

신규 Squarylium Dyes 증감제에 의한 Poly(vinyl cinnamoyl acetate)의 고감도화(I)

손세모, 박진환*

부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과

*부경대학교 공과대학 표면공학과

(1998년 11월 21일 접수, 1998년 12월 20일 최종수정본 접수)

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

*Son Se-Mo, Park Jin-Hwan**

Dept. of Graphic Arts and Information Engineering
Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

*Dept. of Surface Coating Engineering.

Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

(Received 21 November 1998, in final form 20 December 1998)

Abstract

Some photopolymer, poly(vinyl cinnamoyl acetate)(PVCiA) was synthesized by esterification of polymer(vinyl alcohol)(PVA) with monochloroacetic acid, followed by reaction poly(vinyl monochloroacetate)(PVChA) and potassium cinnamate. When esterification of PVA with monochloroacetic acid was reacted in the dimethyl sulfoxide(DMSO), in the synthesis of PVChA, it is very good yield and the successive cinnamoyl acetoxyl esterification of PVCiA can be successfully synthesized. But PVCiA is low photosensitive polymer if not added photosensitizing dyes. Here, we synthesized photosensitizing dyes,

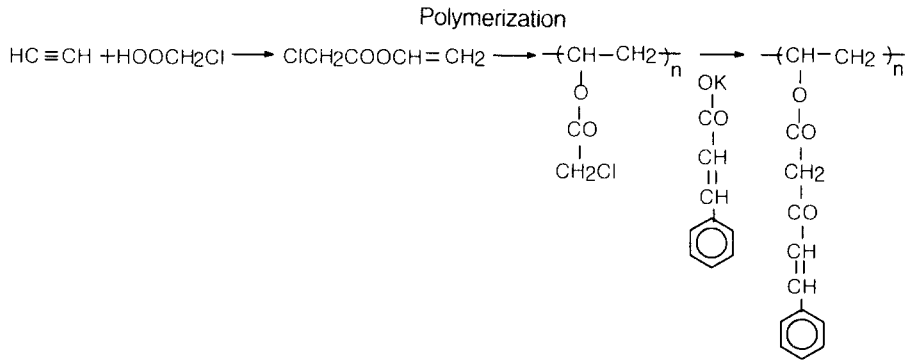
trifluoromethylindol squarylium dye derivatives(TFSQ). Indolization of 3-trifluoromethylphenyl-hydrazine formed 4- and 6-substituted indoles, the rate of 4- and 6-substituted indoles is close to unity.¹¹⁾

Absorption's coefficient of 1, 3-bis(4-trifluoromethyl-1,3,3-trimethylindol) squarylium dye(TFSQ) is 7.57×10^5 , PVCiA added with TFSQ(3%) was highly sensitized six times than not added.

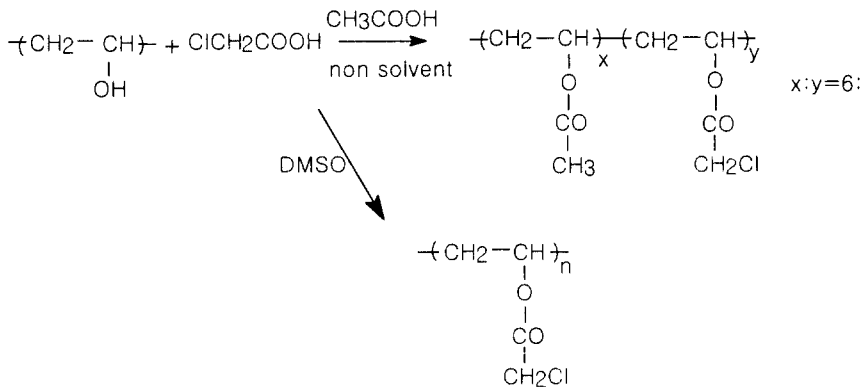
1. 서 론

축쇄에 계피산기를 가진 감광성 고분자가 Minsk 등에 의하여 발표된 후 많은 연구가 되어왔다.¹⁻²⁾ 西久保³⁾ 등은 축쇄에 계피산기를 가진 감광성 고분자의 연구의 일환으로 Poly(vinyl cinnamoyl acetate, PVCiA)를 합성하여 고감도의 감광성 수지에의 가능성을 시사하였으나 여러 단계 합성반응의 경로에 의한 수율 저하 등 실용화에 있어서 문제점들이 제기되고 있다.(Scheme 1) 한편 北西⁴⁾ 등은 이러한 문제점들을 보완하기 위하여 PVA를 초산 중에서 monochloroacetate와 반응시켰으나 에스테르화율이 현저히 저하하여 저수율의 Poly(vinyl monochloroacetate, PVChA)를 얻었다고 보고하고 있다.(Scheme 2) 또한 内田^{5,6)} 등은 PVCiA의 실용화를 목적으로 monochloroacetate의 에스테르화율을 자유롭게 조절하여 최종 목적물인 PVCiA의 계피산 에스테르 도입률을 제어하는데 성공하였다고 보고하고 있다. 그러나 内田의 연구는 monochloroacetate의 에스테르화율과 PVCiA의 계피산 에스테르 도입률을 제어하는데 주안점을 두고 있으나 무용매 상태에서 반응이 일어나므로 반응중 점도의 증가로 인하여 반응이 멈추게 된다. 이 또한 수율 저하의 원인이 된다.⁷⁾

본 연구는 이러한 합성의 제반 조건을 검토하여 용매 중에서 부반응 없이 간단하게 합성이 일어나도록 검토하였다. 또한 일반적으로 축쇄에 계피산기를 가진 감광성 고분자의 분광증감에 대한 증감제에 대한 예는 발표되고 있으나, 감광감도의 증가에 대해서는 거의 발표되고 있지 않는 실정이다. 본 연구에서는 축쇄에 계피산기를 가진 감광성 고분자의 감광감도 증가를 위하여 신규 trifluoromethylindol-squarylium dyes (TFSQ)를 합성하여 감광감도의 증가에 대한 가능성을 검토하였다.



Scheme 1



Scheme 2

2. 실험

2.1 시약 및 기기

측쇄에 계피산기를 가진 감광성 고분자의 합성시약으로는 Poly(vinyl alcohol)은 시판품을 사용하였으며, monochloroacetate, 초산, Dimethylsulfoxide(DMSO)는 특급시약을 사용하였다. 계피산 칼륨은 methyl alcohol 중에 계피산과 KOH를 mol비로 반응시켜 석출한 결정을 여과하여 아세톤에 세척한 후 사용하였다. 증감제인 TFSQ의 합성용 시약인 3-trifluoromethylaniline, HCl, sodium nitrite, Tin(II)chloride, 3-methyl-2-butanone, NaOH 및 용매는 특급시약 그대로 사용하였다.

융점 측정기로는 Electrothermal IA9000, UV/Vis.와 Shimadzu UV-2101PC, Shimadzu

FTIR-8201PC를 각각 사용하였으며, ^1H NMR와 원소분석은 일본전자 FX-400형 핵자기 공명장치와, Carlo Elba Model 1106을 각각 사용하였다. 각 고분자의 관능기의 존재 비율(에스테르화 비율)은 적분강도 비로써 구하였다. 그리고 감광감도 증가에 따른 상대 감도 측정은 Gray-scale법을 이용하여 증감제의 첨가 전체감도를 100으로 하여 상대 감도를 측정하였다.¹⁾ 용매는 methylglycol을 사용하였으며, 현상액은 methylglycol/MEK(V : V/ 1 : 1)의 혼합용액을 사용하였다.

2.2 Poly(vinyl cinnamoyl acetate)의 합성

2.2.1 PVChA의 반응 조건은 Table 1에 나타내었으며, 그 중 Run No.3의 반응조건으로 하여 다음과 같이 합성하였다.(Table1의 No.3)

monochloroacetate 37.2g(0.4mol)과 50ml의 DMSO를 200ml의 3구 플라스크에 넣고 70°C로 가열, 용해시킨 후 교반하면서 PVA(중합도:500) 9.6g을 1시간 걸쳐서 천천히 가한 후 30분 동안 교반하였다. 계속하여 반응온도를 110°C로 상승시킨 후 그 온도에서 4시간 동안 반응시켰다. 이 때 Dean-Stark trap을 부착하여 생성되는 물은 제거하였다. 반응종료 후 반응생성물을 500ml의 증류수에 넣어 폴리머를 침전시켰다. 그 후 아세톤과 증류수(1:1)의 혼합용액에서 수회 세척한 후 진공건조 하였다. 수득량 : 20g. ^1H NMR(DMSO- D_6) : δ (in ppm from TMS) = 1.70-1.90(d, CH_2), 3.96(s, COCH_2), 5.18(s, CH)

2.2.2 PVCiA는 용매 DMSO 200ml 중에 PVChA 10g과 계피산 칼륨 20g을 넣고 60°C에서 12시간 반응시킨 후 반응생성물을 증류수 1000ml 중에 넣으면 고분자물질의 침전이 일어났다. 이 고분자물질을 회수하여, 아세톤/증류수(1:1/v:v)로 세척한 다음 진공건조 시켜 목적물을 얻었다.(Table 2의 Run No.3)

^1H NMR(DMSO- D_6) : δ (in ppm from TMS) = 1.60-1.90(d, CH_2), 4.60-4.70(s, COCH_2), 5.0(s, CH), 6.70-7.73(d, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.5(m, Aromatic)

2.3 Squarylium Dyes 및 중간체 합성

2.3.1 *3-trifluoromethylphenylhydrazine*(1)은 3-trifluoromethylaniline 32.23g (0.2mol)을 36%의 HCl 160ml에 넣고, 80°C로 가열 용해시킨 후 0°C로 냉각시켜 30분간 교반시킨 다음 sodium nitrate 19.06g(0.27mol)을 증류수 90ml에 용해시켜 반응용액을 5°C로 유지하면서 서서히 적하시켜 1시간 반응시켰다. 36%의 HCl 120ml에 SnCl_2 120g(0.63mol)을 녹인 용액을 0°C로 유지하면서 반응용액을 빠른 속도로 교반하면서 적하시킨 다음 1시간 방치하면, 3-trifluoromethylphenylhydrazine/HCl염인 백색 침상 결정이 침전 분리되었다. 분리 여과한 침전물에 5%의 NaOH로 중화시켜 에테르로 추출한 다음 진공 증발시켜 목적물인 phenylhydrazine 유도체를 얻었다. 수득

량 : 22.90g(수율: 63.5%).

Analysis(%). Calc./Found : C; 48.29(47.80), H; 2.89(2.62), N; 16.09(15.42), F; 32.73 (32.23).

2.3.2 **4 and 6-trifluoromethyl-2,3,3-trimethylindolenine(2)**는 3구 플라스크에 용매 ethylalcohol 70ml와 3-trifluoromethylphenylhydrazine 22.90g(0.13mol), 3-methyl-2-butanone 13.45g(0.16mol)을 넣고, 5시간 환류시켰다. 이 때 96%의 H₂SO₄ 5ml를 첨가하였다. 반응물에 5% NaOH를 첨가하여 염기성화하면 고체가 녹으면서 액상으로 된다. 이것을 에테르로 추출하여 증발 건조시켜 목적물을 얻었다. 수득량 : 18.3g(수율: 62%).

Analysis(%). Calc./Found : C; 63.41(62.89), H; 5.32(5.03), N; 6.17(6.10), F; 25.08(25.01).

2.3.3 **4 and 6-trifluoromethyl-1,2,3,3-tetramethylindolenium salt(3)**는 4 and 6-trifluoromethyl-2,3,3-trimethylindolenine 18.3g(80mmol)과 methyl iode 14.1g(0.1mol)을 acetonitrile 70ml 중에서 7시간 환류시켰다. 반응 종료 후 침전물을 여과한 다음 CH₃Cl로 세척하였다. 수득량 : 16.23g(수율: 55%).

2.3.4 **4 and 6-trifluoromethyl-1,2,3,3-tetramethylindoline(4)**는 4 and 6-trifluoromethyl-1,2,3,3-tetramethylindolenium salt 16.23g(49.6mmol)를 5% NaOH로 염기성화한 다음 에테르로 추출하여 증발 건조시켜 목적물을 얻었다. 수득량 : 11.9g(수율: 100%).

Analysis(%). Calc./Found : C; 64.72(63.9), H; 5.85(5.30), N; 5.81(5.20), F; 23.62(23.03).

2.3.5 **Di-n-butyl squarate(5)**¹⁵⁾는 Squaric acid 11.4g(0.1mol)를 n-butanol 50ml/toluene 50ml에 용해시킨 후 14시간 환류시킨다. 이 때 생성되는 물은 Dean-stark trap을 이용하여 제거하였으며 반응종료 후 용매를 증발시키고 감압 증류하여 목적물을 얻었다. 수득량 : 20.36g(수율: 90%)

Analysis(%). Calc./Found : C; 63.70(63.20), H; 8.02(8.00).

2.3.6 **Monosubstituted butyl squarate(6)**¹⁶⁾는 ethyl alcohol 중에 di-n-butyl squarate 20.36g(0.09mol)과 4 and 6-trifluoromethyl-1,2,3,3-tetramethylindoline 21.7g(0.09mol)을 넣고 80℃에서 5분간 환류시킨 후 실온으로 냉각시키면 적색의 침전물이 생성된다. 여과 후 정제 없이 사용하였다. 수득량 : 21.6g(수율: 65%).

Analysis(%). Calc./Found : C; 61.78(61.00), H; 6.00(5.87), N; 3.79(3.56), F; 15.43(15.10).

2.3.7 **Monosubstituted squaric acid(7)**는 monosubstituted butyl squarate 21.6g(58mmol)을 ethyl alcohol 50ml 중에 환류시키면서 40% NaOH를 적하한 후 실온으로

냉각 시킨 다음, 2N HCl로 중화하면 적녹색의 침전물이 생성된다. 이것을 여과한 다음 정제 없이 사용하였다. 수율: 70%.

Analysis(%). Calc./Found : C; 61.89(61.20), H; 4.04(3.98), N; 4.01(3.72), F; 16.32(16.15).

2.3.8 *Squarylium Dyes* 합성(**general method**)는 monosubstituted squaric acid와 4 and 6-trifluoromethyl-1,2,3,3-tetramethylindoline을 n-butanol/toluene(1:1/v:v) 혼합용매에서 16시간 반응시켰다. 반응종료 후 용매를 제거하고 column-chromatography (eluent: CH₂Cl/Hexane : 3/1)를 이용하여 분리 정제하였다.(Table 3)

3. 결과 및 고찰

3.1 Poly(vinyl cinnamoyl acetate)의 합성

PVChA의 합성은 PVA와 monochloroacetate를 용매 DMSO 중에 반응시켰을 경우 PVA의 OH기가 거의 에스테르화 하고 있음을 ¹H NMR의 분석으로 알 수 있다. (Fig. 1) 그리고 초산을 용매로 한 것과 무용매 상태를 각각 반응시켰을 때 전자의 경우는 OH기를 가진 초산 용매에 의한 에스테르 반응으로 δ 2.0에서 acetoxy기의 CH₃ 피크가 관측되었다. 그리고 후자의 경우는 acetoxy기의 CH₃의 피크는 관측되지 않았고, 점도증가도 발생하지 않았다. 전자의 경우는 용매의 OH기와 monochloroacetate의 OH기가 경쟁적으로 PVA와의 에스테르 반응에 참가하여 acetoxy기의 CH₃가 나타났다고 생각된다.(Table 1) 한편 무용매의 반응에서는 수율이 저하하였다. 이것은 PVA와 monochloroacetate의 에스테르화에 의해 반응 도중 점도의 증가로 인하여 수율이 저하되었다고 생각되며, acetoxy기의 CH₃ 피크는 관찰되지 않았다.

Table 1. Reactive conditions and comparison of integration value in ¹H NMR of PVChA.

Run No.	Reactive Conditions				Yield (g)	Esterification(%)		Relative integration value of each signal			
	PVA/ ClCH ₂ COOH (g)	Solvent (ml)	Reaction time (hr.)	Temp. (°C)		ClCH ₂ COO	CH ₃ COO	a/2	b	c/2	d/3
1	9.6/37.2	CH ₃ COOH 50	5	110	16	46	51	1.0	0.95	0.46	0.51
2	9.6/37.2	-	5	110	15	86	12	1.0	1.00	0.86	0.12
3	9.6/37.2	DMSO 50	5	110	20	95	2	1.0	1.00	0.95	0.02

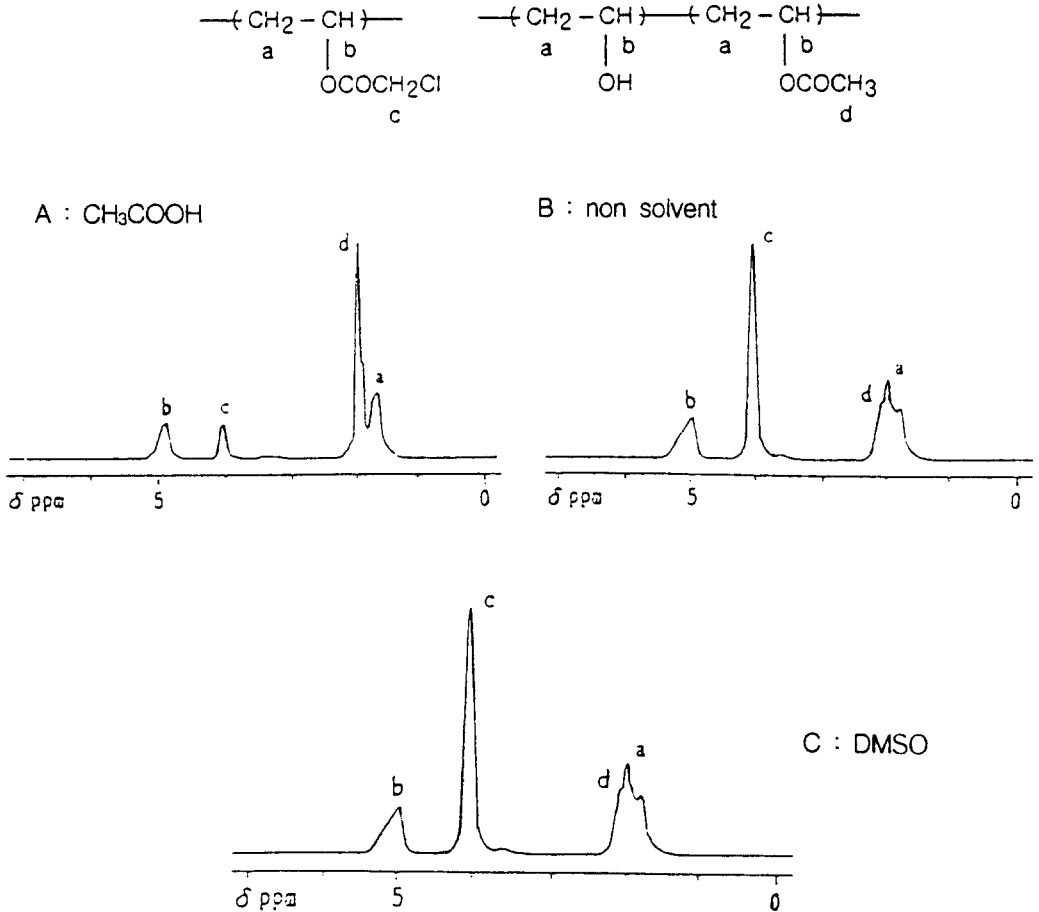


Fig.1 ¹H NMR spectra of PVChA according to synthesis' condition.

PVCiA의 합성은 서로 다른 반응 조건하에서 PVA와 monochloroacetate를 에스테르반응에 의해서 얻어진 PVChA를 DMSO 용매 중에서 계피산 칼륨과 반응시켰으며, 그 결과는 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. 특히 Fig. 2는 고분해능의 ¹H NMR 분석 결과 방향족의 2, 6의 위치에 2개의 proton이, 3, 4, 5의 위치에 3개의 proton이 관측되었으며 e와 f에서 trans-olefin의 피-크가 관측되었다. 이것은 PVChA의 mono-chloroacetic ester부분이 cinnamoyl acetoxy기로 치환된 것을 의미하는 것으로 생각된다. 그리고 Table 2는 고분자 측쇄의 proton 적분강도 비를 나타낸 것으로서 cinnamoyl기가 정량적으로 도입된 것을 알 수 있다.

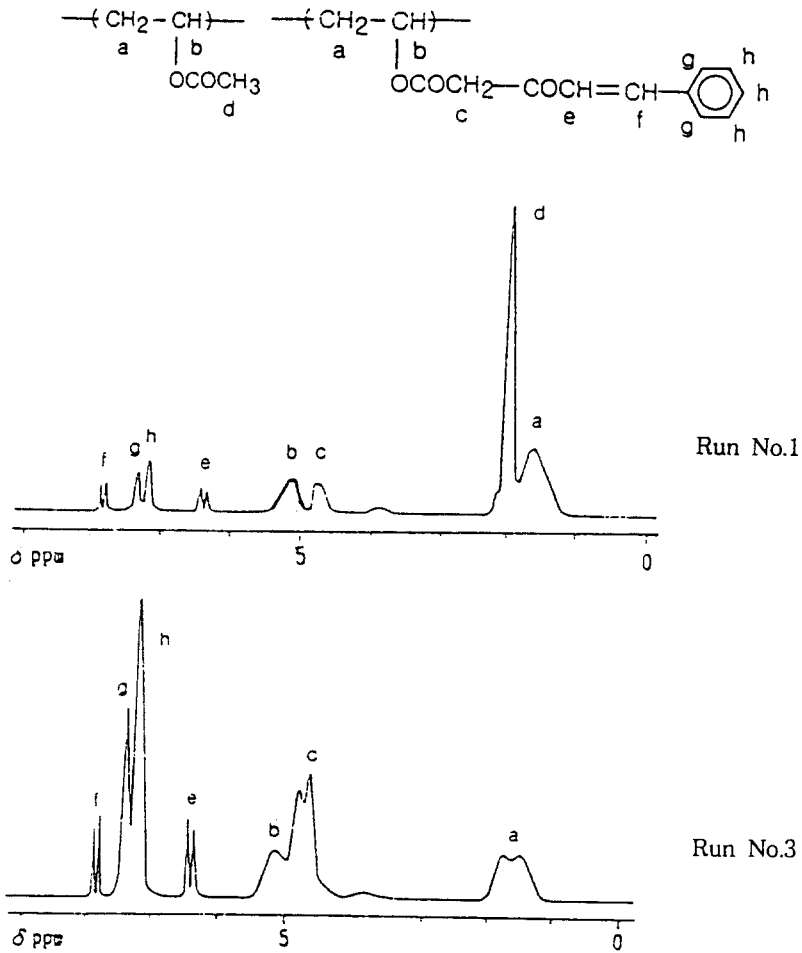


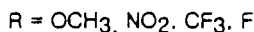
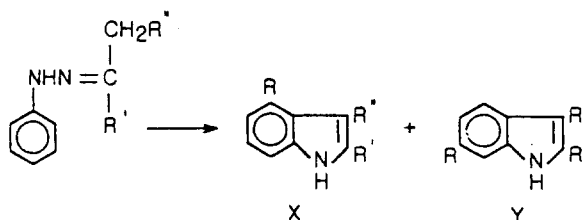
Fig. 2 ¹H NMR spectra of PVCiA according to PVChA's condition.

Table 2. Comparison of integration value in ¹H NMR of PVCiA according to reactive conditions.

Run No.	Esterification(%) of cinnamoyl acetate	Relative integration value of each signal							
		a/2	b	c/2	d/3	e	f	g/2	h/3
1	46	1.00	0.45	1.08	0.85	0.45	0.45	0.45	0.45
2	85	1.00	0.80	1.08	0.12	0.90	0.90	0.90	0.90
3	95	1.00	0.95	1.10	0.01	0.95	0.95	0.95	0.95

3.2 Indoline 유도체 및 trifluoromethylindol squarylium dyes의 합성

Indoline은 일반적으로 Fischer합성법으로 합성되며,^{8,9)} 본 연구에서도 Fischer합성법을 사용하여 합성하였다. 또한 사용한 meta치환 phenylhydrazine의 indolenine화는 meta치환 phenylhydrazones와 같이 전자 흡인기가 meta위치에 오면 X : Y의 비가 1 : 1의 비율로 이량체가 생성된다고 보고되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ Scheme 3에서도 4와 6의 위치의 이량체가 1 : 1의 비로 생성되었다고 생각된다.



Squarylium dye(SQD)는 일반적으로 squarine산과 전자가 풍부한 방향족 또는 헤테로 방향족 유도체의 축합반응으로 합성되며, 본 연구에는 비대칭 SQD의 일반적인 합성방법을 이용하였다.¹³⁾(Scheme 4)

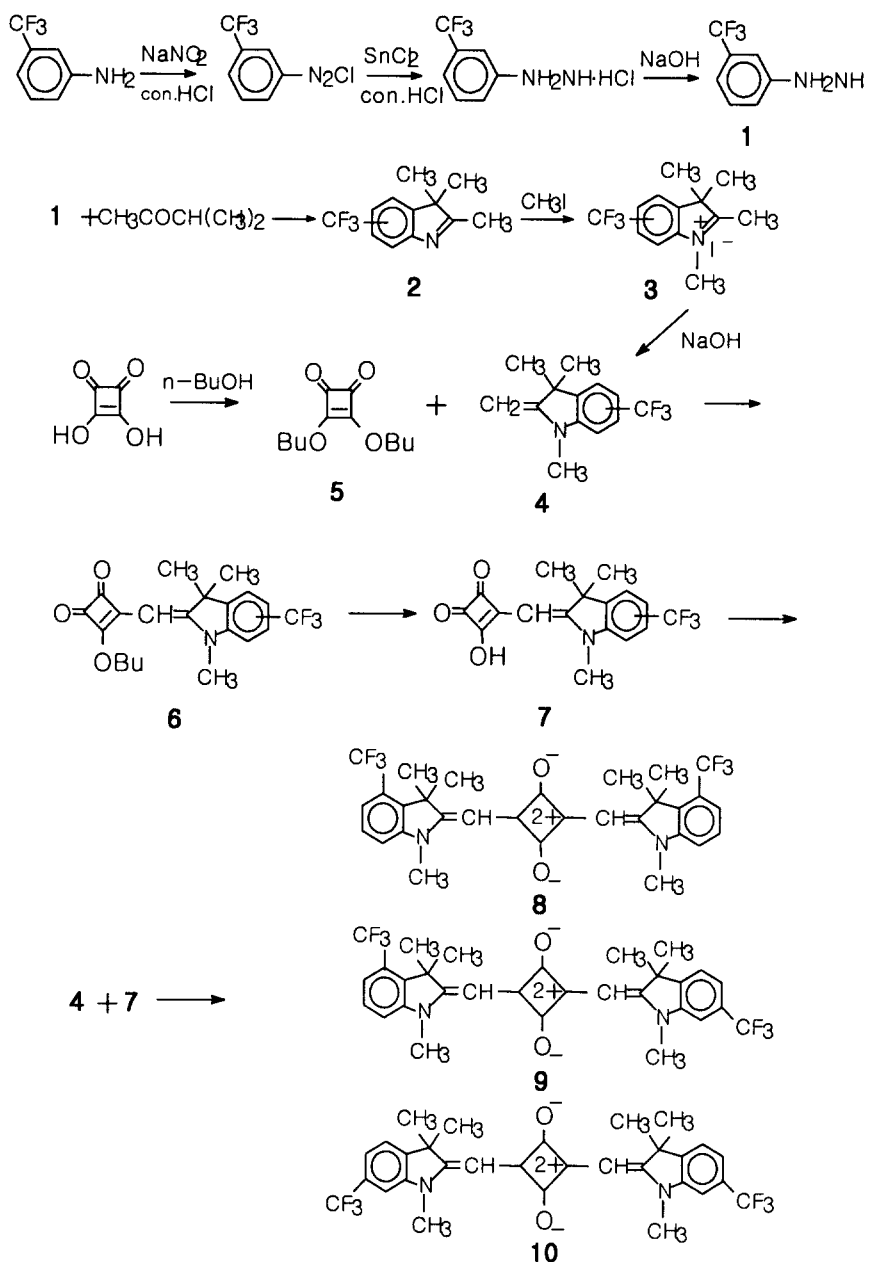
Table 3에 4의 위치와 6의 위치에 치환된 TFSQ유도체의 결과를 각각 나타내었다. 4의 위치에 치환된 TFSQ는 높은 흡광계수를 나타내고 있으나, 6의 위치의 치환한 TFSQ는 4의 위치에 치환한 TFSQ보다 약 5배 정도 낮게 나타났다. 비대칭 TFSQ는 대칭 TFSQ보다 낮은 용점을 나타내고 있다. 또한 본 실험에서 합성한 TFSQ의 유도체는 SQD의 특유한 고효율의 carrier 생성이 관찰되었다.

Table 3. Data of trifluoromethylindol squarylium dyes.

Dyes	Yield (%)	λ max ^{a)} nm	ϵ ^{a)} ($\times 10^5$)	M.P (°C)	Analysis(%) ^{b)} Found/Cald.			
					C	H	N	F
TFSQ8	35	628	7.57	300>	64.26(64.10)	4.68(4.21)	5.00(4.80)	20.35(20.10)
TFSQ9	32	629	4.91	270	64.26(63.83)	4.68(4.14)	5.00(4.65)	20.35(20.06)
TFSQ10	30	627	1.61	312>	64.26(64.08)	4.68(4.50)	5.00(4.80)	20.35(20.21)

a) measured in CHCl₃

b) elemental analysis of TFSQs



TFSQ.8-10

Scheme 3

3.3 상대감도

상대감도 측정은 합성한 고분자물질을 비교 대상으로 하여 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Cinnamoyl기가 약 46%정도 도입되었을 때는 증감색소의 영향이 크지 않았으나 cinnamoyl기의 도입이 증가할수록 상대감도는 최대 6배 이상 증가함을 알 수 있다. 이것은 PVA의 측색에 cinnamoyl기가 증가함에 따라 측색간 거리가 좁아져 cinnamoyl기의 감광기, 즉 $-CH=CH-$ 의 radical화에 의한 가교결합이 쉽게 일어나기 때문이라고 생각된다. 또한 합성한 TFSQ를 3wt% 첨가한 결과, 최고 4의 위치의 TFSQ 8이 6의 위치의 TFSQ 10보다 3배 정도 상대감도가 증가하고 있음을 알 수 있었다. 그 이유는 높은 흡광계수로 인하여 TFSQ가 cinnamoyl기의 trans-olefin($-CH=CH-$) radical화에 energy전이를 일으켜서 고효율의 가교결합이 발생하였다고 생각된다.

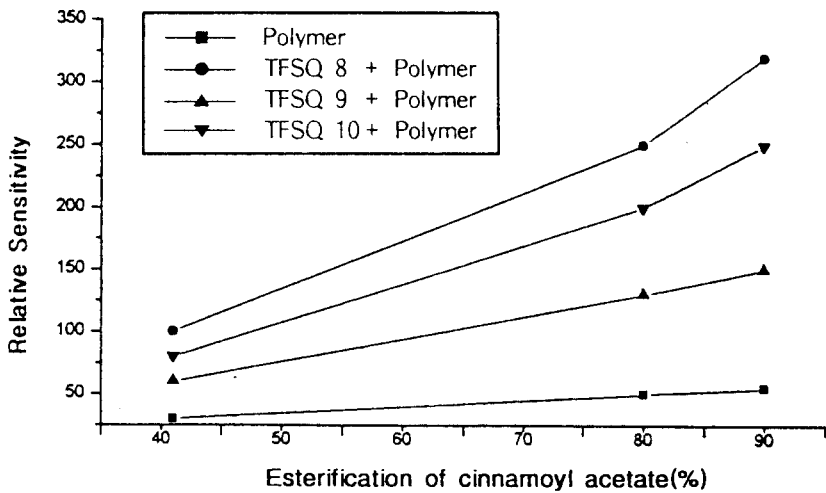


Fig. 4. Relative sensitivity of PVCiA between esterification of cinnamoyl acetate(%) and added TFSQ(3%)

4. 결 론

PVChA의 효율적인 합성을 위하여서는 OH기를 가진 용매 선택은 바람직하지 못하며, 측색에 acetoxy기의 존재는 최종 목적물인 PVCiA의 감도 저하를 가져오며, cinnamoyl acetate의 도입률이 높을수록 고감도화 되는 것을 알 수 있었다. 본 실험의

증감제로 사용된 TFSQ의 합성 중간체인 meta치환 phenylhydrazine은 4의 위치와 6의 위치로 치환된 indoline이 1 : 1로 합성되었다고 생각된다. 그리고 4의 위치와 6의 위치로 치환된 TFSQ 중에서 4의 위치로 치환된 TFSQ의 흡광계수는 비대칭 TFSQ보다는 약 2배, 6의 위치로 치환한 TFSQ보다는 약 5배 정도 높았다. 이러한 흡광계수의 증가는 PVCiA의 감도화에 기여하였다고 생각된다. 금후 TFSQ의 중간체 및 TFSQ의 분자구조와 광, 전기적 물성에 대하여 검토 보고하고자 한다.

참 고 문 헌

1. L.M. Minsk, J.G. Smith and J.F. Wright : *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 302(1959)
2. E.M. Robertson, W.P. van Deusen and L.M. Minsk : *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 308(1959)
3. 西久保忠臣, 富山嘉子, 牧喜代志, 高岡恒郎 : *高分子化學*, **29**, 295(1972)
4. 帝人(株) : 特開昭 49-48401
5. T. Uchida, S. Sawada : *Bull. of Jap. Soc. of Printing Sci. and Tech.*, **26**, 73 (1989)
6. T. Uchida, S. Sawada : *Bull. of Jap. Soc. of Printing Sci. and Tech.*, **26**, 163 (1989)
7. 신동율 : 석사학위 논문, 부경대학교 (1994)
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)