

열유도 상분리에 의한 폴리디페닐아세틸렌 유도체의 급격한 형광증대

박효상 · 김희상 · 광기섭[†]

경북대학교 응용화학공학부 고분자공학전공

(2021년 4월 14일 접수, 2021년 5월 6일 수정, 2021년 5월 6일 채택)

Critical Fluorescence Enhancement of a Polydiphenylacetylene Derivative through Thermally Induced Phase Separation

Hyosang Park, Heesang Kim, and Giseop Kwak[†]

School of Applied Chemical Engineering Major in Polymer Science and Engineering, Kyungpook National University,
1370 Sankyuk-dong, Buk-ku, Deagu 41566, Korea

(Received April 14, 2021; Revised May 6, 2021; Accepted May 6, 2021)

초록: 열유도 상분리에 따른 폴리디페닐아세틸렌 유도체인 poly[1-phenyl-2-(p-trimethylsilyl)phenylacetylene](PTMSDPA)의 상변화와 형광특성을 조사하였다. 폴리머와 비슷한 용해도상수를 가지는 용매들로부터 1,4-다이옥산이 theta solvent로 선정되었고, cloud-point법을 통해 PTMSDPA/1,4-다이옥산(1,4-dioxane) 용액의 phase diagram이 도출되었다. Theta condition으로 농도 0.88×10^{-2} M, 온도 51.6 °C에서 임계점이 나타났다. 냉각과정에서 임계점 부근에서 급격한 형광증대현상이 나타났으며, 이는 비방사성 형광 감쇠를 초래하는 폴리머 사슬 내의 충돌소광 및 진동완화가 폴리머와 용매사이의 급작스러운 상분리에 의해 억제되었기 때문이다. 본 연구는 형광공액고분자에 열유도 상분리법을 적용하여 초고형광성 나노입자 및 다공막을 제조할 수 있는 잠정적인 방법을 제시하고 있다.

Abstract: Phase change and fluorescence properties of the polydiphenylacetylene derivative, poly[1-phenyl-2-(p-trimethylsilyl) phenylacetylene] (PTMSDPA), were investigated according to the thermally induced phase separation (TIPS) method. 1,4-dioxane was selected as the theta solvent from solvents having solubility parameters similar to that of the polymer, and the phase diagram of the solution of PTMSDPA/1,4-dioxane was derived using the cloud-point method. A critical point appeared at a concentration of 0.88×10^{-2} M and a temperature of 51.6 °C as the theta condition. During the cooling process, a significant fluorescence enhancement occurred near the critical point, because collision quenching and vibration relaxation in the polymer chain, which causes non-radiative emission decay, are restrained by the abrupt phase separation between the polymer and the solvent. This study provides a tentative method for producing highly fluorescent nanoparticles and microporous membranes by applying TIPS to fluorescent conjugated polymers.

Keywords: thermally induced phase separation, polydiphenylacetylene, phase diagram, theta solvent, fluorescence emission.

서 론

치환 아세틸렌 폴리머 중 폴리디페닐아세틸렌 유도체의 하나인 poly[1-phenyl-2-(p-trimethylsilyl)phenylacetylene](PTMSDPA, Figure 1)는 1991년 Masuda 등에 의해 최초로 합성되었다.¹ 이 폴리머는 백만 이상의 초분자량과 사슬의 강직성에 기초하여, 용매 캐스팅 방법을 통해 비정질의 유리상 자립막이 용이하게 얻어진다. 얻어진 필름은 매우 질기며 우수한 열역학적 안정성, 열적/화학적 내구성, 높은 기계적 강도와 함께 매

우 큰 자유체적(FV 0.26)을 보여 산소를 선택적으로 투과하는 기체투과막으로 사용되어 왔다.² 뿐만 아니라, PTMSDPA는 결사슬 페닐고리의 분자 내 스택(stack)구조에 의한 여기자 가둠효과(exciton confinement)에 기인하여 가시영역에서 상당히 높은 형광발광 효율을 보인다.³ 특히, 이 폴리머의 형광은 결사슬 페닐고리의 열역학적/유체역학적 움직임에 매우 민감하게 감응하여 지문검출,⁴ 점도 측정,⁵ 알코올 내 물 검출⁶ 등 형광 감지 센서로서의 응용이 주목받고 있다.⁷

한편, 나노침전법을 이용하여 제조된 이 폴리머의 나노입자는 용액과 필름상태에 비해 극도로 높은 형광효율을 보이는 것으로 알려져 있으며, 이는 침전과정에서 폴리머와 용매가 급작스럽게 상분리되어 결사슬 페닐고리의 스택구조가 완화된 상태에서 그대로 굳어 버리기 때문이다.⁸ 뿐만 아니라,

[†]To whom correspondence should be addressed.
gkwak@knu.ac.kr, ORCID[®]0000-0003-3111-0918
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

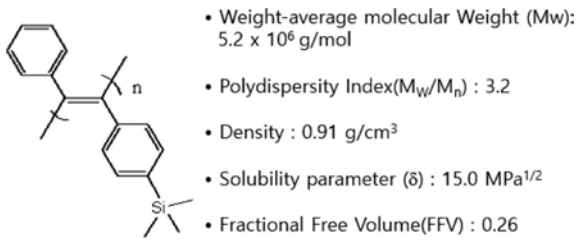


Figure 1. Chemical structure and physical properties of PTMSDPA.

동결건조에 의해 제조된 다공성 부직포도 유사한 형광증대 현상을 나타낸다.⁹ 이는 용액상에서 충분히 완화되어 있는 페닐리기의 스택구조가 극저온에서 그대로 굳어버리게 되고, 이 상태가 유지된 채 용매들이 폴리머로부터 제거되기 때문이다. 이러한 형광증대의 원천적인 이유는 나노침전과 동결건조 과정에서 폴리머-용매 상분리에 기인해 비방사성 형광 감쇠가 줄어들기 때문이다.

앞서 언급한 바와 같이 PTMSDPA는 외부 자극에 매우 민감한 형광 감응 특성을 보이고, 나노 사이즈로 제조된 입자와 다공막은 형광발광 효율이 매우 높고, 본질적으로 단위체 적당 표면적(surface area-to-volume ratio)이 크기 때문에 센서 소재로서 매우 흥미롭다.¹⁰ 하지만, 나노침전법은 통상적으로 묽은 용액상태에서 행해져야 하고 동결건조법은 공정시간이 매우 길기 때문에 나노입자와 다공막을 제조하기 위한 공정으로써의 유용성이 낮다. 산업적 활용성과 제조의 용이성의 관점에서 보면 열유도 상분리법(TIPS)은 상당한 이점이 있을 것이다.¹¹ 이 방법은 상온에서는 고분자를 녹이지 않지만 열을 가하면 녹일 수 있는 적정 용매(theta solvent)를 사용하여 단일상의 용액을 제조한 다음, 단순히 냉각을 통해 고분자-용매 간의 상분리를 유도하여 비교적 손쉽게 입자 및 다공막을 제조할 수 있는 공정이다. 다른 상분리법에 비해 TIPS는 매우 단순한 이성분계(고분자-용매)에 적용되기 때문에 적정 용매의 선정, 반응 매커니즘 규명, 열역학적 및 속도론적 해석 등의 측면에서 유리하며, 비교적 높은 농도에서도 공정이 가능하여, 나노입자 및 다공성막의 연속 대량 생산에 적용할 수 있다.

본 연구에서는 PTMSDPA의 나노입자 및 다공막 제조를 위한 TIPS법의 잠정적인 활용 가능성을 염두에 두고, cloud-point(흐림점)법을 이용하여 PTMSDPA에 대한 theta solvent와 theta condition을 찾았고, 열유도 상분리 과정에서의 형광 거동을 조사하였다. 그 결과, PTMSDPA는 1,4-dioxane이 theta solvent로 적합하였고, 통상적인 범용성 고분자의 경우와 마찬가지로 상한임계용액온도(upper critical solution temperature, UCST) 거동을 나타내었으며, theta condition으로 농도 0.88×10⁻² M, 온도 51.6°C에서 임계점(critical point)을 나타내었다. 또한, 이 냉각과정에서 임계점 부근에서 급격한 형광증대가 보여 향후 고효율의 형광 나노센서 소재로서

의 적용 가능성이 시사되었다. 이하 분광분석과 모식적 해석에 기초하여 이들 결과와 고찰에 대한 상세를 서술하고자 한다.

실 험

재료 및 시약. PTMSDPA는 이전 연구를 통해 보고된 방법으로 합성되었다.¹ PTMSDPA에 적합한 theta solvent를 찾기 위하여 사용된 THF, acetone, cyclohexane, toluene, chlorobenzene, benzene, 1,4-dioxane 등의 용매는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다.

고분자 용액 제조. 고분자-용매의 상변화 거동(phase diagram)을 관찰하기 위하여 희석법을 통해 농도별 고분자 용액(1.50×10⁻² M, 1.00×10⁻² M, 0.75×10⁻² M, 0.50×10⁻² M, 0.25×10⁻² M, 1.00×10⁻³ M, 0.50×10⁻³ M)을 바이알 내에서 제조하여 사용하였다(반복단위 기준).

분석 및 측정. 고분자 용액 농도별 온도 변화에 따른 굴절을 변화 시점에 대한 정확한 파악을 위하여 자외-가시광 분광기(UV-Vis spectrophotometer, JASCO-V-650, JASCO International Co., Ltd., Japan)을 이용하여 투과모드(%T)로 측정하였다. 모니터링 파장은 550 nm이며, 온도 변화 실험을 위하여 온도 컨트롤러를 장착하여 실험을 진행하였다. 측정 범위는 80 °C~30 °C에서 분당 1 °C씩 냉각하면서 투과율 변화를 측정하였다. Theta condition에 대한 검증을 위한 발광 특성 실험은 형광 분광광도계(spectrofluorometer, JASCO-FP-6500, JASCO International Co., Ltd., Japan)을 사용하여 측정하였으며, 측정 조건은 여기(excitation) 및 발광(emission)의 슬릿 폭을 각각 3 nm로 하였고, 여기 파장과 모니터링 파장은 각각 425, 530 nm로 고정하였다.

결과 및 토론

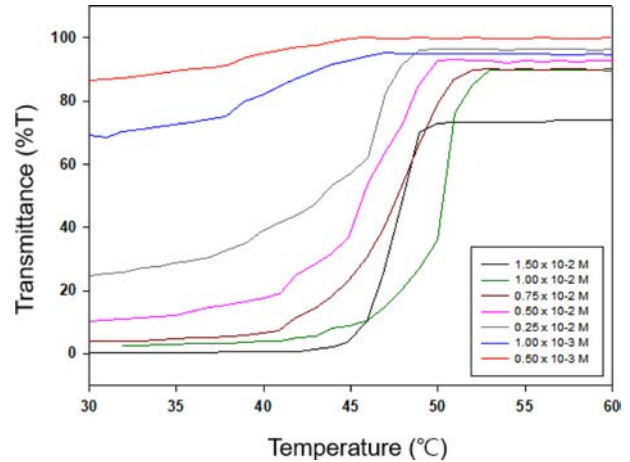
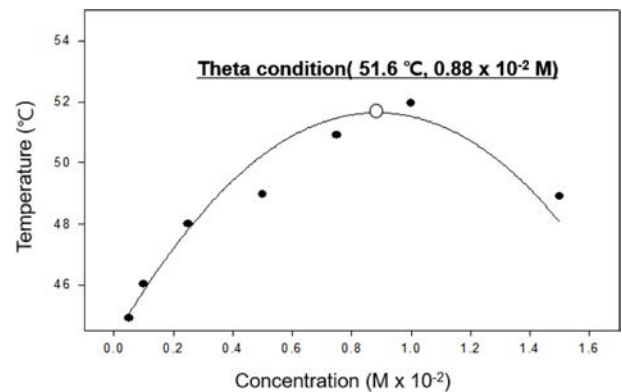
Theta Solvent의 선정. 용해도상수(solubility parameter)가 같거나 비슷한 고분자와 용매 두 분자는 서로 간에 유사한 응집에너지가 작용하므로 상용성(miscibility)이 나타날 가능성이 매우 크다. 따라서, 두 분자 사이에 용해도상수 값을 비교함으로써 특정 용매에 대한 고분자의 상용성을 쉽게 예측할 수 있다. 특히, 비극성이며 비정질의 고분자일 경우 그 예측의 정확성이 높아진다. 그러나 분자가 수소결합 등 이차결합이 다수 존재하고, 결정성이며, 전하이동특성 등이 강하게 작용할 경우, 용해도 상수에 의한 상용성을 예측하기에 다소 한계가 있다. 다행히 PTMSDPA는 그 화학구조식에서 알 수 있듯이 전형적인 비극성의 비정질 고분자이므로 theta solvent를 찾는 과정에서 이 폴리머와 상대 용매사이의 용해도상수 차이를 참조하여 후보 용매들을 선정할 수 있었다. 이전 연구에서, PTMSDPA의 밀도는 0.91 g/cm³으로 측정되었고, group contribution method에 의한 계산을 통해 이 폴리머의

Table 1. Solubility Test for PTMSDPA in Solvents

Solvent	Solubility parameter (δ , MPa ^{1/2})	Boiling point (°C)	Solubility test	
			at 25 °C	at > 50 °C
Acetone	20.3	56.0	Insoluble	Insoluble
Cyclohexane	16.8	80.7	Soluble	Soluble
1,4-dioxane	16.2	105.5	Insoluble	Soluble

용해도상수는 15.0 MPa^{1/2}으로 결정되었다.¹² 우선 theta solvent의 후보로써 상온(25 °C)에서는 PTMSDPA를 녹이지 않고 팽윤만 일으키는 용매들을 우선적으로 추출하였고, 이들 중에서 PTMSDPA와 용해도 상수가 비교적 가까운 용매들을 실험대상으로 선정하였다(Table 1). 그 결과 실험대상으로 acetone, cyclohexane, 1,4-dioxane이 선정되었으며, 이들을 이용하여 임의의 농도에서 온도에 따른 PTMSDPA의 용해도 변화를 관찰하였다. Acetone에서는 가열을 하여도 녹는 현상이 관찰되지 않았고, cyclohexane에서는 가열 없이도 상온에서 매우 장시간에 걸쳐 천천히 녹는 것을 확인하였다. 따라서, acetone과 cyclohexane은 PTMSDPA에 대해 각각 비용매와 양용매에 해당하는 것으로 볼 수 있다. 반면, 1,4-dioxane에서는 상온에서는 전혀 녹지 않았지만 서서히 온도를 상승시켜 나감에 따라 50 °C 부근에서 점차적으로 녹기 시작하여 80 °C에서는 완전히 녹아 투명한 단일상의 용액을 얻을 수 있었다. 1,4-dioxane에서 완전히 용해된 단일상의 고분자 용액을 상온으로 냉각시켰을 때, 상분리가 일어나면서 석출되는 현상이 육안으로 관찰되었다. 이 결과에 근거하여 1,4-dioxane은 PTMSDPA의 theta solvent가 될 수 있을 것으로 추정하여 하기 상변화 다이어그램을 도출하기 위한 후속 실험을 진행하였다.

열유도 상분리에 따른 상변화 거동. 용해도 시험을 통해 1,4-dioxane을 PTMSDPA의 theta solvent로 잠정적으로 선정하였고, 폴리머 용액의 농도 및 주위 온도를 변수로 제어하여 1,4-dioxane에서 PTMSDPA의 열유도 상분리에 따른 상변화 거동을 관찰하였다. 서로 다른 농도로 폴리머를 1,4-dioxane에 첨가한 후, 교반과 동시에 80 °C로 가열하여 폴리머가 용매에 완전히 녹아 있는 단일상의 용액을 만들었다. 그 후, 가열된 용액을 30 °C 부근까지 서서히 냉각시키면서 상분리로 인해 고분자 용액이 뿌옇게 변하는 흐림점을 육안으로 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 이 흐림점을 더욱 정확하게 알기 위해서 온도 컨트롤러가 장착된 자외-가시광 분광기를 사용하여 농도별로 제조된 80 °C의 단일상 고분자 용액을 분당 1 °C씩 강하시키면서 투광도(%T)를 측정하여 흐림점을 특정하였다(Figure 2). 이 투광도 데이터를 수치미분하여 기울기가 급변하는 시작 시점을 흐림점으로 결정하였고, 이 흐림점을 회귀분석을 통해 온도와 농도의 함수로써 보여주는 상변화 다이어그램을 도출하였다(Figure 3). 결과적으로,

**Figure 2.** Variation in transmittance of polymer solutions with different concentrations according to temperature.**Figure 3.** Temperature-concentration phase diagram for PTMSDPA/1,4-dioxane solution.

PTMSDPA는 통상적인 범용성 고분자와 마찬가지로 UCST 거동을 보였으며, theta condition은 농도 0.88×10^{-2} M, 온도 51.6 °C에서 임계점을 나타내었다.

Theta Condition에서의 PTMSDPA의 형광발광거동. 이전 연구에서 이미 언급한 대로 PTMSDPA는 결사슬 폐닐고리의 여기자 가둠효과에 기인해 가시영역에서 형광을 나타내는 것으로 잘 알려져 있다.³ 특히, 이 폴리머는 나노침전과 동결건조와 같은 급작스러운 상분리 과정에서 결사슬 폐닐고리의 유체역학적, 열역학적 움직임을 크게 억제하여, 그 결과 생성된 나노입자는 현저한 형광증대 현상을 보인다(형광효율: 묽은 용액 0.31, 나노입자 0.76).⁸ 이는 용매분자에 의한 충돌소광(collisinal quenching)과 진동완화(vibrational relaxation)가 극도로 억제되어 비방사성 형광 감쇠가 현저하게 감소하기 때문이다. 그리고, 이 나노입자의 형광효율을 필름과 비교하면 더욱 놀랍다. 나노입자와 필름 둘 다 고체상태임에도 불구하고 필름의 형광효율은 0.01에 지나지 않는다. 두 고체 상이에서 이렇게 현저한 형광 차이가 나는 이유는 폐닐고리의

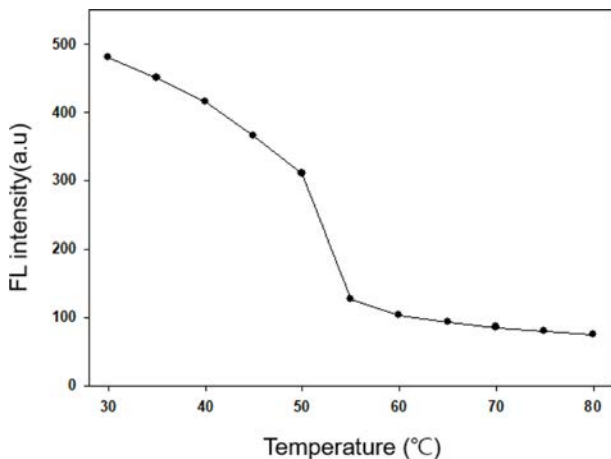


Figure 4. Variation in fluorescence intensity of PTMSDPA/1,4-dioxane solution according to temperature (excited at 425 nm, monitored at 530 nm).

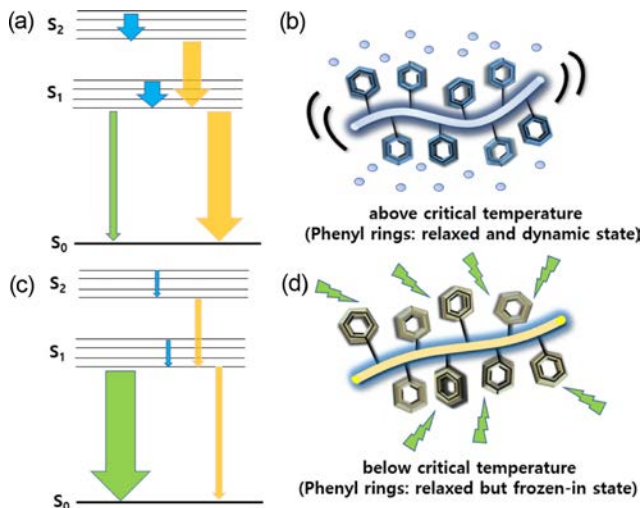


Figure 5. (a), (c) Jablonski energy diagram; (b), (d) proposed schematic diagrams of PTMSDPA solution. (a), (b) above; (c), (d) below critical temperature (green arrow: fluorescence, blue arrow: vibrational relaxation, yellow arrow: solvent quenching).

스택구조 때문이다. 필름 내의 폴리머 사슬들은 캐스팅 후 서서히 건조되는 과정에서 페닐고리들이 최적의 스택구조를 취하는 반면, 침전과정에서 얻어진 나노입자는 폴리머와 용매 간의 갑작스러운 상분리로 인해 용액상태에서 충분히 완화되어 있던 페닐고리들이 영성한 상태 그대로 남아 있게 되기 때문이다. 따라서, 필름과 나노입자 사이에서 스택정도는 매우 다르며, 그에 따른 형광효율도 완전히 다르다. 이와 유사하게, 열유도 상분리 과정에서도 현저한 형광변화가 나타날 것으로 예상되었다. 이를 검증하고자 1,4-dioxane에서 PTMSDPA를 80 °C까지 가열하여 임계점의 농도 0.88×10^{-2} M로 단일상의 용액을 만든 후, 30 °C까지 온도를 내려가며 형광변화를 관찰하였다(Figure 4). 그 결과, 53 °C 부근에서 급

격한 형광증대가 나타났으며 50 °C를 거치면서 선형적인 증대로 바뀌었다. 급격한 형광증대가 나타난 온도는 오차범위 내에서 UCST의 임계온도에 해당하는 것이라고 보여진다. 그 후 50 °C를 거치면서 나타나는 선형적인 형광증대는 통상적으로 분자섭동이 온도가 낮아질수록 억제되기 때문이다. 임계온도 전후로 1,4-dioxane에서 PTMSDPA가 급격한 형광 변화를 나타내는 이유를 설명하기 위해 Jabronski 에너지 다이어그램과 모식적인 해석을 나타내었다(Figure 5). 임계점보다 높은 온도에서는 폴리머가 용매에 잘 용해되어 결사슬 페닐고리의 스택구조가 충분히 완화되면서 엑시머종이 현저히 소멸되지만 용매분자에 의한 충돌소광과 진동완화가 작동되고 있어서 비방사성 형광 감쇠가 일어나고 있는 것으로 생각된다. 반면, 임계점을 지나면서 이들 폴리머와 용매 사이에 갑작스러운 상분리가 일어나므로 스택구조가 완화된 페닐고리의 영성한 상태가 그대로 유지된 채로 폴리머 사슬이 굳어 버리고, 동시에 용매분자에 의한 충돌소광과 진동완화가 매우 효과적으로 억제되어 비방사성 형광 감쇠가 현저하게 감소된 것으로 보여진다. 이러한 형광증대 현상은 분자회전제화합물(molecular rotor)의 회합으로 유도되는 형광증대 현상(aggregation induced emission enhancement)과 매우 유사한 것으로 분자내 움직임 제한(restriction of intramolecular motion, RIM)에 기인한 것이라고 말할 수 있다.¹³

결론

본 연구에서는 열유도 상분리에 따른 PTMSDPA의 상변화 거동 및 형광특성에 대해 서술하였다. 폴리머의 용해도상수를 참조하여 이와 유사한 용해도 상수를 가지는 용매들을 대상으로 PTMSDPA의 용해도 검사를 실시하여 1,4-dioxane을 theta solvent로 선정하였다. 흐림점 방법을 통해 PTMSDPA/1,4-dioxane 용액의 상변화 거동을 phase diagram으로 도출하였다. 이 폴리머는 theta condition으로 농도 0.88×10^{-2} M, 온도 51.6 °C에서 임계점을 갖는 것으로 확인되었다. 폴리머 용액은 냉각과정에서 임계온도 부근에서 급격한 형광증대현상을 나타내었다. 이는 폴리머와 용매 사이의 급작스러운 상분리로 인해 충돌소광과 진동완화와 같은 비방사성 형광 감쇠가 현저하게 억제되었기 때문이다. 본 연구는 열유도 상분리법을 통해 공액고분자들을 높은 형광효율을 가지는 나노입자와 다공막으로 제조할 수 있는 가능성을 시사하고 있다. 이들 나노소재는 단위체적당 표면적이 매우 크기 때문에 다양한 화합물을 초고감도로 감지하는 형광센서로서의 활용이 기대된다.

감사의 글: 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2020 R1A2C1010980).

참고 문헌

1. Tsuchihara, K.; Masuda, T.; Higashimura, T. Tractable Silicon-Containing Poly(diphenyl-acetylenes): Their Synthesis and High Gas Permeability. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8548-8549.
2. Tsuchihara, K.; Masuda, T.; Higashimura, T. Polymerization of Silicon-Containing Diphenylacetylenes and High Gas Permeability of the Product Polymers. *Macromolecules* **1992**, 25, 5816-5820.
3. Lee, W. E.; Kim, J. W.; Oh, C. J.; Sakaguchi, T.; Fujiki, M.; Kwak, G. Correlation of Intramolecular Excimer Emission with Lamellar Layer Distance in Liquid Crystalline Polymers: Verification by Film-Swelling Method. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 49, 1406-1409.
4. Kwak, G.; Lee, W. E.; Kim, W. H.; Lee, H. Fluorescence Imaging of Latent Fingerprint on Conjugated Polymer Film with Large Fractional Free Volume. *Chem. Commun.* **2009**, 16, 2112-2114.
5. Lee, W. E.; Lee, C. L.; Sakaguchi, T.; Fujiki, M.; Kwak, G. Fluorescent Viscosity Sensor Film of Molecular-Scale Porous Polymer with Intramolecular π -Stack Structure. *Macromolecules* **2011**, 44, 432-436.
6. Lee, W. E.; Jin, Y. J.; Park, L. S.; Kwak, G. Fluorescent Actuator Based on Microporous Conjugated Polymer with Intramolecular Stack Structure. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5604-5609.
7. Lee, W. E.; Jin, Y. J.; Park, L. S.; Kwak, G. Fluorescent Actuator Based on Microporous Conjugated Polymer with Intramolecular Stack Structure. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5604-5609.
8. Kim, B. S.; Jin, Y. J.; Lee, W. E.; Byun, D. J.; Yu, R.; Park, S. J.; Kim, H.; Song, K. H.; Jang, S. Y.; Kwak, G. Highly Fluorescent, Photo stable Conjugated Polymer Dots with Amorphous, Glassy-state, Coarsened Structure for Bioimaging. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, 3, 78-86.
9. Lee, W. E.; Oh, C. J.; Kang, I. K.; Kwak, G. Diphenylacetylene Polymer Nanofiber Mats Fabricated by Freeze Drying: Preparation and Application for Explosive Sensors. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 1900-1908.
10. Jin, Y. J.; Lee, W. E.; Lee, C. L.; Kwak, G. Highly Emissive 'Frozen-In' Conjugated Polymer Nanofibers. *Soft Matter* **2016**, 12, 4443-4448.
11. van de Witte, P.; Dijkstra, P. J.; van den Berg, J. W. A.; Feijen, J. Phase Separation Process in Polymer Solutions in Relation to Membrane Formation. *J. Membr. Sci.* **1996**, 771, 1-31.
12. Han, D. C.; Jin, Y. J.; Lee, J. H.; Kim, B. S.; Kim, H. J.; Song, K. H.; Kwak, G. Environment-Specific Fluorescence Response of Microporous, Conformation-Variable Conjugated Polymer Film to Water in Organic Solvents: On-line Real-Time Monitoring in Fluidic Channels. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 1068-1076.
13. Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-induced Emission. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5361-5388.

출판사 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.