

# 光 開 始 劑 photoinitiators

安 光 德\*, 金 殷 泳\*, 朴 南 圭†

## 1. 緒 言

光을 利用하는 化學反應은 自然界에서의 光合成作用 이외에, 高分子科學에서 光重合, 光分解, 光發色, 光傳導性 등의 感光性 高分子 분야에 많은 研究개발이 이루어져 산업화에까지 적용범위를 넓혀가고 있다. 그중에서 특히 光重合反應은 표면 코팅, 인쇄 잉크, 印刷版製作, 電子部品の 제조 및 가공에 利用되는 등, 여러 관련 분야에 획기적인 參신한 技術로 實용화 되고 있다. 광중합반응과 감광성 고분자의 응용은 종래의 열에 의한 作業(燃反應)보다 상당한 에너지, 原料의 절감이 가능하고 反應을 깨끗이 신속·정확하게 수행할 수 있다는 큰 長點이 있다.

이러한 應光性 高分子 분야의 산업화로 이에 대한 多數의 단행본<sup>1-3</sup>이 발간되었고 수 많은 총설이<sup>4-6</sup> 發表되었다. 따라서 光重合 및 感光性 高分子에 關하여는 이상의 文獻을 參考하기 바라며, 본 총설에서는 범위를 한정하여 여러 種류의 光開始劑와 光增感劑 등 光開始 重合機構에 대하여 간략히 살펴보겠다.

## 2. 光吸收와 勵起(excitation)

光開始劑(photoinitiator)와 光增感劑(photosensitizer)를 총칭하여 感光性 觸媒(photocatalyst)

라 하며, 感光性 觸媒에 依한 자외선의 吸收는  $\pi \rightarrow \pi^*$ 전자전이(방향족 화합물에서) 또는  $n \rightarrow \pi^*$ 전자전이(카르보닐 화합물에서)를 동반하며, 일단 吸收된 광에너지는 여러 경로를 통해 不活性化되는데, 이것은 Fig. 1의 Jablonski Diagram에 잘 나타나 있다.<sup>8</sup>

원칙적으로 單一狀態(S)와 三重狀態(T)의 반응성은 비슷하나 三重狀態의 수명이 길기 때문에 대부분의 光化學反應은 三重狀態에서 일어난다고 알려져 있다<sup>7</sup>. 몇가지 화합물에 대한 흡광계수와 三重狀態 수명을 Table I에 실었다<sup>8</sup>.

여기된 分子의 光開始反應은 다음의 4種으로 大別된다.

- (1) 직접 분열(fragmentation)이 일어나 자유 라디칼이나 루이스산을 生成하는 경우.
- (2) 전자 이동을 일으켜 자유라디칼로 되는 경우(electron transfer).

Table I. 감광성 화합물의 파장에 따른 흡광계수와 용액에서의 삼중상태 수명

감광성모체분자	흡광계수			용액에서의 삼중상태수명( $\mu\text{sec}$ )
	$\epsilon_{254}$	$\epsilon_{313}$	$\epsilon_{366}$	
acetone	7	3	0	0.94
acetophenone	$10^3$	$4 \times 10^1$	5	3.50
benzophenone	$1.7 \times 10^4$	$5 \times 10^1$	$7 \times 10^1$	12
4, 4' bis (N,N-dimethylamino benzophenone)	$1.3 \times 10^4$	$1.1 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$	27
benzene	$9 \times 10^1$	0	0	—
toluene	$1.7 \times 10^2$	0	0	3
Xanthone	$1 \times 10^4$	$3 \times 10^3$	$2 \times 10^2$	50

\* 韓國科學技術院, 化工·高分子研究部

† (株)코오롱, 技術研究所

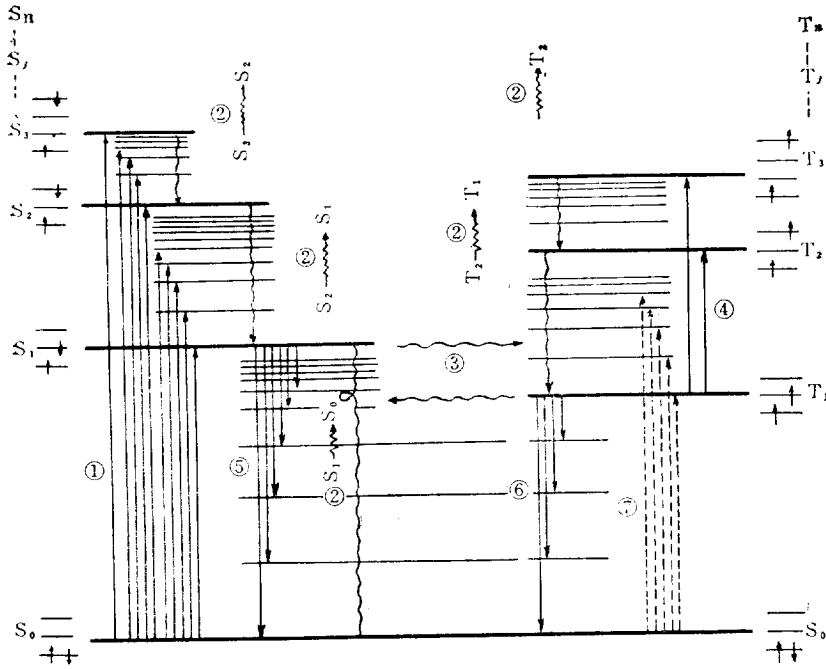


Figure 1. Jablonski diagram.

① 흡수, ② 내부변환, ③ 계간교차(isc), ④ T-T 흡수, ⑤ 형광, ⑥ 인광, ⑦ 禁制吸收

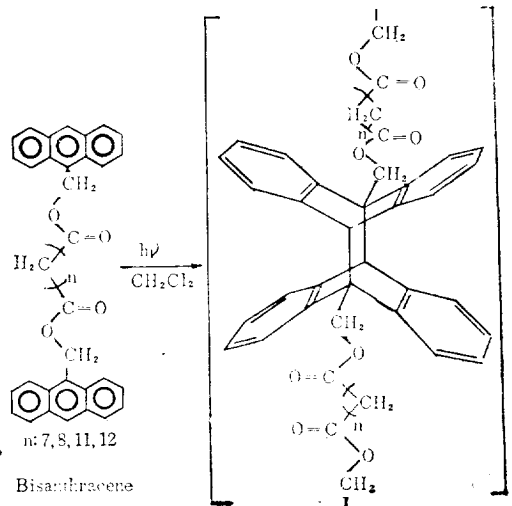
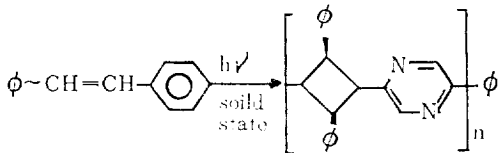
(3) 에너지를 다른 물질에 전달하여 그 물질로 하여금 라디칼을 생성케 하는 경우(energy transfer).

(4) 수소추출반응에 의한 자유라디칼을 생성하는 경우(hydrogen abstraction).

光重合反應은 크게 直接 光重合反應(direct photopolymerization)과 光開始 重合反應(photoinduced polymerization)으로 나눌 수 있으며 前者는 cinnamate화합물, maleimide화합물, bisanthracene유도체에서 보는 바와 같이 광이량화 반응이 대부분이며 각 반응에 하나의 光子가 必要하게 된다<sup>9,10</sup>.

光開始 重合反應은 생성된 開始劑 라디칼의 연쇄중합에 의한 것으로 本稿도 光開始 重合反應에 局限하여 記述하였다.

感光基에 따라 특정의 増感劑 또는 光開始劑를



2,5-distyrylpyrazine

이용하여 光源으로부터 放出되는 光 에너지를 최대한 効果적으로 이용할 수 있다<sup>11</sup>. Table II에 光重合 可能한 몇가지 感光基와 光開始劑를 나열하였다.

Table II. 光重合에서의 感光基

감 광 기	구 조	광개시제
acrylic ester	$-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	benzoin
methacrylic ester	$-\text{OCO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	benzoin alkyl ether
crotonic ester	$-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	benzophenone
sorbic ester	$-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	acetophenone
maleic ester	$-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$	benzyl
fumaric ester	$-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$	diphenyl disulfide
itaconic ester	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{COO}- \\ \text{CH}_2\text{COO}- \end{matrix}$	dibenzyl disulfide
vinyl ester	$-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	dibenzoyl disulfide
vinyl ether	$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	tetramethyl thiuram di-sulfide
vinyl benzene	$-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	azobis(isobutyronitrile)
allyl ether	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Bunte salts
thioallyl ether	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	benzoyl peroxide
propargyl ether	$-\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	triphenyl phosphine
methacrylamide	$-\text{NHCO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	2-alkylanthraquinone
acrylamide	$-\text{NHCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	acetyl peroxide
		anthracene
		fluorenone

3. 광중합 반응속도<sup>12,13</sup>

광개시 반응의 반응속도는 열중합반응과는 달리 혼합교반을 하여도 반응용기의 구조에 따라서 흡광량이 다르다. 일반적으로 라디칼 생성속도는 다음과 같고

$$R_i = I_0 \phi \epsilon [s] l$$

정상상태(steady state)를 가정하여 중합초기속도를 다음 식으로 나타낸다.

$$R_{p0} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [I_0 \phi \epsilon [s] l]^{1/2} [M]_0$$

여기서  $I_0$ 는 입사광 강도,  $\phi$ 는 라디칼 생성을 위한 양자수율,  $\epsilon$ 는 특정파장에서 개시제의 몰 흡광계수,  $[s]$ 는 개시제 농도,  $l$ 은 경로 길이,  $k_p$ 는 성장반응 속도상수,  $k_t$ 는 정지반응 속도상수,  $[M]$ 은 모노머의 농도, 그리고 첨자 0는 초기값을 의미한다. 즉 중합초기속도는 개시제 농도의  $\frac{1}{2}$ 승에 비례한다고 한다. 그러나 개시반응속도는

엄밀하게

$$R_i = \phi I_0 \quad (I_0 : \text{흡수된 광의 몰수}) \text{이고}$$

Beer's law를 적용하면

$$R_i = \phi I_0 (1 - e^{-\epsilon [s] l}) \text{이며,}$$

따라서 중합초기속도는

$$R_{p0} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [\phi I_0 (1 - e^{-\epsilon [s] l})]^{1/2} [M]_0 \text{로 된다.}^{14}$$

즉, 중합초기속도는 개시제에 대해 지수가 작을 때만  $\frac{1}{2}$ 승에 비례하며  $\epsilon$ 나  $[s]$ 가 커지면 어느 일정한 값에 접근하여 더 이상 중합속도는 증가하지 않는다.

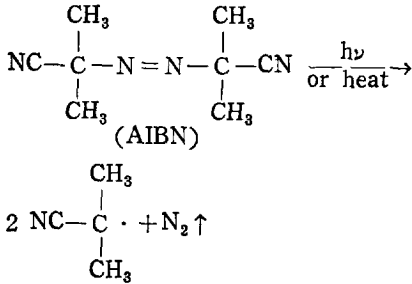
4. 광개시제 종류에 따른 광개시반응

3-1. 라디칼 광중합

1) 아조화합물

아조화합물은 350nm의 광을 받아 질소의 비공유 전자쌍이  $n \rightarrow \pi^*$  전자전이를 일으켜 여기되며  $N_2$ 의 발생과 함께 라디칼을 생성한다. 가장 대

표적인 화합물로 azobisisobutyronitrile(AIBN)이 있다.



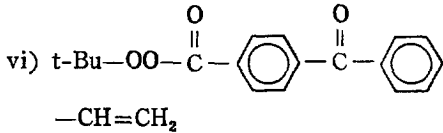
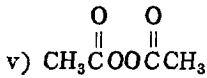
열안정성을 높인 것으로  $\alpha$ -azo-1-cyclohexane-carbonitrile이 있다. 아조화합물의 광개시제로서의 단점은 열안정성이 낮고 라디칼 생성속도가 느리며 질소 기체가 발생하는 등이다.

## 2) 과산화물

과산화물은 320nm의 광을 흡수하여 R·, RO·, ROO·, O<sub>2</sub>등을 생성하며 보존안정성이 낮은 문제점이 있다.

과산화물 광개시제에는 다음과 같은 화합물들이 있다.

- i) HOOH
- ii) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OOH
- iii) t-Bu-OO-t-Bu
- iv) t-Bu-OOH



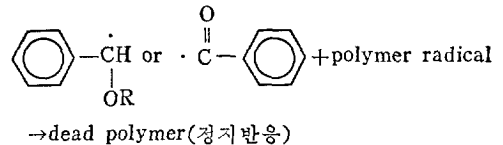
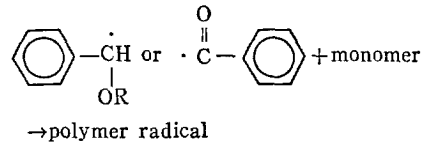
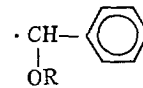
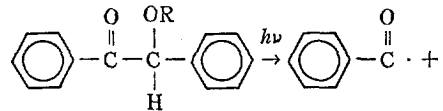
vi)의 화합물은 비닐중합에 의하여 고분자 광개시제(polymeric photoinitiator)로도 이용 가능하고, 폴리머 사슬에 생성된 라디칼이 커플링하여 가교화가 일어날 수 있다<sup>15</sup>.

## 3) 벤조인 및 그 유도체

광개시제중 공업적으로 이용되어 가장 많이 연구되고 있는 벤조인 유도체로 Fig.2에 나타나 있다. 벤조인과 그 유도체들은 광에 의하여 Norrish type I의 분해가 일어나며 생성된 benzoyl 라디칼과 benzyl 라디칼이 중합반응을 개시한다<sup>16-18</sup>.

구 조	명 칭
	benzoin
	benzoin ether (R:R')
	benzoin thioether
	benzil alkyl ketal
	phenyl-glyoxal alkyl acetal

Figure 2. 벤조인 유도체 광개시제



광에 의한 벤조인계열 화합물의 분해성생물인 2종의 라디칼은 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-oxyl (TMPO)라디칼로 trapping하여 확인되었다<sup>19</sup>.

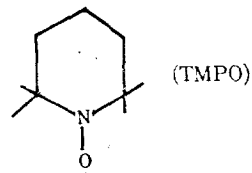
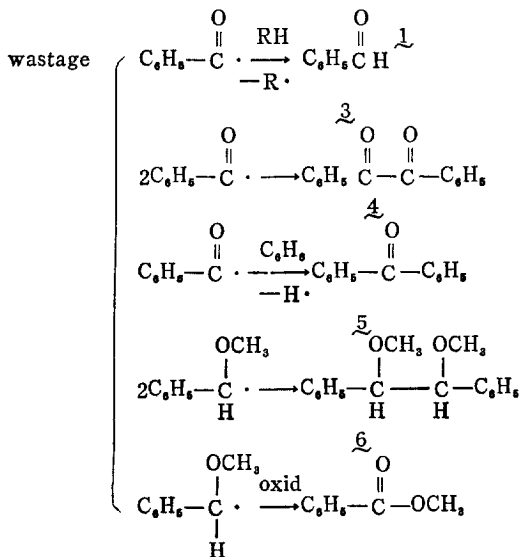
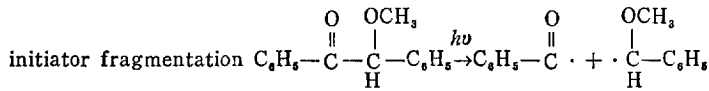


Table II. 1,1-diphenylethylene 존재하에서 1의 광분해 결과

Product	Amount of product in mmol	Corresponding amount in mmol of		
		$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\cdot$	$\cdot\overset{\text{OCH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$
1	6.5	6.5	6.5	—
3	1.2	1.2	—	—
4	Trace	Trace	—	—
5	3.2	3.2	—	—
6	0.35	—	0.7	—
7	1.2	—	1.2	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	5.6	—	—	5.6
9	1.2	1.2	—	1.2
10	0.8	0.8	—	0.8
11	0.3	0.3	—	0.3
12	13.1	13.1	13.1	13.1
13	2.6	2.6	—	—
14	1.4	—	1.4	1.4
15	0.4	0.4	0.4	0.4



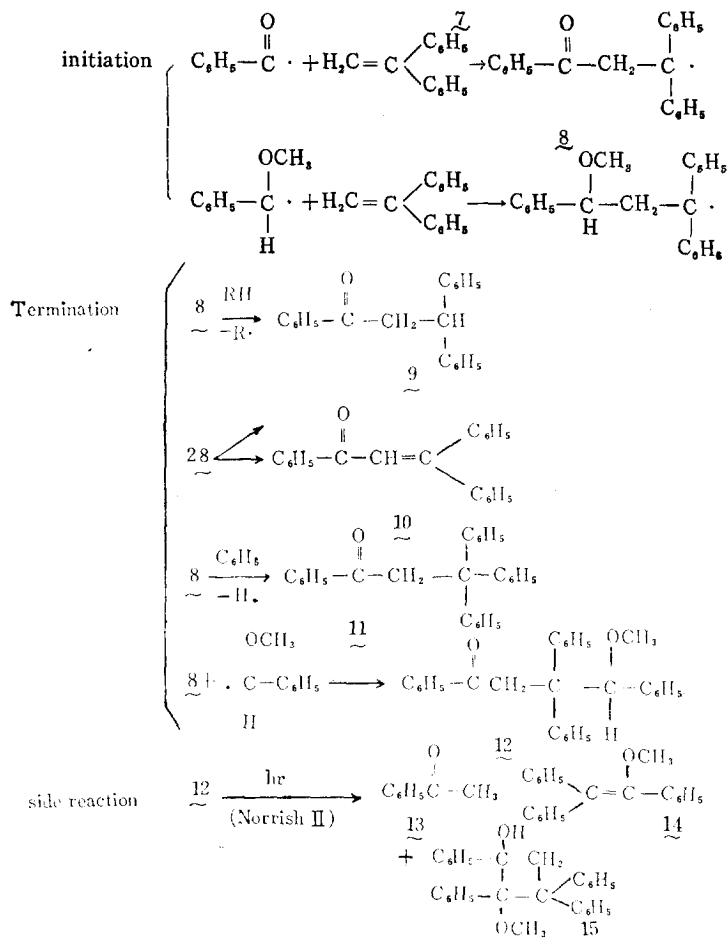


Figure 3. 1,1-diphenylethylene과 benzoin methyl ether광분해물과의 반응

Hageman 등<sup>19-21</sup>에 의하면 생성된 2종의 라디칼중 benzoyl 라디칼만이 개시반응에 유효하며 benzyl라디칼은 라디칼간의 커플링으로 중합반응을 정지시키며 개시반응에는 참여않는다. 모델반응으로서 benzoin methyl ether(BME)를 광개시제로 1,1-diphenylethylene (DPE)과 반응시켜 Fig.3에 보인 반응을 추적, 분석하여 Table III과 같은 결과를 얻었다.

BME의 광분해물이 DPE와 반응하여 생성된 물질을 분석하여 본 결과, 화합물 8과 methoxybenzyl 라디칼이 짝지어져서 생성된 화합물 12가 주성분이었다. 화합물 12에서 보면 DPE의 메틸렌 탄소 방향으로 라디칼 공격이 이루어지게 되므로 benzoyl라디칼만이 중합개시반응에 참여하는 것으로 결론내려졌다<sup>20,21</sup>.

伊藤信義 등<sup>22</sup>은 벤조인과 methacryloyl chloride로부터 benzoin methacrylate를 합성하고, 이를 중합하여 이 자체의 가교반응 및 고분자 광개시제로서의 작용등을 연구하였다. 아크릴산 메

Table IV. 아크릴산 메틸에 대한 광개시제의 효율 비교\*

Photoinitiator	Conversion at 10min (%)
Benzophenone	0.1
Benzophenone + (triethylamine)	62.7
Fluorenone	0.2
Benzoin	15.8
Benzoin methyl ether	59.8
Benzoin isopropyl ether	33.5
Benzil	0.2
4,4'-Bis(dimethylamino) benzophenone	3.9
Benzil diethyl ketal	80.3

a; 254nm, 45±1°C

틸 모노머에 대한 각종 광개시제의 개시효율을 비교하면 Table IV와 같다<sup>23,24</sup>.

벤조인이 벤조인 에테르보다 반응성이 낮은 이유는 벤조인은 삼중상태에서 깨어나 벤조인 에테르는 단일상태에서 바로 깨어져서 라디칼을 생성할 수 있기 때문이다<sup>25</sup>.

벤조인 유도체 광개시제의 저장안정성을 향상시키기 위하여 다음의 물질을 첨가한다.

- i) 유기 포스핀 또는 유기 포스파이트
- ii) 4급 암모늄염
- iii) 유기 산(lactic, oxalic, citric, benzoic, tartaric acid)
- iv) 구리 화합물(copper naphthenate, trich-

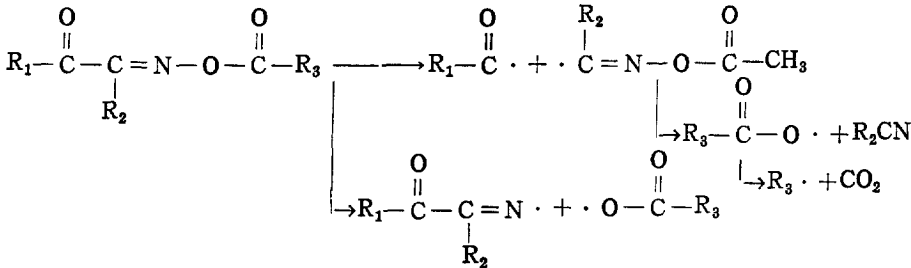
loroethyl phosphite와 cuprous chloride의 부가생성물)

v) 철, 망간등 금속화합물

#### 4) 옥심 에스테르 화합물

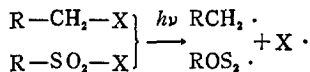
옥심 에스테르는 노광후 황변하는 단점이 있어서 투명한 경화피막을 얻고자 하는 데는 사용이 곤란하다. 옥심 에스테르는 약 365nm의 광을 흡수하여 다음과 같은 경로로 라디칼을 생성한다<sup>26</sup>.

R<sub>3</sub>위치에 비닐기를 도입하여 단독중합 또는 공중합으로 고분자 주쇄에 옥심 에스테르 광개시제를 도입한 연구결과도 있다<sup>27</sup>.



#### 5) 유기 할로겐 화합물

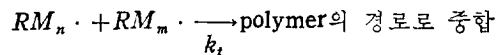
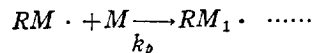
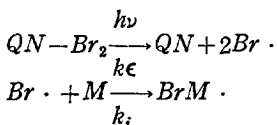
이 범주의 화합물은 광을 받아 즉시 분해되어 라디칼을 생성하며, ferrocene등의 유기 금속화합물과 커플링하여 라디칼을 생성하기도 한다.



RCH<sub>2</sub>X or RSO<sub>2</sub>X + ferrocene → complex



유기 할로겐 화합물은 합성이 용이하고 광흡수띠가 가시광선 쪽까지 연장되는 장점이 있다. 구체적인 화합물의 예로 quinaldine-bromine (QN-Br<sub>2</sub>) 또는 lutidine-bromine(Lu-Br<sub>2</sub>)에서 보면,



이 진행되며 이 때 반응속도 R<sub>p</sub>는

$$R_p = k_p \left( \frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{QN}-\text{Br}_2]^{1/2} [\text{M}]$$

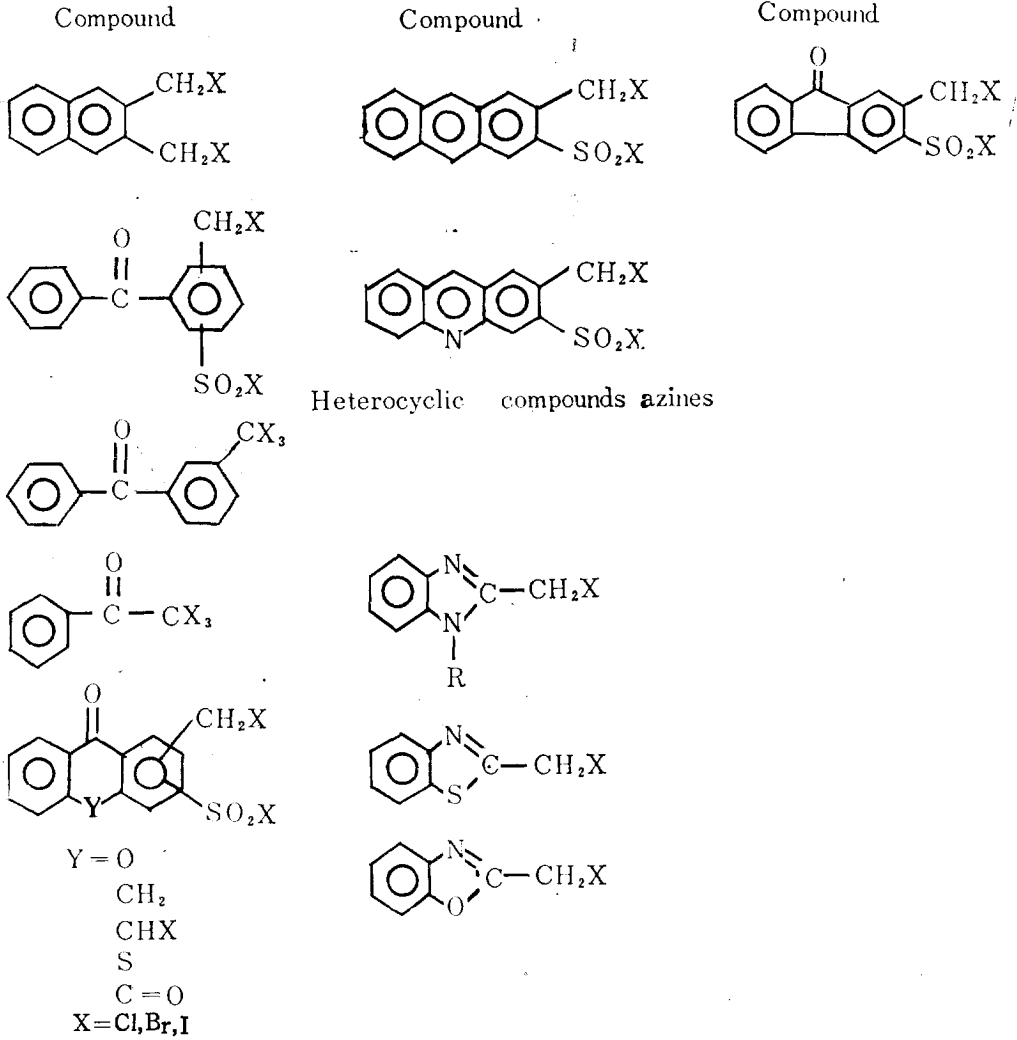
으로 주어진다<sup>28</sup>.

그 외에 광개시제로 이용가능한 유기 할로겐 화합물을 들면 Table V와 같다.

#### 6) 벤조페논-아민계(전자 이동)

벤조페논은 삼중(triplet) 여기상태에서 3급 아민으로부터 전자를 받아 exciplex를 형성하고 다시 질소의 α위치 수소가 이동하여 라디칼을 생성한다. 흡수하는 광의 파장은 250nm와 350nm의 두 파장이며 각각 흡광계수(ε) 20,000과 100을 갖고 용매에 따라 약간 변한다. 벤조페논은 이와 같이 이중의 흡수가 일어나게 되어 산소의 방해 작용에도 불구하고 표면경화와 내부경화가 다 잘 일어난다<sup>29</sup>. 그 이유를 살펴 보면, 광의 흡수에

Table V. 유기할로젠 화합물 광개시제



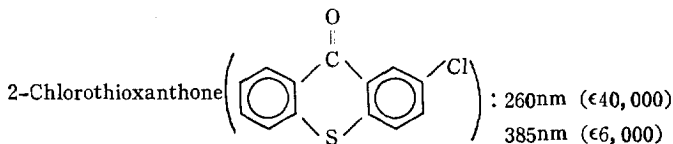
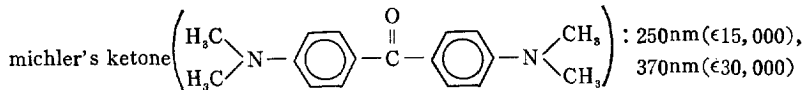
서 고려해야 할 사항중의 하거나 광의 투과 깊이 인데 이는 optical density  $OD = \epsilon dc$ 로 나타낸다. ( $d$ 는 투과 깊이,  $c$ 는 광개시제의 농도). 바꾸어 쓰면  $d = OD/\epsilon c$ 이므로 흡광계수가 클수록 내부 깊이가 광이 들어가지 못하여 표면경화만 일어나기 때문에 이상적인 라디칼 경화 개시제는  $\epsilon$ 가 크고

작은 두께의 흡수머를 가지는 것이다.

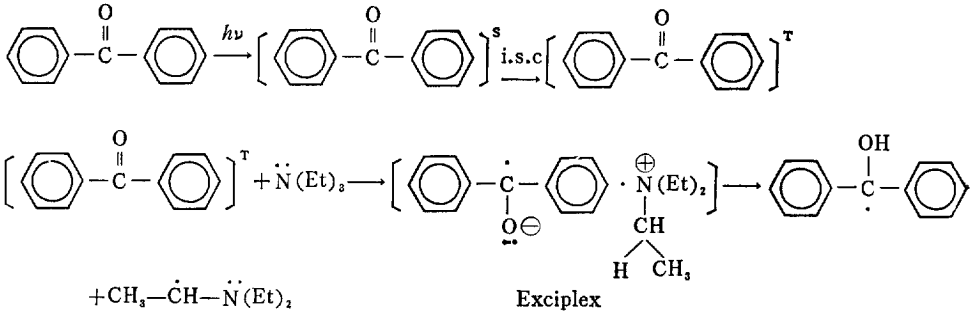
대표적인 화합물에는 벤조페논, michler's ketone, chlorothioxanthone 등이 있다.

반응기구를 살펴 보면, 생성된 semibenzpinacol 라디칼과 아민의  $\alpha$ 탄소 라디칼이 다같이 이중 결합에 부가되어 중합개시할 수 있으며, 또한

benzophenone : 250nm( $\epsilon 20,000$ ), 350nm( $\epsilon 100$ )



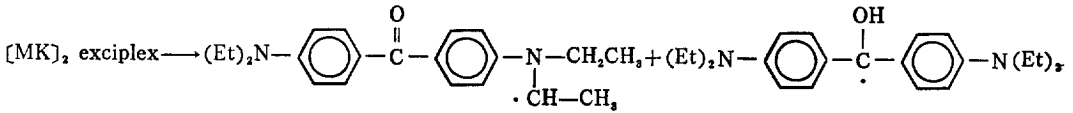
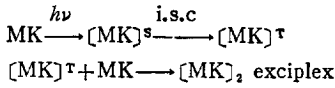




라디칼이 서로 커플링하여 활성을 잃기도 한다. 아민의 종류에 따라서도 반응성이 달라서, triethylamine보다 alkanol amine이 더 효과적인데, 그 이유는 exciplex가 안정한 6원환 고리를 형성할 수 있고 또 수산기의 유발효과도 exc-

iplex의 안정화에 기여하기 때문이다.

카르보닐기와 아민기를 함께 가진 방향족 화합물로 michler's ketone (MK)이 있어 동종의 분자간에 광화학반응으로 exciplex를 형성하고 라디칼을 발생한다.



michler's ketone은 벤조페논(BP)과 함께 쓰이는 것이 보통이며, 이 경우 광을 받아 여기된 MK가 BP와 exciplex를 형성한다. 여기서 MK는 고전적 의미의 증감제로 작용하는 것이 아니다. 왜냐하면 MK는 61Kcal/mol의 에너지를 흡수하며 BP가 여기되기 위해서는 69Kcal/mol의 에너지를 필요로 하기 때문이다<sup>20</sup>.

### 7) 광증감에 의한 개시반응

광증감제와 광개시제를 병용하는 방법으로 광개시제의 단일상태 에너지가 큰 경우 사용되며 필히 광증감제의 삼중상태 에너지가 광개시제의 그것보다 높아야 한다(Fig.4).

적용 예로 티타늄 안료는 360nm이하 파장의 빛을 거의 모두 흡수하기 때문에 이 안료가 든 경화 조성물은 310~330nm의 광을 흡수해야 라디칼이 생성되는 quinoline sulfonylchloride(QSC) 만으로는 경화할 수 없으며 증감제 thioxanthone (TX)을 병용해야 한다.

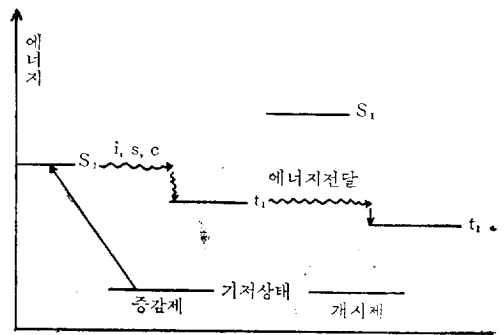
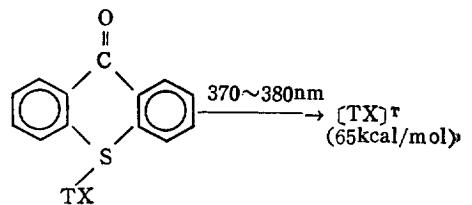
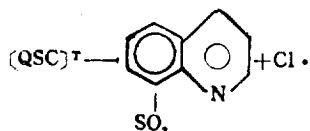
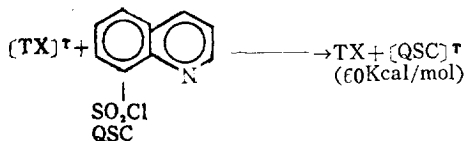


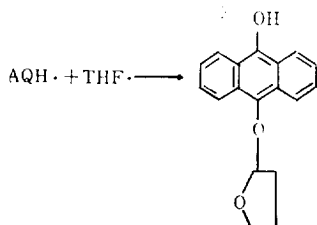
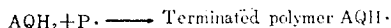
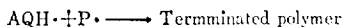
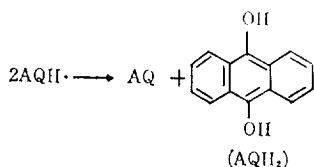
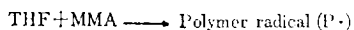
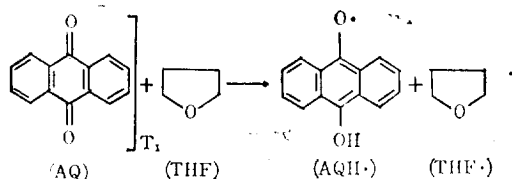
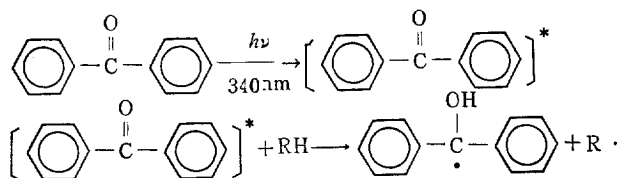
Figure 4. 증감제와 개시제의 상대적 에너지 준위





### 8) 수소 추출반응(hydrogen abstraction)

여기상태의 방향족 카르보닐 화합물은 수소 추



THF 용매속에서 AQ를 개시제로 MMA를 라디칼 중합한 결과를 보면 중합속도는 개시제 농도의 1/2승에 비례한다<sup>31</sup>.

$$-\frac{d[\text{MMA}]}{dt} = k[\text{MMA}]^{1.0}[\text{AQ}]^{0.5}[I_0]^{0.5}$$

$I_0$ : 입사광의 세기

출반응에 의하여 라디칼을 형성하며 그 대표적인 예가 anthraquinone(AQ) 및 2-tert-butylantraquinone(TBAQ)이고 벤조페논도 이 반응기구를 따르기도 한다<sup>30</sup>.

폴리에틸렌에 벤조페논을 섞어 254nm의 광을 조사하면 가교구조가 생기며 스티렌과 함께 광조사하면 폴리에틸렌 측쇄에 스티렌이 결합된다.

THF 용매속에서 AQ의 광중합 개시기구를 보면 다음과 같다<sup>18</sup>.

수소 추출반응의 용이도는 제거되는 수소를 가진 분자의 구조로부터 많은 영향을 받아서, 포화알칸에 비해 알킬 에테르, 아민, 알콜등이 보다 효과적이다. 특히 방향족 머캡탄 화합물이 수소 추출반응에 자주 이용된다. 여러 종류의 퀴논화합물 중에서 광개시제를 선택할 때는 퀴논화합물이 개시반응뿐 아니라 성장 또한 방해한다는 점에 유의해야 하며 개시반응속도가 빠를수록 정지반응도 용이하게 일어난다. 따라서 벤조페논이 가장 빠르게 개시반응을 일으키지만 대개 anthraquinone이나 phenanthraquinone을 광개시반응에 이용하는 것이다<sup>7</sup>.

### 9) 라디칼 광중합에 미치는 산소의 영향

폴리머의 중합도는 여러가지의 중합금지제에 의해 중합반응이 정지되어 제한되는데, 중합금지제로는 당초 모노머를 보관하기 위해 첨가된 안정제(히드로퀴논 등), 공기중의 산소, 또는 개시제 그 자체도 금지작용을 한다(예: 퀴논류).

중합금지제는 협의의 금지제(inhibitor)와 지연제(retarder)로 나눌 수 있으며, 금지제는 전부 소모될 때까지 중합을 금지하여 중합 유도기간(induction period)을 유발하고 지연제는 중합속도를 낮춘다.

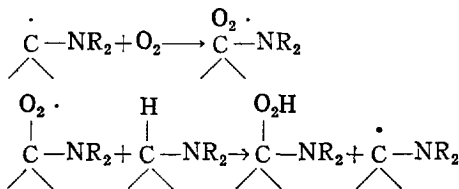
공기중의 산소는 라디칼과 결합하여 반응성이 낮은 ROO·라디칼을 생성하여 협의의 금지제로

작용한다. 특수한 경우 표면흡착된 산소는 광개시반응에 필수적인 작용을 하며 이 때도 주위의 산소는 중합금지작용을 한다<sup>32</sup>. 예를 들면 산화아연을 불균일계 광중합개시제로 하여 MMA를 중합하는 경우 등이다.

산소의 영향을 억제하는 방법으로는

- i) 환원제(sodium sulfite, stannous salt)첨가
- ii) oxygen scavenger사용
- iii) 젤라틴등 산소투과성이 낮은 결합제 사용
- iv) 질소 분위기 하에서 광조사

하는 등의 방법이 있다. 이러한 산소의 영향은 수소 추출반응에 의한 라디칼 중합에서는 적은데, 그 이유는  $\alpha$ -아미노 라디칼이 개시반응 뿐 아니라 용존산소의 농도를 떨어뜨려 주기 때문이다<sup>20</sup>.



이러한 산소의 불리한 영향은 라디칼 광중합에서는 피하기가 번거로운 일이며 이를 해결하기 위한 노력으로 이온 광중합(ionic photopolymerization) 많이 연구되고 있다.

#### 4-2. 양이온 광중합(cationic photopolymerization)

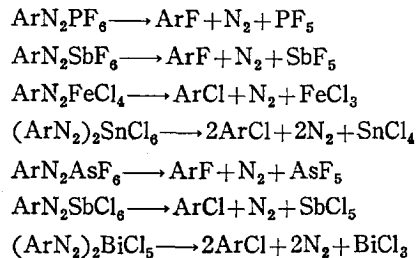
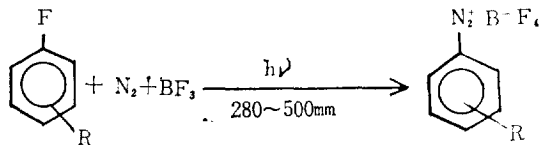
양이온 광개시제(cationic photoinitiator)를 이용하여 다양한 광중합이 가능하게 되었다. 양이온 광개시제의 사용으로 산소의 영향을 배제할 수 있고, 광중합반응 이외에도 이성화반응(isomerization), 재배치반응(rearrangement), 탈수반응, 축합반응, 제거반응(elimination)등에도 적용되고 있다<sup>33,34</sup>. 양이온 광개시제는 빛을 받아 강한 양성자산(protonic acids)을 발생하므로 통상적으로 양이온 중합 가능한 모노머의 광중합이 가능한 것으로 알려져 있다.

단점은 대부분의 양이온 광개시제가 디아조늄 염 형태로 되어 있어 분해될 때 질소 기체가 배출된다는 점이며 이때문에 1mil이하의 얇은 도포 막에만 적용 가능하다. 대부분의 개환반응은 이

중결합에 의한 중합보다 체적 수축이 적다는 점도 양이온 광중합의 장점으로 들 수 있다<sup>29</sup>.

#### 1) Diazonium 염

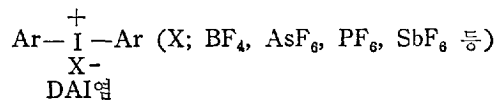
디아조늄 화합물의 광분해반응으로 루이스산인  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BiCl}_3$  등이 생성되어 에폭시 화합물 등 양이온 중합성 모노머의 중합이 가능하였다<sup>8</sup>.



이들 디아조늄 염은 저장안정성이 좋지 않고 광분해시에 질소 기체가 발생하는 불리한 점이 있어, 특별한 용매를 사용하거나 니트릴, 아미드, 술폰, 술폰사이드 계통의 화합물과 착물을 만들어 보관한다. 디아조늄 염의 활성, 안정성, 색소 등의 불리한 점을 극복하기 위하여 다른 오늄(onium) 염인 phosphonium, sulfonium, selenonium, iodonium 염이 개발되었다.

#### 2) Diaryliodonium 염

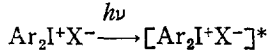
디아릴아이오도늄(DAI)염은 양이온 광중합의 광개시제로서 많은 우수한 성질을 갖고 있다<sup>33,34</sup>.



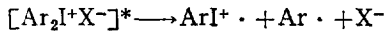
DAI 염은 양자수율  $\phi = 0.2(313\text{nm에서})$ 가 되는 높은 감광성을 가지며, 또한 열적으로 안정하여 상기의 디아조늄 염보다 저장성이 우수하다.

DAI 염이 광을 받으면 탄소-이오도드 결합이 균형분열(homolytic cleavage)되는 다음과 같은 주된 광화학 과정이 일어난다.

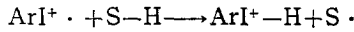
excitation



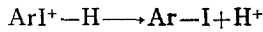
C-I bond cleavage



solvent interaction



loss of proton



그러므로 DAI 염 광분해반응의 총체적인 반응은 요오드화 방향족 화합물과 수종의 라디칼을 생성하는 동시에 양이온 중합반응에 기여하는 양성자산,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HAsF}_6$ ,  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HSbF}_6$  등을 생성하는 것이다. 그런데 DAI 염의 흡수 스펙트라를 보면 300nm 이상에서는 거의 광흡수가 일어나지 않는다. 따라서 장파장 UV나 가시광하에 양이온 광중합이 불가능하기 때문에 Table VII에 보인 염료 증감제를 사용하여 DAI 염의 광분해가 보통의 태양광으로도 가능하게 되었다.

DAI 염의 광분해로 생성된 상기의 양성자산 HX는 통상의 양이온 중합 가능한 모노머의 광중합에 이용되었다. DAI 염의 양이온 광중합반응은 다음의 화학식으로 표기된다.

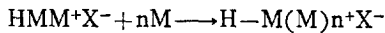
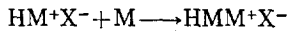
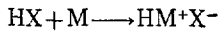
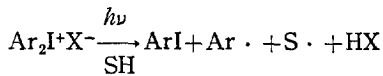


Fig.5에 DAI 염을 광개시제로 양이온 광중합되는 비닐 모노머, 시클로 에테르, 락톤, 시클로 설파이드 등의 예를 보였다<sup>33</sup>.

### 3) 기타 양이온 광개시제

오니움 염 양이온 광개시제로서 diarychloronium(DAC)염, diarylbromonium(DAB)염, triarylsulfonium(TAS)염, triarylselenonium(TASe)염 등이 보고되었다<sup>33</sup>.

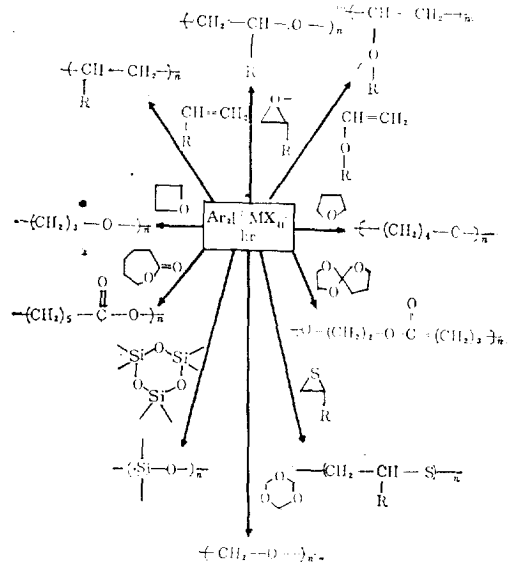
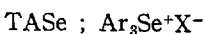
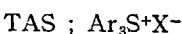
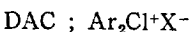
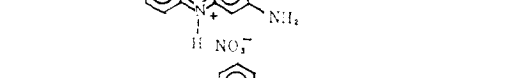
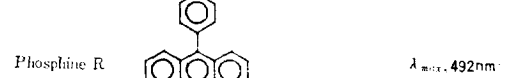
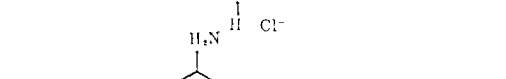
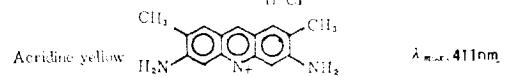
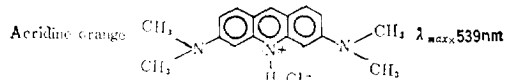
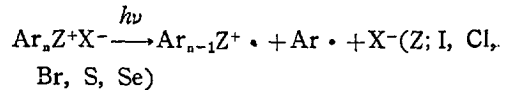


Figure 5. 디아릴아이오도늄 염 광개시제에 의한 양이온 광중합

이들과 앞에서 기술한 DAI 염은 빛에 조사되어 비가역적인 탄소-헤테로 원자 결합의 분열이 일어나고, 여기서 생성되는 양성자산 HX에 의하여 양이온 중합이 가능해진다.



- 社, 東京, 1977.
4. G. Oster and N.-L. Yang, *Chem. Rev.* **68**, 125(1968).
  5. 孫泰垣, 洪性一, *폴리머*, **5**(5), 334(1981).
  6. 강두환, 제 2회 高分子夏秀大學, (1980), 韓國高分子學會編.
  7. P. Walker, V.J. Webers. and G.A. Thommes, *J. photogr. Sci.*, **18**, 150(1970).
  8. Vincent D. Mc Ginniss, *photogr. Sci. Eng.*, **23**, 124(1979).
  9. G.A. Delsenne, *J. Rad. Curing*, **2**(Oct. 1979).
  10. Tsuguo Yamaoka, Koji Ueno and Takahiro Tsunoda, *polymer*, **18**, 81(1977).
  11. 西久保 忠 臣, 神奈川大學工學研究所所報 第 3號, 87(1980).
  12. Carlos M. previtali and Juan C. Scaiano, *J. Chem. Soc. perkin II*, 1667(1972).
  13. Carlos M. previtali and Juan C. Scaiano, *ibid*, 1672(1972).
  14. Makarand G. Joshi, *J. appl. polym. Sci.*, **26**, 3945(1981).
  15. I. Gupta, Satyendra N. Gupta and Douglas C. Neckers, *J. polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 147(1982).
  16. Kajuhiko Maruyama, Hiroyuki Furuta and Tetsuo Otsuki *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2421(1980).
  17. S. Adam and H. Gusten, *Tetrahedron*, **30**, 4249(1974).
  18. J. Hutchison and A. Ledwidth, *Adv. Polymer Sci.*, **14**, 49(1974).
  19. Hendrick J. Hageman and Ton Overeem, *Makromol. Chem., Rapid Comm.*, **2**, 719(1981).
  20. Cornelis J. Groenenboom, Hendrik J. Hageman, Ton Overeem. and Anton J.M. Weber, *ibid*, **183**, 281(1982).
  21. Hendrik J. Hageman, Franciscus P.B. Van der Maeden, and P.C.G.M. Janssen, *Makromol. Chem.*, **180**, 2531(1979).
  22. 伊藤 信義, 吉田 弘 and 江口 金滿, 名古屋市工業研究所報告, **51**, 29(1974).
  23. Stephen R. Clarke and Robert A. Shanks, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A14**, 69(1980).
  24. J. Hutchison and A. Ledwidth, *Polymer*, **14**, 405(1973).
  25. A. Pryce, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **59**, 166 (1976).
  26. Thomas Kurpiewski and John R. McDowell, *J. Rad. Curing*, **6**, 10(1979).
  27. G.A. Delzenne, U. Laridon and H. Peeters, *Eur. Polym. J.*, **6**, 933(1970).
  28. Munmaya K. Mishra, Subasini Lenka and Padma L. Nayak, *J. Polym. Sci., Polym Chem. Ed.*, **19**, 2457(1981).
  29. S. Peter Pappas, *Progress in Org. Coatings*, **2**, 333(1973/74).
  30. Gerald Oster, Gisela K. Oster and Harold Moroson, *J. Polym. Sci.*, **34**, 671 (1959).
  31. A. Ledwith, G. Ndaalio and A.R. Taylor, *Macromolecules*, **8**, 1(1975).
  32. G.A. Delzenne, W. Dewinter, S. Toppet and G. Smets, *J. Polym. Sci.*, pt.A, **2**, 1069(1964).
  33. James V. Crivello, *Chemtech*, 624(Oct. 1980).
  34. James V. Crivello and J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2441(1978).
  35. James V. Crivello and J.L. Lee, *Macromolecules*, **14**, 1141 (1981).
  36. R.S. Davidson and J.W. Goodin, *Eur. Polym. J.*, **18**, 589 (1982).
  37. *Modern Plastic Intn.*, 44(Nov. 1980).
  38. K.I. Jacobson and R.E. Jacobson, "Imaging Systems," John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. 1976.
  39. G.A. Delzenne, *Adv. Photochem.*, **11**, 1 (1979).