

## Colloidal Silica가 Sol-Gel 하드 코팅 막의 광 변색 특성에 미치는 영향

신용탁 · 이민지 · 조경숙 · 송기창<sup>†</sup>

건양대학교 화학생명학과  
320-711 충남 논산시 내동 26  
(2010년 12월 23일 접수, 2011년 1월 17일 채택)

### Effect of Colloidal Silica on the Photochromic Properties of Hard Coating Films Prepared by Sol-Gel Method

Yong Tak Shin, Min Ji Lee, Kyung Sook Cho and Ki Chang Song<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan-si, Chungnam 320-711, Korea  
(Received 23 December 2010; accepted 17 January 2011)

#### 요 약

금속염인 lanthanum nitrate를 증류수에 용해시킨 후 실란커플링제인  $\gamma$ -glycidyloxypropyl trimethoxysilane과 금속산 화물인 colloidal silica를 이 용액에 첨가하여 sol-gel법에 의해 유-무기 혼성 용액을 제조하였다. 또한 spiropyran계 광 변색 염료를 용매인 tetrahydrofuran에 용해시킨 후 앞서 제조한 혼성 용액과 혼합하여 광 변색 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 기재인 polycarbonate 시트에 코팅시키고 열 경화시켜 광 변색성을 갖는 하드 코팅 막을 제조하였다. 이 과정에서 colloidal silica의 첨가량이 코팅 막의 광변색 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Colloidal silica의 첨가량이 증가할수록 코팅 막의 소색속도가 빨라졌으며 연필경도가 증가하였다.

**Abstract** – Organic-inorganic hybrid coating solutions were prepared starting from colloidal silica, lanthanum nitrate and  $\gamma$ -glycidyloxypropyl trimethoxysilane by the sol-gel method. Also, spiropyran-doped hard coating solutions were prepared by mixing the spiropyran solution, obtained after dissolving spiropyran dye into tetrahydrofuran solvent, with the organic-inorganic hybrid coating solutions. The spiropyran-doped hard coating solutions were applied as a thin layer to polycarbonate sheets, and their photochromic properties were investigated. The effect of amount of colloidal silica added into the coating solutions was investigated on the photochromic properties of coating films. Both decoloration rate and pencil hardness of the coating films were increased with increasing the amounts of colloidal silica.

Key words: Photochromic, Sol-Gel, Organic-Inorganic Hybrid, Spiropyran, Colloidal Silica, Hard Coating Films

#### 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 차단하거나 가시광선에 조사되면 본래의 옅은 색을 띠게 된다. 이러한 광 변색 물질로는 fulgide, chromenes, spirooxazine, spiropyran 등이 있다[2]. 그 중 spiropyran계 화합물은 뛰어난 안정성, 빠른 응답 속도, 강한 색변화 등으로 인해 광 변색 재료 연구의 주류가 되었고,

관련된 연구 보고가 가장 많은 재료이다[3].

Spiropyran계 유도체인 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylo spiran은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 자외선 조사에 의해 spiropyran (SP) 중의 C-O 결합이 끊어지면서 이온이 해리되어 유색을 나타내는 merocyanine(MC)으로 이성화되며, 가시광선 또는 열에 의해 무색의 SP로 돌아가는 광변색 특성을 나타낸다. 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran의 MC 구조는 양전하와 음전하를 갖고 있는 양성 이온성이므로, 용액의 최대 흡광도 파장( $\lambda_{\max}$ )은 용매의 극성에 따라 변하며 용매의 극성이 증가할수록  $\lambda_{\max}$ 값이 감소하는데, 이러한 현상을 negative solvatochromism이라고 한다[3]. 이러한 현상에 의해 용매의 극성이 증가할수록  $\lambda_{\max}$ 값이 감소하게 된다고 알려져 있다[4].

Sol-Gel 법은 고순도의 금속 알콕사이드를 전구체로 사용하여 용액 중에서의 가수분해 반응과 중축합 반응을 거쳐 기능성 코팅용액, 금속 산화물 나노입자, 기능성 세라믹스를 경제적으로 제조하는 방법이다[5,6]. 이 방법에서는 높은 화학적 균일성을 지닌 생성물을 얻

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

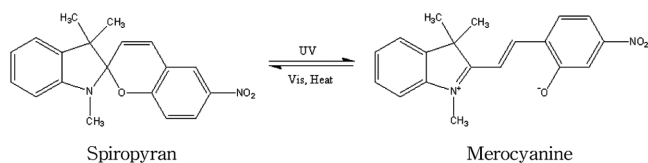


Fig. 1. Photochromic transformation of spiropyran.

을 수 있으며, 특히 무기계 전구체에 유기물을 첨가하여 반응시킴으로써 무기물과 유기물의 중간 성격을 갖는 유-무기 혼성체를 손쉽게 제조할 수 있다. 이 경우 무기물과 유기물이 나노 단위로 균일하게 혼성된 복합체를 형성함에 의해 무기물이 갖는 내마모성, 투명성 등의 장점과 유기물이 갖는 유연성, 성형성 등의 장점을 모두 갖는 새로운 특성의 물질을 얻을 수 있다. 특히 상온에서 화학반응이 진행되므로 무기물인 실리카 망목 구조에 광 변색 유기물질을 “host”로서 도입하여 분자단위로 cross-linking시킴으로써, 광 변색 코팅 용액을 쉽게 제조할 수 있다[7].

본 연구에서는 colloidal silica, lanthanum nitrate와 실란커플링제인  $\gamma$ -glycidyloxypropyl trimethoxysilane(GPTMS)을 사용하여 sol-gel 법에 의해 유-무기 혼성 용액을 제조하였다. 이 용액에 spiropyran계 광변색 물질인 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrrolospiran (6-NSP)을 비극성 용매인 tetrahydrofuran(THF)에 용해시킨 용액을 첨가하여 최종의 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 이 용액을 polycarbonate(PC) 시트 위에 스핀 코팅한 후 열경화시켰다. 이때 무기물인 colloidal silica의 첨가량이 얻어진 코팅 막의 광 변색 특성, 연필 경도, 기재와의 부착성 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

본 연구에서는 실란커플링제인  $\gamma$ -glycidyloxypropyl trimethoxysilane(GPTMS, 98%, Aldrich), 무기물인 colloidal silica(SS sol 30AC, S-Chemtech. Co.)와 금속염인 lanthanum nitrate hydrate(99.9%, Aldrich)를 출발물질로 사용하였다. 광 변색 물질로서는 UV 조사 후에 높은 광 변색성을 보이는 spiropyran계 광변색 물질인 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrrolospiran(6-NSP, TCI)을 사용하였고, 6-NSP의 용매로서 tetrahydrofuran(THF, 99.9%, Aldrich)을 사용하였으며 모든 시약은 정제 및 약품 처리과정 없이 그대로 사용하였다.

### 2-2. 합성방법

금속염인 lanthanum nitrate hydrate 0.0005 mole을 증류수 0.8 ml에 용해시킨 후 실란커플링제인 GPTMS 0.01 mole과 첨가량이 다양하게 조절된(0, 3, 5, 7, 9, 10 g) colloidal silica를 이 용액에 첨가하여 5 min 동안 반응시켰다. 그 후 이 용액에  $\text{HNO}_3$  0.0001 mole을 첨가하고, 1 hr 동안 교반하여 유-무기 혼성 용액을 합성하였다. 또한 광 변색 물질인 6-NSP 0.00025 mole을 비극성 용매인 THF 10 ml에 용해시켜 0.025 M 농도의 용액을 제조한 후, 이 용액을 유-무기 혼성 용액에 첨가한 후 상온에서 1 hr 동안 교반하여 최종의 광 변색 하드 코팅 용액을 제조하였다.

제조된 코팅 용액은 스핀 코터(Spin 1200, Midas)를 이용하여

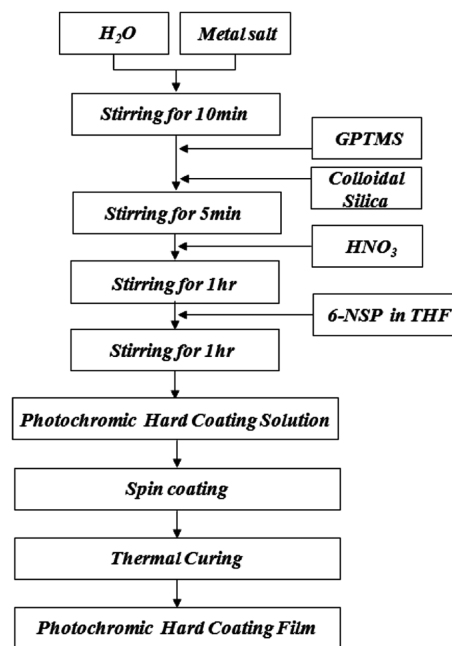


Fig. 2. Experimental procedure for preparing photochromic hard coating films.

700 rpm에서 1 min 동안 2 mm 두께의 PC 시트(Makrolon, Song Asia Plastic Technology)에 코팅시켰다. 또한 광 변색 하드 코팅 용액을 기재의 표면에 부착시키기 위해 100 °C에서 2 hr 동안 열 경화시켜 광 변색 코팅 막을 제조하였다. 그 후 상온에서 냉각시켜 코팅 막의 물성을 측정하였으며, 이상의 코팅 막의 제조 공정을 Fig. 2로 나타내었다.

### 2-3. 코팅 막의 물성 측정

#### 2-3-1. 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.

#### 2-3-2. 흡광도 측정

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

#### 2-3-3. 투과도 측정

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

#### 2-3-4. 미세구조

기재인 PC 시트 위에 코팅된 막의 표면 형상과 코팅 막의 단면을 field-emission scanning electron microscopy(FE-SEM, JSM-6335F, JEOL)를 사용하여 관찰하였다. 이 때 가속전압은 10 kV이었으며 코팅된 막 표면은 3,000배로 확대하여 미세구조를 관찰하였다.

#### 2-3-5. 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.

### 2-3-6. 부착력 측정

ASTM D3359에 근거하여[8] 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후, 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어 내어 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. Colloidal silica의 첨가량이 코팅 막의 광 변색 특성에 미치는 영향

Fig. 3은 Table 1에 나타난 바와 같이 colloidal silica의 첨가량을 달리하여 제조된 광 변색 하드 코팅 용액을 기재인 PC 기판 위에 각각 코팅하여 코팅 막을 제조한 후 상온으로 유지된 암실에서 365 nm 파장의 UV 광원을 1 min 동안 조사한 후 UV-Visible spectrometer로 흡광도를 측정한 그림이다. UV 조사 전의 코팅 막은 투명한 상태를 유지하였으나 UV 조사에 의해 파란색으로 착색되었고, 다시 가시광선이나 열에 의해 소색되는 전형적인 광 변색 현상을 나타내었다. 코팅 용액 중의 colloidal silica의 첨가량 증가에도 불구하고,

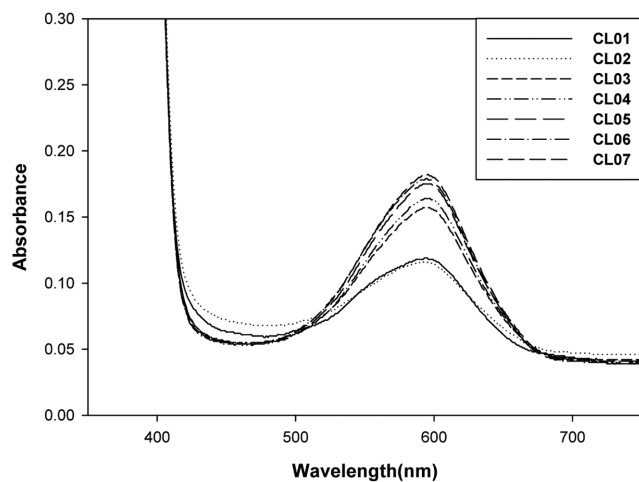


Fig. 3. Maximum absorbances of coating films prepared with different amounts of colloidal silica after irradiating UV light at 365 nm for 1 min.

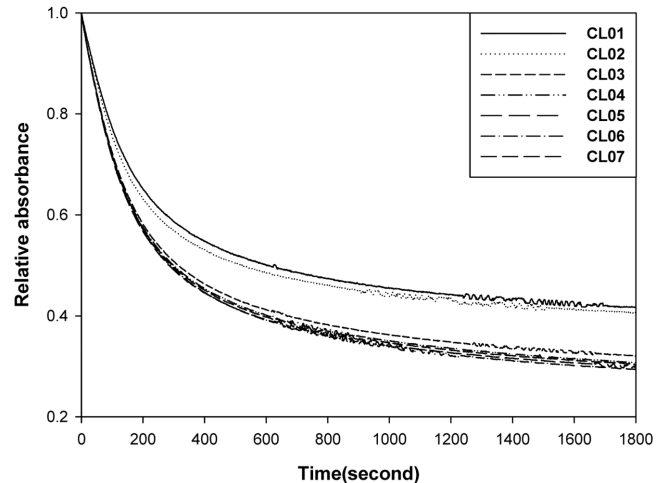


Fig. 4. Thermal bleaching of coating films prepared with different amounts of colloidal silica after irradiating UV light at 365 nm for 2 min.

제조된 코팅 막의 최대 흡광도 파장은 592 nm로 큰 변화가 없었다. 반면에 colloidal silica의 첨가량 증가에 따라 최대 흡광도 파장에서의 흡광도는 증가하는 경향을 보였다. 이 결과로부터 colloidal silica의 첨가량이 증가할수록 UV 조사 시의 코팅 막의 착색 농도가 높아진다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 Table 1에서와 같이 colloidal silica의 첨가량을 달리하여 제조된 광 변색 하드 코팅 막들을 상온으로 유지된 암실에서 365 nm 파장의 UV 광원을 2 min 동안 조사한 후 각각의 코팅 막들의 최대 흡광도 파장에서 UV-Visible spectrometer를 사용하여 시간에 따른 소색속도를 나타낸 그림이다. 이 그림에서 초기 흡광도 값이 반감되는 시간( $\tau_{0.5}$ )은 CL01, CL02, CL03, CL04, CL05, CL06, CL07 시료의 경우, 각각 10.0, 8.6, 5.2, 4.9, 4.8, 4.8, 4.8 min으로 colloidal silica의 첨가량이 증가함에 따라 소색 시간이 처음에는 크게 감소하다가 다시 일정해 지는 경향을 보였다. 이는 Zayat와 Levy[9]가 6-NSP의 광 변색 거동은 졸-겔 매트릭스 내의 기공에서의 자유부피에 영향을 받는다고 지적하였듯이, colloidal silica와 같은 무기물을 첨가하게 되면, 졸-겔 매트릭스 내에서의 망목구조 내의 기공의 크기와 수가 증가함에 의해, 6-NSP의 활동영역이 증가되므로 colloidal silica의 첨가량이 증가함에 따라 코팅 막의 소색 시간이 빨라진다고 판단된다.

Table 1. Recipe for the preparation of photochromic hard coating solutions

Sample code	Feed						
	Organic material		Inorganic material		Solvent		Catalyst
	6-NSP mol	GPTMS mol	Lanthanum(III)nitrate hydrate mol	Colloidal silica g	H <sub>2</sub> O mol	THF ml	HNO <sub>3</sub> mol
CL01	0.00025	0.01	0	0	0.04	10	0.0001
CL02	0.00025	0.01	0.0005	0	0.04	10	0.0001
CL03	0.00025	0.01	0.0005	3	0.04	10	0.0001
CL04	0.00025	0.01	0.0005	5	0.04	10	0.0001
CL05	0.00025	0.01	0.0005	7	0.04	10	0.0001
CL06	0.00025	0.01	0.0005	9	0.04	10	0.0001
CL07	0.00025	0.01	0.0005	10	0.04	10	0.0001

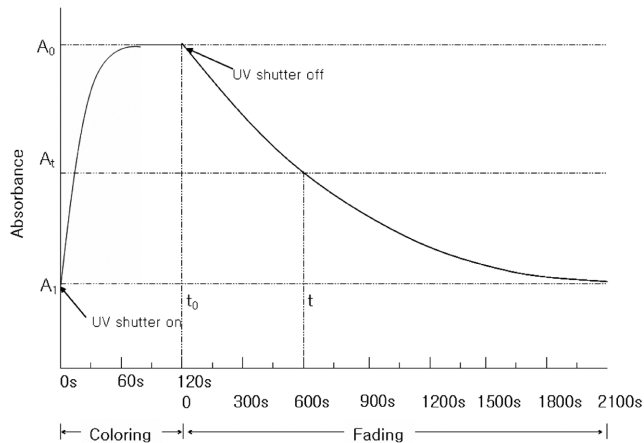


Fig. 5. Schematic illustration of the coloring-fading process.

### 3-2. Colloidal silica의 첨가량이 코팅 막의 광반응 속도에 미치는 영향

Fig. 5는 본 연구에서 제조된 코팅 막의 전형적인 착색-소색 과정을 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. 6(a)는 Fig. 4의 코팅 막의 소색반응에 대하여, 각각의 코팅 막의 최대 흡광도 파장에서 시간에 따른 흡광도 변화를 측정한 다음, 소색 반응을 1차 반응으로 가정하여 얻어진 아래 식 (1)을 이용하여 코팅 막의 광반응 속도를 나타낸 그림이다.

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

식 (1)에서  $A_t$ ,  $A_0$ ,  $A_1$ 의 기호 설명은 Fig. 5의 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 직후 코팅 막의 MC 구조는 매우 불안정하기 때문에 SP의 역반응이 촉진되어 소색시간이 빨라지지만, 시간이 지남에 따라 MC의 구조가 안정화되므로 역반응이 느려져 소색되는 시간이 느려지기 때문으로 판단된다.

Fig. 6(b)는 Fig. 6(a)에서 UV 조사 후 10 min 이후의 소색 반응의 광반응 속도상수( $k$ )를 구한 그림으로 colloidal silica의 첨가량 변화에 따른 광반응 속도상수  $k$ 값은 각각 0.0076, 0.0086, 0.0116, 0.0125, 0.0128, 0.0136, 0.0137  $s^{-1}$ 로 colloidal silica의 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 즉, colloidal silica의 첨가량이 증가함에 따라 졸-겔 매트릭스의 망목구조 내의 기공의 크기와 수가 증가함에 의해 6-NSP의 활동 영역이 증가되므로 MC구조는 SP구조로 쉽게 전환된다는 것을 알 수 있었다.

### 3-3. Colloidal silica의 첨가량이 코팅 막의 투과도에 미치는 영향

Fig. 7은 Table 1로 나타난 조성으로 제조된 코팅 막의 UV 조사 전의 자외선과 가시광선 파장 영역에서의 투과율을 나타낸 그림이다. 모든 조성에서 투과율은 가시광선 파장 영역에서 90%로 기재

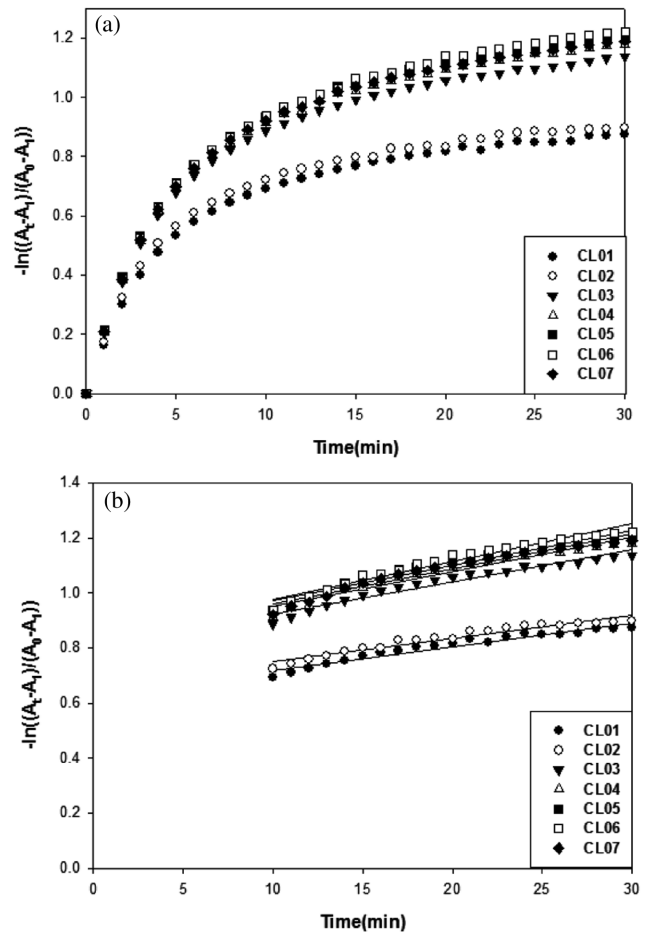


Fig. 6. (a) Plot of  $-\ln[(A_t - A_1)/(A_0 - A_1)]$  verse time of coating films prepared with different amounts of colloidal silica after irradiating UV at 365 nm for 2 min, (b) reaction rate constants of photo-reaction of coating films after 10 min in the coloring-fading process.

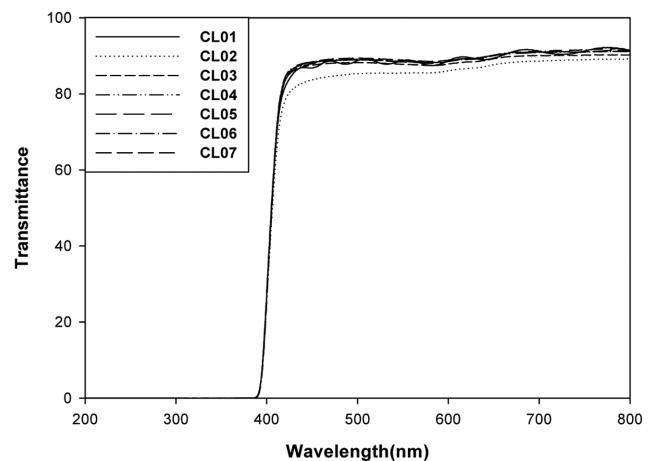


Fig. 7. Transmittance of coating films prepared with different amounts of colloidal silica before irradiating UV light.

인 PC의 투과율과 비슷하였으나, colloidal silica가 첨가되지 않고 lanthanum nitrate만 첨가된 코팅 막(CL02)에서는 약 81%의 낮은 투과율을 보였다. 그 이유는 코팅 막에 colloidal silica의 첨가 없이 금속염만 첨가될 경우, 금속의 특성인 빛에 대한 흡수 현상으로 인하여 코팅 막의 투과율이 감소하는 것이라고 판단된다.

### 3-4. Colloidal silica의 첨가량이 코팅 막의 연필경도 및 부착력에 미치는 영향

Fig. 8은 Table 1의 조성 중 CL02, CL03, CL04, CL05, CL06, CL07 시료를 PC 위에 코팅하고 열 경화하여 얻어진 광 변색 하드 코팅 막의 단면구조를 FE-SEM을 통하여 측정한 결과이다. 위의 사진에서 아래 부분이 PC 지지체이며, 위 부분이 코팅 층을 나타낸다. CL02-CL07 시료의 경우 코팅 막의 두께는 모두 약 2  $\mu\text{m}$ 를 나타냈으며, colloidal silica의 첨가량 변화가 코팅 막의 두께에 큰 영향을

미치지 않는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9는 Table 1의 조성 중 CL02, CL03, CL04, CL05, CL06, CL07의 코팅 용액을 PC 시트 위에 코팅하여 얻어진 막의 표면의 미세구조를 3,000배의 배율로 관측한 FE-SEM 사진이다. 모든 경우에서 제조된 코팅 막의 미세 구조는 균열이 없는 매끈한 미세구조를 보였다. 즉, CL02-CL07 시료들의 코팅 도막은 상태가 깨끗하며 외관상 큰 차이점이 없다는 것을 알 수 있었다.

Table 2에서는 Table 1에서의 colloidal silica의 첨가량에 따라 제

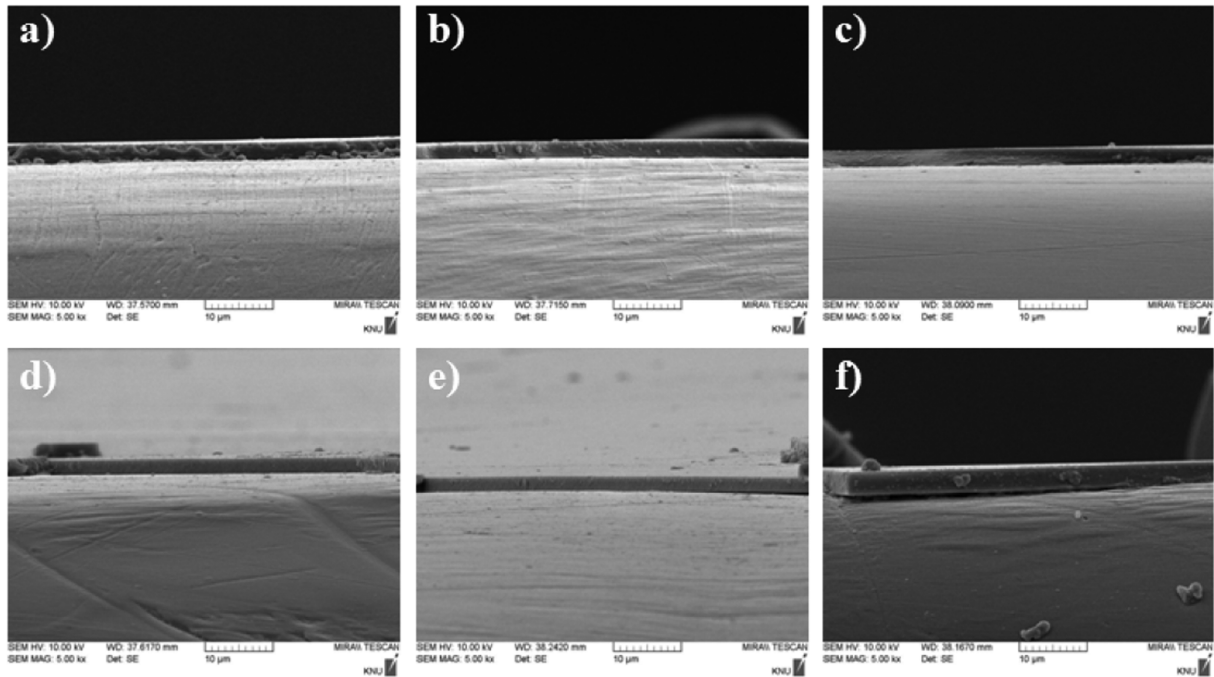


Fig. 8. SEM photomicrographs of cross-sections of coating films with different amounts of colloidal silica. a) CL02, b) CL03, c) CL04, d) CL05, e) CL06 and f) CL07

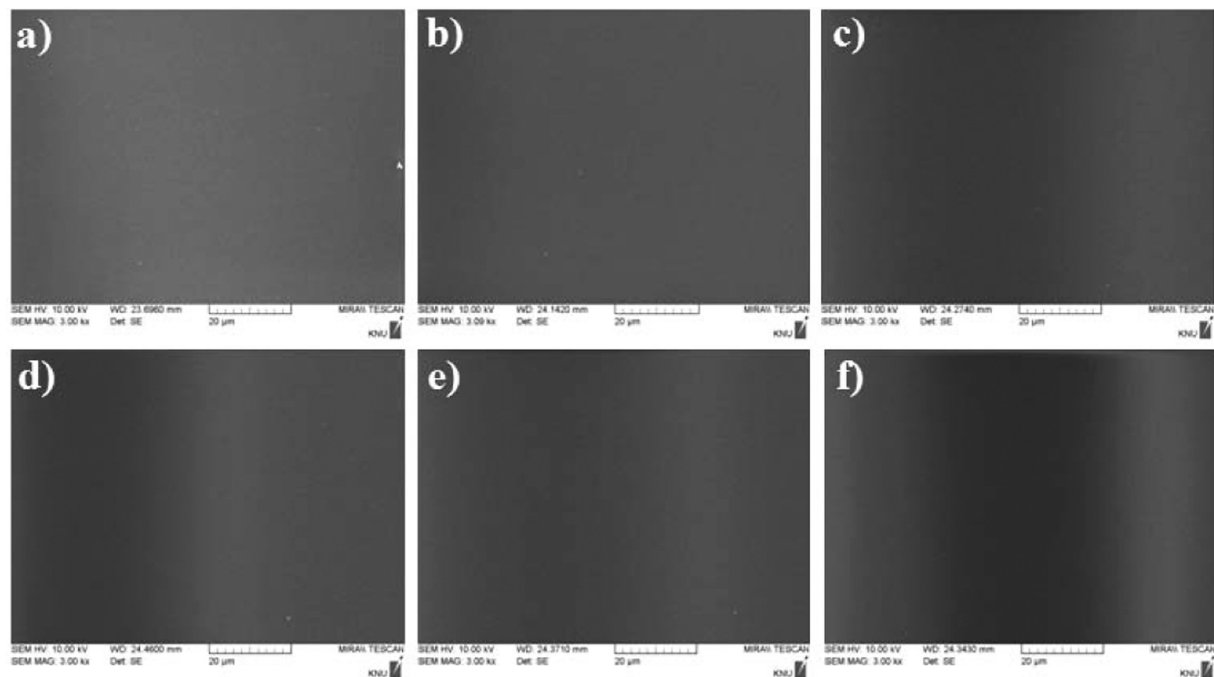


Fig. 9. SEM photomicrographs of surfaces of coating films with different amounts of colloidal silica. a) CL02, b) CL03, c) CL04, d) CL05, e) CL06 and f) CL07

**Table 2. The effect of the amount of colloidal silica in the coating solutions on the properties of coating films.**

Sample Code	Pencil hardness	Adhesion
CL01	F	5B
CL02	H	5B
CL03	H	5B
CL04	H	5B
CL05	2H	5B
CL06	2H	5B
CL07	3H	5B

조된 광 변색 하드 코팅 막들의 연필경도와 부착력을 나타내었다. Table 2에 제시된 것처럼 코팅된 막들의 연필경도는 colloidal silica의 첨가량이 증가함에 따라 F에서 3H로 증가하는 경향을 보였다. 이는 무기물인 colloidal silica가 코팅 막 내에서 도막의 경도를 향상시키기 때문으로 판단된다. 이 결과로부터 colloidal silica를 첨가함에 의해 코팅 막의 연필경도를 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다. 한편 도막들의 부착력은 5B로 모두 우수한 결과를 보였다. 이는 플라스틱을 녹이는 용제의 특성으로 용매인 THF가 기재인 PC 표면을 약간 용해시킴으로써 기재와의 접착력을 증가시키기 때문인 것으로 사료된다[10].

#### 4. 결 론

실란커플링제인  $\gamma$ -glycidoxypopyl trimethoxysilane(GPTMS)과 무기물인 lanthanum nitrate 및 colloidal silica를 사용하여 sol-gel 법에 의해 유-무기 혼성 용액을 제조하였다. 이 용액에 spiropyran계 광 변색 물질인 6-NSP를 비극성 용매인 tetrahydrofuran에 용해시킨 후 첨가하여 광 변색 하드 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 기재인 PC 시트 위에 스핀 코팅시키고, 열경화하여 광 변색 하드 코팅 막을 제조하였다. 이 과정 중 colloidal silica의 첨가량 변화에 따른 코팅 막의 광 변색 특성과 연필경도 및 부착력에 미치는 영향에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 코팅 용액 내에서 colloidal silica의 첨가량이 증가할수록 UV 조사 시 제조된 코팅 막의 흡광도가 증가하는 것을 알 수 있었다.
- (2) Colloidal silica의 첨가량 증가는 졸-겔 매트릭스 내에서의 기공의 크기와 수를 증가시키므로, 광 변색 염료인 6-NSP의 활동영역이 증가되어 코팅 막의 소색 시간이 빨라지는 경향을 보였다.
- (3) 제조된 모든 코팅 막의 투과율은 90%로 기재인 PC의 투과율과 비슷하였으나, lanthanum nitrate만 첨가된 경우에는 코팅 막은

약 81%의 낮은 투과율을 보였다.

- (4) 제조된 코팅 도막들의 연필경도는 colloidal silica의 첨가량이 증가함에 따라 F에서 3H로 증가하는 경향을 보였다. 이 결과로부터 colloidal silica를 첨가함에 의해 코팅 막의 연필경도를 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Pardo, R., Zayata, M. and Levy, D., "Effect of the Chemical Environment on the Light-Induced Degradation of a Photochromic Dye in Ormosil Thin Films," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **198**(2), 232-236(2008).
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**(1), 230-234(1999).
3. Kim, D. H., Shin, Y. T., Lee, J. Y., Hong, W., Lee, B. S. and Song, K. C., "Effect of Solvents on the Photochromic Properties of Spiropyran in Hard Coating Films Prepared by Sol-Gel Method," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **47**(4), 430-435 (2009).
4. 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. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**(2), 310-315(2008).
5. Irie, M. and Takami, S., "Photochromism of Dithiazolylethenes Having Pyridyl and N-methylpyridinium Groups," *J. Phys. Org. Chem.*, **20**(11), 894-899(2007).
6. Pardo, R., Zayat, M. and Levy, D., "Photostability of a Photochromic Naphthopyran Dye in Different Sol-Gel Prepared Ormosil Coatings," *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **40**(2), 365-370(2006).
7. 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. Techn.*, **8**(1), 927-929(1997).
8. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International., 927-929(1997).
9. Zayat, M. and Levy, D., "Photochromic Naphthopyrans in Sol-Gel Ormosil Coatings," *J. Mater. Chem.*, **13**(2), 727-730(2003).
10. 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. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**(1), 112-117 (2008).