

# 마이크로파를 이용한 중합의 최근 기술 동향

정현민 · 이성구 · 이재흥

## 1. 서론

마이크로파(microwave)는 파장이 약 1 m에서 1 mm의 전자기파로서 주파수로 표시하면 약 300 MHz에서 300 GHz에 해당된다. 마이크로파는 통신, 원격탐지, 내비게이션, 스펙트로스코피 등에 널리 응용되고 있다. 한편, 마이크로파를 물질에 쏘이면 물질 자체가 영향을 받을 수 있으므로 이를 이용하여 가열이나 화학반응에 이용할 수가 있다. 대표적인 것이 가정에서 사용하는 마이크로오븐으로서 물을 포함하고 있는 음식을 가열하면 음식물 자체가 가열되어 데워지는 현상을 이용한 것이며 이러한 가열 현상은 건조, 경화반응, 합성 등에도 이용되고 있다.<sup>1,2</sup>

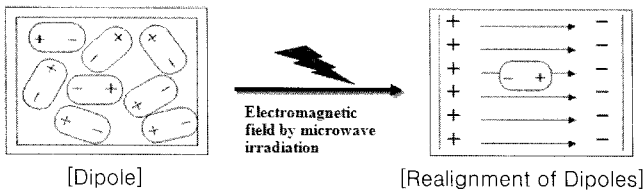
Dipole 모멘트를 갖고 있는 물질에 마이크로파를 조사하면 물질 내의 dipole 모멘트를 갖는 분자 부분이 마이크로파에 따라 배열하는 특성이 있으며 마이크로파의 조사를 교류 형태로 해주면 **그림 1**에 나타난 바와 같이 극성을 띠는 분자들이 마이크로파에 따라 재배열이 교대로 일어나고 이 때 분자사이의 마찰에 의해 물질 자체 내에서 열이 나는 것으로 알려져 있다. 이러한 현상을 상업적으로 이용한 대표적인 것이 마이크로오븐으로서 음식물에 있는 물 분자 혹은 음식물 분자

의 dipole 모멘트가 큰 특성을 이용한 것이다.

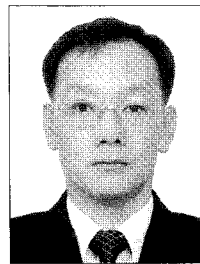
**표 1**에 용제 혹은 단량체로 사용되는 물질들의 dipole 모멘트 값을 나타내었다. 분자가 극성 성질을 나타내는 물은 dipole 모멘트 값이 1.8로 마이크로파에 민감하고 헥산과 스티렌은 0 및 0.36의 작은 값을 갖기 때문에 마이크로파에 둔감하여 쉽게 가열이 되지 않는다.

마이크로파를 이용하여 물질을 가열할 경우 **그림 2**에 나타난 바와 같이 물질 내에서 자체 발열이 이루어지므로 외부로부터 벽과 물질을 거치는 열전달에 의해 가열되는 오일이나 전기에 의한 기존의 외부 가열 보다 빠르고 균일하게 가열할 수 있으며 혼합물인 경우 마이크로파에 민감한 물질 혹은 부분만을 가열할 수 있는 선택적 가열의 장점이 있다. 그러나, 아직까지 상업적이 마이크로파 활용 설비의 디자인 기술이 확실히 정립되어 있지 않고 설비 가격이 고가이며 사용할 수 있는 설비의 재질과 대상 물질의 제약이 있는 등의 단점이 있다.

마이크로파를 화학반응에 이용하는 연구는 매우 오래되었으며 고분자 소재산업에도 상업적으로 이용되고 있다. 단열제, 차음재로 쓰이는 멜라민, 폴리아미드 발포체 등이 마이크로파를 이용하여 제조될 수 있다. 마이크로파를 물질에 조사 시 dipole의 움직임에 의한 자체 발열 이외에도 물질의 구조에 영향을 미쳐 반응에 영향을 준다는 보고들이



**그림 1.** 마이크로파 조사에 dipole 분자들의 재배열 개념도.



**이성구**  
 1982 인하대학교 고분자공학과(학사)  
 1984 인하대학교 고분자공학과(석사)  
 1998 전북대학교 섬유공학과(박사)  
 2000~2001 Clemson Univ. 방문연구원  
 1983~현재 한국화학연구원 책임연구원  
 2008~현재 한국화학연구원 정보전자폴리머연구센터 센터장



**정현민**  
 1996 포항공과대학교 화학과(학사)  
 1998 포항공과대학교 화학과(석사)  
 2001 포항공과대학교 화학과(박사)  
 2001~2003 Cornell University Post-Doc.  
 2003~2006 LG화학 기술연구원 차장  
 2006~현재 한국화학연구원 선임연구원



**이재흥**  
 1980 서울대학교 공업화학과(학사)  
 1982 한국과학기술원 화학공학과(석사)  
 1986 한국과학기술원 화학공학과(박사)  
 1986~현재 한국화학연구원 선임연구원/책임연구원  
 1990 영국 UMIST Post-Doc.  
 2007~현재 한국화학연구원 화학소재원천기술개발 사업단장

### Recent Technology Trends of Microwave Assisted Polymerization

한국화학연구원 화학소재연구단 (Hyun Min Jung, Sung-Goo Lee, and Jae Heung Lee, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea) e-mail: jahlee@kRICT.re.kr

표 1. 용제 및 단량체의 Dipole 모멘트 값

Solvent & Monomer	Dipole Moment ( $\mu$ , D)
Water	1.8
1,2-ethanediol	2.0
Methanol	2.87
Ethanol	1.7
Acetic acid	1-1.5
Acetonitrile	3.5
Dimethylsulfoxide (DMSO)	3.9
Dimethylformamide (DMF)	3.8
Acetone	2.7
Hexamethylphosphoric acid triamide (HMPA)	5.5
NMP	4.1
n-hexane	0.0
Styrene	0.36
Methylmethacrylate	0.53~0.62
Ethylmethacrylate	0.54~0.62
Butylmethacrylate	0.55~0.59
Methylacrylate	1.41~1.44
Ethylacrylate	1.04

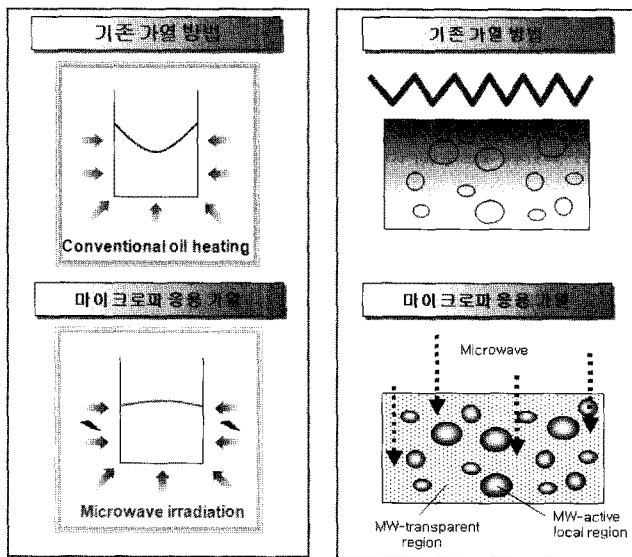
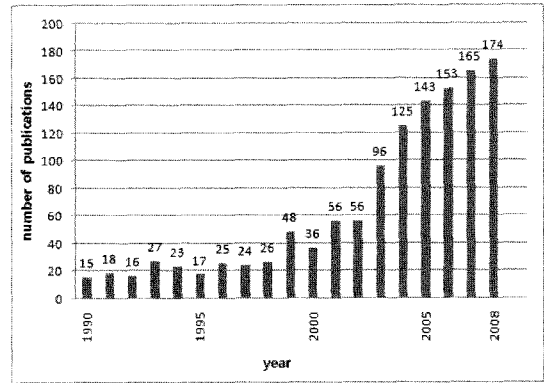


그림 2. 마이크로파를 이용한 가열과 기존의 외부 가열의 비교.

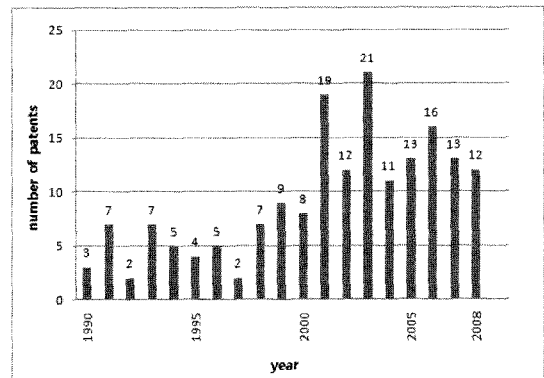
발표되어 있으나, 이 부분에 대해서는 아직 정확히 정리되어 있지 않으며 연구자들에 따라 다른 결과들이 발표되는 경우가 있다.

마이크로파에 의한 단량체 혹은 반응 매체의 자체 가열을 이용한 마이크로파 증합은 증합속도의 증대와 이에 따른 증합시간의 단축 이외에도 반응의 조절과 제조된 고분자의 특성 등이 향상된 결과들이 나타나 최근에 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>3-5</sup> 그림 3은 마이크로파를 이용한 증합 관련 발표 논문 수와 미국 특허 수를 년도 별로 표시한 것으로 논문은 2004년 이후, 특허는 2001년 이후 급격히 증가한 것을 알 수 있다.

고분자 증합에 마이크로파를 이용한 연구결과들은 여러 연구자들에 의해 정리되어 총설로 발표되었다. 마이크로파 증합에서 살펴 본 주요 변수로는 마이크로파 세기 및 조사 시간, 마이크로파 장치, 증합 용매, 개시제 종류 및 농도, 반응물의 농도 등이다. 본 글에서는 마이크로파를 이용한 증합 관련 최근의 연구결과들을 중심으로 단계 증



출처: SCI FINDER (a)



출처: WIPS (b)

그림 3. 마이크로파를 이용한 증합 관련 논문과 특허 수의 년도 별 변화. (a) 논문, (b) 특허.

합, 부가 증합, 개환 증합, 에멀전 증합 등 증합방법 별로 정리하였다.

## 2. 단계 증합

폴리에스터, 나일론, 폴리카보네이트 등의 단계 증합으로 제조되는 고분자들은 엔지니어링 플라스틱, 섬유 등으로 쓰이고 있으며, 단량체가 마이크로파에 민감한 카르복실기, 아민기, 히드록시기 등 극성 관능기를 갖고 있으므로 마이크로파를 이용해 증합하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 마이크로파를 이용할 경우 오일 혹은 전기 가열 등 외부 가열에 비해 단시간 내에 증합도 혹은 전환율이 크게 향상된 연구결과가 발표되어 있다.

플루오렌을 함유한 고분자는 고굴절률과 저굴절값을 나타내어 광학용 고분자 소재로 이용이 가능하므로 연구가 활발한 분야이나 반응속도가 느린 단점이 있다. Hiroki 등은 플루오렌을 함유한 디올과 시클로 지방족 혹은 방향족 디이소시아네이트를 반응시켜 폴리아우레탄을 합성했으며 데카린 용매 하의 무촉매, 160-200 °C 반응온도에서 10분 이내에 60,000 g/mole까지 분자량을 높일 수 있었다. 이러한 결과는 동일 온도, 시간 조건에서 일반적인 오일 가열방법에 비해 분자량이 약 15 내지 20배 큰 결과이다(그림 4).<sup>6</sup>

폴리이미드는 내열성, 전기특성 등이 우수한 특수 고분자 소재로서 절연필름, 절연코팅 및 기계부품 등에 사용되어 왔으며, 발표체로 개발되어 화재 시 불에 잘 타지 않으며 스모크 발생이 적고, 단열성, 차

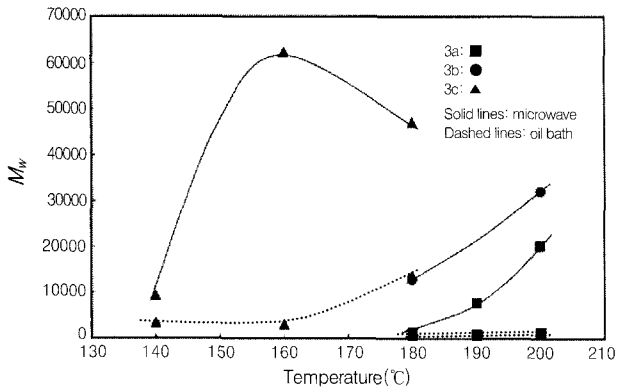
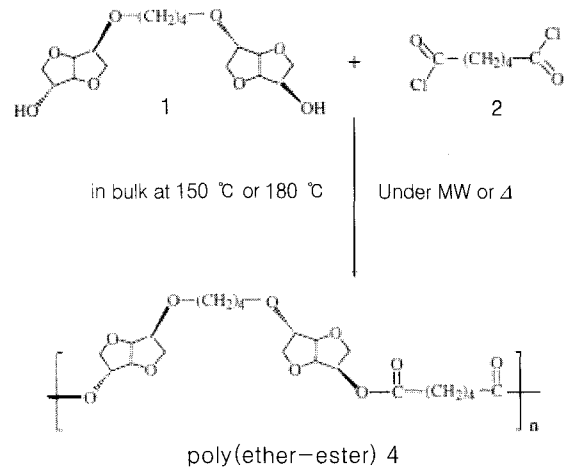


그림 4. 폴리우레탄 중합에서 일반가열 방법과 마이크로파 조사에 의한 중합의 분자량 변화.

음성 성이 우수하여 우주선, 항공기, 특수 선박 등의 단열재로 사용되고 있다. 최근에는 유연회로기판 필름, LCD의 배향막, 전자소자의 층간 절연막 등 전자소재로서 이용되고 있다. 폴리아미드의 제조는 무수물과 아민 단량체를 반응시켜 폴리아믹산을 제조하고 이를 고온에서 처리하여 이미드 구조를 갖는 고내열성 폴리아미드를 제조하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 폴리아미드 제조 시 고온에서 반응하므로 황변 현상이 발생하고 반응 조건이 까다로운 특징이 있다. 폴리아미드의 단량체 혹은 중간체에 있는 무수물, 아민, 아믹산 등이 극성을 나타내므로 마이크로파에 민감하여 마이크로파 설비를 이용한 폴리아미드의 제조방법이 자주 시도되고 있다. 미국 NASA는 1960년대 폴리아미드 발포체를 마이크로파를 이용하여 제조하는 방법을 개발하여 우주선 소재로 사용하였다. 이 기술은 민간에 이전되어 잠수함, 특수 선박, 항공기 등의 단열재로 현재 널리 사용되고 있으나 가격이 매우 고가인 단점을 갖고 있다. 국내에서도 본 저자 팀이 성능이 우수하면서도 저가적인 원료를 사용하여 폴리아미드 발포체를 제조하는 기술을 개발하였다.<sup>7</sup>

Yeganeh 등은 이소시아네이트와 무수물 단량체로부터 폴리아미드 제조 시, 마이크로파 세기 및 조사 시간, 용제 및 촉매, 고형분 함량, 반응기 재질 등의 영향을 연구하였다. 벤조페논테트라카르복실리디안하이드라이드(BTDA)와 파라페닐렌다이소시아네이트(PPDI)를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용액에서 15분 반응시킨 결과 수율은 90% 이상 도달하였고 고유 점도는 최대 0.39 dL/g 정도였으며 15분 이상의 반응에서는 고유 점도가 약간 감소하는 경향을 나타내었다.<sup>8</sup>

Faghihi 등은 포스핀 옥시드 구조를 갖는 신규의 난연성 폴리아마이드이미드(PAI)를 마이크로파 용액중합법을 이용하여 제조하였다. 인계 화합물은 난연성이 우수하여 에폭시 수지, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리염화비닐, 폴리에스터, 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 등에 자주 이용되고 있다. 인계 화합물 중에서 포스핀옥시드 그룹은 난연성, 고온 항산화성, 용제 용해도, 상용성, 접착성 등이 우수한 것으로 알려져 있다. 포스핀옥시드 그룹을 함유하고 있는 8개의 다른 지방족 PAI를 용액중합법과 마이크로파를 이용한 중합으로 제조하였다. 마이크로파법은 10-12분 정도의 단시간 내에 전환율이 약 90% 이상, 고유점도가 1.2-1.6 dL/g 정도에 도달하였으나 diacid chloride와디아민을 피리딘을 촉매로 하여 DMAc 용액 내에서 일반 가열 방법으로 반응시킨 결과 수율은 80%, 고유점도는 0.6-1.35 dL/g를 나타내어 마이크로파 법보다 낮은 전환율과 분자량을 얻었다. 제조된 PAI



T(°C)	Time	Yield(%)	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
150	5 min	86	2,800	4,200	1.61
	1 h	96	5,300	7,400	1.39
	2 h	71	3,200	5,700	1.78
180	5 min	96	3,600	5,200	1.44

그림 5. Poly(ether-ester) 제조에서 마이크로파 중합 조건을 이용한 중합 수율 상승.

는 DSC, TGA 등의 분석 결과 우수한 난연성을 나타내었다.<sup>9</sup>

Khoe 등 1-naphthaldehyde와 2, 6-디아미노피리딘으로부터 마이크로파를 이용하여 광활성을 갖는 PAI를 제조하였다. 8분 정도 마이크로파 조사 시 반응이 완결되어 광활성이 우수한 PAI가 제조되었으며 TGA 분석 결과 우수한 내열성을 나타내었다. 제조된 PAI의 DMF, DMSO 등의 용제에 따른 형광 특성을 측정하였다.<sup>10</sup>

Mallakpour 등도 isophthalic acid와 디아소시아네이트로부터 광활성을 갖는 나일론을 제조하였다.<sup>11</sup> 프탈무수물을 기본 원료로 하여 키랄 신규 단량체 5-(3-methyl-2-phthalimidylpentanoylamino) isophthalic acid를 제조한 후 이를 방향족 및 지방족 이소시아네이트와 반응시켰으며 마이크로파와 일반적인 가열 용액 중합의 차이점을 비교하였다. 마이크로파 중합이 일반 열 가열 용액중합법에 비해 고 수율에서 0.17-0.60 dL/g의 고유 점도의 광학 활성 고분자를 제조할 수 있었다. 용액 중합에서는 점진적으로 120 °C까지 16시간에 걸쳐 반응을 시켜 고유 점도 0.6 dL/g을, 마이크로파 중합에서는 2분 조사 후 냉각하고 다시 1분 조사한 결과 0.51 dL/g의 고유 점도를 얻을 수 있었다. 제조된 고분자는 유기 용매에 쉽게 용해되고 우수한 광학 특성을 나타내었다.

Chatti 등은 녹말에서 얻을 수 있는 isosorbide의 지방족 디올을 이용하여 지방족 poly(ether-ester)를 제조하는 연구 결과를 보고하였다.<sup>12</sup> Adipoyl chloride와 반응시켰을 경우 마이크로파 중합에서는 150 °C에서 5분 만에 수율 86%, 중량평균분자량 4,200 g/mole를 얻을 수 있었으나 일반 가열 중합에서는 19%의 수율과 분자량 4,050 g/mole를 얻을 수 있었다. 온도 등의 반응조건이 거의 동일하므로 수율이 커진 것은 마이크로파에 의해 반응전이 상태에서의 분자 극성의 차이가 생기기 때문인 것으로 해석하였다. 이러한 마이크로파 중합의 장점은 반응시간 단축과 에너지 절약, 반응의 단순성 등이다. 일반 가열 중합으로는 8시간 만에 수율 82%과 분자량이 8,200 g/mole까지 증가하였으며 반응시간, 반응온도 등을 높이면 분자가 분해되어

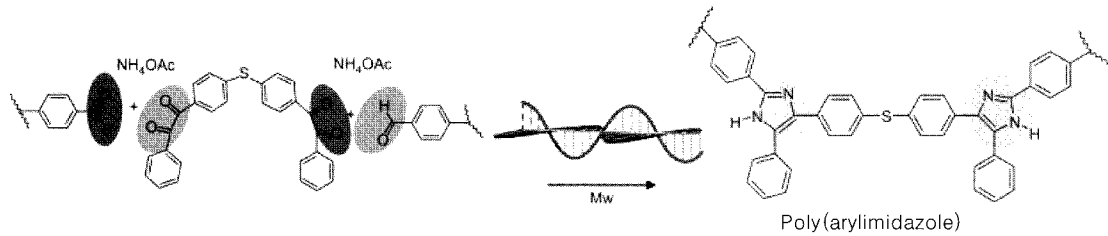


그림 6. 마이크로파 중합에 의한 다양한 poly(arylimidazole)의 중합.

수율이 낮아지는 현상이 나타났다(그림 5).

고성능 엔지니어링 플라스틱인 poly(ether ether ketone) (PEEK)에 대해서도 마이크로파를 이용해 제조하는 연구가 시도되었다. 무수탄산칼륨 존재 하에서 4,4'-difluorobenzophenone (DFBP)을 하이드로퀴논과 마이크로파를 이용해 반응시키면 55분 만에 96.1%의 고수율로 중합이 되었으며 제조된 PEEK는 고유점도 0.71 dL/g이고 TGA 측정 시 10% 무게 감소 온도가 563 °C인 매우 우수한 내열성을 나타내었다.<sup>13</sup>

트리아릴이미다졸(triaryl imidazole)을 포함한 화합물들은 생물학적, 약리학적 특성이 우수하므로 많은 연구가 이루어져 왔다. Krieg 등은 방향족 알데히드를 암모니아 하에서 bis( $\alpha$ -diketone)과 반응시켜 중합을 시켰으나 저분자량의 중합체만이 합성되었다. 트리아릴이미다졸을 포함한 고분자 제조에 여러 방법들이 시도되었으나 용해되지 않고 올리고머 정도의 분자가 합성되었으며 이는 다양한 부반응에 의한 것으로 알려져 있다. Chauveau 등은 주쇄에 aryl imidazole을 포함하는 고분자를 암모니움 아세테이트 하에서 여러 방향족 알데히드와 bis( $\alpha$ -diketone)를 반응시켜 제조하였다.<sup>14</sup> 반응시간 15분에 수평균분자량이 16,700 g/mole까지 가능하였으며 제조된 고분자는 NMP, DMSO, DMF 등의 용제에 쉽게 용해되었다(그림 6).

에폭시 수지의 제조에서도 마이크로파의 영향이 연구되었다. Brzozowski 등은 고상 에폭시 원료를 중합하는 연구에서 마이크로파와 단순가열에 의한 방법을 상호 비교하였다.<sup>15</sup> 동일 조건의 온도와 촉매에서 마이크로파를 이용한 중합법이 단순 가열 방법보다 약 20% 빨리 중합 반응이 일어난다고 보고하였다.

Clay를 고분자에 분산시킨 나노복합체는 강도, 가스차단성, 내열성 등이 우수하여 고성능 고분자 복합체로 큰 관심을 끌고 있으며 자동차 경량화 소재, 수분과 공기의 고차단 음료수 병 및 식품포장재 등으로 활용되고 있다. 폴리카보네이트(PC)는 투명하고 내충격성과 내열성이 우수하여 건축재, 핸드폰 하우징 등으로 사용되고 있으나 인체에 유해한 포스겐을 주원료로 사용하여 유기용매 내에서 계면중합으로 생산하므로 이를 대체하려는 연구가 활발하다. 대표적인 방법이 디페닐카보네이트를 원료로 사용하는 용융중합법이 최근 상업화되었으며 국내에서는 제일모직과 호남석유화학이 용융중합법을 이용하여 PC를 제조하고 있다. 용융중합법에서는 고분자량의 PC를 제조하는 기술이 중요하며 본 저자들은 디페닐카보네이트를 이용하여 분자량 10,000 g/mole 정도의 고상 프리폴리머를 제조하고 이를 고체상에서 마이크로파로 중합시켜 고분자량 PC를 제조하는 마이크로파 고상중합법을 개발하였다.<sup>16</sup> Clay/PC 나노복합체를 프리폴리머와 고상중합법으로 제조하면 분자량이 커서 분산성 혹은 clay 층상 간격이 증가 등이 어려웠던 clay/PC의 일반 나노복합체보다 저분자량의 프리폴리머가 clay의 내부 층 사이에 쉽게 침투할 수 있으므로 나노 clay의 분산성을 개선할 수 있었다(그림 7).

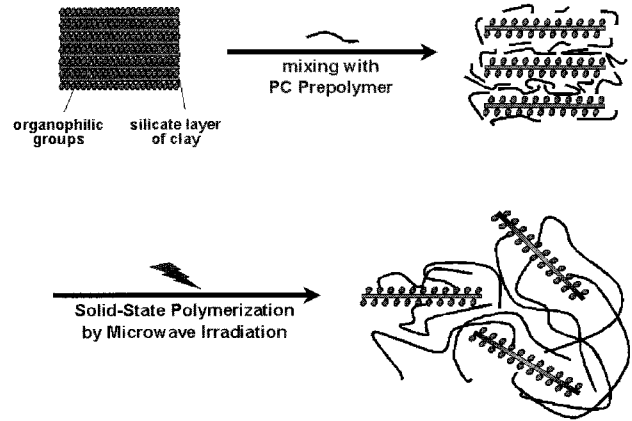


그림 7. 마이크로파 조사를 이용한 폴리카보네이트의 고상 중합 및 MMT 나노복합체 제조.

### 3. 부가 라디칼 중합

단계 중합이 대부분 마이크로파에 민감한 극성 관능기를 갖는 단량체를 원료로 사용하므로 마이크로파를 이용하면 중합이 쉽게 이루어져 활발히 연구되고 있으나, 부가 라디칼 중합은 dipole 모멘트가 적은 탄소-탄소의 이중결합을 갖는 단량체를 이용하므로 상대적으로 연구 결과가 적다.

Stange 등은 스티렌과 methyl methacrylate(MMA)의 단독 중합과 공중합에 마이크로파가 미치는 영향을 연구하였다(표 2).<sup>17,18</sup> 중합 용매로 DMF와 톨루엔을 사용하였고 개시제로는 다양한 과옥시이드를 사용하였다. 스티렌 단독 중합에서는 개시제로 di-*t*-butyl peroxide (DtBP), 중합 용매로 DMF를 사용한 경우에만 수율이 오일 가열 중합보다 높게 나타났으며 톨루엔 용매나 다른 개시제인 경우에는 마이크로파의 영향이 미미하였다. 이유는 dipole 모멘트가 톨루엔보다 큰 DMF가 마이크로파에 민감하기 때문인 것으로 보인다. 스티렌과 MMA의 공중합에서는 DMF와 *t*-butyl perbenzoate(tBPB)인 경우 중합속도가 컸으며 마이크로파에 의한 단량체의 반응선택성 변화는 미미하였다. 개시제를 디큐밀퍼옥시드나 디벤조일퍼옥시드를 사용한 경우에는 용매로 DMF를 사용하여도 마이크로파 가열과 오일 가열에서 중합에 큰 차이가 없었다. 마이크로파를 이용한 중합에서 DMF와 특정 개시제의 경우에만 중합속도에서 차이가 나는 현상을 용매의 민감성과 개시제의 분해 속도와의 관계에서 고찰한 결과 DMF 용매가 마이크로파 민감성이 커 온도가 빨리 균일하게 증가하여 개시제의 분해를 촉진한 결과 추정하였다.

최근에 라디칼 중합에서 분자량 및 분자량 분포를 정밀하게 조절할 수 있는 nitroxide mediated 중합(NMP), atom transfer radical 중합(ATRP), reversible addition fragmentational chain transfer 중합

**표 2.** 스티렌과 MMA의 공중합에서 분자량에 미치는 마이크로파 조사 중합의 영향<sup>17</sup>

Initiator	Solvent	Heating Source	Molecular Weight $\times 10^3$	
			$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$
BPO	toluene	Oilbath	7.95	13.2
BPO	toluene	Microwave 150 W	6.9	12.4
BPO	toluene	Microwave 300 W	6.9	12.4
BPO	DMF	Oilbath	8.16	15.2
BPO	DMF	Microwave 50 W	6.7	13.1
BPO	DMF	Microwave 150 W	6.7	13.3
BPB	toluene	Oilbath	27.2	59.9
BPB	toluene	Microwave 150 W	22.7	39.6
BPB	toluene	Microwave 300 W	30.2	58.5
BPB	DMF	Oilbath	25.1	56.2
BPB	DMF	Microwave 50 W	29.6	60.52
BPB	DMF	Microwave 150 W	27.3	56.4
DCP	toluene	Oilbath	36.7	88.7
DCP	toluene	Microwave 150 W	38.2	89.8
DCP	toluene	Microwave 300 W	37.1	85.5
DCP	DMF	Oilbath	38.9	94.8
DCP	DMF	Microwave 50 W	37.8	90.3
DCP	DMF	Microwave 150 W	33.0	70.7

(RAFT) 등의 living radical polymerization(LRP) 기술이 활발히 연구되고 있다. 중합속도와 수율을 증가시키고 부반응을 억제시킬 목적으로 마이크로파를 이용하여 LRP를 실시한 여러 논문들이 발표되었으나 아직까지는 LRP에 있어서 마이크로파가 미치는 영향에 대해서 상충되는 결과들이 보고되고 있다. MMA의 ATRP 중합에 있어서 가정용 마이크로 오븐을 사용한 경우 속도가 증가한 것으로 보고된 반면에 IR 온도계가 장착된 monomodal 마이크로파 반응기를 사용한 경우 반응속도가 크게 변하지 않는 것으로 보고되었다. Schubert 등은 monomodal 마이크로파 반응기를 사용하여 MMA와 *t*-butyl methacrylate의 NMP 중합에서는 잘 조절된 중합 결과를 얻었으나 반응속도의 증가는 나타나지 않았다.<sup>5</sup> 그러나, Zhu 등은 multimode 마이크로파 반응기를 이용한 스티렌의 NMP에서 반응속도가 증가하는 것으로 보고하였다.<sup>19</sup>

RAFT 중합법은 1998년 처음으로 발표되었으며 thiocarbonyl thio 그룹의 빠른 사슬이동 현상을 이용한 중합법으로 촉매를 이용하지 않고 스케일업이 쉬운 장점이 있는 반면에 반응시간이 긴 단점이 있으므로 마이크로파 중합법을 이용할 경우 반응시간을 줄일 수 있을 것으로 예상되어 활발히 연구가 진행되고 있다. Zhu 등은 마이크로파 오븐을 사용한 경우 속도가 증가하는 것으로 보고하였으며 Brown 등은 60 °C의 반응온도로 monomodal 마이크로파 반응 실험 결과 속도 증가가 매우 미미한 것으로 보고하였다. 그러나, 메틸아크릴레이트, 비닐아세테이트, 스티렌의 RAFT 중합에서는 오일 가열 중합보다 중합속도가 크게 증가하며, 극성 단량체인 경우 20분 이내에 80% 이상의 전환율을 얻었으며, 스티렌의 경우에도 7시간 정도의 반응에서 60% 이상의 전환율을 얻었으나 오일 가열인 경우 동일 조건에서 약 20% 이하의 전환율을 나타내었다. 마이크로파와 오일 가열의 경우 분자량 분포가 1.2 이하로 정밀 조절이 가능하였다.<sup>20-23</sup>

Singh 등은 키토산에 아크릴아미드 그래프트 중합에서 개시제나 촉매 없이 마이크로파만을 이용한 중합과 리독스 개시제를 사용한 중합

을 비교하였다.<sup>24</sup> 마이크로파 중합의 경우 1.16분 만에 169%의 그래프트율을 달성하였으며 35 °C의 리독스 중합에서는  $K_2S_2O_8$ /ascorbic acid를 개시제로 사용한 경우 1시간에 82%의 그래프트율을 얻었다. 두 방법으로 제조한 그래프트 고분자들을 이용하여  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  이온의 흡착을 실험한 결과 마이크로파를 이용하여 제조한 키토산-아크릴아미드 그래프트 고분자가 리독스 개시제로 중합한 고분자보다 우수한 흡착결과를 나타내었다.

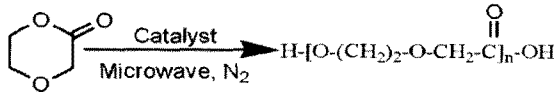
#### 4. 개환 중합

고리형 단량체를 이용한 개환 중합은 나일론, 지방족 폴리에스터 등의 제조에 널리 이용되는 방법이다. 카프로락톤을 중합한 폴리카프로락톤(PCL)은 생분해성 고분자로서 의료용 및 포장 재료로서 활용되고 있으며 중합 방법을 개선시키기 위한 촉매 등의 영향에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 마이크로파를 이용한 PCL 제조에 대해서 Albert 등은 titaniumtetrabutylate를 사용하여 180 °C에서 중합한 결과 실질적인 개선은 일어나지 않았다고 보고했으며 Fang 등은 주파수를 2.4에서 7 GHz까지 변경할 수 있는 마이크로파 반응기를 사용한 결과 반응속도가 빨라지고 특성이 우수한 PCL을 제조할 수 있었으나  $Sn(Oct)_2$ 를 촉매로 사용하여 200 °C에서 2시간 중합시켜도 분자량은 10,000 g/mole 정도였다. 촉매  $Sn(Oct)_2$ , 반응온도 210 °C, 진공 상태로 680 W 세기 마이크로파를 30분 조사한 경우 중량평균분자량 124,000 g/mole, 동일 조건에서 아연 분말을 촉매로 마이크로파를 270분 조사한 경우에는 92,300 g/mole의 중량평균분자량을 얻었다. 폴리비닐알콜(PVA)은 조건에 따라 친수성 혹은 수용성을 나타내므로 필름, 섬유, 분산제, 유화제 등으로 이용되고 있으며 다른 고분자와의 개질 연구도 활발하다. 마이크로파를 이용한 PVA-*g*-PCL의 벌크 중합 제조 연구에서는 그래프트된 PCL의 중합도(DP) 및 PVA의 치환도(DS)가 3-24 및 0.35-0.89 값을 나타내었다. 친수성 PVA가 도입된 PVA-*g*-PCL은 순수한 PCL보다 용접 및 결정화 속도가 낮아졌으며 마이크로파의 세기를 크게 하면 DP, DS 및 중합속도가 증가하였다. 마이크로파 조사 시간이 길어지면 DP 및 전환율이 증가하였으며 DS는 초기에는 증가하나 일정시간 이후에는 큰 변화가 나타나지 않았다. 마이크로파 가열법이 일반 가열에 비해 훨씬 큰 중합속도를 나타내었으며 결론적으로 마이크로파 세기와 조사 시간, 개시제 농도 등을 변화시켜 친수성 정도, 결정화도 등을 변화시킬 수 있었다.<sup>25</sup>

카프로락탐의 개환 중합 연구에서는 아미노카프로익산을 촉매로 하여 90-135 W의 마이크로파로 1-3시간 중합한 결과, 220 °C 이하에서는 중합반응이 일어나지 않았으나 250 °C에서는 반응시간이 1에서 3시간으로 증가할수록 분자량이 증가하였으며 280 °C, 2시간 반응에서는 중합된 나일론 6의 색상이 황갈색을 나타내고 분자량도 250 °C, 2시간에 비해 감소하였다.<sup>26,27</sup>

Poly(*p*-dioxanone) (PPDO)은 생분해성, 생체친화성, 유연성 등이 우수하여 바이오 분야 뿐 아니라 필름, 성형품, 라미네이트, 접착제, 코팅 등의 소재로도 유망한 소재이다. PPDO를 제조하기 위해서 유기 주석, 유기알루미늄, 유기아연, 유기희귀금속, 효소 등이 촉매로 연구되었으나 짧은 시간 내에 고분자량과 고전환율을 동시에 얻기가 어려웠다. Chen 등은 triethylaluminium( $AlEt_3$ )을 촉매로 사용하고 80 °C에

표 3. 개환 중합에 의한 PPDO 중합에서의 마이크로파 조사 영향<sup>28</sup>



Method	T (°C)	Time (min)	M <sub>n</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	Yield (%)
Microwave	80	210	81,300	64.1
	100	210	106,000	73.5
	120	90	63,600	62.5
	120	120	83,600	70.6
Conventional	80	210	—	—
	100	210	14,400	23.2
	120	90	49,100	34.6
	120	120	60,700	47.4

서 30분간 마이크로파를 조사하여 *p*-dioxanone을 중합한 결과 점도 분자량 317,000 g/mole, 전환율 96%를 얻었으며 주석 분말을 촉매로 사용하여 100 °C에서 210분 중합한 경우 전환율 73%에 106,000 g/mole의 점도분자량을 갖는 PPDO가 제조되었으며 동일 가열의 경우에는 전환율 23%, 분자량 14,400 g/mole의 PPDO가 합성되어 중합 반응속도가 매우 낮았다(표 3).<sup>28</sup>

### 5. 에멀전 중합

극성인 물을 반응 매디엄으로 사용하는 에멀전 중합에 마이크로파는

큰 영향을 줄 수 있다. MMA를 유화제 없는 상태에서 마이크로파를 이용하여 에멀전 중합할 경우 크기가 일정한 PMMA 입자를 제조할 수 있었으며 개시제인 potassium persulfate(KPS)의 분해속도가 증가하여 중합속도도 일반 가열보다 증가하였다. 입자 크기는 MMA의 농도를 0.3 mol/L까지 증가시키기에 따라 103에서 215 nm로 변화시킬 수 있었으며 MMA 농도 범위가 0.3–1 mol/L 범위에서는 일정한 크기를 나타내었다. 평균입자 크기는 KPS 농도에 큰 영향을 받지 않았으나 입자크기 분포도는 고농도의 KPS 조건에서 크게 감소하였다.<sup>29</sup>

Holtze와 Tauer는 마이크로파를 이용한 미니에멀전 중합에서 매우 특이한 현상을 관찰하였다.<sup>30</sup> 20초 이내의 pulse 형태의 마이크로파 조사와 약 15분 간의 냉각을 교대로 pulse를 6회 이내로 하여 스티렌 단량체를 미니에멀전 중합한 결과 미립자 내에 단일 라디칼이 장시간 동안 활성을 유지하여 분자량이 1,000만 g/mole 정도되는 고분자량의 폴리스티렌을 제조할 수 있었다. 이와 같이 장시간 동안 100 nm의 아주 작은 미립자내에서 활성이 유지된 라디칼을 “surviving 라디칼”이라 하고 이 라디칼은 마이크로파없는 상태에서도 단량체가 존재하면 반응을 계속하는 것으로 보고하였다.

Luo와 Wan 등은 졸겔 방법과 마이크로파 에멀전 중합법을 이용하여 TiO<sub>2</sub>/폴리스티렌 core/shell 나노 입자를 제조하는 방법을 보고하였다.<sup>31</sup> Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 에탄올 용액과 pH 9의 에탄올 수용액을 혼합한 후 마이크로파로 가열 반응시켜서 TiO<sub>2</sub> 콜로이드를 제조하고 여기에 유화제, 개시제, 스티렌 단량체를 주입하고 마이크로파 오븐에서 가열하여 에멀전 중합을 실시하는 방법으로 TiO<sub>2</sub> core와 폴리스티렌 shell의 복합 입자를 제조하였다. 입자 크기는 스티렌 농도 2와 3.5%에서 각각 123 및 161 nm이며 입자 크기 분산도가 좁은 입자가 제조되었

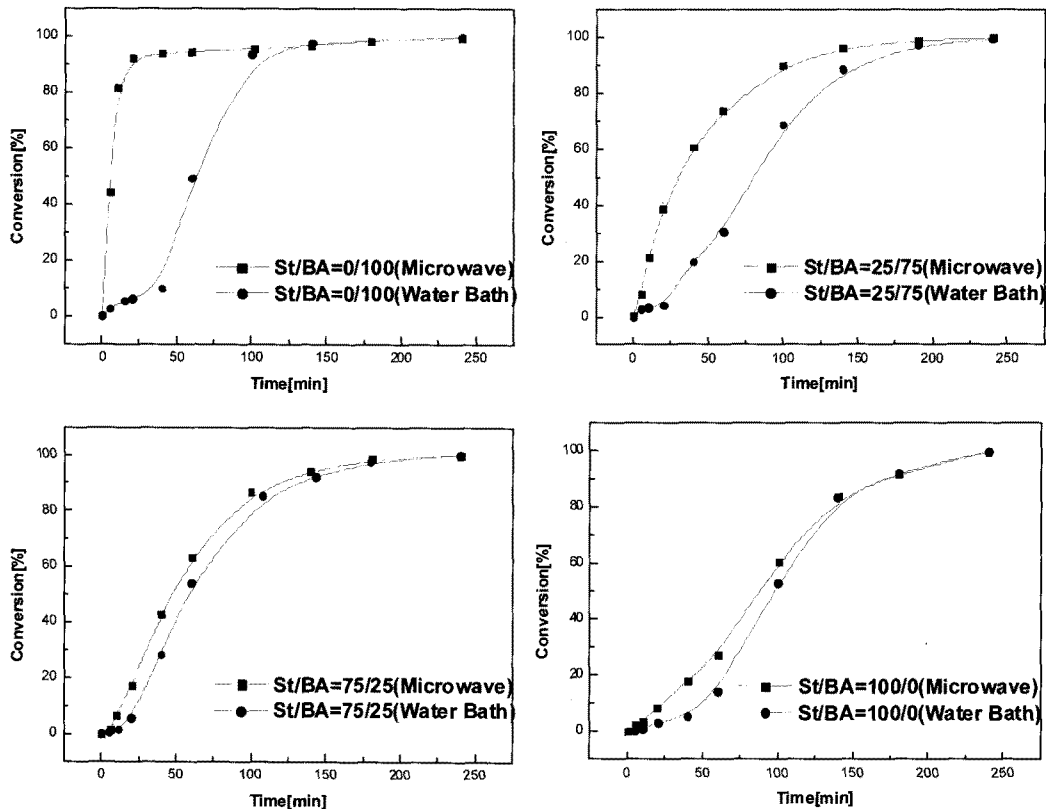


그림 8. 에멀전 중합에서 마이크로파 조사 조건과 일반 가열 조건이 단량체 반응에 미치는 영향.<sup>33</sup>

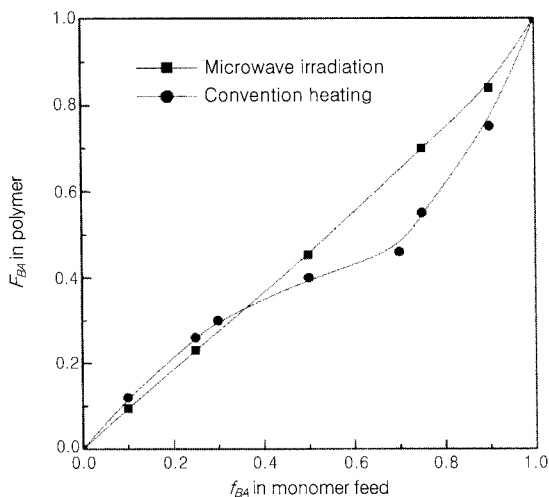


그림 9. 스티렌과 부틸아크릴레이트 에멀전 공중합에서 마이크로파 조사에 의한 공중합비 변화.

고 스티렌 농도가 5%로 증가하면 입자 크기 분포도가 커졌다.

탄소나노튜브(CNT)는 강도, 전기전도도 등이 우수하여 고성능 고분자 복합체의 필러로 유망한 재료이나 일반적으로 매트릭스 고분자와 친화력이 낮아 분산성이 낮고 계면의 접착이 문제가 되고 있다. Wu 등은 다중벽 CNT와 PS 혹은 PMMA의 나노 복합체를 *in situ* 상태에서 마이크로파를 이용 에멀전 중합을 연구하였다.<sup>32</sup> CNT 표면에 그래프트가 안된 프리 고분자는 THF 용제로 제거하여 제조된 PS 혹은 PMMA로 둘러싸인 CNT는 1,2-dichlorobenzene, THF, 클로로포름 등의 유기 용제에 분산이 잘 되었으며 open aperture z-scan 방법으로 측정된 optical limiting 특성이 표면 개질이 되지 않은 순수한 다중벽 CNT보다 우수하였다.

본 저자들은 스티렌과 부틸아크릴레이트 에멀전 공중합을 마이크로파 조사 조건을 이용해 연구하였다.<sup>33</sup> 마이크로파 중합에서는 일반 가열 중합조건과 비교하여 특징적으로 나타나는 현상으로서 부틸아크릴레이트 단량체의 비율 증가에 따른 고분자로의 전환율 증가가 관찰되었다(그림 8). 파인만-로스 플롯(Fineman-Ross plot)을 통해 계산되는 반응성비(reactivity ratio)에서 마이크로파 조사 조건이 일반 가열 중합조건에 비해 부틸아크릴레이트의 반응성비가 향상되는 결과를 나타내었다. 이는 마이크로파 조사가 반응물의 단순 가열 효과 이외에 에멀전 중합조건에서 단량체 미세 액적에 대한 국부 가열 효과 등을 유발하는 것으로 추정된다(그림 9).

## 6. 결론

일반적인 화학반응에 대한 마이크로파 조사의 적용과 같이 고분자 중합에 대한 마이크로파 조사 중합은 넓게 연구되고 일반화되어 적용되는 수준으로 진행되고 있다. 이러한 적용사례와 연구결과는 사실상 거의 모든 고분자 중합방식에 적용되어지고 있다고 할 수 있다. 고분자 중합에 있어서 마이크로파 조사의 적용은 무엇보다도 그 중합 속도의 촉진에 의한 효과에서 그 이점을 갖는다. 이는 일반 bath 가열 방식에 비해 균일하고 빠른 중합 매질의 가열효과를 통해 얻게 되는 것으로 이로부터 국부가열에 의한 열분해 및 부반응을 최소화하는 장점도 갖

게 된다. 한편, 실험실 스케일에서 벗어나 대량 반응에 적용하는 것은 향후 검증되어야 할 이슈가 될 것이다. 이는 마이크로파 중합 적용에 대한 공통된 견해로서 가열방식에서의 효율성을 통한 장점, 즉 에너지 절감과 속도 향상이라는 측면은 공정의 상업적 적용의 적합 여부로 의의가 있다고 할 수 있다.

고분자 중합의 마이크로파 적용에서 향후 관심이 되는 부분은 공중합체에서 단량체의 반응성비 조절과 같이 마이크로파 자체가 화합물의 반응성에 미치는 영향, 그리고 에멀전과 같은 마이크로 크기의 반응도 메인에서 비균일적으로 일으키는 현상 등을 통한 선택성과 반응속도론적 고찰 등이 향후 전개될 연구 부분이 될 수 있다. 또한, 중합뿐 아니라 고분자 모폴로지 조절 및 성형 가공 부분, 그리고 하이브리드 고분자 복합체 형성과 같은 부분에 대한 마이크로파 적용은 향후에도 중요하게 다루어질 것이다.

## 참고문헌

1. B. L. Hayes, *Aldrichchimica ACTA*, **37**, 66 (2004).
2. F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, and U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1739 (2004).
3. M. Bardts, N. Gonsior, and H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 25 (2008).
4. C. Zhang, L. Liao, and S. Gong, *Green Chem.*, **9**, 303 (2007).
5. R. Hoogenboom and U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 368 (2007).
6. K. Hiroki, Y. Ichikawa, H. Yamashita, and J.-I. Sugiyama, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 809 (2008).
7. K.-Y. Choi, J. H. Lee, S. G. Lee, M. H. Yi, and S. S. Kim, U.S. Pat. 6172127 (2001).
8. H. Yeganeh, B. Tamami, and I. Ghazi, *Eur. Polym. J.*, **40**, 2059 (2004).
9. K. Faghihi and K. Zamani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 4263 (2006).
10. S. Khoei, F. Sadeghi, and S. Zammani, *J. Photochem. Photobiology A: Chemistry*, **189**, 30 (2007).
11. S. Mallakpour and M. Taghavi, *Eur. Polym. J.*, **44**, 87 (2008).
12. S. Chatti, M. Bortolussi, D. Bogdal, J. C. Blais, and A. Loupy, *Eur. Polym. J.*, **42**, 410 (2006).
13. J. Yin, A. Zhang, K. Y. Liew, and L. Wu, *Polymer Bulletin*, **61**, 157 (2008).
14. E. Chauveau, C. Marestin, V. Martin, and R. Mercier, *Polymer*, **49**, 5209 (2008).
15. Z. Brzozowski, S. K. Staszczak, L. K. Hadam, S. Rupinski, D. Bogdal, and J. Górczyk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3850 (2006).
16. Y. Yoo, K.-Y. Choi, and J. H. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1863 (2004).
17. H. Stange and A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 504 (2007).
18. H. Stange, M. Ishaque, N. Niessner, M. Peppers, and A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 156 (2006).
19. J. Zhu, X. Zhu, Z. Zhang, and Z. Cheng, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 6810 (2006).
20. G. J. Chen, X. L. Zhu, Z. P. Cheng, J. M. Lu, and J. Y. Chen, *Polym. Int.*, **53**, 357 (2004).

21. H. Q. Zhang and U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1225 (2004).
22. J. Li, X. L. Zhu, J. Zhu, and Z. P. Cheng, *Radiat. Phys. Chem.*, **75**, 253 (2006).
23. S. L. Brown, C. M. Rayner, S. Graham, A. Cooper, S. Rannard, and S. Perrier, *Chem. Commun.*, 2145 (2007).
24. V. Singh, A. Tiwari, D. N. Tripathi, and R. Sanghi, *Polymer*, **47**, 254 (2006).
25. X. Fang, C. D. Simone, E. Vaccaro, S. J. Huang, and D. A. Scola, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2264 (2002).
26. 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).
27. Z. Yu and L. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3973 (2007).
28. Y.-Y. Chen, G. Wu, Z.-C. Qiu, X.-L. Wang, Y. Zhang, F. Lu, and Y.-Z. Wang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 3207 (2008).
29. J. Bao and A. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2815 (2004).
30. C. Holtze and K. Tauer, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 428 (2007).
31. H. L. Luo, J. Sheng, and Y. Z. Wan, *Materials Letters*, **62**, 37 (2008).
32. H.-X. Wu, X.-Q. Qiu, W.-M. Cao, Y.-H. Lin, R.-F. Cai, and S.-X. Qian, *Carbon*, **45**, 2866 (2007).
33. H. M. Jung, Y. Yoo, Y. S. Kim, and J. H. Lee, *Macromol. Symp.*, **249**, 521 (2007).