

폴리클로로메틸스티렌계 양이온 수지의 합성 및 특성

최 덕 재 · 김 수 경 · 김 재 문
전남대학교 공과대학 고분자공학과
(1988년 1월 25일 접수)

Syntheses and Characteristics of Poly(chloromethyl styrene) Cationic Resins

Dug-Jai Choi, Su-Kyung Kim, and Jai-Moon Kim

Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwang-Ju 500-757, Korea
(Received January 25, 1988)

요 약 : 분산중합법에 의하여 다공성구조를 갖는 poly(chloromethyl styrene) (PCMS) 수지를 합성하고 3차 아민과 반응시켜 4차 암모늄기가 고정된 양이온 수지를 제조하였다. 기질수지 합성시 가교제 및 기공형성제(diluent)의 함량을 변화시켰으며, 양이온 수지의 제조시 알킬기의 길이가 다른 3차 아민을 사용, 이들 변수가 수지의 구조 및 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 가교제의 함량이 적고, 기공형성제(diluent)의 함량이 많을수록 수지의 밀도, 함수율, 이온교환용량 등은 큰 값을 보였으며, 고정하전밀도는 감소하였다. 또한 알킬기의 길이가 짧을수록 기질수지와 아민과의 반응성은 높아짐을 알 수 있었으며, 이에 따라 이온교환용량 역시 증가함을 보였다. 나트륨염을 사용하여 양이온 수지의 수착거동에 관하여서도 조사하였다.

Abstract : Porous poly(chloromethyl styrene) (PCMS) resins were synthesized by suspension polymerization. The cationic resins having quaternary ammonium groups were prepared by the reaction of the synthesized resins with tertiary amines. The effects of the content of the crosslinking agent and diluent on the structure and characteristics of the resins were investigated. It was found that density, water content, and ion-exchange capacity of resins were increased with the decrease of crosslinking agent and with the increase of diluent content, whereas the fixed charge density was decreased. The reactivity of resins with amines increased with the decrease of length of the alkyl chains, and then ion-exchange capacity increased as well. The sorption behaviour of the cationic resins was also investigated by using the sodium salt.

서 론

고분자 지지체를 이용한 화학반응(polymer supported reaction)은 1970년대에 들어서면서 생

체고분자 연구의 활성화와 더불어 새로운 발전단계¹에 접어들어, peptide 및 oligonucleotide의 합성,^{2,3} 효소와 유사한 촉매의 합성,^{4,5} 이온교환수지에 의한 고분자 촉매반응,^{6,7} 고분자로 지지된

다양한 유기반응물의 합성⁸ 등 유용한 수단으로 사용될 수 있음이 밝혀지는 등 최근 많은 관심속에 활발한 연구가 수행되고 있는 분야의 하나이다. 고분자에 반응기를 고정시키고 반응을 진행시키는 경우에 이의 성공여부를 결정하는 가장 중요한 요소는 지지체의 선정으로서, 지지체는 반응기의 고정과 치환이 용이하고, 적절한 환경을 갖추고 아울러 불균일계 고상반응에 적합한 물성을 갖도록 설계 혹은 선택되어야 한다. 대부분의 합성고분자 지지체로는 분산중합에 의한 가교화된 다공성 구슬형 중합체가 사용되고 있으며, 다양한 조성의 지지체와 이를 이용한 많은 유형의 반응이 소개되었으나, 그 중에서도 클로로메틸화된 폴리스티렌수지가 Merrifield 합성⁹ 이래 많은 관심을 모으고 있다. 한편, 지지체 구슬은 가교제와 기공형성제(diluent)의 종류 및 함량에 따라 상이한 구조를 갖게 되는 바, 크게 대공계(macroporous system)와 세공계(microporous system)로 구분되며, 반응의 유형과 용도에 따라 적절히 사용되고 있다. 그러나 지지체 matrix의 물리적 구조 및 특성과 반응간의 상호관계에 관한 이론적 연구는 아직 미흡하며, 특히 가교화된 구조의 경우는 별로 없는 실정이다.

본 연구에서는 가교화된 poly(chloromethyl

styrene)(PCMS)계 다공성 수지를 분산중합법에 의하여 합성하여, 합성시 가교제인 divinylbenzene (DVB)과 기공형성제인 톨루엔의 함량이 수지의 구조 및 물성에 미치는 영향을 검토함과 아울러 알킬기의 길이가 다른 세가지의 3차 아민을 사용하여 4차 암모늄기를 수지내에 고정시켜 각각의 아민과 기질수지와 반응성 및 이온교환용량, 그리고 흡착제동등 양이온 수지로서의 특성을 조사하였다.

실 험

시 약

본 실험에 사용된 주요 시약을 Table 1에 정리하였다.

CMS와 DVB 단량체는 5% 가성소다수용액과 증류수로 각각 세척하고, 무수염화칼슘을 사용하여 수분을 제거한 후, 진공증류하여 사용하였다. 그 밖의 시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

PCMS계 다공성수지의 합성

교반기, 환류냉각기, 질소주입관등을 부착한 1/용량의 합성반응조에 분산안정제로서 0.5 g의 poly(vinyl alcohol) (PVA, DP 2000)을 용해시킨 400 ml의 수용액을 채우고 적량의 CMS, DVB, 톨루

Table 1. Materials.

Designation	Description	Source	Grade
CMS	Chloromethylstyrene	청미화학(주)	E.P.
DVB	Divinylbenzene (50 wt% in ethylvinylbenzene)	Wako. Chem. Co.	E.P.
BPO	Benzoyl peroxide	Aldrich Chem. Co.	E.P.
PVA	Poly(vinyl alcohol) DP : 2000	Wako Chem. Co.	E.P.
toluene	Toluene	Junsei Chem. Co.	E.P.
TEA	Triethylamine	Hayashi Chem. Co.	E.P.
TBA	Tributylamine	Hayashi Chem. Co.	E.P.
TOA	Trioctylamine	Wako Chem. Co.	E.P.
dioxane	1,4-dioxane	Shinyo Chem. Co.	G.R.
EtOH	Ethanol	Wako Chem. Co.	E.P.
0.1 N NaOH	0.1 N NaOH standard aqueous solution	Wako Chem. Co.	
0.1 N HCl	0.1 N HCl standard aqueous solution(f=1.002)	Shinyo Chem. Co.	

엔 및 개시제(BPO)를 가하여 잘 혼합한 후, 질소분위기하에서 $90 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도로 약 8시간 동안 반응시켜 구슬형의 중합체를 제조하였다. 중합이 완료된 후, 생성물은 80°C 의 증류수로 잘 세척하고, 아세톤으로 soxhlet추출한 후, 80°C 의 온도에서 48시간동안 진공건조시켰다. 가교제의 영향을 검토하기 위하여, 톨루엔 함량은 단량체인 CMS와 DVB에 대하여 1/2(v/v)로 고정시키고 단량체 중 DVB의 함량을 10, 15, 20, 25, 30 wt%로 변화시켜 수지를 제조하였으며, 기공형성제의 영향을 검토하기 위하여 단량체내의 DVB함량을 20 wt%로 고정시키고 톨루엔의 함량을 단량체에 대하

여 각각 1/4, 1/2, 3/4, 1/1 (v/v)로 달리하여 제조하였다. 제조된 기질수지는 대략 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 정도의 비교적 균일하고 좁은 입도분포를 갖고 있음을 전자현미경(SEM, JSM-35 C)사진에 의하여 확인할 수 있었으나, 가교제 및 기공형성제의 함량이 증가함에 따라 형상의 균일도가 약간 감소하는 경향을 보였다. 특히, 기공형성제의 함량이 증가함에 따라 표면에 균열이 많고 큰 입자가 보다 많이 생성되었음을 관찰할 수 있었다.

4차 암모늄기의 고정화 반응

TEA, TBA, TOA 등 3종류의 트리알킬 아민(trialkylamine)을 각각의 기질수지와 반응시켜 암모늄기가 도입된 양이온 수지를 제조하였다. 즉 트리알킬 아민, 디옥산(dioxane) 및 에탄올(ethanol)이 1 : 2 : 4의 체적비로 혼합된 용액내에 수지를 침지시켜 40°C 에서 48시간 동안 행하였으며, 반응 종료 후, 디옥산과 증류수가 혼합된 용액내에서 수분율이 서서히 증가되도록 처리. 최

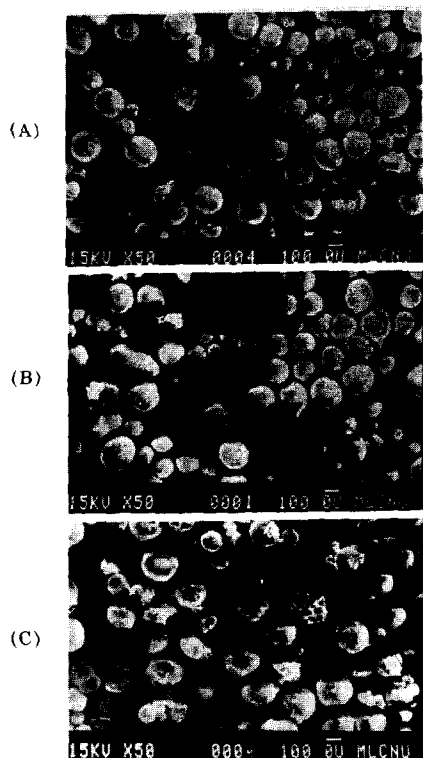


Fig. 1. SEM of PCMS resins.

- (a) DVB : 20 wt%, Diluent / Monomer(v / v) : 0.5
- (b) DVB : 30 wt%, Diluent / Monomer(v / v) : 0.5
- (c) DVB : 20 wt%, Diluent / Monomer(v / v) : 1.0

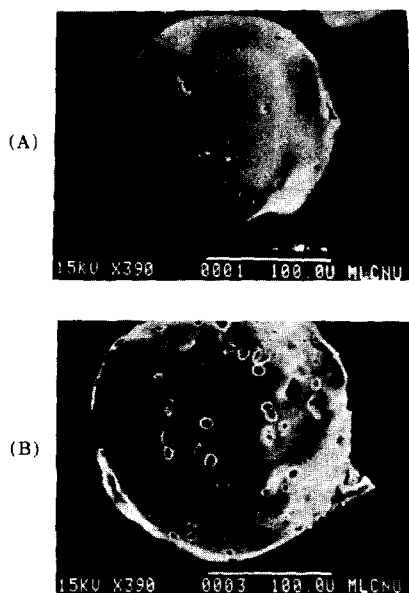


Fig. 2. SEM of PCMS resins.

- (a) DVB : 30 wt%, Diluent / Monomer(v / v) : 0.5
- (b) DVB : 20 wt%, Diluent / Monomer(v / v) : 1.0

종적으로 증류수에 의해 완전한 치환이 이루어지도록 하였다. 암모늄기의 도입을 확인하기 위하여 적외선 흡수 스펙트럼(Jasco A-302 IR spectrophotometer 사용)의 변화를 조사 하였다. Fig 3은 아민과 반응시킨 수지와 기질수지의 적외선 흡수 스펙트럼으로서, 하전기가 도입된 수지의 경우, 암모늄기의 흡수띠인 3400 cm^{-1} 부근에서 새로운 흡수띠가 나타난것으로 미루어 하전기가 도입되었음을 알 수 있었다.

측 정

팽윤도 : 10 ml 메스실린더에 건조한 상태의 각 수지 시료를 1g씩 채운 후, 겉보기 부피를 측정하여 공기중의 체적으로 정의하였으며, 팽윤제인 톨루엔을 가한 후, 밀봉하여 상온에서 48시간 동안 방치한 다음, 팽윤된 시료의 메스실린더상의 눈금을 읽어 팽윤된 수지의 체적으로 정의하였다. 팽윤도는 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\text{팽윤도} = \frac{V}{V_0}$$

여기서 V 는 팽윤된 수지의 체적이고 V_0 는 공기중에서의 체적이다.

밀도 : 기질수지 및 암모늄기가 고정된 양이온 수지의 겉보기 밀도를 Buoyancy법¹⁰에 의해 23℃에서 3회 측정하여 그 평균값으로부터 구하였다.

함수율 : 수팽윤된 양이온 수지의 표면을 여과

지로 닦아낸 후, 무게를 측정하고 이를 100℃에서 48시간 동안 진공건조시킨 무게를 측정하여 다음 식에 의해 함수율을 구하였다.

$$\text{함수율}(\text{wt}\%) = \frac{W - W_0}{W} \times 100$$

여기서 W_0 는 건조시 무게이고 W 는 팽윤시 무게이다.

원소분석 : 기질수지 및 양이온 수지의 질소 및 염소의 함량을 원소분석에 의하여 정량, 비교하였다. 질소의 정량에는 CHN분석기(Perkin Elmer, Model 24)를 사용하였으며, 염소의 함량은 Schöniger 법¹¹으로 측정하였다.

이온교환용량 : 수팽윤된 이온교환수지를 상온에서 0.1 N 염산수용액에 48시간 동안 담구어 이온교환시켰으며, 이온교환된 용액을 0.1 N 가성소다 수용액으로 적정하여 사용된 수지의 무게와 가성소다의 농도 및 양으로부터 이온교환용량을 구하였다.

수착등온곡선 : 농도를 알고 있는 Na염 용액에 팽윤된 수지 1.0g을 담구어 48시간 동안 염을 수착시킨 후, 여과지로 수지 표면의 용액을 닦아내고, 50 ml 증류수 중에서 탈착시켰다. 반응은 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절된 항온조내에서 행하였으며, 농도는 전도도(CM-513 type conductivitymeter 사용)를 측정하여 검정곡선으로부터 산출하였다. NaCl, NaBr, NaI 및 NaNO_3 등 Na염에 대한 아민화 수지의 수착거동을 검토하였으며, 수착실험에 의하여 산출되는 분배계수 K 의 정의는 다음 식에 의하였다.

$$\text{분배계수 } K = \frac{C(\text{mol/l of H}_2\text{O in resin})}{C_0(\text{mol/l})}$$

C : 하전기가 도입된 수지내의 염의 농도

C_0 : 외용의 염 농도

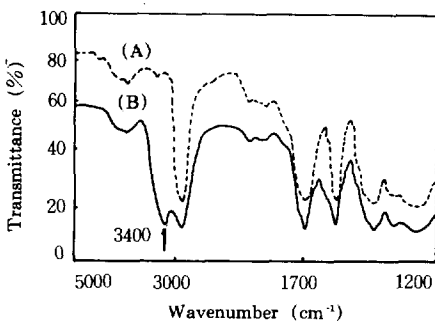


Fig. 3. IR spectra of PCMS resins.

(A) base resin

(B) aminated resin

결과 및 고찰

기질수지의 팽윤도 및 밀도

PCMS계 수지는 소수성이므로 친수성을 갖는 화합물과는 상용성이 없어 이온반응 등의 이용에 제한이 크다. 따라서 미리 팽윤된 상태에서 극성기들을 도입하는데, 이때의 팽윤정도는 하전기의 고정화 반응 및 이온교환용량 등에 중요한 영향을 미치며, 일반적으로 가교도가 낮고, 기공형성제의 함량이 클수록 팽윤이 잘 일어나는 것으로 알려져 있다.¹² 또한 수지의 겉보기 밀도는 수지 내에 형성된 거시세공의 체적 분율을 반영한다고 볼 수 있다. Fig.4는 단량체에 대한 기공형성제의 비가 1/2(v/v)인 경우, 가교제의 함량이 10wt%에서 30wt%로 변화되었을때의 기질수지의 톨루엔에 대한 팽윤도 및 겉보기 밀도를 비교한 결과로서 가교제의 함량이 많아짐에 따라 밀도는 0.96 g/cm³에서 0.66 g/cm³로, 팽윤도는 1.83에서 1.43정도로 각각 감소하는 경향을 보였다. Fig.5는 단량체내의 가교제의 함량을 20wt%로 고정시키고 단량체에 대한 기공형성제 함량을 1/4(v/v)에서 1/1(v/v)까지 변화시켰을때의 팽윤도 및 겉보기 밀도 변화를 비교한 결과이다. 기공형성제 함량의 증가에 따라 밀도는 0.96 g/cm³에서 0.64 g/cm³으로 감소하였으며, 팽윤도는 1.52에서 1.76으로 증가하는 경향을 보였다. 이와 같이 각각

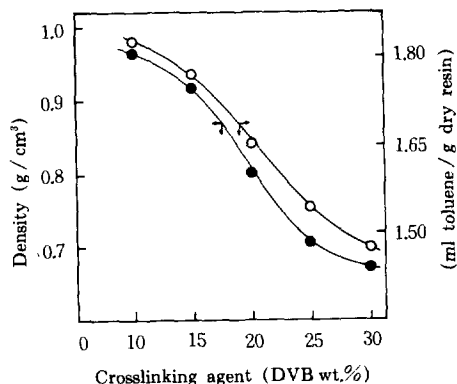


Fig. 4. Effect of the amount of crosslinking agent on the density and swelling ability of PCMS resins.

의 성분이 증가함에 따라 밀도가 감소하는 경향을 보이는 것은 입자내 거시세공의 체적 분율이 증가했기 때문으로 생각되며, 기공형성제의 함량이 증가함에 따라 팽윤도가 커지는 것은 기공형성제의 양이 많아짐에 따라 수지 내부에 기공이 많이 형성되어, 여기에 들어가는 톨루엔의 함량이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 본 연구에서 택한 조성 범위내에서는 가교제의 영향이 기공형성제 보다 이들 물성에 상대적으로 크게 작용하고 있음을 보였으며, 이는 다른 경우에서도 유사한 현상이 보고된 바 있다.¹²

양이온 수지의 고정하전밀도

기질수지와 각각의 트리알킬 아민들과의 반응에 의하여 암모늄기가 고정된 양이온 수지의 특성치들을 Table 2~4에 정리하였다. 밀도는 수팽윤된 상태의 값을 얻었으며, 기능기의 도입율은 원소분석에 의하여 도입된 하전기의 양을 정량화한 후, 실험치/이론치의 비로서 정의하였다. 또한 고정하전밀도(analytical charge density, ACD)는 수팽윤된 수지중 단위체적의 물에 함유된 하전기의 당량으로 정의하여 계산하였다.

$$\text{고정하전밀도 ACD} = \frac{W_E}{W_0} \times \frac{1}{14} \times \frac{W_0}{W_{H_2O}} \times \frac{W_{H_2O}}{V_{H_2O}} \quad (\text{eq} \cdot / l)$$

여기서 W_E : 원소분석에서 얻은 하전된 원소의 질량

W_{H_2O} : 수지중에 함유된 물의 중량(1000 g)

V_{H_2O} : 수지중에 함유된 물의 체적 (l)

W_0 : 건조수지의 중량(g)

Table 2~4에 나타내었듯이, 하전기가 도입된 수지의 밀도는 기질수지의 겉보기 밀도와 거의 유사한 값을 보였다. 또한 함수율은 아민의 종류와 관계없이 기공형성제의 함량이 증가할수록 증가하였으며, 고정된 암모늄기의 알킬기 길이가 짧을수록 큰 값을 보였다. 한편 기능기의 도입율은 함수율과 밀접한 관련이 있을 것으로 기대되는 바, 본 연구의 결과에서도 함수율이 클수록 기능

기의 도입율이 커지는 경향을 보였다. 고정하전 밀도는 가교제 함량이 많을수록, 기공형성제의 함량이 적을수록 증가하는 경향을 보였으며, 고정된 암모늄기의 알킬기 길이가 길수록 큰 값을 가졌다. 이러한 거동은 수지가 친수성인 고정하전기의 도입에 따라 함수할 수 있는 능력이 생기는 하지만, 수지에 고정된 고정하전기의 상대적인 양보다는, 기질수지의 팽윤도에서 보듯이 기질수지의 구조적 특성이 함수율에 보다 큰 영향을 주는 인자로 작용함을 반영하는 것이라 생각된다. 또한 고정된 암모늄기의 알킬기 길이가 길수록, 수지내에 소수성이 상대적으로 커지기 때

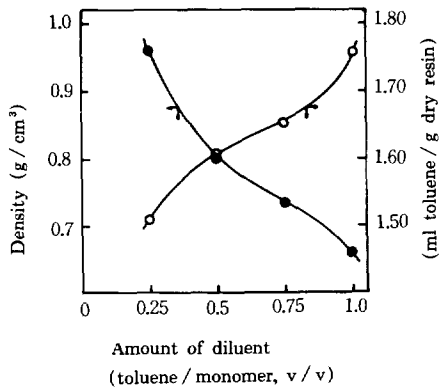


Fig. 5. Effect of the amount of the diluent on the density and swelling ability of PCMS resins.

Table 2. Characteristics of Resins, Amination was Performed with TEA.

Samples		Density ^a (g/cm ³)	Water con- tent ^a (gH ₂ O / g resin)	Degree of Amination (%)	Analytical charge density (eq./l) ^b
DVB Monomer	Toluene (w/w) Monomer (v/v)				
0.10	0.5	0.86	0.83	77.62	0.41
0.05	0.5	0.83	0.79	73.11	0.48
0.20	0.5	0.78	0.73	70.22	0.63
0.25	0.5	0.74	0.67	65.60	0.73
0.30	0.5	0.66	0.58	57.46	1.04
0.20	0.25	0.88	0.64	56.89	0.76
0.20	0.75	0.73	0.81	81.87	0.36
0.20	1.0	0.65	0.89	87.37	0.16

^a for water swollen resin.

^b based on the volume of water in resin.

문에 기질과의 반응성이 감소한 것으로 생각된다.

이온교환용량

알칼기의 길이 변화에 따른 양이온 수지들의 이온교환용량이 가교제 및 기공형성제의 함량에 따라 변화하는 관계를 Fig.6 및 7에 도시하였다. 그림에서 보듯이, 같은 가교도에서는 기공형성제의 함량이 증가할수록 증가하였으며, 기공형성제의 함량이 일정한 경우에 가교도가 높을수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 기공형성제의 함량이 증가하면 팽윤도가 증가하여 반응을 용이하게 하고, 가교도가 클수록 팽윤도가 감소하여 아민

Table 3. Characteristics of Resins, Amination was Performed with TBA.

Samples		Density ^a (g/cm ³)	Water con- tent ^a (gH ₂ O / g resin)	Degree of amination (%)	Analytical charge density (eq./l) ^b
DVB Monomer	Toluene (w/w) Monomer (v/v)				
0.10	0.5	0.87	0.75	67.51	0.57
0.15	0.5	0.81	0.71	62.31	0.63
0.20	0.5	0.75	0.66	60.55	0.80
0.25	0.5	0.71	0.58	57.05	1.04
0.30	0.5	0.61	0.49	50.36	1.27
0.20	0.25	0.86	0.53	49.93	1.05
0.20	0.75	0.69	0.72	68.54	0.59
0.20	1.0	0.61	0.79	72.45	0.40

^a for water swollen resin.

^b based on the volume of water in resin.

Table 4. Characteristics of Resins, Amination was Performed with TOA.

Samples		Density ^a (g/cm ³)	Water con- tent ^a (gH ₂ O / g resin)	Degree of amination (%)	Analytical charge density (eq./l) ^b
DVB Monomer	Toluene (w/w) Monomer (v/v)				
0.10	0.5	0.84	0.66	41.23	0.49
0.15	0.5	0.79	0.61	40.52	0.59
0.20	0.5	0.74	0.55	37.12	0.70
0.25	0.5	0.69	0.46	34.90	0.95
0.30	0.5	0.61	0.33	30.69	1.44
0.20	0.25	0.83	0.39	26.71	0.97
0.20	0.75	0.68	0.61	45.73	0.66
0.20	1.0	0.59	0.69	50.01	0.50

^a for water swollen resin.

^b based on the volume of water in resin.

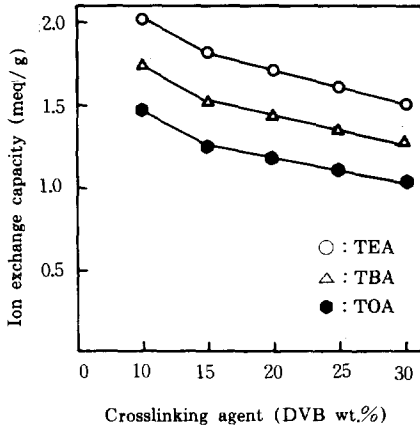


Fig. 6. Effect of the amount of the crosslinking agent on the ion exchange capacity of aminated PCMS resins.

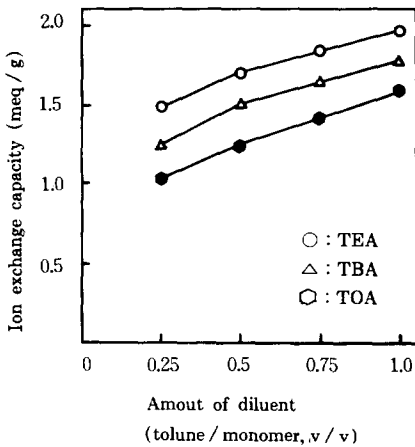


Fig. 7. Effect of the amount of the diluent on the ion exchange capacity of aminated PCMS resins.

기의 수지 내부로의 침투가 억제되기 때문이라 생각된다. 또한 알킬기의 길이가 짧을수록 높은 이온교환용량을 보였는데, 이는 알킬기의 길이가 길수록 수지에 고정된 하전기의 소수성이 커지게 되어 기질과의 반응성을 감소시키기 때문인 것으로 생각된다.

수착등온곡선

알킬기의 길이 변화에 따른 Na염에 대한 선택성을 살펴보기 위해, 가교제 함량이 10 wt%, 단

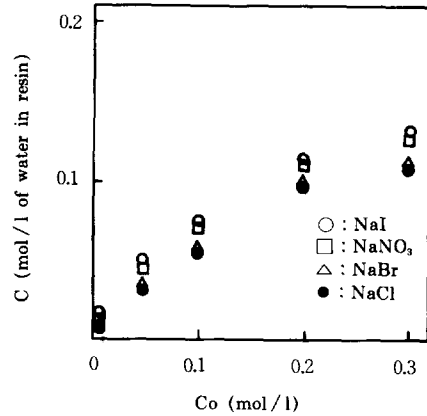


Fig. 8. Sorption isotherms for TEA resins. (DVB : 10 wt%, Diluent / Monomer(v/v) : 0.5)

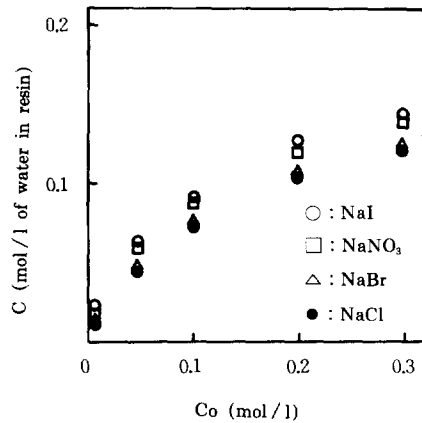


Fig. 9. Sorption isotherms for TBA resins. (DVB : 10 wt%, Diluent / Monomer(v/v) : 0.5)

량체에 대한 기공형성제 함량이 1/2(v/v)인 경우(A)와 가교제 함량이 20 wt%, 단량체에 대한 기공형성제 함량이 1/1(v/v)인 경우(B)를 선정, 수착실험을 행하여 얻은 수착등온곡선을 Fig. 8~13에 도시하였다. Fig.8~10 및 Fig.11~13에 나타내었듯이 전반적으로는 분배형과 Langmuir 형이 혼합된 형태로 추정되는 이원형 수착거동을 보였으나,¹³ 알킬기의 길이가 길어질수록 미세하나마 Langmuir형에 접근하는 것으로 추정되었으며(B)의 경우가(A)의 수치군보다염의 수착량이 크고, 분배형 거동에 보다 접근하는 경향을 보였다. 또한 염의 수착량은 실험 전반에 걸쳐 Cl<Br

폴리클로로메틸스티렌계 양이온수지의 합성 및 특성

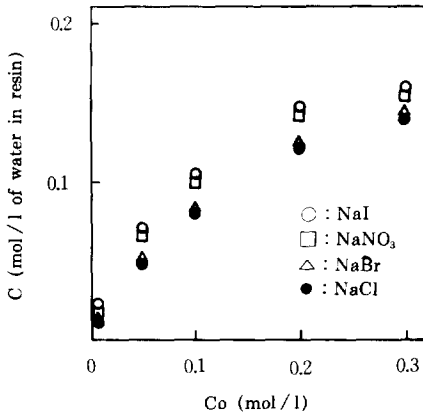


Fig. 10. Sorption isotherms for TOA resins. (DVB : 10 wt%, Diluent / Monomer(v / v) : 0.5)

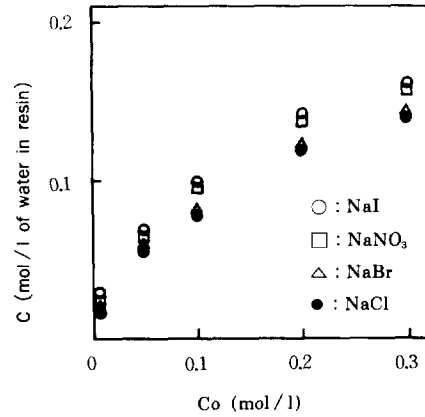


Fig. 12. Sorption isotherms for TBA resins. (DVB : 20 wt%, Diluent / Monomer(v / v) : 1.0)

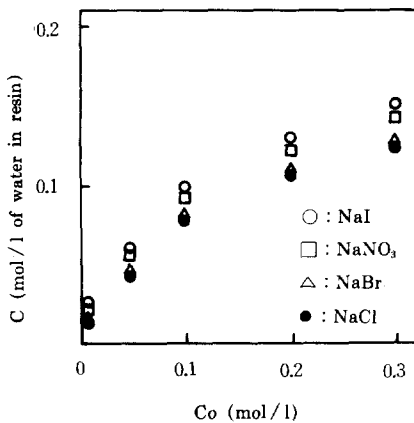


Fig. 11. Sorption isotherms for TEA resins. (DVB : 20 wt%, Diluent / Monomer(v / v) : 1.0)

$\langle \text{NO}_3^- \rangle$ 의 순으로 증가하였으며, 이는 같은 전하를 갖는 이온에 있어서 이온반경이 작으면 수화현상의 증가에 따라 많은 물분자를 갖게되어 수지에 흡착이 곤란하여 수착능이 감소된 것으로 설명할 수 있다. 이러한 수착 거동의 결과를 이용하여 양이온 수지의 기능 정수를 구한 결과를 Table 5에 정리하였다. 계산된 수지의 기능 정수들은 유효하전 밀도(X), 분배계수(K), Langmuir형 좌석 농도(Y_0) 및 Langmuir형 결합정수(K_0) 등으로, 앞서 계산된 고정하전밀도 등의 수지 특성치를 이용하여 curve fitting법^{14,15}에 의하여 구하였다. 유효하전 밀도는 수지중에 함유된 물의

Table 5. Parameters for the Interpretation of Sorption.

Alkyl ammonium	Composition ratio		Salt	X (mol/l)	K -	Y_0 (mol/l)	K_0 (l/mol)
	DVB / Monomer(w / w)	Toluene / Monomer(v / v)					
TEA	0.1	0.5	NaCl	0.029	0.34	0.029	100
			NaBr	0.036	0.35	0.036	100
			NaI	0.050	0.40	0.050	90
			NaNO_3	0.047	0.37	0.047	90
	0.2	1.0	NaCl	0.049	0.38	0.049	70
			NaBr	0.050	0.40	0.050	90
			NaI	0.059	0.45	0.059	180
			NaNO_3	0.057	0.40	0.057	170
TBA	0.1	0.5	NaCl	0.049	0.34	0.049	100
			NaBr	0.051	0.37	0.051	110
			NaI	0.061	0.43	0.061	140
			NaNO_3	0.059	0.39	0.059	150
	0.2	1.0	NaCl	0.058	0.40	0.058	130
			NaBr	0.060	0.41	0.060	150
			NaI	0.065	0.51	0.065	150
			NaNO_3	0.062	0.49	0.062	150
TOA	0.1	0.5	NaCl	0.057	0.40	0.057	100
			NaBr	0.058	0.42	0.058	110
			NaI	0.070	0.46	0.070	200
			NaNO_3	0.068	0.44	0.068	160
	0.2	1.0	NaCl	0.067	0.43	0.067	150
			NaBr	0.069	0.43	0.069	160
			NaI	0.084	0.48	0.084	220
			NaNO_3	0.082	0.46	0.082	200

체적 당 물속에서 작용할 수 있는 하전기의 양으로서 고정하전밀도에 대하여 각각 1/11, (TEA가

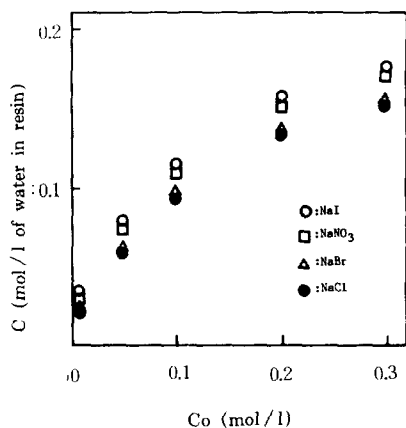


Fig. 13. Sorption isotherms for TOA resins. (DVB : 20 wt%, Diluent / Monomer (v / v) : 1.0)

고정된 수지), 1/10(TBA가 고정된 수지), 1/8 (TOA가 고정된 수지) 정도의 값을 가져 알킬기의 길이가 길어짐에 따라 증가하였으며, Langmuir 형 결합정수 또한 알킬기의 길이가 길어짐에 따라 증가하는 경향을 보였다.

결 론

1. 분산중합에 의하여 100~300 μm 정도의 비교적 좁은 분포의 입경을 갖는 균일한 PCMS계 다공성 수지를 합성할 수 있었다.

2. 함성된 기질수지의 겔보기 밀도는 가교제의 함량 및 기공형성제의 함량이 증가할수록 감소하였으며, 팽윤도는 가교제 함량이 적을수록, 기공형성제의 함량이 많을수록 증가하였다.

3. 양이온 수지의 아민화율, 흡수율 및 이온교환용량은 가교제의 함량이 적을수록, 기공형성제의 함량이 많을수록 그리고, 알킬기의 길이가 짧을수록 증가하였다.

4. 수지의 Na염에 대한 수착능은 같은 전하를 갖는 이온에 있어서 이온반경이 클수록 증가하였고, 유효하전 밀도와 Langmuir 형 결합정수는 알킬기의 길이가 길어짐에 따라 증가함을 보였다.

참 고 문 헌

1. 조의환, "고분자의 화학반응", 민음사, 1984.
2. H. Neurath, et al., "Proteins", 3rd ed., Academic Press, 1976.
3. M. S. Grait and R. C. Sheppard, *J. Am. Chrm. Dov.*, **98**, 8214(1976).
4. G. Wegner, *Macromol. Chem., Suppl.*, **6**, 359 (1984).
5. J. G. Heffernam and S. B. Kingston, *J. Am. Phys. Soc.*, **28**, 3137(1983).
6. H. Kise and H. Ogata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3443(1983).
7. P. L. Anelli, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 861(1984).
8. P. Hodge, D. C. Sherrington, eds., "Polymer-Supported Reactions in Organic Synthesis", Wiley, 1980.
9. R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2149 (1963).
10. F. Daniels, et al., "Experimental Physical Chemistry", 6th ed., McGraw-Hill, 1962.
11. J. Urbanski, et al., "Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics", Wiley, 1977.
12. 정종화, 지용채, 임선기, 화학공학, **24**, 113(1986).
13. 纖維學會編, "纖維高分子測定法の技術", 朝倉書店, 1985.
14. Y. Kimura, H. J. Lim, and T. Iijima, *J. Membr. Sci.*, **18**, 285(1984).
15. T. Nakanishi, "Selective Salt Transport in Charged Membranes", Ph D. Thesis, TIT, 1987.