아미드옥심기와 인산기가 함유된 이온 교환 섬유의 합성 및 우라늄 흡착 특성

황택성† · 박진원
충남대학교 화학공학과
(2003년 1월 8일 접수, 2003년 5월 3일 채택)

Synthesis of Ion Exchange Fiber Containing Amidoxime and Phosphoric Acid Groups and Its Uranium Adsorption Properties

Taek-Sung Hwang† and Jin-Won Park
Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
†*e-mail : tshwang@cuvic.cnu.ac.kr*
(Received January 8, 2003;accepted May 3, 2003)

초록 : 전자선 전조사법을 이용하여 아크릴로니트릴 (AN)과 스티렌 (Sty)을 PP섬유에 그라프트반응시켜 PP-*g*-(AN/Sty) 공중합체를 합성하고, 이어서 아미드옥심화 및 인산화 반응을 수행하였다. 공단량체 중 AN의 양이 증가할수록 공중합체 내의 AN의 몰분율은 선형적으로 증가하였으며 공중합체 내에 그라프트 되어진 AN의 양은 공단량체 중 AN의 조성이 40 vol%에서 최대 45%를 나타내었다. 용매인 메탄올의 양이 증가함에 따라 공중합체 내에 도입되어진 AN의 몰분율은 감소하였다. 반응온도에 따른 공중합체의 그라프트율은 반응온도 50 ℃까지 선형적으로 증가하였으며 이후 평형에 도달하였다. 이온 교환 섬유에 도입되어진 아미드옥심기는 하이드록실아민의 양이 증가함에 따라 증가하였으며 하이드록실아민 농도 9 wt%에서 최대 5.8 mmol/g을 나타내었다. 공중합체에 도입되어진 인산기는 인산의 농도가 0.5 N까지 증가하는 경향을 나타내었으며 이후 감소하였다. 우라늄 흡착 실험 결과, 우라늄 흡착량은 이관능성 이온 교환 섬유가 아미드옥심화 이온 교환체 및 인산화 이온 교환체보다 우수한 흡착량을 나타내었다.

ABSTRACT : PP-*g*-(AN/Sty) was synthesized by grafting with acrylonitrile (AN) and styrene (Sty) onto PP staple fiber using an electron beam accelerator and followed by amidoximination and phosphorylation. Mole fraction of AN in the graft chain increased with the increase of the AN content in the monomer mixture. The highest AN grafting yield of 45% was obtained at a monomer ratio of 40 vol% AN/60 vol% Sty. Mole fraction of AN in the graft chain decreased with the increase of methanol amount used as solvent. As reaction temperature increased, the grafting yield of copolymer increased and reached equilibrium at 50 ℃. Amount of amidoxime group in fibrous ion exchanger was increased as increasing amount of hydroxylamine, and the maximum content of amidoxime group was observed at 5.8 mmol/g with the 9 wt% hydroxylamine concentration. Content of phosphorous group in fibrous ion exchanger increased up to 0.5 N phosphoric acid concentration, and then leveled off. The adsorption ability of the copolymer for uranyl ion by the chelating adsorbents was in the following order : bifunctional PP-*g*-(AN/Sty)〉 amidoximated PP-*g*-(AN/Sty) 〉 phosphorylated PP-*g*-(AN/Sty).

Keywords : *irradiation grafting, comonomer, amidoximation, phosphorylation.*

1. 서론

섬유상 이온 교환체는 합성 및 시스템의 구성이 용이하고, 균일한 관능기의 도입을 통하여 고도의 선택적 흡착능을 얻을 수 있으며 사용 수명이 길어 장기간 사용이 가능한 장점을 가지고 있어 많은 연구가 수행되어지고 있다.[1-4] 현재 섬유상 이온 교환체의 제조시 널리 사용되어지고 있는 방사선 및 전자선을 이용한 전

조사법은 질소분위기 상에서 기재에 라디칼을 생성시킨 후 단량체와의 접촉에 의해 중합시키는 방법이다.[5] 최근에는 이러한 방사선 중합법에 의한 이온 교환체의 제조시 합성한 소재의 단일작용기에 의한 흡착능에 한계가 있어 이종이상의 단량체를 일정비율로 혼합하여 공중합하고 여기에 여러 가지 작용기를 도입하고자 하는 연구가 수행되어지고 있다. 이 분야에 대한 최근 연구결과를 살펴보면 Nho 등은 PP 필름에 친수성을 부여하기 위하여 스티렌 (Sty)과 2-하이드록실 메타아크릴레이트 (HEMA)를 방사선 동시조사법으로 합성하였다.[6] 또한 El-Rehim 등은 카르복실기와 설폰산기를 동시에 갖는 이온 교환체의 합성을 위하여 Sty과 무수말레인산 단량체를 동시조사하여 그라프트 공중합하였다.[7] El-Sayed 등은 양이온 작용기와 음이온 작용기를 동시에 갖는 이온 교환막을 합성하기 위하여 아크릴산과 비닐 피리딘 단량체를 동시조사법에 의하여 그라프트시키고 이작용기를 도입한 후 이들의 중금속 흡착실험을 행한 결과 단일 작용기에 비하여 우수한 흡착성능을 나타낸다고 보고한 바 있다.[8] 한편, 아미드옥심기 및 인산기가 해수 중 우라늄 이온에 대한 선택 흡착능이 있음이 보고된 이후 이들 작용기를 이용한 해수 중 우라늄 이온의 회수에 관한 많은 연구가 수행되어왔으나 이들 두 작용기를 동시에 함유한 이온 교환체에 관한 연구는 전무한 실정이다.[9,10] 또한 아미드옥심기화 이온 교환체는 친수성이 낮아 우라늄 이온의 확산속도가 떨어져 해수로부터 우라늄 흡착능이 낮아지는 경향이 있다. 따라서 이온 교환 섬유의 친수성을 높여 흡착성능을 개선하기 위하여 아미드옥심화 이온 교환체에 아크릴산을 그라프트시켜 이관능성 이온 교환 섬유를 합성하는 연구가 진행되어지고 있다.[11] 그러나 아크릴산 도입으로 인한 카복실기 (-COOH)기는 친수성은 증가하지만 해수 중 우라늄에 대한 흡착능이 낮은 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 이관능성 이온 교환체에 흡착능 개선을 위해 해수 내 우라늄 이온에 비교적 선택성이 높은 아미드옥심기와 인산기가 동시에 도입된 친수화 2관능성 이온 교환 섬유를 여러 조건을 변화시켜 합성하였다. 또한 이온 교환 섬유의 합성에 미치는 공단량체의 조성비, 반응용매, 온도의 영향을 고찰하였고, 최적조건에서 합성된 이관능성 이온 교환 섬유의 해수로부터 우라늄 흡착성능을 시험하였다.

2. 실험

시약 및 재료. 기재(trunk polymer)로는 전방산업(주)에서 생산되어지는 중량 100 g/m^2, 섬유 직경 20 μm의 폴리프로필렌 (PP) 섬유를 사용하였고, 단량체인 아크릴로니트릴 (AN)과 스티렌 (Sty)은 Junsei Chemical사의 제품을 사용하였다. 관능화 시약으로 사용한 하이드로록실아민 (이하 HA라 칭함) (NH_2OH · HCl)과 인산 (이하 PAc라 칭함)은 Aldrich사의 특급시약을 사용하였으며, 메탄올, 벤젠 등의 용매는 덕산화학(주)의 1급 시약을 사용하였다. 흡착실험에 사용한 우라늄은 Merck사의 uranylnitrate [$[(UO_2)_3(NO_3)_3]$ · $6H_2O$]를 사용하였다.

그라프트 공중합. PP-*g*-(AN/Sty) 공중합체를 합성하기 위해 PP 섬유 10 g을 아세톤과 증류수로 세척한 후 60 ℃에서 건조하였다. 건조시킨 PP섬유를 PE 백에 넣어 질소 충진한 후 PE 백을 진공포장하여 E-beam 가속기로 총선량을 20 Mrad로 조사하였다. 조사한 PP 섬유에 그라프트 공중합을 수행하기 위하여 1 L 용량의 4구 반응기에 용매인 메탄올과 공단량체를 일정조성에 맞추어 총부피가 700 mL가 되도록 하였다. 또한 반응기에 냉각기, 온도계, 질소 및 기계식 교반기를 설치함으로써 첨가된 용매와 공단량체의 혼합과 기재와 공단량체의 접촉이 균일하도록 하였다. 이 때 전체 용액 중 용매의 조성과 공단량체 중 특정 단량체의 조성에 대한 그라프트율에 대한 영향을 고찰하기 위하여 Table 1의 합성조건에 따라 공중합체를 합성하였다.[12]

그라프트 반응 후 벤젠으로 단일 중합체 및 미반응 단량체를 완전히 제거하고 무게 감소가 없을 때까지 60 ℃ 이하에서 감압 건조 후, 식 (1)을 이용하여 그라프트율을 계산하였다.

$$\text{Degree of grafting (\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, W_1는 그라프트 공중합체의 무게, W_0은 PP의 무게를 나타낸다.

그라프트 공중합 반응 후 공중합체 내의 AN의 조성

Table 1. Synthetic Conditions of PP-*g*-(AN/Sty) Copolymer

Exp. No.	AN content in comonomer (vol%)	scontent in comonomer (vol%)	composition of Solvent (vol%)	reaction temperature (℃)	reaction time (hrs)
1	100	0			
2	80	20			
3	60	40	0, 20, 40,	30, 40 50,	5
4	40	60	60, 80	60, 70, 80	
5	20	80			
6	0	100			

을 확인하기 위하여 CE Instrument사 (model : EA 1110)의 원소 분석기를 이용하여 시료 중 질소성분의 함량을 분석하였다. 이때 원소분석은 시료를 완전 연소 후 연소가스를 흡수관에 흡수시켜 분석하였으며, 식 (2), (3), (4)를 이용하여 공중합체 중의 AN의 조성을 구하였다.

$$W_{AN} = \text{AN weight in the graft chain} = (\frac{x_N}{100}) \times W_1 (\frac{53}{14}) \quad (2)$$

$$W_{Sty} = \text{Sty weight in the graft chain} = (W_1 - W_0) - W_{AN} \quad (3)$$

$$\text{Mole fraction of AN units} = (W_{AN}/53)/(W_{AN}/53 + W_{Sty}/104) \quad (4)$$

여기서, W_0는 기재의 무게, W_1은 그라프트 반응 후의 무게, W_{AN}은 공중합체 내의 AN의 함량, W_{Sty}은 공중합체 내의 Sty의 함량, x_N은 공중합체 중 질소의 함량을 나타낸다.[11]

관능화 반응. PP-*g*-(AN/Sty) 공중합체에 우라늄에 선택흡착성이 있는 아미드옥심기[-CN(OH)(NH_2)]를 도입하기 위하여 Table 2와 같은 조건으로 아미드옥심화 반응을 수행하였다. 이때 관능화 시약인 HA는 NH_2OH·HCl의 상태의 것을 NaOH 표준용액으로 중화, 정제하여 HCl을 제거한 후 메탄올에 희석하여 사용하였다. 반응시 용매로는 메탄올과 증류수를 1 : 1(vol%)의 비율로 사용하였으며 반응 종료 후 반응 생성물을 메탄올과 탈이온수로 여러 번 반복세척하고 60 ℃ 진공오븐에서 24시간 건조 후[13] 식 (5), (6)에 의해 공중합체에 도입되어진 아미드옥심기와 아미드옥심화율을 계산하였다.

$$\text{Amoung of amidoxime groups}\,(mmol/g) = \frac{W_2 - W_1}{W_2} \times 1000 \quad (5)$$

$$\text{Conversion in amidoximat ion} = \frac{(W_2 - W_1)/33}{(W_1 - W_0)/53} \times 100 \quad (6)$$

여기서 W_0는 순수 PP의 무게, W_1과 W_2는 아미드옥심

Table 2. Amidoximation Conditions of PP-*g*-(AN/Sty) Copolymer

parameters	values
HA concentration (wt%)	3 9
cosolvent ratio in solution	methanol/H_2O = 1/1
reaction temperature (℃)	80
reaction time (hr)	12

Table 3. Condition of Phosphorylation

parameters	values
PAc concentration (N)	0.1, 0.3, 0.5, 1.0
benzene in solution (vol%)	60
reaction temperature (℃)	60
reaction time (hr)	3

화 전·후의 공중합체 무게를 나타내고, 33은 HA의 분자량, 53은 AN의 분자량을 나타낸다.

아미드옥심화 이온 교환 섬유에 인산기(-PO_3H)를 도입하여 친수성 이관능성 이온 교환 섬유를 합성하기 위하여 Table 3과 같은 조건으로 반응하였다. 반응시 용매는 벤젠을 전체 용액 중 60 vol%가 되도록 하여 사용하였으며 부반응을 최소화하기 위하여 불활성 기체 분위기로 반응시켰다. 반응 완료 후 생성물을 2시간 동안 교반하면서 수화시킨 후, 증류수와 메탄올로 충분히 수세하고 soxhlet에서 메탄올로 6시간 동안 세척한 후 건조하여 무게를 측정하고 식 (7)에 의해서 인산화율을 계산하였다.

$$\text{Amount of phophoric acid groups (mmol/g)} = \frac{(W_2 \times W_1)/81}{W_2} \times 1000 \quad (7)$$

여기서 W_1과 W_2는 인산화 전·후의 공중합체 무게를 나타내고, 81은 인산의 분자량을 나타낸다.

이온 교환 용량 측정. 합성한 이온 교환 섬유의 표준 이온 교환 용량을 측정하기 위하여 시료 0.1 g을 250 mL 삼각플라스크에 넣은 다음 0.1 N HCl 표준용액으로 총 부피가 50 mL 되도록 조절한 후 24시간 교반시켜 평형에 이르게 한 후 상등액 10 mL를 분취하여 페놀프탈레인 지시약을 넣고 0.1 N NaOH 표준용액으로 적정하고 식 (8)에 의하여 각 시료의 이온 교환 용량을 계산하였다.

$$\text{Capacity (meq/g)} = \frac{(V_{NaOH} \times N_{NaOH}) - 5 \times (V_{HCl} \times N_{HCl})}{\text{weight of fibrous ion exchanger}} \quad (8)$$

여기서 N_{HCl}은 HCl 표준용액의 노르말 농도이며, N_{NaOH} 및 V_{NaOH}는 각각 NaOH의 노르말 농도와 소비된 수산화나트륨의 mL 수이다.

함수율 측정. 합성한 공중합체 및 관능화 후의 공중합체의 함수율을 측정하기 위하여 건조된 시료 1 g을 50 mL 증류수에 침지시켜 팽윤시킨 후 습윤상태의 무게를 측정한 후 다음 식 (9)를 이용하여 공중합체의 함수율을 계산하였다.

$$\text{Water uptake}(\%) = \frac{(W_w \times W_g)}{W_g} \quad (9)$$

여기서 W_g는 건조섬유의 무게, W_w는 팽윤상태의 무게를 나타낸다.

3. 결과 및 토론

E-beam 전조사법으로 PP 섬유에 대한 AN 및 Sty 단량체 조성비를 달리하여 용매의 비가 40 vol%인 메탄올 용액에서 PP-*g*-(AN/Sty) 공중합체를 합성하고 그라프트율을 계산하였는데 그 결과가 Figure 1에 나타나 있다. Figure 1에서 보는 바와 같이 공단량체중 Sty의 조성이 60 vol%에서 그라프트율이 최대 250%이었으며 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 공단량체중 Sty의 양이 60 vol%까지 그라프트율이 최대로 나타나는 이유는 Sty 단량체의 반응성비가 AN 단량체의 반응성비보다 커 PP섬유의 표면의 활성화 라디칼과 먼저 반응하기 때문인 것으로 사료되어지며 그 이후의 조성에서 그라프트율이 감소하는 이유는 Sty 단량체가 PP섬유의 활성화 라디칼과 반응하기보다 Sty의 농도가 높아 폴리스티렌 단일 중합체를 형성하기 때문인 것으로 사료된다.

Figure 2는 PP 섬유에 대한 AN 및 Sty 단량체 조성비를 달리하여 합성한 공중합체 내의 AN의 몰분율과 공중합체 내에 도입되어진 순수한 AN의 그라프트율을 나타낸 것이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 공단량체중 AN의 양이 증가할수록 공중합체 내의 AN의 몰분율은 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반면 공중합체 내 AN의 조성은 공단량체 중 AN의 조성이 40 vol%일 때 0.4로 최대였으며 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 원인은 AN 분자보다 크기가 크고 반응성이 큰 Sty 단량체가 먼저 반응하여 AN이 활성화된 PP 섬유의 내부까지 확산하지 못하여 반응이 진행되지 않기 때문으로 사료된다.

Figure 3은 AN/Sty 공단량체의 조성비를 일정하게 하고 메탄올의 양을 변화시켜 그라프트 반응한 결과이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 단량체의 농도가 일정할 때 그라프트율은 메탄올의 양이 40 vol%에서 250%로 최대이었으며, 그 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 메탄올의 양에 따라 그라프트율이 달라지는 이유는 반응시 메탄올에 분산된 AN과 Sty의 점도가 달라지고, PP 섬유의 팽윤성에 차이가 있어 단량체들이 PP 섬유의 표면뿐만 아니라 섬유 내부까지 확산이 용이하게 되기 때문인 것으로 사료되어지며, 40 vol% 이상에서는 섬유의 팽윤성은 좋으나 단량체들의 농도가 낮아져 반응성이 떨어지기 때문에 그라프트율이 낮아

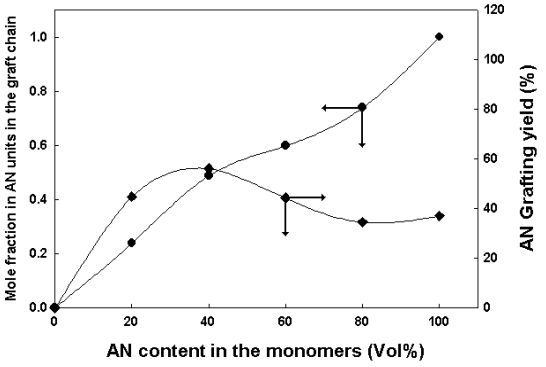

Figure 2. Relationship of mole fraction of AN in the graft chain, AN graft yield and AN content in the monomers (methanol 40 vol%, reaction temperature 50 °C, reaction time 5 hrs).

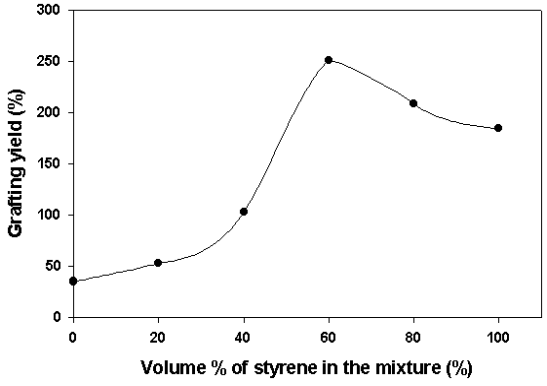

Figure 1. Grafting yield (%) of Sty and AN onto PP for various monomer content of AN/Sty (methanol 40 vol%, reaction temperature 50 °C, reaction time 5 hrs).

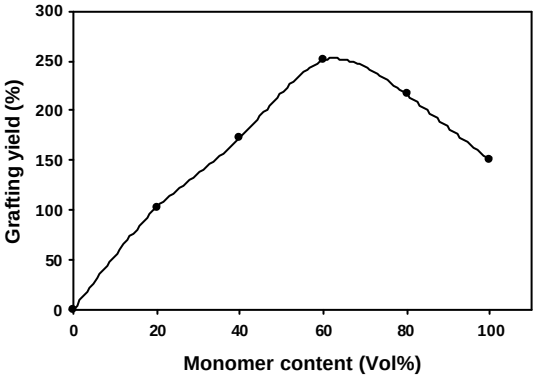

Figure 3. Grafting yield (%) of PP-*g*-(AN/Sty) graft copolymer for monomer content in solution (AN/Sty＝40/60, reaction temperature 50 °C, reacition time 5 hrs).

지는 것으로 판단되었다.

AN/Sty의 조성비를 40/60으로 고정하고 용매의 양을 변화시켜 합성한 공중합체 내의 AN의 몰분율과 공중합체 내에 도입되어진 순수한 AN의 그라프트율을 도시화한 결과가 Figure 4에 나타나 있다. Figure 4에서 보는 바와 같이 메탄올의 양이 증가함에 따라 공중합체 내의 AN의 몰분율은 80 vol%까지 서서히 감소하였으며 그 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 확인할 수 있는데 이는 메탄올이 첨가됨에 따라 PP 섬유가 팽윤되어 섬유 내부로 Sty의 확산과 더불어 그라프트 반응이 진행되기 때문인 것으로 사료되어진다. 반면 공중합체 내의 AN 그라프트율은 메탄올이 20 vol%에서 0.8로 최대이었으며 그 이상의 메탄올 양에서는 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과로부터 해수로부터 우라늄 흡착을 위한 아미드옥심기와 인산기를 동시에 갖는 친수성 공중합체를 합성하는데 있어 최적 용매의 양은 20 vol%임을 확인할 수 있었다.

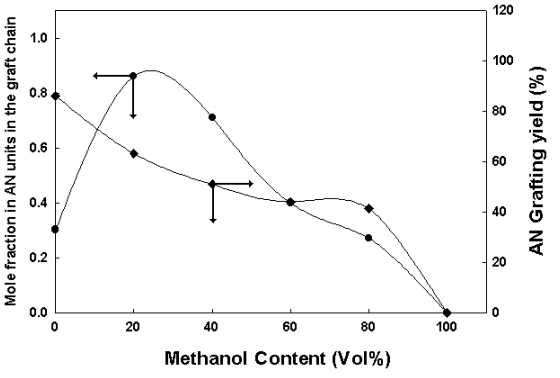

Figure 4. Relationship of mole fraction of AN in the graft chain, AN graft yield and methanol content in monomers (AN/Sty＝40/60, reaction temperature 50 ℃, reacition time 5 hrs).

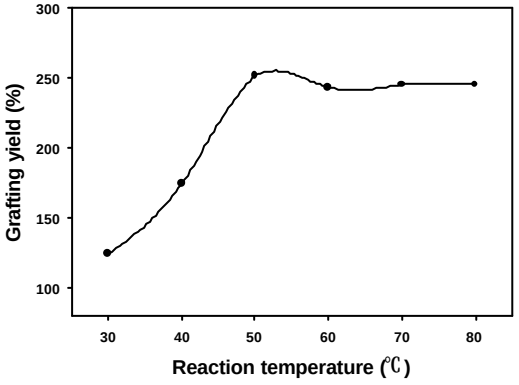

Figure 5. Grafting yield (%) of Sty and AN onto PP for various reaction temperature (AN/Sty＝30/70, methanol 40 vol%, reaction time 5 hrs).

Figure 5는 반응온도에 따른 PP-*g*-(AN/Sty) 공중합체의 그라프트율 변화를 나타낸 것이다. Figure 5에서 보는 바와 같이 50 ℃에서 그라프트율이 250%로 최대이었으며 그 이상의 반응온도에서는 약간 감소하는 경향을 나타내었고, 60 ℃ 이상에서는 거의 일정한 그라프트율을 나타내었다. 이는 온도가 증가함에 따라 공단량체의 반응속도가 증가하여 공중합체에 도입되어지는 양이 증가하기 때문이며 온도가 50 ℃ 이상으로 증가하면 공중합체에 그라프트되어지는 양보다 생성되어지는 단일 중합체의 양이 증가하게 되어 더 이상 그라프트율이 증가하지 않고 평형에 도달되어지는 것으로 사료되어진다.

Figure 6은 반응온도 변화에 따라 공중합체 내의 AN 몰분율과 AN의 그라프트율을 도시화한 결과로 Figure 6에서 보는 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 공중합체 중의 AN의 몰분율은 약간의 변화는 있으나 0.38로 거의 일정한 경향을 나타내었다. 또한 공중합체 중 AN의 양은 50 ℃에서 0.6으로 최대를 나타내었다. 이와 같은 결과는 반응온도가 증가함에 따라 AN의 반응속도가 Sty의 반응속도보다 빠르게 증가하기 때문으로 사료되어지며 50 ℃ 이상에서 공중합체 중 AN의 양이 감소하는 것은 단량체의 활성화가 커져 그라프트 공중합보다 단일 중합체 혹은 AN-Sty 공중합체의 생성량이 높아지기 때문으로 사료되었다.

Table 4와 5는 그라프트율이 250%로 최대인 PP-*g*-(AN/Sty)공중합체의 HA와 PAc를 이용한 관능화 반응결과를 나타낸 것으로 Table 4에서 보는 바와 같이 아미드옥심화 반응의 경우 HA의 농도가 증가함에 따라 증가하였고, 이온교환능 또한 증가하였으나 함수율은 HA 5 wt%일 때 최대 10.6으로 나타났다. 또한 Table 5에서 보는 바와 같이 인산화 반응결과 공중합체에 도입

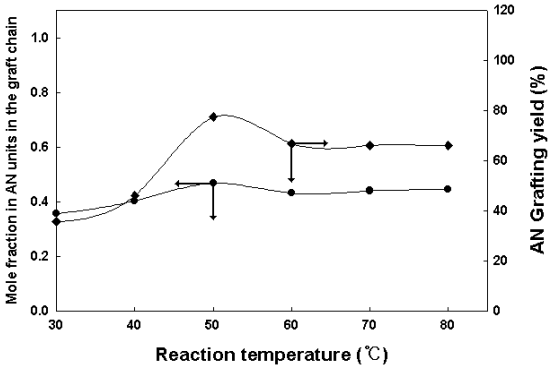

Figure 6. Relationship of mole fraction of AN in the graft chain, AN graft yield and AN content in the monomers (AN/Sty＝30/70, methanol 40 vol%, reaction time 5 hrs).

Table 4. Basic Properties of Amidoximated PP-*g*-(AN/Sty) Fibrous Ion Exchanger

material	HA (wt%)	conversion (%)	amount of AO groups	ion exchange capacity(meq/g)	water uptake (%)
amidoximated PP-*g*-(AN/Sty)	3	79.2	4.9	3.42	10.3
	5	83.2	5.4	3.61	10.6
	7	85.1	5.7	3.68	10.4
	9	85.7	5.8	3.70	10.1

Table 5. Basic Properties of Bifunctional PP-*g*-(AN/Sty) Fibrous Ion Exchanger

material	PAc	conversion (%)	amount of phosphorous groups	ion exchange capacity (meq/g)	water uptake (%)	degree of hydrolysis (%)
bifunctional PP-*g*-(AN/Sty)	0.1 N	26.4	2.6	3.81	31.5	15.2
	0.3 N	29.7	2.8	3.87	34.2	16.0
	0.5 N	33.5	3.1	3.93	35.9	17.4
	1.0 N	18.6	1.9	2.78	32.3	10.3

되어지는 인산기의 양은 PAc 농도가 0.5 N에서 3.1 mmol/g로 최대였으며 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 PAc의 농도가 증가함에 따라 도입되어지는 PAc의 양이 감소하는 경향을 나타내는 것은 공중합체에 도입되어진 아미드옥심기의 일부가 인산에 의해 가수분해되기 때문이며 이는 PAN 섬유가 산 가수분해에 의해 시아노기 (-C≡N)가 가수분해되어 전환율이 낮아진다는 Chin 등의[14] 연구결과와 잘 일치하였다.

해수로부터 우라늄 이온의 흡착실험은 50 ppm으로 제조한 모의용액으로부터 이관능성 PP-*g*-(AN/Sty), 아미드옥심화 PP-*g*-(AN/Sty) 및 인산화 PP-*g*-(AN/Sty) 이온 교환 섬유를 사용하여 pH 8에서 흡착시간의 변화에 따른 흡착성능을 시험하였는데 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다.

Figure 7에서 보는 바와 같이 우라늄 이온의 흡착량은 이온 교환 섬유 모두 흡착시간이 증가함에 따라 30시간까지 급격히 증가하였으며, 그 이후에서는 약간 증가하나 거의 일정한 경향을 보였다. 이때 우라늄의 흡착량은 인산화 PP-*g*-(AN/Sty), 아미드옥심화 PP-g-(AN/Sty) 및 이관능성 PP-*g*-(AN/Sty) 이온 교환체의 경우 각각 25.2, 45.8 51.3 meq/g으로 아미드옥심기와 인산기가 도입된 이관능성 이온 교환체가 가장 높게 나타났다. 이와 같이 인산화 이온 교환체의 우라늄에 대한 흡착량이 낮은 이유는 작용기인 인산기와 우라늄 이온과의 결합강도보다 인산기가 자체 해리되어지는 경향이 높아 우라늄 착물의 형성이 용이하지 않기 때문으로 사료되어진다. 반면 아미드옥심기와 인산기가 도입된 이관능성 이온 교환체의 경우 인산기에 의한 이온 교환체의 친수화도의 증가로 인하여 아미드옥심기가 우라늄 이온과의 착물형성이 증가하기 때문에 우라늄 흡착량이 증가하는 것으로 판단되었다.

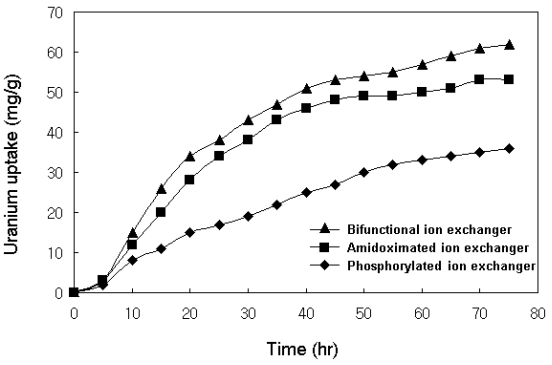

Figure 7. Uranium uptake of various ion exchangers. Adsorption conditions : continuous process, pH 8, degree of grafting 150%.

4. 결론

전자선 전조사법으로 PP섬유에 AN과 Sty을 그라프트시켜 이관능성 이온 교환 섬유를 합성하고 이들의 우라늄 흡착성능을 시험한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 공단량체 중 Sty의 조성이 증가함에 따라 공중합체의 그라프트율은 증가하는 경향을 나타내었으며 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 공단량체 중 AN의 양이 증가할수록 공중합체 내의 AN의 몰분율은 선형적으로 증가하였으며 공중합체 내에 AN의 조성은 공단량체 중 AN의 조성이 40 vol%에서 최대를 나타내었다.

2) 동일 조성에서의 용매로 사용한 메탄올의 양의 변화에 따른 공중합체의 그라프트율은 용매조성이 40 vol%까지 선형적으로 증가하고 그 이후 감소하는 경향을 나타내었으며, 메탄올의 양이 증가함에 따라 공중합체 내의 AN의 몰분율은 감소하였다.

3) 온도에 따른 PP-*g*-(AN/Sty) 공중합체의 그라프트율은 반응온도 50 ℃까지 선형적으로 증가하였으며 이후 일정하였으며 공중합체 내의 AN의 몰분율은 변화가 없었다.

4) 관능화 반응 결과 HA의 농도 9 wt%에서 아미드옥심기가 최대 5.8 mmol/g가 도입되었으며 PAc의 농도 0.5 N에서 인산기가 3.1 mmol/g 도입되었고 그 이상의 농도에서는 감소하였다.

5) 우라늄 이온의 흡착량은 이온 교환체 내의 친수화도의 증가로 인하여 작용기를 함유한 이온 교환체가 단

일 작용기를 함유한 이온 교환체보다 우수한 흡착능을 나타내었다.

감사의 글 : 본 연구는 해양수산개발사업의 일부로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. T. Hirotsu, A. Fujii, K. Sakane, S. Katoh, and K. Sugasaka, *Bull. Soc. Seawater Sci. Jpn.*, **35**, 16 (1981).
2. H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka, and E. Sugihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**. 1993 (1988).
3. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
4. S. H. Choi and Y. C. Nho, *Radi. Phys. Chem.*, **57**, 187 (2000).
5. A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, New York, 1962.
6. Y. C. Nho, J. L. Garnett, P. A. Dworjanyn, and H. C. Pyun, *Polymer(Korea)*, **16**, 115 (1992).
7. H. A. Abd El-Rehim, E. A. Hegazy, and A. El-Hag Ali, *Reac. Funct. Polym.*, **43**, 105 (2000).
8. El-Sayed A. Hegazy, H. A. Abd El-Rehim, and H. A. Shawky, *Radi. Phys. Chem.*, **57**, 85 (2000).
9. H. Egawa, *Polym. Proc. Jap.*, **32**, 38 (1983).
10. D. W. Jeon, *J. Kor. Fiber Soc.*, **23**, 65 (1986).
11. T. Kawai, K. Saito, K. Sugita, T. Kawakami, J. Kanno, A. Katakai, N. Seko, and T. Sugo, *Radi. Phys. Chem.*, **59**, 405 (2000).
12. K. S. Huh and G. S. Suh, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **29**, 63 (1991).
13. S. H. Choi and Y. C. Nho, *Radi. Phys. Chem.*, **58**, 187 (2000).
14. Y. G. Chin and S. C. Choi, *J. Kor. Soc. Clothing Textile*, **13**, 128 (1989).