

로진유도체를 이용한 내열성 비선형 광학 고분자의 합성

김범준, 김승주, 문현식, 박수영

서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과

1. 서론

비선형 광학 재료란 레이저 광원의 발진, 파장 변환, 변조 등의 기능을 가진 첨단 기능 재료로서, 초고속 광통신, 고밀도 정보기록, 고성능 디스플레이, 광컴퓨터 등으로 대변되는 미래 정보산업의 핵심소재이다. 최근 뛰어난 성능과 가공성 그리고 다양한 분자구조제어의 가능성 때문에 유기고분자 비선형광학재료가 주목받고 있어, 이러한 유기고분자 비선형 광학 재료가 실제로 소자화되기 위해서는 작동 온도에서의 장시간 열안정성, 낮은 광학 산란 등의 만족시켜야 한다.¹⁻³

로진은 자연계에 풍부하게 존재하는 천연 자원으로서 지방족 고리형태를 갖는 여러가지 이성질체로 이루어져 있다. Maiti 등은 이러한 복합이성체들인 로진으로부터 MA와 Diels-Alder반응을 통해 단일 이성체인 Levopimaric acid의 Diels-Alder 부가체인 RMA를 높은 수율로 합성한 후 이를 다른 이관능성기와 축합하여 열 안정성이 뛰어나고 높은 유리전이온도를 가지는 고분자를 합성하는 연구를 진행시켜 왔다.⁴⁻⁸

본 연구에서는 비선형 광학재료의 문제점인 광학 산란 및 낮은 내열성에 의한 쌍극자 완화 등을 극복하기 위해, 뛰어난 용제성과 무정형구조특성을 가진 RMA (Rosin-maleic anhydride adduct) 와 *p*-aminobenzoicacid와의 반응체인 RMID (Rosin-maleic anhydride imidodicarboxylic acid) 과 비선형 광학 (NLO) 기능성 디올로 부터 고내열성의 폴리이미드 유도체로 합성하였고 합성된 고분자의 특성을 규명하였다.

2. 실험방법

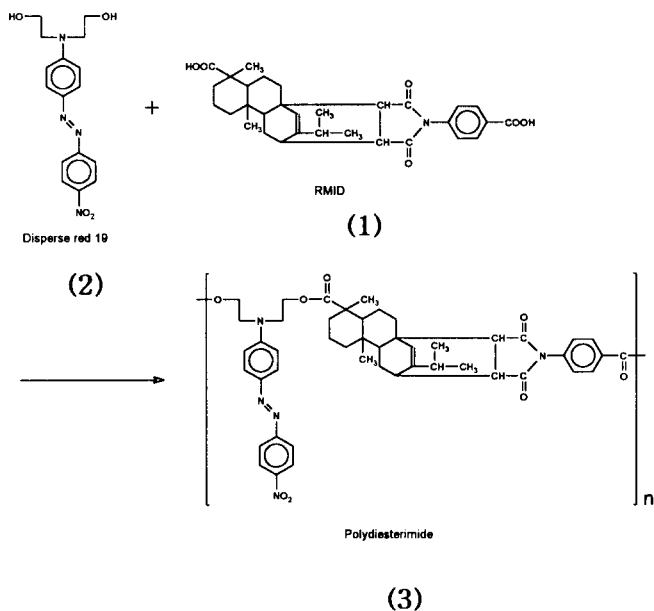
RMA는 최⁶ 등의 방법에 의하여 로진을 초산용매하에서 *p*-toluenesulfonicacid를 촉매로 하여 maleicanhydride와 Diels-Alder 반응에 의해 합성하였다. 먼저 로진 60.4 g (0.2 mol) 을 질소 기류하에서 180℃로 가열한 후 130 ℃로 냉각하여 acetic acid 240 mL 로 녹여 70 ℃로 냉각하여 maleicanhydride 17.65 g (0.18 mol) 과 *p*-toluenesulfonicacid 0.76 g (4.4×10^{-3} mol) 을 투입한 후 130 ℃ 로 12시간 환류시켜 RMA를 얻은 후 약 30 mL 의 acetic acid로 재결정하였다.

RMID (1) 는 Maiti 등^{7,8} 의 방법을 일부 수정하여 합성하였는데 RMA 4 g (1.0×10^{-2} mol) 을 DMF (N,N'-dimethylformamide) 10 mL 에 녹인후 DMF 10 mL에 녹인 *p*-aminobenzoicacid 2 g (1.2×10^{-2} mol) 에 적가 하여 130 ℃에서 18시간 동안 반응시켜 합성하였다.

NLO-chromophore인 (4'-Nitrophenylazo)-[N,N-bis(2-hydroxyethyl)]-aniline (disperse red 19) (2) 는 4-nitroaniline 13.8 g (0.1 mol) 을 sodium nitrate 6.9 g (0.1 mol) 와 염산으로 처리하여 diazoniumsalt를 형성시킨 후 N-phenyldiethanolamine 18.1 g (0.1 mol) 와 coupling시켜 합성하였다.

RMID와 disperse red 19를 *p*-toluenesulfonylchloride (TsCl) 2.4785 g (1.3×10^{-2} mol) 을 pyridine 10 mL 에 녹여 촉매인 DMF (N,N'-dimethylformamide) 0.2328 mL (TsCl의 0.2 mol 당량) 를 첨가한 후 실온에서 30분간 유지시키고 pyridine 10 mL 에 녹인 RMID 2.5982 g (5×10^{-3} mol) 을 첨가하여 다시 실온에서 10분, 120 °C 에서 10분간 반응시킨후 Disperse red 19를 pyridine 20 mL 에 녹여 10분에 걸쳐 적가하고 120 °C 에서 12시간 동안 반응시킨후 methanol 에 침전시켜 Polymer (3) 를 얻었다.⁹

Polymer를 dichloroethane에 녹여 spin-coating하여 필름을 형성한 후 180 °C에서 15분간 1 MV/cm 의 전장하에서 corona poling하여 electrooptic coefficient (r_{33}) 를 측정하였다.



Scheme. Synthesis of Polydiesterimide.

3. 결과 및 고찰

합성된 RMA, RMID 및 disperse red 19는 NMR 및 IR을 통하여 확인하였고, 위로부터 합성된 Polydiesterimide의 Inherent viscosity는 0.11 dl/g (C = 0.5 g/dl, at 30 °C in NMP) 로서 비교적 낮은 중합도로 얻어졌지만 로진구조에 기인하는 뛰어난 점착성과 용해성으로 인해 쉽게 필름형성이 가능하였다. 합성된 Polydiesterimide는 디메틸포름아마이드, NMP 등

의 극성용매와 클로로포름, 디클로로에탄, 테트라클로로에탄 등의 유기용매에도 잘 용해되었다.

Polydiesterimide의 DSC thermogram을 Fig. 1에 나타내었다. Polydiesterimide의 유리전이 온도(Tg)는 184 °C로서 매우 높게 나타났으며 이는 구조단위에 열적 안정성을 부여하는 이미드구조에 기인하는 것으로 추정되며 이것으로 보아 매우 우수한 열적 안정성을 갖는 새로운 비선형광학고분자재료로 추측된다.

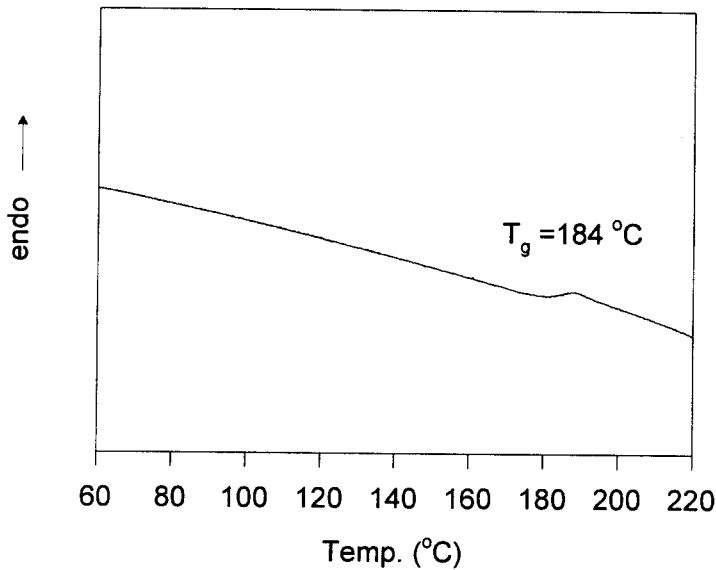


Fig. 1. DSC thermogram of polydiesterimide.

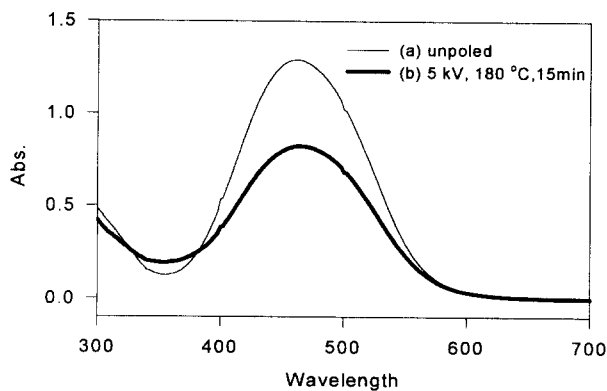


Fig. 2. UV-visible spectra of polydiesterimide (a) unpoled and (b) after poling.

Fig. 2는 분극 (poling) 전과 후의 UV-visible spectra를 나타낸 것으로 분극전후의 λ_{\max} 은 각각 462, 464 nm 를 나타내었고 흡수 (absorbance)는 분극후 상당히 감소한 것으로 보아 효과적인 분극이 이루어졌음을 알 수 있었다.

Spin-coating에 의해 0.80 μm 두께로 필름을 형성한 후 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분간 1 MV/cm 의 전장하에서 Corona poling하여 electrooptic coefficient (r_{33})를 측정 한 결과 r_{33} 값은 11 pm/V 로 상당히 높음을 알 수 있었다.

4. 결론

이상과 같이 로진유도체를 이용하여 합성된 새로운 내열성 고분자 재료인 Polydiesterimide는 로진이 가지는 장점인 경제성과 무정형구조에 의한 뛰어난 용제성과 점착성, 그리고 Tg가 약 184 $^{\circ}\text{C}$ 로 쌍극자의 배향 안정성이 향상될 것으로 기대되어지는 비교적 높은 내열성을 가지므로 NLO 소자로의 이용가능성이 높다는 결론을 얻었다.

5. 감사의 글

이 과제는 1996년 과학재단 특정기초연구 과제번호 96-2054로 수행하였기에 이에 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. A. Buckley, *Adv. Mater.*, **4**, pp. 153-158, 1992.
2. Wenjiang Nie, *Adv. Mater.*, **5**, pp. 520-545, 1993.
3. R. Dagani, *Science & Technology*, **4**, pp. 22-27, 1996.
4. S. S. Roy et al., *Polym. J.*, **26**, pp. 471-474, 1990.
5. S. S. Roy et al., *Macromol. Sci.-Chem.*, **A23(2)**, pp. 271-283, 1986.
6. 최형기, "로진을 이용한 폴리아미드 이미드의 합성과 내열성에 관한 연구", 박사학위논문, 한양대학교 대학원, 1990
7. S. Maiti et al., *Die Angewante makromol. chemie*, **122**, pp. 153-167, 1984
8. S. Maiti et al., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A17(8)**, pp. 1177-1192, 1982
9. F.Higashi, N. Akiyama, and T.Koyama, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3233(1983)