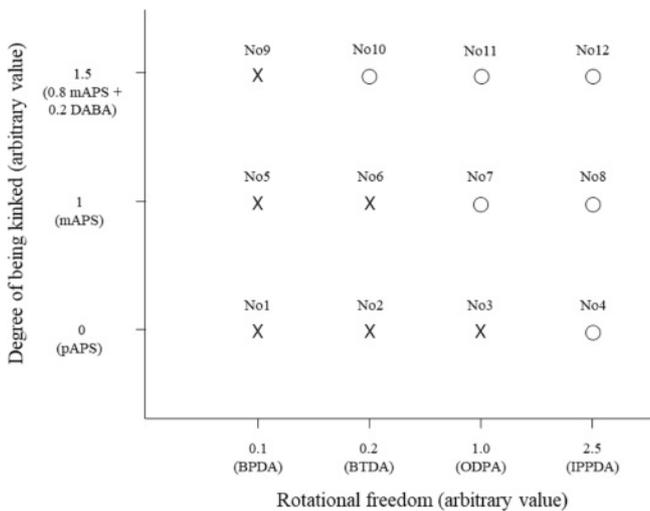
기여할 것이다. 유체역학적 관점에서 이러한 폴리머 사슬의 운동성 증대는 용해도의 향상과 연관되어 있다. 결과적으로, pAPS를 다이아민 단위체로 사용하여 방향족 폴리이미드를 합성하는 경우는 NMP에 대한 용해성을 확보하기 위해서 IPPDA와 같이 복수개의 Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>3</sup>과 Csp<sup>2</sup>-Osp<sup>3</sup> 단일결합을 가지는 이무수산 단위체를 사용해야 한다. 반면 Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>2</sup> 단일결합이나 Csp<sup>2</sup>-Osp<sup>3</sup> 단일결합만을 가진 이무수산 단위체들은 용해성 확보에 적합하지 않다. 이들 각각의 결합이 폴리머 사슬의 회전자유도에 기여하는 정도를 임의로 수치화하여 NMP에 대한 용해성 유무에 미치는 영향을 나타냈다(Table 2, Figure 5).

한편, pAPS대신에 mAPS를 사용하면 생성 폴리머의 NMP에 대한 용해성 확보를 위한 이무수산 단위체의 구조를 좀 더 관용적으로 수용할 수 있었다(No5~8 in Table 1). 그 결과

**Table 2. Numerical Values That Arbitrarily Quantify the Degree of Being Kinked and Rotational Freedom of Polymer Chains**

Degree of being kinked in diamine monomers	Rotational freedom in dianhydride monomers
Para structure in pAPS: 0	Csp <sup>2</sup> -Csp <sup>2</sup> bond: 0.1
Meta structure in mAPS: 1	Csp <sup>2</sup> -Csp <sup>3</sup> bond: 0.25
Meta structure in DABA: 3.5 (0.5) <sup>a</sup>	Csp <sup>2</sup> -Osp <sup>3</sup> bond: 0.5
	No single bond: 0

<sup>a</sup>Note: Using 0.5 when assessing the contribution to the glass transition temperature because of the presence of carboxylic acid group.



**Figure 5.** Effects of the rotational freedom and degree of being kinked of the monomers on solubility of the polymers in NMP. O: soluble. X: insoluble. The rotational freedom and degree of being kinked of polymer chain were determined as follows. Rotational freedom: 1 × 0.1 for BPDA, 2 × 0.1 for BTDA, 2 × 0.5 for ODPa, 4 × 0.5 + 2 × 0.25 for IPPDA, Degree of being kinked: 0 for pAPS, 1 for mAPS, 0.8 × 1 + 0.2 × 3.5 for 0.8 mAPS + 0.2 DABA.

BPDA와 BTDA에 대해서는 여전히 불용이었지만, IPPDA 뿐만 아니라 ODPa에 대해서도 용해성을 보였다. 이는 다이아민 단위체에 메타구조를 도입함으로써 굴곡성이 증대되었기 때문으로 보여진다. 이들 파라와 메타구조가 굴곡성에 기여하는 정도도 상기 회전자유도와 마찬가지로 임의로 수치화하여 NMP에 대한 용해성 유무에 미치는 영향을 나타냈다 (Table 2, Figure 5).

리튬이온 이차전지 개발에서 바인더 물질이 활물질과 금속 집전체에 대해 강한 결합력을 가지는 것은 매우 중요하다. 실론기 뿐만 아니라 카복실산기는 금속과의 강력한 킬레이팅에 의해 높은 결합력을 가지는 것으로 잘 알려져 있으며 이를 적용한 폴리이미드가 실제 고온 고전압에 내성을 가지는 양극용 바인더로서 매우 우수한 특성을 나타내는 것으로 보고되어 있다.<sup>3,17</sup> 따라서, 본 연구에서도 카복실산기를 가지는 다

이아민 단위체인 DABA를 mAPS대신에 0.2당량만큼 부분적으로 도입한 폴리이미드를 합성하였다(No9~12 in Table 1). 이 경우, 용해성 확보를 위해 사용할 수 있는 이무수산 단위체의 구조가 더 관용적으로 수용되었고, 그 결과, BTDA를 사용하여도 가용성 폴리머를 얻을 수 있었다. 이는 DABA가 mAPS에 비해 폴리머 사슬의 굴곡성에 더 크게 기여하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 다이아민 단위체로 pAPS와 0.2당량의 DABA를 부분적으로 사용하여 IPPDA로부터 제조한 폴리이미드도 NMP에 아주 잘 녹았다(No13 in Table 1). DABA가 굴곡성에 기여하는 정도도 임의로 수치화하여 NMP에 대한 용해성에 미치는 영향을 나타냈다(Table 2, Figure 5).

PMDA는 유연한 연결부위의 부재로 인해 생성 폴리머의 유연성 발현에 매우 불리하다. 즉, 강직구조를 가지기 때문에 용해성에 매우 부정적인 영향을 미치는 단위체라 할 수 있다. 하지만, 이 단위체는 폴리이미드 개발초기부터 일찍이 상용화되어 매우 값이 싸고 구조적으로는 폴리머 사슬에 강직성을 부여하여 탄성율과 같은 기계적 물성을 향상시키는 구성체로 적용할 수 있기 때문에 매우 매력적인 소재중 하나이다.<sup>1</sup> 앞서 언급하였듯이 DABA의 부분적인 도입으로 인해 용해도가 크게 향상된 세 폴리머에 PMDA를 각각 0.2당량 부분적으로 도입한 폴리이미드를 합성하였다(No14~16 in Table 1). 그 결과, 생성 폴리머의 용해성에 대한 PMDA의 본질적으로 낮은 기여에도 불구하고 세 폴리머 모두 NMP에 매우 잘 녹았다. 이는 폴리머의 용해도에 미치는 PMDA의 부정적인 영향보다 DABA의 긍정적인 효과가 더 지배적임을 가리킨다.

이차전지 제조과정에서 바인더 폴리머를 녹인 NMP에 활물질과 도전제 입자를 분산시켜 슬러리를 제조한다. 이를 금속 집전체에 결합 코팅한 후 충전 밀도를 높이기 위해 대략 100 °C 정도에서 압연과정을 거친다. 또한 실제 이차전지를 고전압에서 충전하는 과정에서도 열이 발생하여 고온환경에 놓이게 된다. 따라서 이차전지의 제조와 사용 과정에서 바인더의 열역학적 안정성은 활물질과 집전체에 대한 높은 충전 밀도와 결합성을 유지하는데 매우 중요한 역할을 담당하게 된다. 이차전이온도( $T_g$ )는 바인더 폴리머의 열역학적 안정성을 가늠하는 척도이다. 바인더의 유리전이온도가 비교적 낮으면 압연과정에서의 초기 충전밀도는 높을 수 있으나 사용과정에서 폴리머 사슬의 열역학적 이완이 경시적으로 발생하여 결합감소와 함께 성능저하로 이어질 수 있다. 반면,  $T_g$ 가 너무 높으면 사용과정에서의 폴리머 사슬의 열역학적 이완은 방지할 수 있지만 압연과정에서 활물질입자의 깨짐이 발생할 수 있고 초기 충전밀도를 높이는데 어려움이 따를 수 있다. 따라서, 이러한 문제점에 대응하기 위해서는 폭넓은 범위에서 다양한  $T_g$ 를 가지는 바인더 소재의 라이브러리를 구축해 둘 필요가 있다. 앞서 언급했듯이, 다양한 단위체들의 조합으로 폴리머 사슬의 굴곡성과 회전자유도를 조절하여 용해성을 제어할 수 있었다. 그리고, 이들 굴곡성과 회전자유도에 임의의

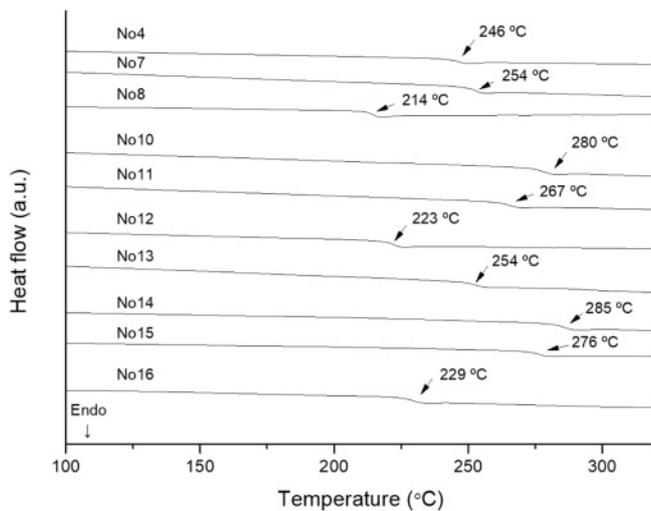


Figure 6. DSC curves of polyimides synthesized in this study.

값을 부여하여 폴리머 구조와 용해성 간의 상관관계도 규명하였다(Table 2, Figure 5). 한편, 이들 굴곡성과 회전자유도는  $T_g$ 에도 영향을 미칠 수 있다. 이를 명확히 하기 위해 상기 NMP에 가용인 폴리머들에 대해 DSC분석을 수행하였다(Table 1, Figure 6). No4( $T_g$  246 °C)와 No8( $T_g$  214 °C)의 비교에서 알 수 있듯이 굴곡성을 부여하는 메타구조가 도입됨으로써 대략 32 °C 만큼의  $T_g$  저하를 초래했다. 또한, No7( $T_g$  254 °C)와 No8( $T_g$  214 °C)의 비교에서는 회전자유도가 더 부여된 No8이 40 °C 만큼 낮은  $T_g$ 를 보였다. 부분적으로 DABA가 도입된 No11( $T_g$  267 °C)과 No12( $T_g$  223 °C)는 No7과 No8에 비해 각각 13 °C 및 9 °C 만큼 증대된  $T_g$ 를 보였다. 이는 DABA에 함유된 카복실산기간의 수소결합에 의해 내부 응집에너지가 증대되었기 때문으로 보인다. No11( $T_g$  267 °C)과 No12( $T_g$  223 °C)의 비교에서는 DABA가 도입되더라도 No7( $T_g$  254 °C)와 No8( $T_g$  214 °C)의 비교에서와 마찬가지로  $T_g$  저하에 미치는 폴리머 사슬의 회전자유도의 영향이 크게 나타났다. 뿐만 아니라, No14( $T_g$  285 °C), No15( $T_g$  276 °C), No16( $T_g$  229 °C)의 비교에서는 PMDA가 부분적으로 도입되더라도 No10( $T_g$  280 °C), No11( $T_g$  267 °C), No12( $T_g$  223 °C)의 비교에서와 마찬가지로 폴리머 사슬의 회전자유도가  $T_g$  저하에 크게 영향을 미치는 것을 알았다. 결과적으로 본 연구에서 검토된 폴리머들은 214-285 °C의 넓은 범위에서  $T_g$ 를 나타냈으며 폴리머 사슬의 굴곡성과 회전자유도가 클수록  $T_g$ 는 감소했고 DABA와 같이 수소결합이 가능한 단위체가 부분적으로 도입되면  $T_g$ 는 다소 증가했다. 폴리머 사슬의 굴곡성과 회전자유도 그리고 수소결합의 효과를 조합하여  $T_g$ 와의 상관관계를 나타냈다(Figure 7).

생성 폴리머들 중 NMP에 가용인 폴리머들을 이차전지 전해액으로 사용하는 카보네이트화합물에 녹여보았으나 모두

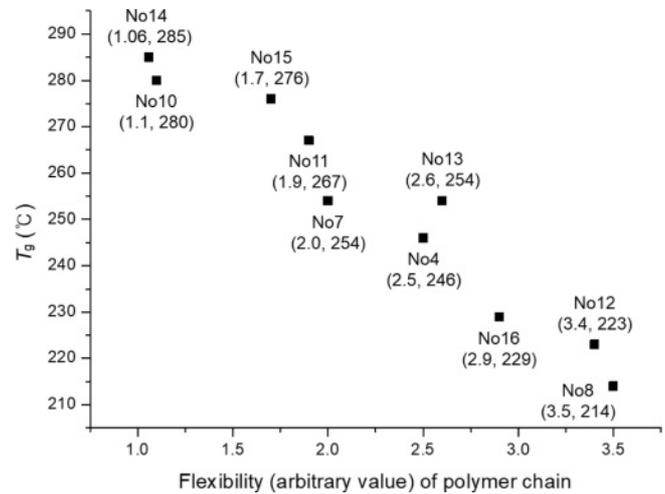


Figure 7. Plot of  $T_g$  as function of flexibility of polymer chains. The arbitrary flexibility value is sum of the rotational freedom and degree of being kinked of polymer chain. The sum was calculated as follows as [diamine] + {dianhydride}. No14:  $[(0.8 \times 1) + (0.2 \times 0.5)] + \{(0.8 \times 0.2) + (0.2 \times 0)\}$ , No10:  $[(0.8 \times 1) + (0.2 \times 0.5)] + \{0.2\}$ , No15:  $[(0.8 \times 1) + (0.2 \times 0.5)] + \{(0.8 \times 1) + (0.2 \times 0)\}$ , No11:  $[(0.8 \times 1) + (0.2 \times 0.5)] + \{1\}$ , No7:  $[1] + \{1\}$ , No4:  $[0] + \{2.5\}$ , No13:  $[(0.8 \times 0.5) + (0.2 \times 0.5)] + \{2.5\}$ , No16:  $[(0.8 \times 1) + (0.2 \times 0.5)] + \{(0.8 \times 2.5) + (0.2 \times 0)\}$ , No12:  $[(0.8 \times 1) + (0.2 \times 0.5)] + \{2.5\}$ , No8:  $[1] + \{2.5\}$ .

녹지 않아서 기본적으로 전해액에 대한 화학적 안정성이 확보된 것으로 보인다(Table 1). 그리고 이들을 각각 알루미늄과 구리 호일에 코팅한 후 박리시켜 보려고 하였으나 모든 폴리머들이 이들 금속표면으로부터 쉽게 벗겨지지 않아 집전체에 강하게 부착된 것으로 생각된다(Table 1).

## 결론

본 연구에서는 방향족 다이아민과 이무수산 단위체들의 다양한 조합을 기반으로 한 분자설계를 통해 폭넓은 물성을 가지는 설폰함유 방향족 폴리이미드를 제조하였다. 폴리이미드는 최근 리튬이온 이차전지용 바인더로 사용이 기대되고 있기 때문에 이들 폴리머의 NMP에 대한 용해성,  $T_g$ , 전해액에 대한 불용성, 금속집전체에 대한 결합력을 평가하였다. 폴리머 사슬의 굴곡성과 회전자유도가 증가할수록 NMP에 대한 용해도는 증대되었고 유리전이온도는 감소하였다. 폴리머 사슬내의 결합중심원소의 혼성상태와 연결위치를 임의로 수치화하여 이들 물성에 미치는 영향을 설명하였다. 이들 폴리머는 모두 전해액에 불용이었고 구리와 알루미늄 박에 강한 접착력을 보였다. 본 결과는 이차전지 바인더 소재에 요구되는 물성과 폴리이미드의 분자구조와의 상관관계를 명확히 밝힘으로써 향후 이들 폴리이미드를 기반으로 한 바인더 소재의 라이브러리 구축을 위한 핵심 분자설계지침이 될 것으로 기대하고 있다.

**감사의 글:** 본 논문은 산업통상자원부 소재부품기술개발-전략핵심소재자립화기술개발사업의 지원을 부분적으로 받아 수행된 연구결과임(과제번호: 20011031).

**이해상충:** 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

### 참 고 문 헌

1. Wright, W. W.; Hallden-Abberton, M. Polyimides. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
2. Liaw, D. J.; Wang, K. L.; Huang, Y. C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y.; Ha, C. S. Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 907-974.
3. Pham, H. Q.; Kim, G.; Jung, H. M.; Song, S. W. Fluorinated Polyimide as a Novel High-Voltage Binder for High-Capacity Cathode of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1704690.
4. Liu, Z.; Yao, L.; Hu, J.; Qiu, Z.; Yan, Y. Fluorinated Polyimide with Sulfonyl Group as a Novel Binder for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Ionics* **2021**, *27*, 1579-1588.
5. Qian, G.; Wang, L.; Shang, Y.; He, X.; Tang, S.; Liu, M.; Li, T. W.; Zhang, G.; Wang, J. Polyimide Binder: A Facile Way to Improve Safety of Lithium Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, *187*, 113-118.
6. Oh, J.; Jin, D.; Kim, K.; Song, D.; Lee, Y. M.; Ryou, M. H. Improving the Cycling Performance of Lithium-Ion Battery Si/Graphite Anodes Using a Soluble Polyimide Binder. *ACS omega* **2017**, *2*, 8438-8444.
7. Uchida, S.; Mihashi, M.; Yamagata, M.; Ishikawa, M. Electrochemical Properties of Non-Nano-Silicon Negative Electrodes Prepared with a Polyimide Binder. *J. Power Sources* **2015**, *273*, 118-122.
8. Choi, N. S.; Ha, S. Y.; Lee, Y.; Jang, J. Y.; Jeong, M. H.; Shin, W. C.; Ue, M. Recent Progress on Polymeric Binders for Silicon

- Anodes in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2015**, *6*, 35-49.
9. Kim, J. S.; Choi, W.; Cho, K. Y.; Byun, D.; Lim, J. C.; Lee, J. K. Effect of Polyimide Binder on Electrochemical Characteristics of Surface-Modified Silicon Anode for Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *244*, 521-526.
10. Wu, F.; Li, W.; Chen, L.; Lu, Y.; Su, Y.; Bao, W.; Wang, J.; Chen, S.; Bao, L. Polyacrylonitrile-Polyvinylidene Fluoride as High-Performance Composite Binder for Layered Li-Rich Oxides. *J. Power Sources* **2017**, *359*, 226-233.
11. Saxena, P.; Shukla, P. A Comprehensive Review on Fundamental Properties and Applications of Poly(vinylidene Fluoride) (PVDF). *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **2021**, *4*, 8-26.
12. Choi, J.; Ryou, M. H.; Son, B.; Song, J.; Park, J. K.; Cho, K. Y.; Lee, Y. M. Improved High-Temperature Performance of Lithium-Ion Batteries through Use of a Thermally Stable Co-Polyimide-Based Cathode Binder. *J. Power Sources* **2014**, *252*, 138-143.
13. Li, J.; Rogachev, A. Y.; SO<sub>2</sub>-yet another Two-Faced Ligand. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1987-2000.
14. Kang, J.; Nam, K. M.; Hwang, E. H.; Kwon, Y. G.; Song, S. W. Role of Sulfone Additive in Improving 4.6V High-Voltage Cycling Performance of Layered Oxide Battery Cathode. *J. Korean Electrochem. Soc.* **2016**, *19*, 1-8.
15. Akato, K.; Bhat, G. High Performance Fibers from Aramid Polymers. In *Structure and Properties of High-Performance Fibers*; Woodhead Publishing: Sawston, 2017; pp 245-266.
16. Chae, H. G.; Kumar, S. Rigid-Rod Polymeric Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 791-802.
17. Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. Metal Carboxylates with Open Architectures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466-1496.

**출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.