

Polyethylene Maleate 와 Epoxy Resin Cinnamate 의 합성과 그感光特性에 관한 연구

서울대학교 工科大学 化學工學科
沈 貞 奎* · 朴 洪 洙*
서울대학교 工科大学 纖維工學科
洪 性 一**

Synthesis and Photosensitivities of Polyethylene Maleate and Epoxy Resin Cinnamate

by

Jyong Sup Shim*, Sung Il Hong** and Hong Soo Park*

* Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University.

** Dept. of Textile Engineering, Seoul National University.

ABSTRACT

Polyethylene maleate (PEM) and epoxy resin cinnamate (BEC) were prepared to investigate their photosensitivity.

Various samples coated on glass plate were exposed to light under various conditions and steeped in the same solvent as used for coating, and then the yield of residual film (W/W_0) was calculated. The yield (W/W_0), which was closely related to the sensitivity of the film, was affected by the degree of polymerization of the film, light source, sensitizers and their concentration. In polymer homologs, the sensitivity depended upon degree of polymerization. Most effective sensitizers for PEM and BEC among those used here were benzanthrene and 2,6-dichloro-4-nitroaniline.

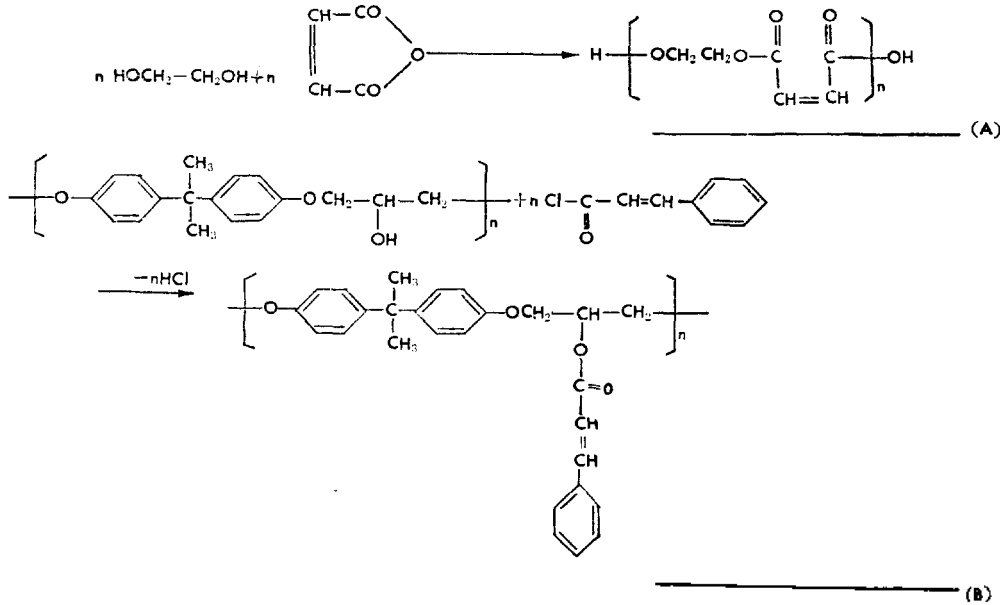
1. 緒 論

最近 高度로 成長한 合成高分子의 發展과 더불어 光化學反應에 依하여 單量體 또는 低重合體를 高重合體로 만든다든지 또는 高分子化合物 間에 適當한 架橋를 形成시켜 化學的, 機械的 強度를 改良하는 感光性 高分子의 研究가 널리 이루어지고 있다.

이를 테면 露光前에는 溶劑에 可溶인 樹脂가 光硬化 後에는 처음 使用했던 溶劑에 不溶化되는 桂皮酸 ester 型의 感光性 高分子로서 Minsk 등^{1,2)}은 polyvinyl alcohol (PVA)을 母體高分子로 하고 여기에 感光性 이 있는 桂皮酸을 側鎖로 導入하여 PVA-cinnamate 를 얻었으며 이 PVA-cinnamate 는 KPR 이라는 이름으

로 市販되어 安定한 感光材料로서 寫眞, 印刷 分野는 勿論 電子, 機械工業 分野에 있어서의 프린트配線, 칼라 TV 의 사도우마스크의 製造등 널리 使用되고 있다. 한편 沈, 菊池³⁻⁵⁾등은 PVA-cinnamate 에 對比하여 母體高分子(1次分子)가 縮重合型인 polyglyceryl phthalate 에 cinnamoyl radical 을 導入시켜 몇 가지 縮重合型感光性 高分子를 開發하는데 成功하였다.

著者들은 새로운 感光性 高分子를 合成하고 이것들의 工業的 應用을 開發할 目的으로 polyethylene maleate(A) (以下 PEM 으로 略하고 分子량이 큰 順으로 PEM-1, 2, 3.....등으로 한다)와 bisphenol A-epichlorohydrin 縮重合物(以下 BE 로 略하고 分子량이 큰 順으로 BE-1, 2,등으로 한다)을 合成하고 BE 는 다시 이



것을 cinnamoyl chloride로서 ester化하여 bisphenol A-epichlorohydrin 縮重合물의 cinnamate (B) (以下 BEC로 略하고 前記 BE-1, 2...에 對應하는 cinnamate를 各各 BEC-1, 2...등으로 한다)로 하였다.

Polyethylene maleate¹⁰⁾나 bisphenol A-epichlorohydrin 縮重合물¹¹⁻¹²⁾의 合成에 關해서는 一般的으로 널리 알려져 있어 著者들도 이 方法을 追試하여 보았으나 그들의 感光性이 매우 不良하여 感光性 高分子의 合成法으로서는 適合치 않았을 뿐만 아니라 이들의 感光性 高分子로서의 應用은 文獻에 그 記錄이 없으므로 우선 이들을 合成하고 이들 高分子의 殘膜收率¹³⁾에 미치는 膜塗布 重量의 影響, 高分子의 重合도와 感度の 關係, 增感劑 種別의 影響, 增感劑 添加濃度の 影響 등 一連의 感度的 特性을 研究檢討하여 새로운 知見을 얻었기에 이에 報告하는 바이다.

2. 實 驗

2.1 PEM의 合成

maleic anhydride는 美國 May and Baker社製, ethylene glycol은 日本 關東社製 特級試藥을 各各 그대로 使用하였다.

maleic anhydride 98 g (1 mole)과 ethylene glycol 62 g (1 mole)을 取하여 攪拌器, 逆流冷却器 및 溫度計를

붙인 500 ml-4口 flask에 넣고 窒素氣流下에서 反應을 進行시켰다. 53°C가 되었을 때 內容物은 完全히 溶解되었고 3°C/5min 程度로 溫度를 徐徐히 上昇시켜 210°C에서 2~4時間 反應시켰다. 反應中 生成한 물은 hempel 分溜管으로 除去하였다. 反應의 終結은 生成物의 酸價를 測定하여 決定하였으며 生成된 淡紫黃色 樹脂는 이것을 chloroform에 녹인 다음 5倍量의 methanol中에 滴下하여 白色 syrup 狀의 polymer를 沈澱시켰다. 이 沈澱을 모아 methanol로서 數回 洗滌하고 25~30 mmHg, 50°C에서 乾燥 粉碎하여 微粉末로 하였다. 이 再沈澱을 都合 3回 반복하여 白色粉末狀 PEM을 얻었다.

2.2 BE의 合成

bisphenol A는 日本 米山藥品製, epichlorohydrin은 日本 和光純藥社製 各各 特級試藥을 그대로 使用하였다.

攪拌器, 溫度計, 冷却器, 滴下 깔때기 및 사이폰을 붙인 300 ml-4口 flask에 bisphenol A 30 g (0.13 mole)과 10% NaOH 水溶液 71.8 g을 取하여 45°C로 豫熱했다. 여기에 epichlorohydrin 14.8 g (0.16 mole)을 攪拌하면서 加해 넣고 95°C에서 80分 동안 反應시켰다. 生成水層은 사이폰으로 除去하고 樹脂層은 그 洗滌水가 litmus에 依해 中性으로 될 때까지 溶解狀態를 保存하면서 溫水로서 洗滌하였다. 樹脂가 뜨거울 때 分離해서

25~30 mmHg, 60°C에서 乾燥한 後 粉碎하고 다시 acetone에 녹인 다음 5倍量의 methanol 中에 滴下하여 白色 syrup 狀의 polymer를 沈澱시켰다. 이 沈澱을 모아 methanol로 數回 洗滌하고 乾燥시킨 後 粉碎하여 微粉末로 하였다. 이 再沈澱을 都合 3回 반복하여 白色粉末狀의 BE를 얻었다.

PEM 및 BE의 合成에 있어서의 反應條件, polymer의 收率, 融點 및 分子量 등의 結果를 一括하여 Table 1에 表示하였다. 이 Table에 있어서의 收率は 便宜上 反應物質 總量에 對한 1回 再沈澱 後의 收率의 百分率로서 表示했다. 分子量은 PEM 및 BE의 경우 모두 그 1,4-dioxane 溶液을 使用하여 氷點降下法에 依해서 測定한 數平均分子量이다.

TABLE 1. Polymerizations of Maleic Anhydride-Ethylene Glycol and Bisphenol A-Epichlorohydrin

| No. | Product | Material | | Reaction | | Acid Value | | Yield (%) | M. P. (°C) | M. W. | Solvent |
|-----|---------|----------------------|----------------------|-----------|------------|------------|----------|-----------|------------|-------|--|
| | | (mole) | (mole) | Temp (°C) | Time (min) | Unpurified | Purified | | | | |
| 1 | PEM-1 | Maleic anhydride 0.3 | Ethylene glycol 0.3 | 210 | 230 | 25.8 | 24.7 | 76 | 93~97 | 1530 | Dioxane, Chloroform |
| 2 | PEM-2 | " 1.6 | " 1.6 | 210 | 215 | 30.9 | 28.0 | 37 | 81~85 | 1140 | " |
| 3 | PEM-3 | " 1.0 | " 1.0 | 210 | 190 | 39.0 | 30.0 | 71 | 79~83 | 1090 | " |
| 4 | PEM-4 | " 1.6 | " 1.6 | 210 | 120 | 40.9 | 31.4 | 42 | 76~79 | 830 | " |
| 5 | BE-1 | Bisphenol A 0.13 | Epichlorohydrin 0.16 | 95 | 80 | — | — | 73 | 79~81 | 1450 | Acetone, Methyl ethyl ketone, Chloroform, Dioxane, Methyl cellosolve |
| 6 | BE-2 | " 0.50 | " 0.78 | 95 | 80 | — | — | 69 | 54~57 | 890 | " |

2.3 Cinnamoyl Chloride 에 依한 BE의 Esterification

cinnamoyl chloride는 cinnamic acid(獨逸 Merck 社製 特級)와 thionyl chloride(日本 和光純藥社製 特級)를 反應시켜 얻은 黃色結晶(m. p. 36°C, 文獻¹⁴⁾ 35~36°C)을 使用하였다.

實驗 2.2에서 合成한 BE 10g과 精製한 pyridine 25ml를 取하여 攪拌器, 逆流冷却器 및 鹽化칼슘管을

붙인 3口flask에 넣고 1時間 동안 還流시킨 後 10ml의 pyridine을 追加하고 內容物을 40°C까지 冷却한 다음 攪拌하면서 融解 cinnamoyl chloride 10.8g을 徐徐히 加했다. 이때 內容物을 50°C로 유지하기 爲하여 flask를 冷却시켰으며 滴下 終了後 55°C에서 7時間 反應시켰다. 粘稠한 反應生成液은 이것을 4倍의 acetone에 稀釋해서 glass 纖維로 걸르고 5倍量의 methanol 中에 滴下시켜 黃色 syrup 狀의 polymer를 沈澱시켰다. 이 沈澱을 모아 methanol로 數回 洗滌하고 25~30 mmHg, 50°C에서 乾燥한 後 粉碎해서 微黃色 粉末狀의 BE를 얻었다(Table 2).

2.4 Ester 價 決定

實驗 2.3에서 合成한 BE 1g을 精取하여 0.5N

alcoholic KOH 溶液 20ml와 함께 250ml 三角 flask에 넣고 水浴上에서 3時間 加熱하여 還流시켰다. flask를 冷却한 다음 phenolphthalein을 指示藥으로 하여 0.5N HCl로 測定하여 다음 式에 依하여 ester 價를 求했다(Table 2).

$$E. V. = \frac{(B-A-T) \times f \times 0.5 \times 56}{W}$$

W. 試料의 量 g

f: 0.5N HCl의 factor

TABLE 2. Esterification of BE with Cinnamoyl Chloride

| No. | Product | Material | | | Reaction | | Yield (%) | M. P. (°C) | Esterification Value | Acid Value |
|-----|---------|----------------|------------------------|---------------|-----------|-----------|-----------|------------|----------------------|------------|
| | | Base Resin (g) | Cinnamoyl chloride (g) | Pyridine (ml) | Temp (°C) | Time (hr) | | | | |
| 1 | BEC-1 | 10 | 10.8 | 35 | 55 | 7 | 58 | 103~106 | 119.6 | 25.0 |
| 2 | BEC-2 | 10 | 10.9 | 35 | 55 | 7 | 75 | 103~106 | — | — |
| 3 | BEC-3 | 5 | 9.4 | 10 | 52 | 7 | 31 | 93~95 | — | — |

B: blank test에 의한 0.5N HCl 용액의 ml

A: 試料의 酸價(Wg에 該當하는), ml

T: 逆滴定에 의한 0.5N HCl 용액의 ml

2.5 PEM 및 BEC의 感光特性

2.5.1 試料

Table 1에 表示한 PEM 및 Table 2에 表示한 BEC를 各種 增感劑와 組合시켜 試料로 하였으며 各 試料의 感光液調製는 Table 3을 基準으로 하였다.

TABLE 3. Preparation of Photosensitive Sample Solution

| | Resin (g) | Sensitizer (g) | Solvent*(ml) |
|-----|-----------|----------------|--------------|
| PEM | 1.00 | 0.05 | 40 |
| BEC | 1.00 | 0.05 | 50 |

* Solvents for PEM were different depend on the sensitizers: Chloroform for Benzanthrone and 1,4-Dioxane for 2,6-Dichloro-4-nitroaniline.

As a solvent for BEC, Methyl ethyl ketone was used for sensitizer, 2,6-Dichloro-4-nitroaniline and Chloroform for 1,2-Benzanthraquinone.

2.5.2 感光膜

各種試料의 感光液을 Table 3을 基準으로 하여 調製하고 Spray gun으로 5×5 cm, 두께 0.2 cm의 透明한 유리 薄板上에 얇게 塗布하여 40°C 以下 暗所에서 乾燥한 다음 塗布 前後의 유리片 重量差로부터 單位面積上의 塗布膜重量(W₀)을 求하였다.

2.5.3 實驗條件

露光

光源은 日本 和光社製 超高壓 水銀燈 AHL-250 (250 W)를 使用하였고 露光距離는 約 50 cm로 하여 照射面에 있어서의 照度가 一定(2900 lux)하도록 距離를 調

節하였다. 室溫에서 試料유리片의 裏面에서부터 露光 하였으며 time scale 方式으로 照射하였다.

現像

現像에는 感光液 調製時 使用한 溶媒와 同一한 溶媒를 使用하였으며 照射後 유리片을 試料別로 同一 條件下에서 現像하였다.

現像溫度 20±1°C, 現像時間은 各試料 모두 10分으로 하였다.

殘膜收率의 測定

露光, 現像, 乾燥한 유리片을 秤量하여 單位面積上의 殘膜重量(W)을 測定하고 여기서 殘膜收率(W/W₀)을 求하였다.

2.6 IR Spectrum

PEM-3, BE-1, BEC-1 및 128分 露光한 PEM-3 등을 Beckman Spectrophotometer (IR-12)를 使用하여 KBr phase, 濃度 約 2%로 하여 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 PEM 및 BE의 確認

Fig. 1은 PEM-3의 IR spectrum인데 3440 cm⁻¹에 ν_{OH}, 1649 cm⁻¹에 maleic anhydride에 依據한 ν_{C=C}, 1735 cm⁻¹에 ν_{C=O}의 강한 吸收¹⁷⁻¹⁸⁾가 있으므로 PEM을 確認할 수 있다. 한편 Fig. 2는 BE-1의 IR spectrum인데 1250 cm⁻¹, 910 cm⁻¹, 830 cm⁻¹에 epoxy ring의 강한 特性 吸收¹⁷⁻¹⁸⁾가 있고 또한 3450 cm⁻¹에 ν_{OH}, 1110 cm⁻¹에 第二級 水酸基의 σ_{OH} 吸收¹⁹⁾가 sharp하게 나타났으므로 BE를 確認할 수가 있었다.

3.2 BEC의 確認

實驗 2.4에서 測定한 BEC의 ester價 E.V=119.6

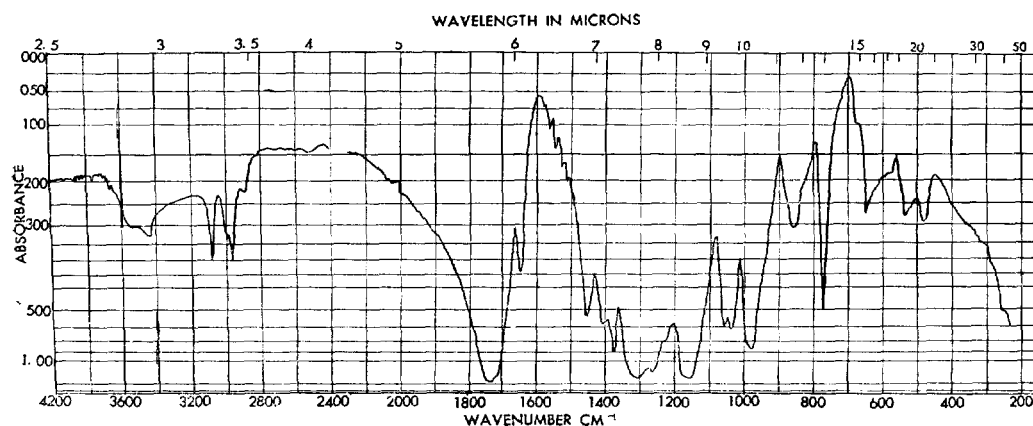


Fig. 1 IR Spectrum of PEM-3

으로부터 BE의 水酸基 中 88.6%가 ester化 되었음을 알았고 BEC-1의 IR spectrum, Fig. 3에 있어서도 1639 cm^{-1} 에 cinnamoyl基의 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 吸收¹³⁾가 있고 1166 cm^{-1} 에 cinnamoyl chloride에 의한 ester의 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 의吸收¹⁴⁾가 새로 나타났으며, 3450 cm^{-1} 의 ν_{OH} 및 1110

表示하였다.

殘膜重量(W)은 塗布膜重量(W_0)에 依存하고 어떤 露光時間(t)에서 飽和值에 도달하였다. 殘膜收率도 僅少하지만 W_0 에 依存하였으며 露光時間과 指數關數的

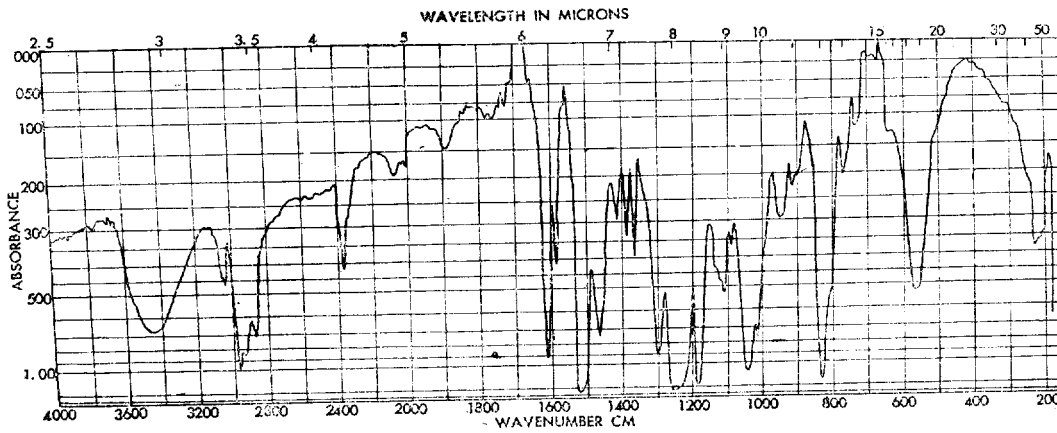


Fig. 2 IR Spectrum of BE-1

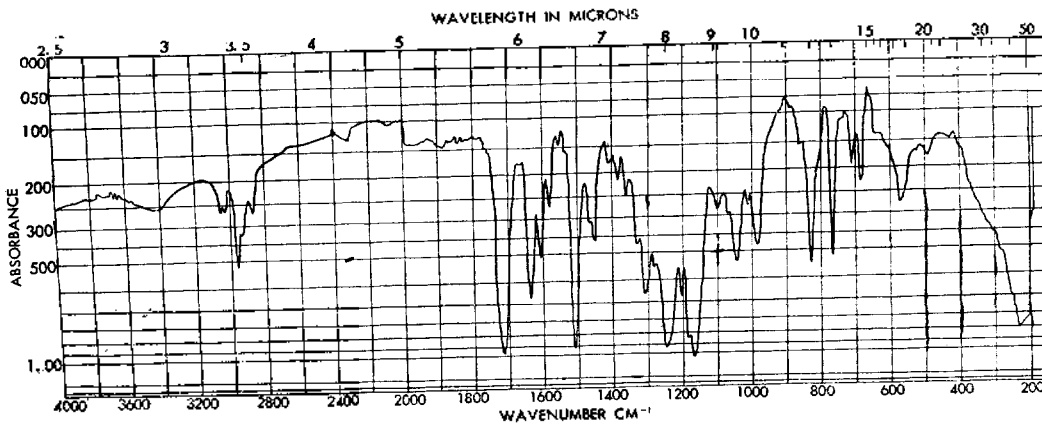


Fig. 3 IR Spectrum of BEC-1

cm^{-1} 의 第二級 水酸基의 σ_{OH} 의 吸收가 Fig. 2의 BE-1에 있어서의 吸收에 比하여 현저히 減少되었으므로 cinnamoyl chloride에 의한 BE의 ester化로서 BE에 cinnamoyl基가 導入되었음을 確認할 수가 있었다.

3.3 殘膜收率에 미치는 膜塗布重量의影響

benzanthrone을 増感劑로 한 PEM-1을 試料로 하여 露光前의 塗布重量(W_0)를 3種類로 變化시켜 殘膜收率에 미치는 影響을 檢討한 結果를 Fig. 6 및 Fig. 7에

인 比例關係가 있었다.

Fig. 7에서 W_0 가 큰 試料일 수록 收率이 低下하고 있지만 그다지 큰 差異는 없었다.

3.4 PEM의 重合度가 그 感度에 미치는 影響

benzanthrone을 増感劑로 使用하고 $W_0=(232\pm 4)\cdot 10^{-3}\text{mg/cm}^2$ 인 PEM 各試料의 各種 露光時間에 對한 殘膜收率을 Fig. 8에 表示하였다.

Fig. 8에서 PEM의 重合度가 PEM의 感度에

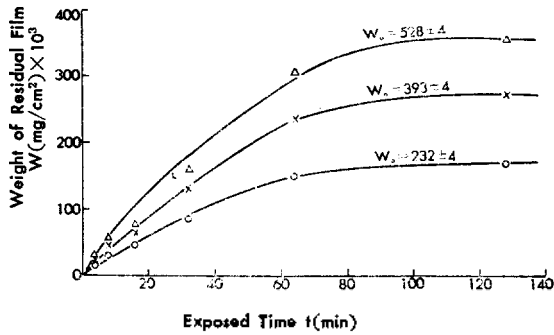


Fig. 6 Relation between Weight of Coated Film and Weight of Residual Film
Sample: PEM-1, Sensitizer: Benzanthrone

미치는 影響이 크다는 것을 알았고 또한 重合度가 큰 PEM을 사용한 試料의 殘膜收率이 좋았다. 즉

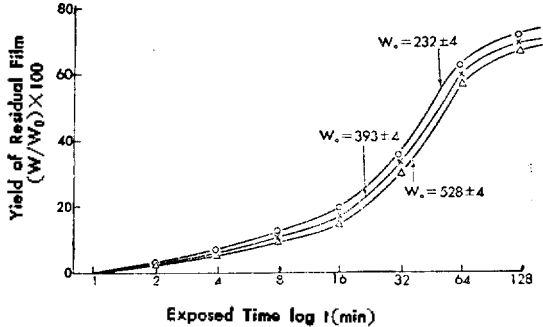


Fig. 7 Relation between Yield of Residual Film and Exposed Time
Sample: PEM-1, Sensitizer: Benzanthrone.

優秀한 感光度를 가진다는 것을 알았다.

各 試料에 共通인 現象으로서 殘膜收率曲線에는 소위 誘導期間이 存在하는데 이 誘導期間의 長短, 즉 收率曲線과 靈光軸과의 交點을 最小露光時間(t_c)이라고 하면 PEM-1, PEM-2, PEM-3 및 PEM-4에 대해 t_c 는 各各 1.15分, 2.60分, 3.40分, 13.00分을 나타내었다.

이것은 PEM의 重合度에 따라 t_c 에 현저한 差異가 있음을 表示하고 있다.

3.5 增感劑 種別의 影響

使用한 增感劑는 東京化成社製 picramide (m.p. 190~191°C), 2,6-dichloro-4-nitroaniline(m.p. 194~195°C), 1,2-benzanthraquinone (m.p. 167~168°C), benzanthrone(m.p. 170~171°C), iodoform (m.p. 119°C)의 5種

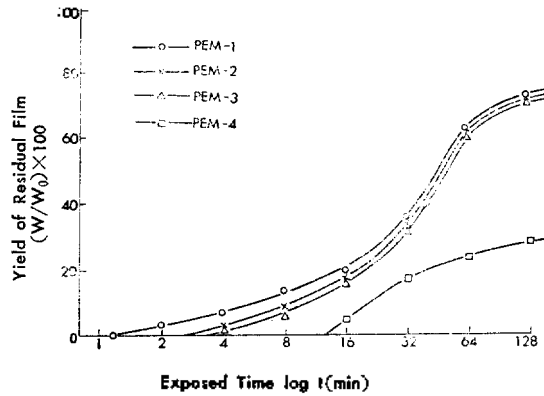


Fig. 8 Minimum Exposed Time of PEM Resins
Sample: PEM Sensitizer: Benzanthrone
 $W_0 = (232 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$

類를 使用했다.

使用한 增感劑에 對한 增感效果의 比較로서 이들 增感劑를 사용한 PEM-1 및 BEC-1의 殘膜收率을 Fig. 9, Fig. 10에 各各 表示하였다.

增感效果는 PEM-1에 對해서는 benzanthrone, 2,6-dichloro-4-nitroaniline의 順序였으나 그 外의 增感劑들은 露光時間 128分까지는 殘膜收率을 나타내지 않았다. BEC-1에 對해서는 2,6-dichloro-4-nitroaniline, 1,2-benzanthraquinone의 順序였으나 그 外의 增感劑들은 앞에서와 같이 殘膜收率을 나타내지 않았다.

以上과 같이 어떤 化合物이 有效한 增感劑인가는 完全히 選擇的이었다.

3.6 增感劑 添加濃度의 影響

使用한 增感劑의 一例로서 benzanthrone의 添加濃度

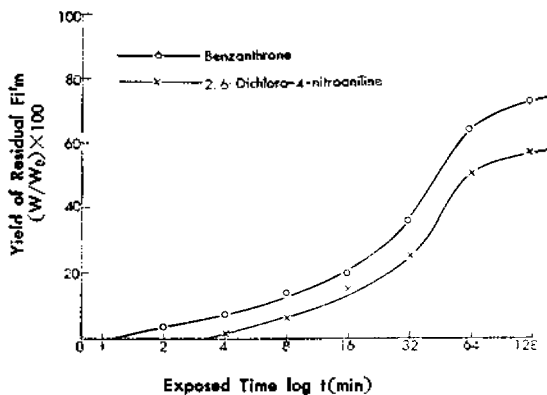


Fig. 9 Effect of Sensitizers to the Yield of Residual Film
Sample: PEM-1, $W_0 = (232 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$

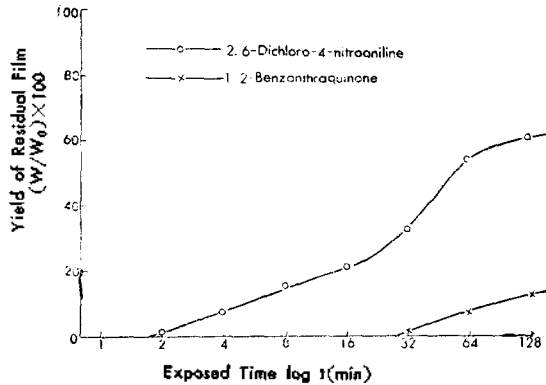


Fig. 10 Effect of Sensitizers to the Yield of Residual Film
Sample: BEC-1 $W_0 = (252 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{mg/cm}^2$

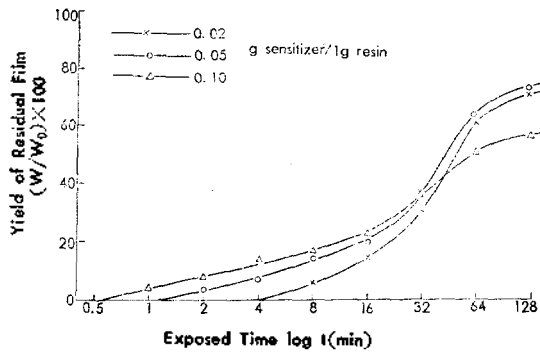


Fig. 11 Relation between Amount of Sensitizer and Yield of Residual Film
Sample: PEM-1 Sensitizer: Benzanthrone
 $W_0 = (232 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{mg/cm}^2$

와 PEM-1의 殘膜收率과의 關係를 Fig. 11에 表示하였다.

Fig. 11에서 보는 바와 같이 5%의 增感劑를 使用한 경우에 가장 優秀한 感光度를 나타내었다.

3.7 露光前後에 있어서의 PEM의 IR Spectrum

Fig. 4는 前記 Table 3을 基準으로 benzanthrone을 增感劑로 添加한 未露光 PEM-3의 IR spectrum인데 이것을 增感劑를 加하지 않은 未露光 PEM-3의 Fig. 1과 比較하면 增感劑에 基因하는 근소한 變化 以外에는 그들 吸收曲線에 差異가 없고 또한 吸收強度에 있어서도 거의 變化가 없다.

또한 Fig. 5는 benzanthrone을 增感劑로 하고 Table 3을 基準으로 한 感光液을 塗布膜 前面에서 照射한 것 以外는 實驗 2.5번과 같은 操作으로 128分 露光시킨 PEM-3의 IR spectrum이다.

Fig. 5와 Fig. 4를 比較하면 露光前의 吸收帶中 1649 cm^{-1} 의 $\nu_{C=C}$ 吸收는 露光함으로써 吸收部의 強度의 減少가 보였다. 이것은 縮重合型 感光性 高分子의 光硬化反應에 關한 沈, 菊池⁹⁾의 研究結果를 아울러 考慮할 때, 露光에 依해 C=C 二重結合이 開裂하기 때문이라고 생각되며, 또한 露光에 依해서 溶劑에 不溶性이 되는 이들 高分子의 實驗結果를 볼 때, PEM間에 C=C 二重結合에 基因되는 架橋가 일어난 것이라고 추측된다.

끝으로 本研究은 1969年度 文教部 研究助成費로 이루어진 것으로 文教部 關係官 諸位에게 깊은 感謝를 드립니다.

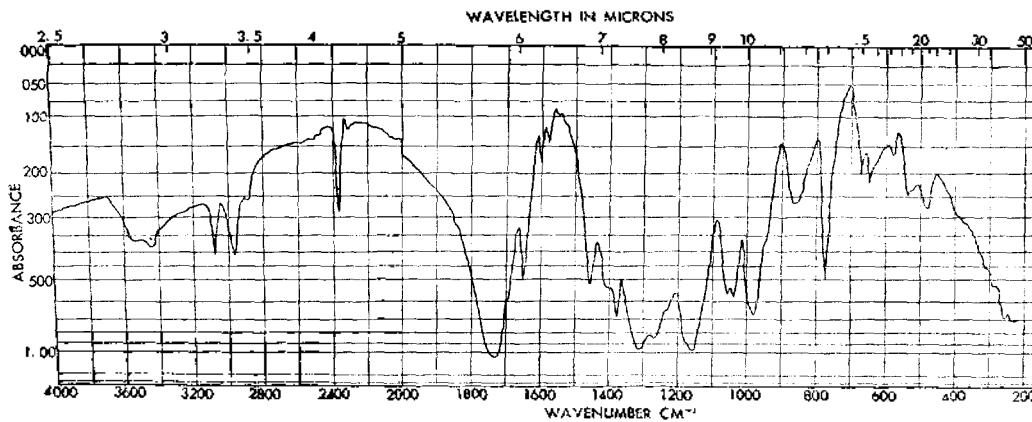


Fig. 4 IR Spectrum of PEM-3 not Exposed. Sensitizer: Benzanthrone

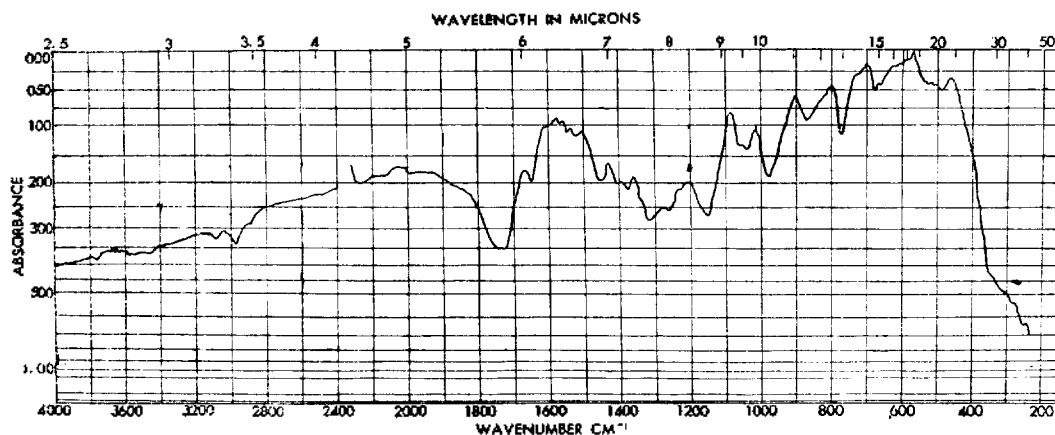


Fig. 5 IR Spectrum of PEM-3 exposed by UV light Sensitizer: Benzanthrone

文 獻

- 1) L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van Deusen, J. F. Wright, *J. Appl. Polymer Sci* 2, 302 (1959)
- 2) E. M. Robertson, W. P. Van Deusen, L. M. Minsk, *ibid.*, 2, 308 (1959)
- 3) Jyong Sup Shim, S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 68, 387 (1965)
- 4) Jyong Sup Shim, T. Yoshinaga and S. Kikuchi, *ibid.*, 68, 393 (1965)
- 5) Jyong Sup Shim, H. Kato, T. Yoshinaga and S. Kikuchi, *ibid.*, 68, 1002 (1965)
- 6) Jyong Sup Shim, T. Yoshinaga and S. Kikuchi, *ibid.*, 68, 1009 (1965)
- 7) Jyong Sup Shim, T. Tsunoda and S. Kikuchi, *ibid.*, 68, 1013 (1965)
- 8) Jyong Sup Shim, T. Tsunoda *Bull. Tech. Association of Graphic Arts Japan* 7-17, 47 (1964)
- 9) Kwang Sup Kim, Jyong Sup Shim, *大韓化學會誌*, 10, 166 (1966)
- 10) Bradley, T. F., Kropa, E. L., and Johnston, W. B., *Ind. Eng. Chem.*, 29, 1270~6 (1937)
- 11) H. A. Newly, E. C. Schokai; *U.S.P.* 2,575,558, *C.A.*, 46, 1303 (1952)
- 12) S. O. Greenlee; *U.S.P.* 2,694,694, *C.A.*, 49, 2781 (1955)
- 13) T. Yoshinaga, S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 66, 665 (1963)
- 14) *The Merck Index of Chemicals and Drugs.*
- 15) Barnes, Gore Liddel and Williams, *Infra-red Spectroscopy* (Reinhold, 1944)
- 16) Jones, Humphries and Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 241 (1949)
- 17) Field, Cole and Woodford, *J. Chem. Phys.*, 18, 1298 (1950)
- 18) Shreve, Heather, Knight and Swern, *Analyt. Chem.*, 23, 277 (1951)
- 19) Zeiss and Tsutsui, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 897 (1953)