Polymer(Korea), Vol. 40, No. 5, pp. 736-743 (2016)
http://dx.doi.org/10.7317/pk.2016.40.5.736

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

신축성 형광 폴리다이페닐아세틸렌 유도체의 합성과 물성

진영재 · 오주희 · 곽기섭†

경북대학교 응용화학공학부 고분자공학전공

(2016년 4월 12일 접수, 2016년 4월 27일 수정, 2016년 5월 16일 채택)

Synthesis and Properties of Stretchable Fluorescent Polydiphenylacetylene Derivatives

Young-Jae Jin, Ju-Hee Oh, and Giseop Kwak†

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

(Received April 12, 2016; Revised April 27, 2016; Accepted May 16, 2016)

초록: 본 연구에서는 단량체로 diphenylacetylene 유도체(DPAmC18)를, 가교제로 2관능성 1,4-bis[phenylethynyl] benzene(PEB)를 사용하여, 신축성을 가지는 형광 공액고분자를 합성하였고 물성을 평가하였다. FTIR 분석을 통해 생성고분자들의 구성비를 확인하였으며, XRD, DSC, 자외가시흡광 및 형광방출 스펙트럼 분석을 통해 열역학적/구조적/광학적 특성을 비교 평가하였다. 고분자 내 PEB 함유량의 증가에 따라 단일중합체인 PDPAmC18의 열역학적, 구조적 특성이 점차적으로 변한 반면, 형광특성의 변화는 거의 없었다. 상온에서 UTM을 이용한 기계적 물성을 측정한 결과, PEB의 함유량이 10%인 중합체는 70%~100%의 인장변형 범위에서 가장 가역적인 신축성을 보임과 동시에 가역적인 형광 및 편광형광 변화를 나타내었다. 이 결과는 이들 고분자의 형광장력센서로서의 응용가능성을 시사한다.

Abstract: Stretchable fluorescent conjugated polymers were synthesized by copolymerization of diphenylacetylene derivative (DPAmC18) and di-functional 1,4-bis[phenylethynyl]benzene (PEB) using as a monomer and a cross-linker, respectively, in different feed ratios and their properties were investigated. The compositional ratios of the polymers were confirmed by FTIR spectroscopy and their thermodynamic/structural/optical properties were evaluated and compared by XRD, DSC, UV-vis absorption and fluorescence (FL) emission spectroscopic analyses. The thermodynamic/structural feature of the homopolymer, PDPAmC18, varied gradually according to the amount of PEB in the polymers while the FL emission was almost not changed. As a result of UTM measurement at room temperature, the polymer having a 10% feed ratio of PEB showed the most reversible stretchability in a tensile strain range from 70% to 100% and, simultaneously, the FL and polarized FL emission were changed reversibly. These results suggest a potential application of our polymers using as a FL tension sensor.

Keywords: conjugated polymer, cross-linker, stretchable polymer, fluorescence, tension sensor.

서 론

전자기기들의 기능이 발달하면서 유연성을 지닌 전자소자에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 이러한 전자소자는 디스플레이, 스마트 의류, 유전탄성고분자 액추에이터 및 제너레이터, 착용형 치료센서 시스템 등 다양한 분야에 활용되고 있다.[1,2] 하지만, 현재의 플렉시블 전자소자에 사용되는 소자의 변형률은 대체로 0.1% 미만으로, 약간 구부릴 수 있을 정도여서 실제 신체 적용을 위한 접이식(foldable), 말이식(rollable) 전자소자의 적용을 위해서는 훨씬 더 큰 변형률에 대한 내구성이 필요하다. 그러므로 광학전자소자에 쓰이는 핵심 물질들을 본질적으로 유연하게 하는 연화 기술은 향후 전자재료 분야에서 핵심기술이 될 것으로 예상된다.

최근 광학전자소재에 쓰이는 유기물질의 상전이점을 낮추어서 유연하게 만들려는 연구가 진행되고 있다.[3,4] 이온액체는 대표적인 예로서, 80년대 초반부터 학자들의 관심을 끌게 되어 연료전지, 리튬-이온액체전지, 광전지 등 다양한 분야에 적용되고 있다. 마찬가지로, 전기전도성과 형광특성 때문에

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gkwak@knu.ac.kr
©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

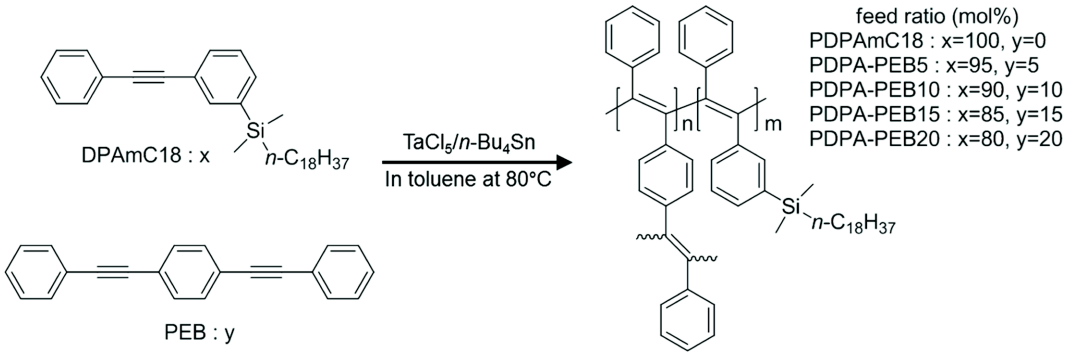


Figure 1. Chemical structures and copolymerization of DPAmC18 and PEB.

유기전계발광소자에 사용되는 파이공액 저분자 화합물을 상온에서 액체상으로 존재하도록 만드는 분자설계가 주목을 받고 있다. 이러한 가운데, 최근 oligo(phenylenevinylene)와 anthracene의 코어구조에 긴 분지 알킬기를 도입하여 상온에서 액체상을 갖게 하는 연화기술이 보고되었다.[5,6] 이 물질은 긴 알킬기로 인해 코어간의 π-π 상호작용 및 분자간 상호작용이 효과적으로 방지되어, 높은 형광 효율과 낮은 휘발성을 나타낸다. 하지만, 이러한 상온 액체 물질은 기본적으로 저분자 물질로서, 구조적 안정성이 낮고, 실제 응용에서의 형태 불안정성을 보인다. 따라서 고분자 매트릭스와 같은 지지체를 필요로 하게 되므로 실제 소자 적용에는 많은 제한이 따르게 된다.

한편, 공액고분자(conjugated polymer)는 높은 안정성과 전기전도성 및 높은 형광발광효율 등으로 많은 주목을 받아왔다. 특히 분자사슬의 conformation 변화에 기인한 형광강도 및 형광색 변화는 센서응용에 매우 유리하다. 이러한 관점에서, 공액고분자를 단량체 또는 소중합체(oligomer) 수준의 분자량으로 감소시키지 않고도 상온에서 검(gum)상이나 오일(oil)상을 가지게 하는 연화 기술은 새로운 신축성 광전자소자 재료개발에 핵심적인 역할을 담당할 것으로 기대된다. 하지만, 종래의 공액고분자는 주사슬의 강직함과 평면성으로 인해 판상형 구조를 이루게 되고, 사슬간 강한 π-π 상호작용으로 인해 동일평면 적층(stack)구조를 형성한다. 고체상에서 이러한 사슬 적층 구조는 결정영역을 만들게 되어 높은 결정성을 띠게 한다. 또한 바닥 상태와 들뜬 상태가 복합되는 엑시머(excimer)와 같은 새로운 에너지 준위가 생겨나기 때문에 고체상에서 매우 낮은 형광양자수율을 보이게 된다. 이러한 엑시머 형광을 방지하기 위해서 곁사슬에 긴 알킬기를 도입하여 hairy-rod 형태로 만들더라도 규칙적인 긴 알킬기로 인해 결정성이 완화되지 못하고, 오히려 결정성이 더 증가하는 현상이 나타나기도 하기 때문에 유연한 소재로 사용하기에는 적합하지 않다.[7-9]

반면, 기존의 공액고분자와 달리 폴리다이페닐아세틸렌(polydiphenylacetylene, PDPA) 유도체는 본질적으로 큰 자유체적을 가지며, 비결정성의 유리상고분자이다. 곁사슬의 페닐기로 인해 주사슬이 심하게 뒤틀려 있어 판상형 구조가 형성되지 못하며, 곁사슬의 페닐기가 수직으로 주사슬을 감싸고 있는 구조가 생성되어 고체상에서 분자간 적층구조를 형성하지 않는다. 따라서 PDPA 유도체들은 고체상에서도 비교적 높은 형광을 발광하며, 곁사슬에 긴 알킬기를 도입하면 분자내 페닐기간 중첩구조를 이완시킬 수 있다.[10-12] 최근 본 연구팀은 PDPA 유도체에 긴 알킬기를 치환하는 방법으로 상온에서 매우 유연한 검(gum)상을 보이는 물질을 보고한 바 있다. 또한 기계적 물성과 형광 특성을 곁사슬 치환 위치와 알킬기 길이를 달리하여 쉽게 조절할 수 있다는 점을 제시하였다. 더불어 가장 유연한 물성을 보이는 PDPA 유도체(Figure 1에서 PDPAmC18)를 PDMS 탄성체 지지체 위에 코팅하여 만든 형광 탄성체 필름의 편광특성 및 내구성을 조사하여 유연한 광전자소자 재료로서의 잠재적인 가능성을 제시하였다.[14] 하지만, 이 고분자는 본질적으로 유연할 뿐, 그 단일성분 자체로서 신축성을 가지지 못했다. 이에 본 연구에서는 유연성 공액고분자의 단량체인 1-phenyl-2-[*m*-octadecylsilyl] phenylacetylene(Figure 1에서 DPAmC18)와 2관능성 페닐아세틸렌인 1,4-bis[phenylethynyl]benzene(Figure 1에서 PEB)를 다양한 비율로 공중합하여 가교 구조를 도입하였고, 단일성분에서 신축성을 가지는 형광 탄성체를 합성하였다. 또한 PEB의 함량에 따른 공중합체의 구조와 물성에 미치는 영향을 알아보고, 가장 적합한 물성을 가지는 공중합체를 이용하여 신축에 따른 형광 및 편광특성을 평가하였으며, 외부 인장력에 감응하는 장력감지 센서로서의 잠재적인 응용 가능성을 검토하였다.

실 험

합성. 1-phenyl-2-(*m*-octadecylsilyl)phenylacetylene(DPAmC18) **합성:** 1,3-dibromobenzene과 dimethyloctadecylchlorosilane을 출발물질로 사용하여, 참고문헌의 합성방법을 통해 합성되었다.[13] 최종 수득물은 투명한 액체로, 수득률은 62.6%

였다. ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$, δ): 7.2-7.8(m, 9H, aromatic H), 0.75-1.25(t, 37H, octadecyl), 0.23(s, 6H, dimethyl)ppm.

1,4-bis(phenylethynyl)benzene(PEB) 합성: 3구 플라스크에 3 way-stopcok, refulxed condenser를 설치하고, 1,4-dibromobenzene(20 mmol, 4.08 g), CuI(0.94 mmol, 0.18 g), $(Ph_3P)_2PdCl_2$(0.16 mmol, 0.12 g), Ph_3P(0.64 mmol, 0.17 g)을 넣은 뒤 질소 치환하였다. 트리에틸아민(40 mL)을 첨가한 후 충분히 용해될 때까지 교반하고, phenylacetylene(40 mmol, 4.72 g)을 첨가하여 80 °C에서 2시간 교반하였다. 반응물을 헥산에 용리하여 실리카겔 컬럼에 통과시키고, 충분히 건조하였다. 수득물을 에틸에테르에 추출하여 전구체들을 제거한 뒤, 5% 염산수용액을 이용하여 씻어 주었다. 무수 소듐설페이트를 이용해 수분을 제거한 후, 남은 에틸에테르 용매를 진공 증발기를 통해 제거하고 상온에서 2일 동안 건조시켜 흰색의 결정 2.08 g(최종 수득률: 37%)을 얻었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 7.25-7.29(d, 4H, aromatic H), 7.29-7.34(d, 4H, aromatic H), 7.42-7.47(d, 6H, aromatic H) ppm. FTIR: 3048(aromatic C-H stretching), 2220(C-C triple bond stretching), 1475(aromatic C=C stretching), 800-900(out phase aromatic H bending) cm^{-1}.

PDPAmC18 중합과 PDPA-PEB 공중합: 톨루엔에 DPAmC18과 PEB를 각각 다른 몰 비(100:0, 95:5, 90:10, 85:15, 80:20)로 녹인 용액(Figure 1)에 $TaCl_5$-*n*-bu_4Sn 촉매를 넣어 주고 80 °C에서 24시간 동안 교반하였다. 이들을 과량의 메탄올에 침전시키고, 최종 수득물을 필터에 거른 후 상온에서 24시간 건조하였다. 중합 후 모든 고분자는 메탄올과 아세톤으로 수차례 속슬렛추출(Soxhlet)하여 불순물을 깨끗이 제거하였다.

시료 준비. 분광실험에 사용된 희박용액은 고분자를 톨루엔에 1.0×10^{-5} mol/L 농도로 녹여 제조하였다. 스핀코팅, 캐스팅 필름은 각각 적절한 농도의 용액을 제조한 후 스핀코팅(두께 ~100 nm) 혹은 캐스팅(두께 ~60 μm)하여 제조하였다.

측정. 수평균 분자량(M_n)과 무게평균 분자량(M_w), 다분산도(PDI)는 PLgel Mixed-B 컬럼이 장착된 젤 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, Shimadzu A10 instruments(Kyoto, Japan))로 측정하여 표준 polystyrene을 통해 검정하였다(40 °C, HPLC용 THF 사용, 유속 1.0 mL/min). Nuclear magnetic resonance(NMR) 스펙트럼은 용매로 $CDCl_3$를 사용하여 Bruker ADVANCE III 400 spectrometer을 통해 기록되었으며, 기준물질로 TMS(1H, δ=0.00 ppm)가 사용되었다. FTIR 스펙트럼은 JASCO FTIR 4100 기기를 사용하여 ATR 법으로 측정하였으며, 열특성 평가는 질소 기류 하 differential scanning calorimetry(DSC, TA Instruments Q2000)를 이용해 승온 및 냉각 속도 10 °C/min으로 측정하였다. X-선 회절 분석은 한국 기초과학 지원 연구원(대구분원)에서 XRD(PANalytical X'pert PRO-MPD)를 사용해 상온에서 측정하였다[Cu Kα(1.54 Å) 전압 40 kV, 전류 25 mA]. 인장 물성 시험은 universal testing machine(UTM, Hildbrand MICRO-IRHD-1)을 사용하여 진행되었으며, 각각의 시료들을 테프론판 위에 캐스팅한 후, 모두 10 mm(가로)×12 mm(세로)×0.06 mm(두께)로 잘라 시편을 준비하였다. UV-vis 흡수 스펙트럼은 JASCO V-650를 이용하여 측정하였으며, 형광 스펙트럼은 JASCO FP-6500를 사용하여 측정하였다. 편광 특성 평가는 위의 기기에 polarizer/analyzer(JASCO) 두 개의 편광렌즈를 조립해 측정하였다. 모든 용액과 필름의 측정은 상온에서 여기파장을 420 nm로 하여 기록되었다. 인장 실험은 CORETECH CT-PPS 50을 사용하여, 30 mm/min의 속도로 인장하였으며, 이에 따른 실시간 형광변화는 광원(Ocean Optics LLS 365)과 분광기(Ocean Optics HR-4000)를 컴퓨터에 연결하여 소프트웨어(Ocean Optics Spectra Suite)에 의해 기록되었다.

결과 및 토론

합성된 PDPAmC18과 PDPA-PEB들의 수평균 분자량(M_n), 무게평균 분자량(M_w), 단분산도(PDI), 수율 및 특징들을 Table 1에 정리하였다. 생성 고분자들의 M_w는 모두 100만 이상으로 매우 높은 분자량을 가지고 있으며, PDI 또한 2 이하로, 낮은 분자량 분포를 가지는 것을 확인하였다. 대체로 중합체의 PEB 함량이 많아질수록 높은 M_w 및 PDI를 가지는 경향이 있는데, 이는 PEB의 가교 역할에 따른 분지구조 때문이라 생각된다.

Figure 2는 생성 고분자들의 FTIR 스펙트럼을 나타내며, 1117, 1010, 872 cm^{-1}에서 특징적인 피크가 나타났다. 이는 각각 Si-페닐 굽힘진동, 방향족 섭동, *m*-이치환 페닐 H-굽힘진동에서 기인한 흡수대이다.[14,15] Aliphatic C=C결합의 흡수대(1600~1680 cm^{-1})는 가교제의 양에 따라 크게 변하지 않으므로, 이는 다른 흡수대의 표준 피크로 사용될 수 있다. 따라서 이를 기준으로 피크를 평준화했을 때, Si-페닐과 *m*-이치환 페닐기에 기인한 두 피크가 PEB 함량이 많을수록 작아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 PEB의 구성비가 높아질수록 이들 결

Table 1. Summary of Results on Copolymerization of DPAmC18 and PEB

Polymer	M_w (1.0×10^5 g/mol)	PDI (M_w/M_n)	Yield (%)	Color
PDPAmC18	11.3	1.5	53	Orange
PDPA-PEB5	10.3	1.7	43	Orange
PDPA-PEB10	14.5	1.8	42	Dark orange
PDPA-PEB15	13.5	2.1	45	Yellow
PDPA-PEB20	15.1	1.8	44	Yellow

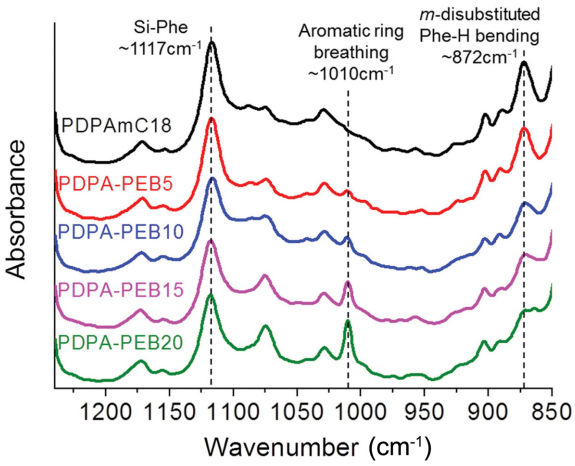


Figure 2. FTIR spectra of PDPAmC18 and PDPA-PEBs.

Table 2. Rational IR Absorption Peak Intensities of PDPA-PEBs with Referring the All Peaks of PDPAmC18 as 1

Rational IR peak intensity			
Polymer	Si-Phe	Aromatic ring breathing	m-disubstituted Phe-H bending
PDPAmC18	1	1	1
PDPA-PEB5	0.85	1.10	0.81
PDPA-PEB10	0.81	1.11	0.79
PDPA-PEB15	0.76	1.36	0.77
PDPA-PEB20	0.69	1.67	0.74

합의 수가 상대적으로 적어지기 때문이다. 반대로, 1010 cm^{-1}의 흡수피크는 페닐기의 수가 많아질수록 커지기 때문에, 분자량 대비 페닐기를 훨씬 많이 함유하는 PEB의 함량이 높아질수록 이 흡수피크가 점차 강해지는 것을 확인하였다.

Table 2는 Figure 2로부터 PDPAmC18의 피크 강도를 1로 기준하였을 때, 공중합체들의 상대적인 피크 강도를 정리한 것이다. PDPA-PEB5, PDPA-PEB10, PDPA-PEB15, PDPA-PEB20의 Si-Ph 결합에서 기인한 상대적인 피크 비는 각각 0.85, 0.81, 0.76, 0.69로 나타났고, 실제 PEB 구성비율은 각각 ~15%, ~20%, ~25%, ~30%인 것을 알았다. 이 결과는 공중합 시 투입한 PEB의 함량과 비교했을 때 다소 높은 값으로써, 피크 적정의 오차 및 각각 단량체의 반응성 차이 등에서 생기는 요인들 때문이라 생각된다.

열역학 특성을 알아보기 위해 질소 기류 하 -50~200 ℃ 온도 범위에서 시차주사열량 측정을 수행하였다(DSC, Figure 3). 승온 시 -5~0 ℃ 범위에서 흡열 피크가 관찰되었고, 냉각 시 -12~-7 ℃에서 발열 피크가 각각 관찰되었다. 이러한 상온 이하에서 나타나는 상전이점들은 PDPAmC18 곁사슬 알킬기의 용융에 기인한 피크이며, 고분자들이 상온에서 유연한 이유를 잘 설명한다.[13] 상전이 엔탈피(ΔH_{fus})는 각각 19.6, 18.3, 19.4, 16.3, 10.5 J/g으로, PEB 함량이 15% 이상일 때 부터 현저히 줄어드는 모습을 보인다. 순수한 옥타데칸의 상전이 엔탈피가 241 J/g인 것을 고려하면[16] 각각의 고분자에 포함된 옥타데실기의 결정화도는 각각 7.9, 6.9, 7.4, 6.6, 4.3%로 산출된다. 이는 무작위로 엉겨있는 강직한 주사슬에서 곁사슬의 옥타데실기가 서로간의 상호작용을 크게 잃게 되므로 결정화도에 영향을 받는 것으로 풀이된다. 바꾸어 말하면, 가교제 역할을 하는 PEB에 의해 주사슬의 유동성과 규칙성이 제한된 것이다.

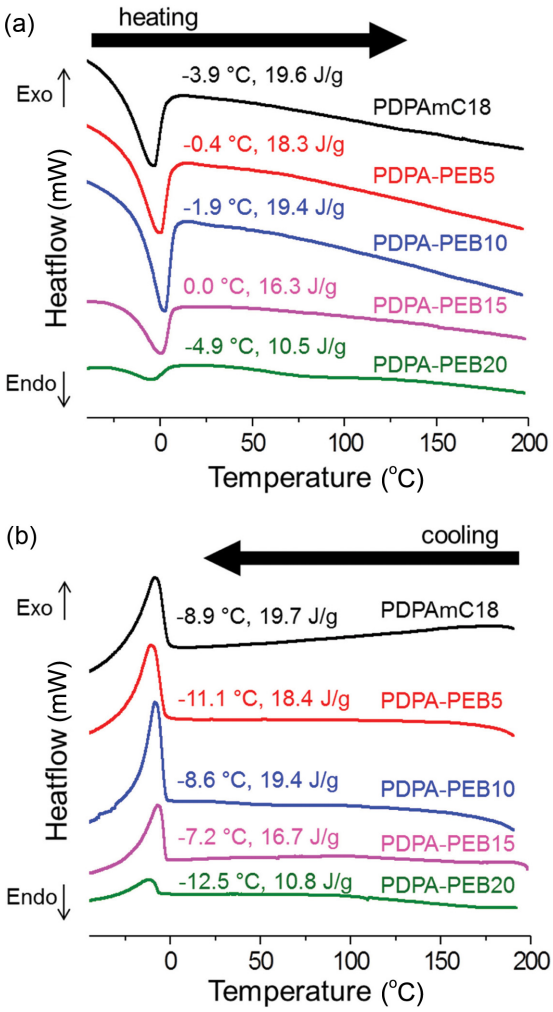


Figure 3. DSC thermograms of PDPAmC18 and PDPA-PEBs upon (a) heating; (b) cooling process (heat flow rate 10 °C/min, under nitrogen gas).

PEB의 함량이 PDPA-PEB들의 고분자사슬 구조에 미치는 영향을 상온 X-ray diffraction(XRD) 측정을 통해 알아보았다(Figure 4). PDPAmC18과 PDPA-PEB들은 광각의 19° 근처에서 넓은 할로 피크를 나타냈으며, 소각영역에서는 상대적으로 날카로운 피크를 3.7° 부근에서 나타내었다. 이를 브래그

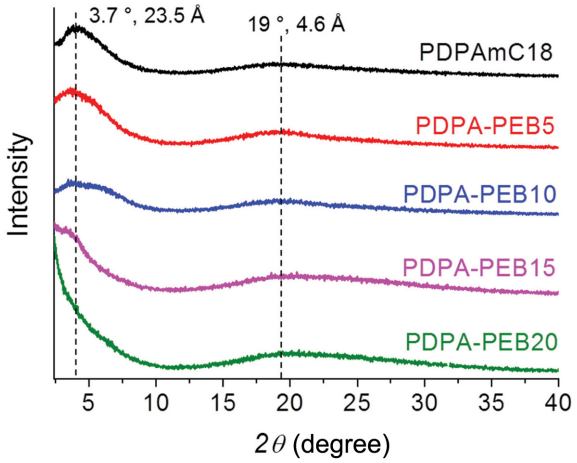


Figure 4. XRD patterns of PDPAmC18 and PDPA-PEBs at room temperature.

식을 통해 거리를 산출하면 각각 4.6 Å와 23.5 Å로 산출된다. 이전 연구의 결과를 참고했을 때, 각각은 사슬 내 페닐기간의 거리와 상온에서 알킬기가 용융되었을 때의 사슬간의 거리에 해당하는 것으로 판단된다.[13,17] 결론적으로 모든 고분자가 본질적으로 무정형 상으로 존재하는 것이라 볼 수 있으며, 상온에서 용융된 상태의 알킬기들이 가소제 역할을 하기 때문에 유연한 상거동을 보일 것이라 쉽게 예측할 수 있다. 또한 3.7° 부근의 피크가 PEB 함량이 높아질수록 더욱 넓어지고 소각으로 이동하는 것으로 보아, PEB가 PDPAmC18 고분자 사슬의 가교제로 거동하여 원래 보이던 사슬간 규칙적인 구조를 무너뜨리는 것을 알았다.

Figure 5는 PDPAmC18과 PDPA-PEB들의 필름상과 용액상(톨루엔 1.0×10^{-5} M)에서의 자외가시 흡광 및 형광방출 스펙트럼을 나타낸다. 흡광 스펙트럼에서 중합체들은 공통적으로 430 nm대에서 최대 흡광을 나타냈으며, 370 nm대에서 숄더를 보였다. 또한 PEB 함량이 증가할수록 430 nm대의 흡광이 약간 장파장 이동하고 370 nm대의 흡광이 다소 증가하는 현상을 보였다. 430 nm대의 흡광은 PDPA 유도체 주사슬 방향으로의 흡광이며, 370 nm대의 숄더는 주사슬 축에 수직방향의 흡광대인 것을 고려했을 때, 이러한 현상은 고분자 사슬의 꺾임성이 증가해 공역 길이가 짧아지는 것에 기인한 결과라 생각된다.[10,18] 한편, 형광 스펙트럼에서는 각각 고분자들의 형광 파장이 크게 달라지지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 PEB의 함량이 증가하더라도 본래의 형광 특성은 크게 변하지 않는다는 것을 의미한다. 결론적으로, PDPAmC18에 PEB를 도입하여 가교구조가 생겨도 기존의 형광 특성을 크게 변

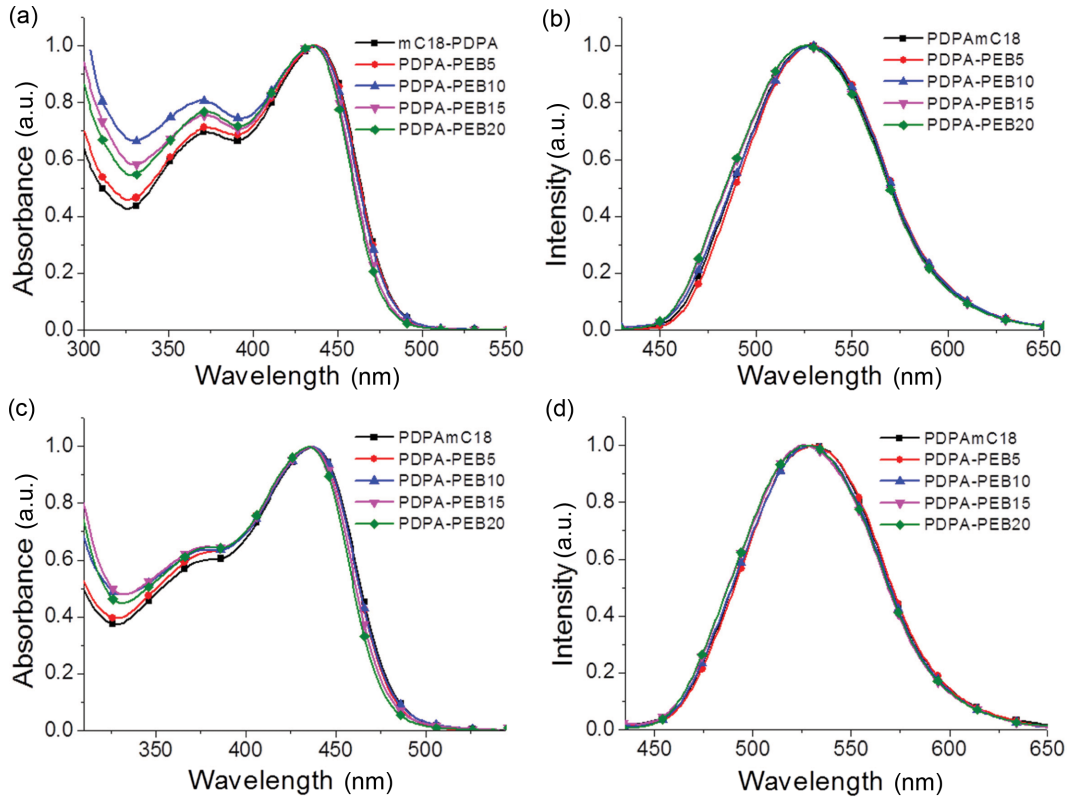


Figure 5. (a, c) UV-Vis absorption; (b, d) FL emission spectra (excited at 420 nm) of PDPAmC18 and PDPA-PEBs in (a, b) solution (1×10^{-5} M, in toluene) and (c, d) film.

화시키지 않는다고 할 수 있다.

Figure 6과 Table 3은 각각 공중합체들의 장력-신장 곡선과 기계적 물성을 나타낸다. PDPAmC18의 파단신율(elongation at break)은 430%이고 인장탄성률(tensile modulus)이 2.2 MPa으로, 상온에서 긴 알킬기에 의한 가소효과로 인한 높은 연성을 보였다. 한편, PDPA-PEB10의 경우 파단신율이 약 410%, 인장탄성률이 2.2 MPa로, PDPAmC18의 것과 비슷하나, 상대적으로 약 70% 변형 이후에서부터 더 높은 탄성률을 보인다. 즉, 영구변형에 대해 저항하는 힘이 더 강해진다는 것을 뜻하며, 이는 PEB에 의한 가교구조에 기인하여 발생하는 PDPAmC18 고분자 사슬간의 흐름 지연 현상 때문이라 생각된다. 또한 PDPA-PEB20은 122%의 변형에서 파괴점을 보였으며, 인장탄성률이 7.9 MPa까지 증가한 모습을 보였다. 이는 PEB의 함량 증가에 따른 가교 구조의 과잉에 기인한 것으로, 상대적으로 딱딱한 물성을 가진다는 것을 보인다. 탄성회복률(elastic recovery rate)은 신장 후 회복된 길이를 신장한 길이로 나눈 값의 백분율로 정의된다. 100%의 신장에서 PDPAmC18의 탄성회복률은 35%으로, 장력 제거 후 탄성회복이 제대로 나타나지 않는 모습을 보이는 반면, PDPA-PEB10의 탄성회복률은 85%로 큰 탄성회복을 보였다. 이는 앞선 장력-신장 곡선의 결과에서 볼 수 있듯이 PEB에 의한 가교점 생성에 기인한 결과라 판단된다. 또한 PDPA-PEB20은 가교점의 과다 생성으로 인해 오히려 PDPAmC18과 비슷

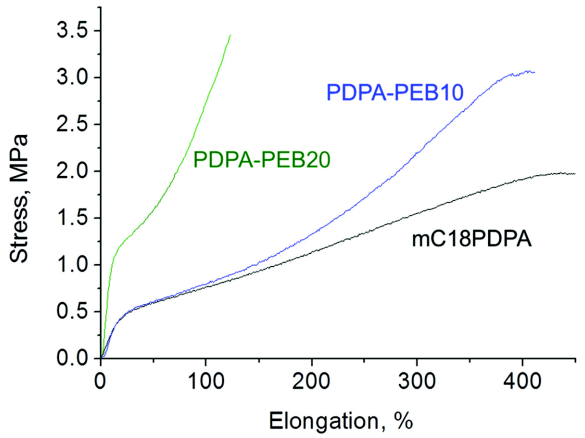


Figure 6. Stress-elongation curves of PDPAmC18 and PDPA-PEBs (at 25 °C, strain rate of 30 mm/min).

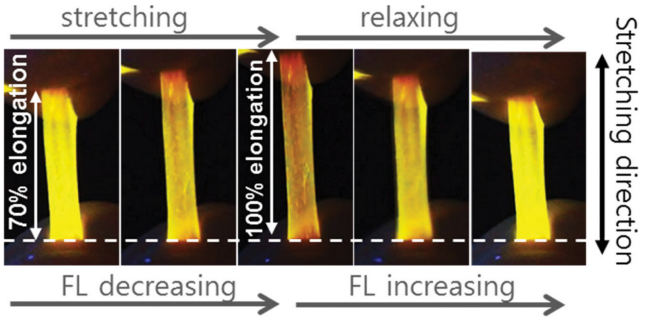


Figure 7. Features of PDPA-PEB10 film under UV light (excited at >365 nm) when stretched and relaxed.

한 40%의 탄성회복률을 보였다. 따라서 PDPAmC18에서 적절한 수의 가교점 생성은 고유의 유연한 물성을 크게 해치지 않으면서, 동시에 높은 탄성회복률을 부여하는 역할을 한다는 것을 알았다.

앞선 결과에서, 가장 적절한 연성과 탄성회복률을 보인 PDPA-PEB10을 이용해 신축에 따른 편광 및 형광 특성 변화를 평가하였다. Figure 7은 자외선 조사(여기파장>365 nm) 하에서 PDPA-PEB10의 형광변화를 나타낸 사진이다. 신장률이 70%부터 100%까지 증가할 때 필름의 형광이 감소하며 장파장 이동하는 현상이 나타나는 반면, 장력이 제거되어 탄성 회복될 때는 원래의 형광으로 돌아오는 가역적인 형광 변화를 보였다. Figure 8은 장력에 의한 형광 감소 현상과 장파장 이동현상을 잘 보여준다. 실시간으로 형광을 모니터링할 수 있는 Ocean Optics사의 handy 타입 분광기를 이용해 신장에 따른 실시간 형광스펙트럼을 측정한 결과, 70%에서 100%까지 신장했을 때, 형광 강도는 약 47%까지 감소하였고, 파장은 13 nm 정도 장파장 이동하였다. 또한 반복적으로 신축하였을 때 가역적인 형광변화가 가능하다는 것을 Figure 9에서 볼 수 있다. Figure 10(a)는 신축에 따른 필름의 편광형광 특성 변화를 나타낸다. 신장 시 고분자 사슬의 배향도를 나타내는 지표인 이색비는 수평 방향의 편광형광 강도($em_{//}$)를 수직 방향의 편광형광 강도($em_{\perp}$)로 나눈 값으로 정의된다.[19,20] 이를 통해 산출된 100% 신장에서 PDPA-PEB10의 이색비는 약 2.7로 기록되었다. Figure 10(b)는 수 차례 반복적인 신축 과정에서 필름이 지속적이며 가역적인 편광형광 변화를 나타내는 것을 보였다.

Table 3. Summary of Tensile Properties of PDPAmC18 and PDPA-PEBs (at 25 °C, strain rate of 30 mm/min)

Polymer	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)	Elastic recovery rate (%)[a]
PDPAmC18	439	2.0	2.2	35
PDPA-PEB10	409	3.1	2.2	85
PDPA-PEB20	122	3.5	7.9	40

[a]Determined as [recovered length/stretched length×100] at 100% elongation.

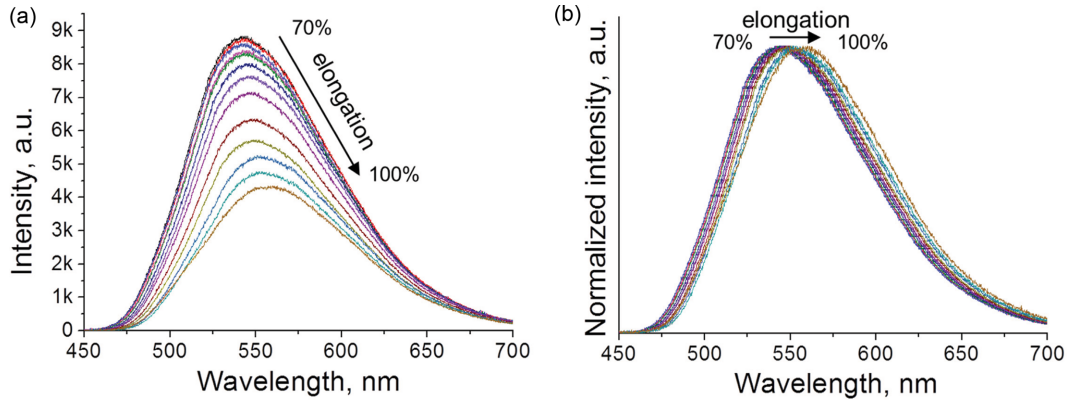


Figure 8. Variations in (a) FL emission spectra; (b) normalized FL emission spectra (excited at >365 nm) of PDPA-PEB10 film upon stretching from 70% to 100% elongation.

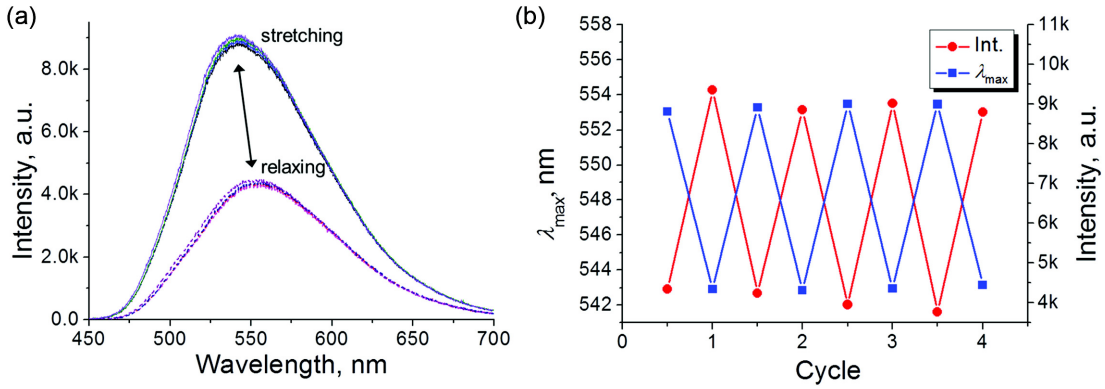


Figure 9. (a) FL emission spectra; (b) changes in FL properties of PDPA-PEB10 film in a repeated stretching and relaxing cycle (excited at >365nm).

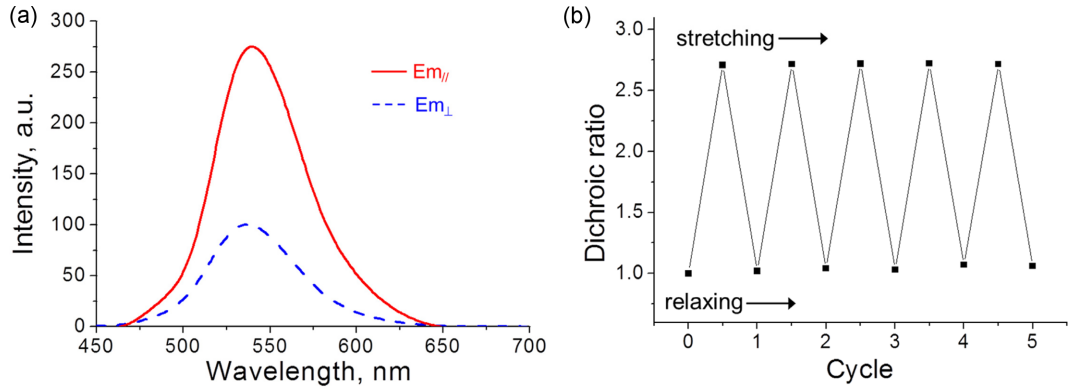


Figure 10. (a) Polarized FL emission spectra (excited at >365 nm); (b) changes in dichroic ratio of PDPA-PEB10 film in a repeated stretching and relaxing cycle (// and ⊥ indicate parallel and perpendicular emission to stretching direction, respectively).

앞서의 결과를 바탕으로, PEB의 도입에 따른 PDPAmC18의 물성 및 구조 변화, 그리고 신축 시의 광학적인 특성변화를 정리하면 다음과 같다. PEB가 도입되지 않은 PDPAmC18는 고분자 사슬이 넓게 펼쳐진 형태로 존재하며, 상온에서 용융 상태인 곁사슬 옥타데실기 때문에 높은 형광 특성을 보인다. 또한 이로 인해 매우 유연한 물성을 가지며, 외부에서 힘이 가해졌을 때 큰 가소성을 보인다. 하지만 물리적/화학적 가교점이 없기 때문에 신장 후 외부 힘이 제거되었을 때 원

래 상태로 돌아올 수 없다. 하지만, PDPA-PEB10은 가교제 역할을 하는 PEB가 도입됨에 따라, 원래의 PDPAmC18의 유동성을 다소 제약하지만, 상온에서의 유연함과 형광 물성 및 기계적 물성이 거의 보전된다. 또한 이로 인해 신장 후 외부 힘이 제거되면 상당한 탄성 회복이 가능하며, 신축에 따른 가역적인 형광 및 편광 변화를 보인다. 따라서 본 연구에서 제조된 신축성 공액고분자가 아직 완벽한 탄성을 보이지는 못하지만, 이를 적절히 이용하면 가해지는 장력을 실시간으로 확인할 수 있는 형광 장력 센서로 응용이 가능할 것으로 기대된다.

결 론

DPAmC18 단량체와 가교제 PEB를 다양한 함량비로 공중합하여 화학적 가교점, 용매 가용성, 상온 가역적 신축성을 가지는 형광 공액고분자를 제조하였다. 이들 고분자의 단량체/가교제 구성비는 공중합 시 투입량비와 대략 일치했다. PEB 함유량의 증가에 따라 모체 단일중합체 고유의 열역학적 및 구조적 특성이 점차적으로 변한 반면, 원래의 형광특성은 거의 영향을 받지 않았다. 특히 PDPA-PEB10은 높은 유연성과 탄성 회복을 보였으며, 가역적인 신축이 가능하였다. 또한 이에 따라 가역적인 형광세기 변화와 파장이동 현상을 보였다. 따라서 향후 추가적인 연구를 통해 PDPA 유도체에 더욱 적절한 가교구조를 도입한다면, 신축성 전기광학소자의 핵심 물질로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 논문은 2015학년도 경북대학교 전임교원 연구년 교수 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, and G. M. Whitesides, *Nature*, **393**, 146 (1998).
2. D.-H. Kim, J.-H. Ahn, W. M. Choi, H.-S. Kim, T.-H. Kim, J. Song, Y. Y. Huang, Z. Liu, C. Lu, and J. A. Rogers, *Science*, **320**, 507 (2008).
3. M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, *Nat. Mater.*, **8**, 621 (2009).
4. A. W. Perriman, A. P. S. Brogan, H. Colfen, N. Tsoureas, G. R. Owen, and S. Mann, *Nat. Chem.*, **2**, 622 (2010).
5. S. S. Babu, J. Aimi, H. Ozawa, N. Shirahata, A. Saeki, S. Seki, A. Ajayaghosh, H. Mohwald, and T. Nakanishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3391 (2012).
6. S. S. Babu, M. J. Hollamby, J. Aimi, H. Ozawa, A. Saeki, S. Seki, K. Kobayashi, K. Hagiwara, M. Yoshizawa, H. Mohwald, and T. Nakanishi, *Nat. Commun.*, **4**, 1969 (2013).
7. S. R. Amrutha and M. J. Jayakannan, *J. Phys. Chem. B,* **110**, 4083 (2006).
8. T. Sato, D.-L. Jiang, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1065 (1999).
9. S. R. Amrutha and M. Jayakannan, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 1119 (2008).
10. G. Kwak, M. Minaguchi, T. Sakaguchi, T. Masuda, and M. Fujiki, *Chem. Mater.*, **19**, 3654 (2007).
11. G. Kwak, M. Minaguchi, T. Sakaguchi, T. Masuda, and M. Fujiki, *Macromolecules*, **41**, 2743 (2008).
12. W.-E. Lee, J.-W. Kim, C.-J. Oh, T. Sakaguchi, M. Fujiki, and G. Kwak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 1406 (2010).
13. Y.-J. Jin, J.-E. Bea, K.-S. Cho, W.-E. Lee, D. Y. Hwang, and G. Kwak, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 1928 (2014).
14. D. L. Ou and A. B. Seddon, *J. Non-Cryst. Solids*, **210**, 187 (1997).
15. M. Gagos, D. Kaminski, M. Arczewska, B. Krajnik, and S. Mackowski, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12706 (2012).
16. S. I. Kolesnikov and Z. I. Syunyaev, *Zhur. Prikl. Khim. (Leningrad)*, **58**, 2267 (1985).
17. K.-Q. Zhao , C. Chen, H. Monobe, P. Hu, B.-Q. Wang, and Y. Shimizu, *Chem. Commun.*, **47**, 6290 (2011).
18. W.-E. Lee, C.-J. Oh, G.-T. Park, J.-W. Kim, H.-J. Choi, T. Sakaguchi, M. Fujiki, A. Nakao, K. Shinohara, and G. Kwak, *Chem. Commun.*, **46**, 6491 (2010).
19. A. Ohira and T. Swager, *Macromolecules*, **40**, 19 (2007).
20. N. Kawatsuki, T. Tachibana, M.-X. An, and K. Kato, *Macromolecules*, **38**, 3903 (2005).