

초음파 에너지를 개시제로 대체하는 polystyrene latex의 제조

김원일, 이승범, 김형진, 홍인권
단국대학교 공과대학 화학공학과

Preparation of Polystyrene Latex with Alternative Initiator as Ultrasound Energy

W. I. Kim, S. B. Lee, H. J. Kim, I. K. Hong
Dept. of Chem. Eng., College of Eng.,
Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

서론

현대 산업의 급속한 발전에 따라 고분자의 수요량이 기하급수적으로 증가되어 왔으며 현재 이들의 특성 변화 연구 및 새로운 물질 개발 등 다양한 연구가 진행되고 있다¹⁾. 그 중에서도 현재 여러 분야에서 활용할 수 있는 고분자 라텍스(polymer latex)의 제조가 많이 연구되어지고 있다. 라텍스 제조 기술은 2차 세계 대전 중 천연고무를 대체할 수 있는 인조 고무 생산을 위해 상업화에 힘을 기울이면서 시작되었다. 그 이후 라텍스 제조 기술과 유화 중합 기술은 급격히 발전하였다. 라텍스의 주된 사용은 두 가지로 나눌 수 있는데 첫 번째는 종이, 나무, 피혁, 섬유, 접착제, 페인트 등에 사용되어지는 표면 코팅 분야이다. 두 번째로는 열가소성 수지로 ABS, HIPS, SAN 등을 들 수 있다²⁾. 고분자 라텍스는 연간 수백만 톤이 생산되고 있으며 그 응용 분야는 더욱 넓어질 전망이다.

초음파는 1950년대 초에 vinyl monomer 합성의 개시제로 사용되었다. 유화 중합(emulsion polymerization)에 있어서의 초음파는 공동 효과에 의한 개시제로 활용되어 라디칼을 생성시킬 수 있으며 계속해서 교반을 시켜주어야 하는 유화 중합에 있어서는 매우 편리하게 이용될 수 있다. 초음파에 의한 화학반응의 응용은 Richard와 Loomis에 의해 1920년대에 최초로 이루어졌으며, 그 이후 분석화학과 같은 기초화학이나 접합, 세척, 의료진단 등 다양한 분야에의 응용이 활발히 진행되어 왔고 최근 들어 고분자 합성 분야에도 깊이 있게 이용되고 있다³⁾.

본 연구는 현재 이루어지고 있는 여러 가지 고분자 합성기술 중에서 유화(o/w) 중합법을 이용하여 polystyrene latex를 제조하는데 그 목적이 있다. 이때 중합에 사용되어지는 개시제(initiator)는 종래에 사용되어 왔던 화학적 개시제를 대신하여 초음파를 사용하였다. 초음파의 조사시에 나타나는 공동 현상(cavitation) 효과를 이용하여 자유 라디칼(free radical)을 생성시켜 polystyrene latex를 제조하고 그 성능을 평가하는 데 있다. 초음파를 사용함으로써 화학적 개시제를 사용하는 다른 중합방법과는 달리 미반응되고 남은 개시제가 없다는 장점과 중합 속도의 증가, 분자량과 입자크기가 조절된 고분자 라텍스의 생성을 기대할 수 있다.

초음파에 의한 공동화 현상

초음파를 이용한 화학반응의 응용에서 중요한 점은 액상의 매질이 기화되어 공동(cavity)이 형성되는 공동 현상이 일어나고, 이 공동 현상이 조밀한 압축 부분에서 파괴(액화)될 때 강력한 충격파(shock wave)가 발생하여 에너지화되는 것이다. 균일한 액상의 매질 내에 초음파가 전달되면 액상 매질내에 존재하는 분자들은 그들의 평균 위치로부터 진동을 하게 된다. 이러한 분자들의 평균 위치의 진동에 의해 매질내에는 분자들이 밀집되어 분자사이의 거리가 감소되는 압축

주기와 분자들의 평균위치가 희박하게 되어 분자사이의 거리가 증가되는 팽창 주기가 반복적으로 생기게 되며, 팽창주기에서 충분히 작은 압력에 도달하게 되면 액체 분자사이의 거리가 액체상태를 유지할 수 있는 임계 분자간 거리보다 멀어지며 이때 액체는 파괴되어 공동이 생성된다. 이를 *cavitation bubble*이라 하며 공동은 한계 크기가 될 때까지 성장한 후 파괴된다. 여러 주기 동안 매질을 통과하면서 압력이 최소가 될 때까지 성장한 후 압력이 높은 영역에서 파괴된다. 이러한 현상을 공동 현상이라 하며 공동 현상이 일어나는 과정은 핵의 형성, 공동의 성장 그리고 공동의 파괴의 세 단계에 걸쳐 일어난다.

균일한 액상의 매질 내에서 공동의 파괴는 거의 구형 대칭적 파괴로 볼 수 있으나 액상의 매질 내에 고체가 존재하는 경우에는 고체 표면에서의 공동의 파괴는 비대칭적, 비구형 파괴가 일어나기 때문에 고체 표면에서 표면 부식(*surface erosion*)이 일어나서 표면세정 효과가 얻어진다.

공동 현상은 가해지는 초음파의 세기에 따라 전이 공동화(*transient cavitation*)와 안정화된 공동화(*stable cavitation*)로 나뉘어 진다. 전이 공동화는 일반적으로 초음파의 세기가 $10\text{W}/\text{cm}^2$ 이상일 때 일어나며 생성된 공동은 한 주기 또는 여러 주기에 걸쳐 존재하다가 한계 크기가 되면 완전히 파괴되는 형태로서 비교적 공동현상에 의해 얻어지는 에너지가 높지만 안정화된 공동화는 비교적 초음파의 세기가 낮은 경우에 일어나며 생성된 공동은 완전히 파괴되지 않고 새로운 공동의 생성에 대한 핵이 된다. 공동이 파괴 또는 압축될 때 응축열을 발생하게 되며 공동 현상이 아주 짧은 시간 동안 일어남으로 생성된 열이 주위로 전달되기에 충분한 시간이 되지 못하기 때문에 그 부분에서는 단열과정으로 볼 수 있으므로 공동에 인접한 부분의 국부 온도가 순간적으로 급상승하여 국부적 온도상승이 생기고 이 부분에서의 온도가 수천 K에 이른다고 보고되어 있다⁴⁾.

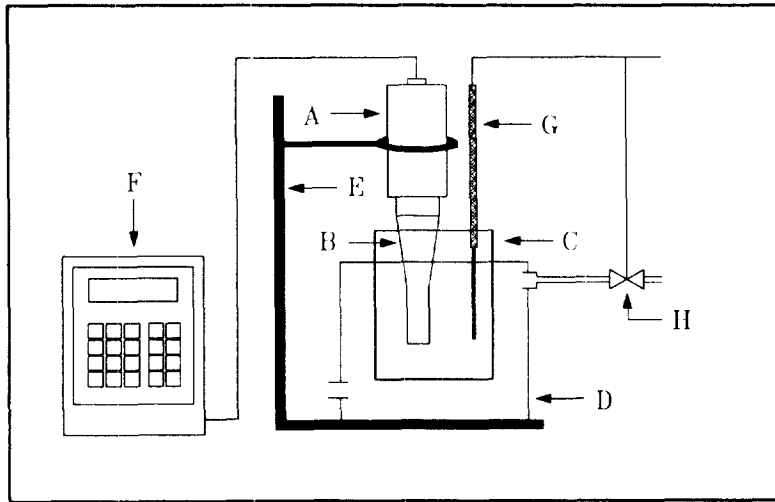
이때의 높은 국부온도로 인하여 주위에 있는 반응물 입자들의 운동에너지를 커지게 하기 때문에 분자의 운동이 활발하게 될 뿐 아니라 반응에 필요한 충분한 활성화 에너지를 얻게 되어 높은 압력은 혼합 효과를 높여주게 되어 반응속도를 빠르게 해 준다.

실험방법

중류 장치에 의해 정제된 순수한 styrene 10g과 초순수 제조 장치(Millipore S.A. 67120)에 의해 제조된 초순수 85g를 유화시키고 반응기를 30°C 로 일정하게 유지시킨다. 그리고 계면활성제(*surfactant*)로 사용되어지는 sodium dodecyl sulfate (SDS) 용액 5g이 유화되어진 용액에 첨가되어진다.

중합에 들어가기 전에 30초 정도 초음파를 조사시켜서 잘 유화시킨다. 15분간 초음파를 조사하고 그 이후 10분간은 조사를 멈추는 것을 반복한다. 중합시간은 30분에서 3시간 사이에서 측정하고, 계면활성제의 양, 초음파의 세기 등을 변화시켜 분자량과 그 분포에 대해 연구한다. Polystyrene의 분자량과 분산도의 측정에는 tetrahydrofuran (THF)을 용매로 하여 겔 침투 크로마토그래피(*gel permeation chromatography*, GPC)를 사용하여 확인할 수 있다.

Fig.1은 실험에 사용한 장치의 개략도이다. 그림에서 볼 수 있듯이 중합이 시작되면 공동 현상에 의해 용액의 온도가 상승하므로 반응기의 온도를 유지시키기 위하여 물 재킷을 설치하였다. 유화 중합은 자유 라디칼의 생성을 증가시키기 위하여 보통 반응 온도를 $50\sim 90^\circ\text{C}$ 로 유지하는데, 초음파는 전달되는 매질의 온도가 낮을수록 그 세기가 잘 전달된다는 성질때문에 반응 온도를 30°C 로 낮게 유지한다. 또 반응하는 동안 반응기 내부의 온도의 측정과 유지를 위해 열전대(*thermocouple*)를 설치하였다.



A : Ultrasound transducer E : Support case
 B : Ultrasound horn F : Generator
 C : Reactor G : Thermocouple
 D : Cooling jacket H : Valve

Fig.1. Schematic apparatus of ultrasound polymerization reactor.

활성화 에너지에 의한 중합개시 고찰

Cavitation에 의한 기포가 비가역적 단열 파괴일 때 반응속도는 다음과 같이 나타내어진다.

$$\begin{aligned} \ln(\text{rate}) &= \ln(A) - \frac{E_a}{RT_{\max}} \\ &= \ln(A) - \left(\frac{P_v C_p}{P_{\max}} \right) \left(\frac{E_a}{R^2 T_o} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

여기서 E_a 는 Arrhenius 활성화 에너지이고, P_{\max} 는 기포 파괴 후의 압력이며, T_o 는 벌크 액체의 온도이다. T_{\max} 는 최고 온도이고, C_p 는 기포 안 증기의 열용량이다.

가역적 단열 파괴일 때는

$$\ln(\text{rate}) = \ln(A) - \frac{E_a P_v}{RT_o P_a (\gamma - 1)} \quad (2)$$

로 나타내어지며, P_a 는 파괴가 시작할 때의 음향 압력이다⁵⁾.

유화(o/w) 중합은 수용액 상에서 물에는 녹지 않는 단량체와 계면활성제의 혼합으로 평균 반경이 30,000nm의 monomer droplet과 반경 5nm의 micelle을 생성하게 되고, 초음파의 조사에 의한 공동 효과로 자유 라디칼이 생성되어지며 자유 라디칼은 monomer droplet과 monomer-swollen micelle 안으로 들어가 중합이 이루

어진다. 입자의 수는 계면활성제의 농도에 따라 증가된다.

일반적으로 유화 중합의 과정을 3단계로 나눌 수 있는데 첫 번째 과정은 primary particle이 형성되고, 약 1~5% 정도가 중합된다. 두 번째 단계에서는 primary particle이 성장하는 단계로 분리되어 있던 단량체상이 사라진다. 마지막 단계에서는 입자의 부피가 감소하고 고분자 점도가 증가하는 것에 반해 입자내의 단량체의 농도가 감소하는 경향을 보인다.

유화 중합을 다른 중합 반응들과 비교해 보면 다른 중합은 고분자의 분자량과 중합 속도가 반비례 관계가 있어서 분자량이 증가하면 중합 속도가 감소하는 것과는 달리 유화 중합은 높은 분자량과 반응 속도를 동시에 얻을 수 있다는 것이 유화 중합의 특징중 하나이고 또 이 점이 상업적으로 가장 많이 이용되고 있는 이유중의 하나로 사료된다.

화학개시제가 없는 중합에서 latex의 특성 고찰

중합에 있어서의 전환율은 계면활성제의 양이 증가할수록 증가하며 계면활성제의 cmc(critical micelle concentration) 이상에서는 중합 속도가 증가하고 cmc 이하에서는 전환율이 매우 낮아진다. 그리고 전환율이 증가할수록 평균분자량은 증가한다. 또 초음파 조사 시간이 길어짐에 따라 평균입자직경도 증가하게 된다. 단량체의 전환율이 증가할수록 입자의 크기와 수는 커진다는 것을 예측할 수 있다. 본 연구에서 라디칼이 계속해서 증가할수록 발생하는 입자나 swollen micelle, 작은 단위체 방울에 의한 효율이 높을수록 형성되는 전체 입자의 수는 매우 많을 것이라고 기대된다. 또한 다른 중합 방법의 경우 droplet의 크기가 최종 입자의 크기보다 작다는 것에 비해 초음파를 사용한 유화 중합의 경우에는 초음파의 영향으로 인하여 생성된 라텍스 입자의 크기는 항상 droplet의 크기보다 작다.

본 연구에서 가장 많이 응용될 수 있는 점은 초음파를 사용함으로써 공동 현상 효과와 초음파 조사로 인해 계면활성제의 양을 많이 감소시킬 수 있으며, 높은 표면적을 가지고 라디칼을 배출할 수 있는 작은 monomer droplet과 swollen micelle을 계속적으로 형성시킬 수 있고, 화학적 개시제를 사용하는 역작용과 비용 절감 그리고 라텍스의 입자크기를 조절할 수 있다.

참고문헌

1. W.T. Richard, A.L. Loomis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 3086(1927)
2. G. Odian, "Principles of Polymerization", 3rd ed., John Wiley & Sons, New York(1991)
3. C. Sehgl, R.P. Steer, G. Sutherland, and R.E. Verrall, *J. Chem. Phys.*, 70(5), 2242(1979)
4. W. Connoly, F.E. Fox, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 26(5), 843(1954)
5. P. Kruus, T.J. Patraboy, *J. Phys. Chem.*, 89, 3379(1985)