



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

2019년 02월

석사학위 논문

저분자량 PS 공중합체를 이용한
중유 속 아스팔텐의 분산성 향상

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

조명근

저분자량 PS 공중합체를 이용한
중유 속 아스팔텐의 분산성 향상

Enhancement of the dispersion of asphaltenes in heavy
oil using low MW PS copolymers

2019년 02월 25일

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

조명근

저분자량 PS 공중합체를 이용한 중유 속 아스팔텐의 분산성 향상

지도교수 김 준 섭

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함.

2018년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원

신재생에너지융합학과

조 명 근

조명근의 석사학위논문을 인준함.

위원장 조선대학교 교수 최재곤 (인)

위원 조선대학교 부교수 이창훈 (인)

위원 조선대학교 교수 김준섭 (인)

2018년 11월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	iii
LIST OF SCHEME	iv
LIST OF FIGURES	v
ABSTRACT	vii

제 1 장 아스팔텐과 아이오노머

1.1. 중유 속 아스팔텐 및 본 연구의 목적	1
1.1.1. 중유 속 아스팔텐	1
1.1.2. 본 연구의 목적	2
1.2. 아스팔텐의 특징	3
1.2.1. 아스팔텐의 분자 구조	3
1.2.2. 아스팔텐의 응집 및 해리	4
1.3. 아이오노머의 이온성	6
1.4. LUMiSizer	7
1.5. 본 논문의 구성	11
1.6. 참고문헌	12

제 2 장 PSSNa 아이오노머에 의한 아스팔텐 분산성 향상

2.1. 서론	14
2.2. 실험	16
2.2.1. 저분자량 아이오노머 합성	16
2.2.2. 적정 및 중화	16
2.2.3. 분산능력 측정	16
2.3. 결과 및 고찰	18
2.4. 결론	27
2.5. 참고문헌	28

제 3 장 PSMANa 아이오노머에 의한 아스팔텐 분산성 향상

3.1. 서론	30
3.2. 실험	32
3.2.1. 저분자량 아이오노머 합성	32
3.2.2. 적정 및 중화	33
3.2.3. 분산능력 측정	33
3.3. 결과 및 고찰	34
3.4. 결론	47
3.5. 참고문헌	58

감사의 글	50
-------------	----

List of Tables

- Page 32 **Table 3-1.** Polymerization conditions and percent conversions for the P(S-co-MAA)
- Page 37 **Table 3-2.** Dispersion degrees of asphaltenes in heavy oil containing PSMAA copolymers and PSMANa ionomers of different MW, as functions of acid and ion contents

List of Schemes

- Page 3 **Scheme 1-1.** Chemical structure of asphaltene proposed by Yen et al.
- Page 6 **Scheme 1-2.** Chemical structure of Ionomer A, known as Surlyn later.

List of Figures

- Page 5 **Figure 1-1.** Micellar structure of laminated asphaltenes.
- Page 8 **Figure 1-2.** Principle of the STEP-Technology
- Page 10 **Figure 1-3.** Transmittance of the solution, measured at varying positions of the cell.
- Page 19 **Figure 2-1.** Transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without the PSSA copolymer as a function of revolution time.
- Page 20 **Figure 2-2.** Transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without the PSSNa ionomers as a function of revolution time. Transmittance values of the solution containing heavy oil with PSSNH_3R^+ ionomers are also included.
- Page 22 **Figure 2-3.** Dispersion degrees (%) of asphaltenes in heavy oil with/without dispersants, such as PS, PSSA, and PSSNa, as a function of the acid or ion contents of the copolymers and ionomers
- Page 23 **Figure 2-4** Centrifugation revolution time, obtain from the intersection of the lines fitted to the data in two different sections in transmittance vs. time plots, as a function of the acid or ion contents of the copolymers and ionomers.
- Page 35 **Figure 3-1.** Maximum transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with varying amounts of PSMANa ionomers as a function of the amounts of the ionomer.
- Page 36 **Figure 3-2.** Transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without the PSMAA copolymers of various acid contents as a function

of revolution time.

- Page 38 **Figure 3-3.** Maximum transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without the PSMAA copolymers of various acid contents as a function of acid content.
- Page 39 **Figure 3-4.** Transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without (A) 10k and (B) 20k PSMANa ionomers of various ion contents as a function of revolution time.
- Page 42 **Figure 3-5.** Maximum transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without the PSMANa ionomers as a function of ion content.
- Page 43 **Figure 3-6.** Dispersion degrees (%) of asphaltenes in heavy oil with/without dispersants, such as PS, 10k PSMANa as a function of the ion contents of the ionomers.
- Page 44 **Figure 3-7.** Dispersion degrees (%) of asphaltenes in heavy oil with/without dispersants, such as PS, 20k PSMANa as a function of the ion contents of the ionomers.
- Page 46 **Figure 3-8.** Comparison of the transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without the PSSNa and PSMANa ionomers as a function of revolution time.

ABSTRACT

Enhancement of the dispersion of asphaltenes in heavy oil
using low MW PS copolymers

Jo, Myong Guen

Advisor: Prof. Kim, Joon-Seop, Ph.D.

Department of Energy Convergence,

Graduate School of Chosun University

In this work, the dispersion degrees of asphaltenes in heavy oil were containing polystyrene based acidic copolymers and their ionomers were investigated. As the first part of the study, we studied the effects of the addition of sulfonated polystyrene copolymers and their ionomer forms on the dispersion of the asphaltenes in a oil. It was found that the acid forms of sulfonated polystyrene interacted with the asphaltene and, thus, enhanced the precipitation of the asphaltenes in the oil. On the other hand, in the case of the sulfonated ionomers, neutralized with Na, they increased the precipitation and dispersion abilities of the asphaltenes when the ion content was low and high, respectively. At low ion content, the distance between ion pairs on the same polymer chain was relatively too long to form ionic aggregates with next ions on the chain. In this case, the ion pair mainly interacted with asphaltenes, which enhanced the asphaltenes precipitation. At high ion content, however, the ion pairs of the ionomer on the same polymer chain could form loose ionic aggregates, which acted as particles that existed between asphaltenes. Then, the asphaltenes could not interact with each other, and, thus, could not form aggregates. In the case of amine-neutralized ionomers, they did not affected the dispersion behavior of the asphaltenes strongly because the strength of ion interactions was too weak for the ionomers to act as effective ionomers. As the second part of the study, we used styrene-methacrylate ionomers as dispersants. It

was observed that acid form copolymers of low-MW increased the dispersion property of asphaltenes with increasing acid contents. However, the high-MW copolymers did not change the property significantly. For the ionomers, it was found that the addition of the ionomers enhanced the asphaltene dispersion; the higher the ion content was, the stronger the effects was. Lastly, it was concluded that the methacrylate ionomers were better for the asphaltene dispersion than the sulfonate ionomers because the strength of the interactions between ion pairs was weaker for the methacrylate ionomers than the sulfonate ionomers.

제 1 장 아스팔텐과 아이오노머

1.1. 중유 속 아스팔텐 및 본 연구의 목적

1.1.1. 중유 속 아스팔텐

석유는 정제과정을 거쳐서 다양한 형태의 연료로 제조되어 산업의 다양한 분야에서 사용되고 있다. 원유를 낮은 온도부터 높은 온도로 온도를 올리면서 차례로 증류하면 먼저 기체 상태로 LPG(b.p. < 25 °C)가 나오고 액체 상태로는 휘발유(b.p. 40~75 °C), 나프타(b.p. 75~150 °C), 등유(b.p. 150~240 °C), 경유(b.p. 220~250 °C), 윤활유(b.p. 250~350 °C) 순서로 나오는데 350 °C의 이상에서 증류되어 나오는 성분이 중유이다.^{1,2} 물론 더 높은 온도에서 나오는 것으로 반고체 상태의 그리스, 왁스, 아스팔트가 있다.¹ 이것들 중에서 중유는 주로 디젤기관이나 보일러 가열용, 화력발전용으로 사용하는데, 경유와 잔류유의 비중이나 점도 등에 따라 A 중유, B 중유, C 중유 세 종류로 나누어진다. C 중유는 점착성이 강한 중유로서 벙커 C 중유(bunker fuel oil C)라고도 한다. 벙커 C 중유는 분자량이 다른 여러 방향족 화합물, 레진 및 아스팔텐 등으로 이루어져 있는데 이들은 용해도와 극성에서 서로 차이가 난다.^{3,4}

벙커 C 중유에 들어있는 아스팔텐은 중유를 구성하는 유기 화합물 중에서 가장 무겁고 극성을 띄며, 비휘발성 화합물로 벤젠이나 톨루엔에 용해된다. 그리고 아스팔텐은 서로 응집하여 상분리된다. 이 상분리된 응집 아스팔텐은 탄소의 연소 속도를 낮추고 잔류 탄소가 많아 불안전 연소를 야기하여 매연과 분진을 발생시킨다. 이러한 아스팔텐의 응집과 슬러지는 중유 저장탱크와 관련 배관 및 기타 보조 장비들에 고형물 형태로 쌓이게 되어 생산성의 저하 및 장비의 손상을 일으키게 된다. 따라서 중유를 사용하는 동안에는 되도록이면 아스팔텐의 응집형상을 억제하고 생성된 슬러지를 재분산시켜야 한다.⁵⁻⁷

중유에 포함되어 있는 아스팔텐 성분의 응집 및 침전을 방지하기 위한 방법으로 많이 사용되는 것은 (1) 중유의 온도를 올려 아스팔텐의 운동 에너지를 증가시키는 방법,

(2) 중유의 조성을 변화시켜 상전이를 일으키는 방법, (3) 아스팔텐 분산제를 첨가하는 방법 등이 있다.⁸ 여기서 아스팔텐 분산제는 아스팔텐의 방향족 구조와의 π - π 궤도 결합, 아스팔텐과 수소결합, 아스팔텐과 분산제 사이의 van der Waals 상호작용, 산-염기 반응에 의한 이온결합 등을 형성하여 아스팔텐의 응집 및 침전을 방지시키는 역할을 한다.⁹⁻¹⁴ 이런 아스팔텐 분산제의 분자량은 저분자량에서부터 고분자량까지 다양한데, 저분자량 분산제는 보통 앞에서 언급한 아스팔텐과 상호작용을 할 수 있는 작용기를 분자의 헤드 부분에 가지고 있는 경우가 많다. 고분자 형태의 분산제로는 현재 에틸렌계 공중합체인 ethylene vinyl acetate(EVA)를 이용한 분산제가 가장 많이 연구되고 있다.³² 그런데 EVA 이외의 공중합체를 아스팔텐 분산제로 사용한 연구는 그리 많지 않은 실정인데, 그 이유는 아마도 분산제의 분자량이 높아질수록 분산제가 중유에 녹지 않기에, 즉 용해도 문제가 발생하여 고분자를 아스팔텐 분산제로 사용할 수 없기 때문이라고 생각된다.

1.1.2. 본 연구의 목적

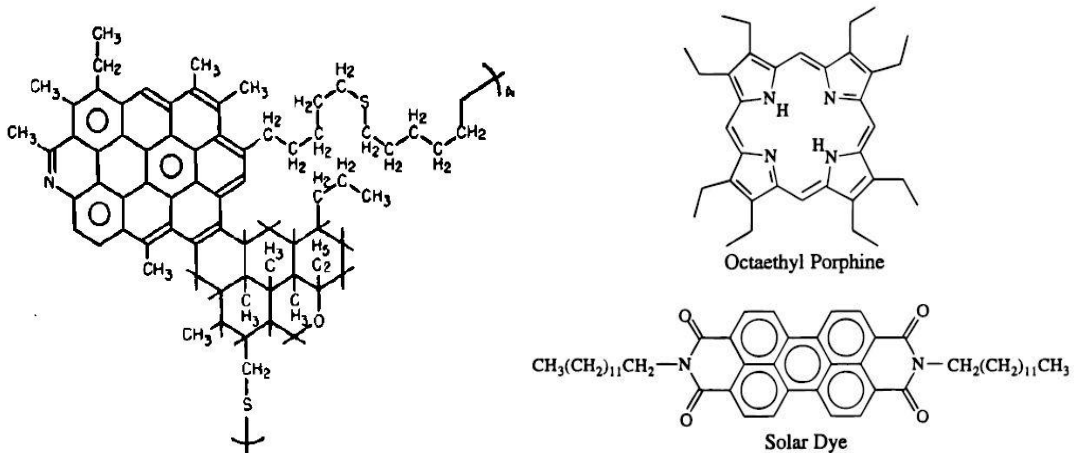
따라서 본 연구에서는 먼저 EVA와 같은 비닐계 공중합체이면서 분자량이 작은 두 가지 형태의 스타이렌 아이오노머를 아스팔텐에 대한 분산제로 사용할 수 있는지 대해 알아보려고 하였다. 본 실험에서는 두 종류의 스타이렌 아이오노머를 준비하기 위해 이온기의 종류를 바꾸었다. 동시에 아이오노머의 분자량도 변화시켰다. 이 실험 결과로부터 각 아이오노머가 가지고 있는 변수들이 아스팔텐의 분산성에 어떤 영향을 미쳤는지를 알아보려고 하였다.

1.2. 아스팔텐의 특징

1.2.1. 아스팔텐의 분자 구조

아스팔텐은 여러 가지 화합물로 이루어져 있기 때문에 아스팔텐에 대한 분자 구조식은 한 가지로 고정된 것으로 보고되지는 않고 있다. 그렇지만 아래의 **Scheme 1-1**과 같이 Yen 등은 큰 축합방향족 화합물이 주된 분자 구조식이라고 기술하였고, Straus, Groenzin 등은 결사슬을 가진 방향족 화합물이 아스팔텐 분자라고 설명하고 있다.^{13,21,24}

이러한 아스팔텐은 앞에서 언급한 것처럼 아스팔텐 분자끼리의 π - π 궤도 결합,¹⁹ 수소결합, van der Waals 상호작용, 이온결합 등 2차 화학결합으로 서로 뭉치게 되어 보다 커다란 응집체를 이루게 된다. 과거에는 응집된 아스팔텐의 분자량이 5,000~10,000 정도 된다고 알려져 있었다.^{15,16} 하지만 최근에 질량분석법, 크기배제 크로마토그래피법, 소각 X-선 산란법 등을 이용하여 응집된 아스팔텐의 분자량은 400~1,000 정도에 이를 것이라고 발표되었다.²⁴



Scheme 1-1. Chemical structure of asphaltene proposed by Yen et al.

1.2.2. 아스팔텐의 응집 및 해리

중유 속 아스팔텐이 뭉쳐서 결합체를 형성하는에는 두 가지 종류가 있다. 첫 번째는 아스팔텐과 레진이 같이 결합되는 경우로 이는 회합(association)이라 한다. 두 번째는 순수하게 아스팔텐끼리만 결합하는 경우로 이는 응집(aggregation)이라고 부른다. 특히 아스팔텐 응집은 다양한 구조의 아스팔텐들이 적층 형식으로 뭉치는 것이고 이러한 적층 형식의 아스팔텐들이 모여 다음 쪽 **Figure 1-1**과 같이 마이셀(micelle) 구조를 이루게 된다.^{23,25}

한편 아스팔텐 적층은 평균적으로 10 개 이하의 아스팔텐으로 이루어져 있는 것으로 많은 연구에서 보고되고 있다. 마이셀 형태의 아스팔텐 응집체는 침전을 일으키기 시작하고 일부 응집체는 심지어 400 °C에서도 응집한 형태를 그대로 유지한 채 있을 수 있으며 중유 속 다른 분자와 결합하여 코크스를 생성하기도 한다. 앞에서 언급한 것처럼 이런 아스팔텐 응집체를 해리시키기 위해서 여러 가지 방법들이 제시되었다. 중유의 온도를 120~150 °C로 유지하거나, 분산제를 중유에 첨가하여 아스팔텐 사이의 결합을 약화시키는 방법들이 대표적인 방법이다. 한편 아스팔텐을 용제에서 분리시키고 침전시키는 용제로는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄이 있다.^{17,18,20} 이러한 용제들의 분리 능력은 각 용제와 아스팔텐 및 레진과의 회합체, 아스팔텐 응집체의 극성 차이 및 이들의 분자량 차이에 따라 달라진다.

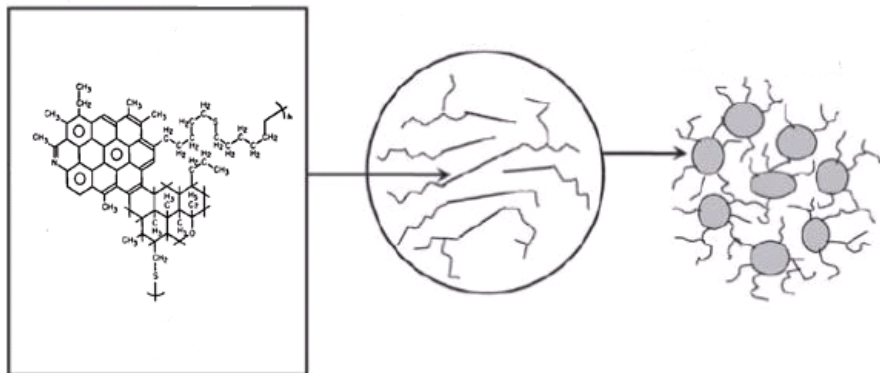
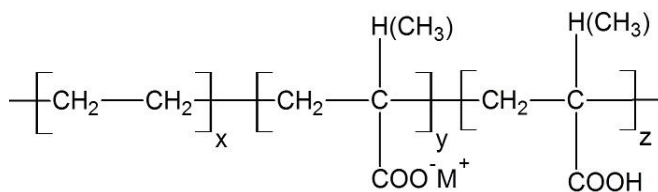


Figure 1-1. Micellar structure of laminated asphaltenes.

1.3. 아이오노머의 이온성

1950 년대부터 polybutadiene에 이온기를 도입하여 탄성을 가진 가황고무와 같은 성질을 가진 이온성 고무를 연구·개발하기 시작하였다.^{26,28} 그 이후 1964 년 Du Pont사 연구진들은 에틸렌과 메타크릴산을 공중합하고 산 작용기를 부분 중화하여 금속염 형태의 고분자(Scheme 1-2)인 아이오노머(Ionomer A)를 만들고 간단한 물성을 측정 한 후 그 결과를 미국화학회에서 처음 발표하였다.²⁹



Scheme 1-2. Chemical structure of Ionomer A, known as Surlyn later.

한편 이 고분자는 나중에 Surlyn[®] 이라는 명칭으로 판매되기 시작하였다. 그 후 아이오노머라는 명칭은 많은 연구자들이 이온기를 포함한 다양한 이온성 고분자를 만들 때 마다 사용하기 시작하였다. 따라서 일반적으로 아이오노머는 ‘상대적으로 극성이 낮은 주사슬에 이온기를 15 mol% 이하로 포함되어 있는 고분자’로 통칭하게 되었다. 하지만 높은 이온 농도의 아이오노머들이 마치 고분자전해질(polyelectrolytes)과 같은 특징을 보여준다는 것이 보고되었다. 그 결과 아이오노머와 고분자전해질의 구분은 불분명하게 되었다. 이에 1990 년 Eisenberg와 Rinaudo는 ‘한정된 영역에서 이온기들이 모여 이온 회합체(ionic aggregates)를 만들고,²⁷ 이 이온 회합체의 이온 간 상호작용에 의해 물질이 가지고 있는 물리적 성질이 결정되는 중합체’를 아이오노머로 정의하였다.

상업적으로 널리 사용되는 아이오노머는 대부분 고분자 사슬의 이온성 반복단위가 불규칙하게 배열되어 있는 랜덤 아이오노머(random ionomers)이다. 가장 널리 알려져 있는 상업화된 아이오노머로는 골프공에 많이 쓰이는 Du Pont사의 Surlyn[®]과 연료전지 분리막으로 쓰이는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 계열의 아이오노머인 같은 회사의 Nafion[®] 등이 있다. 최근에는 연구 목적이긴 하지만 이온성 반복단위가 위치가 일정한 위치에 존재하는 정밀 아이오노머(precise ionomers)에 대한 연구가 많이 수행

되고 있는 중이다.³⁰

1.4. LUMiSizer

서로 섞이지 않는 두 액체 혹은 액체-고체는 특별한 장비를 사용하면 각각 액체 및 고체 입자의 크기가 줄이는 과정을 통해 에멀전(액체/액체) 혹은 서스펜션(고체/액체) 상태의 분산용액으로 얻을 수 있다. 하지만 수시간 혹은 수개월의 시간이 지나게 되면 분산되기 전의 상태로 되돌아가는 de-mixing 과정이 일어나기도 한다. 그리고 이 de-mixing되는 시간은 분산 과정에서 분산물질에 주어지는 에너지의 세기, 분산매의 종류, 분산되는 물질인 분산질(혹은 분산상)의 물리적인 성질 등의 영향을 받는다.

본 실험에서 주로 사용하는 장치인 LUMiSizer는 STEP(Space & Time Resolved Extinction Profile) 기술을 적용하게 만든 장치이다. 이 STEP 기술은 모든 분산용액에서 일어나는 de-mixing 과정을 분산 안정성 분석과 입도 분석방법을 통해 해석해 내는 기술이다. 일반적으로 LUMiSizer를 사용하게 되면 단기간 내에 정확하고도 효율적인 안정성 분석 및 입도 분석이 가능하다고 알려져 있다.

STEP 기술에 대해 조금 더 자세히 알아보면, 이 기술은 분산질의 용액에서의 안정성을 측정하는 최적의 방법으로 1991년 독일의 LUM-GmbH사가 개발하였다. 실험 방법은 먼저 분산질이 들어있는 분산용액을 원심분리 장치용 셀에 넣고, 그 셀을 최대 4000 rpm의 속도로 회전시키면서 상단에서 근적외선을 투과시킨 후 시료가 들어있는 셀의 다양한 위치에서 투과되어 나온 빛 투과율을 일정 시간 간격으로 수천 개의 센서를 이용하여 측정하게 된다(다음 쪽의 **Figure 1-2** 참조).

LUMiSizer로 측정된 분산 물질의 투과도를 다음 쪽 **Figure 1-3**에 나타내었다. 이 그림을 보면 x 축은 회전축으로부터 셀의 각 위치까지의 거리(mm)를 나타낸 것이고, y 축은 분산용액을 넣은 셀을 투과한 빛 투과율(transmission 혹은 transmittance)을 나타낸다. 투과도를 연속적으로 측정하면 투과도의 변화를 나타내 주는 transmission profile을 얻을 수 있다. 그리고 이 transmission profile을 분석하여 물질의 분산 안정성을 측정할 수 있다.

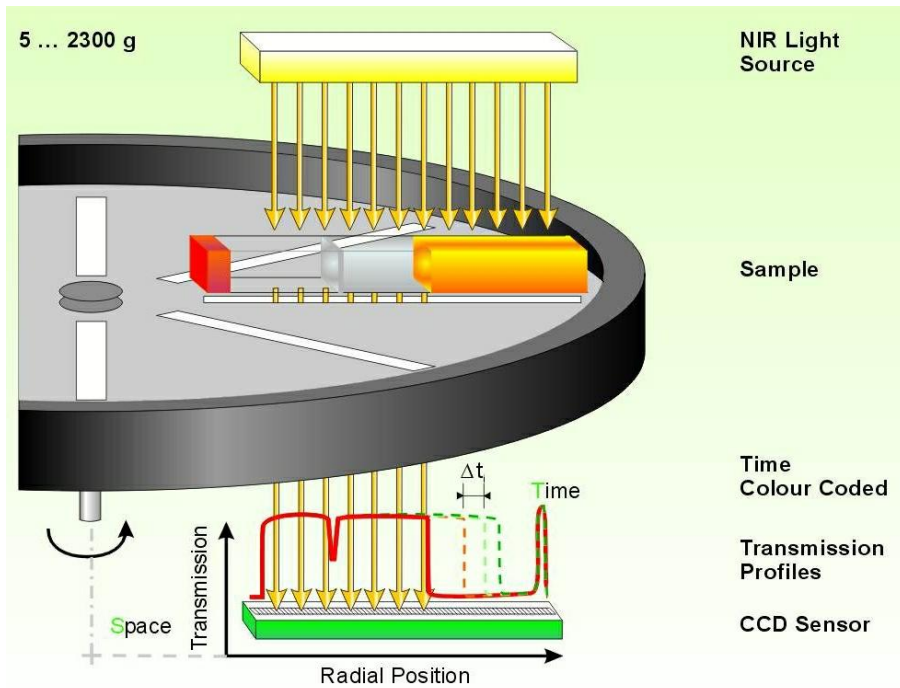


Figure 1-2. Principle of the STEP-Technology.

(출처: <http://www.lumisizer.com>)

한편 측정된 투과도를 분석하면 다음과 같은 것들을 알아낼 수 있다.

1. 분산용액에 들어있는 분산 물질이 고체인지 액체인지 확인 가능.
2. 분산용액에 들어있는 분산 물질이 고체와 액체의 혼합물인지 확인 가능.
3. 분산 물질의 크기가 다양한지 확인 가능.
4. 분산 물질이 독립적으로 존재하는지 혹은 회합체로 존재하는지 확인 가능.
5. 분산 정도를 확인 가능.

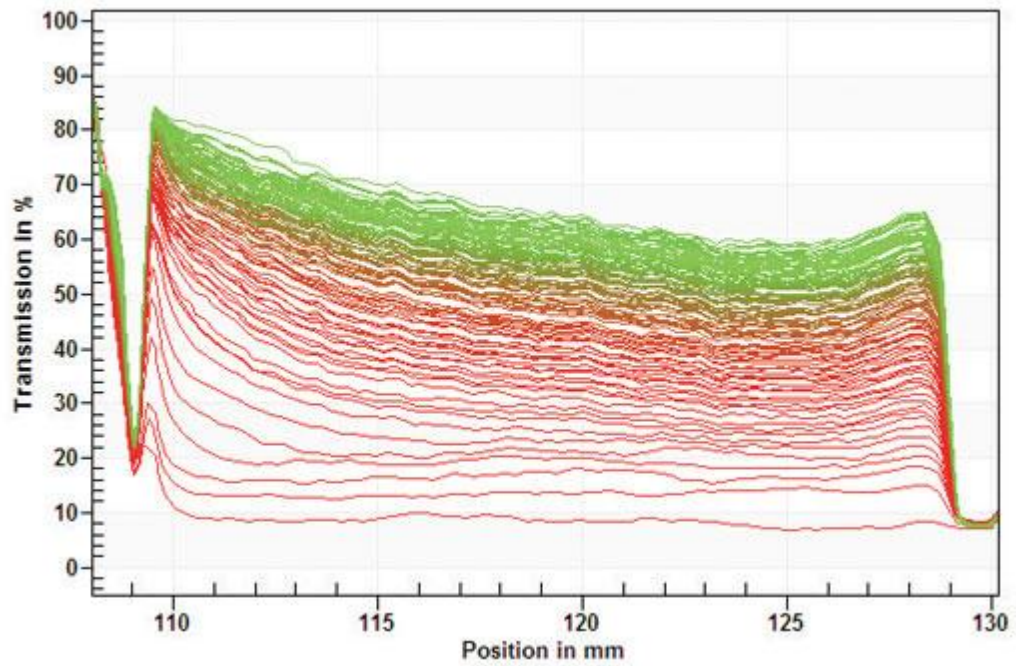


Figure 1-3. Transmittance of the solution, measured at varying positions of the cell.

1.5. 본 논문의 구성

본 논문의 구성을 보면 1 장에 이미 앞에서 언급된 것처럼 아스팔텐과 아이오노머 그리고 증유 속 아스팔텐의 분산성에 대한 실험을 위해 사용된 기기인 LUMiSier에 대한 내용이 나와 있다. 한편, 폴리스타이렌 아이오노머를 아스팔텐 분산제로 사용하여 수행한 분산성 실험에 대한 내용들은 2 장과 3 장에 나와 있다.

2 장에서는 폴리스타이렌 계열 아이오노머 중에서 이온기가 술포네이트인 poly(styrene-co-Na sulfonate) (PSSNa) 아이오노머에 대한 내용을 다루고 있다. 물론 아이오노머를 만들기 위해 준비한 산 작용기를 유지하고 있는 공중합체인 poly(styrene-co-styrenesulfonic acid) (PSSA)를 분산제로 사용한 연구가 선행되었다. 그 결과도 같이 다루어지고 있다.

3 장에서는 이온기가 술포네이트가 아니라 카복실레이트인 poly(styrene-co-Na methacrylate) (PSMANa)를 분산제로 사용한 연구 결과가 나와 있다. 역시 2 장과 마찬가지로 중화하기 이전 형태인 poly(styrene-co-methacrylic acid) (PSMAA)를 분산제로 사용한 연구 결과 내용도 같이 기술하였다. 그리고 3 장의 마지막에 두 공중합체 및 두 아이오노머의 아스팔텐 분산성 향상 효과에 대해 간단하게 비교 분석하였다.

위에서 언급한 것처럼 본 논문의 2 장, 3 장은 실험을 직접 수행하여 얻은 실험 결과를 바탕으로 작성되었는데 각 장마다 사용된 분산제 시스템은 다르다. 따라서 각 장의 구성은 독립적으로 되어있다. 즉, 각 장에는 서론 부분, 실험에 대해 기술한 부분, 결과 및 토의 부분 그리고 결론 부분이 있으며 참고문헌 부분도 개별적으로 있음을 밝혀둔다.

1.6. 참고문헌

1. Al-Besharah, J. M.; Salman, O. A.; & Akashah, S. A. *Ind. Eng. Chem. Res* **1987**, *26*, 2445-2449.
2. Speight, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. CRC Press, 2014.
3. Schwartz, J. A.; Aldridge, B. M.; Lasley, B. L.; Snyder, P. W.; Stott, J. L.; Mohr, F. C. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2004**, *200*, 146-158.
4. Wang, J.; Buckley, J. S. *Energy & fuels* **2003**, *17*, 1445-1451.
5. Fenistein, D.; Barré, L.; Broseta, D.; Espinat, D.; Livet, A.; Roux, J. N.; Scarsella, M. *Langmuir* **1998**, *14*, 1013-1020.
6. Spiecker, P. M.; Gawrys, K. L.; Kilpatrick, P. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *267*, 178-193.
7. Barcenas, M.; Orea, P.; Buenrostro-González, E.; Zamudio-Rivera, L. S.; Duda, Y. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 1917-1922.
8. Ghloum, E. F., Al-Qahtani, M., & Al-Rashid, A. *J. Pet Sci Eng.* **2010**, *70*, 99-106.
9. Son, J. M.; Shin, J.; Yang, Y.; Kim, J. -S.; Kim, Y. W. *Bull Korean Chem Soc* **2017**, *38*, 429-437.
10. Hashmi, S. M.; Firoozabadi, A. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 15780-15788.
11. Yao, B.; Li, C.; Yang, F.; Zhang, X.; Mu, Z.; Sun, G.; Zhao, Y. *Energy & Fuels* **2018**, *32*, 1567-1578.
12. Cao, K.; Zhu, Q. J.; Wei, X. X.; Yao, Z. *Energy & Fuels* **2015**, *29*, 993-1000.
13. Yen, T. F.; Erdman, J. G.; Pollack, S. S. *Anal. Chem.* **1961**, *33*, 11, 1587-1594
14. Chávez-Miyauchi, T. E.; Zamudio-Rivera, L. S.; Barba-López, V. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 1994-2001.
15. Groenzin, H.; Mullins, O. C. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11237-11245.
16. Badre, S.; Goncalves, C. C.; Norinaga, K.; Gustavson, G.; Mullins, O. C.

- Fuel* **2006**, *85*, 1-11.
17. Priyanto, S.; Mansoori, G. A.; Suwono, A. *Chemical Engineering Science* **2001**, *56*, 6933-6939.
 18. McLean, J. D.; Kilpatrick, P. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *196*, 23-34.
 19. Spiecker, P. M.; Gawrys, K. L.; Trail, C. B.; Kilpatrick, P. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *220*, 9-27.
 20. Fan, Y.; Simon, S.; Sjöblom, J. *Colloids Surf A. Physicochem Eng. Asp* **2010**, *366*, 120-128.
 21. Taylor, S. E. *Fuel* **1998**, *77*, 821-828.
 22. Liu, Y. C.; Sheu, E. Y.; Chen, S. H.; Storm, D. A. *Fuel* **1995**, *74*, 1352-1356.
 23. Boukherissa, M.; Mutelet, F.; Modarressi, A.; Dicko, A.; Dafri, D. Rogalski, M.; *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 2557-2564.
 24. Groenzin, H.; Mullins, O. C. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11237-11245.
 25. Hosseini Dastgerdi, Z.; Tabatabaei Nejad, S. A. R.; Khodapanah, E.; Sahraei, E. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **2015**, *10*, 1-14.
 26. Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons: New York, 1998.
 27. Eisenberg, A.; Rinaudo, M. *Polym. Bull.* **1990**, *24*, 671
 28. Holliday, L., editor. *Ionic Polymers*. Applied Science Publishers: London, 1975.
 29. Eisenberg, A.; King, M. *Ion-Containing Polymers; Physical Properties and Structure*. Academic Press: New York, 1977.
 30. Wilson, A. D.; Prosser, H. J., editors. *Developments in Ionic Polymers*. Applied Science Publishers: London, 1986.
 31. Yan, L.; Bustillo, K. C.; Panova, O.; Minor, A. M.; Winey, K. I. *Polymer* **2018**, *135*, 111-119.
 32. Gonzalez, G.; Middea, A. *Colloids and Surfaces* **1991**, *52*, 207-217

제 2 장 PSSNa 아이오노머에 의한 아스팔텐 분산성 향상

2.1. 서론

아스팔텐은 일반적으로 분자량이 400~1,200에 이르는 거대분자로서 방향족 구조와 극성 작용기를 가지고 있다고 알려져 있다.¹⁻³ 아스팔텐이 가지고 있는 이러한 방향족 구조와 극성 작용기는 다른 아스팔텐 분자들과의 상호작용을 가능하게 하여 아스팔텐 응집체를 이루게 만든다.⁴⁻⁹ 한편 산 작용기를 가지고 있는 공중합체나 혹은 이온기를 가지고 있는 아이오노머를 비극성 용매에 녹였을 경우에 산 작용기와 이온기는 각각 서로 상호작용하여 마치 마이셀의 코어처럼 산 작용기의 회합체 혹은 이온기들의 회합체(ionic aggregates 혹은 multiplets)처럼 존재하게 되고 비극성 단위체 부분들은 비극성 용매에 존재하게 된다.¹⁰⁻¹³ 용액 농도가 아주 낮을 경우에는 1 개의 고분자 사슬이 독립되어 용액 속에 있거나 혹은 수 개의 고분자 사슬이 뭉쳐 하나의 고분자 사슬 덩어리처럼 용액 속에 존재하게 된다. 하지만 용액 농도가 일정 농도(임계 농도) 이상이 되는 경우에는 산 작용기 혹은 이온기들이 마치 물리적인 가교점처럼 존재하는 다수(수~수십 개)의 고분자 사슬이 한 덩어리처럼 뭉쳐있는 3차원적 고분자 네트워크 구조를 이루어 용액을 많이 함유하고 있는 고분자 젤(gel)처럼 존재하게 된다.¹⁴⁻¹⁶ 물론 이 임계 농도는 아이오노머-용액의 종류 및 아이오노머의 이온 농도에 의해 큰 영향을 받는다.

최근 몇 년 사이에 중유 속의 아스팔텐을 분산시키기 위해 올레산, 말레산 등 산 작용기를 가진 화합물을 분산제로 사용한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁷⁻¹⁹ 아스팔텐 분산제로 사용할 목적으로 연구되고 있는 스타이렌 공중합체에는 말레산을 소량 첨가하여 만든 공중합체가 있다. 이 경우에 말레산이 아스팔텐과 여러 종류의 물리적 결합을 하고 스타이렌 단위체 부분은 중유에 녹아 아스팔텐이 분산되는 것을 돕는 역할을 한다. 결과적으로 말레산 단위체는 아스팔텐과 결합함으로써 아스팔텐 분자들끼리의 응집을 막아 아스팔텐의 분산을 돕는 작용을 하는 것으로 알려져 있다.²³

본 연구에서는 먼저 술폰화 폴리스타이렌을 아스팔텐 분산제로 이용하여 이들이 아스팔텐을 얼마나 잘 분산시키는지 연구하였다. 조금 더 자세히 말하면 먼저 산 작용기를 그대로 유지하고 있는 poly(styrene-co-styrenesulfonic acid) (PSSA)를 산 작용기의 농도를 달리하여 준비하였다. 그리고 이 PSSA를 분산제로 사용한 실험을 수행하였다. 그 후 산 작용기를 100 % 수산화 소듐으로 중화시킨 poly(styrene-co-Na sulfonate) (PSSNa) 아이오노머를 준비하여 이들이 아스팔텐의 분산을 얼마나 도와주는지에 대한 실험을 수행하였다. 마지막으로 알킬 아민을 중화제로 사용하여 만든 아이오노머의 내용을 다루고 있다.²⁰⁻²²

2.2. 실험

2.2.1. 저분자량 아이오노머 합성

PSSA 공중합체는 벤조일 퍼옥사이드를 개시제로 사용하여 만들어진 폴리스타이렌 (PS) [평균 분자량(MW) = 5,000]을 변형된 Makowski 등의 방법을 이용하여 술폰화시켜 만들었다.²⁴ 간단히 실험 방법에 대해 알아보면 먼저 PS를 1,2-다이클로로에탄에 녹인 후 술폰산과 무수초산을 혼합하여 만든 술폰화 시료를 이 용액에 첨가하고 60 °C에서 1 시간 동안 환류 교반시켰다. 반응은 메탄올을 첨가함으로써 정지시켰고 이 용액을 끓는 증류수에 서서히 떨어뜨려 1,2-다이클로로에탄을 증발시키는 방법으로 침전물을 얻었다. 그 침전물에 잔류하는 용매를 제거하기 위해 증류수로 수 회 닦아 주었다. 얻은 침전물인 PSSA는 100 °C에서 24 시간 동안 진공 · 건조시켰다.

2.2.2. 적정 및 중화

만들어진 공중합체인 PSSA의 산 작용기의 함량(mol%)을 알기 위해 일정한 양의 고분자를 벤젠/메탄올 (9/1, v/v) 용액에 녹인 후 수산화 소듐/메탄올 용액으로 적정하였다. 술폰산을 포함한 단위체의 농도는 각각 4.1, 7.0, 10.0 mol%였다. 모든 산 작용기를 수산화 소듐으로 중화된 아이오노머를 만들기 위해 PSSA 공중합체를 벤젠/메탄올 (9/1, v/v) 혼합 용매에 녹인 후 수산화 소듐/메탄올 용액으로 공중합체의 산 작용기를 100 % 중화시켰다. 중화시킨 아이오노머인 PSSNa는 냉동 · 건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었으며 24 시간 동안 60 °C에서 진공 · 건조시켰다.

2.2.3. 분산성 평가

중유 속 아스팔텐의 분산성은 LUMiSizer[®] 장비를 사용하여 측정하였다. 분석에는 ASTM D7601-04 방법을 적용하였다. 먼저 독자들의 이해를 돕기 위해 ASTM D7601-04 방법 중 실험 용액을 만드는 표준방법을 간략히 소개하면 다음과 같다.²⁶ 먼저 아스팔텐이 포함되어 있는 중유를 준비한다. 그 다음 이 중유에 분산제를 소량 첨

가한다. 그 후 증유 및 분산제가 포함된 증유를 희석시킬 목적으로 과량의 톨루엔을 첨가한다. 그리고 이 용액에 아스팔텐에 대한 비용매인 n-헥산을 다시 과량 첨가하고 이 용액 일부를 원심분리용 셀에 넣는다. 여기서 알아 두어야 할 점은 아스팔텐 침전은 n-헥산을 첨가함으로써 시작된다. 셀 안의 용액을 통과하는 빛의 투과도를 보면 아스팔텐이 잘 분산되어 있는 용액의 경우에는 셀의 중앙 부분을 통과하는 빛의 투과도가 상대적으로 낮을 것이다. 하지만 아스팔텐이 응집하여 셀 바닥으로 침전된 용액의 경우에는 셀의 중앙 부분을 통과하는 빛의 투과도가 상대적으로 증가할 것이다. 생각보다 간단한 원리이나 자연 침전이 되는 실험은 시간이 너무 오래 걸려 직접적인 실험이 불가능하기에 원심력을 이용하여 강제로 침전을 빨리 일으키면서 셀의 각 위치에서의 빛의 투과도를 시간의 함수로 측정하는 것이 LUMiSizer의 원리이다.

본 실험에서 실제 시료를 만드는 방법을 설명하면, 먼저 증유 1 g에 PSSA 공중합체 혹은 PSSNa 아이오노머 시료를 증유 대비 무게로 5,000 ppm 농도(0.0050 g)가 되게 첨가하였다. 이 용액을 톨루엔 9 g으로 희석시킨 후 30 분간 교반하였다. 교반시킨 용액을 n-헥산으로 무게 비율이 2/23 (용액/n-헥산) 되게 희석시켰다. 이 용액 중 일부를 원심분리 셀에 넣고 500 rpm 회전 속도로 원심분리를 진행하면서 매 10 초마다 빛 투과율을 셀의 여러 부분에서 (보통) 5 분 동안 측정하였다.

2.3. 결과 및 고찰

제일 먼저 수행한 실험은 산 작용기를 그대로 가지고 있는 PSSA 공중합체를 분산제로 사용하여 중유 속 아스팔텐의 분산성에 대해 알아보는 것이었다. 다음 쪽의 **Figure 2-1**은 각각 4.1, 7.0, 10.0 mol% 산 작용기를 가지고 있는 공중합체를 분산제로 포함한 중유를 희석시킨 용액의 투과도를 시간별로 측정한 그림이다. 이 그림에 분산제를 넣지 않은 중유를 희석시킨 용액과 순수한 PS를 분산제로 생각하고 넣은 중유를 희석시킨 용액의 투과도도 함께 나타내었다. 초기 10 초에서는 모든 시료의 빛 투과율이 낮은 값을 보이는데 이것은 이렇게 짧은 시간에는 안에 있는 아스팔텐들이 잘 분산되어 있고, 또 그 분산된 정도가 비슷하다는 것을 나타낸다. 두 번째 알 수 있는 것은 시간이 지남에 따라 시료의 투과율이 급격하게 증가하다가 일정 시간 이후에는 빛 투과율 변화가 무시할 정도로 작아진다. 세 번째 알 수 있는 것은 약 150 초 정도 지나면 빛 투과율이 변하지 않는데 그 투과율 값을 비교해 보면 분산제가 없는 중유나 PS 및 PSSA를 분산제로 포함하는 중유의 경우에 약 74~75 % 정도로 비슷한 값을 갖는다. 하지만 PSSNa 아이오노머를 분산제로 넣은 경우에는 그 값이 68 %로 위의 두 시료에서 얻은 값보다 낮은 값을 보여준다. 이는 PSSNa 아이오노머가 어느 정도는 아스팔텐에 대한 분산제로서의 역할을 한다는 것을 알려주는 것이다.

두 번째 수행한 실험으로는 산 작용기를 100 % 중화시킨 PSSNa 아이오노머의 이온기 함량을 달리하여 진행한 실험이었다. 실험에 사용된 PSSNa 아이오노머의 이온기 함량은 각각 4.1, 7.0, 10.0 mol%이었다. 다음 쪽의 **Figure 2-2**는 아이오노머를 분산제로 포함하거나 포함하지 않은 중유를 희석시킨 용액의 투과율을 시간에 함수로 표시한 것이다. 첫 번째로 알 수 있는 것은 초기 10 초의 빛 투과율은 아이오노머의 이온기 함량에 상관없이 48 %로 모두 비슷한 값을 보여준다는 것이다. 측정 시간이 지남에 따라 앞에서 언급한 것처럼 투과율은 급격히 증가하고 곧 변화가 없어진다. 두 번째로 알 수 있는 것은 4.1과 7.0 mol% 아이오노머의 경우에는 빛 투과율이 분산제를 넣지 않은 용액의 빛 투과율과 거의 비슷하다. 이 결과는 두 아이오노머가 분산제로서의 역할을 하지 못한다는 것을 나타낸다. 그러나 10.0 mol% 아이오노머의 경우에는 빛 투과도가 약 6 % 정도 감소하는 것으로 나타나있다. 이것으로 보아 슬포네이트 아이오노머를 아스팔텐 분산제로 사용할 경우에는 이온 농도가 되도록 높아야 효과적인

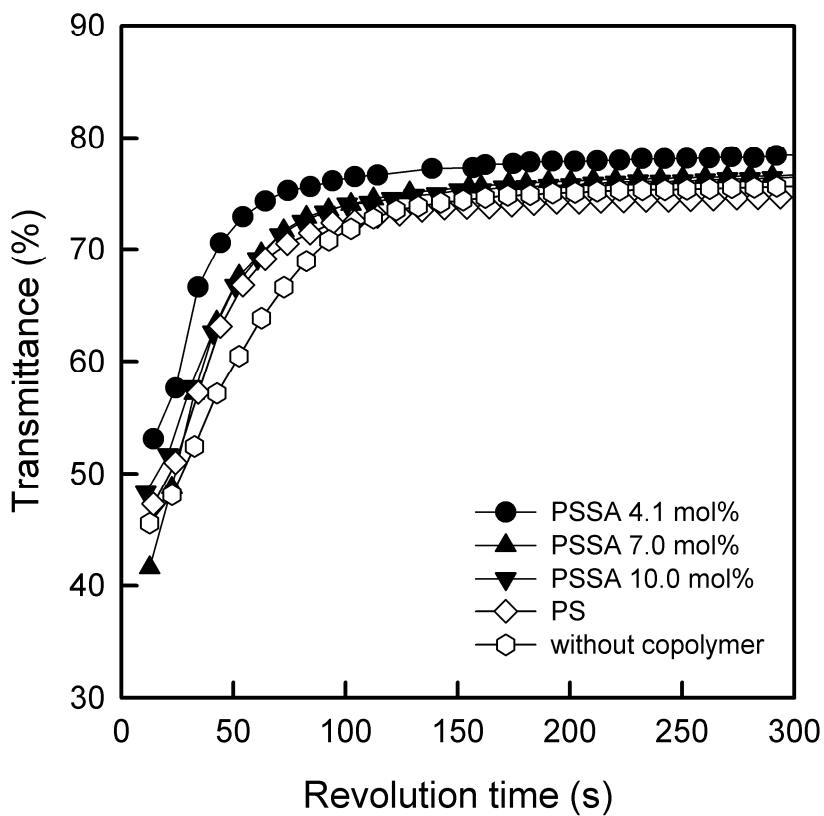


Figure 2-1. Transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without the PSSA copolymer as a function of revolution time.

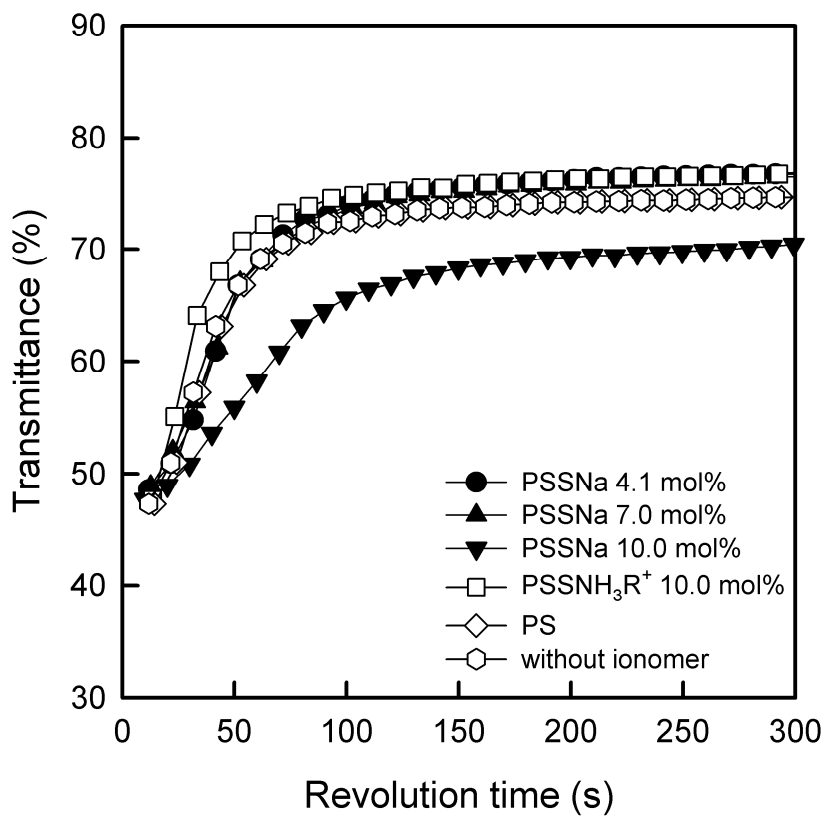


Figure 2-2. Transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without the PSSNa ionomers as a function of revolution time. Transmittance values of the solution containing heavy oil with PSSNH₃R⁺ ionomers are also included.

분산성을 보여준다는 것을 알 수 있다.

분산제에 의한 아스팔텐 분산성 정도를 정량적으로 이야기하기 위해 다음과 같은 식을 만들었다.

$$\text{분산성 정도 (\%)} = \frac{T(\%)_{b,\max} - T(\%)_{s,\max}}{T(\%)_{b,\max} - T(\%)_{b,0}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

위 식에서 $T(\%)_{b,\max}$ 와 $T(\%)_{b,0}$ 는 각각 분산제를 넣지 않는 중유가 보여주는 가장 높은 빛 투과율과 가장 낮은 빛 투과율을 나타내며 $T(\%)_{s,\max}$ 는 분산제를 넣은 중유의 최대 빛 투과율을 나타낸다. 참고로 $T(\%)_{b,0}$ 값은 각각 다른 시간에 측정된 15 개의 중유만 포함된 용액의 초기 투과율 값들을 평균하여 얻었다. 그 값은 30.05 %이고 표준오차의 값은 ± 0.38 %이었다. 따라서 $T(\%)_{b,\max}$ 값으로는 76.8 %를 넣고 계산하였으며 계산된 분산성의 표준오차는 ± 0.7 %이었다.

이 식을 이용하여 실험에서 사용된 PSSA 및 PSSNa를 넣은 중유 속 아스팔텐의 분산성 정도를 구해 다음 쪽의 **Figure 2-3**에 표시하였다. 대표적으로 이야기하면 분산제를 넣지 않았을 경우에는 아스팔텐 분산성이 약 4 %에 머물렀는데 PS의 경우에는 약 7 % 분산성을 보여주고 있다. PSSA 공중합체를 분산제로 사용하였을 경우는 분산성 값으로 산 작용기의 농도가 증가할수록 약 -5 %에서 약 1 %로 계산되었다. 이를 바탕으로 분산제를 넣지 않았을 때보다 PSSA 공중합체는 중유 안의 아스팔텐 및 빛 투과도를 감소시키는 물질(레진 등)을 더 많이 침전시킨다는 것을 알 수 있다. 즉, PSSA 공중합체는 분산제가 아니라 아스팔텐 침강제 역할을 한다고 생각할 수 있다. 반면에 PSSNa 아이오노머를 분산제로 사용하였을 경우에는 분산성이 약 0 %에서 약 21 %로 증가되는 보아 이 아이오노머는 어느 정도 분산제로서 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있다.

또한 이 그림에서 투과율 변화를 두 구간(초기의 급격한 변화 구간, 그 이후의 거의 변화가 없는 구간)으로 나누어 볼 때 두 구간의 교차점을 구할 수 있다. 교차점에 도달하는 시간을 뒤에 나오는 **Figure 2-4**에 나타내었다. 그 교차점에 도달하는 시간을 보면 분산제를 넣지 않은 경우에는 약 93 초, PS를 넣은 경우에는 약 69 초, 그리고

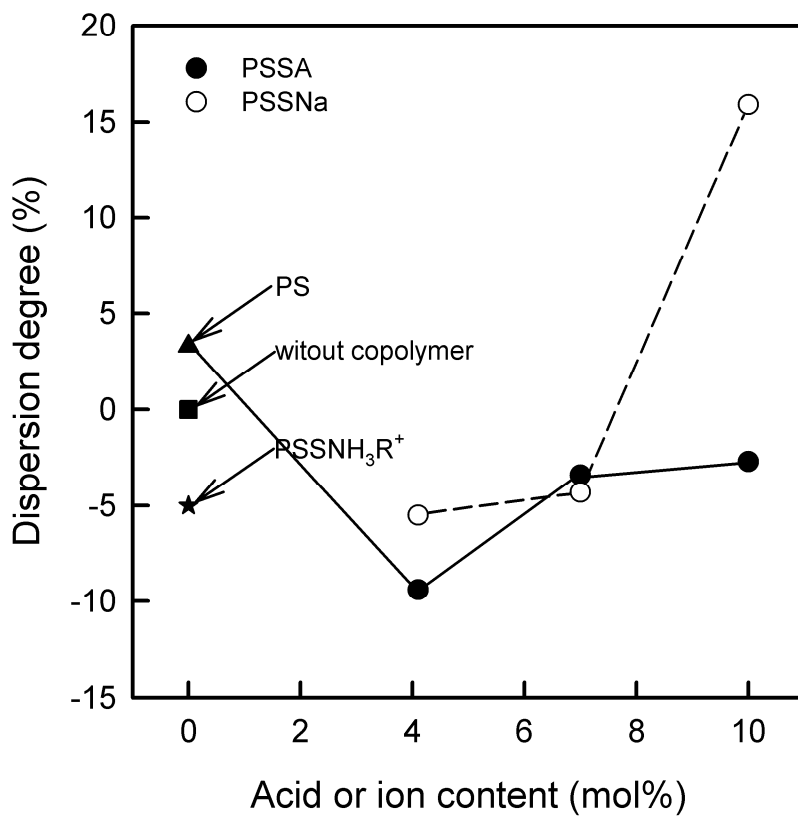


Figure 2-3. Dispersion degrees (%) of asphaltenes in heavy oil with/without dispersants, such as PS, PSSA, and PSSNa, as a function of the acid or ion contents of the copolymers and ionomers

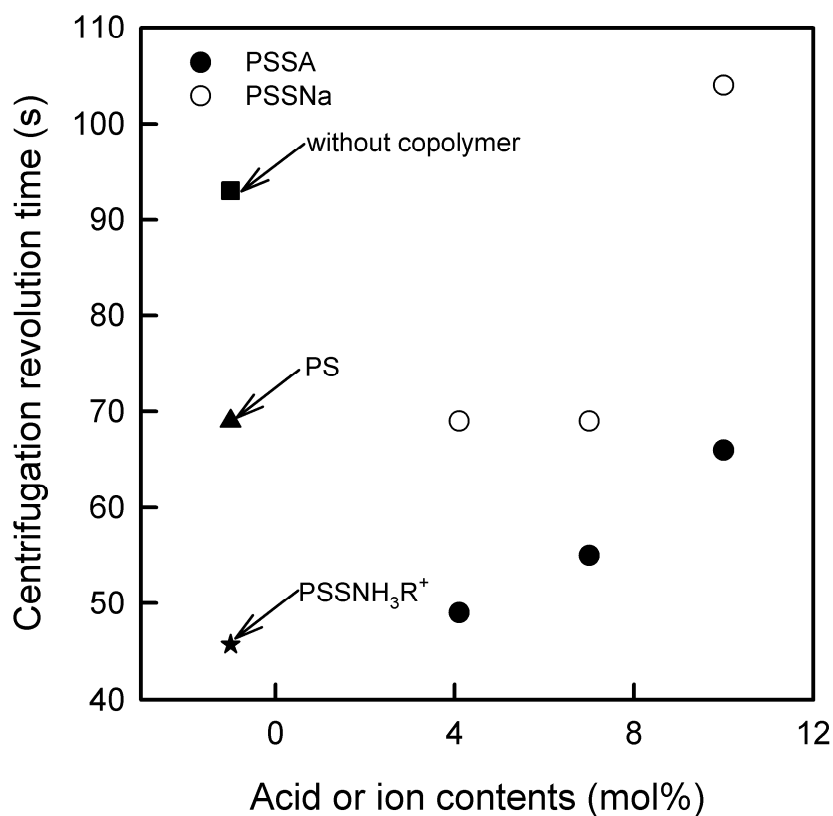


Figure 2-4. Centrifugation revolution time, obtain from the intersection of the lines fitted to the data in two different sections in transmittance vs. time plots, as a function of the acid or ion contents of the copolymers and ionomers.

PSSA 공중합체를 넣은 경우에는 산 작용기의 농도가 증가함에 따라 58 초에서 66 초로 증가함을 알 수 있었다. PSSNa 아이오노머의 경우에는 4.1과 7.0 mol%의 경우는 교차점에 도달하는 시간이 69 초로 비슷했고, 10.0 mol%의 경우에는 104 초로 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 위 결과들에서 알 수 있는 것은 PSSA 공중합체를 넣으면 아스팔텐들이 더 빨리 침전된다는 것이고, PSSNa 아이오노머를 넣게 되면 특히 이온 농도가 높을 경우에는 침전이 일어나더라도 서서히 일어난다는 것이다. 이로 부터 예상할 수 있는 것은 PSSA 공중합체의 황산 작용기는 아스팔텐의 작용기와 상호작용하고 그리고 공중합체의 사슬에는 여러 개의 황산기가 있어(PS의 평균 MW이 5,000이므로 10.0 mol%로 산 작용기가 있다면 한 사슬 당 평균적으로 약 5 개의 산 작용기가 존재함) 사슬 당 여러 개의 아스팔텐과 상호작용이 가능하기에 PSSA 공중합체를 넣지 않은 중유에서 보다 더 빨리 아스팔텐들을 응집시켜 침강시키는 역할을 하게 된다는 것이다. 반면에 PSSNa 아이오노머 경우에는, 아이오노머의 이온기들이 서로 상호작용하여 이온 회합체를 형성함으로써 중유 속의 아스팔텐 사이 사이에서 다양한 크기의 용매에 녹아있는 자기-회합(self-aggregation)된 아이오노머 덩어리로 존재하게 된다. 이제 이 덩어리들이 아스팔텐들 사이의 상호작용을 억제하는 역할을 하게 된다. 그 결과, 아스팔텐들은 회합체를 이루어 침전할 수 없고 동시에 회합체를 이루더라도 회합체를 이루는 시간이 상대적으로 더 오래 걸릴 것이다. 한편 PS를 넣은 경우에는 PS와 아스팔텐 사이에서 존재할 수 있는 상호작용이라는 것이 단지 약한 상호작용 중의 하나인 π - π 궤도 결합이기 때문에 PS는 아스팔텐과 효과적인 2 차 화학결합을 할 수가 없다. 단지 아스팔텐과 아스팔텐 사이에 사슬 덩어리로 존재하여 아스팔텐들이 서로 만나 응집하여 침전되는 속도를 조금 늦출 뿐이다.

한편, 10.0 mol% 아이오노머의 경우에 그 교차점의 위치가 더 긴 시간과 낮은 투과율을 나타내는 위치에 있는 것으로 보아 분자량이 상대적으로 작은 고분자를 이온화했을 때는 특정 농도 이상의 이온기를 고분자 사슬들이 포함하고 있어야 그 사슬들이 아스팔텐 분산체로서 작용할 수 있다는 것이다. 이렇게 이온 농도가 다른 아이오노머가 각각 아스팔텐 침강제 혹은 분산제로 작용하는 이유는 다음과 같을 것이라고 생각한다. 본 실험에서 사용한 PSSNa 아이오노머 경우에 분자량이 5,000 인 관계로 앞에서 언급했다시피 10.0 mol% 아이오노머의 경우에는 사슬 하나 당 평균적으로 약 5 개의 이온기를 갖게 되나 4.1과 7.0 mol% 아이오노머의 경우에는 각각 약 2 개 내지는 3 개 정도의 이온기를 갖게 되어 사슬 위의 이온기와 이온기 사이의 거리가 너무 멀어

두 이온기가 만나 이온 회합체를 형성하여 용액상에서 아이오노머 덩어리로 존재한다는 것이 열역학적으로 불리할 것이다. 따라서 이러한 아이오노머의 이온기들은 단정한 고분자 사슬이 가지고 있는 해당 이온기 개수만큼의 아스팔텐들과 2 차 화학결합을 하게 되어 아스팔텐들을 응집시킬 수 있어 아스팔텐 분산제가 아닌 침강제로 작용한다고 할 수 있다. 그 결과 이러한 아이오노머는 중유 속 아스팔텐을 빨리 침강시키지만 결과적으로 침강된 아스팔텐의 총량은 변화시키지 못한다.

한편 아이오노머의 중화제로 수산화 소듐이 가장 많이 쓰이지만 술폰산기가 있는 PSSA 공중합체를 중화시킬 때는 아민을 사용하는 경우도 있다. 이 경우에는 술폰산의 수소(H⁺)가 아민(-NH₂)으로 전이하여 암모늄-술포네이트(-NH₃⁺O₃S-) 이온쌍을 만드는데 이 이온쌍끼리의 상호작용은 소듐-술포네이트(-Na⁺O₃S-) 이온쌍 사이의 상호작용보다 매우 약할 것으로 생각된다. 그 이유는 양이온의 크기 차이에서 생기는 것이다. 즉 크기가 큰 양이온일수록 (-NH₃⁺) 음이온과의 상호작용 세기는 약해진다. 이에 본 실험에서는 PSSA의 산 작용기를 탄소가 알킬기에 12 개가 존재하는 도데실아민으로 중화하여 아이오노머(PSSNH₃R⁺)를 만든 후 이 아이오노머의 아스팔텐 분산성에 대해서도 연구하였다. 실험 결과를 **Figure 2-2**에 같이 보여주고 있다. 먼저 알 수 있는 것은 앞에 나와 있는 식 (1)을 사용하면 분산성 정도가 0.25 %로 이 암모늄 아이오노머는 분산제로는 부적합하다는 것을 알 수 있다. 그리고 또한 PSSNH₃R⁺을 첨가하면 중유 속 아스팔텐이 매우 빠른 속도로 응집하여 침전되는 것을 빛 투과율 곡선으로부터 알 수 있다. 위에서 분산제로 쓰인 PSSA 공중합체나 PSSNa 아이오노머를 넣었을 때보다 훨씬 더 짧은 시간 내에 급격히 빛 투과율이 변화하는 교차점에 도달하게 되는데 그 도달시간이 가장 빨랐던 PSSA 공중합체보다도 20 초 이상 더 빠른 시간 내에 도달한다. 이는 PSSNH₃R⁺ 아이오노머가 우수한 아스팔텐 침강제로 쓰일 수 있는 것을 이야기하는 것이다. 여기서 왜 이 아이오노머가 우수한 아스팔텐 침강성을 보이는지는 정확히 모르겠으나 다음 두 가지 사실이 이에 대한 해답을 줄지도 모르겠다. 먼저 PSSNH₃R⁺ 아이오노머의 이온기를 보면 긴 아킬 사슬 끝의 아민이 양이온인 암모늄으로 변한 것이 양이온이기에 이온-이온 상호작용의 세기를 계산할 때 가장 먼저 고려해야하는 양이온 크기를 보면 도데실암모늄 양이온은 그 크기가 아주 크다고 할 수 있었다. 따라서 이 경우에 이온쌍의 상호작용은 매우 약할 것으로 예상된다. 실제로 Eisenberg 연구팀이 예전에 실행한 해당 아이오노머의 열적, 기계적 성질 결과를 보면 실제로 이온-이온 상호작용이 매우 약하다는 것을 알 수 있다.^{3,4,9,10} 이에 이 아이오노

머를 분산제로 사용하기 위해 용액 속에 넣으면 해당 이온쌍 사이의 상호작용은 거의 기대할 수 없게 될 것이다. 두 번째 고려할 사항은 Atta⁸ 등의 연구 내용에서 알 수 있는 것이다. Atta 등은 암모늄 작용기는 음이온성을 띠고 있어 아스팔텐 입자 표면과 상호작용할 수 있다고 발표하였다. 이들의 연구 결과를 생각해 보면 본 실험에서 사용된 PSSNH₃R⁺ 아이오노머의 암모늄 이온기는 아스팔텐 입자 표면과 이온-이온 상호작용을 할 수 있다.¹⁰ 따라서 위 두 사항을 고려하면 PSSNH₃R⁺ 아이오노머 사슬의 이온기들은 상호작용을 하지 못하기 때문에, 혹은 하더라도 극히 약할 것이기 때문에 아이오노머의 이온쌍끼리 서로 뭉칠 수 없고 단지 여러 아스팔텐 입자 표면들과 이온-이온 상호작용을 하여 거대 아스팔텐 응집체를 만드는데 일조할 것이다. 그 결과 본 실험 조건에서는 가장 빨리 아스팔텐을 침강시키는 역할을 하는 것이라고 생각된다.

2.4. 결론

순수 폴리스타이렌은 아스팔텐과 π - π 궤도 결합 이외의 다른 특별한 상호작용을 할 수 없고 단지 아스팔텐 사이에 존재하여 아스팔텐의 회합을 늦추는 역할밖에 하지 못한다. PSSA 공중합체의 경우에는 산 작용기가 아스팔텐의 작용기와 서로 상호작용하여 아스팔텐의 응집을 도와주는 역할을 하고, 동시에 다른 빛 투과율을 낮추는 물질을 침강시키는 침강제 역할을 한다. PSSNa 아이오노머의 경우에는 이온 농도에 따라 아스팔텐 침강제 혹은 분산제로 작용할 수 있다. 먼저 낮은 이온 농도의 경우에는 고분자 사슬상 이온기와 이온기 사이의 거리가 멀어 이온기 들은 서로 회합체를 이루지 못하고 단지 아스팔텐들과 상호작용을 한다.²⁰⁻²² 그 결과 아스팔텐이 빨리 응집하여 침강된다. 이온 농도가 높은 경우에는 이온기-이온기 사이의 거리가 가까워져 아이오노머 사슬들은 용액 속에서 한 개 혹은 수 개가 모인 덩어리를 형성할 수 있다. 그 결과 아스팔텐이 회합되는 속도가 느려지고 동시에 아스팔텐 회합이 어렵게 된다. 따라서 10 mol% PSSNa 아이오노머를 아스팔텐 분산제로 사용하는 경우에는 시간이 지나더라도 최소한 17 % 정도의 분산성은 계속 유지하는 것을 알 수 있었다. 한편 중화제를 아킬아민으로 사용하는 경우에는 이온 농도가 높은 아이오노머이더라도 분산제가 아닌 침강제로 작용했다. 그 이유는 중화에 의해 생성된 양이온인 알킬암모늄의 크기가 너무 커서 효과적인 이온-이온 상호작용을 기대할 수 없어 용매에 녹아있는 자기-회합된 고분자 덩어리를 기대할 수 없고 양이온들은 단지 음이온성을 띠고 있는 아스팔텐과 상호작용하여 거대 분자를 형성하여 아스팔텐이 빨리 침강되게 만들기 때문이다.²⁵

2.5. 참고문헌

1. Groenzin, H.; Mullins, O. C. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11237-11245.
2. Badre, S.; Goncalves, C. C.; Norinaga, K.; Gustavson, G.; Mullins, O. C. *Fuel* **2006**, *85*, 1-11.
3. Groenzin, H.; Mullins, O. C. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11237-11245.
4. Son, J. M.; Shin, J.; Yang, Y.; Kim, J. -S.; Kim, Y. W. *Bull Korean Chem Soc* **2017**, *38*, 429-437.
5. Hashmi, S. M.; Firoozabadi, A. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 15780-15788.
6. Yao, B.; Li, C.; Yang, F.; Zhang, X.; Mu, Z.; Sun, G.; Zhao, Y. *Energy & Fuels* **2018**, *32*, 1567-1578.
7. Cao, K.; Zhu, Q. J.; Wei, X. X.; Yao, Z. *Energy & Fuels* **2015**, *29*, 993-1000.
8. Yen, T. F.; Erdman, J. G.; Pollack, S. S. *Anal. Chem.* **1961**, *33*, 11, 1587-1594
9. Chávez-Miyauchi, T. E.; Zamudio-Rivera, L. S.; Barba-López, V. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 1994-2001.
10. Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons: New York, 1998.
11. Eisenberg, A.; Rinaudo, M. *Polym. Bull.* **1990**, *24*, 671
12. Holliday, L., editor. *Ionic Polymers*. Applied Science Publishers: London, 1975.
13. Eisenberg, A.; King, M. *Ion-Containing Polymers; Physical Properties and Structure*. Academic Press: New York, 1977.
14. Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L., editors. *Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Application*. Blackie Academic Professional: New York, 1996.
15. Schlick, S., editor. *Ionomers: Characterization, Theory, and Applications*. CRC Press: Boca Ration, 1996.
16. Promislow, K.; Wetton, B. *ECS J. Solid. State. Sci. Technol.* **2017**, *46*,

- 2020-2020.
17. Al-Sabagh, A. M.; Khidr, T. T.; Moustafa, H. M.; Mishrif, M. R.; Al-Damasy, M. H. *Int. J. Pet. Sci. Technol.* **2017**, *35*, 1381-1388.
 18. El-Ghazawy, R. A.; Atta, A. M.; Kabel, K. I. *Int. J. Pet. Sci. Technol.* **2014**, *122*, 411-419.
 19. Li, Y.; Ma, F.; Su, X.; Sun, C.; Liu, J.; Sun, Z.; Hou, Y. *Catal Commun.* **2012**, *26*, 231-234.
 20. Eisenberg, A.; Pineri, M. *Structure and Properties of Ionomers*. Springer Science & Business Media, 2012.
 21. Yamaguchi, T.; Koval, C. A.; Noble, R. D.; Bowman, C. N. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*, 4781-4789.
 22. Bhiwankar, N. N.; Weiss, R. A. *Polymer* **2005**, *46*, 7246-7254.
 23. Vargas, V.; Castillo, J.; Ocampo-Torres, R.; Lienemann, C. P.; Bouyssiere, B. *Int. J. Pet. Sci. Technol.* **2018**, *36*, 618-624.
 24. Makowski, H. S.; Lundberg, R. D.; Singhal, G. H. US Patent No. 3870841(assigned to Exxon Research & Engineering Co.) 1975.
 25. Lima, A. F.; Mansur, C. R.; Lucas, E. F.; González, G. *Energy & Fuels* **2009**, *24*, 2369-2375.
 26. Standard, ASTM D7061 - 04. *ASTM International, West Conshohocken, PA*, **2004**, *D02*, *14*.

제 3 장 PSMANa 아이오노머에 의한 아스팔텐 분산성 향상

3.1. 서론

1장에서 언급했다시피 원유 중에 극성 성분이 많으면서 가장 분자량이 높은 성분들을 아스팔텐이라고 한다. 그리고 이 아스팔텐은 원유를 생산 및 정제하는 과정에서 많은 문제점들을 일으킨다고 앞에서 언급하였다. 70 년대에서부터 알려진 아스팔텐의 이러한 문제점들을 해결하기 위해 여러 가지 방법이 동원되었다. 아스팔텐은 일반적으로 여러 개의 방향족 구조를 가지고 있으며 동시에 지방족 사슬 또는 지방족 고리 구조를 포함하고 있다. 동시에 황, 산소, 질소 그리고 금속 성분도 포함하는 것으로 알려져 있다. 그리고 이 성분들이 아스팔텐 분자의 극성 그룹을 구성한다. 보통 극성 그룹은 알데하이드, 카보닐, 카복실산 그리고 아마이드 구조이다. 따라서 아스팔텐을 잘 분산시키려면 먼저 아스팔텐 구조가 가지고 있는, 예를 들어 카복실산과 작용할 수 있는 염기 혹은 방향족과 π - π 궤도 결합을 할 수 있는 분자들을 아스팔텐 분산제로 사용한다. 이러한 분산제를 넣어주면 마이셀 비슷한 구조를 가진 응집체를 만들어 아스팔텐을 분산시킨다고 알려져 있다.¹¹⁻¹⁴ 또한 아스팔텐은 극성 작용기를 가지고 있기 때문에 중유 속의 아스팔텐을 안정화시켜 분산시키기 위해서는 극성기를 가지고 있는 비극성 저분자들을 분산제로 사용하는 것이 유리하다. 대표적인 연구로는 1961 년에 수행된 Gonzalez와 Middea의 연구가 있는데 이들은 친유성이면서 극성 작용기를 가진 지방족 유기용매를 아스팔텐 안정화제로 사용한 연구를 수행하였다.¹⁵ 한편 그 후 Chang과 Fogler는 양친성 알킬벤젠 유도체를 아스팔텐 안정화제로 사용한 연구를 수행하기도 하였다.^{16,17}

앞에서 언급했다시피 보통 아스팔텐 분산제로 사용되는 것들은 아스팔텐과 상호작용할 수 있는 작용기들을 가지고 있다. 즉 분산제는 아스팔텐과 π - π 궤도결합, 수소결합, van der Waals 상호작용 및 이온결합을 할 수 있는 작용기를 가지고 있어야 한다.⁸ 이러한 작용기를 가지고 있는 화합물에는 여러 가지가 가능하나 본 연구에서는 고분자 분산제에 대해 알아보았다.¹⁸⁻²¹

본 연구실에서는 다년간 다양한 스타이렌계열 아이오노머에 대해서 연구해 왔다. 가장 많이 연구된 폴리스타이렌 아이오노머 시스템은 크게 두 가지인데 소듐으로 중화된 술포네이트 아이오노머와 메타크릴레이트 아이오노머이다. 이 두 아이오노머는 서로 다른 물성과 기계적 성질 및 형태학을 보여 준다.¹⁻¹⁰ 이렇게 서로 다른 성질을 보여주는 이유는 술포네이트 아이오노머와 메타크릴레이트 아이오노머의 이온 상호작용 세기의 차이에서 생겨난다. 술포네이트 아이오노머의 이온 상호작용 세기는 메타크릴레이트 아이오노머의 이온 상호작용 세기보다 더 강하여 한 이온 회합체 당 더 많은 이온 쌍들을 포함하게 되어 결과적으로 더 큰 이온 회합체를 형성하게 된다. 물론 이온 회합체 당 이온쌍의 개수가 많기 때문에 같은 이온 농도의 아이오노머의 경우에 술포네이트 아이오노머는 메타크릴레이트 아이오노머보다 이온 회합체의 개수는 적다고 알려져 있다. 이렇게 이온 상호작용 세기의 차이에서 생기는 이온 회합체의 크기와 개수 차이가 술포네이트 아이오노머와 메타크릴레이트 아이오노머의 물리적인 성질, 기계적인 성질 그리고 형태학에 차이가 생기게 하는 것이다.

앞 장에서는 술포화시킨 폴리스타이렌(PSSA)과 술포산을 수산화 소듐으로 중화시킨 술포네이트 폴리스타이렌(PSSNa) 아이오노머를 아스팔텐의 분산제로 이용한 연구에 대해서 기술하였다.²² 연구 결과를 보면 PSSA 공중합체의 경우에는 산 작용기가 아스팔텐의 작용기와 서로 상호작용하여 아스팔텐이 빠른 속도로 응집되게 도와주는 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 한편 PSSNa 아이오노머의 경우에는 이온 농도가 낮으면 아이오노머는 아스팔텐이 빨리 응집되게 도와주는 역할을 하나, 이온 농도가 높으면 반대로 아스팔텐의 분산을 어느 정도 도와주는 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 이 결과에서 알 수 있었던 것은 이온 농도가 높은 PSSNa 아이오노머가 비록 약하긴 하나 아스팔텐 분산제로 사용이 가능하다는 것이었다.

앞에서 언급했다시피 스타이렌계 아이오노머 중 메타크릴레이트 아이오노머와 술포네이트 아이오노머는 확실히 구별되는 물리적인 성질, 기계적인 성질, 형태학에서의 차이를 보여준다. 따라서 스타이렌 아이오노머를 아스팔텐 분산제로 사용하는 연구를 완성하기 위해서 본 연구에서는 메타크릴레이트 아이오노머를 아스팔텐 분산제로 사용하여 실험하였다.

3.2. 실험

3.2.1. 저분자량 아이오노머 합성

Poly(styrene-co-methacrylic acid) (PSMAA) 공중합체는 스타이렌과 메타크릴산을 각각 감압 증류하여 정제된 단량체를 벤조일 퍼옥사이드를 개시제로 사용하여 60 °C에서 자유라디칼 벌크 중합으로 합성하였다. 반응성비는 스타이렌과 메타크릴산의 r_1 과 r_2 를 각각 0.22와 0.64로 하였다. 그리고 최대 전환률은 고분자 사슬의 단량체 조성비율의 비균일성이 0.1 이하로 유지되게 하였다(maximum conversion < 0.5 %). 목표 공중합체의 분자량(MW)은 각각 약 5,000(5k), 10,000(10k) 그리고 20,000(20k)이었다. 반응 시간과 개시제의 양을 아래 **Table 3-1**에 표기하였다.

Table 3-1. Polymerization conditions and percent conversions for the P(S-co-MAA)

MW	Ion content (mol%)	S/MA (g/g)*	BPO (g)*	Reaction time (min)	Conversion (%)
5k	15.8	96.1/3.9	500.1	13.9	5.5
	2.9	99.5/0.5		13.6	3.5
10k	7.0	98.6/1.4	211.6	15.6	4.0
	11.5	97.4/2.6		19.4	5.0
	15.3	96.3/3.7		21.4	5.5
20k	2.7	99.5/0.5	83.8	26.4	3.5
	7.3	98.5/1.5		24.7	4.0
	10.0	97.8/2.2		27.8	4.5
	16.8	95.8/4.2		30.1	6.0

* Total monomer mass in all cases was 100 g

반응이 끝난 용액을 테트라하이드로퓨란(THF)에 희석시킨 후 메탄올에 서서히 떨어뜨려 결정화된 침전을 얻었고, 그 침전물 PSMAA를 거른 후 60 °C 에서 24 시간 동안 진공 · 건조시켰다.

3.2.2. 적정 및 중화

만들어진 고분자인 PSMAA의 산 작용기를 포함한 단위체의 농도(mol%)를 알기 위해 일정한 양의 고분자를 벤젠/메탄올 (9/1, v/v) 혼합 용매에 녹이고 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 수산화 소듐/메탄올 용액으로 적정하였다. 공중합체가 포함하는 메타크릴산 단위체의 농도를 **Table 3-1**에 나타내었다. 수산화 소듐으로 중화된 아이오노머를 만들기 위해 산 작용기를 가지고 있는 공중합체를 벤젠/메탄올 (9/1, v/v) 혼합 용매에 녹인 후 수산화 소듐/메탄올 용액으로 공중합체의 산 작용기를 100 % 중화시켰다. 중화시킨 아이오노머(PSMANa)는 냉동·건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었으며 24 시간 동안 60 °C에서 진공·건조시켰다.

3.2.3. 분산성 평가

LUMiSizer[®] 장비와 ASTM D7601-04 방법을 사용하여 중유 속 아스팔텐의 분산성을 측정하였다. 실험 방법을 간단히 설명하면 다음과 같다. 대부분의 경우에는 중유 1 g에 PSMAA 공중합체 혹은 PSMANa 아이오노머 시료를 중유 대비 무게로 5,000 ppm 농도(0.0050 g)가 되게 첨가하였다. 단, 첨가하는 아이오노머 시료의 무게가 분산성에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구를 하는 경우에는 그 무게 비율을 중유 1 g 대비 100,000 ppm (0.1000 g), 10,000 ppm (0.0100 g), 5,000 ppm (0.0050 g), 3,000 ppm (0.0030 g), 1,000 ppm (0.0010 g) 농도가 되게 만들었다. 이 용액을 톨루엔 9 g으로 희석시킨 후 30 분간 교반시켰다. 교반시킨 용액에 n-헥산을 무게 비율로 2/23(용액/n-헥산)가 되게 첨가하였다. 이 용액 중 일부를 원심분리 셀에 넣고 500 rpm 회전 속도로 원심분리를 진행하면서 매 10 초마다 빛 투과율을 셀의 여러 부분에서 (보통) 5 분 동안 측정하였다.

3.3. 결과 및 고찰

주 실험에 앞서 제일 먼저 수행한 실험은 과연 폴리스타이렌 아이오노머를 중유대비 어느 정도 첨가해야 중유 속 아스팔텐의 분산성이 가장 좋은지 알아보는 것이었다. 따라서 선행기초연구에서 알아 낸 아스팔텐 분산성 향상에 더 기여하는 것이 산 형태의 공중합체가 아니라 아이오노머 형태이므로, 본 실험을 위해서 PSMANa 아이오노머(이온기 함량 = 15.8 mol%, 분자량 = 5k)를 분산제로 정하고 그 첨가량을 중유대비 100,000 ppm, 10,000 ppm, 5,000 ppm, 3,000 ppm, 1,000 ppm 농도가 되게 만들었다. 이 용액들의 투과율을 LUMiSizer를 이용하여 측정하고 그 결과를 얻었다. 그래프의 전반적인 모양은 앞의 2 장에서 보여준 것들과 비슷하다(여기서는 보여 주지 않음). 즉 초기 빛 투과도는 당연히 매우 낮고, 시간이 지남에 따라 빛 투과도는 급격히 증가하다가 어느 시점 이상에서는 증가를 멈추는 것을 볼 수 있다. **Figure 3-1**에 최대 빛 투과도를 중유 속 아이오노머의 무게비율로 나타내었다. 그림을 보면 최대 빛 투과도가 가장 낮은 경우(즉, 아스팔텐의 상대적인 분산성이 가장 좋은 경우)는 아이오노머의 무게비율이 5,000 ppm일 때임을 알 수 있다. 따라서 본 실험을 진행하기 위해 준비하는 용액은 공중합체 및 아이오노머의 중유 대비 무게비율을 5,000 ppm으로 고정시켰다. 한편 무슨 이유로 무게비율이 5,000 ppm일 때 최적의 아스팔텐 분산성을 보여주는지는 현재 저자의 지식으로는 정확한 답할 수가 없다. 다만 용액 속 아이오노머의 농도가 아주 작은 경우에는 당연히 아이오노머의 아스팔텐 분산효과는 거의 없을 것이고 반면에 아이오노머의 농도가 어느 농도 이상으로 증가하게 되면 이번에는 아이오노머의 이온기들이 다른 아이오노머의 이온기들과 상호작용하여 아이오노머 자체의 회합을 일으키거나 아이오노머들의 이온기들이 아스팔텐의 극성 부분 및 이온성 부분과 상호작용하여 아스팔텐의 침전을 도와주는 역할(침강제 역할)을 하는 것이 아닌가 생각된다.

두 번째 실험으로는 산 작용기를 그대로 가지고 있고 분자량을 달리한 PSMAA 공중합체를 분산제로 사용하여 중유 속 아스팔텐의 분산성에 대해 알아보는 것이었다. 다음 쪽 **Figure 3-2**에 분자량이 약 10k 정도 되면서 2.9, 7.0, 11.5, 15.3 mol%의 메타크릴산 단위를 포함한 공중합체의 빛 투과도를 나타냈으며 동시에 분자량이 약 20k 정도 되며 메타크릴산 단위의 mol%가 각각 2.7, 7.3, 10.0, 16.8 mol% 되는 공중합체의

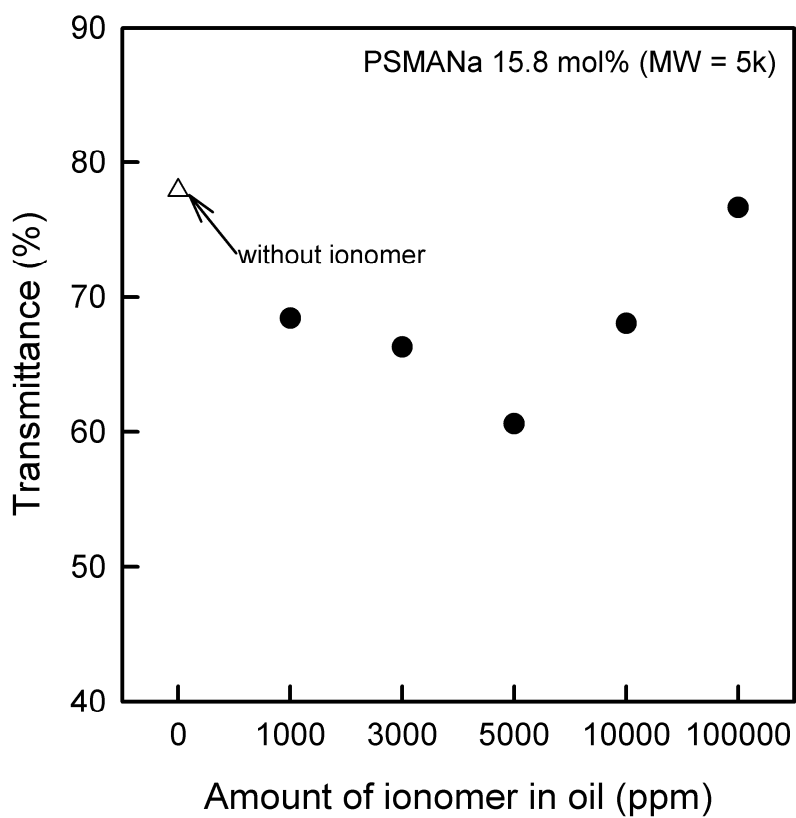


Figure 3-1. Maximum transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with varying amounts of PSMANa ionomers as a function of the amounts of the ionomer.

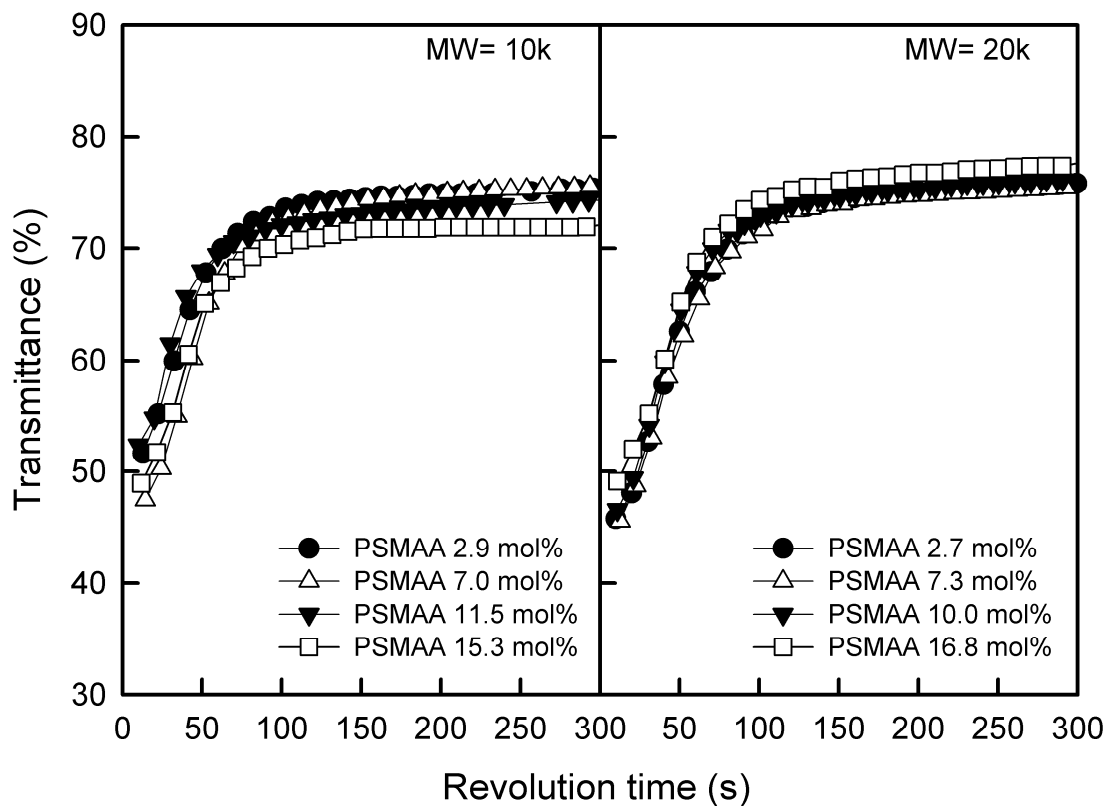


Figure 3-2. Transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without the PSMAA copolymers of various acid contents as a function of revolution time.

빛 투과도를 시간의 함수로 나타내었다. 이 그래프에서 얻은 최대 빛 투과율을 산 작용기의 함량의 함수로 나타내보면 뒤에 나오는 **Figure 3-3**와 같은 그림이 얻어진다. 이 그림에서 첫 째로 알 수 있는 것은 분자량이 20k인 PSMAA 공중합체는 산작용기의 함량에 관계없이 분산제 역할을 거의 못한다는 것이다.

한편 2 장의 식 (1)을 이용하여 계산한 PSMAA 첨가에 의한 아스팔텐의 분산성 값을 아래 **Table 3-2**에 나타내었다.

Table 3-2. Dispersion degrees of asphaltenes in heavy oil containing PSMAA copolymers and PSMANa ionomers of different MW, as functions of acid and ion contents

MW	Acid/ion content	Dispersion degree(%)	
		PSMAA copolymer	PSMANa ionomer
5k	15.8	0.8	61.35
10k	2.9	0	-1.9
	7.0	-0.3	13.0
	11.5	3.9	31.9
	15.3	11.2	45.6
20k	2.7	-1.0	-5.6
	7.3	0.3	3.3
	10.0	-2.4	12.4
	16.8	-7.1	24.0

표를 보면 분자량이 20k인 공중합체의 분산성 정도는 -7.1~0.3 % 사이의 값을 가지게 되는데, 이 값들은 - 값을 가지므로 분자량 20k PSMAA 공중합체는 침강제 역할을 한다고 할 수 있다. 한편 분자량이 10k인 PSMAA 공중합체의 경우에는 산 작용기 함량을 2.9 mol%부터 15.3 mol%로 증가시킴에 따라 아스팔텐 분산성이 -0.3 %부터 11.2 %로 증가하는 것처럼 보인다. 따라서 10k 공중합체는 아스팔텐 분산제로서의 역할을 충실히 하는 것 같다.

그리고 이온기를 가지고 있으면서 분자량이 다른 PSMANa 아이오노머를 분산제로 사용한 실험 결과를 뒤에 나오는 **Figure 3-4**에 나타내었다. 먼저 **Figure 3-4(A)**에는

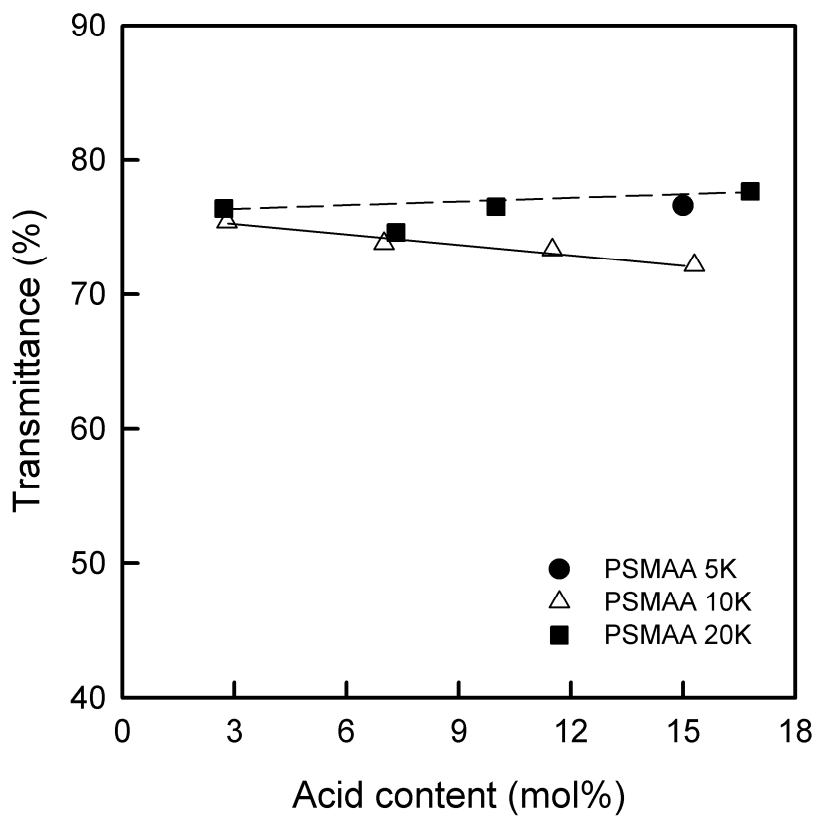


Figure 3-3. Maximum transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without the PSMAA copolymers of various acid contents as a function of acid content.

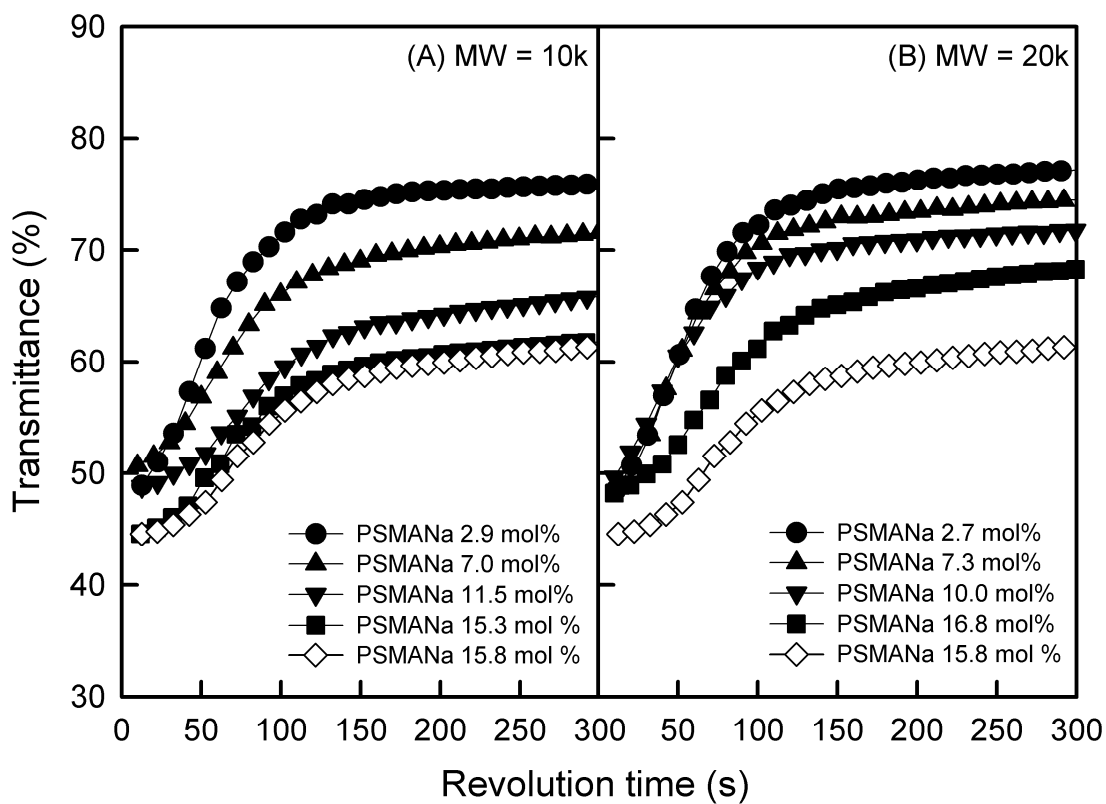


Figure 3-4. Transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without (A) 10k and (B) 20k PSMANa ionomers of various ion contents as a function of revolution time.

분자량이 약 10k 정도 되며 2.9, 7.0, 11.5, 15.3 mol% 이온기를 가진 아이오노머의 빛 투과도를 나타냈으며 **Figure 3-4(B)**에는 분자량이 약 20k 정도 되며 2.7, 7.3, 10.0, 16.8 mol% 이온기를 가진 아이오노머의 빛 투과도를 시간의 함수로 나타내었다. 그래프를 보면 분자량이 다른 두 아이오노머 시스템 모두가 이온기 함량이 증가할수록 빛 투과율이 서서히 증가하고 최대 빛 투과도도 작은 값을 갖게 된다. 각 아이오노머가 보여주는 최대 투과율을 이온기 농도의 함수로 **Figure 3-5**에 나타내었다. 이 결과로 보아 PSMANa 아이오노머는 용매에 용해되었을 때 이온기 함량이 높으면 그 만큼 더 많은 개수의 용매에 용해되어 있는 이온 회합체들을 형성하게 되고 그 결과 용액상의 아이오노머들이 거대한 망상구조를 형성할 것이다. 이 망상구조들이 아스팔텐의 응집을 방해하게 되고 그 때문에 아이오노머의 이온기 함량이 증가할수록 아스팔텐의 분산성은 증가한다.

한편 **Figure 3-4(A)**와 (B)를 비교해보면 PSMANa 아이오노머의 분자량이 증가함에 따라 아스팔텐의 빛 투과율은 상대적으로 커지게 된다는 것을 알 수 있다. 이는 PSMANa의 분자량이 커질수록 용액 안에 용해되어 있는 아이오노머 덩어리들의 크기는 커지지만 개수는 많이 감소하기 때문이다. 따라서 분자량이 큰 아이오노머가 낮은 아스팔텐 분산성(높은 투과율)을 보여준다. 한편 이온기의 함량이 15 mol%가 넘는 경우에 흥미로운 결과가 관찰된다. 분자량이 5k와 10k이면서 이온기 함량이 15 mol% 정도인 아이오노머의 투과율은 거의 같고 동시에 낮지만 분자량이 20k이면서 이온기 함량이 15 mol%인 아이오노머의 빛 투과율은 위 두 아이오노머의 빛 투과율보다 훨씬 큰 값을 갖게 된다. 이로부터 알 수 있는 것은 용액의 투과도는 아이오노머 분산제의 분자량과 동시에 이온기 함량의 영향을 크게 받는다는 것이다.

Table 3-2에 2 장의 식 (1)을 이용하여 계산한 분산성 정도를 표시하였다. **Table 3-2**를 보면 이 아이오노머에 의한 아스팔텐의 분산성 정도는 10k PSMANa의 경우에 이온 농도를 2.9 mol%부터 15.3 mol%로 증가시키면 아스팔텐의 분산성은 약 -1.6 %로 부터 약 45.6 %까지 증가한다. 이때 아스팔텐 분산성과 아이오노머의 이온기 함량 사이의 상관관계를 조사해보면 다음과 같다.

$$\text{분산성 정도 (\%)} = 3.7 \times [\text{이온기 농도(mol\%)}] - 12.3 \quad (r^2=0.9974) \dots\dots(3)$$

그리고 10k PSMANa 아이오노머가 보여주는 최대 투과율을 이온기 농도의 함수로 **Figure 3-5**에 나타내었다.

$$\text{분산성 정도 (\%)} = 3.7 \times [\text{이온기 농도(mol\%)}] - 5.0 \quad (r^2=0.9777) \dots\dots\dots(3)$$

그리고 10k PSMANa 아이오노머가 보여주는 최대 투과율을 이온기 농도의 함수로 **Figure 3-6**에 나타내었다. 이 식을 보면 분산성은 이온기 함량에 선형적으로 증가한다는 것이 확실하며 100 % 분산성에 도달하기 위해서는 이온기 농도가 25.7 mol% 이상이 되어야만 가능하다는 것을 알 수 있다. 20k PSMANa 아이오노머 경우에도 같은 식으로 상관관계를 조사하면 아래와 같은 식이 얻어진다.

$$\text{분산성 정도 (\%)} = 2.13 \times [\text{이온기 농도(mol\%)}] - 11.1 \quad (r^2=0.9861) \dots\dots\dots(4)$$

그리고 20k PSMANa 아이오노머가 보여주는 최대 투과율을 이온기 농도의 함수로 **Figure 3-7**에 나타내었다. 이 식을 이용하여 100 % 분산성을 유지하기 위한 이온기 농도를 구해보면 41.7 mol% 이상이 되어야만 한다는 것을 알 수 있다. 위 두 결과에서 얻은 분산성 100 %에 도달하기 위한 이온기 농도를 보면 10k 일 때 25.7 mol%, 20k 일 때 41.7 mol% 확실히 아이오노머의 분자량이 작으면 작을수록 훨씬 더 아스팔텐 분산성을 향상시키는 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 또한 위 식 (3)과 (4)를 비교하면 분자량이 10k와 20k인 아이오노머들의 기울기 값이 각각 3.7과 2.1인 것으로부터 분자량이 작으면 작을수록 이온기 함량이 분산성 향상에 그 만큼 더 영향을 많이 끼친다는 것을 알 수 있다.

한편 이온기 농도가 약 15 mol%인 PSMANa의 경우에 분자량을 20k로부터 5k로 감소시키면 아스팔텐의 분산성은 약 24 %로부터 약 47 % 까지 증가한다. 이 데이터 바탕으로 분산성과 분자량 사이의 상관관계를 조사해 보면 다음과 같다.

$$\text{분산성 정도 (\%)} = -1.62 \times 10^{-4} \times [\text{분자량(MW)}] + 57.9 \quad (r^2=0.9260) \dots\dots\dots(4)$$

이 식을 극단적으로 해석해 보면 다음과 같다. 만약 아이오노머의 분자량이 매우 작아지면 아스팔텐의 분산성은 최대 57.8 % 까지만 증가한다는 것을 알 수 있다. 참고로 15 mol% 아이오노머라는 것은 평균적으로 스타이렌 단량체 6 개에 메타크릴레이트

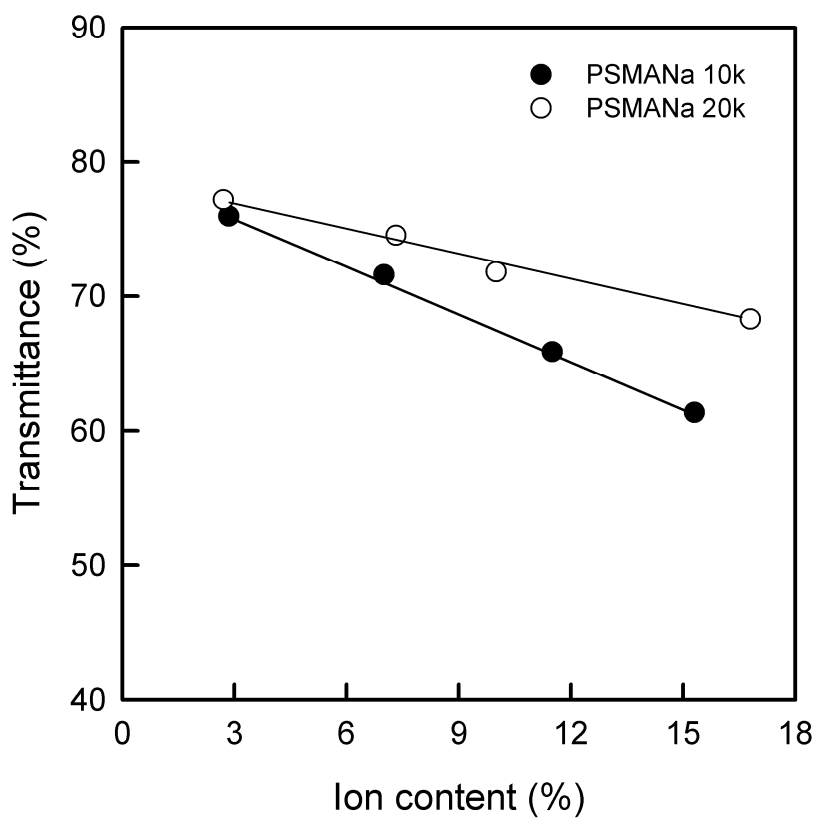


Figure 3-5. Maximum transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without the PSMANa ionomers as a function of ion content.

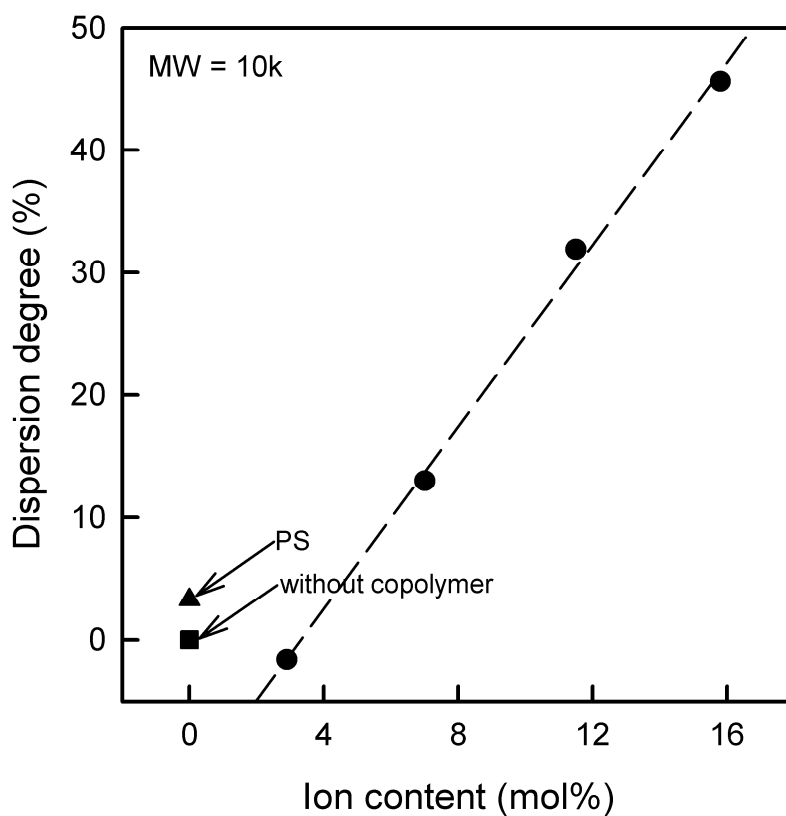


Figure 3-6. Dispersion degrees (%) of asphaltenes in heavy oil with/without dispersants, such as PS, 10k PSMANa as a function of the ion contents of the ionomers.

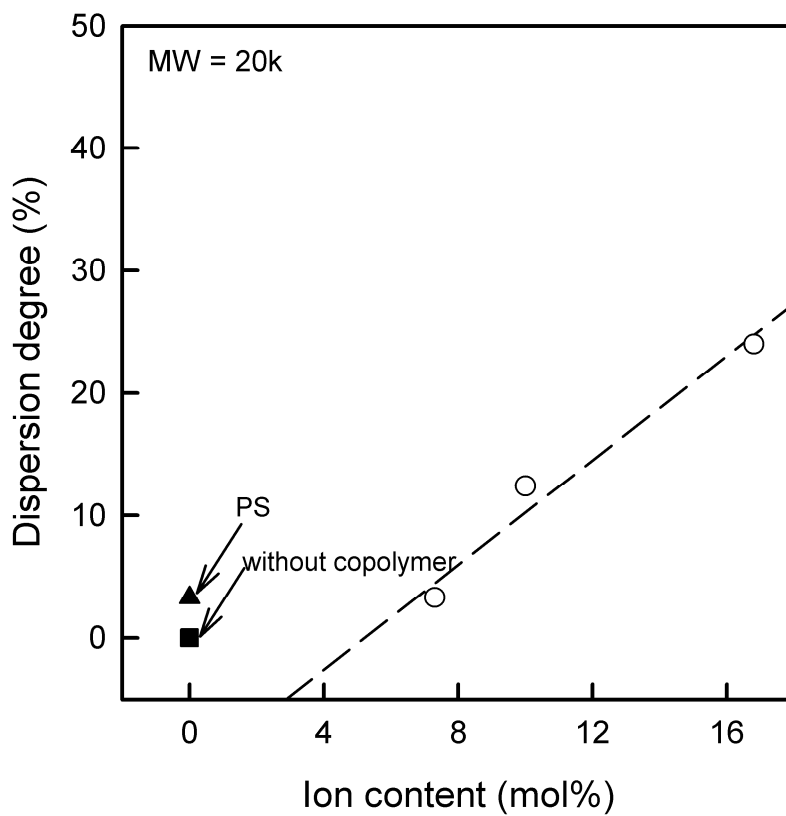


Figure 3-7. Dispersion degrees (%) of asphaltenes in heavy oil with/without dispersants, such as PS, 20k PSMANa as a function of the ion contents of the ionomers.

단량체 1 개가 반복적으로 결합되어 있는 공중합체이다. 만일 생각해서 15 mol%를 유지하면서 분자량이 최소인 올리고머형 아이오노머가 있다면 이 올리고머는 위에서 이야기한 것처럼 스타이렌 단량체 6 개에 메타크릴레이트 1 개가 결합되어 있는 것이다. 위 올리고머의 분자량은 약 732이다. 이 값을 넣고 계산하면 분산성 정도는 %가 된다.

여기서 또 하나 흥미로운 것은 분자량 10k인 PSMAA와 PSMANa의 분산성 정도를 계산한 식 (2)와 (3)을 비교해 보는 것이다. 식 (2)에 의하면 100 % 아스팔텐 분산성을 달성하기 위해서는 PSMAA경우에 산 작용기의 함량이 115 % 이여야 하나 PSMANa 경우에는 이온기 함량이 단지 26 %만 되어도 된다는 것이다. 즉, 이 비교결과는 분산제로 넣어주는 PSMAA의 산 작용기를 중화시킬수록 아스팔텐의 분산성에 지대한 영향을 미친다는 것을 보여주는 것이다.

마지막으로 대표적인 스타이렌 아이오노머인 PSSNa 아이오노머와 PSMANa 아이오노머가 중유 속 아스팔텐 분산을 얼마나 도와주는지 비교해 보았다. **Figure 3-7**에 이온기 농도, 분자량이 다른 아이오노머를 중유 속 아스팔텐의 분산제로 첨가한 용액의 빛 투과율을 시간의 함수로 나타내었다. 여기서 아이오노머들의 이온기 함량은 대략 10.0~11.5 mol% 정도로 비슷하다. **Figure 3-7**를 보면 먼저 앞에서 설명했듯이 20k PSMANa를 포함한 용액의 빛 투과율은 10k PSMANa를 포함하였을 때보다 빛 투과율이 높다. 이 사실로부터 알 수 있는 것은 PSMANa 아이오노머는 분자량이 낮으면 낮을수록 빛 투과율은 낮아져야 한다는 것이다. 그런데 10k, 20k PSMANa 아이오노머보다 분자량이 훨씬 작은 5k PSSNa를 포함한 용액의 빛 투과율은 20k PSMANa 보다 살짝 낮음을 알 수 있다. 그리고 10k PSMANa를 포함한 용액의 빛 투과율보다는 약 10 %나 더 높다. 이 결과로 보아 PSSNa 보다 상대적으로 분자량이 큰 PSMANa는 아스팔텐의 응집 현상을 효과적으로 낮추어 준다고 할 수 있다. 그 이유는 앞에서 언급했다시피 PSMANa 아이오노머의 이온 상호작용 세기는 PSSNa 아이오노머의 이온 상호작용 세기보다 약해 PSMANa 아이오노머는 한 이온 회합체 당 더 적은 수의 이온쌍들을 포함하게 된다. 그 결과, 같은 이온 농도일 때 PSMANa 아이오노머는 PSSNa 아이오노머보다 더 많은 수의 회합체를 형성하게 된다. 아이오노머의 회합체가 많아지면 아이오노머의 거대 망상구조를 더 많이 형성되어 아스팔텐의 물리적인 결합을 효과적으로 막아줄 것이다.

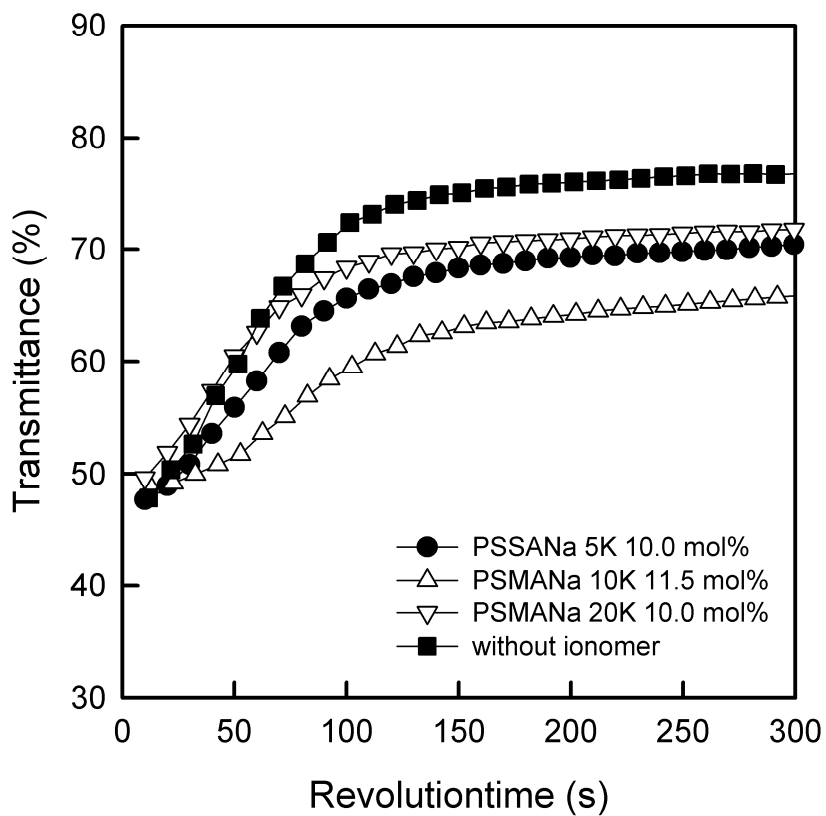


Figure 3-8. Comparison of the transmittance values of hexane/toluene solutions containing heavy oil with/without the PSSNa and PSMANa ionomers as a function of revolution time.

3.4. 결론

분자량이 10k인 PSMAA는 산 작용기의 농도가 증가할수록 아스팔텐 분산성을 선형적으로 증가시켜주었다. 반면에 분자량이 20k인 PSMAA는 산 작용기 농도가 증가하더라도 아스팔텐 분산성에는 거의 영향을 미치지 못했다. 한편 분자량이 10k인 PSMANa 아이오노머는 이온기 농도가 증가할수록 아스팔텐의 분산성을 선형적으로 증가시켰다. 또한 분자량이 20k인 PSMANa 아이오노머도 이온기의 농도가 증가할수록 아스팔텐의 분산성을 증가시켰으나, 분자량이 10k인 PSMANa 아이오노머에 비해 증가 정도가 낮았다. 그리고 아스팔텐 분산성 향상에 대한 PSMANa 아이오노머의 이온기 함량 영향은 PSMAA 공중합체의 산 작용기 함량 영향보다 컸다. 그 이유는 PSMANa 아이오노머는 이온 회합체가 형성되면서 용액 속에서 아이오노머 덩어리들이 생성되어 아스팔텐의 응집을 막아주기 때문이다.²³⁻²⁵ 마지막으로 PSMANa 아이오노머는 PSSNa 아이오노머에 비해 아스팔텐의 분산성을 향상시켜줄 수 있었는데 그 이유는 PSMANa 아이오노머가 PSSNa 아이오노머보다 용액 속에서 이온 회합체의 개수를 더 많이 만들 수 있기 때문에 아스팔텐의 응집을 더 효과적으로 막아주었기 때문이다.

3.5. 참고문헌

1. Eisenberg, A.; Navratil, M. *Macromolecules* **1973**, *6*, 604.
2. Escoubes, M.; Pineri, M.; Gauthier, S.; Eisenberg, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 1249.
3. M. Jiang, A. A. Gronowski, H. L. Yeager, G. Wu, J.-S. Kim, A. Eisenberg *Macromolecules* **1994**, *27*, 6541.
4. Eisenberg, A.; Navratil, M. *J. Polym. Sci.; Part B; Polym. Phys.* **1972**, *10*, 537.
5. Eisenberg, A.; Navratil, M. *Macromolecules* **1973**, *6*, 604.
6. Eisenberg, A., editor *Ions in Polymers*, ACS Symp. Series 187. American Chemical Society: Washington DC, 1980.
7. Kim, J.-S.; Wu, G.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 814
8. Kim, J.-S.; Hong, M.-C.; Nah, Y. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 55.
9. Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098.
10. A. Eisenberg and J.-S Kim, *Introduction to Ionomer*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
11. Roux, J. N.; Broseta, D.; & Demé, B. *Langmuir* **2001**, *17*, 5085-5092.
12. Mullins, O. C.; Betancourt, S. S.; Cribbs, M. E.; Dubost, F. X.; Creek, J. L.; Andrews, A. B.; Venkataramanan, L. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 2785-2794.
13. Visintin, R. F.; Lockhart, T. P.; Lapasin, R.; D'Antona, P. *J. Nonnewton Fluid Mech* **2008**, *149*, 34-39.
14. Bouhadda, Y.; Bormann, D.; Sheu, E.; Bendedouch, D.; Krallafa, A.; Daaou, M. *Fuel* **2007**, *86*, 1855-1864.
15. Gonzalez, G.; Middea, A. *Colloids and Surfaces* **1991**, *52*, 207-217.
16. Chang, C. L.; Fogler, H. S. *Langmuir* **1994**, *10*, 1749-1757.
17. Chang, C. L.; Fogler, H. S. *Langmuir* **1994**, *10*, 1758-1766.
18. Chávez-Miyauchi, T. E.; Zamudio-Rivera, L. S.; Barba-López, V. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 1994-2001

19. Alonso, M.; Woller, T.; Martín Martínez, F. J.; Contreras García, J.; Geerlings, P.; De Proft, F. *EU. Chem. Soc* **2014**, *20*, 4931–4941.
20. Da Costa, L. M.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Tan, X.; Gray, M. R.; Stryker, J. M.; Kovalenko, A. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 2727–2735.
21. Yarusso D. J.; Cooper S. L. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1871.
22. Lima, A. F.; Mansur, C. R.; Lucas, E. F.; González, G. *Energy & Fuels* **2009**, *24*, 2369–2375.
23. Kim, J. S.; Hong, M. C.; Nah, Y. H.; Lee, Y., Han, S.; Lim, H. E. *J. Appl Polym Sci.* **2002**, *83*, 2500–2504.
24. Park, J. J.; Ko, K. H.; Song, J. M.; Kim, J. S. *Polymer* **2013**, *54*, 3914–3920.
25. Chiu, D. T.; Jin, Y.; Ye, F.; Wu, C.; Chan, Y. H. *US Patent* 373835. 2015

감사의 글

지금까지 대학원 생활을 하면서 관심과 격려 도움을 주신 분들께 감사의 마음을 전합니다. 가장 먼저, 짧지만 긴 시간동안 항상 올바른 길로 인도해주신 김 준섭 교수님께 감사드립니다. 많은 가르침을 주시며 논문을 심사해주신 최 재곤 교수님과 이 창훈 교수님께 감사드립니다. 학부과정과 대학원 생활동안 많은 관심을 가지고 지켜봐 주셨던 유 지강 교수님, 홍 진후 교수님, 조 훈 교수님께도 감사드립니다. 학문과 인생의 선배로써 많은 가르침을 주신 고 광환 박사님, 실험실에서 잠깐이나마 함께 생활하며 가르침을 준신 김은희 선배님과 스스럼없이 많은 것을 알려 준 인섭이에게 감사드립니다. 대학원 생활에 아낌없이 도와주고 가르쳐 주신 박아람, 천홍곤, 고용태, 정세현, 조나래, 이형규, 유인선, 나아리 선배님과 행요, 강석, 승겸, 소희, 예진 모두 감사드립니다.

언제나 격려해준 친구들 창엽, 철웅, 세현, 상록, 석현, 종민, 성준이와 어릴적부터 함께 했던 주월동 친구들에게 감사드립니다.

마지막으로 항상 지켜봐주시고 응원해주신 부모님과 우리 가족에게 깊은 감사와 존경 그리고 사랑의 마음을 전합니다.

2018년 12월

조 명근