

PDP optical filter용 비대칭 squarylium dyes의 합성 및 특성

최재홍, 서운영, 박준수

경북대학교 섬유시스템공학과

1. 서 론

In this study, we investigated unsymmetrical squarylium dyes for PDP optical filter that has the absorbing characteristics of orange light radiation.

Unsymmetric substituted squaraines of the general structure XQY as 1:1:1 condensation products of squaric acid with equivalent amounts of XH and YH condensed at the 1,3-position of Q(OR)₂ have also received a special interest.

Durability of synthesized unsymmetrical squarylium dyes was compared each other with selective 2 different dyes which had absorption maxima at 579nm, 592nm, respectively.

2. 실 험

2.1 시약

본 연구의 unsymmetric squarylium계 기능성 색소의 합성에 사용한 1,3,3-trimethyl-2-methyleneindoline, 3,4-di(n-butoxy)-3-cyclobutene-1,2-dione, 1,2,5-trimethyl-pyrrole, 3-dimethyl-m-aminophenol, N, N-diethylaniline와 1,3,5-trihydroxybenzen은 Aldrich Chemical사의 제품을 사용하였고, n-butanol, ethanol, sodium hydrate, 1-butanol, toluene 그리고 n-hexane은 (주)덕산 정밀 화학 제품을 사용하였으며, 사용된 모든 용매는 시약급 1급의 제품들을 사용하였다.

2.2 중간체 및 염료 합성

2.2.1 1-[2-(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidene)-methyl]-2-butoxycyclobuten-3,4-dione의 합성

2-methylene-1,3,3-trimethylindoline(17.3g, 0.1mol), 3,4-di(n-butoxy)-3-cyclobutene-1,2-dione (22.6g,0.1mol)을 n-butanol 100ml과 함께 110℃에서 2시간동안 반응 시킨 후, 실온으로 냉각한다. 그리고 이 반응물을 12시간동안 실온에서 방치시킨다. 12시간이 지난 후, 생성된 결정을 filtering하고 ethyl ether로 wash 후 70℃에서 8시간동안 건조한다^[1].

2.2.2 1-[2-(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidene)-methyl]-2-hydroxycyclobuten-3,4-dione의 합성

1-[2-(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidene)-methyl]-2-butoxycyclobuten-3,4-dione(3.25g, 0.01mol)을 ethanol 50ml에 넣고 6시간동안 reflux한다. 반응 후 40% NaOH를 1.5ml 첨가하여 다시 5분정도 reflux 후 실온

으로 생각한다. 냉각 후 생성된 노란색 결정을 filtering 하여 소량의 물을 첨가하여 녹인 후, HCl을 첨가한다. 오렌지색 결정이 새롭게 생성되면, 물로 wash 후 건조시킨다^[2-3].

2.2.3 Unsymmetric squarylium dye의 합성

1-[2-(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidene)-methyl]-2-hydroxycyclobuten-3,4-dione(1.35g, 0.005mol)와 1,2,5-trimethylpyrrole (0.55g, 0.005mol)을 1-butanol과 toluene 혼합액(1:1 vol.) 200ml에 넣고 Dean-Stark Trap를 사용하여 6시간동안 reflux한다. 반응이 끝나면 용매를 증발시키고 여기에 n-hexane을 첨가하면 결정이 생성된다. 생성된 결정을 filtering 하고 n-hexane을 가지고 wash 후, 건조 한다[4-5].

1,3,5-trihydroxybenzene, 3-dimethyl-m-aminophenol와 N,N-diethylaniline를 사용한 1-substituted 2-hydroxycyclobuten-3,4-diones도 역시 위와 같은 방법으로 합성한다.

2.3 염료의 내구성 평가 방법

2.3.1 코팅액 및 필름 제조

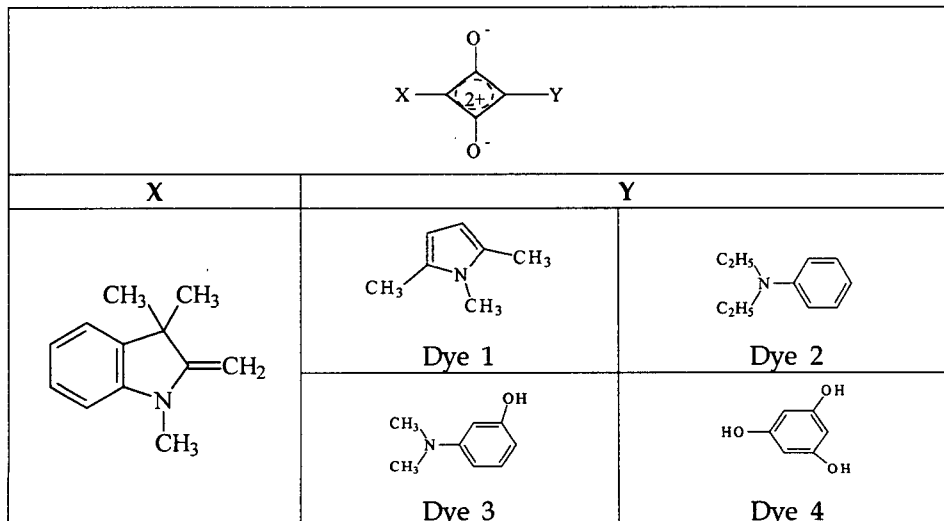
Methyl Ethyl Keton(MEK)에 PMMA(polymer)를 넣어 30wt %의 binder solution을 만든 후, 이 binder solution 10g에 합성한 각 염료를 0.005g 을 넣어 1시간 교반한다. 교반이 끝나면 실온에서 30분 정도 방치하여 기포를 가라앉힌 후, 100 μ m PET 기재 위에 적정량을 부어 코팅막 두께 15 μ m 정도로 bar코팅을 한다.

2.3.2 내구성 시험 방법

내열성 시험은 제조한 필름을 온도 80 $^{\circ}$ C의 오븐에서 500시간까지 방치 하고, 고온 고습 평가는 온도 65 $^{\circ}$ C, 상대습도 90%의 조건에서 역시 500시간 방치 한 후, 시간에 따른 필름의 투과도를 평가한다. 내광성 시험은 코팅제에 함께 넣는 UV-cutting제를 사용하지 않고 필름을 제작하여, 60 $^{\circ}$ C, 50% 상대습도의 조건에서 100시간 동안 자외선을 쬐 후, 필름의 투과도를 평가한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성된 염료의 구조



3.2 UV-VIS spectrum

DMF, MeOH 그리고 Toluene을 용매로 하여, 0.0005 wt %의 농도로 각 용매에 용해한 후 absorption maximum wavelength를 측정 하였다. Dye 1은 각 용매에서 560~590nm의 파장을 가지며, Dye 4 역시 570~600nm의 파장을 가져 PDP optical filter용 orange cut dye로 적합함을 알 수 있었다.

3.3 염료의 내구성 평가

제조된 필름에 대해 내구성을 평가한 결과, Methyl Ethyl Keton(MEK)에 대한 염료의 용해성은 Dye 1과 Dye 4 둘 다 양호하였으며, 코팅 후 필름의 표면 특성은 Dye 1은 양호하였으나, Dye 4는 Polymer인 PMMA와의 상용성이 조금 떨어짐을 알 수 있었다.

3.3.1 고온 내구성

고온 내구성을 평가하기 위해 제조 한 필름을 온도 80°C의 오븐에서 500시간 방치 한 후, 필름의 투과도를 평가하였다. 고온 내구성 평가 전, Dye 1은 579nm에서 투과도 34.26%를 나타내었으나 500시간 후에는 48.79%로 약 14.5% 차이가 남을 알 수 있었다. Dye 1에 비해 Dye 4는 고온 내구성 평가 전에는 592nm에서 31.99%의 투과도를 나타내었으며, 평가 후 32.17%로, 1% 미만의 아주 적은 차이를 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 고온 내구성은 Dye 1에 비해 Dye 4가 우수함을 알 수 있었다.

3.3.2 고온고습 내구성

고온고습 내구성을 평가하기 위해 제조 한 필름을 온도 65°C, 상대습도 90%의 조건에서 500시간 방치 한 후, 필름의 투과도를 평가하였다. 고온고습 내구성 평가 전, Dye 1은 579nm에서 투과도 30.98%를 나타내었으나 500시간 후에는 50.96%로 약 20% 차이가 났다. Dye 1에 비해 Dye 4는 고온 내구성 평가 전에는 592nm에서 32.44%의 투과도를 나타내었으며, 평가 후 31.72%로, 1% 미만의 아주 작은 차이가 났다. 따라서 고온고습 내구성 역시 Dye 1에 비해 Dye 4가 우수함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PDP optical filter용 비대칭 squarylium dyes 4종을 합성하여 이들의 PDP optical filter 적용 여부에 대해 검토 하였다. 4종의 염료에 대해, 3종류의 용매(DMF, MeOH, Toluene)를 선택 하여 최고 흡수 파장 및 흡수 스펙트라 변화를 관찰하였다. Dye 1은 각 용매에서 560~590nm의 파장을 가지며, Dye 4는 각 용매에서 570~600nm의 파장을 가지므로 PDP optical filter용 orange cut dye로 적합하다.

Methyl Ethyl Keton(MEK)에 대한 염료의 용해성은 Dye 1과 Dye 4 둘 다 양호하였으며, 코팅 후 필름의 표면 특성은 Dye 1은 양호하였으나, Dye 4는 Polymer 인 PMMA와의 상용성이 조금 떨어짐을 알 수 있었다. 고온 내구성 결과, Dye 1의 평가 전, 후 투과도 차이는 약 14.5%, Dye 4의 평가 전, 후 투과도 차이는 1% 미만으로, 고온 내구성은 Dye 1에 비해 Dye 4가 우수하였다. 고온고습 내구성 결과 역시, 평가 전, 후의 차이가, Dye 1은 약 20% , Dye 4는 1% 미만으로, Dye 1에 비해 Dye 4가 우수 하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역 전략산업 석박사 연구인력 양성사업의 연구 결과입니다.

참고문헌

1. Dietmar Keil, Horst Hartmann, *dyes and pigment*, **49** (2001) p.161-179
2. Ewald Terpetshnig, Henryk Szmecinski and Joseph R., *Analytica Chimica Acta*, **282** (1993) p.633-641
3. Sung Hoon Kim, *J. Korean Chemical Society*, **40**, 12 (1996) p.741-747
4. Agata, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 2004099713 (2004)
5. Kock-Yee Law, F.Court Bailey, *J. Org. Chem.*, **57** (1992) p. 3278-3286