

## 플루오레세인 유도체를 갖는 잔틴계 염료의 형광안료 제조로의 응용 및 제조된 안료의 광학 특성 분석

배수환<sup>†</sup>

(주)LG생활건강 기술연구원  
(2018년 7월 9일 접수, 2018년 8월 8일 수정, 2018년 8월 16일 채택)

### Application of Xanthene Dyes with Fluorescein-Derived Structures for Production of Fluorescent Pigments, and The Analysis of The Optical Properties of The Pigments

Su-whan Bae<sup>†</sup>

E10 R & D Center, LG Household & Health Care Ltd., 70 (LG Science park), Magokjungang 10-ro,  
Gangseo-gu, Seoul 07911, Korea

(Received July 9, 2018; Revised August 8, 2018; Accepted August 16; 2018)

**요약:** 플루오레세인 구조를 갖는 잔틴계 염료의 형광안료로의 응용 가능성 및 제조되는 안료들의 광학 특성 조절 가능성을 확인하기 위하여 본 연구를 진행하였다. 안료 제조에는 수용성 잔틴계 염료인 eosin Y (D&C Red No.22), phloxine B (D&C Red No.28)를 주로 사용하였으며, 염료를 용매에 용해시켜 분체와 분산, 교반하고 이를 건조시켜 분쇄함으로써 안료를 제조 하였고, 제조된 안료들에 대해서는 형광과 관련한 광학 특성을 측정하였다. 사용한 용매의 종류, 염료의 함량, 그리고 염료의 혼합 투입 비율에 따라서 안료의 광학적 특성이 변함을 관찰하였다. 실험 결과에 따르면, 분체에 흡착된 염료 중 일부가 형광 발색을 하며, 나머지는 형광에 기여하지 않는 것으로 보인다. 안료를 구성하는 분체-염료 계 내부의 결합 (혹은 상호작용) 세기와 그 특성을 파악하기 위한 안료 수세실험 결과, 안료 계 내에는 서로 다른 2개 이상의 상호작용이 존재하며, 그 중 하나는 용매-염료 상호작용보다 비교적 강하였다.

**Abstract:** In this study, I investigated the applicability of fluorescein-derived xanthene dyes to fluorescent pigment and the controllability of the optical properties of manufactured pigments. Eosin Y (D&C Red No.22) and phloxine B (D&C Red No.28) were mainly used as a dye to prepare the pigment. Dyes dissolved in a solvent were poured into a powder dispersed in the solvent, then dried and pulverized to fabricate the pigments. Optical characteristics related with fluorescence of the prepared pigment were measured. The optical properties of pigments were varied depending on the solvent used, content of the dye in the pigment, and the ratio of dyes when more than two dyes were mixed. According to the experiment result, it seems that some of the dyes attached to the powder showed fluorescence while the rest did not contribute to it. From the result of pigment washing experiment to explore the binding (or interaction) strength and characteristics of the powder-dye system constituting the pigment, it seems that there are two or more different interactions existing in the pigment system, one of which is relatively stronger than the solvent-dye interaction.

**Keywords:** fluorescence, eosin Y, phloxine B, xanthene dye, fluorescent pigment

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: suwhanbae1@lgcare.com)  
call: 02)6980-1218

## 1. 서 론

염료(dyes)와 안료(pigments)는 가장 중요한 색재로서 섬유, 플라스틱, 화장품 등의 산업분야에서 물체에 색상을 입히거나 색상을 변화시키는데 사용된다. 염료는 사용되는 과정에서 분자 단위로 용해되는 반면, 안료는 용해되지 않고 작은 입자 단위로서 존재하게 된다[1]. 즉, 염료는 액체, 혹은 적용되는 매질(application medium)에 용해되는 반면, 안료는 이에 대해 불용성을 가지며 다만 입자로서 어느 정도 균일하게 분산되는 성질을 가진다.

염료와 안료는 다시 무기(inorganic) 및 유기(organic) 화합물의 2종으로 분류가 가능하다. 이 중 유기 화합물의 많은 경우에 있어서 염료와 안료가 기본적인 화학 구조를 공유하면서도 안료에서 요구되는 용매에의 불용성은 용해도를 낮추는 작용기(아마이드 등)를 염료의 분자 구조에 적용함으로써, 혹은 염료의 레이크화를 통하여, 또는 금속화합물과의 착물형성을 통하여 얻게 된다는 것이 알려져 있다[2]. 따라서 매질에 대해 염료가 불용성이면서도 분산성을 갖는 형태로 만듦으로써 새로운 안료를 제조할 수 있다.

색상이란 주변환경에 대해 빛의 파장의 차이에 의하여 시각기관으로부터 인식되는 감각의 한 부분으로서, 빛을 조사하는 광원의 방출 특성(emission characteristics)에 영향을 받으며, 조사된 빛과 물체사이에서 일어나는 상호작용(흡수, 반사, 굴절, 산란, 형광 및 인광 등)을 거쳐, 시각기관과 뇌에서 이루어지는 해석을 통하여 인식된다[1,3,4]. 색상을 체계화하기 위한 색공간으로서 RGB, CMYK, HSV, 그리고 CIE Lab 등이 있으며, 그중 CIE Lab은 international commission on illumination (CIE)에서 정의한 색 공간으로서 L 값은 밝기, a 값은 색의 적-녹 성분을, b 값은 색의 황-청 성분을 반영한다. 예를 들어 L 값이 100이면 가장 밝은 흰색을, 0이면 가장 어두운 색인 검은색을 의미하며, a 값이 커지면 적색계열에 가까워지고, b 값이 커지면 황색계열에 가까워진다.

물체가 빛을 흡수할 때, 물체의 전자는 바닥상태(ground state)에서 들뜬상태(excited state)로 전이하게 되는데 비복사전이(nonradiative transition, radiationless transition) 혹은 복사방출(emission of radiation)을 거쳐 바닥상태로 돌아가게 된다. 비복사전이는 진동과 같은 과정

을 거쳐 전자가 열의 형태로 에너지를 잃고 바닥상태로 전이하는 것이며, 복사방출은 전자가 빛의 형태로 에너지를 방출하고 바닥상태로 이동하는 경우를 말한다. 이때, 바닥상태로 돌아가기 전 들뜬 상태에서의 스핀(spin) 배치가 singlet state인 경우는 형광(fluorescence), triplet state인 경우를 인광(phosphorescence)이라 한다. 많은 형광 염료들은 가시광선 영역에서 형광을 방출하고, 이는 사람의 눈에 밝은 빛으로 인식되며, 따라서 형광증백제 등에 응용된다[4]. 따라서, 가시광선 영역에서 형광을 발하는 염료 및 안료는 소비자가 높은 채도로 인식하고 만족할 수 있는 고채도의 섬유, 화장품 등의 제조에 있어 중요하게 응용될 수 있는 가능성을 갖는다.

잔틴(xanthene)계 염료는 적색에서 황색, 녹색에 이르는 범위에 걸쳐 선명한 색상을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그중 일부 염료들은 강한 형광을 내며 이것은 잔틴고리의 뺏뺏한 구조로 인하여 뒤틀림진동(torsional vibration)으로 인한 비복사 전이가 억제되는 구조적 특성과도 관련이 있다[4]. Fluorescein과 phloxine B와 같은 이러한 잔틴계 염료들은 lactone-quinoid tautomerism을 가지며, quinoid form일 때에만 형광을 발하고 물에 대한 용해도 또한 감소된다는 사실이 또한 알려져 있다[5-7].

본 연구는 분체와 잔틴계 염료, 그중에서도 플루오레세인 유도체를 사용하여 형광안료를 제조하고, 해당 안료 계(system)에서의 형광 방출 현상에 대해 탐구하며, 제조되는 안료의 광학적 특성에 영향을 끼치는 변수들을 탐색, 안료의 광학적인 특성을 조절하는 데 그 목적이 있다. 연구 결과를 바탕으로 보다 우수한 광학적 특성을 갖는 형광 안료를 제조함으로써 고채도 및 독특한 발색을 갖는 고품질의 색조화장품의 개발에 이를 적용할 수 있을 것이다.

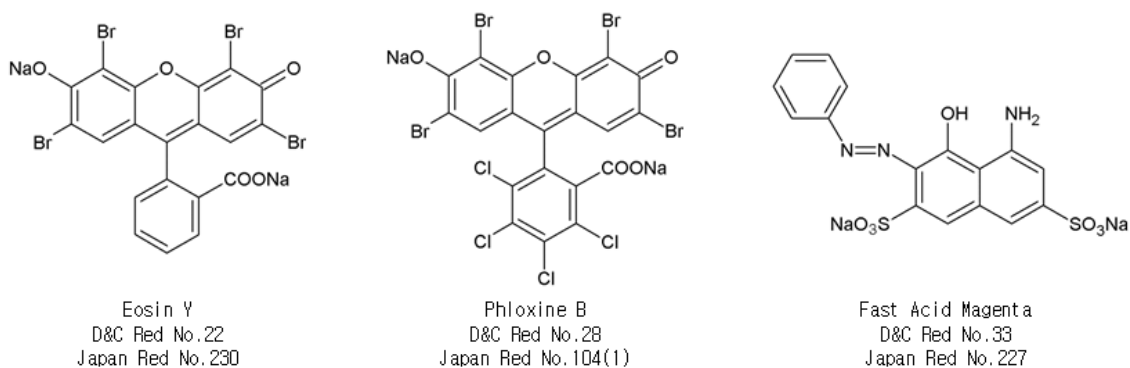
## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

본 실험에서 용매로써 에탄올 95% (대정화금, Korea) 및 이소프로판올 99.5% (대정화금, Korea)을 사용하였다. 염료로써 eosin Y (D&C red No.22, Kishi Kasei, Japan), phloxine B (D&C red No.28, Sensient, USA), 그리고 fast acid magenta (D&C red No.33, Kishi Kasei, Japan)를 사용하였다. 해당 염료들의 분자 구조는

**Table 1.** List of Materials Used as a Powder for the Study

Sample name	INCI name	Trade name	Company	Country
P1	Lauroyl lysine	Amihope LL	Ajinomoto	Japan
P2	Titanium dioxide, silica, lauroyl lysine	T-80 LL	Sunjin Beauty Science Co., Ltd.	Korea
P3	Nylon-12	ANYBES	SH Energy & Chemical Co., Ltd.	Korea
P4	Nylon-12	Tegolon 12-20	Evonik	Germany
P5	HDI/Trimethylol hexyllactone crosspolymer, silica	Plastic Powder D-400	Toshiki International	Japan
P6	Silica	Sunsil-130	Sunjin Beauty Science Co., Ltd.	Korea
P7	Polymethylsilsesquioxane	SEQ-101	N&M Tech	Korea
P8	Zea mays (Corn) starch, polymethylsilsesquioxane, polypropylsilsesquioxane, aminopropyl dimethicone	SEQ-CL3	KOBO	USA
P9	Vinyl dimethicone/methicone silsesquioxane crosspolymer	KSP-101	Shinetsu	Japan
P10	Diphenyl dimethicone/vinyl diphenyl dimethicone/silsesquioxane crosspolymer	KSP-300	Shinetsu	Japan
P11	Titanium dioxide	TiO <sub>2</sub> C47-060	SunChemical	USA
P12	Polymethyl methacrylate	SunPMMA-S	Sunjin Beauty Science Co., Ltd.	Korea
P13	Methyl methacrylate crosspolymer	SunPMMA Coco-170	Sunjin Beauty Science Co., Ltd.	Korea
P14	Polymethyl methacrylate	Artpearl K-7P	Negami Chemical	Japan



**Figure 1.** Molecular structure of eosin Y, phloxine B, and fast acid magenta.

Figure 1에서 보는 바와 같다. 분체로써 Table 1에 기재된 원료들을 사용하였다.

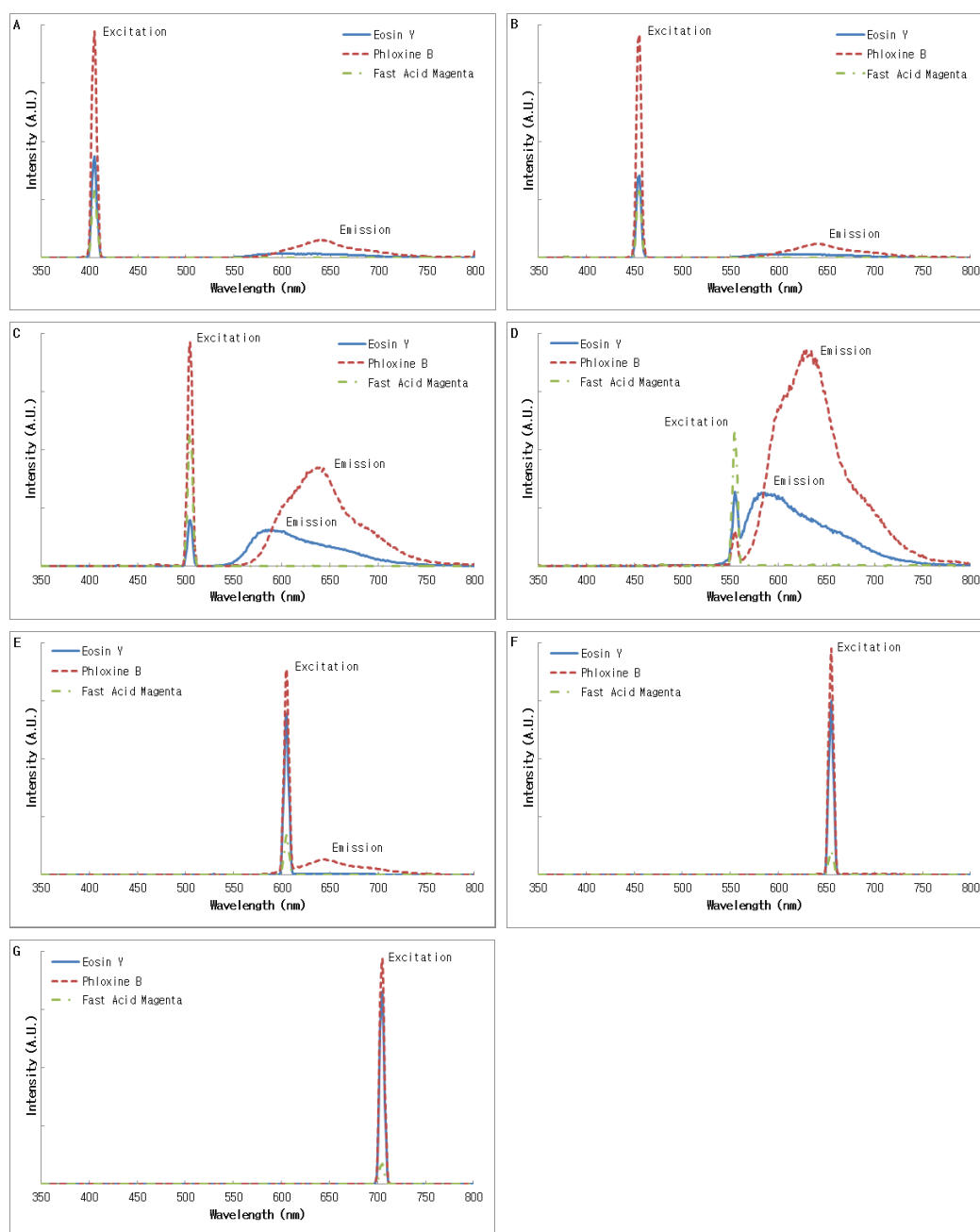
## 2.2. 안료의 제조

용매에 녹인 염료와 용매에 분산시킨 분체를 혼합, 교반한 후 건조, 분쇄하여 안료를 제조하였으며 그 방법은 다음과 같다. a) 정제수, 에탄올, 이소프로필알코올 중 1종의 용매를, 필요시에는 2종 이상을 혼합한 용매를 준비하였다. b) a)에서 준비된 용매에 원하는 염

료를 필요한 만큼 계량하여 vortex mixer (Vortex genie-2, scientific instruments, USA)와 sonicator (Branson 8510DTH, Emerson, USA)를 사용하여 용매에 용해시켜 용액을 준비하였다. c) a)에서 준비된 용매에 원하는 분체를 필요한 비율대로 투입하고 mixer (T.K. Robomixer, Primix, Japan)를 사용하여 분산시킨 분산액을 준비하였다. d) Mixer (T.K. Robomixer, Primix, Japan)로 교반 중인 c)에 b)를 투입하고 1,000 rpm으로 5 min간 교반 후 상온에서 건조하였다. 건조 완료된 안

**Table 2.** Peak Positions of Observed Emissions of Pigments Made Up of P3 and Dyes with Respect to Excitation Wavelengths

Dye	Excitation wavelengths (nm)						
	400	450	500	550	600	650	700
Eosin Y	597	596	590	586	-	-	-
Phloxine B	640	643	639	634	643	-	-
Fast acid magenta	-	-	-	-	-	-	-

**Figure 2.** The emission spectra of pigments made of P3 and dyes excited by excitation wavelength A) 400 nm, B) 450 nm, C) 500 nm, D) 550 nm, E) 600 nm, F) 650 nm and G) 700 nm.

료는 Blender mixer (8011ES, Waring, USA)를 사용하여 분말화하였다.

### 2.3. 제조된 안료의 광학특성 평가

안료의 형광 방출 여부를 파악하기 위하여, 제조된 안료에 UV lamp (VL-4LC, Vilber lourmat, Germany)를 사용하여 자외선을 조사하였을 때 형광의 유무를 육안으로 확인하였다. Excitation light의 파장에 따른 안료의 방출 특성을 파악하기 위해서 spectrofluorometer (Fluorolog-3, Horiba, Japan)를 사용하여 제조된 안료의 photoluminescence 특성을 측정하였다. 시각적으로 인지되는 안료의 광학적 특성을 확인하기 위하여 spectrophotometer (CM-512m3, Minolta, Japan)를 사용하여 L, a, b 값과 더불어 입사한 빛에 대한 파장대별 반사도를 측정하였다.

### 2.4. 수세실험 진행한 안료 및 상등액의 분광분석 및 광학 특성 확인

안료를 에탄올로 수세하여 염료의 용출에 따른 광학 특성 변화를 추적하고 안료 계의 결합 특성을 탐구하기 위해 수세실험의 안료에 대해 diffuse reflectance FT-IR (Nicolet avatar 320 FT-IR, Thermo fisher scientific, USA)로 FT-IR 분석을 실시하였고, 광학적 특성과 약을 위해 spectrophotometer (CM-512m3, Minolta, Japan)를 사용하여 L, a, b 값과 파장대별 반사도를 확인하였다. 실험에서 분리한 상등액에 대하여 UV-Vis spectrophotometer (V-670, Jasco, Japan)를 사용하여 흡광도 분석을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 사용 염료에 따른 안료의 형광 특성

P3에 eosin Y와 phloxine B, 그리고 fast acid magenta를 각각 안료 질량 대비 1질량%를 구성하도록 투입하여 안료를 제조하였고(분체 99%, 염료 1%) 이들에 대하여 spectrofluorometer (Fluorolog-3, Horiba, Japan)를 사용하여 특정한 여기 파장(excitation wavelength)을 가하였을 때의 방출 스펙트럼(emission spectrum)을 확인하였다(Figure 2). 단, Figure 2에서 보이는 여기 광(excitation light) 각각의 세기는 기기의 검출기에서 측정된 것으로 광원에서 나온 직후에 측정된 값이 아님

을 유의해야 한다. Eosin Y와 phloxine B 둘다 400 및 450 nm의 여기 파장에서 비교적 낮은 세기의 방출을 보이고 500 nm, 550 nm 파장의 빛이 조사되었을 때는 보다 높은 세기의 방출을 보였다. Phloxine B는 600 nm에서도 미약하게 방출을 보였다. Figure 2의 D를 보면 두 염료 모두 stokes shift가 크지 않아 형광 방출 파장 대역과 흡수 파장대역이 겹치는 것을 알 수 있다. 이러한 실험 결과들은 eosin Y와 phloxine B의 흡광 특성에 대하여 보고된 결과들과 일치한다[8-12]. 반면, Fast acid magenta의 경우 모든 여기 파장에 대해서 방출이 관찰되지 않았다. 관측된 형광 방출의 피크(peak)의 위치는 염료에 가해진 여기 파장별로 조금씩 차이가 있었으며 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 실험 결과는 분체와 염료로 구성된 본 안료 계에서의 형광 방출이 염료 eosin Y와 phloxine B에 각각 의존한다는 것을 의미한다. Eosin Y의 경우 문헌에 의하면 형광 방출 파장의 극대점(maxima)은 H<sub>2</sub>O 용매하에서 538 nm, 메탄올에서 542 nm, 에탄올에서 550 nm, 이소프로필 알코올에서 551 nm로 알려져 있으며[13], phloxine B의 경우 H<sub>2</sub>O에서의 방출 피크가 564 nm라고 보고된 바 있다[14]. Spectrofluorometer를 사용하여 측정한 방출 피크는 용매 상에서의 피크보다 긴 영역에서 관측되었다. 염료와 분체의 상호작용으로 인해 염료의 에너지 준위(energy level)들이 변화함으로써 결과적으로 형광 방출 스펙트럼은 용매 상에서 보고된 것보다 red shift 하는 것으로 추정된다.

### 3.2. 사용 분체의 따른 안료의 광학 특성 변화

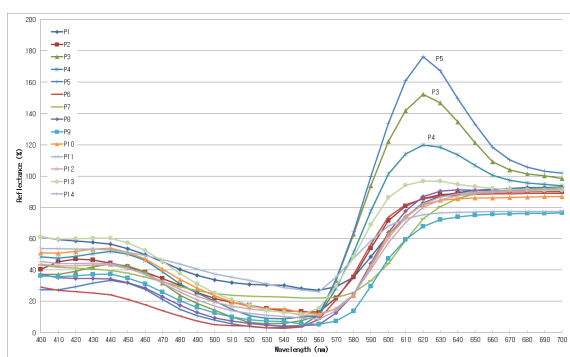
안료를 구성하는 분체의 종류에 따른 안료의 형광 특성 변화를 확인하기 위하여, P1부터 P14까지의 분체를 사용하여 phloxine B가 안료 총질량 대비 1%를 구성하도록 에탄올 : 정제수 비율이 4 : 1인 용매를 사용하여 안료를 제조하였다. 측정된 안료의 L, a, b 값 및 반사도 피크 데이터는 Table 3에 정리하였다. 안료의 반사도 그래프는 Figure 3과 같다. 반사도 그래프가 피크를 가지면서 동시에 형광 발현이 강한 안료는 공통적으로 600-650 nm의 반사도가 100%를 넘었으며, 이는 형광으로 인해 발생한 광자가 안료에서 반사되어 나온 광자와 흡산되어 결과적으로 측정 장비의 검출기에는 광원에서 입사된 광자보다 더 많은 광자가 관측되었기 때문이다. 최대 반사도 값이 100%를 넘는 안료

**Table 3.** Measured L, a, b Values and Peak of Reflectance of Pigments Made of Powders and Phloxine B

Powder	L	a	b	Maximum reflectance (%) (Reflectance peak position, nm)
P1	70.08	35.65	-11.47	-
P2	64.13	52.42	-8.7	-
P3	71.65	77.24	7.67	152.16 (620)
P4	68.81	68.41	-6.64	119.76 (620)
P5	72.31	83.42	23.45	176.21 (620)
P6	57.45	67.27	10.96	-
P7	63.1	35.72	-6.31	-
P8	56.04	67.97	-7.63	-
P9	52.15	58.67	-18.31	-
P10	62.05	52.8	-20.69	-
P11	71.33	30.98	-7.67	-
P12	60.12	52.76	-13.24	-
P13	68.33	58.25	-15.93	96.76 (620)
P14	59.14	58.37	-14.82	-

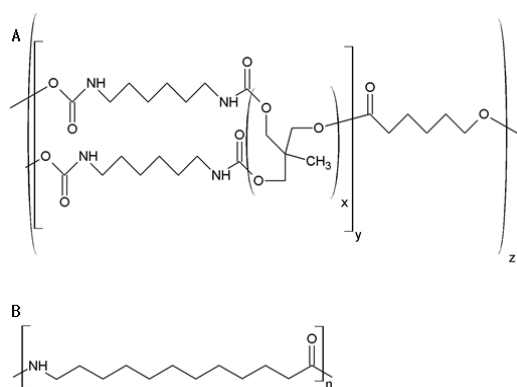
**Table 4.** Measured L, a, b, Values and Peak of Reflectance of Pigments Made of P3 and Various Amount of Eosin Y

Eosin Y content (%)	L	a	b	Maximum reflectance (%) (Reflectance peak position, nm)
0.25	87.98	56.79	31.08	158.35 (590)
0.50	86.57	62.11	33.78	162.56 (600)
0.75	84.88	63.09	39.37	158.89 (600)
1.00	80.65	67.02	38.77	151.8 (600)
1.50	76.34	70.47	36.34	142.08 (600)

**Figure 3.** The reflection spectra of pigments made of powders and phloxine B.

들은 공통적으로 아마이드(amide) 결합, 혹은 우레탄(urethane) 결합과 같이 HN-CO 결합을 각각 가지고 있는 P3, P4, P5 (Figure 4)를 사용하여 제조한 것이었다.

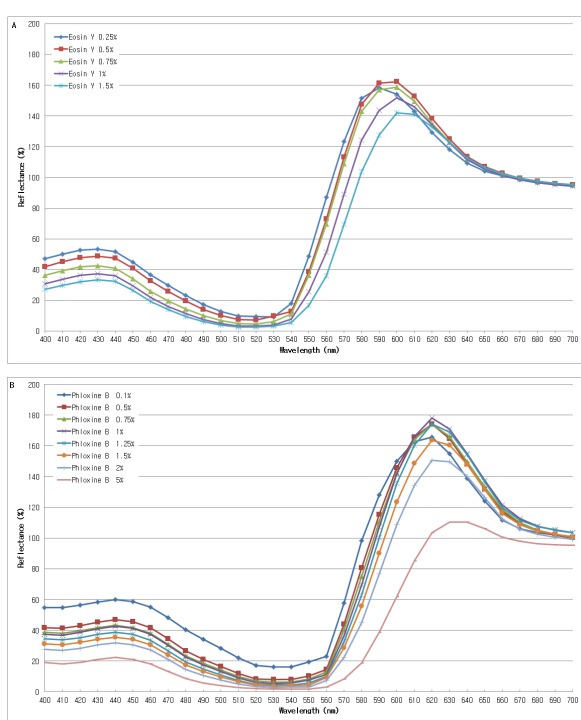
Eosin Y와 phloxine B의 경우, 용매에 용해 시 형광으로 인하여 특유의 색(eosin Y의 경우 등색, phloxine

**Figure 4.** Molecular structure of A) HDI/Trimethylol Hexyllactone Crosspolymer, B) Nylon-12.

B의 경우는 적색 계열이며 염료의 농도에 따라 다소 변동을 가짐을 띄는데, 형광효율이 높은 안료, 즉, 최대 반사도가 100%를 초과하는 안료는 제조 시 용매를 증발시키는 과정을 거치면서도 상술한 색상을 어느 정

**Table 5.** Measured L, a, b Values and Peak of Reflectance of Pigments Made of P3 and Various Amount of Phloxine B

Phloxine B content (%)	L	a	b	Maximum reflectance (%) (Reflectance peak position, nm)
0.10	81.9	68.72	6.84	165.65 (620)
0.50	76.97	78.42	13.1	174.04 (620)
0.75	75.55	80.12	15.04	174.12 (620)
1.00	74.85	82.21	14.66	178.1 (620)
1.25	72.89	83.22	16.31	174.26 (620)
1.50	70.31	82.14	16.03	163.57 (620)
2.00	66.55	81.74	14.86	150.69 (620)
5.00	53.78	76.38	8.64	103.58 (620)



**Figure 5.** The dependency of reflection spectra with respect to the content of dye in pigments that made of P3 and A) eosin Y, B) phloxine B.

도 유지하는 경향이 있으나, 형광효율이 낮은 안료들은 해당 색상을 전혀 유지하지 못한다. 다시 말해, 형광효율이 낮은 안료의 제조에 투입된 염료는 용매가 증발하면서 그 형광효율이 감소하기 시작한다.

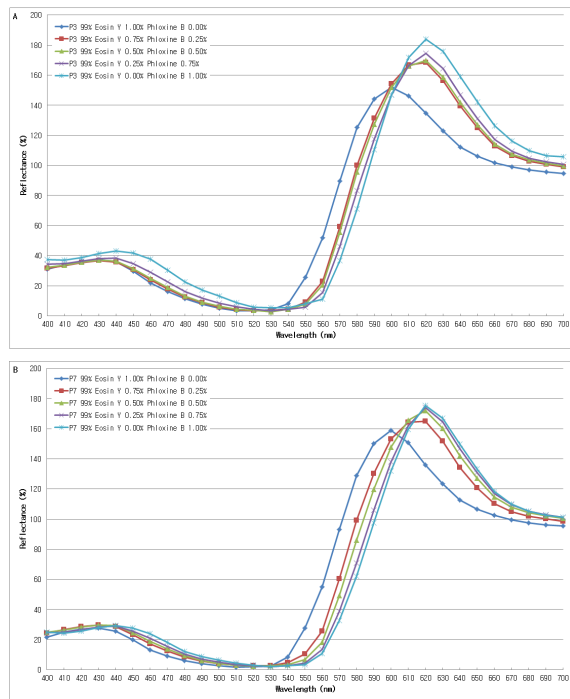
### 3.3. 염료 함량에 따른 안료의 광학 특성 변화

염료의 함량 변화에 따른 안료의 광학 특성 변화를 확인하기 위하여, P3에 대하여 이소프로필알코올을 용

매로 사용, 염료 함량을 다르게 하여 안료를 제조하였다. Eosin Y와 phloxine B의 투입 조건별 안료의 L, a, b 값과 반사도 피크 값은 각각 Table 4, 5와 같으며 측정된 반사도 그래프는 Figure 5에 나타내었다. 600-620 nm 대역 부근의 반사도가 100%를 넘는 것은 안료에서 반사되어 나온 광자 뿐 아니라 형광으로 인해 발생하는 광자가 측정값에 포함되어 나타난 결과이다. 안료의 반사도 피크 세기가 최대가 되는 염료의 함량은 eosin Y의 경우 0.50%, phloxine B의 경우는 1.00%이며, 이후 염료의 함량이 증가함에 따라서 반사도 피크의 값이 점차 감소하는 것을 확인하였다. 즉, 염료 투입량이 일정량 이상일 경우에는 해당 대역에서 측정되는 광자의 양이 오히려 감소한다. 이는 투입된 염료 분자들 중 일부가 형광 방출을 하고 있으며, 이를 초과하는 나머지 염료 분자는 형광에 크게 기여하지 않고, 오히려 자신의 흡광 특성에 따라 형광 방출된 광자를 흡수한다는 것(eosin Y와 phloxine B는 stokes shift가 작아서 형광 방출 대역과 흡광 대역이 겹침에 유의)을 의미한다. 더 나아가서는 형광 효율을 저해하는 역할을 할 가능성이 있는데, 제조 시 염료 투입량이 증가함에 따라 분체 표면에 흡착되는 염료 분자간의 평균거리 감소로 인한 켄칭(quenching)효과 즉, 고상에서의 concentration quenching으로 인한 형광 효율 감소가 polymethylmethacrylate (PMMA) 박막 상에서 보고된 바 있다[15]. Figure 5의 B)의 경우에서 phloxine B의 함량이 1.5%를 초과하는 지점부터 반사도 피크는 빠르게 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 3.2.에서 논한 바와 같이 형광 효율이 낮은 안료들은 용매가 건조됨에 따라 형광효율이 낮아지면서 겉으로 보이는 색상도 변하게 되는데, 이 현상에는 concentration quenching이 큰 역할을 한다고 생각된다. 제조된 분체

**Table 6.** Measured L, a, b Values and Peak of Reflectance of Pigments Made of P3, P5, and Dye Mixtures with Various Ratios

Powder	Dye ratio (%)	L	a	b	Maximum reflectance (%) (Reflectance peak position, nm)
	Eosin Y / Phloxine B				
P3	1.00 / 0.00	80.81	66.93	38.9	151.89 (600)
	0.75 / 0.25	77.42	79.49	32.13	168.31 (620)
	0.50 / 0.50	76.78	80.42	29.83	169.84 (620)
	0.25 / 0.75	75.47	82.14	23.49	174.36 (620)
	0.00 / 1.00	75.62	83.34	15.7	184.03 (620)
P5	1.00 / 0.00	81.27	66.38	55.39	158.8 (600)
	0.75 / 0.25	76.87	77.95	42.07	164.83 (620)
	0.50 / 0.50	74.97	81.47	37.17	172.04 (620)
	0.25 / 0.75	72.61	83.39	32.04	174.08 (620)
	0.00 / 1.00	71.37	84.12	27.69	175.31 (620)

**Figure 6.** The shift of reflection spectra of pigments due to the change of input ratio between eosin Y and phloxine B used to prepare pigments in case of A) P3, B) P5.

들의 L, a, b 값과 반사도 측정결과를 고려할 때, 염료 투입량을 조절함으로써 형광 효율이 크게 저하되지 않는 범위에서도 제조되는 안료의 광학 특성을 조절할 수 있음을 확인하였다.

### 3.4. 염료 혼합 사용에 따른 안료의 광학 특성 변화

Eosin Y와 phloxine B를 혼합 사용 시 안료의 광학특성 거동을 확인하기 위하여 이소프로필알코올을 용매로, P3과 P5에 대해 eosin Y와 phloxine B를 특정 비율로 혼합 사용하여 안료를 제조하였고, 이때 염료의 총 투입량은 안료의 총 질량 대비 1%로 고정하였다. 제조된 안료들의 파장별 반사도는 Figure 6과 같다. 염료의 혼합 비율에 따른 반사도 피크 값, 그리고 L, a, b 값은 Table 6에 정리하였다. 염료의 비율에 따라서 제조된 안료들의 a 값은 66.38에서 84.12까지, b 값은 55.39에서 15.7까지 큰 변화를 보였다(Table 3). Eosin Y의 비율이 높아지면 a 값은 비교적 낮아지며 b 값은 높아지고, phloxine B의 비율이 높아지면 그 반대가 되어 제조된 안료의 색상은 적색에서 등색 계통까지 넓은 분포를 보인다. 염료 비율에 따르는 색상의 변화는 eosin Y와 phloxine B의 형광 방출 파장의 차이에서 기인한 것으로서 phloxine B의 형광 대역이 적색광 계열에 걸쳐있어 형광에 의해 a 값이 높아지고, eosin Y의 경우는 주된 형광 대역이 좀 더 단파장인 황색광 계열에 걸쳐있어 b 값이 높아지기 때문이다(Figure 2 참고). 따라서 안료 제조 시 eosin Y와 phloxine B의 두 염료를 비율을 달리하여 혼합 사용하는 것으로 안료의 광학특성을 조절하여 적색에서 등색 계통까지 폭넓은 색상 분포를 갖는 안료들을 생산하는 것이 가능하다.

### 3.5. 용매에 따른 안료의 광학 특성 변화

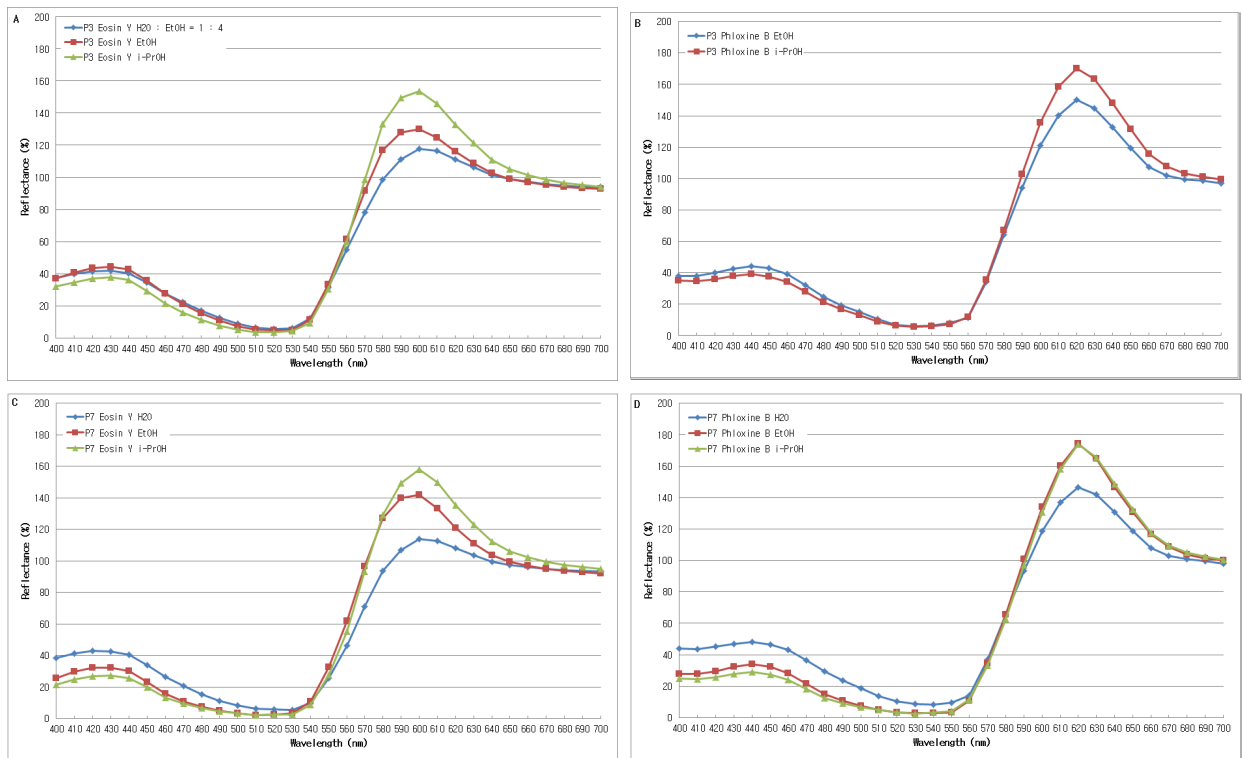
제조 시 사용하는 용매의 종류에 따른 안료의 광학



**Table 7.** Measured L, a, b Values and Peak of Reflectance of Pigments Fabricated in Different Solvent Conditions

Powder	Dye	Solvent	L	a	b	Maximum reflectance (%) (Reflectance peak position, nm)
P3	Eosin Y	*Mixed liquid	77.01	58.87	24.58	117.93 (600)
		Ethyl alcohol	79.82	60.28	28.42	130.12 (600)
		Isopropyl alcohol	82.38	64.66	41.57	153.66 (600)
	Phloxine B	Ethyl alcohol	71.79	76.19	7.07	150.18 (620)
		Isopropyl alcohol	73.71	80.14	16.46	170.31 (620)
P5	Eosin Y	Distilled water	74.93	60.72	21.58	113.68 (600)
		Ethyl alcohol	80.55	61.41	47.67	142.07 (600)
		Isopropyl alcohol	81.32	65.77	55.18	157.93 (600)
	Phloxine B	Distilled water	72.86	72.59	3.82	146.55 (620)
		Ethyl alcohol	72.12	83.79	22.4	174.45 (620)
		Isopropyl alcohol	71.49	83.07	27.8	173.75 (620)

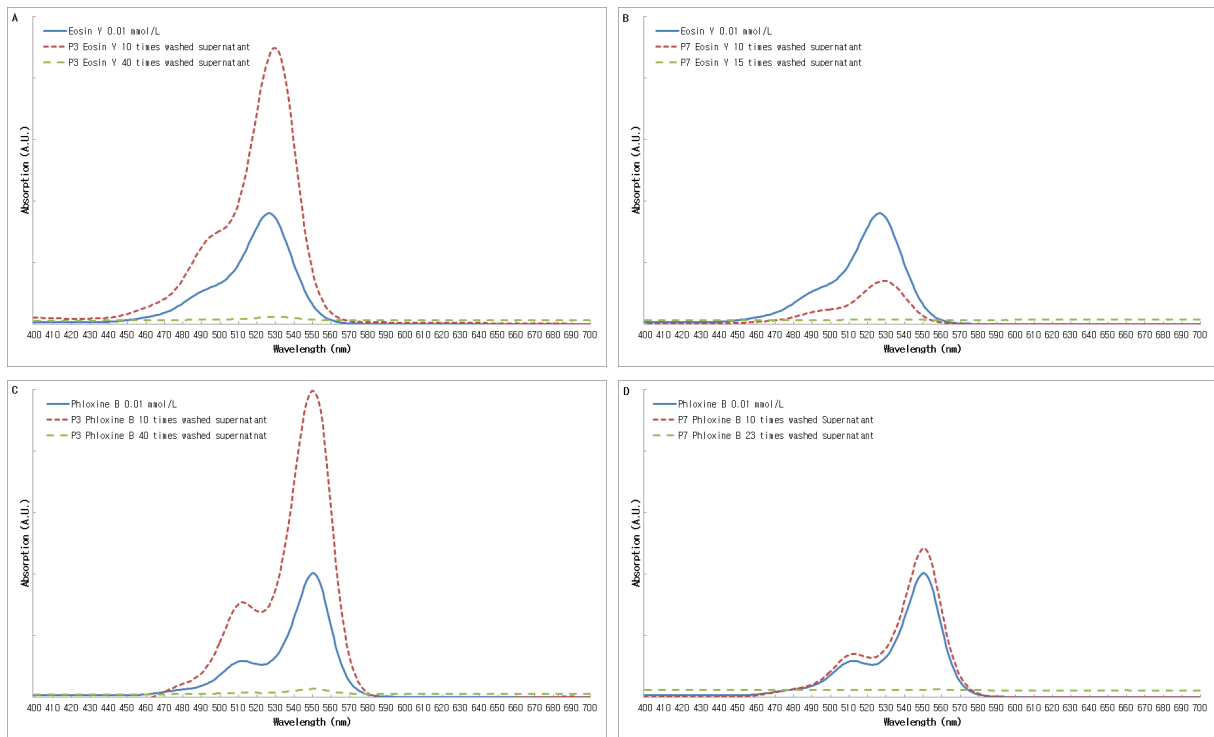
\*Mixed liquid consist of distilled water : ethyl alcohol = 1 : 4



**Figure 7.** The reflection spectra reveals that quantum efficiency of pigments depends on the solvent used to fabricate the pigments for the case of A) P3 with eosin Y, B) P3 with phloxine B, C) P5 with eosin Y, and D) P5 with phloxine B.

특성의 변화를 확인하기 위하여, P3과 P5에 대하여 정제수, 에탄올, 이소프로필알코올을 각각 용매로 사용하여 안료를 제조하였다. 단, P3의 경우는 정제수만을

사용 시에는 분체의 분산이 원활하지 않아 안료의 제조가 용이하지 않았다. Eosin Y와 phloxine B는 각각 안료 질량 대비 1%를 투입하였다. Figure 7에서 볼 수



**Figure 8.** Observed UV-Vis spectra from the supernatant of dye washing experiment shows that the amount of dye dissolved in the solvent is decreasing as the number of washing is increased. Supernatant from the washing experiment of pigment made of A) P3 and eosin Y, B) P5 and eosin Y, C) P3 and phloxine B, D) P5 and phloxine B.

있듯 사용한 용매에 따라서 반사도 스펙트럼은 크게 변화한다. Eosin Y의 반사도 피크와 phloxine B의 반사도 피크는 분체 및 용매 조건과는 무관하게 각각 600 nm, 620 nm에서 관찰되었다. 제조 조건에 따른 안료의 L, a, b 값 및 반사도 피크 데이터는 Table 7에 정리하였다. 용매에 의한 반사도 피크 값의 변화는 정제수, 에탄올, 이소프로필알코올 순으로 안료의 형광 효율이 증대됨으로 인해 형광 방출되는 광자가 증가하여 spectrophotometer의 검출 값이 커졌기 때문이다. 즉, 제조 시 사용하는 용매를 조절함으로써 안료의 형광 효율을 바꾸는 것이 가능하다. 또한 P3에 에탄올과 정제수를 4 : 1로 섞은 용매를 사용한 실험과 에탄올만을 용매로 사용한 실험의 결과를 비교하여 보면(Figure 7의 A 및 Table 7 참고), 용매에 20%의 물이 혼합된 것만으로도 형광 효율이 크게 감소함을 알 수 있다.  $10^{-6}$  M에서  $10^{-4}$  M 사이의 농도를 가지는 eosin Y 용액에 한해서는 정제수, 에탄올, 이소프로필알코올로 인해 유발되는 이러한 형광 효율의 차이에 대하여 이미 보고된 바가 있으나[13], 본 안료 계, 즉, 용매를 날려 건조시킨 고

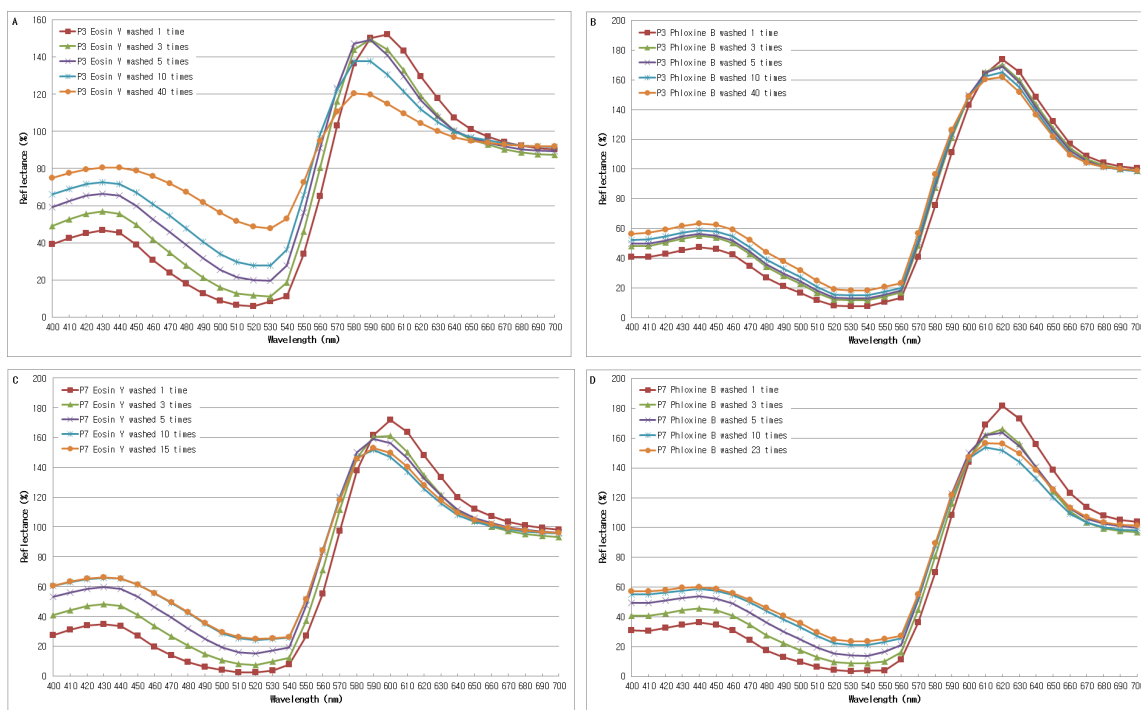
체상의 계에서 나타나는 형광 효율 차이의 경우는 용액 상태에서의 그것과 같은 원인에 의해 발생한다고 단순히 접근하기는 어렵다. 용매의 종류에 따라 건조 시 염료가 흡착되는 양상이 달라지거나, 건조 이후에도 안료에 잔류하는 용매 분자에 의해 영향을 받는 등의 변수가 존재하기 때문에, 안료를 이루는 분체 표면의 염료 흡착 양상을 포함하여 안료 계에 대한 보다 자세한 분석이 필요하다.

### 3.6. 용매를 통한 안료의 수세 및 이에 따른 안료의 광학 특성 변화

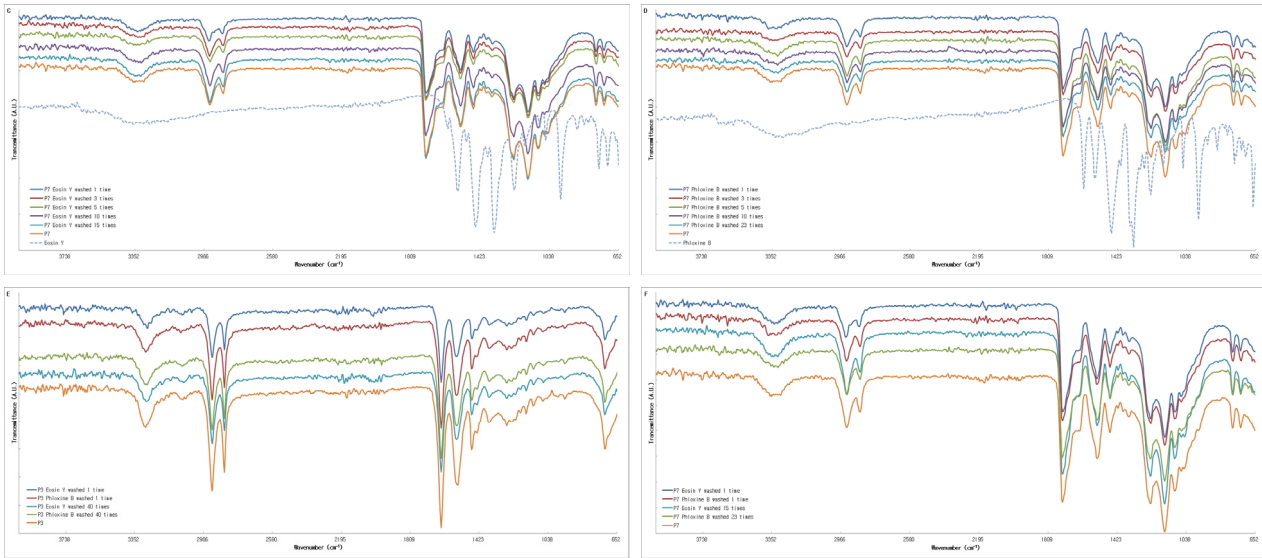
안료의 수세에 따른 염료의 용출특성과 안료의 광학 특성 변화를 추적하고, 더 나아가 분체와 염료로 구성된 안료 계 내부의 분체-염료 및 염료-염료 결합(혹은 상호작용) 특성과 그 세기를 확인하기 위하여, 제조된 안료를 에탄올에 분산, 염료를 용출시키고 원심분리기(Fleta 5, Hanil scientific inc., Korea)를 사용하여 안료는 침전시키고 상층액은 분리하는 과정을 최대 40회까지 반복하였다. 침전된 안료를 건조 및 분쇄하여 FT-IR

**Table 8.** Measured L, a, b Values and Peaks of Reflectance of Samples From Pigment Washing Experiment

Powder	Dye	# of washing times	L	a	b	Maximum reflectance (%) (Reflectance peak position, nm)
P3	Eosin Y	1	83.76	62.16	31.68	152.31 (600)
		3	86.52	54.4	23.59	149.54 (590)
		5	89.56	47.76	17.95	149.22 (590)
		10	90.81	40.58	13.03	137.73 (590)
		40	92.59	26.7	5.09	120.56 (580)
	Phloxin B	1	76.33	78.78	11.5	173.85 (620)
		3	79.31	74.18	7.77	170.37 (620)
		5	79.96	72.67	7.31	169.06 (620)
		10	80.76	70.14	5.75	165.34 (620)
		40	82.29	66.46	3.91	161.82 (620)
P5	Eosin Y	1	83.52	69.44	47.71	171.75 (600)
		3	86.1	61.58	32.92	161.13 (600)
		5	89.12	55.44	24.15	158.99 (590)
		10	90.16	48.83	17.52	151.82 (590)
		15	90.38	49.26	17.67	152.8 (590)
	Phloxin B	1	74.21	84.24	21.89	181.77 (620)
		3	76.98	75.74	13.61	166.16 (620)
		5	80.13	70.37	9.56	163.73 (620)
		10	81.72	62.17	6.23	153.8 (610)
		23	82.97	61.12	6.67	156.58 (610)



**Figure 9.** Reflectance of A) pigment composed by P3 and eosin Y, B) P3 and phloxine B, C) P5 and eosin Y, and D) P5 and phloxine B from the washing experiment.



**Figure 10.** Diffuse Reflectance FT-IR spectra of pigments from the washing experiment. Pigments made of A) P3 and eosin Y, B) P3 and phloxine B, C) P5 and eosin Y, D) P5 and phloxine B, E) Comparison of FT-IR spectra measured from P3 and pigments fabricated with P3, F) Comparison of FT-IR spectra observed from P5 and pigments manufactured with P5.

분석을 실시하였으며, 또한 L, a, b 값과 파장대별 반사도를 확인하였다. 분리한 상층액에 대하여는 UV-Vis 영역의 흡광도 분석을 실시하였다. 이때, 수세실험의 대상으로는 분체 P3, P5에 대하여 eosin Y 혹은 phloxine B가 안료 총 질량에 대해 각각 1%의 질량을 차지하도록 이소프로필알코올 용매를 사용하여 제조한 안료들을 사용하였다. 분체 P5에 eosin Y를 사용한 안료의 경우 15회, phloxine B를 사용한 안료는 23회 수세하였을 때 무색의 상층액을 얻었다. 분체 P3의 경우는 eosin Y와 phloxine B 모두에서 40회 수세하여도 염료가 용출되는 것을 확인하였다. Figure 8과 같이 UV-Vis 스펙트럼 측정의 결과에 따르면 10회 수세 시(적색 짧은 점선)보다 수세 완료 후(녹색 긴 점선)에는 염료의 농도가 크게 감소하였으며, 따라서 수세가 진행됨에 따라 안료에서 용매로 용출되는 염료의 양은 점차 줄어든다.

수세를 반복하였을 때 용출되는 염료의 양은 점차 감소하고 안료의 반사도 피크 값이 Figure 9에서 보이는 것처럼 일정 수치로 수렴한다는 것은, 수세를 거치면서 용매로의 염료 용출과 분체로의 염료 흡착의 평형이 흡착 쪽으로 크게 이동하였으며 따라서 형광에 기여하는 염료분자를 완전히 씻어내기는 어렵고, 일정량의 염료는 계속해서 분체 표면에 결합해있다는 것을

의미한다. 용매에 의하여 씻겨나가는 것이 용이한 상태의 염료와 그렇지 않은 염료가 안료 계 내부에 공존한다는 것은, 안료 계 내에 용매-염료 상호작용보다 비교적 강한 결합과 약한 결합이 각각 있다는 것을, 다시 말해 안료 계에 존재하는 결합(혹은 상호작용)의 방식이 최소한 2가지 이상이라는 것을 나타낸다. 이때 형광에 기여하는 염료의 결합의 세기가 용매-염료 상호작용보다 비교적 강하여 일정량이 잔존하는 것이며, 형광에 미기여하는 염료분자는 그렇지 못하여 용매와의 상호작용에 의하여 점차 씻겨나가는 것으로 생각된다. 안료 계에서의 상호작용 즉 분체-염료 및 염료-염료의 결합의 세기와 특성이 안료의 형광 방출을 결정짓게 되며, 따라서 안료 계에서의 염료 흡착 양상과 같은 상호작용의 분석은 안료 계에서의 형광 방출의 이해에 매우 중요하다.

안료의 염료 함량이 1% 내외일 경우, 반사도의 피크 위치는 eosin Y를 사용한 안료의 경우 600 nm, phloxine B를 사용한 안료의 경우는 620 nm에서 항상 일정하게 관찰된다. 그러나 안료에서 염료의 함량이 일정 이하로 떨어졌을 때, 즉, 수세실험(Figure 9, Table 8) 및 P3에 Eosin Y를 안료 질량 대비 0.25% 사용한 안료의 경우(Figure 5, Table 4)에는 염료 함량이 떨어짐에 따라 반사도 피크의 위치가 점차 단파장 쪽으로 이동하는

것을 관찰하였다. 이는 eosin Y와 phloxine B의 stokes shift가 작아서 흡수하는 파장대와 형광 방출 대역이 겹쳐서 발생하는 것이다. 즉, 염료 함량이 낮아짐에 따라 흡광 대역과 겹치는 형광 대역의 흡수가 줄어들어 피크의 이동이 일어나는 것으로서, 플루오레세인 유도체 잔틴계 염료 중 하나인 rhodamine 6G에서도 같은 현상이 보고된 바 있다[16].

수세실험을 진행한 안료들에 대한 diffuse reflectance FT-IR 분석을 통하여 분체-염료간의 상호작용 특성을 파악하고자 하였다. 수세 횟수가 증가함에 따라 안료 표면의 형광 미기여 염료들이 씻겨나가면서 발생하는 FT-IR 데이터의 변화를 추적하면 형광 기여 염료 분자와 형광 미기여 염료 분자의 결합특성 차이를 탐구할 수 있을 것으로 기대하였다. 그러나 안타깝게도 Figure 10에서 보듯이 안료의 FT-IR 측정의 결과는 모두 P3 혹은 P5 분체의 spectra와 일치하였고, 염료-분체 결합을 나타내는 피크는 수세의 횟수에 상관없이 어떤 시료에서도 찾아볼 수 없었다. 또한 서로 다른 염료, 즉, eosin Y, phloxine B를 각각 사용한 시료의 FT-IR spectra를 직접 비교하여도 차이를 발견할 수 없었다. FT-IR로는 안료 계를 구성하는 분체-안료 및 염료-염료 상호작용의 파악이 불가하였으며, 분체 표면에 대한 염료의 흡착 양상을 포함하는 안료 계 내 존재하는 결합의 세기와 특성에 대한 보다 심도 깊은 이해에는 AFM, X선 회절분석, solid NMR과 같은 추가적인 분석이 필요할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

Spectrofluorometer를 사용하여 안료의 여기 파장에 따른 형광 방출 스펙트럼을 측정한 결과, 분체와 염료로 구성된 본 실험의 안료 계의 형광 방출은 잔틴계 염료에 의존한다는 것을 확인하였다.

폴리머, 실리카, 티타늄디옥사이드를 포함한 14종의 유, 무기분체를 사용하여 제조한 안료들의 광학 특성을 분석한 결과 비교적 높은 형광 효율을 지니는 안료들은 아마이드, 또는 우레탄 결합을 갖는 폴리머를 분체로 하여 제조한 안료임을 확인하였다.

안료를 구성하는 염료의 함량에 따른 광학 특성 변화를 분석한 결과, 염료 분자들 중 일부만이 형광 방출에 크게 기여하고, 나머지는 형광을 흡수하여 일정량

이상의 염료 투입은 안료의 형광특성을 저하한다는 것을 관찰하였다.

Eosin Y와 phloxine B를 혼합 사용함으로써 a, b 값의 변화를 주어 적색에서 등색까지 폭넓은 범위에 걸쳐서 안료를 생산할 수 있음을 보았다.

정제수, 에탄올, 그리고 이소프로필알코올을 각각 용매로 사용하여 안료를 제조하고 그 광학특성을 측정한 결과, 용매가 안료의 형광 효율에 미치는 영향을 파악할 수 있었으며, 이소프로필알코올을 용매로 사용할 때 안료의 형광효율이 가장 높음을 확인하였고, 또한 용매로서의 물이 형광안료 제조에 끼치는 악영향을 관측하였다.

제조된 안료에 대하여 수세실험을 진행한 결과, 안료 계에서 염료의 결합 방식은 2종 이상이며, 그중 하나는 염료-용매 상호작용보다 비교적 강하고, 해당 결합을 갖는 염료가 분체의 형광 방출에 기여하는 것으로 생각된다.

안료를 구성하는 염료의 함량이 감소함에 따라서 안료에서 측정되는 반사도 피크의 위치가 blue shift함을 관측하였으며, 이는 eosin Y와 phloxine B의 stokes shift가 비교적 작아서 염료의 형광 방출 대역이 흡광 대역과 겹치는 부분이 있기 때문으로 생각된다.

연구 결과, 제조된 안료의 형광 방출은 염료에 의존하고, 그 형광 효율에는 분체와 염료의 결합 특성이 크게 관여되어 있는 것으로 추정되며, 아마이드기와 우레탄기에 포함되어있는 HN-CO 결합이 분체-염료 결합에 미치는 영향과 더불어 용매에 따른 염료의 흡착 양상 변화를 추적하는 것이 중요하다고 생각된다. 분체의 분자량과 표면 소수성 또한 안료의 형광효율에 영향을 끼칠 것으로 보이며, 추후 연구는 이들의 규명을 중점으로 하려 한다.

본 연구를 통하여 플루오레세인 유도체 잔틴계 염료를 사용하여 안료를 제조할 수 있음을 확인하였으며, 안료의 형광 효율에 영향을 미치는 변수들을 조사한 결과 eosin Y와 phloxine B의 투입량과 혼합 비율 및 사용하는 용매를 조절하여 높은 형광 효율을 가지면서도 광학적 특성이 제어된 안료를 제조 가능성을 보았다. 플루오레세인 유도체 잔틴계 염료를 사용하고 제조 조건을 조절함으로써 형광 효율이 보다 높은 안료를 제조하고 이를 색조화장품에 적용함으로써 소비자에게 더 나은 가치를 제공할 수 있다.

## Reference

1. A. Gurses, M. Acikyildiz, K. Guneş, and M. S. Gurses, Dyes and pigments, ed. Sanjay K. Sharma, 13, Springer, New York (2016).
2. K. Hunger and W. Herbst, Pigments, organic, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **27**, 379 (2011).
3. R. M. Christie, Colour chemistry, 12, RSC paperbacks (2001).
4. H. Zollinger, Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments, 34, John Wiley & Sons, New York (2003).
5. The chemistry of phenols, ed. Zvi Rappoport, 737, John Wiley & Sons, New York (2003).
6. FRET and FLIM techniques, ed. T. W. J. Gadella, 253, Elsevier (2008).
7. New cosmetic science, ed. T. Mitsui, 84, Elsevier (1997).
8. G. R. Jones, D. A. Duddell, D. Murray, R. B. Cundall, and R. Catterall, Eosin Y-macromolecule complexes part 1.-application of exciton theory to the study of the arrangement of eosin Y molecules in polycation-induced eosin Y dimers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **80**, 1181 (1984).
9. G. R. Jones, R. B. Cundall, D. Murray, and D. A. Duddell, Eosin Y-macromolecule complexes part 2.-interactions between eosin Y and polycations, a cationic surfactant and proteins, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **80**, 1201 (1984).
10. M. Chakraborty and A. K. Panda, Spectral behaviour of eosin Y in different solvents and aqueous surfactant media, *Spectrochim. Acta A*, **81**, 458 (2011).
11. E. D. Owen and Q. Sultana, A study of some intermolecular interactions between organic dye molecules in aqueous solution by fluorescence quenching and difference absorption spectrophotometry, *J. appl. Chem. Biotechnol.*, **22**, 1043 (1972).
12. P. M. Marshall, Rules for the visible absorption spectra of halogenated fluorescein dyes, *Histochem. J.*, **7**, 299 (1975).
13. G. R. Fleming, A. W. E. Knight, J. M. Morris, R. J. S. Morrison, and G. W. Robinson, Picosecond fluorescence studies of xanthene dyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(13), 4306 (1977).
14. J. Coppeta and C. Rogers, Dual emission laser induced fluorescence for direct planar scalar behavior measurements, *Exp. Fluids*, **25**, 1 (1998).
15. A. P. Green and A. R. Buckley, Solid state concentration quenching of organic fluorophores in PMMA, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 1435 (2015).
16. R. F. Kubin and A. N. Fletcher, Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes, *J. Luminescence*, **27**, 455 (1982).