

Excimer Fluorescence에 의한 Polyblends의 연구 Excimer Fluorescence for Studying Polyblends

강 동 필* · 조 원 제*

서 론

특정 용도에 사용할 수 있는 고분자의 개발은 새로운 단량체를 합성하거나 새로운 중합방법을 개발하는 등의 화학적인 방법과 두가지 이상의 고분자를 혼합시켜 필요로하는 성질의 고분자를 얻는 물리적인 방법으로 대별할 수가 있다. 후자를 polyblend 혹은 polymer alloy라 부르며, 비교적 쉬운 방법으로 값싸게 고분자의 성질을 변화시킬 수 있고 가공성을 좋게할 수 있으며 고분자를 재사용 할 수 있다는 점에서 공업적으로나 이론적으로 많은 관심을 끌고 있는 고분자의 한 연구 분야이다.

고분자의 blend에서 두 고분자간에 극성이나 수소 결합등의 특정 인력이 작용하는 경우에 miscible blend를 형성하기 때문에 많은 polyblend들 중에서 miscible blend는 비교적 많지 않다. blend시킨 성분 고분자들이 miscible이면 결과로 생긴 polyblend는 일반적으로 어느 한 성분의 고분자보다 좋은 성질을 가질 것이며 miscibility에 대한 이론적인 고찰도 용이하게 할 수 있다.

Polyblend의 miscibility를 측정하는 일반적인 방법은 다음과 같다.

첫째, 필름의 투명성 여부에 의한 방법이다. 가장 간단한 이 방법은 무정형 고분자들을 blend시킨 고체상 필름의 투명성과 기계적 성질을 조사하는 것이다. 일반적으로 blend가 miscible하면 필름은 투명하면서 기계적 성질도 좋을 것이

고 blend가 immiscible하면 필름은 불투명하면서 기계적 성질도 좋지 않을 것이다. 이 광학적 투명성은 blend의 miscibility를 측정하는 수단으로 많이 사용하고 있지만, 두 고분자가 열역학적으로 immiscible해도 투명한 필름이 얻어지는 수가 있다. 이와 같은 현상은 분산된상(phase)간의 층(layer)이 투명하다든지, 두 고분자의 굴절률이 비슷하다든지, 분산된 상의 크기가 가시광선 파장보다 작은 경우에 생기게 된다. 그러므로 이 방법은 miscibility를 측정하는 다른 방법과 병용하는 것이 바람직하다.

둘째, DSC나 DMS에 의한 polyblend의 Tg를 측정하는 방법이다. polyblend가 miscible하면 각 성분 고분자의 Tg값의 중간정도에서 단일 Tg가 얻어진다. 이 경우 Tg는 고분자들의 조성에 따라 변하므로 성분 고분자들의 Tg와 조성을 알면 Fox식에 의해서 miscible blend의 Tg를 대략 예측할 수가 있다. polyblend가 immiscible하면 단일 고분자의 Tg에 상응하는 두 개의 Tg가 얻어질 것이다. 그러나 이들 방법으로는 두 성분 고분자들의 Tg차이가 20°C 이내 이거나, 성분 고분자들 중 어느 하나의 고분자 농도가 10% 이하인 경우에는 polyblend의 Tg 측정이 어렵다는 단점이 있다.

셋째, 중성자산란, 광산란, X-ray 산란 등과 같은 각종 산란을 이용하는 방법이다. 이 방법은 시료 제조과정이 지나치게 정밀을 요하고 기기의 가격이 비싸기 때문에 보편화 되지 못하

* 부산대학교 공과대학 고분자공학과(Dong Pil Kang and Won Jei Cho, Dept. of Polymer Science & Engineering, Pusan National University, 607, Pusan, Korea)

고 있는 실정이다. 이상과 같이 현재 사용하고 있는 방법들에는 두가지 중요한 문제가 있다.

1) polyblend의 성분들간의 Tg차이가 20°C 이내이거나 성분 고분자들중 한 고분자의 농도가 10%이내인 경우 miscibility에 대한 정확한 정보를 얻기가 어렵고,

2) 분자차원에서의 고분자-고분자간의 인력에 대한 정확한 정보와 polyblend내의 morphology에 대한 정보를 얻기 어려운 점이다. polyblend에서 이와같은 문제를 해결할 수 있는 가능성을 가진 새로운 분광학적 방법이 excimer fluorescence이다.

본 총설에서는 excimer fluorescence에 대한 원리와 polyblend의 $\frac{I_D}{I_M}$ 값 측정에 대한 실험적인 예 및 polyblend내 한 성분이 10%이하에서 농도 변화에 따른 $\frac{I_D}{I_M}$ 값의 검토 등을 통하여 excimer fluorescence 분광학에 의한 polyblend의 연구 가능성을 살펴 보고자 한다.

Excimer Fluorescence

Excimer¹란 자외선을 흡수하여 여기된(excited) chromophore와 바닥상태에 있는 chromophore간에 이루어진 전자적으로 여기된 molecular complex(dimer)이다. 두개의 chromophore가 나란히 sandwich배열(Fig.1)을 하면서 전자 overlap이 일어날 수 있는 van der Waals거리 정도를 유지하는 기하학적인 조건을 갖추었을 때 excimer가 된다. 여기서 chromophore는 고분자 사슬에 붙어있는 방향족 group들이 되겠는데 excimer가 만들어질 수 있는 고

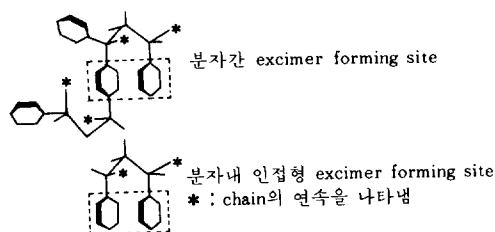


Fig. 1. Typical sandwich structure of an excimer complex in the case of polystyrene chain.

분자들의 예가 Table 1에 수록되어 있다.

Table 1에서 알 수 있는 것처럼 excimer fluorescence을 이용할 수 있는 고분자체가 어느정도 제한되어 있는 것은 사실이지만 Table 1에 제시된 것들의 homo- 및 copolymer들 경우 모두 excimer fluorescence을 나타내며 이들 중에는 범용인 polystyrene이 포함되어 있다.

그리고 blend연구시에는 성분 고분자로 이들 중 어느 하나만 포함되어 있으면 가능하므로 적용 범위가 그렇게 제한되어 있는 것은 아니다.

실제로 EFS²(excimer forming site : 두 개의 chromophore가 excimer가 될 수 있는 기하학적인 배향을 갖추고 있지만 어느 하나가 여기되지 않은 상태 이 경우 두 chromophore는 모두 바닥 상태에 있기 때문에 서로 반발을 일으킴)에 있는 chromophore들 중 하나가 자외선 또는 transfer되는 에너지를 받아 여기되면 그것이 짝을 이루고 있던 EFS의 나머지 chromophore와 overlap하여 excimer가 만들어진다.

이때 chromophore들 간에는 상당한 인력이 작용하면서 거리가 짧아지기 때문에 약간의 부피감소도 일어난다.

Excimer가 만들어질 수 있는 방향족 비닐 고분자체에 대한 전이과정을 Fig. 2에 도시 하였다. 여기에 사용된 Table 2의 용어들은 Birks^{2,3}

Table 1. Excimer를 만들 수 있는 고분자들

$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	CODE	NAME
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$	PS	Polystyrene
$\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_7$	PIVN	Poly-vinylnaphthalene
$\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_6$	P2VN	Poly-2-vinyl naphthalene
$\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_9$	PVBP	Poly-4-vinyl biphenyl
$\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_9$	P2VF	Poly-2-vinyl fluorenone
$\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$	PVK	Poly-N-vinyl carbazole
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{array} \right]_n$	PAN	Polyacenaphthalene

의 명명을 인용하였다. excimer fluorescence 에서 가장 중요한 실험적 parameter는 excimer emission intensity (I_D)에 대한 monomer emission intensity (I_M)의 비의 값이다. I_D/I_M 값은 식(1)과 같은 관계가 있다⁴.

$$\frac{I_D}{I_M} = \left(\frac{K_{FD}}{K_{FM}} \frac{K_E}{K_D} \right) \left(\frac{f_R}{1-f_R} \right) \quad (1)$$

여기서 K_{FD} 와 K_{FM} 은 excimer와 monomer의 fluorescence속도상수, 이들 비의 값은 고체 blend에서 host matrix에 무관하다. $K_D = K_{FD} + K_{ID}$ 로 주어지며 overall excimer decay constant이다. K_{ID} 는 비방사 전이에 대한 속도 상수이고 K_E 는 chain을 따라 energy migration에 의하여 생긴 excimer생성에 대한 속도 상수이다. f_R 은 EFS내의 aromatic ring들의 분율이다.

고분자계에서 만들어질 수 있는 excimer는 Fig. 3 과 같은 3 가지가 있다.

첫째, 두 개의 다른 고분자에 있는 chromophore들이 기하학적인 조건을 갖추어 excimer

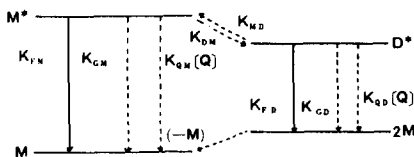


Fig. 2. Photophysical processes of aromatic vinyl polymers.

Table 2. Birks Kinetic Scheme Nomenclature

M	: ground state monomer
M^*	: excited state monomer
D^*	: excimer
Q	: quencher
K_{FM}	: monomer fluorescence
K_{CM}	: monomer nonradiative de-excitation
K_{FD}	: excimer fluorescence
K_{CD}	: excimer nonradiative de-excitation
K_{DM}	: excimer formation
K_{ND}	: excimer dissociation
$K_{QM}(Q)$	: monomer quenching
$K_{QD}(Q)$	: excimer quenching

가 만들어 지는 경우(분자간 excimer)이다.

이렇게 만들어질 수 있는 excimer sites수는 chromophore를 가진 고분자 분자들의 국부적인 농도에 비례한다.

둘째, 한 고분자 사슬내 인접한 chromophore들간에 excimer가 만들어지는 경우(분자내 인접형 excimer)이다. 이렇게 만들어지는 excimer수의 추적은 상당히 복잡하다. 즉 고분자의 tacticity, chromophore, configuration, chain의 flexibility, crystallinity, energy transfer, steric effect, 온도 등이다.

하지만 이들 모두가 실험조건에 따라 변화하는 것들이기 때문에 실험조건이 모두 동일하다면 이와같은 분자내 인접형 excimer수는 일정하며 고분자의 분자농도에는 무관하다.

셋째, 동일 고분자내의 서로 멀리 떨어진 chromophore들 간에 excimer가 만들어지는 경우(분자내 비인접형 excimer)인데 이때는 고분자 사슬이 back-bending를 해야 되므로 딱딱한 방향족 비닐 고분자에서 이들이 생길 가능성은 아주 낮다. 그리고 이 경우도 excimer수는 고분자의 농도에 무관하다.

Polymer blend의 miscibility를 연구하는데 있어서 가장 중요한 것은 분자간 excimer이므로 본 총설에서는 분자간 excimer에 대해서 설명하고자 한다. 이것은 다량의 어떤 고분자(host 고분

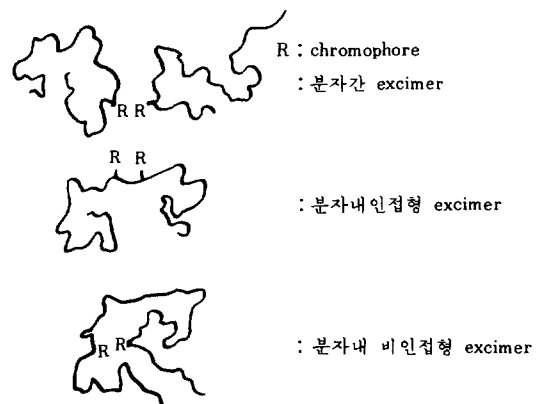


Fig. 3. Three possible excimer forming sites(or excimers).

자)와 소량의 방향족 비닐 고분자(guest 고분자)를 blend시켰을 때 host고분자에 분산된 guest고분자들의 clustering에 대한 정보를 얻을 수가 있다. 만약에 두 고분자가 immiscible하다면 host고분자기질 속에서 guest고분자의 clustering으로 인하여 분산상이 생길 것이고, 방향족 비닐 고분자의 chromophore 농도가 국부적으로 증가할 것이다. 그 결과 분자간 EFS의 수도 농도와 더불어 증가하게 된다. 한편, host와 guest가 miscible하다면 guest polymer segment가 분자적 차원에서 host polymer속으로 균일하게 분산될 것이다. 따라서 분자간 EFS의 수도 크게 줄어든 것이다.

Fluorescence 측정

Fluorescence를 측정할 수 있는 기기는 그렇게 비싼편이 아니기 때문에 쉽게 이용할 수가 있는데 광산란기기에서 만큼은 아니지만 상당한 순도의 sample을 필요로 하고 있다. 전형적인 fluorescence spectrometer의 block diagram을 소개하면 Fig. 4와 같다.

고분자계의 photophysical processes에 대해서 많은 연구가 행해져 있지만 Fig. 2의 scheme에서 처럼 변화가 대단히 복잡하기 때문에 이들 각각의 process에 대한 정량적인 값을 구하기는 어렵다. 하지만 어떤 한 파장의 빛(monochromatic light)을 계속해서 sample에 조사시키면 곧 $\frac{d(M^*)}{dt} = \frac{d(D^*)}{dt} = 0$ 인 photostationary state에 이르게 된다. 보통 실험은 이 조건하에서 실

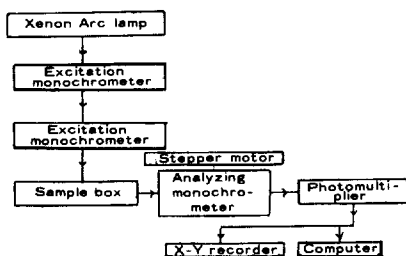


Fig. 4. Block diagram of photostationary spectrometer.

시되며 이때 중요한 실험적 parameter는 excimer대 monomer(EFS에 있지 않은 chromophore)의 fluorescence intensity비 값인 I_D/I_M 이다. 이 I_D/I_M 은 가능한 모든 종류의 EFS수에 비례한다.

Monomer와 excimer의 peak들이 나타나 있는 전형적인 fluorescence spectrum을 Fig. 5에 나타내었다. 이것은 P2VN (poly 2-vinyl naphthalene)과 PCMA[poly(cyclohexyl methacrylate)]의 blend⁶에 관한 것인데, 340nm 근처에서 P2VN의 monomer peak, 400nm에서 excimer peak가 나타나 있으며 여기서 점선은 monomer peak와 excimer peak로 분해시킨 것이다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 excimer가 만들어지면 에너지가 상당히 안정화되며 따라서 excimer가 바닥상태로 전이되면서 내놓은 광의 파장은 monomer가 바닥 상태로 전이하면서 내놓은 광의 파장보다 상당히 길기 때문에 spectrum에서 이들 peak들은 다소 또는 상당히 중첩되기는 하지만 다른 위치에서 나타난다.

Fluorescence spectrum을 monomer와 excimer의 peak로 완전히 분해시키기 위해서 다음과 같은 방법을 이용한다. PCMA에다 model compound로 2-ethyl naphthalene을 소량 섞어 fluorescence를 측정하면 이 조건에서 excimer

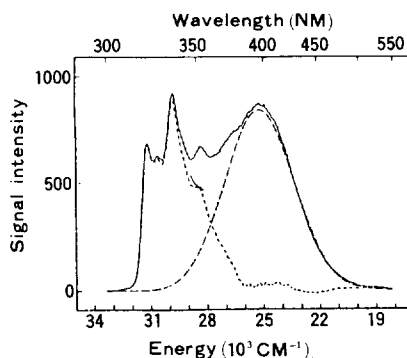


Fig. 5. Typical corrected spectrum of P2VN mixed with 2-EN in the PCMA host. Both the structured monomer envelope and the unstructured excimer envelope are shown with dashed lines.

는 만들어지지 않기 때문에 monomer peak만을 얻을 수 있다. 실제 polyblend sample의 peak에서 model compound로 부터 얻은 monomer peak를 빼면 excimer만의 peak가 얻어진다. excimer peak는 정규분포 형태이고 구조가 없는 오히려 band이기 때문에 분해가능하며 이들 peak의 intensity로 부터 쉽게 I_D/I_M 값을 측정할 수가 있다.

Host와 Guest의 Enthalpic Interactions의 영향

용매 casting에 의한 polyblend의 경우 miscibility에 영향을 주는 것으로는 두 고분자의 농도, 용매의 잔존여부, blend시키는 온도, 고분자의 분자량, 분산도(polydispersity), 두 고분자간의 극성이나 수소결합에 의한 인력의 크기 등 많은 변수들이 있다. blend에서 한 고분자가 aggregation하는데 대한 excimer probe의 민감성을 조사하기 위해 C. W. Frank와 M. A. Gashgari⁷는 일련의 poly(alkyl methacrylates)의 host polymers 속에 fluorescence을 나타내는 guest P2VN을 저농도로 분산시켜 miscibility을 관찰하였다.

이들 일련의 host polymers는 P2VN과 광범위한 enthalpic interactions을 준다. 즉, 앞에서 열거한 많은 변수들 중 고분자간 인력과 관계하는 (ΔG_{mixing} 에 영향을 주는) solubility parameter에 따른 excimer fluorescence의 민감성을 조사하였다. 이 연구에 사용한 고분자들을 Table 2에 나타내었다.

각 blend제에 대한 I_D/I_M 값과 성분 고분자들의 solubility parameter차이에 대한 plot를 Fig. 6, 7에 나타내었다. 여기서 I_D/I_M 값의 주요 특징은 host polymer의 solubility parameter가 guest polymer의 solubility parameter와 거의 일치하는 데서 최저로 하여 어느정도 대칭성을 보인다는 것이다.

이는 solubility parameter차이가 Flory-Huggins의 interaction parameter χ 와는 (2)식⁷

Table 2. Host and Guest Polymers

A. Host polymers : poly(alkylmethacrylates)

Alkyl group	Acronym	Density gm/cm ³	Solubility parameter cal ^{1/2} cm ^{-1/2}	S.P.* difference cal ^{1/2} cm ^{-1/2}
methyl	PMMA	1.106 ^d , 1.09 ^f	9.25	0.52
ethyl	PEMA	1.058 ^d , 1.05 ^f	8.99	0.26
n-propyl	PnPMA	1.022 ^d , 1.03 ^f	8.80	0.07
iso-propyl	PiPMA	1.043 ^d	8.70	-0.03
n-butyl	PnBMA	0.992 ^d , 1.0 ^f	8.58	-0.15
iso-butyl	PiBMA	1.01 ^d , 1.0 ^f	8.54	-0.19
sec-butyl	PsBMA	1.031 ^d	8.72	-0.01
tert-butyl	PtBMA	1.055 ^d	8.64	-0.09
isobornyl	PiBOMA	1.005 ^d , 1.0 ^f	8.08	-0.65
cyclohexyl	PCMA	1.062 ^d	8.91	0.18
phenyl	PPhMA	1.163 ^d	9.86	1.13
benzyl	PBzMA	1.06 ^d	9.06	0.33

B. Guest polymers

Polymer	Acronym	Density gm/cm ³	Solubility parameter cal ^{1/2} cm ^{-1/2}
poly(2-vinylnaphthalene)	P2VN	1.01 ^d	8.73
poly(acenaphthalene)	PAN	1.041 ^f	8.82

^d=displacement, ^f=floatation

* solubility parameter difference : host polymer의 solubility parameter에서 guest polymer의 solubility parameter를 뺀 값

과 같이 관계지어지기 때문에

$$\chi_{12} = \frac{V_r}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

결국 I_D/I_M 값이 최저점에서 ΔH_{mixing} 이 최소가 된다는 것을 추론할 수가 있다. 이는 마치 용매의 solubility parameter를 함수로 한 cross-linked elastomer의 swelling이나 고유 점도의 변화와 비슷하다고 할 수 있다.

그러나 이들 경우와 다른 것은 excimer fluorescence가 분자적인 차원에서 얻어진 정보라는 점이다. 더욱이 excimer probe는 host polymer기질에 민감하다는 것이 분명하다. polyblend의 miscibility를 조사하기 위해서는 어느 종류의 excimer가 host기질에 따라 변화하는가를 결정해야 한다. host와 guest의 인력이 con-

분자량에 대한 영향

열역학적 연구에 의하면 고분자의 분자량이 polymer blend의 miscibility에 영향을 주는데 분자량이 증가함에 따라 ΔS_{mixing} 의 기여도가 감소하여 miscibility가 감소하는 것으로 되어 있다. guest인 P2VN의 분자량이 21,000, 70,000, 265,000인 경우에 대해서 host인 PS의 분자량을 증가시켜 가면서 조사한 결과 P2VN의 분자량이 21,000인 경우는 PS의 분자량이 증가하여도 I_D/I_M 값이 크게 영향을 받지 않았으며 P2VN의 분자량이 70,000, 265,000인 경우에는 PS의 분자량이 증가함에 따라 I_D/I_M 값이 빠르게 증가하였다. 이와 같은 현상도 분자량이 증가함에 따라 miscibility가 좋지 않다는 열역학적인 결과와 일치하고 있다.

결 론

Blend system에서 고분자간 인력 즉 ΔH_{mixing} 과 관계되는 두 성분 고분자의 solubility parameter차이와 I_D/I_M 을 plot한 결과 solubility parameter차이가 zero일때 I_D/I_M 값이 최소였고 이 차이의 절대값이 커짐에 따라 I_D/I_M 값도 증가하였다. 이것은 많은 photophysical processes에 관한 연구에 의하면 분자간 excimer수의 증가에 기인하는 것으로 추정되고 있다.

현재 사용하는 방법들로 연구하기 힘든 10% 이내의 저농도인 blend제를 대상으로 연구한 결과 이러한 조건하에서도 광학적 불투명과 같은 현상이 일어나기 훨씬 이전부터 I_D/I_M 값이 민

감하게 변하고 있음이 관찰되었다. 즉, 광산란이 일어나지 않을 정도의 작은 상의 존재에 대해서도 민감하였다.

분자량이 증가함에 따라 I_D/I_M 값이 증가했는데 이것도 분자량 증가와 더불어 miscibility가 감소한다는 일반적인 결과와 일치하고 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 고체상 polymer blends에 있어서 excimer fluorescence는 miscible한 정도에 따라 많은 정보를 얻을 수 있으므로 이 분야의 연구에 크게 기여할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. B. Stevens, *Nature*, **193**, 725 (1961).
2. J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley Interscience: New York, 1970; Chapter 7.
3. J. B. Birks, ed. "Organic Molecular Photo-physics", Vol. 1 and 2; John Wiley: New York, 1973 and 1975.
4. C. W. Frank and L. A. Harrah, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1526 (1974).
5. C. W. Frank, *Plastic Compounding*, Jan/Feb. 70 (1982).
6. W. J. Thomas and C. W. Frank, *Macromolecules*, **18**, 1034 (1985).
7. M. A. Gashgari and C. W. Frank, *Macromolecules*, **15**, 1558 (1981).
8. S. N. Semerak and C. W. Frank, *Macromolecules*, **14**, 443 (1981).