

## 삼중수소 제거를 위한 다공성 고분자촉매 담체의 제조 특성

강희석 · 이한수 · 정홍석 · 안도희

한국원자력연구소

손순환 · 정양근

전력연구원

### 요 약

삼중수소 제거 공정에 이용되는 소수성 고분자촉매의 담체인 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 제조 특성을 실험하였다. 스티렌-디비닐벤젠 고분자담체의 제조시 담체의 표면 특성에 대한 중합 용액의 안정화 영향을 실험한 결과 약 40~55℃의 범위에서 2시간 이상 용액을 안정화 시키는 것이 가장 바람직하였다. 또한 후처리 방법은 담체를 건조시키기 전에 용매를 제거하는 방법이 가장 우수한 기공 특성을 나타내었다. 담체의 입자 크기는 계면활성제의 농도가 낮을수록 더 크게 생성되었지만 용액의 점도가 증가하면 계면활성제의 영향이 감소됨을 알 수 있었다.

### 1. 서 론

중수형 원자력발전소의 가동에 따라 감속재 및 냉각재에 축적되는 삼중수소의 제거 등 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. 이러한 소수성을 갖는 담체는 PTFE(Polytetrafluoro-ethylene), 폴리에틸렌, 폴리스티렌 등의 주로 고분자 물질로 이루어져 있다. 이들은 대개 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 금속촉매는 가능한한 작은 금속입자로 분산시켜서 표면적이 크도록 사용하는 것이 경제적이고 또한 발열 또는 고온반응인 경우에 소결현상(Sintering)을 방지하기 위하여 표면적이 높고 열적 안정성이 좋은 다공성 담체에 분산시켜서 사용하는 것이 유리하다. 이외에도 반응기내에 촉매를 충전할 때도 기계적 강도, 내마모성 등이 고려되어야 하며 압력강하 방지를 위한 촉매담체 자체의 적당한 크기를 유지하여야 한다[2]. 이러한 촉매담체의 요건들을 고려하여 본 연구에서는 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 형성 양상에 대한 해석이 가능하게 되었으며 더 나아가 고분자 담체의 미세 구조까지도 조절이 점점 가능해지고 있다[3]. 그러므로 본 연구에서는 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 합성에 관하여 제조변수를 변화시켜 담체의 물성에 대한 영향을 연구하였으며 아울러 담체의 입자크기에 대한 변수의 영향을 실험하였다.

## 2. 중합실험

### 2.1. 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 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 구형의 입자 형성에 유리한 현탁 중합법(suspension polymerization)을 이용하였으며, 중합반응장치를 그림 1에 나타내었다. 실험방법은 계면활성제를 적당량 취하여 반응기에 넣고 증류수를 넣는다(수용액상). 전처리된 스티렌 모노머와 디비닐벤젠 모노머에 중합 개시제로서 benzoylperoxid를 넣은 용액과 적당한 용매를 섞어(유기상) 이를 반응기에 첨가한다. 교반기의 위쪽 날은 유기상과 수용액상의 경계면에 위치하도록 놓고, 아래쪽 날은 수용액상의 중간 지점에 위치하도록 놓는다. 반응기내의 분위기를 질소로 유지하고 교반기를 돌리면서 온도를 85℃로 천천히 올려 12시간 이상 반응시킨다. 중합반응 완료 후 생성된 고분자 입자는 에탄올 및 아세톤으로 씻어서 필터로 걸러낸다. 걸러낸 고분자 입자들의 기공에 남아 있는 용매를 제거한 후 약 80℃로 12시간 이상 건조시킨다. 처리된 입자들은 입자의 크기별로 구분한 다음 직경이 약 1mm 이상의 입자들만 모아서 저장한다. 이렇게 하여 제조된 고분자 입자들은 BET 측정장치(Autosorb-6, Quantachrome)를 이용하여 BET 표면적[4]을 측정하고, 탈착 곡선을 이용한 BJH 방법[5]으로 기공의 크기분포, 기공의 부피등을 구하여 고분자 입자의 표면 특성을 측정한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 표면특성에 대한 제조 변수의 영향

이한수 등[6]은 거시기공형 스티렌-디비닐벤젠 고분자 담체의 제조시 사용되는 용매로서 팽윤제인 toluene과 침전제인 n-heptane의 비를 변화시켜 Hildebrand 와 Scott[7]에 정의에 의한 solvating power 값으로 제조된 각 고분자 입자의 특성을 정리한 바 있다. 이들의 결과에 의하면 스티렌에 대한 디비닐벤젠의 가교도가 20 % 일 때는 solvating power 값이 3 이상 이면 거시기공 형태의 고분자 담체가 얻어짐을 확인하였고, 가교도가 40 %인 경우는 solvating power 값이 1 이상일 때 고분자 입자가 거시기공 형태로 나타났다. 즉 가교도가 높을수록 거시기공 형태의 고분자 담체가 생성될 수 있는 solvating power 값은 더 낮아짐을 확인한 바 있다. 본 연구에서는 이 결과를 토대로 하여 용매계를 정한 다음 역시 고분자 담체의 제조변수에 따른 담체의 표면특성을 확인하기 위하여 중합반응시의 용액의 안정화, 중합반응 후의 후처리 영향 등을 실험하였다.

스티렌-디비닐 벤젠 공중합체 제조시 중합반응을 위한 승온 과정에서 수용액상에 형성되는 구형대의 유기상을 안정화 시키거나 구형대 내부의 유기상에서 초기반응의 안정을 위해 용액의 안정화가 필요하다. 안정화 온도는 17~55℃에서 실시하였는데, 이들의 제조 조건은 모두 동일하게 하고 안정화 온도 및 시간만을 다르게 하여 비교하였다. 이들의 결과를 표 1에 나타내었으며 그림 2에 누적 기공부피로 나타내었다. 30℃ 및 40℃에서 약 3시간 정도를 안정화시킨 SDBC-2와 SDBC-3의 경우가 다른 경우에 비하여 가장 우수한 다공성의 담체가 생성되었으며 55℃에서 실시한 SDBC-4의 경우는 SDBC-2와 SDBC-3에 비교하여 BET 비표면적과 기공 부피가 다소 낮은 결과를 보였다. SDBC-1은 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 거의 없는 겔에 가까운 형태를 보였다. 그러므로 기공 특성이 우수한 다공성의 고분자 담체를 제조하기 위해서는 상온에서 보다는 높고 55℃ 보다는 낮은 온도 범위에서 그리고 안정화 시간도 2.5시간 이상에서 안정화가 필요한 것으로 나타났다.

또한 표 2에는 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℃, 12시간) 결과이고, SDB13-V는 건조시에 이를 진공건조기에서 건조시킨(80℃, 12시간) 것이며 SDB13-SV는 중합반응 완료 후 Soxhlet에서 에탄올을 사용하여 약 4시간동안 담체의 기공 및 표면에 남아있는 용매를 제거한 다음 진공건조기에서 건조시킨(80℃, 12시간) 결과이다. 표에서 보면 SDB13-V의 표면적과 전체 기공부피가 가장 적게 나타나는데 이는 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 과정임을 보여주고 있다. 이의 결과를 누적기공부피의 그림으로서 그림 3에 나타내었다. 이 결과는 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 전에 Soxhlet 처리 또는 세척을 통하여 미리 용매를 제거시킨 다음 건조시키는 과정이 담체의 porous network를 유지시킬 수 있는 합리적인 처리로 판단되었다.

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

고분자 중합반응시 생성되는 입자의 크기에 대한 영향 인자는 교반조건, 계면활성제, 유기용액상과 수용액상의 비, 밀도, 점도 등 여러가지가 있지만[8] 본 연구에서는 계면활성제의 양을 변화시켜 그 영향을 확인하였다. 실험한 결과를 표 3에 나타내었는데 SDBC6에 비하여 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate의 농도를 100배로 한 SDBC7의 경우가 입자 크기분포가 작음을 알 수 있다. 즉 계면활성제의 농도가 증가할수록 생성되는 입자 크기분포는 감소함을 관찰할 수 있다. 하지만 동일한 계면활성제의 농도를 점차 증가시킨 SDBC8 및 SDBC9 그리고 SDBC10의 경우는 담체의 입자크기 분포에서 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이것은 중합안정제의 효과로 볼 수 있는데, 즉 고분자담체의 중합반응시에 중합 안정제로서 수용액의 점도를 증가시키기 위해 사용된 수용성 고분자인 젤라틴의 영향으로 생각되었다. SDBC6 및 SDBC7은 젤라틴을 첨가하지 않은 경우이고, 나머지는 중합반응시에 모두 일정량의 젤라틴을 첨가한 경우이다. 이로써 중합반응시에 용액의 점도가 증가하면 생성되는 고분자담체의 입자크기 분포에 대한 계면활성제의 영향이 감소됨을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

스티렌-디비닐벤젠 고분자 담체의 제조시 용액의 안정화 영향을 실험하였다. 이 결과 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 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]. 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]. 이한수 등, "Polystyrene 고분자 촉매의 제조 및 특성", KAERI/TR-324/93, 한국원자력연구소 (1993)
- [7]. J.Hildebrand and R.Scott, "The Solubility of Non-electrolytes", 3rd Ed., Reinhold Publishing Corp., N.Y. (1949)
- [8]. T.Balakrishnan and W.T.Ford, J.Appl.Poly.Sci., 27, p133~138 (1982)

Table 1. Effect of stabilization condition on physical properties of polymer supports (crosslinkage 20 %)

Sample ID	Monomer(g)	Solvents(g) 2-hxol*/o-dcb**	Stabilization Temp.(°C) Time(hrs)	BET Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	Pore Vol.(cc/g)	Principal Pore Rad.(Å)
SDBC-1	56	28/28	17 1	1.83	0.131	18.6
SDBC-2	56	28/28	30 3	87.0	0.293	63.1
SDBC-3	56	28/28	40 2.5	98.8	0.303	63.2
SDBC-4	56	28/28	55 3	72.4	0.256	39.5

\* 2-hexanol

\*\* o-dichlorobenzene

Table 2. 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)
SDB5-D	56	28/28	87.4	0.34	70
SDB5-V	56	28/28	56.6	0.25	50
SDB5-SV	56	28/28	93.2	0.42	100

\* n-hexanol

\*\* o-dichlorobenzene

Table 3. Effect of surfactant on particle size distribution

sample ID	Concentration of Surfactant,* M	Wt. of Product, g	% polymer on mesh sieve size				
			1 mm >	1 mm ~ 2 mm	2 ~ 4 mm	4 mm <	lump
SDBC6	$5.54 \times 10^{-7}$	55.6	3.6	7.5	11.0	3.6	74.3
SDBC7	$5.54 \times 10^{-5}$	48.4	2.7	21.7	29.3	9.1	37.2
SDBC8	$5.54 \times 10^{-6}$	42.9	69.7	12.2	2.8	—	15.3 —
SDBC9	$1.11 \times 10^{-5}$	42.9	65.9	18.6	5.5	10.0	—
SDBC10	$5.54 \times 10^{-5}$	42.7	62.4	12.3	5.3	—	20.0 —

\* sodium dodecyl sulfate

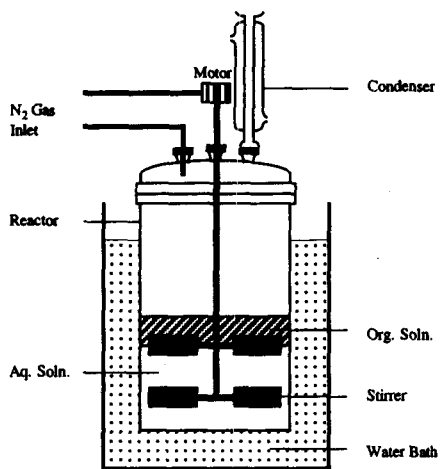


Fig. 1. Polymerization Reactor

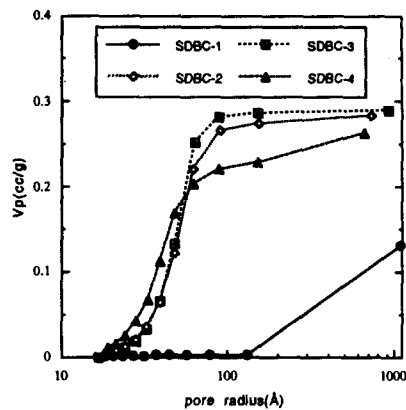


Fig. 2. Effect of stabilization condition on cumulative pore volume of polymer supports

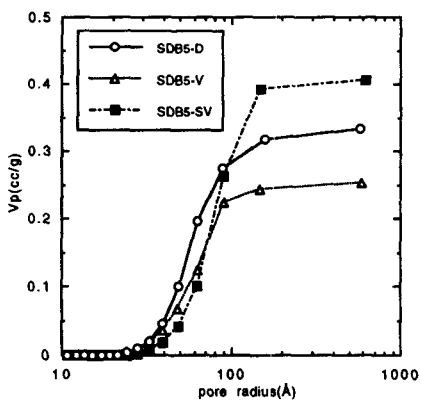


Fig. 3. Effect of post-treatment on cumulative pore volume of polymer support (crosslinkage 20 %)