

<연구논문(학술)>

## 광변색성 및 전기변색성 색소의 합성 및 특성 (I) - 광변색 특성의 섬유소재에의 응용 -

손영아<sup>1</sup> · 박영민 · 김병순 · 김성훈\*

충남대학교 유기소재·섬유시스템전공, \* 경북대학교 섬유시스템공학과

## Synthesis of the photochromic and electrochromic dyes and their sensible properties (I)

- Dyeing application with photochromic moiety to the fiber substrate -

Young-A Son<sup>1</sup>, Young-Min Park, Byung-Soon Kim and Sung-Hoon Kim\*

Department of Organic Materials and Textile System Engineering, Chungnam National University, Daejeon, S.Korea

<sup>1</sup>Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, S.Korea

(Received January 26, 2006/Accepted February 13, 2006)

**Abstract**—The photosensitive spiroxazine compound and the electrosensitive viologen compound were prepared to examine their practical application feasibilities and behaviors. These dyes represent corresponding chromism effects related to their own characteristics of the dye molecules. Thus, the prepared dyes were characterized and their absorption spectra were also investigated. Besides, an interest on direct spiroxazine exhaustion to the polyamide substrates and its photochromic effects within the fiber molecules were determined. The photochromic reaction on the substrates was clearly observed and its reversible decoloration behaviors responded.

**Keywords** : Spiroxazine, Viologen, Photosensitive, Chromism effect, Exhaustion, Polyamide

### 1. 서 론

급격한 산업기술의 발달로 인하여 새로운 고부가가치를 창조하는 섬유소재 제품의 개발, 고분자소재, 디스플레이소재 그리고 이와 관련된 특성화 가공제 개발과 응용에 있어서 기능성 및 감성특성 부여의 새로운 패러다임이 주목을 끌고 있다. 또한 생활수준 및 환경의 고급화에 따라 인체적합성 신소재의 개발이 요구되고 이와 더불어 인체친화형, 환경친화형 및 특수기능성 응용을 목적으로 한 연구개발이 섬유산업분야에 있어서도 새로운 산업의 한 방향으로 정립되고 있다. 따라서 요즘 새롭게 주목을 끌고 있는 감성화 특성의 관점에서 보면 제

품을 직접적으로 사용하거나 착용하는 소비자에 있어서 감성은 가치관이나, 연령, 성별, 기호, 습관, 생활양식에 의해 시시각각 변하기 때문에, 언젠가라도 이들의 변화된 감성패턴에 맞춰 신속하게 대응할 수 있는 소재 및 기술 개발이 필요하다.

본 연구에서는 이와 같은 감성화 특성 부여를 목적으로 하여 유기화합물로서 외부의 자극에 감응하는 다변색현상 (multi-chromism effects) 을 나타내는 기능성색소를 합성하고, 이들의 색소구조 및 chromism 특성을 연구하였다<sup>1-6)</sup>. 색소는 원래 염.안료의 개념으로 (1) 섬유소재를 착색시키는 목적뿐만 아니라 현재에는 플라스틱, 종이, 화장품 등에도 널리 사용되며 또한 착색목적 이외에도 (2) 잉크, 지시약, 컬러사진에의 응용과 (3) 색소 증감제, 레이저 색소, 정보

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel.: +82-42-821-6620; Fax : +82-42-823-3736; e-mail: yason@cnu.ac.kr

표시용 색소, 에너지변화용 색소 등으로 폭넓은 분야에 다양하게 이용되고 있다. 따라서 색소화학의 분야에 있어서도 다기능성 활용이라는 새로운 가치를 부여하게 되었으며, 기존의 섬유제품에 대한 착색개념을 고감성화 특성을 위한 목적으로 더욱 발전시킬 필요가 있다. 즉, 기능성 및 감성 응용분야로 적용 가능성을 다변화하고 이와 동시에 색소에 감추어진 여러 가지 특성을 발굴하여 새로운 적용 분야를 모색하여야 한다. 이와 같은 관점에서 **photographic use, electronic use, color filter use, display use** 등 새로운 영역에 활용할 수 있으며, 이를 통칭하여 기능성색소라는 개념으로 사용하고 있다. Fig. 1에 섬유소재에 대한 감성가공 및 색소의 응용 분야를 모식화 하여 나타내었다.

또한 감성화 가공 측면에서도 일반적으로 행하여온 항균/방취기능, 방오기능, 향미생물기능, 대전방지기능 및 자외선 방지 기능 등의 전통적 기능 관점에서 벗어나 섬유제품에 색소의 변색특성을 이용한 보안라벨 제작, 카멜레온기능 부여 등 외부적인 환경에 다양하게 적용하는 특수기능성 응용 가공이 가능하다. 하지만 기능성색소 관련 산업과 연구에 비약적인 수요 증가 및 흥미를 끌고 있으나 이러한 부분에 대한 연구개발이 상당히 미흡한 부분이 있어 이의 연구개발이 절실히 필요하다.

이러한 관점에서 이번 연구에서는 여러 가지 감성 중 특히 시각적인 기능성을 부여하는 크로미즘 색소 소재의 연구개발을 목표로 하였다. 또한 이러한 관점에서 더욱 발전시켜 현재까지 알려진 크로미즘 특성 색소와 다른 특성으로 색소 한 분자 내에 두 개의 다른 변색특성 부분을 도입하여 외부로부터 서로 다른 자극에 동시에 감응하여 반응할 수 있는 다기능성색소의 합성을 시도하였다. 이와 아울러 여러 가지의 크로미즘 특성 중에서 광에 의한 감광변색 특성을 부여하기 위하여 우선 사용의 용이성을 고려하여 침염 형태로 섬유제품에 처리하여 외계로부터 도달하는 광의 자극에 감응하여 크로미즘 색상이 섬유 소재에 형성될 수 있는 기능성을 부여하는 과정 또한 함께 살펴보았다<sup>1,4-6)</sup>.

## 2. 실험 및 결과

### 2.1 시료 및 시약

본 실험에 사용된 시약으로는 2,7-dihydroxy naphthalene, 1,3,3-trimethyl-2-methylene indoline, 1,6-dibromohexane 및 4,4'-bipyridinyl 등의 시약을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 나일론 6.6 섬유 (70d/24f; 2.92 denier)는 정련 및 수세 과정을 거쳐서 사용하였다. 그리고 기타시약들은 특급 시약을 정제하지 않고 모든 실험에 그대로 적용하였다.

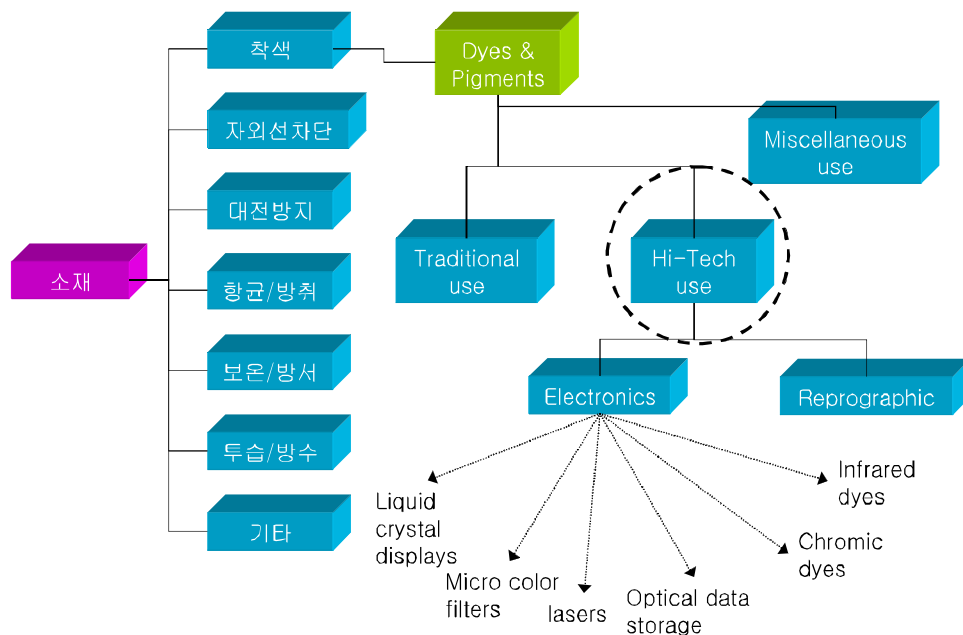
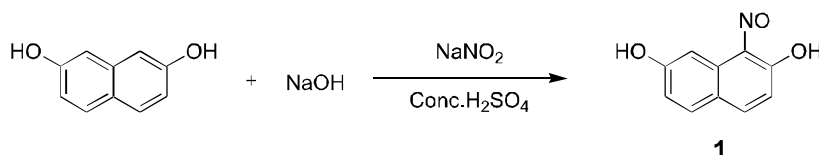


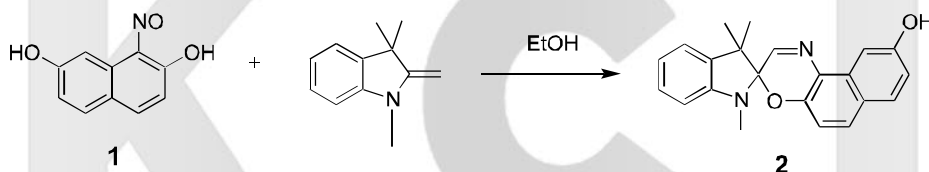
Fig. 1. Various functional finishings and colorant application areas.

## 2.2 색소화합물 합성

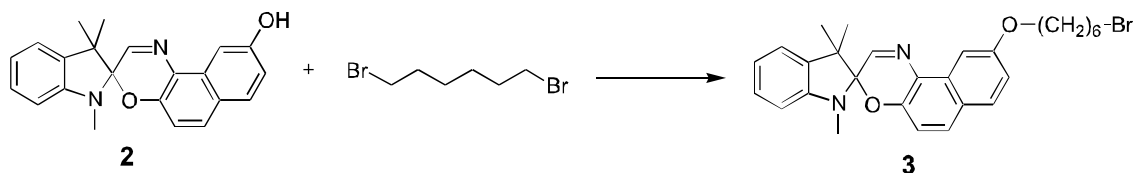
NaOH (2.498g, 62.4mmol) 을 H<sub>2</sub>O 100ml에 넣고 완전 용해시킨 후 2,7-dihydroxy naphthalene (10.00g, 62.4mmol)과 NaNO<sub>2</sub> (4.46g, 6.5mmol) 을 넣고 60°C에서 1시간 정도 교반하였다. 완전 용해 후에 0°C로 냉각하고, 농황산 8ml와 증류수 15ml의 혼합용액을 0°C를 유지하며 적하하고 1시간 동안 충분히 교반하면서 반응을 진행하였다. 반응완료 후 여과와 수세를 여러 번 반복하면서 pH paper 를 이용해 중성을 확인 후 60°C에서 건조시켜 밝은 갈색의 중간 생성물 **1**을 얻었다. 90% Yield mp : 243°C MS *m/z* M<sup>+</sup> 189; Calculated for C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> : C, 63.49; H, 3.73; N, 7.40. Found: C, 63.68; H, 3.79; N, 7.65.



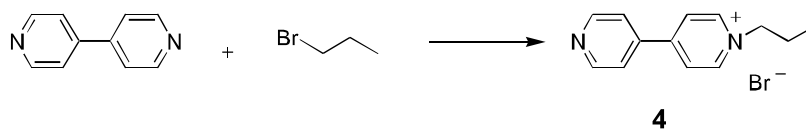
1-nitroso-2,7-dihydroxynaphthalene (10.00g, 52.9mmol) **1**을 Ethanol 120ml에 가열 용해한 후 1,3,3-trimethyl-2-methylene indoline (Fisher's base) (9.17g, 52.9mmol)을 소량씩 적하하였다. 적하 완료 후 5시간 동안 환류 하에서 교반하면서 반응을 진행하였다. 반응 완료 후 실온으로 냉각 후 회전증발기를 이용하여 Ethanol을 제거한 후 Methanol 120ml를 넣고 12시간 동안 교반한 뒤 여과한다 여과한 고체는 Chloroform에 용해 후 활성탄 처리하여 2시간 교반 후 여과하고 chloroform을 제거한 뒤 50°C에서 건조하여 Spiroxazine 유도체 **2**를 얻었다. 55% Yield mp : 212-214°C MS *m/z* M<sup>+</sup> 344; Calculated for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : C, 76.72; H, 5.85; N, 8.13. Found: C, 75.63; H, 5.67; N, 8.01.



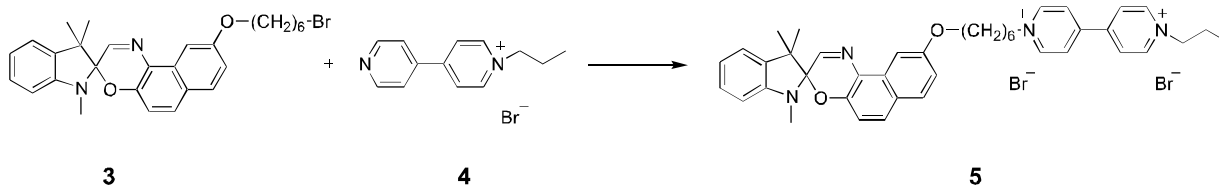
Spiroxazine 유도체 **2** (5.00g, 14.5mmol)를 아세톤 500ml에 가열용해 한 후 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1.60g, 11.6mmol)을 넣고 교반하면서 1,6-dibromohexane (4.76g, 14.5mmol)을 적하한 후 24시간 동안 환류하에서 반응하였다. 반응 후 여과, 수세하여 여액을 증발시키고 나온 고체를 MeOH에 넣고 교반시켰다. 이를 여과, 수세하여 건조시킨 뒤 헥산으로 재결정하고 건조시켜 Spiroxazine 유도체 **3**을 얻었다. 59% Yield; mp : 147°C MS *m/z* M<sup>+</sup> 506; Calculated for C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 66.27; H, 6.16; N, 5.52; O, 6.31. Found: C, 66.95; H, 6.43; N, 6.00.



4,4'-bipyridinyl (6.00g, 38.4mmol)을 anhydrous acetonitrile 120ml에 넣고 용해시킨 뒤 1-bromopropane (4.72g, 38.4mmol)을 적하하고 수분을 제거한 상태에서 40시간 환류하였다. 반응 후, 여과하여 노란색을 띠는 생성물을 제거한 뒤 여과하고 증발시켜 나온 고체를 0°C에서 진공 건조하였다. 이를 anhydrous acetonitrile에서 재결정하여 여과 건조시켜 중간생성물 **4**을 얻었다. 35% Yield mp : 92°C MS *m/z* M<sup>+</sup> 279; Calculated for C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>: C, 55.93; H, 5.42; N, 10.03. Found: C, 55.26; H, 5.34; N, 10.03.



Spiroxazine 유도체 3 (3g, 6mmol) 과 중간생성물 4 (1.7g, 6mmol) 를 anhydrous acetonitrile 200ml 에 넣고 수분 제거 상태에서 30시간 동안 환류하였다. 반응 후 여과, 건조하여 최종생성물 5 를 얻었다. 41% Yield; mp : 248 °C MS  $m/z$   $M^+$  787; Calculated for  $C_{13}H_{15}BrN_2$ : C, 55.93; H, 5.42; N, 10.03. Found: C, 55.26; H, 5.34; N, 10.03.



변색 특성을 나타내는 크로미즘 색소 화합물 중에서 광변색 특성을 나타내는 Spiroxazine 화합물 및 전기변색 특성을 보여주는 Viologen 화합물을 위의 실험에서와 같이 합성하였다.

현재까지 일반적인 기능성 색소는 한분자 내에서 하나의 기능성 특성을 나타내었으나, 응용 분야를 더욱 다 변화 시키기 위하여 여러 가지 자극, 즉 광, 전기, 열 및 압력 등을 동시에 감응할 수 있는 '다기능성 색소(multifunctional dye)'의 필요성이 매우 강조되고 있어, 이와 같은 흥미에 따라 위의 실험을 진행하였다. 즉, 이번 연구에서는 photochromism<sup>7-9)</sup> 과 electrochromism<sup>10,11)</sup> 특성을 동시에 갖는 이중 이관능 기능성색소 (hetero-bi-functional dye) 를 만드는 것이 일차적인 목표이다.

Fig. 2에서 합성된 Spiroxazine 화합물 2의 UV 흡수에 따른 흡수 파장을 나타내고 있다. Spiroxazine의 광변색특성은 분자구조내의 Spiro C-O 결합의 깨어짐으로서 발색이 일어나고, 이 결합이 다시 연결되어 고리가 닫힌 구조로 돌아감으로써 가역적인 크로미즘 특성을 나타낸다. Spiroxazine 분자 구조에서 색상이 발색되는 merocyanine 분자 형태는 대개 불안정한 특성을 보이며 암실이나 가시광선에 의해서 다시 안정한 닫힌 구조로 돌아간다. 이러한 Spiroxazine 류의 화합물이 Spiropyrane류의 화합물과 함께 이온개열에 의한 광변색특성을 나타내는 대표적인 화합물로 알려져 있다. 이 중에서 Spiroxazine 류의 화합물이 내광성이 우수할 뿐만 아니라 빠른 응답 특성을 가지기 때문에 자외선에 대한 신호변화특성으로 이용된다.

즉, 자외선에 의하여 분자가 개환되어 광이성화가 된 후, 이 분자가 유색의 가시광을 다시 흡수하여 자외선의 자극을 색소를 통해 가시

광의 흡수의 변화로 감지하는 것이다. Scheme 1 에 광조사에 의한 Spiroxazine 화합물의 분자 구조적 변환 특징을 나타내었다.

그리고 전기변색특성을 목적으로 사용한 Viologen 화합물은<sup>10)</sup> 산화/ 환원 반응에 따른 색상변화 특성을 이용하는 것으로 전기변색표시장치 (ECD; Electrochromic Display)에 주로 사용되어 왔다. Viologen 은 용액 중에서 전극상에 석출되는 형태이기 때문에 표시가 선명하고 치환기의 변화에 따라 다양한 색상의 표시가 가능하다는 장점

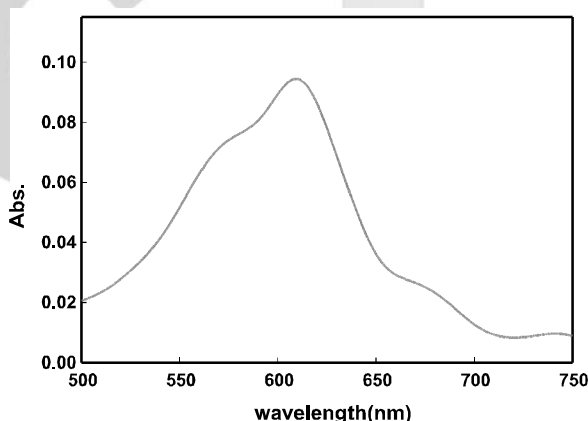
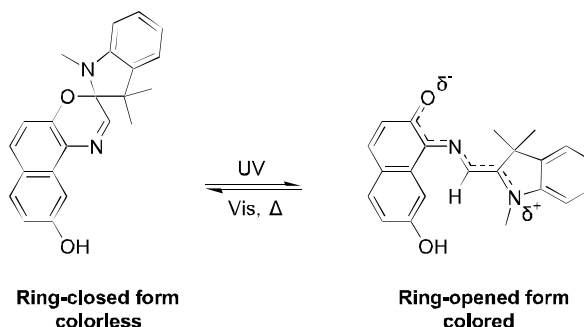
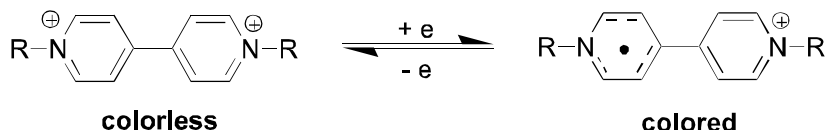


Fig. 2. Absorption spectrum of Spiroxazine compound 2 in DMSO with UV irradiation.



Scheme 1. Photochromic structural behaviors of Spiroxazine compound.



Scheme 2. Electrochromic structural behaviors of Viologen compound.

이 있다. 하지만 아직까지 널리 쓰이지 못하는 이유로는 전기 자극에 대한 반복 수명이 짧으며 안정성이 약한 단점이 있기 때문이다. Scheme 2에 Viologen 화합물의 전기자극에 의하여 산화/환원 반응이 일어나 크로미즘 현상의 구조적 특징을 나타내고 있다. Scheme 2에서 보는 것과 같이 Viologen 화합물의 발색반응은 용액중의 Viologen이 환원되어 선명한 라디칼 캐티온이 생성되어 청색으로 발색한다. 역으로 산화반응이 일어나 소색함과 동시에 용해되어 원래의 상태로 돌아가며 이러한 현상은 가역적으로 일어난다. 전기적으로 발색이 가능하며 이러한 반응의 응답속도 또한 빠르게 일어나지만 발색이 된 후 발색종이 전극에 석출되는 단점이 있다. Fig. 3에 전기적 영향에 의한 Viologen 화합물 4의 흡수 곡선을 나타내었다. Spiroxazine 색소의 흡수 파장과 유사하게 Viologen 화합물도 610nm 부근 파장의 빛을 흡수하여 청색 발색 특성을 나타내고 있다.

따라서 위에서 설명한 것과 같이 광변색특성과 전기변색특성을 가지는 화학구조를 하나의 분자 구조 내에 도입하여 결과적인 이중기능성 색소의 합성을 이번 실험의 목적으로 하였고 이에 따라 합성된 화합물 6의 흡수 특성을 Fig. 2 및 Fig. 3의 흡수 곡선과 비교하여 관찰하였다. Fig. 4에 두 가지 자극의 변색특성을 동시에 가지는 화합물의 외부 자극에 대한 크로미즘

응답특성을 확인하기 위하여 전기적 자극을 우선적으로 부여하였다. 20초 정도의 전기적 영향에 의해서 Viologen 구조 쪽에서 반응하여 최대한의 흡수 특성을 나타내었고 더 이상의 흡수 변화를 보이지 않는다. 이후 자외선의 조사에 의해서 Spiroxazine 화합물이 자극 응답하여 개환된 형태로 발색이 일어나 결과적인 청색의 높은 흡수 곡선의 거동을 나타내었다. 위에서 살펴본 Fig. 2와 Fig. 3의 각각의 흡수 거동과 동일한 자극 응답에 의한 흡수 특성이 관찰되고 있어, 두 가지 변색 크로미즘 특성을 하나의 분자 구조 내에 동시에 가지는 색소화합물이 연구 목적과 부합되게 잘 만들어진 것으로 판단된다.

### 2.3 Spiroxazine 색소의 염착응용

변색특성 색소 화합물을 이용한 섬유 기질에의 착색은 매우 흥미로운 연구 분야이다. 섬유 기질에 대한 착색의 방법으로는 염료의 특성과 관련하여 침염 (exhaustion) 및 프린팅 (printing) 방법들이 현재 이용되어 지고 있다. 하지만 이러한 적용 방법에 있어서 물에 용해되지 않는 염료 및 색소의 경우에는 원액착색 방법이나 바인더를 이용하여 섬유기질에 물리적으로 붙이는 방법만이 사용되어 왔다. 원액착색의 경우에는 토출 과정에 색소들이 투입되기 때문에 과량의 염료를 투입할 경우 방사과정에서 어려움 및 문제점을 야기시킬 수 있다. 또한 바인더를 이용한

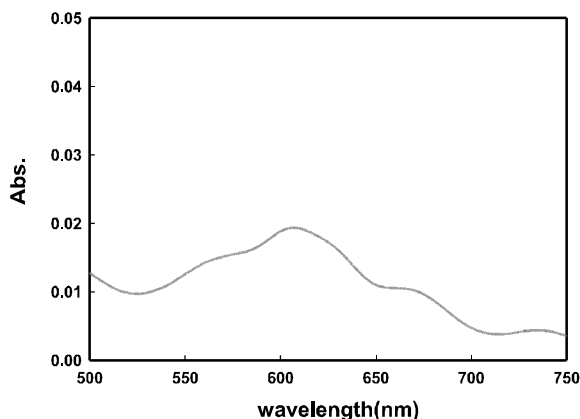


Fig. 3. Absorption spectrum of Viologen compound 4 in DMSO with electric current.

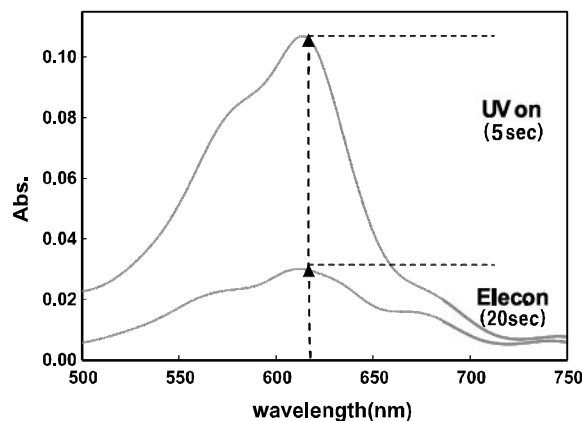


Fig. 4. Visible spectral change of dye 5 in DMSO by electric current and UV irradiation.

섬유의 고착에 있어서는 색소 화합물이 섬유표면에 부착하여 촉감을 저하시킬 수 있는 문제점 및 바인더의 약화로 색소의 탈착이 발생하는 것도 함께 생각하여야 한다. 이러한 관점에서 염색 중에서 색소를 바로 섬유기질에 적용할 수 있다면 가장 편리하고 쉽게 적용 가능한 방법으로 고안할 수 있을 것이다. 하지만 일반 섬유 착색용 염료와 달리 색소의 소수성 특성으로 말미암아 염착율 (%) 등이 높지 않을 것으로 판단된다. 합성한 Spiroxazine을 이용한 염착과정은 IR 염색기(ACE 6000T)를 이용하여 2% o.w.f.의 농도로 욕비 조건 30:1로 하여 염색을 진행하였다. Spiroxazine의 용해성을 높여주기 위하여 5%(v/v)의 ethanol에 우선 용해하고 2g/l의 분산제(Lyocol ACN LIQ, Clariant)를 사용하였다.

Fig. 5에 온도에 따른 염착율 (%) 특성을 나타내었다. 위에서 언급한 바와 같이 전체적으로 염착율 (%)은 20%이하의 낮은 범위에서 흡착을 보이고 있으며, 염색온도가 향상됨에 따라 염착율 (%)이 조금씩 증가하는 거동을 보이고 있다. 그리고 100°C 이상의 고온의 온도 범위에서 대략적인 색소 흡착의 평형이 이루어진 것으로 판단된다. Fig. 6에서는 색소의 염착이 일어난 나일론 섬유에 자외선을 조사하여 측정된 반사율 (%) 변화곡선을 나타내고 있다. 시료에 대한 자외선의 조사 시간이 증가함에 따라 610nm 부근에서 반사율 (%)의 변화가 나타나고 있다. 이는 자외선 에너지에 의해서 Spiro 기의 개환이 발생하고 이에 따른 가시광의 흡수가 일어나, 즉 청색의 색상이 발색함에 따른 시료의 반사율 곡선의 변화로 설명할 수 있다. 마지막으로 섬유시료에 광변색성 색소의 염착 응용의 결과를 염착율 (%) 측정 및 시료의 반사율 (%) 곡선 이외에, 자외선 조사에 따른 변색특성을 보이고 있는 실제 섬유 시료를 이미지화하여 나타내었다. 섬유 시료에 'SPIROXAZINE'의 영문자를 masking 시키고 난 후, 자외선을 조사하여 섬유시료에 감광된 부분과 자외선으로부터 보호된 시료의 변색특성을 살펴볼 수 있어 위의 두가지 결과를 보충 설명할 수 있는 유용한 접근이라 생각된다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 노출된 Spiroxazine 부분에는 색소가 개환된 형태로 전환되어 청색의 크로미즘 변색특성이 나타나는 것을 명확하게 확인할 수 있다. 따라서 색소의 염착효율은 비록 높진 않지만 섬유기질에 흡착이 일어날 수 있고,

광변색특성을 가진 섬유소재로의 염착응용이 가능하다는 것을 보여주는 좋은 결과라고 할 수 있다. 앞으로 염착 효율 증가에 관한 지속적인 연구 개발이 필요하다고 사료된다.

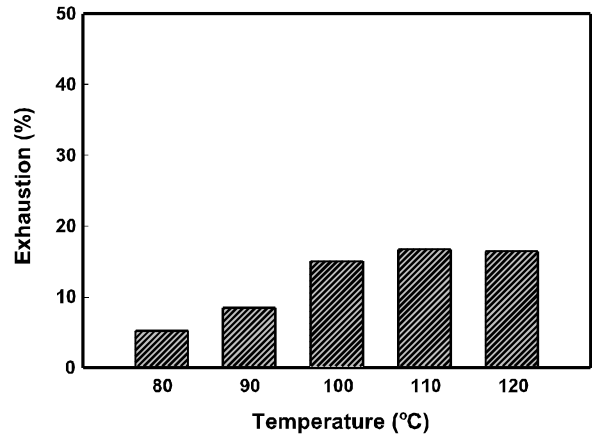


Fig. 5. Effect of temperatures on Spiroxazine exhaustion (%).

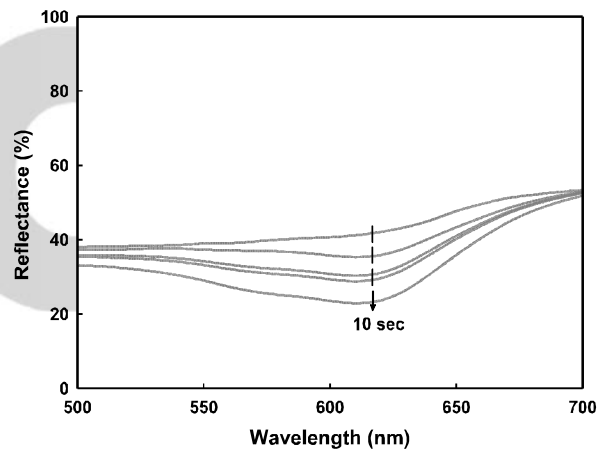


Fig. 6. Reflectance (%) changes of Spiroxazine dyeing.



Fig. 7. Image of the photochromism effect on Spiroxazine dyeing.

### 3. 결 론

새로운 감성화 특성을 부여하는, 즉 외부 자극에 대해 감응하는 변색특성 색소의 합성과 이의 특성을 살펴보았다. 광에 대한 변색 특성을 나타내는 Spiroxazine 화합물과 전기 자극에 대하여 변색 특성을 보여주는 Viologen 화합물을 합성하고, 각각의 자극에 대하여 진행되는 크로미즘 특성을 흡수 스펙트럼으로 확인하였다. 하나의 분자 구조에 포함된 광 및 전기 자극에 대하여 각각 반응하는 특징을 명확하게 확인할 수 있었다. 또한 광변색특성의 Spiroxazine 화합물을 나일론 섬유에 침염방법으로 염착시키고 시료가 자외선 광에 반응하여 나타나는 크로미즘 특성도 확인하였다. 이에 관하여 크로미즘 색상을 더욱 강하게 증가하고 또한 색소의 염착율 (%) 향상을 위한 염색방법의 개선 연구도 더욱 관심을 가져야 할 부분으로 생각된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2004-041-D00832).

#### 참고문헌

1. A. T. Peters and H. S. Freeman, *Modern Colorants Synthesis and Structure*, Chapman Hall, London, 1995.
2. D. R. Waring and G. Hallas, *The Chemistry and Application of Dyes*, Plenum Press, New York, 1990.
3. R. Muthyals, *Chemistry and Applications of Leuco Dyes*, Plenum Press, New York, 1997.
4. A. T. Peters and H. S. Freeman, *The Design and Synthesis of Organic Dyes and Pigments*, Elsevier Applied Science, London, 1991.
5. J. C. Crano and R. J. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Plenum Press, New York, 1999.
6. H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*(2nd ed.), VCH Publishers, 1991.
7. H. Durr and H. Bouas-Laurent, *Photochromism-Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
8. G. H. Brown, *Photochromism*, Wiley New York, 1971.
9. S. H. Kim, S. M. Lee, J. H. Park, J. H. Kim, K. N. Koh and S. W. Kang, The preparation and spectroscopic study of self-assembled monolayers of a UV-sensitive spiroxazine dye on gold, *Dyes and Pigments*, **45**, 51-57 (2000).
10. J. S. Bae, *Synthesis and characteristics of organic electrochromic materials*, Master thesis, 1996.
11. S. H. Kim, J. S. Bae, S. H. Hwang, T. S. Gwon and M. K. Doh, Dimer formation of viologen derivatives and their electrochromic properties, *Dyes and Pigments*, **33**, 167-172(1997).