

고리형 황화물을 포함하는 폴리아크릴레이트 합성과 설펜사이드 및 설펜 변환을 통한 굴절률 변화

허기석 · 김새미 · 도정윤[†]

부산대학교 화학소재학과

(2016년 1월 15일 접수, 2016년 2월 19일 수정, 2016년 2월 19일 채택)

Synthesis of Polyacrylates with Pending Cyclic Alkylsulfur Groups and Efficient Conversion to Sulfoxide and Sulfone Groups Affording Refractive Index Change

Gisuk Heo, Saimi Kim, and Jung Yun Do[†]

Department of Chemistry Materials, Pusan National University, Busan 46239, Korea

(Received January 15, 2016; Revised February 19, 2016; Accepted February 19, 2016)

초록: 황을 포함하는 고리형 아크릴레이트 단분자를 사용하여 고굴절률의 공중합 아크릴고분자 4종을 합성하였다. 황을 포함한 7-각 고리, 1,3-dithiane, 1,3-dithiolane 유도체를 사용하여 4가지의 아크릴 단분자를 합성하였고, 이를 methyl methacrylate(MMA)와 중량비로 3:7의 공중합고분자를 합성하였다. 오존(O₃)과 3-chloroperoxybenzoic acid (*m*-CPBA)를 사용하여 고분자에 포함된 황을 산화시켜 각각 SO와 SO₂를 갖는 고분자를 얻었다. 적외선 흡수 분광법(FTIR)과 수소핵자기공명분광(¹H NMR) 분석을 통해 이러한 산화반응이 선택적으로 잘 진행되었음을 확인하였다. 합성된 고분자에 포함된 황의 함량에 따라 굴절률이 증가되는 것을 관찰하였다. 황이 SO로 산화되었을 때는 고분자의 굴절률이 증가하였고 SO₂로 산화되었을 때는 크게 감소하였다. SO₂를 갖는 단분자로 합성된 고분자와, 고분자의 산화로 SO₂를 갖는 고분자가 서로 유사한 성질을 보임으로써 고분자에 존재하는 황이 대부분 산화되었음을 확인하였다. 황산화 반응을 통해 고분자의 Abbe number는 증가되었다. 파장에 따른 굴절률을 계산하였고 산화반응을 통한 굴절률 변화가 모든 파장에 대해 유사하게 일어났음을 확인하였다.

Abstract: Polyacrylates with pending alkylsulfur groups were prepared to examine the changes in refractive index (RI) induced by sulfur oxidation. Four methacrylate monomers having cyclic alkylsulfur groups, such as 1,3-dithiane and 1,3-dithiolane derivatives, and 3,6-dithiacycloheptanol were developed. The monomers were copolymerized with methyl methacrylate through a radical polymerization. Oxidation of the prepared sulfur-polymers by O₃ and 3-chloroperoxybenzoic acid led to the formation of the corresponding SO and SO₂-polymers, respectively. The selective transformation of sulfur occurred completely and confirmed by FTIR and ¹H NMR analysis. The RI of the polymer increased and decreased due to the formation of SO and SO₂, respectively. The SO₂-polymer exhibited a RI comparable to a polymer that was prepared using a sulfone-monomer. The Abbe number of the polymer increased after oxidation. The RI dispersion over various wavelengths was compared before and after oxidation.

Keywords: cyclic alkylsulfur, polyacrylate, selective oxidation, sulfone polymer, refractive index.

서 론

황을 포함하는 유기고분자는 기계적 물성이 우수하여 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리이미다졸 및 폴리에스테르의 주사슬에 도입되고 있다. 이러한 고분자는 내열성과 난연특성을 갖고 있으며 가공성과 용해도 향상에 대한 연구가 꾸준히 진

행되고 있다.^{1,2} 다양한 구조의 황화물로 알킬설펜사이드, 알킬설펜, 알킬설펜사이드, 티오펜, 티오우레아, 티아졸 등은 전기전자재료, 연료전지, 의약재료, 우주산업 분야에서도 활용되고 있다.² 황을 포함한 아크릴 고분자는 플라스틱 렌즈, 광섬유, 페인트, 접착제 등에 널리 사용되고 있다.³⁻⁵

황의 높은 몰굴절률 특성으로 황을 포함한 고분자는 높은 굴절률을 나타낸다. 고분자에 포함된 황의 함량에 따라 굴절률이 조절될 수 있기 때문에 정밀한 굴절률 제어가 필요한 렌즈, 광섬유, 광도파로 광소자 재료 개발에 황화물 고분자가 유용하게 사용되고 있다.⁶⁻⁸ 빛의 파장에 따른 광학재료의 굴

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jydo@pusan.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

굴절률 변화(분산)는 프리즘과 같은 경우를 제외하고는 대부분 적을수록 유용하다. 고굴절률과 저분산 특성을 갖는 광학고분자의 연구가 계속되고 있다. 산화황인 설펍의 알려진 분산 특성은 황에 비해 약 1/3배 정도 낮게 관찰된다.^{9,10} 고굴절률을 얻기 위해서는 Lorentz-Lorenz 식에 따라 적은 몰부피와 큰 몰굴절률의 분자구조가 필요하다.¹¹ 몰굴절률의 경우 황(7.80)과 설펍(9.76)은 탄소(2.13)와 산소(1.64)에 비해 높은 값을 갖는다. 디에틸설펍(Et₂S)과 디에틸설펍(Et₂SO₂)의 굴절률(n_D)은 각각 1.442와 1.423로, 황이 설펍보다 높게 나타나는 것은 설펍의 큰 몰부피 때문이다. 고리형 설펍 구조를 갖는 테트라하이드로티오펍의 굴절률(1.503)은 유사한 크기의 디에틸설펍보다 크다. 고리형 구조의 적은 몰부피가 굴절률 향상에 기여 하였기 때문이다. 황의 산화에 따른 고분자의 굴절률 변화에 대한 최근의 발표로부터,^{12,13} 황 함량이 높은 고리형 고분자의 굴절률 향상 연구와 산화에 따른 굴절률 변화에 대한 연구를 진행하고자 한다. 황 함량이 다른 고리형 아크릴 단분자를 사용하여 폴리아크릴레이트 공중합체를 제조하고 산화조건에 따라 설펍사이드와 설펍으로 산화된 고분자의 광학적 특성을 평가할 것이다.

실 험

시약 및 화학구조 분석. 본 실험에 사용된 methacrylic anhydride, methyl methacrylate, 1,3-dichloroacetone, 1,2-ethanedithiol, epichlorohydrin, 2,5-dihydroxy-1,4-dithiane, 2-chloroethanol 등의 시약은 Sigma Aldrich Chemical 사의 시약으로 별도의 정제 과정을 거치지 않고 사용하였다. 무수용매 tetrahydrofuran(THF)는 질소 조건 하에서 금속 나트륨을 넣어 완전히 탈수시켜 사용하였다. 반응은 silica gel plate (Merk 5715)를 사용한 thin layer chromatography로 추적하였으며 자외선 램프 및 *p*-anisaldehyde를 포함하는 발현용액에 의한 발색으로 확인하였다. 혼합물의 분리와 정제는 실리카젤(Merck, 250-430)을 이용한 관 크로마토그래피로 진행하였다. 합성된 시료의 화학구조 해석은 VARIAN 사의 Mercury 300 MHz NMR을 사용하였으며, CDCl₃를 용매 및 내부 기준 물질로 사용하여 측정하였다. 고분자 박막의 굴절률 측정을 위해 고굴절 접촉액(cargille laps, $n_D=7.85$)을 사용하였고 굴절률은 아베굴절계(DR-M4, ATAGO)를 사용하여 측정하였다. FTIR 스펙트럼은 MAGA-IR 750 spectrometer(Nicolet Instrument Co., USA)를 사용하였다. 고분자의 분자량은 GPC(Agilent PL-200)를 사용하였고 용매는 THF, 표준물질은 폴리스티렌을 사용하였다. 오존은 PC57-10(Ozonetech, Korea)으로부터 발생시켜 산화반응에 사용하였다.

알코올(1, 1a) 합성. 1,3-Dichloroacetone(95%, 2.67 g, 20.0 mmol)과 1,2-ethanedithiol(1.71 mL, 20.0 mmol)을 CH₂Cl₂(MC, 60 mL)에 녹인 용액에 2.2 당량의 Et₃N(6.14 mL)을 넣

고 상온에서 12시간 교반하였다. 반응 용액에 MC(200 mL)를 넣어 끓인 후 물로 2회 씻었다. 유기층을 무수 MgSO₄로 처리하고 저압에서 용매를 제거하여 농축하였다. 이 농축액을 메탄올(60 mL)에 다시 녹이고 NaBH₄(380 mg)을 상온에서 5분간 첨가하여 4시간 교반하였다. 5% HCl 수용액(5 mL)을 가한 후 저압회전교반기를 이용하여 전체 부피가 1/3 될 때까지 농축시킨 후 ethyl acetate(EA)를 200 mL를 넣어 끓인다. 이 용액을 물로 2회 씻었다. 유기층을 무수 MgSO₄로 처리하고 저압에서 용매를 제거하여 농축하였다. 실리카젤 컬럼크로마토그래피로 정제된 물질 **1**(2.28 g, 76%)을 분리하였다. ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.23 (m, 1H), 3.17-3.14 (dd, *J*=4 Hz, 15 Hz, 2H), 2.93 (s, 4H), 2.92-2.87 (dd, *J*=4 Hz, 15 Hz, 2H), 2.60 (br, 1H); ¹³C NMR(75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 71.5, 39.8, 37.7. IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} 3300 (-OH).

물질 **1**(0.75 g, 5.0 mmol)을 AcOH(5 mL)에 녹인 후 H₂O₂(30%, 2.5 mL, 22 mmol) 넣고 120 °C에서 20시간 가열하였다. 상온으로 식힌 용액을 MC로 끓인 후 NaHCO₃ 수용액과 물로 각각 씻어주었다. 유기층을 무수 MgSO₄로 처리하고 저압에서 용매를 제거하여 농축하였다. 실리카젤 컬럼크로마토그래피로 물질 **1a**(0.70 g, 65%)을 분리하였다. ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 5.92 (m, 1H), 4.32 (m, 1H), 3.78-3.59 (m 8H). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} 3350 (-OH), 1335 (SO₂), 1165 (SO₂).

알코올(3) 합성. Cyclohexanone(5.15 mL, 48.3 mmol), 1,3-dimercapto-2-propanol(6.0 g, 48.3 mmol), *p*-toluene sulfonic acid(TsOH, 0.45 g)를 벤젠(150 mL)에 녹이고 molecular sieve (MS, 13 g)을 넣어 상온에서 3시간 교반하였다. MS를 걸러 제거한 후 EA(200 mL)로 끓인 후 NaHCO₃ 수용액과 물로 씻었다. 유기층을 무수 MgSO₄로 처리하고 저압에서 용매를 제거하여 농축하였다. 실리카젤 컬럼크로마토그래피로 알콜 **3**(3.85 g, 40%)을 분리하였다. ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3.90(m, 1H), 3.56-3.51 (d, 1H), 3.19-2.66 (m, 4H), 2.09-1.85 (m, 4H), 1.63 (s, 4H), 1.48 (d, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 69.6, 50.6, 37.7, 36.8, 25.7, 22.7, 22.4, 21.2.

싸이올(5) 합성. 1,4-Dithiane-2,5-diol(25.4 g, 166.6 mmol), 1,2-ethanedithiol(26.6 mL, 333.2 mmol), TsOH(0.70 g)을 벤젠(480 mL)에 녹였다. Dean-stark 장치와 환류관을 꽂은 후 24시간 동안 가열하여 환류시켰다. 용액을 식힌 후 EA (200 mL)로 끓히고 NaHCO₃ 수용액과 물로 씻었다. 유기층을 무수 MgSO₄로 처리하고 저압에서 용매를 제거하여 농축하였다. 실리카젤 컬럼크로마토그래피로 싸이올 **5**(50 g, 98%)를 분리하였다. ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.61 (t, 1H), 3.25 (s, 4H), 2.82 (t, 2H), 1.91 (t, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 56.8, 38.6, 34.3.

알코올(6) 합성. 싸이올 **5**(1.0 g, 6.56 mmol), 2-chloroethanol (0.67 mL, 9.85 mmol), NaOH(0.45 g)을 에탄올(4 mL)에 녹인 후 50 °C에서 13시간 교반하였다. 반응물을 식힌 후 NH₄Cl 수용액을 첨가하여 중화시키고 EA로 추출하였다. 유기층을 무수 MgSO₄로 처리하고 저압에서 용매를 제거하여 농축하였다. 실리카젤 컬럼크로마토그래피로 알코올 **6**(0.98 g, 76%)을 분리하였다. ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.69-4.65 (t, 1H), 3.79-3.73 (m, 2H), 3.31-3.22 (m, 4H), 2.93 (d, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.29 (m, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 60.7, 53.7, 41.4, 38.7, 36.0.

알코올(8, 9) 합성. 알코올 **5**(2.0 g, 13.1 mmol), epichlorohydrin(1.1 mL, 13.1 mmol), Et₃N(1.0 mmol)을 에탄올(13 mL)에 녹인 후 상온에서 15시간 교반하였다. 저압에서 용매를 제거하여 농축한 뒤 컬럼크로마토 그래피로 알코올 **8**(2.4 g, 91%)을 분리하였다. 생성물 **8**(2.4 g, 9.8 mmol)과 싸이올 **5**(1.49 g, 9.8 mmol)를 디메틸포름아마이드(DMF, 30 mL)에 녹이고 K₂CO₃(2.7 g, 19.6 mmol)를 첨가하여 100 °C에서 20 시간 반응시켰다. 이 용액에 물 150 mL를 넣고 Et₂O로 생성물을 추출하였다. 추출된 용액을 물로 씻고 저압에서 용매를 제거하여 농축하였다. 실리카젤 컬럼크로마토그래피로 알코올 **8**(2.9 g, 82%)을 분리하였다.

8: ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.66(t, 1H), 3.96 (m, 1H), 3.67(t, 2H), 3.26(m, 4H), 3.22(d, 1H), 2.94(t, 2H), 2.80 (t, 2H); ¹³C NMR(75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 70.3, 53.6, 47.8, 42.3, 38.8, 37.0.

9: ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.67(t, 2H), 3.84 (m, 1H), 3.24(m, 8H), 3.21(s, 1H), 2.88 (t, 4H), 2.70 (m, 4H); ¹³C NMR(75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 69.8, 53.7, 42.3, 38.8, 38.7.

단량체 합성(2, 2a, 4, 7, 10). 일반적 합성(2): 물질 **1** (1.50 g, 10.0 mmol)와 methacrylic anhydride(94%, 1.9 mL, 12.0 mmol)를 용매 MC(30 mL)에 녹인 후 Et₃N(1.67 mL, 12.0 mmol)와 4-(*N,N*-dimethylamino) pyridine(60 mg)을 순차적으로 넣은 후 상온에서 12시간 교반하였다. 반응용액을 MC (200 mL)로 묽힌 후 물로 2회 씻었다. 유기층을 무수 MgSO₄로 처리하고 저압에서 용매를 제거하여 농축하였다. 혼합용매 ethyl acetate/hexane(1/7, v/v)를 이용하는 실리카젤 컬럼 크로마토그래피로 아크릴 단분자 **2**(1.84 g, 84%)를 분리하였다. 유사한 합성과정을 통해 아크릴 단분자(**2a**, **4**, **7**, **10**)를 합성하였다.

2: ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.13 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 5.31 (m, 1H), 3.33 (dd, *J*=5 Hz, 15 Hz, 2H), 3.12 (dd, *J*=5 Hz, 15 Hz, 2H), 2.99 (s, 4H), 1.94 (s, 3H); ¹³C NMR(75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 166.3, 136.1, 126.0, 74.9, 60.3, 38.6, 36.4, 18.2. IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} 1720 (CO), 1665, 1120.

2a(74% 수율): ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.10 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 5.44 (m, 1H), 4.41-4.00 (m, 4H), 3.95 (s, 4H), 1.95 (s, 3H). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} 1725 (CO), 1660, 1340 (SO₂), 1164 (SO₂), 1115.

4(87% 수율): ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.12 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 5.13 (m, 1H), 3.04-2.77 (m, 4H), 1.93 (s, 3H), 2.13-1.83 (m, 4H), 1.62 (t, 4H), 1.45 (d, 2H); ¹³C NMR(75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 166.2, 136.2, 126.2, 70.2, 50.6, 37.8, 26.8, 29.1, 26.0, 22.9, 22.5, 18.5.

7(78% 수율): ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.13 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 4.68 (t, 1H), 4.30-4.34 (t, 2H), 3.26 (m, 4H), 2.96 (d, 2H), 2.89 (t, 2H), 1.94 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 167.1, 136.0, 126.0, 64.0, 53.7, 41.9, 38.7, 31.0, 18.4.

10(74% 수율): ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.13 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 5.14-5.10 (m, 1H), 4.71-4.66 (t, 2H), 3.30-3.25 (m, 8H), 3.01-2.98 (t, 4H), 2.96-2.90 (m, 4H), 1.96 (s, 3H); ¹³C NMR(75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 166.8, 136.0, 126.4, 73.1, 53.7, 42.2, 38.7, 34.9, 18.4.

공중합 고분자 합성(P1, P2, P3, P4). 아크릴레이트 분자 **2**(0.300 g, 1.37 mmol)와 촉매량의 azobisisobutyronitrile (AIBN, 27 mg, 2 mol%)을 환류관이 부착된 플라스크에 넣고 질소 조건을 유지하였다. 무수 THF(3.4 mL)를 주입하고 methyl methacrylate(MMA, 0.75 mL, 7.00 mmol)를 넣은 후 질소 기체를 용액 속으로 10분간 흘려 용존 산소를 모두 제거하였다. 반응용액을 oil bath(65 °C)에서 12시간 반응시킨다. 상온으로 식힌 THF용액을 메탄올(30 mL)을 이용하여 천천히 석출시켰다. 형성된 고분자를 모아 THF에 녹이고 메탄올에 다시 한 번 석출시켰다. 유리필터를 이용하여 고분자를 분리하고 이를 진공오븐(50 °C)에서 12시간 건조하여 공중합 아크릴레이트 고분자 **P1**(0.85 g, 85%)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 5.07 (m, OCH), 3.60 (s, OCH₃), 3.28-3.06 (m, SCH₂), 2.99 (s, SCH₂CH₂S), 2.0-1.65 (m), 1.42 (m), 1.01 (s, CH₃), 0.84 (s, CH₃). GPC (THF, polystyrene standard): *M*_n=22.4 kDa, *M*_w=43.5 kDa.

P2: ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.95 (m, OCH), 3.60 (s, OCH₃), 3.02-2.88 (m), 2.88-2.65 (m), 2.14 (m), 2.00-1.35 (m), 1.06 (s, CH₃), 0.83 (s, CH₃). GPC (THF, polystyrene standard): *M*_n=25.0 kDa, *M*_w=44.8 kDa.

P3: ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 4.74 (m, SCHS), 4.06 (br, CH₂O), 3.55 (s, OCH₃), 3.27 (s, SCH₂CH₂S), 3.96 (s, SCH₂), 2.89 (s, SCH₂), 1.99-1.62 (m), 0.92 (s, CH₃), 0.75 (s, CH₃). GPC (THF, polystyrene standard): *M*_n=18.0 kDa, *M*_w=35.1 kDa.

P4: ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 4.82 (br, CHO), 4.72 (br, SCHS), 3.56 (s, OCH₃), 3.31 (s, SCH₂CH₂S),

2.96 (s, SCH₂), 2.05-1.60 (m), 0.94 (s, CH₃), 0.75 (s, CH₃). GPC (THF, polystyrene standard): $M_n=19.5$ kDa, $M_w=32.1$ kDa.

고분자의 산화반응. 고분자 **P1**(0.50 g)을 CH₂Cl₂(20 mL)에 녹이고 저온(-78 °C)을 유지하였다. 이 용액에 오존 기체를 흘려 2시간 동안 반응시켰다. 상온으로 온도를 올려 1시간 방치하여 용존 오존을 기화시켜 제거하였다. 용매를 증발시켜 농축시키고 메탄올에 고분자를 석출하였다. 얻어진 고분자를 진공오븐(50 °C)에서 12시간 건조하여 산화된 공중합 아크릴레이트 고분자 **P1-SO**(0.35 g)를 얻었다.

고분자 **P1**(0.50 g)을 환류관이 결합된 플라스크에 넣고 THF(10 mL)에 녹였다. 3-Chloroperoxy benzoic acid(*m*-CPBA, 77%, 0.91 g)를 가한 후 상온에서 1시간 반응시켰다. 이 용액의 반응 온도를 높여 70 °C에서 9시간 반응시켰다. 상온으로 식힌 용액을 용매를 절반정도 증발시켜 농축시킨 후 메탄올을 이용하여 고분자를 석출시켰다. 과량의 산화제와 벤조산을 완전히 제거하기 위하여 고분자를 THF에 녹인 후 메탄올에 다시 석출시켜 정제하였다. 얻어진 고분자를 진공오븐(50 °C)에서 12시간 건조하여 산화된 공중합 아크릴레이트 고분자 **P1-SO2**(0.48 g)를 얻었다.

P1-SO2 (or **P1-a**): ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 5.20 (m, OCH), 3.93 (m, CH₂SO₂), 3.77 (s, SO₂CH₂CH₂SO₂), 3.55 (s, OCH₃), 1.92-1.58 (m), 0.91 (s, CH₃), 0.74 (s, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} 1730 (CO), 1336 (SO₂), 1263, 1134, 1111 (SO₂), 984.

P2-SO2: ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 5.39 (m, OCH), 3.95-3.50 (m, CH₂SO₂, OCH₃), 2.45-2.21 (m), 2.20-1.35 (m), 1.02 (s, CH₃), 0.85 (s, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} 1725 (CO), 1445, 1350 (SO₂), 1262, 1145 (SO₂).

P3-SO2: ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 5.21 (m, SO₂CHSO₂), 4.26 (s, SO₂CH₂CH₂SO₂), 4.08 (br, CH₂O), 4.00-3.75 (m, CH₂SO₂), 3.53 (s, OCH₃), 1.99-1.65 (m), 0.91 (s, CH₃), 0.75 (s, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} 1722 (CO), 1450, 1341 (SO₂), 1257, 1142 (SO₂).

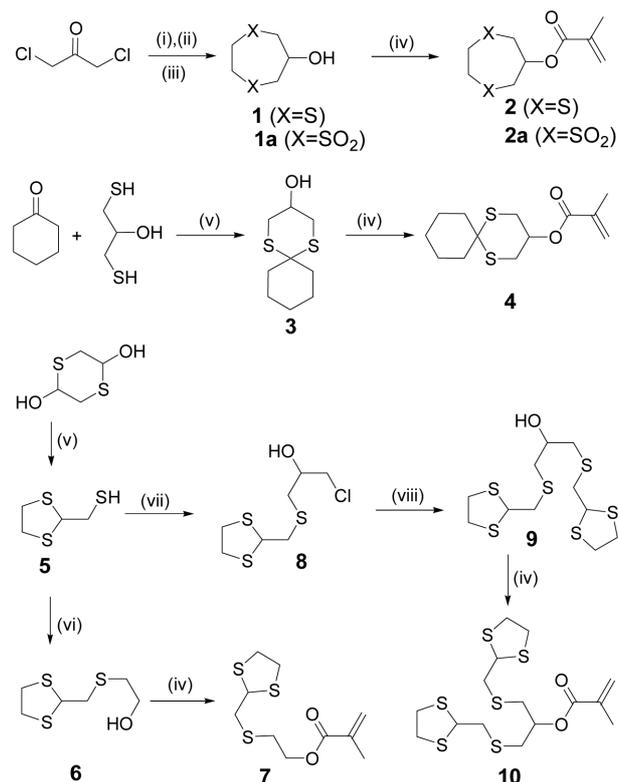
P4-SO2: ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 5.50 (br, OCH), 5.15 (m, SO₂CHSO₂), 4.23 (m, SO₂CH₂CH₂SO₂), 4.15-3.92 (br, CH₂SO₂), 3.54 (s, OCH₃), 1.99-1.62 (m), 1.17 (m), 0.91 (s, CH₃), 0.73 (br, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} 1720 (CO), 1300 (SO₂), 1270, 1240, 1185, 1140 (SO₂).

굴절률 측정. 고분자를 DMSO(10-15 wt%)에 완전히 녹인 후 마이크로필터(PTFE 막필터, 1.0 μm)를 통과시켜 이물질 을 제거하였다. 이 용액을 굴절률 측정용 고굴절 유리($n_D > 2$)에 코팅한 후 진공 건조(80 °C, 0.2 torr)하여 박막을 얻었으며 박막의 두께는 0.5-1.0 mm로 조절하였다. Abbe refractor meter를 이용하여 굴절률을 파장별로 측정하였다. Monobromonaphthalene를 기준물질로 486, 546, 589, 656 nm에서 각각의

굴절률을 측정하여 기록하였다.

결과 및 토론

고굴절률을 갖는 아크릴 고분자를 얻기 위해 황을 포함하는 고리형 물질을 합성하였다. 1,3-Dichloroacetone과 1,2-ethanedithiol을 반응시켜 7-각고리 케톤 (**1**)을 76%의 수율로 합성하였다. 이 물질을 환원시켜 고리형 2-차 알코올을 얻었고 methacrylic anhydride와 반응에 의해 아크릴레이트 단분자 (**2**)를 얻었다. 알코올 (**1**)은 과산화수소를 사용하는 산화 조건에서 설폰으로 산화되어 고리형 알코올 (**1a**)로 변환되었고 이를 아크릴레이트결합 반응을 통해 단분자 (**2a**)를 합성하였다. 또 다른 고리형 물질로 6-각고리구조가 선정되었고 cyclohexanone에 thioketal 형태로 카르보닐 보호반응을 진행하여 황화물 고리구조를 얻고자 하였다. 1,3-Dichloro-2-propanol로부터 합성된 1,3-dimercapto-2-propanol¹⁴ cyclohexanone을 TsOH 촉매 하에서 선택적 고리화반응을 통해 알



Reaction conditions:

- (i) 1,2-ethanedithiol, Et₃N (ii) NaBH₄, methanol (iii) H₂O₂, AcOH, 120 °C (iv) methacrylic anhydride, Et₃N, cat. DMAP (v) cat. *p*-TsOH, benzene reflux (vi) ClCH₂CH₂OH, NaOH, Ethanol reflux (vii) Epichlorohydrin, NaOH, EtOH (viii) **5**, K₂CO₃, DMF

Figure 1. Synthesis of sulfur containing cyclic acrylate monomers.

코올 (3)을 얻을 수 있었다. 이로부터 6-각고리 황화물 아크릴 단분자 4를 합성하였다. 5-각고리 황화물을 얻기 위하여 2,5-dihydroxy-1,4-dithiane을 ethanedithiol과 반응시켜 싸이올 (5)을 얻었고 2-chloroethanol과 알킬화 반응 및 아크릴화 반응을 통하여 5-각고리 아크릴 단분자 (7)을 합성하였다. 황 함유량을 증가시킬 목적으로 싸이올 (5)을 epichlorohydrin과 연속반응으로 결합시켜 알코올 (9)를 합성할 수 있었고 이로부터 높은 황 함량을 갖는 아크릴 단분자 (10)을 합성하였다 (Figure 1).

공중합 고분자를 합성하기 위하여 단분자 아크릴레이트 (2)와 methyl methacrylate(MMA)를 각각 30%와 70%의 중량비로 THF 용매(25% 농도)에 혼합하였다. 중합개시제로 AIBN (2 mol%)을 첨가하여 라디칼 반응을 진행한 결과 공중합 고분자 P1을 얻었다. 같은 반응조건을 사용하여 3종류의 단분자 4, 7, 10을 사용하여 MMA와 3/7의 중량비로 공중합 고분자(P2, P3, P4)를 합성하였다. 설폰결합 단분자 2a의 경우는 MMA와 36%:63%의 중량비를 사용하여 공중합 아크릴 고분자 P1-a를 합성하였다. 이는 산화된 설폰의 증가된 분자량을 고려하여 P1과 P1-a에 포함된 황의 몰비를 일치시킬 필요가 있기 때문이다(Figure 2).

합성된 고분자에 포함된 황을 산화시켜 설폰사이드 및 설폰으로 작용기를 변환시키고자 하였다. 황을 포함한 고분자의 선택적 산화반응은 최근 연구발표된 조건에 따라 진행하였다.¹³ 오존에 의한 산화반응은 설폰사이드 형성을 선택적

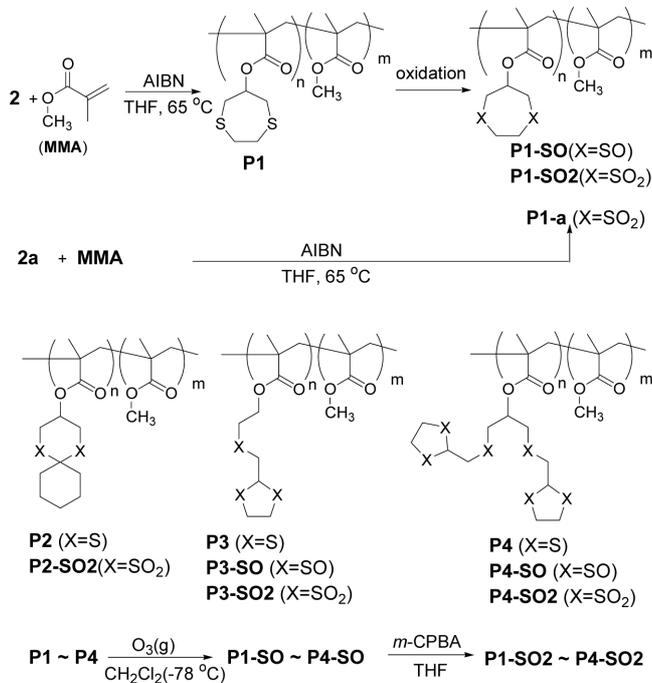


Figure 2. Synthesis of copolymers from sulfur containing methacrylates and polymer oxidation.

로 진행하고 산화제인 *m*-CPBA의 경우는 설폰 형성을 진행한다. 따라서 오존산화 반응을 통해 형성된 고분자 P1-SO, P3-SO, P4-SO를 얻을 수 있었다. 이들 형성은 적외선 흡수 분광 분석(FTIR) 스펙트럼에서 특징적인 SO와 SO₂ 진동운동에 기인되는 흡수 밴드를 각각 관찰함으로써 확인되었다.

고분자 P4와 산화된 고분자 P4-SO와 P4-SO2 FTIR 스펙트럼은 Figure 3에 비교하였다. 오존산화를 통해 형성된 고분자 P4-SO는 1050 cm⁻¹에서 SO밴드가 관찰되었다. 고분자 P4-SO2에서는 SO밴드가 대부분 사라지고 1300와 1140 cm⁻¹에서 새로운 SO₂ 밴드가 강하게 나타났다.

고분자에 포함된 황의 산화반응이 매우 효과적으로 일어났음을 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 관찰할 수 있었다. P4와 P4-SO를 DMSO-d₆ 용매에 녹여 측정된 ¹H NMR 스펙트럼을 Figure 4에 비교 분석하였다. P4의 3.31 ppm에서 흡

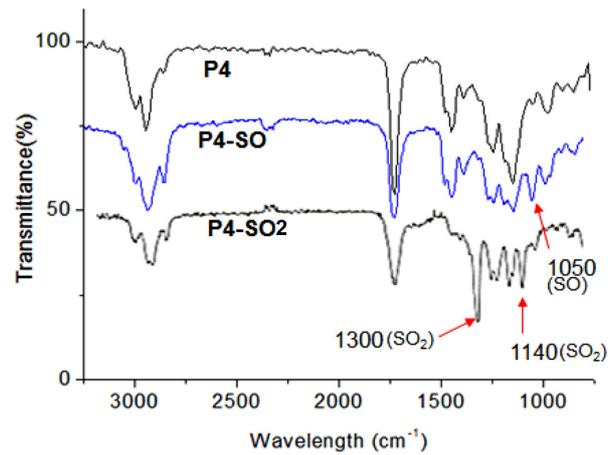


Figure 3. FTIR spectra of polymers (P4, P4-SO, P4-SO2).

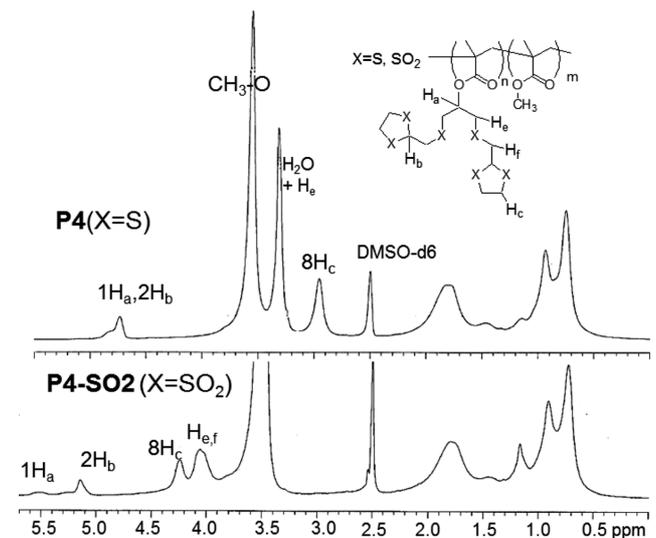


Figure 4. ¹H NMR spectra of polymers (P4, P4-SO2).

Table 1. Refractive Index and Abbe Number of the Prepared Polymers

Polymer	Monomer	“S” Content (%) ^a	Refractive index (17 °C)				n_o ^b	v_D ^c
			486 nm	546 nm	589 nm	656 nm		
P1	2	8.8	1.5352	-	1.5296	1.5218	1.5055	39.2
P1-SO			1.5348	-	1.5289	1.5213	1.5049	39.2
P1-SP2			1.4931	-	1.4851	1.4813	1.4669	41.1
P1-a	2a		1.4921	-	1.4849	1.4810	1.4675	43.7
P2	4	7.1	1.5277	1.5249	1.5211	1.5135	1.4962	36.7
P2-SO2			1.5024	1.4981	1.4951	1.4904	1.4758	41.3
P3	7	10.9	1.5552	1.5479	1.5439	1.5409	1.5235	38.0
P3-SO			1.5573	1.5518	1.5442	1.5426	1.5506	37.0
P3-SO2			1.5015	1.4977	1.4935	1.4892	1.4742	40.1
P4	10	13.5	1.5775	1.5725	1.5684	1.5631	1.5456	39.5
P4-SO			1.5788	1.5736	1.5693	1.5641	1.5462	38.7
P4-SO2			1.5421	1.5384	1.5324	1.5292	1.5135	41.3

^aSulfur content was determined based on 30 wt% copolymers. ^bThe refractive index at an infinite wavelength was estimated from the simplified Cauchy's formula. ^cAbbe's number represents the dispersion of n according to wavelength.

수는 고리형 탄소의 수소(H_c)에 해당된다. 산화반응을 통해 **P4-SO2**에서 고리형 탄소의 수소는 4.23 ppm으로 완전히 이동하였다. 또한 **P4**에서 고리형 탄소의 또 다른 수소 H_b (SCHS)는 **P4-SO2**에서 5.15 ppm으로 완전히 이동하였다(Figure 4). 따라서 고분자 내에 존재하는 황이 설펍그룹으로 완전히 산화되었음을 알 수 있다.

합성된 고분자의 굴절률 측정을 위하여 박막을 형성하였다. 고분자 박막의 굴절률을 4가지 파장(486, 546, 589, 656 nm)에서 측정하여 Table 1에 정리하였다. 고분자에 포함된 황의 함량 증가에 따른 굴절률은 비례하여 증가하였다. 함량이 가장 낮은 **P2** 고분자(7.1%)는 589 nm에서 1.5211의 굴절률을 보인 반면 황의 함량이 13.5%로 가장 높은 **P4**는 1.5775의 높은 굴절률을 나타내었다. 파장에 따른 굴절률 변화를 나타내는 Abbe number(v_D)는 $(n_D - 1)/(n_F - n_C)$ 로 정의되며 n_D , n_F , n_C 는 각각 589, 486, 656 nm에서의 굴절률 값이다.¹⁵ 산화되지 않는 황화물 고분자의 경우 대부분 40이하의 값을 나타내었다. Abbe number가 클수록 굴절률 변화가 파장변화에 따라 적음을 의미한다. 황의 산화에 따른 굴절률은 뚜렷한 변화를 보여주었다. 설펍그룹으로 산화되었을 때 굴절률의 큰 감소가 나타났다. 서론에서 예상한 바와 같이 설펍의 높은 몰부피가 굴절률 감소에 기여하였기 때문이다. 반면, 설펍사이드 그룹으로 산화된 경우 명확히 큰 차이로 나타나는 않았으나 고분자 **P3**과 **P4**의 경우 각각 **P3-SO**와 **P4-SO**로 됨으로써 굴절률이 약간 상승되는 결과로 나타났다. 또한 설펍그룹으로 산화될 경우 Abbe number 값이 약간 증가하는 것으로 나타났다. 결과적으로 황이 설펍으로 산화됨으로

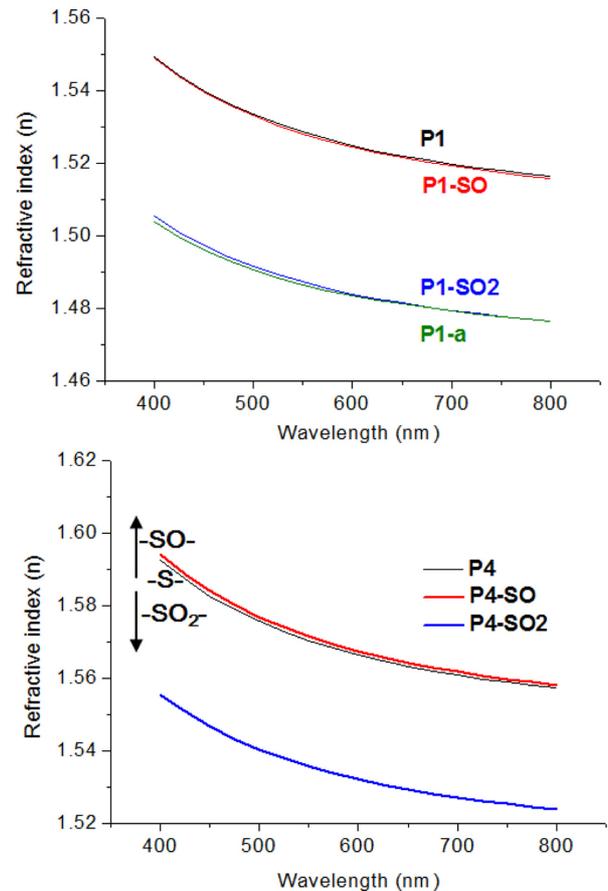


Figure 5. Comparison of refractive index of polyacrylates and their oxidized polymers, and wavelength dispersion.

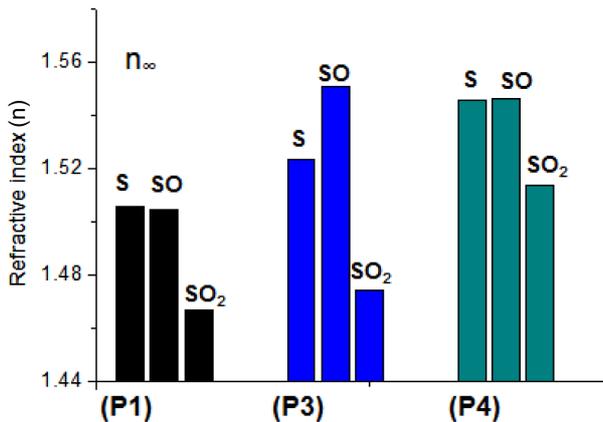


Figure 6. Refractive index at an infinite wavelength of polyacrylates and their oxidized polymers.

써 굴절률은 감소하고 굴절률 분산은 줄어들었다.

굴절률의 파장에 따른 의존도는, 측정된 굴절률 값을 Cauchy's formula에¹⁶ 적용하여 얻은 결과를 Figure 5에 도시하였다. 고분자 P1의 경우 P1-SO와 큰 차이가 없으나 P1-SO₂가 됨으로써 모든 파장에서 큰 굴절률 감소가 일어나고 있음을 보여준다. 설펜그룹으로 산화된 단분자 2a를 사용하여 합성한 고분자 P1-a의 굴절률은 P1-SO₂와 비교하여 굴절률이 거의 일치하고 있기 때문에 고분자에 포함된 황의 산화가 매우 효과적으로 일어났음을 증명하고 있다. 또한 P4-SO의 굴절률은 P4보다 약간 높았고 P4-SO₂의 굴절률은 크게 감소된 결과로 나타났다.

파장에 따른 굴절률(n_x)을 표현한 Cauchy's formula 식에서 ($n_x = n_\infty + D/\lambda^2$) (n_∞ , D ; 상수) 상수 n_∞ 는 파장에 무관한 굴절률을 의미한다. 모든 고분자에 대해 계산한 n_∞ 값을 Table 1에 정리하였고 산화에 따른 n_∞ 변화를 Figure 6에 비교하였다. 고분자 P3의 경우, SO로 산화됨으로써 굴절률이 증가되었고 SO₂로 산화될 때 굴절률이 감소되는 것을 명확히 보여주었다. 고분자 P4의 경우 SO로 산화될 때 굴절률 증가는 크지 않았고 P3-SO와 유사한 값을 보였다. SO₂로 산화될 때 굴절률의 큰 감소는 모든 고분자에서 공통적으로 관찰되었다.

결 론

황을 포함하는 고리형 구조의 아크릴레이트 단분자를 이용하여 고분자를 합성하였다. 황의 함량이 높아짐에 따라 뚜렷한 굴절률 상승을 관찰할 수 있었다. 합성된 고분자의 작용기를 변환시켜 굴절률 변화를 유도하였다. 산화조건에 따라

고분자에 포함된 황을 설펜사이드 그룹과 설펜 그룹으로 선택적 변환시킬 수 있었고, 산화고분자의 굴절률은 각각 증가하거나 감소하였다. 설펜으로 산화된 고분자의 굴절률 감소는 강하게 나타났고 모든 고분자에 대해 뚜렷이 관찰되었다. 고분자에 결합된 황의 산화반응은 완전히 진행되는 것을 고분자 구조분석과 굴절률 비교를 통해 확인하였다. 황산화를 통한 고분자의 변환은 파장에 따른 굴절률 분산 현상을 완화시키는 것으로 나타났다.

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

참 고 문 헌

1. A. Kultys, "Sulfur-containing Polymers", in *Encyclopedia of Polymers Science and Technology*, 3rd ed., H. F. Mark, Editor, Hoboken, NJ, Wiley, Vol 4 (2003).
2. A. Kausarab, S. Zulfiqarc, and M. I. Sarwara, *Polym. Rev.*, **54**, 185 (2014).
3. T. Matsuda, Y. Funae, M. Yoshida, T. Yamamoto, and T. Takaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 45 (2000).
4. W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 705 (2000).
5. M. Maheswara, S. H. Oh, J. J. Ju, S. K. Park, S. Park, and J. Y. Do, *Polym. J.*, **42**, 249 (2010).
6. M. Zhou, *Opt. Eng.*, **41**, 1631 (2002).
7. J. C. Seferis, *Refractive Indices of Polymers in Polymer Handbook*, 4th ed., J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, Editors, New York, Wiley, Vol 1, p 571 (1999).
8. L. Eldada, *Opt. Eng.*, **40**, 1165 (2001).
9. T. Okubo, S. Kohmoto, and M. Yamamoto, *J. Mater. Sci.*, **34**, 337 (1999).
10. Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **45**, 3402 (2012).
11. D. W. van Krevelen and K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 4th ed., Elsevier, p 287 (2009).
12. Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **45**, 3402, (2012).
13. J. Y. Jang and J. Y. Do, *React. Funct. Polym.*, **91**, 28 (2015).
14. J. M. Ye, M. Maheswara, and J. Y. Do, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 2494 (2012).
15. R. Okutsu, Y. Suzuki, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **41**, 6165 (2008).
16. J. Li and S. Wu, *J. Appl. Phys.*, **95**, 896 (2004).