

## 다공성 고분자촉매 담체의 제조 특성

강 희 석 · 이 한 수 · 정 흥 석 · 안 도 희 · 손 순 환\* · 정 양 근\* · 송 명 재\*

한국원자력연구소, \*전력연구원  
(1996년 3월 25일 접수, 1996년 5월 21일 채택)

### Synthetic Characteristics of Porous Polymeric Catalyst Support

Hee-Suk Kang, Han-Soo Lee, Hongsuk Chung,  
Do-Hee Ahn, Soon-Hwan Son\*, Yang Geun Chung\*, and Myung-Jae Song\*

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

\*Korea Electric Power Research Institute, Taejeon 305-380, Korea

(Received March 5, 1996, Accepted May 21, 1996)

**요 약 :** 중수형 발전소에서 삼중수소 제거 공정에 이용되는 소수성 고분자촉매의 담체인 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 제조 특성을 실험하였다. 스티렌-디비닐벤젠 고분자담체의 제조시 담체의 표면 특성에 대한 용매의 영향을 고찰하기 위하여 일정한 용매계에서 용매비를 변화시켜 solvating power 값을 구하였다. 거시기공 형태의 담체가 제조되기 위한 solvating power는 가교도가 20%일 때 3 이상, 가교도가 40%일 때는 1 이상의 값이 필요하였으며 약 40°C에서 2시간 이상 용액의 안정이 필요하였다. 또한 후처리 방법은 담체를 건조시키기 전에 용매를 제거하는 방법이 가장 우수한 기공 특성을 나타내었다. 담체의 입자 크기는 교반속도 및 계면활성제의 농도가 낮을수록 더 크게 생성됨을 알 수 있었다.

**Abstract:** This study represents the synthetic characteristics of styrene-DVB copolymer which is used as a catalyst support for the removal of tritium in CANDU. To evaluate the effect of solvent on the styrene-DVB polymeric support, the solvating power dependent on various kinds and composition of solvents was calculated. In order to synthesize the macroporous type polymer bead, the following conditions are needed; solvating power should be higher than 1 for 20 % of crosslinkage and higher than 3 for 40% of crosslinkage. Stabilization of organic monomers at about 40°C for more than 2 hours is prerequisite. Removal of solvent prior to drying is preferred for the post-treatment of the bead. The polymer particle size was increased by lowering concentration of surfactant and stirring speed.

#### 1. 서 론

중수형 원자력발전소의 감속재와 냉각재로 사용되는 중수의 구성원소인 중수소가 중성자와 핵반응을 일으키면 삼중수소로 전환되는데 이것은 발전소 중성자의 피폭이라는 관점에서 심각하게 고려되어야 할 요소이며, 원자력발전소의 가동년수 및 가동발전소가 증가함에 따라 발전소의 감속재 및 냉각재에 축적되

는 양이 증가하게 된다. 그러므로 적절한 방법에 의한 삼중수소의 제거가 필수적으로 요구되게 되는데, 이러한 삼중수소의 제거공정에 이용되는 수소동위원소 교환반응에는 소수성 고분자 촉매가 이용된다.

소수성 고분자 촉매는 물에 잘 젖지 않는 성질 때문에 친수성 촉매에 비하여 상온 부근에서의 수소동위원소 교환반응중에 촉매활성이 쉽게 저하되지 않는 이점이 있으며 이는 주로 촉매의 담체가 갖는 성질에

의존된다. 고분자와 접촉하고 있는 물의 상태는 물이 갖는 고유성질에 의해서 다르게 나타내질 수 있다. 즉 물분자는 그들 스스로가 수소결합에 의해 뭉치는 경향을 가지고 있을 뿐만 아니라 또 다른 극성그룹과도 잘 결합하는 성질을 갖는다. 따라서 흡착이나 확산에 있어서 극성그룹을 포함하고 있는 고분자 물질과 접촉하고 있는 물분자의 거동은 물이 갖는 고유의 성질에 의해 매우 민감하게 영향을 받으며, 반대로 비극성 그룹을 포함하고 있는 고분자의 경우 물에 대한 배타성때문에 물과 고분자간의 상호작용은 매우 약하고 흡착된 물분자들만의 결합이 일어난다. 이러한 소수성을 갖는 담체는 PTFE(polytetrafluoroethylene), 폴리에틸렌, 폴리스티렌 등의 주로 고분자 물질로 이루어져 있다. 이들의 공통적인 특징은 분자 내에 극성을 띠는 -OH group 또는 -NH<sub>2</sub> group 등이 존재하지 않기 때문에 물과의 상호작용이 매우 낮고 따라서 이와같은 담체로 이루어진 촉매가 포함할 수 있는 수분의 함량은 매우 적은 편이다[1].

한편 금속촉매는 대개의 경우 다공성인 담체물질의 표면에 분산시켜서 사용한다. 금속을 담체에 담지시키는 주된 이유는 대개의 촉매용 금속이 고가인 점과 촉매반응이 금속의 표면에서 일어나는 점을 고려하여 같은 양의 금속이라도 가능한한 작은 금속입자로 분산시켜서 표면적이 크도록 사용하는 것이 경제적이기 때문이다. 또한 반응기내에 촉매를 충전할 때도 기계적 강도, 내마모성 등이 고려되어야 하며 압력강하 방지를 위한 촉매담체 자체의 적당한 크기를 유지하여야 한다[2]. 이외에도 고분자 담체에 촉매금속 담지후 수소환원시 230°C 정도의 비교적 고온 분위기에서 수행되므로 이때 담체의 구조가 붕괴 또는 변형되지 않도록 적당한 열적 안정성이 요구된다. 이러한 촉매담체의 요건들을 고려하여 본 연구에서는 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 제조에 관한 연구를 수행하였다. 스티렌-디비닐벤젠 공중합체는 크게 거시기공 형태(macroporous type)와 겔 형태(gelular type)로 구분되는 데, 거시기공 형태는 겔 형태에 비하여 기계적 강도 및 화학적 안정성이 높은 특징이 있다. 또한 액상반응에만 평윤이 되어 이용가능한 겔 형태와는 달리 거시기공 형태는 기상에서도 평윤과 관계없이 담체에 존재하는 무수히 많은 기공 때문에 액상 및 기상반응에 모두 적용할 수 있는 장점이 있다. 삼중수소 제거공정에 이용되는 수소동위원소 교환반응은 기상인 수소동위원소와 액상인 수소동위원소화 물

이 함께 공존하므로 여러가지 소수성 담체중에서 주로 기·액반응에 적합한 거시기공형 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 제조 특성 및 이를 이용한 촉매의 삼중수소 분리특성에 관한 연구를 수행하였다. 거시기공 형태의 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 합성은 고분자의 물성 조절이 비교적 용이한 편이며 또한 현재까지 여러가지의 실험적인 결과와 제조와 관련된 일반적인 개념이 비교적 잘 정립되어 있다. 따라서 이러한 실험적 결과를 토대로 하여 거시기공 고분자의 구조 형성에 대한 반응기구와 그 형성 양상에 대한 해석이 가능하게 되었으며 더 나아가 고분자 담체의 미세 구조까지도 조절이 점점 가능해지고 있다[3].

스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 합성은, 고분자 담체의 기계적 강도를 증가시키기 위해 가교제로서 디비닐벤젠을 사용하는 것과 모노머 상을 일정한 조건으로 회색시키기 위해 적당한 용매를 사용해야 한다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 따라서 고분자 담체 network의 구조를 조절하는 가장 중요한 인자는 가교도 및 용매의 종류와 양, 그리고 모노머/용매의 비 등이다. 또한 계면활성제, 유기상/수용액상의 비 및 밀도, 점도, 그리고 교반기의 구조 및 회전 속도 등은 고분자 담체의 제조시 주로 담체의 크기에 영향을 주는 인자로 알려져 있다[4].

이제까지의 스티렌-디비닐벤젠의 일반적인 연구는 주로 수용액 내에서 사용되는 겔형태의 것들이 대상이었지만 본 연구에서는 기·액상에서 사용될 수 있는 거시기공 형태의 합성에 중점을 두었으며 특히 촉매로서의 적용을 위해 높은 비표면적을 갖는 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 제조에 대하여 여러가지 영향인자를 변화시켜 실험하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 중합반응에 의한 담체 제조

#### 2.1.1. 모노머 전처리 및 시약

스티렌(Junsei, EP)과 디비닐벤젠 모노머(Fluka, divinyl benzene 50%/ethylvinyl benzene 50%)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 benzoyl peroxide(Janssen

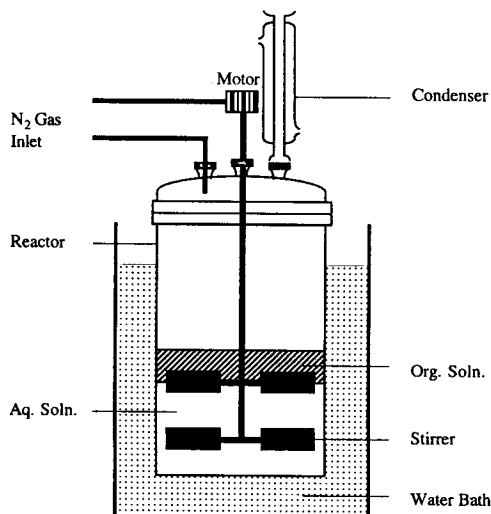


Fig. 1. Polymerization reactor.

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. 1. 2. 중합실험 및 입자표면특성 측정

중합체의 성질은 중합방법에 따라 크게 좌우된다. 따라서 제조하고자하는 중합체를 얻을 수 있는 중합방법의 선택이 실험적으로 고려되어야 할 중요한 요소이다.

본 연구에서 실시한 중합반응 방법은 구형의 입자를 형성시키는데 유리한 방법으로 알려져 있는 현탁중합법(suspension polymerization)을 이용하였으며, 중합반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 또한 가교도는 중합반응시 사용된 모노머 전체량에 대한 가교제(디비닐벤젠)의 함량으로써 결정하였다.

실험방법은 우선 계면활성제를 적당량 취하여 반응기에 넣고 종류수를 넣었다(수용액상). 그 후 전처리된 스티렌 모노머와 디비닐벤젠 모노머에 중합 개시제로서 benzoyl peroxide를 넣은 용액과 적당한 용매를 섞어(유기상) 이를 반응기에 첨가하였다. 교반기의 위쪽 날은 유기상과 수용액상의 경계면에 위치하도록 놓고, 아래쪽 날은 수용액상의 중간 지점에 위치하도록 고정시켰다. 질소 가스를 반응기로 계속 흘러보내어 반응기내의 분위기를 질소로 유지하고 교반

을 시키면서 온도를 85℃로 천천히 올려 12시간 이상 반응시켰다.

고분자 중합반응의 완료 후 생성된 고분자 입자는 에탄올 및 아세톤으로 씻어서 필터로 걸러내었다. 걸러낸 고분자 입자들을 에탄올과 함께 Soxhlet 장치에 넣고 4시간 이상 가열하여 고분자 입자의 기공에 남아 있는 용매를 제거시켰다. 그 후 진공 건조기에 넣어 약 80℃로 12시간 이상 건조시켰다. 처리된 입자들은 망체로 걸러서 입자의 크기별로 구분한 다음 직경이 약 1mm 이상의 입자들만 모아서 저장하였다. 이렇게 하여 제조된 고분자 입자들은 BET 측정장치(Autosorb-6, Quantachrome)를 이용하여 BET 표면적[5]을 측정하였고, 탈착 곡선을 이용한 BJH 방법[6]으로 기공의 크기분포, 기공의 부피등을 구하여 고분자 입자의 표면 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 높은 비표면적을 갖는 구형의 스티렌-디비닐벤젠 중합체를 얻기 위해 크게 두가지의 방향으로 실험하였다. 첫째는 고분자 담체의 표면특성에 영향을 미치는 여러 인자를 변화시켜 그 결과를 고찰하였으며, 두번째는 적당한 크기를 갖는 구형의 고분자 담체를 얻기 위하여 중합반응시 입자 크기에 영향을 미치는 인자에 대한 실험 결과를 정리하였다.

3. 1. 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 표면특성에 대한 제조 변수의 영향

3. 1. 1. 용매 및 가교도의 영향

스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 중합반응에서 용매 중 팽윤제(diluent)로 사용되는 종류로는 cyclohexane, cyclohexane/acetone, methyl cyclohexane/acetone, benzene, toluene, ethyl benzene, styrene, lower chlorinated aliphatic hydrocarbon, phenol/acetone, dimethyl tetrahydrofuran, dioxane 등이며 침전제(precipitator)로 사용되는 것은 saturated hydrocarbon, alcohol, phenol, acetone, acetic acid, isobutyl phthalate[7] 등이 있다. 이들 여러가지 용매들은 밀도, 점도 등 그 특성이 각각 다르기 때문에 이들이 가지는 물리화학적 특성에 의하여 제조되는 고분자 담체의 비표면적과 기공이 다르게 결정되는 것으로 알려져 있다[8]. 하지만 수많은 용매들의 특성에 의해 결정되는 고분자 담체의 물성을 계통적으

Table 1. Effect of Solvent Ratio on Physical Properties of Polymer Supports(crosslinkage 20%)

Sample ID	Monomer (g)	Solvents(g) n-hep/tol*	Polymer Type	BET Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	Pore Vol.(cc/g)	Principal Pore Rad.(Å)
SDBC-1	60	10/25	Gel	-	-	-
SDBC-2	60	9/9	Gel	-	-	-
SDBC-3	60	25/11	Gel	0.2	0.003	90
SDBC-4	60	33/3	MR**	57	0.22	50
SDBC-5	60	60/0	MR**	65	0.72	10, 200

\* n-heptane(precipitator)/toluene(diluent)

\*\* macroreticular type

로 정리하기엔 매우 어려움이 크다. 그러므로 본 연구에서는 고분자 담체 제조시 일정 용매계에서 용매의 비, 즉 팽윤제/침전제의 비를 변화시켰을 때 이들이 담체의 물성에 미치는 영향을 조사하여 이 결과로부터 거시기공 형태의 고분자 담체를 얻을 수 있는 조건을 찾고자 하였다.

Miller[1] 등에 의하면 고분자의 중합반응 과정에서 담체의 기공형성시 팽윤제는 비교적 작은 기공들을, 침전제는 큰 기공들을 형성시키는 것으로 제안되었다. 그러므로 담체의 중합반응시에 용매비의 적절한 조절에 의해 제조 목적에 맞는 고분자 담체의 기공특성 및 비표면적을 얻을 수 있다. Table 1은 스티렌-디비닐벤젠의 가교도를 20%로 제조할 때 용매로서 팽윤제인 toluene과 침전제인 n-heptane의 비를 변화시켜 제조된 각 고분자 입자의 특성을 정리하였다. SDBC-1의 경우에는 모노머/용매의 비가 60/35, 침전제/팽윤제의 비가 10/25인데 비하여 SDBC-2는 모노머/용매의 비가 60/18, 침전제/팽윤제의 비가 9/9로 중합반응을 수행하였다. 그 결과 두 경우 모두 젤 형태의 입자가 형성되었다. n-heptane/toluene의 비가 25/11인 SDBC-3의 경우 기공의 부피가 거의 없는 젤 형태로 나타났다. 한편 SDBC-4의 경우 침전제/팽윤제 양의 비를 33/3으로 하였고 모노머/용매 양의 비를 60/36으로 하였는데 이 경우 입자 크기가 크고 거시기공 형태로 나타났다. SDBC-5는 모노머/용매의 비가 1, 그리고 용매로서는 순수한 침전제만으로 고분자 중합반응이 되었다. 그 결과 SDBC-5의 경우 거시기공 형태(macroreticular type)로 되었으며 이 경우 입자 크기는 작았고 매우 부서지기 쉬운 성질을 보였다.

Fig. 2는 전형적인 거시기공 형태와 젤 형태로 나타난 경우의 기공 부피 결과를 나타낸 것이다. 용매를 n-heptane, 즉 침전제만을 사용하였을 때가 기공

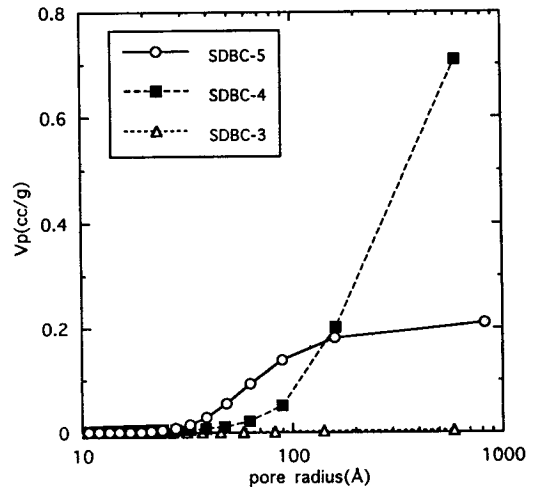


Fig. 2. Effect of solvent ratio on cumulative pore volume of polymer support(crosslinkage 20 %).

의 부피가 가장 큰 것을 알 수 있으며 이는 중합반응이 일어날때 침전이 쉽게 일어나 보다 큰 기공이 많이 생성되었으리라 추정된다. 이로써 거시기공 형태의 고분자 담체를 얻기 위해서는 앞에서 언급한 실험 조건하에서 n-heptane/toluene의 비가 SDBC-4의 경우처럼 11 이상이면 확실히 얻어짐을 알 수 있다. Fig. 3은 용매비의 변화에 따른 기공크기분포를 나타내었는데 n-heptane만을 사용한 SDBC-5가 SDBC-3보다 기공의 크기와 부피가 큼을 알 수 있다. n-heptane만을 사용했을 때가 n-heptane/toluene 혼합물을 사용했을 때 보다 기공 크기가 큰 이유는 n-heptane만을 사용했을 때의 용매-고분자간의 상호작용에서 solvating power가 크기 때문으로 생각된다.

즉 고분자가 용매에 용해되는 과정은 자유에너지에 의해 결정되는데,

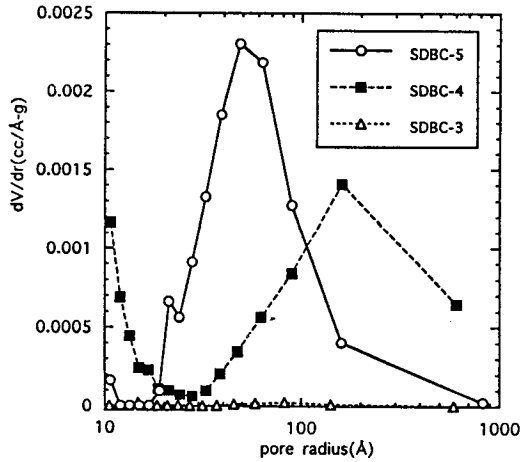


Fig. 3. Effect of solvent ratio on pore size distribution of polymer support(crosslinkage 20%).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

여기서  $\Delta G$ 는 Gibb's 자유에너지이며,  $\Delta H$ 는 혼합열, T는 용액의 온도,  $\Delta S$ 는 혼합할때의 엔트로피의 변화이다. 모든 용액의 혼합과정에서  $\Delta S$ 는 항상 양의 값을 가지므로  $\Delta H$ 의 값이 자유에너지의 부호를 결정한다.  $\Delta G$ 가 음의 값을 가질 때 고분자-용매간의 용해과정은 자발적으로 일어난다.

Hildebrand와 Scott[9]에 의하면 혼합열은 혼합되는 두물질의 solubility parameter( $\delta$ )의 차이의 제곱에 관계하며 이때 solvating power는  $(\delta_1 - \delta_2)^2$ 으로 나타낼 수 있다. 즉 고분자의 모노머가 용매로 사용되었을 경우 solvating power는 0이 되며 이는 완전히 용해됨을 의미한다. 반대로  $(\delta_1 - \delta_2)^2$ 의 값이 커질수록 상분리가 잘 일어날 수 있음을 알 수 있다.

용매 a, b가 혼합되어 있는 경우 solubility parameter는 다음과 같이 가정될 수 있다.

$$\delta_1 = (\delta_a - \delta_b)\nu_a + \delta_b \quad (2)$$

여기서  $\delta_a$ ,  $\delta_b$ 는 각각의 용매의 solubility parameter를 나타내며  $\nu_a$ 는 용매 a의 부피분율이다. 식 (2)와 solubility parameter의 정의로부터 n-heptane/toluene을 사용하였을 때의 solvating power를 구하면 Table 2와 같다. 이 결과와 Table 1을 비교해 볼 때 solvating power가 3 이상이면 가교도 20% 일때 거시기공 형태가 됨을 알 수 있다.

물분자들은 약 100개 정도의 분자들이 수소 결합

Table 2. Solvating Power with n-heptane/toluene (crosslinkage 20%)

Sample ID	$\nu_n$ -heptane*	$\delta$ solvent**	Solvating Power
SDBC-1	10/35	8.47	0.69
SDBC-2	9/18	8.15	1.32
SDBC-3	25/36	7.86	2.07
SDBC-4	33/36	7.53	3.13
SDBC-5	60/60	7.40	3.61

\* volume fraction of n-heptane in solvent

\*\* solubility parameter of solvent

에 의해 응집되어 있다고 알려져 있기 때문에[10] 수소화반응을 위한 소수성촉매의 제조시 비교적 큰 기공을 갖는것들이 형성되어야 하며 또한 촉매금속 입자들이 담지될 수 있는 비표면적이 넓어야 한다.

이를 위해 가교도를 20%에서 40%로 증가시키고 가교도 20%인 경우와 같은 용매계에서 거시기공 형태의 담체를 제조하기 위한 조건을 찾고자 하였다. Table 3은 가교도를 40%로 제조하였을 때 담체의 물성에 대한 용매의 영향을 나타낸 것이다. Table 1의 가교도가 20%인 경우와 비교하여 가교도가 증가할수록 고분자 담체의 비표면적도 증가함을 보였다. SDBC-3과 SDBC-7을 비교해 보면 모노머/용매 양의 비와 침전제/팽윤제의 비가 거의 유사한 조건임에도 불구하고 가교도에 의존하여 젤 형태와 거시기공 형태로 다르게 형성됨을 보였다. 즉 동일한 조건에서 가교도가 증가할수록 거시기공 형태로 생성되기 위한 침전제/팽윤제 양의 비가 감소함을 알 수 있다.

한편 Fig. 4와 5는 이들의 기공 부피와 기공크기분포를 나타낸 것이다. 용매로 n-heptane만을 사용하였을 때(SDBC-8)가 역시 전체 기공 부피가 가장 크고 주요 기공크기로는 약 20와 50Å이 됨을 알 수 있다. 한편 Table 3의 SDBC-7과 SDBC-8의 기공 부피는 2배 정도 차이가 나는데 비하여 BET 표면적은 차이가 적음을 알 수 있는데 그 이유는 Fig. 5에서 보듯이 SDBC-7의 경우 20Å 부근의 기공이 많아 이들이 표면적에 많이 기여한 반면에 SDBC-8의 경우 20Å 근처의 기공은 상대적으로 SDBC-7보다 작지만 상대적으로 50Å의 크기를 갖는 기공들이 담체의 비표면적에 많이 기여 하였다고 볼 수 있다.

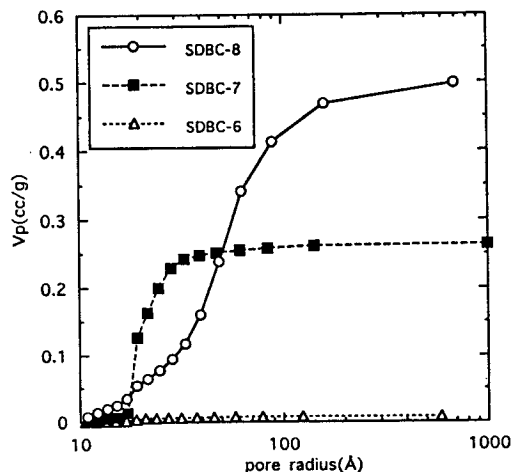
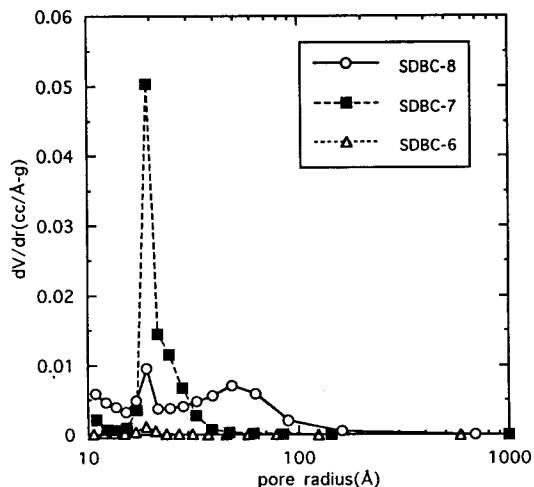
가교도가 40%인 경우의 solvating power 계산값은 Table 4에 나타내었다. Table 3과 4를 보면 solvating power가 1 이상일 때 고분자 입자는 거시기공

**Table 3.** Effect of Solvent Ratio on Physical Properties of Polymer Supports(crosslinkage 40%)

Sample ID	Monomer (g)	Solvents(g) n-hep/tol*	Polymer Type	BET Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	Pore Vol.(cc/g)	Principal Pore Rad.(Å)
SDBC-6	60	15/15	Gel	8.2	0.01	20
SDBC-7	60	20/10	MR**	283	0.32	20
SDBC-8	60	∞	MR**	345	0.58	20, 50

\* n-heptane(precipitator)/toluene(diluent)

\*\* macroreticular type

**Fig. 4.** Effect of solvent ratio on cumulative pore volume of polymer support(crosslinkage 40%).**Fig. 5.** Effect of solvent ratio on pore size distribution of polymer support(crosslinkage 40%).**Table 4.** Solvating power with n-heptane/toluene (crosslinkage 40%)

Sample ID	$v_n$ -heptane*	$\delta$ solvent**	Solvating Power
SDBC-6	15/30	8.15	0.56
SDBC-7	20/30	7.90	1.00
SDBC-8	30/30	7.40	3.61

\* volume fraction of n-heptane in solvent

\*\* solubility parameter of solvent

형태로 나타났으며 이는 Table 1과 2의 가교도 20% 일 때 solvating power가 3 이상이 되어야 거시기공이 나타나는 것과 비교하여 더 낮은 수치이다. 즉 가교도가 높을수록 거시기공 형태의 고분자 담체가 생성될 수 있는 solvating power 값이 더 낮아짐을 의미한다.

### 3. 1. 2. 용액의 안정화(stabilization) 영향

스티렌-디비닐 벤젠 공중합체 제조시 중합반응을 위한 승온 과정에서 수용액상에 형성되는 구형태의 유기상을 안정화 시키거나 구형태 내부의 유기상에서 초기반응의 안정을 위해 용액의 안정화가 필요하다. 이러한 안정화의 조건에 의해서도 생성된 공중합체의 표면 특성이 달라질 수 있음을 확인하였다. 안정화 온도는 17~55℃에서 실시하였는데, 이보다 높은 온도에서는 용액이 안정화되기 전에 중합반응이 진행될 수 있으므로 배제하였다. 이들의 제조 조건은 모두 동일하게 하고 안정화 온도 및 시간만을 다르게 하여 비교하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다 또 Fig. 6과 7에 이들의 누적 기공부피 및 기공크기 분포 결과를 나타내었다.

SDBC-9은 처음 용액을 준비한 상태에서 온도를 올리지 않고 교반만을 시키면서 1시간 정도 방치한 후 반응온도(85℃)로 올려서 제조한 경우로 담체 표면에 기공이 거의 형성되지 않고 BET비표면적이 거

Table 5. Effect of Stabilization Condition on Physical Properties of Polymer Supports(crosslinkage 20%)

Sample ID	Monomer (g)	Solvents(g)		Stabilization		BET Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	Pore Vol.(cc/g)	Principal Pore Rad.(Å)
		2-hxol*	o-dcb**	Temp.(°C)	Time(hrs)			
SDBC-9	56	28	28	17	1	1.83	0.131	18.6
SDBC-10	56	28	28	30	3	87.0	0.293	63.1
SDBC-11	56	28	28	40	2.5	98.8	0.303	63.2
SDBC-12	56	28	28	55	3	72.4	0.256	39.5

\* 2-hexanol    \*\* o-dichlorobenzene

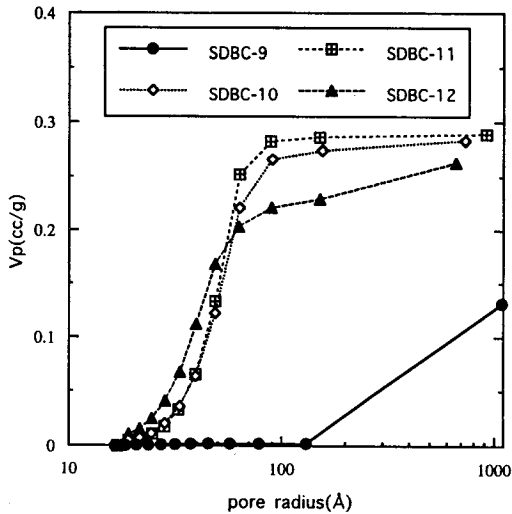


Fig. 6. Effect of stabilization condition on cumulative pore volume of polymer supports.

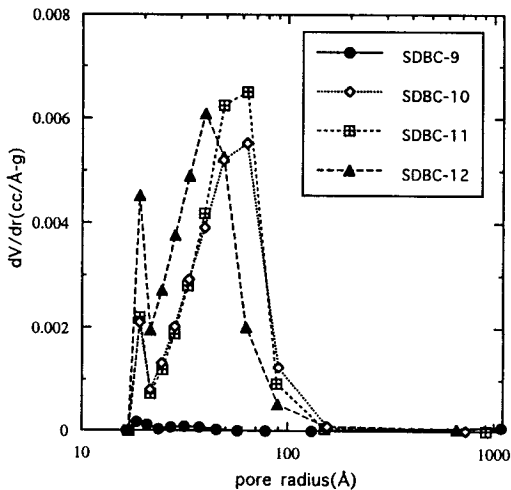


Fig. 7. Effect of stabilization condition on pore size distribution of polymer supports.

의 없는 젤에 가까운 형태를 보였다. SDBC-10과 SDBC-11의 경우는 온도를 조금 더 올려서 약 3시간 정도를 안정화시킨 경우들로서 모두 다공성의 담체가 생성된 결과를 보였다. 다만 안정화 온도를 55 °C에서 실시한 SDBC-12의 경우는 SDBC-10과 SDBC-11에 비교하여 BET 비표면적과 기공 부피가 다소 낮은 결과를 보였다. 그리고 주요 기공크기는 더욱 더 낮아 훨씬 큰 차이를 보이고 있다. 이것은 비교적 높은 온도인 55 °C에서 수 시간을 안정화시킬 경우 용매와 고분자간의 혼합이 충분히 이루어지기 전에 이미 중합반응이 진행되어 고분자의 기공 특성이 불량해지는 것으로 생각된다. 그러므로 기공 특성이 우수한 다공성의 고분자 담체를 제조하기 위해서는 상온에서 보다는 높고 55 °C 보다는 낮은 온도 범위에서 그리고 안정화 시간도 2.5시간 이상에서 안정화가 필요한 것으로 나타났다.

### 3. 1. 3. 후처리의 영향

고분자를 제조한 후 담체의 기공 및 표면에 남아있는 용매와 여러가지 첨가제 등을 제거하는 과정에서 여러가지 방법이 이용될 수 있다. 이때의 후처리는 그 방법에 따라 담체에 형성되어 있는 network의 구조를 변형시킬 수 있기 때문에 담체의 표면 특성에 영향을 미치게 된다. Table 6에 후처리 방법에 따른 담체의 특성 변화를 나타내었다. SDB13-D는 중합반응 후 용매와 첨가제가 고분자 담체의 기공 및 표면에 남아 있는 상태에서 단순히 건조기에서 건조시킨(80°C, 12시간) 결과이고, SDB13-V는 건조시에 이를 진공건조기에서 건조시킨(80°C, 12시간) 것이며 SDB13-SV는 중합반응 완료 후 Soxhlet에서 에탄올을 사용하여 약 4시간동안 담체의 기공 및 표면에 남아있는 용매를 제거한 다음 진공건조기에서 건조시킨(80°C, 12시간) 결과이다. 표에서 보면 SDB13-V의 표면적과 전체 기공부피가 가장 적게 나타나는데 이

Table 6. Effect of Post-treatment on Physical Properties of Polymer Supports(crosslinkage 20%)

Sample ID	Monomer (g)	Solvents(g) n-HOH*/o-dCB**	BET Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	Pore Vol.(cc/g)	Principal Pore Rad.(Å)
SDB13-D	56	28/28	87.4	0.34	70
SDB13-V	56	28/28	56.6	0.25	50
SDB13-SV	56	28/28	93.2	0.42	100

\* n-hexanol \*\* o-dichlorobenzene

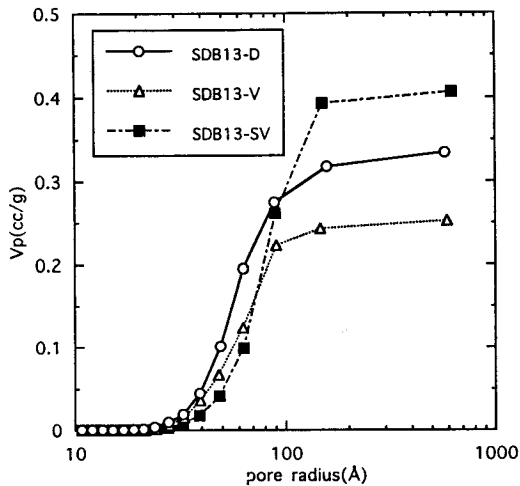


Fig. 8. Effect of post-treatment on cumulative pore volume of polymer support(crosslinkage 20%).

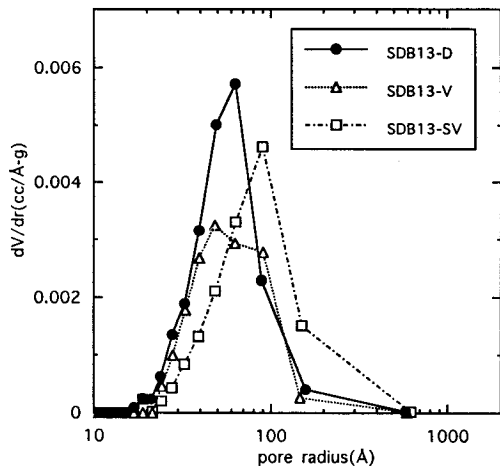


Fig. 9. Effect of post-treatment on pore size distribution of polymer support(crosslinkage 20%).

는 진공건조할 때 담체의 기공에 남아있던 용매들이 증발하면서 기공이 변형된 것으로 생각된다. SDB13-SV가 BET 비표면적과 기공부피면에서 가장 유리하므로 중합반응 후 Soxhlet으로 용매를 추출, 제거하는 것이 중요한 후처리 과정을 보여주고 있다. 이의 결과를 누적기공부피, 기공크기분포의 그림으로서 Fig. 8, 9에 나타내었다.

또 다른 방법에 의한 후처리 변화를 실험하여 이들의 결과를 비교하여 보았다. Table 7은 가교도가 40%인 고분자 담체의 제조 후 동일한 시료를 나누어서 각각의 방법에 의한 후처리 결과이고 Fig. 10과 11에 이들의 결과를 누적기공부피 및 기공크기 분포의 변화를 각각 나타내었다. SDB14SN은 Soxhlet을 사용하여 용매를 제거한 후 건조시에는 질소 개스로 230℃의 온도에서 약 10시간 동안 purge를 시킨 결과이다. 이때의 질소 개스 유속은 분당 3배의 시료 양으로 실시하였다. 또한 온도를 상온에서 230℃로 올릴 때는 약 5시간에 걸쳐 서서히 온도를 올렸다. SDB14SV는 Soxhlet을 사용하여 용매를 제거한 후 건조시에는 진공오븐에서 80℃의 온도로 약 12시간 동안 건조시켰다. SDB14WN은 담체 제조 후 에탄올과 온수(90~95℃)로써 세척을 하였는데 이때 사용된 에탄올과 온수의 양은 매회 시료량의 5배 되는 양으로 각각 5회씩 교대로 세척을 실시한 다음 건조시에는 질소개스를 이용하여 230℃의 온도에서 10시간 동안 purge를 실시하였다. 이때의 조건은 SDB14SN과 동일하게 실시하였다. 이들의 결과는 SDB14SN이 나머지 두 시료에 비하여 BET 비표면적과 기공부피가 약간 적게 나타났지만 모두 근소한 차이를 보이는 비슷한 결과를 보였다. 위의 결과들은 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 제조 후 후처리시, 담체의 기공 및 표면에 남아있는 용매를 제거하지 않은 상태로 직접 건조시키는 과정에서 용매에 의해 매우 약한 상태를 유지하고 있는 기공 구조가 변형 또는 붕괴됨을 의미하고 있다. 그러므로 고분자 담체를 건조시키기



Table 7. Effect of Post-treatment on Physical Properties of Polymer Supports(crosslinkage 40%)

Sample ID	Post-treatment Method	BET Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	Pore Vol.(cc/g)	Principal Pore Rad.(Å)
SDB14SN	Soxhlet/N <sub>2</sub> purge	415	1.40	17
SDB14SV	Soxhlet/Vacuum Drying	32	1.48	17
SDB14WN	Washing/N <sub>2</sub> purge	433	1.44	17

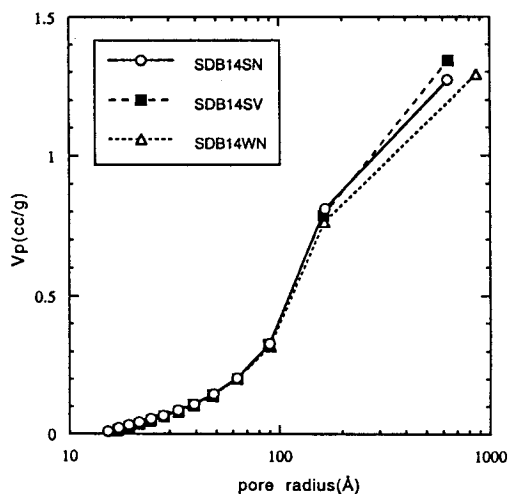


Fig. 10. Effect of post-treatment on cumulative pore volume of polymer supports(cross-linkage 40%).

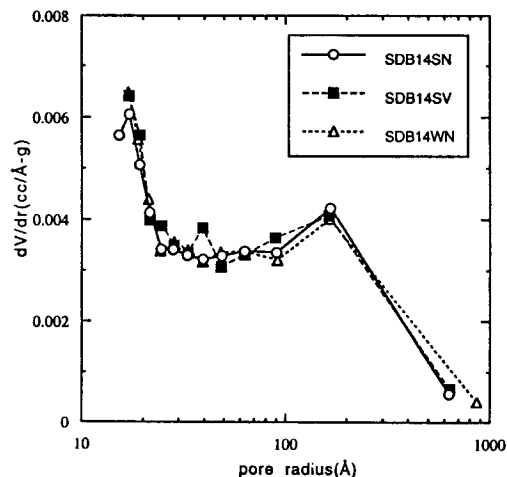


Fig. 11. Effect of post-treatment on pore size distribution of polymer supports(cross-linkage 40%).

전에 Soxhlet 처리 또는 세척을 통하여 미리 용매를 제거시킨 다음 건조시키는 과정이 담체의 porous network을 유지시킬 수 있는 합리적인 처리로 판단되었다.

Hradil 등[11]은 여러가지 팽윤제로서 glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate 및 styrene-DVB 등의 거시기공 고분자를 일정시간 동안 팽윤 (swelling)시킨 다음 상온에서 진공 건조시켜 공중합체의 가교도 및 용매의 변화에 따른 비표면적의 변화를 연구한 바 있다. 이들의 실험 결과에 의하면 가교도가 낮을 때, 용매의 종류에 따라 공중합체의 팽윤되는 정도가 다르고 또한 기공들의 구조 및 크기에 영향을 주어 결과적으로 고분자의 비표면적에 영향을 미치고 있음을 발견하였다. 이러한 팽윤 효과에 대한 용매의 영향은 공중합체의 가교도가 증가할수록 상대적으로 감소함을 보였으며 따라서 공중합체의 비표면적 변화도 거의 일어나지 않았다. 따라서 Poinescu 등[3]도 지적하였듯이 가교도가 40% 정도로 강하게

crosslink된 공중합체에서는 가교도 증가에 따른 porous network의 강도가 증가함에 따라 상대적으로 용매화 효과(solvent effect)가 감소하여 거의 팽윤되지 않음을 입증하고 있다.

### 3. 2. 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 입자 크기에 대한 제조 변수의 영향

#### 3. 2. 1. 교반조건의 영향

일반적으로 중합반응시 모노머/용매의 비, 계면활성제의 첨가량, 유기용액상/수용액상의 비 및 밀도, 점도 그리고 교반조건 등은 고분자 형성시에 입자 크기에 영향을 주는 것으로 알려져 있다[4]. 본 연구에서는 교반조건과 계면활성제의 첨가량을 변화시켜 생성되는 고분자 입자의 크기를 확인하였다.

우선 교반조건이라 함은 교반기의 구조, 교반 속도, 반응기의 구조 및 직경 등을 포함하는데 동일한 교반 조건하에서 교반속도만을 변화시켜 생성된 입자들의 크기분포를 Table 8에 비교하였다. SDB15와

Table 8. Effect of Stirring Speed on Particle Size Distribution

Sample ID	Stirring Speed, rpm	Cross-linkage, %	Wt. of Monomer, g	Volume of Aq. Phase, ml	Wt. of product, g	% polymer on mesh sieve size				
						850 $\mu$ m <	850 $\mu$ m ~ 2mm	2~4mm	4mm <	lump
SDBC15	117	20	56	350	47.2	64.9	28.3	6.2	—	0.7
SDBC16	76	20	56	350	36.6	14.9	19.5	37.0	28.6	—
SDBC17	75	20	56	350	51.2	6.1	44.9	32.8	16.2	—
SDBC18	69	20	56	350	51.0	10.3	18.0	27.1	—44.6—	—
SDBC19	60	20	56	350	54.4	15.0	11.0	14.8	9.9	61.1

Table 9. Effect of Surfactant on Particle Size Distribution

Sample ID	Concentration of Surfactant,* M	Conc. of Gelatin, w/v*	Wt. of Product, g	1 mm >	% polymer on mesh sieve size			
					1mm ~ 2mm	2~4mm	4mm <	lump
SDBC20	$5.54 \times 10^{-7}$	—	55.6	3.6	7.5	11.0	3.6	74.3
SDBC21	$5.54 \times 10^{-5}$	—	48.4	2.7	21.7	29.3	9.1	37.2
SDBC22	$5.54 \times 10^{-6}$	7.4	42.9	69.7	12.2	2.8	—15.3—	—
SDBC23	$1.11 \times 10^{-5}$	7.4	42.9	65.9	18.6	5.5	10.0	—
SDBC24	$5.54 \times 10^{-5}$	7.4	42.7	62.4	12.3	5.3	—20.0—	—

\* sodium dodecyl sulfate \*\* weight-volume percent

SDBC16은 이들의 다른 제조 조건은 동일하게 하고 교반속도만을 달리한 경우이다. SDBC15는 교반속도(분당회전수)를 117로 하였으며 SDBC16은 76으로 하였는데 같은 조건하에서 교반속도를 낮게 하는 것이 좀더 큰 입자들을 생성하였다. 이것은 중합반응시 수용액상에서 현탁되어 있는 모노머 방울들이 교반속도가 증가함에 따라 분산되어 모노머 방울들 끼리의 합쳐짐이 어렵게 되기 때문인 것으로 생각된다.

SDBC17과 SDBC18 그리고 SDBC19 역시 같은 조건하에서 교반속도만을 달리한 경우인데 이들의 결과 역시 교반속도를 낮게 할수록 생성되는 고분자 입자들이 커짐을 알 수 있다. 그러나 SDBC19의 경우처럼 너무 낮은 교반속도는 제조목적에 알맞는 크기 보다는 덩어리 형태로 형성되어 교반속도의 적절한 조절을 통하여 생성입자의 크기를 조절해야 하였다.

### 3.2.2. 계면활성제의 영향

계면활성제라 함은 현탁중합 방법에서 입상의 고분자 담체를 얻기 위해 모노머를 물 등의 비용매 중에 기름상으로 현탁시킬 때 상사이의 계면장력을 조절하

여 생성되는 담체의 입자 크기를 조절하기 위해 사용된다. 중합반응시 입자크기에 대한 계면활성제의 영향을 보기위해 실험한 결과를 Table 9에 나타내었는데 SDBC20은 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate의 농도를  $5.54 \times 10^{-7}$ M로, SDBC21은 100배로 하여  $5.54 \times 10^{-5}$ M로 한 경우이다. 표에서 나타낸 바와 같이 계면활성제의 농도가 증가할수록 생성되는 입자 크기분포는 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 하지만 이와 비교하여 SDBC22 및 SDBC23 그리고 SDBC24의 경우는 계면활성제로서 sodium dodecyl sulfate의 농도를 점차 증가시켰음에도 불구하고 생성된 고분자담체의 입자크기 분포에서 큰 변화가 없음을 볼 수 있다. 이 결과는 표에서 나타낸 바와 같이 고분자담체의 중합반응시에 수용액의 점도를 증가시키기 위해 중합 안정제로서 수용성 고분자인 젤라틴을 사용한 경우인데[12] 젤라틴을 사용하지 않은 SDBC20 및 SDBC21의 경우에 비하여 계면활성제의 영향이 거의 없음을 확인하였다. 이로써 중합반응시에 용액의 점도가 증가하면 생성되는 고분자담체의 입자크기 분포에 대한 계면활성제의 영향이 감소됨을 알 수 있

었다.

#### 4. 결 론

스티렌-디비닐벤젠 고분자 담체의 제조시 용매의 영향을 확인하기 위하여 일정한 용매계에서 용매비의 영향을 실험하였다. 가교도가 20% 일 때 solvating power가 3 이상, 가교도가 40% 일 때 solvating power가 1 이상이면 거시기공 형태의 담체가 형성됨을 확인하였으며 고분자 중합반응시 안정화 조건은 40~55℃ 범위에서 적어도 2.5시간 이상 용액의 안정이 필요하였다.

담체의 제조 후의 후처리 방법은 담체를 건조시키기 전에 담체의 기공 및 표면에 남아있는 용매를 제거한 다음 건조시키는 방법이 가장 큰 기공부피 및 비표면적을 나타내었다.

중합반응시의 교반속도가 낮을수록 더 큰 입자가 생성되었으며 분당회전수가 76 정도에서 가장 적절한 크기의 담체가 생성되었다. 또 계면활성제의 농도가 낮을수록 더 큰 입자가 생성되었으며 용액의 점도 증가시에는 담체의 입자크기에 대한 계면활성제의 영향이 감소되었다.

#### 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. T. Balakrishnan and W. T. Ford, *J. Appl. Poly. Sci.*, **27**, 133-138 (1982).
5. S. Brunauer, P. Emmett, and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
6. E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
7. J. Brandrup, E. H. Immergut ed., "Polymer Handbook," 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc. (1975).
8. W. L. Sederel, G. J. Dejong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2835 (1973).
9. J. Hildebrand and R. Scott, "The Solubility of Non-electrolytes," 3rd Ed., Reinhold Publishing Corp., N. Y. (1949).
10. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes," McGraw-Hill, N. Y. (1971).
11. J. Hrdil, F. Svec, E. Voltavova, M. Bleha, Z. Pelzbauer, *J. Brych, Polymer*, **33**, 8, p.1731 (1992).
12. 김재문, "고분자화학", 동명사 (1985).