

Dione Monoxime 및 Oxime Toluenesulfonate에 의한 Poly(glycidyl methacrylate)의 양이온 광가교반응

채 규 호 · 박 광 명 · 최 화 춘 · 곽 진 탁

전남대학교 공과대학 고분자공학과

(1993년 2월 26일 접수)

Cationic Photo-crosslinking of Poly(glycidyl methacrylate) by Dione Monoxime and Oxime Toluenesulfonates

Kyu Ho Chae, Kwang Myung Park, Wha Choon Choi, and Jin Tag Gwag

Department of Polymer Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757

(Received February 26, 1993)

요 약 : 양이온 광개시제로서 3종의 dione monoxime과 2종의 oxime 화합물들의 toluenesulfonate ester 유도체들의 합성을 시도한 결과 diacetyl monoxime toluenesulfonate(I)과 phenylpropanedione monoxime toluenesulfonate(II)는 생성물이 불안정하여 합성할 수 없었다. 합성된 양이온 광개시제들의 광분해속도는 benzil monoxime toluenesulfonate(III) > acetophenone oxime toluenesulfonate(IV) > benzophenone oxime toluenesulfonate(V)의 순서로서 dione monoxime 유도체가 oxime 유도체보다 광분해효율이 좋았다. 이 화합물들에 의한 PGMA의 초기 광가교반응 속도는 이들의 광분해속도 순서와 일치하였으나 첨가된 개시제의 양이 많으면 많을수록 가교도가 증가하였다. 이 화합물들에 의한 PGMA의 광가교반응은 전형적인 양이온 광개시제의 반응특성을 보였으며 자외선 조사에 따른 pH 변화, 광생성물의 분석결과에 의해 PGMA의 광가교반응 메카니즘을 제안하였다.

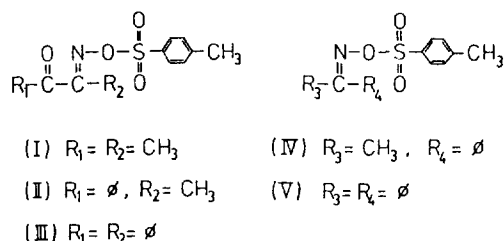
Abstract : Synthesis of toluenesulfonate ester derivatives of three dione monoxime and two oxime compounds was attempted as a cationic photoinitiator, however, diacetyl monoxime toluenesulfonate(I) and phenylpropanedione monoxime toluenesulfonate(II) could not be synthesized because of their unstability. The order of photodecomposition rate for the synthesized toluenesulfonate derivatives was benzil monoxime toluenesulfonate(III) > acetophenone oxime toluenesulfonate(IV) > benzophenone oxime toluenesulfonate(V). This result shows that dione monoxime toluenesulfonate derivatives photodecomposed more efficiently than oxime toluenesulfonate derivatives. The order of photo-crosslinking initial rate of PGMA by these compounds was the same order of their photodecomposition rate but the degree of photo-crosslinking of PGMA increased with increasing concentration of photoinitiator. The results of photo-crosslinking study of PGMA by these compounds revealed that these compounds have typical reaction characteristics of a cationic photoinitiator. A reaction mechanism of photo-crosslinking was proposed on the basis of their pH changes and photoproduct analyses.

서 론

광개시제는 광중합반응에서 필수적으로 사용되는 화합물로서 광경화 코팅재료, 광경화 잉크 및 도료, 인쇄제판재료 등과 같은 여러분야에 널리 응용되고 있다.¹ 광개시제는 광화학반응을 일으킬 때 반응메카니즘에 따라 라디칼반응과 이온반응으로 나눌 수 있는데 라디칼반응에 비하여 이온반응에 의한 광중합반응은 산소에 의한 쉼효과가 없고 양이온에 의해 중합가능한 모노머가 중합될 때 체적수축이 작은 등, 기존의 라디칼 광개시제가 가지지 못한 여러가지 장점을 가지고 있다. 따라서 최근에는 양이온 광개시제를 이용하여 보다 다양한 광중합반응이 가능하여졌으며 비닐모노머 뿐만 아니라 라디칼 광개시제로는 중합이 불가능한 에폭시, 락톤, 아세탈, 고리에테르 화합물까지도 중합이 가능하게 되어 우수한 물성의 광경화 표면코팅이 가능하게 되었다. 또한 이들 양이온 광개시제는 기존의 라디칼 광개시제에 비해 대기중의 산소에 의한 악영향이 적어 산업화에 적용이 용이하며 여러분야에의 적용이 기대되고 있다.^{2~5}

지금까지 알려져 있는 양이온 광개시제는 주로 오니움염으로 되어 있어^{6~9} 빛을 쏘였을 때 강산이 생성되어 광반응 효율이 좋은 점은 있으나 독성과 공해를 유발하는 단점이 있으며, 다른종류의 광개시제는 광중합효율이 좋지 않거나 질소가스가 배출되는 등의 단점이 있다. 본 실험실에서는 dione monoxime ester를 기초로한 광중합 효율이 높은 광중합개시제를 개발하기 위하여 15종의 dione monoxime ester를 합성한 후, 광분해반응 및 광중합반응을 비교한 결과 oxime ester 유도체보다는 dione monoxime ester 유도체가 광중합반응 효율이 보다 좋음을 발견하였다.^{10~12} 한편 oxime toluenesulfonate ester 유도체들은 자외선을 받아 유기산인 toluenesulfonic acid를 생성하는 화합물로서 양이온 광중합반응을 일으킨다.^{13~15} 이 화합물들은 이미 양이온 광개시제로 사용되고 있는 오니움염들이 Sb, As, Se 등의 중금속을 함유하거나 인 또는 할로젠과 같은

인체에 해로운 물질을 함유하고 있는 것과 비교할 때, 본 연구의 개시제는 비교적 독성이 적어 반도체 산업용, 의료용, 의약품, 식품용 등과 같은 분야에 사용되는 고분자물질의 합성 및 개질에 보다 유용하게 이용될 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 본 연구는 보다 광중합효율이 좋은 양이온 광개시제를 개발하고 이것에 의한 광중합반응의 특성을 알기 위하여 dione monoxime toluenesulfonate ester 유도체들(I)-(III)의 합성을 시도하였으나 benzil monoxime toluenesulfonate, BMTE(III) 이외에는 생성물이 불안정하여 얻을 수 없었으며 이것과 oxime toluenesulfonate ester(IV)-(V) 유도체들에 의한 PGMA의 광가교반응 특성을 상대적으로 비교하였다. (Scheme 1)



Scheme 1. Dione monoxime and oxime toluenesulfonate ester derivatives.

실 험

시 약. 2,3-butanedione monoxime, 1-phenylpropanedione monoxime은 미국 Aldrich 회사제품, *p*-toluenesulfonyl chloride는 일본 Junsei 회사제품 특급시약을 사용하였으며 benzil monoxime은 스위스 Fluka 화학회사제품의 benzoin으로부터 합성하여 사용하였다.¹⁶ Glycidyl methacrylate는 Fluka 회사제품 열중합금지제로서 hydroquinone을 넣고 감압증류하여 정제한 후 사용하였다. Acetophenone oxime과 benzophenone oxime은 각각 문헌에 보고된 방법으로 합성하였다.^{16,17} 기타 일반적인 용매는 일급시약을 사용하였다.

기 기. 자외선 흡수분광기는 오스트라리아 Varian 회사제 superscan 모델 3 또는 모델 634를, 적외선 흡수분광기는 일본 Shimadzu 회사제 모델 IR-430 또는 영국 Mattson 회사제 Polaris TM FT-IR을 사용하였으며 핵자기공명 분석기는 일본 Jeol 회사제 PMX 60SI를 사용하였다. 광화학반응기는 미국 Southern New England Ultraviolet 회사제의 Rayonet 광화학반응기 모델 RPR-100을 사용하였고 반응물에 자외선이 일정하게 조사될 수 있도록 Merry-go-round 장치에 의해서 회전시키면서 반응시켰으며 반응기 내부온도는 냉각팬에 의해서 일정하게 유지하였다.

Benzil Monoxime Toluenesulfonate(III)의 합성. 0.05 몰의 benzil monoxime을 트리에틸아민(0.1 mol), 에테르 60 ml를 혼합한 반응액을 얼음중탕으로 냉각하고 *p*-toluenesulfonyl chloride(55 mmol)를 에테르 60 ml에 녹여 이것을 천천히 1시간동안 가하였다. 반응이 진행됨에 따라 반응용액이 뿌옇게 변하였고 0°C-5°C 사이에서 2시간동안 계속하여 교반시켰다. 반응생성물에서 불용성인 염을 걸러 제거하고 여과액은 1N HCl 수용액을 가한 다음 5% NaHCO₃ 수용액과 물로 세척한 후 무수 Na₂SO₄ 중에서 탈수하였다. 용매를 증발시켜 얻은 흰색고체를 클로로포름-헥산용액에서 재결정하였다. 수득율 40%. 녹는점 101°C-104°C.

¹H-NMR(CDCl₃) : δ=2.42(s ; CH₃, 3H), 7.1~7.6(m ; phenyl, 10H), 7.7-7.9(m ; phenyl, 4H).

위와같은 방법으로 diacetyl monoxime toluenesulfonate(I)과 phenylpropanedione monoxime toluenesulfonate(II)의 합성을 시도하였다.

Benzophenone Oxime Toluenesulfonate(V)의 합성. 1.97 g(0.01 mol)의 benzophenone oxime을 50 ml의 둥근 플라스크에 넣고 8 ml의 피리딘 용액에 녹인 후, 얼음중탕에서 5°C로 유지하면서 0.01 mmol의 *p*-toluenesulfonyl chloride를 피리딘 8cc에 녹인 것을 천천히 떨어뜨리면서 반응시켰다. 반응혼합물은 50°C-70°C 사이에서 2-3시간동안 환류시킨 후

침전물을 제거하고 잔여 피리딘은 감압증류하여 제거하였다. 반응 생성물은 클로로포름-헥산으로 재결정하였으며 수율은 45%였다. 녹는점 160°C.

¹H-NMR(CDCl₃) : δ=2.40(s ; CH₃, 3H), 7.5~7.7(m ; phenyl, 6H), 8.1~8.4(m ; phenyl, 4H).

acetophenone oxime toluenesulfonate(IV)는 문헌에 보고된 방법으로 합성하였다.¹⁵

Benzil Monoxime Toluenesulfonate(III)의 조사 시간에 따른 pH 변화. 메탄올 20 ml와 물 30 ml를 혼합한 용액 50 ml에 양이온 광개시제인 BMTE를 32 mg 녹이고 0.1N NaOH로 pH를 6.75에 맞추었다. 254 nm의 자외선을 쬔여 조사시간에 따른 pH 변화를 측정하였다.

Oxime Toluenesulfonate Ester의 광분해효율 측정. 합성한 3종의 광개시제들을 3개의 석영관에 넣고 10 ml의 아세토니트릴에 녹인 다음 질소가스를 15 분정도 충분히 불어 넣는다. 254 nm에서의 흡광도가 동일하도록 조절한 후 입구를 봉하고 254 nm의 자외선을 쬔였다. 광분해효율은 조사시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 최대흡수파장에서 흡광도의 변화로부터 측정하였다.

PGMA 및 P(GMA-co-MMA)의 합성.

PGMA의 합성 : 광개시제로서 AIBN 0.1 g과 GMA 10 ml를 석영관에 넣고 40 ml의 THF에 녹인 다음 질소가스를 15분 정도 불어 넣은 후 입구를 봉하고 300 nm 자외선 램프 4개를 사용하여 1.5시간동안 조사하였다. 반응이 끝난 다음 PGMA는 에틸 에테르에 침전시켜 얻었다.

P(GMA-co-MMA)의 합성 : 광개시제로서 AIBN 0.1 g과 GMA와 MMA를 부피비로 각각 9 : 1, 7 : 3, 5 : 5의 비로 섞은 용액 10 ml를 석영관에 넣고 40 ml의 THF에 녹인 다음 질소가스를 15분정도 불어 넣은 후 입구를 봉하고 300 nm의 자외선을 1.5시간 동안 조사시켰다. 반응후 에틸에테르에 침전시켜 공중합체를 얻었다.

Oxime Toluenesulfonate의 함량에 따른 PGMA의 광가교효율의 측정. THF 2.5 ml에 PGMA 0.25

g를 녹이고 oxime toluenesulfonate의 양을 PGMA의 1%~5% 사이에서 변화시켜 첨가한 후 폴리비닐 아세테이트판 위에 균일하게 도포하여 감압건조시킨 다음 이때의 무게 W1을 측정하고 254 nm의 자외선을 4분동안 조사하였다. 이것을 THF 5 ml 용액 중에서 2분동안 침적한 후 감압건조시켜 무게 W2를 측정하고 고분자를 제거한 다음 폴리비닐아세테이트의 무게 W3를 측정하였다. 이것으로부터 광가교 효율은 다음과 같은 식으로부터 구하였다.

$$\text{잔막율}(\%) = \frac{W2 - W3}{W1 - W3} \times 100$$

Oxime Toluenesulfonate Ester에 의한 PGMA 및 P(GMA-co-MMA)의 광가교반응. 위와같은 방법으로 oxime toluenesulfonate의 양을 2 wt % 첨가하고 필름을 만든 다음 자외선 조사시간에 따라 잔막율(insoluble fraction)을 구하였다.

노광 후 가열에 따른 PGMA의 열가교효율의 측정. BMTE를 사용하여 위와 같은 방법으로 필름을 만들고 시간에 따라 노광한 후에 75°C의 오븐에서 5, 10, 15, 20분씩 가열하여 THF 용액에서 2분동안 침적한 후 잔막율을 구하였다. 또한 온도변화에 따른 가열 후의 영향은 위와 동일한 방법으로 필름을 만든 후 2분동안 빛을 쏘이고 오븐에서 각각 40°, 60°, 100°C에서 가열시간을 변화시킨 다음 THF 용액중에서 2분동안 침적하여 잔막율을 구하였다.

BMTE의 광분해 생성물의 분석. BMTE를 아세토니트릴에 녹인 후 254 nm의 자외선을 0, 40, 60, 80, 100, 130, 160분 조사후 반응물을 실리카겔 TLC로 분석하였다. 이때 용리액으로는 시클로헥산과 에틸아세테이트를 75 : 25 부피비로 섞어 사용하였다.

결과 및 고찰

Oxime Toluenesulfonate Ester의 합성 및 광분해. 5종의 oxime (I)-(V)에 toluenesulfonyl chloride를 반응시켜 5종의 oxime toluenesulfonate es-

ter들의 합성을 시도하였으나 (I)은 불안정하여 분리할 수 없었고 (II)는 다른 종류의 화합물이 주생성물로 얻어졌으며 이 화합물의 구조는 밝히지 못하였다. 화합물(III) 및 (IV), (V)는 녹는점, UV, IR, NMR 등의 분광학적 방법에 의해 합성되었음을 확인하였다. 양이온 광개시제들의 최대흡수파장 및 이 파장에서의 몰흡광계수, 그리고 녹는점은 Table 1과 같다. 대체적으로 원자외선 영역인 235~260 nm에서 최대흡수파장을 가지고 있고 이때 최대흡광계수는 11,000~24,000(l/mole · cm) 정도로서 이 파장에서 ($\pi-\pi^*$) 전이가 일어남을 알 수 있으며 벤젠고리의 치환기 많으면 많을수록 몰흡광계수가 증가하였다.

합성된 BMTE에 자외선을 쏘이면 Fig. 1에서 조사시간에 따라 250 nm 부근의 흡수띠가 점차 감소됨을 관찰할 수 있는데 이것은 이 화합물이 광분해됨을 나타내고있다. 이때의 흡광도의 변화를 이용하여 광개시제의 종류에 따른 상대적 광분해도를 관찰한 결과는 Fig. 2와 같다. benzil monoxime toluenesulfonate ester(III)가 oxime toluenesulfonate ester인 (IV), (V)보다 상대적으로 광분해가 잘 일어남을 알 수 있다. 또 Table 1에서 k는 흡광도의 변화를 농도로 환산하여 $\log [C_0]/[C]$ vs. 시간과의 plot에서 기울기를 구하여 계산한 광분해 속도상수는 (III)>(IV)>(V)의 순서로 나타났다. 이와같이 화합물의 종류에 따라 광분해효율이 서로 다른 이유는 광분해반응이 일어나는 들뜬상태에서의 양자수율이 서로 다르기 때문이다.

이 화합물들이 자외선을 받으면 산이 생성이 되는지 여부를 알아보기 위해 자외선 조사시간에 따른

Table 1. UV Spectroscopic Properties, Decomposition Rate Constants, and Melting Points of the three Cationic Photoinitiators

Compound	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{max}}(\text{l/mole} \cdot \text{cm})$	k	m.p.(°C)
(III)	248	21200	8×10^{-3}	101~104
(IV)	235	13200	3.7×10^{-3}	71
(V)	263	24000	5×10^{-4}	160

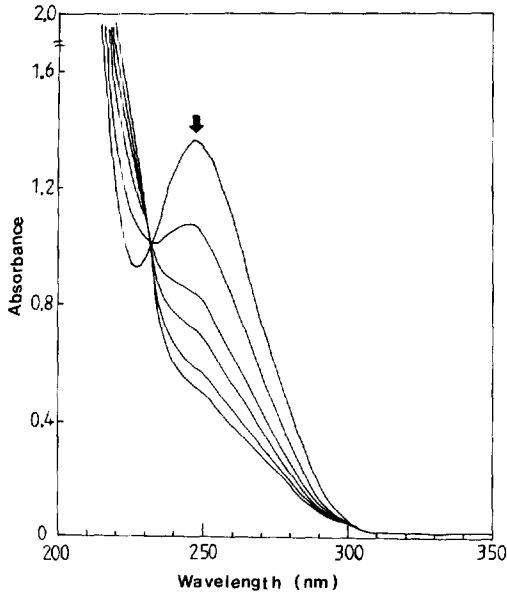


Fig. 1. UV spectral changes of BMTE by irradiation to 254nm UV light in acetonitrile. Irradiation times : 0, 30, 60, 90, 120, 150 sec. The arrow shows the decrease in absorbance with irradiation time.

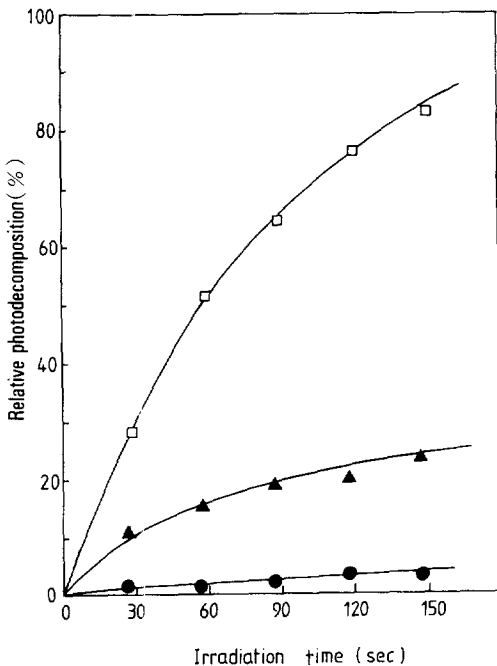


Fig. 2. Relative photodecomposition of photoinitiators with time of irradiation in acetonitrile. (□), (III); (▲), (IV); (●), (V).

pH 변화를 측정하였다. Fig. 3은 메탄올과 물의 혼합용액에서 양이온 광개시제인 BMTE의 조사시간에 따른 pH의 변화이다. 자외선을 조사함에 따라 pH가 6.75에서 3.5까지 변화하였으며 그이상은 크게 변화하지 않았다. 이와같은 결과로서 이 화합물이 자외선을 받아 산이 생성됨을 알 수 있다.

PGMA 및 P(MMA-co-GMA)의 광가교 반응. 합성한 양이온 광개시제들에 의한 PGMA의 광가교효율을 관찰하기 위하여 양이온 광개시제의 양에 따른 PGMA 필름의 광가교도를 비교하였다. Fig. 4에서 조사시간을 10분으로 일정하게 하고 잔막율을 관찰한 결과, 1 wt%를 첨가하였을 때의 잔막율은 70% 정도였으며 광개시제의 농도가 증가하면 증가할수록 잔막율도 서서히 증가하였다. PGMA 내에 양이온 광개시제를 종류에 따라 각각 2 wt%씩 첨가하여 조사시간에 따른 잔막율의 변화를 관찰한 결과는 Fig. 5와 같다. PGMA의 광가교 효율은 (IV) > (V) > (III)의 순서였고 이것은 앞에서 보인 광개시제의 광분해

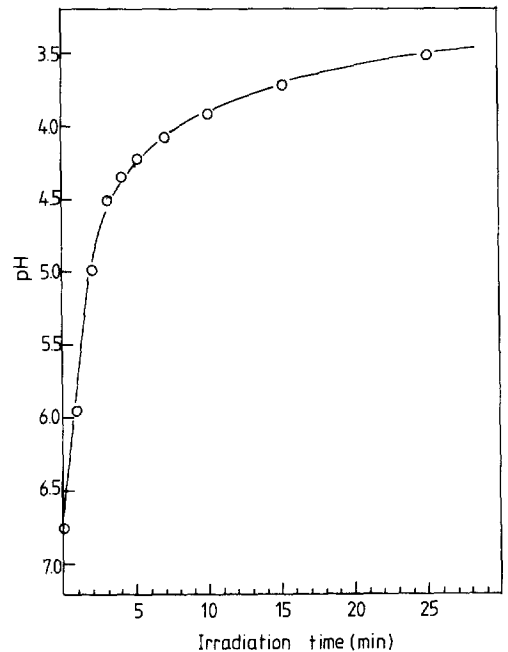


Fig. 3. pH changes of BMTE as a function of irradiation time in acetonitrile-water (2 : 3, v/v).

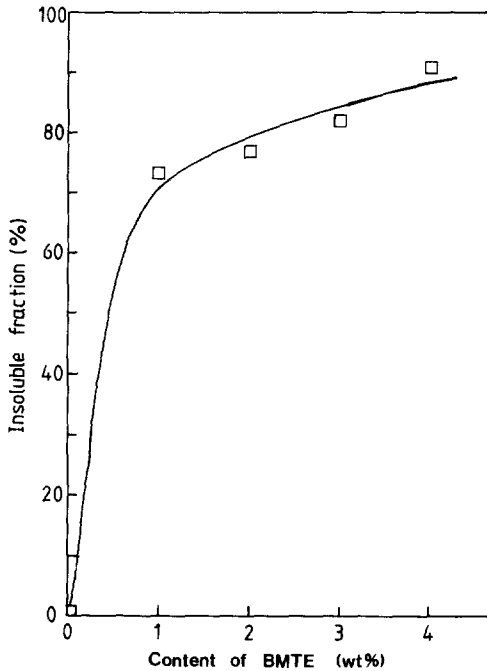


Fig. 4. Effect of BMTE concentration on the photo-crosslinking of PGMA films. Irradiation time : 4 min. Dipping solvent : THF.

효율과는 다른 순서로 나타났다. 이와같이 광분해 효율과 광가교효율이 서로 다른 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 화합물(III)의 경우에 5분 이상의 빛을 쬌어도 잔막율이 더 이상 증가하지 않는 것으로 보아 5분 이내에 광분해가 모두 일어났음을 알 수 있고 화합물(IV)는 10분까지는 증가하다 그 이상의 조사시간에서는 일정한 것으로 보아 10분 이내에 분해가 일어남을 알 수 있다. 또 화합물(V)의 경우에는 30분까지 빛을 쬌어도 잔막율이 계속적으로 증가하는 것으로보아 광분해가 지속적으로 일어나고 있음을 알 수 있다. 이 순서는 광개시제의 광분해효율과 일치한다. 한편 광가교효율은 분자량이 낮을수록 높는데 그 이유는 광개시제의 양을 2 wt%로 일정하게 첨가하였기 때문에 분자량이 낮으면 광개시제의 몰수가 많기 때문에 광분해에 의한 산의 생성량이 많아져 이와 같은 결과를 가져온 것으로 생각된다.

고분자 matrix 내에서 빛을 받아 생성된 양이온에 의한 열가교반응의 효과를 관찰하기 위하여 PGMA

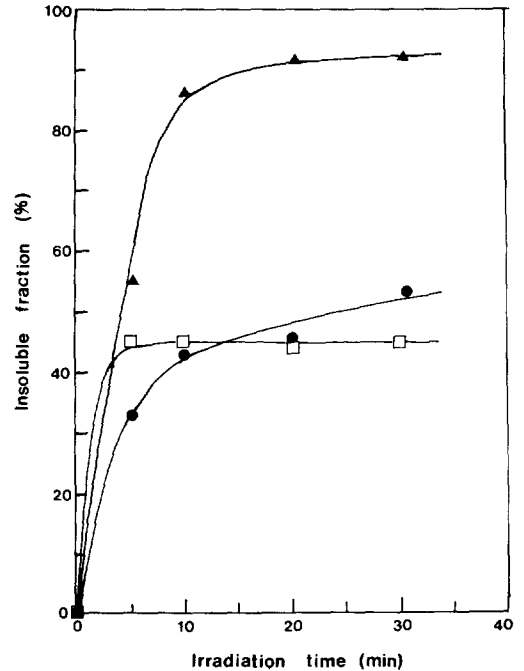


Fig. 5. Photo-crosslinking of PGMA films with time of irradiation. 2 wt% of photoinitiator was used. (□), (III); (▲), (IV); (●), (V).

에 BMTE를 가하고 75°C로 가열한 시간에 따른 잔막율의 변화는 Fig. 6와 같다. 빛을 쬌이지 않고 가열한 경우에는 10% 미만의 광가교효율을 나타내었으나 PGMA에 주어진 시간동안 노광한 다음 75°C에서 가열한 후의 가교율의 변화를 보면 가열하는 시간이 증가할수록 비례하여 증가하였다. 또한 조사시간이 길면 길수록 광가교효율은 높았다. 이것은 PGMA 내의 양이온 광개시제가 빛을 받은 시간이 길면 길수록 산의 생성량이 많아지고, 또 빛을 받아 생성된 산이 가열에 의하여 고분자내에 확산되어 가교반응이 일어나기 때문이다.

Fig. 7에서는 양이온 광개시제를 넣은 PGMA를 일정시간 조사한 다음, 가열온도에 따른 가교효율을 나타낸 것이다. T_g 이하의 온도인 40°C 보다는 T_g 이상의 온도인 60°C, 또는 100°C에서 가교효율이 약간 증가하였다. 이 결과는 PGMA의 T_g 인 58°C 이상의 온도에서는 고분자사슬의 유동성이 증가하여 자외선을 받아 생성된 산이 고분자 사슬에 보다 쉽게

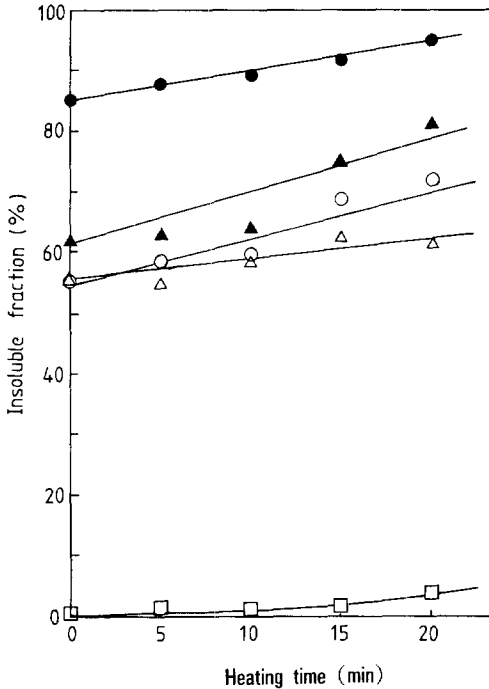


Fig. 6. Effect of irradiation time on the thermal cross-linking of irradiated PGMA films with 2 wt% of BMTE. Irradiation times : (□), 0 sec; (△), 15 sec ; (○), 60 sec ; (▲), 180 sec ; (●), 430 sec.

확산되기 때문에 설명할 수 있으며 온도변화에 따른 열에 의한 가교반응도 영향을 미칠 것으로 생각된다.

양이온 광개시제에 의한 공중합체의 광가교반응을 관찰하기 위하여 GMA와 MMA의 비율에 따른 공중합체를 합성하였다. Table 2는 GMA와 MMA의 부피의 비에 따라 라디칼 광개시제인 AIBN으로 광중합하여 얻은 공중합체의 조성을 NMR 분석을 통하여 얻은 결과이다. 이와같이 합성한 공중합체를 사용하여 BMTE를 일정하게 첨가한 후 조사시간에 따른 광가교효율을 관찰하였다. 그 결과 Fig. 8에서 광가교효율의 순서는 단일 중합체인 PGMA가 가장 좋았고 GMA의 양이 적어지면 적어질수록 가교효율은 낮아졌다. 이와같이 가교반응을 형성할 수 있는 반응기인 에폭시기가 많은 공중합체일수록 광가교반응이 잘 일어났다.

광가교반응 메커니즘. BMTE에 의한 광가교반

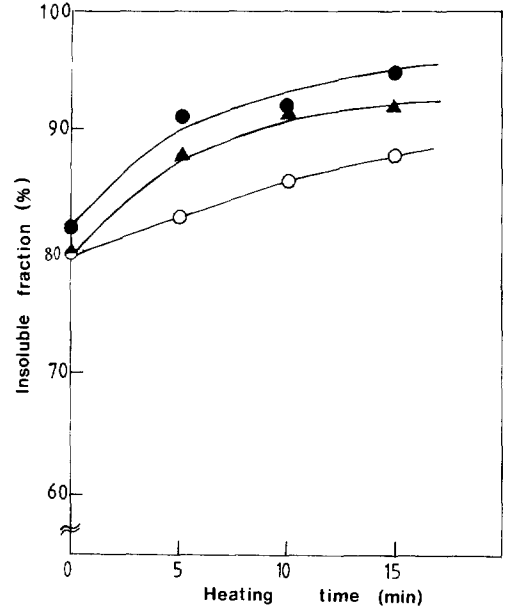


Fig. 7. Effect of post-heating temperature on the insoluble fraction of irradiated PGMA films with 2 wt% of BMTE. Irradiation time : 2 min. Post-heating temperature : (●), 100°C ; (▲), 60°C ; (○), 40°C.

Table 2. Composition of P(GMA-co-MMA) Copolymers

Polymer	Monomer feed GMA : MMA(v/v)	Composition* GMA : MMA	T _g (°C)
PGMA	10 : 0	100 : 0	58
GM-1	9 : 1	93 : 7	
GM-2	7 : 3	75 : 25	
GM-3	5 : 5	50 : 50	

*Determined by NMR spectrum by mole %.

응 메커니즘을 알기 위하여 BMTE의 광분해 생성물을 TLC로 분석한 결과 노광시간이 증가함에 따라 BMTE의 양은 점차 감소하였으며 R_f값이 낮은 부분에서 새로운 반점이 나타났는데 이것의 양이 점점 증가하였다. 또한 IR과 UV로 이 화합물이 toluene-sulfonic acid임을 확인하였다. 이와같은 결과로부터 Scheme 2와 같은 광가교반응 메커니즘을 제안하였다. 즉 BMTE가 빛을 받아 들뜬상태가 되고 가장 약한 N-O 결합이 끊어져 imino 라디칼과 toluene-sulfonyl 라디칼이 생성된다. 이 toluenesulfonyl 라

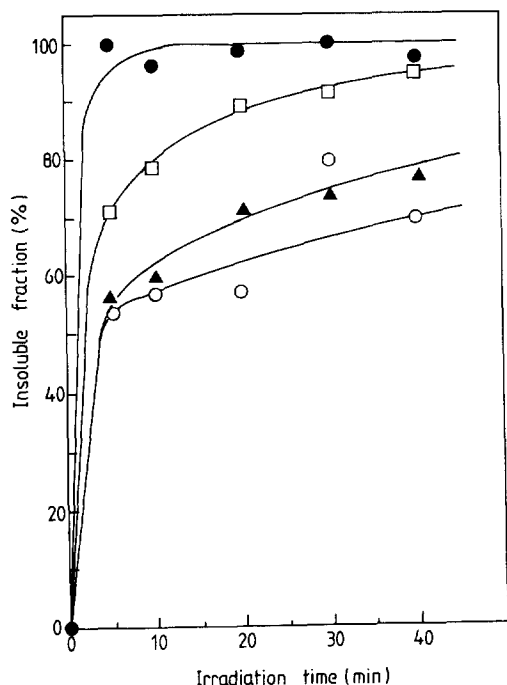
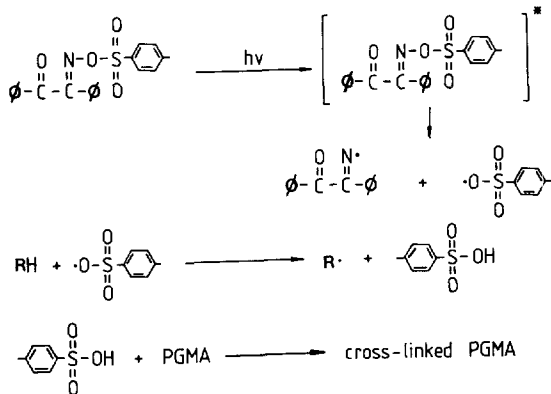


Fig. 8. Insoluble fraction of P(GMA-MMA) copolymer films with time of irradiation. 2 wt % of BMTE was used. (●), PGMA; (□), GM-1; (▲), GM-2; (○), GM-3.



Scheme 2. Proposed reaction mechanism of photocrosslinking of PGMA by BMTE.

디칼은 수소를 추출하여 toluenesulfonic acid가 생성되며 이것에 의해 PGMA의 광가교반응이 일어나는 것으로 설명할 수 있다.

결론

평가교 효용이 좋은 양이온 광개시제를 개발하기 위하여 dione monoxime 및 oxime의 toluenesulfonate ester 유도체들의 합성을 시도하고 이들에 의한 PGMA의 광가교반응을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. (III)를 제외한 dione monoxime toluenesulfonate ester 유도체들은 불안정하여 합성할 수 없었고 oxime toluenesulfonate ester 유도체인 (IV), (V)와 광분해 속도를 비교한 결과 (III)>(IV)>(V)의 순서로 dione monoxime 유도체가 oxime 유도체보다 광분해가 잘 일어났다.

2. 이 화합물들에 의한 PGMA의 초기 평가교반응 속도는 이들의 광분해속도 순서와 일치하였으나 첨가된 양이온 광개시제의 양(몰수)이 많으면 많을수록 가교도가 증가하였다.

3. BMTE를 첨가한 PGMA에 일정시간 동안 빛을 쬔 다음 가열시간에 따른 열가교 반응을 관찰한 결과 가열시간이 증가하면 증가할수록, 가열온도가 높으면 높을수록 가교도가 증가하였으며 빛 조사시간이 증가하면 증가할수록 가교도 역시 증가하였다. 이 결과는 BMTE가 자외선을 받아 생성된 산에 의한 전염적이지 않은 광가교 반응 양식을 보여주고 있다.

4. BMTE에 의한 P(GMA-co-MMA) 공중합체의 단량체 함량에 따른 광가교반응을 비교한 결과 가교 반응을 일으킬 수 있는 GMA 단위체의 양이 증가하면 증가할수록 가교반응이 잘 일어났다.

5. BMTE에 자외선 조사에 따른 pH변화, TLC에 의한 광생성물의 분석결과 toluenesulfonic acid가 광분해 생성물로 얻어짐을 확인하였으며 이와 같은 결과로부터 PGMA의 광가교반응을 Scheme 2와 같은 양이온 광가교반응 메커니즘으로 설명하였다.

감사의 글 : 이 논문은 1989년도 한국과학재단의 일반기초연구비(과제번호 891-1005-013-2)에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. L. Bassi, *J. Rad. Curing*, **14**, 18 (1987).
2. R. Seltzer, *Chem. & Eng. News*, **29**, 77 (1986).
3. D. J. Wilson and A. D. Jenkins, *Polymer Bulletin*, **19**, 461 (1988).
4. J. V. Crivello, in "Polymers in Electronics", T. Davidson ed., ACS Symposium Series 242, American Chemical Society, Washington, D.C, p 3, 1984.
5. C. G. Wilson, H. Ito, and J. M. J. Frechet, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 181 (1986).
6. J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *J. Polymer Sci.*, Symposium No. **56**, 383 (1976).
7. J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *Macromolecules*, **10**, 1307 (1977).
8. J. V. Crivello, *Chemtech*, **10**, 624 (1980).
9. J. V. Crivello, in "Development in Polymer Photochemistry", vol. 2, N. S. Allen ed., Applied Science Publishers Ltd., London, p 1, 1981.
10. K. H. Chae, K. M. Park, C-S. Kim, and K. D. Ahn, *Polymer(Korea)*, **12**, 263 (1988).
11. K. H. Chae, K. M. Park, W. C. Choi, and J. M. Kim, *Polymer(Korea)*, **12**, 740 (1988).
12. K. H. Chae, K. M. Park, and K. D. Ahn, *Polymer(Korea)*, **13**, 261 (1989).
13. M. Shirai, S. Wakinaka, H. Ishida and M. Tsunooka, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, **24**, 119 (1986).
14. M. Shirai, T. Masuda, H. Ishida, and M. Tsunooka, *Eur. Polym. J.*, **21**, 781 (1985).
15. M. Shirai, T. Masuda, M. Tsunooka and M. Tanaka, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **5**, 689 (1984).
16. R. Adams, J. R. Johnson, and C. F. Wilcox, JR., in "Laboratory Experiments in Organic Chemistry", 7th ed., Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1979.
17. A. I. Vogel, in "A Textbook of Practical Organic Chemistry", 3rd ed., Longmans Co., Ltd., London, p741, 1973.