



등록특허 10-2210737



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월01일

(11) 등록번호 10-2210737

(24) 등록일자 2021년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 31/22 (2006.01) C08F 2/48 (2006.01)

C08F 38/02 (2006.01) C09D 11/328 (2014.01)

C09D 11/50 (2014.01) G01N 33/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 31/224 (2013.01)

C08F 2/48 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0111333

(22) 출원일자 2019년09월09일

심사청구일자 2019년09월09일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170013630 A

KR1020180117763 A

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

손영아

대전광역시 유성구 지족로 343, 211동 2201호(지족동, 반석마을아파트2단지)

메르구 나빈

대전광역시 유성구 대학로 99, 바이오응용화학연구소(궁동, 충남대학교)

(74) 대리인

원대규

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박성철

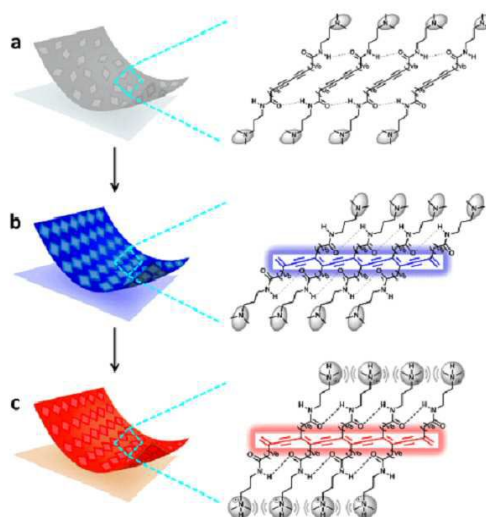
(54) 발명의 명칭 디아세틸렌 유도체를 포함하는 산성 가스 감지용 조성물 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 디아세틸렌 유도체를 포함하는 산성 가스 감지용 조성물 및 이의 용도에 관한 것으로, 색상의 변화를 통해, 산성 가스 중 염화수소 가스를 쉽게 감지할 수 있다.

또한, 상기 디아세틸렌 유도체를 포함하는 고분자 필름, 잉크 조성물 또는 센서로 적용하여, 염화수소 가스의 검출을 위해, 높은 감도, 빠른 응답, 조작 용이성 및 저비용으로 활용할 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

C08F 38/02 (2013.01)

C09D 11/328 (2013.01)

C09D 11/50 (2013.01)

G01N 33/0036 (2013.01)

명세서

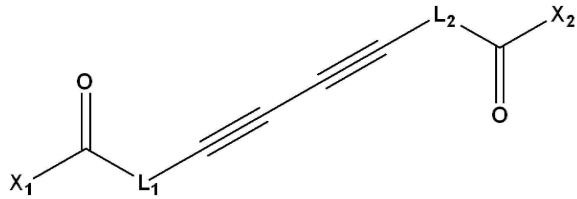
청구범위

청구항 1

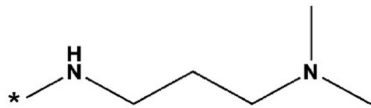
하기 화학식 1로 표시되는 디아세틸렌 유도체를 포함하는

산성 가스 감지용 조성물:

[화학식 1]



[화학식 5]



여기서,

*는 결합되는 부분을 의미하며,

X₁ 및 X₂는 상기 화학식 5로 표시되는 치환기이며,

L₁ 및 L₂는 서로 동일하며, 탄소수가 3, 4 및 8 중 어느하나인 비치환된 알킬렌기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산성가스는 염화수소 가스인

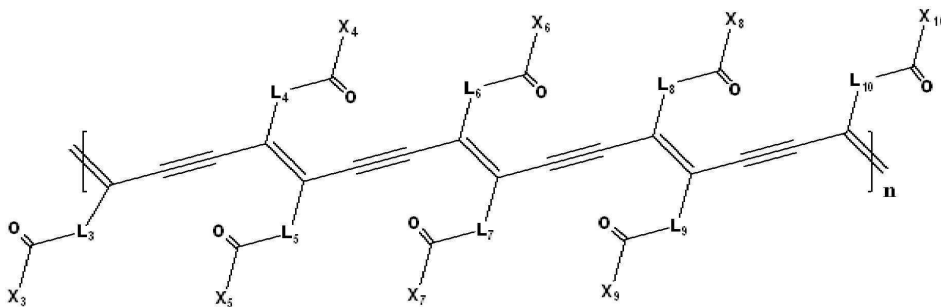
산성 가스 감지용 조성물.

청구항 3

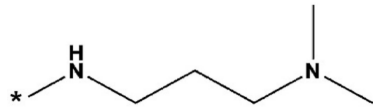
하기 화학식 3으로 표시되는 폴리디아세틸렌 중합체를 포함하는

산성 가스 감지용 조성물:

[화학식 3]



[화학식 5]



여기서,

*는 결합되는 부분을 의미하며,

n은 1 내지 100의 정수이며,

X₃ 내지 X₁₀은 상기 화학식 5로 표시되는 치환기이며,

L₃ 내지 L₁₀은 서로 동일하며, 탄소수가 3, 4 및 8 중 어느하나인 비치환된 알킬렌기이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 폴리디아세틸렌 중합체는 제1항에 따른 디아세틸렌 유도체의 중합에 의해 제조되는 것인

산성 가스 감지용 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 디아세틸렌 유도체의 중합은 광중합 반응(Photopolymerization)에 의해 중합하는 것인

산성 가스 감지용 조성물.

청구항 6

제1항에 따른 산성 가스 감지용 조성물을 포함하는

산성 가스 감지용 필름.

청구항 7

제1항에 따른 산성 가스 감지용 조성물을 포함하는

산성 가스 감지용 잉크 조성물.

청구항 8

제1항에 따른 산성 가스 감지용 조성물을 포함하는

산성 가스 감지용 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디아세틸렌 유도체를 포함하는 산성 가스 감지용 조성물 및 이의 용도에 관한 것으로, 보다 구체적으로 신규한 디아세틸렌 유도체, 이를 중합한 폴리디아세틸렌 중합체를 포함하는 산성 가스 감지용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 산을 확인하는 지시약은 이미 잘 알려진 리트머스, 메틸렌블루, 티몰블루, 메틸레드, 메틸오렌지, 페놀프탈레인 등 수십 종에 이르고 있으며, 이들 지시약은 과학교육용을 널리 사용되고 있을 뿐만 아니라 화학, 화학공학, 약학, 식품과학, 의학 등 많은 분야에 응용되고 있다.

- [0003] 그리고 최근에는 산업 현장에서도 위험한 산의 누출될 때 신속하게 반응하고 그 결과를 시각적으로 확인할 수 있도록 한 지시약들이 개발되고 있다.
- [0004] 하지만, 일반적으로 사용되는 산을 감지하는 종래의 지시약은 반응하는 pH 범위가 넓어 산의 존재를 정성적으로만 알 수 있을 뿐, 정량분석용으로는 사용되지 못하고 있다. 또한 산업 현장도 일반적으로 사용되는 산의 누출을 감지하는 지시약은 넓은 pH 범위에서 반응하기 때문에 정밀성이 떨어지는 단점이 있다.
- [0005] 따라서 넓은 pH에서 반응하고 산성물질과 즉각적인 반응을 하는 새로운 지시약에 대한 요구가 증가하는 추세이다.
- [0006] 현재 산업 현장 등에서 산성 물질 누출 감지용으로 시판되는 제품은 Allison Engineering 사의 On Guard Acid Detecting Paint와 RAMCO 사의 Acid Leakage Detection Paint가 주를 이루고 있다. 이들 제품은 야외에 노출된 파이프 라인에서 산이 유출될 때에는 적용하기 쉬우나 실내에 있는 파이프 라인이나 정밀시설에 적용했을 때 도포 화학물질이 인체에 유해하고 정밀 기자재에 부분적으로 손상을 가져올 수 있는 단점이 있다.
- [0007] 산성 가스는 인체 건강 및 환경에 미칠 수 있는 영향이 매우 커, 민감하고 빠른 탐지를 필요로 한다.
- [0008] 특히, HCl, 즉 염산가스의 경우 피부, 눈, 코, 점막, 호흡기 및 위장에 영향을 미칠 수 있다고 알려지고 있다. 특히, HCl을 흡입하면 폐부종이 발생할 수 있다.
- [0009] 이러한 위험으로 인해 많은 국가에서 염산 가스를 엄격하게 규제하고 있다. 염화수소 가스에 대한 단기간 견딜 수 있는 노출은 10 ppm이다. 5ppm의 노출은 작업장 위험으로 인식된다.
- [0010] 이에, 저 농도에서 HCl 가스를 검출하는 것은 환경 보호 및 산업 안전에 중요한 응용 분야이다. 지난 수십 년 동안 HCl 가스 검출을 위한 여러 가지 방법론이 제안되다.
- [0011] 그 중에서도 광학 검출 방법은 높은 감도, 빠른 응답, 조작 용이성 및 저렴한 비용으로 인해 큰 관심을 끌었으며 산업, 생물 및 환경 응용 분야와 같은 많은 분야에서 널리 적용될 수 있다.
- [0012] 염화수소 가스와 같이, 산성 가스에 대한 광학 검출 방법은 여러 장점에 비해, 아직 산업적으로 적용된 바가 없다.
- [0013] 이에, 산성 가스의 검출을 위한 높은 감도, 빠른 응답, 조작 용이성 및 저비용으로 활용이 가능한 제품의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) KR 10-1635326 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 디아세틸렌 유도체를 포함하는 산성 가스 감지용 조성물 및 이의 용도에 관한 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 산성 가스 중 염화수소 가스의 감지하면 색상 변화가 발생하는 디아세틸렌 유도체를 포함하는 산성 가스 감지용 조성물 및 이의 용도에 관한 것이다.
- [0017] 본 발명의 다른 목적은 고분자 필름 또는 잉크 조성물로 적용하여, 염화수소 가스의 검출을 위해, 높은 감도, 빠른 응답, 조작 용이성 및 저비용으로 활용할 수 있는 디아세틸렌 유도체를 포함하는 산성 가스 감지용 조성물 및 이의 용도에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 산성 가스 감지용 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 디아세틸렌 유도체를 포함할 수 있다:

[0019] [화학식 1]

[0020]

[0021] [화학식 2]

[0022]

[0023]

[0024]

[0025]

[0026]

[0027]

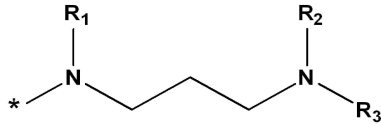
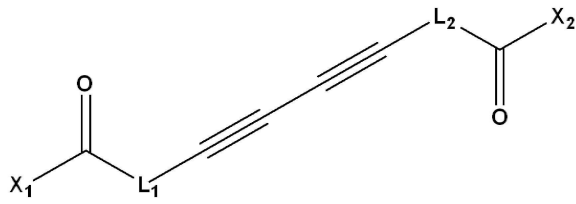
[0028]

[0029]

[0030]

[0031]

[0032]



여기서,

*는 결합되는 부분을 의미하며,

X₁ 및 X₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

L₁ 및 L₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알킬닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

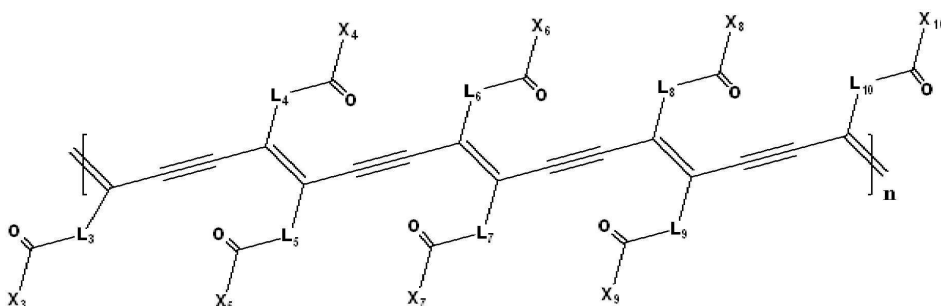
R₁ 내지 R₃는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 L₁ 내지 L₂ 및 R₁ 내지 R₃이 치환되는 경우, 수소, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기 및 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

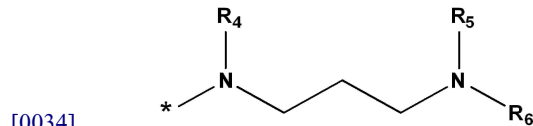
상기 산성가스는 염화수소(HCl) 가스이다.

본 발명의 다른 일 실시예에 따른 산성 가스 감지용 조성물은 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리디아세틸렌 중합체를 포함할 수 있다:

[화학식 3]



[0033] [화학식 4]



[0035] 여기서,

[0036] *는 결합되는 부분을 의미하며,

[0037] n은 1 내지 100의 정수이며,

[0038] X_3 내지 X_{10} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 상기 화학식 4로 표시되는 치환기이며,

[0039] L_3 내지 L_{10} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0040] R_4 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0041] 상기 L_3 내지 L_{10} 및 R_4 내지 R_6 이 치환되는 경우, 수소, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기 및 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0042] 상기 폴리디아세틸렌 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 디아세틸렌 유도체의 중합에 의해 제조될 수 있다.

[0043] 상기 디아세틸렌 유도체의 중합은 광중합 반응(Photopolymerization)에 의해 중합될 수 있다.

[0044] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 산성 가스 감지용 필름은 상기 산성 가스 감지용 조성물을 포함한다.

[0045] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 산성 가스 감지용 잉크 조성물은 상기 산성 가스 감지용 조성물을 포함한다.

[0046] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 산성 가스 감지용 센서는 상기 산성 가스 감지용 조성물을 포함한다.

[0047] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0048] 본 발명에서 “할로젠기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0049] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0050] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0051] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0052] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

- [0053] 본 발명에서 “헤테로아릴”은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-푸라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0054] 본 발명에서 “아르알킬”은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.
- [0055] 본 발명에서 “헤테로아릴알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.
- [0056] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.
- [0057] 본 발명에서 “인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다”는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.
- [0058] 본 발명에서 “치환”은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

발명의 효과

- [0059] 본 발명의 디아세틸렌 유도체를 포함하는 산성 가스 감지용 조성물 및 이의 용도에 의하면, 색상의 변화를 통해, 산성 가스 중 염화수소 가스를 쉽게 감지할 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 디아세틸렌 유도체를 포함하는 고분자 필름, 잉크 조성물 또는 센서로 적용하여, 염화수소 가스의 검출을 위해, 높은 감도, 빠른 응답, 조작 용이성 및 저비용으로 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0061] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 PVC 필름의 UV-vis 흡수 스펙트럼 및 색상 변화 결과이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 HCl 가스의 노출 따른 PVC 박막의 스펙트럼 및 광학적 변화 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 HCl 가스에 노출된 후 단량체 및 중합체 DDDA-DMPDA(a), TDDA-DMPDA (b) 및 DCDADMPDA(c)의 라만 스펙트럼 및 이들의 중합된 필름의 분석 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 아세틸렌 유도체의 중합을 위한, 디아세틸렌 유도체의 최적화된 구조 및 유도체 간의 패킹 모델에 관한 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 아세틸렌 유도체를 포함하는 필름의 UV 조사 및 염화수소의 노출 시 poly(ene-yne) 골격에 관한 개념도이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 스핀 코팅 필름의 UV 조사 및 염화수소 가스의 노출 시 색상 변화에 대한 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 스핀 코팅 필름의 형광 연구 결과이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크 조성물의 인쇄물에 대한 UV조사 및 염화수소 가스의 노출에 따른 색상 변화 결과이다.

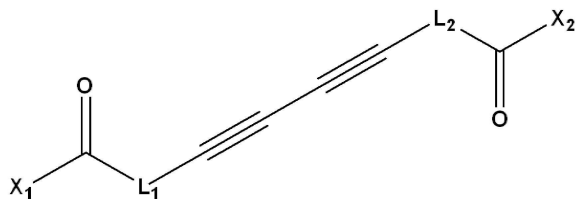
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0062] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는

실시예에 한정되지 않는다.

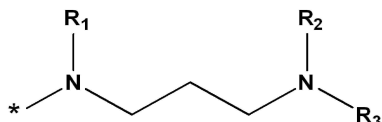
- [0063] 본 발명의 폴리디아세틸렌(PDA) 화합물은 주 중합체 사슬에서 교대하는 이중 및 삼중 결합을 갖는 중요한 결합된(Conjugated) 중합체이다.
- [0064] 상기 결합된(Conjugated) 폴리디아세틸렌(PDA) 중합체는 자체 탐사 및 매력적인 광학적 및 일렉트로크로믹(electrochromic) 특성으로 인해 열, 금속 이온, pH, 용매, 전류, 기계적 응력 및 자기장에 대한 비색(Colorimetric) 센서로서 광범위하게 활용되었다.
- [0065] 일반적으로, UV 하에서, 고도로 자가 조립 정렬된 디아세틸렌(DA) 단량체는 토포케미칼(topochemical) 1,4-부가(addition)를 통해 측면으로 중합되어 δ -결합되어(conjugated) 주쇄를 연장한다.
- [0066] 폴리디아세틸렌(PDA) 화합물은 일반적으로 자기 조립된 디아세틸렌 단량체에 UV (254nm) 또는 γ -선을 조사하여 얻어지며, 이러한 반응에는 화학 개시제 또는 촉매가 필요하지 않고, 폴리디아세틸렌(PDA) 화합물을 제조하기 위한, 별도의 정제 단계를 요하지 않는다.
- [0067] 폴리디아세틸렌 중합체는 파란색에서 일반적으로 640nm에서 550nm에서 UV 흡수 최대 값이 있는 빨간색으로 고유한 색상 변화를 나타내며, 환경 자극의 노출에 의해, 비형광에서 빨간 형광으로 변화될 수 있다.
- [0068] 이러한 색상의 변화는 육안으로 쉽게 관찰할 수 있다. 폴리디아세틸렌 화합물의 색 변형은 선형 π -결합된(Conjugated) 중합체 골격에서 $\pi-\pi^*$ 전이에 의해 기인한다.
- [0069] 디아세틸렌 단량체는 흡수 밴드를 나타내지 않지만, 중합에 의한 폴리디아세틸렌 화합물의 흡수 밴드는 대략 650 nm에서 나타난다.
- [0070] 폴리디아세틸렌 화합물의 백본에 가해지는 변형 또는 비틀림으로 인해 유효 컨쥬게이션(conjugation) 길이가 줄어들고, 이때 흡수 최대값은 약 550nm로 이동하게 된다. 이동에 따른 흡수 최대값의 색상이 붉은 색에 해당한다.
- [0071] 고체 상태에서 디아세틸렌 단량체의 이화학적 중합은 인접한 디아세틸렌 단량체 사이의 거리 및 단량체와 적층 축 사이의 각도에 의해 영향을 받는다.
- [0072] 보다 구체적으로 상기 폴리디아세틸렌 화합물의 생성을 위한 중합 반응은 단량체의 알킬 사슬 간의 간격이 작고 이때, 디아세틸렌 골격을 형성하는데 필요한 간격과 유사하다. 상기 중합반응은 단량체 측쇄 사이의 분자 내 상호 작용으로 인해 일어난다.
- [0073] 그러나, 고체 상태에서의 중합 반응의 진행을 위해서는 디아세틸렌 단량체가 배향 되어야한다. 상기 중합 반응에는 2개의 반응성 탄소 원자 사이에 4.9Å 간격과 아세틸렌 축에 대한 45 °의 각도에서 진행된다.
- [0074] 본 발명은 폴리디아세틸렌 중합체가 특정 비색 반응을 제공할 수 있도록, 상이한 알킬렌 길이를 갖는 디아세틸렌 단량체를 합성하였으며, 상기 디아세틸렌 단량체 간의 광중합 및 이에 따른 색상 변화에 관한 것이다.
- [0075] 염화수소(HCl) 가스의 비색 검출은 PVC 필름을 합성하고, 이에 따른 검출 정도를 확인하였으며, 상기 필름의 UV 스펙트럼 및 라만 스펙트럼의 결과를 분석하였다.
- [0076] 또한, 본 발명의 디아세틸렌 단량체 및 이의 중합체를 이용하여 빠르고 간단한 박막 필름의 제조에 적용이 가능하며, 상기 제조된 박막 필름 또한, 염화수소 가스의 검출 효과가 매우 우수함을 확인하였다.
- [0077] 상기 박막 필름뿐 아니라, 잉크 조성물로 이용 시에, 종래의 잉크를 대체하여 잉크젯 인쇄가 가능하게 되고, 종이에 상기 잉크 조성물을 이용하여 패턴을 형성하면, 상기 패턴에 의해 염화 수소 가스에 대한 검출이 가능하다.
- [0078] 이러한 잉크젯 인쇄 방식을 이용하게 되면, 경량의 저비용 감지 센서로 제공이 가능하다.
- [0079] 본 발명의 디아세틸렌 유도체는 하기 화학식 1과 같다:

[0080] [화학식 1]



[0081]

[0082] [화학식 2]



[0083]

[0084] 여기서,

[0085] *는 결합되는 부분을 의미하며,

[0086] X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

[0087] L_1 및 L_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0088] R_1 내지 R_3 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0089] 상기 L_1 내지 L_2 및 R_1 내지 R_3 가 치환되는 경우, 수소, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기 및 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0090] 상기 화학식 1로 표시되는 디아세틸렌 유도체를 포함하는 산성 가스 감지용 조성물로, 상기 산성가스는 염화수소(HCl) 가스이지만, 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0091] 도 4에 나타난 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 디아세틸렌 유도체는 배열되어 중합 반응이 진행된다.

[0092] 보다 구체적으로, 디아세틸렌 유도체의 중합은 인접한 디아세틸렌 유도체 사이의 거리 및 유도체 간의 적층 축 사이의 각도에 의해 영향을 받는다.

[0093] 디아세틸렌 유도체의 이화학적 중합에 대한 알킬렌기의 길이 효과를 계산하였다. 상기 계산은 양자 역학 모델링 방법을 사용하였다.

[0094] 3-21G 기준 세트를 사용하여 ab initio Hartree-Fock 방법을 통해 이량체의 최적 패킹 모드를 계산하였다.

[0095] 디아세틸렌 유도체의 최적화된 구조 및 유도체 간의 패킹 모델은 도4와 같다. 도 4와 같이, d1 및 d2는 적층 축을 따라 인접한 디아세틸렌 잔기 사이의 적층 거리 및 반응 아세틸레닉 탄소들 사이의 분자간 거리이다. 는 디아세틸렌 로드(diacetylene rod) 및 적층 축 사이의 각도이다.

[0096] 고체 상태에서 디아세틸렌 유도체의 광중합은 상기 3가지 파라미터에 의존한다. 디아세틸렌의 고상 토포케미컬(topochemical) 중합에 대한 이상적인 기준(d1, d2 및 ϕ)은 각각 5Å, 4Å 및 45°이다.

[0097] 이론적 계산에 의해 얻어진 데이터 분석으로부터, d1, d2 및 ϕ 의 값을 추정하고, 파라미터 d1, d2 및 ϕ 는 5.6Å, 4.7Å 및 61° (DDDA-DMPDA의 경우), 6.1Å, 6.7Å 및 84° (TDDA-DMPDA의 경우); 및 5.4Å, 4.3Å 및 51° (DCDA-DMPDA의 경우)이다.

[0098] 양측의 디아세틸렌 및 아미드 잔기 사이에 짝수(4)개의 메틸렌 단위를 갖는 단량체 TDDA-DMPDA는 바람직하지 않은 패킹 파라미터를 가지며, 홀수-짝수 원리에 의해 지지되는 광중합을 거치지 않는다.

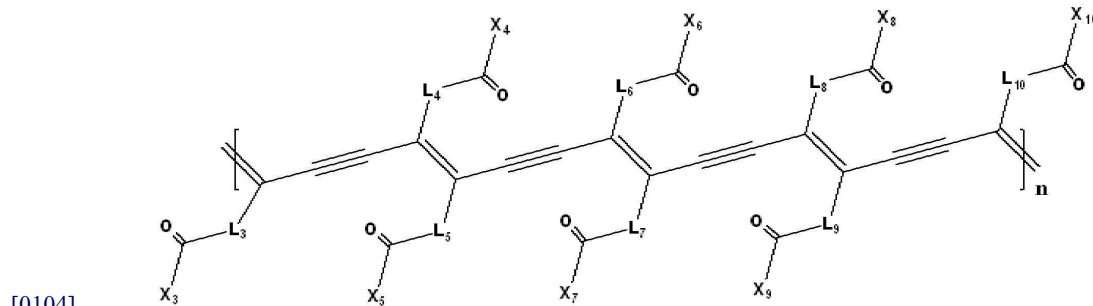
[0099] 패킹 파라미터의 수치는 토포 케미컬 중합을 지원하는 DDDA-DMPDA 및 DCDA-DMPDA에 적합한 범위에 해당된다.

[0100] 양측의 디아세틸렌 및 아미드 잔기 사이에 짝수(8)개의 메틸렌 단위를 갖는 DCDA-DMPDA는 광중합이 쉽게 일어나고, 이는 홀수-짝수 효과와 일치하지 않는 것을 확인하였다.

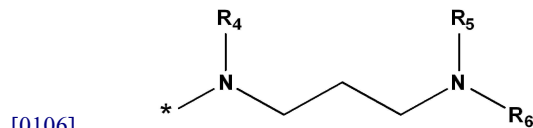
[0101] 디아세틸렌 유도체의 이화학적 1,4-부가 중합에 대한 상기 언급된 패킹 파라미터 및 홀수-짝수 규칙은 절대 규칙이 아니며, 긴 탄소 사슬을 갖는 디아세틸렌 유도체에는 적용되지 않는다고 할 것이다.

[0102] 상기 디아세틸렌 유도체의 중합에 의한, 폴리디아세틸렌 중합체는 하기 화학식 3과 같다:

[0103] [화학식 3]



[0105] [화학식 4]



[0107] 여기서,

[0108] *는 결합되는 부분을 의미하며,

[0109] n은 1 내지 100의 정수이며,

[0110] X₃ 내지 X₁₀은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 상기 화학식 4로 표시되는 치환기이며,

[0111] L₃ 내지 L₁₀은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알킬닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

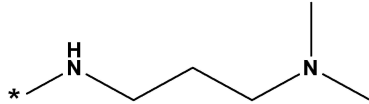
[0112] R₄ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0113] 상기 L₃ 내지 L₁₀ 및 R₄ 내지 R₆이 치환되는 경우, 수소, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기 및 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0114] 상기 화학식 2 및 화학식 4로 표시되는 치환기는 하기 화학식 5로 표시되는 치환기이지만, 상기 예시에 국한되지 않는다:

[0115] [화학식 5]

[0116]



[0117]

여기서,

[0118]

*는 결합되는 부분을 의미한다.

[0119]

디아세틸렌 유도체의 중합 반응 동안, 폴리 다이인디아미드(polydiynediamic acid)에서 아미드기 사이의 분자간 수소 결합이 완화되어보다 효과적인 π 전자 공액 길이를 생성할 수 있도록 순서가 높은 방식으로 단량체가 배열된다.

[0120]

후술할, PVC 필름의 제조에, 본 발명의 디아세틸렌 유도체를 포함하는 경우, PVC 필름 내 디아세틸렌 유도체가 중합하기 전, 디아세틸렌 유도체는 PVC 중합체 매트릭스에 배열되며, 이는 토포케미컬 중합에 대해 미리 정의된 기하학적 요건을 충족시킨다.

[0121]

이후, 광중합 시, 고차량의 모노머 패키징은 고분자형 엔-인(ene-yne) 백본을 생성하여 초분자 폴리디아세틸렌 중합체에서 청색을 유발한다. 화학 반응의 관점에서, 중합 동안, 디아세틸렌 유도체 단위의 외부 탄소 혼성화는 sp 에서 sp^2 로 변하고, 결합 각도는 180° 에서 120° 로 변하여 안정적인 분자 구성을 제공한다.

[0122]

염산이 있는 상태에서는 디메틸아민 헤드 그룹의 양성자화로 인해 생성된 암모늄 그룹이 전하-충전 반발을 일으키고, 상기 반발이 폴리디아세틸렌 중합체의 백본에 스트레스를 일으켜 파란색에서 빨간색으로 변색된다(도 5c).

[0123]

결과적으로, 엔-인 백본을 따른 측쇄는 외부 에너지에 기초하여 위치를 조정하고, 결합 변형을 방출한다.

[0124]

본 발명은 상기 디아세틸렌 유도체를 포함하는 감온 변색 잉크 조성물을 제공한다.

[0125]

또한 본 발명의 일 실시예에 따른 산성 가스 감지용 잉크 조성물은, 조성물 총 중량을 기준으로 상기 화학식 1의 디아세틸렌 유도체를 0.1 내지 20중량% 및 잔량의 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0126]

구체적으로, 상기 산성 가스 감지용 잉크 조성물은 상기 화학식 1의 디아세틸렌 유도체를 0.5 내지 15중량%로 포함하는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 화학식 1의 디아세틸렌 유도체를 1.0 내지 10.0중량%로 포함하는 것일 수 있다.

[0127]

상기 용매는 유기 용매로 특별히 이에 제한되지 않으나, 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 클로로포름, 디클로로메탄, 헥산, 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 아세톤, 알코올 및 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0128]

본 발명의 일 실시예에 따른 산성 가스 감지용 잉크 조성물은, 상기 디아세틸렌 유도체 함량을 만족하는 경우 외부 환경의 변화를 인식하여 색전이를 수반하는 산성 조건 하의 변색성을 구현할 수 있을 뿐만 아니라 계면활성제를 포함하지 않고도 잉크로서 사용되기에 적합한 물성을 나타내어 인쇄 가능한 모든 기재에 제한없이 사용할 수 있다.

[0129]

상기 기재는 무지 용지, 광택 용지, 증지용 용지, 필름 및 직물 등의 착색이 가능한 피기록재료라면 제한없이 사용할 수 있다.

[0130]

본 발명의 일 실시예에 따른 산성 가스 감지용 잉크 조성물은 녹색 내지 적색의 범위에서 육안으로 관찰할 수 있는 색변화를 나타내는 것일 수 있다.

[0131]

즉, 본 발명의 감온 변색용 크래용을 이용하여 그림을 그리거나, 잉크 조성물을 이용하여 프린팅하게 되면, 온도 변화에 따라 청색 내지 적색의 범위에서 육안으로 관찰할 수 있는 색변화를 나타낼 수 있다.

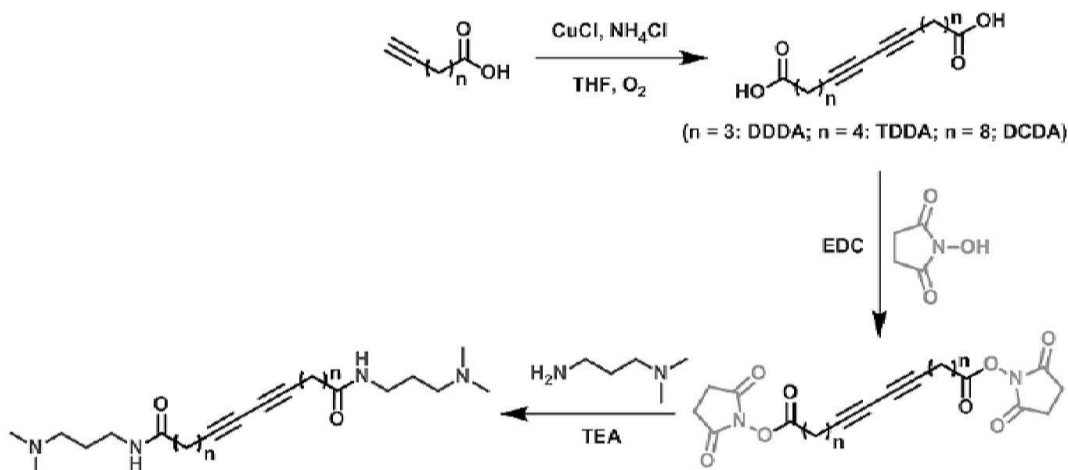
[0132]

낮은 농도의 산성 가스 즉, 염화수소 가스에 대해 높은 감도를 나타내어, 산성 가스의 부존재 시에는 청색의 이미지로 나타나지만, 염화수소 가스의 검출 시에는 적색의 이미지로 변화되어, 비색 센서로 활용이 가능하다.

[0133]

본 발명의 일 실시예에 따른 산성 가스 감지용 잉크 조성물은, 외부의 산성 가스 존재를 인식하여 색전이를 나타낼 수 있는 특성을 가진 정보 기록용 잉크뿐 아니라 디지털 프린팅 잉크재료에도 적용 가능하며, 특히 저렴한 비용으로 이용이 가능한 잉크젯 인쇄 재료로 적용되어, 염화수소 가스의 비색 감지를 위한 적용이 가능하다.

- [0134] 본 발명의 일 실시예에 따른 산성 가스 감지용 필름은 본 발명의 디아세틸렌 유도체 및 고분자 매트릭스를 포함한다.
- [0135] 보다 구체적으로 고분자 매트릭스가 용해된 용액에 본 발명의 디아세틸렌 유도체를 넣고 완전 용해한 후, 필름 형태로 성형하고, 진공 건조기 하에서 용매를 증발시켜 제조한다.
- [0136] 상기 감온 변색용 필름은 디아세틸렌 유도체 10 내지 30 중량% 및 나머지 고분자 매트릭스를 포함한다.
- [0137] 상기 용매는 디아세틸렌 유도체 및 고분자 매트릭스를 용해할 수 있는 용매라면 특별한 제한없이 사용 가능하나, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 1,2-다이클로로에탄, 디클로로메탄, 벤젠 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0138] 또한, 상기 고분자 매트릭스는 디아세틸렌 유도체가 적용 가능한 고분자라면 제한되지 않으며, 이의 일 실시예로, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA), 폴리스타이렌(PS), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리아미드(PA) 및 폴리프로필렌(PP)에서 선택되는 하나 이상의 열가소성 고분자이며, 바람직하게는 폴리비닐 알코올이지만, 상기 예시에 국한되는 것은 아니다.
- [0139] 상기 필름 형태로 성형하는 단계는 용액 캐스팅, 나이프 캐스팅, 테이프 캐스팅, 딥 코팅, 슬립 코팅, 스프레이 코팅, 초음파 코팅 또는 스핀 코팅일 수 있으며, 바람직하게는 용액 캐스팅, 나이프 캐스팅 및 테이프 캐스팅 방법으로 진행될 수 있으나 상기 예시에 국한되지 않고 필름 성형이 가능한 모든 방법은 제한 없이 사용 가능하다.
- [0140] 앞서 설명한 바와 같이, 산성 가스 감지용 잉크 조성물처럼, 산성 가스 감지용 필름의 경우에도, 산성 가스의 존재 여부에 따라 청색 내지 적색의 범위에서 육안으로 관찰할 수 있는 색변화를 나타낼 수 있다.
- [0141] 이하, 본 발명의 상기 디아세틸렌 유도체 또는 상기 폴리디아세틸렌 중합체를 포함하는 산성 가스 감지용 센서에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0142] 구체적으로, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 디아세틸렌 유도체 또는 상기 화학식 3으로 표시되는 폴리디아세틸렌 중합체를 포함하는 산성 가스 감지용 센서를 제공한다.
- [0143] 이때, 상기 센서는 온도자극에 따라 색전이되는 특성을 이용하기 위한 것일 수 있으며, 산성 가스의 존재 여부를 즉각적으로 또는 시각적으로 모니터링하기 위한 용도의 것이라면 제한되지 않는다.
- [0144] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 센서는, 군수산업, 전장환경, 사냥산업, 스포츠, 산악지형, 식품 및 생활용품 등의 분야에서 시인성 신호표시를 제공할 수 있는 산성 가스 감지용 센서로 활용될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0145] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0146] [제조예]
- [0147] 디아세틸렌 유도체의 제조



[0148]

- [0150] 다이인디옥익 산(diynedioic acid)의 제조
- [0151] 구리(I)클로라이드(2.5g, 25mmol) 및 암모늄 클로라이드(0.54g, 10mmol)를 THF (20mL)에 혼합한 혼합물에 인오익 산(ynoic acids)(1.12 g, 10 mmol의 5-Hexynoic acid; 1.26 g, 10 mmol의 6-Heptynoic acid; 1.82 g, 10 mmol의 10-Undecynoic acid)이 혼합된 THF(10ml) 혼합액을 첨가하였다.
- [0152] 제조된 현탁액은 실온에서 2시간 동안 교반하고, 반응이 진행되는 동안 용액을 통해 공기를 주입하여 버블링하였다.
- [0153] 반응 혼합물을 1M HCl(200mL)로 퀀칭(quenched)하고, 생성된 침전물은 여과하여 수집하고, 청색이 사라질 때까지 물로 수회 세척하고, 진공 조건하에 밤새 건조하였다.
- [0154] Dodeca-5,7-diynedioic acid(DDDA)
- [0155] 수율: 0.67 g(60%) 및 색상: 분홍빛의 흰색 분말
- [0156] ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , δ): 12.13 (s, 2H, COOH), 2.32 (t, J = 7.2 Hz, 4H; CH₂), 2.29 (t, J = 7.2 Hz, 4H; CH₂), 1.67 (qn, J = 7.2 Hz, 4H; CH₂);
- [0157] ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz, δ): 173.75 (C=O), 77.45 (C $\equiv$ C), 65.53 (C $\equiv$ C), 32.40, 23.24, 17.73.
- [0158] Tetradeca-6,8-diynedioic acid (TDDA)
- [0159] 수율: 1.1g(88%); 색상: 흰색 분말;
- [0160] ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , δ): 12.02 (s, 2H, COOH), 2.30 (t, J = 7.2 Hz, 4H; CH₂), 2.22 (t, J = 7.2 Hz, 4H; CH₂), 1.53-1.58 (m, 4H, CH₂), 1.43-1.48 (m, 4H, CH₂);
- [0161] ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz, δ): 174.20 (C=O), 77.75 (C $\equiv$ C), 65.35 (C $\equiv$ C), 32.97, 27.10, 23.64, 18.00.
- [0162] Docosa-10,12-diynedioic acid (DCDA)
- [0163] 수율: 1.6g(89%); 색상: 청색빛의 흰색 분말;
- [0164] ^1H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 2.36 (s, 4H, CH₂), 2.24 (t, J = 6.6 Hz, 4H; CH₂), 1.64 (s, 4H, CH₂), 1.51 (m, 4H, CH₂), 1.31 (s, 16H, CH₂);
- [0165] ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl₃, δ): 179.79 (C=O), 77.45 (C $\equiv$ C), 65.33 (C $\equiv$ C), 33.96, 29.01, 28.89, 28.81, 28.62, 28.22, 24.60, 19.15.
- [0166] 다이인디옥에이트(diynedioates)의 제조
- [0167] 다이인디옥에이트는 다이인디옥익산(0.67 g, 3 mmol의 DDDA; 0.75 g, 3 mmol의 TDDA; 0.73 g, 2mmol의 DCDA)이 용해된 DCM(10mL)을 3 당량(equiv)의 EDC가 있을 때 3 당량(equiv)의 NHS로 처리하여 수득하였다. 생성된 반응 혼합물을 실온에서 2 시간 동안 교반 하였다. 반응이 완료된 후, 용매를 제거하고 조 물질을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 이후, 유기상을 농축하여 순수한 다이인디옥에이트를 제조하였다.
- [0168] Bis(2,5-dioxo-1-pyrrolidinyl) dodeca-5,7-diynedioate (DDDA-NHS)
- [0169] 수율: 1.1 g (88%); 색상: 흰색 분말;
- [0170] ^1H NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 2.83 (m, 8H, CH₂), 2.76 (t, J = 7.2 Hz, 4H; CH₂), 2.24 (t, J = 6.6 Hz, 4H; CH₂), 1.97 (qn, J = 7.2 Hz, 4H; CH₂);
- [0171] ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl₃, δ): 169.02 (C=O), 168.01 (C=O), 75.83 (C $\equiv$ C), 66.47 (C $\equiv$ C), 29.77, 25.56, 23.28, 8.38.
- [0172] Bis(2,5-dioxo-1-pyrrolidinyl) tetradeca-6,8-diynedioate(TDDA-NHS)

- [0173] 수율: 1.2 g (90%); 색상: 흰색 분말;
- [0174] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , δ): 2.83 (m, 8H, CH_2), 2.63 (qn, $J = 7.2$ Hz, 4H; CH_2), 2.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H; CH_2), 1.86 (qn, $J = 7.2$ Hz, 4H; CH_2), 1.64 (qn, $J = 7.2$ Hz, 4H; CH_2);
- [0175] ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 , δ): 169.11 (C=O), 168.26 (C=O), 76.57 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 65.89($\text{C}\equiv\text{C}$), 30.39, 27.18, 25.57, 23.60, 18.76.
- [0176] Bis(2,5-dioxo-1-pyrrolidinyl) docosa-10,12-diyne dioate(DCDA-NHS)
- [0177] 수율: 1.05g(95%); 색상: 흰색 분말;
- [0178] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , δ): 2.83 (m, 8H, CH_2), 2.60 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H; CH_2), 2.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H; CH_2), 1.74 (qn, $J = 7.2$ Hz, 4H; CH_2), 1.51 (qn, $J = 7.2$ Hz, 4H; CH_2), 1.39 (m, 8H, CH_2), 1.31 (m, 8H, CH_2);
- [0179] ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 , δ): 169.19(C=O), 168.66 (C=O), 77.47 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 65.29 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 30.91, 29.68, 28.86, 28.76, 28.67, 28.24, 25.58, 25.35, 24.53, 19.20.
- [0180] 다이인디아마이드(diyne diamides)의 제조
- [0181] 2mmol의 다이인디옥사이드(각각 1.1 g, 0.83 g 및 DDDA-NHS, TDDA-NHS 및 DCDA-NHS 0.89 g)를 혼합한 DCM(30mL) 용액에 3-(디메틸아미노)-1-프로필아민(0.613 g, 6 mmol) 및 TEA (1.0 g, 10 mmol)를 첨가하였다. 이후, 상기 용액을 상온에서 밤새 교반한 후, 용매를 감압 하여 제거하였다.
- [0182] 잔류물은 DCM 및 물을 이용하여 추출하였다. 유기상은 Na_2SO_4 로 건조하고 회전 증발기에서 농축시켜 순수한 다이인디아마이드를 수득하였다.
- [0183] N,N'-Bis(2-(dimethylamino)propyl)dodeca-5,7-diyne diamide(DDDA-DMPDA)
- [0184] 수율: 0.65 g(83%); 색상: 분홍빛의 흰색 분말;
- [0185] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , δ): 6.93 (s, 2H, NH), 3.27 (q, $J = 6.0$ Hz, 4H; CH_2), 2.31 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H; CH_2), 2.26 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H; CH_2), 2.20 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H; CH_2), 2.17 (s, 12H, CH_3), 1.78 (qn, $J = 7.2$ Hz, 4H; CH_2), 1.58 (qn, $J = 6.6$ Hz, 4H; CH_2);
- [0186] ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 , δ): 171.79 (C=O), 76.69 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 65.98 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 58.69, 45.41, 39.38, 35.26, 26.08, 24.15, 18.67;
- [0187] HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2$, 391.3073; found, 391.3291.
- [0188] N,N'-Bis(2-(dimethylamino)propyl)tetradeca-6,8-diyne diamide(TDDA-DMPDA)
- [0189] 수율: 0.71g (85%); 색상: 흰색 분말;
- [0190] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , δ): 6.99 (s, 2H, NH), 3.33 (q, $J = 6.0$ Hz, 4H; CH_2), 2.37 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H; CH_2), 2.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H; CH_2), 2.23 (s, 12H, CH_3), 2.15 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H; CH_2), 1.71 (qn, $J = 7.8$ Hz, 4H; CH_2), 1.64 (qn, $J = 6.6$ Hz, 4H; CH_2), 1.55 (qn, $J = 7.2$ Hz, 4H; CH_2);
- [0191] ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 , δ): 172.30 (C=O), 65.63($\text{C}\equiv\text{C}$), 58.83, 45.43, 39.49, 36.26, 27.83, 26.03, 24.82, 18.98;
- [0192] HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$, 419.3386; found, 419.3623.

- [0193] N,N'-bis(2-(dimethylamino)propyl)docosa-10,12-diyne diamide(DCDA-DMPDA)
- [0194] 수율: 0.93g (89%); 색상: 청색빛의 흰색 분말;
- [0195] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , δ): 6.90 (s, 2H, NH), 3.32 (d, J = 5.4 Hz, 4H; CH_2), 2.36 (t, J = 6.6 Hz, 4H; CH_2), 2.22 (s, 16H, 4 CH_3 and 1 CH_2), 2.13 (t, J = 7.2 Hz, 4H; CH_2), 1.59-1.65 (m, 8H, CH_2), 1.50 (t, J = 7.2 Hz, 4H; CH_2), 1.36 (s, 4H, CH_2), 1.29 (s, 12H, CH_2);
- [0196] ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 , δ): 172.93 (C=O), 77.46 (C $\equiv$ C), 65.27(C $\equiv$ C), 58.73, 45.44, 39.33, 36.92, 29.21, 29.17, 28.90, 28.74, 28.27, 26.15, 25.68, 19.16;
- [0197] HRMS (ESI) m/z: $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_2$, 531.4638; found, 531.4932.
- [0199] 다이인디아미드가 포함된 PVC 필름의 제조
- [0200] 폴리 비닐 클로라이드 (PVC)-기재 중합체 필름은 간단한 용액 캐스팅 법에 의해 제조하였다.
- [0201] 50 mg의 PVC가 용해된 THF(2 mL)에 25mg의 다이인디아미드 단량체를 첨가하였다. PVC가 완전히 용해되면, 상기 PVC가 완전히 용해되어 투명해진 용액을 유리 페트리 접시로 옮겼다. 용매를 진공 건조기에서 1 내지 2 시간 동안 천천히 증발하였다. 건조된 필름을 조심스럽게 벗겨 낸 후 254 nm에서 UV 램프로 조사하여 청색 필름을 수득하였다.
- [0202] 다이인디아미드가 포함된 PS 스핀-코팅 필름의 제조
- [0203] PS중합체(5wt%) 및 디아세틸렌 단량체(100 mg)를 포함하는 클로로포름(2 mL)을 30분 동안 자기 교반기를 사용하여 격렬하게 교반하여 균질하고 투명한 용액을 수득하였다.
- [0204] 이후, 상기 용액을 유리 슬라이드 상에 침착하고, 실온에서 2분 동안 2000 rpm의 회전 속도로 스핀 코팅하여 기판 상에 균일한 매트르를 생성하였다.
- [0205] 잉크 기반 어레이(array)의 제조
- [0206] 하기와 같은 방법으로 잉크젯 인쇄가 가능한 잉크 조성물을 제조하였다.
- [0207] DCDA-DMPDA 단량체(0.15g)를 2.5mL의 에탄올에 용해하고, 생성된 용액을 물 (2.5mL)에 적가하였다. 이후, 생성된 현탁액을 실온에서 5분 동안 초음파 처리하여 잉크 조성물을 수득하였다.
- [0208] 제조된 잉크 조성물은 카트리지에 적재하고 이후 잉크젯 프린터에 고정하였다. 모든 인쇄물을 시안으로 제조하였다.
- [0209] [실험예]
- [0210] 디아세틸렌 유도체를 포함하는 PVC 필름
- [0211] 디아세틸렌 유도체를 포함한 투명한 중합체 박막은 PVC를 고분자 매트릭스로서 사용하여 제조하였다.
- [0212] 이후, 상기 박막 필름에 254 nm의 UV 램프를 조사하고, 흡수 스펙트럼을 기록하였다.
- [0213] 색상 변화를 보여주는 사진은 도 1과 같다.
- [0214] 다이인디아미드 단량체의 UV-vis 흡수 스펙트럼 결과에 따르면, 상기 단량체는 400 내지 800nm 범위에서 흡수 피크를 나타내지 않았다. UV 조사 시, DDDA-DMPDA 및 DCDA-DMPDA에 대해 각각 480 및 585 nm에서 마이너한 넓은 쇼울더(shoulders)를 갖는 520 및 630 nm 중심의 PDA의 새로운 흡수 밴드의 생성은 poly(DDDA-DMPDA) 및 poly(DCDADMPDA)의 형성에 따른 것이다. UV 흡수에 의해 새로운 흡수 밴드의 강도는 점차 증가하였으며, DCDADMPDA 및 DDDA-DMPDA의 완전한 중합을 위한 UV 노출 시간은 각각 2 분 및 10 분이다.
- [0215] 다만, TDDA-DMPDA를 포함하는 필름의 UV 조사는 1 시간 이상의 노출 후에도 눈에 띄는 스펙트럼 전이를 유도하지 않았다.
- [0216] 또한, poly(DDDA-DMPDA)의 흡수 대역은 더 짧은 파장에서 나타 나는 반면, poly(DCDA-DMPDA)의 흡수 대역은 더 긴 파장에서 나타났다.

- [0217] 미색(off-white)에서 황색-오렌지색(DDDA-DMPDA의 경우) 및 미색에서 파란색(DCDA-DMPDA의 경우)으로의 색상 변화는 디아세틸렌 유도체의 광중합이 발생했음을 의미한다.
- [0218] 상기 디아세틸렌 유도체의 광중합 정도는 스펙트럼 및 색상 변화에 따라 모니터링하였다. 상기 디아세틸렌 유도체가 중합되지 않은 TDDA-DMPDA에서는 색 변화가 관찰되지 않았다. 또한, UV에 과다 노출될 때에도 추가적인 스펙트럼 및 색 변화가 설정되지 않았다.
- [0219] 디아세틸렌 유도체를 포함하는 PVC 필름의 염화수소 가스 검출
- [0220] 염산(HCl) 가스의 비색 검출은 디아세틸렌을 포함하는 고분자 필름을 밀폐된 유리 챔버에 넣고, 실온에서 HCl 가스에 직접 노출시킴으로써 수행하였다.
- [0221] 디아세틸렌 유도체를 포함하는 PVC 박막을 휘발성 HCl이 담긴 챔버에 넣었다. 일정 시간 경과 후, 박막을 챔버에서 꺼내, UV-가시광선 흡수 분광법을 사용하여 평가하였다.
- [0222] HCl 가스의 노출 따른 PVC 박막의 스펙트럼 및 광학적 변화를 기록하였다. 그 결과는 도 2와 같다.
- [0223] HCl 가스에 연속 노출 시, poly(DDDA-DMPDA)를 포함하는 필름의 색상은 황색-오렌지색에서 오렌지색-적색으로 점진적으로 변화했으며, poly(DCDA-DMPDA)를 포함한 필름은 청색에서 적색으로 변했다.
- [0224] 폴리(DCDA-DMPDA) 고분자 필름을 HCl 가스에 노출시키면 504nm에서 쇼울더가 발생하고, 흡수 최대값이 630에서 538nm로 이동하였다. UV-조사된 PVC 필름이 HCl 가스에 지속적으로 노출될 때 630 nm에서 흡수 밴드의 감소와 함께 새로운 흡수 피크의 지속적인 성장은 폴리(DCDA-DMPDA)의 청색에서 적색으로의 위상 전이와 관련된다고 할 것이다.
- [0225] HCl 가스 노출에 따라, poly(DDDA-DMPDA) 필름에서는 불규칙한 스펙트럼 변화가 관찰되었으며, 이러한 변화는 황색-오렌지색에서 주황색-적색으로의 색상 변화에 기인한다. 이러한 전이는 육안으로 색 전이를 구별하기에 충분하지 않아서 비색 HCl 가스 센서에 적합하지 않다.
- [0226] 라만 스펙트럼 분석
- [0227] 라만 분광법은 고분자 매트릭스에서 다이인디아마이드 단량체로 구성된 중합체 초분자 조립체의 생성을 확인하였다.
- [0228] 도 3은 HCl 가스에 노출된 후 단량체 및 중합체 DDDA-DMPDA(a), TDDA-DMPDA(b) 및 DCDADMPDA(c)의 라만 스펙트럼 및 이들의 중합된 필름의 분석 결과이다.
- [0229] 중합 전, 단량체(회백색)를 포함하는 필름은 대략 2250cm^{-1} 에서 단일 밴드를 나타내며, 이는 아세틸렌 유도체에 관한 것이다. 1430cm^{-1} 의 라만 밴드는 PVC의 CH_2 결합의 신장 및 굽힘에 대한 것이다.
- [0230] 254nm에서 DDDA-DMPDA 및 DCDA-DMPDA-포함 PVC 필름의 UV 조사 시, 아세틸렌 계 연신 밴드의 소멸 및 2117 및 2068cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ 에 기인); 및 1519 및 1448cm^{-1} (기여된 $\text{C}=\text{C}$ 결합 스트레칭)에서 새로운 밴드를 확인하였으며, 이는 컨쥬게이션(conjugated) 폴리(ene-yne)골격의 형성을 의미한다.
- [0231] 반면, TDDA-DMPDA를 포함하는 PVC 필름의 스펙트럼에서 유의한 변화가 관찰되지 않았으며, 긴 노출 후에도 중합이 반응이 일어나지 않음을 의미한다.
- [0232] 30초 동안 HCl 가스에 노출시킨 후, 추가로 분석하였다. poly(DCDA-DMPDA)의 $\text{C}\equiv\text{C}$ 및 $\text{C}=\text{C}$ 연신 밴드는 각각 2120 및 1515cm^{-1} 로 이동하였고, HCl 가스에 노출 시 poly(DDDA-DMPDA)에 대해 무시할만한 스펙트럼 변화를 관찰하였다. 이는 컨쥬게이션 백본(conjugated backbone)의 확장을 의미한다. 라만 분광법에 의한 결과, poly(DCDA-DMPDA)의 형성을 확인하였고, poly(DCDADMPDA)가 염화수소 가스의 검출에 사용될 수 있는 특징을 나타낸다고 할 것이다.
- [0233] 스핀 코팅에 의해 제조된 PS 박막의 특성
- [0234] 스핀 코팅은 평평한 기판에 균일한 초박막을 빠르게 생성할 수 있다. 고분자 매트릭스로서 PS를 사용하여 유리 슬라이드 상에 모든 디아세틸렌 유도체를 개별적으로 스핀 코팅하고, 증착된 박막을 검사하였다.
- [0235] 모노머의 자기 조립 및 중합은 2 내지 5 분 동안 UV 조사 시 동시에 발생하여 각각 DDDA-DMPDA 및 DCDADMPDA에

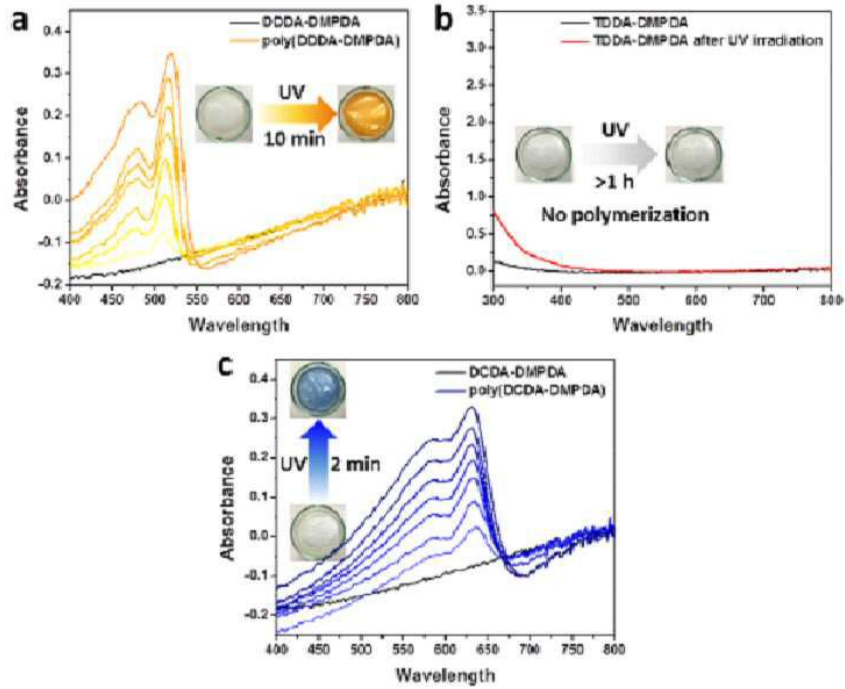
대한 미색에서 황색-오렌지색/청색으로 변화하였다(도 6a). 스핀-코팅된 고분자 매트리의 미색에서 황색-오렌지색/청색으로의 색상 변화는 디아세틸렌 유도체로 구성된 폴리디아세틸렌 중합체의 형성을 의미한다. TDDA-DMPDA 단량체를 함유하는 스핀 코팅된 중합체 매트에서는 UV 광선에 실질적으로 노출되었을 때 눈에 띄는 변화는 발생하지 않았다.

- [0236] 폴리(DCDA-DMPDA)를 포함하는 박막은 HCl 가스의 검출로 이용하기에 충분히 민감하다. HCl 가스에 노출 시 스핀 코팅으로 제조된 필름의 시각적 변화는 도 6a와 같다.
- [0237] 상기 도 6a와 같이 poly(DDDADMPDA) 및 poly(DCDA-DMPDA)에 해당하는 황색-오렌지색 및 청색은 각각 주황색-적색 및 적색으로 바뀌었다.
- [0238] 또한, 상기 결과에 상응하는 UV-가시광선 스펙트럼 결과를 확인하였으며, 이 결과는 PVC 필름에 대한 결과와 유사하다.
- [0239] 상기 결과에 따르면, DCDA-DMPDA/PS 스핀 코팅 필름이 DDDA-DMPDA/PS 필름보다 HCl 가스에 더 민감하다는 것을 의미한다.
- [0240] 또한, 밀봉된 유리병에서 HCl 가스(1M HCl 용액이 사용됨)에 지속적으로 노출한 경우의, DCDADMPDA/PS 스핀 코팅 필름의 단계별 색상 변화를 조사했다. 도 6b에 도시된 바와 같이, 필름은 2분의 관찰 시간 동안 점진적으로 청색에서 적색으로 변색되었다.
- [0241] 또한, 동일한 스핀 코팅 필름에 대한 형광 연구를 진행하였으며, 그 결과는 도 7과 같다.
- [0242] 상기 도 7과 같이, poly(DCDADMPDA)-포함한 PS 필름은 비형광성이지만, HCl 가스에 노출된 후, 시판되는 UV 램프($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) 하에서 적색 형광을 나타냈다.
- [0243] 일반적인 폴리디아세틸렌과 달리, poly(DDDA-DMPDA)를 포함하는 필름은 HCl 가스에 노출되기 전후에 각각 황색 및 주황색 형광을 나타냈다.
- [0244] PDA-포함된 PS 스핀 필름의 형광 방출 스펙트럼을 기록하였으며, 그 결과는 도 7c 및 d와 같다. 상기 실험 결과는 비색 결과와 일치한다. poly(DCDA-DMPDA)는 HCl 가스 노출 전 600 내지 700 nm 영역에서 방출되지 않고, HCl 가스 노출 후 약 634 nm에서 강하고 넓은 밴드가 나타났다. 상기 밴드 영역은 적색 형광과 관련이 있다. poly(DDDA-DMPDA)의 경우, 두 단계(HCl 가스에 노출 전후)는 대략 605 nm (480nm에서 여기, 슬릿 폭: 10 nm/10 nm)에서 유사한 넓은 방출 대역을 나타냈다.
- [0245] 일반적으로, 형광은 초분자 폴리디아세틸렌 내의 엔-인 골격을 따라 인접한 알킬 사슬 사이의 입체 장애에 기인한다. 앞서 논의한 바와 같이, 입체 장애는 염산의 존재 하에 디메틸아민 헤드 그룹이 양성자되어 발생하였다. 유리 poly(DDDA-DMPDA)(free poly(DDDA-DMPDA))에 대해 형광이 관찰되었으며, 이는 짧은 알킬 사슬의 영향으로 인한 것일 수 있으며, 이는 중합체 내에서의 입체 장애를 유발한다.
- [0246] 잉크젯 인쇄물에 대한 평가
- [0247] 본 발명의 잉크 조성물을 이용하여 잉크젯 인쇄를 진행하였다.
- [0248] 잉크젯 인쇄 방법은 단순하고 빠르며 저렴하고, 조정 가능하며 사용자 친화적이다.
- [0249] 기존 용지에 충남 대학교 엠블럼, 텍스트 및 위험 표지와 같은 다양한 유형의 이미지를 잉크젯 인쇄했습니다. 인쇄 후, 종이를 5 분 동안 건조하였다.
- [0250] 도 8과 같이, DCDA-DMPDA 단량체는 가시 광선을 흡수하지 않기 때문에 잉크젯 인쇄된 용지 상에서 이미지를 확인할 수 없다.
- [0251] 잉크젯 인쇄 종이에 UV를 30초 동안 조사하면, 도 8과 같이, 청색 패턴의 이미지가 형성되었다.
- [0252] 이러한 결과는 다이인디아마이드 단량체가 인쇄 후 종이 기재 상에 잘 정렬되고 밀집되었음을 의미한다.
- [0253] 또한, HCl 가스(0.1M)의 노출에 노출 시, 청색의 이미지가 적색으로 변화하였다. 이러한 결과는 DCDA-DMPDA에서도 염화수소 가스의 감지가 가능하다는 것을 의미한다.
- [0254] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태

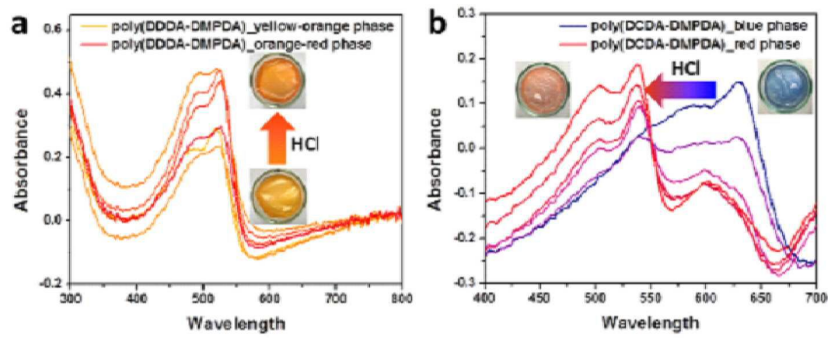
또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

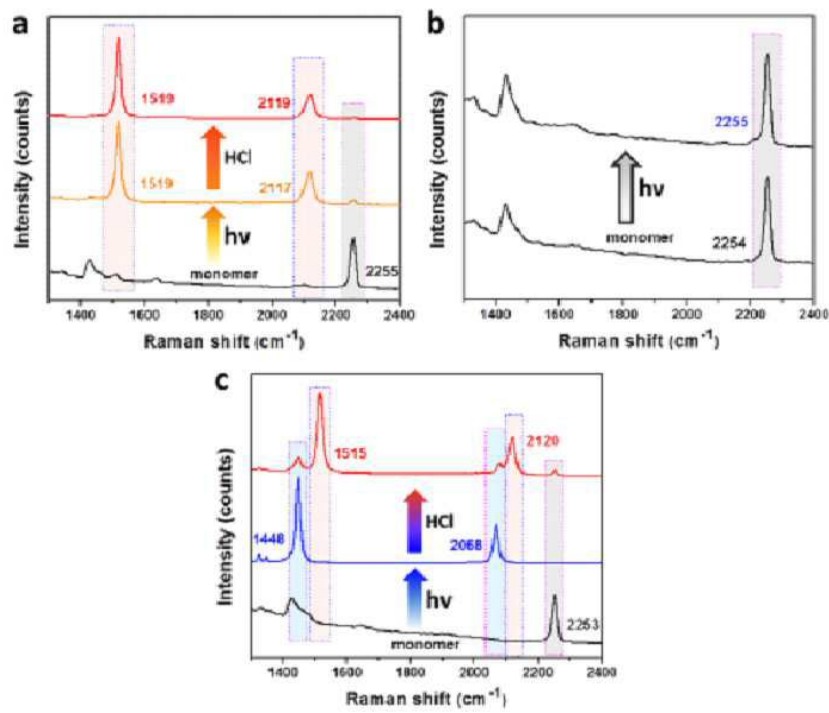
도면1



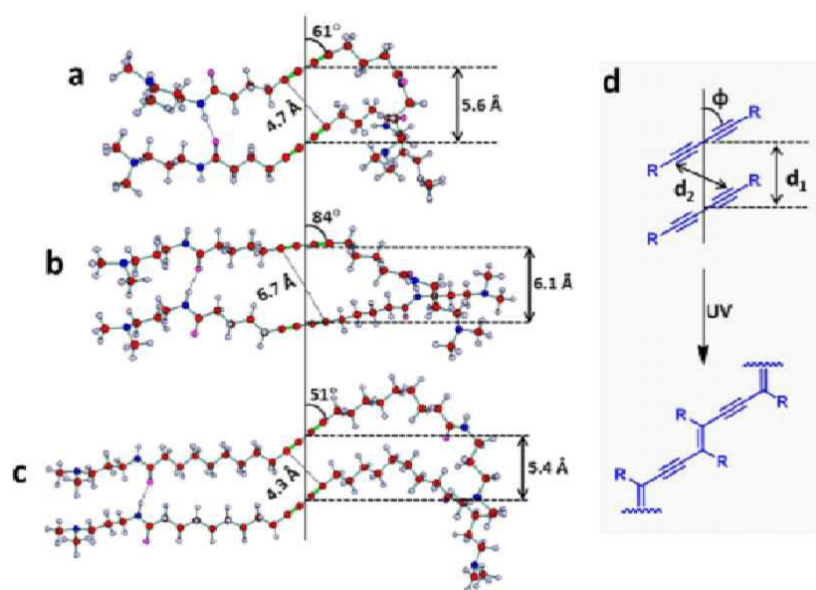
도면2



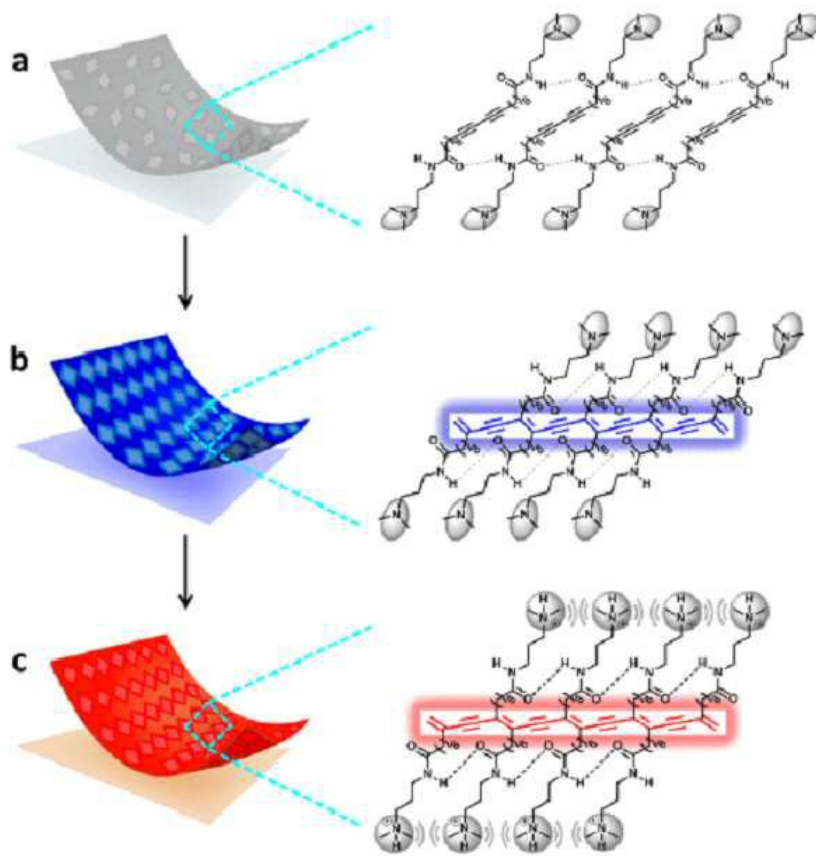
도면3



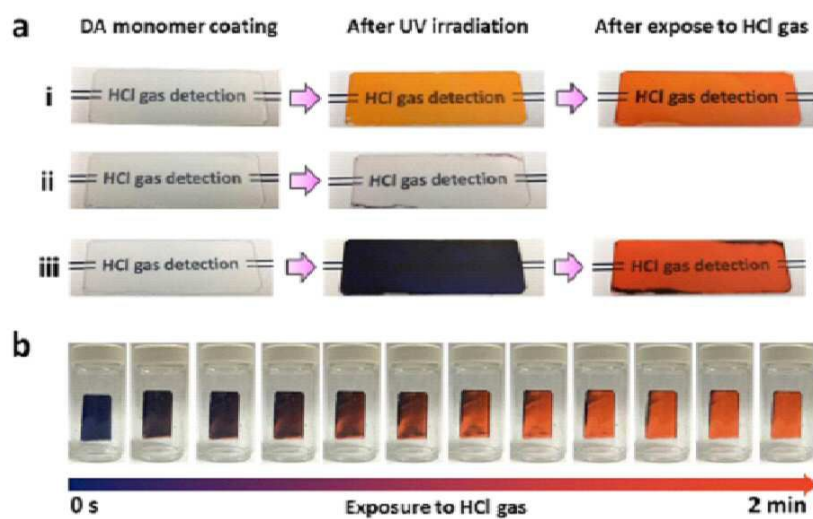
도면4



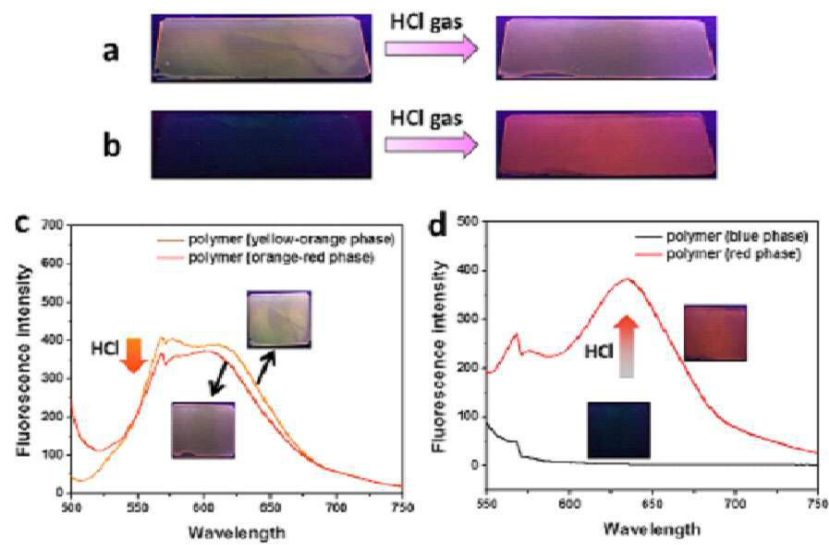
도면5



도면6



도면7



도면8

