

다공성 4-비닐피리딘디비닐벤젠 수지의 합성과 그의 성질

金東洵[†] · 宋海永^{*} · 徐廷穆^{**} · 吳濟直^{**} · 李範揆^{***}

충북대학교 자연과학대학 화학과

*충남대학교 공업교육대학 재료공학과

**공주사범대학 화학교육과

(1984. 11. 15 접수)

Synthesis of Porous 4-Vinylpyridine Divinylbenzene Resin and It's Properties

Dong Won Kim[†], Hae Young Song^{*}, Jung Muck Suh^{**}, Jae Jick Oh^{**} and Beom Gyu Lee^{***}

Department of Chemistry, Chungbuk National University,

Cheongju 310-00, Korea

*Department of Materials Science, Chungnam National University,

Daejeon, 300-00, Korea

**Department of Chemical Education, Kongju National Teacher's College,

Kongju 301-00, Korea

(Received November 15, 1984)

요 약. 비다공성 및 다공성 4-비닐피리딘디비닐벤젠 이온교환수지들, 서스펜션 중합방법으로 합성하였다. 합성한 이들 수지들은 적외선 흡수스펙트럼을 통하여 확인하였다. 다공성수지의 세공용적과 세공스펙트럼들은 수은 Porosimeter를 사용하여 측정하였다. 다공성 4-비닐피리딘디비닐벤젠 이온교환수지, P-4VPDVB, 50-100mesh의 세공용적과 세공크기에 미치는 diluent와 %DVB의 영향이 논의되었다. 그리고 이들 비다공성 및 다공성 4-비닐피리딘 디비닐벤젠 수지들의 이온교환용량은 5.0meq/g이었다.

ABSTRACT. The non porous and porous 4-vinylpyridine-divinylbenzeneion exchange resins were synthesized by the suspension polymerization method. The functional groups of these resins were identified by means of infrared adsorption spectroscopy. The pore volume and pore spectra of these synthesized resins were determined with a mercury porosimeter. The influence of diluent and percentage of divinylbenzene on the pore size and volume of the porous 4-vinylpyridine-divinylbenzene copolymer, P-4VPDVB, 50-100 mesh was discussed. The ion exchange capacity of non porous and porous 4-vinylpyridine divinylbenzene resins was 5.0meq/g, respectively.

1. 서 론

다공성 이온교환수지는 Meitzner와 Aline¹에 의하여 최초로 합성되었다. 그후 Kun^{2~7} 등은 다공성이온교환수지를 합성할때, 다공성을 부여해

주는 diluent, 즉 톨루엔, 헥산 및 헵탄등이 세공의 크기 및 안정도에 미치는 영향등을 연구하였다. 이들은, 다공성을 부여해주는 첨가물에는 용해성희석제, 비용해성희석제 및 선상중합체의 3종이 있음을 알아내었다. 그들은, 용해성희석제를 가하여 제조한 다공성중합체를 PS type, 비용해성희석제를 사용하여 만든것을 PP type, 선

*** Department of Chemistry, Korea University,
Seoul 132, Korea

상중합체를 가하여 만든것을 PM type 라 이름지었다. 그들은 또한 이들 다공성 이온교환수지의 평균세공용적이 각각, PS에 있어서 0.8cc/g, PP에 있어서 0.6~2.0cc/g, PM에 있어서는 0.5cc/g 임을 발견하였다. 또한 Seko⁸와 그의 공동연구자들은 다공성이온교환수지가 우라늄동위원소의 분리에 효과적임을 알아내었다.

본 저자들은 non porous 4-vinylpyridine vinylbenzene(이하 N-4VPDVB 라 칭한다)수지와, porous 4-vinylpyridine divinylbenzene(이하 P-4VPDVB 라 칭한다)수지를 합성하고, 다공성을 부여해주는 diluent의 종류와 농도의 관계를 알아볼 것이다. 그리고 수지의 이온교환특성과 물리적성질등을 알아볼 것이다.

2. 실험

(1) 시약 및 기기. 실험에 사용한 시약으로는, 4-비닐피리딘, 디비닐벤젠, 헵탄, 톨루엔, 염화나트륨, BPO, 아질산나트륨 및 아세톤등이었으며, 모두 일본 Tokyo Kasei 제분석용 시약이었다. 그러나 4-비닐피리딘과 디비닐벤젠은 서독 Merck 사 분석용 시약이었다. Shaft Stirrer(RW 18 S6, 30~2400rpm), Infrared Spectrophotometer (IRA-1, JASCO Co., Japan) 및 Porosimeter (Aminco Mercury Porosimeter, 100-0.012 μ)등의 기기들을 실험과 확인에 사용하였다.

(2) N-및 P-4VPDVB 수지의 합성. 4VPDVB 수지의 합성은 Tazuk⁹⁻¹¹의 방법에 따라 하였으나, diluent의 종류와 농도 및 DVB의 양에 대한 관계는 본 연구전의 의도에 따라 합리적으로 결정하였으며, 합성은 다음과 같이 하였다.

1l 들이 삼구플라스크에 교반기와 환류냉각기를 장치하고, 질소가스를 도입하면서 수욕상에서 합성하였다.

P-4VPDVB 수지의 합성에는 다음과 같은 인자들을 가하여, P-4VPDVB 수지의 다공도에 미치는 영향을 알아보았다. diluent로서는 헵탄과 톨루엔의 1:1 혼합용액과, 각각 독립적인 용매를 사용하였다.

DVB의 양이 세공용적과 크기에 미치는 영향을 알아보기 위하여, diluent의 물분율을 0.5로

일정하게하고, DVB의 양을 10, 20, 30, 40 및 50%로 변화시키면서 P-4VPDVB 수지를 합성하였다.

그리고 한편으로는, DVB의 양을 30%로 일정하게 하여놓고, diluent의 물분율을 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5 및 0.7로 변환시키면서 P-4VPDVB 수지를 합성하였다. 그리고 마지막으로, DVB의 양을 30%로 일정하게 하여놓고, 헵탄의 물분율을 0.5, 혹은 톨루엔의 물분율을 0.5로 하여, 다공성 이온 교환수지의 세공용적과 크기에 미치는 영향을 알아보기로 하였다.

합성된 N-4VPDVB 및 P-4VPDVB 수지의 입도는 50~100mesh로 하였다.

(3) 이온교환용량. 수지의 이온교환용량은 Dorfner의 방법¹²에 의하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

4VP와 4VPDVB 공중합체의 적외선 흡수스펙트럼이 Fig. 1에 나타나 있다. Fig. 1에서 1186, 1488, 1566 및 1597cm⁻¹ 흡수대는 피리딘환의 특징이다.¹³ 그리고 3400cm⁻¹ 영역의 넓고 강한 흡수대는 CH—CH₂의 2900~3000cm⁻¹, C—H의 2850~2950cm⁻¹ 및 N—H의 3400~4000cm⁻¹ 등의 흡수대들이 중첩된 때문에 나타난 것이라 생각된다.¹⁴ N—H의 흡수대로 보아, 피리딘환에 HCl이 흡착되었음을 알 수 있다.

다공성 4VPDVB 수지의 세공용적은 Porosimeter를 사용하여 측정하였다. Porosimeter의 압력을 6890 N/m²~10335×10⁴N/m²까지 변화시키면서 수지내 직경과 세공용적을 플롯한 그림이, Fig. 2~6에 걸쳐 나타나있다. Fig. 2는, 헵탄과 톨루엔의 1:1 혼합용액의 물분율, X_{diluent}를 0.5로 하고 DVB의 불률%를, 각각 10, 20, 30, 40 및 50%로하여 합성한 P-4VPDVB의 세공용적과 세공의 크기를 압력에 대하여 그린 그림이다. 전체 세공용적은, 10% DVB에서 1.50cc/g, 20%에서 1.68cc/g, 30%에서 1.88cc/g으로써, DVB의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 DVB의 %가 그이상 증가하면 오히려 세공용적은 감소함을 볼 수 있다. 즉 40% DVB에서 세공용적은 1.64cc/g, 50%에서는 1.08cc/g으로

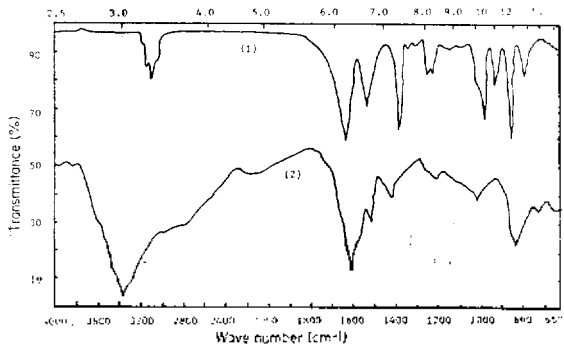


Fig. 1. Infrared spectra of 4-vinylpyridine and synthesized 4-vinylpyridine divinylbenzene copolymer. (1); 4-vinylpyridine monomer, (2); 4-vinylpyridine divinyl benzene-HCl copolymer.

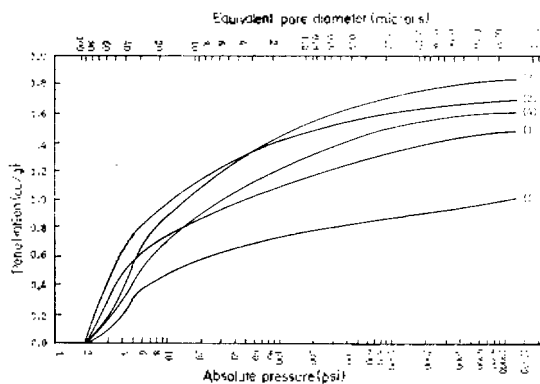


Fig. 2. Pore volume and pore spectra of porous-4 vinylpyridine divinylbenzene resins. $X_{\text{diluent}}=0.5$, %DVB; (1);10, (2);20, (3);30, (4);40, (5);50.

줄어든다. 이와같은 사실은, DVB가 증가함에 따라 가교밀도가 너무 커져서 치밀한 구조가 생겨나기 때문에 나타나는 것으로 설명할 수가 있을 것이다. Fig. 3에 이와같은 사실이 그려져 있다.

Fig. 3에서 우리들은, %DVB가 30일때, 최대의 세공용적을 갖는다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 %DVB를 30으로 일정하게 하고, X_{diluent} 를 0.0~0.7까지 변화시켜 가면서 합성한 수지에 대한 세공용적의 변화를 그린 그림이다. 헵탄과 톨루엔의 1:1 혼합용액인 diluent의 물

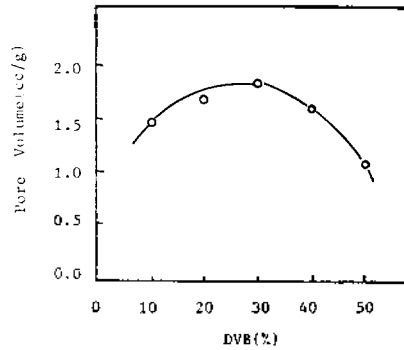


Fig. 3. Effect of divinylbenzene on the pore volume of the porous-4-vinylpyridine divinylbenzene.

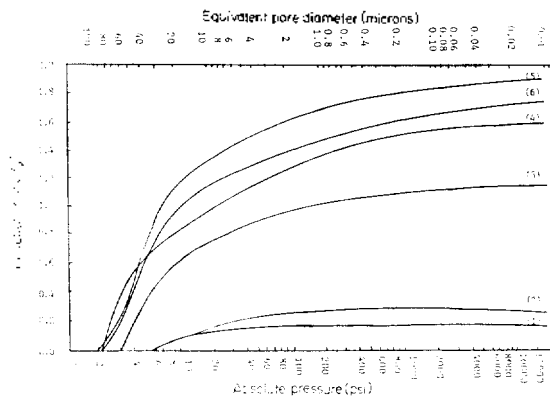


Fig. 4. Pore volume and pore spectra of 4-vinylpyridine divinylbenzene resins. %DVB; 30, X_{diluent} ; (1);0.0, (2);0.1, (3);0.2, (4);0.4, (5);0.5, (6);0.7.

분율, $X_{\text{diluent}}=0.0$ 에서의 세공용적은 0.19cc/g, 0.1에서 0.28cc/g, 0.2에서 1.16cc/g, 0.4에서 1.59cc/g, 0.5에서는 1.8cc/g임을, Fig. 4에서 볼 수 있다. 그러나 $X_{\text{diluent}}=0.7$ 에서는 오히려 세공용적이 1.75cc/g으로 감소됨을 볼 수 있다. 이것이 Fig. 5에 그려져 있다.

DVB의 양을 30%로 하고, 헵탄의 물분율을 0.5로 하여 합성한 P-4VPDVB의 세공용적과, 톨루엔을 diluent로 하여, $X_{\text{diluent}}=0.5$ 로 합성한 수지의 세공용적의 변화를 나타낸 그림이 Fig. 6에 나타나 있다.

헵탄을 diluent로 합성한 수지는 1.94cc/g의 세공용적을, 톨루엔을 diluent로 하여 합성한 수지는 0.56cc/g의 세공용적을 가진다. 세공의 평

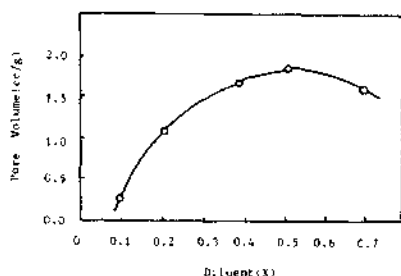


Fig. 5. Effect of mole fraction of diluent on the pore volume of the porous-4-vinylpyridine divinylbenzene resins.

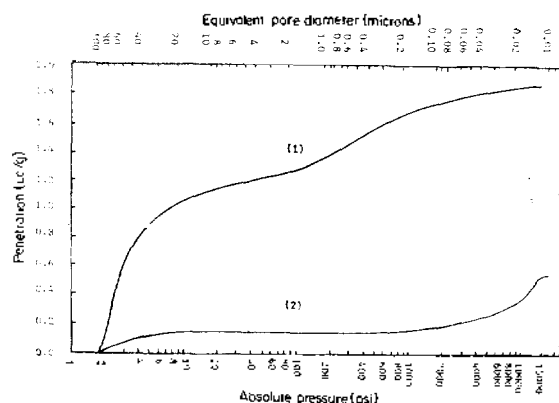


Fig. 6. Pore volume and pore spectra of 4-vinylpyridine divinylbenzene resins. %DVB; 30, (1); $X_{\text{heptane}}=0.5$ (2); $X_{\text{toluene}}=0.5$.

균직경을 전체 세공용적의 중간점으로 나타내면, 헵탄을 사용하여 제조한 수지의 세공의 평균직경은 $3\mu\text{m}$ 이다. 톨루엔을 사용하여 합성한 수지에서는, 세공의 직경이 $0.2\mu\text{m}$ 로부터 서서히 감소하여 $0.014\mu\text{m}$ 가 될 때부터는 급격한 세공용적의 증가를 나타내고 있으며, 평균직경은 $0.05\mu\text{m}$ 가 된다. 즉 세공의 직경이 $0.2\mu\text{m}$ 로부터 감소할때 세공용적이 증가하는 것이다. 따라서 diluent로 헵탄을 사용하여 제조한 P-4VPDVB 수지가 톨루엔을 사용하여 만든 것보다 세공용적이 크고, 세공평균직경도 훨씬 크다는 사실을 그림을 통하여 알 수 있다. 합성한 수지의 이온교환량은, N-4VPDVB 및 P-4VPDVB, 50~100mesh에 있어서 똑같이 5.0 meq/g이었다. 이같은 강염기성 음이온교환수

지, Dowex 21K, 20~50mesh, OH-form의 이온교환용량 4.5meq/g보다 큰 값이며, Dowex 1, 20~50mesh, OH-form의 이온교환용량 3.5meq/g보다는 매우 큰 값이다.¹⁵ 그리고 강산성 양이온교환수지, Dowex50W-X8, 200~400mesh, H-form의 교환용량값 4.8meq/g과 거의 같은 값이다.

N-4VPDVB 수지와 P-4VPDVB 이온교환수지의 이온교환용량이 같다는 사실은, 수지의 세공용적은 이온교환용량에 아무런 영향도 끼칠수 없다는 것을 알려준다. P-4VPDVB는 30% DVB 및 $X_{\text{diluent}}=0.5$ 로 하여 합성한 것으로써, 이것을 이온교환용량측정에 사용하였다.

인 용 문 헌

1. E. T. Meitzner and J. A. Aline, *Union of S. Africa Pat.*, 2393 (1959).
2. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci.*, B, 2, 587 (1964).
3. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci.*, C, 16, 1457 (1967).
4. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci.*, A, 16, 2689 (1968).
5. H. Hilgen, G. J. Dejoung and W. L. Sederel, *J. Polym. Sci.*, 19, 2647 (1975).
6. K. Dusek, *J. Polym. Sci.*, B3, 209 (1965).
7. J. R. Miller *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 304 (1965).
8. M. Seko *et al.*, *U.S. Pat.*, 4, 118, 457 (1978).
9. S. Tazuk and S. Okamura, *J. Polym. Sci.*, A, 1, 4, 141 (1966).
10. S. Tazuk and S. Okamura, *ibid.*, A1, 4, 2641 (1966).
11. S. Tazuk and S. Okamura, *ibid.*, B1, 135 (1965).
12. K. Dorfner, *Ionenaustauscher*, 3. Aufl., P. 47, Walter de Gruyter, 1970.
13. D. H. Freeman, R. M. Angles, and W. May, *Anal. Chem.*, 45, 4 (1973).
14. D. A. Skoog and D. M. West, *Principles of Instrumental Analysis*, Translated by K. C. Park *et al.*, P. 124, 125, Tamkudang Book Comp., 1981.
15. K. Dorfner, *Ionenaustauscher*, 3. Aufl., P. 294, Walter de Gruyter, 1970.