

열선 차단 필름용 니켈 착화합물의 합성과 특성

곽선엽[†], 이태훈, 손세모

[†]부산정보대학 산업디자인학부 시각디자인계열,
부경대학교 공과대학 화상정보공학부 인쇄정보공학과
(2006년 10월 20일 접수, 2006년 11월 17일 최종 수정본 접수)

Synthesis and Properties of Nickel Complexes for the Thermal Shielding Film

Seon-Yeep Kwak[†], Tae-Hoon Le, Se-Mo Son*

[†]Department of Visual Design, Busan College of Information Technology,
Division of Image & Information, College of Engineering, Pukyong National University
(Received 20 October 2006, in final from 17 November 2006)

Abstract

In this paper, a transparent film exposed the effect of heat cut-off, reveal as means of the prevention to wrong operation of parts of display and forgery of the credit card, also it will intercept rising of the temperature in interior of a room and car by diminish the influx of near-infrared ray wavelength of solar energy come from the window. As in the past a film which absorb a wavelength of 800~2500nm in near-infrared ray, manufactured in physical vapor deposition(PVD), chemical vapor deposition(CVD) to using ATO, ITO of inorganic materials or sputtering method. but it has lots of problem in manufacture. On the other hand, recently a paper said it easily form a transparent film to using organic dye. This paper show synthesis of many derivatives used in Ni-complex and then it investigate to optical property and durability of flim by make the transparent film.

1. 서 론

현대사회는 인간생활을 보다 윤택하게 하는 산업의 발전과 환경문제라는 두 가지 상반된 목적을 동시에 해결해야 하는 기로에 서있다. 특히 차량이나 건물의 창을 통하는 열에너지의 제어는 곧 생활에너지의 감소와 쾌적하고 안락한 환경을 제공하는 것으로 그에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다. 또한 지구온난화와 VOC규제, 다이옥신, 작업시의 안전성 등의 문제로 인해 그러한 연구는 환경유해물질을 원천적으로 봉쇄하는 것이어야만 한다. 태양열의 차단은 자동차 산업에서 아주 중요한 문제가 되었다. 최근에는 CFC(chlorofluorocarbons)를 배출하는 에어컨은 환경오염을 유발하므로 그 사용이 규제되고 있다. 따라서 효율적으로 실내온도를 내리고 차량의 무게를 줄일 수 있는 새로운 방법이 절실히 요구되고 있다. 또한 건축물의 에너지 소비는, 건축의 주거 및 업무 공간 차원에서, 자연 채광 부족으로 사용되는 인공조명에서 발생하는 열과 여름철에 외벽을 통하여 흡수되는 태양열, 그리고 겨울철에 외벽을 통하여 손실되는 난방열을 보완하기 위한 냉난방 장치에 의하여 발생된다.¹⁾ 최근에 많은 종류의 기능성 비닐이나 플라스틱 필름들이 제작되어 시판되고 있다. 예를 들면 유기고분자들로 구성된 변색용 스마트 윈도우 (smart window)용 필름이나, 가시광선을 선택적으로 차단하는 파장 선택성 필름 등이다. 이러한 기능성 필름들은 유기물 분자들에 의해서 구성되어 초기 기능은 우수하나 내구성이 낮아서 장시간 사용은 불가능한 현실이다. 또한 적외선 광선을 반사에 의해서 차단하거나, 흡수에 의한 차단 기능을 가지는 필름의 개발은 현실적으로 전무한 실정이다.²⁾ 본 연구에서는 열에너지의 전달매체인 근적외선(near-Infrared, NIR)을 필름 외부 표면에서 차단하거나 내부에서 흡수 차단하는 기능을 가지는 근적외선 유기 색소를 합성하여 필름으로 제작할 시 에너지 저 소비형 냉방기능을 가지거나 보온 기능을 가지는 저 에너지 소비형 열차단 필름에 관해 연구하고자 한다.³⁻⁴⁾ 이러한 이유로 본 연구에서는 기존의 나노기술(NT)을 이용하여 나노소재 응용제품으로 금속 나노분말을 고분자 레진 속에 분산시켜 PET 필름에 코팅하는 방식⁴⁻⁵⁾이 아닌 금속 착화합물 형태인 여러 가지 유기물 색소를 합성하여 고분자 레진에 혼합하여 PET 필름을 제작하였다. 기존의 방식인 무기물을 이용한 근적외선 흡수 필름의 경우 태양광에서 입사되는 열선 파장 중 가장 큰 영역을 차지하는 900~1100nm 부분을 차단하기가 어렵고 또한 고분자 레진에 대한 분산 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 이에 본 연구에서 합성된 Nickel 착화합물 색소의 경우 광학적 특성에서 900~1100nm 부분에서 흡수가 나타나며, 열 안정성에서 모두 250℃ 이상의 안정성을 가지고 있고 합성 조건에 의한 입자 사이즈를 조절 할 수 있기 때문에 여러 부분에 응용이 가능할 것이라 사료된다. 또한 필름 제작 시 내구성 특성에서도 무기물에 못지않은 특성을 나타내고 있으므로, 건축 및 자동차 유리에 코팅하

면 태양의 가시광선은 투과하되 열선인 근적외선(NIR)의 흐름을 차단시켜 유리를 통하여 소모되는 하절기와 동절기의 냉난방 에너지효율을 높여 전기 및 유류를 30~50% 절감하는 효과를 얻을 수 있으리라 생각된다.¹⁾

2. 실험

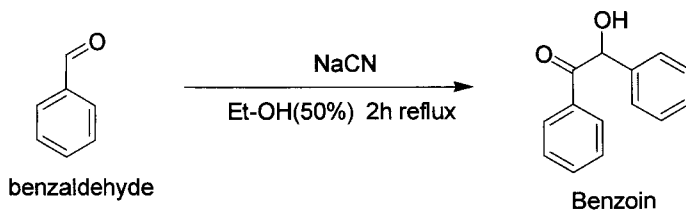
2-1. 시료 및 측정기기

본 연구에 바인더로 쓰인 수지로는 LG MMA 社의 IH840제품의 PMMA(polymethyl methacrylate)를 사용하였으며, 합성 시약은 Aldrich Chemical 社에서 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다. 그리고 용매로 사용한 1,4-Dioxane, Ethanol, NMP (n-methyl pyrrolidone)은 Junsei chemical 社의 특급시약을 사용하였다. 시료의 측정 기기로는 400MHz ¹HNMR 스펙트럼(JNM ECP-400 JEOL Co., Ltd.), UV 분광 광도계 (UV-3150PC, Shimadzu Co., Ltd.), 열분석기(DSC TA-60, Shimadzu Co., Ltd.), 주사전자현미경(SEM S-2400, Hitachi Co., Ltd.)를 사용하여 측정 하였다.

2-2. 중간체 합성

2-2-1. Benzoin의 합성

3구 플라스크 250ml에 Benzaldehyde 2.12g(0.02mol)과 50%에탄올 수용액 100ml를 투입한 후 완전히 녹을 때 까지 교반 한다. 교반 후 sodium cyanide 0.49g(0.01mol)를 투입 후 2시간 동안 reflux를 실시한다. 반응 종료 후 실온으로 냉각하고, 냉각 후 석출된 결정을 감압 필터로 모으고 이 결정을 냉각 에탄올을 이용하여 수회 세척한 연노랑색의 결정을 50°C oven에서 건조하였다.⁶⁾ Yield : 90%, pale yellow solid

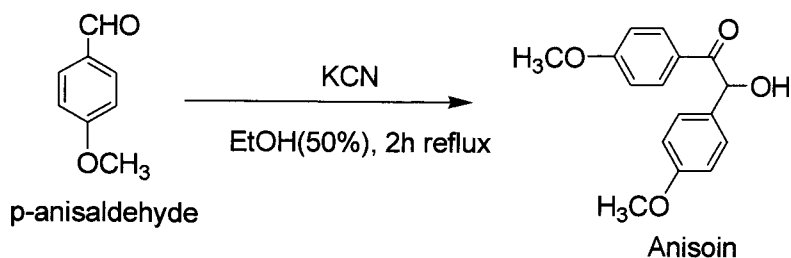


Scheme 1. Synthetic scheme of Benzoin.

2-2-2. Anisoin의 합성

3구 플라스크 250ml에 *p*-Anisaldehyde 2.73g(0.02mol)과 50%에탄올 수용액 100ml를

투입한 후 완전히 녹을 때 까지 교반 한다. 교반 후 potassium cyanide 0.65g(0.01mol)를 투입 후 2시간 동안 reflux를 실시한다. 반응 종료 후 실온으로 냉각하고, 냉각 후 석출된 결정을 감압 필터로 모으고 이 결정을 냉각 에탄올을 이용하여 수회 세척한 연노랑색의 결정을 50°C oven에서 건조하였다.⁶⁾ Yield : 82%, pale yellow solid

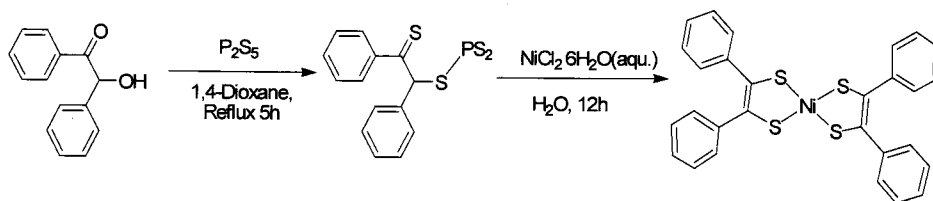


Scheme 2. Synthetic scheme of Anisoin.

2-3. Ni-complex의 합성

2-3-1. Dye-A의 합성

3구 플라스크 250ml에 Benzoin 6.36g(0.03mol)과 1,4-dioxane 50ml 를 투입한 후 강하게 30분 정도 교반 후 Phosphorus(V) sulfide 3.33g(0.015mol)를 투입 후 reflux 온도까지 천천히 승온 후 5시간 동안 교반 한다. 반응 종료 후 실온에서 냉각시키고, 감압 필터를 실시한다. 필터 된 노란색 미 반응물은 제거 하고 필터 여액을 강하게 교반 하면서 NiCl₂·6H₂O 2.22g(0.015mol)를 증류수 20ml에 용해시킨 용액을 천천히 적하시킨다. 투입 완료 후 12시간 동안 반응 온도를 2가지(reflux, 60°C)로 각각 반응조건을 달리하여 교반을 실시하였다. 반응 종료 후 실온에서 냉각하고, 냉각 후 에탄올을 이용하여 세척하고 감압 필터로 진한 녹색의 결정을 얻어냈다. 이 결정은 100°C oven에서 건조하였다.⁷⁻⁹⁾ Yield : 65%, Dark greenish blue solid

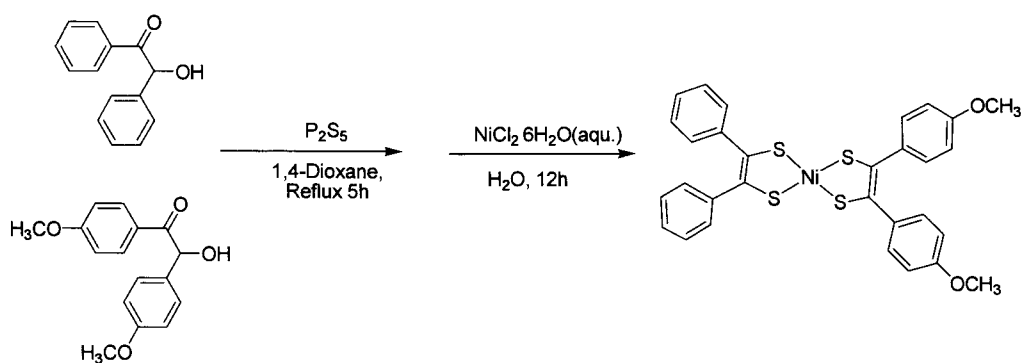


Scheme 3. Synthetic scheme of Dye-A.

2-3-2. Dye-B의 합성

3구 플라스크 250ml에 Benzoin 3.18g(0.015mol)과 Anisoin 4.08g(0.015mol), 1,4-dioxane

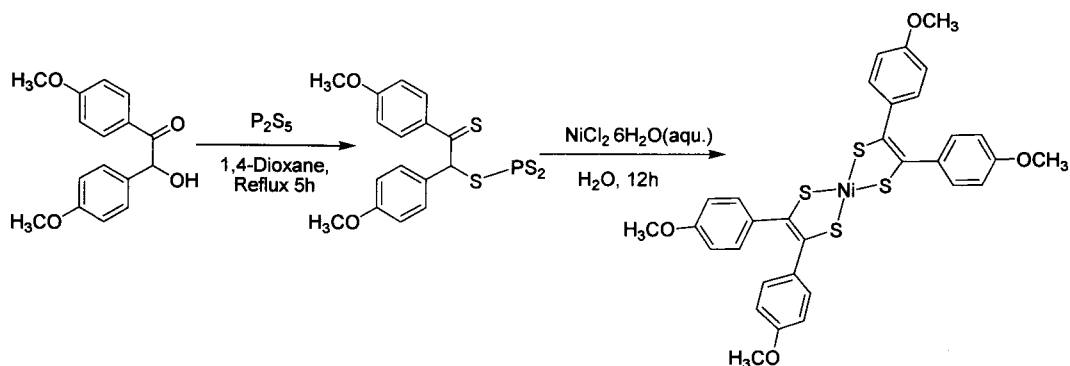
50ml 를 투입한 후 강하게 30분 정도 교반 후 Phosphorus(V) sulfide 3.33g(0.015mol)를 투입 후 reflux 온도까지 천천히 승온 후 5시간 동안 교반 한다. 반응 종료 후 실온에서 냉각시키고, 감압 필터를 실시한다. 필터 된 노란색 미반응물은 제거 하고 필터 여액을 강하게 교반 하면서 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.22g(0.015mol)를 증류수 20ml에 용해시킨 용액을 천천히 적하시킨다. 투입 완료 후 12시간 동안 반응 온도를 2가지(reflux, 60°C)로 각각 반응조건을 달리하여 교반을 실시하였다. 반응 종료 후 실온에서 냉각하고, 냉각 후 에탄올을 이용하여 세척하고 감압 필터로 진한 갈색의 결정을 얻어냈다. 이 결정은 100°C oven에서 건조하였다.¹⁰⁻¹¹⁾ Yield : 73%, Dark brown solid



Scheme 4. Synthetic scheme of Dye-B.

2-3-3. Dye-C의 합성

3구 플라스크 250ml에 Anisoin 9.16g(0.03mol)과 1,4-dioxane 50ml 를 투입한 후 강하게 30분 정도 교반 후 Phosphorus(V) sulfide 3.33g(0.015mol)를 투입 후 reflux 온도까지 천천히 승온 후 5시간 동안 교반 한다. 반응 종료 후 실온에서 냉각시키고, 감압 필터를 실시한다. 필터된 노란색 미반응물은 제거 하고 필터 여액을 강하게 교반 하면서 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.22g(0.015mol)를 증류수 20ml에 용해시킨 용액을 천천히 적하시킨다. 투입 완료 후 12시간 동안 반응 온도를 2가지(reflux, 60°C)로 각각 반응조건을 달리하여 교반을 실시하였다. 반응 종료 후 실온에서 냉각하고, 냉각 후 에탄올을 이용하여 세척하고 감압 필터로 진한 흑갈색의 결정을 얻어냈다. 이 결정은 100°C oven에서 건조하였다.¹⁰⁻¹¹⁾ Yield : 65%, Dark brown solid



Scheme 5. Synthetic scheme of Dye-C.

3. 결과 및 고찰

3-1. Ni-complex Dye의 열적 특성

합성된 물질의 열적 안정성을 알기 위해서 DSC를 이용 온도 변화에 따른 분해 온도를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다.

각 색소의 녹는점(m.p) Table. 1에 표시한 것과 같이 치환기에 methoxy기가 있어 녹는점이 증가함을 알 수 있었다. 이는 일반적으로 녹는점 200℃ 이하의 근적외선 흡수 색소에 비해 상당히 우수한 열적 안정성을 나타낼 수 있을 것이라 사료된다.

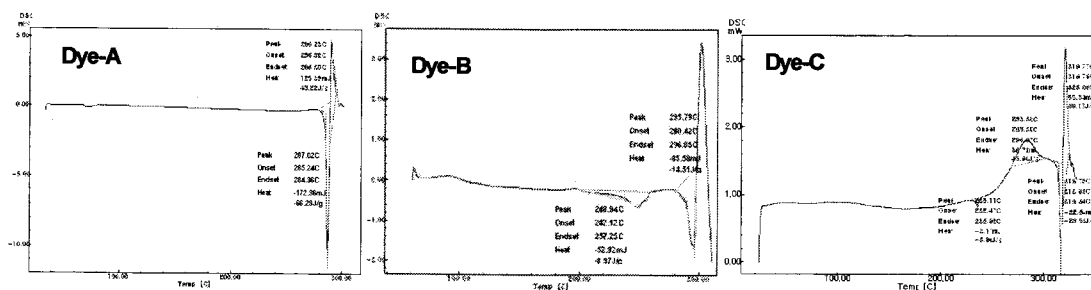


Fig. 1. DSC spectrum of Dye A, B, C.

Table 1. Melting Point of Dye A, B, C

	Dye-A	Dye-B	Dye-C
m.p (°C)	287	296	319

3-2. Ni-complex Dye의 광학적 특성

합성되어진 3종의 Dye의 광학적 특성을 알기 위해서 NMP에 각각의 합성물을 10^{-5} M 농도로 일정하게 하여 측정 하였다.

측정 결과는 Fig. 2에 나타내었고 최대 흡수 파장(λ_{max}) 및 몰 흡광계수는 Table. 2에 나타내었다. 측정 결과 Nickel 양쪽 benzenethiol의 *p*위치에 Methoxy기를 각각 치환함으로써 최대 흡수 파장(λ_{max})이 장파장으로 이동함을 알 수 있으며, 또한 몰흡광계수의 값도 커짐을 알 수 있었다.

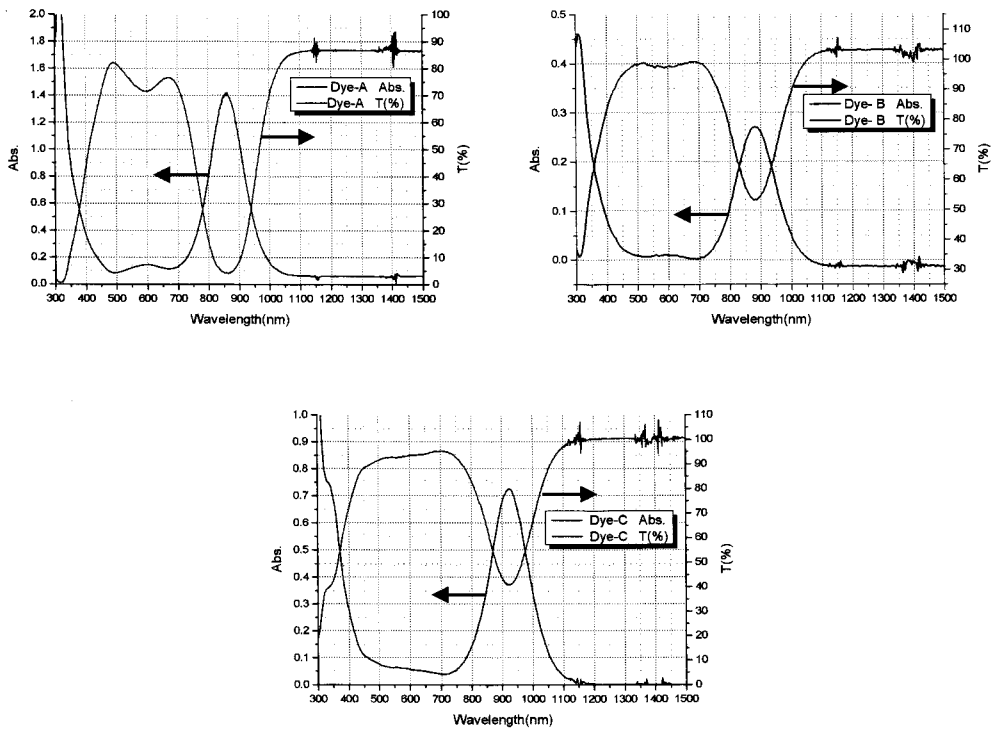


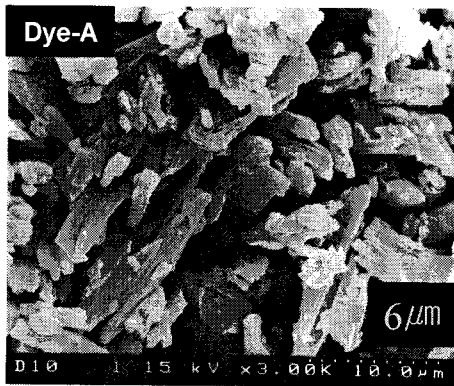
Fig. 2. UV/vis NIR absorption and transmission spectra of Dye A, B, C (in NMP).

Table. 2 λ_{max} and ϵ of Dye A, B, C

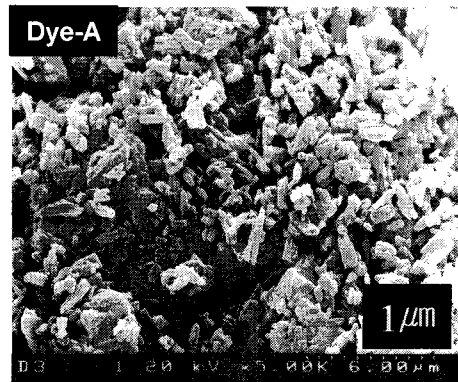
	Dye-A	Dye-B	Dye-C
λ_{max}	855nm	887nm	922nm
몰흡광계수(ϵ)	2.81×10^4	3.35×10^4	3.65×10^4

3-3. 반응 조건에 따른 입자 크기

Ni-complex 합성 반응 조건상에서 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 적하 시킬 때의 내부 온도를 달리하여 합성한 결과물을 SEM을 이용 고배율로 입자 상태를 Fig. 3~5에 나타내었다. 좌측에 보이는 사진은 reflux 온도까지 승온 하였을 때의 결과물 사진이고, 우측 사진은 60°C 로 합성하였을 시 결과물 사진이다. 3종의 색소 모두 60°C 에서 합성을 한 것이 입자 사이즈가 작게 나타났으며 입자의 모양도 각이진 형태가 아닌 완만한 직사각형을 이루고 있음을 알 수 있다. 이 결과로 반응 온도를 조절하여 합성함으로써 결정의 사이즈 및 형태를 조절할 수 있으며 또한 용매에 대한 용해도면에서도 우수한 특성을 나타냄으로써 필름에 대한 코팅 표면 상태를 좋게 할 수 있을 것이라 사료된다.

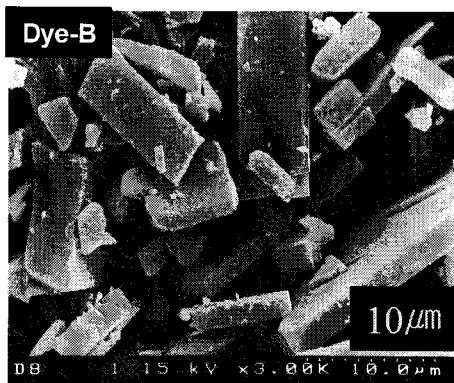


(a)

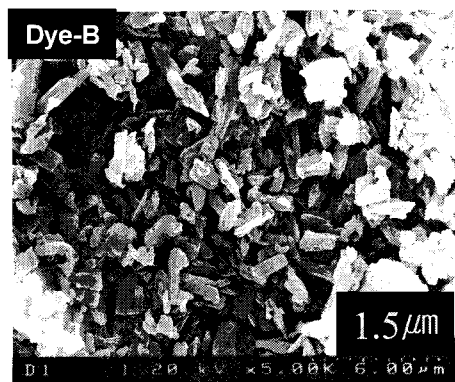


(b)

Fig. 3. SEM Image of Dye-A.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM Image of Dye-B.

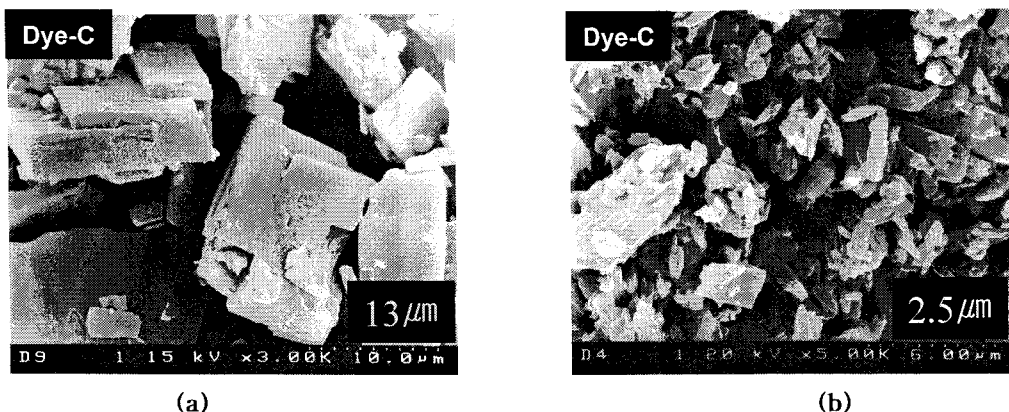


Fig. 5. SEM Image of Dye-C.

3-4. 열선 조사 시 온도변화

열선 차단 특성을 알기 위해서 PMMA 레진을 이용하여 레진(23% NMP) 대비 2%로 각각 합성한 색소를 첨가하여 용액을 제조하였다. 제조한 용액을 10×10cm PET 원단에 Applicator를 이용하여 2 μ m로 일정한 두께로 코팅하고 80 $^{\circ}$ C에서 10분간 건조하여 필름을 제작 하였다. PAR 38 Infra-ray lamp (150W, philips CO.,LTD.)를 코팅 된 필름이 부착된 일정한 크기의 박스 전면과의 거리를 30cm로 띄워 설치하고 40분 동안 5분 간격으로 박스 내부의 온도를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

측정 결과 무기물인 ATO가 코팅된 필름과 Ni-complex색소 3종과의 온도차이가 7~10 $^{\circ}$ C 정도 차이가 나타남을 확인 할 수 있었으며 또한 methoxy기가 양쪽에 치환된 Dye-C가 가장 열선 차단 능력이 우수함을 알 수 있었다.

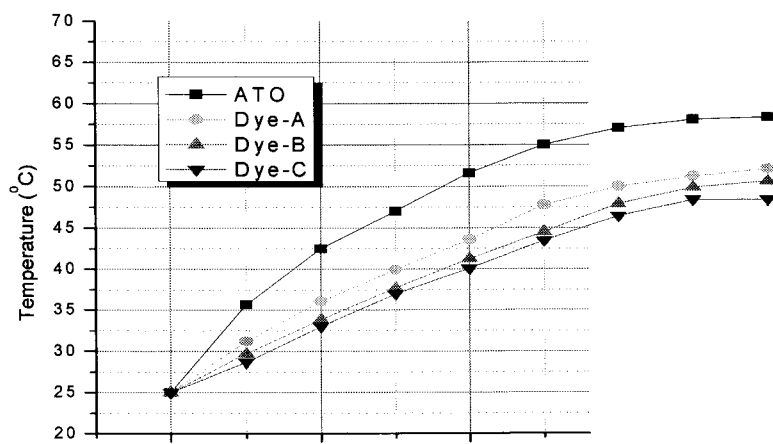


Fig. 6 Temperature change according to time.

3-5. 고온·고습에 대한 내구성

제작된 필름의 내구성을 평가하기 위해서 ESPEC 社의 SH-221 고온·고습 테스트기를 이용하여 80°C, 95%RH 조건에서 12시간 동안 가학 테스트를 실시하여, 테스트 전 후에 대한 필름의 광학 특성을 비교하여 Fig. 7에 나타내었으며, 변화치를 Table 3에 나타내었다. 측정 결과 3종의 Dye 모두 1%내외의 투과율 감소가 나타남으로 내구성이 우수함을 확인 할 수 있었다.

Table 3. Durability of Ni-complex Film containing Dye A, B, C

Sample	Dye-A (T %)		Dye-B (T %)		Dye-C (T %)	
	480nm	950nm	480nm	950nm	480nm	950nm
TEST after	89.4	48.1	58.3	17.9	59.2	4.9
TEST before	90.1	49.	59.3	18.7	59.9	6.8
$\Delta E(\%)$	0.7	1.1	1.0	0.8	0.7	1.9

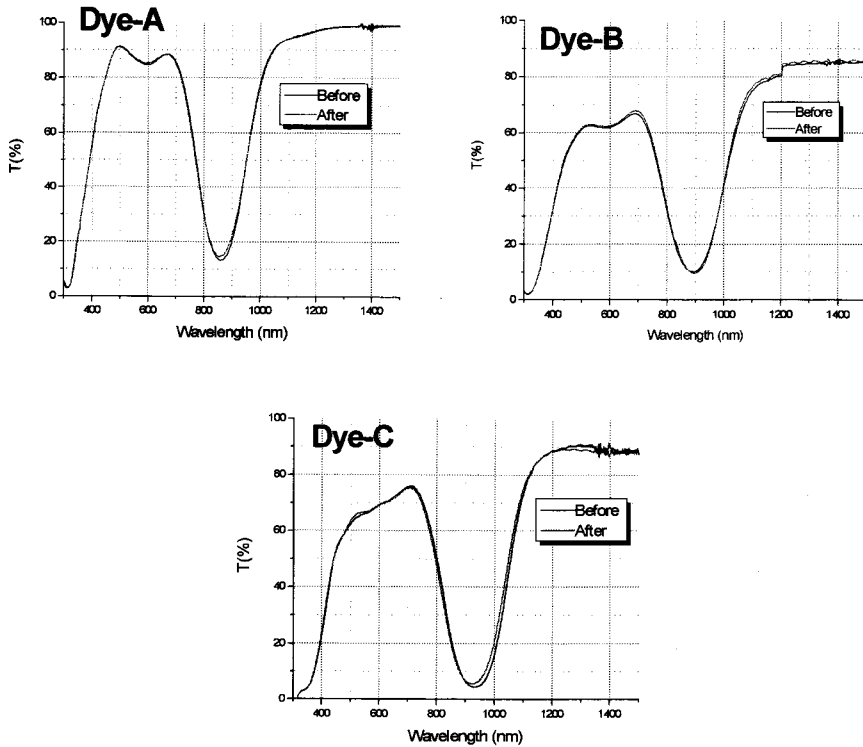


Fig. 7. UV/vis Nir absorption and transmission spectra of Dye A, B, C dispersed in PMMA resin.

4. 결 론

열차단 특성 있는 근적외선 흡수 색소인 Ni-complex 색소를 출발 물질인 Benzoin과 Anisoin을 중심금속인 Nickel에 대해 치환기를 달리하여 합성하고, 또한 반응 조건을 변화시켜 합성한 결과, 여러 반응 조건 중 반응 온도의 컨트롤에 따라 입자 크기 및 형태가 달라짐을 확인 할 수 있었다.

Phenyl기에 methoxy 치환기가 도입될수록 녹는점이 높아지고, 흡수 파장도 장파장으로 이동한다는 것을 알 수 있었다.

PMMA를 파인더로 하여 제조한 필름을 온도 80°C, 습도 95% 조건에서 12시간 방치한 후에도 광학적 특성인 투과도의 변화가 거의 없었다.

이에 흡수 파장 범위와 필름 내구성에서 합성되어진 3종의 Ni-complex 색소는 열차단 필름용 색소로의 적용이 가능할 것으로 사료된다.

앞으로 여러 금속착염을 이용하여 1200nm이상의 파장대에서 흡수가 일어나는 근적외선 색소의 합성으로 장파장 영역대에서 열차단 특성을 보일 수 있는 필름의 개발이 필요할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) <http://www.filmplus.co.kr>, <http://www.oasisfilm.com/oasis.htm>
- 2) 김용원, *Polymer Science and Technology*, vol. **14**, pp. 163 ~ 173 (2003).
- 3) (주)나울, KR-A-10-2002-0017461 (2002).
- 4) 이해옥, KR-A-10-2005-0043887 (2005).
- 5) 최정희, 이봉욱, “무기나노입자를 이용한 열이용 효율성을 높이는 기능성 필름에 관한 연구”, 제40회 부산과학전람회 (2003)
- 6) Adams, Marvel, *Org. Syn.*, vol. **1**, pp. 33 (1921).
- 7) G. N. Schrauzer, Mayweg, V. P., *J. Am. Chem. Soc.* vol. **87**, pp. 1483 ~ 1489 (1965)
- 8) G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, W. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* vol. **88**, pp. 5174 ~ 5179 (1966).
- 9) G. N. Schrauzer, H. N. Rabinowitz, *J. Am. Chem. Soc.* vol. **90**, pp. 4297 ~ 4302 (1968).
- 10) Gerhard N. Schrauzer, H. N. Rabinowitz, *J. Am. Chem. Soc.* vol. **92**, pp. 5769 ~ 5771 (1970).
- 11) Zhifei Dai, Li Qun, Bixian Peng, *Dye and Pigment*, vol. **35**, pp. 23 ~ 29 (1997).