

프로페닐 에테르 단량체들의 합성과 광중합 특성

김기상 · 심상연[†]

강릉원주대학교 공과대학 생명화학공학과
(2017년 4월 3일 접수: 2017년 6월 7일 수정: 2017년 6월 10일 채택)

Synthesis and Photopolymerization Characterization of Propenyl Ether Monomers

Ki-Sang Kim · Sang-Yeon Shim[†]

*Department of Biochemical Engineering, College of Engineering
Gangneungwonju National University, Gangneung, 210-702, Korea
(Received April 3, 2017; Revised June 7, 2017; Accepted June 10, 2017)*

요약 : 양이온계 광중합에 적용 가능한 propenyl ether 형태의 단량체들을 mono 및 di-functional alcohol과 allyl bromide의 축합반응으로 합성하였다. 이들 단량체들을 양이온 광개시제와 혼용하여 코팅조성물을 제조하여 광경화 반응성을 조사하였다. 그 결과 mono propenyl ether 형태인 ((prop-1-en-1-yloxy)methyl)benzene (POMB)는 dipropenyl ether 계인 1,4-bis(prop-1-en-1-yloxy)benzene (BPOB) 비교하여 초기 중합 속도는 10.2로 상대적으로 낮게 나타났으나 1.5mol%의 광개시제를 포함한 배합물에서는 90초 이내에 거의 정량적으로 반응하였다. 또한 긴알킬기를 갖는 술폰산 염계 광개시제들은 단량체들에 빠른 용해 특성을 나타내었고 산성도가 높은 광개시제인 (4-n-decyloxyphenyl)diphenylsulfonium hexafluoroantimonate (DPSA)와 (4-n-decyloxyphenyl)diphenylsulfonium triflate (DPST) 를 사용한 경우 비교적 높은 중합속도와 전환율을 나타내었다.

주제어 : 양이온계 광개시제, 프로페닐 에테르 단량체, 광경화, 중합도, 중합속도

Abstract : The propenyl ether-type monomers which are applicable for cationic photo-polymerization were synthesized by the condensation reaction of mono and di-functional alcohol with allyl bromide. To examine photo-curable reactivity, these monomers were combined with cationic photoinitiator to prepare coating composition. As a result, the initial rate of polymerization of POMB in mono propenyl ether type was 10.2, which was relatively lower than BPOB in di-propenyl ethers type. However, POMB containing 1.5mol% photoinitiator almost quantitatively reacted within 90 seconds. In addition, Sulfonium salt type photo-initiators containing long-alkyl group showed good solubility with monomers and apperaed to have comparatively

[†]Corresponding author
(E-mail: syshim@gwnu.ac.kr)

higher rate of polymerization and conversion ratio when applying DPSA and DPST which have high acidity on all monomers.

Keywords : cationic photoinitiator, propenyl ether monomer, photocuring, conversion ratio, polymerization rate

1. 서 론

코팅 공정은 기재의 기계적 물성을 유지하면서 표면의 마모나 부식을 방지하기 위하여 널리 사용되어 오고 있는데 반사/난반사 코팅, 전기 전도체 및 절연체 그리고 내구성 코팅 등 다양한 용도로 활용범위가 확대되고 있다[1-4]. 그런데, 기존의 유기용제를 함유한 코팅 산업은 성장속도가 둔화되는 반면에 환경 친화적인 수계 도료, 분체 도료 그리고 자외선 경화 코팅 산업은 급속한 성장속도를 나타내고 있다. 이 중 자외선 경화 코팅은 유기용제 없이 단량체와 광 개시제의 배합물로 구성되어 있어 용제 휘발에 따른 환경오염이 없고 열경화형 코팅공정에 비하여 광경화의 특징인 저온공정이며 반응 시간이 수 분 이내로 에너지 효율이 우수하다는 큰 장점이 있다[5-7].

현재 광경화형 코팅공정에 사용되는 광원은 자외선, 가시광선, 전자 빔 그리고 레이저 등 다양하며 용도에 따라 빛의 강도와 파장을 조절하여 이용되고 있다. 이 중 자외선은 가장 광범위하게 이용되고 있으며 수은 등이나 수은-제논 등이 광원으로 사용된다. 코팅용 단량체는 광개시제에 따라 구별되는데 라디칼계 광개시제를 사용한 경우에는 아크릴계 단량체가 주로 이용되고 있는데 라디칼계 개시제의 특성상 공기에 대한 안정도가 낮아 넓은 부위에 코팅이 어렵고 작업시간에 제한이 있어 작업 숙련도가 요구되어 왔다[8-10]. 한편, 양이온계 광개시제의 경우에는 에폭시계 단량체와 비닐 에테르계 단량체가 주로 많이 사용되고 있다. 양이온계 광개시제는 라디칼계 광개시제에 비하여 상대적으로 열이나 공기에 안정하여 공정작업에 유리하다는 장점을 갖고 있으나 비교적 늦게 개발되어 현재 전자재료나 첨단 부품재료용 코팅에 활용되고 있는데 공정안정도가 우수하여 그 용도는 급속히 확대되고 있다[11-13]. 코팅재료는 용도에 따라 투명성, 내열성 및 높은 광감도(photosensitivity) 등이 요구되며 특히, 광감도는 광반응성을 나타내는 것으로 경화 시간을

결정하는 핵심요소이므로 이를 조절하는 것은 중요하다 할 수 있다. 광반응성은 광개시제의 광반응성에 따라 결정되지만 단량체의 화학구조와 광개시제와의 혼용성 등도 광반응성에 크게 영향을 줄 수 있으므로 코팅배합 비율뿐 만 아니라 배합 조성물의 특성에 대한 이해는 최종 배합물을 제조하는데 결정적인 영향력을 갖고 있으므로 이에 대한 다양한 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 양이온 광개시제에 사용 가능한 모노 페닐메틸 프로페닐 에테르(mono phenylmethyl propenyl ether)와 디페닐 프로페닐 에테르(diphenyl propenyl ether) 단량체들을 합성하였고 단량체들과의 혼용성을 높이기 위하여 긴사슬 알킬기가 함유된 술폰산염 양이온 광개시제들을 합성한 후 단량체들과 다양한 조성으로 배합(formulation)하였다. 배합물은 자외선을 사용하여 광중합 반응을 실시하여 광개시제에 따른 중합도, 초기 중합속도 그리고 광경화 특성 등을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 장치

2.1.1. 시약 및 분석장치

Allyl bromide, hydroquinone, benzyl alcohols, tetra-n-butylammonium bromide는 Aldrich chemical 제를 구매하여 정제없이 그대로 사용하였고, sodium hydroxide는 Showa제를 사용하였다. 용매는 diethyl ether로 증류하여 사용하였다. Potassium-t-butoxide, dimethyl sulfoxide(DMSO)는 Aldrich 제를 구매하여 사용하였다. 광중합에 사용된 광개시제는 4-n-decyloxyphenyl)diphenylsulfonium triflate, 4-n-decyloxyphenyl)diphenylsulfonium hexafluoroantimonate, 4-n-decyloxyphenyl)diphenylsulfonium hexafluorophosphate로 기준

에 알려진 합성법에 의해 제조하여 사용하였다 [14]. 각 단량체 및 광개시제의 구조를 확인하기 위하여 $^1\text{H-NMR}$ Spectrometer (Jeol 300M, 300MHz Multi-probe)을 이용하여 CDCl_3 용매에 시료를 녹여 측정하였다.

2.1.2. 광중합(Photo-polymerization)

단량체의 광중합에서의 반응성 정도를 확인하기 위하여 양이온계 광개시제를 단량체 대비 0.5~1.5 mol% 범위의 농도 변화에서 광중합을 실시하였다[15]. 광중합은 Real-time Infrared (RTIR; Jasco Corp, model 460 fourier transform infrared spectrometer)과 Model SCU 110B Uvexs portable UV spot cure system을 사용하였고, 모든 연구는 $114 \text{ mJ/cm}^2 \text{ min}$ 정도의 세기로 9.5 cm (detector-(UV Light))거리에서 측정하였다. 빛 강도 측정은 International Light Co. Model L290 Radiometer를 사용하였다. 광중합 속도는 $R_p/[M] = \frac{([\text{conversion}]t_2 - [\text{conversion}]t_1)}{t_2 - t_1}$ 식으로 측정 가능한데 반응시간에 따른 중합도의 변화를 측정하는 것이다.

2.2. 단량체의 합성

2.2.1. 1,4-Bis(allyloxy) benzene의 합성 (BAOB)

N_2 기류 하의 100 mL round-flask 에 환류 냉각기를 설치하고 hydroquinone 1g(0.0091mol), tetra-n-butylammonium bromide 0.18 g(0.54 mmol) 그리고 NaOH 1.1 g(0.027 mol)을 diethyl ether 30 mL 와 혼용한 뒤 allyl bromide 5.5 g(0.045 mol)을 상온에서 반응물에 dropwise 로 첨가한다. 그 뒤 반응온도를 50°C 에서 승온시킨 뒤 12 시간 교반하고 반응물을 30ml 의 증류수에 부어 반응을 종결하였다. 유기층은 diethyl ether 로 추출 후 용매 제거하여 1.59 g 의 crude 한 생성물(수율: 92 %)을 분리하였다. 정제를 위하여 진공증류($100-105^\circ\text{C}/0.3 \text{ torr}$)를 하였고 1.27 g 의 순수한 생성물 (79 %)을 합성하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 6.76-6.70(s, 4H, Phenyl), 6.04-5.84(m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.35-5.27(qq, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{H}$), 5.24-5.16(qq, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{H}$), 4.50-4.42(tt, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$) ppm.

2.2.2. Allyl benzyl ether 의 합성(ABE)

환류냉각기가 장착된 100 mL round-flask 에 N_2 기류 하에 benzyl Alcohol 1 g(0.0092 mol), tetra-n-butylammonium bromide 0.09 g(0.27 mmol) 그리고 NaOH 0.4 g(0.011 mol)을 diethyl ether 30 ml 에 혼합한 후 allyl bromide 1.34 g(0.011 mol)을 상온에서 dropwise 로 첨가한다. 그 뒤 반응온도를 50°C 로 올리고 그 온도에서 overnight 로 교반한 뒤, 반응물을 30 ml 의 증류수에 부어 반응을 종결하였다. 유기층은 diethyl ether 로 추출하였으며, 용매 제거 후 진공 건조하여 1.27 g 의 crude 한 생성물(수율: 93 %)을 얻었다. 그 후, 진공증류($40^\circ\text{C}/0.3 \text{ torr}$)를 실시하여 1.14 g 의 순수한 생성물(90 %)을 합성하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.28-7.12(m, 5H, Phenyl), 5.92-5.77(m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.24-5.14(qq, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{H}$), 5.13-5.05(qq, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{H}$), 4.44-4.39(s, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ph}$), 3.95-3.88(tt, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$)ppm.

2.2.3. 1,4-Bis(1-propenyloxy) benzene 의 합성(BPOB)

환류냉각기가 설치된 100 mL round-flask 에 1,4-bis(allyloxy)benzene 1 g(0.0052 mol), potassium-t-butoxide 1.18 g(0.010 mol)를 dimethyl sulfoxide 30 mL 에 용해 후 상온에서 10 분간 교반한다. 그 뒤 반응온도를 110°C 로 승온한 뒤 1 시간 더 반응 후 반응물이 검게 변한 시점에서 증류수 30 mL 를 첨가하여 반응을 종결하였다. 이후 37 % HCl 을 소량 첨가하여 pH 6.5~7 을 맞추고, methylene chloride 로 유기층을 추출하고 용매를 제거 후 진공 건조하여 0.9 g 생성물(yield 90 %)을 얻었다. 그 후, 진공증류($100-105^\circ\text{C}/0.3 \text{ torr}$)하여 0.75 g 의 순수한 생성물(수율: 83 %)을 분리하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 6.90-6.83(s, 4H, Phenyl), 6.27-6.19(m, 2H, $\text{O}-\text{CH}=\text{}$), 4.82-4.70(m, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.68-1.57(m, 6H, $=\text{CH}-\text{CH}_3$) ppm.

2.2.4. 1-Propenyl benzyl ether 의 합성(PBE)

100 mL Round-flask 에 환류냉각기를 설치하고 allyl benzyl ether 1 g(0.0067 mol), potassium-t-butoxide 0.76 g(0.007 mol)를

dimethyl sulfoxide 30 mL 에 용해하고 상온에서 10 분간 교반한다. 그 뒤 110 °C로 반응온도를 올린 후 그 온도에서 1 시간 더 반응시켰다. 반응 종결은 반응물이 검게 변한 시점에서 증류수 30mL 를 첨가하여 종결하였고 37 % HCl 을 소량 첨가하면서 pH 6.5~7로 중화하였다. 유기층은 methylene chloride 로 추출하였고 용매를 제거 후 건조하여 0.94 g 의 crude 생성물(수율: 95 %)을 얻었다. 생성물은 진공증류(42-45 °C/0.3 torr)를 실시하여 0.86 g 의 순수한 생성물(수율: 92 %)을 분리하였다.

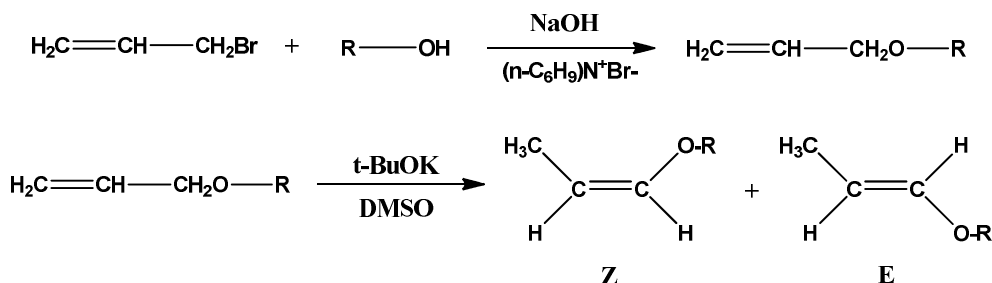
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.35-7.20(m, 5H, Phenyl), 6.01-6.92(qq, 1H, O-CH=), 4.75-4.70(s, 2H, -Ph-CH₂-O), 4.44-4.34(m,

1H, =CH-CH₃), 1.61-1.55(dd, 3H, =C-CH₃) ppm.

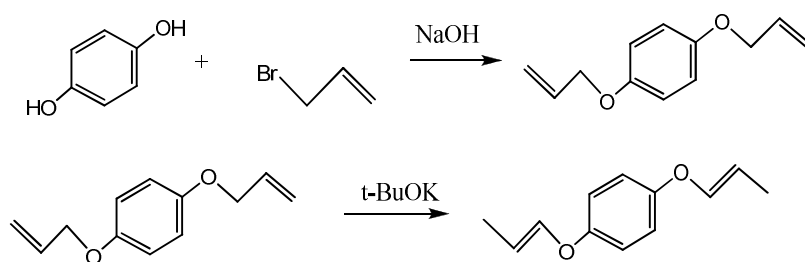
3. 결과 및 고찰

3.1. Mono- 와 Di-Propenyl Ether 단량체의 합성,

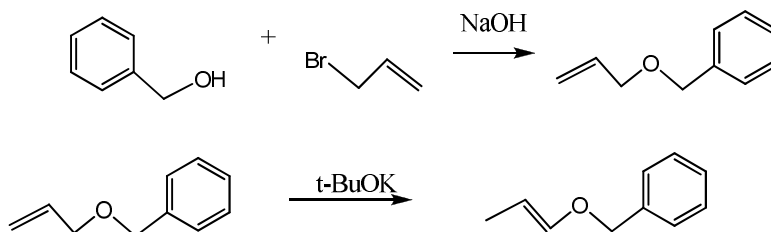
Propenyl ether의 합성은 Scheme 1에 표시한 바와 같이 1단계로 allyl bromide와 phenol이 축합반응에 의해 allyl ether를 합성하고 2단계로 Potassium-t-butoxide를 사용하여 이성질화 반응을 실시하여 propenyl ether를 합성하였다. 구체적인 합성 반응식은 Scheme 2, 3에 나타내었다.



Scheme 1. Synthetic scheme of propenyl ether monomers



Scheme 2. Synthetic scheme of 1,4-bis(1-propenyloxy) benzene (BPOB)



Scheme 3. Synthetic scheme of 1-propenyl benzyl ether (PBE)

합성한 단량체의 구조분석을 위해 $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하였고 그 결과를 Figure 1, 2 에 나타내었다. Propenyl ether의 이중결합 수소가 4.5~6.5 ppm에 나타나고 있으며 이성질체 혼합물 안에 E : Z 비율은 50 : 50이었다.

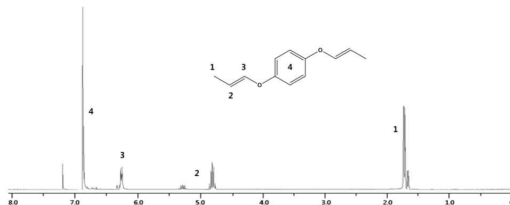


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 1,4-bis(1-propenyloxy)benzene (BPOB).

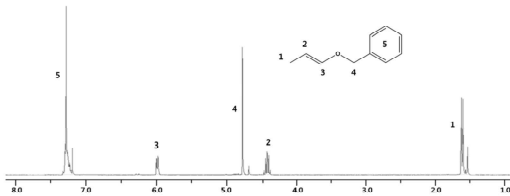


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 1-propenyl benzyl ether (PBE).

3.2. RTIR 을 이용한 광중합 특성 연구

Mono- 와 di-propenyl ether 단량체의 광경화특성을 조사하기 위하여 단량체에 양이온 개시제인 4-(n-decyloxyphenyl)diphenylsulfonium triflate (DPST)를 단량체 대비 0.5~1.5 mol%의 농도로 단량체에 용해하여 코팅 조성물을 제조하였다. Figure 3, 4는 DPST를 포함한 단량체(BPOB, PBE)들의 양이온 광중합 결과를 나타내었다. 광중합 반응은 광개시제의 농도가 증가함에 따라 고분자로의 변환 정도가 높아지는 것을 확인할 수 있었고 mono propenyl ether 형태인 PBE는 di-propenyl ether 계인 BPOB 비교해 높은 중합도를 나타내나 초기반응성은 조금 낮은 것으로 확인되었다. 이것은 di-propenyl ether의 경우 다량의 C=C 이중결합을 함유하여 초기 중합속도는 급격히 증가하나 점차 구조가 가교형태로 결합되어 유연성이 부족하여 중합도가 낮아지는 것으로 예측된다. 반면에 PBE는 벤젠에 의한 공명 안정도가 없어 초기 중합속도는 떨어지나 구조적으로 유연한 메틸렌 옥사이드와 propenyl 작용기가 연결되어 중합도가 높게 나타난 것으로 예측된다. 초기 중합속도는 $R_p/[M]$ 식을 사용하

여 측정하였는데 반응시작 후 10 초에서의 속도는 10.2 (PBE with 1.5 mol% DPST), 24.1 (BPOB with 1.5 mol% DPST)로 나타나고 있어 di-propenyl 계의 중합속도가 2 배이상 빠르다는 것을 확인 할 수 있었다.

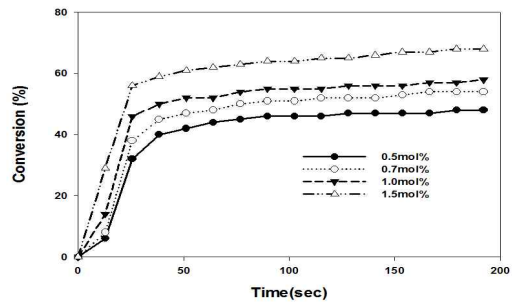


Fig. 3. RTIR curves for the cationic photopolymerization of BPOB in the presence of 0.5~1.5 mol% DPST.

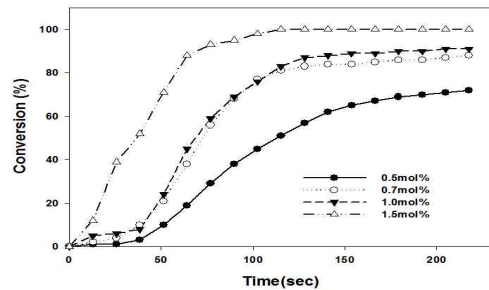
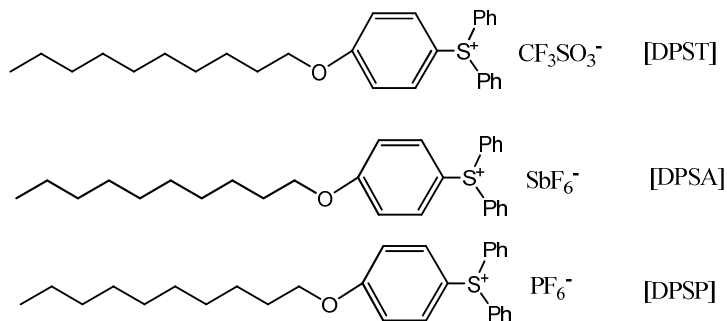


Fig. 4. RTIR curves for the cationic photopolymerization of PBE in the presence of 0.5~1.5 mol% DPST.

한편, 광개시제의 종류에 따른 중합도를 확인하기 위하여 각각 다른 광개시제인 4-(n-decyloxyphenyl)diphenylsulfonium hexafluoroantimonate (DPSA), 4-(n-decyloxyphenyl)diphenylsulfonium triflate (DPST), 4-(n-decyloxyphenyl)diphenylsulfonium hexafluorophosphate(DPSP)를 이용하여 단량체들의 광반응성을 조사하였다(Scheme 4). 광반응성 측정을 위하여 단량체에 각각의 양이온 개시제를 단량체 대비 0.7 mol%의 농도로 고정하고 코팅 조성물을 제조하여 광중합 실험을 실시하였고 그 결과는 Figure 5, 6에 나타내었다. 사용한 개시제들은 모두 긴 side alkyl 작용기를 갖고 있으며 이 side chain의 소수성 특성으로 단량체와



Scheme 4. Photo-initiators having long-chain alkyl group

의 혼용성을 높이는 역할을 할 것으로 예측되며 실 적용에서도 사용한 개시제들 대부분 단량체에 빠른 용해특성을 보여주었다.

가 높은 DPSA와 DPST에서 중합속도와 전환율이 높은 것을 확인할 수 있었고 산성도가 가장 낮은 DPSP의 경우 반응성이 낮게 나타났다. BPOB에서는 DPST에 대한 반응성이 DPSA에 비해 조금 높게 나타났으며 DPSP는 가장 낮게 나타났다. Fig 7, 8은 광중합이 진행되면서 propenyl ether의 C=C에 의한 1650 cm⁻¹에서의 IR흡수 피크가 시간에 따라 감소하는 정도를 3차원으로 나타낸 것인데 PBE의 경우 90 초만에 흡수 피크가 대부분 사라짐을 확인할 수 있었다.

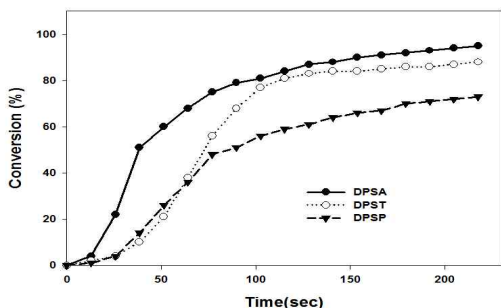


Fig 5. RTIR curves for the cationic photo-polymerization of PBE in the presence of 0.7 mol% DPSA, DPST, DPSP

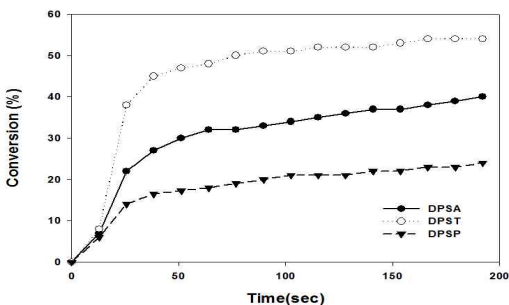


Fig 6. RTIR curves for the cationic photo-polymerization of BPOB in the presence of 0.7 mol% DPSA, DPST, DPSP

그 결과 PBE 를 이용한 중합실험에서 산성도

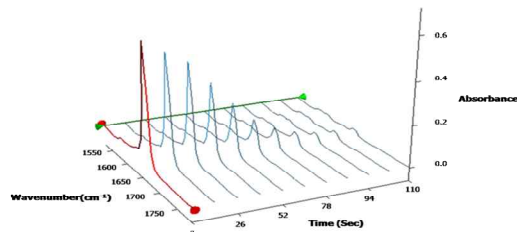


Fig 7. FTIR Study of the cationic photo-polymerization of PBE containing 0.7 mol%(vs monomer) DPST.

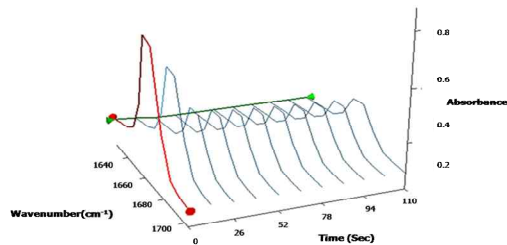


Fig 8. FTIR Study of the cationic photo-polymerization of BPOB containing 0.7 mol%(vs monomer) DPST.

4. 결론

Mono 및 difunctional propenyl ether 단량체들은 mono 및 di-functional alcohol과 allyl bromide의 축합반응으로 높은 수율로 합성하였다. 이들 단량체들은 양이온 개시제와 반응하여 광중합을 일으키는데 양이온 개시제가 이들 단량체와의 혼용성을 높이기 위하여 긴사슬의 alkyl side-chain을 갖는 양이온 개시제들을 합성하여 사용하였다. 광중합 반응은 광개시제의 농도가 증가함에 따라 중합도가 높아지는 것을 확인할 수 있었고 mono propenyl ether 형태인 PBE 는 dipropenyl ether 계인 BPOB 비교해 높은 중합도를 나타내나 초기반응성은 낮은 것으로 확인되었다. PBE 그리고 BPOB 모두 산성도가 높은 개시제인 DPSA와 DPST를 사용한 경우 중합속도와 전환율이 높게 나타났으며 산성도가 낮은 DPSP의 경우 반응성이 낮게 나타났다.

References

1. Y. Si and Z. Guo, Superhydrophobic nanocoatings, *Nanoscale*, **7**, 5922 (2015).
2. J. Sun, Ce. Zhang, C. Zhang, R. Ding, and Y. Xu, Effect of post-treatment on ordered mesoporous silica antireflective coating, *RSC Advances*, **4**, 50873 (2014).
3. C.K. Tan and D.J. Blackwood, Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings, *Corrosion science*, **45(3)**, 545 (2003).
4. R.J. Varley and K.H. Leong, Polymer coatings for oilfield pipelines, *Active polymer coating*, **233**, 385 (2016).
5. C. Decker, UV-radiation curing chemistry, *Pigment & Resin Technology*, **30(5)**, 278 (2001).
6. W. Suthabanditpong, C. Takai, M. Fuji, R. Buntam, and T. Shirai, Studies of optical properties of UV cured acrylate films, *Advanced Powder Technology*, **27(2)**, 411 (2016).
7. E. Zant and D.W. Grijpma, Tough biodegradable mixed-macromer networks and hydrogels by photo-crosslinking in solution, *Acta Biomaterialia*, **31**, 80 (2016).
8. H. Kim, H. Yeo, M. Goh, B-C Ku, J.R. Hahn, and N-H You, Preparation of UV-curable acryl resin for high refractive index, *Eur. Poly. J.*, **75**, 303 (2016).
9. M. Sangermano, A. Chiolerio, G. Marti, and P. Martino, UV-cured acrylic conductive inks for microelectronic devices, *Macromolecular materials and engineering*, **298(6)**, 607 (2012).
10. N. Karaka, N. Ocal, N. Arsu, and S. Jockusch, Thioanthone-benzothiophenes as photoinitiator for free radical polymerization, *J. of Photochem. And Photobiology*, 331, 22 (2016).
11. J.V. Crivello, Hybrid acrylate-oxetane photopolymerizable systems, *J. of Polymer Science Part A: Poly. Chem.*, **53(4)**, 594 (2015).
12. A.S. Lee, S.S. Choi, S-J. Song, K-Y. Baek, and S.S. Hwang, Cationically photopolymerizable epoxy-functionalized thermoplastic polysiloxanes, *RSC Advances*, **99(4)**, 56532 (2014).
13. S-Y Shim and D-H Suh, Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of fluoroalkyl propenyl ethers, *ACS Symposium Series* **847**, 277 (2003).
14. S.R. Akhtar, J.V. Crivello, J.L. Lee, and M.L. Schmitt, New synthesis of aryl-substituted sulfonium salts and their applications, *Chem. Mater.*, **2**, 732 (1990).
15. C. Decker and K. Moussa, Real-time monitoring of ultrafast curing by UV-radiation and laser beams, *J. of Coating Technology*, **62(786)**, 55 (1990).