

벤조인 에테르 광개시제를 함유한 감광성 고분자

심정섭 · 박남규* · 김은영** · 안광덕**

서울대 공업화학과

*코오롱 기술연구소

**한국과학기술원

(1983년 10월 19일 접수, 1983년 11월 28일 심사완료)

요약 : 광중합 개시제인 벤조인 메틸 에테르에 아크릴산 에틸을 부가반응시키고, 다음에 에스 테르기를 가수분해시켜 새로운 광개시제 α -(2-carboxyethyl)benzoin methyl ether (BMEAA)를 합성하였다. 단분자인 BMEAA와 고분자에 측쇄로 결합시켜 만든 고분자형 BMEAA를 광개시제로 이용하여 자외선 광조사에 따른 광중합반응과 잔막수율법으로 광가교효율을 조사하였다. 메타크릴산 메틸과 메타크릴산 글리시딜이 1:1로 중합된 공중합체(GM 중합체)의 에폭시기에 각각 BMEAA와 아크릴산을 반응시켜 측쇄에 광개시제를 함유한 B중합체와 감광성의 아크릴로일기를 함유한 A중합체, 또한 BMEAA와 아크릴산을 동시에 결합시킨 AB 중합체를 합성하였다. 스티렌 모노머의 광중합에 대하여는 고분자형 광개시제인 B중합체가 단분자 광개시제인 BMEAA보다 광중합 효율이 낮았다. BMEAA와 아크릴로일기를 함께 함유한 광가교형 감광성고분자인 AB 중합체는 100% 잔막수율에 이르는 매우 높은 광가교효율을 나타내었다.

1. 서 론

많은 감광성 재료중에서 광경화성 수지는 급속한 발전을 거듭하여 표면 코팅, 인쇄산업 및 전자산업 제품의 고급화 등에 크게 기여하고 있으며, 사용분야 또한 다방면으로 확대되고 있다¹. 광경화성 수지의 필수성분인 광개시제로는 벤조인 계통의 화합물이 가장 일반적이며, 따라서 많은 연구자들이 이에 관한 반응기구나 속도론적인 연구를 진행하고 있다².

벤조인 에테르의 광개시 반응기구에 대해서는 초기에는 광에 의해 여기된 벤조인 에테르가 라디칼로 분해되지 않고 그대로 이중결합을 공격하여 중합개시한다고 하였으나 현재는 거의 받아들여지지 않고 있다. 동위원소 라벨링된 벤조인 에테르로 연구한 결과, 광에 의하여 Norrish형 I의 분해가 일어남이 확인되었고³⁻⁶, 생성된 벤조일 라디칼과 벤질 라디칼이 에틸렌성 단량체를 공격하여 중합 개시한다는 사실이 널리 인정되고 있다^{7,8}.

이들 2종의 라디칼에 대하여 Hageman^{9,10}은 벤조일 라디칼만이 개시반응을 일으키며 벤질 라디칼은 개시반응에 참여하지 않고 라디칼간의 커플링으로 중합반응을 정지시킨다고 주장하는 반면, Pappas¹¹은 2종의 라디칼이 다같이 개시반응을 일으킬 수 있다는 반론을 제기하고 있다. 위의 반응기구가 어떠한 광개시제의 효율을 증진시킬 수 있는 하나의 방법으로 벤조인 에테르를 고분자 측쇄에 결합시켜 보았다. 광조사에 의해 생성되는 두종류의 라디칼이 커플링 반응에 의해 가교구조를 형성하게 되므로 보다 효율적인 감광성 고분자를 얻을 수 있을 것이 기대되었다.

광개시제 벤조인 알킬 에테르가 고분자 사슬에 함유된 감광성 고분자의 연구는 아직 발표된 바 없다. 본 연구에서는 여러가지 벤조인 알킬 에테르와 아크릴산을 반응시켜 α -(2-카르복시에틸)벤조인알킬에테르를 합성하였다^{12,13}. 이것을 poly(methyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)의 에폭시기와 반응시켜 고분자형 광개

시제를 합성하였고 이들의 광개시 효율을 단분자 광개시제와 비교 검토하였다. 또한 α -(2-carboxylthyl)benzoin alkyl ether와 아크릴산을 poly(methyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)에 동시에 반응시켜 감광기와 광개시제가 함께 결합된 감광성 고분자를 합성하였으며, 잔막수율법에 의해 광가교 효율을 단분자 광개시제와 비교하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 기기

아크릴산 에틸, 메타크릴산 글리시딜(GMA) 및 메타크릴산 메틸(MMA)은 10% 가성소오다 수용액으로 열중합 금지제를 씻어내고, 증류수로 세척한 다음 황산나트륨건조제로 건조한 후, 염화제이구리 열중합 금지제를 첨가하여 감압증류로 정제하였다. 벤조인 알킬 에테르는 Aldrich Co.에서 구매하였다. AIBN은 에테르에서 재결정하여 건조 후 사용하였으며, 기타 시약은 1급시약을 그대로 사용하였다.

시료의 분석에는 JNM-MH-100 핵자기공명분석기, JASCO제 A-102적외선 분광분석기, Shimadzu제 LKB-9000형 질량 분석기, Shimadzu제 MPS-5000형 자외선 분광분석기, Yamaco제 MT-2 원소분석기를 사용하였다.

2-2. α -(2-Carboxylethyl)benzoin alkyl ether의 합성¹²

100ml 4구 플라스크에 벤조인 알킬 에테르(이하 BAE로 약함) 0.04mol, 4N NaOH 1.2ml, DM-SO 30.0ml을 넣고 교반하여 녹인 다음 질소 분위기 하에서 아크릴 산에틸 5.5ml을 적하주입하였다. 이때 온도는 30°C 이하가 되도록 적하속도를 조절하였다. 첨가 완료후 2시간동안 상온에서 반응시킨 다음 1N 염산으로 중화하고, 염화나트륨 포화수용액 200ml을 첨가한 후 초산에틸로 추출하였다. 초산 에틸층을 분리하고 염화나트륨 포화수용액으로 2회 씻은 다음 10g 황산마그네슘으로 건조하고, 초산에틸을 감압 제거하였으며, *n*-헥산에서 재결정하여 α -(2-에톡시 카르보닐에틸)벤조인 알킬 에테르를 얻었다. (이하 BAEAA로 약함).

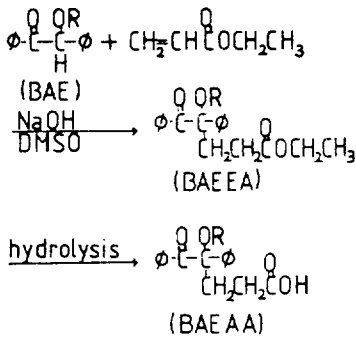
이렇게 얻은 BAEAA 0.03mole에 6% 수산화나트륨/메탄올 용액 30ml을 첨가하여 3시간 동안 가열환류한 다음 2N 염산으로 중화하고, 여과건조하여 헥산/에테르 혼합용액에서 재결정하여 α -(2-카르복시에틸)벤조인 알킬 에테르를 얻었다(이하 BAEAA로 약함).

BAE로부터 BAEAA까지의 전체 수율은 84%였고 생성물은 3종이 모두 백색의 분말이었으며 NMR, 원소분석, 질량분석 등으로 조사한 분석

Table 1. Melting Point, NMR, Mass, and Elemental Analysis Data of BAEAA

BAEAA	m.p.(°C) (published)	elemental anal.		mass no. (rel. int.)	chem. shift δ (ppm)
		C (calculated)	H (calculated)		
BMEAA	148-150 (155-157) ¹²	72.08 (72.47)	6.00 (6.08)	105(37.7) 193(100.0) 161(82.9)	7.2-8.0(arom. 10H) 3.4(s, 3H-OCH ₃) 1.8-2.7(m, -CH ₂ CH ₂ -)
BEEAA	178-181	73.50 (73.06)	6.24 (6.45)	105(45.2) 161(100.0) 207(76.9)	7.2-8.0(arom. 10H) 3.0-3.8(m, -OCH ₂ -) 0.9-1.3(t, -CH ₃) 2.0-2.7(m, -CH ₂ CH ₂ -)
BIEAA	150-152	73.82 (74.10)	7.01 (7.11)	105(28.6) 161(100.0) 235(10.3)	7.2-8.0(arom. 10H) 2.6-3.3(m, -OCH ₂ -) 0.8-1.0(d, -CH ₃) 1.8-2.5(m, -CH ₂ CH ₂ -)

결과는 Table 1과 같았다.



R	BAE	BAEAA	BAEAA
methyl	BME	BMEEA	BMEAA
ethyl	BEE	BEEEA	BEEAA
isobutyl	BIE	BIEEA	BIEAA

2-3. 감광성 고분자의 합성

메타크릴산 메틸(MMA)과 메타크릴산 글리시딜(GMA) 50 : 50 공중합체(GM 중합체)를, AIBN을 개시제로 용매 메틸에틸케톤(MEK)에서 환류시켜(80°C, 5시간) 용액중합하여 통상적인 방법으로 제조하였다. Ubbelohde 점도계 No.1을 써서 30°C에서 측정된 극한점도는 0.17 dl/g이었다. MEK(150ml) 용매에서 GM중합체 2.42g을 Table 2와 같은 조성으로 BMEAA 및(또는) 아크릴산 소정량과 반응시켜 A, B, AB 중합체를 합성하였다. 촉매로는 염화삼에틸베릴질암모늄 1.0g을 썼으며, 아크릴산이 반응되는 경우는 열중합금지제로 methylene bis(2,6-di-tert-butylphenol)을 아크릴산에 대해 0.2 중량% 넣었다. 반응조건은 55~60°C에서 5시간으로 하였으며 생성물은 메탄올에 침전, 감압건조하였다^{14,15}. 아크릴산 및(또는) BMEAA의 반응을 조사는 디옥산-염산법¹⁶으로 에폭시 당량을 측정하였다.

2-4. 광조사 장치

450W 고압수은등(Hanovia lamp®)을 사용하였으며 광조사 거리는 25cm로 하였다.

2-5. 잔막수율의 측정(residual film method)

감광성 고분자 2.50g과 소정량의 광개시제, 가소제인 이초산 삼에틸렌 글리콜 0.60g을 4.0ml

Table 2. Modification of GM Polymer

Exp. No.	BME-AA(g)	Acrylic acid(g)	Type of Polymer
1	0.745	—	B(0.25) polymer
2	1.490	—	B(0.50) polymer
3	2.235	—	B(0.75) polymer
4	2.980	—	B(1.00) polymer
5	—	0.180	A(0.25) polymer
6	0.075	0.180	A(0.25) B(0.025) polymer
7	0.149	0.180	A(0.25) B(0.05) polymer
8	0.298	0.180	A(0.25) B(0.10) polymer
9	0.447	0.180	A(0.25) B(0.15) polymer
10	0.596	0.180	A(0.25) B(0.20) polymer
11	0.745	0.180	A(0.25) B(0.25) polymer

GM polymer(2.42g) was reacted with the given quantities of BMEAA and/or acrylic acid.

* Numbers in the parentheses are the equivalent of the reactant BMEAA(as B) and/or acrylic acid (as A) per glycidyl group in GM polymer chain.

의 MEK에 완전히 녹인다. 이 용액을 15 ml 두께의 제막기를 써서 50 μm 두께의 폴리에스테르 필름 표면에 전개하고 상온에서 5시간동안 건조하였다. 가소제의 첨가는 현상을 용이하게 하기 위함이다. 건조후 2.5cm×6.0cm 크기로 잘라 두께를 달고(W₁), 광조사 장치에서 폴리에스테르 필름방향인 감광층의 반대편으로부터 노광하였다.

노광된 시편은 1,1,1-삼염화에탄/MEK(2 : 1) 혼합용매를 써서 25°C에서 3분간 현상하고 4시간 동안 50°C에서 건조하여 무게를 달았다(W₂). 감광층을 완전히 제거하고 남은 폴리에스테르 필름의 무게를 W₃이라하면 잔막수율(gel fraction)은 다음과 같다¹⁷.

$$\text{잔막수율(\%)} = \frac{W_2 - W_3}{W_1 - W_2} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

GM 중합체를 구성하는 모노머의 반응성 비(reactivity ratio)의 관점에서 조사해 보면 MMA를 모노머 1, GMA를 모노머 2라고 할 때 모노머 반응성 비는 r₁=0.75, r₂=0.94 (80°C에서) 이므로¹⁸ 두 모노머는 대체로 랜덤 공중합할 것이 예상되며, 공중합 조성식(copolymerization equation)에서 초기 공중합체내의 모노머 조성분율은 MMA 0.48몰 분율로 계산되었다.

광개시제의 효율을 조사한 결과 Fig.1과 같이 BAEAA 유도체의 광개시 효율 역시 BAE에서와 마찬가지로 BMEAA>BEEAA>BIEAA 순으로 나타났다.

시료막의 구성성분중 감광성 고분자로는 GM 중합체의 에폭시기에 대해 0.25당량의 아크릴산을 반응시킨 A(0.25) 중합체를 사용했으며, 광개시제 농도는 GM 중합체의 에폭시기에 대해 0.025~0.25몰 비율이 되도록 하였다.

Fig.1에서 보면 광개시제 함량이 에폭시기에 대해 0.05 몰비에 달할 때까지는 잔막수율이 급격히 증가하며 그 이후는 증가율이 둔화되었다. 또한 광개시제의 알킬기가 클수록 광개시제 효율은 약간씩 감소하였으며 Hutchison 등의 결과와 잘 일치하였다.

이후의 실험에서는 광개시 효율이 가장 큰 BMEAA만을 선택하여 이것을 GM 중합체에 측쇄로 결합시켰을 때의 효과들에 대하여 검토하였다.

벤조인, BME, BMEAA의 광개시 효율을 비교하기 위하여 이들을 개시제로 하여 A(0.25)중

합체에 대한 평가고 반응을 시켰으며 Fig.2의 결과를 얻었다.

벤조인은 BME 또는 BMEAA에 비하여 현저히 낮은 효율을 보였으며 BME와 BMEAA는 비슷한 경향을 보였다. 벤조인의 효율이 현저히 낮은 것은 다음의 이유로 설명된다.

첫째 벤조인 알킬 에테르는 단일 여기상태에서 바로 라디칼로 분해될 수 있는 반면, 벤조인은 단일 여기상태에서 삼중 여기상태로 계간 교차(intersystem crossing)가 이루어진 후에 라디칼로 분해되기 때문이다.²⁰

두번째 이유로는 벤조인은 분자내 수소결합을 할 수 있으나 벤조인 에테르는 그것이 불가능하여 자외선흡수 스펙트럼에서 차이가 나고^{19,20}, 보통 사용되는 고압수은등의 방출 에너지를 벤조인 에테르가 더 효과적으로 흡수할 수 있기 때문이다.

Fig.3에 벤조인, BME, BMEAA, B 중합체, GM 중합체의 UV흡수 스펙트럼을 보였다. 벤조인 알킬 에테르에 속하는 BME, BMEAA, B 중

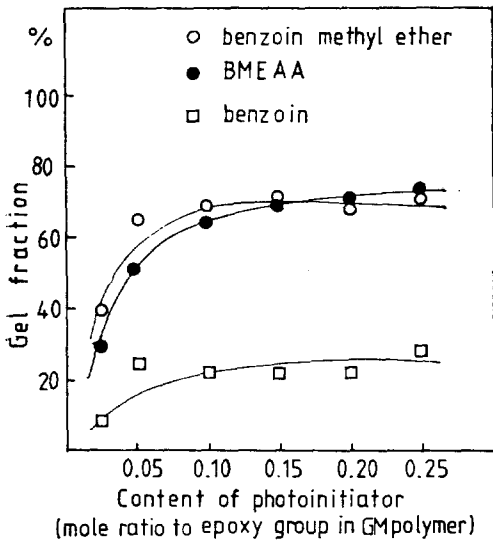


Fig. 2. Gel fraction of A(0.25) polymer by the photoinitiation of benzoin, benzoin methyl ether and BMEAA at various concentrations (Irradiation time: 3min., residual film method)

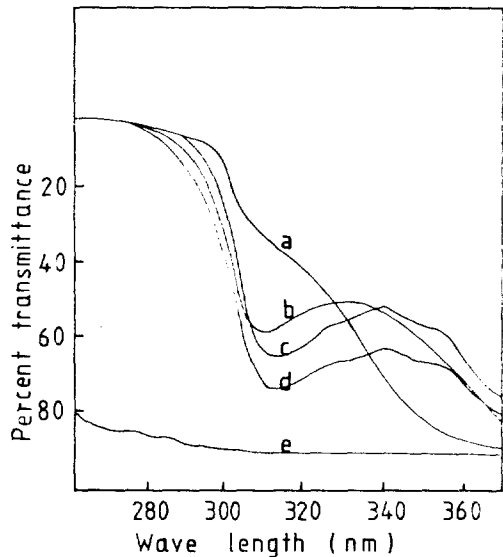


Fig. 3. UV absorption spectra of benzoin(a), benzoin methyl ether(b), BMEAA(c), B(1,0)polymer(d) and GM polymer(e) (Concentration of a,b,c: 1.0×10^{-3} mol/l in CH_2Cl_2 ; concentration of d,e: 0.5×10^{-3} unit mol/l in CHCl_3)

합체는 흡수현상이 매우 유사한 것을 알 수 있다. 이러한 이유로 많은 연구자들이 벤조인으로부터 벤조인 에테르형의 화합물을 합성하여 발표하고 있다²¹⁻²³.

3-2. BMEAA 고분자 광개시제의 광반응

3-2-1. 고분자 광개시제의 자체 겔화율 측정

B 중합체는 광에 의해 분해되면 메톡시벤질 라디칼이 고분자에 결합된 상태로 있기 때문에 이들끼리의 커플링에 의해 자체 겔화가 가능하다. 이를 확인하기 위해 BMEAA의 함량을 0.25, 0.50, 0.75, 1.00몰/몰-에폭시로 변화시킨 4종의 B 중합체를 합성하고, 이들을 MEK용액 상태로 광조사한 후 썬싯 장치에서 불용성분만을 추출하여 겔화율을 계산하여 Fig.4의 도표에 실었다.

BMEAA의 함량에 따라 겔화율은 직선적으로 증가하였으며 GM 중합체 전체의 에폭시기에 BMEAA를 모두 반응시킨 B(1.00)중합체는 최대치 31%의 겔화율을 나타냈다.

여기상태의 방향족 카르보닐 화합물은 수소추출반응(hydrogen abstraction)에 의하여 라디칼을 생성하여 광중합을 개시하는데 그 대표적인 예가 안트라퀴논 및 그 유도체들이다²⁴. 벤조인

유도체들에 있어서도 수소추출반응에 의하여 중합개시한다는 설이 있으며²⁵, 이에 의한 가교화의 가능성을 확인하기 위하여 GM 중합체에 BMEAA를 단순히 혼합하여 위의 실험과 동일하게 겔화율을 측정하였는데 전혀 겔화가 일어나지 않았다. 이로부터 벤조인 에테르는 수소추출반응기구보다는 직접 분열(fragmentation)에 의하여 대부분의 광개시반응이 진행된다는 사실을 유추할 수 있다.

3-2-2. 스티렌에 대한 고분자 광개시제와

BMEAA의 광중합 효율 비교

BMEAA를 GM 중합체에 결합시켜 만든 고분자 광개시제 B 중합체는 단분자 상태의 BMEAA와는 광개시 효율에 차이가 생길 것으로 예상된다. 그 효과를 보기 위하여 스티렌을 50% MEK 용액으로 하고 B(1.0)중합체와 BMEAA를 각각 4×10^{-3} (unit) mole/l 되도록 넣은 다음 광중합하였다. 중합물을 메탄올에 침전시켜 중합율을 구하였으며 Fig.5의 결과를 얻었다.

전체 시간범위에서 모두 B 중합체가 BMEAA에 비해 낮은 효율을 보였으며 중합율은 초기에는 1차적으로 증가하나 4시간 이후에는 포화치

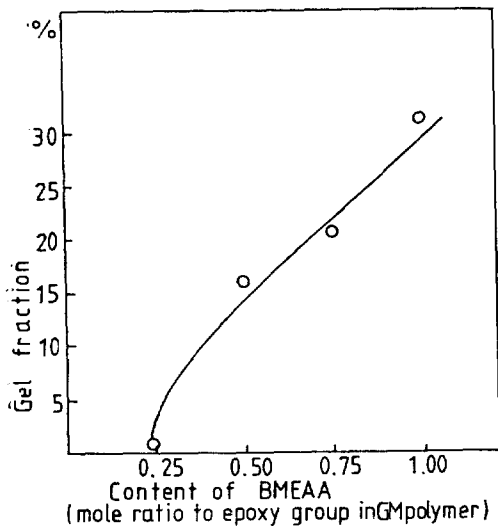


Fig. 4. Gel fraction of B polymer at various BMEAA contents (B polymer concentration: 50% in MEK; Irradiation time: 10 min., Soxhlet extraction method)

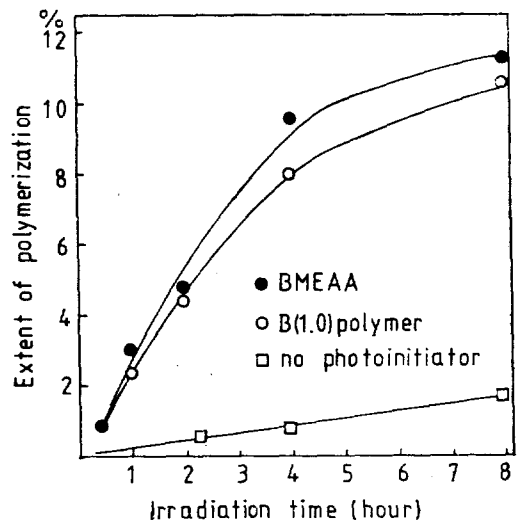


Fig. 5. Photopolymerization of styrene by the photoinitiators of BMEAA and polymeric BMEAA (B polymer) (Styrene concentration: 50% in MEK; Photoinitiator concentration: 4×10^{-3} unit mol/l)

에 달하는 경향을 보였다.

고분자 광개시제가 단분자 광개시제보다 낮은 효율을 나타내는 이유로는, 먼저 B 중합체의 경우 비록 광분해가 되더라도 벤조일 라디칼이 고분자의 헝크러진 사슬내에 있기 때문에 스티렌과 반응할 기회가 적다. 또 반응물을 교반하지 않았으므로 광개시제의 농도구배가 생겨 단분자 광개시제가 더욱 빨리 광원쪽으로 확산될 수 있는 때문이라고 생각된다. 이러한 요인들은 광중합체의 용매로 고분자 광개시제에 대해 용해능이 큰 용매를 사용하든지 고분자 광개시제의 농도를 낮추면 감소할 것이므로, 이 두가지 광개시제의 효율도 상호 접근하리라고 예상된다. 이와 같은 사실은 poly(acrylonitrile methacrylate)를 광개시제로 하고 디옥산을 용매로 하여 MMA를 광중합한 Ito등²⁶의 실험결과와 잘 일치하였다.

3-3. AB 중합체의 광반응

3-3-1. 광조사 시간에 따른 잔막수율의 변화

고분자 광개시제가 단분자 광개시제보다 광개시 효율이 다소 낮음은 전술한 바와 같다. 그러나 GM 중합체의 측쇄에 광개시제와 감광기를 동시에 도입시킨 감광성 고분자(AB중합체)는 A 중합체에 단분자 광개시제를 혼합한 경우보다 감도가 증가할 것으로 예상된다. 왜냐하면 AB 중합체에 있어서는 광개시제와 감광기가 동일한 고분자 사슬내에서 인접하여 있으므로 라디칼이 생성되는대로 곧 바로 광개시 반응을 일으킬 수 있으며, 또한 광분해 후 사슬내에 결합되어 있는 벤질 라디칼이 서로 결합하여 가교구조를 형성할 수 있기 때문이다.

반면에 A 중합체에 BMEAA를 혼합한 계에서 생각하면 BMEAA의 광분해로 생성된 라디칼이 A 중합체의 아크릴로일기와 직접 인접해 있지 않기 때문에 반응의 기회가 적고, 또 다른 고분자 사슬과 반응하여 가교구조 형성하기가 매우 어렵다. 이러한 사실은 AB 중합체와 A 중합체 + BMEAA계에 대한 잔막수율을 비교한 Fig.6의 결과로 확인되었다. A(0.25) B(0.10) 중합체와 A(0.25) 중합체에 에폭시기에 대해 0.10 mole비의 BMEAA가 혼합된 계를 광조사하면 광조사 시간에 따라 가교율이 혼합계는 80% 이상이고

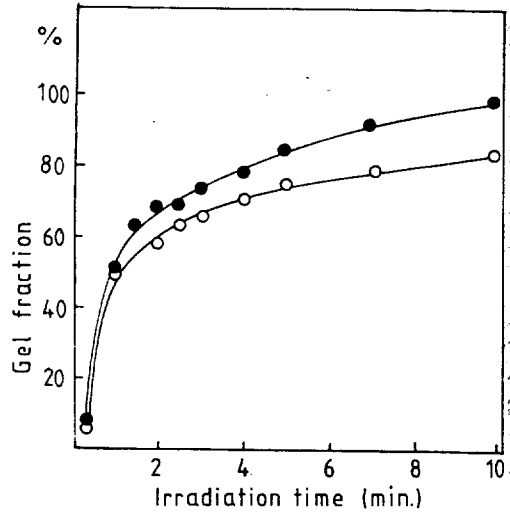


Fig. 6. Gel fraction of AB polymer having both groups of photoinitiator BMEAA and acryloyl, in comparison with A polymer blended with BMEAA (Residual film method)

- A(0.25)B(0.10) polymer
- A(0.25) polymer + 0.10 mole ratio of BMEAA to epoxy group in GM polymer

AB 중합체에서는 100%에 이르고 있다. Fig.6에서 반응 초기에는 약간의 유도기간이 존재함을 보였으며 이는 용존 산소등의 중합금지작용에 의한 것으로 판단된다^{27,28}.

라디칼중합에서는 산소의 영향을 피하기가 어려우며, 특히 라디칼 광중합에서는 산소에 의한 중합억제작용이 크므로 산소를 배제하여 광반응시키면 광가교 효율이 더욱 증대되리라고 추측된다.

3-3-2. 광개시제 함량에 따른 잔막수율

광개시제 BMEAA의 함량을 GM 중합체의 에폭시기 1단위 물에 대해 0.05~0.25단위 물비로 변화시켜 가면서 제조한 A(0.25) B(x) 중합체와 같은 량의 BMEAA를 A(0.25) 중합체에 혼합한 경우의 잔막수율을 측정하여 Fig.7에 실었다. BMEAA의 함량이 많아질수록 AB 중합체가 A 중합체 + BMEAA 혼합계보다 더 큰 폭으로 광가교 효율이 상승하였다. A(0.25) B(x) 중합체는 BMEAA기의 함량이 0.15단위 물이상이면 3분간

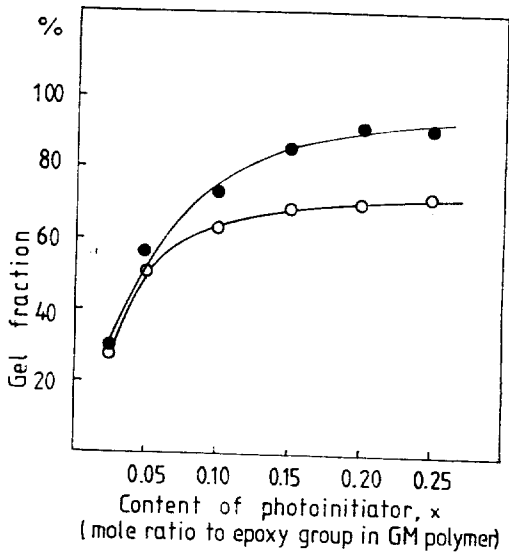


Fig. 7. Effect of photoinitiator content on the gel fraction of AB polymer and (A polymer+photoinitiator) system (Irradiation time:3 min., residual film method)

- A(0.25)B(x)polymer
- A(0.25)polymer+mole ratio of BMEAA to epoxy group in GM polymer

의 광조사 만으로도 90%이상의 가교율을 나타내지만, 혼합계에서는 단지 70% 정도의 가교율을 보였다.

GM 중합체에 BMEAA를 부가 결합시키기 전후에 있어서의 자외선흡수 스펙트럼을 비교해 보면(Fig.3) λ_{max} 의 변화는 별로 크지 않다. 따라서 AB 중합체가 혼합계에 비해 높은 가교율을 보이는 자외선흡수(λ_{max})의 변화에 의한 것이 아니고, 노광으로 AB중합체의 사슬에 생성되는 라디칼간의 커플링에 의한 가교화에 기인한다고 생각된다.

4. 결 론

벤조인 에테르 광개시제의 광개시 효율을 증진시키기 위하여 벤조인 에테르로부터 α -(2-카복시에틸) 벤조인 알킬 에테르를 합성하고(BA-EAA), poly(MMA-co-GMA)에 반응시켜 고분자 광개시제를 합성하였다. BMEAA가 고분자의 에폭시기에 정량적으로 도입됨을 에폭시 당량 측

정으로 확인하였다. 단분자 BAEEA와 고분자 광개시제의 광중합 효율을 스티렌 광중합에서 비교하였으며 단분자상태가 고분자 광개시제보다 높은 중합율을 나타냄을 알았다. 또한 poly(MMA-co-GMA)에 아크릴산을 반응시켜 감광기를 도입하고 이에 대한 각 광개시제의 광가교 효율을 잔막수율로 비교하였다. 그 결과 BAEEA 광개시제의 에테르의 알킬기가 클수록 광가교 효율은 감소하였고 BMEAA가 가장 높은 광가교 효율을 나타내었다. 벤조인 메틸 에테르와 BMEAA는 비슷한 수준이었다.

아크릴산이 도입된 poly(MMA-co-GMA)에 BMEAA를 동시에 결합시켰을 경우와 단순히 BMEAA를 섞은 경우에 대해 잔막수율법으로 광가교 효율을 비교하여 보았다. 그 결과 스티렌 중합에서 본 단분자 및 고분자 광개시제의 광중합을 결과와는 달리, 아크릴산과 BMEAA를 동시에 결합시킨 고분자 광개시제가 더 높은 광가교 효율을 나타냈다.

이러한 광가교 반응 연구로부터 광개시제와 감광기를 동시에 고분자 측쇄에 도입하면 단순히 광개시제를 혼합하는 경우보다 높은 90% 이상 100%까지 잔막수율이 증가되었다. 이러한 방법으로 벤조인 에테르에 의한 광가교 효율을 극대화할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. "UV·EB 硬化技術", (株)總合技術センター, 東京, 1982.
2. G. A. Delzenne, *J. Rad, Curing*, 2(Oct. 1979).
3. Hendrik J. Hageman and Ton Overeen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 2, 719 (1981).
4. Sieghard Adam, Hans Güsten, Steen Steenken and Dietrich Schulte Frohlinde, *Liebigs Ann. Chem.*, 1831 (1974).
5. Wolfram Schnabel, *Photog. Sci. Eng.*, 23, 155 (1979).
6. Kazuhiro Maruyama, Hiroyuki Furuta and Tetsuo Otsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53,

- 2421 (1980).
7. H. L. Carlbrom and S. P. Pappas, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1381(1977).
 8. S. P. Pappas and A.K. Chattopadhyay, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 483(1975).
 9. C. J. Groenenboom, H. J. Hageman, Ton Overeen and Anton J.M. Weber, *Makromol. Chem.*, **183**, 281(1982).
 10. H. J. Hageman, Franciscus P. B. Van der Maeden and Petrus C.G.M. Janssen, *Makromol. Chem.*, **180**, 2531(1979).
 11. S. P. Pappas and R. A. Asmus, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2643(1982).
 12. H. G. Heine and H. Rudolph, *Liebigs Ann. Chem.*, **754**, 28(1971).
 13. H.J. Hageman, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 517(1981).
 14. T. Nishikubo, M. Imaura, T. Mizuko and T. Takaoka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3445(1974).
 15. E. I. DuPont, U.S. pat., **3,448,089**(1969).
 16. Sidney Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Groups", 3rd Ed., p. 241, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
 17. J. S. Shim, H. Kato, T. Yoshinaga and S. Kikuchi, *Jpn. Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 1002(1965).
 18. J. Brandrup, "Polymer Handbook," 2nd Ed. II-254, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1975.
 19. J. Hutchison and A. Ledwith, *Polymer*, **14**, 405(1973).
 20. A. Pryce, *J. Oilcol. Chem. Assoc.*, **59**, 166(1976).
 21. 大阪有機化學工業(株), 日特公 昭54-30143.
 22. 三菱 Rayon(株), 日特開昭49-36658.
 23. B. Wesslen, *Acta Chemika Scandinavica*, **21**, 713(1967).
 24. S. R. Clarke, and R. A. Shanks, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A14**, 69(1980).
 25. J. Hutchison, and A. Ledwith, *Adv. Polym. Sci.*, **14**, 49(1974).
 26. N. Ito, H. Yoshida and K. Eguchi, 名古屋市工業研究所 研究報告, **29**(1974).
 27. S. P. Pappas, *Progress in Org. Coatings*, **2**, 333(1973/74).
 28. C. Decker, J. Faure, M. Fizet, and L. Rychla, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 137(1979).

Photopolymers Containing Photosensitive α -(2-Carboxyethyl) Benzoin Alkyl Ethers.

Jyong Sup Shim, Nam Giu Park,* Un Young Kim** and Kwang-Duk Ahn**

Department of Chemical Technology, College of Engineering, Seoul National University.

**Kolon, R & D Lab.*

***Korea Advanced Institute of Science and Technology, Polymer Synthesis Lab. P.O. Box 131 Dongdaemun, Seoul*

(Received October 19, 1983, Accepted November 28, 1983)

Abstract : α -(2-Carboxyethyl)benzoin alkyl ethers(BAEAA) were prepared by the addition of ethyl acrylate to benzoin alkyl ethers (BAE) and subsequent hydrolysis of ester groups. From the photopolymerization study of these benzoin derivatives, it was found that the bulkier the alkyl group, the lower the photoinitiating efficiency. There was little difference in photoinitiation efficiency between the photoinitiators BMEAA and BME. α -(2-Carboxyethyl) benzoin methyl ether(BMEAA) was reacted with the glycidyl group of poly(methyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate) (GM Polymer) to give the photopolymer containing the photoinitiator BMEAA. The polymeric photoinitiator thus formed was compared with the monomeric photoinitiator on their photoinitiating reaction in the polymerization of styrene. The polymeric photoinitiator showed lower efficiency than the monomeric one. The photocrosslinking efficiency was enhanced markedly by introducing BMEAA photoinitiator and the photosensitive acryloyl group to GM polymer simultaneously.