

주사술에 말로네이트기를 가지는 신규 폴리에스테르의 합성과 광분해 특성을 이용한 형광 이미지 패터닝

정선주 · 꺾기섭[†] · 정인태 · 이동호 · 노형진* · 윤근병[†]

경북대학교 고분자공학과, * (주)삼양사 중앙연구소

(2007년 9월 21일 접수, 2007년 11월 14일 채택)

Synthesis of Novel Network Polyesters Containing Malonate Group in Main Chain and Their Fluorescence Image Patterning via Photodegradation

Seonju Jeong, Giseop Kwak[†], In Tae Jung, Dong-ho Lee, Hyung-Jin Roh*, and Keun-byoung Yoon[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University,

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

*Samyang Corp. Central R&D,

63-2 Hawam-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-348, Korea

(Received September 21, 2007; Accepted November 14, 2007)

초록 : Diol과 diacid 단량체들의 다양한 조합으로 2단계 축합중합으로 가교구조를 가지는 세 종류의 신규 폴리에스테르를 새롭게 합성하였다. 이들 고분자 필름은 240 °C에서 수 시간 고온 열처리하면, 주사술에 의한 금지 전이에도 불구하고, 가시영역에서 흡수를 나타내었으며 330 nm 이상의 파장에서 여기시키면 청색에서 근적외선에 이르는 넓은 범위에서 발광을 나타내었다. 신규 폴리에스테르의 발광 현상은 주사술에 포함된 말로네이트기가 고온 열처리를 통해 자기축합 형태의 Knoevenagel 반응을 일으켜 분자 내 공역구조를 형성하기 때문이다. 또한 이들 고분자의 열적 특성은 가교화도 차이에 의한 화학적 가교정도에 따라 현저한 차이를 보였을 뿐 아니라 광분해 현상도 관찰되었다. 필름 상태에서 강한 자외선을 조사하여 말로네이트기의 분해반응을 유도하고, 이를 이용한 형광 이미지 패터닝을 수행한 결과, 고해상도의 이미지 패턴을 얻을 수 있었다.

Abstract : Three types of network polyesters have been newly synthesized by a two-step condensation reaction by the various combination of several diols and diacids. When these polymer films were thermally treated at 240 °C, they exhibited absorptions in a visible range despite the forbidden transition of carbonyl group. When excited at wavelengths above 330 nm, the polymers showed fluorescences in a wide visible range from blue to near yellow. These fluorescence phenomena are due to the formation of certain conjugated structures by the Knoevenagel type self-condensation under the high-temperature thermal treatment. These polymers showed significant difference in the thermal properties as a function of the degrees of chemical crosslinking. They also underwent photodegradation. Highly resolved, fluorescent image patterns were successfully obtained by the photodegradation of malonate group under a strong UV-light irradiation.

Keywords : luminous polyester, fluorescence image patterning, photodegradation, thermal treatment, malonate group.

서 론

최근 플라스틱을 비롯한 공해 물질에 대한 엄격한 규제가 이루어지고, 환경을 보존하고자 하는 여러 가지 노력의 일환으로, poly (lactic acid) (PLA)와 poly (ϵ -caprolactam) (PCL) 과 같이 가수분해성, 생분해성, 생체 적합성을 가지는 지방족 폴리에스테르에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹⁻³ 이들 고분자는 대부분 의료용으로 적용되고 있고, 분자 내의 카보닐기의 금지전이(forbidden transition)로

인해 가시영역에서의 광흡수나 발광이 불가능하므로 최근까지 이들 고분자를 이용한 광학적인 응용은 전무하다.

최근, 본 연구팀은 말로네이트기(malonate group)를 주사술에 포함하는 지방족 폴리에스테르가 염기성촉매를 사용한 반응과 고온 열처리를 통해 가시영역에서의 흡수를 나타낼 뿐만 아니라 300 nm 이상으로 광 여기시키면, 비교적 강한 청색 형광이 나타나고, 이런 고분자들의 광학소자와 광학센서재료로서의 잠재적인 응용가능성을 제시한 바 있다.^{4,5}

광학소자 혹은 전계발광소자의 제조에서 형광 유기분자나 고분자의 마이크로 패턴(micro pattern) 형성이 매우 중요하기 때문에 형광 이

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

미지 패턴을 형성하는 연구가 활발히 이루어지고 있고, 많은 분야에 적용되고 있다.⁶⁻¹⁰ 형광 이미지 패턴닝을 형성하는 방법으로써 포토 리소그래피(photolithography) 방법이 주로 이용되어 왔고, 이들 재료들은 고분자 매트릭스에 포토산(photoacid)과 형광전구체 라디칼(prefluorescent radical)을 분산시킨 일종의 도료들이 주로 사용되고 있고, 최근에는 기능성 공역계 고분자를 사용하여 형광 이미지 패턴을 형성하는 몇몇의 다른 접근도 이루어지고 있다.¹⁰⁻¹⁶

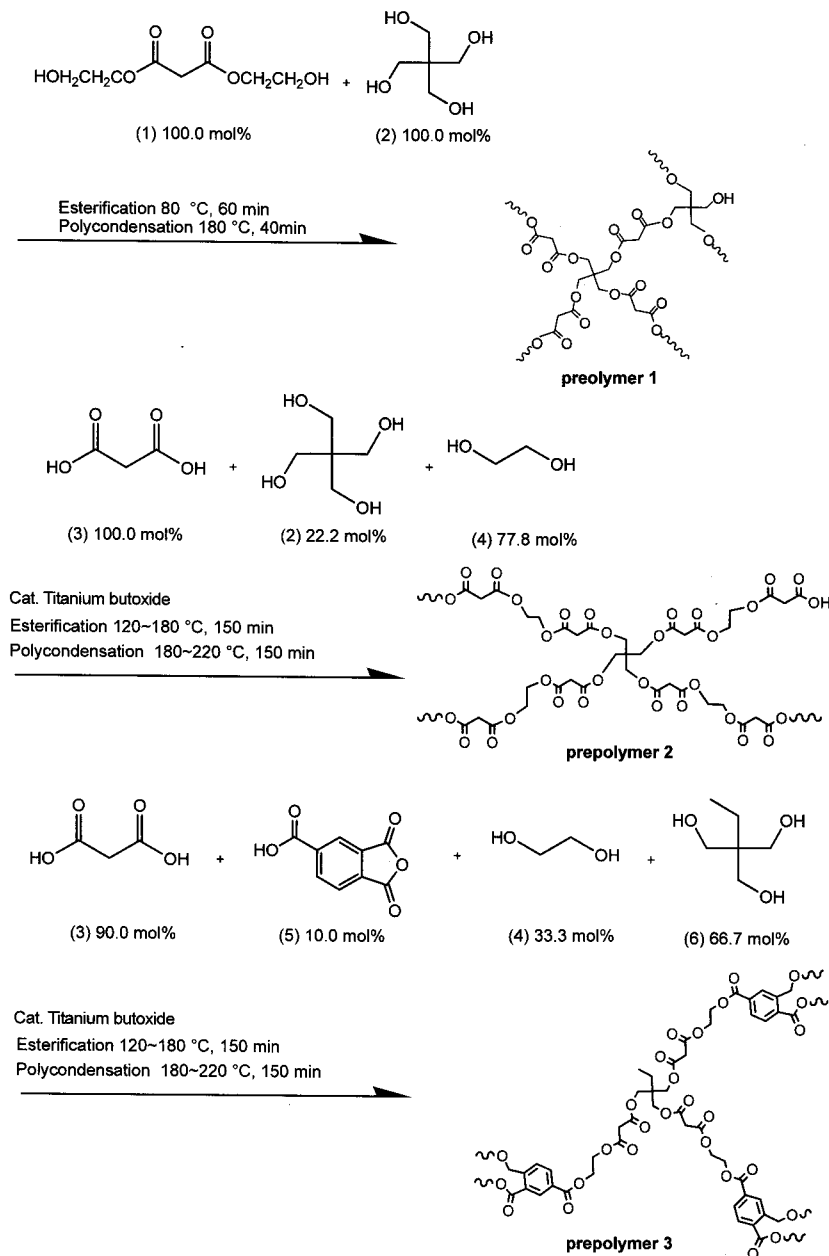
최근 본 연구실에서는 말로네이트기를 주사술에 포함하는 지방족 폴리에스테르의 프리폴리머(prepolymer)를 소프트리소그래피(soft lithography) 방법 중의 하나인 마이크로트랜스퍼 몰딩(micro-transfer molding) 법으로 패턴된 3차원 형광 이미지를 얻었다.¹⁷ 그 프리폴리머는 껌(gum) 형태를 취하고, 친수성이 강한 가교 고분자의

고유 특성으로 인해 비교적 높은 농도의 용액을 마이크로트랜스퍼 몰딩하여 고해상도의 패턴이 형성되었고, 365 nm 이상의 파장으로 여기시켜 청색에서 적색에 이르는 전 가시영역의 형광 이미지 패턴을 구현하였다.

본 연구에서는 가교구조를 가지는 새로운 형태의 폴리에스테르들을 합성하여 이들의 광학 특성 및 열적 특성을 조사하고, 이들의 광분해 특성을 이용한 형광 이미지 패턴닝에 관하여 고찰하였다.

실 험

프리폴리머 1의 합성. 프리폴리머 1은 선행연구에서 사용한 방법과 동일한 방법으로 합성되었다.¹⁷ Diethylmalonate (1) (Aldrich,



Scheme 1. Synthesis of prepolymer 1~3.

USA) 9.41 g과 pentaerythritol (2) (TCI, Japan) 4.0 g을 80 °C에서 1시간 동안 감압 하에서 에스테르화 반응시킨 후, 180 °C로 천천히 승온시켜 40분 동안 유지하였다. 반응 정지 후 *n*-hexane으로 3회 세척하여 미반응단량체를 제거하고, 진공 오븐에서 건조하여, 무색 투명한 겔상태의 최종생성물을 얻었다.

프리폴리머 2의 합성. 프리폴리머 2는 pentaerythritol (2) (Aldrich) 56.1 g(22.2 mol%)과 ethylene glycol (4) (호남 석유화학) 89.4 g(77.8 mol%)의 두 종류 diol과 malonic acid (3) (Kanto chemical, Japan) 215.4 g(100 mol%)를 사용하여 벌크 중합하였다. 이 중합은 titanium(IV) butoxide(1×10^4 mol) 촉매 존재 하에서 진행되었고, 120~180 °C에서 150분 동안 에스테르화 반응 후, 220 °C에서 150분 동안 축합반응을 진행하였다. 반응 정지 후 프리폴리머 1과 같은 방법으로 처리하여 점성을 가진 연한 갈색의 액체생성물을 얻었다.

프리폴리머 3의 합성. 프리폴리머 3은 가시화도를 높이기 위하여 프리폴리머 2의 합성에 사용한 두 종류의 diol과 두 종류의 diacid를 사용하여 제조하였다. Diacid인 malonic acid (3) (Kanto Chemical) 112.6 g(90 mol%)와 trimellitic anhydride (5) 23.0 g(10 mol%)와 diol인 ethylene glycol (4) (호남 석유 화학) 22.3 g(33.0 mol%)와 3가의 분지체인 trimethylolpropane (6) 96.3 g(67 mol%)를 혼합하고 촉매로 titanium(IV) butoxide(1×10^4 mol)를 사용하여 프리폴리머 2와 같은 조건으로 제조하였다. 반응 정지 후 프리폴리머 1과 같은 방법으로 처리되었으며, 생성물은 진한 갈색을 띠는 점성이 매우 높은 액체상태였다.

Scheme 1에 이들의 합성과정을 나타내었다.

필름의 제조. 프리폴리머 1의 필름은 슬라이드 글라스에 스핀 코팅한 후, 180 °C에서 5시간 후중합(post-polymerization)하는 이전의 연구에서 수행되었던 방법을 그대로 사용하였으며,⁵ 프리폴리머 2와 3도 1과 동일하게 필름을 얻었다. 형성된 필름의 열처리 는 모두 240 °C에서 1~4시간 동안 수행하였다.

포토이미징(Photoimaging). 초고압 100 W 수은 램프로부터의 365 nm 자외선을 대물렌즈에서 집광시켜 열처리한 필름들을 노광하였다. 형광 이미지 패턴을 얻기 위해 TEM 그리드(grid) (Nisshin EM, H-7 type grid, thickness=10 μm)를 포토마스크로 사용하였다.

측정. 1의 프리폴리머 상태의 중량평균 분자량과 수평균분자량은 GPC(Waters, alliance 2000, THF, polystyrene calibration)를 통해 상온에서 측정하였다. 2와 3은 낮은 용해도로 인해 GPC 측정이 불가능하여 고유 점도(intrinsic viscosity)를 측정하였다. Ubbelohde 점도계를 사용하여 상온에서 tetrachloroethane : phenol=1 : 1 용액에 0.5 wt%로 용해시켜 상대 점도를 측정하여 고유 점도를 구하였다(Table 1).

FT-IR 스펙트럼은 각각 필름 상태로 JASCO-620V 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 가시 영역의 흡수와 형광(photoluminescence)은 각각 JASCO V-650 분광광도계와 JASCO FP-6500 형광광도계로 측정하였다. CCD 이미지들은 디지털 카메라(Nikon DL-5M digital camera)가 장착된 형광 현미경(Nikon Eclipse E600 fluorescence microscope)을 사용하여 획득하였으며, 시간에 따른 형광세기는 고해상도의 Ocean Optics HR4000 UV-NIR 형광광도계를 통하여 기록하였다.

Table 1. Molecular Weights, Intrinsic Viscosity, Color, and Shape of Polymer 1~3

| | 1 | 2 | 3 |
|-------------------|-------------|---------------|---------------|
| M_n (g/mol) | 5000 | — | — |
| I.V. ^a | 0.08 | 0.06 | 0.06 |
| Color | Transparent | Pale yellow | Brown |
| Shape | Gum | Sticky liquid | Sticky liquid |

^aIntrinsic viscosity.

결과 및 토론

Scheme 1은 세 종류의 폴리에스테르 중합과정과 구조식을 나타낸 것이다. 이미 보고된 지방족 폴리에스테르 1과^{4,5,17} titanium(IV) butoxide를 촉매로 사용하고, 에스테르화 반응을 거쳐 축중합을 하는 두 단계의 반응을 통해 분자 정도가 다른 두 종류의 새로운 폴리에스테르를 얻었다. Table 1에 이들 프리폴리머들의 분자량과 고유 점도(intrinsic viscosity) 등의 특성을 각각 나타내었다. 1은 5.0×10^3 정도의 낮은 수평균분자량을 나타내었고, 고유점도는 0.08로 측정되었다. 그러나 2와 3은 낮은 용해도로 인해 분자량측정이 불가능하였고, 두 고분자 모두 0.06 정도의 낮은 고유점도를 나타내었다. 이러한 결과들은 반응 중 주시슬의 말로네이트기에서 기인하는 Knoevenagel 축합반응에서 기인하는 것으로 고려된다.⁵

상온에서 디에틸말로네이트의 산성 메틸렌기의 탈수소화에 필요한 열이 -31 Kcal/mol로 매우 작다.¹⁸ 따라서 이들 고분자의 합성이 고온에서 진행되므로, 반응 중 Knoevenagel 축합반응이 일어날 수 있다. 이 반응으로 중합과정 중 부분적인 망상구조가 형성되고, 이는 분자량 증가의 방해 요소로 작용하게 되어 이처럼 낮은 수평균분자량과 낮은 고유점도를 나타내는 것으로 고려된다. Knoevenagel 축합반응에 관해서는 뒤에서 다시 자세히 설명될 것이다.

무색 투명한 프리폴리머 1과 달리 프리폴리머 2와 3은 연한 갈색의 점성을 가진 액체로 얻어졌고, 필름상으로 후중합하여 유연한 필름을 얻었다. 이들의 구조는 FT-IR 흡수분광광도계를 이용하여 확인하였다. 3500 cm^{-1} 영역에서 말단의 수산기에 기인한 넓은 흡수피크와, 1740 cm^{-1} 영역에서 에스테르기에 기인하는 강한 흡수피크를 확인하였다. 이와 더불어 3000 cm^{-1} 영역에서 메틸렌기의 흡수 피크도 모든 고분자에서 확인할 수 있었다.

고분자 필름들의 열처리 시간에 따른 자외가시선 흡수 스펙트럼의 변화를 Figure 1에 나타내었다. 이전의 연구에서 말로네이트기를 주시슬에 포함하는 1이 고온 열처리를 통해 자기축합 형태의 Knoevenagel 반응(Knoevenagel type self-condensation)을 하는 것을 보고하였다.⁵ 일반적으로 시아노(cyano)기, 니트로(nitro)기와 에스테르(ester)기 같은 전자받개(electron withdrawing group)에 직접 결합되어 활성화된 산성 메틸렌기를 가지는 화합물과 케톤(혹은 알데히드)화합물을 염기성 촉매의 존재 하에서 축합반응시켜 탄소이중결합을 가지는 화합물을 생성시킬 수 있다. 이 반응을 Knoevenagel 축합반응이라고 부른다.¹⁹⁻²¹

또한, 상기에 언급된 바와 같이, 디에틸말로네이트의 산성 메틸렌기의 탈수소화에 필요한 열량(ΔH)은 상온에서 -31 kcal/mol로 작다. 이러한 사실은, 1의 산성 메틸렌기가 상대적으로 높은 온도에서 필름상태에서도 쉽게 탄소음이온을 형성할 수 있고, 형성된 친핵성

의 탄소음이온은 카보닐기의 탄소를 계속적으로 공격하여 고분자 사슬 내에 새로운 이중 결합을 형성함으로써 특정한 공역구조를 형성할 수 있음을 의미한다.^{4,5,17} 이로 인해 1은 기존의 지방족 비공역계의 폴리에스테르에서 볼 수 없는 특이한 광학 특성을 나타냈다.

Figure 1에 보여지는 것과 같이 열처리 전에는 가시영역에서의 흡수가 거의 관찰되지 않았지만, 240 °C에서 열처리시간이 4시간 까지 증가함에 따라 300~450 nm 영역에서 흡수 띠(band)가 두드러지게 증가하였다. 특히 카보닐기의 n- π^* 전이에서 기인하는 315 nm에서의 흡수를 중심으로 크게 증가하였다. 이러한 스펙트럼의 변화에 따라 열처리 전에 무색 투명하던 필름이 열처리 후 연한 노란색(pale yellow)으로 변화되었다. 이는 망상구조의 고분자 매트릭스(matrix)내에 실제로 어떠한 공역 구조가 형성되었음을 의

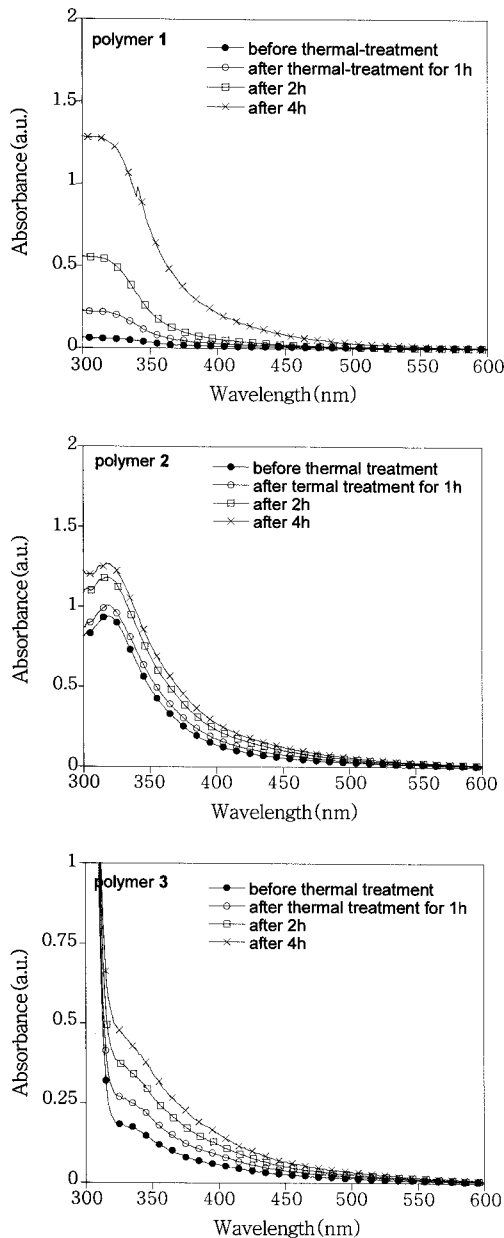


Figure 1. Effect of heating time on the UV-vis absorption of the various polyester films (thickness of films : 95 μm).

미하는 것이다.

새롭게 합성된 2와 3도 1과 같이 주사슬에 말로네이트기를 포함하므로, 후중합 후 고온열처리 하면 이러한 특성을 나타낼 것으로 기대되었다. 따라서 프리폴리머 2와 3을 각각 160 °C와 180 °C에서 후중합 후 형성된 필름을 240 °C에서 열처리 하였다. 2와 3의 경우도 열처리 전에 흡수가 비교적 약하지만, 각각 319 nm와 331 nm 부근에서 n- π^* 전이에서 기인하는 흡수극대치를 보였고, 260~600 nm까지 비교적 넓은 영역에서 흡수가 관찰되었다. 이것은 이들 고분자가 다른 지방족 폴리에스테르와 달리 진한 갈색을 띠는 사실과 상응하며, 240 °C에서 열처리 시간에 따라 흡수밴드가 증가하는 것이 두 고분자에서 관찰되었다. 이러한 결과들은 1과 마찬가지로 2와 3에서도 고온 열처리 과정을 통해 새로운 공역 구조를 형성하는 가교반응이 일어났음을 의미한다.

형성된 공역구조 내의 이중결합을 확인하기 위해 열처리 전과 후의 고분자 필름들의 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 Figure 2에 나타내었다. 1의 경우 시간이 증가할수록 1632 cm^{-1} 에서 탄소이중 결합에서 기인하는 흡수 피크가 점점 증가하였으며, 메틸렌기와 카보닐기의 흡수특성 피크는 점점 감소하였다. 이것은 새로운 이중결합이 형성되었음을 확인시켜주는 결과이고, 또한 고분자사슬 내에 특정한 공

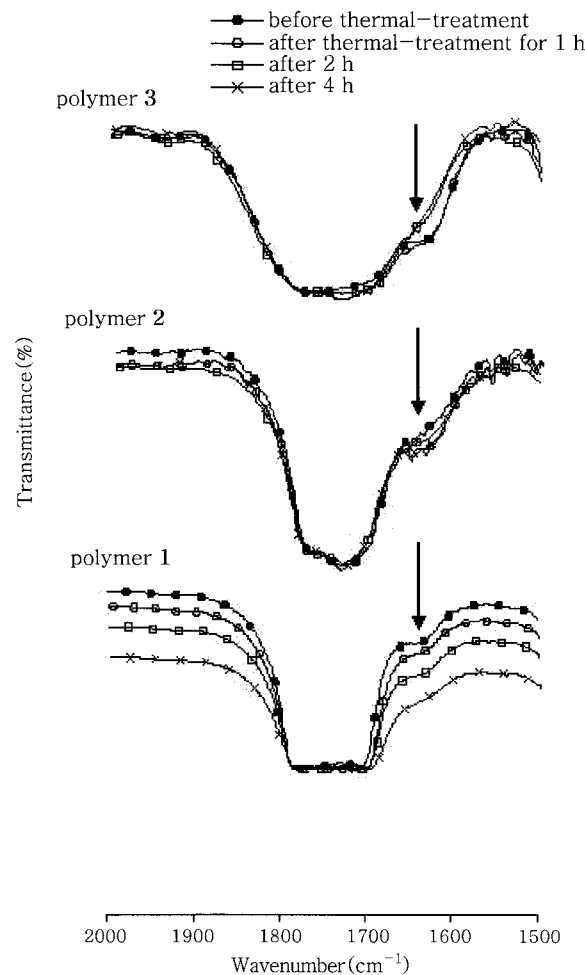


Figure 2. Changes in IR spectra of films (95 μm in thickness) depending on heating time at 240 °C in air.

역 구조가 형성되었음을 의미하는 것이다.

2와 3에서도 열처리 후 1631과 1664 cm^{-1} 에서 탄소이중결합에 기인하는 흡수피크가 새롭게 나타났다. 고분자 1은 열처리 시간이 증가할수록 탄소이중결합에 기인하는 흡수피크의 세기가 증가하는 반면, 2와 3은 240 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리한 경우에만 탄소이중결합 흡수피크가 증가하였고, 열처리 시간이 증가할수록 거의 변화가 관찰되지 않고 더 오랜 시간이 지남에 따라 탄소이중결합 흡수피크가 소폭 감소하는 것이 확인되었다. 이러한 결과는 1의 경우 열처리 시간이 증가함에 따라 새로운 공역구조가 계속적으로 증가하는 반면, 2와 3은 어느 정도 열처리 시간이 지나면 열분해반응도 수반되는 것으로 생각된다. 따라서 이들의 흡수증가의 비율이 1과 비교해 작은 것으로 생각된다. 열 분해반응을 억제하기 위하여 2와 3을 보다 낮은 온도인 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서도 열처리하여 FT-IR로 확인하였다. 스펙트럼에서 탄소이중결합 흡수피크가 열처리 2시간까지는 증가하였지만 그 이상의 열처리 시간에서는 거의 변화가 없었다.

이러한 결과는 1~3의 가지화에 의한 가교 정도와 밀접한 관련을 가지며, 이들의 열적 특성에도 상당한 영향을 미칠 것으로 고려되었다.

세 고분자의 유리전이온도(T_g)와 열안정성을 조사한 결과, 1의 T_g 가 186 $^{\circ}\text{C}$, 2와 3에서는 163 $^{\circ}\text{C}$ 와 168 $^{\circ}\text{C}$ 로 각각 나타났다. 이러한 T_g 의 차이는 분지제 역할을 하는 다양한 단량체의 사용으로 세 종류의 폴리머가 다른 가지화도를 가지는 것에서 비롯되는 것으로 고려된다. 1의 경우, 한 분자 내에 네 개의 수산기를 가지는 pentaerythritol을 사용하였기 때문에 가지화 정도가 가장 클 것이다. 일반적으로 가지화도가 커지게 되면, 초기에는 자유 부피의 증가로 인해 T_g 가 감소하게 되지만, 가지화도가 점점 더 높아지면 고분자 사슬 내의 반복 단위 뿐만 아니라 사슬말단의 수도 증가하게 된다. 그 결과 이들 사이의 여러 가지 강한 상호작용이 발생하게 되고, 이러한 상호작용들은 분절운동(segmental mobility)에 영향을 끼치게 되어 높은 T_g 를 나타내게 된다.²²⁻²⁴

1의 높은 가지화도는 이 고분자의 고유반응인 새로운 공역구조 형성의 증가를 유도하게 된다. 즉, 높은 가지화도로 고분자사슬 내 카보닐기가 밀집되어, 열에 의해 유도된 탄소음이온이 공격할 수 있는 확률이 높아짐으로써 공역구조의 형성이 증가하게 되는 것이다. 1에 비해 비교적 가지화도가 낮은 2와 3은 낮은 T_g 를 나타내었고, 3의 T_g 가 2에 비해서 약간 높게 나타났다. 2와 3의 구조를 살펴보면 3은 3개의 분지제인 trimethylolpropane을 사용하여 가지화도가 2보다 높기 때문에 T_g 가 높은 값을 가지는 것으로 고려된다. 이러한 결과는 FT-IR로 확인한 탄소이중결합의 생성이 고분자 1에서 가장 큰 결과와 일치하였다.

1~3의 T_g 의 차이는 유리전이영역에서의 사슬간의 부분적인 가교 때문이다. 즉, 자기축합형태의 Knoevenagel반응에 의해 형성된 공역구조의 차는 가지화 정도에 따른 가교밀도의 차이를 나타내게 된다. 따라서 가지화도가 높을수록 가교밀도가 높아질 것이며, T_g 에 영향을 미친 것으로 보인다.²⁵

또한 1~3의 가지화도 차이는 형광 특성에도 영향을 미친다. 세 고분자 필름의 열처리 전후의 형광 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. 1은 열처리 시간이 4시간까지 형광의 세기가 크게 증가하였지만 2와 3은 열처리 1시간 때 최대세기를 나타내었고, 그 이후 점차 감소되는 것이 관찰되었다.

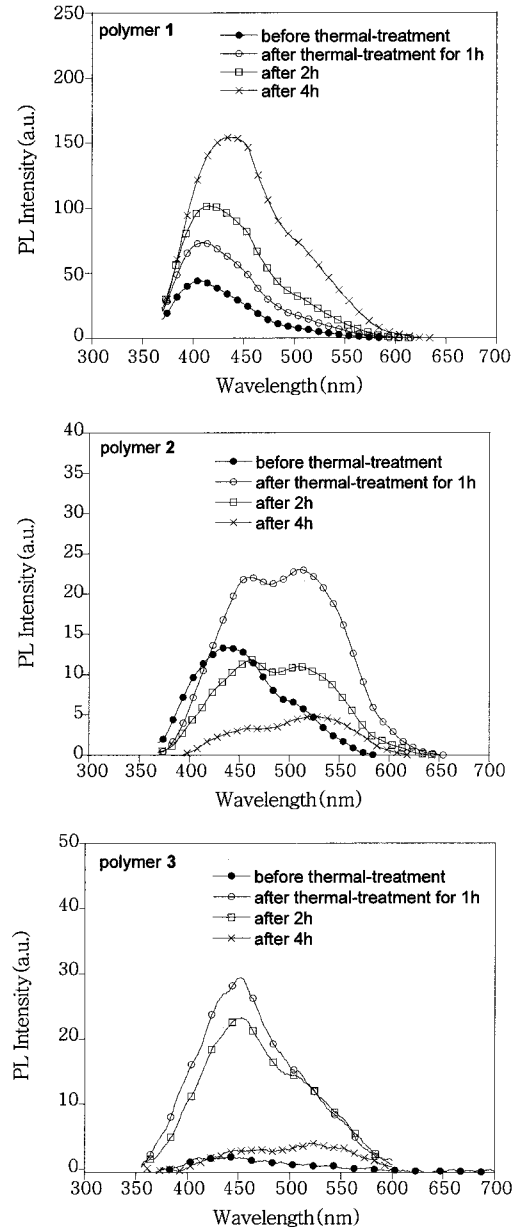


Figure 3. Photoluminescence spectra of the films (95 μm in thickness) before and after at 240 $^{\circ}\text{C}$ in air for 4 h.

이는 열에 의한 에스테르의 분해와 더불어 열에 의해 유도된 이중결합의 분해로 인한 공역구조의 부분적인 감소에 기인하는 결과라고 생각된다.²⁶⁻²⁹ 이러한 결과는 Figure 2의 FT-IR 스펙트럼의 결과와 일치하였다. 그리고 동일한 농도의 용액으로 제조한 세 필름에서 2가 가장 낮은 형광세기를 나타내었는데, 2가 다른 두 폴리머에 비해 가교정도가 낮아 새로운 공역구조를 형성하는 정도가 작기 때문인 것으로 고려된다.

Figure 4는 최대형광을 나타내도록 고온 열처리된 폴리머 필름에 1.15 mW/cm^2 의 자외광을 조사하면서 시간에 따른 형광세기의 변화속도를 나타냈다. 세 종류의 폴리메스테르는 자외광을 조사하면 시간이 경과함에 따라 형광의 세기가 감소하였다. 이는 열뿐만 아니라 빛에 의해서도 분해가 일어나는 것을 의미하는 것이다. 일반적인 폴리

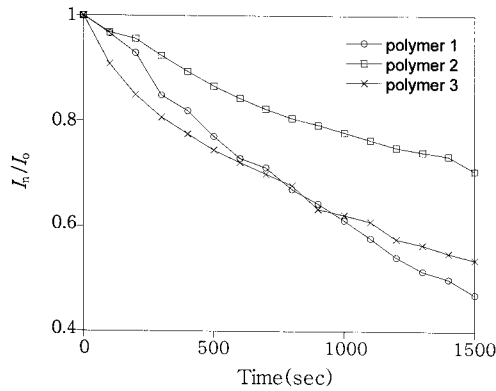


Figure 4. Fluorescence quenching rates of thermally treated polymer films under UV irradiation power of 1.15 mW/cm². I₀ and I are the fluorescence intensities at 450 nm before and after irradiation, respectively.

에스테르의 광분해 반응은 카보닐기의 이웃하는 탄소단일결합의 광분해에 의해 활성라디칼이 생성되는 Norrish-type의 에스테르 분해반응에 의한 것이다.^{30,31}

하지만 본 연구에서 검토한 폴리머들은 에스테르 분해반응 이외에도 다른 분해반응이 일어날 것으로 예상된다. 열처리에 의해 형성된 공역구조에 의한 반응으로서, 주사슬 내 공역구조를 가지는 이들 폴리머는 아주 작은 전자구조결함에도 민감한 감응을 보이게 된다. 그러므로 강한 자외선 조사에 의해 주사슬 내에 형성된 라디칼이 안정화되어 형광을 트래핑(trapping)할 수 있기 때문이다.^{15,32} 이와 관련하여, 금후 라디칼 형성을 확인할 수 있는 전자스핀공명(ESR)측정을 추가적으로 진행하여 이 반응에 대한 메커니즘을 더 자세히 검토할 예정이다.

광 분해를 이용한 주사슬 내의 분해를 유도하여 형광 이미지 패턴을 형성하였다. 수은램프를 이용하여 노광하였을 때 형성된 형광 이미지를 형광 현미경을 통해 관찰하여 Figure 5에 나타내었다. 세 고분자 모두 완전히 형광이 소멸되지는 않았지만, 공역구조의 부분적인 분해에 따른 소광현상으로 노광된 부분과 노광되지 않은 부분의 차이를 형광 현미경을 통해 뚜렷하게 관찰할 수 있었다. 기존에 사용되던 방향족 고분자의 소광(quenching)이나 용해도 차이에 따른 형광 이미지 형성과는 달리, 지방족 폴리에스테르는 얇은 필름 상태에서 자외광을 조사하여, 고온 열처리에 의해 형성된 이들 필름의 형광을 직접적으로 소광시킬 수 있고, 이 방법을 이용해 포토 마스크를 통해 고해상도의 형광 이미지를 쉽게 얻을 수 있었다.

PLA와 PCL 등의 지방족 폴리에스테르의 광 분해 반응이 인장강도와 같은 폴리머의 기계적 성질에 크게 영향을 끼치지 않는 것으로 보고되었고,³³⁻³⁵ 폴리에스테르 1~3의 예상되는 분해반응이 자외선 조사 시 공역 구조의 이중 결합에서 발생하는 라디칼의 형성에서 기인하는 것이므로, 분해 생성물의 휘발 현상은 예상되지 않으며, PLA와 PCL 등의 지방족 폴리에스테르와 같이 기계적 성질에도 크게 영향을 미치지 않을 것으로 고려된다.

결 론

여러 종류의 단량체의 조합을 통해 다른 가지화도를 가지는 무질

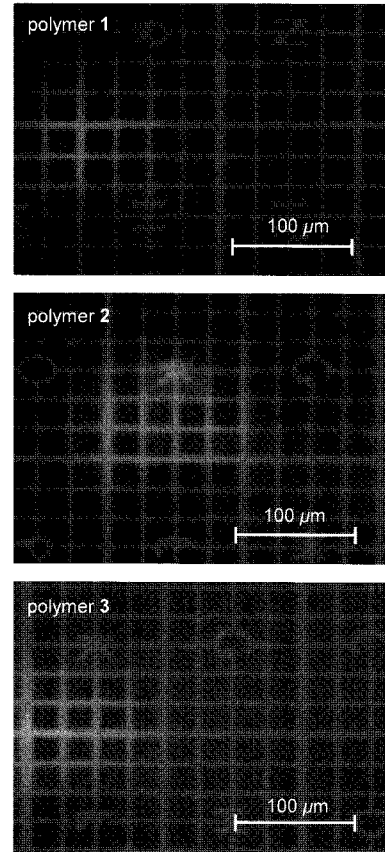


Figure 5. Fluorescence image patterns obtained from the 30 μm thick films of polymer 1~3 on slide glasses after UV irradiation (365 nm, 1.15 W/cm²) for 1500 s through photomasks.

서하게 가교된 세 종류의 신규 폴리에스테르를 합성하고, 이들의 열적 특성과 광학 특성을 비교 검토하였다. 세 종류의 폴리머 모두 카보닐기의 금지전이에 불구하고 고온의 열처리에 의해 가시영역에서의 흡수뿐만 아니라 청색 발광을 나타내었다. 또한, 이들 폴리머는 가지화도 차이에 의한 화학적 가교 정도에 따라 다른 유리전이온도를 나타내었다. 또한 각기 다른 광학특성도 유도하였는데, 열처리 시간에 따른 형광세기의 변화에서 세 폴리머가 각기 다른 경향을 나타내었을 뿐만 아니라 이들 폴리머 필름이 고온이나 강한 빛에 노출되었을 때 분해반응을 일으키는 것을 FT-IR에서 탄소이중결합 흡수피크의 변화와 형광세기의 변화를 통해 확인하였다. 자외선 조사시에 가교 정도에 따라 형광세기의 감소폭도 현저히 다른 광분해특성을 이용하여 고해상도의 형광 이미지 패턴을 성공적으로 얻었다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 지역혁신센터(첨단디스플레이 제조공정 및 장비연구센터) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. H. Tsuji, Y. Echizen, and Y. Nishimura, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1128 (2006).
2. Y. Ikada and H. Tsuji, *Macromol. Rapid. Commun.*, **21**, 117

- (2000).
3. S. H. Lee, Y. K. Han, Y. H. Kim, and S. H. Kim, *J. Polym. Sci. ; Part A : Polym. Chem.*, **40**, 567 (1998).
 4. G. Kwak and M. Fujiki, *Macromolecules*, **37**, 2021 (2004).
 5. G. Kwak, A. Takagi, and M. Fujiki, *Macromolecules*, **38**, 69 (2005).
 6. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
 7. A. M. Vekselman, C. Zhang, and G. D. Darling, *Chem. Mater.*, **7**, 850 (1995).
 8. J. M. Kim, T. E. Chang, J. H. Kang, K. H. Park, D. K. Han, and K. D. Ahn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1780 (2000).
 9. Y. J. Park, Y. S. Kang, and C. Park, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1002 (2005).
 10. J. M. Kim, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1911 (2007).
 11. J. M. Kim, J. H. Kang, D. K. Han, C. W. Lee, and K. D. Ahn, *Chem. Mater.*, **10**, 2332, (1998).
 12. S. Park, S. Kim, J. Seo, and S. Y. Park, *Macromolecules*, **38**, 4557 (2005).
 13. S. J. Lim, B. K. An, and S. Y. Park, *Macromolecules*, **38**, 6236 (2005).
 14. J. K. Lee, H. J. Kim, T. H. Kim, C. H. Lee, W. H. Park, J. Kim, and T. S. Lee, *Macromolecules*, **38**, 9427, (2005).
 15. G. Kwak, M. Fujiki, T. Sakaguchi, and T. Masuda, *Macromolecules*, **38**, 319 (2006).
 16. S. K. Chae, H. P. Park, J. W. Yoon, C. H. Lee, D. J. Ahn, and J. M. Kim, *Adv. Mater.*, **19**, 521 (2007).
 17. K.-B. Yoon, S. Jeong, and G. Kwak, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1231 (2007).
 18. E. M. Arnett, S. Maroldo, S. L. Schilling, and J. A. Harrelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6759 (1984).
 19. G. Jones, *Organic Reactions (New York)*, **15**, 204 (1967).
 20. L. F. Tietze and U. Beifuss, in *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost and I. Fleming, Eds., Pergamon Press, New York, Vol **2**, p 341 (1991).
 21. T. Laue and A. Plagens, *Named Organic Reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons Publishers, England, p 176 (2005).
 22. M. Jayakannan and S. Ramakrishnan, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **38**, 261 (2000).
 23. A. Lindstro and M. Hakkarainen, *Biomacromolecules*, **8**, 1187 (2007).
 24. E. Žagar, M. Huskić, and M. Žigon, *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 1379 (2007).
 25. J. Byun, H. L. Kim, M. J. Jin, and S. Choe, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 218 (2001).
 26. F. -D. Kopink, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, and O. Wachsen, *Polym. Degrad. Stabil.*, **53**, 329 (1996).
 27. W. Zhao, Y. Yamamoto, and S. Tagawa, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **36**, 3089 (1998).
 28. Y. Aoyagi, K. Yamashita, and Y. Doi, *Polym. Degrad. Stabil.*, **76**, 53 (2002).
 29. D. N. Bikiaris, K. Chissafis, K. M. Para-skevopoulos, K. S. Triantafyllidis, and E. V. Antonakou, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 525 (2007).
 30. E. Ikada, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **12**, 251 (1999).
 31. H. Tsuji, Y. Echizen, and Y. Nishimura, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1128 (2006).
 32. D. T. McQuade, A. E. Pullen, and T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **100**, 2537 (2000).
 33. H. Tsuji, *Polymer*, **43**, 1789 (2002).
 34. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polym. Degrad. Stabil.*, **67**, 179 (2000).
 35. H. Tsuji and S. Miyauchi, *Polym. Degrad. Stabil.*, **71**, 415 (2001).