

로진을 함유하는 광경화성 고분자의 합성과 특성 (2)⁺

김우식[†] · 류상철 · 홍기현* · 이동호 · 민정은 · 박이순 · 서관호 · 강인규

경북대학교 고분자공학과, *김천대학교 금형성형과

(2000년 8월 24일 접수)

Synthesis and Properties of Photocrosslinkable Polymers Containing Rosin Moiety (2)⁺

Woo-Sik Kim[†], Sang-Chul Ryu, Ki-Heon Hong*, Dong-Ho Lee, Kyung-Eun Min,
Lee-Soon Park, Kwan-Ho Seo, and Inn-Kyu Kang

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Department of Mold and Products Formation, Kimcheon College, Kimcheon 740-200, Korea

[†]e-mail: wskim@bh.kyungpook.ac.kr

(Received August 24, 2000)

요약: 4-히드록시스티릴피리딘과 4-비닐벤질클로리드를 반응시켜 감광성 단량체로서 비닐벤질옥시스티릴피리딘 (VSP)을 합성하였다. 5-20 mol%의 VSP를 로진 moiety를 함유하는 메타크릴단량체와 라디칼 공중합하여 로진 moiety를 함유하는 몇가지 광경화성 고분자를 합성하였다. UV분광법으로 결정한 공중합체 중의 VSP의 함량은 5.3-17.3 mol% 정도였다. 이들 고분자의 수평균 분자량은 18000-28000 정도였고 다분산지수는 1.8 정도였으며, 또한 유리전이온도는 150 °C 부근이었고 초기 열분해온도는 340 °C 정도였다. 이들 고분자는 자외선에 의해 비교적 빠르게 경화되었고, 이 광경화 반응은 UV분광법과 잔막수율법으로 분석될 수 있었다.

ABSTRACT: Vinylbenzyloxystyrylpyridine (VSP) as a photosensitive monomer was synthesized by the reaction of 4-hydroxystyrylpyridine with 4-vinylbenzyl chloride. Photocrosslinkable polymers containing rosin moiety were then prepared by radically copolymerizing VSP with a methacrylic monomer having rosin moiety. In these copolymerizations, the VSP feed ratios of 5 to 20 mol% were used. The contents of VSP units in the copolymers were determined by UV spectroscopy to be 5.3 to 17.3 mol%. The number-average molecular weights of these polymers were in the range of 18000 to 28000 and the polydispersity indexes were about 1.8. The glass transition temperatures were about 150 °C and the initial decomposition temperatures were about 340 °C. The polymers were relatively fast photocrosslinked and the photocrosslinking reaction could be traced by the UV spectroscopy and the residual yield method.

Keywords: rosin moiety, synthesis, vinylbenzyloxystyrylpyridine, copolymer, photocrosslinking reaction.

서론

로진은 한 개의 카르복실기와 두 개의 탄소-탄소 이중결합을 가지는 여러가지 이성체와 유사체로 구성

된 천연물인데, 로진과 그 유도체는 우수한 접착력, 내수성, 내마모성, 우수한 광택 등을 가진다. 그래서 그들은 고분자 물질에 첨가되어 그 물성을 보완하는데 널리 이용되고 있다.¹

⁺ "Polymer(Korea), 23, 517(1999)"에 발표된 "Rosin을 함유하는 광경화성 고분자의 합성과 특성"을 제1보로 함.

지금까지 로진의 물성을 가지는 고분자를 합성한 연구가 몇 가지 보고되어 있다. 그 예로서 로진 moiety를 함유하는 polyamideimide와²⁻⁴ polyester가⁵ 로진-말레산 adduct로부터 제조되었고 또한 로진 moiety를 가지는 비닐고분자가^{6,7} 로진 moiety함유 비공액비닐단량체로부터 제조되었다. 그러나 이들 고분자의 분자량은 bulky한 로진 moiety 때문에 낮았다.

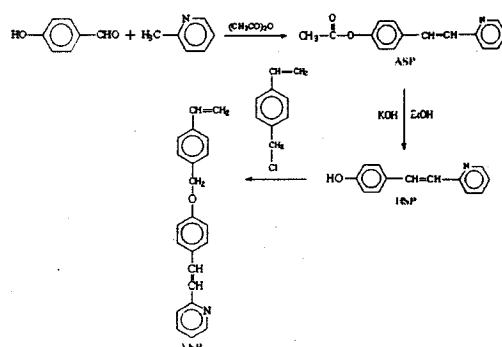
낮은 분자량을 가지는 고분자를 유용하게 사용하기 위한 한 방법은 그 고분자를 경화시키는 것이다.⁸ 따라서 본 연구자들은 cinnamoyl 감광기와 로진 moiety를 함유하는 광경화성 고분자를 합성하고 그 광경화 반응을 조사하여 전보에⁹ 보고한 바 있다. 한편 styrylpyridyl기를 가지는 고분자는 감광성을 가질 뿐만 아니라 내열성을 가진다는 보고가¹⁰⁻¹³ 있다. 그러므로 본 연구에서는 감광기로서 스티릴피리딘기를 가지는 비닐단량체 vinylbenzylstyrylpyridine (VSP)를 합성하고 이를 전보에서⁹ 합성한 로진 moiety를 함유하는 메타크릴 단량체 (AMR)와 라디칼 공중합하여 로진 moiety를 함유하는 광경화성 고분자를 합성하였다. 또한 합성한 고분자의 분자량, 열적성질, 광경화반응 등을 조사하였다.

실 험

시 약. 로진의 주성분이성체인 abietic acid (Aldrich, 70%)를 전보에서의⁹ 방법과 마찬가지로 하여 재결정하였다. 2-피콜린, 4-히드록시벤즈알데히드, 및 4-비닐벤질클로리드는 Aldrich사 시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다. Glycidylmethacrylate 및 아세트산 무수물은 시약급을 감압증류하였다. N, N'-아조비스이소부틸로니트릴 (AIBN)은 메탄올로 2회 재결정하여 사용하였다. 벤젠, 디메틸포름아미드 (DMF), 테트라히드로푸란 (THF) 및 디옥산은 시약급을 증류하여 사용하였다. 그 외 화합물은 시약급을 그대로 사용하였다.

VSP의 합성. VSP를 합성하는 반응을 Scheme 1에 나타내었다.

Acetyloxystyrylpyridine (ASP)를¹¹ 합성하기 위해 냉각기가 장치된 플라스크에 2-피콜린 2.8 g (0.03 mol), 4-히드록시벤즈알데히드 4.9 g (0.04 mol) 및 아세트산 무수물 6.1 g (0.06 mol)을 넣고 20시간 교



Scheme 1. Synthesis of VSP.

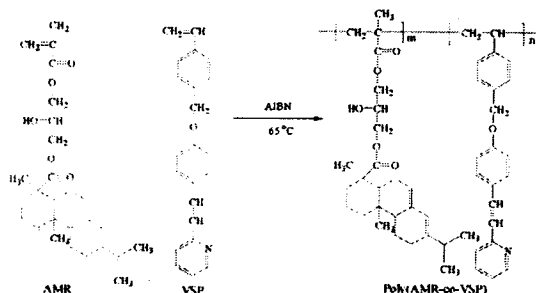
반하면서 환류시켰다. 반응시킨 혼합물을 다량의 얼음물에 침전시킨 후 침전물을 여과하여 에탄올로 재결정하였다. 재결정한 ASP 6.4 g (84%)을 얻었고 융점은 99-100 °C였다.

Hydroxystyrylpyridine (HSP)를¹¹ 합성하기 위해 냉각기가 장치된 플라스크에 ASP 5 g (0.2 mol)과 0.5 N KOH에탄올 용액 100 mL를 넣고 2시간 동안 교반하면서 환류시켰다. 반응시킨 혼합물을 염산으로 중화시킨 후 생성된 침전물을 여과하였다. 침전물을 증류수로 세척하고, 이 침전물을 에탄올로 재결정하였다. 재결정한 HSP 3.1 g (74%)을 얻었고 융점은 194-195 °C였다.

Vinylbenzylstyrylpyridine (VSP)는 Klarmann 등의¹⁴ 방법을 참조하여 Scheme 1의 마지막 반응을 통해 다음과 같이 합성하였다. 냉각기가 장치된 플라스크에 HSP 2.5 g (0.012 mol), K₂CO₃ 2.5 g 및 에탄올 30 mL를 넣고 교반한 후 여기에 비닐벤질클로리드 2.5 g (0.017 mol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 4시간 동안 교반하면서 환류시켰다. 반응시킨 혼합물을 뜨거운 상태에서 여과하여 부산물인 KCl을 제거하고 여과액을 다량의 증류수에 떨어뜨려 생성물을 석출시켰다. 침전물을 에탄올로 재결정하여 VSP 3.1 g (79%)를 얻었고 그 융점은 90-92 °C였다.

AMR의 합성. Glycidylmethacrylate와 abietic acid를 사용하여 전보에서와⁹ 동일한 방법으로 AMR을 합성하였다.

공중합. 로진 moiety를 가지는 광경화성 고분자를 Scheme 2의 반응으로 합성하기 위해 다음과 같이 하였다. 두 단량체 VSP와 AMR를 합친 1 × 10⁻² 몰,



Scheme 2. Copolymerization of VSP and AMR.

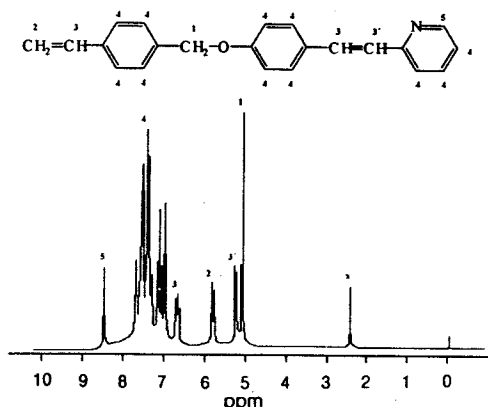


Figure 1. ^1H -NMR spectrum of VSP in CD_3SOCD_3 .

용매 (벤젠, 디옥산, THF 또는 DMF) 20 mL, 두 단량체를 합친 mol 수에 대해 1 mol%에 해당하는 AIBN의 양을 중합관에 넣고 탈기하고 중합관을 봉한 후 24시간 동안 65 $^{\circ}\text{C}$ 에서 공중합하였다. 중합시킨 혼합물을 300 mL의 에틸에테르에 떨어뜨려서 생성물의 침전을 얻었고 이 침전물을 실온에서 감압건조하였다. AMR 단일중합체도 공중합체를 제조할 때와 동일한 조건에서 합성하였다.

측 정. VSP의 IR스펙트럼은 Nicolet Magna-IR 550 분광광도계로 측정하였고, VSP의 ^1H -NMR스펙트럼은 Varian Unit Plus 300 FT-NMR분광기로 측정하였다. 또한 VSP의 UV스펙트럼은 Shimadzu UV 2100 분광광도계로 측정하였고 VSP의 질량스펙트럼은 Hewlett Packard Model 5985A 질량분광기로 측정하였다. VSP의 물흡광계수는 용매로 DMF를 사용하여 상기 UV분광광도계로 측정하였고 또한 이 흡광계수를 사용하여 공중합체 중의 VSP의 함량을 UV 분광광도계로 측정하였다. 공중합체와 AMR 단일중합체의 초기 열분해온도 (T_d)와 유리전이온도 (T_g)는 DuPont 2100 열중량분석기와 DuPont 2000 시차열분석기로 질소분위기 하에서 분당 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 올리면서 측정하였다. 분자량은 용매로 THF를 사용하여 Waters Associate Model 150 c GPC로 측정하였다. 고분자의 고유점도 (η)는 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 Ubbelohde 점도계로 DMF를 용매로 사용하여 측정하였다.

공중합체의 광경화 반응 측정. 1,2-디클로로에탄에 녹인 공중합체를 석영판에 도포하여 형성된 필름에 고압수은등에 의해 자외선을 쬔어 UV분광광도계로 공중합체의 광반응을 조사하였다. 또한 1,2-디클로로

에탄에 녹인 공중합체를 스핀코팅하여 유리판에 도포하고 형성된 필름에 역시 고압수은등에 의한 빛을 쬔어 1,2-디클로로에탄으로 현상하여 불용분을 측정함으로써 광경화 반응을 조사하였다. 자외선의 세기는 4.0 mW/cm 2 였고 단차측정법으로 구한 필름의 두께는 대략 0.4 μm 였다.

결과 및 고찰

VSP의 합성. Scheme 1에서 보는 것처럼 출발물질 2-피콜린과 4-히드록시벤즈알데히드를 사용하여 3단계를 거쳐 VSP를 합성하였는데 각 단계마다 용이한 반응이었고 그 수율도 비교적 높았다. VSP의 생성을 확인하기 위해 Figure 1에 VSP의 ^1H -NMR스펙트럼과 그 구조를 나타내었다. Figure 1에서 보는 것처럼 VSP의 각각의 수소가 각 피이크에 할당되었다. 다만 7.1-7.8 ppm에서 많은 피이크가 나타난 것은 VSP의 두개 벤젠고리의 4의 수소가 한 개의 피리딘 고리의 4의 수소가 그 분위기가 조금씩 다르기 때문인 것으로 생각된다. 또한 피리딘 고리의 5의 수소는 바로 옆에 있는 질소 때문에 8.6 ppm부근에 나타나는 것으로 생각된다. VSP의 IR스펙트럼은 스티릴피리딜 구조의 탄소-탄소 이중결합을 1584 cm^{-1} 에 나타내었다. 또한 VSP의 질량분석 결과는 질량수 (M^+) 313의 피이크를 나타내었는데 질량수 313은 VSP의 분자량에 해당한다. 따라서 이들 결과는 VSP가 합성된 것을 의미한다. Figure 2는 DMF 중에서 측정한 VSP의 UV스펙트럼이다. 이 스펙트럼

Table 1. Results of Polymerizations of AMR and AMR-VSP at 6 °C for 24 hr^a

sample	solvent	temperature (°C)	yield (%)	composition of VSP (mol%)		M_n	M_w/M_n^c	η^d (dL/g)
				feed	copolymer ^b			
P-1	benzene	65	71	0		36000	1.6	0.23
P-2	THF	65	59	0		28000	1.9	0.12
P-3	dioxane	65	69	0		27200	1.8	0.12
P-4	DMF	65	51	0		25100	1.8	0.12
P-5	benzene	65	62	5.0	5.3	27800	1.9	0.22
P-6	benzene	65	59	10.0	9.4	24700	1.8	0.20
P-7	benzene	65	58	20.0	17.3	18000	1.7	0.19

^a [Monomer]=0.5 M and [AIBN]= 0.5×10^{-2} M. ^b Measured in DMF by UV spectrophotometer ($\epsilon=34600$, $\lambda_{\max}=328$ nm). ^c Measured in THF by gel-permeation chromatography. ^d Intrinsic viscosity was measured in DMF at 25 °C.

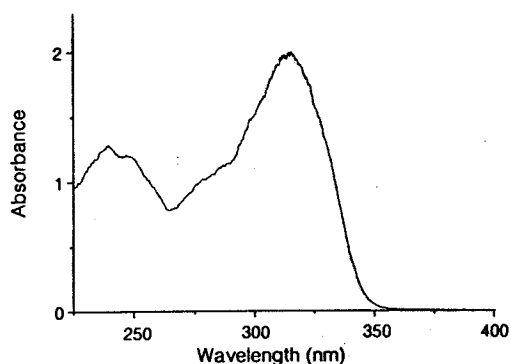


Figure 2. Absorbance spectrum of VSP in dimethylformamide.

의 328 nm 부근의 흡수띠는 뒤에 나오는 Figure 5에서 보는 것처럼 광반응이 일어나므로 VSP 중의 스티릴피리딜 구조에 기인하는 것으로 판단되고 328 nm에서 측정된 몰흡광계수는 34600였다.

공중합. AMR의 단일중합과 VSP와 AMR과의 공중합의 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 표에서 보는 것처럼 여러 가지 용매 중에서 라디칼 중합하여 얻은 AMR 단일중합체의 수율과 분자량은 벤젠을 용매로 사용한 경우가 높았다. 따라서 벤젠을 용매로 사용하여 VSP-AMR 공중합체를 합성하였다. VSP의 몰흡광계수를 사용하여 UV분광법으로 측정한 공중합체 중의 VSP함량은 대체로 공급조성의 VSP함량과 비슷하거나 감소하였다. 공중합체의 수율과 분자량은 공급조성의 VSP함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이것으로 미루어 아마도 공중합에 있어서 VSP가 AMR보다 공중합성이 떨어지는 것으로 추측된다. 참고로 AMR 단일중합체 및 VSP-AMR 공중

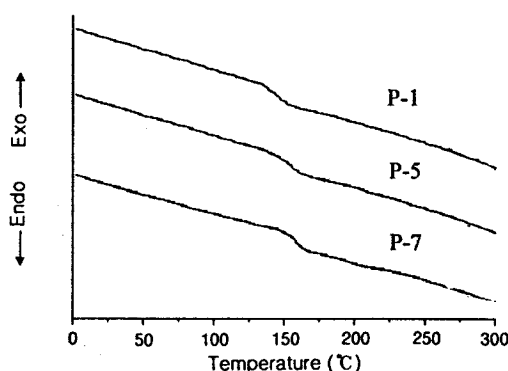


Figure 3. DSC thermograms of P-1, P-5, and P-7.

합체는 벤젠, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, DMF 등에 녹았고 메탄올, 에테르, 헥산 등에는 녹지 않았다.

공중합체의 열적 성질. AMR 단일중합체 (P-1)와 공중합체 (P-5과 P-7)의 DSC thermogram을 Figure 3에 나타내었다. AMR 단일중합체는 유리전이온도(T_g)를 136 °C 부근에 나타내었다. 공중합체 P-5는 T_g 를 149 °C 부근에 나타내었고 P-7은 T_g 를 155 °C 부근에 나타내었다. 단일중합체 보다 공중합체의 T_g 가 높은 것은 공중합체 중의 VSP의 스티릴피리딜 구조 때문이라 생각된다.¹³ AMR 단일중합체 (P-1)과 공중합체 (P-5과 P-7)의 TGA thermogram을 Figure 4에 나타내었다. AMR 단일중합체는 초기 열분해온도(T_{di})를 300 °C 근처에 나타내었으나 공중합체 P-5와 P-7은 T_{di} 를 340 °C 부근에 나타내었다. AMR 단일 중합체 보다 공중합체가 T_{di} 가 높은 것은 공중합체의 T_g 에 대한 설명과 마찬가지로 이유일 것이다.

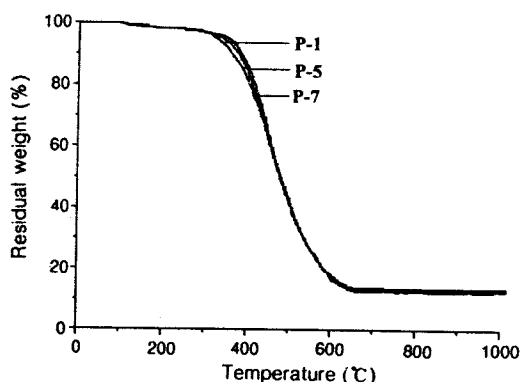


Figure 4. TGA thermograms of P-1, P-5, and P-7.

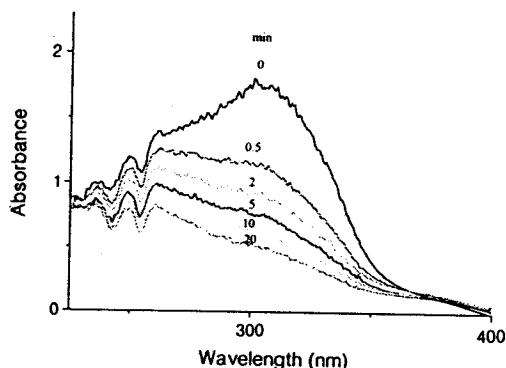


Figure 5. Change in UV spectra of P-7 (film) with irradiation times.

공중합체의 광경화 반응. 이들 공중합체는 스티릴피리디를 가지므로 광반응을 일으키겠지만 고분자의 종류에 따라 감광기 주위의 분위기가 다르므로 이들 고분자가 어느 정도 광반응을 일으키는지는 알 수 없다. 따라서 이들 공중합체가 어느정도 광반응을 일으키는지를 알기 위해 1,2-디클로로에탄에 녹인 P-7시료를 석영판에 도포하여 만든 필름에 자외선을 조사하고 광조사 시간에 따라 측정된 UV스펙트럼을 Figure 5에 나타내었다. 광을 조사하지 않은 스펙트럼은 broad하고 328 nm 부근에서 최대흡수를 나타내었는데 스티릴피리디가 이 영역에서 흡수띠를 나타내므로¹⁰⁻¹³ 이 부근의 흡수띠는 공중합체 중의 VSP의 스티릴피리디에 기인하는 것으로 판단된다. 이 흡수띠는 광조사 시간이 증가함에 따라 감소하였는데 이 감소는 스티릴피리디의 탄소-탄소 이중결합이 cyclodimerization 되기 때

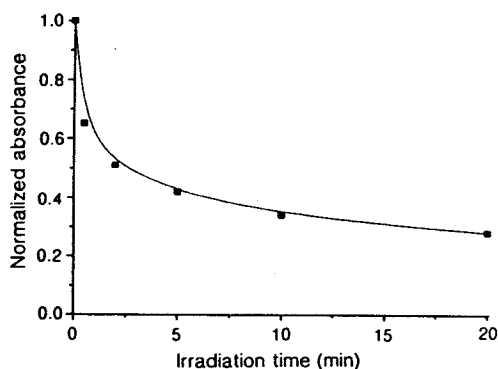


Figure 6. Change in normalized absorbance intensity of P-7 (film) with irradiation times.

문이라 생각된다.¹⁰⁻¹³ 광조사 시간에 따른 광반응 정도를 정량적으로 나타내기 위해 광조사 시간에 대해 328 nm에서의 규격화된 흡광도를 Figure 6에 나타내었다. 이 그림에서 보는 것처럼 0.5분 이내에서 35% 정도 그 흡광도가 급격히 감소하였다. 광중합제를 사용하지 아니 하더라도 이 정도로 광반응이 일어나는 것은 이 고분자의 감광도가 상당히 우수하다고 할 수 있다. 2분이상에서 흡광도가 서서히 감소하는 것은 스티릴피리디의 광반응이 cyclodimerization이므로 필름상태에서 초기에 가까이 존재하는 이들끼리 광반응한 후에는 반응할 수 있는 스티릴피리디가 적어지기 때문이다.

Figure 7은 잔막수율법으로 측정한 시료P-7의 불용분 %를 광조사 시간에 따라 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 것처럼 광조사 시간이 증가함에 따라 불용분이 증가하는데 이는 스티릴피리디가 고분자간 반응하여 고분자의 광경화 반응이 증대하는 것을 뜻한다. 광조사 시간에 따라 초기에는 불용분이 급격하게 증가하고 5분이상에서는 서서히 증가하였다. 이 증가하는 경향은 광조사 시간에 따라 Figure 6의 흡광도가 감소하는 경향과 유사하다. 이 결과는 이 공중합체의 광경화 반응을 UV분광광도법과 마찬가지로 잔막수율법으로도 측정할 수 있다는 것을 뜻한다. 그러나 잔막수율법과 UV분광광도법에 의한 스티릴피리디의 광반응의 진행정도가 차이가 나는 것은 잔막수율이 스티릴피리디의 광반응에 기인하지만 직접적인 광반응 진행정도를 나타내지 않고 불용분을 나타내기 때문이다.

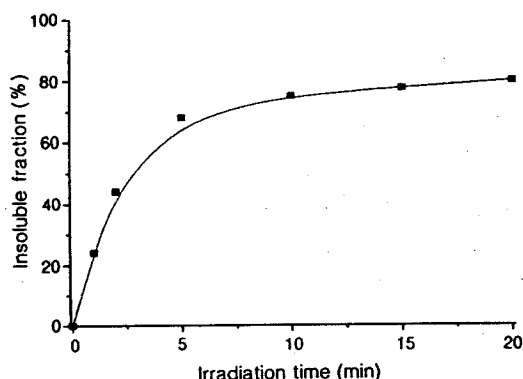


Figure 7. Insoluble fractions of P-7 with irradiation times.

결론

4-히드록시스티릴피리딘과 4-벤즈알데히드를 반응시켜 감광성 단량체 VSP를 합성하였고 이 단량체를 로진 moiety를 가지는 메타크릴 단량체와 라디칼 공중합하여 로진 moiety를 함유하는 광경화성 고분자를 용이하게 합성하였다. 이 고분자는 공급조성에서 VSP의 함유량이 증가함에 따라 분자량이 감소하였고 그 수평균분자량은 18000-28000정도였다. T_g 는 대략 150 °C 정도, T_d 는 340 °C 정도에서 측정되었다. 이 공중합체의 비교적 빠른 광경화 반응은 UV분광법과 잔막수율법에 의해 정량적으로 분석되었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 특정기초연구비 (96-0300-1501-3)에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. W. D. Stonecipher and A. G. Dimido, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", eds. by H. F. Mark and N. G. Gaylord, vol. 12, p. 139, Wiley & Interscience, New York, 1970.
2. M. Maiti and S. Maiti, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **23**, 271 (1983).
3. S. S. Ray, A. K. Kundu, and S. Maiti, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **23**, 271 (1989).
4. J. S. Kim and H. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **31**, 692 (1989).
5. J. L. T. N. Hoa, J. P. Pascault, L. T. My, and C. P. N. Son, *Eur. Polym. J.*, **29**, 491 (1993).
6. J. R. Sowa and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **4**, 431 (1966).
7. R. Liepins and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **4**, 2003 (1966).
8. W. S. Kim, K. H. Seo, and W. S. Chang, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 835 (1996).
9. W. S. Kim, K. H. Hong, D. S. Lee, Y. J. Lee, and S. C. Ryu, *Polymer(Korea)*, **23**, 517 (1999).
10. K. Ichimura and S. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 613 (1980).
11. K. Ichimura and S. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1419 (1982).
12. K. Ichimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2817 (1984).
13. M. Y. Li, E. M. Pearce, and A. Reicer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2517 (1988).
14. E. K. Klarmann, L. W. Gates, and V. A. Schternov, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1204 (1982).