

## Butanone Oxime으로 봉지된 *m*-Isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl Isocyanate계 공중합체 합성 및 자체 가교현상

안중수 · 최동훈<sup>†</sup> · 이태형\* · 김낙중\*\*

경희대학교 섬유공학과 재료과학기술연구소, \*삼성전자 정보통신연구소

\*\*한국과학기술연구원 고분자연구부

(1997년 9월 3일 접수)

## Synthesis of the Copolymers Bearing *m*-Isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl Isocyanate Blocked with Butanone Oxime and Their Crosslinking Behaviors

Jong Soo Ahn, Dong Hoon Choi<sup>†</sup>, Tae Hyung Rhee\*, and Nakjoong Kim\*\*

Department of Textile, Engineering, Division of Material Science & Technology, Kyung Hee University, Kyungki-Do 449-701, Korea

\*Telecommunication R&D Center, Samsung Electronics Co. LTD, Kyungki-do 440-600, Korea

\*\*Department of Polymer Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

†e-mail : dhchoi@nms.kyunghee.ac.kr

(Received September 3, 1997)

**요약:** 우레탄기를 연결쇄로 발색단이 결합된 *m*-isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl isocyanate (*m*-TMI)와 butanone oxime이 봉지되어 있는 *m*-TMI 두 가지 단량체를 포함하는 공중합체를 제조하였다. 발색단으로는 이차비선형 광학 특성을 나타내는 4'-(6-hydroxyhexyl)methylamino]-4-nitroazobenzene을 결합시켜 사용하였다. 열적으로 옥심이 해리된 후 생성되는 이소시아네이트기와 우레탄에 존재하는 이차아민과의 분자간 또는 분자내 가교현상을 유도하고 이를 적외선 분광광도법으로 관찰하여 보았다. 또한 이를 같은 발색단을 가지는 비가교성 메틸메타크릴레이트 공중합체를 합성하여 분극처리 후 측쇄 분자쇄의 배향도를 구하여 100도에서의 완화거동을 살펴보았다.

**ABSTRACT:** We synthesized new copolymer which contains the monomer resulting from the reaction of *m*-isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl isocyanate (*m*-TMI) with chromophore and *m*-TMI blocked with butanone oxime. We anchored 4'-(6-hydroxyhexyl)methylamino]-4-nitroazobenzene as a second-order nonlinear optical active chromophore. After regeneration of isocyanate following thermal dissociation of butanone oxime, we investigated the inter- or intra-molecular crosslinking reaction between the secondary amine in carbamate and regenerated isocyanate. This crosslink reaction was traced via *in-situ* FT-IR spectroscopy method. Also, we synthesized the non-crosslinkable copolymer which bears methylmethacrylate and monomer with same chromophore used above. After poling the sample, we calculated the order parameters and investigated its relaxation behavior at 100 °C.

**Keywords:** blocked isocyanate, hydrogen bond, crosslink, electro-optic, order parameter.

## 서 론

무정형 고분자 주쇄에 이차 비선형 특성 발색단을 도입한 비선형 측쇄 고분자는 이차 비선형성 발현 성능의 우수함으로 광변조기, 광 스위치 등 매우 넓은 영역의 소자로의 응용성이 고조되어 집중 연구되고 있는 소재이다.<sup>1-8</sup> 그러나 실제 소자로의 응용성을 고려할 때 고분자에서의 발생하는 무기물에 비하여 크게 나타나는 광손실 문제, 그리고 특히 분극처리형 고분자에서의 비선형 특성의 안정성 등이 문제시되어, 이들 비선형 광학 특성의 열적인 안정성, 지속성을 향상시키기 위해 많은 노력이 경주되고 있다.<sup>9-11</sup> 본 연구실에서도 고성능 이차비선형 측쇄 고분자에 관련된 연구를 수행하던 중 측쇄간에서 가교제 투입없이 자체적으로 분자간, 분자내 가교결합이 형성되어 높은 열적 안정성이 나타나는 고분자 매질을 발견할 수 있었다.

기타 코팅이나 접착제 분야에서 대기 중에서 불안정한 이소시아네이트기를 보호하기 위해 phenol, oxime, caprolactam계 화합물을 사용하는 봉지 방법을 본 연구에서 이용하고자 하였다.<sup>12-15</sup> 선천적으로 위의 화합물들로 봉지된 이소시아네이트기는 결합쇄로 carbamate를 형성하나 이들은 열에 의해 특정 온도 영역에서 해리되면서 다시 이소시아네이트기가 재생성되는 과정을 거친다. 보통 수분에 의해 경화되는 수분경화 수지 (moisture curable resin)인 경우에 존재하는 이소시아네이트기가 물에 의해 재배열을 형성하여 카르복실산을 거쳐 일차 아민으로 바뀌게 된다. 그 후 잔류 이소시아네이트와 반응하여 우레아 결합을 형성하여 경화되는 특징을 지닌 고분자들도 접착제 또는 코팅기술의 한 부분으로서 상업화되어 있는 실정이다.<sup>16</sup> 이에 따라 본 연구에서는 이차 비선형 광학 특성을 가지는 기능성 단량체로 이소시아네이트기를 가지는  $\alpha$ -메틸스티렌을 이용하여 히드록시기가 있는 발색단을 결합시키고, 이를 이용하여 공중합체 고분자들을 합성하고, butanone oxime으로 봉지한 *m*-TMI 단량체가 열에 의해 해리되면서 재생성된 이소시아네이트와 다른 단량체에 존재하는 carbamate의 이차아민과의 반응에 의해 가교결합이 형성되는 현상을 적외선 분광광도법에 의해 조사하고자 한다. 또한 가교효과를 검증하기 위하여 메틸메타크릴레이트를 가지는 공중합체를 합성하여, 두 가지 공

중합체를 박막화한 후 분극처리 후 측쇄 극성 분자쇄의 배향도를 구하고 그들의 100도 정도의 고온에서의 완화거동을 살펴봄으로써 이차비선형 광학 특성의 안정성을 평가하고자 한다.

## 실 험

**시 약.** *m*-isopropenyl- $\alpha$ ,  $\alpha$ -dimethylbenzylisocyanate, 6-chloro-1-hexanol, butanone oxime, *p*-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate, dibutyltin dilaurate (DBTDL) 등은 1급 시약으로 Aldrich사에서 구입하여 정제없이 사용하였고, *N*-methylaniline은 1급 시약으로 Acros사에서 구입하여 반응전 진공 증류하여 사용하였다. 공중합시 중합용매로 사용된 dimethylformamide (DMF)와 Junsei Chem. Co.로부터 구입한 methylmethacrylate (MMA), styrene은 중합직전에 진공 증류하여 사용하였고 라디칼 중합 개시제로 사용된 azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei Chem. Co)은 중합직전에 acetone에서 재결정하여 사용하였다.

### 단량체의 합성.

***N*-(6-Hydroxyhexyl)-*N*-methylaniline의 합성:** 500 mL 2구 플라스크에 환류 냉각기를 설치하고 질소 가스하에서 진공 증류된 *N*-methylaniline 15.0 g (0.140 mol), 6-chlorohexanol 19.5 g (0.142 mol), potassium carbonate 19.6 g (0.142 mol), potassium iodide 400 mg을 100 mL의 *n*-butanol에 녹여서 4일간 교반시킨 후 플라스크를 상온으로 냉각시켜 감압하에서 필터하고 용매제거 후 이 생성물을 분별 증류 (164 °C/0.11 mmHg)하여 23.5 g (81%)의 *N*-(6-hydroxyhexyl)-*N*-methylaniline을 얻었다. b.p 164 °C (0.11 mmHg).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$  (ppm) 1.44 (m, 4H), 1.62 (m, 5H), 2.98 (s, 3H), 3.36 (t, 2H), 3.67 (t, 2H), 6.74 (m, 3H), 7.29 (t, 2H).

**4'-(6-Hydroxyhexyl)methylamino]-4-nitroazobenzene의 합성:** 250 mL 3구 플라스크에 50% 아세트산 100 mL에 11.4 g *N*-(6-hydroxyhexyl)-*N*-methylaniline을 녹인 후 50% 아세트산 20 mL와 *p*-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate 10 g을 적하한다. *p*-nitrobenzenediazonium tetrafluorobo-

rate가 적하됨에 따라서 용액은 어두운 붉은 색으로 변한다. 5시간 동안 상온에서 교반하여 반응이 완결되면 25% 암모니아수를 첨가하여 용액을 중화하였다. 생성된 고체를 여과하고 THF에 녹여서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 건조시켜 톨루엔으로 재결정하여 10.0 g (60%)의 4'-[(6-hydroxyhexyl)methylamino]-4-nitroazobenzene을 합성하였다. m.p 143-145 °C.<sup>17</sup>

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 1.40 (m, 4H), 1.60 (m, 4H), 3.08 (s, 3H), 3.44 (t, 2H), 3.63 (t, 2H), 6.72 (d, 2H), 7.9 (two overlapped d, 4H), 8.30 (d, 2H).

#### 공중합.

1-[4-(*N*-hexylmethyl)amino-4'-nitroazobenzene]-*N*-[1-(3-isopropenyl)-1,1-dimethyl]carbamate의 합성 (Monomer I) : 건조된 100 mL 3구 플라스크에 4'-[(6-hydroxyhexyl)methylamino]-4-nitroazobenzene 3.00 g과 DMF 40 mL를 넣어준다. 촉매량의 DBTDL를 넣고 *m*-TMI, 1.73 g (8.58 mmol)을 DMF 20 mL에 녹여 적하하였다. 70 °C로 2시간 동안 교반하고 찬물에 결정을 석출시켰다. 이 생성물을 THF에 녹여 과량의 헥산에 적하하여 침전을 생성시키고 에탄올로 재결정하여 2.9 g (61%)의 수득물로 1-[4-(*N*-hexylmethyl)amino-4'-nitroazobenzene]-*N*-[1-(3-isopropenyl)-1,1-dimethyl]carbamate를 합성하였다. m.p 76-80 °C.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  (ppm) 1.40 (m, 4H), 1.58 (s, 6H), 1.60 (m, 4H), 2.04 (s, 3H), 3.08 (s, 3H), 3.42 (t, 2H), 3.83 (t, 2H), 5.02 (s, 1H), 5.32 (s, 1H), 6.80 (d, 2H), 7.22 (t, 3H), 7.40 (s, 1H), 7.90 (two overlapped d, 4H), 8.30 (d, 2H).

Styrene과 *m*-TMI의 공중합 (공중합체 I) : 5.00 g (0.0496 mol)의 styrene과 10.0 g (0.0496 mol)의 *m*-TMI를 진공 중합용기에 넣고 증류된 DMF 45 mL와 AIBN 0.628 g을 첨가했다. 이 용액을 냉동-진공-해동 방법을 사용하여 반응물의 기체를 제거하고 밀봉한 후 70 °C로 48시간동안 반응시키고 냉각시킨 후 상온에서 butanone oxime 4.321 g (0.0599 mol)과 DBTDL 0.03 mL를 첨가한 후 24시간 교반시킨 후 과량의 에탄올에 쏟아 부어 공중합체의 침전을 얻었다. 이 생성물을 THF에 녹인 후 과량의 에탄올에 재침전하여 불순물을 제거하고 30 °C 진공오븐에서

72시간동안 건조시켰다. 수율 56%.

1-[4-(*N*-hexylmethyl)amino-4'-nitroazobenzene]-*N*-[1-(3-isopropenyl)-1,1-dimethyl]carbamate와 MMA의 공중합(공중합체 II) : 1-[4-(*N*-hexylmethyl) amino-4'-nitroazobenzene]-*N*-[1-(3-isopropenyl)-1,1-dimethyl]carbamate 2.00 g (0.0039 mol)과 MMA 0.39 g(0.0039 mol)을 진공 중합 용기에 넣고 증류된 DMF 9.4 mL와 AIBN 0.12 g을 첨가했다. 이 용액을 냉동-진공-해동 방법을 사용하여 반응물의 기체를 제거하고 밀봉한 후 70 °C로 48시간동안 반응시키고 과량의 에탄올에 쏟아 부어 공중합체의 침전을 얻었다. 이 생성물을 THF에 녹인 후 과량의 에탄올에 재침전하여 불순물을 제거하고 60 °C 진공오븐에서 72시간동안 건조시켰다. 수율 50%.

1-[4-(*N*-hexylmethyl)amino-4'-nitroazobenzene]-*N*-[1-(3-isopropenyl)-1,1-dimethyl]carbamate와 *m*-TMI의 공중합(공중합체 III) : 1-[4-(*N*-hexylmethyl) amino-4'-nitroazobenzene]-*N*-[1-(3-isopropenyl)-1,1-dimethyl]carbamate 2.00 g (0.0039 mol)과 *m*-TMI 2.34 g(0.0116 mol)을 진공 중합 용기에 넣은 후 진공 증류된 DMF 17.6 mL와 AIBN 0.12 g을 첨가한 후 냉동-진공-해동 방법을 사용하여 반응물의 기체를 제거하고 밀봉한 후 70 °C로 48시간동안 반응시키고 냉각시킨 후 상온에서 butanone oxime 5.05 g(0.059 mol)과 DBTDL을 첨가한 후 24시간동안 교반시킨 후 과량의 에탄올에 쏟아 부어 공중합체의 침전물을 얻었다. 이 생성물을 THF에 녹인 후 과량의 에탄올에 재침전하여 불순물을 제거하고 30 °C 진공오븐에서 72시간 동안 건조시켰다. 수율 15%.

기기 분석. 합성된 단량체들과 중합체의 구조 확인에는 Bruker FT-IR spectrophotometer (Model IFS60 V), Varian 200 MHz NMR spectrometer를 이용하였고 중합체의 열적 거동은 Perkin Elmer DSCIV를 이용하였다. 단량체들의 녹는점은 Hitachi melting point apparatus를 이용하여 관찰하였다. 특히 가교현상을 관찰하는데는 온도센서가 부착되어 있는 열판 위에 고분자 필름이 도포되어 있는 KBr window를 부착하여 승온, 냉각과정에서의 적외선 분광스펙트럼을 관찰하였다. 이때 승온속도는 약 20

℃/분, 냉각속도는 10 ℃/분으로 고정하고 실험을 행하였다.

**고분자 용해도 시험.** 새로이 합성된 공중합체 (I, II, III)들은 tetrahydrofuran (THF)과 cyclohexanone 또는 DMF에 좋은 용해도를 보였다. 합성된 공중합체 (II, III)들을 THF/cyclohexanone (5 wt%) 혼합용매를 사용하여 녹인 후 유리기판을 이용하여 1000-1500 rpm의 속도로 스핀 코팅하여 박막을 제조하였다. 이들 박막 시료들을 180 ℃에서 열처리하고 이들을 THF 용매 표면에 수직 방향으로 침지하여 용해되어 나오는 농도로서 가교된 정도를 가늠하였다. 박막들은 주기적으로 꺼내어 UV-VIS spectrometer를 이용하여 최고 흡수된 파장에서의 강도를 관찰하였다. 고분자의 최대흡수파장은 480 nm에서 관찰되어 이 파장에서의 흡수강도의 감소로 이를 평가하였다. 본 용해도 시험은 UV-VIS spectrophotometer는 Hewlett Packard model 8453을 사용하였다.

**분극처리 후 분자 배향도 측정 및 완화 실험.**<sup>18,19</sup> 공중합체 II는 비가교성 고분자로서 이는 유리전이온도 105 ℃를 나타내고, 또한 공중합체 III 가교가 예상되는 고분자로서 유리전이온도는 앞의 것보다 조금 높은 110 ℃를 나타내었다. 이들 고분자들을 텅스텐 와이어를 시료로부터 1 cm 위에 위치시키고 코로나 분극처리를 하였다. 이때 공중합체 II는 유리전이온도에서 5 kV 직류전압을 걸고 약 10분동안 방치하였다. 전압을 건 상태로 냉각시켜 분극처리를 끝내었다. 공중합체 III는 유리전이온도에서 약 10분간 방치하고 승온하여 180 ℃에서 약 30분간 방치한 다음 같은 방법으로 분극처리하였다. 분극처리시 코로나 전류는 약 20  $\mu$ A 정도로 제한된다. 분극처리된 박막은 UV-VIS 편광자와 시료를 회전시킬 수 있는 stage가 장착된 UV-VIS spectrophotometer를 이용하여 흡수 스펙트럼을 입사각의 함수로 기록하였다. 이때 입사면에 평행한 일축편광된 광원을 사용하여 흡수도를 측정하였다. 시료의 흡수계수는 광입사 각도에 의존하여 변하는데 이는 시료의 두께와 Fresnel 투과계수에 의해 좌우된다. 그러므로 측정되는 optical density(OD)는 흡수계수와 관계가 나타나고 이들 흡수계수( $\alpha(\Psi)$ )와 incident 각도의 cosine 제곱과의 관계로부터 order parameter,  $A_2$ 가 계산된다.

$$I_{\text{transmitted}} = I_{\text{incident}} T_{\text{Fresnel}} \exp[-\alpha(\Psi) d_{\text{sample}}]$$

여기서 전과 각도,  $\Psi$ 는 입사각과 두 매질의 굴절률을 알 때, Snell's law에 의해 구하여 진다.  $T_{\text{Fresnel}}$ 은 계산되는 공기-필름, 필름-기질, 기질-공기간에서 정의되는 Fresnel 투과상수이고,  $d_{\text{sample}}$ 은 시료의 두께이다.

$$\text{OD}(\Phi) = -\log T_{\text{Fresnel}}(\Phi) + \alpha(\Phi) d_{\text{sample}} \log e$$

여기서 각도는 입사각도를 의미한다. 이 식으로부터 우리는 흡수계수와 입사각간의 관계를 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\alpha(\psi) = (\text{OD} + \log_{10} T_{\text{Fresnel}}) \cos \psi \text{ vs } \cos^2 \psi$$

$$\alpha(\psi) = C(1 + S \cos^2 \psi)$$

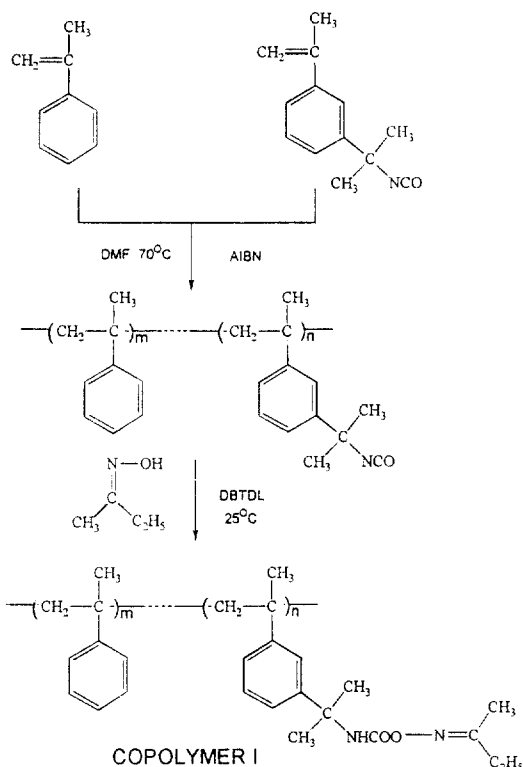
여기서  $C \cdot S$ 는 기울기가 되고  $C$ 는 절편 값을 나타낸다. 이 관계로부터 우리는 다음의 배향도를 계산하는 식을 사용할 수 있다.

$$A_2 = \frac{-S}{2S+3}$$

여기서  $A_2$ 가 바로 분자 배향도 (order parameter)가 된다. 계산시 사용되는 파장에서의 굴절률은 Metricon prism coupler 장치를 이용하여 632, 830, 1300, 1500 nm에서의 굴절률을 TM (transverse magnetic) mode에서 측정하여 Sellmeier equation을 이용하여 구하였다. 이때 고분자의 흡수에 의한 굴절률로부터 야기되는 배향도의 오차범위는 약 10% 정도를 예상할 수 있다.

## 결과 및 고찰

**단량체 및 고분자 합성.** 본 연구에서 자체 가교현상을 연구하기 위한 고분자는 *m*-TMI를 이용하는 합성을 거친다. 먼저 스티렌과 *m*-TMI를 1:1 비율로 주입하여 라디칼 개시제인 AIBN을 이용하여 공중합을 시도하였다(공중합체 I). 다음 중합조 내에서 과량의 butanone oxime을 투입하여 이소시아네이트기를 봉지하였다(Scheme 1 참조). 위의 합성은 먼



Scheme 1. Synthetic procedure for copolymer I.

저 *m*-TMI를 oxime과 반응시키고 나서 스티렌과 공중합하는 것과는 다른 이소시아네이트기를 가지는 공중합체를 먼저 합성하고 봉지한다는 면에서 다른 점을 보인다. *m*-TMI는 공기 중에서 아주 불안정하다. 이는 공기중의 수분에 의해서도 시간이 지남에 따라 재배열 반응에 의해 일차아민을 형성하게 된다. 또한 문헌에 따르면 다른 MDI나 TDI와 달리 알코올, 락탐(lactam), 옥심(oxime)계 화합물로 봉지하기가 매우 힘들다.<sup>15,16</sup> 또한 *m*-TMI에 oxime을 반응시킨 후에도 생성물이 오일상으로 존재하여 미반응 옥심을 제거하기 위한 진공 증류시에도 많은 어려움이 따른다. 특히 *m*-TMI는 이차, 삼차 알코올과의 반응성이 매우 나쁘다고 보고되어 있다.<sup>15,16</sup> *m*-TMI는 낮은 천정온도로 말미암아 아조계 또는 과산화계 라디칼 촉매를 이용한 부가 중합법에 의해 homopolymer가 형성될 수 없다. 그러나 다른 라디칼 중합 가능한 단량체들과는 위의 두 가지계 개시제를 이용하여 매우 우수한 공중합성을 보이며 교대 배열성도

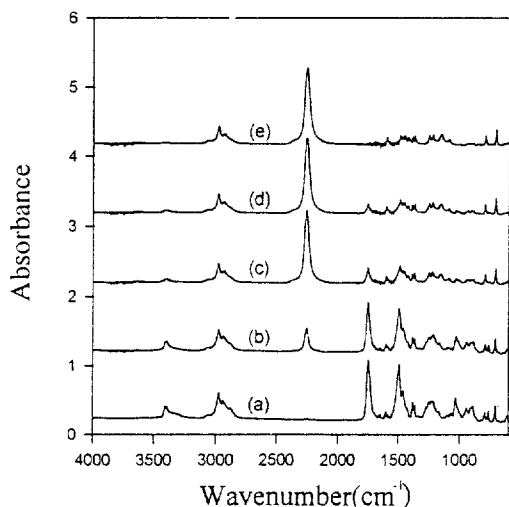
나타낸다. 또한 공중합 후 공중합체를 추출하지 않고 중합조 내에서 그대로 oxime봉지 반응을 진행한 것도 공기중의 수분에 의한 이소시아네이트 반응을 방지하기 위해서이다. 미반응 *m*-TMI가 미량의 oxime과 반응하여도 그 생성물이 상온에서 오일상으로 나타나고, 봉지된 마지막 공중합체는 하얀 색의 침전물로 알코올 용매에서 형성되므로 순수하게 정제할 수 있었다.

위의 고분자 합성 방법을 바탕으로 두 번째 고분자(공중합체 II)를 합성하였다. 이차비선형 광학 발색단, 4'-[(6-hydroxyhexyl)methylamino]-4-nitroazobenzene을 *m*-TMI의 이소시아네이트기에 주석 촉매를 이용하여 결합시켰다. 이 역시 촉매부에 연결기로 우레탄기를 함유한다. 이 단량체와 *m*-TMI와의 공중합체를 합성하여 역시 중합조내에서 과량의 butanone oxime을 상온에서 반응시켰다(Scheme 2 참조). 약 30% 정도의 수율을 보이는 이 반응에서 에테르에 녹은 침전물을 회수하였다. 적외선 분광 스펙트럼상에서 *m*-TMI사슬에서 볼 수 있는 이소시아네이트기의 2259 cm<sup>-1</sup> 밴드가 완전히 사라짐을 볼 수 있어 oxime blocked된 공중합체가 완성되었음을 예측할 수 있었다. 이때 발색단이 결합되어 있는 단량체의 조성비가 매우 낮아짐을 보아 역시 라디칼 중합 시 촉매의 니트로기가 중합 지연제로 사용되었음을 예상할 수 있었다.

또한 위의 두 번째 공중합체와 특성을 비교하기 위하여 단량체 I과 MMA와 공중합하여 비가교성 고분자를 합성하여 본 연구에 사용된 공중합체는 모두 세 가지로 들 수 있다(공중합체 I, II, III). 공중합체 별로 유리전이온도를 관찰한 결과 102, 105, 110 °C로 DSC 결과 확인되었다.

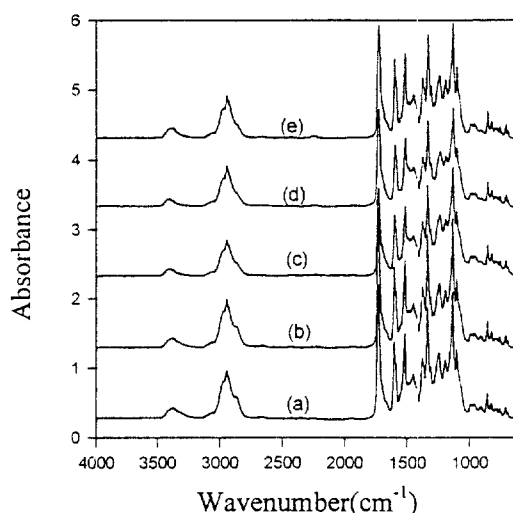
온도변화에 따른 적외선 분광 스펙트럼의 변화. 다음은 이들 무정형 고분자들을 THF용계에 녹여 KBr 판에 박막을 형성시켜 온도가 변화함에 따른 적외선 분광 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. 공중합체 I의 박막을 히터가 장착된 시료대 위에 장착시키고 승온을 한 후 냉각 시 기록한 스펙트럼들을 Fig. 1에서 볼 수 있다. 이 때 상온에서 약 90 °C까지 유지되면서 스펙트럼상에서 전혀 변화를 보이지 않았다. 시료의 온도가 약 110 °C를 통과할 때쯤 2259 cm<sup>-1</sup>에서의 흡수밴드가 나타나기 시작하였다. 동시에





**Figure 1.** Infrared spectra of copolymer I with the temperature. (a) 25 °C, (b) 135 °C, (c) 170 °C, (d) 180 °C, (e) annealed at 180 °C for 30 min. isothermally.

렌 단량체 반복단위가 우레탄기를 가지는 단량체의 반복단위를 많이 희석시켜 주는 효과를 가져와 입체적으로 우레탄기들은 서로 멀고, 매우 운동이 자유스러워 반복단위 측쇄간의 수소결합은 예상하기 힘들다. 그러나 공중합체 II인 경우에는 이는 측쇄내에 카르보닐기와 이차아민의 수소간에 분자간 또는 분자내 수소결합이 존재함을 알 수 있다. 중첩되어 있는 흡수 밴드를 curve fitting하여 두 가지 수소결합된, 자유로운 (isolated) 카르보닐기의 분율, 또한 이차아민의 분율을 두 가지로 계산한 결과 상온에서는 67%의 수소결합 성분, 33%의 자유로운 성분으로 계산도 할 수 있었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 승온시 두 개의 밴드모양의 변화를 관찰할 수 있었다. 약 86 °C부터 높은 파동수 쪽으로 흡수가 강해지고 아래에서 나타나는 흡수의 강도는 상대적으로 감소하기 시작하였다. 140 °C 정도에서는 이미 낮은 곳에서 나오던 수소결합 성분의 특성밴드가 모두 사라지고 모두 자유로운 성분만 잔류하게 되었다. 이는 우레탄 주쇄분자에서 주쇄간의 수소결합이 파괴되는 온도보다 매우 낮은 온도이다. 180 °C까지 승온하였다가 냉각 시에는 서서히 스펙트럼은 상온에서의 흡수밴드 모양으로 원상 회복되는 현상을 관찰할 수 있었고 냉각 후 상온에서는 승온 전의 스펙트럼과 거의 똑같은 밴드의 모양 및 특성을 보여 주었다. 이와 같이 측쇄의 우레



**Figure 2.** Infrared spectra of copolymer II with the temperature. (a) 25 °C, (b) 80 °C, (c) 150 °C, (d) 180 °C, (e) 25 °C (cooled).

탄 기간의 수소결합 형성의 가역적인 현상은 측쇄간의 부분적인 가교를 유도하였을 때는 어떻게 변화하는지는 매우 좋은 척도로 사용될 수 있다고 생각되었다. 또한 측쇄에 결합되어 있는 니트로 아조 벤젠계 발색단은 약 180 °C까지 승온시에도 고분자내에서의 열적으로 분해되지 않는 것으로 확인되었다.

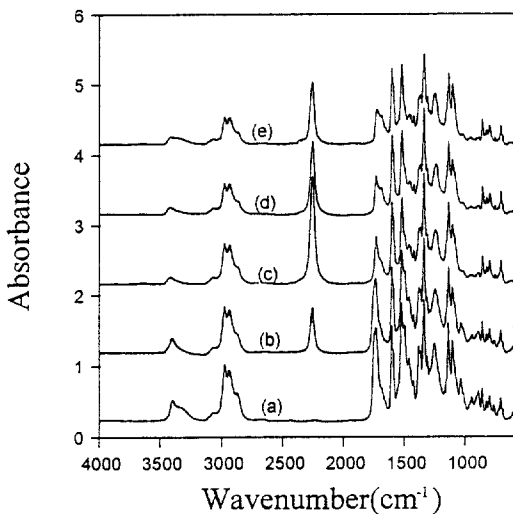
공중합체 III의 박막을 이용하여 또 같은 승온, 냉각 실험을 행하였다. 이는 역시 oxime으로 이소시아네이트기가 봉지된 상태이므로 공중합체 I에서 볼 수 있었던 oxime의 열 해리 현상을 기대할 수 있었다. 이 역시 승온시 약 110 °C 정도부터 이소시아네이트 특성밴드가 나타나기 시작하였고 170 °C 정도에서 그 흡수강도는 극대화되었다. 그 후 등은 조건으로 열처리한 결과 이소시아네이트 밴드인 2259 cm<sup>-1</sup>의 흡수강도가 작아지는 현상을 관찰할 수 있었다. 또한 우레탄기를 형성하는 이차아민, 그리고 카르보닐 밴드의 흡광도가 이소시아네이트 흡수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이때 감소하는 흡광도는 오로지 oxime이 결합되어있던 반복단위에서 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 그러므로 이소시아네이트 흡광도가 극대에 달하여도 단량체 I에 존재하는 특성밴드에 의한 흡광도는 남아있는 것을 볼 수 있다.

위와 같은 스펙트럼상에서의 변화로 이소시아네이트가 oxime으로 봉지되었을 때와 열 해리가 끝난 후

의 카르보닐 밴드의 흡광도의 비로써 우리는 기존의 각 단량체의 공중합체 내에서의 조성을 계산할 수 있었다. 발색단이 결합된 *m*-TMI와 oxime이 결합되어 있는 *m*-TMI 단량체의 공중합체 내에서의 조성비는 1 : 1.25로 계산될 수 있었다. 180 °C에서 약 30분간 등은 열처리한 결과 1731 cm<sup>-1</sup>에서 유일하게 나타났던 카르보닐 밴드가 낮은 영역에서 1687 cm<sup>-1</sup> 부근에서 어깨가 나타나기 시작하였다. 또한 상온에서는 수소결합 성분과 자유성분이 공존하다가 140 °C 부터는 오로지 자유성분만 남아있는 현상을 보여 그 온도에서 측쇄의 수소결합은 모두 파괴됨을 알 수 있다. 위에서 나타나는 카르보닐 밴드의 어깨화 현상은 다음과 같이 설명할 수 있겠다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 oxime이 탈리되고 이소시아네이트가 재 생성되면 이는 근처의 아민, 알코올, 그리고 앞의 것들보다 반응성은 떨어지지만 우레탄기의 이차아민기의 전자 공여성에 의해 이소시아네이트기와 반응하여 allophanate를 형성할 수 있다고 발표되어 있다.<sup>15</sup> 또한 전자에 비해 처리온도가 매우 고온이므로 확율은 낮지만, 재 생성된 이소시아네이트의 부분이 공기중의 물과 반응하여 일차아민을 형성하고 이들이 다시 근처의 이소시아네이트와 결합하는 형태인 biuret형

태도 예측할 수 있다. 또한 잔류하는 이소시아네이트와 우레탄의 이차아민과의 반응도 기대할 수 있으나 일차아민과의 반응성을 비교하여 볼 때 그 가능성은 매우 희박하다고 할 수 있다. 이를 이론적으로도 확인하고자 분자구조 모사시스템 (Hyper Chem 5.0)을 이용하여 모델 화합물을 설계하고 기하학적으로 안정화시켜 진동 스펙트럼을 좌우하는 원자간의 force constant를 계산하고 서로 비교하여 보았다. Allophanate에 존재하는 두 가지의 카르보닐의 IR 특성밴드를 생각할 때 두 원자간의 결합력을 예측하고 또한 그때의 force constant를 고려할 수 있다. 이때 두 가지의 다른 force constant를 예측할 수 있어 기존의 니트로 아조 벤젠이 결합되어 있는 단량체 쪽의 카르보닐기는 1730 cm<sup>-1</sup>에서 나타나고, 우레아기의 카르보닐기의 특성 밴드는 1681 cm<sup>-1</sup>에서 나타날 것으로 예측할 수 있다. 이로써 아마도 이들 고분자의 측쇄에서 부분적이거나 가교가 일어나지 않았는가로 생각할 수 있다. 그 증거로는 등은 열처리시 극대화되었던 2259 cm<sup>-1</sup>의 흡수강도가 감소하는 경향도 이 현상을 설명하는 데 도움이 되었다. 그리고 승온하였다가 냉각 시 앞의 공중합체의 II인 경우에는 수소결합 형성이 가역적인 현상을 보였다. 그러나 이 경우에는 180 °C에서 등은 열처리한 스펙트럼이 오직 자유로운 카르보닐기와 이차아민기의 밴드를 나타내고, 그 상태가 냉각시에도 그대로 유지되고 수소결합의 재형성에 의한 카르보닐 밴드, 또는 이차아민밴드의 재 생성되는 현상은 보이지 않았다. 이는 다시 말해 아마도 측쇄내의 우레탄 결합에서의 분자내, 분자간 가교가 부분적으로 일어나 입체적으로 장애를 일으켜 비가역적으로 나타나는 현상으로 생각할 수 있다.

UV-VIS Spectroscopy에 의한 고분자 용해도 시험. 공중합체 I, II 그리고 III은 모두가 범용 유기 용매에 잘 녹는 현상을 나타낸다. 특히 본 연구에서 가교 형성능을 예측할 수 있는 공중합체 III인 경우에는 THF, dimethylformamide, chlorobenzene에 매우 우수한 용해도를 보인다. 물론 공중합체 I과 II인 경우에는 열처리 후에도 이들 고유 용매에 잘 녹는 현상을 보인다. 그러나 공중합체 I인 경우에는 상온에서 오래 방치한 경우에는 THF에 있어서 용해도가 약간 저하되는 현상을 보인다. 이는 스티렌 옆의 *m*-TMI의 이소시아네이트기가 재 생성되어 이는



**Figure 3.** Infrared spectra of copolymer III with the temperature. (a) 25 °C, (b) 140 °C, (c) 170 °C, (d) annealed at 170 °C for 30 min isothermally, (e) 25 °C (cooled).



공기 중의 물과 반응하고 이는 다시 잔류 이소시아네이트기와 박막의 표면에서 부분적으로 반응을 일으키는 것이 아닌가 생각된다.

본 연구에서 관심이 있는 공중합체 III인 경우에는 박막을 이용한 예비 실험 결과 180 °C에서 1시간정도 열처리 후 다시 THF에 dipping시에도 용매에 잘 녹아 나오지 않는 현상을 발견하였다. 그래서 공중합체 II와 공중합체 III의 박막을 같이 180 °C에서 열처리하여 THF에서 용해시켜 박막을 UV-VIS 스펙트럼을 기록하여 얼마만큼의 염료성분이 추출되는지를 흡수강도를 이용하여 고려하여 보았다. THF에 용해시에는 박막을 수직으로 위치시키고 정속으로 용매내에 dipping하는 회수를 2회로 고정시키고 실험하였다. 본 실험 결과는 Fig. 4와 5에서 볼 수 있듯이 예상된 바와 같이 공중합체 III은 용해시킨 후에도 흡수도의 감소폭이 공중합체 II와 비교하였을 때 작은 것을 관찰할 수 있다. 이로써 또한 합성된 공중합체 III은 열적인 안정성을 요구하는 비선형 고분자인 경우 분극처리 후 분자 배향도의 완화 현상을 개선하는데 좋은 역할을 할 것으로 기대된다.

**분극처리 후 분자 배향도 및 완화 거동.**<sup>18,19</sup> 이차비선형 광학 효과를 측정 고분자에서 유도하기 위하여는 분극처리가 수반된다. 분극처리에는 코로나 분극처리와, 전극에 의한 분극처리 두 가지로 나눌 수 있다. 이는 광학적 이방성을 유도하고 이는 매질의 선형, 비선형 광학 성질에 영향을 준다. 흡수계수의 이방성은 분자 극성단의 배향도를 가늠하는데 중요한 요소로 이용된다. 대부분의 이차비선형 광학 물질에 있어서, 가장 낮은 singlet state가 비선형 광학 현상을 나타내는데 중요한 역할을 하기 때문에, UV 영역에서 low-lying 광 흡수밴드가 조사된다. 배향된 시료는 일반적으로 미배향된 시료보다 낮은 흡수강도를 갖는다. 강도가 감소하는 이유는 각 발색단의 전이 쌍극자 모멘트의 배향을 유도하는 분극처리에 의한 분자의 재배열 때문이다. 이는 같은 측정 방법에는 과거에 사용되던 NI (normal incidence method, NIM)가 있다. 본 연구에서 사용된 polarized absorption spectroscopy (PAS) 방법은 기존에 사용되었던 normal incidence (NI) 방법과 비교하여 spin coating에 의해 제조된 시료가 광학 등방성이라는 가정을 개선한 것이고, 또한 일축편광 광원을 사

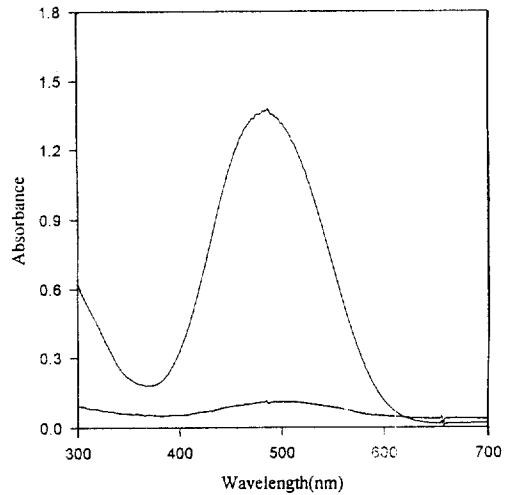


Figure 4. Comparison of UV-VIS spectra of copolymer II before and after dipping in THF.

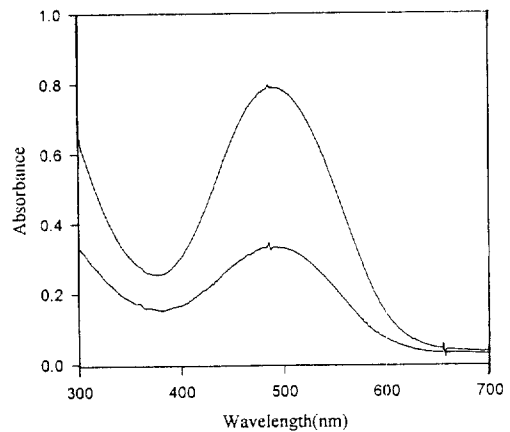


Figure 5. Comparison of UV-VIS spectra of copolymer III before and after dipping in THF.

용하여 이론적으로도 정확한 배향도를 계산할 수 있다는 장점이 있다.

이는 입사면에 평행하게 나오는 편극 일축 광원을 이용하여 입사각도에 따른 함수로 흡수를 나타낼 수 있다. 흡수 스펙트럼의 각도의존성 (dichroism)은 배향도 (degree of orientation)를 평가할 수 있게 한다. 이와 같이 배향도를 측정 계산하고 쌍극자의 배향완화 현상도 이 값,  $A_2$ 의 감소 경향으로부터 연속적은 아니지만 관찰할 수 있다. 본 연구에서 분극 처

리된 공중합체 II와 공중합체 III의 박막을 이용하여 측정된 배향도는 0.17, 0.16으로 각각 계산되었다. 이때 분극처리 조건은 각각 5-6 kV를 가하여 주었다. 공중합체 III을 이용하여 분극처리된 박막과 미처리된 시료의 UV-VIS 스펙트럼들을 입사각을 변화시키면서 기록하여 Fig. 6과 7에 나타내었다. 분극 처리된 시료인 경우에는 흡수강도의 입사각 의존성이 매우 큰 반면에 미처리된 시료의 그것은 매우 작다고

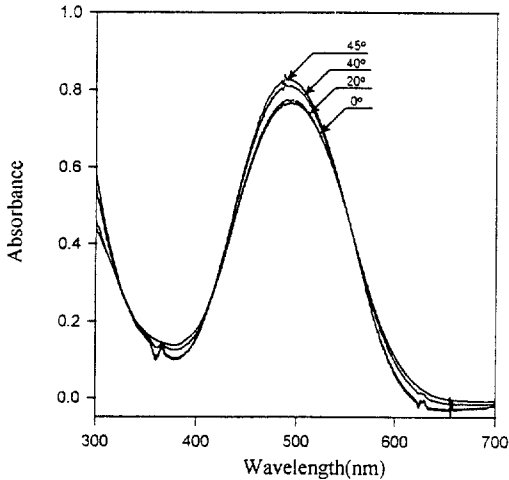


Figure 6. Polarized UV-VIS spectra of unpoled film of copolymer II with the incident angle.

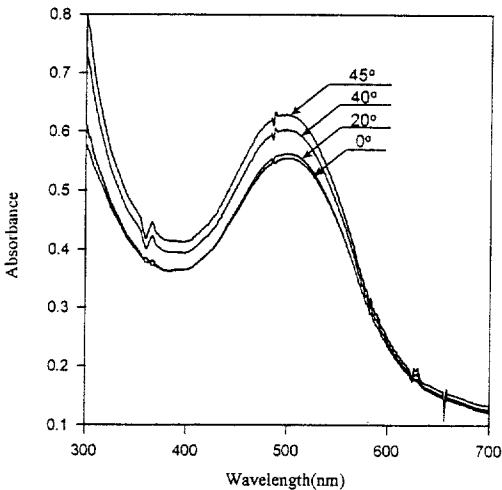


Figure 7. Polarized UV-VIS spectra of poled film of copolymer III with the incident angle.

볼 수 있다. 그러나 미처리된 시료인 경우에도 작게나마 분자 배향도를 계산하면 0.01-0.05정도까지 구해지는 것을 보아 종전의 NI 방법의 가정에서 스핀 코팅된 시료는 광학적으로 등방성이라고 한 것은 이 방법에 의해 수정될 수 있다. 분자 또는 쌍극자의 일축 배향도는 이차비선형 광학특성중 전기광학 상수와 밀접한 관계를 가진다. 그러므로 배향도의 경시 안정성을 평가한다는 것은 바로 전기광학상수의 그것을 평가하는 것과 같은 경향을 가지게 된다. 시간이 지남에 따라 상온에서 또는 고온에서 처리후 배향도의 감소경향을 흡수 스펙트럼에서의 optical density를 측정함으로써 평가할 수 있었다. 분극처리된 공중합체 II, III의 박막을 이용하여 배향도의 고온에서의 완화 거동을 살펴보았다. 열처리 온도는 100 °C로 고정하고 처리 시간을 변화시키면서 측정하여 보았다 (Fig. 8 참조). 공중합체 II는 이미 비가교성 고분자로 앞에서 설명한 바와 같이 유리전이온도 근처인 처리온도에서 배향도는 10분 처리 후에도 약 50% 이상 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 시간이 지남에 따라 계속 감소하는 경향을 보였다. 반면에 butanone oxime으로 봉지된 공중합체 III인 경우에는 초기에 약 10% 정도의 배향도가 감소한 후에는 처리시간이 경과되어도 초기 배향도의 약 80% 정도의 부근에서 수렴하는 경우를 볼 수 있었다. 이는 위

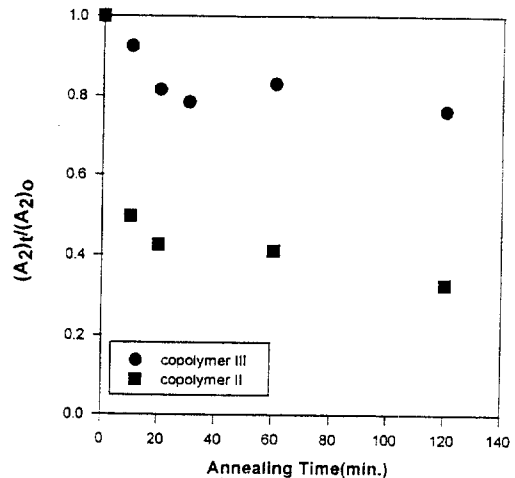


Figure 8. Decaying behavior of order parameter,  $A_2/(A_2)_0$  at 100 °C.

에서 예시한 바와 같이 고온에서 가교현상을 보이는 공중합체 III인 경우에 자체 가교현상으로 말미암아 분극처리된 시료의 이차비선형 광학 특성의 온도 안정성도 우수하게 평가될 수 있다.

## 결 론

부가중합이 가능한 *m*-TMI 단량체를 선택하여 butanone oxime과 이차비선형 광학 발색단을 결합시켜 두 가지 단량체를 합성하였다. 두 단량체를 공중합하여 열처리 한 결과 butanone oxime으로 봉지된 단량체에서 다시 열적으로 oxime이 해리되면서 이소시아네이트가 재 생성되면서 고체상태에서 우레탄기의 이차아민과 가교 반응성을 적외선 분광스펙트럼을 이용하여 확인하여 보았다. 이 결과 그들간의 수소결합의 가역성과, 또한 새로운 밴드의 생성으로 말미암아 분자가, 분자내 가교결합의 가능성을 평가할 수 있었다. 그리고 또한 이 현상은 용매추출법으로 가교된 고분자의 용해도 감소 효과를 바탕으로 이는 부분적으로 가교를 나타내는 화합물로 판명되었다. 이는 분극처리 후 분자 배열의 안정성을 요구하는 전기광학 소자용 소재로의 응용성을 시사해 주었다. 또한 종전에 이관능 이소시아네이트인 경우 두 위치를 봉지하여 사용되던 수지들의 장점을 본 광학용 고분자에 도입하여 그 기본 전기광학 특성의 지속성 향상에 이용할 수 있으리라 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. P. N. Prasad and D. J. Williams, in "Introduction to Nonlinear Optical Effect in Molecules and Polymers", Wiley, New York, 1991.
2. S. K. Ham, S. H. Choi, B. H. Lee, B. H. Lee, and K. Song, *Polymer (Korea)*, **21**(2), 201 (1997).
3. H. K. Kim, I. K. Moon, M. Y. Jin, and K. Choi, *Korean Polymer Journal*, **5**(1), 57 (1997).
4. D. H. Choi, J. S. Ahn, and N. Kim, *Polymer (Korea)*, **21**(1), 125 (1997).
5. R. A. Hann and D. Bloor, in "Organic Molecules for Nonlinear Optics", vol. 69, The Royal Society of Chemistry Publication, London, 1989.
6. J. Messier, F. Kajzar, P. N. Prasad, and D. R. Ulrich, in "Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers", vol. 162, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1988.
7. D. Jungbauer, I. Teraoka, D. Yoon, B. Reck, J. Swalden, R. Twieg, and C. J. Willson, *J. Appl. Phys.*, **69**, 8011 (1993).
8. D. H. Choi, H. M. Kim, W. P. K. M. Wijekoon, and P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, **4**(6), 1253 (1992).
9. R. J. Morgan, in "Advances in Polymer Science", p. 72, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
10. M. A. Hubbard, N. Minami, C. Ye, T. J. Marks, J. Yang, and G. K. Wong, *SPIE Proc. Nonlinear Opt. Prop. Org. Matr.*, **136**, 971 (1988).
11. M. Chen, L. R. Dalton, L. P. Xu, X. Q. Shi, and W. H. Steier, *Macromolecules*, **25**, 4032 (1992).
12. G. Clouet and T. Sadoun, *Pure. Appl. Chem.*, **A29**(10), 939 (1992).
13. G. Clouet and T. Sadoun, *Makromol. Chem.*, **188**, 1367 (1987).
14. D. H. Choi, S. Song, T. S. Lee, S. Y. Park, and N. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 9 (1996).
15. Z. W. Wicks, F. N. Jones, and S. P. Pappas, in "Organic Coatings: Science and Technology", Wiley-Interscience Publication, 1992.
16. R. W. Dexter, R. Saxon, and D. E. Fiori, *J. Coating Technology*, **58**(737), 43 (1986).
17. D. R. Robello, *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, **28**, 1 (1990).
18. M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, and A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**(4), 733 (1989).
19. H. M. Graf, O. Zobel, A. J. East, and Haarer, *J. Appl. Phys.*, **75**-7(1), 3335 (1994).