

초음파가 조사된 고압반응기에서 분획된 Polystyrene의 분자량 분포특성

김 형 진 · 이 승 범 · 홍 인 권
단국대학교 공과대학 화학공학과

MWD of Fractionated Polystyrene in Ultrasound Induced High Pressure Reactor

H. H. Kim, S. B. Lee and I. K. Hong

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

ABSTRACT

In this study, the ultrasonic irradiation in elevated pressure was used to alter the molecular weight and MWD of polystyrene.

The high pressure reactor was filled with 0.5w/v% polystyrene solution, and then it was pressurized from 500psi to 4000psi. The ultrasound was irradiated in 10 minutes at each pressure, and the extract was collected and analyzed by GPC.

Molecular weight distribution was predicted by log-normal and Schulz distribution function. The average molecular weight and polydispersity of polystyrene were decreased, as the pressure applied during the ultrasonic irradiation was increase.

It was able to fractionate polymer material and control polydispersity by adjusting pressure in the ultrasonic irradiation.

I. 서 론

급속한 산업의 발전에 따라 고분자의 수요량이 급격히 증가되어 왔으며, 현재 이들의 특성변화 및 새로운 물질의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자 소재의 기능적 특성은 소재를 구성하는 원료 고분자의 물리·화학적 특성에 의해 결정된다. 고분자 물질의 주요 물리·화학적 특성을 결정짓는 중요한 인자가 고분자의 분자량과 분자량 분포(molecular

weight distribution)이다. 따라서 분자량과 분자량 분포를 완전히 해석하고 정확하게 조절할 수 있다면 고분자 소재의 물성 조절이 용이해질 것이다. 좁은 다분산성(polydispersity)을 갖는 물질을 추출하는 방법을 분별(fractionation)이라 하는데 분별에는 겔투과 크로마토그래피법(gel permeation chromatography, GPC), 회분식 분별(batch fractionation), 컬럼 분별(column fractionation), 평판 흐름 분별(field flow fractionation), 분자량 차이에 의존하는 용해도 차이

법 등이 있다.

초음파에 의한 화학반응의 응용은 Richard와 Loomis¹⁾에 의해 1920년대 최초로 이루어졌으며 그 이후 화학분석과 같은 기초화학이나 접합, 세척, 의료 진단 등 다양한 분야에서 응용이 활발히 진행되어 왔으며 최근에는 화학반응의 반응성 증가에 활용되고 있다. 특히 초음파를 이용한 고분자 물질의 중합과 분해에 관한 연구가 활발히 진행되었는데, 1939년 Schmid 등²⁾은 공동현상을 포함하지 않는 상태에서 고분자와 용매 사이의 마찰력에 의해 생기는 C-C의 분해를 연구하였으며, 그후 1950년대 초에 Weissler³⁾와 Prudhomme⁴⁾은 공동현상이 고분자 분해의 가장 근본적인 원인임을 증명하였다. 초음파를 이용한 고분자의 분해에 관한 연구는 GPC의 발달로 인하여 더 많은 연구가 진행되었으며, 1968년 Smith 등⁵⁾은 초음파 조사 시간에 따른 분자량 분포도 변화를 이론화하여 분해 정도를 증명하였다. 중합에 대한 연구로는 Donaldson 등⁶⁾이 1979년에 초음파를 이용하여 니트로벤젠을 중합하였으며, Kurrs 등⁷⁾은 초음파 에너지를 개시제로 사용하여 폴리스티렌을 중합한 바 있다. 이 외에도 많은 연구가 진행되고 있으나 용액상에서의 고분자의 중합이나 분해 메카니즘이나 메카니즘에 따른 속도론적 해석 또한 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 압력을 증가시키면서 테트라히드로퓨란(THF)을 초음파 매질로 이용하여 폴리스티렌을 초음파로 조사하여 분산도를 조절하고자 하였으며, GPC를 이용하여 분자량과 분자량 분포를 측정하므로써 고분자 물질에 초음파를 조사할 때 압력의 영향에 대하여 연구하고자 하였다.

II. 이론적 배경

초음파는 일반적으로 16kHz 이상의 음파를 총칭하는 것으로써 파의 진동 방향과 진행 방향이 같은 종파이다. 초음파가 균일한 액상의 매질내에 전달되면 액상 매질내에 존재하는 분자들은 그들의 평균 위치로부터

진동을 하게 된다. 이러한 분자들의 평균 위치의 진동에 의해 매질내에는 분자들이 밀집되어 분자 사이의 거리가 감소되는 압축주기와 분자들의 평균위치가 희박하게 되어 분자 사이의 거리가 증가되는 팽창주기가 반복적으로 생기게 되며, 팽창주기에서 충분히 낮은 압력에 도달했을 때 액체 분자 사이의 거리가 액체 상태를 유지할 수 있는 임계 분자간 거리보다 멀어지게 되며 이 때 액체는 파괴되어 공동이 형성된다. 여러 주기 동안 매질을 통과하면서 압력이 최소가 될 때까지 성장한 후 압력이 높은 영역에서 파괴된다. 이러한 현상을 공동화(cavitation)라 하며, 공동현상이 일어나는 과정은 핵의 형성, 공동(cavity)의 성장 그리고 공동의 파괴의 세 단계에 걸쳐 일어난다⁸⁾. 공동현상에 영향을 주는 요인으로는 초음파의 진동수, 초음파의 세기, 단위출력당 용액의 부피, 초음파의 조사시간, 용액의 온도, 용매의 증기압 및 녹아 있는 기체의 성질 등을 들 수 있다. 액체의 압력이 증가할 수록 공동현상의 생성이 어려워지며, 압력이 클수록 강한 세기의 초음파가 요구된다. 공동현상을 일으키기 위해서는 최소한의 초음파 세기가 필요한데 이를 문지방 세기(threshold intensity)라고 하며 초기 초음파 반응을 위한 세기보다 50% 이상 크게 해주어야 한다⁹⁾.

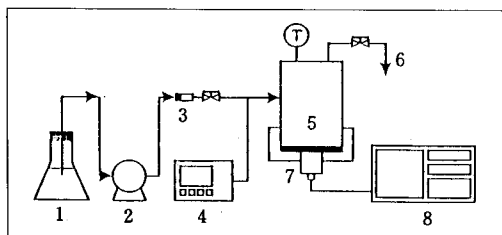
공동현상은 가해지는 초음파의 세기에 따라 전이 공동화(transient cavitation)와 안정화된 공동화(stable cavitation)로 나뉘어진다. 전이 공동화는 초음파의 세기가 10W/cm² 이상일 경우에 발생하며, 생성된 공동은 한 주기 또는 여러 주기에 걸쳐 존재하다가 한계 크기가 되면 완전히 파괴되는 형태로써 비교적 공동현상에 의해 얻어지는 에너지가 높지만 안정화된 공동화는 비교적 초음파의 세기가 낮은 경우에 발생하며 생성된 공동은 완전히 파괴되지 않고 새로운 공동 형성을 위한 핵이 된다. 공동이 파괴 또는 압축될 때 응축열이 발생하며 공동현상이 아주 짧은 시간 동안 일어남으로 생성된 열이 주위로 전달되기에 충분한 시간이 되지 못하기 때문에 그 부분에서 단열과정으로 볼 수 있으므로 공동에 입접한 부분의 국부 온도가 순간적으로 상승하

여 국부적 온도 상승이 생기고 이 부분의 온도가 수천 K에 이른다고 보고되어 있다. 이 때의 높은 국부 온도로 인하여 주위에 있는 반응물 입자들의 운동에너지를 커지게 하기 때문에 분자의 운동이 활발하게 될 뿐만 아니라 반응에 필요한 충분한 활성화 에너지를 얻게 되어 높은 압력은 혼합효과를 높여 주게 되어 반응속도를 빠르게 해 준다^{10,11}).

III. 실험

본 연구에 사용된 고분자 물질로는 필름 제조 등에 많이 사용되는 LG화학의 내화학용 polystyrene pellet(GPPS, 25-SP)을 사용하였으며, 수평균분자량은 350,000~400,000이며, 분산도는 대략 1.6이다. 초음파 매질과 GPC의 이동상으로 사용된 THF는 Fisher Chemical사의 PHLC grade THF(T425-4)를 사용하였다. 또한 반응에 사용한 초음파 반응기(V=730ml)는 직접 제작하였는데, 고압(약 7000psi)에 견딜 수 있도록 설계하였으며, 또한 초음파 진동자는 duralumin plate에 직접 접합하여 사용하였다. 사용된 진동자의 주파수는 28kHz이며, 초음파 발생장치의 intensity는 700W이다. 개략적인 실험장치도를 Fig. 1에 나타내었다.

반응기내의 압력을 증가시키기 위하여 고압용 액체



- | | |
|-------------------------------|--------------------------|
| 1 : Solution reservoir | 5 : Reactor |
| 2 : High pressure liquid pump | 6 : Extract |
| 3 : Check valve | 7 : Ultrasound vibrator |
| 4 : Pressure indicator | 8 : Ultrasound generator |

Fig. 1. The schematic diagram of experimental apparatus.

펌프(minipump, TSP)를 이용하여 반응기내로 폴리스티렌과 THF의 혼합용액을 주입시켰으며, 이 때의 반응기내 압력을 측정하기 위하여 pressure transducer(Autoclave Co.)를 사용하였다. 또한 반응기내의 온도를 측정하기 위하여 열전대(thermocouple)를 설치하였다. 반응기내로 주입된 폴리스티렌과 THF의 혼합용액의 농도는 0.5w/v%로 하였다.

반응기내에 폴리스티렌과 THF의 혼합용액을 채운 후 초음파를 조사하면서 압력을 연속적으로 증가시켰다. 압력은 500psi씩 증가시켜 4000psi까지 증가시켰으며, 각 압력에서 10분간의 반응시간을 주었다. 채취한 시료를 GPC(Waters Co., Millennium 2010)를 이용하여 분자량과 다분산성을 측정하였다. 측정된 데이터와 모액(parent liquid)을 비교하여 다분산성을 비교하였고, 이로써 초음파 조사시 압력의 영향에 대해 연구하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 초음파 조사시 압력의 영향

폴리스티렌에 초음파를 조사하면서 압력을 증가시킨 결과 무게평균 분자량, 수평균 분자량 그리고 분산도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 무게평균 분자량과 수평균 분자량은 압력을 증가시킴에 따라 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 초음파를 이용한 폴리스티렌의 분해실험¹²과는 달리 추출된 분자량이 상당히 높게 나타나는데 그 이유는 압력이 클수록 분해에 필요한 cavitation의 생성이 어려워지고, 또한 높은 압력으로 인해 용해되는 고분자 물질의 분자량이 큰 것으로 사료된다. 또한 본 연구에서는 압력을 4000psi까지로 제한하였는데 4000psi 이상에서는 연구에 사용한 진동자가 압력에 의한 초음파의 공동생성이 어려운 문지방 세기임을 알 수 있었다.

분산도의 경우에도 Fig. 3에서 보는 바와 같이 계속 감소하는 경향을 볼 수 있는데 초임계 THF를 이용한

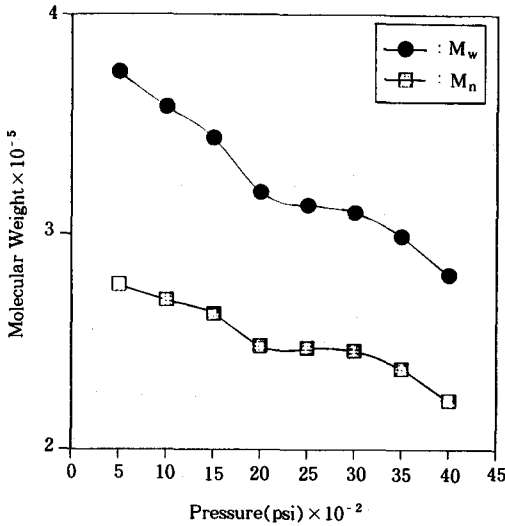


Fig. 2. Variations of molecular weight with applied pressure.

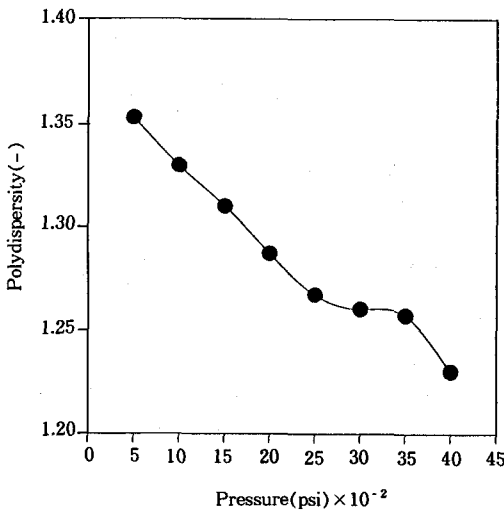


Fig. 3. Variations of polydispersity with applied pressure.

폴리스티렌의 분획실험¹³⁾에서는 압력이 증가함에 따라 추출된 폴리스티렌의 분자량은 증가하면서 분산도는 감소하는 경향을 보인 반면 본 연구에서는 압력이 증가함에 따라 분자량과 분산도가 동시에 감소하는 경향을 보였다. 이로써 초음파를 이용한 고분자 물질의 분산도 조절이 가능함을 알 수 있으며, 좁은 분산도를

갖는 고분자 물질의 추출방법으로의 이용가능성을 제시할 수 있다.

2. 분자량 분포의 해석

분자량 분포의 해석을 위해 Lansing과 Craemer가 제시한 log-normal 분포함수와 Schulz 함수를 사용하였다¹⁴⁾. Log-normal 분포함수는 다음과 같이 정의된다.

$$W(M) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \frac{1}{M} \exp\left(-\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0}\right) \quad \dots (1)$$

여기서 M_0 와 β 는 보정인자이고, 특히 β 는 분산도 지표(polydispersity index)로서 분산도가 클수록 증가하며, 다음 식을 연립하여 계산하므로써 구할 수 있다.

$$\bar{M} = M_0 e^{-\beta^2/4} \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\bar{M}_w = M_0 e^{\beta^2/4} \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$\bar{M}_z = M_0 e^{3\beta^2/4} \quad \dots \dots \dots (4)$$

Fig. 4에 log-normal 분포함수를 도시하였는데 압력이 증가함에 따라서 β 값이 감소하는 것을 볼 수 있는데 이로써 분산도가 감소함을 알 수 있다. 또한 압력이 증가할수록 평균 분자량에서 점점 멀어지는 경향을 볼 수 있는데 이로써 압력이 증가함에 따라 추출된 폴리스티렌의 분자량은 점점 감소함을 알 수 있다. 본 연구에서 β 값은 0.776~0.680 범위에 있었으며 모액에 비해 β 값이 0.2 정도 감소됨을 확인하였다.

또한 Schulz 분포함수는 아래의 식으로 표현된다.

$$W(M) = \frac{(-\ln \alpha)^{b+2}}{\Gamma(b+2)} M^{b+1} \alpha^M \quad \dots \dots \dots (5)$$

여기서 α 와 b 는 다음식을 연립하여 계산할 수 있다.

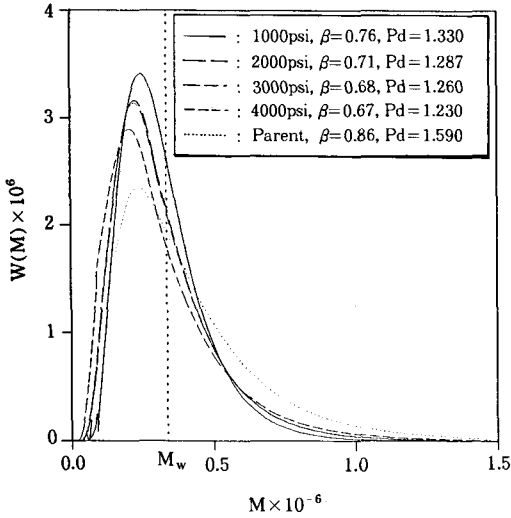


Fig. 4. Log-normal distribution with pressure change.

$$\begin{aligned} \overline{M}_n &= \int_0^\infty MN(M)dM = 1/\int_0^\infty \frac{W(M)}{M}dM \\ &= \frac{b+1}{(-\ln a)} \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

$$\overline{M}_w = \int_0^\infty MN(M)dM = \frac{b+2}{(-\ln a)} \dots\dots\dots (7)$$

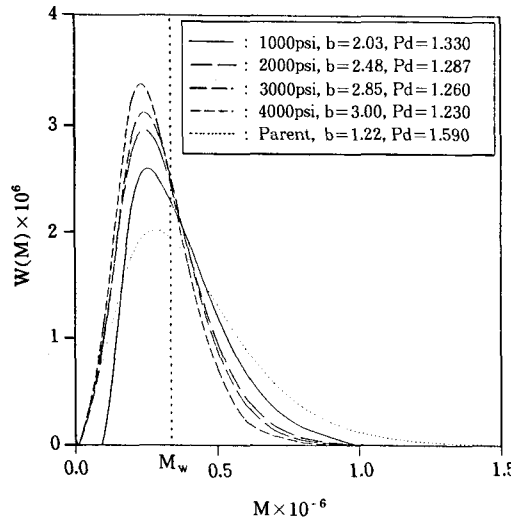


Fig. 5. Schulz distribution with pressure change.

$$\begin{aligned} \overline{M}_w &= \int_0^\infty M^2W(M)dM/\int_0^\infty MW(M)dM \\ &= \frac{b+3}{(-\ln a)} \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

Fig. 5에 Schulz 분포함수를 이용하여 얻은 분포곡선을 나타내었다. 그림에서 나타난 것처럼 압력이 증가함에 따라 평균분자량에 근접함을 알 수 있고, 압력이 증가함에 따라 *b*값은 1.83에서 3.00으로 증가하며 반대로 분산도는 1.353에서 1.230으로 감소함을 알 수 있었다. 이로써 *b*값은 분산도는 반비례 관계가 있음을 알 수 있다.

V. 결 론

폴리스티렌 용액상에 압력을 가하면서 초음파를 조사시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

THF 용매상에서 폴리스티렌 압력을 가하면서 초음파를 조사시킬 경우 분자량은 감소하였으나 좁은 분산도를 가진 고분자 물질을 추출할 수 있으며, 일정 압력 이상(4000psi)에서는 압력에 대한 의존성이 작기 때문에 문지방 세기(700w)보다 더 큰 초음파 주파수를 가해야만 초음파의 효과가 나타남을 알 수 있었다. 또한 분자량 분포가 좁은 물질을 얻기 위한 분획방법으로도 초음파 조사시 압력을 가하는 방법이 이용 가능함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. W. T. Richard and A. L. Loomis, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3086 (1927).
2. G. Schmid and O. Rommel, *J. Phys. Chem.*, **A185**, 97 (1939).
3. A. Weissler, *J. Appl. Phys.*, **21**, 171 (1950).
4. R. O. Prudhomme, *J. Chem. Phys.*, **47**, 795 (1950).
5. W. B. Smith and H. W. Temple, *J. Phys. Chem.*,

- 72, 4613 (1968).
6. D. J. Donaldson, M. D. Farrington, and P. Kruus, *J. Phys. Chem.*, **83**(24), 3130 (1979).
7. P. Kurrs, D. McDonald, and T. J. Patraboy, *J. Phys. Chem.*, **91**, 304 (1987).
8. J. Overbeek, "Electrochemistry", Vol. 1-3, Massachusetts Institute of Tech. Cambridge, Massachusetts (1981).
9. W. Connolly and F. E. Fox. *J. Acoust. Soc. Am.*, **26**(5), 843 (1954).
10. V. G. Griffing, *J. Chem. Phys.*, **20**, 939 (1952).
11. T. J. Mason, "Advances in Sonochemistry", Vol. 1, JAI Press (1990).
12. 전법주, 박용준, 윤용수, 정일현, *공업화학*, **6**(5), 803 (1995).
13. 김형진, 박경애, 정일현, 홍인권, *공업화학*, **6**(1), 155 (1995).
14. M. J. R. Cantow, "Polymer Fractionation", Academic press, N. Y. (1967).