

## 과열감지용 열변색 겔성형체의 특성 평가 Properties Evaluation of Thermochromic Gel Compounds for Detecting Overheating

김정훈<sup>†</sup> · 조명호\* · 강영구

Jeong-Hun Kim<sup>†</sup> · Myoung-Ho Cho\* · Young-Goo Kang

호서대학교 안전보건학과, \*호서대학교 대학원 안전공학과  
(2008. 10. 15. 접수/2008. 12. 12. 채택)

### 요 약

본 연구에서는 특정물질의 과열로 인한 이상 상태를 조기에 감지하여 화재 및 폭발로의 전이 위험성을 사전에 예방할 수 있는 방법 중 하나로 열변색 색소를 유효성분으로 한 겔성형체를 제조하여 그 특성을 평가하였다. 또한 과열감지용 대상물에 대한 적용성을 확대하기 위하여 성형체는 원료물질의 종류와 함량, 그리고 제조방법에 따라 점탄성형과 도포형의 2가지로 제조하였다. 변색성 시험, 점도 특성, 변색 개시시간, FT-IR 분석을 수행한 결과 이상 조건을 효과적으로 감지하여 변색 기능을 나타낼 수 있는 물질이 제조되어 다양한 응용이 가능할 것으로 사료된다.

### ABSTRACT

In this research, gel compounds containing thermochromic ingredients were manufactured and evaluated to prevent the transition hazards of fire and explosion, which they are one of the methods for detecting abnormal conditions caused by overheating of special materials early. And also, compounds of viscoelastic and brushing types were manufactured as the kind and content of raw materials, and manufacturing process to enlarge the application for overheat-detecting targets. Test methods were conducted as chromism test, viscosity profile, starting time of thermochromism, and FT-IR analysis. Thermochromic gel materials exhibit chromism properties that can detect abnormal conditions effectively, and then they are possible to various applications.

**Keywords :** Thermochromic ingredients, Chromism, Overheating, Gel compounds

### 1. 서 론

유해화학물질을 포함한 특정물질의 이상 상태를 조기에 감지하는 것은 화재 및 폭발 등 위험상태로의 전이를 사전에 제어할 수 있는 효과가 있다. 이와 관련하여 최근 기능성 색소를 이용한 방법이 다양하게 활용되고 있다.<sup>1)</sup>

기능성 색소는 플라스틱, 제지, 화장품 등의 착색을 위한 기본용도 이외에 정보기록, 정보표시, 광학센서, 에너지 변환, 의료진단 등에 광범위하게 이용되고 있다.<sup>2)</sup> 특히 외부의 영향 인자에 의해 색소의 색조가 변색되는 현상을 변색성(chromism)이라 하는데, 이것은

최초에 가해지는 에너지의 형태에 따라 열변색성(thermochromism),<sup>3)</sup> 광변색성(photochromism),<sup>4)</sup> 이온변색성(Ionochromism),<sup>5)</sup> 전기변색성(electrochromism),<sup>6)</sup> 압력변색성(piezochromism),<sup>7)</sup> 용매변색성(solventochromism),<sup>8)</sup> 조염발색성(halochromism)<sup>9)</sup> 등으로 분류된다.

이 중 열변색성은 외부로부터의 물리적 자극이 열인 경우 가열 혹은 냉각 과정에 의해 가역적 싸이클을 반복하면서 육안으로 색상 변화를 일으키는 것을 특징으로 한다.<sup>10)</sup> 열변색 원리를 이용한 소재는 설정온도에 따라 저온, 고온 또는 스펙트럼 형태로 모두 적용이 가능하여 의료기기, 식품 포장용기, 전화카드 광고용 라벨, 옥내 전기접속부의 온도제어, 화재방지 표시 및 과열 감시, 수중용 광섬유 센서 등의 용도까지 그 활용도가 매우 높다.<sup>11-13)</sup> 그러나 현재 상용화되어 있는 제

<sup>†</sup>E-mail: kjh0789@hoseo.edu

품군은 대부분 고상 혹은 액상을 필름 형태로 적용한 것으로 용도가 매우 제한적이다.

본 연구에서는 화재·소방 분야에 응용성이 높은 과열감지 열변색 원리를 이용한 기능성 겔성형체를 제조하여 그 특성을 평가하고자 한다. 두 가지의 변색 온도를 갖는 고체 분말의 열변색 색소를 유효 성분으로 적용대상 개소에 적합하도록 배합 조건에 따라 점도를 제어함으로써 점탄성형 혹은 도포형의 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체를 대상으로 화재 및 폭발 위험 가능성이 있는 대상물에 간단하게 적용하여 작업공정상 발생하는 이상 조건을 효과적으로 감지하는 것을 목적으로 한다.

## 2. 이 론

LCST(Lower Critical Solution Temperature)란 열 응답성 거대분자에서 나타나는 것으로 온도가 LCST 이상이 되면 팽윤특성(swelling property)은 더 커지고 급격한 변화를 수반한다.<sup>14)</sup> 이 때 분자가 균일한 상태에서 혼성 상태로 전이되는 온도를 상전이온도(phase transition temperature)라고 한다.

이때 형성되는 망상구조는 조사온도(irradiation temperature)와 조사량(irradiation dose)에 영향을 받는데, 균질(homogeneous) 나노구조는 조사온도가 낮고 조사량이 높을 경우 형성된다. 또한 조사온도와 조사량이 동시에 클 경우는 불균질(heterogeneous) 나노구조를 형성하게 된다. 이와 같은 거동은 거대분자 사슬에서 친수성과 소수성 그룹간의 상호작용 변화에 기인한

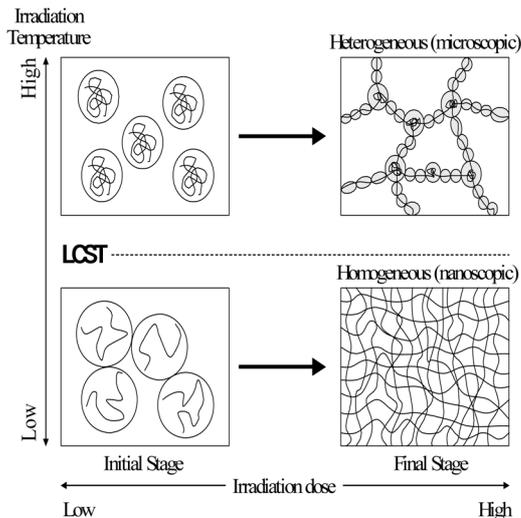


Figure 1. Schematic of LCST concept.<sup>15)</sup>

다. Figure 1은 LCST 영향 인자간의 상관 관계를 개념적으로 나타낸 것이다.

## 3. 실 험

### 3.1 원료 물질

본 연구에 사용된 열변색 색소는 Leuco dye 계열로서 31°C와 65°C에서 흑색에서 백색으로 변색되는 가역성 색소(CMS Technology)이다. 31°C의 열변색 원료는 가스 보관용기에 부착하기 위한 용도로 점탄성 성형체로 제작하기 위해 주제와 경화제로 구성된 2액형 발포성 polyurethane(Kangnam Chemical)을 사용하였다. 또한 65°C의 열변색 원료는 모터, 보일러 등의 기계적 원인의 과열을 검출하기 위해 일반 대상물의 코팅용으로 손쉽게 도포하기 위해 사용하였다. 따라서 용도상 겔화제가 사용되었으며, 여기에 사용된 겔화제(gelling agent)와 용매(solvent)로는 나노 층상구조의 친유성 Bentone<sup>®</sup> 38(Rheox, Germany)과 silicone oil(DC 200F, Dow Corning, USA)을 각각 사용하였다.

### 3.2 제조 공정

점탄성 성형체는 폴리우레탄 수지와 사전에 dry oven (100°C, 24 Hr)에서 건조한 열변색 색소를 함량별로 첨가한 후 혼합탈포기(conditioning mixer)를 사용하여 2분간 교반하였다. 이 때 폴리우레탄 수지의 경우 2액형으로 구성되어 있어 주제에 열변색 색소를 1차 교반한 후에 경화제를 첨가하는 2회의 교반 공정을 통해 초기 경화를 효과적으로 지연하면서 점탄성 성형체를 제조할 수 있었다. 또한 65°C의 열변색 색소를 이용한 성형체의 제조공정은 열변색 색소를 톨루엔에 예비 용해시킨 후 고속교반기(HM-200, Young Ji Hana)를 이용하여 1,500 rpm으로 1차 교반하여 용해성을 향상시키고, 이후 3,000 rpm으로 2차 교반하면서 겔화제를 메

Table 1. Formulation ratios of gel compounds

[unit : wt(%)]

Components Sample No.	Thermochromic dye	Resin or solvent	Gelling agent
Sample #1	1	99	-
Sample #2	2	98	-
Sample #3	3	97	-
Sample #4	0.4	97.6	2
Sample #5	0.4	95.6	4
Sample #6	0.4	93.6	6

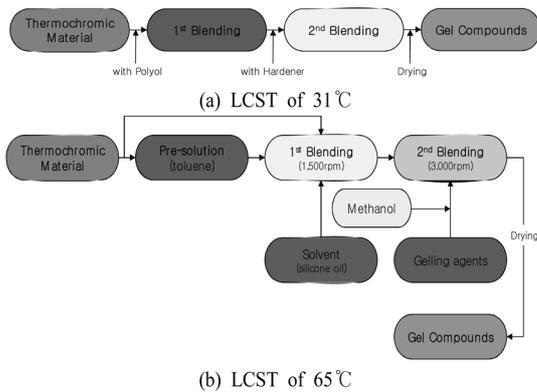


Figure 2. Manufacturing process of gel compounds.

탄올과 같이 투입, evaporation한 후 최종 성형체를 제조하였다. 이상과 같이 예비실험을 통해 최적의 특성을 나타낸 원료물질들의 배합 조건과 제조 공정을 각각 나타내면 Table 1 및 Figure 2와 같다.

### 3.3 적용 시험

#### 3.3.1 변색 시험

외부 가열 혹은 냉각 조건이 주어질 때 열변색 색소 각각이 나타내는 LCST에서 제조된 시험편의 변색을 육안으로 용이하게 검출할 수 있는지에 대한 실험을 수행하였다. 또한 점탄성으로 제조된 겔성형체는 질소 가스 보관용기 외면에 실제 부착하여 열변색 적용 가능성을 관찰하고자 하였다. 산업안전보건법상 40°C 이하의 온도로 유지되어야 하는 용기의 보관 온도가 정상조건에서 이탈하여 이상 상승할 경우 저장 안전성에 위험요소가 존재한다. 본 연구에서는 이들 용기가 주로 실내에서 보관되는 특성과 예비 실험에서 도출된 열감응 특성의 결과를 반영하여 실제 적용온도보다 낮은 31°C의 LCST 값을 갖는 열변색 색소를 사용하여 과열에 의한 변색 유무를 고찰하였다.

#### 3.3.2 점도 특성

점도 측정은 각 함량비별 샘플을 대상으로 고점도용 점도계(Brookfield DV-II+)를 이용하여 60 rpm의 속도로 2Hr 경과한 후의 측정값을 기록하였다.

#### 3.3.3 열변색 개시시간

예비실험 결과 상대적으로 변색이 지연되는 특성을 갖는 점탄성 겔성형체의 변색 감응 정도를 판단하기 위한 방법으로 변색 개시 시간을 측정하였다. 변수로는 열변색 색소의 함량과 4개의 온도 구간을 설정하여

그 특성을 평가하였다.

### 3.3.4 FT-IR

도포형으로 제조된 시험편을 대상으로 겔화(gelation) 전후의 물리·화학적 결합구조 및 특성을 평가하기 위해 650~4000 cm<sup>-1</sup> 영역에서 FT-IR(IFS-66/S, Bruker) 분석을 수행하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 변색 시험

#### 4.1.1. 겔성형체 특성

제조된 성형체를 Figure 3과 같이 각각의 LCST를 기점으로 온도에 따른 열변색 거동을 관찰하였다. Figure 3(a)는 고무 형태의 점탄성 성형체, 3(b)는 비교적 점성이 큰 도포형 성형체를 나타낸다. 변색 특성은 3(a)의 경우 온도가 상승함에 따라 흑색에서 갈색으로, 또한 3(b)는 가열시 그 색상이 흑색에서 백색으로 변색되는 것을 알 수 있다. 이는 LCST 이하의 상태에서 LCST 이상의 상태로 변화되면서 일어나는 열변색 색소의 특성으로서, 냉각시에도 반대의 변색이 관찰되는 가역적 반응으로 해석할 수 있다.

그리고 이와 같은 색상 차이는 사용된 원료물질의 종류와 가교 특성에 따른 것으로, 특히 3(b)의 경우는 투명성을 갖는 실리콘 오일 자체의 특성에 기인하여 열변색 색소 자체의 특성이 거의 일치하게 변색되는 것으로 사료된다. 다시 말해, 동일한 변색성을 나타내는 열변색 색소를 사용한다 할지라도 기타 원료물질의 종류와 함량, 제조방법에 따라 다양한 색상의 변색을 유도할 수 있게 된다.

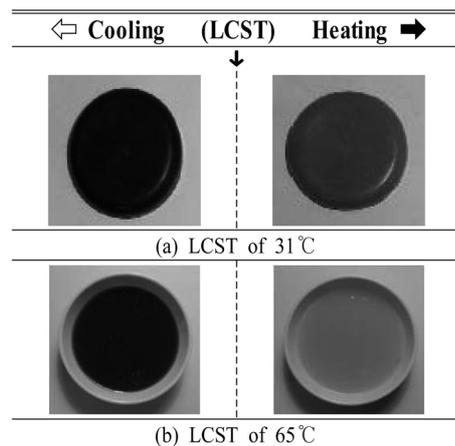


Figure 3. Thermochromism images of gel compounds.

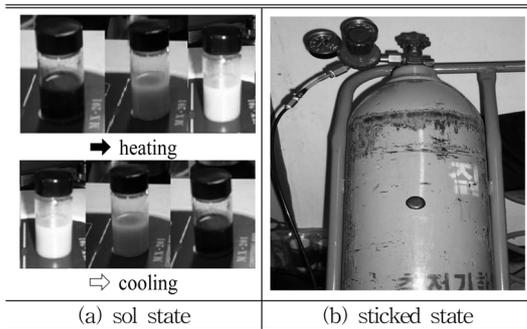


Figure 4. Application test of gel compounds.

#### 4.1.2 겔성형체 적용

제조된 점탄성 성형체의 현장 적용성을 평가하기 위해 흔히 실험용으로 사용되는 질소가스 보관용기 외면에 부착하여 변색 여부를 관찰하였다. 그 결과 원료성분인 실리콘 자체의 점성으로 인해 용이하게 부착되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 주위 온도가 상승함에 따라 흑색의 성형체가 갈색으로 변화되고, 이후 냉각을 통해 다시 원래의 색상으로 회복되는 것을 관찰할 수 있었다. Figure 4는 원료물질 중 유효성분인 열변색 색소의 졸(sol) 상태와 최종적으로 제조한 겔성형체의 변색성을 상호 비교하여 나타낸 것이다.

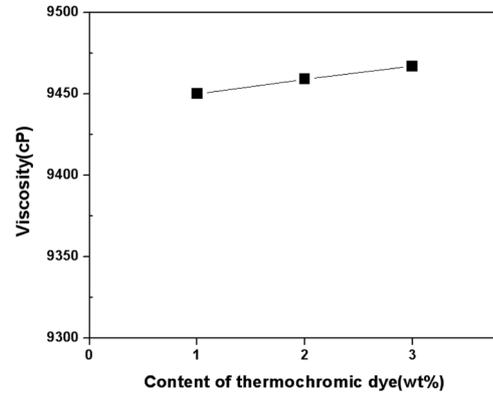
#### 4.2 점도 특성

점탄성 성형체의 성형 가공성을 평가하기 위해 점도 변화를 측정된 결과 Figure 5(a)와 같이 열변색 색소의 첨가량에 관계없이 점도값은 수지 자체의 경화 특성에 따라 비교적 일정한 값을 나타내었다. 그 값은 약 9,400~9,500 cP 정도로서 점도가 매우 높아 분산성이 상대적으로 저하되고 경화시간이 긴 단점이 있다. 한편 도포형으로 제조된 Figure 5(b) 성형체는 겔화제의 함량에 따라 점도값이 비례적으로 증가하는 양상을 나타내었다. 이와 같이 경화반응이 형성되면 순간적인 가교성향상으로 점탄성 겔성형체를 형성할 수 있다. 그리고 겔화제 혼입에 따른 가공 공정의 경우에는 일정 이상의 겔화제를 첨가하지 않는 한 상대적으로 망상구조가 서서히 형성되기 때문에 점성이 지속되는 도포형 겔성형체를 제조할 수 있다. 따라서 원료물질의 특성과 반응 형태, 점도 제어에 따라 다양한 겔성형체 형태를 도출할 수 있다.

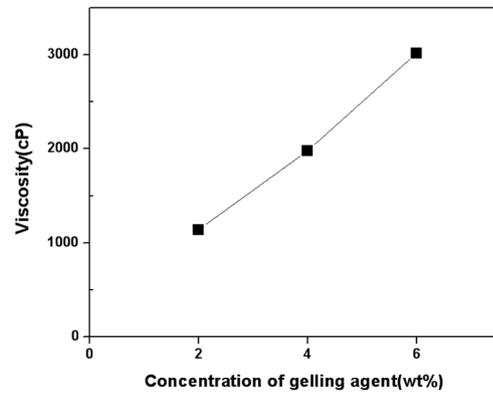
#### 4.3 열변색 개시시간

열변색 개시시간은 본 연구에서 제조된 겔성형체의 온도 응답성의 지표로서 중요한 인자이다. 여기서는 비

한국화재소방학회 논문지, 제22권 제5호, 2008년



(a) LCST of 31°C



(b) LCST of 65°C

Figure 5. Viscosity profiles of gel compounds.

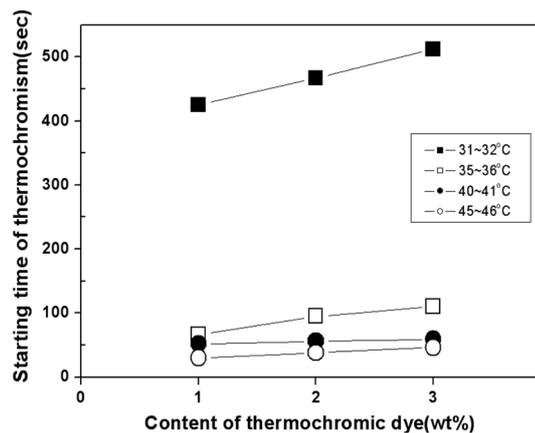


Figure 6. Starting time of thermochromism of gel compounds.

교적 온도 인가가 용이한 점탄성 성형체를 대상으로 열변색 색소의 함량에 따른 변색 개시시간을 측정하였다.

그 결과 Figure 6과 같이 대체로 색소 함량이 증가할수록 변색 개시시간은 다소 지연되는 특성을 나타내었다. 이는 점탄성 성형체의 경우 색소 함량이 증가할수록 분산성이 저하되기 때문에 초래되는 결과로 해석할 수 있다. 또한, 변색 개시시간은 온도와의 비례함수로서 원료물질인 열변색 색소의 LCST보다 약 4°C 높은 35°C를 기점으로 그 시간이 급격히 단축되는 양상을 나타내었다. 이는 실제로 졸 상태에서 겔 상태로 전이됨에 따라 가교 특성이 증가되면서 변색지연을 유도하여 상대적으로 온도 응답성은 저하되는 메커니즘에 기인한 것이다. 따라서 겔상 물질의 경우 변색 개시시간은 변색이 시작되는 임계점인 LCST보다 다소 높은 온도에서 형성되며, 그 값이 상호 일치한다고 보기는 어렵다고 할 수 있다.

4.4 FT-IR

겔화(gelation) 전후의 FT-IR 스펙트럼을 비교하면 Figure 7과 같다. 실선으로 나타낸 7(a)는 원료물질로 사용된 열변색 색소이고, 점선으로 나타낸 7(b)는 여기에 겔화제 Bentone® 38을 적용하였을 경우 제조된 겔성형체의 FT-IR 특성 곡선을 나타낸 것이다.

주요 특징은 LCST 65°C의 열변색 색소는 3260~3338 cm<sup>-1</sup> 부근에서 강한 흡수밴드(strong absorption band)를 나타내는 데, 겔화가 된 후에는 disappear되어 3300 cm<sup>-1</sup> 또는 3600 cm<sup>-1</sup>에 merging된다. 그리고 겔화제로 사용된 Bentone® 38 자체의 특성은 3600 cm<sup>-1</sup>에서 OH stretching, 1030 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O stretching, 790 cm<sup>-1</sup>에서 silica quartz band를 나타내는 데, 이와 비교하면 제조된 겔성형체는 해당 peak에서 약간의

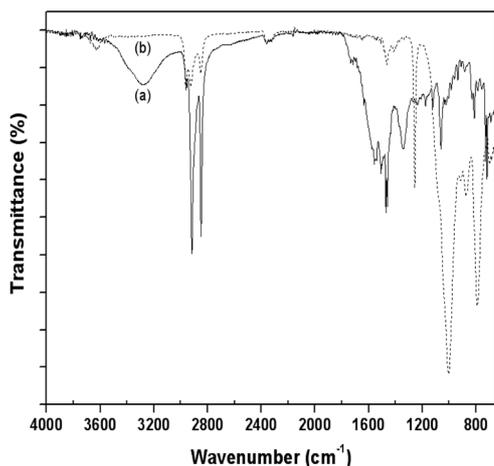


Figure 7. FT-IR spectra of gel compounds (gelling agent : Bentone® 38).

shift가 나타난다. 또한 4개 주요 peak에서 stretching의 변화가 뚜렷하게 관찰된다. 이와 같은 현상은 겔화에 의해 물리적으로 약하게 intercalation이 형성된 결과로 사료된다. 따라서 원료물질들의 최적 배합을 통해 가교도가 높은 3차원 망상구조를 형성함으로써 과열감지 열응답성이 부여된 겔물질이 제조된 것을 확인할 수 있다.

5. 결 론

열변색 색소를 유효성분으로 화재 및 폭발위험 가능성을 사전에 예방하기 위한 용도로 과열감지용 겔성형체를 제조하여 각종 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 열변색 색소 자체의 LCST를 기초로 다양한 점성과 형태를 갖는 성형체를 제조할 수 있으며, 이를 대상물에 적용할 수 있는 공법 개발이 가능하다.
- 2) 변색시험 결과 가열시 평균 100 sec 이내로 단시간에 쉽게 변색이 되고, FT-IR을 통해 겔화 후 부분적인 intercalation이 형성된 것을 알 수 있었다.
- 3) 질소 저장용기 외면에 제조된 성형체를 부착한 결과 주위 온도에 따라 가역적인 반응을 나타내는 효과를 얻을 수 있었다.
- 4) 이상의 결과를 종합하면, 과열 감지용 겔성형체를 제조하여 과열의 감지가 요구되는 개소에 부착 혹은 도포하는 등의 방법을 통해 화재 및 폭발 위험성을 조기에 진단하는 기능을 수행할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Y.A. Son, Y.M. Park, M.S. Choi, and S.H. Kim, "Synthesis of Hetero-bi-functional Dye having Photochromism and Electrochromism. Part 1: Characteristics and Its Sensing Properties", *Dyes and Pigments*, Vol.75, pp.279-282(2007).
2. 강영구, 박병기, "Thermochromic 기능성 과열감지 Rubber 제조", 한국안전학회 춘계학술발표회, pp.391-394(2005).
3. A.G. Mirochnik, E.V. Fedorenko, T.A. Kaidalova, E.B. Merkulov, V.G. Kuryavyi, K.N. Galkin, and V.F. Karasev, "Reversible Luminescence Thermochromism and Phase Transition in Crystals of Thiophenylacetylacetonatoboron Difluoride", *J. of Luminescence*, Vol.128, pp.1799-1802(2008).
4. S. Pu, C. Fan, W. Miao, and G. Liu, "New Photochromic Diarylethenes with a Six-membered Aryl Unit", *Tetrahedron*, Vol.64, pp.9464-9470(2008).
5. Z. Yuan, C.W. Lee, and S.H. Lee, "Reversible

- Ionochromism of Self-layered Polydiacetylene Functionalized with Hydrazide Bine”, *Polymer*, Vol.46, pp.3564-3566(2005).
6. N. Kobayashi, S. Miura, M. Nishimura, and H. Urano, “Organic Electrochromism for a New Color Electronic Paper”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol.92, pp.136-139(2008).
  7. Y. Muramatsu, T. Yamamoto, M. Hasegawa, T. Yagi, and H. Koinuma, “Piezochromic Behaviour of Regioregular Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and Poly(5,8-dihexadecyloxyanthraquinone-1,4-diyl)”, *Polymer*, Vol.42, pp.6673-6675(2001).
  8. A.G. Gilani, M.R. Yazdanbakhsh, N. Mahmoodi, M. Moghadam, and E. Moradi, “Solvatochromism and Dichroism of Fluorinated azoquinolin-8-ol dyes in Liquid and Liquid Crystalline Solutions”, *J. of Molecular Liquids*, Vol.139, pp.72-79(2008).
  9. J.Y. Jaung, “Synthesis and Halochromism of New Quinoxaline Fluorescent Dyes”, *Dyes and Pigments*, Vol.71, pp.245-250(2006).
  10. A. Beck, T. Hoffmann, W. Kömer, and J. Fricke, “Thermochromic Gels for Control of Insolation” (2003).
  11. E.M.S. Castanheira and J.M.G. Martinho, “Thermochromic Shifts of Pyrene Excimer Fluorescence” (2002).
  12. J.R. Kingsley-Rowe, G.D. Lock, and J.M. Owen, “Transient Heat Transfer Measurements Using Thermochromic Liquid Crystal: Lateral-conduction Error”, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, Vol.26, pp.256-263(2004).
  13. F.M. Winnik, “Fluorescence Studies of Aqueous Solutions of Poly(*N*-isopropylacrylamide) below and above Their LCST”, *Macromolecules*, Vol.23, pp.233(1990).
  14. C.F.-Valdivielso, I.R. Matías, and F.J. Arregui, “Thermochromic-effect-based Temperature Optical Fiber Sensor for Underwater Applications”, *Opt. Eng.*, Vol.42, No.3, pp.656-661(2003).
  15. J.H. Kim, “Preparation and Properties of Material Safety Based Hybrid Nanogels”, Ph.D. Thesis, (2004).