

## 주쇄에 Phenylenevinylene를 가진 PU-PV의 합성과 PL

### Synthesis and photoluminescence of polyurethane containing confined phenylenevinylene segment

이문학\*, 양종현\*, 정수태\*\*, 손세모\*, 김성빈\*

(Mun-Hag Lee\*, Jong-Heon Yang\*, Su-Tae chung\*\*, Se-Mo Son\* Sung-Bin Kim\*)

#### Abstract

Poly[bis(3,5-di-*t*-butyl-1,2-phenylene-1,2-thenylene)-1,4-phenylene-bis(11-oxyundecanylphenyl urethane)] (PV-PU) consisting of alternating a confined phenylenevinylene and a nonconjugated urethane segment in the main chain was synthesized by multistep, photoluminescence of PV-PU is emitted in the blue region with a maximum intensity at about 337 nm.

**Key Words** : Fluorescent polymer, PL, PPV

#### 1. 서 론<sup>1)</sup>

공역 고분자인 Poly(1,4-phenylenevinylene) (PPV)가 LED로는 처음 발표된 후 십 수년이 자났으며 많은 연구자들에 의하여 개량된 PPV 시리즈가 수없이 발표되었다. 그 중 MEH-PPV는 우수한 발광과 효율로 각광을 최근 수년 전까지 받아왔다.<sup>1)</sup>

일반적으로 PPV 시리즈는 유기용매에 대한 용해도가 낮아 스핀-코팅이 어려우며 비점이 높은 극성용매를 이용하여 박막을 제작하고 있는 실정이다. 또한 이들 시리즈는 적색과 녹색의 발광이 주를 이루고 있으며 청색은 carbazole계와 fluorene계의 고분자가 주를 이루고 있다.<sup>2)</sup>

최근 phenylenevinylene과 urethane segment를 이용하여 비공역 고분자를 합성하여 용해도가 우수하며 청색 발광을 하는 PV-PU가 발표되었다.<sup>3)</sup>

저자들은 수종의 salicylic aldehyde를 합성하여 각종 형광색소와 Zn complex 형광체에 대하여 실험하여왔다.<sup>4)-5)</sup>

본 연구에서는 고분자 형광체의 개발 일환으로 여러 종류의 phenylenevinylene를 합성하여 고분자화하여 PL 특성에 대하여 검토하였다.

#### 2. 실험

##### 3,5-Di-*tert*-butyl-6-(1,1'-tetrahydro pyranloxy) undecanyloxybenzaldehyde (1)

4,6-di-*t*-butylsalicylic aldehyde는 Reiman-Tiemann 반응으로 합성하였다

11-bromo-1-undecanol의 OH기는 CICH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>를 이용하여 보호하였다. NaH를 이용하여 DMF중에서 11-bromo-1-undecane-methylmethoxyether을 얻었다.

아세톤(100ml)에 11-bromo-1-undecane-methylmethoxyether(12mmol), 3,5-di-*tert*-butyl-2hydroxy benzaldehyde(1mmol), 그리고 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20 mmol)을 혼합하고, N<sub>2</sub> 가스 분위기에서 하룻

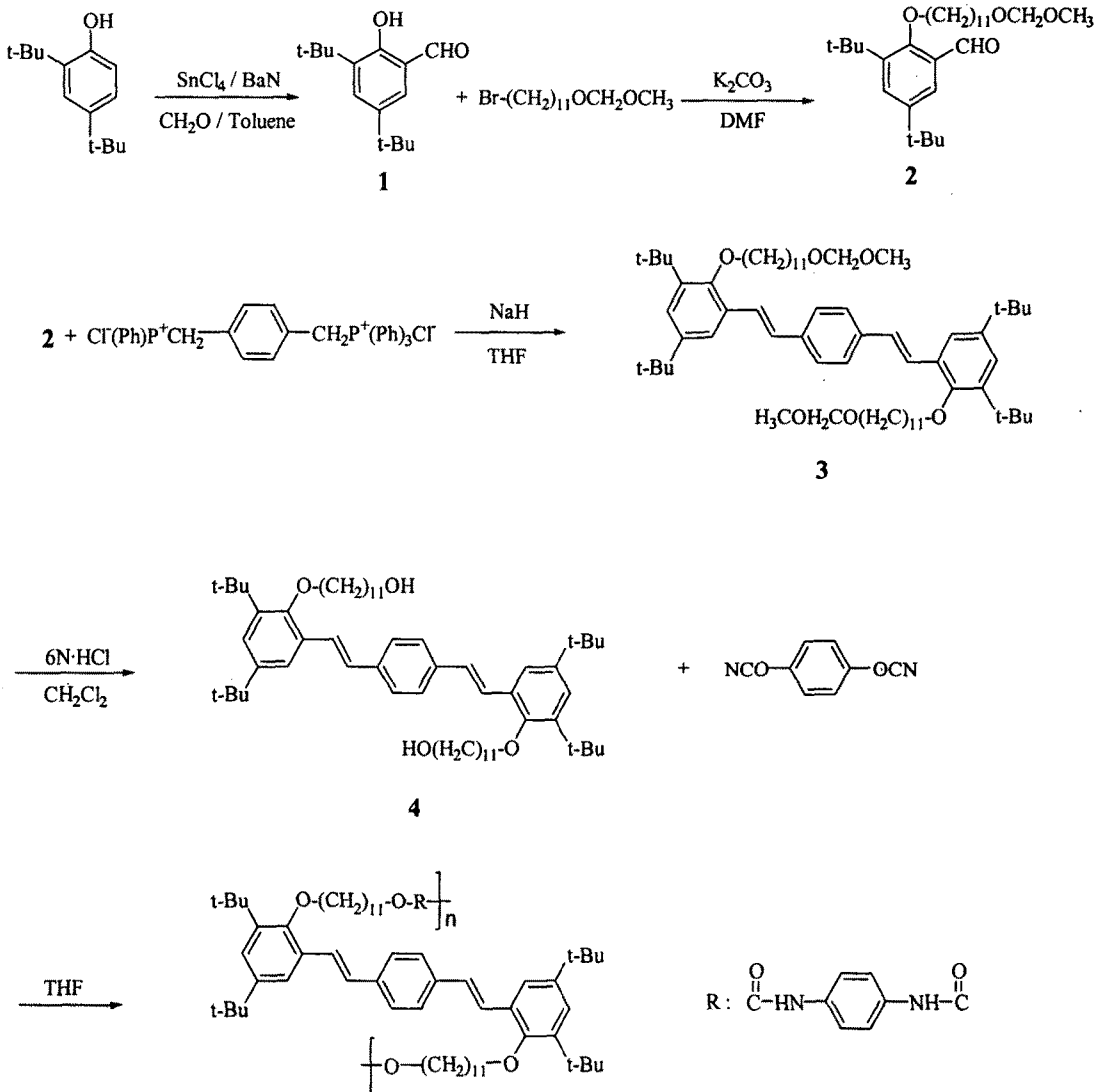
\* : 부경대학교 인쇄정보공학과

(부산시 남구 용당동,

TEL : 051-620-1488

E-mail : smson@mail.pknu.ac.kr)

\*\* : 부경대학교 전자공학과



Scheme

밤 동안 환류 시켰다.

반응 종료 후 아세톤을 제거하고, 잔여물은 hexan에 용해하여 물로 세척하였다. 이 용액을  $\text{MgSO}_4$ 를 사용하여 건조하고 감압 필터 후 column chromatography(hexan/초산에칠 = 5:1)으로 분리 정제하였다. 수율(90%)

Bis[2-(11-hydroxy)undecanyloxy-3,5-di-tert-butylphenylene-1,2-ethenyene-1,4-phenylene(2)

Benzene-1,4-triphenylphosphonate는 a,a'-dibromo-p-xylene과 triphenyl phosphite의 반응에 의해 준비했다.

반응물2(12mmol)에 THF(50ml)에 NaH(30mmol)를 분산시켜 서서히 투입한다.

benzene-1,4-diethylphosphonate(5mmol)도 THF 10ml에 녹인 후 상기 혼합용액에 투입하여 24시간 환류 하였다.

반응종료 후 THF를 제거하고 잔여물은 ethyl ethyl acetate와 증류수로 세척하였다.

계속하여 methylmethoxy기를 탈리하기 위하여 6 N·HCl, 에탄올/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 혼합 용매중에서 환류하였다. 반응 종료 후 유기층을 분리하여 증류수로 수회 세척한 후 MgSO<sub>4</sub>로 잔여 수분을 제거하고 용매를 감압제거하였다.

잔여물은 column chromatography (ethyl acetate/methanol=5:1)로 정제하여 yellow wish 색깔을 띤 액상을 얻을 수 있었다. 수율(78 %)

**Poly[bis(3,5-di-t-butyl-1,2-phenylene-1,2-thenylene)-1,4-phenylene-bis(11-oxyundecaphenyl urethane)] (PV-PU)<sup>3)</sup>**

문헌에 따라 합성하였다.

### 3. 결 과

고분자 형광체 합성의 일환으로 phenylenevinylene 기를 도입하여 비공역의 우레탄 고분자를 합성한 결과 청색의 형광을 나타내었다. Fig.1은 용액상에서의 PL특성을 나타내었으며 t-Bu기가 2,4에 치환된 것보다 단파장으로 이동한 결과를 나타내고 있다.<sup>3)</sup>

그 원인에 대하여서는 현재 추적 중에 있으며 2,4 또는 3,5 위치에 전자공여성기의 치환 또는 전자구인기의 도입에 대한 연구결과는 추후 발표하기로 한다.

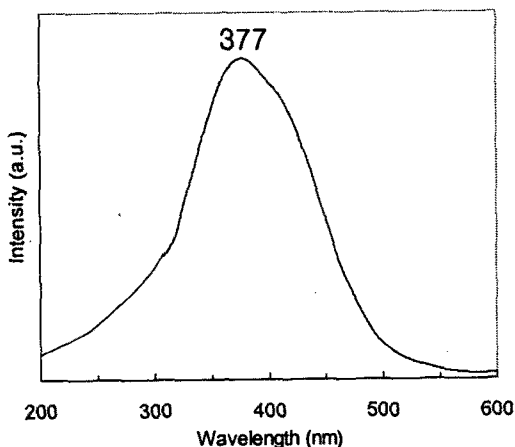


Fig. 1. PL spectra of PV-PU in CHCl<sub>3</sub>.

### 참고 문헌

- [1] J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, 347, p.539 (1990)
- [2] O. Stephan, J. C. vial, "Blue light electroluminescent devices based on a copolymer derived from fluorene and carbazol" *Synthetic Metals*, 106, p. 115 (1999)
- [3] C. H. Cho, Y. S. Lee, K. S. Nahm, Y. B. Hahn, S. C. Yu, "A new polymer containing confined phenylenevinylene segments: synthesis and photoluminescence", *Synthetic Metals*, 114 p.331 (2000)
- [4] J. H. Yang, T. H. Lee, C. R. Cho, S. T. Chung, S. M. Son, "Synthesis and Photoluminescence of Zn Complex" 한국전기전자 재료학회 하계학술대회 논문집, (2002)
- [5] M. H. Lee, J. H. Yang, S. T. Chung, S. M. Son, S. B. Kim, "Synthesis and Photoluminescence of biphenol derivativess with fluorescent chromopher", 한국전기전자 재료학회 하계학술 대회 논문집 (2002)