

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

허재준·이민규·김시영*·주창식
부경대학교 응용화학공학부, *부경대학교 기계공학부
(2006년 2월 9일 접수; 2006년 4월 17일 채택)

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

Jae-Joon Heo, Min-Gyu Lee, Si-Young Kim* and Chang-Sik Ju

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

**Division of Mechanical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea*

(Manuscript received 9 February, 2005; accepted 17 April, 2006)

SIS triblock copolymers, one of the major raw materials of oil gelling agent, were synthesized by living anionic polymerization and the resultant copolymers formed with various shapes and sizes were used to examine their oil gelling capacities. Coupling method was adapted to form final triblock products from diblock living polymers. Prior to polymerization, the impurities in monomers and solvents were thoroughly removed by killing technique. We experimentally investigated the effects of operating parameters of synthesis and forming of SIS triblock copolymers on oil gelling capacity. The photocatalytic decomposition of SIS triblock copolymer under ultraviolet circumstance was also investigated and it is found that the addition of P-25 enhances the photocatalytic decomposition.

Key Words : Living anionic polymerization, SIS triblock copolymer, Oil gelling agent

1. 서 론

선박의 좌초, 충돌 등의 사고에 의해 발생하는 해양 유류 오염사고는 연평균 370여건이상이 발생하고 있으며, 사고건수는 매년 증가하고 있는 추세에 있다. 이러한 사고로 인하여 해양이나 하천에 유출된 유류(油類)는 단시간 내에 광범위하게 확산되어 피해 범위가 매우 넓은 뿐 아니라 환경적, 사회적으로 그 후유증이 매우 크므로 유출된 유류의 신속하고 효과적인 방제는 매우 중요한 의미를 갖는다.

이러한 환경적 사회적 중요성에도 불구하고, 현재 우리나라에서 주로 시행되고 있는 유출유 방제 방식은 유출된 유류 주위에 oil fence를 쳐서 유출유의 1차적인 확산을 방지하고, 유회수기와 유흡착

제를 이용하여 유출유를 회수한 다음, 유처리제를 살포하여 잔여 유분을 수중에 분산시켜 자정작용에 의해 방제하는 방법을 채택하고 있다. 그러나 침강된 유흡착제나 유분은 해저 토양을 오염시키며, 살포된 유처리제는 수중의 유분 농도를 증가시켜 해양 생태계에 심각한 영향을 미친다¹⁾. 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 유류가 덩어리 형태로 물 위에 뜨게 되어 제거가 용이한 점 등 여러 가지 유리한 점이 많아 점차적으로 유류 고

Corresponding Author : Chang-Sik Ju, Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-620-1463
E-mail: csju@pknu.ac.kr

형화제에 의한 방제가 보편화 되어야 할 것으로 판단된다.

합성 원료를 사용하여 제조되는 유류 고형화제는 SBS(styrene-butadiene-styrene), SIS(styrene-isoprene-styrene), SEP(styrene-ethylene-propylene) 등의 styrene계 block 공중합체를 주성분으로 하고 있다.

리빙중합(living polymerization)은 이중결합을 가지는 단량체 말단에 강한 활성을 띠는 물질을 결합시켜, 이 활성종(growing species)을 이용하여 계속적으로 단량체를 중합해 나가는 기술이다. 이러한 리빙중합은 단량체가 모두 중합된 후에도 말단의 활성종이 살아있기 때문에 다시 같은 단량체나 다른 단량체를 반응기에 넣으면 계속해서 중합이 가능하며, 반응시간에 따라 중합도를 제어할 수 있다²⁻⁴. 리빙중합에는 최근에 많은 연구가 진행되고 있는 라디칼(radical)을 비롯하여, 음이온(anion), 양이온(cation), 개환(ring opening) 중합등이 있다⁵⁻⁸.

그 중에서도 리빙 음이온중합은 고분자의 분자량을 가장 쉽게 조절할 수 있고, block 공중합체의 중합이 가능할 뿐만 아니라 block의 길이를 조절함으로써 고분자의 미세 구조까지 제어할 수 있다⁹.

1956년 Szwarc¹⁰에 의해서 리빙 음이온중합이 처음 발표된 이래, 리빙 음이온중합을 이용하여 고분자의 물성을 제어하고 고분자의 설계를 하는 많은 연구가 진행되었다. Worsfold¹¹는 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. Lin과 Tsiang¹²은 용매로서 cyclohexane을 사용하고, 개시제로서 n-butyllithium을 사용한 실험에서 구조개질제로서 heavy ether를 사용하여 자외선에 약한 선형 SBS triblock 공중합체의 구조를 선형에서 망상형으로 개질하여 자외선에 약한 구조적 안정성과 열적 안정성을 높이는 결과를 가져왔다고 보고하였다.

이러한 음이온 중합은 중합 가능한 단량체의 수가 한정되어 있는 문제가 지적되어 왔으나, 최근에 관능기를 도입한 단량체의 중합도 활발하게 이루어지고 있다¹³. 관능기(amino, hydroxy, carboxy 그룹)를 갖는 단량체의 음이온 중합은 관능기를 보호하는 방법으로 진행된다. 먼저 관능기를 보호기와 반응시켜 관능기를 보호한 후 중합체를 얻고, 다시 탈리반응에 의해서 관능기를 정량적으로 생성하는 방법을 사용하고 있다.

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 보고되고 있다¹⁴.

본 연구에서는 해양 오염 방제용 유류고형화제의 제조에 적합한 물성을 가진 원료 물질 생산 기술을 확보하기 위해서, 유류고형화제의 주 원료 물질 중의 하나인 SIS triblock 공중합체를 합성하고 성형하는 실험적 조사를 행하였다. 분자량과 블록 길이의 조절이 용이한 것으로 알려진 리빙 음이온 중합으로 SIS triblock 공중합체를 직접 합성하고, 생성된 공중합체로부터 반응매(anti-solvent)법으로 침전을 얻은 후 여러 모양과 크기로 성형하여 유류 고형화율을 조사하는 방법으로 유류 고형화제의 원료물질을 제조하였다.

고분자로 제조된 유류고형화제는 사용 후 회수되지 못할 경우에는 분해에 많은 시간이 소요되다는 점을 감안하여, 회수되지 못한 유류고형화제가 자체 분해능을 가질 수 있도록 하기 위하여 SIS triblock 공중합체에 대표적인 광촉매인 P-25를 혼합하여 광분해능을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 단량체 및 용매 정제

리빙 음이온 중합에서는 계 내부에 극히 미량의 불순물이라도 존재하면 활성체가 활성을 잃어버리기 때문에, 단량체와 용매 그리고 장치들을 정제하는 것은 반응의 원활한 진행을 위해 매우 중요한 부분이다.

본 실험에 사용된 단량체 정제장치를 Fig. 1에 나타내었다. 단량체 정제의 첫 단계는 단량체 속에 미량으로 용해되어 있는 산소나 이산화탄소를 수차례에 걸쳐 제거 하는 것이다. 30~100g의 단량체가 담긴 정제 플라스크를 진공관에 장착하고 액체질소로 동결시킨다. 동결이 완료되면 플라스크의 밸브를 열어 진공관으로 잔류 기체를 제거한다. 이 때 액체질소 trap을 사용하여 단량체가 진공펌프로 들어가지 않게 한다. 10mtorr로 압력이 떨어지면 플라스크를 밀봉하고 단량체를 녹인다. 이 과정을 3~4차례 반복 시행한다. 용존 기체의 제거가 완료되면 약한 음이온 개시제를 첨가하여 산성 불순물을 제거한다.

Styrene 단량체는 calcium hydrate(2g/100g)로 상온에서 12시간 처리하고, dibutyl magnesium으로 상온에서 5시간 처리하였다. Isoprene 단량체는 dibutyl magnesium(5ml/100ml)으로 0°C에서 2시간 처리하였다. 이어 n-butyllithium을 사용하여 0°C에

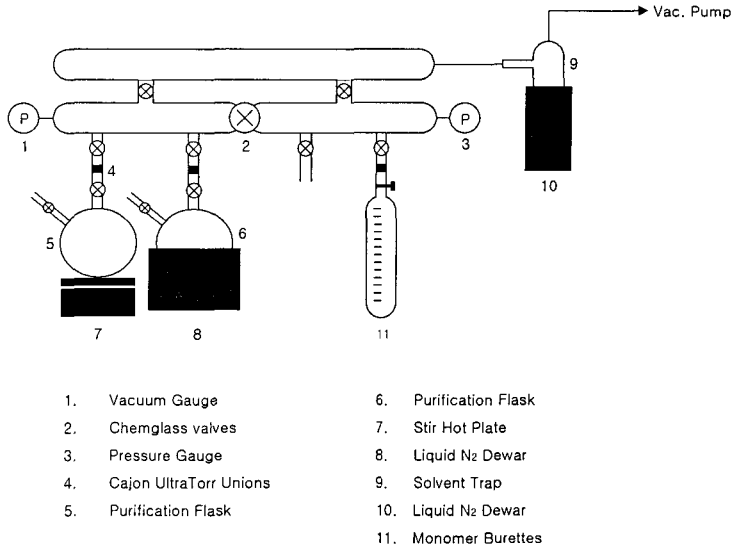


Fig. 1. Schematic diagram of monomer purification equipment.

서 2시간 2회 처리한다.

용매인 cyclohexane 중의 용존 기체는 4L 증류 플라스크를 사용하여 argon 분위기 하에서 1시간동안 재순환시켜 제거하였다. n-butyllithium과 styrene을 각각 10mL를 첨가하여 불순물 제거하고, 다시 1시간 동안 재순환하여 styrene이 완전히 poly(styryl)lithium anion으로 전환되어 깊은 오렌지색이 나타나면 정제가 완료된 것으로 하였다.

초자기구는 합성 직전에 진공상태에서 torch를 사용하여 잔여 수분을 완전히 제거하였으며, 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.

2.2. SIS triblock 공중합체의 합성

본 연구에 사용된 중합 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 중합 반응은 diblock 공중합체의 결합방법에 따라 연속법(sequential method)과 결합법(coupling method)을 각각 사용하여 진행되었다.

결합방법에 관계없이 초기 반응혼합물 중의 불순물은 killing법을 사용하여 완전히 제거하였다. Killing법은 용매와 단량체가 들어있는 합성 플라스크에 개시제를 조금씩 가하면서 반응액의 색상 변화를 관찰하여 본 합성이 진행되기 이전에 불순물을 제거하는 방법이다. styrene에 개시제가 투입되면 짙은 붉은색의 초기 활성물질인 styryllithium이 생성된다. 이 때 합성 플라스크 내부에 불순물이 존재하면, 불순물과 styryllithium이 결합하여 활성을 잃게 되어 색깔이 없어지는 것을 이용하여 불순물을 제거

한다.

결합법을 사용하는 경우에는 용매(cyclohexane)와 단량체(styrene과 isoprene)를 반응조에 넣고 killing법으로 불순물을 완전히 제거한 후, 개시제(n-butyllithium)를 첨가하여 반응을 개시한다. 이 때 개시제는 styrene은 활성화시키지만 isoprene을 중합 개시 시킬 만큼의 반응성을 가지지는 못하므로, styrene만 반응하여 짙은 붉은색의 styryllithium을 생성시킨다. styrene의 반응이 완료되면, 중합 촉진제인 TMEDA(N,N,N',N'-tetramethyl ethylene diamine)를 투입하여 isoprene을 활성화시켜 중합 반응을 진행시킨다. 이러한 방식으로 노란색의 poly(styrene-isoprene) diblock을 생성시킨 다음, 결합제(MBZ, methyl benzoate)를 투입하면 두 개의 diblock이 결합하여 SIS triblock 공중합체를 형성하게 된다. 음이온 말단을 생성하는 반응은 발열반응이므로, 각 단계의 온도를 측정함으로써 단량체의 중합이 완료되었음을 알 수 있다.

연속법을 사용할 때에는 반응 초기에 용매(cyclohexane)와 단량체인 styrene 및 중합 촉진제인 TMEDA를 반응조에 넣고 killing법으로 불순물을 완전히 제거한다. 불순물이 제거되면, 개시제(n-butyllithium)를 가하여 반응을 개시한다. styrene의 반응이 종료되면 isoprene을 가하여 poly(styrene-isoprene) diblock을 생성시키고, 마지막에 다시 styrene을 가하여 triblock을 생성시킨 후 반응을 종결시킨다.

2.3. SIS triblock 공중합체 성형 및 유류 고형화율 조사

합성된 SIS triblock 공중합체의 성형은 반응이

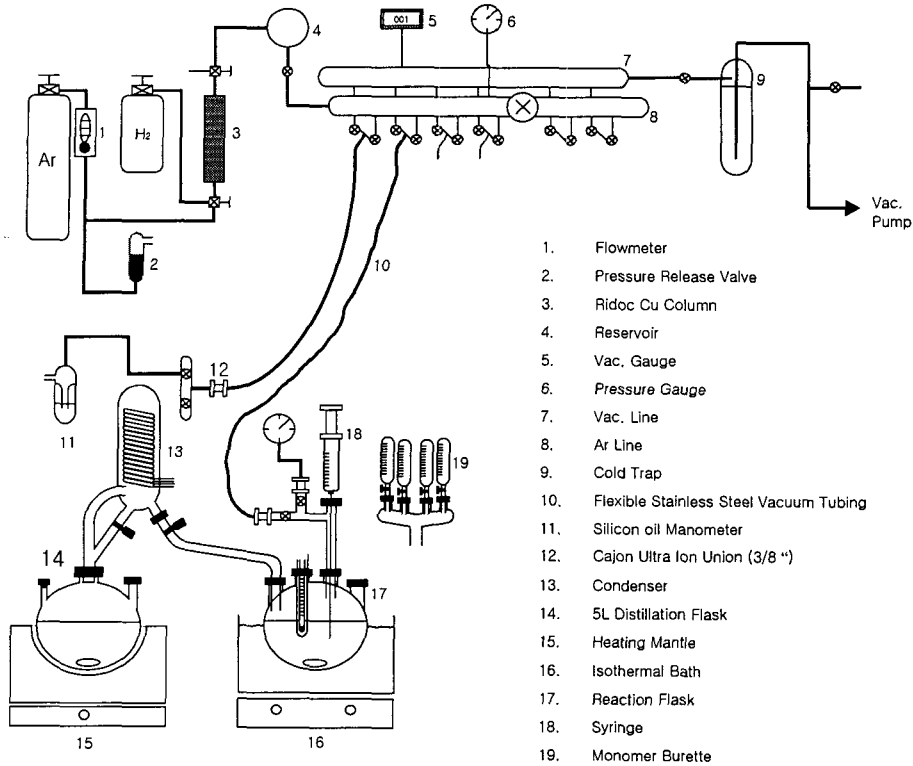


Fig. 2. Schematic diagram of anionic polymerization equipment.

완료된 합성용액을 반응매인 isopropanol에 적가(滴加)하여 침전물을 얻고, 이 침전물을 구형 입자 및 판상형태로 성형하여 자연건조와 진공건조를 거쳐 다공성의 입자를 제조하였다. 침전과정에서는 iso-propanol과 반응 용액의 비는 2:1로 일정하게 유지하였다. 건조과정에서 자연건조를 충분히 하지 않고 진공 건조를 실시하면 성형물이 진공 건조기 내에서는 크게 부풀어 올랐다가 납작한 판상의 형태로 성형되는 문제점이 발생하므로, 24시간 이상 자연건조를 행하였다.

유류 고형화율은 벙크 A를 기준으로 측정하였다. 비이크에 물을 담고 20ml의 벙크 A를 부은 다음 상기의 방법으로 얻어진 SIS 입자 10 g을 혼합하였다. 1시간 이상 진탕하여 고형화된 덩어리가 생성되면, 이를 체(sieve)를 사용하여 분리한다. 분리된 덩어리를 충분한 시간동안 체 위에 방치하여 물을 완전히 제거한 후 무게를 측정하는 방식으로 유류 고형화율을 측정하였다.

2.4. SIS triblock 공중합체의 분해실험

SIS triblock 공중합체를 용매인 cyclohexane에 녹여 무게비로 각각 0, 2, 5, 10%의 광분해제(P-25)를 혼합하여 film 상으로 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 각각 반으로 나눠 하나는 암실에 보관하

고, 하나는 자외선 하에서 분해 실험을 행하였다. 본 실험은 자외선 램프(20W, Sankyo denki Co.)로 UV-C 파장을 주로 내는 자외선 살균램프를 사용하였다.

2개월 간 자외선 하에서 분해를 진행시킨 시료는 암실에 보관했던 시료와 함께 FT-IR을 사용하여 분자구조를 측정하는 방식으로 광분해 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

유류 고형화제 원료물질의 제조 기술을 확보하여 유류 고형화제의 특성에 맞는 원료를 공급하기 위한 연구의 일환으로, SIS triblock 공중합체를 리빙 음이온중합법으로 제조하고 반응매법으로 성형하여 그 흡유율을 조사하는 실험적 연구를 행하였다. 아울러, 공중합체에 대표적인 광촉매인 P-25를 혼합하여 그 광분해 특성을 조사하였다.

3.1. SIS triblock 공중합체의 합성

리빙 음이온중합법으로 합성한 고분자의 분자구조를 확인하기 위해서 FT-IR 분석을 시도하였다. 본 연구에서 합성된 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 표준 SIS 시료의 FT-IR 스펙트럼과 비교한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 3을 보면, 두 물질의 peak

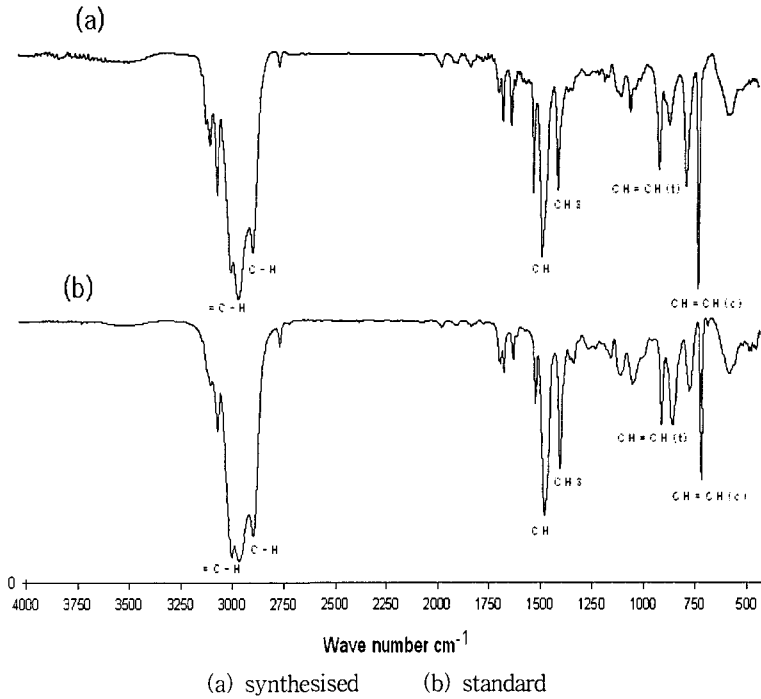
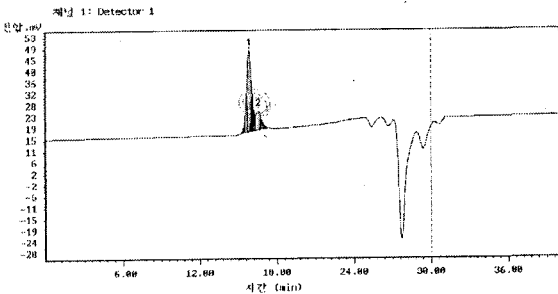


Fig. 3. FT-IR spectrums of SIS triblock copolymers.

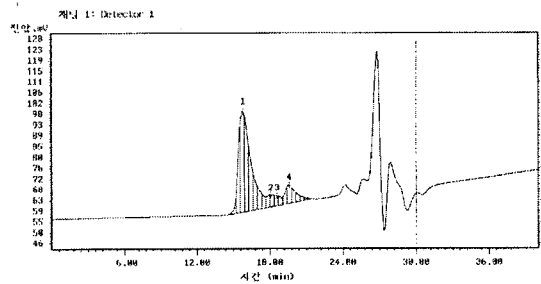
들이 투과도(transmittance)에서는 약간의 차이를 보 이기는 하지만, 동일한 파장에서 특성 peak가 관찰 되고 스펙트럼의 모양도 일치하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 합성된 고분자는 SIS triblock 공중합체임을 확인할 수 있었다.

리빙 음이온중합에서는 활성 diblock 공중합체로 부터 최종 생성물인 triblock 공중합체를 만드는 과정에서 연속법(sequential method)과 결합법(coupling method)을 주로 사용한다. 이 두 방법 중 어느 방법이 SIS triblock 공중합체 생성시기에 적합한 지를 조사하기 위해서, 각각의 방법을 사용하여 SIS triblock 공중합체를 합성하였다. 각각의 방법으로

합성된 SIS triblock 공중합체를 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 4 에 나타내었다. Fig. 4를 보면, 결합법으로 제조된 시료의 경우(a) 두개의 특성 peak만이 존재하는 반면, 연속법으로 제조된 시료의 경우(b)에는 4개의 크고 작은 peak가 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 합성조에 각 단계별로 투입되는 단량체의 불순물에서 기인되는 것으로 추정된다. 합성 전에 단량체와 용매를 충분히 정제하지만 여전히 미량의 불순물이 단량체나 용매 내부에 존재하고, 연속법의 경우 이 불순물들이 각 단계에서 단량체와 함께 합성조 내부로 들어와 성장하고 있는 중합체



(a) by coupling method



(b) sequential method

Fig. 4. GPC curves of SIS triblock copolymers.

의 말단 활성을 중이기 때문에 저분자량의 고분자가 여러 종 생성된 것으로 추정된다.

반면 결합법을 사용한 경우에는 Fig. 4 (a)에서 보는 바와 같이 두 개의 특성 peak만이 관찰되는데, 이 두 peak의 분자량을 비교하여 보면 큰 분자량이 작은 분자량에 비해 거의 두 배수임인 것으로 나타났다. 이는 결합법에서는 연속법에 비해서 단량체의 투입 횟수가 적기 때문에 투입되는 불순물에 의해 중간체가 활성을 잃어버리는 경우가 줄었기 때문으로 사료된다.

이러한 결과를 근거로, 결합법을 이용하여 SIS를 합성하고, 고형화율에 미치는 영향을 조사하였다.

SIS triblock 공중합체의 isoprene block과 styrene block의 상대적인 크기가 유류 고형화율에 미치는 영향을 조사하기 위해서, 반응 초기에 투입하는 isoprene과 styrene 단량체의 상대적인 양을 변화시키면서 합성을 행하였다. 합성조에 투입하는 isoprene 단량체의 함량을 50~70%로 변화시키면서 SIS triblock 공중합체를 합성하고, 투입된 isoprene 단량체가 SIS 공중합체 내부에 isoprene block의 크기를 키웠는지 여부를 조사하기 위해서 FT-IR 분석을 행하였다. isoprene 단량체의 함량 변화가 생성된 SIS triblock 공중합체의 구조에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 5를 보면, 투입된 isoprene 단량체의 함량을 증가할수록 C-H 결합을 나타내는 3000 부근의 peak와 isoprene내에만 존재하는 CH₃를 나타내는 1400 부근의 peak가 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 반응 개시 시 투입한 isoprene 단량체는 최종 SIS triblock 공중합체 내부에 isoprene block의 크기를 증가시키는 것을 알 수 있다.

3.2. 고형화율에 미치는 조작변수들의 영향

SIS 등의 triblock 공중합체를 원료로 하는 유류 고형화제를 사용하여 해양이나 하천에 유출된 유류들을 방제할 경우, 고형화율은 고형화제의 제조에 사용된 원료의 조성이나 분자량 및 형상 등에 따라 영향을 받을 것으로 예상된다.

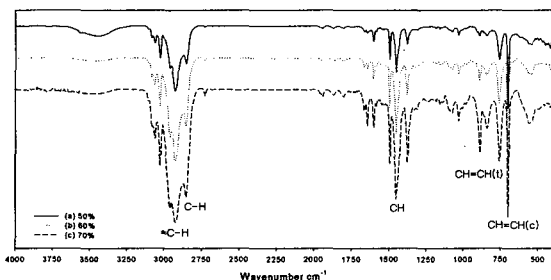


Fig. 5. FT-IR spectra of synthesized SIS triblock copolymers with different isoprene content.

SIS triblock 공중합체의 분자량과 분자 내의 isoprene과 styrene의 함량비가 유류 고형화율에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 보면, 유류 고형화율은 SIS triblock 공중합체의 분자량이 증가할수록 증가하지만, 분자량이 40,000 정도가 되면 분자량의 증가가 유류 고형화율에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 SIS triblock 공중합체의 분자량이 작을 경우에는 유류를 고형화 할 때 저분자량의 물질들이 응집체의 응집력을 감소시키기 때문에 고형화가 효과적으로 일어나지 못하는 것으로 추정된다.

Fig. 6에는 유류 고형화율이 isoprene과 styrene의 함량비에도 크게 영향을 받으며, isoprene 함량이 50%에서 70%로 증가하면 유류 고형화율이 1.25에서 1.55로 크게 증가하는 것으로 나타나 있다. isoprene 함량이 증가하면 SIS triblock 공중합체의 탄성이 증가하게 되는데, 이 탄성의 증가가 유류 고형화율에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

유류 고형화제의 제조에 사용된 고분자 원료들의 형상이 유류 고형화율에 미치는 영향을 조사하기 위해서, 합성된 SIS triblock 공중합체들을 구형 입자와 판상형 입자로 성형하고 유류 고형화율 조사를 실시하였다. Isopropanol에 SIS triblock 공중합체 합성액을 떨어뜨려 고분자를 석출시키고 원하는 형상으로 성형한 후, 자연건조와 진공건조를 거치는 방법으로 여러 형상의 다공성 고분자를 얻었다. 본 연구에서 제조된 다공성 SIS triblock 공중합체의 사진들을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7 (b)의 판상형 입자는 판상 성형물(c)을 구형 입자의 크기로 절단하여 제조한 것이다.

SIS triblock 공중합체의 형상이 유류 고형화율에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 8을 보면, isoprene의 함량에 무관하게 구형 입자의 유류 고형화율이 판상형 입자의 유류 고형화율보다 크게 나타나, isoprene의 함량이 70%인 경우 구형 입자의 유류 고형화율(1.55)은 판상입자의 고형화율(0.85)보다

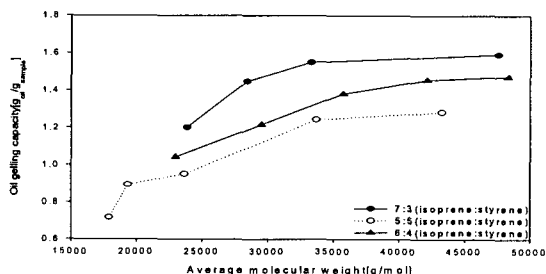


Fig. 6. The effect of molecular weight and isoprene content on the oil gelling capacity.

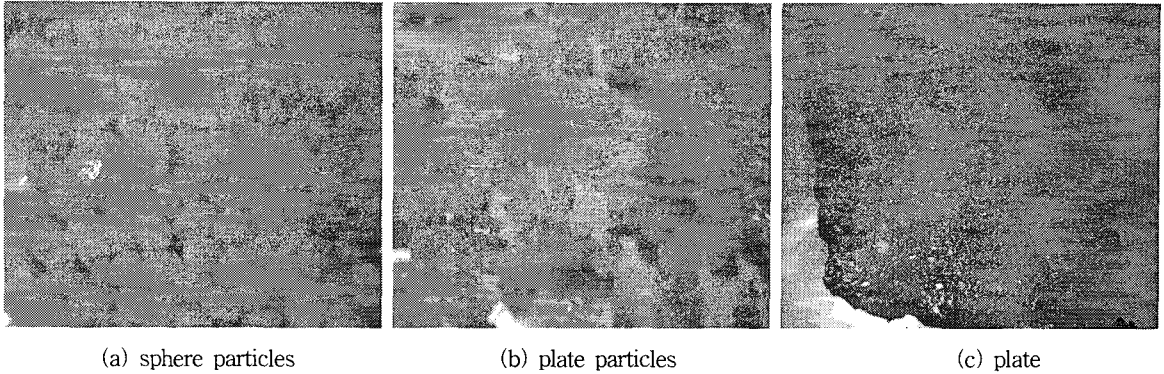


Fig. 7. Shapes of SIS triblock copolymer.

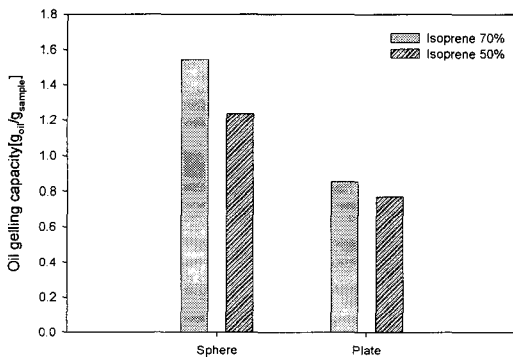


Fig. 8. The effect of particle shape of SIS triblock copolymer on the oil gelling capacity.

훨씬 큰 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 구형 입자는 자연건조와 진공건조를 거치는 과정에서 전체 표면에 기공이 잘 발달하여 유류를 효과적으로 흡유하는데 비하여, 판상형 입자는 절단면의 기공 발달이 부진한데서 기인되는 것으로 판단된다.

3.3. 광분해 특성

해양이나 하천에 유출된 유류를 방제하기 위해서 유류 고형화제를 살포하는 작업을 할 때, 작업 지역의 바람이나 파도 등에 의해서 유류 고형화제의 일부가 유류 오염지역 외부로 이탈되는 경우가 자주 발생하게 된다. 오염 지역에 살포되어 유출된 유류와 접촉하는 유류 고형화제는 유류와 덩어리를 형성하여 물에 뜨게 되므로 회수가 용이하지만, 오염지역 외부로 이탈된 유류 고형화제는 회수가 거의 불가능하다. 합성 고분자들로 제조된 유류 고형화제는 해양이나 하천에 장기간 방치되어 있어도 제2의 오염물질을 발생시키지는 않지만, 유류 고형화제가 자체 분해력을 가지게 하여 분해시키는 것이 바람직한 것으로 지적되고 있다.

유류 고형화제의 제조 원료로 많이 사용되고 있

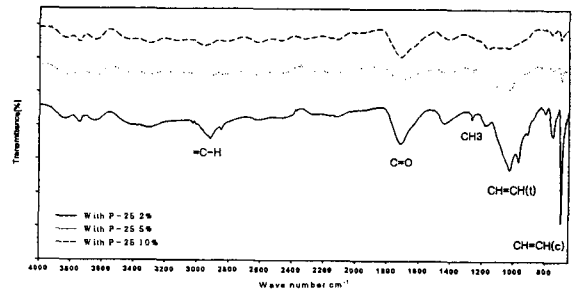


Fig. 9. FT-IR spectrums of decomposed SIS triblock copolymers with different P-25 content under ultraviolet circumstance.

는 열가소성 탄성체 중에서 SBS (styrene-butadiene-styrene) 공중합체는 butadiene block 때문에 분해가 비교적 용이한 것으로 알려져 있으나¹⁵⁾, 본 연구의 대상물질인 SIS triblock 공중합체는 자체 분해가 용이하지 않다.

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

촉진되어 진다는 것을 의미한다.

4. 결 론

리빙 음이온 중합에 의해서 SIS triblock 공중합체를 제조하고 반응매법으로 성형하는 방법으로 유류 고형화제 원료물질을 제조하는 공정을 개발하였다. 이 공정의 조작변수들이 유류 고형화율에 미치는 영향을 실험적으로 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

리빙 음이온중합법으로 SIS triblock 공중합체를 제조할 때 결합법이 연속법에 비해서 불순물의 유입 기회가 적기 때문에 분자량 분포가 좁은 SIS triblock 공중합체를 생성할 수 있었다.

제조된 SIS triblock 공중합체의 분자량과 styrene 대비 isoprene의 함량이 증가할수록 유류 고형화율은 증가하였으며, 판상형의 입자보다는 구형의 입자가 높은 유류 고형화율을 나타내었다.

제조된 SIS triblock 공중합체에 광촉매(P-25)를 혼합하여 자외선 하에서 노출시켜 광분해능을 확인하였으며, 광촉매(P-25)의 함량이 증가할수록 산화와 광분해가 촉진되었다.

참 고 문 헌

- 1) 고성환, 1998, 유처리제 사용에 유류분해 미생물에 미치는 영향, 첨단환경기술, 6(9), 2-9.
- 2) Szwarc, M. and M. V. Beylen, 1993, Ionic polymerization and Living polymers, Chapman & Hall, New York, 131.
- 3) Morton, M., 1983, Anionic Polymerization : Principles and Practice, Academic Press, New York, 13.
- 4) Kennedy, J. P., 1982, Quasiliving Carbocationic Polymerization - 1, Classification of Living Polymerizations in Carbocationic Systems, J. Macromolecular Science, Chemistry, A-18, 9, 1189-1207.
- 5) Matyjaszewski, K. and J. Xia, 2001, Atom Transfer Radical Polymerization, Chemical Reviews, 101, 9, 2921-2990.
- 6) Stenzel, R. M. H., T. P. Davis, V. Chen and

A. G. Fane, 2001, Synthesis of Poly(styrene) Star Polymers Grown from Sucrose, Glucose and Cyclodextrin Cores via Living Radical Polymerization Mediated by a Half-Metallocene Iron Carbonyl Complex, Macromolecules, 34, 16, 5433-5438.

- 7) Watanabe, Y., T. Ando, M. Kamigaito and M. Sawamoto, 2001, Ru(Cp*)Cl(PPh₃)₂: A Versatile Catalyst for Living Radical Polymerization of Methacrylates, Acrylates and Styrene, Macromolecules, 34, 13, 4370-4374.
- 8) Nomura, N., A. Taira, T. Tomioka and M. Okada, 2000, A Catalytic Approach for Cationic Living Polymerization: Sc(OTf)₃ Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Lactones, Macromolecules, 33, 5, 1497-1499.
- 9) 안준환, 이재석, 2002, 리빙 음이온중합, 고분자 과학과 기술, 13, 5, 606-622.
- 10) Szwarc, M., 1956, Semiconductors an Phosphors, Nature, 178, 1156-1158.
- 11) Worsfold, D. J., 1967, Anionic Copolymerization of Styrene and Isoprene in Cyclohexane, J. of Polym. Sci., 5, 2783-2789.
- 12) Lin, Y. and R. C. Tsiang, 1997, Using heavy ether as structure modifiers in the synthesis of SBS block copolymers in cyclohexane, J. of Appl. Polym. Sci., 64, 13, 2543-2560.
- 13) Quirk, R. P. and L. Zhu, 1990, Anionic synthesis of dimethylamino- functionalized polystyrene and poly(methyl methacrylates) using 1-(4-dimethylaminophenyl) -1-phenylethylene, British Polymer Journal, 23, 1/2, 47-54.
- 14) 이재석, 한선희, 조규진, 1999, 음이온 리빙중합에 의한 고분자 나노구조제어, 고분자 과학과 기술, 10, 4, 426-433.
- 15) Hu, X. and Z. Luo, 1995, Wavelength sensitivity of photooxidation of styrene-butadiene-styrene copolymer, Polymer Degradation & Stability, 48, 99-102.