

산화3급아민수용성페놀수지의 합성과 그것의 상형성특성

심의찬, 최광, 리철석

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학기술을 발전시키는것은 나라의 경제를 빨리 발전시키기 위한 중요한 담보입니다.》

(《김정일선집》 증보판 제11권 133페이지)

인쇄공업분야에서 컴퓨터직접제판(CTP)기술의 발전과 함께 CTP재료 특히 감열CTP재료에 대한 연구가 광범히 진행되고있다.[1, 2]

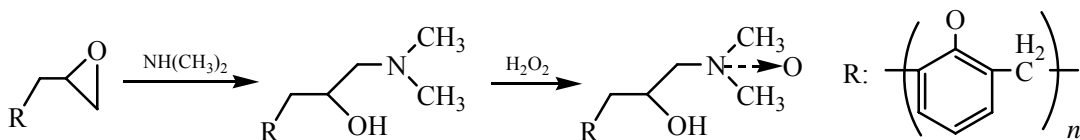
최근에는 종전에 쓰이던 유기용매나 알칼리수용액을 대신하여 물을 현상액으로 리용하여 화학처리를 하지 않는 CTP재료를 개발하기 위한 연구가 심화되고있다.[3]

우리는 강한 극성기인 산화3급아민기를 가진 페놀수지의 합성조건과 상형성특성을 논의하였다.

실험 방법

시약으로는 페놀에폭시수지(PE, 에폭시가 0.44, 화학순), 디메틸아민(DMA, 33% 수용액, 분석순), 과산화수소(H_2O_2 , 30%, 화학순), 레몬산(화학순), 디옥산(분석순), 에틸알콜(끓음점 $77 \sim 78^\circ C$), 가성소다(고체, 화학순), 티타닐프탈로시아닌(합성품, 최대흡수파장 $830nm$)을 리용하였다.

산화3급아민수용성페놀수지는 PE를 아민화하고 3급아민을 산화시키는 방법으로 합성하였다. 합성반응식은 다음과 같다.



반응기에 PE 4g, 디옥산 20mL를 넣고 질소분위기에서 교반용해시킨 다음 주어진 온도까지 가열하였다. 가성소다를 넣은 기체발생기에 DMA수용액을 넣어 발생시킨 DMA기체를 반응기에 주입하였다. 이때 반응과정에 취한 시료를 아세톤+염산용액에 풀고 알칼리로 적정하여 에폭시기를 측정하여 반응진행과정을 해석하였다.

다음 반응기의 질소분위기를 없애고 물 4mL와 레몬산 0.2g을 넣고 교반용해시켰다. 이것을 주어진 온도까지 가열하고 H_2O_2 5mL를 1h동안 천천히 첨가하고 교반시켰다. 반응액을 상온까지 냉각시키고 감압증류하여 디옥산을 제거하였다.

10mL의 에틸알콜을 넣고 0.5h동안 교반하고 방치하여 위의 에틸알콜층을 분리하였다. 아래층의 침전물을 $60^\circ C$ 에서 건조하여 생성물을 얻었다.

5% 수지용액에 적외선흡수염료인 티타닐프탈로시아닌을 1% 첨가하고 12h동안 불밀분쇄하여 제조한 도포액을 알루미늄판우에 2 μ m 두께로 도포하고 상온에서 10h, 60℃에서 5h 동안 건조하여 만든 시편으로 상형성특성을 보았다.

실험결과 및 논의

페놀에폭시수지의 아민화 반응시간 90min에서 반응온도에 따르는 에폭시가변화는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 에폭시가는 작아지며 80℃에서 일부 가교현상이 나타나고 90℃에서는 완전히 가교되었다. 따라서 페놀에폭시수지의 아민화반응온도는 가교반응이 일어나지 않는 70℃로 보장하여야 한다.

반응온도 70℃에서 반응시간에 따르는 에폭시가변화는 표 2와 같다.

표 2. 반응시간에 따르는 에폭시가변화

시간/min	30	60	90	120	150	180
에폭시가	0.273	0.172	0.051	0.018	0	0

표 1. 반응온도에 따르는 에폭시가변화

온도/℃	60	70	80	90
에폭시가	0.164	0.051	0.038	가교
반응시간 90min				

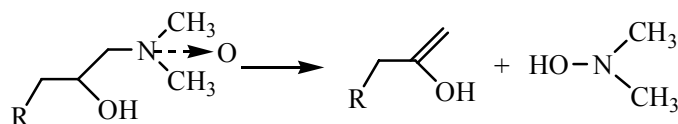
표 2에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 에폭시가는 작아지다가 150min이상에서는 에폭시기가 나타나지 않았다.

3급아민페놀수지의 산화 반응온도에 따르는 산화3급아민수용성페놀수지의 거둬물은 표 3과 같다.

3급아민과 과산화수소와의 반응에서는 우선 과산화물중간체가 형성되고 다시 열분해되어 산화3급아민이 생성된다.[4] 산화3급아민은 일정한 온도이상에서 분해되어 에틸렌과 히드록실아민을 생성하며 이 온도보다 낮은 온도에서 주로 탈산소반응을 진행하여 모체아민을 형성한다.

표 3. 반응온도에 따르는 산화3급아민수용성페놀수지의 거둬물

반응온도/℃	65	70	75	80
거둬물/%	71.1	83.5	88.4	가교
반응시간 5h				



그러므로 과산화수소에 의한 산화에서 과열을 피하여야 한다. 반대로 반응온도가 지나 낮으면 산화반응은 완만하게 진행되며 반응시간이 길어짐에 따라 과산화수소의 분해률이 커지고 산화3급아민의 거둬물이 떨어진다.

표 3에서 보는바와 같이 반응에서 나오는 열을 조절하기 좋은 온도는 75℃이며 이 온도에서는 가교반응이 일어나지 않는다. 그러나 반응온도가 75℃이상으로 높아지면 용액의 점도가 커지고 가교반응이 일어나게 된다.

75℃에서 반응시간에 따르는 산화3급아민수용성페놀수지의 거둬물은 표 4와 같다.

표 4에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 생성물의 거둬들은 높아지다가 6h 이상에서는 다시 낮아진다.

표 4. 반응시간에 따르는 산화3급 아민수용성페놀수지의 거둬들

반응시간/h	4	5	6	7
거둬들/%	67.6	88.4	96.7	95.5

75°C에서 6h동안 산화시킬 때 산화3급아민 수용성페놀수지의 거둬들은 96.7%였다.

산화3급아민수용성페놀수지의 상형성특성 합성한 산화3급아민수용성페놀수지는 강한 극성기인 산화3급아민기가 있는것으로 하여 150°C

이하에서 물에 대한 풀림성이 좋다.

5% 수지용액을 Al박판우에 도포하여 25°C에서 10h동안 건조시키고 160°C에서 1min동안 열처리한 수지박막은 수지가 열분해를 일으켜 친수성인 산화3급아민기가 탈리되면서 수용성을 잃는다.

적외선흡수스펙트르분석결과 160°C에서 열처리한 후 970cm^{-1} 에서 산화3급아민수용성페놀수지의 N—O기에 해당하는 흡수띠가 나타나지 않았다.

적외선레이자(파장 830nm, 빔직경 $62.7\mu\text{m}$)빛을 상형성시편에 수직으로 쏘여주고 물로 현상하였다. 이때 빛을 받지 않은 부분에서는 수지가 모두 풀려나가고 빛을 받은 부분에서는 수지가 그대로 남아 $100\mu\text{m}$ 의 선화상이 나타났다.

실험결과로부터 적외선흡수염료를 혼합한 수지박막에 적외선레이자빛을 쏘여주면 160°C 이상의 열이 발생하여 수지가 불용성으로 변한다는것을 알수 있다.

맺 는 말

디메틸아민기체를 페놀에폭시수지와 70°C에서 150min동안 반응시키고 이것을 75°C에서 6h동안 산화시켜 96.7%의 거둬들로 산화3급아민수용성페놀수지를 얻었다. 수지는 물에 대한 풀림성이 좋으며 160°C에서는 열분해를 일으켜 수용성을 잃는다.

적외선흡수염료와 혼합한 수지필름은 적외선레이자조임후 물현상에 의하여 상을 형성하였다. 이것은 이 수지를 화학처리를 하지 않는 상형성재료로 리용할수 있다는것을 보여준다.

참 고 문 헌

- [1] 刘树建; 印刷杂志, 7, 9, 2011.
- [2] 施致雄 等; 感光科学与光化学, 21, 4, 303, 2003.
- [3] 安粒 等; 北京印刷学院学报, 16, 8, 12, 2008.
- [4] 钟振声 等; 精细化工, 19, 9, 45, 2002.

주체103(2014)년 8월 5일 원고접수

Synthesis of Water-Soluble Oxidized Tertamine Phenolic Resin and Its Imaging Property

Sim Ui Chan, Choe Kwang and Ri Chol Sok

We synthesized the water-soluble oxidized tertamine phenolic resin with the yield of 96.7% by reacting epoxy phenolic resin with gas of dimethylamine at 70°C for 150min and oxidizing at 75°C for 6h. The resin had good water-soluble property and losed water-soluble property by thermolysis at 160°C.

When dye with maximal absorption at 830nm was incorporated into the film, it became sensitive to IR laser emitting at 830nm and gave negative image after exposed by IR laser and developed by neutral water.

This shows that the resin could be used with thermal imaging material.

Key words: oxidized tertamine, water-soluble phenolic resin, thermal imaging material