

광변색성 Spiroxazine계 색소의 합성과 응용

손 세 모, 김 성 훈*

((주)한터 기술연구소 *경북대학교 공과대학 염색공학과)

Synthesis and Application of Photochromic Spiroxazine Dyes

Se-Mo Son, Sung-Hoon Kim*

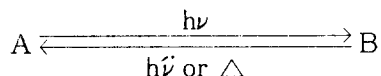
*Hanter Technical Institute *Kyungpook National University College of
Engineering Department of Dyeing and Finishing*

Abstract

The recent results concerning the synthesis and application of spiroxazine dyes have been summerized. The absorption bands of usual spiroxazine dyes are changed from colorless to colored from by irradiation of ultraviolet ray. This mechanism is derived from the cleavage of oxazine ring. Such properties are dependent on its chemical structure and surrounded matrix of spiroxazine dyes. The chemical structure of this dye is similar to the well known spiropyran. But spiroxazine dyes have been noticed recently, because of excellent high light-sensitivity and superior fatigue-resistant property. This dye are already applied as photochromic lens, cloths and UV light checker.

I. 서 론

염료와 안료는 착색을 목적으로 이용되어온 기능성 색소라 할 수 있다. 이와는 달리 착색 이외의 기능을 가지는 색소도 편의상 기능성 색소라 한다. 색소가 가지는 물리적 화학적 성질을 이용해, 기능성 색소를 다른 재료와 복합시킴으로서 새로운 기능을 발현시킬 수 있다면 색소는 광범위한 분야에 걸쳐 이용될 수 있는 신소재라 할 수 있다. 종래 염안료에서는 이용되지 않았던 photochromic 성질을 가지는 색소도 착색이외의 광기능성이라는 관점에서 본다면 화학, 열, 광, 전기 등 많은 분야에의 응용이 기대될 수 있다. 색소가 관여하는 재료는 광, 특히 가시부 영역의 광의 존재와 밀접한 관계가 있다. 외부로부터의 물질 A에 광자극을 부여하면 흡수파장이 다른 새로운 물질 B를 생성한다. B가 다른 파장의 광에 의해, 또는 열에 의해 다시 처음의 A 상태로 돌아온다. 이 현상을 photochromism이라 한다.



Photochromism 현상을 에너지 표로 나타내면 그림 1¹⁾과 같다. A는 광($h\nu$)을 흡수해 전자 여기상태를 거쳐 일반적으로 A보다 열역학적으로 불안정한 B가 된다. 또 B는 다른 파장의 광($h\nu'$)를 흡수하므로써 A로 돌아간다. B는 ($\Delta E'$)가 작다면 열적으로 A로 돌아갈 수 있다. 열적으로 진행되는 B→A 반응은 광과 관계없는 반응으로 온도, 용매, 점도, 촉매 등 주변환경에 의해 크게 지배된다.

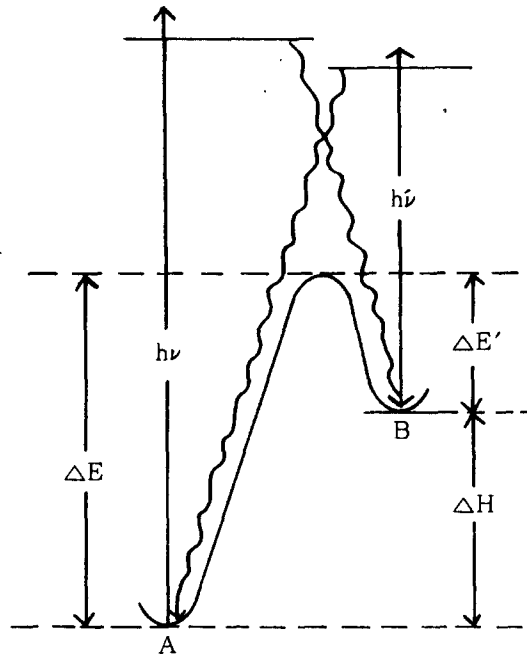


그림 1. Photochromism에너지 도표

최초에 가해지는 에너지의 종류에 따라 광이외에도 thermochromism(열) piezochromism(압력), electrochromic(전기)등의 현상에 의한 색변화가 알려져 있다. 광에 의해 분자구조가 바뀌는 주된 반응으로서는

- a) trans-cis광이성화
- b) ion해리
- c) 수소이동
- d) 원자가 이성화
- e) 산화 환원

등이 있으며 대표적 예를 그림 2에 나타냈다.

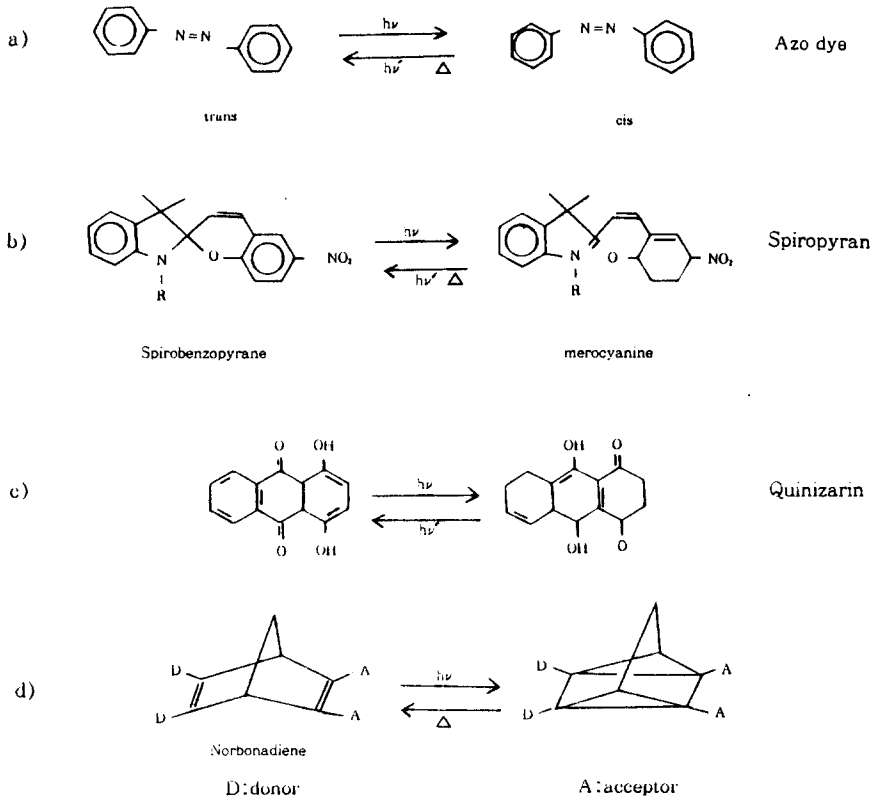
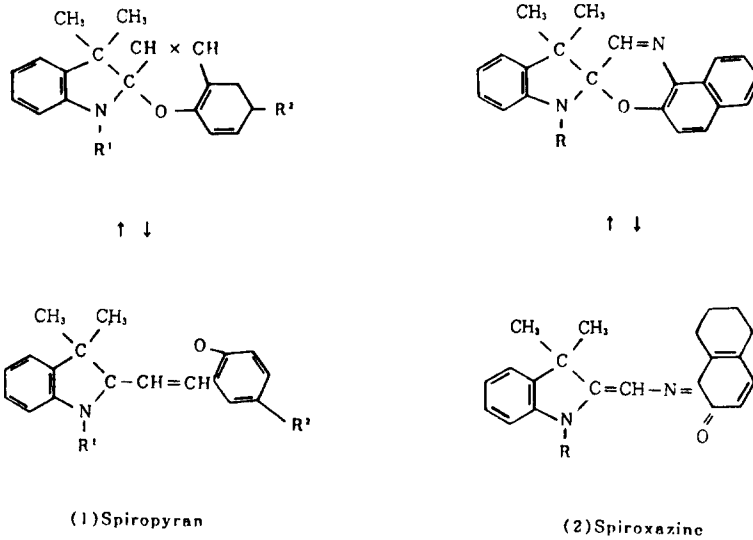


그림 2. Photochromic성 유기화합물

한편 19세기 후반 부터 현재까지 많은 유기계 photochromic 화합물이 제안되었으나 실용적인 면에서 돌파구를 찾은 것은 최근에 있어서이다. 유기계 photochromic 화합물은 무기계에 비해 색농도가 크며, 색채가 선명하므로 시각과 직접 관계가 있는 기능성 색소로서의 개발이 주목된다. 유기계의 photochromic 물질은 일반적으로 광에 대해 불안정하나 그중에서도 내구성 있는 화합물은 Indolino spiro pyran(1)이나 이 역시 내광성, 반복에 대한 안정성은 만족할 수준은 아니다. 이 화합물에 있어서 탄소원자를 질소원자로 치환시킨 것이 spiroxazine(2)이며 내광성이 뛰어난 소재로 각광받고 있다. 실용적인 관점에서 본 photochromic spiroxazine 색소에 관해 소개한다.



II. Spiroxazine 화합물의 합성

Spiroxazine의 합성에는 상당수 보고가 되어 있으며 각 물질에 대해서도 여러 치환기를 가지는 많은 화합물이 알려져 있다. 합성에 관해서는 대학연구기관보다는 기업에서 실용화를 목표로 해서 연구가 활발하기 때문에 투고 논문보다는 특허에 많은 화합물이 게재된 경우가 많이 있다.

Spiroxazine 색소를 그림 3²⁾과 같이 나타냈을 때 α 환으로 알려진 것을 그림 4에 β 환으로 알려진 것을 그림 5에 나타냈다. 그림중로 나타낸 것이 spiro탄소 원자이다. 이들 α 환과 β 환의 여러 조합으로서 spiroxazine계의 색소가 얻어진다. 이들중 지금까지 알려진 색소를 표1에 나타냈다.



그림 3

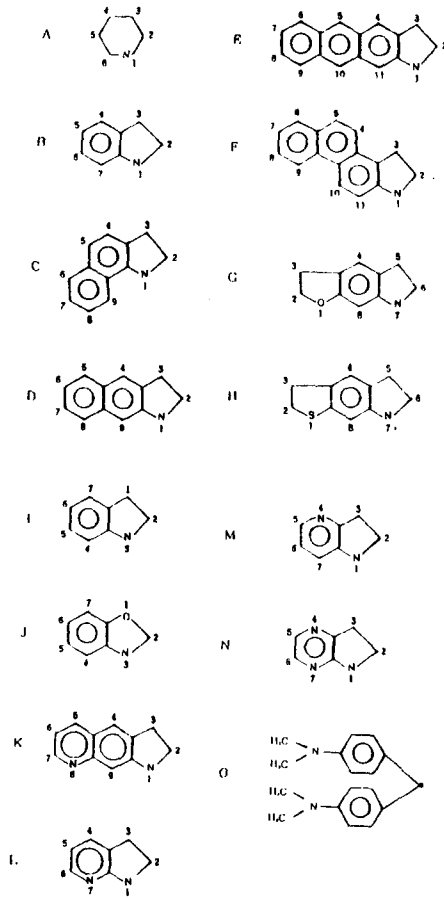


그림 4

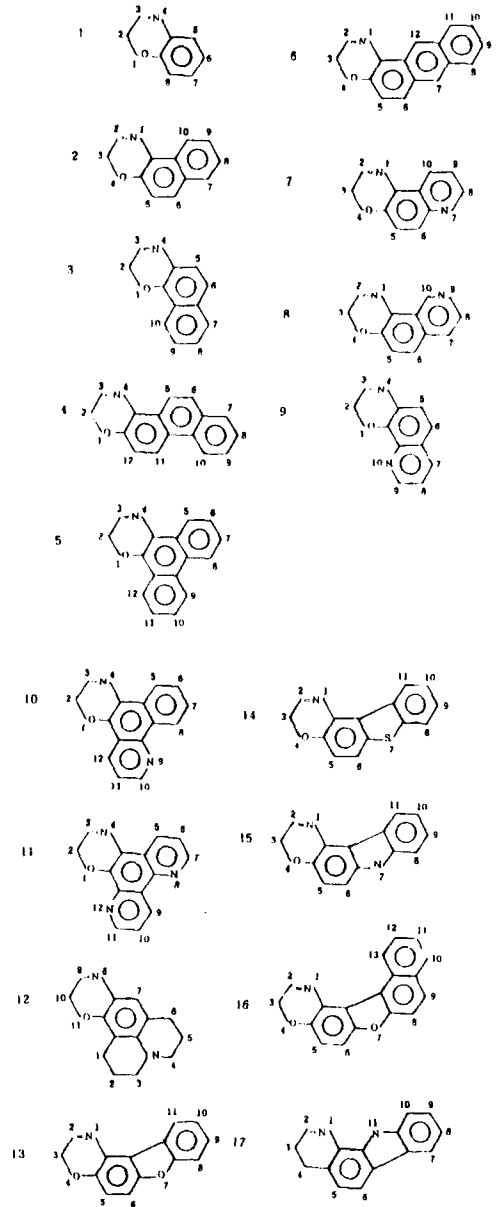
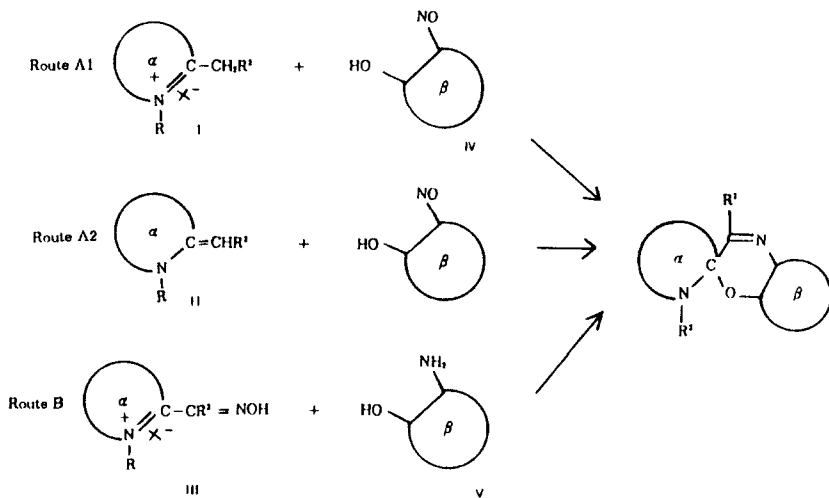


그림 5

표 1. Spiroxazine compounds

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
A	•	•	•	•	•	•						•	•				
B	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
C	•	•			•							•	•				
D	•	•		•								•	•				
E				•													
F				•													
G				•													
H				•													
I	•	•															
J	•	•			•												
K				•													
L		•		•			•										
M		•															
N		•															
O		•			•												

Spiroxazine환 형성 반응으로서는 주로 3방법이 알려져 있으며 일반적으로 수율이 낮다.



Ⅲ. Spiroxazine계 색소의 응용

Photochromism은 기본적으로는 광의 작용에 의해 일어나는 2분자간(A \rightleftharpoons B)가 가역적인 반응이다. 이때 A \rightarrow B, B \rightarrow A양쪽 모두 광이 관련된다면 P(Photochemical)형, B \rightarrow A 경우가 열적으로 진행된다면 T(Thermal)형이라 한다. 실용적으로 이용되고 있는 spiroxazine은 전형적인 T형 색소이다. Spiropyran류에 비해 spiroxazine의 연구 개발은 그 역사가 오래 되지 않았다. Brown의 「Photochromism」³⁾에는 1, 3, 3-trimethyl유도체와 5위치가 C1로 치환된 유도체에 관해 기재되어 있고, 1967년 Fuji사진 Film에서 spiroxazine에 관한 특허⁴⁾를 출원했다. 그후 Chu에 의해 광학적 특성이 보고 되었으며⁵⁾ 산화방지제의 첨가에 의해 내광성을 향상 시킬 수 있게 되었으므로 연구개발에 박차를 가하기 시작했다. Spiroxazine의 α , β 두 환구조에 따라서도 흡수파장이 달라 지지만, 치환기를 변화시킴으로서 흡수파장을 이동시킬 수 있다. 현재 실용화 된 것은 청색과 적자색을 나타내는 것이나 합성법의 발달에 따라 다른 여러 색상들의 창출이 기대되는 실정이다.

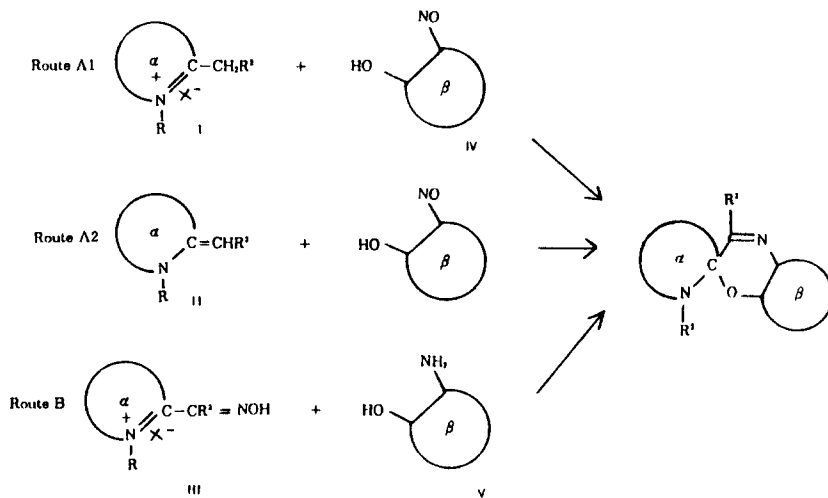
가. 고분자 재료화

Spiroxazine류의 광발색형 제품으로 이용하기 위해서는 1)반복사용성 2)발, 소색 속도 3)발생농도 4)고온하에서는 발색 안정 5)성형가공 온도에서의 내열성 등의 조건을 만족시켜야만 한다. 이들의 기본 성능은 여러 요인에 의해 영향 받지만 고분자 재료에 분산 용해시킬 경우에는 고분자 재료의 종류, 상용성, 광안정제와 산화방지제, 각종 첨가제, 대기중의 공기, 등을 고려할 필요가 있다. 이때 이용되는 고분자 재료로서는 polymethacrylate계, cellulose계, polyvinylbutyral계, polyester계, polystyrene계에 폭넓게 이용되지만 polyvinylchloride, ethylene-vinylchloride의 공중합체와 같이 halogen이 포함된 계에는 사용되지 않는다. Spiroxazine류의 반복 사용 안정성은 다른 유기 photochromic화합물 보다 뛰어나지만 실용화를 생각한다면 충분하다고는 할 수 없다. 유기 nickel계에 광안전제가 노화 방지에 유효하다고 알려져 있으며 각종 첨가제의 존재하에 spiroxazine계 색소를 fadometer로 20시간 5회 반복해 노광시킨 후 photochromic특성을 표2에 나타냈다.⁵⁾

표 1. Spiroxazine compounds

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
A	•	•	•	•	•	•						•	•				
B	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
C	•	•			•							•	•				
D	•	•		•								•	•				
E				•													
F				•													
G				•													
H				•													
I	•	•															
J	•	•			•												
K				•													
L		•		•			•										
M		•															
N		•															
O		•			•												

Spiroxazine환 형성 반응으로서는 주로 3방법이 알려져 있으며 일반적으로 수율이 낮다.



Ⅲ. Spiroxazine계 색소의 응용

Photochromism은 기본적으로는 광의 작용에 의해 일어나는 2분자간(A \rightleftharpoons B)가 가역적인 반응이다. 이때 A \rightarrow B, B \rightarrow A양쪽 모두 광이 관련된다면 P (Photochemical)형, B \rightarrow A 경우가 열적으로 진행된다면 T(Thermal)형이라 한다. 실용적으로 이용되고 있는 spiroxazine은 전형적인 T형 색소이다. Spiropyran류에 비해 spiroxazine의 연구 개발은 그 역사가 오래 되지 않았다. Brown의 「Photochromism」³⁾에는 1, 3, 3-trimethyl 유도체와 5위치가 C1로 치환된 유도체에 관해 기재되어 있고, 1967년 Fuji사진 Film에서 spiroxazine에 관한 특허⁴⁾를 출원했다. 그후 Chu에 의해 광학적 특성이 보고 되었으며⁵⁾ 산화방지제의 첨가에 의해 내광성을 향상 시킬 수 있게 되었으므로 연구개발에 박차를 가하기 시작했다. Spiroxazine의 α , β 두 환구조에 따라서도 흡수파장이 달라 지지만, 치환기를 변화시킴으로서 흡수파장을 이동시킬 수 있다. 현재 실용화 된 것은 청색과 적자색을 나타내는 것이나 합성법의 발달에 따라 다른 여러 색상들의 창출이 기대되는 실정이다.

가. 고분자 재료화

Spiroxazine류의 광발색형 제품으로 이용하기 위해서는 1)반복사용성 2)발, 소색 속도 3)발생농도 4)고온하에서는 발색 안정 5)성형가공 온도에서의 내열성 등의 조건을 만족시켜야만 한다. 이들의 기본 성능은 여러 요인에 의해 영향 받지만 고분자 재료에 분산 용해시킬 경우에는 고분자 재료의 종류, 상용성, 광안정제와 산화방지제, 각종 첨가제, 대기중의 공기, 등을 고려할 필요가 있다. 이때 이용되는 고분자 재료로서는 polymethacrylate계, cellulose계, polyvinylbutyral계, polyester계, polystyrene계에 폭넓게 이용되지만 polyvinylchloride, ethylene-vinylchloride의 공중합체와 같이 halogen이 포함된 계에는 사용되지 않는다. Spiroxazine류의 반복 사용 안정성은 다른 유기 photochromic화합물 보다 뛰어나지만 실용화를 생각한다면 충분하다고는 할 수 없다. 유기 nickel계에 광안전제가 노화 방지에 유효하다고 알려져 있으며 각종 첨가제의 존재하에 spiroxazine계 색소를 fadometer로 20시간 5회 반복해 노광 시킨 후 photochromic특성을 표2에 나타냈다.⁵⁾

단 니켈계 광안정제는 색을 가지며 용해성이 떨어진다는 결점이 있다. Bisphenol유도체, hydroxy 안식향산 유도체, hindered phenol류와 같은 phenol성 화합물은 무색이며 발색 농도를 향상시킨다. 일반적 성형법으로서는

표 2. 유기 nickel계 광안정제의 첨가효과

	24시간 노광후 발색성(%)		24시간 노광후 발색성(%)
무첨가	0	Irgastab 2002	54
Cyanorb UV9	18	Rylex NBC	43
Cyansorb UV24	25	UV-Chek AM-105	33
Tinuvin P	16	UV-Chek AM-205	63
Cyansorb UV 1084	68		

- 1) monomer중에 spiroxazine을 첨가한 후 중합체를 성형
 - 2) 직접 고분자와 섞어서 성형
 - 3) 성형후 된 수지에 표면 코팅
- 등 여러가지 특허가 출원되어 있다.

예를들면 광량조절을 목적으로 하는 photochromic film을 제조하기 위해서 기계적 강도와, 유연성, 투명성이 고려되어야 하며 plastic lens의 제조에 있어서는 단량체인 diethyleneglycol bisarylcarbonate에 spiroxazine류를 첨가해 중합시키는 방법을 취하고 있다. 이러한 film 또는 sheet상의 재료는 plastic sunglass, ski용 안경, sunvisor, 자동차 창용 film등의 fashion감각을 가진 광량 조절품으로서 이용되고 있다. 특히 광에 의해 변색하는 plastic sunglass는 무기계 sunglass에 비해 가볍고 충격강도도 강하므로 연구 개발에 활기를 띄고 있다.

나. 섬유 재료화

Photochromic재료를 섬유 재료와 조합시킨 예도 많이 있다. 기술적으로는 이

하 기술할 photochromic polymer의 미립자의 개발이 중요한 부분을 차지한다. 이 미립자를 잉크화 해 screen인쇄하므로서 여러가지 photochromic제품을 기대할 수 있다. 섬유 분야에 photochromic소재를 응용한 방법으로는 다음 두가지를 들 수 있다.

① Print

Screen인쇄에 의한 print, 또는 전사법이며, T-셔츠에 인쇄하므로서 일광의 차로서 변색을 즐길 수 있다. 예를 들어 (주)한터에서 판매하고 「매징크 프린터」 T-셔츠의 기능 시험결과를 표 3에 나타냈다. 여기서는 청색과 적자색의 spiroxazine색소를 사용했다. Silk-Screen잉크에는 유성과 수성이 있다. 종래에는 마이크로 캡슐화에 의해 잉크를 제조했으나 최근 광변색성 polymer의 미립자가 제조되게 되었으므로 이를 분산한 수성, 유성 잉크가 제조되게 되었다.

이 photochromic미립자는 현탁 증합에 의해 완전 구상의 가교 polymer를 만듦으로 얻어지며 직경이 7-8 μ m이다. 마이크로캡슐보다는 가격면에서도 유리하며 내압성, 내열성도 뛰어나다. Photochromic미립자화는 내용제성이 뛰어날뿐만 아니라 세제, 중금속이온, 분산제 등 환경의 영향을 받지 않으며 이들 특성을 살려 각종 섬유 제품뿐만 아니라 가죽, 종이의 인쇄에도 응용되고 있다.

표 3 「Magink Print」 T-셔츠의 성능

	청 색	적 자 색	
내광견뢰도	4급이상	3급이상	JIS L-0842 Fadometer
마찰견뢰도	4-5급	4-5급	JIS L-0849
세탁103법	변퇴색 4-5급		JIS L-0217

② 용융방사

Polypropylene, polyether등에 spiroxazine계의 색소를 용융시켜 이것을 원사로서 monofilament, multifilament의 상태로 제조하는 기술이 확립되어 있으며, 이 photochromic섬유를 사용해 다양한 섬유제품을 생산할 수 있게 되었다. 빛이 없을때는 보이지 않던 무늬가 일광하에서는 착색된 무늬로 나타난다. 일광에 의한 변색 농도로서도 간편히 자외선 광량을 알아 볼 수 있다.

IV. 결 론

Photochromic spiroxazine 색소를 이용한 고분자 섬유 소재는 기능면과 고부가치면에서 있어서 차세대의 섬유산업에 기여할 분야라 생각되며 실제 일본, 한국, 중국, 대만 등에서 광변색 소재에 관한 관심이 모아지고 있다.

Photochromic재료는 광기록 재료로서도 활발한 연구 개발이 되고 있으나 실제 사용되기까지는 몇몇 과제가 남아 있는 것으로 알고 있다. 실제 spiroxazine계 색소가 나타내는 색조는 청-적자색이나 보다 광범위하게 응용되기 위해서는 다양한 색상을 가지며 내구성에도 뛰어난 photochromic색소의 개발이 무엇보다 시급하며, 섬유에의 응용면에서 생각한다면 마이크로캡슐화, 미립자화 기술이 확립되어야 한다.

이러한 연구의 흐름에서 spiroxazine류의 제품이 “감성 재료”로서 탄생했다는 것은 photochromic재료의 앞날에 큰 의미를 부여한 것이다.

(감사의 말)

본 총설은 1992년 상공부 공업발전기금의 연구비 지원에 의한 것이므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Koushi Fukunishi, 염색공업, Vol. 36, Nol, p15
2. Masataka Nakamura, 유기합성화학, Vol.49, No5(1991) p32
3. G.H.Brown ed., “Photochromism”, Wiley Inter-Science(1971) p91
4. 특공소 45-28892
5. N.Y.Chu, Can. J. Chem., 61, 300(1983)
6. N.Y.Chu, Solar Energy Materials, 14, 215(1986)