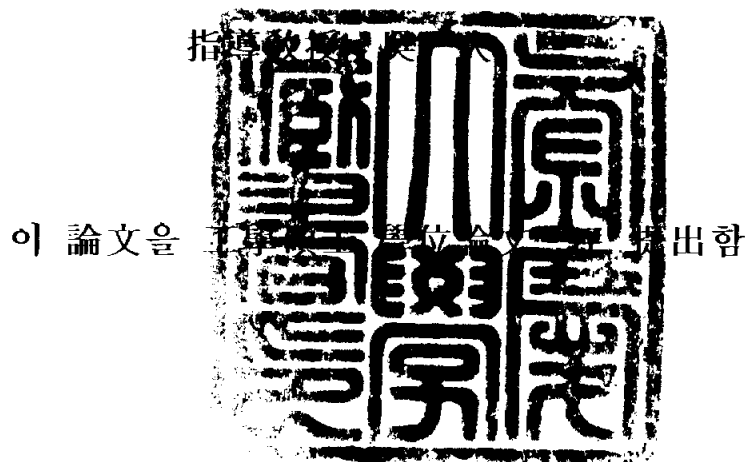


工學碩士 學位論文

프탈이미드와 GMA의 공중합체의
합성과 반응성비



2003年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

朴 玟 夏

朴玟夏의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 12月 日

主 審 工學博士

李 根 大

委 員 理學博士

李 奉

委 員 理學博士

吳 大 熙



<목 차>

Abstract	1
서 론	2
1. 이미드화	4
2. Fineman-Ross 법과 Kelen-Tüdös 법	5
3. Q-e scheme	7
4. 형광	10
5. 경화	11
실 험	12
1. 시약 및 기기	12
2. 염화메타크릴로일의 합성	12
3. 2-(phthalimido)ethanol (NPE)의 합성	13
4. N-(2-phthalimidoethyl)methacrylate (NPEM)의 합성	14
5. N-(2-phthalimidoethyl)acrylate (NPEA)의 합성	15
6. NPEM, NPEA 와 GMA의 단독중합체 합성	15

7. 공중합체 합성	17
8. 프탈이미도에틸 (메타)아크릴레이트의 물흡광계수 측정	19
9. 형광분석	19
10. 유리전이온도 측정	19
11. 열분석	19
12. 경화	20
13. 용해도 실험	20
14. 점도 실험	20
결 과 및 고찰	21
1. N-(2-phthalimidoethyl)(Meth)acrylate의 합성	21
2. 용해도	29
2. 점도 측정	31
4. 공중합체의 합성과 조성	33
5. 형광특성	38
6. 단량체 반응성비	42
7. 열분석	48
8. 경화	51

결 론	53
참고문헌	54
부 록	57

<List of Figures>

Fig. 1. IR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethanol (KBr)	23
Fig. 2. ^1H -NMR spectrum of 2-(N-phthalimido)ethanol in CDCl_3 with TMS as international standard (400MHz)	23
Fig. 3. ^{13}C -NMR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethanol in CDCl_3 with TMS as international standard (400MHz)	24
Fig. 4. IR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl methacrylate (KBr)	24
Fig. 5. ^1H -NMR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl methacrylate in CDCl_3 with TMS as international standard (400MHz)	25
Fig. 6. ^{13}C -NMR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl methacrylate in CDCl_3 with TMS as international standard (400MHz)	25
Fig. 7. IR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl acrylate (KBr)	26
Fig. 8. ^1H -NMR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl acrylate in CDCl_3 with TMS as international standard (400MHz)	26
Fig. 9. ^{13}C -NMR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl acrylate in CDCl_3 with TMS as international standard (400MHz)	27

Fig. 10. MS spectra of 2-(1,2-phthalimido)ethyl methacrylate	27
Fig. 11. MS spectra of 2-(1,2-phthalimido)ethyl acrylate	28
Fig. 12. UV spectrum of GMA, NPEM and NPEA of 1,2-dichloromethane	28
Fig. 13. Reduced and inherent viscosity-concentration curves for a poly(NPEA) in dichloromethane	31
Fig. 14. Reduced and inherent viscosity-concentration curves for a poly(NPEA-co-GMA) in dichloromethane	31
Fig. 15. Reduced and inherent viscosity-concentration curves for a poly(NPEM) in dichloromethane	32
Fig. 16. Reduced and inherent viscosity-concentration curves for a poly(NPEM-co-GMA) in dichloromethane	32
Fig. 17. Reduced and inherent viscosity-concentration curves for a poly(GMA) in dichloromethane	33
Fig. 18. IR spectrum of poly(NPEM-co-GMA)	35
Fig. 19. ¹ H-NMR spectrum of poly(NPEM-co-GMA)	35
Fig. 20. IR spectrum of poly(NIEA-co-GMA)	36
Fig. 21. ¹ H-NMR spectrum of poly(NPEA-co-GMA)	36
Fig. 22. UV spectrum of poly(NIEM-co-GMA) and poly(NPEA-co-GMA) in 1,2-dichloromethane	37

Fig. 23. Fluorescence spectra of NPEA[a], poly(NPEA)[c] and poly(NPEA-co-GMA)[b] in 1,2-dichloromethane at room temperature on excitation at 310nm	38
Fig. 24. Fluorescence spectra of NPEM[a], poly(NPEM)[c] and poly(NPEM-co-GMA)[b] in 1,2-dichloromethane at room temperature on excitation at 310nm	39
Fig. 25. Fluorescence spectra of poly(NPEA) in 1,2-dichloromethane at room temperature on excitation at 310nm	39
Fig. 26. Fluorescence spectra of poly(NPEA-co-GMA) in 1,2-dichloromethane at room temperature on excitation at 310nm	40
Fig. 27. Fluorescence spectra of poly(NPEM) in 1,2-dichloromethane at room temperature on excitation at 310nm	40
Fig. 28. Fluorescence spectra of poly(NPEM-co-GMA) in 1,2-dichloromethane at room temperature on excitation at 310nm	41
Fig. 29. The plot of mole fraction of NIEM in the feed versus that in the copolymer	44
Fig. 30. The plot of mole fraction of NIEA in the feed versus that in the copolymer	44
Fig. 31. F-R plot for poly(NPEM-co-GMA)	46
Fig. 32. F-R plot for poly(NPEA-co-GMA)	46

Fig. 33. K-T plot for poly(NPEM-co-GMA)	47
Fig. 34. K-T plot for poly(NPEA-co-GMA)	47
Fig. 35. DSC curves of homopolymer and copolymer: (a) poly(GMA) (b) poly(NPEA-co-GMA) (c) poly(NPEA), (d) poly(NPEM-co-GMA) (e) poly(NPEM)	48
Fig. 36. TGA curves for (a) poly(GMA), (b) poly(NPEM-co-GMA) and (c) poly(NPEM)	49
Fig. 37. TGA curves for (a) poly(GMA), (b) poly(NPEA-co-GMA) and (c) poly(NPEA)	50
Fig. 38. Gel degree of poly(GMA, NPEM-co-GMA, NPEA-co-GMA) at various temperature	52
Fig. 39. Gel degree of poly(GMA, NPEM-co-GMA, NPEA-co-GMA) at various time	52

<List of Tables>

Table 1. Q and e values of various monomers	9
Table 2. Composition Data for NPEM and GMA in 1,2-dichloromethane	18
Table 3. Composition Data for NPEA and GMA in 1,2-dichloromethane	18
Table 4. Molar Extinction coefficient (ϵ) of monomer	29
Table 5. Solvents and non-solvent for copolymerization	30
Table 6. Monomer-feed composition and Copolymer composition of poly(NPEM-co-GMA)	43
Table 7. Monomer-feed composition and Copolymer composition of poly(NPEA-co-GMA)	43
Table 8. Parameters of Fineman-Ross, Kelen-Tudos for poly(NIEM-co-GMA)	45
Table 9. Parameters of Fineman-Ross, Kelen-Tudos for poly(NIEA-co-GMA)	45
Table 10. Gel degree of poly(GMA, NPEM-co-GMA, NPEA-co-GMA) at various temperature	51
Table 11. Gel degree of poly(GMA, NPEM-co-GMA,	

NPEA-co-GMA) at various Time	51
------------------------------------	----

Synthesis of Phthalimidoethyl (Meth)acrylate Glycidyl Methacrylate copolymer and determination of monomer reactivity ratios

min-ha park

Department of Industrial Chemistry, Graduate School
Pukyong National University

Abstract

phthalimidoethyl (meth)acrylate(NPEM, NPEA), was copolymerized with glycidyl methacrylate(GMA) using benzoylperoxide as an initiator in dimethylformamide at 60°C. The polymers were characterized by IR and ^1H , ^{13}C -NMR and GC/MS. The compositions of the copolymers were analyzed by ultra violet spectrophotometry. The reactivity ratios of the monomers were determined by the application of Fineman-Ross and Kelen-Tüdös methods. The values of r_1 and r_2 obtain NPEM-GMA(F-R method : $r_1=1.09$, $r_2=0.87$; F-R method : $r_1=1.07$, $r_2=0.86$) and NPEA-GMA (F-R method : $r_1=0.98$, $r_2=0.87$, K-T method : $r_1=0.99$, $r_2=0.88$). The Q and e values of poly(NPEM-co-GMA) and poly(NPEA-co-GMA) calculated from obtained r_1 and r_2 . The polymer and copolymer were observed to exhibit a monomer emission band at 400nm. also, gels contents were obtained after curing from the ethylenediamine in the THF.

서 론

오늘날 고분자 영역에 있어서 공중합 이론은 고분자화학 기초이론의 중요한 부분을 차지하고 있을 뿐만 아니라 고분자공업에 미치는 영향은 크다. 우리나라에도 이미 대단위로 기업화돼 있는 ABS, PEP, MBS 또는 SBR 등의 범용고분자로부터 수많은 종류의 접착제, 도료, 인쇄잉크 등에 이용되는 특수고분자에 이르기까지 공중합 이론의 적용 없이는 생산이 불가능한 공중합체의 예는 수없이 많다. 이와같이 공중합체가 단일 중합체보다 종류면에서 훨씬 다양한 것은 여러 가지 단위체를 섞어서 중합함으로써 단일중합체가 가지는 결점을 보완하고 나아가 새로운 성질을 나타내는 고분자재료를 제조할 수 있는 기본적인 방법이기 때문이다.

공중합반응에 관한 simple kinetic은 이미 1940년대에 완성돼서, 1944년에는 Alfrey-Goldfinger¹⁾와 Mayo-Lewis²⁾에 의해 동시에 공중합 관계식이 유도되었다.

Tidwell-Mortimer³⁾는 개략법 (Approximation Method), 직선법(Intersection Method), 선형법 (Linearization method), 곡선적정화법 (Curve-Fitting Method)로 분류하였다.

개략법은 Walling-Briggs⁴⁾에 의해 발표된 것이며 엄밀하게는 $r_1 \cdot r_2 = 1$ 일 때만 적용된다.

직선교차법은 Mayo-Lewis방법²⁾, Feen-Barson방법^{5,6)} 등이 있다. Mayo-Lewis방법은 r_1 - r_2 그래프에서 여러 직선들이 만나는 점들의 r 값을 읽어 평균치를 구하는 방법이다. 미분식은 실험의 정확여부와 적용 메카니즘의 정확성이 눈에 보이고 또 오차범위를 쉽게 계산 할 수 있다는 장점이 있는 반면, 평균치를 낼 때에 모든 교차점을 같은 비중으로 취급하기 어려워서 차등비중을 두어야 되는데 이때 사람에 따라 오차가 달라진다는 단점이 있다. 적분식

의 활용방식이나 장단점은 미분식의 경우와 마찬가지로이다. Feen-Barson방법은 penultimate unit effect를 나타내는 공중합 속도식이다.

직선법에는 Fineman-Ross⁷⁾방법, Kelen-Tüdös⁸⁾방법, Extended Kelen-Tüdös⁹⁾방법 등이 있다. Fineman-Ross⁷⁾방법은 이 방법은 미분식을 활용하는 방법으로서 r_1 , r_2 에 대하여 직선식으로 변형시킨 것이다. Kelen-Tüdös⁸⁾방법은 직선상에 실험치들이 보다 균일한 간격을 두고 분포를 이루도록 식을 변형하여 제시하였다. 일반적으로 미분식을 이용하는 직선법중에서는 우수한 방법으로 평가되고 있다. Extended Kelen-Tüdös⁹⁾방법은 높은 전환율(30%)로 간단하고 정확한 선형식 뿐만 아니라 K-T 법 유용성과 응용성을 연장시켰다. 한편 EVM (Error-in-Variables-Model)¹⁰⁾방법은 비선형 최소 자승법에 기초한 반응성비를 측정하기 위한 컴퓨터 프로그램법이다.

곡선적정화법은 Alfrey-Bohrer-Mark¹¹⁾에 의해 도입되었고 단위체 물분율과 공중합체 물분율을 공중합 그래프에서 만족스럽게 fitting 될 때까지 계산을 반복해서 r 값을 구하는 방법이다.

Q-e scheme은 Alfred와 Price¹²⁾에 의해 도입되었고, 단량체에 존재하는 공명효과를 나타내는 Q 요소와 극성 효과를 나타내는 e요소를 측정하였다.

또한 다양한 실험기술들이 공중합체 조성비와 반응성비를 결정하는데 이용되고 있다. 공중합체 조성비는 ultraviolet (UV), Fourier transform infrared (FTIR)spectroscopy^{13,14,15,16)}, nuclear magnetic resonance (NMR)^{17,18,19)} 같은 분광학 기술을 이용하여 결정되어지고, 또한 elemental analysis²⁰⁾ 와 potentionmetric titration method²¹⁾, computer program²²⁾도 이용된다.

본 연구에서는 프탈이미도에틸 (메타)아크릴레이트와 글리시딜 메타크릴레이트를 공중합하여 Fineman-Ross 방법과 Kelen-Tüdös 방법을 이용하여 단량체 반응성비를 구하고, Q e scheme에 의하여 Q값과 e값을 이들 단량체와 단량체의 공중합이 반응성을 검토하고 형광특성도 함께 조사하고자 한다.

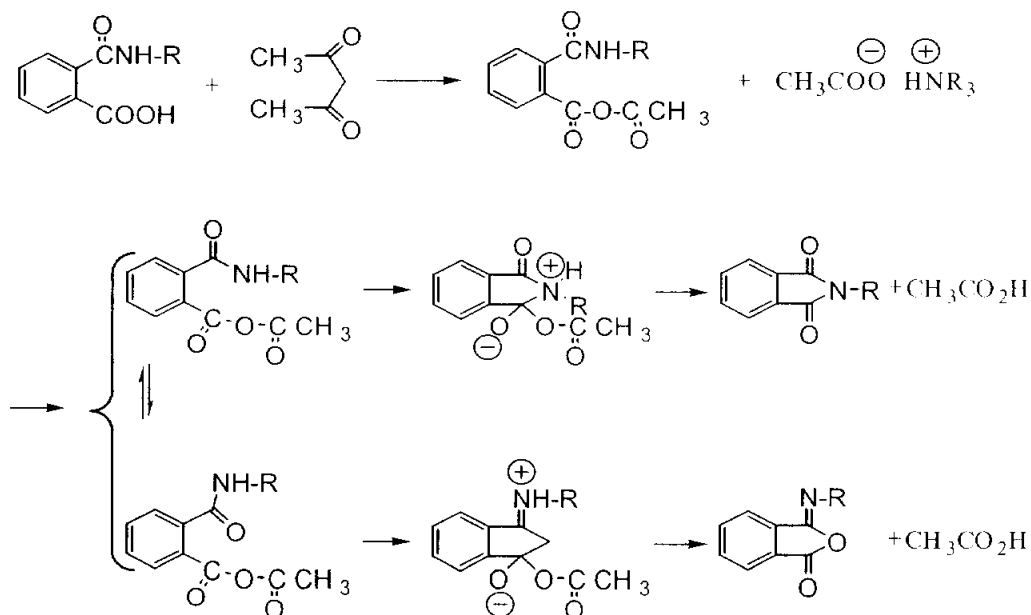
1. Imidization

Phthalimide group을 포함한 고분자는 열저항성, 내구성, 투명성을 가지고 있고, optical brightening agents로 사용되고 있다.²³⁾

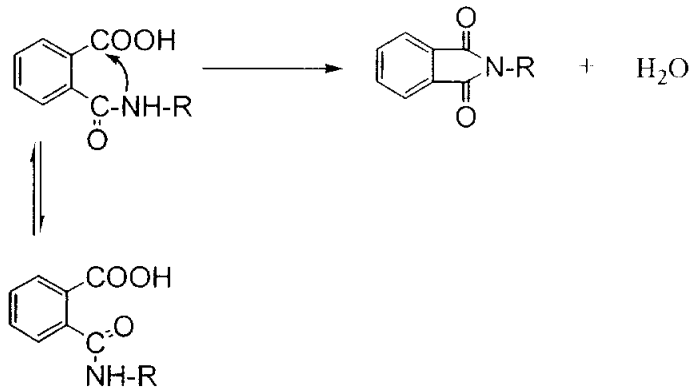
이미드화에는 보통 화학적이미드화와 열적이미드화로 나눈다. 화학적이미드화는 Scheme 1에서 보는바와 같이, amic acid에서 imide로의 고리탈수화는 임의의 온도에서 화학적인 탈수반응에 의해서 쉽게 일어난다. imides는 아미드 질소원자에 의해 무수 카르보닐에서 분자내 친핵성 치환반응으로 형성되고 반면에 isoimides는 아미드 산소에 의해 치환의 결과로 형성된다.

열이미드화는 Scheme 2에서 나타낸것과 같이 amic acid에서 imide의 전환은 250~350℃까지 점차적으로 가열하여 제조된다.²⁴⁾

scheme 1



Scheme 2



2. Fineman-Ross 법과 Kelen-Tüdös 법

일반적으로 공중합은 두 개 이상의 단량체를 혼합하여 중합시킨다. 그러나 공중합 반응성비는 두 개의 단량체만을 취급하는 분자공중합의 경우에만 적용된다. 그 이유는 다원공중합 kinetic이라고 한지라도 이원공중합 반응성비만으로 모든 parameter가 구성되어 있기 때문이다.

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

여기서 M_1 과 M_2 는 각 단량체의 농도이며 r_1 과 r_2 는 단량체 반응성비이다. 일반적으로 (1)식은 가장 간단한 공중합 메카니즘을 전제로 하기 때문에 반응메카니즘이 달라질 수도 있는 요소가 있게되면 (1)식의 적용은 불가능해진다.

Fineman-Ross 은,

이 방법은 미분식을 활용하는 방법으로 (1)식을 다음과 같이 r_1 , r_2 에 대하여 직선식으로 변형시킨 것이다.

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

$$\frac{G}{F} = -r_2 \frac{1}{F} + r_1 \quad (3)$$

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

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

$$x = M_1/M_2$$

$$y = dM_1/dM_2$$

이 방법은 자료의 그래프화가 쉽고 또 간편하며 또한 직선관계가 성립하는지의 여부로부터 simple mechanism의 적용성이 눈에 보이기 때문에 실제로 많이 이용되고 있다. 단점으로는 평균치를 낼 때 단량체 농도비가 아주 크거나 작은 중합실험분의 값이 가장 큰 영향을 주게되고 최소자승법을 적용했을 때 음의 값이 얻어질 수도 있다는 점이다. (2), (3)식을 교환하면 r값이 오차가 난다. 또 (1)식을 선형화하기 위하여 (2),(3)식처럼 변형함으로써 조성분석분에 생긴 작은 오차가 커질 수도 있게 된다. 이점은 특히 중요한 것으로 보인다.

(1)식을 다음식으로 변형 가능하다.

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

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

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

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

(4)~(7)까지의 식들의 r값이 상당히 나쁜데 이유는 오차구조가 식에 따라 달라지기 때문이다. M_1 과 M_2 를 교환하면 구해지는 r값이 달라진

다.

Kelen-Tudos 법은,

오차구조의 변화를 감소시키기 위해서 Kelen Tudos는 직선상에 실험치들이 보다 균일한 간격을 두고 분포를 이루도록 다음과 같은 변환 식을 제시하였다.

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

$$\alpha = \sqrt{F_m F_M}$$

이 식에 따라 그래프를 도시하면 기울기와 절편이 구해진다. 장점으로는 동일한 실험결과에 대하여 계산해 본 결과 각 점들은 Fineman-Ross 직선보다 분명히 더 균일한 간격으로 분포를 이루고 있기는 하나, (8)식을 적용하여 얻은 r 값들이 단량체 초기 몰분율을 공중합체 몰분율에 대해 그린 copolymer diagram에 만족스럽게 일치시키지 못하는 경우도 있다. 그러나 일반적으로 미분식을 이용하는 직선법중에서는 우수한 방법으로 평가된다. 단점으로 중합률을 아주 낮도록 해야 한다는 것이다.

3. Q-e scheme

Alfred와 Price의 Q-e scheme은 교대하는 경향이 기저 상태(ground state)의 단량체와 라디칼의 영구 전하 사이의 정전기 상호작용에 의하여 일어난다는 제안에 기초를 두고 있다. 라디칼과 단량체 반응속도상수를 식으로 표현하면,

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

이고, 여기서 P_1 과 Q_2 는 라디칼과 단량체의 공명 안정화도의 척도이며, e_1 과

e_2 는 극성 성질의 척도이다. 이 식들은 단량체-라디칼의 반응성을 Q_1, Q_2, e_1, e_2 로 상호연관지어 쓰면,

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

이 된다. Q 와 e 는 단량체들의 r 값과 스티렌에 대하여 임의로 선택된 값, $Q=1$ 과 $e=-0.80$ 을 기준으로 하여 할당되었다.

어느 단량체 쌍이 공중합 할 것인지와 어떠한 거동을 할 것인지에 대하여 많은 일반화가 가능하다. Q 값이 매우 다른 단량체들은 공중합이 잘 일어나지 않을 것이다. 이는 공명안정화된 라디칼이 덜 안정화된 라디칼로 변화하는 에너지적으로 유리하지 않은 전이가 일어나야 공중합이 일어날 수 있기 때문이다. 공중합반응은 비슷한 Q 값을 가지는 쌍에 대하여 더 적절하다. 이때 높은 Q 값을 가진 것이 더 잘 일어나며 이의 예로는 스티렌과 부타다이엔의 쌍이 있다. 이상적인 공중합반응은 스타이렌-부타다이엔, 염화비닐-비닐 아세테이트, 아크릴로나이트릴-메틸 아크릴레이트와 같이 비슷한 Q 와 e 값을 가진 경우에 일어난다. 교대에 대한 경향은 같은 Q 값과 서로 다른 부호를 가진 높은 e 값을 가지는 단량체 쌍의 경우 가장 크다. Table 1에 단량체들의 Q 와 e 값들을 나타내었다²⁵⁾.

Table 1. Q and e values of various monomers

단량체	Q	e
acenaphthalene	0.72	-1.88
ethyl vinyl ether	0.018	-1.80
N-vinyl pyrrolidone	0.088	-1.62
n-butyl vinyl ether	0.038	-1.50
i-butyl vinyl ether	0.030	-1.27
p-methoxystyrene	1.53	-1.40
isobutylene	0.023	-1.20
allyl acetate	0.024	-1.07
vinyl acetate	0.026	-0.88
α -methylstyrene	0.97	-0.81
styrene	1.00	-0.80
p-bromostyrene	1.30	-0.68
allyl chloride	0.026	-0.60
isoprene	1.00	-0.55
1,3-butadiene	1.70	-0.50
2-vinylpyridine	1.41	-0.42
ethylene	0.016	0.05
vinyl chloride	0.056	0.16
m-nitrostyrene	2.19	0.20
vinylidene chloride	0.31	0.34
methacrylonitrile	0.45	0.64
acrylamide	0.98	0.62
methacrylic acid	0.98	0.62
methylmethacrylate	0.78	0.40
methacrylonitrile	0.86	0.68
4-vinylpyridine	2.47	0.85
acrylic acid	0.83	0.88
acrylonitrile	0.48	1.23

4. 형광

Somerall과 Guillet²⁶⁾는 고분자를 2개의 주된 형태로 분류했다. 첫 번째 형태는 사슬내 또는 사슬 말단기로 존재하는 고립된 또는 불순물처럼 된 발색단을 통하여 광을 방출한다. 두 번째 형태는 고분자의 backbone 구조를 형성하는 반복단위 내에 존재하는 발색단을 통하여 광을 방출한다.

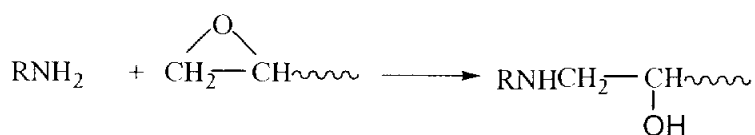
기본적으로 에너지 전달 형태로는 분자사이의 전이와 분자내 전이의 2개의 형태가 있다. 분자 사이의 에너지 전이는 작은 분자의 발색단으로부터 고분자 사슬에 붙어있는 발색단으로의 에너지 전이와 고분자 사슬에 붙어있는 발색단으로부터 같은 분자 발색단으로의 에너지 전이가 있을 수 있다. 또한 분자 사이의 에너지 전이는 고분자 사이에서도 일어날 수 있다. 한편 분자간 에너지 전이는 두 개의 형태가 있다. 하나는 인접한 공액 발색단 사이, 다른 하나는 인접하지 않지만 공액된 발색단 사이에서의 에너지 전이이다. 전자는 고분자 사슬을 따라 에너지 이동(또는 에너지 hopping)이 가끔 매우 먼 거리에 걸쳐 일어날 수 있다. 같은 고분자 사슬 내에 두 개의 이동하고 있는 삼중 exciton이 있을 때는 서로 소멸될 수 있으며 지연된 형광이 관측된다. 이러한 발광은 삼중 상태이기 때문에 수명이 길다. 이 과정은 poly(vinyl naphthalene)과 poly(vinyl carbazole)²⁶⁾에서 일어난다. 후자는 excimer 생성이 훨씬 우세하며 많은 수의 고분자에서 관측되고 있다. 예로서 polystyrene, poly(vinyl carbazole), poly(vinyl naphthalene), poly(vinyl toluene)²⁶⁾ 등이 있다.

Excimer는 여기된 일중항상태의 종과 비슷한 바닥상태의 종간에 생성된 excited associated complex이다. Excimer 형광은 일반적인 형광보다 더 긴 파장에서 일어나며 사용된 종의 농도에 매우 의존하고 최근에 광에너지 전달 기구²⁶⁾를 밝히는데 이용되고 있다.

5. 경화

일반적으로 에폭시기와 아민의 경화반응은 2차 아민을 거쳐, 3차 아민을 형성하며, 반응중 생성된 수산기는 에폭시기와 수소 결합을 형성한후 친핵성 아민기가 공격하는 Sn2반응으로 진행되는 전형적인 자촉매^{27,28)} 반응으로 알려져 있다. 이 경화 반응의 초기에는 반응계중에 포함되어 있는 양성자 공여 분자, 즉, 습기, 불순물, 수지분자중의 수산기에 의해 촉진 되고, 일단 반응이 진행되면 경화반응중 생성된 수산기에 따라 반응은 가속화 될 것이다. 따라서 경화반응중 수산기는 계속 증가하는 반면, 초기의 양성자 공여 분자는 그대로 유지된다. scheme 3에 에폭시기와 아민 경화 메카니즘을 나타내었다.

Scheme 3



실 험

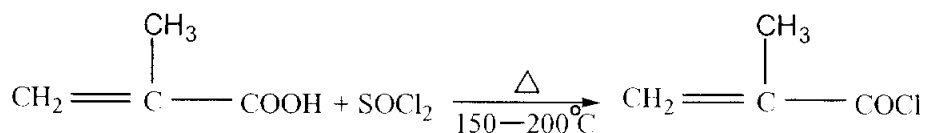
1. 시약 및 기기

메타크릴산 (Tokyo Kasei Co)은 염화칼슘으로 탈수시킨 후 히드로퀴논을 넣어 질소기류하에서 진공증류 하였다. 그리고 프로판올아민(Aldrich), 트리에틸아민(Junsei), 메틸에틸케톤(Junsei), 디메틸포름아미드(Junsei), 1,2-디클로로에탄(Junsei), 염화티오닐 (Tokyo Kasei Co.)은 일반정제법으로 정제하였다.²⁹⁾ 벤조일퍼옥시드 (BPO)는 메탄올과 클로로포름으로 2회 재결정하여 사용하였고, 프탈산무수물(Junsi)은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

^1H , ^{13}C -NMR 스펙트럼은 JEOL(Japan), JNM ECP-400를 사용하여 측정하였고, IR 스펙트럼은 Jasco FT/IR-5300 Fourier Transform Infrared Spectrometer를 사용하여 측정하였고, Mass 스펙트럼은 Varian Saturn 2000 GC/MS를 사용하여 측정하였다. 또 UV/VIS 스펙트럼은 VARIAN Cary 100 Conc UV-Visible Spectrophotometer를 사용하여 측정하였고, 형광스펙트럼은 HITACHI F-4500 Fluorescence Spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. 시차주사열분석기(DSC)는 PERKIN-ELMER, Pyris 1(U.S.A)를 사용하여 측정하였고, 중합체의 열분해거동을 조사하기 위하여 PERKIN-ELMER사의 TGA를 사용하여 측정하였다. 중합체의 점도는 용매로 1,2-디클로로메탄, 농도는 0.25g/dl, 온도 $30\pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 Ubbelohde Viscometer로 측정하였다.

2. 염화메타크릴로일의 합성

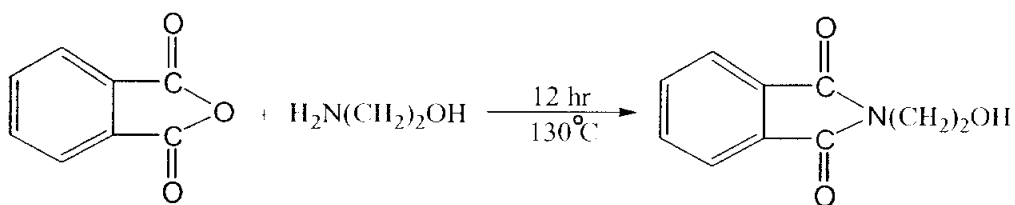
염화메타크릴로일은 다음과 같이 합성하였다.³⁰⁾



500ml 둥근플라스크에 메타크릴산 170g (1.9 mole)과 히드로퀴논 약 0.4g을 넣고 교반하면서 실온에서 염화티오닐 310g (2.6mole)을 적하깔대기로 2시간 동안 적하한 후 반응혼합물을 실온에서 24시간 정도 교반하면서 반응시켰다. 그 후 반응혼합물을 150~190℃의 기름중탕내에 넣고 생성물을 증류하였다. 생성물을 3차 증류하여 90~95℃에서 130g (1.24 mole)을 얻었고 수득율은 64% 였다.

3. 2-(N-phthalimido)ethanol (NPE)의 합성

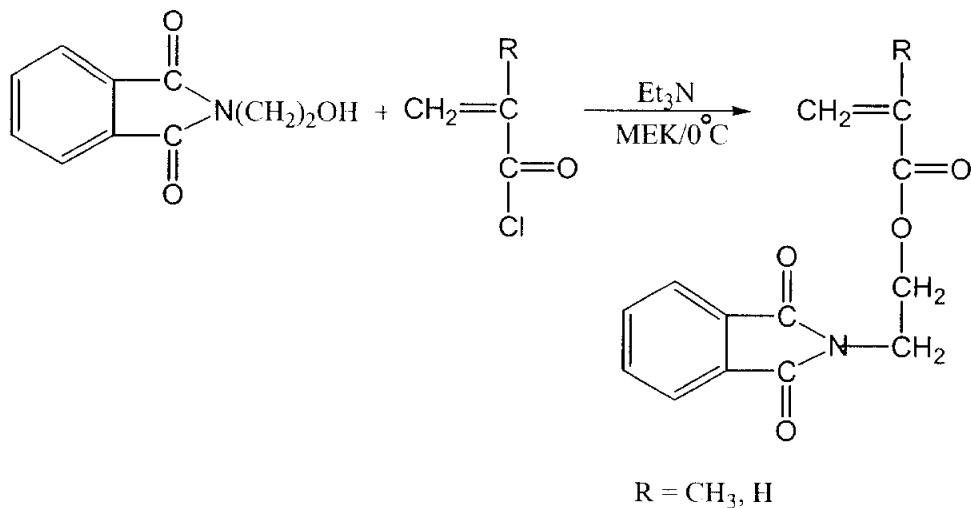
NPE는 다음과 같이 합성하였다.³¹⁾



환류냉각기를 장치한 100ml 삼구플라스크에 프탈산 무수물 20g(0.1350 mole)을 넣은다음 에탄올아민 11.1538g (0.1485 mole)을 서서히 첨가한 후 170℃ 부근에서 12시간동안 반응시켰다. 반응된 혼합물을 메탄올에 녹혀 증류수 1000ml에 침전시켜 여과 후 침전물을 에탄올로 재결정하여 흰색계통의 바늘상결정을 23.4g (84%)를 얻었으며 그 융점은 128~129 ℃ 였다.

4. N-(2-phthalimido)ethyl Methacrylate (NPEM)의 합성

NPEM는 다음과 같이 합성하였다.³¹⁾



1000ml 플라스크에 NPE 10.00g (0.0487 mole)을 메틸에틸케톤 500ml에 완전히 용해시킨 것과 트리에틸아민 5.42g (0.0501 mole)을 넣고 0℃에서 교반하면서 염화메타크릴로일 5.60g (0.0501 mole)을 메틸에틸케톤 20ml에 희석시킨 것을 2시간에 걸쳐서 적하깔대기를 이용하여 떨어뜨린 후 20시간 정도 반응시켰다. 생성된 염을 여과 분리한 후 여액의 용매를 80% 정도 증발시키고 5% 탄산수소나트륨 수용액 1000ml에 부어 넣어 침전시켜 여과한 다음 증류수로 수회 세척한 후 에탄올로 재결정하여 흰색의 바늘상결정 8.40g (67%)를 얻었고 그 융점은 96~97℃ 였다.

5. N-(2-phthalimido)ethyl acrylate (NPEA)의 합성

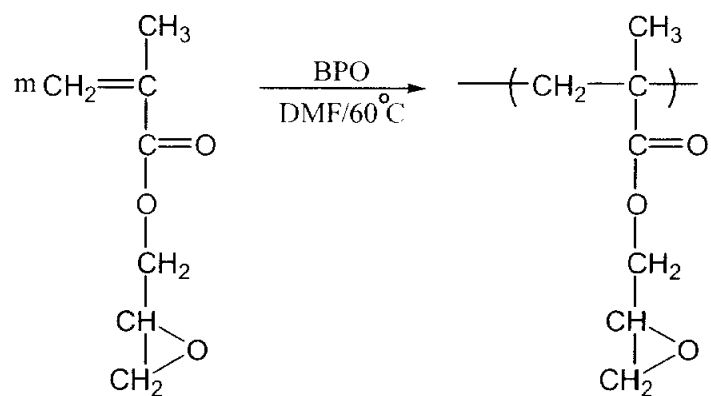
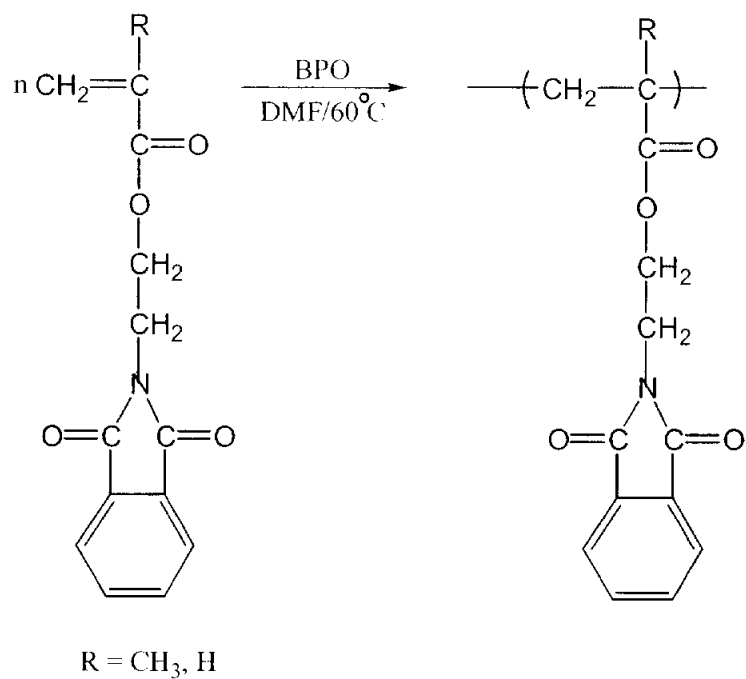
NPEA의 합성은 다음과 같이 합성하였다.³¹⁾

NPEM과 같은 방법으로 NPE 10g (0.0487 mole), 염화아크릴로일 클로리드 4.85g (0.0536 mole), 트리에틸아민 5.42g (0.0536 mole)을 반응시켜 NPEA 8.0g (67%)을 얻었으며 그 융점은 113~114℃ 였다.

6. NPEM, NPEA와 GMA의 단독중합체의 합성

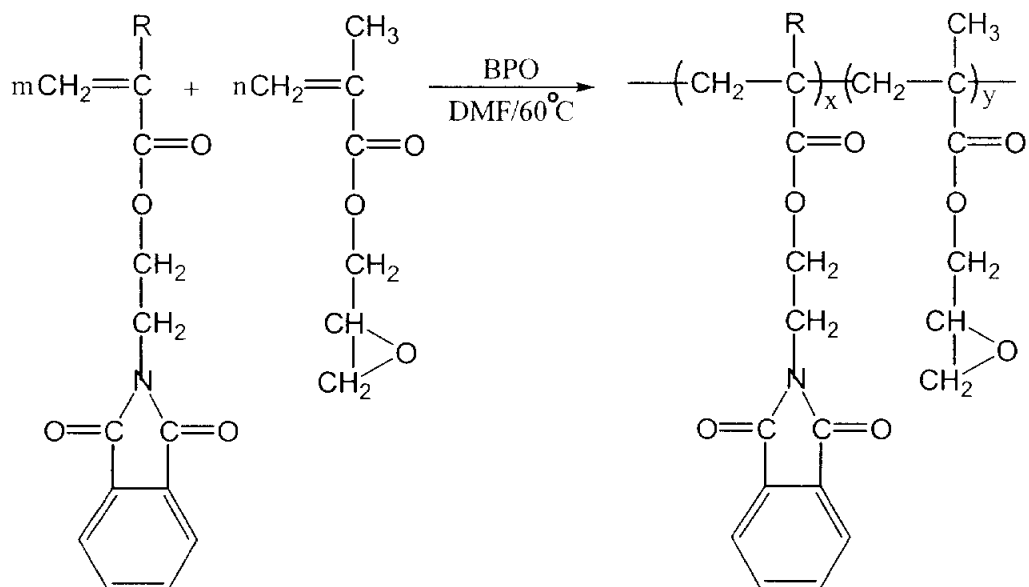
NPEM, NPEA와 GMA의 단독중합체의 합성은 다음과 같이 하였다.

30ml 앰플에 NPEM 0.1g(0.0038mole), NPEA 0.1g(0.0041mole), GMA 0.1g(0.0007mole)를 각각을 디메틸포름아미드 10ml에 녹힌 것을 넣고 개시제로BPO를 사용하여 단량체에 대하여 0.5몰%씩 넣은 뒤 30분동안 질소통과 후 앰플을 용봉하고 60±1℃에서 24시간동안 중합시켰다. 앰플속의 중합체는 디메틸포름아미드에 완전용해 되어 있었으며 이것을 과량의 메탄올 400ml에 침전시켜 여과하고 건조 한 다음 디메틸포름아미드에 녹혀 다시 메탄올에 재침전한 다음 분리하고 45℃에서 감압건조 하였다. 단량체의 무게에 대한 중합체의 무게비로 구한 전환율은 각각 NPEM 79%, NPEA 78%, GMA 87% 였고 1,2-디클로로메탄을 용매로 사용하여 30±1℃에서 측정한 고유점도는 각각 0.29, 0.8, 0.36 이었다.



7. 공중합체 합성

NPEM, NPEA와 GMA의 공중합은 다음과 같이 합성하였다.



R = CH₃, H

30ml 앰플을 12개를 준비하여 10개에 다른 몰 비율로 각각 디메틸포름아미드 10ml에 녹힌 것을 넣고 다른 2개에 NPEM 0.5g (0.0019mole)과 GMA 0.5g (0.0035mole)을 NPEA 0.5g (0.0020mole)과 GMA 0.5g (0.0035mole)을 개시제로서 BPO를 사용하여 단량체몰에 대하여 0.5wt%씩 넣은뒤 30분동안 질소통과후 앰플을 용봉하고 60±1℃에서 중합시켰다. 앰플속의 중합체는 디메틸포름아미드에 완전용해 되어 있었으며 이것을 과량의 메탄올 400ml에

침전시켜 여과하고 건조 한 후 디메틸포름아미드 5ml에 녹혀 다시 메탄올에 재침전 한 다음 분리하고 45℃에서 감압건조 하였다. 앰플 10개는 공중합 전환율을 약 10% 이하의 공중합체가 되도록 하였다. 다른 두 개는 24시간 중합시켰다. 단량체의 무게에 대한 중합체의 무게비로 구한 수득률은 각각 아래의 Table 1, 2에 나타내었고 두 개의 중합체에 있어서 수율은 89%, 88% 이고 앞과 같은 조건에서 측정한 고유점도는 0.35, 0.33 이었다.

Table 2. Composition Data for NPEM and GMA in DMF

Feed Composition		Initiator	Sovent
NPEM (g)	GMA (g)	BPO (wt%)	DMF (ml)
0.20	0.90	0.5	10
0.40	0.50	0.5	10
0.50	0.65	0.5	10
0.60	0.50	0.5	10
0.80	0.35	0.5	10

Table 3. Composition Data for NPEA and GMA in DMF

Feed Composition		Initiator	Sovent
NPEM (g)	GMA (g)	BPO (몰%)	DMF (ml)
0.20	0.90	0.5	10
0.40	0.50	0.5	10
0.50	0.65	0.5	10
0.60	0.50	0.5	10
0.80	0.35	0.5	10

8. 프탈이미도에틸 (메타)아크릴레이트의 몰흡광계수 측정

프탈이미도에틸 (메타)아크릴레이트의 농도를 $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 에서 글리시딜메타크릴레이트의 피이크와 겹치지 않는 부분인 294nm 영역에서 그 최대흡수 파장을 구하고 그 파장에서 농도에 대한 흡광도를 구하여 몰흡광계수를 구하였다.

9. 형광분석

합성한 단량체, 중합체, 공중합체를 excitation 파장을 310nm로 고정하여 두고 excitation 파장 및 emission 파장의 slit 폭을 1.5, 5.0nm 로 하여 실온에서 측정하였다.

10. 유리전이온도 측정 (Differential Scanning Calorimeter)

고분자들의 열적 성질을 Perkin elmer사의 DSC (Differential Scanning Calorimeter)로서 Pyris 1을 사용하여 측정은 다음과 같이 행하였다. 시료 $5 \pm 0.1 \text{ mg}$ 을 알루미늄 팬에 넣고, 이를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온시키면서 열적거동을 측정하여 Tg를 구하였다.

11. 열분석 (Thermogravimetric analysis)

고분자들의 열안정성을 TGA (Thermogravimetric analysis)로서 측정하였으며 Perkin-elmer사의 기기를 사용하였다. TGA의 조건은 승온온도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로서 질소 기류하에서 측정하였다.

12. 경화

ethylenediamine을 단독고분자와 공중합체 무게의 40%를 THF에 용해시켜 필름을 만든후 30~80℃에서 1~4시간동안 가교 시킨후 THF용매에 1시간 침지시킨 후 건조시켜 gel fraction 법으로 경화정도를 측정하였다.

13. 용해도 실험

여러 가지 용매를 사용하여 소량의 시료를 시험관에 넣어 상온에서 용해정도를 육안으로 측정한다.

14. 점도 실험

단독중합체와 공중합체의 고유점도는 Ubbelohde Viscometer와 디클로로메탄용액을 사용하여 항온수조내에서 30℃를 유지하면서 측정하였다.

결 과 및 고 찰

1. N-(2-phthalimido)ethyl (Meth)acrylate의 합성

그림 1은 2-(N-프탈이미도)에탄올의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 3474 cm^{-1} 의 강한 피이크는 히드록시기의 신축진동에 해당하며 1766 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} 부근의 강한 흡수대는 이미드기의 카르보닐기의 신축진동에 해당한다. 그림 2는 2-(N-프탈이미도)에탄올의 ^1H -NMR 스펙트럼을 나타내었다. $\delta 7.6\sim 7.9$ 의 피이크는 프탈이미드고리의 수소에 해당하고 $\delta 3.8$ 의 피이크는 메틸렌기의 수소에 해당하였다. 그림 3은 ^{13}C -NMR을 나타낸 것이다. 그림 3에서 본 바와같이 $\delta 168$ 의 피이크는 카르보닐탄소, $\delta 123\sim 133$ 의 피이크는 프탈이미드고리의 탄소를 그리고 $\delta 60$ 의 피이크는 히드록시기에 인접한 탄소를 나타내며 $\delta 40$ 의 피이크는 이미드기에 인접한 탄소를 나타낸 것이다. 그림 4는 2-(N-프탈이미도)에틸 메타크릴레이트(NPEM)의 IR스펙트럼을 나타내었다. 3474 cm^{-1} 의 강한 히드록시 피이크가 사라진 것을 확인하였고 3060 cm^{-1} 의 피이크는 방향족 C-H의 신축진동을, 2960 cm^{-1} 의 피이크는 메틸기의 신축진동을 나타낸 것이고 1770 cm^{-1} 와 1710 cm^{-1} 의 피이크는 이미드기의 카르보닐기의 신축진동을, 1630 cm^{-1} 의 피이크는 탄소와 탄소의 이중결합의 신축진동을, 1460 cm^{-1} 의 피이크는 방향족 이중결합의 신축진동을, 1170 cm^{-1} 의 피이크는 에스테르기의 탄소 산소 단일결합의 신축진동을 나타낸 것이다. 그림 5는 2-(N-프탈이미도)에틸 아크릴레이트의 IR 스펙트럼을 나타낸 것인데 NPEM과 유사하였다. 그림 6, 7은 2-(N-프탈이미도)에틸 메타크릴레이트의 ^1H , ^{13}C -NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. $\delta 7.7\sim 7.8$ 의 피이크는 프탈이미드고리의 수소를, $\delta 6.0$ 과 $\delta 5.5$ 의 피이크는 이중결합의 수소를, $\delta 4.3$ 과 $\delta 4.0$ 의 피이크는 메틸렌기의 수소를, $\delta 1.8$ 의 피이크는 메틸기의 수소를 나타낸 것이다. δ

167부근의 피이크는 카르보닐기의 피이크를, $\delta 123 \sim 134$ 의 피이크는 프탈이미드고리의 탄소를, $\delta 61$ 와 $\delta 36$ 의 피이크는 메틸렌기의 탄소를, $\delta 1.8$ 의 피이크는 메틸기의 탄소를 나타낸 것이다.

그림 8, 9는 2-(N-프탈이미도)에틸 아크릴레이트(NPPA)의 IR과 ^1H , ^{13}C -NMR을 나타낸 것이다. NPEA의 IR 피이크는 NPEM의 피이크와 유사하고 NMR은 $\delta 7.8 \sim 7.6$ 의 피이크는 프탈이미드고리의 수소를, $\delta 5.7 \sim 6.3$ 의 피이크는 이중결합의 수소를, $\delta 4.3$ 과 $\delta 3.9$ 의 피이크는 메틸렌기의 수소를 나타낸 것이다. $\delta 165 \sim 167$ 의 피이크는 카르보닐탄소를, $\delta 123 \sim 133$ 의 피이크는 프탈이미드고리의 탄소를, $\delta 61$ 과 $\delta 36$ 의 피이크는 메틸렌기의 피이크를 나타낸 것이다.

그림 10, 11은 각각 NPEM, NPEA의 MS 스펙트라를 나타낸 것이다. 그림 10은 메틸기가 241m/z 이고, 220m/z 는 비닐그룹이 분절된 것을 나타낸다. 그림 11에서 234m/z 는 이중결합의 메틸렌기, 220m/z 피이크는 이중결합의 남은 것이다.

그림 12은 NPEM, NPEA와 GMA의 UV 스펙트럼을 나타낸 것이다. NPEM과 NPEA의 경우 피이크가 일치하였다. 240nm 에서 나타내는 흡수대는 프탈이미드고리와 벤젠고리 그리고 비닐기의 π 전자에 기인된 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당하고 $275 \sim 350\text{nm}$ 의 흡수대는 에스테르의 카르보닐기와 이미드기의 카르보닐기 및 질소원자의 비공유전자쌍에 기인한 $n \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당한다. 그리고 GMA의 경우는 232nm 의 피이크는 비닐기의 π 전자에 기인된 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당한다.

공중합체의 조성을 UV스펙트럼으로부터 구하기 위해 GMA와 프탈이미도에틸 메타크릴레이트와 아크릴레이트의 흡수대가 서로 겹치지않는 부분이 294nm 근처 이므로 이 파장에서 몰흡광계수를 구하였다. 몇가지 용매에서 구한 몰흡광계수를 표3에 나타내었다. 표3에서 알 수 있는 바와같이 동일한 용매에서 NPEM, NPEA의 최대흡수 파장과 몰흡광계수는 약간의 차이를 나타

내었다.

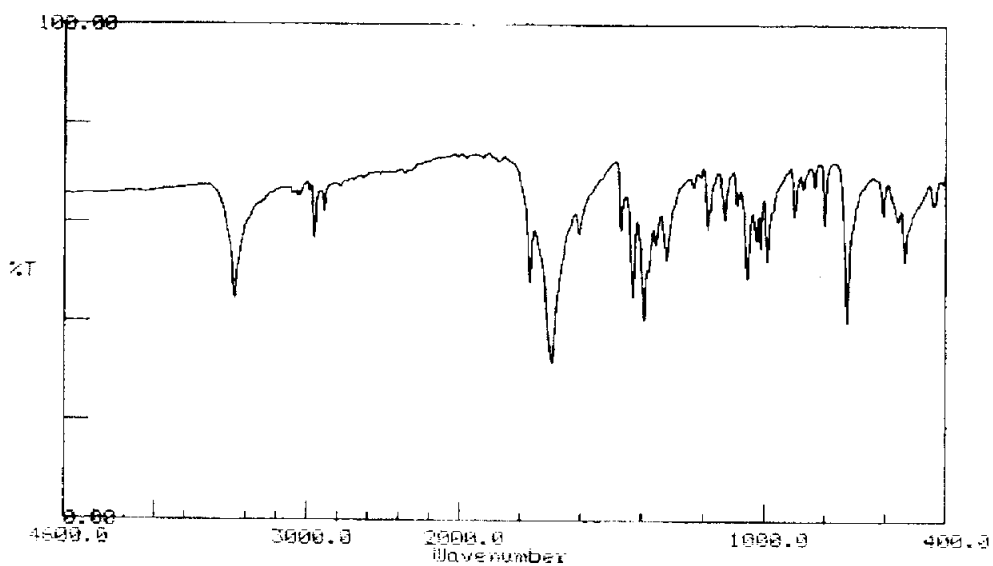


Figure 1. IR spectrum of 2-(N-phthalimido)ethanol (KBr).

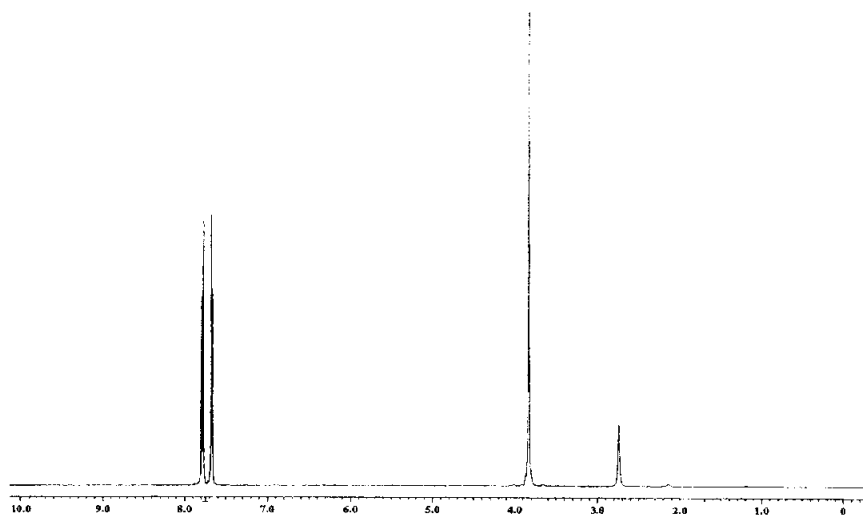


Figure 2. ^1H -NMR spectrum of 2-(N-phthalimido)ethanol in CDCl_3 with TMS as international standard (400MHz).

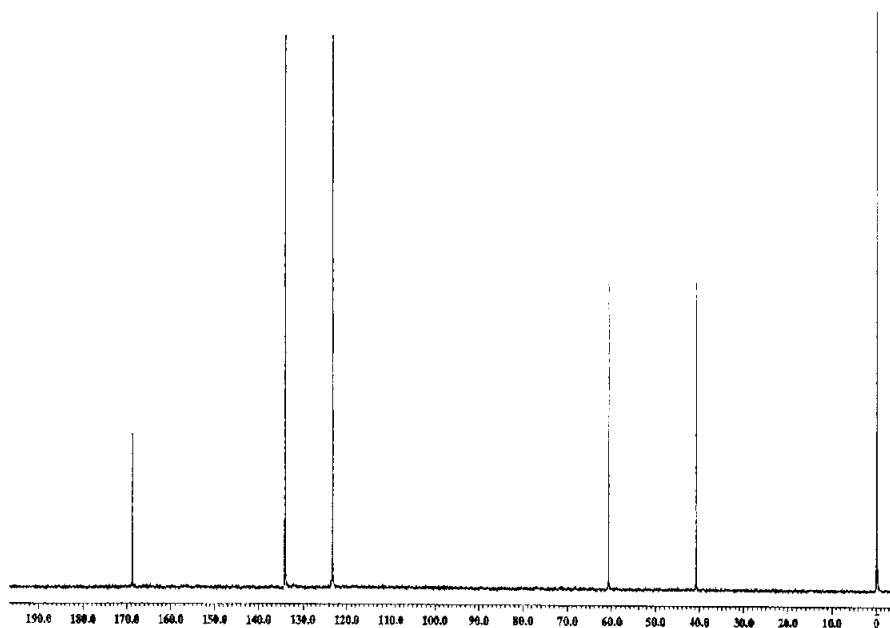


Figure 3. ^{13}C -NMR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethanol in CDCl_3 with TMS as international standard (400MHz).

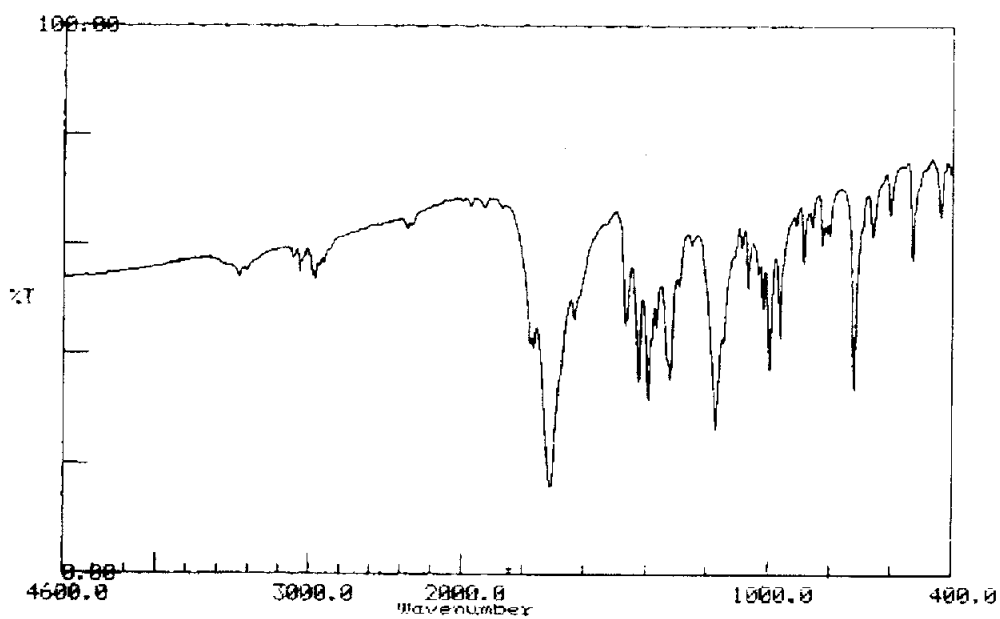


Figure 4. IR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl methacrylate (KBr).

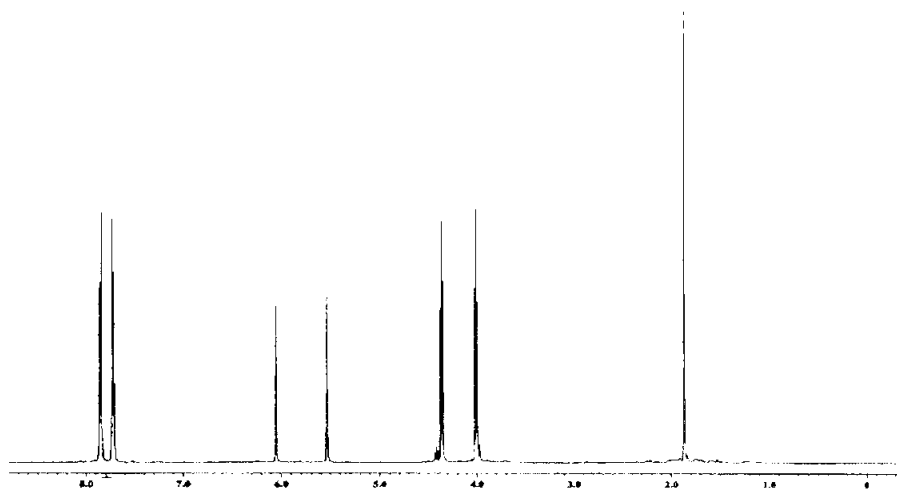


Figure 5. ^1H -NMR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl methacrylate in CDCl_3 with TMS as international standard (400MHz).

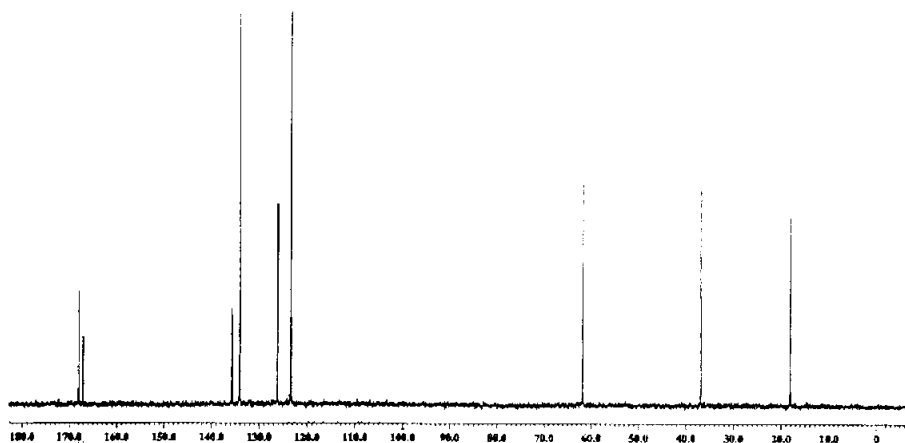


Figure 6. ^{13}C -NMR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl methacrylate in CDCl_3 with TMS as international standard (400MHz).

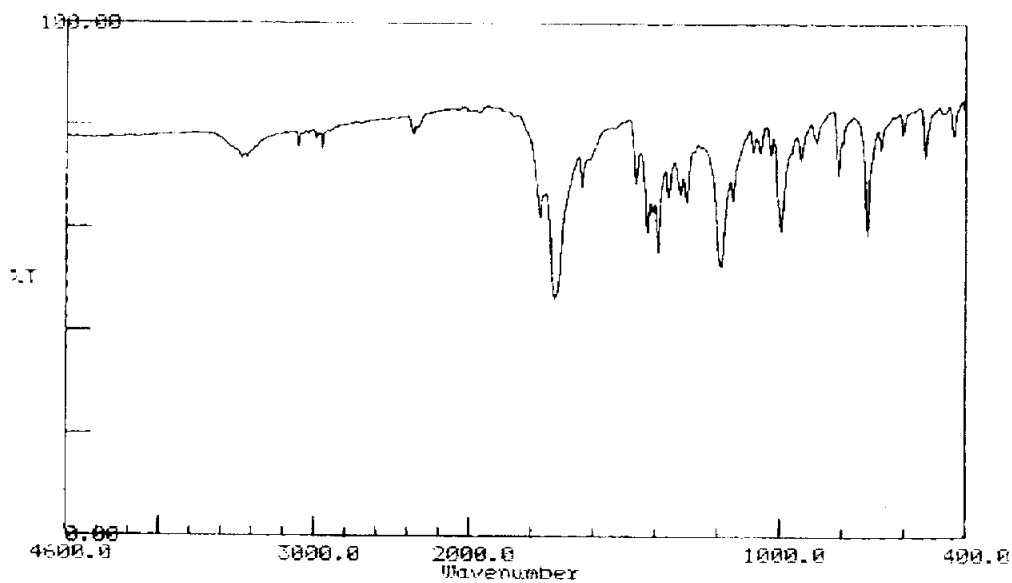


Figure 7. IR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl acrylate (KBr).

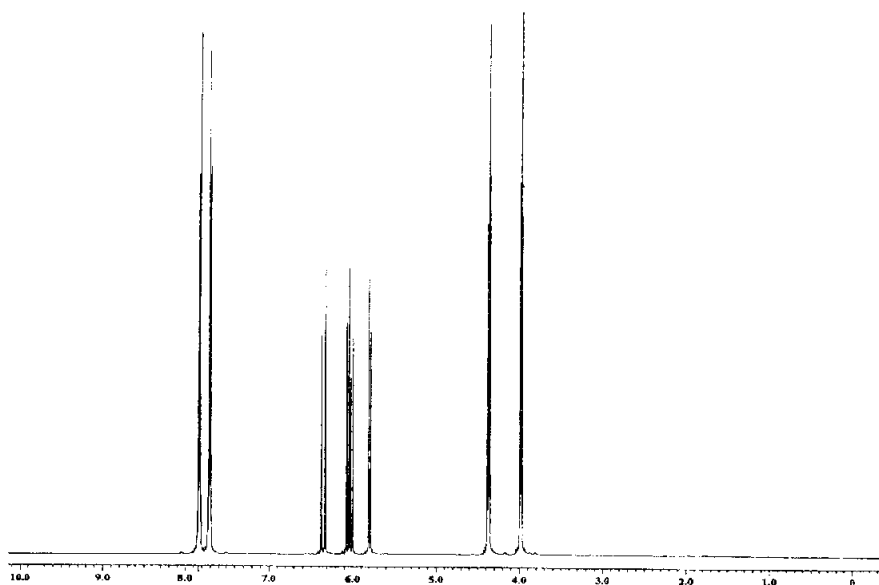


Figure 8. ^1H -NMR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl acrylate in CDCl_3 with TMS as international standard (400MHz).

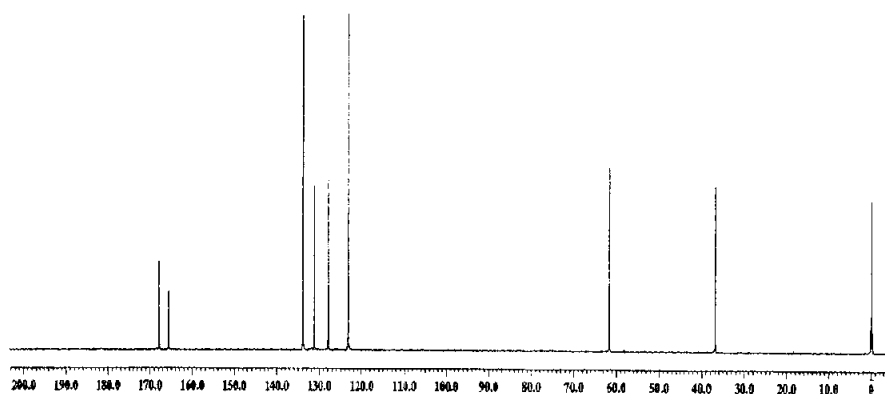


Figure 9. ^{13}C -NMR spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl acrylate in CDCl_3 with TMS as international standard (400MHz).

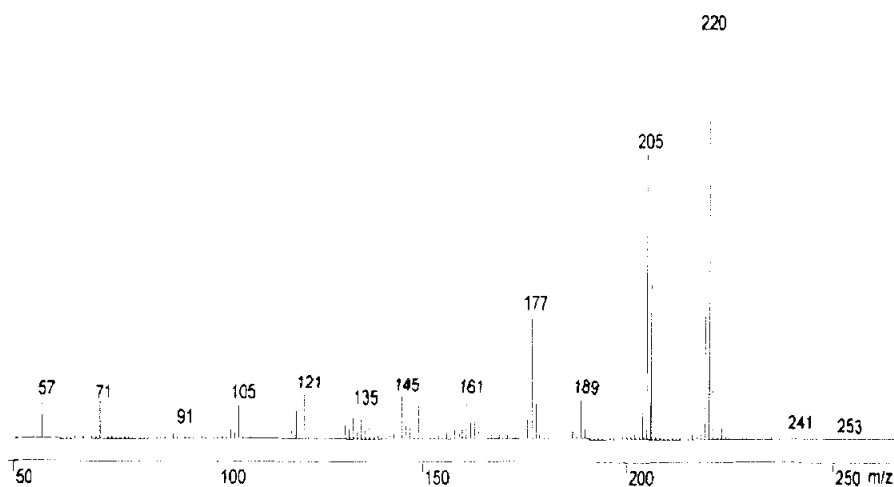


Figure 10. MS spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl methacrylate.

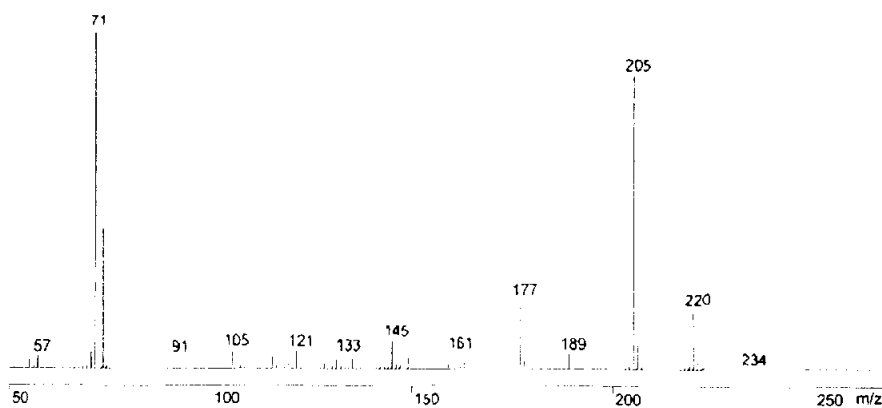


Figure 11. MS spectrum of 2-(1,2-phthalimido)ethyl acrylate.

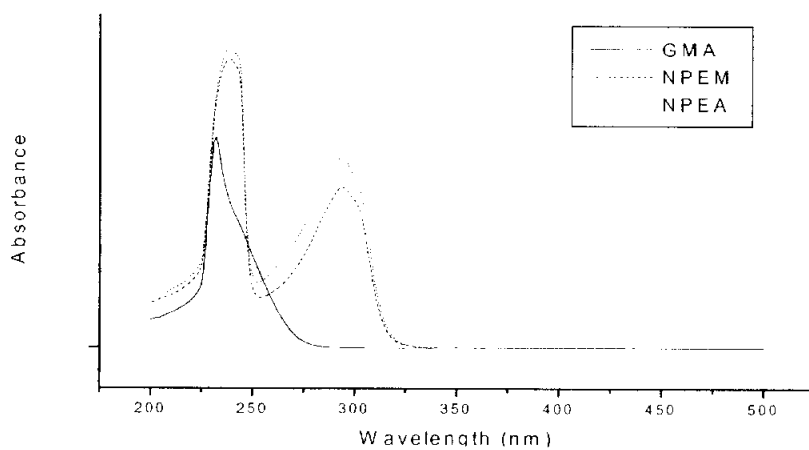


Figure 12. UV spectrum of GMA, NPEM and NPEA of 1,2-dichloromethane.

Table 4. Molar Extinction coefficient (ϵ) of monomer

Monomer	Solvent	λ_{max} (nm)	$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
NPEM	Toluene	292	2378
NPEM	DCE	294	2990
NPEM	DMF	293	2842
NPEA	Toluene	293	2112
NPEA	DCE	294	2519
NPEA	DMF	293	2952

2. 용해도

공중합체의 용해성은 여러가지 용매를 사용하여 측정하였다. Table 4에 공중합체에 대한 용해성이 좋은 용매와 좋지 않은 용매를 나타내었다. 단독 중합체와 공중합체는 1,2-디클로로메탄, 클로로포름, 디메틸포름아미드, 메틸 에틸케톤, 테트라히드로퓨란에서는 용해성이 좋으나, 메탄올, 에탄올, 벤젠, 톨루엔, 헥산 용매에서는 용해성이 좋지 않다..

Table 5. Solvents and non-solvent for copolymerization

Solvents	poly(NPEM)	poly(NPEM -co-GMA)	poly(NPEA)	poly(NPEA -co-GMA)
1,2-dichloromethane	+	+	+	+
chloroform	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+
MEK	+	+	+	+
THF	+	+	+	+
methanol	-	-	-	-
ethanol	-	-	-	-
benzene	-	-	-	-
toluene	-	-	-	-
hexane	-	-	-	-

+ : soluble

- : nonsoluble

3. 점도 측정

그림 13~17은 단독고분자와 공중합체의 점도를 나타낸 것이다. 점도의 값들은 부록에 기록했다.

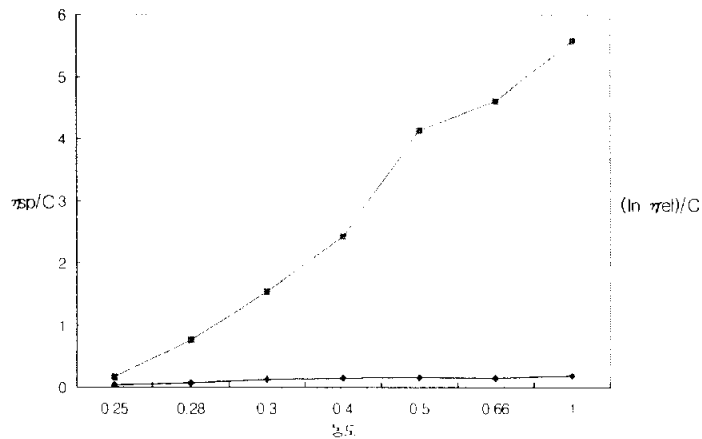


Figure 13. Reduced and inherent viscosity-concentration curves for a poly(NPEA) in dichloromethane.

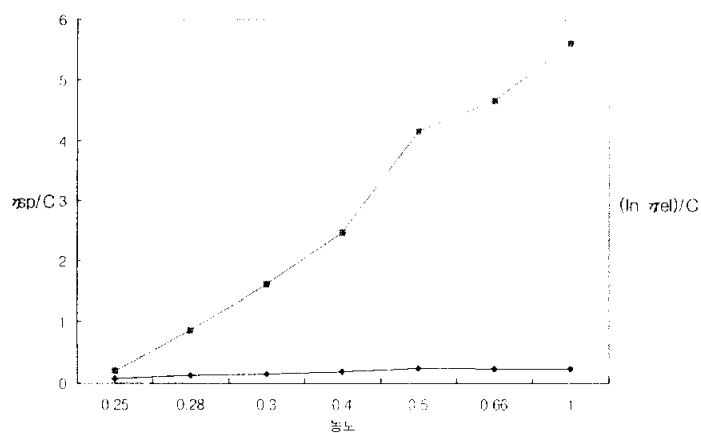


Figure 14. Reduced and inherent viscosity-concentration curves for a poly(NPEA-co-GMA) in dichloromethane.

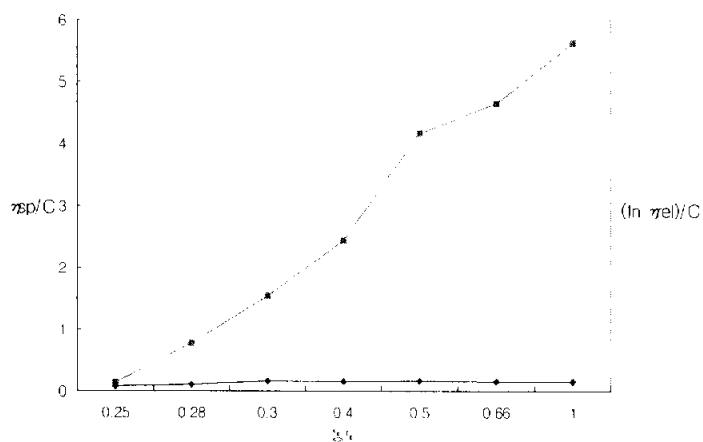


Figure 15. Reduced and inherent viscosity-concentration curves for a poly(NPEM) in dichloromethane.

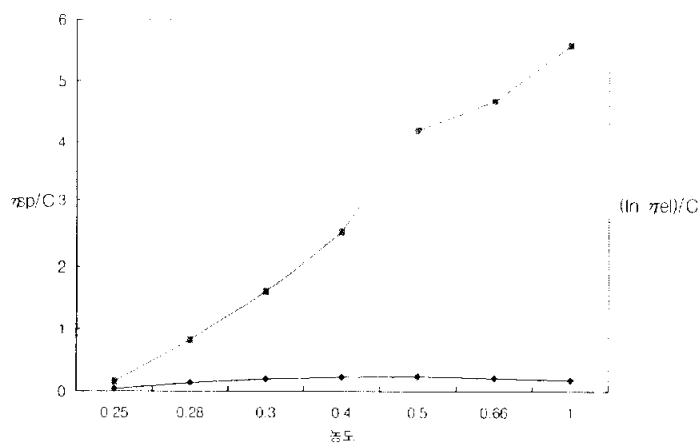


Figure 16. Reduced and inherent viscosity-concentration curves for a poly(NPEM-co-GMA) in dichloromethane.

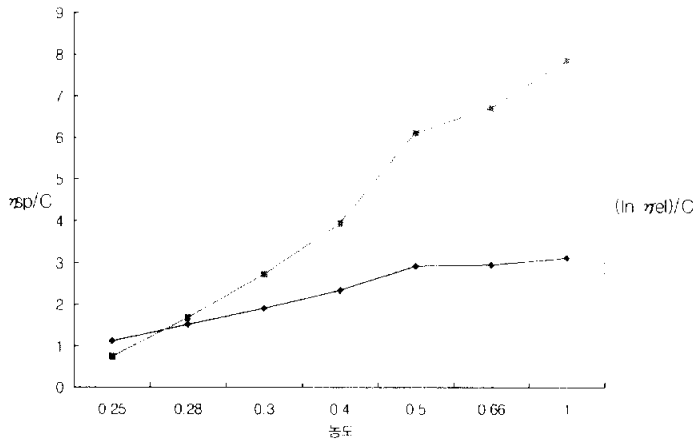


Figure 17. Reduced and inherent viscosity-concentration curves for a poly(GMA) in dichloromethane.

4. 공중합체의 합성과 조성

그림 18은 poly(NPEM-co-GMA) 공중합체의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1770cm^{-1} 와 1720cm^{-1} 의 피이크는 에스테르그룹과 이미드기의 카르보닐기의 신축진동에 해당하였고 1630cm^{-1} 의 피이크인 탄소와 탄소의 이중결합이 없어졌음을 확인 하였고 1465cm^{-1} 의 피이크는 방향족 고리에 해당하고, 1260cm^{-1} 의 피이크는 에폭시고리의 탄소와 산소의 결합을 나타낸 것이다. 그림 19는 poly(NPEM-co-GMA) 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸 것이다. $\delta 7.7\sim 7.8$ 의 피이크는 프탈이미드고리의 수소를, $\delta 3.7\sim 4.2$ 의 피이크는 메틸렌기의 수소를, $\delta 3.1$ 의 피이크는 메틸렌기에 인접한 에폭시고리의 수소를, $\delta 2.6$ 의 피이크는 에폭시고리의 수소를, $\delta 1.8$ 부근의 피이크는 주쇄부분의 메틸렌기를, $\delta 0.8\sim 1.0$ 부근의 피이크는 메틸기의 피이크에 해당한다.

그림 20은 poly(NPEA-co-GMA) 공중합체의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이

다. IR 스펙트럼은 poly(NPEM-co-GMA) 공중합체와 유사하다.

그림 21은 poly(NPEM-co-GMA) 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸 것이다. $\delta 7.7 \sim 7.8$ 의 피이크는 프탈이미드고리의 수소를, $\delta 3.7 \sim 4.2$ 의 피이크는 메틸렌기의 수소를, $\delta 3.2$ 의 피이크는 메틸렌기에 인접한 에폭시고리의 수소를, $\delta 2.8$ 의 피이크는 아크릴기의 수소를, $\delta 2.6$ 의 피이크는 에폭시고리의 수소를, $\delta 1.9$ 부근의 피이크는 주쇄사슬의 메틸렌기를, $\delta 0.9 \sim 1.0$ 의 피이크는 메틸기의 피이크에 해당한다.

그림 22는 Poly(NPEM-co-GMA)와 Poly(NPEA-co-GMA)의 UV 스펙트럼을 나타낸 것이다. 피이크의 해석은 단량체의 경우와 유사하며 294nm 근처에서 용액의 흡광도를 측정한 후 앞서 구한 단량체의 몰흡광계수를 이용하여 Lambert-Beer법칙으로부터 프탈이미도에틸 (메타)아크릴레이트의 농도를 구하고 이 농도로부터 공중합체의 단량체의 조성을 구하였으며 이 결과를 표 5, 6에 나타내었다.

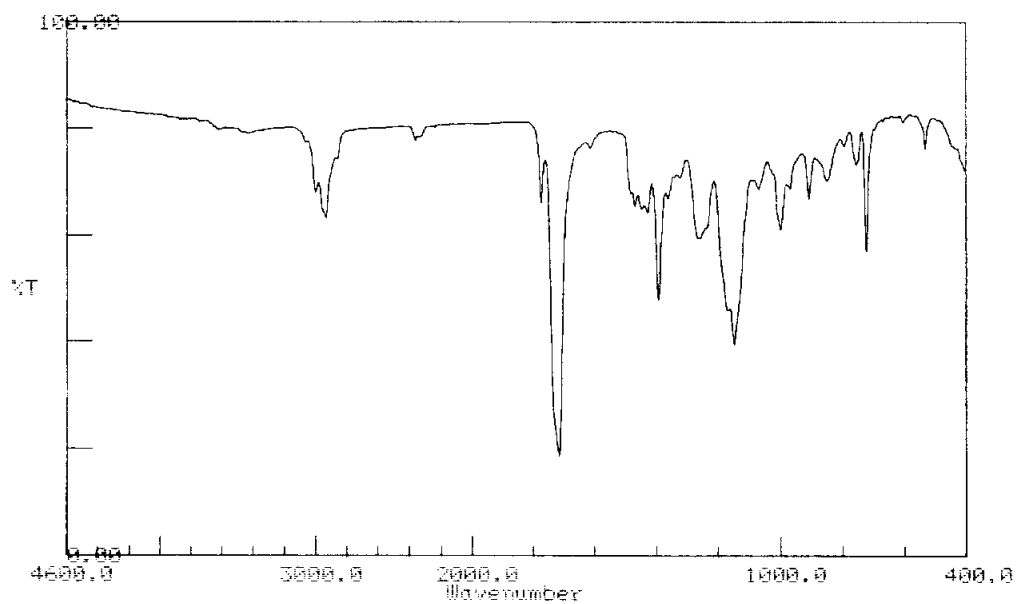


Figure 18. IR spectrum of poly(NPEM-co-GMA).

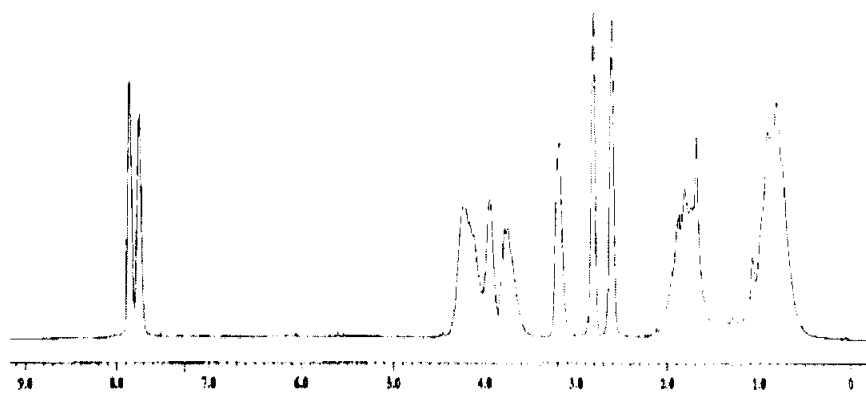


Figure 19. ^1H -NMR spectrum of poly(NPEM-co-GMA) in CDCl_3 .

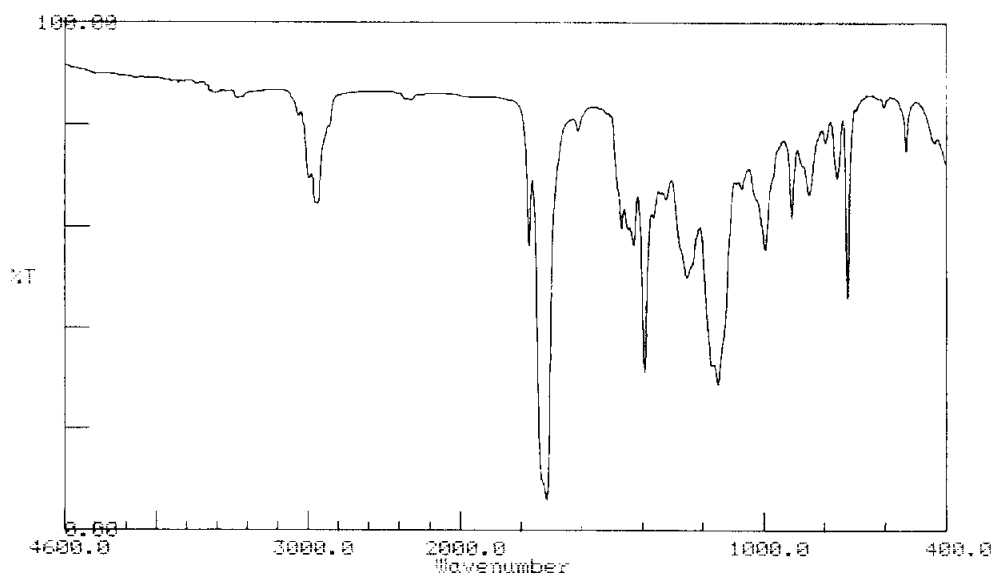


Figure 20. IR spectrum of poly(NIEA-co-GMA).

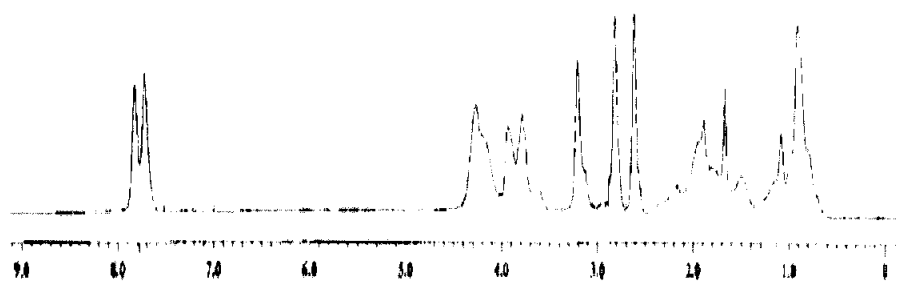


Figure 21. ^1H -NMR spectrum of poly(NPEA-co-GMA) in CDCl_3 .

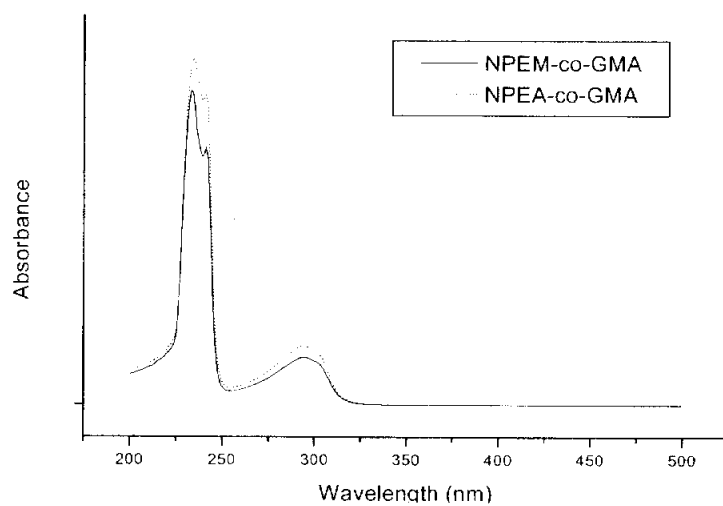


Figure 22. UV spectra of poly(NPEM-co-GMA) and poly(NPEA-co-GMA) in 1,2-dichloromethane.

5. 형광특성

Figure 23, 24는 10^{-6} 몰에서 단량체와 단독중합체와 공중합체 고분자들을 1,2-디클로로메탄 용액에서 형광스펙트럼을 측정한 것이다. 350~400nm부근에서 나타나는 피이크들은 monomer emission으로 인한 피이크라 할 수 있다. Figure 25에서 28은 10^{-2} 몰에서 단독중합체와 공중합체들의 형광스펙트럼을 측정한 것이다. 500~550nm에서의 약한 broad한 피이크가 나타나는 것으로 보아 농도가 증가함에 따라 excimer emission이 나타나는 것으로 생각된다.

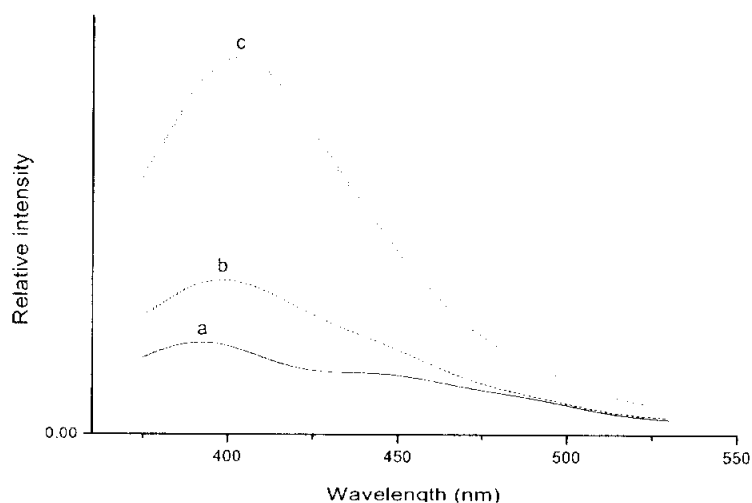


Figure 23. Fluorescence spectra of NPEA[a], poly(NPEA)[c] and poly(NP-EA-co-GMA)[b] in 1,2-dichloromethane at room temperature on excitation at 310nm.

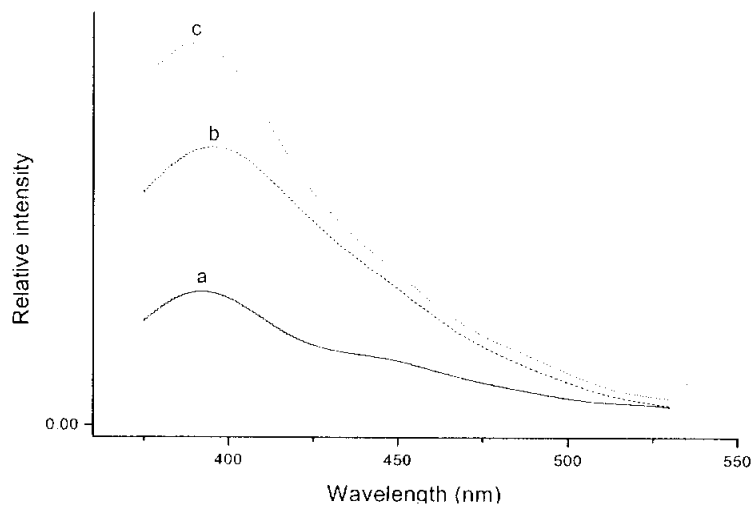


Figure 24. Fluorescence spectra of NPEM[a], poly(NPEM)[c] and poly(NPEM-co-GMA)[b] in 1,2-dichloromethane at room temperature on excitation at 310nm.

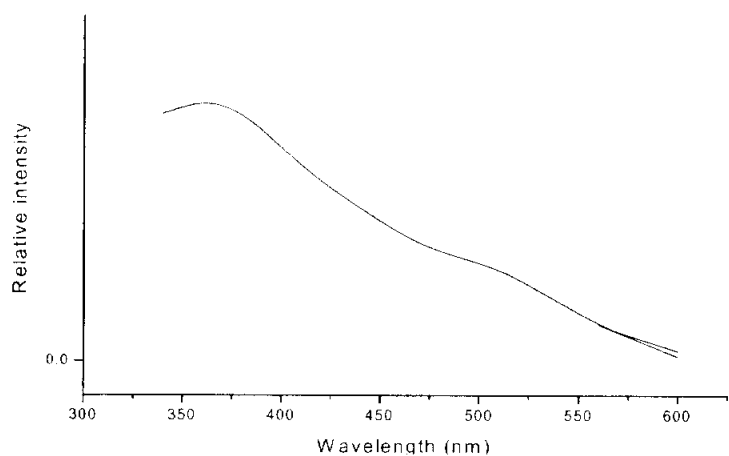


Figure 25. Fluorescence spectra of NPEA in 1,2-dichloromethane at room temperature on excitation at 310nm.

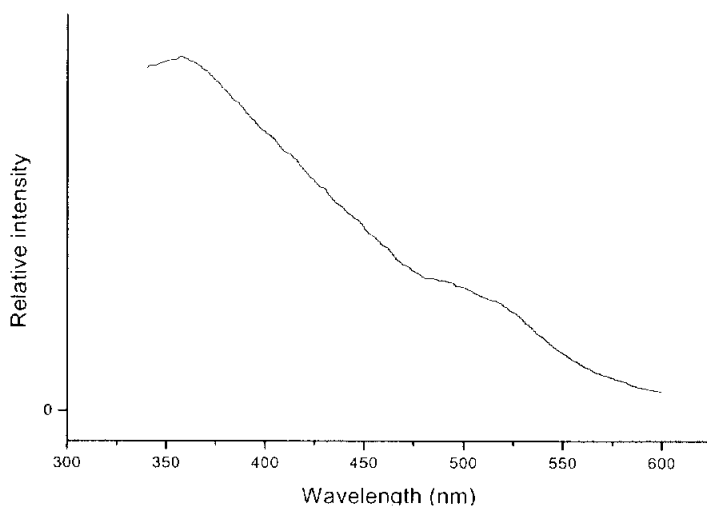


Figure 26. Fluorescence spectra of poly(NPEA-co-GMA) in 1,2-dichloromethane at room temperature on excitation at 310nm.

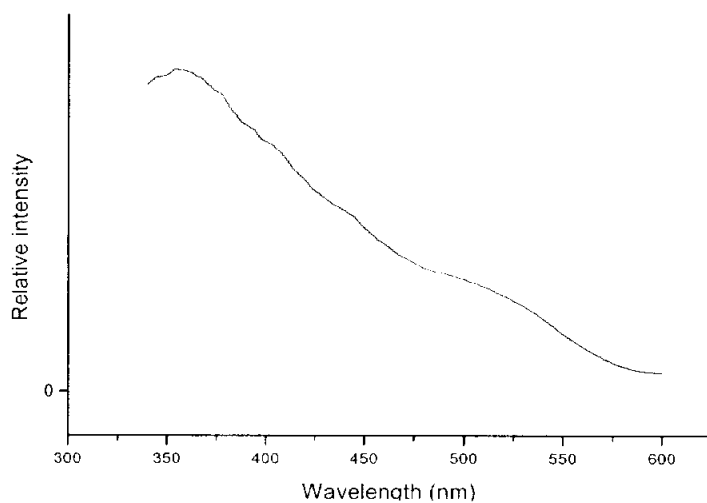


Figure 27. Fluorescence spectra of NPEM in 1,2-dichloromethane at room temperature on excitation at 310nm.

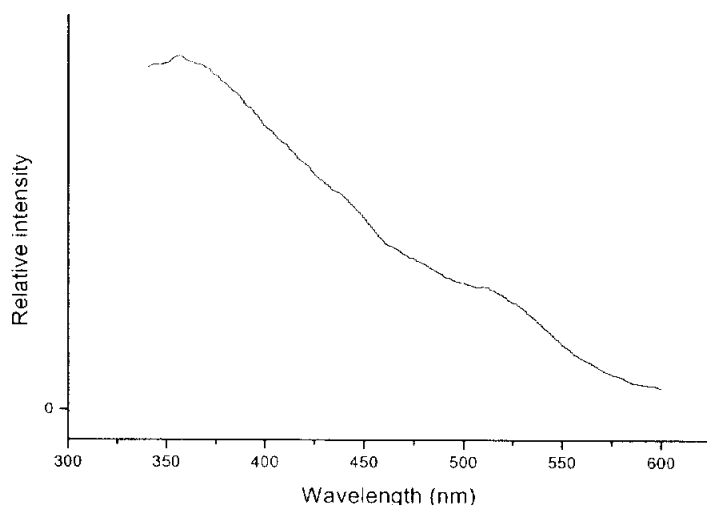


Figure 28. Fluorescence spectra of poly(NPEM-co-GMA) in 1,2-dichloromethane at room temperature on excitation at 310nm.

6. 단량체 반응성비

앞에서 설명한 식에 적용하여 단량체 반응성비를 구하였다. Table 5, 6은 공중합체들의 모노머 공급비에 대한 공중합체의 조성을 나타내었다. 그림 29, 30은 단량체의 공급비에 대한 공중합체의 조성을 도시 한 것인데 모노머의 공중합 거동을 나타낸 것이다. 표 7, 8은 F-R 법과 K-T 법을 적용하여 투입비에 대한 공중합체의 조성을 구하여 나타내었다.

그림 31에서 34까지 F-R 법과 K-T 법을 도시 하였고 이를 구하면,

$$\text{poly(NPEM-co-GMA)의 F-R : } r_1=1.09, r_2=0.87, \quad r_1 \cdot r_2=0.95$$

$$\text{K-T : } r_1=1.07, r_2=0.86, \quad r_1 \cdot r_2=0.92$$

$$\text{poly(NPEA-co-GMA)의 F-R : } r_1=0.98, r_2=0.87, \quad r_1 \cdot r_2=0.85$$

$$\text{K-T : } r_1=0.99, r_2=0.88, \quad r_1 \cdot r_2=0.87$$

의 값을 구하였다.

두 공중합체의 반응성비곱($r_1 \cdot r_2 < 1$)이 1보다 작아 불규칙 공중합체를 나타내고 있고, 공급비에 대하여 NPEM과 NPEA의 몰비가 더 높게 나타남을 알 수 있다.

Q-e scheme을 구하기 위하여 식에 넣어 구하면, GMA의 Q_1 값과 e_1 값은 각각 0.88과 0.38이었다.³²⁾이 값을 대입하여 NPEM과 NPEA의 공중합체의 Q_2 - e_2 값은 각각

$$\text{poly(NPEM-co-GMA) : } Q_2= 1.29, e_2=0.67$$

$$\text{poly(NPEA-co-GMA) : } Q_2= 1.31, e_2=0.75$$

였다.

Table 6. Monomer-feed composition and copolymer composition of
poly(NPEM-co-GMA)

	Feed Composition M_1	Conversion (%)	Absorbance (nm)	Copolymer Composition m_1
1	0.2	7.4	294	0.228
2	0.4	7.9	294	0.439
3	0.5	7.0	294	0.514
4	0.6	7.3	294	0.630
5	0.8	7.5	294	0.824

Table 7. Monomer-feed composition and copolymer composition of
poly(NPEA-co-GMA)

	Feed Composition M_1	Conversion (%)	Absorbance (nm)	Copolymer Composition m_1
1	0.2	7.7	294	0.215
2	0.4	7.1	294	0.421
3	0.5	7.1	294	0.524
4	0.6	7.2	294	0.610
5	0.8	7.7	294	0.817

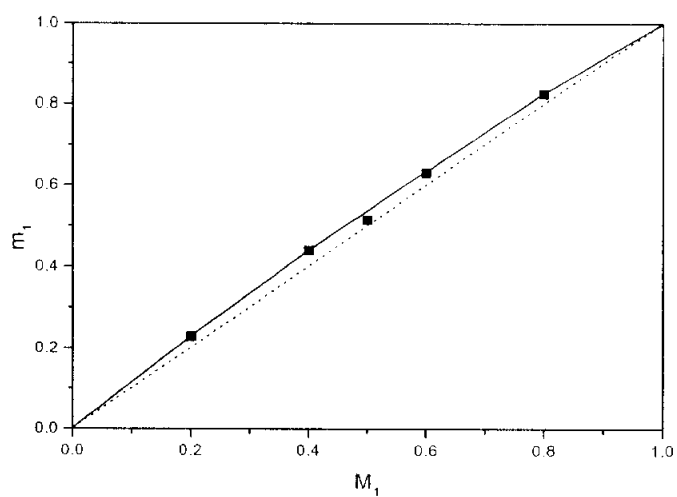


Figure 29. The plot of mole fraction of NIEM in the feed versus that in the copolymer.

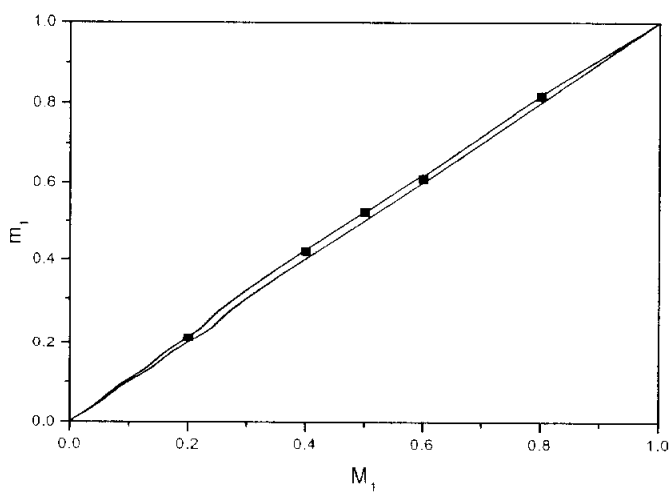


Figure 30. The plot of mole fraction of NIEA in the feed versus that in the copolymer.

Table 8. Parameters of Fineman-Ross, Kelen-Tudos for
poly(NIEM-co-GMA)

$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(a+H)$	$\varepsilon=H/(a+H)$
0.2500	0.2837	-0.6312	0.2203	-0.5801	0.2025
0.6666	0.7699	-0.1992	0.5772	-0.1378	0.3994
1.0000	1.0576	0.0545	0.9455	0.0301	0.5214
1.5000	1.7027	0.6190	1.3214	0.2827	0.6036
4.0000	4.6818	2.1456	3.4175	0.7340	0.7975

Table 9. Parameters of Fineman-Ross, Kelen-Tudos for
poly(NIEA-co-GMA)

$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(a+H)$	$\varepsilon=H/(a+H)$
0.2500	0.0.2738	-0.6630	0.2282	-0.5854	0.2015
0.6666	0.0.7271	-0.2502	0.6111	-0.1651	0.4032
1.0000	1.1008	0.0915	0.9920	0.0482	0.5231
1.5000	1.5641	0.5409	1.4385	0.2308	0.6140
4.0000	4.4644	3.1040	3.5839	0.7744	0.7985

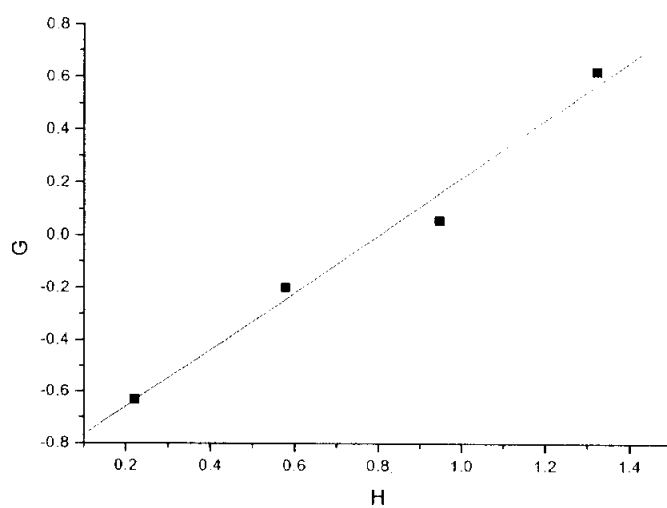


Figure. 31 F-R plot for poly(NPEM-co-GMA).

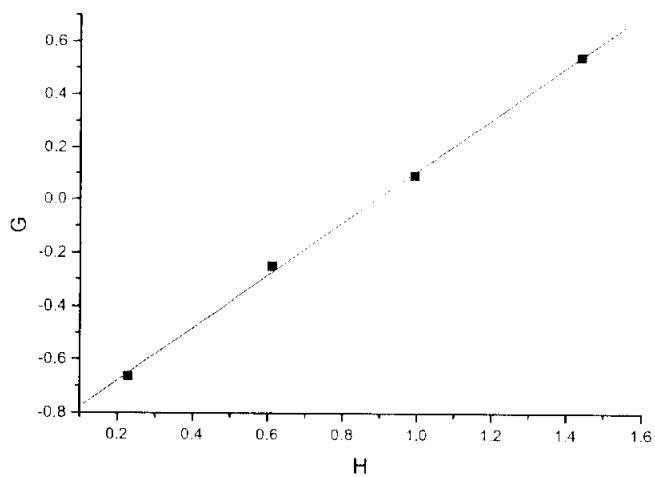


Figure 32. F-R plot for poly(NPEA-co-GMA).

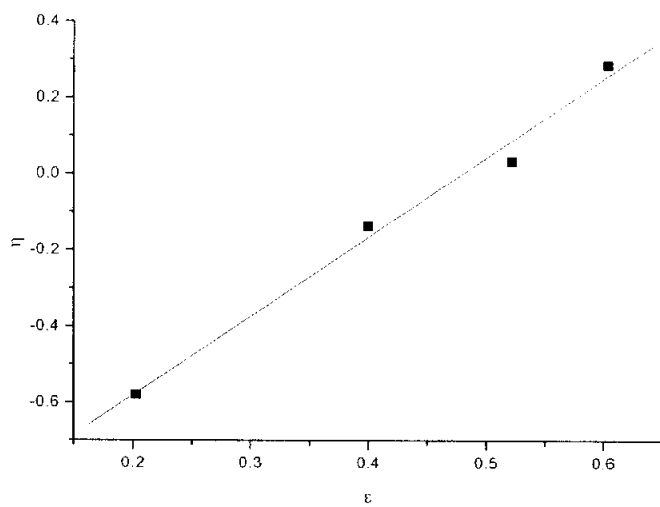


Figure 33. K-T plot for poly(NPEM-co-GMA).

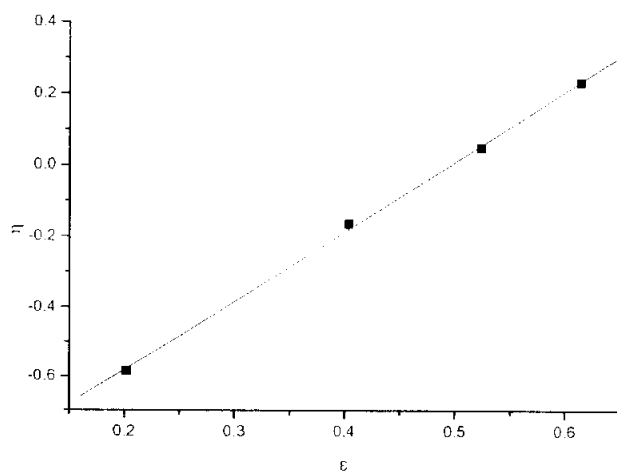


Figure 34. K-T plot for poly(NPEA-co-GMA).

7. 열분석

7.1 유리전이온도 (Tg)

그림 35에는 단독중합체와 공중합체의 유리전이온도를 나타내었다. 측정시 온도상승은 10°C/min이었고, 이 중합체들의 유리전이온도는 poly(GMA)는 81°C, poly(NPEA-co-GMA)는 92°C, poly(NPEA)는 99°C, poly(NPEM-co-GMA)는 85°C, poly(NPEM)은 95°C였다. 유리전이온도가 poly(NPEM)과 poly(NPEA)의 공중합으로 증가하였고, poly(NPEA)가 더 높게 나타났다.

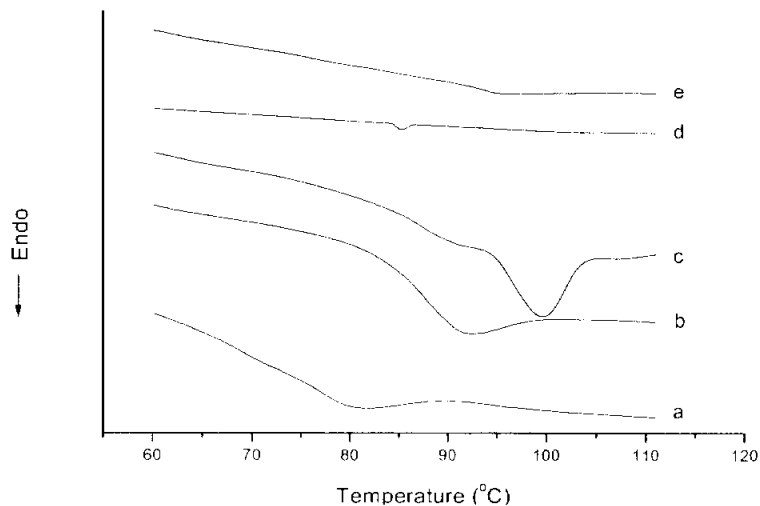


Figure 35. DSC curves of homopolymer and copolymer: (a) poly(GMA) (b) poly(NPEA-co-GMA), (c) poly(NPEA), (d) poly(NPEM-co-GMA), (e)poly(NPEM).

7.2. 열적 안정성

그림 36, 37에는 단독중합체와 공중합체의 TGA spectra를 나타내었다. 가열속도는 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이고, N_2 가스분위기 하에서 측정하였다. 초기 분해온도가 poly(GMA)는 250°C 이고, poly(NPEM-co-GMA)는 290°C 이고, poly(NPEM)은 325°C 였다. 그리고 poly(NPEA-co-GMA)는 310°C 이고, poly(NPEA)는 360°C 였다. poly(NPEM)과 poly(NPEA)의 공중합으로 공중합체의 열안정성이 증가하였고, poly(NPEM)보다 poly(NPEA)가 열적안정성이 더 증가하였다.

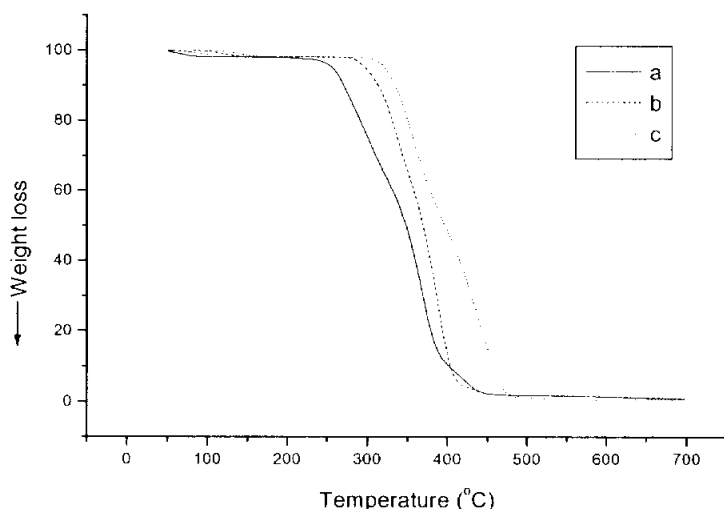


Figure 36. TGA curves for (a) poly(GMA), (b) poly (NPEM-co-GMA)() and (c) poly(NPEM).

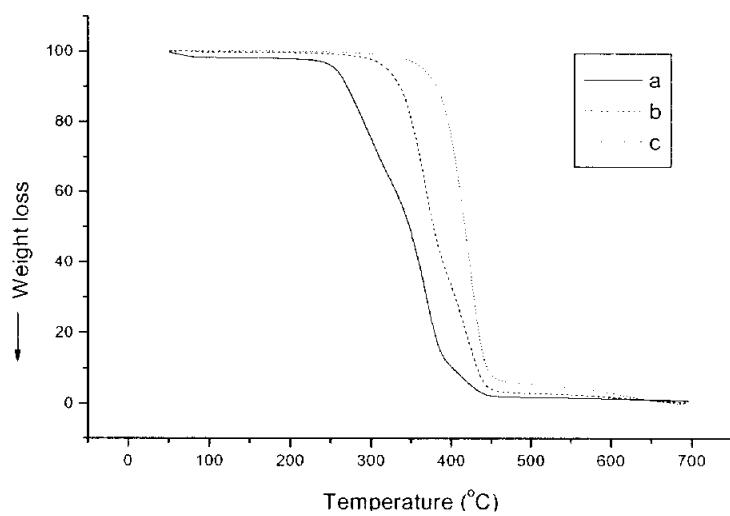


Figure 37. TGA curves for (a) poly(GMA), (b) poly (NPEA-co-GMA)() and (c) poly(NPEA).

7. 경화

gel content는 무게로 측정하여 나타내었다.. Table 10는 poly(GMA, NPEM-co-GMA, NPEA-co-GMA)를 시간(1hr)을 같게 하고 온도를 변화시킨 것이고, Table 11은 온도(40℃)를 고정하고 시간을 변화시켜 시킨 것을 나타내었다. 그림 38를 보면 50℃정도에서 무게 감량이 낮았고, 그림 39에서는 poly(GMA)는 2~3hr, poly(NPEM-co-GMA)는 2hr, poly(NPEA-co-GMA)는 3hr 정도에서 무게감량이 적었다. 즉 가교화정도가 높았다.

Table 10. Gel contents of poly(GMA, NPEM-co-GMA, NPEA-co-GMA) 1 in the presence of ethylenediamine at various temperature

	30℃	40℃	50℃	60℃	80℃
poly(GMA)	0.0019 g	0.0009 g	0.0002 g	0.0004 g	0.0000 g
poly(NPEM-co GMA)	0.0004 g	0.0005 g	0.0000 g	0.0001 g	0.0000 g
poly(NPEA-co GMA)	0.0004 g	0.0004 g	0.0000 g	0.0001 g	0.0000 g

Table 11. Gel contents of poly(GMA, NPEM-co-GMA, NPEA-co-GMA) in the presence of ethylenediamine at various time

	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr
poly(GMA)	0.0009 g	0.0004 g	0.0004 g	0.0006 g
poly(NPEM-co GMA)	0.0005 g	0.0002 g	0.0001 g	0.0002 g
poly(NPEA-co GMA)	0.0004 g	0.0002 g	0.0003 g	0.0005 g

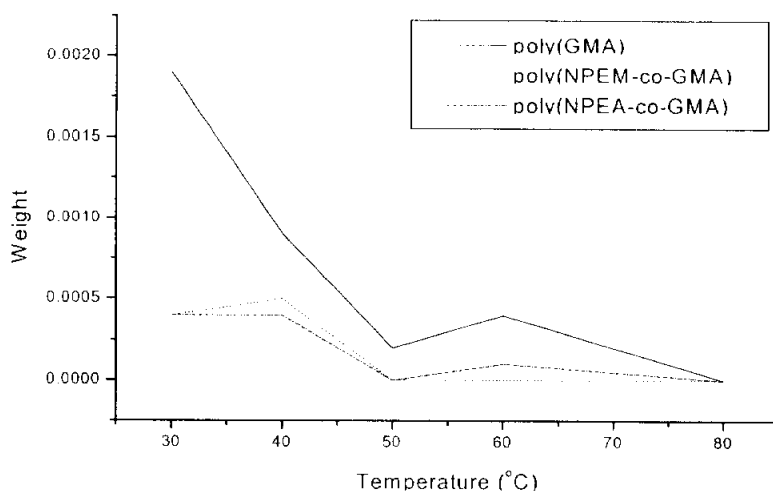


Figure 38. Gel contents of poly(GMA, NPEM-co-GMA, NPEA-co-GMA) at various temperature

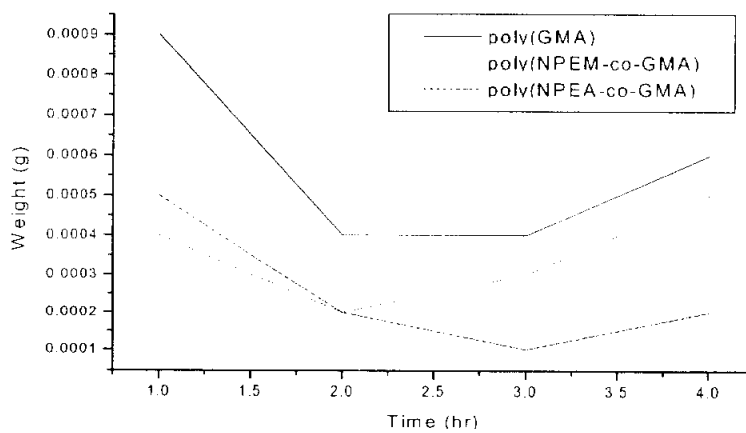


Figure 39. Gel contents of poly(GMA, NPEM-co-GMA, NPEA-co-GMA) at various time

결 론

NPEM과 NPEA를 합성하고 분석 확인 하였다. NPEM과 NPEA를 단독중합체를 합성하였고 또한 GMA와 공중합체를 여러가지 조성비로 공중합 하였다. 공중합체 내의 단량체의 존재를 IR과 ^1H , ^{13}C -NMR로 확인 하였고, 공중합체 조성비를 UV 스펙트럼을 사용하여 조사하였고, 단량체 반응성비를 F-R 법과 K-T 법으로 구하였다.

poly(NPEM-co-GMA)의 F-R : $r_1=1.09$, $r_2=0.87$, $r_1 \cdot r_2=0.95$

K-T : $r_1=1.07$, $r_2=0.86$, $r_1 \cdot r_2=0.92$

poly(NPEA-co-GMA)의 F-R : $r_1=0.98$, $r_2=0.87$, $r_1 \cdot r_2=0.85$

K-T : $r_1=0.99$, $r_2=0.88$, $r_1 \cdot r_2=0.87$

$r_1 \cdot r_2$ 의 값이 1보다 작기 때문에 이들 공중합체는 단량체들이 불규칙공중합체가 생성되었음을 예측할수 있다.. 또한 Q-e scheme에 의하여 poly(NIEM-co-GMA)와 poly(NPEA-co-GMA)의 Q값과 e값이 각각 $Q=1.29$, $e=0.69$ 과 $Q=1.31$, $e=0.75$ 였다. 중합체들을 1,2-dichloromethane에 용해시켜 형광스펙트럼을 측정한 결과 350~400nm 부근에서 monomer emission을 나타낸다. 500~550nm 부근에서 약한 excimer emission이 나타난다. 유리전이 온도는 poly(N-PEA-co-GMA)가 poly(NPEM-co-GMA)보다 높았고, 역시thermogravimetric 분석에서도 열안정성이 높았다. ethylenediamine을 사용하여 경화시, 시간을 고정하면 50℃에서 겔화정도가 크고, 온도(50℃)를 고정하면 poly(GMA, NPEM-co-GMA, NPEA-co-GMA)이 각각 2~3hr, 2hr, 3hr 정도에서 겔화정도가 높다.

참 고 문 헌

1. T. Alfrey, Jr., & G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **12**, 205 (1944).
2. F. R. Mayo & F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).
3. F. R. Mayo & C. Walling, *Chem, Rev, Polymer (Korea) Vol.5*, **No.3**, June (1951).
4. D. W. Behnken, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 645 (1964).
5. Reghunadhan Nair CP, *Macromolecules.*, **26**, 43 (1993).
6. Barson CA, Fean DR, *Eur Polym J.*, **23**, 833 (1987).
7. M. Fineman & S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
8. T. Kelen & F. Kelen-Tüdös, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A9**, 1 (1975).
9. Kelen T. Tundo's F. Turesamji J, *J Polym Sci Polym Chem.*, **15** 3047 (1977).
10. Dube, M., Sanayei, R. A., Penlidis, A., O'Driscoll. K.F.O., Reilly. P.M., A Micro Computer Program for estimation of Copolymerization Reactivity Ratios., *J. Polym. Sci. Poly. Chem.*, **29**. 703-708 (1991).
11. T. Alfrey, Jr., J.J. Bohrer & H. Mark, "Copolymn.", Intersci., New York, , p8-23 (1952).
12. Alfrey T, Price CC. Relativities in vinyl copolymerization., *J Polym Sci.*, **2**, 101-6 (1947).
13. G. K. Kostov and Al. T. Nikolov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 43 (1995)
14. Maria S'witala-Zeliazkow, *European Polymer Journal.*, **35**, 1591 (1999).
15. S. Soundararajan, B.S.R. Reddy, and S. Rajadurai, *Polymer*, **31**, 366 (1990)

16. S. Mohammed, E.S. Daniels, A. Klein, M.S. El-aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 559 (1998).
17. A. Rossi, J. Zhang, and G. Odian, *Macromolecules*, **29**, 2331 (1996).
18. Cengiz Soykan, Misir Ahmedzade, Mehmet Coskun, *European Polymer Journal*, **36**, 1667 (2000).
19. M.H. Espinosa, P.J.O. del Toro, D.Z. Silva, *Polymer*, **42**, 3393 (2001).
20. Nursel Pekel, Nurettin Sahiner, Olgun Güven, *European Polymer Journal*, **37**, 2443 (2001).
21. Nurseil Uyanik, Candan Erbil, *European Polymer Journal*, **36**, 2561 (2000).
22. Nancy Valdebenito, Fernando R. Diaz, Luis H. Tagle, Ligia Gargallo, Deodato Radic, *European Polymer Journal*, **37**, 1735 (2001)
23. R. Jayakumar, R. Balaji, *Eur polym J.*, **36**, 1659-1666 (2000).
24. Malay k. Ghosh, Alcon Laboratories Fort Worth, Texas, "Polyimides fundamentals and application", p7-48 (1998).
25. George Odian, Principles of Polymerization, 3rd ed, John Wiley & Sons, Inc., p 538-541 (1996).
26. A.C. Somersall and J.E. Guillet, *J. Macromol. Sci., Revs. Makromol. Chem.*, **C13**, 135 (1975).
27. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, K. Mita, H. Kambe, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 8, 1357 (1970).
28. I. t. Smith, *Polymer*, **2**, 95 (1961).
29. D.D. Perrin and W.L.F. Armargo, Purification of Laboratory Chemicals, A. Wheaton and Co., Ltd., Pergamon. (1980).
30. H. Wenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 422 (1937).
31. M. Fatih Coskun, Kadir Demirelle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**,

650-658(2002)

32. A.S. Brar, Anil Yadav, *Eur Polym J.*, **38**, 1683-1690 (2002)

부 록

Table 1. The values of viscosity for poly(NPEA)

시료 번호	농도 (g/dl)	평균치 (sec)	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/C	η_{rel}/C	$(\ln\eta_{rel})/C$
용매		47.47					
1	1	56.73	1.19	0.19	0.19	1.19	0.17
1	0.6666	52.56	1.10	0.10	0.15	1.66	0.76
3	0.50	51.58	1.08	0.08	0.16	2.16	1.54
4	0.40	50.46	1.06	0.06	0.15	2.65	2.43
5	0.30	49.15	1.04	0.04	0.13	3.46	4.14
6	0.28	48.33	1.02	0.02	0.07	3.64	4.61
7	0.25	47.91	1.01	0.01	0.04	4.04	5.58

Table 2. The values of visicosity for poly(NPEA-co GMA)

시료 번호	농도 (g/dl)	평균치 (sec)	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/C	η_{rel}/C	$(\ln\eta_{rel})/C$
용매		47.47					
1	1	59.46	1.25	0.25	0.25	1.25	0.22
2	0.66	55.41	1.17	0.17	0.25	1.77	0.86
3	0.50	53.59	1.13	0.13	0.26	2.26	1.63
4	0.40	51.13	1.08	0.08	0.2	2.7	2.48
5	0.30	50.13	1.05	0.05	0.16	3.5	4.17
6	0.28	49.23	1.04	0.04	0.14	3.71	4.68
7	0.25	48.55	1.02	0.02	0.08	4.08	5.62

Table 3. The values of viscosity for poly(NPEM)

시료 번호	농도 (g/dl)	평균치 (sec)	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/C	η_{rel}/C	$(\ln\eta_{rel})/C$
용매		51.84					
1	1	59.97	1.15	0.15	0.15	1.15	0.14
2	0.66	57.46	1.10	0.10	0.15	1.66	0.77
3	0.50	56.20	1.08	0.08	0.16	2.16	1.54
4	0.40	55.13	1.06	0.06	0.15	2.65	2.44
5	0.30	54.56	1.05	0.05	0.16	3.5	4.17
6	0.28	53.33	1.03	0.03	0.10	3.68	4.65
7	0.25	52.72	1.02	0.02	0.08	4.08	5.62

Table 4. The values of viscosity for poly(NPEM-co-GMA)

시료 번호	농도 (g/dl)	평균치 (sec)	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/C	η_{rel}/C	$(\ln\eta_{rel})/C$
용매		51.84					
1	1	61.40	1.18	0.18	0.18	1.18	0.16
2	0.66	59.10	1.14	0.14	0.21	1.73	0.83
3	0.50	58.39	1.12	0.12	0.24	2.24	1.61
4	0.40	56.80	1.09	0.09	0.23	2.73	2.51
5	0.30	55.23	1.06	0.06	0.2	3.53	4.20
6	0.28	53.85	1.04	0.04	0.14	3.71	4.68
7	0.25	52.55	1.01	0.01	0.04	4.04	5.58

Table 5. The values of viscosity for poly(GMA)

시료 번호	농도 (g/dl)	평균치 (sec)	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/C	η_{rel}/C	$(\ln\eta_{rel})/C$
용매		51.84					
1	1	110.17	2.13	1.13	1.13	2.13	0.76
2	0.66	104.21	2.01	1.01	1.53	3.05	1.69
3	0.50	101.39	1.96	0.96	1.92	3.92	2.73
4	0.40	100.36	1.94	0.94	2.35	4.85	3.95
5	0.30	97.29	1.88	0.88	2.93	6.27	6.12
6	0.28	94.87	1.83	0.83	2.96	6.54	6.71
7	0.25	92.24	1.78	0.78	3.12	7.12	7.85