

폴리[2-(1,8-나프탈이미도)에틸아크릴레이트]의 합성 및 형광특성

김 우 식 · 오 대 희* · 서 관 호

경북대학교 고분자공학과 · *부산공업대학 도장공학과

(1989년 8월 30일 접수)

Synthesis and Fluorescence Behavior of Poly[2-(1,8-naphthalimido) ethylacrylate]

Woo-Sik Kim, Dae-Hee Oh,* and Kwan-Ho Seo

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

*Dept. of Paint and Coating Engineering, Pusan National Institute of Technology, Pusan 608-026, Korea.

(Received August 30, 1989)

요 약 : 히드록시에틸나프탈이미드와 아크릴산염화물을 반응시켜 2-(1,8-나프탈이미도)에틸아크릴레이트를 비교적 좋은 수율로 합성하였고 이 단량체를 라디칼 중합하여 폴리[2-(1,8-나프탈이미도)에틸아크릴레이트]를 만들었다. 얻어진 이 중합체는 1, 2-디클로로에탄 용액 중에서 380nm 부근에서 약한 단량체 발광 band와 465nm 부근에서 강한 excimer 발광 band를 나타내는 것이 관측되었다. 뿐만 아니라, 같은 용액 중에서 이 중합체의 excimer 형광 수명이 25.3 nsec라는 것도 관측하였다. 이들 결과를 이 중합체의 excimer형성의 관점에서 토의하였다.

Abstract : 2-(1, 8-Naphthalimido)ethyl acrylate was synthesized in relatively good yield by reacting hydroxyethylnaphthalimide with acryloyl chloride and radically polymerized. The emission spectrum of this polymer shows a weak monomer emission band at about 380nm and a strong excimer emission band at about 465 nm in 1, 2-dichloroethane solution. The life time of excimer fluorescence was found to be 25.3 nsec in the same solution. These results were discussed in view of the excimer formation.

서 론

최근에 형광 발색단을 가지고 있어 광에너지를 전달할 수 있는 고분자의 발광 특히 바닥상태의 분자와 동종의 여기상태의 분자 사이의 이량체 발광 즉 excimer 발광에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2} Guillet등³은 폴리(1-나프탈메타크릴레

이트)의 excimer 발광 강도에 미치는 용매의 영향을 검토하였고, Fox등⁴은 폴리(비닐나프탈렌) 및 폴리스티렌의 excimer형성에 미치는 온도의 영향을 검토하였으며 Ishii 등⁵은 폴리(p-메틸스티렌)의 excimer발광 강도에 미치는 tacticity의 영향을 검토하였다. Webber등⁶은 비닐나프탈렌-메틸메타크릴레이트 공중합체의 excimer 형성에 미치는 공

중합체 조성의 영향을 검토하였으며 Nakahira 등⁷은 폴리(2-tert-부틸-비닐나프탈렌)의 excimer 형성에 미치는 부틸기의 입체 장애의 영향을 조사하였다. 그러나 아직까지 excimer 형성에 미치는 여러가지 알킬렌 spacer의 영향은 검토되지 않은 상태이다.

본 연구에서는 주쇄와 pendant 형광 발색단 사이에 spacer 알킬기가 다양하게 변화할 수 있는 폴리 [2-(1, 8-나프탈이미도) 알킬아크릴레이트] 중에서 우선 에틸기의 spacer를 가진 고분자를 합성하고 excimer 형성에 관한 이 고분자의 형광 특성을 연구하였다.

실 험

시 약

나프탈산무수물과 에탄올아민은 일급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 아크릴산염화물은 Aldrich 사제를, 트리에틸아민, 디메틸포름아미드(DMF), 테트라히드로퓨란(THF), 디클로로에탄 등은 일급시약을 증류하여 사용하였다. 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 일급시약을 메탄올로 2회 재결정하여 사용하였다. 이외에 사용한 시약은 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

폴리[2-(1, 8-나프탈이미도) 에틸아크릴레이트]의 합성

N-(2-히드록시에틸)-1,8-나프탈이미드(HENI)는 나프탈산무수물과 에탄올아민을 문헌에 보고된 방법에 따라 반응시켜 합성하였다.^{8,9}

2-나프탈이미도에틸아크릴레이트(NIEA)는 Schotten-Baumann 반응에 의해 다음과 같이 합성하였다. 냉각기를 장치한 1L의 플라스크에 HENI 6.03 g (0.025mole), 트리에틸아민 4.5ml, 및 THF 400ml를 넣은 후에 0-5°C에서 교반하면서 50ml의 THF로 묶힌 아크릴산염화물 2.5ml (0.030 mole)를 적하할때기를 통하여 2시간에 걸쳐 가하고 동일한 온도로 유지하면서 4시간 동안 반응시켰다.

반응된 혼합물에서 침전된 염을 여과하여 제거한 후 여액의 용매를 증발시켜 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 벤젠에 녹히고 이 용액을 탄산수소나트륨 수용액으로 수세하고 염화칼슘으로 탈수한 후 용매를 증발시키고 조생성물을 에탄올로 재결정하여 얻은 노랑색의 바늘상 결정 5.3 g (수율 72%)을 얻었고 융점은 97~99°C였다.

Poly(NIEA)는 NIEA를 다음과 같이 라디칼중합하여 얻었다. DMF 20ml에 NIEA 0.89 g (3.02×10^{-3} mole)과 단량체에 대해 1 mole %의 AIBN을 녹인 것을 ampoule에 넣고 1시간 동안 공기를 질소로 치환시킨 후 중합관을 봉하고 48시간 동안 60°C에서 가열하였다. 중합된 내용물을 디클로로메탄에 용해시킨 후 이 용액을 다량의 메탄올에 떨어뜨려 생성된 중합체를 침전시켰고 이 침전물을 분리하여 건조하였다. 얻어진 중합체는 0.61 g (수율 69%)였다.

측 정

원소분석은 Hewlett Packard 185B C,H,N elemental analyzer로 행하였다. 수소 핵자기공명 스펙트럼은 Bruker-WP-80-SY NMR Spectrometer로, 적외선 스펙트럼은 Bio-Rad Digilab Division FTS 20/80 Spectrophotometer로, Mass 스펙트럼은 Hewlett Packard Model 5985A GC/MS/DS Spectrometer로 측정하였다. UV 스펙트럼은 용매로 1, 2-디클로로에탄을 사용하여 Shimadzu UV-260 Spectrophotometer로 측정하였다. 형광스펙트럼과 여기스펙트럼은 용매로 1, 2-디클로로에탄을 사용하여 Shimadzu Model RF-500 Spectrophotometer로 측정하였다. 형광스펙트럼 측정의 경우 단량체와 고분자(반복단위)의 농도는 5×10^{-6} M였다. 형광 붕괴 곡선은 역시 1, 2-디클로로에탄을 용매로 사용하여 Hitachi사제 시간분해 spectrometer unit로 측정하였다. 이 측정기의 광원은 공기 방전에 의한 것이며, 광원의 폭은 50 nsec였다. 융점은 Buch-510N type 융점 측정기로 측정하였다. 중합체의 점도는 용매로서 트리플루오로아세트산을 사용하여 30°C에서 Ubbelohde 점도계

로 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 합성한 단량체 NIEA의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 1715 cm^{-1} 부근에서 에스테르 결합의 카르보닐기 band가 나타나 있고 1670 cm^{-1} 부근에는 이미드 결합의 카르보닐기 band가 나타나 있다. Fig. 2는 NIEA NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 화학적 이동과 적분비로부터 4ppm과 4.5ppm 부근의 피이크는 NIEA의 에틸렌기의 수소로, 5.7ppm과 6.2ppm 부근의 피이크는 비닐기의 수소로, 7.8ppm, 8.2ppm 및 9.6ppm 부근의 피

이크는 나프탈이미드환의 수소에 의한 것으로 각각 동정되었다. Fig. 3은 NIEA의 질량스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 스펙트럼에서 보는 바와 같이 분자 이온이 질량수 295에 나타나 있다. 질량수 296과 297의 작은 피이크는 NIEA가 함유하는 원소의 동위원소에 기인한 것이라 생각된다. Fig. 4는 poly(NIEA)의 IR 스펙트럼을 나타낸 것으로 Fig. 1의 NIEA의 스펙트럼과 마찬가지로 이미드 결합의 카르보닐기 band가 나타나 있으나, 두 스펙트럼은 950-1000 cm^{-1} 영역에서 상당한 차이가 있었다. 이것은 단량체가 중합되어 비닐기가 사라진 것에 관계될 것이다. Fig. 5는 poly(NIEA)의 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 스펙트럼의 화학적 이동, 적분비 및 NIEA의 스펙트럼을 참조하면 1.8 ppm 부근의 피이크는 poly(NIEA)의 주쇄의 메

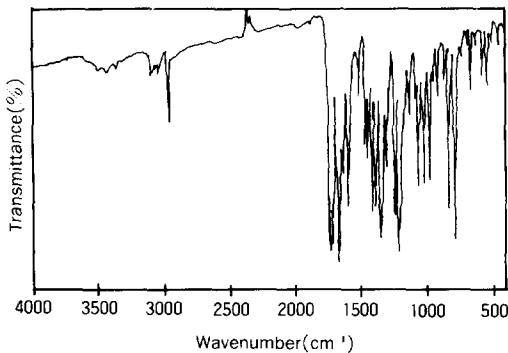


Fig. 1. FTIR spectrum of 2-(1,8-naphthalimido) ethyl acrylate.

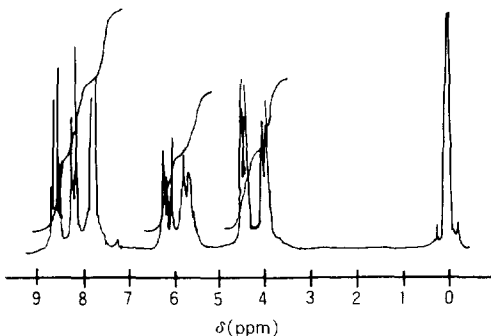


Fig. 2. ^1H -NMR spectrum of 2-(1,8-naphthalimido) ethyl acrylate in CDCl_3 .

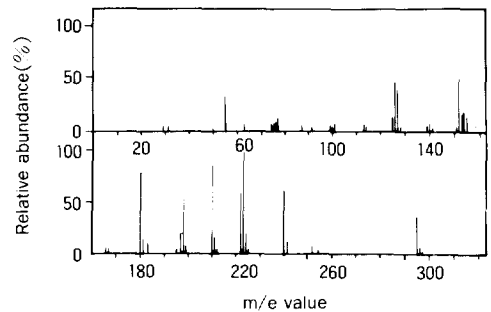


Fig. 3. Mass spectrum of 2-(1,8-naphthalimido) ethyl acrylate.

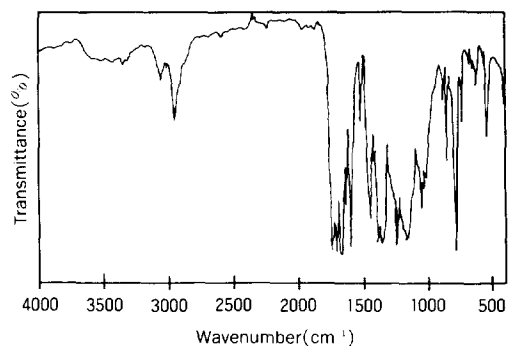


Fig. 4. FTIR spectrum of poly [2-(1,8-naphthalimido) ethyl acrylate].

틸렌기의 수소로, 2.6ppm 부근의 피이크는 메틸기의 수소로, 4.4ppm 부근의 피이크는 pendant의 에틸렌기의 수소로, 7.2-8.7ppm의 피이크는 나프탈이미드의 수소로 각각 추론되었다. NIEA의 원소 분석의 결과는 다음과 같았다.

분석치: C 69.2%, H 4.44%, N 4.74%

계산치: C 67.5%, H 4.60%, N 4.85%

HENI와 아크릴 산염화물을 Schotten-Baumann 반응시켜 만든 NIEA의 수율(72%)은 비교적 높았다. 또 NIEA를 라디칼중합시켜 얻은 poly(NIEA)의 수율(69%)도 비교적 높았다.

Poly(NIEA)를 합성하는 첫단계 반응에서 2-아미노에탄올 대신에 그 동족체를 사용한다면 형광 발색단과 고분자 주쇄 사이에 spacer로 여러가지 알킬렌기를 가지는 비닐고분자를 합성할 수 있을 것이다.

NIEA는 트리플루오로아세트산, DMF, THF 및 1, 2-디클로로에탄과 같은 극성 용매에 용해하였다. Poly(NIEA)는 트리플루오로아세트산, m-크레졸, o-클로로페놀과 같은 용매에는 녹았으나 1, 2-디클로로에탄에는 용해성이 낮았다. 트리플루오로아세트산 7ml에 poly(NIEA) 0.05g을 녹힌 용액의 inherent viscosity는 0.61이었다.

Fig. 6은 NIEA와 poly(NIEA)의 형광스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 단량체 NIEA는 380nm 부근에서 형광 band를 나타내고 있으나 poly(NIEA)는 380nm 부근에 대단

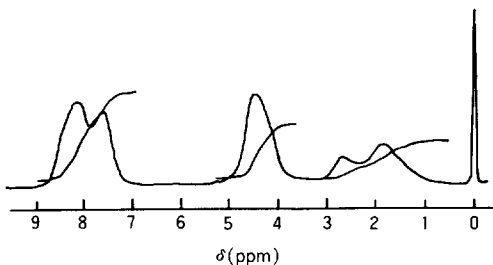


Fig. 5. ^1H -NMR spectrum of poly[2-(1,8-naphthalimido) ethyl acrylate] in trifluoroacetic acid.

히 약한 형광 band가 나타나며 465nm 부근에 구조가 없는 broad한 큰 형광 band를 나타내고 있다. 일반적으로 단량체는 $5 \times 10^{-6}\text{M}$ 과 같이 저농도에서는 excimer를 형성하지 못하므로 380nm에서의 HIEA의 강한 band와 poly(NIEA)의 약한 band는 단량체의 발광band로 생각된다. Poly(NIEA)는 NIEA와는 달리 465nm 부근에 구조가 없는 broad한 발광 band를 나타내는데 이 결과는 poly(NIEA)의 경우 분자내의 나프탈이미드환 사이에 excimer가 형성된다는 것을 시사한다. 폴리(프탈이미도에틸아크릴레이트)는 excimer를 형성하지 않은 것으로 보고되었다.¹¹ 프탈이미드환 보다 큰 환인 나프탈이미드환을 가지는 폴리(나프탈이미도에틸아크릴레이트)는 excimer를 형성하였으므로 이 결과는 프탈이미드환 보다 나프탈이미드환이 환 상호간에 상호작용하기 쉬운 것을 뜻한다.

Fig. 7은 poly(NIEA)의 흡수 스펙트럼과 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기스펙트럼과 흡수 스펙트럼은 335nm와 350nm 부근의 피이크의 강도의 모양에 약간 차이가 있으나 이 두개의 피이크가 같은 파장에서 나타나고 특히 세가지 다른 발광 파장에서 monitor하여 얻은 여기스펙트럼이

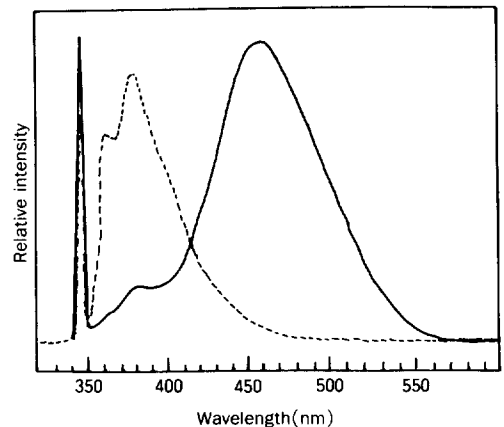


Fig. 6. Fluorescence emission spectra of 2-(1,8-naphthalimido) ethyl acrylate (dotted line) and poly[2-(1,8-naphthalimido) ethyl acrylate] (solid line) in 1, 2-dichloroethane ($5 \times 10^{-6}\text{M}$) at room temperature on excitation at 350 nm.

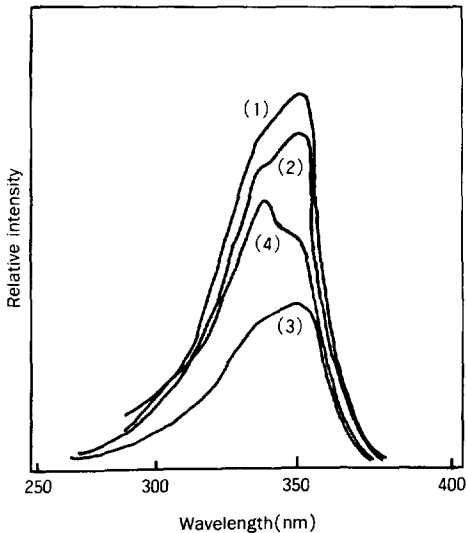


Fig. 7. Excitation (1, 2 and 3) and absorption (4) spectra of poly [2-(1,8-naphthalimido) ethyl acrylate] in 1, 2-dichloroethane at various emission wavelengths: (1) 450nm; (2)480nm; (3)420nm.

모두 335nm와 350nm부근에서 피크를 나타내므로 두 스펙트럼은 본질적으로 동일한 것으로 생각된다. 이 결과와 poly(NIEA)의 구조가 없는 465nm 부근의 강한 발광 band의 출현은 poly(NIEA) 분자내의 나프탈이미드가 excimer를 형성하기 용이한 것을 시사한다.

Poly(NIEA)의 강한 발광 band의 형광 평균 수명을 구하기 위해 465nm로 monitor하여 형광 붕괴 곡선(아래쪽)을 시간에 따라 측정하고 시간에 대한 붕괴 곡선의 1차 붕괴 kinetics의 결과를 함께 보인 것이 Fig. 8이다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 형광의 붕괴는 1차 kinetics에 잘 따르고 있음을 알 수 있다. 이 직선에 해당하는 식은 $\log I(t) = \log A - t/\tau$ 으로서 여기서 $I(t)$ 는 형광강도, A 는 상수, t 는 붕괴 시간, τ 는 형광 평균 수명이다.¹² 이 직선의 기울기의 역수로 부터 형광 평균 수명을 구하였다. 구해진 형광 평균 수명(τ)은 25.3 nsec였다. 2-비닐나프탈렌과 말레인산의 교대 공중합체의 excimer 형광 평균 수명은 50~52 nsec이고¹² 폴리(9-안트릴 메틸메타크릴레이트)의 ex-

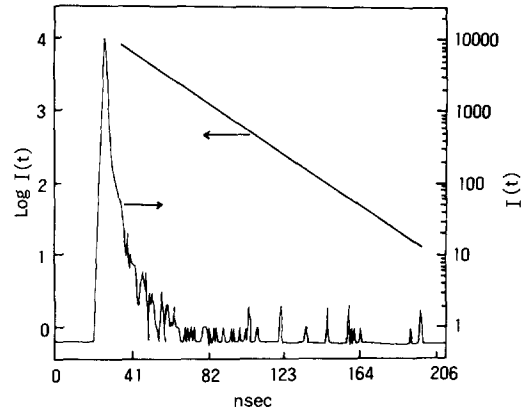


Fig. 8. Fluorescence decay curve and 1st order kinetic curve of poly[2-(1,8-naphthalimido) ethyl acrylate] at 465nm.

cimer 형광 수명은 5.4 nsec이며,¹³ 폴리(10-페닐-9-안트릴메틸메타크릴레이트)의 excimer 형광 수명은 6.7nsec이며,¹³ 또 폴리(1-비닐피렌)의 두 종류의 excimer 형광 수명은 각각 38 nsec와 126 nsec로서¹⁴ 본 실험에서 관측된 형광 평균 수명은 다른 고분자에서 보고된 값의 범주에 속함을 알 수 있었다. Poly(NIEA)의 형광 수명이 측정되었고, 이 값과 Stern-Volmer 플롯으로 부터 poly(NIEA)의 형광 소광 속도상수를 구할 수 있으므로 이 값은 poly(NIEA)의 형광 소광기구를 검토하는 데 도움을 줄 수 있을 것이다.

결론

히드록시에틸나프탈이미드와 아크릴산염화물을 반응시켜 2-(1,8-나프탈이미도)에틸아크릴레이트를 비교적 좋은 수율로 얻었고 이 단량체를 라디칼 중합하여 폴리[2-(1,8-나프탈이미도)에틸아크릴레이트]를 합성하였다. 이 중합체는 465nm 부근에서 excimer발광 band를 나타내었고 그 excimer 발광 수명이 25.3 nsec인 것을 관측하였다.

이 연구는 한국과학재단 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 심심한 사의를 표합니다. 또한

형광평균수명을 측정하여 주신 일본 교오또 대학교 분자화학과의 이마니시 교수께 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. J. S. Aspler, C. E. Hoyle, and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **11**, 925 (1978).
2. D. A. Holden, P.Y. K. Wang, and J. E. Guillet, *ibid.*, **13**, 295 (1980).
3. J. E. Guillet and A. C. Somersell, *ibid.*, **6**, 218 (1973).
4. R. B. Fox, T. R. Rice, R. F. Cozzens, and J. R. McDonald, *J. Chem. Phys.*, **57**, 534 (1972).
5. T. Ishii, S. Matsunaga, and T. Hanada, *Makromol. Chem.*, **177**, 283 (1976).
6. S.E. Webber, F. Bai, and C.H. Chang, *Macromolecules*, **19**, 588 (1984).
7. T. Nakahila, S. Inhizuka, S. Iwabuchi, and K. Kojima, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1**, 437 (1980).
8. S. Nisizaki, *Nippon Kagaku Zasshi*, **86**, 696 (1965).
9. W. S. Kim, D. H. Oh, and K. H. Seo, *Polymer Commun.*, **29**, 108 (1988).
10. A. C. Somersell and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **6**, 218 (1973).
11. W. S. Kim, K. H. Hong, N. K. Park, and B. K. Kwon, *Polymer(Korea)*, **13**, 608 (1989).
12. Y. Morishima, T. Kobayashi, S. Nozaku, and S. E. Webber, *Macromolecules*, **20**, 870 (1987).
13. J. S. Hargreaves and S. E. Webber, *ibid.*, **17**, 235 (1984).
14. R. V. Todesco, R. A. Basher, and P.V. Kamat, *ibid.*, **19**, 2390 (1986).