

2016년 2월  
석사학위 논문

광학용 황 함유 고 굴절 고분자의  
개발 및 특징

조선대학교 대학원

탄소소재학과

이 지 예

광학용 황 함유 고 굴절 고분자의  
개발 및 특징

Development of High Refractive Polymers Containing  
Sulfur Atom for Optical Application

2016년 2월 25일

조선대학교 대학원

탄소소재학과

이 지 예

# 광학용 황 함유 고 굴절 고분자의 개발 및 특징

지도교수 손 홍 래

이 논문을 탄소소재학 석사학위신청 논문으로 제출함

2015년 10월

조선대학교 대학원

탄소소재학과

이 지 예

## 이지예의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 재관 (인)

위 원 조선대학교 교수 손 홍래 (인)

위 원 KIST 선임연구원 유 남호 (인)

2016년 2월

조선대학교 대학원

## 목 차

I . 서론.....	3
1. 연구 배경.....	3
2. 연구 목표 및 내용.....	5
II . 아크릴레이트 단량체 및 이의 중합체를 포함하 는 필름의 제조 및 분석.....	7
2.1 연구 배경 및 목표.....	7
2.2 실험 방법.....	9
2.2.1 기기 및 시약.....	9
2.2.2 아크릴레이트 모노머의 제조.....	11
2.2.3 폴리아크릴레이트 모노머의 제조.....	12
2.2.4 폴리아크릴레이트 필름의 제조.....	13
2.3 실험 결과 및 고찰.....	14
2.3.1 단량체와 이의 중합체의 특성 분석.....	14
2.3.2 고분자 수지의 열적 특성 분석.....	21
2.3.3 고분자 수지의 광학적 특성 분석.....	24
2.4 결론.....	28

III. 유리직물섬유 복합체에 적용 가능한 에폭시 수지 경화물의 제조 및 분석.....	29
3.1 연구 배경 및 목표.....	29
3.2 실험 방법.....	30
3.2.1 기기 및 시약.....	30
3.2.2 경화제 합성 방법.....	32
3.2.3 에폭시 수지의 경화.....	37
3.3 실험 결과 및 고찰 .....	39
3.3.1 경화제로 사용될 다이아민의 특성 분석.....	39
3.3.2 에폭시 수지와 경화 후 특성 분석.....	44
3.4 결론.....	57
IV. 결론.....	58
List of publications.....	59
감사의 글.....	60
참고문헌.....	61

## ABSTRACT

### Development of High Refractive Polymers Containing Sulfur Atom for Optical Application

Lee Jiye

Advisor : Prof. Sohn Honglae, Ph.D.

Department of Carbon materials

Graduate School of Chosun University

Optical polymeric materials with high refractive indices have been widely developed for glass fiber reinforced composite. The refractive indices of polymers matrix and glass fibers ought be well matched to develop optical transparency. In this study, a new development in thermoplastic and thermosetting polymers were examined : synthesis and characterization of a poly(cyclohexylthioacrylate) and a curing agent containing a thioether groups in a polymer matrix with a high refractive index.

On the first part, the poly(cyclohexylthioacrylate) was synthesized by the free radical polymerization of cyclohexylthioacrylate. Transparent polymer films, fabricated by spin-coating from the polymer solution, exhibited a high refractive index of 1.55244 at 637 nm and low birefringence of 0.0001. The thermal decomposition temperature ( $T_d$ ) of the polymer was in the range of 355-363 °C, which indicates good thermal stability, while its glass transition temperature was 65 °C.

Secondly, the curing agents contained a thioether and sulfone groups in a epoxy matrix were synthesized due to the fact that the general approach to increasing the refractive index of a polymer is by the introduction of substituents with high molar refraction, low molar volume, or high density

according to the Lorentz-Lorenz formula.<sup>[1]</sup> For the epoxy films, epoxy mold was used and that showed a high refractive index of 1.6437 with sulfonyl diamine and 1.6548 with disulfonyl diamine at 656 nm.

*Keywords:* glass fiber reinforced composite, polyacrylate, epoxy resin, curing agent, sulfur-containing polymer, optical properties, refractive index, birefringence, thermal properties.



## I. 서론

### 1.1 연구 배경

최근 디스플레이 산업에서 제품의 경량화 및 소형화가 중요시되고 있다. 하지만 이에 사용되는 유리 기판은 무겁고 충격에 약해 잘 깨지며 연속공정이 어려운 단점을 가지고 있어 이를 대체하기 위한 가볍고 유연하며 연속공정이 가능한 장점을 있는 기판의 개발 및 연구가 활발히 진행되고 있다.[2][3][4]

특히 플렉시블 디스플레이에 사용할 경우 종이처럼 얇고 유연한 기판을 이용하여 자유롭게 휘거나 접을 수 있어야 한다.[5] 플렉시블 디스플레이를 구현하기 위해서는 여러 가지 요소들이 필요한데, 그 중 유리섬유에 수지와 혼합하여 만든 복합재료의 개발이 앞으로 더욱 발전할 전망이다.[6] 이를 유리섬유강화플라스틱이라고 하며, 이에 사용되는 유리 섬유로는 원료조성에 따라 A-glass(고알칼리용), C-glass(화학용), E-glass(전기부품용), S-glass(고강도용)로 나뉜다. 대부분 사용되는 유리섬유 제품은 저렴한 E-glass로 기존의 플라스틱 보다 가볍고, 내구성, 내충격성, 내마모성 등이 우수하며, 무엇보다도 가공하기 쉬운 장점이 있어 건축자재, 보트의 몸체, 스키용품, 가정용 욕자, 항공기 부품, 테니스 라켓 등 생활에 필요한 여러 제품에 활용되고 있다.[7][8]

유리섬유 직물을 열처리한 후 표면처리를 거친 후에 불포화 폴리에스테르나 PMMA, 그리고 에폭시 수지에 경화제를 첨가하여 투명한 복합재료를 구현하는 연구가 진행되고 있다. 이 과정에서 유리 섬유와 고분자의 굴절률을 일치시켜 광학적 투과율을 높이고 첨단 디스플레이 소자용 기판 재료[9], OLED 소자용 광학 접착제 또는 캡슐소자[10], 첨단 광학 기기용 반사방지 코팅[11], 193nm 액침 리소그라피를 위한 포토레지스트[12], CCD용 마이크로렌즈, 금속 산화막 반도체(CMOS), 이미지 센서(CIS)[13] 등 기존의 적용분야보다 더 넓은 분야까지 응용 가능성이 크다. 때문에 투명 복합체에 사용되는 새로운 고분자의 디자인과 합성 기술이 매우 중요하다.

본 연구에서는 투명한 복합재료에 적합한 새로운 단량체의 합성 및 이의 중합체, 그 중합체를 포함하는 필름을 제조하고 분석하고자 한다. 더욱 상세하게는 투명성 및 내열성이 뛰어나면서도 고 굴절률 및 저 복굴절률을 갖는 고분자 필름을 제조 및 특성 분석을 진행할 것이다.

## 1.2 연구 목표 및 내용

최근 많이 사용되는 광전자 제품들이 높은 굴절률을 갖는 고분자 수지로부터 파생되기 때문에 굴절률(Refractive index)은 재료의 광학적 특성을 나타내는 중요한 요소임을 알 수 있다. 고분자의 굴절률을 예측하기 위해서는 로렌츠-로렌츠 방정식(Lorenz-Lorenz's formula) (식1, 식2)이 주로 사용된다.[14] 이는 고분자의 분자굴절률(Molecular refraction, R), 분자의 무게(m), 분자의 부피(V)로 이루어져 있다. 방정식 (1)에서 R/M은 몰 굴절률(Molar refraction,  $R_M$ )을 나타내며, 이는 몰 부피(Mole volume,  $V_M$ )은  $M/V$ 로서 역수로 표현될 수 있다.

$$\text{식 (1)} \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R}{M} \rho = \frac{R}{M} \cdot \frac{M}{V} = \frac{R_M}{V_M}$$

$$\text{식 (2)} \quad n = \sqrt{\frac{1 + 2(R_M/V_M)}{1 - (R_M/V_M)}}$$

위의 식을 통해 고분자 사슬 내에 높은 분자굴절률과 낮은 몰 부피를 가진 원자 및 원자 군의 도입으로 고분자의 굴절률을 효과적으로 높일 수 있음을 알 수 있다. 일반적으로 분자굴절률이 높은 불소를 제외한 할로젠 원자들 외에 황 원자를 주로 도입하며, 파이 결합(P-conjugated)으로 인해 편광성이 높은 방향족 고리 같은 기능기의 도입 역시 굴절률 향상에 도움이 될 수 있다.

굴절률 이외에도 복굴절(Birefringence,  $\Delta n$ ), 아베수(Abbe's number,  $v$ ), 투과율(Optical transparency) 등 여러 가지 특성들이 광학용 소재들에 사용되는 고분자 디자인에 중요하다.

그 중에서 복굴절은 빛의 편광방향에 대해 굴절률이 다른 경우 입사한 빛의 파장이 같더라도 굴절률이 달라져 빛이 갈라지는 현상을 말한다. 일반적으로 분자 축에 평행한 평면 내 굴절률(in-plane,  $n_{TE}$ )와 분자 축에 수직인 평면 외 굴절률(out-of-plane,  $n_{TM}$ )의 차이로 나타낸다. 따라서 복굴절이 높을수록 광학용도로 사용되는 소자들의 성능을 떨어뜨리기 때문에 복굴절을 제로로 하는 것이 바람

직하다. 고분자의 굴절률을 줄이기 위해 티오에테르 또는 설펜닐 그룹과 같은 유연한 세그먼트를 도입하여 무질서하게 배위하는 것이 좋다.

광학재료에 사용되는 고분자의 중요한 또 다른 조건으로 아베수가 있다. 아베수는 빛의 분산에 관한 성질을 규정한 양으로 아베수가 높으면 분산이 적음을 의미해 더욱 선명한 상을 얻을 수 있다. 다시 말해서 광 확산 또는 분산이 작아 색수차가 낮아짐을 의미한다. 아베수는 분산능( $\Delta$ )(식3)의 역수이다. 또한 레이저 파장 587.6 nm(Hydrogen D-line,  $n_D$ ) 486.1 nm(Hydrogen F-line,  $n_F$ ), 656.3 nm(Hydrogen C-line,  $n_C$ )에서의 굴절률로 정의할 수 있다.(식4)

$$\text{식 (3)} \quad \Delta = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1}$$

$$\text{식 (4)} \quad \nu_D = \frac{1}{\Delta}$$

높은 투과율 역시 광학 소자에 고려되는 중요한 요소 중 하나인데, 이는 가시광선 전 영역 (400~700 nm)의 에서의 투과도를 측정하여 평가한다.

본 연구에서는 이 장에서 언급된 광학 소자로의 응용을 위해 투명복합체에 적용 가능한 고분자의 합성과 이를 이용하여 제작한 필름의 굴절률 및 아베수, 광 투과율 등 광학적 특성 분석을 위주로 실험을 진행할 것이다.

## II. 아크릴레이트 단량체 및 이의 중합체를 포함하는 필름의 제조 및 분석

### 2.1 연구 배경 및 목표

광학재료에 사용되는 고 굴절률 고분자(High refractive index polymer, HRIP)는 렌즈, 프리즘, 광통신 도파관, 회절격자 등 마이크로 광학용 내지 광전자 응용에 사용된다.<sup>[15][16]</sup> 이러한 광학용 재료의 응용에 사용되는 고분자는 손쉬운 가공성, 우수한 내충격성, 가벼운 무게를 띄는 여러 장점들을 가져야 한다.<sup>[17]</sup> 광학용 고분자는 열경화성 고분자와 열가소성 고분자로 나눌 수 있다. Poly(methyl methacrylate), Polycarbonate, Cycloolefin<sup>[18]</sup>과 같은 열가소성 고분자의 경우 카메라나 프로젝터의 렌즈에 사용되고 사출 성형(플라스틱을 가열하여 용해시킨 뒤 높은 압력으로 금형 내에 사출하여 압력을 유지한 채 냉각하여 고화시킴)을 통해 제작할 수 있다. 반면에 Poly[ethylene glycol bis(allylcarbonate)]<sup>[19]</sup>나 episulfides<sup>[20]</sup>, polythiols<sup>[21]</sup>, poly isocyanates<sup>[22]</sup> 수지와 같은 열경화성 고분자는 주조 성형 방법(유동 상태에 있는 수지를 형틀에 부어 굳히는 성형 방법) 사용하며, 이는 안경 렌즈에 응용이 가능하다.

일반적으로 고분자의 굴절률을 향상시키기 위해서는 앞서 설명한 바와 같이 고분자 사슬 내에 높은 몰 굴절률과 낮은 몰 부피를 갖는 치환기를 도입해야 한다. 광학용에 사용되는 고분자는 높은 굴절률과 낮은 복굴절률, 그리고 투과율이 높은 특징을 갖는 것이 좋다.<sup>[23]</sup> 편광성이 높은 파이 전자들이 포함된 방향족 고리 구조의 도입은 높은 고리 밀도가 형성되어 착색 현상 및 투과율을 저하시키기 때문에 적절하지 않다.<sup>[24][25]</sup> 따라서 방향족 고리 대신에 지방족 탄화수소 고리를 고분자 내에 포함시켜 황색도가 개선된 투명한 광학 특성을 기대해보았다.

본 연구에서 새롭게 제작한 Poly(cyclohexylthioacrylate) (PCTA)는 고분자 사슬 내에 황과 시클로헥실 그룹을 포함하고 있으며, 이는 굴절률과 열안정성 향상에 도움이 되었다. PCTA는 높은 굴절률과 낮은 복굴절률을 가지고 있으며 가시광선 영역에서 높은 투과율을 나타냈다. 앞으로 PCTA의 열 적, 광학적 특성을 더 자세히 설명하겠다.

## 2.2 실험 방법

### 2.2.1 기기 및 시약

#### 시약.

반응에 사용한 대부분의 시약들은 TCI Japan으로부터 구입하여 사용하였고, 이는 별도의 정제 과정을 거치지 않았다. 2,2'-Azobis-(isobutyronitrile) (AIBN)의 경우, 메탄올로 재결정 잡은 후 사용했다. 재결정으로 사용된 메탄올은 대정화금의 제품을 이용하였다. Anhydrous toluene과 tetrahydrofuran, 그리고 triethylamine (TEA)의 경우 Sigma사의 것들을 사용했으며, 사용하기 전에 마그네슘 설페이트로 수분을 한번 잡아주었다.

#### $^1\text{H-NMR}$ , $^{13}\text{C-NMR}$ 분광분석.

$^1\text{H}$  (600 MHz) and  $^{13}\text{C}$  (150 MHz) NMR Spectrometer는 Agilent 600 MHz Premium COMPACT NMR을 사용하였다. NMR에 사용한 용매는 Cambridge Isotope Laboratories사의 표준물질인 tetramethylsilane (TMS)가 포함된  $\text{CDCl}_3$ 을 이용했다. Chemical shift는 TMS를 기준으로  $\delta$ 값으로 표기했으며, 데이터는 chemical shift multiplicity (s=singlet, d=doublet, t=triplet, m=multiplet), coupling constant (Hz), integration 순으로 기록하였다.

#### FT-IR 분광분석.

Fourier transform-infrared (FT-IR) spectrometer는 Lcolet IS10 USA를 사용했다.

#### 분자량 측정.

수평균 분자량 ( $M_n$ )과 질량평균 평균 분자량 ( $M_z$ ), 그리고 다분산지수 (Polydispersity Index, PDI)의 데이터는 전북대학교 공동실습관에 Gel permeation chromatography (GPC)를 의뢰하여 얻었다.

### 열적 특성 분석.

열 분해온도는 Q20 TA Instruments USA사의 Thermogravimetric analysis (TGA)로, 유리전이온도 (Tg)는 Q50 TA Instruments USA사의 differential scanning calorimetry (DSC)로 측정했다. 10°C/min의 승온 속도로 질소 분위기 하에서 진행하였다.

### 광 투과도 측정.

석영 기판에 스핀코팅을 하여 제작한 필름의 UV-visible optical transmission spectra는 JASCO V-670 spectrometer로 알 수 있었다. 측정 파장 범위는 250~800 nm로 했다.

### 굴절률 및 필름의 두께 측정.

실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅하여 제작한 필름의 굴절률 및 두께는 Metricon PC-2000사의 prism coupler를 이용하여 측정 하였다. 637 nm, 829.5 nm, 1306.5 nm, 1549.5 nm의 각각의 파장 대에서 He-Ne 레이저를 박막에 도파되도록 접촉 시켜 필름의 in-plane ( $n_{TE}$ )와 out-of-plane ( $n_{TM}$ )의 굴절률을 측정하였다. 복굴절률은  $n_{TE}$ 와  $n_{TM}$  입사각의 차이로, 평균굴절률은  $n_{AV}=[(2n_{TE}^2+n_{TM}^2)/3]^{1/2}$  방정식으로 계산했다.



## 2.2.2 아크릴레이트 모노머의 제조

### (1) Cyclohexyl 3-chloropropanethioate (CHCPT)

50 mL 둥근 플라스크에 톨루엔 25 ml, 싸이클로헥산싸이올 5.263 ml (0.043 mol), 3-클로로프로피오닐 클로라이드 6.161 ml (0.065 mol)을 넣고 온도를 60 °C로 올린 뒤, 밤새 질소분위기 하에서 밤새도록 반응을 진행하였다. 이후 상온에서 식힌 뒤, 메틸렌 클로라이드 용매를 이용해 브라인으로 추출하였다. MgSO<sub>4</sub>로 수분을 잡아준 후 여과하고 여액을 감압 증발에 의하여 용매를 제거하였다. 결과적으로 연노랑 빛의 점도가 있는 액체 6.32 g (71%, yield)을 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=3.77-3.75 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.58 (m, 1H), 2.98-2.96 (t, *J*=6.6 Hz, 2H), 1.92 (m, 2H), 1.670 (m, 2H), 1.59 (m, 1H), 1.43 (m, 4H), 1.28 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=195.88, 46.27, 42.60, 38.91, 32.89, 25.85, 25.45 ppm.

### (2) Cyclohexyl Thioacrylate (CHTA)

1 L 둥근 플라스크에 CHCPT 6.169 g (0.030 mol)과 트라이에틸아민 6.264 ml (0.045 mol), 그리고 정제한 아세톤 55 ml 를 넣고 50 °C에서 질소 분위기 하에 반응시켰다. 12시간 후, 반응 중인 생성물의 반응을 멈춘 뒤 메틸렌 클로라이드 용액에 녹이고 브라인으로 3번 씻었다. 다음으로 MgSO<sub>4</sub>로 건조를 하고, 컬럼 크로마토그래피를 이용해 최종 생성물을 분리했다. 연노랑 빛의 점도가 있는 액체 4.70 g (90%, yield)을 수득하였다. 이에 따라, 싸이오 에테르기 및 싸이오에스터기를 포함하는 아크릴레이트 모노머를 제조할 수 있었다. FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>): n=2935, 2856, 1711, 1663, 1612, 1005, 905, and 727. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=6.33 (m, 1H), 3.61 (m, 1H), 1.95 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.59 (m, 1H), 1.45 (m, 4H), 1.30 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=190.11, 135.36, 125.72, 42.16, 32.97, 25.88, 25.51 ppm. GCMS (API+): m/z (M<sup>+</sup>) calcd for C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>S</sub> 170.08 (100.0%), 171.08 (10.7%), 172.07 (4.5%), found 171.18.

## 2.2.3 폴리아크릴레이트 모노머의 제조

### (1) Poly(cyclohexyl thioacrylate) (PCTA)

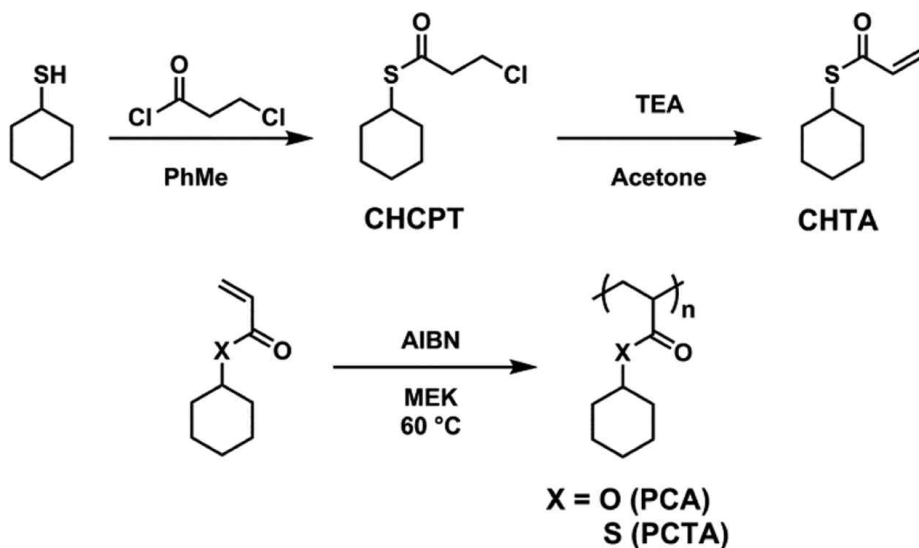
25 ml schlenk tube에 앞서 제조한 아크릴레이트 모노머 CHTA 4.155 g (0.025 mol)을 용매 메틸에틸케톤 10 ml에 첨가 한 뒤, 액체에 포함된 공기를 제거하기 위해 마그네틱 교반을 하면서 질소 순환을 약 30분가량 시켜주었다. 이후, 라디칼 개시제인 AIBN 0.0034 g (0.021 mmol)을 녹인 메틸에틸케톤 6 ml를 첨가 한 후, 질소를 약 30분가량 더 순환 시켜준 뒤, 질소 분위기 하에서 65 °C에서 24시간 반응하였다. 이어서, 상온에서 식힌 제조된 용액을 메탄올에 침전 잡아 고형화시켜 폴리아크릴레이트 중합체 2.10 g (51%, yield)를 수득하였다. FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu=2924, 2851, 1676, 1445, 1263, \text{ and } 963$ .  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=3.49$  (m, 1H), 2.48 (m, 1H), 1.90 (m, 2H), 1.70 (m, 2H), 1.59 (m, 1H), 1.54 (m, 2H) 1.40 (m, 4H), 1.27 (m, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=200.99, 49.11, 48.53, 42.39, 32.92, 26.04, 25.60$  ppm.

### (2) Poly(cyclohexyl acrylate) (PCA)

이는 레퍼런스로 쓰일 샘플이며, 위와 동일한 방법으로 실험을 진행하여 고체 Poly(cyclohexyl acrylate) 3.34 g (67%, yield)를 얻었다.<sup>[26]</sup> FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu=2931, 2856, 1726, 1448, 1251, 1160 \text{ and } 1014$ .  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=4.69$  (m, 1H), 2.22 (m, 1H), 1.82 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.54 (m, 1H), 1.35 (m, 4H), 1.23 (m, 1H).

## 2.2.4 폴리아크릴레이트 필름의 제조

등근 석영 기판과 실리콘 웨이퍼 위에 앞서 중합한 폴리아크릴레이트 중합체 PCTA와 PCA를 각각 THF 용매를 이용하여 25wt%로 점도를 맞춰 각각 스핀 코팅 한 후, 45 °C에서 하루 정도 가열하여 10 μm 내외의 폴리아크릴레이트 필름을 제조하였다.



Scheme 2.2.1.1 Synthesis of PCA and PCTA.

## 2.3 실험 결과 및 고찰

### 2.3.1 아크릴레이트 단량체와 이의 중합체의 특성 분석

#### 2.3.1.1 단량체와 이의 중합체의 NMR 분석

Fig. 2.3.1.1의 결과는 합성한 아크릴레이트 단량체와 이의 중합체의  $^1\text{H}$  NMR과  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼 및 데이터를 나타낸 것이다.  $^1\text{H}$  NMR spectrum의 적분값과  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum의 탄소 개수로 Scheme 2.2.1.1에 나타낸 화합물의 구조를 예측해 볼 수 있었다.

Fig. 2.3.1.1 (a)는 아크릴레이트 단량체의  $^1\text{H}$  NMR spectrum이고, Fig. 2.3.1.1 (b)는 아크릴레이트 단량체의  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum이다. Fig. 2.3.1.1 (c) 와 (d)는 각각 폴리아크릴레이트 중합체의  $^1\text{H}$  NMR spectrum과  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum이다.

단량체의 경우 Fig. 2.3.1.1 (a)에 나타난  $\delta = 6.36\text{--}6.34$  ppm과  $\delta = 6.33\text{--}6.31$  ppm에서 더블릿 신호는 바이닐 구조에 인접한 에틸렌 그룹의 수소 피크를 나타낸다. Fig. 2.4.1.1 (b)에는 7개의 탄소 개수가 일치함을 보였다.

고분자 중합이 된 후, 모든 NMR 상의 피크들은 단량체에 비해 넓어졌다.  $\delta = 6.33\text{--}5.63$  ppm에서 나타는 바이닐 피크는 고분자가 됨에 따라 사라졌고,  $\delta = 2.48$  ppm ( $-\text{CHCH}_2$ )과  $\delta = 1.54$  ppm( $-\text{CHCH}_2$ )에 각각 지방족 고분자 사슬이 피크가 나타났다. 따라서 고분자 중합이 성공적으로 되었음을 확인하였다.

### 2.3.1.2 단량체와 이의 중합체의 FT-IR 분석

Fig. 2.3.1.2은 앞선 방법으로 합성한 아크릴레이트 모노머와 이들의 중합체의 관능기작을 FT-IR으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

아크릴레이트 모노머의 경우 바이닐 신축은  $2935\text{ cm}^{-1}$ 에, 고리형 탄화수소 부근의 알케인 피크는  $2856\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타남을 확인할 수 있었다. 또한, 바이닐 굽힘은  $905\text{ cm}^{-1}$ 와  $727\text{ cm}^{-1}$ 에 각각 나타남을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 아크릴레이트 모노머 CHTA가 잘 생성됨을 확인할 수 있었다.

또한, 라디칼 중합 방법을 이용하여 생성된 폴리아크릴레이트 중합체의 분석 IR 피크에서 바이닐의 신축과 굽힘 피크가 사라짐과 동시에  $2924\text{ cm}^{-1}$ 에서 단일 결합 피크가 생성됨을 통해 개시반응에 의해 사슬이 성장하여 고분자가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 그 밖에도  $1676\text{ cm}^{-1}$ 와  $1263\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 황이 포함된 폴리아크릴레이트 중합체의 고유 피크인 싸이오에스터와 싸이오에테르 피크를 볼 수 있었다. 이에 따라, 폴리아크릴레이트 중합체 PCTA 역시 성공적으로 중합되었음을 확인할 수 있었다.

### 2.3.1.3 중합체의 GPC 분석

AIBN 개시제를 이용하여 라디칼 중합을 통해 얻은 PCTA와 PCA의 수평균 분자량 ( $M_n$ )과 다분산지수 (Polydispersity Index, PDI)를 표 2.3.1.3에 정리했다. PCTA의  $M_n$ 와 PDI는 각각  $26,000\text{ g/mol}$ 와 2.5이고, PCA의 경우  $33,000\text{ g/mol}$ 와 2.1을 나타냈다.

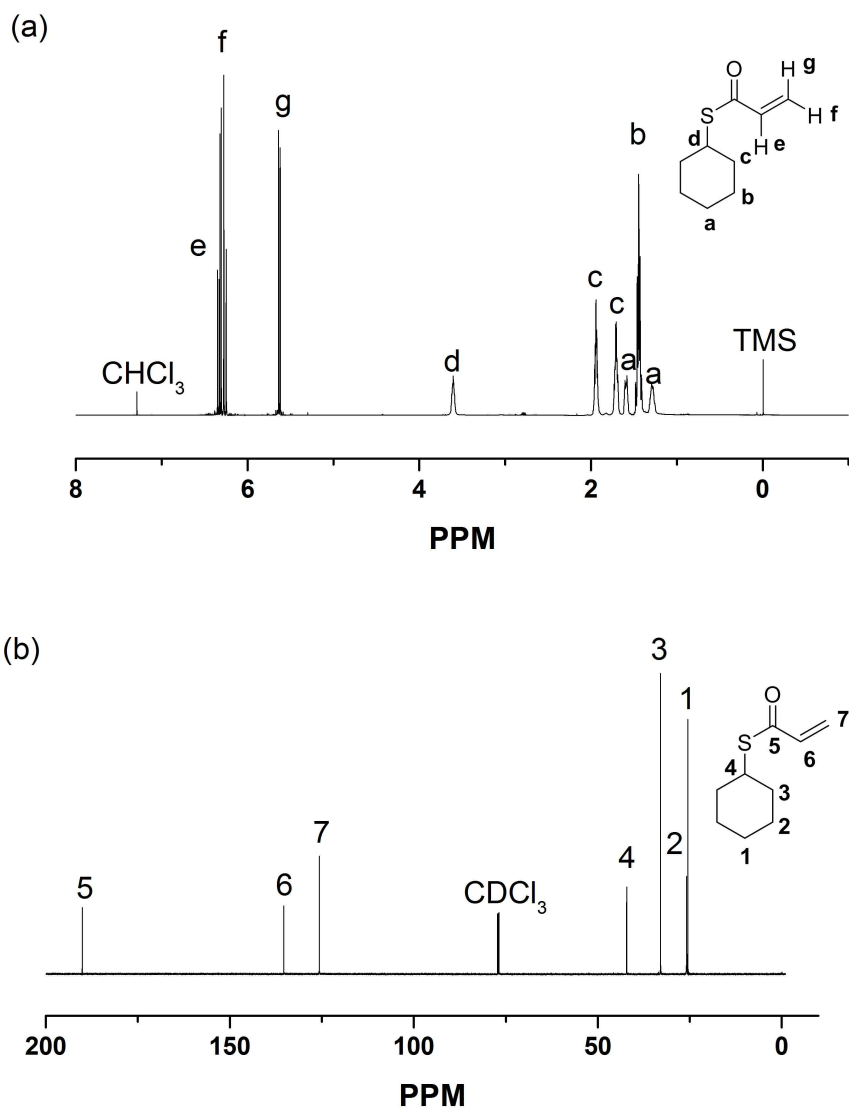


Figure 2.3.1.1 NMR spectra: (a)  $^1\text{H}$  NMR spectrum and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of CHTA.

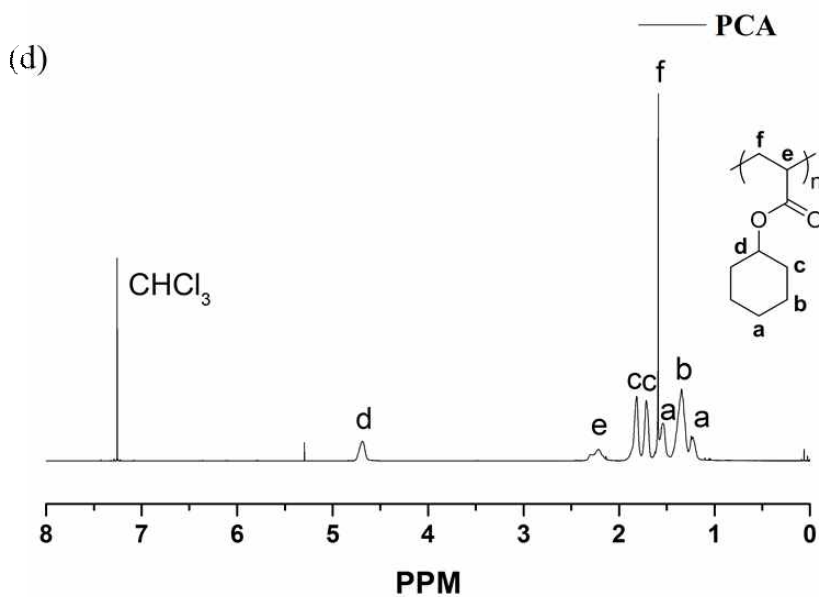
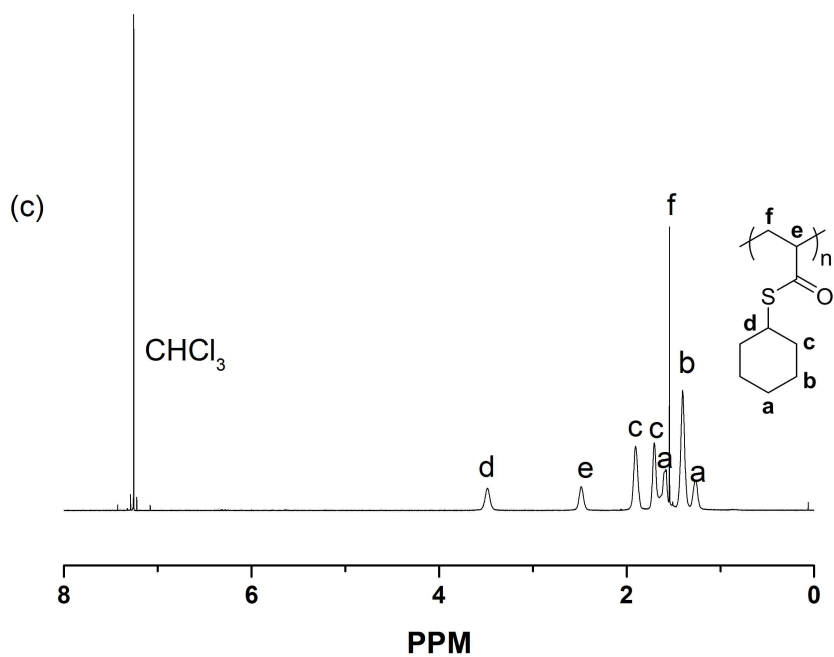


Figure 2.3.1.1 NMR spectra: <sup>1</sup>H NMR spectrum of (c) PCTA and (d) PCA.

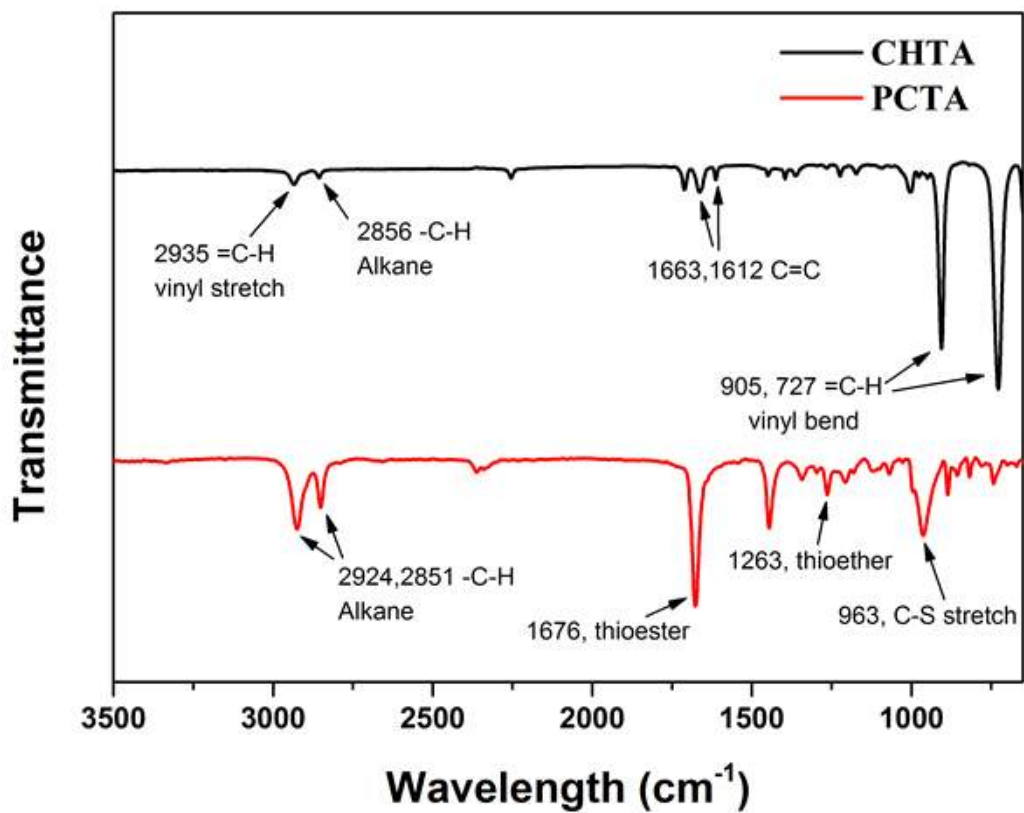


Figure 2.3.1.2.1 FT-IR spectra of the CHTA and PCTA.



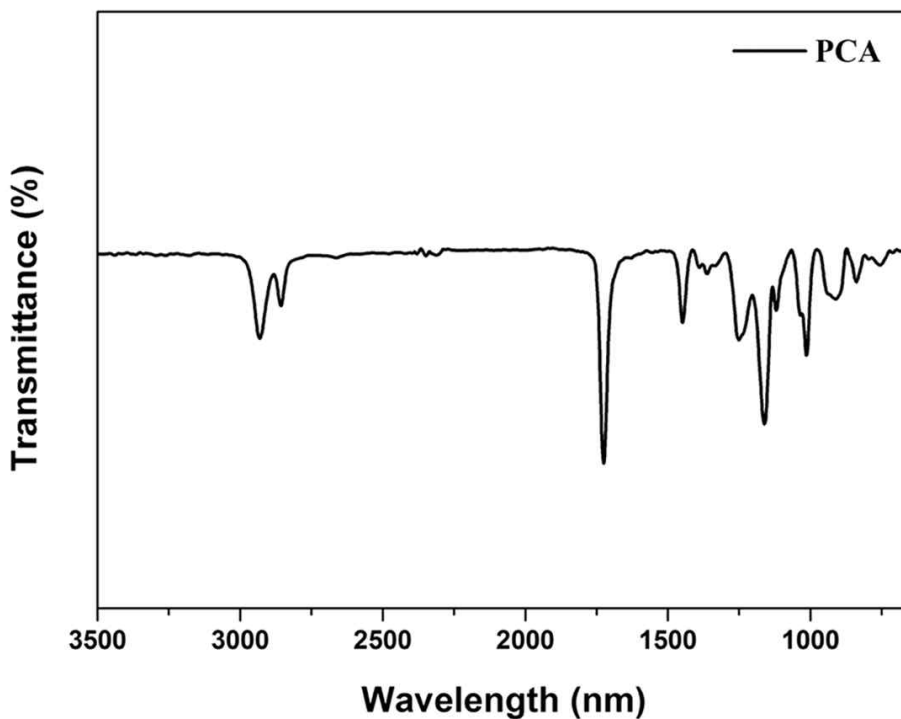


Figure 2.3.1.2.2 FT-IR spectra of the PCA.

Table 2.3.1.3 Polymerization Results of PCTA and PCA.

Polymer	$M_n^a$	$M_w^b$	$M_z$	$M_w/M_n^c$
PCTA	26,793	68,983	132,821	2.575
PCA	33,985	72,818	126,984	2.143

<sup>a</sup>Number- and <sup>b</sup>weight-average molecular weight, <sup>c</sup>Polydispersity index (PDI) determined by gel permeation chromatography (GPC) using  $CHCl_3$ .

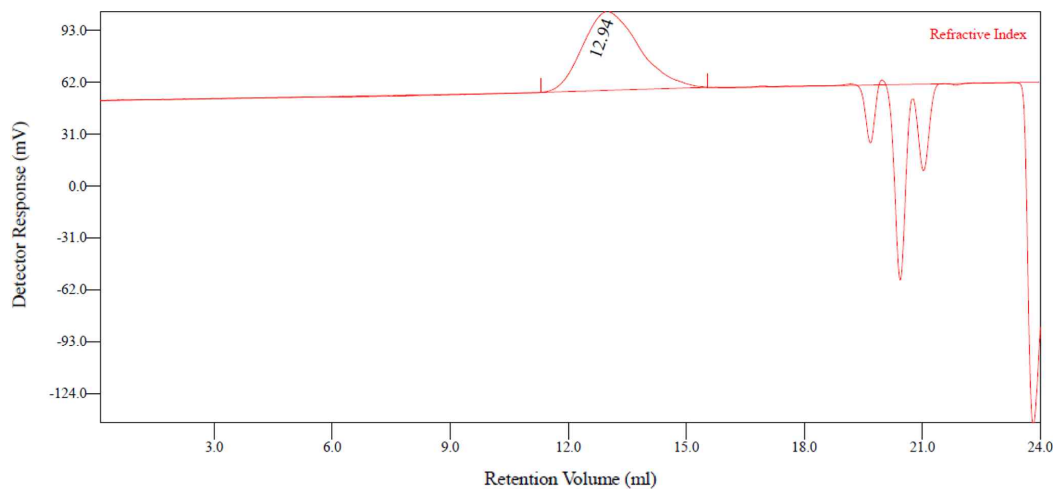


Figure 2.3.1.3 GPC chart of the PCA.

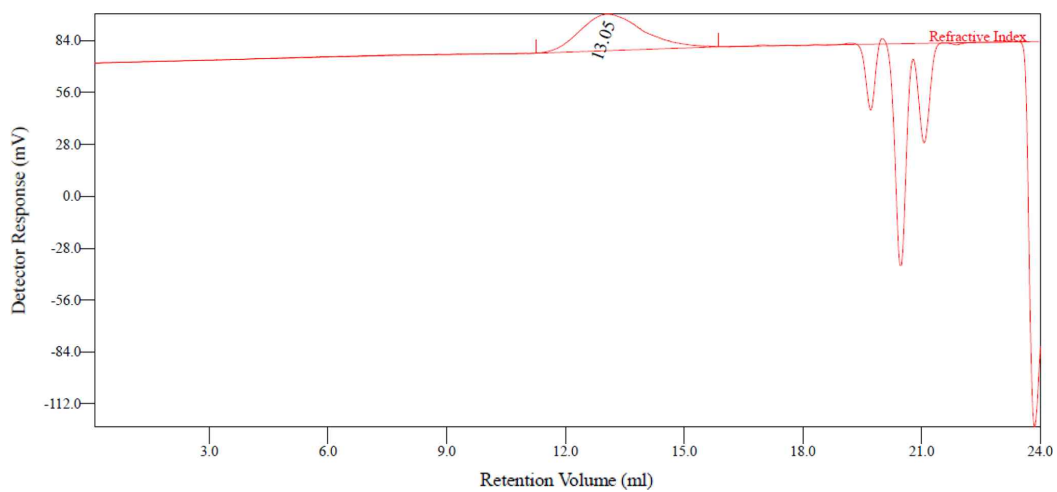


Figure 2.3.1.3 GPC chart of the PCTA.

### 2.3.2 고분자 수지의 열적 특성 분석

폴리아크릴레이트 PCTA와 PCA의 열적 특성을 TGA와 DSC를 사용하여 분석하였다. TGA를 통해 고분자의 열분해온도 ( $T_d$ )를, DSC로 고분자의 유리전이 온도 ( $T_g$ )를 알 수 있었다. 이는 표 2.3.2.1에 정리하였다.

TGA의 경우 측정 조건으로는 50 ~ 450 °C의 온도 범위와 10 °C/min 승온 속도로 질소 분위기 하에서 측정하였다. Fig. 2.3.2.1에 TGA 그래프를 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 황 원소가 포함되어있는 폴리아크릴레이트 고분자의 경우 5% 무게 감소 온도 ( $T_{5\%}$ )와 10% 무게 감소 온도 ( $T_{10\%}$ )가 각각 355 °C, 363 °C로 산소 원소가 포함되어있는 고분자의 경우보다 현저히 높음을 알 수 있었다.

Fig. 2.3.2.2에 나타낸 DSC의 경우 측정 조건은 온도 범위 20 ~ 90 °C, 승온 속도 10°C/min, 질소 분위기 하에서 측정하였다. 각각의 폴리아크릴레이트 고분자 PCTA와 PCA의 유리전이 온도는 일반적으로 사용되는 폴리아크릴레이트 Poly(methyl acrylate) (PMA)의  $T_g$  비해 높은 값을 보였다. 이는 주 사슬의 열적 이완 움직임이 급격하게 일어남을 의미하는데, 분자 구조에 포함되어 있는 cyclohexyl 그룹의 존재로 인해 고분자의 강직성이 향상되었기 때문이다.[27]

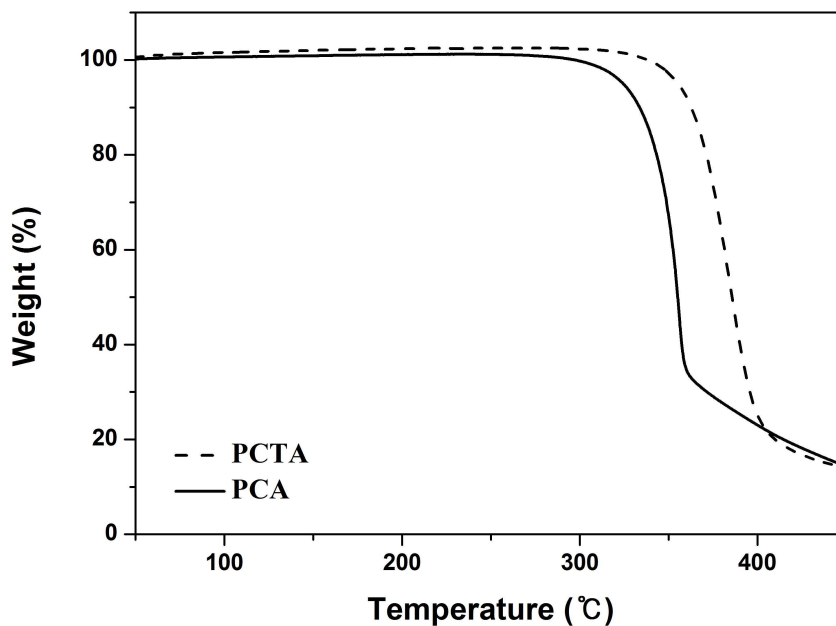


Figure 2.3.2.1 Thermal properties of PCTA and PCA: TGA curves.

Table 2.3.2.1 Thermal Properties of PCTA and PCA

Polymer	$T_{5\%}^a$	$T_{10\%}^b$	$T_g^c$
PCTA	355	363	65
PCA	324	333	30

<sup>a</sup>5% and <sup>b</sup>10% weight loss temperature, <sup>c</sup>Glass transition temperature.

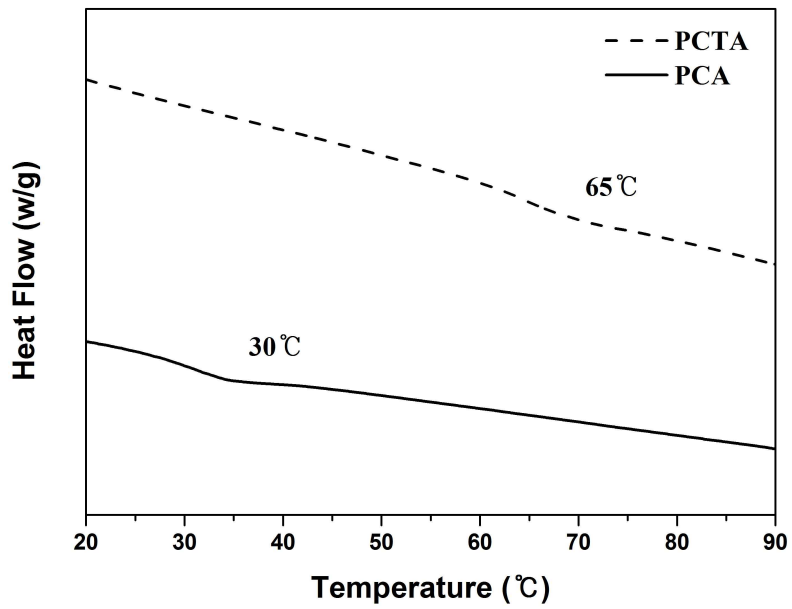


Figure 2.3.2.2 Thermal properties of PCTA and PCA: DSC curves.

## 2.3.3 고분자 수지의 광학적 특성 분석

### 2.3.3.1 고분자 필름의 투과율 측정

고분자 필름의 광투과율을 UV-vis spectroscopy를 측정하여 Figure 2.3.3.1에 나타내었다. 석영 기판과 실리콘 웨이퍼 기판에 각각 스핀 코팅하여 얻은 PCTA와 PCA 모든 고분자 필름의 두께는 15  $\mu\text{m}$  보다 얇게 제작되었다. 모든 고분자 필름은 가시광선 영역에서 높은 투과율을 보였다. 자외선 파장대가 380 nm 이하에서 나타남을 확인 할 수 있었을 뿐만 아니라 가시광선 영역 450 nm 부근에서 약 90 % 정도의 높은 투과율을 보이고 있음을 확인하였다.

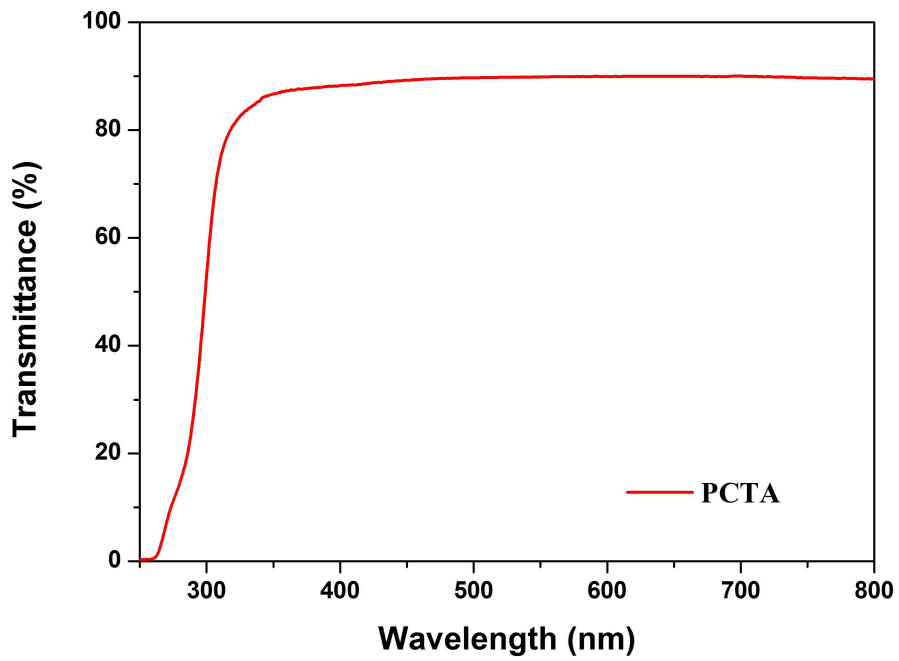


Figure 2.3.3.1 Optical properties of PCTA: UV-vis spectra.

### 2.3.3.2 고분자 필름의 굴절률 측정

굴절률은 프리즘 커플러로 637 nm, 828.7 nm, 1305.8 nm, 1549.5 nm에서 각각 측정하였다. Table 2.3.3.2에 고분자의 평면내 (in-plane, 분자축에 평행한  $n_{TE}$ ), 평면외 (out-of-plane, 분자축에 수직인  $n_{TM}$ ), 평균굴절률 ( $n_{av}$ ), 복굴절률 ( $\Delta n$ ), refractive index at the infinite wavelength ( $n_{\infty}$ ), dispersion coefficients of the refractive index ( $D$ )를 각각 정리하였다. Figure 2.3.3.2는 파장대별로 분산된 Cauchy's 방정식;  $n_{\lambda} = n_{\infty} + D\lambda^{-2}$  로 계산된 값을 가진 굴절률의 곡선을 나타낸 그래프이다.

637 nm 파장대에서 PCTA의 평면내( $n_{TE}$ ) 굴절률과 평면외( $n_{TM}$ ) 굴절률은 각각 1.5524와 1.5523을 나타냈다. PCA의 평균 굴절률 ( $n_{av}$ )이 637 nm에서 1.4913임에 반해, PCTA의 평균 굴절률은 1.5524를 기록했다. 특히, PCTA의 평균 굴절률은 633 nm에서 일반적인 폴리메틸메타크릴레이트 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)의 평균 굴절률 1.49보다 훨씬 높게 확인되었다.[28] 이렇게 높은 굴절률을 띄는 이유는 고분자 사슬 내에 황과 같이 분자 굴절률이 높은 원소를 도입했기 때문이다. 더욱이, acrylic 구조는 낮은 물 부피를 가졌기 때문에 굴절률을 향상시킬 수 있었다.

또한, PCTA은 0.0001의 낮은 복굴절률 ( $\Delta n$ )을 가졌는데, 이는 유연한 acrylic 싸이오 에테르 그룹이 고분자 내에 포함되어 있기 때문이다.



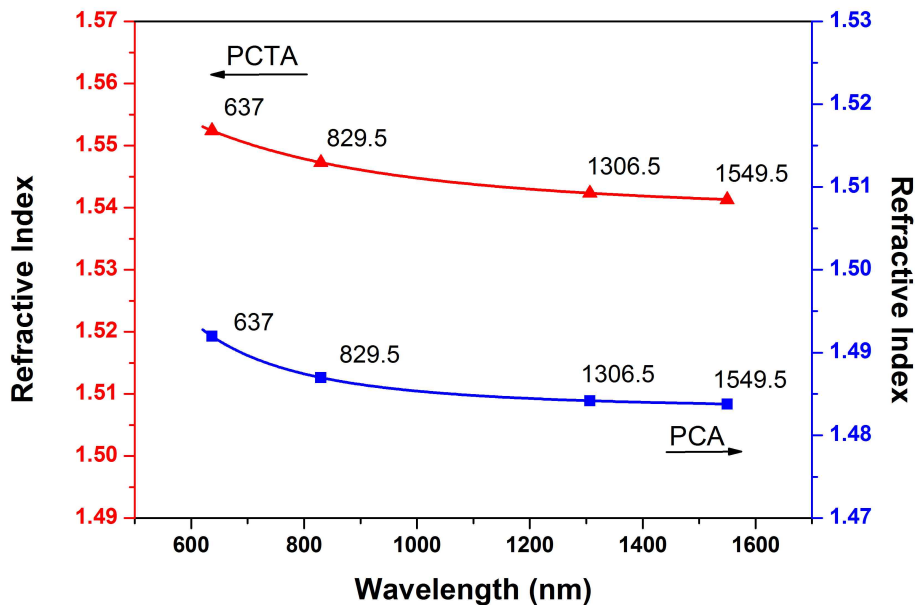


Figure 2.3.3.2 Optical properties of PCTA: wavelength dispersion of refractive indices.

Table 2.3.3.2 Optical Properties of the Films

Polymer	Appearance	$\lambda_{cut-off}^a$ (nm)	$d^b$ ( $\mu\text{m}$ )	Transmittance <sup>c</sup> (%)	Refractive Indices and Birefringence at 637 nm <sup>d</sup>				$n_\infty^e$	$D^f (\times 10^4)$
					$n_{TE}$	$n_{TM}$	$n_{av}$	$\Delta n$		
PCTA	Colorless	252	9.86	89.25	1.5524	1.5523	1.5524	0.0001	1.5392	5.4278
PCA	Colorless	214	11.84	94.42	1.4919	1.4901	1.4913	0.0019	1.4818	3.9892

<sup>a</sup>Cut-off wavelength. <sup>b</sup>Film thickness for refractive index measurement. <sup>c</sup>Transmittance at 550 nm. <sup>d</sup>Measured at 637 nm, see Measurements. <sup>e</sup>Refractive index at the infinite wavelength. <sup>f</sup>Dispersion coefficient of refractive index obtained from the fitting by the simplified Cauchy formula ( $n\lambda = n_\infty + D\lambda^{-2}$ ).

## 2.4 결론

이 연구는 황을 포함하는 Poly(cyclohexylthioacrylate) (PCTA)를 새롭게 합성하고 열적, 광학적 특성을 분석하였다. 투명한 PCTA 필름은 637 nm 파장에서 1.5524의 굴절률을 띄어 산소원소를 포함하고 있는 PCA 필름 보다 높은 굴절률을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 고분자 사슬 내에 높은 분자 굴절률을 가지는 황 원자와 유연한 acrylic 싸이오 에테르 그룹의 도입으로 0.0001의 상당히 낮은 복굴절률을 가지고 있었다. 결과적으로 PCTA는 광학 응용 제품에 사용 가능한 자격을 갖추고 있음을 알 수 있다.

## Ⅲ. 유리섬유복합체에 적용 가능한 에폭시 수지 경화물의 제조 및 분석

### 3.1 연구 배경 및 목표

최근 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유 등을 사용하며 이에 여러 종류의 수지를 함침하여 복합재료를 만드는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 복합재료를 섬유강화플라스틱(Fiber reinforced plastic)이라 하고, 그 중에서도 유리섬유를 이용하여 만든 복합재료를 유리직물섬유복합체(Woven glass fiber reinforced composite)라 한다.[29]

이는 기존의 플라스틱에 비해 내구성, 내충격성, 내마모성 등 여러 방면에서 우수한 물성을 띄어 열과 외부 충격에 강하고, 무엇보다도 경량화가 가능하다는 장점을 지녀 전자제품이나 가전제품, 자동차용 위도우 등 산업 전반에 널리 사용될 수 있다.

이는 일반적으로 유리직물섬유(Woven glass fabric)에 이와 굴절률이 일치하는 매트릭스 수지를 함침하며 제작하는데, 특히 PMMA<sup>[30]</sup>나 Epoxy<sup>[31]</sup> 등 성형성이 우수한 수지를 많이 사용하여 투명성이 높은 복합체를 연구해 왔다.

유리직물섬유복합체의 투과율은 유리섬유와 수지의 굴절률의 차이에 영향을 많이 받기 때문에 매트릭스로 사용할 수지의 굴절률을 조절하여 유리섬유의 굴절률과 일치시키는 것이 중요하다.

따라서 본 실험에서는 높은 투과율을 지닌 유리섬유 복합체에 적용 가능한 매트릭스 수지를 만들고자 파이프라인이 포함된 방향족 고리를 피하고 지방족 탄화수소로 이루어진 비스페놀 A형 에폭시 수지를 이용하였다. 또한 에폭시 수지를 경화시키기 위해 황 원자를 포함하는 아민계 경화제를 합성하여 에폭시 수지의 낮은 굴절률을 향상시키면서도 유연한 설폰닐 그룹을 포함시켜 복굴절을 낮추어 광학용 재료에 적합한 필름을 제작하고자 하였다.

## 3.2 실험 방법

### 3.2.1 기기 및 시약

#### 시약.

반응에 사용한 대부분의 시약들은 TCI Japan으로부터 구입하여 사용하였고, 이는 별도의 정제 과정을 거치지 않았다. THF와 TEA(triethylamine)은 용매정제장치를 이용해 고 순도의 정제된 용매를 사용하였다. 에폭시의 경우 지방족 고리로만 이루어진 Hydrogenzted Bisphenol-A형 에폭시를 사용하였으며, 이는 국도화학(ST-3000)으로부터 제공받았다. 에폭시의 당량은 220~240 E.E.W.(Epoxy Equivalent Weight)이며 상온에서 액체 상태이다.

#### $^1\text{H-NMR}$ , $^{13}\text{C-NMR}$ 분광분석.

$^1\text{H}$  (600 MHz) and  $^{13}\text{C}$  (150 MHz) NMR Spectrometer는 Agilent 600 MHz Premium COMPACT NMR을 사용하였다. NMR에 사용한 용매는 Cambridge Isotope Laboratories사의 표준물질인 tetramethylsilane (TMS)가 포함된 Dimethyl sulfoxide- $d_6$ (DMSO)와 Deuterium Oxide( $\text{D}_2\text{O}$ )를 이용했다. Chemical shift는 TMS를 기준으로  $\delta$ 값으로 표기했으며, 데이터는 chemical shift multiplicity (s=singlet, d=doublet, t=triplet, m=multiplet), coupling constant (Hz), 적분 값 순으로 기록하였다.

#### FT-IR 분광분석.

Fourier transform-infrared (FT-IR) spectrometer는 Lcolet IS10 USA를 사용하여 경화 후의 피크의 움직임 또는 변화를 통해 열 경화 전과 후의 화학구조를 분석하였다. 모든 측정은 공기 중에서 base line을 잡고 진행하였다.

#### 열적 특성 분석.

열 분해온도는 Q20 TA Instruments USA사의 Thermogravimetric analysis (TGA)로, 유리전이온도 ( $T_g$ )는 Q50 TA Instruments USA사의 differential

scanning calorimetry (DSC)로 측정했다. 승온 속도  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 질소 분위기 하에서 진행하였다.

#### 광 투과도 측정.

완성된 필름의 투명도는 JASCO V-670 spectrometer을 이용하여 가시광선 영역(300~800 nm)에서 구했다.

#### 굴절률 및 아베수 측정.

열 경화를 통해 얻은 수지의 굴절률 및 아베수를 측정하기 위해 Atago Co., LTD.사의 Multi-wave length Abbe Refractometer DR-M2가 사용되었으며, 측정은 각각 486 nm( $n_F$ ), 589 nm( $n_D$ ), 656 nm( $n_C$ )의 파장에서 진행하였다. 정확한 굴절률 및 아베수를 얻기 위해 5번을 측정한 후 평균값을 취했다.

### 3.2.2 설편 그룹을 포함한 에폭시 수지 경화제 합성 방법

#### (1) Tert-butyl(2-mercaptoethyl)carbamate (TBMC)

50 mL 둥근 플라스크에 증류수 17 ml에 2-aminoethanethiol 5 g (0.065 mol)과 di-tert-butyl dicarbonate 21.27 g (0.097 mol)을 넣고 아르곤 분위기에서 6 시간 동안 마그네틱 교반을 잘 시켜준다. 반응이 끝난 후, 에틸아세테이트 용액에 녹이고 브라인으로 3번 씻었다. 이 후, 마그네슘 설페이트로 건조를 하고, 감압 증발에 의하여 용매를 제거하고 컬럼크로마토그래피(1:3 EA:hexane)를 이용해 최종 생성물을 분리했다. 이는 Scheme. 3.2.2.1에 나타냈었다.<sup>[32]</sup> GCMS (API+): m/z (M+) calcd for C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S 177.08 (100.0%), found 178.00.

#### (2) Sulfonyl Dicarbamate

아르곤이 치환 된 50 mL 둥근 플라스크에 앞서 합성한 TBMC (1) 13.69 g (0.077 mol)과 트리에틸아민 26.93 ml (0.193 mol)을 넣어준다. 이 후, 아이스베스를 설치하여 0 °C에서 Divinyl sulfone(DVS) 4.15 g (0.035 mol)을 천천히 투입한다. 상온에서 24시간 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 것을 Thin-layer Chromatography로 확인한 뒤, 에틸아세테이트 용액을 이용하여 추출한다. 다음으로 마그네슘 설페이트로 건조를 하고, 감압 증발에 의하여 용매를 제거한 뒤 Column Chromatography (1:1 EA: Hexane)과 재결정 (EA, Hexane)을 통해 순도 높은 하얀색 파우더 4.149 g (49%, yield)를 수득하였다. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ=6.93-6.91 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H), 3.41 (m, 4H), 3.09 (m, 4H) 2.85 (m, 4H) 2.62-2.60 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H), 1.38 (m, 18H). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ=155.96, 78.18, 52.86, 40.54, 31.44, 28.67, 23.24 ppm. GCMS (API+): m/z (M+) calcd for C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> 472.17 (100.0%), found 473.27.

### (3) Sulfonyl Diamine (Deprotection of tert-Butyloxycarbonyl group)

효과적으로 tert-butyloxycarbonyl (BOC) 그룹을 제거하기 위해서 25 mL 둥근 플라스크에 앞서 합성한 Sulfonyl Dicarbamate 4 g을 THF에 녹이고, 강산인 HCl 4 M을 넣어 상온에서 1 시간가량 반응을 진행하였다. BOC이 제거가 되면 THF 용매에 침전되어 하얀색 파우더가 생성되며 이를 충분히 세척 및 필터 하여 0.73 g (31%, yield) 얻었다. m.p. 190.7 °C, <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ=8.17 (s, 4H), 3.51 (m, 4H), 3.01-2.99 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H), 2.93 (m, 4H), 2.86-2.84 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ=52.71, 38.62, 28.39, 23.06 ppm. GCMS (API+): m/z (M<sup>+</sup>) calcd for C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 272.06 (100.0%), found 273.27.

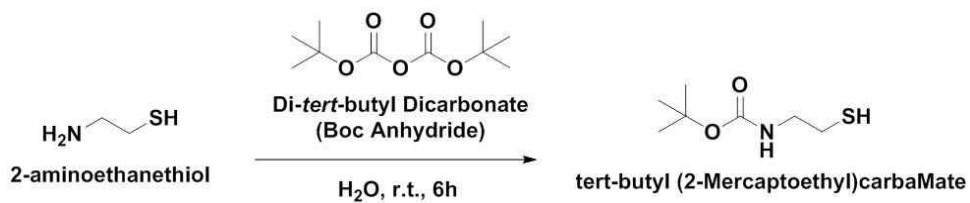
### (4) Disulfonyl Dicarbamate

50 mL 둥근 플라스크에 앞서 합성한 TBMC (1) 5.65 g (0.032 mol)과 트리에틸아민 8.92 ml (0.064 mol)을 넣고 아르곤 치환을 시켜준다. 아이스베스로 온도를 0 °C로 맞춰준 후에 Bis(vinylsulfonyl)methane 2.5 g (0.013 mol)을 천천히 넣어준다. 아이스베스를 제거하여 상온에서 48시간 반응을 진행하였다. Thin-layer Chromatography로 반응이 끝났음을 확인한 뒤, 에틸아세테이트 용액으로 3번 씻어준다. 마그네슘 설페이트를 이용하여 건조시켜 용매를 제거한 다음 Column Chromatography (1:1 EA: Hexane)과 재결정 (EA, Hexane)을 통해 순도 높은 하얀색 파우더 5 g (71%, yield)를 수득하였다. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ=6.89 (s, 2H), 5.49 (s, 2H), 3.61-3.58 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 3.08 (m, 4H), 2.90-2.87 (t, *J* = 8.1 Hz, 4H), 2.59-2.57 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H), 1.35 (s, 18H). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ=155.96, 78.20, 68.32, 54.44, 40.89, 31.49, 28.66, 22.83 ppm. GCMS (API+): m/z (M<sup>+</sup>) calcd for C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> 550.15 (100.0%), found 551.17.

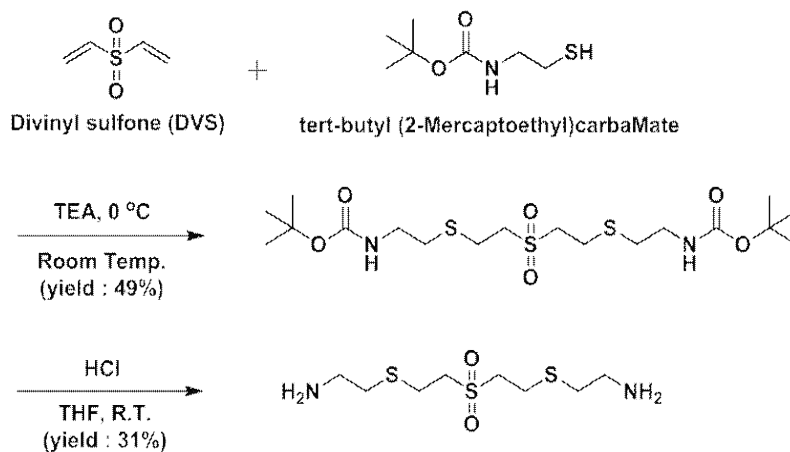
### (5) Disulfonyl Diamine (Deprotection of tert-Butyloxycarbonyl group)

25 mL 둥근 플라스크에 앞서 합성한 Disulfonyl Dicarbamate 5 g을 THF에 녹이고, BOC 그룹을 제거하기 위해 강산인 HCl 4 M을 넣어 상온에서 1시간가량 반응을 보냈다. BOC이 제거가 되면 THF 용매에 침전되어 하얀색 파우더가 생성되며 이를 충분히 세척 및 필터 하여 3.09 g (97%, yield) 얻었다. m.p. 189.1 °C, <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ=7.88 (s, 4H), 5.62 (s, 4H), 3.69 (m, 4H), 3.01 (m, 8H), 2.82-2.80 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ =68.43, 54.38, 38.60, 28.56, 22.69 ppm. GCMS (API+): m/z (M<sup>+</sup>) calcd for C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> 350.05 (100.0%), found 351.26.

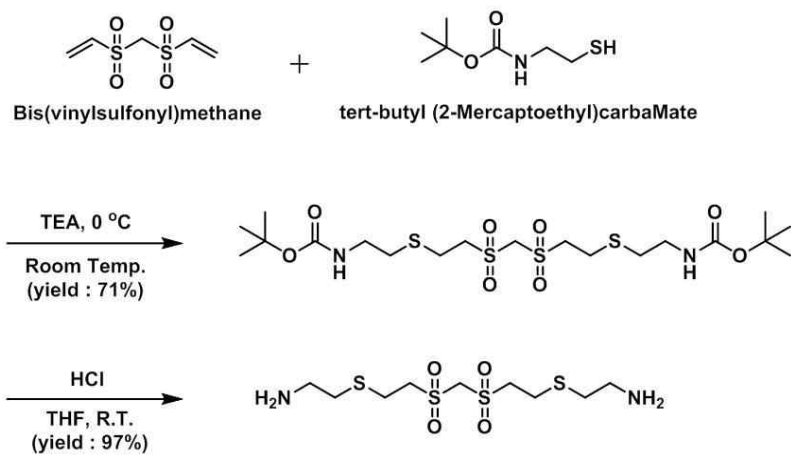




Scheme 3.2.2.1 Synthesis of TBMC.



Scheme 3.2.2.2 Synthesis of Sulfonyl Diamine.



Scheme 3.2.2.3 Synthesis of Disulfonyl Diamine.

### 3.2.3 에폭시 수지의 경화

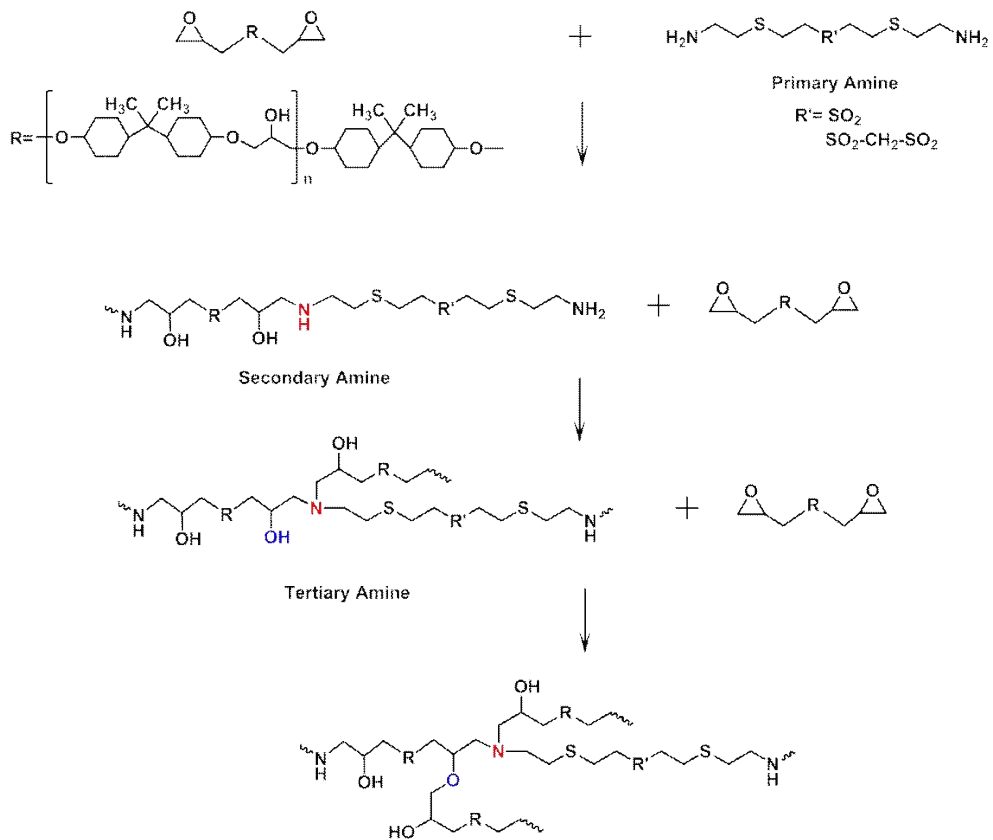
지방족 고리로 이루어진 Bisphenol A형 에폭시 수지에 앞서 합성한 설포닐 그룹이 포함된 아민계 경화제를 함께 사용하여 경화하였다.

경화제의 양은 에폭시 당량(Epoxy Equivalent Weight, 에폭시기를 포함하는 수지의 g수)에 대해 활성수소 1당량에 맞는 아민 경화제의 g수의 여러 비율로 배합하였다. 각각 2:1, 2:0.75, 2:0.5, 2:0.25의 비율로 잘 교반시켜준다.

Scheme 3.2.3 에 에폭시와 아민계 경화제의 경화반응 과정을 나타내었다. 에폭시의 에폭시기와 경화제의 1차 아민이 반응하여 2차 아민을 형성하였고, 이는 다시 또 다른 에폭시기와 반응하여 3차 아민을 형성하게 된다. 이 과정에서 생성되는 하이드록시기는 아민그룹 만큼 활성적이지 않지만 에폭시기와 반응할 수 있으며 또 다른 하이드록시기를 형성하며 경화가 이루어진다.

시차주사열량계를 사용하여 등온 및 승온 모드로 경화속도와 같은 경화 조건을 찾는다.[33] 이때 시료는 약 10~15 mg을 알루미늄 펜에 채워 질소분위기에서 수행하였다. 승온 속도는 10 °C/min으로 변화하며 열 분해온도 전까지 올리면서 측정하였다. 또한, 등온 방법으로는 경화온도를 160~200 °C 사이에서 10 °C씩 변화를 주며 1시간씩 경화시키며 분석프로그램으로 경화반응이 진행되는 동안 발생하는 발열량을 알아내어 최적의 경화조건을 알아내었다.

몰드를 이용하여 앞서 찾은 적절한 조건으로 경화를 시킨다. 경화 시 일정한 두께의 필름을 만들기 위해 vacuum pump를 사용하여 가압을 하였다. 이때 샘플 속에 존재하고 있던 기포가 진공의 압력으로 빠져나오면서 고르게 제작된 필름을 얻을 수 있었다.



Scheme 3.2.3 Epoxy and Diamine reaction mechanism.

## 3.3 실험 결과 및 고찰

### 3.3.1 경화제 특성 분석

#### 3.3.1.1 경화제로 사용될 다이아민의 NMR 분석

Fig. 3.3.1.1의 결과는 합성한 경화제의  $^1\text{H}$  NMR과  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼 및 테이터를 나타낸 것이다.  $^1\text{H}$  NMR spectrum의 적분 값과  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum의 탄소 개수로 Scheme 3.2.2 에 나타낸 화합물의 구조를 예측해 볼 수 있었다.

Fig. 3.3.1.1 (a)는 Tert-butyl(2-mercaptoethyl)carbamate (TBMC)를 이용하여 Divinyl sulfone (DVS)과 반응한 결과물의  $^1\text{H}$  NMR spectrum이고, Fig. 3.3.1.1 (b)는  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum이다. Fig. 3.3.1.1 (c) 와 (d)는 이의 생성물에서 강산을 이용하여 tert-butyloxycarbonyl (t-BOC)을 제거한 최종 다이아민의  $^1\text{H}$  NMR spectrum과  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum이다.

BOC이 제거됨으로써 Fig. 3.3.1.1 (a)  $\delta = 1.38$  ppm에서 강하게 나타나는 단일 신호는 사라졌고, t-BOC에 위치한 NH의  $\delta = 6.93\text{--}6.91$  ppm은  $\text{NH}_2$ 가 되면서  $\delta = 8.17$  ppm로 shift 됨을 확인했다. Fig. 3.3.1.1 (c)의  $\delta = 3.01\text{--}2.99$  ppm과  $\delta = 2.86\text{--}2.84$  ppm의 트리플렛 신호는 황 원자에 인접한 에틸렌 그룹의 수소 피크를 나타낸다. Fig. 3.3.1.1 (d)에는 4개의 탄소 개수가 일치함을 보였다. 따라서 Sulfonyl Diamine의 합성이 성공적으로 되었음을 알 수 있다.

Fig. 3.3.1.1 (g)와 (h)는 Disulfonyl Diamine의  $^1\text{H}$  NMR과  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼이다. 위와 같은 원리로 Fig. 3.3.1.1 (e)에서 나타난 BOC의 강한 단일 신호  $\delta = 1.35$ 는 다이아민이 되면서 사라졌고, Fig. 3.3.1.1 (h)에 나타낸 탄소의 개수가 5개 나타남을 확인함으로써 설포닐 그룹 두 개가 포함된 다이아민을 성공적으로 얻을 수 있었다.

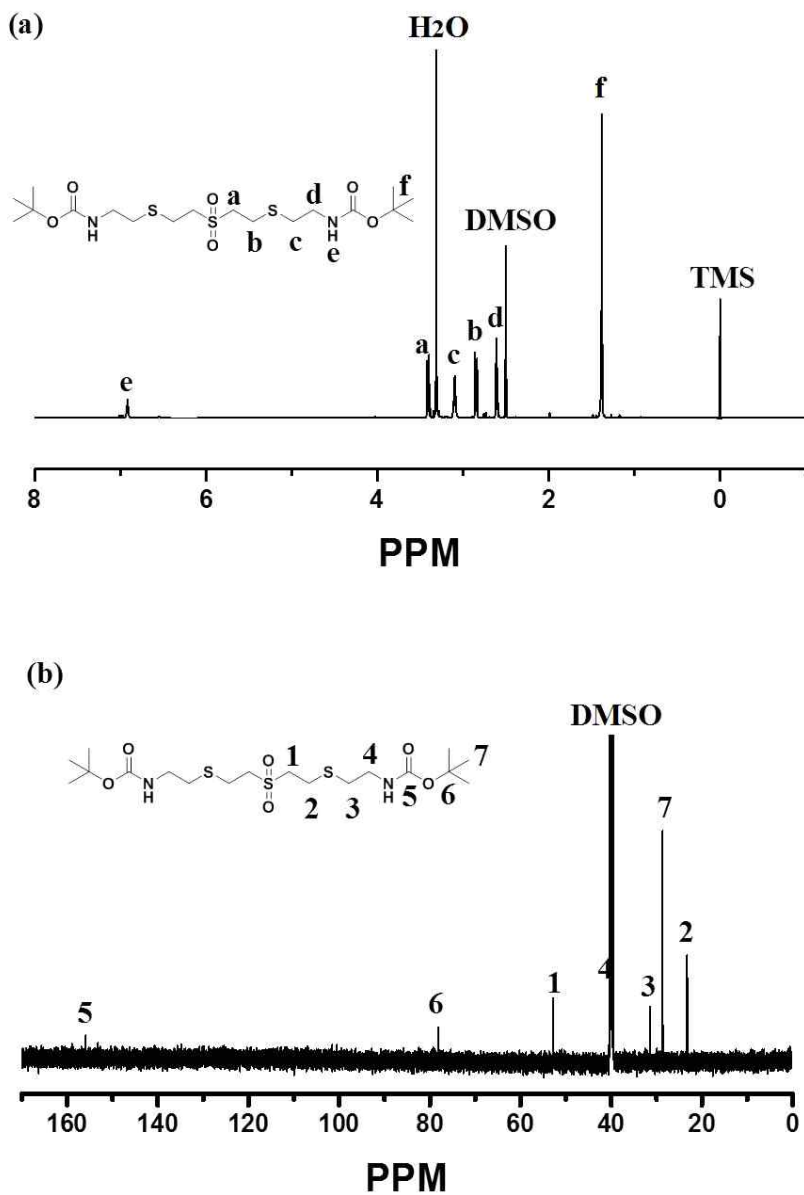


Figure 3.3.1.1 NMR spectra: (a)  $^1\text{H}$  NMR spectrum and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Sulfonyl Dicarbamate.

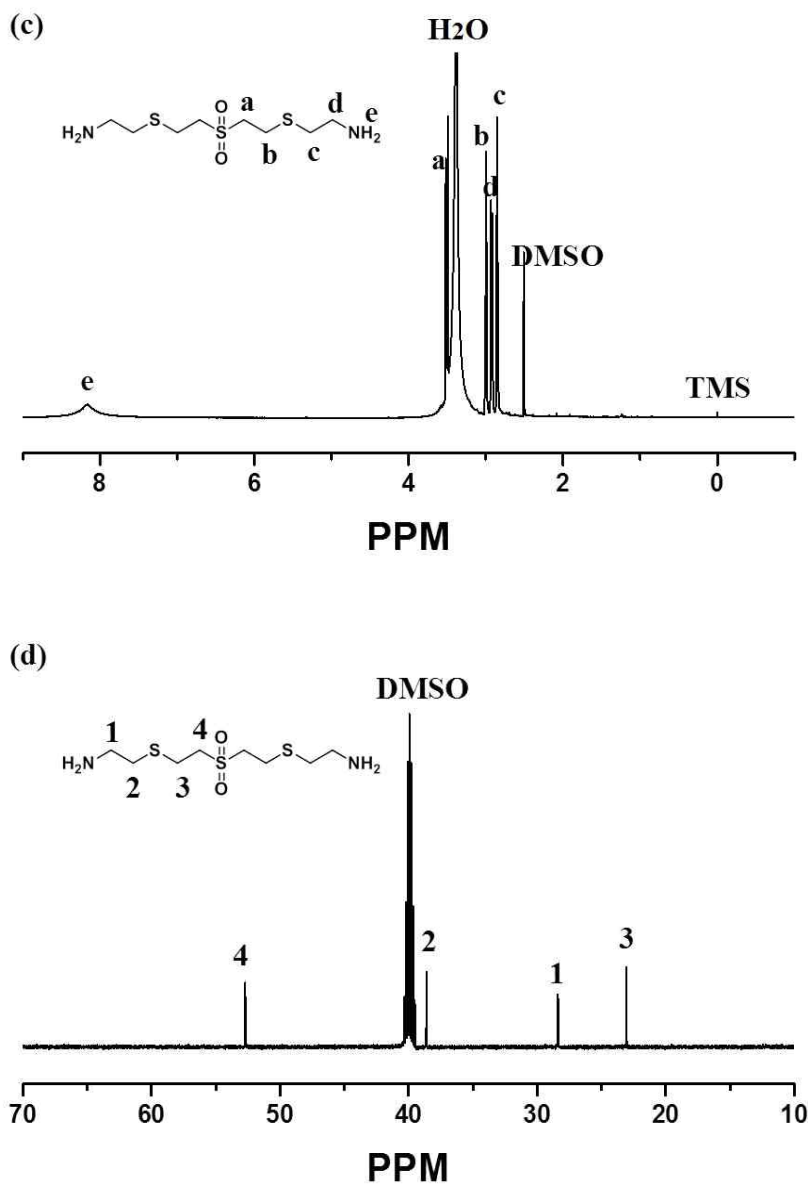


Figure 3.3.1.1 NMR spectra: (c)  $^1\text{H}$  NMR spectrum and (d)  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Sulfonyl Diamine.

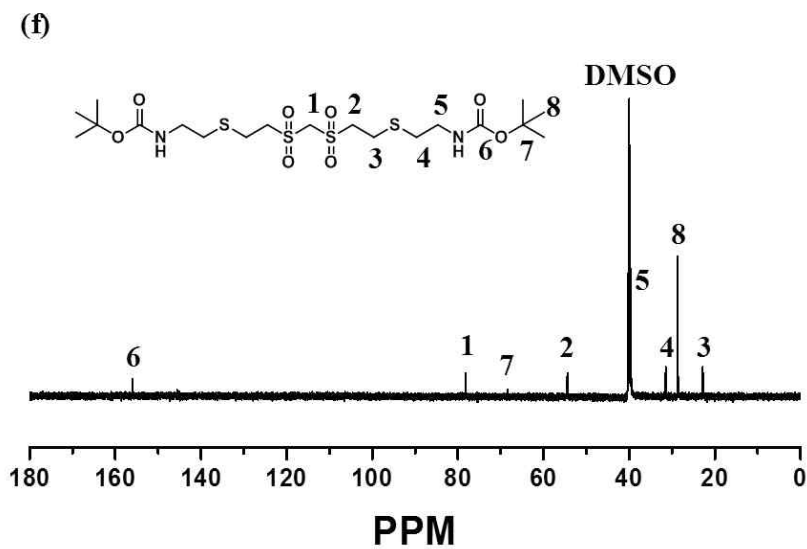
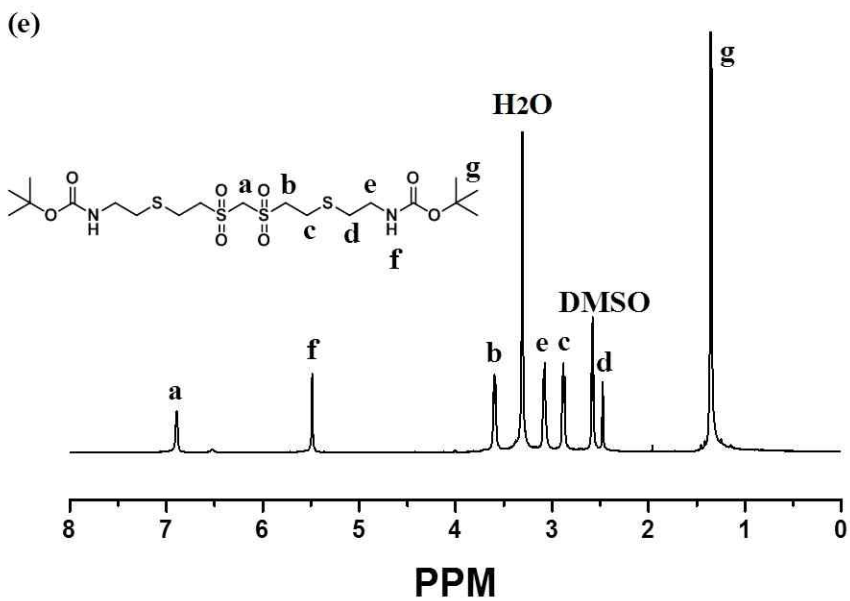


Figure 3.3.1.1 NMR spectra: (e) <sup>1</sup>H NMR spectrum and (f) <sup>13</sup>C NMR spectrum of Disulfonyl Dicarbamate.



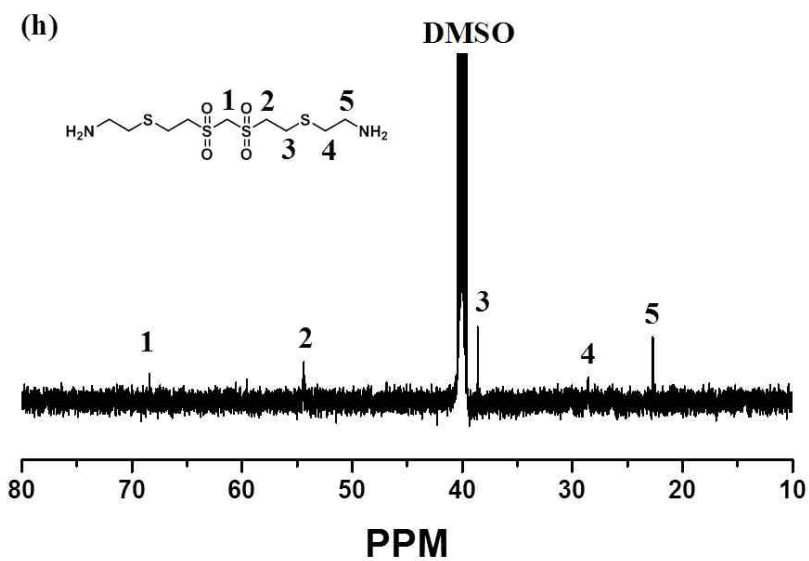
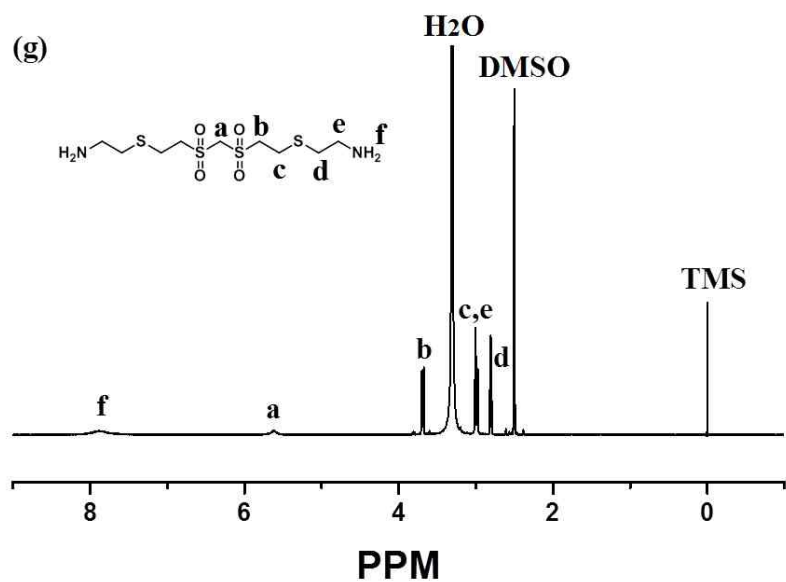


Figure 3.3.1.1 NMR spectra: (g) <sup>1</sup>H NMR spectrum and (h) <sup>13</sup>C NMR spectrum of Disulfonyl Diamine.

### 3.3.2 경화물의 특성 분석

#### 3.3.2.1 에폭시 수지와 경화제의 경화 조건

앞서 합성한 경화제를 이용하여 에폭시 레진과 함께 열 경화를 시도하였다. 경화조건을 잡기위해 합성한 다이아민들의 열분해온도를 TGA를 통해 확인하였다. 이에 관련된 데이터는 Figure 3.3.2.1.1에 나타내었다.

설폰닐 그룹의 한 개 또는 두 개가 포함된 다이아민의 열분해 온도는 각각 210 °C와 185 °C 부근이었다. 따라서 DSC를 통해 분해되기 전까지 10 °C/min의 승온 속도로 온도를 올려 에폭시 레진의 경화 과정 및 최적화 조건을 알아냈다.(Figure 3.3.2.1.2) Sulfonyl Diamine과 Disulfonyl Diamine의 각각의 경화제를 사용했을 때 발열피크 온도는 194 °C와 181 °C였다.

Figure 3.3.2.1.3과 Figure 3.3.2.1.4의 DSC 곡선 아래의 면적의 엔탈피( $\Delta H$ )를 구해 발열량을 확인하였다. 발열최대 온도 근처부근에서 여러 온도에서 시간에 따라 경화하여 경화도의 변화를 나타냈다. 그 결과 Sulfonyl Diamine의 경우 195 °C에서 233.85 J/g을 Disulfonyl Diamine을 사용했을 땐 165 °C에서 217.95 J/g의 최대 발열량을 나타냈다. 경화시간이 30분이 경과되면서 점점 경화 반응이 지체되며 시간이 지남에 따라 더 이상 증가하지 않았다.

따라서 경화 조건으로 Sulfonyl Diamine 경화제를 이용하여 경화를 진행한 경우 195 °C에서 1시간가량 열 경화를 진행하였으며, Disulfonyl Diamine을 이용한 경우에는 165 °C에서 1시간가량 열 경화를 진행하였다.

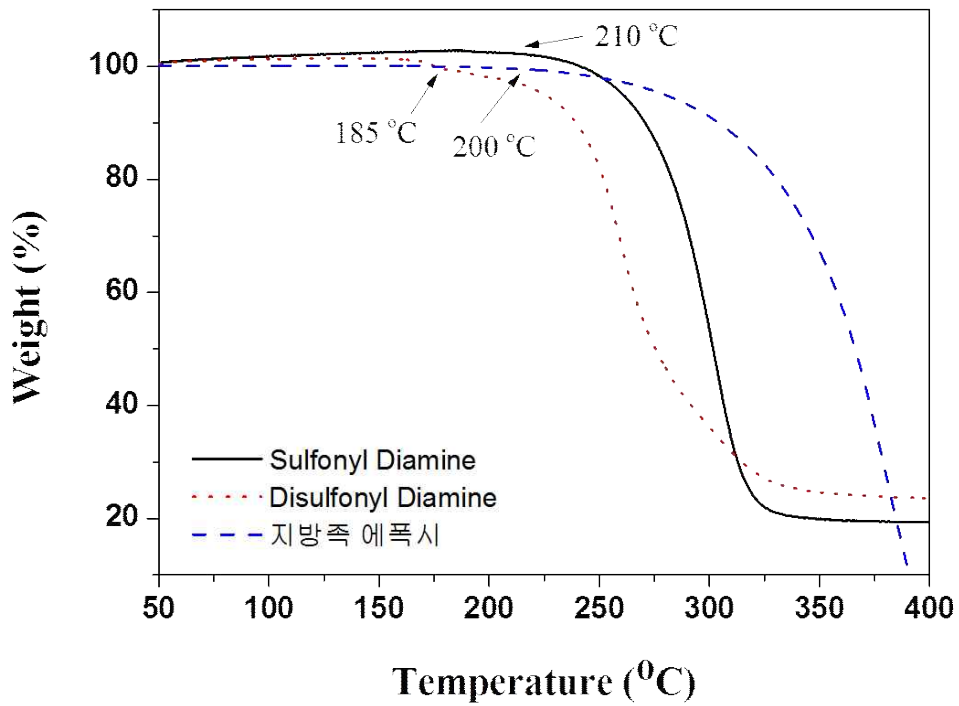


Figure 3.3.2.1.1 TGA thermogram of and Epoxy Resin and Diamine.

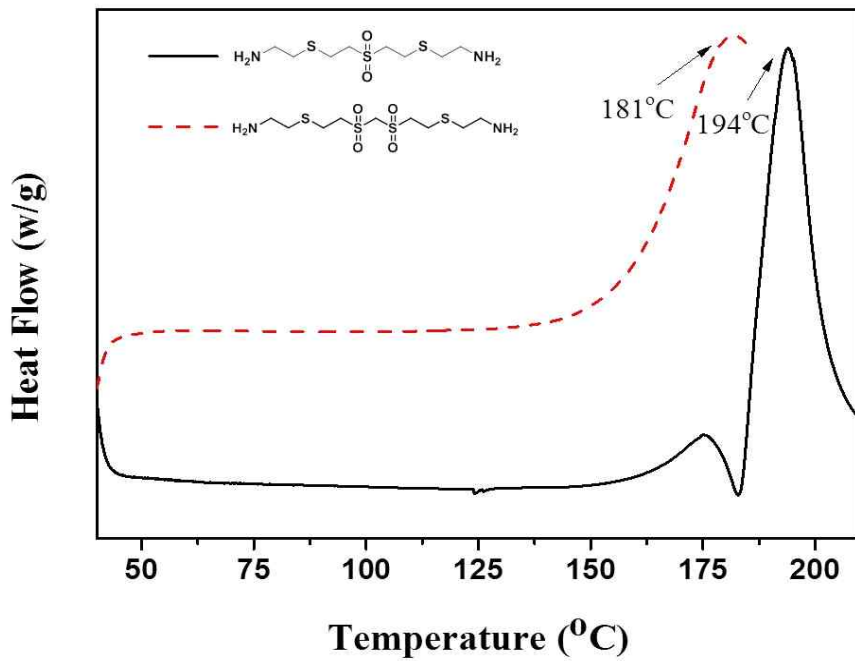


Figure 3.3.2.1.2 DSC curves of Epoxy Resin with Diamine during curing.

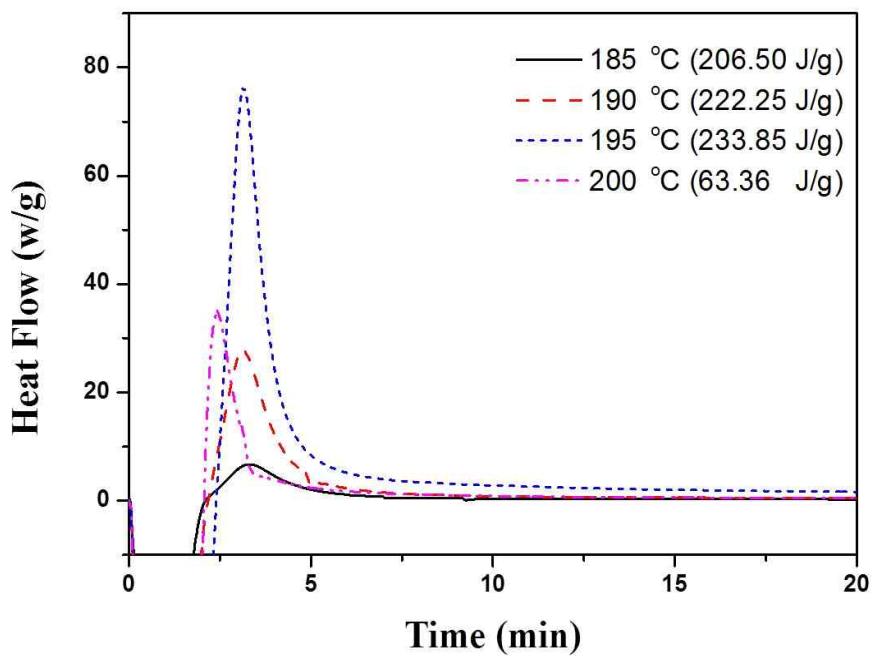


Figure 3.3.2.1.3 Degree of curing Epoxy resin with Sufonyl Diamine during isothermal scanning at the various temperatures.

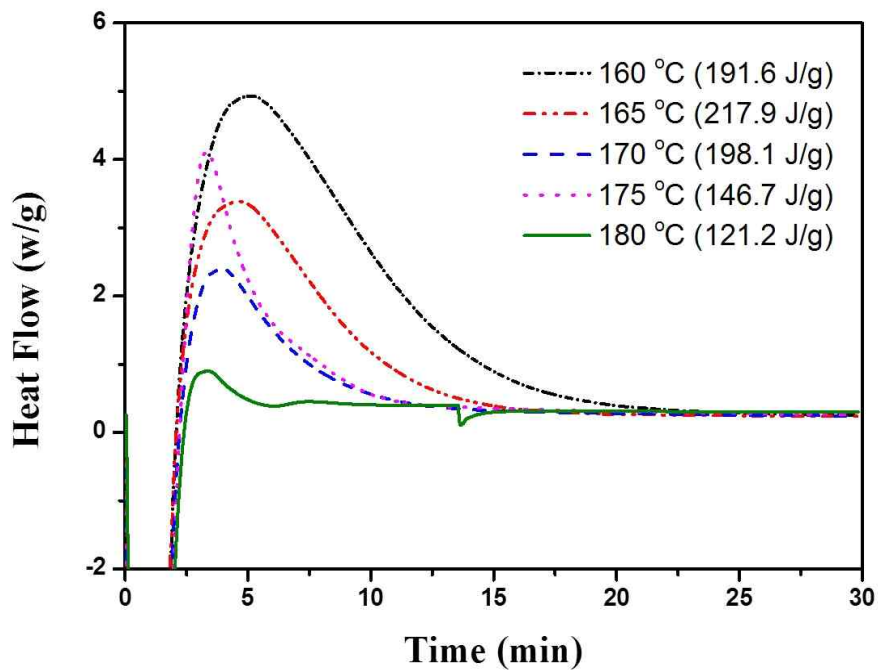


Figure 3.3.2.1.4 Degree of curing Epoxy resin with Disulfonyl Diamine during isothermal scanning at the various temperatures.

### 3.3.2.2 경화된 샘플의 분광 분석

FT-IR을 이용하여 열에 의해 경화된 지방족 비스페놀 A형 에폭시 수지의 경화 여부를 확인하였다. 경화하기 전과 경화 후의 화학구조를 비교하여 분석을 진행하였는데, 이는 경화제 내에 존재하고 있는 설포닐 그룹의 피크와 에폭시 그룹의 대칭적(C-O-C Symmetric ring deformation,  $880\sim 750\text{ cm}^{-1}$ ) 비대칭적(C-O-C Asymmetric ring deformation,  $950\sim 815\text{ cm}^{-1}$ ) 고리 변형에 따라 나타나는 피크의 유무를 통해 알 수 있다.

Fig. 3.3.2.2에 나타난 spectrum은 위에서부터 지방족 비스페놀 A형 에폭시, Sulfonyl diamine을 이용한 경화물, Disulfonyl diamine으로 경화한 에폭시 필름 순으로 나타내었다.

지방족 에폭시의 양쪽에 위치한 epoxide 그룹과 경화제로 사용된 다이아민의 활성수소의 반응이 진행됨에 따라 epoxide 그룹이 완전히 사라짐을 확인할 수 있었다. 이는 에폭시 그룹의 대칭적 피크( $845\text{ cm}^{-1}$ )와 비대칭적 피크( $910\text{ cm}^{-1}$ )가 각각 경화되면서 사라지는 것으로 보아 epoxide 그룹의 개환 반응이 잘 일어난 것으로 보인다.[34]

더욱이 경화가 진행됨에 따라 Sulfonyl diamine으로 경화한 에폭시 필름의 경우 sulfone의 대칭적 피크와 비대칭적 피크가 각각  $1261\text{ cm}^{-1}$ 와  $1103\text{ cm}^{-1}$ 에서 강하게 나타났으며, sulfoxide 피크는  $1030\text{ cm}^{-1}$ 에서 확인할 수 있었다.[35][36] 또한 thioether 그룹의 C-S 신축진동은  $690\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다.[37]

이와 마찬가지로 Disulfonyl diamine을 이용하여 경화했을 경우 sulfone의 신축진동 피크는  $1346\text{ cm}^{-1}$ 과  $1188\text{ cm}^{-1}$ 에서 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라  $972\text{ cm}^{-1}$ 에서 sulfoxide의 피크를  $702\text{ cm}^{-1}$ 에서는 thioether 피크가 나타났다.

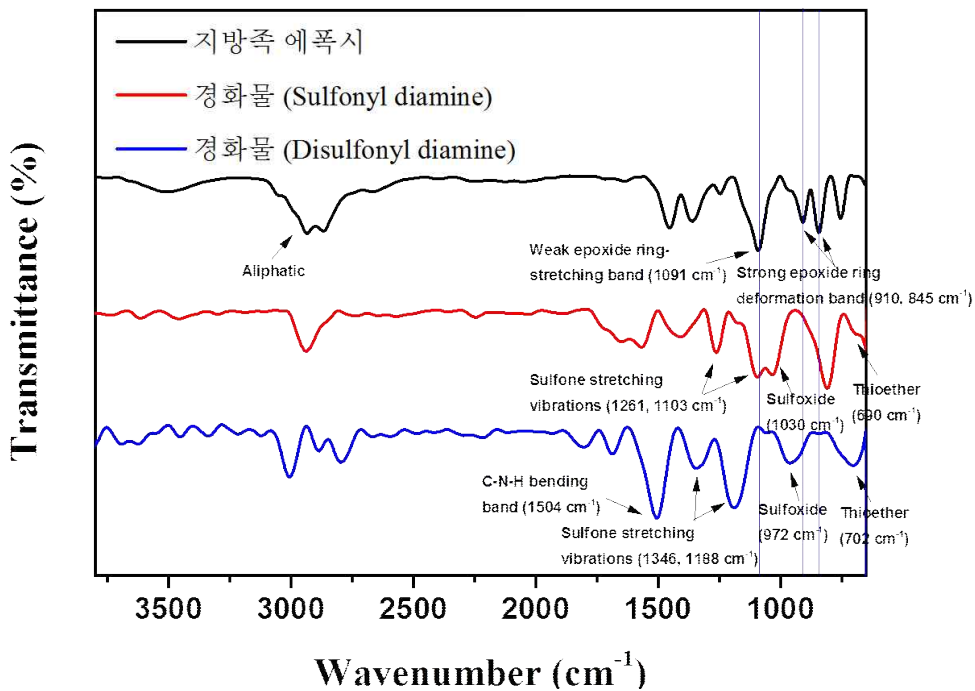


Figure 3.3.2.2 FT-IR spectra of epoxy resin films.



### 3.3.2.3 광학적 특성

경화과정을 거쳐 제작된 필름을 이용하여 굴절률 및 아베수를 측정하였다. 앞서 합성한 아민계 경화제를 사용하여 에폭시 수지 당량(equivalent epoxy weight, EEW) 대비 경화제의 비율을 각각 2:1, 2:0.75, 2:0.5 로 교반하여 광학특성을 비교해 보았다. 아베굴절계를 이용해 486nm, 589nm, 656nm의 파장레이저로 각각의 굴절률과 아베수를 아래 Table 3.2.2.3에 정리하였다. 이는 보다 정확한 굴절률 및 아베수를 얻기 위해 각각 5번 씩 측정한 뒤 평균을 취한 값이다.

Table 3.3.2.3.1은 Sulfonyl Diamine을 이용하여 경화한 경화물의 굴절률 및 아베수를 정리한 값이다. 경화제의 양을 많이 투입할수록 굴절률 및 아베수는 증가하는 경향성을 나타냈고, 최대 양 (2:1의 비율)을 넣어 제작한 필름은 각각의 파장에서 1.6755, 1.6528, 1.6437을 나타냄으로서 일반적인 에폭시 수지가 나타내는 굴절률 1.54보다 높게 나타났다. 이는 thioether내에 포함된 분자 굴절률이 높은 황 원자들과 설포닐 그룹과 같은 유연한 세그먼트의 도입으로 굴절률의 향상을 유도한 것이다.

하지만 경화제의 양을 증가시킬수록 투과율이 점점 감소하는 경향을 보였다. 따라서 경화제의 비율이 에폭시 당량에 대비하여 중요함을 알 수 있었으며, 경화제의 양을 일정량 넣었을 경우 가시광선 영역에서 92%이상의 높은 투과율을 보여 광학재료로 사용하기에 손색없는 필름을 제작할 수 있었다. 이에 관련된 결과는 Figure 3.3.2.3.1에 나타났다.

Disulfonyl diamine으로 에폭시를 경화한 필름도 앞서 분석 경향과 비슷한 결과를 나타냈다. 경화제의 양이 증가됨에 따라 굴절률과 아베수는 증가하였다. 최대 양을 투입하였을 때, 486 nm 파장에서 1.6864의 굴절률과 21의 아베수를 나타냈으며 이는 앞서 분석한 경화물보다 굴절률이 0.0109 가량 높은 값이다. 이는 분자 굴절률이 높은 황 함유를 증가시킬수록 굴절률 값이 증가되기 때문이다. 또한 앞서 결과와 마찬가지로 가시광선영역에서 높은 광투과율을 나타냈다. 이에 관련된 결과는 Table 3.3.2.3.2와 Figure 3.3.2.3.2에 나타났다.

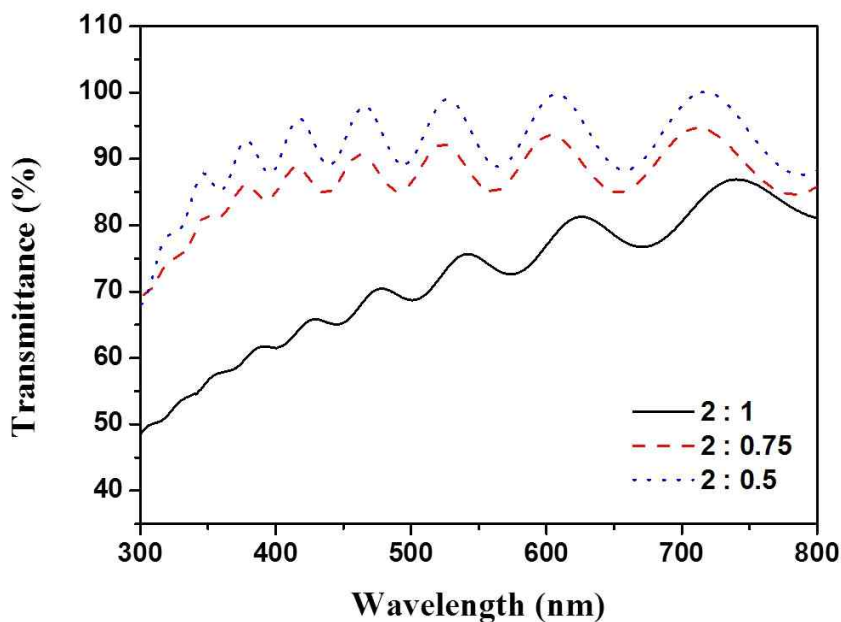


Figure 3.3.2.3.1 UV-vis spectra of epoxy resin film with curing agent Sulfonyl Diamine.

Table 3.3.2.3.1 Optical properties of epoxy resin with curing agent Sulfonyl Diamine.

Sample	Refractive indices and Abbe's number				Transmittance <sup>e</sup>
	$n_F^a$	$n_D^b$	$n_C^c$	$v_D^d$	
2 : 1	1.6755	1.6528	1.6437	20.5	72 %
2 : 0.75	1.6753	1.6524	1.6433	20.4	92 %
2 : 0.5	1.6746	1.6514	1.6427	20.4	99 %

Refractive indices of at <sup>a</sup>486nm and <sup>b</sup>589 nm, <sup>c</sup>656 nm and <sup>d</sup>Abbe's number.  
<sup>e</sup>Transmittance at 550 nm

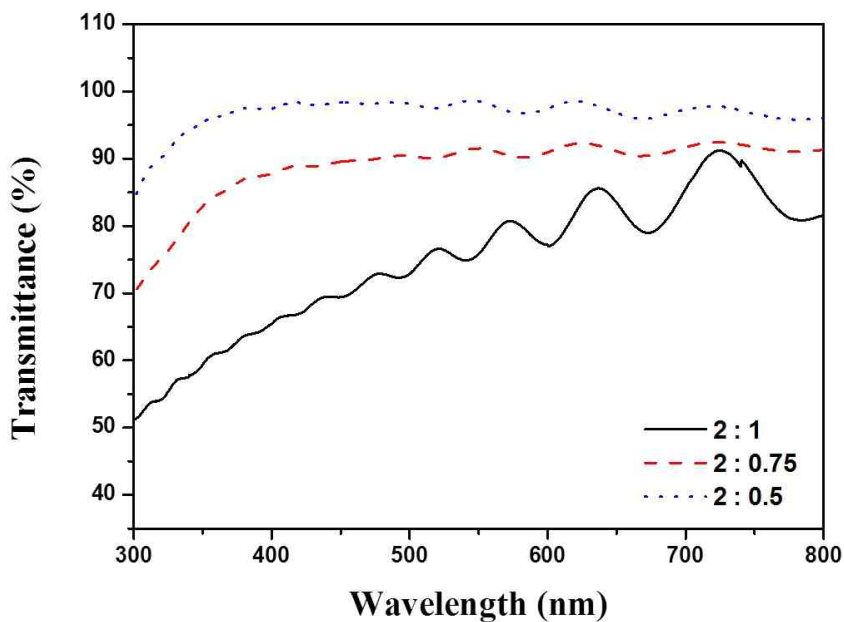


Figure 3.3.2.3.2 UV-vis spectra of epoxy resin film with curing agent Disulfonyl Diamine.

Table 3.3.2.3.2 Optical properties of epoxy resin with curing agent Disulfonyl Diamine.

Sample	Refractive indices and Abbe's number				Transmittance <sup>e</sup>
	$n_F^a$	$n_D^b$	$n_C^c$	$v_D^d$	
2 : 1	1.6864	1.6635	1.6548	21.0	76 %
2 : 0.75	1.6858	1.6626	1.6540	20.8	92 %
2 : 0.5	1.6839	1.6618	1.6520	20.7	99 %

Refractive indices of at <sup>a</sup>486nm and <sup>b</sup>589 nm, <sup>c</sup>656 nm and <sup>d</sup>Abbe's number.

<sup>e</sup>Transmittance at 550 nm

### 3.3.2.4 열적 특성

TGA를 이용하여 열 중량 분석법으로 경화시킨 에폭시 경화물에 대한 열 안정성을 Figure 3.3.2.4.1에 나타내었다. Table 3.3.2.4는 설폰기의 개수에 따른 경화물의 중량 감소가 각각 5 %, 10 %일 때의 열분해 온도를 정리한 것이다. Sulfonyl diamine과 Disulfonyl diamine을 각각 이용하여 에폭시 수지를 경화한 경화물의 5 % 중량 감소 온도( $T_{5\%}$ )가 각각 263 °C, 248 °C를 나타냈다.

Figure 3.3.2.4.2는 에폭시 경화물들의 유리전이온도(Glass transition temperature,  $T_g$ )를 확인하기 위한 DSC 곡선이다. 이는 질소 분위기 하에서 분당 10 °C의 승온 속도로 측정하였으며 상온에서부터 100 °C까지 열을 가하며 확인하였다. 분석 결과 설폰기가 2개 포함된 Disulfonyl diamine 경화제를 사용하여 경화물을 만들었을 때의 유리전이온도는 42.2 °C이고, 이는 1개 포함된 Sulfonyl diamine 경화제를 사용하여 제작한 경화물의 41.7 °C보다 0.5 °C 가량 높게 나왔다. 이는  $SO_2$ 와 같은 극성기를 함유하는 경우 극성기의 상호작용으로  $T_g$ 가 증가하는 이유로 설폰기의 수가 증가 할수록 유리전이온도가 높은 현상을 보였다.[38]

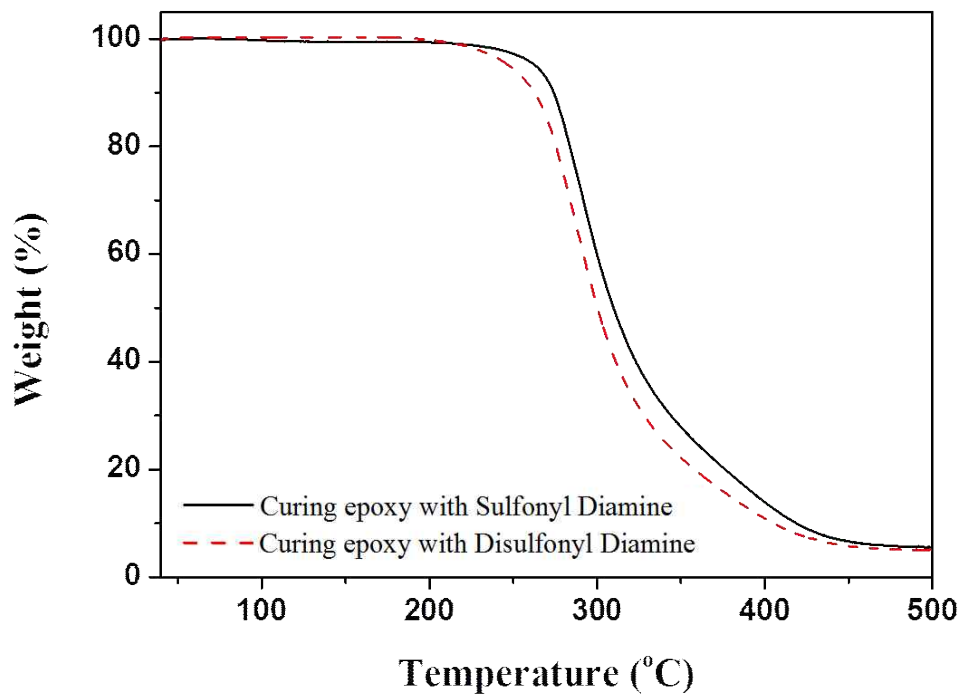


Figure 3.3.2.4.1 TGA curves of Epoxy resins with diamine.

Table 3.3.2.4 Decomposition temperatures at 5 and 10 % weight loss.

Sample	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>
Curing epoxy with Sulfonyl Diamine	263	274
Curing epoxy with Disulfonyl Diamine	248	263

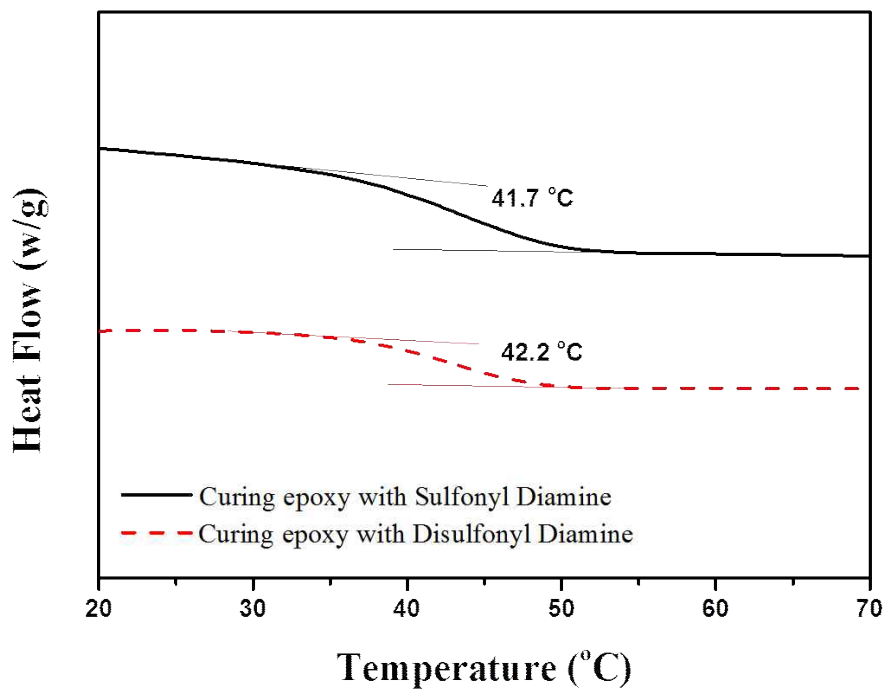


Figure 3.3.2.4.2 DSC curves of Epoxy resins with diamine.

## 2.4 결론

본 연구에서는 경화제로 사용될 설포닐 그룹을 포함하는 다이아민을 새롭게 합성하고 이를 이용하여 지방족 고리로 이루어진 비스페놀 A형 에폭시와 함께 경화물을 제작하였다. TGA와 DSC를 통해 경화하기에 적합한 온도와 시간을 찾고, 이를 통해 적합한 조건으로 제작된 에폭시 경화물 필름을 아베굴절계를 이용하여 굴절률 및 아베수를 측정하였다.

경화제의 양을 증가할수록 굴절률 및 아베수가 증가하는 경향성을 띠었다. 일반적인 에폭시 수지는 굴절률이 1.54정도이지만 새롭게 합성한 Disulfonyl diamine 경화제의 양을 최대로 넣었을 때 486nm, 589nm, 656nm에서 각각 1.6864, 1.6635, 1.6548 정도로 높은 굴절률을 띠었고 21.0의 아베수를 나타냈다.

하지만 경화제의 양이 증가할수록 투과율은 떨어졌는데, 일정 양을 사용하여 경화하였을 때 투과율은 가시광선 영역에서 92%이상을 띄며 뛰어난 투과율을 보였다. 이에 따라 앞으로 광학용 제품에 응용 가능한 발전 가능성을 보인다.

## IV. 결론

본 연구에서는 유리섬유 복합체에 일치하는 굴절률을 지닌 수지를 합성하고자 하였다. 첫 번째 챕터에서는 분자 굴절률이 높은 황 원자와 지방족 고리를 도입시킨 시클로헥실 아크릴레이트 단량체를 합성하였고, 이에 AIBN 개시제를 이용하여 라디칼 중합을 하여 최종 생성물인 Poly(cyclohexylthioacrylate) (PCTA)를 새롭게 제작할 수 있었다. 이를 통해 향상된 굴절률과 낮은 복굴절률을 지닌 고분자 필름을 제조할 수 있었다. 이는 637 nm에서 Poly(cyclohexylacrylate)의 평균 굴절률인 1.4913에 반해, 더 높은 굴절률인 1.5524임을 확인할 수 있었다. 또한, 유연한 acrylic 싸이오 에테르 그룹의 도입으로 PCTA는 0.0001의 낮은 복굴절률을 가졌다. 더욱이 이는 가시광선 영역인 550 nm에서 90 % 이상의 높은 투과율을 보였으며 355도까지 열적으로 안정함을 보였다.

두 번째 챕터에서는 광 투과율을 개선시키기 위해 지방족 고리로 이루어진 비스페놀 A형 에폭시 수지를 이용하였으며, 이의 굴절률을 향상시키기 위해 설편 그룹과 황 원자를 도입시킨 아민계 경화제를 합성하였다. 이를 통해 Disulfonyl diamine 경화제의 양을 최대로 넣었을 때 486nm, 589nm, 656nm에서 각각 1.6864, 1.6635, 1.6548 정도의 높은 굴절률을 띄었고 21.0의 아베수를 확인할 수 있었다. 이는 Sulfonyl diamine 경화제를 사용하여 경화를 진행했을 때보다 높은 굴절률 및 아베수를 나타내는 결과 값임을 알 수 있다. 그 이유는 설편 그룹에 포함된 황 함유율이 증가될수록 굴절률이 증가된 결과로 고려된다. 또한 가시광선영역에서 높은 광투과율을 나타냈다.



## List of Publication

1. Hyeonuk Yeo, **Jiye Lee**, Munju Goh, Bon-Cheol Ku, Honglae Sohn, Mitsuru Ueda, Nam-Ho You

“Synthesis and Characterization of High Refractive Index Polyimides Derived from 2,5-Bis(4-Aminophenylenesulfanyl)-3,4-Ethylenedithiophene and Aromatic Dianhydrides.”

*JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY*, **53**, 944 - 950 (2015)

2. **Jiye Lee**, Hyeonuk Yeo, Munju Goh, Bon-Cheol Ku, Honglae Sohn, Ho-Joong Kim, Jae-Kwan Lee, and Nam-Ho You

“Synthesis and Characterization of Poly(cyclohexylthioacrylate) (PCTA) with High Refractive Index and Low Birefringence for Optical Applications.”

*Macromolecular Research*, **23**, 960-964 (2015)

## 감사의 글

2년 전 여름 방학 한국과학기술연구원에서 인턴기간을 거쳐 석사과정을 결심했던 것이 엇그제 같은데 벌써 석사학위를 취득한다는 것이 실감이 안 납니다. 짧았지만 2년이라는 기간 동안 많은 것을 배우고 감사하는 마음으로 연구를 할 수 있게 도와주셨던 분들이 많아 이 자리를 빌려 감사의 말을 드리고 싶습니다.

먼저 바쁘신 와중에도 학위논문 심사위원을 맡아주시고 피와 살이 되는 좋은 조언들을 해주셨던 세 분께 감사드립니다. 좋은 길로 인도해주시고 긍정적인 코멘트들로 제게 힘이 되어 주셨던 손홍래 교수님, 석사 학위기간 동안 성심성의껏 지도해 주신 이재관 교수님, 연구 방향과 부족한 점을 바로 잡아주신 유남호 박사님 감사드립니다. 교수님과 박사님의 제자로서 부족함이 없는 연구자가 되도록 앞으로도 노력하겠습니다.

또한 우리 팀의 선후배 여러분 감사드립니다. 모르는 것이 있을 때마다 옆에서 많은 도움과 용기를 주었던 동근오빠, 준이오빠, 도훈오빠, 현일오빠, 세화언니, 민철오빠 모두에게 큰 감사를 표하고 싶습니다. 같은 길을 걷고 있는 것만으로도 큰 힘이 되었고, 덕분에 가족 같은 분위기로 편하게 연구할 수 있었습니다. 좋은 사람들을 만나 너무나도 행복했던 순간이었습니다.

마지막으로 항상 응원해주고 믿어주며 지원해주시는 부모님께 감사드립니다. 힘들 때 힘이 되어주고, 스스로 성장할 수 있게끔 인도해주셔서 석사 생활을 할 수 있겠다는 결심과 더불어 마무리를 잘 할 수 있었습니다. 지금보다도 더 열심히 생활하며 은혜에 보답할 수 있는 자랑스러운 딸이 되도록 하겠습니다.

이외에도 시간이 날 때마다 손녀딸 기도해주는 우리 외할머니와 엄마 같이 늘 신경 써주는 이모, 누나가 제일 좋아하는 둘도 없는 남동생 모두 변함없이 같은 자리를 지켜주어 타지에서 외롭지 않게 즐겁게 보낼 수 있었습니다. 그리고 긍정적인 마인드와 가치관을 닮고 싶은 평생 함께하고픈 베스트 프렌드 진서에게도 감사드립니다.

저도 여러분에게 힘이 될 수 있는 존재가 될 수 있도록 더욱 노력하겠습니다. 모두 감사하고 사랑합니다.

## 【참고문헌】

- [1] S. Ando, T. Fujigaya, and M. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Letters*, **41**, L105 (2002)
- [2] J. Cho, C. S. Ha, S. Ando, W. K. Kim, C. H. Park, and K. Lee, *Adv. Mater.*, **14**, 1275 (2002)
- [3] D. H. Lee, S. H. Shim, J. S. Choi, and K. B. Yoon, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4650 (2008)
- [4] M. H. Yi, *Polym. Sci. Technol.*, **14**, 580 (2003)
- [5] Gregory P. Crawford. *John Wiley & Sons, Ltd* (2005)
- [6] K. K. Chawla, Composite Materials, *Springer Verlag, New York, USA.*, 58-67 (1987)
- [7] F. Dharmawan, *Composite Structures.*, **75**, 328-338 (2006)
- [8] D. Lee, *Auto Journal.*, **28**, 27-32 (2006)
- [9] T. Nakamura, H. Fujii, N. Juni, and N. Tsutsumi, *Opt. Rev.*, **13**, 104 (2006)
- [10] D. W. Mosley, K. Auld, D. Coneer, J. Gregory, X. Q. Liu, A. Pedicini, D. Thorsen, M. Wills, G. Khanarian, and E. S. Simon, *Proc. SPIE*, **6910**, 691017 (2008)
- [11] K. C. Krogman, T. Druffel, and M. K. Sunkara, *Nanotechnology.*, **16**, S338 (2005)
- [12] R. D. Allen, G. M. Wallraff, D. C. Hofer, and R. R. Kunz, *IBM Res. Develop.*, **41**, 95 (1997)
- [13] J. L. Regolini, D. Benoit, and P. Morin, *Microelectron, Reliab.*, **47**, 739 (2007)
- [14] S. Ando, T. Fujigaya, M. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Letters.*, **41**, L105 (2002)
- [15] T. Matsuda, Y. Funae, M. Yoshida, T. Yamamoto, T. Takaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 50 (2000)

- [16] J. Liu and M. Ueda, *J.Mater. Chem.*, **19**, 8907 (2009)
- [17] C. Gao, B. Yang, J. Shen, *J. Appl. Polym.*, **19**, 8907 (2009)
- [18] T. Kohara, *Macromol. Symp.*, **101**, 571 (1996)
- [19] M. L. Rubin, *Surv Ophtahmol.*, **30**, 321 (1986)
- [20] H. Morishiro and S. Kobayashi, *Jpn. Kokai Tokky Koho.*, 2005, JP 20058325274.
- [21] H. Morishiro and S. Kobayashi, *Jpn. Kokai Tokky Koho.*, 2006, JP 2006131724.
- [22] R. Okada, T. Ohkubo, and M. Kosaka, *Eur. Pat. Appl.*, 1993, EP 530757.
- [23] N.-H. You, T. Higashihara, S. Ando, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 2604 (2010)
- [24] J. Scheirs and J.-L. Gardette, *Polym Degrad and Stab.*, **56**, 339 (1997)
- [25] Y. Tojo, Y. Arakwa, J. Watanabe, Konishi G. *Polym. Chem.*, **4**, 3807 (2013)
- [26] V. Compañ, M. L. Lopez, and L. Monferrer, *Polym.*, **34**, 2971 (1993)
- [27] A. Matsumoto, K. Mizuta, T. Otsu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2531 (1993)
- [28] Y. Tojo, Y. Arakwa, J. Watanabe, G-I. Konishi, *Polym. Chem.*, **4**, 3807 (2013)
- [29] K. K. Chawla, Composite Materials, *Springer Verlag, New York, USA.*, 58-67 (1987)
- [30] H. Lin, Delbert E. Day, James O. Stoffer, *Polymer Engineering & Science.*, **32**, 344-350 (1992)
- [31] H. Iba, T. Chang, Y. Kagawa, *Composites Science and Technology.*, **62**, 2048-2252 (2002)
- [32] Ferris, C. Paz, M. Galbis, *J. Macromol. Chem. Phys.*, **213**, 480-488 (2012)
- [33] E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Second Edition, Academic Press, San Diego, CA (1981)

- [34] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, *Introduction to spectroscopy*, Third Edition, ISBN 1-800-423-0563
- [35] D. Barnard, Joyce M. Fabian, and H. P. Koch, *J. Chem. Soc.*, 2442-2454 (1949)
- [36] Jag. Mohan, *Organic spectroscopy: Principles and Applications*, Second Edition. ISBN 1-84265-192-7
- [37] Zhang J. Y, Zhan H, Tang J, Zhan L. Z, Song Z. P, Zhou Y. H, and Zhan C. M, *Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids*, ISBN 978-953-307-269-2
- [38] 안태완, 고분자화학, ISBN 89-7393-038-9

# Synthesis and Characterization of High Refractive Index Polyimides Derived from 2,5-Bis(4-Aminophenylenesulfanyl)-3,4-Ethylenedithiophene and Aromatic Dianhydrides

Hyeonuk Yeo,<sup>1</sup> Jiye Lee,<sup>1,2</sup> Munju Goh,<sup>1</sup> Bon-Cheol Ku,<sup>1</sup> Honglae Sohn,<sup>2</sup> Mitsuru Ueda,<sup>3</sup> Nam-Ho You<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Carbon Convergence Materials Research Center, Institute of Advanced Composites Materials, Institute of Science and Technology, Eunha-ri san 101, Bondong-eup, Wanju-gun, Jeollabuk-do 565-905, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Department of Carbon Materials, Chosun University, 375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangju 501-759, Republic of Korea

<sup>3</sup>Department of Polymer Science and Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Yonezawa 992-8510, Japan

Correspondence to: N.-H. You (E-mail: polymer@kist.re.kr)

Received 14 August 2014; accepted 11 January 2015; published online in Wiley Online Library

DOI: 10.1002/pola.27547

**ABSTRACT:** The authors describe the synthesis and characterization of the polyimide (PI) series containing a 2,5-bis(4-aminophenylenesulfanyl)-3,4-ethylenedithiophene (APSEDTT) moiety in their main chain. The APSEDTT monomer with high sulfur content was prepared and polymerized with several aromatic dianhydrides such as 4,4'-[*p*-thio bis(phenylenesulfanyl)]-diphthalic anhydride (3SDEA), 4,4'-biphthalic anhydride (BPDA), and 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA) by the traditional two-step polycondensation procedure. All PIs exhibited high transparency, higher than 75% at 550 nm for a thickness of about 20  $\mu\text{m}$  and good thermal properties such as thermal

decomposition temperatures ( $T_{10\%}$ ) in the range of 409–521 °C. In addition, the PIs have extraordinarily excellent optical properties in refractive index and birefringence as originally designed. In particular, the PI derived from APSEDTT and 3SDEA showed a high refractive index (1.7586), and a low birefringence (0.0087) because of their very high sulfur content (27.7%). © 2015 Wiley Periodicals, Inc. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 944–950

**KEYWORDS:** birefringence; high sulfur content; polymer optics; polyimide; refractive index

**INTRODUCTION** Various kinds of optical polymers with a high refractive index (high- $n$ ) and a low birefringence ( $\Delta n$ ) combined with good optical transparency and high thermal stability have been developed for advanced integrated optical applications, such as high performance CMOS image sensors (CISs), organic light-emitting diodes (OLEDs), microlens components for charge-coupled devices (CCD), etc.<sup>1–5</sup> One of several general approaches to increasing the refractive indices of polymers is the introduction of substituents with low molar volumes and high molar refractions according to the Lorentz-Lorenz equation.<sup>6</sup> Thus, halogen (Cl, Br, and I) atoms, sulfur atoms, and aromatic rings, which have a large atomic refraction, have been introduced in polymer chains.<sup>7–11</sup> Aromatic polyimides (PIs) not only possess various outstanding properties, such as high chemical resistance, excellent thermal stability, and high mechanical properties, but also show inherent high refractive indices owing to their high aromatic contents and highly polarizable molecular chains.<sup>12–21</sup>

Recently, we reported sulfur-containing new polyimides in the repeating unit derived from various aromatic dianhydrides and aromatic diamine.<sup>22–28</sup> The PIs exhibited a high refractive index, good optical transparency in the visible region, high thermal stability, and low birefringence. Furthermore, the PI obtained from 2,5-bis(4-aminophenylenesulfanyl)thiophene and 4,4'-[*p*-thio bis(phenylenesulfanyl)]diphthalic anhydride (3SDEA) showed a refractive index of 1.7521 at 633 nm with low birefringence of 0.0074. A thiophene unit is effective to increase sulfur content while keeping low molar volumes because the sulfur atom is included in a five-member ring.<sup>29</sup> To improve the refractive indices with high thermal property, we designed and synthesized a new diamine containing 3,4-ethylenedithiophene because the 3,4-ethylenedithiophene unit containing three sulfur atoms in molecular structure can increase the sulfur content in the polymer repeating unit. The alicyclic unit in the 3,4-ethylenedithiophene moiety may endow low molar volumes for high refractive index according to the Lorentz-Lorenz equation. In addition, the

bent structure of the flexible thioether linkages and the alicyclic unit in the polymer chains which can suppress aggregation between the polymer chains may yield low birefringence.

In this study, we report the synthesis of 2,5-bis(4-aminophenylsulfanyl)-3,4-ethylenedithiophene (APSEDTT) as a novel diamine, and PIs derived from APSEDTT and several dianhydrides, 3SDEA, 4,4'-bipthalic anhydride (BPDA), and 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA). The high polarizability, high sulfur content, and low molar volume of APSEDTT can increase the refractive indices of the resulting PIs. The PI derived from APSEDTT and 3SDEA showed a high refractive index (1.7586), a high glass transition temperature (>153 °C), high transparency (>500 nm), and low birefringence (0.0087). The effects of structure on the thermal properties, optical transparency, and the refractive indices of the PIs are discussed in detail.

## EXPERIMENTAL

### Measurements

<sup>1</sup>H (600 MHz), <sup>13</sup>C (125 MHz) NMR spectra were recorded on an Agilent 600 MHz Premium COMPACT NMR spectrometer. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were obtained using tetramethylsilane (TMS) as an internal standard and CDCl<sub>3</sub> as solvent. Elemental analysis and mass spectrum analysis were performed at the center for university-wide research facilities at Jeonbuk National University. The surface functional groups of the PI films were analyzed using a Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR Spectrophotometer, Nicolet IS10). Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out with a TA 50 (TA Instruments) under nitrogen gas flow at a heating rate of 10 °C/min. Melting points and glass transition temperatures of the synthetic compounds were measured by DSC analysis with a Q 50 (TA Instruments) under nitrogen gas flow at a heating rate of 10 °C/min. Dynamic mechanical thermal analyses (DMA) were evaluated from PI films (30 mm length, 10 mm wide, and 160–210 μm thickness) on a DMA (TA Instruments, DMA Q800) at a heating rate of 2 °C/min with a load frequency of 1 Hz in air. The UV-visible spectra were recorded on a JASCO V-670 spectrometer. Inherent viscosities of the PAA precursors were measured by Malvern Y510 viscometer. The out-of-plane (*n*<sub>TM</sub>) and in-plane (*n*<sub>TE</sub>) refractive indices of PI films were measured with a Metricon PC-2000 prism coupler with a He-Ne laser light source (wavelength: 637 nm). The birefringence ( $\Delta n$ ) was calculated to measure the difference between *n*<sub>TE</sub> and *n*<sub>TM</sub>. The average refractive index was calculated according to the equation:  $n_{AV} = [(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)/3]^{1/2}$ .

### Materials

3,4-Dimethoxythiophene and 4-aminothiophenol were obtained from Sigma–Aldrich Corp., and used without further purification. 3,4-Ethylenedithiophene (EDTT) and 4,4'-[*p*-thiobis(phenylenesulfanyl)]diphthalic anhydride (3SDEA) were prepared according to the literature.<sup>30,31</sup>

Other commercially available reagents were used as received. All reactions were performed under a nitrogen atmosphere.

### Monomer Synthesis

#### 2,5-Dichloro-3,4-Ethylenedithiophene (DCEDTT)

*N*-chlorosuccinimide (NCS: 5.90 g, 44.2 mmol) was added to a solution of EDTT (3.55 g, 20.4 mmol) in 80 mL of CHCl<sub>3</sub> at 0 °C and then allowed to reach room temperature. After stirring overnight, brine was added to the mixture, followed by extraction with CHCl<sub>3</sub>, drying over MgSO<sub>4</sub>, and removal of the solvent under vacuum. The crude products were purified by silica gel column chromatography eluted with hexane (*R*<sub>f</sub> = 0.3) and yielded the product DCEDTT (4.02 g, 16.5 mmol, 81%) as a white crystalline solid. m.p.: 42.83 °C (DSC peak temperature). FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3439, 2919, 2366, 1638, 1494, 1404, 1277, 1064, 903, 872, 779. <sup>1</sup>H NMR (600 M Hz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.24 (s, 4H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 123.20, 117.46, 27.00 ppm. MS (API+): *m/z*: calcd for C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (M<sup>+</sup>): 241.89; found: 241.97. Elemental analysis: calcd for C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 29.63, H 1.66; found: C 29.87, H 1.96.

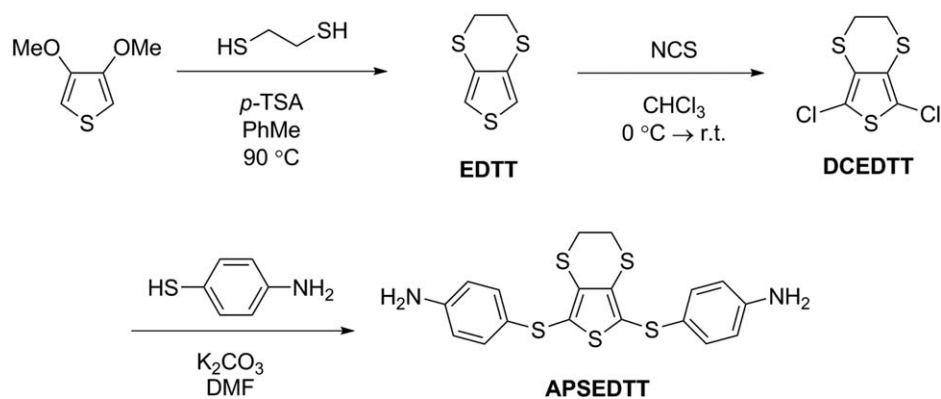
#### 2,5-Bis(4-Aminophenylsulfanyl)-3,4-Ethylene dithiophene (APSEDTT)

DCEDTT (1.80 g, 7.40 mmol), 4-aminothiophenol (1.95 g, 15.5 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.33 g, 9.62 mmol), and DMF (10 mL) were mixed, and the solution was stirred at 120 °C overnight. The solution was concentrated by evaporation, and the crude products were then diluted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and extracted with brine and NaHCO<sub>3</sub> (aq). After drying over MgSO<sub>4</sub>, the products were concentrated. After flash chromatography on silica gel (6:1 = CHCl<sub>3</sub>:EtOAc, *R*<sub>f</sub> = 0.3), the compound APSEDTT (2.41 g, 5.73 mmol, 77%) was obtained as a pale yellow powder and recrystallized with ethanol. m.p.: 108.14 °C (DSC peak temperature). FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3430, 3341, 1626, 1592, 1490, 1417, 1277, 1171, 822. <sup>1</sup>H NMR (600 M Hz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.21 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 6.58 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 3.72 (s, 4H, —NH<sub>2</sub>), 3.18 (s, 4H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (125 M Hz, CDCl<sub>3</sub>): 146.44, 132.84, 130.49, 128.43, 122.58, 115.66, 27.34 ppm. MS (API+): *m/z*: calcd for C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (M<sup>+</sup>): 419.99; found: 419.92. Elemental analysis: calcd for C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>5</sub>: C 51.39, H 3.83, N 6.66; found: C 51.48, H 3.75, N 6.59.

### Polymer Synthesis

Polyimide films were prepared using the classic two-step method, the synthesis of the poly(amic acid) (PAA) precursor followed by gradual thermal imidization. A typical polymerization protocol for the synthesis of poly(amic acid), herein PI-1, is illustrated as follows. APSEDTT (1.00 g, 2.38 mmol) and dehydrated NMP (5 mL) were charged into a 20 mL flask equipped with a magnetic stirrer in a nitrogen atmosphere (Scheme 1). 3SDEA (1.29 g, 2.38 mmol) was added, and dehydrated NMP (3.9 mL) was used to adjust the solid content of the reaction systems to 20 wt %. The solution was stirred at room temperature for 24 h to give a viscous PAA solution. The inherent viscosities of the PAAs





**SCHEME 1** Synthetic route for the preparation of APSEDTT.

solutions measured in NMP (0.5 g/dL) solution at 30 °C were 0.33–0.41 dL/g.

The PI films were prepared by casting the PAAs solution on quartz plates or silicon wafers to control the film thickness. For UV-Vis and FT-IR measurements, the thickness of the films was adjusted to less than 10  $\mu\text{m}$  by spin coating. The PI films were fabricated by thermal imidization from the PAAs films in an oven under nitrogen atmosphere at temperatures of 120, 150, 200, and 250 °C for 30 min each. The self-standing films were obtained by immersing the sub-

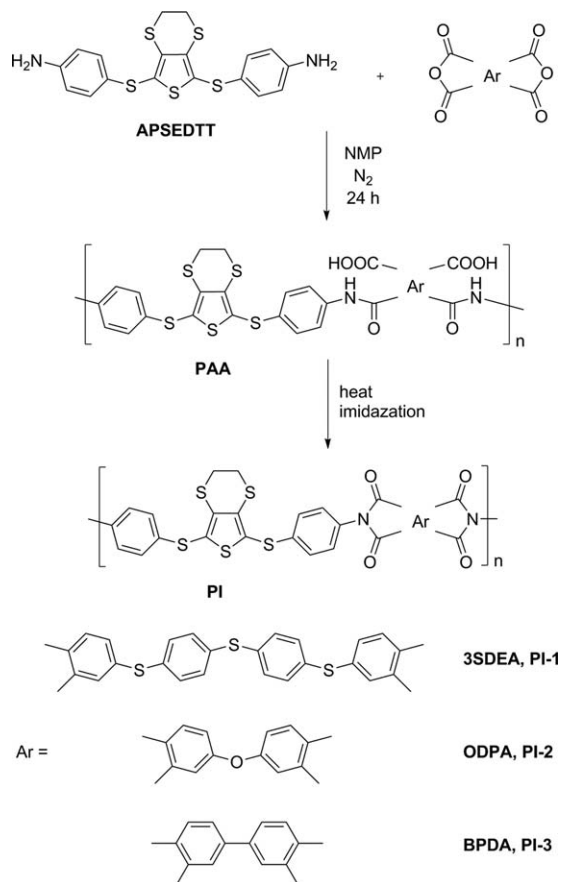
strate into warm water. The films of PI-2 and PI-3 were prepared by a similar process to the PAA solutions.

## RESULTS AND DISCUSSION

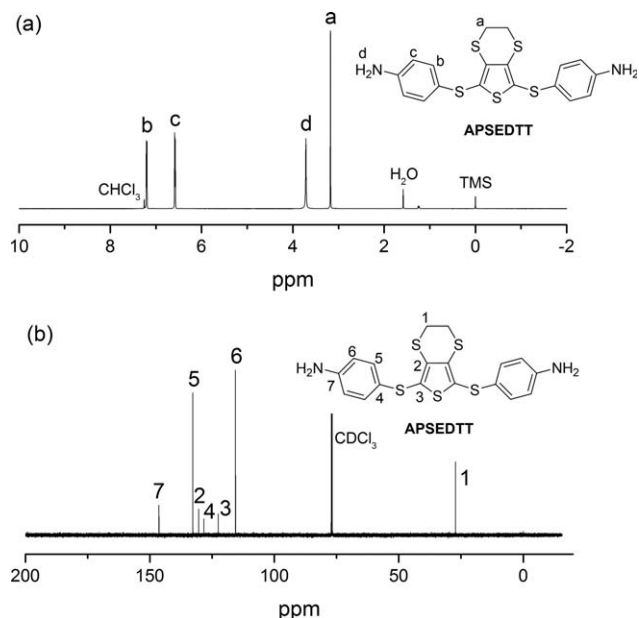
### Synthesis of Monomer

The diamine monomer, 2,5-bis(4-aminophenylsulfanyl)-3,4-ethylenedithiophene (APSEDTT), was synthesized by a three-step procedure with 3,4-dimethoxythiophene as the starting material, as shown in Scheme 2. EDTT prepared according to the previous report<sup>30</sup> was halogenated with *N*-chlorosuccinimide to give 2,5-dichloro-3,4-ethylenedithiophene (DCEDTT). APSEDTT was prepared by the reaction of *p*-aminothiophenol with DCEDTT. The monomer was characterized by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopies, elemental analysis, and mass measurements.

The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of APSEDTT are presented in Figure 1 with assignments of all peaks. The signal at 3.72 ppm is assignable to the amino groups. The aromatic protons are



**SCHEME 2** Synthesis of polyimides.



**FIGURE 1** NMR spectra of APSEDTT (a) <sup>1</sup>H NMR (b) <sup>13</sup>C NMR.



**TABLE 1** Thermal Properties of PIs

Polymer	$[\eta]_{\text{inh}}$ (dL/g) <sup>a</sup>	$T_g^b$ (°C)			$T_{5\%}^c$ (°C)	$T_{10\%}^c$ (°C)
		DSC	DMA			
PI-1	0.36	153	–	445	478	
PI-2	0.41	188	176	327	409	
PI-3	0.33	230	–	369	521	

<sup>a</sup> Inherent viscosity of PAA measured at a concentration of 0.5 g/dL of NMP solution at 30 °C.

<sup>b</sup>  $T_g$ : glass transition temperature.

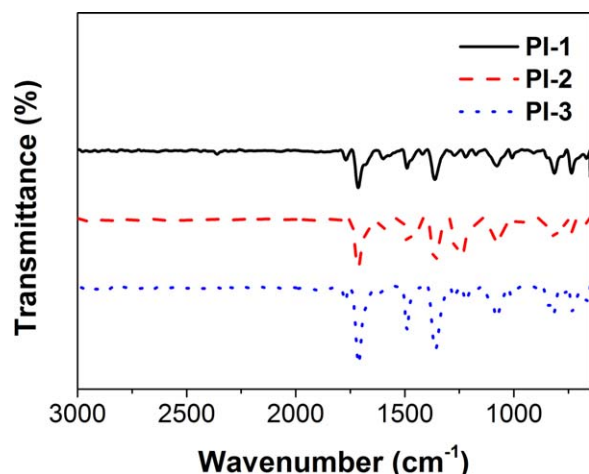
<sup>c</sup>  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ : temperatures at 5 and 10% weight loss, respectively.

observed at 7.21 and 6.58 ppm. The ethylene bridge protons of the dithiane group are observed at 3.18 ppm. In the <sup>13</sup>C NMR spectrum, six aromatic carbon signals and an aliphatic carbon signal are observed, which are consistent with the expected structure. In addition, elemental analysis and mass measurements also supported the formation of the diamine.

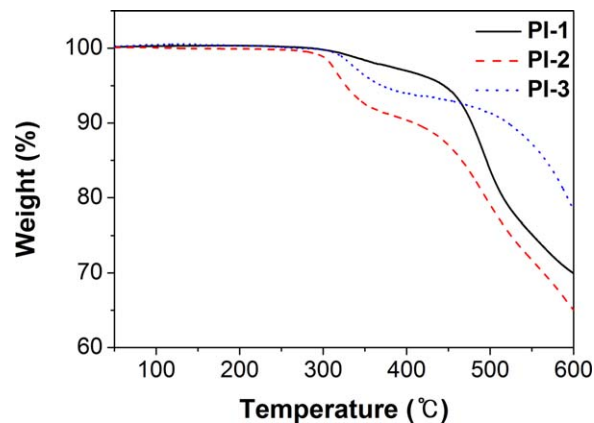
### Preparation and Characterization of Polyimides

All of the PIs were prepared as shown in Scheme 1 via a typical two-step polycondensation of aromatic dianhydrides such as 3SDEA, ODPDA, and BPDA with APSEDTT. The soluble poly(amic acid)s (PAAs) as precursors of PIs have inherent viscosities in the range of 0.33–0.41 dL/g in NMP (0.5 g/dL) solution at 30 °C (Table 1). The PAA solutions were then casted or spin-coated on a suitable substrate, such as silicon wafers and quartz plates, followed by thermal imidization at elevated temperature for PIs preparation under a nitrogen atmosphere.

Thermal imidization from PAAs to PIs were investigated by FT-IR spectroscopy and the results are shown in Figure 2. All PI films show similar IR spectra, indicating that they had similar chemical structures. The characteristic absorptions due to the imide moieties are observed in nearby 1770  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as,C=O}}$ ), 1715  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s,C=O}}$ ), and 1360  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). In addition,



**FIGURE 2** FT-IR spectra of PI films. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]



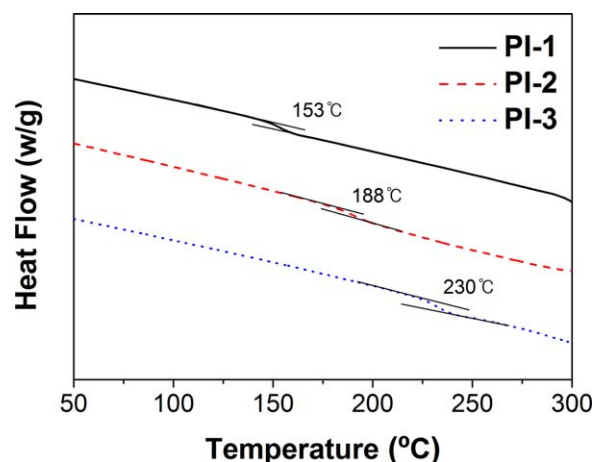
**FIGURE 3** TGA curves of PI films (in nitrogen atmosphere, 10 °C/min). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

tion, the typical absorption peaks of the aromatic thioether (Ar–S–Ar) appear at around 1080  $\text{cm}^{-1}$ . These results clearly indicate the formation of the expected PIs.

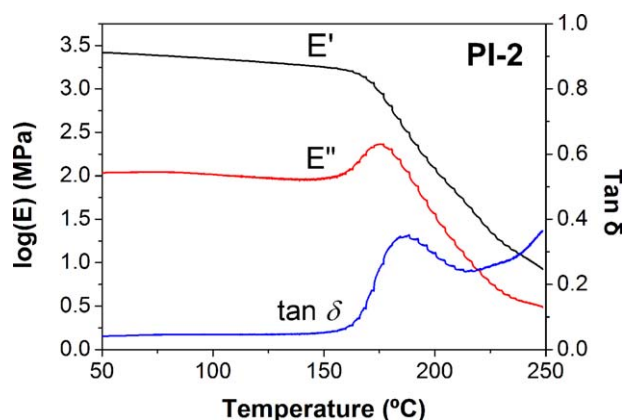
### Thermal Properties

The thermal decomposition and deformation properties of the PIs were investigated by TGA, DSC, and DMA measurements, and are summarized in Table 1. All of the PIs exhibit good thermal stability up to 300 °C under nitrogen (Fig. 3), whereas it is inferior to that of the PIs from the phenylene analogs. The 5 and 10% weight-loss temperatures are in the range of 327–445 and 409–521 °C, respectively.

The glass transition temperatures ( $T_g$ ) were measured by DSC (Fig. 4) and DMA (Fig. 5). The DSC measurement was carried out under nitrogen gas flow at a heating rate of 10 °C/min while the DMA was at a heating rate of 2 °C/min with a load frequency of 1 Hz in the air. Because the films of PI-1 and PI-3 were stiff and inflexible, DMA could not be measured. The PI-3 having the most rigid main-chain among



**FIGURE 4** DSC curves of PI films (in a nitrogen atmosphere, 10 °C/min). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

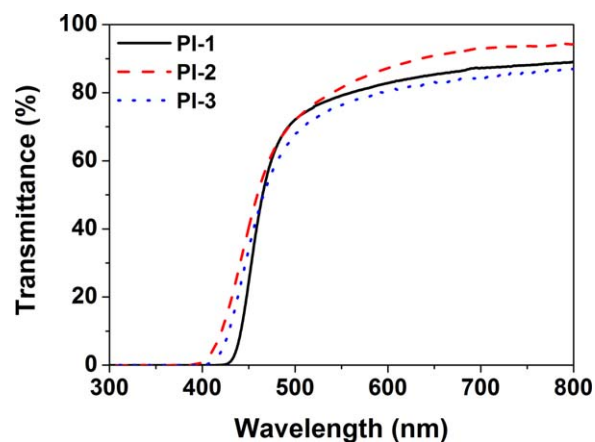


**FIGURE 5** DMA modulus and  $\tan \delta$  curves of PI-2 film (1 Hz, 2 °C/min). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

three PIs shows the highest  $T_g$ , which is around 80 °C higher than that of PI-1. The crucial factor that contributed to the lower  $T_g$  of PI-1 is the flexible molecular chains. PI-3 possesses flexible thioether linkages in both the dianhydride and diamine moieties, which should undergo reorientation at elevated temperatures. In addition, the  $T_g$  of PI-2 was determined from the peak temperature of the loss modulus ( $E''$ ) plot and the value are close to that defined by DSC. The PI-2 exhibits similar behavior to a typical PI in the storage modulus ( $E'$ ), loss modulus ( $E''$ ), and loss factor ( $\tan \delta$ ). The modulus is constantly maintained on heating up to about 160 °C.

### Optical Properties

The appearances of the films with a thickness of less than 20  $\mu\text{m}$  were pale yellow. Figure 6 exhibits the optical transmittance spectra of the films measured by UV-Vis spectroscopy. The cutoff wavelengths ( $\lambda_{\text{cutoff}}$ ) are in the range of 392–425 nm. The  $\lambda_{\text{cutoff}}$  of PI-1 is slightly red-shifted compared to that of APST-3SDEA that has a similar structure without cyclic thioether bridge on a thiophene unit. The transmittances of the PI films with a thickness of about 20



**FIGURE 6** UV-Vis spectra of PI films (film thickness:  $\sim 20 \mu\text{m}$ ). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

$\mu\text{m}$  are about 80% when measured at 550 nm. All PI films show improved optical transparency compared to [pyromellitic dianhydride (PMDA)-4,4'-oxydianiline (ODA)] with the same film thickness.<sup>23</sup>

The inplane ( $n_{\text{TE}}$ ), out-of-plane ( $n_{\text{TM}}$ ), average refractive indices ( $n_{\text{av}}$ ), in-plane/out-of-plane birefringences ( $\Delta n$ ), refractive indices at the infinite wavelength ( $n_{\infty}$ ), and dispersion coefficients of refractive index ( $D$ ) of the PI films (thickness  $< 10 \mu\text{m}$ ) are summarized in Table 2. The inplane ( $n_{\text{TE}}$ ) and out-of-plane ( $n_{\text{TM}}$ ) refractive indices measured at 637 nm of the PI-1, PI-2, and PI-3 are in the range of 1.7528–1.7614, 1.7281–1.7351, and 1.7407–1.7483, respectively. The average refractive indices ( $n_{\text{av}}$ ) range between 1.7327 and 1.7586 in the order of PI-1 > PI-3 > PI-2, which tend to match the order of sulfur content. In particular, PI-1 with the highest sulfur content shows the highest  $n_{\text{av}}$  value of 1.7586. The refractive index of PI-1 is higher than that of APST-3SDEA and the values reported in previous sulfur-containing PIs. The high  $n_{\text{av}}$  value of PI-1 patently originated from the

**TABLE 2** Optical Properties of PI Films

Polymer	Appearance	$\lambda_{\text{cutoff}}^{\text{a}}$ (nm)	$d^{\text{b}}$ ( $\mu\text{m}$ )	Transmittance <sup>c</sup> (%)	Refractive Indices and Birefringence at 637 nm <sup>d</sup>					$D^{\text{f}}$ ( $\times 10^4$ )
					$n_{\text{TE}}$	$n_{\text{TM}}$	$n_{\text{av}}$	$\Delta n$	$n_{\infty}^{\text{e}}$	
PI-1	Pale yellow	425	7.4	79.2	1.7614	1.7528	1.7586	0.0087	1.7044	2.338
PI-2	Pale yellow	392	6.9	81.5	1.7351	1.7281	1.7327	0.0070	1.6885	2.084
PI-3	Pale yellow	405	8.0	76.4	1.7483	1.7407	1.7458	0.0076	1.6872	1.939
ref-PI <sup>g</sup>	Pale yellow	418	8.6	–	1.7546	1.7472	1.7521	0.0074	–	–
PMDA-ODA	Pale yellow	–	6.6	–	1.7060	1.6429	1.6852	0.0631	–	–
BPDA-PDA <sup>h</sup>	Pale yellow	–	8.8	–	1.7802	1.5925	1.7199	0.1877	–	–

<sup>a</sup> Cutoff wavelength.

<sup>b</sup> Film thickness for refractive index measurement.

<sup>c</sup> Transmittance at 550 nm.

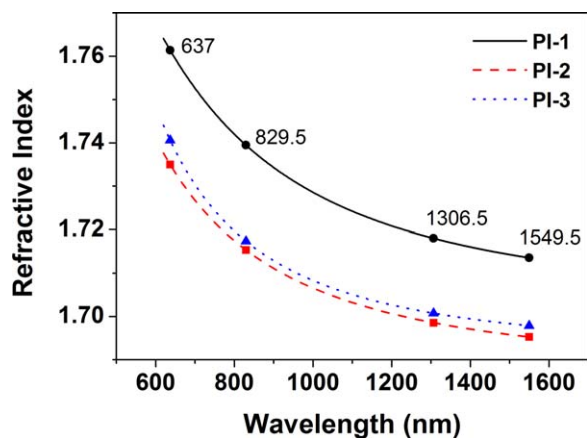
<sup>d</sup> Measured at 637 nm, see “Measurements”.

<sup>e</sup> Refractive index at the infinite wavelength.

<sup>f</sup> Dispersion coefficient of refractive index obtained from the fitting by the simplified Cauchy formula ( $n_{\lambda} = n_{\infty} + D\lambda^{-2}$ ).

<sup>g</sup> Reference PI.<sup>29</sup> APST-3SDEA.

<sup>h</sup> s-BPDA-PDA.<sup>33</sup>



**FIGURE 7** Wavelength dispersion of the refractive indices of PIs. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

high sulfur content caused by the introduction of 1,4-dithianyl linkages on the thiophene unit, unlike the case of APST-3SDEA. Moreover, the ethylenedithiophene unit as central component of APST attached to two sulfur atom which can possess a planar structure containing five sulfur atoms makes possible a dense assembly for high refractive indices.

The PIs exhibit low  $\Delta n$  in the range of 0.0070–0.0087, which might have been achieved by flexible cyclic thioether groups on thiophene units in the polymer main chain to prevent intermolecular aggregation of the polymer chains. In addition, the PI films were prepared by mild curing condition and step-by-step curing process while maintaining low birefringence. This is because the birefringence of PI films depend on curing condition which can affect the intermolecular in-plane orientation.<sup>32</sup>

Figure 7 exhibits the plots of the  $n_{av}$  measured at  $\lambda = 637, 829.5, 1306.5,$  and  $1549.5$  nm. The solid lines were fitted by the following Cauchy formula

$$n_{\lambda} = n_{\infty} + D\lambda^{-2}$$

where  $n_{\lambda}$  is the refractive index at the wavelength,  $n_{\infty}$  is the calculated refractive index at infinite wavelength, and  $D$  is the coefficient of dispersion. The PI-1 has the highest  $n_{\infty}$  of 1.7044, which means an inherent refractive index excluding the effect of absorptions. In addition, the PI-1 shows the highest  $D$  value corresponding to the linear relationship between  $n_{\infty}$  and  $D$ .<sup>34</sup> Even though the  $n_{av}$  of PI-2 is lower than that of PI-3, the PI-2 has higher  $n_{\infty}$  than that of PI-3, which results from the low  $D$  value of PI-2. This tendency agrees with the previous report that the PIs with the ODPa moieties show a small  $D$  value.<sup>34</sup>

## CONCLUSIONS

The new thiophene-containing diamine, APSEDTT was synthesized and polymerized with aromatic dianhydrides to afford the high refractive index PIs. All PIs showed good

transparency in the visible region and thermal stability. In particular, PI-1 with the highest sulfur content showed the highest average refractive index of 1.7586 and low birefringence of 0.0087 as expected. In addition, PI-2 and PI-3 exhibited high refractive index of 1.7327 and 1.7458 and low birefringence of 0.0070 and 0.0076, respectively. These PIs can be good candidates as components for advanced optical device applications.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by a grant from the Korea Institute of Science and Technology (KIST) institutional program (2Z04250, 2Z04320) and by a grant from the Ministry of Trade, Industry and Energy of Korea (2MR0760).

## REFERENCES AND NOTES

- J. Liu, M. Ueda, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8907–8919.
- G. Gu, D. Z. Garbuzov, P.E. Burrows, S. Venkatesh, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 396–398.
- K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Nature* **1994**, *371*, 497–500.
- A. Javadi, A. Shockravi, M. Kamali, A. Rafieimanesh, A. M. Malek, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3505–3515.
- H. Okuda, Y. Koyama, T. Kojima, T. Takada, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4541–4549.
- S. Ando, T. Fujigaya, M. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, L105–L108.
- R. Okutsu, Y. Suzuki, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6165–6168.
- N.-H. You, T. Higashihara, Y. Oishi, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4613–4615.
- Y. Nakagawa, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9180–9186.
- K. Koynov, A. Bahtiar, T. Ahn, R. M. Cordeiro, H.-H. Hörhold, C. Bubeck, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8692–8698.
- R. Okutsu, S. Ando, M. Ueda, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4017–4023.
- Y.-G. Ko, W. Kwon, H.-J. Yen, C.-W. Chang, D. M. Kim, K. Kim, S. G. Hahm, T. J. Lee, G.-S. Liou, M. Ree, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3749–3758.
- T.-A. Chen, A. K.-Y. Jen, Y. Cai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7295–7296.
- S. Cheng, Z. D. Z. Wu, E. Mark, L. C. H. Steven, H. W. Frank, *Polymer* **1991**, *32*, 1803–1810.
- M. G. Dhara, S. Banerjee, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1022–1077.
- H.-M. Wang, S.-H. Hsiao, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1172–1184.
- L. Christiani, S. Hilaire, K. Sasaki, M. Nishihara, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 2991–2997.
- A.-D. Yu, T. Kurosawa, M. Ueda, W.-C. Chen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 139–147.
- P. K. Tapaswi, M.-C. Choi, S. Nagappan, C.-S. Ha, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 479–488.
- S.-H. Hsiao, H.-M. Wang, P.-C. Chang, Y.-R. Kung, T.-M. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2925–2938.

- 21** Y. Liu, Y. Zhang, Q. Lan, Z. Qin, S. Liu, C. Zhao, Z. Chi, J. Xu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1302–1314.
- 22** N.-H. You, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, M. Ueda, *Polymer* **2009**, *50*, 789–795.
- 23** N.-H. You, Y. Suzuki, D. Yorifuji, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6361–6366.
- 24** N.-H. You, Y. Nakamura, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4886–4894.
- 25** N.-H. You, T. Higashihara, S. Ando, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 656–662.
- 26** C. A. Terraza, J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 1510–1520.
- 27** J. G. Liu, Y. Nakamura, C. A. Terraza, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 195–203.
- 28** J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Polym. J.* **2007**, *39*, 543–550.
- 29** N.-H. You, N. Fukuzaki, Y. Suzuki, Y. Nakamura, T. Higashihara, S. Ando, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4428–4434.
- 30** S. Chen, B. Lu, X. Duan, J. Xu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1967–1978.
- 31** J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 5606–5617.
- 32** Ghosh, M. K.; Mittal, K. L. *Polyimides: Fundamentals and Applications*; Marcel Dekker: New York, **1996**, p 364.
- 33** A. Matsumura, Y. Terui, S. Ando, A. Abe, T. Kakeichi, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2007**, *20*, 167–174.
- 34** S. Ando, Y. Watanabe, T. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 5254–5288.



## Synthesis and Characterization of Poly(cyclohexylthioacrylate) (PCTA) with High Refractive Index and Low Birefringence for Optical Applications

Jiye Lee<sup>1,2</sup>, Hyeonuk Yeo<sup>1</sup>, Munju Goh<sup>1</sup>, Bon-Cheol Ku<sup>1</sup>, Honglae Sohn<sup>2</sup>, Ho-Joong Kim<sup>2</sup>,  
Jae-Kwan Lee<sup>2</sup>, and Nam-Ho You<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>Carbon Composite Materials Research Center, Institute of Advanced Composites Materials,  
Korea Institute of Science and Technology, Eunha-ri san 101, Bondong-eup, Wanju-gun, Jeonbuk 565-905, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Department of Carbon Materials, Chosun University, 375 Seosuk-dong,  
Dong-gu, Gwangju 501-759, Korea

Received June 3, 2015; Revised July 3, 2015; Accepted July 27, 2015

**Abstract:** In this study, a new development in thermoplastics was examined: a poly(cyclohexylthioacrylate) containing a sulfur atom in a polymer chain with a high refractive index. The poly(cyclohexylthioacrylate) was synthesized by the free radical polymerization of cyclohexylthioacrylate. Transparent polymer films, fabricated by spin-coating from the polymer solution, exhibited a high refractive index of 1.55244 at 637 nm and low birefringence of 0.0001. The thermal decomposition temperature ( $T_d$ ) of the polymer was in the range of 355-363 °C, which indicates good thermal stability, while its glass transition temperature was 65 °C.

**Keywords:** polyacrylate, sulfur-containing polymer, refractive index, thermal properties, birefringence.

### Introduction

Optical polymeric materials with high refractive indices (high- $n$ ) have been widely developed for micro-optic and optoelectronic applications such as lenses, prisms, waveguides, and diffractive gratings.<sup>1,2</sup> For such optical applications, polymers have several advantages such as good processability, excellent impact resistance, and light weight.<sup>3</sup> Polymers can be divided into two main types: thermoplastic and thermosetting polymers. Thermoplastics such as poly(methyl methacrylate), polycarbonate, and cycloolefin<sup>4</sup> are generally used in cameras, pickups, and projector lenses and are fabricated by the injection molding process. Conversely, thermosetting polymers such as poly[ethylene glycol bis(allylcarbonate)] (CR-39)<sup>5</sup> and resins from episulfides,<sup>6</sup> polythiols,<sup>7</sup> and polyisocyanates<sup>8</sup> are manufactured by cast molding and used in applications such as eyeglasses.

The general approach to increasing the refractive index of a polymer is by the introduction of substituents with high molar refraction, low molar volume, or high density according to the Lorentz-Lorenz formula.<sup>9</sup> The properties of high- $n$ , low birefringence, low refractive index dispersion, and high transparency are desirable for optical polymers.<sup>10</sup> However, polymers with aromatic structures formed by extended pi-conjugation are not suitable for optical materials because of their high UV absorbance.<sup>11,12</sup> Consequently, we hypothesized that polymers

containing aliphatic cyclic hydrocarbon instead of extended aromatic rings can foster the development of more effective optical properties, because they do not discolor the polymer films.

In this study, we developed a new poly(cyclohexylthioacrylate) (PCTA) containing a sulfur atom and a cyclohexyl group in a polymer chain to improve refractive indices and thermal stability. The PCTA exhibited a high refractive index and low birefringence with high optical transparency in the visible region. The effects of chemical structure relative to the thermal properties, optical transparency, and refractive indices of the polymers will be discussed in detail below.

### Experimental

**Materials.** Cyclohexanethiol and 3-chloropropionyl chloride were purchased from TCI Japan and used without further purification. 2,2'-Azobis-(isobutyronitrile) (AIBN) was used after being recrystallized in methanol. Anhydrous toluene and tetrahydrofuran (THF), and triethylamine were purchased from Sigma-Aldrich Corp. Acetone and methylethylketone (MEK) were distilled over anhydrous MgSO<sub>4</sub> prior to use. All reactions were performed in nitrogen atmospheric conditions. Poly(cyclohexyl acrylate) (PCA) was prepared according to the literature.<sup>13</sup> The experimentation details are provided in the supporting documentation.

**Measurement.** <sup>1</sup>H (600 MHz) and <sup>13</sup>C (150 MHz) NMR (nuclear magnetic resonance) spectra were recorded with an

\*Corresponding Author. E-mail: polymer@kist.re.kr

Agilent 600 MHz Premium COMPACT NMR spectrometer using tetramethylsilane (TMS) as a reference and  $\text{CDCl}_3$  as a solvent. The number- and weight-average molecular weights ( $M_n$  and  $M_w$ ) obtained by gel permeation chromatography (GPC) were performed at the wide research center of Jenbok National University with RI detector at 40 °C in  $\text{CHCl}_3$  as an eluent and polystyrene standards were employed for the calibration. The Fourier transform infrared (FTIR) spectra were evaluated on a Nicolet IS10 FTIR spectrophotometer. The UV-visible optical transmission spectra were measured using JASCO V-670 spectrometer. Thermogravimetric analysis (TGA) was recorded on a TA 50 Instruments USA, and differential scanning calorimetry (DSC) was carried out for determining the glass transition temperature ( $T_g$ ) with a Q 50 TA Instruments USA at a heating rate of 10 °C/min in a nitrogen gas flow, respectively. Both in-plane ( $n_{TE}$ ) and out-of-plane ( $n_{TM}$ ) refractive indices of polymer films were evaluated by a Metricon PC-2000 prism coupler at a wavelength of 637, 829.5, 1306.5, and 1549.5 nm which has a He-Ne laser as a light source. The birefringences ( $\Delta n$ ) were calculated as the difference between  $n_{TE}$  and  $n_{TM}$ . The average of refractive indices was calculated according to the equation  $n_{AI} = [(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)/3]^{1/2}$ .

**Synthesis of Cyclohexyl 3-Chloropropanethioate (CHCPT) (1).** To a solution of cyclohexanethiol (5.263 mL, 0.043 mol) in toluene (25 mL), 3-chloropropionyl chloride (6.161 mL, 0.065 mol) was added, and then the solution was stirred at 60 °C overnight. After the reaction mixture was cooled down to room temperature, it was extracted with dichloromethane, and the combined organic layers were dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed *in vacuo* and the residual reactants were distilled off. The crude product of 6.32 g was obtained as a pale yellow liquid (71%, yield).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =3.77-3.75 (t,  $J$ =6.6 Hz, 2H), 3.58 (m, 1H), 2.98-2.96 (t,  $J$ =6.6 Hz, 2H), 1.92 (m, 2H), 1.670 (m, 2H), 1.59 (m, 1H), 1.43 (m, 4H), 1.28 (m, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =195.88, 46.27, 42.60, 38.91, 32.89, 25.85, 25.45 ppm.

**Synthesis of Cyclohexyl Thioacrylate (CHTA) (2).** A mixture of **1** (6.169 g, 0.030 mol), triethylamine (6.264 mL, 0.045 mol), and acetone (55 mL) was stirred at 50 °C overnight. The mixture was poured into brine and extracted with dichloromethane. After the organic layer was dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$ , the crude product was purified by column chromatography using dichloromethane as eluent. The titled compound of 4.70 g was obtained as a pale yellow liquid (90%, yield). FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $n$ =2935, 2856, 1711, 1663, 1612, 1005, 905, and 727.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =6.33 (m, 1H), 3.61 (m, 1H), 1.95 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.59 (m, 1H), 1.45 (m, 4H), 1.30 (m, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =190.11, 135.36, 125.72, 42.16, 32.97, 25.88, 25.51 ppm. GCMS (API+):  $m/z$  (M+) calcd for  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OS}$  170.08 (100.0%), 171.08 (10.7%), 172.07 (4.5%), found 171.18.

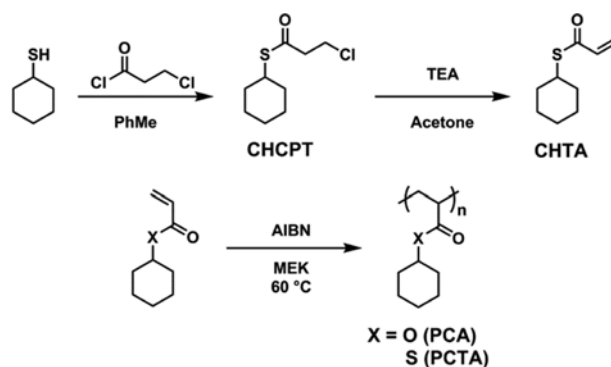
**Preparation of Poly(cyclohexyl thioacrylate) (PCTA).** The solution of monomer **2** (4.155 g, 0.025 mol) dissolved in MEK (10 mL) in the schlenk tube was deoxygenated by

repeated freeze-pump-thaw cycle. After the MEK (6 mL) solution of AIBN (0.0034 g, 0.021 mmol) was added, the tube was sealed. The mixture was heated with stirring at 65 °C for 24 h. The resulting solution was cooled down to room temperature and purified by reprecipitation in methanol. The obtained solid of 2.10 g was dried at 60 °C in vacuum oven overnight (51%, yield). FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $n$ =2924, 2851, 1676, 1445, 1263, and 963.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =3.49 (m, 1H), 2.48 (m, 1H), 1.90 (m, 2H), 1.70 (m, 2H), 1.59 (m, 1H), 1.54 (m, 2H), 1.40 (m, 4H), 1.27 (m, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =200.99, 49.11, 48.53, 42.39, 32.92, 26.04, 25.60 ppm.

**Preparation of Poly(cyclohexyl acrylate) (PCA).** The cyclohexyl acrylate (5.00 g, 0.303 mol) in MEK (10 mL) was deoxygenated by freeze-pump-thaw cycle with a magnetic stirrer in a nitrogen atmosphere during 30 min. The mixture of AIBN (0.0041 g, 0.025 mmol) and MEK (5 mL) was added. After 30 more minutes, the tube was sealed. The mixture was then heated with stirring at 65 °C for 24 h. The resulting solution was cooled down to a room temperature and purified by reprecipitation in methanol from MEK. The obtained solid polymer of 3.34 g was dried at 60 °C in vacuum oven overnight (67%, yield). FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $n$ =2931, 2856, 1726, 1448, 1251, 1160 and 1014.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =4.69 (m, 1H), 2.22 (m, 1H), 1.82 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.54 (m, 1H), 1.35 (m, 4H), 1.23 (m, 1H).

## Results and Discussion

**Synthesis of Monomer.** In this study, we designed a new monomer that features a cyclohexylthioacrylate group. The monomer was prepared using the two-step method shown in Scheme I. It was characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopies and mass measurement. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the monomer are presented in Figure 1 with assignments of all peaks. Figure 1(a) shows the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the monomer consisting of two doublet signals at 6.36-6.34 and 6.33-6.31 ppm, which were attributed to the ethylene group adjacent to the vinyl protons. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum, the seven carbon signals were observed that corresponded with the depicted structure.



Scheme I. Synthesis of PCA and PCTA.

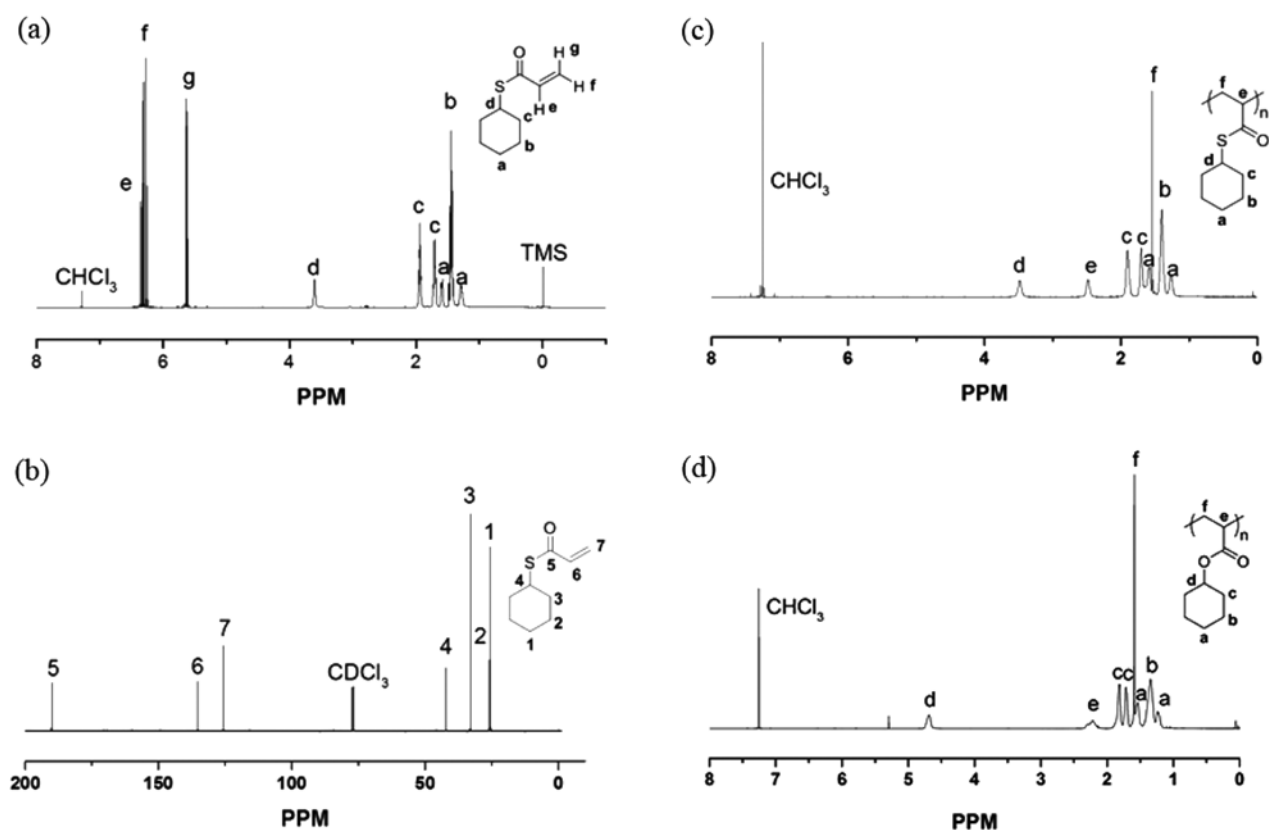


Figure 1. NMR spectra: (a)  $^1\text{H}$  NMR spectrum and (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of CHTA;  $^1\text{H}$  NMR spectrum of (c) PCTA and (d) PCA.

**Synthesis and Characterization of Polymer.** PCTA and PCA were polymerized by free radical polymerization using AIBN as the radical initiator in MEK. The calculated number average molecular weight ( $M_n$ ) and polydispersity index (PDI) of PCTA were found to be 26,000 g/mol and 2.5, respectively, while those of PCA were found to be 33,000 g/mol and 2.1, respectively. These polymers showed high solubility in common solvents.

The chemical structure of PCTA was investigated by FTIR and NMR spectroscopy. Figure 1(c) indicates the  $^1\text{H}$  NMR spectra of PCTA. All signals of PCTA were slightly shifted and broader when compared to those of the monomer. In particular, the peaks of the vinyl groups ( $\delta=6.33\text{--}5.63$  ppm) completely disappeared and the signals of the aliphatic polymer main-chain were spread at  $\delta=2.48$  ppm ( $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ) and  $\delta=1.54$  ppm ( $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ). In addition, the conversion of vinyl groups was confirmed by FTIR spectroscopy (Figure 2). The C=C bond stretching peaks for vinyl at  $1663$  and  $1612$   $\text{cm}^{-1}$  and the alkenyl C-H bending peaks at  $905$  and  $727$   $\text{cm}^{-1}$  for the monomer CHTA totally disappeared and the intensity of the alkyl C-H peaks near  $2900$   $\text{cm}^{-1}$  significantly increased. In addition, a strong absorption band at  $1676$   $\text{cm}^{-1}$  was detected because of the C=O valence vibration of a thioester bond. These results show that the polymerization was accomplished successfully without unexpected side reactions.

**Thermal Properties.** Thermal stability is the most important

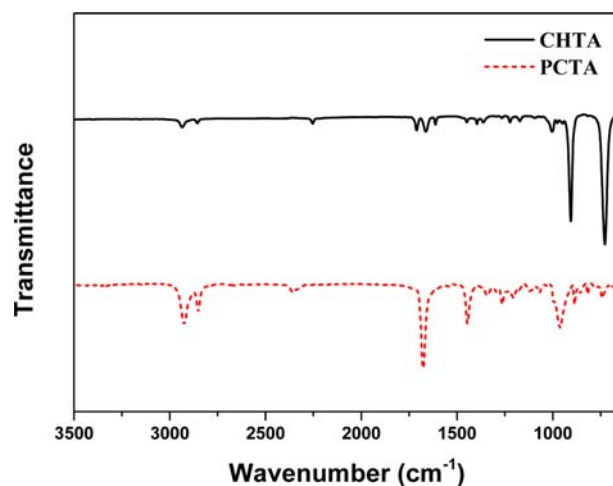


Figure 2. FTIR spectra of the CHTA and PCTA.

factor in the material application of polymers. The thermal properties of the polymers were investigated by TGA and DSC. The thermal decomposition temperature ( $T_d$ ) and the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the polymers are summarized in Table SI. After TGA analysis, the 5% and 10% weight loss temperatures of PCTA are  $355$  and  $363$   $^\circ\text{C}$ , which are higher values than those of PCA. Figure 3(b) shows the DSC curves of PCTA and PCA. The  $T_g$  of each polymer

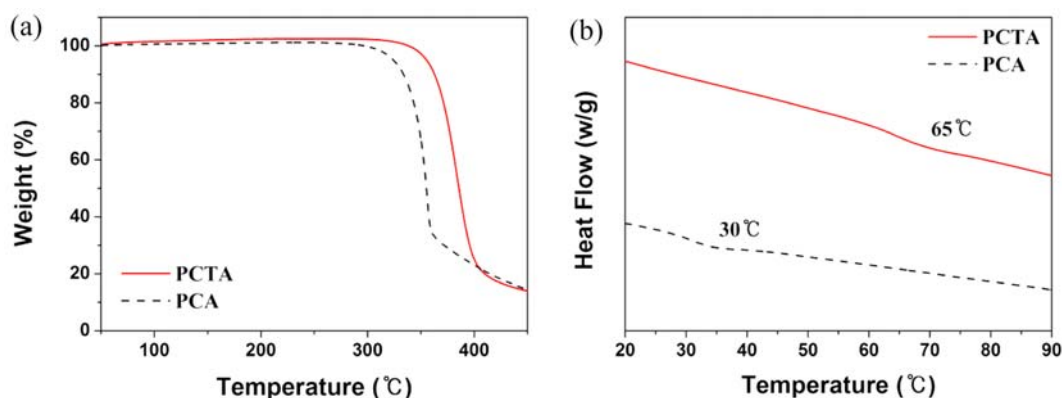


Figure 3. Thermal properties of PCTA and PCA: (a) TGA curves, (b) DSC curves.

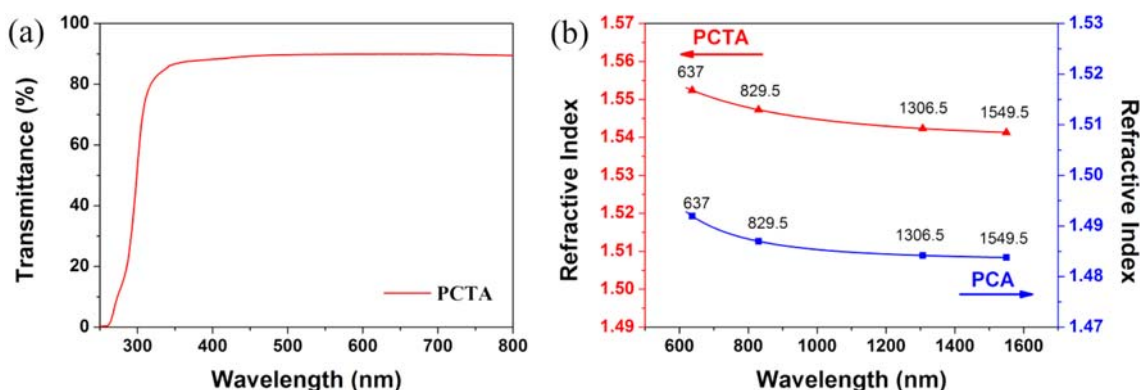


Figure 4. Optical properties of PCTA: (a) UV-vis spectra; (b) wavelength dispersion of refractive indices.

increased in comparison to that of poly(methyl acrylate) (PMA). This was due to the presence of the cyclohexyl group in the molecular chain, which can increase the rigidity of the polymer.<sup>14</sup>

**Optical Properties.** The optical transmission spectra of the polymer films were measured by UV-visible spectroscopy. All films with a thickness of less than 15  $\mu\text{m}$  were adjusted using spin coating on the quartz plates and silicon wafers. These polymers exhibited high optical transparency in the visible regions. The transmittance of PCTA measured at 450 nm was found to be higher than 90%, as shown in Figure 4(a).

The refractive indices were measured at wavelengths of 637, 828.7, 1305.8, and 1549.5 nm with a prism coupler. Table I summarizes the in-plane ( $n_{TE}$ ), out-of-plane ( $n_{TM}$ ),

and average refractive indices ( $n_{av}$ ), as well as the in-plane and out-of-plane birefringences ( $\Delta n$ ), refractive indices at the infinite wavelength ( $n_{\infty}$ ), and the dispersion coefficients of the refractive index ( $D$ ) for the polymers. Figure 4(b) shows the wavelength dispersion of the refractive indices with a fitted curve calculated with Cauchy's formula;  $n_{\lambda} = n_{\infty} + D\lambda^{-2}$ . The in-plane ( $n_{TE}$ ) and out-of-plane ( $n_{TM}$ ) refractive indices of the PCTA were found to be 1.5524 and 1.5523, respectively. While the  $n_{av}$  value of PCA is 1.4913 at 637 nm, the  $n_{av}$  of PCTA is determined as 1.5524, which is significantly high for non-aromatic acrylates. In particular, the  $n_{av}$  value of the PCTA is greater refractive index as compared with common acrylic polymer such as PMMA which refractive index is 1.49 at wavelength of 633 nm.<sup>15</sup> Its high refractive index was caused

Table I. Optical Properties of the Films

Polymer	Appearance	$\lambda_{cutoff}^a$ (nm)	$d^b$ ( $\mu\text{m}$ )	Transmittance <sup>c</sup> (%)	Refractive Indices and Birefringence at 637 nm <sup>d</sup>				$n_{\infty}^e$	$D'(\times 10^4)$
					$n_{TE}$	$n_{TM}$	$n_{av}$	$\Delta n$		
PCTA	Colorless	252	9.86	89.25	1.5524	1.5523	1.5524	0.0001	1.5392	5.4278
PCA	Colorless	214	11.84	94.42	1.4919	1.4901	1.4913	0.0019	1.4818	3.9892

<sup>a</sup>Cut-off wavelength. <sup>b</sup>Film thickness for refractive index measurement. <sup>c</sup>Transmittance at 550 nm. <sup>d</sup>Measured at 637 nm, see Measurements. <sup>e</sup>Refractive index at the infinite wavelength. <sup>f</sup>Dispersion coefficient of refractive index obtained from the fitting by the simplified Cauchy formula ( $n_{\lambda} = n_{\infty} + D\lambda^{-2}$ ).



by the introduction of a sulfur atom with a high atomic refraction. Moreover, the alicyclic structure in a polymer chain can induce a low molecular volume and contribute to an increase of the refractive indices. Therefore, the birefringence ( $\Delta n$ ) of PCTA was estimated as 0.0001, which can be attributed to the flexible alicyclic thioether group in the polymer side chains without aromatic rings.

## Conclusions

In this work, a sulfur-containing poly(cyclohexylthioacrylate) (PCTA) was newly synthesized and characterized in terms of the thermal properties, and optical properties. The transparent PCTA films showed a higher refractive index (1.5524) at 637 nm than PCA and an extremely low birefringence (0.0001), derived from the introduction of an alicyclic unit and a sulfur atom. Our research suggests that PCTA would be a good candidate for advanced optical applications. In addition, these approaches provide synthetic and theoretical methods to develop optical material.

**Acknowledgments.** This work was supported by a grant from the Korea Institute of Science and Technology (KIST) institutional program and by a grant from the Ministry of Trade, Industry & Energy of Korea (2MR3560).

**Supporting Information:** FTIR spectra, GPC charts, and polymerization results. The materials are available *via* the Internet at <http://www.springer.com/13233>.

## References

- (1) T. Matsuda, Y. Funae, M. Yoshida, T. Yamamoto, and T. Takaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 50 (2000).
- (2) J. Liu and M. Ueda, *J. Mater. Chem.*, **19**, 8907 (2009).
- (3) C. Gao, B. Yang, and J. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1474 (2000).
- (4) T. Kohara, *Macromol. Symp.*, **101**, 571 (1996).
- (5) M. L. Rubin, *Surv. Ophthalmol.*, **30**, 321 (1986).
- (6) H. Morishiro and S. Kobayashi, JP Patent, JP 20058325274 (2005).
- (7) H. Morishiro and S. Kobayashi, JP Patent, JP 2006131724 (2006).
- (8) R. Okada, T. Ohkubo, and M. Kosaka, *Eur. Pat. Appl.*, EP 530757 (1993).
- (9) S. Ando, T. Fujigaya, and M. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Letters*, **41**, L105 (2002).
- (10) N.-H. You, T. Higashihara, S. Ando, and M. Ueda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 2604 (2010).
- (11) J. Scheirs and J.-L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 339 (1997).
- (12) Y. Tojo, Y. Arakwa, J. Watanabe, and G. Konishi, *Polym. Chem.*, **4**, 3807 (2013).
- (13) V. Compañ, M. L. Lopez, and L. Monferrer, *Polymer*, **34**, 2971 (1993).
- (14) A. Matsumoto, K. Mizuta, and T. Otsu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2531 (1993).
- (15) Y. Tojo, Y. Arakwa, J. Watanabe, and G.-I. Konishi, *Polym. Chem.*, **4**, 3807 (2013).