

하이드록시기를 갖는 Hyper Crosslinked 고분자 입자의 합성

전효진[†] · 김동욱 · 박제성 · 김종식 · 김동욱 · 정미선 · 신승환 · 이상욱

한화케미칼 중앙연구소

(2010년 9월 14일 접수, 2010년 10월 14일 수정, 2010년 10월 18일 채택)

Synthesis of Hyper Crosslinked Polymer Particle Having Hydroxyl Group

Hyo-Jin Jeon[†], Dong-Ok Kim, Jea-sung Park, Jong-Sik Kim,
Dong-Wook Kim, Mi-sun Jung, Seong-Whan Shin, and Sang-Wook Lee

Hanwha Chemical Research & Development Center,

6 Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 304-804, Korea

(Received September 14, 2010; Revised October 14, 2010; Accepted October 18, 2010)

초록: 현탁중합에 이은 프리델 크래프트 촉매에 의한 hyper crosslinking 반응 및 hydrolysis반응으로 hydroxyl 반응 관능기를 포함하는 hyper crosslinked polymer particle(HCPP)을 합성할 시, 1) 각 단량체의 함량 변화에 따른 HCPP의 표면 모폴로지, 기공 크기 및 분포도의 변화, 2) hyper crosslinking 반응조건 변화에 따른 HCPP의 BET 비표면적 값의 변화 및 3) CO₂ 초임계 건조공정을 이용한 HCPP에서의 미반응 잔류 단량체, 올리고머 및 촉매의 제거 등에 관해 연구하였다. 이번 연구를 통해 초기 HCPP의 합성 시 관찰되었던 고분자 입자 표면의 균열 및 파괴현상은 hyper crosslinking 과정 중에 진행되는 microphase separated domain간의 반응과 깊은 관계가 있음을 관찰하였고, 또한 hyper crosslinking 반응 시 반응온도, 반응시간 및 사용 용매의 증가는 HCPP의 BET 비표면적 값의 증가에 기여함을 관찰하였다. 그리고 hyper crosslinking을 유발하는 단량체의 함량변화는 다른 단량체에 비해 HCPP의 BET 비표면적, 기공 크기 및 분포도에 상대적으로 큰 영향을 미침을 확인하였다. 또한 HCPP에서의 미반응 잔류 단량체, 올리고머 등의 제거에 CO₂ 초임계 건조공정이 매우 효과적임을 확인할 수 있었고, 특히 이 과정에서의 보조 용매(메탄올)의 첨가는 잔류촉매(Fe)의 제거에 있어 탁월한 효과를 나타내었다.

Abstract: With the synthesis of hyper crosslinked polymer particle (HCPP), having microporous structure with hydroxyl functional group, synthesized via polymerization reaction consists of three steps – suspension polymerization, hyper crosslinking by Friedel–Craft catalysis and hydrolysis reaction, the effects of the ratio of each monomer, hyper crosslinking conditions and CO₂ supercritical drying on the variations of surface morphology, pore size & distribution and BET surface area of HCPP have been investigated. It was observed that the formation of surface crack or fracture of HCPP was intimately related with the degree of hyper crosslinking reaction between microphase separated domains. And the value of BET surface area of HCPP increased with the increase of reaction temperature, time and the amounts of solvent used in hyper crosslinking step. Moreover, CO₂ supercritical drying was proven to be a very effective method for removing stabilizer, unreacted monomers and oligomers from HCPP but needed to add methanol as a *co*-solvent for efficient removing of residual catalyst.

Keywords: suspension polymerization, hyper crosslinking, Friedel–Craft catalysis, microporous structure, CO₂ supercritical drying.

서 론

현재 화학반응 촉매, 분리막 및 선택적 가스흡착 물질 등으로의 응용을 목표로 metal-organic framework(MOF), zeolites 및 microporous 고분자 입자 등과 같은 microporous 구조를 갖는 물질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹ 그러나 대량생산과 같은 상업화

의 측면을 고려한다면 microporous 고분자 입자의 성공 가능성이 상대적으로 높다고 할 수 있는데, 이러한 microporous 고분자 입자에는 크게 polymers of intrinsic microporosity(PIMs)² 및 hyper cross-linked polymer particle(HCPP)³ 등이 존재한다. 이중 PIMs는 일반적으로 강직한 구조를 갖는 방향족 단량체와 고분자 사슬을 kinked 구조로 만들 수 있는 방향족 단량체를 공중합하여 심하게 kinked된 고분자 사슬을 합성하고, 이들 고분자 사슬들간에 생기는 공간을 이용하여 microporous 구조를 구현하는데, 이의 장점은 적당한 용매를 사용

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: touphere@hanwha.co.kr

할 경우 고분자 용액을 만들 수 있어, 향후 이를 이용한 가공이 상대적으로 자유로울 수 있다는 점이다. 그러나 이러한 PIMs를 구현하기 위한 단량체의 구조가 매우 제한되어 있고, 이들의 합성이 용이하지 않아 짧은 시간에 상업화를 이루기는 어려울 것으로 예상된다. 반면에 HCPP는 microporous 구조를 갖는 고분자 입자로서 1970년대 Davankov group에⁴ 의해 소개된 이후 지속적인 발전을 거쳐 현재 각종 유무기 물질의 분리를 위한 충전 물질, 각종 흡수제 및 촉매의 담체 등으로 널리 사용 및 연구되고 있다.

이러한 HCPP의 합성 방법은 대체적으로 현탁중합방법을 시작으로 하여 macroporous 고분자 입자를 합성한 후, 이에 추가적인 hyper crosslinking 단계를 도입함으로써, 목표로 하는 micropore를 도입하는 것이 가장 일반적인 방법이다. 보다 구체적으로는 hyper crosslinking을 위해 클로로메틸기를 포함하고 있는 단량체를 포함한 macroporous 고분자 입자를 일차적으로 합성하고, 이에 프리델 크래프츠 촉매를 추가적으로 가하여 hyper crosslinking시키는 것이 현재 가장 보편적인 방법이다. 또한 최근에는 이러한 HCPP에 특정 기능을 수행하는 관능기를 부여하는 방법에 대한 연구도 아울러 많이 수행되고 있어 향후 HCPP의 응용범위가 크게 확대될 수 있는 가능성이 있다.

따라서 현탁중합시의 단량체 종류 및 조성, porogen의 존재여부, 종류 및 사용량, 분산제 및 교반 속도 그리고 hyper crosslinking 시의 사용 촉매 종류 및 사용량 등의 수많은 변수들이 최종적으로 HCPP의 입도, 입도 분포, 기공 크기 및 기공 크기 분포 등을 결정하며, 이는 HCPP의 응용범위 및 성능을 결정하는 중요한 요인이 된다.

구체적으로 Ahn 등은⁵ DVB 및 VBC만으로 된 고분자 입자에 여러 프리델 크래프츠 촉매를 사용하여 hyper crosslinking을 시키는 과정에서 FeCl₃가 가장 효과적이었다는 것을 관찰했으며, 이 반응은 매우 빨리 진행되며 최종적으로는 2000 m²/g에 이르는 specific surface area를 보고하였다. Liu 등은⁶ vinylbenzyl chloride(VBC), divinylbenzene(DVB) 및 styrene(St)와 porogen을 사용하여 현탁중합으로 고분자 입자를 합성한 뒤 이에 프리델 크래프츠 촉매를 이용한 hyper crosslinking으로 HCPP를 합성하였다. 이때 그들은 사용 porogen에 따라 HCPP의 비표면적, 평균 기공 크기 및 총 기공 부피 등의 microporous 구조가 많은 영향을 받는 것을 확인하였다. 또한 DVB의 비율을 고정된 상태에서 VBC의 투입비율을 증가함에 따라 비표면적 및 총 기공부피 등이 증가한다고 보고하였다.

Shen 등도⁷ 위와 비슷한 연구결과를 보고하였는데, 특히 porogen의 경우 toluene과 hexane의 혼합용액의 사용에서 가장 높은 값의 비표면적을 관찰하였다고 보고하였다.

또한 위와 같이 단순한 HCPP의 구현뿐만 아니라 이에 특정 관능기를 부여하여 응용의 범위를 넓히려는 연구도 아울러 진행되었다. Huang 등은⁸ VBC가 포함된 고분자 입자에 프리델 크래프츠 촉매를 사용하여 hyper crosslinking을 이룬 다음 추가로 *p*-aminobenzoic acid를 첨가하여 잔류하는 VBC에 반응시키는 방법으로 phenolic hydroxyl 그룹을 도입하는 시도를 하였다. 그리고 He 등은⁹ 위의 방법에서 *p*-aminobenzoic acid 대신 gallic acid를 도입하여 보다 많은 관능기, 즉 multi phenolic hydroxyl 그룹을 도입하는 시도를 성공적으로 수행하여 수용액상에서 *p*-nitroaniline과 같은 물질을 보다 잘 분리할 수 있었다고 보고하였다.

따라서 당 연구팀에서도 반응 관능기를 가지고 있는 HCPP의 향후 넓은 응용 가능성에 주목하여 우선 보다 효율적인 방법으로 hydroxyl 그룹을 HCPP에 부여하는 방안을 연구하여 4-acetoxystyrene를 단량체에 일부 첨가하여 공중합체를 만든 후, 이의 acetoxy 그룹을 hydrolysis하는 방법을 통해 보다 효과적으로 'hydroxyl 그룹을 갖는 HCPP의 합성'에 성공하였다. 이 논문은 이러한 과정에서 얻은 연구 결과의 하이라이트의 일부를 나타낸 것이다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 주요 시약들은 다음과 같다. 현탁중합 시 개시제로는 AIBN(2,2-azobisisobutyronitrile, Junsei)을 사용하였으며 분산제로는 PVA(poly(vinyl alcohol), Aldrich)를 사용하였다. 단량체로는 4-acetoxystyrene, vinylbenzyl chloride(VBC), divinylbenzene(DVB)을 Aldrich에서 구입하여 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, hyper crosslinking 반응을 위한 촉매로는 FeCl₃[염화 철(III), Junsei]을, 그리고 반응용매로는 1,2-dichloroethane(Aldrich)을 구입하여 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

1st Step Reaction(현탁중합). 우선 VBC(7.5 g), DVB(0.21 g), 4-acetoxystyrene(2.5 g)을 포함하는 단량체 혼합물에 AIBN(0.05 g), PVA(2.5 g), Na₂SO₄(0.5 g) 및 toluene(9 mL)을 혼합하고 이에 추가적으로 증류수(90 mL)를 첨가한 후 85 °C에서 8시간 850 rpm으로 교반시키는 현탁중합을 실시하였다. 반응 종결 후 3000 rpm에서 3분 동안 원심 분리하여 고분자 입자를 얻었고, 이후 메탄올과 증류수로 세척작업을 진행하였다. 또한 잔류하고 있는 미반응 잔류 단량체, 올리고머 및 PVA 등의 완전한 제거를 위해 추가적으로 12시간의 메탄올을 사용한 soxhlet 추출을 실시하였다. 그리고 최종적으로 85 °C에서 24시간 감압 건조하여 poly(4-acetoxySt-co-VBC-co-DVB)을 얻을 수 있었다.

2nd Step Reaction(Hyper Crosslinking 반응). Poly(4-acetoxySt-co-VBC-co-DVB) 2.5 g을 anhydrous 1,2-dichloroethane 80 mL에서 4시간 동안 팽윤시킨 후 이에 anhydrous FeCl₃(Aldrich) 1 g을 천천히 첨가하였다. 이후 80 °C에서 18시간 교반시킴으로써 반응을 완료하였다. 모든 과정은 공기와 수분에 민감하므로 질소기류 하에서 공기와의 접촉 없이 진행되었다. 반응 종결 후 여과 및 세척작업을 통해 hyper crosslinked poly(4-acetoxySt-co-VBC-co-DVB)를 얻을 수 있었다.

3rd Step Reaction(Hydrolysis 반응). Hyper crosslinked poly(4-acetoxySt-co-VBC-co-DVB) 2.5 g당 NaOH 1 g을 메탄올(200 mL)에 투입하여 잘 분산시키고 이를 75 °C에서 5시간 교반시킴으로써 hydrolysis 반응을 진행하였다. 이후 여과 및 세척작업 후 감압 건조하여 hyper crosslinked poly(4-hydroxySt-co-VBC-co-DVB)을 얻을 수 있었다.

결과 및 토론

Hydroxyl Group이 포함된 HCPP 합성. 첫째 단계로 VBC, DVB, 4-acetoxystyrene 및 porogen(toluene)을 사용하여 상기에 기

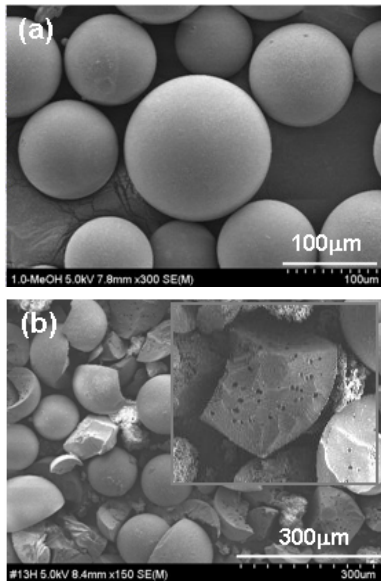


Figure 1. SEM images of polymer particles (a) after 1st step reaction; (b) after 2nd step reaction.

술한 바와 같이 현탁중합법으로 고분자 입자를 합성하였다. 그리고 전자현미경을 통해 이를 확인한 후, 앞서 기술한 바와 같은 방법으로 후처리하고 이를 다이클로로에탄에 분산시킨 뒤 FeCl₃의 첨가에 의해 hyper crosslinking을 시킨 뒤 다시 전자현미경을 통해 이들을 관찰하였다. Figure 1은 hyper crosslinking 전후의 고분자 입자의 표면 모폴로지 변화를 전자현미경을 통해 관찰한 것이다. 특이한 사항은 hyper crosslinking 이후에는 고분자 입자 표면에 균열이 발생하고 심한 경우에는 입자가 파괴되는 현상을 관찰할 수 있었다. 그러나 BET 비표면적 측정에 의하면 첫째 단계 반응 이후 2.467 m²/g의 값을 갖는 고분자 입자가 hyper crosslinking 반응 이후 고분자 입자의 파괴 여부에 관계없이 1043 m²/g(평균 기공 크기: 0.5 nm)의 값을 갖는 microporous 구조가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 이는 Figure 2에 나타난 FTIR 결과에 의해서도 간접적으로 확인할 수 있는데, 즉 hyper crosslinking을 이끄는 VBC그룹(1270 cm⁻¹) 이 반응 이후 완전히 사라진 것을 확인할 수 있었다.

그리고 최종적으로 고분자 입자의 표면에 hydroxyl 그룹을 도입하기 위해서 앞서 기술한 내용과 같이 4-acetoxystyrene부분의 hydrolysis반응을 시도하였다. 반응여부의 확인은 Figure 3에 나타난 FTIR 결과에 의해 간접적으로 확인할 수 있었다. 즉 4-acetoxystyrene의 특성 피크 부분(1800 cm⁻¹)이 완전히 사라짐을 관찰할 수 있었다. 그러나 상기 첫째 및 둘째 단계 반응 중에 이미 일부의 VBC가 hydrolysis되어 hydroxyl 그룹을 생성하고,¹⁰ 또한 고분자 입자 내에 존재하는 hydroxyl 그룹은 뚜렷한 특성 피크를 보여주지 않는 경향이 있기 때문에 hydroxyl 그룹의 관찰로서는 반응의 결과를 직접적으로 확인하기가 어려웠다.

그리고 위에서 언급한 첫째 단계 반응 후에는 메탄올을 사용한 soxhlet 추출과정, 둘째 단계 이후는 CO₂ 초임계 건조과정 그리고 마지막 셋째 단계의 종료 이후에는 메탄올 세척과정을 거쳐서 합성에 사용된 분산제, 미반응 단량체 및 잔류촉매의 완전제거를 시도하였으며, 이후 따라서 이의 EA 분석을 통한 ‘O’의 함량을 측정함으

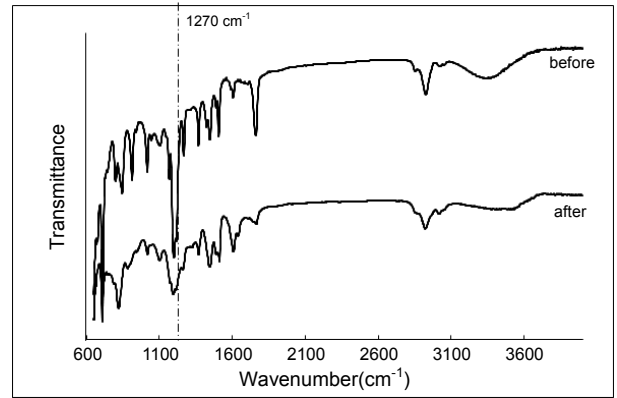


Figure 2. The variation of FTIR spectra after hyper cross-linking reaction.

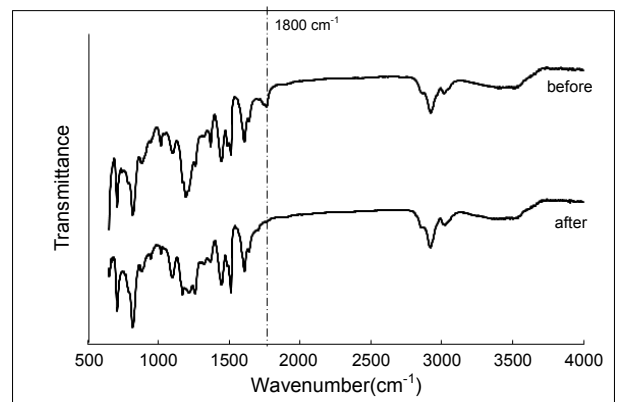


Figure 3. The variation of FTIR spectra after hydrolysis reaction.

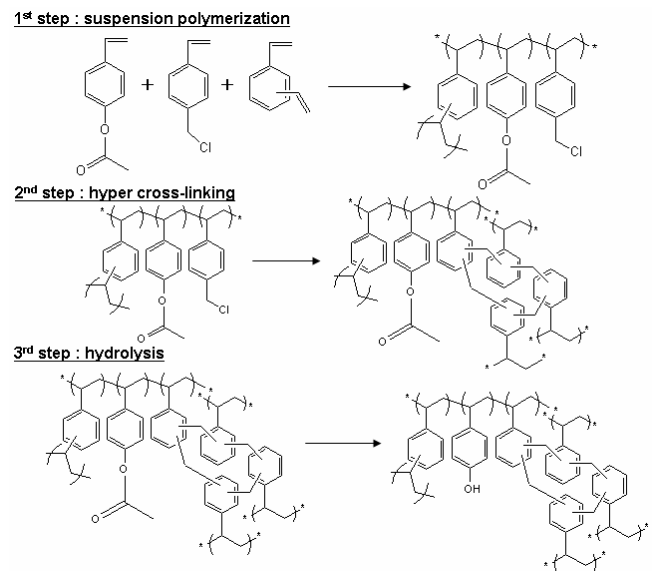


Figure 4. Synthetic procedures of HCPP.

로써, 도입된 hydroxyl 그룹의 농도를 결정하였는데 7.83 mmol/g의 값을 나타내었다. 따라서 이와 같이 세 단계에 걸쳐 hydroxyl 그룹을 가지고 있는 HCPP의 합성과정을 성공적으로 수행하였으며,

Figure 4에 이의 전 과정을 도식적으로 나타내었다.

HCPP합성 시 시간, 온도 및 용매 투입량의 영향. 상기 HCPP의 합성에 사용된 hyper crosslinking 반응조건의 변화를 통하여 BET 비표면적의 변화를 살펴보았다. 우선 반응시간을 18시간에서 30시간 및 42시간으로 증가시킴에 따라 30시간까지는 834에서 908 m²/g에 약 9% 증가하는 경향을 나타내었으나 그 이후로는 거의 변화가 없었다. 또한 반응온도의 경우는 25에서 80 °C까지 단계적으로 상승시킴에 따라 온도 상승에 따라 BET 비표면적 값이 바로 증가하기 시작하여 최고 34% 정도까지 증가하였다. 그리고 반응용매의 양을 20 mL에서 지속적으로 80 mL까지 증량함에 따라 BET 비표면적 값도 834에서 1044 m²/g에 이르기까지 지속적으로 증가하였다. 이는 반응용매인 다이클로로메탄의 증량에 촉매(FeCl₃)의 고분자 입자 내부로의 원활한 확산과 고분자 사슬의 운동성을 증가시켜 hyper cross-linking 반응에 보다 긍정적으로 기여했기 때문으로 판단된다. 그러나 투입 촉매량을 두 배로 증가시키는 시도에서는 BET 비표면적 값의 변화가 거의 없이 이미 충분한 양의 촉매가 투입되었음을 알 수 있었다.

HCPP Particle의 효과적인 후처리. HCPP는 microporous 구조를 가지는 고분자 입자이기에 일반적으로 반응 종료 후 오랜 시간(10시간 이상)의 soxhlet 추출과정 등을 거쳐 미반응 단량체, 올리고머 및 잔류 촉매 등을 제거해야 하였다. 그러나 이와 같은 작업은 실험횟수가 반복될수록 bottle-neck으로 작용하여 연구의 효율성을 감소시켰고, 특히 잔류촉매의 경우에는 효과적인 결과를 나타내지 못하였다. 그러나 잔류촉매의 존재는 향후 HCPP의 이용가능 범위결정에 있어 매우 중요한 영향을 미칠 수 있어 반드시 일정수준 미만으로 관리되어야만 한다.

본 연구에서는 특히 이를 위해 Figure 5와 같은 자체 제작한 연속식 CO₂ 초임계 건조장치를 사용하였다. 구체적으로 50 °C, 10 atm의 조건으로 초임계 상태로 만든 CO₂를 10 mL/min의 속도로 hyper crosslinking을 마친 일정량의 HCPP가 담긴 cell에 3시간 동안 연속적으로 흘려주고, 이후 시료의 BET 비표면적 변화 및 ICP를 통해 분석하였다. 분석결과 BET 비표면적 값은 기존 soxhlet 추출방법 후에 측정된 867에서 1023 m²/g으로 증가하여 단량체 및 올리고머 제거에 현저히 개선된 결과를 보였으나, 잔류촉매(Fe)의 경우에는 597에서

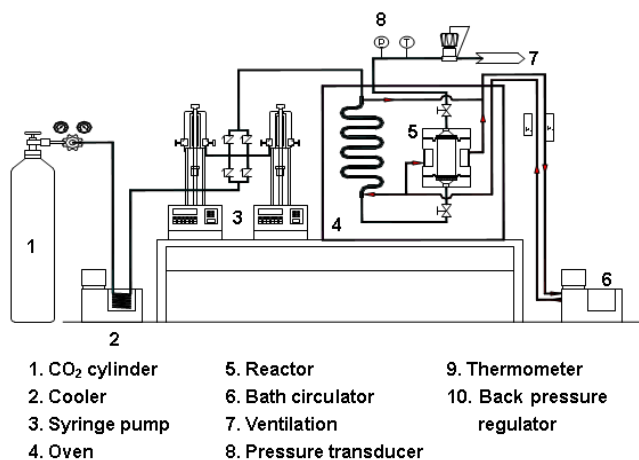


Figure 5. Custom-built continuous CO₂ supercritical drying equipment.

530 ppm으로 소량 감소하여 거의 효과가 없었다.

이에 보조용매로 메탄올을 2 mL/min의 속도로 CO₂에 부가적으로 첨가하는 시도를 하였는데, 이를 통해서도 잔류촉매의 수준을 10 ppm 이하로 낮출 수 있었다. 따라서 HCPP와 같은 microporous 물질의 경우 상대적으로 극성이 강한 잔류물의 제거를 위해서는 극성을 갖는 solvent를 CO₂에 보조용매로 첨가하면서 초임계 건조처리를 하는 것이 훨씬 효과적임을 관찰하였다.

HCPP 합성과정에서의 고분자 입자의 균열 및 파괴 원인 및 방지. 앞서 관찰한 HCPP에서의 고분자 입자의 균열 발생 및 파괴 현상을 해결하고자, 우선 단량체내에서 DVB의 비율을 증가시키는 실험을 실시하였다. 이와 같은 시도의 이유는 첫째 단계 반응(현탁중합)시 단량체 유적내에서 반응이 진행됨에 따라 발생하는 microphase separation 시기를 앞당겨 이를 통해 석출되는 microphase domain의 크기를 줄임으로써 이의 비표면적을 증가시키려는 의도였다. 즉 이런 과정을 통해 microphase domain의 표면에 상대적으로 많은 VBC를 위치시킬 수 있으며, 이를 이용하여 두 번째 반응(hyper crosslinking) 중에 inter-microphase 반응을 증가시키려는 의도였다. 부연 설명하면 고분자 입자에서의 균열은 근본적으로 microphase domain간에 생기는 macropore를 통해 이루어진다고 가정하였다—가교단량체가 포함된 혼합물의 현탁중합시 반응이 진행됨에 따라 microphase separation에 의해 가교 domain들이 만들어지고, 이들이 최종적으로 macropore를 갖는 ‘cauliflower 구조의 고분자 입자’를 형성한다는 사실은 문헌을¹¹ 통해 비교적 잘 알려져 있다.

이를 위해 다른 단량체들의 투입량은 고정된 상태에서 DVB 함량만을 2%에서 20%까지 서서히 증량시켜 가며 반응을 진행하였고, hyper crosslinking 반응 이후 전자현미경을 통해 이들의 결과를 확인하여 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6에서 알 수 있듯이 DVB의 함량이 20% 이상에서는 현저히 개선되어 상기의 고분자 입자 표면의 균열 및 파괴 현상이 거의 일어나지 않았다. 그러나 단순히 이러한 결과의 관찰 하나만으로 앞서 당 팀

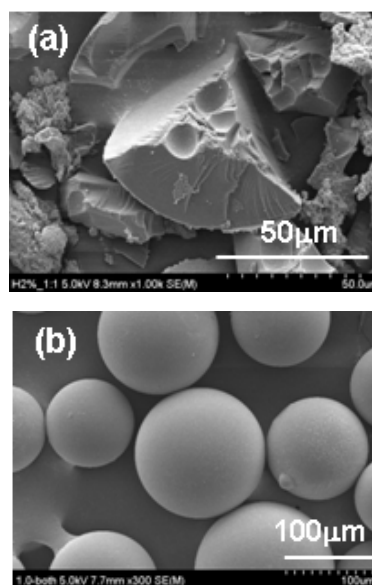


Figure 6. SEM images of polymer particles with the increase of DVB (a) 2%; (b) 20%.

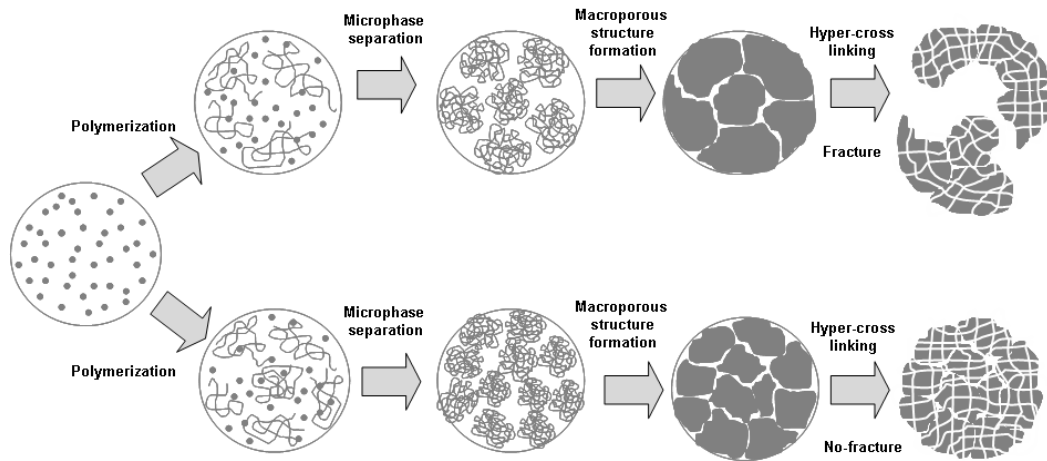


Figure 7. Schematic presentation of polymer particle fracture mechanism during hyper-crosslinking reaction.

이 추정된 메커니즘에 의해 고분자 입자 표면의 균열 및 파괴 현상이 일어났었다고 결론짓기는 어렵다. 따라서 DVB 함량변화에 따른 현탁 중합 결과물의 BET 비표면적 값을 분석했는데, DVB의 함량을 20% 까지 향상시킨 샘플의 경우에는 $95 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 보여 앞서 표면의 균열 및 파괴 현상을 보인 sample에 비해 약 40배 증가된 값을 보여주었다. 따라서 이는 DVB의 함량 증가에 따라 생성된 microphase domain의 크기가 작아졌다는 직접적인 증거가 될 수 있다. 따라서 본 연구에서 관찰된 DVB함량 변화에 따라 일어나는 현상을 Figure 7과 같이 도식적으로 표현하였다. 그리고 laser를 이용한 입도 분석 결과 DVB의 함량이 20% 이상에서는 현탁중합에서 제조된 입자의 크기를 유지하며 고분자 입자 내에서 hyper crosslinking 반응이 일어나는 것을 확인하였다.

그러나 위와 같이 microphase domain의 크기를 조절하는 방법은 DVB 함량 조절 이외에 원칙적으로 porogen의 종류 및 사용량의 조절을 통해서도 가능하다. 이번 연구에서는 porogen의 사용량을 조절하는 간단한 방법으로 현탁중합시 단량체 유적내에서 발생하는 microphase separation 시기를 조절하여 microphase domain의 크기 조절을 시도하였다. 즉 단량체의 조성을 고정시킨 상황에서 porogen의 투입량을 단량체 혼합물의 40%에서 90%까지 변화시키면서 이의 영향을 관찰하였는데 실험결과에 의하면 이와 같은 porogen변화 범위 내에서는 뚜렷한 고분자 입자 모폴로지의 변화를 감지하기가 어려웠다. 즉 위의 범위 내에서의 투입량 변화는 microphase domain의 크기조절에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다. 이후 측정된 BET 비표면적 값에서도 DVB 함량변화 시에 관찰된 것과 같은 큰 폭의 변화를 관찰하지 못하였다. Porogen 종류 변화 실험의 경우는 이보다 더 큰 효과가 기대되지만 이 연구의 범위를 벗어나기 때문에 보류되었다.

또한 inter-microphase 반응을 증가시키므로써 microphase domain간의 균열 및 파괴 현상을 억제하는 시도는 위와 같은 DVB 및 porogen의 조절뿐만 아니라 VBC의 함량 변화를 통한 직접적인 방법으로도 가능할 것이다. 따라서 이의 확인을 위해 상기의 실험내용에서 DVB 함량을 포함한 단량체 혼합물의 함량을 고정시키고 VBC의 함량을 단량체 혼합물의 40%에서 60%까지 변화시키면서 HCPP를 합성하였고 이들의 표면 모폴로지를 전자현미경으로 살펴보았으나,

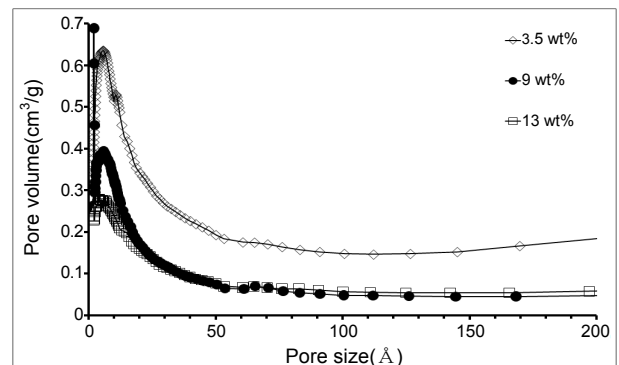


Figure 8. The variation of pore size distribution of HCPP with the amount of DVB.

상기 범위에서 VBC의 함량 변화에 따른 생성 HCPP의 균열 및 파괴 현상은 DVB의 경우와 같이 현저하지 않음을 관찰할 수 있었다. 따라서 이는 이미 inter-microphase 반응에 충분한 양의 VBC가 사용되었음을 알 수 있었고 다만 BET 측정을 통해 BET 비표면적 값이 194에서 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 증가함을 확인할 수 있었다.

HCPP의 기공 크기 및 분포도 조절. HCPP가 합성될 때 사용된 DVB의 함량 변화에 따른 기공 크기 및 분포도의 변화도 관찰하였다. 이번 연구에 사용된 DVB 함량 범위는 단량체 혼합물의 2~20%이며 이 범위 내에서는 Figure 8의 내용과 같이 합성된 모든 HCPP가 DVB의 함량 변화에 관계없이 micropore만을 가지며 기공 크기 및 분포도의 변화도 거의 없는 것으로 관찰되었다. 일부 문헌에⁶⁾ 의하면 DVB의 함량이 일정 값을 넘어가면 mesopore가 관찰되며, micropore와 함께 bimodal한 기공 크기 분포도를 나타낸다고 한다. 그러나 당 연구의 목적은 반응 관능기를 가지는 HCPP의 합성이기에 DVB 함량을 20% 이상 증가시키지는 아니하였다.

또한 이번 연구에 사용된 VBC의 함량 범위는 단량체 혼합물의 40~60%이었는데, DVB의 경우와는 다르게 투입량의 증가에 따라 HCPP의 micropore의 크기가 작아짐을 관찰할 수 있었고 또한 크기 분포도 VBC의 함량증가에 따라 작아지는 방향으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 HCPP에 있어서의 micropore 생성 및 그의 크기 분포

결정은 DVB에 의한 가교반응이 아닌 VBC에 의한 hyper crosslinking 반응에 의해 좌우된다는 것을 알 수 있었다.

결 론

VBC, DVB, 4-acetoxystyrene 및 porogen을 사용하여 세 단계의 반응(현탁중합, 프리젤 크래프츠 촉매에 의한 hyper crosslinking 및 hydrolysis 반응)을 거쳐 hydroxyl 반응 관능기를 가지는 hyper crosslinked polymer particle (HCPP)이 합성 가능함을 보였다. 그러나 이때 hyper crosslinking 반응 후 HCPP의 표면의 균열 및 파괴현상을 관찰하였고, 이와 같은 현상은 hyper crosslinking시 발생하는 ‘현탁중합시 생성된 microphase separated domain 사이의 균열 현상’이고 이들은 domain간의 hyper crosslinking 반응을 촉진함으로써 개선됨을 관찰하였다.

HCPP 반응조건에 따른 BET 비표면적 값의 변화도 관찰하였으며 반응온도, 시간 그리고 사용 용매의 양 등이 이에 영향을 줌을 관찰하였다. 그리고 사용한 단량체 중에서 VBC의 함량변화만이 HCPP의 기공크기 및 분포도에 상대적으로 큰 영향을 주었으며, 이로서 HCPP 합성에 있어서 micropore 생성 및 그의 크기분포 결정은 DVB에 의한 가교반응이 아닌 VBC에 의한 hyper crosslinking에 의해 좌우된다는 것을 알 수 있었다.

또한 HCPP에서의 미반응 단량체, 올리고머 등의 제거에 기존의 soxhlet 추출공정 등에 비하여 연속식 CO₂ 초임계건조 공정이 매우 효과적임을 확인할 수 있었다. 그러나 잔류촉매 등의 극성물질의 제거에 있어서는 큰 효과가 없었으며 이의 극복을 위해서는 보조용매(메탄올)의 첨가가 필수적이라는 결론을 얻었다.

참 고 문 헌

- (a) M. P. Tsyurupa and V. A. Davankov, *React. Funct. Polym.*, **53**, 193 (2002). (b) H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276 (1999). (c) A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17998 (2005). (d) H. Hayashi, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *Nature Materials*, **27**, 501 (2007).
- (a) P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, and C. E. Tattershall, *Chem. Comm.*, **230** (2004). (b) P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, and D. Wong, *Adv. Mater.*, **16**, 456 (2004).
- V. A. Davankov, S. V. Rogozhin, and M. P. Tsyurupa, US Patent 3,729,457 (1971).
- (a) V. A. Davankov and M. P. Tsyurupa, *React. Polym.*, **13**, 27 (1990). (b) M. P. Tsyurupa and V. A. Davankov, *React. Funct. Polym.*, **53**, 193 (2002).
- J.-H. Ahn, J.-E. Jang, C.-G. Oh, S.-K. Ihm, J. Cortez, and David C. Sherrington, *Macromolecules*, **39**, 627 (2006).
- Q.-Q. Liu, L. Wang, A.-G. Xiao, H.-J. Yu, and Q.-H. Tan, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2516 (2008).
- S. Shen, X. Zhang, and L. Fan, *Mater. Lett.*, **62**, 2392 (2008).
- J. Huang, X. Wang, and X. Deng, *J. Colloid Interface Sci.*, **337**, 19 (2009).
- C. He, J. Huang, C. Yan, J. Liu, L. Deng, and K. Huang, *J. Hazard. Mater.*, **180**, 634 (2010).
- N. Fontanals, J. Cortes, M. Galia, and David C. Sherrington, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1718 (2005).
- P. J. Dowding and B. Vincent, *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **161**, 259 (2000).