

초음파 에너지를 이용한 Polystyrene Latex의 중합 특성

김 형 진 · 김 원 일 · 이 승 범 · 홍 인 권

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 10월 15일 접수, 1997년 11월 11일 채택)

Polymerization of Polystyrene Latex using Ultrasound Energy Effect

Hyung Jin Kim, Won Il Kim, Seung Bum Lee, and In Kwon Hong

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea
(Received October 15, 1996, Accepted November 11, 1997)

요 약 : Polystyrene latex를 제조하는 여러방법중에서 상업적으로는 유화중합기술이 가장 많이 사용되고 있다. 유화중합에서 사용되는 화학 개시제가 환경오염 유발의 원인이 될 수 있을 뿐만 아니라 고분자 중합 방법도 전통적 기술을 벗어나는 다양한 공정의 개발이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 화학 개시제를 초음파 에너지 효과로 대체하여 초음파 조사시에 나타나는 공동현상에 의한 자유 라디칼(free radical)을 생성시켜 polystyrene latex를 제조하였다. 제조된 polystyrene latex를 GPC로 분석한 결과 초음파 조사시간이 증가할수록 평균분자량은 증가하였으며 분산도는 감소하였다. 또한 계면활성제로 사용된 sodium dodecyl sulfate(SDS)의 농도가 증가할수록 중합도는 증가하였으며, SDS의 농도가 전체의 2 wt.%이고 반응온도가 40°C일 때 중합도는 2.43×10^4 으로 최대값을 나타내었다. 중합이 진행되는 동안 해중합이 동시에 발생하므로 평균분자량은 증가와 감소를 반복하는 경향을 나타내었으며, 초음파 조사시간과 계면활성제의 농도를 조절하므로써 분자량이 조절된 좁은 분자량 분포의 polystyrene latex를 제조할 수 있었다.

Abstract : There are many methods to synthesize polystyrene latex. Emulsion polymerization technique is commonly used commercially, but it requires a new technology to replace a traditional polymerization method because of the disadvantage of chemical initiator for environmental pollution. Since free radicals can be produced by ultrasound energy effect, polystyrene latex was synthesized using ultrasound energy instead of chemical initiator. As the ultrasonic irradiation time was increased, average molecular weight was increased and polydispersity was decreased. The degree of polymerization was increased with the concentration of SDS and maximum degree of polymerization was shown at 2 wt.% SDS concentration and the reaction temperature of 40°C. During the course of polymerization, molecular weight was repeatedly fluctuated because of occurrence of depolymerization. Narrow molecular weight distribution polystyrene latex having controlled molecular weight was synthesized by controlling ultrasonic irradiation time and the concentration of SDS.

1. 서 론

현대 산업의 급속한 발전에 따라 고분자의 수요량이 기하급수적으로 증가되어 왔으며 현재 이들의 특성 변화 연구 및 새로운 물질 개발 등 다양한 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 여러 분야에서 활용되고 있는 고분자 latex의 제조에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. Latex 제조기술은 2차 세계대전 중 천연고무를 대체할 수 있는 인조고무 생산을 위해 상업화에 힘을 기울이면서 시작되었다. Latex의 주된 용도는 두 가지로 나눌 수 있는데 첫번째는 종이, 나무, 피혁, 섬유, 접착제, 페인트 등의 표면 코팅에 사용되어지고, 두번째는 열가소성 수지로 ABS, HIPS, SAN 등을 들 수 있다[1].

Latex의 제조방법은 계면활성제를 이용한 유화중합(emulsion polymerization)이 많이 사용되고 있으나, 환경 오염의 원인이 될 수 있는 화학 개시제 사용의 대체 방법 개발과 입자크기 및 분자량 조절 등의 물성 향상을 위해 새로운 중합방법이 연구되어지고 있다. 그 한 예로 초음파의 응용기술을 들 수 있는데 고분자 중합에 있어서 초음파의 응용은 1950년대 초에 vinyl monomer 합성의 개시제에 사용된 바 있다. 유화중합에 있어서의 초음파는 공동 효과에 의한 라디칼을 생성시킬 뿐만 아니라 초음파에 의한 교반효과로 반응물의 접촉빈도를 향상시켜 반응속도를 촉진시키기도 한다. 이와 같은 공정에서는 미반응되고 남은 화학 개시제가 없고 중합속도를 증가시킬 뿐만 아니라 분자량과 분산도를 조절할 수 있는 가능성도 있다.

따라서 본 연구에서는 종래에 사용되어 왔던 화학 개시제를 대신하여 초음파 에너지 효과에 의해 중합반응을 개시시키고 분자량이 조절된 단분산 형태의 polystyrene latex를 제조하여 중합 특성과 물성분석을 통하여 화학 개시제의 대체 가능성과 본 실험에서 도출되는 최적 중합 조건을 제시하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 초음파 활성화에너지

균일한 액상의 매질 내에 초음파가 전달되면 액상 매질 내에 존재하는 분자들은 초음파 에너지에 의해 그들의 평균 위치로부터 진동하게 된다. 이 진동에 의해 매질 내에는 분자들이 밀집되어 분자사이의 거리가 감소되는 압축주기와 분자들의 평균위치가 희박하게 되어 분자사이의 거리가 증가되는 팽창주기가 반복되며, 팽창주기에서 충분히 작은 압력에 도달하게 되면 액체 분자사이의 거리가 액체상태를 유지할 수 있는 임계 분자간 거리보다 멀어져 공동(cavity)이 생성된다. 생성된 공동은 여러 주기 동안 매질을 통과하면서 압력이 최소가 될 때까지 성장한 후 압력이 높은 영역에서 파괴된다[2]. 공동이 파괴 또는 압축될 때 응축열을 발생하며 공동현상은 생성된 열이 주위로 전달되기에 불충분한 아주 짧은 시간동안 일어나기 때문에 그 부분에서는 단일과정으로 볼 수 있고, 이 때 공동에 인접한 부분의 국부온도가 수천 K에 이른다고 보고되어 있다[3, 4]. 높은 국부온도로 인하여 주위에 있는 반응물 입자들의 운동에너지를 크게 하기 때문에 분자의 운동이 활발해질 뿐만 아니라 반응에 필요한 충분한 활성화 에너지를 얻게 되어 매질의 물리·화학적 변화를 일으키고, 높은 압력은 혼합 효과를 높여 주게 되어 반응속도를 가속화시킨다[5, 6].

2.2. 자유라디칼의 생성과 중합개시

초음파 공동현상에 의한 활성화 에너지를 이용하여 유화중합에 필요한 개시제로 초음파 에너지를 사용할 수 있다. 즉 수용액 상에서 물에 녹지 않는 단량체와 계면활성제를 혼합하면 평균 반경이 30,000 nm의 monomer droplet과 5 nm의 미셀(micelle)을 생성하게 되는데, 이 용액에 초음파를 조사하면 공동현상에 의해 자유 라디칼이 생성되고 자유 라디칼은 미셀안으로 들어가 중합을 개시한다. 계면활성제의 농도가 임계 미셀 농도(critical micelle concentration, cmc) 이상일 때 중합은 보통 미셀 안에서 이루어지고 monomer droplet에서는 단량체를 공급하는 역할을 한다. 다른 중합 방법의 경우 최종 입자의 크기가 droplet의 크기보다 크다는 것에 비해 초음파를 사용한 유화중합의 경우 초음파의 영향으로 인하여 생성된 latex 입자의 크기는 항상 droplet의 크기보다 작는데 이는 입자의 형성 속도가 높기 때문이다[7].

유화중합을 다른 중합 반응들과 비교해 보면 다른 중합은 고분자의 분자량과 중합속도가 반비례 관계가 있어서 분자량이 증가하면 중합속도가 감소하는 것과는 달리 유화중합은 높은 분자량과 반응속도를 동시에 얻을 수 있다는 것이 유화중합의 특징중 하나이고, 또 이 점이 상업적으로 가장 많이 이용되고 있는 이유중의 하나이다.

3. 실험

3.1. 시료 및 초음파 조사장치

실험에 사용된 styrene 단량체와 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)는 일본 Junsei사의 일급시약을 사용하였으며, styrene 단량체의 분자량은 104.15이다. 초음파 조사장치는 주파수가 28 kHz인 bath형태의 초음파 조사장치((주)한일초음파)를 사용하였다. 본 실험에서 사용된 초음파 조사장치의 실질적인 Power를 구하기 위하여 Zarzycki[8] 등이 제시한 실험방법에 따라 초순수 500 ml가 채워진 반응기를 단열시켜 초음파를 조사시키면서 시간에 따른 온도의 변화를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 그림에 나타난 값들을 최소 자승법을 이용하여 구한 기울기를 식(1)에 대입하여 실질적인 Power(P_a)를 구하였다.

$$\text{Power}(P_a) = \text{Energy} / \text{Time} \quad (1)$$

조사시간이 764초일 때의 P_a 는 23 J/s이다. 따라서 실질적인 P_a 를 상수로 놓고 반응물의 초음파 조사시간과 반응물 부피의 함수로 에너지 밀도(U_a)를 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$U_a = P_a \cdot t_a \quad (t_a = t / V) \quad (2)$$

본 실험에서는 반응물의 부피를 고정시키고 초음파 조사시간을 변화시켜 구한 U_a 를 실험치로 사용하였다. 여기서 t는 실제 초음파가 조사된 시간이고 V는 반응물의 부피이다. 위에서 구한 P_a 를 대입하여 에너지 밀도를 계산하면 반응시간 동안의 에너지 밀도는 210 J/ml이다.

3.2. Styrene 단량체의 정제

200 ml의 styrene 단량체를 10% NaOH수용액 200 ml로 4~5회 세척하여 단량체에 포함되어 있는 중합금지제(*p*-tert-butyl-catechol)를 제거한다. NaOH수용액으로 세척할 때 발생하는 알칼리성을 제거하기 위해 증류수로 4~5회 세척하고, silicagel blue를 사용하여 단량체 내의 물분자를 건조시킨 후 감압증류를 사용하여 styrene 단량체를 증류시킨다. 정제된 styrene 단량체는 질소 분위기 하에서 낮은 온도로 보관하였다.

3.3. Polystyrene latex의 중합 및 분석

Fig. 2는 초음파 조사장치를 이용한 polystyrene latex 중합 실험장치의 개략적인 장치도이다. 중합이 진행되는 동안 공동현상에 의해 용액의 온도가 상승하므로 온도 제어기와 냉각재킷을 설치하여 반응기(V = 1500 ml)의 온도를 일정하게 유지하였으며, 반응온도는 열전대를 이용하여 측정하였다. 중합은 각각 30, 40, 50°C의 온도에서 실시하였으며, 초음파를 조사하기 전에 단량체와 공기와의 접촉을 막기 위하여 반응기 안에 질소를 0.21 l/min으로 흘려주었다[9].

증류장치에 의해 정제된 순수한 styrene 80g과 초순수 제조장치(Millipore S. A. 67120)에 의해 제조된 초순수 680g을 중합하기 전에 30초간 초음파를 조사시켜서 유화시킨 후 SDS를 첨가한다. 초음파를 20분 조사시킨 후 10분간의 성장기간을 주어 총 3시간 동안 중합하였으며 30분 간격으로 시료를 채취하

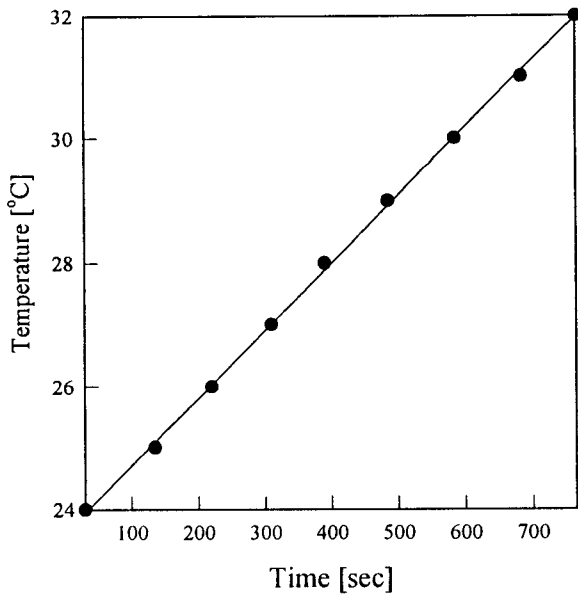
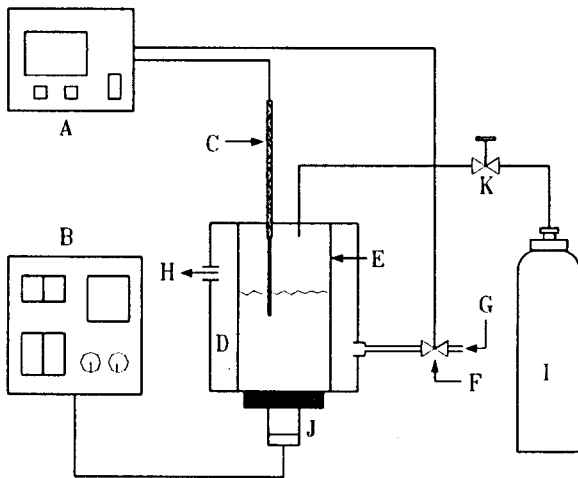


Fig. 1. Variation of temperature of water with ultrasonic irradiation time.

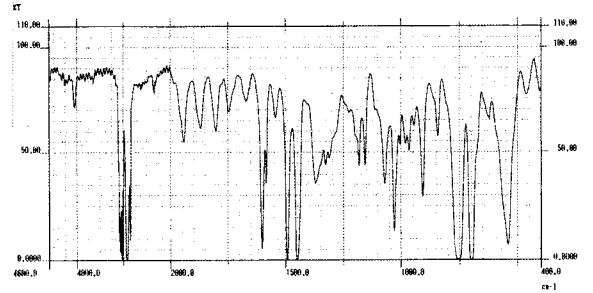


- A. Temperature Controller
- B. Ultrasound Generator
- C. Thermocouple
- D. Cooling Jacket
- E. Reactor
- F. Solenoid Valve
- G. Water In
- H. Water Out
- I. Nitrogen Cylinder
- J. Ultrasound Horn
- K. N₂ Flow Control Valve

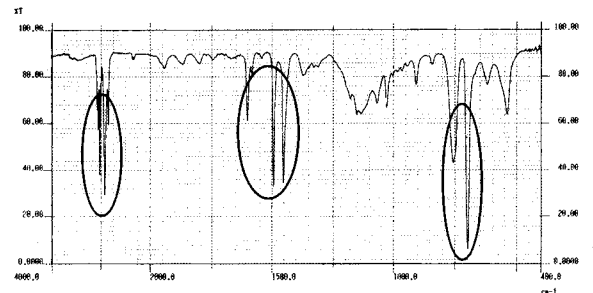
Fig. 2. The schematic diagram of experimental apparatus.

였고, SDS의 농도(0.1~2.0 wt.%)와 반응온도를 변화시키면서 중합실험을 반복하였다.

제조된 polystyrene latex의 분자량과 분자량 분포를 측정하기 위하여 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, Waters 410)를 사용하였으며 이동상으로는 tetrahydrofuran을 사용하였다. 입자 크기 분석기(Particle Size Analyzer, Malvern Ins. England, M4700)를 사용하여 입자크기와 분포를



(a)



(b)

Fig. 3. FT-IR spectra of standard and prepared polystyrene latex.

분석하였다. 또한 제조된 latex의 주요기능기를 규명하기 위하여 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Shimadzu 8501)분석을 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 주요 기능기의 분광학적 확인

초음파 에너지에 의한 polystyrene latex의 제조를 확인하기 위하여 FT-IR로 분석하였다. Fig. 3은 표준 polystyrene latex (a)와 본 실험에서 제조한 polystyrene latex(b)의 FT-IR 스펙트럼을 비교한 그림이다. 두 개의 스펙트럼은 유사한 경향을 나타내고 있는데 Fig. 3(b)에서도 (a)에서와 마찬가지로 polystyrene latex의 고유피크인 690과 750 cm⁻¹에서의 방향족 C-H 결합피크와 1575~1600 cm⁻¹에서의 C=C 결합피크, 그리고 3000~3100 cm⁻¹에서의 benzene고리에 치환된 CH₂CH기의 C-H결합을 확인할 수 있었으며, 이로부터 초음파에너지를 이용하여 제조된 polystyrene latex의 주요 특성피크가 존재함을 확인함으로써 표준시료와 같은 분광학적 특성을 가짐을 알 수 있었다.

4.2. 중합도와 평균 분자량 변화

각각의 SDS 농도와 반응온도에서 제조된 polystyrene latex의 평균 분자량과 중합도 및 분산도를 Table 1에 나타내었다. 중합도(DP)는 다음의 식을 이용하여 계산하였다[10].

$$DP = \frac{M}{M_0} \tag{3}$$

여기서 M₀는 단량체의 분자량이며, M은 수평균 분자량이다.

Table 1. Average Molecular Weight, Polydispersity and Degree of Polymerization with Ultrasound Energy Density, Temperature and Surfactant Concentration Change

SDS Conc.	Energy density (J/ml) Temp.	Weight-average Molecular Weight ($\times 10^6$)						Number-average Molecular Weight ($\times 10^6$)						Polydispersity						Degree of Polymerization ($\times 10^{-4}$)					
		35	70	105	140	175	210	35	70	105	140	175	210	35	70	105	140	175	210	35	70	105	140	175	210
0.5wt.%	30 °C	1.89	2.54	2.44	2.46	2.33	2.76	1.16	1.33	1.43	1.36	1.46	1.61	1.63	1.91	1.71	1.81	1.60	1.71	1.11	1.27	1.37	1.31	1.40	1.54
	40 °C	1.95	2.69	3.31	3.55	3.23	3.69	0.78	1.28	1.45	1.62	1.66	1.84	2.51	2.10	2.28	2.19	1.95	2.00	0.74	1.22	1.39	1.55	1.59	1.76
	50 °C	1.74	2.36	1.99	2.53	2.65	2.85	0.79	1.06	1.02	1.37	1.46	1.62	2.20	2.23	1.96	1.85	1.82	1.76	0.75	1.01	0.98	1.31	1.40	1.55
1.0wt.%	30 °C	2.44	2.35	2.76	2.84	2.88	3.09	1.35	1.34	1.56	1.71	1.92	2.02	1.81	1.76	1.77	1.66	1.50	1.53	1.29	1.28	1.49	1.64	1.84	1.93
	40 °C	2.10	2.45	3.44	3.42	3.26	3.77	1.08	1.25	1.65	1.93	2.03	2.38	1.94	1.96	2.08	1.77	1.60	1.58	1.03	1.20	1.58	1.85	1.94	2.28
	50 °C	2.63	3.20	3.40	3.13	3.42	3.91	1.13	1.45	1.59	1.73	1.92	2.36	2.32	2.20	2.14	1.81	1.78	1.66	1.08	1.39	1.52	1.66	1.84	2.26
1.5wt.%	30 °C	3.26	3.43	3.66	3.73	3.79	4.21	1.45	1.52	1.91	1.75	1.98	2.16	2.25	2.26	1.92	2.13	1.91	1.95	1.39	1.45	1.83	1.68	1.90	2.07
	40 °C	2.77	3.16	3.17	3.31	3.69	4.16	1.16	1.50	1.64	1.99	2.02	2.34	2.39	2.11	1.93	1.66	1.83	1.78	1.11	1.44	1.57	1.91	1.93	2.24
	50 °C	2.75	3.08	3.14	3.14	3.28	3.27	1.20	1.38	1.58	1.62	1.74	1.86	2.29	2.23	1.99	1.94	1.89	1.76	1.15	1.32	1.51	1.55	1.67	1.78
2.0wt.%	30 °C	3.21	3.43	3.56	3.78	3.76	4.48	1.24	1.47	2.18	2.16	2.21	2.65	2.59	2.33	1.63	1.75	1.70	1.69	1.19	1.41	2.09	2.07	2.12	2.54
	40 °C	2.89	3.72	3.76	4.11	3.88	4.37	1.47	1.65	1.88	1.75	2.25	2.54	1.87	2.26	2.00	2.35	2.22	1.72	1.41	1.58	1.80	1.68	2.16	2.43
	50 °C	1.91	2.95	2.91	3.14	3.36	4.35	1.08	1.52	1.85	1.97	2.13	2.43	1.77	1.84	1.57	1.59	1.58	1.79	1.03	1.45	1.77	1.89	2.04	2.33

Table 1에서 볼 수 있듯이 무게평균 분자량은 $1.74 \sim 4.48 \times 10^6$, 수평균 분자량은 $0.78 \sim 2.65 \times 10^6$ 범위에서 측정되었으며, 중합도는 SDS의 농도가 2 wt.%이고 반응온도 30°C에서 180분간 반응하였을 때 가장 큰 값을 나타내었다. Fig. 4는 에너지 밀도 증가에 따른 무게평균 분자량의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 나타나듯이 에너지 밀도가 증가함에 따라 무게평균 분자량이 증가함을 확인할 수 있으며, 특히 SDS의 농도가 2 wt.%일 때 분자량이 가장 큰 값을 알 수 있다. 중합이 진행됨에 따라 공동현상에 의한 사슬의 분해가 발생함으로써 이미 만들어진 polystyrene latex의 해중합이 동시에 일어나기 때문에 분자량이 계속 증가하는 경향을 보이지 않는 것으로 사료된다 [11-13].

Fig. 5는 반응온도 50°C에서 SDS의 농도에 따른 중합도의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 SDS의 농도가 2 wt.%일 때 중합도가 가장 큰 값을 알 수 있으며 SDS의 농도가 증가함에 따라 중합도가 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다.

본 연구에서 라디칼이 계속해서 증가할수록 미셀이나 작은 monomer droplet에 의한 효율이 높아지므로 형성되는 전체 입자의 수는 매우 많을 것이라고 기대된다. 또한 초음파 조사로 인해 계면활성제의 양을 감소시킬 수 있으며, 높은 표면적을 가지고 라디칼을 배출할 수 있는 작은 monomer droplet과 미셀을 계속적으로 형성시킬 수 있고, 화학 개시제를 대체하므로써 다양한 중합공정을 개발할 수 있고, 또한 chemicals에 의해 유발될 수 있는 환경오염 문제를 방지할 수 있다.

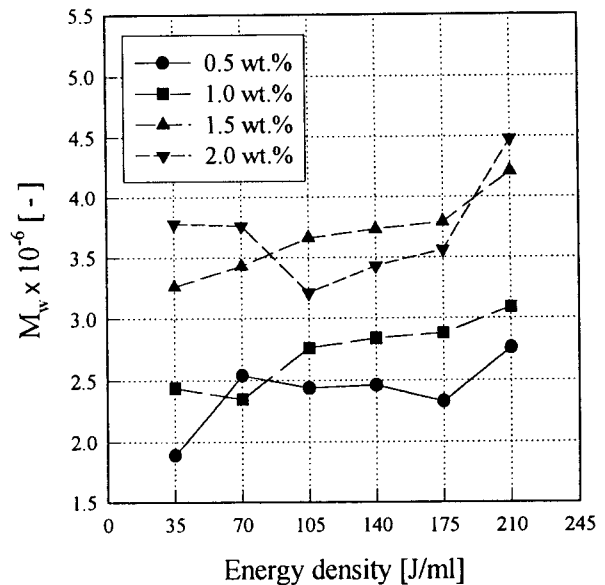


Fig. 4. Variations of \bar{M}_w with time dependent energy density at 30°C.

4.3. 전환율에 대한 분자량과 입자 크기의 변화

실험을 통하여 전환율을 확인한 결과 전환율은 62.4~88.3%까지의 범위에서 측정되었다. Fig. 6은 반응 온도가 40°C일 때 에너지 밀도의 증가에 따른 전환율의 변화로써 계면활성제 SDS의 농도가 cmc 이하인 0.1 wt.%에서는 미셀을 형성하지 못

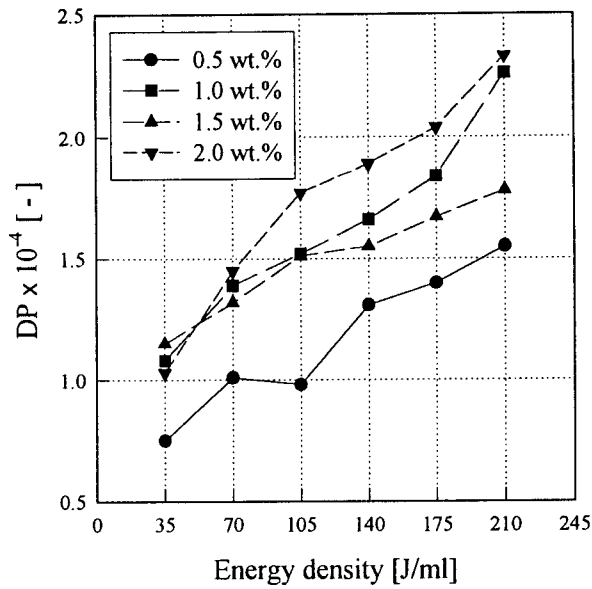


Fig. 5. Variations of DP with time dependent energy density at 50°C.

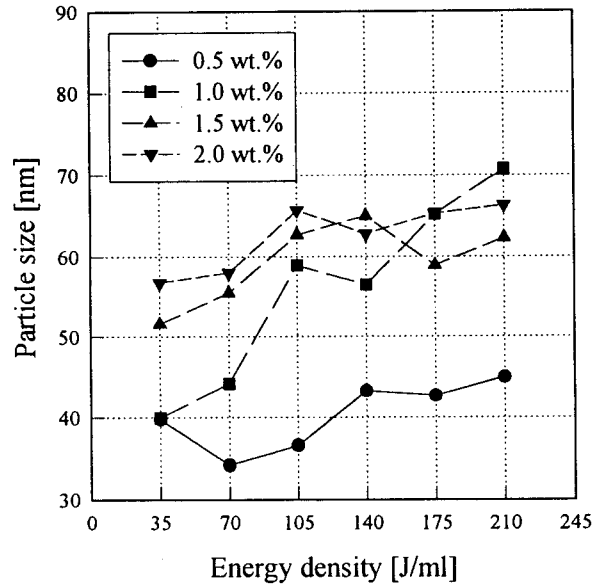


Fig. 7. Variations of particle size with time dependent energy density at 30°C.

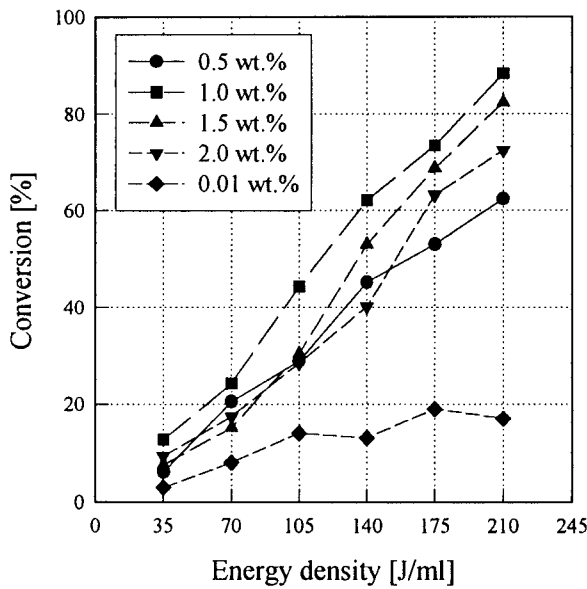


Fig. 6. Variations of conversion with time dependent energy density at 40°C.

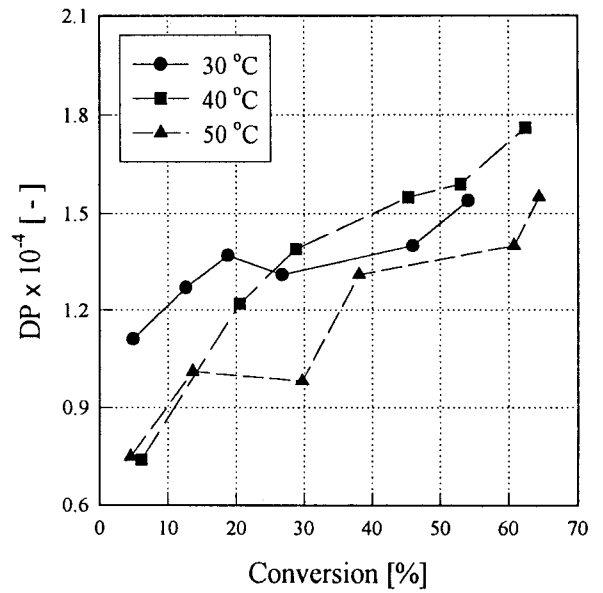


Fig. 8. Variations of DP with conversion for 0.5 wt.% SDS concentration.

함에 따라 매우 낮은 전환율을 나타내었다. 전환율은 SDS의 농도가 1 wt.%이고 반응온도 40°C에서 180분간 반응하였을 때 가장 큰 값을 나타내었다. Fig. 7은 반응온도가 30°C이고 SDS의 농도가 변화할 때의 에너지 밀도에 따른 입자크기의 변화를 나타낸 그림으로써 중합이 진행됨에 따라 입자크기는 전반적으로 증가하였으며 에너지 밀도에 따른 전환율과 입자크기의 변화를 Table 2에 나타내었다. Fig. 8은 전환율에 대한 중합도의 변화를 나타낸 그림으로서 전환율이 증가함에 따라 중합도는 대체적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

4.4. 분자량 분포와 분산도

Fig. 9는 반응온도가 30°C일 때 SDS의 농도 증가에 따른 분산도의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 SDS의 농도가 1 wt.%이고 에너지 밀도가 175 J/ml일 때 분산도는 1.50으로써 가장 낮았으며 이 조건에서 분산도가 매우 좁은 형태를 나타내는 polystyrene latex의 제조가 가능할 것으로 사료된다. 또한 본 연구에서는 제조된 polystyrene latex의 분자량 분포를 Lansing과 Kraemer[14]가 제시한 log-normal 분포함수를 사용하여 도시하였는데 log-normal 분포함수는 다음과 같이 정의되어진다.

Table 2. Conversion and Particle Size with Ultrasound Energy Density, Temperature, and Surfactant Concentration Change

SDS Conc.	Energy density (J/ml) Temp.	Conversion (%)						Particle size (nm)					
		35	70	105	140	175	210	35	70	105	140	175	210
0.5wt.%	30 °C	4.9	12.6	18.8	26.8	46.0	54.1	39.8	34.2	36.6	43.3	42.7	45.0
	40 °C	6.1	20.5	28.8	45.3	53.0	62.4	46.3	50.0	40.7	54.6	58	63.1
	50 °C	4.5	13.6	29.7	38.1	60.8	64.4	41.8	56.6	57.2	43.7	51.1	58.3
1.0wt.%	30 °C	10.7	22.1	34.4	56.9	66.9	85.9	40.0	44.2	58.9	56.5	65.2	70.7
	40 °C	12.7	24.2	44.4	62.1	73.4	88.3	38.0	36.9	42.7	66.7	57.2	55.4
	50 °C	14.5	28.0	52.5	65.1	76.0	85.6	42.3	55.9	56.1	59.6	71.0	60.5
1.5wt.%	30 °C	12.9	24.6	58.5	68.2	70.3	75.4	51.6	55.5	62.7	65.0	58.9	62.3
	40 °C	7.5	15.1	30.4	53.0	68.7	82.4	47.7	53.3	67.8	61.4	60.5	69.2
	50 °C	9.0	18.1	29.1	35.1	60.7	75.2	52.4	58.8	65.3	72.4	64.9	65.5
2.0wt.%	30 °C	9.4	15.5	25.8	34.6	54.0	77.6	56.8	58.0	65.7	62.8	65.3	66.3
	40 °C	9.3	17.4	28.4	40.2	63.2	72.4	61.0	59.6	60.2	69.5	71.8	70.1
	50 °C	9.6	14.1	28.1	50.7	74.7	80.6	55.4	59.6	63.9	65.0	70.5	73.3

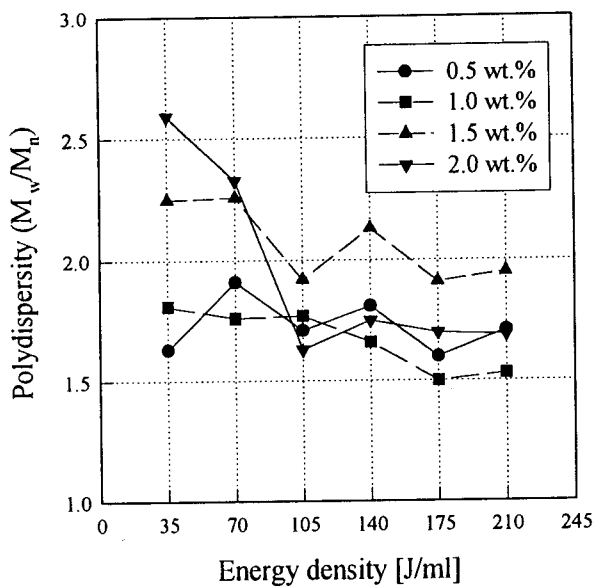


Fig. 9. Variations of polydispersity with time dependent energy density at 30°C.

$$W(M) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \frac{1}{M} \exp\left(-\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0}\right) \quad (4)$$

여기서 분자량 분포, $W(M)$ 은 평균분자량의 함수이고 M_0 와 β 는 보정인자이다. 보정인자로 사용되는 M_0 와 β 는 식 (5)~(7)을 연립하여 계산할 수 있으며, 본 연구에서는 식 (5)와 (6)을 연립하여 β 를 계산하였다.

$$\overline{M}_n = M_0 e^{-\beta^2/4} \quad (5)$$

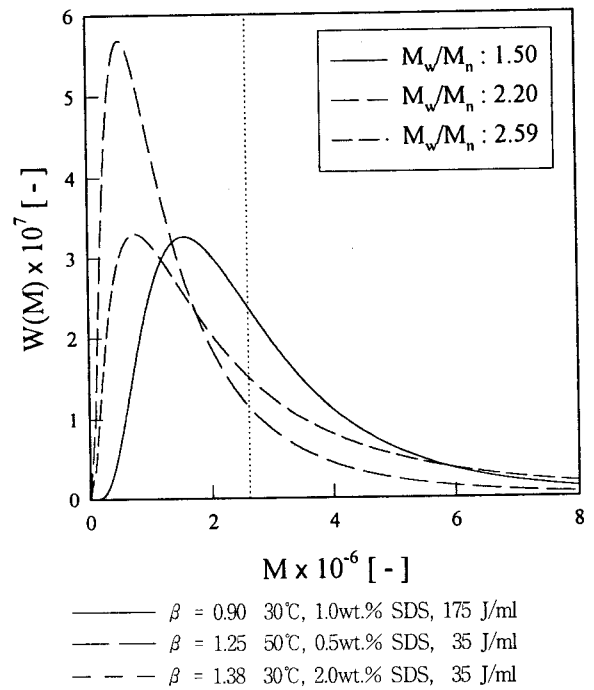


Fig. 10. Log-normal distribution at constant \overline{M}_w .

$$\overline{M}_w = M_0 e^{\beta^2/4} \quad (6)$$

$$\overline{M}_z = M_0 e^{3\beta^2/4} \quad (7)$$

여기서 \overline{M}_n 은 수평균 분자량이고, \overline{M}_w 는 무게평균 분자량, \overline{M}_z 는 z평균 분자량이다. 또한 β 는 분산도를 나타내는 지표로서 β 가 작을수록 좁은 분자량 분포를 나타내며 클수록 넓은 분

자량 분포를 나타낸다. 본 연구에서는 β 값이 0.90~1.38의 범위에서 존재함이 확인되었고 이 결과로 볼 때 매우 좁은 분자량 분포를 갖는 polystyrene latex를 제조할 수 있었다.

Fig. 10은 각각의 실험조건에서 log-normal 분포함수를 이용하여 분자량 분포를 나타낸 그림이다. SDS의 농도가 1 wt.%이고 반응온도 30°C, 에너지 밀도가 175 J/ml일 때의 분자량 분포가 다른 두 가지 중합조건에 비해 무게평균 분자량 M_w 에 가장 근접하였음을 알 수 있고, 이 때의 β 값은 0.90으로써 다른 두 조건에 비해 가장 작음을 알 수 있다. 즉, log-normal 분포함수에서 β 값은 분산도와 비례관계에 있으므로 SDS의 농도가 1 wt.%이고 반응온도 30°C, 에너지 밀도가 175 J/ml일 때 분산도 값이 가장 작음이 확인되었다.

5. 결 론

화학 개시제를 대신하여 초음파 에너지를 조사하여 polystyrene latex를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 화학 개시제 대신 초음파를 활성화에너지로 하여 polystyrene latex를 제조할 수 있었으며, 계면활성제인 SDS의 농도가 증가할수록 중합도는 증가하며, SDS의 농도가 2 wt.%이고 반응온도 30°C에서 180분 반응하였을 때 중합도는 가장 큰 값을 나타내었다. 또한 에너지 밀도와 SDS의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기는 증가와 감소를 반복하였으나 전반적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

2) 에너지 밀도가 증가함에 따라 polystyrene latex의 분자량이 증가하는 경향을 보였으나 중합이 진행되면서 불규칙적인 증가와 감소가 일어났다. 이는 초음파의 영향에 의해 고분자 사슬의 분해로 인해 중합과 해중합이 동시에 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

3) 초음파 에너지를 개시제로 사용하여 polystyrene latex를 제조할 경우 계면활성제의 농도나 에너지 밀도를 조절하므로

써 분산도가 좁은 polystyrene latex의 제조 가능성을 제시할 수 있으며, 본 실험에서 사용된 공정이 다른 고분자 물질의 제조에도 적용 가능할 것으로 사료되어 향후 연구과제로 남는다.

참 고 문 헌

1. A. K. Bhowmick, M. M. Hall, and H. A. Benarey, "Rubber Products Manufacturing Technology", Marcel Dekker Inc., NY(1994).
2. J. T. Overbeek, "Electrochemistry", vol. 1, Massachusetts Institute of Tech. Cambridge, Massachusetts(1981).
3. V. G. Griffing, *J. Chem Phys.*, **20**, 939(1952).
4. T. J. Mason, "Advances in Sonochemistry", vol. 1, JAI Press, NY(1990).
5. T. J. Mason and J. P. Lorimer, "Sonochemistry", John Wiley & Sons, NY(1988).
6. T. J. Mason, "Chemistry with Ultrasound", Elsevier, NY (1990).
7. S. Biggs and F. Grieser, *Macromolecules*, **28**, 4877(1995).
8. M. Ramirez-del-Solar, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, and J. Zarzycki, *J. NonCryst. Solids*, **121**, 40(1990).
9. P. Kruus, M. O'Neill, and D. Robertson, *Ultrasonics*, **28**, 304(1990).
10. R. G. Gilbert, "Emulsion Polymerization", Academic press, London(1995).
11. A. Weissler, *J. Appl. Phys.*, **21**, 171(1950).
12. R. O. Prudhomme, *J. Chem. Phys.*, **47**, 795(1950).
13. B. S. William and W. T. Harald, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4613 (1968).
14. W. D. Lansing and E. O. Kraemer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1369(1935).