

# 고강도 초음파를 이용한 Octamethylcyclotetrasiloxane의 에멀전 중합

김지혜 · 김유빈 · 김형수<sup>†</sup>

단국대학교 공과대학 화학공학과  
(2009년 3월 20일 접수, 2009년 4월 27일 채택)

## Emulsion Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane under Ultrasonic Irradiation

Jihye Kim, Yubin Kim, and Hyungsu Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Yongin 448-701, Korea  
(Received March 20, 2009; accepted April 27, 2009)

Octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS)을 에멀전 상태에서 초음파를 조사하여 polydimethylsiloxane (PDMS)을 중합하였다. 중합에 활용된 초음파 반응기는 주파수가 20 KHz의 horn 유형과 40 KHz의 bath 유형이었으며, horn과 bath를 혼용한 경우의 중합 공정의 특성도 평가해 보았다. 고려된 주요 변수들은 반응 온도와 초음파 조사 시간 이었으며, 중합물에 대하여 각 시료의 고유 점도와 전환율 측정을 통하여 각 중합공정의 효율성과 특성을 조사하고, 최적의 공정 조건을 도출해 보고자 하였다. Horn 유형의 반응기에서는 수 분 이내에 80% 이상의 전환율이 달성되고 높은 점도의 PDMS를 얻을 수 있었으나, 조사 시간에 따라 전환율과 점도는 최대값을 보인 이후에 감소하는 경향을 나타내었다. 초음파의 강도가 상대적으로 약하게 유지되는 bath 유형의 반응기에서는 1 h 이상의 조사가 필요하였으며, horn 유형과 달리 전환율과 점도가 조사 시간에 따라 지속적으로 증가하는 경향이 지배적이었다. Horn 유형과 bath 유형을 조합한 혼합형 반응기에서는 다른 반응기와는 매우 다른 결과들이 나타났으며, 각 반응기의 특성은 전산 모사를 이용한 반응기 내의 음파 해석을 바탕으로 설명되었다.

Emulsion polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) was conducted under ultrasonic irradiation. Two sources of ultrasound with different intensities and frequencies of 20 KHz and 40 KHz were used for horn and bath type reactor, respectively. A combined process of horn and bath was also investigated. The effectiveness of the reaction systems was investigated by measuring conversion as well as intrinsic viscosity of the products. The influence of reaction temperature and sonication time on the progress of sonochemical polymerization was examined. It was found that conversion of greater than 80% and high viscosity were achieved within a few minutes of sonication in a horn type reactor, however, conversion and viscosity showed maximum values depending upon the sonication time. In a bath type reactor where a relatively weak intensity was maintained, longer duration time of more than one hour of sonication was required to reach a high level of conversion and viscosity. Compared with the horn type system, the conversion and viscosity in the bath type reactor were increased along with the sonication time. When the polymerization was carried out in a combined system of horn and bath, the evolution of conversion and molecular weight was quite different from the other cases. For the given geometry of reaction system, acoustic analysis using a commercial software was carried out and the results were correlated with experimental observation.

**Keywords:** octamethylcyclotetrasiloxane, polydimethylsiloxane, ultrasound, emulsion polymerization, ring opening polymerization

### 1. 서 론

고리형 siloxane의 개환중합은 일반적으로 단량체와 생성된 고분자의 평형상태에서 이루어지며, 고분자량의 polysiloxane을 제조할 수 있는 유용한 방법이다. 개환중합에 필요한 개시제의 종류에 따라서 염기성을 띠는 성분에 의한 음이온성 중합과 산성을 띠는 성분에 의한 양이온성 중합으로 분류된다. 개시제의 농도, 용매의 종류, 고리형 siloxane 단량체의 구조에 따라 중합 속도가 변하고, 최종적으로 얻어지는 polysiloxane의 분자량과 분자량 분포가 달라지는 것으로 알려져 있다[1]. 중합반응은 벌크, 용액 또는 에멀전 상태에서 다양하게 시도될 수 있으며, 특히 에멀전 중합으로 얻어지는 생성물은 건강 분야,

접착제 그리고 코팅 산업에서 유용하게 사용될 수 있는 장점이 있다 [2]. 한편 이러한 전통적인 개환중합 과정에 초음파 에너지를 도입할 경우 중합 속도가 증가하고 고분자의 분산도가 감소한다는 연구 결과가 보고된 바 있는데[3], Price 등은 60 °C에서 octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS)를 diethyl ether-용매에 녹이고 황산을 첨가한 후 초음파를 조사하여 polydimethylsiloxane (PDMS)을 얻었다. 한편, OMCTS를 에멀전 상태에서 음이온 개시제를 사용하여 중합하는 연구에서, 중합반응을 시작하기 전에 수 분 동안만 제한적으로 초음파를 도입한 예가 있다[4]. 에멀전 상태에서 초음파를 이용하여 중합할 경우에 기대되는 장점은 초음파 에너지로 말미암아 중합 반응이 진행되는 동안 안정된 에멀전 구조를 유지할 수 있으며, 이로 인하여 사용하는 계면 활성제의 양을 최소화 할 수 있는 장점이 있다.

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: hkim@dankook.ac.kr)

초음파는 진동수가 가청주파수 영역(16 Hz~16 kHz)을 넘는 탄성파로서 20~100 kHz의 고강도 초음파는 분산성 향상이나 화학 반응 활성화 분야 등에 널리 사용되고 있다. 특히 고분자 분야에서는 단량체에 별도의 개시제 없이 초음파를 조사 하여 중합을 실시하거나 고분자 용액에 초음파를 조사 하여 고분자의 분해를 유도하는 연구가 보고되었다[5,6]. 화합물에 초음파가 가해 졌을 때 생기는 화학적인 활성화는 초음파의 반복적인 압축과 팽창에 의하여 액상 매개체 내에 형성되는 동공(cavitation) 현상과 관련이 있다. 일정한 크기 이상으로 성장된 동공이 파괴될 때 고온 고압의 상태가 도달되어 분자 내의 결합을 파괴하여 자유 라디칼을 형성하게 된다[7]. 따라서 라디칼 중합이 가능한 단량체에 초음파를 조사하면 별도의 화학적인 개시제가 없이도 중합이 가능해지는 것이며, 고분자가 존재하는 용액 내에 가해질 경우에는 공동이 파괴될 때 용매 분자들의 빠른 움직임과 강력한 충격파에 의하여 전단 응력장이 형성되고 이러한 환경에 빨리 적응하지 못한 고분자 사슬들에는 상당한 마찰이 작용하게 되어 결국 사슬들은 끊어지게 된다[8]. 이러한 관점에서 볼 때, 고강도 초음파를 적절하게 사용하면 다상계로 이루어진 반응물의 효과적인 혼련과 분산이 가능 할 뿐만 아니라 고분자의 분자량과 분자량 분포를 조절할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 이전의 연구에서 적용되지 않았던 조성의 에멀전계에 대하여 다양한 중합온도와 조사 조건을 적용하여 OMCTS의 중합과정을 연구해 보고자 하였다. 초음파 에너지가 전달되는 방식과 초음파 에너지의 강도 변화에 따라서 중합반응의 효율성이 어떻게 영향을 받는지에 대하여도 평가하고자 하였으며, 주어진 반응계에서 최적의 중합조건을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 초음파 반응기

초음파 반응기는 horn 유형과 bath 유형 두 가지를 사용하였으며 필요에 따라 horn을 bath유형에 조합하여 실험을 수행하였다. Horn 유형에 장착된 조사 장치는 주파수가 20 kHz인 Sonics & Materials의 모델명 VCX 750을 사용하였으며 반응기와의 조합은 Figure 1(a)에 나타내었다. 초음파 horn과 반응기 사이의 공간은 O-ring으로 밀폐시키게 되어 있으며 별도의 가스 제어 장치가 있다. 반응물을 충전 시킨 후에 3 min간 질소가스를 주입하여 산소를 제거하였으며, 초음파의 조사가 시작되면 45 mL/min의 유량으로 아르곤 가스를 주입하였다. 초음파 조사 중에 주입되는 가스는 초음파의 강도가 극부적으로 강한 horn형 조사 장치에서 반응물의 열분해를 방지하고 안정적인 동공 형성을 유도 하는 것으로 알려져 있다[9]. 초음파의 강도는 기계적으로 조사 가능한 최대 진폭의 50%에서 시작하여 단계적으로 감소하여 적용하였으며, 초음파의 펄스비(on/off ratio)를 5 : 5로 고정시키고 조사 시간에 변화를 주어 최대 30 min까지 조사 하였다. 최대 진폭의 50%인 강도는 열량계법에 의하여 측정된 결과 20 W/cm<sup>2</sup>에 해당하였다[10]. Figure 1(b)에 나타낸 bath유형 반응기는 자성 교반이 가능하고 초음파가 반응기의 밀폐 전체에서 발생하는 Nihonseiki Kaisha사의 USS-1 모델을 사용하였다. 주파수는 40 kHz이며, 고정된 강도(0.032 W/cm<sup>2</sup>)에서 펄스를 가하지 않고 최대 조사 시간을 5 h으로 설정하였다. Horn 유형 반응기에 비하여 상대적으로 초음파의 강도가 낮은 bath형 반응기에서는 중합시작 전에 질소가스만 주입하였고 조사 중에는 별도의 가스 주입이 이루어지지 않았다. 장시간 조사되는 동안 발생할 수 있는 수분과 단량체의 증발을 방지하기 위하여 환류 냉각기를 사용하였으며, 조사로 인한 온도 상승을 방지하고 일정한 반응 온도를 유지

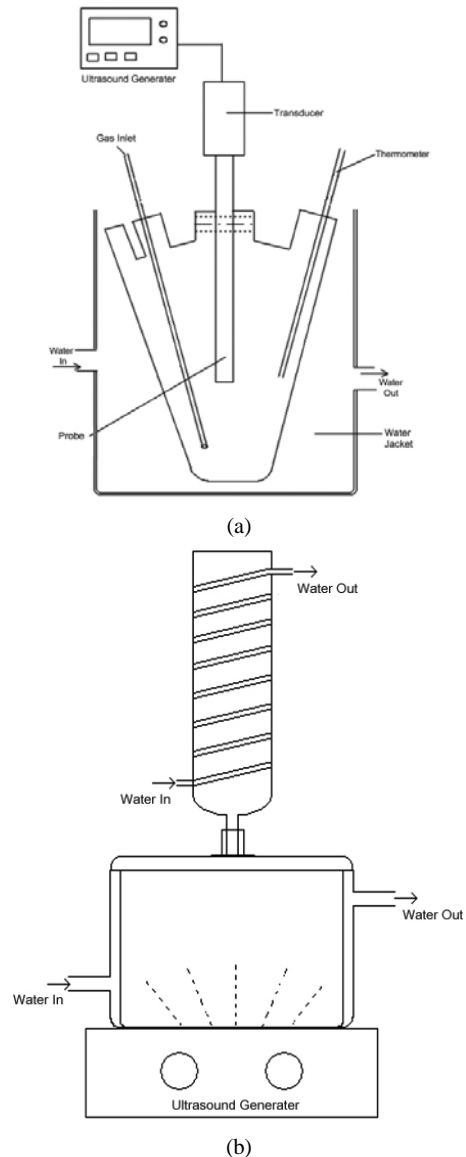


Figure 1. Sonochemical reactor (a) horn type (Suslick reactor) (b) bath type.

하기 위하여 반응기 주변에 냉각조를 장착하였다. Horn유형과 bath 유형의 조합은 bath유형의 환류 냉각기를 제거하고 밀폐가 유지되도록 horn을 장착하여 이루어졌다.

### 2.2. 중합과정

초순수 10 mL와 계면활성제이면서 동시에 산촉매로 작용하는 dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA, Junsei Chemical) 190  $\mu$ L를 교반 시켜준 후, octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS, Aldrich) 20 mL와 5 min 교반 시켜준 후 초음파반응기에서 중합을 시작하였다. 중합에 사용된 물의 양은 통상적인 유화중합의 경우보다는 적었으나 역상의 상태로 전환되지는 않았으며, DBSA가 계면활성제로 작용하여 유화 상태의 안정성이 유지될 수 있었다. 중합시간 경과에 따른 전환율과 고분자의 고유점도 측정은 중합이 진행되는 동안에 소량의 시료를 채취하지 않고 정해진 시간에 항상 일정한 양의 반응물을 대상으로 이루어졌는데, 이는 반응물의 양이 변하여 발생할 수 있는 초음파의 에너지

지 강도의 변화를 방지하기 위함이었다. 주어진 반응시간 경과 후에 얻어진 생성물을 진공 오븐(60 °C)에서 24 h 동안 미반응 단량체와 수분을 제거하고 0.0005 M의 ethanalamine (Samchun Pure Chemical) 수용액을 이용하여 중화시켜 최종적으로 polydimethylsiloxane (PDMS)를 얻었다. 건조 후 수 주 동안 방치 후에도 시료의 점도 변화는 관찰되지 않았으며, 반응물은 중화이후에 중합이 정지되어 분자량 변화가 없는 것으로 간주되었다[11,12].

### 2.3. 시료 분석

단량체의 전환율은 중합 반응물에서 미반응 단량체와 수분을 제거한 후 시료의 무게를 측정하여 구하였으며, 중합물의 고유점도는 25 °C에서 툴루엔을 용매로 하여 Cannon Fenske 점도계(모세관 번호 = 50)를 이용하여 측정하였다. 측정된 고유점도는 Mark-Houwink 식( $K = 8.28 \times 10^{-3}$ ,  $a = 0.72$ )을 이용하여 점도 평균 분자량으로 환산되었다[13]. 시료의 열안정성을 평가하기 위하여 TGA (Thermal Gravimetric Analyzer, TA Instrument 2950)를 사용하였다. 측정은 20 °C/min의 승온 속도로 30 °C ~ 700 °C의 온도 범위에 대하여 질소 분위기에서 측정하였다.

### 2.4. 음파해석

초음파가 전달되는 반응기 내부에서 음압의 분포를 알아보기 위하여 음파해석을 시행하였다. 해석에 사용된 도구는 상용 소프트웨어인 COMSOL® Multiphysics의 Acoustic 모듈에 포함된 Pressure Acoustics 이었으며, 주어진 구조에 대하여 음파전달 지배방정식과 경계조건을 설정하면 유한요소법에 의하여 음압분포도를 얻을 수 있었다. 유한요소법을 적용하기 위한 반응기의 기하학적 구조는 반응기의 실제 크기와 모양을 기준으로 설계하여 입력하였다. 압력분포 계산에 가장 중요한 경계조건은 초음파가 발생하는 지점에서의 음압이며, 이 값은 초음파 조사기의 강도를 열량계법으로부터 측정하고 그 값을 이용하여  $I = P_a^2 / \rho c$  (여기서,  $I$ 는 강도,  $P_a$ 는 음압,  $\rho$ 는 밀도 그리고  $c$ 는 음파 속도에 해당한다)의 관계식으로부터 구하였다. 이렇게 구해진 음압은 horn 유형의 경우에  $7.746 \times 10^5$  Pa이고, bath 유형의 경우에  $3.098 \times 10^4$  Pa이었다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 2에 horn 유형 반응기에서 중합되었을 때 조사 시간과 중합 온도의 변화에 따라 전환율이 어떻게 변화되었는지를 나타내었다. 10 min 정도의 짧은 조사 시간에 80% 이상의 전환율이 달성된 것은 초음파가 도입되지 않는 전통적인 방법에 의한 중합에서 동일한 정도의 전환율 달성에는 적어도 몇 시간 이상이 소요되는 사실과 비교할 때 [12], 고강도 초음파의 효과로 말미암아 중합 속도가 현저하게 증가됨을 알 수 있다. 그러나, 초음파의 효과를 해석하는 과정에서 한 가지 주의해야 할 점은 OMCTS의 개환중합반응에서 초음파는 직접적인 개시의 역할은 하지 못한다는 것이다. 실제로 산 촉매를 사용하지 않고 오로지 초음파만을 가하여 중합을 시도할 경우에 고분자가 전혀 생성되지 못하는 것으로 확인된 바 있다[3]. 그 이유는 OMCTS의 개환 반응은 본질적으로 양이온 또는 음이온에 의하여 일어나는 이온성 반응이며, 초음파의 개시제로서의 역할은 동공 현상으로 비롯된 라디칼 생성에서만 효과적이기 때문이다. 초음파가 도입되지 않은 중합반응과 비교하여 중합속도가 증가하는 이유는 식 (1)에 산 촉매에 의한 OMCTS의 중합반응식을 기준으로 다음과 같이 설명될 수 있다.

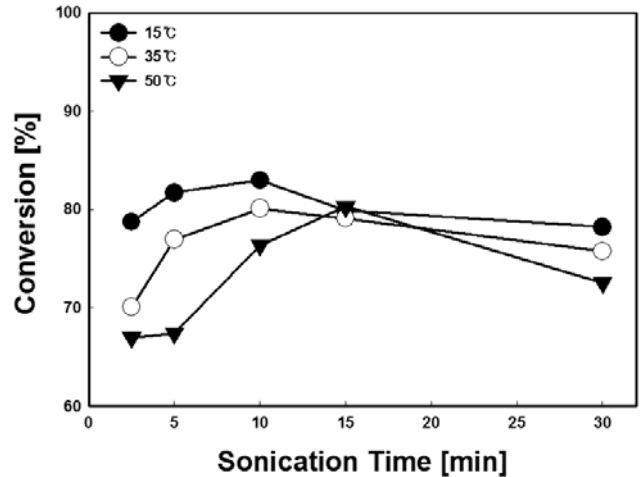
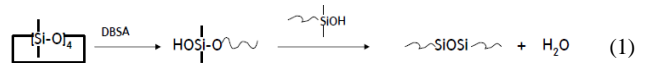


Figure 2. Effect of sonication time and temperature on the conversion (horn type).



Siloxane 단위가 4개인 OMCTS의 경우에는 다른 고리형 단량체와는 달리 고리 긴장이 거의 존재하지 않는다[1]. 상대적으로 안정한 구조의 OMCTS에 대하여 초음파 에너지가 단량체의 개환 과정을 물리적으로 촉진해 주며, 에멀전 상태에서 분산상의 크기를 감소시켜 단량체/물 계면에서의 면적을 증가시키므로 단량체와 산 촉매와의 접촉을 활성화할 수 있다. 아울러 개환 후에 생성된 히드록시기들 사이에서 일어나는 응축반응은 초음파의 효과적인 혼련 효과로 말미암아 그 반응속도가 증가될 수 있는 것이다. 다만, 중합 온도에 따라 고강도 초음파가 10 min 내지 15 min 이상 조사될 경우에는 해중합이 진행되어 전환율이 감소되는 결과가 나타날 수 있음에 주목할 필요가 있다. Figure 2에서 중합 온도를 각각 15 °C, 35 °C, 그리고 50 °C로 변화시켰을 때 중합 속도의 변화를 살펴보면 조사 시간 10 min 이내에서는 중합온도가 낮아질수록 중합 속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 초음파를 도입하지 않은 이전의 연구에서 얻어진 결과와 정반대의 경향이다. 예를 들면, OMCTS의 음이온성 중합 또는 산 처리된 bentonite를 이용한 중합에서는 온도 범위가 각각 25 °C에서 80 °C까지, 그리고 40 °C에서 60 °C까지 증가할 때 초기 중합 속도가 증가하였다[4,14]. 중합 속도의 온도 의존성에 대한 직접적인 비교는 서로 다른 조성과 중합 조건이 적용된 경우이기 때문에 적절하지 않으며, 더욱이 개환 과정 이후의 메커니즘이 복잡하기 때문에 이에 대한 정확한 해석이 어렵다. 다만 본 연구에서는 중합 공정에 초음파를 도입하였으므로 초음파의 효과 측면에서 Figure 2의 결과를 해석해 볼 수 있다. 초음파가 조사되는 액체의 온도가 높아지면 동공 내부에서의 증기압이 상승하여 동공의 파괴가 지연되는 소위 ‘쿠션 효과’ (cushion effect)가 나타나게 되므로 동공 파괴에 기인한 초음파의 효과는 온도가 낮을수록 유리하게 작용하게 된다[8]. 따라서 고강도의 초음파가 조사 되는 경우에는 적용 가능한 온도범위에서 중합 온도가 낮을수록 초기 중합 속도가 빨라진다고 할 수 있다. Figure 3에 bath 유형 반응기에서 중합 되었을 때 조사 시간과 중합 온도에 따른 전환율의 변화를 나타내었다. 상대적으로 매우 약한 강도의 초음파가 적용되었기 때문에 80% 이상의 전환율 달성에는 1 h 이상이 소요 되었

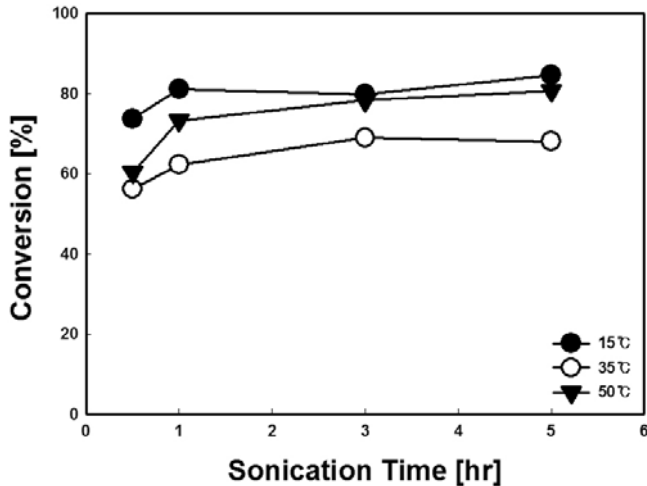


Figure 3. Effect of sonication time and temperature on the conversion (bath type).

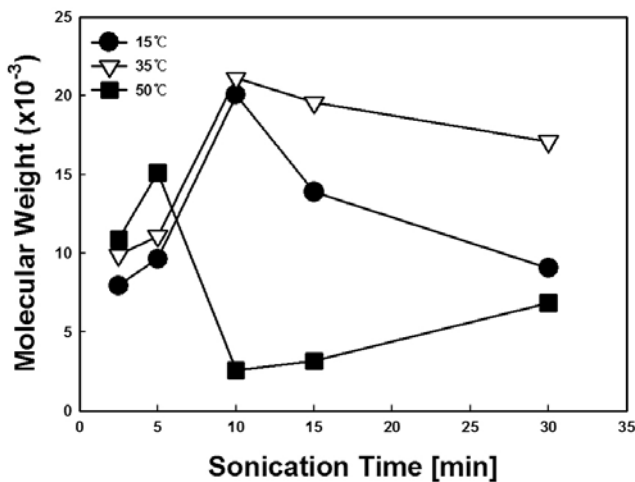


Figure 4. Effect of sonication time and temperature on the molecular weight (horn type).

다. 그러나 horn 유형에서 관찰되었던 전환율의 감소 현상은 크게 나타나지 않았으며 중합속도의 온도 의존성도 다른 양상을 나타내었다. 중합온도가 15 °C일 때 전환율이 가장 높고 중합속도가 빠른 것으로 나타났으나, 50 °C인 경우가 전환율과 중합속도 측면에서 35 °C의 경우보다 우수하였다. Bath 유형의 초음파 강도가 horn 유형에 비하여 매우 약하고 주파수가 다르다는 점과 아울러 중합 메커니즘이 달라지는 가능성에 기인한 차이 일 수 있지만, 이 부분에 대한 정확한 해석은 본 연구의 범위를 벗어나므로 적용된 공정별로 얻어지는 중합 특성을 중심으로 보고하고자 한다.

Figure 4에 horn 유형에서 중합된 PDMS의 분자량 변화를 나타내었다. 조사 시간이 10 min 이상일 때 중합 온도 50 °C에서 얻어진 고분자의 분자량은 전체적으로 낮은 수준에 머물고 있으나, 중합온도가 35 °C인 경우에 가장 높은 분자량이 유지되는 것을 알 수 있다. 특히 중합온도가 15 °C와 35 °C인 경우에 조사 시간 10 min까지는 동등한 수준으로 분자량이 증가된 후에 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 이미 성장된 고분자가 계속되는 초음파에 의하여 분해되는 현상에 기인한다. 전술한 바와 같이 용액 내에 가해지는 고분자의 동공 효과는 온도가 낮을수록 향상된다. 또한 초음파에 의한 고분자의 분해 속도

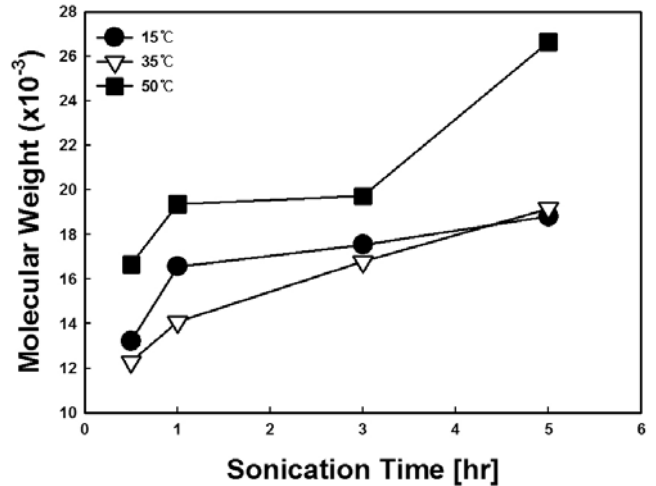


Figure 5. Effect of sonication time and temperature on the molecular weight (bath type).

는 초기 분자량이 클수록 그리고 온도가 낮아질수록 빨라지는데 이는 고분자 사슬이 외부 응력에 적응하는 완화 시간이 길어져서 비롯된 결과이다[15]. 그러므로 본 연구에 적용된 온도 범위에서는 15 °C일 때가 고분자의 분해가 보다 활발히 일어나서 35 °C의 경우보다는 분자량이 낮아진 것으로 생각할 수 있다. 그러나 초음파의 효율이 상대적으로 저하된다고 판단되는 50 °C인 경우는 다른 온도에 비하여 전환율이 낮은 뿐만 아니라, 조사 시간 5 min을 제외하고는 분자량이 매우 낮으며 변화되는 경향도 전혀 다른 양상을 나타내었다. Figure 5에 bath 유형에서 중합된 PDMS의 분자량 변화를 나타내었다. 전환율의 변화와 마찬가지로 horn 유형과는 현저하게 다른 결과가 나타났는데, 조사 시간이 증가함에 따라서 분자량이 지속적으로 증가하였으며 50 °C일 때의 분자량이 가장 높게 유지 되는 것으로 확인되었다. Figure 2에서 Figure 5까지의 결과를 요약해 보면, 초음파의 강도가 강할 경우에는 전환율과 고분자의 분자량을 함께 고려했을 때 약 35 °C의 중합온도에서 10 min 정도 조사 하는 것이 적절하며, bath 유형에서는 50 °C에서 1 h 이상의 조사가 필요한 것으로 정리된다. 여기까지는 horn 유형과 bath 유형을 독립적으로 적용한 결과를 기술하였고 이후에는 bath 유형의 반응기에 horn 유형을 조합한 반응 시스템(horn/bath 혼합형)으로부터 얻은 결과를 보고하고자 한다.

Figure 6에 혼합형 반응기로부터 얻은 전환율의 결과를 horn의 음파 강도 변화에 따라 나타내었다. 혼합형의 경우에는 중합온도를 15 °C로 고정하여 실험을 수행하였다. 어느 정도 예상했던 바와 같이 음파의 강도가 강할수록 전환율이 상승되는 것으로 나타났으며, horn을 단독으로 사용한 경우에 나타났던 전환율의 감소 현상이 완화되었고 특히 최대 진폭의 20%인 경우는 조사 시간이 증가함에 따라서 전환율도 함께 증가하는 거동을 나타내었다. Figure 7에 나타난 분자량 변화에 있어서도 horn을 단독으로 사용한 경우와는 달리 10 min 이상의 조사에도 분자량이 감소되지 않고 유지되거나 증가하는 경향이 우세하였다. 세 수준의 음파 강도 중에서 최대 진폭의 30%인 경우에 가장 높은 분자량이 달성되는 것으로 나타났는데 이는 Figure 4의 결과에서 논의되었던 분자량 변화의 온도 의존성과 유사한 맥락에서 해석이 가능하다. 즉 고분자의 성장에 필요한 특정 수준 이상의 음파 강도가 필요하지만 음파의 강도가 강할수록 고분자의 분해가 촉진되기 때문에 최적의 음파 강도가 존재하는 것으로 이해할 수 있다. 전체적으로 비교해 보았을 때, 혼합형 반응기의 조사 조건에서 달성 가능한 최

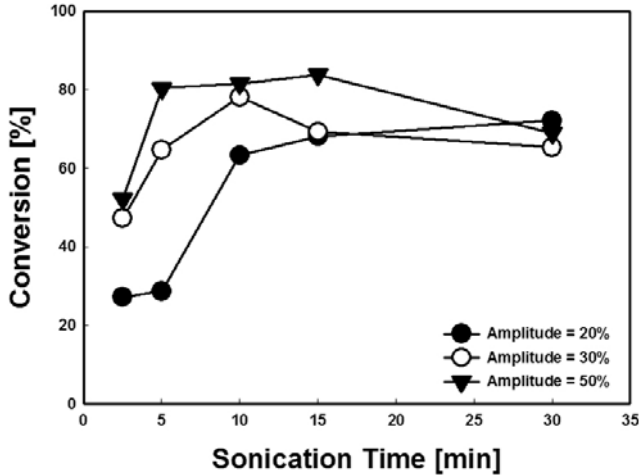


Figure 6. Effect of sonication time and temperature on the conversion (hom + bath type).

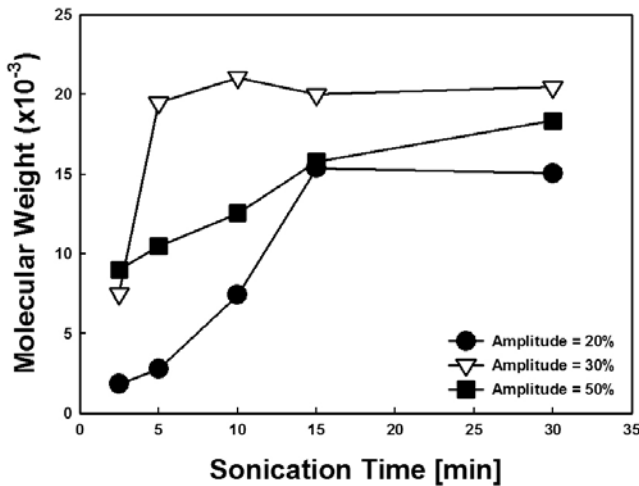
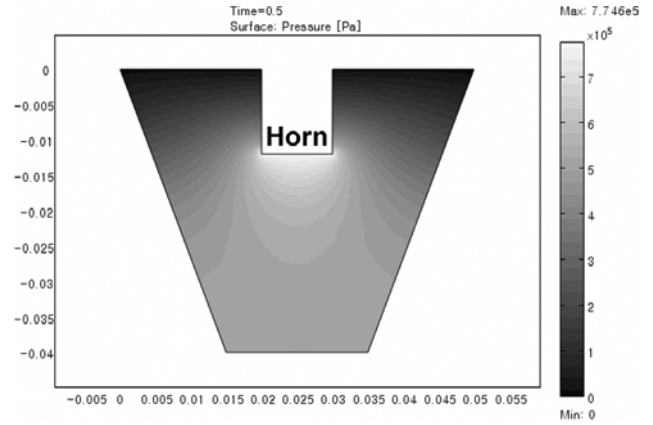


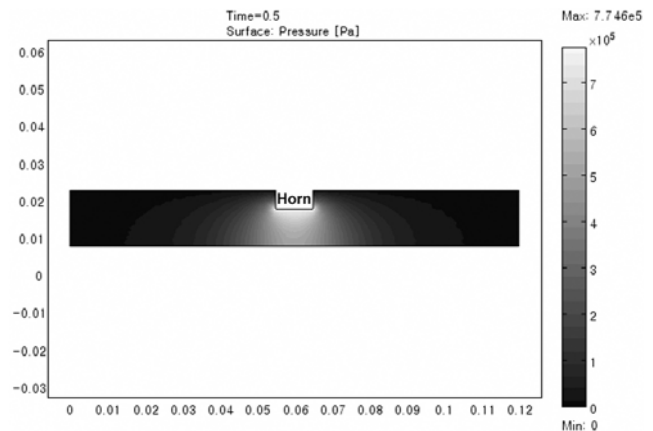
Figure 7. Effect of sonication time and temperature on the molecular weight (hom + bath type).

대 전환율과 분자량은 horn 유형과 거의 동등한 수준이지만, 전환율과 분자량이 도달되는 과정은 horn에서 발생하는 초음파의 강도가 동일한 경우(최대 진폭의 50%)일지라도 상당히 다른 경향을 보인다. 이러한 차이점은 주어진 반응기에 대한 음파 해석으로부터 얻어진 결과와 상관성이 존재하는 것으로 확인되었다.

음파해석을 위하여 반응기의 단면에 대한 2차원 모사가 수행되었고 그 결과는 반응기 내의 음압 분포도 형태로 Figure 8에서 Figure 10까지 나타내었다. 각 그림에서 초음파가 조사되는 지점에서의 음압이 최대값이 되며 밝게 표시될수록 다른 영역보다 음압이 높음을 의미한다. Figure 8에는 horn의 강도가 최대 진폭의 50%로 유지될 때 horn 유형 반응기(a)와 반응기의 모양은 bath 유형이지만 초음파의 조사는 오로지 horn에 의하여 주어지는 경우(b)에 대한 해석 결과를 제시하였다. Figure 8에서 볼 수 있듯이 horn이 도입된 반응기에서는 주어진 반응기의 비교적 넓은 영역에서 강한 초음파가 전달되는 것을 알 수 있는 반면 bath 유형에서는 초음파가 조사되는 밑면에 가까운 영역에서만 초음파가 제한적으로 작용하는 것으로 나타났다(Figure 9). 한편, horn과 bath가 조합된 경우에는 horn의 주변에 국부적으로 초음파의 강도가 유지되는 특이한 결과를 나타내었다(Figure 10). 동일한 시간



(a)



(b)

Figure 8. Variation of acoustic pressure within (a) a horn type reactor and (b) a bath type reactor (In this case, the source of ultrasound was horn only).

동안 반응기에 투입된 초음파 에너지는 horn단독의 경우보다 비록 상대적으로 약한 강도이지만 bath로부터 추가의 에너지가 투입되는 혼합형에서 당연히 높을 것이다. 그럼에도 불구하고 Figure 10에 나타난 결과는 두 종류의 초음파가 서로 반대 방향으로 전파되는 상황에서 발생한 음파의 상쇄 효과를 반영한 것으로 해석되며, 이러한 음파의 분포가 Figures 6과 7에 나타난 결과의 원인이 된다고 할 수 있다. 즉, 음파가 작용하는 영역을 제한하면, 초기 중합 속도가 다소 감소될 수 있으나 반응기의 넓은 영역에서 작용하던 고강도의 초음파의 분해 작용을 지연 또는 약화시키는 효과가 있다는 점이다. 일반적으로, 균일한 반응을 위하여 초음파가 반응기의 전체에 균일하게 작용하는 것이 바람직하다고 여겨진다. 그러나 기계적인 교반이 유지되는 환경에서 적절한 강도의 초음파가 조사 되는 영역을 조절하면 동일한 체류 시간 동안 물질이 초음파의 영향을 받는 시간을 제어함으로써 고분자의 성장 과정에 영향을 줄 수 있다는 중요한 의미가 있다. 추가 연구를 통하여 밝혀져야 하겠지만 단순히 한 종류의 초음파의 강도를 약하게 조절하는 것이 서로 다른 초음파의 조합에 의한 음파의 작용 영역을 조절하는 것과는 매우 다른 상황일 것이며, 생성되는 고분자의 성질도 다르게 나타날 수 있을 것이다.

중합된 시료의 열안정성을 평가하기 위하여 Figure 11에 TGA 분석 결과를 제시하였다. 측정된 시료는 horn 유형 반응기와 혼합형 반응기에서 15 °C에서 각각 15 min 조사하여 얻어진 것이었으며, 수평

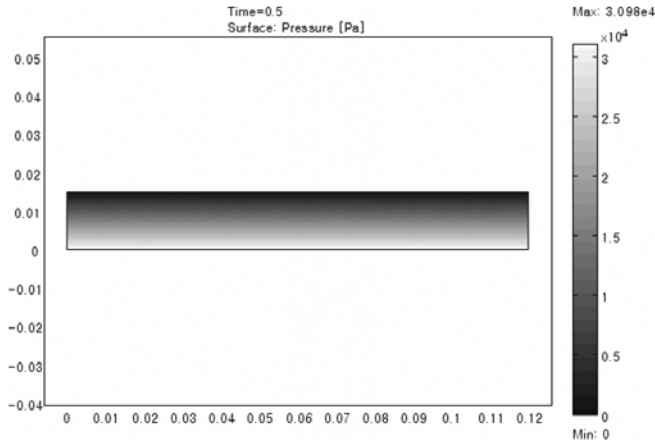


Figure 9. Variation of acoustic pressure within a bath type reactor.

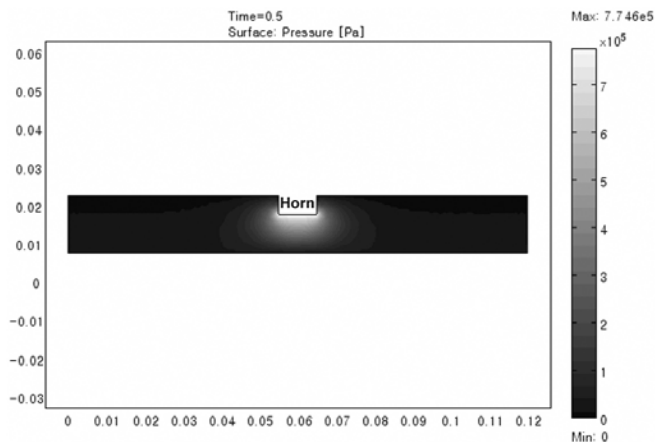


Figure 10. Variation of acoustic pressure within a combined reactor of horn and bath.

균 분자량이 17500 정도인 상업화된 PDMS와 비교하였다. 초음파를 이용한 중합 공정에서 얻어진 PDMS는 초기분해가 일어나지 않고 최종 분해 온도 또한 높은 것으로 나타났는데, 한 가지 흥미로운 사실은 horn에서 발생하는 초음파의 강도가 최대 진폭의 50%로 동일할 때, 혼합형에서 중합된 시료의 열안정성이 horn 유형의 그것에 비하여 우수하다는 점이다. 물론 중합이 진행된 반응기의 기하학적인 모양이 달라서 직접적인 비교에는 무리가 있을 수 있으나 혼합형 반응기의 효율성에 근거한 결과라고 볼 수 있다. 이와 관련된 보다 상세한 연구는 추후에 보고하고자 한다.

#### 4. 결 론

OMCTS/water 혼합계에 DBSA를 첨가하고 고강도 초음파를 조사하여 PDMS를 중합한 결과 달성 가능한 전환율, 분자량 그리고 열안정성 측면에서 고강도 초음파를 이용한 중합공정의 유용성을 확인할 수 있었고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고강도의 초음파가 조사되는 horn 유형의 반응기에서는 조사 시간 10 min 정도에서 80% 이상의 전환율과 20000 이상의 점도 평균 분자량이 달성되었으며 bath 유형 반응기에서는 동일한 정도의 전환율과 분자량을 달성하기 위해 1 h 이상이 소요되었다.

2) 초음파의 강도가 일정하게 유지되었을 때, 중합의 전환율과

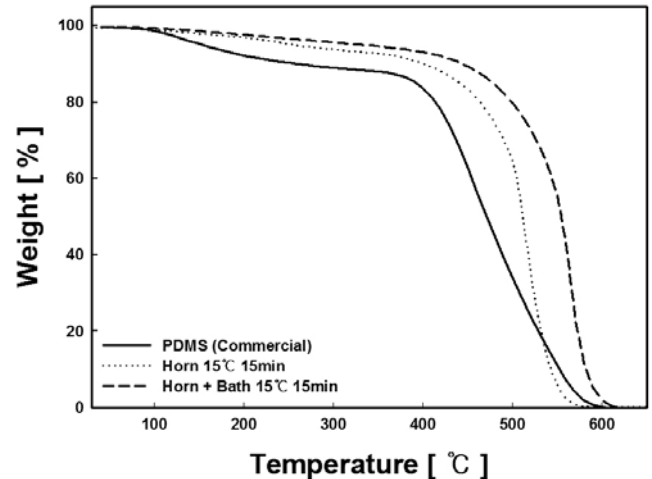


Figure 11. Comparison of thermal stability of a commercial PDMS and samples produced in this study.

PDMS의 분자량은 중합온도에 따라 민감하게 변하였으며, 특히 horn 유형의 반응기에서는 전환율과 분자량을 함께 고려 할 경우 35 °C에서 10 min 정도 조사 하는 것이 가장 적절하였다.

3) Horn과 bath가 조합된 혼합형 반응기의 경우에 동일한 조사 시간에서 도달 가능한 전환율과 분자량은 horn 유형과 유사한 수준이었으나, 시간에 따라 변화되는 양상은 매우 다르게 나타났다. 반응온도 15 °C일 때, 전환율과 분자량을 함께 고려 할 경우 최대 진폭의 30%로 10 min 정도 조사 하는 것이 가장 적절하였다.

4) 주어진 초음파 반응기에 대한 음파 해석을 바탕으로 각 반응기 내의 음파 분포를 알 수 있었고 이것으로부터 혼합형 반응기의 특성을 이해 할 수 있었다. 즉, 서로 다른 특성의 초음파를 조합하는 것은 반응기 내의 음파 분포와 강도를 미세하게 조절 할 수 있는 새롭고 유용한 통로가 되며 고분자의 성장과정에 영향을 미친다.

5) 에멀전 상태에서 초음파를 도입하여 생성된 시료는 상업용 PDMS보다 분해 온도가 높았으며, 특히 혼합형 반응기에서 제조된 시료의 열안정성이 가장 우수하였다.

#### 감사의 글

이 연구는 2008학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

1. J. Chojnowski and M. Cypryk, *Silicon-Containing Polymers*, ed. R.G. Jones, W. Ando, and J. Chojnowski, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (2000).
2. European Patent 0 850 977 A2 (1997).
3. G. Price, M. P. Hearn, E. N. K. Wallace, and A. M. Patel, *Polymer*, **37**, 2303 (1996).
4. A. D. Gunzbourg, J-C. Favier, and P. Hemery, *Polymer International*, **35**, 279 (1994).
5. T. J. Mason and J. P. Lorimer, *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, Ellis Horwood Limited, Chichester, England (1988).
6. G. J Price, *Current Trends in Sonochemistry*, The Royal Society

- of Chemistry, Cambridge (1992).
7. K. S. Suslick, *Science*, **253**, 1397 (1991).
  8. T. J. Mason and J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
  9. P. Kruss, J. A. G. Lawrie, and M. L. O'Neill, *Ultrasonics*, **26**, 352 (1988).
  10. M. Sivakumar, A. Gedanken, Z. Zhong, and L. Chen, *New J. Chem.*, **30**, 102 (2006).
  11. U. S. Patent 6,627,698 (2003).
  12. D. Gravier, D. J. Huebner, and J. G. Saam, *Rubber Chemistry and Technology*, **56**, 918 (1983).
  13. *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press (1999).
  14. B. Chen, X. Zhan, L. Yi, and F. Chen, *Chin. J. Chem. Eng.*, **15**, 661 (2007).
  15. F. Kanwal and R. A. Pethrick, *Polymer Degradation and Stability*, **84**, 1 (2004).