

## Disperse Red 1을 포함하는 변성폴리이미드 합성 및 특성

이성길 · 윤정성 · 이용택<sup>†</sup> · 최동훈\*

경희대학교 공과대학 화학공학과/산학협력기술연구원 재료과학기술연구부, \*경희대학교 공과대학 섬유공학과  
(1998년 6월 1일 접수)

### Synthesis and Characterization of Polyimide Derivative Analogue Containing Disperse Red 1

Sung-Kil Lee, Kyung-Sung Yun, Yong Taek Lee<sup>†</sup>, and Dong Hoon Choi\*

Department of Chemical Engineering, Institute of Materials Science and Technology,

\*Department of Textile Engineering, Kyung Hee University, Yongin-Shi, Kyungki-Do, 449-701, Korea

<sup>†</sup>e-mail : yongtlee@nms.kyunghee.ac.kr

(Received June 1, 1998)

**요약:** 열 안정성이 우수한 폴리이미드의 전구체로 polyamic acid (PAA)와 이차 비선형 광학 특성이 뛰어난 disperse red 1 (DR1)을 발색단으로 선택하여 alkoxy silane이 결합된 두가지 화학물을 합성한 다음 졸-겔법에 의해서 필름형태의 유기/무기 이차 복합 비선형 광학재료로 박막을 제조하였다. 코로나 분극처리 후 열처리를 통해서 매질 내의 부분적인 이미드결합을 형성시켰다. 이때 형성된 이미드결합에 의해서 망상구조와 뛰어난 열 안정성으로 말미암아 분극처리 후 발색단의 분자배향이 안정화되므로 우수한 경시안정성을 나타내는 폴리이미드계 전기광학재료를 개발하였다.

**ABSTRACT:** We selected polyamic acid as a precursor of polyimide which is highly thermally resistant and disperse red 1 as a nonlinear optical active chromophore. Two compounds that were anchored with trialkoxy silane were employed to fabricate the organic/inorganic composite film via sol-gel process. After corona poling and thermal treatment, partial imidization was completed. Resulting from the network and good thermal resistance, the molecular dipolar alignment became very stable after poling. Therefore, we developed the polyimide analogue with NLO chromophore to exhibit good temporal stability.

**Keywords:** polyimide, chromophore, sol-gel process, silane coupling agent, organic/inorganic composite.

## 서론

통신 매개체를 통한 대량의 정보를 고속으로 전송하고 처리하는 기술이 필수적 요건인 정보화 시대에 있어서 초고속, 고감도, 대용량의 정보 통신망을 가능케 하는 것은 정보 전달 매체로서 광을 들 수 있다. 따라서 광통신 및 정보처리 시스템의 구축이 절실하며 현재 이 시스템은 광소자 및 광전소자들로 이루어져 있다. 그러나 신호의 제어, 처리 등의 기능을 가진 광전소자에서의 전자 병목현상으로 광섬유 및

광소자의 장점을 살리지 못하고 있다. 이 문제점을 해결하기 위해서 비선형 광학현상을 이용한 유기재료와 이 재료를 이용한 광소자의 개발에 노력을 기울이고 있다.<sup>1-3</sup>

여러 가지 비선형 광학 물질 중에서는 우수한 광투과성과 열 안정성, 높은 굴절률의 장점을 가진 무기재료와 높은 이차 광학적 비선형성과 전기 광학 성질뿐만 아니라 소자 제작에 필요한 선형 광학특성, 구조적, 기계적으로 우수한 특성을 지닌 유기 고분자재료가 있다.<sup>4,5</sup> 하지만 유기 고분자재료는 열 안정성이

떨어지며 높은 광손실의 단점이 있고 무기재료는 소자 제작에 어려운 단점이 있기에 근래에는 유기재료들이 가지는 여러 가지 장점들과 무기재료들이 가지는 장점들을 복합한 유기/무기 복합재료들이 많이 연구되어지고 있다.<sup>6,7</sup>

이차 비선형 광학물질로 초기에 시도되었던 손님-주인계에서 주인계로 유리전이온도가 150 °C 이하로 낮은 고분자들을 이용하여 연구하였을 경우 전기장에 의해서 배열되었던 비선형 광특성 분자들이 상온 또는 고온에서 분자 배열이 완화되어 이차 비선형 광학특성이 감소하는 경향이 실질적인 광소자 개발을 위한 최대의 장애로 되고 있다.<sup>8,9</sup>

그 후 J. W. Wu은 고온에서도 화학적으로 안정한 polyimide (PI)를 사용하여 전기광학반응이 150 °C 까지 안정하다는 보고가 있는 후로 열적으로 안정한 고분자 재료를 이용한 연구가 활발하게 행하여 지고 있지만 손님-주인계에서 발색단의 용해도가 25% 미만으로 낮고 전기광학계수도 10 pm/V 이하로 낮기에 이를 개선하기 위한 연구가 요구되어 왔다.<sup>10</sup>

이에 대한 보완책으로써 유/무기 복합재료의 비선형 광학 물질 제조에 용이하며, 다양한 유/무기 복합재료가 제조 가능하다는 장점 이외에 열처리를 하기 전에 높은 유동도를 지닌 겔 상태에서 전기장을 가해 분자들을 효과적으로 배향시켜 고정시킬 수 있기 때문에 배향된 유기물의 빠른 이완과 자연적인 분해를 줄일 수 있다는 장점을 갖고 있는 졸-겔 방법을 들 수 있다.<sup>11-13</sup>

본 논문에서는 폴리이미드의 뛰어난 열 안정성과 이차 비선형 광학 특성이 뛰어난 발색단을 선택하여 알콕시 실란 형태를 만들고 졸-겔 반응을 시켜 박막을 형성한 후<sup>14</sup> FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR을 이용하여 구조를 확인하고 코로나 분극처리 후 발색단의 분자 배향과 열처리 전후의 배향의 정도와 이미드 결합에 의한 발색단 분자의 열 안정성 및 용매에 대한 안정성을 FT-IR, TGA 및 UV-Vis spectrum을 통해서 검토함으로써 우수한 경시안정성을 나타내는 폴리이미드계 전기광학재료를 개발하는 것을 목표로 한다.

## 실 험

재 료. 폴리이미드 (PI)의 전구체인 polyamic acid

(PAA)를 합성하기 위해서 diamine으로는 4,4'-oxydianiline (Aldrich Chem. Co., 98% ; ODA)을 선택하였으며, dianhydride로는 pyromellitic dianhydride (Aldrich Chem. Co., 97% ; PMDA)를 선택하여 각각 THF 및 acetic anhydride에서 재결정한 후, 충분히 탈 용매시키고 70 °C에서 3일간 감압 건조하여 잔존 용매를 완전히 제거한 후 사용하였다.

발색단으로서는 이차 비선형 특성이 뛰어난 disperse red 1 (Aldrich Chem. Co., 97% ; DR1)을 에탄올에 재결정하여 사용하였다.

Polyamic acid의 말단 봉지 화합물로는 반응성 amine기와 alkoxy기를 함유한 3-aminopropyltriethoxysilane (Aldrich Chem. Co., 98% ; APTES)을 사용하였다. 한편, 사슬말단이 triethoxysilane으로 봉지된 polyamic acid와 DR1과의 상용성 증가 및 졸-겔 반응을 통한 가교 결합을 형성하기 위해 DR1을 결합시킬 수 있는 상용화제로 3-(isocyanatopropyl)-triethoxysilane (Fluka Chem. Co., 98% ; IPTEOS)을 사용하였다. 또한 사용한 시약과 용매는 정제 과정을 통하여 순수한 상태로 사용하였다.

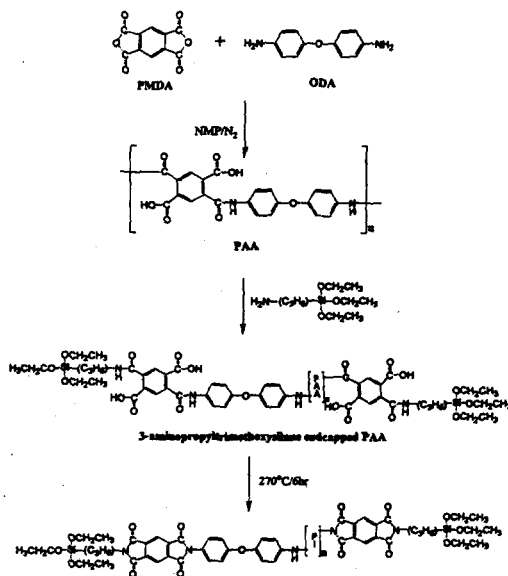
## 합 성

Amine Terminated Polyamic Acid의 중합: 반응계의 균일성을 유지하고 반응 단량체간의 반응성 향상을 위하여 모든 반응은 용액 중합법을 사용하였다.<sup>15</sup> 저분자량의 polyamic acid (PAA)일수록 낮은 이미드화 온도와 많은 수의 카르복시산 반응 말단기를 가지므로 폴리이미드 자체의 고유특성을 가지며 최소한의 분자량을 가질 수 있도록 PAA의 분자량 조절을 위하여 diamine과 dianhydride의 반응몰비를 1:1, 1:0.95, 1:0.925, 1:0.9의 비로 하였다. 반응시 단량체의 농도는 관능기간의 반응성 향상과 겔 효과에 의한 수율 저하를 방지하기 위하여 용매인 1-methyl-2-pyrrolidinone (Junsei Chemical Co., 99% ; NMP)에 대하여 10 wt%의 농도로 반응을 행하였다.<sup>16</sup> ODA를 질소 분위기에서 탈수시킨 NMP와 함께 교반시켜 완전히 용해시킨 후, 정해진 반응물 비의 PMDA를 넣고 질소 분위기 하에서 최적시간동안 중합하여 amine terminated polyamic acid (ODAPAA)를 합성하였다. Spectroscopy의 측정을 위해서 용액상태의 시료를 무수 메탄올에 침적시켜

여러 번 반복 세척하여 잔류하는 용매와 미반응 물질을 제거하고 여과하여 60 °C의 진공오븐에서 건조한 후, 분말상태의 ODAPAA를 얻었다. 합성경로는 Scheme 1에 나타내었다.

FT-IR : 1100~1000w (Si-O), 1260m (-Si-O-C-), 1660s (-C=O), 2800~3000s (-CH-), 3000~3500s (-NH-).

**3-Aminopropyltriethoxysilane에 의한 Endcapped Polyamic Acid (E-PAA)의 합성:** 용액상태의 ODAPAA에 alkoxy silane형태의 발색단과의 상용성 증가와 졸-겔 반응에 의한 축합결합 생성을 위하여 첨가되는 APTES의 양은 ODAPAA의 분자량에 따른 사슬말단 작용기의 수를 계산하여 미세 주사기를 사용하여 첨가하였으며, 2시간동안 질소분위기, 상온 하에서 교반시켜 amine terminated polyamic acid의 말단을 실란으로 봉지한 APTES endcapped polyamic acid (E-ODAPAA)를 합성하였다. 이를 무수 메탄올에 침적시켜 여러 번 반복 세척하여 잔류하는 용매와 미반응 물질을 완전히 제거한 후, 여과하여 60 °C의 진공오븐에서 건조 과정을 통하여 분말상태의 고체를 얻었다. 이 반응경로는 Scheme 1에 나타내었다.



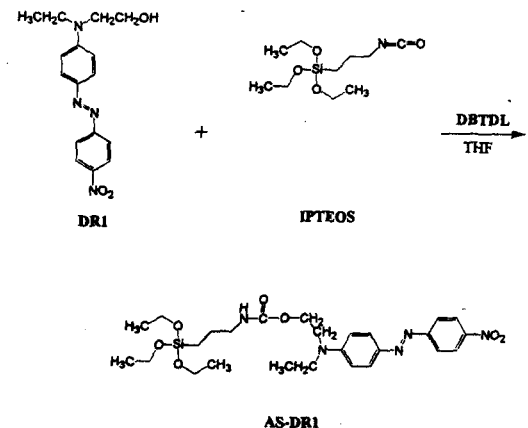
**Scheme 1.** Synthesis of 3-aminopropyltriethoxysilane endcapped polyamic acid.

FT-IR : 1100~1000w (-Si-O-), 1260m (-Si-O-C-), 1660s (-C=O), 2800~3000s (-CH-), 3000~3500s (-NH-).

**Disperse Red 1에 결합된 Alkoxy Silane (AS-DR1)의 합성:** Scheme 2의 합성 경로와 같이 THF (50 mL)에 DR1 (2.20 g,  $7.0 \times 10^{-3}$  mol)을 녹여 소량의 dibutyl-tindilaurate (DBTDL) 촉매 하에서 IPTEOS (2.40 g,  $1.0 \times 10^{-2}$  mol)을 서서히 첨가하고 70 °C에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 용액을 헥산에 침적시켜 여과한 후, 3일간 감압 건조하여 남아있는 용매를 제거하여 분말상태의 AS-DR1을 얻었다 (수율 70%).  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$ (ppm) 8.33(d, 2H), 7.91(q, 2H), 7.26(s, 2H), 6.81(d, 2H), 4.97(t, 1H), 4.27(t, 2H), 3.82(q, 6H), 3.67(t, 2H), 3.54(q, 2H), 3.19(q, 2H), 1.61(s, 2H), 1.22 (m, 12H), 0.61(t, 2H) FT-IR : NH stretching  $3329\text{ cm}^{-1}$  (hydrogen bonded),  $3420\text{ cm}^{-1}$  (isolated), Carbonyl (C=O)  $1698\text{ cm}^{-1}$  (hydrogen bonded),  $1725\text{ cm}^{-1}$  (isolated),  $\text{NO}_2$   $1516\text{ cm}^{-1}$ .

기기본성. 중합체의 구조해석을 위한 적외선 분광 분석은 Perkin-Elmer Co., System 2000 FT-IR을 사용하였으며,  $^1\text{H-NMR}$  (BRUKER Co., AC-200)을 이용하여 ODAPAA, E-ODAPAA 및 AS-DR1의 합성을 확인하였다.

Dianhydride와 diamine의 반응물비에 따른 분자량의 변화는 gel permeation chromatography (GPC, Waters Co., Model 440)를 이용하여 확인하



**Scheme 2.** Synthesis of alkoxy-silane disperse red 1.

였고, 분말상태의 ODAPAA를 DMF에 용해시켜 0.47  $\mu\text{m}$  polypropylene membrane filter로 여과한 후 평균 분자량 및 분자량 분포를 측정하였다. 표준 시료로는 polystyrene을 사용하였다.

**줄-겔법에 의한 E-ODAPAA와 AS-DR1의 혼합 용액 제조.** 질소 분위기 하에서 E-ODAPAA용액에 50 wt%의 AS-DR1/NMP를 첨가하고 소량의 산 촉매, 상온에서 4시간동안 교반시킴으로써 가수분해와 축중합에 의한 E-ODAPAA 사슬 말단에 AS-DR1간에 화학적으로 부분 결합된 E-ODAPAA-AS-DR1용액을 제조하였다. 이후 용액을 수일간의 숙성과정을 거쳐 원하는 점도의 E-ODAPAA-AS-DR1 용액을 얻었다.

상용성 비교를 위해서 E-ODAPAA와 사슬말단을 봉지하지 않은 PAA에 10, 25, 40, 50 wt%의 AS-DR1을 각각 혼합 반응 용액을 가지고 박막을 제조한 후 그의 투명도를 확인함으로써 상용성 실험을 하였다.

**박막의 제조 및 이미드화에 의한 열 안정성과 전기 광학 특성.** 열중량 분석 (Perkin-Elmer Co., TGA)을 이용하여 ODAPAA의 이미드화 온도 및 E-ODAPAA-AS-DR1 필름의 열적 안정성을 질소 분위기 하에서 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 조건으로 조사하였다. 위에서 얻어진 E-ODAPAA-AS-DR1 용액을 spin coater를 이용하여 2500 rpm에서 30초간 코팅하여 일정두께의 박막 (1.3  $\mu\text{m}$ )을 얻어 용매를 제거하였다. 그 후 분자량에 따른 이미드화 온도에 따라 hot stage를 이용하여 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 최종 180  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분, 1시간, 2시간동안 머무르며 열처리 시간별로 이미드결합의 생성과정을 FT-IR의 IR heating cell (FENWAL Co. Model 550)을 이용하여 확인하였다. 그 박막을 다시 NMP용매에 2시간동안 녹여 그 용해도를 UV-Visible spectrophotometer (HITACHI Co. U-2000)를 이용하여 조사함으로써 이미드화의 온도와 시간을 결정하였다.

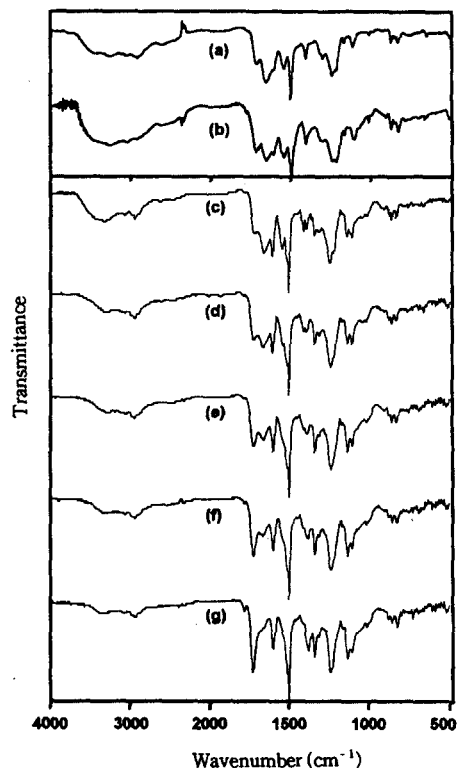
또한 박막의 이차 비선형 광학 특성을 검토하기 위하여 corona poling장치를 통해 DC 5000 V의 electric field에서 분극처리하고 1시간동안 180  $^{\circ}\text{C}$ 에서 이미드 결합을 형성시키고 냉각한 후, 다시 100  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간동안 열을 가한 각각의 박막 및 분극처리 전의 박막으로 UV-visible spectrophotometer의 흡

광도 차이를 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 변성 폴리이미드 합성.

**3-Aminopropyltriethoxysilane Endcapped Polyamic Acid (E-PAA):** Diamine과 dianhydride의 반응몰비를 1:1, 1:0.95, 1:0.925, 1:0.9의 비로 하여 얻은 PAA와 말단을 실란으로 봉지한 E-ODAPAA에 대한 구조는 FT-IR 스펙트럼과  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 분석을 통하여 확인하였다. Fig. 1(a), (b)에서 보는 바와 같이 반응 전후를 비교할 때 3500~2900  $\text{cm}^{-1}$ 에서 봉지제 (endcapping agent)에 의한 지방족  $-\text{CH}_2$ 의 증가로 완전한 밴드가 형성 되었음을



**Figure 1.** Infrared spectra of (a) amine terminated polyamic acid (ODAPAA) (b) 3-aminopropyltriethoxysilane endcapped polyamic acid (E-ODAPAA). Infrared spectra of E-ODAPAA (c) before heating; (d), (e), (f), and (g) after heating at 130  $^{\circ}\text{C}$  for 1 hr, 180  $^{\circ}\text{C}$  for 1 hr, 180  $^{\circ}\text{C}$  for 2 hr, and quenched state, respectively.

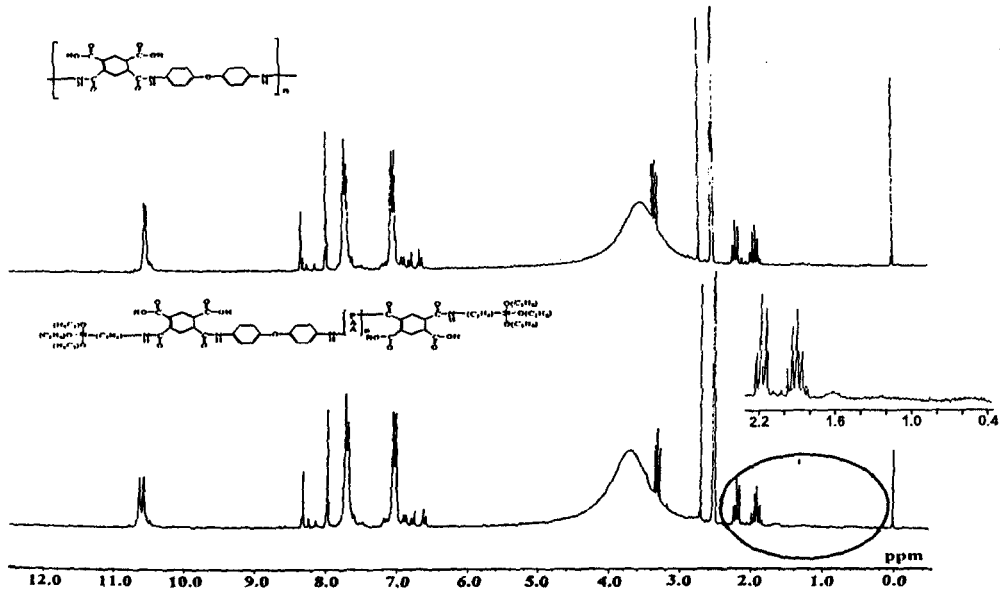


Figure 2. <sup>1</sup>H-NMR spectra of (a) amine terminated polyamic acid (ODAPAA) and (b) 3-aminopropyltriethoxysilane endcapped polyamic acid (E-ODAPAA).

알 수 있었으며 또한 넓고 완만한 밴드 내에 이차아민 신축진동 밴드 (-NH-)가 중첩되어 있음을 확인하였다. 그리고 1660 cm<sup>-1</sup>, 1544 cm<sup>-1</sup>에서 반응 후 amide I 밴드와 amide II 밴드가 나타남을 확인하였다. 그밖에 1260 cm<sup>-1</sup>에서 APTEOS의 -Si-O-C 신축진동 흡수대와 1100~1000 cm<sup>-1</sup>에서 APTES의 -Si-O 흡수대의 약간의 차이나마 관찰할 수 있었다.

또한 Fig. 2에 나타난 ODAPAA와 E-ODAPAA의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 분석을 통해서 FT-IR의 결과를 확인하였다. ODAPAA에 APTEOS를 첨가함에 따라서 ODAPAA의 일차아민 (-NH<sub>2</sub>)기의 피크가 10.5 ppm에서 10.7 ppm으로 0.2 ppm 정도가 이동함을 보였으며, 3~5 ppm의 완만한 피크가 3.5 ppm에서 3.8 ppm으로 이동하였다. 또한 실란 작용기의 특정 피크인 1.6 ppm과 0.6 ppm에서 미약하나마 broad한 peak의 새로운 생성을 관찰할 수 있었다. 시료의 제조하는 과정에서 잔류하는 용매와 미반응물을 제거하였기에 0~2.0 ppm에서 관측된 작은 피크들은 ODAPAA와의 반응에 의해서 나타난 결과로 해석되어진다. 이상의 결과는 ODAPAA의 사슬 말단이 에톡시 실란으로 봉지되어 있음을 알 수 있다.

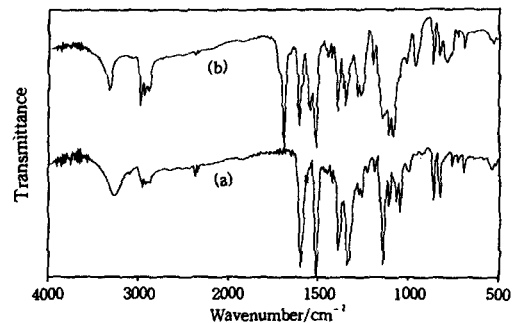
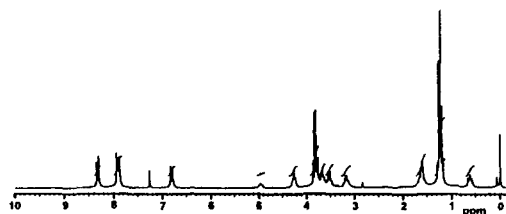


Figure 3. Infrared spectra of (a) disperse red 1 (DR1) and (b) alkoxy silane DR 1(AS-DR1).

DR1을 포함하는 Triethoxysilane (AS-DR1): AS-DR1의 구조적 특성은 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR을 통해서 확인하였다. Fig. 3에서 나타난 결과와 같이 반응 후 DR1의 3420 cm<sup>-1</sup> (-OH) 피크가 사라짐과 함께 AS-DR1의 3329 cm<sup>-1</sup> (-NH-)의 신축진동 흡수대가 나타났다. 또한 2800~3000 cm<sup>-1</sup> 사이에서 에톡시기의 증가로 인한 지방족 -CH- band의 증가 및 1725 cm<sup>-1</sup>에서의 강한 아마이드 흡수대와 1698 cm<sup>-1</sup>에서의 큰 흡수대는 반응에 의해서 생성된 에스테르



**Figure 4.**  $^1\text{H}$ -NMR spectra of alkoxy silane disperse red 1 (AS-DR1).

기 (C-O-C)의 신축특성에 의해서 유래된 흡수대임을 알 수 있었다. 더욱더  $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 에서의 겹쳐 있는 -Si-O 결합의 흡수대를 통해서 DR1과 IPTEOS와의 반응에 의해서 AS-DR1이 합성되었음을 알 수 있었으며, Fig. 4의  $^1\text{H}$ -NMR의 결과에서 보여 주듯이 반응에 의해 새로이 생성된 이차아민 (-NH)의 특성 피크가 4.97 ppm에서 확인됨으로써 그 반응이 진행되었음을 확인하였다.

**온도와 시간에 따른 이미드화:** Fig. 1(c)-(g)에서 보는 바와 같이 승온과 함께  $3500\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 사이에서의 이차아민 (-NH) 흡수대가 사라지고  $1650\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 사이의 아마이드의 카르보닐기 (-C=O) 흡수대의 소멸 및  $1720\sim 1780\text{ cm}^{-1}$ 사이의 이미드 카르보닐기 (-C=O) 흡수대의 생성과  $1340\text{ cm}^{-1}$  부근의 이미드 (C-N) 흡수대의 증가로 이미드화가 일어났음을 알 수 있었다.

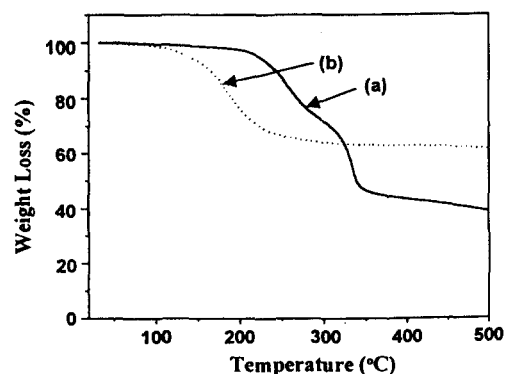
Table 1에 나타난 바와 같이 dianhydride와 diamine의 반응 물비를 조절함으로써 분자량의 조절이 가능하였다. PMDA의 물비가 증가할수록 분자량은 증가하였으며 반응 물비가 1:1의 경우에 급격한 분자량의 증가를 확인할 수 있었다. 각각의 분자량에 따른 이미드화 온도는 열중량 분석 (TGA)의 측정에 의해서 확인하였다. 이때 사용한 PAA는 이미드 결합이 형성하지 않은 상태의 시료를 사용한 결과이므로 PAA가 PI로 변하는 초기온도를 나타낸다. 그 결과 분자량의 감소와 더불어 이미드화 온도의 감소도 관측할 수 있었으며 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 분자량이  $15000\sim 20000$ 정도의 분자량을 가지는 1:0.95의 반응조건에서 E-ODAPAA의 경우는  $180^\circ\text{C}$  부근에서 이미드화가 진행되었다. 이차 비선형 광학특성을 나타내는 AS-DR1의 열분해가 시작하는 온도가  $250^\circ\text{C}$ 인 점을 고려하여 볼 때  $180^\circ\text{C}$ 의 온도 범위

**Table 1. Molecular Weight Measurement of ODAPAA<sup>a</sup>**

| PMDA/ODA molar ratio | $M_n$ | $M_w$  | $M_w/M_n$ | imidization temp.( $^\circ\text{C}$ ) <sup>b</sup> |
|----------------------|-------|--------|-----------|----------------------------------------------------|
| 0.900                | 6000  | 6120   | 1.02      | 175                                                |
| 0.925                | 11000 | 11990  | 1.09      | 180                                                |
| 0.950                | 14700 | 17052  | 1.16      | 180                                                |
| 1.000                | 97000 | 109610 | 1.13      | 210                                                |

<sup>a</sup> Molecular weight were measured by GPC using DMF solvent.

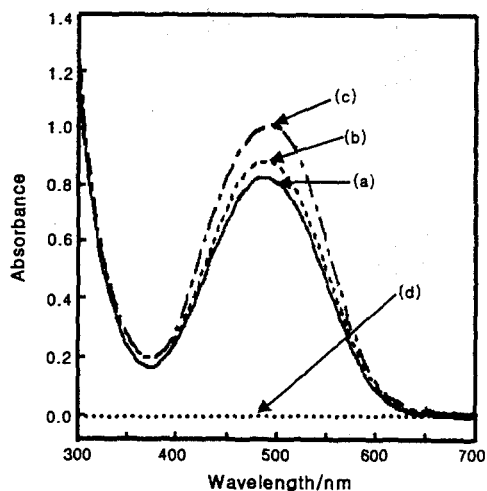
<sup>b</sup> Imidization temperature obtained by TGA analysis ( $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{N}_2$ ) and FT-IR spectrum.



**Figure 5.** Effect of curing temperature on thermal stabilities of (a) AS-DR1 and (b) ODAPAA.

에서는 AS-DR1이 열적으로 안정하다는 사실을 확인할 수 있었다. 그러나 사용한 PAA의 중량감소의 폭이 약 30%로 나타난 것은 PAA의 이미드화 이외에 용매의 증발에 따른 결과로 볼 수 있다. 이와 같은 결과는  $15000\sim 20000$ 의 분자량을 갖는 ODAPAA는 낮은 이미드화 온도를 가지므로 열처리에 의한 이미드화에서도 AS-DR1의 열분해는 발생하지 않을 것이며 이미드 결합의 생성과 함께 발색단의 분극 처리 후 분자 배향성을 유지할 수 있음을 시사하였다. 이는 전기광학 특성을 유도하기 위한 광학적 이방성이 고온에서도 유지될 수 있는 것으로 예상되어진다.

이미드화 온도와 시간은 열처리 전후의 시료에 대한 용해도의 실험에 의해서 확인되었다. 열처리 전 시료인 E-ODAPAA-AS-DR1 박막 시료의 경우 NMP용매에 모두 용해되었으나 이미드화가 진행됨에 따라 그 용해성은 감소하였으며 열처리 시간이 80분

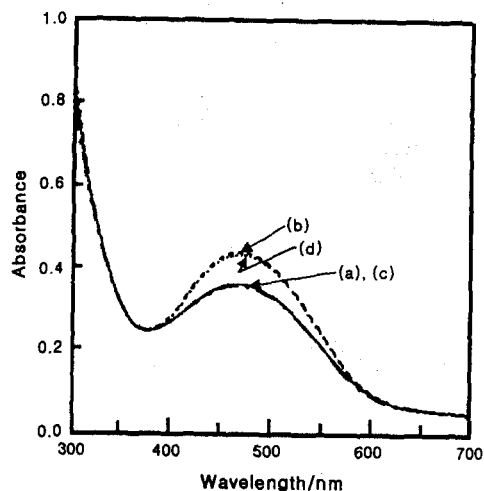


**Figure 6.** UV-visible spectra of E-ODAPAA-AS-DR1 film prepared by different imidization time and solved in NMP for 2 hours; (a) imidization (30 min), (b) imidization (1 hr), (c) imidization (2 hr), and (d) non-imidization.

을 지나면서 용매 속에서 24시간 이상의 방치에도 전혀 용해가 일어나지 않았다. 이 결과는 박막 시료의 완전한 이미드화를 나타내는 것이며, 이의 결과를 바탕으로 각기 결정된 이미드화 온도 (180 °C)에서 2시간의 이미드화 시간을 통해서 완전한 이미드 결합이 형성됨을 알 수 있었다.

위의 결과는 Fig. 6에서 나타난 것과 같이 180 °C에서 30분, 1시간, 2시간동안 열처리하여 얻은 박막을 NMP용매에서 2시간동안 녹인 후 그의 UV-Vis 흡광도를 측정함으로써 위의 사실을 입증할 수 있었다. 180 °C, 2시간의 열처리에 의해서 이미드화한 시료는 흡광도의 차이를 전혀 나타내지 않았다. 이는 완전한 이미드화가 일어났음을 증명하는 결과이며 이미드 결합의 생성에 의해서 효과적으로 발색단을 유지하고 있음을 알 수 있었다. 한편 180 °C에서 30분, 1시간의 열처리에 의해서 얻은 시료는 부분적으로 용해가 일어나므로써 같은 파장에서 흡광도가 감소하는 결과를 얻었는데 이는 완전한 이미드화가 일어나지 않았음을 시사하고 있다. 또한 이미드화하지 않은 시료는 필름 자체가 완전하게 녹아 흡수가 거의 나타나지 않았다.

위의 복합박막의 비선형 전기광학 특성을 조사하기 위해서 poling을 전후로 한 UV-Vis의 흡광도 차이를



**Figure 7.** UV-visible spectra of E-ODAPAA-AS-DR1 film prepared by corona poling and imidization and annealing test; (a) imidization and poling, (b) imidization, (c) imidization and poling/annealing (1 hr, 100 °C), and (d) imidization/annealing (1 hr, 100 °C).

Fig. 7에 나타내었다. Poling을 전후로 하여 0.07 정도의 흡광도 차이가 있음을 알 수 있는데 이는 분극 처리에 의해서 발색단이 일정한 방향성을 가지므로 흡광도가 낮아진다고 사료된다. 또한 100 °C에서 1 시간동안 열처리 한 다음 완화거동을 검토한 결과 흡광도 차이가 거의 없음을 관찰할 수 있었다. 이는 전기장에서 배향된 발색단들의 일정한 방향성이 이미드 결합에 의해서 견고하게 유지되어 있음을 시사한다.

위의 복합박막의 전기광학 신호측정을 위하여는 sandwich형 시료를 제조하여 박막의 양단에 ITO와 금으로 두 개의 전극을 형성시키고 DC 5 kV의 electric field에서 1시간, 100 °C로 분극처리 후 이미드화 온도인 180 °C, 1시간동안 승온하여 이미드 결합을 형성시키고 난 후에 electric field상에서 서서히 냉각시키는 과정을 통하여 전기광학 측정 박막을 준비하였다. 이때 박막은 이미드화 온도에 따른 승온과 더불어 고온에서 부분적으로 발색단의 분해가 일어남을 보였으며 전기광학 상수  $r_{33}$  값은 632 nm에서 5~10 pm/V이었다.

## 결 론

아미노 프로필 트리알콕시 실란으로 카르복시산기

를 부분적으로 봉지하고 기존의 손님-주인제에서 사용하던 DR1을 알콕시 실란을 도입하여 두 가지 화합물간의 상용성을 향상시켰다. 또한 발색단의 매질 내의 농도를 높일 수 있도록 졸-겔 방법에서 사용하는 산촉매 하에서의 가수분해 및 축합 반응을 일으킨 후 열처리에 의해 유도되는 이미드화와 함께 매질 내의 분극처리를 통해서 분자 배향성의 안정성을 높일 수 있었다. 본 연구는 지금까지 발색단의 상용성과 열 안정성이 문제시되던 점을 극복한 폴리이미드 고분자계를 이용하여 이차비선형 광학 소재 개발을 가능하게 하였다.

감사의 글: 이 연구는 1997년도 경희대학교 교비연구비 및 연구박사의 연구비지원에 의한 결과이며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. S. Y. Park, N. Kim, J.-J. Kim, M.-H. Lee, S.-D. Lee, and H. Lee, *Polymer Science and Technology*, **5**(5), 445 (1994).
2. S. Marder, J. E. Shon, and G. D. Struky, *ACS Symposium Series*, 455 (1995).
3. D. S. Chemla and J. Zyss, "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", vol. 1, 2, Academic Press, New York, 1987.
4. P. N. Prasad, "Frontier of Polymers and Advanced Materials", Plenum Press, New York, 1994.
5. B. Scrosati, "Applications of Electro Active Polymers", Chapman and Hall, New York, 1993.
6. J. F. Reintjes, "Nonlinear Optical Processes in Encyclopedia of Laser and Optical Technology", Academic Press, New York, 1991.
7. E. M. Vogel, M. H. Weber, and D. M. Krol, *Phys. Chem. Glasses*, **32**(6), 231 (1991).
8. K.-S. Lee, M. Samoc, and P. N. Prasad, "Polymers for Photonics Applications in Comprehensive Polymer Science", 1st Suppl. vol., S. L. Aggarwal and S. Russo Eds., Pergamon Press, Oxford, 1992.
9. D. M. Burland, R. D. Miller, and C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **94**, 31 (1994).
10. J. W. Wu, J. F. Valley, S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb, and R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 225 (1991); J. W. Wu, E. S. Binkley, J. T. Kenney, R. Lytel, and A. F. Garito, *J. Appl. Phys.*, **69**, 7366 (1991).
11. T. Yamada, N. Niizeki, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6**, 151 (1967).
12. C. J. Wung, Y. Pang, P. N. Prasad, and F. E. Karasz, *Polymer*, **32**, 60 (1991).
13. M.-W. Jung, J.-H. Mun, Y.-G. Shul, and T. Wada, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**(3), 482 (1993).
14. Y. T. Lee, D. S. Jeong, and H. J. Jeong, *Polymer (Korea)*, **19**(6), 368 (1995).
15. C. A. Anord, J. D. Summers, G. York, R. H. Bott, L. T. Taylor, T. C. Ward, and J. E. McGrath, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **28**(2), 217 (1987).
16. Y. Kawakami, S. P. Yu, and T. Abe, *Polym. J.*, **24**(10), 1129 (1992).