

《기술보고》

스티렌-디비닐벤젠 고분자담체의 물성에 따른 촉매 특성

강희석 · 이한수 · 정홍석 · 국일현

한국원자력연구소

송명재 · 손순환

한전기술연구원

(1995. 4. 12 접수)

요 약

소수성 고분자촉매는 중수형 원자력발전소의 감속재 및 냉각재로 사용되는 중수의 제조, 그리고 발전소의 가동에 따라 중수중에 축적되는 삼중수소의 제거공정 등에 이용된다. 여러 소수성 담체중 하나인 소수성 고분자담체를 제조하기 위하여 스티렌-디비닐벤젠의 제조 특성을 실험하였다. 제조된 담체에 백금 금속을 담지시켜 촉매를 완성한 후 삼중수소제거 실증실험을 통하여 촉매성능을 확인하였다.

스티렌-디비닐벤젠 고분자담체의 제조시 담체의 기공 특성 및 비표면적에 대한 용매의 영향을 실험하였다. 또한 용매비를 변화시킨 경우에는 solvating power 값을 계산하여 거시기공 형태의 담체 형성 기준을 정하였고 여기에 따른 기공 특성 및 비표면적 변화를 확인하였다. 담체의 제조 후 후처리 방법을 변화시켜 기공 특성 및 비표면적 변화를 확인하였고, 이의 결과를 통하여 적절한 후처리 방법을 정하였다. 담체의 입자크기를 조절하기 위해 중합반응 과정중의 교반속도를 변화시켜 담체의 크기 변화를 실험하였다. 제조된 담체에 백금 금속을 담지시켜 촉매를 완성한 후 삼중수소제거 반응실험을 통해 촉매의 활성을 확인하였다.

1. 서 론

중수형 원자력발전소의 가동년수가 증가함에 따라 발전소의 감속재 및 냉각재에 축적되는 유해방사성 물질인 삼중수소가 문제시 되고 있다. 또한 우리나라는 현재 가동중인 월성 1호기 외에 2006년 까지 새로이 4기의 중수형 발전소를 추가 건설. 운전할 계획이기 때문에 중수중의 삼중수소 축적 문제는 더욱 심각하게 대두될 것이다. 그러므로 삼중수소의 적절한 제거가 요구되게 되는데, 중수의 제조 및 유해방사성 물질인 삼중수소의 제거공정에 이용되는 수소동위원소 교환반응에는 소수성 고분자 촉매가 이용된다.

소수성 고분자 촉매는 물에 잘 젖지 않는 성질 때문에 수소동위원소 교환반응중에 촉매활성이 쉽게 저하되지

않는 이점이 있으며 이는 주로 촉매의 담체가 갖는 성질에 의존된다. 즉, 물과 담체의 경계면에서 이들이 이루는 각도가 90° 보다 클 때 담체는 소수성을 갖는다. 이러한 소수성을 갖는 담체는 여러가지가 알려져 있지만 가장 일반적인 것이 PTFE(Polytetrafluoroethylene), 폴리에틸렌, 폴리스티렌 등의 주로 고분자 물질이다. 이들은 공통적으로 분자내에 극성을 띠는 -OH group 또는 -NH<sub>2</sub> group 등이 존재하지 않기 때문에 물과의 반응성이 매우 낮아 이들이 포함할 수 있는 수분의 함량은 매우 적은 편이다[1].

본 연구에서는 여러가지 소수성 담체중에서 주로 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 제조에 관한 연구를 수행하였다. 거시기공(macroporous) 형태의 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 합성은 고분자의 물성 조절이 비교

적 용이한 편이고, 현재까지 여러가지의 실험적인 결과와 제조와 관련된 일반적인 개념이 비교적 잘 연구되어 왔다. 따라서 이러한 실험적 결과를 토대로 하여 거시기 공 고분자의 구조 형성에 대한 반응기구와 그 형성 양상에 대한 해석이 가능하게 되었으며 더 나아가 고분자 담체의 미세 구조까지도 조절이 점점 가능해지고 있다 [2].

스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 합성은, 고분자 담체의 기계적 강도를 증가시키기 위해 가교제로서 디비닐벤젠을 사용하는 것과 모노머 상을 일정한 조건으로 희석시키기 위해 적당한 용매를 사용해야 한다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 따라서 고분자 담체 network의 구조를 조절하는 가장 중요한 인자는 가교도 및 용매의 종류와 양이다. 또한 모노머 / 용매의 비, 계면활성제, 유기상 / 수용액상의 비 및 밀도, 점도, 그리고 교반기의 구조 및 회전 속도 등도 고분자 담체의 제조시 담체의 물성에 영향을 주는 인자이다[3]. 그러므로 본 연구에서는 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 합성에 관하여 제조변수를 변화시켜 담체의 물성에 대한 영향을 연구하였으며 아울러 이들 담체로부터 제조된 촉매를 이용하여 수소동위원소 교환반응에 의한 삼중수소제거 반응실험을 통하여 촉매의 활성을 확인하였다.

## 2. 촉매 제조장치 및 실험

### 2.1. 중합반응에 의한 담체 제조

#### 2.1.1. 모노머 전처리 및 사용된 시약

스티렌(Junsei, EP)과 디비닐벤젠 모노머(Fluka, ethylvinyl benzene 50%)에 포함된 중합 억제제(inhibitor)는 NaOH 10% 용액 및 증류수를 사용하여 각각 3회씩 중합 억제제 제거 및 세척을 실시 하였다. 전처리된 모노머들은 중합반응에 사용하기 전까지 냉장고에 보관하였다. 중합 개시제로 사용되는 benzoylperoxide도 역시 냉장고에 보관하였다.

중합반응시 사용되는 용매들 즉, benzene(Yakuri, GR), toluene(Merk, GR), xylene(Merk, EP), chlorobenzene(Ishizu, EP), p-dichlorobenzene(Oriental, EP), o-dichlorobenzene(Kanto, EP), n-amylalcohol(Junsei, EP), iso-amylalcohol(Junsei, EP), n-hexanol(Junsei, GR), n-heptane( Kan-

to, GR) 등은 더 이상 정제하지 않았으며 구입한 그대로 사용하였다.

#### 2.1.2. 중합체 제조 및 입자표면특성 측정

중합방법에 따라 반응기구 또는 중합체의 생성기구에 있어서 많은 차이가 있게 되고 중합체의 성질에 있어서도 영향을 주게 된다. 따라서 얻고자하는 중합체를 얻을 수 있는 중합방법의 선택이 실험적으로 고려되어야 할 중요한 요소이다.

본 연구에서 실시한 중합반응 방법은 구형의 입자를 형성시키는데 유리한 현탁 중합법(suspension polymerization)을 이용하였으며, 중합반응장치를 그림 1에 나타내었다.

실험방법은 우선 계면활성제를 적당량 취하여 반응기에 넣고 증류수를 넣는다(수용액상). 그 후 전처리된 스티렌 모노머와 디비닐벤젠 모노머에 중합 개시제를 넣은 용액과 적당한 용매를 섞어(유기상) 이를 반응기에 첨가한다. 교반기의 위쪽 날은 유기상과 수용액상의 경계면에 위치하도록 놓고, 아래쪽 날은 수용액상의 중간 지점에 위치하도록 고정 시킨다. 질소 가스를 반응기로 계속 흘려보내어 반응기내의 분위기를 질소로 유지한다. 이후 온도를 올리지 않은 상태에서 교반기를 돌리며 수용액 / 유기용액의 혼합물이 안정화 될 때까지 기다린다(약 1 시간 이상). 이후 온도를 85℃로 천천히 올려 12시간 이상 반응시킨다.

고분자 중합반응 이후 생성된 고분자 입자는 에탄올

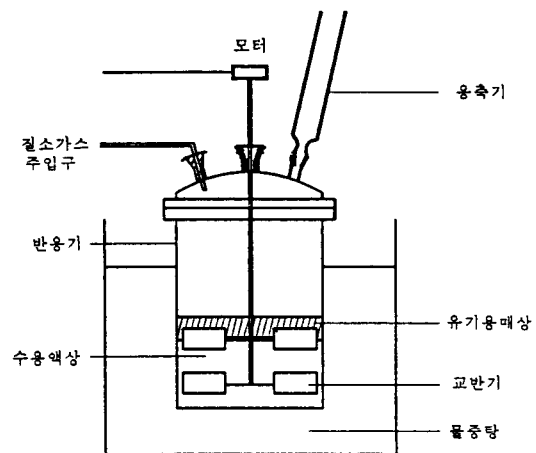


그림 1. 고분자 중합반응 장치

및 아세톤으로 씻어서 필터로 걸러낸다. 걸러낸 고분자 입자들을 에탄올과 함께 Soxhlet 장치에 넣고 4시간 이상 가열하여 고분자 입자의 기공에 남아 있는 용매를 제거한다. 그 후 진공 건조기에 넣어 약 80°C로 12시간 이상 말린다.

처리된 입자들은 망체로 걸러서 입자의 크기별로 구분한 다음 직경이 약 1mm 이상의 입자들만 모아서 저장한다.

이렇게 하여 제조된 고분자 입자들은 BET 장치(Autosorb-6, Quantachrome)를 이용하여 BET 표면적 [4]을 측정하고, 탈착 곡선을 이용하여 BJH 방법[5]으로 기공의 크기분포, 기공의 부피등을 구한다.

2.2. 백금촉매 제조 및 삼중수소제거 반응실험

2.2.1. 금속담지 및 환원

에탄올에 hexachloroplatinic(IV) acid hexahydrate(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)를 섞어 원하는 농도의 용액을 제조한다. 고분자 중합 후 처리된 입자를 적당량 취하여 담지를 원하는 백금양을 맞추고 고분자 입자와 백금 용액을 Rotavapor(RE-111, Buchi/Brinkmann)에 넣

어 백금을 고분자 입자에 함침시킨다. 에탄올이 모두 증발된 후 입자들을 수소분위기 하에서 230°C로 12시간 이상 환원시킨다.

2.2.2. 삼중수소제거 반응실험

제조된 담체에 원하는 양의 백금을 담지시켜 촉매를 완성한 후 이를 이용하여 삼중수소 제거반응 실험을 수행하였다. 삼중수소 제거반응 시험은 그림 2에서 나타낸 바와 같이 회분식(batch) 반응기에서 수행하였으며 삼중수소의 농도 저하를 통하여 촉매의 성능을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 기공 및 표면특성에 대한 제조 변수의 영향

3.1.1. 용매의 영향

스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 중합반응에서 용매중 팽윤제(good solvent)로 사용되는 종류로는 cyclohexane, cyclohexane /acetone, methylcyclohexane/acetone, benzene, toluene, ethylbenzene, styrene, lower chlorinated aliphatic hydrocarbon, phenol /acetone, dimethyl- tetrahydrofuran, dioxane 등이며 침전제(poor solvent)로 사용되는 것은 saturated hydrocarbon, alcohol, phenol, acetone, acetic acid, isobutyl phthalate[6] 등이 있다.

이들 여러가지 용매들은 밀도, 점도 등 그 특성이 각각 다르다. 물분자들은 약 100개 정도의 분자들이 수소 결합에 의해 응집되어 있다[7]고 알려져 있기 때문에 수소화반응을 위한 소수성촉매의 제조시 비교적 큰 기공을 갖는 것들이 형성되어야 하며 또한 촉매금속 입자들이 담지될 수 있는 비표면적이 넓어야 한다.

표 1은 여러가지 용매를 사용하여 스티렌-디비닐벤젠 고분자 입자들의 제조 조건 및 각각에 대한 물리적 특성을 나타내었다. PSDB-1, PSDB-2는 침전제만을 용매로 사용한 경우인데 용매를 n-heptane으로 사용했을 때보다 n-amylalcohol을 사용했을 때 보다 BET 비표면적은 약간 크게, 전체 기공 부피는 매우 크게 나타났다. PSDB-3과 PSDB-4는 용매를 iso-amylalcohol 과 chlorobenzene, p-dichlorobenzene 을 사용한 경우인

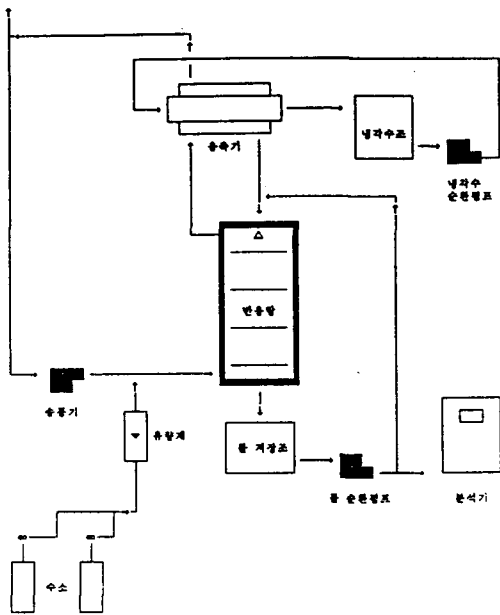


그림 2. 촉매 반응탑

표 1. 담체의 물성에 대한 용매의 영향(가교도 20%)

Sample ID	Monomer(g)	Solvents	Precipitator /Diluent	BET Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	Pore Vol. (cc/g)	Principal Pore Rad(Å)
PSDB-1*	60	n-heptane	60/0	65	0.72	10, 200
PSDB-2	60	n-amyl alcohol	60/0	53	0.3	90
PSDB-3	56	iso-amyl alc. / chloro benzene	28/28	-	-	-
PSDB-4	56	iso-amyl alc. / p-dichloro benzene	28/28	23	0.07	40
PSDB-5	56	n-hexanol / o-dichloro benzene	28/28	87	0.34	70

\* polystyrene-divinylbenzene

데 PSDB-3 의 경우 비표면적과 기공들이 거의 존재하지 않는 젤 형태로 나타났으나, PSDB-4의 경우에는 매우 적은 기공부피(~0.07cc/g)를 보였으며 주요 기공반경이 40Å 정도의 크기를 나타내었다.

또 용매를 n-hexanol /o-dichlorobenzen 을 사용한 PSDB-5 의 경우가 가장 큰 비표면적을 보였으며 전체 기공 부피는 n-heptane 만을 사용하였을 때(PSDB-1)가 가장 크게 나타났다. 비표면적과 기공부피는 각 용매가 가지고 있는 물리화학적 특성(예를 들면 밀도, 점도 등)에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다[8]. 이들의 누적기공부피(Vp)와 기공크기분포(dVp/dr)를 그림 3과 4에 나타내었다.

누적기공부피의 경우 PSDB-1 이 가장 높게 나타났으며 기공크기분포는 PSDB-5쪽이 약 70Å에서 큰 것으로 나타났다. 즉 PSDB-5가 PSDB-1 보다 BET 비표면적이 높게 나타난 이유는 이러한 70Å 정도의 작은 기공이 많이 분포되어 있기 때문이다.

3.1.2. 용매비의 영향

용매비 즉, 팽윤제(good solvent) /침전제(poor solvent)의 비는 고분자 담체 제조시 담체의 물성에 영향을 주는 중요 인자중의 하나이다. Miller[1] 등에 의하면 고분자의 중합반응 과정에서 담체의 기공형성시 팽윤제는 비교적 작은 기공들을, 침전제는 큰 기공들을 형

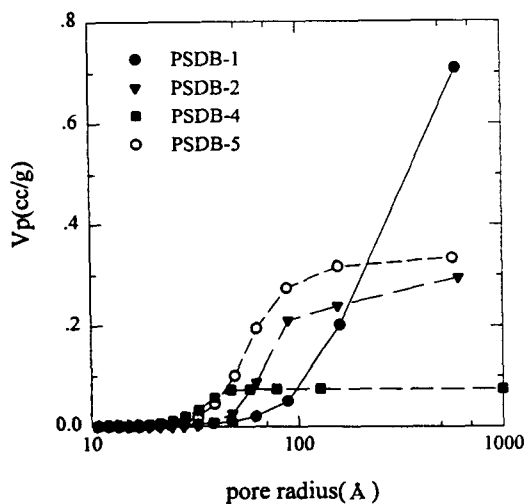


그림 3. 용매 변화시 담체의 누적 기공부피

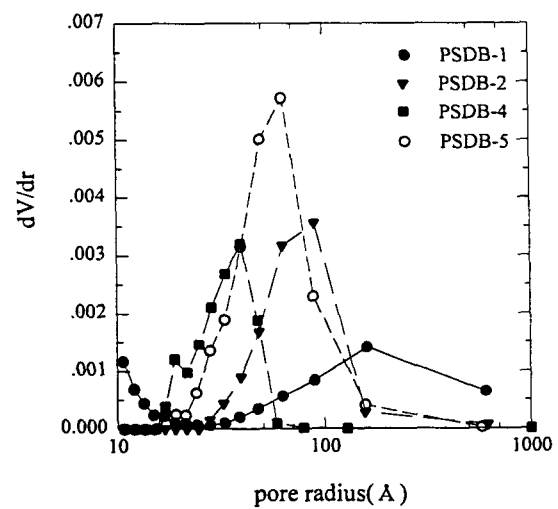


그림 4. 용매의 변화시 담체의 기공크기분포

성시키는 것으로 제안되었다. 그러므로 담체의 중합반응시에 용매비를 어떻게 하느냐에 따라서 제조 목적에 맞는 기공특성 및 비표면적을 얻을 수 있다. 표 2는 용매로서 팽윤제인 toluene과 침전제인 n-heptane의 비를 변화시켜 제조된 각 고분자 입자의 특성을 정리하였다. PSDB-6의 경우에는 모노머/용매의 비가 60/35, 침전제/팽윤제의 비가 10/25인데 비하여 PSDB-7은 모노머/용매의 비가 60/18, 침전제/팽윤제의 비가 9/9로 중합반응을 수행하였다. 그 결과 두 경우 모두 젤 형태의 입자가 형성되었다. n-heptane/toluene의 비를 25/11인 PSDB-8의 경우 기공이 부피가 없이 젤 형태로 나타났다. 한편 PSDB-9의 경우 침전제/팽윤제 양의 비를 33/3로 하였고 모노머/용매 양의 비를 60/36으로 하였는데 이 경우 입자 크기는 크고 거시기공 형태로 나타났다. PSDB-10은 모노머/용매의 비가 1, 그리고 용매로서는 순수한 침전제만으로 고분자 중합반응이 되었다. 그 결과 PSDB-10의 경우 거시기공 형태(macroreticular type)로 되었으며 이 경우 입자 크기는 작았고 매우 부서지기 쉬운 성질을 보였다.

그림 5는 전형적인 거시기공 형태의 경우와 젤 형태로 나타난 경우의 기공 부피 결과를 나타낸 것이다. 용매를 n-heptane 즉 침전제만을 사용하였을 때가 기공의 부피가 가장 큰 것을 알 수 있으며 이는 중합반응이 일어날때 침전이 쉽게 일어나 아주 작은 젤들이 많이 생겨 보다 큰 기공이 생성되었으리라 추정되었다. 이로써 거시기공 형태의 고분자 담체를 얻기 위해서는 앞에서 언급한 실험조건하에서 n-heptane/toluene의 비가 PSDB-9의 경우처럼 11 이상이면 확실히 얻어짐을 알 수 있다. 그림 5는 용매비의 변화로 결과된 기공 크기에 따른 기공크기분포를 나타내었는데 n-heptane만을 사용한 PSDB-10이 PSDB-8보다 기공의 크기가

큼을 알 수 있으며 따라서 기공의 부피도 기공크기가 큰 것이 많아야 증가한다는 것을 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,

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

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 부호 혹은 값이 자유에너지의 부

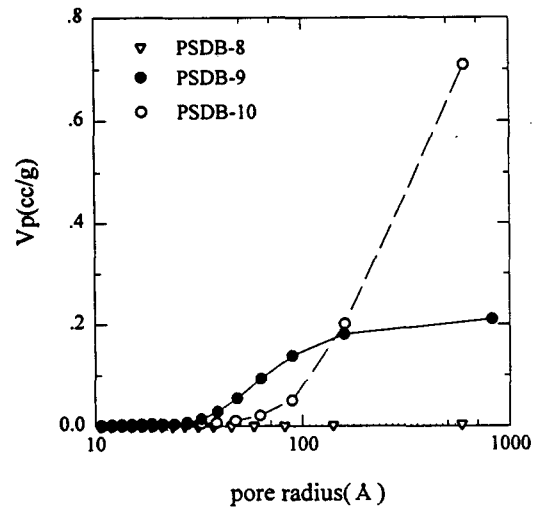


그림 5. 용매비의 변화시 담체의 누적 기공부피

표 2. 담체의 물성에 대한 용매비의 영향(가교도 20%)

Sample ID	Monomer(g)	Solvents(g) n-hep/tol*	Precipitator /Diluent	Polymer Type	BET Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	Pore Vol.(cc/g)	Principal Pore Rad.(Å)
PSDB-6	60	35	10/25	Gel	—	—	—
PSDB-7	60	18	9/9	Gel	—	—	—
PSDB-8	60	36	25/11	Gel	0.2	0.003	90
PSDB-9	60	36	33/3	MR**	57	0.22	50
PSDB-10	60	60	60/0	MR**	65	0.72	10, 200

\* n-heptane /toluene

\*\* Macroreticular type

호를 결정한다. ΔG가 음의 값을 가질 때 고분자-용매 간의 용해과정은 자발적으로 일어난다.

Hildebrand 와 Scott[9]에 의하면 혼합열은 혼합되는 두물질의 solubility parameter(δ)의 차이의 자승에 관계하며 이때 solvating power는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{solvating power} : (\delta_1 - \delta_2)^2$$

즉 고분자의 모노머가 용매로 사용되었을 경우 solvating power는 0이 되며 이는 완전히 용해된다는 것을 나타낸다. 반대로 (δ<sub>1</sub>-δ<sub>2</sub>)<sup>2</sup>의 값이 커질수록 상분리가 잘 일어날수 있다는 것을 알 수 있다.

용매가 혼합물일때 solubility parameter는 다음과 같이 가정될 수 있다.

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

여기서 δ<sub>a</sub>, δ<sub>b</sub>는 각각의 용매의 solubility parameter를 나타내며 ν<sub>a</sub>는 a 용매의 부피분율이다. 식(2)를 이용하고 solubility parameter의 정의로부터 n-heptane /toluene을 사용하였을 때의 solvating power는 표 3과 같다. 이 결과와 표 2를 비교해 볼 때 solvating power가 3 이상이면 가교도 20%일 때 거시 기공 형태가 됨을 알 수 있다.

표 3. n-heptane/ toluene의 경우 solvating power(가교도 20%)

Sample ID	ν <sub>n-heptane</sub>	δ <sub>solvent</sub>	Solvating Power
PSDB-6	10 / 35	8.47	0.69
PSDB-7	9 / 18	8.15	1.32
PSDB-8	25 / 36	7.86	2.07
PSDB-9	33 / 36	7.53	3.13
PSDB-10	60 / 60	7.40	3.61

### 3.1.3. 후처리의 영향

고분자를 제조한 후 담체의 기공 및 표면에 남아있는 용매와 여러가지 첨가제 등을 제거해야 하는데 이때의 후처리 방법은 담체의 특성에 영향을 줄 수 있다. 후처리의 영향은 표 4에 나타낸 바와 같이 PS13-D, PS13-V, PS13-SV로 비교하였다. PS13-D는 단순히 건조기에서 건조시킨(80°C, 12시간) 결과이고, PS13-V는 건조시에 이를 진공건조기에서 건조시킨(80°C, 12시간) 것이며 PS13-SV는 Soxhlet에서 에탄올을 사용하여 약 4시간동안 담체의 기공 및 표면에 남아있는 용매를 제거한 후 진공건조기에서 건조시킨(80°C, 12시간) 것이다. 표에서 보면 단순히 고분자 입자를 진공 처리만하면 표면적이 오히려 줄어들었으며 전체 기공의 부피도 줄어들었다. 이는 진공처리할 때 남아있던 용매들이 증발하면서 기공이 변형된 것으로 생각된다. 고분자 중합 반응 후 Soxhlet으로 처리한 후 진공으

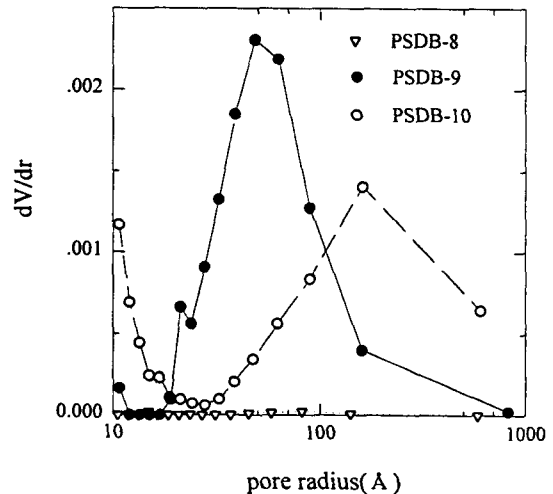


그림 6. 용매비의 변화시 담체의 기공크기분포

표 4. 후처리의 변화시 스티렌-디비닐벤젠 고분자담체의 특성(가교도 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)
PS13-D	56	28 / 28	87.4	0.34	70
PS13-V	56	28 / 28	56.6	0.25	50
PS13-SV	56	28 / 28	93.2	0.42	100

\* n-hexanol

\*\* o-dichlorobenzene

로 처리했을 경우 BET 표면적은 증가하고 전체 기공의 부피도 증가하였는데 이로서 중합반응후 후처리로서 Soxhlet으로 용매를 추출, 제거하는 것이 중요한 단계임을 보여주고 있다. 이의 결과를 누적기공부피, 기공크기분포의 그림으로서 그림 7, 8에 나타내었다.

3.1.4. 교반속도의 영향

일반적으로 중합반응시의 교반 상태는 제조된 고분자의 입자 크기에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 교반 상태라 함은 교반기의 구조, 교반 속도, 반응기의 구조 및 직경 등을 포함한다. 본 실험에서는 동일한 교반 조건하에서 교반속도만을 달리하여 생성된 입자들의 크기를 비교하였으며 그 결과를 표 5에 나타내었다. 표에 나타난 시료들은 모두 가교도가 20%이고, 중합반응시에 사용된 모노머의 양은 모두 56g, 그리고 현탁을 위해 사용된 증류수는 모두 350ml로 동일한 중합반응조건하에서 수행하였다.

PSDB-13과 PSDB-14를 비교하여 볼 때 이들의 다른 제조 조건은 동일하게 하고 교반속도만을 달리한 경우이다. PSDB-13은 교반속도(분당회전속도)를 117로 하였으며 PSDB-14는 76으로 하였는데 같은 조건하에서 교반속도를 낮게 하는 것이 고분자 생성시 좀더 큰 입자들이 생성됨을 확인할 수 있다. 이것은 수용액상위에서 현탁되어 있는 모노머 방울들이 교반속도가 증가함에 따라서 뭉쳐져 있던 모노머 방울들이 분산됨과 더불어 모노머 방울들 끼리의 합쳐짐이 어렵게 되기 때문인 것으로 여겨졌다.

PSDB-15과 PSDB-16 그리고 PSDB-17 역시 같은 조건하에서 교반속도만을 달리한 경우인데 이들의 결과 역시 교반속도를 낮게 할수록 생성되는 고분자 입자들

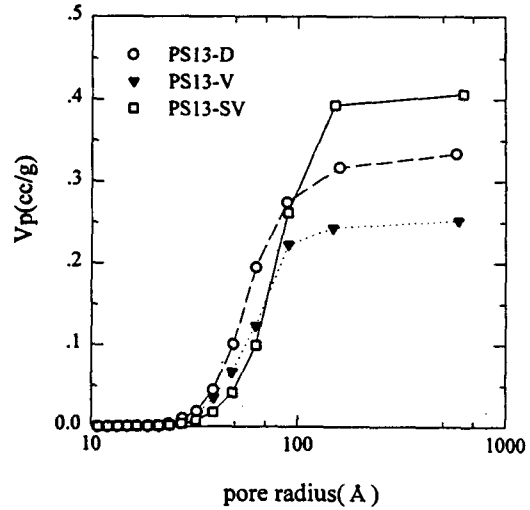


그림 7. 후처리의 변화시 담체의 누적 기공부피

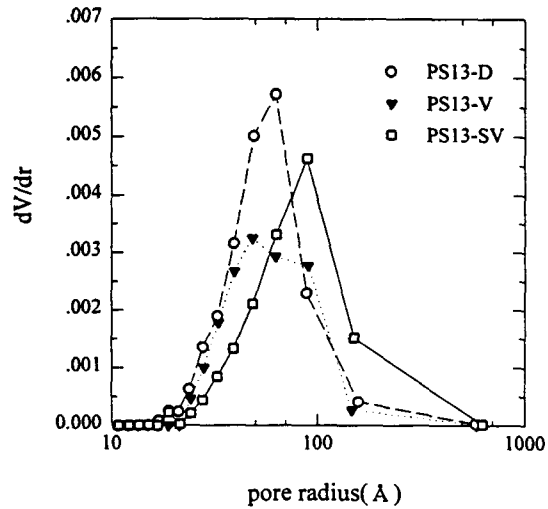


그림 8. 후처리의 변화시 담체의 기공크기분포

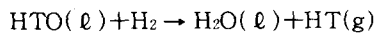
표 5. 담체의 입자크기분포에 대한 교반속도의 영향(가교도 20%)

Sample ID	Stirring Speed, rpm	Wt. of Product g	polymer on mesh sieve size				
			850 $\mu$ m<	850 $\mu$ m~2mm	2~4mm	4mm<	lump
PSDB-13	117	47.2	64.9	28.3	6.2	-	0.7
PSDB-14	76	36.6	14.9	19.5	37.0	28.6	-
PSDB-15	75	51.2	6.1	44.9	32.8	16.2	-
PSDB-16	69	51.0	10.3	18.0	27.1	—44.6—	-
PSDB-17	60	54.4	15.0	11.0	14.8	9.9	61.1

이 커짐을 알 수 있다. 그러나 PSDB-17의 경우처럼 너무 낮은 교반속도는 제조목적에 알맞는 크기보다는 덩어리 형태로 형성되어 교반속도의 적절한 조절을 통하여 생성입자의 크기를 조절해야 하였다.

3.2. 삼중수소제거 반응실험

삼중수소제거 반응실험은 회분식(batch) 반응기에서 수행하였다. 삼중수소 제거를 위한 수소동위원소 교환반응은 다음과 같다.



이 반응을 실증 확인하기 위하여 원료삼중수는 2740 Bq/l의 원액 199.8g과 1.74Bq/l의 천연수 757.4g을 섞어 573.3Bq/l의 용액 957.2g을 제조하여 사용하였다. 제조된 촉매를 사용하여 정성적으로 위의 반응식에 의한 탈삼중수 반응을 관찰하였다.

그림 9는 시간에 따른 원료삼중수의 농도 저하를 보여주고 있으며 이로서 제조된 촉매가 수소동위원소 교환반응에 유효하다는 것을 확인하였다.

4. 결 론

이상과 같은 실험 결과들로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 용매를 변화시켜 스티렌-디비닐벤젠

의 고분자담체를 제조하였다. BET 비표면적은 용매를 n-hexanol /o-dichlorobenzene을 사용한 경우가 가장 크게 나타났고, 전체 기공부피는 n-heptane 만을 사용한 경우가 가장 크게 나타났다.

용매비를 변화시킨 경우에는 가교도가 20%일 때 solvating power가 3 이상이면 거시기공 형태의 담체가 형성되었고, n-heptane /toluene 의 혼합비에서 n-heptane만을 사용한 경우가 가장 큰 비표면적을 보였다.

담체의 제조 후 후처리 방법을 변화시켜 처리한 결과 Soxhlet에서 용매를 제거한 다음 진공건조기에서 건조시킨 경우가 가장 큰 기공부피 및 비표면적을 나타내었다.

중합반응에서 교반속도의 변화시, 교반속도가 증가할 수록 형성되는 담체의 크기는 감소하고 너무 낮은 교반 속도에서는 덩어리 형태의 담체가 형성되어 이용 목적에 적절하지 못하여 이에 따른 적당한 조절을 필요로 하였다. 적절한 교반속도는 70~80rpm인 것으로 나타났다.

담체에 백금 금속을 담지시켜 촉매를 완성한 후 삼중수소의 농도변화 실험을 수행한 결과 삼중수소의 농도 저하를 확인하였다.

참고문헌

1. J.R. Miller, D.G. Smith, and T.R.E. Kresman, J. Chem. Soc., 304 (1965)
2. I.C. Poinescu and C. Beldie, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 164 (1988)
3. T. Balakrishnan and W.T. Ford, J. Appl. Poly. Sci., 27, p133~138 (1982)
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. J. Brandrup, E.H. Immergut ed., "Polymer Handbook", 2nd ed., Jonh Wiley & Sons, Inc. (1975)
7. R.E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes," McGraw-Hill (1971)
8. W.L. Sederel, G.J. Dejong, J. Appl. Polym. Sci. 17, 2835 (1973)

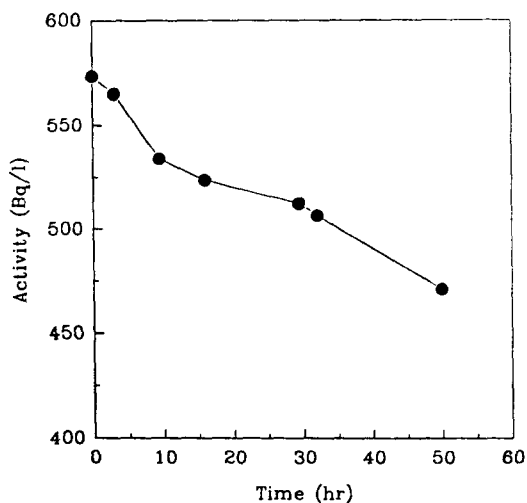


그림 9. 시간에 따른 삼중수소 농도 변화



9. J. Hildebrand and R. Scott, "The Solubility of Non-electrolytes", 3rd Ed., Reinhold Publishing Corp., N.Y (1949)