

스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 기공 특성에 대한 용매의 효과

강희석[†] · 이한수 · 김광락 · 안도희 · 백승우 · 이성호 · 정홍석

한국원자력연구소

(1998년 8월 19일 접수)

Effect of Solvent on Pore Characteristics of Styrene-Divinylbenzene Copolymer

Hee-Suk Kang[†], Hansoo Lee, Kwang-Rag Kim, Do-Hee Ahn,
Seung-Woo Paek, Sung Ho Lee, and Hongsuk Chung

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-380, Korea

[†]e-mail : hskang1@nanum.kaeri.re.kr

(Received August 19, 1998)

요약: 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 기공 특성에 대한 용매의 영향을 실험적으로 고찰하였다. 공중합체의 제조시 팽윤제로서 toluene을, 침전제로서 *n*-heptane과 2-ethyl-1-hexanol을 사용하였다. 가교제로는 디비닐벤젠 (DVB)을 사용하였다. 단량체와 용매의 함량비에서 용매의 함량이 증가할수록 공중합체의 비표면적과 기공 부피가 증가하였다. 높은 DVB 함량조건에서는 팽윤제/침전제의 함량비가 증가할수록 더 큰 비표면적을 나타냈다. 낮은 DVB 함량조건에서는 2-ethyl-1-hexanol과 *n*-heptane의 구조적 차이에 의한 기공 부피 및 기공크기분포의 차이를 보였다. DVB 함량이 증가할수록 용매의 구조적 차이에 의한 효과가 감소하였다. 중합반응에 사용된 용매들은 공중합체에 대한 각기 다른 상호작용 때문에 공중합체의 합성 반응시 구조적 특성에 다양한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

ABSTRACT: Effect of solvents on pore characteristics of styrene-divinylbenzene copolymers was investigated experimentally. Toluene was used as a good solvent, and *n*-heptane and 2-ethyl-1-hexanol as poor solvents. Divinylbenzene (DVB) was used for controlling crosslinkage. The specific surface area and pore volume of the copolymers were increased with decreasing the ratio of monomer to solvent content. In the copolymer with high DVB content, the specific area was increased with increasing the ratio of good solvent to poor solvent content. In the copolymers with low DVB content, pore volume and pore size distribution which depend on the kind of solvents due to the structural difference in these solvents were decreased with the higher degrees of crosslinking. Applied solvents, having different affinities for the copolymers, lead to their morphology changes during polymerization.

Keywords: styrene-divinylbenzene, copolymer, porous structure, good solvent, poor solvent.

서론

스티렌과 디비닐벤젠의 공중합체는 이온교환수지 또는 chromatography용 충전제,¹⁻³ 그리고 촉매의 지지체로서 널리 이용되고 있다. 특히 촉매의 지지체

에서는 공중합체의 기공 구조에 따른 표면적에 의해 촉매의 성능이 영향을 받게 된다. 공중합체의 제조시 적당한 용매를 이용하여 용매의 특성에 따른 공중합체의 불균일 구조를 얻을 수 있는 기술이 발전되어 왔다. Miller 등은^{4,5} toluene을 팽윤제로, heptane을

침전제로 사용하여 스티렌-디비닐벤젠 공중합체를 제조하였을 때 공중합체에 대한 cyclohexane의 흡수율을 거시 기공의 형성 지표로 사용하여 정성적으로 기공이 형성되는 메카니즘을 설명한 바 있다. 만일 가교제로서 적당량의 DVB를 사용하고 적절한 용매와 함께 중합반응을 진행시킨다면 중합과정에서 생성되는 공중합체의 내부 기공 구조를 조절하는 것도 가능하다. 고분자의 중합반응에 사용되는 용매는 고분자를 잘 용해시키는 팽윤제와 그렇지 못한 침전제를 각각 사용하거나 이들을 혼합하여 사용할 수 있다.

Sederel과 DeJong은¹ Seidl의⁶ 분류를 토대로 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 합성시 중합반응 혼합물에 팽윤제와 침전제, 그리고 선형 고분자를 각각 첨가하여 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 특성을 확인한 바 있다. 이들의 결과에 의하면 중합반응 혼합물에 toluene과 dichloroethane을 팽윤제로 사용한 경우는 비교적 낮은 기공 부피와 50~500 m²/g의 매우 큰 비표면적을 보였으며 *n*-heptane과 *n*-butyl alcohol을 침전제로 사용한 경우는 큰 기공 부피와 10~100 m²/g의 큰 비표면적을 보였다. 또 polystyrene과 같은 선형 고분자를 사용한 경우는 작은 기공 부피와 0~10²/g의 매우 낮은 비표면적을 보였다. 스티렌-디비닐벤젠 공중합체는 가교제의 함량과 용매의 농도에 의해 영향을 받는 것으로 확인되었다.

중합반응시 사용되는 용매가 침전제라면 고분자와 용매의 분리가 뚜렷한 두 가지 상의 불균일한 구조가 형성되며 고분자 내의 기공들은 용매를 제거함에 의해서 생성된다. 만일 중합반응시에 팽윤제를 적절히 첨가한다면 고분자의 매트릭스 구조에서의 기공의 크기와 분포를 조절할 수 있을 것이다. 이와 같은 방법으로 이온교환수지나 chromatography용 충전제 그리고 촉매용 지지체의 필요에 따라 선택적인 합성이 가능해진다. Coutinho와 Cid은⁷ 스티렌-디비닐벤젠의 공중합체 제조시 침전제로서 *n*-heptane을 사용하고 팽윤제로서 isoamyl acetate와 ethyl acetate를 다양한 조성으로 사용하여 고분자의 기공 구조에 대한 영향을 고찰하였다. 이들은 단량체에 대한 용매의 초기 혼합비를 각각 60%와 120%로 하고 DVB 함량과 용매의 조성비를 변화시켜 실험하였다. 단량체에

대한 용매의 초기 혼합비가 큰 경우에 고분자의 다공률이 높았으며 isoamyl acetate를 사용한 경우가 ethyl acetate를 사용한 경우보다 기공들이 더 잘 형성됨을 보였다. 따라서 ethyl acetate 보다 isoamyl acetate를 사용한 경우에 더 높은 비표면적을 나타냈다. 이러한 결과는 모두 DVB의 함량, 그리고 팽윤제와 침전제의 물성 차이에 의한 영향으로 확인되었다.

본 연구에서는 촉매의 지지체로서 표면적이 되도록 큰 고분자를 제조하기 위하여 높은 가교제 함량으로 제조하였다. 여기에 팽윤제로서 toluene을, 침전제로서 *n*-heptane과 2-ethyl-1-hexanol을 사용하여 스티렌-디비닐벤젠의 공중합체의 기공 특성에 대한 가교제 함량과 팽윤제 및 침전제의 영향, 침전제의 구조적 특성에 의한 영향을 고찰하였다.

실 험

공중합체 합성. 중합반응에 사용된 스티렌과 디비닐벤젠 단량체의 중합 억제제를 제거하기 위해 10%의 NaOH 용액으로 처리한 후 중류수로 세척하는 과정을 3회 반복하여 정제한 후 저온보관 하였다. 중합개시제로 사용된 benzoylperoxide는 상온에서 분해반응이 일어나므로 구입 즉시 냉장 보관하였으며 정제하지 않고 구입한 상태로 사용하였다. 용매로 사용된 toluene, *n*-heptane, 2-ethyl-1-hexanol도 구입한 상태로 사용하였다.

중합반응 방법은 펠렛 모양의 고분자를 얻기 위하여 성형 제조법을 이용하였다. 테플론 튜브를 이용한 중합반응기에 전처리된 단량체와 중합개시제, 그리고 용매의 혼합 용액을 주입하고 이를 항온조에 넣어 80 °C로 15시간을 반응시켰다. 중합반응의 완료 후 제조된 고분자를 필요한 크기로 자른 다음 Buchner funnel에 넣고 이를 에탄올과 아세톤을 시료의 5배 부피로 사용하여 교대로 세척하였다. 세척된 고분자를 후처리용 컬럼에 넣고 질소 가스를 약 1.5 L/min의 유량으로 흘려 넣으면서 230 °C로 약 15시간 동안 유지하여 고분자의 표면 및 기공에 남아 있는 잔여 용매를 완전히 제거하였다.

공중합체의 물성 측정. 후처리를 끝낸 고분자는 질소 흡착을 이용한 B.E.T 비표면적⁸ 및 기공의 부피, 분포를 측정하였다. 이들 분석은 모두 Autosorb-6

Table 1. Effect of Monomer/Solvent Ratios on the Characteristics of the Copolymer with 33% of DVB

sample	monomer/ solvent	BET surface area (m ² /g)	micropore area/total area(%)	principal pore size (Å)	pore vol. (cc/g)
P33TH11	2.5/1	-	-	-	-
P33TH12	2/1	36	-	19	0.1
P33TH13	1.5/1	238	-	19, 40	0.4
P33TH14	1/1	308	19	19, 90	0.7
P33TH15	1/1.5	318	16	19, 165	1.0
P33TH16	1/1.9	328	15	19, 165	1.1
P33TH17	1/2.5	344	22	19, 166	1.3

* Toluene(good solvent)/*n*-heptane(poor solvent)=1.

(Quantachrome, USA)를 이용하였다.

결과 및 고찰

스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 중합반응시 고분자의 기공 구조에 영향을 줄 수 있는 중요한 인자는 가교제의 함량과 단량체/용매의 함량비 및 팽윤제/침전제의 함량비로 알려져 있다.⁹ 팽윤제인 toluene과 침전제인 *n*-heptane의 함량비를 1로 하고 단량체/용매의 함량비를 변화시켰을 때의 공중합체의 특성을 Table 1에 나타내었고 Fig. 1에 기공 크기에 따른 누적 기공 부피를 보였는데 용매의 함량이 증가할수록 비표면적과 기공 부피가 증가함을 보이고 있다.

이 결과는 Miller와 Andrew 등이^{4,10} 제안한 반응 기구에 의해 설명되어질 수 있다. 즉 용매는 고분자 중합반응이 일어나는 동안 고분자 사슬을 충분히 용해시켜 핵의 사슬이 적게 엉클어지게 하는 역할을 한다. 유기 용매상에서 용매가 차지하는 부분이 증가할수록 고분자 사슬은 점점 더 길어지게 되며 궁극적으로 용매를 제거하게 되면 사슬의 분리되는 경향 및 핵의 크기에 따라 핵간의 사슬이 붕괴하게 된다. 만일 가교제의 함량이 충분히 크다면 용매의 함량이 증가할수록 사슬이 붕괴되어 용매가 완전히 제거되기 전에 핵끼리의 접촉이 증가하게 된다. 고분자의 기공은 핵간 접촉의 틈 사이에서 존재하고 있는 잔여 용매의 제거에 의해 결정되는데 결국 용매의 함량이 증가할수록 핵간 접촉의 증가에 따라 실제 기공의 형성이 증가하게 된다.

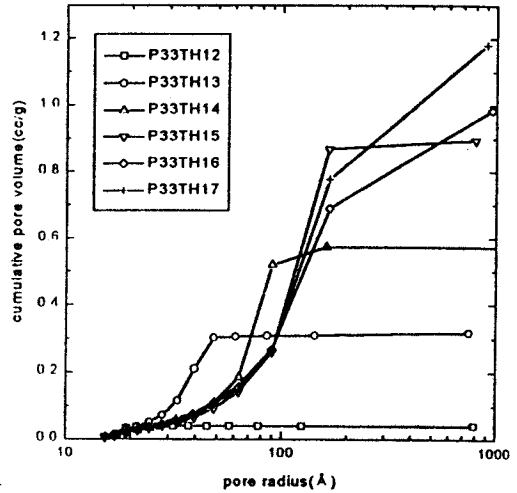


Figure 1. Influence of monomer/solvent ratios on the cumulative pore volume of copolymers with 33% DVB.

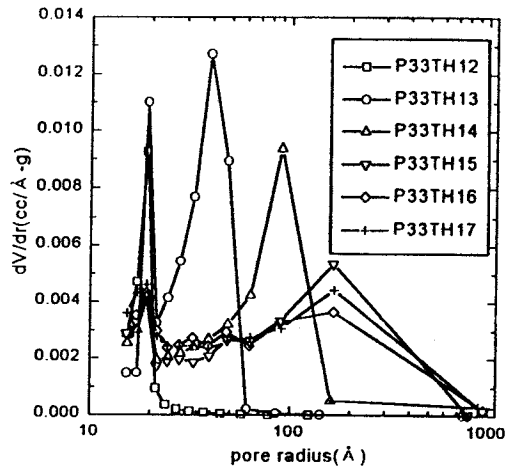


Figure 2. Influence of monomer/solvent ratios on the pore size distribution of copolymers with 33% DVB.

Fig. 2는 단량체/용매의 함량비에 따른 공중합체의 기공 크기 분포를 나타내었다. 그림에서 보인 바와 같이 주로 17 Å 정도의 크기를 갖는 기공들과 40 Å 이상의 크기를 갖는 기공들의 분포로 나뉘어져 있다. Table 1의 결과와 같이 용매의 함량이 증가할수록 17 Å 정도의 크기를 갖는 기공들은 거의 변화가 없는 반면에 40 Å 이상의 크기를 갖는 기공들은 기공의 크기가 점차 증가하다가 단량체/용매 함량비

가 1/1.5보다 작아지면 거의 비슷해지는 경향을 보이고 있다. 이렇게 용매의 함량이 증가할수록 공중합체의 기공의 크기가 증가하는 이유는 Kun 등이¹¹ 이미 제시한 3단계의 기공 형성 과정을 인용하여 설명되어질 수 있다. 즉 공중합체에 기공들이 형성되는 과정은 초기 단계에 분자간에 가교된 고분자 microgel들이 서로 얽혀서 50~200 Å 정도의 크기를 갖는 핵을 이루고 두 번째 단계에서 또 이들이 서로 얽혀서 600~5000 Å의 microsphere가 형성된다. 마지막 세 번째 단계에서는 microsphere들이 서로 얽혀 10⁶~10⁷ Å의 크기를 갖는 bead가 생성된다. Table 1에서 단량체에 비하여 용매의 함량이 적을 때는 micropore가 형성되지 않음을 보였다. 단량체/용매의 함량비가 1 이하일 때 micropore가 형성되었지만 용매의 함량이 증가하여도 micropore area는 뚜렷한 증가를 보이지는 않았다. 이것은 공중합체의 기공 형성시 중합 용액중의 용매의 함량이 micropore 보다는 mesopore에 기여하는 바가 더 크울 나타내고 있다. 주로 공중합체의 mesopore는 microsphere들 사이의 틈에 차지하고 있는 용매에 의해 형성되므로⁷ 기공 크기가 어느 정도까지는 용매의 함량에 의존됨을 보이고 있다. 또한 microsphere 사이에서 형성되는 기공들은 핵들 사이의 공극에서 형성되는 micropore들에 비하여 그 크기가 다양하면서 대체로 큰 크기를 갖는 것으로 알려져 있다.

팽윤제로서 toluene을 사용하고, 침전제로서 2-ethyl-1-hexanol (TE series)과 n-heptane (TH

series)을 사용하였을 때, 용매비에 의한 영향을 비교하였다. 단량체/용매의 함량비를 1/2로 일정하게 하고 DVB 함량을 33, 40, 55%로 하였을 때 용매비에 따른 공중합체의 특성을 각각 Table 2, 3, 4에 나타내었다. P33TE series와 P33TH series에서 모두 팽윤제 또는 침전제의 비율이 극단적으로 큰 경우에 낮은 BET 비표면적을 보이고 있다. P40 series에서도 모두 팽윤제 또는 침전제의 비율이 극단적으로 큰 경우 다소 낮은 BET 비표면적을 보이고 있다. 다만 P33 series와는 달리 팽윤제의 함량이 큰 쪽의 결과에서 BET 비표면적이 좀더 높은 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 Table 4의 DVB 함량이 55%인 P55 series의 결과에서 더욱 더 두드러진 경향을 확인할 수 있다. 즉 P55 series에서는 팽윤제의 함량이 가장 많은 경우에 가장 높은 BET 비표면적을 보이고 있다. Fig. 3에 33%, 40% 그리고 55%의 DVB 함량을 갖는 공중합체들의 비표면적에 대한 가교제의 함량과 용매비의 영향을 나타내었다. 33%와 40%의 DVB 함량을 갖는 공중합체들은 TE series와 TH series 모두에서 toluene의 함량이 증가할수록 비표면적도 증가하지만 그 증가폭이 경미함을 보이고 있다. 하지만 55%의 DVB에서는 좀더 두드러진 비표면적의 증가 경향을 나타내고 있다. 그리고 TE series와 TH series 모두에서 침전체인 2-ethyl-1-hexanol과 n-heptane의 사용에서 비롯되는 차이는 경미함을 나타내었다.

Fig. 4에 micropore 형성에 대한 용매비의 효과를

Table 2. Effect of Solvent Ratios on the Characteristics of the Copolymer with 33% of DVB(Monomer/Solvent=1/2)

sample	good solv./poor solv.	BET surface area (m ² /g)	micropore area (m ² /g)	mesopore area (m ² /g)	principal pore size (Å)	pore vol. (cc/g)
P33TE1*	2.5/1	338	69	269	19, 90	0.7
P33TE2*	1.5/1	357	69	288	19, 159	1.1
P33TE3*	1/1	353	74	279	19, 164	1.4
P33TE4*	1/1.5	352	81	271	15	1.5
P33TE5*	1/2.5	301	44	257	15	0.9
P33TH1**	2.5/1	331	62	269	19, 63	0.7
P33TH2**	1.5/1	337	55	282	19, 90	0.9
P33TH3**	1/1	340	59	281	19, 90	1.0
P33TH4**	1/1.5	362	74	288	19, 166	1.2
P33TH5**	1/2.5	302	51	251	17	0.6

* Toluene/2-ethyl-1-hexanol. ** Toluene/n-heptane.

Table 3. Effect of Solvent Ratio on the Copolymer Characteristic with 40% of DVB Content(Monomer/Solvent=1/2)

sample	good solv./ poor solv.	BET surface area (m ² /g)	micropore area (m ² /g)	mesopore area(m ² /g)	principal pore size (Å)	pore vol. (cc/g)
P40TE4*	2.5/1	437	91	346	19, 90	1.0
P40TE2*	1.5/1	454	99	355	19, 166	1.4
P40TE3*	1/1	444	101	343	17	1.7
P40TE1*	1/1.5	398	115	283	17	0.9
P40TE5*	1/2.5	402	120	282	17	1.7
P40TH1**	3/1	447	91	356	19, 90	1.1
P40TH2**	2/1	452	92	360	17, 160	1.3
P40TH3**	1/1	446	104	342	17	2.1
P40TH4**	1/2	430	117	314	17	2.0
P40TH5**	1/3	388	142	246	17	1.4

* Toluene/2-ethyl-1-hexanol. ** Toluene/*n*-heptane.

Table 4. Effect of Solvent Ratio on the Copolymer Characteristic with 55% of DVB Content(Monomer/Solvent=1/2)

sample	good solv./ poor solv.	BET surface area (m ² /g)	micropore area (m ² /g)	mesopore area(m ² /g)	principal pore size (Å)	pore vol. (cc/g)
P55TE3*	2.5/1	694	142	552	19, 157	1.6
P55TE4*	1.5/1	659	131	528	17, 166	1.8
P55TE5*	1/1	611	132	479	17	2.1
P55TE1*	1/1.5	451	150	301	17	0.8
P55TE2*	1/2.5	453	175	278	15	0.7
P55TH1**	2.5/1	699	135	564	19	1.6
P55TH2**	1.5/1	689	135	553	17	2.2
P55TH3**	1/1	658	139	519	17	1.4
P55TH4**	1/1.5	600	136	464	17	1.3
P55TH5**	1/2.5	554	174	381	17	1.1

* Toluene/2-ethyl-1-hexanol. ** Toluene/*n*-heptane.

나타내었다. 즉 DVB의 함량이 증가할수록 팽윤제의 함량 증가에 따른 micropore의 분율은 감소하고 있음을 보인다. 이러한 경향은 Table 2, 3 및 4에서도 보이는 바와 같이 DVB 함량이 40% 이상일 때 팽윤제의 함량이 큰 쪽에서 micropore area가 다소 낮게 나타나고 있는 반면에 mesopore area는 매우 크게 나타나는 결과에 기인되었다. 다만 micropore area의 감소율보다는 mesopore area의 상대적인 증가율이 더 크기 때문에 전체적인 비표면적의 증가를 가져오고 있다. 따라서 Fig. 3에서의 팽윤제의 함량 증가에 따른 비표면적의 증가는 mesopore area의 지배적인 증가 때문인 것으로 확인되었다.

기공 부피 역시 BET 비표면적과 유사한 경향을 보

이고 있는데, 다만 P33TH series에 비하여 P33TE series가 약간 낮은 기공 부피를 보이고 있다. 그러나 이러한 경향은 Table 3의 DVB 함량이 40%인 P40 series와 Table 4의 DVB 함량이 55%인 P55 series의 결과에서는 거의 차이가 없음을 확인할 수 있다. 이것은 Coutihno와 Cid에⁷ 의한 isoamyl acetate와 ethyl acetate의 비교에서와 같이 *n*-heptane이 2-ethyl-1-hexanol에 비하여 구조적으로 좀더 선형 구조를 갖는 분자이기 때문에 나타나는 결과로 보인다. 즉 용매가 선형 구조를 갖는 분자일수록 공중합체 분자와 더 강한 상호작용으로 균일한 구조와 함께 낮은 다공률을 갖게 되는데, 낮은 가교제 함량 조건에서는 이러한 특성이 비교적 큰 영향을 갖는 것

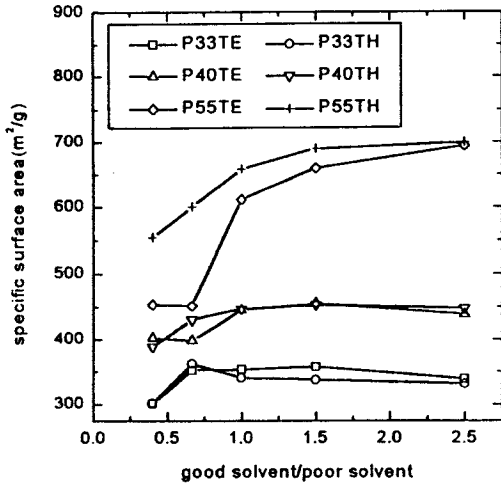


Figure 3. Influence of solvent ratio on the specific surface area for copolymers with 33, 40 and 55% DVB.

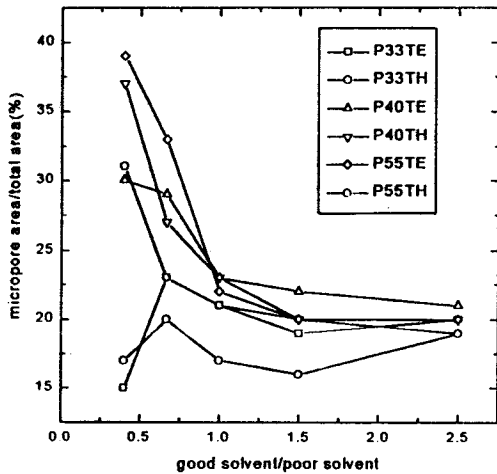
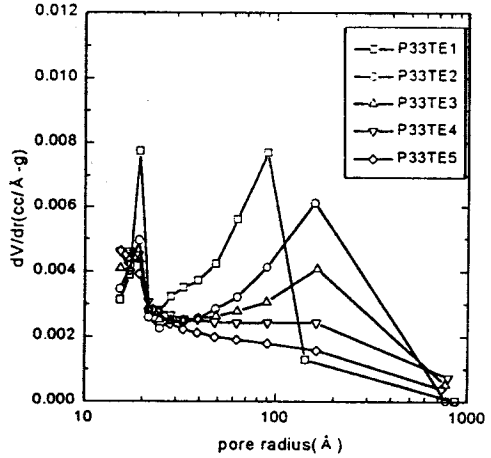


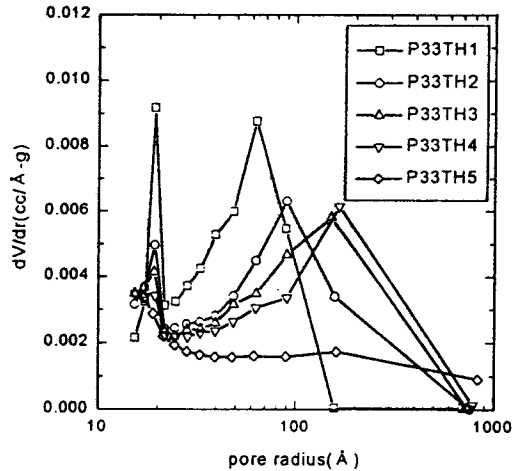
Figure 4. Influence of solvent ratio on the micropore formation for copolymers with 33, 40 and 55% DVB.

으로 보인다. 하지만 가교제의 함량이 증가할수록 기공의 형성에 대한 용매 분자의 구조적 차이보다는 가교도의 증가로 인한 영향이 더 지배적이기 때문에 DVB 함량이 55%인 경우에는 기공 부피에 대한 *n*-heptane과 2-ethyl-1-hexanol의 영향 차이가 없는 것으로 나타났다.

P33TE series와 P33TH series에서의 기공 크기



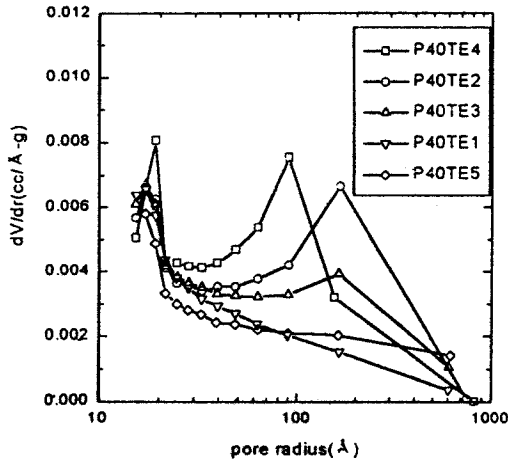
(a)



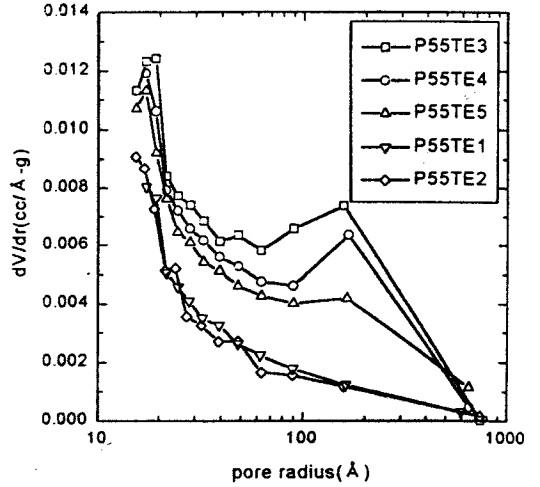
(b)

Figure 5. Effect of solvent ratio on the pore size distribution of copolymers with 33% DVB. (a) good solvent : toluene, poor solvent : 2-ethylhexanol and (b) good solvent : toluene, poor solvent : *n*-heptane.

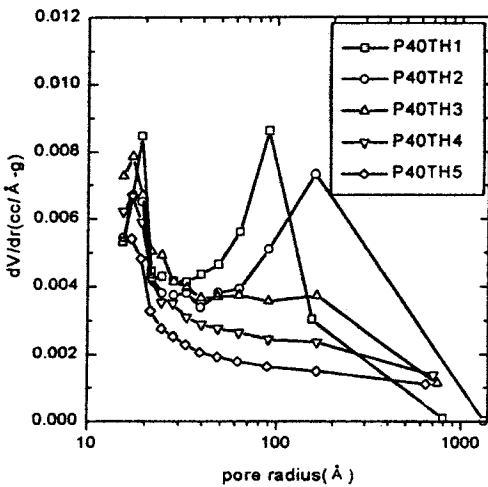
분포를 Fig. 5(a)와 5(b)에 각각 나타내었다. 두 경우에서 용매비가 변하더라도 모두 약 20 Å의 크기를 갖는 기공들의 분포에서 기공 크기는 거의 변하지 않으면서 팽윤제의 함량이 가장 클 때 기공이 가장 많이 생성되었음을 보였다. 반면에 P33TE1의 63 Å의 것과 P33TH1의 90 Å의 크기를 갖는 기공들은 침전제의 분율이 증가할수록 점차 기공들의 크기가 중



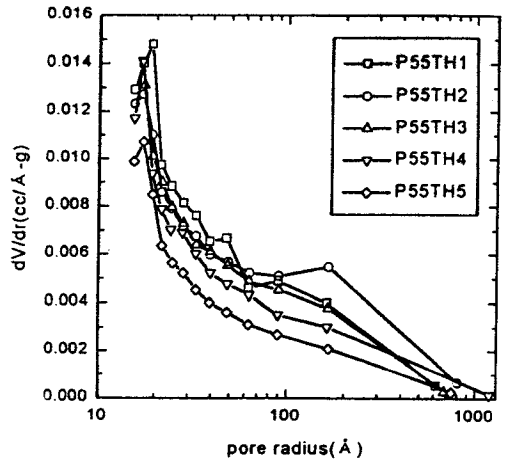
(a)



(a)



(b)



(b)

Figure 6. Effect of solvent ratio on the pore size distribution of copolymers with 40% DVB. (a) good solvent : toluene, poor solvent : 2-ethylhexanol and (b) good solvent : toluene, poor solvent : *n*-heptane.

Figure 7. Effect of solvent ratio on the pore size distribution of copolymers with 55% DVB. (a) good solvent : toluene, poor solvent : 2-ethylhexanol and (b) good solvent : toluene, poor solvent : *n*-heptane.

가하면서 비표면적에 대한 기여는 감소하는 경향을 보이고 있다. 다만 동일한 조건에서 P33TE series가 P33TH series보다 더 큰 기공 크기를 갖는 것으로 보이는데 이 결과는 위에서 언급하였듯이 2-ethyl-1-hexanol이 *n*-heptane보다 구조적으로 부피가 큰 분자이기 때문에 *n*-heptane보다는 공중합체 분자와 약한 상호작용 및 공간적으로 큰 부피에서 비

롯되는 결과로 볼 수 있다.

Fig. 6(a)와 6(b)에 P40TE series와 P40TH series의 기공 크기 분포를 각각 나타내었다. 여기에서도 P33 series와 유사한 경향을 보이고 있지만 P33 series에서 나타났던 TE와 TH series 사이의 기공 크기 차이는 거의 없는 것으로 보였다. 이러한 경향은 Fig. 7(a)와 7(b)의 P55 series에서도 동일하게

나타났다. 이것은 가교제의 함량이 증가할수록 기공 크기에 대한 영향에 있어서 용매 종류보다는 가교도와 용매의 함량비에 의한 것이 지배적임을 보이고 있다. 따라서 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 기공 크기는 가교제인 DVB의 함량과 용매의 함량비를 변화시켜 조절할 수 있다.

결 론

단량체와 용매의 함량비, 팽윤제와 침전제의 함량비 및 침전제의 구조 등의 변화에 따른 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 기공 특성을 실험적으로 고찰하였다. 공중합체의 제조시 팽윤제로서 toluene을, 침전제로서 *n*-heptane과 2-ethyl-1-hexanol을 사용하였다.

스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 합성에서 단량체에 비하여 용매의 분율이 증가할수록 비표면적과 기공 부피가 증가하였다.

팽윤제로서 toluene을 사용하고, 침전제로서 2-ethyl-1-hexanol과 *n*-heptane을 사용하였을 때, 비교적 낮은 33%의 DVB 함량 조건에서는 극단적으로 높거나 낮은 용매비에서 비표면적이 낮게 나타났고, 높은 DVB 함량 조건에서는 팽윤제의 함량이 증가할 때 더 큰 비표면적을 나타냈다.

기공 부피는 비표면적과 유사한 경향을 보였지만 2-ethylhexanol과 *n*-heptane의 구조적 차이에 의해 변화되었다. 이러한 용매의 구조적 차이는 기공 크기

분포에도 영향을 미쳐서 낮은 DVB 함량 조건에서는 용매의 종류에 의한 기공 크기의 차이를 보이다가, DVB 함량이 높은 경우에는 그 차이가 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

1. W. L. Sederel and G. J. DeJong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2835 (1973).
2. C. J. Moore, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 835 (1964).
3. G. Glockner, "Polymer Characterization by Liquid Chromatography", Elsevier, New York, 1987.
4. J. R. Miller, D. G. Smith, W. E. Marr, and T. R. E. Kressman, *J. Chem. Soc.*, 218 (1963).
5. J. R. Miller, D. G. Smith, and T. R. E. Kressman, *J. Chem. Soc.*, 304 (1965).
6. J. Seidl, J. Malinsky, K. Dusek, and W. Heitz, *Advan. Polym. Sci.*, **5**, 113 (1967).
7. F. M. B. Coutinho and R. C. A. Cid, *Eur. Polym. J.*, **26**, 1185 (1990).
8. S. Brunauer, P. Emmett, and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
9. A. Guyot and M. Bartholin, *Prog. Polym. Sci.*, **8**, 277 (1982).
10. G. C. Andrews and T. C. Crawford, *Tetrahedron Lett.*, 693 (1980).
11. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci.*, **A1-1**, **7**, 2689 (1968).