J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 15. No. 1, March, 1998. 9~15

Poly(*p*-Anol-Formaldehyde) Cinnamate의 합성과 그 감광특성

권순용 · 서금종 · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과

Synthesis and Photocharacteristics of Poly(p-Anol-Formaldehyde) Cinnamate

Kwon, Soon-Yong · Seo, Kum-Jong · Park, Hong-Soo

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea

(Received Feb., 20, 1998)

ABSTRACT

Poly(*p*-anol-formaldehyde) cinnamates(AGEFCs) were synthesized to prepare a photo-sensitive polymer which enabled to be photodimerized via 6-center reaction. The photocharacteristics of the mixture of the AGEFCs and a sensitizer after exposure to light was tested. The yield of the residual film, which was closely related to the sensitivity of the film, was affected by the degree of polymerization of the backbone resin, sensitizers and their concentration. AGEFC-3 revealed a good photosensitive effect such as about 73% yield of residual film at 128 min. of exposed time.

Ⅰ. 서 론

감광성 고분자는 그 특성에 따라 비은염 감광재료, 제판용 감광재료, 인쇄잉크, 도료 · 접착제, 반도체 등에 이용되고 있다. 특히 비은염 감광재료와 제판용 감광재료용 감광성 고분자는 그 기능에 따라 크게 광분해형[1,2], 광가교형[3,4], 및 광중합형[5]으로 나뉘어진다.

이 중에서 광가교형 고분자는 노광 후 분자간의 가교에 의하여 광경화함으로 네가작용(negative working)을 하는 고분자로 분자간에 결합하는 감광기의 존재 위치에 따라 감광기를 갖는 광가교성 고분자와 감광기를 갖는 다관능성 화합물과 혼합된 고분자의 두 가지 형태로 분류된다[6].

감광기를 갖는 광가교성 고분자에는 polyvinyl cinnamate 혹은 diazo기 및 diazido기를 갖는 고분자가, 감광기를 갖는 다관능성 화합물과 혼합된 고분자에는 중크롬산염, diazo 방향족 화합물 및 azido 방향족 화합물 등이 각각 이에 속한다. 이들 감광성 고분자들 이외에도 최근 dithiocarbamate, α-phenylmaleimide, thiadiazol 및 xanthate 등의 감광기를 갖는 광가교성 감광성 고분자에 관한 연구가 보고 되고 있다[7,8].

위에 열거한 광가교형 고분자의 광가교 반응은 polyvinyl alcohol-cinnamate[9] 감광성 수지 경우에서와 같이 주로 4환체 반응으로 광이량화하여 시클로부탄 구조의 가교결합 형태를 많이 취하고 있다.

본 연구에서는 한걸음 더 나아가 6환체 반응으로 광이량화가 가능한 poly(*p*-anol-formaldehyde)

cinnamate의 합성에 주력하고 또한 그들의 감광특성을 살펴 본 결과 아주 높은 감광성의 잔막수득율을 얻으므로써 이에 보고하고자 한다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 시 약

파라포름알데히드와 피리딘은 Aldrich Chemical 사제, *p*-anol은 Ipposha Oil사제, cinnamoyl chloride는 Tokyo Kasei사제 1급시약을 각각 그대로 사용하였고, epichlorohydrin은 Hayashi Pure Chemical사제 1급시약을 상압 bp 116~117℃의 유분을 얻어 사용하였다.

2. *p*-Anol Glycidyl Ether의 합성

300mL의 4구 플라스크에 *p*-anol 40.2g(0.3mol)과 epichlorohydrin 55.5g(0.6mol)을 넣고 완전 용해될 때까지 교반하에 서서히 승온하였고, 온도 55~60℃에서 30% NaOH 40mL를 1시간에 걸쳐 서서히 적하한 후 75℃로 승온하여 동 온도에서 30분간 숙성시켜서 반응을 완결하였다.

생성물을 분액깔때기에 옮겨 정치 후에 물 층과 유기물 층으로 분리되었는데, 유기물 층 속의 알칼리성이 완전제거될 때까지 증류수로 세척하고 50℃, 3mmHg에서 과잉의 epichlorohydrin과 수분을 감압 건조시켜서 수득량 52.6g(92.2%)의 연담황색 점성액상의 p-anol glycidyl ether(AGE)를 얻었다.

3. *p*-Anol Glycidyl Ether-Formaldehyde 축중합

200mL의 4구 플라스크에 Ⅱ.2에서 합성한 AGE 57.0g(0.3mol)과 파라포름알데히드 9.0g(0.3mol)을 넣고 내용물이 완전 분산될 때까지 충분히 교반시킨 후 진한-H_2SO_4 0.15g을 증류수 10mL에 녹인 액을 서서히 적하시켰다. 다음 내용물의 온도를 95℃까지 승온시킨 후 동 온도에서 120분간 축중합시켜 자황색 점조액상의 수지를 얻었다.

생성물을 2배의 메탄올에 희석시킨 후 10배량의 증류 생성물을 2배의 메탄올에 희석시킨 후 10배량의 정류수에 부어 넣어 미반응의 파라포름알데히드를 제거함과 동시에 중성화된 미황색 syrup상의 폴리머를 얻었다. 이 침전물을 50℃, 3mmHg 하에서 감압건조시킨 다음 분쇄하여 미황색의 분말수지인 *p*-anol glycidyl ether-formaldehyde 축중합체(AGEF) 53.1g(80.5%)을 얻었다.

4. AGEF-Cinnamate의 합성

빛을 차단하기 위하여 적외선 전구만을 설치한 암실에서 AGEF 10g과 피리딘 30mL를 취하여 60분간 환류시킨 다음, 10mL의 피리딘을 추가하고 온도를 40℃로 냉각시킨 후 cinnamoyl chloride 30g을 서서히 가하였다. 적하 종료 후 50℃에서 5시간 반응시켜서 cinnamate의 점조액상물, 과잉의 cinnamoyl chloride 및 피리딘의 부가화합물인 결정상 침전물을 얻었다.

이 cinnamate를 함유하는 점조한 액을 3배의 아세톤에 희석시키고 이어서 유리섬유로 걸른 다음 10배량의 메탄올 중에 부어 넣어 황색 syrup상의 침전물을 얻었다. 다음 메탄올로 3회 세척하고 50℃, 3mmHg하에서 감압건조 후 분쇄해서 감광성 수지인 AGEF-Cinnamate(AGEFC) 16.7g(77.3%)을 얻었다.

5. 분 석

1) IR 분광분석

IR 분광분석은 Perkin-Elmer사제 Infrared spectrophotometer(model 137)를 사용하여 시료는 KBr pellet(농도 2%)로 하여 분석하였다.

2) 에폭시 고리의 정량

앞의 Ⅱ.2에서 합성한 AGE 구조내의 glycidyl기에 속한 에폭시 고리의 정량은 pyridinium chloride법[10]으로서 계산하였다.

시료로서 AGE와 AGEF-3 각각 1g씩을 평취하여 200mL 플라스크에 넣고 일정량의 pyridinium chloride(피리딘 984mL에 진한-HCl 16mL을 넣은 것)를 가하여 용해시킨 다음 20분간 환류시켜서 에폭시 고리를 완전히 개환시키고 남은 pyridinium chloride를 페놀프탈레인 지시약으로 하여 0.1N-NaOH로 역적정하였다. 적정하여 얻은 값을 아래식에 대입하여 폴리머의 구조단위 당 에폭시 고리수를 구하였다.

$$\text{폴리머의 구조단위 당 에폭시 고리수} = \frac{(B+A-T)\times f\times 0.1}{W\times 1000}$$

단, W : 폴리머의 구조단위 당 중량(g)
f : 0.1N-NaOH의 factor
B : blank 시료의 0.1N-NaOH 수용액 적정량 (mL)
A : 시료의 산가(mL)
T : 역적정시의 0.1N-NaOH 수용액 적정량 (mL)

3) 에스테르가(EV) 측정

Ⅱ.4에서 합성한 AGEFC-3 1g을 평취하고 0.5 N-알코올성 KOH 용액 20mL와 함께 250mL의 삼각플라스크에 넣고 물중탕 중에서 3시간 가열하여 환류시켰다. 플라스크를 냉각한 다음 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 0.5N-HCl로 적정하고, 다음식에 의하여 에스테르가를 구하였다.

$$EV = \frac{(B'-A'-T')\times f'\times 0.5\times 56}{W}$$

단, W : 시료의 중량(g)
f′ : 0.5N-HCl의 factor
B′: blank 시료의 0.5N-HCl 수용액 적정량 (mL)
A′: 시료의 산가(mL)
T′: 역적정시의 0.5N-HCl 수용액 적정량(mL)

6. 감광성 시험

1) 감광시료

감광성 수지인 AGEFC를 증감제인 picramide, 2,6-dichloro-4-nitroaniline 및 benzanthrone 3종류와 각각 혼합시켜 시료로 사용하였다.

2) 감광막 제조

AGEFC를 1g으로 고정시키고 이에 대응하여 3종류의 증감제를 0.02g, 0.05g, 0.10g씩을 각각 취한 다음 methyl cellosolve 15mL와 MEK 15mL의 혼합용제에 용해시키고 spray gun으로 석영판에 얇게 도포하여 40℃ 이하의 암소에서 건조한 다음 도포 전후의 석영판의 중량차로부터 단위면적당의 도포막중량(Wo)을 구하였다.

3) 시험조건

노광장치는 Oriel사제 광조사 장치를, 광원은 초고압 수은등을 각각 사용하였으며, Cannon사의 Mask aligner를 이용하여 노광량을 조절하였다.

현상시는 감광막 제조시에 사용한 것과 동일한 용제를 사용하였고, 광 조사 후 석영판을 시료별로 같은 조건하에서 현상하였으며, 현상온도는 20≥1℃ 및 현상시간은 각 시료 모두 10분으로 하였다. 다음 노광, 현상 및 건조시킨 석영판을 평량하여 단위면적당의 잔막중량(W)을 측정하고 여기서 잔막수득율(W/Wo)을 계산하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. AGE의 합성확인

AGE의 합성은 Green 등[11,12]이 *p*-hydroxyacetophenone, *p*-hydroxybenzaldehyde 및 epichlorohydrin으로서 dihydrochalcone 유도체의 glycidyl화를 제조하는 공정을 기초로 하여 합성하였다.

AGE의 합성반응식과 IR 스펙트럼을 Scheme 1과 Fig. 1(a)에 각각 나타내었다. Fig. 1(a)의 IR 스펙트럼에서 2980cm^{-1}에 페닐기의=C-H 신축진동과 1440cm^{-1} 및 1600cm^{-1}에 방향족 C=C의 골격진동이 각각 나타나 방향족 고리를 확인하였고, 1260cm^{-1}, 910cm^{-1}, 830cm^{-1}에 에폭시 고리의 특성흡수대가 나타나 에폭시 고리가 존재함을 알았으며, 1640cm^{-1}와 3090cm^{-1}에 지방족의 C=C 신축진동과 CH 신축진동이 각각 나타나 프로펜기도 확인하였다[13,14].

또한 AGE의 에폭시 고리의 정량 결과 glycidyl ether의 구조단위 당 에폭시 고리수가 산가 58.5에서 0.91개로 나타났는데, 이는 *p*-anol 1.0몰에 대하여 epichlorohydrinol 0.9몰 부가됨을 뜻하므로 에폭시 고리의 정량분석으로도 AGE의 합성이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

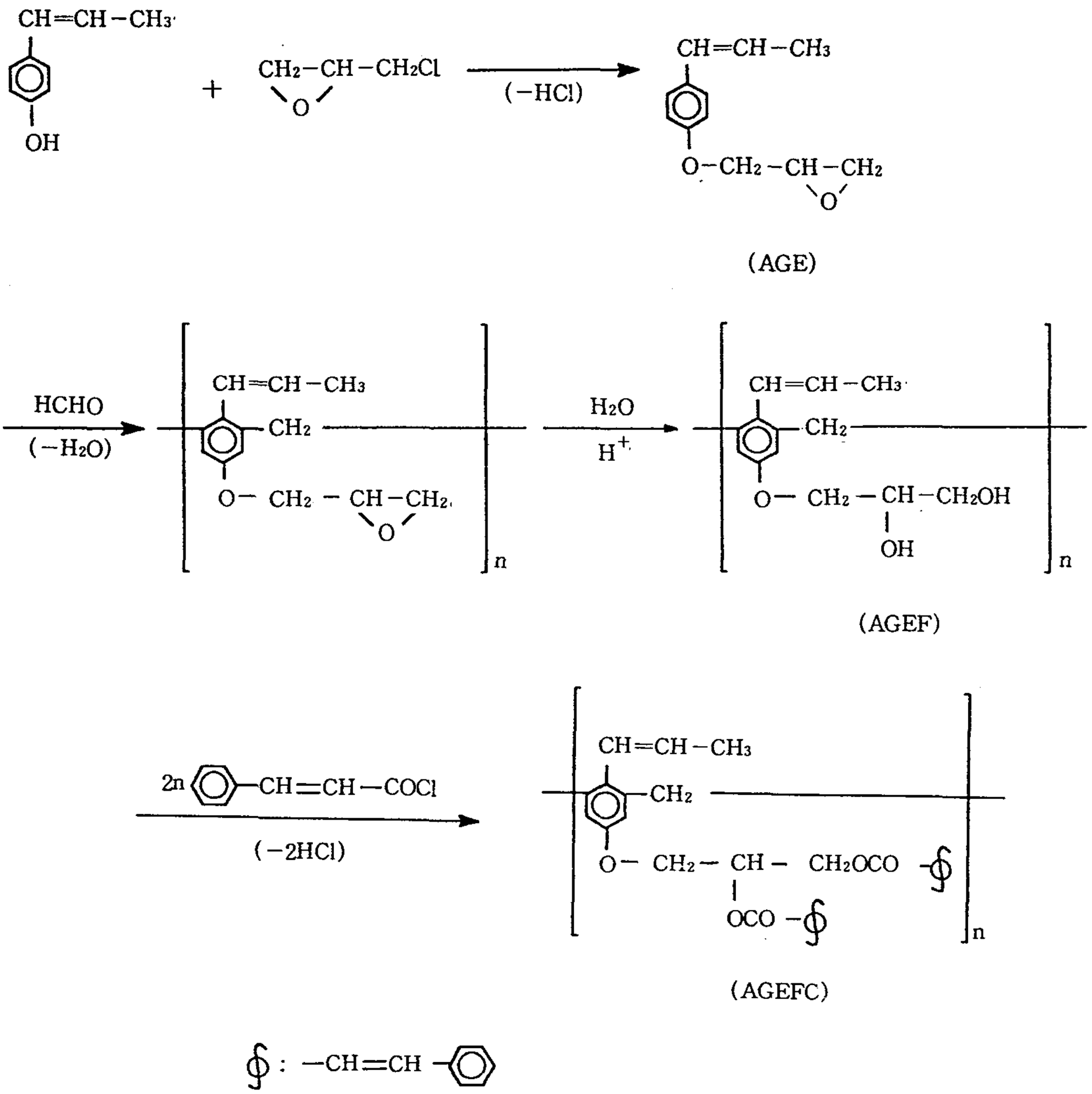
2. AGEF의 합성확인

AGEF의 합성반응식을 Scheme 1에, 또한 반응조건 및 전화율 등을 일괄하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1의 AGEF-1에서 AGEF-4까지는 [HCHO]

/[AGE]의 몰비를 1.0으로 고정시키고 반응조건을 변화시켰을 때의 결과인데, AGEF-1에서 AGEF-3까지는 반응온도 및 시간에 따라 $\overline{Mn}$값이 서로 다른 순조로운 반응을 보였으나 AGEF-4는 고온에서 겔화가 일어났다. AGEF-4가 겔화되는 것은 고온반응 때문인 것으로 생각되며, 따라서 적정 반응조건은 AGEF-3임을 알았다. AGEF-5는 [HCHO]/[AGE]의 몰비를 2.0으로 하여 저온반응시킨 것인데, 파라포름알데히드의 과잉으로 인하여 *p*-anol의 *ortho* 위치 뿐만 아니라 *para* 위치에도 메틸렌기가 붙어서 결국 가교에 의한 망상구조의 폴리머가 생성되어 겔화가 일어남을 추정할 수가 있었다.

일반적으로 AGE와 AGEF반응에서 *p*-anol과 파라포름알데히드를 먼저 반응시키고 뒤에 epichlorohydrin으로 부가반응시키는 것이 통례인데, *p*-anol과 파라포름알데히드와의 높은 반응성 내지는 내용물의 안정성 등을 고려하여 역으로 반응시켰다. 또한 산성용액에서 물의 존재하에 에폭시 고리를 개환시키는 합성반응은 Doorakian 등[15]의 이론을 근거로 하였다.



Scheme 1. Syntheses of AGE, AGEF, and AGEFC.

Table 1. Polycondensation of *p*-anol glycidyl ether and formaldehyde

Products	[HCHO][a)]/[AGE]	Reaction conditions		Conversion (%)	Mol. wt.[b)] ($\overline{Mn}$)	Stability[c)]
		Temp. (℃)	Time (min)			
AGEF-1	1.0	80	240	56.4	730	not gelated
AGEF-2	1.0	90	150	78.7	1070	not gelated
AGEF-3	1.0	95	120	80.5	1280	not gelated
AGEF-4	1.0	100	110	–	–	gelated
AGEF-5	2.0	90	130	–	–	gelated

a) [HCHO]/[AGE] : Ratio of molar concentration
HCHO : *para*-Formaldehyde
AGE : *p*-Anol glycidyl ether
b) Measured by Cryosopic method with 1,4-dioxane solution of AGEF at 40% relative humidity
c) Stability of gelation was examined by the solubility test using organic solvents

Fig. 1(b)에 AGEF-3의 IR 스펙트럼을 표시하였는데, Fig. 1(a)에서의 에폭시 고리의 특성흡수대가 소멸되고, 1100cm^{-1}에 glycidyl기의 개환에 따른 히드록시기가 새로이 나타남을 미루어 AGEF 합성이 잘 되었음을 확인하였다.

또한 AGEF-3의 에폭시 고리의 정량 결과 구조단위 당 에폭시 고리수가 산가 30.8에서 0.15개로 나타나 AGE의 glycidyl기가 AGEF에서 거의 없어졌음을 알았다.

3. AGEFC의 합성확인

앞의 Scheme 1에 AGEFC의 화학반응식을 열거하였고, 또한 AGEFC의 종류는 Table 1에서의 AGEF-1, -2, -3에 각각 대응하여 AGEFC-1, -2, -3으로 표기하였다.

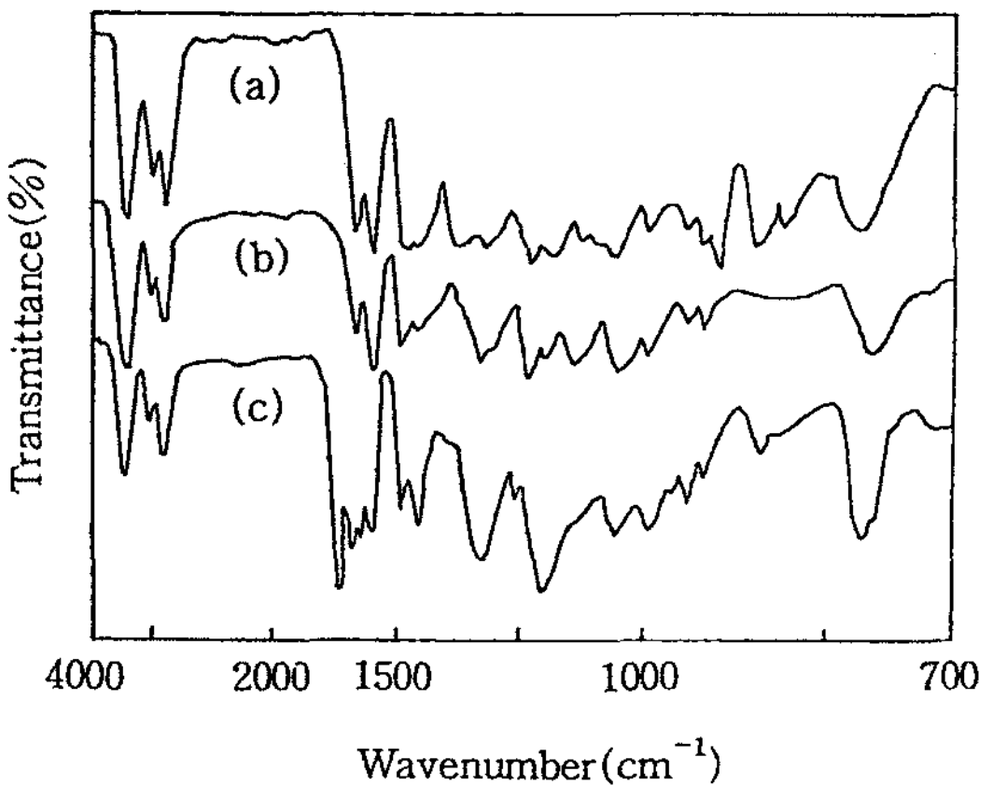


Fig. 1. IR spectra of (a) AGE, (b) AGEF-3, and (c) AGEFC-3.

Fig. 1(c)에 AGEFC-3의 IR 스펙트럼을 나타내었는데, Fig. 1(b)에서의 히드록시기가 없어진 대신에 1700cm^{-1}에 에스테르기의 C=O 신축진동이 새로이 나타났고, 1620cm^{-1} 및 1160cm^{-1}에 cinnamoyl기의 C=C 신축진동과 C-O의 흡수대가 각각 관측되었으며, 또한 1290cm^{-1}에 cinnamoyl기의 -CH=CH(trans)의 C-H 신축진동이 aryl ether의 =C-O- 흡수대와 서로 중복되어 큰 피이크를 형성함을 미루어 cinnamoyl chloride에 의한 에스테르가 형성되었음을 확인하였다.

또한 Ⅱ.5.3에서의 에스테르가를 측정한 결과 산가 20.5에서 EV 125.1로 나타나 모체수지인 AGEF-3의 히드록시기 중 70% 이상이 에스테르화 되었음이 확인되었다.

4. 도포막 두께변화에 따른 잔막수득율

증감제 2,6-dichloro-4-nitroaniline을 혼합한 AGEFC-3 시료를 선정하여 노광전의 도포 중량(Wo)을 3종류로 변화시켜 도포막 두께 변화에 따른 잔막수득율을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2는 X축을 $\log_2$의 좌표를 설정하여 플롯한 것인데, 도포막 두께가 두꺼울수록 잔막수득율이 저하되었고, 대체적으로 잔막수득율은 노광시간과 비례관계를 나타냄을 알았다.

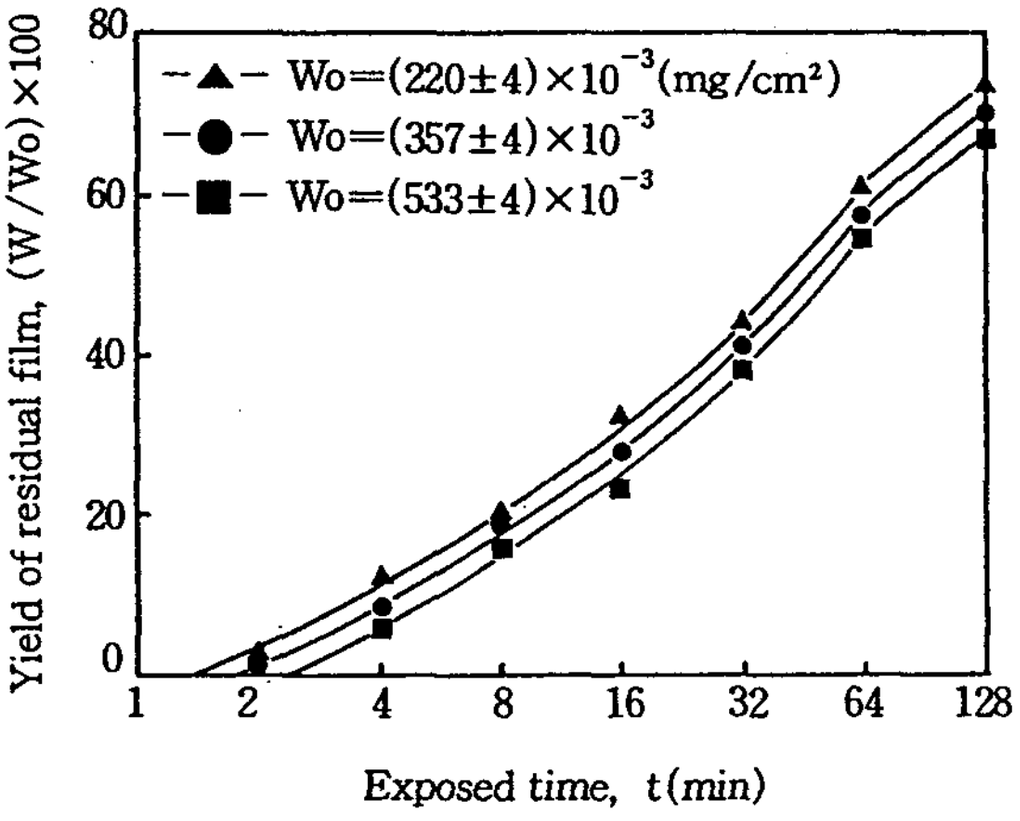


Fig. 2. Relationship between the yield of residual film and the exposed time (resin : AGEFC-3, sensitizer : 2,6-dichloro-4-nitroaniline).

5. AGEFC의 중합도와 감도와의 관계

2,6-Dichloro-4-nitroaniline을 증감제로 사용하고 Wo=(220±4)×10^{-3}mg/cm²인 AGEFC 각 시료의 노광시간에 따른 잔막수득율을 Fig. 3에 표시하였다.

Fig. 3에서 AGEFC의 중합도가 AGEFC의 감광도에 미치는 영향이 큼을 알았고, 또한 중합도가 큰 AGEFC를 사용한 시료의 잔막수득율이 높게 나타나 보다 양호한 감광도를 지님을 알 수 있었다.

각 시료에 공통인 현상으로서 잔막수득율 곡선에는 소위 유도기간이 존재하는데 이 유도기간의 길고 짧음 즉, 수득율 곡선과 노광축과의 교점을 최소노광시간(t_c)이라고 하면 AGEFC-1, -2, -3에 대한 t_c는 각각 1.5, 3.0, 13.0분을 나타내었다. 이러한 현상은 AGEFC의 중합도에 따라 t_c에 현저한 차이가 있음을 표시하고 있다.

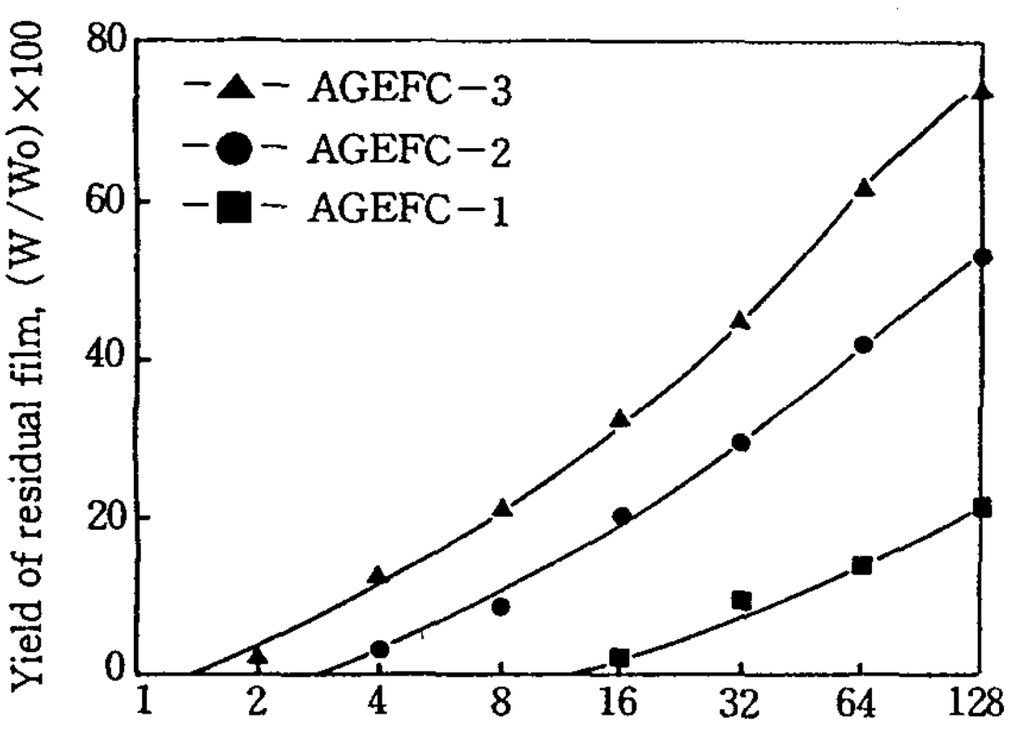


Fig. 3. Same as in Fig. 2 but for AGEFC : Wo=(220±4)×10^{-3}(mg/cm²).

6. 증감제 종류와 감도와의 관계

감광성 수지를 도막에 처리시에 흔히 증감제를 혼합하여 사용함으로써 잔막수득율을 높이는 경우가 많은데, 이때 증감제의 종류 및 사용량에 따라 증감효과가 모두 다르게 나타난다[16].

Fig. 4는 증감제 종류에 따른 노광시간과 잔막수득율과의 관계를 나타낸 것인데, 증감효과는 2,6-dichloro-4-nitroaniline이 가장 좋았고, iodoform의 잔막수득율이 가장 저하되었다.

7. 증감제 농도와 감도와의 관계

증감제 첨가농도에 따른 증감효과를 살펴보기 위하여 증감효과가 가장 좋은 증감제인 2,6-dichloro-4-nitroaniline과 AGEFC-3을 혼합하여 감광시료를 제작한 다음 노광하여 증감제 농도에 따른 감도 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

대체적으로 노광시간 32분까지는 10wt%의 증감제를 사용한 것이 좋은 잔막수득율을 보여주었으나 그 반면에 노광시간이 길어질수록 감광도가 저하됨

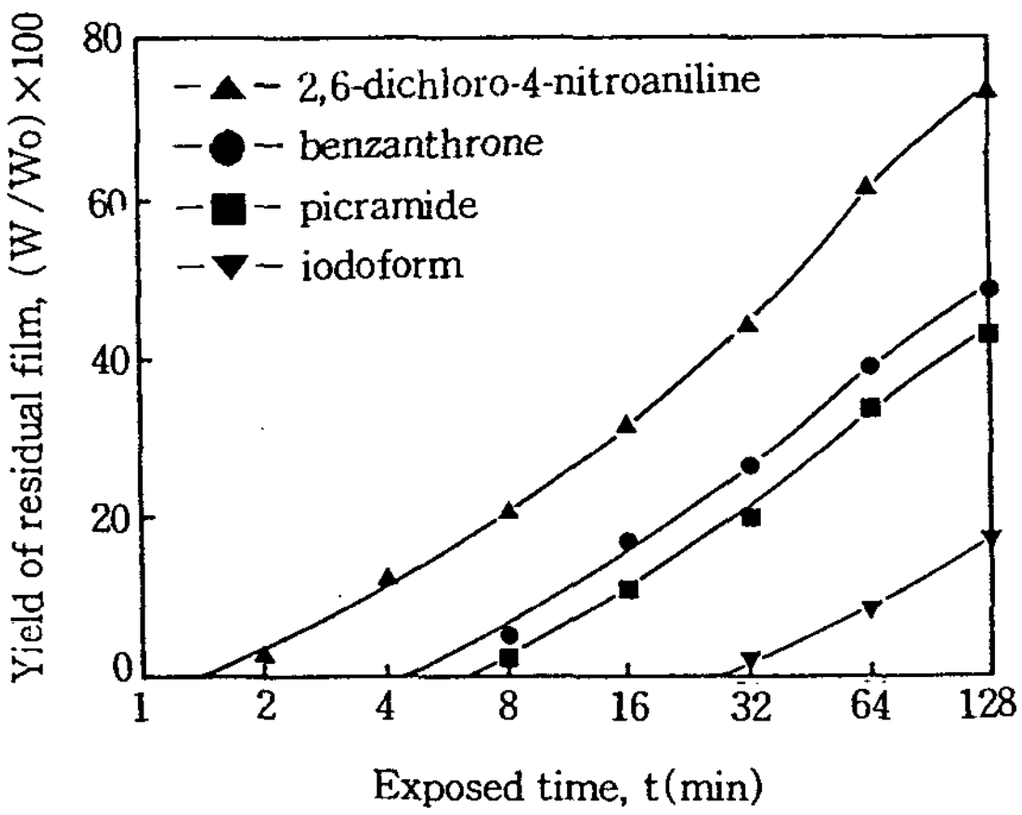


Fig. 4. Yields of the residual films with the exposed time for various sensitizers sample : AGEFC-3, Wo=(220±4)×10^{-3}(mg/cm²).

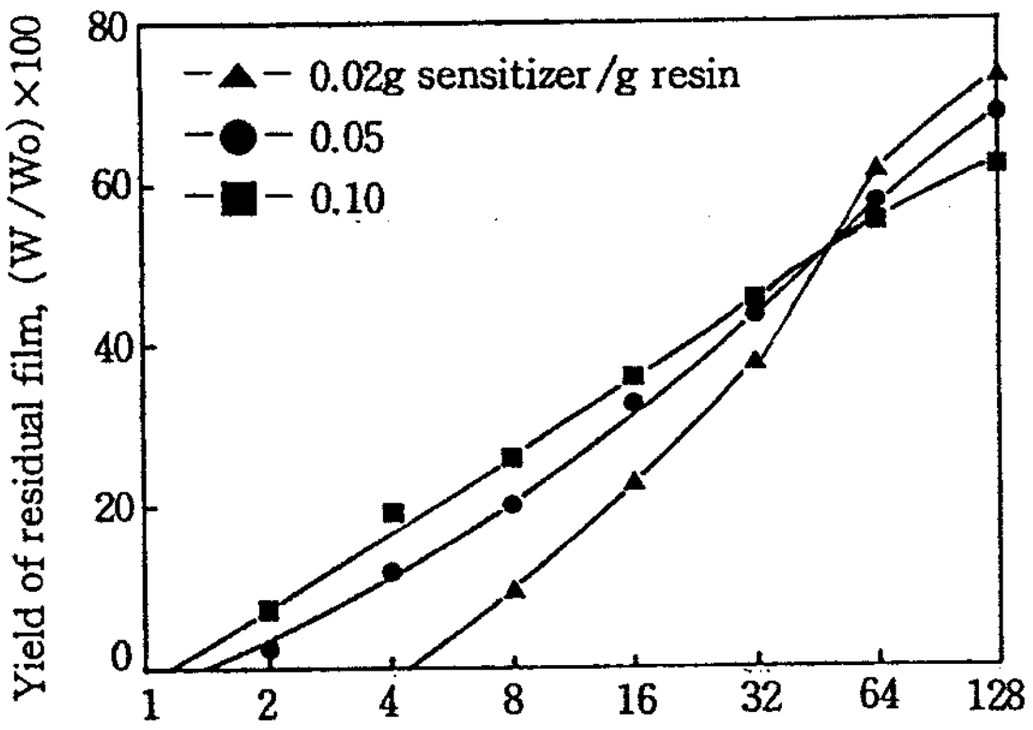


Fig. 5. Relationship between the amount of sensitizer and the yield of residual film [resin : AGEFC-3, sensitizer : 2,6-dichloro-4-nitroaniline, Wo=(220±4)×10^{-3}(mg/cm^2)].

을 알 수 있었다.

Ⅳ. 결 론

6환체 반응으로 광이량화가 가능한 감광성 수지를 제조할 목적으로 *p*-anol-formaldehyde glycidyl ether를 합성하고, 산성 수용액하에 에폭시 고리를 개환시킨 후(AGEF), 여기에 cinamoyl기를 도입하여 AGEF-cinnamate(AGEFC)를 합성하였다.

AGEFC에 증감제를 첨가하여 노광한 후의 감광특성을 검토해 본 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 감광성 수지의 모체수지로서 가장 적합한 것은 $\overline{Mn}$값이 1280인 AGEF-3이었다.

2. AGEFC-3은 노광시간 128분에서 약 73%의 잔막수득율을 나타내어 양호한 감광효과를 보여주었고, 또한 모체수지의 중합도가 커질수록 감광도가 증가함을 알았다.

3. 증감제 4종류 중 2,6-dichloro-4-nitroaniline의 증감효과가 가장 좋게 나타났다.

문 헌

1. Pacansky, J. and Lyerla, J. R. : *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1049(1980).
2. Frechet, J. M. S., Eichler, E., Ito, H. and Willson, C. G. : *Polymer*, **24**, 995(1983).
3. Yamaoka, T., Tsunoda, T., Koseki, K. I. and Tabayashi, I. : *ACS Symp. Ser.*, **121**, 185 (1980).
4. Ledwith, A. : *IEE Proc.*, **130**, 245(1983).
5. Son, T. W. and Hong, S. I. : *Polymer* (Korea), **5**, 334(1981).
6. Williams, J. L. R., Farid, S. Y., Doty, J. C., Specht, D. P., Searle, R., Borden, D. G., Chang, H. J. and Martic, P. A. : *Pure Appl. Chem.*, **49**, 523(1977).
7. Reichmanis, E., Gooden, R., Wilkins, C. W. and Schonhorn, H. : *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **21**, 1075(1983).
8. Moon, S. J., Joo, S. Y., Chun, B. C. and Hong, S. I. : *J. Korean Fiber Soc.*, **29**, 827 (1992).
9. Hong, S. I. and Son, T. W. : *J. Soc. Text. Eng. Chem.*, **18**, 218(1981).
10. Paquin, A. M. : "Epoxyd ver Bindungen und Epoxyharze", pp. 746-761, Springer-Velag, Berlin(1958).
11. Green, G. E., Stark, B. P. and Zahir, S. A. : *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.*, **C21**, 187(1981).
12. Green, G. E. and Stark, B. P. : *Chemistry in Britain*, **17**, 228(1981).
13. Pouchert, C. J. : "The Aldrich Library of Infrared Spectra", 2nd ed., Aldrich Chemical Co., Milwaukee (1975).
14. Bio-Rad Lab. Inc. : "The Infrared Spectra Atlas of Polymer Additives", Vol. 2, Sadtler, Philadelphia(1989).
15. Doorakian, G. A. and Bertram, J. L. : U. S. Patent, 4302574(1981).
16. Kang, D. W., Chung, N. J. and Kim, W. K. : *Polymer*(Korea), **16**, 614(1992).