การสังเคราะห์โพลิ(เอ็นฟินิลมาเลอีมีด-โค-พาราอีพอกซีสไตรีน-โค-สไตรีน)

นายบัญชา พูลโภคา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาปิโตรเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2536
ISBN 974-582-429-1

SYNTHESIS OF POLY(N-PHENYLMALEIMIDE-CO-*p*-EPOXYSTYRENE -CO-STYRENE)

Mister Buncha Pulpoka

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-582-427-1

Thesis Title Synthesis of poly(N-phenylmaleimide-co-*p*-epoxy-styrene-co-styrene)

By Mr. Buncha Pulpoka

Department Multidisciplinary Program of Petrochemistry and Polymer

Thesis Advisor Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University.
Partial Fulfillment of the Requirements for a Master's Degree.

Thavorn Vajrabhaya

..... Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Pirawan Bhanthumnawin ..... Chairman

(Associate Professor Pirawan Bhanthumnawin, Ph.D.)

Supawan Tantayanon ..... Thesis Advisor

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

Somchai Pengprecha ..... Member

(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

บัญชา พูลโภคา : การสังเคราะห์โพลิ(เอ็น-ฟินิลมาเลอีมีด-โค-พาราอีพอกซีสไตรีน-โค-สไตรีน) SYNTHESIS OF POLY (N-PHENYLMALEIMIDE-CO-*P*-EPOXYSTYRENE-CO-STYRENE). อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์, 150 หน้า. ISBN 974-582-427-1.

งานวิจัยนี้ ได้ทำการสังเคราะห์ โพลิ(เอ็น-ฟินิลมาเลอีมีด-โค-พารา-อีพอกซีสไตรีน-โค-สไตรีน) โดยเริ่มด้วยการสังเคราะห์มอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ เอ็น-ฟินิลมาเลอีมีด และ พารา-คลอโรเมทิลสไตรีน ซึ่งเอ็นฟินิลมาเลอีมีดสามารถสังเคราะห์ได้ โดยการนำเอาแอนิลีนมาทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์จนได้กรดมาเลแอนิลิก แล้วนำมาทำปฏิกิริยาต่อกับอะซิติกแอนไฮไดรด์ ส่วนพารา-คลอโรเมทิลสไตรีนนั้นสามารถสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยา คลอโรเมทิลเลชันของ 2-ฟินิลเอทิลโบรไมด์ แล้วนำมาทำปฏิกิริยาดีไฮโดรโบรมิเนชัน จากนั้นจึงทำการโคโพลิเมอไรเซชันระหว่างพารา-คลอโรเมทิลสไตรีนสไตรีนและเอ็น-ฟินิลมาเลอีมีด ขั้นต่อมาจึงทำการเปลี่ยนหมู่คลอโรเมทิลไปเป็นหมู่คาร์บอกซาลดีไฮด์ แล้วนำไปทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันจะได้หมู่อีพอกไซด์ในที่สุด จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเปอร์เซนต์ของเอ็น-ฟินิลมาเลอีมีดเพิ่มมากขึ้น จะทำให้ T_g ของโคโพลิเมอร์สูงขึ้น การพิสูจน์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ ในแต่ละขั้นตอนทำได้โดยใช้เทคนิคทางสเปกโตรสโกปี

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต บัญชา พูลโภคา

สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศุภวรรณ ตันตยานนท์

ปีการศึกษา 2535 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม —

C485032 MAJOR PETROCHEMISTRY
KEY WORD: SYNTHESIS PHOTORESIST/ POLY (PARA-EPOXYSTYRENE)
BUNCHA POLPOKA : SYNTHESIS OF POLY (N-PHENYLMALEIMIDE-CO-*P*-EPOXYSTYRENE-CO-STYRENE).
THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, PH.D.,
150 PP. ISBN 974-582-427-1

The synthesis of poly (N-phenylmaleimide-co-*p*-epoxystyrene-co-styrene was started with the synthesis of two monomers, N-phenylmaleimide and *p*-chloromethylstyrene. The reaction of aniline and maleic anhydride afforded maleanilic acid and then was converted to N-phenylmaleimide by acetic anhydride. *p*-Chloromethylstyrene was obtained from chloromethylation of 2-phenylethyl bromide and subsequent dehydrobromination. Then, copolymerization of *p*-chloromethylstyrene, styrene and N-phenylmaleimide was carried out. The percentage of N-phenylmaleimide was varied as 0 , 5 , 10 , 25 and 50% by mole. Consequently, the chloromethyl group was converted to carboxaldehyde group and, finally, underwent epoxidation to form the epoxide group. The results showed that the more percentage of N-phenylmaleimide in the copolymers, the higher glass transition temperature (T_g) was. All the synthesized compounds were characterized by the spectroscopic technique.

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต บัญชา พลโภค

สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา [illegible]

ปีการศึกษา 2535 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม —

Acknowledgements

Firstly, I'd like to express my sincere appreciation to Assoc. Prof. Dr. Supawan Tantayanon, my thesis advisor who gave me a good opportunity for working this research. I'm also deeply grateful for all of her kindness, valuable advice, and proof of my thesis.

I'm very grateful to Assist.Prof.Ratana Seangprasertkij for verification my thesis and all of her kindness. The special thanks are also extended to the thesis committee for their valuable comments.

Finally, I wish to thank for the kindness of laboraty of Louis Pasteur at Strasbourg, FRANCE, for the contribution of some spectroscopic data. Thanks are due to my parent for encouragement and to everyone who has contributed suggestions and supports for my successful thesis.

The financial support of this research attributed by The National Metals and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency is acknowledged.

CONTENT

CONTENT (continued)

CONTENT (continued)

CONTENT (continued)

CONTENT (continued)

LIST OF FIGURES

LIST OF FIGURES(continued)

LIST OF FIGURES(continued)

LIST OF TABLES

LIST OF TABLES(continued)

LIST OF TABLES(continued)

ABBREVIATION

AIBN	azobis(isobutyronitrile)
Å	angstrom
C	coulomb
cm^2	square centimeter
CEL	Contrast enhancement level
CMS	*p*-chloromethylstyrene
CVD	Coating vapor deposition
EA	ethylacrylate
d	doublet
dd	doublet of doublet
DMSO	dimethylsulfoxide
GA	glycidylacrylate
GC	gas chromatography
GMA	glycidylmethacrylate
GPC	gel permeation chromatography
hrs.	hours
IR	infrared
J	joule
L	liter
min.	minute
ml	millilitre
Mn	number average molecular weight
Mw	weight average molecular weight
MWD	molecular weight distribution
NMR	nuclear magnetic resonance
NPhMI	N-phenylmaleimide

ABBREVIATION(continued)

PCMS	chloromethylated polystyrene
PDOP	poly(diallylorthophthalate)
PMMA	poly(methyl methacrylate)
ppm	part per million
psi.	pound per square inch
PVA	polyvinyl alcohol
PVK	poly(vinyl-carbazole)
RIE	Reactive ion etching
rpm	round per minute
s	singlet
sec.	second
ST	styrene
t	triplet
%T	% transmittance
T_g	glass transition temperature
UV	ultraviolet
γ	contrast
μm	micrometer
ν	wavenumber
δ	chemical shift