

Benzoin Methyl Ether 측쇄를 가진 고분자 광개시제의 광분해반응

채 규 호 · 임 미 라* · 함 희 석* · 안 광 덕**

전남대학교 고분자공학과 · *전남대학교 화학과 · **한국과학기술연구원 기능성고분자연구실
(1990년 11월 19일 접수)

Photodecomposition of Polymeric Photoinitiator Containing Benzoin Methyl Ether Side Group

Kyu Ho Chae, Mi La Lim*, Heui Suk Ham*, and Kwang-Duk Ahn**

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

**Department of Chemistry, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757.*

***Functional Polymers Lab., Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131 Cheongryang,
Seoul 130-650, Korea*

(Received November 19, 1990)

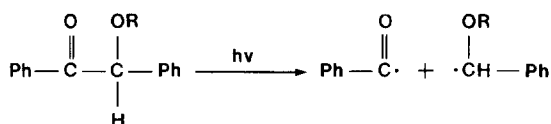
요 약 : α -methylolbenzoin methyl ether methacrylate와 methyl methacrylate를 공중합시켜 합성한 고분자 광개시제의 광분해반응을 관찰한 결과 용액상태에서와 고체상태에서의 광분해반응이 서로 달랐다. 용액상태에서의 광분해반응은 고체상태보다 매우 효과적으로 일어났으며 분자량이 감소된 것으로 보아 고분자 주사슬의 분해가 일어남을 알 수 있었다. 용액상태에서 광분해한 후 얻어진 생성물은 단일중합체의 경우 benzaldehyde, α -methoxystyrene 등이 발견되었고 공중합체의 경우에는 MMA가 확인되었다. 고체상태에서 공중합체를 광분해한 결과 분자량분포에는 별다른 변화가 없었으나 산소 존재하에서는 광산화반응이 효과적으로 일어났다. 이러한 결과를 고분자 광개시제의 광분해반응 메커니즘으로 설명하였다.

Abstract : The homopolymer and copolymer of α -methylolbenzoin methyl ether methacrylate with MMA were synthesized and photolysis of these polymeric photoinitiators were studied in solid or in solution state. The photolysis in solution was more efficient than that in solid state and molecular weights were decreased due to main chain scission. Photolysis products of the homopolymer in solution state were found to be benzaldehyde and α -methoxystyrene, while MMA was found in case of the copolymer with MMA. Molecular weight distribution was not appreciably changed in the solid state photolysis of the copolymer, but it photooxidized efficiently under oxygen. These results were explained by the photodecomposition mechanism of those polymeric photoinitiators.

서론

광개시제는 자외선 잉크 및 도료, 감광성 인쇄제 판 재료와 광경화성 수지 등의 관련분야에 이용되는 광중합반응의 중요한 구성요소 중의 하나로서 용도에 따라 적절히 선택하여야 기대하는 효과를 얻을 수 있다. 여러가지 종류의 광개시제 중에서도 벤조인 알킬 에테르(benzoin alkyl ether) 유도체는 상업적으로 매우 유용한 물질로서, 현재 광경화성 코팅료, 니스, 인쇄 잉크, 페인트 등에 널리 쓰이고 있다.¹ 벤조인 에테르와 그 유도체들에 대한 광분해반응에 대해서는 많은 연구가 되어있는데, 빛을 받으면 Norrish I형의 분해가 일어나 α -분열에 의해 생성된 벤조일 라디칼(benzoyl radical)과 α -알콕시 벤질 라디칼(α -alkoxy benzyl radical)이 반응성 단량체의 존재하에서 라디칼 중합반응을 개시하게 된다고 알려져있다^{2~5}(Scheme I).

Scheme I



벤조인 알킬 에테르기가 고분자에 결합된 감광성 고분자에 대한 연구의 예를 들면 Okawara⁶ 등은 poly(benzoin acrylate)를 합성하고 광반응성에 대한 연구를 하였으며, 심⁷ 등은 α -(2-carboxyethyl)benzoin alkyl ether를 poly(methyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)의 에폭시기와 반응시켜 고분자형 광개시제를 합성하고 이들의 광개시효율을 단분자 광개시제와 비교하였다. 또한 Ahn⁸ 등은 benzoin methyl ether 기를 고분자의 측쇄에 도입한 감광성 고분자를 합성하고 광중합반응을 연구한 결과 단분자형 광개시제보다 더 높은 광반응성을 관찰하였다. 본 연구에서는 벤조인 알킬 에테르를 함유한 단량체인 α -methylolbenzoin methyl ether methacrylate, (BME methacrylate)를 합성하고 단일중합체와 methyl methacrylate가 공중합된 고분자형 광개시제를 만들어 이들의 광분해반응을 연구하였다.

실험

시약과 용매

Methacryloyl chloride와 benzoin methyl ether (BME)는 Aldrich 화학회사제 시약을 그대로 사용하였고, methyl methacrylate(MMA)는 Shinyo 회사제 특급시약을 10% NaOH 수용액으로 열중합 금지제를 씻어내고 1회 감압증류하여 사용하였으며, 메탄올, 에틸에테르, 에탄올, 아세토니트릴, THF 등과 같은 일반적인 용매는 일급시약을 정제하지 않고 사용하였다.

분석기기

자외선 흡수 분광기와 FT-IR 분광기는 각각 오스트리아 Varian 회사제의 Superscan 모델 3와 영국 Mattson 회사제 Polaris를 사용하였다. GPC는 미국 Waters 회사제의 모델 150-C를 사용하였고 GC/Mass는 미국 Hewlett Packard 회사제 모델 5985-B를 사용하였으며 광화학 반응기는 미국 New Southern Californica 회사제의 Rayonet 광화학반응기 모델 RPR-100을 사용하였다.

 α -Methylolbenzoin Methyl Ether Methacrylate (BME methacrylate)의 합성

알려진 방법으로⁸ 합성한 α -methylolbenzoin methyl ether(MBME) 2.0g과 1.6ml의 triethylamine을 8.0ml의 클로로포름 용액에 녹이고 여기에 열중합 금지제로 hydroquinone을 넣은 후 4.6ml의 methacryloyl chloride를 10°C 이하의 낮은 온도에서 서서히 적하시킨다. 반응물을 40°C에서 하루 동안 교반시키면서 반응시켰다. 반응물의 용매를 감압하에서 제거하고 남은 용액을 에틸에테르로 추출한 다음 증류수로 3회 세척하고 무수 MgSO₄로 건조시켰다. 에틸에테르 추출물은 용매를 제거하면 연갈색 점조액이 얻어지며 에탄올 용액에서 결정화시켰다. 수율 1.05g(50%), 녹는점 36°C, ¹H-NMR(CCl₄) : ppm 8.0~7.8(multiplet, 2H, benzoyl), 7.5~7.2(multiplet, 8H, phenyl), 5.4~6.1(multiplet, 2H, C=CH₂), 5.3~4.5(doublet, 2H, -CH₂-O), 3.4(singlet, 3H, -O-CH₃), 2.0(singlet, 3H, =C

-CH₃) : IR(KBr) : 1730(COOR), 1678(benzoyl C=O), 1639, 813cm⁻¹

BME Methacrylate의 단일 및 공중합체의 합성

BME methacrylate의 단일중합반응은 10mg의 AIBN을 개시제로하여 THF 용액에서 60°C에서 6시간 반응시켰고, MMA와의 공중합체인 poly(MMA-co-BME methacrylate)의 합성은 BME methacrylate 0.60g (3 mmol)과 MMA 0.45g (3 mmol)을 THF 3.0ml에 녹이고 10mg의 AIBN을 개시제로하여 질소치환 후 봉하여 60°C에서 6시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 과량의 메탄올에 침전시키고 침전물을 건조시키면 백색분말 형태의 고분자물질이 얻어진다. poly(MMA-co-BME methacrylate) IR : 1730(CO₂R), 1680(benzoyl C=O), 1600, 750cm⁻¹.

용액 및 고체상태에서의 광화학반응

용액 상태에서의 광화학반응은 물비 1 : 1로 합성한 공중합체 poly(MMA-co-BME methacrylate)를 10ml의 아세토니트릴에 녹여 석영관에 넣고 254nm에서의 자외선 흡광도를 1.6으로 조절한 후 질소로 치환시킨 다음 RPR-100 254nm 자외선램프 1개를 사용하여 조사하였다. 조사기간에 따라 자외선 흡수 스펙트럼의 최대흡수파장에서 흡광도의 변화를 관찰하였다. 고체상태에서 광화학반응은 합성한 공중합체를 필름으로 만들어 산소 및 질소 분위기하에서 254nm의 빛을 5시간동안 조사시킨 다음 조사전과 후의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

GPC의 의한 분자량 분포측정

용액 상태에서 자외선의 조사에 따른 분자량분포의 변화를 관찰하기 위하여 poly(MMA-co-BME methacrylate) 0.20g을 아세토니트릴 10ml에 녹여 3시간 조사시킨 다음 GPC에 의하여 분자량 분포를

측정하였다. 또한 고체 상태에서의 분자량분포의 변화는 공중합체 0.50g을 아세토니트릴 10ml에 녹여 유리판 위에 얇게 코팅한 후 필름을 만들고 254nm UV램프 1개를 사용하여 5시간동안 조사하였다. 이 필름을 THF에 녹여 메탄올에 침전시킨 후 얻은 고분자를 다시 THF에 녹여 GPC로 분자량 분포를 측정하였다.

GC/Mass에 의한 광분해 생성물의 분석

Poly(BME methacrylate) 단일중합체 0.3g을 아세토니트릴 15ml에 용해시키고 질소 치환 후 254nm의 빛을 3시간 동안 조사시켰다. 반응 혼합물을 메탄올에 침전시켜 고분자를 제거하고 용매를 증발시킨 후 얻어진 고체를 GC/Mass로 분석하였다. 또한 poly(MMA-co-BME methacrylate)도 단일중합체의 경우와 동일한 조건으로 반응시켜 GC/Mass로 분석하였다.

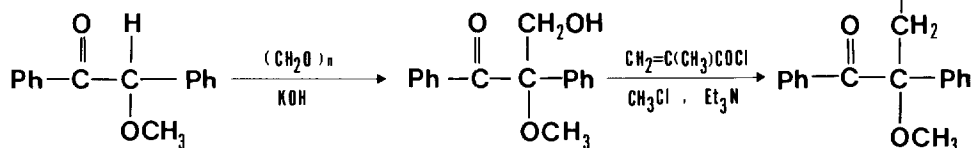
결과 및 고찰

BME Methacrylate 및 중합체의 합성

α -methylolbenzoin methyl ether(MBME)는 Scheme II와 같이 KOH 존재하에서 benzoin methyl ether(BME)에 paraformaldehyde를 반응시켜 얻었고, BME methacrylate는 MBME에 methacryloyl chloride를 반응시켜 합성하였으며 이 화합물의 구조는 기기분석적 방법으로 확인하였다.

단일중합체인 poly(BME methacrylate)는 BME methacrylate를 THF에 녹여 AIBN을 개시제로하여 합성하였는데 적외선 흡수 스펙트럼의 결과 1730cm⁻¹

Scheme II



과 1680cm^{-1} 에서 ester기와 benzoin methyl ether기의 carbonyl기에 의한 흡수띠가 나타났다. Poly (BME methacrylate)의 적외선 흡수 스펙트럼은 단량체의 스펙트럼에서 비닐기에 의한 흡수띠를 제거한 것과 비슷하게 나타났다. 또한 공중합체인 Poly (MMA-co-BME methacrylate)의 합성을 확인하기 위하여 적외선 스펙트럼을 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 1680cm^{-1} 에서 benzoin methyl ether기의 carbonyl기에 의한 특성 흡수띠가 나타났고 750cm^{-1} 에서 MMA 단일중합체에서는 나타나지 않는 벤젠 고리의 흡수띠가 나타난 것으로 보아 MMA와 BME methacrylate의 공중합체임을 확인하였다. 이 공중합체의 조성비를 NMR로 측정된 결과 MMA와 BME methacrylate의 비가 83 : 17이었다.

용액상태에서와 고체상태에서의 광분해 반응

용액상태에서 광분해 반응을 관찰하기 위하여 합성된 공중합체를 아세토니트릴에 녹여 254nm 자외선을 조사하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 조사 시간에 따라 255nm 에서의 흡광도가 감소하며 244nm 에서 등흡수점(isobestic point)을 관찰할 수 있는데 이것은 공중합체 내의 benzoin methyl ether기가 광분해하기 때문이며 광분해함에 따라 점차 새로운 화합물이 생성되고 있음을 알 수 있다. 또한 자외선 흡수 스펙트럼의 변화로 관찰한 고분자 결합 광개시제의 조사시간에 따른 광분해는 실험조건 하에서 매

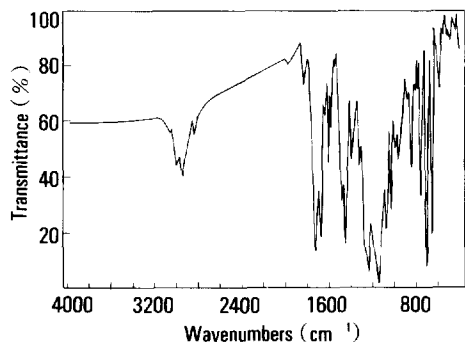


Fig. 1. IR spectrum of poly(MMA-co-BME methacrylate).

우 효과적으로 반응이 일어나 빛을 조사시키기 시작한 후 30초 내에 거의 분해되었다.

Fig. 3은 합성한 공중합체의 고체상태에서의 광분해반응을 관찰하기 위하여 필름형태로 만든 후 석영판 위에서 조사시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼을 관찰한 것이다. 용액상태에서와는 달리 등흡수점은 관찰되지 않았고 흡광도의 감소도 용액상태에 비하여 느리게 일어났다. 이와같이 두 상태에서의 자외선 흡수스펙트럼의 변화가 서로 다른 것으로 보아 용액상태에서의 광분해반응과 고체상태에서의 광분해반응이 서로 다를 것으로 생각된다.

고체상태에서 질소와 산소의 영향을 관찰하기 위하여 KBr 펠렛에 공중합체의 고분자의 필름을 만들어 자외선을 조사하였다. Fig. 4의 A는 공기중에서 5시간 254nm 의 자외선을 조사한 후의 적외선 흡수 스펙트럼에서 조사하기 전의 적외선 흡수 스펙트럼의 흡광도를 뺀 차이 스펙트럼을 관찰한 것으로서 조사전에 비해 $3600\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 에서 $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$,

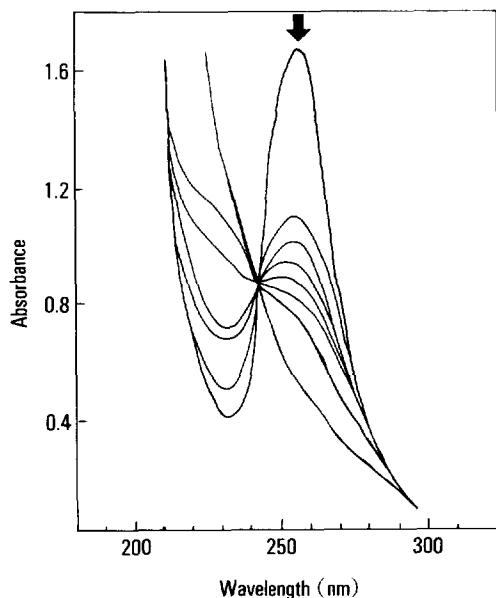


Fig. 2. Change in UV absorption of poly(MMA-co-BME methacrylate) in acetonitrile with various irradiation time : 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50 sec (from top to bottom at arrow).

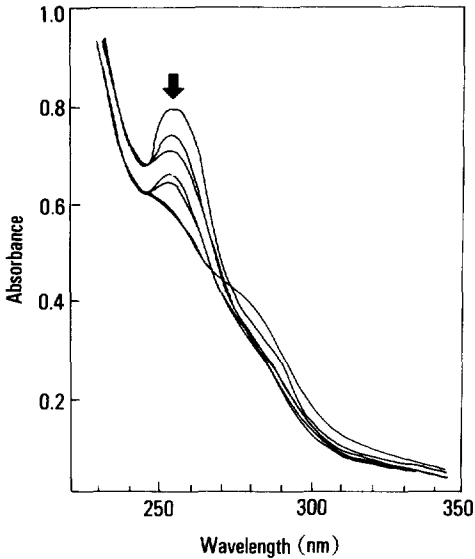


Fig. 3. Change in UV absorption of poly(MMA-co-BME methacrylate) in solid state with various irradiation time : 0, 10, 20, 30, 40, 50, 305 sec (from top to bottom at arrow).

1700~1800 cm^{-1} 에서 C=O, 1640 cm^{-1} 에서 C=C 결합의 흡수띠가 증가하였고 2950~2850 cm^{-1} 에서의 C-H 신축운동 흡수띠는 감소하였다. 한편 Fig. 4의 B는 질소하에서 자외선을 조사한 후의 적외선 흡수 스펙트럼에서 조사하기전의 적외선 흡수 스펙트럼의 흡광도의 차이를 관찰한 것으로 다른 흡수띠의 변화는 공기중에서 반응시켰을 때와 거의 비슷하였으나, 1270~1280 cm^{-1} 에서 O-H bending 진동운동에 의한 흡수띠를 비교한 결과 산소하에서 반응시켰을 경우가 훨씬 더 흡광도가 증가하였다. 이와같은 결과는 공기중에서는 산소에 의해 광산화반응이 일어나 COOH, 또는 OH기가 증가하기 때문이며 질소하에서는 광산화반응이 일어날 수 없기 때문이다.

고체상태와 용액상태에서 고분자 광개시제에 자외선을 쬔었을 때 분자량분포의 변화를 관찰하기 위하여 GPC 분석을 하였다. Fig. 5는 용액상태에서 공중합체에 자외선을 쬔이기 전과 후의 GPC 곡선이고 Fig. 6은 공기중에서 자외선을 쬔이기 전과 후의 공중합체의 GPC 곡선이다. 고체 상태에서 자외선을

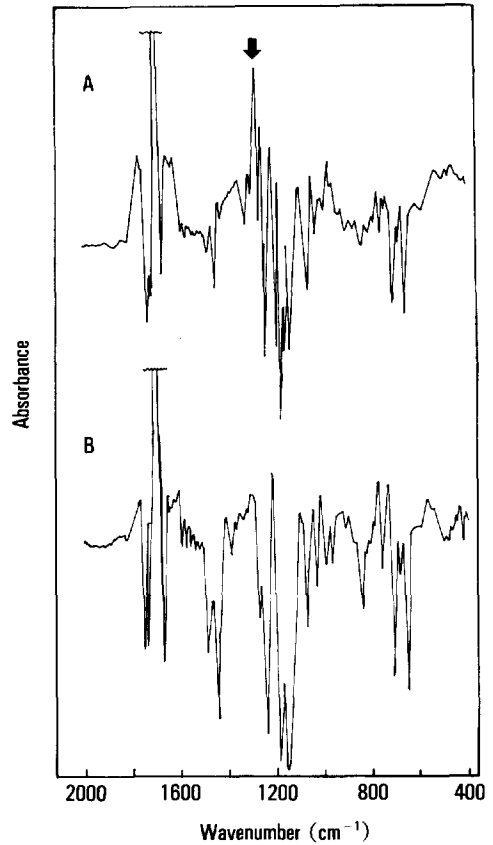


Fig. 4. Comparison of IR spectra of poly(MMA-co-BME methacrylate) irradiated at 254nm for 5hrs : A, under O₂ ; B, under N₂.

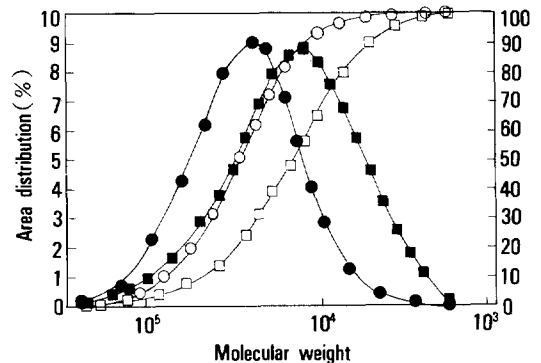


Fig. 5. GPC of poly(MMA-co-BME methacrylate) before (—●— and —○—) and after (—■— and —□—) irradiation of UV light in acetonitrile for 3hrs.

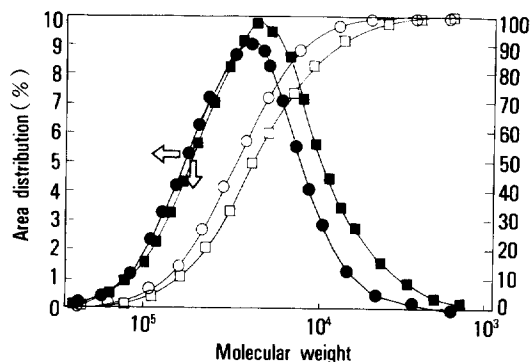


Fig. 6. GPC of poly(MMA-co-BME methacrylate) before (● and ○) and after (■ and □) irradiation of UV light for 5hrs in film state.

조사하였을 경우에는 조사하기 전에 비하여 분자량 분포에 별다른 변화를 보이지 않았으나 용액상태에서 자외선을 조사하였을 때는 분자량분포가 분자량이 낮은 쪽으로 이동하였다. 또한 질소분위기 하에서도 비슷한 결과를 얻었다. 이것은 고체상태에서 보다는 용액상태에서 광분해반응이 더 효과적으로 일어나며, 특히 용액상태에서는 고분자 라디칼이 생성된 후 고분자 사슬의 절단이 일어나기 때문에 분자량이 감소된 것으로 생각된다.

광분해반응 메카니즘

본 실험에서 합성된 고분자 광개시제의 광분해반응 메카니즘을 알기 위하여 고분자 광개시제를 아세토니트릴 용액에서 광분해시킨 다음 반응생성물을 GC/Mass로 분석하였다. 단일중합체인 poly(BME methacrylate)의 광분해 생성물을 가스크로마토그래피로 분석한 결과는 Fig. 7과 같다. 여러가지 광분해 물질이 생성되었고 GC/Mass로 분석하여 얻은 화합물 A, B의 질량분석 스펙트럼은 각각 Fig. 8, 9와 같다. Fig. 8의 스펙트럼 해석 결과 화합물 A는 benzaldehyde로 확인되었으며 화합물 B는 Fig. 9에서 α -methoxystyrene의 분자량인 134와 분절형식으로 예상되는 이온의 질량인 119, 103, 71 등이 나타났다.

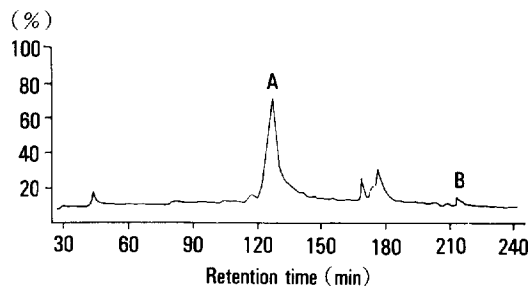
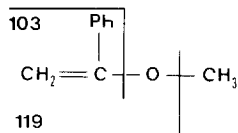


Fig. 7. Gas chromatogram of photolysis mixture of poly(BME methacrylate) by irradiation at 254nm in acetonitrile for 3hrs.

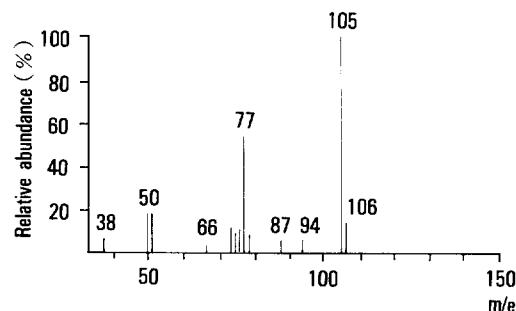


Fig. 8. Mass spectrum of the compound A from photolysis products in Fig 7.

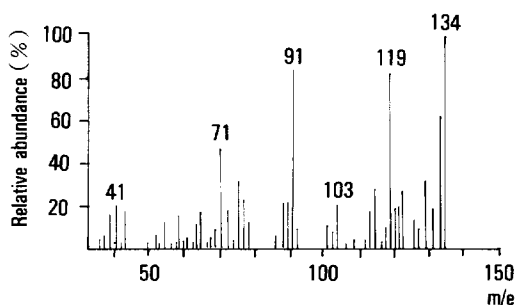
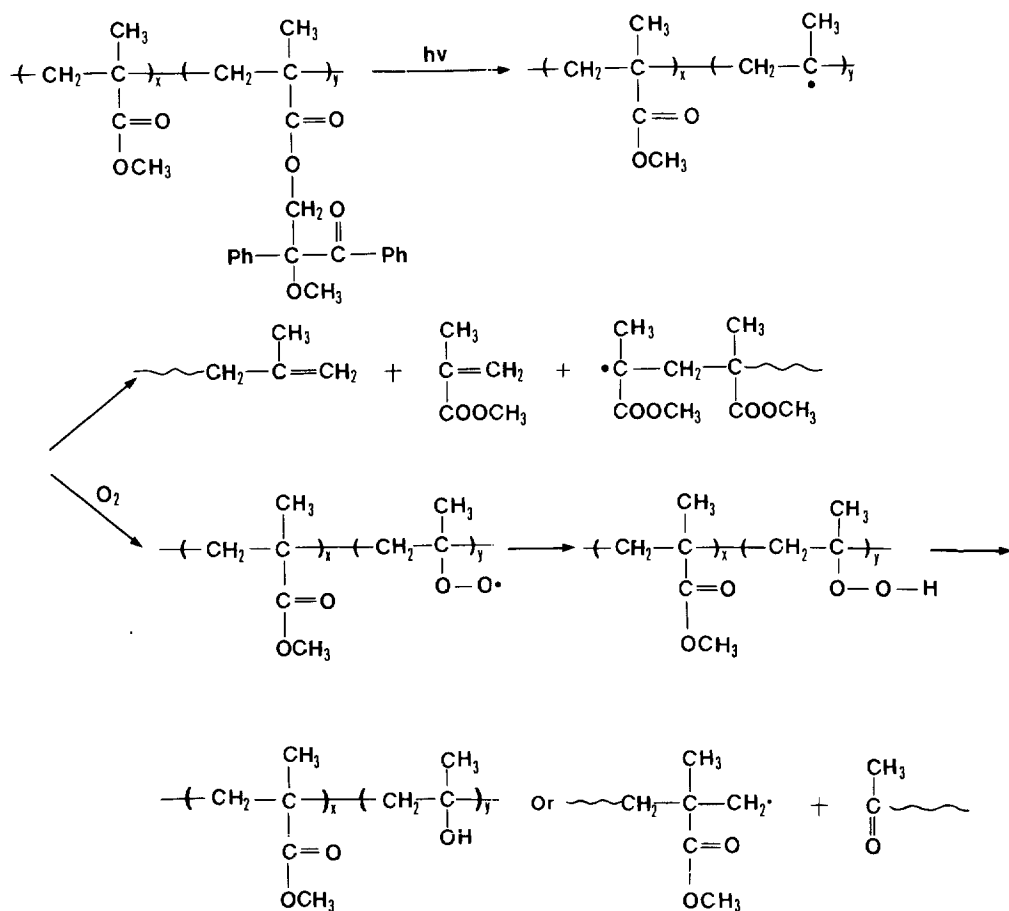
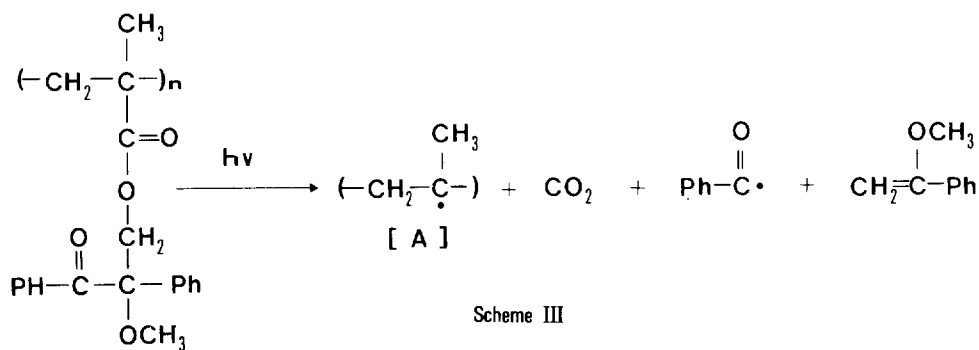


Fig. 9. Mass spectrum of the compound B from photolysis products in Fig 7.

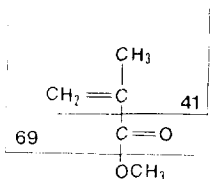
이러한 결과에 따라 단일 중합체의 경우 Scheme III와 같은 광분해반응 메카니즘을 제안하였다. 즉, 고분자의 benzoin methyl ether 측쇄기가 빛을 받아 benzoyl 라디칼이 생성되고 이 기가 떨어져 나간 부분인 고분자 사슬에 라디칼이 생성된다. 이것은 더 분해되어 CO_2 와 α -methoxystyrene이 생성될 것으로



Scheme IV

예상되며 이때 생성된 benzoyl 라디칼은 수소를 추출하여 benzaldehyde가 생성된다.

공중합체인 poly(MMA-co-BME methacrylate)의 경우에는 같은 방법으로 광분해시킨 다음 반응 생성물을 GC/Mass로 분석한 결과 BME 측쇄기의 분해에 의해 생성된 것으로 생각되는 물질과 MMA의 분자량인 100과 일치하며 MMA의 분절형식으로 예상되는 이온의 질량인 87, 69, 41 등이 나타났다.



이러한 결과에 따라 공중합체의 경우 MMA의 생성반응을 Scheme IV와 같은 광분해반응 메커니즘으로 설명하였다. 즉 benzoin methyl ether기가 빛을 받아 고분자 라디칼이 생성되고 이 라디칼은 고분자 주쇄의 절단이 일어나 MMA가 생성된다. 한편 산소가 존재할 경우에는 MMA 이외에 고분자 라디칼과 산소가 반응하여 산화가 일어나거나 산소가 빛을 받아 생성된 singlet oxygen에 의해 고분자의 광산화반응이 일어나게 된다.

결 론

벤조인 알킬 에테르기를 가진 고분자형 광개시제의 광분해반응을 연구하기 위하여 α -methylolbenzoin methyl ether methacrylate와 methyl methacrylate를 공중합시켜 생성된 공중합체의 광분해반응을 관찰하였다. 액체상태에서는 광분해반응이 매우 효과

적으로 일어났으며 단일중합체의 경우 benzaldehyde, α -methoxystyrene 등이 생성되었고 공중합체의 경우 MMA가 생성되었으며 분자량의 감소를 가져온 것으로 보아 고분자 주사슬의 분해가 일어나 생성된 MMA임을 알 수 있었다. 고체상태에서의 광분해반응은 액체 상태보다 느리게 일어났으며 분자량분포에 큰 변화를 보이지 않았다. 또 고체상태에서 산소와 질소의 영향을 비교한 결과 산소하에서는 이중결합, C=O기, OH기 등이 증가한 것으로 보아 광산화반응이 효과적으로 일어남을 알 수 있었고 이러한 결과를 Scheme III, IV와 같은 광분해 반응 메커니즘으로 설명하였다.

참 고 문 헌

- (a) V. McGinnis, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 124 (1979).
(b) G. A. Delzenne, *J. Radiation Curing*, **2**, Oct. (1979).
- H. J. Hageman, and T. Overeen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2**, 719 (1981).
- S. Adam, H. Gusten, S. Steeken, and D. S. Frohlinde, *Liebigs Ann. Chem.*, 1831 (1974).
- W. Schnabel, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 155 (1979).
- K. Maruyama, H. Furut. and T. Otsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2421 (1980).
- Y. Kurusu, H. Nishiyama, and M. Okawara, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **70**, 593 (1967).
- J. S. Shim, N. K. Park, Y. Y. Kim, and K.-D. Ahn, *Polymer (Korea)*, **8**, 1 (1984).
- K.-D. Ahn, K. J. Ihn, and I. C. Kwon *J. Macromol Sci.-Chem.* **23**, 355 (1986).