

## Stilbene 발광 유도체를 가지는 Polyurethane을 기본으로 하는 고분자의 합성 및 특성

진영읍 · 노지영\*\* · 박성수 · 주창식\* · 서홍석\*\*,<sup>†</sup>

부경대학교 공업화학과, \*부경대학교 화학공학과, \*\*부산대학교 화학과, 기능성 물질 화학 연구소  
(2011년 6월 9일 접수, 2011년 6월 30일 심사, 2011년 7월 16일 채택)

### Syntheses and Characterization of Polyurethane Polymers with Versatile Stilbene Chromophores

Youngeup Jin, Ji Young Noh\*\*, Seong Soo Park, Changsik Ju\*, and Hongsuk Suh\*\*,<sup>†</sup>

*Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea*

*\*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea*

*\*\*Department of Chemistry and Chemistry Institute for Functional Materials, Pusan National University, Busan 609-735, Korea*

*(Received June 9, 2011; Revised June 30, 2011; Accepted July 16, 2011)*

본 연구에서는 펜던트 타입의 고분자인 폴리우레탄에 스틸벤 유도체를 가진 다양한 발색단을 곁가지로 도입하고, 이를 연결하는 방식으로 분자를 디자인하고 합성하였다. 모노머 분자인 *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-cyanostilbene, *N,N*-bis(2-hydroxyethyl) amino-4'-methoxy stilbene, *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-acetylstilbene, *N,N*-bis(2-hydroxyethyl) amino stilbene은 Wittig 반응을 이용하여 합성하였고, *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-nitrostilbene는 Knoevenagel 축합 반응을 이용하여 합성하였다. 합성된 물질의 흡수 및 형광 스펙트럼의 측정으로부터, 치환기로 전자 끌개 작용기를 도입한 경우 그 정도에 따라 스펙트럼이 장파장으로 이동하며, 반대로 전자 주개 작용기가 도입된 경우는 단파장 이동하는 것을 확인 하였다. 반면, NO<sub>2</sub>가 치환된 경우 그 자체가 빛을 소멸시키는 퀸처로 작용하여 PL이 관측되지 않았다.

In this research, we have synthesized new pendant-type polyurethane polymers by introducing various chromophores with stilbene derivatives in the side-chain of the polymer backbone. The Stilbene monomers, *N,N*-bis(2-hydroxyethyl) amino-4'-cyanostilbene, *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-methoxy stilbene, *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-acetylstilbene, and *N,N*-bis(2-hydroxyethyl) amino stilbene, were synthesized by Wittig reaction. Another stilbene monomer, *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-nitrostilbene, was synthesized by Knoevenagel condensation. By the measurement of UV-Vis absorption and Photoluminescence (PL) spectrum, we found that introduction of the electron-withdrawing group as a substituent shifts both UV-Vis and PL spectra to longer wavelength, and the introduction of the electron-donating group results in blue-shift of the spectrum. In case of polymer with NO<sub>2</sub> group as a substituent, PL is quenched.

**Keywords:** electroluminescence, pendant, polyurethane, organic light emitting diodes

## 1. 서 론

공액 구조를 기초로 한 유기 발광 소재들은 가시광선 영역의 파장에서 유도되는 흡수와 발광의 장점을 이용하여 많은 분야에 적용되고 있다[1]. 최근에 organic light-emitting diodes (OLEDs)는 기존의 소자 구조를 넘을 수 있는 몇몇 장점을 이용한 full color flat panel displays를 산업화 하였고, 작은 분자를 이용하는 OLEDs의 장점을 포함한 polymer light-emitting diodes (PLEDs)는 간단한 소자 구조와 용액상 태로의 제작공정 덕분에 대형 wall-paper-like displays와 같은 구부릴 수 있는 디스플레이 구현에 적용되고 있다[2-4]. 또한, 이들 코팅이

가능한 고분자 발광체들 중, 585 nm의 태양빛을 흡수하는 고분자들은 필름에 네온광을 차단함으로써 눈부심 방지 효과를 부여 할 수 있어, 아침과 저녁으로 태양광에 의한 눈부심이나 야간 운전 중 반대 차선의 헤드라이트에 의한 눈부심 방지를 하는데 도움을 줄 수 있다[5].

고분자 유기 발광체들의 스핀 코팅에 의한 소자 제작의 용이성은 진공 증착을 해야만 하는 저분자 유기 발광체들의 소자 제작에 비해 가장 큰 장점이라고 할 수 있다[6,7]. 고분자를 기본 구조로 하는 이와 같은 소자 개발의 연구에서는, poly(phenylenevinylene) (PPV), poly(*p*-phenylene) (PPP), polyfluorene (PF)와 같은 공액 고분자 골격을 주사슬로 가지는 고분자들과 곁사슬에 발광체를 도입한 pendant group의 형태를 가지는 고분자들이 연구되고 있다[8-11]. 이들 중 pendant 형태의 유기 발광 고분자는 여러 가지 기능성 코팅 재료로서 많이 이용

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: hssuh@pusan.ac.kr)

되고 있다.

고분자의 결사슬에 유기 발색단을 적용시킨 pendant 형태의 고분자는 이들 형태의 장점을 가지고 있다. 첫째, 합성방법이 공액 고분자의 주사슬에 작용기를 도입하는 것보다 용이하고, 둘째, 주사슬에서부터 얻어지는 좋은 용해도를 가질 수 있으며, 셋째, 흡수 및 발광 과정을 쉽게 조절할 수 있다. 본 연구실에서는 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(p(dimethylamino)styryl)-4H-pyran (DCM) dye 등의 여러 발색단을 pendant type으로 적용시킨 polyurethane (PU)을 연구 보고 하였다[12]. 비록, PU 골격이 많은 quenching site를 가지는 것으로 알려졌지만, 좋은 전도성을 얻을 수 있었으며, 많은 다양한 파장에서 흡수와 PL을 가지는 고분자를 얻을 수 있었다.

고분자의 주사슬에 다양한 작용기를 도입하여 고분자의 흡수와 발광을 다양하게 조절할 수 있다는 다양한 보고가 되어지고 있다. 특히, 전자 받게 작용기를 도입한 경우 흡수 및 발광을 장파장으로 이동하며[13], 전자 주게 작용기를 도입한 경우 흡수와 발광이 단파장으로 이동한다고 보고되었다[14]. 본 연구에서는 PU 유도체를 기본으로 여러 가지 stilbene 결사슬을 도입한 pendant type의 고분자를 합성하여, stilbene에 전자 받게 작용기를 도입되었을 때와 전자 주게 작용기를 도입되었을 때의 흡수와 PL 파장의 변화를 비교하여, 작용기의 전자 받게 효과에 따른 색 이동 현상에 대해 토의하고자 한다.

## 2. 실험

Triphenylphosphine 시약은 TCI사의 제품을 사용하였고, 그 외의 모든 시약은 Aldrich사의 제품을 사용하였다. Tetrahydrofuran (THF)와 diethyl ether는 sodium/benzophenone을 이용하여 증류시켜 사용하였고, *N,N'*-dimethylformamide (DMF)는 질소가스를 불어넣어 주어 bubbling하여 산소를 제거 한 후 사용하였다.  $^1\text{H}$ 과  $^{13}\text{C}$  NMR spectra는 Varian Gemini-200 (200 MHz)과 Varian Gemini-500 (500 MHz) spectrometer로 각각의 단량체 구조를 확인하였고, chemical shifts는 tetramethyl silane (TMS)를 기준으로하고 ppm 단위로 나타내었다. Ultraviolet (UV) spectra는 Varian CARY-5E UV/VIS spectrophotometer로 측정하였다. 분자량과 분산도는 polystyrene을 기준 물질로 gel permeation chromatography (GPC)분석법으로 측정하였다.

### 2.1. 단량체 합성

#### 2.1.1. [*N,N*-bis(hydroxyethyl)amino]benzaldehyde (2)의 합성

Dietanol aniline 20.0 g (0.1 mol)과 pyridine 10 mL를 acetic anhydride에 용해한 후, 55 °C에서 24 h 동안 환류 시킨다. 반응 종결한 후 diethyl ether를 사용하여 추출한 후, 모든 유기 용액의 용매를 진공 증류하여 원하는 acetylation된 생성물을 얻는다. 이 생성물은 더 이상의 정제 과정 없이 다음 반응을 진행 시킨다.  $\text{POCl}_3$ 를 DMF에 용해한 후, 0 °C에서 1 h 동안 교반시키고, acetylation된 생성물을 이 용액에 첨가시켜 formylation되는 혼합 반응을 위해 90 °C에서 5 h 동안 환류 시킨다.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액을 첨가하여 반응을 종결 시킨 후, methylene chloride를 사용하여 추출하고, 모든 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후, NaOH 수용액을 이용하여 50 °C에서 24 h 동안 교반하여 acetyl 보호 작용기를 제거하여 원하는 aldehyde 생성물(9.42 g, 41%)을 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 3.66 (t, 4H), 3.83 (t, 4H), 6.66~6.70 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 7.61~7.66 (d, 2H,  $J = 10.0$  Hz), 9.62 (s, 1H).

#### 2.1.2. 4-Cyanobenzylbromide (9)의 합성

Tolunitrile (5) 10.2 g (0.08 mol)과 *N*-bromosuccinimide (NBS) 15.12 g (0.08 mol)과 initiator로 benzoyl peroxide (BPO)을  $\text{CCl}_4$ 에 용해시킨 후 3 h 동안 90 °C에서 환류시킨다. 반응 종결 후, 반응물을 필터하여 succinimide를 제거한다. 얻어진 반응물을 MeOH으로 재결정하여 최종 생성물 8.45 g (51%)을 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 4.5 (s, 2H), 7.30 (d, 2H,  $J = 4.0$  Hz), 7.39~7.42 (d, 2H,  $J = 6.0$  Hz), 7.57~7.82 (m, 15H).

#### 2.1.3. (4-Acetylbenzyl) Bromide (10)의 합성

4-Methylacetophenone (6) 2.98 mL (22 mmol)과 NBS 3.9 g (22 mmol)과 initiator로 BPO를  $\text{CCl}_4$ 에 용해시킨 후 3 h 동안 90 °C에서 환류시킨다. 반응 종결 후, 반응물을 methylene chloride로 추출하고, 모든 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후, flash chromatography를 통해 분리하여 생성물을 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 2.57 (s, 3H), 4.47 (s, 2H) 7.44~7.47 (d, 2H,  $J = 6$  Hz) 7.62~7.82 (d, 2H,  $J = 6$  Hz).

#### 2.1.4. (4-Methoxybenzyl) Triphenylphosphonium Chloride (11)의 합성

4-Methoxybenzylchloride (7) 3.7 g (0.02 mol)과 triphenyl phosphine 6 g (0.02 mol)을 DMF에 용해시킨 후 24 h 동안 130 °C에서 환류시킨다. 반응 종결 후 diethyl ether로 재결정하여 생성물 7.6 g (87%)을 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 3.7 (s, 3H), 5.29 (d, 2H,  $J = 14$  Hz), 6.63 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 6.98 (d, 2H,  $J = 2.5$  Hz), 7.74~7.76 (m, 15H).

#### 2.1.5. Benzyltriphenylphosphonium Bromide (12)의 합성

Benzylbromide (8) 5 g (29 mmol)과 triphenyl phosphine 9.3 g (35 mmol)을 DMF에 용해시킨 후 24 h 동안 130 °C에서 환류시킨다. 반응 종결 후 diethyl ether로 재결정하여 생성물 12.4 g (99%)을 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 5.18 (d, 2H,  $J = 14$  Hz), 7.05 (d, 2H,  $J = 12$  Hz) 7.23 (d, 2H,  $J = 12$  Hz) 7.52~7.67 (m, 16H).

#### 2.1.6. (4-Cyanobenzyl)triphenylphosphonium Bromide Salt (13)의 합성

4-Cyanobenzylbromide (9) 3.7 g (0.02 mol) triphenyl phosphine 6 g (0.02 mol)을 DMF에 용해시킨 후 24 h 동안 130 °C에서 환류시킨다. 반응 종결 후 diethyl ether로 재결정하여 생성물 7.6 g (87%)을 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 5.85~5.90 (m, 2H), 7.30 (d, 2H,  $J = 4.0$  Hz), 7.41 (d, 2H,  $J = 6.0$  Hz), 7.57~7.82 (m, 15H).

#### 2.1.7. (4-Acetylbenzyl)triphenylphosphonium Bromide (14)의 합성

*p*-Acetylbenzylbromide (10) 4 g (0.017 mol) triphenyl phosphine 5.5 g (0.02 mol)을 DMF에 용해시킨 후 24 h 동안 130 °C에서 환류시킨다. 반응 종결 후 diethyl ether로 재결정하여 생성물 8.1 g (90%)을 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 2.51 (s, 2H) 5.58~5.66 (d, 2H,  $J = 12$  Hz), 7.62~7.82 (m, 15H).

#### 2.1.8. *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-methoxy Stilbene (16)의 합성

[*N,N*-Bis(hydroxyethyl)amino]benzaldehyde (2) 1 g (4.9 mmol)을  $\text{CHCl}_3$ 에 용해하고, yilde (11) 1.9 g (4.5 mmol)을 MeOH에 용해한 후,  $\text{NaOCH}_3$

0.36 g (6.6 mmol)과 실온에서 24 h 동안 교반시킨다. 반응물을 methylene chloride로 추출하고, 모든 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후, flash chromatography을 통해 분리하여 생성물 450 mg (29%)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 3.66 (t, 4H), 3.83 (t, 4H), 6.66~6.70 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 7.61~7.66 (d, 2H,  $J = 10.0$  Hz), 9.62 (s, 1H).

#### 2.1.9. *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)aminostilbene (17)의 합성

[*N,N*-Bis(hydroxyethyl)amino]benzaldehyde (2) 1 g (4.7 mmol)을  $\text{CHCl}_3$ 에 용해하고, yilde (12) 3.1 g (4.7 mmol)을 MeOH에 용해한 후,  $\text{NaOCH}_3$  0.76 g (14 mmol)과 실온에서 24 h 동안 교반시킨다. 반응물을 methylene chloride로 추출하고, 모든 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후, flash chromatography을 통해 분리하여 생성물 520 mg (39%)을 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO)  $\delta$  (ppm) 3.66 (t, 4H), 3.83 (t, 4H), 6.68~6.71 (d, 2H,  $J = 6.0$  Hz), 6.87~6.93 (d, 1H,  $J = 12.0$  Hz), 7.00~7.06 (d, 1H,  $J = 12.0$  Hz), 7.30~7.68 (m, 7H)

#### 2.1.10. *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-cyanostilbene (18)의 합성

[*N,N*-Bis(hydroxyethyl)amino]benzaldehyde (2) 3 g (14 mmol)을  $\text{CHCl}_3$ 에 용해하고, yilde (13) 6.6 g (14 mmol)을 MeOH에 용해한 후,  $\text{NaOCH}_3$  1.1 g (20 mmol)과 실온에서 24 h 동안 교반시킨다. 반응물을 methylene chloride로 추출하고, 모든 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후, flash chromatography을 통해 분리하여 생성물 2.3 g (53%)을 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 3.66 (t, 4H), 3.83 (t, 4H), 6.69~6.72 (d, 2H,  $J = 6.0$  Hz), 6.84~6.90 (d, 1H,  $J = 12.0$  Hz), 7.07~7.10 (d, 1H,  $J = 6.0$  Hz), 7.50~7.53 (d, 2H,  $J = 6.0$  Hz), 7.57~7.60 (d, 2H,  $J = 6.0$  Hz).

#### 2.1.11. *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-acetylstilbene (19)의 합성

[*N,N*-Bis(hydroxyethyl)amino]benzaldehyde (2) 2 g (9.5 mmol)을  $\text{CHCl}_3$ 에 용해하고, yilde (14) 7.1 g (14 mmol)을 MeOH에 용해한 후,  $\text{NaOCH}_3$  1.5 g (28 mmol)과 실온에서 24 h 동안 교반시킨다. 반응물을 methylene chloride로 추출하고, 모든 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후, flash chromatography을 통해 분리하여 생성물 1.8 g (57%)을 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO)  $\delta$  (ppm) 3.43 (t, 4H), 3.49 (t, 4H), 6.64~6.68 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 6.93~7.01 (d, 1H,  $J = 16.0$  Hz), 7.21~7.29 (d, 1H,  $J = 16.0$  Hz), 7.37~7.41 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 7.57~7.61 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 7.84~7.88 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz)

#### 2.1.12. *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-nitrostilbene (20)의 합성

[*N,N*-Bis(hydroxyethyl)amino]benzaldehyde (2) 1.5 g (7.3 mmol)을  $\text{CHCl}_3$ 에 용해하고, *p*-Nitrotoluene (15) 1 g (7.3 mmol)을 MeOH에 용해한 후, piperidine 2.1 mL (7.3 mmol)을 첨가한 후 90 °C에서 24 h 동안 교반시킨다. 반응물을 methylene chloride로 추출하고, 모든 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후, flash chromatography을 통해 분리하여 생성물 360 mg (15%)을 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO)  $\delta$  (ppm) 3.65 (t, 4H), 3.91 (t, 4H), 6.70~6.75 (d, 2H,  $J = 10.0$  Hz), 6.91~6.99 (d, 1H,  $J = 16.0$  Hz), 7.19~7.28 (d, 1H,  $J = 16.0$  Hz), 7.42~7.46 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 7.55~7.60 (d, 2H,  $J = 10.0$  Hz), 8.17~8.21 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz).

## 2.2. 중합

2.2.1. *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-methoxystilbene (22)의 합성  
*N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-methoxystilbene (16) 250 mg (0.7 mmol)을 DMF에 용해시킨 후 toluene-2,4-diisocyanate (21) 0.11 mL (0.8 mmol)을 첨가하여 110 °C에서 24 h 동안 환류시킨다. 반응을 종결시킨 후, 얼음물을 첨가하여 고체를 형성시키고 이를 필터하여 얻는다. 이렇게 얻은 고체를 물과 MeOH를 세척하여 생성물 330 mg (80%)을 얻는다.

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3376 (NH stretching), 1706 (C=O stretching)

#### 2.2.2. *N,N*-Bis(2-hydroxy-ethyl)aminostilbene-1 (23)의 합성

*N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)aminostilbene (17) 200 mg (0.6 mmol)을 DMF에 용해시킨 후 toluene-2,4-diisocyanate (21) 0.092 mL (0.6 mmol)을 첨가하여 110 °C에서 24 h 동안 환류시킨다. 반응을 종결시킨 후, 얼음물을 첨가하여 고체를 형성시키고 이를 필터하여 얻는다. 이렇게 얻은 고체를 물과 MeOH를 세척하여 생성물 300 mg (88%)을 얻는다.

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3334 (NH stretching), 1724 (C=O stretching)

#### 2.2.3. *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-cyanostilbene (24)의 합성

*N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-cyanostilbene (18) 1.5 g (4 mmol)을 DMF에 용해시킨 후 toluene-2,4-diisocyanate (21) 0.7 mL (5 mmol)을 첨가하여 110 °C에서 24 h 동안 환류시킨다. 반응을 종결시킨 후, 얼음물을 첨가하여 고체를 형성시키고 이를 필터하여 얻는다. 이렇게 얻은 고체를 물과 MeOH를 세척하여 생성물 1.9 g (80%)을 얻는다.

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3334 (NH stretching), 2208 (CN stretching), 1724 (C=O stretching)

#### 2.2.4. *N,N*-Bis(2-hydroxy-ethyl)amino-4'-acetylstilbene-1 (25)의 합성

*N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-acetylstilbene (19) 200 mg (0.61 mmol)을 DMF에 용해시킨 후 toluene-2,4-diisocyanate (21) 0.092 mL (0.64 mmol)을 첨가하여 110 °C에서 24 h 동안 환류시킨다. 반응을 종결시킨 후, 얼음물을 첨가하여 고체를 형성시키고 이를 필터하여 얻는다. 이렇게 얻은 고체를 물과 MeOH를 세척하여 생성물 1.9 g (80%)을 얻는다.

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3322 (NH stretching), 1670 (C=O stretching).

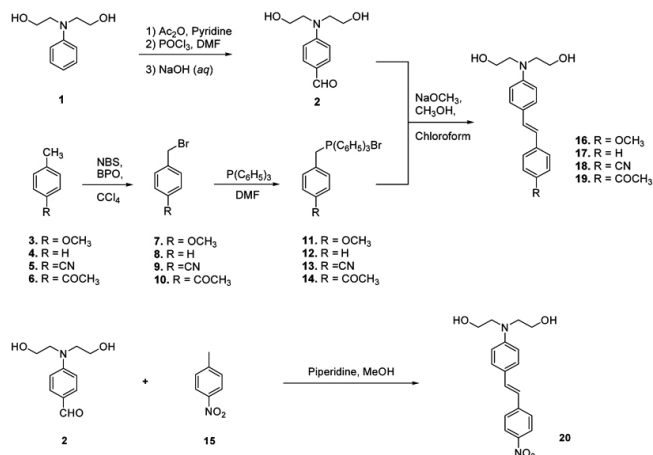
#### 2.2.5. *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-nitrostilbene-1 (26)의 합성

*N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)amino-4'-nitrostilbene (20) 360 mg (1 mmol)을 DMF에 용해시킨 후 toluene-2,4-diisocyanate (21) 0.16 mL (1.2 mmol)을 첨가하여 110 °C에서 24 h 동안 환류시킨다. 반응을 종결시킨 후, 얼음물을 첨가하여 고체를 형성시키고 이를 필터하여 얻는다. 이렇게 얻은 고체를 물과 MeOH를 세척하여 생성물 500 mg (86%)을 얻는다.

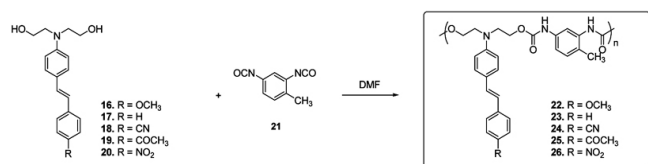
FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3334 (NH stretching), 1712 (C=O stretching), 1521 (N=O stretching), 1328 (N=O stretching)

## 3. 결과 및 고찰

Stilbene pendant 치환체를 가진 polyurethane (PU) 유도체 합성의 전과정은 Scheme 1에 나타내었다. 첫 번째 반응에서, diethanolaniline 1의 hydroxy group은 pyridine에 acetic anhydride에 의해 보호되었다. Aldehyde 작용기는 acetyl-protected diethanolaniline과  $\text{POCl}_3$ 과 DMF의 사용에 의해 파라(para-) 위치에 도입되었고, NaOH 수용액에 의해



Scheme 1. Synthetic route of monomers.



Scheme 2. Polymerization of PU-OCH<sub>3</sub>, PU-H, PU-CN, PU-COCH<sub>3</sub>, and PU-NO<sub>2</sub>.

Table 1. The Results of Polyurethane Polymerization and Temperature of Decomposition and Glass Transition of Various Stilbene Chromophores

| Cpd. No | Polymer              | Yield | $M_n^a$ | $M_w^a$ | PDI <sup>a</sup> | $T_d$ | $T_g$ |
|---------|----------------------|-------|---------|---------|------------------|-------|-------|
| 22      | PU-OCH <sub>3</sub>  | 80%   | 12364   | 31279   | 2.52             | 235   | 160   |
| 23      | PU-H                 | 88%   | 11544   | 17352   | 1.50             | 231   | 131   |
| 24      | PU-CN                | 80%   | 18222   | 41748   | 2.29             | 225   | 129   |
| 25      | PU-COCH <sub>3</sub> | 93%   | 7562    | 9067    | 1.19             | 230   | 145   |
| 26      | PU-NO <sub>2</sub>   | 90%   | 13885   | 24713   | 1.77             | 235   | 153   |

acetyl group을 deprotection 하였다. Phosphonium salts 11-14 물질들은 DMF 용매하에서 각각의 치환된 benzylhalide 7-10과 triphenylphosphine에 의해 얻을 수 있으며, THF-EtOH 용매하에서 *t*-BuOK를 사용하여 aldehyde 2와의 coupling 반응을 하였다. 이렇게 해서 얻어진 monomer 16-20들은 toluene-2,4-diisocyanate (21)과의 중합반응에 의해 고분자화 하였다.

Stilbene 작용기를 포함한 PU 고분자화 반응의 결과는 Table 1에 요약되었고, gel permeation chromatography (GPC)에 의해 측정된 polymer 22-26들의 수평균 분자량( $M_n$ ), 무게평균 분자량( $M_w$ ), 고분자 분산도(PDI)는 각각 3358~17010, 3377~41748, 1.11~2.52로 측정되었다. 각 고분자들의 골격 구조는, 출발 단분자들과 고분자들의 FT-IR spectrum의 비교하여, urethane 작용기의 특성을 나타내는 1710 cm<sup>-1</sup>에서의 C=O stretching band를 나타내는 것으로 증명하였다. TGA과 DSC를 이용한 열적 안정성에 대한 결과를 나타내었다. Stilbene 작용기를 포함한 이들 PU 고분자들은 225~280 °C에서 질량 감소의 쇠퇴를 위한 시점을 나타내는 decomposition temperature ( $T_d$ )을 보여주고, 150 °C 정도에서 glass transition temperature ( $T_g$ ) 값이 측정되었다.

이번 실험에서는 stilbene 발광체에 -OCH<sub>3</sub>, -H, -CN, -COCH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>의 5개의 전자 끌기 능력이 다른 치환체들을 도입하여 흡수 파장과

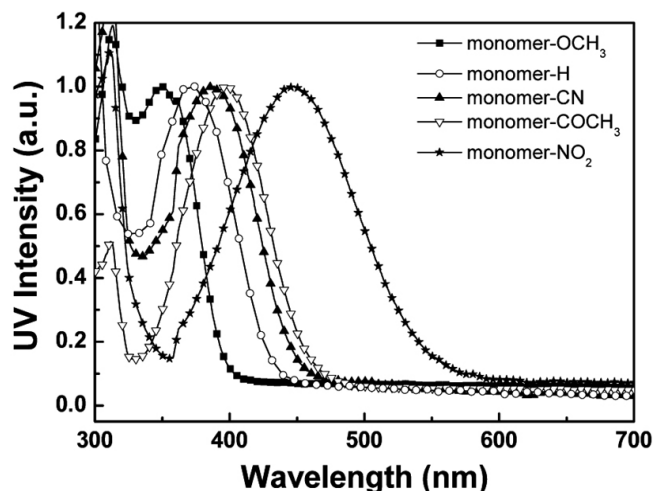


Figure 1. Optical absorption spectra of monomer-OCH<sub>3</sub>, monomer-H, monomer-CN, monomer-COCH<sub>3</sub>, and monomer-NO<sub>2</sub>.

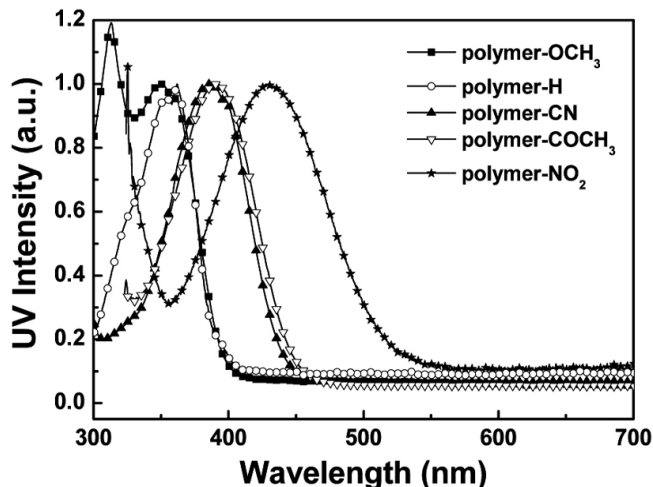


Figure 2. Optical absorption spectra of PU-OCH<sub>3</sub>, PU-H, PU-CN, PU-COCH<sub>3</sub>, and PU-NO<sub>2</sub>.

발광 파장의 물성을 비교하였다. -OCH<sub>3</sub> 작용기는 치환체 중에서 가장 강한 전자 주게 능력을 가지고 있으며, -CN 작용기부터는 전자 끌게 능력을 나타내며, -NO<sub>2</sub> 작용기는 가장 강한 전자 끌게 능력을 가지는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 전자 주게 치환기와 전자 끌게 치환기를 도입한 stilbene 발광체의 광학적 특성을 조사하기 위해 각 단분자들(monomer-OCH<sub>3</sub>, monomer-H, monomer-CN, monomer-COCH<sub>3</sub>, monomer-NO<sub>2</sub>)과 중합한 PU 고분자(PU-OCH<sub>3</sub>, PU-H, PU-CN, PU-COCH<sub>3</sub>, PU-NO<sub>2</sub>)들의 UV-Vis 흡수 파장을 측정하여 Figures 1, 2에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 전자 주게 치환기가 도입된 monomer-OCH<sub>3</sub>는 350 nm에서 최대 흡수 파장을 나타내었고, 보다 강한 전자 끌게 치환기가 도입될수록 최대 흡수 파장이 장파장 이동하는 것을 보여주며, 가장 강한 전자 끌게 치환기가 도입된 monomer-NO<sub>2</sub>의 최대 흡수 파장은 448 nm에서 나타내었다. PU 고분자들의 UV-Vis 최대 흡수 파장도 단분자들의 결과와 비슷하게 나타났다. PU 고분자의 경우 고분자 골격에 적용된 urethane의 경우 가시광선 영역에서 흡수 파장을 가지지 않고, stilbene 발광 단분자들은 pendant 타입으로 고분자에 적용되었기 때문에 PU 고분자 형성 후에도 단분자의 흡수 파장을 유지하는

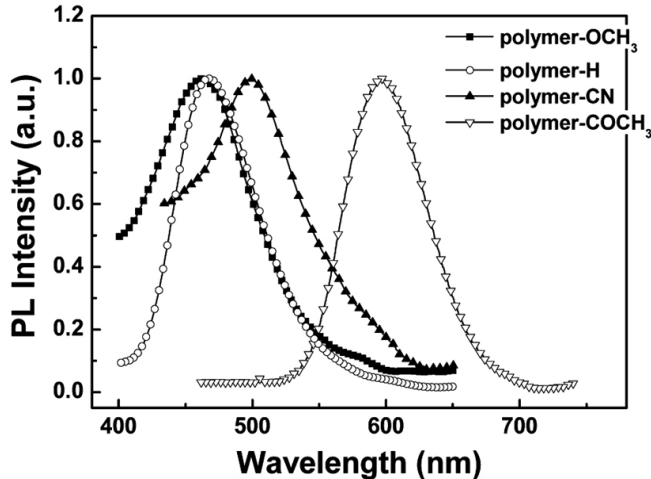


Figure 3. Photoluminescence spectra of PU-OCH<sub>3</sub>, PU-H, PU-CN, PU-COCH<sub>3</sub>, and PU-NO<sub>2</sub>.

Table 2. UV-visible and Photoluminescence Properties of Polyurethane with Various Stilbene Chromophores

| Cpd. No | Polymer              | UV-vis <sub>max</sub> (nm) <sup>a</sup> | PL <sub>max</sub> (nm) <sup>a</sup> | Band Gap (eV) |
|---------|----------------------|---|-------------------------------------|---------------|
| 22      | PU-OCH <sub>3</sub>  | 353.5                                   | 462.5                               | 3.51          |
| 23      | PU-H                 | 362                                     | 467                                 | 3.42          |
| 24      | PU-CN                | 386                                     | 530                                 | 3.21          |
| 25      | PU-COCH <sub>3</sub> | 390                                     | 600                                 | 3.18          |
| 26      | PU-NO <sub>2</sub>   | 430                                     | -                                   | 2.88          |

경향을 나타낸다. 그러므로 전자 주개 치환기가 도입된 PU-OCH<sub>3</sub>는 353 nm에서 최대 흡수 파장을 나타내었고, 보다 강한 전자 끌개 치환기가 도입될수록 최대 흡수 파장이 장파장 이동하는 것을 보여주며, 가장 강한 전자 끌개 치환기가 도입된 PU-NO<sub>2</sub>의 최대 흡수 파장은 430 nm에서 나타내었다.

Photoluminescence (PL) 스펙트럼은 UV-vis 흡수 파장의 결과와 비교했을 때, 비슷한 경향을 보여주고 있고, Figure 3에 나타내었다. PL 스펙트럼 역시 전자 끌개 능력이 강한 작용기가 도입될수록 장파장 이동하는 현상을 보여주고, 전자 주개 치환기가 도입된 PU-OCH<sub>3</sub>는 462 nm에서 최대 PL 파장을 나타내었고, 강한 전자 끌개 치환기가 도입된 PU-COCH<sub>3</sub>의 최대 PL 파장은 600 nm에서 나타내었다. 이와 같은 PU 고분자들의 발광색은 PU-OCH<sub>3</sub>, PU-H의 경우 옥색을, PU-CN의 경우 녹색을, PU-COCH<sub>3</sub>의 경우 오렌지색을 나타낸다. 하지만, 가장 강한 전자 끌개 치환기가 도입된 PU-NO<sub>2</sub>의 경우 PL 발광색을 볼 수가 없었다. NO<sub>2</sub> 작용기의 경우 quencher로서 작용하기 때문에, NO<sub>2</sub> 치환기가 도입된 PU-NO<sub>2</sub>의 PL 파장은 사라지게 된다. 각각의 고분자의 band gap을 측정하여 보았으며, 전자 받게 작용기의 능력이 증가할수록 줄어드는 것을 확인하였으며, 이는 전자 받게 작용기의 능력이 증가할수록 장파장의 흡수와 발광을 보이는 것과 잘 일치함을 확인하였다.

이와 같이 pendant 형태의 고분자들은 골격에는 상관없이 일정한 물성을 나타내며, pendant로 도입된 공액 작용기의 길이에 따라, 또는 공액 작용기에 도입된 전자 끌개 능력에 따라 다양한 흡수 또는 발광 파장을 가지게 되므로 이들 다양한 파장의 고분자들을 잘 응용하여 여러 가지 컬러 발광체 또는 컬러 필터로서 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 4. 결 론

같은 고분자 골격과 같은 공액 길이를 갖는 발광체에 전자 주개와 끌개의 능력이 다른 치환기를 도입하여 여러 가지 파장에서의 흡수와 발광 파장을 비교하고자, Knoevenagel 축합반응을 이용하여 pendant type의 새로운 polyurethane를 합성하였다. 폴리우레탄의 골격 형성은 FT-IR을 통해서 카르보닐기(1700 cm<sup>-1</sup>) 확인할 수 있었으며, GPC를 이용해 분자량을 측정하였고, 이러한 고분자들은 3000~4000에 이르는 분자량 분포를 보였다. 또한 열적 안정성은 거의 200 °C (temperature of decomposition) 정도까지는 큰 변화가 없는 것으로 보아 좋은 것으로 볼 수 있다. 그리고 광학 특성을 알아보기 위해 UV-vis absorption과 photoluminescence를 측정하였다. 그 결과 전자받개의 치환기의 정도에 따라 red shift하는 것을 관찰 할 수 있었고, 전자주개 작용기인 경우는 blue shift하는 것을 볼 수 있었다. Photoluminescence인 경우, NO<sub>2</sub>는 그 자체가 quencher로 작용하여 PL을 볼 수 없었다.

## 감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것이고(2010-0020947), 본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

## 참 고 문 헌

1. M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, and W. Wu, *Adv. Mater.*, **12**, 1737 (2000).
2. L. Zhang, C. Di, G. Yu, and Y. Liu, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7059 (2010).
3. T. W. Lee, Y. Chung, O. Kwon, and J. J. Park, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 390 (2007).
4. S. H. Park, S. Cho, J. K. Lee, K. Lee, and A. J. Heeger, *Org. Electron.*, **10**, 426 (2009).
5. J. H. Kim, J. Heo, Y. Y. Lee, B. H. Kim, G. D. Lee, S. S. Hong, and S. S. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 46 (2009).
6. T. Tsutsui, E. Aminaka, Y. Hamada, C. Adachi, and S. Saito, *Proc. SPIE*, **191**, 180 (1993).
7. G. Gustafsson, Y. Cao, M. Tracy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature*, **375**, 477 (1992).
8. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
9. G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, and G. Leising, *Adv. Mater.*, **4**, 32 (1992).
10. H. Patel, and S. Patel, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 343 (1984).
11. T. Yen, M. Devar, and A. Rembaum, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **4**, 693 (1970).
12. H. Lim, J. Y. Noh, G. H. Lee, S. E. Lee, H. Jeong, K. Lee, M. Cha, H. Suh, and C. S. Ha, *Thin Solid Films*, **363**, 152 (2000).
13. Y. Jin, J. Ju, J. Kim, S. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. M. Son, S. H. Jin, K. Lee, and H. Suh, *Macromolecules*, **36**, 6970 (2003).
14. Y. Jin, K. Kim, S. H. Park, S. Song, J. Kim, J. Jung, K. Kim, and H. Suh, *Macromolecules*, **40**, 6799 (2007).