

실리콘, 게르마늄, 주석이 결합된 고굴절률 아크릴 고분자의 합성

마해스와라 · 도정운[†]

부산대학교 화학교육과

(2010년 8월 20일 접수, 2010년 9월 16일 수정, 2010년 9월 20일 채택)

Synthesis of Polyacrylates Containing Si, Ge and Sn for High Refractive Index

Muchchintala Maheswara and Jung Yun Do[†]

Department of Chemistry Education, Pusan National University,

30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

(Received August 20, 2010; Revised September 16, 2010; Accepted September 20, 2010)

초록: 실리콘, 게르마늄, 주석이 결합된 7개의 아크릴 단량체가 개발되었고 이를 광경화시킨 필름의 굴절률을 측정하였다. 공단량체로 가교도가 높은 triacrylate(**Trimer**)를 사용하여 형성된 공중합체의 굴절률로부터 단일중합체의 굴절률을 계산하였다. 공유 결합된 Ph₃Si, Ph₃Ge, Ph₃Sn은 각각 아크릴 고분자 필름의 굴절률을 향상시키는데 기여하였고 주석이 게르마늄에 비해 약간 높은 기여도로 나타났다. 주석에 의한 굴절률 향상 효과는 Bu₃Sn을 도입한 결과와 aliphatic acrylate의 비교로 보다 명확하게 입증되었다. 주석과 황의 안정된 결합을 이용하여 Ph₃SnS가 도입된 아크릴 고분자의 굴절률은 589 nm에서 1.671로 높게 측정되었다. 측정 파장으로 656, 830, 1310, 1550 nm에서도 비슷한 굴절률이 관찰되었다.

Abstract: New seven acrylic monomers with covalently bonded silicon, germanium, and tin were prepared for high refractive index materials. The monomers were copolymerized with a cross-linkable comonomer (**Trimer**) to prepare UV-films for optical characterization. The refractive index of the copolymers increased in proportion to the monomer content and extrapolated to determine that of homopolymer. Ph₃Si, Ph₃Ge, and Ph₃Sn groups contributed to increase the refractive index of acrylic polymer, in which Ph₃Sn was more effective than Ph₃Ge. The index increment confidently occurred with Bu₃Sn attachment in comparison with aliphatic acrylic polymers. Ph₃SnS-attached acrylate polymer showed a refractive index of 1.671 at 589 nm. The index change was similarly observed at various different wavelengths (656, 830, 1310, and 1550 nm).

Keywords: high refractive index, germanium and tin attached acrylate, Ph₃SnS-acrylate, acrylic polymer film, UV-polymerization.

서 론

광학재료로서 아크릴 고분자의 응용은 렌즈, 박막 필름, 광도파 광섬유, 접합제 혹은 가교제 등으로 널리 사용되어 왔고 이는 투명성과 쉬운 공정 특성 및 저가격의 조건을 만족할 수 있는 장점이 있기 때문이다.¹ 또한 다른 고분자와의 상용성이 높아 공중합체로서도 많이 사용되며² 무기물 복합재료로도 좋은 특성을 보이고 있다.³ 아크릴 작용기의 라디칼 중합에 의한 선형고분자 혹은 가교된 고분자의 제조는 열이나 자외선을 이용하여 매우 효과적으로 진행된다. 경량성과 투명성을 유지하며 낮은 공정온도에 힘입어 기존의 무기질 유리재질에 비해 렌즈로서의 많은 장점을 갖고 있다. 그러나 대부분의 유기 고분자 물질은 낮은 굴절률을 갖고 있으며 고굴절률 응용 분야 등에서는 여전히 한계로 인식되고 있다.⁴ 고굴절 유리의 경우 티탄늄, 게르마늄, 납

등 중금속류를 분산하여 쉽게 2.0 이상의 굴절률을 얻을 수 있는 반면, 유기 고분자의 경우 금속의 치환은 물질의 안정성측면에서 용이하지 않으며 불균일한 분산 혹은 도메인의 형성으로 투명도를 떨어뜨리는 문제를 발생시키기도 한다.^{5,6} 탄화수소로 이뤄진 유기물질의 굴절률은 분자 구조에 따라 다소 차이가 있지만 크지 않으며 순수한 지방족 탄화수소의 경우 대부분 1.5를 넘지 못한다. 염소가 도입된 방향족 탄화수소의 경우 굴절률이 증가하지만 1.6 이상을 얻기는 힘들다.⁷ 굴절률은 진행빛의 전기장과 매질 내 전자의 상호작용으로 인한 빛의 진행속도가 늦어짐을 표현한 값으로 전자 주변의 환경과 전자 밀도에 영향을 받는다. 느슨하게 결합된 파이전자가 많은 방향족 탄화수소나 할로젠족 원소들은 대부분 굴절률 증가의 원인이 된다. 불소를 제외한 염소, 브롬, 요오드에 의한 굴절률 상승효과는 잘 알려져 있다.^{8,9} 광화학적 안정성, 내열성 및 낮은 표면에너지 등을 위한 불소치환 물질의 굴절률은 매우 낮게 나타나며 폴리(핵사플루오르에틸렌옥사이드)의 경우 1.3까지 줄어든다.⁹ 근적외선의 광흡수 손실을 줄이기 위해 도입된 불소

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jydo@pusan.ac.kr

치환 광도파로 재료의 경우 감소된 굴절률을 높일 필요가 있다.¹⁰ 유기물질의 경우 황을 분자내에 도입하여 굴절률 증가를 유도하는 방법도 많이 연구되고 있다.¹¹ 본 연구에서는 이러한 기존의 방법 외에 공유결합된 금속성의 원자를 이용하여 유기물질의 굴절률을 상승시키고자 한다. 유기금속의 화학적 불안정성으로 보다 안정된 공유결합을 할 수 있는 중금속을 사용하고자 4A족 원소인 게르마늄과 주석을 도입하고 비교를 위해 실리콘 및 탄소 유사 물질을 합성하고자 한다.

실 험

시약 및 화학구조 분석. 본실험에 사용된 모든 시약은 Sigma-Aldrich사로부터 구입하였고 정제 없이 사용하였고 무수용매 tetrahydrofuran (THF)와 벤젠은 Na로 정제하여 사용하였다. **Trimer** (1,1,1-trimethylolethane triacrylate, cas. 19778-85-9)는 Chemoptics사로부터 구매하여 추가 정제과정 없이 사용하였다. 합성된 시료의 화학구조 해석은 VARIAN사의 Mercury 300 MHz NMR을 사용하였으며, 용매로 CDCl₃를 사용하여 측정하였고, 가시광선 영역의 굴절률 측정은 고굴절률 측정이 가능한 고굴절 Abbe refractometer (DR-M4)를 사용하여 20 °C에서 측정하였다. 고체 박막의 굴절률 측정을 위해 고굴절 접촉액(Cargille Labs, n_D=7.85)을 사용하였다. 근적외선 영역의 굴절률은 자동화된 Prism coupler (SAIRON Tech, Korea)를 이용하여 측정하였다. 광경화는 자외선 경화기(Dr. Hoenle, AG, UVACUBE 100)를 사용하였고 질소 조건에서 약 5분간 조사하였다.

단량체 합성. **2a:** Triphenylmethane (2.44 g, 10.0 mmol)을 무수용매 THF (30 mL)에 질소조건하에서 녹이고 -78 °C의 온도를 유지하였다. 노말부틸리튬(1.6 M in hexane, 6.88 mL)을 천천히 첨가하고 약 10분간 교반하였다. Copper(I) iodide (2.1 g, 11.0 mmol)을 포함하는 무수 THF (10 mL)가 든 100 mL 플라스크를 준비하고 -78 °C에서 위에서 준비한 용액을 금속 cannula를 이용하여 첨가하였다. -50 °C에서 약 30분 교반 후 methyl acrylate (1.80 mL, 20.0 mmol)를 서서히 첨가한 후 온도를 상온으로 상승시켰다. 1시간 교반 후 물을 첨가하고 ethyl acetate (EA)를 이용하여 추출하였다. 실리카겔을 이용하는 컬럼크로마토그래피로 정제를 하였고 이를 THF (40 mL)에 녹이고 lithium aluminum hydride (LiAlH₄, 0.44 g)를 가하였다. 상온에서 30분간 교반 후 물과 10% 염산을 차례로 넣고 반응을 종결하였다. Ethyl acetate (EA)로 추출하여 얻은 용액을 무수 MgSO₄에 넣어 수분을 제거하고 저압에서 용매를 증류하여 제거하여 **1a** (36%, 1.09 g)을 크로마토그래피로 분리하였다. 이 알코올 (0.91 g, 3.0 mmol)을 dichloromethane (MC, 10 mL)에 녹이고 triethylamine (0.5 mL), methacrylic anhydride (94%, 0.53 mL), *N,N*-dimethylaminopyridine (DMAP, 25 mg)를 차례로 첨가하여 반응시켰다. 상온에서 12시간 교반 후 MC로 묽히고 물로 2회 씻었다. 유기층을 MgSO₄로 처리하고 저압 증류하여 농축하였다. 실리카겔을 이용하는 컬럼크로마토그래피를 EA/hexane (1/7, v/v) 전개용매를 이용하여 **2a** (90%, 1.0 g)를 분리하였다.

1a: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.10–7.35 (m, 15H, Ar-*H*), 3.62 (t, 2H, O-CH₂), 2.63 (m, 2H, O-CH₂CH₂), 1.42 (s, 1H, O-*H*), 1.39 (m, 2H, C-CH₂).

2a: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.05–7.35 (m, 15H, Ar-*H*), 6.18 (s, 1H, vinyl-*H*), 5.58 (s, 1H, vinyl-*H*), 4.16 (t, 2H, O-CH₂), 2.64 (m, 2H, O-CH₂CH₂), 1.98 (s, 3H, vinyl-CH₃), 1.42 (m, 2H, -CH₂). ¹³C NMR (CDCl₃, ppm): δ 167.5, 146.5, 136.2, 129.5, 128.1, 126.0, 125.2, 64.6, 56.1, 36.4, 24.8, 18.1.

2b: Chlorotriphenylgermane을 LiAlH₄로 환원시켜 얻은 triphenylgermanium hydride (1.52 g, 5.0 mmol)를 Na로 정제된 벤젠 (20.0 mL)에 녹였다. Methyl acrylate (1.80 mL, 20.0 mmol)와 촉매량의 triethylborane (2.0 mL, 1.0 M in hexane)을 넣은 후 상온에서 3시간 동안 공기를 이용하여 용액속에 기포를 발생시켰다. Triethylborane (1.0 mL)을 더 넣은 다음 5시간 더 공기를 처리하여 triphenylgermanium hydride가 완전히 사라짐을 박막 크로마토그래피를 통해 확인하였다. 저압하에서 용매 등을 완전히 제거하고 물을 첨가하고 EA로 추출하였다. 농축된 물질을 THF (20 mL)에 녹이고 lithium aluminum hydride (LiAlH₄, 0.22 g)를 가하였다. 상온에서 30분간 교반 후 물과 10% 염산을 차례로 넣고 반응을 종결하였다. EA로 추출하여 얻은 용액을 무수 MgSO₄ 넣어 수분을 제거하고 용액을 저압에서 용매를 증류하여 제거하여 **1b** (72%, 1.31 g)을 크로마토그래피로 분리하였다. 이 알코올 (1.31 g, 3.61 mmol)을 MC (11 mL)에 녹이고 triethylamine (0.6 mL), methacrylic anhydride (94%, 0.63 mL), DMAP (25 mg)를 차례로 첨가하여 반응시켰다. 상온에서 12시간 교반 후 MC로 묽히고 물로 2회 씻었다. 유기층을 MgSO₄로 처리하고 저압 증류하여 농축하였다. 실리카겔을 이용하는 컬럼크로마토그래피를 EA/hexane (1/10, v/v) 전개용매를 이용하여 **2b** (92%, 1.43 g)를 분리하였다.

1b: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.44 (m, 6H, Ar-*H*), 7.35 (m, 9H, Ar-*H*), 3.62 (t, 2H, O-CH₂), 1.78 (m, 2H, O-CH₂CH₂), 1.57 (m, 2H, Ge-CH₂), 1.51 (s, 1H, O-*H*).

2b: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.42 (m, 6H, Ar-*H*), 7.25 (m, 9H, Ar-*H*), 6.15 (s, 1H, vinyl-*H*), 5.58 (s, 1H, vinyl-*H*), 4.16 (t, 2H, O-CH₂), 1.98 (s, 3H, vinyl-CH₃), 1.84 (m, 2H, O-CH₂CH₂), 1.57 (m, 2H, Ge-CH₂). ¹³C NMR (CDCl₃, ppm): δ 167.4, 136.9, 135.1, 128.5, 128.0, 125.1, 66.2, 29.9, 24.2, 18.1, 10.0.

2c: Triphenyltin chloride를 LiAlH₄로 환원하여 얻은 triphenyltin hydride (1.76 g, 5.0 mmol)를 Na로 정제된 벤젠 (20.0 mL)에 녹였다. Methyl acrylate (1.80 mL, 20.0 mmol)와 촉매량의 triethylborane (2.0 mL, 1.0 M in hexane)을 넣은 후 상온에서 3시간 동안 공기를 이용하여 용액속에 기포를 발생시켰다. Triethylborane (1.0 mL)을 더 넣은 다음 1시간 더 공기를 처리하여 triphenyltin hydride가 완전히 사라짐을 박막 크로마토그래피를 통해 확인하였다. 저압하에서 용매 등을 완전히 제거한 후 물을 첨가하고 EA로 추출하였다. **1b** 합성과 유사하게 LiAlH₄로 환원하여 **1c** (61%, 1.25 g)를 얻었고 methacrylate 유도체 형성 반응으로 **2c** (94%, 1.37 g)를 얻었다.

1c: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.42 (m, 6H, Ar-*H*), 7.30 (m, 9H, Ar-*H*), 3.62 (t, 2H, O-CH₂), 1.92 (m, 2H, O-CH₂CH₂), 1.48 (s, 1H, O-*H*), 1.42 (m, 2H, Sn-CH₂).

2c: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.42 (m, 6H, Ar-*H*),

7.30(m, 9H, Ar-*H*), 6.09(s, 1H, vinyl-*H*), 5.55(s, 1H, vinyl-*H*), 4.12(t, 2H, O-*CH*₂), 2.01(m, 2H, O-CH₂CH₂), 1.97(s, 3H, vinyl-CH₃), 1.48(m, 2H, Sn-CH₂). ¹³C NMR(CDCl₃, ppm): δ 167.4, 138.0, 137.1, 129.2, 128.5, 125.1, 67.0, 25.9, 18.2, 6.5.

2d: Tributyltin hydride(2.91 g, 10.0 mmol)를 Na로 정제된 벤젠(40.0 mL)에 녹였다. Methyl acrylate(2.25 mL, 25.0 mmol)와 촉매량의 azobis(isobutyronitrile)(AIBN, 0.16 g)을 넣은 30분간 질소방울을 이용하여 용존 산소를 제거하였다. 온도를 가하여 16시간 환류시켰다. 이후 **1b** 합성과 유사한 방법으로 LiAlH₄를 사용하여 알코올 **1d**(47%, 1.64 g)를 얻었고, methacrylate 유도체 형성 반응으로 **2d**(90%, 1.76 g)를 얻었다.

1d: ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3.62(t, 2H, O-CH₂), 2.02(br, 1H, O-*H*), 1.75(m, 2H, O-CH₂CH₂), 1.42(m, 6H, Sn-CH₂CH₂CH₂-), 1.31(m, 6H, Sn-CH₂CH₂-), 0.89(t, 9H, CH₃), 0.81(m, 6H, Sn-CH₂).

2d: ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.14(s, 1H, vinyl-*H*), 5.75(s, 1H, vinyl-*H*), 4.09(t, 2H, O-CH₂), 1.93(s, 3H, vinyl-CH₃), 1.82(t, 2H, O-CH₂CH₂), 1.42(m, 6H, Sn-CH₂CH₂CH₂-), 1.31(m, 6H, Sn-CH₂CH₂-), 0.89(t, 9H, CH₃), 0.82(m, 6H, Sn-CH₂).

4a: 2-Hydroxyethyl methacrylate(HEMA, 1.30 g)을 MC(25 mL)에 녹이고 triethylamine(1.67 mL)을 첨가하였다. 상온에서 chlorotriphenylsilane(96%, 3.38 g)을 넣고 2시간 교반하였다. MC(150 mL)를 넣어 묽히고 물로 씻었다. 유기층을 MgSO₄로 처리하고 저압 증류하여 농축하였고 메탄올을 첨가하여 생성물을 석출하였다. 흰색고체물질을 분리하고 진공오븐(40 °C, 10 torr)에서 1시간 동안 건조하여 **4a**(95%, 3.7 g)를 얻었다.

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.62(m, 6H, Ar-*H*), 7.41(m, 9H, Ar-*H*), 6.05(s, 1H, vinyl-*H*), 5.54(s, 1H, vinyl-*H*), 4.32(t, 2H, CO₂-CH₂), 4.04(t, 2H, SiO-CH₂), 1.95(s, 3H, vinyl-CH₃).

4b: 2-Mercaptoethanol(0.35 mL, 5.0 mmol)과 triethylamine(1.46 mL)을 MC(20 mL)에 녹이고 상온에서 2.1 당량의 chlorotriphenylsilane(96%, 3.22 g)을 첨가한 다음 2시간 반응시켰다. methacrylic anhydride(94%, 0.87 mL)를 넣은 후 상온에서 4시간 교반하였고 이때 MC로 묽히고 물로 2회 씻었다. 유기층을 MgSO₄로 처리하고 저압 증류하여 농축하였다. EA/hexane(1/7, v/v)을 이용하여 빠른 컬럼크로마토그래피를 실시하여 **4b**(97%, 1.54 g)를 분리하였다.

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.65(m, 6H, Ar-*H*), 7.44(m, 9H, Ar-*H*), 6.08(s, 1H, vinyl-*H*), 5.59(s, 1H, vinyl-*H*), 3.94(t, 2H, O-CH₂), 3.19(t, 2H, S-CH₂), 1.97(s, 3H, vinyl-CH₃).

4c: 2-Mercaptoethanol(0.35 mL, 5.0 mmol)과 triethylamine(1.46 mL)을 MC(20 mL)에 녹이고 상온에서 2.1당량의 triphenyltin chloride(95%, 4.26 g)를 첨가한 후 2시간 동안 반응시켰다. Methacrylic anhydride(94%, 0.87 mL)를 넣은 후 상온에서 4시간 교반하였고, MC로 묽힌 후 물로 2회 씻었다. 유기층을 MgSO₄로 처리하고 저압 증류하여 농축하였다. EA/hexane(1/7, v/v)을 이용하여 빠른 컬럼크로마토그래피를 실시하여 **4c**(97%, 2.41 g)를 분리하

였다.

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.65(m, 6H, Ar-*H*), 7.46(m, 9H, Ar-*H*), 6.05(s, 1H, vinyl-*H*), 5.53(s, 1H, vinyl-*H*), 4.14(t, 2H, O-CH₂), 2.84(t, 2H, S-CH₂), 1.96(s, 3H, vinyl-CH₃).

4d: 2-Mercaptoethanol(0.35 mL, 5.0 mmol)과 triethylamine(1.46 mL)을 MC(20 mL)에 녹이고 상온에서 2.1당량의 tributyltin chloride(96%, 3.0 mL)을 첨가한 후 2시간 동안 반응시켰다. Methacrylic anhydride(94%, 0.87 mL)를 넣은 후 상온에서 4시간 교반하였고, MC로 묽힌 후 물로 2회 씻었다. 유기층을 MgSO₄로 처리하고 저압 증류하여 농축하였다. EA/hexane(1/10, v/v)을 이용하여 빠른 컬럼크로마토그래피를 실시하여 **4d**(94%, 2.04 g)를 분리하였다.

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.11(s, 1H, vinyl-*H*), 5.56(s, 1H, vinyl-*H*), 4.18(t, 2H, O-CH₂), 2.78(t, 2H, O-CH₂CH₂), 1.94(s, 3H, vinyl-CH₃), 1.44(m, 6H, Sn-CH₂CH₂CH₂-), 1.35(m, 6H, Sn-CH₂CH₂-), 1.18(m, 6H, Sn-CH₂-), 0.91(t, 9H, CH₃).

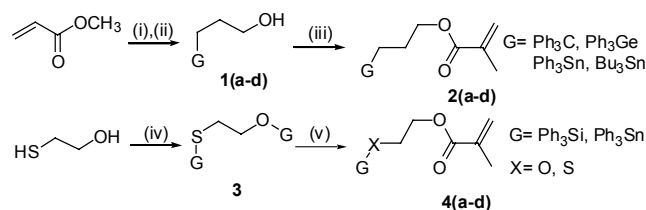
광경화 고분자 필름 형성. 1,1,1-Tris(hydroxyethyl)ethane triacrylate(**Trimer**)와 합성된 monomethacrylate를 3/7, 5/5, 7/3의 무게비로 섞고 단량체 총질량비와 동일한 양의 톨루엔 혹은 cyclohexanone을 사용하여 균일한 용액을 제조하였다. 광경화제로서 bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide(Irgacure 819)를 0.5%로 첨가하였고 얻어진 용액을 고분자 마이크로필터(PTFE, 직경 0.2 μm)를 사용하여 녹지 않는 입자를 제거하였다. 이 용액을 상온에서 2시간 방치한 후 Si기판이나 유리기판위에 도포하고 질소조건하에서 자외선(100 mW/cm²)을 5분간 조사하여 경화시켰으며 얻어진 샘플을 100 °C에서 약 30분간 열처리하였다. 명확한 굴절률 측정 실험을 위해 필름은 실리콘 기판에 두께가 약 5~10 μm, 유리기판에는 약 1 mm가 되도록 하였다.

결과 및 토론

아크릴 단량체 합성. 고굴절 재료를 얻기 위해 기존에 아크릴 고분자에 굴절률을 향상시킬 수 있는 작용기를 도입하고자 하였다. 가시광선에 투명하고 열적 화학적 반응에 견딜 수 있는 광학재료를 위해 불포화 탄화수소 구조 및 금속 등이 결합된 분자구조는 연구대상에서 제외하였다. 또한 지방족 탄화수소에 도입된 브롬이나 요오드 경우 광화학적 안정성 및 열적 안정성을 얻는데 한계가 있다. 게르마늄이나 주석 등은 금속과 비금속의 특성을 동시에 갖고 탄소와의 결합에 있어 기타 유기금속에 비해 안정성을 보이며 합성에 있어서도 탄소화학과 유사한 점이 많아 이들이 결합된 광학재료를 개발하고자 한다. 게르마늄을 도입하기 위해 triphenylgermany hydride를 사용하였으며, triethylborane에 의해 개시되는 자유라디칼 반응조건에서¹² methyl acrylate와 반응시켜 Ph₃Ge이 결합된 에스테르를 형성하였고 연속적인 환원반응에 의해 알코올 **1b**(G=Ph₃Ge)를 얻었다. 이를 methacrylic anhydride와 반응시켜 methacrylate **2b**를 전체 66%의 수율로 얻었다. 주석이 결합된 단량체의 경우, triphenyltin hydride와 tributyltin hydride를 사용하였고, AIBN 라디칼 반응 개시제를 사용

하여 methyl acrylate에 첨가반응을 시키고 환원시켜 각각 중간체 **1c**(G=Ph₃Sn)와 **1d**(G=Bu₃Sn)를 얻었다. 이를 methacrylic anhydride와 반응시켜 methacrylate **2c**, **2d**를 합성하였고 각각은 핵자기공명 분광 분석을 통해 구조를 확인하였다. 한편, 게르마늄과 주석의 치환 효과를 위해 비교 물질로서 유사구조의 아크릴 단량체 **2a**를 Figure 1과 같이 합성하였다. Triphenylsilane의 경우 methyl acrylate에 라디칼 첨가반응이 진행되지 않았고 **2a** 합성법과 같은 음이온 첨가반응 합성을 할 수 없었다. 실리콘 유사체를 얻기 위해 안정된 Si-O 결합을 이용하고자 하였고, HEMA를 출발물질로 하여 chlorotriphenylsilane을 이용하여 알코올 보호반응 조건에서 높은 수율로 **4a**를 합성할 수 있었다. 굴절률 향상에 기여도가 큰 황원자를 도입하고자 실리콘과 주석에 황결합을 시켰다. 2-Mercaptoethanol로부터 선택적 아크릴 치환합성법이 최근에 발표되었는데 이를 이용하여 **4b**, **4c**, **4d**를 정량적으로 합성하였다.¹³

광학고분자 제조 및 박막형성. 아크릴 단량체에 자외선을 쬐어 고분자 박막을 제조하고 광학특성을 측정하고자 하였다. 분자내에 아크릴 작용기가 두 개 이상 존재하는 경우 다분자간 가교반응이 일어나 경화박막이 잘 형성되는데 비해 한 개의 아크릴 작용기가 존재할 경우 선형고분자 형성 반응만이 가능하기에 박막형성이 쉽지 않고 박막이 견고하지 못하다. 이를 극복하고자 공중합체로 3개의 아크릴 작용기를 갖는 **Trimer**를 사용하였고 합성된 단량체와 3가지의 무게비(3/7, 5/5, 7/3)로 혼합하여 박막형성을 Figure 2와 같이 진행하였다. 광반응을 촉진하기 위해 광개시제로 Irgacure 819를 0.5%



Monomer	G	X	Overall yield	Reaction condition
2a	Ph ₃ C	CH ₂	32%	(i) Ph ₃ CH/n-BuLi, Cul or Ph ₃ GeH/Et ₃ B/O ₂ or Bu ₃ SnH/AIBN or Ph ₃ SnH/AIBN
2b	Ph ₃ Ge	CH ₂	66%	(ii) LiAlH ₄
2c	Ph ₃ Sn	CH ₂	58%	(iii) Methacrylic anhydride/Et ₃ N/DMAP
2d	Bu ₃ Sn	CH ₂	42%	(iv) G-Cl/Et ₃ N
4a	Ph ₃ Si	O	95%	(v) Methacrylic anhydride
4b	Ph ₃ Si	S	97%	
4c	Ph ₃ Sn	S	97%	
4d	Bu ₃ Sn	S	94%	

Table summarizes overall synthetic yield of each acrylic monomer starting from methyl acrylate.

Figure 1. Synthetic procedure of acrylates substituted with 4A elements.

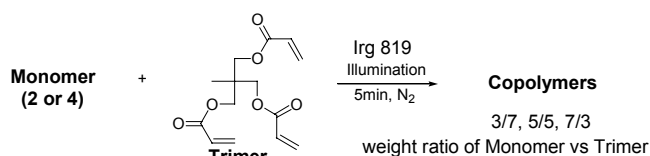


Figure 2. UV-polymerization for copolymer films.

첨가하였고¹⁴ 산소에 의한 라디칼 반응 억제체를 차단하기 위해 질소를 흘리면서 자외선을 쬐었다. 실리콘 기판위에 균일한 두께의 박막을 형성시키기 위해 단량체 혼합물을 소량의 cyclohexanone에 녹였고 스핀코팅을 통해 두께를 조절한 후 100 °C에서 열처리 후 얻은 필름을 광학특성에 사용하였다.

고분자 박막의 굴절률. 제조된 아크릴 단량체는 분자 내에 아크릴 작용기가 한 개 있어 광경화를 통한 광특성 평가를 직접 진행할 만큼 안정된 박막을 얻기 힘들다. 이 때문에 가교반응이 용이한 구조로 3개의 아크릴기를 갖는 **Trimer**를 공단량체로 사용하고자 하였다. 두 가지 단량체를 일정비율로 혼합하여 다양한 공중합 고분자 박막을 제조하고, 이를 이용하여 단일고분자 특성을 유추하고자 하였다. 이러한 간접적 접근은 굴절률의 경우 적합한 방법이 될 수 있음이 알려졌다.¹⁵ 혼합 단량체의 무게비에 따른 굴절률 변화는 선형적 관계에 있음을 실험을 통해 증명하였다. 합성된 4가지 단량체 (**2a-d**)를 **Trimer**에 대해 각각 30, 50, 70% 무게비로 혼합하고 광경화시킨 후 측정된 굴절률을 Figure 3에 도시하였다. x축이 0% 지점인 **Trimer** 단일고분자의 낮은 굴절률은 합성된 단량체의 함량이 증가되면서 비례하여 상승하고 이들은 선형적 비례관계를 형성하였다. 결과적으로, 측정 데이터를 최소자승법으로 외삽하여 x축이 100%일 경우인 단일고분자의 굴절률 값을 계산하였다. Figure 3은 830 nm와 1550

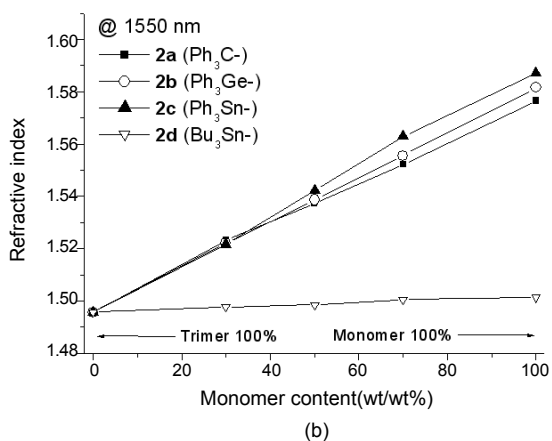
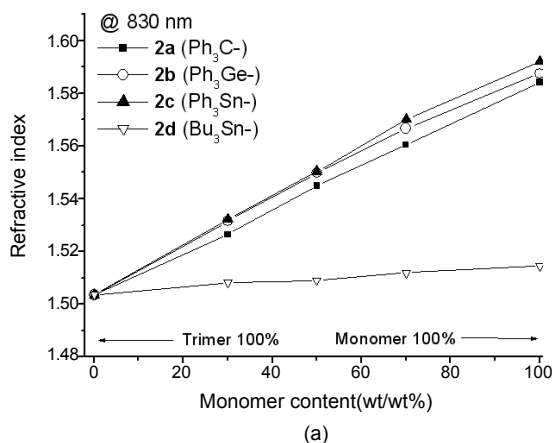


Figure 3. Refractive indices at 830 nm (a) and 1550 nm (b) correlated with comprising monomer contents and extrapolated for homopolymer.

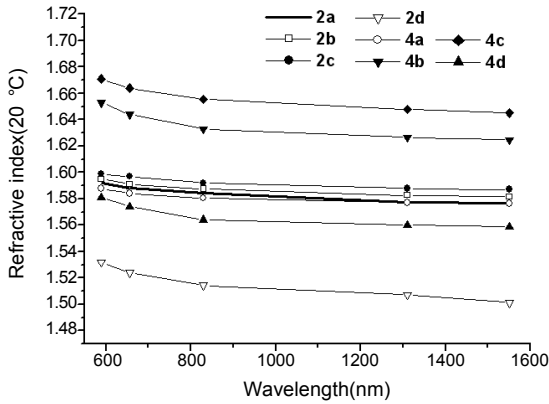


Figure 4. Refractive index of polymer films depending on wavelengths.

nm에서 측정된 굴절률 값을 도시하고 있다. 같은 방법을 통해 589, 656, 1310 nm에서도 같은 선형성을 관찰할 수 있었고 이로부터 단일고분자의 굴절률 값을 결정할 수 있었다.

8가지 단량체의 굴절률을 Figure 3과 같은 방법으로 계산한 결과를 파장별 변화로 Figure 4에 나타내었다. 파장이 짧아짐으로써 굴절률이 상승하는 유기재료의 전형적인 특징이 관찰되었고 589 nm에서 굴절률은 최고 1.671로 측정되었다. 탄화수소로 이뤄진 기준 물질인 2a의 경우 1.592로서 치환된 구조가 굴절률 향상에 크게 기여하고 있음을 알 수 있다.

2a와 유사 구조인 2b, 2c의 굴절률은 측정된 모든 파장대역에서 약간 높게 나타났지만 상승 효과는 크지 않았다. 결과적으로 Ph_3Ge 과 Ph_3Sn 결합에 의한 게르마늄과 주석의 굴절률 향상 효과는 크지 않지만 Ph_3C 보다는 약간 큰 값을 보임으로써 미세하게 기여하고 있음을 알 수 있다. 또한, 주석이 게르마늄에 비해 약간 높은 굴절률 향상을 보였다. 파이전자 기여에 의해 방향족 탄화수소가 지방족에 비해 굴절률을 크게 향상시키기 때문에 2d의 경우 다소 낮은 값이 측정되었다. 이 결과는 단순한 지방족 아크릴 고분자의 굴절률이 1.51(589 nm)를 넘지 않기 때문에 주석의 굴절률 향상 기여도를 명확히 입증하고 있다.¹⁶ 황을 도입하여 더 높은 굴절률을 얻고자 주석에 황이 결합된 구조인 4d의 굴절률을 관찰하였다. 방향족 탄화수소로만 구성된 유사 구조인 2d와 비교할 경우 굴절률 향상이 뚜렷이 나타났음을 알 수 있다. 산소와 황이 결합된 4a와 4b의 경우 각각 1.588과 1.653(589 nm)로 측정되어 황에 의한 굴절률 상승이 크음을 알 수 있다. Ph_3Sn 에 황이 결합된 4c는 세 개의 페닐기와 주석 그리고 황이 관여함으로써 예상대로 가장 큰 굴절률로 나타났다. 측정된 그래프가 서로 교차되지 않음으로 측정된 모든 파장대역에서 굴절률 향상효과가 치환체의 종류에 따라 유사하게 나타나고 있음을 보여준다.

고분자 박막의 광진행 손실. 정교한 굴절률 제어가 필요한 광도파로용 광학재료의 경우 진행파장에 대한 광흡수 손실이 적어야 한다. 광손실은 물질의 불균일성에 의한 광산란이나 물질자체의 배가진동흡수에 따른 광흡수 등에 크게 의존한다.¹⁷ 광진행 손실을 측정하기 위해 core와 clad층을 이용하여 slab waveguide형 광도파로를 제작하였다.¹⁸ Clad층은 굴절률이 낮은 Trimer를 사용하였고 core층은 2a와 2c를 각각 Trimer와 5/5로 혼합하여 만들었다. 진행광 손실은 1310과 1550 nm의 빛을 사용하여 측정하였다.¹⁹ Table 1

Table 1. Propagation Loss of Polymer Films

Core layer	Refractive index(n_{TE})		Thicknessm	Loss(dB/cm)	
	1330 nm	1550 nm		1310 nm	1550 nm
2a(50%)	1.5376	1.5371	4.1	0.34	0.37
2c(50%)	1.5432	1.5423	4.6	0.32	0.39

UV-cured Trimer was introduced as a cladding layer. Loss measurement was performed by an immersing technique.

에 정리한 것처럼 측정된 진행광 손실은 약 0.3~0.4 dB/cm로 유사하게 나타남으로써 주석이 포함됨으로써 부과적인 광손실은 발생하지 않았다.

결론

아크릴 고분자의 굴절률 향상을 위하여 화학적으로 안정된 결합력을 갖는 탄소 이외의 4A족 원소를 공유 결합하여 탄화수소에 도입하였다. 유기게르마늄과 유기주석 치환체가 도입된 간단한 아크릴 단량체와 유사구조의 탄화수소 아크릴 단량체를 합성하였다. 이를 광경화 반응시켜 얻은 필름의 굴절률을 측정하고 비교하였다. 게르마늄과 주석이 치환됨으로써 굴절률이 향상됨을 관찰하였다. 주석과 황의 안정된 결합을 이용하여 황이 도입된 주석치환 아크릴 단량체를 간단한 합성법을 통해 얻을 수 있었으며 주석과 황의 존재에 의한 굴절률 향상은 매우 크게 나타났으며 가시광선과 근적외선 파장영역에서 명확하게 관찰되었다. 또한, 주석이 포함된 재료의 부과적인 근적외선 광흡수 손실이 발생되지 않았고 균일한 박막 형성을 함으로써 금속성의 주석을 사용한 아크릴 단분자의 광도파로 재료로서의 응용 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- P. Chhabra, R. Gupta, G. Suri, M. Tyagi, G. Seshadri, S. Sabharwal, U. K. Niyogi, and R. K. Khandal, *International Journal of Polymer Science* 2009 (2009), 906904, doi:10.1155/2009/906904.
- Polymer Blends Handbook*, L. A. Utracki, Editor, Springer-Verlag, Vol. 1-2 (2002).
- Q. Dai, D. Berman, K. Virwani, J. Frommer, P. O. Jubert, M. Lam, T. Topuria, W. Imaino, and A. Nelson, *Nano Lett.*, **10**, 3216 (2010).
- T. Flaim, Y. Wang, and R. Mercado, *Proceedings of SPIE: Optical Systems Design*, **5250**, 423 (2003).
- J. Gonzalo, O. Sanz, A. Perea, J. M. Fernandez-navarro, C. N. Afonso, and J. Garcialópez, *Appl. Phys. A*, **76**, 943 (2003)
- T. Otsuka and Y. Chujo, *Polym. J.*, **42**, 58 (2010).
- R. H. Allcock, J. D. Bender, and Y. Chang, *Chem. Mater.*, **15**, 473 (2003).
- H. K. Shobha, H. Johnson, M. Sankarapandian, Y. S. Kim, P.

- Rangarajan, D. G. Baird, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 2904 (2001)
9. W. Groh and A. Zimmermann, *Macromolecules*, **24**, 6660 (1991).
10. J. Liang, E. Toussaere, R. Hierle, R. Levenson, J. Zyss, A. V. Ochs, A. Rousseau, and B. Boutevin, *Opt. Mater.*, **9**, 230 (1998).
11. A. Nebioglu, J. A. Leon, and I. V. Khudyakov, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2155 (2008).
12. S. D. Mandolesi, L. C. Koll, A. B. Chopa, and J. C. Podesta, *J. Organomet. Chem.*, **555**, 151 (1998).
13. M. Maheswara, M. Kim, S. J. Yun, J. J. Ju, and J. Y. Do, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 480 (2009).
14. J. H. Moon, Y. G. Shul, H. S. Han, S. Y. Hong, Y. S. Choi, and H. T. Kim, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **25**, 301 (2005).
15. J. Y. Kwon, B. G. Kim, J. Y. Do, J. J. Ju, and S. K. Park, *Macromol. Res.*, **15**, 533 (2007).
16. T. Ishigure, S. Tanaka, E. Kobayashi, and Y. Koik, *Journal of Lightwave Technology*, **20**, 1449 (2002).
17. M. Zhou, *Optical Engineering*, **41**, 1631 (2002).
18. J. J. Ju, J. Kim, J. Y. Do, M. Kim, S. K. Park, S. Park, and M. H. Lee, *Optics Letters*, **29**, 89 (2004).
19. C. C. Teng, *Appl. Opt.*, **32**, 1051 (1993).