

나프탈이미도프로필 아크릴레이트와 GMA 공중합체의 합성과 물성

임덕점 · 오승민* · 김부윤** · 박재경*** · 강인규**** · 서관호**** · 오대희*[†]

부경대학교 공업화학과, *울산여자고등학교, **부산대학교 수학교육과,
경북대학교 나노소재공학부, *경북대학교 고분자공학과
(2014년 3월 7일 접수, 2014년 5월 27일 수정, 2014년 5월 29일 채택)

Synthesis of Naphthalimidopropyl Acrylate and GMA Copolymers and Their Physical Properties

Deok Jum Lim, Seung Min Oh*, Boo Yoon Kim**, Jae Kyung Park***, Inn-Kyu Kang****,
Kwan-Ho Seo****, and Dae Hee Oh*[†]

Dept. of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Sinseoro 365, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

*Ulsan Girl's High School, Samsanro 9gil, Nam-gu, Ulsan 680-828, Korea

**Det. of Mathematic Education, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

***Dept. of Nanoengineering, Kyungpook National University, KyungBook 742-711, Korea

****Dept. of Polymer Science & Engeneering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received March 7, 2014; Revised May 27, 2014; Accepted May 29, 2014)

초록: 이 논문은 naphthalimidopropylacrylate(NIPA)와 glycidylmethacrylate(GMA) 공중합체의 합성과 물성에 관한 연구로서 공중합체의 조성, 단량체 반응성비, 공명효과(Q)와 극성효과(e), 나프탈렌발색단을 가진 물질의 형광특성 등을 조사하였다. Azobisisobutyronitrone(AIBN) 개시제와 dimethylformamide(DMF) 용매를 60 °C에서 공중합하였다. 단량체의 반응성비는 Fineman-Ross(F-R), Kelen-Tüdös(K-T) 법으로 단량체 반응성비를 구한바, r_1 은 r_2 보다 크게 나타났다. NIPA이 GMA보다 공중합의 형성이 더 많음을 알 수 있다. 단량체 반응성비의 곱($r_1 \cdot r_2$)이 1보다 적어서 불규칙한 교대공중합체가 형성되었고 다른 단량체끼리 결합하게 된 교호공중합체를 형성된 것으로 간주된다. 380 nm에서 약한 분자 형광띠와 460 nm에서 강한 중합체 엑시머 형광띠가 나타났다. NIPA 단량체의 형광수명은 실온에서 UV 355 nm 파장에서 형광붕괴커브를 나타냈으며 5.1449×10^{-7} s로 나타났다. GMA 공단량체를 아크릴계에 공중합시켜 우수한 내열성 열경화성 접착제나 코팅제에 응용될 것으로 사료된다.

Abstract: This work, which was about the synthesis of naphthalimidopropyl acrylate 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 of naphthalene. Azobisisobutyronitrone (AIBN) as an initiator was employed at 60 °C with dimethylformamide (DMF) of solvent for the copolymerization of NIPA. r_1 was found to be higher than r_2 from the reactivity ratios of the monomer obtained from Fineman-Ross (F-R), Kelen-Tüdös (K-T) methods. NIPA was found to be more copolymerized than GMA. $r_1 \cdot r_2$ product was lower than 1, copolymerization was made random-alternating type. The fluorescence spectrum of these polymers showed a weak monomer fluorescence band at 380 nm and a strong excimer fluorescence band at about 460 nm. Fluorescence life time of NIPA monomer showed fluorescence cover with UV 355 nm at room temperature, and life time showed 5.1449×10^{-7} s.

Keywords: 3-(1,8-naphthalimido) propyl acrylate, monomer reactivity ratios, resonance effect (Q), polar effect (e), fluorescence life time.

서 론

나프탈이미드기를 가지는 중합체는 열 저항성과 내구성이 우수하고 발광특성을 가지며 특히 광 발광성을 가진 비발단

량체로 합성한 중합체들은 광증백제로 사용되고 있다.¹ 나프탈이미드기를 가진 안료들은 내광성이 우수하고 색이 선명한 물질로 최근 연구되고 있다.² 나프탈이미드 발색단은 합성안료 및 형광물질로도 이용되어 광 발광제, 형광안료, 지시약, 형광 probe 및 효소체로 이용되고 있다.³⁻⁵ 광전기화학전지나 형광성 태양수집기의 중합체 막 뿐만 아니라 형광성 첨가제를 액정체에 주입하면 태양에너지를 전기나 열로 변환시키는

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dhoh@pknu.ac.kr

데 이용된다.^{3,5} 그중의 대표적인 나프탈이미드 유도체는 밝은 노랑색, 황녹색 형광물질로서 이용되고 있고 항암연구나 DNA 연구에 이용되고 있다.⁶⁻⁸

고분자 과학에서 공중합은 상업적으로 중요한 부분을 차지하며 여러 산업에서 이용되고 있다. 공중합체가 단일 중합체보다 다양한 것은 여러 가지 단량체를 중합함으로써 단일 중합체가 가지는 결점을 보완하거나 새로운 성질을 나타내는 중합체 재료를 제조할 수 있는 기본적인 방법이기 때문이다. 중합체의 성질은 공중합체 조성과 공중합체의 연쇄분포와 평균 분자량 등이 공중합 과정에서 매우 중요하다. 공중합체 제조업에서 가장 중요한 요소는 중합체 물질의 밀도와 점도 등이다.⁹ 그러나 경제적으로는 전환율을 높이기 위한 반응조건이 필요하다. 중합반응비, 중합체의 생산성, 공중합체 조성, 평균분자량, 반응성비 등이 알려져 있다. 단량체의 반응성비는 정확한 분석기술이 필요하고 주의 깊은 실험을 하여야 하며 정확한 통계방법이 요구된다. 공중합에서 단량체와 용제, 단량체와 공중합체, 단량체와 공중합체 라디칼의 성장 등에 단량체가 존재하여 서로 교호작용을 한다. 이런 교호작용은 라디칼 반응에 영향을 미쳐 공중합체의 조성과 특징에 많은 영향을 준다. 따라서 공중합 조성분포를 설명하기 위한 여러 가지 방법이 제시되어져 있다.⁹

¹H NMR spectroscopy 분석은 입체규칙도 결정을 위해 사용되었고 중합체의 조성을 연구하는데 사용되었고 중합체의 조성과 단량체 반응성비는 물리적 화학적 성질에 적합한 공중합체가 이루어지기 위해서 정밀한 조성분포가 이루어져야 된다고 보고되었다.^{10,11}

본 연구에서는 나프탈이미드기를 가지는 고분자물질은 형광특성과 증백제로서의 우수성은 있으나 단독중합 시 용해성이나 상용성의 물성을 향상시키고 우수한 열경화성, 내열성 접착체에 사용되어지는 에폭시기를 가진 글리시딜메타아크릴레이트(GMA) 공단량체와 나프탈이미도프로필아크릴레이트(NIPA)의 공중합체를 합성하여 공중합체의 광학특성 및 열적 성질을 조사하고 공명효과(Q)값과 극성효과(e)값을 구하여 공중합체의 특성과 물성을 연구하고자 한다.

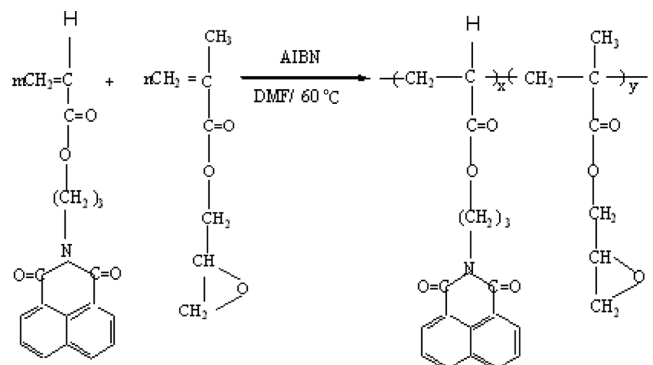
실 험

시약 및 기기. Dimethylformamide(DMF)(Junsei), tetrahydrofuran(THF)(Aldrich), triethylamine(TEA)(Junsei), 1,2-dichloroethane(DCE)(Junsei)은 일반정제법으로 정제하였다.¹² Azobisisobutyronitril(AIBN)은 메탄올(MeOH)과 클로로포름으로 2회 재결정하여¹³ 사용하였고 1,8-naphthalic anhydride(NAn)(Aldrich), glycidylmethacrylate(GMA)(Aldrich), 프로판올아민(Aldrich)은 그대로 사용하였다. ¹H, ¹³C NMR 스펙트럼은 JNMECP-400, JEOL(Japan)를 사용하여 측정하였고, IR 스펙트럼은 FT/IR-5300, JEOL(Japan), 그리고 형광스펙트럼

은 F-4500, HITACHI(Japan)를 사용하였다. 형광수명은 Acton Reach 사의 Spectratro 750 Monochromator 모델을 사용하였다. 중합체의 열적거동은 시차주사 열분석기(DSC)는 PERKIN-ELMER사의 Pyric1, thermogravimetric analysis(TGA)를 사용하여 측정하였다. 중합체의 점도는 농도 1.25 g/dL의 DCE 용액을 온도 25 °C에서 변형 유벨로드 점도계로 측정하였다. 분자량 측정은 M510, Waters(USA)를 사용하였고 pump M 717, Auto Sampler M410 RID(Differential Refractometer)와 칼럼은 HR5E(2EA), HR1E(1EA), HR2E(1EA)과 기준물질은 폴리스티렌을 사용하였다.

1,8-Naphthalimidopropyl Acrylate(NIPA) 단량체 합성. Hydroxypropyl naphthalimide(HPNI)의 합성은¹⁴⁻¹⁶ 환류냉각기를 장착한 1000 mL 삼구플라스크에 1,8-NAn 19.8 g(0.10)과 에탄올 용매 500 mL 사용하여 프로판올아민 8.2621 g(0.11 mole)를 서서히 첨가한 후 70 °C에서 7시간 동안 반응시켰다. 반응혼합물을 1000 mL 증류수에 떨어뜨렸다. 침전물을 여과하여 감압건조 후 에탄올로 재결정하였다. 미색 바늘 침상 결정 20.1696 g(수율 79.2%)을 얻었으며 그 용점은 124.5 °C였다. NIPA를 합성하기 위해¹⁷ HPNI 28.98 g(0.114 mole)과 히드로퀴논 0.33 g을 넣고 THF 200 mL을 넣어 완전히 녹인 후 TEA 12.305 g(0.1145 mole) 넣고 교반하면서 염화아크릴로일 11.2359 g(0.1145 mole)을 THF 100 mL에 희석하여 적하 깔때기를 이용하여 2시간에 걸쳐 떨어뜨린 후 5~6 시간 반응하였다. 생성된 염을 여과분리한 후 여액을 진공증발기로 일부 증발시킨 후 5% 탄산수소나트륨 수용액 1000 mL에 떨어뜨려 침전물을 여과하였다. 여과물을 증류수로 수 회 세척한 후 여과 건조하여 에탄올로 재결정하여 미색 바늘상 결정 24.2 g(수득률 68.8%)을 얻었고, 그 용점은 82~83 °C였다.

공중합체 합성. NIPA와 GMA의 공중합체는 Scheme 1과 같이 합성하였다. 단량체와 공단량체 각각 다른 몰 비로 DMF 10 mL에 녹인 것을 개시제 AIBN 0.5 몰%, DMF 10 mL 용액을 넣은 뒤 30분 동안 질소 통과 후 앰플을 용봉하고 60 °C에서 공중합 전환율 10% 이하의 공중합체가 되도록 중합하



Scheme 1. Synthesis of NIPA and GMA copolymer.

Table 1. Feed Composition of NIPA and GMA in DMF

Feed composition		Initiator*	Solvent
NIPA (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.

였다. 앰플 속의 중합체는 DMF에 완전히 용해되어 있었으며 이것을 과량의 메탄올 400 mL에 떨어뜨린 후 여과하여 건조시켰다. 이 중합체 DMF 용액을 메탄올에 재침전시켜 침전물을 여과 후 감압 건조하였다. 단량체 무게에 대한 중합체 무게비로 구한 전환율은 각각 Table 1과 같았다. 공중합체의 고유점도는 변형 유벨로드 점도계와 DCE 용액을 사용하여 25 °C에서 측정하였다.

¹H NMR. ¹H NMR에서 공중합체는 CDCl₃, 단독중합체 NIPA는 삼불소아세트산(TFA)을 각각 사용하여 분석하였다. 용해도 실험은 소량의 시료와 여러 가지 용매를 시험관에 각각 넣어 상온에서 육안으로 용해도를 측정하였다.

열분석. 중합체의 열적성질은 DSC를 사용하여 시료 5 mg을 시료용기에 넣고 기준시료는 산화알루미늄을 사용하여 10 °C/min 속도로 승온시키면서 열적거동을 측정하였으며 중합체의 열 감량분석은 TGA를 사용하여 승온속도 10 °C/min로 질소기류 하에서 측정하였다.

물 흡광계수. 단량체 NIPA 물 흡광계수는 NIPA의 농도를 1.0×10⁻⁶ mole에서 GMA의 피크와 겹치지 않는 부분인 318, 333, 348 nm에서 농도에 대한 흡광도로부터 구하였다.¹⁷

형광. 형광분석은 합성한 단량체, 단독중합체, 공중합체를 여기파장을 310 nm로 하여 slit 폭 5.0 nm에서 측정하였다. 단량체의 형광수명은 농도 1.0×10⁻⁶ mole로 하여 DCE 용액에서, slit 폭을 3 nm로 하고 290 K, 600 Ω, 355 nm, PMT; 525, OSC; 10 us, 2 mv 조건에서 $y = A_1 * \exp(-x/t_1) + y_0$ 식 (y 는 강도, A_1 은 초기강도, x 는 전이율, t_1 은 형광수명, y_0 는 최저 강도의 범위)을 이용하여 형광붕괴커브에서 형광수명을 구하였다.¹⁸

결과 및 토론

공중합체의 합성과 조성. Figure 1은 poly(NIPA-co-GMA)의 공중합체의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

NIPA의 스펙트럼에서 확인한 바로 950-1000 cm⁻¹에서 차이가 난 것은 단량체가 중합되면서 비닐기가 사라진 것에 관계된 것으로 보인다.¹⁹

Figure 2는 poly(NIPA-co-GMA)의 공중합체의 ¹H NMR 스

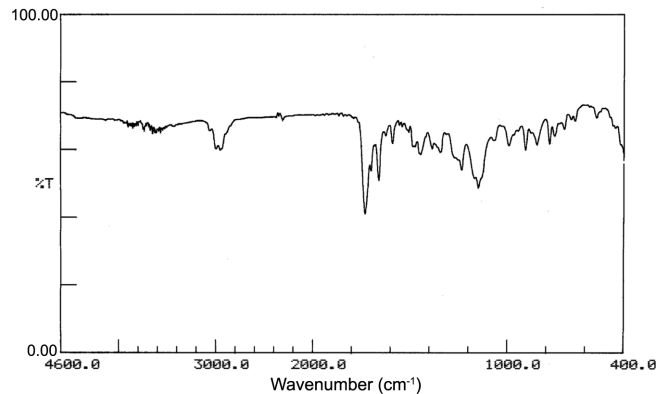


Figure 1. IR spectrum of poly(NIPA-co-GMA).

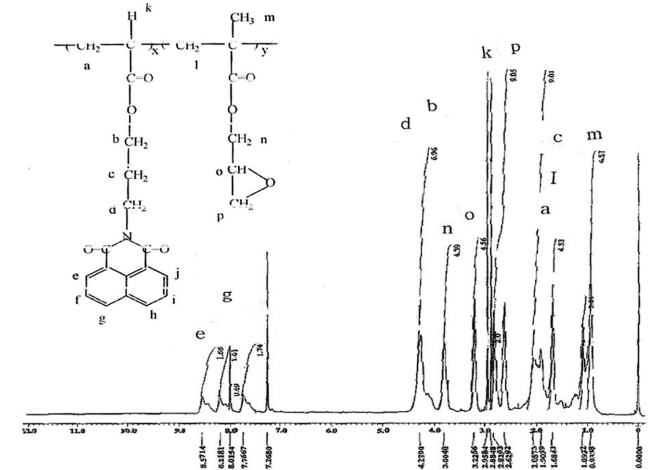


Figure 2. ¹H NMR spectrum of poly(NIPA-co-GMA) in CDCl₃ (400 MHz).

펙트럼을 나타낸 것이다. δ 7.5~8.5의 피크는 나프탈렌 고리에 해당하고 δ 3.8~4.5의 피크는 메틸렌기의 수소이고, δ 3.2의 피크는 메틸렌기에 인접한 에폭시기에 붙은 수소기에 기인되고, δ 2.2~2.6은 에폭시기의 메틸렌기의 수소에 기인되고, δ 2.5는 NIPA의 C-H기이고, δ 1.8~2.0은 주사슬의 메틸렌기, δ 0.9~1.0은 메틸기의 피크에 해당한다.²⁰⁻²²

용해도. Table 2에 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-tetrachloroethylene(TCE), gacial acetic acid(GAA), chloroform에는 녹지 않았다. GMA 단독중합체는 DMF, DCM, NVP, *m*-cresol, DMSO, EMK, OCP, DMAc, TCE, AA, DCE, THF, chloroform에 50 °C에서 잘 녹았으나 TFA에는 녹지 않았다, 공중합체는 THF, DMF, *m*-cresol, DCM, DCE, DMSO, MEK, OCP, DMAc, TCA, GAA, chloroform에 50 °C에서 잘 녹았다.

Table 2. Solubility* Behavior of the Polymers

Solvents	Polymers	
	Poly(NIPA)	Poly(NIPA-co-GMA)
DCM	+	+
1,2-DCE	+	+
NVP	+	+
m-cresol	+	+
DCE	-	+
DMF	+	+
DMSO	-	+
OCP	-	+
TFA	++	-
DMAc	-	+
TCE	-	+
AA	-	+
THF	-	+
MEK	-	+
Chloroform	-	+
EtOH	-	-
MeOH	-	-
Toluene	-	-
Benzene	-	-

++: Soluble at room temperature. +: Soluble on heating. -: Insoluble.

MeOH, EtOH, benzene, toluene에는 용해성이 좋지 않았다.

분자량 측정. Figure 3은 poly(NIPA-co-GMA)의 기준물질을 폴리스티렌을 사용하여 THF 용액에서 GPC 스펙트럼이다. Figure 3은 Table 3에 나타난 바와 같이 poly(NIPA-co-GMA) 수평균분자량(M_n)은 11984이고, 무게평균분자량(M_w)은 28180이며 분자량분포 척도(DI)는 2.35이다. DI가 1에 가까우면 단분산체(monodisperse)로 볼 수 있고 대부분 천연고

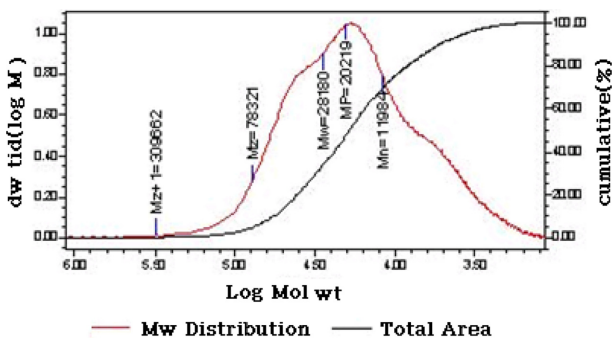


Figure 3. Molecular weight of poly(NIPA-co-GMA)(GPC).

Table 3. Molecular Weight of Poly(NIPA-co-GMA)

	M_n	M_w	M_w/M_n	Polydispersity
Poly(NIPA-co-GMA)	11984	28180	2.35	2.35

분자물질이다. 2이상이면 다분산성중합체이다. Poly(NIPA-co-GMA)의 DI는 2.35이므로 다분산성 공중합체임을 알 수 있다. 분자량 비교를 위해서 PMMA의 k와 a값을 사용하여 구한 수평균 점도분자량은 22521이었다

단량체 반응성비. Fineman-Ross법,²³ Kelen-Tdos법과²⁴ ext K-T법을^{25,26} 이용하여 오차구조의 변화를 감소시키며 GMA와 NIPA의 공중합체 반응성 비를 구하기 위하여 단량체 반응성 비를 구하였다.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$a = 0.3892$$

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

Table 4는 공중합체들의 단량체의 공급 몰비에 대한 공중합체의 조성을 ¹H NMR 스펙트럼의 피크 중 서로 겹치지 않는 나프탈렌기의 수소와 에폭시기의 C-H 피크에서 각각 구하여 나타냈다. Table 4의 조성값은 식 (9)와 식 (10)에 의하여 구하였다.²⁷⁻²⁹

$$c = \frac{Total I_{aro}}{Total I_{ali}} = \frac{6m_1}{9m_1 + 10(1-m_1)} \quad \text{or} \quad m_1 = \frac{10c}{6+c} \quad (9)$$

Table 4. Composition Data for Free Radical Copolymerization of NIPA 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	0.0688	0.19	5.54	0.0343	0.0572	0.9438	8.2
2	0.1645	0.78	12.5	0.0624	0.1031	0.8968	10.1
3	0.2275	1.13	10.28	0.1099	0.1800	0.8200	7.1
4	0.3059	2.19	12.67	0.1728	0.2800	0.7200	3.5
5	0.4407	4.59	18.26	0.2513	0.4020	0.5980	8.2

^a M_1 is the mole fraction of NIPA in the feed.

^b m_1 and m_2 are the mole fraction of NIPA and GMA in the copolymer.

Table 5. Parameters of Fineman-Ross, Kelen-Tüdös for Poly(NIPA-co-GMA)

	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$r_1=F/(a+H)$	$\xi=H/(a+H)$
1	0.0739	0.0606	-1.1453	0.1640	-2.0703	0.2965
2	0.1961	0.1150	-1.1165	0.2574	-1.7267	0.3981
3	0.2945	0.2195	-1.0472	0.3951	-1.3352	0.5038
4	0.4409	0.3889	-0.6928	0.4998	-0.7793	0.5622
5	0.7878	0.6720	-0.3845	0.9235	-0.2929	0.7035

$$m_1 = \frac{z I_{aro} - w I_{ali}}{(x-w)I_{ali} + (z-y)I_{aro}} \tag{10}$$

$$x_0 = m_1/m_2 \tag{11}$$

$$y = \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{1+r_1 \cdot \frac{m_1}{m_2}}{r_2 + \frac{m_1}{m_2}} \tag{12}$$

$$e_1 = e_2 \cdot \frac{y}{x_0} \tag{13}$$

$$e_2 = w \cdot \frac{y}{x_0} \tag{14}$$

$$z = \frac{\log(1-e_1)}{\log(1-e_2)} \tag{15}$$

$$F = \frac{y}{z} \tag{16}$$

$$G = \frac{y-1}{z} \tag{17}$$

$$n = \frac{G}{a+F} \text{ 와 } \zeta = \frac{F}{a+F} \tag{18}$$

$(a=0.2510)$

여기서, m_1 은 poly(NIPA-co-GMA)에서 NIPA 단량체의 방향족 양성자(aromatic protons)의 $x=6$, 지방족 양성자(aliphatic protons)의 $y=9$ 이고 GMA의 방향족 양성자는 $w=0$, 지방족 양성자의 $z=10$ 이다.

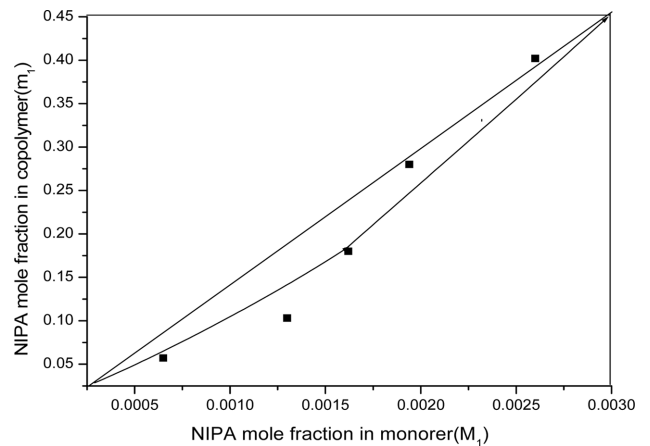


Figure 4. Copolymer composition curve for the poly(NIPA-co-GMA) system.

Figure 4는 단량체의 공급 몰 비에 대한 공중합체의 조성을 도시한 것이고 단량체의 공중합 거동을 나타낸 것이다. Table 5는 F-R법과 K-T법을 적용하여 공급된 몰 비에 대한 공중합체의 조성으로 나타내었다. Ext K-T법에 의한 식 (11)-(18)을 적용하여 Table 6을 나타냈다. 낮은 전환율을 요하는 K-T법과는 달리 높은 전환율 최대(30%)까지 K-T법을 응용하여 선형식을 확장하였다. 식의 r_1 과 r_2 는 K-T법에서 구해진 값을 대입하고, w 값은 무게 전환율, $u=0.2925$ 는 M_2/M_1 의 분자량을 대입하여 구하였다. Figures 5, 6은 F-R법, K-T법을 적용하여 도시하였고, Figure 7은 Ext K-T법을 적용하여 도시하였다. 이들을 적용하여 poly(NIPA-co-GMA)의 값은 아

Table 6. Extended Kelen-Tüdös Parameters for Copolymers (NIPA-co-GMA) System

Parameters	Copolymers system				
	1	2	3	4	5
Conversion (wt%)	15	11	17	3.5	8.2
x_0	0.0606	0.1150	0.2195	0.3889	0.6720
y	0.0513	0.0966	0.1822	0.3175	0.5371
ε_1	0.1305	0.0968	0.1522	0.0319	0.0762
ε_2	0.1541	0.1152	0.1834	0.0391	0.0953
z	0.8356	0.8318	0.8149	0.8128	0.7914
F	0.0735	0.1396	0.2744	0.4806	0.8575
G	-1.1354	-1.0861	-1.0036	-0.8397	-0.5849
ξ	0.2265	0.3574	0.5222	0.6569	0.7736
η	-3.4989	-2.7806	-1.9102	-1.1478	-0.5276

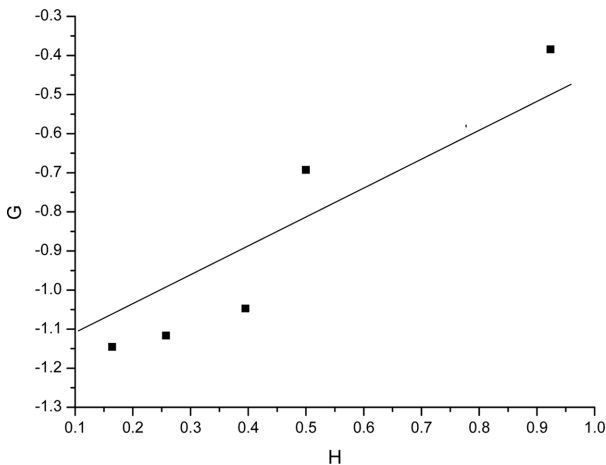


Figure 5. F-R plot for poly(NIPA-co-GMA).

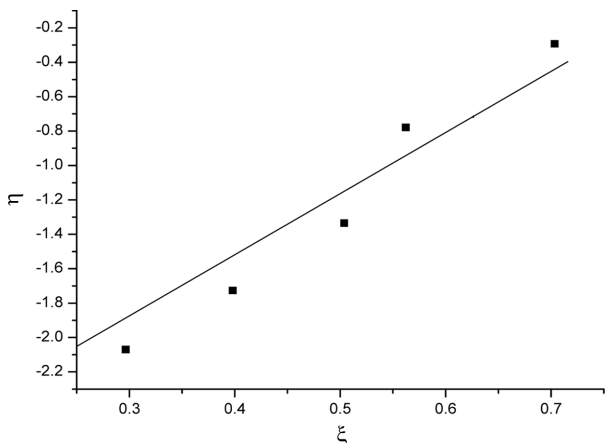


Figure 6. K-T plot for poly(NIPA-co-GMA).

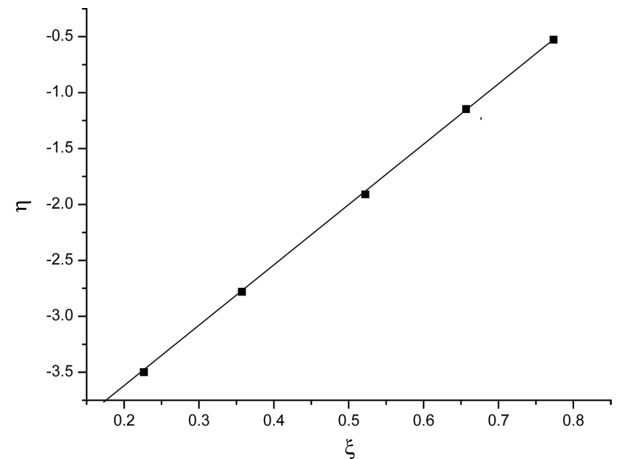


Figure 7. Ext K-T plot for poly(NIPA-co-GMA) system.

래와 같다.

F-R; $r_1=0.7352, r_2=1.1796, r_1 \cdot r_2=0.8672$

K-T; $r_1=0.7048, r_2=1.1717, r_1 \cdot r_2=0.8256$

Ext K-T; $r_1=0.4929, r_2=1.1372, r_1 \cdot r_2=0.5602$

Poly(NIPA-co-GMA)의 곱($r_1 \cdot r_2$)이 1보다 작아서 불규칙한 교대공중합체가 형성된 것으로 보아지고, NIPA에 다른 종류의 단량체끼리 결합하게 된 교호공중합체를 형성한다고 사료된다.³⁰

열분석. Table 7은 단독중합체와 공중합체의 DSC에 의한 열적거동을 나타냈으며 poly(NIPA) 유리전이 온도가 92.4 °C로 가장 높게 나타났다. Figure 8에는 단독중합체와 공중합체의 열 감량을 측정된 TGA 스펙트라이며 초기분해온도는 poly(GMA); 101 °C, poly(NIPA-co-GMA); 279 °C, poly(NIPA); 335 °C로 나타났다. 50% 분해온도는 poly(GMA); 296 °C, poly(NIPA-co-GMA); 311 °C, poly(NIPA); 393 °C로 나타났다. Poly(NIPA)의 열 안정성이 높게 나타났다.

물 흡광계수 측정. Figure 9는 NIPA의 GMA의 자외선/가시광선 스펙트럼을 나타낸 것이다. 240 nm의 흡수대는 나프탈렌 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 해당한다.¹⁴⁻¹⁶

공중합체의 조성을 UV 스펙트럼으로부터 구하기 위해

Table 7. Glass Transition Temperature of Polymers

Polymers	T_g (°C)
Poly(NIPA)	92.441
Poly(GMA)	72.266
Poly(NIPA-co-GMA)	74.666

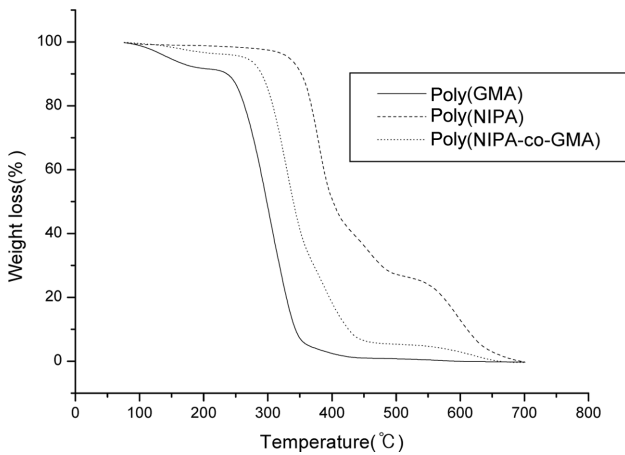


Figure 8. TGA thermograms for poly(GMA), poly(NIPA), and poly(NIPA-co-GMA).

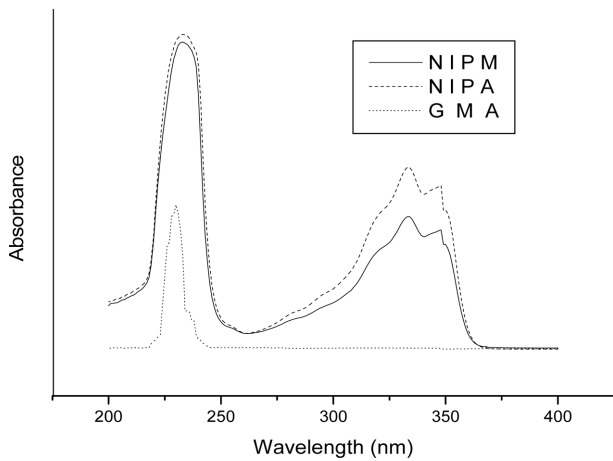


Figure 9. UV spectra of GMA and NIPA in DCE.

Table 8. Molar Extinction Coefficient (ϵ) of Monomer in DCE

Monomer	λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)
NIPA	318	10409
	333	14894
	348	13404

GMA와 NIPA의 흡수대가 서로 겹치지 않는 부분이 318, 333, 348 nm에서 나타나므로 이 파장에서 몰 흡광계수를 구하였다. DCE 용액에서 구한 흡광도를 Table 8에 나타내었다. Table 8에 나타난 바와 같이 최대 흡수파장에는 약간의 차이가 나타났다.

Figure 10은 poly(NIPA-co-GMA)의 UV 스펙트럼을 나타낸 것이다. 피크 해석은 단량체와 유사하며 333 nm에서 최대 흡수파장 피크이다.

형광특성. 형광분석은 합성한 단량체, 단독중합체, 공중합체의 형광분석을 여기파장을 310 nm 및 slit 폭 5.0 nm에서

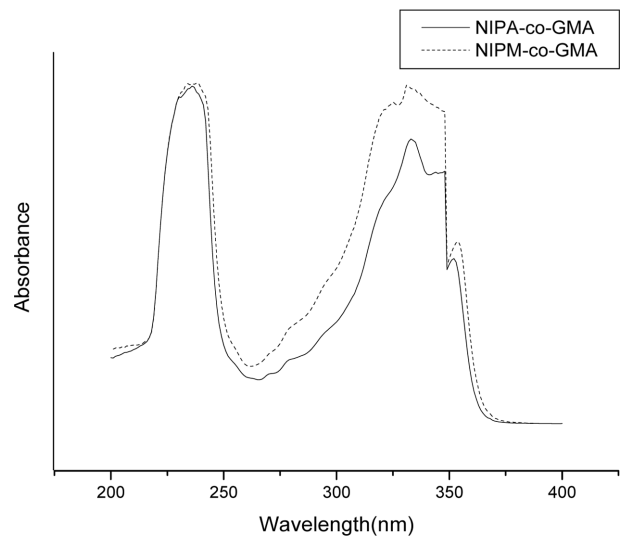


Figure 10. UV spectra of poly(NIPA-co-GMA) in DCE.

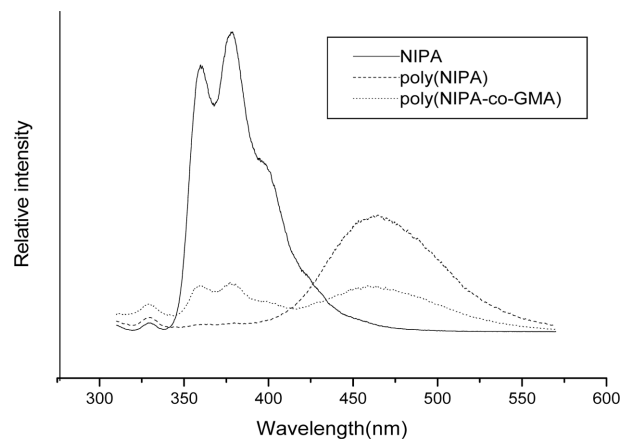


Figure 11. Fluorescence spectra of NIPA, poly(NIPA), and poly(NIPA-co-GMA) in DCE at room temperature on excitation at 300 nm.

수행하였다. Figure 11은 농도 10^{-6} mole에서 단량체와 공중합체의 고분자들을 DCE 용액에서 형광 스펙트럼이다. NIPA의 단량체의 발광 피크가 380 nm에서 강하게 나타났다. 이것은 형광발색단인 나프탈렌 고리의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인한 발광 피크이고 460 nm 부근에서 폭넓고 구조가 없이 나타난 발광 피크는 중합체 내의 형광발색단인 나프탈렌 고리 상호간의 이량체 복합체인 엑시머 형성으로 발광한 피크로 사료되었다.¹⁴⁻¹⁶ 단량체에서는 강하게 나타나고 공중합체에서는 약하게 나타난 것은 분자형광에 해당한다.¹⁴⁻¹⁶ 이것은 저분자에서는 엑시머가 형성하기 힘들고 중합체에서는 형성하기 용이하기 때문인 것으로 형광발색단을 가지는 중합체의 발광특성이다.

형광수명. Figure 12는 NIPA 단량체를 DCE 용액에 1×10^{-6} mole/L 농도로 녹여 실온에서 355 nm 파장에서 형광분광

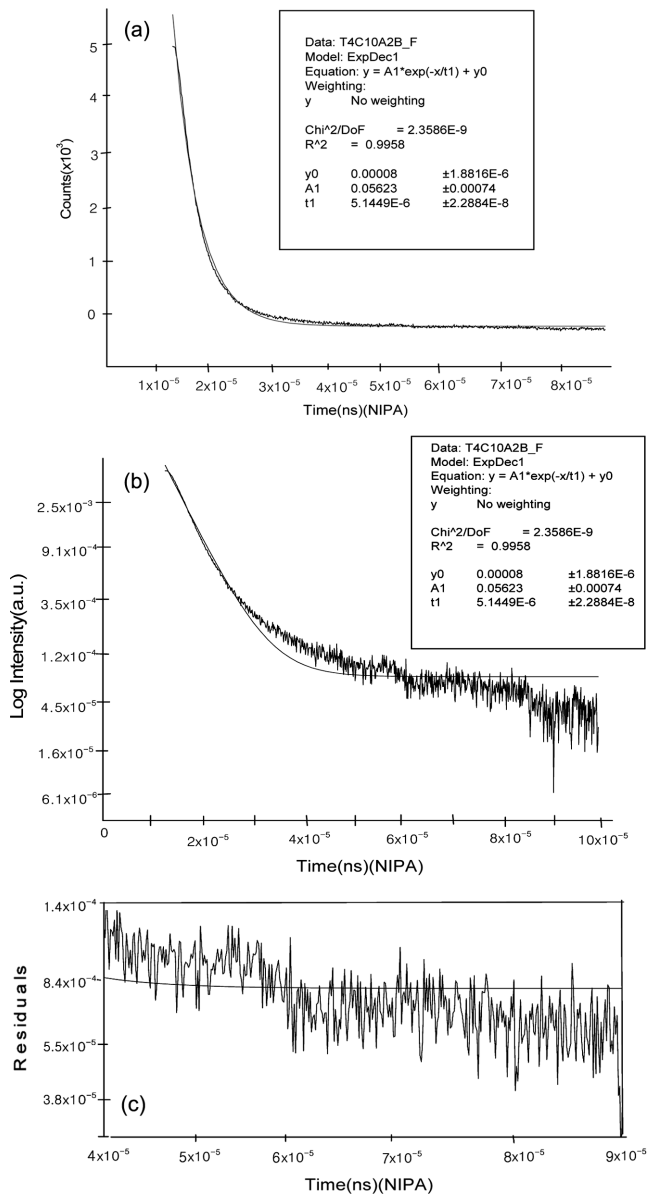


Figure 12. Fluorescence decay curve of NIPA in DCE at room temperature on excitation at 355 nm: (a) counts; (b) log intensity; (c) residuals.

커브를 나타냈다. Figure 12(a)는 시간대 counts 이고, (b)는 시간대 파수 counts이다. 형광강도 $y=0.00008\pm 1.886\times 10^{-6}$ 와 초기강도 $A_1=0.05623\pm 0.00074$ 를 식 $y=A_1\exp(-x/t_1)+y_0$ 에 대입하여 NIPA의 형광수명은 5.1449×10^{-7} s로 나타났다.

Q-e Scheme. Q값이 큰 공액단량체는 단량체로서 반응성이 크지만, 라디칼의 반응성은 작다. 공액단량체의 공중합에서 e값의 차가 클수록 교호공중합체 생성이 커진다. e값의 차가 크더라도 Q값이 크게 다르면 공중합이 일어나기 어렵다. Q값이 작은 공액단량체는 단량체의 반응은 작지만 그 라디칼의 반응은 매우 크다. 공액단량체와 반대로 되며 개시반응

이 일어나기 어렵지만 재현성이 좋지 않다.³¹ GMA의 Q_1 와 e_1 값을 사용하여 poly(NIPA-co-GMA)의 Q_2 와 e_2 값은 각각 1.4743, 0.8178를 보였다. Q_2 와 e_2 값이 0.2 이상 2 미만으로 라디칼 중합성과 공중합성을 이해하는데 유용하다고 할 수 있다.

결론

단량체 NIPA는 우유 빛 바늘상 결정을 24.2 g(수득률 68.8%)를 얻었고 그 용점은 82~83 °C였다. 단독중합체인 poly(NIPA)는 DCM, 1,2-DCE, NVP, M-cresol, DMF에서 가열시 녹게 되었고 TFA에서는 실온에서 잘 녹았으며 대부분의 용제에서는 불용성이며 공중합체는 EtOH, MeOH, toluene, benzene에서만 불용이었고 대부분의 용제에서는 가열시 용해가 잘 이루어졌다. Poly(NIPA-co-GMA)의 분자량은 GPC 스펙트럼에서 수평균 분자량(M_n) 11984이고, 무게평균 분자량(M_w) 28180이며, 분자량분포도(D)는 2.35인 것으로 보아 다분산성으로 사료된다. 분자량 비교를 위해서 PMMA의 k과 a값을 사용하여 구한 수평균점도 분자량은 22521이었다.

NIPA과 GMA를 여러 가지 조성비로 공중합하여 UV, IR, ¹H NMR로 확인하고 공중합체의 조성비를 UV 스펙트럼을 사용하였고, ¹H NMR 스펙트럼을 이용하여 각각 단량체의 반응성비를 F-R법, K-T법과 ext K-T법으로 구하였다. 단량체반응성 곱(r_1r_2)이 1보다 적어서 불규칙한 공중합체가 형성되었고 다른 단량체끼리 결합하게 된 교호공중합체가 형성된 것으로 간주된다.

Q-e scheme을 이용하여 Q-e값을 구하였다. Poly(NIPA-co-GMA)의 Q와 e값이 0.2 이상 2 미만의 값이 얻어진 결과 라디칼 공중합이 형성된 것으로 사료되어진다.

380 nm에서 약한 분자 형광 띠와 460 nm에서 강한 중합체 엑시머 형광 띠가 나타났다. UV 355 nm 파장에서 형광붕괴 커브를 나타냈으며 NIPA의 형광수명은 5.1449×10^{-7} s로 나타났다. GMA 공단량체를 아크릴계에 공중합시켜 우수한 내열성 열경화성 접착제나 코팅제에 응용될 것으로 사료된다.

감사의 글: 이 논문은 부경대학교 자율창의기술연구비(2014년)에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. I. Grabchey, P. Mcallicr, T. N. Konstantinova, and M. Popoua, *Dyes Pigm.*, **41**, 28 (1995).
2. V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, L. Biczok, A. Demetr, and T. Berces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 411 (1994).
3. J.-X. Yang, X.-L. Wang, X.-M. Wang, and L.-H. Xu, *Dyes Pigm.*, **66**, 83 (2005).
4. Q. Xuhong, Z. Zhenghua, and C. Kongchang, *Dyes Pigm.*, **11**, 13

- (1989).
5. T. Z. Filipova, I. Grabchev, and I. Petkov, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 1069 (1997).
 6. J. Zhengneng, L. Najun, W. Chuanfeng, J. Huajiang, L. Jianmei, and Z. Qizhong, *Dyes Pigm.*, **96**, 204 (2013).
 7. E. B. Veale and T. Gunnlaugsson, *J. Org. Chem.*, **75**, 5513 (2010).
 8. G. J. Ryan, S. Quinn, and T. Gunnlaugsson, *Inorg. Chem.*, **47**, 401 (2008).
 9. A. Habibi, E. Vachegani-Farahani, M. A. Semsarzadeh, and K. Sadaghiani, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 112 (2004).
 10. K. J. Ivin, S. Pitchumani, C. R. Reddy, and S. Rajadurai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 277 (1982).
 11. U. S. Kumar, R. Balaji, R. A. Prasath, and S. Nanjundan, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **38**, 67 (2001).
 12. D. D. Perrin and W. L. F. Armargo, *Purification of Laboratory Chemicals*, A. Wheaton and Co., Ltd., Pergamon, 1980.
 13. V. Anand and V. Choudhary, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1195 (2003).
 14. S.-M. OH and D.-H. OH, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **30**, 297 (2013).
 15. D. H. Oh, W. S. Kim, and K. H. Seo, *Polym. Commun.*, **29**, 108 (1988).
 16. W. S. Kim, K. H. Hong, N. K. Park, and B. K. Kwon, *Polymer(Korea)*, **13**, 608 (1989).
 17. H. Shaki, K. Gharanjig, S. Rouhani, and A. Khosravi, *J. Photoch. Photobio. A: Chemistry*, **216**, 44 (2010).
 18. G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
 19. Z. J. Jedlinski, B. Kowaski, and U. Gaik, *Macromolecules*, **16**, 522 (1983).
 20. B. S. R. Reddy and S. Balasubramanian, *Eur. Polym. J.*, **38**, 803 (2002).
 21. C. S. Jone Selvamalar, T. Krithiga, A. Penlidis, and S. Nanjundan, *React. Funct. Polym.*, **56**, 89 (2003).
 22. U. Senthilkumar, K. Ganesan, and B. S. R. Reddy, *J. Polym. Res.*, **10**, 21 (2003).
 23. M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
 24. T. Kelen and F. Kelen-Tüdös, *J. Macromol. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **9**, 1 (1975).
 25. N. Valdebenito, F. R. Diaz, L. H. Tagle, L. Gargallo, and D. Radic, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1753 (2001).
 26. T. Kelen, F. Tudos, B. Turesamji, and J. Kennedy, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **15**, 3047 (1977).
 27. P. S. Vijayanand, C. S. J. Selvamalar, A. Penlidis, and S. Naniundan, *Polym. Int.*, **52**, 1856 (2003).
 28. C. S. J. Selvamalar, T. Krithiga, A. Penlidis, and S. Nanjundan, *React. Funct. Polym.*, **56**, 89 (2003).
 29. U. Senthilkumar, K. Ganesan, and B. S. R. Reddy, *J. Polym. Res.*, **10**, 21 (2003).
 30. T. Alfrey, Jr., and C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **2**, 101 (1947).
 31. I. Grabchev, I. Moneva, V. Bojinov, and S. Guitonneau, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1291 (2000).