

Maleimide 구조를 가지는 광경화성 고분자의 합성과 특성

김우식[†] · 엄기용 · 신승철 · 이윤주 · 홍기현*

경북대학교 고분자공학과, *김천대학 금형성형과

(1999년 3월 24일 접수)

Synthesis and Properties of Photocrosslinkable Polymers with Maleimide Moiety

Woo-Sik Kim[†], Ki-Hong Um, Seung-Choul Shin, Yun-Ju Lee, and Ki-Heon Hong*

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 March 24, 1999)

요약: 몇가지 용매중에서 페닐말레이미드를 소량의 신나모일옥시메틸말레이미드와 라디칼공중합하여 광경화성 페닐말레이미드 고분자를 합성하였다. 이 공중합체는 수율과 공중합체의 조성에 대해 용매효과를 나타내었다. 공중합체의 고유점도는 0.07-0.10의 범위였으며, 그 초기 분해온도는 400 °C 정도로서 비교적 높은 열안정성을 나타내었다. 공중합체의 광경화 반응은 잔막수율 및 자외선 분광법으로 측정될 수 있었다.

ABSTRACT: Photocrosslinkable poly(phenylmaleimide)s were prepared by radical copolymerization of phenylmaleimide (PM) and cinnamoyloxymethylmaleimide (COMMI) with small amounts of COMMI to PM in different solvents. PM-COMMI system showed a solvent effect in the copolymerizations for the yields and the COMMI contents of the polymers. The intrinsic viscosities were in the range of 0.07 to 0.10. The polymers exhibited relatively high thermal stability as the initial decomposition temperatures were about 400 °C. The photocrosslinking reaction of the polymers could be traced by residual and UV methods.

Keywords: photocrosslinkable poly(phenylmaleimide), radical copolymerization, cinn. moyloxy-methylmaleimide, solvent effect, thermal stability.

서 론

말레이미드는 탄소-탄소 이중결합과 이미드 그룹을 가지는 고리화합물로서 이미드 그룹의 질소에 다양한 기능기를 도입할 수 있는 단량체인데, 최근에 말레이미드와 그 유도체는 1,2-이치환 에틸렌 구조임에도 불구하고 라디칼 중합이 일어나는 것으로 알려져 있다.^{1,2} 또 이들 고분자는 rigid한 말레이미드환 구조로 인한 우수한 열적성질이 관심을 끌고 있다.² 특히 poly(*N*-alkylmaleimide)는 강한 얇은 막을 형성할 뿐만 아니라 큰 산소 투과성을 나타낸다고 한다.³ 또한 말레이미드를 기초로 하는 페놀 수지는 유리전이온도

가 높은 원적외선 포토레지스트로 된다는 보고도 있다.⁴

한편, *N*-알킬 말레이미드는 비교적 큰 분자량을 가지는 고분자를 형성하지만 *N*-페닐 말레이미드는 대단히 작은 분자량을 가지는 고분자를 형성하는 것으로 보고되어 있고, 내열성은 전자 고분자보다 후자 고분자가 높다고 한다.^{1,3,4}

낮은 분자량을 가지는 고분자를 유용하게 사용하는 한 방법은 그 고분자를 경화시키는 것이다. 말레이미드 고분자의 경우, 지금까지 몇가지 열경화 또는 광경화 가능한 고분자가 제조되었다.⁵⁻⁸ 이 중에서 광경화할 수 있는 말레이미드 고분자는 아크릴 단량체로

개발된 폴리말레이미드였고 이 고분자는 acryloyl기의 광중합을 통해 광경화되었다.⁷ 이 방법은 acryloyl기를 가지는 말레이미드 고분자에만 적용될 수 있을 뿐만 아니라 제조공정이 복잡하다. 반면에 광경화 그룹을 가지는 비닐단량체를 만들 수 있다면 이 광경화성 단량체와 다양한 말레이미드 단량체를 라디칼 공중합하여 다양한 광경화성 말레이미드 고분자를 만들 수 있다. 이런 목적으로 본 연구자들은 감광성 그룹인 신나모일기를 가지는 말레이미드 (COMMI)를 합성하고, 이 단량체와 스티렌 또는 메틸메타아크릴레이트를 공중합시켜 중합성, 공중합체의 내열성, 광경화성 반응 등을 조사하여 발표하였다.⁸

본 연구에서는 내열성을 가지는 광경화성 포토레지스트를 합성하기 위해 벤젠환을 가지는 말레이미드 단량체인 페닐말레이미드 (PM)를 몇 가지 용매에서 COMMI와 공중합하고, 합성한 공중합체의 조성, 점도, 내열성, 광경화 반응 등을 조사하였다.

실 험

시 약. 말레이미드 (Sigma Chem. Co.), 아닐린 (Tokyo Kasei Co.), 말레산무수물 (Junsei Chem. Co.), 포르말린 (Tokyo Kasei Co.), cinnamoyl chloride (Aldrich Chem. Co.), sodium acetate (Tokyo Kasei Co.)는 특급 시약을 그대로 사용하였다. 라디칼 개시제인 *N,N'*-아조비스이소부틸로니트릴 (AIBN)은 메탄올에 2회 재결정하여 사용하였으며, 트리에틸아민 (TEA), 에틸에테르, 디메틸포름아미드 (DMF), 테트라히드로퓨란 (THF), 1,4-디옥산, 아세트산무수물 등은 증류하여 사용하였다.

PM의 합성.⁹ 말레산무수물 19.6 g (0.2 mole)을 3구 플라스크에 넣고 에틸 에테르 250 mL를 넣어서 상온에서 교반시켜 녹였다. 이 용액에 20 mL의 에틸 에테르에 아닐린 18.2 mL (0.2 mole)을 녹인 용액을 적하 깔대기를 통해 떨어트린 뒤 1시간 동안 반응시킨 후 생성물을 여과하여 건조하였다. 정제하지 않은 maleanilic acid의 수율은 97% (37.1 g)였으며 T_m 은 201-203 °C였다.

합성된 maleanilic acid를 이용하여 다음과 같이 PM을 합성하였다. 3구 플라스크에 아세트산무수물 34 mL (0.71 mole)와 sodium acetate 3.3 g을 넣은

후 maleanilic acid 15.8 g (0.17 mole)을 투입하였다. 교반하면서 100 °C로 승온시킨 후 30분간 반응을 시키고 상온으로 냉각하여 침전을 잡았다. 이 침전물을 시클로헥산으로 재결정하였다. 수율은 80% (11.9 g)였으며 T_m 은 89-90 °C였다.

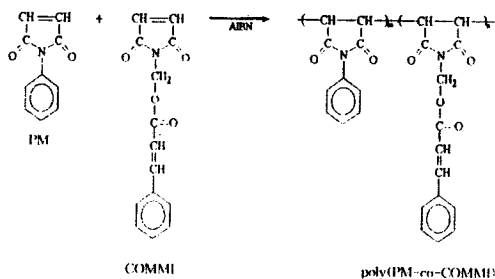
COMMI의 합성.⁸ 먼저 히드록시메틸말레이미드는 다음과 같이 합성하였다.¹⁰ 말레이미드 9.7 g (0.1 mole)을 3구 플라스크에 넣고 포르말린 10 mL 첨가한 후 30 °C에서 교반하였다. 그 후 5% NaOH 수용액 1.2 mL를 첨가하여 반응시켰다. 맑은 용액이 되었다가 약 30분 후 다시 흰색의 고체가 생성되었다. 1시간 30분 동안 더 반응시킨 후 생성된 흰색의 고체를 여과하여 분리한 후 초산에틸로 재결정하였다. 수율은 67% (8.5 g)이었으며 T_m 은 104-105 °C였다.

합성한 히드록시메틸말레이미드를 이용하여 COMMI를 다음과 같이 합성하였다. 냉각기가 장치된 3구 플라스크에 히드록시메틸말레이미드 6.35 g (0.05 mole)을 넣고 이를 아세톤 80 mL에 녹이고 여기에 TEA 6.0 g (0.06 mole)을 첨가하였다. 이 혼합물에 아세톤 20 mL에 녹인 cinnamoyl chloride 10.0 g (0.06 mole)을 적하깔대기에 넣어 0-5 °C에서 30분 동안 적하한 후 2시간 동안 반응을 시켰다. 생성된 염을 여과한 후 여액을 증발시켜 용매를 제거하고 고체 생성물을 다량의 증류수에 넣었다. 침전물을 여과하여 건조한 후 벤젠으로 재결정하였다. 수율은 83% (10.7 g)이었으며 T_m 은 112-113 °C였다.

공중합체의 합성. 광경화성 폴리 (페닐말레이미드)의 합성은 Scheme 1에 나타났다. 두 단량체의 합친 무게 1g을 용매에 농도가 1.0 M이 되도록 하고 개시제인 AIBN의 농도를 1.0×10^{-2} M로 하여 앰플에 넣어서 thaw-freeze법으로 탈기한 후 밀봉하여 65 °C에서 시간을 달리하면서 공중합하였다. 이 때 광경화형 단량체인 COMMI의 공급한 양은 전체 단량체에 대해 5.0과 10.0 mol%를 사용하였고 중합 용매는 THF, 1,4-디옥산 및 DMF를 사용하였다. 생성된 공중합체는 과량의 메탄올에 침전시켜 여과한 다음 건조하였다.

PM과 COMMI의 단독중합체도 PM과 COMMI 각각을 1g 사용하여 공중합과 동일 조건에서 제조하였다.

광경화 반응의 조사. 공중합체의 COMMI 농도를



Scheme 1. Preparation of poly(PM-co-COMMI).

DMF중에서 5×10^{-5} M로 하여 용액의 광경화 반응을 자외선 분광법으로 조사하였다. 또한 공중합체를 1,2-디클로에탄에 20%로 녹여 유리판에 코팅하고 건조한 뒤에 광을 조사한 후 동일용매에 3분 동안 녹여 낸 다음 잔막수율법으로 광경화 반응을 조사하였다. 광조사장치는 고압수은등을 사용하였다.

측정. 공중합체 내의 COMMI의 함량은 Shimadzu Model 2100 자외선 분광 분석기를 이용하여 구하였다. 이 경우 용매로 1,2-디클로에탄을 사용하였고 COMMI의 흡광계수 21300 ($\lambda = 282$ nm)⁸을 사용하였다. 중합체의 열분해 온도는 Dupont 2100 thermal gravimetric analyzer를 사용하여 측정하였다. 점도는 용매로 DMF를 사용하여 25 °C에서 Ubbelohde 점도계로 측정하였다.

결과 및 고찰

공중합체의 합성. 공중합체의 수율, 조성, 및 점도를 Table 1에 나타내었다. 수율이 48~89% 사이였는데 이 수율은 중합 용매로 THF와 디옥산을 사용한 경우는 높았고, DMF의 경우는 낮았다. 특히 디옥산을 사용한 경우는 중합 중 경화되었다. 후자의 결과는 고분자 라디칼이 분자량이 커짐에 따라 디옥산에 용해도가 떨어져 분자 사슬이 엉키게 되어 신나모일기의 분자간 cyclodimerization이 일어날 가능성 때문일 것이다. 공중합체 내의 COMMI의 함량은 THF를 사용한 경우는 투입한 함량에 비해 매우 낮게 측정되었다. 이는 성장하는 라디칼이 디옥산 중에서처럼 THF 중에서도 용해도가 떨어져 신나모일기가 cyclodimerization되어 신나모일기의 이중 결합이 일부 파괴되기 때문일 것이다. 그러나 DMF를 사용

Table 1. Characterization of Polymers^a

| run | solvent | yield (%) | composition of feed (mol%) | | composition of copolymer (mol%) ^b | | η^c |
|-----|----------------------|-----------|----------------------------|-------|--|-------|----------|
| | | | PM | COMMI | PM | COMMI | |
| P-1 | THF | 83 | 100 | - | 100 | - | 0.07 |
| P-2 | THF | 80 | 95 | 5 | 99.5 | 0.5 | 0.07 |
| P-3 | THF | 80 | 90 | 10 | 98.5 | 1.5 | 0.10 |
| P-4 | DMF | 50 | 100 | - | 100 | - | 0.08 |
| P-5 | DMF | 49 | 95 | 5 | 95.0 | 5.0 | 0.08 |
| P-6 | DMF | 48 | 90 | 10 | 91.4 | 8.6 | 0.08 |
| P-7 | dioxane ^d | 89 | 95 | 5 | - | - | - |

^a [Monomer] = 1.0 and [AIBN] = 1.0×10^{-2} M; temperature, 65 °C; time, 24 hr for THF and dioxane and 48 hr for DMF.

^b Determined by UV spectrophotometer.

^c Intrinsic viscosity was measured in DMF at 25 °C.

^d The product was crosslinked.

한 경우는 투입한 함량과 비슷하게 측정되는 것으로 보아 이 경우는 신나모일기의 이중 결합의 파괴가 적은 것으로 생각된다. 따라서 이 공중합체는 수율과 COMMI 함량에 대해 흥미롭게도 용매효과를 나타내었다. 그리고 점도는 전반적으로 낮았다.

공중합체의 열안정성. Fig. 1에 poly(PM-co-COMMI)의 TGA thermogram과 함께 참고로 poly(PM)의 thermogram을 나타내었다. 공중합체의 초기 열분해 온도는 단일중합체인 poly(PM)의 초기 열분해 온도보다 근소하게 떨어지나 400 °C 부근으로 비교적 높았다. 이것은 말레이미드환의 질소에 치환된 벤젠환의 강직성 때문인 것으로 생각된다. 이 두 가지 고분자의 유리전이온도는 관측되지 않았다.

공중합체의 광경화 반응. Fig. 2에 COMMI, poly(PM), 및 poly(PM-co-COMMI) (P-6)의 UV 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 COMMI의 최대 흡수 파장은 282 nm였는데 공중합체의 경우는 이 파장에서 흡수 밴드가 나타났으나, PM 단일 중합체는 이 파장에서 흡수 밴드가 없었다. 신나모일기의 흡수띠가 이 파장에서 나타남으로 이 띠는 COMMI와 공중합체중의 COMMI단위의 신나모일기에 기인하는 것이라 할 수 있다.¹¹ 따라서 이 282 nm에서 강도의 변화로서 광반응의 정도를 확인할 수 있을 것으로 판단되었다. 광조사 시간에 따른 poly(PM-co-COMMI) (P-6) 필름의 UV 스펙트라를 Fig. 3에 나타내었다. 예상했던 대로 282 nm의

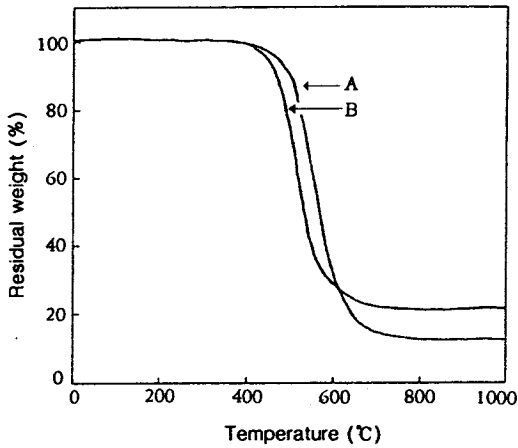


Figure 1. TGA thermograms of poly(PM)(A) and poly(PM-co-COMMI) (B).

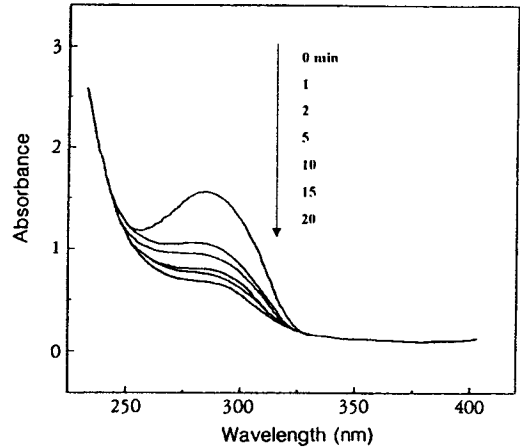


Figure 3. UV spectra of poly(PM-co-COMMI) with irradiation times.

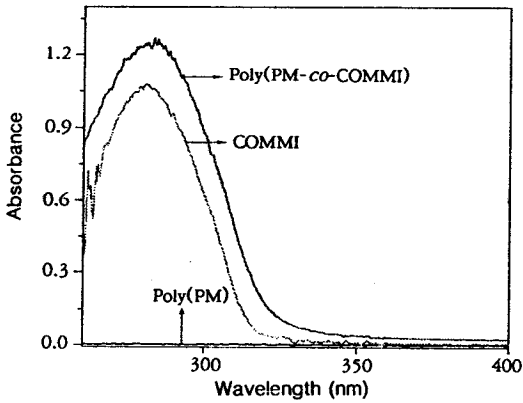


Figure 2. UV spectra of COMMI, poly(PM), and poly(PM-co-COMMI).

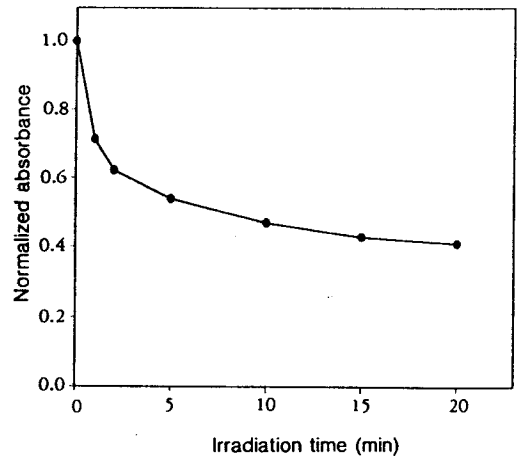


Figure 4. Normalized absorbances of poly(PM-co-COMMI) with irradiation times.

흡수강도가 광조사 시간이 증가함에 따라 감소하였고 그 감소 정도는 광조사 초기에 크게 나타났고 시간이 경과됨에 따라 감소폭이 둔화되었다. 이는 초기에는 광반응을 일으킬 수 있는 신나모일기의 수가 많아 광이량화 반응이^{12,13} 빠르게 일어나는 것으로 생각되며 시간이 경과할수록 광이량화 반응에 참여하지 못한 신나모일기는 격리되기 때문에 둔화되는 것으로 추측된다. 광조사 전의 흡수 강도에 대한 광조사 시간에 따른 282 nm에서의 강도의 비를 광조사 시간에 대해 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 5분까지는 신나모일기의 광반응이 급격하게 일어나 37% 정도 진행되었으며, 그 이후는 점차 광반응이 둔화되

어 20분에서는 55% 정도 진행되었다.

Fig. 5에 poly(PM-co-COMMI) (P-6)의 잔락수율을 광조사 시간에 대해 그래프로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 광조사 초기에 용매에 녹지 않는 불용 부분이 급격하게 증가된 후, 5분 이후에는 완만하게 증가하였다. 초기에 급격하게 증가하는 것은 광경화 반응이 그만큼 빠르게 일어난다는 것을 의미한다. 이 경향은 Fig. 4에서 UV분광법으로 조사한 광반응의 경향과 거의 유사하였다. 이들 결과는 이 공중합체의 광경화 반응을 UV 분광법과 잔락수

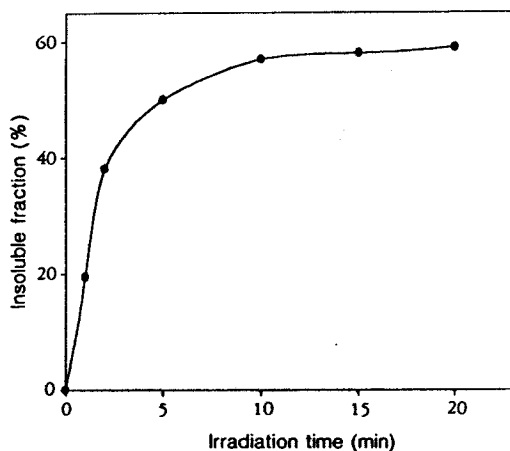


Figure 5. Insoluble fractions of poly(PM-co-COMMI) with irradiation times.

올법으로 측정할 수 있다는 것을 뜻한다.

결 론

몇가지 용매중에서 PM을 소량의 감광성 단량체 COMMI와 라디칼 공중합하여 광경화성 폴리(페닐 말레이드)를 합성하였다. 그 수율은 DMF에서 보다 THF에서 높았고 공중합체중의 COMMI 함량은 THF에서 보다 DMF에서 높았으며, 디옥산중에서 경화가 일어났다. 따라서 이 공중합체는 공중합에서 용매효과를 나타냈다. 고유점도는 낮았으나 초기 열분해 온도는 400 ℃ 정도로 이 공중합체는 열안정성이 우수하였다. 공중합체의 광경화 반응은 잔막수율 법과 UV분광법으로 측정할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 교육부 학술조성 연구비(신소재분야)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Matsumoto, Y. Oki, and T. Otsu, *Polymer J.*, **23**, 201 (1991).
2. S. R. Turner, K. D. Ahn, and C. G. Wilson, *ACS Sym. Ser.*, **346**, 200 (1987).
3. A. Matsumoto, T. Kubota, and T. Otsu, *Macromolecules*, **23**, 4058 (1990).
4. T. Otsu, A. Matsumoto, T. Kubota, and S. Mori, *Polymer Bulletin*, **23**, 43 (1990).
5. S. K. Dolin, *Angew. Makromol. Chem.*, **190**, 1 (1991).
6. J. A. Mikroyannidis, *Eur. Polym. J.*, **27**, 1067 (1991).
7. C. P. R. Nair, *Angew. Makromol. Chem.*, **212**, 53 (1993).
8. W. S. Kim, K. H. Seo, and W. S. Chang, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 835 (1996).
9. M. Yamada and I. Takase, *Chem. of High Polymers (Japan)*, **23**, 348 (1966).
10. M. Yamada, I. Takase, T. Tsukano, Y. Ueda, and N. Koutou, *Chem. of High Polymers(Japan)*, **26**, 401 (1969).
11. A. Matsumoto, A. Fukazawa, and M. Oiwa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 11 (1983).
12. A. Reiser and P. L. Egerton, *Macromolecules*, **12**, 670 (1979).
13. Y. Shindo, T. Sugimura, and K. Horie, *Eur. Polym. J.*, **25**, 1033 (1989).