

1,2-Bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene을 사용한 유-무기 혼성 광 변색 코팅 막의 제조 및 특성

이창호 · 이상구* · 이종대†

충북대학교 화학공학과, 충북대학교 산업과학기술연구소, *한국화학연구원 그린화학연구단
(2011년 5월 6일 접수, 2011년 7월 11일 수정, 2011년 7월 12일 채택)

Preparation and Characterization of Photochromic Organic-Inorganic Hybrid Coating Using 1,2-Bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene

Chang Ho Lee, Sang Goo Lee*, and Jong Dae Lee†

Department of Chemical Engineering, Research Institute of Industrial Science & Technology, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

*Division of Green Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yuseong, Daejeon 305-343, Korea

(Received May 6, 2011; Revised July 11, 2011; Accepted July 12, 2011)

초록: 광 변색 물질로 1,2-bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene(BTHFC)를 사용하는 유-무기 혼성 코팅막이 금속 알콕사이드인 tetramethoxysilane(TMOS), 다양한 실란 커플링제, 그리고 용매와 같은 다양한 반응 조건하에서 제조되었다. 제조된 코팅 막 중에서 상대적으로 비극성인 실린 커플링제를 사용한 경우, 광 변색 유기물인 BTHFC는 우수한 흡광도 및 소색속도를 나타내었다. 더욱이 용매 THF 존재 하에서 TMOS와 methacryloyloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS)의 몰 비가 1:1로 하여 제조되었을 때 흡광도와 소색속도는 크고 빠른 것을 알 수 있었다. 연필강도는 TMOS의 함량이 증가할수록 증가한 반면, 투과도는 상대적으로 감소하였다.

Abstract: Organic-inorganic hybrid coating film using 1,2-bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene (BTHFC) as a photochromic material was prepared under various reaction conditions such as the amounts of tetramethoxysilane (TMOS), various silane coupling agents, and solvent. It was found that color-fading speed and absorbance of the coating film was strongly dependent upon the polarity of silane coupling agent and solvent. In addition, the mole ratio of TMOS and methacryloyloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) was an important factor to determine color-fading speed and absorbance of the coating film. With increasing TMOS contents in coating film, the pencil hardness was increased. On the other hands, the transmittance of coating film was relatively decreased with the increase of TMOS.

Keywords: photochromic, 1,2-bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene, sol-gel, organic-inorganic hybrid coating.

서 론

자외선 또는 가시광선에 노출되면 화학결합이 변화되어 분광특성이 달라질 뿐만 아니라 이러한 현상이 가역적으로 이루어지는 광 변색 유기물은 광 정보 저장매체(optical data storage media), 광학적 변환장치(optical switch), 그리고 스마트윈도우(smart windows) 등의 광전자 장치로 응용될 수 있다.¹⁻⁵

광 변색 유기물로는 fluigide, chromenes, spirooxazine, spiropyran, 그리고 diarylethene 등이 있다.⁶ 이러한 유기물은 색의 변화가 자유롭고 변색속도나 가공성이 우수하다는 장점이 있지만, 낮은 광 안전성, 열 안전성 및 기계적 강도가 낮다는 문제점을 가지고 있다.⁷⁻⁹

최근, 광 변색 유기물의 한계를 극복하기 위해 무기물을 도입하고 졸-겔 법을 통해 화학적으로 결합된 유-무기 혼성 광 변색 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{9,10} 졸-겔 법은 금속 알콕사이드를 전구체로 사용하여 가수분해와 축합반응을 통해 저온에서 높은 화학적 균일성을 지닌 생성물을 얻는 공정이다.¹¹⁻¹⁶ 더욱이 무기물과 유기물의

†To whom correspondence should be accessed.
E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

중간 단계를 갖는 유-무기 혼성체를 제조할 수 있으며 극성 조절이 쉽고 매트릭스의 기공이 존재하여 광 변색 물질의 가역적인 구조변화가 용이한 장점을 갖고 있다.^{17,18}

광 변색 유기물로 diarylethene계 화합물인 1,2-bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene(BTHFC)은 thermal fading이 없이 광에 의한 변화만을 가지고 타 유기 광 변색 물질보다 가역성이 높으며 acceptor 부분에 불소기가 치환되어 열 안정성과 광 변색 효율이 높다는 장점이 있다.^{19,23} 그럼에도 불구하고 이 유기물을 사용한 유-무기 혼성 광 변색재료에 대한 체계적 연구결과는 아직까지 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 광 변색 유기물로 BTHFC를 사용한 유-무기 혼성 광 변색 코팅 막에 대한 특성을 조사할 것이다. 유-무기 혼성 광 변색 코팅 막은 금속 알콕사이드인 TMOS와 다양한 실란 커플링제로 구성된 유-무기 혼성 용액에 용매에 용해되어 있는 광 변색 유기물인 BTHFC를 첨가한 후 glass slide에 코팅 및 열 경화시켜 제조하였다. 유-무기물의 조성비, 실란 커플링제 및 용매를 달리하여 제조된 코팅막에 대한 광 변색 특성, 투명성, 표면강도, 그리고 접착력 등에 대해 실험이 수행되고 분석되었다.

실 험

시약. 본 실험에서 사용된 시약으로는 Aldrich에서 구입

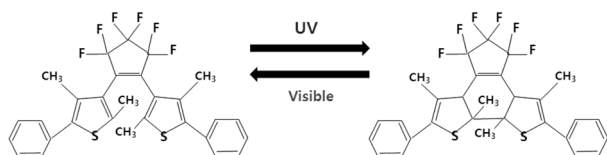


Figure 1. Photochromic reaction of BTHFC.

한 금속 알콕사이드인 tetramethoxysilane(TMOS, 99%)와 실란 커플링제인 methyltriethoxysilane(MTES, 99%), glycidoxypolytrimethoxysilane(GPTMS, 99%), 그리고 vinyltrimethoxysilane(VTMS, 99%), Alfa Aesar에서 구입한 methacryloyloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS, 98%)를 사용하였다. 1,2-Bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene(BTHFC, 99%)는 Figure 1과 같은 구조를 갖고 있으며 TCI에서 구입했다. 본 실험에 사용된 모든 시약은 추가 정제 없이 그대로 사용하였다.

광 변색 코팅용액의 제조. 용매, 실란 커플링제, 그리고 무기물과 실란 커플링제의 함량비를 달리하여 광 변색 코팅용액을 제조하여 코팅막의 광 변색 특성을 조사하였다. 본 연구에 사용된 용매 및 변수에 따른 실험 내용은 Table 1에 정리하였다. 코팅용액 제조는 250 mL 둥근 플라스크에 TMOS 1 mol과 실란 커플링제를 같은 몰수로 넣은 후, 증류수 7 mol과 THF 1 mol을 넣었으며, 촉매인 HCl은 TMOS와 MPTMS의 중량에 대해 0.5 wt%를 첨가하여 1.5시간 동안 교반시켜 유-무기 하이브리드 용액을 제조하였다. 그 후 THF 용매에 광 변색 유기물인 BTHFC를 일정비로 용해시켜 제조한 후, 이 용액을 유-무기 혼성 용액에 첨가하였다. 그리고 상온에서 12시간 동안 교반하여 광변색 코팅 용액을 제조하였다.

코팅 막 형성 및 UV 조사. 15 μm 두께로 조절된 어플리케이터(micrometer applicator)를 이용하여 기재 위에 적하된 광변색 용액을 코팅한 후, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 동안 열 경화시켜 코팅막을 형성하였다. 일정 두께로 형성된 코팅 막을 365 nm 파장을 갖는 UV 조사기(LZ-UM101, Lichtzen)를 사용하여 광 변색 염료의 C-C 이중결합의 열린 구조를 닫힌 구조로 변화시키면서 코팅막의 광 변색 특성을 조사하였다.

코팅 막 물성 측정. UV 조사 전후 가시광선 영역에서

Table 1. Effect of Chemical Compositions on the Properties of Coating Film

run.	Matrix			State of coating solution	Pencil hardness	Adhesion
	TMOS(mol)	Silane coupling(mol)	Solvent(polarity)			
T1	1	MPTMS(1)	THF(5.7)	Blue transparent	7H	5B
T2	1	GPTMS(1)	THF(5.7)	Blue transparent	3H	5B
T3	1	VTMS(1)	THF(5.7)	Blue transparent	7H	5B
T4	1	MTMS(1)	THF(5.7)	Blue transparent	7H	5B
T5	1	MPTMS(0)	THF(5.7)	Blue transparent	3H	5B
T6	3	MPTMS(1)	THF(5.7)	Blue transparent	7H	5B
T7	1	MPTMS(3)	THF(5.7)	-	-	-
T8	0	MPTMS(1)	THF(5.7)	-	-	-
T9	1	MPTMS(1)	EA(5.3)	Blue transparent	6H	5B
T10	1	MPTMS(1)	EtOH(8.8)	Blue transparent	6H	5B
T11	1	MPTMS(1)	Acetone(10.4)	Blue transparent	6H	5B

최대 흡광도를 나타내는 파장에서의 소색속도분석은 UV-visible spectrophotometer(UV-1601, Shimadzu)를 사용하여 상온에서 5분 간격으로 측정하였다. UV 조사 전의 가시광선 영역에서의 코팅 층의 투과율은 UV-visible spectrophotometer를 사용하여 관찰하였다. TMOS 함량에 따른 코팅 막의 작용기 분석은 ATR-IR(Equinox 55, Am Silberstreifen)을 통해 확인하였다. 표면경도는 연필강도 측정기(CT-PC2, Coretech)에 9H-6B의 강도를 갖는 측정용 연필을 45°로 끼우고 1 kg의 하중을 가해 일정한 속도로 밀어 측정하였다. 열안정성은 운반 가스를 N₂로 사용하여 10 °C/min의 승온 속도로 TGA(SDT2960, TA Instruments)를 분석하여 측정하였다. 접착력 측정은 ASTM D 3359-B에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 1 mm 간격으로 100개의 정 방향을 만들고, 그 위에 3 M 테이프를 부착하여 수회 잡아당겨 표면을 평가하였다. 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

결과 및 토론

실란 커플링제의 종류에 따른 광 변색 코팅 막의 특성.

Figure 2는 다양한 실란 커플링제를 사용하여 제조된 코팅 막의 흡광도를 나타낸 것이다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 상대적으로 비극성인 MPTMS에서 높은 흡광도를 나타낸 반면, VTMS는 낮은 수치를 보였다. 이러한 결과는 매질의 극성이 높으면 twisted structure를 갖게 되어 stokes shift가 커져 최대 흡광도가 낮아지는 것으로 판단된다.¹⁷

Figure 3은 UV 조사 후 코팅 막의 최대 흡광도 파장에서의 소색속도를 나타낸 것으로, MPTMS가 가장 빠른 소색속도를 보였으며 극성이 높은 MTES와 VTMS는 느린 소색속도를 보였다. Figure 4는 UV를 조사하지 않은 코팅 막의 투과도를 나타낸 것으로, 극성이 높을수록 가시광선 영역에서 기재인 슬라이드 글라스보다 낮은 투과도를 보였다. 이것은 극성 용매일 때 더 안정하기 때문에 쉽게 착

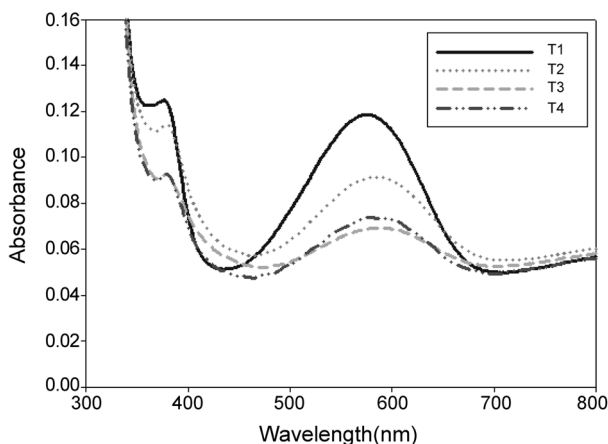


Figure 2. Absorbance of coating films prepared with different silane coupling agents after UV irradiation.

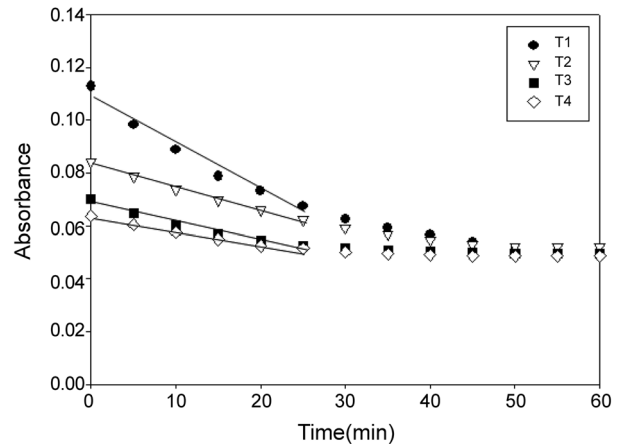


Figure 3. Color-fading speed of coating films prepared with different silane coupling agents after UV irradiation.

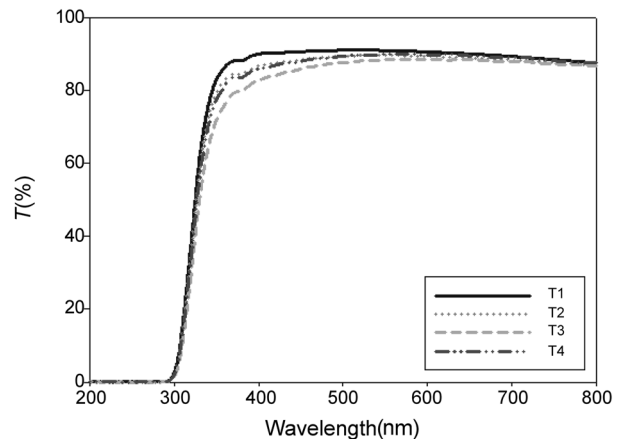


Figure 4. Transmittance of coating films prepared with different silane coupling agents before UV irradiation.

색되어 투과도가 낮아진 것으로 보인다.

실험변수에 대한 제조된 코팅 막의 연필강도와 부착력을 Table 1에 나타내었으며, 이로 부터 실란 커플링제가 MPTMS와 VTMS일 때 7H의 높은 연필강도를 보여주고 있으며, 부착력은 모두 5B로 동일하게 나타났다.

TMOS와 MPTMS의 함량비에 따른 코팅 막의 특성. 상기 결과에서 우리는 다양한 실란 커플링제 중 MPTMS를 사용해서 제조된 코팅 막에서 상대적으로 좋은 물성을 나타내고 있음을 확인하였다. 하지만, 이는 TMOS와 MPTMS의 몰비를 1:1하여 제조된 코팅막의 결과로, 다양한 함량비를 적용할 필요성이 있다. 본 특성평가에 적용된 함량비는 Table 1에서 확인할 수 있다. 여기서 MPTMS의 함량이 많은 T7과 T8은 코팅용액이 합성되지 않고 분리층이 형성되었다.

다양한 함량비를 적용하여 제조된 코팅 막의 흡광도를 측정한 결과를 Figure 5에 도시하였으며, TMOS와 MPTMS가

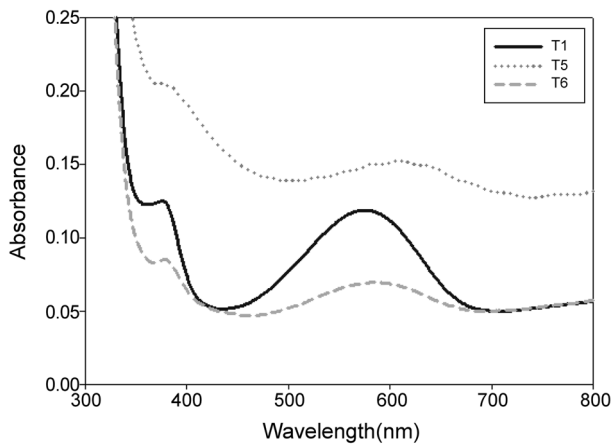


Figure 5. Absorbance of coating films prepared with different organic contents after UV irradiation.

1:1일 때 상대적으로 높은 흡광도를 나타내었다. 반면 TMOS만으로 제조된 경우에는 실리카 입자가 많아 불투명하고 흡광도 평형선이 상승하여 실질적인 착색은 낮게 나타났다. Figure 6은 코팅 막의 ATR-IR spectrum을 나타낸 것으로, Si-O-Si, Si-OH 그룹과 관련된 피크를 1100 및 931 cm^{-1} 에서 각각 확인할 수 있다.²⁴ 특히, Si-OH 그룹의 피크 세기는 TMOS의 함량과 함께 증가하였다.

Figure 7은 UV 조사 후 코팅막의 최대 흡광도 파장에서의 소색속도를 도시한 것으로, MPTMS 함량이 증가할수록 빠른 소색속도를 보였다. 반면, TMOS의 함량이 증가할수록 소색속도는 느려졌다. 이러한 결과는 Figure 6에서와 같이 TMOS 함량의 증가와 더불어 상대적으로 증가된 실란올(Si-OH) 그룹으로 인해 광변색 분자가 극성 형태로 안정화되기 때문인 것으로 판단된다.^{9,17}

UV를 조사하지 않은 코팅 막의 투과도는 Figure 8에서 보여주듯이, TMOS만으로 제조된 경우에는 실리카 입자가 형성되어 76%의 낮은 투과도를 보였다. 반면, 나머지의 경우에는 87%의 비교적 높은 투과도를 나타내었다. Figure 9는 열안전성 특성을 조사한 것으로 TMOS의 함량이 증가할수록 잔존 실리카가 증가해 열안전성이 증가하는 것을 보이며 TMOS만을 사용하여 제조한 코팅 용액은 잔존 실리카가 많아 고온에서 높은 열안전성은 보였으나 Si 주변에 하드록시기만을 포함하고 있어 저온에서부터 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. Table 1은 제조된 코팅 막의 연필강도와 부착력을 정리한 것으로, TMOS의 함량이 증가할수록 높은 연필강도를 나타내었다. 부착력은 5B로 동일하게 나타내었다.

용매의 종류에 따른 광 변색 코팅 막의 특성. TMOS와 MPTMS의 물비를 1:1로 하여 제조된 유-무기 혼성용액에, BTHFC를 다양한 극성을 띠는 용매에 분산시킨 용액을 첨가하여 용매의 극성이 광 변색 코팅 막에 미치는 영향을 살펴보았다.

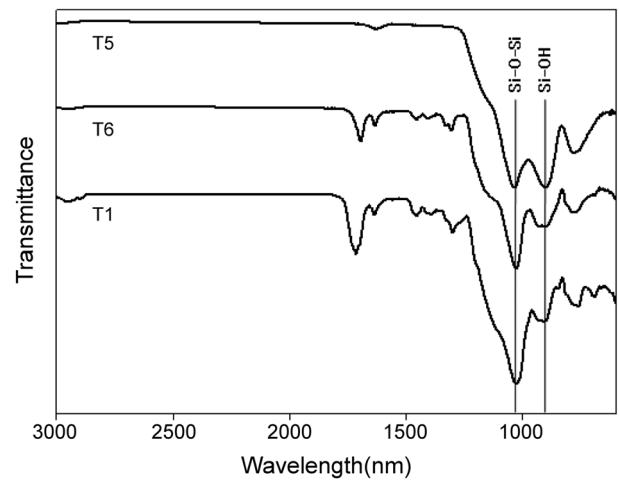


Figure 6. ATR-IR spectrum of coating films prepared with different organic contents.

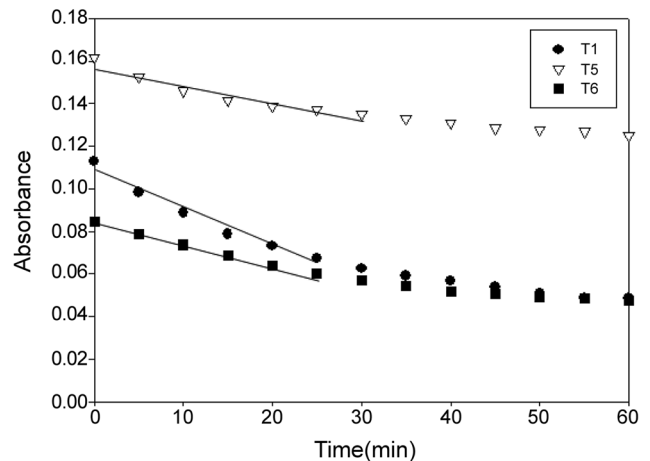


Figure 7. Color-fading speed of coating films prepared with different organic contents after UV irradiation.

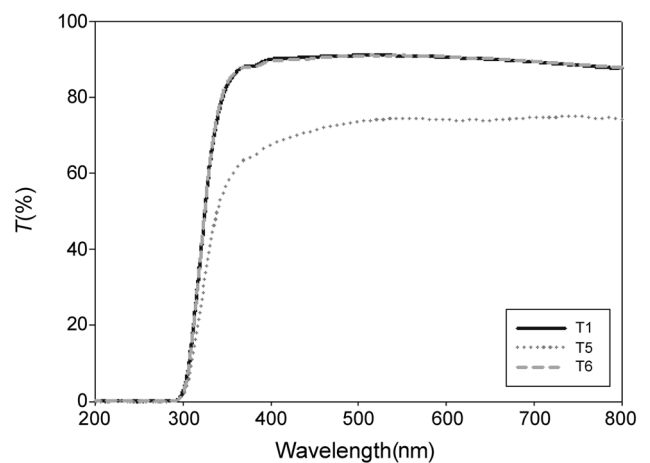


Figure 8. Transmittance of coating films prepared with different organic contents before UV irradiation.

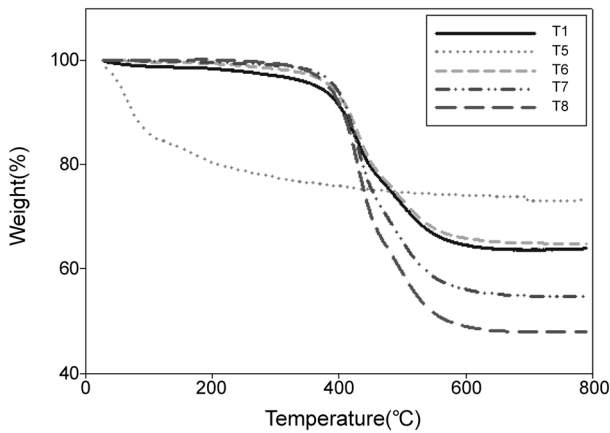


Figure 9. TGA thermograms of coating films prepared with different organic contents before UV irradiation.

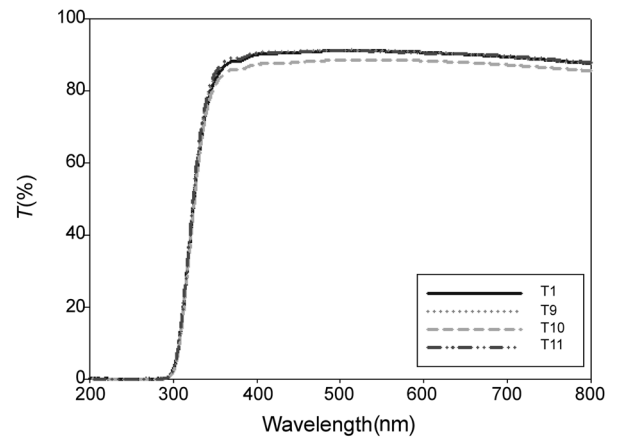


Figure 12. Transmittance of coating films prepared with different solvents before UV irradiation.

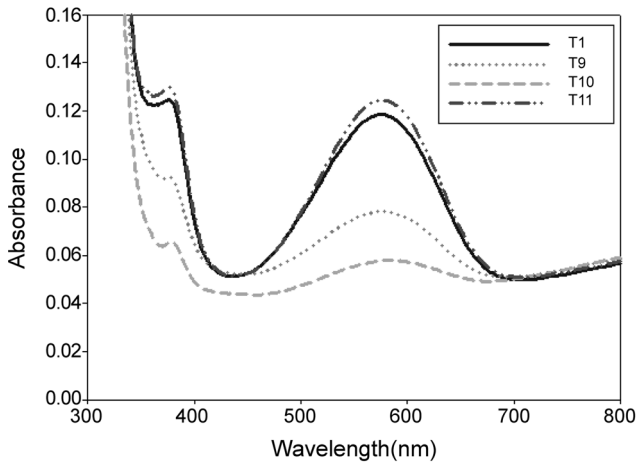


Figure 10. Absorbance of coating films prepared with different solvents after UV irradiation.

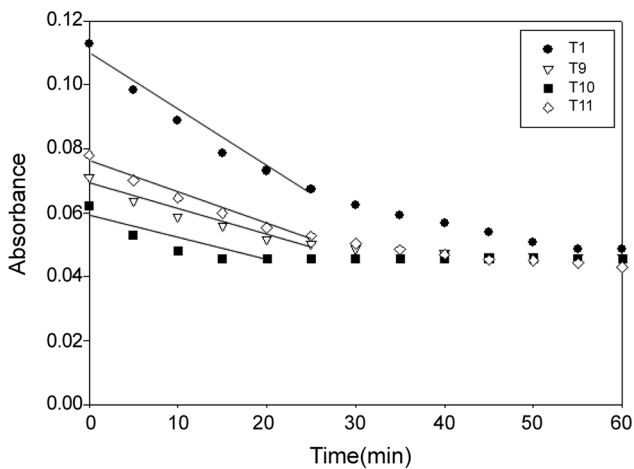


Figure 11. Color-fading speed of coating films prepared with different solvents after UV irradiation.

Figure 10은 다양한 용매를 적용하여 제조된 코팅 막의 흡광도를 측정한 것으로, 비극성 용매인 THF와 EA를 사용했을 경우 높은 흡광도를 나타내었다. 반면, 아세톤의 경우에는 낮은 흡광도를 나타내었다. 이것은 용매의 극성이 코팅막의 흡광도에 영향을 주고 있음을 보여주는 것이다. Figure 11은 UV 조사 후 코팅막의 최대 흡광도 파장에서의 소색속도를 나타낸 것으로, 극성이 낮은 THF 용매를 사용했을 때 가장 빠른 소색속도를 보였으며 극성이 높은 용매는 상대적으로 느린 결과를 보였다. 이것은 극성 매질이 착색된 광 변색 물질을 안정화시켜 소색속도가 느려지는 것으로 판단된다.

UV를 조사하지 않은 코팅 막의 투과도 실험결과는 Figure 12에 나타나듯이, 에탄올을 용매로 사용한 코팅 막 특성에서 85%의 상대적으로 낮은 투과도를 나타내었으며 나머지의 경우는 87%로 동일하였다. 제조된 코팅 막의 연필강도 및 부착력은 Table 1과 같이 THF를 사용하였을 때 연필강도는 가장 좋은 7H를 나타냈으며 부착력은 모두 동일하게 5B를 나타내었다.

결론

본 연구에서는 광 변색 유기물로 BTHFC를 사용한 유-무기 혼성 광 변색 코팅 막에 있어서 유-무기물의 조성비, 실란 커플링제 및 용매가 광 변색 특성, 투명도, 표면강도, 그리고 접착력에 미치는 영향을 조사하였다. 유-무기 혼성 광 변색 코팅 막은 금속 알콕사이드인 TMOS와 실란 커플링제로 구성된 유-무기 혼성 용액에 용매에 용해되어 있는 광 변색 유기물인 BTHFC를 첨가한 후 glass slide에 코팅 및 열 경화시켜 제조하였다.

제조된 코팅 막 중에서 상대적으로 비극성인 MP-TMS를 사용한 경우, 광 변색 유기물인 BTHFC는 상대적으로 우수한 흡광도 및 소색속도를 나타내었다. 이는 실란 커플링제의 극성이 BTHFC의 광 변색 특성에 영향을 주고 있음

을 보여 주는 것이다. 더욱이 TMOS와 MPTMS의 몰 비가 1:1일 때 BTHFC의 흡광도와 소색속도는 크고 빠른 것을 알 수 있었다. 더불어 광 변색 유기물을 용해시킨 용매 중 THF를 사용했을 때 비교적 좋은 광 변색 특성을 나타내었다. 연필강도는 TMOS의 함량이 증가할수록 증가한 반면 두께는 상대적으로 감소하였다. 부착력은 5B로 동일하게 나타났다. 결론적으로 유-무기 혼성 광 변색 코팅 막에서 광 변색 유기물인 BTHFC는 비극성인 실란 커플링제와 적절한 유-무기물의 조성비 및 비극성 용매를 사용했을 경우, 좋은 광 변색 특성 및 표면특성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H. Cho, S. Y. Cho, Y. M. Kim, D. J. Jeon, and E. Kim, *J. Kor. Soc. Imag. Sci. Technol.*, **8**, 29 (2002).
2. N. Sanz-Menez, V. Monnier, I. Colombier, P. L. Baldeck, M. Irie, and A. Ibanez, *Dyes and Pigments*, **89**, 241 (2011).
3. M. Irie, *Photo-reactive materials for ultrahigh-density optical memory*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
4. J. C. Crano and R. J. Guglielmetti, *Organic photochromic and thermochromic compound*, Plenum, NY, 1999.
5. E. K. Kim and M. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **29**, 25 (2005).
6. M. Mening, K. Fries, M. Lindenstruth, and H. Schmidt, *Thin Solid Films*, **351**, 230 (1999).
7. J. K. Kim, M. J. Kim, S. J. Park, and B. K. Ryu, *J. Kor. Cer. Soc.*, **43**, 28 (2006).
8. R. Pardo, M. Zayat, and D. Levy, *C. R. Chimie*, **13**, 212 (2010).
9. D. H. Kim and K. C. Song, *News Inf. Chem. Eng.*, **26**, 534 (2008).
10. J. Biteau, F. Chaput, K. Lahlil, and J. P. Boilt, *Chem. Mater.*, **10**, 1945 (1998).
11. S. H. Jang, *Polym. Sci. Tech.*, **12**, 676 (2001).
12. S. E. Yun, H. G. Woo, and D. P. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 389 (2000).
13. M. J. Han, J. Y. Maeng, and J. Y. Seo, *Polymer(Korea)*, **34**, 405 (2010).
14. A. Jitianu, M. Gartner, M. Zaharescu, D. Cristea, and E. Manea, *Mater. Sci. Eng.*, **C23**, 301 (2003).
15. Y. Y. Yu and W. C. Chen, *J. Mater. Chem.*, **82**, 388 (2003).
16. J. D. Lee and C. H. Lee, *J. Ind. Sci. Tech. Inst.*, **23**, 7 (2009).
17. D. Levy and D. Avir, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4734 (1988).
18. D. Levy, *Chem. Mater.*, **9**, 2666 (1997).
19. M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000).
20. K. Matsuda and M. Irie, *J. Photochem. Photobiol.*, **C5**, 170 (2004).
21. M. Irie, *Supramol. Sci.*, **3**, 87 (1996).
22. C. J. Yun and E. Y. Kim, *NICE*, **26**, 526 (2008).
23. H. Cho, S. Y. Cho, Y. M. Kim, D. J. Jeon, and E. Kim, *J. Kor. Soc. Imag. Sci. Technol.*, **8**, 29 (2002).
24. N. Khummalai and V. Boonamnuayvitaya, *J. Biochem. Bioph. Methods*, **99**, 277 (2005).