

마이크로파를 이용한 신규 고분자합성 공정

유영재 · 김용석 · 원종찬 · 홍영택 · 이재홍

1. 서론

간편하며 강력한 에너지원으로 자리매김하고 있는 마이크로파는 많은 응용분야에 적용이 가능한 것으로 알려져 있다. 초기 마이크로파 에너지는 군사적 목적의 레이더 및 통신 분야에 주로 사용되었고, 대량 생

산용 화학 공장에서 사용하기에는 너무나 값비싼 에너지로 인식되었다. 그러나 1950년대 초반 마이크로파 에너지를 이용한 오븐이 개발되고, 이어서 공업용 가열 장치 등이 개발되면서 고무의 가황, 식품의 조리와 해동, 제지 및 목재 부분, 의약품 제품, 환경 오염 처리 등 산업 전반에 대한 응용이 확대되고 있다.¹

유영재

1998 서강대학교 화학공학과(학사)
2000 서강대학교 화학공학과(석사)
2000~ 한국화학연구원 화학소재연구부
현재 연구원

김용석

1994 연세대학교 화학과(학사)
1996 포항공과대학교 신소재공학과(석사)
2001 포항공과대학교 신소재공학과(박사)
2001~ 한국화학연구원 화학소재연구부
현재 선임연구원

원종찬

1986 서울대학교 화학교육과(학사)
1994 서울대학교 화학교육과(석사)
1999 Univ. <Claude Bernard>
Lyon 1 고분자재료과 (박사)
1986~ 한국화학연구원 화학소재연구부
현재 책임연구원

홍영택

1982 한양대학교 공업화학과(학사)
1984 한양대학교 공업화학과(석사)
1999 한국과학기술원 화학공학과(박사)
2001~ 미국 Virginia Polytechnic
2002 Institute & State University
화학과(Post-Doc.)
1984~ 한국화학연구원 화학소재연구부
현재 책임연구원

이재홍

1980 서울대학교 공업화학과(학사)
1982 한국과학기술원 화학공학과(석사)
1986 한국과학기술원 화학공학과(박사)
1990~ 영국University of Manchester
1991 Institute of Science and
Technology 연구원
1986~ 한국화학연구원 화학소재연구부부장
겸 고분자 나노소재연구팀장

유영재



김용석



원종찬



홍영택



이재홍



Novel Process by Microwave-assisted Polymerization

한국화학연구원 화학소재연구부 (Youngjae Yoo, Yong Seok Kim, Jong Chan Won, Young-Taik Hong, and Jae Heung Lee, Advanced Materials Division, Polymeric Nanomaterials Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-606, Korea)
e-mail: yjyoo@kriect.re.kr

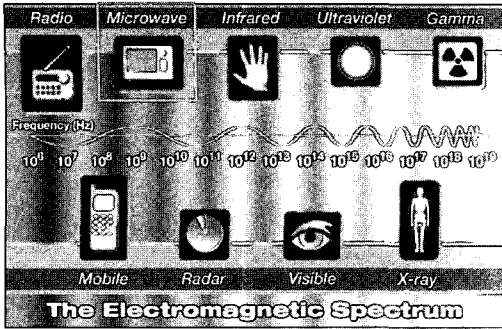


그림 1. 전자기 스펙트럼(Electromagnetic spectrum).

일반적으로 물질을 가열하거나 건조하는 수단으로서는 불, 열풍, 증기, 전열 등에 의한 적외선 복사 등이 이용되고 있다. 가열 방법에 따라 크게 외부가열과 내부가열로 나눌 수가 있는데, 외부가열은 물체의 외측으로부터 열을 가하여 물체의 표면을 가열하고 그 물체의 열전도에 의하여 서서히 내부까지 가열하는 방법이다. 반면에 그림 1에서와 같이 높은 주파수를 갖는 전자파를 이용하여 피가열물 자체가 발열체가 되어 물질의 내부에서 가열이 이루어지는 경우를 유전가열 혹은 내부가열이라고 부른다. 이러한 유전가열 혹은 내부가열의 경우, 물체의 외부에서 산란(scattering)하는 여분의 열이 거의 없기 때문에 상대적으로 고효율의 가열이 가능하게 된다. 또한 복잡한 형상의 물체를 가열할 수 있고, 부하 조건의 변동에 따른 적절한 전원을 선택할 수 있으며, 물체 주변의 분위기를 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

일반적으로 마이크로파는 주파수 300 MHz부터 30 GHz의 교류의 범위에 붙여진 통칭을 의미한다. 마이크로파의 대역은 파장이 가장 긴 UHF 텔레비전 방송에서부터 가장 짧은 통신 및 레이더 등의 군사 용도까지 매우 넓은 범위에서 이용되는 가장 중요한 전파이다. 따라서 한정된 주파수의 대역범위를 혼란시키지 않고 유효하게 이용할 목적으로 국제적인 규정에 의하여 주파수가 할당되어 있으며, 마이크로파 가열을 실용화할 경우 전파법에 따라 목적별로 사용할 주파수대가 할당되어 있다. 그 대부분은 레이더, 다중 통신 등 정보 전달의 용도이고 그 이외의 공업 용도에 사용하는 주파수가 4가지로 지정되어 있고, 이것을 I. S. M(industrial, scientific, medical) 대역이라고 부른다.

1. 915 ± 25 MHz
2. 2450 ± 50 MHz

3. 5800 ± 75 MHz
4. 24125 ± 125 MHz

이 대역 중 마이크로파 가열·건조용으로는 915 MHz 및 2450 MHz의 2 종류의 주파수가 할당되어 있다. 이중 가장 널리 쓰이고 있는 마이크로파 장치는 주파수 2450 MHz(파장, $\lambda=0.122$ m)로 적당한 침투 두께(penetration depth)를 갖고 있어, 이 주파수대의 마이크로파를 출력할 수 있는 에너지원이 있었기 때문에 많이 사용되어 왔다.^{1,2}

본 고에서는 마이크로파 가열의 원리, 특징 외에 이를 이용한 장치 및 구체적인 응용 예, 특히 고분자 합성에 응용된 예에 대하여 소개하고자 한다.

2. 마이크로파 가열

2.1 마이크로파 가열의 원리

유전체의 경우 그 내부에 있어서 일반적으로 양(+)이온과 그 부근에 속박되어 있는 음(-)이온의 전자가 쌍을 이루고 있어 전체로서는 전계 제로(0)의 상태로 되어 있다. 그러나, 유전체가 마이크로파 등을 통한 전기장내에 위치하게 되면 그림 2처럼 유전체 곳곳에서 전기적 평형상태로부터의 변위, 즉 분극이 생겨 이온과 전자의 쌍이 전기장의 방향으로 재정렬(re-alignment)이 일어난다. 또한 이 전기장이 역방향으로 변화되면 쌍극자도 역방향으로 배열된다. 이 경우 주파수가 큰 전기장에 가해지게 되면 쌍극자는 주위의 분자와의 사이에 저항을 받아 전기장의 속도에 충분히 반응할 수 없고, 이러한 쌍극자와 전기장의 변화에 따라 시간지연을 가지며 반응하게 되는데 이러한 가열이 바로 유전가열 혹은 내부가열 방식이다. 이 열은 일종의 마찰열이라고도 할 수 있으며 극성을 띄는 물질의 가열이 주로 이러한 원리를 따른다.^{3,4}

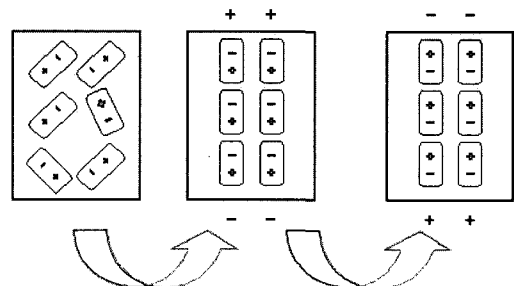


그림 2. 전기장 내에서 쌍극자의 재정렬.

이와 같은 가열 메커니즘에 의해 마이크로파 전기장에 놓인 물체가 단위 부피당 흡수하는 에너지 $P_{absorbed}$ 는 다음과 같은 식으로 표현한다.

$$P_{absorbed} = 2\pi f \epsilon'' E^2 = \sigma E^2$$

$P_{absorbed}$ = absorbed power per unit volume

f : frequency

ϵ'' : complex permittivity of the material

E : electric field intensity

σ : conductance

즉, 마이크로파 가열 시 흡수된 마이크로파의 양은 ϵ'' 와 E^2 에 비례한다.

$$P_{absorbed} \propto \epsilon''(\epsilon \cdot \tan \delta) \text{ and } E^2$$

$$\text{where } \tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon} \text{ (loss factor)}$$

또한, 마이크로파가 물질 속으로 침투하는 깊이 D_p (penetration depth)는 파장 및 물질의 유전특성에 영향을 받으며 다음과 같은 식으로 나타낸다.

$$D_p = c\epsilon_0 / 2\pi f \epsilon'' = 1/(\pi f \mu \sigma)^{1/2}$$

D_p : penetration depth

ϵ_0 : dielectric constant of free space

μ : permeability of the material

즉, 마이크로파가 물질 속으로 침투하는 깊이는 주파수가 커지거나 물질의 유전율이 클수록 얕다. 따라서 어떠한 물질이 유전율이 크고 그 두께가 두꺼울 경우 마이크로파를 조사하더라도 그 물질 내에서 큰 온도차가 생길 가능성이 높다.^{4,5}

2.2 마이크로파를 이용한 시료 가열³⁻⁵

예전부터 화학 합성 등에 이용되는 열원으로는 불, 열매체 오일, 맨틀 등의 전도열을 이용한 방법 등이 주로 사용되어 왔다. 이처럼 전도열을 이용하는 방법은 외부 열원이 반응물이 들어있는 용기를 먼저 가열하고 시간이 경과된 후 물질을 가열한다. 이러한 방법은 다양한 물질의 열 전도도에 따라 모든 조건이 변화될 수 있기 때문에 에너지 전달면에서 매우 느리고 비효율적인 방법이다. 또한 시간이 지남에 따라 반응 용기와 반응물간의 평형이 이루어지지는 않지만, 이러한 과정이 이루어지기까지 수시간이 소요되며 그

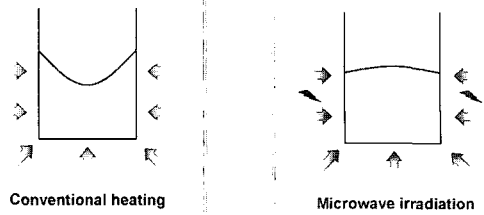


그림 3. 마이크로파를 이용한 균일 가열.

이전까지는 시료 용기와 반응물, 그리고 반응물 내부와 외부에서 큰 온도 편차가 생긴다(그림 3). 반면 마이크로파 가열은 반응물이 외부의 열원 없이 발열하는 특색이 있으므로 그림 3에서 처럼 큰 물체에서도 반응물의 표면 및 내부를 거의 동시에 가열할 수가 있기 때문에 반응물을 짧은 시간 내에 균일하게 반응할 수 있다.

2.3 마이크로파 가열의 특징 및 장점³⁻⁵

이미 설명한 바와 같이, 기존의 외부 열원을 이용한 외부 가열방식에서는 전도, 대류에 의하여 물질에 열에너지를 주어 가열하는 방식으로 열은 반응물의 표면에서 내부로 전도된다. 따라서 반응물 내부의 온도가 평형을 이루어 균일한 온도 분포를 이루기까지는 상당한 시간이 필요하다. 한편 마이크로파는 반응물 분자들의 회전에 의해서 내부가열이 일어나므로 반응물의 내부와 외부의 균일한 가열이 가능하다. 다시 말해서, 마이크로파 가열은 반응물 자체가 발열체로 되는 가열방식이기 때문에 기존의 열전도에 의한 외부 가열에서 발견할 수 없는 다음과 같은 특징이 있다.

2.3.1 급속한 가열(Rapid Heating)

마이크로파 가열은 반응물 자체에서 열이 발생하는 방식이기 때문에 가열에 요하는 시간을 크게 단축시킬 수 있다. 즉 반응물의 농도에 상관없이 반응물을 직접 가열하는 방식이므로 고온의 열에너지를 전달시켜 기존의 방법으로 수시간에서 수일 걸리던 반응을 수 분내에 완료가 가능하다(그림 4).

2.3.2 반응 수율 향상(Increased Yields)

마이크로파 가열법의 지속적이고 충분한 에너지 전달 특성으로 특정 반응물에만 마이크로파가 흡수되도록 조절이 가능하고, 주위의 벽(반응기 등)과 공기 등을 가열하지 않기 때문에 당연히 열효율이 높아지고 이에 따라 기존의 가열 방법보다 평균 20~30%의 수율을 향상시킬 수 있다(표 1).

2.3.3 균일한 가열(Uniform Heating)

기존의 외부가열에서는 반응기 내외의 온도차이를

피할 수가 없었으며, 이를 최소화하기 위해서는 장시간 경과를 통한 평형상태 혹은 단열장치 등이 필요하다. 그러나 마이크로파 가열에서는 마이크로파를 통해 발생하는 전기장의 크기가 균일하다면 반응물의 온도상승도 일정하게 된다. 외부가열에서는 외측의 온도는 상대적으로 높고, 내측의 온도는 상대적으로 낮지만 마이크로파 가열에서는 내외의 온도차이가 거의 없는 반응이 가능하다. 또한, 마이크로파는 물질의 외형, 즉 요철 등의 존재와는 무관하게 어떠한 형태의

물질에서도 거의 균일하게 가열할 수 있다.

2.3.4 국부 가열(Localized Heating)

외부가열을 이용할 경우 물질의 한 부분만을 가열한다는 것은 거의 불가능하다. 한 부분에 열판 등을 대서 외부가열을 통해 온도를 올리는 작업은 상당히 번거로운 공정이며 또한 장시간이 소요되기 때문에 가열 부분이 넓어지는 것을 피할 수 없다. 하지만, 마이크로파 가열 시에는, 구성물질이 마이크로파에 반응하는 물질과 반응하지 않는 물질로 나뉘는 경우 마이크로파의 조사에 따라 반응물의 국부 가열이 용이하다(그림 5).

2.3.5 빠른 응답속도(Rapid Response)

마이크로파는 가열하는 전력의 조절이 용이하고, 상대적으로 응답이 빠른 가열방법이기 때문에 작업의 개시, 종료로부터 가열의 온도조절 등을 모두 단시간 내에 행할 수 있다. 이를 이용하여 식품 등의 고온 순간 살균공정(HTST process: High Temperature Short Time process) 등에도 사용되고 있다.

2.3.6 친환경 공정(Green Process)

청정에너지인 마이크로파를 이용하므로 반응효율, 반응수율 등이 높아지기 때문에 기존의 가열방식에 의한 반응에 비해 필요한 반응물 및 용매의 사용량을 현격하게 줄일 수 있다.

전술한 바와 같은 특징 및 장점을 이용하여 대용량의 공업용 열원으로 마이크로파를 사용할 경우 다음과 같은 장점을 지닌 마이크로파 공정장치를 제작할 수 있다.

- (1) 공정의 자동화, 고효율화
- (2) 공정장치의 소형화
- (3) 공정시간 단축을 통한 설비 및 재고의 최소화
- (4) 작업환경의 개선과 작업의 안정 도모
- (5) 청정에너지에 의한 무공해 공정
- (6) 우수한 재현성, 고품질

Microwave Heating Facilitates Rapid Temperature Rise

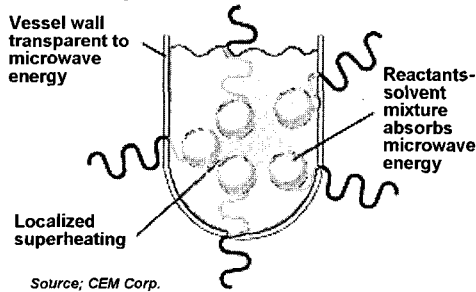


그림 4. 마이크로파를 이용한 가열 특성.

표 1. 마이크로파 가열을 이용한 주요 합성반응 비교.

반응 종류	마이크로파 이용		기존 방법	
	수득률	반응시간	수득률	반응시간
Diels-Alder reactions	58%	20 min	67%	6 hr
Claisen rearrangements	91%	20 min	83%	4 days
Ene reactions	73%	8 hr	58%	4 days
Conversion of alcohols into alkyl halides	49%	10 min	33%	30 min
Finkelstein reactions	80%	4 hr	72%	80 hr
Oxidations	52%	7 min	20%	8 hr
Esterifications	86%	2 min	84%	90 min
Williamson ether synthesis	96%	3 min	89%	35 min
Hydrolysis	98%	30 min	73%	12 hr
Nucleophilic aromatic substitution	65%	10 min	35~65%	12~24 hr

3. 마이크로파 가열장치³⁻⁶

마이크로파 가열장치는 마이크로파를 발생하는 마

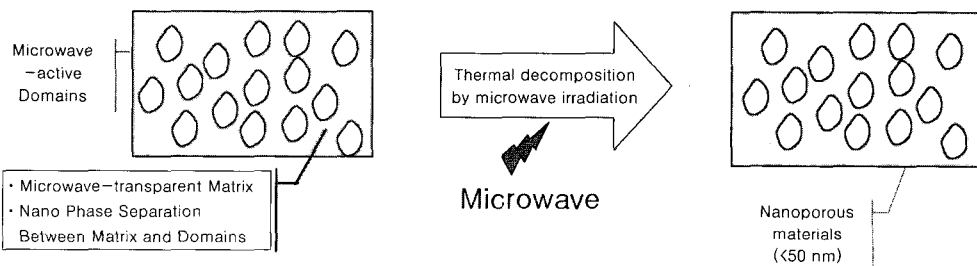


그림 5. 마이크로파를 이용한 미세기공 고분자의 개념도.

그네트론(magnetron), 마이크로파를 전달하는 웨이브가이드(waveguide), 부하 임피던스를 조절하는 튜너(tuner), 그리고 반응물이 위치하는 캐비티(cavity) 등으로 구성된다. **그림 6**에 마이크로파 가열장치의 기본 구성도를 나타내었다.

마이크로파 가열장치 중 가장 대표적이고 일반적인 것이 바로 가정용 전자레인지에 이용되는 오븐형 장치이다(**그림 7(a)**). 대부분의 마이크로파 가열장치는 단일 모드의 마이크로파를 이용하지만, 공업적으로 대

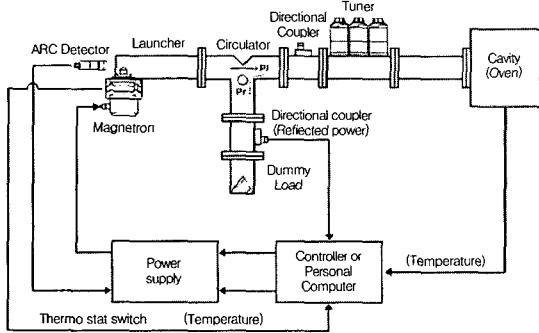
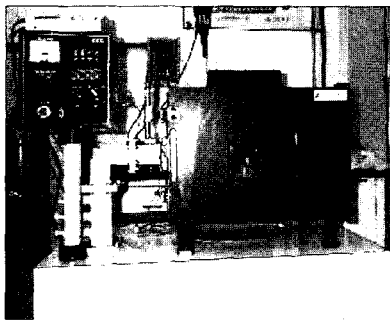
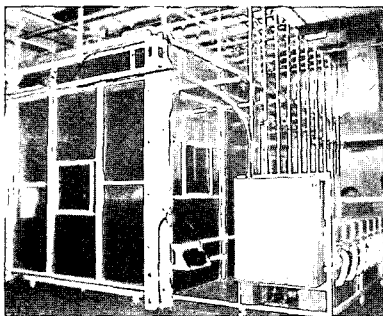


그림 6. 마이크로파 가열장치의 기본 구성도.



(a)



(b)

그림 7. (a) 단일 모드 오븐형 마이크로파 가열장치. (b) 멀티 모드 산업용 대용량 마이크로파 가열장치.

용량 반응을 위해서는 **그림 7(b)**와 같은 멀티 모드 마이크로파 반응기가 필요하다. 또한 최근 들어 마이크로파에 관한 관심이 증가됨에 따라 여러 업체에서 최적화된 반응장치를 개발하였다(**그림 8**).

4. 마이크로파 가열을 이용한 고분자 중합 적용 사례⁶

이미 설명한 바와 같이 마이크로파의 독특한 특성 때문에 얻을 수 있는 다양한 장점들을 이용하려는 시도가 증가하고 있다. **그림 9**는 SciFinder database를 이용하여 마이크로파를 이용한 고분자 중합관련 문헌들의 수를 나타낸 것이다. 1960년대에 처음 소개된 이후로 꾸준한 증가를 보이다가 최근 들어 급격한 증가를 보이고 있음을 확인할 수 있다.

4.1 축합중합(Condensation Polymerization)

고분자 중합방법 중 축합중합법은 예전부터 지금까지 마이크로파 가열이 가장 많이 적용된 중합법으로

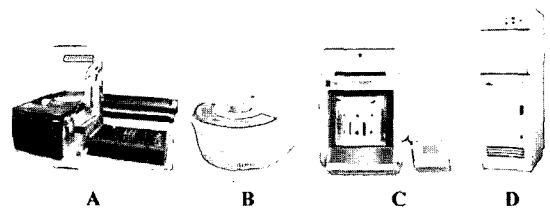


그림 8. 화학반응용 마이크로파 장치.⁶ A: Emrys Liberator (Biotage, Sweden, www.biotage.com); B: CEM Discover BenchMate (CEM, USA, www.cem.com) Copyright CEM Corporation; C: Milestone Ethos TouchControl (Milestone, Italy, www.milestonesci.com); D: Lambda MicroCure2100 BatchSystem (Lambda, USA, www.microcure.com).

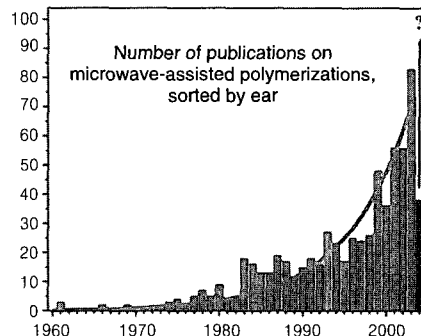
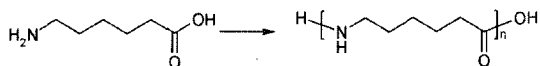


그림 9. 마이크로파를 이용한 고분자 중합관련 문헌 수.⁷

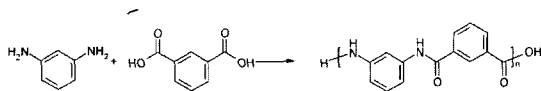
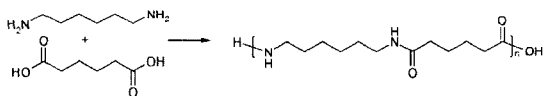
다른 방법에 비해서 연구도 많이 진행되어 있고 이에 따른 우수한 결과들도 많이 알려져 있다.

4.1.1 PA(Polyamide)

Imai 그룹은 $H_2N(CH_2)_xCOOH$ ($x=5,6,10,11,12$)의 조성을 갖는 amino acid 중합체를 오픈형 마이크로파 가열장치에서 중합하였다. 이 반응의 경우 단량체로의 마이크로파 전달이 용이하지 않아 마이크로파 반응 매체로 유기용매를 사용하였다. 끓는점이 높고 유전상수가 큰 용매인 *m*-cresol, *o*-chlorophenol, ethylene glycol, sulfolane, *N*-cyclohexyl-2-pyrrolidone 등이 매우 효과적인 용매인 것으로 보고하였다.^{8,9}



또한, 지방족 및 방향족 diamine과 디카복실산(dicarboxylic acid)을 이용하여 $[-NH-Ar-NHCO-Ar'-CO-]_n$ 와 같은 구조의 PA를 마이크로파를 이용하여 합성하였다. 반응은 1분 이내의 빠른 시간에 종료되었고, 반응수율 역시 85~96%로 매우 높았다.⁸⁻¹⁰



Mallon 그룹은 마이크로파를 이용하여 PA 6,6를 합성하였으며, 마이크로파 조사 시 단량체의 확산속도가 빨라져 그 결과 반응속도가 향상되는 것을 확인하였다(그림 10).¹¹

4.1.2 PI(Polyimide)

Lu 그룹에서는 PMDA(pyromellitic dianhydride)와 방향족 디아민으로부터 마이크로파를 이용하여 비선형 광학특성과 강직쇄를 갖는 PI를 합성하였다. 이 과정은 두 단계로 이루어진다. 첫번째 단계에서 마이크로파를 이용하여 폴리아믹산 전구체(polyamic acid precursor)를 합성한 후, 다시 마이크로파 오픈에서 이미드화 반응(imidization)을 실시한다. 이미드화 반응의 경우에는 마이크로파를 이용할 경우 통상적으로 5시간 정도 걸리던 것이 약 8분 정도로 단축되었으며 또한 점도 증가와 비선형 광학특성이 향상된다고 보고하였다. 야마산 전구체를 합성하는 반응시 마이크로파 오픈 외부에 마이크로파 출력 조절기(voltage regulator)를 설치하여 반응온도의 임의의 조절이 가능하게 하였다(그림 11).¹²⁻¹⁶

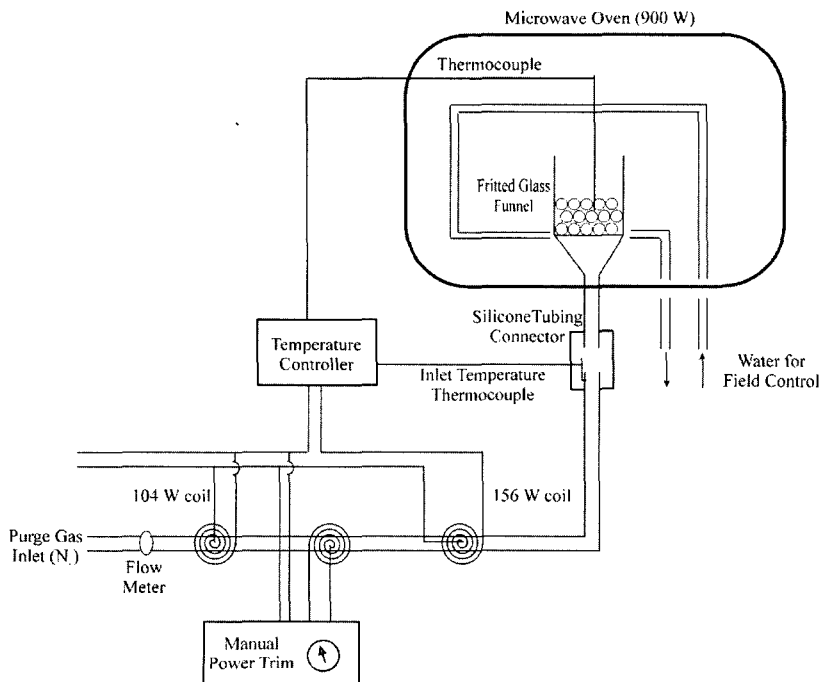
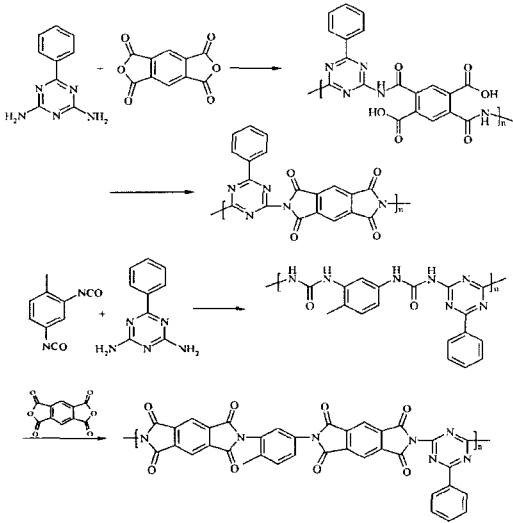


그림 10. PA 6,6와 PET(poly(ethylene terephthalate)) 중합에 사용된 마이크로파 장치.¹¹



Choi 그룹에서는 마이크로파를 이용하여 다음과 같은 이미드화 반응을 통하여 난연성 PI 발포체를 제조하였다고 보고하였다(그림 12).^{17,18}

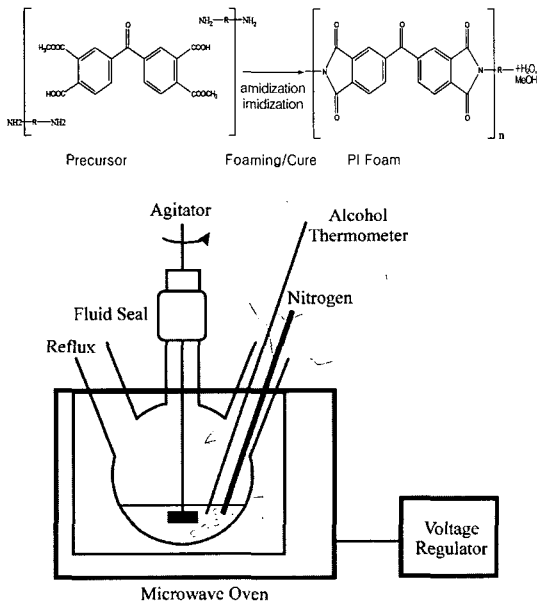


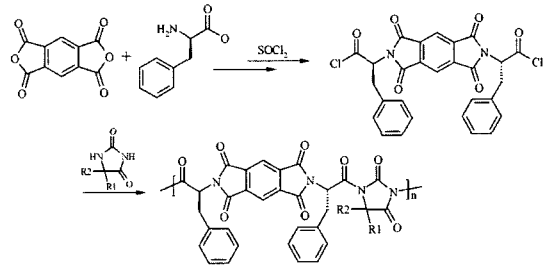
그림 11. 출력조절 장치가 설치된 마이크로파 반응기.¹⁶



그림 12. 마이크로파를 이용하여 제조된 난연 PI 발포체.

4.1.3 PAI(Poly(amide imide))

Mallakpour 그룹과 Faghihi 그룹에서도 유사한 조건으로 피로멜리틱 유도체(pyromellitic derivatives)로부터 마이크로파를 이용하여 광학활성 PAI를 제조하였다. 일반적인 오픈형 반응기를 이용하였으며 단량체의 마이크로파 흡수율이 낮아서 용매로 *o*-cresol을 사용하였다. 일반적인 오일 반응기에 비해 점도의 상승이 확인되었으며 반응시간도 10분 이내로 단축됨을 보고하였다.^{19,20}



4.1.4 PC(Polycarbonate)

Lee 그룹에서는 높은 용융점도로 인해 고분자량화가 어렵고 투명성을 잃기 쉬운 PC를 마이크로파를 이용해 고상중합을 실시하여 기존의 계면중합 공정으로 얻기 힘든 50000 g/mole 이상의 높은 분자량의 PC를 얻었다고 보고하였다. 그림 13에서 보는 바와 같이 기존공정에서는 48시간 정도 반응시 30000 g/mole의 분자량을 얻을 수 있었던 것에 비해, 마이크로파를 이용하여 고상중합을 실시할 경우에는 6시간 만에 50000 g/mole 이상의 분자량을 갖는 PC를 제조할 수 있다고 보고하였다.²¹⁻²⁴

4.2 개환중합(Ring-opening Polymerization)

생분해성 고분자로 널리 사용되는 지방족 폴리에스터는 생명의학 분야에서 중요한 역할을 하는 고분자

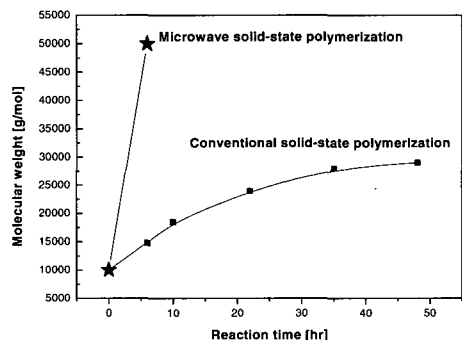


그림 13. 마이크로파 고상중합 PC의 분자량 증가.

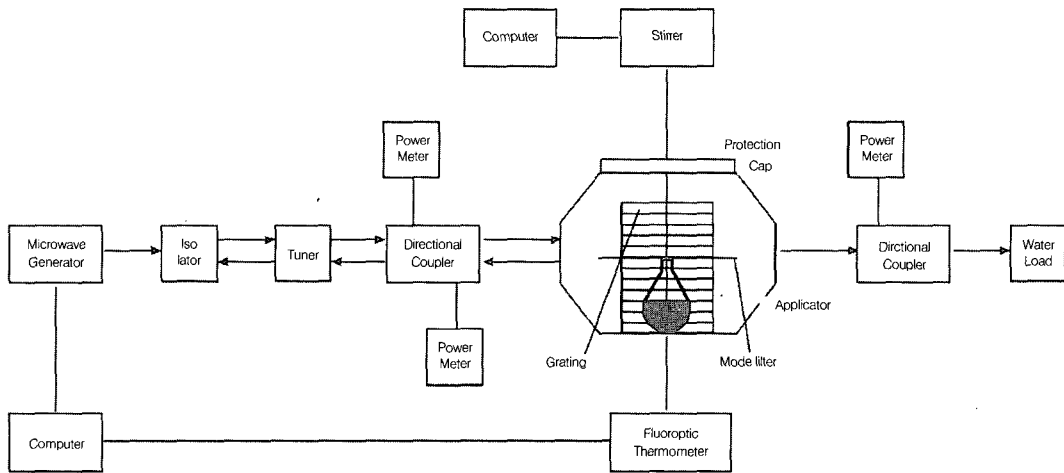


그림 14. Albert 그룹에 의해 고안된 온라인 점도 측정장치가 설치된 마이크로파 반응기.²⁶

중의 하나이다.²⁵

4.2.1 지방족 폴리에스터(Aliphatic Polyester)

그림 14는 Albert 그룹에서 고안한 ϵ -caprolactone 을 이용하여 개환반응을 실시하는 장치이다.²⁶ 본 장치는 온도 조절부와 인라인 점도 측정 장치가 설치된 기계로, 고분자 중합은 성공적으로 이루어졌지만 기존의 가열 방법에 비해서 뛰어난 효과는 확인할 수 없었다. 반면에, Scola 그룹에서 행한 실험에서는 동일한 실험으로 12시간 반응이 마이크로파 이용시 2시간으로 단축된다고 보고하였다. McCarthy 그룹에서도 중합속도가 향상되는 것을 확인하였고 이를 반응속도론적 고찰을 실시하였다.^{27,28}

Barbier-Baundry 그룹에서는 마이크로파를 이용하여 중합을 할 경우 동일 온도에서 기존가열 방식에 비해 높은 분자량과 낮은 PDI(polydispersity index)를 얻는다고 보고하였다. 또한 마이크로파는 200 W에서 300 W로 증가시켰을 경우 PDI 값이 3.18에서 1.58로 감소되었음을 확인하였으며 이러한 결과의 원인을 빠르고 균일한 가열에 의해 2차 열전달이 억제되어 반응물 내에 균일한 온도 분포를 갖기 때문이라고 설명하였다.²⁹

4.2.2 그 외의 개환중합(Other Ring-opening Polymerization)

Scola 그룹에서는 마이크로파 공정의 예로서 ϵ -caprolactam을 이용하여 PA 6를 중합하는 공정을 소개하였다. 마이크로파를 이용하여 중합된 PA 6는 기존 가열방식에 의해 중합된 PA 6에 비해 상이한 결정구조를 가지며, 용점이 낮고 인장강도가 8배 이상

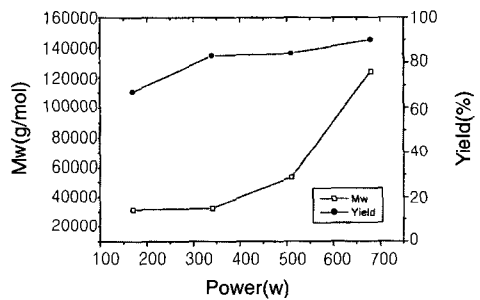


그림 15. 마이크로파의 세기에 따른 Poly(ϵ -caprolactone)의 분자량 및 수율의 변화.³³

높다고 보고하였다.^{30,31} 그러나, 이러한 현상에 대한 명확한 설명은 명시하지 않고 있다. 또한 이 그룹에서는 ϵ -caprolactone과 ϵ -caprolactam의 공중합체를 마이크로파를 이용하여 합성하였다. 기존 가열방식에 비해 높은 수율과 높은 아미드 함량을 갖는 고분자를 얻을 수 있었으며 이에 따라, 높은 유리전이 온도를 갖는 고분자를 마이크로파를 이용하여 얻을 수 있다고 보고하였다.³² Liu 그룹에서도 ϵ -caprolactone을 이용하여 마이크로파 개환반응을 실시하였다. 그림 15에 나타낸 바와 같이 마이크로파의 세기에 따른 분자량 및 수율의 변화를 관찰하였다.³³

4.3 라디칼 중합(Radical Polymerization)

라디칼 중합은 상업적으로 대량 생산에 가장 널리 쓰이는 중합법이다. 하지만, 라디칼 중합은 분자량과 PDI 조절이 상당히 힘든 공정으로 알려져 있다. 최근까지 라디칼 중합의 이러한 단점을 극복하기 위한

연구가 진행되고 있다.

4.3.1 자유라디칼 중합(Free Radical Polymerization)

마이크로파를 이용한 자유라디칼 중합은 1979년에 Gourdenne 그룹에 의해서 불포화 폴리에스터(unsaturated polyester)를 스티렌을 이용하여 마이크로파 가교시키는 것이 최초의 보고이다.³⁴ 이후 이 그룹에서는 HEMA(hydroxyethyl methacrylate)를 마이크로파를 이용하여 개시제 없이 중합하는 공정을 소개하였다.³⁵

Madras 그룹은 마이크로파 중합을 통해 MMA(methyl methacrylate)의 중합속도가 향상된다고 보고하였으며,³⁶ Boey 그룹에서도 MMA, 스티렌, MA(methyl acrylate) 등의 중합속도가 마이크로파 이용시 빨라짐을 확인하였다.^{37,38}

HEMA와 MMA의 랜덤 공중합체의 마이크로파 중합에 관한 연구는 Rodriguez 그룹에 의해 보고되었다.^{39,40} 기존의 가열방식에서 120분 걸리던 반응이 마이크로파 이용시 45분만에 종료되었으며, 빠른 전환율, 높은 분자량 및 낮은 PDI 값을 갖는 고분자를 얻을 수 있었다(그림 16). PDI는 4.1에서 1.36으로 감소하였으나, 분자구조나 물리적 특성 등은 변하지 않았다.

4.3.2 유화 중합(Emulsion Polymerization)

Zhu 그룹에서는 potassium persulfate 개시제와 sodium dodecyl sulfonate를 유화제로 하여 스티렌과 MMA의 마이크로파 유화 중합을 실시하였다. 그 결과 개시제의 반감기가 현저하게 줄어 마이크로파 이용시 반응속도가 효과적으로 증가함을 확인할 수 있었고, 상대적으로 더 높은 전환율과 분자량을 갖는 고분자를 얻을 수 있었으나, 유리전이온도의 변화는 없음을 보고하였다(그림 17).^{41,42}

Correa 그룹에서는 개량된 마이크로파 반응기

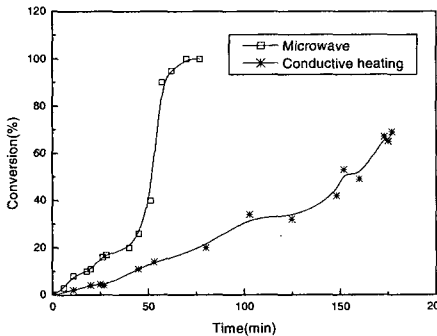


그림 16. HEMA와 MMA의 랜덤 공중합체의 마이크로파 중합을 이용하여 제조 시 전환율 비교.⁴⁰

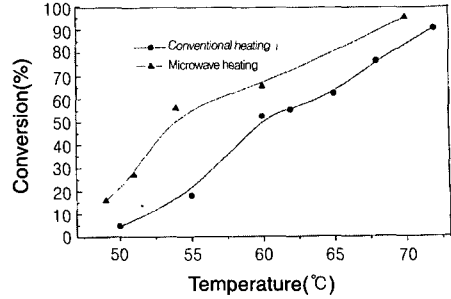


그림 17. 마이크로파 이용하여 PS 중합시 전환율 향상.⁴²

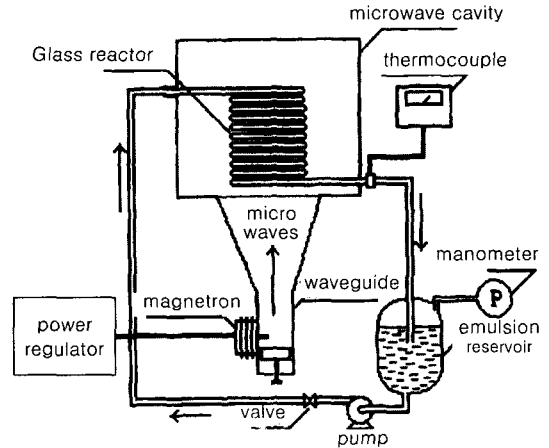


그림 18. 개량된 마이크로파 유화중합장치.⁴³

를 이용하여 유화 중합을 실시하였으며, PS중합시 반응속도가 기존의 가열방식에 비해 70배 이상 빨라짐을 확인하였다(그림 18). 중합이 가속된 원인은 유화 중합에 사용되는 물이 쌍극자 모멘트가 커서 마이크로파의 흡수가 빨라 열전달이 유리했기 때문이라고 보고하였다.⁴³

Lee 그룹에서는 마이크로파 유화 중합을 이용하여 PS, poly(butyl acrylate) 입자와 그 공중합체의 제조에 관한 연구를 보고하였다.⁴⁴ 그림 19에 나타난 바와 같이 반응속도가 현저하게 증가하였으며, 분자량 및 PDI도 향상되었다.

결론

지금까지 마이크로파의 원리 및 특징 그리고 마이크로파를 이용하여 수행되었던 중합의 예들을 살펴보았다. 대부분의 결과들이 마이크로파를 이용해서 향상된 결과를 얻었다고 보고하였지만, 그 실험 결과만으

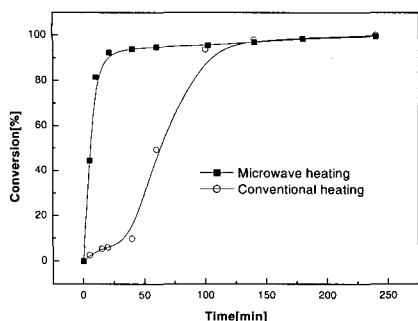


그림 19. 마이크로파 유효중합시 반응속도 증가.⁴⁴

로 마이크로파의 효과를 긍정적으로 보는 것은 아직까지는 무리이다. 실제로 앞에 나열된 마이크로파의 효과에 대해 긍정적인 연구 보고와는 상반되게 마이크로파 효과는 기존 가열방법에 비해 별다른 차이가 없다는 주장을 펼치는 보고도 상당히 있다. 이러한 보고를 살펴보면 마이크로파가 단순한 가열 외에 비가열 효과(nonthermal effect)가 존재할 수 없다는 이론을 지적하고 있다. 마이크로파의 광자(photon)가 갖는 에너지는 0.23 cal/mole 정도이고, 반면에 에너지가 낮은 C-H 결합에너지만 하더라도 10.2~19.8 kcal/mole 정도이므로 수소결합도 파괴할 수 없는 매우 미약한 에너지라는 것이다. 하지만, 이러한 이론에도 불구하고 마이크로파의 비가열 효과를 증명하는 우수한 결과들이 계속 보고되고 있는 현실이다. 또한 예전에 소량의 화학반응을 중심으로 이루어지던 마이크로파의 적용이 점점 대량생산에 맞추려는 연구가 진행되고 있음에 따라 좀더 깊이 있는 연구를 통해 마이크로파의 응용분야를 넓힌다면 대량화, 고품질화, 공정개선 등이 가능하게 되어 기술 선진화에 한발 더 다가설 것으로 기대된다.

참고문헌

1. H. Y. Kim, *News & Information for Chemical Engineering*, **17**, 3 (1992).
2. K. W. Cho, *Journal of Korean Society of Agricultural Machinery*, **22**, 1 (1997).
3. N. N. Mohsenin, *Electromagnetic Radiation Properties of Foods and Agricultural Products*, Gordon and Breach Science Publishers, pp. 401~487 (1984).
4. S. O. Nelson, *Trans. ASAE*, **25**, 1045 (1982).
5. A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis*, Chapter 1, Weinheim, 2002.

6. F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, and U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1739 (2004).
7. Results from the search 'Microwave and Polymerization' in the SciFinder database on June 23 (2004).
8. Y. Imai, H. Nemoto, S. Watanabe, and M. Kakimoto, *Polym. J.*, **28**, 256 (1996).
9. Y. Imai, *Polym. Prep.*, **36**, 711 (1995).
10. S. Watanabe, K. Hayama, K. H. Park, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromol. Rapid Commun.*, **14**, 481 (1993).
11. F. K. Mallon and W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1203 (1998).
12. X. Tang, J. Lu, Z. Zhang, X. Zhu, L. Wang, N. Li, and Z. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1121 (2003).
13. J. Lu, N. Chen, S. Ji, Z. Sun, M. Ding, and X. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1356 (2001).
14. J. Lu, S. Ji, N. Chen, Z. Sun, X. Zhu, W. Shi, and Z. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2611 (2003).
15. J. Lu, S. Ji, N. Chen, Z. Zhang, Z. Sun, X. Zhu, and W. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1739 (2003).
16. J. Lu, X. Tang, Z. Zhang, N. Li, H. Li, L. Wang, and X. Zhu, *www.chemistrymag.org*, **5**, 10 (2003).
17. K.Y. Choi, J. H. Lee, S. G. Lee, M. H. Yi, and S. S. Kim, U.S. Pat. 6057479 (2000).
18. K.Y. Choi, J. H. Lee, S. G. Lee, M. H. Yi, and S. S. Kim, U.S. Pat. 6172127 (2001).
19. K. Faghihi, K. Zamani, A. Mirsamie, and S. Mallakpour, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 516 (2004).
20. S. Mallakpour, A. Hajipour, and S. Habibi, *Eur. Polym. J.*, **37**, 2435 (2001).
21. J. H. Lee, Y. J. Yoo, C. H. Park, K. Y. Choi, K. S. Yoon, C. H. Kim, I. S. Choi, and K. S. Lee, *Macromol. Chem. Symp. (Korea)*, **15**, 4 (2002).
22. Y. J. Yoo, K. Y. Choi, and J. H. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1863 (2004).
23. Y. C. Ko, *et al.*, U.S. Pat. 6423812 (2002).
24. K. Y. Choi, *et al.*, U.S. Pat. 6525109 (2003).
25. K. M. Stridsberg, M. Ryner, and A.-C. Albertsson, *Adv. Polym. Sci.*, **157**, 41 (2002).
26. P. Albert, H. Warth, R. Mu'lhaupt, and R. Janda, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1633 (1996).
27. B. Koroskenyi and S. P. McCarthy, *J. Polym. Environ.*, **10**, 93 (2002).
28. S. P. McCarthy and B. Koroskenyi, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **86**, 350 (2002).
29. D. Barbier-Baudry, C.-H. Brachais, A. Cretu, A. Loupy, and D. Stuerger, *Macromol. Rapid Commun.*

- 23**, 200 (2002).
30. X. Fang, S. J. Huang, and D. A. Scola, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **79**, 518 (1998).
 31. X. Fang, C. D. Simone, E. Vaccaro, S. J. Huang, and D. A. Scola, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2264 (2002).
 32. X. Fang, R. Hutcheon, and D. A. Scola, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1379 (2000).
 33. L. Q. Liao, L. J. Liu, C. Zhang, F. He, R. X. Zhuo, and K. Wan, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **40**, 1749 (2002).
 34. A. Gourdenne, A.-H. Maassarant, and P. Monchaux, *Polym. Prepr.*, **20**, 471 (1979).
 35. M. Teffal and A. Gourdenne, *Eur. Polym. J.*, **19**, 543 (1983).
 36. G. Madras and V. Karmore, *Polym. Int.*, **50**, 1324 (2001).
 37. J. Jacob, L. H. L. Chia, and F. Y. C. Boey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 787 (1997).
 38. J. Jacob, F. Y. C. Boey, and L. H. L. Chia, *Ceramic Trans.*, **80**, 417 (1997).
 39. J. Palacios, J. Sierra, and P. Rodriguez, *Polym. Prepr.*, **32**, 244 (1991).
 40. J. Palacios, J. Sierra, and P. Rodriguez, *New Polym. Mater.*, **3**, 273 (1992).
 41. X. Zhu, J. Chen, N. Zhou, Z. Cheng, and J. Lu, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1187 (2003).
 42. X. Zhu, J. Chen, Z. Cheng, J. Lu, and J. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 28 (2003).
 43. R. Correa, G. Gonzalez, and V. Dougar, *Polymer*, **39**, 1471 (1998).
 44. Y. J. Yoo, G. H. Hong, K. Y. Choi, and J. H. Lee, *In Proc. 2004 AIChE Annual Meeting*, Austin, TX, 7-12 Nov. (2004).