

스티렌-디비닐벤젠 가교결합을 갖는 구형 공중합수지의 합성 및 탄화

김 흥 경*

한국교통대학교 나노화학소재공학과

Synthesis and Carbonization of Crosslinked Spherical Styrene-Divinylbenzene Copolymer Bead

Hongkyeong Kim*

Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju, 27469, Korea

(Received 2023.10.31. / Accepted 2023.11.17.)

Abstract : Crosslinked spherical polystyrene particles with a particle diameter of 200-500 μm were synthesized by using suspension copolymerization of styrene and divinylbenzene, and the effect of divinylbenzene content, pore-forming agent on their spherical formation, thermal stability, specific surface area, and carbonization characteristics were examined. The spherical copolymer beads were collapsed during carbonization up to 45% of divinylbenzene content. Toluene was used as pore-forming agent since it is more soluble in monomer phase rather than dispersion media during suspension polymerization, and the specific surface area and total pore volume increased with content of pore-forming agent.

Key words : crosslinked polystyrene(가교 폴리스티렌), carbonization(탄화), spherical activated carbon(구형 활성탄), pore-forming agent(조공제), suspension polymerization(현탁중합)

1. 서 론

최근 고도로 산업이 발전함에 있어서 스티렌을 이용한 화학 분야도 많은 발전이 이루어졌다. 특히 스티렌과 디비닐벤젠의 공중합체는 이온교환수지 또는 chromatography-용 충전제, 그리고 촉매의 지지체로서 널리 이용되고 있다¹⁻³⁾. 특히 스티렌을 이용한 현탁중합은 고분자 합성공정에서 빈번히 사용되는 중요한 공정으로 기능성을 요구하는 각종 응용분야에 널리 이용되고 있다^{4,6)}. 고분자 합성기술이 발달함에 따라 여러 가지 목적에 적합한 고분자입자 설계가 필요하게 되었고, 이에 따라 잉크 및 토너, 임상검사약, 표준입자, 촉매나 시약의 담체, 화장품 등과 같은 응용분야에서 개발이 진행되고 있다^{4,6)}.

이 중에서도 폴리스티렌의 제조방법은 현탁중합을

비롯하여 지금까지 여러가지 중합법이 연구되어 왔으며, 공업적으로 널리 사용되는 입자 합성방법으로는 현탁중합과 유화중합법이 있다. 특히 현탁중합의 경우에는 1~1000 μm 범위내의 입자를 합성할 수 있게 되었다¹⁻³⁾. 현탁중합에서 일반적으로 사용되는 안정제는 크게 수용성과 무기염으로 분류되며, 현탁중합법에서 일반적으로 사용되는 안정제는 크게 수용성 고분자인 PVA (Polyvinyl alcohol)을 주로 사용하는데, 수용성 고분자는 연속상인 물의 점도를 증가시켜 분산된 단량체 입자들이 쉽게 응집되지 않도록 하여 무기염은 물과 분산 유기상의 계면에 위치하면서 계면장력을 낮추어 분산 유기상이 응집되지 않도록 한다. 그러므로 현탁 안정제를 가하면 중합시에 입자들이 충돌하여 서로 응집되는 것이 중합된 표면에 흡착된 안정제에 의하여 간섭을 받아 주위의 속도 및 압력 변동에 의하여 접근했던 것이 다시 분리되게 할 수 있으며, 이것이 안정된 현탁계 이고 모노머가 중합이 되어 중

*Corresponding author, E-mail: kim0226@ut.ac.kr.

합체가 충분히 생성되면 입자표면이 단단해지므로 서로 달라붙지 않는 특징을 갖는다.

고분자 지지체는 보통 관능기를 결합할 수 있는 천연 또는 합성 고분자로 정의된다. 이러한 고분자 지지체는 고분자 시약, 이온교환수지 촉매, 고분자 지지 공간이동 촉매 등에 널리 이용되어 왔으며, 최근에는 폐수 중에 들어있는 유해 유기물이나 중금속을 제거하기 위하여 이용되고 있다^{5,6)}. 고분자 지지체는 내부구조에 따라서 크게 두 종류의 지지체로 나누어지며, 겔형 지지체는 건조 상태에서 기공이 전혀 없으므로, 일정 용매에서 팽윤현상이 일어나야 내부까지 접근할 수 있다. 반면에 다공성 구조형 지지체는 미세입자들과 그들 사이의 기공으로 이루어져 있으며 건조 상태에서 기공과 내부 표면적을 갖고 있어, 용매에 따른 팽윤 현상에 관계없이 효과적으로 사용할 수 있다. 시제 응용으로는 다공성 구조형 지지체가 널리 이용되고 있으며, 예를 들어 고분자 흡착제로 사용되는 폴리스티렌 고분자수지는 소수성을 나타내므로 수용액에 있는 유기물이나 금속 성분을 흡착, 분리시키려면 겔형 보다는 다공성 구조형이 보다 적합하다^{5,6)}. 지금까지 다공성 구조형 지지체의 내부구조나 물리적 성질에 미치는 가교도나 기공 형성제에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔으나, 가교제와 기공형성제의 농도에 따라 표면적이 어떻게 변하는가에 대해서는 별로 알려진 바가 없다.

한편, 가교된 폴리스티렌을 탄화하여 활성탄을 제조할 수 있다는 사실이 알려져 있다⁶⁾. 분자 구조에 존재하는 다량의 벤젠고리로 인하여 활성탄의 제조가 가능한 것으로 알려져 있으나, 활성탄의 수율은 가교도에 따라 크게 좌우될 수 있다. 이러한 활성탄은 주로 유해 물질 흡착 및 제거를 목적으로 정수시설, 식품제조공정, 용제회수분야 등 다방면으로 사용되고 있다⁷⁻¹²⁾. 화학방호복 및 방독면 등의 충전제로 사용되는 활성탄의 경우 적용 제품의 특성상 활성탄 입자의 충돌 및 마모가 자주 발생하기 때문에 가급적 각지지 않은 구형의 입자로 제조될 때 우수한 내구성을 보인다⁷⁻¹²⁾.

따라서 본 논문에서는 현탁중합을 이용한 구형 스티렌 고분자 수지를 제조하여 이온교환수지, 환경촉매 등에 사용 가능하며, 또한 대기환경, 흡착제 등에 이용되는 구형 활성탄의 제조에 용이한 200~500 μm 입경을 갖는 구형 폴리스티렌 입자를 제조하고, 구형 형성여부, 열안정성 및 탄화 수율, 비표면적 등을 알아보았다.

2. 실험

2.1 시약

본 연구에서 사용된 시약은 모두 1급 시약으로 단량체로 사용되는 스티렌 모노머 (삼전화학, 99 %)는 잔존하고 있는 중합금지제를 제거하기 위하여 1%의 수산화나트륨 수용액과 반응시켜 중합 금지제를 제거한 후 다시 증류수를 이용하여 3회 세정한 뒤에 실험에 사용하였다. 가교제로는 디비닐벤젠 (55%, Wako chemical)을 사용하였으며, 실험에 사용된 현탁 안정제로는 PVA (1500, 덕산화학), 중합 개시제로 Benzoyl peroxide (75%, 삼전화학)를 정제하여 사용하였다. 구형 폴리스티렌의 기공형성을 하기 위한 조공제로 톨루엔 (99.5%, 삼전화학)를 사용하였다.

2.1 실험 방법

현탁중합을 이용하여 폴리스티렌-디비닐벤젠 가교 공중합체를 제조하기 위한 중합장치로는 반응조, 항온수조, 교반기, 냉각기, 온도 컨트롤러, 기계식 교반기로 Fig. 1과 같이 구성하였으며 반응조는 1,000 ml의 용량을 갖는 4구 반응조를 사용하였다. 현탁중합은 1,000 ml 용량의 반응용기에 현탁 안정제인 PVA를 1% 사용하였으며, DI water를 이용하여 PVA를 70 ℃ 분위기로 완전용해 하였다. 단량체가 포함되어 있는 유기상은 단량체인 스티렌, 가교제인 디비닐벤젠, 기공형성제인 톨루엔, 중합 개시제인 BPO를 사용하여 구형 고분자 지지체를 합성하였다. 합성에 사용된 개시제는 0.2% BPO를 사용하였다.

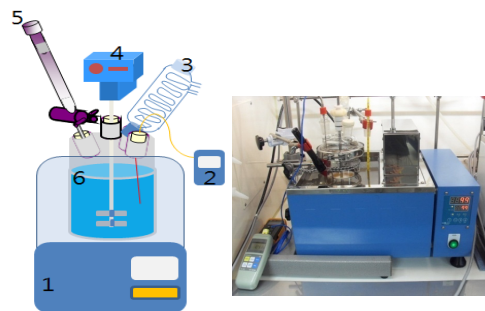


Fig. 1 Schematic device and photo of suspension polymerization for manufacturing spherical polystyrene beads : 1. Oil circulator (PID controller), 2. Temperature controller (Thermocouple), 3. Condenser, 4. Motor, 5. Dropping funnel, 6. Reactor (1,000 ml).

실험 순서로는 먼저 중합반응기에 수용액상을 넣고 50 °C에서 PVA를 완전히 용해시킨 후 유기상을 주입하여 1시간동안 현탁 입자를 안정화 시킨 다음 반응 온도를 85 °C까지 승온하여 15시간 동안 질소 분위기 하에서 중합을 진행하였다. 중합이 종료되면 상온에서 냉각 후 수지를 여과하여 증류수를 이용하여 세척을 하였다. 세척 후 상온에서 미리 건조시킨 후 진공오븐에서 24시간 동안 80 °C에서 진공건조를 행하였다. 본 실험의 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 반응식은 Fig. 2와 같으며 구형 폴리스티렌 공중합체의 전반적인 제조 공정은 Fig. 3과 같다.

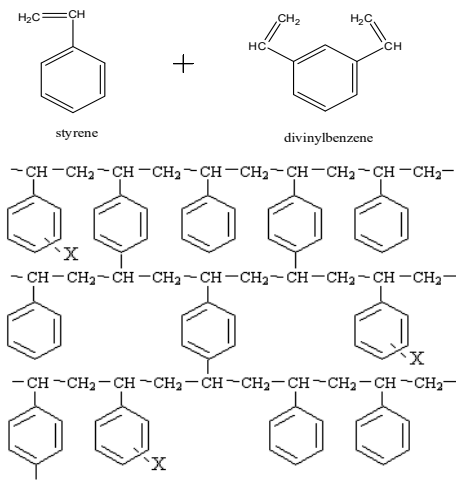


Fig 2. Structures of poly(substyrene-co-divinylbenzene), X= organic functional group

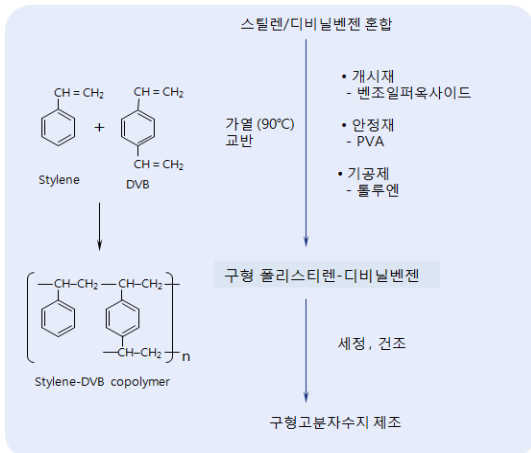


Fig 3. Overall manufacturing process of poly(substyrene-co-divinylbenzene) beads

합성된 수지를 열분해 하여 구형 탄소입자를 제조하기 위하여 건조된 구형 폴리스티렌수지를 DATHAN사의 T1260 (Vol 220, VAC 50Hz) model의 열분해 장치를 이용하여 질소 분위기 하에서 10분당 10 °C의 승온 속도로 500 °C분위기와 600 °C분위기로 전탄화를 실시한 뒤 동일한 10 °C/min의 승온 조건으로 900 °C분위기로 1.4cc/min의 수증기 활성화를 진행하였다. 또한 구형 폐놀수지의 열안정성을 조사하기 위하여 질소 분위기 하에서 열 증량분석장치 (TGA851, Mettler Toledo)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 디비닐벤젠 함량에 따른 열적 변화

폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 중합반응시 고분자의 기공구조에 영향을 줄 수 있는 중요한 인자는 가교제의 함량과 단량체, 용매의 함량비 및 기공형성에 영향을 미치는 항, 즉 조공제와 침전제의 함량비로 알려져 있다¹⁻³⁾. 이러한 영향은 반응기구에 의해 설명되는데, 고분자 중합반응이 일어나는 동안 고분자 사슬을 충분히 용해시켜 고분자 핵 생성 시 사슬이 적게 엉클어지게 하는 역할을 한다. 유기 용매상에서 용매가 차지하는 부분이 증가할수록 고분자 사슬은 더욱 길어지게 되는데 궁극적으로 용매를 제거하게 되면 사슬이 분리되며 핵의 크기에 따라 핵간 사슬이 붕괴하게 되는 경향을 보인다. 따라서 불균일 중합반응은 이러한 열 및 점도의 문제를 해결하기 위해 주로 사용된다.

따라서 가교제로 사용되는 디비닐벤젠의 함량에 따라 형태의 유지 여부를 결정지을 수 있다. 가교제의 함량이 적고 용매의 함량이 크다면 사슬이 붕괴되어 전 핵 간의 접촉이 증가하게 된다. 이때 핵 사이 틈에 존재하고 있는 잔여 용매에 의해 기공이 형성되는데 결국 용매의 함량이 증가할수록 핵간 접촉이 증가하여 실제 기공 형성이 증가하게 된다. 공중합체를 합성하기 위해 사용된 단량체의 투입 비율과 얻어지는 공중합체의 조성은 대부분 일치되지 않는다. 다른 종류의 단량체들은 서로 다른 정도로 공중합을 일으키며 중합되는 경향과 각각의 단량체를 동중합하는 경우의 반응성 사이에 유사한 점이 거의 없다는 점은 이미 잘 알려진 사실이다. 대부분의 폴리스티렌의 경우 충격강도가 낮고, 비교적 깨지기가 쉬우며, 용매에

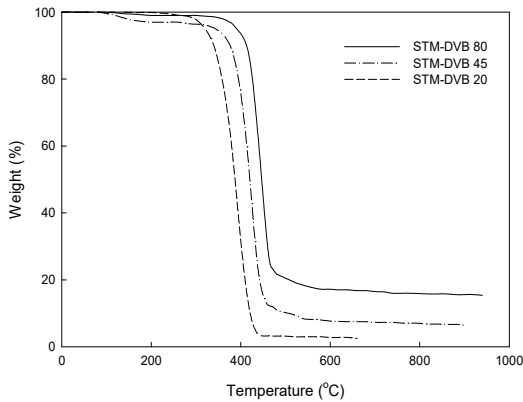


Fig. 4 Thermogravimetric results of poly(substyrene-co-divinylbenzene) beads with different crosslinking density

대한 내구력이 약하기 때문에 폴리스티렌의 성질을 개선하기 위해서 지금까지 여러 가지 조합에 따른 연구가 진행되어 왔다¹⁻⁵⁾. 그중 하나가 공중합 반응이며 이러한 공중합 반응중에 디비닐벤젠 즉 다이엔 작용기를 갖는 단량체가 널리 사용된다. 폴리스티렌과 다이엔 공중합의 경우 두 이중 결합의 상대적인 반응성에 따라 공중합 반응이 시작된 후 가교반응을 이룬다. 이때 가교의 정도는 가교제로 사용되는 다이엔의 양에 따라 결정되며 가교를 일으키는 계를 선택함에 있어서 여러 가지 조절 가능한 변수가 존재한다. 특히 단량체의 조성뿐만 아니라 중합방법에 따라서 반응이 일어나는 위치에서 단량체의 농도가 반응계에 영향을 끼친다. 본 실험으로부터 얻어진 폴리스티렌 공중합체의 경우 공중합 반응이 완료됨에 있어서 열적거동을 분석한 결과 아래 Fig. 4와 같다. TGA를 통한 열안정성을 확인한 결과 디비닐벤젠의 함량의 변화에 따라 열처리 후 잔류 중량인 탄화수율에 차이가 나타났다. 이러한 경향은 증가된 디비닐벤젠으로 인한 가교도가 증가되었고 이로 인해 휘발물질의 양이 감소하여 잔류탄소가 증가했기 때문이라고 사료된다.

디비닐벤젠의 함량이 다르게 제조된 구형 고분자 수지를 고온 열처리 후 탄화된 수지를 살펴본 결과의 자료를 다음 Fig. 5의 (a)와 (b)에 함께 나타내었다. 디비닐벤젠 함량 20%인 수지에서는 수지의 형태가 남지 않았으며 45%인 시료에서는 최종 잔류 탄소 입자가 구형 형태를 보존하지 못하였다. 반면 디비닐벤젠이 80% 함량으로 제조된 수지에서만 구형 형태가 양호하게 유지되는 모습을 보였다.

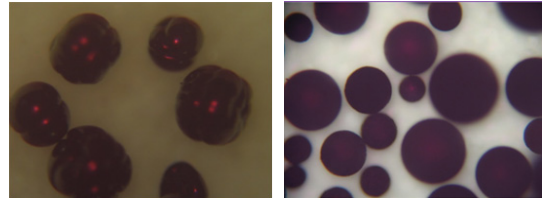


Fig. 5 Carbonized poly(substyrene-co-divinylbenzene) beads with two different divinyl benzene contents ; (a) 45% and (b) 80%

3.2. 기공의 형성

3-2-1 조공제의 영향

고분자수지 입자에 기공을 형성시키기 위한 방법으로 단량체 혼합물과 함께 조공제를 같이 사용하는 방법이 보편적으로 사용되고 있다²⁻³⁾. 조공제는 일반적으로 유기용매가 주로 사용되고 있으며, 예외적으로 선형 고분자를 사용하기도 한다. 본 실험에서는 조공제로 톨루엔을 사용하였다. 톨루엔을 사용하게 되면 중합과정에서 형성되는 고분자 구조는 폴리스티렌 공중합체와 톨루엔이 반응하여 팽윤현상이 일어나며, 단량체의 중합이 진행될수록 미세 입자가 형성된다. 이러한 미세 입자들은 다시 중합과 함께 서로 연결되는 구조를 갖으며 중합 후에 고분자수지 입자로부터 조공제를 제거하면 건조상태에서 기공구조를 갖게 된다. 기공이 형성되면서 수지는 불투명한 표면을 가지게 된다. 다음 Fig. 6은 디비닐벤젠 함량을 80%로 고정하고 조공제 톨루엔을 사용하여 제조한 수지와 조공제를 사용하지 않은 수지의 현미경 사진이다. 조공제를 사용하지 않은 수지는 기공이 존재하지 않아 표면이 투명하게 측정되었으며 BET 측정에서 낮은 비표면적으로 측정이 불가능 하였다.

조공제 사용량에 따른 기공분포 및 비표면적 변화를 관찰하였다. 조공제가 폴리스티렌-디비닐벤젠

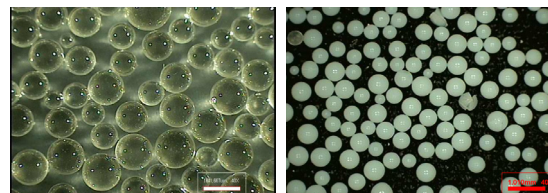


Fig. 6 Surface photo images of porous poly(substyrene-co-divinylbenzene) beads ; (a) without pore-forming agent, (b) with pore-forming agent

Table 1 Specific surface area characteristics according to the amount of pore-forming agent

시료	톨루엔 함량 (폴리스티렌-디비닐벤젠 중량비,%)	BET 비표면적 (m ² /g)	총 기공용적 (cm ³ /g)
STM-DVB (T25)	25	-	-
STM-DVB (T50)	50	542	1.22
STM-DVB (T60)	60	887	1.56

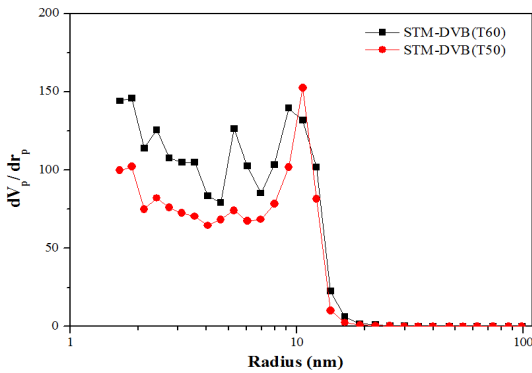


Fig. 7 Pore distribution curves for BJH desorption according to the amount of pore-forming agent

중량의 25%를 사용한 시편에서는 BET 측정법으로는 비표면적을 측정할 수가 없었다. 조공제의 사용량이 50%인 시편에서 BET 비표면적이 542 m²/g으로 측정되었으며 60%인 시편에서 887 m²/g으로 측정되어 조공제 양의 증가가 기공의 양 및 비표면적을 증가시키는 것을 확인하였다. 총 기공용적 또한 조공제의 양이 증가됨에 따라 증가하는 것을 확인하였다.

조공제의 양과 기공의 크기와의 관계를 BJH 탈착 기공분포 곡선을 사용하여 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 두 시편에서 유사한 기공분포를 가졌으며 조공제의 양이 기공크기보다는 기공의 양에 중요하게 관여하는 것으로 판단된다.

3-2-2 디비닐벤젠 함량의 영향

Table 2는 단량체, 용매의 함량비에 따른 공중합체의 BET 비표면적 특성을 측정한 것이다. 표에서 보는 바와 같이 용매인 디비닐벤젠의 함량이 증가할수록 표면적이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 용매의 함량에 따라 공중합체의 기공의 크기가 변화하는

Table 2 Specific surface area changes depending on divinylbenzene content in copolymer resin, in case of 60% toluene

	BET 비표면적 (m ² /g)	총기공용적 (cm ³ /g)
DVB 20	283.3	0.723
DVB 45	461.9	1.040
DVB 80	887.1	1.638

이유는 Kun 등이 이미 제시한 3단계의 기공 형성 과정을 인용하여 설명 되어질 수 있다. 즉 공중합체에 기공들이 형성되는 과정은 초기 단계에 분자간에 가교된 고분자 마이크로겔 (Micro gel)들이 서로 얽혀 5~20 nm 크기를 갖는 미세한 핵을 이루고 두 번째 단계에서 사슬들이 서로 얽혀 미세한 구형의 수지가 형성되고 마지막 세 번째 단계에서 미세한 구형 수지들이 서로 얽혀 구형의 형상이 생성되어 된다고 보고되고 있다. 이러한 원인으로 디비닐벤젠을 사용한 폴리스티렌 공중합체에서 기공제 및 가교제의 조합으로 5~20 nm 사이의 기공을 임의 제어하는 것이 가능할 것으로 보고 실험을 진행하였다. 먼저 디비닐벤젠의 함량 영향을 살펴보면 다음과 같다.

톨루엔의 함량을 60%로 일정하게 유지하고 디비닐벤젠의 함량을 조절하여 제조한 구형 폴리스티렌-디비닐벤젠 수지에서 디비닐벤젠의 함량이 증가할수록 기공용적 및 비표면적이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 Fig 7에서 보는 바와 같이 주 기공의 크기가 디비닐벤젠의 함량이 증가할수록 함께 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 상기 고찰과 같이 수지에서는 주로 메조기공이 형성되는데 이것은 공중합체의 기공 형성 과정에 중합 용액중의 용매의 함량이 메조기공에 기여하는 바가 더 큼을 할 수 있었다. 주로 메조기공은 마이크로기공 사이의 틈에 차지하고 있는 용매에 의해 형성되므로 기공 크기가 다양하면서 대체적으로 큰 크기를 갖는 기공이 만들어 지는 것으로 사료된다.

4. 결론

현탁중합을 이용하여 200~500 μm 입경을 갖는 가교된 구형 폴리스티렌 입자를 재조하고, 구형 형성여부, 열안정성 및 탄화 수율, 비표면적 등을 알아보았다.

가교도에 따라 구형 폴리스티렌 수지의 열안정성이 차이가 나며, 가교제의 함량이 45% 까지는 탄화과

정에서 수축이 크게 발생하였으나 80%에서는 탄화 후에도 안정적으로 구형 탄소입자를 유지하는 것을 확인하였다.

현탁중합 과정에서 기공의 형성을 유도하기 위해 분산매보다는 수지와와의 친화력이 좋은 조공제를 사용하였으며, 조공제의 양에 따라 비표면적 및 총 기공 용적이 증가하는 것을 확인하였다. 이로부터 충분한 비표면적을 갖고 안정적인 구조를 유지하는 구형 활성탄 입자의 형성이 가능함을 확인하였다.

Acknowledgement

이 논문은 2023년 한국교통대학교 지원을 받아 수행하였음

References

- 1) S. Park, D. Kim, J. Byeon, J. Lyu, and D. Kim, "Styrene-Butylacrylate Based Suspension Polymerized Toner Prepared Using PVA as a Suspending Agent", *Korean Chem. Eng. Res.*, 48 (2), p212, 2010.
- 2) H. Kang, H. Lee, K. Kim, D. Ahn, S. Baek, S. Lee, and H. Jeong, "Effect of Solvent on Pore Characteristics of Styrene-Divinylbenzene Copolymer", *Polymer(Korea)*, 23 (3), p348, 1999.
- 3) K. P. Lok and C. K. Ober, "Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene", *Canadian Journal of Chemistry*, 63, p209, 1985.
- 4) P. Hodge and D. C. Sherrington, Eds., "Polymer supported reactions in organic synthesis", John Wiley & Sons, Chichester, 1980.
- 5) D. C. Sherrington and P. Hodge, Eds., "Syntheses and Separations using Functional Polymers", John Wiley & Sons, Chichester, 1988.
- 6) Y. K. Takahara, S. Ikeda, K. Tachi, T. Sakata, T. Hasegawa, H. Mori, M. Matsumura, and B. Ohtani, "Porous polystyrene microspheres having dimpled surface structures prepared within micellar assemblies of amphiphilic silica particles in water", *Chem. Commun.*, 33, p4205, 2005.
- 7) H. Yeom and H. Kim, "Application of Suspension-Polymerized Spherical PAN beads as a Precursor of Spherical Activated Carbon," *J. Institute of Convergence Technology*, 12(1), p13 (2022)
- 8) D. Han and H. Kim, "Crosslinking Density Control and Its Carbonization Characteristics of Spherical Phenolic Resin Particles by Using Cresol as Comonomer", *Korean Chemical Engineering Research*, 58 (4), p618, 2020.
- 9) D. Han, D. Kim, and H. Kim, "Synthesis of Resole-Type Phenolic Beads via Suspension Polymerization Technique", *Korean Chemical Engineering Research*, 51 (2), p279, 2013.
- 10) D. Han, and H. Kim, "The Effect of Reactant Composition on the Synthesis of Resole-Type Phenolic Bead", *Korean Chemical Engineering Research*, 52 (1), p63, 2014.
- 11) H. Ju, M. Han, K. Song, C. Jeon, H. Jeong, M. J. Kim, and H. G. Chae, "Polyacrylonitrile based Copolymer Synthesis and Precursor Fiber Spinning for Manufacturing High-performance Carbon Fiber", *Comp. Res.*, 35 (2), p115, 2022.
- 12) Y. J. Choi, Y.-S. Lee, and J. S. Im, "Effect of Pore Structure of Activated Carbon Fiber on Mechanical Properties", *Appl. Chem. Eng.*, 29 (3), p318, 2018.