

나프탈이미도알킬메타크릴레이트와 스티렌의 공중합과 그들 공중합체의 형광특성

김 우 식[†] · 홍 기 현 · 남 춘 래 · 서 관 호

경북대학교 고분자공학과

(1994년 3월 4일 접수)

Copolymerization of Naphthalimidoalkylmethacrylates with Styrene and Fluorescence Behavior of Their Copolymers

Woo-Sik Kim[†], Ki-Heon Hong, Choon-Rai Nam, and Kwan-Ho Seo

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

(Received March 4, 1994)

요 약 : 60°C에서 디메틸포름아미드중에서 아조비스이소부틸로니트릴을 개시제로 사용하여 나프탈이미도에틸메타크릴레이트(NIEM) 및 나프탈이미도부틸메타크릴레이트(NIBM)를 스티렌(ST)과 각각 공중합하였다. 공중합체의 조성은 자외선분광광도법으로 분석하였다. 공중합의 단량체 반응성비와 NIEM 및 NIBM의 공명효과(Q) 및 극성효과(e)를 구하였다.

NIEM(1)-ST(2) $r_1=0.28, r_2=0.36, Q_1=0.84, e_1=0.72$

NIBM(1)-ST(2) $r_1=0.29, r_2=0.40, Q_1=0.78, e_1=0.67$

r_1 과 r_2 의 곱은 NIEM-ST공중합체와 NIBM-ST공중합체가 큰 교호성을 가지는 것을 시사한다. 이들 공중합체는 380 nm에서 단량체발광띠와 460 nm에서 엑시머발광띠를 나타내었다. NIBM-ST공중합체의 단량체발광강도에 대한 엑시머발광강도비는 NIEM-ST공중합체의 것보다 컸다. 공중합체에 대한 이 경향은 이전 연구에서의 poly(NIEM)과 poly(NIBM)의 이 경향과 일치하였다.

Abstract : Naphthalimidoethylmethacrylate(NIEM) and naphthalimidobutylmethacrylate(NIBM) were copolymerized with styrene(ST) using azobisisobutyronitrile as an initiator in dimethylformamide at 60°C, respectively. The compositions of the copolymers were analyzed by ultra-violet spectrophotometry. The monomer reactivity ratios for the systems and Alfrey-Price's resonance effect(Q) and polar effect(e) values for NIEM and NIBM were determined as follows :

NIEM(1)-ST(2) $r_1=0.28, r_2=0.36, Q_1=0.84, e_1=0.72$

NIBM(1)-ST(2) $r_1=0.29, r_2=0.40, Q_1=0.78, e_1=0.67$

The product of r_1 and r_2 suggests that poly(NIEM-co-ST) and poly(NIBM-co-ST) have a greatly alternating tendency. The copolymers were observed to exhibit a monomer emission band at 380 nm and an excimer emission band at 460 nm. The ratios of the excimer to the monomer emission intensities of poly(NIBM-co-ST) were higher than those of poly(NIEM-co-ST). The tendency for the copolymers agreed with that for poly(NIEM) and poly(NIBM) in our previous paper.

서 론

최근 벤젠, 나프탈렌, 안트라센등의 방향족환을 가지는 고분자의 excimer formation에 관한 연구는 상당히 활발한 연구영역이다.¹ 고분자의 excimer formation에 미치는 요인을 조사하는 것은 고분자의 집합상태를 밝히는 데 기여할 수 있다. 본 저자들은 poly(naphthalimidoalkylmethacrylates)를 합성하고 이들 고분자의 excimer형성에 미치는 alkyl spacer의 영향을 검토하였다.^{2,3}

Naphthalimidoalkylmethacrylate의 많은 동족체와 유도체의 합성이 가능하고 이들 단량체의 단독중합 및 공중합을 통해 많은 새로운 고분자의 합성이 가능하다. 그러나 아직까지 naphthalimidoalkylmethacrylates의 단량체의 공명안정화 정도(Q)와 polar정도(e)가 구해져 있지 않다. 그러므로 이들 단량체의 Q-e값을 구한다면 이 Q-e 값은 이들 단량체를 다른 단량체들과 공중합하는데 도움을 줄 것으로 기대된다. 공중합체의 naphthalimidoalkylmethacrylate를 함유하는 공중합체의 naphthal imidoalkyl기의 형광특성을 조사하는 것도 흥미로울것이다. 왜냐하면 고분자 형광물질의 excimer강도와 alkyl spacer의 길이와의 관계는 아직 정립되어 있지 않기 때문이다.^{3~7} 본 연구에서는 naphthalimidoethylmethacrylate(NIEM)와 동족체인naphthalimido butylmethacrylate(NIBM)를 스티렌(ST)과 각각 공중합시켜 단량체 반응성비 및 Q-e 값을 구하고 또 제조한 공중합체의 excimer형성에 미치는 alkyl spacer의 길이 효과도 조사하여 이들 결과를 토의하였다.

실 험

시 약. 시약급 염화메타크릴로일을 진공중류하여 사용하였고 스티렌도 시약급을 진공중류하여 사용하였다. 에탄올아민, 트리에틸아민, 디메틸포름아미드 및 1,2-디클로로에탄도 시약급을 상압중류 또는 진공중류하여 사용하였다. 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 메탄올로 2회 재결정하여 사용하였

다. 1,8-나프탈산무수물(Aldrich)과 4-부탄올아민(Aldrich)은 정제하지않고 그대로 사용하였다.

NIEM 및 NIBM의 합성. 1,8-나프탈산무수물, 에탄올아민, 4-부탄올아민, 염화메타크릴로일 및 트리에탄올아민을 사용하여 전보의 합성법^{2,3}에 따라 NIEM과 NIBM을 합성하였다.

공중합. NIEM과 ST의 두 단량체의 몰비를 변화시키면서 두 단량체의 합한 양을 0.5g이 되도록 하였다. 두 단량체를 합한 0.5g을 중합용매인 디메틸포름아미드 10 ml에 녹인다음 중합관에 넣었다. 여기에 개시제로 AIBN을 두 단량체의 합한 몰에 대하여 0.1 mole%를 넣고 질소를 치환시킨 후 중합관을 봉하였다. 60°C에서 중합전환율 10% 이하가 되도록 중합시간을 변화시키면서 공중합하였다. 중합관내의 중합체는 디메틸포름아미드(DMF)에 완전히 용해되었으며, 이 용액을 과량의 메탄올 500 ml에 침전시켜 여과하고 다시 DMF 4 ml에 녹혀 메탄올에 재침전시켜 공중합체를 분리하고 감압건조하였다. 그 수득률은 단량체의 무게에 대한 중합체의 무게비로 구하였다.

NIBM과 ST의 공중합도 NIEM과 ST의 공중합처럼 두 단량체의 합한 0.5g을 사용하여 동일한 방법으로 공중합하였다.

형광특성을 조사하는데 사용된 NIEM-ST공중합체와 NIBM-ST공중합체 각각의 합성은 다음과 같이 하였다. 두 단량체의 합한 0.5g과 DMF 10 ml를 중합관에 넣고 여기에 개시제로 AIBN을 두 단량체의 합한 몰에 대하여 0.5몰% 넣고 질소를 치환시킨 후 중합관을 봉하였다. 이 중합관을 60°C에서 48시간 가열하였다. 공중합체의 분리는 단량체반응성비를 구하기 위해서 공중합하였을 때와 마찬가지로 하였다.

측 정. 공중합체의 조성은 공중합체의 나프탈이미드환의 흡광도와 단량체의 몰흡광계수³로 부터 구하였다. 공중합체의 나프탈이미드환의 흡광도는 Shimadzu spectrophotometer UV-2100으로 측정하였다. 공중합체의 형광스펙트럼 및 형광강도는 공중합체중의 나프탈이미도알킬메타크릴레이트 반복단

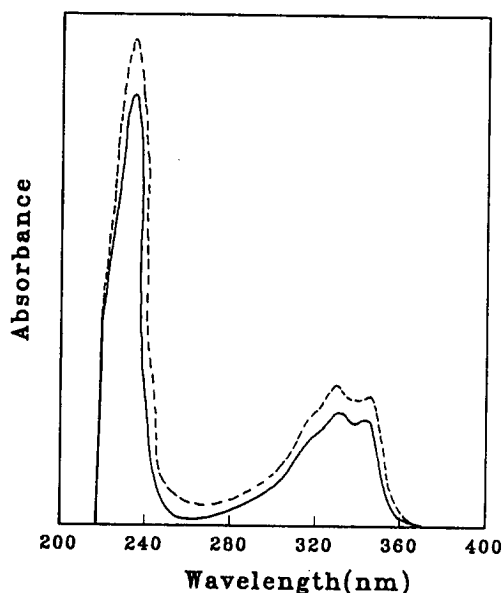


Fig. 1. UV spectra of NIBM(—) and poly(NIBM-co-ST) (----) in 1,2-dichloroethane.

위의 농도 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ 에서 여기파장 350 nm로 고정하여 두고 여기파장 및 발광파장의 slit폭을 5 nm로 하여 실온에서 Shimadzu Model RF-500 spectrophotometer로 측정하였다. Inherent viscosity는 용매로 1,2-디클로로에탄, 농도 0.25 g/dl, 온도 30°C에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

공중합체의 조성. Fig. 1은 NIBM단량체 및 NIBM-ST 공중합체의 자외선 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 NIBM단량체 및 그 공중합체는 마찬가지로 최대흡수 파장 332 nm를 가질뿐만 아니라 300~360 nm에서 거의 동일한 흡수 band를 나타내었다. 전보³에서 NIEM단량체와 poly(NIEM)의 300~360 nm의 이 흡수 band는 나프탈이미드환에 기인되는 것으로 토의되었다. NIBM단량체와 NIBM-ST공중합체의 300~360 nm의 흡수 band의 모양과 강도가 거의 같다는 것은 공

중합체중의 나프탈이미드환과 나프탈이미드환 또는 벤젠환과의 사이에 바닥상태에서 거의 상호작용이 나타나지 않음을 의미한다. 따라서 NIBM-ST공중합체중의 NIBM반복단위를 분석하는데 NIBM의 몰흡광계수($\epsilon = 13400^3$)를 사용하였다. NIEM단량체 및 NIEM-ST공중합체의 자외선 흡수 스펙트럼은 여기에 나타내지 않았지만 이들 스펙트럼도 300~360 nm에서 band모양과 최대흡수파장(332 nm)이 거의 동일하였다. 따라서 NIEM-ST공중합체중의 NIEM단위를 분석하는데도 NIEM단량체의 몰흡광계수($\epsilon = 13400^3$)를 사용하였다.

NIEM-ST공중합체 및 NIBM-ST공중합체의 흡광도를 측정하고 이 흡광도와 NIEM과 NIBM의 몰흡광계수를 사용하여 NIEM-ST공중합체 및 NIBM-ST공중합체중의 NIEM 및 NIBM반복단위를 구한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1로 부터 공급단량체의 나프탈이미도알킬메타크릴레이트의 물분율에 대한 공중합체중의 나프탈이미도알킬메타크릴레이트의 조성을 나타낸 것이 Fig. 2이다. Fig. 2의 공중합체 조성곡선은 공중합체중의 NIEM단위의 조성과 NIBM단위의 조성 두가지 모두 단량체공급조성 0.5물분율이하에서는 단량체공급조성보다 많은 것을 나타내나 0.5물분율이상

Table 1. Compositions of NIEM(1)-ST(2) and NIBM(1)-ST(2) Copolymers

Copolymer code	Monomer feed		Composition of copolymer ^a		Conver- sion (%)
	(mole %)		(mole %)		
	[M ₁]	[M ₂]	[m ₁]	[m ₂]	
NIEM-ST-1-1	10.0	90.0	19.0	81.0	4.3
NIEM-ST-1-2	30.0	70.0	37.7	62.3	4.8
NIEM-ST-1-3	50.0	50.0	49.1	50.9	5.6
NIEM-ST-1-4	60.0	40.0	53.7	46.3	5.3
NIBM-ST-1-1	10.0	90.0	19.0	81.0	5.8
NIBM-ST-1-2	20.0	80.0	28.7	71.3	6.5
NIBM-ST-1-3	50.0	50.0	48.4	51.6	6.7
NIBM-ST-1-4	60.0	40.0	52.5	47.5	5.9

^a Determined from the molar extinction coefficient and the absorbance.

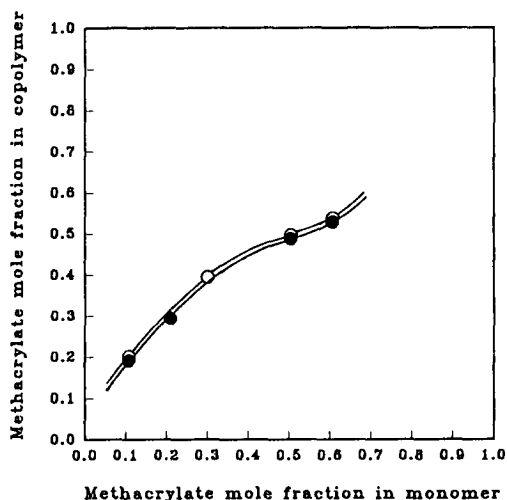


Fig. 2. Copolymer composition curves for the copolymers : poly(NIEM-co-ST) (○) ; poly(NIBM-co-ST) (●).

에서는 단량체공급조성보다 적어지는 경향을 나타낸다. 따라서 이 두 공중합계는 azeotropic한 특성을 나타내는 공중합체라는 것을 알 수 있다. 또 Fig. 2는 NIEM-ST공중합체의 NIEM반복단위의 조성 and NIBM-ST공중합체의 NIBM반복단위의 조성은 이들 단량체의 모든 공급조성영역에서 거의 같은 값을 나타낸다. 이것은 NIEM과 NIBM의 ST에 대한 공중합성이 거의 같다는 것을 뜻한다. 이 사실로부터 공중합시 이 두 단량체의 알킬 spacer의 길이가 공중합성에 영향을 거의 미치지 못한다는 것을 알 수 있다.

이들 공중합체는 공중합체중의 나프탈이미도알킬메타크릴레이트의 함량이 50 mole% 이하일 때는 1, 2-디클로로에탄올, 디메틸포름아미드, 벤젠, 디메틸설폭시드, 클로로포름, 트리플로로아세트산과 같은 유기용매에 잘 용해되었으나 나프탈이미도알킬메타크릴레이트의 함량이 많아질수록 이들 용매에 대한 용해도가 떨어졌다.

NIEM-ST공중합체와 NIBM-ST공중합체의 형광 특성을 살펴보기 위한 시료는 NIEM과 NIBM의 낮은 공급조성에서 높은 전환율로 공중합시켜 제조하

Table 2. Compositions of NIEM(1)-ST(2) and NIBM(1)-ST(2) Copolymers

Copolymer code	Monomer feed (mole %)		Composition of copolymer ^a (mole %)		Conversion (%)
	[M ₁]	[M ₂]	[m ₁]	[m ₂]	
NIEM-ST-2-1	5.0	95.0	8.3	91.7	43
NIEM-ST-2-2	10.0	90.0	12.2	87.8	46
NIEM-ST-2-3	20.0	80.0	24.3	75.7	46
NIBM-ST-2-1	5.0	95.0	8.1	91.9	50
NIBM-ST-2-2	10.0	90.0	15.2	84.8	64
NIBM-ST-2-3	20.0	80.0	26.7	73.3	50

^a Determined from the molar extinction coefficient and the absorbance.

였다. 이들 공중합체의 조성은 단량체반응성비를 구하기 위해 공중합체중의 NIEM과 NIBM의 조성을 구하였던 방법과 동일한 방법으로 구하였다. 이결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 공중합체중의 NIEM단량체의 조성 and NIBM단량체의 조성은 이들 단량체의 공급조성보다 높았다. 이것은 Table 1에서의 낮은 중합율로 공중합하였을 때와 정성적으로 일치하였다.

단량체의 반응성비 및 Q-e 값. 공중합의 단량체 반응성비(r)를 구하기 위해 Table 1의 결과로부터 Kelen-Tudos parameter⁸을 구하고 이를 Table 3에 나타내었다. Table 3의 Kelen-Tudos parameter인 η 와 ξ 를 플롯한 것이 Fig. 3이다. Fig. 3의 오른쪽 절편의 값, 왼쪽 절편값 및 기울기로부터 r_1 (NIEM 또는 NIBM)과 r_2 (ST)를 최소자승법으로 구하였다.⁸ 구한 r_1 과 r_2 값과 스티렌의 $Q=1.00$ 과 $e=-0.80^9$ 을 사용하여 Alfrey-Price식으로¹⁰ NIEM과 NIBM의 Q-e값을 구하였다. 이들 단량체반응성비와 Q-e값을 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 보는 바와 같이 NIEM과 NIBM는 거의 같은 반응성비를 나타내었다. 이것은 나프탈이미도알킬메타크릴레이트의 pendant의 알킬기의 길이는 공중합에 거의 영향을 주지 못하는 것을 뜻한다. 또 Table 4의 단량체반응성비의 값에 의하면 NIEM-ST 공중합계는 $r_1r_2=0.10$ 이고, NIBM-ST

Table 3. The Parameters Required to Construct the Plot of Kelen-Tudos Method

Copolymer code	Monomer copolymer (mole %)		$\frac{(M_1)}{(M_2)} = x$	$\frac{(m_1)}{(m_2)} = y$	F	G	ξ	η
	$[M_1]$	$[m_1]$						
NIEM-ST-1-1	0.1000	0.1944	0.1111	0.2413	0.0510	-0.3494	0.1395	-0.9557
NIEM-ST-1-2	0.3000	0.3770	0.4286	0.6051	0.3036	-0.2798	0.4911	-0.4526
NIEM-ST-1-3	0.5000	0.4907	1.0000	0.9635	1.0379	-0.0379	0.7646	-0.0280
NIEM-ST-1-4	0.6000	0.5369	1.5000	1.1594	1.9407	0.2062	0.8605	0.0914
NIBM-ST-1-1	0.1000	0.1862	0.1111	0.2288	0.0538	-0.3746	0.1397	-0.9730
NIBM-ST-1-2	0.2000	0.2866	0.2500	0.4017	0.1556	-0.3724	0.3196	-0.9730
NIBM-ST-1-3	0.5000	0.4840	1.0000	0.9380	1.0661	-0.0661	0.7630	-0.0473
NIBM-ST-1-4	0.6000	0.5247	1.5000	1.1036	2.0382	0.1412	0.8602	0.0596

공중합계는 $r_1r_2=0.12$ 이므로 두계 모두 alternating 성이 큰 공중합체를 생성한다는 것을 알 수 있다.

Table 4에서 보는 것처럼 NIEM의 Q값은 0.84이고 NIBM의 Q값은 0.78이다. 이들 값은 methacrylate의 $Q^{11}=0.78$, ethylmethacrylate의 $Q^{11}=0.88$ 과 거의 유사하다. 이것은 methacrylate의 에스테르에 결합되어 있는 이들 단량체의 치환기들은 공중합에 크게 영향을 주지 못하는 것을 뜻한다. Table 4의 NIEM의 e값은 0.72이고 NIBM의 e값은 0.67이다. Methylmethacrylate의 e값은 0.40, ethylmethacrylate의 e값은 0.17, benzylmethacrylate의 e값

은 0.35로 보고되어 있다.¹¹ NIEM과 NIBM의 e값은 보고된 3가지 단량체의 e값과 차이가 있다. 이것은 아마도 나프탈이미도알킬기가 알킬기나 benzyl기보다는 전자는 당기는 기의 역할하는 것을 시사하는 것 같다.

공중합체의 형광특성. Fig. 4는 NIEM-ST공중합체(NIEM-ST-2-3)의 형광스펙트럼을 나타낸 것이다. 350 nm에서 나타나는 피크는 excitation 피크이고 380 nm에서 나타나는 band는 monomer emission에 기인하는 band이며, 460 nm에서 나타나는 broad한 band는 excimer emission에 기인하는 band이다. 왜냐하면 poly(NIEM)의 monomer emission band와 excimer emission band가 380 nm와 460 nm에서 각각 나타나고 그 모양이 동일하기 때문이다.^{2,3} NIBM-ST공중합체의 형광스펙트럼은 별도로 나타내지 않았지만 Fig. 4의 NIEM-ST공중합체의 형광스펙트럼과 380 nm와 460 nm에서 emission band와 excimer emission band를 각각 나타내

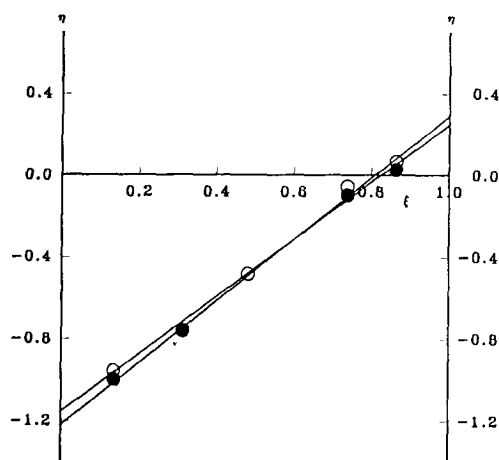


Fig. 3. Kelen-Tudos plots for copolymerization : (NIEM-co-ST)(○) ; (NIBM-co-ST)(●).

Table 4. Reactivity Ratio for the Copolymerizations of Naphthal-imidoalkylmethacrylates(1) with Styrene(2) and Q-e Values of the Monomers(1)

Copolymerization ratio	Reactivity ratio		Q-e values	
	r_1	r_2	Q_1	Q_2
NIEM-ST	0.28	0.36	0.84	0.72
NIBM-SR	0.29	0.40	0.78	0.67

* Radically copolymerized in dimethylformamide at 60°C.

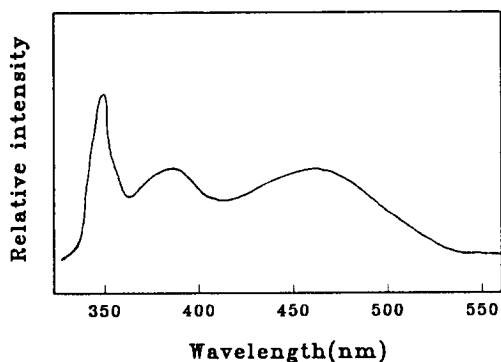


Fig. 4. Fluorescence spectrum of NIEM-ST-2-3 in 1,2-dichloroethane at room temperature on excitation at 350 nm.

고 그 모양도 동일하였다. 다만 NIEM-ST공중합체의 excimer강도와 NIBM-ST공중합체의 excimer강도에는 차이가 있었다.

Fig. 5는 NIEM-ST공중합체중의 NIEM의 함량에 따른 monomer emission(I_m)강도에 대한 excimer emission강도(I_e)의 비와 NIBM-ST공중합체중의 NIBM함량에 따른 I_m 에 대한 I_e 의 비를 각각 나타낸

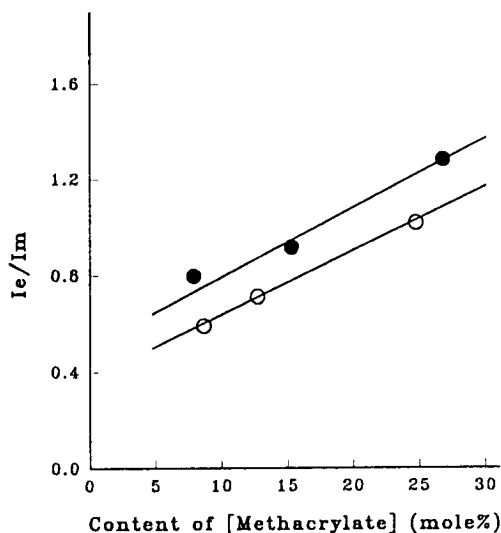


Fig. 5. Relation between I_e/I_m and content of naphthalimidoalkyl methacrylate in the copolymers: NIEM(○) : NIBM(●).

것이다. 이 경우에 형광발색단의 농도는 동일하게 $1 \times 10^{-6}M$ 로 하였다. Fig. 5에서 보는 것처럼 공중합체중의 NIEM반복단위 또는 NIBM반복단위의 함량이 큰 공중합체는 큰 I_e/I_m 값을 나타내었다. 이것은 NIEM반복단위 또는 NIBM반복단위의 함량이 증가할수록 인접한 나프탈이미도기가 많아서 결국 excimer를 많이 형성하기 때문이다. 이 사실은 이들 고분자가 분자내 excimer를 주로 형성한다는 것을 뜻한다. 또 Fig. 5에서 알수 있는 것처럼 NIBM-ST공중합체는 NIEM-ST공중합체보다 공중합체중의 나프탈이미도기의 함량의 모든 영역에서 I_e/I_m 값이 컸다. 이 결과는 poly(NIBM)의 I_e/I_m 값이 poly(NIEM)의 I_e/I_m 값보다 크다는 결과와 일치하였다.³ 이것은 NIBM-ST공중합체의 NIBM반복단위중의 부틸기가 NIEM-ST공중합체의 NIEM반복단위중의 에틸기보다 유연하여 NIBM-ST공중합체의 인접한 나프탈이미도기가 NIEM-ST공중합체의 인접한 나프탈이미도기보다 쉽게 접근하여 excimer를 쉽게 형성할 수 있다는 것으로 설명될 수 있다.

결 론

라디칼중합으로 구한 NIEM(1)-ST(2)계의 r_1 , r_2 , Q_1 및 e_1 값은 0.28, 0.36, 0.84 및 0.72였고, NIBM(1)-ST(2)계의 r_1 , r_2 , Q_1 및 e_1 값은 0.29, 0.40, 0.78 및 0.67였다. 따라서 NIEM과 NIBM은 비슷한 공중합 parameter의 값을 가졌다. 이들 공중합체의 r_1 과 r_2 값은 이들 공중합체가 큰 alternating경향을 나타내는 것을 시사한다. NIEM-ST공중합체와 NIBM-ST공중합체는 460 nm에서 excimer를 형성하였고 그 excimer강도는 NIEM-ST공중합체보다 NIBM-ST공중합체가 컸다. 이것은 NIBM반복단위중의 부틸기가 NIEM반복단위중의 에틸기보다 유연하여 인접한 전자의 반복단위가 인접한 후자의 반복단위보다 excimer를 쉽게 형성하기 때문일 것이다.

본 논문은 한국과학재단 1989년도 연구비(KOSEF 891-1005-018-2)에 의해 연구되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. W. Frank and L. A. Harrah, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1526 (1974).
2. W. S. Kim, D. H. Oh, and K. H. Seo, *Polymer Communications*, **29**, 108 (1988).
3. W. S. Kim, D. H. Oh, W. S. Chang, and K. H. Seo, *Polymer J.*, **26**, 397 (1994).
4. L. Merle-Aubry, A. Holden, Y. Merle, and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **13**, 1138 (1980).
5. A. Ueno, T. Osa, and F. Toda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 539 (1978).
6. D. A. Holden, P. Y. K. Wang, and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **13**, 295 (1980).
7. T. Nakahira, I. Maruyama, S. Iwabuchi, and K. Kojima, *Makromol. Chem.*, **180**, 1853 (1979).
8. J. Kelen and F. Tudos, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A9** (1), 1 (1975).
9. R. B. Seymour and C. E. Carraher, Jr., "Polymer Chemistry", 2nd ed. by J. J. Lagowski, p. 360, Marcel Dekker, New York and Basel, 1988.
10. T. Alfrey, Jr. and C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **2**, 101 (1947).
11. "Polymer Handbook" 3rd ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, II/268, John Wiley & Sons, New York, 1989.