

## Sol-Gel법에 의해 Spiropyran을 함유한 광 변색 코팅 막의 제조

정상혁 · 조경인 · 송기창<sup>†</sup>

건양대학교 화공생명학과  
302-711 충남 논산시 내동 26  
(2007년 10월 17일 접수, 2007년 10월 18일 채택)

### Preparation of Photochromic Coating Films Containing Spiropyran by Sol-Gel Method

Sang Hyeok Jeong, Kyung In Cho and Ki Chang Song<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea  
(Received 17 October 2007; accepted 18 October 2007)

#### 요 약

1:1로 몰 비가 조절된 glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS)과 methyl triethoxysilane(MTES)을 출발물질로 하여 sol-gel법에 의해 유-무기 혼성 용액을 제조하였다. 이 용액에 spiropyran계 광 변색 염료를 ethylacetate(EA)에 용해시킨 용액을 혼합하여 광 변색 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 기재인 polycarbonate 시트에 스핀 코팅 시키고 100 °C에서 2 h 동안 열 경화 시켜 광 변색 코팅 막을 제조하였다. 코팅 막은 UV 광을 조사함에 의해 가역적인 색변화를 보여주었다. 이때 코팅 막의 소색속도는 코팅 용액 중의 EA의 첨가량이 증가됨에 따라 증가하였다.

**Abstract** – Organic-inorganic hybrid solutions were prepared via sol-gel method using glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS) and methyl triethoxysilane (MTES) as starting precursors at a molar ratio of 1:1. The photochromic coating solutions were prepared by mixing the solutions of photochromic dye (spiropyran) dissolved in ethylacetate (EA) with the organic-inorganic hybrid solutions. Photochromic films were prepared on polycarbonate substrate by spin coating and cured for 2 h at 100 °C. The resulting films exhibited a reversible color change upon irradiation with UV light. The photochromic properties of the films showed that the color-fading speed increases with increasing the EA content in the coating solutions.

**Key words:** Photochromic, Sol-Gel, Spiropyran, Glycidoxypropyl Trimethoxysilane, Methyl Triethoxysilane, Organic-Inorganic Hybrid

#### 1. 서 론

광 변색이란 광 조사에 의해 화학 물질의 결합 상태가 변하여, 흡수 스펙트럼이 다른 이성질체가 생성되면서 물질의 색이 변화하는 현상을 말한다[1]. 광 변색 현상을 이용한 기능성 물질은 섬유, 광학, 광 저장장치, 고밀도 정보저장 매체, 광 스위치, 스마트 윈도우 등의 광범위한 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[2]. 이러한 광 변색 물질에는 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].

Spiropyran은 보통상태에서는 안정한 닫힌 형태로 존재하는데 UV 광에 노출되면 Fig. 1과 같이 빛을 흡수해서 전자 들뜬 상태를 거친 후 이성질화 반응에 의해 C-O 결합이 깨어지면서 merocyanine form이 형성된다. 불안정한 merocyanine form은 가시광선 또는 열에 의해 다시 안정한 닫힌 형태로 되돌아간다[4].

Sol-Gel법은 고순도의 금속 알콕사이드를 전구체로 사용하여 용액 중에서 가수분해 및 중축합 반응을 거쳐 기능성 코팅용액, 금속 산화물 나노입자 및 기능성 세라믹스를 경제적으로 제조하는 방법이다[5]. 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 cross-linking 시켜, 광 변색 성을 갖는 코팅 용액을 쉽게 제조할 수 있다[6].

본 연구에서는 실란커플링제인 glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS)과 methyl triethoxysilane(MTES)을 출발물질로 사용하여 Sol-Gel법에 의해 유-무기 혼성 용액을 제조하였다. 여기에 spiropyran계 광변색 물질인 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: songkc@konyang.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

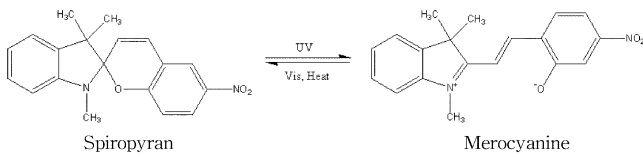


Fig. 1. Photochromic transformation of spiropyran.

를 첨가하여 광 변색 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 polycarbonate (PC) 시트 위에 스핀 코팅 및 열 경화시켜 코팅 막을 제조하였고, 이 코팅 막의 광변색성, 연필경도, 기재와의 부착성 등의 물성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 코팅용액의 제조

실란커플링제인 glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS, 98%, Aldrich Chemical)과 methyl triethoxysilane(MTES, 98%, Aldrich Chemical)을 사용하여 methanol(MeOH, 99.8%, DC Chemical) 및 H<sub>2</sub>O와 반응시켜 Sol-Gel법에 의해 유-무기 혼성 용액을 합성하였다. 광 변색 물질로서 UV 조사 후에 높은 광 변색성을 보이는 spiropyran 계 광 변색 물질인 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran (6-NSP, TCI)을 사용하였고, 6-NSP의 용해성을 향상시키기 위해 분산제로서 ethylacetate(EA, 99.5%, Samchun Chemical)를 사용하였다.

먼저 GPTMS, MTES, MeOH, H<sub>2</sub>O의 양을 각각 0.1, 0.1, 0.1, 0.4 mole로 조절하고 혼합하여 실온에서 1 h 동안 교반시킨 후에 촉매인 HNO<sub>3</sub> 0.001 mol을 첨가하고, 다시 5 h 동안 교반시킨 후 열 경화제인 ethylene diamine(EDA, 99%, Aldrich Chemical) 0.005 mol을 첨가하여, 1 h 동안 교반시켜 유-무기 혼성 용액을 제조하였다. 그 후에 다양한 mol 수로(1.0, 1.4, 2.0, 2.5, 3.0) 미리 조절된 ethylacetate(EA, 99.5%, Samchun Chemical)에 6-NSP 0.01 mol을 각각 용해시키고, 이 용액을 유-무기 혼성 용액에 첨가한 후 상온에서 30 min 동안 교반하여 최종 광 변색 코팅 용액을 제조하였다. 다양한 광 변색 코팅 용액의 조성은 Table 1로 나타내었다.

제조된 코팅 용액은 스핀 코터(Spin 1200, Midas)를 이용하여 700 rpm에서 1 min 동안 0.5 mm 두께의 PC 시트(Makrolon, Song Asia Plastic Technology)에 코팅시켰다. 또한 기재에 용액을 코팅한 후 표면에 부착시키기 위해 100 °C에서 2 h 동안 열 경화를 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.

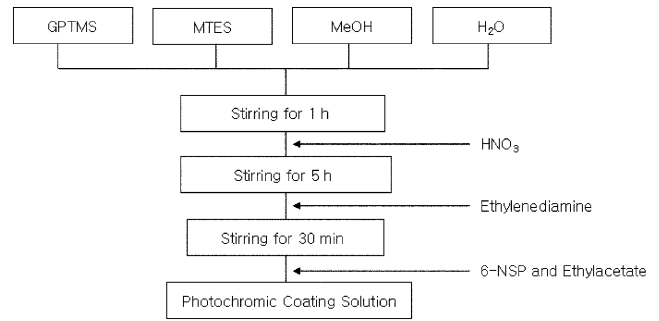


Fig. 2. Experimental procedure for preparing photochromic coating solution.

#### 2-2-2. 흡광도

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.

#### 2-2-3. 투과도

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

#### 2-2-4. 연필경도

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. 접착력

ASTM D3359에 근거하여[7] 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 흠을 낸 후, 그 위에 3M 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.

#### 2-2-6. 미세구조

기재인 PC 지지체 위에 코팅된 코팅 층의 미세구조를 관찰하기 위하여 코팅 층의 두께와 막의 표면 형상을 주사전자현미경(SEM, JSM-6335F, JEOL)을 사용하여 관찰하였다. 이때 가속전압은 10 kV 이었으며 다양한 배율로 확대하여 미세구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3-1. 용액의 광 변색 특성

Fig. 3은 광 변색 염료인 6-NSP 0.001 mol을 용매인 MeOH와 EA 1 mol씩에 각각 용해시킨 용액을 UV로 1 min 동안 조사 후 UV-

Table 1. The effect of ethylacetate molar ratios in the coating solutions on the properties of coating films

Sample number	Ethylacetate(mol)	State of coating solutions	Viscosity of coating solutions (cp)	Pencil hardness	Adhesion
EA10	1.0	Red, transparent solution	1.42	2B	5B
EA14	1.4	Red, transparent solution	1.13	4B	5B
EA20	2.0	Red, transparent solution	1.05	6B	5B
EA25	2.5	Red, transparent solution	0.95	below 6B	5B
EA30	3.0	Red, transparent solution	0.73	below 6B	5B

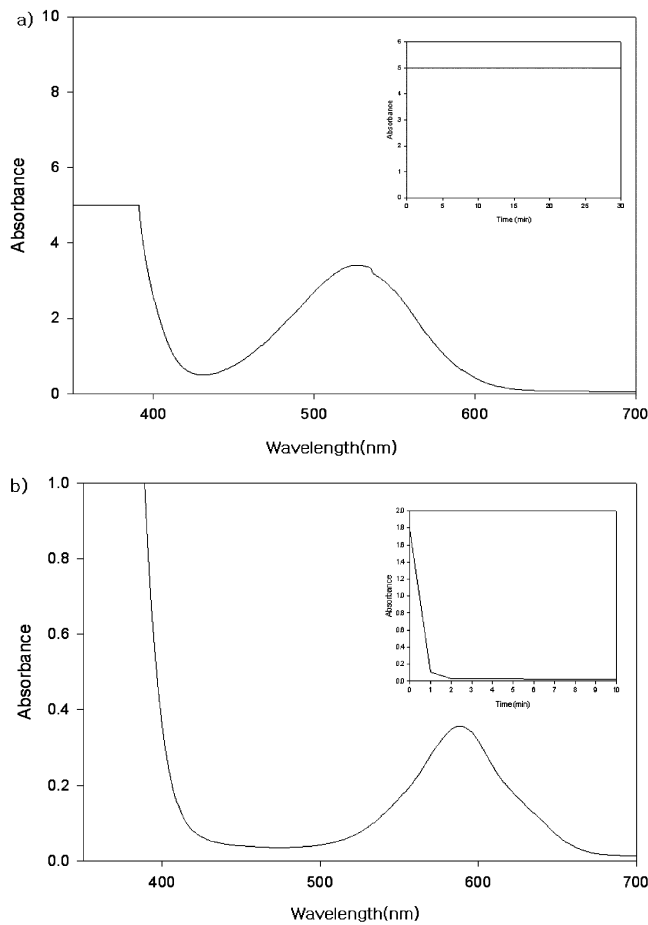


Fig. 3. Absorbance of 6-NSP solutions dissolved in different solvents. (a) Methanol and (b) ethylacetate

VIS Spectrometer로 용액의 흡광도를 실온(25°C)에서 측정하여, 용매 변화가 용액의 흡광도에 미치는 영향을 살펴본 그림이다. MeOH에 용해된 6-NSP 용액은 UV 조사 후 붉은색을 나타냈으며, 최대 흡광도 파장은 526 nm에서 나타났다. 이때 용액의 흡광도 값은 3.3으로 매우 높았지만 그림에서 나타난 바와 같이 30 min이 지나도 탈색을 보이지 않았다. 반면에 EA에 용해된 6-NSP 용액은 UV 조사 후 파란색을 나타내었으며 최대 흡광도 파장은 595 nm에서 나타났다. 이때 최대 흡광도 값은 0.35로 MeOH 용액에 비해 낮은 값을 보였지만 완전히 탈색되는데 걸리는 시간은 약 2 min으로 매우 빨랐다. 이는 극성용매인 MeOH에서는 용매와 광변색 염료 사이에 쌍극자-이온 상호작용이 형성됨으로써, merocyanine(MC)의 구조가 안정화되기 쉬우므로 MC에서 spiropyrane(SP)으로 가는 역반응을 느리게 해, 소색시간이 길어지기 때문이다[8]. 반면에 비극성 용매인 EA 중에서는 MC가 극성용매 보다도 불안정하므로, SP로의 역반응이 촉진되어 소색시간이 짧아지게 된다[8]. 따라서 본 연구에서는 MC로부터 SP로의 역반응을 촉진시킬 목적으로 6-NSP를 용해시키는 용매로서 EA를 선정하였다.

### 3-2. Ethylacetate의 첨가량이 코팅 막의 광 변색 특성에 미치는 영향

실란커플링제를 이용한 유-무기 혼성 용액에 광 변색 염료인 6-NSP를 직접 첨가할 경우, 6-NSP의 혼성 용액에의 용해도가 좋지 않고

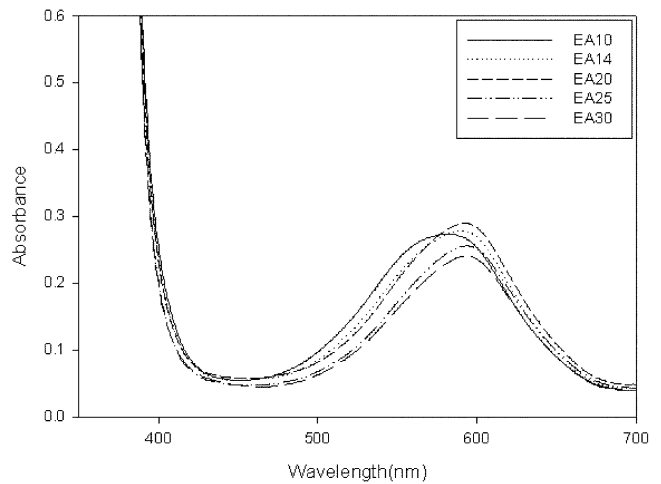


Fig. 4. Maximum absorbances of coating films after irradiating UV light at 365 nm for 1 min.

UV 조사 후의 탈색시간이 매우 느리다. 따라서 6-NSP의 혼성 용액에의 용해도를 높이고 UV 조사 후의 소색시간을 빠르게 하기 위해, 3-1절의 용매 변화 실험에서 좋은 효과를 나타내었던 EA에 6-NSP를 용해시킨 후, 혼성 용액에 첨가하여 최종 광 변색 코팅 용액을 제조하였다. 본 연구에서는 유-무기 혼성 용액의 기본조성을 mol비 기준으로 하여 GPTMS: MTES:MeOH:H<sub>2</sub>O=1:1:1:4로 정하였고, SP의 mol 비율을 0.1로 조절하여 다양한 mol비(10, 14, 20, 25, 30)의 EA에 용해시켜 Table 1로 나타난 광 변색 코팅 용액을 제조하였다. 그 후 광 변색 코팅 용액의 조성변화가 코팅 막의 광변색 특성, 연필경도 및 부착성 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 4는 Table 1에 나타난 조성의 코팅 막을 UV로 1 min 동안 조사한 후에 UV-Visible spectrometer로 400~700 nm 영역에서 흡광도를 분석한 그림이다. 모든 조성에서 UV 조사 후의 코팅 막은 파란색을 나타내었다. EA10 시료는 580 nm에서 최대 흡광도 파장을 나타내었지만, EA의 첨가량이 증가함에 따라 EA14 시료 이후부터는 595 nm로 최대 흡광도 파장이 이동함을 알 수 있다. 이는 6-NSP의 용매 변화에 따른 흡광도를 나타내는 Fig. 3으로 설명되어 질 수 있는데, EA의 첨가량이 증가함에 따라 6-NSP가 MC로 변할 때 EA 용매의 영향을 더욱 많이 받음으로서, 최대 흡광도 파장이 595 nm로 이동된다고 사료된다.

Fig. 5는 Table 1에 나타난 여러 조성의 코팅 막을 상온으로 유지된 암실에서 UV 광원 365 nm에서 2 min 동안 조사한 후에, Fig. 4에서 나타난 각각의 코팅 막들의 최대 흡광도 파장에서 코팅 막의 시간에 따른 소색 속도를 나타낸 그림이다. EA의 양이 10에서 14로 증가될 때에는 UV 조사 2 min 후의 초기 흡광도는 0.74에서 0.78로 증가하는 경향을 보였으나, EA의 첨가량이 30일 경우 초기 흡광도는 0.63으로 감소하는 경향을 보였다. 또한 EA의 첨가량이 증가함에 따라 흡광도가 반감기( $\tau_{0.5}$ )까지 소색되는 시간은 EA10일 때 10 min에서 EA20, EA25, EA30일 때 각각 8 min, 7 min, 6 min으로 소색 속도가 빨라짐을 보였다. 이는 이전 3-1절에서 언급하였듯이, UV 조사 후 6-NSP의 MC 구조가 역반응에 의해 SP로 되돌아갈 때, 비극성 용매인 EA에서는 EA의 양이 많을수록 MC의 구조가 더욱 불안정하기 때문으로 사료된다. 또한 Zayat와 Levy[9]가 6-NSP의 광 변색 거동은 실리카 매트릭스 내의 기공에서의 자유부

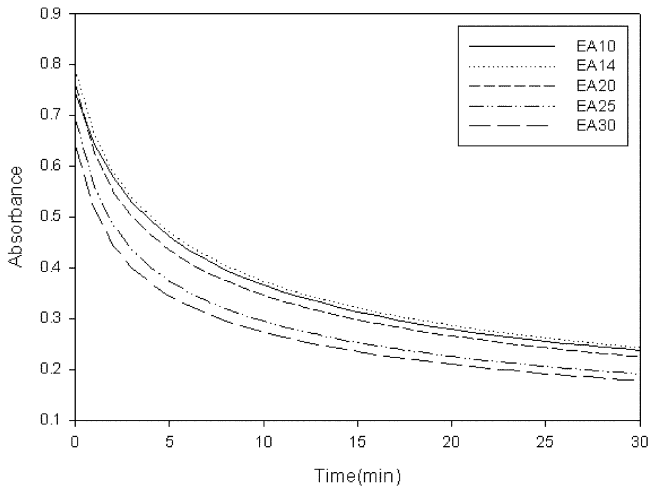


Fig. 5. Thermal bleaching of coating films after irradiating UV light at 365 nm for 2 min.

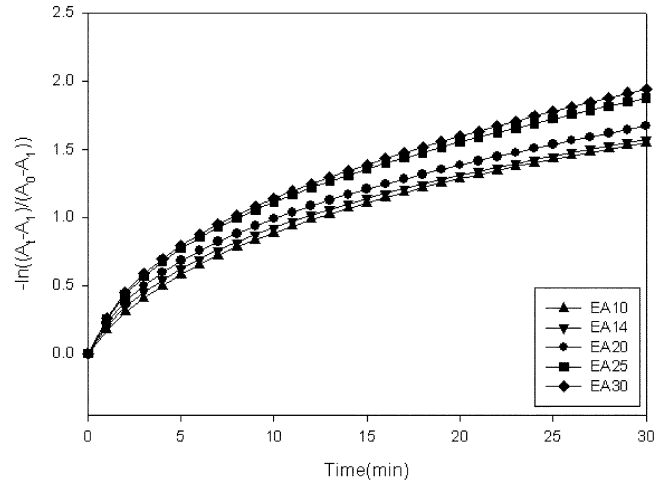


Fig. 7. Plot of  $-\ln[(A_t - A_1)/(A_0 - A_1)]$  versus time of coating films after irradiating UV at 365 nm for 2 min.

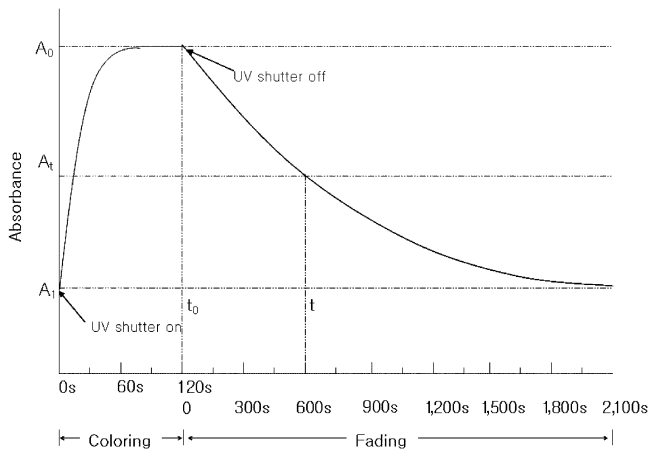


Fig. 6. Schematic illustration of the coloring-fading process.

피에 영향을 받는다고 지적하였듯이, EA의 첨가량이 증가함에 따라 코팅 막 중의 실리카 매트릭스 내의 기공의 크기가 커짐에 의해, 기공 내에서의 6-NSP의 활동영역이 증가되므로 MC의 SP로의 역반응이 촉진되므로 소색속도가 빨라진다고 해석될 수 있다.

Fig. 6은 코팅 막의 전형적인 착색-소색과정을 나타낸 그림이다. 코팅 막에 UV를 조사하면 코팅 막은 착색이 일어나 2 min 이내에 평형치인  $A_0$ 의 흡광도를 나타내게 된다. 그 후 암실에 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. 7은 상온에서 365 nm의 UV 광원을 사용하여 2 min 동안 조사한 후 암실에서의 소색반응에 대하여, Table 1의 각각의 코팅 막의 최대 흡광도 과정에서 시간 따른 흡광도 변화를 측정된 다음, 식 (1)을 사용하여 코팅 막의 광반응 속도를 나타낸 그림이다. 코팅 막의 광반응 속도는 다음 식 (1)과 같이 시간에 따른 흡광도의 변화를 이용하여 구할 수 있다.

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

식 (1)에서  $A_t$ 는 시간  $t$ 에서의 코팅 막의 흡광도이며,  $A_0$ 는 초기 흡

광도,  $A_1$ 는 최종 흡광도를 의미하며,  $k$ 는 광반응 속도 상수이다. 모든 조성의 코팅 막의 소색 반응 속도는 직선 형태의 1차 반응속도가 아닌, 곡선 형태의 2차 반응속도를 보여 줌으로써, 광 조사에 의해 형성된 6-NSP의 MC 구조가 SP 구조로 돌아오는 과정이 1차 속도를 따르는 MeOH계 보다는 빠름을 알 수 있었다[10]. 또한 용액 중의 EA 양이 증가함에 따라 코팅 막의 소색속도가 증가함을 알 수 있었는데, 이는 전술한 바와 같이 EA의 양이 많을수록 MC의 구조가 더욱 불안정하므로, UV 조사 후의 소색 반응 속도가 더욱 빨라지기 때문으로 판단된다.

### 3-3. Ethylacetate의 첨가량이 코팅 막의 연필경도 및 부착력에 미치는 영향

Table 1의 모든 조성의 코팅 용액은 투명한 붉은 색을 나타내었으며 EA10 코팅 막의 연필경도는 2B이었으나, EA30 시료의 연필경도는 6B 이하로 EA의 첨가량이 증가함에 따라 연필경도는 감소하였다. 이는 EA의 첨가량이 증가함에 따라 표면경도를 나타내는 코팅 막 내의 실록산기의 농도가 감소하기 때문으로 판단된다. 전 반적으로 코팅 막의 연필경도는 1H 미만으로 낮은 표면경도를 나타내었는데, 현재 코팅 막의 연필경도를 향상시키는 연구가 진행 중이다. 반면에 모든 조성에서의 코팅 막의 기재와의 부착성은 5B로 좋은 결과를 나타냈는데, 이는 EA가 기재인 PC의 표면을 약간 용해시킴으로써 코팅 막과 기재와의 접착력을 증가시키기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 8은 Table 1의 조성 중 EA의 mol 수가 1.0, 1.4, 2.0, 3.0으로 조절된 코팅 용액을 PC 위에 코팅하고 열 경화한 코팅 막의 단면 구조를 나타낸 SEM 사진이다. 위의 사진에서 밑 부분이 PC 지지체이며, 위 부분이 코팅 층을 나타낸다. EA의 첨가량이 1.0, 1.4, 2.0, 3.0 mol인 경우에 코팅 막의 두께는 각각 1.625, 1.354, 0.656, 0.112  $\mu\text{m}$ 를 나타냈으며, EA의 첨가량이 증가할수록 코팅 막의 두께는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Table 1에 나타났듯이 코팅 용액 중의 EA의 첨가량이 증가됨에 따라 용액의 점도가 감소되기 때문에 코팅 막의 두께가 얇아진다고 사료된다.

Fig. 9는 Table 1의 EA10, EA14, EA20, EA30의 코팅 용액을 PC 기관 위에 코팅한 막의 표면의 미세구조를 3,000배의 배율로 관측

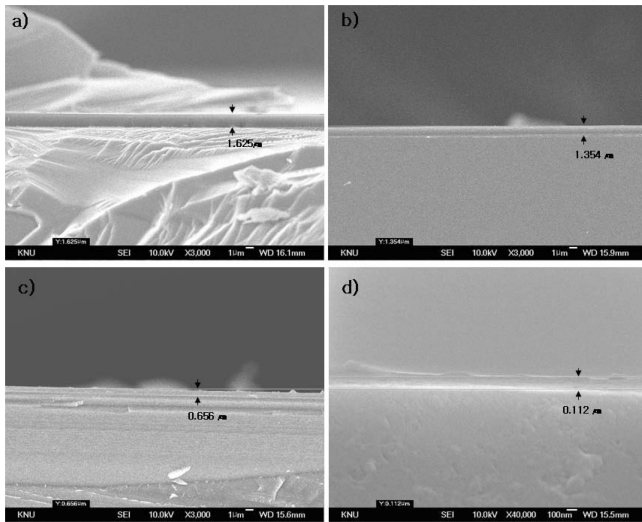


Fig. 8. SEM photomicrographs of the cross sections of coating films with different amounts of ethylacetate; a) EA10, b) EA14, c) EA20, and d) EA30.

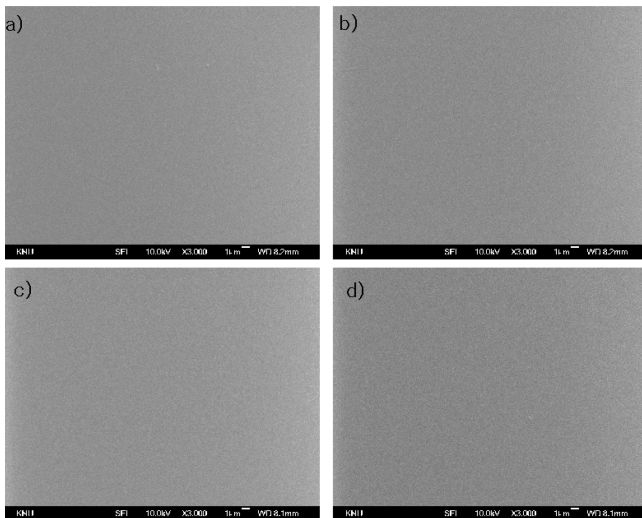


Fig. 9. SEM photomicrographs of coating surfaces of coating films with the different amounts of ethylacetate. a) EA10, b) EA14, c) EA20, and d) EA30.

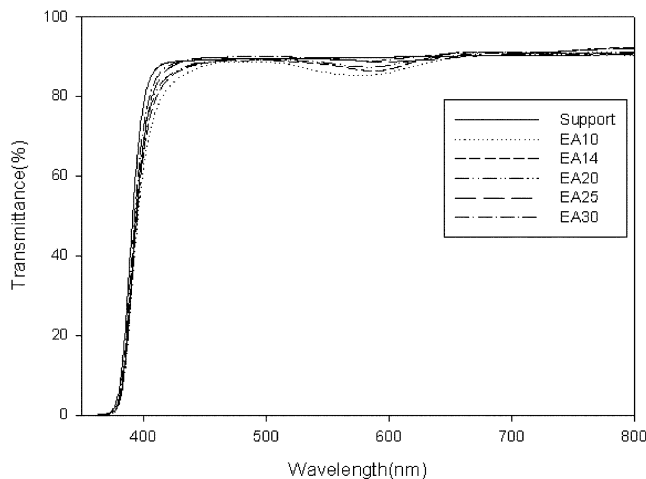


Fig. 10. Transmittances of coating films prepared from solutions with different molar ratios of ethylacetate.

한 SEM 사진이다. 모든 경우 제조된 코팅 막의 미세 구조는 균열이 없는 매끈한 미세구조를 보였다.

Fig. 10은 Table 1로 나타낸 조성의 코팅 막의 UV 조사 전의 투과율을 나타낸 그림이다. 모든 조성에서 투과율은 90%로 기재인 PC의 투과율과 같았으며, 각각의 조성의 코팅 막의 최대 흡광도를 나타내는 가시광선 파장 영역에서 투과율이 감소되었다. 이는 UV 조사 전에서도 코팅 막 중의 소량의 SP가 MC로 이미 변환되어 있다는 것을 의미한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 실란커플링제인 GPTMS와 MTES를 이용하여 유-무기 혼성 용액을 제조한 후, 광 변색 물질인 spiropyran계 유도체 (6-NSP)를 분산제인 EA에 용해시킨 용액을 첨가하여 코팅 용액을 제조하였다. 이 코팅 용액을 기재인 PC 시트 위에 스핀 코팅시키고, 열 경화시켜 광 변색 코팅 막을 제조하였다. 이 과정 중 EA의 첨가량이 코팅 막의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

(1) 제조된 코팅 막에 UV 365 nm 광원 조사 시 파란색을 띠었으며, 상온에서 암실에 방치 시 원래의 투명한 색으로 가역적으로 돌아왔다.

(2) 용액 중의 EA의 첨가량이 증가함에 따라, 최대 흡광도를 나타내는 파장은 580 nm에서 595 nm로 이동하였다. 또한 EA의 첨가량이 증가됨에 따라 소색시간이 빨라지는 경향을 보였다.

(3) 모든 조성의 코팅 막의 표면은 크랙이 없는 매끈한 구조를 보였으며, EA의 첨가량이 증가됨에 따라 코팅 막의 연필경도는 2B에서 6B 미만으로 감소하였지만, 부착성은 EA가 기재인 PC와의 접착력을 높임으로서 모든 조성의 코팅 막은 5B의 좋은 결과를 나타내었다.

#### 감 사

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신 인력양성 사업의 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. Tagaya, H., Nagaoka, T., Kuwahara, T., Karasu, M., Kadokawa, J. and Chiba, K., "Preparation and Photochromism of Sulfonated Spiropyran-Silica Nanocomposites," *Microporous Mater.*, **21**, 395-402(1998).
4. Kinashi, K., Harada, Y. and Ueda, Y., "Thermal Stability of Merocyanine Form in Spiropyran/Silica Composite Film," *Thin Solid Films*, in press(2007).
5. Brinker, C. J. and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston(1990).

6. 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**, 927-929(1997).
7. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International., 927-929(1997).
8. Guglielmetti, R., *Photochromism*, Elsevier Sci. Amsterdam(1990).
9. Zayat, M. and Levy, D., "Photochromic Naphthopyrans in Sol-Gel Ormosil Coatings," *J. Mater. Chem.*, **13**, 727-730(2003).
10. Hou, L. and Schmidt, H., "Thermal Decoloration Kinetics of Spirooxazines in Ormocer Coatings Prepared via Sol-Gel Processing," *J. Mater. Sci.*, **31**, 3427-3434(1996).