

황 이중라디칼이 Polycarbonate, Poly(styrene-co-acrylonitrile), Polystyrene의 유변물성에 미치는 영향

정경민* · 김형수†

단국대학교 화학공학과, *단국대학교 창의융합제조공학과
(2018년 7월 27일 접수, 2018년 8월 31일 수정, 2018년 8월 31일 채택)

Effect of Sulfur Diradicals on the Rheological Properties of Polycarbonate, Poly(styrene-co-acrylonitrile) and Polystyrene

Kyungmin Chung* and Hyungsu Kim†

Department of Chemical Engineering, Dankook University, 152 Jukjeon-ro, Yongin-si, Gyeonggi 16890, Korea

*Department of Creative Convergent Manufacturing Engineering, Dankook University,
152 Jukjeon-ro, Yongin-si, Gyeonggi 16890, Korea

(Received July 27, 2018; Revised August 31, 2018; Accepted August 31, 2018)

초록: Polycarbonate(PC), poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN), 그리고 polystyrene(PS) 용액을 고강도 초음파로 가진 하는 과정에 황을 도입하여 각 고분자의 유변 물성 변화를 조사하였다. 고리구조를 가지는 황 분자들은 초음파의 동공현상으로 인하여 고리가 열려 이중 라디칼로 변형되었고, 고분자 라디칼들과의 결합 반응을 통하여 고분자의 유변물성을 변화시켰다. 가진 시간에 따른 PC, SAN, PS의 용융 점도는 순수한 상태에 비하여 증가되거나 감소되는 특징을 나타내었으나, 각 수지의 전단 담화 경향이 증가되었고 Cole-Cole plot에서는 순수한 고분자의 동일한 점성 대비 높은 탄성을 나타내었다. 응력 완화의 거동에서도 개질된 고분자 완화 시간이 증가된 것으로 확인되었다. 황과 초음파에 의하여 나타난 유변 물성의 변화를 고분자의 사슬 구조 변화와 연관지어 해석하였고, FTIR 분석과 함께 달성 가능한 가지구조의 메커니즘을 제시하였다.

Abstract: The rheological properties of polycarbonate (PC), poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN), and polystyrene (PS) were investigated by introducing sulfur during the sonication of polymer solutions. It was found that the ring of sulfur was opened by the cavitation of ultrasound, producing the sulfur diradicals. These radicals were coupled with the macroradicals, which led to the remarkable changes in the rheological properties of the polymer. Although the melt viscosities of each polymer were increased or decreased depending on the sonication times, the shear sensitivities of PC, SAN, and PS were consistently increased and the Cole-Cole plot of the modified polymer showed higher elastic moduli at the same loss moduli of the pure resin. In the stress relaxation behavior, the relaxation time of each polymer was increased after the modification. The observed rheological properties were explained in relation to the structural variation of polymer chain and a plausible mechanism for the branched structure was proposed along with the FTIR analysis.

Keywords: sulfur, polycarbonate, poly(styrene-co-acrylonitrile), polystyrene, rheological properties.

서 론

황은 자연에서 그 원소 형태로 발견되며 수천 년 동안 사용되어 왔다. 현재 황의 세계적인 생산량은 연간 7천만 톤에 달하며, 대부분은 수소 탈황을 통해 석유 제품을 정제함으로써 생산된다. 황은 전통적으로 농약용 비료와 황산과 같은 필수 화학 물질의 생산에 사용되고 있으며, 가황 공정에 의해

얻어진 고무와 같은 특수 화학 제품의 제조에 매우 중요하게 활용된다.¹

대기 조건 하에서 원소 황은 주로 8원 고리형(S₈)으로 존재하며, 약 120-124 °C에서 녹고 황 분자 고리는 159 °C에서 절단되어 황 이중 라디칼이 생성된다. 이러한 조건에서 S₈은 중합이 가능한 단량체로 작용하여 평형 개환 중합을 거쳐 각 말단에 라디칼이 존재하는 선형 폴리 설펜으로 전환되는 것으로 알려져 있다.² 전통적인 응용분야와 더불어, 원소 황을 사용하는 첨단 소재의 합성은 재료 화학 및 에너지 기술 분야에서 관심이 증가되고 있다. 황은 유기 합성 및 나노 물질 합성의 원료로 유용하게 사용되고 있으며, 다양한 종류의 불

†To whom correspondence should be addressed.
hkim@dankook.ac.kr, ORCID 0000-0002-9087-7855
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

포화 화합물들과의 라디칼 또는 이온 중합을 통하여 고 함량의 황이 함유된 고분자 물질로 전환될 수 있다. 이렇게 제조된 황 함유 공중합체들은 에너지 변환, 적외선 광학, 그리고 자기 치유 재료와 같은 분야에서 우수한 기능을 나타내는 것으로 확인되었다.^{3,4} 이외에도 황의 특성을 이용하여 graphite nanoplate(GNP)의 기계적 안정성을 향상시키는 방법이 시도된 예가 있는데, 이는 황이 고무의 가황공정에서 가교제로 작용하는 것과 유사하게 carbon nanotube(CNT), GNP와 같은 탄소 나노 재료의 표면에 존재하는 풍부한 sp^2 탄소와 화학적으로 반응하여 가교 구조를 달성할 수 있다는 점을 활용한 기술이다.⁵ 다양한 화합물에서 일어나는 탄소-황 화학 반응은 기능성 재료를 생산하는 과정에서 요구되는 구조와 성능 제어에 매우 효과적일 것으로 기대되며 향후에도 그 응용 분야가 확대될 것으로 예상된다.

본 연구에서는 통상적인 열적 개환 온도보다 낮은 온도에서 황이 포함된 고분자 용액에 고강도 초음파를 가진함으로써 동공현상(cavitation)에 의하여 황의 이중 라디칼을 생성하고자 하였다. 잘 알려진 바와 같이, 화합물에 초음파가 가해지면 초음파의 반복적인 압축과 팽창에 의하여 공동이 생성되며, 일정 크기 이상으로 성장된 동공이 파괴될 때 국부적인 고온 고압의 상태가 도달되어 라디칼이 형성된다.⁶ 초음파가 조사되는 고분자 용액에서는 동공이 파괴될 때 용매 분자들의 빠른 움직임과 강력한 충격파에 의하여 전단 응력장이 형성되고, 이러한 환경에 노출된 고분자 사슬에 상당한 마찰이 작용하여 결국 사슬들은 끊어지게 된다.⁷⁻¹⁰ 이러한 과정에서 황 이중 라디칼이 생성되면 각 말단 위치에서 고분자의 거대 라디칼들과의 상호 반응을 통하여 순수한 고분자 용액에 초음파를 가진하는 경우와는 다른 결과를 기대해 볼 수 있다. 예를 들어, 순수한 고분자 용액의 초음파 가진에서는 사슬 절단에 의한 분자량 감소가 전형적으로 발생되지만, 황 분자의 양쪽 말단에 생성된 라디칼이 각각 고분자 라디칼과의 결합 반응을 통하여 분지 또는 가교 구조의 형성을 유도할 수 있다. 황에 의한 가교 반응은 불포화 상태의 고분자에서 널리 활용되고 있지만, 이중 결합이 존재하지 않는 고분자에 적용된 예는 많지 않다. 고분자의 사슬 구조는 고분자 물질의 물리적인 성질과 가공성을 제어하는 매우 중요한 인자이므로 황을 이용한 포화 고분자의 구조 변환은 특정 목적에 따라 유용하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다. 황이 포함된 용액에서 고강도 초음파에 의한 황 이중 라디칼의 생성과 고분자와의 결합 여부를 확인하고, 개질된 polycarbonate(PC), poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN), 그리고 polystyrene(PS)의 유변 물성을 조사하였다.

실 험

재료. 본 연구에 사용된 재료는 상업화된 물질로써 PC는

롯데첨단소재사의 SC-1080($M_w=28000$)을 사용하였다. SAN은 AN 함량이 24 wt%이고 M_n 과 M_w 가 각각 59000과 127000인 롯데첨단소재사의 AP-71이었으며, PS는 LG화학의 20HRE(MI=17 g/10 min, 230 °C, 3.8 kg)을 사용하였다. Sulfur는 Shinyo Chemical 사의 시료를 사용하였다. 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH, 분자량=394.32 g/mol)는 Sigma-Aldrich 사로부터 구입하였고, 용액 제조를 위하여 사용된 용매는 THF이며 Sigma-Aldrich 사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

고분자 개질. 고강도 초음파를 이용한 고분자/황 혼합 용액의 개질 반응은 Horn 유형의 가진기가 사용되는 Suslick 반응기에서 진행되었다.¹¹ 초음파 가진기는 주파수가 20 kHz인 Sonics & Materials사의 VCX750을 사용하였다. 초음파의 강도는 기계적으로 조사 가능한 최대 진폭의 50%로 고정시켜 진행하였으며, 5분, 10분, 15분, 20분 동안 가진하였다. 반응물에 초음파를 가진하기에 앞서 반응기 내부에 아르곤 가스를 주입하여 산소를 제거하였으며, 반응기의 온도는 황 순환기를 이용하여 5 °C로 일정하게 유지시켰다.

고분자 용액의 제조를 위하여 THF 100 mL에 대하여 고분자를 5 g 사용하였고, 황은 고분자의 1 wt%에 해당하는 0.05 g을 첨가하였다. 주어진 조성의 혼합물을 2시간 동안 자성 교반하여 완전히 녹인 후에 초음파 반응기에 투입하였다. 초음파 가진이 완료된 용액으로부터 시료를 회수하기 위하여 반응매로서 *n*-hexane 100 mL를 첨가하여 24시간 동안 밀봉된 상태로 상온에 방치하였다. 침전 후 여과된 시료는 시편 제조에 앞서 진공 오븐을 이용하여 80 °C에서 24시간 동안 건조되었다. 유변 물성 측정을 위한 시료는 Haake minijet pro piston injection molding system(thermo scientific)을 사용하여 직경 25 mm, 두께 1 mm의 디스크 형태로 제조되었다. 사출기의 실린더와 금형의 온도는 각각 260와 140 °C로 설정하였고 400 bar의 압력을 5초간 가한 후 200 bar의 압력을 2초 동안 유지하였다.

분석 및 측정. 초음파 효과에 의한 황 라디칼의 형성을 확인하기 위하여 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Vis spectrophotometer, Mecasys 2120 UV)를 이용하였다. 이 때 분석되는 시료는 THF 100 mL에 DPPH 0.1 g과 황 1 g이 첨가된 용액에 초음파를 조사한 후에 20배 희석되었다. DPPH는 잘 알려진 라디칼 소거제로서 반응물 내에 생성된 라디칼들과 결합되면 520-530 nm 파장 범위에서의 자외선 흡광도가 감소되는 특성을 나타낸다.¹² 이러한 사실에 근거하여 본 연구에서는 알려진 농도의 DPPH 용액들로부터 흡광도와 농도의 보정식을 얻어 초음파 가진에 의한 황라디칼의 농도 변화를 정량적으로 구하고자 하였다. 초음파 가진에 의해 개질된 고분자의 구조적인 분석을 위해 FTIR(PerkinElmer, Spectrum Two)을 사용하였다. 시료 분석을 위해 측정할 고분자 0.05 g을 THF 10 mL에 녹인 후 용액을 KBr window(5×10 cm, 15 mm aperture)에 0.1 mL를 적가하였다. 용액이 KBr window

에 코팅될 수 있도록 건조시킨 후 기기 안에 삽입하여 측정하였다. 유변물성 측정을 위해 plate-plate 유형의 회전형 레오미터(Anton Paar, MCR500)를 사용하였다. 측정은 0.1~100 rad/s의 주파수 범위를 적용하여 230 °C에서 시행하였다. 저장탄성률(G'), 손실탄성률(G'') 및 복소점도(η^*)를 선형 점탄성 범위인 1%의 변형률에서 측정하였다. 재료의 완화 거동을 조사하기 위하여 5%의 초기 변형률에 대한 응력 완화(stress relaxation) 실험을 진행하여 시간에 따른 응력완화 모듈러스 ($G(t)$)를 측정하였다.

결과 및 토론

황 라디칼의 형성. Figure 1에 초음파가 가진 DPPH/황 혼합 용액과 순수한 DPPH 용액의 UV 흡광도 분석 결과를 나타내었다. 동일한 농도의 DPPH에 대하여 황이 첨가되고 초음파가 가진 시료의 520 nm 부근에서의 흡광도는 순수한 DPPH보다 낮게 측정되었으며, 가진 시간에 비례하여 감소되는 경향을 확인하였다(Figure 1(a)). 이렇게 측정된 흡광도 값을 별도로 준비한 보정식에 대입하여(Figure 1(b)) 가진 시간에 따른 DPPH와 황 라디칼의 농도 변화를 계산하였고

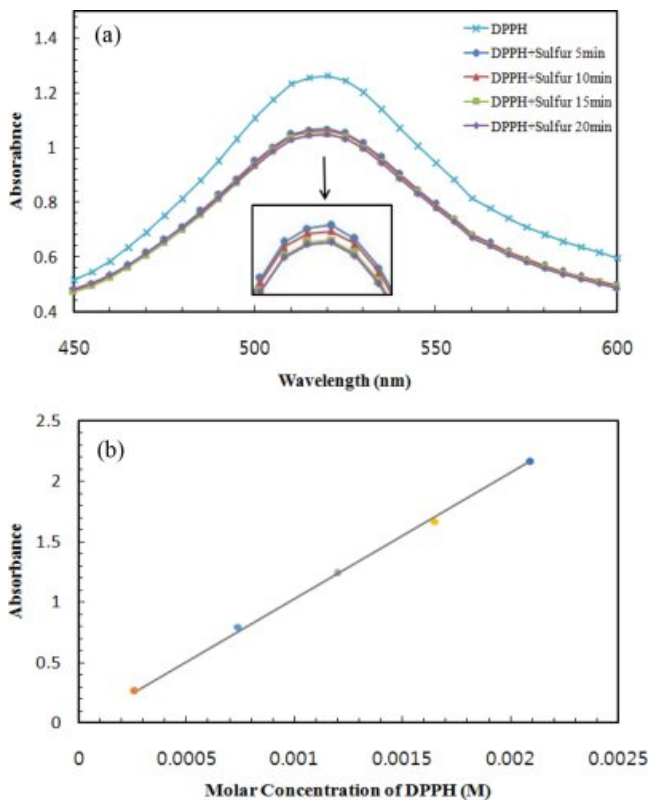


Figure 1. UV spectra for sonicated mixtures of DPPH and sulfur: (a) effect of sonication time on the absorption spectra; (b) absorbance at 520 nm vs molar concentration of DPPH.

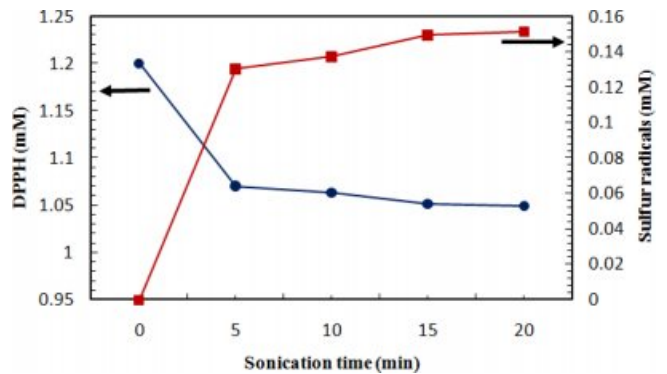


Figure 2. Effect of sonication time on the concentrations of DPPH (left axis) and sulfur radicals (right axis).

그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 적용된 가진 시간 범위에서는 최초 5분간의 초음파 가진 후에 황 라디칼의 농도는 현저하게 증가되었으며, 추가로 주어진 가진 시간대에서는 완만한 농도 변화를 나타내었다. 이 결과는 앞서 언급된 열적 개환 온도(159 °C)보다 낮은 온도(5 °C)에서 가해진 초음파에 의하여 황 라디칼들이 생성되었고 이 라디칼들이 DPPH와 결합하였음을 나타내고 있다.

PC, SAN, PS의 유변물성. 황이 포함된 용액에 주어진 초음파 조사에 의하여 황 라디칼이 생성됨을 확인하고, 본 연구에서 다루고자 했던 PC, SAN, 그리고 PS 용액에 황을 투입하여 초음파를 가진할 경우 각 고분자의 유변물성에 어떠한 변화가 나타나는지를 조사하였다. Figure 3(a)에서 볼 수 있듯이, 10분 동안 가진된 PC의 복소 점도는 순수한 PC보다 증가되었고, 5분, 15분 그리고 20분간 가진된 시료들의 복소 점도는 순수한 PC 대비 다소 높거나 유사한 수준을 나타내었다. Figure 3(b)에는 G' 와 G'' 값을 Cole-Cole plot의 형태로 나타내었다.¹³ Cole-Cole plot에서는 주파수의 범위가 포함되어 있지 않지만, 낮은 값의 G' 와 G'' 이 상대적으로 저주파수 영역의 응답특성을 나타낸다. 순수한 PC와 황으로 개질된 PC의 Cole-Cole plot의 모양은 고주파수 영역에서는 거의 일치하지만 저주파수 영역에서는 가진 시간에 따라 그 모양이 달라지는 것을 볼 수 있다. 가진 시간의 증가에 따라 선형적인 변화는 보이지 않지만 10분과 15분간 가진된 시료의 경우에 동일한 G'' 값에서 순수한 PC보다 높은 G' 값을 나타내었다. 초음파와 황에 의한 고분자의 개질 효과는 응력 완화 거동의 조사에서도 확인되었다. Figure 4에 나타난 바와 같이 개질된 PC(가진시간 10분)의 완화 거동은 1초 이내에서는 순수한 PC의 그것과 유사하지만 이후에는 더 높은 완화 모듈러스 값이 유지되어 총 응력 완화 시간이 증가되었다.

Figure 5(a)에 황이 첨가된 SAN의 용융 점도 변화를 초음파 가진 시간별로 나타내었다. 개질된 SAN의 복소 점도는 초음파 가진 시간에 따라 상대적인 증감은 있으나 순수한 SAN에 비하여 전반적으로 감소하였으며, 주파수에 대한 민

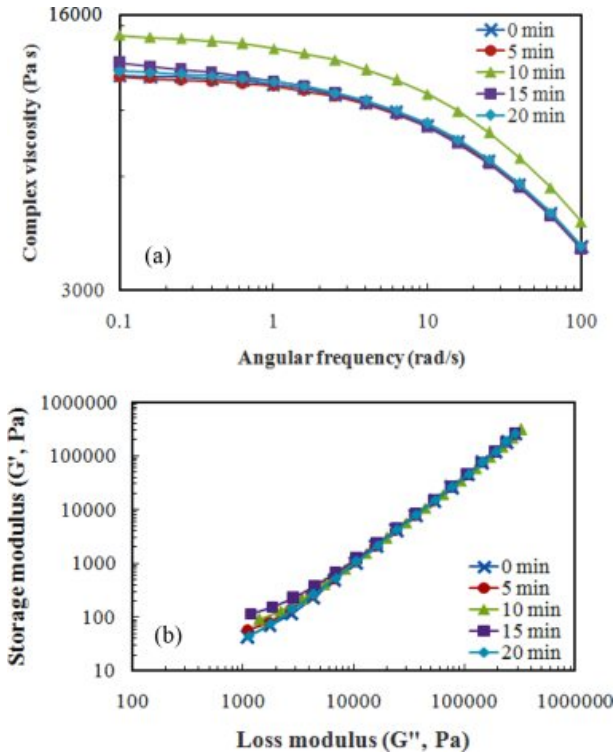


Figure 3. Effect of sonication time on the rheological properties of PC/Sulfur at 230 °C: (a) complex viscosity; (b) Cole-Cole plot.

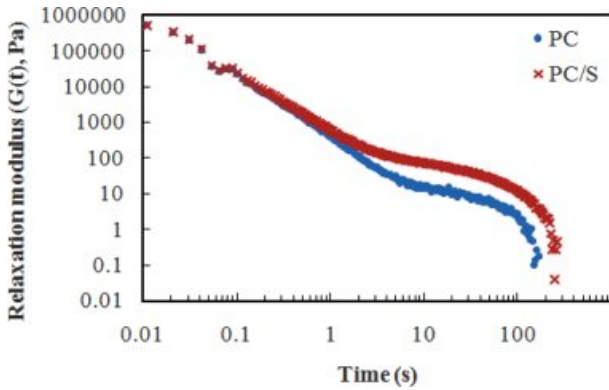


Figure 4. Stress relaxation behavior of pure PC and PC/Sulfur (10 min sonication) at 230 °C (strain = 5%).

감도가 증가되는 경향을 보였다. 특히 0.1 rad/s 부근의 저주파수 범위에서는 10분간 가진된 시료의 점도가 순수한 SAN의 영점 전단점도보다 높게 나타났다. 개질된 SAN의 Cole-Cole plot을 Figure 5(b)에 나타내었다. 동일한 G'' 값에 대하여 개질된 SAN의 G' 값이 순수한 SAN의 경우보다 높게 나타났으며, 적용된 가진 시간 범위에서 개질된 SAN의 Cole-Cole plot은 모두 유사한 경향을 보였다. 응력 완화 거동에 있어서도 개질된 SAN(가진 시간 10분)의 완화 모듈러스 값이 높게 유지되어 순수한 SAN보다 완화 시간이 증가하는 것으

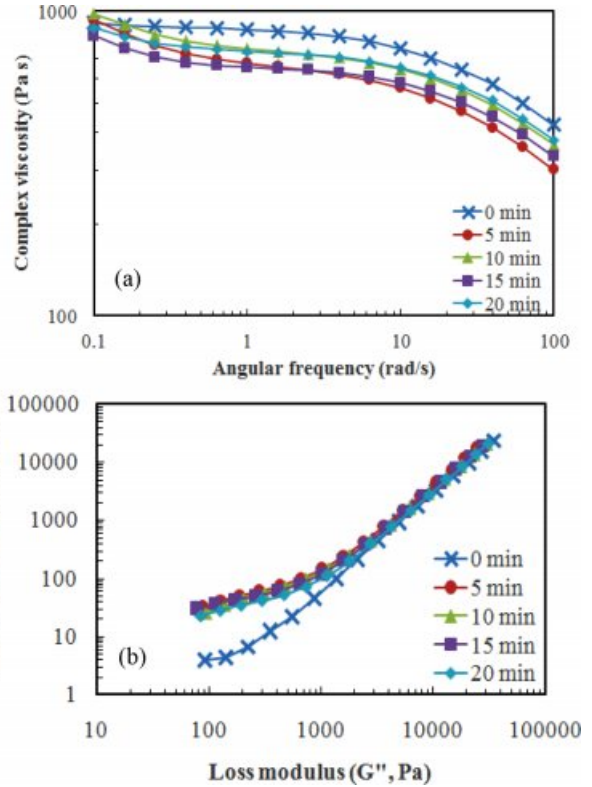


Figure 5. Effect of sonication time on the rheological properties of SAN/Sulfur at 230 °C: (a) complex viscosity; (b) Cole-Cole plot.

로 나타났다(Figure 6).

Figure 7(a)에는 황이 첨가된 PS의 용융 점도 변화를 초음파 가진 시간별로 나타내었는데, PC와 SAN의 경우와는 매우 상이한 경향을 나타내었다. 우선 순수한 PS의 영점 전단 점도가 다른 두 고분자에 비하여 큰 폭으로 상승하였는데, 5분간 가진된 시료의 영점 전단 점도는 개질 후에 약 33% 정도 증가되었다. 아울러, 5분 이후 계속된 가진에 의하여 점도 값의 증감이 나타났지만, 주어진 가진 조건에서 얻어진 복소 점도는 순수한 PS보다 높게 유지되었다. 개질된 PS의 Cole-Cole plot과 응력 완화 거동에서 나타난 경향은 PC와 SAN의 경우와 유사하게 나타났다(Figures 7(b), 8).

잘 알려진 바와 같이 진동모드에서 측정된 고분자 용융체의 유변 물성은 고분자의 미세구조와 밀접한 관계가 있다.¹⁴ 용융 점도의 주파수(또는 전단율) 의존성은 주어진 고분자의 분자 구조에 따라 민감하게 달라지게 되는데, 특히 Cole-Cole plot은 블록 공중합체와 고분자 블렌드의 미세구조 분석에 활용될 수 있으며, 고분자의 분자구조 형성 및 분자량 분포 변화를 확인할 수 있는 유용한 방법을 제공한다.¹⁵⁻²⁰ 예를 들어, 순수한 고분자에서 긴사슬 분지 또는 젤 형성에 의하여 고분자의 구조가 변환되면 분자량 분포가 넓어지고 분자량이 증가하는 효과로 인하여 멱수 법칙 지수(power law index, n)가

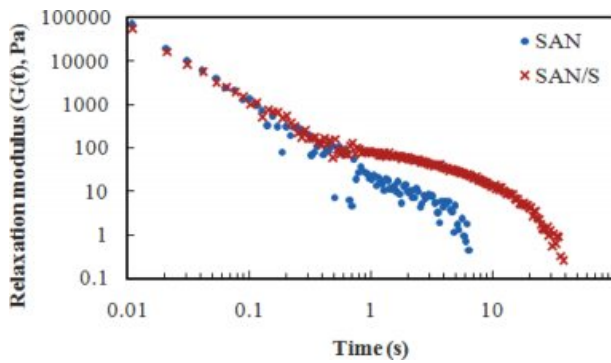


Figure 6. Stress relaxation behavior of pure SAN and SAN/Sulfur (10 min sonication) at 230 °C (strain = 5%).

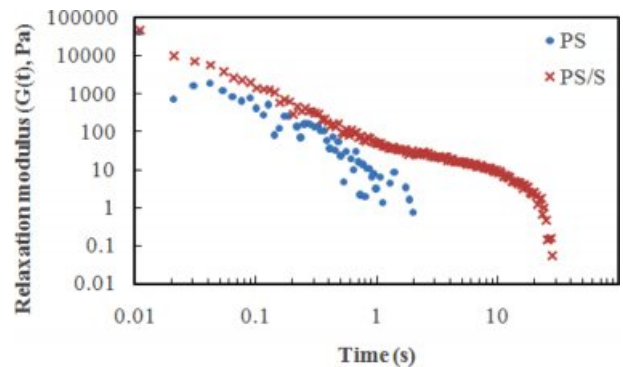


Figure 8. Stress relaxation behavior of pure PS and PS/Sulfur (10 min sonication) at 230 °C (strain = 5%).

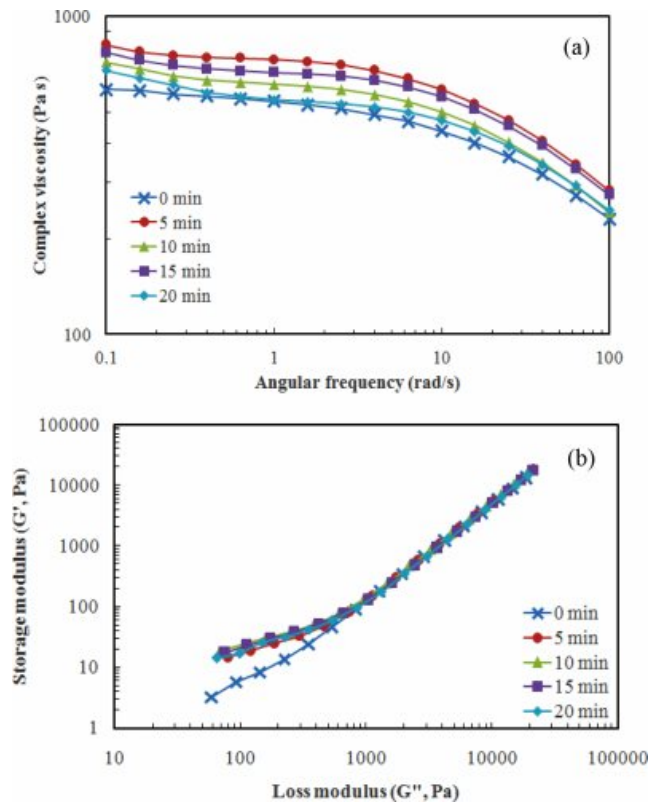


Figure 7. Effect of sonication time on the rheological properties of PS/Sulfur at 230 °C: (a) complex viscosity; (b) Cole-Cole plot.

감소하게 되며, 동일한 G'' 값에 대한 G' 값이 증가한다. 따라서 Figures 3-8에 나타난 결과는 변화의 정도가 서로 차이는 있으나 황이 첨가된 상태에서 가해진 초음파에 의하여 유도되는 고분자의 구조변화와 관련이 있는 것으로 판단된다. Table 1에 선형회귀분석을 통해 얻어진 각 고분자의 멱수 법칙 지수와 Cole-Cole plot의 기울기 값을 요약하였다. 멱수 법칙 지수는 0.1-1 rad/s의 낮은 주파수 영역에서 구하였으며, Cole-Cole plot의 기울기는 terminal 영역의 데이터로부터 계

산하였다. 가진 시간이 20분일 때 이전까지 감소하던 값들이 다시 증가되었고 PC의 경우에 SAN과 PS에 비하여 변화폭이 작지만, 전반적으로 개질된 고분자의 경우 멱수 법칙 지수와 Cole-Cole plot이 기울기가 감소되는 것을 확인할 수 있다.

분자 구조 변환 메커니즘. 황과 초음파에 의하여 유도된 고분자의 구조 변환은 다양한 라디칼들의 결합 반응과 라디칼의 사슬 이동이 포함된 일련의 과정을 통하여 이루어진다. 고분자 사슬들의 분해와 결합이 동적으로 발생하는 복잡성으로 인하여 정확한 구분이 어렵지만, 분자구조 또는 가교 구조의 형성과정에 대하여 다음과 같이 유추해 볼 수 있다.

용액 내에 가해진 초음파에 의하여 공동현상이 발달되면 S_8 은 고리가 열려 황의 개수가 8개 또는 그 이하의 이중 라디칼($\cdot S_x$)로 전환되고, 고분자들은 사슬의 절단에 의하여 거대 라디칼들을 생성하게 된다. 이 거대 라디칼(라디칼이 사슬 끝에 존재하므로 말단 라디칼이라고 명명)이 주변에 존재하는 고분자로부터 수소를 탈취하면 고분자의 주사슬에 라디칼(라디칼이 사슬 내부에 존재하므로 내부 라디칼이라고 명명)이 형성되고 이어서 이 자리에 황 라디칼의 한 쪽이 결합됨으로써 구조 변환이 진행될 수 있다. 이 상태에서 남아 있는 다른 한 쪽의 황 라디칼에 말단 라디칼이 결합된다면 분자구조가 형성될 것이며(Figure 9(a)), 수소가 탈취된 다른 내부 라디칼이 결합된다면 가교구조가 형성될 것이다(Figure 9(b)). 이러한 상황을 명확히 구분하여 설명해 줄 수 있는 데이터가 부족하지만 Figure 10에 제시한 FTIR 분석 결과를 통하여 황과 탄소의 결합을 부분적으로 확인할 수 있다. 이전의 연구 결과에 따르면, CH_2-S 결합이 존재할 경우 $1435-1410\text{ cm}^{-1}$ (CH_2 의 변형)과 $1270-1220\text{ cm}^{-1}$ (CH_2 의 앞뒤흔들진동, out-of-plane wagging) 부근에서 피크가 관찰된다.²¹⁻²³ Figure 10(a)와 10(b)에서 볼 수 있듯이 개질된 SAN에서는 1410 cm^{-1} 에서 새로운 피크가 확인되었고, PS에서는 1228 과 1195 cm^{-1} 에서 새로운 피크들이 관찰되었다. 이 결과를 근거로 SAN과 PS 고분자들은 Figure 9(a)에 제시된 메커니즘에 따라 가지구조를

Table 1. Power Law Indices Estimated in the Range of 0.1-1 rad/s and Terminal Zone Slopes of G' vs G''

	Power law index (n)			Slope		
	PC	SAN	PS	PC	SAN	PS
Pure	0.979	0.979	0.962	1.46	1.22	1.22
Sulfur 5 min	0.977	0.858	0.957	1.38	0.57	0.85
Sulfur 10 min	0.967	0.886	0.930	1.35	0.67	0.71
Sulfur 15 min	0.952	0.899	0.939	1.17	0.49	0.73
Sulfur 20 min	0.973	0.926	0.906	1.46	0.57	0.73

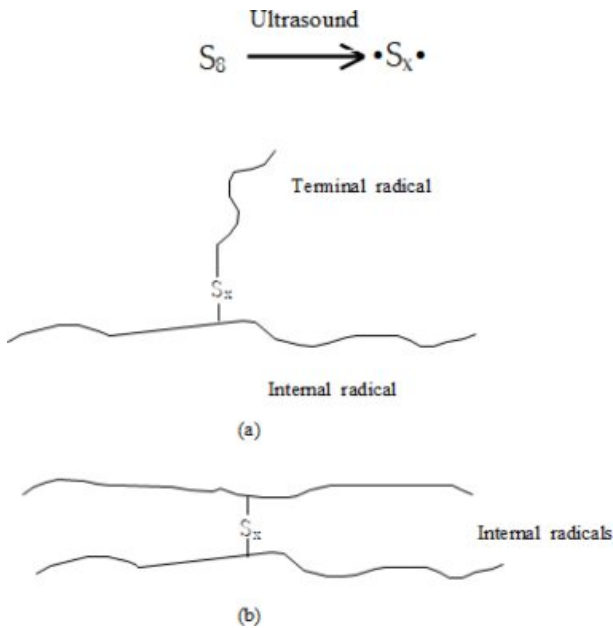


Figure 9. Mechanisms of chain branching (a); crosslinking (b) promoted by reactions between sulfur diradicals and macroradicals.

형성한 것으로 해석된다. 라디칼 반응에 의하여 가지 구조가 형성되기 위해서는 사슬 내부에서의 수소 탈취가 선행되어야 하는데, 이 조건은 SAN과 PS의 스티렌 단위에 존재하는 벤질 위치에서 용이하게 충족될 수 있다. 즉, 수소가 탈취된 후 생기는 벤질 라디칼은 공명에 의한 안정화가 가능하기 때문에 다른 위치에서 보다 우세하게 수소 탈취 반응이 일어날 수 있으며 여기에 황 라디칼의 한 쪽이 결합되고 다른 한 쪽에 스티렌 단위가 절단되어 생긴 거대 라디칼이 결합되면 $\text{CH}_2\text{-S}$ 의 결합이 형성될 수 있게 된다. 이러한 공통점에도 불구하고 SAN과 PS가 개질 후에 나타내는 상이한 유연학적 거동은 반복 단위의 구성에서 원인을 찾을 수 있다. 두 고분자가 공통적으로 스티렌 단위를 보유하고 있지만 SAN에는 acrylonitrile 단위가 있고 이 작용기와 황 사이에 고리화 반응이 가능한 것으로 보고된 바 있다.²⁴ 즉, 생성된 황 라디칼들의 일부가 SAN의 개질 반응보다는 고리화 반응에 참여하여 PS와는 다른 경향의 유연 물성을 나타내는 것으로 판단된다.

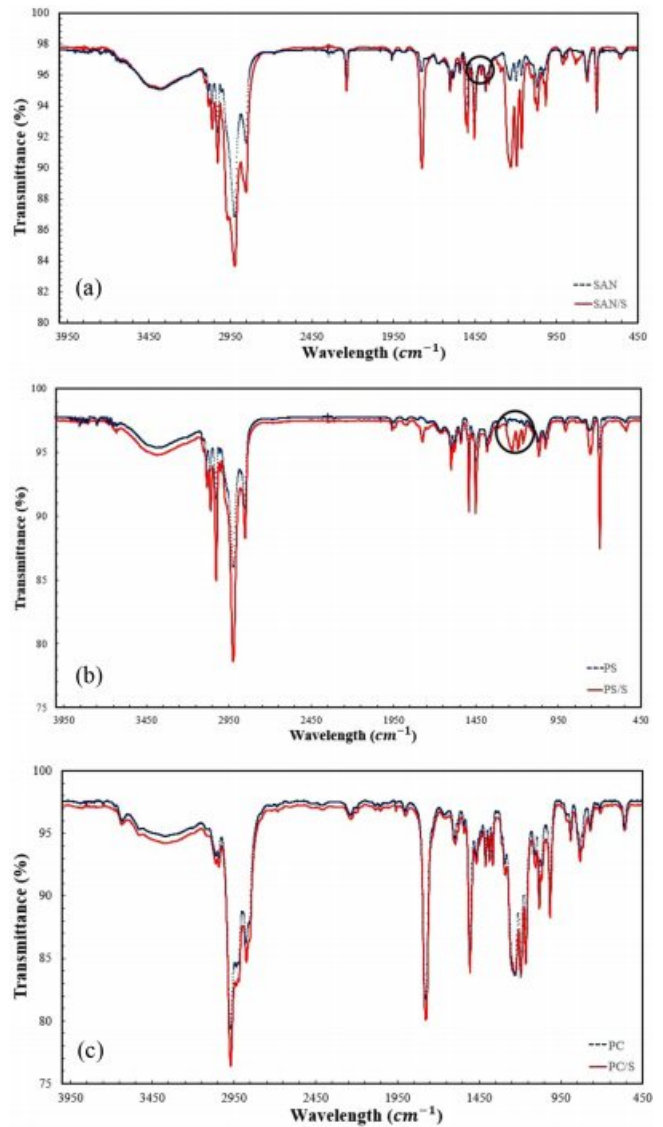


Figure 10. FTIR spectra of sonicated (10 min sonication) polymers with sulfur: (a) SAN; (b) PS; (c) PC.

한편, 탄소 라디칼의 안정성 측면에서 보면, 벤질 수소가 존재하지 않는 PC에서는 bisphenol-A 단위에 존재하는 메틸 그

룹에서 수소 탈취가 일어날 수 있으나 탈취 후 생성되는 라디칼이 1차 구조이기 때문에 SAN이나 PS에 비하여 수소 탈취 반응이 다소 제한적일 것으로 판단된다. 이러한 이유로 인하여 PC의 경우에 유변 물성의 변화가 다른 두 고분자들보다 상대적으로 작게 나타난 것으로 생각해 볼 수 있다. PC의 FTIR 분석 결과 SAN과 PS와는 달리 개질 전과 후의 피크가 거의 동일하게 나타났는데(Figure 10(c)), 이 또한 PC의 라디칼 반응이 충분히 활성화되지 않아서 나타난 결과로도 해석될 수 있다. 그러나 한편으로는 PC 고유의 흡수 피크들의 위치가 C-S의 특성 피크들과 겹칠 수 있으므로(예: 순수한 PC에 1410 cm^{-1} 부근에 피크가 존재함) 주의가 필요하며 단순한 판단은 적절하지 않다. 아울러 PS의 경우에 개질 후에 나타난 점도 상승이 가교 구조(황 이중 라디칼 말단에 PS 내부라디칼들이 결합하는 경우에 해당)와도 관련이 있을 수 있다. 이러한 구조에서는 C-S의 연신과 관련된 피크들이 1085 , 725 , 692 cm^{-1} 부근에서 나타나는 것으로 알려져 있지만,^{22,23} Figure 10에 나타난 스펙트럼에서는 이와 관련된 새로운 피크들이 관찰되지 않았다. SAN과 PS의 FTIR 분석에서 추가로 나타난 새로운 피크들(예: SAN의 890 cm^{-1} , PS의 1771 cm^{-1})의 규명과 황과 초음파로 개질된 고분자에서 진행된 사슬구조의 변환 과정을 명확하게 설명하기 위하여 보다 정밀한 구조 분석이 진행되어야 한다.

결 론

고분자 용액에 고강도 초음파를 가진다면 고분자들의 분해가 진행되어 분자량이 감소되어 용융점도가 감소되는 것이 일반적인 현상이다. 그러나 고분자 용액에 황을 첨가하고 초음파를 가진할 경우에는 오히려 용융 점도가 증가되거나 고분자의 점탄성이 변화될 수 있음을 본 연구를 통하여 확인할 수 있었다. 보다 다양한 종류의 고분자를 대상으로 추가 연구가 필요하겠으나, 황과 초음파로 개질된 PC, SAN, PS는 용융 점도의 전단 담화 정도가 증가되었고, Cole-Cole plot에서 동일한 점성 대비 높은 탄성을 나타내었다. 측정된 유변 물성의 값들이 초음파 가진 시간에 비례하여 일관성 있게 증가하거나 감소하지 않는 복잡성이 존재하고 개질 후의 사슬 구조에 대한 정밀한 분석이 부족하였지만, 황의 이중 라디칼과 고분자의 거대 라디칼들의 상호작용을 통하여 고분자의 구조가 변환되고 이로 인하여 유변 물성이 달라진다는 점은 실용적으로도 중요한 의미가 있다. 고분자 재료는 최종 사용 목적에 따라 다양한 종류의 용액 또는 용융 가공 공정을 거치게 되는데, 이 때 각 공정의 특성에 적합한 유변 물성의 제어가 제품 생산에 필수적인 요소로 작용하기 때문이다.

참 고 문 헌

1. G. Kutney, *Sulfur: History, Technology, Applications and Industry*, ChemTec Publishing, Toronto, 2007.
2. W. J. Chung, J. J. Griebel, E. T. Kim, H. Yoon, A. G. Simmonds, H. J. Ji, P. T. Dirlam, R. S. Glass, J. J. Wie, N. A. Nguyen, B. W. Guralnick, J. Park, A. Somogyi, P. Theato, M. E. Mackay, Y.-E. Sung, K. Char, and J. Pyun, *Nat. Chem.*, **5**, 518 (2013).
3. J. Lim, J. Pyun, and K. Char, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 3249 (2015).
4. J. J. Griebel, R. S. Glass, K. Char, and J. Pyun, *Prog. Polym. Sci.*, **58**, 90 (2016).
5. G. Carotenuto, V. Romeo, S. D. Nicola, and L. Nicolais, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 94 (2013).
6. T. J. Mason and J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
7. P. R. Gogate and A. L. Prajapat, *Ultrason. Sonochem.*, **27**, 480 (2015).
8. H. Fujiwara and K. Goto, *Polym. Bull.*, **23**, 27 (1990).
9. G. J. Price and P. J. West, *Polymer*, **37**, 3975 (1996).
10. M. Choi, K. Lee, J. Lee, and H. Kim, *Macromol. Symp.*, **249**, 350 (2007).
11. J. Kim, Y. Kim, and H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 322 (2009).
12. O. P. Sharma and T. K. Bhat, *Food Chem.*, **113**, 1202 (2009).
13. K.S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
14. J. M. Dealy and R. G. Larson, *Structure and Rheology of Molten Polymers*, Hanser Publishers, Cincinnati, 2006.
15. C. D. Han and K. W. Lem, *Polym. Eng. Rev.*, **2**, 135 (1983).
16. H. K. Chuang and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2205 (1984).
17. C. D. Han, J. Kim, and J. K. Kim, *Macromolecules*, **22**, 383 (1989).
18. E. R. Harrell and N. Nakayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 995 (1984).
19. N. Nakayama and E. R. Harrell, "Modified Cole-Cole plot as a tool for rheological analysis of polymers", in *Current Topics in Polymer Science*, R. M. Ottenbrite, L. A. Utracki, and S. Inoue, Editors, Hanser, Munich, Vol 2, p149 (1987).
20. S. J. Choi, K. H. Yoon, H. S. Kim, S. Y. Yoo, and Y. C. Kim, *Polym. Korea*, **35**, 356 (2011).
21. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1994.
22. L. Shao, Z. Ji, J. Ma, C. Xue, Z. Ma, and J. Zhang, *Sci. Rep.*, **6**, 36931 (2016).
23. A. Ahmed and L. P. Blanchard, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1225 (1984).
24. H. Cheng and S. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 13783 (2014).