

Rosin을 함유하는 광경화성 고분자의 합성과 특성

김우식[†] · 홍기현* · 이덕수 · 이운주 · 류상철

경북대학교 고분자공학과, *김천대학교 금형성형과

(1999년 4월 16일 접수)

Synthesis and Properties of Photocrosslinkable Polymers Containing Rosin Moiety

Woo-Sik Kim[†], Ki-Heon Hong*, Duck-Su Lee, Yun-Ju Lee, and Sang-Chul Ryu

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 April 16, 1999)

요약: 트리메틸암모늄브로마이드를 촉매로 사용하여 abietic acid와 glycidylmethacrylate를 메틸에틸케톤 중에서 반응시켜 로진 moiety를 함유하는 아크릴단량체 (AMR)을 합성하였다. AMR을 5-20 mol%의 감광성 단량체 cinnamoyloxymethylmaleimide (COMMI)와 라디칼 공중합하여 rosin moiety를 함유하는 몇 가지 광경화성 고분자를 합성하였다. UV 분광법과 원소분석으로 결정된 공중합체중의 COMMI함량은 4.6-21 mol% 정도였다. 이들 고분자의 수평균 분자량은 20000-28000 정도였고 다분산지수는 1.8 정도였으며, 또한 이들 고분자의 유리전이온도는 140-175 °C였고 초기 열분해온도는 250 °C 정도였다. 이들 고분자의 광경화반응은 UV 분광법과 잔막 수율법으로 추적될 수 있었다.

ABSTRACT: Rosin moiety-containing monomer (AMR) was synthesized by reacting abietic acid and glycidylmethacrylate in methylethylketone using trimethylammonium bromide as a catalyst. Photocrosslinkable polymers containing rosin moiety were then prepared by radically copolymerizing AMR with cinnamoyloxymethylmaleimide (COMMI) as a photosensitive monomer. In these copolymerizations, the COMMI feed ratios of 5 to 20 mol% were used. The contents of COMMI units in the copolymers were determined to be 4.6 to 21 mol%. The number-average molecular weights of these polymers were in the range of 20000 to 28000 and the polydispersity indexes were about 1.8. The glass transition temperatures were ranged between 140 and 175 °C, and the initial decomposition temperatures were about 250 °C. In addition, the photocrosslinking reaction of these copolymers could be traced by the UV spectroscopy and the residual yield method.

Keywords: rosin, glycidylmethacrylate, synthesis, polymer, photocrosslinking reaction.

서 론

로진은 한 개의 카르복실기와 두 개의 탄소-탄소 이중결합을 가지는 여러 가지 이성체로 구성된 천연 물질인데, 로진과 그 유도체는 우수한 접착력, 내수성,

내마모성, 우수한 광택 등을 가진다. 그래서 그들은 고분자물질에 첨가되어 그 물성을 보완하는데 널리 이용되고 있다.¹

지금까지 로진 성질을 가지는 고분자를 합성한 몇 가지 연구가 보고되어 있다. 그 예로서 로진 moiety

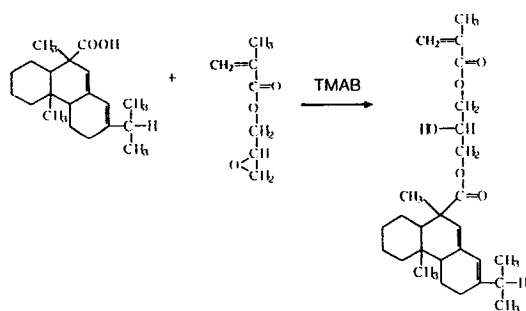
를 가지는 polyamideimide와²⁻⁴ polyester가⁵ 로진-말레산 adduct로부터 제조되었고 또한 로진 moiety를 가지는 비닐고분자가^{6,7} 로진 moiety 함유 비공액 비닐단량체로부터 제조되었다. 그러나 이들 고분자의 분자량은 bulky한 로진 moiety 때문에 낮았다.

낮은 분자량을 가지는 고분자를 유용하게 사용하기 위한 한 방법은 그 고분자를 경화시키는 것이다. 본 연구자들은 비닐단량체와 라디칼 공중합을 하여 광경화성 고분자를 제조할 수 있는 감광성 단량체 cinnamoyloxymethylmaleimide (COMMI)를 합성하였다.⁸ 따라서 본 연구에서는 공액단량체로서 로진 moiety를 가지는 새로운 아크릴단량체 (AMR)를 합성하고 이 AMR를 COMMI와 라디칼 공중합하여 로진 moiety를 함유하는 광경화성 고분자를 제조하였다. 또한 합성한 고분자의 분자량, 열적성질, 광경화 반응 등을 조사하였다.

실 험

시 약. Abietic acid (Sigma, 75%)를 diamylamine과 반응시켜 염으로 만들고 이 염을 아세톤으로 2회 재결정하였다. 재결정한 염을 에탄올에 녹여서 초산으로 아민을 제거한 후 abietic acid를 물-에탄올 (v/v : 2/8)로 2회 재결정하였다.⁹ 재결정한 abietic acid의 용점은 172-175 °C였다. Glycidylmethacrylate (Aldrich, 97%) (GMA)는 감압 증류하여 사용하였다. 촉매 tetramethylammonium bromide (Aldrich, 98%) (TMAB)는 정제하지 않고 사용하였다. 개시제 아조비스이소부틸로니트릴 (AIBN)은 메탄올로 재결정하여 사용하였다. 중합금지제 히드로퀴논은 시약급을 정제하지 않고 사용하였다. 용매로 사용된 메틸에틸케톤, 벤젠, 디옥산, 디메틸포름아미드 (DMF), 테트라히드로푸란 (THF) 및 1,2-디클로로에탄은 증류하여 사용하였다. 그 외 시약은 정제하지 않고 사용하였다.

AMR의 합성. AMR 합성은 GMA와 지방산과의 반응을 참조하여¹⁰ Scheme 1에 따라 다음과 같이 하였다. Abietic acid 15 g (5.0×10^{-2} mol), GMA 8.3 mL (6.6×10^{-2} mol), 촉매 TMAB 0.38 g, 용매 메틸에틸케톤 130 mL 및 중합금지제 0.07 g를 삼구 플라스크에 넣고 3시간 동안 교반하면서 70 °C에서



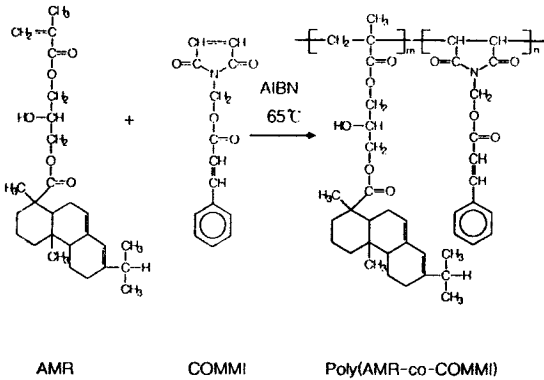
Scheme 1. Synthesis of AMR.

반응시켰다. 이 혼합물을 감압하여 미반응의 GMA와 용매 메틸에틸케톤을 제거한 후 생성물을 pH 12의 가성소다 수용액으로 충분히 세척하였다. 이 생성물을 건조하여 물을 제거한 뒤에 다시 벤젠을 용매로 사용하여 동결건조하였다. 동결건조한 생성물은 분말 상태였고 용점은 63-66 °C였다.

COMMI의 합성. 이전 연구에서와 같이 hydroxymethylmaleimide와 cinnamoyl chloride를 반응시켜 COMMI를 합성하였다.⁸ 용점은 113-114 °C였다.

중 합. 공중합은 Scheme 2에 따라 다음과 같이 하였다. 두 단량체 AMR과 COMMI를 합친 4×10^{-2} mol, 용매로 벤젠 또는 DMF 4 mL, 두 단량체를 합친 몰수에 대해 1 mol%에 해당하는 AIBN의 양을 중합관에 넣고 탈기하고 중합관을 밀봉한 후 24시간 동안 65 °C에서 공중합하였다. 중합시킨 혼합물은 200 mL에 에틸에테르에 떨어뜨려서 생성물을 침전으로 얻었고, 이 침전물을 건조하였다. AMR 단일 중합체도 AMR-GMA 공중합체의 중합조건과 동일하게 하여 제조하였다.

측 정. AMR의 IR spectrum은 Nicolet Magna-IR 550 분광광도계로 측정하였고 또 AMR의 NMR spectrum은 Varian Unity Plus 300FT-NMR spectrometer로 측정하였으며, AMR의 mass spectrum은 Hewlett Packard Model 5985A GC/MA/DS spectrometer로 측정하였다. UV spectra는 Shimadzu UV 2100 spectrophotometer로 측정하였고 원소분석은 Perkin Elemer Model 240 원소분석기로 측정하였다. 공중합체와 단독중합체의 열분해 온도와 유리전이온도는 DuPont 2100 열중량 분석기와 DuPont 2000 시차열분석기로 각각 측정하였



Scheme 2. Copolymerization of AMR and COMMI.

다. 분자량은 용제로 THF를 사용하여 Waters Associate Model 150C gel-permeation chromatograph로 측정하였다. 광반응은 공중합체를 광조사하여 상기 분광광도계로 1,2-디클로로에탄 중에서 조사하였고 또 1,2-디클로로에탄을 용매로 사용하여 공중합체를 광조사하여 잔막수율법으로도 조사하였다. 후자의 경우 유리판에 코팅된 공중합체의 두께는 대략 8 μm 였고 광조사는 고압수은등으로 하였다.

결과 및 고찰

AMR의 합성. Abietic acid 75%를 함유하는 로진을 재결정하여 얻은 abietic acid를 GMA와 반응시켜 미반응 물질을 증류하여 제거할 뿐만 아니라 가성소다 수용액으로 세척하여 제거하였으나 생성물은 분자량이 커서 재결정하기가 어려웠다. 이 AMR의 IR spectrum을 Fig. 1에 나타내었다. 1615 cm^{-1} 부근에서 GMA에 나타나는 탄소-탄소 이중 결합의 피크가 AMR에서도 나타났고 반면에 GMA의 908 cm^{-1} 에 나타나는 에폭시기의 피크가 AMR에 나타나지 않았다. AMR의 NMR spectrum을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타나 있는 AMR의 구조식에 중요한 수소라고 생각되는 5종류의 수소에 번호를 붙였고 이들 번호에 해당하는 abietic acid의 수소와 GMA의 수소에도 그 번호를 붙여 두었는데 AMR 및 GMA의 1과 2의 수소가 6.1 ppm과 5.6 ppm 부근에서 나타났고 또 비닐기에 결합된 메틸기에 해당하는 AMR과 GMA의 3의 수소가 1.9 ppm에 나타

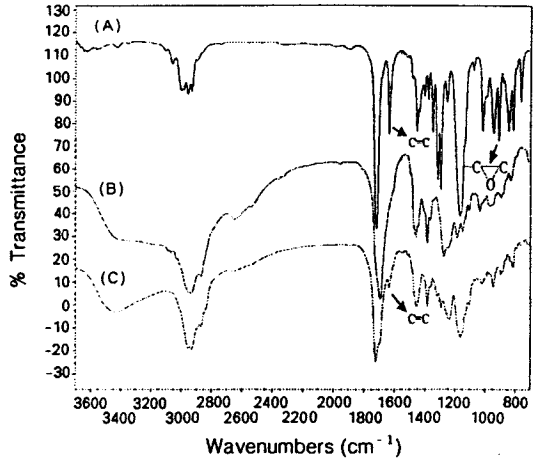


Figure 1. IR spectra of GMA(A), abietic acid(B), and AMR(C).

났고 탄소-탄소 이중결합에 해당하는 AMR과 abietic acid의 4와 5의 수소는 5.3 ppm 및 5.7 ppm에서 나타났다. AMR의 질량 분석의 결과는 분자량에 해당하는 질량수 444의 피크가 나타났다. 따라서 이들 결과는 AMR이 합성되었음을 의미한다.

중합. AMR의 단일중합과 AMR과 COMMI의 공중합의 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 것처럼 여러 가지 용매 중에서 라디칼 중합하여 얻은 AMR 단일중합체의 수율과 분자량은 벤젠을 용매로 사용한 경우가 가장 높았다. 또 55 $^\circ\text{C}$ 보다 65 $^\circ\text{C}$ 의 경우가 그 수율과 분자량이 높았다. 따라서 65 $^\circ\text{C}$ 에서 벤젠을 용매로 사용하여 AMR-COMMI 공중합체를 제조하였다. 제조한 공중합체중의 COMMI의 함량은 UV 분광광도법으로 구한 값보다 원소분석으로 구한 값이 약간 컸으나 대체로 넣어준 COMMI함량과 비슷하였다. 공중합체의 수율과 분자량은 공급조성의 COMMI의 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 아마도 COMMI와 AMR의 반응성의 차이에 기인할 것이다. COMMI는 말레이미드의 유도체이고 AMR은 메틸메타크릴레이트의 유도체인데 말레이미드-메틸메타크릴레이트계의 단량체 반응성비는¹¹ 말레이미드가 0.17이고 메틸메타크릴레이트는 2.58이기 때문이다. 여기서 참고로 AMR 단일중합체와 AMR-COMMI 공중합체의 용해도를 덧붙인다면 이들 고분자들은 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, DMF, THF 등에 녹았고 벤젠에는 팽윤되었으

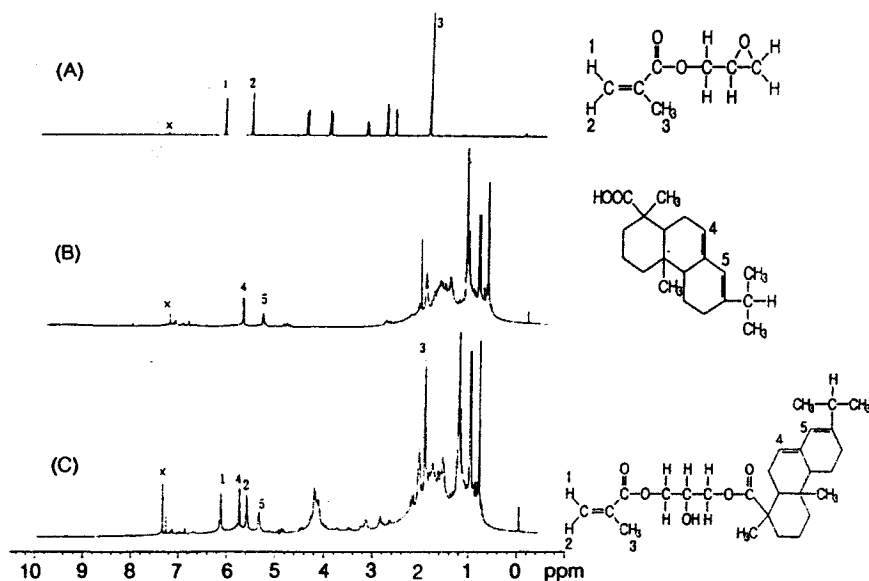


Figure 2. ¹H-NMR spectra of GMA(A), abietic acid(B), and AMR(C) in CDCl₃.

Table 1. Results of Polymerizations of AMR and AMR-COMMI^a

sample	temperature (°C)	time (hr)	solvent	yield (%)	content of COMMI (mol%)		η^d	M_n^e	M_w/M_n^e
					feed	copolymer			
P-1	65	24	benzene	71	0	—	0.23	36600	1.6
P-2	65	24	THF	59	0	—	0.12	28000	1.9
P-3	65	24	dioxane	59	0	—	0.12	27000	1.8
P-4	65	24	DMF	51	0	—	0.12	15100	1.8
P-5	65	24	benzene	57	0	—	0.18	31900	1.7
P-6	65	24	benzene	58	5.0	4.6 ^b (5.2) ^c	0.17	27500	1.8
P-7	65	24	benzene	55	10.0	10.3 ^b (10.8) ^c	0.13	23600	1.9
P-8	65	24	benzene	51	20.0	17.6 ^b (21.0) ^c	0.10	19700	1.9

^a [Monomer]=0.8 M and [AIBN]=8.0×10⁻³ M. ^b Measured by UVspectrophotometry. ^c Determined by elemental analysis. ^d Intrinsic viscosity measured in 1,2-dichloroethane. ^e Measured in THF by gelpermeation chromatography.

며, 메탄올, 헥산, 에테르 등에는 녹지 않았다.

열적성질. Fig 3에 AMR 단일중합체 (P-1)와 공중합체 (P-6, P-7, 및 P-8)의 DSC thermogram을 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 AMR 단일중합체의 유리전이온도는 138 °C 정도였으나 공중합체의 경우에는 COMMI함량이 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 공중합체중에 AMR단위보다 COMMI 단위가 rigid하기 때문일 것이다. Fig. 4에 AMR 단일중합체 (P-1)와 공중합체 (P-6, P-7, 및 P-8)의 TGA thermogram을 나타내었다. 이 그림에서 보는 것처럼 이들 고분자의 초기 열분해온도는 250 °C 정

도였으나 공중합체의 열분해속도는 COMMI의 함량이 증가함에 따라 조금씩 증가하였다.

공중합체의 광반응. 공중합체 (P-8)의 광반응을 조사하기 위해 광조사시간에 따른 1,2-디클로로에탄 용액에서 이 시료의 UV spectra를 Fig. 5에 나타내었다. 이들 spectra는 broad하지만 280 nm 부근에서 최대흡수를 나타내었는데 이 부근의 흡수파장은 공중합체내의 COMMI 단위의 cinnamoyl기의 파장으로 해석할 수 있다. 왜냐하면 cinnamoyl기가 이 영역에서 최대흡수띠를 나타내기 때문이다.¹² 이 흡수띠의 강도는 광조사 시간이 증가함에 따라 감소하였다.

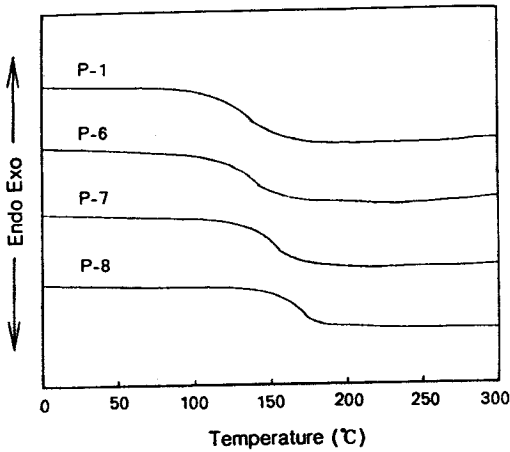


Figure 3. DSC thermograms of P-1, P-6, P-7, and P-8.

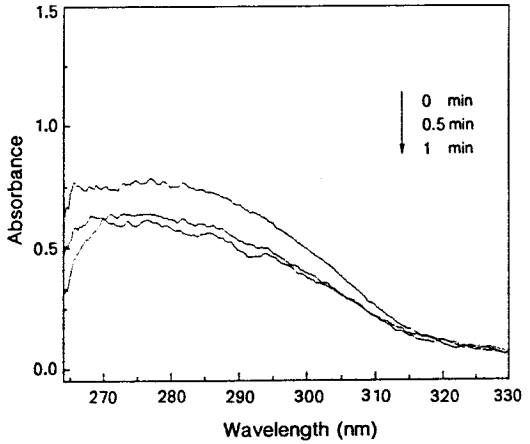


Figure 5. UV spectra of P-8 in 1,2-dichloroethane with irradiation times.

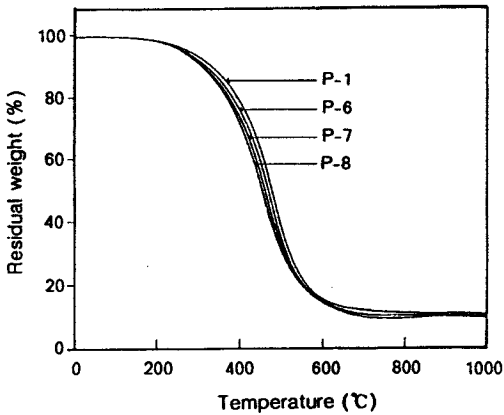


Figure 4. TGA thermograms of P-1, P-6, P-7, and P-8.

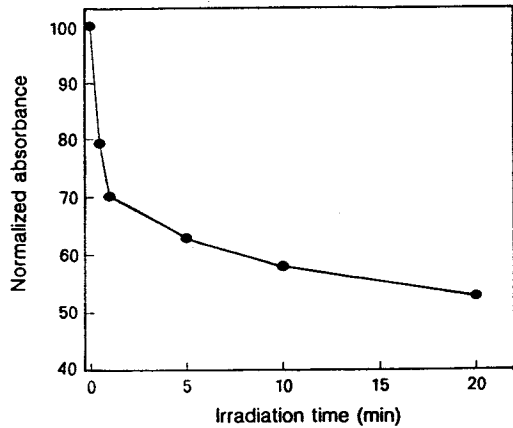


Figure 6. Normalized absorbance intensity of the copolymer (P-8) with irradiation times at 281 nm.

이 공중합체에 광을 조사하고 IR스펙트럼을 측정하였을 때 cinnamoyl기의 흡수띠에 해당하는 1635 cm^{-1} 의¹³ 강도가 감소하였다. 따라서 이들 결과는 cinnamoyl기가 cyclodimerization에 따라 광반응이 일어난다는 것을 뜻한다.¹⁴⁻¹⁶ 광조사 시간에 따른 광반응의 정도를 정량화하기 위해 광조사 시간에 대해 281 nm에서의 normalized 흡광도를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 1분 이내에 30% 정도 급격히 감소하였고 그 이후는 천천히 감소하였다. 이것은 초기에는 cinnamoyl기의 농도가 커서 cinnamoyl기 두 개가 cyclodimerization하기 쉽기 때

문이라 생각되고 5분 이상에서는 cinnamoyl기의 농도가 낮게 되어 cinnamoyl기 두 개가 충돌할 기회가 적어서 cyclodimerization이 천천히 일어나기 때문이라 생각된다. Fig. 7은 잔막수율법으로 측정된 공중합체 (P-8) 필름의 불용분%를 광조사 시간에 따라 나타낸 것이다. 광조사 시간에 따라 초기에는 불용분이 급격하게 증가하고 5분 이상에서는 서서히 증가하였다. 이 경향은 광조사 시간에 따른 cinnamoyl기의 흡광도의 감소의 경향과 비슷하였다. 이 결과는 이 공중합체의 광반응을 UV 분광광도법과 불용분을 조사하는 잔막수율법으로 측정할 수 있

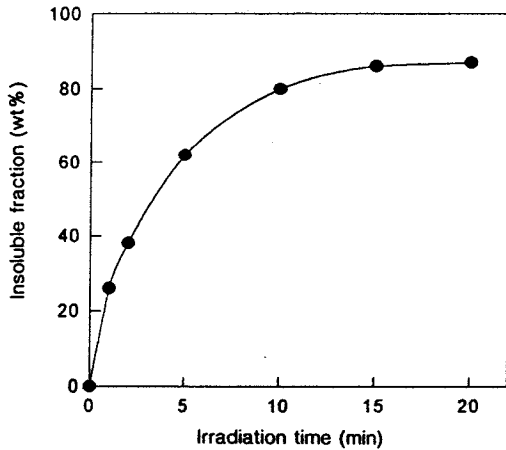


Figure 7. Insoluble fractions of the copolymer(P-8) with irradiation times.

다는 것을 의미한다. 그러나 잔막수율은 20분에서 85% 정도였으나 UV분광법에 의한 cinnamoyl기의 광반응은 동일한 시간에 45% 정도밖에 진행되지 않았다. 이것은 잔막수율이 cinnamoyl기의 photocyclodimerization에¹⁴⁻¹⁶ 기인하지만 직접적인 광반응의 진행정도를 나타내지 않고 용해되지 않은 부분을 나타내기 때문이다.

결 론

Abietic acid와 GMA를 반응시켜 로진을 함유하는 AMR를 합성하였고 이 단량체를 감광성 단량체 COMMI와 라디칼 공중합하여 로진을 함유하는 몇가지 광경화성 고분자를 합성하였다. 이들 고분자의 수평균분자량은 20000-28000 정도였고, 다분산성지수는 1.8정도였다. 또한 이들 고분자의 유리전이온도는 140-175 °C였고 초기 열분해온도는 250 °C정도였다. 이들 고분자의 광경화 반응은 UV분광법과 잔막수율법으로 추적될 수 있었다.

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

참 고 문 헌

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.*, **20**, 109 (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)*, **13**, 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.*, **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. S. Palkin and T. H. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1935 (1934).
10. T. Kurihashi, M. Kawashima, and T. Yamaguchi, U. S. Patent 5,644,010 (1997).
11. G. Vanpaesschen and D. Timmerman, *Makromol. Chem.*, **78**, 112 (1964).
12. A. Matsumoto, A. Fukazawa, and M. Oiwa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 11 (1983).
13. T. Nishikubo, M. Yamada, and Y. Iizawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2025 (1983).
14. A. Reiser and P. L. Egerton, *Macromolecules*, **12**, 670 (1979).
15. Y. Shindo, T. Sugimwa, and K. Horie, *Eur. Polym. J.*, **25**, 1033 (1989).
16. T. Torii, H. Ushiki, and K. Horie, *Polym. J.*, **24**, 1057 (1992).