

Spiropyran의 분산용매가 Sol-Gel 하드 코팅 막의 광 변색 특성에 미치는 영향

김대현 · 신용탁 · 이주연 · 홍원길* · 이범석** · 송기창†

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
*공주대학교 정보통신공학과
314-701 충남 공주시 신관동 182번지
**한국에너지기술연구원
365-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2009년 5월 11일 접수, 2009년 5월 26일 채택)

Effect of Solvents on the Photochromic Properties of Spiropyran in Hard Coating Films Prepared by Sol-Gel Method

Dae Hyun Kim, Yong Tak Shin, Ju Yeon Lee, Wongil Hong*, Bum Suk Lee** and Ki Chang Song†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan-si, Chungnam 320-711, Korea

*Department of Information and Communication Technology, Gongju National University, 182, Shinkwan-dong, Gongju-si, Chungnam 314-701, Korea

**Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 11 May 2009; accepted 26 May 2009)

요 약

실란커플링제인 glycidoxypyrpyl trimethoxysilane과 vinyltriethoxysilane을 출발물질로 하여 sol-gel 법에 의해 유기 혼성 용액을 제조하였다. 이 용액에 spiropyran 계 광 변색 염료를 다양한 종류의 용매에 용해시킨 후 혼합하여 광 변색 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 기재인 polycarbonate 시트에 코팅시키고 열 경화시켜 광 변색성을 갖는 하드 코팅 막을 제조하였다. 이 과정 중 spiropyran을 용해시킨 용매의 극성이 코팅 막의 광변색 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Spiropyran을 용해시킨 용매의 극성이 증가할수록 겔 매트릭스에서의 spiropyran의 열린 구조가 더욱 안정화 되므로 코팅 막의 소색속도가 감소하였다.

Abstract – Spiropyran-doped organic-inorganic hybrid coatings were prepared starting from glycidoxypyrpyl triethoxysilane and vinyltriethoxysilane by a sol-gel method. They were applied as a thin layer to polycarbonate sheets and their photochromic properties were investigated. The effect of polarity of solvents dissolving the spiropyran was investigated on the photochromic properties. The decoloration rate of the spiropyran decreased with increasing the polarity of solvents dissolving the spiropyran because the open form of the spiropyran was easily stabilized in the polar gel matrix.

Key words: Photochromic, Sol-Gel, Organic-Inorganic Hybrid, Spiropyran, Solvent Effect, Polarity

1. 서 론

광 변색성이란 광의 작용에 의하여 단일의 화학종이 분자량은 변화하지 않고 화학결합이 변화되면서 흡수스펙트럼이 서로 다른 한 쌍의 이성질체가 가역적으로 생성되는 현상이다[1,2]. 광 변색성을 이용한 기능성 물질들은 광 정보 저장매체(optical-data storage media) 혹은 광학적 변환 장치(optical switch) 등의 광전자 장치(optoelectronic device)로서의 응용성 때문에 이 분야에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1].

일반적인 광 변색 물질은 자외선에 노출되면 착색되고 빛을 차단

하거나 가시광선에 조사되면 본래의 옅은 색을 띄게 된다. 이러한 광 변색 물질에는 fulgide, chromenes, spirooxazine, spiropyran 등이 있다[2]. 그 중 spiropyran 계 화합물은 뛰어난 안정성, 빠른 응답속도, 강한 색변화 등으로 인해 광 변색 재료 연구의 주류가 되었고, 관련된 연구 보고가 가장 많은 재료이다[3]. Spiropyran은 자외선에 노출되면 착색되고, 빛을 차단하거나 가시광선에 조사되면 본래의 옅은 색을 띄게 된다. 이것은 spiropyran(SP)이 보통상태에서는 안정된 닫힌 형으로 존재하는데 UV 광에 노출되면 Fig. 1과 같이 빛을 흡수하여 전자 들뜬 상태를 거친 후 이성질화 반응에 의해 C-O 결합이 깨지면서, 유색의 merocyanine(MC) 형태로 변화하는 것에 기인한다. 불안정한 MC는 가시광선 또는 열에 의해 다시 안정된 닫힌 형으로 돌아간다[2].

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

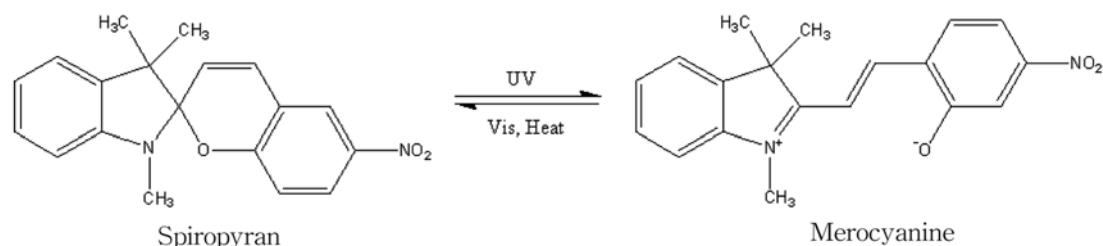


Fig. 1. Photochromic transformation of spiropyran.

Sol-gel 법은 고순도의 금속 알콕사이드를 전구체로 사용하여 용액 중에서 가수분해 및 중축합 반응을 거쳐 기능성 코팅용액, 금속 산화물 나노입자 및 기능성 세라믹스를 경제적으로 제조하는 방법이다[4]. 이 방법에서는 높은 화학적 균일성을 지닌 생성물을 얻을 수 있으며, 특히 상온에서 화학반응이 진행되므로 무기물인 실리카 망목 구조에 광 변색 유기물질을 “host”로서 도입하여 분자단위로 가교결합시킴으로써, 광 변색 코팅 용액을 쉽게 제조할 수 있다[5].

본 연구에서는 실란커플링제인 glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTMS)과 vinyltriethoxysilane(VTES)을 사용하여 sol-gel 법에 의해 유-무기 혼성 용액을 제조하였다. 이 용액에 spiropyran 계 광변색 물질인 1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrpylospiran(6-NSP)을 ethanol, acetone, methylethyl ketone, tetrahydrofuran, ethylacetate와 같은 다양한 극성을 갖는 용매에 용해시킨 용액을 각각 첨가하여 최종 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 이 용액을 polycarbonate 시트 위에 스핀 코팅 및 열경화시켰다. 이때 광변색 물질인 6-NSP를 용해시킨 용매의 종류 변화가 코팅 막의 광변색 특성, 연필 정도, 기재와의 부착성 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 코팅용액의 제조

실란커플링제인 glycidoxypopyl triethoxysilane(GPTMS, 98% Aldrich Chemical)와 vinyltriethoxysilane(VTES, 98%, Aldrich Chemical)을 사용하여 H₂O와 반응시켜 sol-gel 법에 의해 유-무기 혼성 용액을 합성하였다. 광변색 물질로서 UV 조사 후에 높은 광 변색성을 보이는 spiropyran계 광변색 물질인 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrpylospiran(6-NSP, TCI)을 사용하였다. 6-NSP를 용해시키는 용매의 영향을 알아보기 위해 ethanol(EtOH, 99.9%, Samchun Chemical), acetone(99%, Samchun Chemical), methylethyl ketone(MEK, 99%, Samchun Chemical), tetrahydrofuran(THF, 99%, Aldrich Chemical) 및 ethyl acetate(EA, 99%, Samchun Chemical)를 용매로 사용하였다.

실란 커플링제인 GPTMS와 VTES의 몰비를 0.09:0.01로 고정하고 후(총량 0.10 mole) H₂O 0.40 mole 및 HNO₃ 0.0001 mole을 첨가하고, 1 hr 동안 교반시킨 후 열경화제인 ethylene diamine(EDA, 99%, Aldrich Chemical) 0.0005 mole을 첨가하여, 20 min 동안 교반시켜 유-무기 혼성 용액을 제조하였다. 그 후에 6-NSP 0.00025 mole을 다양한 종류의 용매 5 mL에 용해시켜 0.05 M 농도의 용액을 제조한 후, 이 용액을 유-무기 혼성 용액에 첨가한 후 상온에서 1 hr 동안 교반하여 최종의 광변색 코팅 용액을 제조하였다.

제조된 코팅 용액은 스핀 코터(Spin 1200, Midas)를 이용하여 700 rpm에서 1 min 동안 2 mm 두께의 PC 시트(Makrolon, Song Asia Plastic Technology)에 코팅시켰다. 또한 기재에 코팅된 막을 기재의

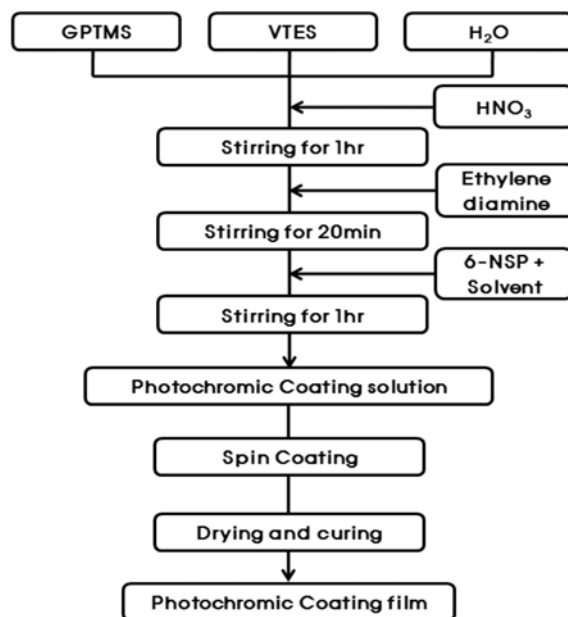


Fig. 2. Experimental procedure for preparing photochromic coating films.

표면에 부착시키기 위해 100에서 2hr 동안 열경화를 시켜 광 변색 코팅 막을 제조하였다. 그 후 상온에서 냉각시킨 코팅 막의 물성을 측정하였으며, 이상의 제조 공정을 Fig. 2로 나타내었다.

2-2. 코팅 막의 물성 측정

2-2-1. UV 조사

광 변색 염료인 6-NSP 중의 C-O 결합의 닫힌 구조를 열린 구조로 변화시키기 위해 파장 365 nm를 갖는 UV 조사기(VL-4.LC, UV lamp 4 W, Vilber Lourmat)를 사용하였다.

2-2-2. 흡광도 측정

UV 조사 후 코팅 막의 가시광선 영역에서의 최대 흡광도 파장(λ_{\max})에서의 소색 속도를 분석하기 위해 상온에서 UV-Visible spectrometer(UV-2450, Shimadzu)를 사용하였다.

2-2-3. 투과도 측정

UV 조사 전의 가시광선 영역에서의 코팅 막의 투과율을 측정하기 위해 UV-Visible Spectrometer(UV-2450, Shimadzu)를 사용하였다.

2-2-4. 연필경도 측정

연필경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, Coretech.)에 연필경도 측정용 연필을 45°로 끼우고, 일정 하중(500 g)을 가하면서 이것을 밀면서 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-2-5. 부착력 측정

ASTM D3359에 근거하여[6] 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후, 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집으로 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3 M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

3. 결과 및 토의

3-1. 용매 종류 변화가 6-NSP 용액의 광변색 거동에 미치는 영향

Spiropyran 계 유도체인 6-NSP는 일반적으로 자외선 조사에 의해 spiropyran(SP) 중의 C-O 결합이 끊어지면서 이온 해리되어 유색을 나타내는 merocyanine(MC)으로 이성화되며, 가시광선 또는 열에 의해 무색의 SP로 돌아가는 광변색 특성을 나타낸다. 6-NSP의 MC 구조는 양전하와 음전하를 갖고 있는 양성 이온성이므로, 용액의 최대 흡광도 파장(λ_{\max})은 용매의 극성에 따라 변하며 용매의 극성이 증가할수록 λ_{\max} 값이 감소하는데, 이러한 현상을 negative solvatochromism이라고 한다[7].

광변색 염료인 6-NSP 0.00025 mole을 극성용매인 ethanol(EtOH), acetone, 비극성용매인 methylethyl ketone(MEK), tetrahydrofuran (THF), ethylacetate(EA)의 다양한 종류의 용매 5 mL에 각각 용해시켜 0.05 M 농도로 제조된 용액에 1 min 동안 UV를 조사한 후 UV-Visible Spectrometer로 용액의 흡광도를 측정하여, 용매 종류 변화가 6-NSP 용액의 광변색 거동에 미치는 영향을 Fig. 3으로 나타내었다. 용액의 최대 흡광도 파장은 극성 용매인 EtOH, acetone에서는 각각 541, 554 nm에서 나타났고, 비극성 용매인 MEK, THF, EA에서는 각각 565, 590, 577 nm에서 나타났다. 이러한 현상은 전술한 negative solvatochromism 현상에 의해 용매의 극성이 증가할수록 λ_{\max} 값이 감소하는 것으로 해석될 수 있다[8].

Fig. 4는 spiropyran을 용해시킨 용매의 최대 흡광도 파장에서 용액에 UV를 2 min 동안 조사한 후 UV-Visible Spectrometer로 시간

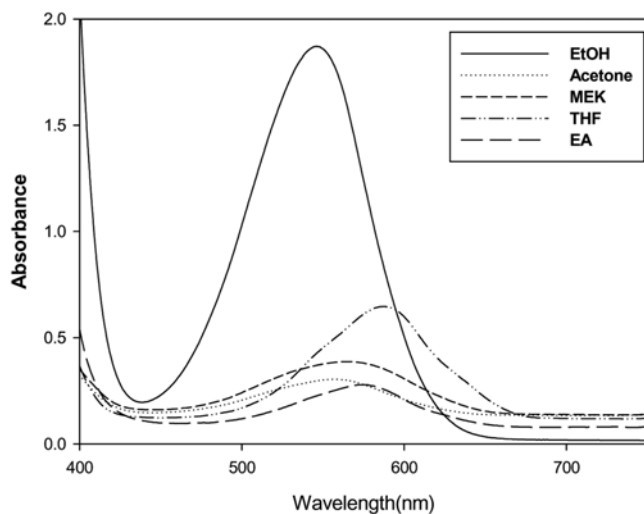


Fig. 3. Maximum absorbances of 6-NSP dissolved in different solvents after irradiating UV light at 365 nm for 1 min.

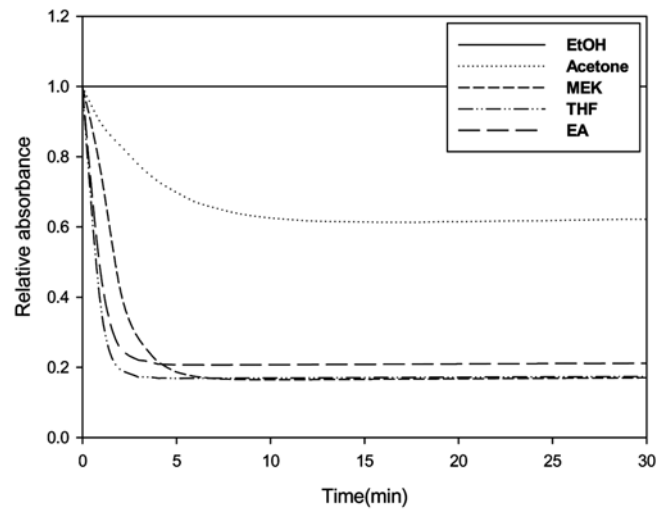


Fig. 4. Thermal bleaching of 6-NSP solutions dissolved in different solvents after irradiating UV light at 365 nm for 2 min.

에 따른 소색속도를 측정하여 나타낸 그림이다. 극성용매인 EtOH, acetone에서는 처음의 흡광도 값이 1/2로 감소하는 시간인 반감기($\tau_{0.5}$)가 30분 이상인 것을 알 수 있다. 그러나 비극성 용매인 MEK, THF, EA에서는 반감기가 각각 1.8, 0.7, 0.9 min으로 빠른 소색시간을 나타내고 있다. 즉 용매의 극성이 커질수록 소색속도가 늦어지는 것을 알 수 있는데, 이와 같은 결과는 SP가 착색되어 나타난 MC가 극성 용매 중에서는 용매-spiropyran 사이에 쌍극자-이온 상호작용이 형성됨으로써 안정화되기 때문이다. 특히 프로톤 용매(EtOH) 중에서는 용매-spiropyran간의 수소결합이 형성되어 더욱 안정화되어, SP로의 역반응이 지연되므로 늦은 소색속도를 나타내게 된다[9].

3-2. 용매 종류 변화가 코팅 막의 광변색 거동에 미치는 영향

Fig. 5는 GPTMS:VTES=0.09:0.01 조건에서 코팅 용액을 제조한 후, EtOH, acetone, MEK, THF, EA와 같은 극성을 달리하는 다양한 용매를 이용하여 6-NSP를 용해시킨 후 기재인 PC 기판 위에 코

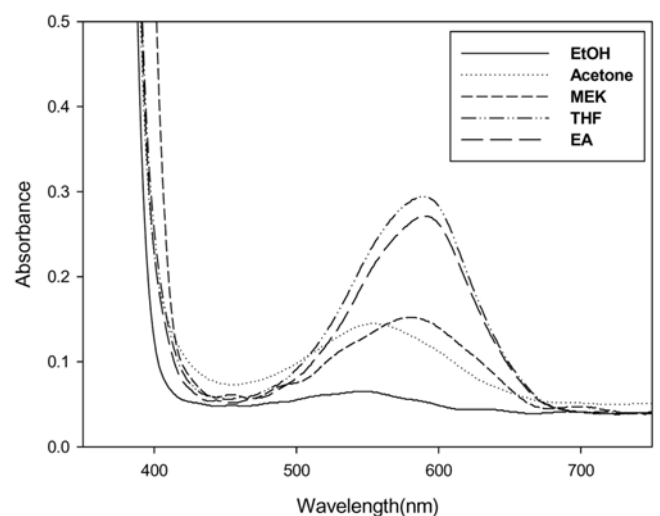


Fig. 5. Maximum absorbances of coating films prepared at different solvents after irradiating UV light at 365 nm for 1 min.

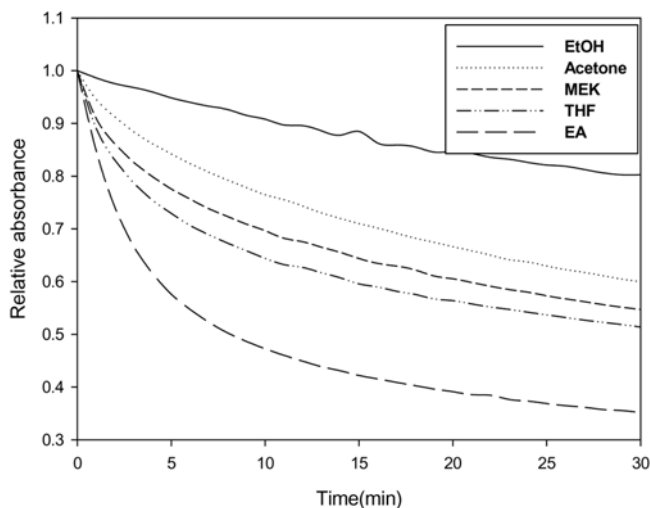


Fig. 6. Thermal bleaching of coating films prepared at different solvents after irradiating UV light at 365 nm for 2 min.

팅하여 코팅 막을 제조한 후 UV로 1 min 동안 조사하여 UV-Visible spectrometer로 흡광도를 측정한 그림이다. UV 조사 전의 코팅 막은 투명한 상태를 유지하였으나, UV 조사에 의해 착색되었고, 다시 가시광선이나 열에 의해 소색되는 광변색 현상을 나타내었다. 극성 용매인 EtOH, acetone으로 제조된 코팅 막은 각각 546, 554 nm에서 최대 흡광도 파장을 나타낸 반면, 비극성 용매인 MEK, THF, EA로 제조된 코팅 막은 각각 579, 588, 590 nm에서 최대 흡광도 파장을 나타냄을 알 수 있다. 이 사실로부터 코팅 막의 경우에도 용액의 경우와 마찬가지로 최대 흡광도 파장은 6-NSP를 용해시키는 용매의 극성에 따라 변화하게 되며, 극성 값이 클수록 단파장으로 이동하는 negative solvatochromism 현상을 보임을 알 수 있다.

Fig. 6은 극성이 다른 여러 종류의 용매를 사용하여 6-NSP를 용해시켜 코팅 막을 제조하고, 각각의 코팅 막의 최대 흡광도 파장에서 UV를 2 min 동안 조사한 후 UV-Visible spectrometer를 사용하여 시간에 따른 소색속도를 나타낸 그림이다. 극성 용매인 EtOH, acetone인 경우 처음의 흡광도 값이 1/2까지 소색되는 시간인 반감기($\tau_{0.5}$)가 30 min 이상으로 늦은 소색속도를 나타내고 있다. 전반적으로 용매의 극성이 작아질수록 빠른 소색속도를 나타냄을 알 수 있다. 특히 비극성 용매인 EA에서는 반감기가 8 min의 빠른 소색속도를 나타내고 있다. 이와 같은 결과로부터 코팅 막의 소색속도는 용액의 소색속도와 비슷한 경향성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 용액상태에 비해 코팅 막의 경우 늦은 소색속도를 나타내고 있는데, 이는 코팅 막의 경우에는 SP과 같은 광변색 분자가 졸-겔 매트릭스의 망목구조 내에 위치하고 있으므로, 용액의 경우에 비해 광변색 분자의 움직임이 제한받기 때문으로 사료된다.

Fig. 7은 본 연구에서 제조된 코팅 막의 전형적인 착색-소색과정을 나타낸 그림이다. 코팅 막에 UV를 조사하면 코팅 막은 착색이 일어나 120 s 이내에 평형치인 A_0 의 흡광도를 나타내게 된다. 그 후 암실에서 코팅 막을 방치하면 소색이 일어나 흡광도가 감소하게 되는데, 최종 평형상태에서의 흡광도는 A_1 , 임의의 시간 t 에서의 흡광도는 A_t 로 나타낼 수 있다.

Fig. 8(a)는 6의 코팅 막의 소색반응에 대하여, 각각의 코팅 막의

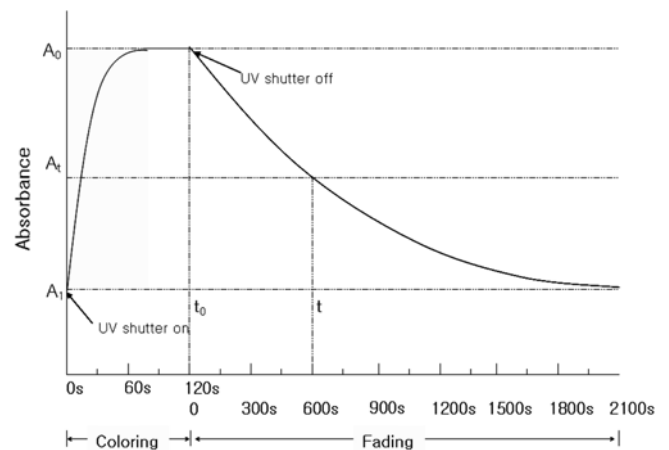


Fig. 7. Schematic illustration of the coloring-fading process.

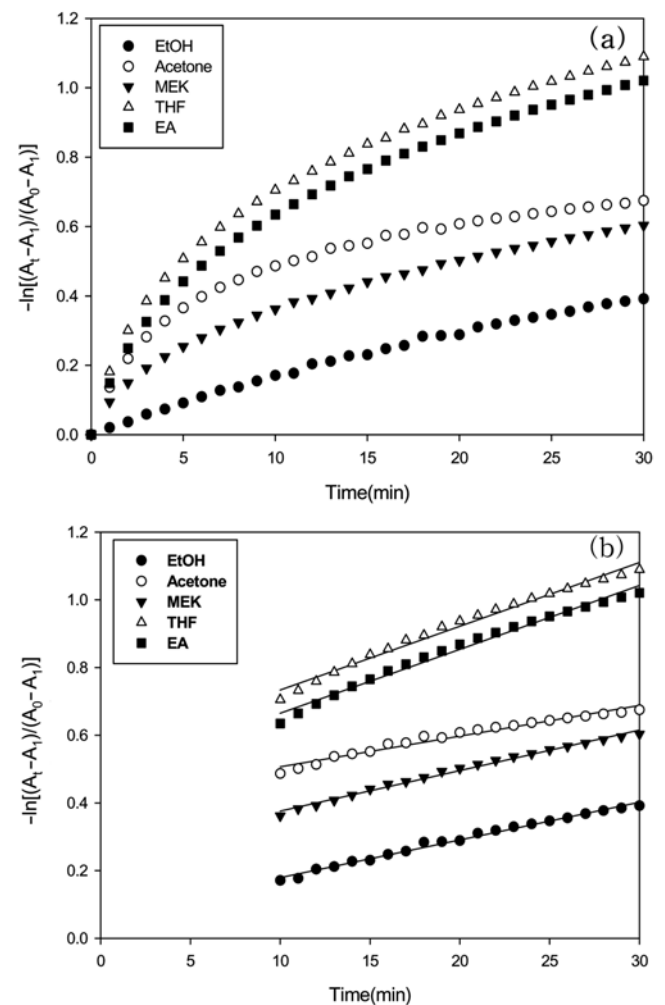


Fig. 8. (a) Plot of $-\ln[(A_t - A_1)/(A_0 - A_1)]$ verse time of coating films prepared at different solvents after irradiating UV at 365 nm for 2 min, (b) reaction rate constants of photo-reaction of coating films after 10 min in the coloring-fading process.

최대 흡광도 파장에서의 시간에 따른 흡광도 변화를 측정한 다음, 소색 반응을 1차 반응으로 가정하여 얻어진 아래 식 (1)을 이용하여 코팅 막의 광반응 속도를 나타낸 그림이다.

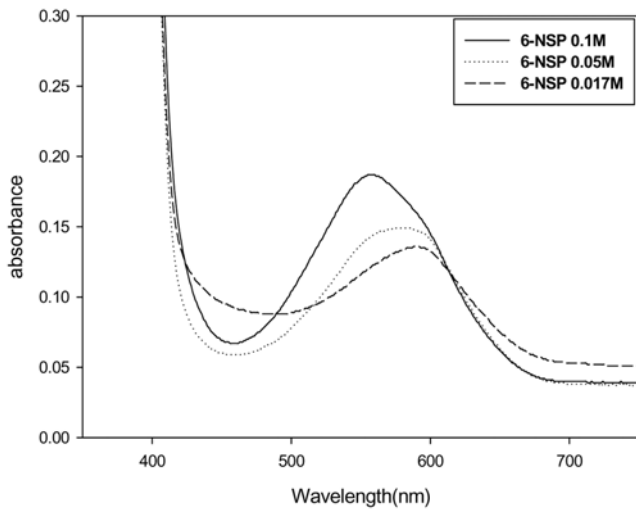


Fig. 9. Maximum absorbances of coating films prepared with different 6-NSP concentrations in THF solvent after irradiating UV light at 365 nm for 1 min.

$$-\ln \frac{A_t - A_1}{A_0 - A_1} = kt \quad (1)$$

식 (1)에서 A_t , A_0 , A_1 의 기호 설명은 Fig. 7의 정의에 따르며, k 는 광반응 속도 상수를 의미한다. 모든 조성에서 코팅 막은 UV 조사 후 10 min까지는 곡선 형태의 2차 속도 식을 나타내어 소색속도가 빨라졌으나, 10 min 이후에는 직선 형태의 1차 속도 식을 나타내어 소색 속도가 느려졌다. 이는 UV 조사 직 후 코팅 막의 MC 구조는 매우 불안정하기 때문에 SP의 역반응이 촉진되어 소색시간이 빨라지지만, 시간이 지남에 따라 MC의 구조가 안정화되므로 역반응이 느려져 소색되는 시간이 느려지기 때문이라 판단된다.

Fig. 8(b)는 8(a)에서 UV 조사 후 10 min 이후의 소색 반응의 광반응 속도 상수(k)를 구한 그림으로 용매 종류 변화에 따라 제조된 코팅 막에서 광반응 속도 상수는 극성용매인 EtOH, acetone으로 제조된 경우에는 각각 $0.011 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $9.063 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 이었고, 비극성 용매인 MEK, THF, EA로 제조된 경우에는 각각 0.012 s^{-1} , 0.019 s^{-1} , 0.020 s^{-1} 의 값을 나타냈다. 즉 용매의 극성이 커질수록 광반응 속도상수가 작아지는 것을 나타내고 있다. 즉, merocyanine은 비극성 용매보다 극성 용매로 제조된 매트릭스 내에서 더욱 안정화된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 6-NSP 0.00025 mole을 여러 부피의 THF에 용해시켜 각각 0.017, 0.05, 0.10 M로 6-NSP의 몰농도를 변화시켜 제조된 코팅 막을 UV로 1 min 동안 조사한 후에 UV-Visible Spectrometer로 350-750 nm 영역에서 코팅 막의 흡광도를 측정한 그림이다. 6-NSP의 농도가 0.10, 0.05, 0.017 M의 경우에 코팅 막의 최대 흡광도 파장은 각각 557, 580, 590 nm로 6-NSP의 농도가 작아질수록 커지는 것을 알 수 있다. 이는 6-NSP의 농도가 작아질수록 코팅 막을 형성하는 코팅 용액 중에 포함된 THF의 양이 많아지므로 코팅 막의 최대 흡광도 파장은 Fig. 3에서 나타난 THF 용매의 최대 흡광도 파장인 590 nm에 근접해 진다고 판단된다. 또한 6-NSP의 농도가 커질수록 최대 흡광도 파장에서 코팅 막의 흡광도 값이 커짐을 알 수 있다.

Fig. 10은 9의 여러 조성의 코팅 막을 상온으로 유지된 암실에서

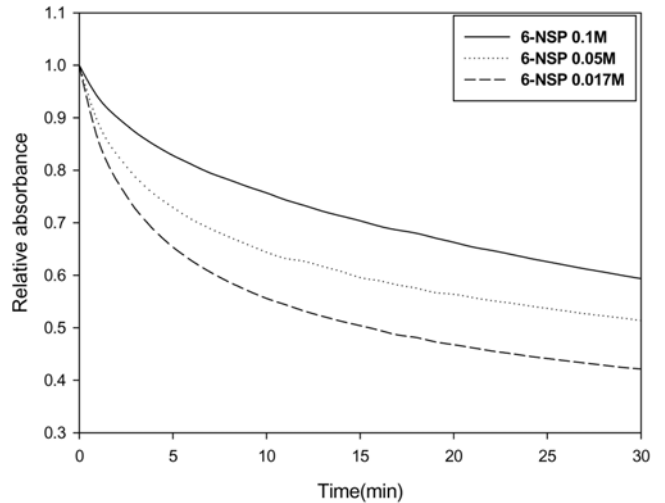


Fig. 10. Thermal bleaching of coating films prepared with different 6-NSP concentrations in THF solvent after irradiating UV light at 365 nm for 2 min.

UV 광원을 365 nm에서 2 min 동안 조사한 후, Fig. 9에서 나타난 각각의 최대 흡광도 파장에서 코팅 막의 시간에 따른 소색속도를 나타낸 그림이다. 6-NSP의 농도가 작아질수록 코팅 막의 소색속도가 증가함을 알 수 있는데, 이는 Zayat와 Levy[10]가 6-NSP의 광변색 거동은 졸-겔 매트릭스 내의 기공에서의 자유부피에 영향을 받는다고 지적하였듯이, THF의 첨가량이 증가함에 따라 코팅 막 중의 졸-겔 매트릭스 내의 기공의 크기가 커짐에 의해, 기공 내에서의 6-NSP의 활동영역이 증가되므로 MC의 SP로의 역반응이 촉진되므로 소색속도가 빨라진다고 판단된다.

3-3. 용매 종류 변화가 코팅 막의 물성에 미치는 영향

Table 2, 3에서는 극성 용매인 EtOH와 비극성 용매인 EA를 각각 사용하여 제조된 코팅 막의 연필경도와 부착력을 살펴보았다. 코팅 막의 제조 시의 용매의 극성 정도는 코팅 용액의 색 및 코팅 막의 연필경도, 부착력에 영향을 미치지 못해 코팅 용액은 모두 투명 노란색을 나타내며, 같은 6-NSP의 농도에서는 같은 연필경도 및 부착력을 나타냄을 알 수 있다. 반면에 6-NSP의 농도는 코팅 막의 연필

Table 1. The effect of 6-NSP concentrations dissolved in ethanol on the properties of coating films

6-NSP concentrations	State of coating solution	Pencil hardness	Adhesion
0.017 M	Yellow transparent	2B	5B
0.025 M	Yellow transparent	2B	5B
0.05 M	Yellow transparent	1B	5B
0.1 M	Yellow transparent	1B	5B

Table 2. The effect of 6-NSP concentrations dissolved in THF on the properties of coating films

6-NSP concentrations	State of coating solution	Pencil hardness	Adhesion
0.017 M	Yellow transparent	2B	5B
0.025 M	Yellow transparent	2B	5B
0.05 M	Yellow transparent	1B	5B
0.1 M	Yellow transparent	1B	5B

경도에 영향을 미쳐 6-NSP의 농도가 증가할수록 연필경도는 2B에서 1B로 증가함을 알 수 있다. 이는 용매의 첨가량이 증가함에 따라 표면경도를 나타내는 코팅 막 내의 실록산기의 농도가 점차 감소하기 때문으로 판단된다. 반면, 모든 조성에서 코팅 막의 기재와의 부착력은 5B로 좋은 결과를 나타냈다. 이는 플라스틱을 녹이는 용제의 특성으로 용매가 기재인 PC 표면을 약간 용해시킴으로써 기재와의 접착력을 증가시키기 때문인 것으로 사료된다[11].

4. 결 론

실란커플링제인 glycidoxypopyl triethoxysilane(GPTMS)와 vinyl triethoxysilane(VTES)의 몰비를 0.09:0.01로 조절하여 sol-gel 법에 의해 유-무기 혼성 용액을 제조하였다. 이 용액에 spiropyran 계 광변색 물질(6-NSP)을 첨가하여 광변색 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 기재인 PC 위에 스핀 코팅시키고, 열경화하여 광변색 코팅 막을 제조하였다. 이 과정 중 spiropyran을 용해시킨 용매의 종류 변화가 제조된 코팅 막의 광변색 특성 및 기타 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

(1) 광변색 염료인 spiropyran을 용해시킨 용매의 극성 정도가 제조된 코팅 막의 광변색 특성에 큰 영향을 주었다. 용매의 극성이 증가할수록 코팅 막의 최대 흡광도 파장이 감소하는 negative solvatochromism 현상을 나타내었다.

(2) Spiropyran을 용해시킨 용매의 극성이 증가할수록 겔 매트릭스에서의 spiropyran의 열린 구조가 더욱 안정화되므로 코팅 막의 소색속도가 감소하였다.

(3) 코팅 막의 제조 시의 용매의 극성 정도는 코팅 용액의 색 및 코팅 막의 연필경도, 부착력에 영향을 미치지 못했다. 반면에 spiropyran의 농도는 코팅 막의 연필경도에 영향을 미쳐 spiropyran의 농도가 증가할수록 연필경도는 2B에서 1B로 증가함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신 인력 양성 및 지식경제부의 에너지자원기술개발사업의 연구결과로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Crano, J. C. and Guglielmetti, R. J., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Plenum, NY(1999).
2. Mennig, M., Fries, K., Lindenstruth, M. and Schmidt, H., "Development of Fast Switching Photochromic Coatings on Transparent Plastics and Lens," *Thin Solid Films*, **351**, 230-234 (1999).
3. Brown, G. H., *Photochromism*, Wiley-Interscience, NY(1971).
4. Brinker, C. J. and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston (1990).
5. Hou, L., Schmidt, H., Hoffmann, B. and Mennig, M., "Enhancement of the Photochromic Performance of Spirooxazine in Sol-Gel Derived Organic-Inorganic Hybrid Matrices by Additives," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 927-929(1997).
6. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International., 927-929(1997).
7. Muller, P., "Glossary of terms Used in Physical Organic Chemistry," *Pure Appl. Chem.*, **66**(5), 1077-1184(1994).
8. Jeong, S. H., Cho, K. I., Park, J. Y. and Song, K. C., "Photochromic Properties of Spiropyran in Hard Coating Films Made by Sol-Gel Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(2), 310-315(2008).
9. Rappon, M. and Syvitski, R. T., "Kinetics of Photobleaching of Aberchrome 540 in Various Solvents: Solvent Effects," *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **94**, 243-247(1996).
10. Zayat, M. and Levy, D., "Photochromic Naphthopyrans in Sol-Gel Ormosil Coatings," *J. Mater. Chem.*, **13**, 727-730(2003).
11. Jeong, S. H., Cho, K. I. and Song, K. C., "Preparation of Photochromic Coating Films Containing Spiropyran by Sol-Gel Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 112-117(2008).