

# 치환된 나프탈이미드기를 가지는 비닐고분자의 합성과 형광특성(I)

오 대 희

부경대학교 공과대학 표면공학과, 부산 608-739  
(1997년 12월 10일 받음, 1997년 12월 22일 최종수정본 받음)

## Synthesis and Fluorescence Behavior of Vinyl Polymers with Substituted Naphthalimide Group(I)

Dae-Hee, Oh

Department of Surface Coating Engineering, Pukyong National University, Pusan  
608-739

(Received 10 December 1997, in final form 22 December 1997)

### Abstract

The reaction of 2,7-dihydroxynaphthalene with dimethylsulfate through many steps gave 2-(2,7-dimethoxy-1,8-naphthalimido)ethyl methacrylate (DMNIEM). Poly(DMNIEM) was synthesized by the radical polymerization of this monomer in dimethylformamide(DMF) using azobisisobutronitrile(AIBN) as a initiator at 60°C.

The polymers were observed to exhibit monomer emission band at 380nm and a strong excimer emission band near 460nm. The fluorescence intensity was given nitro < chloro < methoxy ≤ hydrogen.

## 1. 서론

여기된 형광 발색단과 여기되지 않은 기저상태의 형광 발색단 사이의 상호작용으로 인하여 형성된 이량체 발광 즉, excimer에 관한 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-6)</sup> 여기된 분자와 기저상태의 분자가 complex를 이루고 있는 것중 두 형광발색단이 같은 종류이면 excimer이고 다른 종류이면 exciplex이다.<sup>7)</sup>

1955년 Forster와 Kasper<sup>8)</sup>는 피렌용액의 형광스펙트럼을 조사한 결과 묽은 용액에서는 나타나지 않았던 피이크가 진한용액에서는 보다 장파장쪽에 구조가 없는 매우 broad한 피이크가 나타나는 것을 발견하였으며 이 새로운 스펙트럼이 여기된 피렌고리와 바닥상태의 피렌고리의 dimer complex 즉, excimer에 의한 것이라 제안하였다. 그리고 1962 Basile<sup>9)</sup>은 폴리스티렌이 1,2-디클로로에탄중에서 278nm의 분자형광 이외에 328nm에서 새로운 폭넓고 구조가 없는 emission band가 나타난다고 보고하였고, 이어서 1963년 Lumry등<sup>10)</sup>은 새로운 스펙트럼이 폴리스티렌의 여기된 상태의 벤젠고리와 바닥상태의 벤젠고리의 상호작용에 의한 dimer complex형성에 기인된 excimer emission band라고 제안하였다.

형광발색단을 함유하는 고분자의 발광상태에 관한 많은 연구가 되고 있으며, 본 연구 이전 연구에서는 형광발색단을 가지는 폴리(나프탈이미도에틸메타크릴레이트)<sup>11)</sup>와 폴리(나프탈이미도에틸아크릴레이트)<sup>12)</sup>의 형광특성을 조사하였고, 펜단트의 spacer에 따른 excimer형광강도와 나프탈이미드고리에 전자흡인기인 염소와 니트로기가 치환된 폴리(나프탈 이미도 알킬 아크릴레이트)의 excimer형광강도가 미치환된 것 보다 약하게 나타나는 것을 조사하였다<sup>13)</sup>.

본 연구에서는 나프탈이미드고리에 2와 7위치에 메톡시가 치환된 비닐중합체를 합성하여 미치환된 고분자, 염소기, 니트로기가 치환된 고분자와 excimer형광강도를 비교하여 치환기가 excimer 형성에 어떻게 기여하는지를 검토하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

메타크릴산(Tokyo Kasei사제)은 염화나트륨수용액으로 세척하고 염화칼슘으로 탈수시킨후 히드로퀴논을 넣어 질소기류하에서 진공증류(60°C/15mmHg)하였다<sup>14)</sup>. 염화티오닐은 퀴노린을 소량 넣고 증류한 다음 야자유와 분말황을 넣고 다시 증류하여 76~77°C의 유분을 얻었다.<sup>15)</sup> 모노에탄올 아민(Wako사제)은 질소기류하에서 진공증류(68~69°C/10mmHg)

하였고 디메틸포름아미드는 무수황산마그네슘으로 탈수시킨후 진공증류 (70~71°C/30mmHg)하였다.<sup>16)</sup> 벤젠, 톨루엔 및 테트라히드로퓨란은 나트륨 wire 존재하에서 환류한 후 상압증류하였다.<sup>17)</sup> 1,2-디클로로에탄은 진한황산, 탄산나트륨수용액 및 증류수 순서로 각각 3회 세척한 것을 염화칼슘으로 탈수한 후 상압증류하였고<sup>16)</sup>, 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 메탄올로 2회 재결정하여 정제하였다. 2,7-디히드록시나프탈렌, 디메틸황산염, 오염화인, 무수염화알루미늄 등과 기타시약은 특급 및 일급을 그대로 사용하였다.

## 2.2. 기기 및 측정

매 단계마다 합성한 화합물 및 단량체의 원소분석(C,H,N)은 Hewlett Packard 185B C,H,N Elemental Analyzer로 하였다. 적외선 흡수 스펙트라는 일본분광사의 FT/IR-5300 Spectrophotometer을 사용하여 KBr pellet법과 용액으로 측정하였다. 질량스펙트라는 Hewlett Packard Model 5985A GC/MS/DS Spectrometer로 측정하였다. 양성자핵자기공명스펙트라는 Varian T-60A Spectrometer를 사용하여 측정하였다. 용점은 Du pont 2000 Thermal Analyzer에 의해 측정하였다. 형광스펙트라는 Hitachi사제의 Model 650-10 Fluorescence Spectrophotometer 를 사용하여 slit폭을 5mm로 하여 실온에서 측정하였다.

중합체의 점도는 중합체 0.1g을 trifluoroacetic acid(TFA)10ml에 용해하여 25°C에서 Ubbelohde점도계를 사용하여 고유점도( $\eta_{inh}$ )로 구하였다.

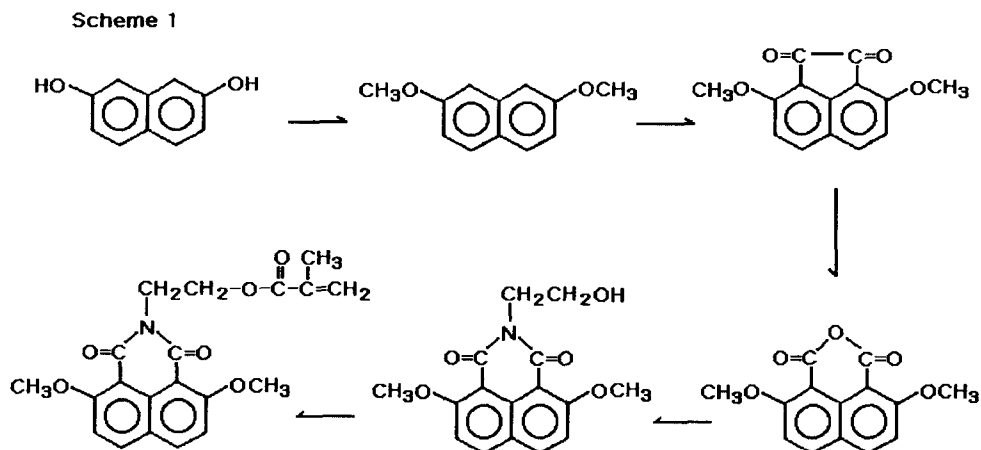
## 2.3. 단량체 합성

단량체 합성은 아래 scheme에 따라서 전 연구<sup>13)</sup>를 참고로하여 합성하였다.

### 2.3.1 Diphenyloxalimide Chloride의 합성<sup>18)</sup>

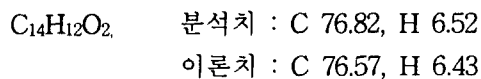
300ml원형플라스크에 50g의 Oxaldianilide(Tokyo Kasei 특급)을 건조시킨 톨루엔 165ml에 분산시켜 교반하면서 오염화인 109g을 넣어서 3시간동안 환류시켜 반응시킨다. 용매 110ml을 서서히 제거하고 냉각시키면 노랑색의 결정체가 얻어지며 이것을 헥산으로 재결정하니 노랑색의 침상결정 21.7g을 얻으며 융점은 114.7°C(lit.<sup>18)</sup>, 115°C)이고 수득율은 37.6%이었다. 질량스펙트럼에 의한 분자이온( $M^+$ )은 277였고 분자식과 원소분석치는 다음과 같았다.

$C_{14}H_{10}N_2Cl_2$       분석치 : C 60.86, H 3.72, N 10.04  
이론치 : C 60.67, H 3.64, N 10.11



### 2.3.2. 2,7-Dimethoxynaphthalene의 합성

1000ml원형플라스크에 2,7-Dihydroxynaphthalene(Tokyo Kasei 특급)12.5g을 아세톤 500ml에 녹인 용액에 Dimethyl sulfate 50ml과 탄산칼슘 50g을 가하여 환류하에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응완료후 아세톤 350ml을 제거하고 에탄올-물 혼합용매로 재결정하니 무색의 판상결정 12.3g을 얻었고, 융점은 141.8°C (lit<sup>19)</sup>134°C)이고 수득율은 86.8%이었다. 질량스펙트럼에 의한 분자이온(M<sup>+</sup>)은 188이었고 분자식과 원소분석치는 다음과 같았다.



### 2.3.3. 2,7-Dimethoxynaphthenequinone의 합성

2,7-디메톡시나프탈렌 28.0g(0.15몰)과 디페닐옥살이미드크로리드(융점 114.7°C)40.0그램을 건조한 벤젠 400ml에 녹인다. 무수염화알루미늄 40.0g(2몰비)을 벤젠 40ml에 분산시킨 용액에 상기 혼합물을 75분간에 걸쳐서 적하시키며 10-20°C유지한다. 상기 혼합물을 하루 밤 동안 방치후 50~60°C에서 30 분동안 가온 하여 반응을 완결 시킨다. 얼음 300g과 진한 염산 56ml을 가하여 수증기 증류한다. 뜨거운 상태로 여과하니 황갈색결정을 얻었고 o-디클로로벤젠으로 재결정하니 황갈색 바늘상결정 32.1g을 얻었고 융점은 272.8°C (lit.273°C<sup>20)</sup>)이고 수득율은 88.8%이었다. 질량스펙트럼에 의한 분자이온 (M<sup>+</sup>)은 242였고 원소분석치는 다음과 같았다.

$C_{14}H_{10}O_4$       분석치 : C 69.58%, H 4.28  
 이론치 : C 69.42%, H 4.16

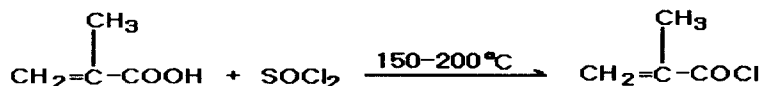
### 2.3.4. 2,7-Dimethoxy-1,8-naphthalic anhydride의 합성

2,7-디메톡시아세나프텐퀴논(융점 272.8 °C) 5g을 에탄올 500ml에 분산시킨 후 4N-NaOH 156ml을 가하고 30%-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>수용액 156ml을 가하여 40-50°C에서 1시간동안 반응시킨다. 반응후 2배량의 물을 가하여 여과한후 여액에 진한염산 100ml을 가하여 침전물을 여과후 고체를 무수초산으로 재결정하여 담황색침상결정 3.2g을 얻었고 융점은 344.2°C (lit.340-344°C<sup>21</sup>)이고 수득율은 60.2%였다. 질량스펙트럼에 의한 분자이온(M<sup>+</sup>)은 258였고 원소분석치는 다음과 같았다.

$C_{14}H_{10}O_5$       분석치 : C 64.87%, H 4.02  
 이론치 : C 65.12%, H 3.90

### 2.3.5 Methacryloyl Chloride의 합성<sup>22)</sup>

Scheme 2

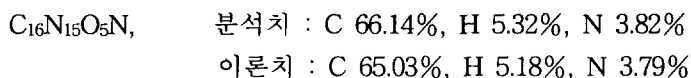


1000mL원형플라스크에 정제한 메타크릴산 177.2g(2.0몰)과 히드로퀴논 약 1.0g을 넣고 교반하면서 실온에서 염화티오닐 304g(2.6몰)을 적하 깔때기로 3시간동안에 걸쳐 떨어뜨린 후 반응혼합물을 하루반동안 교반하면서 방치시켰다. 반응혼합물을 150-200°C의 기름중탕 내에서 가열하면서 생성물을 유출시켰다. 생성물은 3차 증류하여 94-95°C의 144.8g을 얻었고 그 수득율은 69.3%였으며 확인은 NMR로 하였다.

### 2.3.6 N-(2-hydroxyethyl)-2,7-dimethoxy-1,8-naphthalimide(HEDMNI)의 합성

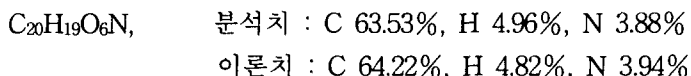
본 화합물은 전 연구<sup>13)</sup>를 참고하여 아래와 같은 방법으로 합성하였다.  
 2,7-dimethoxy-1,8-naphthalic anhydride 5.16g(0.02몰)을 에탄올 500ml에 분산시켜서

에탄올아민 2.42g(2몰비)를 넣고 60°C에서 20시간동안 반응시켰다. 반응된 혼합물을 이소프로탄올로 재결정하니 노랑색의 침상결정 2.11g을 얻었고 융점은 102.8°C이고 수득율은 35.0%였다. 질량스펙트럼에 의한 분자이온(M<sup>+</sup>)은 301였고 원소분석치는 다음과 같았다.



### 2.3.7. 2-(2,7-dimethoxy-1,8-naphthalimide)ethyl methacrylate(DMNIEM)의 합성

1000ml플라스크에 HEDMNI 6.02g(0.02몰), 트리에틸아민 4.2ml(0.03몰) 및 테트라히드로퓨란 800ml를 넣고 0 - 5°C에서 교반하면서 내용물에 염화메타크릴로일 3.2ml(0.03몰)을 50ml테트라히드로퓨란에 희석시킨 것을 적하깔때기로 1시간에 걸쳐서 떨어뜨린후 20시간 동안 반응시켰다. 반응된 혼합물중의 염을 여과 분리한후 여액을 증발시켰다. 얻어진 고체를 벤젠에 녹여 5%-탄산수소나트륨수용액으로 중화한 후 증류수로 여러번 세척하였다. 수세한 벤젠용액을 무수탄산마그네슘으로 탈수한 후 용매를 증발시켰다. 조생성물을 부탄올로 재결정하여 얻은 노랑색의 바늘상 결정 2.61g을 얻었다. 융점은 84.6°C이고 수득율은 36.2%였다. 질량스펙트럼에 의한 분자이온(M<sup>+</sup>)은 355였으며 원소분석치는 다음과 같았다.



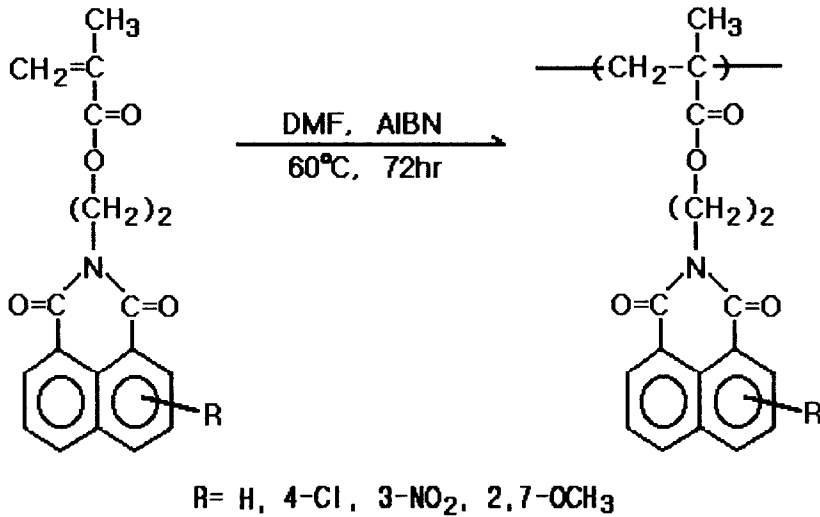
## 2.4 단독중합체의 합성

단독중합체는 상기에서 합성한 단량체와 이전연구<sup>13)</sup>에서 합성한 방법과 같이 합성한 단량체를 다음과 같이 중합시켜 합성하였다.

### 2.4.1 Poly[2-(2,7-dimethoxy-1,8-naphthalimido)ethyl methacrylate] [P(DMNIEM)]의 합성

40ml ampoule에 DMNIEM 1.48g(0.004몰), 단량체에 대한 AIBN 1몰 퍼센트 및 디메틸포름아미드(DMF)20ml를 넣고 1시간동안 질소를 통과시킨후 ampoule를 용봉하고 60°C에서 shaking하면서 72시간동안 단량체를 중합시켰다. 중합된 혼합물을 디클로메탄에 용해시킨후 이 용액을 과량의 메탄올에 떨어뜨려 중합체를 여과분리한뒤 다시 재침전시켜 여과하고 감압건조하였다. 단량체의 무게에 대한 중합체의 무게비로 구한 수득율은 30.8%

Scheme 3



였다. 트리플로로아세트산을 용매로 사용하여 30°C에서 측정한 inherent viscosity( $\eta_{inh}$ )는 0.15이었다.

2.4.2 Poly[2-(1,8-naphthalimido)ethyl methacrylate][P(NIEM)]의 합성

2.4.3 Poly[2-(4-chloro-1,8-naphthalimido)ethyl methacrylate][P(CNIEM)]의 합성

2.4.4 Poly[2-(3-nitro-1,8-naphthalimido)ethyl methacrylate][P(NNIEM)]의 합성

상기 3가지 중합체는 이전연구에서와 같이 합성하였다<sup>13)</sup>.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 단량체의 합성

단량체를 합성하기 까지 매단계마다 합성한 것을 분석하여 확인하는 것 중 용점, 원소분석, 수득율, 질량분석 및 점도는 실험부분에서 모두 확인되어 있으며 이부분에서는 IR Spectrum과 NMR Spectrum을 설명한다.

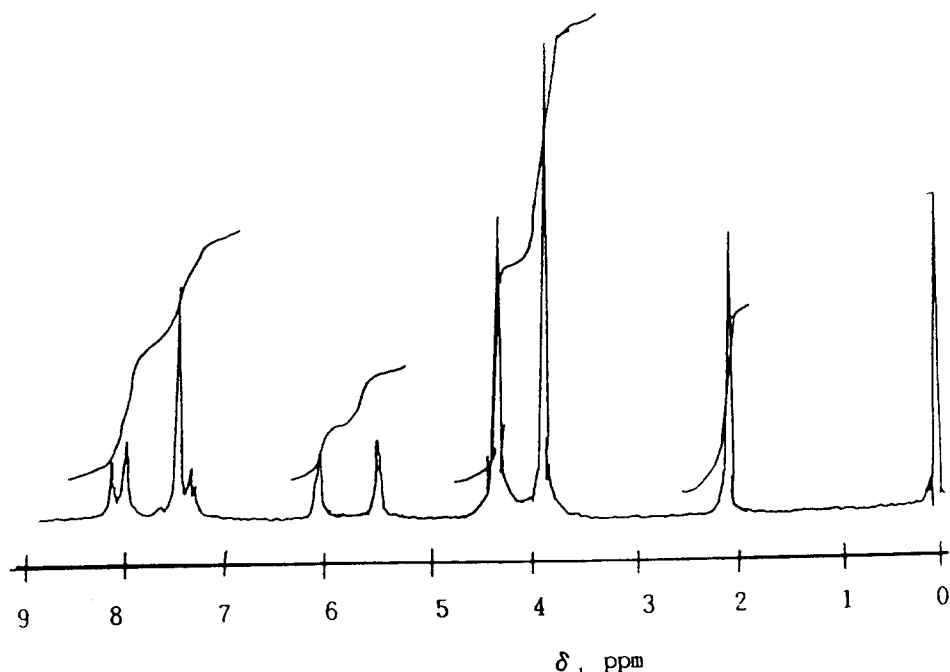


Fig. 1.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum for DMNIEM in  $\text{CDCl}_3$  with TMS as internal standard (60 MHz).

그림1은 DMNIEM의 NMR스펙트럼을 나타낸 것이다. 화학적 이동, 갈라짐 피이크의 수 및 적분비로 부터 그림 1의  $\delta$  7.1 - 8.1의 피이크는 나프탈이미드고리의 수소에 해당하고  $\delta$  5.5와  $\delta$  6.1의 피이크는 비닐기의 수소에 해당하며  $\delta$  4.3의 피이크는 pendant 기의 메틸렌기의 수소에 해당하고,  $\delta$  3.9의 피이크는 나프탈이미드고리의 메톡시기의 수소에 해당하며  $\delta$  2.1은 비닐기에 결합한 메틸기의 수소에 해당함을 알았다.<sup>13)</sup>

그림2는 적외선 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 2의  $1680\text{cm}^{-1}$ 이 가장 강한 흡수띠는 에스테르의 C=O기의 신축진동에 해당하고<sup>23)</sup> 이것은 C=C와 conjugated C=O이어서 정상적인 C=O보다 우측으로 이동하였으며  $1720\text{cm}^{-1}$  근처의 2개의 sharp한 흡수띠는 imide의 C=O기의 신축진동에 기인한다.<sup>23)</sup>  $1637\text{cm}^{-1}$ 의 흡수띠는 비닐기의 C=C에 해당하며<sup>24)</sup>  $938\text{cm}^{-1}$  흡수띠는 =CH기의 wagging에 해당하고<sup>24)</sup>  $760\text{cm}^{-1}$ 는 aromatic의 =CH의 bending에 해당하며,  $3090\text{cm}^{-1}$ 는 Ar-H의 신축진동,  $2980\text{cm}^{-1}$ 는 메틸렌기의 신축진동에 기인한다.<sup>25)</sup>  $1470\text{cm}^{-1}$ 와  $1600\text{cm}^{-1}$  영역에 걸쳐있는 흡수띠는 나프탈렌 고리의 C=C에 기인한다.<sup>25)</sup>



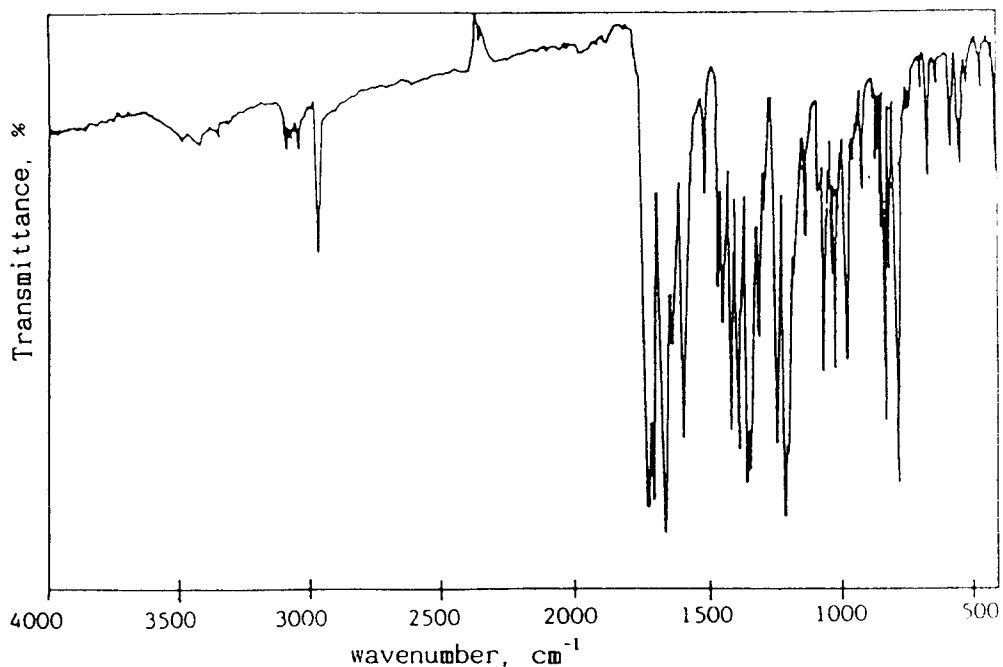


Fig. 2. FT-IR spectrum for DMNIEM(KBr).

### 3.2 중합체의 합성

P(DMNIEM)중합체의 NMR Spectrum과 FT-IR Spectrum을 나타낸것이 Fig.3 및Fig.4, 이다.

그림3의 P(DMNIEM) NMR Spectrum에 나타난 것과같이 화학적 이동, 갈라짐 피이크의 수 및 적분비로 부터 그림 5 의  $\delta$  6.9-8.2의 폭넓은 피이크는 나프탈 이미드 고리의 수소에 해당하고,  $\delta$  4.5근처의 피이크는 pendant기의 메틸렌기의 수소에 해당하며,  $\delta$  3.5근처의 피이크는 나프탈렌고리의 메톡시기중 메틸기의 수소에 해당한다. 또  $\delta$  2근처의 피이크는 주쇄의 메틸렌기의 수소에 해당하고,  $\delta$  1.2근처의 피이크는 주쇄의 메틸기의 수소에 해당한다.

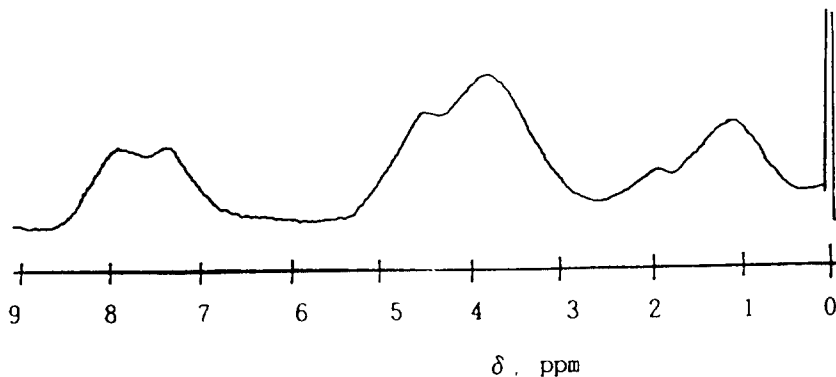


Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum for Poly(DMNIEM) in TFA with TMS as internal standard(60 MHz).

P(DMNIEM)의 중합체의 적외선 흡수 Spectrum을 나타낸것이 그림4이다. 그림4에서 보는 바와 같이 비닐기의 이중결합에 기인하는  $1637\text{cm}^{-1}$ ,  $938\text{cm}^{-1}$  및  $810\text{cm}^{-1}$ 의 흡수띠가 나타나지 않는것과 그림3의  $\delta 5.5$ 와  $\delta 6.1$ 피크가 나타나지 않는것은 P(DMNIEM)중합체가 생성된것을 의미한다.

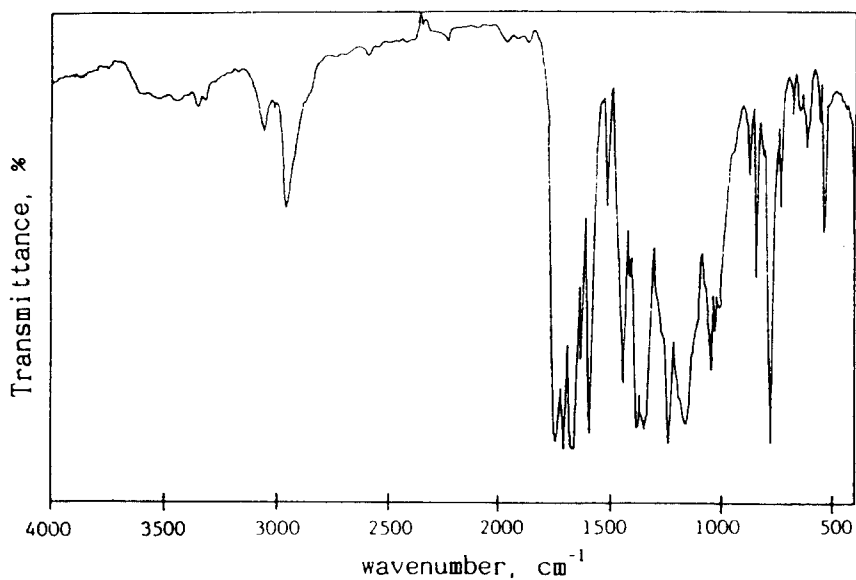


Fig. 4. FT-IR spectrum for Poly(DMNIEM)(KBr).

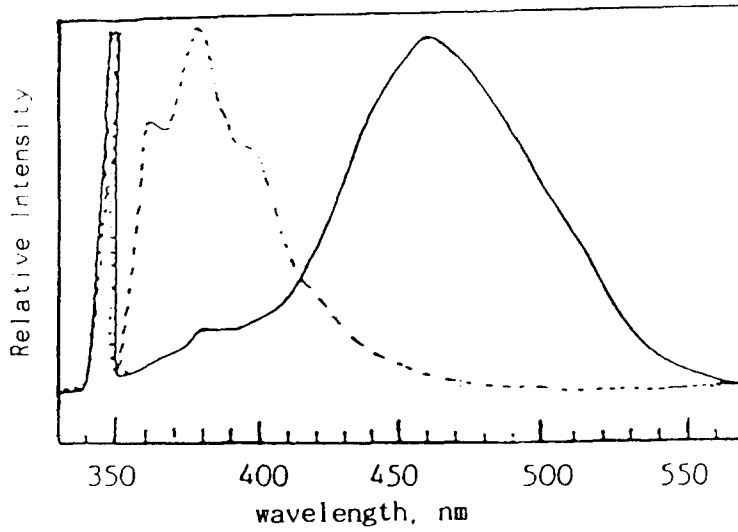


Fig. 5. Fluorescence emission spectra for DMNIEM(dotted line) and poly(DMNIEM)(solid line) in 1,2-dichloroethane( $1 \times 10^{-6}$ M) at room temperature on excitation at 350nm.

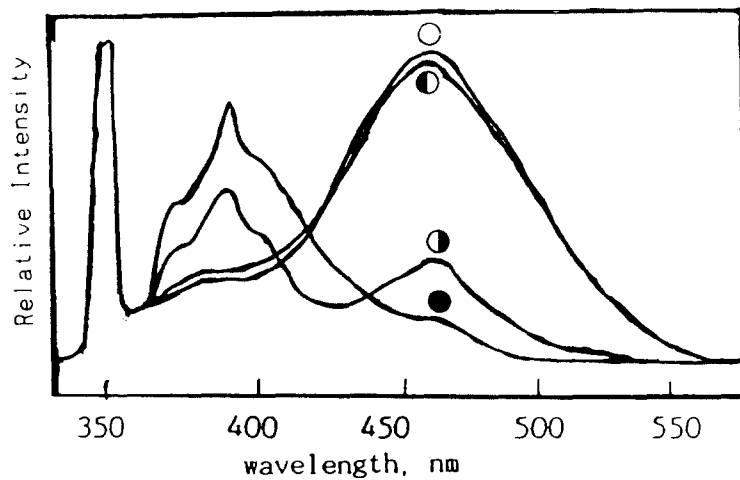


Fig.6. Fluorescence emission spectra for poly(NIEM)(○),poly(DMNIEM) (◐), poly(CNIEM)(◑) and poly(NNIEM)(●) in 1,2-dichloroethane ( $1 \times 10^{-5}$ M) at room temperature on excitation at 350nm.

### 3.3 중합체의 형광 특성

1,2-dichloroethane 용매를 사용하여  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  농도에서 합성한 DMNIEM 단량체와 P(DMNIEM) 중합체의 형광 spectrum을 그림5에 나타내었다. 이들 그림에서 보는 바와 같이 단량체는 380nm 부근에서 강한 분자형광을 나타내었으나 중합체는 460nm 부근에서 단량체에서 나타나지 않는 새로운 폭넓은 띠를 나타내는 것으로 보아 이 중합체는 excimer를 형성한다고 할 수 있다<sup>26-28)</sup>.

그림6은 나프탈렌 고리에 미치환된 것<sup>13)</sup>, 염소가 치환된 것<sup>13)</sup>, 니트로기가 치환된 것<sup>13)</sup>, 2와 7위치에 메톡시기가 치환되고 spacer의 길이는 모두 동일한 에틸이고, 주쇄도 같은 메타크릴레이트 중합체를  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  농도로 동일하게 하여서 분석한 형광 spectrum이다. 그림6에서 보는 바와 같이 형광강도의 순서는 아래와 같이 수소 > 메톡시 > 염소 > 니트로 순서였다.

염소는 전자흡인기이며 수소보다 무거우며서 bulky하여 excimer형성에 불리하게 작용하고 유발분해도 약간 일어나서 excimer형광강도가 감소한 것으로 사료되어진다.

니트로기도 전자흡인기이며 수소보다 bulky하여 excimer형성에 불리하게 작용하고 유발분해가 많이 일어나서 excimer형광강도가 가장약하다.

메톡시기는 전자공여기로서 나프탈렌고리가 excimer를 형성하는데 유리하게 작용하여 excimer를 안정화시켜서 장파장이동 시키지만 두개의 메톡시기는 수소보다 bulky하여 입체장애로써 excimer형성에 불리하게 작용하여 excimer가 불안하여 단파장으로 이동하고<sup>29,30)</sup>, 전체는 종합적으로 작용하여 excimer형광강도는 미치환된 것과 거의 같거나 약간 작은 것으로 생각되어진다.

## 4. 결 론

형광 발색단으로서 나프탈이미드고리에 메톡시기가 두개 도입된 새로운 고분자를 합성하여 형광 특성을 검토한 결과 다음과 같았다.

1. 이 새로운 단량체와 중합체의 수율은 미치환된 것보다 메톡시기가 치환된 것이 적고 반응 시간도 길었다.
2. 이 고분자는 Spacer의 길이가 같을 때 치환기의 종류에 따른 excimer의 형광강도는 수소 > 메톡시 > 염소 > 니트로 순으로 감소하였다.

## 감 사

\* 이 연구는 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 지방대육성과제 학술연구조성비에 의하여 수행 되었으며 이에 심심한 사의를 표합니다.

## 참 고 문 헌

1. S.E. Webber et al, *Macromolecules*, 25, 5338(1992).
2. C.W. Frank and L. L. Kosbar, *Polymer*, 33, 141(1992).
3. J.W. Hofstraat et al, *Polymer*, 38(12), 2899(1997).
4. A. Tsuchida, T.Ikawa and M.Yamamoto, 36(16), 3103(1995).
5. M. Kamachi et al, *J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.*,30, 2099(1992).
6. J.E. Guillet et al, *J.Appl.Polym. Sci.*, 43, 271(1992).
7. J.F. Rabek, "Mechanism of Photophysical Processes and Photochemical Reaction in Polymer", John Wiley and Sons, New York, p75-120, 1987.
8. T. Forster and K. Kasper, *Z.Phys.Chem.*, 1, 275(1954).  
T. Forster and K. Kasper, *Z.Electro-Chem.*, 59, 976(1955).
9. L.J. Basile, *J.Chem Phys.*, 36, 2204(1962).
10. R. Lumry, S.S. Yanari and F.A. Bovey, *Nature(London)*, 200, 242(1963).
11. W.S.Kim, D.H.Oh and K.H.Seo, *Polymer Commu(U.K.)*, 29, 108(1988).
12. D.H.Oh, W.S.Kim and K.H.Seo, *Polymer(Korea)*, 14, 70(1990).
13. D.H.Oh, Thesis, Kyungpook National University(1988).
14. T.Alfrey and H.Morawetz, *J.Am.Chem. Soc.*, 74, 436(1952).
15. D.L.Cottle, *J.Am.Chem.Soc.*, 68, 1380(1946).
16. D.D.Perrin, W.L.F.Armarego and D.R.Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals." 2nd Ed., Pergaman Press, New York(1980).
17. L.A.La Planche and M.T.Rogers, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 337(1984).
18. R.Bauer, *Ber.*, 40, 2650(1907).
19. S.N.Chakravari and V.Pasupati, *J.Chem.Soc.*, 1859(1937).
20. H.Staudinger, H.Goldstein, and E.Schlenker, *Helv.Chim.Acta.*, 4, 342 (1921).
21. D.H.Barton, P.De Mayo, G.A.Morrison and H.Raistrick, *Tetrahedron*, 6,

- 48(1659).
22. S.Kasman and A.Taurins, *Can.J.Chem.*, 34, 1261(1956).
  23. Z.J.Jedlinski,B.Kowaski and U.Gaik, *Macromolecules*, 16, 522(1983).
  24. C.Lu.N.Chen,Z.W.Gu and X.Peng., *J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.*, 8, 3410 (1980)
  25. R.M.Silverstein and C.C.Bussler, "Spectrometric Identification of Organic Compound", 2nd Ed., Wiley and Sons, New York, 1980.
  26. J.E.Guillet and A.C.Somersell, *Macromolecules*, 6, 218(1973).
  27. F.Hyrayma, *J.Chem.Phys.*, 42, 3163(1965).
  28. J.B.Birks, "Organic Molecular Photophysics, 2nd Ed., Wiley and Sons, Vol.1, Chap.7, 1980.
  29. D.K. Chakraborty, K.D. Heitzhaus, F.J. Hamilton, H.J. Harwook, and W.L. Mattice, *Polm. Prepr.*, 31(2), 590(1990).
  30. T.Ishii,S.Matsunaga and T.Hanada, *Makromol.Chem.*, 177, 283(1976).