

## 나프탈렌이미드 고리를 주사슬에 가지는 폴리에스테르의 합성과 형광특성

김 우 식<sup>†</sup> · 박 남 규<sup>\*</sup> · 장 원 석 · 민 경 은

경북대학교 고분자공학과, \*코오롱 세이렌(주) 연구소

(1995년 3월 4일 접수)

## Synthesis and Fluorescence Behavior of Polyesters Containing Naphthaleneimide Structure in the Main Chain

Woo-Sik Kim<sup>†</sup>, Nam-Kyu Park<sup>\*</sup>, Won-Suck Chang, and Kyung-Eun Min

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

<sup>\*</sup>R & D Center, Kolon Seiren Co, Ltd, Kumi, Kyungpook 730-030, Korea

(Received March 4, 1995)

**요 약 :** 제 3성분으로서 N,N'-bis( $\omega$ -hydroxyethyl)naphthalene-1,4,5,8-tetra-carboxylic imide (HENTI) 단위를 소량 함유하는 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PETNI)를 디메틸테레프탈레이트-에틸렌글리콜-HENTI로부터 합성하였다. 이 고분자는 순수한 폴리(에틸렌테레프탈레이트)처럼 필름을 형성하였다. PETNI의 유리전이온도는 제 3성분의 함량이 증가함에 따라 낮아졌다. PETNI의 용점 피이크의 크기가 제 3성분의 함량이 2몰% 이하일때는 거의 변하지 않았으나 3몰% 이상 일때는 작아졌다. PETNI의 용액과 필름은 단량체 발광띠 파장보다 장파장에서 넓은 발광띠를 나타내었다. 이들 장파장에서 나타나는 발광띠는 장파장으로 이동된 폭넓은 띠라는 점에서 PETNI의 excimer 발광띠로 귀속될 수 있다. 순수한 폴리에틸렌테레프탈레이트는 370 nm 부근에서 강하고 넓은 발광 띠를 나타내었다. 그러나 PETNI는 370 nm 부근에서 어떤 띠도 나타나지 않고 다만 520 nm 부근에서 약하고 넓은 발광띠만 나타내었다. 이들 결과는 PETNI에 함유된 제 3성분이 폴리에틸렌테레프탈레이트의 발광띠의 여기에너지에 대해 소광제로 작용한다는 것을 뜻한다. 이 사실은 PETNI가 자외선 차단필름으로 사용될 수 있다는 것을 시사한다.

**Abstract :** Poly(ethylene terephthalates) (PETNI) containing small amounts of N,N'-bis( $\omega$ -hydroxyethyl)naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic imide (HENTI) units as the third component were synthesized from dimethylterephthalate-ethylene glycol-HENTI. PETNI formed films as pure poly(ethylene terephthalate) did. Glass transition temperatures of PETNI decreased with an increase in the content of the third component, HENTI. The peaks for the melting points of PETNI were scarcely changed when they had less contents of the third component than 2 mole percent. However, the peaks for those of PETNI became small when they had more contents of the component than 3 mole percent. Both solution and film of PETNI showed broad emission bands at longer wavelengths than the monomer emission bands, respectively. The longer emission bands might be assigned to the excimer emissions of PETNI from the red-shifted broad bands. The film of pure poly(ethylene terephthalate) showed a strong broad emission band around 370 nm. However, the film of PETNI showed only a weak, broad emission band around 520 nm without any emission band around 370 nm. These results suggest that HENTI units in PETNI play a role as quenchers for the excited energies of the emission bands of poly(ethylene terephthalate). This fact indicates that PETNI can be applicable to UV screening film.

**Keywords :** poly(ethylene terephthalate), naphthaleneimide, excimer, quencher, UV screen film.

## 서 론

방향족환을 가지는 고분자는 excimer 형광을 내는 경우가 많다.<sup>1</sup> Excimer 형광을 내는 고분자에 대한 연구는 고분자용액상태에서 고분자의 helix 구조,<sup>2</sup> 고분자용액의 용매의 성질,<sup>3</sup> 고분자용액의 온도,<sup>4</sup> 공중합체의 조성<sup>5</sup> 등과 excimer 강도와와의 관계에 관한 것을 많이 다루어 왔고 또 최근에는 광에너지 전달기구<sup>6</sup>를 많이 다루고 있다. 고분자 필름상태의 excimer 형광에 관한 연구는 용액상태에서와 고체상태에서의 고분자운동을 비교하는 관점에서 이루어지고 있다.<sup>7,8</sup>

Excimer를 형성하는 고분자는 자외선을 받아서 그 자외선보다 장파장의 excimer 형광을 낸다. 그러므로 excimer를 형성하는 물질은 단파장의 자외선을 장파장의 빛으로 전환할 수 있다. 따라서 만약 excimer를 형성하는 고분자가 강도를 가지는 필름을 형성한다면 그 고분자는 자외선차단과 같은 광에너지전환용 필름으로 이용될 수 있을 것이다. 1992년에 Nakamura 등은 형광색소인 acridine 올리고머를 폴리(메틸메타크릴레이트)에 분산시켜 안정한 과장전환용 필름을 만들었다고 보고하였다.<sup>9</sup> 그러나 고분자 자체가 자외선을 차단하는 필름은 아직 개발되지 않았다. 이것은 강한 필름을 형성하면서 excimer를 형성하는 고분자가 합성되지 않았기 때문일 것이다.

본 저자는 측쇄에 나프탈이미도알킬기를 가지는 비닐중합체를 합성하고 이 고분자가 excimer를 형성하는 것을 발견하였다.<sup>10-12</sup> 또 본 저자가 처음 합성한 bis( $\omega$ -hydroxyalkyl)-naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic imide와 지방족 dibasic acid를 중축합하여 주쇄에 나프탈이미도알킬기를 가지는 homopolyester를 합성하고 이 고분자가 excimer를 형성하는 것을 발견하였다.<sup>13</sup> 그러나 이들 비닐중합체나 homopolyester는 분자량이 작아서 강도를 가지는 필름이 형성되지 않았다.

Poly(ethylene terephthalate) (PET)는 이미 오래전부터 섬유와 필름으로 대량 사용되고 있다.

고분자는 높은 local concentration을 가지므로 고분자가 측쇄나 주쇄에 형광발색단을 적은 양 함유하더라도 그 고분자는 excimer를 형성하는 경우가 많다. 따라서 나프탈이미드 구조를 소량 함유하는 PET는 excimer를 형성하고 높은 강도를 가지는 필름을 형성할 것으로 생각하였다.

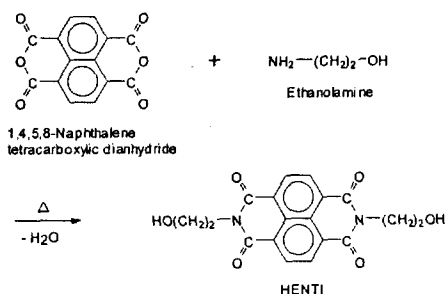
본 연구에서는 자외선 차단용 고분자필름을 개발하기 위해서 bis( $\omega$ -hydroxyethyl)-naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic imide (HENTI)-에틸렌 글리콜 (EG)-dimethylterephthalate (DMT)를 중축합, 나프탈이미드 구조를 소량 함유한 PETNI를 합성하고 이들 고분자의 필름형성, excimer 형성, 열적 성질 등을 조사하였다.

## 실 험

**시 약.** HENTI의 합성에 사용된 naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride와 ethanolamine은 Aldrich사 GR급을 그대로 사용하였다. HENTI의 합성에 사용된 용매로서 테트라히드로푸란은 석산약품의 GR급 시약을 나트륨 존재하에 증류하여 사용하였다. HENTI의 재결정 용매인 메탄올은 공업용을 증류하여 사용하였다. 중합에 사용된 단량체인 DMT는 (주)코오롱에서 제공받아 정제없이 사용하였고 EG는 석산약품의 GR급 시약을 정제없이 사용하였다.

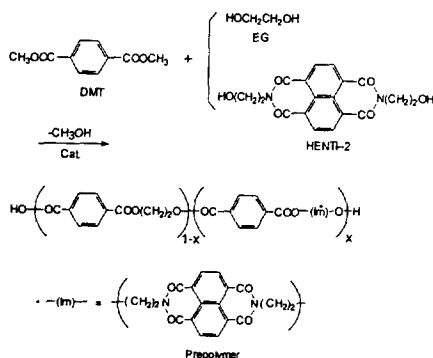
**단량체의 합성.** HENTI의 합성 (Scheme 1 참조)은 다음과 같이 하였다.<sup>13</sup> 환류냉각기를 갖춘 삼구플라스크에 naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride 5.36 g (0.02몰)과 테트라히드로푸란 200 mL를 넣고 85°C에서 30분간 교반하여 dianhydride를 녹였다. 50°C이하에서 이 용액에 에탄올아민 4.88 g (0.08몰)을 천천히 떨어뜨리고 온도를 80°C로 올린뒤 24시간 환류하면서 교반하였다. 생성물은 용액에서 석출되었다. 이 침전물을 건조한 후 메탄올로 재결정하였다. HENTI의 수득량은 4.5 g (63%)였고 융점은 273-275°C였다.

**Copolyester의 합성.** Copolyester인 PETNI는 다음과 같이 에스테르교환과 중축합의 두단계 반응에 의해 합성하였다 (Scheme 2 참조). 먼저 프리폴리머를 합성하는 단계로 온도계와 냉각기 및 기계적 교반기가 장치된 500 mL 플라스크에 DMT 50.5 g (0.26몰), EG 24.2 g (0.39몰) 및 초산아연 200 ppm을 넣었다. Copolyester의 조성을 달리하기 위해 HENTI를 DMT에 대해 0.27몰%에서 10.95몰%까지 변화시키면서 첨가하였다. 반응기의 내용물에 질소를 통과시키면서 반응기를 가열하여 온도 150-160℃에 도달하였을때 DMT가 녹

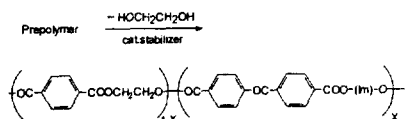


Scheme 1. Synthesis of HENTI.

#### Ester-interchange reaction



#### Polycondensation reaction



Scheme 2. Synthesis of PETNI.

기 시작하였고 이때 교반을 시작하였다. 유리 bead로 충전된 냉각칼럼을 통과한 메탄올 증기는 냉각기에서 응축되어 수거되었으며 이때 시간에 따른 유출량을 측정하였으며 최종반응온도는 220℃까지로 하여 이론유출량의 95%의 메탄올을 취한 후에 10분간 더 반응시킨 후 반응을 종료하고 생성된 프리폴리머를 알루미늄판에 부어 냉각 고형화하였다.

위에서 얻은 프리폴리머를 잘게 가루로 만든 50 g을 기계적 교반기가 장치된 1회용 유리반응기에 넣고 여기에 촉매로 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200 ppm, 열안정제로 trimethylphosphate 100 ppm을 첨가하였다. 반응 혼합물을 한시간에 걸쳐 285℃로 승온하면서 진공을 1 torr 이하로 걸어주었다. 교반기의 속도가 초기에는 96-100 rpm에서 시작하여 25 rpm로 떨어졌을때 반응을 종료하였다.

**고상중합.** 위에서 합성한 PETNI의 분자량을 높이기 위해 중합체 chip을 진공 오븐에 넣고 1 torr 이하의 240℃에서 5시간에서 12시간 동안 고상중합하였다.

**필름상 시료의 제조.** 중합체 쉬이트 제조용 hot press는 일본 Tester사 SA-302기종을, 이축 연신기는 일본 Iwamoto제 주문제작품을 사용하였다. 필름상 시료 제조의 순서는 다음과 같다. 150 micron 두께의 알루미늄 foil을 15 cm×15 cm 크기로 자르고 그 가운데를 12 cm×12 cm 크기로 잘라내어 스페이서를 만들었다. 동일크기의 알루미늄 foil을 hot press상에 놓고 그 위에 만든 스페이서를 얹고 스페이서의 공간에 중합체시료 3.25 g을 넣었다. 그 위에 다시 알루미늄 foil을 덮고 가열하면서 압축하였다. 이 때 최종압력은 100 kg/cm<sup>2</sup>로 하였고 압축온도는 300℃로 하였으며 압축시간은 6분으로 하였다. 그 다음에 만들어진 쉬이트 앞,뒤의 알루미늄 foil를 가성소다수용액으로 녹여 내어 중합체 쉬이트를 얻었다. 이것을 이축연신기에 걸고 가로, 세로 각 3배 연신하였다. 이때 온도는 92~94℃로 하였고 시간은 2분으로 하였다. 연신한 이들 쉬이트를 220℃에서 1분 열처리하였다.

**분광분석.** 단량체의 구조확인을 위해 CF<sub>3</sub>COOH

/CDCl<sub>3</sub> (1/3:체적비) Varian EM360 NMR spectrometer로 측정하였고 공중합체의 조성을 구하기 위해서 단량체의 경우와 같은 용매를 사용하여 혼합물을 용매로 하여 wp80-SY NMR로 측정하였다. 중합체 시료의 적외선 스펙트럼은 Midac FT-IR을 사용하여 측정하였다. 형광특성을 조사하기 위하여 Shimadzu Model RF-5000 spectrophotometer를 사용하였으며 필름상의 형광스펙트럼은 형광 cell에 대각선 방향으로 필름을 끼워 측정하였다. 용액의 형광스펙트럼을 조사하기 위하여 용매로 1,2-dichloroethane을 사용하였다. 여기 파장은 350 nm로 하였다.

**점도 측정.** 중합체의 점도는 o-chlorophenol을 용매로 25℃에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 0.2 g/dL의 농도에서 측정하였다.

**열분석.** 9 mg 내외의 시료를 시차주사열분석기(DSC)용 aluminum pan에 넣어 Perkin-Elmer DSC-7을 사용하여 질소 분위기 하에서 측정하였으며 시료들의 열이력을 없애기 위해 300℃까지 가열하여 용융시킨 후 액체질소로 급냉하여 30℃부터 가열속도 20℃/min으로 290℃까지 가열하면서 조사하였다. 모든 DSC실험에서 열용량변화의 절반이 일어난 온도를 유리전이온도( $T_g$ )로 잡고 peak maximum에서의 온도를 융점( $T_m$ )으로 잡았다. 중합체의 열분해거동을 조사하기 위하여 DuPont 951 thermogravimetric analyzer로 10 mg 내외의 시료를 질소 분위기하에서 가열속도 30℃/min으로 하여 온도에 따른 중량의 감소를 측정하였다.

## 결과 및 고찰

**단량체의 확인.** 합성한 HENTI의 적외선 스펙트럼을 여기에 나타내지 않았지만 HENTI는 1693 cm<sup>-1</sup>와 1648 cm<sup>-1</sup>에서 이미드의 stretching peak와 3523 cm<sup>-1</sup>에서 -OH의 stretching peak를 나타낸 것으로 생각된다.<sup>14</sup>

Fig. 1에 HENTI의 핵자기 공명스펙트럼을 나

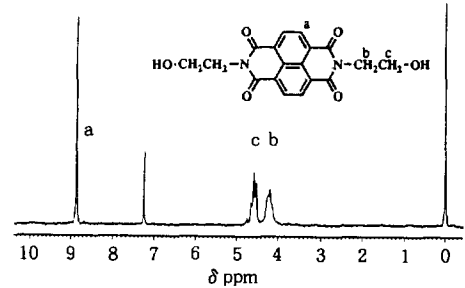


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of HENTI in CF<sub>3</sub>COOH/CDCl<sub>3</sub> (1/3 : v/v).

타내었다. 화학적 이동과 피이크 면적을 고려하면 Fig. 1에서 보는것처럼 HENTI는 4.7 ppm에서 두 개의 메틸렌기중 산소쪽의 메틸렌기의 수소와 8.4 ppm에서 질소쪽의 메틸렌기의 수소가 나타난 것으로 생각된다. 또 8.9 ppm에서 나프탈렌의 수소를 나타낸 것으로 생각된다.

**Copolyester의 조성 및 점도.** HENTI의 공급조성이 가장 큰 공중합체인 PETNI-5의 핵자기공명스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 화학적 이동, 피이크 면적, HENTI의 스펙트럼을 고려하면 Fig. 2의 스펙트럼에서 보는 것처럼 테레프탈레이트의 벤젠환의 4개의 수소가 8.3 ppm에 나타난 것으로 생각되고 나프탈레이트의 나프탈렌환의 4개의 수소가 9.0 ppm에 나타난 것으로 생각된다. EG의 에틸렌 단위의 수소가 HENTI의 에틸렌단위의 수소는 분리되지않고 4.8 ppm부근에 나타난 것으로 생각된다.

공급조성을 달리하여 합성한 PETNI의 HENTI 조성은 Fig. 2의 테레프탈레이트의 벤젠환의 수소 피이크 면적 (b)과 나프탈레이트의 나프탈렌환의 수소피이크 면적 (c)과의 비와 조성과의 다음의 관계식 (1)로 부터 구하였다.

$$\frac{c}{b} = \frac{4x}{4(1-x)+4x} = x \quad (1)$$

(1)식으로부터 구한 PETNI-5 중의 HENTI(X)의 조성을 Table 1에 나타내었다. 다른 PETNI의 핵자기공명스펙트럼은 Fig. 2에 나타내지 않았지만

이들의 HENTI조성도 마찬가지로 방법으로 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 것처럼 PETNI-2와 PETNI-5는 공급조성과 공중합체의 조성이 큰 차이가 없으므로 공급조성의 HENTI가 거의 반응한 것으로 판단된다. 그렇지만 PETNI-3과 PETNI-4는 공급조성과 공중합체의 조성에 큰 차이를 나타내고 있다. 이것은 아마도 프리폴리머를 제조할 때 그 반응이 균일하지 않았기 때문일 것이다. 왜냐하면 히드록시기를 가지는 단량체인 HENTI는

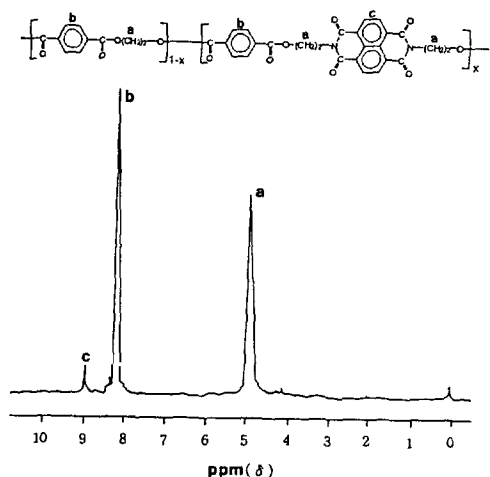


Fig. 2.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of PETNI in  $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$  (1/3;v/v).

Table 1. Composition and Inherent Viscosity of PETNI

| Polymer Code | HENTI                      |                                    | Inherent Viscosity <sup>c</sup> |
|--------------|----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
|              | Feed <sup>a</sup> (mole %) | Copolymer <sup>a, b</sup> (mole %) |                                 |
| PETNI-0      | 0                          | 0                                  | 0.83                            |
| PETNI-1      | 0.27                       | N.D. <sup>d</sup>                  | 0.43                            |
| PETNI-2      | 1.10                       | 0.98                               | 0.53                            |
| PETNI-3      | 2.74                       | 1.92                               | 0.40                            |
| PETNI-4      | 5.48                       | 3.35                               | 0.13                            |
| PETNI-5      | 10.95                      | 10.86                              | 0.16                            |

<sup>a</sup>[HENTI]/[DMT].

<sup>b</sup>Determined by H-NMR.

<sup>c</sup>Measured at a concentration of 0.2 g/dL in *o*-chlorophenol at 25°C.

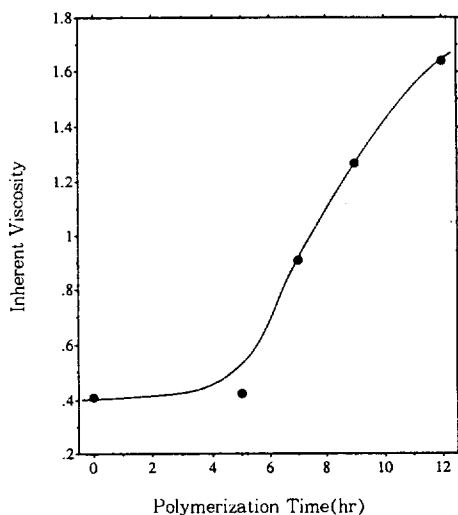
<sup>d</sup>Not determined.

HENTI는 고체이고 분자량이 큰 반면에 에틸렌글리콜은 액체이고 분자량이 작기 때문일 것이다. PETNI의 점도를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 것처럼 HENTI의 성분이 증가함에 따라 점도가 적어졌다. 이것은 다같이 히드록시기를 가지는 단량체이지만 아마도 HENTI가 EG보다 분자량이 크기때문에 에스테르 교환반응에 이어서 중축합이 일어나기 어렵게 되기 때문일 것이다.

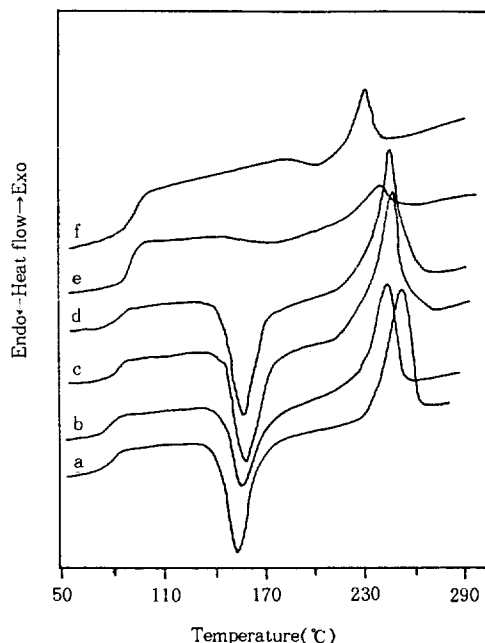
**Copolyester의 필름형성과 고상중합.** PETNI-0, PETNI-1, PETNI-2 및 PETNI-3은 melt casting으로 필름을 형성하였으나 PETNI-4와 PETNI-5는 melt casting으로 필름을 형성하지 않았다. PETNI-4와 PETNI-5의 시료가 필름을 형성하지 않은 것은 점도가 낮기 때문인 것으로 생각된다. 대표적으로 PETNI-0와 PETNI-3의 필름의 강도를 측정한 결과 전자는  $21.43 \text{ kg/mm}^2$ 이고 후자는  $11.96 \text{ kg/mm}^2$ 였다. 전자보다 후자의 강도가 낮은 것은 후자는 전자보다 점도가 낮은 것이 그 하나의 원인일 수 있고 또 다른 하나는 후자가 공중합체이므로 결정성이 떨어지기 때문일 것이다. 그러나 후자의 필름도 일반필름용으로 사용할 수 있는 강도를 지니는 것으로 판단되었다.

PETNI의 분자량을 증가시키고 강도를 증가시키기 위해 PETNI-3의 시료를 1 torr이하에서 240°C로 시간에 따라 고상중합하고 그 점도를 시간에 따라 플롯한 것이 Fig. 3이다. 고상중합시간 5시간 이후에 점도가 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 고상중합을 통해서 PETNI-3의 분자량을 증대시킬 수 있다.

**Copolyester의 열적성질.** HENTI의 함량에 따른 PETNI의 상전이온도의 변화를 살펴보기 위해 quenching run에서 측정한 DSC의 thermogram을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 것처럼 150°C 부근에서 발열피크는 결정화온도인데, PETNI-1부터 PETNI-4까지는 결정화온도가 나타났다으나 HENTI를 많이 함유하고 점도가 낮은 PETNI-4와 PETNI-5는 결정화온도를 나타내지 않았다. 이것은 PETNI-4와 PETNI-5가 점도가



**Fig. 3.** Relation between inherent viscosity and polymerization time in the solid state polymerization of PETNI-3.

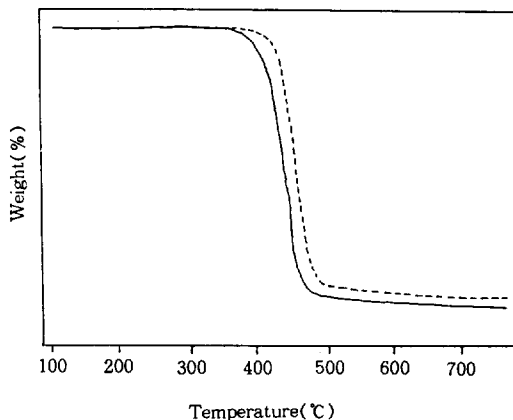


**Fig. 4.** DSC thermograms of PETNI: PETNI-0(a), PETNI-1(b), PETNI-2(c), PETNI-3(d), PETNI-4(e), and PETNI-5(f).

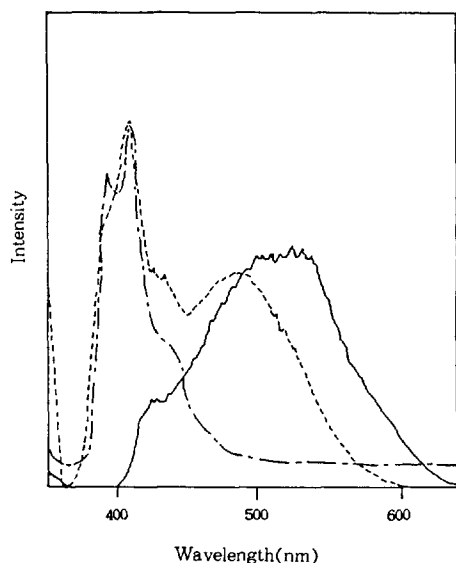
낮고 HENTI를 많이 함유하여 결정성이 파괴되었기 때문일 것이다. 또 240-250℃ 부근의 흡열피크는 융점인데 PETNI-0에서 PETNI-3까지는 피크의 크기가 거의 같으나 PETNI-4와 PETNI-5는 PETNI-0에서 PETNI-3까지의 피크의 크기보다 작다. 이것도 결정화온도에서 설명한 것과 동일한 이유로 설명될 수 있다.

PETNI 시료중에 PETNI-2 및 PETNI-4의 열중량감소곡선을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 것처럼 PETNI-2의 열분해온도는 390℃ 정도이고 PETNI-4 열분해온도는 410℃ 정도이다. PETNI-4의 열분해온도가 PETNI-2의 열분해온도보다 높았다. 또 탄화수율도 PETNI-4가 PETNI-2 보다 높았다. 이것은 내열성에 벤젠환보다 나프탈이미드환의 기여가 크기 때문일 것이다.

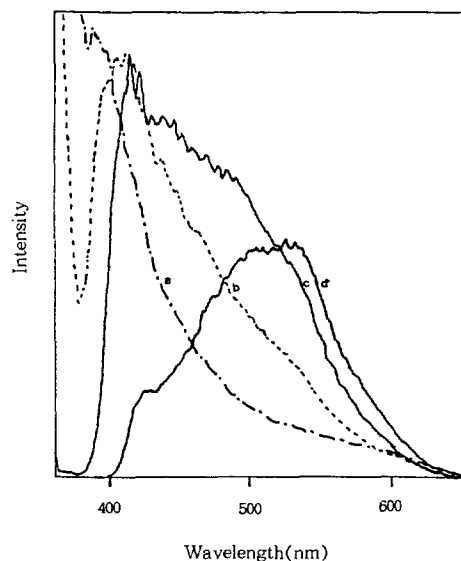
**Copolyester의 형광특성.** 고상중합하지 않는 PETNI-3의 디클로로에탄용액의 형광스펙트럼과 필름상태의 형광스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었고 또 제 3성분 단량체인 HENTI의 디클로로에탄용액의 형광스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 것처럼 HENTI는 380-430 nm에서 띠를 나타내나 480 nm 부근에서 띠를 나타내지 않았고 디클로로에탄중에서 PETNI-3은 380-430 nm에서도 띠를 나타내지만 480 nm 부근에서도 띠를 나



**Fig. 5.** TGA thermograms of PENNI: PENNI-2 (—) and PENNI-4 (---).



**Fig. 6.** Fluorescence spectra of HENTI (---) and PETNI-3 (---) in dichloroethane and PETNI-3 (—) in film state (before solid polymerization).



**Fig. 7.** Fluorescence emission spectra of PETNI films : PETNI-0 (a), PETNI-1 (b), PETNI-2 (c), and PETNI-3 (d).

타내었다. PETNI-3의 380-430 nm의 띠는 PETNI-3 중의 HENTI 단위에 의한 단량체 띠이다. 왜냐하면 HENTI의 380-430 nm의 띠와 모양과 파장이 같기 때문이다. PETNI-3의 480 nm의 띠는 폭이 넓고 구조가 없기 때문에 PETNI-3중의 HENTI 단위의 excimer 띠로 추측된다.<sup>15</sup> PETNI-3의 필름은 430 nm 부근에서 약한 띠를 나타내고 520 nm 부근에서 넓은 띠를 나타내었다. 430 nm 부근의 약한 띠는 PETNI-3 중의 HENTI 단위의 단량체 발광에 기인되는 것으로 판단된다. 520 nm 부근의 띠는 430 nm의 띠보다 장파장에 있고 넓기 때문에 excimer 띠로 추정되지만<sup>15</sup> 디클로로에탄용액에서의 480 nm의 띠보다도 장파장에 있고 더욱 넓은 것이 특징이다.

HENTI의 함량이 다른 몇 가지 필름상대의 PETNI의 형광스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 것처럼 PETNI-0 즉 순수한 폴리에틸렌테레프탈레이트의 스펙트럼은 370 nm 이하에서도 발광 띠를 나타내나 PETNI-1, PETNI-2

및 PETNI-3의 스펙트럼은 370 nm 이하에서 발광 띠를 나타내지 않고 그 이상의 파장에서 발광 띠를 나타내지만 PETNI-1에서 PETNI-3으로 갈수록 띠가 장파장으로 이동하고 띠의 강도가 작아졌다. 특히 PETNI-3의 발광 띠는 400 nm 이하에서 발광 띠 강도는 완전히 없어지고 띠 전체의 강도가 크게 약화되었다. PETNI 필름은 HENTI 단위에 의해 520 nm 부근에 excimer도 형성하지만 한편으로 HENTI의 함유량이 증가함에 따라 그 강도가 약화되기 때문에 PETNI 중의 HENTI 단위가 테레프탈산 단위의 여기된 에너지를 소광하는 것으로 추측된다. 이 현상은 400 nm 이하의 자외선을 차단하는 원리라 할 수 있다. 따라서 이 사실은 HENTI를 소량 (1.9몰%) 함유하는 PETNI-3의 필름은 400 nm 이하의 자외선을 차단할 뿐만 아니라 400 nm 이하의 자외선에 안정하다는 것을 뜻한다.

## 결 론

1. 디메틸테레프탈레이트-에틸렌글리콜-HENTI로부터 나프탈이미도기를 소량함유하는 폴리에틸렌테레프탈레이트 즉 PETNI를 합성하였다. 합성한 PETNI는 순수한 폴리에틸렌테레프탈레이트처럼 필름을 형성하였다.

2. 합성한 PETNI의 유리전이온도는 HENTI가 증가할수록 낮아졌다. PETNI의 용점피이크 및 결정화온도피이크는 이들이 HENTI를 2몰% 이하로 함유하였을때는 거의 변화가 없었으나 이들이 HENTI를 3몰% 이상 함유하였을 때는 용점피이크는 작아졌고 결정화온도 피이크는 사라졌다. 이 결과는 PETNI의 결정성에 관계될 것이다.

3. PETNI는 용액과 필름상태에서 단량체 발광 띠 파장보다 장파장에서 넓은 발광 띠를 나타내었고 이들 넓은 띠는 excimer 발광 띠로 추측된다.

4. 순수한 폴리에틸렌테레프탈레이트는 370 nm 부근에서 강하고 넓은 발광 띠를 나타내었다. 그러나 PETNI는 HENTI 단위가 증가할수록 발광강도가 작아지고 특히 PETNI-3의 경우는 400 nm 이하 발광 띠는 사라지고 520 nm 부근에 넓은 발광 띠를 나타내었다. 이 결과는 PETNI중의 HENTI 단위가 테레프탈산 단위의 여기된 에너지를 소광하는 것을 의미한다.

5. 이상의 결과는 합성한 PETNI가 400 nm 이하의 자외선을 차단하는 필름으로 사용될 수 있다는 것을 시사한다.

**감사의 글 :** 이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 자유공모과제 연구비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J. S. Aspler, C. E. Hoyle, and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **11**, 925 (1978).
2. S. E. Webber and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **13**, 295 (1980).
3. D. A. Hollen and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **13**, 289 (1980).
4. A. Ueno and T. Osa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 539 (1978).
5. S. Tazuke and Y. Matsuyama, *Macromolecules*, **10**, 215 (1977).
6. R. B. Fox, T. R. Rice, R. F. Cozzens, and J. R. McDonald, *J. Chem. Phys.*, **57**, 534 (1972).
7. D. A. Holden, P. Y. K. Wang, and C. H. Chang, *Macromolecules*, **17**, 588 (1984).
8. R. V. Todesco, R. A. Basheer, and P. V. Kamat, *Macromolecules*, **19**, 2390 (1986).
9. Y. Higuchi, T. Miyasaka, and K. Nakama, *Kobunshi Ronbunshu*, **49**, 1 (1992).
10. W. S. Kim, D. H. Oh, and K. H. Seo, *Polymer Communications*, **29**, 108 (1988).
11. W. S. Kim, D. H. Oh, and K. H. Seo, *Polymer (Korea)*, **14**, 70 (1990).
12. W. S. Kim, D. H. Oh, W. S. Chang, and K. H. Seo, *Polymer J.*, **26**, 397 (1994).
13. W. S. Kim, *China-Korea Joint Polymer Symposium (Beijing)*, Preprint, p.105 (1993).
14. D. Sek, P. Pijet, and A. Wanic, *Polymer*, **33**, 190 (1992).
15. A. C. Somersall and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **6**, 218 (1973).