

PPV계 공중합체 합성 및 광학특성 연구

이현호 · 김은옥* · 원장훈[†] · 김영호[†]

수원대학교 자연과학대학 화학과

[†]수원대학교 공과대학 전자재료공학과

(2004. 10. 29 접수)

Synthesis of PPV-Based Copolymers

Hyun Ho Lee, Eun Ok Kim*, Jang Hoon Won[†], and Young Ho Kim[†]

Department of Chemistry, The University of Suwon, Kyunggi 445-742, Korea

[†]Department of Electronic Materials, The University of Suwon, Kyunggi 445-742, Korea

(Received October 29, 2004)

요 약. Wittig 반응에 의해 Triphenylamine(TPA) group¹과 phenylene unit(*p*-, *o*-, *bi*-), 전자 주개 효과가 있는 치환체를 공중합하여 높은 효율의 녹색에서 청색영역까지의 발광을 확인하였다. 이들 공중합체(TPA-PPV, TPA-POPV, TPA-ROPPV, TPA-PBPV)의 UV-Vis., PL 흡수 피크는 각각 378 nm~440 nm, 447 nm~503 nm에서 나타났고, Eg는 2.53 eV~2.81 eV 영역임을 확인하였다.

주제어: PPV, TPA-PPV, TPA-POPV, TPA-ROPPV, TPA-PBPV, PL, Band gap

ABSTRACT. The PPV related copolymers, TPA-PPV, TPA-POPV, TPA-ROPPV, and TPA-PBPV were synthesized by the Wittig polycondensation reaction to tune the emission wavelength from green to blue region. They showed UV-Vis. absorbance and PL in the ranges of 378 nm~440 nm and 447 nm~503 nm, respectively. The band gap energy of these copolymers were in the ranges of 2.53 eV~2.81 eV.

Keywords: PPV, TPA-PPV, TPA-POPV, TPA-ROPPV, TPA-PBPV, PL, Band gap

서 론

유기 화합물은 일반적으로 절연체에 속하지만, 주 사슬(main chain)에 이중 공유결합과 단일 공유결합이 교대로 연결되어 있는 공액구조일 때 전기전도성을 갖는다.

공액고분자는 다중 결합(multiple bond)에 의해 공액 사슬길이 증가로 각 π -파동함수가 중첩(overlap)되어 에너지 밴드(energy band)가 형성되며 이들 전자는 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π -전자를 가지고 있다.² 또한 전자와 정공이 화학적 도핑이나, 광 여기(photo excitation) 혹은 전하 주입이 공액고분자 사슬에 가해질 때, 그 전하 주위에 π -전자의 비편재화가 일어난다. 그리고 공

액고분자는 주사슬의 화학 구조나 치환기 종류를 바꾸거나, 혹은 어떤 비공액 부분을 주사슬 내에 도입 하므로써 공액 사슬의 길이를 다르게 하거나 또는 사슬 구조의 평면성(coplanarity)을 조절함으로써 밴드 갭을 조절할 수 있다.³⁻⁶

고분자에서의 전계발광(electroluminescence: EL)이 poly(*p*-phenylenevinylene) PPV에서 처음 확인된 이래 현재까지 다양한 연구가 진행되었는데, 다양한 색상의 빛을 얻을 수 있는 방법으로는 PPV 주사슬에 치환기를 도입하거나,^{7,8} 알킬기를 삽입하여 공액길이를 조절하는 방법^{9,10}등이 사용되어 왔다.

본 연구의 주요 관점은 정공주입 물질(HTL)¹¹과 전 계발광 물질로 잘 알려져 있으며 높은 PL 양자효율을 갖는 Triphenylamine(TPA) group과 phenylene unit

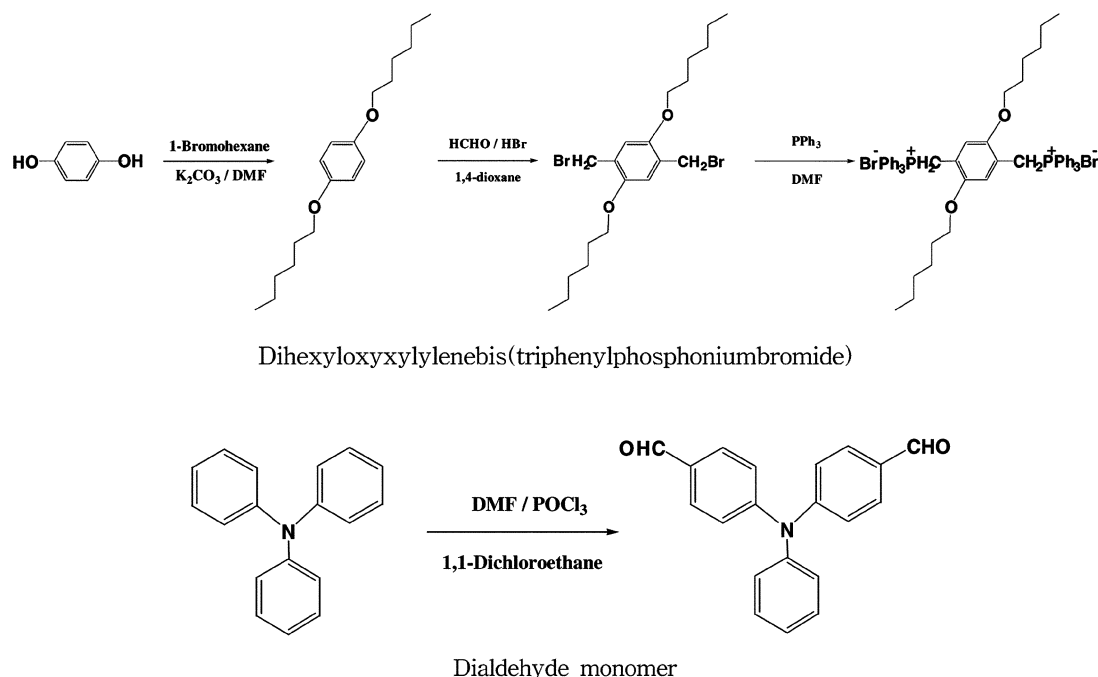


Fig. 1. Synthetic methods of monomer.

(*para*-, *ortho*-, *bi*-), 전자 주개 효과가 있는 치환체를 공중합체로 합성하여 녹색에서 청색영역까지 발광특성 및 열적안정성을 확인하는 것이다.

본 연구에서 발광물질로 사용할 공중합체들은 크게 두 단계를 거쳐 합성되었다. 첫 번째 단계는 유기용매에 가용성인 작용기를 치환하여 Fig. 1에서와 같은 단량체를 합성하는 것이고, 두 번째 단계는 첫 번째 단계에서 합성된 단량체와 ylide를 Wittig 반응으로 중합하여 Fig. 2과 같은 가용성 공중합체를 합성하는 과정이다.

실 험

시약 및 기기

Aldrich와 TCI의 GR급 시약을 정제하지 않고 사용하였고 용매는 덕산 시약의 제품을 정제하여 사용하였다. Thin layer chromatography는 Silica Gel 60 F₂₅₄ (Merck), Column chromatography는 Silica Gel(230~400 mesh) (Aldrich)을 사용하였다. 반응물 및 생성물 구조 확인을 위해 FT-IR 분광기(Bomen B-100), ¹H-NMR 분광기(Bruker 500 MHz)를 이용하였다. 시료의 흡수 스펙

트럼은 UV-vis. 분광기(Hewlett-Packard 8453), 발광(PL) 스펙트럼은 Luminescence spectrofluorometer(Perkin-Elmer LB-50B)를 사용하였다. 열적 안정성을 확인하기 위해 열중량 분석(TGA) (NETZSCH STA 409C)을 이용하였고, 고분자 박막 코팅은 Spin coater(Laurell MS-200-4NPP)를 사용하였다.

Monomer 합성

4,4'-diformyltriphenylamine 합성. 0 °C에서 POCl₃ 38.8 g(0.2 mol)을 DMF 14.87 g(0.2 mol)에 넣고 1시간 교반하였다. 실온으로 올려 1시간 교반시킨 후, 1,2-dichloroethane에 녹인 triphenylamine 10 g(40 mmol)을 첨가하여 90 °C에서 15시간 환류 시켰다. 반응물의 온도를 실온으로 내려 dichloromethane으로 추출한 후, 감압하여 용매를 제거하고 실리카겔에 흡착시켜 관 크로마토그래피(*n*-Hexane: Ethylacetate=4:1)로 분리하였다.

Dihexyloxyxylylenebis(triphenylphosphoniumbromide) 합성. Hydroquinone 11 g(0.1 mol)을 DMF 200 ml에 녹인 후, K₂CO₃ 27.6 g(0.2 mol)를 첨가하고, 1-bromohexane 36.3 g(0.22 mol)을 첨가한 후 85 °C에서 24시간 환류

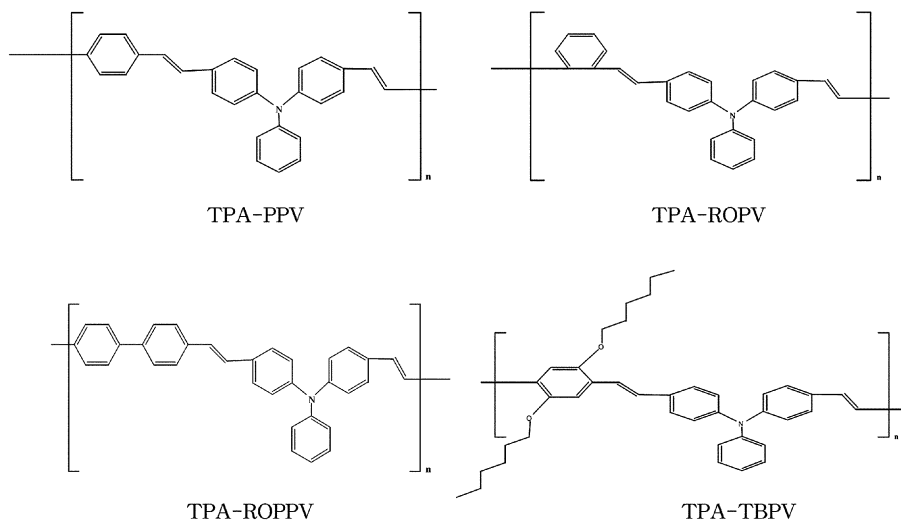


Fig. 2. Structures of various triphenylamine unit contained PPVs.

시켰다. 반응물의 온도를 실온으로 내려 methylene chloride(M.C.) 로 추출한 후 *n*-hexane으로 재결정하여 흰색 고체분말을 얻었다. 고체분말 6.6 g을 toluene에 녹인 후 triphenylphosphine 9.19 g을 첨가하고 8시간 정도 환류 시킨 후 실온으로 내려 EtOH로 재결정하여 백색 분말을 얻었다.

4,4'-Xylylenebis(triphenylphosphonium Chloride) 합성. 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl 6.78 g(0.027 mol)을 toluene에 녹인 후, triphenylphosphine 21.25 g(0.081 mol)을 첨가하고, 8시간 환류 시켰다. 실온으로 내린 후, *n*-hexane으로 재결정하여 흰색 고체를 얻었다.

Polymer 합성

TPA-PPV 합성. 4,4'-diformyltriphenylamine 0.5 g (1.66 mmol)과 1,4-Xylylenebis(triphenylphosphonium bromide) 1.31 g(1.66 mmol)를 EtOH 30 ml와 CH₃Cl 10 ml 혼합용매에 녹인 후, *t*-BuOK 0.935 g(8.33 mmol)을 천천히 가하고, N₂ 가스 하에서 5시간 교반시켰다. 농축 HCl 5 ml를 포함하는 MeOH 200 ml를 첨가하여 반응을 완결하고, 침전된 고분자를 필터한 후, M.C.로 추출하고 감압하여 용매를 제거하여 toluene에 녹인 후, iodine를 소량 첨가하여 4시간 환류 시켰다. 다시 감압하여 용매를 제거한 후, EtOH로 재결정하여 3일간 Soxhlet extractor로 MeOH 하에서 정제하여 노란색 분말을 얻었다.

TPA-POPV 합성. 4,4'-diformyltriphenylamine 0.5 g

(1.66 mmol)과 *o*-Xylylenebis(triphenylphosphonium bromide) 1.31 g(1.66 mmol)를 EtOH 26 ml와 CH₃Cl 15 ml 혼합용매에 녹인 후, *t*-BuOK 0.935 g(8.33 mmol)을 천천히 가하고, N₂ 가스 하에서 5시간 교반시켰다. 농축 HCl 5 ml를 포함하는 MeOH 200 ml를 첨가하여 반응을 완결시켜 침전된 고분자를 필터한 후, M.C.로 추출하고 감압하여 용매를 제거하고, toluene에 녹인 후, iodine를 소량 첨가하여 4시간 환류 시켰다. 다시 감압하여 용매를 제거한 후, EtOH로 재결정하여 3일간 Soxhlet extractor로 MeOH 하에서 정제하여 노란색 분말을 얻었다.

TPA-ROPP 합성. 4,4'-diformyltriphenylamine 0.25 g (0.83 mmol)과 2,5-dihexyloxy-1,4-Xylylenebis(triphenylphosphonium bromide) 0.821 g(0.83 mmol)를 EtOH 25 ml와 CHCl₃ 8 ml에 녹인 후, *t*-BuOK 0.5 g(4.15 mmol)을 천천히 가하고, N₂ 가스 하에서 5시간 교반시켰다. 농축 HCl 5 ml를 포함하는 MeOH 200 ml를 첨가하여 반응을 완결시켰다. 침전된 고분자를 필터한 후, M.C.로 추출하고 감압하여 용매를 제거하고, toluene에 녹인 후, iodine를 소량 첨가하여 4시간 환류 시켰다. 다시 감압하여 용매를 제거한 후, EtOH로 재결정하여 3일간 Soxhlet extractor로 MeOH 하에서 정제하여 노란색 분말을 얻었다.

TPA-PBPV 합성. 4,4'-diformyltriphenylamine 0.5 g (1.66 mmol)과 4,4'-Xylylenebis(triphenylphosphonium chloride) 1.288 g(1.66 mmol)를 EtOH 45 ml와 CH₃Cl

15 ml 혼합용매에 녹인 후, *t*-BuOK 0.935 g(8.33 mmol)을 천천히 가하고, N₂ 가스 하에서 5시간 교반시켰다. 농축 HCl 5 ml를 포함하는 MeOH 200 ml를 첨가하여 반응을 완결시키고, 침전된 고분자를 필터한 후, M.C.로 추출하고 감압하여 용매를 제거하고, toluene에 녹인 후, iodine를 소량 첨가하여 4시간 환류시켰다. 다시 감압하여 용매를 제거한 후, EtOH로 재결정하여 3일 동안 Soxhlet extractor로 MeOH 하에서 정제하여 노란색 분말을 얻었다.

결과 및 고찰

FT-IR로 합성한 dialdehyde monomer와 copolymer들을 확인하였다. Fig. 3에서 dialdehyde monomer는 aldehyde에 있는 C=O stretch에 의한 흡수피크는 1694 cm⁻¹, C-H stretch에 의한 흡수 피크는 2732 cm⁻¹에서 각각 나타났다. Wittig reaction에 의한 고분자 중합반응이 되면서 aldehyde기 피크 세기가 크게 감소하였으며, 950 cm⁻¹~960 cm⁻¹에서 새로운 transvinylene 구조가 나타났다. 그러므로 이들 화합물에서 비닐렌 이중결합의 형성으로 공중합체 합성을 확인하였다.

합성한 dialdehyde monomer와 TPA-PPV의 ¹H-NMR를 Fig. 4에 나타내었다. 화합물은 9.90 ppm에서 2개의 aldehyde기, 7.81 ppm에서 7.19 ppm사이에 phenyl기에 존재하는 proton peak 13개가 확인되었다. 고분자의 모든 피크는 단량체와 비교하여 뚜렷하게 나타나지 않았다. 9.90 ppm에 존재하는 dialdehyde monomer의 peak는 거의 사라졌으며, 새롭게 형성된 vinylic proton peak는 약 6.50 ppm에서 나타났으므로 이들 화

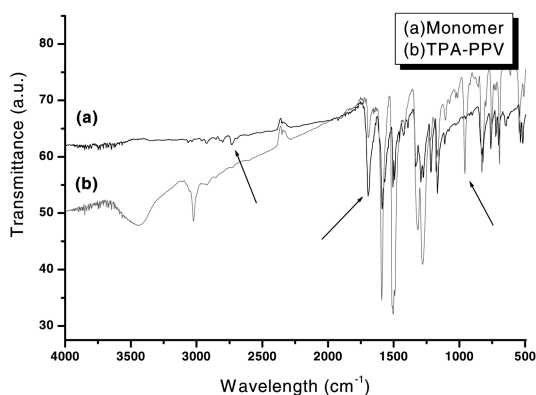
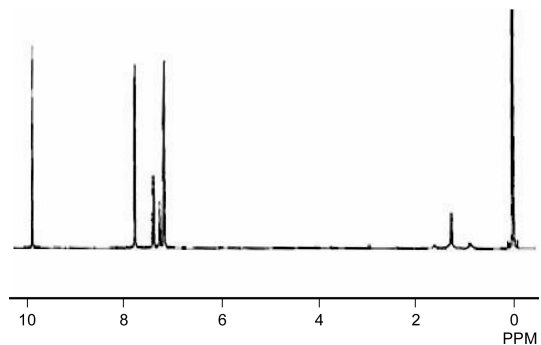
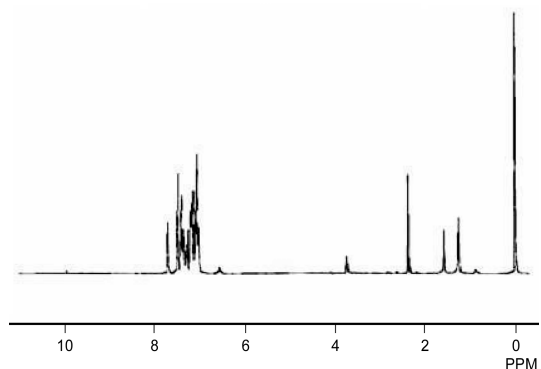


Fig. 3. FT-IR spectra of polymer and monomer.



(a) Dialdehyde monomer



(b) TPA-PPV

Fig. 4. (a) ¹H-NMR spectra of Dialdehyde monomer (b) ¹H-NMR spectra of TPA-PPV.

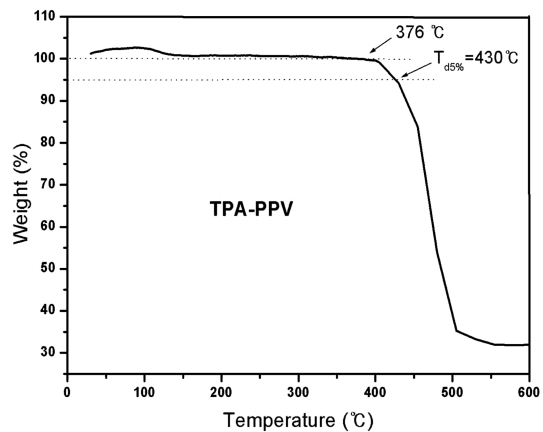


Fig. 5. TGA thermograms of TPA-PPV.

합물에서는 Wittig 반응이 일어났음을 알 수 있었다.

Fig. 5에 TPA-PPV의 TGA 측정결과를 나타내었다. TPA-PPV는 376 °C에서 무게 감소가 시작되어 430 °C에서 5%이하의 감소를 보였다. TPA-POPV는 391 °C에서 무게 감소가 일어난 후, 427 °C에서 5%이하의

무게 감소가 나타났고, TPA-ROPPV는 374 °C에서 무게 감소가 시작되었으며 415 °C에서 5%이하의 감소를 보였다. TPA-PBPV는 273 °C에서 무게 감소가 시작되었으며 416 °C에서 5%이하의 감소가 나타났다. 그러므로 합성된 고분자의 5% 무게 감소($T_{d5\%}$)는 모두 400 °C 이상에서 나타남을 확인하였다.

Chloroform에 희석한 용액으로 UV-Vis.과 PL 측정 한 결과 TPA와 공중합체되는 단량체에 따라 파장 변화를 보였다.

Fig. 6과 Fig. 7에 발광고분자들의 UV-Vis. 최대 흡수파장(λ_{max})과 PL 최대 방출파장(λ_{max})을 나타내었다. Fig. 6에서 dialdehyde monomer의 UV-Vis. 최대 흡수파장(λ_{max})은 383 nm와 334 nm(Sh)에서 나타났다. TPA-PPV의 최대 흡수파장(λ_{max})은 407 nm, 최대 방출파장(λ_{max})은 483 nm에서 나타났으므로 dialdehyde monomer보다 흡수스펙트럼이 장파장 이동(red-shifted)하였다.

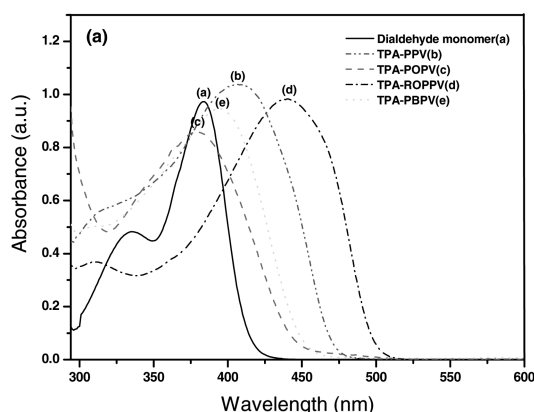


Fig. 6. UV-Vis. spectra of polymers.

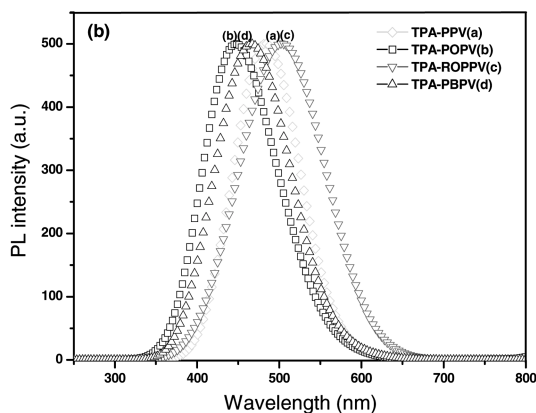


Fig. 7. PL spectra of polymers.

이는 고분자화되면서 새로운 transvinylene이 생성됨으로 밴드 갭이 작아져 π - π^* 전자전이 확률이 커졌기 때문이다. TPA-PPV 밴드 갭은 2.65 eV(λ_{onset})이다. TPA-POPV는 최대 흡수파장(λ_{max})이 378 nm, 최대 방출파장(λ_{max})은 447 nm에서 나타났으므로 TPA-PPV와 비교하여 방출파장(λ_{max})이 단파장 이동(blue-shifted)하였다. 이는 공액길이가 더욱 짧아지게 되면 공액사슬 내 전자들의 반발력이 커져 밴드 갭이 커지게 되어 단파장으로 이동한 것이다. TPA-POPV 밴드 갭은 2.81 eV(λ_{onset})이다. TPA-ROPPV 최대 흡수파장(λ_{max})은 440 nm, 최대 방출파장(λ_{max})은 503 nm이다. 주사슬의 페닐렌에 전자 주게 효과(electron-donating effect)가 있는 알콕시 그룹이 치환됨으로 고분자 사슬 내 π -전자의 비편재화가 확장되어 TPA-PPV와 비교하여 장파장 이동을 보였다. TPA-PPV와 TPA-ROPPV 각각의 밴드 갭이 2.65 eV, 2.53 eV(λ_{onset})임이 확인되었다. TPA-PBPV는 최대 흡수파장(λ_{max})이 394 nm, 최대 방출파장(λ_{max})은 466 nm에서 나타났다. TPA-PPV보다 최대 방출파장(λ_{max})이 단파장으로 이동한 것은 사슬 내 평면성(coplanarity)을 깨트리면 사슬의 뒤틀림이 일어나 공액길이가 짧아지는 효과 때문이다. 즉, 사슬 내 페닐렌 사이 뒤틀림으로 전자의 편재화(localization)가 확대되어 π - π^* 갭이 커져서 단파장 쪽으로 이동하였다. TPA-PBPV 밴드갭은 2.78 eV(λ_{onset})이었다.

결론

Triphenylamine(TPA) 그룹과 (*para*-, *ortho*-, *bi*-)phenylene unit, 전자 주게 효과를 갖는 치환체를 공중합체하여 분광학적, 열적 및 발광 특성을 확인하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

TPA-PPV, TPA-POPV 최대 흡수파장(λ_{max})은 각각 407 nm, 378 nm, 최대 방출파장(λ_{max})은 483 nm, 447 nm에서 나타났으며, 429 °C~430 °C($T_{d5\%}$)까지 열적 안정성을 보였다. TPA-POPV는 TPA-PPV와 비교하여 단파장 이동(blue-shifted)하였는데, 이는 공액길이가 더욱 짧아지게 되면 공액사슬 내 전자들의 반발력이 커져 밴드 갭이 커지기 때문이다. TPA-ROPPV 최대 흡수파장(λ_{max})은 440 nm, 최대 방출파장(λ_{max})은 503 nm에서 나타났다. 주사슬의 phenylene에 전자 주게 효과를 갖는 알콕시 그룹이 치환됨으로 고분자 사슬 내 π -전자의 비편재화가 확장 되었으므로 TPA-PPV와 비

교하여 장파장 이동 하였다. TPA-PPV와 TPA-ROPPV 각각의 밴드갭이 2.65 eV, 2.53 eV(λ_{onset})이었으며, 415 °C ($T_{\text{d5\%}}$)까지 열적 안정성을 보였다. TPA-PBPV 최대 흡수파장(λ_{max})은 394 nm, 최대 방출파장(λ_{max})은 466 nm 에서 나타났고, 416 °C($T_{\text{d5\%}}$)까지 열적 안정성을 나타 내었다. TPA-PPV와 비교하여 단파장 이동한 것은 사슬내의 평면성(coplanarity)이 깨지면서 사슬의 뒤틀림 이 일어나 공액길이가 짧아지는 효과 때문이었다. 위의 결과로 TPA와 공중합체된 PPV계 발광고분자의 녹색, 청색영역 LED재료로서의 응용성을 확인하였다.

인 용 문 헌

1. Vanslyke, S. A.; Chen, C. H.; and Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 2160.
2. Parker, I.D. *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 1657.
3. Kim, H. G.; Jung, T. H. *Chemworld*, **1997**, 37(8), 33-47
4. Kim, H. G.; Seok, S. B.; Hwang, S. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1997**, 41(3), 144-149.
5. Yang, Z.; Sokolik, I.; Karasz, F. E. *Macromolecules*, **1993**, 26, 1188.
6. Virgili, T.; Lidzey, D. G.; Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 58.
7. Braun, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Let.* **1991**, 58, 1982.
8. Zhang, C.; Heger, S.; Pakbaz, K.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *J. Electron. Mater.* **1993**, 22, 413.
9. Zyung, T.; Hwang, D. H.; Kang, I.N.; Shim, H.K.; Hwang, W.-Y.; Kim, J.-J.; *Chem. Mater.* **1995**, 7(8), 1499.
10. Yang, Z.; Sokolik, I.; Karasz, F. E. *Macromolecules*. **1993**, 26, 1188.
11. Greenham N. C., Moratti S. C., Bradley D. D. C., Friend R. H., Holmes A. B., *Nature*. **1993**, 365, 628-30.