

## 초음파에너지가 도입된 유화중합공정에서 Polystyrene Latex의 분산도 및 입자분포 특성

김 원 일 · 홍 인 권†

단국대학교 공과대학 화학공학과

(1998년 4월 16일 접수)

### Polydispersity and Particle Size Distribution of Polystyrene Latex Prepared by Ultrasound Induced Emulsion Polymerization

Won Il Kim and In Kwon Hong†

Dept. of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received April 16, 1998)

#### ABSTRACT

A new technology was introduced to the emulsion polymerization. It is the ultrasonic activation method which replaced a chemical initiator and the environmentally benign process. In this study, free radicals were produced by a pulse type ultrasound energy irradiation, then polystyrene latex was polymerized without chemical initiator. With ultrasonic energy density, the degree of polymerization, average molecular weight, and particle size were increased, but the polydispersity index for the molecular weight and the particle size were decreased. The optimum condition of emulsifier concentration and temperature was found to be 1.0 wt.% SDS and 40°C, respectively. As a result, the emulsion polymerization process without chemical initiator was proved to be comparable to common latex properties such as average molecular weight, molecular weight distribution, particle size, etc.

#### I. 서 론

다양한 형태의 산업이 발전하면서 소재 개발에 대해 활발한 연구가 진행되는 것이 현대 산업사회의 현주소이다. 이에 못지않게 전통적으로 사용되는 기술도 새로운 방법으로 대체하고 발전시키는 것은 매우 바람직 할만 하다. 이중 고분자의 중합방법도 환경문제를 고

려하면서도 물성이 뒤지지 않는 새로운 중합기술이 소개될 필요가 있다. 그 중 초음파를 사용한 중합기술<sup>1</sup>도 연구되고 있지만 현재까지는 중합의 가능성만을 확인하는데 그치고 있어 분자량과 입자크기를 조절할 수 있는 연구가 필요하다.

고분자 중합기술은 아래의 Table 1에서 보는 바와 같이 다양한 방법으로 이미 상용화 되어 많은 산업현장에서 사용되고 있다.<sup>2</sup> 이중 여러 가지 소재들의 중간제로, 또는 제품의 최종처리제로 사용량이 증가되고

†대표저자

**Table 1.** Approximate Sequence of Polymer Synthesis Developments

1910~	Styrene-diene copolymers, Cellulose acetate as aircraft "dope".
1920~	Cellulose acetate fibers, Neoprene rubber, Poly(methyl methacrylate), Polystyrene, Nylon 66, Polysulfide rubber(Thiokol).
1940~	SBR, Polybutadiene rubber, Polyurethanes, ABS polymer, Polyethylene, Polysiloxanes, Anionic polymerizations, Cationic polymerization.
1960~	Ethylene-propylene rubber, Polyimides, Styrene-butadiene block copolymer, Aromatic polyamides, Poly(phenylene oxides), Polysulfones.

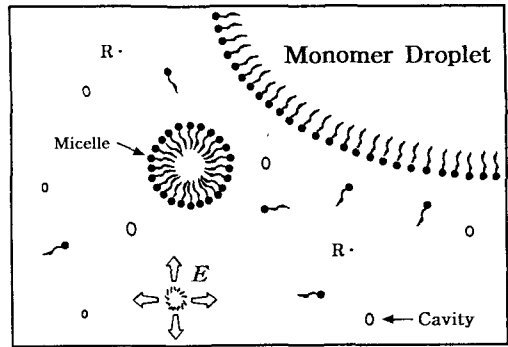
있는 고분자 latex의 제조공정에 초점을 맞춰보기로 한다. 물론 이 공정은 주로 유화중합공정을 사용하고 있다. 이때 기본 유화중합공정이 개시제로서 화학물질인 peroxide계를 사용하여 중합을 일으키는 공정인데 반하여, 초음파 활성화 에너지를 사용하여 중합을 개시시키는 공정은 무화학개시제(no chemical initiator)의 새로운 중합방법이라 할 수 있다. 유화중합공정에 사용되는 개시제와 첨가제의 종류는 수백가지가 넘고 있으며 고분자의 사용량이 증가함에 따라 개시제와 첨가제의 사용량도 증가되고 있는 추세이다.

따라서 본 연구에서는 종래에 사용해 왔던 화학개시제를 대신하여 초음파 에너지에 의해 중합반응의 개시를 확인하고 합성된 latex의 전전한 물성을 평가하기 위해 분자량, 분자량 분포, 입자크기를 측정함으로써 화학개시제가 도입되지 않는 유화중합공정기술을 제시하고자 한다.

## II. 이론적 배경

### 1. 공동의 발생과 라디칼의 생성

유화중합(emulsion polymerization)은 개시제에 의해 미셀(micelle)안에서 중합이 이루어지는 공정으로 중합속도가 빠르고 비교적 높은 평균 분자량의 고



**Fig. 1.** Pictorial representation of micelle and monomer droplet in ultrasound induced emulsion polymerization.

분자를 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있지만 유화제, 안정제, 기포 방지제 등의 많은 첨가제들이 투입되어 순수한 고분자를 얻기가 힘들다는 단점도 내포하고 있다. 이를 해결하기 위해서 여러 중합방법들이 연구되고 있는데, 그 중 한 예가 초음파를 이용한 유화중합이다. Fig. 1은 초음파 조사에 의한 유화중합 메커니즘을 간단히 나타낸 그림으로써, 초음파가 매질내로 조사되면 공동이 생성되고, 생성된 공동은 압력이 높은 영역에서 파괴되면서 높은 응축열을 발생하는데 이를 공동현상(cavitation)이라 한다.<sup>3~5</sup> 이러한 공동현상은 반응물 입자들의 운동을 활발하게 하고 반응속도를 가속화 시키는데, 이때 발생하는 높은 활성화 에너지로 자유라디칼(R·)을 생성시켜 중합을 개시시킬 수 있다.

### 2. 초음파 조사에 따른 에너지 밀도

유화중합공정에 사용되는 초음파 에너지를 구하기 위하여 Zarzycki 등<sup>6</sup>이 제시한 실험방법에 따라 초순수 500 ml가 채워진 단열반응기에 초음파를 조사시키면서 조사시간에 따른 온도의 변화를 측정하여 Power( $P_a$ )를 상관시킨다.

$$P_a = E/t \tag{1}$$

이때,  $P_a$ 를 상수로 놓으면 에너지 밀도( $U_a$ )는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$U_a = P_a \cdot t_a \quad (2)$$

여기서  $t_a$ 는  $t/V$ 로 정의되며,  $t$ 는 실제 초음파가 조사된 시간이고  $V$ 는 반응물의 부피이다. 조사시간이 764초일 때의  $P_a$ 는 23 J/s이었고, 반응시간 동안의 에너지 밀도는 35~210 J/ml로 변화되었다.

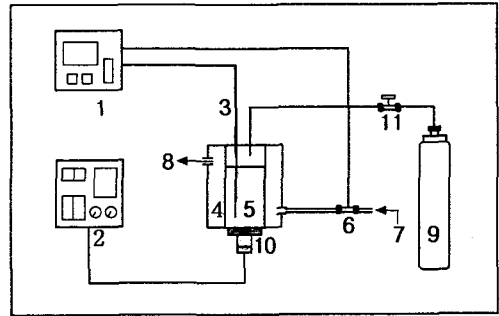
### III. 실험 방법

#### 1. 시료의 전처리 공정

실험에 사용된 styrene 단량체와 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)는 일본 Junsei사의 일급 시약을 사용하였으며, styrene 단량체의 분자량은 104.15 g/mole이다. 단량체를 정제하기 위하여 200 ml의 styrene 단량체를 공기와의 접촉을 피하면서 10 wt.% NaOH 수용액 200 ml로 4~5회 세척하여 단량체에 포함되어 있는 중합금지제(*p-tert-butyl-catechol*)를 제거하였다. NaOH 수용액으로 세척할 때 발생하는 알칼리성을 제거하기 위해 증류수로서 4~5회 세척하고 silicagel blue를 사용하여 단량체 내의 물분자를 건조시킨 후 감압증류 장치를 사용하여 styrene 단량체를 증류하였다. 감압증류는 20 mmHg의 압력과 45°C에서 수행하였으며, 정제된 styrene 단량체는 질소 분위기에서 4°C 이하의 낮은 온도로 보관하였다.

#### 2. 초음파 반응기의 설계와 중합장치

초음파 조사장치를 설계하기 위하여 주파수가 28 kHz인 bath형태의 초음파 조사장치를 (주)한일 초음파에서 제작하여 사용하였으며, polystyrene latex 중합실험의 개략적인 장치도를 Fig. 2에 나타내었다. 중합시간은 총 3시간으로 하였으며 펄스 형태로 20분간 초음파를 조사한 후 초음파 주사를 멈추고 10분간의 성장 기간을 유지시켰다. 중합은 30, 40,



- |                           |                                       |
|---------------------------|---------------------------------------|
| 1. Temperature controller | 7. Water in                           |
| 2. Ultrasound generator   | 8. Water out                          |
| 3. Thermocouple           | 9. Nitrogen cylinder                  |
| 4. Cooling jacket         | 10. Ultrasound horn                   |
| 5. Reactor                | 11. N <sub>2</sub> flow control valve |
| 6. Solenoid valve         |                                       |

Fig. 2. The schematic diagram of experimental apparatus.

50°C의 온도에서 실시하였으며, 계면활성제의 농도는 0.01, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt.%로 변화시키면서 중합하였다.

중합이 진행되는 동안 공동현상에 의해 용액의 온도가 상승하므로 온도 제어기와 냉각재킷을 설치하여 반응기(V=1500 ml)의 온도를 일정하게 유지시켰으며, 반응온도는 열전대(thermocouple)를 이용하여 측정하였다. 1990년 Kruus<sup>1</sup>는 단량체의 중합개시단계에 있어서 산소는 중합의 지연과 금지를 일으킨다고 발표하였다. 이러한 이유로 본 실험에서는 질소기체를 사용하여 산소와의 접촉을 피하였으며, 질소기류를 0.21l/min으로 흘려주면서 중합반응을 수행하였다.

#### 3. 실험방법과 물성의 분석

증류장치에 의해 정제된 순수한 styrene 단량체 80g과 초순수 제조장치(Millipore S.A. 67120)에 의해 제조된 초순수 680g을 질소로 채워진 반응기에 넣고, 중합하기 전에 30초간 초음파를 조사시켜서 유화시킨 후 SDS 수용액 40g을 첨가하였다. 중합온도를 유지시키면서 초음파를 20분 동안 조사시키고 10분간의 성장기간을 주면서 30분 간격으로 시료를 채취하여 분석하였으며, SDS의 농도와 반응온도를 변화

시키면서 중합실험을 반복하였다.

실험을 통해 제조된 polystyrene latex의 물리·화학적 성질들을 규명하기 위하여 분석기기를 사용하여 분석하였다. 입자크기 분석기(particle size analyzer, Malvern Ins. England, M4700)를 사용하여 제조된 polystyrene latex의 입자크기(particle size)와 입자크기 분포(particle size distribution, PSD)를 분석하였다. 그리고 분자량과 분자량 분포를 측정하기 위하여 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC, Waters 410)를 사용하였으며, 이동상으로는 THF(tetrahydrofuran, HPLC grade)를 사용하여 분석하였다. GPC 분석에 사용된 컬럼은 Waters styragel HR 1, 3, 4, 5E 컬럼을 직렬로 연결하여 사용하였다.

#### IV. 결과 및 고찰

##### 1. 에너지 밀도에 대한 중합반응 특성

실험을 통하여 전환율을 확인한 결과 전환율은 54.1~88.3%까지의 범위에서 측정되었으며 에너지 밀도가 증가함에 따라, 즉 중합이 진행됨에 따라 전환율은 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 3은 SDS의 농도가 1.0 wt.%일 때 반응기의 온도를 각각 30, 40, 50°C로 유지시키면서 에너지 밀도 변화에 따른 중합도(degree of polymerization)를 산출한 그림이다. 중합도는  $M/M_0$ 로 정의되며  $M_0$ 는 단량체의 분자량이고,  $M$ 은 수평균 분자량이다. 그림에서 나타나듯이 에너지 밀도에 따라 40°C의 반응기 온도를 유지시킬 때 중합도가 크게 나타나 실험 온도 범위내에서 40°C를 최적으로 제시하고 각 물성을 규명하였다. Fig. 4는 반응 온도가 40°C일 때 에너지 밀도가 35 J/ml에서 210 J/ml로 증가함에 따라 전환율의 변화를 나타낸 그림으로 에너지 밀도가 210 J/ml일 때 전환율은 62.4~88.3%의 범위에서 측정되었다. 그리고 SDS의 농도가 1.0 wt.%이고 반응온도 40°C에서 에너지 밀도가 210 J/ml일 때 가장 큰 값인 88.3%를 나타내

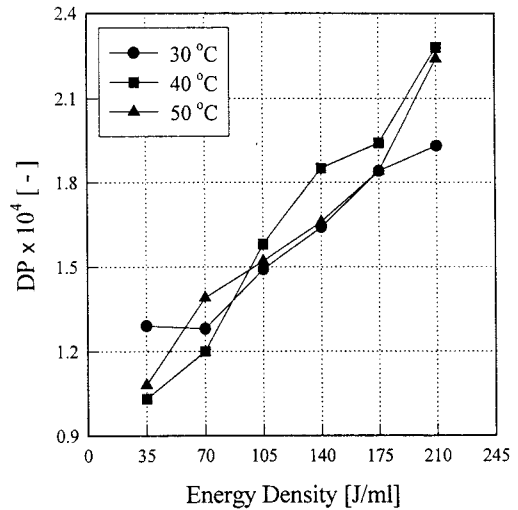


Fig. 3. Variations of degree of polymerization with time dependent energy density for 1.0 wt.% SDS.

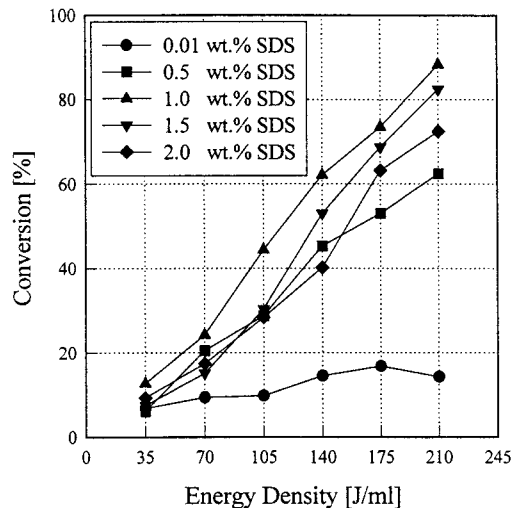


Fig. 4. Variations of conversion with SDS concentrations at 40°C.

었으며 이는 SDS의 농도가 높을수록 전환율이 비례적으로 증가하지 않음을 보여준다. SDS의 농도가 0.01 wt.%에서는 매우 낮은 전환율을 나타내었는데, 이는 SDS의 농도가 임계미셀농도( $8.1 \times 10^{-3}$  mol/l) 이하인 0.01 wt.%에서는 미셀을 형성하지 못하기 때문에 20% 이하의 낮은 전환율을 보인 것으로 사료된다.

2. 합성 Polystyrene latex의 물성

제조된 polystyrene latex의 무게평균 분자량은 SDS의 농도가 2.0 wt.%이고, 반응온도 40°C에서 에너지 밀도가 210J/ml일 때 가장 큰 값을 나타내었으며, Fig. 5는 에너지 밀도가 증가함에 따른 반응온도 40°C에서 SDS의 농도에 따른 무게평균 분자량의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 SDS의 농도가 2.0 wt.%일 때 무게평균 분자량이 가장 큰 값을 알 수 있으며 SDS의 농도가 증가함에 따라 무게평균 분자량은  $3.69 \times 10^6$ 에서  $4.37 \times 10^6$  g/mole으로 증가되는 경향을 보임을 알 수 있다. 또한 중합이 진행됨에 따라 중합도가 계속적으로 증가하지 않고 감소하는 경향도 나타나는데, 이는 공동현상에 의한 고분자 사슬(polymer chain)의 분해현상이 발생되므로써 이미 만들어진 polystyrene latex의 해중합(depolymerization)이 동시에 일어나기 때문에 분자량이 감소하는 경향도 보이는 것으로 사료된다.<sup>7~8</sup>

Polystyrene latex의 입자크기를 측정하기 위하여 입자크기 분석기를 사용하여 분석하였다. Fig. 6은 반응온도가 40°C이고 SDS의 농도별 에너지 밀도에 따

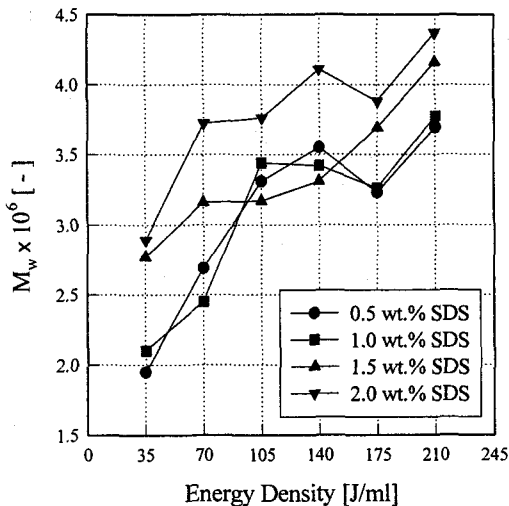


Fig. 5. Variations of weight average molecular weight with time dependent energy density at 40°C.

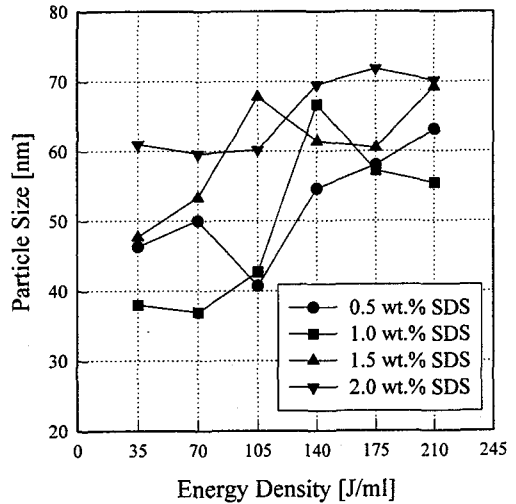


Fig. 6. Variations of particle size with time dependent energy density at 40°C.

른 입자크기의 변화를 나타낸 그림으로써, SDS의 농도가 1.0wt.%이고 에너지 밀도가 210J/ml일 때 latex 입자의 크기는 55.4nm로써 가장 작게 측정되었다. 중합이 진행됨에 따라 입자크기는 전반적으로 증가되는 경향을 보였다. 또한 입자크기가 감소하는 경향도 보이는데 이는 고분자 사슬의 분해가 입자의 크기에도 영향을 미치는 것으로 사료된다.

2. 입자크기 분포와 분산도

입자크기 분포에 대한 분산도(polydispersity index)를 알아보기 위하여 light scattering법을 사용하였고, light scattering법은 PCS(photon correlation spectroscopy)가 잘 쓰이는데 여기서는 입자크기 분포의 평균값이 측정된다. 측정된 latex의 입자크기를 구하기 위하여, 다음의 함수로부터 latex의 평균 반지름(mean radius),  $\langle r \rangle$ 과 평균제곱 반지름(mean squared radius),  $\langle r^2 \rangle$ 이 각각 계산되었다.<sup>9</sup>

$$\langle r \rangle = \frac{\int_0^\infty r n_r(r) dr}{\int_0^\infty n_r(r) dr} \quad (3)$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} r^2 n_r(r) dr}{\int_0^{\infty} n_r(r) dr} \quad (4)$$

이때 평균 반지름과 평균계급 반지름을 이용하여 latex 입자크기 분산도,  $\gamma$ 를 구할 수 있으며 식 (5)와 같이 정의 되어진다.

$$\gamma = \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r \rangle^2} \quad (5)$$

일반적으로 분산도는 PSD폭의 측정값이고 완전히 단분산 형태의 PSD인 가정하에서  $\gamma=1$ 을 갖는다. 본 실험에 의해 제조된 latex의 입자크기에 대한 분산도는 1.78이하로 나타났으며 반응온도가 40°C이고 SDS의 농도가 1.0 wt.%일 때 가장 낮은 값인 1.15를 나타내었다. 반응온도가 40°C일 때의 분산도의 변화를 Fig. 7에 나타내었고, 에너지 밀도가 35 J/ml에서 210 J/ml로 증가됨에 따라 분산도는 전반적으로 감소되는 경향을 나타내었다. 분산도가 감소하는 것은 초음파가 계속적으로 조사되게 되면 생성되는 라디칼의 수는 계속해서 증가하고 미셀이나 작은 단량체 방

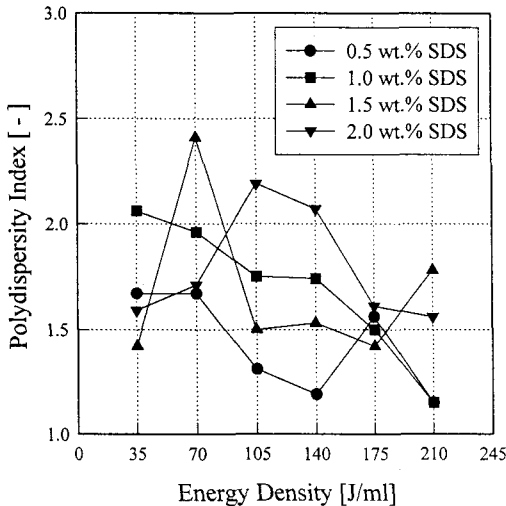


Fig. 7. Variations of polydispersity index with time dependent energy density at 40°C.

울(monomer droplet)에 의한 효율이 높아지게 되므로, 형성되는 전체 입자의 수가 증가되기 때문으로 사료된다. 이와 같은 결과로부터 초음파에너지를 유화중합공정에 도입함으로써 입자크기 분산도가 조절된 latex의 제조가능성을 확인할 수 있다.

## V. 결 론

중합공정의 개시제로써 사용되는 화학개시제를 대신하여 초음파 활성화 에너지를 이용함으로써 polystyrene latex를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

유화중합공정에서 전통적으로 사용되어지는 화학개시제를 대체하여 초음파 활성화 에너지법을 polystyrene latex 중합공정에 도입한 결과 기존의 중합방식에 얻어지는 시료와 비교하여 높은 중합도와 낮은 분산도를 갖는 polystyrene latex를 제조할 수 있었다. 반응온도와 계면활성제의 농도가 각각 40°C, 1.0 wt.% SDS일 때 중합도와 분산도는  $2.28 \times 10^4$ , 1.58로 나타났으며 생성 latex의 입자크기 분산도 조절가능성을 확인할 수 있었다. 향후 초음파 발생장치의 개선 등으로 에너지 조사량을 적절히 변화시킬 경우 선택적인 분자량과 입자크기를 갖으며 분산도가 낮은 latex를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원에 의해 이루어진 연구결과이며 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. P. Kruus, M. O'Neill and D. Robertson, "Ultrasonic initiation of polymerization", *Ultrasonics*, 28, 304~309 (1990).
2. H. R. Allcock, "Contemporary polymer chemis-

- try", Prentice Hall, NY, pp. 1~63 (1992).
3. V. G. Griffing, "The chemical effects of ultrasonics", *J. Chem. Phys.*, **20**(6), 939~942 (1952).
  4. M. E. Fitzgerald, V. G. Griffing, and J. Sullivan, "Chemical effects of ultrasonics-"Hot Spot" chemistry", *J. Chem. Phys.*, **25**(5), 926~933 (1952).
  5. G. J. Price, "Current trends in sonochemistry", The Royal Society of Chemistry, Manchester, pp. 2~33 (1992).
  6. M. Ramirez-del-Solar, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, and J. Zarzycki, "Kinetic study of gelation of solventless alkoxide-water mixtures", *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 40~44 (1990).
  7. B. M. E. Van der Hoff and P. A. R. Glynn, "The rate of degradation by ultrasonation of polystyrene in solution", *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A8**(2), 429~449 (1974).
  8. P. Kruus, J. A. G. Lawrie, and M. L. O'Neill, "Polymerization and depolymerization by ultrasound", *Ultrasonics*, **26**, 352~355 (1988).
  9. R. G. Gilbert, "Emulsion Polymerization", Academic press, London, pp. 208~291 (1995).