

## 스티렌-디비닐벤젠 고분자 담체의 제조변수에 따른 수소흡착 특성

강희석 · 이한수 · 정홍석 · 안도희 · 백승우 · 김광락 · 이성호

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

고분자 촉매 담체인 스티렌-디비닐벤젠의 제조시 중합반응 개시제의 함량에 따른 영향과 반응기의 재질에 따른 영향을 수소흡착실험을 통하여 확인하였다. 담체의 중합반응시 제조조건이 동일하다 할지라도 개시제의 함량에 따라서 담체의 기공 특성이 달라지므로 개시제의 함량은 모노머 양의 1%를 사용한 시료가 수소흡착능이 가장 좋은 것으로 나타났다. 반응기의 재질은 teflon으로 직접 제조한 것 보다는 teflon으로 코팅 처리한 것이 더 수소흡착능이 좋은 것으로 확인되었다.

### 1. 서 론

중수의 제조 및 삼중수소의 제거 등 수소동위원소 교환반응에 이용되는 소수성 고분자 촉매는 물을 흡수하는 성질이 적기때문에 친수성 촉매에 비하여 상온 부근에서의 수소동위원소 교환반응중에 촉매활성이 쉽게 저하되지 않는 장점이 있으며 이는 주로 촉매의 담체가 갖는 성질에 의존된다. 이러한 소수성을 갖는 담체는 PTFE(Polytetrafluoroethylene), 폴리에틸렌, 폴리스티렌 등의 주로 고분자 물질이 일반적으로 널리 알려져 있다. 이들의 공통적인 특징은 분자내에 극성을 띠는 -OH 또는 -NH<sub>2</sub> group 등이 존재하지 않기 때문에 물과의 반응성이 매우 낮고 따라서 이와같은 담체로 이루어진 촉매가 포함할 수 있는 수분의 함량은 매우 적은 편이다[1].

한편 촉매로서의 요건은 촉매금속 자체가 고가원소일 경우 가능한한 작은 금속입자로 분산시켜서 표면적이 크도록 사용하는 것이 경제적이고 또한 발열 또는 고온반응인 경우에 소결현상(Sintering)을 방지하기 위하여 열적 안정성이 좋은 다공성 담체에 분산시켜서 사용하는 것이 유리하다. 이외에도 반응기내에 촉매를 충전할 때도 기계적 강도, 내

마모성 등이 고려되어야 하며 압력강하 방지를 위한 촉매담체 자체의 적당한 크기를 유지하여야 한다[2]. 따라서 본 연구에서는 이러한 촉매담체의 요건들을 고려하여 다공성 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 제조에 관한 연구를 수행하였다. 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 합성은 고분자의 물성 조절이 비교적 용이한 편이며 또한 현재까지 여러가지의 실험적인 결과와 제조와 관련된 일반적인 개념이 비교적 잘 연구되어 왔다. 따라서 이러한 실험적 결과를 토대로 하여 거시기공 고분자의 구조 형성에 대한 반응기구와 그 형성양상에 대한 해석이 가능하게 되었으며 더 나아가 고분자 담체의 미세 구조까지도 조절이 점점 가능해지고 있다[3]. 그러므로 본 연구에서는 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 합성시에 개시제의 함량과 반응기의 재질을 변화시켜 제조한 다음 백금 금속을 담지시켜 수소흡착실험을 통하여 그 영향을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 모노머 전처리 및 시약

스티렌(Junsei, EP) 모노머와 디비닐벤젠 모노머(Junsei, divinyl benzene 55% /ethylvinyl benzene 45%)에 포함된 중합 억제제(inhibitor)를 제거하기 위해서 NaOH 10% 용액 및 증류수를 사용하여 각각 3회씩 제거 및 세척을 실시하였다. 전처리된 모노머들은 중합반응에 사용하기 전까지 냉장고에 보관하였다. 중합 개시제로 사용되는 benzoylperoxide(Janssen Chimica, GR)도 역시 냉장고에 보관하였다. 중합반응시 사용되는 용매들 즉 n-heptane(Kanto, GR), toluene(Merk, GR), 2-hexanol(Aldrich, GR), 2-ethylhexanol(Aldrich, GR), o-dichlorobenzene(Kanto, EP) 등은 더 이상 정제하지 않았으며 구입한 그대로 사용하였다.

### 2.2. 중합실험 및 입자표면특성 측정

중합반응 방법은 전처리된 스티렌과 디비닐벤젠 모노머에 중합 개시제로서 benzoylperoxide를 넣은 용액과 적당한 용매를 섞어 이를 미리 1시간 정도 교반을 시킨 다음, 이 용액을 반응기에 주입하였다. 이 반응기를 water bath에 장치하고 온도를 85℃로 천천히 올려 12시간 이상 반응시켰다. 중합반응 완료 후 생성된 고분자 입자를 적당한 크기로 잘라서 230℃의 질소 분위기에서 약 10시간동안 고분자 입자들의 기공에 남아 있는 용매를 제거한 후 BET 측정장치(Autosorb-6, Quantachrome)를 이용하여 BET 비표면적[4]을 측정하고, 탈착 곡선을 이용한 BJH 방법[5]으로 기공의 크기분포, 기공의 부피 등을 구하여 고분자 입자의 표면 특성을 측정하였다.

## 2.3. 촉매금속 담지 및 수소흡착실험

본 실험에서 이용된 촉매금속은 백금을 이용하였다.  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 를 에탄올과 섞어 원하는 농도의 용액을 제조하였다. 고분자 담체 입자를 적당량 취하여 담지를 원하는 백금양을 맞추어 고분자 담체와 백금용액을 rotavapor의 플라스크에 넣고 80℃의 온도에서 감압으로 백금을 고분자 담체에 함침시켰다. 에탄올이 전부 증발된 후 고분자 입자들을 수소 분위기하에서 230℃로 15시간 이상 환원시켰다. 이렇게 해서 완성된 촉매의 금속 분산도를 측정하기 위하여 수소흡착실험을 수행하였다. 화학흡착량의 측정 방법은 흡착전과 흡착 후의 기체의 부피변화를 이용하는 방법[6]을 이용하였다. 화학흡착장치의 전체 시스템은 유리로 되어 있으며 rotary 펌프와 확산펌프를 이용하여 약  $10^{-8}$  torr의 진공을 유지할 수 있었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 개시제의 함량에 의한 영향

고분자 담체의 제조시에 고분자 중합의 초기반응을 일으키기 위해 개시제를 사용하는 데 본 실험에서는 개시제로서 benzoyl peroxide를 이용하였다. 개시제의 함량에 따라 제조된 고분자 담체의 기공 특성이 달라질 수 있으므로 그에 따른 영향을 화학흡착 실험을 통하여 고찰하였다. 표 1에 개시제의 함량에 따른 수소흡착 결과를 나타내었으며 이를 그림 1에 도시하였다. 표에서 보인 바와 같이 P0323-C는 제조시에 사용된 개시제의 양이 모노머의 0.1%이었으며 가교도는 33%이고 비표면적은 369  $m^2/g$  이었다. 주요 기공반경은 19.20Å이었으며 제조된 담체에 0.6 wt.%의 백금금속을 담지시킨 후 수소분위기에서 환원시켰다. 수소흡착실험 결과 0.1894의 절편과 0.00112의 기울기를 보였다. P0410-CSV는 P0323-C와 다른 모든 제조조건은 동일하게 하고 개시제의 양을 P0323-C의 10배에 해당하는 모노머 양의 1%를 사용하였다. 이 시료의 비표면적은 348  $m^2/g$  이었으며 주요 기공반경은 19.0Å 이었다. P0323-C와 동일하게 백금금속을 담지시켜서 수소흡착 실험을 수행한 결과 절편과 기울기는 각각 0.2248과 0.00129를 나타내었다. 한편 P0412-CSV는 제조시에 P0323-C와 동일한 조건에서 개시제의 양만을 P0323-C의 50배에 해당하는 모노머 양의 5%를 사용하였다. 이때의 비표면적은 327  $m^2/g$  이었으며 주요 기공반경은 85.8Å 이었다. 다른 시료와 마찬가지로 0.6 wt.%의 백금금속을 담지시켜서 수소흡착실험을 수행한 결과 각각 0.1103과 0.00117의 절편과 기울기를 보였다. 이 결과에 의하면 P0410-CSV와 P0323-C의 BET 비표면적은 거의 차이가 없는 것으로 나타났지만 모노머 양의 0.1%에 해당하는 개시제를 사용한 P0323-C 보다 개시제의 양을 1%로 증가

시킨 P0410-CSV의 경우에 수소흡착능이 증가한 반면에 개시제의 양을 더욱 증가시킨 P0412-CSV의 경우에는 오히려 수소흡착능이 감소하는 결과를 보였다. 즉 담체의 가교도와 BET 비표면적이 비슷하다 할지라도 개시제의 함량에 의해서 담체에 생성되는 기공의 특성이 달라져 결과적으로 촉매금속 입자의 분산도가 달라질 수 있음을 보여주고 있다. 따라서 중합반응시의 개시제의 함량은 모노머의 1%에 해당하는 양을 사용하는 것이 가장 적당한 것으로 확인되었다.

### 3.2. 반응기 재질에 의한 영향

pellet 형의 고분자 담체 제조시 반응기의 재질을 teflon die와 teflon coated die를 이용하여 각각 제조한 결과를 수소흡착실험으로 비교하였다. teflon die는 teflon으로 직접 반응기를 제작한 것이고 teflon coated die는 두랄루민 재질에 중합반응이 일어나는 표면을 teflon으로 coating 처리한 것이다. 이들의 수소흡착 결과를 표 2와 그림 2에 나타내었다. P0410-CSV는 담체의 제조시에 반응기를 두랄루민 판에 teflon으로 coating 처리한 것을 사용하였으며 이때의 담체의 가교도는 33%이었고 BET 비표면적은 348 m<sup>2</sup>/g 이었다. 또 주요 기공반경은 19.0Å이었으며 제조된 담체에 0.6 wt.%의 백금금속을 담지시킨 후 수소분위기에서 환원시켰다. 수소흡착실험 결과 표에서 보인 바와 같이 절편과 기울기는 각각 0.2248과 0.00129를 나타내었다. P0410-TSV는 담체의 제조시에 다른 모든 제조조건은 P0410-CSV와 동일하게 하고 다만 반응기를 teflon으로 직접 제작한 것을 사용하였다. 이때의 BET 비표면적은 383 m<sup>2</sup>/g 이었으며 주요 기공반경은 17.13 Å 이었다. 이 시료도 역시 P0410-CSV와 동일하게 백금금속을 담지시킨 후 수소흡착실험을 수행한 결과 표에서와 같이 절편과 기울기가 각각 0.2023과 0.00123을 보였다. 이 결과에 의하면 teflon으로 코팅 처리한 반응기에서 제조된 P0410-CSV가 teflon으로 직접 만들어진 반응기에서 제조된 P0410-TSV보다 BET 비표면적이 작음에도 불구하고 수소흡착능이 더 좋은 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

스티렌-디비닐벤젠 고분자 담체의 제조시 개시제의 양에 따른 영향과 반응기의 재질에 따른 영향을 수소흡착실험을 통하여 확인하였다. 이 결과 중합반응시 담체의 가교도와 BET 비표면적이 비슷하다 할지라도 개시제의 함량에 의해서 담체에 생성되는 기공의 특성이 달라져서 결과적으로 촉매금속 입자의 분산도가 달라질 수 있음을 확인하였으며 개시제의 양은 모노머 양의 1%에 해당하는 양을 사용하는 것이 가장 좋은 수소흡착

능을 보였다. 또 teflon으로 코팅 처리한 반응기에서 제조된 담체가 teflon으로 직접 만들어진 반응기에서 제조된 담체보다 수소흡착능이 더 좋은 것으로 나타났다.

### 참 고 문 헌

- [1]. J.R.Miller, D.G.Smith, and T.R.E.Kressman, J.Chem. Soc., 304 (1965)
- [2]. 문상흡, “금속담지 촉매의 특성과 공업적 응용”, 한국화학공학회 학술위원회 (1985)
- [3]. I.C.Poinescu and C.Beldie, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 164 (1988)
- [4]. S.Brunauer, P.Emmett, and E.Teller, J.Amer. Chem.Soc., **60**, 309 (1938)
- [5]. E.P.Barrett, L.G.Joyner, and P.P.Halenda, J.Amer. Chem.Soc., **73**, 373 (1951)
- [6]. S.Brunauer, “The Adsorption of Gases and Vapors”, Princeton Univ. Press., Princeton (1943)

표 1. 개시제의 함량에 따른 수소흡착의 영향

Sample ID	initiator content	BET surface area(m <sup>2</sup> /g)	Principal Pore Rad.(Å)	intercept (ml/g)	slope
P0323-C	0.1%	369	18.9	0.1894	0.00112
P0410-CSV	1.0%	348	19.0	0.2248	0.00129
P0412-CSV	5.0%	327	85.8	0.1103	0.00117

표 2. 반응기의 재질에 따른 수소흡착 영향

Sample ID	initiator content	BET surface area(m <sup>2</sup> /g)	Principal Pore Rad.(Å)	intercept (ml/g)	slope
P0410-CSV	teflon coated	348	19.0	0.2248	0.00129
P0410-TSV	teflon maded	383	17.1	0.2023	0.00123

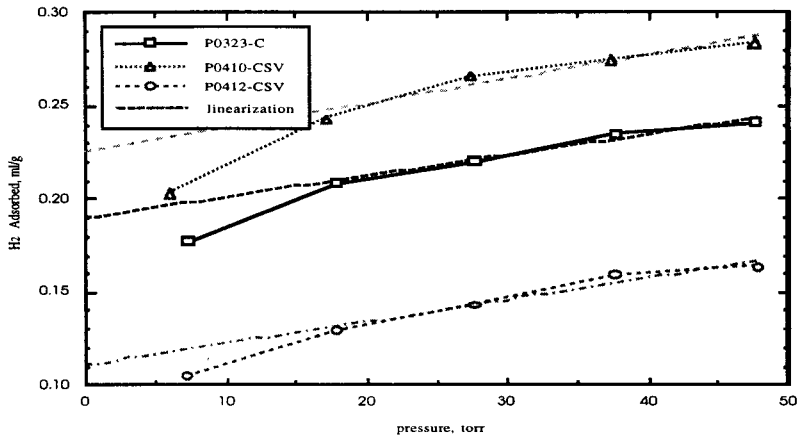


그림 1. 개시제의 함량에 따른 수소흡착 영향

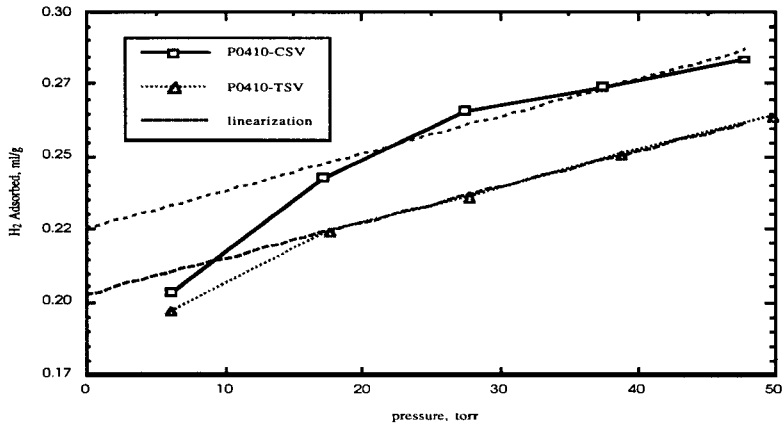


그림 2. 반응기의 재질에 따른 수소흡착 영향