

광중합 개시제로서 Dione Monooxime Ester에 관한 연구 :
Ⅲ. Benzil Monooxime 및 Phenylpropanedione
Monooxime Ester에 의한 광중합 반응

채 규 호 · 박 광 명 · 안 광 덕*

전남대학교 공과대학 고분자공학과 · *한국과학기술원 고분자화학연구실
(1988년 11월 28일 접수)

Studies on Dione Monooxime Esters as an Initiator
of Photopolymerization :
Ⅲ. Photopolymerization Initiated by Benzil Monooxime
and Phenylpropanedione Monooxime Esters

Kyu Ho Chae, Kwang Myung Park, and Kwang-Duk Ahn*

Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwangju, 500-757, Korea

*Korea Advanced Institute of Science and Technology, Polymer Chem. Lab., P. O. Box 131, Cheongyang,
Seoul, 130-650, Korea

(Received November 28, 1988)

서 론

광개시제는 자외선 잉크 및 도료, 감광성 인쇄
제판재료와 광경화성 수지 등의 관련분야에 이용
되는 광중합반응의 구성요소중의 하나로서 용도
에 따라 적절히 선택하여야 기대하는 효과를 얻
을 수 있다. 현재 공업적으로 사용되고 있는 광
개시제는 벤조인 에테르, 안트라퀴논, 벤조페논류
가 주로 사용되고 있으며 최근에는 양이온 광개
시제도 개발되어 이용범위가 더욱 넓혀지고 있다.¹

전에 저자들은^{2,3} oxime ester를 기초로 한 중합
효율이 좋은 광개시제를 개발하기 위한 목적으
로 diacetyl monooxime ester 유도체의 광중합반
응을 연구한 결과, benzoin, benzoyl peroxide, diacetyl
등과 같은 기존의 광개시제보다 광중합효율이 유
사하거나 우수하였고 전형적인 라디칼 중합반응
의 특성을 보임을 알았다. 또 여러가지 dione

monooxime ester 유도체들에 대한 광분해반응을
연구한 결과 benzil monooxime ester 유도체들
보다는 diacetyl monooxime, phenylpropanedione
monooxime ester 유도체들이 광분해효율이 좋았
으며, p-t-butylbenzoyl, benzoyl기 등이 치환된
유도체들이 acetyl, methoxybenzoyl, dimethoxy
benzoyl기 등이 치환된 유도체들 보다 광분해효
율이 좋았다.³ 본 실험은 benzil monooxime ester
및 phenylpropanedione monooxime ester 유도체
들에 의한 광중합반응을 연구하였다.

실 험

기기 및 시약은 전에 보고한 논문과 같고 광개
시제는 전에 보고한 논문과 같은 방법으로 합성
하였다.^{2,3}

광중합 효율의 측정 : 광중합반응은 MMA를

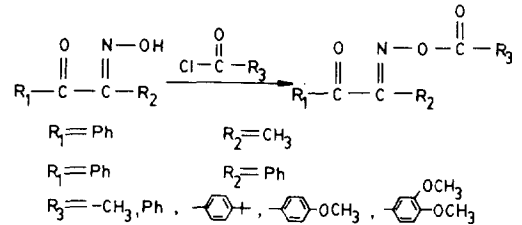
4ml씩 10개의 석영관에 넣고 dione monooxime ester 유도체들은 $1 \times 10^{-2}M$ 농도로 하여 질소가스를 10분간 불어 넣은 후 254nm의 자외선을 쬐었다. 광중합 효율은 조사후 각각 시료의 굴절율을 3회 측정하여 평균값을 취하고 폴리머 함량 (polymer content, %)대 굴절율과의 검정곡선으로부터 광중합후 생성된 폴리머의 수율의 변화로 나타내었다. 이때 굴절계의 온도는 순환항온조를 사용하여 20°C로 일정하게 유지하였다.

분자량 및 분자량 분포의 측정 : MMA를 10ml씩 4개의 석영관에 넣고 광개시제는 t-butylbenzoyl기가 치환된 1-phenyl-1,2-propanedione monooxime t-butylbenzoyl ester(PMTB)와 benzil monooxime t-butylbenzoyl ester(BMTB), 그리고 라디칼 광개시제인 benzoyl peroxide를 사용하여 각각의 농도를 $1 \times 10^{-2}M$ 로 한 다음 254nm의 자외선을 쬐어 bulk 광중합시켰다. 광중합후 잔여 모노머는 감압증발시켜 제거하고 메탄올에 침전시킨 후 얻어진 폴리머는 "Styragel" 컬럼을 사용한 GPC에 의해 분자량분포를 측정하였다. 또 조사시간에 따른 폴리머 분자량의 변화는 개시제의 농도를 $5 \times 10^{-3}M$ 로 하고 254nm의 자외선을 조사시켜 MMA를 bulk 광중합시키고 잔여 모노머는 감압증발 및 메탄올에 침전시켜 제거하였다. 얻어진 폴리머는 아세톤에 녹여 Ostwald 점도계를 사용하여 점도를 측정하였다. 분자량은 고유점도를 계산한 후 $[\eta]=7.5 \times 10^{-3} Mw^{0.7}$ 의 식으로부터 구하였다.⁴

광중합반응에 대한 상자성이온과 계간전이 이온의 효과 : $1 \times 10^{-3}M$ 의 BMTB와 $1 \times 10^{-3}M$ 의 상자성 이온($Ni(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $CoCl_2$), 그리고 acrylamide 0.1M의 메탄올 용액 10ml를 석영관에 넣고 질소가스로 10분 정도 불어넣은 후 254nm의 자외선을 조사하였다. 조사시간에 따른 용액의 탁도를 측정하여 중합에 미치는 영향을 관찰하였고 계간전이 이온인 Ag^+ 의 효과도 위와 동일한 방법으로 실험하여 중합반응에 미치는 효과를 관찰하였다.

결과 및 고찰

본 실험에서는 Scheme 1과 같은 10종의 dione monooxime ester 유도체들에 대한 광중합반응을 연구하였다.



Scheme 1

광중합반응의 상대적효율은 MMA의 bulk 중합에 의해서 측정하였으며 중합의 정도는 굴절율을 이용하여 폴리머함량(%) 대 굴절율과의 검정곡선을 얻고 이것으로부터 생성된 폴리머의 수율을 측정하였다. phenylpropanedione monooxime ester 유도체들에 의한 광중합반응은 p-t-butylbenzoyl > phenyl > acetyl기 등이 치환된 순서대로 광분해효율이 좋았고 methoxybenzoyl, dimethoxybenzoyl 등이 치환되었을 때는 좋지 않았다(Fig. 1). 이와 같은 경향은 이 화합물들이 광분해가 일어나는 순서와 대체적으로 일치하고 있다.³ benzil monooxime ester의 경우에는 phenyl > p-t-butylbenzoyl > methoxybenzoyl기의 순서로 광중합반응이 일어났는데(Fig. 2), phenylpropanedione monooxime ester 유도체보다 광중합효율이 좋지 않았다. 이와같은 경향은 benzil monooxime ester 유도체들이 흡광도가 높아 빛의 흡수율은 좋지만 phenylpropanedione monooxime ester 유도체들에 비해 라디칼을 생성하는 단계인 광분해반응의 양자수득율이 상대적으로 작기 때문으로 생각된다.

이 유도체들을 광개시제로 사용하여 합성된 PMMA의 분자량분포 및 특성을 관찰하기 위해 두시간 동안 bulk 광중합시켜 얻은 폴리머를 광개시제의 종류에 따라 GPC로 분석한 결과는 Fig. 3과 같다. 광개시제에 따라 각각 다른 분자량과 분산도를 나타냈으며 전형적인 라디칼 개시제인 benzoyl

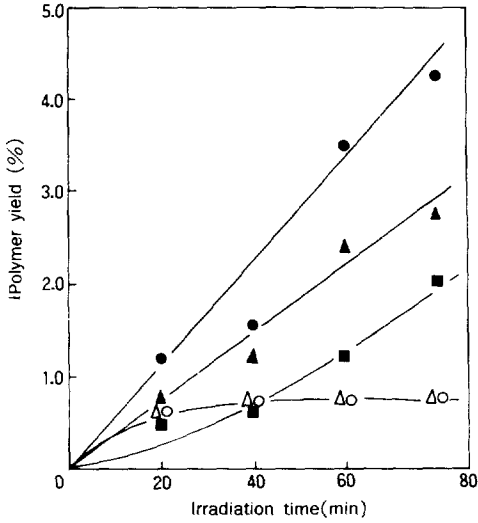


Fig. 1. Photopolymerization efficiency of MMA initiated by phenylpropanedione monooxime ester derivatives : benzoyl ester (▲), p-t-butylbenzoyl ester (●), acetyl ester (■), p-methoxybenzoyl ester (○), dimethoxybenzoyl ester (△). Initiator concentration : $1 \times 10^{-2} M$.

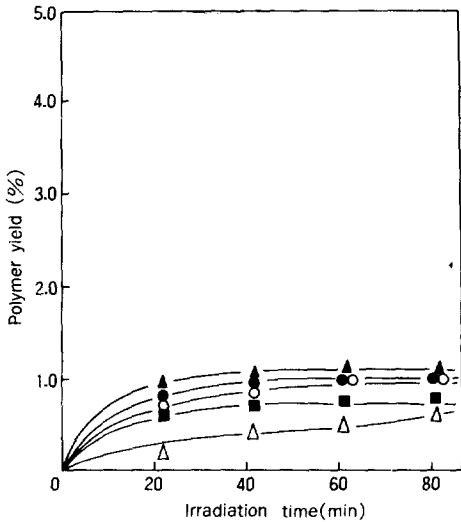


Fig. 2. Photopolymerization efficiency of MMA initiated by benzil monooxime ester derivatives : benzoyl ester (▲), p-t-butylbenzoyl ester (●), acetyl ester (■), p-methoxybenzoyl ester (○), dimethoxybenzoyl ester (△). Initiator concentration : $1 \times 10^{-2} M$.

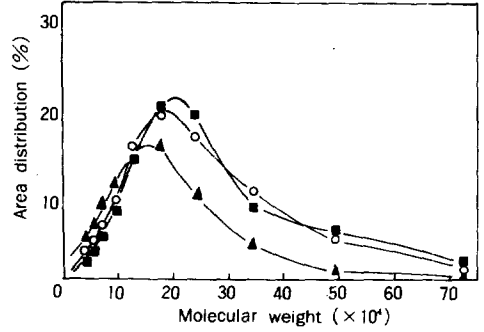


Fig. 3. Molecular weight distribution of PMMA prepared by bulk photopolymerization of MMA with photoinitiators ($1 \times 10^{-2} M$), PMTB (▲), BMTB (■) and benzoyl peroxide (○). (GPC results in toluene solvents).

peroxide를 사용하여 광중합하여 얻은 폴리머의 분자량분포와 비교하였을 때 거의 비슷한 형태를 나타내었고 분자량의 분산도값은 PMTB가 2.69, BMTB가 1.60 그리고 benzoyl peroxide가 1.86이었다. 조사시간에 따른 PMMA의 분자량변화는 점도변화에 의해서 측정하였는데 BMTB를 사용하여 광중합한 PMMA의 분자량변화는 조사시간에 따라 큰 변화는 보이지 않았고 약 60,000~80,000정도의 분자량을 얻을 수 있었다. 이러한 결과로 볼때 조사시간 초기에 이미 고 분자량 중합체를 형성하고 조사시간이 증가하여도 분자량은 크게 변화하지 않고 일반적인 라디칼 중합반응과 마찬가지로 계속적인 광개시제의 분해에 의해 분자수만 증가하기 때문으로 생각된다.

이 광중합반응이 광개시제의 들뜬 단일상태에서 일어날 것인지 아니면 삼중상태에서 일어날 것인지를 알기위해 상자성 이온과 계간전이 이온에 의한 효과를 관찰하였다. 광화학반응에서 그 중간체가 들뜬 삼중상태에서 일어날때 상자성물질을 첨가하면 그 반응이 퀸칭(quenching)되는 것은 잘 알려져 있는데, F. Bordin 등은⁵ psoralen과 피리미딘 염기를 광고리부가반응 시킬 때 상자성이온과 산소를 이용하여 그 반응이 들뜬 삼중상태에서 일어남을 관찰하였다. 왜냐하면 광고

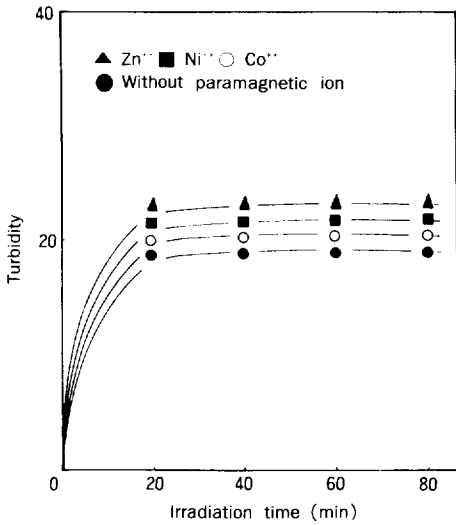


Fig. 4. Effect of paramagnetic ion($1 \times 10^{-3}M$) on photopolymerization of acrylamide in methanol. Initiator : BMTB($1 \times 10^{-3}M$).

리 부가반응이 상자성이온이나 산소에 의해 억제되었기 때문이다. 본 실험에서는 삼중상태의 퀸칭인 상자성 이온(Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+})을 넣었을 때 탁도변화에 따른 acrylamide의 광중합반응을 관찰하였다. Fig. 4에서와 같이 상자성 이온의 효과는 관찰할 수 없었으며 따라서 본 광중합반응은 삼중상태에서 일어나지 않음을 알 수 있었다. 또 중원자(heavy atom)염인 KI 또는 알킬할라이드는 $S_1 \rightarrow T_1$ 계간전이를 증가시킨다는 사실은 잘 알려져 있는데⁶ 계간전이를 잘 일으키는 이온인 Ag^+ 을 넣고 탁도에 의한 acrylamide의 광중합반응을 관찰한 결과는 Fig. 5와 같이 퀸칭이 일어났음을 알 수 있었다. 따라서 이 반응은 광개시제의 단일상태에서 분절반응이 일어나 개시되는 반응임을 알 수 있다.

감사의 말 : 본 연구는 1987년도 문교부 자유공모과제 학술연구조성비에 의해 수행되었으므로

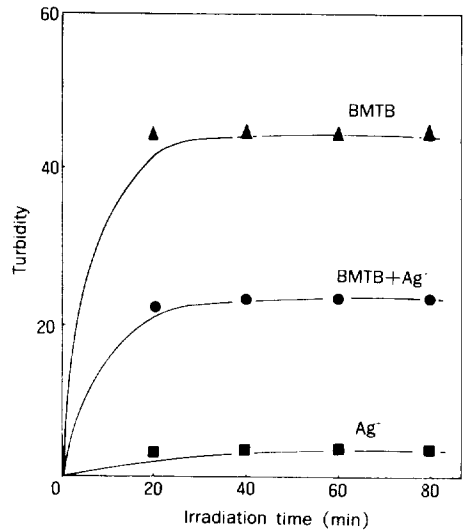


Fig. 5. Effect of silver ion($1 \times 10^{-3}M$) on photopolymerization of acrylamide in methanol by photoinitiator BMTB($1 \times 10^{-3}M$).

이에 감사한다.

참 고 문 헌

1. K.-D. Ahn, Y. Y. Kim, and N. K. Park, *Polymer(Korea)*, **6**, 370(1980).
2. K. H. Chae, K. M. Park, C. S. Kim, and K. -D. Ahn, *Polymer(Korea)*, **12**, 263(1988).
3. K. H. Chae, K. M. Park, W. C. Choi, and J. M. Kim, *Polymer(Korea)*, **12**, 740(1988).
4. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Wiley-Interscience Publication, New York (1975).
5. F. Bordin and R. Bevilacqua, *Photochem. Photobiol.*, **17**, 191(1973).
6. R. O. Rahn and L. C. Landry, *Photochem. Photobiol.*, **18**, 29(1973).