

## Dimethylaminonitrostilbene 발색단을 포함한 비선형광학 고분자의 광화학 반응 연구

최시혁 · 송기국†

경희대학교 공과대학 화학공학과 · 재료과학연구소

(1998년 10월 15일 접수)

### Photochemical Reactions of Nonlinear Optical Polymers with a Dimethylaminonitrostilbene Chromophore

Sie-Hyug Choi and Kigook Song†

Department of Chemical Engineering and Institute of Materials Science

Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea

†e-mail : ksong@nms.kyunghee.ac.kr

(Received October 15, 1998)

요약: 비선형광학 발색단인 4,4'-dimethylaminonitrostilbene의 광화학 반응 mechanism을 UV/Vis, FTIR, NMR spectroscopy 등의 분광학 방법을 이용하여 조사하였다. 선택적으로 발색단에 서만 일어나는 광화학 반응에 의하여 stilbene의 aliphatic C=C 이중결합이 끊어지고 oxidation에 의하여 aldehyde group이 형성된 후 *p*-nitrobenzaldehyde가 생성되었으며, 사슬에 남아있는 끊어진 이중결합 부분에서는 oxidation에 의하여 생성된 라디칼들이 다른 사슬의 이중결합과 반응함으로써 가교 구조를 형성하였다.

ABSTRACT: The photochemical reaction mechanism of 4,4'-dimethylaminonitrostilbene which is a nonlinear optical chromophore was investigated using UV/Vis, FTIR, and NMR spectroscopic methods. By photo-selective reactions, *p*-nitrobenzaldehyde was formed through an oxidation reaction after the aliphatic C=C double bond of the stilbene group was broken. At the other side of the broken C=C double bond, radicals due to oxidation reactions reacted with other double bonds to form crosslinked chain structures.

Keywords: nonlinear optic, photochemical reaction, stilbene, spectroscopy.

### 서 론

종래 수동적인 기초소재로서만 사용이 되어왔던 고분자를 능동적인 첨단소재로서 사용하는 대표적인 경우로 비선형광학 (nonlinear optical; NLO) 고분자를 이용하여 광통신 시스템에 응용되는 여러 소자들을 제작하는 연구에 많은 관심이 모여져 왔다.<sup>1-3</sup> 비선형광학 고분자는 기존의 무기 전자재료에 비하여 뛰어난 전기광학적인 특성을 지니고 있을 뿐만 아니라 유기물질 특유의 장점인 분자구조의 설계에 따른 새

로운 물질의 제조가 가능하고, 광학소자 제조공정에서 기존의 공정들을 이용하여 손쉽게 박막의 소자를 제작할 수 있으며, 대량 생산이 가능하여 저렴한 가격의 소자들을 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다.<sup>4-9</sup> 그러나 고분자를 이용하여 광학소자를 제작할 때 고분자는 최종 광학소자가 응용이 되고자 하는 목적에 맞는 여러 광학적 성질을 가지고 있어야 할 뿐만 아니라 제조공정 및 시스템에서 사용 중에 고분자의 성질이 변질됨이 없는 물리적, 기계적 성질, 열 및 광학적 안정성 등을 함께 지니고 있어야 성공적으로 광통신

시스템에서 응용을 할 수 있게 된다.

비선형광학 고분자를 이용하여 광도파로 (waveguide)를 제작하여 광학소자를 제조하는 방법으로 반응이온 식각법 (reactive ion etching), 레이저에 의한 제거법 (laser ablation), 광표백법 (photobleaching) 등을 사용하고 있다.<sup>10-13</sup> 이들 중에서 광표백법은 다른 방법들과 비교하여 볼때 간단한 장비들을 이용하여 수행할 수 있고, 복잡한 모양의 광도파로를 수월하게 만들 수 있으며, 표백되어지는 고분자의 굴절률을 원하는 정도로 조절할 수 있어 가장 많이 사용되어지고 있다. 본 연구에서는 광표백법을 이용하여 비선형광학 고분자의 광도파로를 만들고자 할 때 수반되는 비선형광학 고분자의 광화학 반응 메커니즘을 UV/Vis, FTIR, NMR spectroscopy 등의 분광학 방법을 이용하여 연구하였다.

### 실 험

시 약. 본 연구에서는 미국 Hoechst Celanese Corp.의 비선형광학 고분자인 4,4'-dimethylaminonitrostilbene (DANS)가 NLO 발색단으로서 methylmethacrylate (MMA)를 반복 단위로 하는 주사슬에 side chain으로 붙어있는 공중합체 (P2ANS50)를 사용하였다 (Fig. 1). UV/Vis spectroscopy 실험을 위해서 P2ANS50를 cyclohexanone에 녹여 5 wt%의 용액을 만든 후 quartz 기판 위에 스핀 코팅하여 시료를 준비하였으며, FTIR spectroscopy 실험에서는 20 wt%의 용액을 KBr 기판 위에 스핀 코팅을 하여 박막의 고분자 시료를 준비하였다. 이 박막의 고분자 시료들은 150 °C의 온도로 하루동안 건조한 후에 실험에 사용하였다. 비선형광학 고분자의 광화학 반응을 연구하기 위하여 박막의 고분자 시료에 Spectra-Physics 2020 argon ion laser를 이용하여 515 nm의 빛을 조사함으로써 시간이 다르게 광 표백이 된 시료들을 준비하였다. 광조사 조건이 다르게 준비된 시료들은 Hitachi U-2000 double beam UV/Vis spectrometer와 Perkin-Elmer System 2000 FTIR spectrometer, 그리고 Varian-Gemini 200 NMR spectrometer를 사용하여 광조사에 따른 분자 구조의 변화를 조사하였다.

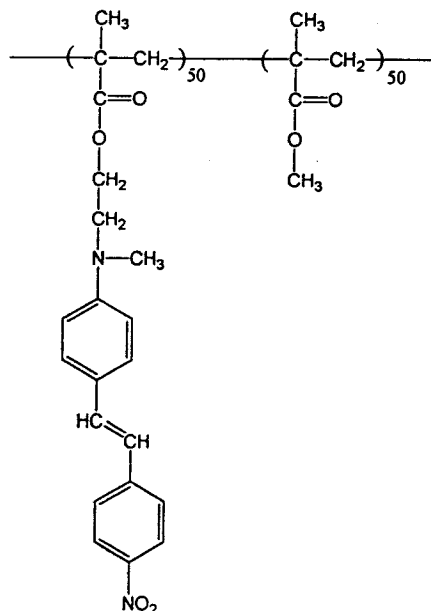
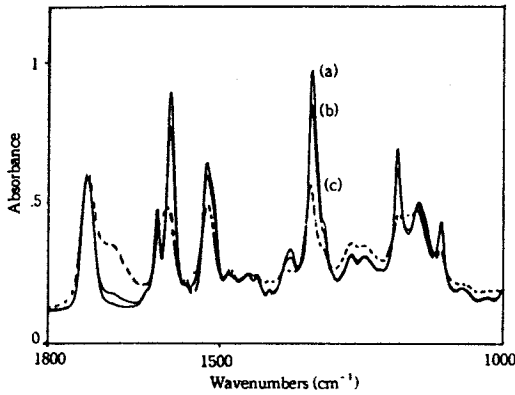


Figure 1. Chemical structure of P2ANS50.

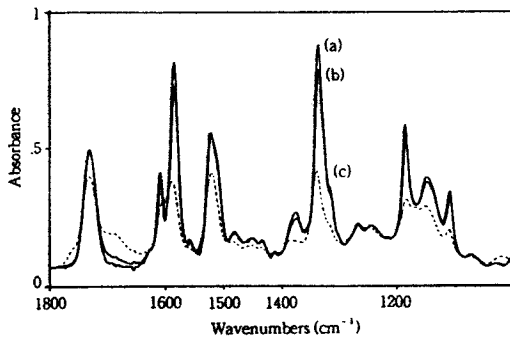
### 결과 및 고찰

광화학 반응에 의한 비선형광학 고분자의 구조 변화를 알아보기 위하여 KBr에 스핀 코팅이 된 P2ANS50 고분자 박막에 argon 레이저의 515 nm 빛을 조사한 후 광 조사시간에 따른 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. FTIR spectroscopy를 사용하여 고분자 내 각 관능기들의 변화를 조사한 Fig. 2의 스펙트럼에서 acrylate group 내 C=O 진동운동에 해당하는 1730 cm<sup>-1</sup> 피크의 세기는 일정한 반면 1600 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크들과 1520 cm<sup>-1</sup>, 1340 cm<sup>-1</sup> 피크들의 세기가 감소하는 것이 보여진다. 이러한 관찰은 광화학 반응이 선택적으로 특정 관능기에서만 일어나는 것을 보여주는 것으로 NLO 발색단에 포함된 stilbene group에서만 광화학 반응이 진행되는 것을 의미한다. 이러한 광선택 반응에 비하여 P2ANS50의 열분해 반응은 NLO 발색단 뿐만 아니라 acrylate group을 포함한 모든 관능기들이 분해가 되어 Fig. 3에서 보여지는 것처럼 모든 IR 피크들의 세기가 시간이 경과함에 따라 줄어드는 것을 알 수 있다.

광조사에 따른 Fig. 2의 FTIR 스펙트럼에서

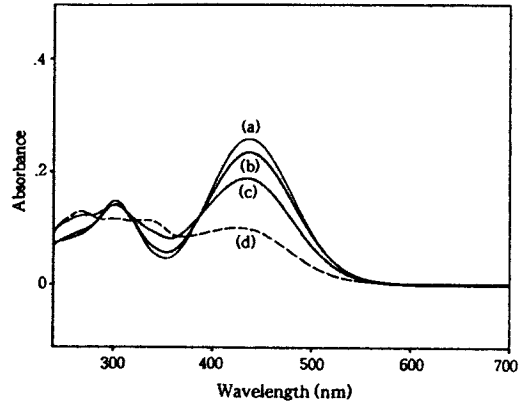


**Figure 2.** FTIR spectra of bleached P2ANS50 films with 515 nm of argon ion laser ( $200 \text{ mW/cm}^2$ ): (a) untreated, (b) 3 hr, and (c) 18 hr.



**Figure 3.** FTIR spectra of heat treated P2ANS50 films at  $150^\circ\text{C}$ : (a) untreated, (b) 2 d., and (c) 2 wks.

$1600 \text{ cm}^{-1}$  부근의 두 피크는 conjugation으로 연결되어 있는 두 benzene group들에 해당하는 피크들로 이 피크들의 세기 감소는 stilbene group 내 aliphatic C=C 이중결합이 끊어져 benzene group들 사이의 conjugation이 끊어지기 때문에 나타나는 것이다.  $1520 \text{ cm}^{-1}$ 와  $1340 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나오는 두 피크는  $\text{NO}_2$  group의 asymmetric과 symmetric stretching에 각각 해당이 되는 피크들로 광조사에 의하여 NLO 발색단 끝에 붙어 있는  $\text{NO}_2$  group이 사라지는 것을 알 수 있다. 광조사시간이 길어짐에 따라  $1700 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 새로운 C=O stretching 피크가 나타나는데 이는 stilbene group 내 C=C 이중결합이 대기 중의 산소와 산화반응을 일으키며 끊어져 aldehyde group을 생성하였기 때문이다.



**Figure 4.** UV/Vis spectra of P2ANS50 solutions in TCE after irradiation with 515 nm of argon ion laser ( $1 \text{ W/cm}^2$ ): (a) untreated, (b) 10 min, (c) 30 min, and (d) 70 min.

$1600 \text{ cm}^{-1}$  부근의 피크들과  $1520 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1340 \text{ cm}^{-1}$  피크들의 세기가 감소하는 것은 C=C 이중결합이 끊어진 후 benzene ring과 그 끝에 붙어있는  $\text{NO}_2$  group이 고분자로부터 떨어져 나가므로 해당 피크들의 세기가 감소하게 되는 것이다.

P2ANS50를 1,1,1-trichloroethane에 녹여서 준비한 고분자 용액을 argon 레이저의 515 nm로 조사하며 광조사시간에 따른 용액 상태에서의 UV/Vis 스펙트럼 변화를 Fig. 4에 나타내었는데 이 결과는 박막의 고분자 시료에 광조사한 후 나타나는 변화와 동일하였다. P2ANS50의 발색단인 DANS는 conjugation이 된  $\pi$  결합을 포함하고 있어 빛의 흡수에 의한 전자의 들뜬 상태로의 전이가  $\pi^* \leftarrow \pi$ 의 430 nm와  $\pi^* \leftarrow n$ 의 300 nm에서 보여지고 있다. 광조사 초기에는 NLO 발색단에 의한 두 피크인 430 nm와 300 nm의 흡광도가 isobestic point를 보이며 줄어들었으나 광조사시간이 길어지면 더 이상 isobestic point를 지나지 않는 새로운 피크가 340 nm와 265 nm 부근에서 나타나는 것이 보여진다. 이러한 결과는 광조사 초기에는 발색단의 stilbene group이 초기 안정한 구조인 trans에서 cis 구조로 변화하나 광조사시간이 길어짐에 따라 trans-cis isomerization이 아닌 새로운 광화학 반응에 의하여 반응이 진행되어짐을 의미하는 것이다. 430 nm의 피크의 세기가 줄어들고 더 짧은 파장에서 새로운 피크가 나타나는 피크의 blue-shift는 발색단에 포함되어 있는  $\pi$

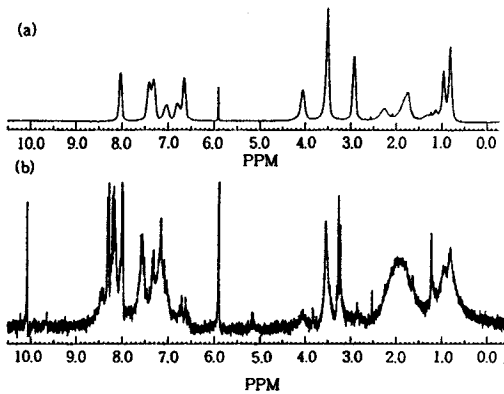


Figure 5. NMR spectra of P2ANS50 solutions: (a) untreated and (b) after bleaching.

결합의 conjugation이 끊어져 전자 전이에 의한 빛의 흡수가 일어나기 위하여 더 높은 에너지가 필요하기 때문에 보여지는 현상이다. 이와 같은 결과는 Fig. 2의 FTIR 실험 결과와 일치하는 것으로 가시광선 영역의 빛에 의한 P2ANS50의 광화학 반응은 NLO 발색단의 conjugation이 된  $\pi$  결합들이 끊어져서 나타나는 현상인 것을 알 수 있다.

10시간 이상 빛에 조사된 P2ANS50 용액은 상 분리가 일어나 고분자는 침전이 되었고 용액은 노란색의 빛을 띤 상태로 변화하였다. 고분자 침전을 걸러낸 용액의 NMR 스펙트럼을 Fig. 5에 광조사되지 않은 P2ANS50 고분자 용액의 스펙트럼과 비교하여 나타내었다. 상 분리된 용액의 스펙트럼에서 P2ANS50에 해당이 되는 피크들과 더불어 여러 피크들이 새롭게 보여지는데 저분자량의 물질에 의하여 10.0, 8.4, 8.1 ppm에서 sharp한 새로운 피크들이 나타났다. 10.0 ppm에 나타나는 피크는 aldehyde 수소의 특성 피크이므로 광화학 반응에 의하여 새로 생겨난 저분자량의 물질은 aldehyde group을 포함하고 있는 것을 알 수 있다. 발색단 내 stilbene의 C=C 이중결합이 oxidation에 의하여 끊어지며 aldehyde group을 형성하게 되면 *p*-nitrobenzaldehyde를 생성하게 되는데 이는 순수한 *p*-nitrobenzaldehyde의 NMR 피크가 10.0, 8.4, 8.1 ppm에서 나타나는 것을 확인함으로써 증명할 수 있었다.

그러므로 stilbene의 C=C 이중결합이 끊어지며 사슬 쪽에 남아있는 끊어진 이중결합 부분에서는 oxidation에 의하여 생성된 라디칼들이 다른 발색단의

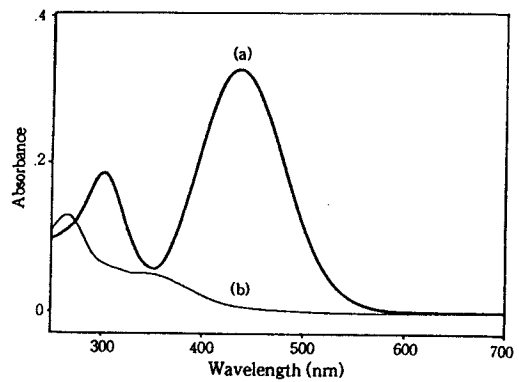


Figure 6. UV/Vis spectra of P2ANS50 solutions in TCE: (a) untreated and (b) after bleaching.

이중결합과 반응하여 가교 구조를 형성하게 됨으로써 고분자의 용해도가 바뀌어 용액에서 침전 상태로 분리가 되어지는 것이고, 또 다른 쪽에 남아있는 끊어진 이중결합 부분은 oxidation에 의하여 aldehyde group을 형성함으로써 *p*-nitrobenzaldehyde가 용액 속에 남아 있는 것이다. 이는 Fig. 6에서 보여지듯 침전된 고분자를 분리한 액체의 UV/Vis 스펙트럼에서 *p*-nitrobenzaldehyde의 특성 흡수피크인 265 nm 피크가 강하게 나타나는 것으로부터 확인할 수 있다.

## 결론

비선형광학 고분자인 P2ANS50의 UV/Vis 스펙트럼에서 argon 레이저의 광조사시간에 따라 NLO 발색단에 해당이 되는 430 nm의 피크의 세기가 줄어들고 더 짧은 파장에서 새로운 피크가 나타나는 것이 보여졌다. 이러한 UV/Vis 피크의 blue-shift는 DANS에 포함되어 있는  $\pi$ -결합의 conjugation이 끊어졌기 때문에 FTIR을 이용한 실험의 결과와 일치하였다. 광화학 반응이 선택적으로 특정 관능기에서만 일어나고 있는 것을 보여준 FTIR 스펙트럼에서는 stilbene group 내 aliphatic 이중결합이 끊어져 발색단 끝에 붙어있는 NO<sub>2</sub> group이 감소하는 것을 볼 수 있었다. NMR spectroscopy를 이용한 P2ANS50 용액의 실험에서는 광조사 후 광화학 반응에 의하여 stilbene의 C=C 이중결합이 끊어지며 저분자량의 물질이 새로 생성됨을 알아내었다. 이 물질은 oxidation에 의하여 aldehyde group이 형성된

*p*-nitrobenzaldehyde이었고, 고분자 쪽에 붙어 있는 끊어진 이중결합 부분은 oxidation에 의하여 생성된 라디칼들이 다른 사슬의 이중결합과 반응함으로써 가교 구조를 형성하게 되는 것을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 경희대학교 교비지원 연구에 의하여 수행되었습니다.

### 참 고 문 헌

1. S. Tripathy, E. Cavicchi, J. Kumar, and R. Kumar, *Chemtech*, Oct., p. 620 (1989).
2. S. Marden, J. Sohn, and G. Stucky, Ed., *ACS Symp. Ser. No. 455* (1991).
3. D. J. Williams, *ACS Symp. Ser. No. 233* (1983).
4. G. Khanarian Ed., *Proc. SPIE 1227* (1990).
5. P. Prasad and D. Williams, "Introduction to NLO Effects in Molecules & Polymers", John Wiley & Sons, NY, 1991.
6. T. Leslie, R. Demartino, E. Choe, G. Khanarian, D. Haas, H. Yoon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **153**, 451 (1987).
7. C. C. Teng, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1538 (1992).
8. H. Man and H. Yoon, *Adv. Mater.*, **4**, 159 (1992).
9. S. Ham, S. Choi, B. Lee, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **21**, 201 (1997).
10. K. B. Rochford, R. Zanoni, Q. Gong, and G. I. Stegemann, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1161 (1989).
11. E. Tomme, P. Daele, R. Baets, and G. Mohlmann, *J. Appl. Phys.*, **69**, 6273 (1991).
12. Y. Shi, W. Steier, L. Yu, M. Chen, and L. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1131 (1991).
13. S. Imamura, R. Yoshimura, and T. Izawa, *Electron. Lett.*, **27**, 1342 (1991).