한국환경과학회 봄 학술발표회지 제15권(제1호), 443~446, 2006
Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference, May, 19~20, 2006

PC4)

리빙 음이온 중합법에 의한 SIS Triblock 공중합체의 제조 및 유류 고형화 특성

김정택, 허재준, 주창식*
부경대학교 응용화학공학부

1. 서 론

선박의 좌초, 충돌 등의 사고에 의해 발생되는 해양 유류 오염사고는 연평균 370여건이상이 발생하고 있으며, 사고건수는 매년 증가하고 있는 추세에 있다. 이러한 사고로 인한 환경적, 사회적 후유증이 매우 크므로 유출된 유류의 신속하고 효과적인 방제는 매우 중요한 의미를 갖는다.

현재 우리나라에서 주로 시행되고 있는 유출유 방제 방식은 유출된 유류 주위에 oil fence를 쳐서 유출유의 1차적인 확산을 방지하고, 유회수기와 유흡착제를 이용하여 유출유를 회수한 다음, 유처리제를 살포하여 잔여 유분을 수중에 분산시켜 자정작용에 의해 방제하는 방법을 채택하고 있다. 그러나 침강된 유흡착제나 유분은 해저 토양을 오염시키며, 살포된 유처리제는 수중의 유분 농도를 증가시켜 해양 생태계에 심각한 영향을 미친다. 이러한 문제로 인하여 최근 들어 선진국을 중심으로 유류 고형화제에 의한 유출유 방제가 시도되고 있으나, 우리나라에서는 아직 매우 초보 단계에 있다.

본 연구에서는 해양 오염 방제용 유류고형화제의 제조에 적합한 물성을 가진 원료 물질 생산 기술을 확보하기 위해서, 유류고형화제의 주 원료 물질 중의 하나인 SIS triblock 공중합체를 합성하고 성형하는 실험적 조사를 행하였다. 분자량과 블록 길이의 조절이 용이한 것으로 알려진 리빙 음이온중합으로 SIS triblock 공중합체를 직접 합성하고, 생성된 공중합체로부터 반용매(anti-solvent)법으로 침전을 얻는 방법으로 유류 고형화제의 원료물질을 제조하였다. 고분자로 제조된 유류고형화제는 사용 후 회수되지 못할 경우에는 분해에 많은 시간이 소요된다는 점을 감안하여, 회수되지 못한 유류고형화제가 자체 분해능을 가질 수 있도록 하기 위하여 SIS triblock 공중합체에 대표적인 광촉매인 P-25를 혼합하여 광분해능을 조사하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 단량체 및 용매 정제

단량체 정제의 첫 단계는 단량체 속에 미량으로 용해되어 있는 산소나 이산화탄소를 수차례에 걸쳐 제거 하는 것이다. 30~100g의 단량체가 담긴 정제 플라스크를 진공관에 장착하고 액체질소로 동결시킨다. 동결이 완료되면 플라스크의 밸브를 열어 진공관으로 잔류 기체를 제거한다. 이 때 액체질소 trap을 사용하여 단량체가 진공펌프로 들어가지 않게 한다. 10mtorr로 압력이 떨어지면 플라스크를 밀봉하고 단량체를 녹인다. 이 과정을 3 ~ 4차례 반복 시행한다. 용

존 기체의 제거가 완료되면 약한 음이온 개시제를 첨가하여 산성 불순물을 제거한다. Styrene 단량체는 calcium hydrate(2g/100g)로 상온에서 12시간 처리하고, dibutyl magnesium으로 상온에서 5시간 처리하였다. Isoprene 단량체는 dibutyl magnesium(5ml/100ml)으로 0℃에서 2시간 처리하였다. 이어 n-butyllithium을 사용하여 0℃에서 2시간 2회 처리한다.

2.2. SIS triblock 공중합체의 합성

본 연구에 사용된 중합 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 중합 반응은 diblock 공중합체의 결합방법에 따라 연속법(sequential method)과 결합법(coupling method)을 각각 사용하여 진행되었다. 결합방법에 관계없이 초기 반응혼합물 중의 불순물은 killing법을 사용하여 완전히 제거하였다. Killing법은 용매와 단량체가 들어있는 합성 플라스크에 개시제를 조금씩 가하면서 반응액의 색상 변화를 관찰하여 본 합성이 진행되기 이전에 불순물을 제거하는 방법이다. styrene에 개시제가 투입되면 짙은 붉은색의 초기 활성물질인 styryllithium이 생성된다. 이 때 합성 플라스크 내부에 불순물이 존재하면, 불순물과 styryllithium이 결합하여 활성을 잃게 되어 색깔이 없어지는 것을 이용하여 불순물을 제거한다.

2.3. SIS triblock 공중합체의 분해실험

SIS triblock 공중합체를 용매인 cyclohexane에 녹여 무게비로 각각 0, 2, 5, 10%의 광분해제(P-25)를 혼합하여 film 상으로 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 각각 반으로 나눠 하나는 암실에 보관하고, 하나는 자외선 하에서 분해 실험을 행하였다. 본 실험은 자외선 램프(20W, Sankyo denki Co.)로 UV-C 파장을 주로 내는 자외선 살균램프를 사용하였다. 2개월간 자외선 하에서 분해를 진행시킨 시료는 암실에 보관했던 시료와 함께 FT-IR을 사용하여 분자구조를 측정하는 방식으로 광분해 특성을 조사하였다.

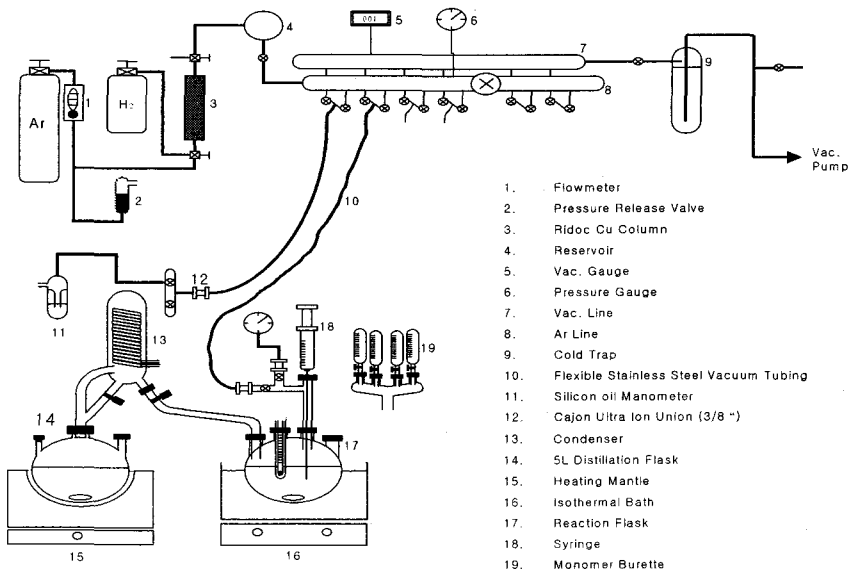

Fig. 1. Schematic diagram of anionic polymerization equipment.

3. 결과 및 고찰

3.1. SIS triblock 공중합체의 합성

본 연구에서 합성된 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 표준 SIS 시료의 FT-IR 스펙트럼과 비교한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Figure 2를 보면, 두 물질의 peak들이 투과도(transmittance)에서는 약간의 차이를 보이기는 하지만, 동일한 파장에서 특성 peak가 관찰되고 스펙트럼의 모양도 일치하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 합성된 고분자는 SIS triblock 공중합체임을 확인할 수 있었다.

3.2. 광분해 특성

본 연구에서 합성한 SIS triblock 공중합체에 자체 분해능을 부여하기 위한 시도로, SIS triblock 공중합체에 광촉매(P-25)를 각각 무게비로 2, 5, 10% 혼합하여 자외선램프 하에 2개월 간 노출시킨 후 FT-IR 스펙트럼 분석을 통하여 광분해능을 조사하였다. 광촉매를 함유한 SIS triblock 공중합체의 광분해능을 나타내고 있는 Fig. 9를 보면, 광촉매(P-25)의 첨가량이 증가할수록 CH=CH 결합을 나타내는 960에서의 peak와 C-H 결합과 =C-H결합을 나타내는 3000에서의 peak가 줄어들고, C=O 결합을 나타내는 1700에서의 peak가 증가하는 것으로 나타났다. 960에서의 peak와 1700에서의 peak를 비교하여 보면, 광촉매의 첨가량이 증가할수록 960에서의 peak에 비해 1700에서의 peak가 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 혼합되는 광촉매(P-25)의 양이 증가할수록 SIS triblock 공중합체의 산화가 촉진되어 진다는 것을 의미한다.

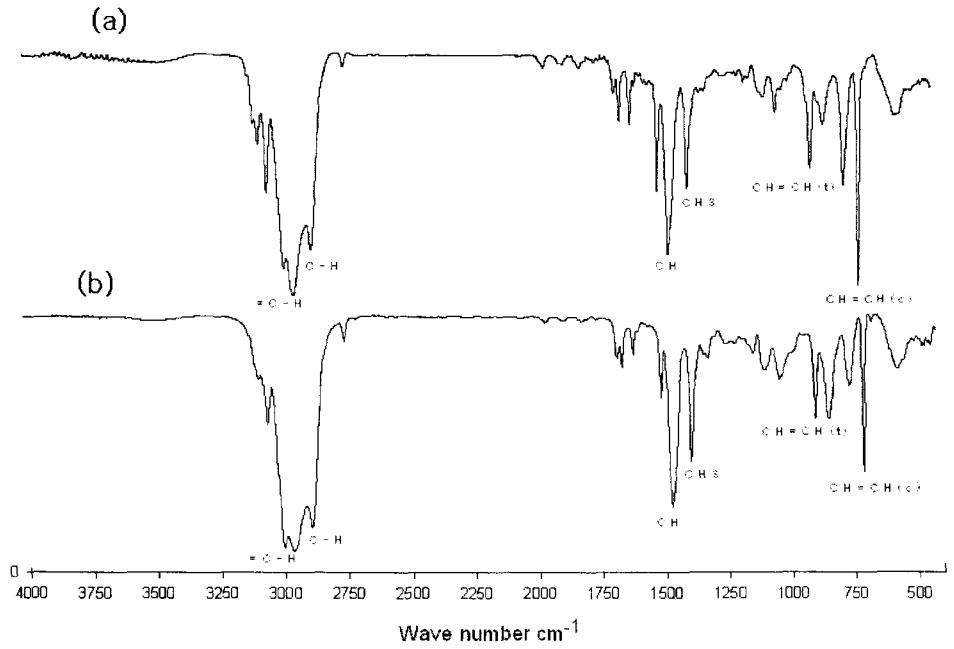

Fig. 2. FT-IR spectrums of SIS triblock copolymers. (a) synthesised (b) standard.

4. 결 론

리빙 음이온중합법으로 SIS triblock 공중합체를 제조할 때 결합법이 연속법에 비해서 불순물의 유입 기회가 적기 때문에 분자량 분포가 좁은 SIS triblock 공중합체를 생성할 수 있었다. 제조된 SIS triblock 공중합체에 광촉매(P-25)를 혼합하여 자외선 하에서 노출시켜 광분해능을 확인하였으며, 광촉매(P-25)의 함량이 증가할수록 산화와 광분해가 촉진되었다.

참 고 문 헌

Szwarc, M. and M. V. Beylen, 1993, Ionic polymerization and Living polymers, Champman & Hall. New York, 131.

Morton, M., 1983, Anionic Polymerization : Principles and Practice, Academic Press, New York, 13.