

내열성 플라스틱 광섬유 코어재료의 열적 및 광학적 성질

이규호 · 조원근 · 박 민 · 이현정[†]

한국과학기술연구원 고분자 하이브리드센터
(2005년 12월 29일 접수, 2006년 3월 7일 채택)

Thermal and Optical Properties of Heat-Resistant Core Materials in Plastic Optical Fiber

Gyu Ho Lee, Wonkeun Cho, Min Park, and Hyunjung Lee[†]

Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology

39-1 Hawolgok-dong, Seoungbuk-gu Seoul 136-701, Korea

(Received December 29, 2005; accepted March 7, 2006)

초록 : 본 연구에서는 고온 고압하의 반응기내에서 일차 아민(primary amine)과 PMMA의 이미드화 반응을 유도하여 내열성 플라스틱 광섬유(plastic optical fiber, POF) 재료인 polyglutarimide(PGI)를 제조하였다. 에틸 아민과 이소프로필 아민, 두 종류를 사용하였으며, 반응시 함량을 다르게 하여 합성한 후 PGI의 여러 가지 물성을 비교하였다. ¹H NMR과 FTIR을 사용하여 PGI의 이미드 전환율을 비교하였고, DSC와 TGA를 통해 열적 특성을 조사하였다. 에틸 아민을 사용하여 합성된 PGI 화합물들이 높은 이미드 전환율을 보이면서 향상된 내열성을 나타내었다. POF재료로서 필수적인 광학적 성질은 분광광도계와 아베굴절계로 굴절률과 광 투과율을 조사하였다. 대부분의 PGI는 PMMA수준의 광 투과율을 유지하였으며, 보다 높은 굴절률을 나타내었다. 이것은 합성된 PGI가 POF 코어물질로써 우수한 광 효율 및 내열성 향상에 기여할 수 있음을 의미한다.

Abstract : Recently the application of plastic optical fiber (POF) in automobiles and planes demands the heat-resistant and high refractive index core materials. We synthesized polyglutarimides (PGIs) via imidization of PMMA with primary amines under high pressure and high temperature and investigated thermal and optical properties by varying the molar ratio of amines and the type of amines (ethyl amine vs. isopropyl amine). The degree of imidization was calculated based on the peak intensity in ¹H NMR and FTIR. We found that the glass transition temperature (T_g) of PGIs increased over 30 °C compared to the traditional core materials in POF, PMMA, and they are stable up to 300~400 °C. PGIs synthesized with ethyl amine show the better heat resistance than those with isopropyl amines. Additionally, they show the comparable transparency and higher refractive index than PMMA. It implies that they can be utilized as the excellent photo-efficient and heat-resistant core materials in POF.

Keywords : plastic optical fiber (POF), polyglutarimide (PGI), imidization, heat resistance, transparency.

서 론

초기 조명용으로 개발된 플라스틱 광섬유(plastic optical fiber, POF)는 정보화시대에 초고속, 대용량 전송이 요구되는 근거리 데이터 통신망(LAN), 가정 및 사무실 내 네트워크 등에서 우수한 굴곡성, 분지 접속이 용이한 대구경, 유리 광섬유에 비해 저가라는 장점으로 인해 최근 들어 그 관심이 높아지고 있다. 특히 항공기, 자동차 등의 차량 내에 탑재되는 각종 안전 장치, navigation system 등 전자장치의 증가로 인하여 대용량 정보의 전송이 요구되면서, 데이터 통신 분야에서 그 중요도를 높이고 있다. POF는 협소한 공간 내에서 설치/보수가 가능하고 차량 운행중의 충격 및 진동에 견딜 수 있는 성질을 가지고 있기 때문이다.^{1,3}

그러나 항공기 및 자동차 등의 차량 내에 사용되는 POF 소재는 여름날 84 °C까지 상승하는 자동차 내부와 엔진 룸(150 °C)의 온도에서도 사용이 가능하여야 한다. 이와 같은 차량내부 외에도 열이 많이 발

생하는 화학, 금속, 기계산업의 공장 자동화 분야에서 신속한 신호전달, 군사적인 용도에서도 고내열성 POF의 수요가 증가하고 있다.^{3,4}

POF는 빛을 전송하는 코어(core)층과 내부전반사를 유도하면서 코어를 보호하는 클래딩(cladding) 층으로 구성되어 있다. 특히 코어층이 광섬유의 전송거리와 대역폭을 결정하는 핵심 부분으로 코어용 고분자 재료에 대한 연구가 중점적으로 진행 중에 있다. POF 코어는 광 투과율이 우수해야 하므로 무정형 고분자가 사용되며 투과율과 내후성, 기계적 물성 등이 양호한 poly(methyl methacrylate)(PMMA)가 주로 사용된다.^{5,7} 그러나 PMMA의 경우 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g)가 약 80 °C로 내열 POF의 코어로 사용이 어렵다.⁸ 코어의 내열성을 향상시키기 위해 폴리카보네이트(polycarbonate) 계열, 고리화합물과 MMA의 공중합을 통한 아크릴 계열, 노르보넨 계열 고분자들이 연구 중에 있다.^{9,12} 그러나 폴리카보네이트 계열의 경우 내산화성이 낮아 고온 하에서 방치시 황변으로 인한 투과율의 저하와 단파장 가시광영역에서 전송손실이 심하게 증가하는 단점이 있고, 공중합 아크릴 계열의 경우 공중합 전환율에 따른 조성의 불균일로 인한 광 손실의 단점이 있다. 또한 노르보넨 계열의 경우 metathesis 중합에

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: lhj0630@kist.re.kr

사용하는 촉매인 잔존 전이금속의 양이 비교적 많아 광 흡수가 높은 단점이 있다.

POF 코어물질로 주로 사용되는 PMMA를 기반으로 한 내열 POF 재료로서 일차 아민이나 암모니아를 통한 이미드화 반응을 통해 선형 구조인 PMMA 사슬에 고리 구조를 도입하여 주고리의 강직성을 높이고 내열성을 높이는 방법이 있다.^{13,15} 이 방법은 기존의 PMMA 생산라인에서 연속공정을 수립할 수 있다는 점에서 산업적 관심이 모아지고 있다. 수년전 I. Chin 그룹에서는 특정한 하나의 반응비율에서 여러 가지 일차 아민을 이용하여 polyglutarimide(PGI)를 합성하였다. 그러나 그들은 간단한 열적 성질을 확인하였을 뿐, POF에 활용되기 위해서 반드시 이루어져야 할 광학적 성질에 대한 고찰은 이루어지지 않았다.^{13,16} 우수한 광학적 성질을 갖고 실제 공정의 효율성을 위해서는 이미드화 반응에서 미반응 아민의 제거와 이미드 전환율의 조절이 필수적인 것이다.^{1,3,9,17,20}

본 연구에서는 광학적 성질이 우수한 PMMA의 내열성을 높이기 위해 일차 아민을 이용한 이미드화 반응을 통해 단순한 선형 구조인 PMMA 사슬에 고리 구조를 도입하였다. 핵자기 공명 분광계(nuclear magnetic resonance spectrometer, ¹H NMR)와 적외선 분광기(attenuated total reflection fourier transformed infrared spectroscopy, FTIR)를 통해 구조를 분석하고 시차주사 열량계(differential scanning calorimetry, DSC)와 열중량 분석계(thermogravimetical analyzer, TGA)로 열적 특성 변화를 확인하였다. 또한, 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Vis spectroscopy)와 아베굴절계(ABBE refractometer)로 광학 특성을 측정하고, POF의 코어와 클래딩간의 접착력을 알아보기 위한 peel test도 수행하여 POF 코어재료로서의 가능성을 연구하였다.

실험

시약 및 재료. PMMA는 Aldrich사의 중량평균 분자량(M_w) 120000의 고분자를 사용하였고, 톨루엔과 메탄올은 Aldrich사의 순도 99.5% 이상의 A.C.S reagent grade를 사용하였다. 일차 아민은 순도 95% 이상인 이소프로필 아민과 70% 수용액 상태인 에틸 아민을 Aldrich사에서 구매하여 사용하였다. 모든 시료는 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

이미드화 반응. 톨루엔/메탄올(90/10 w/w) 혼합용매에 녹인 PMMA 용액(38 wt%)을 40 °C에서 24시간 교반하여 PMMA 단량체의 분자량을 기준으로 0.5, 1, 2, 그리고 4.8 몰(mole) 비로 아민을 투입하였다. 이미드화 반응은 고온, 고압 반응기에서 225~235 °C, 45~55 kg/cm²의 조건으로 3시간 동안 진행시켰다.

제조된 반응물에서 이미드화된 PGI를 얻기 위해 용매인 tetrahydrofuran(THF)에 용해시킨 후 비용매인 *n*-hexane을 이용하여 침전시켰다. 침전물은 오븐에서 60 °C로 24시간 동안 건조시켰다.

분석. 합성한 PGI의 구조를 분석하기 위하여 클로로포름(chloroform-d, Aldrich)을 사용하여 고분자를 1 mg/mL 농도로 만든 시료를 ¹H NMR(UI500, Varian)을 이용하여 분석하였고, FTIR(Perkin Elmer)을 이용하여 이미드화 반응물의 구조를 분석하였다.²¹ 용매에 따른 용해도의 차이는 각 용매 15 mL에 시료 50 mg을 투입하고 상온에서 24시간 후에 육안으로 확인하였다.

자외선-가시광선 분광광도계(V-530, Jasco)를 사용하여 투과도를 측정하고 아베굴절계를 통해 굴절률을 비교하여 광학특성을 비교하였다. 투과도와 굴절률, FTIR 측정에 사용된 시편은 30 μm 두께의 필름으

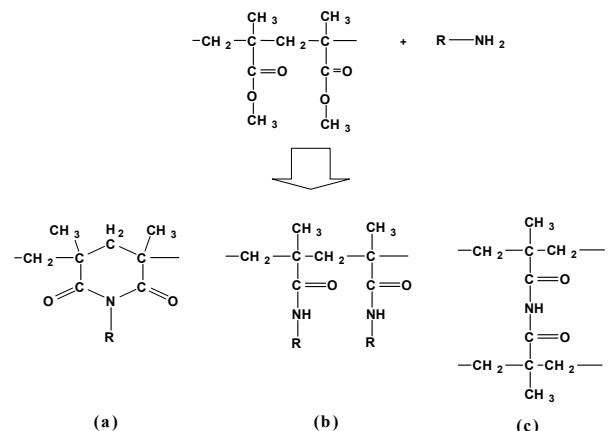
로 spin coating 장치를 이용하여 제조하였다.

DSC(DSC7, Perkin Elmer)와 TGA(TGA2950, TA)를 사용하여 T_g 와 열분해 거동을 통해 열적 성질을 비교하였다. 클래딩 물질인 PMMA/Kynar는 이축 압출기를 통해 혼합시킨 후 가열 압착기를 이용하여 필름을 제조하였고, Flip-Chip Bonder를 사용하여 접착력 테스트용 샘플을 제조하였다. 제조된 필름은 인장시험기(HIK-S, HOUNSFIELD)를 사용하여 PMMA와 클래딩 물질간의 계면 접착력을 측정하였다.

결과 및 토론

구조 확인. PMMA와 일차 아민의 이미드화 반응은 Scheme 1에 나타내었다. PMMA의 주사슬에 이미드화 반응을 이용해 고리 구조를 도입하여 Scheme 1(a) 구조와 같이 고분자 사슬의 강직성을 높여 내열성 향상을 도모하였다. 그러나 이미드화 반응은 고리화 반응뿐만 아니라 아민화 반응(b)이나 사슬간의 가교결합(c)과 같은 부반응도 있을 것으로 예상된다.

Table 1은 사용된 아민의 종류와 양에 따른 PGI 화합물을 나타낸 것이다. 반응 후 ¹H NMR과 FTIR을 이용하여 구조분석을 하였으며, 이미드 전환율을 비교분석하였다. Figure 1은 이미드화 반응 전의 PMMA와 이미드화 반응 후 생성된 여섯 종류의 PGI 화합물에 대한 FTIR 스펙트럼을 나타낸다. 이미드화 반응 후 생성된 케톤 그룹에 해당하는 1660 cm⁻¹ 피크와 PMMA의 카보닐 그룹에서 나타나는 1722 cm⁻¹ 피크의 강도 변화를 관찰하여 두 피크간의 비율로부터 이미드화 정도를 알 수 있었다. 또한 ¹H NMR 스펙트럼에 보이는 각각의 특징적인 피크 면적으로부터 이미드 전환율을 계산하여¹² 사용된 일차 아민의 양에 따른 이미드화 정도를 Figure 2에 나타내었다. 에틸 아민의



Scheme 1. Schematic diagram of imidization of PMMA with primary amines. (a) polyglutarimide (PGI) and (b),(c) its side reactions.

Table 1. Composition of PMMA and PGIs

Sample	Imidizing agent	Molar ratio[amine]/[MMA]
PMMA	-	-
PGI 1	Ethyl amine	0.5
PGI 2	Ethyl amine	1.0
PGI 3	Ethyl amine	2.0
PGI 4	Ethyl amine	4.8
PGI 5	Isopropyl amine	1.0
PGI 6	Isopropyl amine	4.8

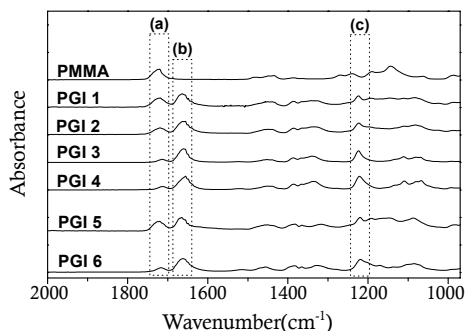


Figure 1. FTIR spectra of PMMA and PGIs. (a) C=O peak of PMMA, (b) C=O peak of amide and glutarimide, and (c) C-N peak of amide and glutarimide.

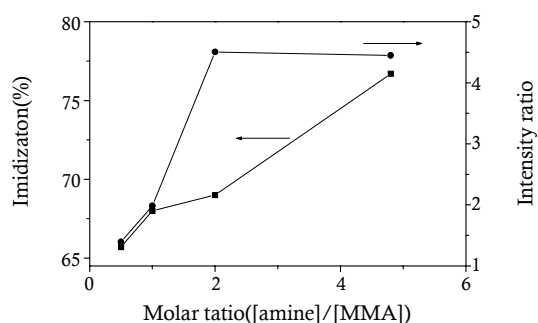


Figure 2. The degree of imidization and the peak intensity ratio at 1660 cm^{-1} and 1722 cm^{-1} as a function of its molar ratio([amine]/[MMA]). It was based on $^1\text{H-NMR}$ and FTIR measurements.

Table 2. Solubility of PGIs and PMMA

	Cyclohexane	Toluene	Benzene	Acetone	Pyridine	DMF	DMSO
PMMA	I	S	S	S	S	S	I
PGI 4	I	S	S	S	S	S	P
PGI 6	I	P	P	P	P	P	P

I : Insoluble. S : soluble. P : partial soluble.

경우 2몰 비일 때까지 이미드 전환율이 급격히 증가하다 그 이상일 경우 일정해지는 것을 확인했다.

이미드화 반응이 진행되었을 때 부반응으로 일어나는 가교 정도를 비교하기 위해서 일곱 종류의 용매에 대해 용해도 실험을 진행하였다.¹⁹ Table 2에 나와있듯이, 대부분의 PGI 화합물은 PMMA와 거의 모든 용매에 대해서 폭넓은 용해도를 가지나, PGI 6은 매우 낮은 용해도를 보여 상대적으로 가교 정도가 높은 부반응물을 상당부분 포함하고 있다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

열적 특성. 서론에서 밝힌 바와 같이, POF가 항공기 및 차량 내 통신부품으로 사용되기 위해서 내열성이 우수해야 한다. 본 연구에서도 이들의 열적 특성을 규명하기 위하여 합성된 PGI에 대하여 DSC와 TGA를 이용해 분석실험을 하였고 그 결과를 Figure 3, Figure 4에 나타내었다.

Figure 3(a)는 DSC의 측정된 곡선을 나타내며 여기서 얻어진 T_g 에 대해 아민의 종류와 양에 따른 변화를 Figure 3(b)에 나타내었다. 에틸 아민의 양이 증가함에 따라 약 30 $^{\circ}\text{C}$ 정도 T_g 상승을 확인하였으며 2 몰 비 이상 투입할 경우 그 후 T_g 상승이 거의 없는 것을 확인할 수

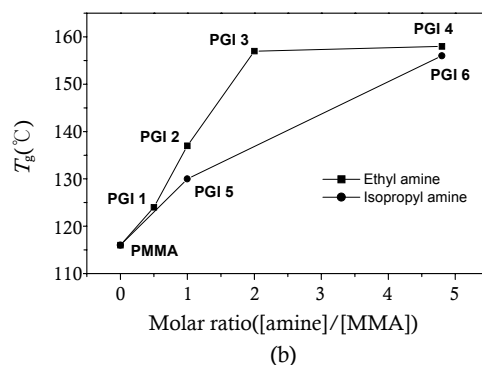
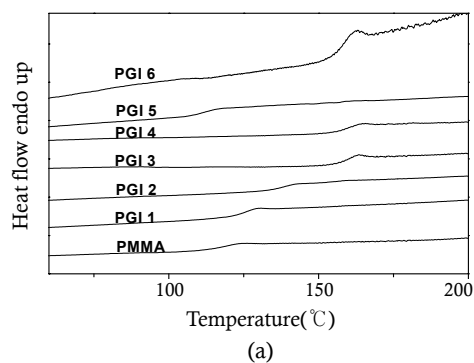


Figure 3. DSC curves of PMMA and PGIs (a) and relationship between T_g of PGIs and the type of amine and its molar ratio (b).

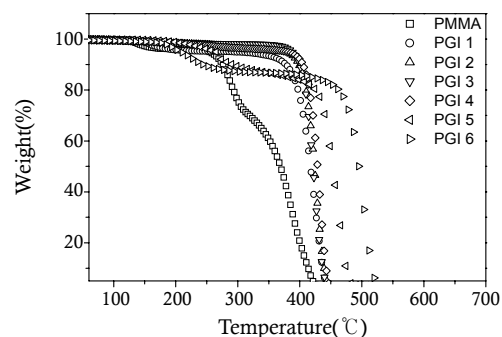


Figure 4. TGA thermograms of PMMA and PGIs.

있었다. 이소프로필 아민을 투입하였을 때는 에틸 아민을 투입하였을 때보다 T_g 의 상승이 낮았지만 유사한 것을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 합성된 PGI 화합물의 열적 거동을 알아보기 위해 TGA로 열분석한 결과이다. 에틸 아민을 사용한 PGI 1- PGI 4의 함량에 따른 차이는 크게 보이지 않았다. 그러나, 에틸 아민을 사용한 PGI 2와 이소프로필 아민을 사용한 PGI 5를 비교하면 PGI 5의 분해 온도가 PGI 2의 분해 온도보다 낮은 것을 확인했다. 즉, 에틸 아민을 사용했을 때 열적으로 더 안정됨을 알 수 있었다.

광학적 특성 및 계면접착력 비교 POF 코어 물질의 높은 광 투과율은 광 손실을 줄임으로써 더 먼 거리까지 광 신호를 전달할 수 있게 한다. 이미드화 반응 이후에 내열성이 향상된 PGI 화합물들의 광학적 특성을 살펴보기 위하여 굴절률 및 투과도를 측정하였다. Figure 5에서 굴절률 측정 결과를 보면, 아민을 투입함에 따라 굴절률의 증가가 있으며, 이소프로필 아민을 사용한 PGI 5, 6에 비해 에틸 아민을 사용한 PGI들의 굴절률이 대체적으로 높다는 것을 확인하였다. 이는

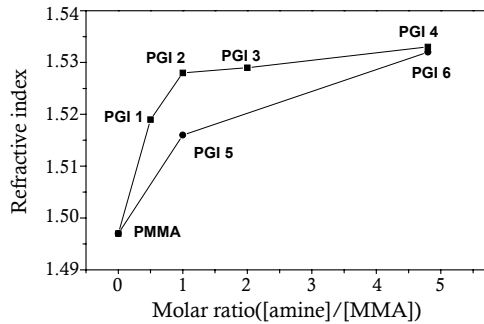


Figure 5. Relationship between the refractive index of PGIs and the type of amine and its molar ratio.

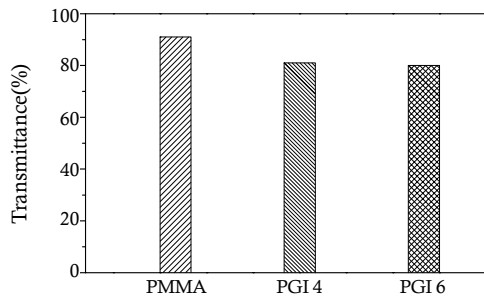


Figure 6. Transmittance of PGIs compared to PMMA at 650 nm.

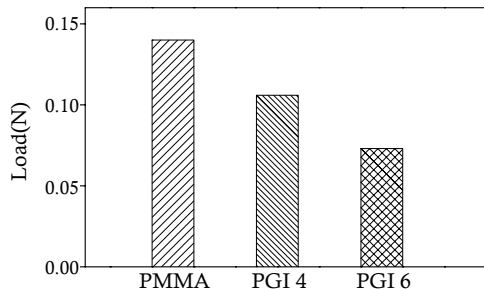


Figure 7. The adhesion strength of PGIs compared to PMMA.

클래드 물질과의 굴절률 차이를 증가시키므로써, 높은 전반사율을 기대할 수 있다.

자외선-가시광선 스펙트럼 결과를 비교하면 400~800 nm 가시광선 영역 내에서 모두 유사한 투과도를 보였으며, 아민의 투입량, 이미드 전환율 등에 따른 변화는 관찰하기 어려웠다. 그 중에서 POF에서 주로 이용하는 650 nm에서의 투과도를 비교하여 Figure 6에 나타내었다. 대부분의 합성된 PGI 화합물들은 PMMA의 투과도인 92%에 다소 못 미치는 88~89%의 투과율을 갖는다는 것을 확인하였다. 그러나, 육안으로 확인되는 투과도의 경우 큰 차이를 보이지는 않았다.

이렇게 향상된 내열성과 높은 광 투과율을 가지는 PGI 화합물들을 코어물질로 사용하게 되었을 때, 클래드 물질과의 접착력도 매우 중요한 변수 중의 하나이다. 본 연구에서는 접착력을 확인하기 위하여 90° peel test를 수행하였다. 상대적인 비교를 하기 위해서 PMMA와 이미드화 반응이 이루어진 PGI를 동일 조건에서 비교한 결과 Figure 7에 나타난 바와 같이 에틸 아민을 사용한 PGI 4가 이소프로필 아민을 사용한 PGI 6보다 우수한 계면접착력을 보였다.

결론

PMMA에 일차 아민을 통한 이미드화 반응을 유도함으로써 고리화 반응을 통해 내열성을 향상시켰다. 이소프로필 아민보다는 에틸 아민을 사용하여 합성하였을 때 그리고 아민의 몰 비가 증가할수록 이미드 전환율과 T_g 가 증가하며 고온에서 열적 안정성이 더 좋은 경향을 확인할 수 있었다. T_g 의 경우 에틸 아민이 2몰 비 이상 투입될 경우 약 30 °C의 상승이 있었고 그 이상일 경우 T_g 상승은 미비하였다. POF 코어물질의 응용에 있어 필수적인 광 투과성은 가시광선 영역에 걸쳐 PMMA와 매우 유사한 경향을 보였으며, 굴절률이 PMMA보다 더 증가함을 알 수 있었다. 본 실험에서 합성된 PGI를 이용한 클래드 물질과 코어간의 계면접착력 실험에서도 양호한 결과를 얻었다. 이와 같은 우수한 열적 성질과 광학적 성질은 POF 코어물질로서 이용이 가능할 것으로 생각되며, 본 연구를 바탕으로 광 손실의 원인이 될 수 있는 여러 가지 요인(외부 이물질에 의한 광 산란뿐만 아니라, 첨가제 또는 미반응 물질에 의한 국지적인 굴절률의 변화 등)에 대한 정밀한 분석이 수반된다면, 우수한 내열 특성과 광 특성을 겸비한 새로운 POF 물질의 개발이 가능할 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부의 차세대 신기술 개발사업(합성수지 광섬유 개발)의 연구결과로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. M. Park, J. K. Kim, and M. S. Lee, *Pros. of Ind. Chem.*, **3**, 27 (2000).
2. W. Daum, J. Krauser, P. E. Zamzow, and O. Ziemann, *POF-Polymer Optical Fibers for Data Communication*, Springer, **Ch3**, pp 73 (2001).
3. M. Y. Jin, K. H. Park, and H. K. Chung, *Polym. Sci. and Tech.*, **13**, 180 (2002).
4. M. J. Jung, Y. F. Kim, J. B. Kim, M. S. Lee, M. Y. Jin, and M. Park, *J. of the Korea Fiber Society*, **40**, 335 (2003).
5. I. Sasaki, K. Nishida, M. Morimoto, H. Anzai, and H. Makino, U.S. Patent, 4,908,402(1990).
6. H. M. Zidan and M. Abu-Elnader, *Physica, B*, **355**, 308 (2005).
7. Y. Takezawa and S. Ohara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 169 (1993).
8. E. Tampellini, L. Canova, P. Cinquina, and G. Gianotti, *Polymer*, **35**, 367 (1994).
9. T. M. Trinka and R. H. Grubbs, *Accounts of Chemical Research*, **34**, 18 (2001).
10. Y. Kita, K. Kishino, and K. Nakagawa, *Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1055 (1997).
11. R. Madan, A. Srivastava, R. A. Anand, and I. K. Varma, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 663 (1998).
12. H. Cherdrone, M. J. Brekner, and F. Osan, *Angewandte Chemie*, **223**, 121(1994).
13. Y. C. Lee, H. W. Choi, I. J. Chin, H. Y. Won, and Y. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **3**, 76 (1995).
14. R. M. Kopchik, U.S. Patent 4,246,374 (1981).
15. M. P. Hallden-Abberton and M. Glen, U.S. Patent 1,874,824(1989).
16. R. E. Jerman, W. T. Freed, L. A. Cohen, L. F. Buhse, and G. W. Miller, U.S. Patent 5,159,058 (1992).
17. S. Isao, N. Kozi, and F. Masaharu, U.S. Patent 5,132,371 (1992).
18. G. B. Butler, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem. Edition.*, **38**, 3451 (2000).
19. Technology roadmap, ITEP, pp 23-33, pp 174-177 (2001).
20. H. Anzai, H. Makino, I. Sasaki, K. Nishida, and M. Morimoto, U.S. Patent 4,745,159 (1988).
21. C. E. Brown, C. A. Wilkie, J. Smukalla, R. B. Cody, Jr., and J. A. Kinsinger, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **24**, 1297 (1986).