



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월23일

(11) 등록번호 10-1514283

(24) 등록일자 2015년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/02 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)

C08F 38/02 (2006.01) C08G 63/00 (2006.01)

D01F 6/44 (2006.01) D01F 6/92 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0008233

(22) 출원일자 2014년01월23일

심사청구일자 2014년01월23일

(56) 선행기술조사문헌

MACROMOLECULES, 2010

J. MATER. CHEM., 2011

KR1020100112963 A

(73) 특허권자

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

윤주영

서울 서초구 잠원로14길 3, 207동 1703호 (잠원동, 롯데캐슬)

이민지

경기 수원시 장안구 경수대로976번길 22, 120동 1002호 (조원동, 한일타운아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 15 항

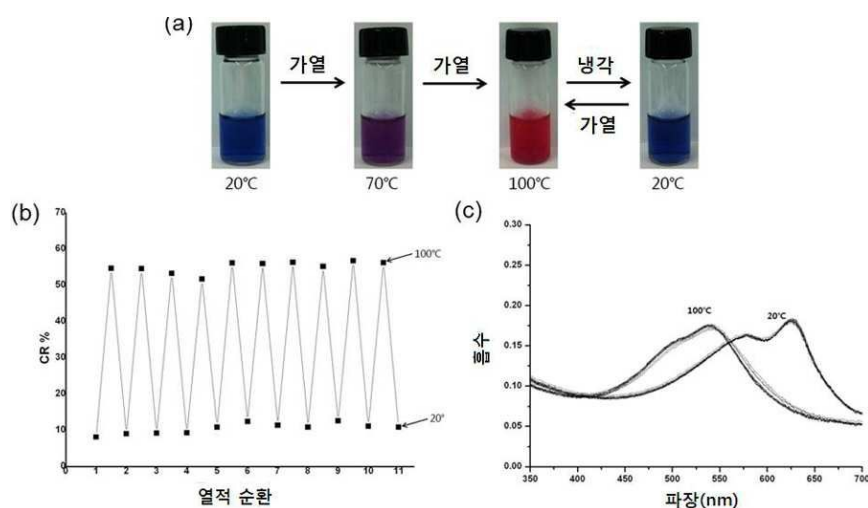
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 가역적 열변색성 센서

(57) 요약

본 발명은 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 가역적 열변색성 센서에 관한 것으로, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체는 종래 폴리디아세틸렌의 열변색이 나타나는 온도범위보다 상대적으로 넓은 온도범위에서 우수한 열변색의 특성을 나타내므로 가역적 열변색성 센서 또는 섬유로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이송이

인천 계양구 계산로 48, 4동 201호 (계산동, 청우
맨션)

김명화

경기도 의왕시 내손1동포일자이아파트

조유경

서울 송파구 올림픽로 435, 218동 2802호 (신천동,
파크리오)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345192324

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-리더연구자지원사업-창의적연구

연구과제명 다차원 유기소재 연구

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2012.09.01 ~ 2021.08.31

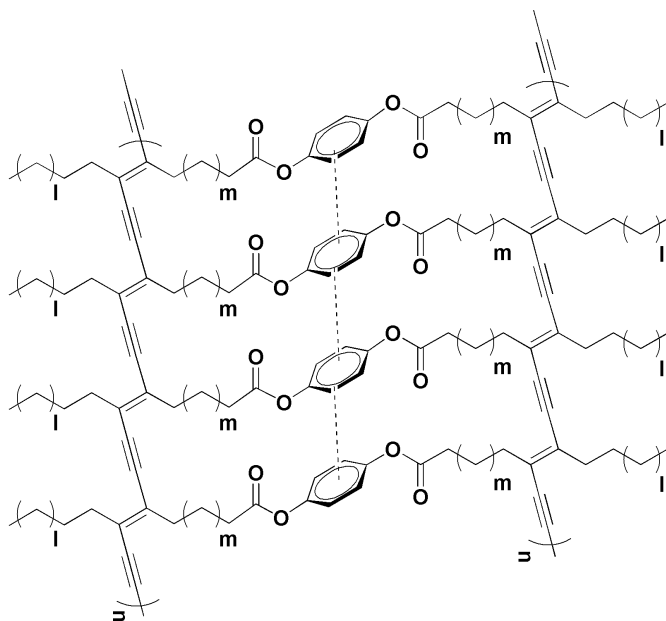
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, m은 0 내지 20의 정수이고, l은 0 내지 30의 정수이고, n은 1 이상의 정수이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 m은 0 내지 10의 정수이고;

l은 0 내지 15의 정수이고; 및

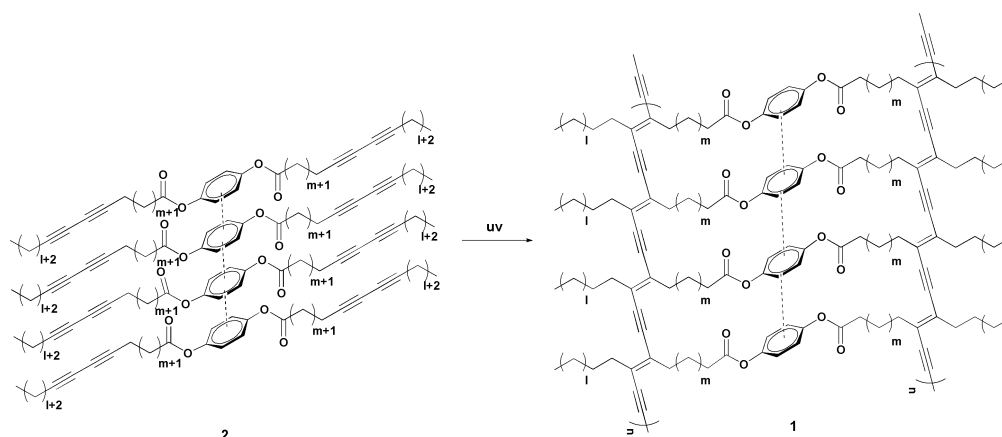
n은 1 내지 100의 정수인 것을 특징으로 하는 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체.

청구항 3

하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,

화학식 2로 표시되는 화합물을 광중합반응(photopolymerization)시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 제조방법:

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서, m, l 및 n은 제1항에 정의한 바와 같다).

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 광중합반응은 100 내지 380 nm의 빛을 조사하는 것을 특징으로 하는 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 제조방법.

청구항 5

제1항의 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 가역적 열변색성 센서.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 센서는 20 내지 120℃의 온도에서 가역적 열변색성을 나타내는 것을 특징으로 하는 가역적 열변색성 센서.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 센서는 500 내지 650 nm 파장의 범위에서 변화하는 것을 특징으로 하는 가역적 열변색성 센서.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 센서는 청색 내지 적색의 범위에서 육안적인 색 변화를 나타내는 것을 특징으로 하는 가역적 열변색성 센서.

청구항 9

제1항의 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 가역적 열변색성 섬유.

청구항 10

제1항의 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체 및 폴리(에틸렌옥사이드)(PEO)를 용매에 용해시키고 교반하여 혼합용액을 얻는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 얻은 혼합용액을 기재 표면에 전기방사하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 얻은 기재 표면을 건조시키는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 건조된 자외선을 조사하여 광중합반응시키는 단계(단계 4);를 포함하는 제9항의 가역적 열변색성 섬유의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 단계 1의 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체 및 폴리(에틸렌옥사이드)(PEO)의 혼합비율은 1:2인 것을 특징으로 하는 가역적 열변색성 섬유의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 단계 1의 용매는 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 1,2-다이클로로에탄, 디클로로메탄 및 벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 가역적 열변색성 섬유의 제조방법.

청구항 13

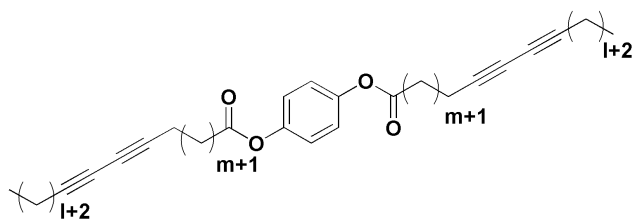
제10항에 있어서,

상기 단계 4의 광중합반응은 100 내지 380 nm의 빛을 조사하는 것을 특징으로 하는 가역적 열변색성 섬유의 제조방법.

청구항 14

하기 화학식 3으로 표시되는 제1항의 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체:

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, m 및 l은 제1항에서 정의한 바와 같다).

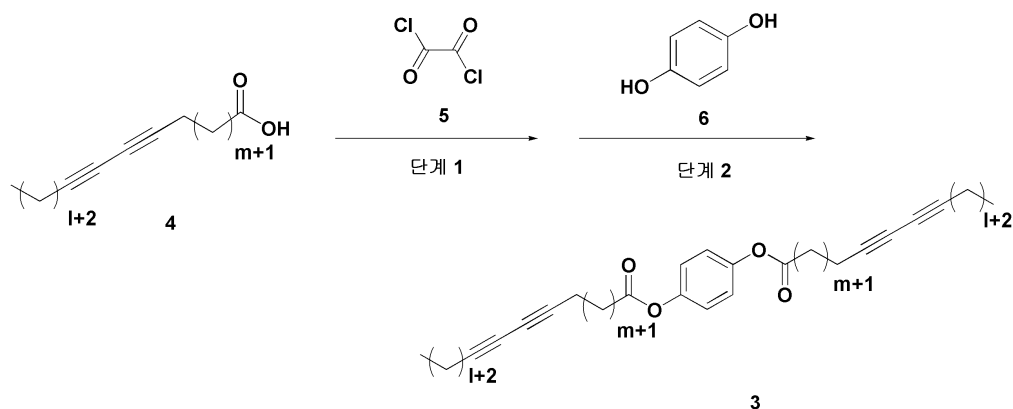
청구항 15

하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이,

화학식 4로 표시되는 화합물과 화학식 5로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 얻은 화합물과 화학식 6으로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 화합물을 얻는 단계(단계 2);를 포함하는 제14항의 단량체의 제조방법:

[반응식 2]



(상기 반응식 2에서, m 및 1은 제1항에 정의한 바와 같다).

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 가역적 열변색성 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

폴리디아세틸렌(polydiacetylenes, PDAs)은 공액 고분자 군으로 몇몇 관점에서 매우 흥미로운 물질이다. 우선, 이들 고분자는 일반적으로 자기 조립 디아세틸렌 조분자의 UV 조사에 따라 제조된다. 둘째, PDAs를 최적 조건에서 제조할 경우 많은 경우에 640nm에서 최대 흡수 파장을 갖는 짙은 청색을 나타낸다. 셋째, 청색의 PDAs는 환경적 자극에 따라 적색상(red phase, 550nm에서 최대 흡수 파장)으로 색 이동을 한다. 자극-유도에 의한 PDAs의 뚜렷한 청색에서 적색으로의 색 변화는 PDAs를 기초로 한 다양한 화학센서의 개발로 이어졌다. 상기 특이한 색 변화는 온도 센서, pH 센서 및 유기용매 센서 등을 개발하기 위해 다양한 그룹에서 채택되었다.

[0003]

폴리디아세틸렌의 변색적 전이를 야기시키는 공통적인 환경 자극은 온도이며, 이러한 물질의 열변색적 전이에 중점을 둔 연구가 공지된 바 있다. 그러나, 상기 공지된 연구결과에서는 폴리디아세틸렌의 가역적 열변색의 온도범위가 매우 좁으며, 가역적으로 일어나지 않는 경우도 있다. 예를 들면, 비특허문헌 1에는 폴리디아세틸렌을 포함하는 온도 센서를 기재하고 있으나, 센서가 적용되는 온도 범위는 25-55℃으로 매우 한정적이다.

[0004]

이에, 본 발명자들은 p-페닐렌기에 두 개의 폴리디아세틸렌 구조가 연결된 신규한 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 제조하고, 이러한 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체는 전형적인 수소 결합을 일으키는 치환기 없이 온도에 따라 가역적으로, 청색에서 적색 및 적색에서 청색으로 색 변화를 나타내며, 이를 포함하는 전기방사섬유 또한 20-120℃의 상대적으로 넓은 온도범위에서 우수한 열변색의 특성을 나타내는 것을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) C. Phollookin, Macromolecules 2010, 43, 7540

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 제공하는데 있다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 가역적 열변색성 센서를 제공하는데 있다.

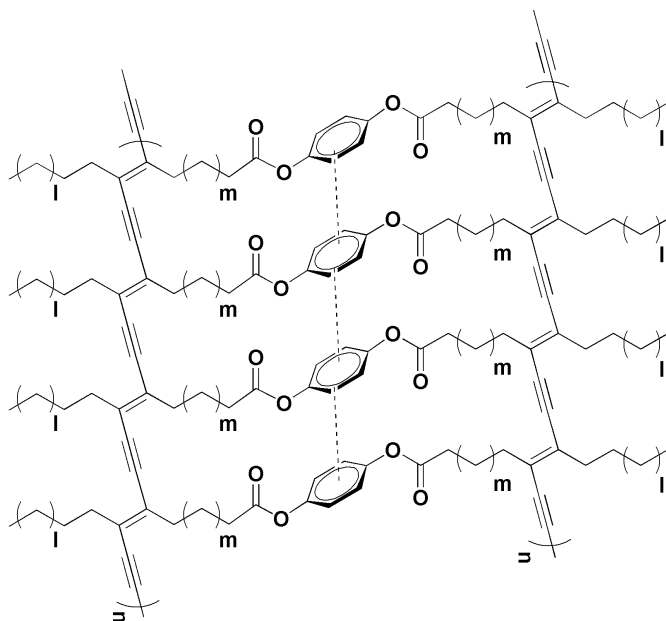
[0009] 본 발명의 다른 목적은 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 가역적 열변색성 섬유를 제공하는데 있다.

[0010] 본 발명은 또 다른 목적은 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 가역적 열변색성 섬유의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 제공한다:

[0012] [화학식 1]



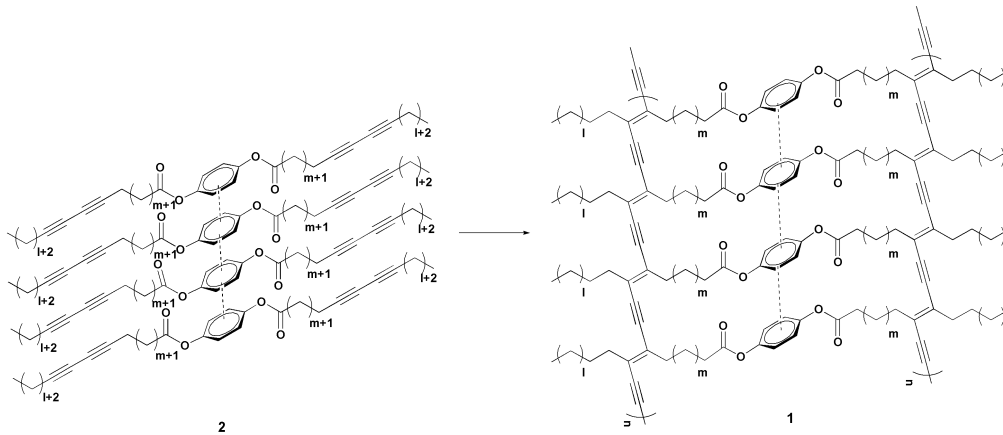
[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서, m은 0 내지 20의 정수이고, l은 0 내지 30의 정수이고, n은 1 이상의 정수이다.

[0015] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0016] 화학식 2로 표시되는 화합물을 광중합반응(photopolymerization)시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 제조방법을 제공한다:

[0017] [반응식 1]



[0018]

[0019] 상기 반응식 1에서, m, l 및 n은 상기에서 정의한 바와 같다.

[0020] 나아가, 본 발명은 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 가역적 열변색성 센서를 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 가역적 열변색성 섬유를 제공한다.

[0022] 나아가, 본 발명은 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체 및 폴리(에틸렌옥사이드)(PEO)를 용매에 용해시키고 교반하여 혼합용액을 얻는 단계(단계 1);

[0023] 상기 단계 1에서 얻은 혼합용액을 기재 표면에 전기방사하는 단계(단계 2);

[0024] 상기 단계 2에서 얻은 기재 표면을 건조시키는 단계(단계 3); 및

[0025] 상기 단계 3에서 건조된 자외선을 조사하여 광중합반응시키는 단계(단계 4);를 포함하는 상기 가역적 열변색성 섬유의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체는 종래 폴리디아세틸렌의 열변색이 나타나는 온도범위보다 상대적으로 넓은 온도범위에서 우수한 열변색의 특성을 나타내므로 가역적 열변색성 센서 또는 섬유로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1의 (a)는 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체 수용액의 온도에 따른 색 변화에 대한 사진이고, (b)는 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 열적 순환에 따른 변색 반응치(Colorimetric response value)를 나타낸 그래프이고, (c)는 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체 수용액의 자외선-가시광선 스펙트럼을 나타낸 그래프이고;

도 2는 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 전기방사 섬유의 온도에 따른 색 변화에 대한 사진이고;

도 3의 (a)는 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체, (b)는 본 발명에 따른 비스-폴리

아세틸렌-페닐렌 유도체 시트 및 (c)는 물 존재 하에 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 막 시스템에 대한 시뮬레이션 모델이고;

도 4는 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 막 시스템의 상부 및 하부에 대한 시뮬레이션 스냅샷이고((a)는 300K; (b)는 400K);

도 5는 제조예 1에서 제조한 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체 단량체의 ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) 데이터이고; 및

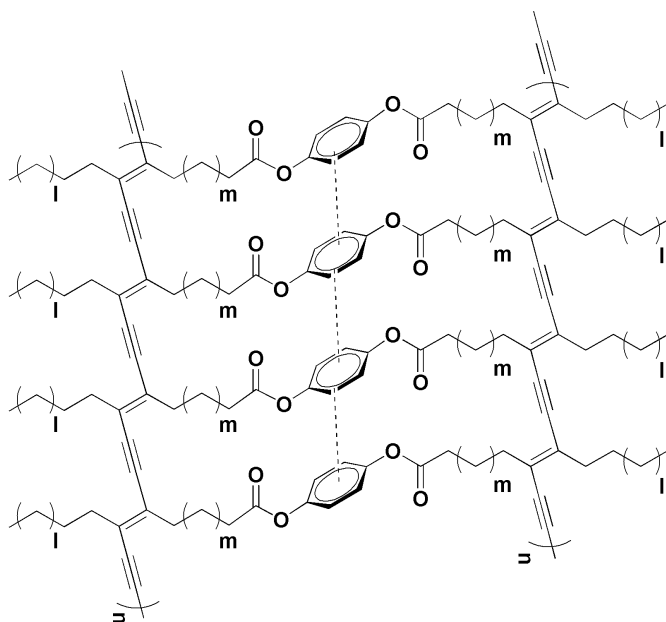
도 6은 제조예 1에서 제조한 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체 단량체의 ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 제공한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, m은 0 내지 20의 정수이고, l은 0 내지 30의 정수이고, n은 1 이상의 정수이다.

바람직하게는, 상기 화학식 1에서 m은 0 내지 10의 정수이고, l은 0 내지 15의 정수이고, n은 1 내지 100의 정수이고, 보다 바람직하게는 m은 1 내지 6의 정수이고, l은 5 내지 10의 정수이고, n은 1 내지 80의 정수이다.

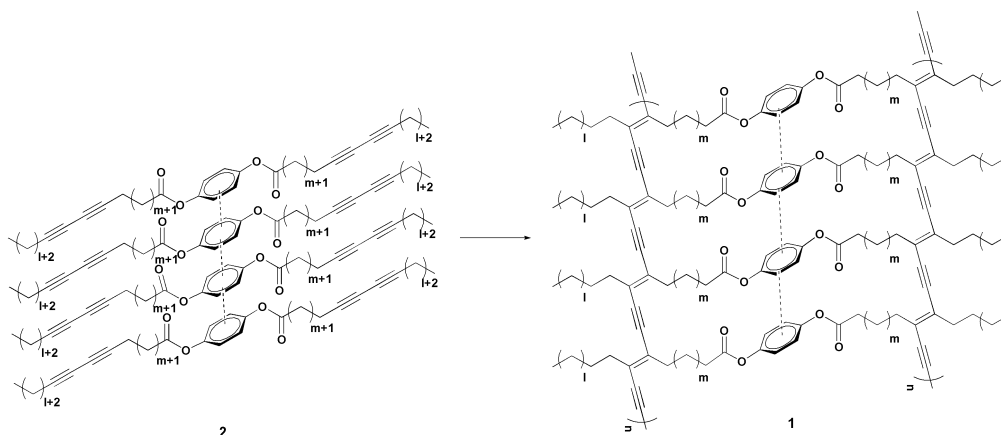
본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체는 p-페닐렌기에 두 개의 폴리디아세틸렌 구조가 연결되어 전형적인 수소 결합을 일으키는 치환기 없이 종래 폴리디아세틸렌의 매우 한정적인 25-55℃의 온도 범위보다 상대적으로 넓은 온도범위인 20-120℃에서 온도에 따라 가역적으로, 청색에서 적색 및 적색에서 청색으로 우수한 색 변화를 나타낸다(실험예 2 및 도 1 참조).

또한, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체는 아릴기 사이의 $\pi-\pi$ 상호작용 및 알킬기 사이의 소수성 상호작용으로부터 치밀하게 팩킹된 구조를 가질 수 있어 우수한 가역적 열변색성을 나타내는 것으로 사료된다(도 3 및 4 참조).

[0036] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,

[0037] 화학식 2로 표시되는 화합물을 광중합반응(photopolymerization)시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 제조방법을 제공한다:

[0038] [반응식 1]

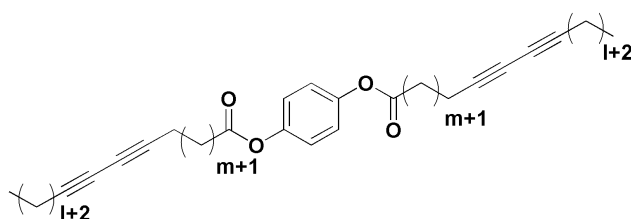


[0039] 상기 반응식 1에서, m, l 및 n은 상기에서 정의한 바와 같다.

[0041] 구체적으로, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 제조방법에 있어서, 상기 광중합반응은 화학식 2로 표시되는 화합물의 아세틸렌기를 광중합반응시킬 수 있는 빛의 세기라면 특별한 제한없이 사용가능하나, 100 내지 380 nm의 빛을 조사하는 것이 바람직하고, 200 내지 300 nm의 빛을 조사하는 것이 보다 바람직하다.

[0042] 또한, 본 발명은 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 단량체로써, 하기 화학식 3으로 표시되는 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체를 제공한다.

[0043] [화학식 3]



[0044] .

[0045] 상기 화학식 3에서, 상기 화학식 3에서, m은 0 내지 20의 정수이고, l은 0 내지 30의 정수이다.

[0046] 구체적으로, 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체는 p-페닐렌기를 중심으로 양쪽에 폴리디아세틸렌기를 가지는 구조이다.

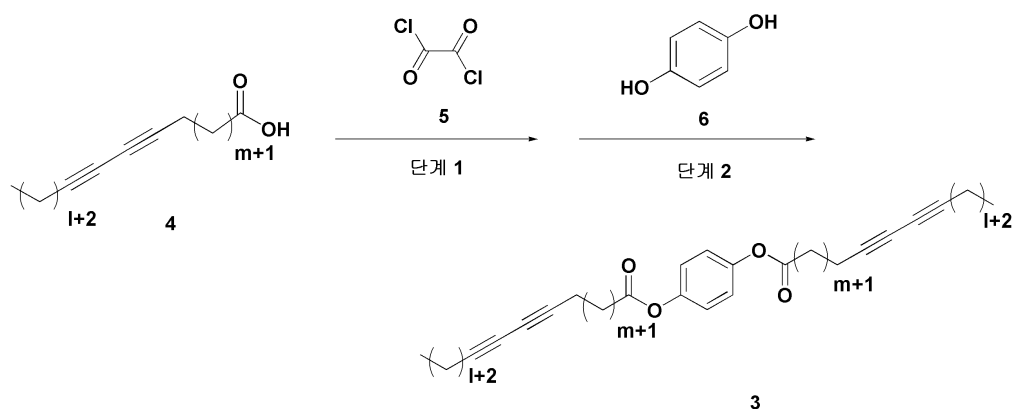
[0047] 바람직하게는, 상기 화학식 3에서 m은 0 내지 10의 정수이고, l은 0 내지 15의 정수이며, 보다 바람직하게는 m은 1 내지 6의 정수이고, l은 5 내지 10의 정수이다.

[0048] 나아가, 본 발명은 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이,

[0049] 화학식 4로 표시되는 화합물과 화학식 5로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계(단계 1); 및

[0050] 상기 단계 1에서 얻은 화합물과 화학식 6으로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 화합물을 얻는 단계(단계 2);를 포함하는 상기 단량체의 제조방법을 제공한다.

[0051] [반응식 2]



[0053] 상기 반응식 2에서, m 및 l 은 상기에서 정의한 바와 같다.

[0054] 구체적으로, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체의 제조방법은 p-페닐렌기를 중심으로 양쪽에 폴리디아세틸렌기를 가지는 단량체를 제조하기 위하여, 하이드로퀴놀린 및 옥살릴클로라이드를 사용하여 폴리디아세틸렌기를 도입한다.

[0055] 이때, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 화학식 4로 표시되는 화합물은 화학식 5로 표시되는 화합물에 대하여 2 내지 4 당량으로 사용하는 것이 바람직하고, 상기 단계 2의 화학식 6으로 표시되는 화합물은 화학식 4로 표시되는 화합물에 대하여 0.5 당량으로 사용하는 것이 바람직하다. 상기의 범위를 벗어나면 하나의 p-페닐렌기에 하나의 폴리디아세틸렌기만 도입된 부생성물이 생성되어 수율이 낮아지게 된다.

[0056] 나아가, 본 발명은 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 가역적 열변색성 센서를 제공한다.

[0057] 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체는 p-페닐렌기에 두 개의 폴리디아세틸렌 구조가 연결되어 전형적인 수소 결합을 일으키는 치환기 없이 종래 폴리디아세틸렌의 매우 한정적인 25-55℃의 온도 범위보다 상대적으로 넓은 온도범위인 20-120℃에서 온도에 따라 가역적으로, 청색에서 적색 및 적색에서 청색으로 우수한 색 변화를 나타낸다(실험예 2 및 도 1 참조).

[0058] 따라서, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 가역적 열변색성 센서는 종래 폴리디아세틸렌의 열변색이 나타나는 온도범위보다 상대적으로 넓은 온도범위에서 우수한 열변색의 특성을 나타내므로 가역적 열변색성 센서로 유용하게 사용될 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명은 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 가역적 열변색성 섬유를 제공한다.

[0060] 구체적으로, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체 및 폴리(에틸렌옥사이드)(PEO)를 혼합하여 제조한 전기방사섬유는 20℃ 내지 120℃의 온도 범위에서 육안적이고 가역적인 우수한 열변색을 나타내는 것을 확인하였다(실험예 3 및 도 2 참조)

[0061] 따라서, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 가역적 열변색성 섬유는 상대적으로 넓은 온도범위에서 우수한 열변색의 특성을 나타내므로 가역적 열변색성 섬유로 유용하게 사용될 수 있다.

[0062] 나아가, 본 발명은 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체 및 폴리(에틸렌옥사이드)(PEO)를 용매에

용해시키고 교반하여 혼합용액을 얻는 단계(단계 1);

[0063] 상기 단계 1에서 얻은 혼합용액을 기재 표면에 전기방사하는 단계(단계 2);

[0064] 상기 단계 2에서 얻은 기재 표면을 건조시키는 단계(단계 3); 및

[0065] 상기 단계 3에서 건조된 자외선을 조사하여 광중합반응시키는 단계(단계 4);를 포함하는 상기 가역적 열변색성 섬유의 제조방법을 제공한다.

[0066] 이하, 상기 가역적 열변색성 섬유의 제조방법을 단계별로 구체적으로 설명한다.

[0067] 본 발명에 따른 가역적 열변색성 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 상기 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체 및 폴리(에틸렌옥사이드)(PEO)를 용매에 용해시키고 교반하여 혼합용액을 얻는 단계이다.

[0068] 이때, 상기 단계 1의 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체 및 폴리(에틸렌옥사이드)(PEO)의 혼합비율은 1:2인 것이 바람직하다.

[0069] 또한, 상기 단계 1의 용매는 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체 및 폴리(에틸렌옥사이드)(PEO)을 용해할 수 있는 용매라면 특별한 제한없이 사용가능하나, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 1,2-다이클로로에탄, 디클로로메탄, 벤젠 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0070] 본 발명에 따른 가역적 열변색성 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 얻은 혼합용액을 기재 표면에 전기방사하는 단계이다.

[0071] 이때, 상기 전기방사는 통상적으로 사용되는 전기방사 방법이면 특별한 제한없이 사용가능하다.

[0072] 본 발명에 따른 가역적 열변색성 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 얻은 기재 표면을 건조시키는 단계이다.

[0073] 이때, 상기 건조는 공기 중에서 1 시간 내지 15 시간 이내로 수행하는 것이 바람직하다.

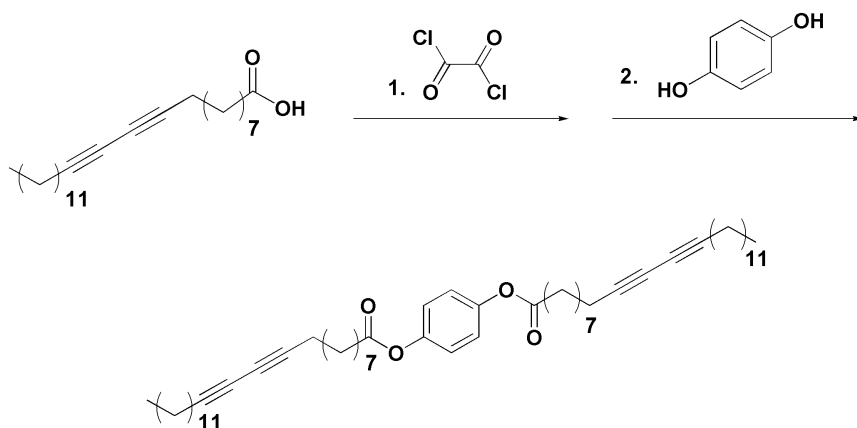
[0074] 본 발명에 따른 가역적 열변색성 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 단계 4는상기 단계 3에서 건조된 자외선을 조사하여 광중합반응시키는 단계이다.

[0075] 이때, 상기 광중합반응은 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 단량체의 아세틸렌기를 광중합반응시킬 수 있는 빛의 세기라면 특별한 제한없이 사용가능하나, 100 내지 380 nm의 빛을 조사하는 것이 바람직하고, 200 내지 300 nm의 빛을 조사하는 것이 보다 바람직하다.

[0076] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0077] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0078] <제조예 1> 비스-펜타코사디노익산-페닐렌 단량체의 제조



[0079]

[0080] 10,12-펜타코사디노익산(0.502 g, 1.34 mmol)을 용해시킨 메틸렌 클로라이드 용액에 옥살릴 클로라이드(0.63 mL, 4.96 mmol)를 적가하였다. 상기 혼합용액을 1시간 동안 교반한 후, 디메틸포름아마이드(DMF)를 한 방울 첨가하고 4시간 동안 교반하였다. 상기 반응용액을 감압 증류하여 얻은 잔류물에 하이드로퀴논(0.07 g, 0.67 mmol) 및 트리에틸렌디아민(0.4 mL, 4 mmol)을 테트라하이드로퓨란(20 mL)에 용해시킨 용액을 첨가하였다. 상기 혼합용액을 질소 가스 존재 하에 실온에서 밤샘 교반하였다. 상기 반응용액을 감압 증류시켜 얻은 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(메틸렌 클로라이드 100%)로 정제하여 흰색 고체의 목적화합물(0.50 g, 90%)을 얻었다.

[0081] ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0.83-0.87 (t, $J=6.9$ Hz, 6H), 1.23-1.53 (m, 52H), 1.68-1.73 (m, 9H), 1.69-1.76 (m, 4H), 2.20-2.24 (m, 8H), 2.50-2.55 (t, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.06 (s, 4H);

[0082] ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) ; 172.15, 148.05, 122.38, 77.44, 77.01, 76.59, 65.31, 34.31, 31.92, 29.65, 29.63, 29.61, 29.48, 29.35, 29.10, 29.08, 29.03, 28.90, 28.86, 28.75, 28.35, 28.29, 24.86, 22.63, 19.21, 19.19;

[0083] FABHRMS $m/z=823.6606[\text{M}]^+$, calc. for $\text{C}_{56}\text{H}_{87}\text{O}_4=823.6610$.

[0084] <실시예 1> 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 제조

[0085] 상기 제조예 1에서 얻은 비스-펜타코사디노익산-페닐렌 단량체(16.5 mg, 0.02 mmol)를 테트라하이드로퓨란(2 mL)에 용해시킨 용액을 단량체의 농도가 1 mM이 되도록 증류수(18 mL)에 주입하여 셰이킹하였다. 다음으로, 80 °C에서 30분 동안 초음파처리하였다. 상기 용액을 0.8 μm 여과기에 통과시키고 4°C에서 12시간 동안 냉각하였다. 다음으로, 실온에서 30초 동안 254 nm의 자외선(1 mW/cm²)을 조사하여 중합반응시켰다.

[0086] <실시예 2> 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 포함하는 전기방사 섬유

[0087] 상기 제조예 1에서 얻은 비스-펜타코사디노익산-페닐렌 단량체(0.015 g) 및 메트릭스 폴리머로써, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO, $M_w = 600,000$, 2 당량)를 클로로포름(4 mL) 및 테트라하이드로퓨란(4 mL)의 혼합물에 첨가하였다. 상기 용액을 1 시간 동안 힘차게 교반하여 전기방사 시스템 (NanoNC ESR200R2) 으로부터 유속 30 $\mu\text{L/h}$ 에서 바늘 팁을 갖는 실린지에 위치시켰다. 고압(8.0 kV)의 전원과 연결된 상기 바늘(gauge 27)을 통해, 전구체 용액을 실리콘 와퍼 또는 알루미늄 플레이트 표면의 필터 종이상의 15 cm 높이에 바늘을 위치시켜 방사하였다. 다음으로, 10시간 동안 건조시킨 후, 1분 동안 254 nm (4 W)의 자외선을 조사하여 중합반응시켰다. 상기 섬유의 구조 및 형태는 전자현미경(FE-SEM, JEOL JSM-6700F)을 사용하여 분석하였다.

<실험예 1> 동적광산란법(DLS) 측정

본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 입경을 알아보기 위하여, 동적광산란법(dynamic light scattering; DLS; 제품명: Malvern Nano-ZS dynamic light scattering)으로 3번 반복측정하여, 이에 대한 평균 값을 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	측정값
Z-평균크기(d.nm)	206.0
직경(nm)	240.8
다분산지수(polydispersity index)	0.328
강도%	94.7

<실험예 2> 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체 용액의 열변색 평가

본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 열변색 특성을 알아보기 위하여, 하기와 같은 실험을 실시하였다.

1. 육안적 열변색 변화

본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 다양한 온도에서 육안적인 색 변화를 알아보기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조한 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 물에 용해시킨 수용액(1 mM)을 바이알에 넣고 20℃, 70℃, 100℃ 및 다시 냉각한 20℃의 온도에서 색 변화를 촬영하여, 그 사진을 도 1의 (a)에 나타내었다.

도 1의 (a)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체는 20℃에서 청색을 나타내고, 100℃에서는 적색을 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체가 종래 폴리디아세틸렌의 열변색이 나타나는 온도범위보다 상대적으로 넓은 온도범위에서 열변색의 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

2. 변색 반응치(Colorimetric response value)

본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체의 가열-냉각 순환에 의해 청색(20℃)에서 적색(100℃)으로의 색 변화를 수치적으로 나타내기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조한 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 물에 용해시킨 수용액(250 μM)을 20℃에서 100℃로 10회 반복하면서 하기 식 1을 사용하여 변색 반응치를 계산하였고, 그 결과를 도 1의 (b)에 나타내었다.

[식 1]

$$CR = [(PB_0 - PB_1) / PB_0] \times 100$$

(상기 식 1에서, PB는 $A_{blue} / (A_{blue} + A_{red})$ 이고, A_{blue} 및 A_{red} 는 자외선-가시광선 분광에서 각각 630 및 540 nm에서 상대적인 흡광도를 나타내고; PB_0 및 PB_1 은 상대적인 전- 및 후-열적 주기 값을 나타낸다.)

도 1의 (b)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체는 20℃에서 100℃의 온도 변화에 따른 변색 반응치가 상대적으로 일정한 것을 알 수 있어, 가역적인 열변색 특성을 나타낸다.

3. 자외선-가시광선 분광(UV-Vis Spectrum)

상기 실시예 1에서 제조한 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체를 물에 용해시킨 수용액(250 μM)으로 20℃ 및 100℃에서 자외선-가시광선 분광을 측정하여, 도 1의 (c)에 나타내었다.

[0104] 도 1의 (c)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체는 20℃에서 약 630 nm의 파장을 나타내고, 100℃에서 약 540 nm의 파장을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0105]

[0106] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체는 용액 상태에서 우수한 가역적인 열변색을 나타내므로 가역적 열변색성 센서로 유용하게 사용될 수 있다.

[0107] <실험예 3> 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체 섬유의 열변색 평가

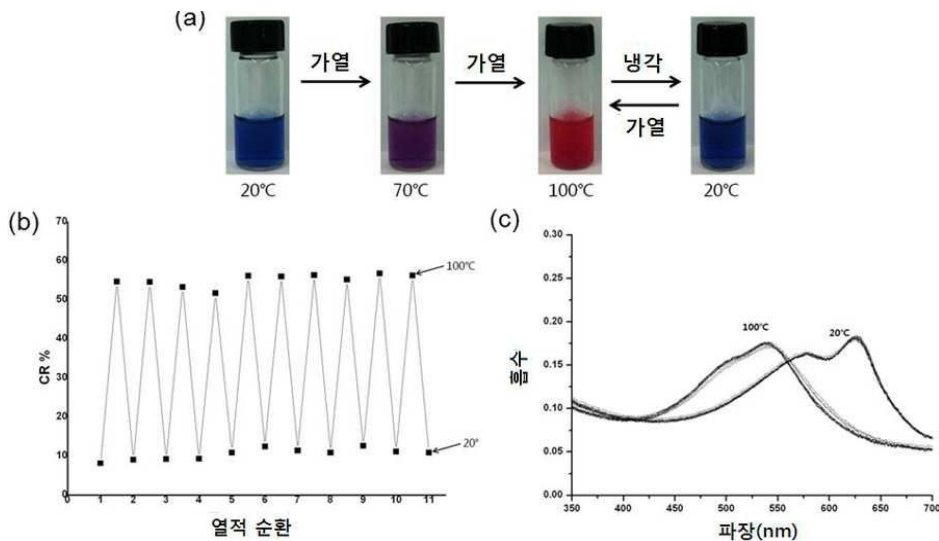
[0108] 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체 섬유의 육안적 열변색을 알아보기 위하여, 상기 실시예 2에서 제조한 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체 전기방사섬유를 사용하여 20℃, 40℃, 60℃, 80℃, 100℃ 및 120℃에서 각각 색변화를 촬영하고, 20℃에서 120℃로 가열하고 색 변화를 촬영하고 다시 20℃로 냉각하여 색 변화를 촬영하여, 그 사진을 도 2에 나타내었다.

[0109] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체로 제조한 전기방사섬유는 20℃ 내지 120℃의 온도 범위에서 육안적이고 가역적인 우수한 열변색을 나타내는 것을 확인하였다.

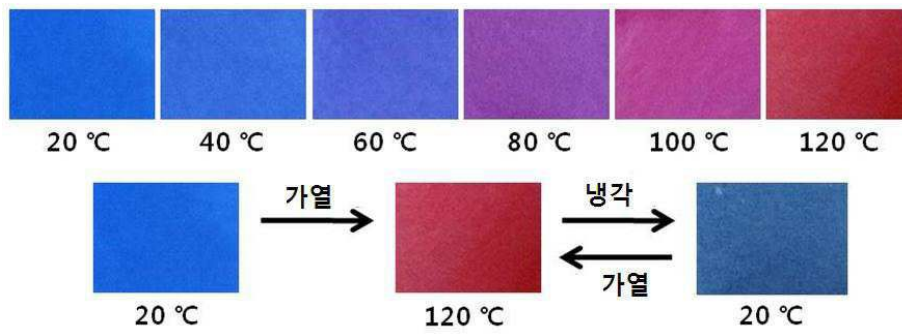
[0110] 따라서, 본 발명에 따른 비스-폴리디아세틸렌-페닐렌 유도체는 가역적 열변색성 섬유로 유용하게 사용될 수 있다.

도면

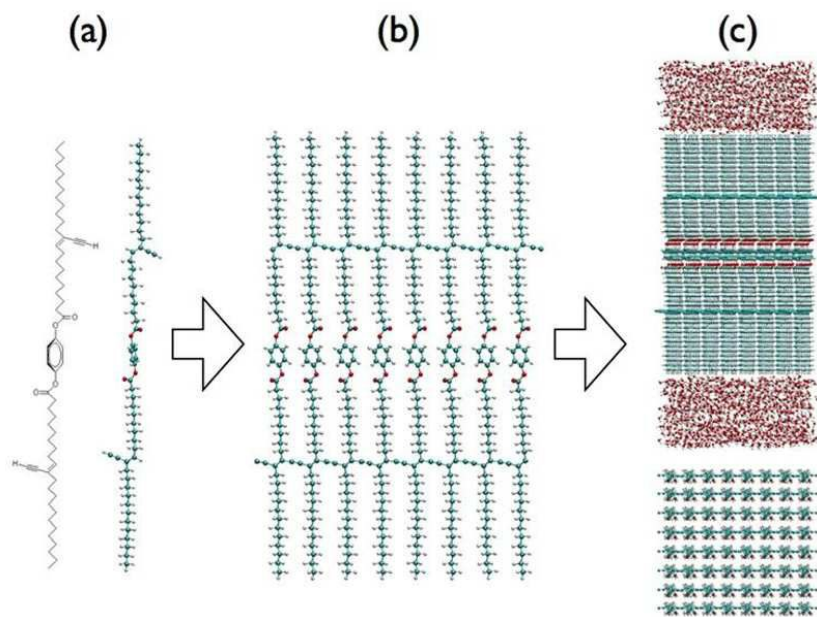
도면1



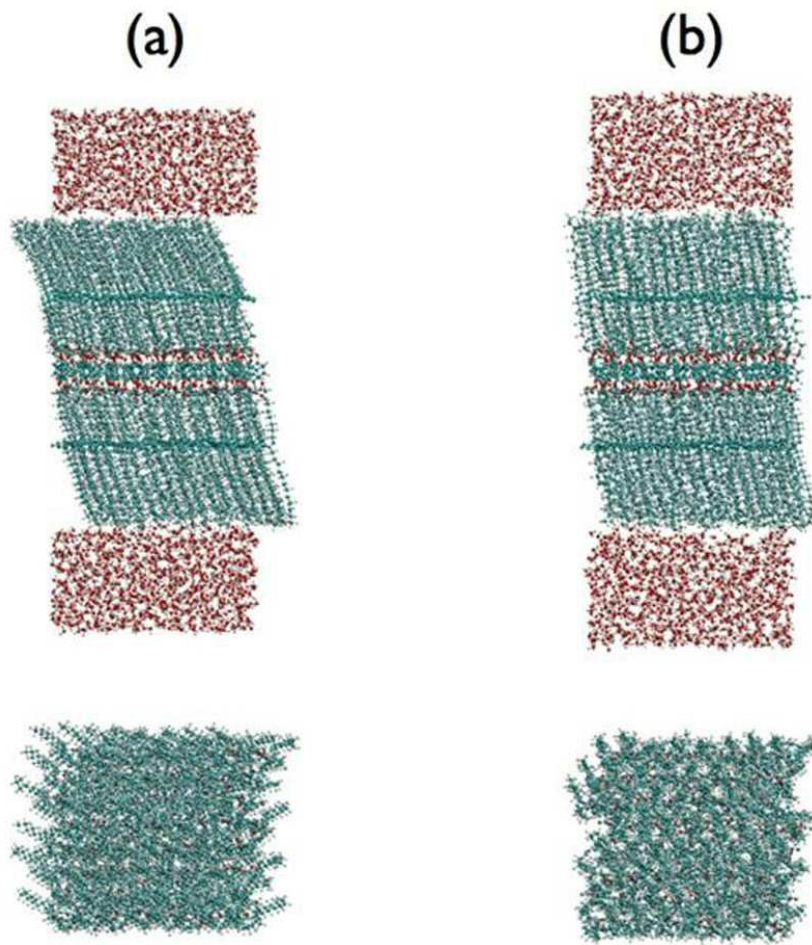
도면2



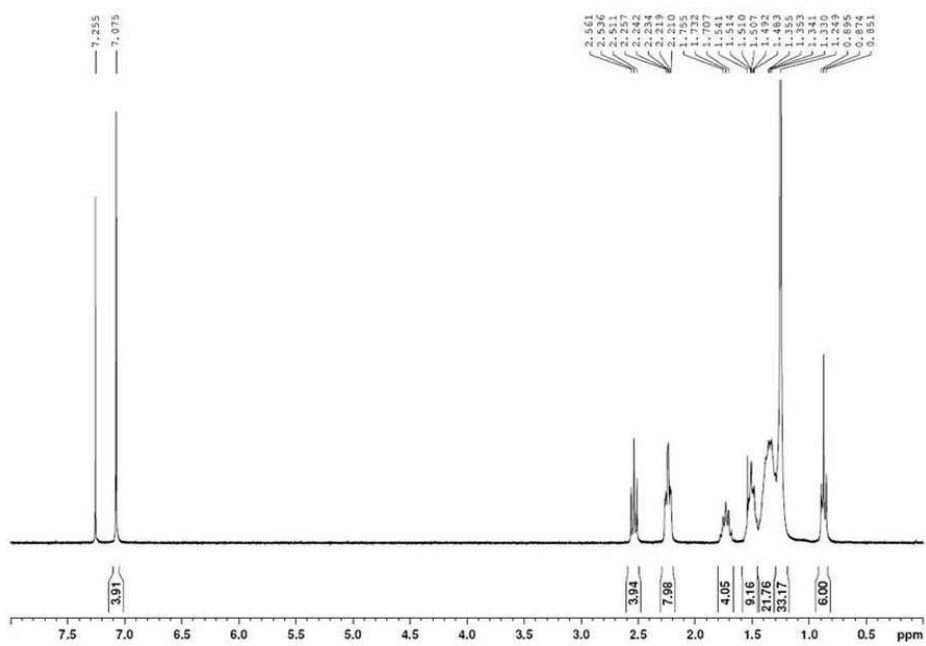
도면3



도면4



도면5



도면6

