

유기염료의 HOST로 응용된 고분자/세라믹 복합체에 관한 연구

이동아 · 김구대 · 강현규 · 문지웅
한국과학기술연구원 세라믹스부
(1993년 11월 29일 접수)

A Study of Polymer/Ceramics Composite with Application to Dye Host

Dong-A Lee, Goo-Dae Kim, Hyunkyu Kang and Jiwoong Moon
Ceramic Division, Korea Institute of Science and Technology
(Received November 29, 1993)

요 약

졸-겔 공정을 이용하여 무기-유기 복합체를 제조하여 여러 조성을 변화시키면서 유기염료의 host로서 가능한 범위를 관찰해 보았다. 촉매로 쓰이는 염산의 양이 적을수록 host의 가장 중요한 요건인 투광성이 대략 90%까지 증가됨을 알 수 있었다. 또한 유기염료의 농도가 낮아질수록 명확한 흡수용 피크를 얻을 수 있었으며 염료가 첨가된 졸을 겔화시키는 온도가 높아질수록 형광강도는 증가되고 투광성은 낮아졌다.

ABSTRACT

Inorganic-organic composite was made through sol-gel process. Possible range for hosting organic dye was investigated with various composition. The transmittance of the composite which was the most important condition for a host was increased to 90% with decreasing HCl as a catalyst. Clear absorbance peak was obtained by decreasing concentration of organic dye, fluorescent intensity was increased and transmittance was decreased with rising gelling temperature.

1. 서 론

전혀 다른 종류의 물질 즉 금속과 고분자, 세라믹과 고분자 등을 결합하여 특이한 물성을 얻거나 어떤 물성을 보완하고자 하는 시도가 오랫동안 계속되어 왔다. 이러한 물성을 얻기위해 복합시키는 전혀 다른 물질간의 결합은 물성과 제조기술이 많이 달라 초기의 특성을 잃게되므로 미세 복합체의 제조나 화학방향성이 설정되어있는 공정이라면 더 편리한 공정으로 여겨진다. 특히 고분자와 관련된 세라믹은 다양한 기능성을 가질 수 있으며, 이들은 일반적으로 연성화학(soft chemistry)을 통해서만 결합된다. 또한 형성될 동안 무기망목 형성 단계를 만든다는 공통점을 가지고 있다. 그래서 저온에서 응축반응에 의해 망목형성이 일어날 수 있는 적절한 기구로

졸-겔 방법을 많이 채택한다¹⁾.

이 방법으로 제조된 복합체(ORMOSIL 또는 CERAMER라 불린다)에는 유기단량체를 다공성 유리나 겔에 침투시킨 후 중합시킨다거나, 무기 고분자 출발물질을 실리콘화합물에 침투하는 것, 화학결합을 통해 유기군들이 무기망목과 결합되는 등의 예를 들 수 있다²⁾. 또한 이러한 졸-겔 공정은 유기금속화합물(organometallic compounds)을 가수분해 및 축중합함에 의해 산화물 분말이나 유리와 같은 물질을 제조하는 데에도 사용된다³⁾. 그리고 졸-겔 공정의 낮은 반응온도때문에 본 연구의 응용으로 채택된 발광유기분자(luminescence organic molecules)를 겔에 도핑시키는 것이 가능하다⁴⁾. 그러한 유기분자들은 낮은 열안정성을 갖기 때문에 고온반응에 의해 무기 매트릭스에 도입하는 것이 불가능하다. 하지만

졸-겔법은 저온공정이므로 이 유기분자를 무기 매트릭스에 결합시키는 것이 가능하다. 이러한 물질은 비선형 광학원소(nonlinear optical elements)나 luminescent solar concentrator, 화학센서. 그리고 pH 센서 등에 적용시킬 수 있다^{6,7}. 광학재료로 응용되는 것 중의 하나는 tunable laser의 host이며 이것은 무기 매트릭스에 유기 염료를 졸상태에서 도입시키는 것이다. 이 응용의 가장 중요한 점은 염료의 host가 되는 무기 매트릭스의 가시부 투광성 및 구조의 균일성이며, 이 물질은 유기 매트릭스에 비해 광화학적 또는 열적 안정성이 뛰어난 장점이 있어 광화학적 효율을 높일 수 있다. 그러나 무기 매트릭스만으로는 제조 및 취급이 용이하지 못하기 때문에 유기-무기 복합체를 host로 사용하는 것이 더욱 유용하다⁸. 따라서 본 연구에서는 PDMS를 TEOS에 결합시켜 무기 매트릭스만의 결점을 보완하고 그 복합체가 가지는 host로서의 투광성 등의 특성을 조사하고 또한 그 복합체에 유기염료 물질로 널리 사용되는 Rhodamine 6G Perchlorate를 농도별로 도핑하여 염료를 함유한 겔의 흡수율 및 형광거동을 연구하였다.

2. 실험방법

유기/무기 복합졸 형성 및 복합졸의 제조 후 유기염료 분자를 복합체에 도핑하는 실험에 관한 총괄적인 실험 공정도는 Fig. 1에 주어져 있으며, 세부적인 실험방법은 다음과 같다.

2.1. 유기-무기 복합체의 합성 및 관찰

복합체를 제조하기 위해 TEOS(Tetraethyl Orthosilicate)를 무기성분으로 하고 PDMS(Polydimethyl siloxane, 17000)를 유기성분으로 선택하였으며, 그 두 물질의 무게비를 90/10으로 하였다. 이 무기성분과 유기성분에 해당하는 물질을 공동 용매인 2-Propyl alcohol과 Tetrahydrofuran에 첨가한 후 80°C로 유지되는 환류장치에서 혼합시킨다. 균일한 혼합상태가 되도록 일정시간 동안 혼합한 후, 가수분해 반응을 일으키는 성분인 H₂O와 촉매인 HCl이 혼합된 용액을 환류시킬 수 있는 장치에 설치된 플라스크에 첨가하여 30분 동안 반응시킨다. 그 후 이 용액을 상온까지 냉각시켜 실린더 형태를 가진 밀폐용기에 넣고 겔화가 일어나는 동안 상온에 방치하였다. 겔화가 일어나면 용기에서 탈착시켜 상온에서 한달간 건조하였다.

가수분해시 촉매로 사용된 HCl 량의 변화가 복합체 구조에 미치는 영향 및 이 겔의 aging(목힘) 효과를 전

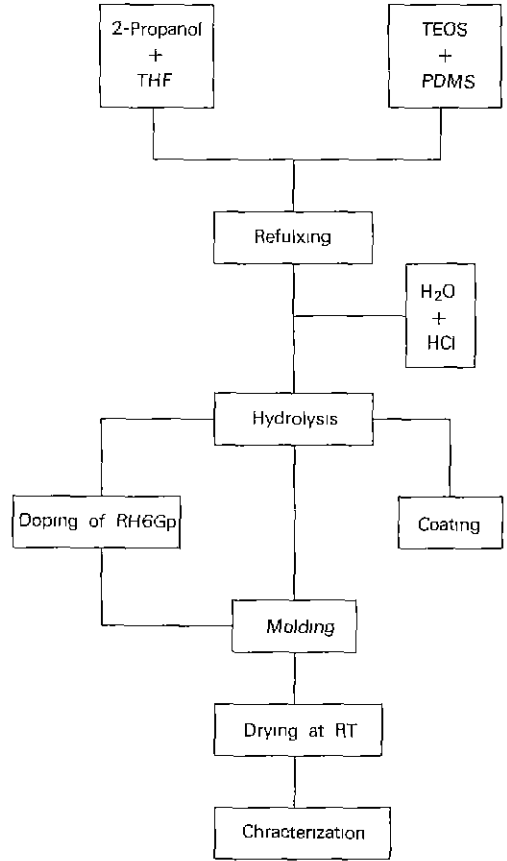


Fig. 1. Overall experimental flowchart.

자현미경(Akashi, DS-130)에 의해 조사하였다. HCl의 양은 TEOS의 몰비 1을 기준으로 0.48~1.20 범위에서 변화시킨 후, 그 각각의 겔구조를 측정하였으며 목적은 10일 단위로 겔화직후부터 10일~30일 까지 유지시켰다.

그리고 UV/VIS Spectrophotometer(Hewlett Packard, 8451-A)를 사용하여 HCl량 변화와 목힘시간에 따른 투과율의 변화를 관찰하였다.

2.2. 복합체에 도핑된 유기염료의 측정 및 관찰

유기 레이저염료인 Rhodamine 6G Perchlorate는 졸-겔 과정에 의해 80°C에서 제조된 복합졸을 상온까지 냉각시킨 후 첨가하여 1시간 가량 stirring하면서 용해시켰다. 이렇게 하여 완전히 용해되면 밀폐된 용기에 넣어 겔화까지 방치하였다. 그 후 용기에서 탈착시켜 상온에서 건조하여 흡수율, 투과율 및 형광거동을 측정하였다. 유기염료의 농도를 용매 1l를 기준으로 6.0×10⁻⁴M, 3.0×10⁻⁴M, 0.6×10⁻⁵M로 변화시키면서 첨가한 경우의 흡

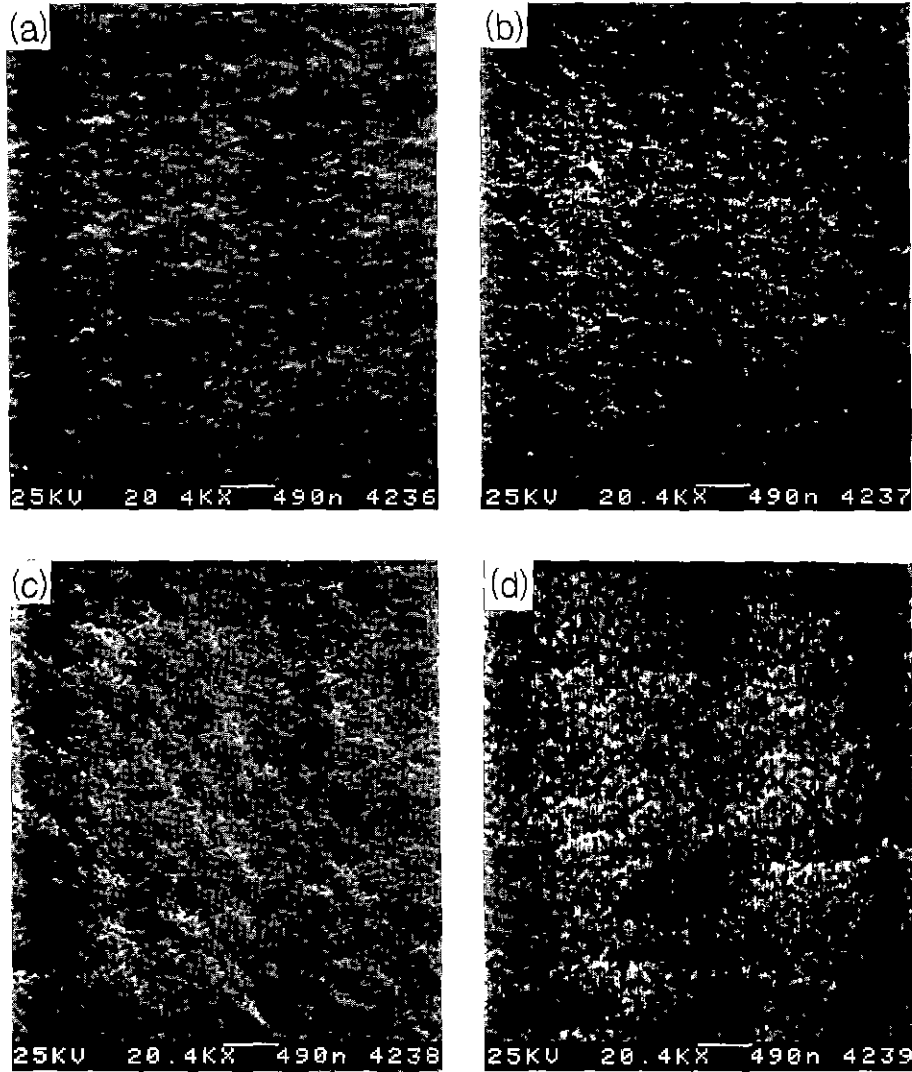


Fig. 2. SEM photographs of ORMOSIL with HCl/TEOS ratio (TEOS/PDMS=90/10).
 (a) 0.48 (b) 0.72 (c) 0.96 (d) 1.20

수를 변화를 관찰해 보았다. 그리고 도핑된 염료분자의 투과를 및 형광거동을 UV/VIS Spectrophotometer와 Luminescence Spectrometer(Perkin-Elmer, LS-5)를 사용하여 켈화까지의 처리온도변화에 따른 차이를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 축매의 양 및 묵침시간 변화에 의한 복합체의 관찰

Fig. 2는 TEOS/PDMS의 비율이 90/10으로 고정된

경우에 염산의 몰비를 변화하면서 유기/무기 복합체의 구조를 관찰한 전자현미경 결과이다. 선체적인 계는 균일한 기공분포를 가지며 각각의 기공들은 서로 연결된 형태를 유지함을 알 수 있고 염산의 양이 증가될 수록 기공의 크기 및 기공의 양이 전체적으로 증가되고 있음을 관찰할 수 있다. 이것은 TEOS와 PDMS의 증결-(OH)군이 가수분해 후 응축반응에 의해 결합되면서 고분자형 oligomer가 잘 형성되기 때문이다 염산의 양이 0.48 M~1.20 M까지 증가되는 동안 복합체 시편은 여전히 투명성을 유지하는데, 기공의 크기가 빛의 파장(가시부 파장, 400 nm~800 nm)보다는 작으면서 균일하게 분포되어

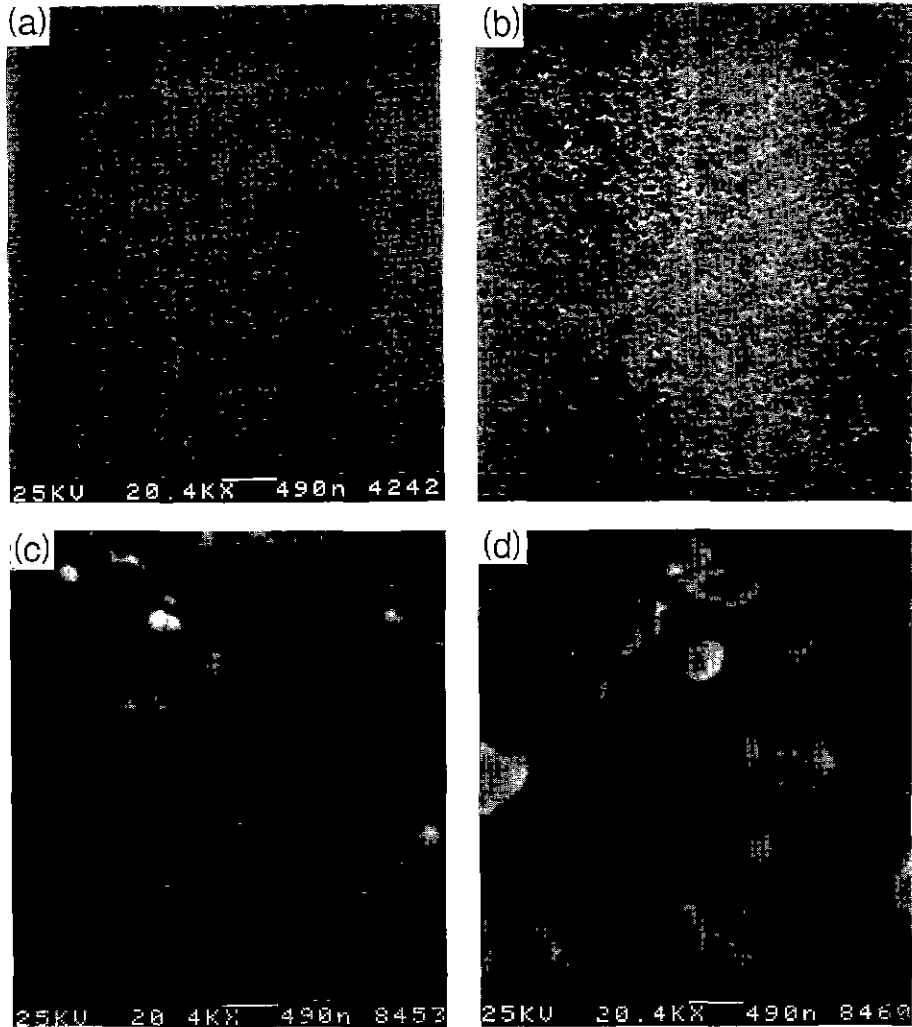


Fig. 3. SEM photographs of ORMOSIL with change of aging time.
 (a), (b); TEOS/PDMS=90/10, (c), (d); TEOS/PDMS=60/40
 (a), (c); aging for 0 day, (b), (d); aging for 20 days

있기 때문으로 생각된다. Fig.2에서 볼 수 있는 정도의 기공크기에서 빛의 가시부 투광성의 정도는 UV/VIS Spectrophotometer 결과로 뒷받침되어야 할 것이다.

또한 90/10으로 동일조성을 가진 시편을 오랫동안 묵힘(aging)에 의한 차이를 관찰한 결과가 Fig. 3(a), (b)에 나타나 있다. 겔화 즉시 건조에 들어간 시편은 기공의 양이 전체적으로 작아보이지만 기공의 크기는 오랜시간 묵힘된 시편과 거의 유사함을 알 수 있었다. 그러나 묵힘에 의한 전체적인 기공의 크기나 기공률의 변화는 TEOS/PDMS의 비를 60/40으로 한 경우에 비해 작음을 알 수 있었다. TEOS 망목과 결합된 PDMS의 양이 많기

때문에 PDMS가 가지는 고분자특성, 즉 탄성이 있는 결합사슬에 의한 가팽창(cushionable)된 구조의 두드러짐에 의해서라고 생각된다.

복합체 합성시에 촉매인 염산의 양을 변화하여 제조한 후 그 물질의 투광성을 측정한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. TEOS/PDMS의 비가 90/10인 경우에 있어서 염산의 첨가량이 증가되면 투광도가 감소됨을 알 수 있다. 그리고 동일 양의 염산을 첨가한 경우에는 TEOS/PDMS의 비가 80/20(투명 가능한 범위의 T/P 조성의 선택에 의해 80/20이 채택)으로 PDMS의 비율이 증가될 때 투광도가 역시 감소됨을 알 수 있었다. 이것은

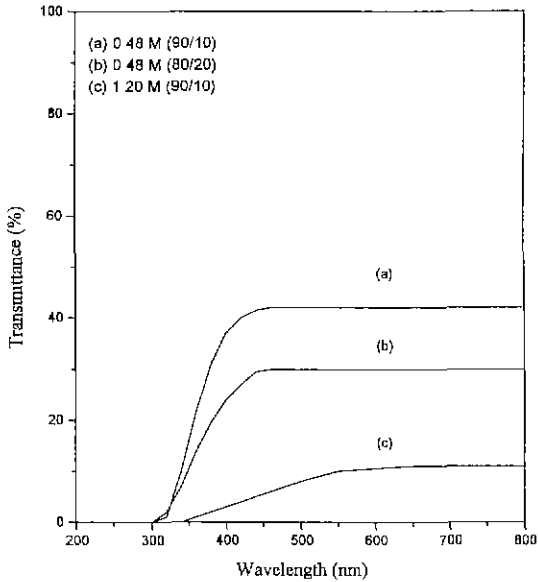


Fig. 4. Transmission spectrum of ORMOSIL with HCl/TEOS ratio (TEOS/PDMS=90/10, 2 cm thick).

PDMS가 TEOS의 망목에 결합될 때 그 망목에 거대분자를 형성시키기 때문에 불균일하며 크기가 큰 기공들이 분포하게 되어 가시부 파장 정도의 크기까지 기공이 커지게 되므로 가시부 영역에서 기공이 일종의 결합구조를 형성하여 계의 투광도가 감소되는 것으로 생각해 볼 수 있다. 이와 유사한 결과가 목침시간이 길어짐에 따라 투광률이 감소되는 현상으로서 그 결과는 Fig. 5에 주어져 있다. 이는 염산의 양이 증가되거나 시간이 지남에 따라 겔의 구조가 크기가 큰 불균일한 기공을 많이 함유하게 되어 그 기공의 크기가 초기상태에 비해 크기 때문에 가시부의 파장에 더욱 근접하게 되므로 기공이 결합구조로서의 역할이 두드러져 투과되기보다는 흡수되는 양이 많아진 것으로 생각된다. 이 그림의 경우는 Fig. 4에 비해 투광도가 매우 크게 나타나 있는데 이것은 시편의 제조시 Fig. 4에서 측정된 시편두께의 절반으로 제조된 후 측정되었기 때문이다.

3.2. TEOS/PDMS의 비 변화에 따른 투명/불투명의 한계

TEOS/PDMS의 비를 90/10, 80/20, 70/30, 60/40로 변화시키고 그 각각의 비에 염산의 몰비를 0.24, 0.48, 0.72, 0.96, 1.20로 변화시키면서 그 투명성을 육안으로 관찰한 결과가 Table 1에 정리되었다. 90/10의 경우에는 과량의 염산인 1.20 M의 경우를 제외하면 모두 투명함을

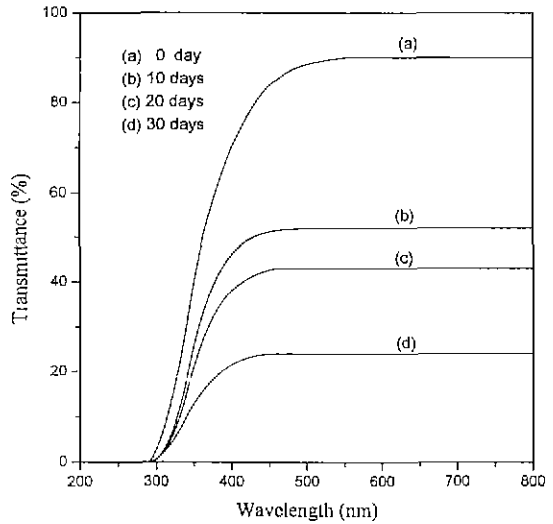


Fig. 5. Transmission spectrum of ORMOSIL with aging time (TEOS/PDMS=90/10, HCl/TEOS=0.48, 1 cm thick).

Table 1. Change of Transparency with HCl/TEOS

| HCl \ T/P | 0.24 | 0.48 | 0.72 | 0.96 | 1.20 |
|-----------|------|------|------|------|------|
| 90/10 | □ | □ | □ | □ | □ |
| 80/20 | □ | □ | ▨ | ▨ | ▨ |
| 70/30 | ▨ | ▨ | ▨ | ▨ | ▨ |
| 60/40 | ▨ | ▨ | ▨ | ▨ | ▨ |

□ Transparency
▨ Translucency

알 수 있었고, 80/20의 경우에는 0.24 M, 0.48 M에서 투명하였으나 그 이상 염산의 양을 증가시키게 되면 반투명 또는 불투명해진다. 그러나 TEOS/PDMS의 비가 PDMS의 양이 많은 쪽으로 기울게 되면 염산의 양이 적어도 투명한 영역을 관찰하기 힘들었다. 이 경우에는 염산의 양을 극소량 첨가하여 제조한 후 더 관찰해 보아야 할 것이다. 앞서도 살펴본 것처럼 PDMS가 계의 망목에 확대된 구조를 형성하여 빛을 복합체가 흡수하도록 하기 때문으로 생각된다.

3.3. 유기염료 분자의 농도에 따른 Dye Host의 관찰
유기염료로 사용된 Rhodamine 6G Perchlorate의 농도를 6.0×10^{-4} M, 3.0×10^{-4} M, 0.6×10^{-5} M로 점차적으로 변화하면서 그 흡수특성을 관찰하였다(Fig. 6(a), (b), (c)). 염료의 농도가 적어질수록 유기염료의 증착에 의한

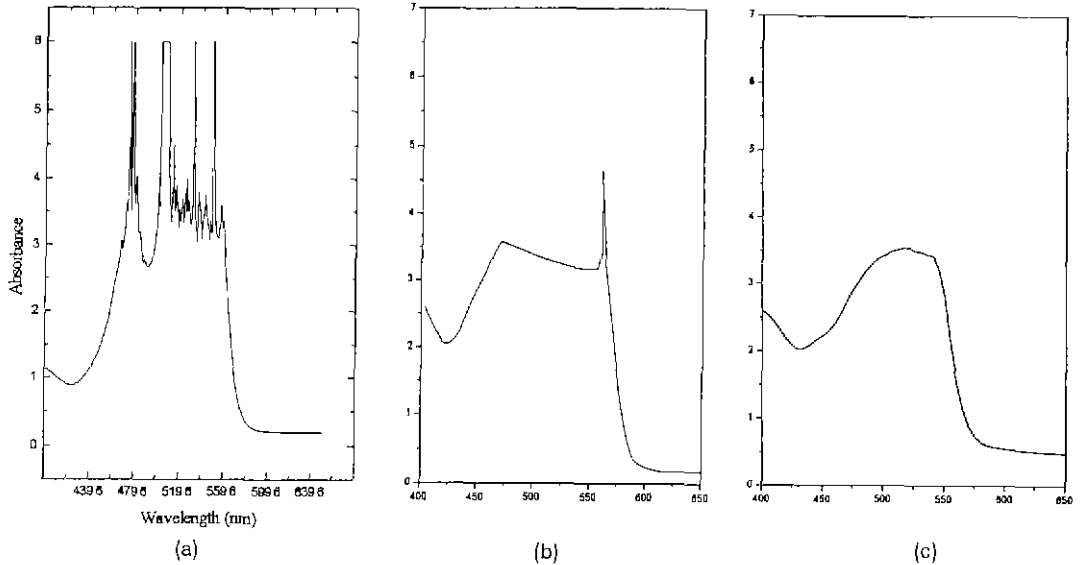


Fig. 6. Absorption spectrum of Rhodamine 6G Perchlorate hosted in ORMOSIL maxtrix with dye concentra-tion.

(a) 6.0×10^{-4} M (b) 3.0×10^{-4} M (c) 6.0×10^{-5} M

복잡한 흡수피크가 소멸됨을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 6 (c)에 나타난 520 nm 부근의 날카롭지 못한 피크는 유기염료의 단량체 대부분과 소량의 이량체가 혼합되어 있음을 알 수 있게 한다. 상대적으로 자외선 영역에서 이량체 피크가 관찰됨을 Mechanzie 등이 밝히고 있다. 겔의 구조가 유기염료를 완전히 서로에 대해 격리시킬 수 있다면 이 날카롭지 못한 피크가 좁은 영역을 가진 피크로 발전될 것이다. 이러한 겔의 구조에 도달하기위해서는 겔 기공의 균일한 분포에 의해 host 물질이 최대 투명성에 도달해야 하며, 그후 유기염료를 host에 첨가 하면 유기분자들이 기공내에 완전히 고립되어 이량체 형성을 어렵게 할 것으로 생각된다. 또한 흡수물에 의해 이량체와 단량체를 구별하는 것이 형광에 의한 방법보다 현실적으로 더욱 우세한데, 그 이유는 형광의 경우에 있어서는 여기되었다가 기저상태로 떨어질 때의 시간이 상온에서는 극히 짧아서 그것을 감지하기가 어렵기 때문이다. 그래서 액화온도가 상당히 낮은 매개물 등을 사용하여 그 시간을 길게 하는 방법이 요구된다¹⁰. 그러나 이것은 상당히 번잡한 방법이기 때문에 본 연구에서는 흡수물에 의한 방법을 선택하였다. 균일하게 유기염료를 분산하는 것이 흡수물 피크 내의 이량체 피크를 없애는 것이 가장 중요한 목표라고 생각되며 이것에 대한 개선이 계속 행해져야 한다. 이것을 달성하기 위해서는 앞서 언급된 기공분포와 더불어 유기염료의 함유농도를 더 낮추고 졸상태에서 더욱 균일하게 혼합되도록 하여야

한다.

3.4. Rhodamine 6G Perchlorate에 관한 투과율 및 형광 특성

유기 레이저염료 도핑시 가장 중요한 점은 host로 쓰이는 복합체 매트릭스의 물성과 상태이다. 복합체 매트릭스에 염료를 첨가하는 경우에 있어 형광강도는 염료 물질의 병진 및 회전 운동의 감소에 의해 안정되게 얻어지며 본 복합체는 다른 dye host에서와 달리 균일성이 좋기 때문에 첨가되는 염료가 고농도인 경우에도 쉽게 사용할 수 있다.

액체상태나 플라스틱재질의 host보다는 유리재질의 host가 가지는 장점이 큰 이유는 염료를 기공 cage에 가두게 되므로 염료의 자유도를 감소시켜 안정된 형광을 얻는다는 것과 여기 및 기저상태화 등으로 광분해(photo decomposition)가 일부 일어나더라도 이동을 하지 못하므로 더 많은 광분해를 방지할 수 있다는 것, 그리고 일반적인 세라믹이 갖는 장점인 열안정성 등이 있다. 또한 염료분자의 고립에 의해 응겨짐(agggregation)이 없어 고농도 염료의 첨가도 가능하다는 것이다. Fig. 7은 겔화시 유지되는 온도에 따른 투과율 결과이고, Fig. 8는 역시 이 온도에 따른 형광강도 측정결과이다. 투과율은 졸에서 겔로 변화하는 온도에 따라 감소되는 경향이 있는데, 이는 여기된 빛이 겔화온도 증가에 따라 겔기공 내부의 염료분자에 의해 더 많이 흡수되기 때문인 것

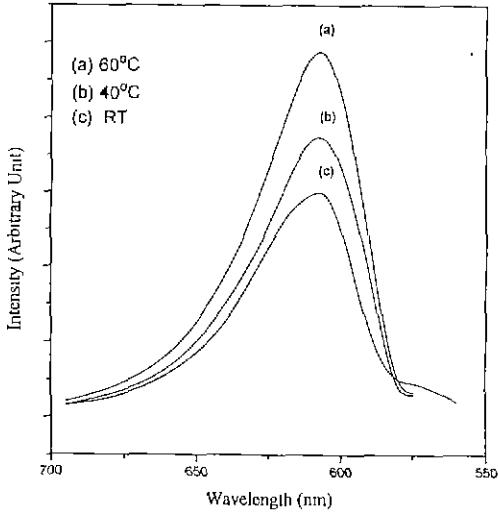


Fig. 7. Fluorescence intensity of Rhodamine 6G Perchlorate (6.0×10^{-4} M) hosted in ORMOSIL with gelling temperature.

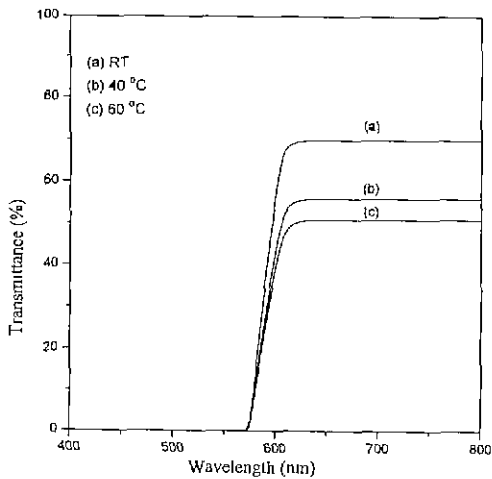


Fig. 8. Transmission spectra of Rhodamine 6G Perchlorate (6.0×10^{-4} M) hosted in ORMOSIL matrix with gelling temperature.

이다. 그러나 형광은 겔화온도에 따라 증가되었다. 높은 겔화온도는 겔화를 촉진하여 염료분자의 자유운동을 더 빨리 감소시키기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

1. 복합체 내의 구조를 전자현미경으로 관찰하여 그 구조 내의 기공이 서로 연결되어 있는 형태임을 알 수

있었다. 그리고 염신의 양이 증가될 때와 측정시간이 길어지는 경우에 겔구조 내의 기공크기가 커짐을 관찰할 수 있었다.

2. 겔의 기공크기 변화와 흡수를 간에는 일치되는 경향을 보였다. 즉 기공의 크기가 커지는 조건으로 제시된 염산량 증가나 측정시간의 연장은 투광성의 저하를 일으켰다. 이것은 빛에 대해 결함구조로서 작용하는 기공의 역할이 커져서인 것으로 생각된다.

3. 본 연구의 복합화공정에 의해 제조된 복합체의 투과율을 UV/VIS Spectrophotometer를 이용하여 측정해 본 결과 90% 정도까지의 투광성을 얻을 수 있었으며 이로부터 이 복합체가 레이저염료의 host 조건을 만족함을 알 수 있었다.

4. 유기염료의 농도가 감소될수록 염료의 단량체/이량체를 구분할 수 있는 흡수피크가 뚜렷해졌으며 가시부대의 상대적으로 장파장인 영역을 잘 구분할 수 있었다.

5. 겔화온도가 증가될수록 dye host의 흡수율은 떨어지고 형광강도는 증가되었다. 겔화온도가 높으면 겔화반응시간이 더 짧아지게 되어 염료분자의 자유운동이 빨리 감소되기 때문이다.

REFERENCES

1. H. Schmidt, "Preparation, Application and Potential of ORMOCERS," pp.432-469 in Sol-Gel Science and Technology, ED. by M.A. Aegerter, M. Jafellici jr., D.F. Souza, E.D. Zanotto, World Scientific Publishing Co., N.J. 1989.
2. H. Schmidt, "New Type of Non-Crystalline Solids Between Inorganic and Organic Materials," *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 681-691 (1985).
3. Hao-Hsin Huang, B. Orler, and G. L. Wilkes, "Hybrid Materials Incorporating Polymeric/Oligomeric Species with Inorganic Glasses by a Sol-Gel Process," *Poly. Bull.*, **14**, 557-564 (1987).
4. H. Schmidt and H. Wolter, "Organically Modified Ceramics and their Applications," *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 428-435 (1990).
5. Y. Kobayashi, Y. Imai, Y. Kurokawa, "Preparation of a Transparent Alumina Film Doped with Organic Dye by the Sol-Gel Process." *J. Mat. Sci. Let.*, **7**, 1148-1150 (1988).
6. D. Avnir, D. Levy, and R. Reisteld, "The Nature of the Silica Cage as Reflected by Spectral Change and Enhanced Photostability of Trapped Rhodamine 6G," *J. Phys. Chem.*, **88**, 5956-5959 (1984).
7. E.T. Knobbe, B. Dunn, P.D. Fuqua, and Funito Ni-

- shida, "Laser Behavior and Photostability Characteristics of Organic Dye Doped Silicate Gel Materials," *Appl Opt.*, **29**(18), 2729-2733 (1990).
8. E.T. Knobbe, B. Bunn, P.D. Fuqua, F. Nishida, and J.I. Zink, "Laser Behavior and Nonlinear Optical Properties in Organic Dye-Doped Sol-Gel Materials," *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, Ed. Donald R. Uhlmann and Donald R. Ulrich, John Wiley & Sons, Inc., 519-529 (1992).
9. Hsin-Tah Lin, E. Bescher, J.D. Mackenzie, Hongxing Dai, O.M. Stafsudd, "Preparation and Properties of Laser Dye-ORMOSIL Composites," *J. Mat Sci.*, **27**, 5523-5528 (1992).
10. *Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers*, Ed. N.S. Allen; J.F. McKellar, Applied Science Publishers LTD., London, 22-28 (1980).