

스피로벤조피란을 포함하는 셀룰로오스 유도체의 광변색 특성

Xiangdan Li · 김은경* · 이명훈†

전북대학교 신소재공학부, *연세대학교 화학공학과
(2004년 7월 5일 접수, 2005년 1월 6일 채택)

Photochromic Properties of Cellulose Derivatives Having Spirobenzopyran Group

Xiangdan Li, Eunyoung Kim*, and Myong-Hoon Lee†

Div. of Advanced Materials, Chonbuk National University,
664-14 Dukjin-dong, Dukjin-gu, Jeonju 561-756, Korea

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University,
134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received July 5, 2004; accepted January 6, 2005)

초록 : 6-(파라헥실페닐)카보닐 스피로벤조피란(6-(*p*-hexyloxyphenyl)carbonyl spirobenzopyran, COSP)기를 포함하는 새로운 초산 셀룰로오스 유도체(CA-COSP)를 초산 셀룰로오스의 에테르화 반응에 의해 합성하고 이들의 물리적 특성과 광변색 특성을 조사하였다. COSP 치환도는 ¹H-NMR과 UV 분광학적으로 확인한 결과 반응조건에 따라 셀룰로오스 내 잔류 수산기에 대하여 0.87~45.5%가 됨을 알 수 있었다. 얻어진 CA-COSP의 자외선 분광학 실험 결과가 고분자는 자외선에 의해 메로시아닌(merocyanine) 구조로 변화하면서 무색에서 푸른색으로 변색하고, 가시광선 또는 열에 의해 다시 투명한 스피로피란(spiropyran)으로 돌아오는 가역적인 색변화가 일어남을 알 수 있었다. 색변화는 용액에서의 경우가 필름보다 빠른 특성을 보여주었으며, 극성용매 중에서는 메로시아닌의 안정성이 더 높아져서 스피로피란으로의 역반응이 더 느리게 일어남을 확인하였다. COSP를 CA-COSP에 혼합할 경우의 상용성을 COSP를 초산 셀룰로오스에 혼합할 경우와 비교하였다. 그 결과 순수한 초산 셀룰로오스의 경우 0.9 wt% 이상 혼합하면 상분리가 관찰되었으나, CA-COSP의 경우에는 48%까지 COSP를 혼합하여도 상분리가 관찰되지 않았다.

Abstract: Cellulose acetate derivatives containing 6-(*p*-hexyloxyphenyl)carbonyl spirobenzopyran (CA-COSP) were prepared from base-catalyzed etherification of cellulose acetate, and their physical and photochromic properties were characterized. The degree of substitution of COSP was calculated from the amount of residual hydroxyl groups in cellulose acetate measured by the ¹H-NMR and UV spectrometric data. It was ranging from 0.87 to 45.5% depending on the reaction condition. UV/vis spectrometry of the resulting CA-COSP revealed that the polymer shows a reversible color change by changing its color from colorless to blue upon UV irradiation forming a merocyanine structure, and returning back again to colorless spiropyran structure by visible light or by heat. The rate of color change was faster in solution than in the film. In the more polar solvent, the more stable was the resulting merocyanine, and the slower was the rate of reverse reaction to spiropyran. Compared to COSP blended with cellulose acetate, in which a phase separation was observed for samples containing more than 0.9 wt% of COSP, up to 48 wt% of COSP could be blended in CA-COSP without phase separation.

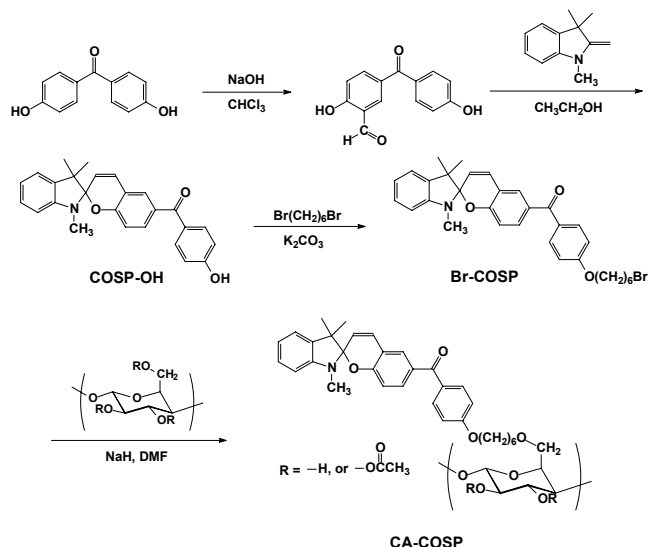
Keywords: photochromic, cellulose acetate derivative, spirobenzopyran, blends.

1. 서론

광변색이란¹ 광 조사에 의해 화학 물질의 결합 상태가 변하여, 흡수 스펙트럼이 다른 이성체가 생성되면서 물질의 색이 변화하는 현상을 말한다. 광변색이 최초로 주목을 받게 된 것은 1950~1960년대이며 비은염 감광재료, 표시재료를 목표로 수많은 분자가 합성되었고 또한 반응 메카니즘의 연구도 진행되었다. 그러나 감도, 내구성, 열안정성의 부족때문에 실용 재료의 개발에 이르지 못하고 많은 연구는 중단되었다.² 1970년대 후반 열안정성이 높은

광변색 화합물 fulgide가 합성되고³ spironaphthoxazin의 높은 내구성이 발표된 후,⁴ 이들의 소거 가능(rewritable) 광디스크용 기록매체로서의 평가가 시작되고, 광전자 과학의 비약적인 발전과 광변색성 분자를 이용한 광응답성 고분자가 연구되면서 80년대 후반부터 광변색에 대한 관심은 다시 높아졌다. 특히 자외선 조사에 의해 파란색 혹은 자주색의 개환형 merocyanine(MC) 구조로 변했다가, 가시광 혹은 열에 의해 spiropyran(SP) 구조로 돌아가는 스피로피란(spiropyran)계 화합물은 뛰어난 안정성, 빠른 응답속도, 강한 색변화 등으로 인해 광변색 재료 연구의 주류로 되었고 관련된 연구 보고 및 특허 출원이 가장 많은 광변색 재료이다.⁵ 스피로피란계 유도체는 소거형 고밀도 기록재료, 고밀도 마이크로필름 재료, 고밀

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: mhlee2@chonbuk.ac.kr



Scheme 1. Synthetic scheme of CA-COSP.

도 가변 광서터 등에의 연구가 진행되어 왔으며, 이밖에도 스피로피란은 광에 의한 굴절률의 제어(opto-controlled waveguiding)¹⁴나 광 기록매체, 광 표시장치, 비선형 광학재료 및 홀로그램 기록에의 응용이 가능하다고 알려졌다.⁷⁻¹³ 기타 광학센서 재료용, 에너지 변환용, 의료진단용, 복사용, 광학조절용 등에의 응용 연구가 진행되고 있으며 광변색 플라스틱 선글라스는 오래 전부터 상업화되고 있다.^{14,15} 이와 같은 이유로 그 동안 수많은 스피로피란계 화합물이 합성되었지만, 현재까지 알려진 스피로피란계 분자들은 열안정성, 흡수 파장, 내구성 등에서 아직도 개선되어야 할 점이 많다.

본 연구에서는 Scheme 1과 같이 열안정성이 높은 스피로피란 계 화합물인 6-(파라핵실페닐)카보닐 스피로벤조피란(COSP) 기를¹⁶ 광학 투명성이 우수한 셀룰로오스 유도체인 초산 셀룰로오스에 화학 결합시켜 스피로피란기를 가지는 초산 셀룰로오스 유도체(CA-COSP)를 합성하고 그의 광변색성에 대하여 검토하였다. 초산 셀룰로오스는 자연계에 풍부한 양으로 존재하며, 광학 투명성이 좋을 뿐만 아니라 박막으로 제조할 경우 가공성과 접착력 등이 우수하고, 다양한 합성법이 가능하며, 내부에 포함된 수산기에 의한 수소결합을 통해 안정한 변색 재료의 개발이 가능할 것으로 판단되어 사용하게 되었다.

2. 실험

2.1 시약

합성에 사용한 4,4'-dihydroxybenzophenone, 1,6-dibromohexane은 Adrich와 TCI사로부터 구입하여 그대로 사용하였고, 클로로포름, 핵산, ethyl acetate 등은 적절한 방법으로 정제하여 사용하였다. 2-Methylene-1,3,3-trimethylindoline는 한국화학연구소에서 제공받아 그대로 사용하였다. 초산 셀룰로오스(CA)는 Adrich사에서 구입한 아세틸 치환도(DS)가 2.45인 CA를 염기성 조건에서 가수분해하여 DS = 1.88가 되도록 한 후 사용하였다.¹⁷ 아세트산 무수물은 Mallinckrodt사의 것을 사용하였다. 합성에 사용한 용매 *N,N*-dimethylformamide (DMF)와 UV 측정시 사용한 dimethylsulfoxide(DMSO)는 CaH₂로 건조 후 진공증류하여 사용하였다.

2.2 장치 및 기기

FT-IR 분광기는 Shimadzu사의 300E FT-IR를 사용하여 KBr 펠렛법과 필름법으로 측정하였다. ¹H-NMR 분석은 Bruker사의 400 MHz ¹H-NMR을 사용하였다. COSP 및 CA-COSP의 주사 열량 분석(DSC)은 TA Instruments의 DSC 2010를 사용하였으며, 열적 안정성은 TA Instruments의 열중량 분석기(TGA) TGA 2050를 사용하여 측정하였다. 광변색성을 측정하기 위해서는 광원으로 Spectroline사의 ENF-240C UV lamp(4W, filtered 365/254 nm)를, UV/vis 분광기로서 Shinco S/2100과 GuidedWave Model 260을 사용하였다. CA 및 CA-COSP의 COSP와의 상용성은 필름상태에서 광학현미경을 사용하여 관찰하고 이를 디지털 사진기로 촬영하였다.

2.3 스피로벤조피란을 포함하는 셀룰로오스 유도체의 합성

스피로벤조피란을 포함하는 셀룰로오스 유도체(CA-COSP)는 이 미 문헌에 보고한 바와 같이¹⁸ 5-*p*-hydroxyphenylcarbonylsalicylaldehyde(HPC-SA)을 출발물질로 하여 6-(*p*-bromohexyloxy)phenylcarbonyl-1',3',3'-trimethylspiro[2H-1-benzo-pyran-2,2'-indoline](Br-COSP)을 합성하고 이를 DS = 1.88의 CA와 기성 조건에서 반응하여 합성하였다. CA-COSP의 합성을 Scheme 1에 나타내었으며, 반응 결과를 Table 1에 정리하였다. CA 중의 수산기에 대한 Br-COSP의 비율을 변화하여 치환도가 셀룰로오스 반복단위 당 각각 0.87%, 13.4%, 45.5%인 3가지의 CA-COSP를 합성하여 각각 CA-COSP1, CA-COSP2, CA-COSP3으로 명명하였다.

2.4 용액 상태에서의 광변색 특성 측정

COSP와 CA-COSP의 광변색 특성을 측정하기 위하여 Br-COSP와 CA-COSP를 각각 0.5 μmol/L가 되도록 DMSO에 녹였다. DMSO에 녹인 Br-COSP와 CA-COSP를 각각 UV cell에 넣고 별도의 UV lamp(filtered 365 nm)를 사용하여 일정한 시간 간격으로 자외선을 조사한 후 자외선 분광분석기로 광변색성과 스피로피란의 최대 흡수 파장(λ_{max})에서의 시간에 따른 흡광도 변화를 관찰하였다. 그리고 일정 시간 동안 자외선을 조사한 후 어둠 속에 방치하였을 때 시간에 따른 퇴색과정의 변화를 흡광도 변화로 조사하였다.

2.5 필름 상태에서의 광변색 특성 측정

CA-COSP를 DMSO 용매에 용해시켜 3.5~4 wt% 용액을 만든 후 불용의 입자들을 마이크로 필터를 이용하여 여과하고, 이를 유리판 위에 bar coating하여 40 °C 진공오븐에서 12시간 이상 건조시켜 얻은 필름을 박리하여 광변색 특성을 관찰하였다. 사용한 필름의 두께는 3~6 μm이었다. 측정시 필름에 UV lamp로 365 nm의 자외선을 일정 시간 동안 조사한 후 자외선 분광분석기로 광변색성과 흡수 파장의 변화를 관찰하였고, 또 일정한 시간 간격

Table 1. Results of Syntheses for CA-COSP

Sample name	Reaction conditions					Degree of substitution <i>n</i> ^a (%)
	-OH of CA (mmol)	NaH (mmol)	COSP (mmol)	Temp. (°C)	Time (h)	
CA	-	-	-	-	-	0.0
CA-COSP1	2.36	1.42	1.19	65	24	0.87 ^b
CA-COSP2	2.36	3.17	2.35	65	24	13.4 ^b
CA-COSP3	2.36	5.66	4.72	65	24	45.5 ^c

^a Degree of substitution (DS) per one glycoside unit.

^b Estimated by the absorption coefficient ratio of COSP groups in UV spectra, compared to that of CA-COSP3.

^c Measured by ¹H-NMR integration as COSP/glycoside mole ratio.

Table 2. Blend Test of CA-COSP and COSP

Sample name	The amount of total COSP mole percent (%)				
CA	0.52	0.95	5.10	9.20	16.0
CA-COSP1	10.9	11.3	12.7	14.7	17.8
CA-COSP2	14.9	15.5	17.5	19.2	22.5
CA-COSP3	40.0	43.8	44.9	48.8	

으로 365 nm의 자외선을 조사하면서 시간에 따른 광반응도를 관찰하였다. 그리고 1분과 2분 동안 자외선을 조사한 후, 변색된 필름에 가시광선(633 nm; He-Ne 레이저; 0.5 mW)을 조사했을 경우와 암실에 방치한 경우에 있어서의 시간에 따른 퇴색 현상도 흡광도 변화로 관찰하였다.

2.6 CA 및 CA-COSP의 용액 점도 측정

완전히 건조된 CA 및 CA-COSP를 0.1~0.6 g/dL 범위의 DMSO 용액으로 만들어 25±0.1 °C의 항온조 속에서 Cannon-Fenske 점도계로 고유점도 $[\eta]$ 를 측정하였다.

2.7 CA-COSP와 COSP의 상용성

COSP를 DMSO에 10 wt%로 녹인 후 같은 농도의 CA, CA-COSP1, CA-COSP2, CA-COSP3의 DMF 용액 각각에 Table 2에서 표시한 여러 농도로 각각 섞은 다음 유리판에 도포하여 상온에서 60분간 방치하고 80 °C에서 24시간 진공 건조하여 필름을 만들고 광학현미경으로 관찰하였다. Table 2에 표시한 농도는 CA-COSP 내의 COSP를 포함한 COSP의 총 mole%이다.

3. 결과 및 토론

3.1 스피로벤조피란기를 포함하는 셀룰로오스 유도체(CA-COSP)의 합성

본 연구에 사용된 CA-COSP는 이미 문헌에 보고한 방법으로 합성하였으며, 그 합성 방법은 Scheme 1에 정리하였다. Br-COSP는 Scheme 1에서와 같이 3단계를 거쳐 합성하였다. Br-COSP는 백색의 고체이며 빛을 받으면 쉽게 파란색으로 변하며, 오래 두면 빨간색으로도 변하므로 빛을 차단하여 보관하였다. 각 단계의 합성 수율은 각각 28, 96, 86%이었다. 합성한 Br-COSP의 열적 안정성을 조사하기 위하여 질소 분위기에서 승온 속도를 15 °C/min로 50 °C부터 600 °C까지 열중량분석(TGA)을 한 결과 223.7 °C에서 분해하기 시작하였다. 즉 본 실험에서 합성한 스피로피란의 열안정성은 대표적인 스피로피란인 6-nitrospiropyran (6NSP, ~150 °C) 보다 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 뛰어난 열안정성은 보다 넓은 범위에서의 응용이 가능하게 하는 장점이 있다. 본 연구에서 사용한 CA는 Aldrich사의 CA 중 아세톤에 녹을 수 있는 치환도 (degree of substitution, DS) 2.45인 것을 구입한 후 문헌에 알려진 방법으로¹⁷ 가수분해하여 THF, DMF, DMSO 등 많은 유기용매에 용해하는 DS=1.88의 것을 제조해 사용하였다. 이 고분자의 열적 특성은 DSC와 TGA로 측정하였는데, 208.3 °C에서 유리전이가 나타나고, 230 °C에서 용융이 시작됨을 알 수 있었다. 또한 약 298 °C에서 분해가 일어나고 326 °C에서 5%의 중량 감소가 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 다음 위에서 합성한 Br-COSP를 무수 DMF 용매에서 질소 분위기 하에 NaH를 사용하여 CA에 화학 결합시켰다. 본 실험에서는 Table 1과 같이 반응시 NaH와 Br-COSP의 양을 조절함으로써 COSP 치환도가 다른 세 가지 CA-COSP를 합

성하였다. 이들의 구조는 FT-IR(Figure 1)과 ¹H-NMR(Figure 2)로 확인하였다. FT-IR에서는 CA-COSP에서의 COSP 벤젠고리의 진동 흡수가 1603와 1487 cm⁻¹에서 나타나고, COSP의 치환된 양이 증가함에 따라 커지는 것을 관찰할 수 있었고, 초산기의 -C=O 신축 진동흡수가 1740 cm⁻¹에서 나타나며, 1200 cm⁻¹의 부근에서 초산기의 에스테르 C-O-의 신축진동과 COSP의 C-O-C의 신축진동이 겹쳐서 나타났다. ¹H-NMR (Figure 2)에서는 6.58~7.76 ppm에서 스피로벤조피란 고리의 양성자 피크들이 나타나고, COSP의 이중결합의 양성자는 5.7 ppm에서 나타나는 것을 관찰할 수 있었으며, COSP 치환도가 증가함에 따라 셀룰로오스 분자의 양성자 피크에 대하여 COSP의 양성자 피크 크기가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 합성된 CA-COSP 중 치환도가 가장 높은 CA-COSP3의 CA-COSP 치환도는 반응 도중 DS=1.88인 CA의 전체 치환기의

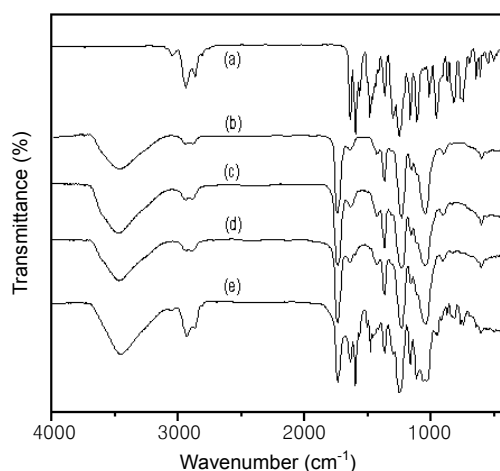


Figure 1. FT-IR spectra of (a) COSP (KBr pellet), (b) CA, (c) CA-COSP1, (d) CA-COSP2, and (e) CA-COSP3 in film.

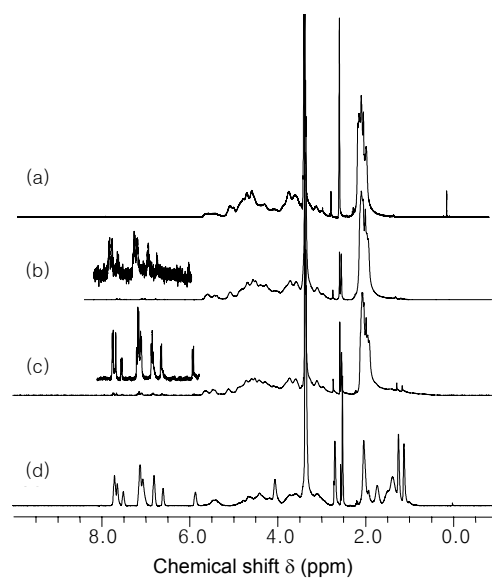


Figure 2. ¹H-NMR spectra of (a) CA, (b) CA-COSP1, (c) CA-COSP2, and (d) CA-COSP3 in DMSO-*d*₆.

양이 변하지 않는다는 가정하에 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 COSP와 CA의 아세틸기의 적분치로부터 구하였다. 그러나 CA-COSP1과 CA-COSP2의 경우는 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 COSP의 양성자 피크가 상대적으로 작아 양성자 적분으로부터 DS를 측정하면 오차가 크기 때문에, $^1\text{H-NMR}$ 법으로 DS가 측정된 CA-COSP3을 기준으로 각각의 필름 UV 분광 스펙트럼(Figure 3)으로부터 충분한 시간(240 초) 동안 광조사 후 생성되는 메로시아닌($\lambda_{\text{max}}=567$ nm) 피크의 최대 흡광도를 구하고 이를 두께로 보정한 후 비교하여 간접적으로 치환도를 구했다. 이와 관련된 광변색에 대한 자세한 내용은 다음 절에서 설명하도록 한다. 그 결과 Table 1에서와 마찬가지로 CA 반복단위 당 CA-COSP1은 0.8 mol%, CA-COSP2는 13.4 mol%, CA-COSP3은 45.5 mol% 치환되었으며, NaH와 COSP의 양을 조절하는 방법으로 원하는 DS를 가진 CA-COSP의 합성이 가능하였다.

3.2 용액에서의 광변색 특성

합성된 고분자인 CA-COSP는 DMSO 용액에서 Scheme 2에서와 같이 365 nm의 자외선을 조사하면 스피로피란의 고리가 개환되어 메로시아닌(MC)이 생성되어 과란색을 띄게 되며, 다시 가시광선을 조사하거나, 암실에서 방치하면 폐환형의 스피로피란(SP)의 상태로 돌아가 무색으로 변환한다. Figure 4는 DMSO 용액 중에서 CA-COSP3($c=0.093$ mg/mL)에 365 nm의 자외선을 조사하는 시간 동안에 따른 UV 흡광도 변화를 나타낸 것으로 시간에 따라 567 nm에서 메로시아닌에 의한 흡수가 증가하는 것을 알 수 있었다. Figure 5는 CA-COSP3에 365 nm 자외선을 60초 조사한 후 상온에서 암실에 방치하였을 때 시간에 따라 퇴색하는 변화를 자외선 스펙트럼으로 나타낸 것인데, 567 nm의 메로시아닌 흡수

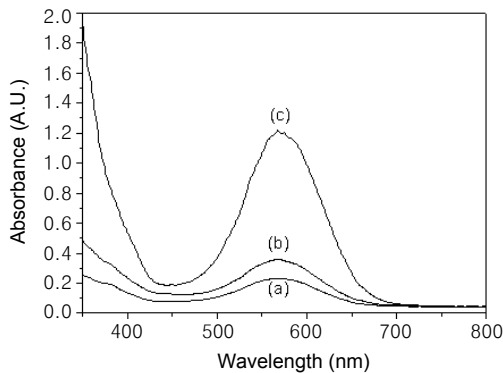
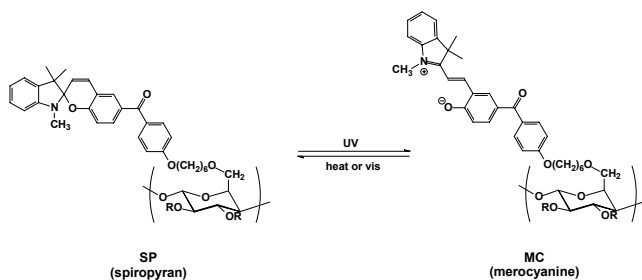


Figure 3. UV/vis spectra of (a) CA-COSP1, (b) CA-COSP2, and (c) CA-COSP3 films normalized by thickness ($\sim 6 \mu\text{m}$) after irradiation of UV for 240 sec, respectively.



Scheme 2. Structural change of CA-COSP induced by photochromism.

피크가 시간에 따라 감소하며 무색의 스피로피란 고리를 형성함을 알 수 있었다.

Figure 6은 이러한 퇴색속도를 1차식으로 계산하여 나타낸 것으로, 중간상태에서는 직선으로 나타나지만 퇴색반응의 초기와 후기에서는 직선에서 벗어나는 것을 알 수 있다. 이는 메로시아닌이 여러 개의 입체 이성체로 존재하므로 각각의 구조에서 스피로피란으로 돌아오는 경우 광반응의 한계가 각각 다르고, 메로시아닌과 용매 사이의 쌍극자-이온 작용 또한 차이가 나기 때문으로 보인다. 직선에 의하여 측정된 속도 상수는 0.0537 s^{-1} 이다. 또

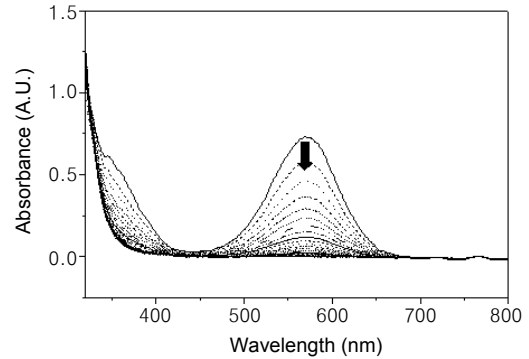


Figure 4. Change of absorption spectra for CA-COSP3 in DMSO upon 365 nm irradiation; $[\text{CA-COSP3}] = 0.093$.

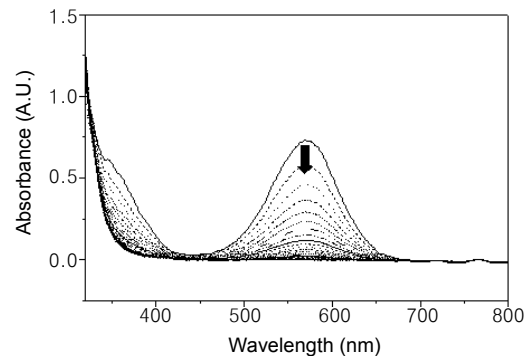


Figure 5. Change of absorbance for CA-COSP3 in DMSO stored in the dark at room temperature after irradiating 365 nm UV light for 60 sec. Each spectrum was taken at every 5 sec.

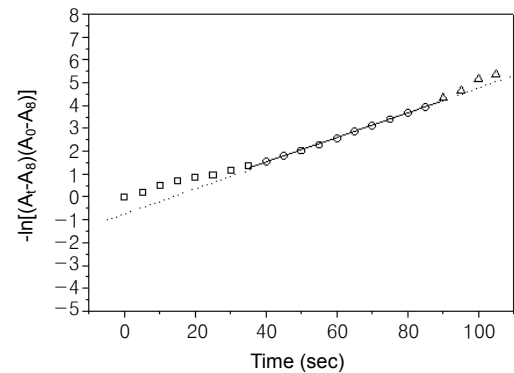


Figure 6. Plot of $-\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ versus time measured at 567 nm for CA-COSP3 in DMSO after irradiating with 365 nm UV light for 30 sec.

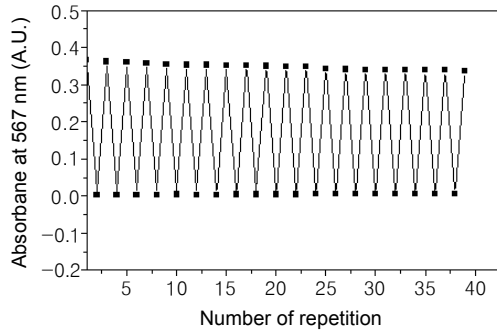


Figure 7. Change in absorbances at 568 nm in the UV spectra of CA-COSP3 in DMSO solution under repeated cycles of UV light irradiation for 5 sec and subsequent storing in the dark for 120 sec; [CA-COSP] = 0.093 mg/mL.

한 이와 같은 가역적 광변색 현상을 반복하였을 경우의 피로 현상을 관찰하기 위하여 CA-COSP3의 DMSO 용액을 365 nm의 자외선 5초 조사, 상온 암실에서 120초 방치를 반복하면서 567 nm의 흡광도 변화를 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 반복횟수가 증가함에 따라 10회 후에는 초기에 비해 약 4.1%, 20회 후에는 약 8.0% 메로시아닌 흡광도가 감소함을 알 수 있었으며, 스피로피란에 비해 메로시아닌의 경우가 더 큰 감소를 보여주었다. 이로부터 용액 상태에서도 피로현상이 나타나며, 주로 스피로피란보다는 메로시아닌의 구조에 기인하는 것임을 알 수 있었는데, 이는 짝이온 상태인 메로시아닌이 용매나 용액 중의 산소 등과 보다 쉽게 반응하여 불안정함을 의미하는 것으로 해석된다.

3.3 필름 상태에서의 광변색 특성

합성된 고분자의 필름 상태에서의 광변색성을 조사한 결과, 용액 상태에서의 마찬가지로 자외선 조사에 의해 최대흡수 (λ_{max})가 567 nm에서 나타나고, 암실에 방치하거나 가시광선에 의해 무색으로 돌아오는 전형적인 광변색성을 나타내었다. 그러나 자외선 조사에 따른 변색속도는 용액 상태에서의 경우보다 훨씬 느린 것이 확인되었으며, 이는 고체 상태에서 메로시아닌으로의 개환반응을 위해서는 스피로피란 결사슬의 움직임이 자유로워야 하지만 CA 고분자 주사슬에 의해 방해 받는 매트릭스(matrix) 효과에 의한 것으로 생각되었다.¹⁹ 또한 스피로피란 고분자 필름의 최대 흡광도는 349 nm에서 나타났으며, 실제로 Figure 8에서와 마찬가지로 254와 365 nm의 서로 다른 자외선 조사에 대해 365 nm의 경우가 훨씬 빠른 광변색을 나타내었다.

Figure 9에는 상온 암실에서의 퇴색반응 속도와 633 nm의 가시광선을 조사했을 경우의 퇴색반응 속도를 비교하기 위하여 CA-COSP3 필름에 365 nm의 자외선을 60초와 120초 동안 조사한 후 상온 암실에서의 567 nm의 흡광도 변화와, He-Ne 레이저(633 nm)를 조사하면서 567 nm에서의 흡광도 변화를 나타낸 것이다. Figure 9에서와 같이 365 nm 자외선 조사시간에 관계없이 암실에서보다는 가시광선을 조사할 경우가 보다 빠른 속도로 퇴색반응을 일으키는 것을 알 수 있었다. 특히 암실에서는 퇴색이 완전히 진행되지 않아 오랜 시간 후에도 연한 분홍색을 띄고 있는 반면, 가시광선을 조사한 경우에는 완전히 무색으로 퇴색하는 것을 알 수 있었다. 가시광선에 의해 퇴색된 필름은 암실에서 방치하면 서서히 연한 분홍색으로 착색되었다. 이러한 차이는 자외선 조사에 의해 생성된 zwitter ion 형태의 메로시아닌이 CA 내에 존재하는 -OH

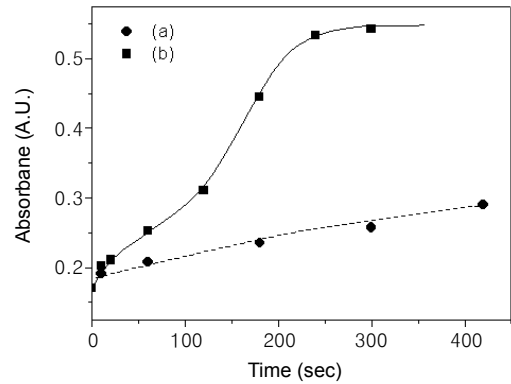


Figure 8. Change of absorbance at 580 nm for CA-COSP3 film with irradiation of (a) 254 nm and (b) 365 nm UV light.

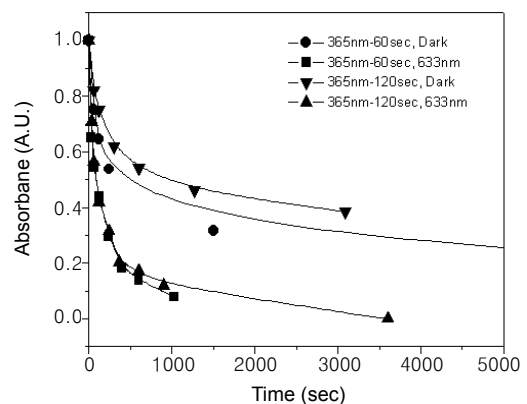


Figure 9. Change of absorbance at 567 nm for CA-COSP3 film stored in the dark and under He-Ne laser (633 nm) after irradiating 365 nm UV light for 60 and 120 sec.

기와의 상호작용에 의해 안정화하기 때문으로 생각되며, 특히 상온 암실에서는 이러한 영향으로 스피로피란과 메로시아닌 사이에 평형이 존재하여 완전히 퇴색되지 않고 소량의 메로시아닌이 남게 되는 것으로 보인다. 가시광선을 조사시에는 열평형보다는 광조사에 의해 일시적으로 완전히 퇴색이 일어나게 되지만, 다시 암실 보관하게 되면 상온에서의 열에 의한 평형이 일어나 소량의 메로시아닌이 생성되면서 약간의 착색이 일어나는 것으로 생각된다.

CA-COSP 필름 상태에서 자외선과 가시광선을 교대로 각각 20초와 240초 동안 반복하여 조사할 경우 567 nm에서의 흡광도 변화를 Figure 10에 나타내었다. 10회 반복하였을 때 567 nm에서의 최대 흡광도는 초기에 비해 18.2% 줄어들고, 20번 반복하였을 때 27.3% 줄어드는 것을 관찰하였다. 그러나 퇴색 시의 흡광도 변화는 이에 비해 큰 변화를 보이지 않았다. 이로부터 DMSO 용액 상태와 마찬가지로 반복피로 현상이 일어나며, 필름 상태에서 피로 현상이 용액 상태보다 더 크다는 것도 알 수 있다.

3.4 CA-COSP의 열적 특성

CA-COSP의 열적 성질을 알아보기 위하여 질소 분위기 하에서 승온 속도를 15 °C/min으로 하여 DSC와 TGA 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Table 3에 표시하였다. CA-COSP의 유리전이온도 (T_g)는 150.6~208.3 °C 범위에서 나타났으며, 치환된 COSP의 함

량이 많을수록 T_g 는 낮아지는 것을 볼 수 있다. 또한 246.5 °C에서 CA-COSP3이 분해가 일어나며 CA-COSP1과 CA-COSP2는 CA-COSP0 (CA)와 거의 같은 온도 300 °C 부근에서 분해가 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 즉 COSP가 많이 치환될수록 열적 안정성은 떨어진다.

3.5 고유점도

본 연구에서는 가수분해하여 얻은 CA와 합성한 CA-COSP의 고유점도를 Cannon-Fenske 점도계로 25 ± 0.1 °C에서 측정하였으며 그 결과를 Table 4에 나타냈다. CA와 CA-COSP의 고유점도는 0.47~0.79 범위에서 나타내었으며, CA-COSP의 경우에서 COSP함량이 증가할수록 고유점도는 증가하였다. 이러한 변화는 COSP의 함량이 증가함에 따라 용매인 DMSO에 대한 용해도가 증가하여 용액 상태에서의 자유부피가 증가하기 때문이라고 생각된다. 또한 Table 4에서 CS-COSP3는 DMSO 용액에서 365 nm 자외선을 조사한 후, 고유점도가 약 5.1%의 감소를 보였다. 이는 자외선 조사에 의해 CA-COSP기 conformation의 변화를 일으킨다는 것을 나타내는 것이라 할 수 있다. 또한 이것은 광에 의해 생성된 강한 쌍극자 모멘트를 가진 zwitter ion 형태의 메로시아닌과 CA의 사이에 쌍극자, -OH 수소결합 등에 의해 분자간 상호작용이 증가되면서 고분자 사슬이 수축되어 고분자의 hydrodynamic volume이 감소됨에 기인하는 것으로 보인다.²⁰

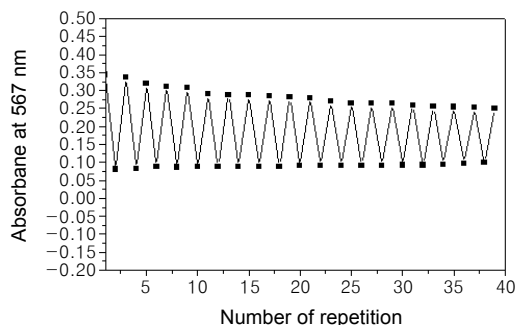


Figure 10. Change in absorbances at 567 nm in the UV spectrum of CA-COSP3 in film under repeated alternating irradiation with UV light 20 sec and subsequently with visible light for 240 sec, with number of repetitions.

Table 3. Glass Transition Temperature (T_g) and Initial Degradation (T_{id}) of CA-COSP

Sample	T_g (°C)	T_{id} (°C)
CA-COSP0	208.3	298.7
CA-COSP1	195.9	308.9
CA-COSP2	175.1	298.7
CA-COSP3	150.6	246.5

Table 4. Intrinsic Viscosity Change for CA-COSP3 in DMSO Solution before and after Irradiation of 365 nm UV for 20 sec

Sample	Intrinsic viscosity ($[\eta]$)		Concentration (g/dL)
	Before	After	
CA-COSP0(CA)	0.79	-	0.6~0.2
CA-COSP1	0.47	-	0.6~0.2
CA-COSP2	0.63	-	0.6~0.2
CA-COSP3	0.79	0.75	0.6~0.1

3.6 CA 및 CA-COSP의 스피로피란과의 상용성

본 연구에서는 CA 및 합성한 CA-COSP와 COSP와의 상용성을 조사하기 위해 Table 2에 나타낸 농도로 혼합하여 필름을 만들어 광학현미경으로 관찰하였다. CA는 COSP와 0.52%이상에서 상분리가 일어났으며, 거의 상용성이 없었다. 흥미로운 것은 화학결합시킨 CA-COSP에 COSP를 첨가하여 혼합하였을 때 이들의 상용성은 치환된 COSP의 양이 증가함에 따라 증가하는 것을 관찰하였다. 즉 CA-COSP1에서는 11.3% 이상에서 상분리가 일어나고, CA-COSP2에서는 14.9% 이상에서부터 상분리가 일어났지만, CA-COSP3에서는 48.8%에서도 상분리가 일어나지 않았다. 이러한 결과로부터 소량의 COSP가 함유된 CA-COSP와 COSP의 혼합으로부터 다량의 COSP를 포함하는 광응답성이나 변색강도가 높은 고기능성 재료를 얻을 수 있어, 그 응용성이 크게 늘어날 수 있을 것으로 생각한다.

4. 결론

본 연구에서는 열적 안정성이 높은 새로운 6-(alkyloxy) phenyl-carbonyl이 치환된 스피로피란 유도체(Br-COSP)를 합성하였으며, 이를 DMF용액에서 NaH를 사용하여 치환도가 다른 세가지 CA-COSP를 합성하였으며, 치환도는 촉매와 COSP의 양에 의존하였다. 합성하여 얻은 CA-COSP의 화학구조는 ¹H-NMR와 FT-IR로 확인하였다. CA-COSP는 용액 상태에서도 필름 상태에서 COSP와 같이 자외선 조사와 가시광선 혹은 열에 의해 가역적으로 변색하는 전형적인 광변색성을 나타내었다. 퇴색속도는 필름 상태에서 용액 상태보다 훨씬 느리게 나타났으며, 열적으로는 완전히 퇴색하지 않고 약간의 분홍색을 나타내었고, 용액 상태에서나 필름 상태에서 모두 피로현상이 나타났다. 열적 성질은 DSC와 TGA로 측정하였고, COSP의 치환도가 높을수록 T_g 와 T_{id} 가 낮아졌으며, CA-COSP3의 T_g 는 150.6 °C였고 T_{id} 는 246.5 °C였다. CA-COSP의 고유점도는 치환된 COSP의 양이 많을수록 증가하였고, 자외선(365 nm)의 조사 하에서 CA-COSP3의 고유점도는 약 5.1% 감소하였다. 제조된 CA-COSP에 COSP를 혼합할 경우 순수한 CA는 COSP와 거의 상용성이 없었으나, CA-COSP는 COSP 치환도가 높을수록 COSP와의 상용성이 증가하였고 CA-COSP3의 경우는 COSP 농도가 48.8%까지 상분리가 일어나지 않았다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 21세기프론티어연구개발사업 “나노메카트로닉스 기술개발 (과제번호 02-K14-01-004-11)”에 의해 지원되었기에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. C. Crano and R. J. Guglielmetti, “Organic Photochromic and Thermochromic Compounds”, in *Main Photochromic Families*, New York, p 2 (1999).
2. “Organic Photonics”, H. Sasabe, Editor, Agune Syofu Sha, Tokyo, p 110 (1995).
3. H. G. Heller, *Chem. Ind. London*, 193 (1978).
4. N. Y. Chu, *Can. J. Chem.*, **61**, 300 (1983).
5. “Special Functional Dyes”, T. Ikemori and M. Tsumitani, Editors, SCMC, Tokyo, p 5 (1986).

6. E. Kim, D. S. Han, and T. J. Kang, *J. Kor. Soc. Imaging Sci. & Tech.*, **5**, 20 (1999).
7. S. Dvornikov and P. M. Rentzepis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 379 (1994).
8. M. Eich and J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 59 (1987).
9. S. Dvornikov and P. M. Rentzepis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 379 (1994).
10. Cabrera and V. Krongauz, *Macromolecules*, **20**, 2713 (1987).
11. S. Yitzchaik, I. Cabreta, F. Buchholtz, and V. Krongauz, *Macromolecules*, **23**, 707 (1990).
12. Cabrera, V. Krongauz, and H. Ringsdorf, *Ang. Chem. Int. Ed. Eng.*, **26**, 1178 (1987).
13. M. Dumon, G. Froc, and S. Hosotte, *Nonlinear Opt.*, **9**, 327 (1995).
14. V. Weiss, A. A. Friesem, and V. A. Krongauz, *Opt. Lett.*, **18**, 1089 (1993).
15. C. Crano and R. J. Guglielmetti, "Organic Photochromic and Thermochromic Compounds", in *Main Photochromic Families*, New York, p 65 (1999).
16. Y. Choi and E. Kim, *Tetra. Lett.*, **39**, 8861 (1998).
17. J. Tanghe, L. B. Genung, and J. W. Mench, "Cellulose Acetate", in *Carbohydrate Chemistry*, R. L. Whistler, J. W. Green, and J. N. BeMiller, Editors, Academic Press, New York, p 198 (1963).
18. M.-H. Lee, X. D. Li, and E. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **350**, 51 (2000).
19. H. Tomioka and Y. Sato, *Nippon Kagakukaishi*, **10**, 1083 (1992).
20. A. Menju, K. Hayashi, and M. Irie, *Macromolecules*, **14**, 755 (1981).