

다공성 스티렌-디비닐벤젠 공중합 수지입자의 표면적 변화

김 용 만 · 임 선 기 · 김 종 찬* · 이 동 근* · 안 주 현*

한국과학기술원 화학공학과, *경상대학교 화학공학과 및 환경보전연구소
(1996년 1월 8일 접수, 1996년 7월 29일 채택)

The Variation of Surface Area in Porous Poly(Styrene-co-Divinylbenzene) Resin Beads

Yong-Man Kim, Son-Ki Ihm, Jong-Chan Kim*, Dong-Keun Lee*, and Jou-Hyeon Ahn*

Dept. of Chem. Eng., KAIST, Taejon 305-701, Korea

*Dept. of Chem. Eng. and Res. Ins. Environ. Prot., Gyeongsang Nat'l Univ., Chinju 660-701, Korea

(Received January 8, 1996, Accepted July 29, 1996)

요 약 : 현탁중합에 의하여 다공성 스티렌-디비닐벤젠 공중합 수지입자를 제조하였으며, 그 수지입자는 가교제인 디비닐벤젠과 세공형성제인 톨루엔 농도가 각각 30wt% 이상일 때만 다공성을 나타내었다. 다공성 수지입자의 비표면적은 디비닐벤젠과 톨루엔의 농도에 따라 증가하였으며, 진한 황산으로 황산화시켰을 때 비표면적은 감소하였다. 에틸아세테이트와 1-프로판올의 에스테르화 반응에서 황산화된 수지촉매의 활성은 가교도에 따라 증가하였다. 수용액 중 sodium dodecylbenzene sulfonate의 흡착에서 다공성 수지입자의 표면적에 따라 흡착량이 증가하였다.

Abstract: Porous resin beads of poly(styrene-co-divinylbenzene) have been prepared by suspension polymerization. The bead could be made porous in the region above 30wt% of the crosslinking agent(divinylbenzene) and the porogenic agent(toluene), respectively. The specific surface area of porous beads increased with increasing the concentrations of divinylbenzene and toluene. The specific surface area of the porous resin bead decreased, when sulfonated with concentrated sulfuric acid. The catalytic activity of sulfonated resin catalysts increased with increasing the degree of crosslinking in the liquid-phase reesterification of ethyl acetate with 1-propanol. The adsorbed quantity of sodium dodecylbenzene sulfonate in an aqueous solution also increased with increasing surface area of porous resins.

1. 서 론

고분자 지지체는 보통 기능기(functional group)를 결합할 수 있는 천연 또는 합성 고분자로 정의된다. 이러한 고분자 지지체는 고분자 시약(polymeric reagents), 이온교환수지촉매(ion exchange resin catalysts), 고분자지지 상간이동촉매(polymer-supported phase transfer catalysts) 등에 널리 이용되어

왔으며, 최근에는 폐수중에 들어있는 유해 유기물이나 중금속을 제거하기 위하여 이용되고 있다[1-4]. 디비닐벤젠으로 가교결합된 폴리스티렌이 고분자 지지체로 가장 널리 사용되어 왔으며, 일반적으로 이들은 현탁중합에 의하여 구형 형태로 제조된다.

고분자 지지체는 내부구조에 따라 크게 두 종류의 지지체로 나누어진다. 겔형 지지체는 건조상태에서 세공이 전혀 없으며 적당한 용매하에서 팽윤이 되어

야 내부까지 접근할 수 있다. 반면에 다공성 구조형 (macroporous or macroreticular) 지지체는 미세입자들과 그들 사이의 세공으로 이루어져 있으며 건조 상태에서도 세공과 내부표면적을 갖고 있어, 용매에 따른 팽윤에 관계없이 효과적으로 사용할 수 있다. 실제 응용면에서는 다공성 구조형 지지체가 널리 이용되고 있다. 예를 들어 고분자 흡착제(polymeric sorbent)로 사용되는 폴리스티렌 고분자는 소수성을 나타내므로 수용액에 있는 유기물이나 금속 성분을 흡착/분리시키려면 겔형보다는 다공성 구조형이 적합하다. 지금까지 다공성 구조형 지지체의 내부구조나 물리적성질에 미치는 가교도나 세공형성제에 대해서는 많은 연구[5, 6]가 이루어져 왔으나, 가교제와 세공형성제의 농도에 따라 표면적이 어떻게 변하는가에 대해서는 별로 알려진 바가 없다. 실제로 고분자를 흡착제[7]와 촉매성분을 위한 지지체[8, 9]로 사용할 때는 표면적이 상당히 중요한 변수일 때가 많다.

본 연구에서는 가교제인 디비닐벤젠과 세공형성제인 톨루엔의 양이 가교 폴리스티렌 수지입자의 표면적에 미치는 영향을 알아보았다. 그리고 다공성 폴리스티렌을 이용하여 수용액 중 계면활성제를 제거하기 위한 흡착공정과 황산화된 다공성 폴리스티렌을 이용한 에스테르화 반응에서 수지입자의 표면적이 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 고분자수지입자의 제조

본 실험에서 사용한 폴리비닐알콜(Hayachi Pure Chem. Ind., #500), 톨루엔(Tokyo Kasei), 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN, Tokyo Kasei) 등은 모두 특급 시약이며, 구입한 그대로 사용하였다. 단량체인 스티렌(Kanto Chem. Co.)과 디비닐벤젠(Tokyo Kasei, 55% m- and p-isomers)은 특급 시약으로, 1% 수산화나트륨 수용액으로 중합억제제를 제거한 후 다시 증류수로 두 번 세척하여 사용하였다.

현탁중합을 이용하여 고분자 지지체를 구형으로 합성하였다. 환류냉각기, 질소주입구, 서로 다른 위치에 두 날개를 가진 교반기가 달린 1200ml 실린더형 반응기가 사용되었다. 수용액상은 현탁안정제인 폴리비닐알콜을 포함하는 증류수 900ml이었다. 일반적으로 폴리비닐알콜의 양은 수용액상의 1%가 사용되었다.

단량체가 포함되어 있는 유기상은 단량체인 스티렌, 가교제인 디비닐벤젠, 세공형성제인 톨루엔 및 중합개시제인 AIBN이 들어있는 100ml 용액이었다. AIBN의 양은 모든 실험에서 0.5g이 사용되었다. 중합반응기에 수용액을 넣고 40℃에서 폴리비닐알콜을 완전히 녹인 다음 유기상을 넣었다. 약 1시간 동안 현탁입자를 안정화시킨 다음 온도를 80℃로 올려 12시간 동안 질소분위기에서 중합하였다. 중합후에 고분자입자를 여과하여 수집한 다음 증류수와 아세톤으로 깨끗이 세척하였다. 세척한 후 Soxhlet 추출장치에서 12시간 동안 아세톤으로 추출하여 고분자내에 남아 있는 미반응 단량체와 불순물을 제거하였다. 추출후에 공기중에서 미리 건조시킨 후 진공오븐에서 24시간동안 80℃에서 건조시켰다. 건조된 고분자입자를 데시케이터에 보관하였으며, 사용하기에 앞서 다시 한 번 진공오븐에서 철저히 건조시켜 다음 실험에 사용하였다.

2.2. 에스테르화 반응

제조된 다공성 수지입자에 활성기인 술폰산기를 도입하여 에틸아세테이트와 1-프로판올의 액상 에스테르화 반응의 산촉매로 사용하였다. 교반기, 냉각기가 부착된 4구 반응기에 에틸아세테이트와 1-프로판올의 양을 원하는 조성에 맞추어 부피가 200ml가 되도록 넣고 교반시킨다. 반응온도에 도달한 후 촉매 2.5g을 넣었다. 약 10분마다 시료 0.5ml를 채취하여 TCD가 달린 가스크로마토그래프(Varian 1420)로 분석하였다. GC 컬럼은 Porapak P가 충전된 길이 3m, 직경이 1/8인치인 스텐레스관이었으며, 컬럼의 온도는 130℃이었다. carrier 가스로는 헬륨을 사용하였으며, 유량은 45ml/min 이었다.

2.3. 흡착실험

수질오염물질 중 하나인 sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS)를 제거하기 위한 흡착실험을 다음과 같이 하였다. 수지입자 0.1g을 메탄올로 완전히 적신 다음 이온교환수로 깨끗이 세척하였다. 일정 농도의 계면활성제를 포함하는 수용액 100ml에 세척된 수지입자를 넣고 shaker에서 흔들어준다. 25℃에서 약 7일 동안 방치한 다음 용액을 채취하여 계면활성제의 농도를 메틸렌 블루법에 의하여 측정하였다. 예비실험에서 7일이면 흡착평형에 도달하기에 충분한 시간임을 알 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

현탁중합에 의하여 합성된 고분자입자의 크기는 가교도, 현탁안정제의 농도, 교반속도 등 중합조건에 따라 영향을 받는다고 알려져 있다. 고분자입자를 광학현미경을 사용하여 관찰한 후, 사진상에 적어도 100개 이상의 입자를 세어 평균입자크기를 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n}$$

Table 1에 가교도, 현탁안정제의 농도 및 교반속도가 평균입자크기에 미치는 영향을 나타내었다. 실험범위내에서 평균입자크기는 가교도의 영향(Run 1, 2, 3)을 거의 받지 않았으나, 현탁안정제의 농도(Run 2, 4, 5)와 교반속도(Run 6, 7, 8)가 증가하면 입자크기가 감소하는 경향을 나타내었다.

다공성 폴리스티렌 수지입자의 표면적에 영향을 주는 두 주요인자인 가교도와 세공형성제의 양이 표면적에 미치는 영향을 조사하였다. 다공성 고분자입자의 표면적은 BET방법에 의하여 측정하였다. %DVB와 %Toluene는 다음과 같이 정의된다.

$$\%DVB = \frac{\text{wt. of divinylbenzene}}{\text{wt. of (styrene + ethylstyrene + divinylbenzene)}} \times 100$$

$$\%Toluene = \frac{\text{volume of toluene}}{\text{volume of organic phase}} \times 100$$

Fig. 1에 세공형성제인 톨루엔과 가교제인 디비닐벤젠의 함량에 따른 표면적의 변화를 도시하였는데, 일반적으로 가교도와 세공형성제의 농도가 증가하면 표면적이 증가하였다. 가교도가 35와 40%일 때는 %Toluene에 따라 선형적으로 표면적이 증가하였으며, 50% 가교도를 갖는 폴리스티렌 수지입자에서 세공형성제의 양이 40%~67%인 경우에는 그 표면적이 세공형성제의 양에 따라 크게 변하지 않음을 알 수 있었다.

고분자 수지입자에 세공을 형성시키기 위해서 보통 단량체 혼합물과 함께 세공형성제를 같이 사용하는 방법이 널리 쓰이고 있다. 이러한 세공형성제로는 일반적으로 유기용매가 사용되며, 간혹 선형 고분자가 쓰이기도 한다. 세공형성제로 톨루엔을 사용할 경우,

Table 1. Average Bead Size

Run	%DVB	%PVA ^(a)	rpm	\bar{D} ^(b) (mm)
1	10	1.0	650	1.08
2	30	1.0	650	1.09
3	40	1.0	650	1.10
4	30	0.8	650	1.20
5	30	1.2	650	0.95
6	20	1.0	450	1.23
7	20	1.0	600	1.15
8	20	1.0	750	0.98

(a) %PVA = (Polyvinylalcohol/Aqueous phase) × 100

(b) \bar{D} = average particle size

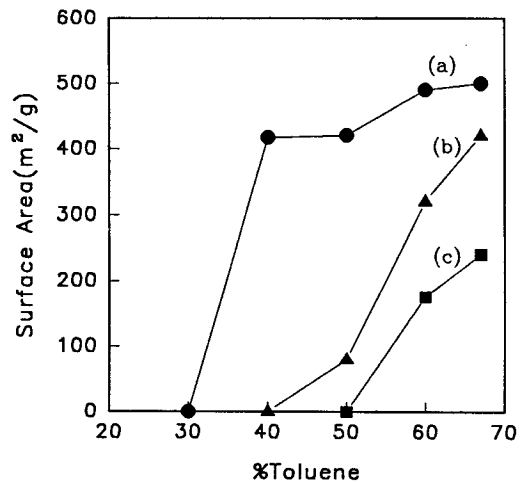


Fig. 1. Effect of %Toluene and %DVB on surface area.

(a) %DVB = 50 (b) %DVB = 40

(c) %DVB = 35

중합 중에 형성되는 고분자 네트워크는 용해되어 팽윤된 상태로 있게 된다. 단량체가 어느 정도 중합이 되면 겔화(gelation)가 일어나 미세겔의 집합체(agglomeration of microgels)를 형성한다. 중합과 함께 미세입자형성이 계속되면서 미세입자들이 서로 연결되는 구조를 이루게 된다(Fig. 2 참조)[10-12]. 중합 후에 고분자 수지입자로부터 세공형성제를 제거하면 건조상태에서도 세공구조를 갖게 된다. 세공형성제인 톨루엔이 차지하고 있던 부분이 세공이 되므로 톨루엔의 함량이 증가할수록 표면적은 증가하게 된다.

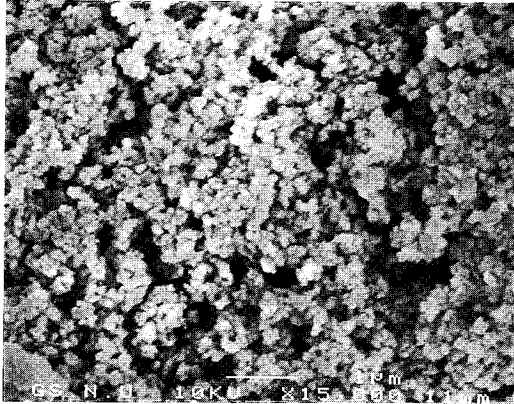


Fig. 2. SEM micrograph of internal structure of a macroporous polystyrene bead (%DVB=40, %Toluene=60).

또한 겔화가 일어나 미세겔이 형성되는 과정에서 %DVB가 커질수록 더욱 더 작은 미세겔 입자가 형성되어 %DVB가 커질수록 표면적이 커지는 것으로 사료된다. 그리고 건조하는 과정에서 어느 정도의 붕괴(collapse)가 일어나는데, 특히 디비닐벤젠의 함량이 작을수록 세공구조의 붕괴가 심해 %DVB가 30이하에서는 거의 모두 표면적이 나타나지 않는 것으로 판단된다.

고분자입자는 내부구조에서 세공의 유무에 따라 보통 겔형과 다공성 구조형으로 나뉘어진다. 다공성수지에 대해 일반적으로 받아들여진 정의는 없으며, Millar 등[13]의 경우는 건조상태에서 비팽윤성 용매를 단위그램 당 0.1ml 이상 흡수하는 수지를 다공성수지로 분류하였다. 본 연구에서는 표면적의 유무로 겔형과 다공성수지로 분류하였으며, 표면적이 10m²/g 이상이 되는 수지를 다공성수지로 하였다. 다공성 구조형 고분자입자는 가교제와 세공형성제의 농도에 따라 특정 영역에서 합성되어짐을 Fig. 3에서 알 수 있다. 실험범위 내에서 가교제와 세공형성제의 함량이 각각 30% 이상일 때 고분자입자의 내부에 세공이 형성됨을 알 수 있다.

다공성 수지입자를 황산화시켜 이온교환수지촉매를 제조하였다(Table 2). 다공성 수지입자를 팽윤제인 디클로로에탄에 넣어 충분히 팽윤시킨 후에 진한 황산을 가하여 80℃에서 12시간 반응시켰다. Fig. 4는 %톨루엔이 60인 다공성 수지입자의 황산화반응에 의한 활성기 도입 전후의 비표면적 변화를 나타낸 것

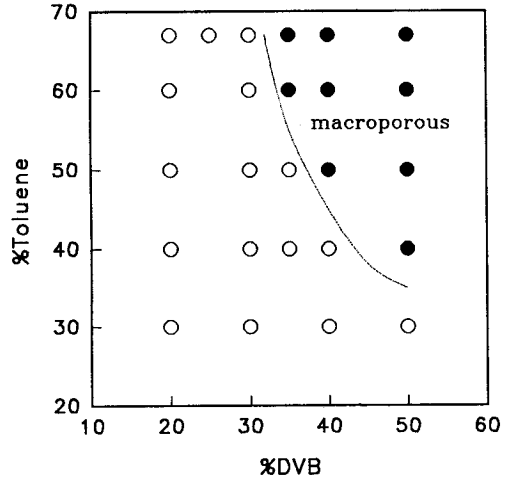


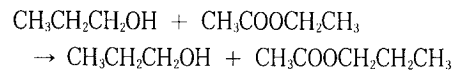
Fig. 3. Region of porous matrices.

- (●) : surface area > 100 m²/g
- (○) : surface area < 10 m²/g

Table 2. Properties of sulfonated macroporous resins

	%DVB	%Toluene	Surface Area (m ² /g)	Ion Exchange Capacity (meq./g)
CAT1	50	60	300	3.06
CAT2	40	60	200	3.21
CAT3	35	60	90	5.01

이며, 황산기 도입후에 표면적이 크게 감소함을 알 수 있었다. 이는 황산화반응과 황산화반응 후 종류수로 회색시키는 과정이 발열반응이므로 발생하는 열에 의하여 수지입자 내부구조에 영향을 준 것으로 사료된다. 황산화된 수지입자를 사용하여 1-프로판올에 의한 에틸아세테이트의 재에스테르화(reesterification)에서 가교도가 클수록, 즉 표면적이 클수록 촉매의 활성이 증가하였다(Fig. 5).



다공성 수지입자를 모체로 하는 이온교환수지촉매에는 두가지 종류의 활성기가 존재한다. Fig. 2에서 보듯이 다공성 수지입자는 그 내부에 매우 작은 미세입자와 미세입자 사이의 거시세공으로 구성된다[14]. 이러한 다공성 수지입자에 화학적 개조를 통해 활성기를 도입하면, 활성기는 미세입자 내부와 미세입자

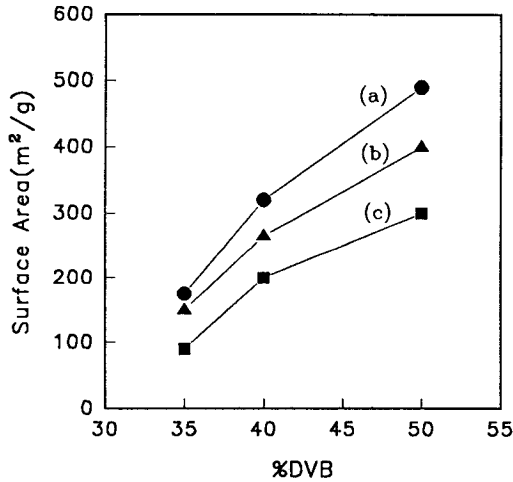


Fig. 4. Effect of sulfonation on surface area (% Toluene = 60).

(a) Before sulfonation(surface area/gram of St-DVB copolymer)

(b) After sulfonation(surface area/gram of St-DVB copolymer)

(c) After sulfonation(surface area/gram of sulfonated St-DVB copolymer)

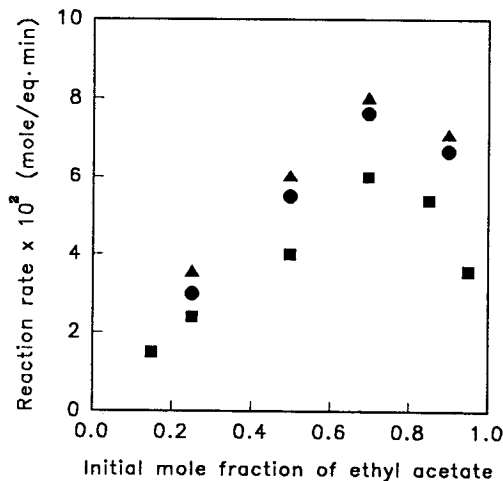


Fig. 5. Reaction rates with initial mole fraction of ethyl acetate at 59.5°C

(▲, %DVB=50; ●, %DVB=40; ■, %DVB=35).

외부, 즉 거시세공에 각각 존재하게 된다. 거시세공에 존재하는 활성기는 확산의 영향을 거의 받지 않고

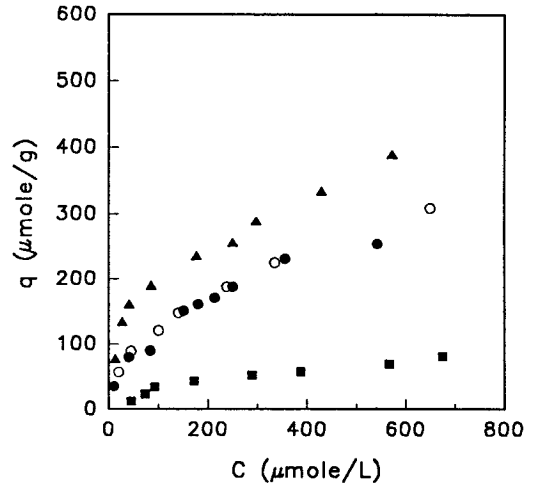


Fig. 6. Adsorption isotherms of SDBS on polymeric adsorbents

(■, %DVB=40 and %Toluene=50, 80m²/g; ●, %DVB=40 and %Toluene=60, 320m²/g; ▲, %DVB=40 and %Toluene=67, 420m²/g; ○, Amberlite XAD-2, 330m²/g).

반응에 이용될 수 있으며, 이러한 외부활성기의 분율은 표면적에 비례한다. 한편, 미세입자 내부에 존재하는 활성기는 가교도가 높은 고분자 매트릭스(matrix)를 침투하여야 반응물질이 활성기에 접근할 수 있으므로 확산저항이 매우 커서 반응에 모두 참여하기가 쉽지 않다. 본 실험에 사용된 수지입자는 가교도가 매우 커 미세입자 내부에 존재하는 활성기가 반응에 모두 참여할 수 없으므로, 가교도가 큰, 즉 표면적이 큰 이온교환수지의 반응활성이 클 것으로 사료된다.

Fig. 6에 수용액으로부터 SDBS의 흡착에 관한 평형결과를 나타내었다. 평형에서 수지에 흡착된 SDBS의 양, q(mole/g of dry resin)는 다음 식으로 계산하였다.

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m}$$

여기에서 V(ℓ)는 용액의 부피, m은 건조수지의 질량, C₀(mole/ℓ)는 수용액 중 계면활성제의 초기 농도, 그리고 C(mole/ℓ)는 평형상태에서의 농도를 각각 나타낸다. XAD-2는 Rohm & Haas에서 판매되는 비이온성 고분자수지인 Amberlite XAD-2이

며, 표면적은 $330\text{m}^2/\text{g}$ 으로 알려져 있다. 본 연구에서 제조된 다공성 폴리스티렌과 같은 계통의 고분자 수지이며 흡착제로 널리 쓰이고 있다. %DVB=40, %Toluene=60인 다공성 고분자수지의 표면적은 $320\text{m}^2/\text{g}$ 으로 XAD-2와 비슷한 정도의 흡착량을 나타내고 있다. 또한 Fig. 6으로부터 수지의 표면적이 증가할수록 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있다. 계면활성제는 보통 친수성(hydrophilicity) 부분과 소수성(hydrophobicity) 부분으로 이루어져 있는데, 계면활성제의 소수성 부분과 소수성 고분자인 폴리스티렌의 상호작용에 의하여 흡착하게 되므로 표면적이 매우 중요한 인자임을 알 수 있다.

4. 결 론

가교제인 디비닐벤젠과 세공형성제인 톨루엔의 양을 변화시켜 폴리스티렌 구형입자의 표면적을 조절할 수 있었으며, 특히 디비닐벤젠과 톨루엔의 농도가 각각 30% 이상일 때만 다공성 구조를 나타내었다. 다공성 폴리스티렌을 이용하여 수용액 중 계면활성제를 흡착제거하는 공정에서 수지입자의 표면적이 증가할수록 흡착량이 증가하였다. 또한 다공성 구조형 폴리스티렌을 황산화시켜 양이온교환수지축매를 제조하여 1-프로판올에 의한 에틸아세테이트의 에스테르화 반응에서 표면적이 클수록 반응활성이 증가하였다. 그러므로 고분자를 축매성분을 위한 지지체 또는 고분자 흡착제로 사용할 때는 표면적이 매우 중요하며, 적절히 조절할 필요가 있다.

참 고 문 헌

1. P. Hodge and D. C. Sherrington, Eds., "Polymer

-supported Reactions in Organic Synthesis", John Wiley & Sons, Chichester(1980).

2. D. C. Sherrington and P. Hodge, Eds., "Syntheses and Separations Using Functional Polymers", John Wiley & Sons, Chichester(1988).

3. N. K. Mathur, C. K. Narang, and R. E. Williams, "Polymers as Aids in Organic Chemistry", Academic Press, New York(1980).

4. W. T. Ford, Ed., "Polymeric Reagents and Catalysts", ACS Symposium Series No. 308, Amer. Chem. Soc., Washington(1986).

5. H. Jacobelli, M. Bartholin, and A. Guyot, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 927(1979).

6. P. P. Wiczorek, M. Ilavsk, B. N. Kolarz, and K. Dušek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 277(1982).

7. Y. G. Seo, J. H. Ahn, and B. Y. Heo, *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, in press.

8. J. H. Ahn, S. K. Ihm, and K. S. Park, *J. Catal.*, **113**, 434(1988).

9. S. K. Ihm, M. J. Chung, and K. Y. Park, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 41(1988).

10. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci. B*, **2**, 587(1964).

11. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci. C*, **16**, 1457(1967).

12. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci. A-1*, **6**, 2689(1968).

13. J. R. Millar, D. G. Smith, W. E. Marr, and T. R. E. Kressman, *J. Chem. Soc.*, 218(1963); 2779(1963); 2740(1964).

14. S. K. Ihm, S. S. Suh, and I. H. Oh, *J. Chem. Eng. Japan*, **15**, 206(1982).