

感光性樹脂에 관한 研究— Isophthalic acid-Cinnamic
acid-Glycerine 系 縮重合物の 分子量에 關하여*

沈貞燮**·李富燮***

(1962. 3. 28. 受理)

Studies on Photosensitive Resins.— Molecular Weight
Determination of Isophthalic Acid-Cinnamic
Acid-Glycerine Polycondensates

By Jyong Sup Shim and Boo Sup Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Seoul National University

The polycondensates of isophthalic acid-cinnamic acid-glycerine system were synthesized. The molecular weights of these products were determined by two methods, viscosity method and osmotic pressure methods.

In the synthesis of resin, the reaction temperature was kept at 232°C and the mole ratio of the reactants was chosen as follows:

Glycerine	: 1.0
Isophthalic acid	: 1.0
Cinnamic acid	: 2.8

Excessive cinnamic acid prevented gelation of reaction mixtures.

As the solution became very dilute, reduced osmotic pressure P/C (at the concentration of solution below 0.24 g/100 ml of acetone) and reduced viscosity η_{sp}/C (at the concentration of solution below 0.32 g/100 ml of acetone) increased rapidly. The correspondence between molecular weights determined by the two methods made Huggin's equation applicable to the prepared polymer. The values of K and a are 2.77×10^{-5} and 1.063, respectively.

1. 緒 論

1919年 Hans Stobbe⁽¹⁾ 및 그 共同研究者들이 Cinnamic acid가 光의 作用에 依하여 Cinnamic acid의 二量體의 兩 異性體인 Truxill acid와 Truxinic acid로 된다는 事實을 發見한 以來로 寫眞材料界의 王座를 차지해온 銀鹽에 代置해서 高分子物質들을 感光材料로 利用하고자 하는 研究가 繼續되어 왔다. 近年에 이르러서는 從來에 表面被覆劑로서만 使用되던 Glyptal樹脂 역시 感光材料로서 利用된다고 하나 여기에 關하여서는 거의 알려져 있지 않다.

本研究에서는 Isophthalic Acid-cinnamic Acid-Glycerol系 樹脂의 感光性에 關한 基礎研究로서 우선 이 樹脂를 製造하고 樹脂의 分子量에 따르는 感光性에 差異가 있을것으로 생각되어 이 重合物試料의 分子량을 決定하여 報告하는 바이다.

2. 實 驗

2.1 樹脂의 製造

Phthalic anhydride-Fatty acids-Glycerine系 縮重合物の 製造에 對하여서는 이미 R. H. Kientz 및 C.S. Fergus⁽²⁾에 依하여 研究되었고 Monsanto Chemical Co.의 Bulletin⁽³⁾에도 자세히 論及된바 있으나 Isophthalic acid-Cinnamic acid-Glycerine

* 本研究을 感光性樹脂에 關한 研究 第1報로함

** *** 서울大學校 工科大學 化學工學科

系 縮重合물에 關하여서는 文獻에 그 記錄이 없었는데 本樹脂 合成에 있어서도 上記 文獻의 製造方法이 應用될 것이므로 數次의 豫備試驗 끝에 Steam을 外套管에 通한 還流裝置, 攪拌器, 試料採取裝置 및 CO₂ 吸入裝置를 裝備한 500 ml. 4 neck-flask에 Glycerine(95%) 14 g(0.14 mole), Isophthalic acid 27 g(0.16 mole), Cinnamic acid 58.5 g(0.39 mole)을 넣고 2時間에 걸쳐 內容物의 溫度를 漸次히 上昇시켜 232°C가 되었을 때 反應內容物 約 10 ml를 採取하여 第1番 試料로 하고 이어 30分마다 繼續 同量의 試料 7個를 取하였다. 內容物의 酸化를 防止하기 爲하여 CO₂ gas를 吹入하였는데 그 flow rate는 0.04 ft³/min로 하였다.

採取한 試料 No. 1~No. 5는 처음에 白色 내지 微黃色에 이르는 Viscous한 液體였으나 곧 굳어져서 各 該當 색깔의 不透明한 固體 樹脂로 變하였으며 試料 No. 6 및 No. 7은 처음에는 淡黃色的 Viscous한 液體였으나 곧 굳어져서 淡黃色的 透明한 固體樹脂로 變하였다.

이 試料들은 光에 對한 感光性を 考慮하여 暗所에 保管하였다.

2.3 分子量의 決定

實驗 2.1에서 얻은 重合物 試料들의 滲透壓法에 依한 分子量과 粘度法에 依한 그것과를 各 比較 檢討해 보았다.

(1) Intrinsic Viscosity의 決定

η : 粘度, C: 濃度라고 할때

相對粘度(Relative Viscosity); $\eta_{rel} = \eta_{soln} / \eta_{sol}$

比粘度 (Specific Viscosity); $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$

Reduced Viscosity; η_{sp}/C

Intrinsic Viscosity; $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$ 이다.

實驗 2.1에서 얻은 重合物 試料들을 各

A; 0.16 g/100 ml의 溶劑(Acetone).

B; 0.32 g/100 ml의 溶劑(Acetone).

C; 0.64 g/100 ml의 溶劑(Acetone).

D; 1.28 g/100 ml의 溶劑(Acetone).

로 나누어서 Acetone 溶液을 만들어 이를 Ostwald 粘度計로서 相對粘度(η_{rel})를 求하고 比粘度(η_{sp})를 얻은 후, $\eta_{sp}/C-C$ 를 플롯트하여 各 試料에 對한 $[\eta]$ 를 다음 Huggins式에 依하여 求하였다.

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K'[\eta]^2 C$$

즉 $C \rightarrow 0$ 될때 $\eta_{sp}/C-C$ 를 點綴한 直線이 縱軸과 맞는 點이 $[\eta]$ 이다.

全試料의 各濃도에 있어서의 η_{rel} , η_{sp} 및 η_{sp}/C 를

綜合하면 다음 表 I과 같으며 表 I의 結果를 橫軸에 濃度(C), 縱軸에 η_{sp}/C 를 取하고 C에 對한 η_{sp}/C 를 플롯트한 다음 圖式 外挿하여 얻은 Intrinsic Viscosity $[\eta]$ 는 다음 Fig. 1과 같다.

TABLE I
The Relative, Specific, Reduced and Intrinsic Viscosities of the Isophthalic Acid Polycondensates.

Sample No.	C, g/100ml	η_{rel}	η_{sp}	$\eta_{sp}/C \cdot [\eta]$
1	0.16	1.0162	0.0162	7.991
	0.32	1.0190	0.0190	4.690
	0.64	1.0281	0.0281	3.497
	1.28	1.0491	0.0491	3.088
2	0.16	1.0125	0.0125	6.192
	0.32	1.0179	0.0179	4.113
	0.64	1.0301	0.0301	3.720
	1.28	1.0508	0.0508	3.182
3	0.16	1.0131	0.0131	6.515
	0.32	1.0170	0.0170	4.203
	0.64	1.0300	0.0300	3.719
	1.28	1.0524	0.0524	3.302
4	0.16	1.0142	0.0142	7.038
	0.32	1.0194	0.0194	4.807
	0.64	1.0339	0.0339	4.212
	1.28	1.0526	0.0526	3.258
5	0.16	1.0149	0.0149	7.362
	0.32	1.0210	0.0210	5.174
	0.64	1.0355	0.0355	4.399
	1.28	1.0566	0.0566	3.540
6	0.16	1.0164	0.0164	7.941
	0.32	1.0238	0.0238	5.897
	0.64	1.0432	0.0432	5.382
	1.28	1.0595	0.0595	3.725
7	0.16	1.0170	0.0170	8.425
	0.32	1.0264	0.0264	6.518
	0.64	1.0461	0.0461	5.712
	1.28	1.0710	0.0710	4.311

(2) 滲透壓法에 依한 分子量의 決定

前述한 重合物 試料溶液들의 滲透壓을 測定하여 다음 Flory⁽⁴⁾式에 依하여 分子量을 求하였다.

$$P/C = RT/Mn + B \cdot C$$

여기서 P; 滲透壓(cm in H₂O head)

C; 濃度(g/100 ml).

R; 氣體恒數(0.0821 × 10³cc. atm/°K)
(0.0821 l. atm/°K)
(84834 cm. g/°K)

Mn: 試料重合物の 數平均 分子量
B: 恒數

이다.

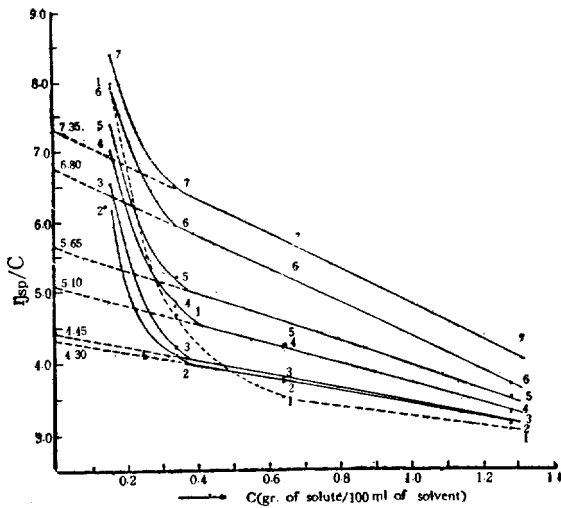


Fig. 1—Intrinsic viscosities of isophthalic acid polycondensates.

半透膜으로써 Cellulose Membrane 을 쓰고 Hellritz 式 Osmometer 를 使用하여 15±0.5°C 의 恒溫槽 中에서 Philipp⁽⁵⁾ 式 動의 方法으로써 滲透壓을 測定하였다.

지금 溶媒와 溶液의 平衡狀態에 있어서의 head 差를 h_0 라고 하고 또 溶媒의 密度를 d 라고 하면

$$P = h_0 \times d \text{ 로써 滲透壓이 表示된다.}$$

前述한 重合物 各 試料의 濃度를

A: 0.16 g of Solute/100 ml of Acetone

B: 0.24 //

C: 0.32 //

D: 0.48 //

E: 0.64 //

로 나누고 縱軸에 P/C , 橫軸에 C 를 取하여 點綴한 直線이 縱軸에 交叉하는 點, $[P/C]_{c \rightarrow 0}$ 및 이 值를 前述한 Huggins-Flory 式에 代入하여 各 該當 分子量을 決定하였는데 이것을 綜合하면 表 I 및 圖表 2 와 같다.

(3) 滲透壓法에 依한 分子量과 粘度法에 依한 分子量과의 比較

前記 滲透壓法으로 決定한 兩 分子量既知의 試料를 取하여 이에 對한 Intrinsic Viscosity 를 表 I 에서 얻어 서 Huggins-Flory 式에 代入하여 K 와 a 值를 求한다.

다음 이에 依하여 $[\eta]$ 에 따른 粘度式에 依한 重量 平均分子量을 計算한다. 이를테면 試料 No.3 와 No.

TABLE I
Molecular Weights of Isophthalic Acid Polycondensates Determined by Osmotic Pressure Method

Sample No.	C(g/100ml)	h_0	$P = h_0 \times d^*$	P/C	$(P/C)_{c \rightarrow 0}$	分子量
1	0.16	7.60	0.603	376.6		
	0.32	17.85	1.416	443.5		
	0.48	21.00	1.665	347.4		
	0.64	35.00	2.755	432.8		
2	0.16	7.00	0.555	345.9		
	0.32	16.00	1.269	395.9	321	76100
	0.48	35.50	2.021	420.9		
	0.64	36.20	2.868	448.2		
3	0.16	6.81	0.595	372.0		
	0.24	10.83	0.858	357.0	309	78900
	0.32	14.60	1.158	361.8		
	0.64	33.50	2.657	415.1		
4	0.16	6.80	0.539	336.6		
	0.32	13.00	1.031	321.8	277	88200
	0.48	22.00	1.745	362.9		
	0.64	30.00	2.379	372.1		
5	0.16	6.00	0.547	342.8		
	0.24	8.41	0.661	277.8	252	97000
	0.32	11.30	0.896	280.0		
	0.64	25.20	1.998	313.8		
6	0.16	5.40	0.428	268.0		
	0.24	7.65	0.675	253.2	226	117600
	0.32	10.80	0.856	267.6		
	0.64	23.00	1.872	292.3		
7	0.16	9.00	0.719	449.0		
	0.24	6.05	0.498	207.4	176.5	138500
	0.32	8.76	0.695	217.1		
	0.64	19.50	1.546	241.6		

* Density of solvent, 0.793

6에 對하여 $[\eta] = KM^a$

를 適用시키면

試料 No.3에 對하여 $4.45 = K \cdot 78900^a \dots\dots(1)$

試料 No.6에 對하여 $6.80 = K \cdot 117600^a \dots\dots(2)$

$$(6.80/4.45) = (117600/78900)^a$$

$$\log(6.80/4.45) = a \log(117600/78900)$$

$$a = 1.063$$

이를 (2)式에 代入하고 兩邊의 log 를 取하면

$$\log 6.8 = \log K + 1.063 \log 117600$$

$$K = 2.77 \times 10^{-5}$$

즉

$$\left(a = 1.063 \right. \\ \left. K = 2.77 \times 10^{-5} \text{ 를 얻는다.} \right)$$

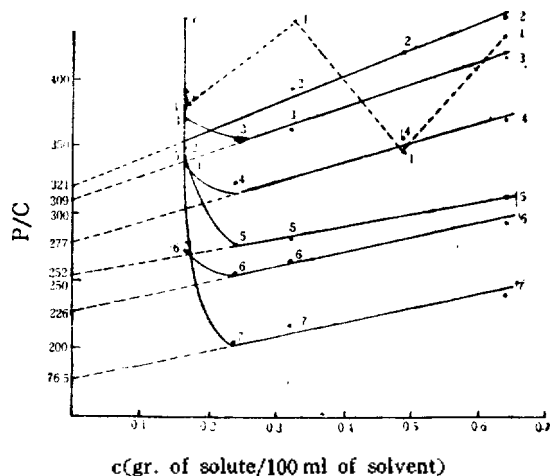


Fig. 2—Relation between P/C and C of isophthalic acid polycondensates.

지금 이 값을 Isophthalic acid-Cinnamic acid-Glycerine 系 重合物 試料 No.5 에 適用하여 分子量을 計算하면 試料 No.5 의 $[\eta]=5.65$ 이므로(表 1)

$$5.65 = 2.77 \times 10^{-5} (M_w)^{1.06}$$

$$\therefore M_w = 98900$$

이 값을 滲透壓法으로 決定한 分子量

$$M_n = 84834 \times (15+273)/252 \left(\frac{P}{C} \right)_{c \rightarrow 0} = 97000$$

와 比較하면

$$\Delta M = 98900 - 97000 = 1900 \text{ 이다.}$$

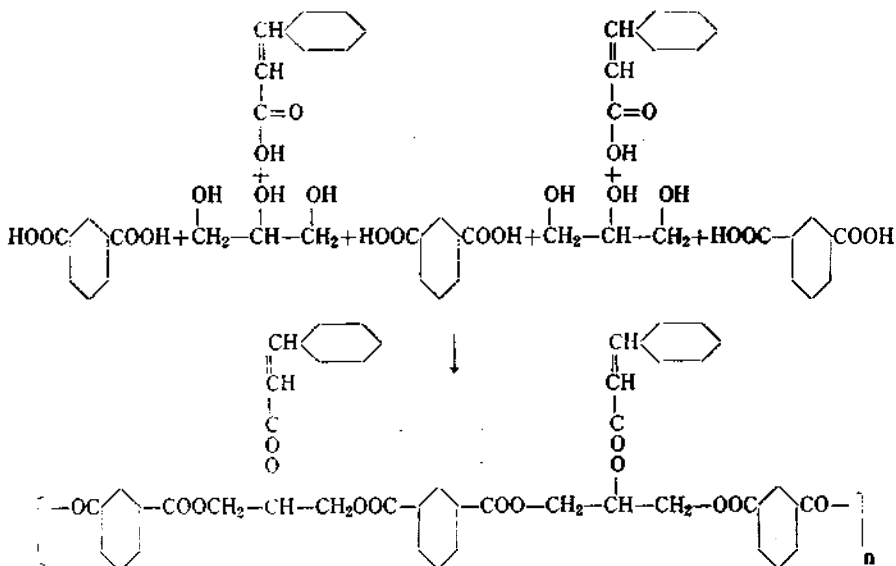
以上과 같이 決定한 Isophthalic acid-Cinnamic acid Glycerol 系 重合物 各 試料의 兩 種類의 分子量을 比較하면 다음 表 3 과 같다.

TABLE III
The Comparison of Molecular Weights Determined by Osmotic Pressure Method with Viscosity Method

Sample No.	Osmotic Pressure method		Viscosity method	
	$[P/C]_{c \rightarrow 0}$	No. avg. mol wt (M_w)	$[\eta]$	wt. avg. mol wt (M_w)
2	321	76100	4.30	71500
4	277	88200	5.10	89800
5	252	97000	5.65	98900
7	176.5	138500	7.35	126600

3. 實驗結果에 對한 考察 및 結論

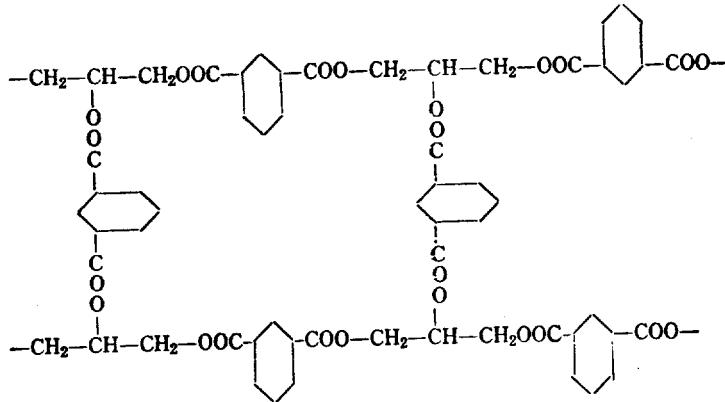
Isophthalic acid-Cinnamic acid-Glycerine 系 樹脂生成機構는 phthalic anhydride-Fatty acids-Glycerine 系 樹脂生成機構⁽²⁾와 類似할것으로 다음과 같이 Cinnamic acid는 Glycerine 의 3 個의 -OH 基中 1 個와 反應하여 ester 化 하고 나머지 2 個의 -OH 基는 Isophthalic acid 의 2 個의 -COOH 基와 反應하여 線狀重合물을 生成하리라고 믿어진다.



Isophthalic acid-Cinnamic acid-Glycerine 系樹脂製
 造에 있어서 그 成分의 mole 比를

Glycerine	1.0
Isophthalic acid	1.1
Cinnamic acid	2.8

로 取하였는데 여기서 Cinnamic acid 의 mole 數를 過
 剩하게 取한 理由는 Cinnamic acid 가 적을 경우에는
 다음과 같은 Cross linking 이 일어날것으로 推定하였
 기 때문이다.



이 推定은 數次의 豫備 實驗에서

Glycerine	1.0
Isophthalic acid	1.1
Cinnamic acid	1.5

과 같이 Cinnamic acid 의 mole 比를 적게 잡았을 때
 는 反應溫度를 232°C로 올리자 約 10分만에 Gelation
 이 일어났다는 事實과 잘 符合한다. 또한 本 重合物
 各 試料의 滲透壓法에 의한 分子量과 粘度法에 의한
 分子量이 서로 相符함을 보아서도 適當함을 알수있다.

圖表 2에서 보는 바와같이 濃度 C가 極히 稀薄해
 지면(C가 0.24 以下때) Reduced Osmotic Pressure.
 P/C가 急上昇하여 이것을 點綴해보면 直線이 되지않
 는데 이것은 低濃度 變異를 일으키는 까닭으로써 이와
 꼭 같은 現象은 Reduced Viscosity, η_{sp}/C 에서도(C
 가 0.32 以下 때) 일어나고 있다(圖表 1 參照).

이와 같은 濃度 C點을 溶液의 極小 稀釋點으로 보
 아야 할것이다. 本 重合物 試料 No. 1에 있어서는
 Intrinsic Viscosity(η)와 $[P/C]$ 의 값을 決定할 수 없
 었는데 이것은 이 試料가 溫度를 232°C로 올린 후 20
 分도 못되어 取해진 것이므로 均一한 重合物이 되지
 못한 때문이라고 생각된다.

本 重合物에 對한 滲透壓法에 의한 分子量과 粘度法
 에 의한 分子量이 서로 相符함을 볼 때(表 3 參照) 本

重合物에 있어서도 Huggins 式이 成立되며 이 系列
 重合物의 K 및 α 値는 各各 2.77×10^{-5} 및 1.063 이
 다.

끝으로 本研究에 있어서 많은 協助과 指導를 하여
 주신 國立工業研究所 有機化學科 成佐慶, 金容駿 兩先
 生께 深甚한 感謝를 드립니다.

文 獻

- (1) H. Stobbe, F.K. Steinberger, *Ber.*, 55, 2225 (1922)
- (2) R.H. Kienle, C.S. Fergus, *Ind. Eng. Chem.*, 21, 349 (1929).
- (3) Monsanto Chemical Company. Bulletin, "The Chemistry and processing of Alkyd Resin," (1952).
- (4) P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, p. 269. (1953).
- (5) H.J. Philipp, *J. Polymer. Science*, 6, 371(1951).
- (1) R.H. Kienle, C.S. Fergus, *Ind. Eng. Chem.*, 21, 349(1929).