

광중합 개시제로서 Dione Monooxime Ester에 관한 연구 : I. Diacetyl Monooxime Ester에 의한 광중합 반응¹

채 규 호 · 박 광 명 · 김 천 식* · 안 광 덕**

전남대학교 공과대학 고분자공학과

*금호타이어 연구소 · **한국과학기술원 고분자화학연구실

(1988년 2월 3일 접수)

Studies on Dione Monooxime Esters as an Initiator of Photopolymerization : I . Photopolymerization Initiated by Diacetyl Monooxime Esters¹

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

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

**Kumho & Co. R & D Center, P.O.Box 180, Kwangju 501-600, Korea*

***Korea Advanced Institute of Science and Technology, Polymer Chem. Lab.,*

P.O.Box 131, Cheongyang, Seoul 131-650, Korea

(Received February 3, 1988)

요 약 : Diacetyl monooxime에 광분해 효율을 증가시킬 수 있는 5종의 치환기를 도입하여 diacetyl monooxime ester를 합성하고 광분해 효율과 광중합 효율을 비교하였다. 이 유도체들에 254nm의 자외선을 쬔었을 때, *p*-*t*-butylbenzoyl>*p*-methoxybenzoyl>benzoyl>dimethoxybenzoyl>acetyl기가 치환되었을 때의 순서로 광분해가 잘 일어났고 benzoyl>dimethoxybenzoyl>*p*-*t*-butylbenzoyl>*p*-methoxybenzoyl>acetyl기가 치환되었을 때의 순서로 광중합 반응이 잘 일어났다. 이 유도체들에 의한 광중합 반응은 benzoin, benzoyl peroxide, diacetyl과 같은 기존의 광개시제와 비교하였을 때 유사 또는 우수하였으며 전형적인 라디칼 중합반응에 의한 분자량 특성 및 분포를 보였다.

Abstract : Five derivatives of diacetyl monooxime ester were synthesized by the reaction of diacetyl monooxime and corresponding acyl halides and used as photoinitiators. The relative photodecomposition efficiency by irradiation at 254nm UV light was decreased in the order of *p*-*t*-butylbenzoyl>*p*-methoxybenzoyl>benzoyl>dimethoxybenzoyl>acetyl derivatives and the photopolymerization tendency with MMA monomer was decreased in the order of benzoyl>dimethoxybenzoyl>*p*-*t*-butylbenzoyl>*p*-methoxybenzoyl>acetyl derivatives. The photopolymerization efficiency of these derivatives was superior or similar to that of the general photoinitiators such as benzoin, benzoyl peroxide and diacetyl. Molecular weight distribution of the polymers obtained by these photoinitiators was similar to that of the properties of typical radical photopolymerization.

서 론

빛을 이용한 중합반응은 열중합 반응과는 다른 여러가지 특성이 있기 때문에 특정목적에 위한 새로운 중합반응으로서 그 이용이 증대되고 있다. 광중합 반응은 종래의 열중합 반응에 비해 매우 낮은 온도에서도 수행할 수 있고 광이 조사된 국소에만 반응이 깨끗이 순간적으로 행하여지므로 광화상형성 기능과 광경화 기능이 있어 자외선 잉크 및 도료, 감광성 인쇄판재료와 반도체 포토 레지스트등의 관련분야에 이 반응의 응용이 확대되고 있다.^{2~5} 이러한 광중합 반응에서는 중요한 구성요소 중의 하나인 광개시제를 잘 선택하여 적절히 사용해야 기대하는 효과를 얻을 수 있다.

광개시 중합반응은 주로 생성된 개시제 라디칼의 연쇄중합에 의한 것으로, 광개시제는 아조 화합물, 과산화물, 벤조인 및 그 유도체, 옥시메스테르, 유기 할로젠 화합물, 벤조페논류 등이 사용되고 있다.⁶ 이러한 광개시제가 공업적으로 사용되기 위해서는 반응계의 중합조건, 광개시제의 열적 안정성, 광 반응성, 최종제품의 변색성, 독성 등이 고려되어야 한다. 예를 들면 아조 화합물의 광개시제로서의 단점은 열안정성이 낮고 라디칼 생성 속도가 느리며 질소가스가 발생한다. 또 과산화물은 보존 안정성이 낮은 문제가 있고 벤조인 유도체는 노란색을 띠며 저장 안정성을 향상시키기 위해 다른 물질을 첨가한다. 또 양이온 광개시제는 대부분 디아조니움 염으로 되어있어 분해될때 질소가스가 배출되는 단점이 있다.

한편, oxime ester 화합물은 N-O 결합 에너지가 53 kcal / mole로 다른 결합 에너지 보다 낮기 때문에 광에 의해 쉽게 분해되므로 이 화합물에 대한 광화학적 반응이 많이 연구되었다.^{7~10} 또 이 화합물은 열에 대한 안정성이 높고 독성이 적으므로 광개시제로서 이용가치가 높을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 oxime ester 보다 광중합 효율이 좋은 것으로 알려진 dione monooxime ester를 기초로한 새로운 광개시제를 개발하기 위

한 첫 단계로서 diacetyl monooxime에 광분해 효율을 증가시킬 목적으로 5종의 ester 치환기를 도입하여 diacetyl monooxime ester 유도체들을 합성하고 그것들의 광분해 효율과 광중합 반응을 연구하였다.

실 험

시 약 : diacetyl monooxime, *p*-tert-butylbenzoyl chloride, 4-methoxybenzoyl chloride, 3,4-dimethoxybenzoyl chloride는 미국 Aldrich 회사제를, acetyl chloride와 benzoyl chloride는 일본 Shinyo 회사제를 정제하지 않고 사용하였다. 또한 피리딘, 메탄올, 아세트니트릴은 일급시약을 사용하였고 기타 일반적인 용매는 일급시약을 그대로 사용하였다.

기 기 : 자외선 흡수분광기는 Varian superscan 3 model을, 적외선 흡수분광기는 Shimadzu model IR-430을, 핵자기공명 분석기는 Varian T-60A를 사용하였다. 굴절계는 Fisher #13-964 model을 사용하였으며 자외선의 조사는 미국 New Southern California 회사의 Rayonet 광반응기 model RPR-100 을 사용하였고 merry-go-round 장치로 자외선을 균일하게 조사시켰다.

광개시제의 합성 : 0.01 몰의 diacetyl monooxime을 8 ml의 피리딘에 녹인 후, 얼음 중탕을 사용하여 약 5°C로 유지하면서 0.01-0.012mole의 acyl halide를 천천히 떨어 뜨리면서 반응시켰다(단, 4-methoxybenzoyl chloride와 3,4-dimethoxybenzoyl chloride는 피리딘에 녹여 반응시켰다). 반응 혼합물은 기름 중탕 내에서 50~70 °C 정도로 2~3 시간동안 환류시킨 후 침전물은 제거하고 잔여 피리딘은 감압증발시켜 완전히 제거하였다. 반응 생성물은 헥산 또는 사이클로헥산으로 2회 재결정하였으며 이때 수율은 20~40 %였다.

광분해 효율의 측정 : 합성한 광개시제를 석영관에 넣고 10 ml의 메탄올에 잘 녹인 다음 254 nm에서의 흡광도를 균일하게 1.6으로 조절하였다. 질

소가스를 15분 정도 불어 넣어 용존산소를 제거한 다음 입구를 밀봉하고 254 nm UV 램프 2개를 사용하여 시간에 따라 조사시켰다. 광분해 효율은 조사시간에 따라 최대 흡수파장에서 자외선 흡광도의 변화를 측정하여 구하였다.

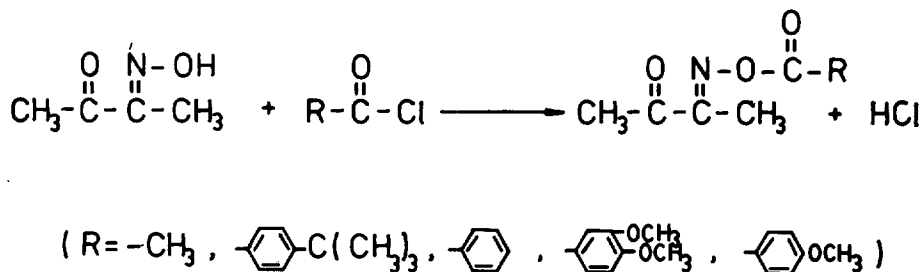
광중합 효율의 측정 : 개시제의 종류에 따른 광중합 효율은 MMA의 bulk 광중합을 이용하였는데, MMR 4ml 씩을 넣은 9개의 quartz cell에 합성한 5종의 광개시제 및 benzoin, benzoyl peroxide, diacetyl을 $1 \times 10^{-2} M$ 을 가한 후 254 nm의 자외선을 조사하였다. 광중합 효율은 굴절계로 광중합 반응물의 굴절지수를 $20 \pm 0.05^\circ C$ 에서 측정하여 얻었다. 또한 acryl amide의 광중합 반응의 효율은 메탄올 용액에서 turbidity를 측정하여 구하였다.

분자량 및 분자량분포 측정 : 광중합된 고분자의 분자량분포는 톨루엔을 용매로 GPC(Waters model 150-c ALC/GPC)를 이용하여 얻었다. 또한 조사 시간에 따른 PMMA의 분자량 측정은 아세톤 용액에서 고유점도(η)를 계산하여 $[\eta] = KM^a$ 식에 의해 분자량을 구하였는데, 이때 K 및 a 값은 각각 0.75×10^{-2} , 0.7을 사용하였다.¹¹

결과 및 고찰

Diacetyl monooxime에 광분해 효율을 증가시킬 목적으로 5종의 ester 치환기를 도입시켜 diacetyl monooxime ester 유도체를 합성하였다(Scheme I).

Scheme I.



합성된 5종의 유도체들의 수율은 20~40 %였으며 녹는점 측정 및 UV, IR, NMR 등의 분광학적 방법에 의해 구조를 확인하였다. diacetyl monooxime ester 유도체들의 자외선 최대 흡수파장 및 녹는점은 Table 1과 같다. 이 화합물들의 자외선 흡수 스펙트럼은 Fig. 1에서와 같이 220~300 nm에서 ($\pi - \pi^*$) 전이의 최대 흡수파장을 가지고 있고 이 파장에서의 최대 흡광계수는 10,000~23,000 정도였다. 또 350 nm 부근에서 ($n - \pi^*$) 전이의 흡수띠를 볼 수 있는데, 이때의 흡광계수는 30~620 정도였다. 이 유도체들의 자외선 흡수 스펙트럼의 특성은 페닐기의 수가 증가할수록 흡광계수가 증가하였으며, *t*-butylbenzoyl, methoxybenzoyl, dimethoxybenzoyl 기들이 치환되며 보다 더 장파장 쪽으로 이동하며 흡수띠가 넓어지고 흡광계수가 더 증가함을 알 수 있다.

Diacetyl monooxime ester 유도체들의 적외선 스펙트럼은 $1,760 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 에스테르의 $\text{C}=\text{O}$ 신축운동 흡수띠가 강하게 나타났고 $1,700 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 옥심의 $\text{C}=\text{N}$ 흡수띠가, $1,600 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 방향족 이중결합의 흡수띠가 나타났다. 또 합성된 물질 모두 $3,300 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 N-O-H 기의 흡수띠가 없어진 것으로 보아 옥심 에스테르가 합성되었음을 알 수 있었다. 이 화합물들의 핵자기공명 스펙트럼은 *t*-부틸기가 1.4 ppm에서, 메틸기가 2.2~2.6 ppm에서 나타났고 메톡시 기는 4.0 ppm, 페닐기 7~8 ppm 부근에서 피크가 나타났다. 대표적으로 diacetyl monooxime *t*-butylbenzoyl ester(DMTE)의 NMR 스펙트럼은 Fig.

Table 1. UV Spectral Data and Melting Points of Diacetyl Monooxime Ester Derivatives.

Formula	R	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\pi, \pi^*)$	m.p.($^{\circ}\text{C}$)
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{N} - \text{O} - \text{C} - \text{R} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	$-\text{CH}_3$	220	12,000	91~92/16 mmHg (b.p.)
	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$	248	21,000	61~62
	C_6H_5	237	18,000	112~115
	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$	270 300	11,000 9,600	131~133
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	273	23,000	73

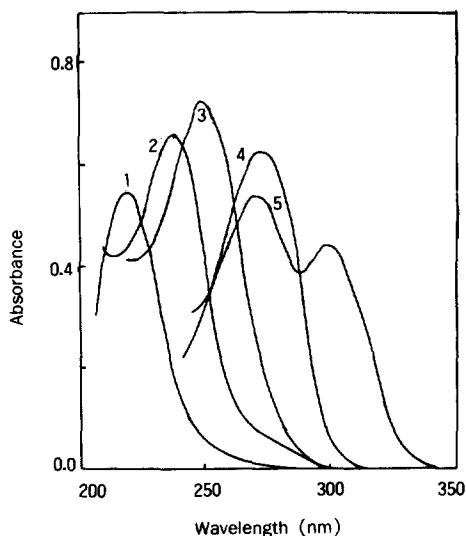


Fig. 1. UV spectra of diacetyl monooxime ester derivatives. 1, acetyl ester : 2, benzoyl ester : 3, *p*-*t*-butylbenzoyl ester : 4, *p*-methoxybenzoyl ester : 5, dimethoxybenzoyl ester.

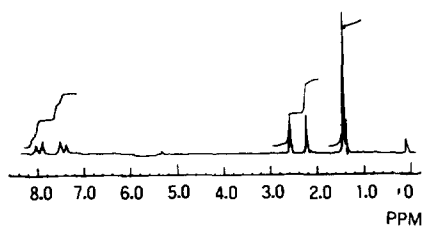


Fig. 2. NMR Spectrum of DMTE in CCl_4 .

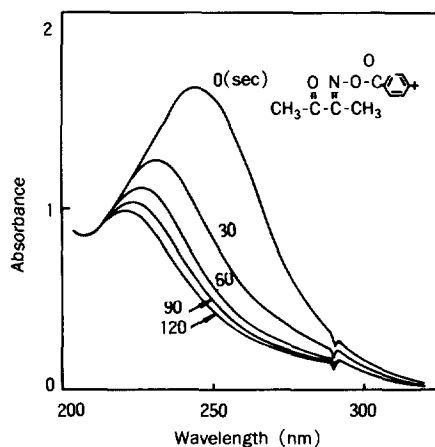


Fig. 3. UV spectral change of diacetyl monooxime *t*-butylbenzoyl ester (DMTE) with various irradiation time.

2와 같다.

합성한 diacetyl monooxime ester 유도체들의 광분해 반응은 메탄올 용액에서 254nm의 자외선을 조임에 따라 최대 흡수파장에서 흡광도의 감소로부터 측정하였다. Fig. 3은 DMTE의 자외선 조사에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화를 나타냈다. 자외선을 조임에 따라 광분해가 급격히 진행되었으며 반응조건 하에서 2분 이내에 약 90%의 광분해가 일어났다. Fig. 4는 합성된 5종의 유도체들의 조사시간에 따른 상대적인 광분해 효

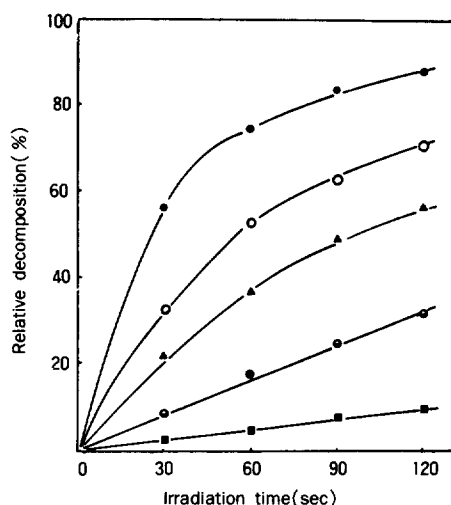


Fig. 4. Relative photodecomposition of diacetyl monooxime ester derivatives in MeOH : *p*-methoxybenzoyl ester (○), benzoyl ester (▲), *p*-*t*-butylbenzoyl ester (●), dimethoxybenzoyl ester (◐), acetyl ester (■).

을 나타낸 것인데, 치환기(R)에 따른 광분해는 *t*-butylphenyl > *p*-methoxyphenyl > phenyl > dimethoxyphenyl > methyl의 순서로서, acetyl 또는 dimethoxybenzoyl 기보다는 *t*-butylbenzoyl기가 치환되었을 때 광분해가 더 빨리 일어났다. 이와같이 반응성에 차이가 나는 이유는 분절반응이 일어나는 들뜬상태에서의 양자수득율과 관계가 있을 것으로 생각된다.

합성한 diacetyl monooxime ester 유도체들의 광중합 반응효율 및 광분해와의 상관관계를 알아보기 위해 MMA를 단량체로 사용하여 개시제 종류에 따른 bulk 광중합 반응을 비교하였다. M. A. Nayer등¹²은 MMA의 광중합에 대한 속도연구에서 기존의 무게 측정법이나 dilatometer를 사용하는 경우 특히 높은 전하율 영역에서 속도를 관찰하는데 오차가 많아서 새로운 형태의 굴절계를 이용하였다. 본 실험에서는 광중합 효율을 측정하기 위해 Fig. 5와 같은 폴리머 함량 대 굴절율과의 검정곡선을 얻었다. 이와같은 검정곡선으로부터 광개시제 종류에 따른 MMA의 bulk 광중합 결과는 Fig. 6과 같다. 치환기(R)에 따른

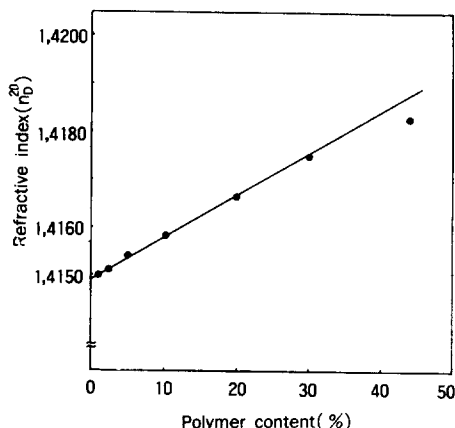


Fig. 5. Calibration curve for refractive index vs. PMMA contents in MMA at 20°C.

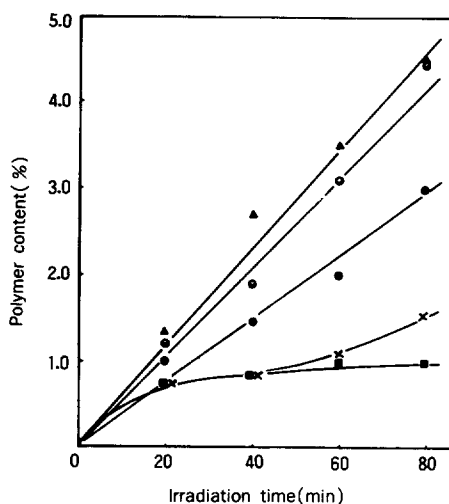
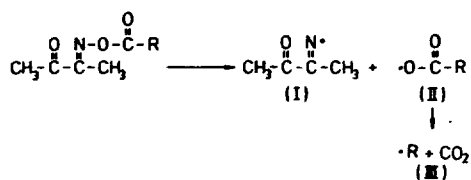


Fig. 6. Photopolymerization efficiency of MMA initiated by diacetyl monooxime ester derivatives: benzoyl ester (▲), dimethoxybenzoyl ester (◐), *p*-*t*-butylbenzoyl ester (●), *p*-methoxybenzoyl ester (×), acetyl ester (■).

MMA의 광중합은 phenyl > dimethoxyphenyl > *t*-butylphenyl > methoxyphenyl > acetyl의 순서로 반응이 잘 일어났는데, 이것은 광분해 반응과는 큰 상관관계를 보이지 않았다. 이것은 Scheme II에서 광분해된 생성물 자체 (I), (II)가 광중합을 개시시킨다면 광분해가 잘 되는 유도체에 의하여 중합반응도 잘 일어날 것으로 생각되나, 생성물

Scheme II.



(II)의 decarboxylation으로 생성된 R의 알킬 라디칼 (III)이 실질적으로 중합을 개시하는 것으로 알려져 있고,¹³ 또 라디칼 생성을 및 안정성과도 관계가 있기 때문에 이러한 결과를 보인 것으로 생각된다

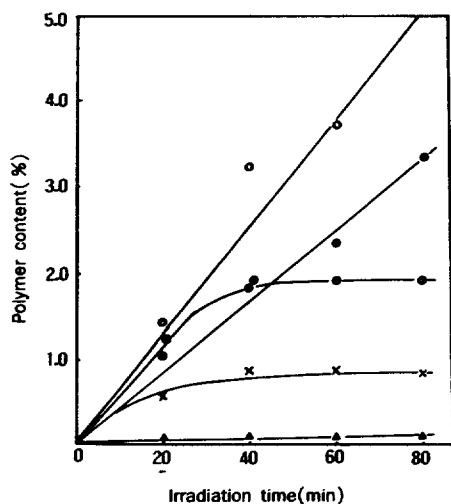


Fig. 7. Photopolymerization efficiency of MMA initiated by DMTE and general photoinitiators : benzoin (○), DMTE (●), benzoyl peroxide (●), diacetyl (×), no sensitizer (▲).

합성한 개시제들과 기존의 잘 알려진 광개시제들의 광중합 효율을 비교한 결과는 Fig. 7과 같다. MMA의 광중합 반응은 benzoin>DMTE>benzoyl peroxide>diacetyl의 순서로 반응이 잘 일어났으며 이와같이 새로 합성된 광개시제는 기존의 광개시제에 비해 광중합 반응의 효율이 결코 열세하지 않음을 알 수 있었다. 또 메탄올 용액에서 acryl amide의 광중합 반응을 turbidity로 측정한 결과 비슷한 경향을 보였다.

Diacetyl monooxime ester를 개시제로하여 생성된 고분자 물질의 분자량 분포 특성을 알아보기 위해 DMTE와 대표적인 라디칼 광중합 개시제인 benzoyl peroxide를 사용하여 2시간 동안 254 nm의 자외선을 조사한 후 합성한 MMA의 bulk 광중합 생성물의 분자량 및 분자량 분포를

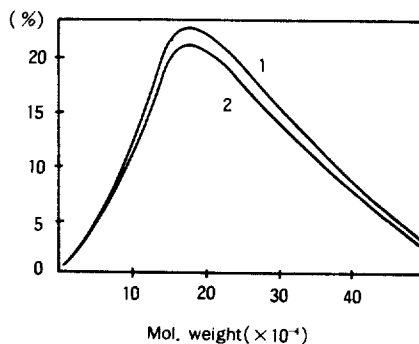


Fig. 8. Molecular weight distribution of PMMA prepared by bulk photopolymerization of MMA with photoinitiators, DMTE (curve 1) and benzoyl peroxide (curve 2). (GPC curves with toluene solvent).

Table 2. Molecular Weight of PMMA Prepared by Bulk Photopolymerization of MMA with Two Different Initiators*.

Initiator (5×10^{-3} M)	Mol. wt.	Mn	Mw	Mz	Mv	Dispersity
(1) diacetyl monooxime t-butylbenzoyl ester		124,000	193,000	266,000	193,000	1.55
(2) benzoyl peroxide		107,000	198,000	341,000	198,000	1.85

* GPC measurements were performed with toluene at 20°C by using Styragel columns.

비교한 결과는 Table 2 및 Fig. 8과 같다. 일반적으로 라디칼 중합에 의한 선형 고분자의 polydispersity index($\overline{M}_w / \overline{M}_n$)는 1.5에서 2.0사이로 알려져 있는 바, DMTE를 개시제로하여 합성한 PMMA는 1.55였고 benzoyl peroxide의 경우는 1.85를 나타냈다. 따라서 diacetyl monooxime ester에 의한 광중합 반응은 전형적인 라디칼 중합반응의 특성을 보이고 있다.

결 론

1) diacetyl monooxime에 광분해 효율을 증가시킬 수 있는 5종의 치환기를 도입하여 diacetyl monooxime ester를 합성하였다. 이 화합물들의 자외선 흡수 최대파장은 200~300 nm 였고 최대 흡광계수는 9,600~23,000의 범위였다.

2) 합성된 유도체에 254nm의 자외선을 쏘이면 쉽게 광분해 되었으며 치환기에 따른 광분해는 *t*-butylbenzoyl> *p*-methoxybenzoyl> benzoyl> dimethoxybenzoyl> acetyl의 순서로 광분해가 잘 일어났고, 광중합 효율은 benzoyl>dimethoxybenzoyl> *p*-*t*-butylbenzoyl>*p*-methoxybenzoyl>acetyl의 순서로 중합반응이 잘 일어났다.

3) 합성된 diacetyl monooxime ester 유도체와 기존의 일반적인 광개시제인 benzoin, benzoyl peroxide, diacetyl등과 광중합 효율을 비교한 결과 유사 또는 우수하였으며, 분자량분포 및 특성은 전형적인 라디칼 개시제인 benzoyl peroxide와 매우 비슷하였다.

감사의 말 : 본 논문은 1987년도 문교부 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Photopolymer 1.
2. 永松元太郎, 乾英夫, "感光性 高分子", 講談社, 東京, 1977.
3. T. Davidson, "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, American Chemical Society, 1984.
4. E. D. Feit and C. W. Wilkins, Jr., "Polymer Materials for Electronic Applications", ACS Symposium Series 184, American Chemical Society, 1982.
5. C. G. Roffey, "Photopolymerization of Surface Coatings", John Wiley & Sons, New York, 1982.
6. K-D. Ahn, Y. Y. Kim and N. K. Park, *Polymer (Korea)*, **6**, 370(1980).
7. J. P. Vermes and R. Beugelomans, *Tetrahedron Letters*, 2091(1969).
8. H. Ohta and K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **48**, 2393(1975).
9. G. A. Delzenne, U. Laridon and H. Peeters, *Eur. Polym. J.*, **6**, 933(1970).
10. T. Sato and H. Obase, *Tetrahedron Letters*, 1633(1967).
11. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Wiley-Interscience Publication, (1975).
12. M. A. Nayer and F. W. Billmeyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2181(1953).
13. S. I. Hong, T. Kurosaki and M. Okawara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2553 (1974).