



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

- 1) RAFT 중합법을 이용한 Shell-crosslinked
다이블록공중합체 마이셀의 합성과
- 2) 제올라이트의 IPA 흡착 평가 및 재생 연구



2013년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

서 성 덕

공 학 석 사 학 위 논 문

- 1) RAFT 중합법을 이용한 Shell-crosslinked
다이블록공중합체 마이셀의 합성과
2) 제올라이트의 IPA 흡착 평가 및 재생 연구



2013년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

서 성 덕

서성덕의 공학석사 학위논문을 인준함.

2013년 8월 23일



주	심	이학박사	정 연 태	(인)
위	원	공학박사	김 종 태	(인)
위	원	이학박사	임 권 택	(인)

목 차

목차	i
List of Figures	ii
List of Scheme	iv
Abstract	v
I. RAFT중합법을 이용한 Shell-Crosslinked 다이블록공중합체 마이셀의 합성	1
1. 서론	2
1.1 공중합체 및 마이셀	2
1.2. 공중합체 마이셀	3
1.2.1. 마이셀	3
1.3 Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization	6
1.4. 연구의 목적	8
II. RAFT중합법을 이용한 Shell-Crosslinked 다이블록공중합체 마이셀의 합성	10
2.1. 실험 서론	10
2.2. 실험 방법	11
2.2.1. 시약	11
2.2.2. 3-(benzylthiocarbonothioylthio) propanoic acid의 합성	12
2.2.3. poly(acrylic acid) (PAA) trithiocarbonate macro-RAFT agent의 합성	12
2.2.4. PAA- <i>b</i> -PS 다이블록 공중합체 합성	13
2.2.5. 셸 가교(shell cross-linked)된 고분자 미셀	13
2.2.6. 분석 장치 및 분석 방법	14
2.3. 결과 및 고찰	15
2.3.1. PAA- <i>b</i> -PS의 합성	15
2.3.2. Toluene에서 shell-crosslink된 마이셀의 합성법	17
2.4 결론	21
2.5 Reference	23

II. 제올라이트의 IPA 흡착 평가 및 재생 연구	26
1.1. 서론	27
1.1.1. 제올라이트의 정의	27
1.1.2. 제올라이트의 구조	28
1.1.3. 제올라이트의 종류	30
1.2. 흡착이론	31
1.2.1. 흡착의 특성	31
1.2.2. 흡착등온선.....	32
1.2.3. 흡착 등은 모델.....	33
2.1. 실험 서론.....	35
2.2. 실험	35
2.2.1. 시약 및 재료.....	36
2.2.2. Zeolite 양의 변화에 따른 IPA 흡착량 평가.....	36
2.2.3. 온도 변화에 따른 재생 평가 탈착 실험.....	36
2.2.4. 유량 변화에 따른 재생 평가 탈착 실험.....	37
2.2.5. 재생(탈착)된 Zeolite 재흡착 평가(시간).....	37
2.2.6. Zeolite 흡/탈착 5회 반복 평가	38
2.2.7. Zeolite 표면 변화 비교 실험	38
2.3. 결과 및 토론	39
2.3.1. Zeolite 양의 변화에 따른 IPA 흡착량 평가 결과	39
2.3.2. 온도 변화에 따른 재생 평가 탈착 실험 결과	40
2.3.3. 유량 변화에 따른 재생 평가 탈착 실험 결과	42
2.3.4. 재생(탈착)된 Zeolite 재흡착 평가(시간) 결과	45
2.3.5. Zeolite 흡/탈착 5회 반복 평가 결과.....	46
2.3.6. Zeolite 표면 변화 비교 실험 결과.....	46
2.4. 결론.....	48
3.7 Reference	50

List of Figures

Figure 1.1	Various kinds of block copolymer	3
Figure 1.2	Figure 1.2 Schematic representation of functional amphiphilic block copolymers utilizes in the formation of shell-crosslinked nanoparticles.....	5
Figure 1.3.	spherical nanoparticle preparation of shell-crosslinked PDVB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PAA via RAFT polymerization.....	9
Figure 2.1	¹ H NMR spectrum of poly(acrylic acid) trithiocarbonate macro-RAFT agent in D ₂ O.....	15
Figure 2.2	¹ H NMR spectrum of (A) block 1 and (B) block 2 in DMF-d	16
Figure 2.3	FT-IR spectra of uncrosslinked block copolymers (a) PAA ₅₄ - <i>b</i> -PS ₈₂ (b) PAA ₅₄ - <i>b</i> -PS ₄₆₈ (c) PAA ₅₄ - <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PS ₈₂ (d) PAA ₅₄ - <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PS ₄₆₈	17
Figure 2.4	Figure 2.4 TEM images of aggregations self-assembled by 0.1wt % block copolymers in ethanol and core-crosslinked nanoparticles prepared from respective blockcopolymers(A)Block 1,(B) PAA ₅₄ - <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PS ₈₂ , (C) Block 2, (D) PAA ₅₄ - <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PS ₄₆₈	18
Figure 2.5	Figure 2.5 FE-SEM images of shell-crosslinked aggregates prepared from (A) PAA ₅₄ - <i>b</i> -PS ₈₂ and (B) PAA ₅₄ - <i>b</i> -PS ₄₆₈	19
Figure 2.6.	The distributions of the hydrodynamic diameters of the micelles in ethanol before and after inter-block crosslinking (A) PAA ₆₉ - <i>b</i> -PS ₃₈ , (B) PAA ₆₉ - <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PS ₃₈ , (C) PAA ₆₉ - <i>b</i> -PS ₁₃₄ , and (D) PAA ₆₉ - <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PS ₁₃	20

Figure 3.1.	The general frame structure of zeolite	28
Figure 3.2.	Foundation structure of zeolite	29
Figure 3.3.	X & Y type's zeolite structure.....	30
Figure 3.4.	The classification of adsorption isotherm	33
Figure 3.5.	IPA adsorption capacity of U-tube simulation.....	36
Figure 3.6.	Experimental desorption process	37
Figure 3.7	simple heating of zeolite for long time and Changes in the surface under N ₂ flow.....	39
Figure 3.8.	zeolite 70g(150°C, 200°C) Desorption formation inflection point graphs.....	41
Figure 3.9.	zeolite 70g(150°C, 200°C) Desorption formation inflection point Graphs.....	42
Figure 3.10.	zeolite 70g (150°C), 2L/min Measured at 900ppm band, GC-MS data.....	43
Figure 3.11.	zeolite 70g (200°C), 2L/min 246ppm 대역에서 측정한 GC-MS data.....	44
Figure 3.12.	before change the flask, and after the device used in the experiment column.....	47
Figure 3.13.	250°C Compare the color of adsorbed zeolite 4 days, 7 days.....	47

List of Scheme

Scheme 1.1	mechanism of the RAFT polymerization ·····	7
Scheme 1.2	Reversible deactivation·····	8
Scheme 2.1	Schematic illustration of the synthesis of inter-block crosslinked PAA- <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PS nanoparticles ·····	11



List of Table

Table 1.1	Characteristics of physisorption and chemisorption.....	31
Table 1.2	zeolite 10g, 30g, 50g of IPA adsorption concentration by FID measurement results(ppm).....	40
Table 1.3	Zeolite 4.5 hours, 13 hours, desorption performance comparison.....	45
Table 1.4	5 cycles of adsorption / desorption refresh rate.....	46
Table 1.5	BET analysis results of the comparison	46
Table 1.6	Adsorption rate evaluation of 4 days, 7 days a zeolite at 250°C	48

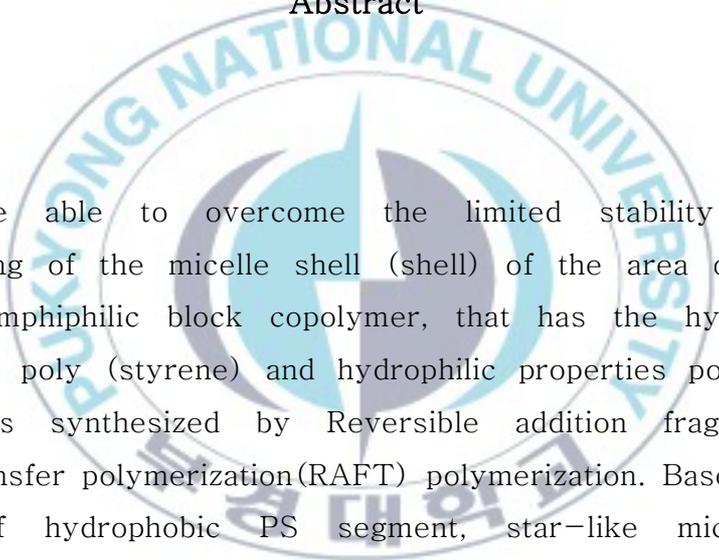


1) Synthesis of shell-crosslinked Diblock copolymer
micelles via RAFT polymerization and
2) IPA adsorption/desorption evaluation of zeolite

Seo Seong Deok

Department of Image System Science & Engineering, The
Graduate School, Pukyong National University

Abstract



We are able to overcome the limited stability through crosslinking of the micelle shell (shell) of the area of shared atoms. Amphiphilic block copolymer, that has the hydrophobic properties poly (styrene) and hydrophilic properties poly(acrylic acid) was synthesized by Reversible addition fragmentation chain-transfer polymerization (RAFT) polymerization. Based on the length of hydrophobic PS segment, star-like micelles of PAA₅₄-*b*-PS₄₆₈ and crew-cut aggregates of PAA₅₄-*b*-PS₈₂ were prepared by direct dissolution of the copolymers in toluene. Subsequently, the cross-linking reaction at the shell of the micelles was accomplished by *in situ* RAFT polymerization of divinylbenzene (DVB). The formation of PAA-*b*-PS copolymers and the corresponding core shell-crosslinked micellar PAA-*b*-PDVB-*b*-PS nanoparticles were confirmed by FT-IR, TEM, FE-SEM, and DLS techniques.

I . RAFT중합법을 이용한 Shell-Crosslinked 다이블록공중합체 마이셀의 합성

양친매성 고분자 poly(acrylic acid)-*b*-poly(styrene)을 Shell-crosslinking 시킨 뒤 두 가지 종류로 나누어 연구할 것이다. 먼저 PAA-*b*-PS 공중합체는 PAA 블록은 repeating unit PAA₅₄를 이용하고 PS는 서로 다른 중합도를 가진 고분자를 Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)중합을 이용하여 합성시킨다. 스타형 마이셀 PAA₅₄-*b*-PS₄₆₈ 와 crew-cut 집합체 PAA₅₄-*b*-PS₈₂를, PS는 corona로 PAA는 core로 형성시킨다. 화학적 구조와 블록 공중합체의 구성은 ¹H NMR, FTIR을 통하여 확인하였다. 가교된 마이셀의 구형의 모폴로지는 TEM을 통해 확인하였다. 가교된 파티클의 모폴로지는 초기 마이셀 블록 공중합체의 형태를 따르지만 입자 간 마이셀의 가교 반응으로 인하여 서로를 상호 연결하는 경향이 있었다.

1. 서론

1.1 공중합체 및 마이셀

블록 공중합체(block copolymer)는 서로 다른 화학적 구조를 가지는 고분자 블록들이 공유결합을 통해 블록 형태로 연결되어 있는 거대 분자로서 선형 또는 비선형, 라멜라(lamella), 실린더(cylinder), 스피어(sphere) 등의 다양한 공간적 형태로 쉽게 자기조립 할 수 있을 뿐만 아니라 전체적인 분자량 조절을 통해 나노구조의 크기 또한 조절이 가능하다[1].

블록 공중합체(block copolymer)는 화학적으로 다른 두 고분자가 공유 결합으로 연결된 고분자를 일컫는다. 이 때문에 고분자 블렌드와 같이 이종 성분간의 비상용성으로 인해 상분리가 일어나게 된다. 하지만 고분자 블렌드의 경우와 달리, 구성성분이 공유결합으로 서로 연결되어 있기 때문에 거대상이 아닌 미세상분리(microphase separation)가 일어나고 그 결과 고분자 사슬 크기에 해당하는 5-50 nm 수준의 나노 구조를 형성하게 된다[2].

그동안 블록 공중합체의 상 거동은 실험적인 부분과 이론적인 부분에서 모두 광범위하게 연구되어 왔다[1,2]. 이중 블록 공중합체(diblock copolymers)는 두 개의 폴리머 체인 말단이 결합되어 있는 단순한 구조로서, 서로 다른 단일중합체를 가지는 블록공중합체는 많은 연구 분야에서 상당한 학문적 관심의 초점이 되었다. 또한, 두 개의 단량체 반복단위의 조합 또는 세 개 이상의 서로 다른 반복단위를 포함하는 선형 삼중 공중합체(triblock copolymers), 다중 블록공중합체(multiblock copolymers)와 같이 고차원의 다양한 블록공중합체 구조들도 흥미로운 성질을 가지고 있다.

이러한 블록 공중합체는 분자 구조 뿐만 아니라 블록 공중합체의 조성이나 정렬에 따라서 큰 다양성을 보여주었다[3].

선형 블록 공중합체가 하나의 주 사슬(main chain)로 이루어진 반면, 가지달린 공중합체(branched copolymers) 구조는 하나 또는 그 이상의 고분자 측쇄(side chains)를 가지는 주 사슬로 이루어져 있고, 측쇄형 공중합체의 특별한 형태로는

star 형, brush 형도 포함된다.(Figure1).

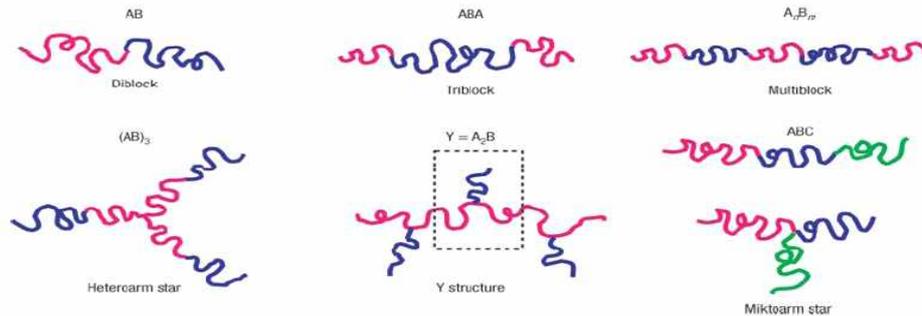


Figure 1.1 Various kinds of block copolymer

현재와 미래의 잠재적인 블록공중합체의 첨단 기술 응용분야는 대체로 벌크 상 또는 선택적 용매 속에서 고분자 사슬크기에 상응하는 크기의 정돈된 구조로 자기 조립할 수 있는 능력에 기반을 둔다. 즉, 분자량, 화학구조, 분자설계, 블록 공중합체의 구성 등을 변화하여, 자기 조립된 나노구조의 크기, 정렬 형태, 그리고 나노구조의 특성을 조절할 수 있는 것이 중요한 장점이다[4].

1.2. 공중합체 마이셀

1.2.1. 마이셀

양친매성 블록 공중합체는 수용액상에서 물에 녹는 블록은 코로나, 녹지 않는 블록은 코어를 이루는 마이셀을 스스로 형성한다. 이러한 마이셀은 보통 20-200nm의 직경을 갖고 친수성 코로나에 의해 소수성 코어는 안정화 되어 하나의 소수성 공간이 만들어지게 된다[13].

통상적으로 수용액에서는 소수성 부분 ‘core’ 또는 ‘head’ 는 마이셀의 내부에 존재하게 되고 친수성 부분인 ‘corona’ 또는 ‘tail’ 은 마이셀의 외부에 모여서 전체적으로 마이셀의 에너지를 안정화시켜서 마이셀 구조를 유지시켜주는 역할을 한다. 이와 같은 현상은 계면활성제처럼 친수성, 소수성의 판이한 성격을 지닌 블록으로 이루어진 양친성 블록 공중합체에서도 발생한다.

양친성 고분자는 매우 독특한 성질을 가지는 고분자 계로서 최근 관심이 높아지고 있다. 양친성 고분자는 수용액 내에서 소수성 고분자 블록이SHE 인력으로 인해 마이셀을 이루지만 여전히 물에 용해되는 성질을 가지고 있기 때문에 수용액에서 균일하게 용해되는 수용성 고분자와 수용액에서는 상 분리되는 소수성 고분자의 중간적인 상태를 유지하고 있어 lipid 또는 monolayer와 같은 성질을 나타낸다. 양친성 고분자는 수용액에 대하여 높은 용해도를 가지고 있는 점에서 수용성 고분자와 성질을 같이 하지만 독특한 점탄성을 가지는 등 수용액 내에서의 거동이 수용성 고분자와는 다른 점이 많이 보고되어 왔다[5-10].

블록공중합체 마이셀은, 소수성과 친수성 블록으로 구성된 양친매성의 블록 공중합체가 특정용매 (한 블록 성분에 대하여 열역학적으로 양용매 (good solvent) 이지 만 다른 블록 성분에 대해서는 침전제인 용매)에 녹았을 때 자발적으로 자기 조립된 흥미로운 구조이다. 따라서, 그동안 물, 극성 및 비극성 유기용매 그리고 최근에는 초임계유체에 이르기 까지 다양한 용매에 대하여 용매 선택성과 블록공중합체의 자기조립에 관한 연구가 진행되어 왔다[11].

특정 용액에서 양친매성의 블록 공중합체의 자기 조립으로 마이셀 또는 집합체를 형성하며, 이것은 가용 블록 성분의 주변부 (shell)에 의하여 둘러싸여진 불용 블록 성분의 다소 팽윤된 중심부 (core)로 구성된다[12].

마이셀의 코어-셸 구조는 동적인 구조로서, 임계 마이셀 농도 (CMC) 이하에서는 오직 유니머 (unimer) 만이 용액에 존재하고 일정한 농도에 도달하면 마이셀이 형성되기 시작했다. 이 과정은 가역적이고 CMC이하에서는 마이셀이 해체되며, 이것은 고분자의 성질과 온도에 영향을 받는다.

블록 공중합체에 의해 형성된 자기 조립구조는 많은 분야에 응용가능하기 때문에 학계와 산업체에서 상당한 주목을 받고 있다. 양자점 (QDs) 및 필요로 되는 약 (medicine)을 신체 대사 (metabolism) 중 대식세포 (phagocytosis) 등에 의해 제거되지 않고 중요한 약물 필요 부위 (specific site)에 전달 질병을 직접 치료할 수 있는 방법을 바로 약물전달체계라 한다 (Drug Delivery System). 특히, 블록 공중합체 마이셀은, 내부 core의 높은 약물 로딩(drug-loading) 용량과 체내에서의 독특한 배출 특성을 통하여 원하는 부위에 필요 약물을 전달할 수 있는 방법이

각광을 받고 있다. 이러한 측면에서, 마이셀을 이룰 수 있는 고분자 소재로는 양쪽 친화성 (amphiphilic) 블록 공중합체가 사용되고 있다. 친수성 그룹에 의해 물에 잘 용해되고, 높은 소수성 그룹의 소수성 수용능력과 수용액상에서의 입자의 안정성, 작은 크기와 넓은 표면적으로 고려할 때 체내 순환에 더 유리한 약물전달체로서, 열역학적 안정성 특징을 지니고 있기 때문에 이러한 이유에서 약물 전달 시스템 분야 등에 많이 이용된다. 이러한 블록 공중합체는 자체 회합 (selfassembly)에 의해 미셀이 형성되는데, Pluronic 블록 공중합체 (PEO-PPO-PEO)가 가장 좋은 예이다.[14]

그러나, 마이셀의 주요 단점은 임계 마이셀 농도 아래의 낮은 농도에서 또는 상승된 온도, 변화된 pH 값, 증가된 이온세기, 또는 용매의 증발과 같은 환경변화 시 불안정한 상태에 이르게 되는 그들의 동적인 성질에 있다. 그 결과로서, 최초의 마이셀 형태가 사라지고 마이셀이 해체되거나, 모양이 바뀌거나, 벌크 상으로 변화하게 된다. 따라서, 최근에 고분자 마이셀의 안정화에 큰 관심이 집중되고 있고, 이것은 마이셀의 독특한 형태를 고정시켜 영구히 첨단 응용분야에 사용할 수 있는 기회를 제공한다. 고분자 마이셀의 안정화는 코어 또는 셸 영역의 공유결합 가교 반응을 통해 달성될 수 있다. 즉, 공중합체 마이셀 내 특정 블록에서 선택적인 가교구조의 형성이 가능하며 이것을 통하여 단일 나노구조의 거대분자 또는 나노입자를 만들 수 있다. 특정 영역에 걸친 가교구조의 형성은 고분자 마이셀 구조의 약한 분자간 상호작용에 강화력을 제공함으로써 나노 구조 조립체의 안정화를 도모한다.

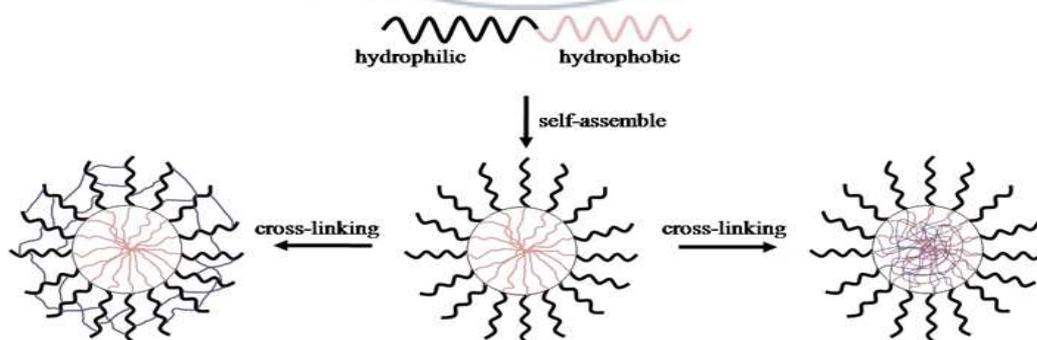


Figure 1.2 Schematic representation of functional amphiphilic block copolymers utilizes in the formation of shell-crosslinked nanoparticles.

고분자 마이셀의 단점은 용매 내에서 높은 온도나 낮은 농도 등과 같은 주요 변화

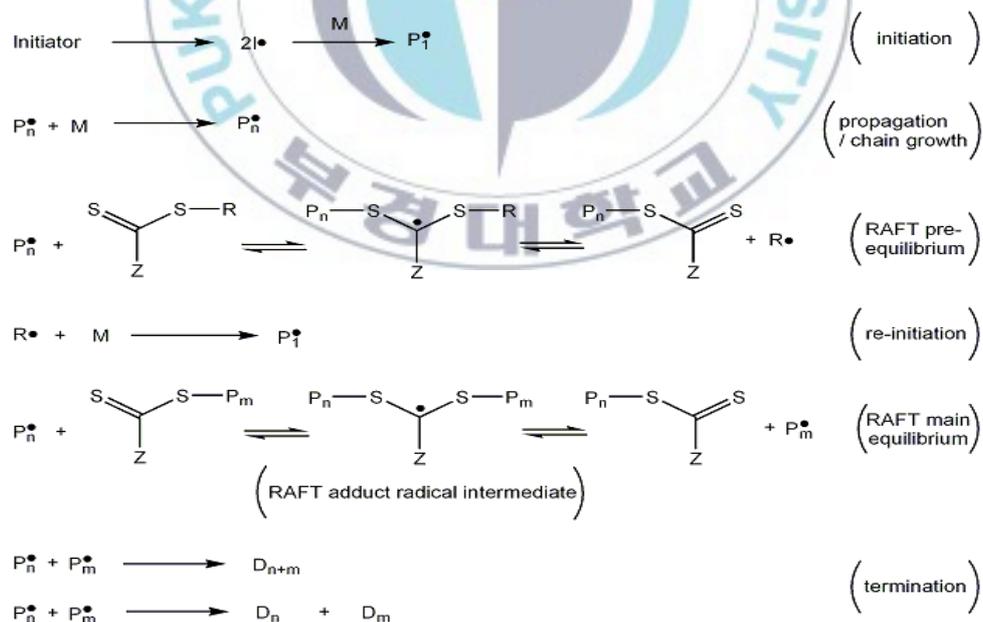
에 대하여 불안정하다는 것이다. 이렇게 고분자 마이셀의 안정성의 문제에 대하여 미국 세인트 루이스 소재 워싱턴 대학교 화학과 Karen Wooley 교수 연구팀은 마이셀 내부가 결합된 Shell-Crosslinked Knedel (SCK)이라 불리는 마이셀을 연구하여 DNA와 약물 전달에 응용하고 있다. 그들은 단백질들의 집합과 같은 과정으로 자기 집합을 하는 마이셀을 자기 조립한 후 공유 결합을 통하여 마이셀을 안정화시켰다. 만들어진 Shell-Crosslinked Knedel (SCK)는 고분자 마이셀과 같은 나노 미터 정도의 크기를 가지므로 생체 모방성에 대한 새로운 연구를 가능케 하고 있다. 이 외에도 Poly(Acrylic acid)-b-poly(methylacrylate) 블록 공중합체에 아민 가교제를 첨가하거나 PEO-PPO-PEO 블록 공중합체에 실리카를 가교제로 사용하는 등의 방법으로 마이셀을 안정화시키는 연구들이 진행되고 있으나 이와 같은 연구들은 단지 안정화 측면에서만 우수성을 나타내고 세포 내에 흡수되어서는 효율적인 약물 방출이 일어나지 않는 문제점을 갖고 있다.[15]

1.3 Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization

일반적인 라디칼 중합 (Radical Polymerization)은 합성이 간단하며, 다양한 관능기나 불순물에 비교적 민감하지 않아 고분자 합성에 널리 이용되고 있는 방법이다. 그러나 라디칼 중합에서 성장 중 라디칼이 매우 쉽게 서로 짝지음 (coupling)을 하거나 주고받기 반응 (disproportionation)에 의해 연쇄반응이 정지되므로 분자량 분포 제어가 어려우며 분자량 조절 또한 어려워 잘 규정된 고분자 (well-defined polymers)를 합성하는 것이 상대적으로 어렵다. 잘 규정된 고분자의 합성에 가장 성공적인 방법은 이온 중합으로 대표되는 리빙 (living) 중합이다[16]. 리빙 중합은 비가역적 정지 반응을 최소로 하여 고분자를 합성할 수 있지만, 기존 리빙 중합은 중합 반응 시 중간체가 습기 등의 불순물과 부반응을 쉽게 일으키고, 낮은 온도 조건을 요구하는 등 조건상의 어려움이 많다. 또한 다양한 기능기들을 가진 단량체 중합의 경우, 이들의 부반응으로 중합에 쉽게 적용하지 못하는 한계가 있다. 따라서 라디칼 중합과 리빙 중합의 단점들을 최소화 하면서, 두 가지 중합법의 장점들을 결합한 리빙 라디칼 중합 (living radical polymerization, LRP)이 대두되었다 [17]. 리빙 라디칼 중합은 상대적으로 손쉬운 반응 조건하에서, 다양한 기능성을 가진 단량체를, 원하는 조성과 구조를 가진 고분자로 합성할 수 있기 때문에, 정밀한 제어가 요구되는 분야에 최근 들어 더욱 폭넓게 사용되고 있다. 대표적인 리빙 라디칼 중합 법에는 ATRP (Atom transfer radical polymerization), RAFT

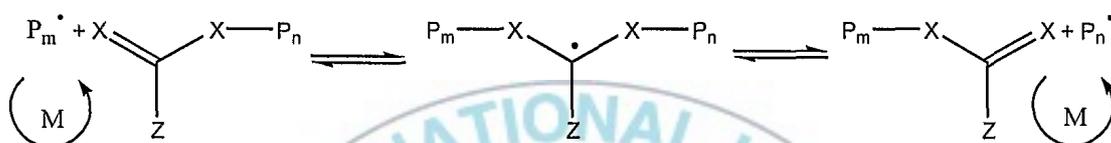
(Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization), NMP (Nitroxide mediated polymerization), TERP (Telluride mediated polymerization) 등이 있다[18-20].

이중에서 RAFT중합은 ATRP보다 더 많은 다양한 단량체의 이용에 장점이 있고, 말단이 기능성화 된 RAFT 합성체는 쉽게 분리되지 않는다. RAFT의 자세한 메커니즘은 아래 Scheme 1.1 에 나타내었다. RAFT방법의 특징적인 점은 앞에서 언급했듯이 dithioester의 부가이다. 메커니즘을 보면 개시제 (I)에 단량체를 집어넣어 중합한 말단이 살아있는 polymer에 이 dithioester를 넣으면, polymer와 결합하여 공명구조를 형성하면서 라디칼을 형성하게 된다. 이 때, dithioester를 사용하는 이유는 S=C 결합의 해리에너지가 매우 작기 때문에 이 이중 결합은 쉽게 깨어지고, 라디칼을 잘 형성하기 때문이다. 이 형성된 라디칼은 chain equilibration 단계에서 볼 수 있듯이 고분자와 결합했다가 떨어졌다가 하는 과정을 반복하면서 polymer의 분자량을 조절 하게 된다. 이 같은 이유에서 dithioester를 transfer agent라고 한다.



Scheme 1.1 mechanism of the RAFT polymerization

RAFT 나 다른 형태의 리빙 라디칼 중합 작용이 일어나는 원리를 이해하기 위해서는 우선 일반적인 반응 메커니즘을 생각할 필요가 있다[21]. 라디칼 중합은 사슬 반응이다. 그 사슬은 단량체가 첨가되면서 개시제에 의해 생성된 라디칼에 의해 개시가 시작된다. 그런 다음 사슬 성장은 그렇게 형성된 라디칼들이 단량체들과 연속적으로 첨가되는 것과 관련된다. 사슬 종결은 성장중인 라디칼들이 합쳐지거나 균형이 깨어지게 되면서 일어난다. 간단한 메커니즘을 Scheme 1.2 에 설명하였다.



Scheme 1.2 Reversible deactivation

이상적인 리빙 중합에서는 모든 사슬들이 초기에 개시되고 같은 속도로 성장하며 말단이 살아있어야 한다. 라디칼 중합의 경우에 라디칼-라디칼 종결이 일어난 자유 라디칼의 성향은 모든 사슬들이 자발적으로 활성을 가질 수 없다는 것을 의미한다. 라디칼 중합에서 리빙 특성을 지키기 위해서는 불가역적으로 사슬들이 종결되는 모든 과정들을 막아야한다. 그러므로, 리빙 라디칼 중합은 단지 가역적인 비활성이나 가역적인 사슬 전이에 의해 성장되는 라디칼들이 반복되는 반응물의 존재 하에 가능하게 되어서 사슬의 대부분은 휴지상태를 유지하게 된다. 리빙 라디칼 중합에서 활성 성장 종들의 평균적인 농도는 활성종과 같은 각각의 사슬의 누적되는 수명이 점점 작아지더라도 일반적인 과정에서와 비슷할 것이다. 활성과 휴면 상태 사이의 급속한 평형은 비록 간헐적이긴 하지만 모든 사슬이 성장하는데 동등한 기회를 부여하여 성장하게 된다. 이런 조건 하에서, 분자량은 증가하게 되고 매우 좁은 분자량 분포를 가지게 된다. (PDI≃1.1)

1.4. 연구의 목적

이번 연구는 분자 제어 라디칼 중합법 (RAFT 중합법)을 이용한 블록 공중합체

합성 및 마이셀 가교화 반응을 통하여 다양한 구조의 고분자 나노입자와 유-무기 나노혼성입자를 제조하고 응용성을 연구한다. 다양한 성분비와 크기의 PAA-b-PS 공중합체를 RAFT 중합법으로 합성하여 용액에서 여러 가지 구조의 마이셀을 형성한다. 이들은 가용성 블록과 불용성 블록의 상대적인 크기에 따라 star-like 나 crew-cut 모양을 형성할 것이다. 즉, 코로나 부분이 길고 코어 부분은 짧은 마이셀은 star-like 형태를 가지고, 큰 코어와 짧은 코로나를 가진 마이셀은 다양한 모양의 crew-cut 마이셀을 형성한다. 형성된 마이셀의 구조를 RAFT 중합법으로 셀 영역을 가교화 반응시켜 고정화 한다. 또한 지금까지 코어는 hydrophobic하고 코로나는 hydrophilic한 부분으로 형성시켜 마이셀을 만드는 연구들은 많이 진행되어 왔으나 이번 연구는 반대로 셀 영역을 hydrophobic한 부분으로, 코어 부분을 hydrophilic한 부분으로 코어-셀이 전도된 블록 공중합체의 마이셀을 합성시켜 나노 입자를 합성하는 메카니즘과 현상을 탐구한다. 마지막으로 블록 크기나 비의 변화 외에도 용매의 종류, 농도 등 마이셀 형성 조건의 변화를 통하여 마이셀 모양을 변화시켜 가교화에 따른 변화를 알아본다.

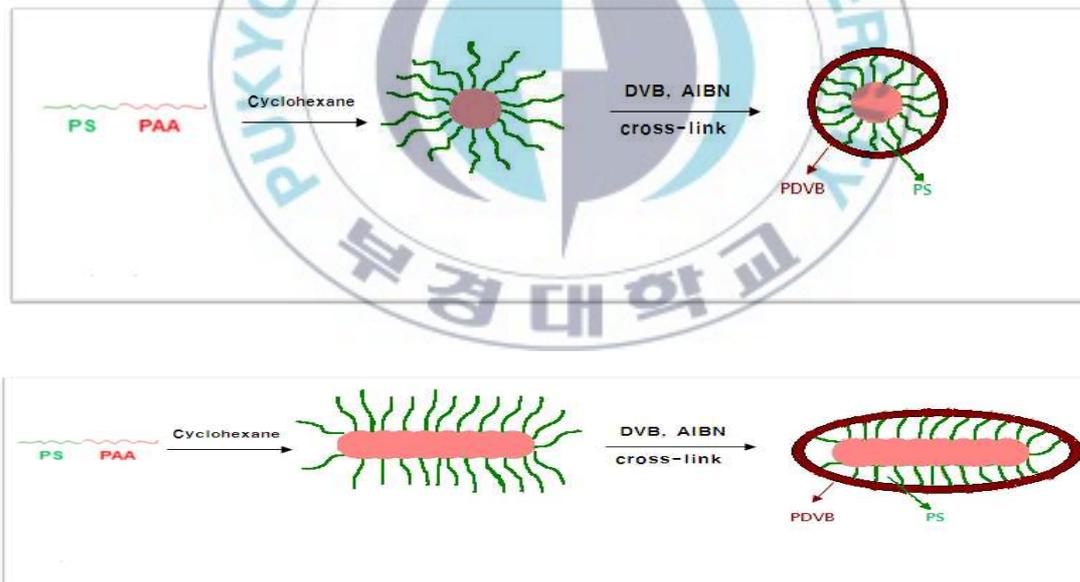


Figure 1.3 spherical nanoparticle preparation of shell-crosslinked PDVB-*b*-PS-*b*-PAA via RAFT polymerization.

RAFT 작용기가 블록공중합체의 PS 블록에 붙어 있는 PAA-*b*-PS를 toluene 에 녹여 마이셀을 형성한 다음, DVB 를 단량체로 추가 중합함으로써 소수성 셀 영역이 가교화된 다양한 모양의 나노입자를 합성한다. 셀 가교된 PAA-*b*-PS-*b*-PDVB

나노입자를 ^1H NMR, FT IR, TEM, SEM 등의 분석법으로 구조와 모양을 확인한다. PAA-*b*-PS와 PS-*b*-PAA에 대하여 PS의 친용매인 toluene에서 PS-shell, PAA-core인 마이셀을 형성한 다음 마이셀과 나노입자의 화학적, 구조적 성질을 분석하여 가교화 특성을 연구한다.

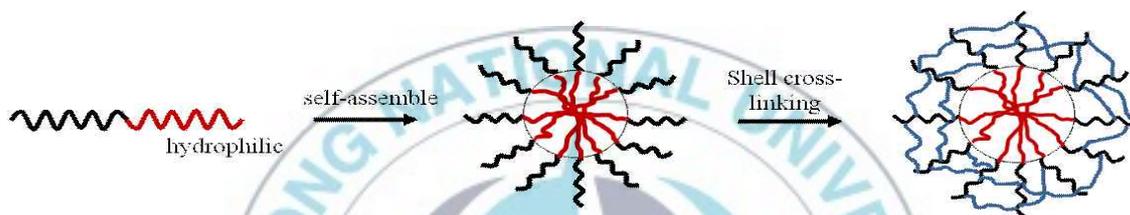
2.1. 실험 서론

화학적으로 다른 빌딩 블록을 가진 블록 공중합체들은 선택적 용매에 의해 용해된다. 한 가지 블록에 대해 잘 용해시키는 용매와 다른 블록은 용해시키지 못하고, 그들은 용해되지 않는 코어와 용매-팽윤 용해되는 블록의 코로나로 이루어진 마이셀 집합체로 구성된다. 고분자 마이셀은 다양한 분야에서 독특한 특성과 잠재적인 응용성들 때문에 특히 biomedical 분야에서 많은 관심과 연구를 받아왔다. 두 블록, 마이셀의 두 가지 유형의 상대적인 길이에 따라 구분할 수 있다. star-like 마이셀과 crew-cut 집합체이다. 전자는 비교적 긴 코로나와 short core-forming 블록으로 이루어진 블록 공중합체로부터 만들어졌다. 이와는 대조적으로 후자는 꽤 비대칭적이고, 불용성을 지닌 양친매성 블록 공중합체는 부피가 큰 코어를 형성하는 블록은 수용성 코로나를 형성하는 블록보다 길이가 길다[26-38].

그러나 자기 조립된 나노 구조물들은 안정성을 지니고 있으며 자발적으로, 예를 들면 pH나 온도, 높은 희석 또는 약물 및 유전자 전달을 위한 운반체로서의 효율을 저하시키는 이온 강도의 증가 등 다양한 요인으로 unimers에 분리하는 경향이 있다. 다양한 구조를 강화시키기 위해 블록 공중합체로부터 자기조립된 고분자 마이셀의 안정된 구조를 강화시키기 위해 연구되어 지고 있다. 가교 반응, 이는 코어 층과 셸 층 내에서 이루어 졌고, 마이셀의 구조를 강화시키고, 영구적으로 분리를 방지하도록 간단하고 효과적인 접근법을 사용하여 마이셀 구조의 안정성이 증가되는 중이다.[26-38]

poly(acrylic acid)-*b*-polystyrene (PAA-*b*-PS)은, 친수기 acrylic acid와 소수기 styrene 이루어져있고, 이는 마이셀 모폴로지 연구에서 대단한 관심을 끌었다 [39-42]. 많은 보고서들은 용매나 블록 길이와 이온 추가와 같은 마이셀 모폴로지 영향과 같은 요소에 초점을 맞추었다[43-46]. 그러나 PAA-*b*-PS 블록 공중합체의 star형 마이셀이나 crew-cut 집합체의 shell-crosslinking에 대한 보고서는 없

었다. 이번 연구를 통해, 각각 다른 길이의 PS 부분을 결합시킨 두 가지 종류의 양친매성 다이블록 공중합체는 PAA-macro initiator를 사용하여 RAFT중합을 통해 합성시켰다. PAA₅₄-*b*-PS₈₂ (Block 1)과 PAA₅₄-*b*-PS₄₆₈ (Block 2). toluene은, PAA를 위한 선택적 용매로써 주입되었고, PAA-*b*-PS 블록 공중합체는 PAA 블록의 코어와 PS 블록의 코로나로 이루어진 자기 조립된 마이셀을 형성하였다. Block 1의 마이셀은, 짧은 코로나와 긴 코어로 이루어진 crew-cut형 마이셀이고, 반면에 Block 2는 짧은 코어와 긴 코로나로 이루어진 star형 마이셀이다. 블록 공중합체의 자기 조립과 마이셀 shell의 가교 반응은 divinylbenzene (DVB)를 이용하여 RAFT 중합을 통해 합성시켰다(Scheme 2.1).



Scheme 2.1 Schematic illustration of the synthesis of inter-block crosslinked PAA-*b*-PDVB-*b*-PS nanoparticles.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 시약

3-Mercaptopropionic acid (>99%), carbon disulfide (>99%)와 benzyl bromide (98%)는 Sigma-Aldrich에서 구매하였고 정제없이 사용하였다. DVB (technical mixture of isomers ~80 wt%)는 사용 전에 염기성 aluminum oxide가 채워진 column에 통과시켜 정제시켰다. monomer로 사용하기 위한 Acrylic acid (>99%)와 Styrene (>99%)은 Sigma-Aldrich에서 구매하였고 중합 전에 감압 하에 정제하여 사용하였다.

2, 2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN, Sigma-Aldrich)는 methanol에서 재결정시켜 정제하였다. 다른 모든 시약들은 Sigma-Aldrich로부터 구매하여 사용하였다.

2.2.2. 3-(benzylthiocarbonothioylthio) propanoic acid의 합성

RAFT agent, 3-(benzylthiocarbonothioylthio) propanoic acid는 문헌에 기술된 대로 따라서 합성하였다[22]. 3-(benzylthiocarbonothioylthio) propanoic acid를 합성시키기 위해 사용되는 전형적인 단계는 다음과 같이 진행하였다.

3-mercapto propionic acid (1.00 g, 9.43 mmol)를 acetone (20 ml)의 용매에서 교반되고 있는 K_3PO_4 (2.00 g, 9.43 mmol)에 주입한 뒤 혼합물을 약 10분간 더 교반시킨다. CS_2 (2.15 g, 28.30 mmol)를 다시 혼합물에 주입시키면 혼합물의 색이 옅은 노란색을 띠기 시작한다. 이 혼합물을 다시 10분간 교반시킨다. benzyl bromide (1.26 g, 7.35 mmol)을 혼합물에 추가 주입시킨 후 즉시 용매에 KBr의 침전이 일어났다. evaporator를 이용해 solvent를 제거시켰고 남은 혼합물은 포화된 brine solution (100 ml) 섞고, CH_2Cl_2 (2x 100 ml)로 추출시킨다. 추출된 product는 포화된 brine solution (3 x 100 ml)에 재 세척 시킨 후, magnesium sulfate를 통해 건조시킨다. 그 후에 evaporator를 이용해 용매를 제거시키면 yellow crystalline 고체 (> 99 %)를 얻는다. ^1H-NMR ($CDCl_3$, ppm, TMS): 7.31 (5H, m, Ph), 4.59 (2H, s, CH_2-Ph), 3.59-3.62 (2H, t, $S-CH_2-CH_2$), 2.81-2.84 (2H, t, $S-CH_2-CH_2$)

2.2.3. poly(acrylic acid) (PAA) trithiocarbonate macro-RAFT agent의 합성

0.272g (10^{-3} mmol) 의 RAFT agent, 4.32g (60×10^{-3} mmol)의 Acrylic acid, 16.42 mg (10^{-4} mmol)의 AIBN과 1.4-Dioxane 7g을 부피가 50 ml 인 둥근 플라스크에 자석 교반기와 함께 넣는다. 반응시키기 전에 먼저 N_2 gas를 10분간 통과시켜서 혼합물들 속에 녹아져있는 산소를 제거 시킨다. RAFT중합은 질소 하에서 $80^\circ C$, 12시간동안 교반시킨다. 반응 후에는 결과물은 상온에서 식힌 다음 1.4-Dioxane을 조금 주입시켜 조금 묽게 만들어 준다. 묽어진 결과물은 스포이드를 통해 Hexane을 사용해 침전시키고 $60^\circ C$ vacuum oven에서 24시간동안 건조시켰다. 이렇게 얻어진 노란색 결과물의 수율은 90%였고 ^1H-NMR 을 통해 분자량을 확인하였다. PAA-macro RAFT agent의 weight-average molecular weight (Mw) 4150g/mol이다.

2.2.4. PAA-*b*-PS 다이블록 공중합체 합성

PAA-*b*-PS의 대표적인 합성법에 따라 중합을 하였다. [23]; PAA-macro RAFT agent (0.5g, 0.1mol), Styrene(10g, 96mmol), AIBN(0.2g, 1.22mmol) 과 5g의 1.4-Dioxane을 자석교반기와 같이 둥근 플라스크에 넣는다. 다음으로 반응 전 시료에 30분간 N_2 gas를 통과시켜 준다. 플라스크는 외부 공기 유입이 없도록 차폐시키고 질소 하에서 80°C조건에 24시간동안 교반시킨다. 반응 후에는 결과물은 상온에서 식힌 다음 1.4-Dioxane을 조금 주입시켜 조금 묽게 만들어 준다. 묽게 된 결과물은 Hexane에 drop시키고 침전물은 필터링 하였다. 마지막으로 결과물을 60°C vacuum oven에서 24시간동안 건조시켰다. 이렇게 얻어진 블록 공중합체는 ^1H-NMR 을 통해 분자량을 확인하였다. PAA-macro RAFT agent의 weight-average molecular weight (Mw)는 54000g/mol이다.

상기와 동일한 실험 조건에서 Styrene의 양만 바꾸어서 PAA-macro RAFT agent (0.5g, 0.1mol), Styrene(2g, 19mmol), AIBN(0.2g, 1.22mmol)과 5g의 1.4-Dioxane을 자석교반기와 같이 둥근 플라스크에 넣은 다음 반응 전 시료에 30분간 N_2 gas를 통과시켜 주었다. 플라스크는 외부 공기 유입이 없도록 차폐시키고 질소 하에서 80°C조건에 24시간동안 교반시킨후 결과물은 상온에서 식힌 다음 1.4-Dioxane을 조금 주입시켜 조금 묽게 만들어 준다. 묽게 된 결과물은 Hexane에 drop시키고 침전물은 필터링을 거쳐 얻은 다음 60°C vacuum oven에서 24시간동안 건조시켰다. 얻어진 블록 공중합체는 ^1H-NMR 을 통해 분자량을 확인하였다. PAA-macro RAFT agent의 weight-average molecular weight (Mw)는 15500g/mol이다.

2.2.5. 셸 가교(shell cross-linked)된 고분자 마이셀

PAA-*b*-PS(0.05g), AIBN(25mg, 0.15mmol), DVB(1g, 7.7mmol)과 toluene(10g)을 둥근 플라스크에 넣고 반응 전 시료에 30분간 N_2 gas를 통과시켜 준다. 플라스크는 질소 하에서 80°C oil bath에 담귀서 4시간동안 반응을 시킨다. 반응이 끝난 후에는 ice water에 담귀서 충분히 식혀준다. 침전된 나노 파티클들은 hexane에 분산 시킨 후 필터링 시킨다. 마지막으로 결과물은 vacuum oven에서 24시간동안

건조시킨 후 white powder를 얻을 수 있었다.

2.2.6. 분석 장치 및 분석 방법

합성한 단일 고분자 및 블록 공중합체의 구조와 수평균 분자량(M_n)을 ^1H NMR 스펙트럼을 통하여 확인하였다. JEOL社의 JNM-ECP 400을 사용하였으며 RAFT agent와 PAA 그리고 PAA-*b*-PS는 각각 CDCl_3 , D_2O , DMF가 용매로 사용되었다. Fourier Transform Infrared (FT-IR)측정은 JASCO社의 FT/IR-4100을 사용하였으며 Spectra range는 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 이고, transmittance로 10번 scans하여 측정하였다. 파티클 사이즈와 사이즈 분포도를 확인하기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, JEOL JSM-6700F) 와 Transmission Electron Microscopy (TEM)은 JEOL社의 JEM-2010을 사용하여 80keV에서 측정하였다. TEM 관찰을 위해 사용된 샘플은 toluene에 고분자 나노 입자를 분산시켜 30분간 ultrasonic bath에 분산시킨 후, 약간의 응집된 입자가 침착되도록 몇 시간 동안 방치하였다. 다음으로 탄소코팅 되어 있는 동 그리드 위에 한 방울 떨어뜨려 상온에서 외부의 출입을 차단하여 천천히 건조시켜 시료를 만들었다. PAA-*b*-PS의 TEM 분석을 위해, 블록 공중합체는 80°C 의 toluene에서 용해시켰고, 1시간 유지시켰다. 상온에서 솔루션을 냉각시킨 후, 희석된 마이셀 솔루션(1g/L)을 TEM grid위에 도포시킨다.

블록 공중합체 마이셀의 크기는 Dynamic Laser light Scattering (DLS)로 측정하였으며, system controller와 ELS controller 그리고 632.8nm에서 He-Ne laser가 작동되는 기능을 갖춘 relectrophoretic light scattering 기기 (ELS-8000, *otsuka Electronics Coporation*)로 실행하였다. 수직으로 편광된 레이저의 산란광은 90° 각도에서 측정되어 autocorrelator에 채집되었다. 모든 측정은 25°C 에서 수행되었고, sample solution (1g/L)은 toluene에서 30분간 ultrasonic vibration을 시킨 분산된 나노 파티클을 준비하였다.

2.3. 결과 및 고찰

2.3.1. PAA-*b*-PS의 합성

음이온 중합은 PAA 단일중합체의 합성을 위해 가장 일반적인 기술이었다. 그러나, 이 방법은 acrylic acid에 직접적으로 중화될 수 없고 보호되는 단량체가 필요하다 [24]. 최근 개발된 RAFT 중합을 제외하고 controlled radical polymerization은 보호기를 사용하지 않고 산성 모노머를 중합시킬 수 있는 것이 발견되지 않았다. 이러한 이유로, chain transfer agent로써 3-(benzylthiocarbonothioylthio) propanoic acid를 이용한 RAFT 중합은 성공적으로 PAA 단일 중합체를 합성하는데에 이용할 수 있었다. 블록 공중합체의 합성을 위해, PAA는 Styrene과 중합을 할 때, macro molecular chain transfer로 이용되었다. macroinitiator에 styrene 단량체의 분자량 비율을 달리 하여 두 분류의 블록 비로 합성하여 중합시켰다.

Figure 2.1.은 RAFT중합을 이용한 PAA의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타내었다. PAA의 methylene수소 peak가 $\delta = 1.66 \sim 2.09$ ppm에서 나타났고, PAA의 methane 수소 peak는 2.44 ppm에서 나타났다 [25]. RAFT agent의 phenyl ring의 5개 수소 peak는 $\delta = 7.27 \sim 7.37$ ppm에서 나타났고, PAA macro-RAFT agent가 만들어졌음을 확인하였다. signal $\delta = 7.27 \sim 7.37$ ppm과 2.44 ppm의 전체 비를 기반으로, PAA 분자량은 다음 식에 따라 산출한 것으로써 AA와 RAFT agent의 분자량은 각각 72와 274이다 [46].

$$\overline{M}_{n, PAA} (NMR) = 5 \times \left[\frac{s_d}{s_{(a+b)}} \right] \times 72 + 274$$

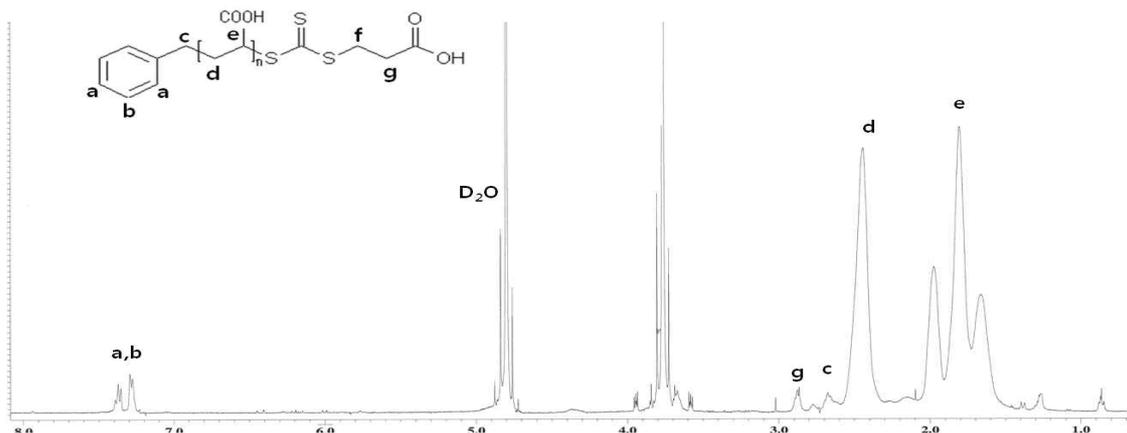


Figure 2.1 ^1H NMR spectrum of poly(acrylic acid) trithiocarbonate macro-RAFT agent in D_2O .

macro raft는 acrylic acid가 54개의 repeating unit으로 이루어진 PAA chain으로 예상된다.

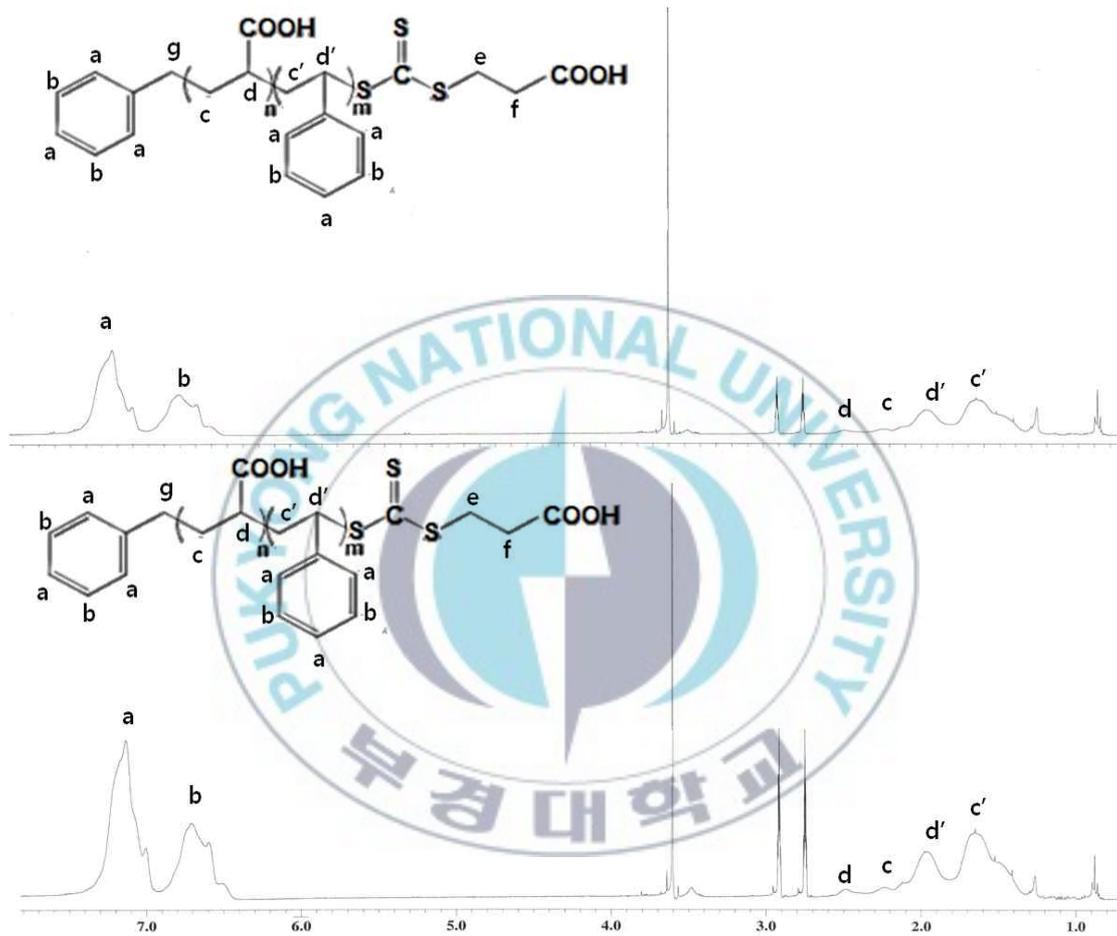


Figure 2.2 ^1H NMR spectrum of (A) block 1 and (B) block 2 in DMF-d

Figure 2.2(A, B)에 나타났듯이 ^1H NMR을 통하여 block 1과 block 2의 PS의 서로 다른 분자량을 확인할 수 있었다. PS는 6.5-7.30에서 peak가 나타났음을 확인하였다. block 2의 PS peak의 성장을 통해 PS의 분자량이 block 2가 더 많음을 확인할 수 있었다.

2.3.2. Toluene에서 shell-crosslink된 마이셀의 합성법

일반적으로, 마이셀의 micrometer size와 nanometer size를 얻기 위해 간단하고 효율적인 방법으로써 블록 중에 하나를 위해 선택된 용매에서 self-assembly된 block copolymer를 얻는다. 그러나 copolymer의 insoluble한 블록의 큰 부분 때문에, crew-cut들은 용매로써 직접 용해 또는 두 블록을 위해 좋은 용매에서 중합체를 처음 용해시킨 후, 용매를 더한다.

본 연구의 목적은 RAFT 중합법을 이용하여 마이셀 나노파티클 표면에 셸(shell)가교를 손쉽게 한 번에 제조하는 방법을 개발하는 것이다. 그러므로 우리는 스타형 또는 crew-cut 마이셀을 형성시키기 위해 용매로써 toluene을 사용하였다. PAA-*b*-PS사슬은 toluene에서 PS shell과 PAA core가 둥근 마이셀 형태로 뭉쳐졌고, 후에 중합과 가교화 반응이 마이셀 내에서 동시에 일어났고 최종적으로 shell cross-link된 마이셀이 형성되었다. 추가로 블록 공중합 된 형태와 cross-link된 안정된 둥근 파티클을 확인하기 위해서, 적외선 분광 광도계(FT-IR)를 사용하여 측정하였다.

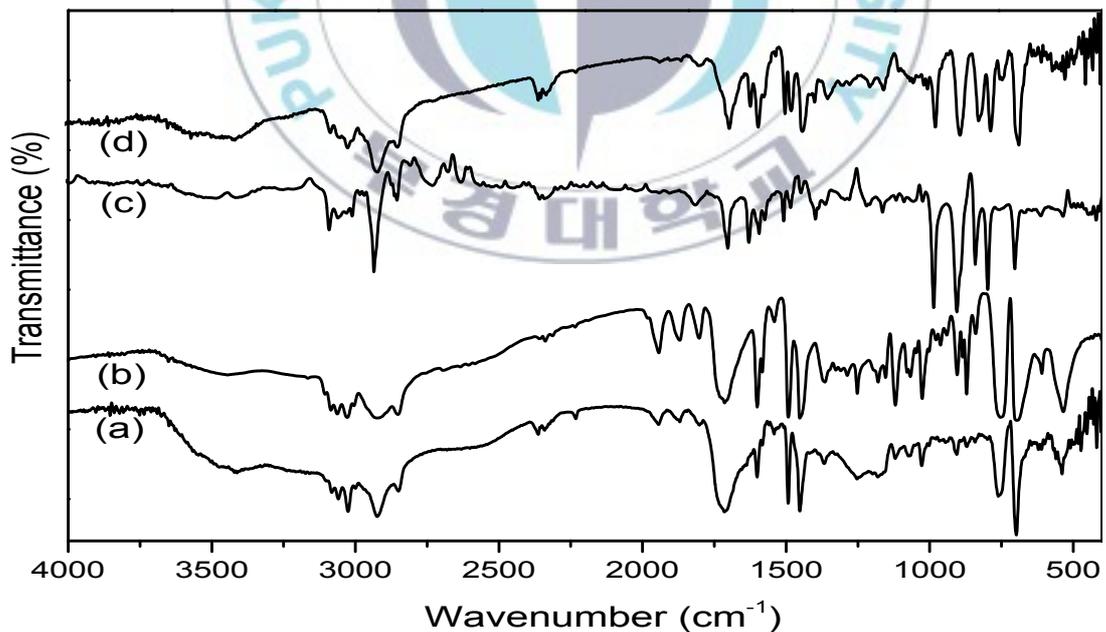


Figure 2.3 FT-IR spectra of uncrosslinked block copolymers (a) PAA₅₄-*b*-PS₈₂ (b) PAA₅₄-*b*-PS₄₆₈ and crosslinked aggregates (c) PAA₅₄-*b*-PDVB-*b*-PS₈₂ (d) PAA₅₄-*b*-PDVB-*b*-PS₄₆₈

FT-IR을 통해 측정된 PAA-*b*-PS블록 공중합체를 Figure 2.4(A)와 2.4(B)에 나타내었다. ~ 3025 , ~ 1599 , ~ 1491 과 ~ 1455 cm^{-1} 에서 PS의 피크를 확인할 수 있었다. Block 2는 Block 1에 비해서 PS chain이 길기 때문에 Block 1 은 Block 2 보다 band의 강도가 더 낮아졌다. ~ 3434 와 1710 cm^{-1} 에서의 peak는 PAA 부분의 peak로 간주된다. DVB가 추가 주입된 PAA-*b*-PDVB-*b*-PS는(Fig. 3.4(C), 3.4(D)) 1629cm^{-1} 에서 새로운 peak를 주고, 이는 블록 공중합체에서는 없었던 peak이다. 그것은 double bond의 stretching vibration으로 예상되어지고 가교제 DVB의 주입에 따른 결과라 예상되어 진다.

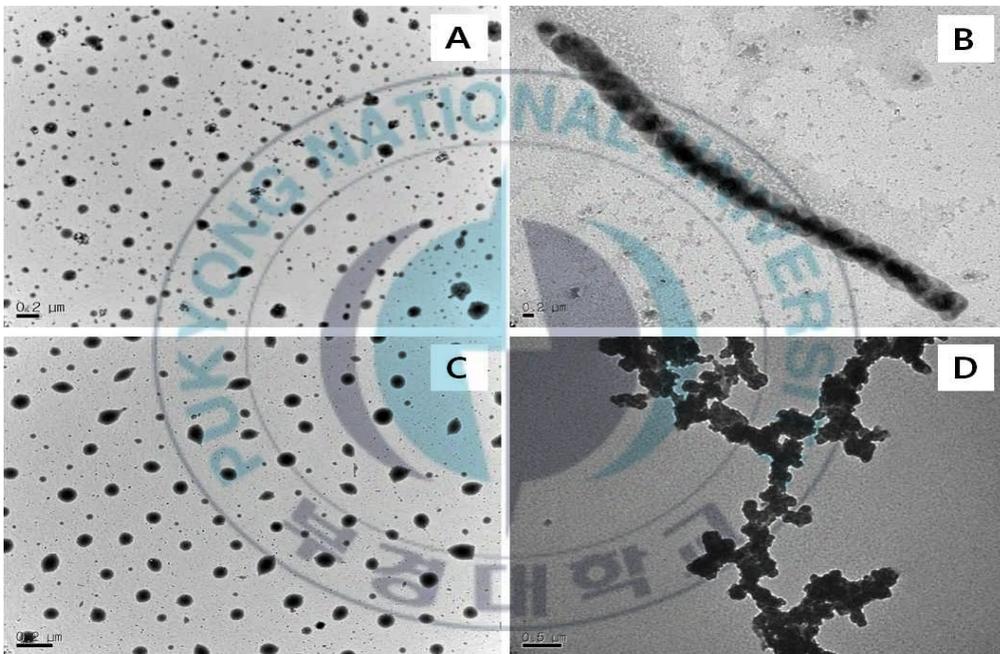


Figure 2.4 TEM images of aggregations self-assembled by 0.1wt % block copolymers in ethanol and core-crosslinked nanoparticles prepared from respective block copolymers (A) Block 1, (B) PAA₅₄-*b*-PDVB-*b*-PS₈₂, (C) Block 2, (D) PAA₅₄-*b*-PDVB-*b*-PS₄₆₈

추가적으로 block copolymer의 형성을 위한 증거를 Fig 2.4가 보여준 TEM 관찰을 통해 얻었다. toluene에서 형성된 집합체는 가교 중합 전에 마이셀의 형태를 보여주었다. Fig 2.4.(A)는 Block 1으로부터 만들어진 집합체의 morphology를 보여준다. 관찰된 crew-cut형 마이셀 morphology는 구면체로써 존재한다.

Fig 2.4.(A)에 있는, 대부분의 structure들은 평균 30nm 지름의 구형의 집합체로 되어있다. 다음으로 Block 2는 core로 형성된 block PAA가 corona-forming된 block PS보다 상대적으로 많이 짧은, star형 마이셀이 형성이 될 것이라 예상하였다. 예상대로 Fig 2.4.(C)에 나타났듯이 크기에서도 Block 1보다 크고 긴 corona chain 사이에서 반발하는 상호 작용 때문에, 마이셀끼리 서로간의 거리가 crew-cut 형태로 멀었다.

반대로 crew-cut형 마이셀은 star형 마이셀에 비해 상대적으로 짧은 코로나의 길이로 인해 서로간의 반발 상호작용은 감소해서 더 많은 사슬이 응집했다.

마이셀의 구조는 가교반응 후에 변화가 나타났다. Figure 3.5(B)는 평균 사이즈가 120nm 정도 되어 보이는 덩어리 형태의 가교된 PAA-*b*-PS 마이셀의 모폴로지를 보여준다. 다음으로 star 형태의 블록 공중합체가 가교된 necklace-type의 모폴로지가 Figure 2.4(D)에 나타나있다. 평균 크기가 약 300nm 사이즈의 나노파티클 화합물을 보여주고, PAA-*b*-PS 집합체가 가교반응에 의해 합성된 것이다. 목걸이형 나노 파티클의 형태는 집합체 사이에서 대체로 shell-crosslinking으로 합성된 것이다. 이런 마이셀 나노파티클들은 가교 전 마이셀보다 크고, 가교제로 사용된 DVB의 공중합으로부터 블록 공중합체 마이셀의 shell가교가 된 것으로 예상된다.

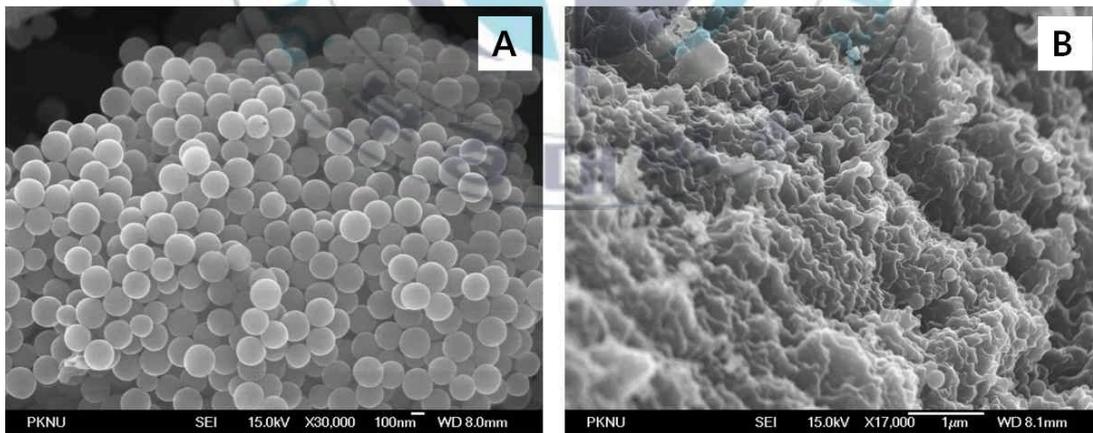


Figure 2.5 FE-SEM images of shell-crosslinked aggregates prepared from (A) PAA₅₄-*b*-PS₈₂ and (B) PAA₅₄-*b*-PS₄₆₈

Figure 2.5에서 보여주는 SEM이미지는 TEM 이미지에 나타난 진주목걸이 형태를 갖는 고분자 나노입자의 형태와 잘 일치하였다. Figure 2.5(A)는 shell-crosslink된 crew-cut 형 마이셀로서 평균 크기 약 130nm 크기의 둥근 구형체의 모양을

잘 유지하고 있었다. Figure 2.5(B)는 shell-crosslink된 star 형 마이셀의 SEM 이미지이고 잘게 분산된 파티클들이 서로 뭉쳐져 있었고 평균 크기가 약 350nm이었으며 기본적인 마이셀 형태로 예상하는 둥근 구형체 모양의 파티클들은 아니었다. 나노 파티클은 TEM 이미지보다 SEM 이미지에서 보다 크게 나타났는데 이유는 코로나 층이 TEM micro graph로는 확실히 관찰되지 않았을 것으로 예상된다.

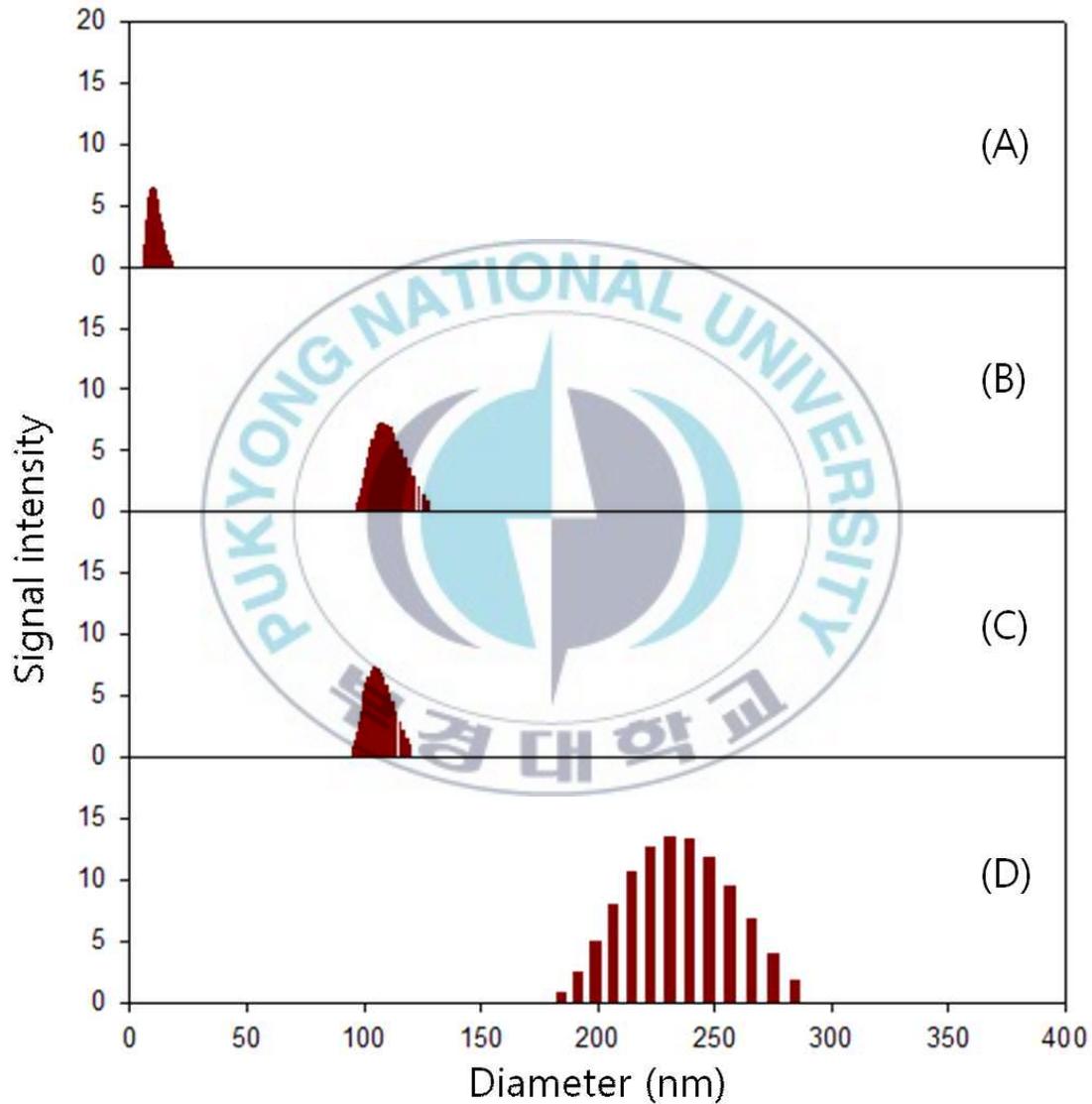


Figure 2.6 The distributions of the hydrodynamic diameters of the micelles in toluene before and after shell crosslinking (A) PAA₅₄-b-PS₈₂, (B) PAA₅₄-b-PS₄₆₈, (C) PAA₅₄-b-PDVB-b-PS₈₂, and (D) PAA₅₄-b-PDVB-b-PS₄₆₈.

가교 전과 후의 집합체의 hydrodynamic diameter는 DLS를 통해 측정되었다. Figure 2.6(A, B)에서 보여주듯이, toluene에서 PAA₅₄-*b*-PS₈₂과 PAA₅₄-*b*-PS₄₆₈의 평균 hydrodynamic diameter는 각각 30nm와 110nm로 나타났다. 각각의 PAA-*b*-PS-*b*-PDVB 마이셀들의 hydrodynamic diameter를 비교해보면 가교된 마이셀들은 큰 파티클 사이즈를 가지고, 그것은 영구적으로 가교된 블록 공중합체를 나타낸다. 가교된 crew-cut 집합체는 (Figure 2.6(C))의 diameter는 120nm이고, 가교된 star-like형 마이셀들은 약 230nm이다(Figure 2.6(D)). star-like형 마이셀 (Figure 2.6(D))는 분자 분포 크기가 넓게 나오는데 이는 (Figure 2.5(B))에서 가교된 마이셀 파티클들의 크기가 일정하지 않고 여러 크기로 분산된 것이 DLS를 통해서도 동일하게 확인이 되었다.

가교 전의 블록 공중합체 마이셀의 크기보다 가교 후의 마이셀의 크기 확실히 커진 것으로 보아 가교 중합이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

2.4 결론

이번 실험에서는 연구 목적에서도 언급한 바와 같이 non polar solvent인 toluene을 사용하여 hydrophobic한 poly(styrene)을 corona로 위치시키고, hydrophilic한 poly(acrylic acid)을 core로 형성시켜 가교반응을 하였다. 가교된 마이셀의 poly(styrene) 부분은 다르지만 poly(acrylic acid)는 같은 길이의 두 가지 종류 PAA₅₄-*b*-PS₄₆₈, 과 PAA₅₄-*b*-PS₈₂ 블록 공중합체를 만들었다. acrylic acid의 중합은 RAFT 중합법을 사용하여 macro RAFT를 만들었고, 그 후에 macro RAFT는 PAA-*b*-PS 공중합체를 합성시키기 위한 사슬 전달체로 사용되었다. 자기 조립된 PAA₅₄-*b*-PS₄₆₈은 스타형 마이셀이고, PAA₅₄-*b*-PS₈₂는 toluene에서 crew-cut 형태이다. 다음으로, 블록 사이의 가교 반응은 가교제 DVB를 사용하여 shell-crosslinking 시켰다. 가교 전 star형 마이셀 PAA₅₄-*b*-PS₄₆₈의 크기는 약 100nm를 가졌고 crew-cut 형 마이셀 PAA₅₄-*b*-PS₈₂는 평균 크기 약 30nm의 마이셀을 확인할 수 있었다. 또한 마이셀들 사이의 간격이 crew-cut형 집합체가 star형 마이셀들의 간격보다 더 밀집되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 star형 마이셀에 비해 상대적으로 짧은 길이의 코로나를 가진 마이셀이 서로간의 반발적 상호작용이 약하여 마이셀들간의 간격이 더 좁아진 것으로 예상된다. 가교 후에는 crew-cut 형 마이셀은 진주목걸이 형태를 잘 유지한데 비해 가교된 star형 마이셀은 잘게 분산된 나노파티클들이 뭉쳐져서 큰 입자의 목걸이 형태로 존재함을 확인하였다. 그러나 흔히 마이셀이라 함은 amphiphilic한 성격을 가진 고분자가 선택된

용매에 따라 그 용매의 성격과 같은 부분을 코로나로 반대인 부분을 코어로 자기 조립시켜서 TEM이나 SEM 이미지로 보았을 때 구형체의 모양을 나타낸다. 가교 반응이 있었다고 할지라도 마이셀 하나하나의 기본적인 형체는 구 모양을 가지고 있을거라 생각하였다. 하지만 가교된 star형 마이셀은 예상된 결과와는 다르게 형태가 구형체와는 다른 모양을 가지고 있었다. 이는 toluene에 PS의 용해도가 좋지 못하여 나타난 결과라 예상되며 benzene, THF 등을 용매로 사용하여 PS에 대한 용해도가 좋은 용매를 조사하여 재중합해야 할 필요성을 확인하였다.



2.5. Reference

1. X. M. Yang, *Macromolecules*, 33,9575(2000)
2. F. S Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Re . Phys. Chem.*, 1990, 41, 525.
3. J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee and Y. Kim, *Progress in Polymer Science* 35, 1325–1349, 2010.
4. N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*, Wiley–Interscience: Hoboken, NJ, 2003.
5. A. J. Duleh and C. A. Steiner, *Macromolecules*, 23, 251 (1990)
6. R. Tanaka, J. Meadows, P. A. Williams, and G. O. Phillips, *Macromolecules*, 25, 1304 (1992)
7. L. M. Landoll, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn*, 20, 443 (1982)
8. P. L. Valint and J. Bock, *Macromolecules*, 21, 175 (1988)
9. U. P. Strauss and E. G. Jackson, *J. Polym. Sci.*, 5, 649 (1951)
10. U. P. Strauss and N. L. Gersfeld, *J. Polym. Chem.*, 58, 747 (1954)
11. W. Loh, In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* A. Hubbard, Ed.; Marcel Dekker: New York, 2002, p 802.
12. G. Riess, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, 1107.
13. Gaucher G, Dufresne MH, Sant VP, Kang N, Maysinger D, Leroux JC. Block copolymer micelles: preparation, characterization and application in drug delivery. *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society*. 2005;109:169–88.
14. G. S. Kwon, M. Naito, K. Kataoka, M. Yokoyama, Y. Sakurai T.Okano, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 1994, 2, 429.
15. Wooley. et al. *JACS*. 123. 4627 (2006)
16. O. W. Webster, *Science*, 251, 887 (2001)
17. Anon, *J. Polyme. Sci.; PartA: Polym. Chem.*, 38, 10, 1710(2000)
18. K. MatyjaszewskiJ. Xia, *Chem. Rev.*, 101, 2921, (2001)
19. S. M. Jo, W. S. Lee, K. Y. Park, *PolymerScienceandTechnology*, 11 246,(2000)
20. H. J. Paik, S. C. Hong, H. O. Yoo, J. Kim, *polymer Science and*

- Technology*, 16, 303, (2005)
21. G. Moad, D. H. Solomon, *The Chemistry of Free Radical Polymerization* 1995
 22. J. Skey, R. K. O' Reilly, *Chem. Commun.*, 2008, 4183.
 23. X. Wang, Y. Luo, B. Li, S. Zhu, *Macromolecules*, 2009, 42, 6414.
 24. A. Leon, B. Vincent, N. Cawdery, *Colloid Polymer Science*, 1994, 272, 427.
 25. J. Ji, L. Jia, L. Yan, P. J. Bangal, *Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 2010, 47, 445.
 26. M. H. Stenzel, *Chem. Commun.*, 2008, 30, 3486.
 27. S. A. Hagan, A. G. A. Coombes, M. C. Garnett, S. E. Dunn, M. C. Davies, L. Illum, S. S. Davis, *Langmuir*, 1996, 12, 2153.
 28. N. Kumar, M. N. V. Ravikumar, A. Domb, *J. Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2001, 53, 23.
 29. V. S. Trubetskoy, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 1999, 37, 81.
 30. V. S. Trubetskoy, G. S. Gazelle, G. L. Wolf, V. P. Torchilin, *J. Drug Target.*, 1997, 4, 381.
 31. P. Persigehl, R. Jordan, O. Nuyken, *Macromolecules*, 2000, 33, 6977.
 32. L. Zang, T. L. U. Nguyen, J. Bernard, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *Biomacromolecules*, 2007, 8, 2890.
 33. V. Schmidt, C. Giacomelli, F. Lecolley, J. Lai-Kee-Him, A. R. Brisson, R. Borsali, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 9010.
 34. K. Zang, H. Fang, Z. Wang, Z. Li, J. S. A. Taylor, K. L. Wooley, *Biomaterials*, 2010, 31, 1805.
 35. M. L. Becker, L. O. Bailey, K. L. Wooley, *Bioconjugate Chem.*, 2004, 15, 710.
 36. J. Liu, Q. Zan, E. E. Remsen, K. L. Wooley, *Biomacromolecules*, 2001, 2, 362.
 37. A. Halperin, *Macromolecules*, 1987, 20, 2943.
 38. A. Blencowe, J. F. Tan, T. K. Goh, G. G. Qiao, *Polymer*, 2009, 50, 5.
 39. L. Luo, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 1012.
 40. H. Shen, A. Eisenberg, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 9473.

41. O. Terreau, L. Luo, A. Eisenberg, *Langmuir*, 2003, 19, 5601.
42. T. Azzam, A. Eisenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 7443.
53. H. Shen, A. Eisenberg, *Macromolecules*, 2000, 33, 2561.
54. Y. Yu, L. Zang, A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1998, 31, 1144.
55. L. Zang, A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1996, 29, 8805.
56. A. Choucair, A. Eisenberg, *Eur. Phys. J. E*, 2003, 10, 37.



II. 제올라이트의 IPA 흡착 평가 및 재생 연구

아이소프로필 알코올(iso-propyl alcohol, IPA)/CO₂ 혼합된 GAS 속에서 선택적으로 IPA만 제거하고자 KOCAT社의 Zebent-M1 Zeolite를 흡착제로 사용한 흡착 및 탈착 특성을 연구하였다. 흡착 평가에서는 제올라이트 양의 변화에 따른 IPA 흡착량 평가 실험에서 제올라이트 중량의 약 8%가 IPA 최대 흡착량이었던 것으로 확인되었다. 제올라이트를 사용하여 흡착실험을 실시한 후, 흡착체를 재생하기 위한 탈착실험을 수행하여 IPA의 재흡착 성능을 확인하였다. 고온의 질소 가스를 이용한 탈착실험에서 온도 영향과 탈착 시간에 따른 변화를 검토하고 재흡착실험을 실시한 결과, 변곡점 농도인 100ppm까지 떨어지는 속도는 200°C가 150°C에 비해 약 2시간 정도 빠르게 나타났음을 확인하였다. 흡/탈착 5회 반복 평가를 통해 제올라이트 재사용 여부를 확인한 결과 흡/탈착 성능이 떨어지지 않았고 이를 통해 에너지 소비를 최소화하며 흡착성능을 유지할 수 있는 탈착조건을 확립하였다.

1.1 서론

1.1.1 제올라이트의 정의

제올라이트(zeolite)라는 이름은 끓는(Zein) 돌(litos)이라는 그리스어에서 유래되었다. 이 광물은 1756년 스웨덴의 광물학자 Cronstedt가 아이슬랜드의 화산암을 조사하고 있을 때 현무암의 공극(void)에 가로방향으로 아름다운 모양을 한 커다란 광물의 결정을 발견한 후, [1] 가열을 하였더니 수증기가 발생하는 모양이 마치 끓는 것처럼 보여 붙여진 이름으로 “끓는 돌” 즉, 비석(沸石)이라는 의미를 갖는 “제올라이트(zeolite)” 라고 명명하였다. 그 동안 많은 학자들의 연구 결과로 현재 46종의 천연제올라이트와 200여종의 합성제올라이트가 알려져 있다. 이들은 결정 구조, 화학 조성 및 물리·화학적 특성 면에서 서로 다르지만, 주변 조건에 따라 (a) 결정구조 내에 자유로이 탈착되어 얻어지는 결정수(비석수)를 함유하고 있으며, (b) 이 결정수는 가열이나 감압에 의해 결정을 파괴하지 않고 탈리하며, 대기 중에 방치하면 다시 흡착하는 강한 흡착능을 나타내고 (c) 양이온 교환성을 갖는다는 것 등 공통적인 특징이 있다[2].

천연제올라이트는 생성 조건에 따라 제올라이트의 종류와 함량이 다르고 섞여 있는 이물질도 다르다. 전 세계적으로 채광되고 있는 제올라이트는 보통 점토나 장석이 섞여 있어서 광물의 함량을 정밀하게 산출하는 것이 어렵기는 하지만 대체로 제올라이트의 함량이 대략 60 % 이상의 광석들로 알려져 있다.

천연제올라이트는 화산재 등 골격 구성 물질의 원료가 고압 조건에서 물과 반응하여 화산 활동이 활발한 나라의 호수나 바다 바닥 등에서 많이 생성된다. 우리나라는 제 3기 화산쇄설성 퇴적암이 집중적으로 분포되어 있는 경상북도 영일군, 포항, 경주 등지에 천연제올라이트가 대량 부존되어 있다[3-4] 1940년대에 들어서 영국의 R. M. Barrer 교수와 Union Carbide 사의 연구진들은 천연 제올라이트를 이용한 혼합기체의 흡착 및 분리 공정 개발과 관련된 선도적인 연구를 성공적으로 수행함으로써 제올라이트의 공업적 응용의 기반을 마련하였다. 그러나 개발된 공정을 실용화하는 과정에서 균질한 제올라이트의 대량 공급의 필요성이 제기되었고, 이에 따라 필연적으로 제올라이트의 합성이 1948년 Milton에 의해서 최초로 이루어지게 되었다. 천연물과 구조가 다르고 공업적 용도가 있는 제올라이트가 합성되면서 제올라이트에 관한 연구가 매우 활발해졌다. 제올라이트의 결정구조가 밝혀지고 세공 크기의 제한으로 인해 분자크기에 따라 선택적으로 흡착된다는 현상이 알려지면서, 흡착제와 촉매분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 이에 비해서 천연제올라이트는 1950년대에 미국의 제 3기 퇴적기원의 응회암층에서 대규모의 제올라이트 탐사 계획이 실현되기까지, 거의 200년 동안 부존자원으로서의 잠재성과 가치를 인정받

지 못했었다[5].

1.1.2 제올라이트의 구조

천연제올라이트는 화학 조성에 있어서 Na, K, Ca, Mg, Sr 또는 Ba을 양이온으로 소량 함유하는 함수규산염(hydrous aluminosilicates) 광물이다. 제올라이트의 일반적인 골격 구조는 Fig. 1로 나타낼 수 있다. 제올라이트 골격은 실리콘(Si)과 알루미늄(Al)이 각각 4개의 가교산소(crosslinked oxygen)를 통해 연결되어 있는 3차원적인 무기고분자(inorganic polymer)이며, 이때 알루미늄(Al)이 4개의 산소(O)와 결합을 하게 됨에 따라 음전하를 갖는데 이러한 음전하를 상쇄하기 위하여 다양한 양이온(M+)이 존재한다. 같은 구조형을 갖는 석영과 장석 광물들은 매우 치밀한 구조를 이루는 데 비해서, 제올라이트는 구조 내에 2.3 Å ~ 7.5 Å 크기의 큰 공동(open channel)이 형성될 정도로 영성한 격자 구조 (비중: 2.0 ~ 2.3)를 이룬다[6].

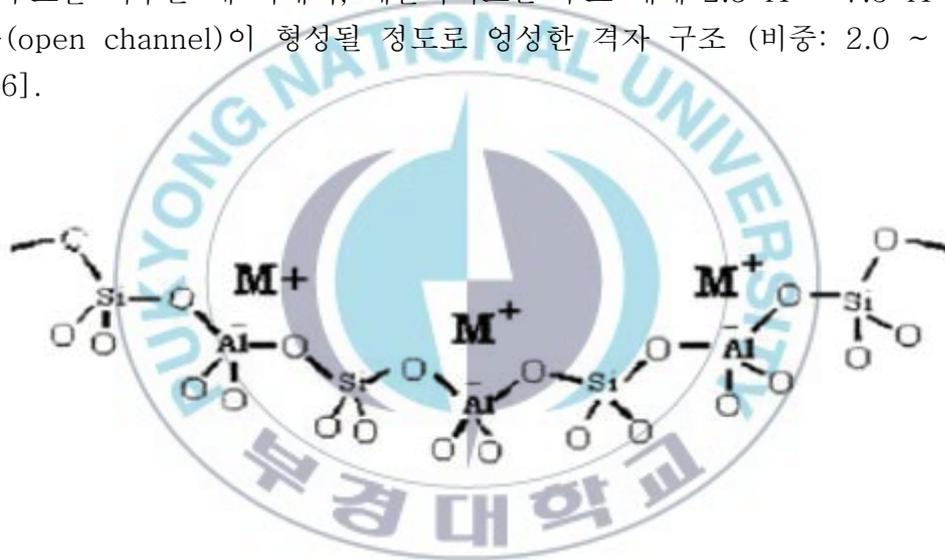
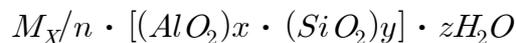


Figure 3.1. The general frame structure of zeolite

제올라이트는 '결정성 알루미늄 실리케이트'로서 화학식은 다음과 같이 표시된다.



x 및 y는 정수로서 y/x는 1과 같거나 더 크며, n은 양이온 M의 원자가이고, z는 각 단위포(unit cell)중의 물 분자수이다[20-6]. 이 화학식에서도 알 수 있듯이 제올라이트의 기본 골격은 실리카(Si)와 알루미늄(Al)로 이루어졌으며, 알루미늄의 전기적 특성 때문에 양이온이 있어야 하고, 세공에는 물이 있음을 보여준다.

Fig. 3.2 [7]는 제올라이트의 기본구조로 Fig. 2-(a)는 제올라이트의 중심원자인 실리콘(Si)과 알루미늄(Al)이 산소(O) 네 개와 배위한 결합 형태로 이러한 단위를 TO4 라고 부른다. Fig. 3.2-(b)에서 볼 수 있듯이 산소 원자를 서로 공유하면서 결합하고 모서리를 공유하면서 결합하는 방법이 매우 많아서 다양한 구조가 가능하다. Fig. 3.2-(c)는 Fig. 3.2-(b)의 결합 형태를 단순화하여 나타낸 그림이며, 이렇게 TO4 단위가 모인 구조를 2차 결합구조(secondary building unit : SBU)라고 부른다. 제올라이트는 한 종류 또는 여러 종류의 SBU가 3차원적 규칙성을 유지하면서 결합하여 만든 결정성 물질이다[8].

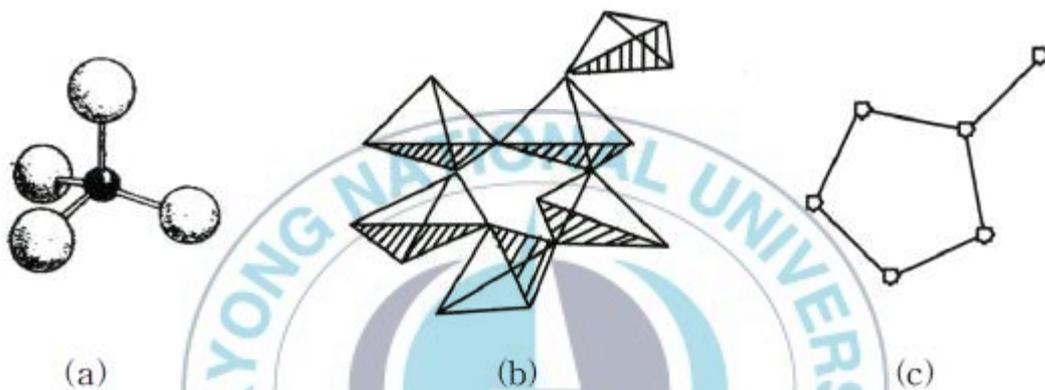


Figure 3.2. Foundation structure of zeolite

제올라이트의 구조적 특징은 구조 내에 여러 가지의 크기와 형상으로 된 바구니(cage)모양의 공동(cavity)이나 그들을 서로 연결한 여러 가지의 세공구경을 가진 터널(tunnel)모양의 공로(cavity tunnel)라 불리는 큰 공간이 존재한다는 것이다. Fig. 3은 제올라이트 A, 제올라이트 X(Y)에 대한 구조로서 꼭지점은 규소이나 알루미늄을 나타내고, 각 선은 산소로 이어진 결합을 나타낸다. 이들이 3차원적으로 결합되면서 제올라이트 결정을 형성한다. 공동이나 공로의 형상과 크기는 제올라이트 종류에 의해서 다르고 일반적으로 공간이 큰 제올라이트일수록 흡착량도 크다. 제올라이트는 다공성으로 공로 즉, 세공을 통해서 이온이나 결정수(H_2O)가 용이하게 이동할 수 있다. 결정수를 충분히 함유한 제올라이트는 안정한 상태에 있지만 가열에 의해서 탈수한 제올라이트는 활성상태로 되어 강한 흡착력(adsorption power)을 발현한다. 이때 세공의 직경보다도 작은 분자는 구조 내로 들어가지만 큰 분자는 들어갈 수 없기 때문에 이들을 분리할 수 있다고 해서 제올라이트를 분자체(molecular sieve)라고 부른다. 또한 제올라이트의 특징 중 하나는 친수성(hydrophilic)이며 극성(polarity)분자만이 아니라 분극성(Polarizability) 분자도

선택적으로 흡착하는 성질이 있다는 것이다.

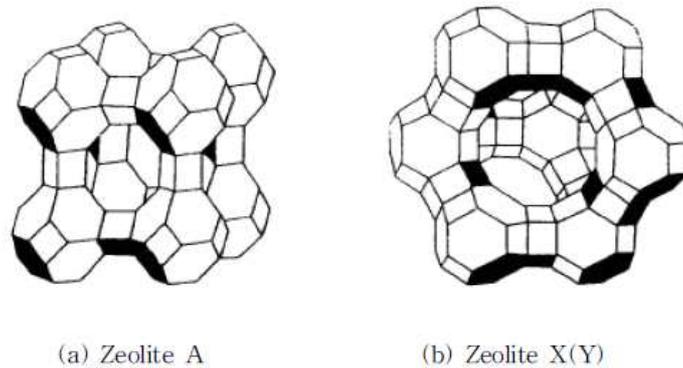


Figure 3.3. X & Y type's zeolite structure

1.1.3 제올라이트의 종류

제올라이트의 종류를 나누는 일차적인 근거는 골격(framework)의 구조에 있다. 천연제올라이트의 종류는 1985년 발간된 G. Gottardi와 E. Galli의 책에 46여종의 천연제올라이트가 기록되어 있다. 이처럼 천연제올라이트의 종류는 대단히 많지만 자원으로서 제올라이트에 포함시킬 수 있는 종류는 그다지 많지 않다. 즉, 이들 중 중요한 천연제올라이트광물은 클리놉틸로라이트 (clinoptilolite), 모데나이트 (mordenite), 아날사임 (analcime), 차바자이트(chabazite), 홀란다이트 (heulandite), 에리오라이트 (erionate), 로몬타이트 (laumontite), 필립사이트 (phillipsite), 페리오라이트 (ferrierite), 와이러카이트 (wairakite) 등 대략 10여종 이내의 광종들만 알려져 있는 것에 불과하다. 그 중에서도 클리놉틸로라이트 (clinoptilolite)가 전 세계적으로 가장 흔하게 산출되고 세공특성도 범용성 용도로 적당하기 때문에 가장 많이 개발되고 있다[16,19-2,3]. 제올라이트의 연구가 활발한 일본에서는 클리놉틸로라이트(cclinoptilolite), 모데나이트(mordenite), 아날사임(analcime)의 3종이 있지만 아날사임(analcime)은 현재 용도가 없기 때문에 앞의 2개만이 주요 이용 대상으로 취급되고 있다.

1.2 흡착이론

1.2.1 흡착의 특성

흡착(Adsorption)은 고체와 기체, 기체와 액체 등의 계면으로 기체 혹은 액체 혼합물 중의 목적 성분을 다른 물질을 이용하여 분리하는 조작으로 유체 속에 존재하는 흡착질(Adsorbate)과 흡착제(Adsorbent) 표면과의 물리적, 화학적 결합력에 의해 표면 과잉농도를 형성하는 현상을 말한다. 흡착에 대한 이론은 여러 가지가 있지만, 흡착제가 갖추어야 할 가장 중요한 성질은 비표면적(Surface to Volume ratio)과 흡착 물질에 대한 친화력이며, 비표면적과 친화력이 클수록 흡착효과는 커진다. 흡착공정은 흡착, 탈착 (Separated from the Adsorbent) 및 흡착제 재생의 세 공정으로 구분한다. 흡착과정은 첫째 피흡착질 분자들이 흡착제의 외부 표면으로 이동, 둘째 피흡착질이 흡착제의 대세공, 중간세공을 통해 확산, 셋째 확산된 피흡착질이 미세세공 내부표면과의 결합 또는 미세 세공에 채워진다. 일반적으로 흡착은 큰 범주에서 온도를 올리거나 압력을 감소시키면 흡착물질이 흡착제로부터 분리되는 가역적 흡착인 물리흡착(Physical Adsorption) 과 비가역 흡착인 화학흡착(Cheical Adsorption)으로 분류되고 각각의 특징을 Table 1.1.에 나타내었다. 물리흡착을 지배하는 힘은 vander Waals 힘이고 화학흡착을 지배하는 것은 이온결합 또는 공유결합 등의 화학 결합력이다. 기상흡착에는 가역적인 물리흡착이 대부분이나, 액상흡착에는 비가역적인 화학흡착이 많은 것이 일반적이다[9,10,11].

Parameter	Physisorption	Chemisorption
Adsorbent	all solids	some solids
Adsorbate	all gases	some specific gases
Temp. range	low	high
Heat of adsorption	low	high
Adsorption rate	rapid	slow
Converage	monolayer or multilayer	monolayer
Reversibility	reversible	irrvversible
Other	no electron transfer	electron transfer

Table. 1.1. Characteristics of physisorption and chemisorption

흡착실험에 있어 흡착이란 유체상의 어떤 성분들이 고체 흡착제의 표면으로 전달되는 분리공정으로 폐가스 흐름에 존재하는 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)을 흡착제에 고정시키는 과정이다. 일반적으로 유입가스의 농도가 높을수록 흡착제내의 흡착물질의 농도도 같이 높아진다. 하지만 어느 정도 시간이 지나면 유입농도와 배기농도가 비슷하게 된다. 이것이 흡착제 내부의 흡착량이 포화되어 더 이상 흡착이 이루어지지 않는다는 것을 의미한다. 그리고 포화농도 및 포화흡착시간은 대부분의 물질 전달 과정은 결국 평형(Equilibrium)에 도달하는데, 그 점에서의 농도를 평형 농도 혹은 포화농도라 부른다. 흡착공정에서의 포화농도를 흔히 배출농도가 유입농도의 50%가 되는 시기(즉, $C/C_0 = 0.5$)를 우리는 포화농도라 정하고 그 때의 시간을 포화흡착시간(t)라 한다. 한편 흡착공정의 마무리는 포화 흡착시점에서 흡착되는 포화 흡착량 만큼 흡착시키는 것은 실제 불가능하며 경제적이지 못하다. 그래서 실제 흡착중지시간(=과괴시간, Breakthrough time, t_b)을 배출농도가 유입농도의 10%($C/C_0 = 0.1$)가 되는 시기를 과괴시간으로 정하고 흡착공정은 마무리 된다[12,13].

1.2.2 흡착등온선

한 흡착제가 어떤 임의의 농도의 외부 유체와 접촉하고 있을 때 흡착이 일어나게 되며, 충분히 오랜 시간이 지나면 흡착제와 외부 유체는 서로 평형에 이르게 된다. 이때를 흡착제와 피흡착제 간의 흡착 평형에 도달하였다고 하고 이때 주어진 기체-고체계의 평형에 있어서 고체에 흡착된 기체의 양은 다음과 같이 현상학적으로 표현될 수 있다.

$$V = f(P, T) \quad (1)$$

고정된 온도에서 V 는 P 만의 함수이며, 이것을 흡착등온곡선이라 부른다. 흡착등온선에 자주 쓰이는 식으로는 Langmuir식, Freundlich식, 및 B.E.T형 (Brunauer Emmett & Teller)식이다. 기체와 고체간의 접촉과정에서 생기는 물질전달의 영향으로 실제로 흡착제의 최대 흡착용량은 완전히 사용될 수 없다. 그러나 실제로 사용되는 흡착 용량을 알아내기 위해서 흡착평형에 관한 자료는 매우 중요하며 꼭 필요하다. 흡착등온선은 Fig.3.4. 서와 같이 Favorable, Unfavorable, linear형태로 나뉜다. 등온선이 흡착에 대해 Favorable 하다면, 탈착에 대해서는 Unfavorable 하며, 두 현상이 상호 영향을 준다. 일반적으로 흡착등온선은 다양한 수학적 형태를 묘사되어지지만 그것들 중의 일부는 간단한 흡착과 탈착의 물리적인 개념에 기반을 둔 것이다. 대부분은 두 개나 세 개의 매개변수들이 포함된 간단한 식으로 실험치를 맞추어주기 위해 만들어진 순수한 경험식들이다.

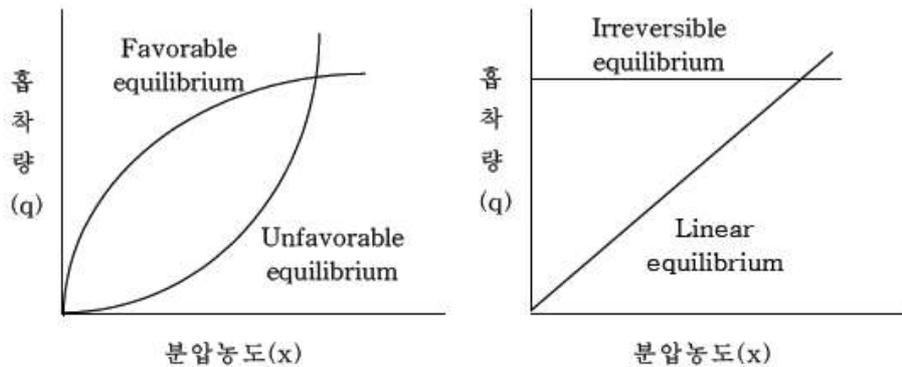


Figure 3.4. The classification of adsorption isotherm.

1.2.3 흡착 등은 모델

(1) Langmuir 등은식

물리적인 흡착과 화학적인 흡착에서 가장 간단하면서도 가장 유용하게 사용되는 식이 Langmuir 등은식이며, 균일표면에서의 단층흡착의 경우에 적용될 수 있다. Langmuir 등은식은 다음과 같은 가정을 기초로 하고 있다.

<가정>

- ① 흡착분자 혹은 원자는 일정하고 지정된 장소를 차지한다.
- ② 각각의 흡착점은 한 분자(원자)만을 흡착할 수 있다.
- ③ 흡착에너지는 모든 흡착점에 대해 일정하며, 이웃하는 흡착질과의 상호작용이 없다.

이러한 등은흡착식은 흡착속도와 탈착속도가 같은 동적 평형에 있다는 속도론적인 방식으로 흡착이 일어난 흡착점에서는 더 이상의 흡착이 되지 않으므로, 단위표면적당 흡착속도는

$r = a\gamma(1-\theta)$ 이다. 여기서 a 는 부착확률 (Sticking probability)이고, γ 는 충돌횟수(Collision frequency)이다. 한편 단위표면적당 탈착속도는 $\beta\theta$ 로 표시될 수 있으며 여기서 β 는 탈착속도상수이다. 동적평형상태에서는 흡착속도와 탈착속도가 같으므로 위의 흡착속도식과 탈착속도식으로부터 아래의 Langmuir등은식이 유도된다.

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bp}{1+bp}$$

여기서, θ 는 단층 흡착 분율이고, q 는 체적으로서의 흡착량, q_m 은 단층 흡착량이고, b 는 Langmuir상수이며, p 는 압력이다.

(2) Freundlich 등온식

Freundlich 등온식은 흡착질이 흡착제 표면에 흡착된 후에 결합이나 해리가 없고 화학흡착이 없다는 가정 하에서 Freundlich가 실험적으로 구한 아래의 식을 제안하였다.

$$q = KP^{1/n}$$

여기서, K 와 n 은 흡착질과 흡착제 그리고 온도에 의존하는 실험상수이다.

(3) B.E.T형 (Brunauer Emmett & Teller) 등온흡착

다분자층 흡착모델에 의한 등온흡착식으로 활성탄 특성을 나타내는 비표면적 측정에 적용된다. 흡착 후 유출 피흡착 물질의 농도가 포화농도에 비해 무시할 수 있을 정도로 작다면 Langmuir식과 같은 형태의 식이 된다.

$$\frac{P}{X(P_v - P)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} X \frac{P}{P_v}$$

여기서, X 는 압력 P 에서의 평형 흡착량, X_m 단분자층 흡착량, P_v 흡착물질의 포화수증기압이다.

2.1. 실험 서론

페인트, 잉크 제조용, 전자 공업용 등 각종 공업용의 용매로 사용되고 있는 아이소프로필알콜(iso-propyl alcohol, IPA)은 연간 수십만 톤이 생산되고 있다.[14,15] 화학 산업이 발전함에 따라 많은 양의 에너지가 요구되면서 최근에는 에너지 절감 및 환경 보전을 위한 화학공정의 전환을 필요로 하고 있으며 기존 공정을 대체할 수 있는 공정 개발에 대한 필요성이 대두되고 있다.

본 연구에서는 반도체 세정공정에서 발생하는 이산화탄소에 용해된 IPA를 제올라이트를 이용한 선택적 제거를 통해 이산화탄소의 재사용 여부를 실험을 통해 확인하였다. 결정성, 다공성의 알루미늄실리케이트로 결정 내부에 발달된 통로와 동공을 가진 제올라이트는 소재의 균일한 결정구조에서 오는 분자체 효과와 극성 분자에 대한 높은 선택성, 그리고 제올라이트 표면의 높은 친수성, 양이온 교환에 따른 세공크기 및 흡착세기의 변화를 줄 수 있어 흡착제로 널리 사용되고 있다. 따라서 친수성이며 극성 분자인 IPA의 성질에 대한 선택성을 가진 제올라이트가 흡착체로서 이산화탄소에 용해된 IPA를 선택적으로 제거를 통해 제올라이트의 성능을 평가하고자 실험을 진행하였다.

2.2. 실험

흡착 실험에서는 제올라이트의 변화된 양에 따른 IPA의 흡착량 실험을 진행하였고 FID를 이용하여 IPA 농도를 30초 단위로 농도 변화량을 측정하였다. 사용된 제올라이트는 고온의 탈착가스를 사용하여 탈착실험을 실시하였으며, 이를 다시 재흡착 실험에 사용함으로써 탈착 정도 및 재생 가능성을 FID, GC-MS를 통하여 확인하였다. 또한 BET 측정을 통하여 pore 크기 변화에 따른 흡착성능 평가를 하였다. 재생효율을 높이기 위해서는 탈착 공급가스의 온도를 높이거나 감압정도를 높여야 하며 이는 에너지 소비를 증가시키므로 적합한 탈착조건을 세우고자 실험을 진행하였다.

2.2.1. 시약 및 재료

실험에 사용된 제올라이트(Zeolite)로는 KOCAT社의 Zebent-M1 Zeolite를 사용하였다. 질소는 고순도급(99.99%, 임창)을 사용하였다. iso-propanol($\geq 99.8\%$, Aldrich)를 사용하였다. IPA 흡착량 평가를 위해 간이 실험으로 사용될 U자관은 유리재질에 내경이 2.5cm이고 길이가 약 40cm이다. 공정 모사를 목적으로 한 column은 길이 1200mm, 내경 75mm, 전체 부피가 5.3L의 유리관을 사용하였다.

2.2.2. Zeolite 양의 변화에 따른 IPA 흡착량 평가

Zeolite의 변화된 양에 따른 IPA의 흡착량 Database 확보를 위하여 실험을 진행하였다. 실험은 U자관 모양의 유리관에 Zeolite를 10g, 30g, 50g을 따로 넣은 다음 IPA를 Zeolite의 10wt%, 20wt%를 넣고 흔들어 준 이후, 16시간 이상 대기하였다, 그 후 air를 1L/min으로 purge하는 상태에서 FID를 이용하여 U자관 내부의 IPA 농도를 30초 단위로 농도 변화량을 측정하였다.(Fig 3.5.)

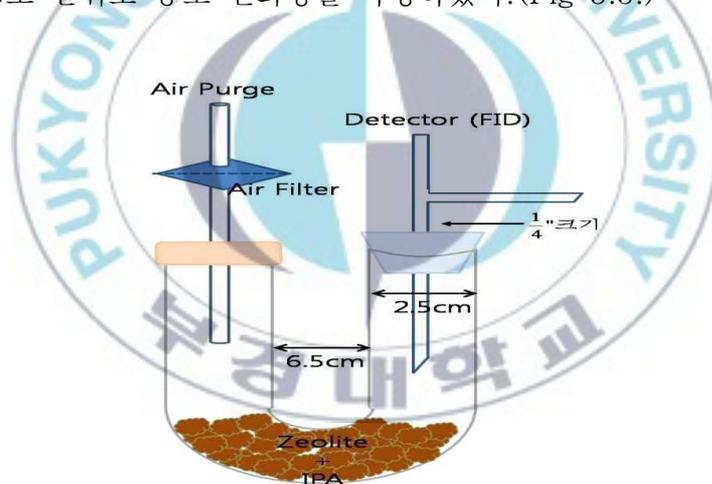


Figure 3.5. IPA adsorption capacity of U-tube simulation.

2.2.3. 온도 변화에 따른 재생 평가 탈착 실험

이번 실험은 zeolite를 이용한 이산화탄소 재생 과정의 두 가지 공정 과정(흡착, 탈착)중 나머지 하나인 탈착과정에 대한 실험으로써 IPA가 흡착된 zeolite를 온도별로 차이를 주어 성능 비교를 하는 실험이다. IPA가 흡착된 zeolite 70g을 150°C와 200°C 온도 변화에 따라 탈착 성능을 평가한다.

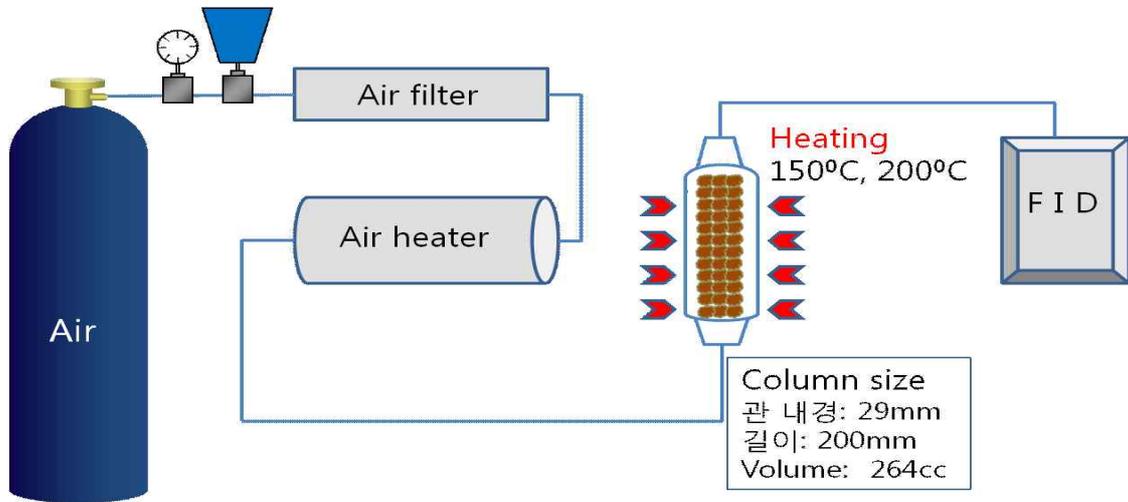


Figure 3.6. Experimental desorption process

실험 진행은 공정에서 IPA가 흡착된 Zebent-M1 zeolite를 70g 넣고 column을 150°C와 200°C 온도로 가열한다. column이 조건 온도에 도달했을 때 Hot air gas를 1L/min 유량으로 흘려준다. CO₂가 FID 측정이 안되는 관계로 CO₂ 대신에 air gas로 대신하며, FID로 검출된 IPA농도가 10ppm이하가 될 때까지 실험을 진행한다.

2.2.4. 유량 변화에 따른 재생 평가 탈착 실험

실험은 흡착된 zeolite 70g을 넣고 (150°C, 200°C)의 지정 온도로 가열 후, 1L/min의 유량으로 하던 실험을 2L/min까지 유량을 늘렸을 때 탈착시간이 줄어드는지의 여부를 확인하기 위한 실험이다. vent line으로 배출되는 배출 gas를 FID로 연속 측정하여 검출된 IPA농도가 10ppm이하가 될 때까지 실험을 진행한다.

2.2.5. 재생(탈착)된 Zeolite 재흡착 평가(시간)

재생(탈착)된 zeolite가 재흡착 하였을 때의 결과가 초기치와 얼마의 편차를 보이는지 반복적 사용이 가능한지에 대한 여부 확인을 위해 실험을 진행하였다.

첫 번째 실험은 탈착 시간이 변곡점을 지난 후 짧은 시간 탈착한 것과 긴 시간 탈착한 것의 탈착 성능 비교 실험이다. 실험에 사용된 zeolite의 25g을 각각 하나는 4.5시간과 13시간을 탈착한 뒤 재흡착 시킨 후 흡착량을 보고 성능을 판단하게 된다. 두 번째 실험은 zeolite 70g을 150°C에서 2L/min의 유량으로 변곡점을 충분

히 지난 시간인 4시간40분 동안 1차 탈착을 시킨 후 무게를 재어 탈착량을 확인한다. 다음으로 1차 탈착된 zeolite를 다시 1차 흡착시켜서 재생률을 확인한다. 이와 같은 실험을 2회 반복하여 재생성능을 확인한다.

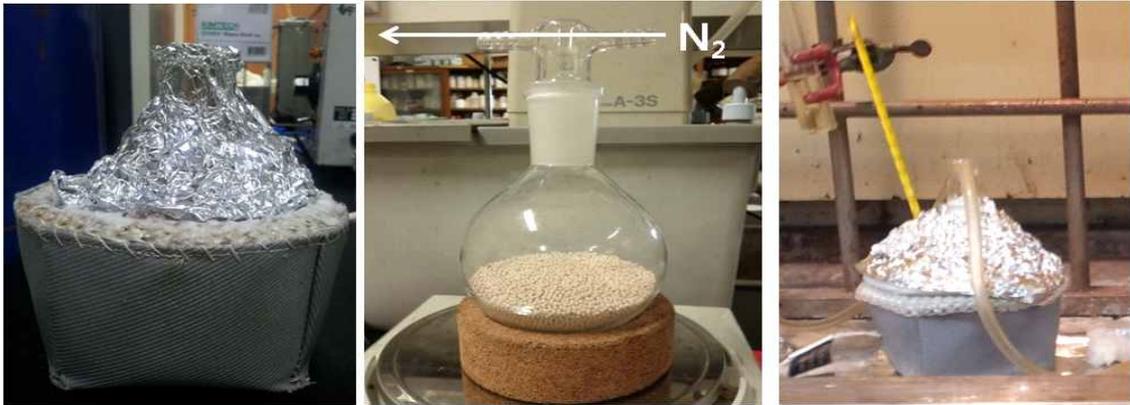
2.2.6. Zeolite 흡/탈착 5회 반복 평가

공정모사에 들어가기 직전 단계에서 하는 실험으로써 재생(탈착)성능 중 가장 최적 조건이었던 200°C 2L/min flow로 하여 진행할 것이다. 공정과 가장 비슷하게 실험을 재현하기 위하여 현재 실제 탈착공정에서 사용 중인 N_2 gas를 air 대신 이용하여 탈착을 할 것이다. 고온의 N_2 가 zeolite에 나쁜 영향을 적게 줄 것으로 예상하며 반복 재흡/탈착 실험을 N_2 를 이용하여 진행할 것이다.

Zeolite 흡/탈착 5회 반복 평가 실험 진행은 공정에서 사용된 zeolite를 70g을 넣고 200°C , N_2 유량 2L/min으로 총 3시간 탈착시킨다. N_2 로 탈착시키면 FID사용이 불가하기 때문에, 반응 종료 시 배출가스를 채집하여 GC-MS로 IPA양을 측정한다. 탈착 시킨 후 변화된 무게를 함께 측정하여 1차 탈착시킨 후, 흡착은 매 0.5g씩 IPA를 주입하여 재생된 zeolite의 흡착량을 관찰한다. IPA를 흡착시킨 후 zeolite의 변화된 무게를 측정하면 1회 흡/탈착이 완료된 것이고 이를 5회 반복 진행하여 zeolite의 변화된 무게와 흡착량을 관찰한다.

2.2.7. Zeolite 표면 변화 비교 실험

장시간 온도에 따른 zeolite 표면 변화 관찰을 위해 실험은 두 종류로 나눠 진행하였고 첫 번째 실험은 상부를 알루미늄 호일로 덮은 채 흡착된 zeolite를 250°C 로 4일간 단순 가열시켰다. 두 번째 실험은 N_2 가 상부로 flow 되는 상태로 흡착된 zeolite를 200°C 와 250°C 두 종류를 4일간 가열하였다(Fig 3.7.).



(1) 단순 가열

(2) 가열 중 N_2 flow

Figure 3.7. simple heating of zeolite for long time and Changes in the surface under N_2 flow

2.3 결과 및 토론

2.3.1. Zeolite 양의 변화에 따른 IPA 흡착량 평가 결과

Zeolite 양의 변화에 따른 IPA 흡착량을 평가하기 위한 실험 결과 U자 실험관에 담긴 Zeolite에 IPA를 넣고 흔들어 주면 수 분 이내에 IPA가 흡수 되는 것을 확인할 수 있었다. IPA가 흡수될 때에는 많은 열과 가스가 발생하였다. Zeolite 10g에서 IPA를 10% 주입 시 FID 평균 검출 농도가 10ppm미만으로 확인되었다. 양을 늘려서 IPA를 20%까지 주입시키자 10000ppm 이상의 농도로 검출되어 Zeolite 10g에서 흡착할 수 있는 IPA 최대 흡착량은 10%전후로 확인되었다.

Zeolite 10g			Zeolite 30g				Zeolite 50g			
	IPA : 1g(10%)	IPA : 2g(20%)	IPA : 2g(6.7%)	IPA : 3g(10%)	IPA : 6g(20%)		IPA : 3g(6%)	IPA : 4g(8%)	IPA : 5g(10%)	
최대치	27	300000	40	750		최대치	70	50	213	
0:30	15	280000	37	512		0:30	55	46	160	
1:00	9	210000	33	410		1:00	51	43	138	
1:30	8	90000	31	347		1:30	49	41	126	
2:00	7	60000	31	300		2:00	46	41	119	
2:30	6	40000	30	270		2:30	45	40	115	
3:00	5	40000	30	249		3:00	44	39	110	
3:30	5	28000	39	230		3:30	44	38	106	
4:00	5	20000	39	217		4:00	43	38	101	
4:30	5	17000	39	200		4:30	42	38	98	
5:00	5	13000	38	187	측정불가	5:00	41	38	95	
5:30	5	10000	38	177		5:30	41	37	93	
6:00	4	10000	38	170		6:00	40	37	90	
6:30	4	8500	38	164		6:30	39	36	86	
7:00	4		38	152		7:00	39	36	85	
7:30	4		37	148		7:30	39	36	83	
8:00	4		37	141		8:00	38	35	81	
8:30	3		37	138		8:30	38	35	78	
9:00	3		37	133		9:00	37	34	77	
9:30	3		36	127		9:30	37	34	76	
10:00	3		36	120	10:00	37	33	73		

Table 1.2. zeolite 10g, 30g, 50g of IPA adsorption concentration by FID measurement results(ppm)

Zeolite 30g에서는 IPA 10%에서 100ppm이상을 넘는 농도로 검출되어 이보다 낮은 6.7%에 해당하는 IPA 2g을 주입시켰을 때 약 35ppm정도로 검출되었다. 이로써 Zeolite 30g의 최대 흡착량은 6.7%전후로 확인되었다. Zeolite 50g은 IPA 10%에서 평균 검출 농도가 100ppm이상으로 허용농도 100ppm보다 조금 웃도는 수치로 나와서 보다 낮은 양인 IPA 6%와 8%로 각각 재주입을 하였고 평균 검출 농도가 각각 42.2ppm과 37.8ppm이었다. Zeolite 50g의 최대 흡착량은 8%전후로 확인되었다. 결론적으로 Zeolite 양의 변화에 따른 IPA 흡착량 평가 실험에서 Zeolite 10g에서 IPA 최대 흡착량은 10%, 30g에서 IPA 최대 흡착량은 6.7%, 50g에서 IPA 최대 흡착량은 8%로 나타났다.(Table 1.2)

2.3.2. 온도 변화에 따른 재생 평가 탈착 실험 결과

150°C의 탈착결과에서 zeolite 70g으로 10ppm 미만까지 탈착하는데 걸리는 시간은 총 6시간 30분이 소요되었다. 하지만 밑의 (Figure 3.8.)의 그래프를 참고해

보면 Hot gas 주입 시작부터 IPA검출 농도가 100ppm이 될 때까지는 농도 그래프 곡선이 급격히 떨어지다가 Hot gas 주입시간이 4시간이 되는 시점부터 그래프가 완만하게 형성되며 농도가 잘 떨어지지 않는 것으로 보아 이곳이 변곡점으로 예상된다. FID에서 나타나는 수치와 달리 이미 IPA는 극미량만 남아있고 거의 탈착되었다 예상된다.

200°C의 탈착결과를 보면 IPA 검출 농도가 10ppm 미만까지 떨어지는데 걸리는 시간은 150°C의 탈착 완료시간의 약 두 배인 총 13간이 소요되었다. 하지만 200°C의 탈착 그래프 곡선 또한 나타난 바와 같이 변곡점이라 예상되는 약 100ppm을 기준으로 급격히 떨어지던 농도가 큰 변화 없이 유지되고 변곡점까지 오는 시간은 약 2시간이 걸렸다.

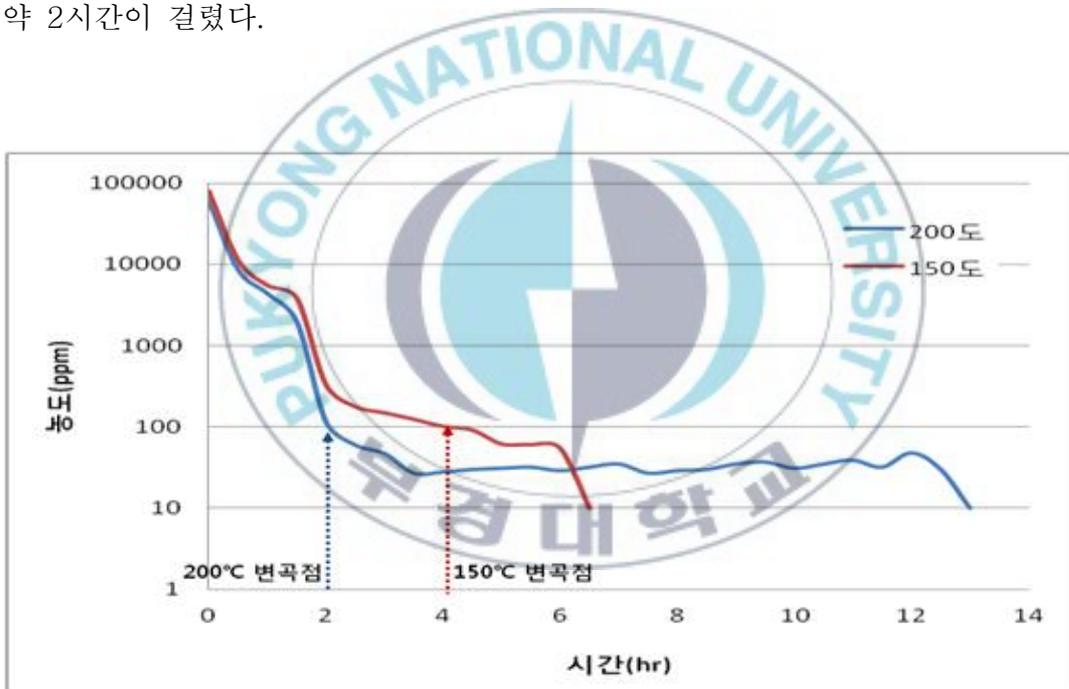


Figure 3.8. zeolite 70g(150°C, 200°C) Desorption formation inflection point Graphs

zeolite 70g의 배출가스를 FID로 측정한 결과, 변곡점 농도인 100ppm까지 떨어지는 속도는 200°C가 약 2시간 정도 빠르지만, 10ppm까지는 150°C가 약 6시간 30분정도 빠르게 나타났다.

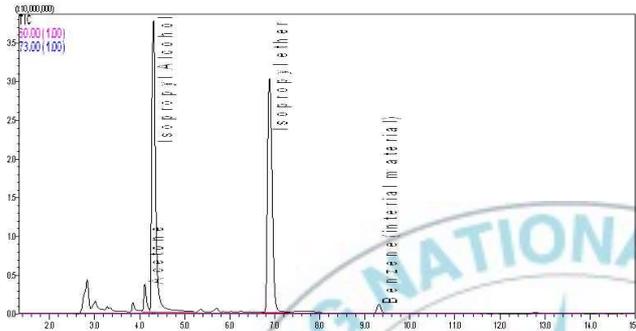
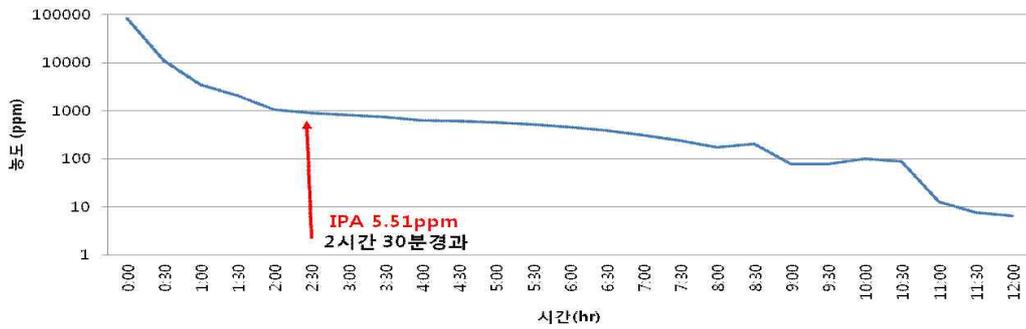
2.3.3. 유량 변화에 따른 재생 평가 탈착 실험 결과



Figure 3.9. zeolite 70g(150°C, 200°C) Desorption formation inflection point Graphs

zeolite 70g을 넣고 150°C 로 가열 후, 1L/min의 유량으로 하던 실험을 2L/min까지 유량을 늘렸을 때 탈착시간이 IPA검출 농도가 6.5ppm까지 떨어지는데 걸리는 시간은 총 12시간이다. 변곡점은 air gas 주입 시작 후 약 2시간 30분에 형성이 되었다. 하지만 200°C의 탈착 결과 13시간 이상을 탈착시켜도 10ppm 미만으로 IPA 농도가 떨어지지 않았지만, 앞선 실험의 결과를 바탕으로 변곡점만 지났다면 FID 수치상으로 나타나는 검출농도보다 실제 훨씬 낮은 값을 가지고 있다는 것에 근거를 두고 실험을 중단시켰다. 대신 변곡점을 시기의 배출 gas를 GC-MS를 통하여 분석하여 실제의 IPA 검출 농도를 확인해 보았다.

150°C의 변곡점 형성시간은 2시간 30분이고 200°C의 변곡점 형성 시간은 1시간 30분으로 약 1시간정도 탈착이 빨리 완료되고 온도가 증가하고 유량이 증가할수록 탈착 성능이 좋아짐을 확인할 수 있었다.



No	Compound	RT	Area	Height
1	Acetone	4.112	12678108	3390093
2	Isopropyl Alcohol	4.307	2.18E+08	37415547
3	Isopropyl ether	6.881	2.13E+08	30114237
4	Benzene (initial material)	9.312	6423966	1123742

Figure 3.10. zeolite 70g (150°C), 2L/min Measured at 900ppm band, GC-MS data

zeolite 70g으로 150°C, 2L/min조건에서 2시간 30분경에 변곡점이 형성되었다. 변곡점을 지날 때의 FID 검출농도는 900ppm대역이었으나, 정확한 IPA 잔류여부를 확인하기 위하여 변곡점을 지날 때의 배출 gas를 포집하여 GC-MS로 분석하였다. GC-MS결과 IPA검출농도는 5.51ppm으로 10ppm미만이였다 (Figure 3.10).

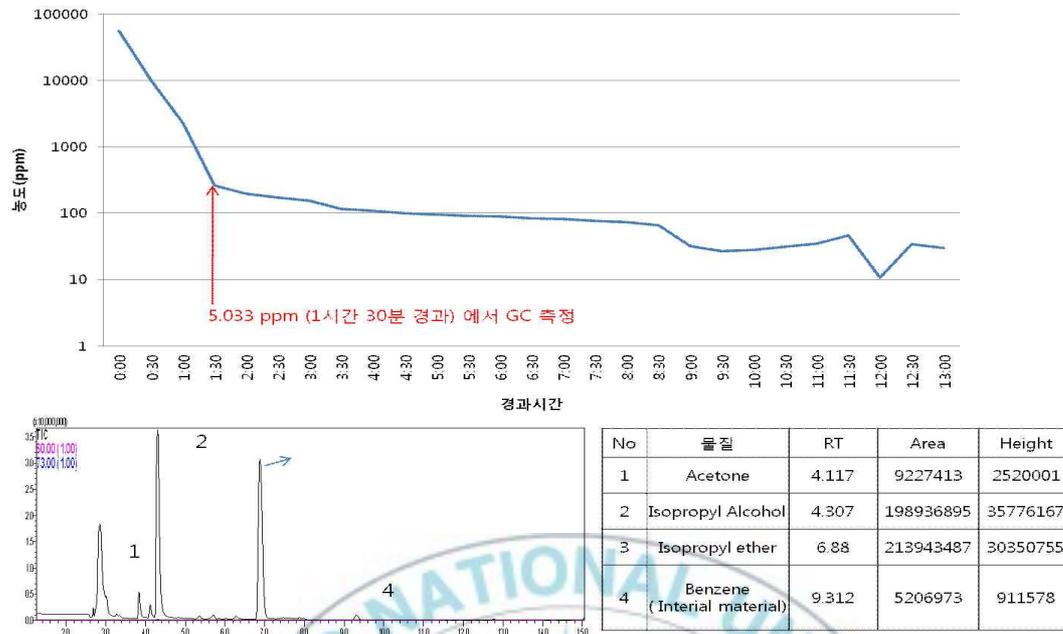


Figure 3.11. zeolite 70g (200°C), 2L/min 246ppm 대역에서 측정된 GC-MS data

zeolite 70g으로 200°C, 2L/min 조건에서 탈착실험을 하게 되었을 때, 13시간 이상을 탈착하여도 10ppm미만으로 떨어지지 않았다. 하지만 변곡점만 지나면 FID검출보다 확연히 낮은 값으로 측정되기 때문에 여기에 근거를 두고 FID 측정값 29.8ppm에서 실험을 중단했었다. 변곡점 지점이었던 FID 측정값 246ppm에서 GC-MS분석을 한 결과 5.033ppm으로 측정되었다(Fig 3.11). 유량을 늘린 뒤 실험을 한 결과, 유량 증가에 따라 IPA 탈착속도가 빨라졌다. zeolite 70g을 150°C 조건으로 유량 1L/min에서는 FID 분석치 6.5ppm까지 떨어지는데 18시간 소요되었으나, 2L/min으로 하여 10ppm미만까지 떨어지는데 약 12시간 걸렸다. 200°C 조건에서는 유량 1L/min에서는 FID 분석치 260ppm까지 떨어지는데 3시간 30분 소요되었으나, 2L/min으로 하여 246ppm까지 떨어지는데 약 1시간 30분 걸렸다.

2.3.4. 재생(탈착)된 Zeolite 재흡착 평가(시간) 결과

	Adsorption amount (g)	Surface coverage(%)
Zeolite 25g, 4.5hr Desorption	1.5	6
Zeolite 25g, 13hr Desorption	1.5	6

Table 1.3 Zeolite 4.5 hours, 13 hours, desorption performance comparison

첫 번째 실험에서는 4시간 30분 탈착된 zeolite와 13시간 탈착된 zeolite의 흡착량이 같음을 확인하였다. 변곡점을 지난 후 장시간의 탈착은 효과과 미미함을 확인하였다.(Table 1.3)

두 번째 실험에서 zeolite 70g을 150°C에서 2L/min의 유량으로 변곡점을 지나 충분히 탈착 시킨 후 무게를 재어 탈착량을 확인한다. 다음으로 1차 탈착된 zeolite를 다시 재흡착시켜서 재생률을 확인하는 실험을 2회 반복하여 재생성능을 확인한 결과, 흡착된 zeolite 70g을 4시간 40분 동안 1차 탈착 시킨 후 무게를 측정하였을 때 63g으로 확인되었다. 탈착된 63g중 55g을 1차 재흡착 시켰을 때 IPA 5g을 흡착하였다. 이는 1차 재흡착 하였을 때 zeolite 55g양의 9.1%가 흡착된 것이고, 공정을 전혀 거치지 않은 new zeolite의 흡착률을 10%로 가정하였을 때 1차 재흡착한 zeolite는 91%의 재생률을 갖고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 1차 흡착되었던 zeolite 60g을 4시간 40분동안 2차 탈착시킨 후 무게를 측정 하였을 때 5g이 줄어든 55g으로 확인되었다. 그리고 2차 탈착된 55g을 2차 재흡착 하였을 때 IPA 4g을 흡착하였다. 2차 흡착前 zeolite무게 55g양의 7.2%를 흡착하였다. 1차 zeolite의 흡착정도를 91%로 보았을 때, 약 79%의 재생률을 보여준다. 재생(탈착)된 Zeolite 재흡착 평가에서는 탈착 시간에 따른 흡착률은 변곡점을 지난 후 짧은 시간 탈착한 것과 긴 시간 탈착한 것과 차이가 없음을 확인하였다. 사용된 zeolite를 이용하여 150°C 조건으로 4시간40분 탈착 후 1차 흡착량을 확인해 보았을 때 90%이상의 재생률을 보여주었다. 2차 재흡착을 진행하였을 때 흡착량은 7.2%로 전보다 흡착량이 1.9%낮아졌음을 확인하였다.(Table 1.3)

2.3.5. Zeolite 흡/탈착 5회 반복 평가 결과

	Weight change of desorption	Weight change of adsorption	IPA Adsorption amount (g)	Refresh rate (%)
1st time	70g → 62g	62g → 69.3g	7.5g(12.1%)	78.90%
2nd time	69.3g → 60.6g	60.6g → 69.2g	8.5g(14%)	89.50%
3th time	69.2g → 60.6g	60.6g → 69.2g	9g(14.8%)	94.70%
4th time	69.2g → 60.5g	60.5g → 69.3g	9g(14.8%)	94.70%
5th time	69.3g → 60.5g	60.5g → 68.7g	9g(14.8%)	94.70%

Table 1.4 5 cycles of adsorption / desorption refresh rate

1차 탈착 후 GC-MS로 IPA양을 측정하였을 때 그 양이 58.83ppm으로 탈착이 완전히 되지 않음을 알 수 있다. 처음 탈착을 제외한 나머지 4회의 평가에서 재생율이 93.4%이며, 흡/탈착횟수가 늘어나도 흡착률이 크게 감소하지 않음을 확인할 수 있었다. 처음을 제외한 나머지 4회의 탈착 평가 후 GC-MS로 vent되어 나오는 IPA양을 측정하였을 때 모두 5ppm이하의 값이 측정되었다. zeolite의 흡착량은 평균 14.1%이며 반복 재생하여도 높은 재생율을 보여주었다(Table 1.4).

2.3.6. Zeolite 표면 변화 비교 실험 결과

첫 번째 실험 결과, Fresh zeolite는 $605.8m^2/g$ 이 나왔고, N_2 flow하지 않고 단순가열 실험하여 검게 된 zeolite는 BET값이 $224.6m^2/g$ 으로 Fresh zeolite와 비교하여 비표면적이 줄어듦을 확인하였다.

Fresh zeolite	Zeolite(N_2 flow) (200°C/4day)	Zeolite(N_2 flow) (250°C/4day)	Zeolite (단순가열) (200°C/4day)
605.8 m^2/g	611.7 m^2/g	602.8 m^2/g	224.6 m^2/g

Table 1.5 BET analysis results of the comparison

두 번째 실험 결과, N_2 flow를 하는 상태에서 zeolite온도를 200°C와 250°C로 4일간 가열해준 것은 Fresh zeolite의 BET값과 유사함을 알 수 있었다. 결과를 종합해보면 재흡착 실험에서 흡착률이 가장 좋았던 fresh zeolite가 $605.8m^2/g$ 로 비

표면적 수치도 가장 높게 나왔고 N_2 flow 하지 않아 검게 나왔고 N_2 로 flow시킨 zeolite 또한 이와 비슷하였으며, N_2 flow 하지 검게 된 zeolite가 BET값 224.6으로 가장 낮게 왔다.(Table 1.5)

추가 적인 실험으로 column을 이용한 장시간 온도변화에 따른 zeolite 표면 변화 관찰을 해보았다. 前 실험에 사용된 둥근 플라스크는 N_2 flow가 zeolite에 대한 접촉성이 낮을 것으로 생각되어 위의 (Fig 3.12.)을 보는 바와 같이 원기둥 column을 이용하여 zeolite 전 부분에 걸쳐 N_2 의 유입이 원활히 진행되게 하여 재실험 하였다.



Figure 3.12. before change the flask, and the device used in the experiment after column

흡착된 zeolite를 column에 150g 넣고 보온재로 보온을 유지한 다음 N_2 를 흘려 주며 내부 온도를 $250^{\circ}C$ 까지 지속적으로 가열시켰다. 4일 후 60g만 옮겨 흡착률과 색을 관찰하였다. 나머지 zeolite는 총 7일간 동일 온도를 유지하면서 흡착률과 색을 관찰하였다.(온도 오차율 $\pm 5^{\circ}C$)

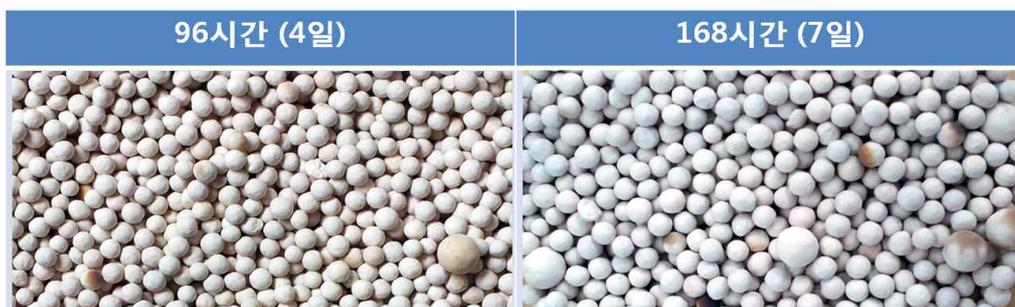


Figure 3.13. $250^{\circ}C$ Compare the color of adsorbed zeolite 4 days, 7 days

4일과 7일 동안 가열시킨 zeolite는 둘 다 육안으로 보기에 큰 차이 없었다. 사진상으로 화이트밸런스가 맞지 않아 우측 사진이 좀 더 밝게 나왔으나, 가열을 하지 않은 zeolite비교 했을 시 갈색으로 변한 몇몇 알갱이를 제외하면 전반적인 색은 차이가 없었다(Fig 3.13). 250°C 4일간 가열시킨 것은 13.8%, 7일간 가열시킨 것은 14.9%로 250°C에서는 장시간 가열하여도 흡착률에는 크게 변화가 없었다.

250°C (4일)		250°C (7일)	
흡착前 무게(g)	흡착後 무게(g)	흡착前 무게(g)	흡착後 무게(g)
60.91	69.32	66.89	76.88
흡착율 13.8%		흡착율 14.9%	

Table 1.6. Adsorption rate evaluation of 4 days, 7 days a zeolite at 250°C

4일간 가열한 zeolite 흡착test에서 IPA 8.5g → 9.0g에서 주입 후 100ppm 초과하였다. 7일간 가열한 zeolite 흡착test에서 IPA 10g → 10.5g에서 주입 후 100ppm 초과하였고, 4일과 7일 처리한 zeolite의 육안으로는 색상차이가 거의 없었다. 흡착률 평가에서는 250°C 4일간 가열시킨 것은 13.8%, 7일간 가열시킨 것은 14.9%로 250°C에서는 장시간 가열하여도 흡착률에는 큰 변화가 없음을 확인하였다(Table 1.6).

장시간 온도에 따른 zeolite 표면 변화 비교 실험에서는 200°C와 250°C로 가열해준 zeolite의 흡착률은 비슷하였다. 본 실험을 통해 비표면적 수치를 통해 수치가 높을수록 흡착률이 좋고 수치가 낮을수록 흡착률도 떨어졌으며, 육안으로 식별되는 검게 zeolite는 흡착률이 좋지 않음을 확인할 수 있었다. 두 번째 실험이었던 장치 변경 후 장시간 온도변화에 따른 zeolite 표면 변화 실험에서는 250°C 4일간 가열시킨 것은 13.8%, 7일간 가열시킨 것은 14.9%로 250°C에서는 장시간 가열하여도 흡착률에는 큰 변화가 없음을 확인하였다.

2.4. 결론

Isopropanol(IPA)를 선택적으로 흡착제거하기 위해 KOCAT社의 Zebent-M1 Zeolite을 흡착제로 사용하였으며 흡착 및 탈착실험을 통해 제올라이트의 재생 방법을 확인하고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Zeolite 양의 변화에 따른 IPA 흡착량 평가 실험에서 column속에 삽입된 Zeolite 중량의 약 8%정도 까지가 IPA 최대 흡착량이었던 것으로 확인 되었다.

2) IPA가 흡착된 Zebent-M1 Zeolite를 탈착시키기 위하여 온도 변화에 따른 재생 평가 탈착 실험 결과, 변곡점 농도인 100ppm까지 떨어지는 속도는 200°C 가 150°C에 비해 약 2시간 정도 빠르게 나타났다.

3) Zeolite 흡/탈착 5회 반복 평가 결과 1차 탈착 후 GC-MS로 IPA양을 측정하였을 때 그 양이 58.83ppm으로 탈착이 완전히 되지 않음을 알 수 있다. 처음 탈착을 제외한 나머지 4회의 평가에서 재생율이 93.4%이며, 흡/탈착횟수가 늘어나도 흡착률이 크게 감소하지 않음을 확인 할 수 있었다. zebent의 평균 흡착량은 14.1%이며 반복 재생하여도 높은 재생율을 가졌음을 확인하였다.



2.5. Reference

1. Cronstedt, A., Akad. Handl. Stockholm, 18, 120, 1756
2. 서곤, 제올라이트 첫걸음, 전남대학교 출판부, 2005
3. 노진환, 제올라이트 광물(2) : 천연제올라이트, <http://imb.kangwon.ac.kr>
4. 김종택, 손종락, 서은덕, 김호식, 동해지방의 비석 및 규산염 광의 분포 및 흡착 특성, 화학공학, 18, 1980
5. 노진환, 부존자원으로서의 제올라이트의 특성과 응용, <http://imb.kangwon.ac.kr>
6. Ralph T. Yang., 기체분리를 위한 흡착 공정, 지구문화사, 1995
7. Michieles, P., and de Herdt, O. C. E., Molecular Sieve Catalysts, Pergamon Press, Oxford, 1987
8. Breck, D. W., Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, John Wiley & Sons, New York, 1974
9. Moon, S.B., Kim, D.S. and Kim, Y., "A study on the adsorption of CO₂ and C₂H₂ gas with synthetic zeolites and domestic natural zeolites", J.Sci(P.N.U.), 37, pp.123~142(1984)
10. 환경부 "2006환경백서", pp.427~430(2006)
11. D.T.Hayhorst, Chem, Eng, Common. 4, 6, 729 (1980).
12. 김희강 "대기오염개론", 동화기술, pp275(1993).
13. 惡臭炭火水素排出防止技術(總論法例測定法), 化學工學協會, 技術書院, pp9~10(1977).
14. 송정식, 강태인, 박상진, "IPA-Water-Entrainer계의 상평형 및 공비증류 공정 설계에 관한 연구", 화학공학, 38(5), 633(2000)
15. 홍연기, 홍원희, "관형 PDMS/세라믹 복합막을 이용한 이소프로판올 수용액의 투과증발 특성", 화학공학 36(4), 524(1998)

감사의 글

엣그제 들어온 것 같은 연구실도 어느덧 2년이라는 시간이 흘러 본 논문이 결실을 맺기까지 많은 분들의 지도와 격려가 있었기에 가능했습니다. 많은 것을 배우고 깊이 생각할 수 있었던 이곳 연구실에서의 소중한 시간들을 각골난망하여 꼭 결초보은하겠습니다.

부족했던 저를 받아주시고 아낌없는 가르침과 따뜻한 격려 속에 입체적인 생각을 할 수 있도록 도와주신 임권택 지도교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고, 논문 심사를 위해 바쁜 시간을 내어주신 정연태 교수님과 김종수 교수님께 감사드립니다.

실험에 대한 조언과 어려운 일이 있을 때 마다 격려해주신 도훈 선배, 동기이자 나를 이곳 연구실로 소개 시켜준 친구 의상이, 늘 유쾌한 성격으로 나를 기쁘게 해준 성현이, 깊은 생각과 따뜻한 마음으로 나의 고민을 들어준 범활이와 명재, 용훈, 동우, 민기, 상호와 외국인 친구 Dr. Rafiq, Dr. Giang, Nga, Binh, Tang에게도 고맙다는 말 전하고 싶습니다.

지금의 제가 있도록 늘 내편이 되어주시고 사랑해주신 아버지, 어머니, 그리고 못한 형을 늘 믿어주고 따라주는 동생 성현이에게도 고맙다는 말 전하고 싶습니다. 그리고 사랑합니다.

마지막으로 늘 뒤에서 기도해주시고 인도해주시는 박영준 목사님과 교회 식구들 그리고 하나님께 감사의 마음을 전합니다.

2013년 8월
서성덕