[UCI]I804:24011-200000231778

아크릴계 화합물의 광중합 및 피라졸로 안트론 유도체의 열중합에 대한 연구

The study on the photopolymerization of acrylate compounds and thermal polymerization of pyrazoloanthrone derivatives

2006年 2月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

高分子工學科

鄭 在 源

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

아크릴계 화합물의 광중합 및 피라졸로 안트론 유도체의 열중합에 대한 연구

指道敎授　柳 志 江

이 論文을 工學碩士學位申請 論文으로 提出함.

2005年　10月　　日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

高分子工學科

鄭　在　源

鄭在源의 碩士學位論文을 認准함.

委員長　朝鮮大學校　敎授　홍 진 후 印

委員　　朝鮮大學校　敎授　유 지 강 印

委員　　朝鮮大學校　敎授　유 정 아 印

2005年　11月　　日

朝鮮大學校 大學院

목 차

List of Figures

List of Tables

피라졸로 안트론 유도체의 열중합에대한 연구

Abstract

1 장. 서 론

1절. 유기EL(Organic Electroluminescence)의 특징

2절. 유기 전기 발광소자(organic light-emitting diode) 구조 및 mechanism

3절. 유기 재료

2 장. 실 험

1절. 시약 및 기기

1. 시약

2. 기기

제2절 단위체의 합성

1.1-hydrazinoanthra-9,10-quinone의 합성

2.Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one의 합성

3. 1-acryloyl-anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one의 합성

3 장. 결과 및 고찰

4 장. 결론

아크릴계 화합물의 광중합에 대한 연구

Abstract

1. 서론

2. 실험

3. 결과 및 고찰

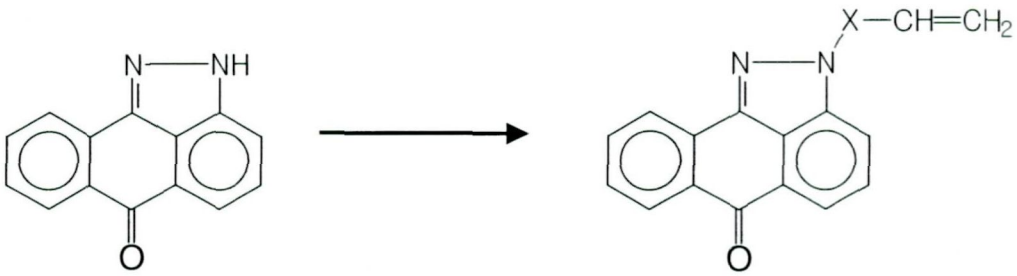
4. 결론

ABSTRACT

thermal polymerization of pyrazoloanthrone derivatives

Jung, Ja Won
Advisor : Prof. Yoo, Ji kang
Department of Polymer Sci.& Engr.
Graduate School of Chosun University

The pyrazoloanthrone contains electronic aspirator will be having the being conjugation structure where of Chromophoric group is wide and it will have and the being conjugate characteristic is high not to be use will be possible at electron transport layer or light emission layer of organic electro-luminescence to judge and it researches the synthesis condition of the monomer and the polymer.



The pyrazoloanthrone react the hydroquinone and the hydrazine and it synthesizes and a temperature and that with a mole ratio which it will drive it change the effect which goes influence to a synthesis yield it investigate.

The pyrazoloanthrone derivatives the functional crossroad which has a double bond replace the proton of the N-H and the various condition which goes influence the yield it researches. Also research against a polymerization condition in that monomer attempts.

1장 서론

1절. 유기EL(Organic Electroluminescence)의 특징

21세기에 들어서면서 정보화 사회로의 움직임이 가속화되어 문자, 음성, 화상정보를 시간과 장소에 제약 없이 주고 받을 수 있는 정보표시장치에 대한 중요성이 급격히 증대하고 있다. 이러한 요구로서 최근 수년 동안 디스플레이에 대한 연구가 활발히 진행 되어 왔으며, 그 중 가장 주목 받고 있는 분야 중 하나가 유기 전기 발광소자(Organic Electroluminescence Device : OELD) 또는 유기발광 다이오드(organic light-emitting diode : OLED) 이다.

유기EL(Organic Electroluminescence)은 유기물 저분자 또는 고분자 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자와 정공에 재결합 여기자를 형성하고 형성된 여기자로부터의 에너지에 의해 특정한 파장의 빛이 발생되는 현상으로 1963년 Pope 등에 의해 고체상태의 유기재료인 anthracene 단결정에 처음 발견되었다.[1] 이러한 연구로부터 유기물에서의 전하주입, 재결합, 여기자의 생성, 발광 등의 기초적인 메커니즘을 이해할 수 있었으나, 소자의 효율이나 수명이 낮았다. 그 후 1987년에 미국 Eastman Kodak사의 Tang등이 발광층과 전하 수송층으로 각각 Alq_3와 TPD라는 이중층 단분자 유기 박막을 형성하여 효율과 안정성이 개선된 녹색의 발광소자를 제작하여 불과 10V 이하의 직류 전압 인가로 1000cd/m^2이상의 발광을 실현하였고 Carrier 주입효율을 높이기 위해, 전자적 성질이 다른 2종류의 박막의 조합과 적절한 전극의 선택, 또 발광효율을 높이기 위해 미량의 유기색소를 Doping 처리하여 사용한다는 Host dopantsystem 아이디어에 의해, 기초연구 밖에 없었던 유기 EL을 표시소자로의 적용 가능성을 실제적으로 증명하였다.[2] 그 결과 단색광 유기 EL 표시소자가 시판중인 기기 등의 표시 부품으로 사용되기 시작했으며 유기물로 제작된 EL소자는 유기물의 합성 경로가 다양하고 합성된 분자의 성질을 그대로 나타

내어 청색 발광이 용이하기에 Full-color화가 가능하다.[3] 그러나 유기물을 이용한 발광 소자는 기계적 강도가 낮고, 열에 의해 결정화가 일어나는 단점이 있어 이를 보완하고자 고분자를 이용하게 되었다. 고분자는 저분자 유기물에 비해 기계적 강도가 좋고, 열안정성이 높으며 유기물과 같이 합성 경로가 다양하여 활발히 연구되었다. 1990년 영국의 Cambridge 대학의 Friend 교수 팀에 의해 π-공액 고분자인 PPV[poly(p-phenylene vinylene)]를 발광체로 사용한 박막 소자로부터 EL특성을 발견 고분자를 이용한 유기 EL 디스플레이를 개발하려는 연구가 시작 되었다.[4]
이러한 고분자 전기발광소자는 경량, 박막, 자체발광, 저전압 구동, 빠른 스위칭 속도 등의 장점을 가지고 있으며, 저분자 발광 소자에 비해서 간단한 스핀코팅과 같은 방법으로 박막을 형성할 수 있으므로 제조공정비용이 월등히 적다는 큰 장점이 있다.
유기 전기 발광 소자가 차세대 디스플레이로 주목받는 이유는 기존의 LCD (Liquid Crystal Display)나 CRT(Cathode ray tube)등과 차별화 되는 가장 큰 장점인 자체 발광유기 EL 소자를 이용하기 때문에 시야각에 문제가 없어 소형에서 대형에 이르기까지 어떠한 동화상 표시 매체로서도 손색이 없으며, 유기EL 디스플레이는 응답속도가 1ms(천분의 일초) 이하로서 고속으로 응답하며, 소비전력이 작고, 백라이트가 필요 없으며, 플라스틱 기판 위에 제작할 경우 얇고 유연하기에 평판 디스프레이에 적합하다. 또한, 저온에서 제작 가능하며 제조 공정이 단순하여 저가격화가 유리하기 때문에 대중화에 유리한 가장 유력한 차세대 디스플레이이다. 하지만 아직까지 수명이 짧고, 발광 효율이 낮으며 실외에서 직사광선에 노출되는 경우 판독의 문제가 발생하는 문제점이 있다. 또한 정지 화상을 장시간 구동시킨 후 화면이 전환할 때 잔상이 남는 것이 기술적인 개선 과제로 남아있다.
Figure1을 살펴보면 OLED가 다른 디스플레이 장치에 비해 많은 부분 우월한 위치를 차지하고 있음을 알 수 있다. 현재 LCD의 경우 높은 해상도와 색상 재현능력

및 소비전력에서 우수하며, PDP의 경우 대형 화면에서 우수하지만 향후 기술적인 문제가 개선된다면 OLED가 전반적으로 명확한 장점을 나타낼 것이다.

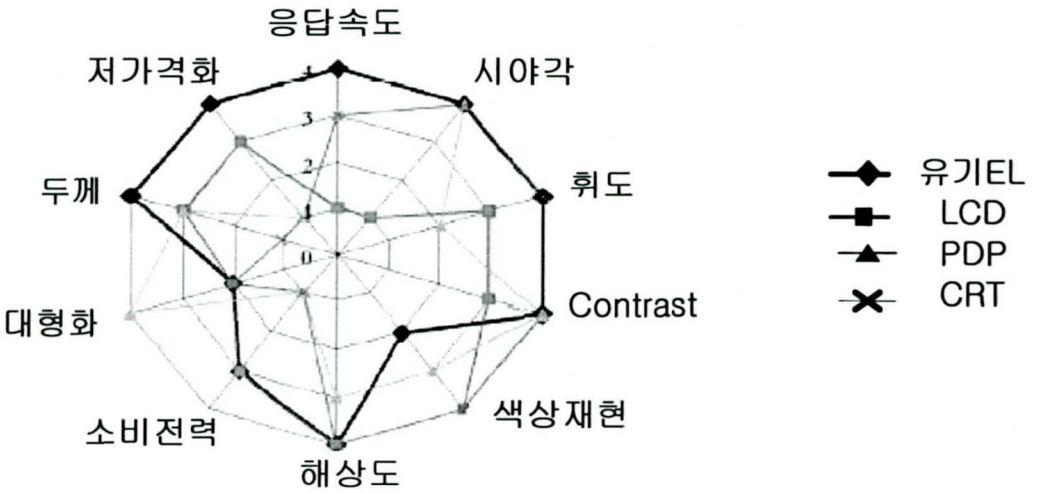


Figure1. comparison of the display properties on the technical difference

2절. 유기전기발광소자(organiclight-emittingdiode)의구조 및 mechanism

유기 EL의 구조는 Figure2와 같이 기판위에 양극, 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 전자 수송층(ETL), 전자 주입층(EIL), 금속전극(음극)으로 구성되어 있다. 기판상의 양극전극은 진공 증착이나 Sputtering에 의해 형성된 ITO (Indium-Tin-Oxide)를 사용하고 유기층은 저분자 화합물의 경우는 진공 증착, 고분자 화합물의 경우는 Spin coating 혹은 ,Printing방식을 이용하여 박막을 도포한다. 음극으로는 일함수가 작은 마그네슘 또는, 리튬 등을 적용하는데, 일반적으로, 마그네슘은 유기층과의 접착성이 상대적으로 우수한 은을 동시에 증착하고, 안정도가 낮은 리튬의 경우는 알루미늄과 동시에 증착한다. 낮은 전압에서 소자를 동작시키기 위해서는. 유기 박막층의 총 두께가 100-200nm 정도로 매우 얇고, 균일하면서, 소자의 안정성을 유지하는 것이 중요하다.

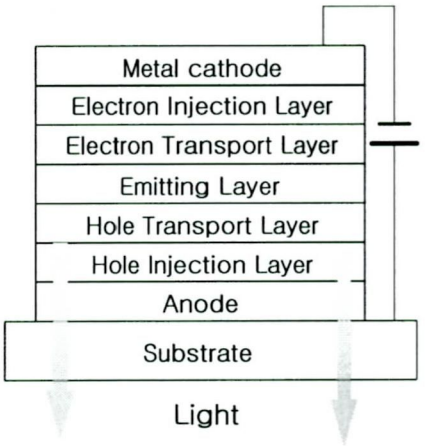


Figure2. organic light-emitting diode structure

유기 EL의 여기 과정을 단계별로 살펴보면, 양극과 음극 전극에서 유기층으로의 Carrier(전자, 정공)주입, 주입된 Carrier의 양극과 음극으로의 이동, Carrier의 재결

합에 의한 여기자(exciton) 생성, 여기자의 이동 및 확산, 그리고 여기자에서의 발광 등의 단계로 이루어져있다. 이 때, 사용되는 유기 재료들은 반절연성을 띠어 유기 박막 내에서 화학적 라디칼 음이온과 라디칼 양이온의 주입이 가능해야 한다. 따라서 음극과 유기층 계면에서는 전자를 환원시키는 라디칼 음이온, 양극과 유기

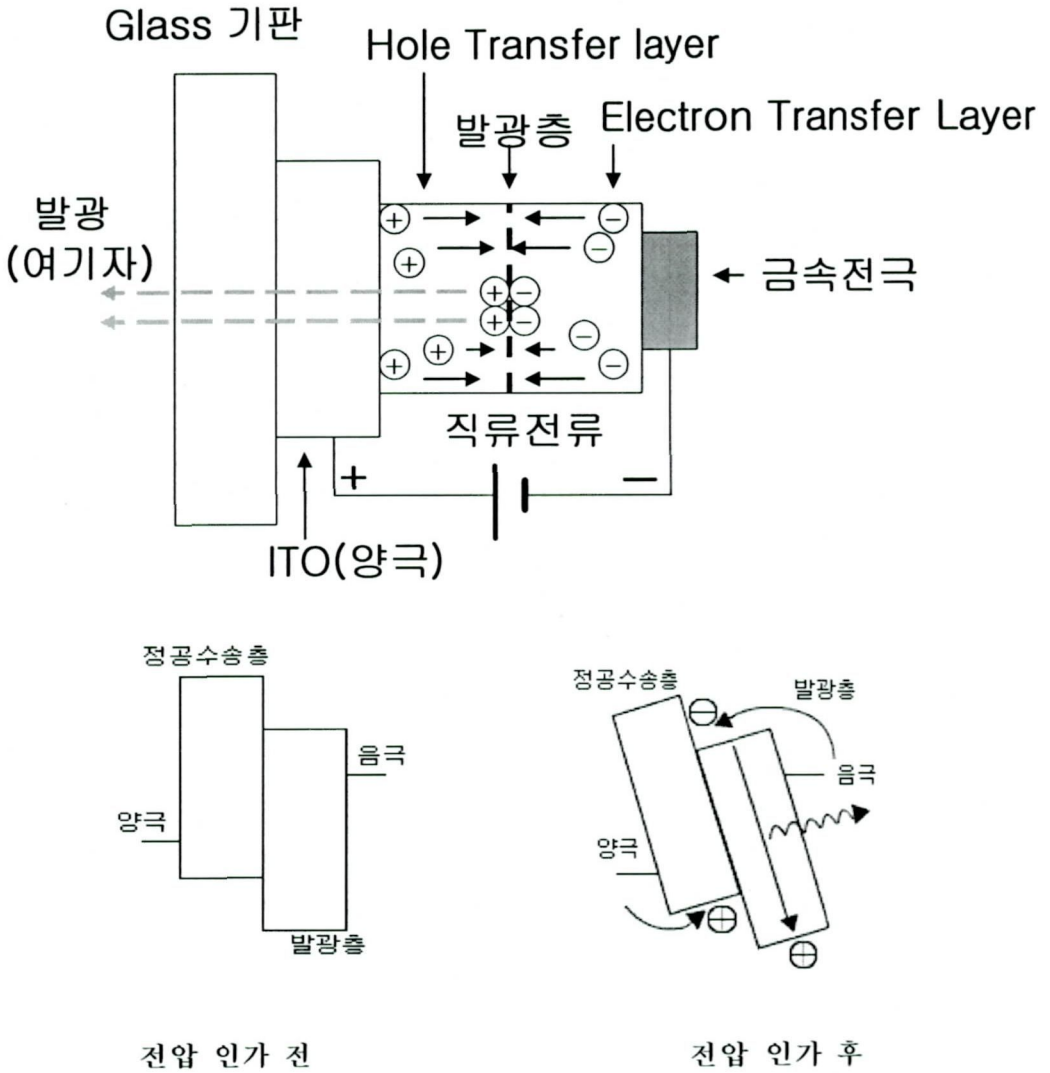


Figure3. The Principle of organic light-emitting diode operation

층 계면에서는 전자를 산화 시키는 라디칼 양이온이 생성되어야 하며, 이것은 유기물의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)로 전자를 주입하거나, 유기물의 HOMO(Highest occupied Molecular Orbital)로부터 전자를 이탈시킴으로써 가능하다고 할 수 있다. 한편 여기자는 일중항(singlet)과 삼중항(triplet) g형태로 존재하게 되는데, 일반적인 유기물의 경우 , 상온의 삼중항 상태에서는 발광하지 않는 것으로 알려져 있다.

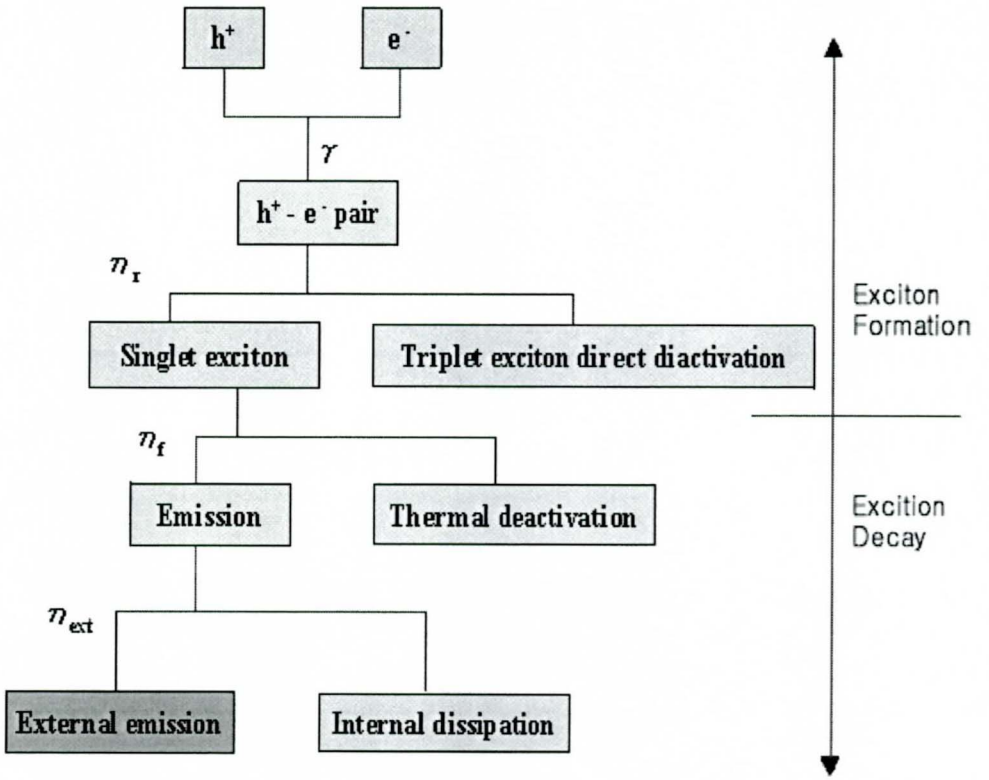


Figure4. 유기EL소자에서 전자와 정공 주입으로부터 소자 외부로 발광까지 과정 도식도

운반자 주입단계

Figure4와 같이 소자를 일함수가 높은 전극을 양극으로 하고 일함수가 낮은 전극으로 하여 순방향 바이어스를 소자에 가함으로써 정공과 전자를 발광층에 주입한다. 전극에서 발광층으로 전자와 정공이 주입될 때 무기물 반도체에서와 마찬가지로 전자는 음극에서 전도대(Conduction Band ; 유기물의 경우 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)에 해당)로, 정공은 양극에서 가전자대(Valance band ; 유기물의 경우 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital에 해당) 로 주입된다.

⇩

운반자 완화 단계

band에 주입된 Carrier(전자와 정공)들은 발광 층 내에서 Lattice와 coupling되고 포논(Phonon)과의 상호작용에 의해 각각 양성Polaron(hole-lattice) 및 음성Polaron (electron-lattice)을 생성한다.

⇩

운반자 이동단계

생성된 폴라론(운반자 or carrier)들은 소자에 가해진 전기장 하에서 발광체 내를 hopping을 통해 각각 반대편 전극을 향해 간다.

⇩

여기자 생성 단계

이동해 가는 운반자들은 발광체 내의 어느 한 부분에서 이들 폴라론들이 서로 만나 재결합하여 여기자를 형성하게 된다. 생성되는 여기자는 스핀 결합상태에 따라 일중항(Singlet)또는 삼중항(Triplet) 여기자를 생성하게 된다.

⇩

발광단계

형성된 여기자 중에서 일중항 여기자가 기저 상태(S1→S0)로 돌아가면서 발광 소멸을 할 때 폴라론의 에너지 갭에 해당하는 빛이 발생하며 이것이 EL이다. 이때 발광된 빛은 흡수띠에 있어서 Stokes 이동을 보여준다.

Table 1. The luminescence mechanism of organic light-emitting diode

3절. 유기재료의 구분

유기 EL 물질로는 크게 저분자 유기 물질과 고분자 유기 물질로 나눌 수 있다. 저분자 유기 물질로는 청색을 내는 안드라센, phenyl 치환된 cyclopentadiene 유도체 그리고, DVPBi 등이 있으며 노란색(580nm)를 발하는 1,2-phthalo-perinon유도체등과 가장 대표적인 물질로 초록색(550nm) 빛을 발하는 Alq3가 있다. 이물질에 유기물 색소를 doping함으로써 초록색부터 빨간색까지의 넓은 영역에서 빛을 낼 수 있으며 한 예로 DCM색소를 Alq3 에 doping함으로써 적색 발광하는 물질제조가 가능하다.

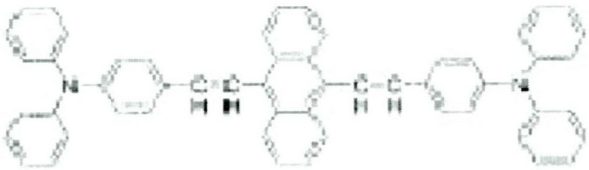
발광색 / 종류	청색 발광	녹색 발광	적색 발광
고분자형	폴리플루오렌 계열	폴리페닐렌비닐렌 계열	폴리티오펜 계열
저분자형	DPVBi 계열	Alq_3 계열	DCM 계열

Table 2. 발광 재료의 구분

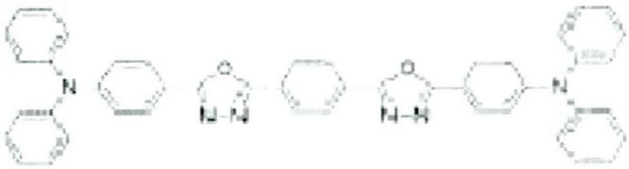
이러한 단분자 유기 EL은 앞부분에서 언급한 바와 같이 낮은 구동전압과 비교적 큰 휘도를 낼수 있는 장점을 가지나, 빛의 지속적인 발광면이나 안전성과 양자 효율면에서 해결해야 할 문제를 가지고 있다.

저분자 유기물이 갖는 단점을 보안하기 위해 π- 공액 이중결합 고분자 유기물질을 이용하기 시작하였다. 고분자 유기물질은 저분자 유기물에 비해 기계적 강도가 높고, 열에 대한 안전성이 높으며 pi-공액 이중결합 길이를 다양한 합성방법으로 조절함으로써 전색 발광이 가능한 물질을 쉽게 합성 할 수있는이점이있다 .대표적인 고분자유기물질로는PPV[poly(p-phenylenevinylene)]와 그 유도체, PPP[poly(p-phenylene)]와 그 유도체 , PT(polythiophene)와 그 유도체등이 있다.

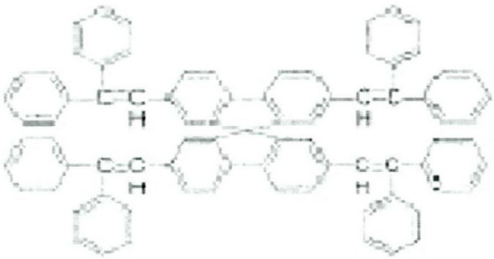
DPVBi



DSA



Bis-DAPOXP (EM2)



Spiro-DPVBi

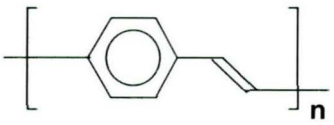
Spiro-6P

Figure5.유기발광 저분자 재료

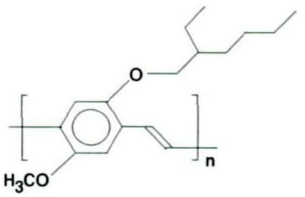
PPV는 유기 용매에 잘 녹으며 분자량도 큰 중합체를 얻는 방법으로 , PPV의 PL 최대 peak는 540nm로써 녹색의 빛을 발하며, 발광효율은 0.1%이고 약 14V정도의 전압공급을 해 줌으로써 전류가 흐르기 시작한다.

최근 용해도를 증가시키기 위해 PPV의 페닐기에 알킬기나 알콕시기를 치환하여 만든 MEH-PPV(poly(2-methhoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-pheneylenevinylene)) 에 관심이 집중되고 있으며 이 MEH-PPV는 일반적인 유기 용매에 잘 녹아 박막 형태로의 가공이 가능하며, MEH-PPV 의 자외선 최대 흡수파장은 510nm이며, PL 스펙트럼은 PPV에 비해 장파장 쪽으로 이동하며 약 590nm에서 최대 peak를 나타낸다. 그리고 MEH-PPV의 전류-전압 특성으로부터 약 4V의 낮은 구동 전압에서 전류가 흐르기 시작하는 장점을 지니며 이 유도체의 발광효율은 1% 정도이다.

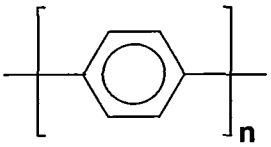
비교적 낮은 발광효율을 높이기 위하여 PPV에 전자 친화력이 큰 치환체인 CN을 도입함으로써 CN-PPV가 개발되었고 PPV의 공액길이를 균일하게 조절한 CNMBC(conjugated-nonconjugatedmultiblock copoly-mer) 고분자를 개발하여 PPV와 PPV유도체들의 문제점이던 청색 발광이 가능해 졌다.



PPV



MEH-PPV



poly(p-phenylene):PPP

Figure6. polymer structure of LED materials

PPP는 내구성과 내열성이 좋은 고분자로 오직 한 형태만을 가지고 있고 어느 정도 합성방법에 의해 PPP의 성질은 조절이 가능하며, 매우 높은 결정성을 갖고 있다. 또한 다루기가 어렵고 잘 녹지 않으며, 공기 중 450도까지 안정한 특성을 가진다. PPP의 전구체를 사용해 만든 소자의 전류-전압 특성을 살펴보면 약 10V의 구동전압이 필요하고 발광효율은 약 0.01%~0.05%정도이다. PPP에서 측정된 발광범위는 약 460nm로 청색을 발광한다.

전구체를 통해 얻어진 PPP의 경우 최종 생성물이 잘 녹지 않아 가공성이 좋지않다. 이러한 단점을 극복하기 위해 PPP물질에 알킬기나 알콕시기를 치환기킴으로써 가용성 물질의 PPP합성이 연구되어 발광효율면이나 유기용매 용해성 등에 장점을 갖게 되었다.

또한 대부분의 PPP계열의 고분자 재료를 이용한 소자를 만들므로 초록색 발광을 얻을 수 있으며 낮은 구동 전압으로도 작동이 가능하고, π-공액 정도를 조절하여 발광색을 청색-노란색에 걸쳐서 제어 할 수 있다. PT와 그 유도체는 화학적 방법과 전기 화학적 방법으로 합성이 가능하며, 공기중이나 수분에 대해 매우 안정한 특성을 가지고 있다. PT는 치환된 알킬기의 길이, 온도, 그리고 용매에 따라 발광파장과 방출세기가 다른데, 한 예로 poly(3-thiophene)의 경우 온도가 증가함에 따라 흡수 peak가 자외선 흡수 스펙트럼에서 단파장 쪽으로 이동하며, 광발광세기도 증가한다. PT와 그 유도체의 π-π*전이는 약 480nm에서 520nm에 걸쳐있고 흡수 peak는 600~650nm영역 사이이며, thiophene고리에 붙은 치환체의 종류를 달리 함에 따라 흡수 peak파장을 변화시킬 수 있다.

제2장 실 험

제1절 시약및기기

1.시약

Dimethyl terephthate는 선경의 제품을 사용하였고, hydrazine monohydrate를 Aldrich사의 것을 사용하였다. Dimethylacetamide(DMAc), dimethylforamide, pyridine, thionyl chloride, acetone, tetrahydrofuran등은 CaH2, K2Co3, Mgso4, triphyenyl phosphit 등으로 문헌에 나와 있는대로 정제 사용하였다.

2.기기

FT IR spectrophotometer: Bruker Co. IFS-85

FT NMR spectrometer: JEOL Co. Jnm-LA300

UV-Vis spectrophotometer: Mecasys Co. optizen 2120UV

DSC: du pont Co. DSC 2000

Melting point apparatus: Fisher-Johns Co.

Hot stage : Zeiss Co.

편광현미경(Cross polarizing microscope): Zeiss Co.

1. 1-hydrazinoanthra-9,10-quinone의 합성

1-chloroanthraquinone 10g(0.04 mol)를 Pyridine 250ml에 넣고 가열하여 용해시켰으며. 이를 완전하게 녹인 후에 Hydrazine monohydrate 29.9ml(0.61mol)를 서서히 첨가하여 140℃에서 16시간 동안 환류 시켰다. 이렇게 얻어진 생성물을 추출하기 위해 에탄올/증류수=1/4(v/v) 1000ml에 떨어뜨려 노란색 침전물을 얻었다.
얻어진 침전물을 증류수로 수회 세척한후 메탄올로 재결정하여, 60℃ 진공 오븐에 하루 동안 건조시켰다. 이렇게 얻어진 화합물은 녹는점이 265℃이고 수득률은 78%(7.65g)였다.
이 화합물의 FT-IR과 FT-NMR 스펙트럼을 각각 Figure 1 ,2 , 3에 나타내었다.

FT-IR 스펙트럼 (KBr) :	3247 cm^{-1}	(N-H stretching. NH)
	3147, 3344 cm^{-1}	(N-H stretching. NH_2)
	1658 cm^{-1}	(C=O stretching)
	1292 cm^{-1}	(C=O bending)
	1380 cm^{-1}	(C-N stretching. CN)

^{1}H-NMR 스펙트럼(DMSO-d_6) :	13.84 ppm	(1H, s, -NHNH$_2$)
	7.54, 7.4 ppm	(2H, s, -NHNH$_2$)
	8.33~7.59 ppm	(7H, m, aromatic)
^{13}C-NMR 스펙트럼(DMSO-d_6) :	182.7, 110.4 ppm	(C=O, ketone)
	139.2 ppm	(C-N ,hydrazide)
	138.2, 133.7, 132.6, 131.7, 128.6, 128.4, 127.3, 125.2, 122.5, 120.2, 117.1ppm	(11C, aromatic)

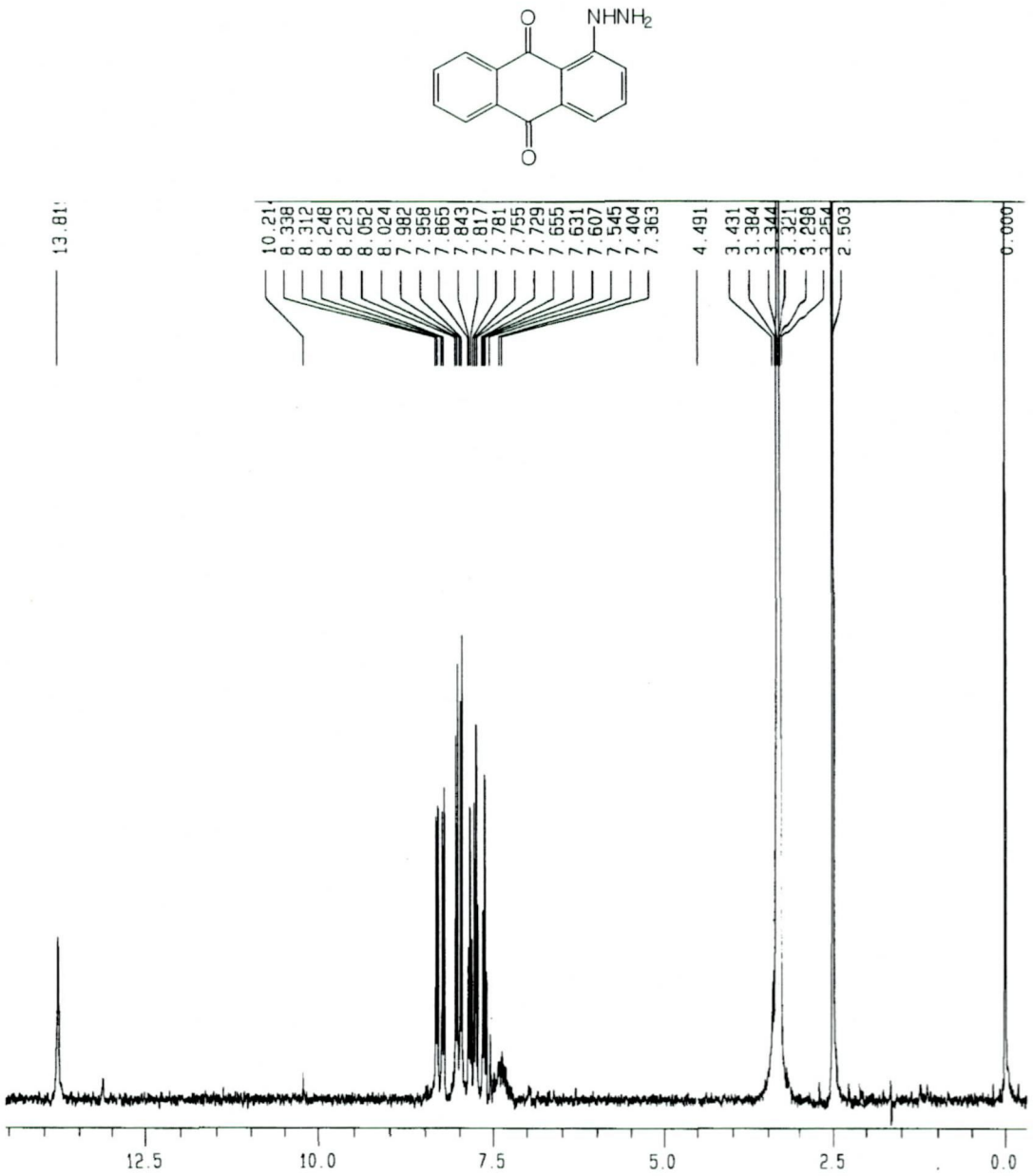


Figure 7. ^{1}H-NMR spectrum of 1-hydrazinoanthra-9,10-quinone

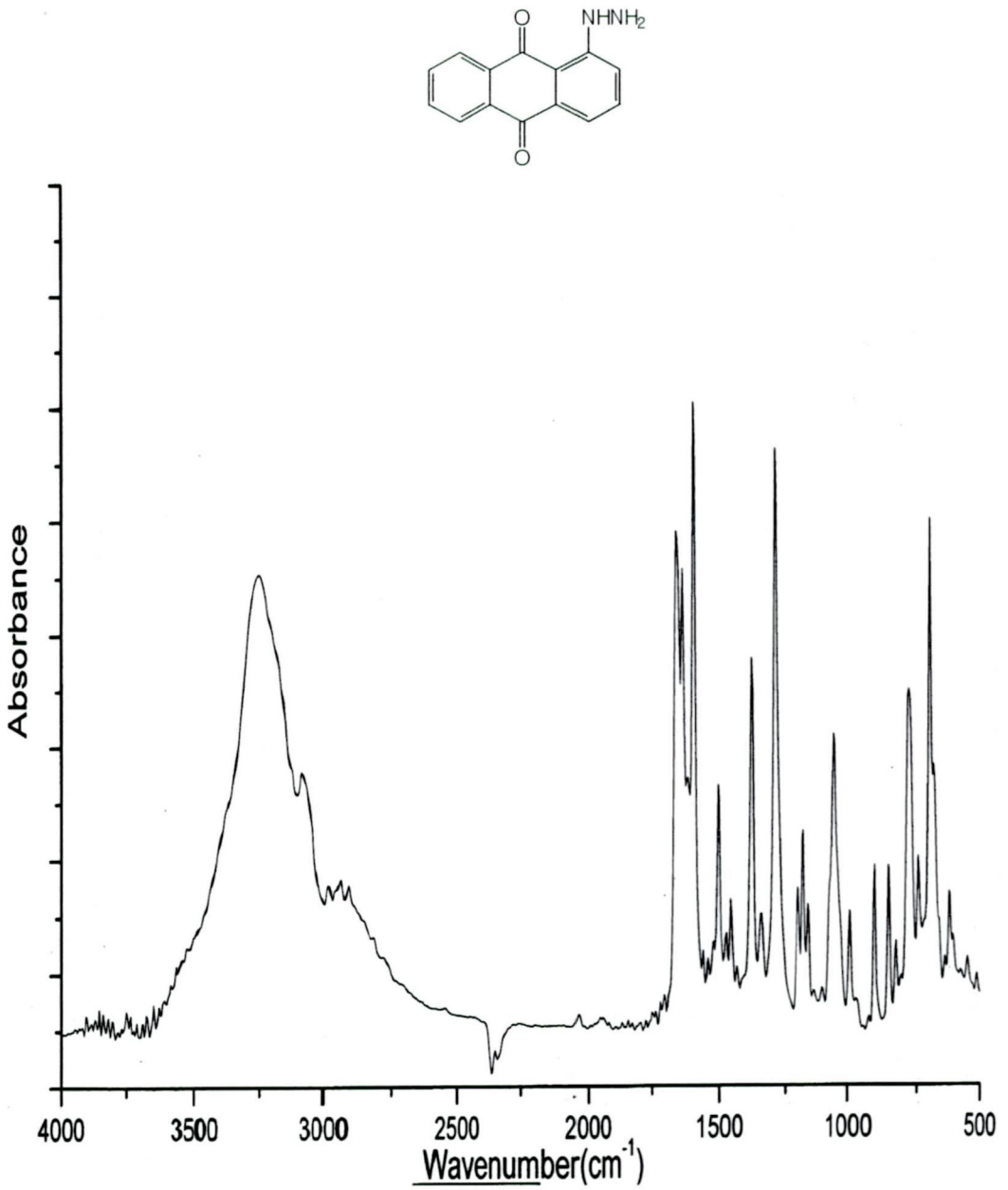


Figure 8. FT-IR spectrum of 1-hydrazinoanthra-9,10-quinone

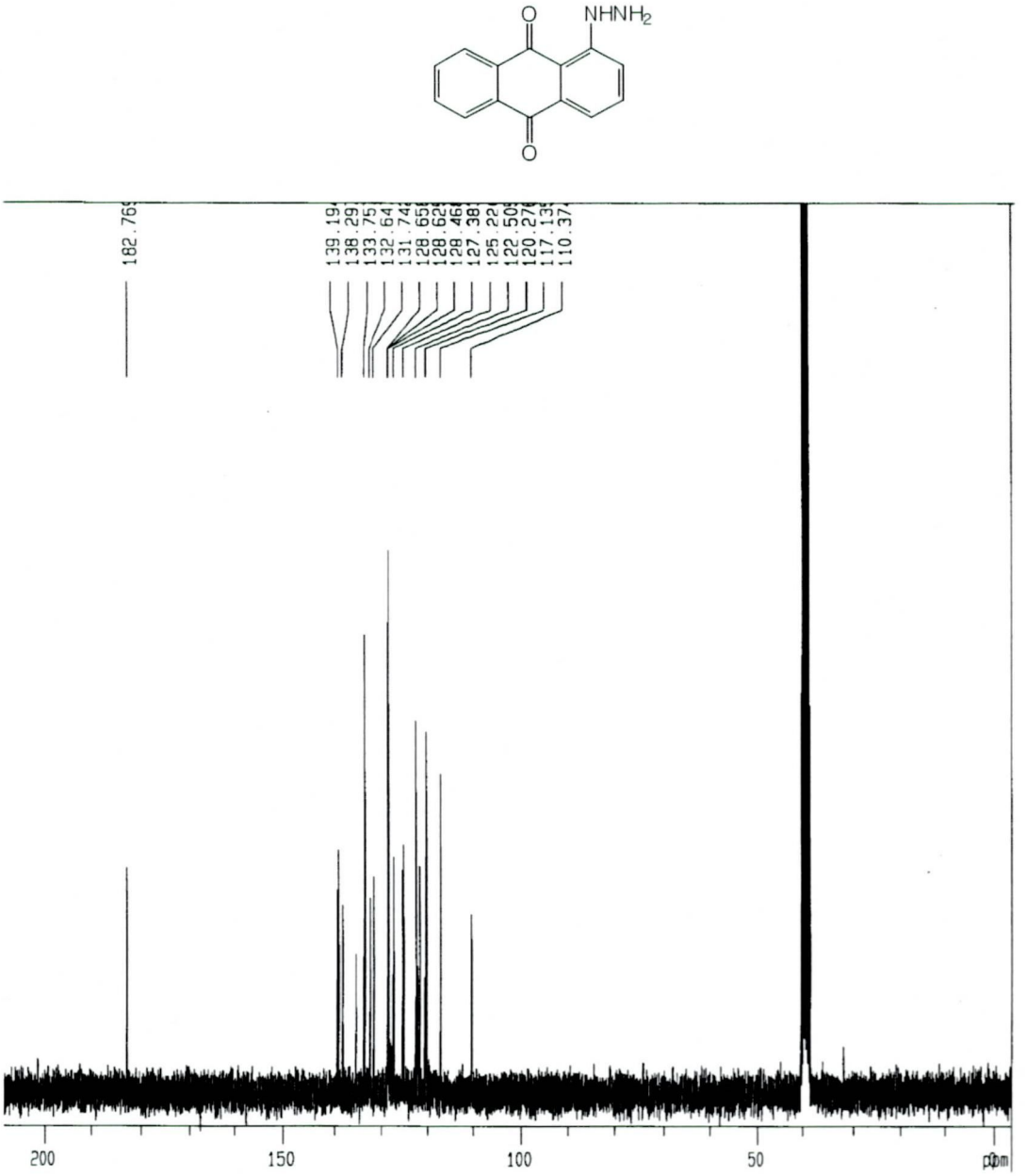


Figure9. FT-NMR spectrum of 1-hydrazinoanthra-9,10-quinone

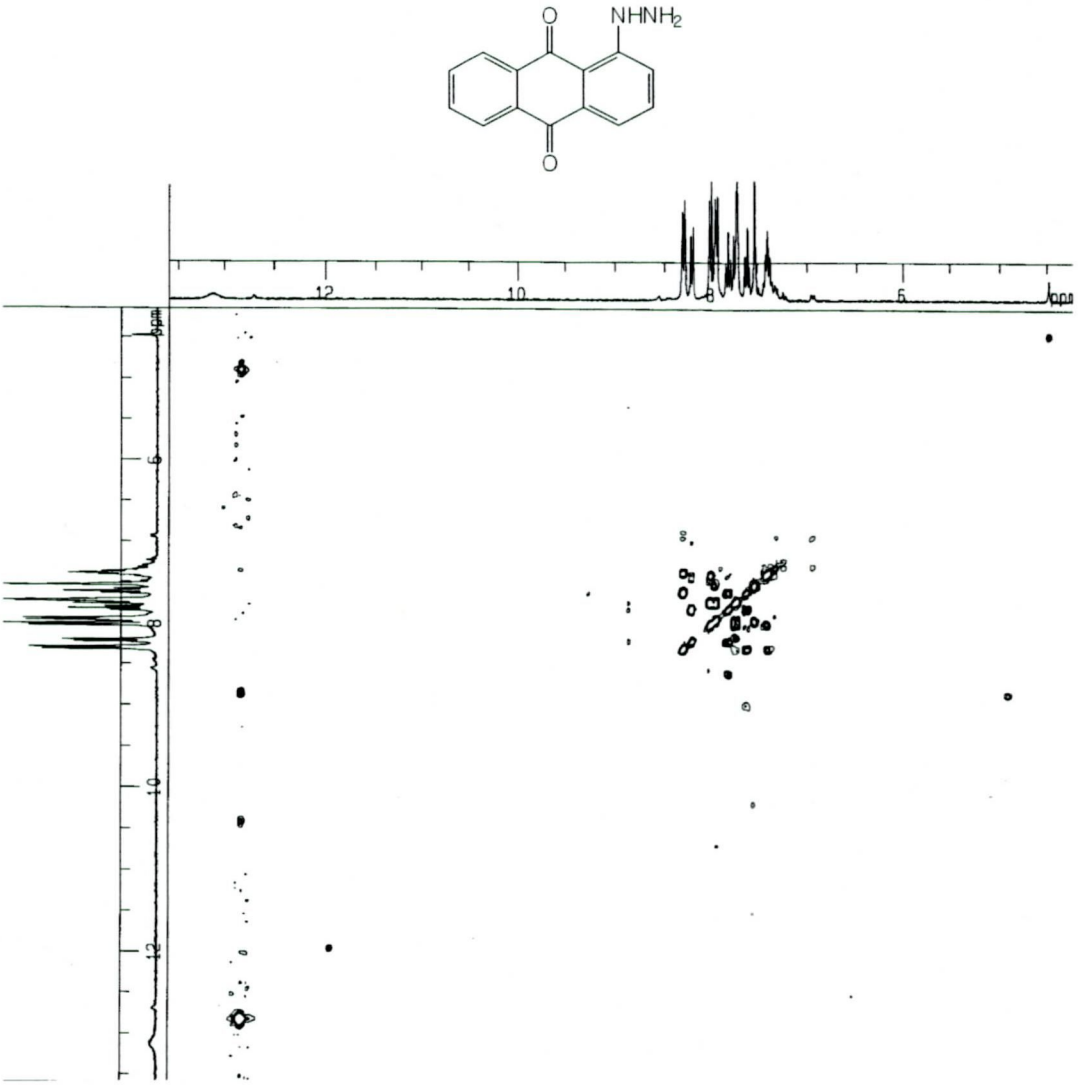


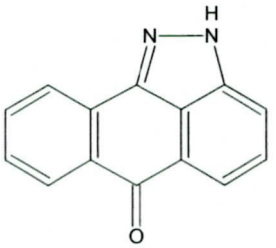
Figure 10. ^{1}H-^{13}C cosy NMR spectrum of 1-hydrazinoanthra-9,10-quinone

2.Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one의 합성

1-hydrazinoanthra-9,10-quinone 3g(0.012mol)을 50℃의 6N HCl 염산수용액에 넣고 7~8시간 동안 환류 하였다. 이렇게 얻어진 생성물을 실온에서 식혀 여과하였으며 증류수로 수 회 세척한 후 아세톤으로 재결정하여 진공 건조 시켰다. 화합물의 녹는점은 283℃이고 수득율은 73%(2.0g)였다.

이 화합물의 FT-IR과 FT-NMR 스펙트럼을 각각 Figure 4 ,5 ,6에 나타내었다

FT-IR 스펙트럼 (KBr) :	3159 cm^{-1}	(N-H stretching. N
	1666 cm^{-1}	(C=O stretching)
	1296 cm^{-1}	(C=O bending)
	1380 cm^{-1}	(C-N stretching. CN)
^{1}H-NMR 스펙트럼(DMSO-d_6) :	13.79 ppm	(1H, s, -NH)
	8.34~7.58 ppm	(7H, m, aromatic)
^{13}C-NMR 스펙트럼(DMSO-d_6) :	182.8 ppm	(C=O, ketone)
	139.1 ppm	(C-N, pyrazole)
	138.3 ppm	(C=N, pyrazole)
	133.7, 132.6, 131.7, 128.6, 128.5	
	128.4, 125.2, 122.4, 121.7, 120.2	
	117.1ppm	(11C, aromatic)



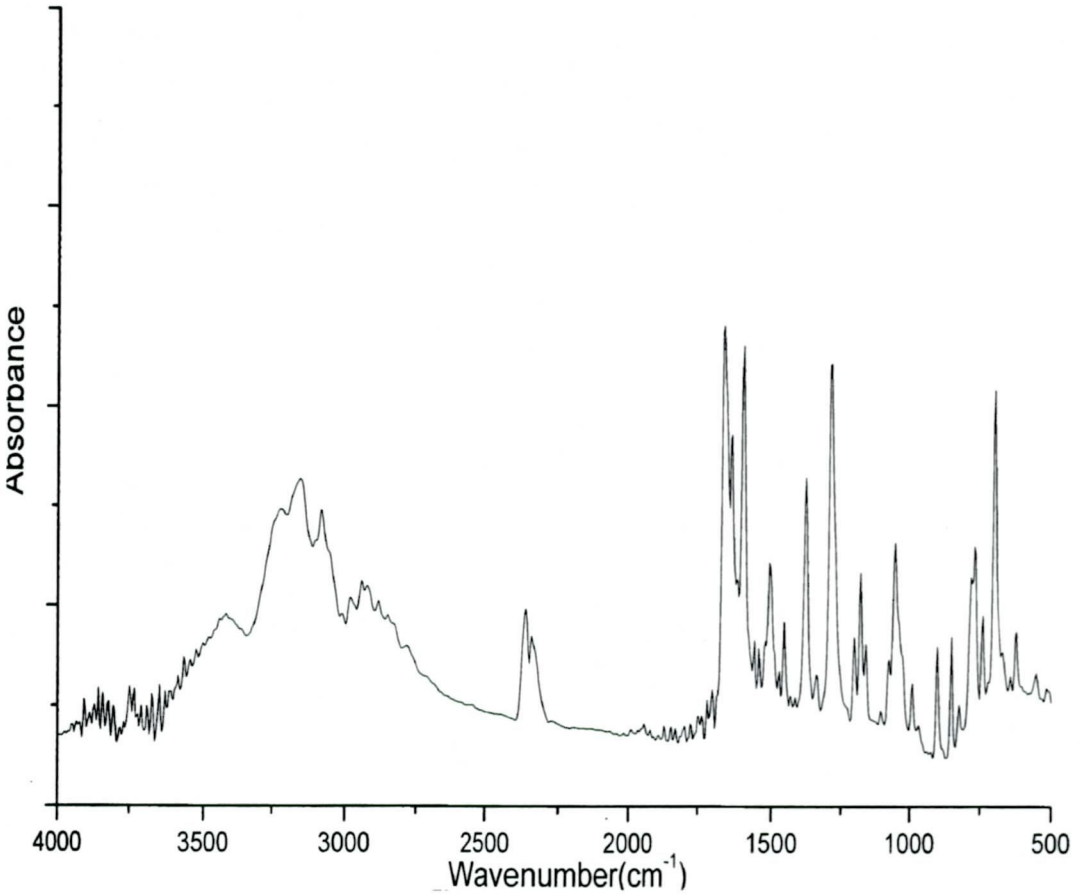
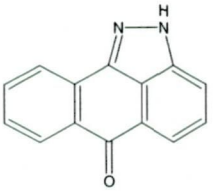


Figure 11. FT-IR spectrum of Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one



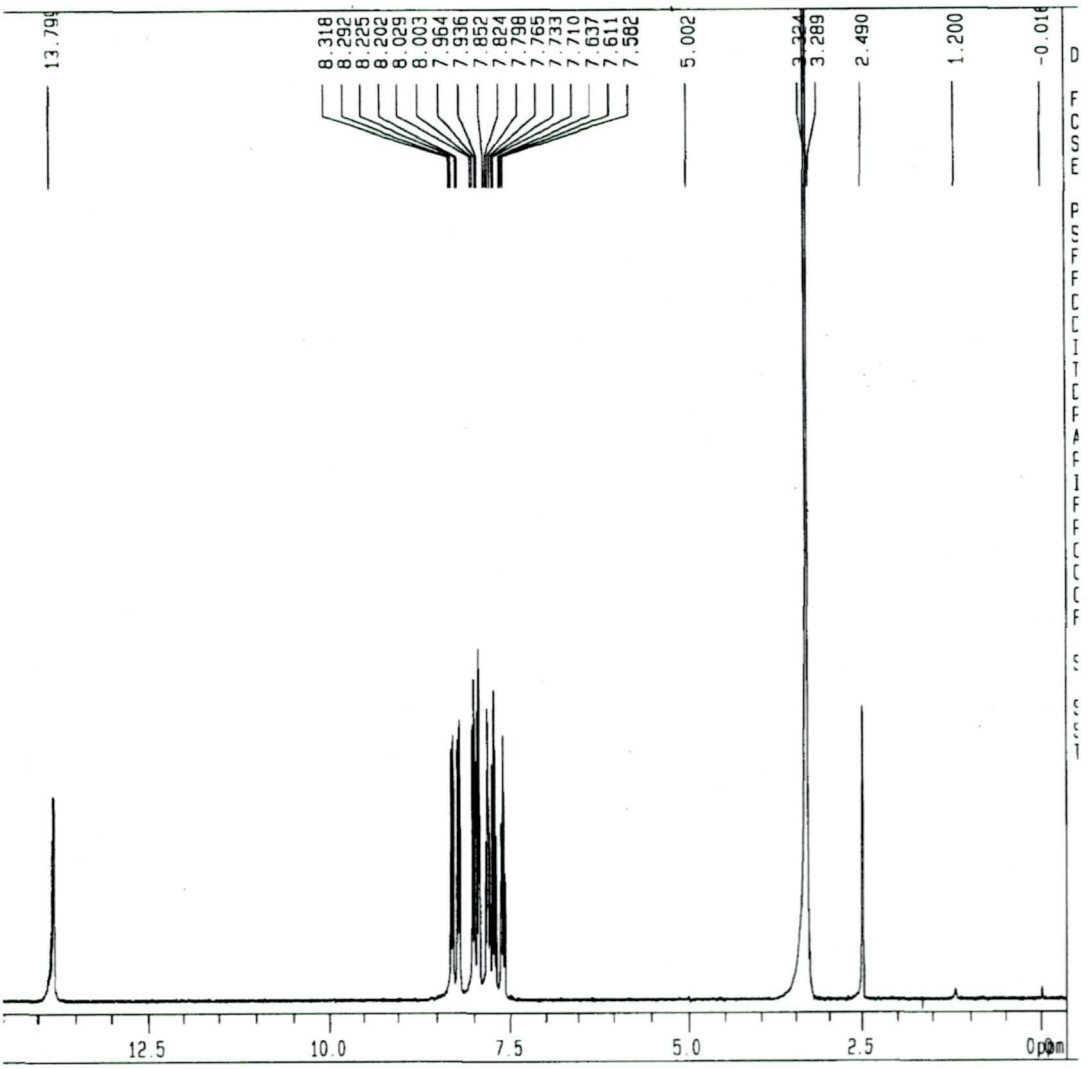


Figure 12. ^{1}H-NMR spectrum of Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one

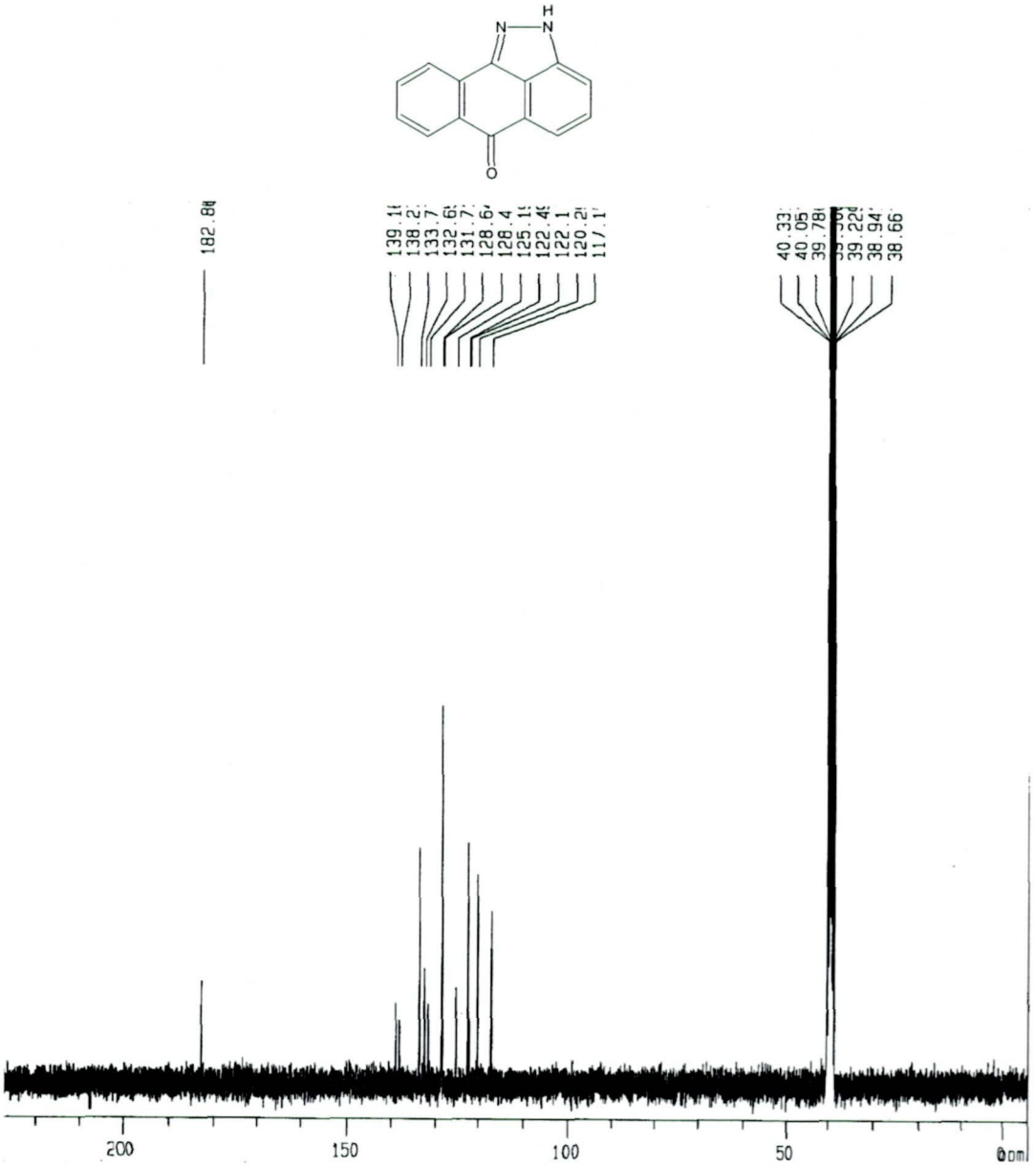
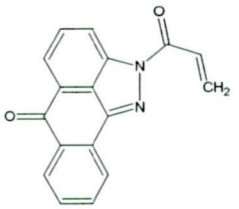


Figure 13. FT-NMR spectrum of Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one

3. 1-acryloyl-anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one의 합성

Anthra [1,9cd]pyrazol-6(2H)-one 0.5g(0.0022mol)를 Dimethylacetamide(120ml)와 pyridine 0.34ml를 서서히 떨어뜨린다. 이를 얼음 중탕으로 옮겨 저온을 유지한다. 여기에 acryloyl chloride 0.92ml(1.1×10^{-3}mol)를 서서히 떨어뜨린다. 저온을 유지하여 18시간 반응 시킨다. 이렇게 얻어진 반응물을 증류수에 떨어뜨려 침전물을 석출하였다. 침전물을 수 회 증류수로 세척한후 메탄올로 재결정하여 하루 동안 진공 건조 시켰다. 이 화합물은 녹는점이 181℃이고, 수득율은 51%(0.31g)였다.
이 화합물의 FT-IR과 FT-NMR 스펙트럼을 각각 Figure 7 ,8 에 나타내었다

FT-IR 스펙트럼 (KBr) :	1701cm^{-1}	(acryl C=O)
	1014, 1220cm^{-1}	(acryl C-O stretching)
	1650 cm^{-1}	(C=O stretching)
	1292 cm^{-1}	(C=O bending)
	1380 cm^{-1}	(C-N stretching. CN)
^{1}H-NMR 스펙트럼($CDCl_3$) :	6.1~6.8 ppm	(2H, acryl CH2=CH)
	7.74 ppm	(1H, acryl CH2=CH)
	8.33~7.59 ppm	(7H, m, aromatic)
^{13}C-NMR 스펙트럼($CDCl_3$) :	182.7, 164.7 ppm	(C=O, ketone)
	144.24 ppm	(C-N ,pyrazole)
	138.26 ppm	(C=N ,pyrazole)
	133.4, 127.21ppm	(C=C acryl)
	134.0, 132.79, 131.17, 130.64, 129.72 129.29, 126.06, 126.04, 123.79, 123.53, 121.44m	(11C, aromatic)



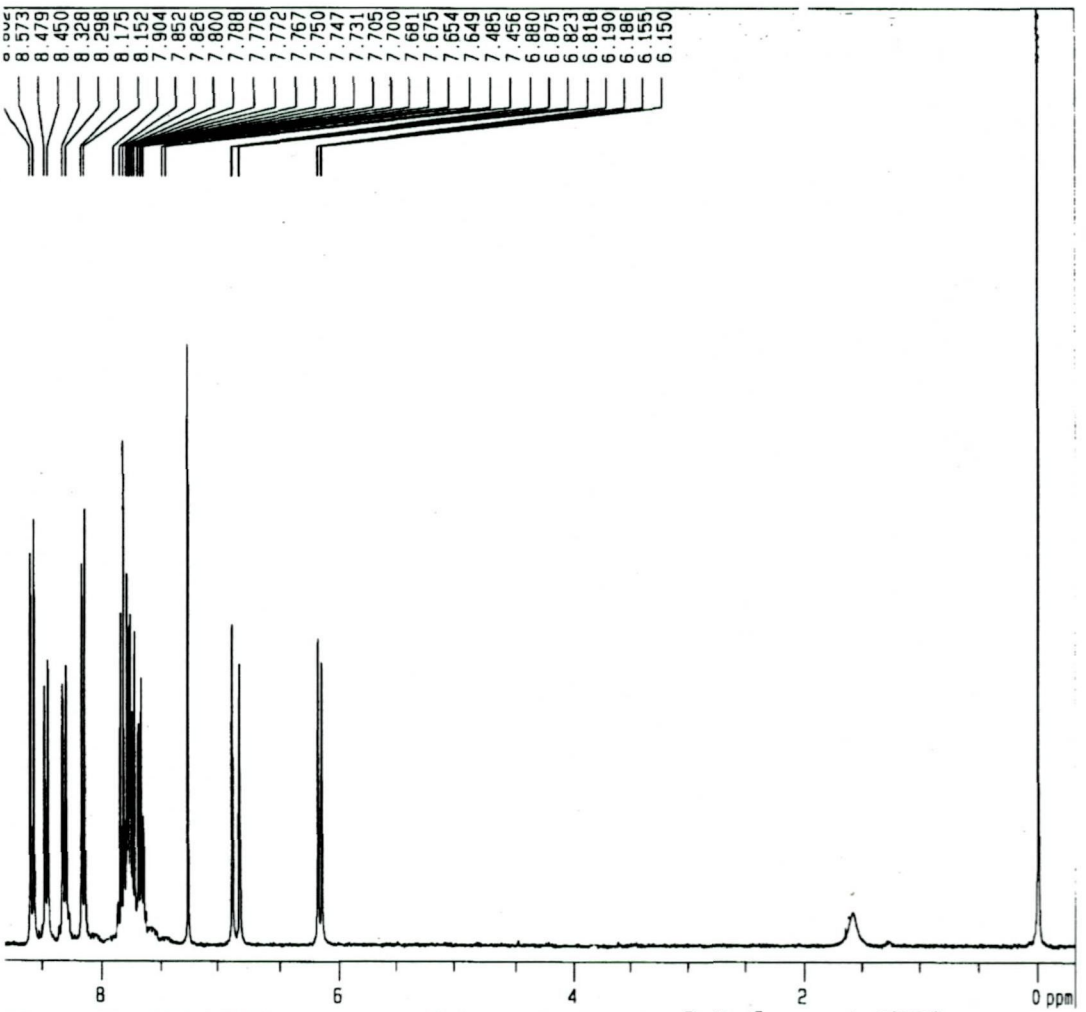
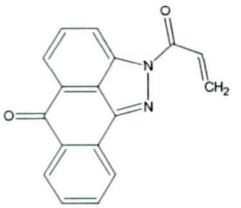


Figure 14. FT-NMR spectrum of 1-acryloyl-anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one



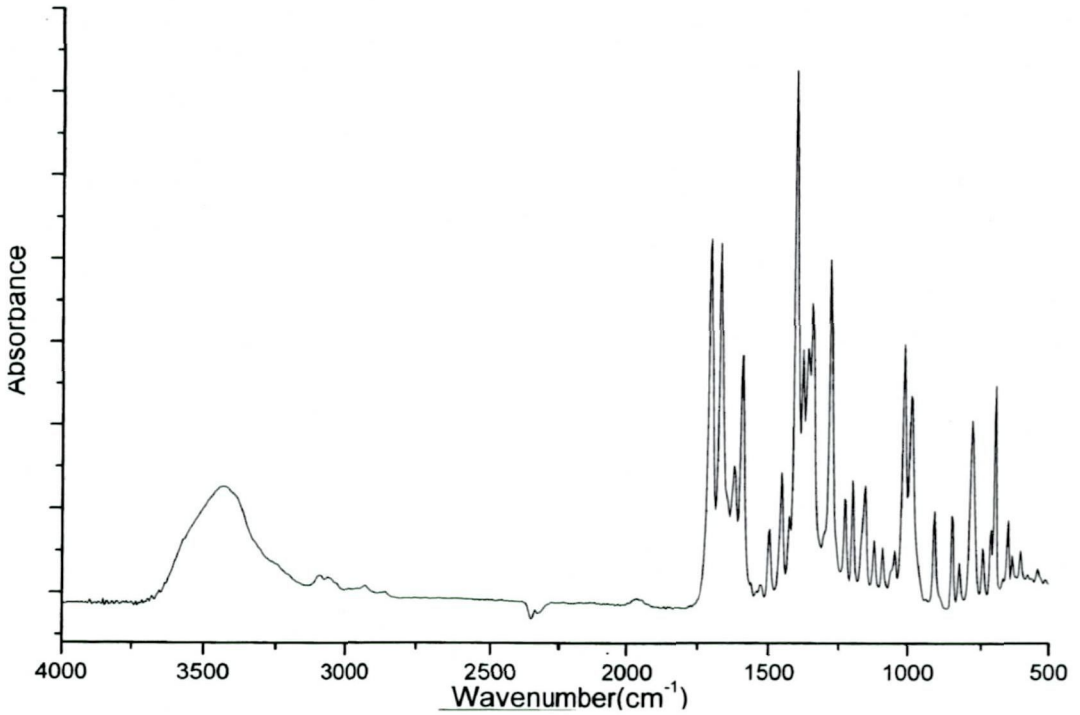
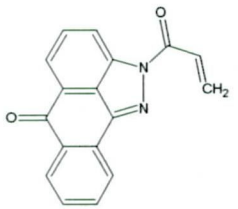


Figure 15. FT-IR spectrum of 1-acryloyl-anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one



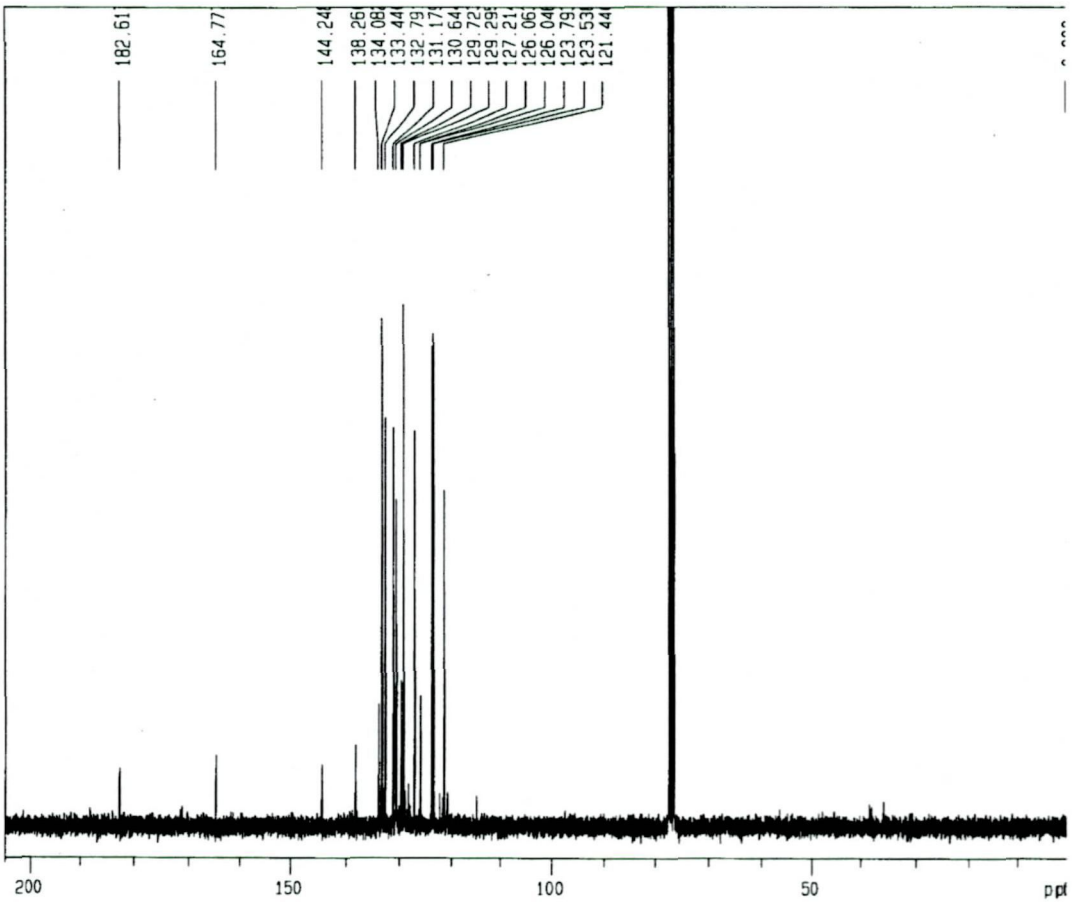


Figure 16. FT-IR spectrum of 1-acryloyl-anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one

제3장 결과및고찰

제1절 단위체의 확인 및 성질

1.단위체의 확인및성질

단위체의 녹는점은 Fisher-John's 녹는점 측정기 및 Dupont사의 시차 주사 열량계로 측정하였으며, 구조식은 Bruker IFS-66을 사용하여 얻은 FT-IR 스펙트럼과 JEOL-LA 300을 사용하여 얻은 FT-NMR 스펙트럼으로부터 확인 하였다.

Acryl기를 가진 1-acryloyl-anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one의 UV흡수피크가 Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one 낮은 wavelength로 이동했다.

Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one과1-hydrazinoanthra-9,10-quinone은 1-chloroanthra quinone 의 chloride에서 hydrazid 그룹으로 대체되어 265℃에서 녹는점을 보였다가 pyrazol로 전환 시 견고한 고리의 영향으로 284℃에서 녹았으며 여기에 유연한 acryl기를 붙였을때 181℃에서 녹는점을 보였다.

1-hydrazinoanthra-9,10-quinone의 합성은 1H-NMR에서 생성되는 13.79ppm과 7.54, 7.36 PPm의 hydrazid 기로 알 수 있었으며, 13C-NMR에서는 139.19ppm에서 알 수 있었다. 또 적외선 스펙트럼에서는 600ppm에서 chloride가 사라지고, 각각 3247, 3147, 3344 cm-1에서 N-H stretching, 1380cm-1이 생성된 것을 확인하였다.

아크릴계 화합물의 광중합에 대한 연구

The study on the photopolymerization of acrylate compounds

ABSTRACT

The study on the photopolymerization of acrylate compounds

Jung, Ja Won
Advisor : Prof. Yoo, Ji kang
Department of Polymer Sci.& Engr.
Graduate School of Chosun University

UV 광경화 시스템에 사용되는 광 경화수지의 경화 거동을 근적외선 분광학적 방법을 사용하여 연구하였고, 수지의 조성에 따라 영향을 받는 각 시스템의 경화특성과 관련 하여 시스템의 조성을 100:0,70:30, 60:40, 30:70, 및 0:100 wt%로 하여 연구하였으며, NIR 분광 법을 사용하여 UV-광 중합 반응의 경화과정에 직접적으로 관여하는 아크릴-레이트, 비닐 에테르, 에폭시 기의 NIR흡수 띠를 구분하고 이들 기의 intensity 증감 정도를 분석하고자한다.

본 연구에서 사용된 UV 경화 수지로는 아크릴레이트계 올리고머와 모노머, 그리고 비 아크릴레이트계인 에폭사이드 화합물과 비닐 에테르 화합물이며 광 개시제로는 diaryliodonium hexafluoroantimonate (Irgacure 184) 와 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone(CD-1012)를 사용하였다.
UV 경화시스템에서 경화 거동은 UV 조사 시간대에 따른 근 적외선 영역의 특성 흡수 띠들의 변화 관찰을 통한 경화 정도와 최종 전환률을 통해 고찰한다.

제1장.서론

라디칼, 이온, 분리된 전자, 그리고 분자 혹은 원자의 들뜬 상태의 전자들은 물질의 화학적 변화를 개시하여 고분자의 구조와 특성변화를 야기시키며 다른 이온들과의 조사는 가교, 융합, 분해가 가능하다는 보고가 있으며 널리 연구되어졌다.

최근 이러한 전자에 의한 고분자 가교에UV가 사용되었고 일반적으로 열경화성 수지의 경화공정에 적용되었다. 초기에 UV 경화는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 그리고 말레이미드 등과 같은 비닐단량체 수지의 경화에사용되었으며, 이들은 UV에 의해 생성된 라디칼에 의해 반응이 진행되는 것으로 알려지게 되었다. 그리고 후에 Crivello등에 의해 UV 경화에 적용할 수 있는 수지와 개시제가 개발됨에 따라 비닐단량체뿐 아니라 에폭시 수지와 같은 대표적인 범용 열경화성 수지에 까지 넓어졌으며, 그 적용범위 또한 코팅 및 잉크 산업뿐 아니라 우주, 항공 산업에 필수적인 복합재료 제조에까지 확장되었다.

UV 조사에 의한 경화시스템에서 물성에 영향을 미치는 인자로는 각각의 메커니즘에 따른 개시반응에 의한 특성과 화합물의 조성과 조건을 들 수 있다.

라디칼 반응에 의한 광 경화는 중합 금지제로서 산소에 민감하고 정지 반응이 빨리 일어나며 빛이 없으면 경화 반응이 진행되지 않는 특성이 있으며, 양이온 반응에 의한 광 경화는 산소에 의한 경화 저해가 없고 정지 반응이 일어나지 않으며, UV 조사 후 어두운 곳에서도 경화반응이 계속 진행되기에 필요에 따라서 후경화가 필요하다. 그러나 염기성 화합물에 의한 경화 저해로 첨가제 종류와 양에 제한적이고 양이온 중합성 화합물과 양이온 광 개시제의 상용성이 나빠 배합에 제한이 있다.

비닐이서 화합물은 수분에 경화 저해가 쉬고 착색을 유발하기에 경화 조건에 주의해야하며 지방족 에폭시 화합물은 비닐이서에 의해 경화 저해가 적고 착색에 무난하나 경화속도가 느리다는 특성이 있다.

따라서 본 연구에서는 라디칼과 양이온 중합에서 발생하는 문제점을 개선하기 위하여 연구 되어지고 있는 하이브리드(Hybrid) 형태와 더불어 각각의 시스템에서의 조성의 변화와 조건에 따른 경화 거동을 연구한다.

System

양이온 중합에 의한 cyclo aliphatic epoxide /VE system

라디칼 중합에 의한 Aliphatic urethane acrylate/acrylate system

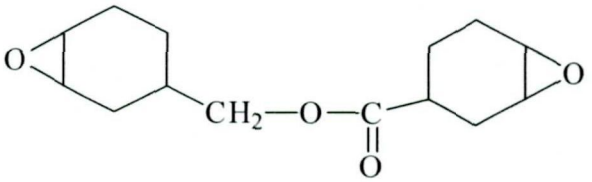
Cyclo aliphatic epoxide/acrylate hybrid system

Aliphatic urethane acrylate/VE hybrid system

2. 실험

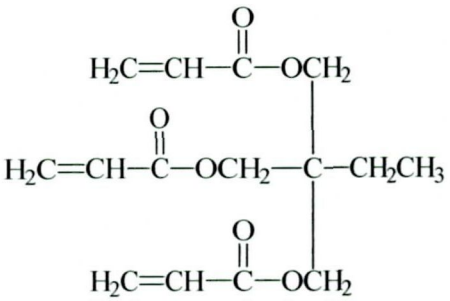
2.1 materials

본 연구에서 사용된 광 중합 수지로는 Aliphatic urethane acrylate(UA)와 3,4-epoxycyclohexylmethel-3,4-epoxycyclohexane carboxylate (CADE)를 사용하였고 희석제로는 1,4 cyclohexane dimethanol divinyl ether (CHVE, RAPI-CURE, International Specialty Products)와 Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA, Sartomer)를 사용하였다. 광개시제로는 양이온 개시제인 Diaryliodonium hexafluoroantimonate(CD-1012)와라디칼 개시제인 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone (Irgacure 184, Ciba-Geigy)를 사용하였으며 재료의 화학구조식은 그림1에 나타 내었다.

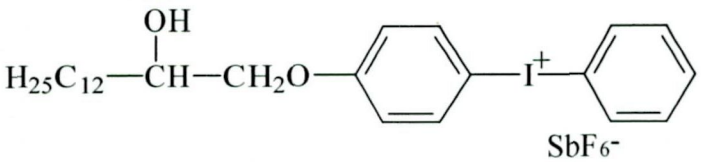


CADE

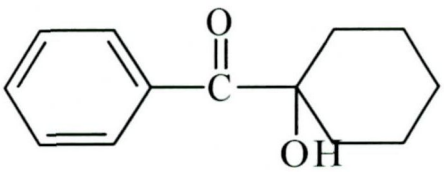
CHVE



TMPTA



CD-1012



Irgacure184

Figure 17.structure of CADE,CHVE,TMPTA,CD-1012,Irgacure 184

2.2 Cating formulation, curing procedure

UV 경화 시스템의 구성은 Table 1에 나타내었다. 시편은 유리기판 위에 wire-wound rod를 사용하여 45■m의 두께로 제작하였으며 램프 파워 80W/cm의 UV 수은램프를 조사하여 경화시켰다.

2.3 NIR measurement

UV 광경화 시스템에 사용되는 광 경화수지의 경화 거동를 확인하기 위하여 가시광선과 mid-IR사이에서 나타나는 흡수밴드를 측정하는 발전된 모니터링 기법인 근 적외선 분광법을 사용하였다.본 연구에서 사용한 근적외선 기기는 UV-VIS-NIR spectro meter(Hitachi:Japn, U-3501)로 UV 조사 시간대에 따른 근적외선 영역의 특성 흡수 띠들의 변화를 고찰하였다.

coating component	Cationic System (CS(L)			Radical System RS(L)			Hybrid System HS1(L)			Hybris System HS2(L)		
CADE	6	7	3				6	7	3			
CHVE	4	3	7							4	3	7
UA				6	7	3				6	7	3
TMPTA				4	3	7	4	3	7			
$Ar_2I^+SbF_6^-$	0.3	0.3	0.3				0.18	0.18	0.18	0.12	0.12	0.12
Irgacure184				0.3	0.3	0.3	0.12	0.12	0.12	0.18	0.18	0.18
LA-D490	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

Table 3. Formulation of the UV coating systems. (Data are shown as weight percentage)

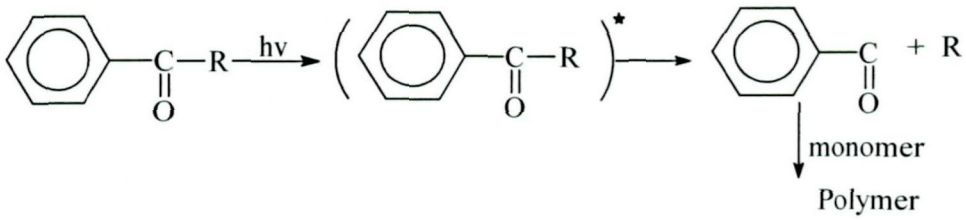
3. 결론 및 토의

3.1 UV- curing of polymerization

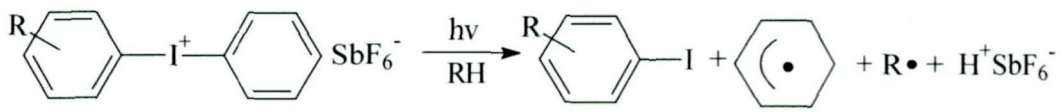
UV경화에서 라디칼과 양이온에 의한 반응 메커니즘은 그 차이가 뚜렷한데. 라디칼 반응은 UV에 의해 광개시제가 활성화 되어 자유 라디칼이 생성되고, 올리고머, 모노머를 활성화 시킨 후 거대 망상구조로 성장하게 되며, 연쇄이동 반응은 Hydrogen doner 또는 a-cleavage에 의해 수소를 받아들여 새로운 라디칼을 형성함으로써 이루어진다.

양이온 반응은 루이산,브렌스테드 산, carbonium ion 및 trialkyloxonium salt등에 의해 개시되며 양이온개시제와 에폭사이드기를 가진 수지의 UV경화는 양이온 개시제가 광에 의해 분해되고 양이온과 라디칼이 생성되고 이 생성된 이온 라디칼이 H를 惠오막館◆ counteranion으로서 사용되는 이온성화합물 BF4,,,,,,,,SBF등과 반응하여 생성된 proton산에 의해서반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.

라디칼과 양이온 개시에 의한 반응은 scheme1,2에 나타내었다.



scheme1. photoinitiation of a radical-type polymerization



scheme2. photoinitiation of a cationic-type polymerization

본 연구에서 사용된 모노머들의 반응성은 광중합 메커니즘에 따라 그 반응성이 달랐으며 비닐이서와 에폭사이드의 경우와 같이 탄소양이온의 공명에 의한 안정성과 많은 C=C bond에 의해 반응성의 차이가나는 것도 있었다. 각 모노머에 따른 반응성의 차이는 그림2에 나타내었다.

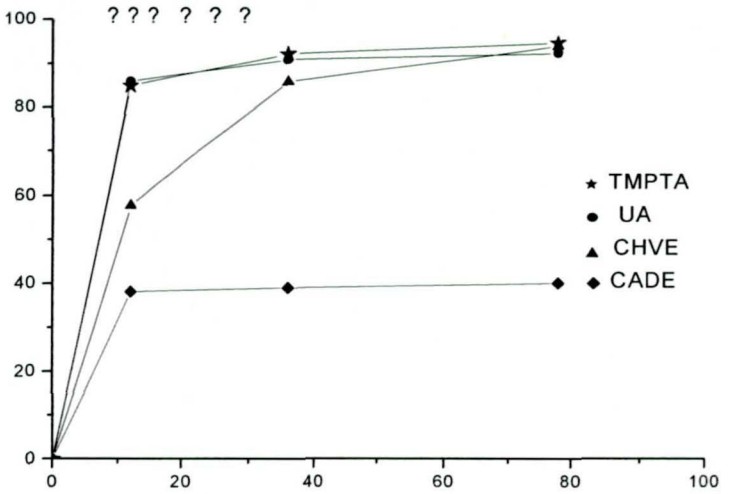


Figure18 .Near-ir spectrum of CADE resin

3.2 UV-curing of cyclo aliphatic epoxide system /VE

cade/chve의 UV경화에 따른 화학적 구조 변화를 그림 3,4,5에 나타 내었다.

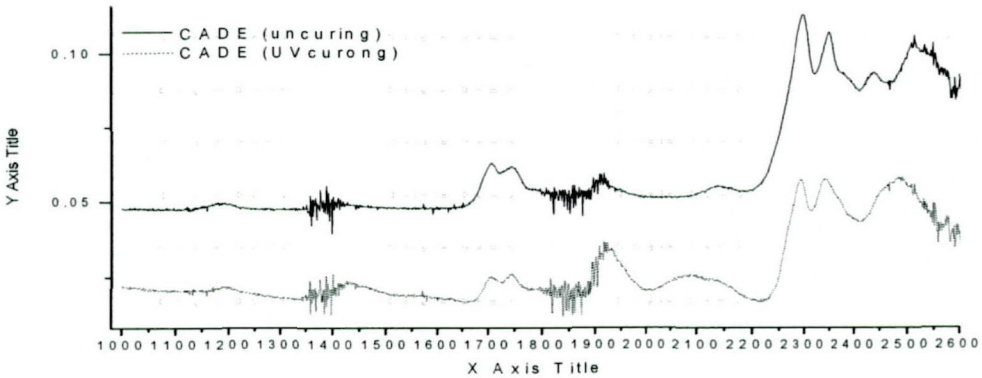
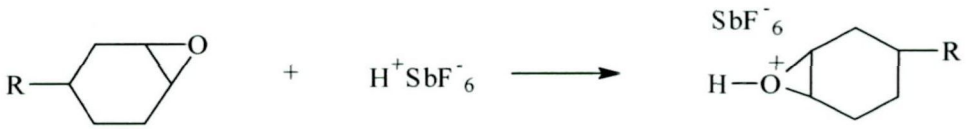
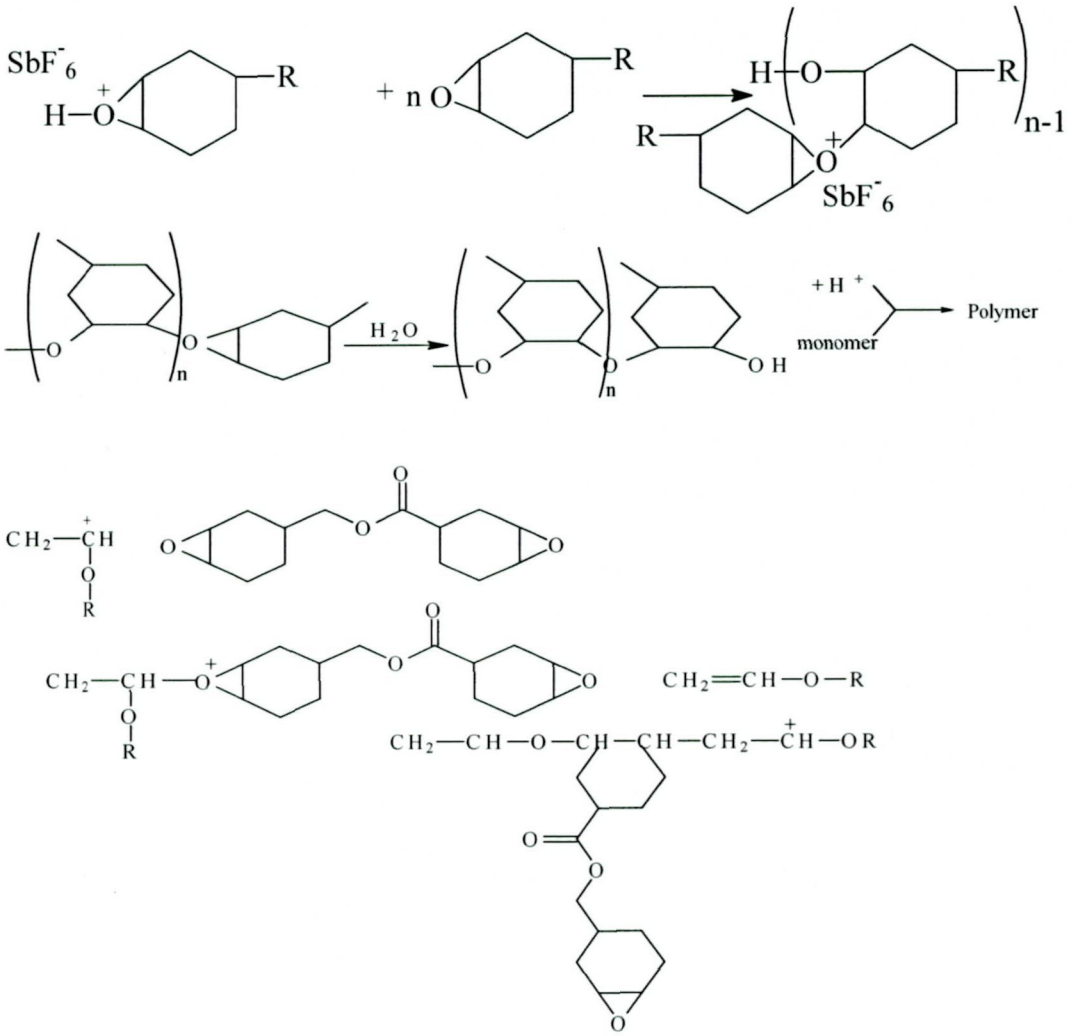


Figure19. Near-ir spectrum of CADE resin

에폭사이드의 양이온개시에서 생성된 proton산은 에폭사이드기와 반응하여 다시 oxinium양이온을 생성하고 성장반응이 진행되어 결국 망상구조의 변하게되다. 그림3에서보는 바와 같이 cade에서는 수산화기영역인 1800nm 영역, 그리고 가장 중요한 에폭사이드 영역인 CH,CH2 변형밴드는 2298,2380nm 부근에서 관찰되어졌으며 경화가 진행됨에따라 에폭사이드 변형피크가 감소하고 수산화기의 OH피크와 C=O피크를 포함하고있는 1800~2100nm 피이크, 그리고 1400nm 부근의 수산기가 크게 증가하는 것을 확인할수 있다.이러한 사실로부터 앞에서 생성된 proton산에 의한 CADE의 경화 반응은 scheme4와 같이 정리 할 수 있다.





scheme3Copolymerization of a vinyl ether and acycloepoxide

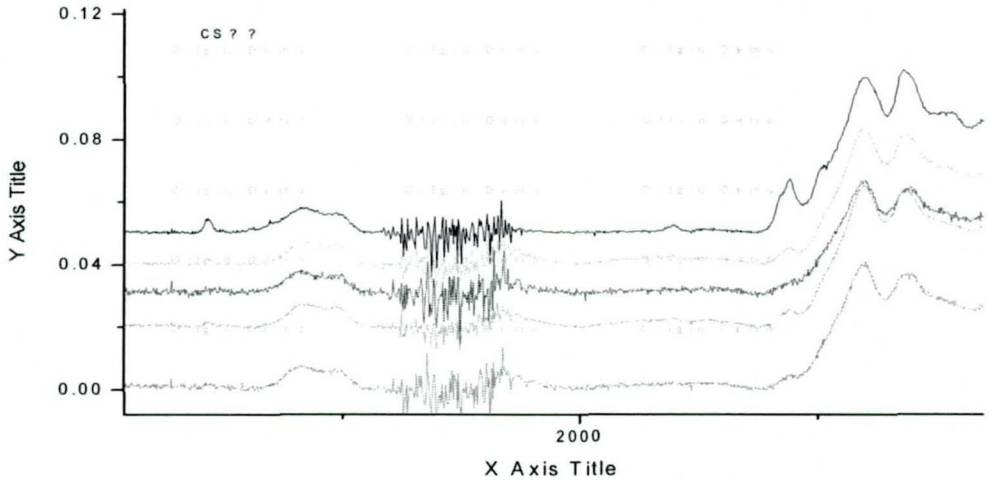


Figure20 . Near-ir spectrum of CS (CADE/CHVE) system

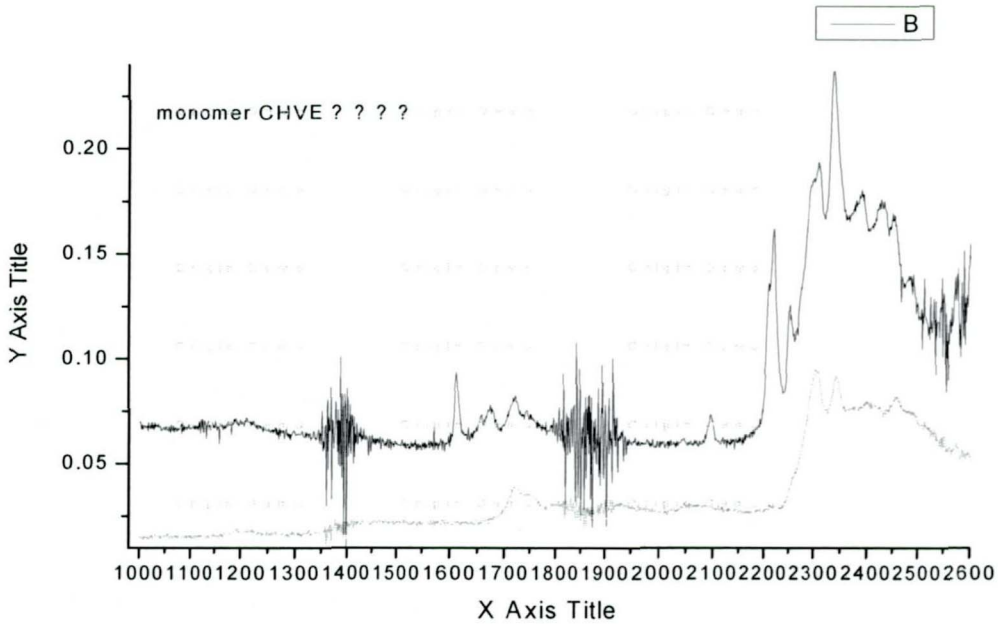


Fig.21. Photoinitiated hybrid polymerization of mixture of cycloaliphatic diepoxide (CADE) and triacrylate monomer

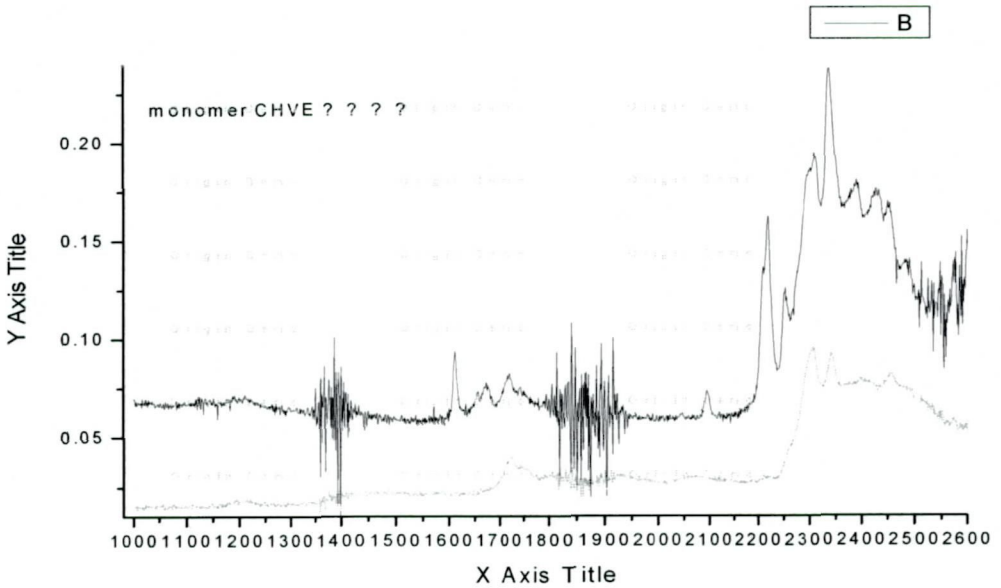


Figure22 . Near-ir spectrum of CHVE resin.

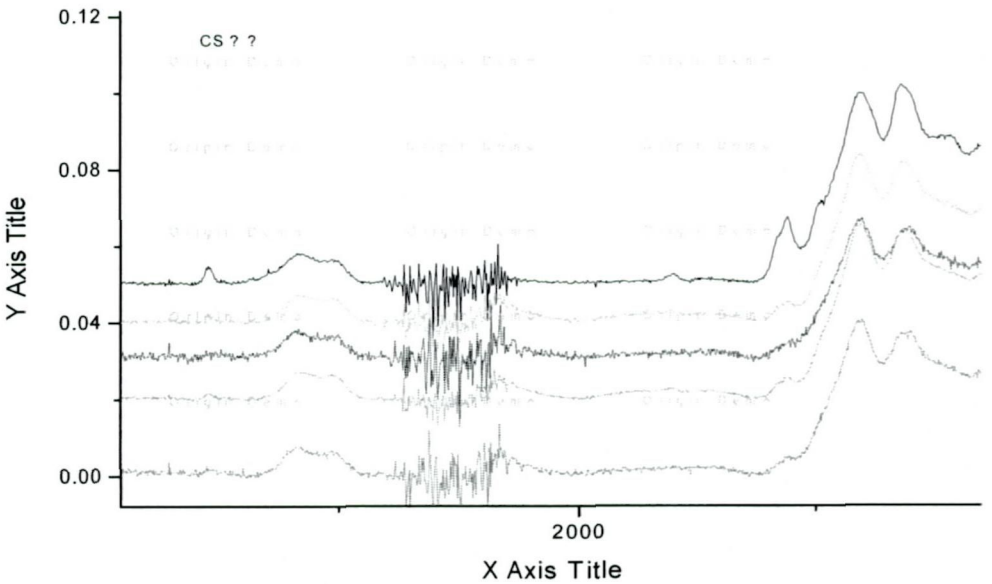
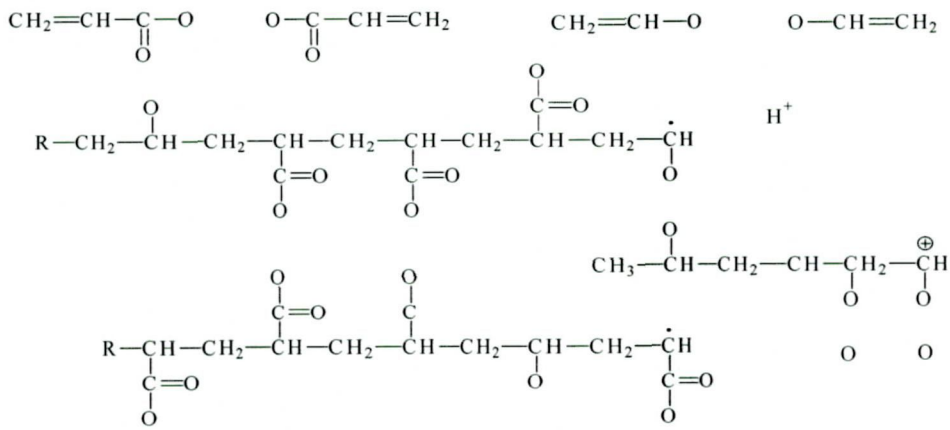


Figure23 . Near-ir spectrum of CS (CADE/CHVE) system



scheme3Copolymerization of a vinyl ether and acycloepoxide

Fig.6. Photoinitiated hybrid polymerization of mixture of cycloaliphatic diepoxide(CADE) and triacrylate monomer (TMPTA)

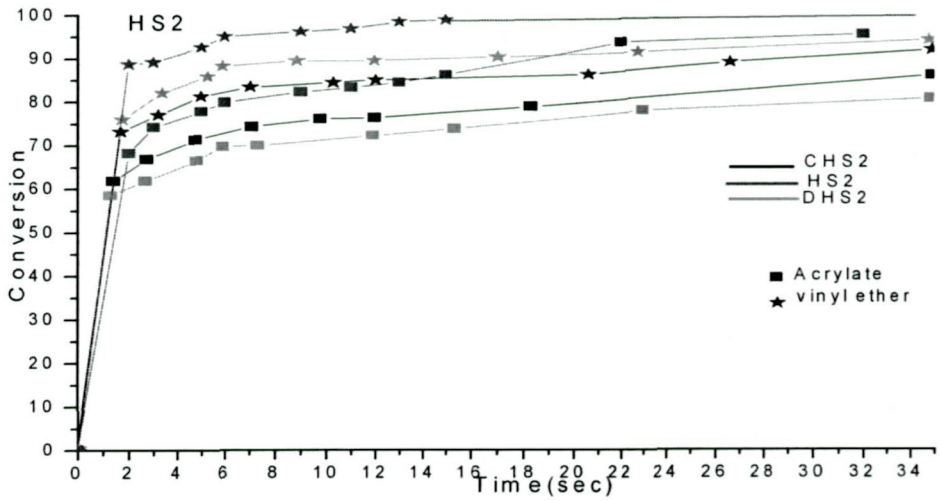


Fig.7.Photoinitiated hybrid polymerization of mixture of UA and divinyl ether (CHVE)

Figure26.

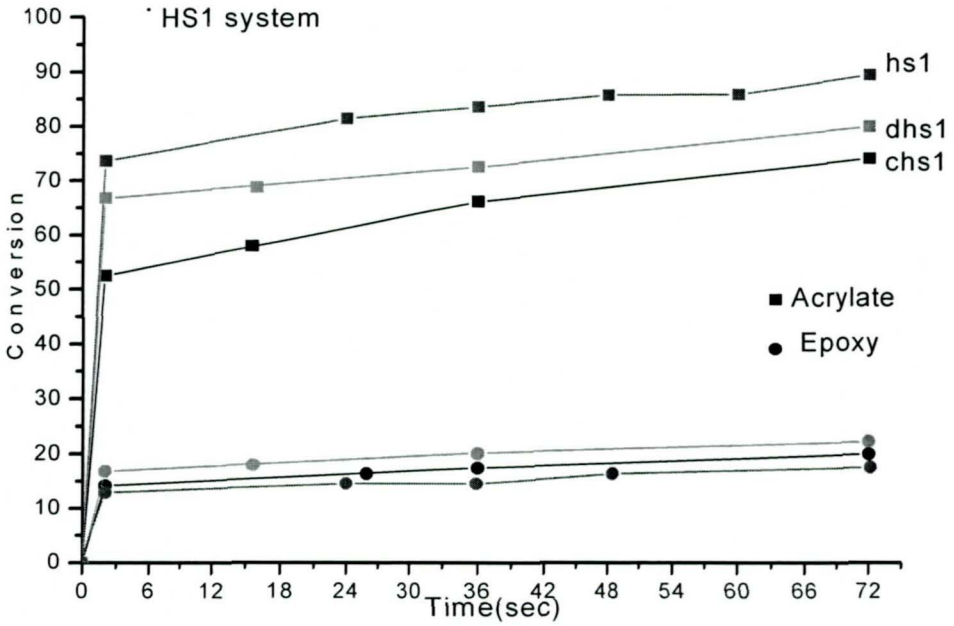


Fig.6. Photoinitiated hybrid polymerization of mixture of cycloaliphatic diepoxide(CADE) and triacrylate monomer (TMPTA)

Figure27.

3. 결론

기존의 분석방법에서는 분리가 어려웠던 Vinyl ether와 acrylate를 사용하는 광 경화 시스템의 경화 거동을 Near IR 분광법을 사용하여 분리 관찰하였다.

광 경화 시스템 중 cycloaliphatic diepoxide 와 divinyl ether를 사용한 Cationic system (CS)의 경우는 1611nm와 1705nm에 나타나는 vinyl ether와 epoxy기의 경화률과 최종 전환률의 관찰로 vinyl ether가 광 경화반응에 더욱 관여 하고 있음을 알 수 있었다.

Hybrid 시스템 중 cycloaliphatic diepoxide와 triacrylate monomer를 사용한 HS1 system에서Acrylate기가 epoxy기 보다 경화 속도와 전환률이 월등 하였으며 UA와 divinyl ether를 사용한 HS2 system에서는 vinyl ether가 acrylate보다 광경화에 더욱 관여 하는 것으로 나타남.

광 경화 반응에 참여 정도는 vinyl ether, acrylate, epoxy 순 이었으며 그 조성 과 조건에 따라 각각의 차이를 가지고 있음을 알 수 있었다.

그림6 CS 시스템에서 조성에 따른 경화률을 보면 비닐 에테르기가 에폭시기에 비해 빠른 경화와 높은 전환률로 진행되고 후반부의 중합은 대부분 에폭시기에 의한 것임을 UV 조사 후 CS system의 시간에 따른 postpolymerization으로 알 수 있었다.

라디칼 중합과 양이온 중합의 단점을 보안하고자 두 중합계를 동시에 사용하는 하이브리드계에서 산소의 경화 저해를 보완 하고자 아크릴레이트계에 비닐 에테르를 도입하였다. (HS2 system)UA (60wt%) /CHVE (40wt%)에서 비닐 에테르의 빠른 경화와 전환률 후에 보여지는 아크릴레이트 기의 두드러진 경화 속도의 증가는 양이온 메카니즘으로 비닐 에테르가 Homopolymer의 형태를 이루고 아크릴레이트와 Copolymer의 형태를 이루는 두 가지 메커니즘으로 구성된 Interpenetratingpolymers network (IPN)임을 보여준다. HS2 system의 빠른 경화률과 전환률은 1초간 UV 조사 후 Postpolymerization 경과에서도 보여진다.

참고문헌

1. M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnate, J. Chem. Phys., 38. 2042 (1962).
2. C. W. tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)
3. P. E. Burrows, V. Khalfin, G. Gu and S. R. Forrest, Appl. phys. Lett., 73, 435 (1998)
4. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, Nature, 347, 539 (1990)
5 Tant M. R., Mauritz K. A., Wilkes G. L., editors. *Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Application.* Blackie Academic Professional: New York, **1996**.
(6) Eisenberg A., Kim J.-S. *Introduction to Ionomers.* John Wiley & Sons: New York, **1998**.
(7) Eisenberg A., Hird B., Moore R. B. *Macromolecules* **1990**, 23, 4098.
(8) Wilson F. C., Longworth R., Vaughan D. J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1968**, 9, 505.
(9) MacKnight W. J., Taggart W. P., Stein R. S. *J. Polym. Sci.: Symp.* **1974**, 45, 113.
(10) Yarusso D. J., Cooper S. L. *Macromolecules* **1983**, 16, 1871.
(11) Eisenberg A. *Macromolecules* **1970**, 3, 147.
(12) Tong, X., Bazuin, C. G., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1992**, 30, 389.
(13) Matsuura H., Eisenberg A. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed* **1976**, 14, 1201.
(14) Kim J.-S., Jackman RJ., Eisenberg A. *Macromolecules* **1994**, 27, 2789.
(15) Eisenberg A., Takahashi K., *J Noncrys. Solids* **1970**, 3, 279.

(16) Ward TC., Tobolsky AV. *J Appal Polym Sci* **1967**, 11, 2903.

(17) Sakamoto K., Macknight WJ., Porter RS. *J Polym Sci Polym Phys Ed* **1970**, 8, 277.

(18) Hara M., Eisenberg A., Storey Rf., Kennedy JP. Ion-hopping kinetics in three-arm star polyisobutylene-based model ionomers. In: Eisenberg A., Bailey FE. editors Coulombic interactions in macromolecular systems. Washington, Dc: *American Chemical Society, ACS Symposium Series* 302, **1986**. (chapter 14)

(19) Morawetz H., Wang Y. *Macromolecules* **1988**, 21, 107.

(20) Dowling KC., Thomas JK. *Macromolecules* **1991**, 24, 4131.

(21) Hird B., Eisenberg A. *Macromolecules* **1992**, 25, 6466.

(22) Vanhoorne P., Granfjean J., Jerome R. *Macromolecules* **1995**, 28, 3552.

(23) Schadler V., Franck A., Wiesner U, Spiess HW. *Macromolecules* **1997**, 30, 3832.

(24) Tierney NK., Register RA *Macromolecules* **2002**, 35, 2358.

(25) Eisenberg A. The glassy state and the glass transition. In: Mark JE., Eisenberg A., Graessley WW., Mandelkern L., Samulski ET., Koenig JL., Wingnall GD. Physical properties of polymers. Washington, DC: *American Chemical Society,* **1993**. (chapter 2)

(26) Hird B., Eisenberg A. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1990**, 28,1665.

(27) Kim J.-S., Nah Y.H., Jarng S-S. *Polymer* **2001**, 42, 5567.