Polymer (Korea) Vol. 26, No. 3, pp 353 359 (2002)

고강도 초음파에 의한 PEO의 분해특성에 관한 연구

김형수† · 김미화
단국대학교 공과대학 화학공학과
(2002년 2월 23일 접수, 2002년 3월 30일 채택)

Effect of High Intensity Ultrasonic Wave on the Degradation Characteristics of PEO

Hyungsu Kim† and Miwha Kim
Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
†e-mail : hkim@dku.edu
(Received February 23, 2002;accepted March 30, 2002)

요 약 : 본 연구에서는 고강도 초음파를 이용하여 분자량이 다른 poly(ethylene oxide)(PEO)를 증류수에 분산시켜 초음파 가진(加振) 시간이 PEO의 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 고강도 초음파는 PEO 수용액 상에서 동공 형성 및 파괴를 일으켜서 PEO 거대 라디칼을 형성하였으며 이로 인하여 PEO 자체의 유변학적 성질, 화학 구조 그리고 용융 거동이 현저하게 변화되었다. 초음파 가진에 의하여 PEO의 용융 점도는 감소되었고, 물과 PEO 사슬에서 비롯된 여러 종류의 라디칼들의 상호 작용으로 말미암아 새로운 말단기들이 생성되었다. 아울러 분자량에 따라 상이한 용융 거동을 나타내었는데, 상대적으로 분자량이 큰 경우에는 가진되지 않은 PEO에 비하여 결정화 속도가 느려지고 용융 피크의 강도가 감소되는 특성을 나타내었다.

ABSTRACT : High intensity ultrasound has been applied to a series of poly(ethylene oxide)(PEO)/water systems having different molecular weights of PEO. Major interest was focused on the effect of ultrasonic wave on the melt viscosity, chemical structure and thermal properties of PEO. The expected role of ultrasound used in this study was to generate macroradicals of PEO chains by the formation and subsequent collapse of bubbles. It was found that the melt viscosity and chemical structure of PEO change significantly depending on the sonication time. For the prolonged sonication, PEO chains were significantly degraded and new end groups were formed by the interplay of various radical species. When the molecular weight of PEO was relatively higher, the crystallization rate was decreased and the intensity of the melting peak was reduced.

Keywords : *poly(ethylene oxide), ultrasonic wave, degradation.*

서 론

초음파는 진동수가 가청주파수 영역 (16 Hz - 16 kHz)을 넘는 탄성파로서 주파수 영역에 따라 크게 두 가지로 분류된다. 그 첫째는 약 1 - 10 MHz의 진동수를 가지는 고주파 영역의 초음파로서 의료 기기, 비파괴 검사 등에 활용되며, 두 번째는 20 - 100 kHz의 상대적으로 낮은 진동수를 가지나 높은 에너지를 가지는 고강도 초음파로서 세척기, 플라스틱 또는 금속의 용접 그리고 페인트에 포함된 안료의 분산성 향상 등에 널리 사용되고 있다. 이러한 기존의 응용분야 외에 단량체에 별도의 개시제 없이 초음파를 가진(加振)하여 중합을 실시하거나 고분자 용액에 초음파를 가진하여 고분자의 분해를 유도하는 연구가 보고

되고 있다.[1,2] 그 예로서, 에멀젼 상태에서 styrene이나 methyl metharcrylate의 중합이 시도되어 중합속도와 분자량 그리고 입자의 안정성 등이 고찰되었으며 Price는 고분자 중합에 초음파를 적용할 경우의 장점과 대표적인 특성에 대한 총설을 발표하기도 하였다.[3-5] 아울러 이러한 유기 고분자 이외에도 실리콘 계열의 무기 고분자의 중합도 가능하며 초음파에 의한 중합 개시 효과뿐만 아니라 사용되는 촉매의 빠르고 균일한 분산으로 인하여 수율과 분자량이 증가하고 분자량 분포가 좁아지는 것으로 보고되었다.[6] 한편, 중합과 반대로 고분자를 적당한 용매에 녹여 용액 상태에서 초음파를 가진하여 고분자의 분해를 유도하여 분자량을 조절하는 연구도 수행된 바 있는데, dextran/water 또는 polystyrene (PS)/toluene으로 이루어진 고분자 용액에 가진될 경우 분자량이 감소되고 용액의 점도도 가진 시간이 증가함에 따라 감소하는 현상이 보고되었다.[7]

화합물에 초음파가 가해졌을 때 생기는 화학적인 활성에 대한 원인에 대해서는 여러 가지 이론이 있으나 hot spot 이론이 정설로 받아 들여 지고 있다.[8] 초음파의 반복적인 압축과 팽창에 의하여 액상 매개체 내에 공동 (cavitation)이 형성된 후에 일정한 크기 이상으로 성장되면 공동이 파괴되는데, 이 때 약 5000 ℃와 1000 atm에 달하는 고온 고압의 상태가 도달되어 분자내의 결합을 파괴하여 자유 라디칼을 형성하게 된다는 것이다. 따라서 단량체 화합물에 초음파를 가진하면 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.[6] 이러한 관점에서 볼 때, 고강도 초음파를 적절하게 사용하면 고분자의 분자량과 분자량 분포를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 이미 중합이 끝난 고분자 사슬에 다시 화학적인 활성을 부여함으로써 다른 형태로의 추가 반응이 가능해질 수 있을 것이다.

본 연구에서는 의약, 화장품, 농업, 및 식품 산업에서 중요하게 사용되고 있는 poylethylene oxide(PEO)를 물에 녹여 수용액 상태에서 고강도 초음파를 조사하여 PEO의 특성을 변화시키고자 하였다. 주된 관점은 초음파 가진에 의하여 생기는 PEO의 용융 점도, 화학 구조, 그리고 열적 성질의 변화이다. PEO는 그 자체로도 유용하게 사용되지만, 최종 목적에 따라서 가교를 시키거나 다른 단량체와 공중합을 실행하여 친수/친유 양쪽성을 부여하는 등 다양한 방법의 개질이 시도되어 왔다.[9,10] 본 연구를 통하여 PEO자체의 분해 거동을 이해함으로써, 향후에 다른 종류의 단량체와의 혼합물에 초음파를 가진하여 공중합체를 제조하고자 할 때 유용하게 활용될 수 있는 기초 정보를 확보하고자 하였다.

실 험

시 료. 실험에 사용된 PEO는 점도 평균 분자량이 각각 100000, 200000, 300000인 세 가지 시료로서 Aldrich Chemical Company에서 구입하였다. 각 PEO는 증류수 100 mL에 5 g씩 혼합되어 초음파 반응기에 투입되었다.

초음파 가진 장치. 초음파 조사 장치는 주파수가 20 kHz인 Sonics & Materials의 모델명 VCX 750을 사용하였으며 반응기와의 조합은 Figure 1에 나타내었다. 실험에 사용된 반응기는 Ken Suslick이 고

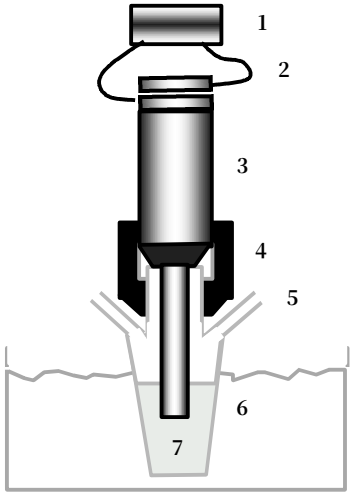

Figure 1. Sonochemical apparatus(Suslick reactor) (1. Power supply 2. Piezoelectric transducer 3. Titanium horn 4. Collar & O-rings 5. Gas inlet/outlet 6. Vessel 7. Reaction Solution).

안한 것으로서 초음파 horn과 반응기 사이의 공간은 O-ring으로 밀폐시키게 되어 있으며 별도의 가스 제어 장치가 있다.[11] 실험 조건은 진폭 50%에서 pulse in과 pulse out을 5:5로 고정시키고 가진 시간에 변화를 주어 최대 60분까지 가진하였다. 가진은 수분의 증발을 방지하기 위하여 밀폐된 조건에서 실시하였으며 가진으로 인한 온도 상승을 방지하기 위하여 22 ℃가 유지되도록 냉각조를 사용하였다.

시편제조 및 특성 평가. 초음파 가진 후의 생성물은 수조에서 130 ℃의 물 중탕에서 증발시킨 후에 다시 75 ℃의 진공건조기에서 24시간 동안 건조하였다. 이렇게 얻어진 시료는 95 ℃, 20000 psi에서 두께 1.5 mm와 지름 2 cm가 되도록 압축 성형한 후 advanced rheometrics expansion system (ARES, Rheometrics Co.)을 이용하여 100 ℃에서 용융 점도를 측정하였다. 변형은 10 %로 유지하고 dynamic oscillatory mode를 적용하여 여러 주파수 (ω)에 대한 complex viscosity (η*)를 얻었다. 가진 후 발생되는 화학 구조의 변화는 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Shimadzu 8501)를 이용하여 조사하였다. 시편의 열적 성질을 살펴보기 위하여 differential scanning calorimetry (DSC, DuPont 2910)를 사용하였다. 시료의 열 이력을 제거하기 위하여 100 ℃에서 10분간 체류시킨 후 10 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 냉각한 후 다시 100 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 질소 분위기에서 측정하였다. 아울러, 시료의 결정화 거동을 알아보기 위하여 같은 방법으로 열 이력을 제거한 후에 결정화 온도 (T_c) 47 ℃까지 급냉시켜서, 이 때 발생되는 열을 시간의 함수로 구하였다.

결과 및 고찰

Figure 2에 초음파 가진 시간에 따른 PEO의 분자량별 용융 점도 변화를 나타내었다. 가진 시간이 10분, 20분, 30분 그리고 60분까지 증가함에 따라 용융 점도는 상대적인 증감을 나타내며 다양하게 변화되었는데, 공통적으로 우선 초기 10분 가진 후에 PEO의 용융 점도는 현저하게 감소되었고, 가진 시간 20분 이후부터는 계속되는 가진에도 더 이상의 추가적인 점도 감소는 일어나지 않았다. 가진되기 전의 점도

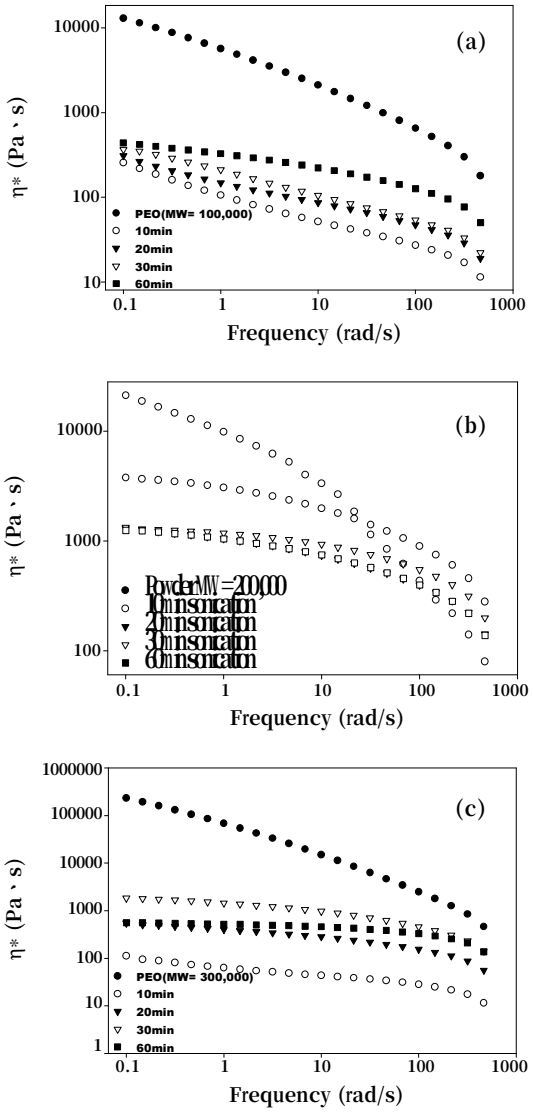

Figure 2. Effect of sonication time on the melt viscosities of PEO: (a) M_W = 100000, (b) M_W = 200000, and (c) M_W = 300000.

값을 고려하면 분자량이 300000인 PEO가 가진 시간 10분 후의 분해가 상대적으로 빨리 일어났음을 알 수 있다. 세 가지 시료 모두가 일정 시간 이상의 계속되는 가진에도 점도 값이 감소하지 않는 결과는 분해 과정이 가진되는 시료의 분자량 또는 점도에 의하여 영향을 받는 것을 의미한다. 즉, 서론에서 설명된 분해 작용기구에 따르면 상대적으로 크기가 큰 분

자들이 공동 파괴 시에 형성된 전단 응력장에 의하여 우선적으로 분해될 것이며 반대로 분자량이 너무 작게 되면 그만큼 응력 완화 시간이 짧아짐으로 해서 급격한 전단 응력 변화에 빨리 적응할 수 있을 것이다. 이렇게 되면 사슬 절단에 필요한 힘이 충분히 전달되지 못하여 분자량이 작아질수록 분해가 지연되거나 더 이상 분해가 되지 않는 상황에 도달되기 때문에 수용액에 존재하는 PEO 사슬들이 초기에 상당한 분해가 일어난 후에는 추가로 분해되지 않는 것으로 해석된다. 이와 유사한 결과가 단백질이나 DNA가 함유된 수용액에서 관찰된 바 있으며, PS/toluene 용액에서는 분해가 일어나지 못하는 한계 분자량이 존재하며 그 값은 약 30000 정도인 것으로 보고되었다.[5] 한편, 일정 시간 이후에 용융 점도가 증가하는 경향은 분해가 지연되거나 더 이상 진행되지 못하는 상황에서 PEO 라디칼들의 재결합이 이루어져 나타난 결과로 생각된다. 여기서 재결합은 반드시 선형 모양을 유지한다고는 볼 수 없으며, 후반부에서 좀더 거론이 되겠으나, 경우에 따라서 복잡한 가교 또는 분지형 구조를 형성할 수 있을 것이다. 가진 시간 10분 이후에 나타나는 점도 변화의 경향을 좀더 자세히 살펴보면 분자량이 100000인 경우와 300000인 경우의 차이를 발견할 수 있다. 전자의 경우는 계속되는 가진에 의하여 점도가 소폭씩 상승하였지만, 후자의 경우는 20분과 30분 가진 후에 비교적 큰 폭의 상승을 보이다가 60분 가진 후에는 다시 감소되는 복잡한 양상을 나타내었다. 10분 가진 후에 두 가지 PEO가 비슷한 정도의 점도 값을 나타내었지만 분자량이 300000의 경우에 그 상승폭이 상대적으로 큰 이유는 위에서 언급한 재결합의 형태의 차이에서 비롯된 결과일 수 있다. 분자량이 상대적으로 큰 경우에는 엉킴의 정도 또한 높기 때문에 분해가 일어나는 동안에 인접한 거대 라디칼들의 상호작용으로 말미암아 선형 이외의 구조를 형성할 수 있는 가능성이 높다고 할 수 있다. 이렇게 형성된 구조는 지속적인 초음파 가진에 의하여 그 구조의 일부가 와해되어 복잡한 형태의 분지형 구조가 생길 수 있을 것이고 이러한 분자 조각들이 재 조합될 때 보다 큰 폭의 점도 상승을 이룰 수 있을 것으로 생각된다. 물론, 분자량이 200000인 시료로부터 얻어진 결과가 다른 두 가지 시료가 나타낸 경향과 다르기 때문에 이런 식의 단순한 해석이 문제가 될 수 있다. 그러나, 한편으로는 가진되기 전의 점도 변화를 볼 때, 분자량이 200000인 시료가 나타내는 점도의 전단율에 대한 의존도가 다른 두 시료의 그것과 상이하여 상대적으로 높은 전단율의 영역에서는 오히려 분자량 100000인 시료보다 낮은 점도 값을 나타내는 사실에 주목할 필요가 있다. 왜냐하면, 초음파가 용액 내에 가진되는 경우는 초음파의 고유 진동수에서 알 수 있듯이 매우 전단율이 높은 영역에 해당될 것이기 때문에 제조사에서 제시한 점도 평균 분자량의 차이 이외의 다른 구조적인 요인이 작용했을 수도 있기 때문이다. 이점에 대하여는 정확한 정보가 없으므로 더 이상의 해석은 배제하기로 한다.

수용액 상에서 초음파에 의하여 분해된 PEO의 화학 구조 변화는 Figure 3을 통하여 알 수 있다. FTIR의 분석 결과 (PEO 분자량 100000의 경우) 3500 cm^{-1}에서 나타난 OH기의 특성 피크의 강도가 초음파가 가진된 후에 증가하는 것으로 나타났으며 1750 cm^{-1}를 전후로 두 개의 피크가 형성된 것을 확인할 수 있었다. PEO/water 혼합 용액에 초음파가 가진되면 앞서 설명한 cavitation 효과에 의하여 물로부터 OH와 H 라디칼들이 형성될 것이며 동시에 PEO 주사슬에 존재하는 C-C결합 또는 C-O결합의 절단으로 인한 거대 라디칼들이 형성될 것이다. 이 때 분해에너지 측면에서 C-O결합이 C-C에 비하여 다소 약하므로 (331 kJ/mol vs. 335-373 kJ/mol) 보다 쉽게 끊어져서 그 수가 많을 수 있을 것이다.[7] 어떻든 이러한 여러 가지 성분들의 존재로 인하여 초음파 가

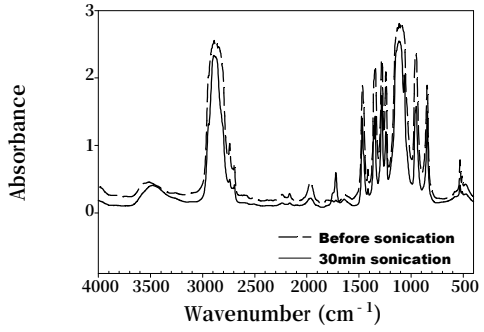

Figure 3. FTIR spectra for pristine PEO and sonicated PEO (M_W = 100000, sonication time = 30 min).

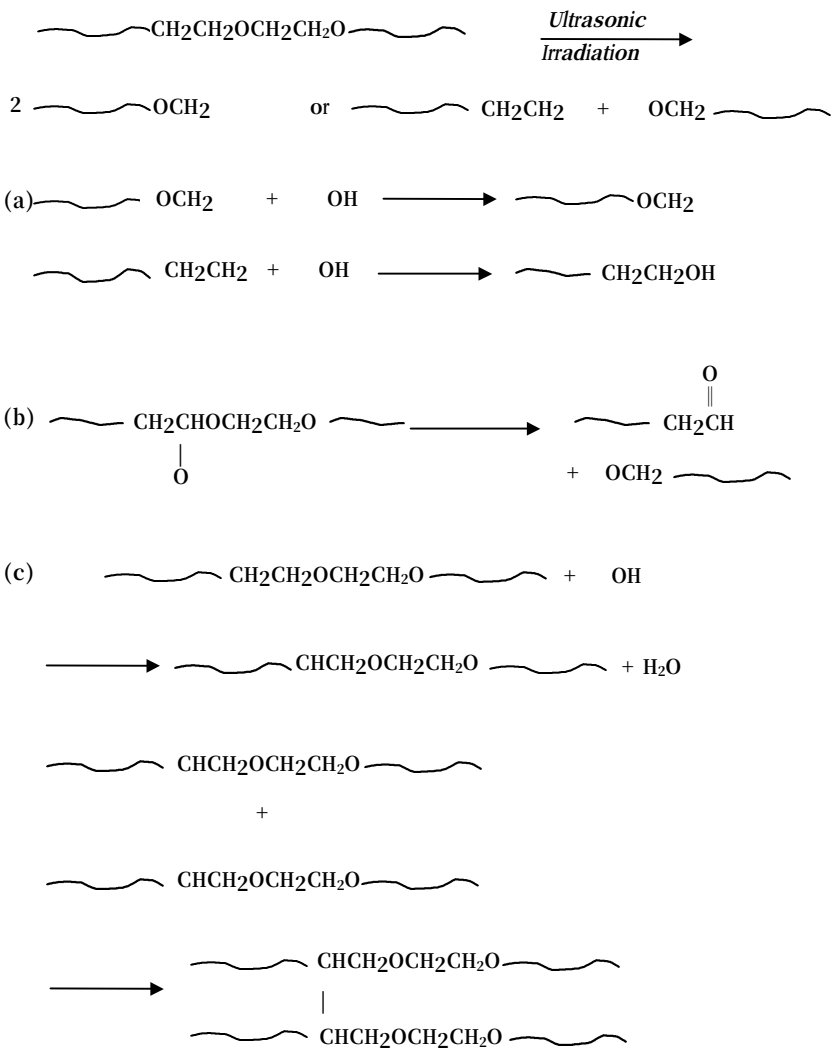

Figure 4. Summary of possible reaction mechanisms during ultrasonic irradiation in PEO/water solution.

진 도중에 발생하는 모든 분해 경로를 밝혀 내기는 매우 어려운 문제가 된다. 다만 OH기의 특성 피크의 증가로부터 주 사슬 절단 후 PEO 거대 라디칼의 말단에는 다시 OH기가 생성되어 전체적으로 그 수가 증가함을 알 수 있고(Figure 4a), 1750 cm^{-1}부근의 피크들은 물 속에 녹아 있는 산소에 의한 산화반응에 의하여 PEO 사슬이 끊어지면서 PEO 사슬의 말단에 형성된 C=O group과 관련이 있다고 판단된다 (Figure 4b). Ethylene oxide의 산화반응은 ether oxygen에 인접한 α - carbon에서 일어나는 것으로 보고된 바 있다.[12] 물론, 이러한 반응 이외에 가진되기 전에 보유하고 있는 말단의 OH기나 가진 도중에 생성된 OH기의 일부가 반응성이 매우 강한 OH라디칼 또는 다른 거대 라디칼에 의하여 공격받아 수소가 제거된 후 또 다른 형태로 전환될 수도 있을 것이다. 한편, 분해반응과 아울러 일어날 수 있는 반응은 주 사슬의 수소가 빠져나간 거대 라디칼들의 결합으로 인한 가교구조의 형성이다 (Figure 4c). Figure 2에서 용융 점도의 측정 결과에 나타난 바와 같이, 초기 분해 이후에 시간이 지나가면서 거대 라디칼들 사이의 재 조합

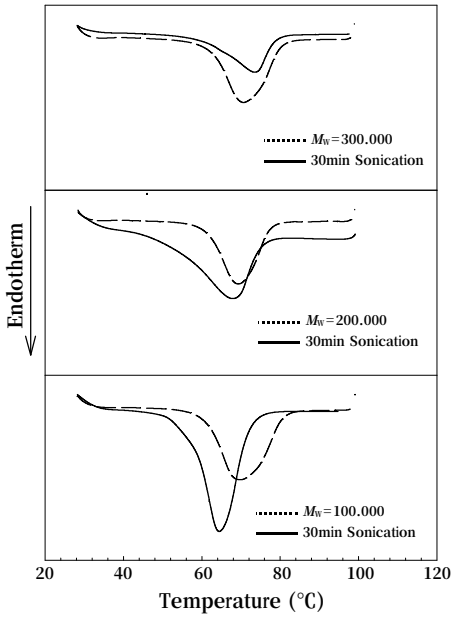

Figure 5. Effect of ultrasonic irradiation on the melting behavior of various PEO's.

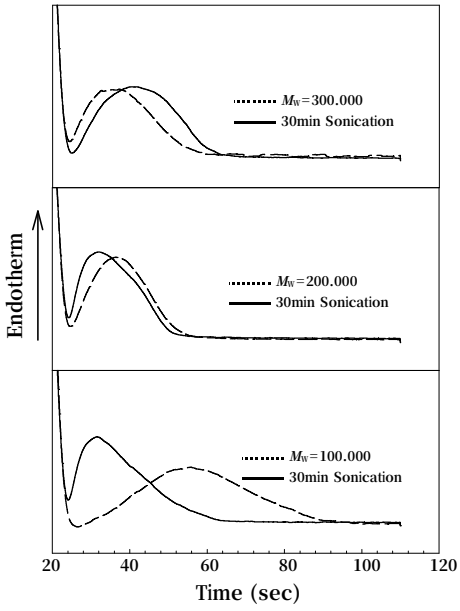

Figure 6. Effect of ultrasonic irradiation on the isothermal crystallization behavior of various PEO's (T_c = 47 ℃).

에 의하여 가교구조가 형성될 수 있을 것이다. 이점에 대하여 정량적으로 해석할 수는 없지만, 다만 가진된 PEO의 열적 특성의 조사로부터, 이러한 구조적인 변화가 PEO의 용융 거동에 영향을 주는 것으로 나타났다. 30분 가진 후에 분자량 100000인 시료의 경우는 용융 피크의 강도가 증가하고 폭이 좁아졌으나, 분자량 200000의 경우는 상대적으로 넓은 온도 범위에서 용융되었으며 300000의 경우는 용융 피크의 강도가 상당히 감소된 것으로 나타났다 (Figure 5). 여기서 용융 피크가 넓어졌다는 것은 다른 종류의 결정이 존재한다는 의미이며 실제로 잘 정의된 분지형 구조의 PEO의 용융거동에서도 유사한 결과가 관찰된 바 있다.[13] 이러한 용융 거동은 등온 결정화 거동에 있어서도 어느 정도의 상관성이 확인되었다. Figure 6은 47 ℃에서 결정화시키면서 얻은 결과로서, 분자량 100000과 200000의 경우는 결정화 속도가 빨라졌지만, 300000의 경우는 오히려 늦어진 것으로 나타났다. 피크의 폭에 있어서는 분자량 100000의 경우는 상대적으로 매우 좁게 나타났으며 200000의 경우에 큰 차이는 없어 보이지만 시간이 증가할수록 새로운 형태의 피크가 형성되어 겹쳐진 모양이 된 것을 알 수 있다. 이에 반하여 분자량 300000의 경우는 비교적 넓은 결정화 피크를 나타내었다. 상대적으로 분자량이 높은 시료에서 Figure 5와 6에서와 같은 경향을 나타내는 것은, 앞서 언급된 바와 같이, 선형구조가 아닌 보다 복잡한 가교 내지는 분지 구조로 말미암아 결정화 속도가 지연되고 상이한 용융 거동을 보이는 것이라고 추측된다.

전체적으로 보다 상세한 반응 경로와 구조 변화들의 규명에는 추가 연구가 필요한 것이 사실이다. 그럼에도 불구하고, 한 가지 중요한 관점은 초음파 가진에 의하여 끊어진 PEO의 주 사슬들이 재결합하는 반응도 일어나지만 상당 부분이 다른 라디칼들과 반응하여 분자량이 감소한다는 것이다. 분자량이 감소된다는 사실은 유변학적 성질의 조절 측면에서 중요할 뿐만 아니라, 만약 중합이 가능한 다른 종류의 단량체가 존재할 경우에는 거대 라디칼과 단량체의 반응으로부터 공중합체가 형성될 수 있다는 또 하나의 중요한 의미를 제공한다. 일반적으로 PEO와 공중합은 PEO의 말단을 중합 가능한 성분으로 개질하여 실시하지만,[14] 본 연구에서 적용한 바와 같이 초음파를 가진하면 별도의 말단기 개질없이도 공중합체를 만들

수 있다. 실제로 PEO/styrene/water로 이루어진 에멀젼계에 초음파를 가진하여 PEO-PS 공중합체의 형성을 확인하기도 하였다.[15]

결 론

PEO/water 혼합계에 고강도 초음파를 가진하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 최초 가진 10분 후에 PEO의 용융점도는 급격한 감소를 나타내었고 20분 이후로는 가진이 계속되어도 더 이상의 점도 감소는 이루어지지 않거나 오히려 증가되는 경향을 나타내었다.

2. 분자량이 가장 큰 300000의 경우가 초기 분해정도가 가장 컸으며 계속되는 가진에서 점도가 상승하는 폭도 크게 나타났다.

3. PEO사슬들의 전반적인 분해로 말미암아 PEO말단에 존재하는 hydroxyl group의 수가 증가하였으며 아울러 산화반응에 의하여 PEO의 말단에 새로운 carbonyl group이 생긴 것으로 확인되었다.

4. 분자량이 100000인 PEO는 가진 후에 결정화도와 결정화 속도가 증가되었으나 분자량이 커질수록 점차 복잡하고 상이한 열적 성질을 나타내었다.

감사의 글 : 이 연구는 2001 학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. T. J. Mason and J. P. Lorimer, "Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry", Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1988.
2. G. J Price, "Current Trends in Sonochemistry", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.
3. S. Biggs and F. Grieser, *Macromolecules*, 28, 4877(1995).
4. H. C. J. Chou and J. O. Stoffer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, 797(1999).
5. G. J. Price, *Ultrasonics Sonochemistry*, 3, 229(1996).
6. G. J. Price, M. P. Hearn, E. N. K. Wallace, and A. M. Patel, *Polymer*, 37, 2303(1996).
7. W. Schnabel, "Polymer Degradation: Principles and Practical Applications", Macmillan Pub., New York, 1981.
8. K. S. Suslick, *Science*, 253, 1397(1991).
9. F. Yoshii, Y. Zhanshan, K. Isobe, K. Shinozaki ,and K. Makuuchi, *Radiation Physics and Chemistry*, 55, 133(1999).
10. H. Otsuka, Y. Nagasaki, and K. Kataoka, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, 3(2001).
11. K. Suslick, "High Intensity Ultrasonic Processors", Sonics & Materials, 2000.
12. G. Botelho, A. Queiros, and P. Gijsman, *Polymer Degradation and Stability*, 67, 13(2000).
13. E. Q. Chen, S. W. Lee, A. Zhang, B. S. Moon, P. S. Honigfort, I. Mann, H. M. Lin, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, B. S. Hsiao, F Yeh, *Polymer*, 40, 4543(1999).
14. M. Maniruzzaman, S. Kawaguchi, and K. Ito, *Macromolecules*, 33, 1583(2000).
15. M. W. Kim, MS Thesis, Dankook University (2002).