

Photochromism of Diarylethene-Doped Organic-Inorganic Hybrid Low Melting Glass

Ji Kyung Kim, Myeong Jeong Kim, Sung Je Park, and Bong Ki Ryu[†]

School of Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
(Received October 14, 2005; Accepted December 30, 2005)

Diarylethene이 첨가된 저융점 유-무기 하이브리드 유리의 광변색 특성

김지경 · 김명정 · 박성제 · 류봉기[†]

부산대학교 재료공학부

(2005년 10월 14일 접수; 2005년 12월 30일 승인)

ABSTRACT

Diarylethene in photochromic materials was doped in organic-inorganic hybrid low-melting glasses were synthesized through a non-aqueous acid-base reaction process, which consists of network units including a small number of bridging oxides. The organic phase is a dichlorodimethylsilane while the inorganic phase is a tin(II) chloride. Diarylethene was incorporated into the glasses without any degradation of its functionality. The open form of diarylethene, which is converted from the opening one upon UV-irradiation, is change to the closed form visible light-irradiation. The rate constant of the photochemical reaction is $31.78 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ with 400 W UV lamp irradiation.

Key words : Photochromic, Diarylethene, Organic-inorganic hybrid

1. 서 론

광변색 재료는 고밀도 정보저장 매체, 광스위치, 스마트 윈도우 등에 적극적으로 응용될수 있는 재료이다.¹⁻³⁾ 광변색이란 분자나 결정의 분광특성이 빛이나 특성파장의 광선에 의해서 가역적으로 변하면서 그에 따라 가식적으로 색변화가 일어나는 것이다. 현재 광변색 재료로서 무기재료인 할로젠화 은결정을 함유한 유리³⁾와 유기재료인 광변색 분자를 도포한 고분자 재료^{4,5)}가 있으나 재료 고유의 특성의 한계에 의해 사용이 제한되었다. 이와같은 기존재료의 한계를 극복하기 위해 분자구조적으로 무기물과 유기물의 화학적 결합에 의해 구성되어 있는 새로운 개념의 유-무기 하이브리드 재료가 새로운 광변색 재료로서 주목받고 있다.^{6,7)} 유기 고분자는 가볍고 유연하며, 인성(toughness)이 있고 성형성이 우수한 반면에 유리나 실리카 겔과 같은 세라믹은 내열성, 탄성 표면경도, 투명성등이 우수하기 때문에 이들을 잘 조합하여 새로운 재료를 창출하는 노력이 이어졌다.⁸⁻¹²⁾

최근 재료공학 연구추세는 센서, 프로세서, effector (actuator)등의 기초기능을 가지고 거시적 성능으로서 재

료자체가 기능성 성질을 가지는 고기능성 인텔리전트 재료로 바뀌고 있다. 인텔리전트 재료를 만드는 시도중의 하나로서 복합재료의 분산성 크기를 nm 수준으로 또는 분자수준에서 제어해서 재료의 고기능성을 부여하는 방법이 있는데 이때 폴리머에 금속이나 세라믹스를 첨가해서 유-무기 하이브리드를 얻는 것이 신기술로 주목받고 있다.¹³⁾ 유-무기 하이브리드 재료는 무기물 망목 분자구조에 기능성 유기물을 도입하여 분자단위로 cross-linking을 시켜 광 특성 및 기계적 특성에 이르기까지 폭넓게 변화시켜 응용이 가능하다.¹⁴⁻¹⁷⁾ 이러한 유-무기 하이브리드 재료는 일반적으로 졸-겔법을 이용하여 제조되는데, 특히 광변색 분자가 첨가된 졸-겔 하이브리드 재료는 늦은 변색 속도를 보이는데 이는 유기 변색체-matrix간의 결합에서 분자가 극성형태로 안정화되기 때문이다.⁷⁾

본 연구에서는 광변색 재료의 matrix로서 무수산 염기 반응으로 제조된 유-무기 하이브리드 저융점 유리에 대해 검토하였다. 이러한 저융점 유리를 backbone으로 이용하여 광변색체를 부착시킬시에는 광변색체의 응집없이 농도 증가가 가능하며, 광변색체와 matrix간의 강한 결합을 통하여 광변색체의 이동을 떨어뜨리고 이로인한 열에 의한 소색속도를 줄일수 있음을 관찰하였다. 또한 광변색체와 matrix backbone간의 거리의 조절을 통해서 광변색 반응의 속도를 최적화할수 있음을 조사하였다.

[†]Corresponding author : Bong Ki Ryu

E-mail : bkryu@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2384 Fax : +82-51-512-0528

2. 실험 방법

2.1. 유리제조

저융점 유-무기 하이브리드 유리를 생성하기 위한 출발 조성으로 망목구조 형성의 기본적 틀을 이루는 촉매제로써 phosphonic acid H_3PO_3 (Kanto Chemical Co., Japan)을 사용하였으며, 유기상으로 dichlorodimethylsilane Me_2SiCl_2 (Aldrich Chemical Co., USA)을 그리고 무기상으로 tin(II) chloride $SnCl_2$ (Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였으며, 광변색성 물질로써 diarylethene으로 cis-1,2-Dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene (Tokyo Kasei Kogyo, Japan)을 각각 사용하였다. $H_3PO_3:SnCl_2:Me_2SiCl_2=2:2:x$ ($x=0.5, 1, 1.5$)에서 각 유기상의 조성을 변화시켜 유리를 제조하였으며 모든 실험은 N_2 분위기에서 진행되었다. 먼저 H_3PO_3 과 Me_2SiCl_2 을 상온에서 3시간 동안 혼합하여 교반하여 homogeneous한 용액을 제조하였다. 그 다음 제조된 용액에 phosphate 유리의 화학적 내구성을 증진시키기 위하여 tin chloride $SnCl_2$ 를 첨가한 후, $160^\circ C$ 까지 승온시킨 후 3시간동안 교반시켰다. $SnCl_2$ 가 용액내에 완전히 용해된 후, photochromic dye인 diarylethene를 기본 network인 P의 비를 1000:1의 농도로 유지하여 첨가하였다. 마지막으로 homogeneous한 유리상을 얻기 위하여 $200^\circ C$ 에서 3시간동안 열처리를 행하였다. 이러한 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 이렇게 얻어진 유리 시편은 수분의 흡수를 막기 위하여 테시케이터에서 어두운 상태로 보관하였다.

2.2. 유리의 특성측정

제조된 유리의 구조를 확인하기 위하여 infrared absorption spectra를 통하여 분석하였다. Bruker IFS66을 사용하여 KBr pellet 법으로 $350\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 resolution 2 cm^{-1} 로 측정하였다. 또한, 제조된 유리의 광변색도를 측정하기 위하여 광학 400 W의 수은 lamp(250 nm)를 광원

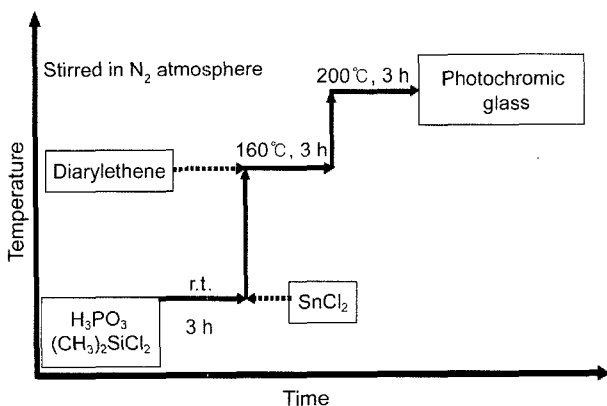


Fig. 1. Schematic chart for preparation of the glasses from H_3PO_3 , Me_2SiCl_2 , $SnCl_2$ and diarylethene.

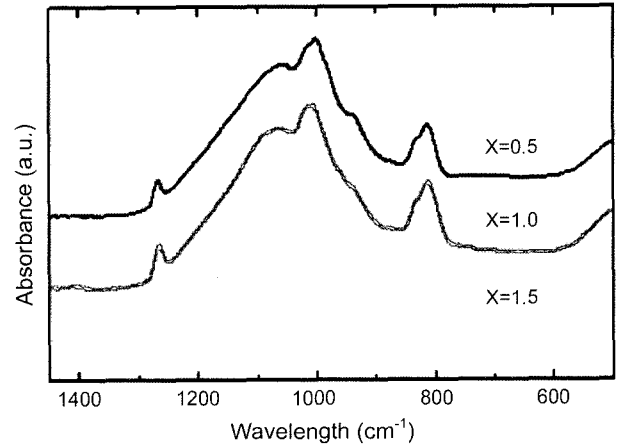
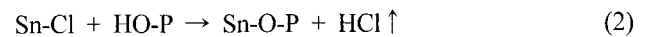
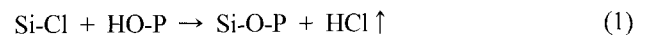


Fig. 2. FT-IR spectra of the obtained glasses ($Me_2SiCl_2:SnCl_2:H_3PO_3=x:2:2$).

으로 사용하였으며, UV/VIS Spectrophotometer (Agilent 8453)을 이용하여 흡수 스펙트럼을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

이 유리들은 다음과 같은 무수산 염기 반응에 의해서 제조되었다.



IR spectra는 유리의 구조를 해석하는데 많이 이용되고 있으며, 본 연구에서는 IR spectra를 이용하여 무수산 염기반응을 통해서 제조된 유리의 구조를 예측하기 위해 사용하였다. 유리샘플에 대한 IR absorption spectra를 Fig. 2에 나타내었다. $1260\sim 1270\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 peak는 CH_3 의 대칭적(symmetric) 신축진동에 의해서 나타나며, $800\sim 840\text{ cm}^{-1}$ 에 나타난 흡수 밴드는 methyl rocking과 Si-C 신축진동이다. 이러한 유기물에 관련된 peak는 Me_2SiCl_2 의 첨가량이 증가할수록 intensity의 증가가 나타난다. 또한 첨가된 Me_2SiCl_2 에서 Si-tetrahedra에 연결된 메틸기의 경우, terminating bond의 역할을 하여, 유리 내에서 network dimension을 낮추는 역할을 하리라 생각된다.

일반적으로 phosphate 유리의 경우, $900^\circ C$ 과 750 cm^{-1} 부근에서 P-O-P linkage가 나타난다. 그러나 본 연구에서는 IR 측정 결과 전혀 확인이 되지 않았다. 이는 제조된 유리에서 식 (1)과 (2)를 통해서 P-O-P linkage가 P-O-Si와 P-O-Sn linkage로 완전히 대체되었기 때문이다. 1020 cm^{-1} 에서 나타나는 흡수 밴드는 Si-O의 신축진동에 의해서 나타난 밴드이다. 이는 Si-O-Si의 결합과 Si-O-P의 결합에 의해서 나타난다. 또한 1100 cm^{-1} 에 나타난 흡수 밴드는 P-O의 신축진동에 의해 나타난 밴드이다.¹⁸⁾

제조된 유리는 모두 옅은 노란색을 띄고 있었으며, 색의 응집현상이 나타나지 않았으며 투명한 상태였다. 이는 본 연구에서 사용된 diarylethene이 제조된 유리 matrix에 형성된 잘 침투하여 분자구조의 열적인 파손 없이 보존되었기 때문이다. 또한 matrix가 유리이므로, 고분자를 matrix로 했을 경우와는 달리 diarylethene의 응집현상이 전혀 나타나지 않았다. Diarylethene의 구조는 벤조티오펜과 같은 헤테로고리 두개가 에텐기에 치환되어 있는 형태로서 분자 중심에 hexatriene이 있는 형태이다. 이는 Woodward-Hoffmann rule을 따라, 빛에너지에 의해 conrotatory pathway를 거쳐 고리 닫힘 반응이 일어나 1,3-cyclohexadiene이 된다. 이때, 두 이성질체는 서로 다른 흡수 스펙트럼을 갖는 광변색현상을 일으킨다. 제조된 유리는 어두운 상태에 오랜 기간 방치해 놓아도 색의 변화는 나타나지 않았다. 이는 diarylethene이 안정화 되었기 때문이다. Fig. 3은 이러한 유리에 UV광선을 조사할 경우 diarylethene은 open 상태가 되며, 보라색을 띄게 된다는 것을 보여준다. 또한 가시광선을 다시 샘플에 조사하였을 경우 옅은 노란색을 띄는 역반응도 확인할 수 있었다.

제조된 유리에 따라 UV조사 전후의 가시광선 영역에서의 스펙트럼의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이 때 UV

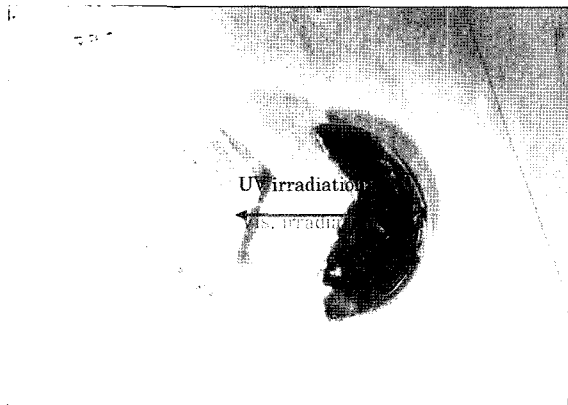


Fig. 3. Photochromic behavior of the obtained glass.

의 조사시간은 120초간 동일하게 조사하였다. 모든 유리에서 UV조사 후 스펙트럼의 변화가 나타났다. 이러한 스펙트럼의 변화에 의해 제조된 광변색유리의 색이 바뀌는 현상이 나타나게 된다. 이러한 스펙트럼의 변화와 함께, 일반적으로 diarylethene을 광변색 화합물로 사용할 경우 ring closed isomer에 의해 500 - 600 nm에서 새로운 밴드가 나타나게 된다. 그러나 본 실험에서는 Fig. 4(C)의 경우에서만 554 nm에서 새로운 밴드가 나타나며, (A)와 (B)의 경우에는 확인하기 어려웠다. Fig. 5에서는 이러한 현상의 원인을 규명하기 위하여 각 샘플의 투과도를 측정하였다. 측정 결과 유기상인 Me_2SiCl_2 의 첨가량이 증가함에 따라 투과도는 증가하게 되며, cut-off value역시 단파장쪽으로 이동하게 된다. 그리하여, 가시광 내에서의 ring closed isomer에 의한 새로운 밴드의 생성은, 제조된 유리 중에서 cut-off value가 가장 낮은 파장에서 발생하는 유기상의 조성이 1.5인 $1.5Me_2SiO-2SnO-2P_2O_5$ 유리에서만 측정이 가능하다고 생각되어진다.

이러한 광변색 유리의 변색속도를 확인하기 위하여,

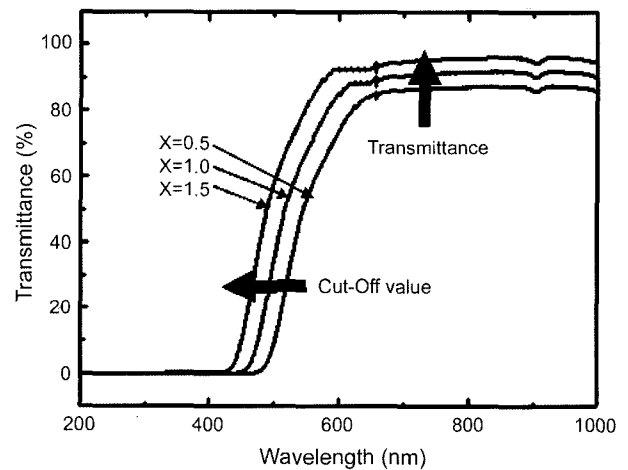


Fig. 5. Transmittance of the obtained glasses ($Me_2SiCl_2:SnCl_2:H_3PO_3=x:2:2$).

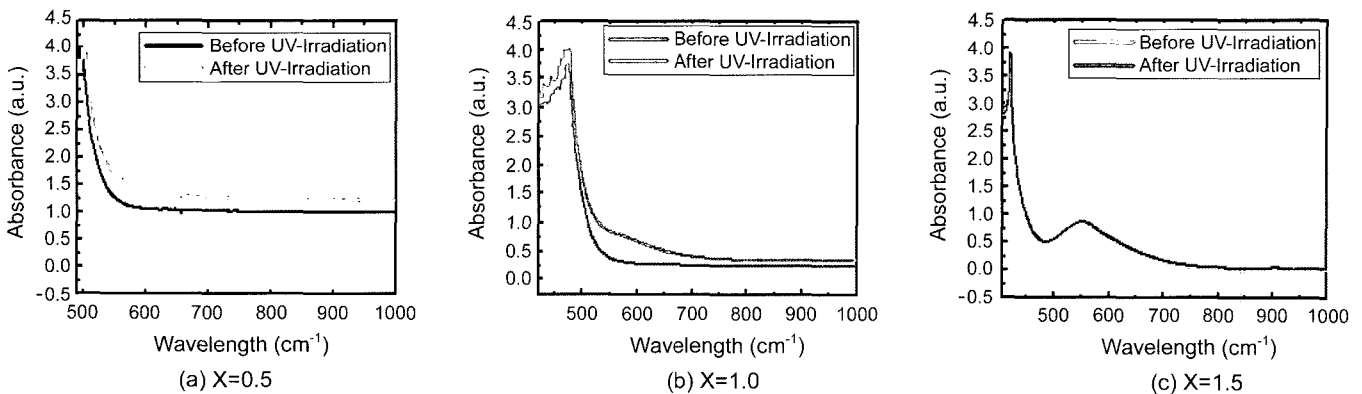


Fig. 4. Absorption spectra of the obtained glasses ($Me_2SiCl_2:SnCl_2:H_3PO_3=x:2:2$) before and after UV irradiation.

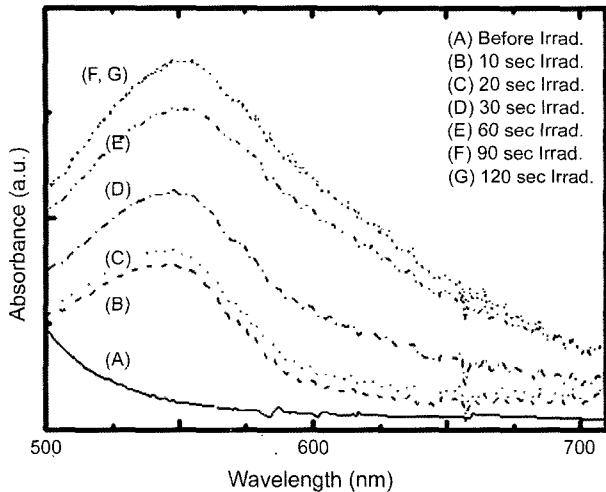


Fig. 6. Absorption spectra of $1.5\text{Me}_2\text{SiO}-2\text{SnO}-2\text{P}_2\text{O}_5$ glass with different UV irradiation time.

$1.5\text{Me}_2\text{SiO}-2\text{SnO}-2\text{P}_2\text{O}_5$ 유리를 UV조사시간에 따른 스펙트럼의 변화를 측정해 보았다. Fig. 6은 UV조사시간에 따른 500~700 nm에서의 흡수스펙트럼의 변화이다. 이는 조사시간이 증가할수록 흡수스펙트럼도 같이 증가하였으며, 90초 이상을 조사하였을 경우, 흡수스펙트럼의 변화는 거의 나타나지 않았다. 본 연구에서는 UV광을 90초간 조사한 후, 상온에서 어두운 상태에서 시편을 보관하였을 경우 40시간이 지나도 소색현상은 나타나지 않았다. 이는 광변색 물질인 diarylethene이 높은 온도에 의해서, 가시광선을 조사하기 전에는 closed ring상태에서 안정하기 때문이다.

또한, 본 연구에서는 반응속도를 구하기 위해서 다음과 같은 식을 사용하였다.

$$\ln\{1 - \alpha(t)/\alpha(\infty)\} = -kt \quad (3)$$

식 (3)을 이용하여 UV조사시간에 따른 554 nm에서의 시간에 따른 흡수스펙트럼의 변화를 나타내면 Fig. 7과 같이 나타난다. 이 결과는 선형적으로 나타났으며, 반응속도를 구하면 $31.78 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서 무수산 염기반응을 통해 저융점 유기상으로 dichloro dimethylsilane을 그리고 무기상으로 tin(II) chloride을 사용하여 유-무기 하이브리드 유리 matrix를 제조하였다. 이러한 matrix에 열적으로 안정하며, 기록횟수가 높은 광변색 물질인 diarylethene을 첨가하여 광변색 현상을 관찰하였다. 이에 따른 결과는 다음과 같다

1. IR-Spectroscopy 측정 결과, 제조된 유리는 유기상인 Me_2SiCl_2 의 분해 없이 $\text{Si-Cl} + \text{HO-P} \rightarrow \text{Si-O-P} + \text{HCl} \uparrow$ 과

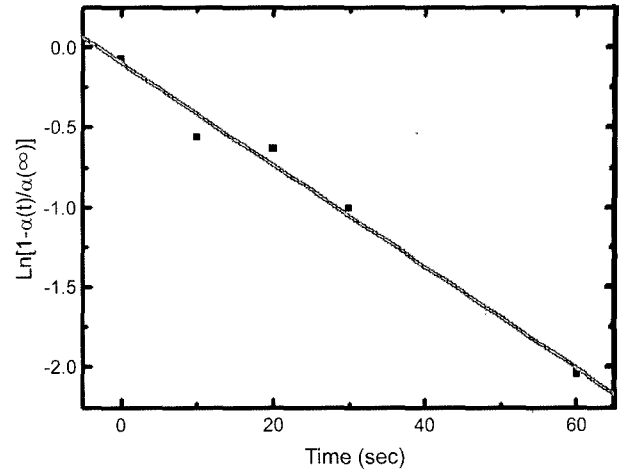


Fig. 7. First-order kinetic plot for the absorption coefficient at 544 nm of $1.5\text{Me}_2\text{SiO}-2\text{SnO}-2\text{P}_2\text{O}_5$ glass.

$\text{Sn-Cl} + \text{HO-P} \rightarrow \text{Sn-O-P} + \text{HCl} \uparrow$ 의 반응을 통해서 서로 cross-linkage를 형성하고 있었으며, 이러한 유기물에 관련된 peak는 Me_2SiCl_2 의 첨가량이 증가할수록 intensity의 증가가 나타난다.

2. 저융점 유리에 광변색 물질인 diarylethene을 doping하였을 경우, 열적인 파손과 응집없이 안정하게 보존되었으며, UV조사에 의해서 ring-closed 형태에서 ring-open 형태로 바뀌면서 광변색현상을 나타내었다.

3. UV조사시간에 따른 554 nm에서의 시간에 따른 흡수스펙트럼의 변화의 결과는 선형적으로 나타났으며, 반응속도를 구하면 $31.78 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 로 나타났다.

REFERENCES

1. S. Rath, M. Heilig, E. Al-Khalisy, T. Klingler, and H. Port, "Fluorescence and X-Ray Detected Reversible Switching of Photochromic Nanostructures," *J. Lumine.*, **108** 401-05 (2004).
2. Applied Photochemic Polymer System, Ed. by C. B. McARDLE, Chapman & Hill, New York, 1992.
3. R. J. Araujo, "Ophthalmic Glass Particularly Photochromic Glass," *J. Non-Cryst. Sol.*, **47** 69 (1982).
4. A. V. Lyubimov, N. L. Zaichenk, and V. S. Marevtsev, "Photochromic Network Polymer," *J. Photochem. & Photobio. A: Chem.*, **120** 55-62 (1999).
5. H. Durr, H. Bouas-Laurent(Eds), Photochromism, Molecules and System Elsevier, Amsterdam, 1990.
6. D. Levy and D. Avir, "Effects of the Changes in the Properties of Silica Cage Along the Gel/Xerogel Transition on the Photochromic Behavior of Trapped Spiropyran," *J. Phys. Chem.*, **92** 4734-38 (1988).
7. D. Levy and D. Avir, "Photochromic Sol-Gel Materials," *Chem. Mater.*, **9** 2666-70 (1997).
8. K. Nakanishi, Y. Sagawa, and N. Soga, "Pore Surface Characteristics of Macroporous Silica Gels Prepared from Poly-

- mer-Containing Solution," *J. Non-Cryst. Sol.*, **134** [1-2] 39-46 (1991).
9. S. Hazarika and S. Rai, "Structural Optical and Non-Linear Investigation of Eu^{3+} Ion in Sol-Gel Silicate Glass," *Opt. Mater.*, **27** 173-79 (2004).
 10. K. M. Kim, K. Adachi, and Y. Chujo, "Polymer Hybrids of Functionalized Silsesquioxanes and Organic Polymers Utilizing the Sol-Gel Reaction of Tetramethoxysilane," *Polymer*, **43** 1171-75 (2002).
 11. O. M. Osiele, D. T. Britton, M. Harting, P. Sperr, M. Topic, S. E. Shaheen, and H. M. Branz, "Defect Structural Characterization of Organic Polymer Layers," *J. Non-Cryst. Sol.*, **338-340** 612-16 (2004).
 12. J. Kron, G. Schottner, and K. J. Deichmann, "Glass Design Via Hybrid Sol-Gel Materials," *Thin. Solid. Films*, **392** 236-42 (2001).
 13. R. Ceccato, S. Dire, and L. Lutterotti, "Pyrolysis Pathway of Sol-Gel Derived Organic/Inorganic Hybrid Nanocomposites," *J. Non-cryst. Sol.*, **322** 22-28 (2003).
 14. L. H. Lee and W. C. Chen, "Organic-Inorganic Hybrid Materials from a New Octa(2,3-Epoxypropyl)silsesquioxane with Diamines," *Polymer*, **46** 2163-74 (2005).
 15. U. D. Morales, G. Bellussi, A. Carati, R. Millini, S. O. Parker, and C. Rizzo, "Ethane-Silica Hybrid Material with Ordered Hexagonal Mesoporous Structure," *Micro. & Meso. Mater.*, **87** 185-91 (2005).
 16. M. Sakai, M. Sasaki, and A. Matsuda, "Indentation Stress Relaxation of Sol-Gel-Derived Organic/Inorganic Hybrid Coating," *Acta. Mater.*, **53** 4455-62 (2005).
 17. E. Rubio, J. Almaral, R. Ramirez-bon, V. Castano, and V. Rodriguez, "Organic-Inorganic Hybrid Coating (Poly (Methylmethacrylate/Menodisperse Silica)," *Opt. Mater.*, **27** 1266 (2005).
 18. N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd Ed., 1990.