

유기 다공성 소재의 흡유 효과

강영구[†] · 한상범^{*}

호서대학교 안전시스템공학과 · ^{*}호서대학교 대학원 안전공학과
(2006. 1. 18. 접수 / 2006. 2. 20. 채택)

Oil Absorption Effects of Organic Porous Materials

Young Goo Kang[†] · Sang Bum Han^{*}

Department of Safety System Engineering, Hoseo University

^{*}Department of Safety Engineering, Hoseo University

(Received January 18, 2006 / Accepted February 20, 2006)

Abstract : Oil spills caused by the accidents have been occurred from house and factory waste, grounded tanker, the rupture of storage tank and oil pipelines, the deterioration of various industrial facilities, etc. Many oil spills result in contamination of shorelines and workplace. Fire and explosion may happen from these spills. There are several technologies used for clean-up application, which include use of oil dispersing agents, absorbents, solidifiers, booms and skimmers by physical, chemical, and biological methods.

Methods for oil spill clean-up operation are classified into the absorption type, gel type and self-swelling type. Porous materials with oil absorptive properties are classified into micropore, mesopore, and macropore depending on their pore sizes. Recently, new porous materials with smaller size have been developed, but the selective oil absorption in water-in-oil interface demonstrates the macropore size. In this study oil absorption effects were evaluated using the organic porous materials with a complex function of gel type and swelling type. Samples were subjected to analysis by FT-IR spectroscopy and were characterized in terms of gel formation and morphologies. Oil sorption capacity, pressure retention force and gel strength were also measured. From these results, the physicochemical reactivity before and after gelation was verified and the industrial applications of clean-up operation were suggested.

Key Words : oil absorption, organic porous materials, dispersant, absorbent, solidifier, boom, skimmer, micropore, mesopore, macropore, gel strength, oil absorption ratio, pressure retention force

1. 서 론

오일 유출 사고는 제조장에서의 지상 폐기물 형태의 oil spill, 대형 유조선을 포함한 선박사고, 유류 저장탱크 및 송유관 파열, 각종 산업시설의 노후화 등에 의해 빈번히 발생된다¹⁻³⁾. 유출된 오일은 생산 작업장 오염, 위험화학물질의 수송 및 저장 위험성, 해양 오염 등의 주요 원인으로써 방제 작업에 큰 장애를 초래한다. 또한 유출된 오일이 정지 상태로 머무를 경우 점화원에 의해 화재가 발생할 수 있으며, 유동에 따라 폭발로 전이되는 등 안전상 위험성이 매우 높다⁴⁾.

따라서 물리적, 화학적, 생물학적 방법을 이용한 오일 제거 기술이 광범위하게 연구되고 있으며, 이들 중 분산제, 흡착제, 고형화제, booms 및 skimmers의 방법이 현재 적용되고 있다. 이중 흡유제로 가장 대표적으로 사용되고 있는 것은 modified organophilic clay, 석회석, 실리카, exfoliated graphite, 활성 알루미늄, 탄화수소계 및 셀룰로오스계 폴리머 등이 있다⁵⁻⁷⁾. 유출된 오일의 처리방법은 oil 흡수 형태에 따라 흡수형, 겔화형 및 자기팽윤형으로 분류된다⁸⁾. 흡수형은 모세관형(capillary type)으로 초기 흡유율이 높은 반면 가압보유력이 낮아 흡착된 오일이 계면을 통해 쉽게 분리되는 단점이 있다. 또한 겔화형은 반응형(reactive type)으로 겔의 요변성 특성에 의한 탈오염 공정으로 수직 혹은 복잡한 형상의 구조

[†]To whom correspondence should be addressed.
ygkang@office.hoseo.ac.kr

물에 적용될 수 있는 방법이다⁹⁾. 특히 물에 부유하는 방향족 화합물을 선택적으로 제거하는 소수성 겔은 자체 중량의 1~100배까지 흡유능을 나타내며, 오일로 포화된 겔은 기계적인 방법에 의해 제거된다. 자기팽윤형은 물리·화학적 가교에 의해 오일을 흡유하여 탄성(elasticity) 및 팽윤(swelling)되는 흡유성 고분자에 의한 선택적 유종 흡유, 가압보유력 및 흡유속도를 현저히 향상시킨 것으로 polynorbomene rubber¹⁰⁾, polyurethane foam sheets, EPDM(ethylene-propylene-diene), tBS(4-tert-butylstyrene), melt-blown polyesters, polypropylene 극세사 등이 알려져 있다⁵⁾.

Fig. 1은 대표적인 오일 흡수 메커니즘인 흡수형, 겔화형, 자기팽윤형의 흡유 특성을 개념적으로 나타낸 것이다. 흡수형(absorption type)은 원료물질의 다공 매트릭스내에 오일이 흡유되는 원리로 초기 흡유율은 높은 반면 가압보유력이 상대적으로 낮다. 겔화형(gel type)은 3차원 망상구조에 오일을 선택적으로 흡수하여 강한 가교 구조를 형성함으로써 온도, 압력, 습도 등 물리적 충격에 의해 쉽게 탈유가 형성되지 않는 장점이 있다.

그리고 자기 팽윤형(self-swelling type)은 오일 matrix내에 intercalation 반응에 의해 층간 삽입되면서 팽윤되는 원리를 이용한 것이다. 특히 흡수형과 겔화형 메커니즘에 적용되는 원료물질은 유기 다공성 소재들이다^{11,12)}. 이와 같은 유기 다공성 소재들은 oil/water 계면에서 오일을 선택적으로 흡유하는 특성을 갖고 있어 분리, 정제, 촉매 공정에 다양하게

응용되고 있다^{13,14)}. IUPAC에 정의에 의하면 다공체는 일정한 크기의 규칙적 배열로 이루어진 기공을 갖는 구조로서, 기공의 크기에 따라 그 직경이 2nm 이하인 micropore, 2~50nm인 mesopore, 그리고 50 nm 이상인 macropore로 구분된다. 가장 대표적인 기공의 특성은 여과 형태에 따른 불순물 제거 기능으로, 기공 크기가 더욱 미세한 구조로 된 첨단 다공성 재료의 개발에 관한 연구가 진행되고 있다. 그러나 중질유와 같이 기공크기가 큰 물질에 대한 흡유 특성은 macropore 다공체에서 우수한 효과를 나타낸다¹³⁻¹⁵⁾.

본 연구에서는 oil absorption polymer의 흡유 특성에 대한 선행 연구¹⁶⁾를 기초로 모세관형 및 겔화형 유기 다공성 소재의 흡유능을 비교 평가하는 데 그 목적이 있다.

2. 실험

본 연구에 사용된 유기 다공성 소재는 pellet flake 상으로 원료물질의 형태에 따라 예비 시험에서 흡유특성이 확인된 SBS(Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer) 2종, 그리고 MBS(Methyl methacrylate-Butadiene-Styrene Copolymer) 2종, SEBS(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene Block Copolymer) 1종, NBR(Nitrile Butadiene Rubber) 1종을 선택하여 sample을 제조하였다.

2.1. Gel 형성 시험

예비 시험을 기초로 겔 형성 시험은 유압오일(Hydro-Drive HP Special 46, HOUGHTON) 100mL 기준으로 다공성 파우더를 10g 충전하여 8hr 경과 후 겔 형성을 관찰하였다.

2.2. Morphology

Gel 형성에 따른 가교 구조 및 표면 형상 변화를 광학현미경(Zoom Stereo Microscope, 50×)을 사용하여 흡유 후 cell 형상을 관찰하였다.

2.3. Gel 강도 시험

Gel strength 시험은 최대 흡유율 기준 샘플 시료를 대상으로 penetrometer(Walter Herzog GmbH)를 이용하여 수행하였다. 25℃ 온도 조건에서 20mm 직경의 cone type probe를 장착한 상태에서 침투시간(penetration time)을 0.1sec로 조절하여 겔 투과 저항성

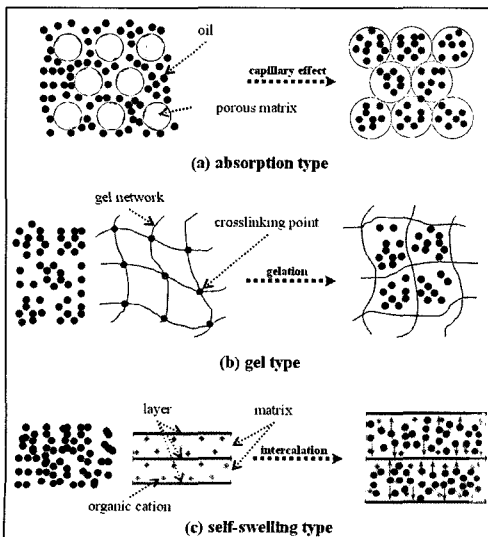


Fig. 1. Idealized scheme of oil absorption mechanisms.

을 3회 측정하여 평균값으로 나타내었다.

2.4. FTIR-ATR spectra

유기 다공성 소재를 대상으로 흡유 전후의 가교에 따른 물리·화학적 특성 변화를 평가하기 위해 400~4000cm⁻¹ 범위에서 ATR(Attenuated Total Reflectance, Spectrum GX, Perkin Elmer) 분석을 수행하였다.

2.5. 흡유특성 시험

2.5.1. 최대 흡유율

최대 흡유율 측정은 예비 실험을 통해 oil 100mL 기준으로 건조 상태의 다공성 소재를 일정량 투입한 상태에서 흡유 후 8hr 경과에 따른 포화상태의 중량 변화를 측정하여 다음식에 의해 계산하였다. 여기서 m은 흡유 후 전체중량, m₀는 흡유 전 파우더의 중량을 나타낸다.

$$Oil\ absorbivity(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

2.5.2. 시간대별 흡유율

시간대별 흡유율 측정은 최대 흡유율과 동일 공식을 적용하였으며, 예비 시험에 따라 1hr 간격으로 8hr 동안 시간 경과에 따른 흡유율 변화를 중량 변화로 측정하였다.

2.6. 가압 보유력 시험

각 원료물질별 포화 흡유 샘플 시료를 대상으로 물리적 가압에 따른 탈유에 의한 중량 감량 측정을 통해 가압 보유력 시험을 수행하였다. 시험은 각 샘플의 초기 중량을 먼저 측정된 상태에서 1kg의 추를 사용, 상단 가압한 후 5min 경과한 후의 중량을 측정하여 중량 손실로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Gel 형성 시험

원료물질 formulation에 따른 겔 형성을 관찰한 결과 Table 1과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 겔 형성 유무는 점도변화 및 흡유에 따른 morphology로 확인하였으며, 그 결과 SBS 및 SEBS에서 겔 형성 특성을 관찰할 수 있었다. 이것은 styrene copolymer 계열이 겔화형 흡유 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

Table 1. Gel formation results of organic porous materials

Type	Sample No.	Gel formation (10g basis)
SBS	SBS-1	◎
	SBS-2	◎
MBS	MBS-1	-
	MBS-2	-
SEBS	SEBS-1	◎
NBR	NBR-1	-

*Remarks : ◎ indicates gel formation, - indicates gel non-formation

3.2. Morphology

6종의 유기 다공성 소재를 대상으로 포화 흡유 상태에서의 흡유에 따른 morphology를 관찰한 결과 Fig. 2와 같은 morphology를 나타내었다. (a), (b), (e)의 샘플 시료에서 cell간 boundary가 형성됨으로써 흡유에 따른 겔화형 가교 구조가 형성된 것으로 판단된다.

3.3. Gel 강도 시험

흡유 후 샘플 시료의 겔 침투 저항성을 침투 속도로 나타내어 겔 강도를 측정된 결과 Table 2와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 측정 결과 SBS와 SEBS가 MBS 및 NBR보다 약 2~3배의 겔 강도를 나타내었다. 이것은 겔화에 의해 powder 입자간 가교 특성이 향상된 결과로 사료된다.

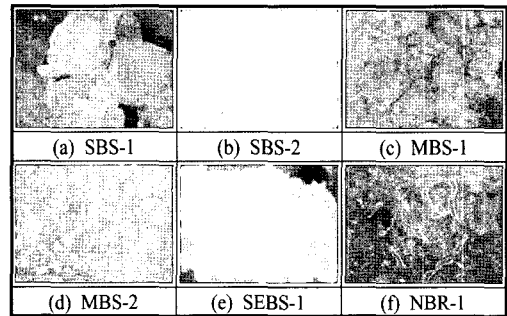


Fig. 2. Comparison of morphology after oil absorption as the organic porous materials.

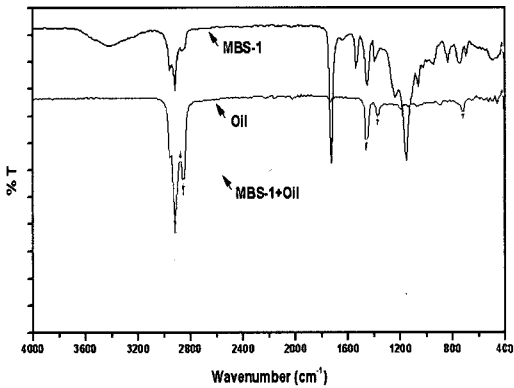
Table 2. Gel strength results of organic porous materials

Type	Sample No.	Gel strength (mm/sec)
SBS	SBS-1	47
	SBS-2	61
MBS	MBS-1	85
	MBS-2	83
SEBS	SEBS-1	35
NBR	NBR-1	110

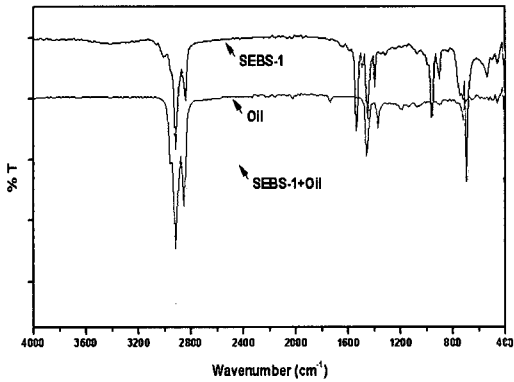
3.4. FTIR-ATR spectra

Morphology 특성에 따라 흡유율이 가장 높은 것과 가장 낮은 것을 대표적인 샘플 시료로 ATR mode에 의한 FT-IR 비교 분석 결과 Fig. 3의 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 3(a)와 같이 MBS-1 원료물질의 IR peak 특징은 1730cm^{-1} 에서 C=C strong band가 형성되었으며¹⁷⁾, 1530cm^{-1} 부근의 -C=C- stretching vibration은 흡유 코팅에 따른 시험 조건 농도 희석효과에 의한 것으로 사료된다. 특히 흡유 전후 IR peak에서 strong absorption band의 intensity 변화가 없는 것으로 보아 MBS-1에 의한 오일 흡수는 모세관 현상에 의한 단순 오일 흡수형인 것으로 사료된다.

또한 SEBS-1 원료물질은 Fig. 3(b)와 같이 $900\sim 950\text{cm}^{-1}$ 부근에서 terminal vinyl group에 의한 peak, $1400\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 부근에서 CH₂ functional group에 의한 2개의 strong peak, 1532cm^{-1} 에서 -C=C-(cis) stretching vibration에 의한 strong band, $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H stretching을 assignment할 수 있었다^{18,19)}.



(a) MBS-1



(b) SEBS-1

Fig. 3. Comparison of IR spectra as the organic porous materials.

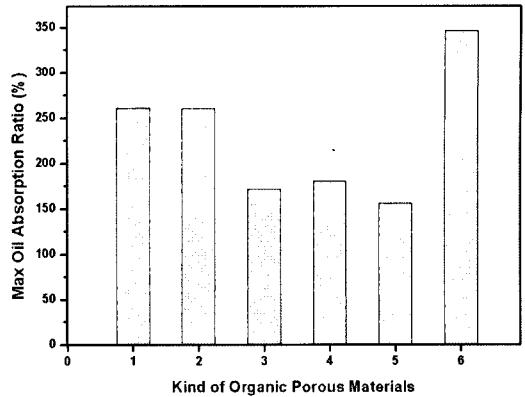


Fig. 4. Comparison of max oil absorption ratio as the kind of organic porous materials(1: SBS-1, 2: SBS-2, 3: MBS-1, 4: MBS-2, 5: NBR-1, 6: SEBS-1).

그러나 흡유후에는 $600\sim 1000\text{cm}^{-1}$, $1300\sim 1600\text{cm}^{-1}$ band 부근에서 원료물질에 비해 weak peak가 형성된 것을 알 수 있었다. 그리고 C-H stretching을 나타내는 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 부근에서 oil peak에 의한 strong band가 형성되었다. 이와 같은 결과는 부분적인 겔화형 가교 반응에 따른 것으로 사료된다.

3.5. 흡유특성 시험

3.5.1. 최대 흡유율

유기 다공성 소재의 최대 흡유율을 측정된 결과 SEBS계 원료물질이 자체 중량 대비 약 3.5배의 흡유율로 가장 우수한 특성을 나타내었다. 또한 SBS계 2종과 LDPE가 그 다음으로 흡유 특성이 우수한 것으로 보아 다공도가 상대적으로 높은 샘플 시료가 최대 흡유율에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

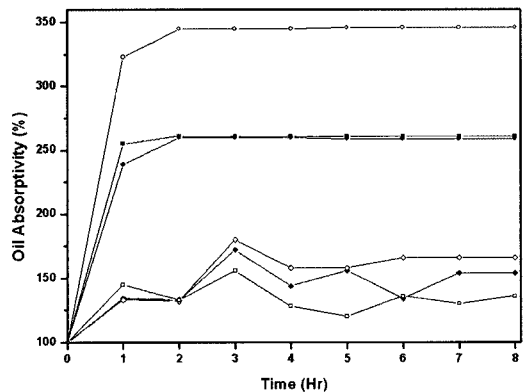


Fig. 5. Comparison of oil absorptivity as the time changes(-■-: SBS-1, -●-: SBS-2, -◆-: MBS-1, -◇-: MBS-2, -□-: NBR-1, -○-: SEBS-1).

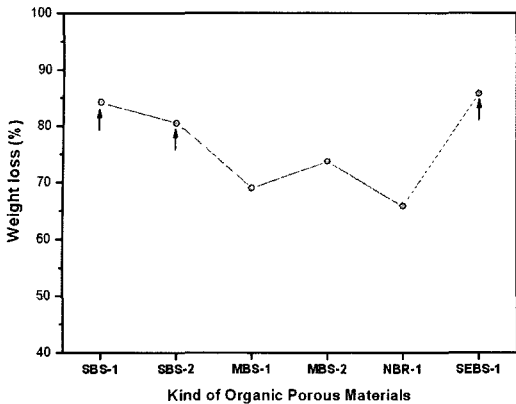


Fig. 6. Comparison of pressure retention force as the kind of organic porous materials.

3.5.2. 시간대별 흡유율

또한 Fig. 5와 같이 시간대별 흡유율을 측정한 결과 대부분의 샘플 시료에서 2시간 경과 후 가장 높은 흡유율을 나타내었으며, 이후에는 흡유율이 일정한 양상을 보였다. MBS와 NBR 원료물질은 시간에 따른 흡유율이 불규칙적으로 나타나는 것으로 보아 모세관 현상에 의한 흡유 후 가압 보유력이 약해 탈유 작용이 동반되는 것으로 사료된다.

3.6. 가압 보유력 시험

가압 보유력 시험을 통해 탈유에 의한 중량 감소를 측정한 결과 Fig. 6과 같이 겔화형 흡유 메커니즘을 나타내는 SEBS가 가장 낮은 중량 감소를 나타내었으며, SBS와 SEBS가 약 14~19%의 중량 감소를 보였다. 그러나 모세관형 흡유 메커니즘을 갖는 MBS와 NBR 샘플 시료는 상대적으로 25% 이상의 높은 중량 감소를 나타내어 물리적 가압에 의한 계면내 보유력이 취약한 것을 알 수 있었다.

4. 결론

유기 다공성 소재의 흡유 효과를 평가하기 위해 원료물질 형태별로 전체 6종의 SBS, MBS, SEBS, NBR을 사용하여 시간 경과에 따른 흡유능을 측정하였다. 흡유능은 겔형성 시험, morphology, 겔 강도, FT-IR, 흡유율, 가압 보유력 시험으로 측정·분석을 수행하였다.

시험 결과 SEBS가 흡유율이 3.5배로 가장 우수한 특성을 나타내었으며, morphology 형상 관찰 결과 흡유 메커니즘은 크게 모세관형과 겔화형으로 구

분되었다. FTIR-ATR 분석 결과 SBS와 SEBS는 흡유 후 겔화형 가교 구조를 확인할 수 있었으며, 이에 반해 MBS, NBR은 모세관 현상에 의한 단순 오일 흡수형으로 시간대별 흡유율이 시간 경과에 따라 불규칙한 것으로 보아 흡유 후 원료물질 표면에서 탈유 작용이 형성되는 것을 알 수 있었다. 또한 겔 강도시험을 수행한 결과 SBS와 SEBS가 겔 침투 저항성이 높은 것으로 나타나 겔화에 의해 물리적 강도가 향상된 것으로 보인다. 이와 같은 특성은 가압 보유력 시험에서도 동일하게 나타났다. 본 연구를 통해 유기 다공성 폴리머에 의한 흡유능이 실험적으로 검증되었으며, 향후 10배 이상의 고흡유율을 나타내는 폴리머를 대상으로 추가 연구를 수행하고자 한다.

감사의 글 : 이 논문은 2005년도 호서대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- 1) JAhmad Bayat, Seyed Foad Aghamiri, Ahmad Mobeheb, and G. Reza Vakili-Nezhaad, "Oil Spill Cleanup from Sea Water by Sorbent Materials", Chem. Eng. Technol. Vol. 28, No. 12, pp. 1525~1528, 2005.
- 2) Guo-Rong Shan, Ping-Ying Xu, Zhi-Xue Weng, Zhi-Ming Huang, "Synthesis and Properties of Oil Absorption Resins Filled with Polybutadiene", J. of Applied Polymer Science, Vol. 89, pp. 3309~3314, 2003.
- 3) Guo-Rong Shan, Ping-Ying Xu, Zhi-Xue Weng, Zhi-Ming Huang, "Oil-Absorption Function of Physical Crosslinking in the High-Oil-Absorption Resins", J. of Applied Polymer Science, Vol. 90, pp. 3945~3950, 2003.
- 4) F.B. Gary, "Hazardous Materials Spills Handbook", Prentice Hall, 1996.
- 5) Ayman M. Atta, K.-F. Arndt, "Swelling and Network Parameters of High Oil-Absorptive Network Based on 1-Octene and Isodecyl Acrylate Copolymers", J. of Applied Polymer Science, Vol. 97, pp. 80~91, 2005.
- 6) Mei Hua Zhou, Won-Jei Cho, "Synthesis and Properties of High Oil-Absorbent 4-tert-butyl-styrene-EPDM-Divinylbenzene Graft Terpolymer", J. of

- Applied Polymer Science, Vol. 85, pp. 2119~2129, 2002.
- 7) Mei-Hua Zhou, Seung-Hyun Kim, Jong-Gu Park, Chang-Sik Ha, Won-Jei Cho, "Preparation and oil-absorptivity of crosslinked polymers containing styrylmethacrylate, 4-t-butylstyrene, and divinylbenzene", Polymer Bulletin, Vol. 44, pp. 17~24, 2000.
 - 8) Noda, I.: Ind. Mat. (In Japanese), 27, 39, 1979.
 - 9) David Cheung, Jean-Louis Pascal and Frederic Favier, "How gel formulations can aid decontamination", Nuclear Engineering International, pp. 22~23, 2000.
 - 10) R. D. Lelaune, C. W. Lindau & A. Jugsujinda, "Effectiveness of "Nochar" solidifier polymer in removing oil from open water in coastal wetlands", Spill Science & Technology Bulletin, Vol. 5, No. 5/6, pp. 357~359, 1999.
 - 11) M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, O. Carmody and S. Kokot, "Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties", J. of Porous Materials, Vol. 10, pp. 159~170, 2003.
 - 12) Hien T. T. Duong, Robert P. Burford, "Effect of Foam Density, Oil Viscosity, and Temperature on Oil Sorption Behaviour of Polyurethane", J. of Applied Polymer Science, Vol. 99, pp. 360~367, 2006.
 - 13) A. Sayari, M. Jaroniec, T. J. Pinnavaia, "Nanoporous Materials", Elsevier Science, 2000.
 - 14) L. Bonneviot, F. Béland, C. Danumah, S. Giasson, S. Kaliaguine, "Mesoporous Molecular Sieves", Elsevier Science, 1998.
 - 15) 監修, "多孔質体の性質とその応用技術", フザ・テクノシステム, 1999.
 - 16) 김정훈, 강영구, "Oil Absorption Polymer의 흡유 특성", 2005년 한국안전학회 춘계학술발표회, pp. 72~75, 2005.
 - 17) D. Bikiaris, J. Prinos, C. Panayiotou, "Effect of methyl methacrylate-butadiene-styrene copolymer on the thermooxidation and biodegradation of LDPE/plasticized starch blends", Polymer Degradation and Stability 58, pp. 215~228, 1997.
 - 18) Norman S. Allen, Michele Edge, Despina Mourelatou, Arthur Wilkinson, "Influence of ozone on styrene-ethylene-butylene-styrene(SEBS) copolymer", Polymer Degradation and Stability 79, pp. 297~307, 2003.
 - 19) S. B. Munteanu, C. Vasile, "Spectral and Thermal Characterization of Styrene-Butadiene Copolymers with Different Architectures", J. of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 7, No. 6, pp. 3135~3148, 2005.