

하이퍼 구조의 고분자 흡수제를 이용하는

Solid-Phase Extraction 응용 기술

University of Liverpool

Research Fellow, 이준영

1. 개요

본 연구는 최근 영국 스코틀랜드 Strathclyde 대학교의 D. C. Sherrington 그룹에서 진행하고 있는 연구로서 하이퍼 구조를 갖는 Polyvinylbenzyl chloride를 제조하고 그것을 이용하여 오염된 수질에서 Solid Phase Extraction(SPE) 방법에 의해 오염물을 제거하는 기술이다. 기존의 SPE를 위한 고분자 흡수제는 비표면적이 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 마크로 기공 구조의 Styrene-Divinylbenzene 레진을 이용하는 방법이 주로 사용되어졌다. 이는 기본적으로 고분자 흡수제의 $\pi-\pi$ 상호작용 메커니즘에 근거하여 대부분의 흡수제는 그 물질의 비표면적의 크기가 유기화합물의 흡착 능력을 좌우하기 때문이다. 이런 이유로 SPE용 고분자 흡수제는 그 비표면적의 증가가 중요한 물성을 결정짓게 된다.

그러므로 본 고에서 소개하고 있는 Davankov-type 하이퍼 구조 레진은 기존의 마크로 기공 고분자 흡수제와 비교하여 상당히 커다란 비표면적을 가질 수 있다. 즉, Vinylbenzyl chloride-divinylbenzene 공중합체는 하이퍼 구조의 레진으로 성장할 수 있는데, 이는 클로로메틸 그룹이 메틸렌 브릿지로 전환되고 DVB이 새로운 가교그룹을 성장시킬 수 있도록 도와주기 때문이다. 하이퍼 구조의 PVBC는 팽창성, 단단함, 3차원적 네트워크 구조를 가지고 있으며 또한 최고 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가질 수 있으므로 SPE 를 위한 최상의 성질을 지닐 수 있다.

반면 이러한 최상의 장점에도 불구하고 Styrene에 기인하는 소수성 성질 때문에 대부분의 극성 화합체의 흡착을 유도하기에는 제한이 따르게 된다. 본 연구에서 소개하고자 하는 부분은 바로 이러한 제한 요소를 극복할 수 있도록 소재의 비표면적 및 소수성을

제어할 수 있는 방법을 제시하고 SPE 를 위한 응용 소재로 적용시키는 것이다.

Table 1. Elemental Microanalytical Data for the Gel-Type Resins

Experimental			
	Theoretical	GpVBC-DVB from pVBC	GmixVBC-DVB from mixVBC
wt % C	73.05	76.11	71.92
wt % H	6.09	7.30	6.26
wt % Cl	20.85	8.42	18.71
wt % O		8.16	2.92

2. 젤타입 레진의 합성: 1단계

우선 2 가지의 젤타입 (2 wt % DVB-98 wt % VBC) 레진은 서스펜전 중합에 의하여 제조되었다. 첫번째 레진은 기능기로서 *p*-VBC 단량체를 이용하였으며(GpVBC-DVB), 두번째 레진은 30% para 그리고 70% meta 의 이성질체 혼합물의 단량체를 이용하여 제조되었다(GmixVBC-DVB). 이렇게 제조된 생성물은 원소분석에 의해 1차적 평가가 이루어졌다. 염소 성분은 *p*-VBC (GpVBC-DVB) 로 부터 제조된 레진(8.42 wt % Cl)의 경우 이론적인 값(20.85 wt % Cl) 보다 매우 낮다. 한편 %C 또는 %H 값은 이론적 값에 매우 근접하게 보여준다. 이 결과는 그 구조내에 또다른 원소들이 결합되어지고 있다는 점을 보여준다. mix VBC (Gmix-VBC-DVB) 에 의한 레진의 원소 분석 경우 염소 성분이 거의 이론적인 값에 근접하는 높은 값 (18.71 wt % Cl)을 보여준다.

즉, *p*-VBC (GpVBC-DVB)로부터 제조된 낮은 염소 함량을 갖는 레진은 *p*-VBC 의 파라 위치에서 클로로메틸 그룹의 hydrolysis 현상으로 설명될 수 있는데, 이는 서스펜전 중합 중 물의 nucleophilic 공격에 의한 carbocation 과 SN₁ 메커니즘에 의해 진행되어진다. 더욱이 *p*-VBC 로부터 carbocation은 *m*-VBC 의 경우 보다 좀 더 안정화될 수 있다(Fig. 1). 즉, *p*-VBC 의 carbocation 쉽게 진행되며, 그로 인해 *p*-VBC 의 hydrolysis 는 *m*-VBC 경우 보다 좀 더 쉽고 빠르게 진행되기 때문이다. 이러한 점이 GpVBC-DVB 젤타입 레진이 합성

중 염소성분의 감소가 나타나게 하는 것이다. 만일 이러한 이유로 염소 성분이 감소된다면, GpVBC-DVB 레진은 OH 그룹의 함량이 증가될 것으로 사료된다.

이는 FTIR 스펙트럼에 의해 3400 cm^{-1} 밴드에서 하이드록시 그룹의 존재가 확인되었다. 즉, GpVBC-DVB 스펙트럼에서 (Fig. 2a) GmixVBC-DVB 스펙트럼 (Fig. 2b)에서 보다 더 커다란 피크를 보여주고 있다. 또다른 스펙트럼의 특징은 메틸렌 클로라이드 그룹의 1265 cm^{-1} 의 밴드이며, 이는 hydrolyzed 레진인 GpVBC-DVB (Fig. 2a)에서 보다 GmixVBC-DVB (Fig. 2b)에서 더 큰 피크를 보여주는데, 이는 더 낮은 염소 함량을 보여주는 GpVBC-DVB 레진의 결과와 일치한다.

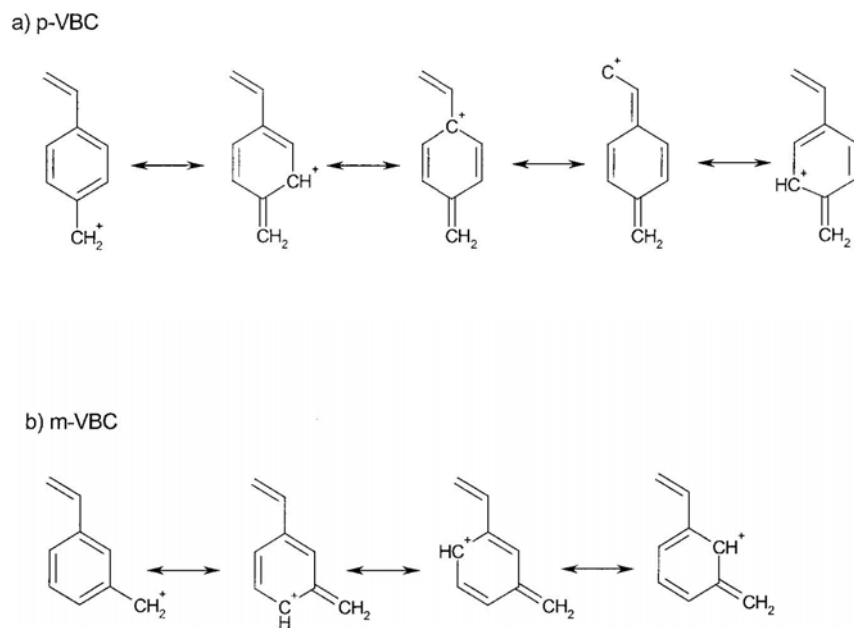


Figure 1. Canonical structures of carbocations derived from p-and *m*-VBC.

3. 2단계: 하이퍼 구조 레진의 합성

하이퍼 구조를 갖는 클로로메틸화된 폴리스티렌 레진의 가교도는 염소 함량에 의해 결정되어진다. 겔타입 레진은 마크로 기공 구조의 레진이 갖는 가교 구조 보다 좀 더 컴팩트하게 가교되어질 수 있으며^{1,2}, 또한 그 화학구조에서 보여지듯이 상대적으로 크기가 커다란 벤젠 고리의 상호관계에 의해 입체적 공간의 형성과 더 쉽게 팽윤될 수 있는 능력을 제공한다.

특히 본 고에서는 염소 성분이 다소 낮은 GpVBC-DVB (8.42 wt % Cl)과 좀 더 높은 GmixVBC-DVB (18.71 wt % Cl)을 제시하였다. 첫번째 염소 성분이 다소 낮은 GpVBC-DVB 레진은 하이퍼 구조의 네트워크를 형성하기에 클로로메틸 그룹이 매우 낮다. 그러나 이 재료는 합성 중에 hydrolysis 반응의 결과로서 하이드록시 메틸 그룹을 포함하고 있다. 이러한 점에서 GmixVBC-DVB 레진은 좀 더 커다란 염소 성분을 함유하고 있어서 좀 더 큰 비표면적을 유발시킬 수 있다.

Table 2. Hypercrosslinked Resin Characterization Data

	HXLGp from GpVBC-DVB	HXLGmix from GmixVBC-DVB
Wt % Cl ^a	2.13	5.34
Cl loading (mmol g ⁻¹)	0.60	1.50
Wt % O ^a	3.96	2.5
OH loading (mmol g ⁻¹)	2.35	1.47
BET surface area (m ² g ⁻¹) ^b	908	1889

^a Determined by direct elemental analysis.

^b Determined from adsorption arm of N₂ sorption isotherms.

Table 2 는 제조된 하이퍼 구조 레진의 특성을 보여준다. 염소 성분은 제 2단계 반응(18시간)에 의해 HXLGp 의 경우 8.42 에서 2.13 wt% 으로, HXLGmix의 경우 18.71 에서 5.34 wt % 로 감소된다. 즉, 메틸클로라이드 그룹의 감소는 FTIR 결과 (Fig. 4) 에 의해

확인되었으며 (1265 cm^{-1}) 그 피크는 모두 사라진다. 또한 하이퍼 구조 레진의 비표면적은 Table 2 에서 보여지듯이 염소 함량이 더 큰 겔타입 레진을 이용한 경우 ($\text{HXLGp} = 908\text{ m}^2/\text{g}$, $\text{HXLGmix} = 1889\text{ m}^2/\text{g}$) 큰 값을 보여주고 있다.

즉, 겔타입 레진에서 사용하고 있는 VBC 는 그 이성질체의 성분에 따라 하이드록시 그룹을 조절할 수 있으며, 또한 최종 하이퍼 구조의 레진에서 비표면적 특성을 제어할 수 있다. 이는 향후 SPE 응용에서 친수성과 같은 중요한 성질을 결정짓게 할 수 있다.

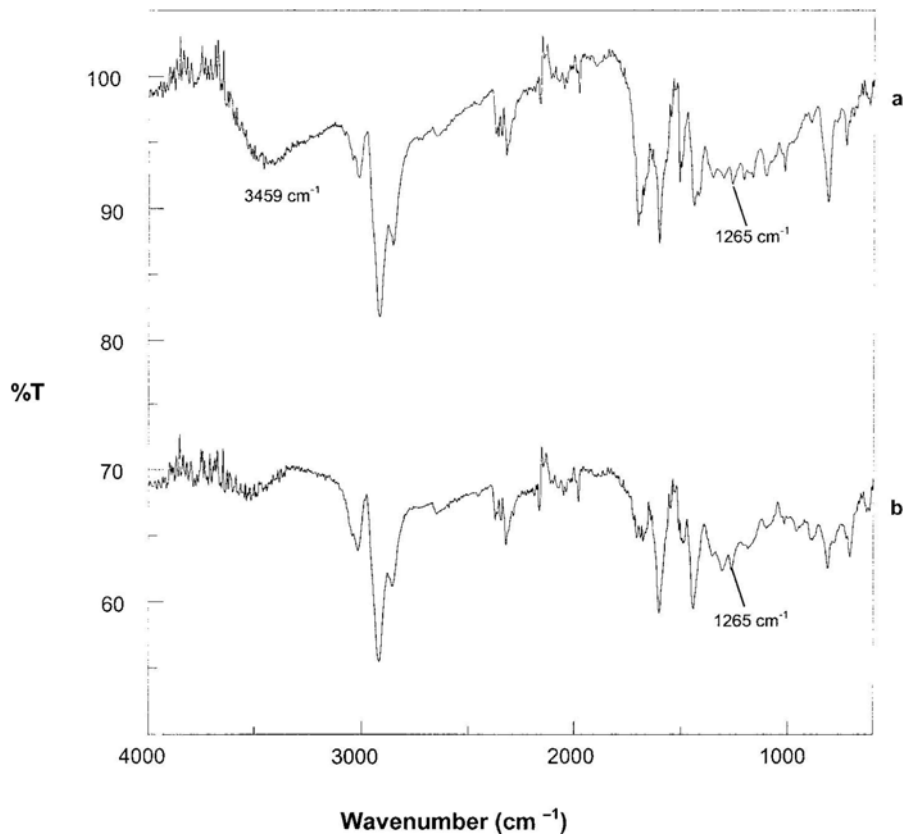


Figure 4. FTIR spectra of (a) HXLGp and (b) HXLGmix.

4. 하이퍼 구조 레진의 SPE 응용

하이퍼 구조의 HXLGp 레진과 HXLGmix 레진은 극성 화합물의 제거를 위한 SPE 응용 흡착제로 사용되었다. 이를 위해 하이퍼 구조의 레진은 컬럼에 채워졌고, 극성 화합물 (resorcinol, phenol, 4-nitrophenol) 을 포함하는 혼합물을 함께 투입하였다. 그 다음 acetonitrile 용매를 이동상으로 하여 크로마토그래픽 컬럼에 통과시켜 주었다.

극성 phenolic 화합물의 회수 결과는 Figure 5 에서 비교되어졌다. 일반적으로 소수성 HX-LGmix 고분자 흡수제와 극성 화합물은 π - π 상호인력에 의해 흡착되어지며, 한편, 친수성 HXLGp 고분자 흡수제와 극성 화합물 사이에서 상호력은 수소결합과 쌍극자 결합, 그리고 π - π 상호 인력에 의해 흡착되어진다³. 본 결과에서 HXLGp 는 스며나온 resorcinol 용액이 100 ml 까지 도달되도록 매우 높은 흡착능력을 보여준다(Fig. 5a). 그러나 그 시료의 큰 부피에서 resorcinol 은 높은 극성도 때문에 두가지 고분자 흡착제에서 모두 낮은 제거 능력을 보여준다. Phenol (Fig. 5b) 은 또한 HXLGp를 사용하여 좋은 회수 능력을 보여준다. 예를 들어 HXLGp를 사용할 때 스며나온 300 ml 페놀 용액의 흡착 능력은 72% 이다. 반면 HXLGmix 은 33% 의 낮은 흡착 능력을 보여준다. 그러나 이러한 경향은 4-nitrophenol 에서는 반대되는 결과를 보여준다 (Fig. 5c). 즉, Nitro 그룹은 벤젠 링에서 전자 밀도를 감소시키는 강력한 전자 퇴출 그룹으로 작용한다. 이것은 nitrophenol 이 각각 HXLGp 와 HXLGmix 에서 전자밀도가 높은 아로마틱 그룹을 갖는 phenolic 화합물의 잔류 보다 강력한 donor-acceptor 의 부산물로 작용하기 때문이다^{4,5}. 그러므로 4-nitrophenol 은 하이퍼 구조의 흡수제 모두에서 높은 회수율을 보여준다.

결과적으로 다른 종류의 VBC 단량체 이성질체를 이용하여 겔타입 레진(2 wt % DVB- 98 wt % VBC)을 합성할 경우 서스펜전 중합 동안 pVBC 와 mVBC 의 다른 hydrolysis 에 의해 최종적으로 형성되는 하이퍼 구조의 레진은 비표면적이라든지 옥시젠 함량, 친수성 등 중요한 성질의 차별성을 나타낸다. 그러므로 VBC 의 이성질체의 조성을 조절함에 의해 SPE 흡수제의 중요 물성을 제어할 수 있다.

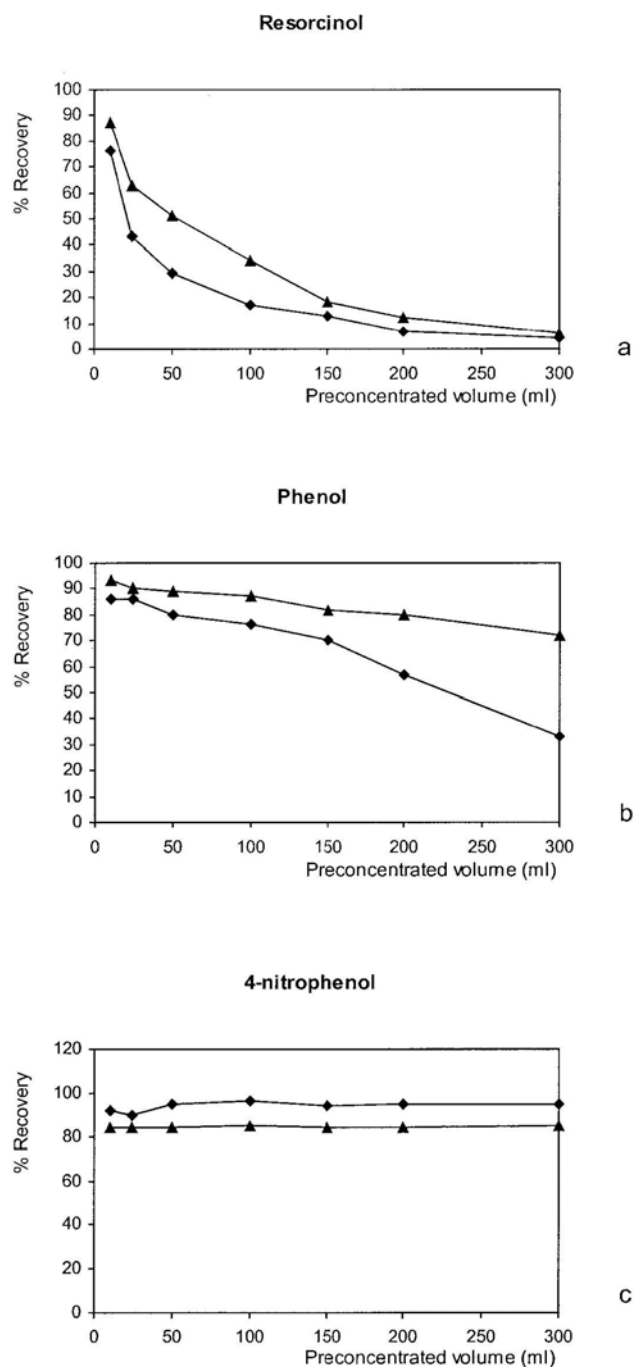


Figure 5. Comparison of the analyte recoveries using HXLGp (▲) (specific surface area = $908 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; 3.96 wt % O) and HXLGmix (◆) (specific surface area = $1889 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; 2.50 wt % O) at volumes of 10–300 mL for (a) resorcinol, (b) phenol, and (c) 4-nitrophenol.

5. 참고문헌

- 1) Davankov, V. A.; Tsyurupa, M. P. *React Polym* 1990, 13, 27.
- 2) Cortes, J. Ph.D. Thesis, University of Strathclyde, 2003.
- 3) Sychov, C. S.; Ilyin, M. M.; Davankov, V. A.; Sochilina, K. O. *J Chromatogr A* 2004, 1030, 17.
- 4) Li, A.; Zhang, Q.; Zhang, G.; Chen, J.; Fei, Z.; Liu, F. *Chemosphere* 2002, 47, 981.
- 5) Li, A.; Zhang, Q.; Chen, J.; Fei, Z.; Long, C. *React Funct Polym* 2001, 49, 225.