Polymer (Korea) Vol. 25, No. 6, pp 803 810 (2001)

2차 비선형 광학 초분지형 폴리에스테르의 합성 및 특성

이종협 · 이광섭†
한남대학교 고분자공학과
(2001년 9월 18일 접수)

Synthesis and Properties of Hyperbranched Polyester with Second-Order Optical Nonlinearity

Jong-Hyup Lee and Kwang-Sup Lee†
Department of Polymer Science & Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea
†e-mail:kslee@mail.hannam.ac.kr
(Received September 18, 2001)

요 약: 새로운 개념의 초분지형 비선형 광학 고분자 (PE-Azo/Hyper)를 AB_2형의 기능기를 가지는 단량체 4-[*N*,*N*-bis(hydroxyethyl)amino-4′-formyl]azobenzene (CHO-DOH)으로부터 Knoevenagel 축중합 반응을 통하여 합성하였다. 겔크로마토그래피상에서 폴리스티렌을 기준시료로 측정된 중합체의 무게평균분자량은 M_w=61,800 (M_w/M_n=1.86)이었고, 중합체의 용해도를 조사한 결과 1-methyl-2-pyrrolidinone, *N*,*N*-dimethylformamide 등의 반양자성 극성 유기용매에 잘 녹았으며 따라서 이들 용매를 이용하여 양질의 박막성형이 가능하였다. 또한 열시차 분석법으로 중합체 PE-Azo/Hyper의 열적 성질을 조사한 결과 녹는점이 관찰되지 않아 무정형으로 판명되었으며 유리 전이 온도는 121℃로 나타났다. 폴링에 의하여 극성 배향된 중합체 박막의 2차 비선형 계수를 Nd:YAG 레이저 (1064 nm)를 이용하여 Maker fringe 방법으로 측정한 결과 d_{33} = 25.4 pm/V로 비교적 높은 값을 나타내어 초분지형 고분자에서도 극성배향이 이루어져 비선형성이 발현됨을 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT: A nonlinear optical hyperbranched polyester (PE-Azo/Hyper) was synthesized from 4-[*N*,*N*-bis(hydroxyethyl)amino-4′-formyl]azobenzene and cyanoacetic acid by a Knoevenagel polycondensation using 4-(dimethylamino)pyridine as a base. The resulting polymer was soluble in polar aprotic solvents such as *N*,*N*-dimethylformamide and 1-methyl-2-pyrrolidinone and could be processed into optical quality films by spin coating. The molecular weight was determined to be M_w=61,800 (M_w/M_n=1.86) by gel permeation chromatography using polystyrene as a standard. No melting point was detected by differential scanning calorimeter, indicating that this polymer presents an amorphous state. It shows a glass transition temperature of 121 ℃. The second-order nonlinear optical coefficient d_{33} of the poled polymer determined by the second harmonic generation at 1064 nm was 25.4 pm/V.

Keywords: *hyperbranched polymer, poling, optical nonlinearity.*

서 론

비선형 광학 특성을 보이는 매질에 빛이 입사하게 되면 빛의 상, 크기, 진폭 등이 변화하게 되는데 이들 효과를 적절히 이용하면 광신호처리, 광센서, 광통신 등의 분야에 이용할 수 있어 지난 수십년 동안 집중적인 연구가 진행되어 오고 있다.[1] 현재 전기-광학변조기에 사용되는 2차 비선형 광학 소재인 $LiNbO_3$와 같은 무기 결정은 소자의 생산 공정의 어려움과 낮은 구동효율 및 높은 가격으로 인하여 앞으로 요구되는 정보 소자의 수요를 감당하기에는 한계가 있다고 예상된다. 따라서 보다 가공성이 우수하고 낮은 가격으로 제조할 수 있는 유기 비선형 광학 재료가 주목을 받고 있다.[2] 특히 유기 고분자는 가공성이 뛰어나 넓은 면적의 균일한 박막을 제조할 수 있고 소자내의 광도파로 제조에도 다양한 방법이 적용될 수 있어 광소자를 다층화 및 집적화 하는데 아주 유리한 장점을 가지고 있다.[3-5] 또한 유기 고분자 재료는 무기결정에 비하여 유전상수가 작아서 큰 대역폭을 갖는 광변조기를 제작할 수 있다는 장점도 있다.[6-9]

일반적으로 2차 비선형 광학 고분자는 유기 색소를 무정형 고분자 매트릭스에 도입하여 T_g 근처에서 색소를 강한 전기장을 이용, 극성 배향시킴으로써 비중심대칭성 (non-centrosymmetricity)을 유발시킨다. 이러한 극성배향계 고분자 시스템들은 손님-주인계형, 측사슬형, 주사슬형 및 어깨걸이형 등의 다양한 구조가 알려져 있다.[3-5] 최근들어 비선형성 및 극성배향후 색소이완 안정성을 개선하기 위하여 새로운 화학구조를 가지는 비선형 광학 고분자의 합성이 활발히 이루어지고 있다. 이들 연구 중에서 기존의 1차원적 구조인 측사슬 및 주사슬형 고분자와는 달리 3차원적 구조를 갖는 초분지형 고분자가 최근 일본의 Sasabe 등에[10] 의하여 발표된 바 있다. 이들은 AB_2형의 4-formyl-*N*,*N*-di(2-hydroxyethyl)aniline 화합물로부터 축중합 반응을 통하여 초분지 비선형 광학 고분자를 합성하였으며 극성 배향된 중합체 박막으로부터 꽤 높은 비선형성을 얻었다. 많은 가지를 기본으로 한 초분지 고분자는 덴드리머(dendrimer)로 분류될 수는 있으나 가지의 세대들이 불규칙함으로 분자량 분포가 넓으며 외각에 많은 작용기들이 존재한다는 점이 덴드리머와 다르다.

본 연구에서는 비선형성의 개선을 위하여 극성이 큰 새로운 AB_2형 단량체로부터 3차원적인 초분지 비선형 광학 고분자의 합성을 시도하였다. 여기서 초분지형 고분자는 비슷한 분자량의 선형 고분자에 비하여 유기용매에 높은 용해도를 나타냄으로써 양질의 박막 성형이 가능할 것으로 생각되며 극성배향을 통하여 큰 비선형성도 기대된다.

실 험

시약. 본 연구에 사용된 시약으로 *p*-nitrotoluene은 Lancaster사 제품을, *N*-phenyldiethanolamine, sodium nitrite, cyanoacetic acid, *N*,*N*′-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) 및 4-dimethylaminopyridine (DMAP)는 Aldrich사 1급 시약을, sodium sulfide는 Baker사의 시약을, sulfur, sodium hydroxide, sodium acetate는 덕산 화학의 1급 시약을 각각 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 고분자 합성시 사용된 용매인 tetrahydrofuran(THF)는 덕산화학 제품으로 calcium hydride로 건조시킨 후 증류하여 사용하였다. 스핀 코팅에 사용한 용매인 *N*,*N*-dimethylformamide (DMF)와 cyclohexanone은 덕산화학 제품으로 각각 calcium sulfate와 magnesium sulfate로 건조한 후 증류하여 사용하였다.

기기. 합성된 단량체와 중합체의 구조 확인을 위하여 ^{1}H-NMR 스펙트럼은 Varian Technology 300/54 System을, FT-IR 스펙트럼은 Perkin Elmer사의 Spectrum 1000을, UV/Vis 스펙트럼은 Perkin Elmer사의 Lambda 14을 각각 사용하여 얻었다. 중합체의 열적 성질은 DuPont사의 2100 Model 910 열시차 분석기 (differential scanning calorimeter : DSC)를 이용하여 질소 분위기 상태에서 분당 20 ℃의 가열속도 상에서 측정하였다. 열안정성 측정은 DuPont사의 9900 Model 951 열중량 분석기 (thermogravimetric analyzer : TGA)를 이용, 질소 분위기 상태에서 분당 20 ℃로 가열하여 얻었다. 분자량은 DMF를 유동상으로 하여 겔투과 크로마토그래피 (gel permeation chromatography, GPC) (columns styragel HT6E6E3)로 측정하였다. 이때 기준 시료로는 polystyrene을 사용하였다.

***p*-Aminobenzaldehyde의 합성.** 300 mL 증류수에 7.51 g (0.23 mol)의 황과 7.31 g (0.07 mol)의 무수

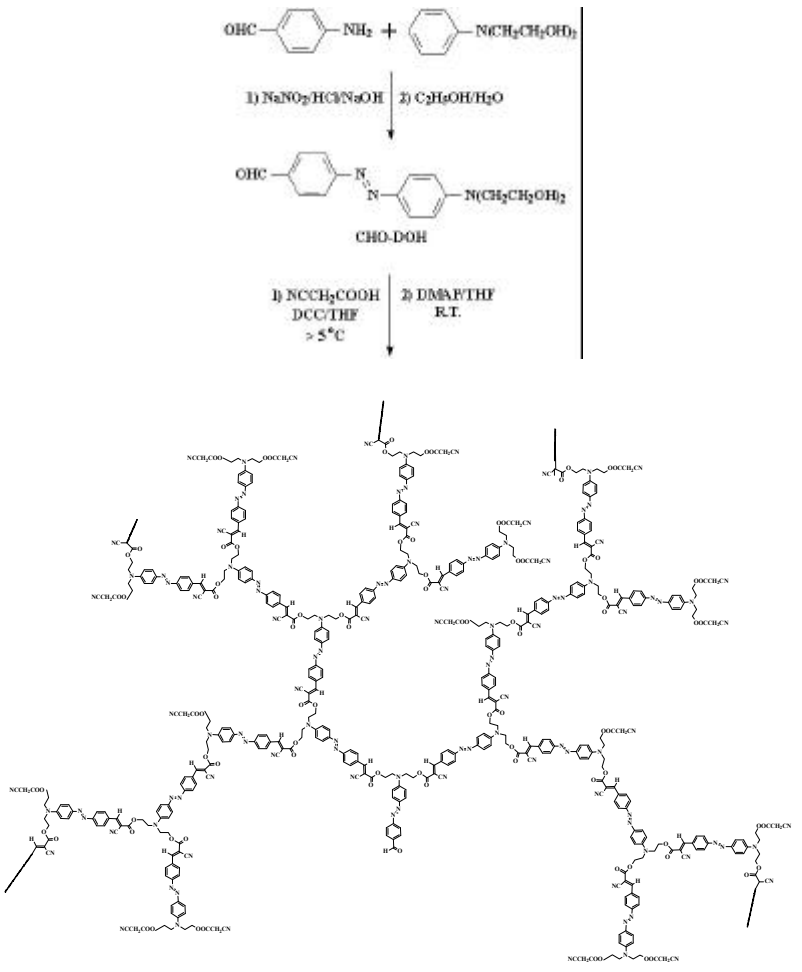
sodium sulfide, 그리고 13.85 g (0.34 mol)의 sodium hydroxide를 넣어 20분 동안 녹인다. 다른 한 편에는 150 mL 무수 에탄올에 25.05 g (0.18 mol)의 *p*-nitrotoluene을 넣어 녹인다. 이어 두 번째 용액을 첫 번째 용액에 넣고 3시간 동안 환류시킨다. 이 용액이 탁한 적색에서 맑은 적색으로 바뀔 때까지 수증기 증류를 실시한다. 증류를 끝내고 나면 뜨거운 상태에서 여과하고 이것을 얼음 중탕에 넣어 격렬히 흔들면서 냉각시킨다. 약 2시간 후 황금색의 결정이 생성되는데 이것을 뷰흐너 깔대기로 거르고 찬물로 염을 씻어내어 8.6 g (수득율: 39.1%)의 생성물을 얻을 수 있었으며 녹는점은 72 ℃ 이었다.[11] FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3500-3400(NH_2), 3300-3200(Ar-CH), 1680(C=O), 1375-1300(CN). 1H-NMR(DMSO-d_6, ppm): δ 6.3(2H, NH_2), 6.7-7.6(4H, Ar-CH), 9.65(1H, CHO).

4-[*N*,*N*-bis(hydroxyethyl)amino-4′-formyl]azobenzene (CHO-DOH) 의 합성. 45 mL의 HCl/물 (10:90 vol%)에 5.00 g (41.28 mmol)의 *p*-aminobenzaldehyde를 넣고 얼음 중탕하에서 30분 동안 격렬히 교반한다. 여기에 2.85 g (41.28 mmol)의 $NaNO_2$를 첨가한 후 15 mL의 35% HCl수용액을 천천히 적가하면 diazonium salt가 생성되어 적색을 띄게 된다. 15 mL 무수 에탄올에 7.47 g (41.21 mmol)의 *N*-phenyldiethanolamine을 완전히 녹여서 반응 용액에 넣고 1시간 동안 얼음 중탕하에서 교반한다. 이 후 실온에서 3.18 g (39.24 mmol)의 sodium acetate와 5 mL의 20% NaOH를 첨가한 뒤 2시간 동안 더 교반한다. 반응이 끝난 뒤 반응혼합물을 증류수에 부어 24시간 동안 씻고 침전물을 여과한 후 isopropyl alcohol과 hexane으로 재결정하여 7.17 g (수득율: 32.6%)의 CHO-DOH를 얻었으며 녹는점은 86℃이었다. FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 3500-3200 (OH), 3000 (Ar-CH), 1680 (C=O), 1600 (C=C), 1350-1300 (C-N), 1250-1000 (C-O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 3.6, 3.8 (8H, $N(CH_2CH_2OH)_2$), 4.2 (2H, OH), 6.8-8.1 (8H, Ar-CH), 10.25 (1H, CHO). UV/Vis (DMF): λ_{max}/nm=475.

중합체 PE-Azo/Hyper의 합성. 10 mL THF에 0.50 g (2.39 mmol)의 CHO-DOH, 0.43 g (5.00 mmol)의 cyanoacetic acid와 1.05 g (5.10 mmol)의 DCC를 넣고 5 ℃ 이상의 얼음 중탕하에서 2시간 동안 교반한다. 이때 생성된 부산물인 urea를 제거한 후 실온에서 0.40 g (3.28 mmol)의 DMAP를 넣고 30분 동안 더 저어주고 질소하에서 용매인 THF를 증발시킨다. 이 때 THF가 거의 제거되면 메탄올로 침전을 잡은 후 거르고 메탄올로 24시간 동안 씻어 0.65 g (수득율: 95.6%)의 PE-Azo/Hyper를 얻었다. FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3400-3300 (Ar-CH), 2220 (C=N), 1720 (C=O), 1600 (C=C), 1350-1000 (C-N), 1300-1000 (C-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, ppm): δ=3.6 (4H, $N(CH_2CH_2-)_2$), 3.9 (4H, $N(CH_2CH_2-)_2$), 6.7-7.6 (8H, Ar-CH), 7.8 (1H, -CH=C).

PE-Azo/Hyper의 박막 제작. 중합체 PE-Azo/Hyper를 cyclohexanone/ DMF (1:1 vol%)의 공용매를 이용하여 7 wt%의 용액으로 만든 후 0.45 μm 테프론 주사기 필터로 여과하여 indium tin oxide(ITO) 유리 위에 3-4방울 떨어뜨린다. 이 때 ITO유리는 acetone과 isopropyl alcohol을 섞어 만든 용액에 넣어 초음파 세척기로 1시간 동안 세척한 다음 흐르는 증류수와 acetone으로 헹구어 수분을 완전히 제거하여 사용하였다. 박막은 Solitec 5100 spin coater를 사용하여 900-1000 rpm의 회전속도로 1분간 회전시켜 성형하였다.

극성배향 및 이차비선형 계수 측정. 박막내의 NLO 색소는 코로나 방전을 통하여 극성 배향을 실시하였다. 이를 위해 직경 40 μm의 텅스텐 철사를 전극으로 사용하고 전극과 접지면 간격을 1.0-1.5 cm정도 되게 유지하여 여기에 고전압 공급기를 이용, 7 kV정도의 전압을 걸어 주었으며 이 때 박막에는 약 5 mA의 전류가 흘렀다. 극성 배향된 박막의 이차 비선형 계수는 Nd : YAG 레이저 (1064 nm)를 이용한 이차 조화파 발생 (second harmonic generation: SHG) 장치에서 Maker fringe 방법으로 얻을 수 있었다. 여기서 attenuator와 λ/2-plate 편광기를 거친 1064 nm 파장의 레이저빔을 볼록렌즈로 집광시켜 시료의 기판쪽으로 입사시켰다. 시료에서 나오는 2차 조화파 신호는 먼저 band-pass filter로 기준파를 제거하고 *p*-편광기를 통과시킨 후 광증배기 튜브 (PM tube)로 측정하였고 boxcar averager를 사용하여 불필요 신호를 제거하였다. 시료는 0.0001° 각분해능을 가지는 rotation stage 위에 올려놓고 회전시키면서 0.5° 각도마다 2차

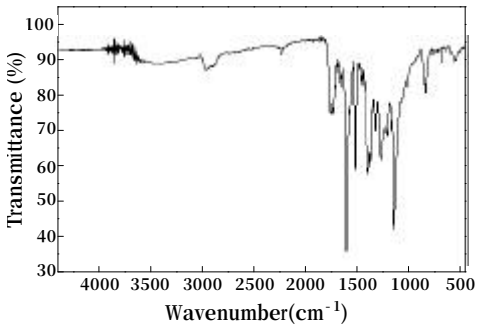


Scheme 1. Synthetic route of monomer CHO - DOH and polymer PE - Azo/Hyper.

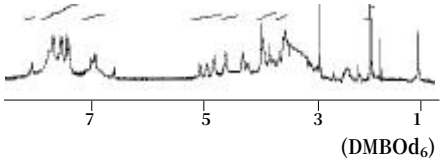
조화파의 세기를 측정하여 Maker fringe 패턴을 얻었다. 비교를 위한 기준 시료로는 두께 4.65 mm인 Y - cut quartz를 사용하였으며 계산에 필요한 quartz의 비선형 광학 계수는 문헌을 참고하여 d_{11}=0.5 pm/V의 값을 취하였다.[12] 정상파 (ordinary wave)에 대한 quartz의 TE 모드 굴절율은 1064 nm 파장에서 1.5341, 532 nm 파장에서 1.5470의 값을 이용하였다. 이 실험에 사용한 Nd : YAG 레이저는 Lumonics사의 HY750으로 펄스폭은 8 ns, 펄스 주기는 10 Hz이었다. Monochrometer는 McPherson 275를 사용하였고 광증배기 튜브는 Hamamatsu R - 928을, rotation stage는 Micro - controller TL78을 사용하였다. 광다이오드는 Oriel 71841이었고 Boxcar Averager는 Stanford 사의 SRS 250이었다.

결과 및 고찰

단량체 및 초분지 중합체의 합성. 단량체 4 - [*N*, *N* - bis(hydroxyethyl)amino - 4′ - formyl]azobenzene (CHO - DOH)은 Scheme 1에서 보는 바와 같이 *p* - nitrotoluene을 시발 물질로 하여 sodium sufide/sulfur 및 sodium hydroxide를 이용하여 *p* - aminobenz - aldehyde를 만든 후 이 화합물을 HCl/물을 공용매로 하여 2 - (*N* - ethylanilnino)ethanol과 디아조늄 염을



(a)



(b)

Figure 1. (a) FT - IR and (b) ^{1}H - NMR spectra of PE - Azo/Hyper.

형성시켜 합성하였다. 이렇게 얻어진 AB_2형의 단량체 CHO - DOH는 cyanoacetic acid, DCC와 함께 THF에 녹여 에스테르화시키고 염기촉매인 DMAP로 Knoevenagel 축중합을 실시하여 초분지 고분자인 PE - Azo/Hyper를 95.6%의 높은 수득율로 합성하였다. 여기서 중합체의 수득율이 정제 후의 값이므로 축합중합반응이 거의 정량적으로 진행된 것을 말해준다.

합성된 중합체의 구조를 FT - IR과 ^{1}H - NMR 분광광도계를 이용하여 확인하였다. Figure 1(a)의 FT - IR 스펙트럼에서 보는 바와 같이 3500 - 3200 cm^{-1}에서의 히드록시기의 피크가 없어지고 2220 cm^{-1}에서 시아노기의 피크가 생성되었으며 카르보닐기의 피크가 1680에서 1720 cm^{-1}으로 이동된 것으로 보아 에스테르화에 의하여 중합체가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 CHO - DOH의 10.25 ppm에서 나타나는 알데히드의 수소피크가 Knoevenagel 축중합으로 Figure 1(b)의 ^{1}H - NMR에서 볼 수 있듯이 완전히 사라짐으로써 PE - Azo/Hyper 중합체의 생성을 확인할 수 있었다.

중합체의 용해도, 분자량 및 열적 성질. 합성된 초분지 중합체는 DMSO, NMP, DMF 등의 반양자성 극성 유기용매에 잘 용해되었다. 따라서 중합체들은 이들 용매로부터 진한 고분자용액을 만들어 spin coater를 이용, 양질의 박막성형이 가능하였다. 여기서 초분지 고분자의 경우는 많은 사슬의 분지로 인하여 엔트로피를 증가시켜 용해도를 향상시키는 것으로 여겨진다. 고온 GPC를 이용하여 80 ℃에서 측정된 중합체의 무게평균분자량 (M_w)과 수평균분자량 (M_n)은 각각 61800 및 33300으로 분자량의 다분산성 (M_w/M_n)은 1.86이었다.

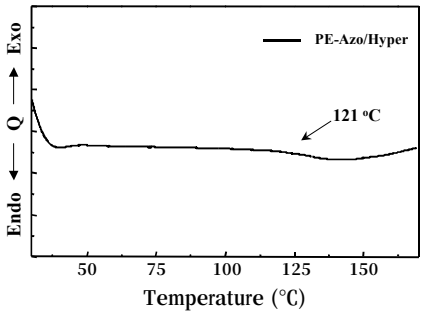


Figure 2. DSC thermogram of PE - Azo/Hyper.

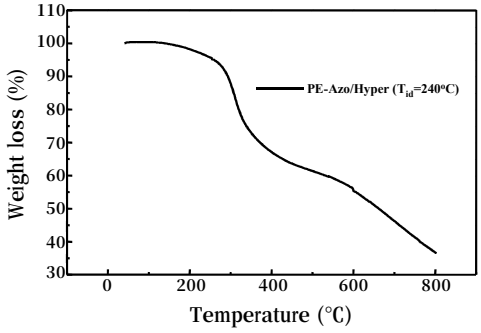


Figure 3. TGA curve of PE - Azo/Hyper (heating rate : 20 ℃/min, N_2 gas).

중합체들의 열적 성질 및 열안정성은 DSC와 TGA로 조사하여 그 결과를 각각 Figure 2와 3에 나타내었다. DSC 곡선에서 보는 바와 같이 PE - Azo/Hyper의 경우 T_g가 121 ℃에서 관찰되었으며 TGA 곡선상에서 이 중합체의 초기분해가 240 ℃ 근처에서 발생함을 알 수 있다. 여기서 초기 분해의 원인은 중합체에 열을 가하면 아조기의 분해에 의하여 질소가스를 방출하게 됨으로 사슬이 절단되기 때문으로 생각된다.

중합체의 UV/Vis 흡수 및 극성배향. 단량체들과 중합

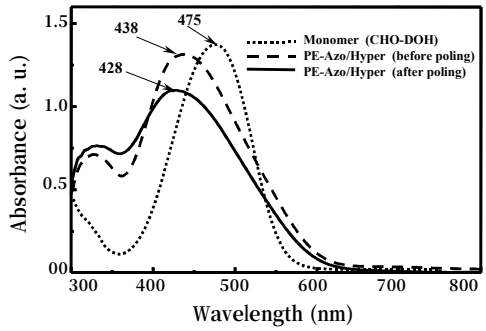


Figure 4. Schematic diagram of poling process for PE - Azo/Hyper.

체들의 UV/Vis 스펙트럼을 Figure 4에 수록하였다. 여기서 단량체 CHO - DOH (용매 : tetrahydrofuran)는 475 nm에서, 그리고 중합체 PE - Azo/Hyper는 ITO 유리면에 코팅된 필름 상태에서 438 nm의 최고 흡수파장으로 나타났으며 단량체에 비하여 37 nm정도 청색이동을 하였음을 알 수 있었다. 이 결과는 색소분자와 중합체 사슬간의 전자적 상호 작용으로 인해 중합체의 주사슬 속으로 색소분자가 얽히게 되어 공액효과가 부분적으로 감소되고 용매화 현상이 없는 필름 상태로 인하여 단파장 쪽으로 흡수띠가 이동한 것으로 판단되며 이미 본 연구팀에서 얻어진 다른 측사슬계 비선형 광학 고분자에서도 비슷한 현상이 관찰되었다.[13] 또한 폴링후의 최대 흡수파장의 위치가 428 nm로 폴링전에 비하여 10 nm 정도 적색이동을 하였다. 이러한 현상은 여기상태에서의 분자 쌍극자 모멘트 (μ_{11})와 바닥상태에서의 분자 쌍극자 모멘트 (μ_{00})간의 차이에 인한 것으로 알려져 있다.[14]

또한 중합체내의 색소의 극성배향을 위한 폴링전후의 최대흡수 파장의 세기를 보면 폴링후가 폴링전에 비하여 현저히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Figure 5에 나타낸 것과 같이 폴링에 의하여 유기 색소의 쌍극자가 박막의 수직방향으로 배향됨으로써 박막에 수직으로 입사한 빔의 편광 방향과 평행한 쌍극자의 수가 줄어들고, 따라서 dipole transition에 의한 흡수가 감소되기 때문이며, 이는 색소분자의 극성배향에 대한 확고한 증거가 된다. 폴링에 의하여 배향된 비선형 색소의 정열변수 (order parameter)는 UV/Vis 흡수곡선으로부터 다음 식에 의하여 얻을 수 있다.

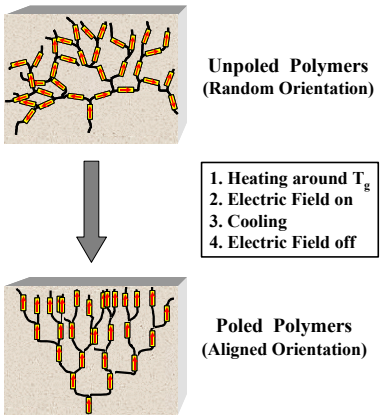


Figure 5. Schematic diagram of poling process for PE - Azo/Hyper.

$$\Phi = 1 - A_T/A_P$$

여기서 A_P는 폴링전의 흡수세기이고 A_T 폴링후의 흡수세기이다. 이 식으로부터 계산된 PE - Azo/Hyper의 정열변수는 0.17로 보통의 무정형 고분자계에 색소를 도입하여 폴링시 관찰되는 값인 0.1 - 0.3의 범주에 든다. 유동성이 뛰어난 액정고분자를 매트릭스로 이용할때는 액정상에 따라 정열변수가 0.5 - 1.0 (0.5 - 0.6 : nematic 액정, 0.9 - 1.0 : 스메틱 액정)[15] 수준인 높은 극성배향에 이를 수 있는 것으로 알려져 있지만 소자화에 어려움이 있어 학문적인 측면에서만 연구되고 있다.

PE - Azo/Hyper 박막의 굴절율은 프리즘 커플링을 이용한 m - line법으로 측정하였다. 폴링전 TE 모드의 굴절율은 532 nm의 파장에서 1.6138과 1064 nm의 파장에서 1.5740로 측정되었으며 폴링후 TE 모드의 굴절율은 각각의 파장에서 1.6201과 1.5772을 나타내었다. 이러한 폴링전후의 굴절율의 변화는 박막면에 수직으로 유기색소 분자들이 극성배향을 하고 있기 때문에 TE 모드의 빛의 방향과 간섭현상이 일어나 굴절율이 증가되는 것으로 여겨진다.

비선형 광학 특성 조사. Figure 6은 폴링에 의하여 극성배향시킨 비선형 광학 고분자 PE - Azo/Hyper의 박막을 이차 조화파 발생 장치를 이용한 Maker Fringe 법으로 측정한 SHG 신호이다. 중합체 박막에 1064 nm의 Nd:YAG 레이저를 조사하여 박막을 통해 나오는 2차 조화파인 532 nm의 빔을 기준시료

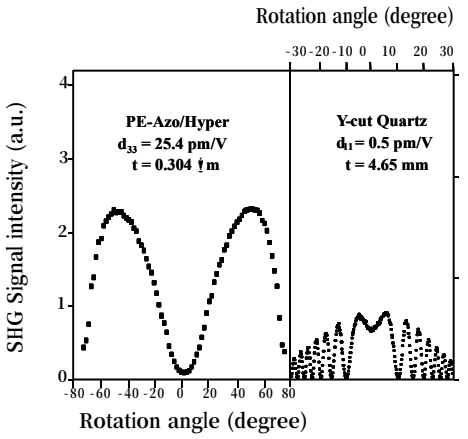


Figure 6. SHG signals of PE - Azo/Hyper.

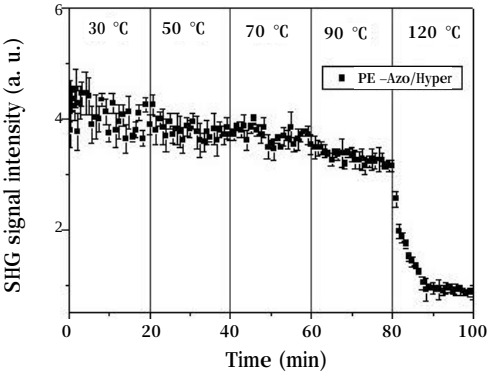


Figure 7. SHG signals for temperature of PE - Azo/Hyper.

인 석영과 비교하여 비선형성을 결정하였다. 이 방법으로 얻어진 최대의 이차비선형 계수값 (d_{31})은 8.46 pm/V이었으며 일반적인 d_{33} 3 d_{31}의 관계를 사용하여 최대 d_{33}값은 25.4 pm/V로 Sasabe팀에 의하여 발표된 초분지 고분자 (d_{33} = 2.8 pm/V)에 비하여 약 9배 이상 높은 값을 나타내었다.[10] 이러한 결과는 본 연구에서 사용한 AB_2형의 단량체가 π - 전자대가 길어 더 큰 분자 쌍극자 모멘트를 갖기 때문으로 생각되며 따라서 적절한 분자설계를 통한 광학 비선형성이 개선된 새로운 초분지 고분자를 만들 수 있는 가능성을 보여 주는 것이다.

열적 안정성 측정. 비선형 광학 계수의 안정성을 측정하는 가장 직접적인 방법은 배향된 박막의 온도를 일정한 속도로 증가시키면서, 박막으로부터 나오는 이차 조화파의 감소를 측정하는 방법이다. Figure 7에서 보듯이 PE - Azo/Hyper는 아주 높은 비선형성을 나타내지는 않지만 90 ℃ 구간까지 배향된 색소의 이완이 크게 나타나지 않아 열안정성이 우수함을 보였다. 계속하여 온도를 중합체의 T_g 근처인 120 ℃까지 올리면 열적 이완이 시작되면서 비선형성이 급격히 감소를 보였으나 상대적인 SHG 세기는 영에 이르지는 않았다. 이는 유리전이온도가 되어 분자사슬의 유동성이 증가하여도 초분지 분자의 입체장애 특성과 많은 방향족 고리의 강직한 성질 때문에 사슬의 풀림 현상이 억제되어 배향이 어느 정도 유지되는 것으로 여겨진다.

결 론

새로운 형태의 비선형 광학 고분자를 창출하기 위하여 극성이 큰 아조계 색소를 포함하는 초분지형 폴리에스테르를 Knoevenagel 반응으로 축중합시켜 95% 이상의 높은 수득율로 합성하였다. DSC와 TGA를 통하여 중합체의 열적 성질과 열안정성을 조사한 결과 T_g는 121 ℃로 비교적 높게 나타났으며, 초기 열분해는 색소의 아조기 분해에 기인하여 240 ℃에서 발생하였다. 중합체는 DMF나 DMSO 등과 같은 극성 유기용매에 양호한 용해도를 보여 양질의 박막성형이 가능하였으며, ITO 유리기판위에 코팅된 박막을 코로나 폴링을 한 결과 UV/Vis 분광광도계상에서 색소의 극성배향이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 이때 정열변수는 0.17 수준으로 일반적인 무정형계 비선형 광학 고분자들과 유사하였다. 폴링된 박막을 SHG 장치를 이용하여 1064 nm에서 이차 비선형 계수를 측정한 결과 d_{33}=25.4 pm/V (d_{31}=8.46 pm/V)로 비교적 높은 비선형성을 보여 주었다. 따라서 앞으로 극성이 더욱 큰 AB_2형의 다양한 색소를 합성하여 초분지형 비선형 광학 고분자를 얻는다면 광자공학에 응용이 가능한 고분자계의 창출이 가능하리라 생각된다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 ERC 기능성고분자 신소재 연구센터에 대한 연구비 지원에 의하여 이루어진 바 이에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. P. N. Prasad and D. J. Williams, "Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers", John Wiley, New York, 1991.
2. J. W. Perry, "Nonlinear Optical Properties of Molecules and Materials", ACS Symposium Series, ACS, Washington, 1991.
3. K.-S. Lee, M. Samoc, and P. N. Prasad, "Polymers for Photonics Applications", in "Comprensive Polymer Science", eds. by S. L. Aggarawal and S. Russo, suppl. vol., Pergamon Press, Oxford, 1991.
4. D. M. Burland, R. D. Miller, and C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, 94, 31 (1994).
5. S. A. Jeneke and K. J. Wynne, Eds., "Photonic and Optoelectronic Polymers", ACS Symposium Series, vol. 672, American Chemical Society, Washington DC, 1995.
6. S. Mittler-Neher, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 513 (1998).
7. G. A. Lindsay and K. D. Singer, Eds., "Polymers for Second-Order Nonlinear Optics", ACS Symposium Series, vol. 601, ACS, Washington DC, 1995.
8. G. R. Moehlmann, Ed., "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IX", SPIE Proceedigns, 2852, Denver, 1996.
9. O. Ahumada, C. Weder, and U. W. Suter, *Macromolecules*, 30, 3256 (1997).
10. Y. Zhang, T. Wada, and H. Sasabe, *Polymer*, 38, 2893 (1997).
11. E. Buhleier, W. Wehner, and F. V ogtle, *Synthesis*, 155 (1978).
12. B. E. A. Saleh and M. C. Teich, "Fundamentals of Photonics", p. 780, John Wiley, New York, 1991,
13. K.-J. Moon, H.-K. Shim, K.-S. Lee, J. Zieba, and P. N. Prasad, *Macromolecules*, 29, 861 (1996).
14. D. Gonin, B. Guichard, M. Large, T. Dantas de Morais, C. Noel, and F. Kajzar, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 5, 735 (1996).
15. F. Kajzar and K.-S. Lee, *Adv. Polym. Sci.*, in press (2000).