

工學碩士 學位論文

Living Anionic Polymerization에
의한 SIS Triblock Copolymer의
제조 및 유류고형화율 조사

2006년 2월

釜慶大學校 大學院

化學工學科

許 宰 準

工學碩士 學位論文

Living Anionic Polymerization에
의한 SIS Triblock Copolymer의
제조 및 유류고형화율 조사

指導教授 周 昌 植

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2006년 2월

釜慶大學校 大學院

化學工學科

許 宰 準

許宰準의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 12月 日

主 審 工學博士 李 民 圭(印)

委 員 工學博士 洪 性 秀(印)

委 員 工學博士 周 昌 植(印)

목 차

목 차	i
표 목차(List of tables)	iii
그림 목차(List of figures)	iv
Abstract	vi
1. 서 론	1
2. 이 론	7
2.1. 리빙 중합(Living polymerization)	7
2.2. 리빙 음이온 중합(Living anionic polymerization)	8
3. 실 험	14
3.1. 실험 재료	14
3.2. 실험 장치	17
3.2.1. 단량체 및 용매 정제 장치	17
3.2.2. 음이온 중합 장치	20
3.3. 실험 방법	24
3.3.1. 단량체 및 용매 정제	24

3.3.2. SIS triblock 공중합체의 중합	26
3.3.3. 성형 및 흡유율 조사	28
3.3.4. SIS triblock 공중합체 분해실험	31
4. 결과 및 고찰	35
4.1. 합성 물질의 확인	39
4.2. Blocking 방법의 영향	42
4.3. 분자량과 isoprene 함량의 영향	43
4.4. 형상 및 입자 크기의 영향	46
4.5. SIS triblock 공중합체의 광분해	52
5. 결 론	55
참고 문헌	55

List of tables

Table 1. Number and amount of oil lost in terms of oil spill size during 1991~2000.	2
Table 2. Properties of materials used.	15
Table 3. Experimental conditions for synthesis and forming of SIS.	35

List of figures

Fig. 1. Reaction mechanism of living polymerization.	10
Fig. 2. Schematic diagram of monomer purification.	18
Fig. 3. Monomer purification equipment.	19
Fig. 4. Schematic diagram of anionic polymerization.	21
Fig. 5. Anionic polymerization equipment.	22
Fig. 6. Procedures of block copolymerization reaction.	27
Fig. 7. Procedures of forming experiment.	29
Fig. 8. Procedures of oil gelling test.	30
Fig. 9. SIS triblock copolymer decomposition equipment.	32
Fig. 10. Procedures of SIS triblock copolymer decomposition experiment.	33
Fig. 11. FT-IR spectrum of standard SIS triblock copolymer.	36
Fig. 12. GPC curve of standard SIS triblock copolymer.	37
Fig. 13. FT-IR spectrum of SIS triblock copolymer synthesized.	38
Fig. 14. GPC curve of SIS triblock copolymer by sequential method.	39
Fig. 15. GPC curve of SIS triblock copolymer by coupling method.	41
Fig. 16. FT-IR spectrum of synthesized SIS triblock copolymers with different by isoprene content.	44

Fig. 17. The effect of molecular weight and monomer contents on the oil gelling capacity.	45
Fig. 18. Shapes of polymers.	48
Fig. 19. Procedures of oil gelling test.	49
Fig. 20. The effect of shape of polymers on the oil gelling capacity.	50
Fig. 21. The effect of particle size on the oil gelling capacity.	51
Fig. 22. FT-IR spectrum of decomposed SIS triblock copolymer without P-25 under ultraviolet circumstance.	53
Fig. 23. FT-IR spectrum of decomposed SIS triblock copolymers with P-25 under ultraviolet circumstance.	54

Synthesis of SIS Triblock Copolymer by Living Anionic Polymerization and Examination of Oil Gelling Capacity

Jae Joon Heo

*Department of Chemical Engineering, Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

Conventional spilt oil treatment method using oil fence and emulsifying agents causes secondary contamination in ocean and/or river. Treatment of spilt oil using oil gelling agents is a promising alternative method which is simple and does not cause secondary contamination. Furthermore, oil gelling agent collects spilt oil to make low density lumps quickly, and the lumps are easily removed because they float on the water.

In this study, SIS triblock copolymers, one of the major raw materials of oil gelling agent, were synthesized by living anionic polymerization, and the resultant copolymers were formed into various shapes and sizes to examine their gelling capacities. We experimentally investigated the effects of operating parameters of synthesis and forming of SIS triblock copolymers on oil gelling capacity.

SIS triblock copolymers were synthesised by living anionic polymerization using coupling method. Prior to polymerization, the impurities in monomers and solvents were thoroughly removed by killing technique.

Isoprene content in synthetic SIS triblock copolymers had a major effect on the gelling capacity of the copolymers, and the oil gelling capacity was increased with the isoprene content. Also, the higher average molecular weight showed better oil gelling capacity.

Shape and size of SIS triblock copolymer particles had also an effect on the oil gelling capacity. Spherical SIS particles gelled more oil than plate - shaped SIS particles. And the smaller particles showed better oil gelling capacity.

The photocatalytic decomposition of SIS triblock copolymer under ultraviolet circumstance was promoted by addition of P-25 which is one of the most effective photocatalysts whose molecular formula is TiO_2 .

1. 서 론

선박의 좌초, 충돌 등의 사고에 의해 발생하는 해양 유류 오염사고는 연평균 370여건(1991~2000년)이 발생하고 있으며, 사고건수는 Table 1에 나타난 바와 같이 매년 증가하고 있는 추세에 있다.

해양이나 하천에 유출된 유류(油類)는 단시간 내에 광범위하게 확산되어 피해 범위가 매우 넓을 뿐 아니라 환경적, 사회적으로 그 후유증이 매우 크므로 유출된 유류의 신속하고 효과적인 방제는 매우 중요한 의미를 갖는다.

이러한 환경적 사회적 중요성에도 불구하고, 우리나라에서 현재 주로 시행하고 있는 유출유 방제 방식은 유출된 유류 주위에 oil fence를 쳐서 1차적인 확산을 방지하고, 유회수기와 유흡착재를 이용하여 유출유를 회수, 유처리제를 살포하여 잔여 유분을 수중에 분산시켜 자정작용에 의해 방제하는 방법을 채택하고 있다. 그러나 침강된 유흡착재나 유분은 해저 토양을 오염시키며, 살포된 유처리제는 수중의 유분 농도를 증가시켜 해양 생태계에 심각한 영향을 미친다. 또한 연안 지역에서의 유출 사고는 많은 생물이 서식하는 저수심 해역과 갯벌 등 해양 및 해안 토양에 2차 오염을 일으키는 등 문제점이 많은 것으로 지적되어 왔다.

이러한 문제점을 해결할 수 있는 대안으로 유류 고형화제(oil gelling agent)를 사용하는 유출유 방제가 선진국을 중심으로 시도되어 왔다. 유류 고형화제를 사용하여 해양이나 하천에 유출된 기름을 방제하면 짧은 시간 내에 거의 완전하게 유출유를 제거할 수 있을 뿐 아니라 고형화된

Table 1. Number and amount of oil lost in terms of oil spill size during 1991~2000

	Year	Total	<1kl	1~100kl	100~1000kl	>1000kl
T o t a l	Number of spill	3,735	3,332	367	27	9
		100%	89%	10%	0.7%	0.3%
Amount of spill(kl)	Amount of spill(kl)	43,073	415	3,679	7,943	31,036
		100%	1%	9%	18%	72%
	1991	340	208	28	4	-
	1992	328	266	58	3	1
	1993	371	325	38	5	3
	1994	365	313	52	-	-
	1995	299	257	34	4	4
	1996	337	296	37	4	-
	1997	379	339	35	4	1
	1998	470	431	37	2	-
	1999	463	440	23	-	-
	2000	483	457	25	1	-

자료 : 해양경찰청 (해양오염관리업무 발전계획, 2001)

유류가 덩어리 형태로 물 위에 뜨게 되어 제거가 용이한 점 등 여러 가지 유리한 점이 많아 점차적으로 유류 고형화제에 의한 방제가 보편화 되어야 할 것으로 판단된다.

그러나 현재 국내에서는 1~2개 정도의 중소기업체에서 유출유 방제용 유류 고형화제를 제조 판매하고 있으나, 아직 그 생산량과 시장 규모가 매우 미미한 실정에 있다. 더욱이 이들 업체에서도 유류 고형화제의 원료 물질을 합성하는 기술을 확보하지 못하고 있어, 범용으로 생산 판매되고 있는 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)들을 국내외에서 선별 구입하여 입도 조절과 표면처리 등의 단순한 재가공 공정을 거쳐 제조하고 있는 실정이다.

합성 원료로 사용되는 유류 고형화제는 SBS(styrene-butadiene-styrene), SIS(styrene-isoprene-styrene), SEP(styrene-ethylene-propylene) 등의 styrene계 block 공중합체를 주성분으로 하여 제조되고 있다.

리빙 중합은 이중결합을 가지는 단량체 말단에 강한 활성을 띠는 물질을 결합시켜, 이 활성종(growing species)을 이용하여 계속적으로 단량체를 중합해 나가는 기술이다.

이러한 리빙 중합은 단량체가 모두 중합된 후, 말단의 활성종이 살아있기 때문에 다시 같은 단량체나 다른 단량체를 반응기에 넣으면 계속해서 중합이 가능하며, 반응시간에 따라 중합도를 제어 할 수 있다[1,2]. 리빙 중합에는 최근에 많은 연구가 진행되고 있는 라디칼(radical)을 비롯하여, 음이온(anion), 양이온(cation), 개환(ring opening) 중합 등이 있다[3~6].

그 중에서도 리빙 음이온중합은 고분자의 분자량을 가장 쉽게 조절 할

수 있고, block 공중합체의 중합이 가능할 뿐만 아니라 block의 길이를 조절함으로써 고분자의 미세 구조까지 제어할 수 있다[7].

1956년 Szwarc[13]에 의해서 리빙 음이온 중합이 처음 발표된 이래, 리빙 음이온 중합은 고분자의 물성을 제어하고, 고분자의 설계를 위해서 많은 연구가 진행되었다.

1967년 Matsuo 등[8]은 용매로서 벤젠을 사용하고 개시제로서 n-butyl lithium을 사용하여 평균 분자량 15,000가량의 styrene-butadiene block 공중합체를 합성하였다. 불균일계 2상계에서 block 공중합체를 합성하여, 고분자 내에서 block화된 styrene과 butadiene이 각각의 물리적 성질을 가지며 block 길이의 조절을 통해 물성제어가 가능하다는 것을 보고하였다.

1967년 Worsfold[9]는 용매로서 cyclohexane을 사용하고, 개시제로서 sec-butyllithium을 사용하여 styrene-isoprene block 공중합체를 합성하였다. Worsfold는 개시제로 쓰인 sec-butyllithium이 반응 속도론적인 면에서 n-butyllithium보다 훨씬 우수하다고 보고하였다.

1997년 Lin과 Tsiang[10]은 용매로서 cyclohexane을 사용하고, 개시제로서 n-butyllithium을 사용한 실험에서 구조 개질제로서 heavy ether를 사용하여 자외선에 약한 선형 SBS triblock 공중합체의 구조를 선형에서 망상형으로 개질하여 자외선에 약한 구조적 안정성과 열적 안정성을 높이는 결과를 가져왔다고 보고하였다.

그러나 이러한 음이온 중합은 중합 가능한 단량체의 수가 한정되어 있는 문제가 지적되어 왔으나, 최근에 관능기를 도입한 단량체의 중합이 활발하게 이루어져왔다.

관능기를 갖는 단량체의 음이온 중합은 일본의 Nakahama 그룹과 Hirao 그룹에 의해서 적극적으로 연구되었는데, 관능기를 보호하는 방법으로 관능기(amino, hydroxy, mercapto, carboxy 그룹)를 갖는 스티렌 유도체의 리빙 음이온 중합을 성공 시켰다. 관능기를 먼저 보호기와 반응하여 관능기를 보호한 후 중합체를 얻고, 다시 탈리반응에 의해서 관능기를 정량적으로 생성하는 방법을 사용하였다.

또한 최근에 블록 공중합체에서 같은 고분자끼리 모이는 마이크로 상 분리 성질을 이용하여 고분자의 나노 구조 설계에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 이것은 각 블록의 길이를 조절함으로써 미세 구조 제어가 가능한 것으로 보고 되고 있다[11].

본 연구에서는 해양 오염 방제용 유류고형화제의 제조에 적합한 물성을 가진 유류 고형화제 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 음이온 중합으로 SIS triblock 공중합체를 직접 합성하고, 생성된 공중합체로부터 반응매(anti-solvent)를 사용하여 침전을 얻은 후 여러 모양과 크기로 성형하여 유류 고형화율을 조사하는 방법으로 유류 고형화제의 원료물질 제조하였다.

또한 고분자로 제조된 유류고형화제는 회수되지 못할 경우 분해가 되는데 많은 시간이 소요되며, 2차 오염을 야기 시킬 수도 있다. 이에 본 연구에서는 회수 되지 못한 유류고형화제가 자체 분해능을 가질 수 있도록 광분해 특성을 부여하기 위하여 SIS triblock 공중합체에 대표적인 광

촉매인 TiO_2 중 뛰어난 분해능을 가진 것으로 알려진 P-25를 혼합하여 장기간의 자외선 조사 후 분해능을 조사하였다.

2. 이 론

2.1 리빙 중합(Living polymerization)

연쇄부가중합(chain addition polymerization)은 반응성이 큰 개시제(initiator)로 인해 반응이 개시되어지고 단량체가 부가되어지는 중합 반응이다. 반응성이 큰 개시제는 불포화 단량체의 이중결합을 깨거나 개환반응(ring opening)을 통해 반응을 개시한다. 이러한 연쇄부가중합은 개시제의 성질에 따라 라디칼, 양이온, 음이온 중합으로 나눌 수 있다. 라디칼 중합(free radical polymerization)에서는 말단 라디칼끼리의 이분자 반응에 의해 정지반응이 일어나 리빙 중합이 어려운데 반해, 양이온이나 음이온을 이용한 이온 중합 시에는 말단 활성종은 상호 반발하여 반응이 일어나지 않기 때문에 리빙 중합이 가능하다. 라디칼과 양이온 계에서 사슬성장 단계(chain reaction)는 매우 빠르게 진행되어지며, 수 초안에 많은 양의 단량체가 중합되어진다. 반면 음이온 계의 경우 사슬 성장은 매우 느리게 진행되어 고분자량에 도달하는데 수 시간이 걸린다[14].

고분자 합성에 있어서 단분산의 고분자를 얻는다는 것은 무척 어렵다. 이것은 고분자가 성장할 때 활성종이 주위의 불순물에 의해서 활성을 잃게 되어 분자량 분포가 넓어지기 때문이다. 이와 같은 경우 설계대로 분자량을 제어할 수 없을 뿐 아니라 장차 정밀한 구조제어를 요하는 지능 재료의 응용에 한계를 갖게 된다. 이러한 문제를 극복하기 위해서 고분자의 성장 활성 말단을 안정화 시키려는 노력은 계속되어 왔다. 탄소 이중결합에서 일어나는 연쇄 중합에서 개시반응과 성장반응만 있고, 연쇄이동이나 정지반응이 없는 경우, 단량체가 모두 중합된 후에도 활성 말단이 살아있어 다시 단량

체를 넣으면 계속해서 중합이 가능하다. 이와 같은 중합을 리빙 중합이라고 한다.

리빙 중합의 특징은 시간에 따라 중합도가 증가하고, 고분자로의 전환율의 증가에 따라 고분자의 분자량도 비례하여 증가한다. 말단의 살아있는 활성종으로 같은 단량체를 넣었을 때 계속적으로 중합이 가능하며, 다른 단량체를 넣었을 때 block 공중합(copolymerization)이 가능하다. 또한 전환율에 관계없이 분자량분포가 단분산에 가깝다. 또한 리빙 말단에 관능기를 부여함으로써 텔레케릭 고분자의 합성도 가능하다.

이와 같이 리빙 중합을 이용하면 고분자의 물성제어는 물론 원하는 고분자의 설계가 가능하고, 리빙 음이온 중합에 의해서 합성된 block 공중합체를 이용하여 고분자 나노 구조 제어가 가능하다[7].

2.2. 리빙 음이온 중합(Living anionic polymerization)

1956년 Szwarc에 의해서 리빙 음이온 중합이 처음 발표된 이래, 양이온 리빙 중합, 배위 리빙 중합, 그룹이동 중합 등이 연구되어 왔으며, 최근 라디칼 리빙 중합에 관한 연구가 활발하게 수행되고 있다.

리빙 중합 중에서 리빙성에 대한 연구가 가장 잘 이루어져 있고 산업화까지 응용되고 있는 것은 음이온 중합으로서, 중합 가능한 단량체에는 한계가 있지만 분자량제어 즉, 1차 구조 제어를 할 수 있는 중요한 중합 방법이다. 리빙 중합에 의해서 얻어진 고분자는 분자량의 크기를 자유로이 조절할 수 있기 때문에 선형 1차구조가 제어되고 말단 활성기에 반응 가능한 화합물을 사용하여 고분자 말단에 관능기를 갖는 텔레케릭 고분자를 합성할 수 있다. 또한, 관능기를 활성종으로부터 보호하고 리빙 중합 과정을 거

치고 난 후 보호기를 떼어내면 측쇄에 관능기를 갖는 고분자를 얻을 수 있다. 이러한 관능기는 이온 결합에 이용되거나 나노 입자를 선택적으로 잡아주는 매트릭스로 사용할 수 있다. 또한 두 가지 이상의 단량체를 차례로 반응시키면 block 공중합체를 얻을 수 있으며, 이를 이용하여 고차 구조 제어된 나노 복합체의 제조가 가능하다[11].

일반적으로 합성 고분자는 분자량이 일정하지 않고 분자의 크기가 어떤 분포를 갖고 있다. 고분자의 중합반응을 잘 제어하여 생각한 대로, 설계한 대로의 구조를 갖는 고분자를 합성하는 것은 현재 고분자 화학의 가장 중요한 과제라 하겠다. 고분자의 분자량과 분자량 분포, 입체 규칙성, 공중합체에서 단량체의 반복단위의 분포, 반응기 또는 관능기의 도입, 말단기와 결사슬 구조의 제어는 고분자의 구조와 물성의 상관관계를 규명하는 기초적 연구에서도 중요하지만, 현재 고분자 산업에서 강력히 요구되고 있는 고분자의 고성능화 및 고기능화에 부응하기 위하여도 매우 중요한 사항이다.

특히 고분자의 분자량 분포는 구조와 함께 고분자의 기초적 물성, 나아가서는 재료로서의 기본적 특성에 지대한 영향을 미친다. 재료과학의 발달과 함께 고분자 재료의 용도가 다양화 되고 세분화 되어, 각각의 요구 특성에 맞추기 위하여 분자량 및 분자량 분포제어와 적절한 고분자의 구조 설계가 요구되고 있다. 고분자의 구조와 분자량을 제어 가능한 고분자의 합성반응은 고분자 과학의 기본적인 연구 과제로서 오랫동안 시도되어 왔다. 연쇄 중합에 있어서 분자량의 제어는 단지 리빙 중합에 의하여만 가능하다.

리빙중합은 개시(initiation), 전파(propagation), 종결(termination)의 반응 기구로 진행되어진다. 리빙 중합에서의 반응 기구를 Fig. 1에 나타내었다.

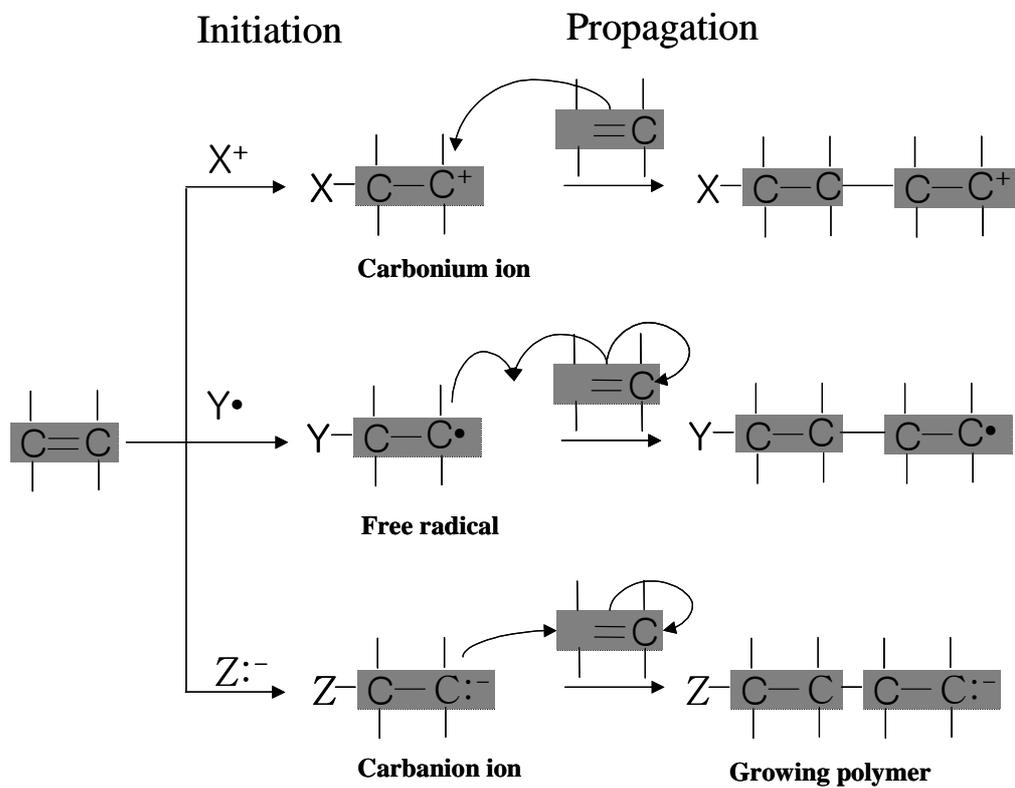
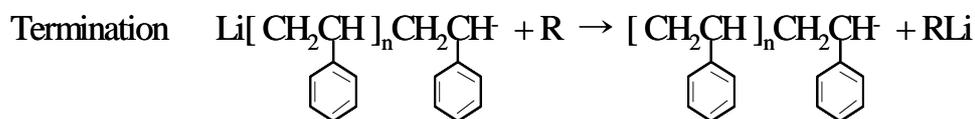
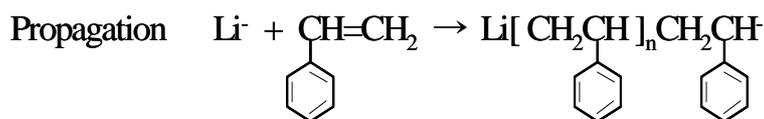


Fig. 1. Reaction mechanism of living polymerization.

알려져 있다. 리빙 중합에서는 개시 반응과 성장반응만이 있고 연쇄이동이나 정지반응 등 부반응이 전혀 수반 되지 않는 연쇄중합이라고 할 수 있다.

본 실험에 사용된 styrene의 리빙 음이온 중합에서 반응기구는 다음과 같이 나타내어질 수 있다.



일단 생성된 반응 중간체의 활성종은 중합 반응 중에 항상 활성을 유지하여 살아있고, 또한 충분히 긴 수명을 유지한다. 즉 개시제가 중합 초기에 일제히 중합을 개시하여 전환율이 증가함에 따라 분자량도 비례하여 증가하고, 또한 전환율에 무관하게 활성종의 농도가 중합 중에 일정하여 중합계에서 단량체의 농도에 관계없이 항상 중합 활성이 유지되는 것을 의미한다. 이런 조건을 만족하고 동시에 개시반응의 속도가 성장반응보다 충분히 빠르면 생성된 고분자의 분자량 분포는 매우 좁게 되어 단분산 분포를 보이게 된다. 단분산 고분자가 생성되는 것은 리빙 중합의 필요조건은 아니지만 연쇄이동이나 정지반응이 일어나지 않는 것을 뜻한다[13].

리빙 음이온 중합에서 합성하는 고분자의 분자량은 반응을 개시하는 개시제의 양에 의해 조절된다. 제조된 고분자 물질의 수평균(M_n) 및 중량평

균(M_w)분자량은 Poisson 분포에 따른다.

$$M_n = M_o(v + 1)$$

$$M_w = M_o(v^2 + 3v + 1)/(v + 1)$$

여기서 M_o 는 단량체의 분자량이며, v 는 사슬당 단량체의 총 개수 인데 개시제도 하나의 단량체로 취급하였다. 개시제가 단량체로 취급되지 않으면 단량체의 총 개수는 총 중합도이기 때문에 다분산상지수(MWD)는 다음과 같다.

$$MWD = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{X_n} - \frac{1}{X_n^2}$$

여기서 X_n 은 수평균 총 중합도이다. 따라서 수평균 총 중합도가 1000인 경우 MWD 는 거의 1에 접근한다.

음이온 중합의 큰 장점은 중합을 하기 전에 분자량을 계산할 수 있기 때문에 원하는 분자량을 자유자재로 만들 수 있다. 계산되는 양론적 분자량 (M_k)은 다음과 같다.

$$M_k = \frac{\text{Weight of inlet monomer (g)}}{\text{Mole number of initiator}}$$

리빙 음이온 중합 시 주의할 점은 A 고분자 음이온은 B 단량체를 개시시켜 블록 공중합체가 만들어지지만, B 고분자 음이온은 A 단량체를 개시시키지 못한 경우가 있기 때문에 원하는 block 공중합체를 합성하기 위해서는 투입하는 순서를 주의해야한다. 예를 들면, polystyrene 음이온은 methacrylacid 단량체나 ethylene oxide를 개시하여 중합시키지만, polymethylacrylate나 polyacoxide 음이온은 styrene 단량체를 개시하여 중합시키지 못한다. 이러한 것은 각 단량체의 pKa값에 의해 결정되는데 단량

체 A의 pKa값이 단량체 B의 pKa값과 유사하거나 크지 못하면 B 단량체는 A 고분자 음이온에 의해 중합되지 않는다고 보면 무방하다. 대표적인 pKa 값으로는 styrene이 41~42, diene계가 43, methacrylacid가 27~28, vinyl ketone이 19, siloxan류가 10~14, lactone이 4~5이다[23].

리빙 음이온 중합에서 block 공중합체를 생성하는 방법은 대표적으로 연속적인 방법과 coupling 방법 두 가지가 있다.

연속적인 방법은 하나의 단량체가 중합을 완료하면 다음 단량체를 넣어 주는 방법으로써 가장 간단한 방법이라 하겠으나, 이 방법은 두 번째 단량체인 isoprene까지 중합한 diblock을 형성 후 세 번째 단량체인 styrene이 중합을 진행해나가기 어려워 triblock을 형성하기가 어렵다. 이 방법에서 triblock을 형성하기 위해서는 약간의 trick이 필요하며, 이렇게 계속해서 단량체가 투입되어질 때 단량체는 100%의 순도를 가져야하는 정제 기술이 필요하다.

Coupling 방법은 diblock 형성 후 coupling agent를 통해서 두 개의 A_nB_n 고분자를 결합시켜 $A_nB_{2n}A_n$ 의 triblock을 형성한다. 이 방법은 정제된 diblock을 결합시킴으로써 triblock을 형성하는데 연속적인 방법보다 더 유리한 방법이라고 할 수 있겠으나 coupling agent가 100% diblock을 triblock으로 전환시키지는 못한다.

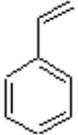
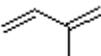
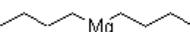
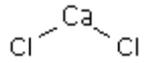
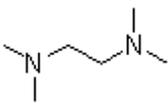
3. 실험

3.1. 실험재료

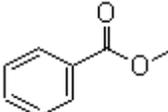
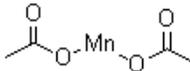
본 연구에서의 사용된 실험재료는 Table 2에 나타내었다.

개시제로 사용된 n-butyllithium은 Acros사에서 구입하여 사용한 것으로 n-hexane안에 1.6mol이 용해되어 있다. Styrene와 isoprene의 정제 시에 사용된 약한 개시제인 dibutyl magnesium은 heptane내에 1 mol이 용해되어 있는 것을 Aldrich로부터 구입하여 사용하였다. *N,N,N',N'*-tetramethyl ethylene diamine(TMEDA)은 중합 촉진제(polar promoter)로서 사용되어 n-butyl lithium에 의해 활성화된 말단 음이온의 활성을 높여 중합이 진행되는 것을 도와준다. Methylbenzoate(MBZ)는 diblock 고분자들을 coupling 하여 triblock 공중합체를 생성하는 역할을 하는 coupling agent로서 사용하였다.

Table 2. Properties of materials used

	Name	Formula	Structure	MW	b.p/ m.p(°C)	Manufacturer
Monomer	Styrene [C.A.S.:100-42-5]	C ₈ H ₈		104.15	145.2/ -30.69	Junsei
Monomer	Isoprene [C.A.S.:78-79-5]	C ₅ H ₈		68.12	34.07/ -145.95	Aldrich
Initiator	n-butyllithium [C.A.S.:109-72-8]	C ₄ H ₉ Li		64.06	—/ —	Acros
Weak initiator	Dibutyl-magnesium [C.A.S.:7439-95-4]	[CH ₃ (CH ₂) ₂]Mg		138.53	—/ -71	Aldrich
Purifier	Calcium hydrate [C.A.S.:7789-78-8]	CaH ₂		110.98	1600/ 782	Junsei
Polar promoter	TMEDA [C.A.S.:110-18-9]	C ₆ H ₆ N ₂		116.20	121/ -55	Aldrich
Solvent	Cyclohexane [C.A.S.:110-82-7]	C ₁₂ H ₆		84.16	81/ 6.5	Junsei

-Continued-

	Name	Formula	Structure	MW	b.p/ m.p(°C)	Manufacturer
Anti-solvent	Isopropanol [C.A.S.:67-63-0]	C_3H_8O		60.09	82/ 89.5	Jundei
Coupling agent	Methyl benzoate(MBZ) [C.A.S.:93-58-3]	$C_8H_8O_2$		136.15	198/ -12	Acros
Terminator	Methanol [C.A.S.:67-56-1]	CH_4O	—OH	32.04	64.7/ -98	Hayman
Purifier	Manganese(II) acetate tetrahydrate [C.A.S.:6156-78-1]	$C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$		245.08	—/ 300	Junsei
Purifier	Hydrochloric acid [C.A.S.:7647-01-0]	HCl	H—Cl	36.46	57/ -35	Osaka
Purifier	Tetrahydrofuran [C.A.S.:109-99-9]	C_4H_8O		72.10	66/ -108.4	Junsei

3.2. 실험장치

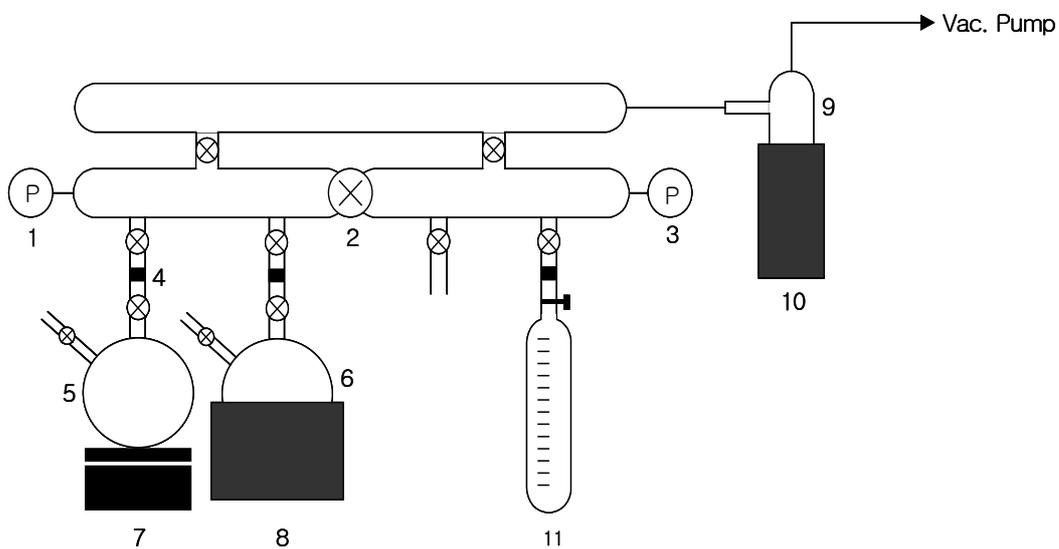
리빙 음이온 중합기술을 이용하여 SIS triblock copolymer를 제조하였다. 실험장치는 단량체 및 용매 정제장치와 음이온 중합장치로 구성되었으며, 두 개의 관(line)이 장치의 필요한 부분에 진공과 argon을 공급할 수 있게 되어있다.

3.2.1 단량체 및 용매 정제장치

리빙 음이온 중합 기술을 이용하여 고분자를 제조하고자 할 때 반응 중 종결반응(termination)이 일어나는 것을 방지하기 위하여 반응기 내에 수분이나 산소와 같은 불순물들을 철저히 제거를 하거나, 이러한 불순물들이 성장하고 있는 고분자 사슬과 반응하지 않도록 반응성을 제거하여야 한다. 이를 위하여 반응계에 투입되는 각각의 단량체들과 용매를 정제하기 위한 정제 장치를 Fig. 2와 3과 같이 구성하였다.

정제 장치는 반응계에 투입되는 단량체와 용매 내에 있는 불순물이나 중합금지제 등을 진공—동결—진공—해동 과정을 3회 이상 반복하여 단량체 내에 있는 저 비점의 불순물들을 1차적으로 제거하고, 진공증류를 통하여 monomer burette으로 정제된 단량체만을 받아냄으로써 단량체의 정제는 완료되게 된다.

정제 장치는 argon/vacuum의 dual line을 통하여 argon gas와 진공을 공급하게 되며, 2개의 진공용 플라스크에 설치된 가열장치와 액체 질소 용기에 의해 동결과 해동을 반복하여 정제가 이루어진다. 단량체나 불순물이 진공펌프로 유입이 되면 펌프의 작동에 영향을 미칠 수 있으므로, 진공펌프의 앞에 설치된 액체질소 trap을 통하여 단량체나 불순물이 진공펌프로 유



- | | |
|---------------------------|---------------------------------|
| 1. Vacuum Gauge | 6. Purification Flask |
| 2. Chemglass valves | 7. Stir Hot Plate |
| 3. Pressure Gauge | 8. Liquid N ₂ Dewar |
| 4. Cajon UltraTorr Unions | 9. Solvent Trap |
| 5. Purification Flask | 10. Liquid N ₂ Dewar |
| | 11. Monomer Burettes |

Fig. 2. Schematic diagram of monomer purification.



Fig. 3. Monomer purification equipment.

입되는 것을 차단한다.

또한 본 연구에서는 연속적인 방법으로 중합반응을 진행할 시에는 Fig. 3 장치를 이용하여 단량체를 정제하여 합성에 사용하였고, coupling 방법으로 중합반응을 진행할 시에는 단량체를 복잡한 정제과정을 거치지 않고, 반응기 내에서 합성 과정이 진행되기 이전에 개시제와 불순물을 결합시켜 불순물이 고분자 사슬이 성장하는 과정에서 말단 활성 부위와 결합하는 반응성을 사전에 제거하는 불순물 killing 기술을 시행하였다.

3.2.2. 음이온 중합장치

리빙 음이온 중합에서 고분자를 합성하는 합성 부분은 Fig. 4와 5와 같이 구성하였다.

합성 장치에서 argon/ 진공 dual line에 장착된 밸브를 열고 단음으로서 6개의 port를 통하여 argon gas나 진공이 공급된다.

MnO column은 argon gas를 argon 관으로 공급하기 전에 미량의 산소와 물을 vermiculite에 담지된 manganese(II) oxide(MnO)를 사용하여 제거한다. MnO는 물이나 산소 존재 하에서 MnO₂로 산화된다. 이 장치를 이용하여 도입되는 기체 내에 있는 불순물을 1 ppb로 낮출 수 있다. 활성 MnO는 회색/ 녹색이고 MnO₂는 갈색이므로, column의 활성도를 색상변화로 알 수 있다. Column의 코팅(coating)은 vermiculite를 30wt% manganese acetate tetrahydrate methanol 용액 중에서 코팅하고, 45℃에서 methanol를 제거한 후, 5%의 수소/ argon 혼합기체를 10 mL/ min의 속도로 300℃에서 48시간 동안 acetate를 MnO로 변환시켜 활성화 시킨다.

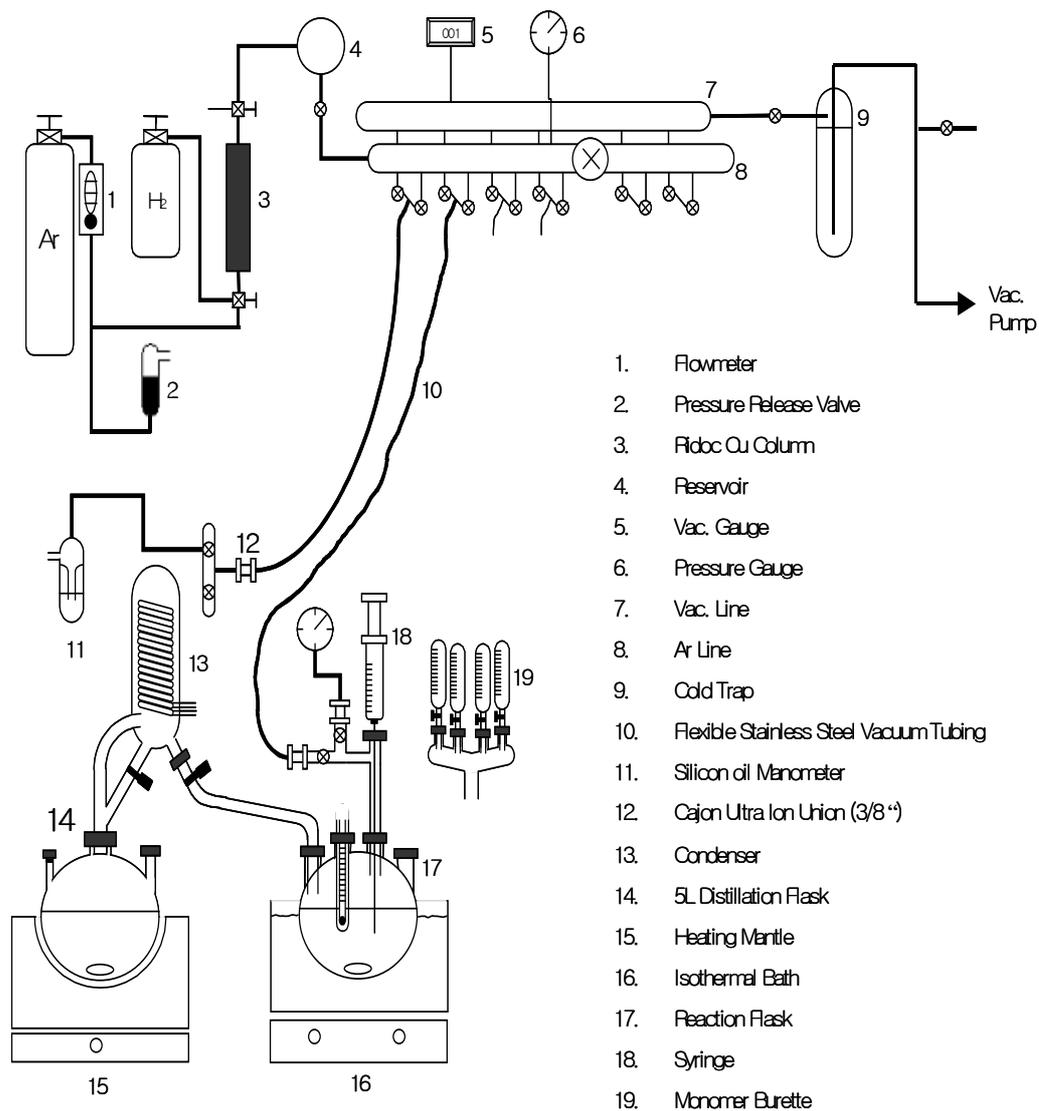


Fig. 4. Schematic diagram of anionic polymerization.



Fig. 5. Anionic polymerization equipment.

MnO column의 재생은 5%의 수소/ argon 혼합기체를 10 mL/ min의 속도로 250℃ column속으로 12시간 동안 통과시켜 재생한다.

Gas 관은 argon관과 진공관으로 두 개의 관을 구성하였다. 이 관은 용매 정제 플라스크와 반응 플라스크에 선택적으로 argon 공급과 진공을 가할 수 있도록 고안되었다. Argon 관에 유리 수은 압력계를 부착하여 내부 기체의 압력이 30 cmHg를 초과하지 않게 한다. 초과된 압력은 수은 사이를 기포가 되어 대기로 배출된다.

용매 증류 장치는 응축기 상부의 연결부를 통해서 argon/ 진공관의 argon이나 진공이 용매 증류 장치로 도입된다. positive 압력이 생기면 gas의 일부가 silicone oil bubbler를 통과하게 되므로 알 수 있다. 응축기의 chemglass 밸브를 사용하여 용매를 재순환 시키거나 플라스크로 보낼 수 있다.

중합은 4개의 port를 가진 1~3 L의 플라스크에서 이루어진다. Port는 용매 유입, 단량체 주입, argon/ 진공과 압력계 연결에 사용된다. 반응조의 온도는 수조에 의해서 조절된다. 반응 플라스크와 argon/ vacuum manifold 사이에 압력계를 설치하여 반응 플라스크내의 압력을 측정한다. 개시제는 실리콘 마개를 통하여 T-union 상부에서 공급한다.

3.3. 실험 방법

3.3.1. 단량체 및 용매 정제

리빙 음이온 중합에서 가장 중요한 부분이 실험에 사용되어지는 단량체와 장치들을 정제하는 것이다. 시약이나 장치 내에 불순물이 존재하면 활성화된 음이온 말단이 단량체를 중합하지 못하고 말단 활성이 사라진 고분자 (dead polymer)를 형성하게 되어 반응이 진행되어질 수 없다. 또한 리빙 음이온 중합에서 합성되는 고분자의 분자량은 반응에 참여하는 개시제의 양에 따라 분자량이 결정되어지고, 본 실험에서 중합개시에 사용된 개시제의 양은 10^{-9} mol로 아주 미량이기 때문에 약간의 불순물만 존재하여도 반응은 진행되어질 수 없다.

각각의 단량체와 실험에 사용되는 초자기구의 정제는 다음과 같이 실시된다.

단량체 정제의 첫 단계는 용해된 산소나 이산화탄소를 수차례에 걸쳐 제거하는 것이다. 30~100 g의 단량체가 담긴 정제 플라스크를 진공관에 장착하고 액체질소로 동결시킨다. 동결이 되면, 플라스크의 밸브를 열어 진공으로 하고 잔류 기체를 제거한다. 이 때 액체질소 trap을 사용하여 단량체가 진공펌프로 들어가지 않게 한다. 10 mtorr로 압력이 떨어지면 플라스크를 밀봉하고 단량체를 녹인다. 이 과정을 3~4차례 반복한다. 다음으로 약한 음이온 개시제를 사용하여 산성 불순물을 제거한다. 개시제는 불순물을 빨리 제거할 만큼 충분히 반응성이 크지만, 단량체를 중합 개시하지는 못한다.

본 실험에 사용된 blocking 방법은 연속적인 방법과 coupling 방법으로서 연속적인 방법을 사용하여 합성을 할 때에는 사전에 단량체를 다음과 같은

개시제와 처리조건으로 정제장치 내에서 정제가 이루어졌다.

Styrene 단량체는 calcium hydrate(2 g/ 100 g)로 상온에서 12시간 처리하고, dibutyl magnesium으로 상온에서 5시간 처리한다.

Isoprene 단량체는 dibutyl magnesium(5 ml/ 100 ml)으로 0℃에서 2시간 처리한다. dibutyl magnesium은 대부분의 물을 제거하고 크게 중합반응을 일으키지는 않는다. 이어 n-butylolithium을 사용하여 0℃에서 2시간 2회 처리한다.

용매인 cyclohexane은 4 L의 용매를 증류 플라스크에 넣고, argon 분위기에서 1시간동안 재순환시켜 용존 gas를 제거한다. n-butylolithium과 styrene을 각각 10 mL를 첨가하여 불순물 제거하고, 다시 1시간 동안 재순환하여 styrene을 완전히 poly(styryl)lithium anion으로 전환시켜 깊은 오렌지색이 나타나면 성공적으로 정제가 이루어진 것이다.

Coupling 방법을 사용하여 합성을 할 때에는 정제가 이루어지지 않은 용매와 단량체를 합성플라스크에 넣은 상태에서 개시제를 이용한 killing기법을 이용하여 불순물의 반응성을 제거하였다.

연속적인 방법을 사용할 때에는 정제가 이루어진 단량체와 장치를 사용하여 합성실험을 하여도 불순물의 100%정제가 이루어지지 않아 2차, 3차 단량체가 투입될 시의 불순물로 인해서 말단 음이온의 활성이 사라지는 현상이 발생하였지만, 불순물 killing을 이용한 coupling 방법을 이용할 때에는 합성조가 완전히 밀봉된 상태에서 추가적인 단량체의 투입없이 반응이 진행되어지기 때문에 안정적으로 block 공중합체를 합성할 수 있었다.

Killing기법은 용매와 단량체가 들어있는 합성 플라스크에 개시제를 조금씩 가하면서 합성이 진행되기 이전에 불순물과 결합하여 반응성을 제거한

다.

이 때 활성을 띤 poly(styryl)lithium은 짙은 붉은 색을 띠기 때문에 색깔로서 불순물의 존재 여부를 판단할 수 있다. 개시제를 조금씩 가할 때 짙은 붉은색이 나타났다가 불순물로 인해 말단 활성이 제거되면서 색은 곧 사라지게 된다. 이러한 방법으로 개시제를 조금씩 가하면서 불순물의 반응성을 제거하게 된다. 개시제를 조금씩 가하는 이유는 한꺼번에 많은 개시제를 가하면 불순물과 결합하는 개시제도 있지만, 반면에 단량체와 결합하여 반응이 함께 진행되다가 말단 활성이 사라진 고분자를 생성하는 경우도 생기기 때문에 설계한 고분자를 얻기가 힘들며 생성된 고분자의 분자량 분포 또한 넓어지게 된다.

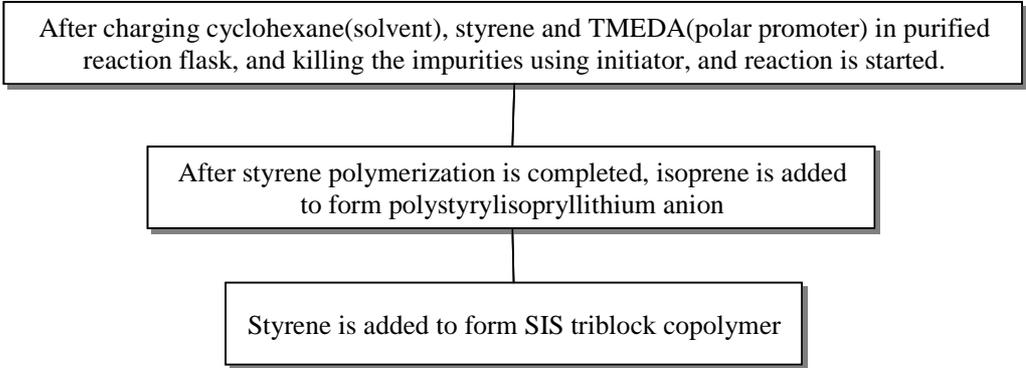
초자기구는 실험 실시 이전에 진공상태에서 torch를 사용하여 잔여 수분을 완전히 제거 후 실험을 실시하였으며, 정제 공정과 중합이 종료되는 즉시 염산, tetrahydrofuran, methanol로 수차례 세척한 후 수 시간 동안 건조기 내에서 충분히 건조하고, 600℃의 전기로 내에서 수 시간 구워 잔여 유기물을 완전 제거한다.

3.3.2. SIS triblock 공중합체의 중합

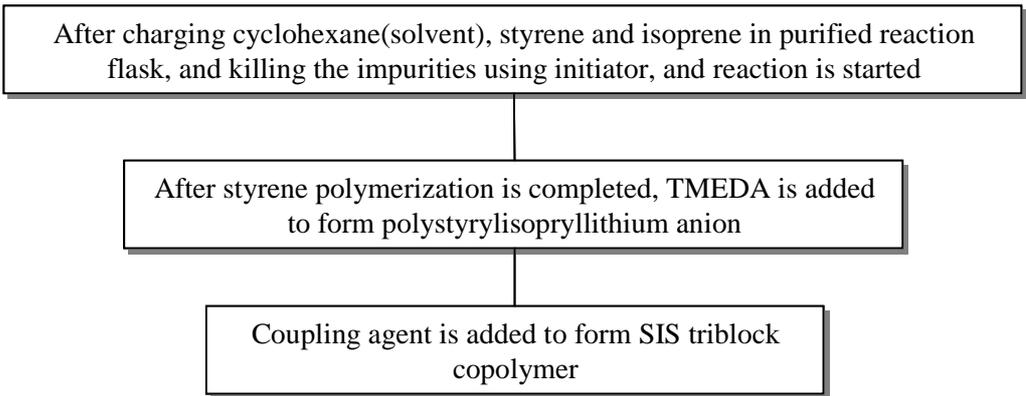
본 연구에서는 block 공중합체의 block화 방법으로서 연속적인 방법과 coupling 방법을 사용하였다.

각각의 방법들은 단어 뜻이 나타내는 것과 같이 연속적인 방법은 styrene을 n-butyllithium으로 반응을 개시하여 단계별로 단량체를 투입하여 SIStriblock copolymer를 합성하는 방법이다.

Coupling 방법은 먼저 poly(styrene-isoprene)diblock을 생성한 다음



(a) Sequential method.



(b) Coupling method.

Fig. 6. Procedures of block copolymerization reaction.

coupling제(coupling agent)를 투입하여 두 개의 diblock을 결합하여 SIS triblock 공중합체를 합성하는 방법이다.

Block 중합 방법의 실험 전개 과정은 Fig. 6에 나타내었다.

음이온 말단을 생성하는 중합반응은 발열반응으로서 각 단계의 온도를 측정함으로써 단량체의 중합이 완료되었음을 알 수 있다. 개시제에 의해 반응 개시된 styryllithium은 짙은 붉은색을 나타내며, isoprene 부가 시 용액의 색은 노란색을 나타낸다.

Coupling method에서 초기에 styrene과 isoprene, 개시제를 함께 넣어도 개시제는 styrene을 반응 개시하여 중합할 수 있을 만큼의 반응성을 가지지만 isoprene을 중합 개시 시킬 만큼의 반응성을 가지지는 못한다. 중합 촉진제인 TMEDA(중합촉진제)가 투입되었을 때, 말단의 활성종은 isoprene의 반응을 개시하여 중합해 나간다.

3.3.3 SIS의 성형 및 흡유율 조사

Fig. 7은 합성된 SIS triblock 공중합체의 성형실험 과정을 나타낸 것이다. 합성된 SIS triblock 공중합체의 성형 실험은 반응이 완료된 합성용액을 반응매인 isopropanol에 떨어뜨려 침전물을 얻은 후, 침전물을 구형 입자나 판상형태로 성형한 후 하루 동안의 자연 건조와 진공 건조를 통하여 건조된 입자를 얻는다.

SIS triblock 공중합체는 용매인 cyclohexane에는 용해도가 커 용해되어 있지만, 반응매인 isopropanol 내에 합성용액을 떨어뜨렸을 때는 용해도가 매우 낮아 침전이 일어난다. 침전과정에서는 isopropanol과 반응 용액의 비

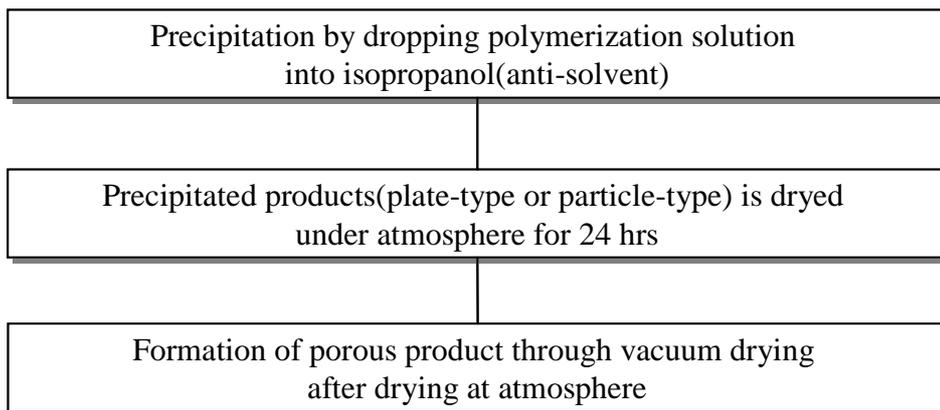


Fig. 7. Procedures of forming experiment.

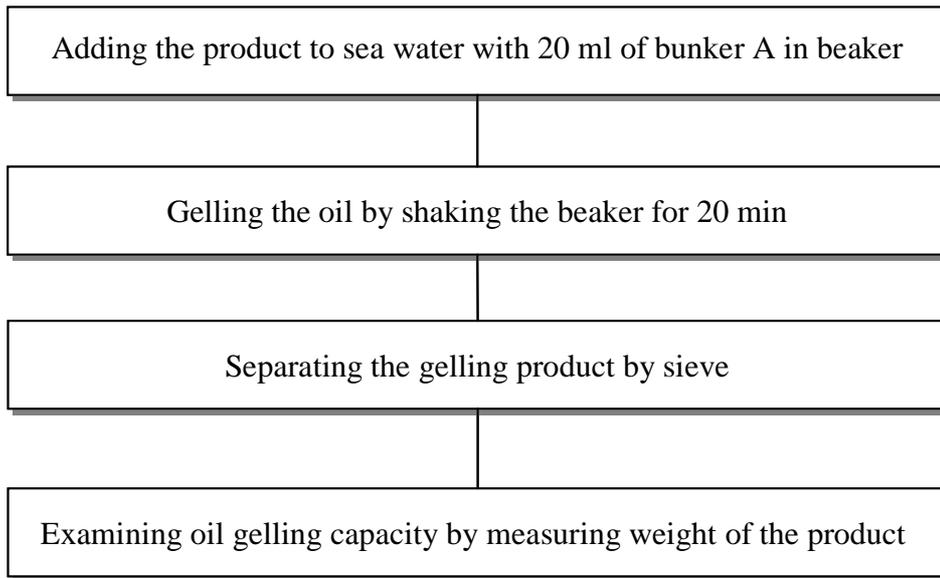


Fig. 8. Procedures of oil gelling test.

는 2:1로 일정하게 유지하였다.

얻어진 SIS triblock 공중합체는 일정시간동안 자연 건조를 통하여 1차 건조한 후 진공 건조함으로써 다공성 입자로 성형하였다. 자연 건조를 충분히 하지 않고 진공 건조를 실시하면 성형물이 진공 건조기 내에서는 크게 부풀어 올랐다가 상압에서는 납작한 판상의 형태로 성형되었다.

이렇게 얻어진 SIS 입자를 물과 기름이 담겨진 비이커에 1시간가량 진탕하여 무게비로서 흡유한 양을 측정하고, 고형화의 진행 여부를 판단하였다.

흡유율 시험의 과정은 Fig. 8에 나타내었다.

3.3.4 SIS triblock 공중합체 분해실험

SIS triblock 공중합체 분해실험장치는 Fig. 9에 나타내었다. 실험장치의 틀은 스티로폼으로 제작하여 자외선을 잘 반사할 수 있도록 은박지를 이용하여 내부표면을 덮었다. 하단에 공기가 잘 통할 수 있도록 두 개의 공기구멍을 설치하였으며, 천장에 팬을 설치하였다.

SIS triblock 공중합체의 분해실험은 대표적인 광촉매의 하나인 TiO_2 를 첨가하여 자외선 램프(20 W, Sankyo denki Co.)하에서 행하였다. 사용된 TiO_2 는 TiO_2 중에서 가장 뛰어난 분해능을 가진 것으로 알려진 P-25 제품을 이용하였다. 광촉매(P-25)의 활성 영역은 360~400 nm의 파장을 가지는 자외선 영역에서 촉매 활성을 나타낸다.

본 실험에 사용된 자외선 램프는 UV-C 파장을 주로 내는 자외선 살균램프를 사용하였다. 자외선은 파장의 종류에 따라서 다른 성질이 있어서, 각각이 중요한 활동을 하고 있다. 자외선 파장의 범위는 100 nm~400 nm(나노메타, $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$)로 되어 있는데 100 nm~280 nm를 UV-C(단파),

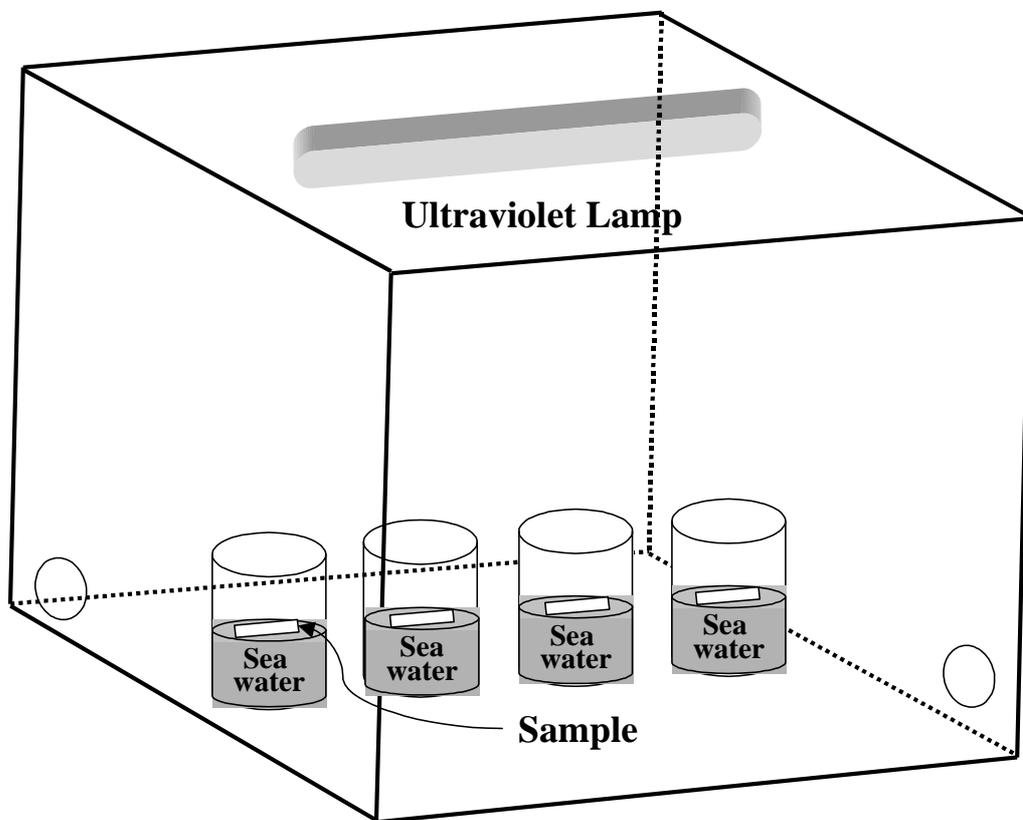


Fig. 9. SIS triblock copolymer decomposition equipment.

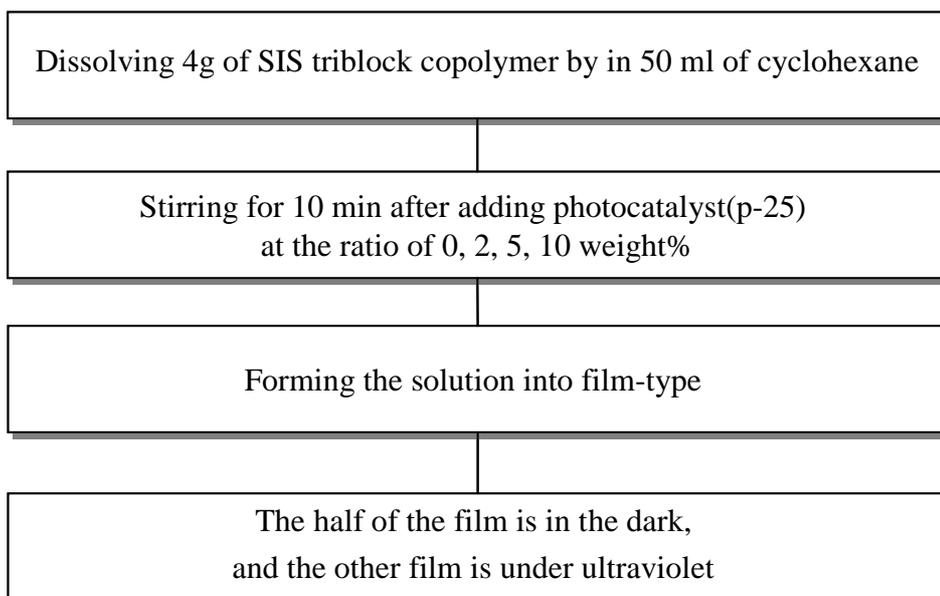


Fig. 10. Procedures of SIS triblock copolymer decomposition experiment.

280 nm~315 nm를 UV-B(중파), 315 nm~400 nm를 UV-A(장파)로 분류된다. 이러한 파장을 인공적으로 가장 효율적으로 만든 수단으로서, 각종 자외선 방전램프가 이용되고 있다. UV-A(장파)의 태양광선에서 지표면에 도달하는 자외선 중에서 가장 많은 영역을 차지한다.

분해 실험 과정은 Fig. 10에 나타내었다. 실험은 SIS triblock 공중합체를 용매인 cyclohexane에 녹여 무게비로서 각각 0, 2, 5, 10%를 투입하고, film 상으로 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 각각 반으로 나눠 하나는 암실에 보관하고, 하나는 자외선램프 하에서 분해 실험을 행하였다.

4. 결과 및 고찰

유류 고흥화제의 원료물질의 제조 기술을 확보하여 고흥화제의 특성에 맞는 원료를 공급하기 위한 연구의 일환으로, 유류 고흥화제의 원료 중의 하나인 SIS triblock 공중합체를 리빙 음이온 중합에 의해 제조하고, 반응매법으로 성형하여 그 흡유율을 조사하고, 대표적인 광촉매인 TiO₂를 혼합하여 광분해 특성을 조사하였다.

본 연구에서 사용한 공정변수들을 Table 3에 나타내었다.

첫 번째 변수인 blocking 방법은 block 공중합체 제조에 있어서 대표적인 두 방법인 연속적인 방법과 coupling 방법 두 가지를 사용하여 고분자를 제조하였다.

두 번째 변수인 고분자 중의 isoprene의 함량은 block 공중합체인 합성물질에서 물리적인 특성을 결정짓는다. 이 실험에서 제조되는 SIS triblock 공중합체는 poly styrene과 poly isoprene, 다시 poly styrene이 결합되어 있는 형태로서 styrene은 생성된 고분자에서 딱딱한 성질을 부여하며, isoprene은 고무적이고 탄성적인 성질을 부여한다. 이러한 단량체의 함량이

Table 3. Experimental conditions for synthesis and forming of SIS

Experiment variable	Range
Block method	sequential, coupling
Content of Isoprene[%]	50~70
Average molecular weight[g/ mol]	15,000~45,000
Shape of polymer	Sphere, plate
Content of photocatalyst(P-25)[%]	0, 2, 5, 10

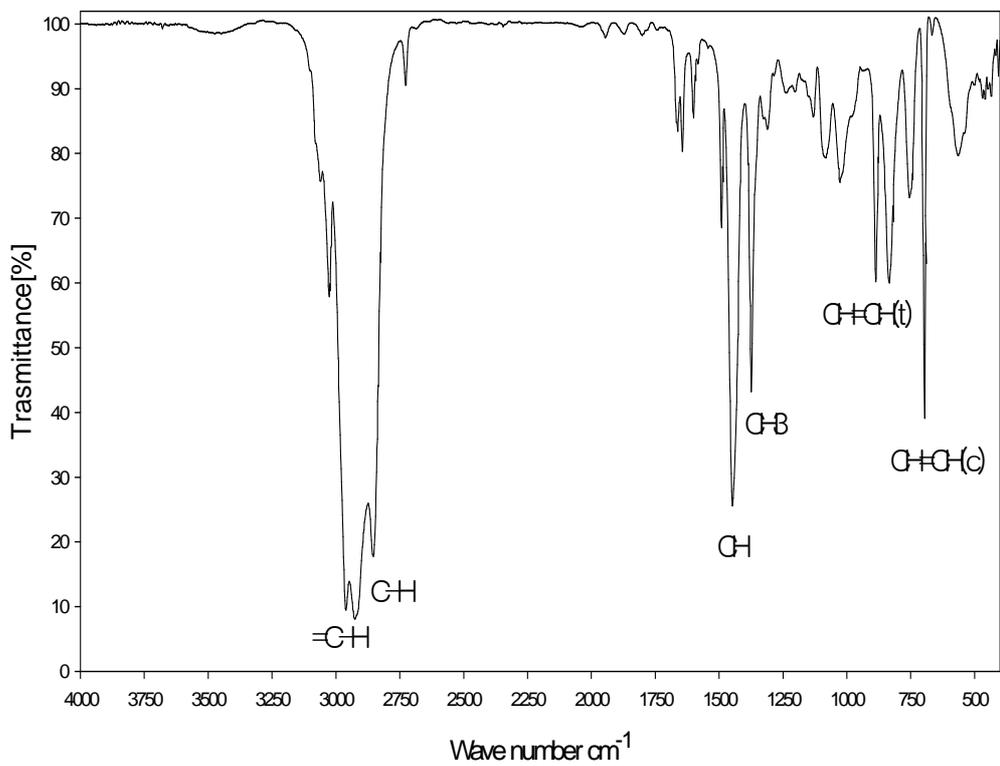
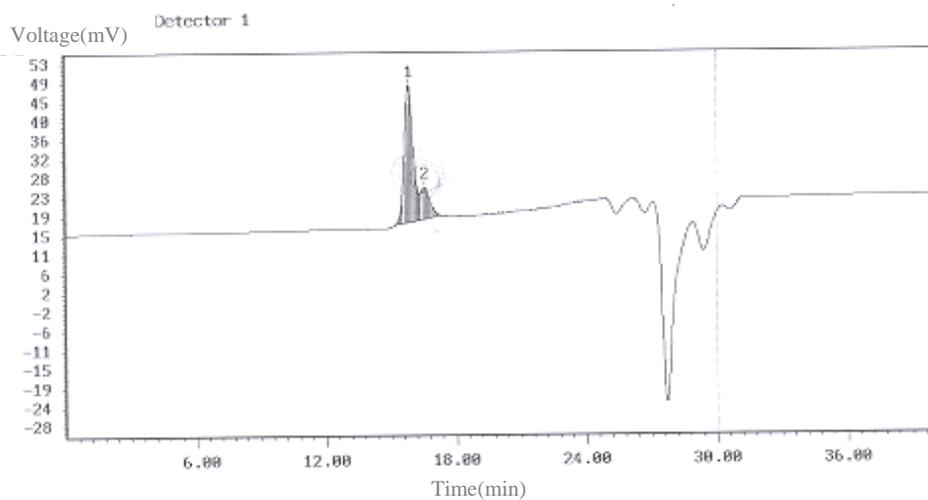


Fig. 11. FT-IR spectrum of standard SIS triblock copolymer.



Result of Calculation

Overall peak	: 15.87 , 15.22 - 17.42 (min)	Mw distribution	: 1.04
Peak [Mp]	: 63713	Number average[Mn]	: 55498
Mw* average	: 57889	Z average[Mz]	: 59915
Calculation of slice	: 67 개	Report of slice	: 19 개
Peak 1	: 15.87 , 15.22 - 16.32 (min)	Mw distribution	: 1.01
Peak [Mp]	: 63713	Number average[Mn]	: 61966
Mw average	: 62635	Z average[Mz]	: 63315
Peak 2	: 16.58 , 16.32 - 17.42 (min)	Mw distribution	: 1.02
Peak [Mp]	: 42841	Number average[Mn]	: 40667
Mw average	: 41304	Z average[Mz]	: 41899

Fig. 12. GPC curve of standard SIS triblock copolymer.

(* : Mw = Molecular weight)

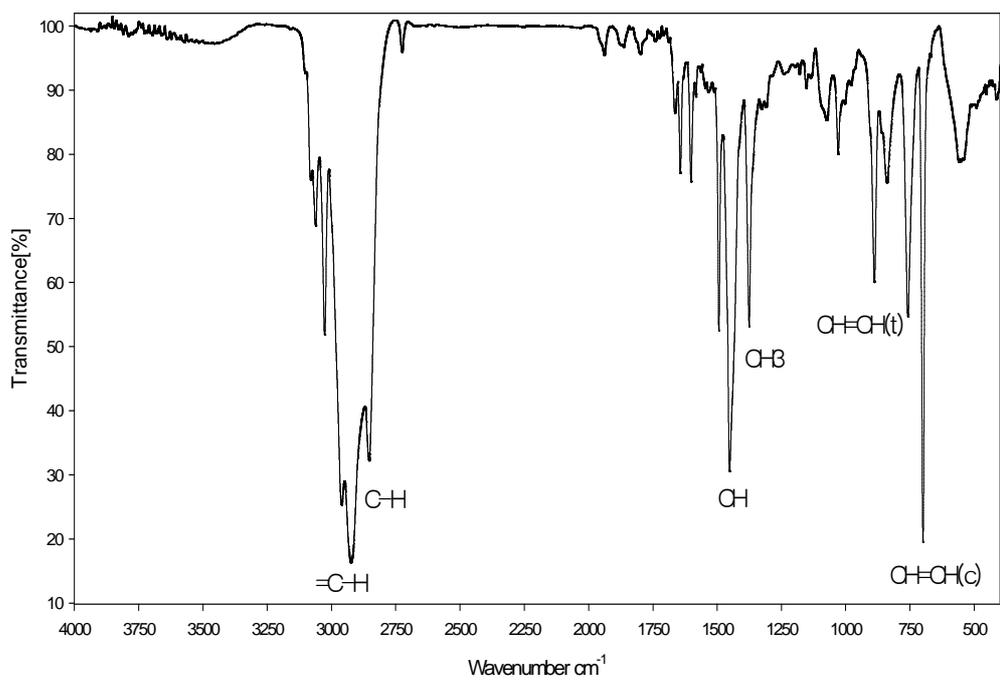


Fig. 13. FT-IR spectrum of SIS triblock copolymer synthesized.

유류고형화제에 미치는 영향을 조사하였다.

세 번째 변수인 평균 분자량은 투입되는 개시제의 양에 의해 제어가 가능하며 합성된 고분자의 평균 분자량은 흡유율에 영향을 미칠 것이다.

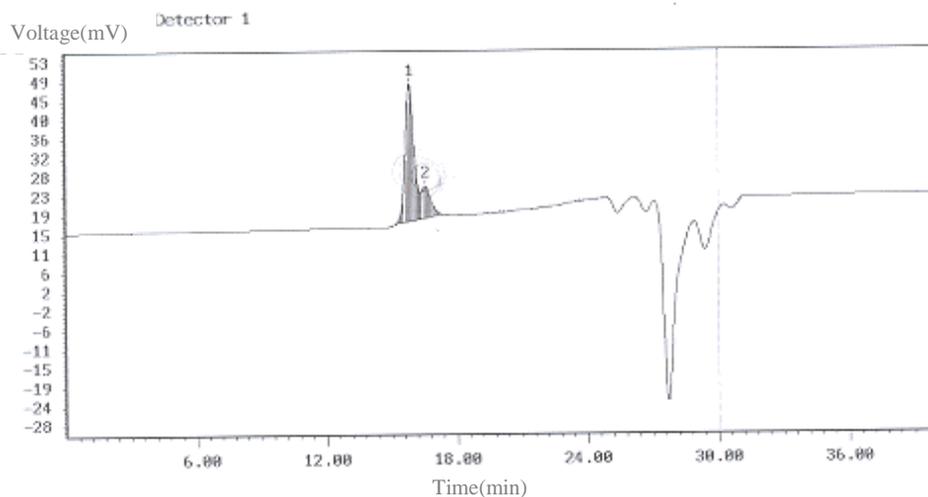
네 번째 변수인 성형된 고분자의 형상과 크기도 흡유율에 영향을 미치므로 이들의 영향을 조사하였다.

다섯 번째 변수인 광축매(P-25)의 양은 SIS triblock 공중합체의 분해에 있어서 영향을 미칠 것이다.

4.1 합성 물질의 확인

본 연구에서는 합성된 고분자의 FT-IR 스펙트럼 peak와 시판되는 SIS의 FT-IR 스펙트럼 peak의 비교를 통해서 리빙 음이온 중합에 의한 SIS triblock 공중합체의 합성 여부를 판단하였다. Fig. 11과 12는 표준 SIS triblock 공중합체의 IR 스펙트럼과 GPC 그래프이다.

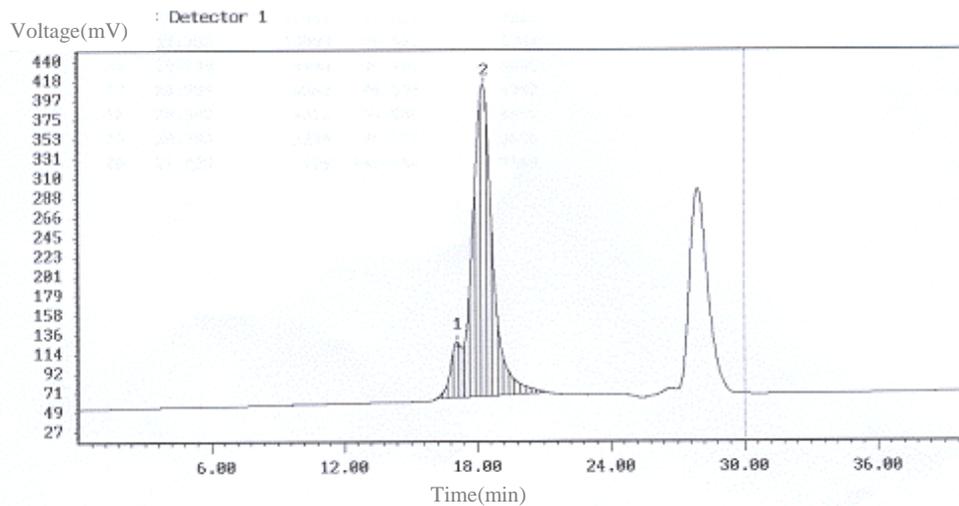
Fig. 13은 리빙 음이온 중합에 의해서 합성된 SIS triblock 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다. 두 FT-IR 스펙트럼을 보면 투과도(transmittance)에서 약간의 차이는 나지만, 같은 특성 peak에서 스펙트럼이 관찰되며 스펙트럼의 모양 또한 거의 같으므로 합성된 고분자는 SIS triblock 공중합체임을 알 수 있다.



Result of Calculation

Overall peak	: 15.87 , 15.22 - 17.42 (min)	Mw distribution	: 1.84
Peak [Mp]	: 63713	Number average[Mn]	: 55498
Mw* average	: 57889	Z average[Mz]	: 59915
Calculation of slice	: 67 개	Report of slice	: 19 개
Peak 1	: 15.87 , 15.22 - 16.32 (min)	Mw distribution	: 1.81
Peak [Mp]	: 63713	Number average[Mn]	: 61966
Mw average	: 62635	Z average[Mz]	: 63315
Peak 2	: 16.58 , 16.32 - 17.42 (min)	Mw distribution	: 1.82
Peak [Mp]	: 42841	Number average[Mn]	: 48667
Mw average	: 41384	Z average[Mz]	: 41899

Fig. 14. GPC curve of SIS triblock copolymer by sequential method.



Result of Calculation

Overall peak	: 18.30 , 16.18 - 21.08 (min)	Mw distribution	: 1.14
Peak [Mp]	: 16137	Number average[Mn]	: 15649
Mw* average	: 17913	Z average[Mz]	: 20402
Calculation of slice	: 99 %	Report of slice	: 20 %
Peak 1	: 17.08 , 16.18 - 17.35 (min)	Mw distribution	: 1.02
Peak [Mp]	: 32358	Number average[Mn]	: 33267
Mw average	: 33814	Z average[Mz]	: 34423
Peak 2	: 18.30 , 17.35 - 21.08 (min)	Mw distribution	: 1.10
Peak [Mp]	: 16137	Number average[Mn]	: 14859
Mw average	: 16317	Z average[Mz]	: 17485

Fig. 15. GPC curve of SIS triblock copolymer by coupling method.

4.2. Blocking 방법의 영향

연속적인 방법과 coupling 방법은 리빙 음이온 중합에 의해서 중합을 할 때, chain이 성장하면서 고분자의 block을 형성하는 방법을 나타낸 것이다.

이 두 가지 방법 중 어느 방법이 SIS triblock 공중합체 생성시키기에 적합한지를 조사하기 위해서 각각의 방법을 사용하여 SIS triblock 공중합체를 합성하였다.

각각의 방법으로 합성된 SIS triblock 공중합체를 GPC(Gel Permeation Chromatogram)를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 14와 15에 나타내었다. Fig. 14와 15를 보면, 연속적인 방법에서는 단량체가 100% 완벽하게 정제되지 못하여 다음 단량체를 투입할 시에 말단 활성이 사라지는 현상이 반복되어 개시제를 추가 투입하게 됨으로서 저분자량의 고분자가 여러 개 생성된 것을 볼 수 있다. 이 저분자량의 고분자들은 수차례 재결정하는 방법을 통해서 제거가 가능하나 단량체가 저분자량의 고분자를 형성하여 초기에 설계했던 고분자를 얻기 힘들었다.

Coupling 방법에서는 크게 두 개의 peak가 나타남을 관찰할 수 있는데 두 peak의 분자량을 비교하여 보면 큰 분자량이 작은 분자량에 비해 거의 두 배수임이 확인된다. 작은 분자량이 diblock의 고분자이며, 큰 분자량이 triblock을 형성한 고분자라고 예측할 수 있는 근거이다. Coupling 방법을 이용하면 100% triblock을 형성하기는 어려우나 생성된 고분자가 diblock과 triblock을 고르게 형성함으로써 설계했던 고분자를 얻을 수 있으며, diblock의 함량은 마찬가지로 재결정하는 방법을 통해서 정제가 가능하다.

본 연구에서는 단량체의 함량이 유류의 고형화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 설계한 고분자의 분포가 고르게 나타나는 coupling 방법을 이용

하여 합성을 실시하였다.

4.3. 분자량과 isoprene 함량의 영향

본 연구에서 사용된 개시제는 n-butyllithium(1.6M in n-hexane)이다. 이 개시제의 양을 1~2.5mL까지 조절하여 분자량 15000~45000까지의 고분자를 합성하였다.

Fig. 16은 중합되는 단량체의 양을 달리하여 합성한 SIS triblock 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다. Isoprene의 함량을 증가시키면서 합성한 결과 C-H결합을 나타내는 3000부근의 peak와 isoprene내에만 있는 CH₃를 나타내는 1400부근의 peak가 isoprene의 함량이 증가함에 따라 증가하는 모양을 나타내었다.

Fig. 17은 분자량과 단량체의 함량을 달리하여 합성된 고분자의 흡유율 시험 결과이다. 그래프를 보면 흡유율은 합성된 SIS에서 분자량이 클수록 isoprene의 함량이 높을수록 흡유율이 높게 조사되었다. isoprene의 함량은 block 공중합체에서 탄성적인 성질을 부여함으로써 흡유율에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또한 분자량이 커지면 isoprene의 block 길이가 길어져 더 높은 흡유율을 나타내게 된다.

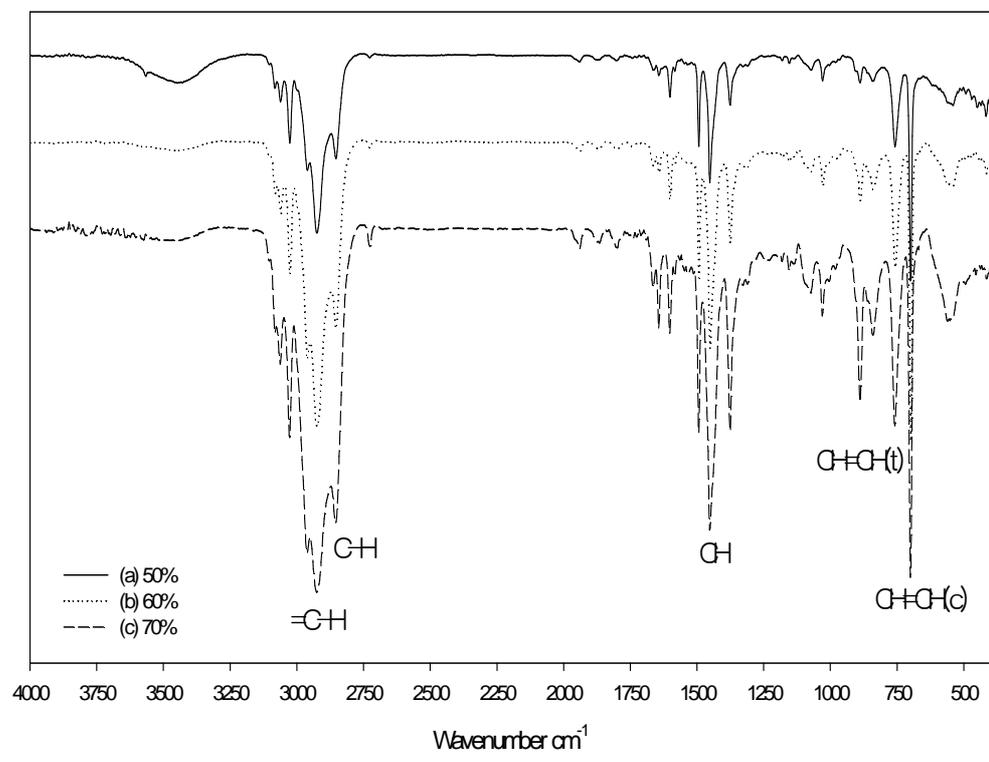


Fig. 16. FT-IR spectrum of synthesized SIS triblock copolymers with different by isoprene content.

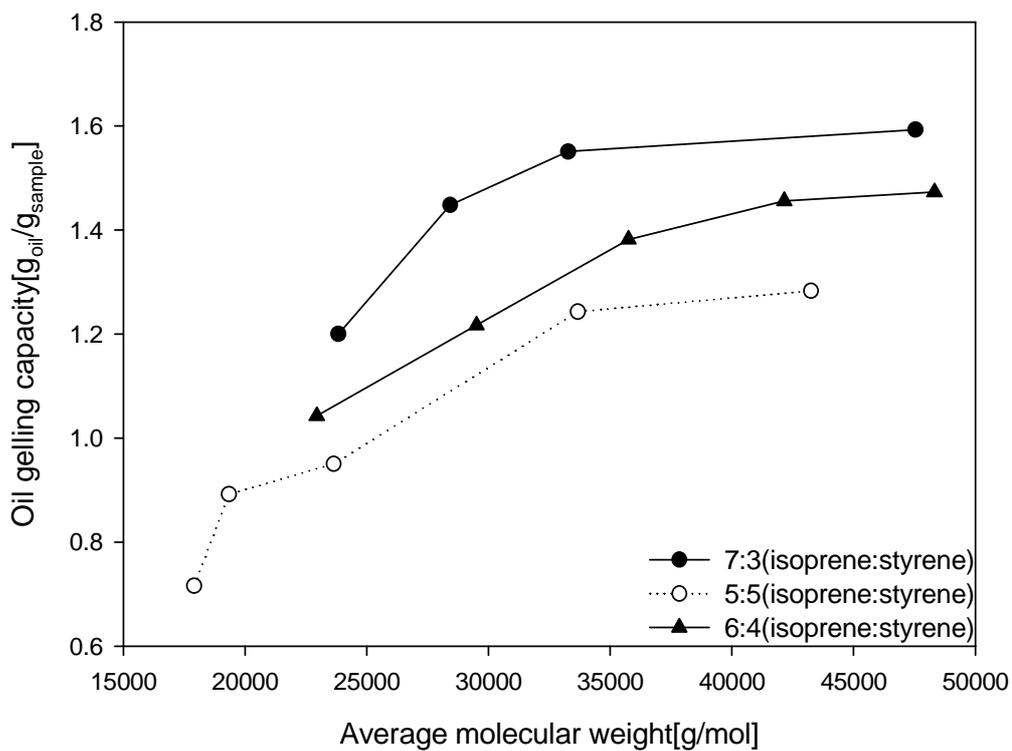


Fig. 17. The effect of molecular weight and monomer contents on the oil gelling capacity.

4.4. 형상 및 입자크기의 영향

합성된 고분자는 구형 입자와 판상형 입자로 성형하여 흡유율 테스트를 실시하였다. Isopropanol에 SIS 합성액을 떨어뜨려 고분자 석출 후 얻어진 고분자를 자연건조 후 고분자를 원하는 모양으로 성형하고 진공건조 시켜 다공성의 고분자를 얻었다. 진공건조 시 온도는 40℃를 넘지 않게 조작하였다. 온도를 40℃ 이상으로 하여 진공건조 시 성형한 입자 표면이 흐물흐물해져 상압에서 납작해지는 현상이 발생하였다.

Fig. 18은 성형한 고분자의 사진들이다. 성형 시에 저분자량의 고분자에서는 70%의 isoprene을 함유한 고분자 보다는 50%의 isoprene을 함유한 고분자의 성형이 용이하였다. 이것은 저분자에서는 isoprene의 고무적인 성질의 정도가 약하여 styrene이 많이 함유된 고분자에서 입자의 형상을 잘 유지하는 결과가 나타났으나, 분자량을 40,000이상으로 합성하였을 때는 70%의 isoprene을 함유한 고분자가 훨씬 더 탄성적이고 다공성의 입자를 성형할 수 있었다. 분자량이 높아지면서 isoprene의 부분이 훨씬 더 안정화된 결과로 해석할 수 있다.

Fig. 19는 oil gelling test의 절차를 찍은 사진들이다. 유출된 기름에 합성된 SIS시료를 넣으면 Fig. 18(a)와 같이 시료에 기름이 붙어 시간이 서서히 지나면서 흡유한 시료는 덩어리를 이루어 고형화가 진행된다. Fig. 18(b)는 고형화된 후 덩어리진 시료를 떠내는 모습이다. 고형화된 시료는 수면 위에 떠있기 때문에 제거가 용이하다.

입자의 성형은 비슷한 크기로 구형과 판상형 입자로 성형하고, 다시 판상형 입자는 크기별로 성형하여 흡유율 조사를 실시하였다. Fig. 20을 보면 비슷한 크기의 구형 입자와 판상형 입자로 성형하였을 때의 흡유율의 결과

는 판상일 때 보다는 구형일 때 더 많은 기름을 흡유하는 것을 알 수 있다.

Fig. 21은 판상형 입자에서 크기를 다르게 하여 흡유율을 시험을 하였을 때의 결과이다. Fig. 21을 보면 입자의 크기가 커질수록 흡유율은 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 기름의 흡유가 시료의 표면에서부터 이루어지기 때문에 표면적이 넓게 성형이 되었을 때 흡유가 더 잘 이루어지는 것으로 판단된다.



(a) Sphere particles



(b) Plate particles



(c) Plate

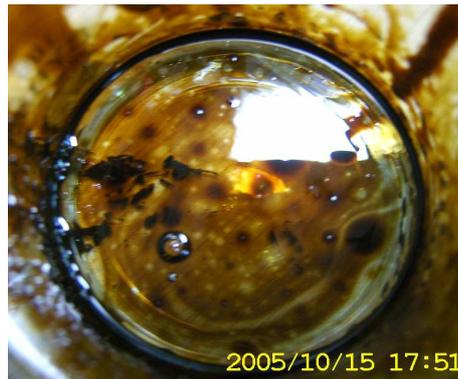
Fig. 18. Shapes of polymers.



(a) Gelling polymers

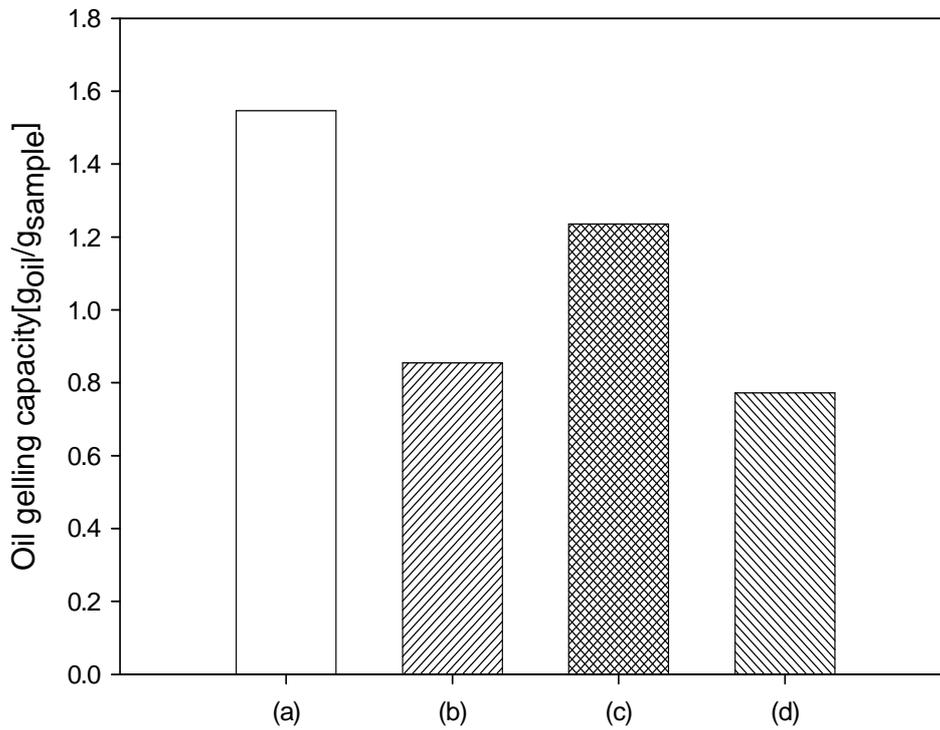


(b) After gelled polymers



(c) Picture of removed oil

Fig. 19. Procedures of oil gelling test.



- (a) 7:3(isoprene : styrene) sphere particle.
- (b) 7:3(isoprene : styrene) plate particle.
- (c) 5:5(isoprene : styrene) sphere particle.
- (d) 5:5(isoprene : styrene) plate particle.

Fig. 20. The effect of shape of polymers on the oil gelling capacity.

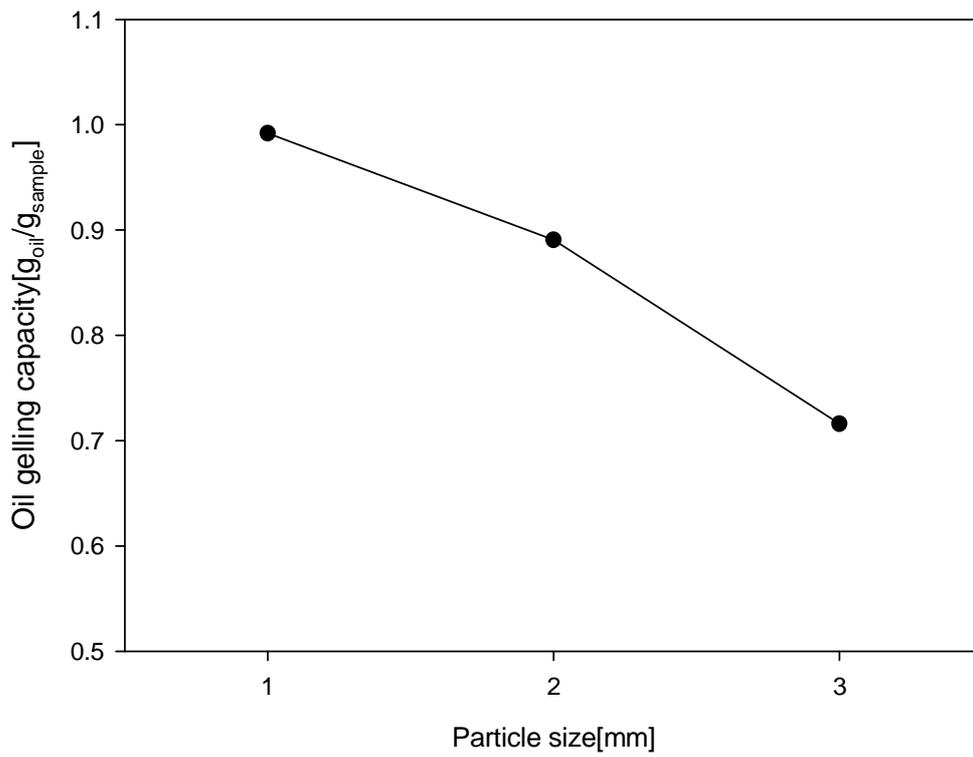


Fig. 21. The effect of plate particle size on the oil gelling capacity.

4.5. SIS triblock 공중합체의 광분해

SIS triblock 공중합체의 분해는 광촉매(P-25)를 각각 0, 2, 5, 10% 혼합하여 UV-C를 주로 내는 자외선 램프하에서 2개월 간 노출시킨 후 FT-IR 스펙트럼 분석을 통하여 조사하였다.

Fig. 22는 광촉매(P-25)를 첨가하지 않은 상태에서 자외선 하에서 진행된 분해 실험의 FT-IR 스펙트럼이다. Fig. 22를 보면 암실에 보관한 분해 전 스펙트럼과 자외선 하에서 2개월 노출한 스펙트럼에서 분해 후 $\text{CH}=\text{CH}$ 결합을 나타내는 960에서의 peak와 C-H 결합과 $=\text{C-H}$ 결합을 나타내는 3000에서의 peak가 크게 줄어들면서 C=O 결합을 나타내는 1700에서의 peak가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 시료가 광촉매(P-25)를 첨가하지 않고 자외선 하에서 노출이 되어도 산화가 되는 것을 의미한다.

Fig. 23은 광촉매(P-25)를 각각 무게비로서 2, 5, 10% 첨가한 시료의 자외선 하에서 2개월간 노출 후의 FT-IR 스펙트럼이다. Fig. 23을 보면 광촉매(P-25)의 첨가량이 증가할수록 $\text{CH}=\text{CH}$ 결합을 나타내는 960에서의 peak와 C-H 결합과 $=\text{C-H}$ 결합을 나타내는 3000에서의 peak가 줄어들고 C=O 결합을 나타내는 1700에서의 peak가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고 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.

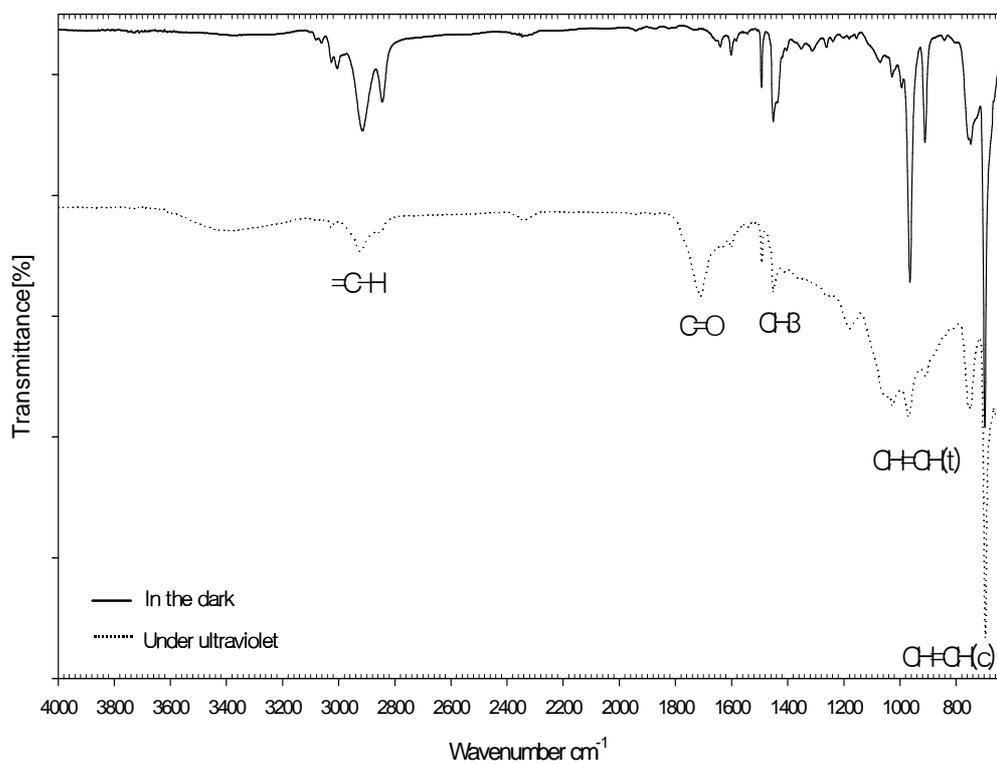


Fig. 22. FT-IR spectrum of decomposed SIS triblock copolymer without P-25 under ultraviolet circumstance.

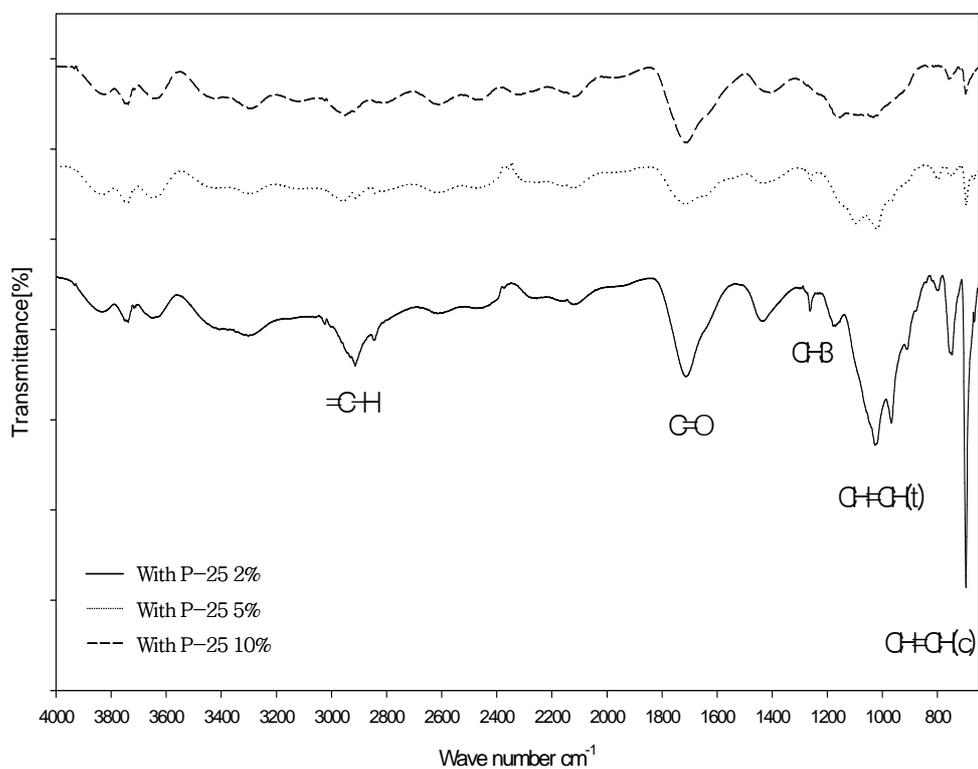


Fig. 23. FT-IR spectrum of decomposed SIS triblock copolymers with P-25 under ultraviolet circumstance.

5. 결 론

리빙 음이온 중합에 의해서 SIS triblock 공중합체를 제조하여 반응매법으로 성형하는 방법으로 유류 고형화제 원료물질을 제조하는 공정을 개발하였다. 이 공정의 조작변수들이 유류 고형화율에 미치는 영향을 실험적으로 조사하여 얻어진 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

- 1) Blocking 방법에서 연속적인 방법은 고도의 정제기술이 필요하였으며, 추가적인 개시제의 투입으로 인해 저분자량의 고분자를 형성하여 설계한 고분자를 중합하기가 어려웠다. Coupling 방법은 불순물을 정제하는 killing 기술을 이용하여 적절한 SIS triblock 공중합체를 생성할 수 있었다.
- 2) 제조된 SIS triblock 공중합체에서 분자량이 증가할수록 흡유율은 증가하였다.
- 3) 제조된 SIS triblock 공중합체에서 isoprene의 함량이 증가할수록 흡유율은 증가하였다.
- 4) 입자 형태는 판상형 입자보다는 구형 입자에서 높은 흡유율을 나타내었으며, 입자의 크기가 작을수록 더 많은 기름을 흡유하였다.
- 5) 광분해 특성을 부여하기 위해 광촉매(P-25)를 혼합하여 film상으로 제조되어진 SIS triblock 공중합체를 자외선 하에서 노출시킨 실험에서 광촉매(P-25)의 함량이 증가할수록 SIS triblock 공중합체의 산화는 촉진되었다.

참고문헌

- [1] M. Szwarc and M. V. Beylen, "Ionic polymerization and Living polymers", Chapman & Hall. New York, 1993.
- [2] M. Morton, "Anionic Polymerization : Principles and Practice", Academic Press, New York, 1983.
- [3] K. Matyjaszewski and J. Xia, "Atom Transfer Radical Polymerization", Chemical Reviews, Vol. 101, No. 9, 2921, 2001.
- [4] M. H. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, V. Chen, and A. G. Fane, "Synthesis of Poly(styrene) Star Polymers Grown from Sucrose, Glucose, and Cyclodextrin Cores via Living Radical Polymerization Mediated by a Half-Metallocene Iron CarbonylComplex", Macromolecules, Vol. 34, No. 16, 5433, 2001.
- [5] Y. Watanabe, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, "Ru(Cp*)Cl(PPh₃)₂: A Versatile Catalyst for Living Radical Polymerization of Methacrylates, Acrylates, and Styrene", Macromolecules, Vol. 34, No. 13, 4370, 2001.
- [6] N. Nomura, A. Taira, T. Tomioka, and M. Okada, "A Catalytic Approach for Cationic Living Polymerization: Sc(OTf)₃ Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Lactones", Macromolecules, Vol. 33, No. 5, 1497, 2000.
- [7] 안준환, 이재석, "리빙 음이온중합", 고분자 과학과 기술, Vol. 13, No. 5, 606, 2002.

- [8] M. Matsuo, T. Ueno, H. Horino, S. Chujyo, and H. Asai, "Fine Structures and Physical Properties of Styrene-Butadiene Block Copolymers", The Japanese Geon Co. Ltd. Central Research Laboratory, 425, 1967.
- [9] D. J. Worsfold, "Anionic Copolymerization of Styrene and Isoprene in Cyclohexane", *Journal of Polymer Science*, Vol. 5, 2783, 1967.
- [10] Y. lin and R. C. Tsiang, "Using heavy ether as structure modifiers in the synthesis of SBS block copolymers in cyclohexane", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 64, No.13, 2543, 1997.
- [11] 이재석, 한선희, 조규진, "음이온 리빙중합에 의한 고분자 나노구조제어", *고분자 과학과 기술*, Vol. 10, No. 4, 426, 1999.
- [12] J. P. Kennedy, "Quasiliving Carbocationic Polymerization - 1. Classification of Living Polymerizations in Carbocationic Systems", *Journal Macromolecular Science. Chemistry*, Vol. A-18, No. 9, 1189, 1982.
- [13] 안광덕, 도춘호, "라디칼 리빙중합-폴리스타이렌", *Polymer Science and Technology*, Vol. 8, No. 1, 4, 1997.
- [14] H. L. Hsieh and R. P. Quirk, "Anionic polymerization ; Principles and Practical Applications", Marcel Dekker Inc., 1996.
- [15] R. P. Quirk and L. Zhu, "Anionic synthesis of dimethylamino-functionalized polystyrene and poly(methyl methacrylates) using 1-(4-dimethylaminophenyl)-1-phenylethylene", *British Polymer Journal*, Vol. 23, No. 1/2, 47, 1990.

- [16] R. P. Quirk, D. J. Kinning, and L. J. Fetters, "Block copolymer" in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen and J. C. Bevington, Eds., Vol. 7, Pergamon, New York, Chapter 1., 1988.
- [17] L. J. Fetters, B. H. Meyer, and D. McIntyre, "The effect of diblock and homopolymer impurities on the morphology of triblock polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 2079, 1972.
- [18] R. P. Quirk and J. Ma, "Dilithium initiators based on 1,3-bis(1-Phenylethenyl)benzene tetrahydrofuran and lithium sec-butoxide effects.", *Polymer International*, 24, 197, 1991.
- [19] R. P. Quirk and B. J. Lee, "Experimental criteria for living polymerizations", *Polymer International*, 27, 359, 1992.
- [20] T. E. Long, A. D. Broske, D. J. Bradley, and J. E. McGrath, "Synthesis and characterization of poly(t-ButylMethacrylate-b-Isoprene-b-t-ButylMethacrylate) block copolymers by anionic techniques.", *Journal of Polymer Science: Part A, Polymer Chemistry*, 27, 4001, 1989.
- [21] R. Jerome and J. Tong, "Recent developments in anionic polymerization", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 3(6), 573, 1998.
- [22] J. Grodzinski, "Functional polymers by living anionic polymerization", *Journal of Polymer Science: Part A, Polymer Chemistry*, 40(13), 2116, 2002.
- [23] K. Se, "Anionic living polymerization of useful monomers that can

- provide intermolecular chemical links", *Progress in Polymer Science*, 28(4), 583, 2003.
- [24] J. M. Yu, Ph Dubois, and R. Jerome, "Poly[methyl methacrylate (M)-b-styrene (S)-b-butadiene (B)-b-S-b-M] pentablock copolymer: synthesis, morphology, and properties", *Macromolecules*, 30(13), 4984, 1997.
- [25] S. Kobatake, H. J. Harwood, and R. P. Quirk, "Block copolymer synthesis by styrene polymerization initiated with nitroxyl-functionalized polybutadiene", *Macromolecules*, 38(2), 3735, 1998.
- [26] G. Hild and J. P. Lamps, "Diblock copolymers, triblock copolymers and model networks synthesized by sequential anionic polymerization of styrene and 2,3-epoxypropyl methacrylate", *Polymer*, 39(12), 2637, 1998.
- [27] M. Szwarc, "Living polymers. their discovery, characterization, and properties.", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 36(ix), 1998.
- [28] J. Liu, C. Chang, and R. C. Tsiang, "Method of determining the degree of branching from the gel permeation chromatogram for star-shaped SBS thermoplastic block copolymers". *Journal of Polymer Science : Part A: Polymer Chemistry*, 35, 3393, 1997.

감사의 글

4년간의 실험실 생활을 마무리하는 졸업논문을 제출함에 있어서 그동안 많은 가르침을 주신 주창식 교수님께 깊은 감사를 드리며, 논문 지도교수님이신 이민규 교수님과 홍성수 교수님 여러 화공과 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 많은 실험실 생활을 가르쳐 주신 여러 선배님들(부현 선배, 세란선배, 영우선배)과 실험실에서 같이 생활한 동기들 정택, 태원 그리고 우리 후배들 은아, 승희, 정임이에게도 감사의 말씀을 전합니다.

그리고 고등학교 이후의 내 인생에서 없어서는 안 될 우리 B.I.G. 동기들 종훈, 정욱, 동우, 성호, 형철, 지훈, 종석, 범일에게 너무 사랑한다는 말을 전하고 싶습니다.

그리고 대학생활이 너무 아름다운 추억이 될 수 있도록 도와주고 함께 해 주고 언제나 만나면 즐거운 우리 마군단 동기들 화성이, 상오, 진례, 현미, 보라, 그리고 상미에게도 감사의 말씀을 전합니다.

2년간 대학원 생활을 하면서 각자 힘들지만 함께 했던 대학원 동기들 호수형, 연희누나, 훈성, 소연, 영복, 정두, 호수에게도 수고했던 말과 함께 고마움을 전하고 싶습니다.

이제 내 곁을 항상 지켜줄 진선이에게 사랑한다는 말을 전합니다.

마지막으로 언제나 절 믿어주시는 부모님과 세 누나들에게도 너무나 사랑한다는 말과 항상 고맙다고 전하고 싶습니다.

언제나 절 믿어주시고 사랑해주시는 모든 분께 저의 학위 논문을 올립니다.

2005년 12월

허 재 준 올림