

<研究論文(學術)>

Sol-Gel법을 이용한 Squarylium색소의 유리착색

김성훈 · 한선경 · 송경현* · 임용진

경북대학교 공과대학 염색공학과

*배재대학교 의류학과

(1994년 1월 26일 접수)

Coloration of Glasses with Squarylium Dye by Sol-Gel Process

Sung Hoon Kim , Sun Kyung Han, Kyong Hun Song* and Yong Jin Lim

Department of Dyeing and Finishing College of Engineering Kyungpook National University

*Department of Clothing and Textile, Pai Chai University

(Received January 26, 1994)

Abstract—The transparent coloration of glasses has been successfully achieved by coated glass surface with squarylium dye by the sol-gel colored coating method. Treatment of sol-gel colored coating layer with HCl(g) greatly decreases the absorbance at λ_{max} , that increases exposure to NH₃(g) and the reversible color-colorless response was extremely rapid.

1. 서 론

Sol-gel법의 역사는 상당히 오래 되었으며¹⁾ 40년 이전부터 이 방법을 이용한 코팅 기술이 개발되어 왔으나 유리결정화물²⁾ 및 전자분야에 관한 세라믹스의 제조³⁾에 이용된 것은 1970년대 초반이었다.

전자산업 분야에 대한 세라믹스의 활용이 증대됨에 따라서 그 출발원료의 합성이 중요하게 되었으며 일반적인 세라믹스 분체의 합성과정은 고상반응에 의한 것이었다. 고상반응에 의해 제조된 분체는 합성온도가 높고 합성과정중 불순물의 혼입이 심하며 입자크기가 큰 단점을 가지고 있다. 그러므로 최근 여러 분야에서 미분체 합성에 대한 연구가 행해지고 있다. 미분체합성 반응중 sol-gel법은 액상중에서 각조성의 균일한 혼합이 가능하므로 조성이 균일하고 낮은 온도에서 미분체를 합성할 수 있는 장점을 가지고 있다⁴⁾. Sol-gel법을 이용한 공업제품에는 알루미늄나 섬유, 실리카 섬유, 알루미늄나 연마제, 렌즈의 반사 방지코팅 등이 있다. 그러나 sol-gel법에 의해 제조된 무기재료에 유

기색소를 복합시킨 예는 극히 드물다.

Sol-gel법과 유기색소의 장점을 활용해 유리 표면에 착색코팅한 예가 color T. V.의 브라운관이 다. 현재 이 착색 기술은 브라운관 제조회사에서도 고화질 브라운관의 기초기술로서 확립되어 있으며 Hi-Vision T. V.의 기반기술로서도 연구되고 있다.

전자복사기용 감광체의 전하발생제 및 태양전지 등에 이용되는 polymethine계 cyanine색소 중 색소골격 중앙에 4원환의 구조를 가지는 squarylium (SQ) 색소는 분자중앙 환에 π 전자가 비국제화된 공명상태를 이루고 있는 흥미있는 발색계이다. 본 연구에서는 SQ 색소를 합성하여 sol-gel법에 의해 SQ색소가 함유된 착색막을 제조했으며, 이들 착색막의 특성에 관해 검토했다.

2. 실 험

2.1 기기 및 시약

반응에 사용된 시약은 Aldrich사의 특급 및 일급시약을 더이상 정제하지 않고 그대로 사용했다.

SQ 색소의 녹는점 측정은 Yamato Melting Point Apparatus Model MP-21로, U.V-Vis 흡수스펙트럼은 Shimadzu U.V-210 Spectrophotometer로, 적외선스펙트럼은 MIDAQ FT-IR Spectrophotometer를 사용했다.

Dip coating시 유리기판을 끌어올리는 데는 Shimadzu AGS-500A Instrong을 사용했으며, 가열로는 Furnace 1400을 사용했다.

2.2 중간체 및 SQ 색소의 합성

2.2.1 2,3,3-trimethyl indolenine의 N-알킬화

2,3,3-trimethyl indolenine 1.2g(7.53 mmol)과 iodomethane 1.07g(7.53 mmol)을 acetonitrile 60ml에 용해시킨 후 7시간 환류시킨다. 용매를 증발시킨 후 얻어지는 붉은 고체를 여과하여 CHCl_3 로 수세하면 핑크색의 고체인 1,2,3,3-tetramethyl indolenium iodide가 68% (1.54g)의 수율로 얻어진다.

2.2.2 SQ 색소의 합성

1,2,3,3-tetramethyl indolenium iodide 2.1g(0.7 mmol)과 squaric acid 0.32g(3 mmol)을 n-butanol/benzene(4 : 1m v/v) 혼합용액 30ml중에 첨가하여 15시간 환류시킨다. 이때 촉매로서 quinoline 1ml을 첨가했다. 반응종료 후 생성된 침전물을 여과한 후 CHCl_3 로 수세, 건조하여 1.4g의 SQ색소를 얻었다(수율 ; 64%).

2.3 Sol-gel법에 의한 유리착색막 제조

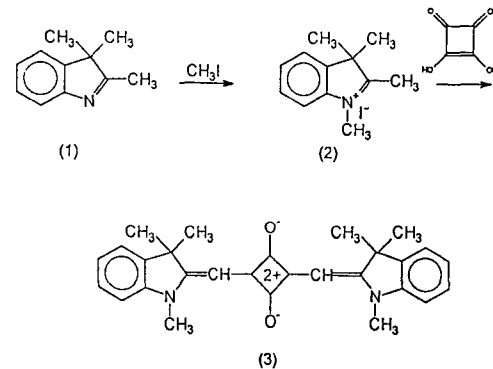
유리코팅 조성체인 $\text{Si}(\text{OEt})_4 - \text{EtOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{SQ Dye}(10\text{g} : 15\text{g} : 2.5\text{g} : 0.1\text{g} : 0.04\text{g}, \text{mass ratio})$ 를 실온에서 균일하게 혼합하여 silica 착색 gel을 제조한다. 이 silica gel 용액에 slide glass 기판을 침적시켜 200 mm/min의 속도로 glass 기판을 끌어올린다(dip coating). 실온에서 24시간 건조시키면 용매가 증발하여 glass 기판상에 착색 코팅막이 균일하게 형성된다. 이 착색 glass를 100 °C에서 약 15분 가열시켜 단단하고 투명한 silica의 코팅막을 제조했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SQ 색소의 합성

Poymethine계 cyanine색소는 은염사진의 증감제, 광전도체, 정보기록 매체로 사용되고 있다. 이 색소는 종래의 염, 안료의 관점에서 본다면 내광성이 떨어지기 때문에 연구의 대상이 되지않으나 흡수대의 폭이 좁으며 광흡수강도가 뛰어나기 때문에 최근 기능성 색소로서 많이 연구되고 있다.

Ethanol, acetonitrile과 같은 용매에서 2,3,3-trimethyl indoline (1)을 CH_3I 로 처리하여 4차 암모늄염 (2)을 얻은 후 squaric acid(3,4-dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione)와 반응시켜 SQ 색소를 합성했다(Scheme 1).



Scheme 1

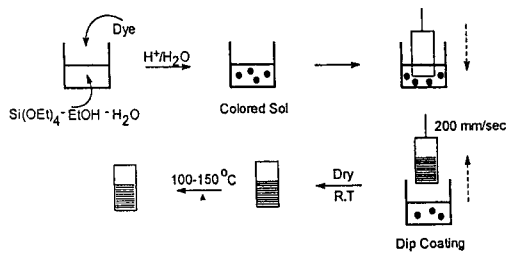
3.2 Sol-gel법에 의한 유리착색막 제조

Sol-gel법이란 무기재료 합성법의 일종이며 금속 alkoxide의 알콜용액 중에서 금속 alkoxide의 가수분해, 중합에 의해 그 부산물의 미립자 gel을 생성시킨 후 알콜 등의 용매를 제거하므로 생성되는 gel(sol이 gelly상으로 고화된 형태)을 가열하여 유리 또는 비결정의 무기재료를 bulk 또는 코팅막으로서 얻는 방법이다.

이러한 sol-gel법에 의한 유리의 코팅법과 유기색소를 조합시키므로 어떠한 색상도 착색시킬 수 있다. 기본적인 개념은 유리 매체 중에 색소를 분산시킨 착색 코팅막의 제조이다. Glass 조성에는

silica, alumina gel이 알려져 있으나, 본 연구에서는 취급하기 쉬운 silica의 alkoxide를 이용한 착색법에 대해 검토했다.

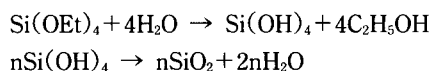
Sol-gel법을 이용한 SQ 색소의 착색막 제조 공정을 Scheme 2에 나타냈다.



Scheme 2. Formation of colored thin layer of silica-SQ dye by sol-gel process.

Sol-gel법에 사용되는 유기색소는 알콜-물 계에서 용해 또는 분산되어야 한다. 알콜-물 계에 가용인 유기색소는 극성의 구조를 가진 색소라야 가능하다. 또한 이 용도에 사용되는 유기색소는 물 흡광계수 ϵ 이 10^4 - 10^5 정도로 커야하며 고온 열처리 시에도 안정하기 위해서는 융점이 높아야 된다. 본 연구에서 합성한 SQ 색소는 ϵ 이 10^5 정도로 크며 융점이 300°C 부근이므로 이계에 적합한 유기색소라 할 수 있다. 또한 알콜-물 계에 어느정도 용해도를 가지는 이상적인 색소이다.

Glass 코팅막의 성분이 되는 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 또는 $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ 를 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ or $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ - EtOH - H_2O - HCl - Dye (10g : 15g : 2.5g : 0.1g : 0.04g)의 비로 혼합 용해시킨 균일한 silica의 착색액을 제조한다. 실온에서 1~2시간 교반시키면 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 는 다음과 같이 가수분해, 탈수축합하여 균일한 silica의 착색 gel이 얻어진다.



또한 이 가수분해, 탈수축합 반응은 개념적인 반응식으로 실제로는 첨가하는 산의 량과 반응조건에 의해 4개의 alkoxide가 모두 가수분해되지 않을 수도 있으며, 축중합반응에 있어서도 OEt기, OH기가 축쇄에 남아있어 2차원의 중합반응도 가능하

며, 3차원 망상구조도 가질 수 있다. 이 착색 silica gel용액에 slide glass를 침적시켜 200 mm/min의 속도로 glass 기판을 담겨 올린다(dip coating). 실온에서 24시간 건조시키면 용매가 증발하며 glass 기판상에 착색 코팅막이 균일하게 형성된다. 이 착색 glass를 100°C 에서 약 15분간 가열하면 단단하고 투명한 푸른색의 silica의 코팅막이 얻어진다.

SQ 색소로 착색한 sol-gel 코팅막의 흡수 스펙트라를 Fig. 1에 나타냈다. 일반적으로 Silica 코팅막 중에서의 흡수 스펙트라는 용액상에서 보다 완만하게 나타나지만, SQ 색소의 경우에는 용액상태의 흡수 spectra와 큰 차이가 나지 않았다.

열처리 후 완전히 gel화가 일어나 있는지를 알아보기 위해 KBr disk에 sol 용액을 처리한 후 열처리 전, 후의 IR 스펙트라를 조사했다(Fig. 2).

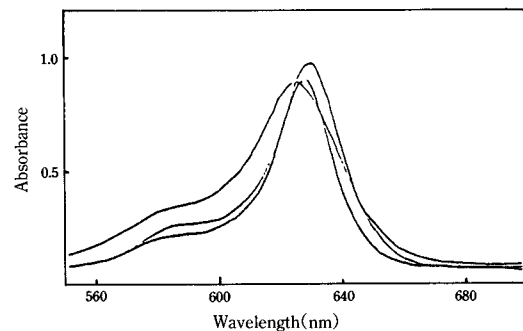


Fig. 1. Absorption spectra of SQ dye in EtOH (a), and in sol-gel coating layers prepared from $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (b), and from $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ (c).

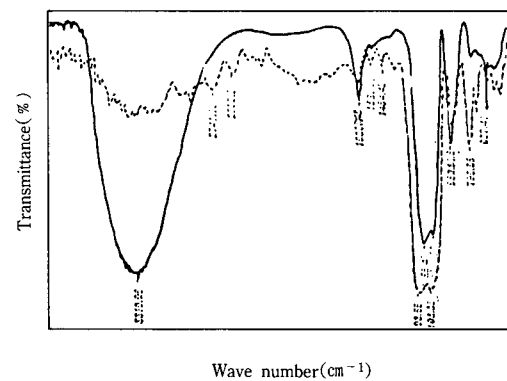


Fig. 2. IR spectra of SQ dye in KBr, after (---) and before (—) heating.

열처리전의 IR spectra에는 Si(OH)₄와 남은 수분등의 OH기에 기인한 피크가 3500cm⁻¹ 부근에 강하게 나타났으나, 열처리 후에는 이 피크가 거의 없어진 것으로 보아 완전히 탈수축합반응이 일어나 nSiO₂의 구조를 취하고 있음을 알 수 있다. Silica gel 용액에 slide glass를 침적시킨 후 당겨 올릴 때의 속도를 변화시켰을 때 SQ 색소 최대 흡수파장 647nm에서의 변화를 Fig. 3에 나타냈다.

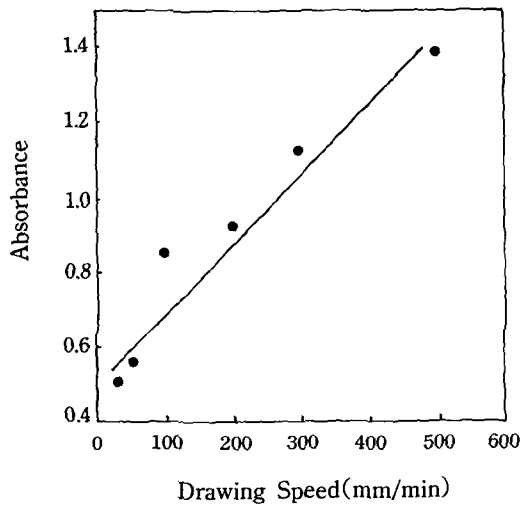
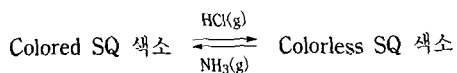


Fig. 3. Effect of drawing speed on the color strength of glass coating layer.

착색체의 흡광도는 drawing 속도에 거의 직선적으로 비례하므로 속도를 조절함으로써 원하는 착색강도를 얻을 수 있다.

또한 이 착색막을 염산 가스를 처리하면 수초이 내에 색이 없어지며 무색의 착색막에 암모니아 가스를 처리하면 다시 착색된 상태로 돌아온다. Fig. 4에 산, 염기 처리시의 착색막의 흡광도 변화를 나타냈다.



산, 염기 가스처리에 의한 가역성을 검토해 보기 위해 이러한 조작을 반복해서 재현성을 확인한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 약 50회 정도의 반복처리에도 SQ 색소의 최대 흡수파장에 있어서의 흡

광도는 거의 변하지 않았으므로 가스센서로의 응용면도 기대할 수 있다.

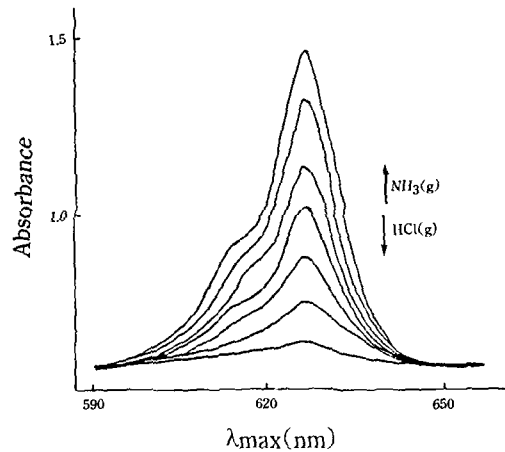


Fig. 4. Absorption spectra changes on sol-gel thin films of SQ dye.

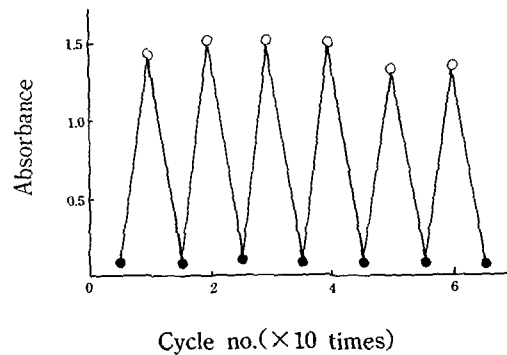


Fig. 5. Coloration-decoloration cycle on sol-gel thin film of SQ dye.
● HCl(gas), ○ NH₃(gas)

착색막의 내광성을 위해 첨가제의 영향을 검토하였다. 색소의 광퇴색을 방지하기 위해서는 radical scavenger, 산화 방지제, U.V 안정제를 주로 사용한다. 본 실험에서는 radical scavenger로서는 2,6-di-t-butyl-p-cresol을, 광안정제로서는 Mark LA 77을, 산화 방지제로서는 Irganox 1010을 사용하였다. 일정량의 첨가제를 첨가한 silica 착색막을 제조한 후 고압 수은등을 사용하여 광퇴색시킨 후 SQ 색소의 최대 흡수파장에서의 흡광도 변화를

조사하였다(Fig. 6). 첨가제가 첨가되지 않았을 때 가장 퇴색이 빨랐으며, 각종 첨가제에 의해서 퇴색이 상당히 억제됨을 알 수 있다.

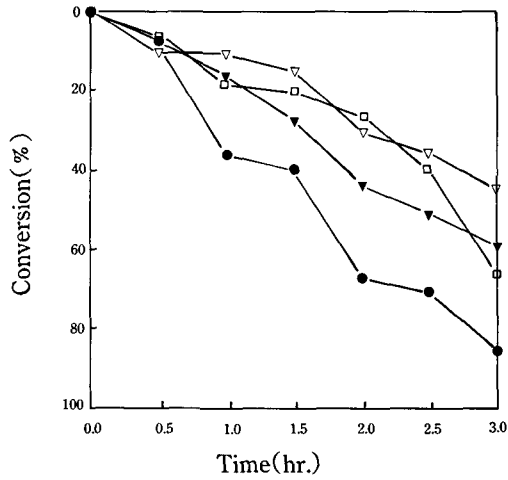


Fig. 6. Photofading of SQ dyed layers.

- ; SQ Dye
- ; SQ Dye + Irganox 1010
- ▼ ; SQ Dye + HP
- ▽ ; SQ Dye + Mark LA-77

4. 결 론

Sol-gel법을 이용한 Squarylium 색소의 착색막은 상당히 안정하며 쉽게 제조할 수 있었다.

또한 이 착색막을 염산가스 처리하면 무색이 되며 암모니아 가스를 처리하면 다시 착색된 상태로 돌아오는 현상을 나타냈다.

착색막의 내광성 향상을 위해서 첨가제의 영향을 검토했으며, 첨가제 중 산화방지제를 첨가했을 때 가장 우수한 효과를 나타냈다.

참 고 문 헌

1. H. Dislich, J. Non-Crystal. Solids, 73, 599(1985).
2. H. Dislich, Angew. Chem. Intern. Ed(English), 10, 363(1971).
3. K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff and J. S. Smith II, J. Am. Ceram. Soc., 52, 523(1969).
4. H. U. Anderson, M. J. Pennell and J. p. Guha, Advances in Ceramics, 21, 91(1987).