

신규 Squarylium Dyes에 의한 Poly(vinyl cinnamoyl acetate)의 고감도화(II)

손세모,곽선엽*

부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과

*부산정보대학 디자인학부

(2000년 1월 20일 접수, 2000년 2월 20일 최종수정본 받음)

Photosensitive Effects of Poly(vinyl cinnamoyl acetate) by New Squarylium Dyes(II)

*Se-Mo, Son, Seon-Yeop, Kwak**

Dept. of Graphic Arts and Information Engineering

Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

*Group-Dept. of Industrial design.

Pusan college of Information technology, Pusan 616-737-737, Korea

(Received 20, Jan. 2000, in final form 20, Feb. 2000)

Abstract

A previous paper was reported in being sensitized photopolymer, poly(vinyl cinnamoyl acetate) (PVCiA)¹⁾ with some squarylium dyes such as 1,3-bis(4 or 6-trifluoromethyl-1,3,3-trimethylindo) squarylium dyes(TFSQ). Here, we synthesized new 1,3-bis(4 or 6-nitro-1,3,3-trimethylindo) squarylium dyes(NISQ) to sensitize photopolymer, such as poly(vinyl cinnamoyl acetate).

Absorption's coefficient of (NISQ8) is 8.15×10^5 , the sensitivity of PVCiA added with NISQ8(3%) was highly sensitized 8 times than not added, and 2 times than TFSQ8(3%). Maybe, high absorption's coefficient and red shift of NISQs with strongly withdrawing group to TFSQs afford to the high sensitivity of PVCiA.

1. 서 론

측쇄에 계피산기를 가진 감광성고분자들 중에서 Poly(vinyl cinnamoyl acetate)(이하:PVCiA)는 고감도의 감광성수지에의 가능성이 큰 감광성고분자로 널리 알려져 있다.^{2)·7)}

PVCiA의 증감제에 의한 고감도화에 대하여 본 저자들이 전보에서 전자흡인기를 도입한 2,4-Bis(trifluoromethylindol)squarylium dyes(이하:TFSQ)의 유도체를 도입하여 고감도화를 시도하여 상대감도를 측정된 결과 비대칭 TFSQ가 효과적으로 고감도화가 일어나고 있음을 알 수 있었다.¹⁾

본보에서는 신규 1,3-Bis(nitroindol)squarylium dyes(이하:NISQ)를 합성하여 PVCiA의 고감도화에 대하여 검토하고 NISQ의 물성에 대하여 보고한다.

2. 실 험

2.1 시약 및 기기

합성시약으로는 Poly(vinyl alcohol)(이하:PVA)은 시판품을 사용하였으며 monochloroacetate, Dimethylsulfoxide(DMSO)은 정제 없이 특급시약을 그대로 사용하였다. 계피산칼륨은 Me-OH중에 계피산과 KOH를 등mol 반응시켜 석출한 결정을 여과하여 아세톤에 세척한 후 사용하였다. 증감제인 NISQ의 합성용 시약인 3-nitroaniline, 3-methyl-2-butanone, Iodomethane, NaOH 및 용매 등은 Aldrich사의 특급시약으로 정제 없이 그대로 사용하였다.

용점측정기로는 Electrothermal IA9000, UV/Vis와 Shimadzu UV-2101PC, Shimadzu FTIR-8201PC를 각각 사용하였으며 ¹H NMR와 원소분석기는 일본전자FX-400형 핵자기 공명장치, Carlo Elba Model 1106Analyzer를 각각 사용하였다. 감광감도 증가에 대한 상대감도측정은 Gray-scale법을 이용하여 증감제의 첨가전 감도를 100으로 하여 상대감도를 측정하였다.⁷⁾ 고분자용매는 Methyl glycol를 사용하였으며 현상액은 Methyl glycol/MEK(V:V/1:1)의 혼합용매를 사용하였다.

2.2 Poly(vinyl cinnamoyl acetate)의 합성¹⁾⁶⁾⁷⁾

전보에 따라 다단계 반응으로 합성하였다.

¹H NMR(DMSO-D₆): δ (in ppm from TMS)=1.60-1.90(d,CH₂), 4.60-4.70(s,COCH₂), 5.0(s,CH), 6.70&7.73(d,CH=CH), 7.5(m,Aromatic)

2.3 Squarylium Dyes 및 중간체 합성

4 or 6-nitro-2,3,3-trimethylindolenine

3-nitrophenylhydrazine는 전보에 따라 합성하였으며 정제 없이 그대로 사용하였다.¹⁾ 3구 플라스크에 용매 Et-OH 70ml와 3-nitrophenylhydrazine 22.90g(0.13mol), 3-methyl-2-butanone 13.45g(0.16mol)를 넣고 5시간 환류시켰다. 이때 96%의H₂SO₄ 5ml를 첨가하였다. 반응물에 5%NaOH를 첨가하여 염기성화하면 고체가 녹으면서 액상이 되는데 이것을 에테르로 추출하여 증발 건조시키면 목적물이 얻어졌다.(수율: 48%)

Analysis(%). Calc./Found: C;47.01(47.11), H;4.57(4.44), N;27.43(27.45).

4 or 6-nitro-1,2,3,3-tetramethylindolenium salt

4 or 6-nitro-2,3,3-trimethylindolenine 0.1mol와 methyl iode 0.12mol를 acetonitrile 300ml중에서 7시간 환류시켰다. 침전물을 여과한 후 CHCl₃로 세척하였다.(수율:55%)

4 or 6-nitro-1,2,3,3-tetramethylindoline

4 or 6-nitro-1,2,3,3-tetramethylindolenium salt을 5%NaOH로 중화하여 에테르로 추출하여 증발 건조시켜 목적물을 얻었다.(수율:100%)

Di-n-butyl squarate

squaric acid을 n-butanol/toluene(1:1/v:v)에 용해시킨 후 14시간 환류시킨다. 이때 생성되는 물을 Dean-stark trap를 이용하였으며 반응 종료후 용매를 증발시키고 감압증류하여 목적물을 얻었다.(수율:90%)

Monosubstituted butyl squarate

Et-OH 중에 Di-n-butyl squarate와 4 or 6-nitro-1,2,3,3-tetramethylindoline을 넣고 80℃에서 5분간 환류시킨후 실온으로 냉각시키면 적색의 침전물이 생성된다. 여과후 정제 없이 사용하였다.(수율:65%)

Monosubstituted squaric acid

monosubstituted butyl squarate을 Et-OH중에 환류시키면서 40% NaOH를 적하한후 실온으로 냉각시킨 후 2N HCl로 중화하면 적녹색 침전물이 생기며 여과후 정제 없이 사용하였다.(수율:70%)

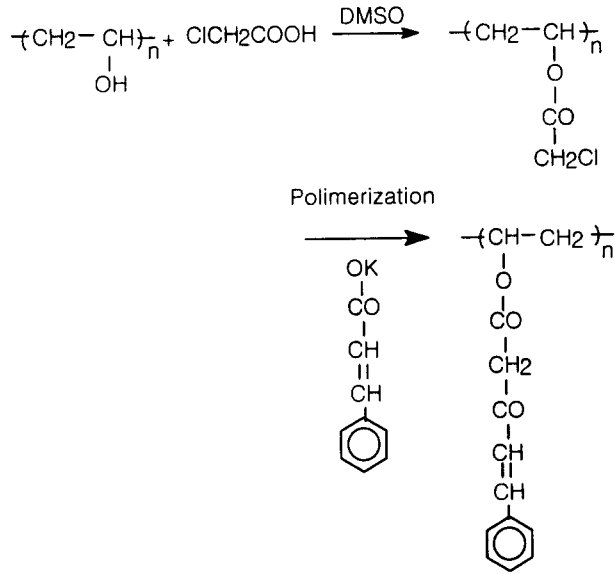
Squarylium Dyes 합성(General method)

monosubstituted squaric acid과 4 or 6-nitro-1,2,3,3-tetramethylindoline 등mol을 n-butanol/toluene(1:1/v:v)혼합용매에서 16시간 반응시켰다.

반응 종료후 용매를 제거하고 column-chromatography(전개용매:CHCl₃/Hexane : 3/1)를 이용하여 분리 정제하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Poly(vinyl cinnamoyl acetate)의 합성



Scheme 1

monochloroacetate와 PVA의 에스테르반응으로 얻어진 Poly(vinyl monochloroacetate)(이하:PVChA)를 DMSO 용매 중에서 계피산카를륨과 반응을 행하였다.(Scheme 1)

무용매 또는 DMSO에서의 PVChA의 합성이 acetoxy기의 도입을 억제할 수 있다는 것을 전보에 발표하였으며 특히 무용매에서의 점도증가로 인한 PVChA의 합성 반응 수율이 저하하였고 NMR 분석결과 acetoxy기의 CH3는 관측되지 않았다. PVCiA의 합성도 DMSO중에 PVChA와 계피산카를륨과 반응시켜 PVCiA를 얻었으며 NMR의 확인 결과 PVChA의 monochloroacetic ester분이 cinnamoyl acetoxy기로 치환된 것을 확인하였다.

3.2 Indoline 유도체 및 trifluoromethylindo squarylium dyes의 합성

Indoline의 전보 및 Fischer합성법으로 합성하였으며,¹⁾⁸⁾⁹⁾ 본보에 사용한 meta치환 3-nitroaniline의 indolenine화는 meta치환 phenylhydrazines과 같이 전자흡인기가 meta위에 오면 X:Y의 비가 1:1의 비율로 이량체가 생성된다고 보고되고 있으며¹⁰⁻¹⁶⁾ 4와 6위의 이량체가 1:1의 비로 생성되었다

고 사려되며 금후 이들의 비를 축적하여 보고 할 예정이다. (Scheme 2)

Squarylium dye(SQD)는 일반적으로 squarine산과 전자가 풍부한 방향족 또는 헤테로 방향족 유도체의 축합반응으로 합성되며 본보에는 비대칭 SQD의 일반적인 합성방법을 이용하였다.¹³⁾

Table 1에 4위 또는 6위에 치환된 NISQ유도체의 결과를 각각 나타내었다. 4위의 치환 NISQ는 높은 흡광계수를 나타내고있으나 6위의 치환 NISQ는 약 2배정도 낮게 나타났다. 비대칭 NISQ는 대칭 NISQ보다 낮은 용점을 나타내고 있는데 이들에 대한 원인은 금후 분자궤도계산법(MOPAC)을 이용하여 축적하여 보고할 예정이다. 또한 본 실험에서 합성한 NISQ의 유도체는 SQD의 특유한 고효율의 carrier 생성이 관찰되었으며 이들의 광전기적 특성 결과는 차회에 보고 할 예정이다. 또한 전보에 보고한 TFSQ보다 흡광계수가 높게 나타났는데 이것은 전자흡인기가 NO₂>CF₃ 이므로 장 파장의 이동과 동시에 흡광계수가 높게 나타났다고 사려된다.

Table 1 Data of Nitrolindo-squarylium dyes.

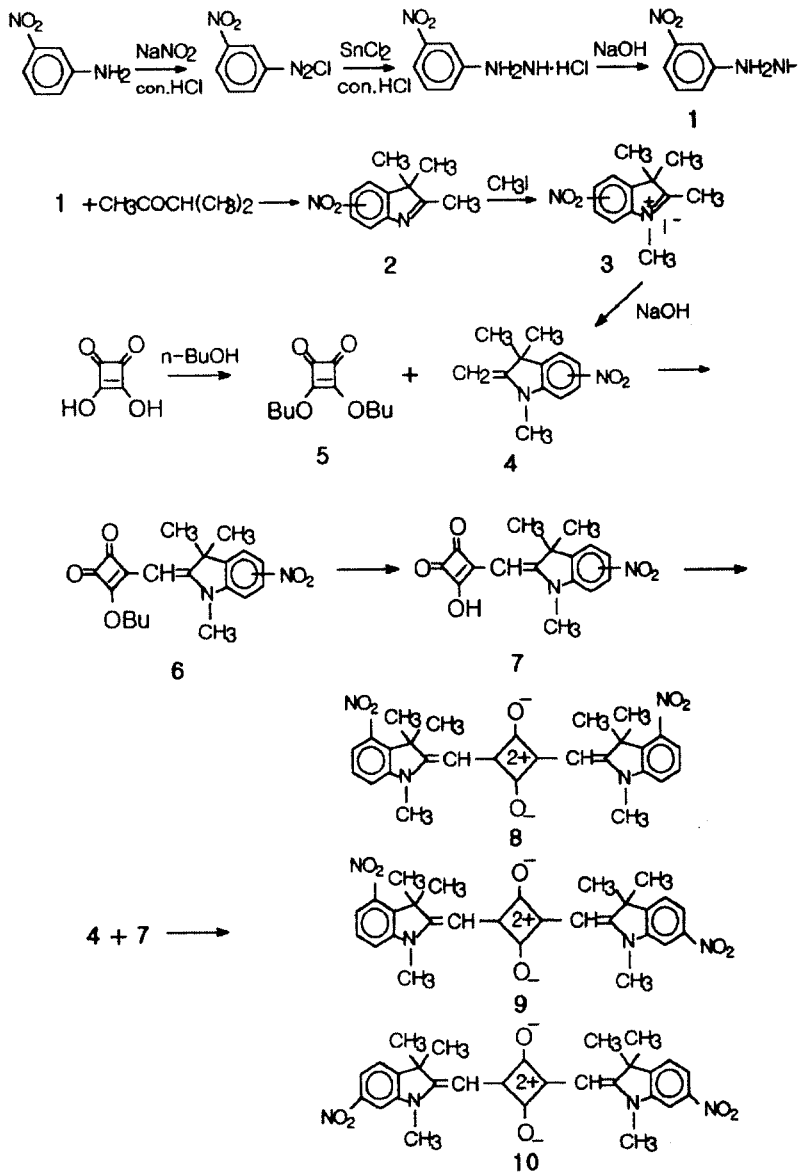
Dyes	Yield (%)	$\lambda \text{ max}^{\text{a)}}$ (nm)	$\epsilon^{\text{a)}}$ ($\times 10^5$)	M.P (°C)	Analysis(%b) Found/Cald.		
					C	H	N
NISQ8	33	652	8.15	320>	64.62 (64.15)	6.15 (6.10)	10.77 (10.55)
NISQ9	20	655	5.96	295	64.62 (64.20)	6.15 (6.17)	10.77 (10.26)
NISQ10	35	654	3.88	335>	64.62 (64.18)	6.15 (6.05)	10.77 (10.58)

a) measured in CHCl₃

b) elemental analysis of NISQs

3.3 상대감도

본보에는 80%도입된 PVCiA를 기준으로 하여 NISQ의 첨가량에 따른 상대감도를 측정하여 Fig.1에 나타내었다. 저자들은 전보에서 증감색소를 3%로 고정한 후 cinnamoyl기의 도입에 따른 상대감도를 측정하였으나 Fig.1에서는 증감색소의 증가가 PVCiA에 첨가될 경우 어느 일정한 농도에서 증감색소의 농도 소광이 일어나 상대감도가 저하되는 현상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 농도소광은 NISQ가 cinnamoyl기의 trans-olefin(-CH=CH-) Radical화에 energy전이를 일으키지 못하므로 -CH=CH-의 cross-linking의 발생이 저하하여 상대감도가 떨어진다고 사려된다.



NISQ.8-10

Scheme 2

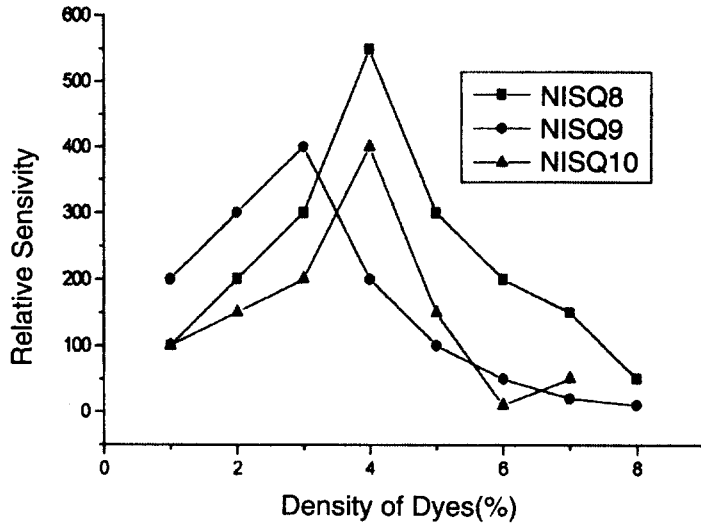


Fig.1 Relative sensitivity between PVCiA and NISQs.

4. 결 론

PVCiA의 고감도화를 위하여 신규 합성하여 NISQ는 PVCiA기준량으로 4%이상 첨가 시는 증감제의 농도소광으로 인하여 상대감도가 급격하게 감소함을 알 수 있었으며 Indoline환의 4위에 전자 흡인기가 강한 기가 치환 될 수록 PVCiA의 고감도화에 효과적임을 알 수 있었다.

비대칭인 NISQ9는 3%전후에서 최대의 상대감도를 나타내는 것은 비대칭의 증감제의 경우는 용해도가 대칭의 NISQ보다 높으므로 소량의 증감제 첨가로도 큰 증감효과를 나타낼 수 있었다.

참고문헌

1. 손세모, 박진환, 한국인쇄학회지, 16, pp.1-13, (1996)
2. L.M.Minsk, J.G.Smith and J.F.Wright : J.Appl.Polym.Sci., 16, 302 (1959)
3. E.M.Robertson, W.P.van Deusen and L.M.Minsk : J.Appl.Polym.Sci., 16, 308 (1959)
4. 西久保忠臣, 富山嘉子, 牧喜代志, 高岡恒郎 : 高分子學會法學, 29, 295 (1972)
5. 帝人(株) : 特開昭 49-48401

6. T.Uchida,S.Sawada : Bull.of Jap.Soc. of Printing Sci. and Tech., 16, 73(1989)
7. T.Uchida,S.Sawada : Bull.of Jap.Soc. of Printing Sci. and Tech., 26, 163(1989)
8. Organic syntheses, Vol.3,463
9. 特開昭 45-28892(일본)
10. B.Robinson : Chemical Review, 4, 374 (1963)
11. J.Bornstein 외 2인 : J.Am.Chem.Soc., 79, 1745 (1957)
12. E.Forber 외 3인 : Tetrahedron, 8, 67 (1960)
13. A.H. Schmidt : Syntheses, 961,(1980)
14. H.E.Sprenger : Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 7, 530 (1960)
15. G.Maahs : Angew.Chem.Int.Ed.Engl.. 2, 690 (1963)
16. E.Terpetsching,J.R.Lakowicz : Dyes and Pigments, 12, 227 (1993)