

3-(1,8나프탈이미도)프로필메타아크릴레이트와 GMA공중합체의 합성과 물성

임덕점 · 오대희[†]

부경대학교 공과대학 공업화학과
(2013년 11월 5일 접수; 2013년 12월 19일 수정; 2013년 12월 19일 채택)

Synthesis of 3-(1,8-Naphthalimido) Propyl Methacrylate -GMA Copolymers and Their Physical Properties

Deok-Jum Lim · Dae-Hee OH[†]

*Dept. of Industrial Chemistry, Pukyong National University, San 100
Young-dang, Nam-gu, Busan 608-737, Korea*

(Received November 5, 2013 ; Revised December 19, 2013 ; Accepted December 19, 2013)

요약 : 이 연구는 3-(1,8나프탈이미도)프로필메타아크릴레이트(NIPM)와 GMA공중합체의 합성과 물성에 관한 과제로서 나프탈이미드 발색단을 가진 공중합체의 조성, 모노머 반응성비, 공명효과(Q)와 극성효과(e), 형광특성 등을 조사하였다.

Azobisisobutyronitril(AIBN) 개시제와 dimethylformamide(DMF) 용매를 60°C에서 공중합하였다. Fineman-Ross(F-R)와 Kelen-Tüdös(K-T)법으로 부터 단량체 반응성비를 구하였으며, r_1 값이 r_2 보다 크게 나타났다. NIPM이 공중합체내에서 GMA보다 더 많음을 알 수 있다. 380 nm에서 약한 분자형광띠와 460 nm에서 강한 중합체 엑시머 형광띠가 나타났다.

Abstract : This work, which was about the synthesis of 3-(1,8-Naphthalimido) propyl methacrylate and GMA copolymers and their physical properties, investigated the compositions of the copolymer, the reactivity ratios of the monomer, resonance effect(Q), polar effect(e) and fluorescence effect of 1,8-naphthalicanhydride. Azobisisobutyronitril(AIBN) as an initiator was employed at 60°C with dimethylformamide(DMF) of solvent for the copolymerization of NIPM. r_1 was found to be higher than r_2 from the reactivity ratios of the monomer obtained from F-R and K-T methods. NIPM was found to be more copolymerized than GMA.

The fluorescence spectrums of these polymers showed a weak monomer fluorescence band at 380 nm and a strong excimer fluorescence band at about 460 nm.

Keywords : 3-(1,8-Naphthalimido) propyl methacrylate, GMA, reactivity ratios, resonance effect(Q), polar effect(e), excimer fluorescence

[†]Corresponding author
(E-mail: dhoh@pknu.ac.kr)

1. 서 론

나프탈이미드기를 가지는 유기 형광물질은 화장품, 페인트, 코팅제, 잉크 그리고 직물재료등 많은 산업분야에 응용되어 지고 있다. 더 나아가 공여체-수여체, 형광공명에너지 전이, 센스, 태양전지 그리고 LCD등은 유기 형광안료로 합성되어 그 특성이 연구되었다[1]. 그중의 하나인 1,8-나프탈이미드 유도체는 태양전지 수집체, 형광안료, 또한 노랑 빛의 형광물질, LCD의 형광안료, 종이, 플라스틱, 페인트 등에서 형광 빛을 내는 물질로 이용되어지고 있다. 아민그룹을 가진 1,8-나프탈이미드 유도체는 밝은 노란색, 황-녹색 형광을 나타낸다. 형광안료로서 금속 감지기, 유기발광물질로 폭넓게 사용되었다. 또 전지공여기가 나프탈이미드 고리에 치환 될 때 강한 형광 발광을 발할 수 있다[2]. 나프탈 이미드기가 안료 분야에서 폭넓게 이용되는 것은 강한 형광을 내며 빛 안정성이 뛰어나고, 그 중 나프탈이미드 유도체는 고분자물질에 잘 적용됨이 알려져 있다 [3]. 항암제[4], 진통제[5], 형광스위치, 센서, LCD[6]등에 적용되며, 더 나아가 1,8-나프탈이미드 유도체는 DNA연구에 이용되었다[7,8].

고분자는 열 저항성과 내구성이 우수하고 발광특성을 가지며 특히 비닐단량체로 합성한 발광고분자들은 광증백제로 사용되고 있다[9]. 나프탈이미드 발색단은 지시약, 형광 probe 및 효소로 이용되고 있다[10]. 광화학전지나 형광성 태양수집기의 중합체 막 뿐만 아니라 형광 첨가제를 액정체에 주입하여 태양에너지를 전기나 열로 변환시키는데 이용된다[11].

공중합체는 단일 중합체가 가지는 결점을 보완하거나 새로운 성질을 나타내는 고분자 재료이다. 공중합체 조성, 공중합체의 분포, 평균 분자량 등이 공중합 과정에서 매우 중요하다. 공중합에서 단량체와 용제, 단량체와 공중합체, 단량체와 공중합체 라디칼의 성장 등에 단량체가 존재하여 서로 상호작용을 한다. 이런 상호작용은 라디칼 반응에 영향을 미쳐 공중합체의 조성과 특징에 많은 영향을 준다. 따라서 공중합 조성분포를 설명, 평균 매개변수의 증가비 등을 설명하기 위한 여러 가지 방법이 제안되었다[12,13].

단량체의 반응성비는 정확한 분석기술이 필요하고 주의 깊은 실험을 하여야 하며 정확한 통계 방법이 요구된다. $^1\text{H-NMR}$ 분광기 분석은 입체 규칙도의 결정, 고분자의 조성을 연구하는데 사용

되었다. 고분자의 조성과 단량체 반응성 비로 부터 물리·화학적 성질에 적합한 공중합체 합성을 위한 정밀한 조성분포가 이루어져야 된다는 연구들이 있다[12,13].

Q값은 라디칼중합에서 공명안정화가 라디칼중합과 공중합을 이해하는데 유용하다. e값은 단량체중의 치환기에 기인하는 이중결합의 전자친화도이며, 중합성을 예측하는데 쓰인다[14].

본 연구에서는 안료, 지시약, 형광probe 및 효소 분야에 사용되어지는 NIPM과 GMA와 공중합체의 단량체 조성 분석으로부터 Fineman-Ross (F-R)[12]과 Kelen-Tüdös(K-T) 방법[13]을 이용하여 단량체 반응성 비를 구하고 Q값, e값을 구하여 공중합체특성을 검토하였다. 아울러 형광 특성도 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

1,8-나프탈산무수물(NAn), GMA(Aldrich) 그리고 프로판올아민(Aldrich)은 그대로 사용하였고, DMF(Junsei), 테트로하이드로퓨란(THF)(Aldrich), 메틸에틸케논(Junsei), 트리에틸아민(Junsei) 그리고 1,2-디클로로에탄(DCE)(Junsei)은 진공 증류하였고, AIBN은 재결정하여 사용하였다[9,15,16]. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 JNM ECP-400, JEOL(Japan), IR 스펙트럼은 FT/IR-5300, JASCO(Japan) 그리고 형광스펙트럼은 F-4500, HITACHI(Japan)를 사용하였다. 중합체의 점도는 농도1.25g/dl의 DCE용액을 온도 25°C에서 변형 유벨로드 점도계로 측정하였다. 분자량 측정은 M510, Waters(U.S.A)를 사용하였고, pump M717, Auto Sampler M410 RID(Differential Refractometer)와 칼럼은 HR5E(2EA), HR1E(1EA), HR2E(1EA)와 기준 물질은 폴리스티렌을 사용였다.

2.2. 1,8-naphthalimidopropyl

methacrylate(NIPM)단량체 합성

Hydroxypropyl naphthalimide(HPNI)의 합성 [9,15,16]은 환류냉각기를 장착한 1000 ml 삼구 플라스크에 1,8-NAn 19.8g (0.10mol)과 에탄올(EtOH) 용매500 ml 사용하여 프로판올아민 8.2621g(0.11mol)를 서서히 첨가한 후 70°C 에서 7시간 동안 반응시켰다. 반응혼합물을 1000 ml

증류수에 떨어뜨렸다. 침전물을 여과하여 감압건조 후 에탄올로 재결정하였다. 미색 바늘침상 결정 20.1696g(수율 79.2%)를 얻었으며 그 용점은 124.5°C였다. NIPM을 합성하기위해[1,7,8]은 1000 ml플라스크에 HPNI 12.764g(0.05mol)과 히드로퀴논 0.33g을 넣고 THF 200 ml을 넣어 완전히 녹인 후 TEA 5.1726 g(0.051mol)넣고 교반하였다. 염화메타크릴로일 6.8604 g(0.051mol)를 THF 100 ml에 희석하여 적하 깔때기로 2시간 동안 위 혼합물에 떨어뜨린 후 5~6시간 반응시켰다. 생성된 염을 여과분리한 후 여액을 진공증발기로 일부 증발시킨 후 5% 탄산수소나트륨 수용액 1000 ml에 떨어뜨려 침전물을 여과하였다. 여과물을 증류수로 수회 세척한 후 여과 건조하여 에탄올로 재결정하여 미색바늘상 결정을 11.026g(수득율 68.2%)를 얻었고 그 용점은 110.5°C였다.

2.3. 공중합체 합성

NIPM와 GMA의 공중합은 다음과 같이 합성하였다. 각각 다른 몰 비로 DMF 10 ml에 녹인 것을 넣고 개시제 AIBN 0.5몰% 및 DMF 10 ml를 넣은 뒤 30분 동안 질소 통과 후 앰플을 용봉하고 60°C에서 공중합 전환율 10%이하의 공중합체가 되도록 중합하였다. 앰플 속의 중합체는 DMF에 완전히 용해되어 있었으며 이것을 과량의 메탄올 400ml에 떨어뜨린 후 여과하여 건조시켰다. 이 중합체 DMF 용액을 메탄올에 재침전시켜 침전물을 여과 후 감압 건조하였다. 단량체무게에 대한 중합체무게비로 구한 전환율은 각각 다음 Table 1과 같았다. 공중합체의 고유점도

는 변형 유벨로드 점도계와 DCE용액을 사용하여 25°C에서 측정하였다.

Table 1. Feed Composition of NIPM and GMA in DMF

Feed Composition		Initiator*	Solvent
NIPM(g)	GMA(g)	AIBN (wt%)	DMF(ml)
0.20	0.80	0.5	10
0.40	0.60	0.5	10
0.50	0.50	0.5	10
0.60	0.40	0.5	10
0.80	0.20	0.5	10

* ; mole percent (%) of monomer

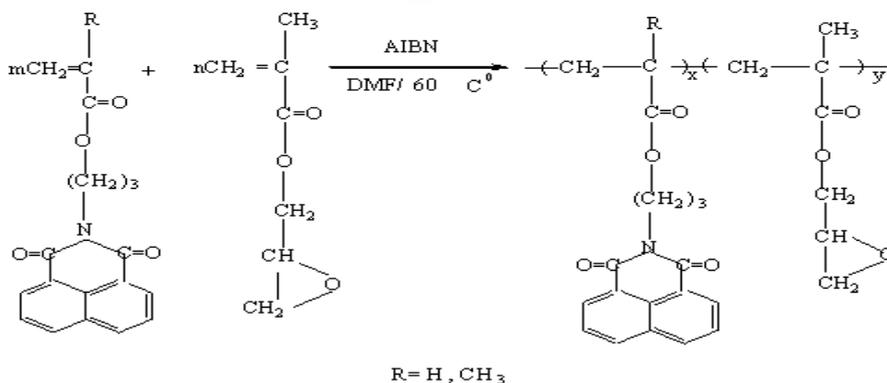
2.4. 몰 흡광계수

단량체 NIPM 몰 흡광계수는 NIPM의 농도를 (1.0x10⁻⁶ mol)에서 GMA의 피이크와 겹치지 않는 부분인 318 nm, 333 nm, 348 nm에서 농도에 대한 흡광도로부터 구하였다[1, 7, 8].

3. 결과 및 고찰

3.1. 몰 흡광계수측정

Fig. 1은 NIPM의 GMA의 자외선/가시광선 스펙트럼을 나타낸 것이다. 240 nm의 흡수대는 나



Scheme 1. Synthesis of NIPM and GMA copolymer

프탈렌 고리와 그리고 비닐기의 π 전자에 기인된 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당하고 275~350 nm의 흡수대는 에스테르의 카보닐기와 이미드기의 카보닐기 및 질소원자의 비공유전자 쌍에 기인한 $n \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당한다. 그리고 GMA의 경우는 232 nm의 피크는 비닐기의 π 전자에 기인된 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당 한다[9, 15, 16].

공중합체의 조성을 UV스펙트럼으로부터 구하기 위해 GMA와 NIPM의 흡수대가 서로 겹치지 않는 부분이 318 nm, 333 nm, 348 nm에서 나타나므로 이 파장에서 몰 흡광계수를 구하였다. DCE 용액에서 구한 흡광도를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 최대 흡수파장에는 약간의 차이가 나타났다.

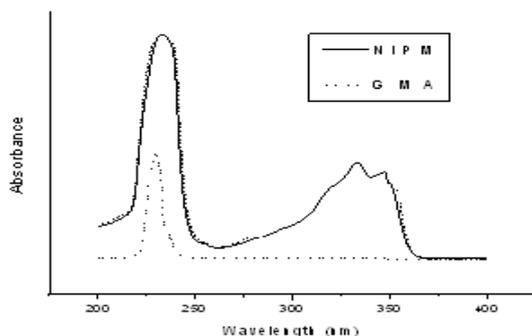


Fig. 1. UV spectrums of GMA and NIPM in DCE.

Table 2. Molar Extinction Coefficient(ϵ) of Monomer in DCE

Monomer	λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)
NIPM	318	8894
	333	11273
	348	10093

3.2. 용해도

Table 3에 공중합체의 용해성 거동을 나타내었다. 단독중합체는 TFA에는 실온에서 매우 잘 녹았고, dichloromethane(DCM), N-vinyl pyrrolidone(NVP), m-cresol에는 50°C에서 녹았으나, THF, DCE, DMSO, MEK, o-chrophenol (OCP), DMAc, 1,1,2,2-tetrachloroeth ylene (TCE), gacial acetic acide(GAA), chloroform에

는 녹지 않았다. 공중합체는 THF, DMF, m-cresol, DCM, DCE, DMSO, MEK, OCP, DMAc, TCA, GAA, chloroform에 50°C에서 잘 녹았다. MeOH, EtOH, benzene, toluene에는 용해성이 좋지 않았다.

Table 3. Solubility Behavior of the Polymers

Solvents	Poly (NIPM)	Poly (NIPM-co-GMA)
DCM	+	+
1,2-DCE	+	+
NVP	+	+
m-cresol	+	+
DCE	-	+
DMSO	-	+
OCP	-	+
TFA	++	-
DMAc	-	+
TCE	-	+
AA	-	+
THF	-	+
MEK	-	+
Chloroform	-	+
ETOH	-	-
MEOH	-	-
Toluene	-	-
Benzene	-	-

++ : soluble at room temperature

+: soluble , -: insoluble.

3.3. 공중합체의 합성과 조성

Fig. 2는 poly(NIPM-co-GMA) 공중합체의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. NIPM의 스펙트럼이 950-1000 cm^{-1} 에서 차이가 난 것은 단량체가 중합이 되면서 비닐기가 사라진 것에 기인한 것으로 보인다[9, 15, 16]. 1236 cm^{-1} 은 에폭시기의 C-O의 신축진동에 해당한다.

Fig. 3은 poly(NIPM-co-GMA)공중합체의 1H -NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. δ 7.5~8.5의 피이크는 나프탈렌 고리에 해당한다. δ 3.8~4.5의 피이크는 메틸렌기의 수소이고, δ 3.2

의 피이크는 메틸렌기에 인접한 에폭시기에 붙은 수소기에 기인하였고, δ 2.2~2.6은 에폭시기의 메틸렌기의 수소에 기인하였다. δ 1.8~2.0은 주쇄의 메틸렌기, δ 0.9~1.0은 메틸기의 피이크에 해당한다.

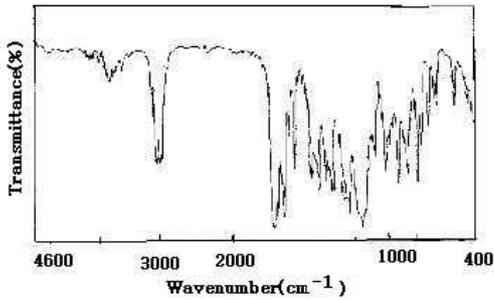


Fig. 2. IR spectrum of poly(NIPM-co-GMA).

Fig. 4는 poly(NIPM-co-GMA)의 UV스펙트럼을 나타낸 것이다. 단량체의 피이크와 유사하며, 333 nm에서 최대 흡수파장 피이크가 나타났다.

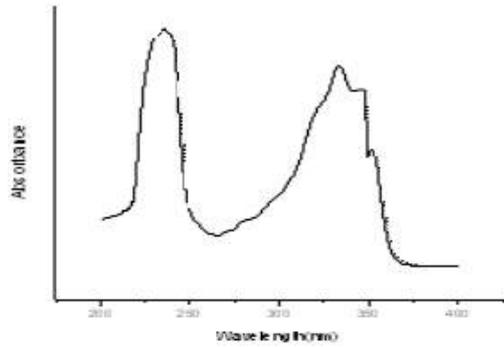


Fig. 4. UV spectra of poly(NIPM-co-GMA) in DCE.

3.4. 형광특성

형광분석은 합성한 단량체, 단독중합체, 공중합체의 형광분석을 여기파장을 310 nm 및 슬릿폭 5.0 nm에서 수행하였다.

Fig. 5는 10⁻⁶몰에서 단량체와 공중합체의 고분자들을 DCE 용액에서 형광 스펙트럼이다. NIPM의 단량체의 발광 피이크가 380 nm에서 강하게 나타났다. 이것은 형광발색단인 나프탈렌 고리의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인한 발광 피이크 이고 460 nm부근에서 폭넓고 구조가 없이 나타난 발

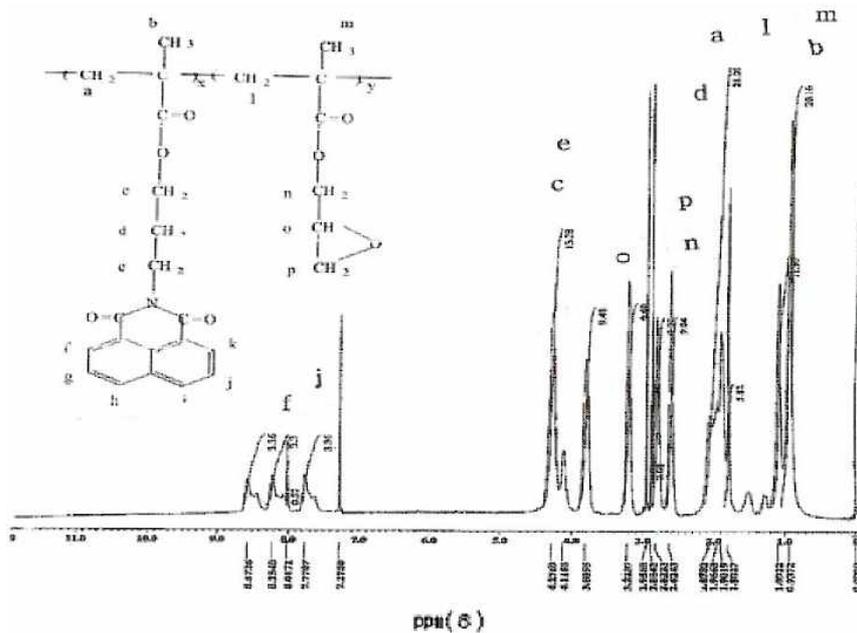


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of poly(NIPM-co-GMA) in CDCl₃(400MHz).

광 피이크는 중합체내의 형광발색단인 나프탈렌 고리 상호간의 이량체 복합체인 엑시머 형성으로 발광한 피이크로 사료되었다[9, 15, 16]. 단량체에서는 강하게 나타나고 공중합체에서는 약하게 나타난 것은 분자형광에 해당한다. 이것은 저분자에서는 엑시머가 형성하기 힘들고 중합체에서는 형성하기 용이하기 때문인 것으로 형광발색단을 가지는 중합체의 발광특성이다.

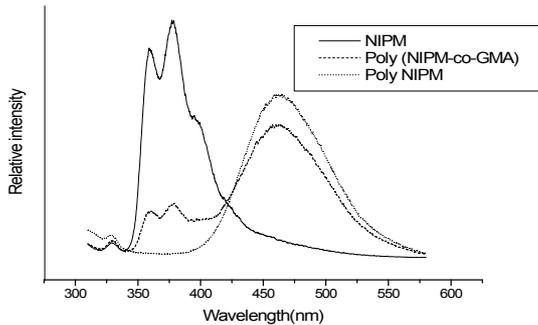


Fig. 5. Fluorescence spectra of NIPM, poly(NIPM-co-GMA) and poly(NIPM) in DCE at room temperature on excitation at 300 nm.

3.5. 분자량

3.5.1 GPC 분자량

Fig. 6은 poly(NIPM-co-GMA)의 기준물질을 폴리스티렌을 사용하여 THF 용액에서 GPC 스펙트럼이다. Fig. 6과 Table 4에 나타난 바와 같이 poly(NIPM-co-GMA) 수평균분자량(Mn)은 21,431이고, 무게평균분자량(Mw)은 51,122이며 분자량분포 척도(DI)는 2.39 이다. DI가 1에 가까우면 단분산체(monodisperse)로 볼 수 있고 대부분 천연고분자물질이다. 2이상이면 다분산성(polydisperse) 중합체이다. poly(NIPM-co-GMA)의 DI는 2.39이므로 다분산성 합성중합체임을 알 수 있다.

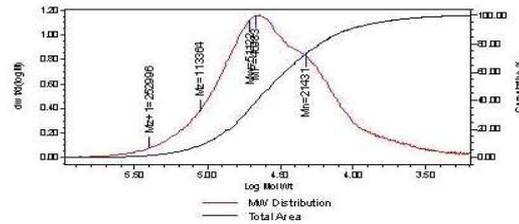


Fig. 6. Molecular weight of poly(NIPM-co-GMA)(GPC).

3.5.2. 점도분자량

Fig. 7은 (NIPM-co-GMA) 공중합체의 농도에 따른 환산점도를 나타낸 것이다. 가로축은 농도(g/dl), 세로축은 고유점도를 나타내고, 농도 제로에 수렴하는 부분인 세로축절편이 고유점도 $[\eta]$ 이다. 이 절편 값을 Mark-Howink-Sakurada 식 $[\eta]=KM^a$ ($K=5.5 \times 10^{-3}$, $a=0.79$)에서 구하여 이로부터 점도 수 평균 분자량(M) 42,521를 구하였다. 이 값은 GPC에서 구한 수평균분자량보다는 크고 중량평균분자량보다는 작다.

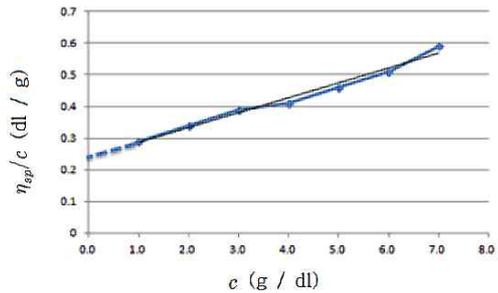


Fig. 7. Reduced viscosity-concentration curves for a poly(NIPM-co-GMA) in DCE at 25°C.

3.6. 단량체 반응성비

Fineman-Ross법[12]과 Kelen-Tüdös법[13]을 이용하여 오차구조의 변화를 감소시키며 GMA와 NIPM의 공중합체 반응성 비를 구하기 위하여

Table 4. Molecular Weight of Poly(NIPM-co-GMA)

	Mn	Mw	Mw/Mn	Polydispersity
Poly(NIPM-co-GMA)	21,431	51,122	2.39	2.39

단량체 반응성 비를 구하였다.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \quad (1)$$

$$G = r_1 F - r_2 \quad (2)$$

$$\frac{G}{F} = -\frac{r_2}{F} + r_1 \quad (3)$$

$$G = \frac{x(y-1)}{y}$$

$$F = \frac{x^2}{y}$$

$$x = \frac{M_1}{M_2}, \quad y = \frac{dM_1}{dM_2}$$

$$\frac{1}{F} = -\frac{1}{r_2} \cdot \frac{G}{F} + \frac{r_1}{r_2} \quad (4)$$

$$F = \frac{1}{r_1} G + \frac{r_2}{r_1} \quad (5)$$

$$\frac{F}{G} = \frac{r_2}{r_1} \frac{1}{G} + \frac{1}{r_1} \quad (6)$$

$$\frac{1}{G} = \frac{r_1}{r_2} \frac{F}{G} - \frac{1}{r_2} \quad (7)$$

$$\frac{G}{a+F} = (r_1 + \frac{r_2}{a}) \frac{F}{a+F} - \frac{r_2}{a} \quad (8)$$

$$a = \sqrt{F_m \cdot F_M}$$

일반적으로 미분식을 이용하는 직선 법은 우수한 방법으로 평가되나 중합율을 10% 이하로 해야 한다는 것이 단점이다.

Table 5는 공중합체들의 단량체의 공급 몰비에

대한 공중합체의 조성을 ¹H-NMR 스펙트럼의 피크 중 서로 겹치지 않는 나프탈렌기의 수소와 에폭시기의 C-H피크에서 각각 구하여 나타냈다.

Table 6의 조성값은 (식) 9와 (식) 10에 의하여 구하였다[17~20].

$$C = \frac{\text{Total Iaro}}{\text{Total Iali}} = \frac{6m_1}{11m_1 + 10(1-m_1)} \quad \text{or}$$

$$m_1 = \frac{10C}{6-C} \quad (9)$$

$$m_1 = \frac{z\text{Iaro} - w\text{Iali}}{(x-w)\text{Iali} + (z-y)\text{Iaro}} \quad (10)$$

여기서 m₁은 poly(NIPM-co-GMA)에서 NIPM 단량체의 방향족양성자 (aromatic protons)의 x = 6, 지방족양성자 (aliphatic protons)의 y = 11이고 GMA의 방향족양성자는 w=0, 지방족양성자의 z = 10이다.

Fig. 8은 단량체의 공급 몰 비에 대한 공중합체의 조성을 도시한 것이고 단량체의 공중합 거동을 나타낸 것이다. Table 5와 Table 6은 F-R 법과 K-T법을 적용하여 공급된 몰 비에 대한 공중합체의 조성으로 나타내었다. Fig. 9~10는 F-R법, K-T법을 적용하여 도시하였고, 이들을 적용하여 구한 값은 아래와 같다.

Poly(NIPM-co-GMA)의

F-R ; r₁ = 1.3698, r₂ = 0.5008, r₁r₂ = 0.6859

K-T ; r₁ = 1.0804, r₂ = 0.4271, r₁r₂ = 0.4614.

Table 5. Composition Data for Free Radical Copolymerization of NIPM with GMA in DMF Solution at 60°C

Copolymer no	M ₁ ^a	Intensities of Protons		C=I _{aro} /I _{ali}	m ₁ ^b	m ₂ ^b	Conversion (%)
		I _{aro}	I _{ali}				
1	0.0660	1.06	12.54	0.0845	0.1429	0.8571	10
2	0.1582	1.79	11.71	0.1529	0.2615	0.7385	9.8
3	0.2198	1.998	18.64	0.1906	0.3281	0.6719	9.7
4	0.3057	5.076	19.31	0.2629	0.4583	0.5417	9.6
5	0.3697	2.39	8.16	0.2928	0.5132	0.4868	8.3

^aM₁ is the mole fraction of NIPM in the feed.

^bm₁ and m₂ are the mole fraction of NIPM and GMA in the copolymer

Poly(NIPM-co-GMA)의 곱($r_1 \cdot r_2$)이 1보다 작아서 불규칙한 공중합체가 형성된 것으로 판단되었고, 다른 종류의 단량체끼리 결합하게 된 교호공중합체를 형성한다고 사료되었다. [20].

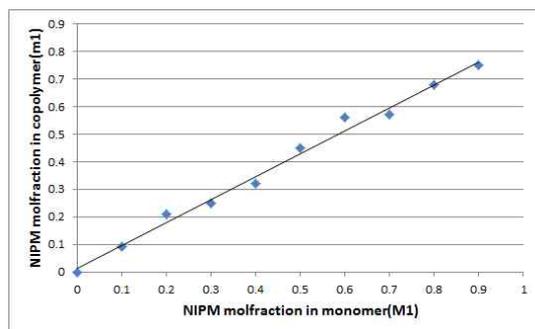


Fig. 8. Copolymer composition curve for the system poly(NIPM-co-GMA).

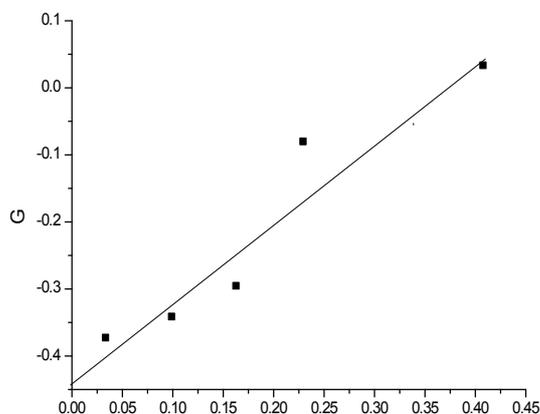


Fig. 9. F-R plot for poly(NIPM-co-GMA).

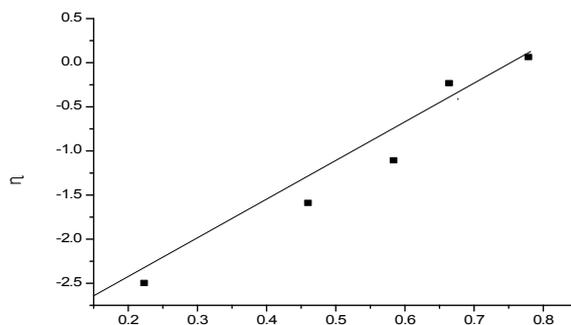


Fig. 10. K-T plot for poly(NIPM-co-GMA).

3. 7 Q-e scheme

성장 반응속도상수는 단량체중의 치환기의 입체효과가 무시되는 한 공명효과와 극성효과에 의해 표시된다. 1947년 Alfred 및 Price는 성장반응은 $M_1 \cdot + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_2 \cdot$ 에 의해 속도상수가 다음과 같이 표시된다고 제시 했다[14].

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) \quad (11)$$

$$r_1 = k_{11}/k_{12}, r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (12)$$

P_1 은 $M_1 \cdot$ 의 일반 반응성(공명안정화), Q_2 는 M_2 의 공명안정화의 정도를 나타내며, e_1 및 e_2 는 각각 $M_1 \cdot$ 및 $M_2 \cdot$ 의 극성효과를 나타낸다. (11)식을 (12)식에 대입하면 (13)식 및 (14)식이 얻어진다.

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = Q_1/Q_2 \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \quad (13)$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = Q_2/Q_1 \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\} \quad (14)$$

r_1, r_2 의 식은 (15)식과 같이 표시되며 교호 공

Table 6. Parameters of Fineman-Ross, Kelen-Tüdös for Poly(NIPM-co-GMA)

	$F = M_1/M_2$	$f = m_1/m_2$	$G = F(f-1)/f$	$H = F^2/f$	$\eta = G/(a+H)$	$\xi = H/(a+H)$
1	0.0745	0.1666	-0.3727	0.0333	-2.4963	0.2230
2	0.1870	0.3540	-0.3412	0.0988	-1.5884	0.4599
3	0.2818	0.4883	-0.2953	0.1626	-1.1064	0.5836
4	0.4404	0.8462	-0.0800	0.2292	-0.2317	0.6639
5	0.6555	1.0541	0.0336	0.4076	0.0642	0.7784

$$a = (H_{max} \times H_{min})^{1/2} = 0.1160$$

중합성은 양쪽 단량체의 극성효과에 따라 결정된다.

$$r_1, r_2 = \exp\{-(e_1 - e_2)^2\} \quad (15)$$

Q값이 큰 공액모노머는 단량체로서 반응성이 크지만, 라디칼의 반응성은 작다. 공액모노머의 공중합에서 e값의 차가 클수록 교호 공중합체 생성이 커진다. e값의 차가 크더라도 Q값이 크게 다르면 공중합이 일어나기 어렵다. Q값이 작은 공액모노머는 단량체의 반응은 작지만 그 라디칼의 반응은 매우 크다. 공액모노머와 반대로 되며 개시반응이 일어나기 어렵지만 재현성이 좋지 않다[6]. GMA의 Q_1 와 e_1 값을 사용하여 poly(NIPM-co-GMA)의 Q_2 와 e_2 값은 각각 1.1378, 1.2595를 보였다. Q_2 와 e_2 값이 비슷하기 때문에 이상적인 공중합이 일어난 것으로 사료되어진다. Q_2 값이 0.2 이상으로 공액단량체이며 라디칼공중합에서 공명안정화가 라디칼중합성과 공중합성을 이해하는데 유용하다고 할 수 있다.

4. 결 론

단량체 NIPM은 우유 빛 바늘 상 결정을 11.026g(수율68.2%)를 얻었고 그 용점은 110~112°C이었다. Poly(NIPM-co-GMA)의 분자량은 GPC 스펙트럼에서 수평균 분자량 (Mn) 21,431, 중량평균 분자량 (Mw) 51,122, 수평균 점도분자량은 42,521이고 분자량분포도 (DI) 2.39인 것으로 보아 다분산성으로 사료된다.

NIPM과 GMA를 여러 가지 조성비로 공중합하여 UV, IR, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하고 공중합체의 조성비를 UV 스펙트럼을 사용하였고, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 이용하여 단량체의 반응성비를 F-R 법, K-T법으로 구하였다. 반응속도 곱(r_1, r_2)이 1보다 적어서 불규칙한 공중합체가 형성되었고 다른 단량체끼리 결합하게 된 교호공중합체를 형성되었는 것으로 간주된다.

Q-e scheme을 이용하여 Q-e값을 구하였다. poly(NIPM-co-GMA)의 Q와 e값이 0.2이상으로 비슷하여 이상적인 공중합이 형성된 것으로 사료되어진다.

380 nm에서 약한 분자형광띠와 460 nm에서 강한 중합체 엑시머 형광띠가 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 부경대학교 자율창의학술연구비의 지원을 받아 수행된 연구이며 이에 감사를 드립니다.

References

1. H. Shaki, K. Gharanjig, S. Rouhani, and A. Khosravi, Synthesis and photophysical properties of some novel fluorescent dyes based on naphthalimide derivatives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **216**, 44 (2010).
2. Jin Zhengneng, Li Najun, Wang Chuanfeng, Jiang Huajiang, Lu Jianmei and Zhou Qizhong, Synthesis and fluorescence property of some novel 1,8-naphthalimide derivatives containing a thiophene ring at the C-4 position, *Dyes and pigments*, **96**, 204 (2013).
3. Ghasem R. Bardajee, Microwave-assisted solvent-free synthesis of fluorescent naphthalimide dyes, *Dyes and Pigments*, **99**, 52 (2013).
4. Lai C, Garner DM, Gray JE, Brogdon BL, Peterman VC and Pieniaszek HJ. Determination of bisnafide, a novel bis-naphthalimide anticancer agent, in human plasma by high-performance liquid chromatography with UV detection. *J Pharmaceut Biomed*, **17**, 427 (1998).
5. Zhang Y and Zhou C. Synthesis and activities of naphthalimide azoles as a new type of antibacterial and antifungal agents. *Bioorg Med Chem Lett*. **21**. 4349 (2011).
6. Grabchev I, Moneva I, Bojinov V and Guittonneau S. Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays. *J Mater Chem*. **10**, 1291 (2000).
7. Veale EB. and Gunnlaugsson T. Synthesis, photophysical and DNA binding studies of fluorescent Tröger's base derived 4-amino

- 1,8-naphthalimide supramolecular clefts, *J. Org. Chem.*, **75**, 5513 (2010).
8. Ryan GJ, Quinn S and Gunnlaugsson T. Highly effective DNA photocleavage by novel "rigid" Ru(bpy)₃-4-nitro-and-4-amino-1,8-naphthalimide conjugates. *Inorg Chem.* **47**, 401 (2008).
 9. Seung-Min OH and Dae-Hee OH, Free-Radical Copolymerization of Glycidyl Methacrylate with Phthalimidoethyl Acrylate : Synthesis and Determination of Monomer Reactivity Ratios, *J. of Korean Oil Chemists. Soc.*, **30**, 297 (2013).
 10. Jian-Xin Yang, Xin-Liang Wang, Xue-Mei Wang and Long-He, The synthesis and spectral properties of novel 4-phenylacetylene-1,8-naphthalimide derivatives, *Dyes and Pigments*, **66**, 83 (2005).
 11. TZ. Filipova, I. Grabchev and I. Petkov, Synthesis and Spectral Properties of New N-Substituted Naphthalimide Luminophores for Structural Coloration of Polymethyl methacrylate and polystyrene, *J. Polym. Sci. Chem.*, **35**, 1069 (1997).
 12. M. Fineman and S. D. Ross, Linear method for determining monomer reactivity ratios of copolymerization. *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
 13. T. Kelen and F. Kelen-Tüdös, Analysis of the Linear Methods For Determining Copolymerization Reactivity Ratios. 1. A New Improved Linear Graphic Method, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A9**, 1 (1975).
 14. T. Alfrey, Jr and C. C. Price, Reactivities in vinyl Copolymerization, *J. Polym. Sci.*, **2**, 101 (1947).
 15. D. H. Oh, W. S. Kim and K. H. Seo, Synthesis and Spectral Properties of Poly(2-1,8-naphthalimidoethylmethacrylate), *Polymer Communications*, **29**, 108 (1988).
 16. W. S. Kim, K. H. Hong, N. K. Park, and B. K. Kwon, Synthesis and Properties of Poly(2-phthalimidoethyl methacrylate), *Polymer(Korea)*, **13**(7), 608 (1989).
 17. P. S. Vijayanand and C. S. Jone Selvamalar, A. Penlidis and S. Naniundan, Copolymers of 3,5-dimethylphenyl acrylate methyl methacrylate of monomer reactivity ratios, *Polym. Int.*, **52**, 1856 (2003).
 18. Kelen-Tüdös and F. Turesamji J, An improved graphical method for the evaluation of molecular weight measurements on polymers, *J Polym. Sci., Polym. Chem.*, **15**, 3047 (1977).
 19. C. S. Jone Selvamalar, T. Krithiga, A. Penlidis and S. Nanjundan, Copolymerization of 4-benzyloxycarbonylphenyl methacrylate with glycidylmethacrylate: synthesis, characterization, reactivity ratios and application as adhesives, *Reactive Functional Polymer*, **56**, 89 (2003).
 20. U. Senthilkumar, Kilivelu Ganesan and B. S. R. Reddy, Synthesis, Characterization and Reactivity Ratios of Phenylethyl Acrylate/Methacrylate Copolymers, *J. Polym. Research*, **10**, 21 (2003).