

폴리스티렌誘導體系 킬레이트樹脂의 合成 및 그 吸着特性에 관한 研究

崔奎碩 · 鄭宅相* · 朴基東 · 韓勝旭

漢陽大學校 工業化學科

*京畿工業專門大學 工業化學科

(1982년 11월 19일 접수, 1982년 12월 30일 심사완료)

要旨: 스티렌-디비닐벤젠 共重合體(DVB 3%)를 合成하여 클로로메틸화反應으로 $-CH_2Cl$ 기를 導入시킨후 디에틸렌트리아민(A_{28}), 트리에틸렌테트라민(A_{34}), 테트라에틸렌펜타민(A_{46})등의 아민류와 反應시켜 아미노화폴리스티렌계 킬레이트樹脂를 合成하였으며, 또한 2-메틸-2-옥사졸린과 反應시켜 그라프트共重合體인 폴리(스티렌-g-에틸렌이민) 킬레이트樹脂(MH樹脂)를 合成하였다. 이樹脂들을 다시 카르복시메틸화시켜 카르복시메틸화誘導體系 킬레이트樹脂를 合成하였고 이樹脂들의 重金屬이온들(Hg^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} 및 Cr^{+6})에 대한 吸着特性을 檢討하였다.

아미노화킬레이트樹脂의 경우 Hg^{++} 이온에 대한 吸着能은 한결같이 95%이상으로 좋았으며 A_{28} , A_{34} , A_{46} 樹脂들에 대한 吸着能의 順序는 pH 4.5이상에서 $Hg^{++} > Cr^{+6} > Cd^{++} > Pb^{++}$ 이지만 MH樹脂의 경우는 $Hg^{++} > Pb^{++} > Cd^{++} > Cr^{+6}$ 의 順序였다. 아미노화 및 카르복시메틸화樹脂의 吸着能을 比較해보면 Cr^{+6} 이온의 경우는 카르복시메틸화로 크게 向上되었으나 Hg^{++} 및 Cd^{++} 이온에 대해서는 改善되지 않았다. 또한 Hg^{++} 이온이 Na^+ 와 Ca^{++} 이온과 混合溶液을 이룰때의 吸着能은 單獨溶液인 경우와 거의 같았다. EDTA와 類似構造의 리간드를 결사슬에 가진 카르복시메틸화樹脂의 吸着能이 低分子인 EDTA에 대한 安定度常數의 順序인 $Hg^{++} > Pb^{++} > Cd^{++}$ 와 一致하는 興味있는 事實이 觀測되었다.

1. 序 論

폴리스티렌의 호모폴리머나 스티렌-디비닐벤젠 共重合體의 클로로메틸화에 관해서는 Jones¹, Pepper² 등을 위시해서 많은 研究者들³⁻⁹에 의해서 發表되고 있다.

클로로메틸화 폴리스티렌의 아미노화에 관해서는 Wolf¹⁰, Freeman¹¹, Smets¹²등을 위시해서 최근에 와서는 Szabedka¹³등에 의해서도 詳細히 研究되고 있다. 또한 Kuhn¹⁴⁻¹⁷등도 陰이온交換樹脂의 製造를 위해서 아미노화 폴리스티렌 誘導體의 合成에 관하여 研究結果를 發表하고 있다.

Manecke¹⁸, Kosaka¹⁹등과 Okawara²⁰⁻²²등은 클로로아세트산의 나트륨염을 처리하여 카르복시메틸화시켜 카르복시메틸화 폴리스티렌계 킬레이트樹脂에 관한 研究結果를 發表하고 있으며, Wolf와 Hering¹⁰은 클로로메틸화 스티렌-디비닐벤젠 共重合體를 에틸렌디아민트리아세트산의 트리에틸에스테르와 反應시킨후 水酸化나트륨으로 加水分解하여 킬레이트樹脂를 얻은 結果를 發表하고 있다.

最近 Saegusa²³등은 클로로메틸화 폴리스티렌을 2-메틸-2-옥사졸린과 反應시킨후 알칼리 加水分解로 폴리(스티렌-g-에틸렌이민) 共重合體形 킬레이트樹脂의 合成에 관하여 發表하고 있다. 그

밖에 Nattrass²⁴는 염화아세틸과 메틸알을 클로로메틸화제로 사용하여 싼값으로製造하는 방식을 強調하고 있다.

本研究는 스티렌-디비닐벤젠 共重合體를 合成하고 여기에 클로로메틸메틸에테르를 작용시켜 클로로메틸화 共重合體를 合成하여, 이를 다시 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민등과 반응시켜 아미노화폴리스티렌誘導體를 合成하였으며, 아울러 2-메틸-2-옥사졸린과 反應시켜 그라프트 共重合體인 폴리(스티렌-g-에틸렌이민)을 合成하였다. 또한 이들 아미노화誘導體를 다시 카르복시메틸화시켜 새로운 chelating group을 導入시킨 카르복시메틸화誘導體系 킬레이트樹脂를 合成하였다.

이들 아미노화 및 카르복시메틸화 폴리스티렌誘導體系 킬레이트樹脂의 Hg^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} 및 Cr^{+6} 등의 重金屬이온들에 대한 吸着特性을 檢討하였으며, 또한 이들 重金屬이온들이 어떤 ligand와의 吸着에 있어서 選擇性이 있는가를 밝혔다.

2. 實 驗

2.1 試藥

스티렌과 디비닐벤젠單量體는 日本 Wako Chemical Co.製 試藥 1級을 減壓蒸溜로 精製한후 사용하였으며, 과산화벤조일(BPO), PVA는 日本 Kanto Chemical Co.製 試藥 1級을 그대로 사용하였다. 클로로메틸 메틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민등은 日本 Tokyo Kasei製 試藥 1級을, 2-메틸-2-옥사졸린(MeOZO)은 美國 Aldrich Chemical Co.製 試藥 1級을 減壓蒸溜로 精製하여 사용하였다. 그밖의 溶媒類 및 鹽類等은 日本 Kanto Chemical Co.製의 試藥 1級을 사용하였다.

2.2 스티렌-디비닐벤젠(DVB3%) 共重合體의 製造

單量體는 10% 水酸化나트륨 水溶液을 가해서 흔들어서 重合禁止劑를 除去하고 蒸溜水로 씻은후 鹽化칼슘으로 脫水시키고 減壓蒸溜로 精製하였다. 디비닐벤젠의 減壓蒸溜時에는 小量의 重合禁止劑를 사용하였다.

窒素氣流中에서 500mg의 PVA를 300ml의 蒸溜水에 50°C에서 녹이고, 이 溶液에 50ml의 스티렌單量體와 1.6ml의 DVB에 BPO 0.5g을 녹인 溶液을 一定한 速度로 攪拌하면서 滴加하여 90°C에서 7時間 反應시킨후 室溫까지 冷却시키고 濾過하였다. 이 反應生成物을 메탄올로 충분히 씻고 眞空乾燥하여 共重合體를 얻었다.

2.3 共重合體의 클로로메틸화

클로로메틸 메틸 에테르(CME) 250ml에 共重合體 50g을 가하여 25°C에서 1時間동안 膨潤시킨후 CME 50ml에 $SnCl_4$ 12.5g을 녹인 溶液을 攪拌하면서 滴加하고, 還流溫度(58°C)에서 3時間동안 反應시켰다. 反應이 進行됨에 따라 棕色이 암갈색으로 變하였다. 常溫에서 冷却시킨후 濾過하고, 물-디옥산(1:1)溶液과 10%(v/v) HCl을 함유한 디옥산溶液으로 씻은후 디옥산만으로 씻고, 메탄올의 양을 점차 增加시키면서 디옥산과 混合한 溶液으로 충분히 씻고 마지막으로 메탄올만으로 씻은후 眞空乾燥시켜 白色粉末을 얻었다.

2.4 클로로메틸화 共重合體의 아미노화

사용한 아민: 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민. 클로로메틸화 스티렌-디비닐벤젠 共重合體 5g에 디옥산 25ml를 가하여 1時間동안 膨潤시킨후 KI 5.8g을 가하고 1時間동안 攪拌시키고, 窒素氣流中에서 위의 아민 25ml씩을 각각 試驗管에 넣고 封管하여 0°C에서 24時間동안 가끔 흔들어서 주면서 反應시킨후 電氣振盪機를 사용하여 흔들어서 常溫에서 48時間동안 反應시켰다. 生成物을 濾過하고 2N HCl로 2일간 씻고 0.1N NaOH溶液과 2N HCl溶液을 교대로 3번정도 씻은다음 2N NaCl水溶液으로 3회 씻은후 마지막으로 염소음이온이 없을때까지 씻고 70~80°C에서 眞空乾燥시켰다.

2.5 폴리(스티렌-g-메틸옥사졸린)의 合成

클로로메틸화 스티렌-디비닐벤젠 共重合體 5g을 DMF 50ml에 1時間 膨潤시킨 후 濾過하여 DMF溶媒를 除去하고 重合管으로 옮긴다. 여기에 KI 5.8g 및 MeOZO 36ml를 가하고 窒素氣流中에서 封管한후 80°C의 恒溫水槽中에서 30時間동안 電氣振盪機로 흔들면서 反應시켰다. 開管

하고 反應生成物을 Soxhlet抽出器로 6時間 메탄올로 還流溫度에서 抽出하여 MeOZO의 호모폴리머를 除去한 다음 生成物을 眞空乾燥器內에서 70°C에서 충분히 乾燥시켰다.

2.6 폴리(스티렌-g-에틸렌이민)의 合成

폴리(스티렌-g-에틸렌옥사졸린) 5g에 NaOH 3.7g과 물 15ml를 가하여 窒素氣流下에서 封管하고 80°C의 恒溫水槽中에서 40時間 反應시켰다. 生成物은 물로 충분히 씻어 알칼리를 除去하고 70°C에서 眞空乾燥시켰다.

2.7 아미노화樹脂의 카르복시메틸화

폴리(스티렌-g-에틸렌이민)樹脂를 포함해서 2.4에서 合成한 아미노화樹脂 各 5g에 45g의 모노클로로아세트산을 138ml의 蒸溜水에 녹인 溶液을 가하고 NaOH溶液으로 pH가 10정도의 알칼리성이 되게하여 70°C에서 pH의 變化가 없을때까지 反應시켰다(약 33時間). 生成物을 濾過하고 蒸溜水로 충분히 씻은후 70°C에서 眞空乾燥시켰다.

2.8 鹽素定量(Volhard法)

鹽素含有樹脂 20mg에 乾燥한 녹말 0.06g, Na_2O_2 1g을 Parr Bomb에 넣고 燃燒分解시켜 生成된 鹽素生成物을 蒸溜水로 씻어내어 Na_2O_2 를 分解시키기 위해서 15분동안 끓인후 過量의 窒酸銀으로 鹽化銀을 沈澱시키고 남아있는 AgNO_3 를 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 를 指示藥으로 하여 NH_4CNS 로 逆滴定하여 鹽素를 定量하였다.

2.10 窒素定量

Kjeldahl法으로 定量하였다.

2.10 吸着實驗

Hg^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} 및 Cr^{+6} 이온의 100ppm溶液

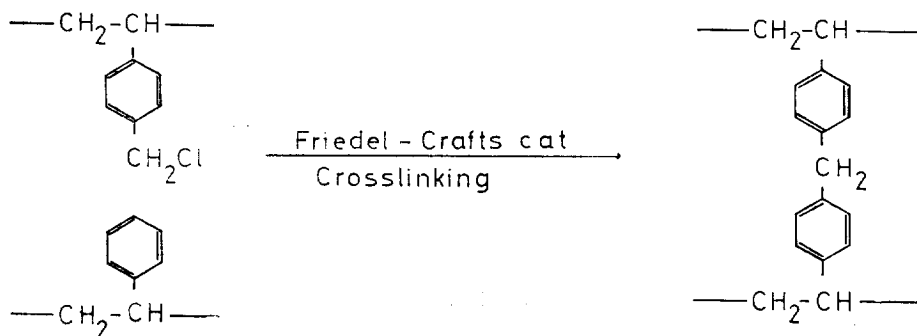
25ml에 위에서 만든 아미노화樹脂와 카르복시메틸화樹脂를 0.15g씩 각각 가한후 가끔 흔들어 주면서 48時間 室溫에서 방치시킨후 여과하고 잔존이온을 分析하였다. 또한 混合이온溶液에 대한 吸着實驗은 Hg^{++} 이온의 50ppm용액 10ml에 Na^{++} 와 Ca^{++} 이온의 1000ppm용액을 각각 10ml씩을 가한 混合溶液 30ml에 아미노화樹脂 0.2g씩을 각각 가하여 混合시킨후 分析하였다.

2.11 重金屬이온의 定量分析

2.10에서 吸着實驗이 끝난 여액을 Cd^{++} 이온溶液은 $\frac{1}{50}$ 로, Pb^{++} 이온용액은 $\frac{1}{6}$ 로, Cr^{+6} 이온용액은 $\frac{1}{20}$ 로 각각 稀釋하여 Atomic Adsorption Spectrometer (Perkin Elmer Model 5000)을 이용하여 남은 重金屬이온들의 濃度を 測定했으며, Hg^{++} 이온은 Shimadzu-Bausch & Lomb Spectronic 20을 사용하여 디티존法에 의한 比色法으로 分析하였다. 즉 既知濃度の 溶液으로 檢量線을 작성하고 未知濃度の 溶液에 대한 透過率을 읽어 檢量線에 의거 濃度を 決定하였다.

3. 結果 및 考察

스티렌-디비닐벤젠 共重合體의 클로로메틸화는 完만한 觸媒인 SnCl_4 를 사용하고 촉매의 물비는 共重合體 構造單位 式量 1몰에 대하여 0.1로 하였으며 젤화를 防止하기 위해서 58°C에서 3時間동안 反應시켰다. 이때 反應溫度가 더 높든지 또는 反應時間을 더 길게하면 다음과 같은 Friedel-Crafts反應이 일어나 架橋化가 進行되는 것으로 알려져 있다³.



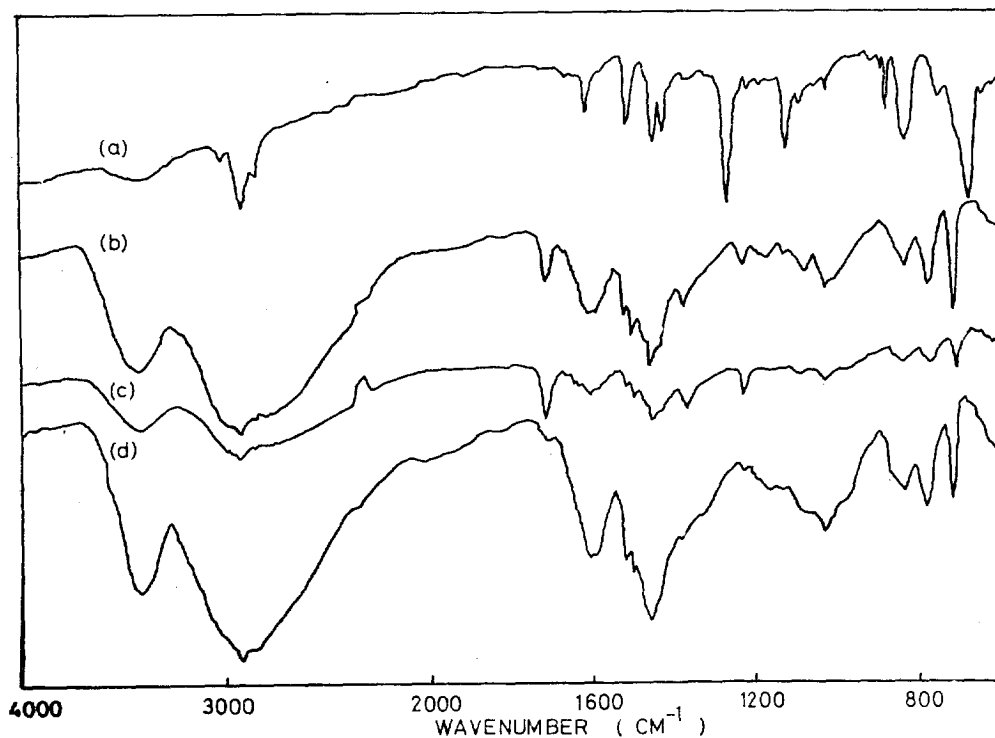


Fig. 1. IR spectra of polymer: (a) Chloromethylated styrene-divinylbenzene copolymer (DVB 3%) (b) A_{23} resin (c) A_{34} resin (d) A_{46} resin.

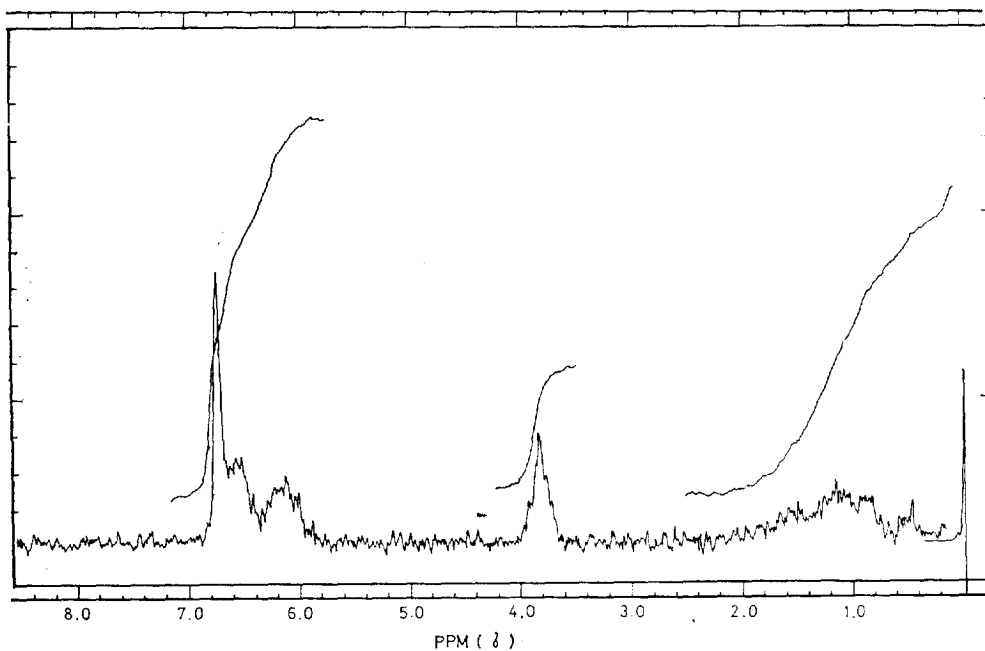
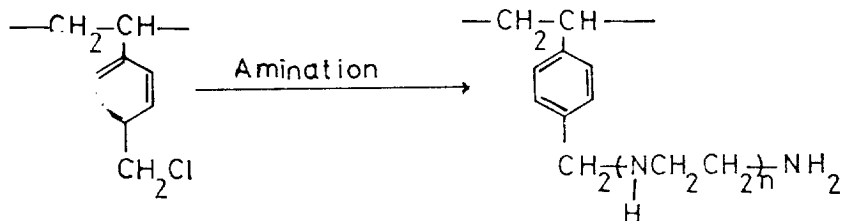


Fig. 2. NMR spectrum of chloromethylated styrene-divinylbenzene copolymer (DVB 3%) (in C_6D_6).

鹽素分析 結果로부터 [計算한 클로로메틸화도는 78%이었다. Fig.1에서 알 수 있는 바와같이 1260cm^{-1} 에 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 에 歸屬되는 강한 吸收가 觀測되며, 또 Fig.2의 NMR스펙트럼을 보면 $\delta 3.83$ 에서 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 중의 2H에 歸屬되는 吸收가 觀測되고 있다.

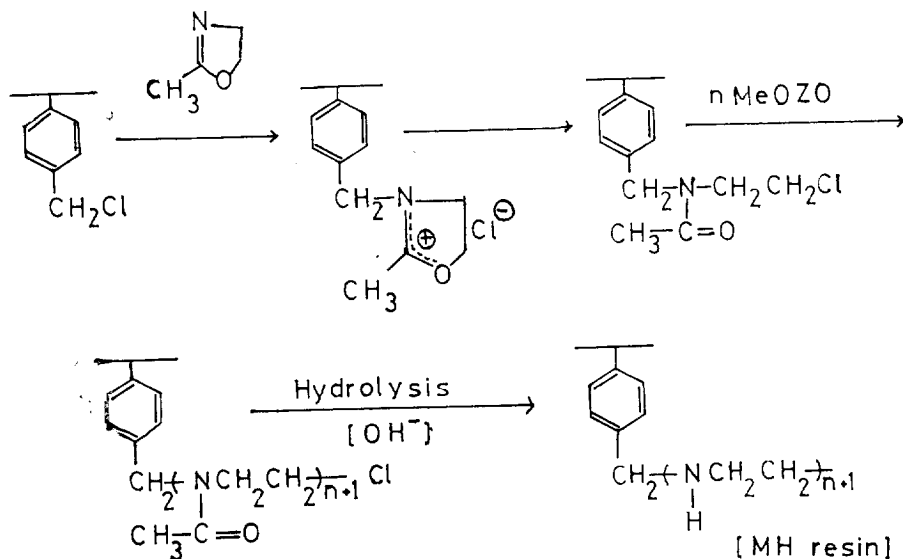
클로로메틸화 폴리스티렌의 A_{23} , A_{34} , A_{45} 등의 아민류와의 反應으로 生成된 樹脂(각각 A_{23} 樹脂, A_{34} 樹脂, A_{45} 樹脂로 命名)들의 生成率은 殘存 Cl 및 N定量값들로부터 計算한 結果는 Table I과 같다.



- $n=2$, Diethylenetriamine : A_{23} resin
 $n=3$, Triethylenetetramine : A_{34} resin
 $n=4$, Tetraethylenepentamine : A_{45} resin

Table I. Amination of Chloromethylated Copolymers(Pst- CH_2Cl)

Sample No.	Pst- CH_2Cl (g)	Amine (ml)	KI (g)	Swelling Agent(ml) (dioxane)	Reaction Time at Room Temp. (hr)	Yield (g)	N%	Cl%		Degree of Amination (%)
								initial	final	
A_{23}	5	25	5.8	25	48	5.769	11.76	18, 165	4.44	85.7
A_{34}	5	25	5.8	25	48	6.624	12.69	18, 165	1.78	77.5
A_{45}	5	25	5.8	25	48	7.362	13.80	18, 165	2.66	89.0



이들 樹脂들의 IR스펙트럼을 Fig.1에 나타내었다. 3400cm^{-1} 에서 ν_{NH} 가 觀測되고 δ -Scissoring-NH- $1600\sim 1640\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-N}}$ 1150cm^{-1} 및 $\delta_{\text{OOP-NH-}}$ 780cm^{-1} 등이 觀測된다.

폴리스티렌에 폴리에틸렌이민을 그래프트시킨 共重合體를 合成할 目的으로 클로로메틸화폴리스티렌을 MeOZO와 共重合시킨 結果는 Table II와 같다. 이를 다시 알칼리로 加水分解하여 폴리(스티렌-g-에틸렌이민) 共重合體를 合成하였는데 (收率 82.5%)이 生成物의 IR스펙트럼을 Fig.3에 나타내었다.

Fig.3에서 알 수 있는 바와같이 MeOZO와의 共

重合體의 경우는 1740cm^{-1} 에 카르보닐기에 歸屬되는 강한 吸收가 觀測되나 加水分解시킨 폴리(스티렌-g-에틸렌이민)의 스펙트럼에서는 카르보닐기에 歸屬된 吸收가 완전히 없어지고 ν_{NH} 3430cm^{-1} , δ scissoring -NH- 1640cm^{-1} , $\nu_{\text{C-N}}$ 1135cm^{-1} , 및 δ_{OOP} 780cm^{-1} 등이 觀測되어 폴리에틸렌이민이 그래프트된 共重合體임을 確認할 수 있다. Table II에서 알 수 있는 바와같이 N% 分析값으로부터 計算하면 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 1몰당 MeOZO가 18몰 結合된 構造이고 따라서 겔사슬($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)_n의 重合度(n)는 18程度임을 알 수 있다.

A₂₃樹脂, A₃₄樹脂, A₄₅樹脂 및 MH樹脂들의

Table II. Graft Copolymerization of MeOZO onto Chloromethylated Copolymer for 30 hr at 80°C

Resin	Pst-CH ₂ Cl (g)	MeOZO (ml)	KI (g)	Yield (g)		Conversion (%)		N(%) in Graft Copolymer	MeOZO unit in Graft Copolymer (m mol/g)	Grafted MeOZO mol /CH ₂ Cl mol
				Graft Copolymer	Homopolymer of MeOZO	Graft Copolymer	Homopolymer of MeOZO			
MH	5	36	5.8	26.19	14.81	58.86	41.14	14.08	10.02	18.4

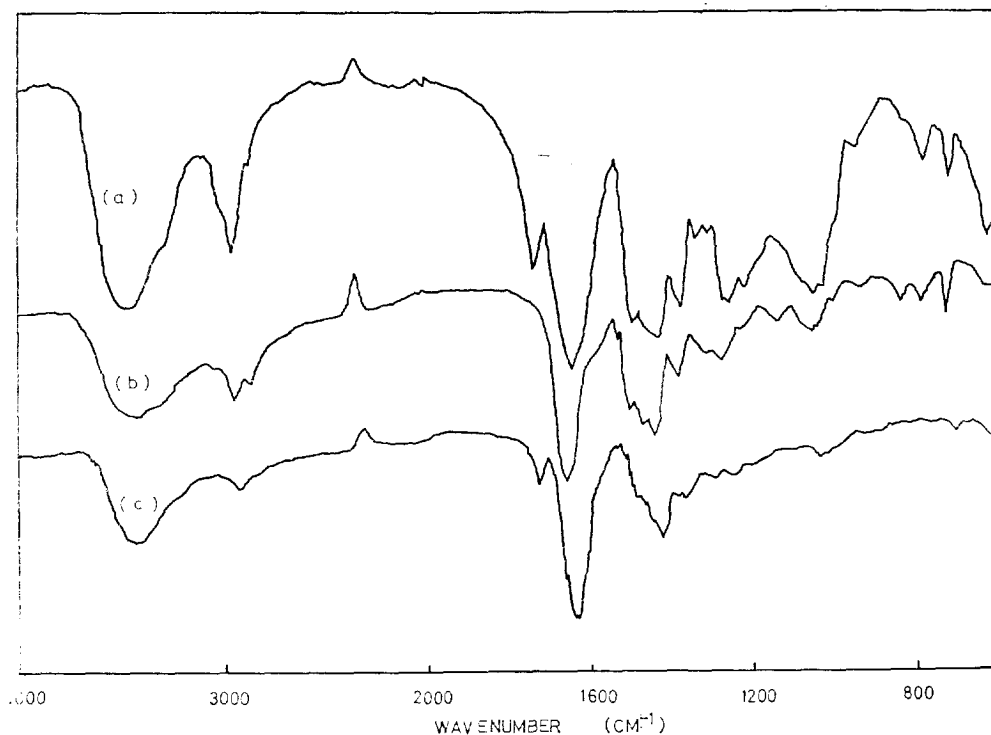


Fig. 3. IR spectra of polymer: (a) Poly (styrene-g-MeOZO) (b) MH resin (c) MHCM resin.

Hg⁺⁺이온에 대한 吸着能은 한결같이 優秀하며 pH增加와 더불어 增加하고 pH 5以上에서는 95% 이상의 좋은 吸着能을 나타내고 있다(Fig.4). Cd⁺⁺이온에 대한 樹脂들의 吸着能은 MH樹脂만이 좋은 吸着能을 나타내어 pH增加와 더불어 增加하고, pH 6에서 96%의 좋은 吸着能을 나타내나, A₂₃樹脂, A₃₄樹脂, A₄₅樹脂등은 pH增加와 더불어 다소의 吸着能 增加現象을 보이나 대체로 20%미만이다(Fig.5).

Pb⁺⁺이온에 대한 각 樹脂들의 吸着能도 Cd⁺⁺이온의 경우와 대체로 비슷한 傾向을 나타내고 있다(Fig.6). 다만 A₂₃樹脂, A₃₄樹脂, A₄₅樹脂들의 吸着能이 대개 20%程度이나 pH增加와 더불어 조금씩 減小하고 있는 것이 對照의이다.

그러나 Cr⁺⁶이온에 대한 이들 樹脂들의 吸着能은 전혀 다른 傾向을 나타내고 있으며 A₂₃樹脂, A₃₄樹脂, A₄₅樹脂들의 吸着能이 pH增加와 더불어 增加하는 傾向을 나타내어 pH 4.5에서 A₂₃樹脂가 60%까지 吸着能이 增大되고 있는데 반해서

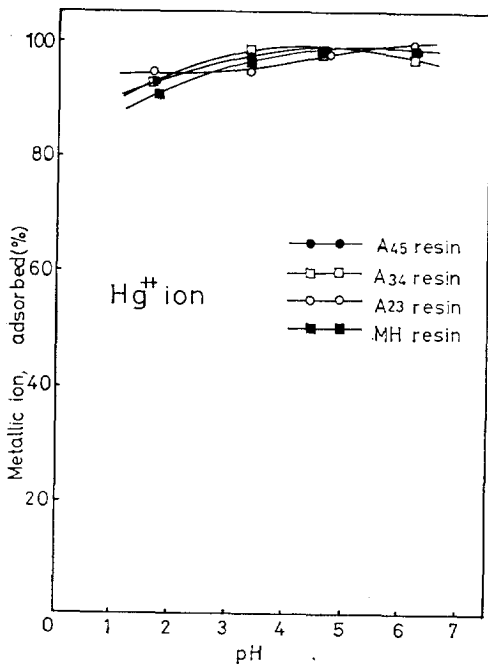


Fig. 4. The adsorption rate of Hg⁺⁺ ion (100ppm) with the variation of pH to the aminated resins.

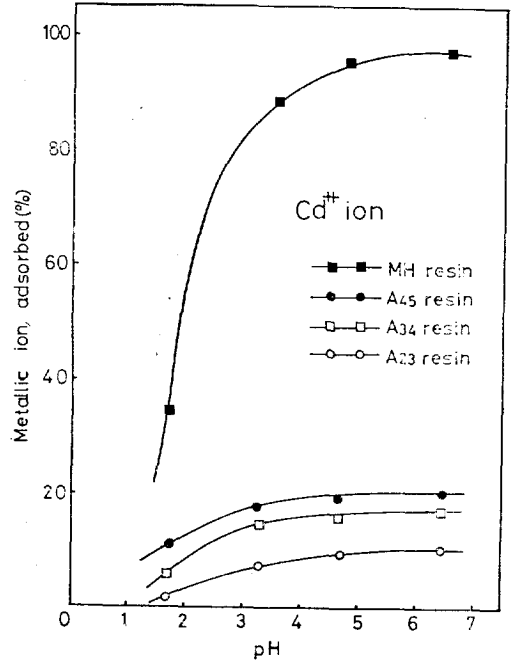


Fig. 5. The adsorption rate of Cd⁺⁺ ion (100ppm) with the variation of pH to the aminated resins.

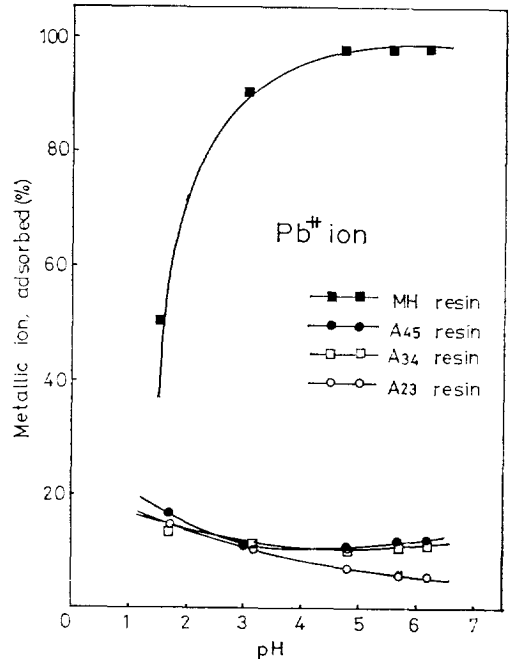


Fig. 6. The adsorption rate of Pb⁺⁺ ion (100ppm) with the variation of pH to the aminated resins.

MH樹脂는 pH 3.0에서 最高값(80%)을 나타내었다가 그 이상에서는 吸着能이 급격히 減小하고 pH 6부근에서는 거의 吸着을 하지 않고 있다 (Fig.7).

이와같이 重金屬이온들에 대한 吸着能을 綜合해 보면 아민계 리간드가 Hg^{++} 이온에 대하여 좋은 親和力을 나타내고 Pb^{++} 와 Cd^{++} 이온은 配位 가능한 리간드의 사슬길 이와 關係되며, $-NHCH_2CH_2-$ 單位가 많을수록 配位가 용이해지고 吸着能이 增大하는 現象을 나타내고 있으나, Cr^{+6} 이온의 경우는 實驗한 다른 重金屬이온들과는 吸着特性이 다르며 酸性領域에서 A_{23} 樹脂, A_{34} 樹脂, A_{45} 樹脂들에 대한 吸着能이 비교적 높고(pH 5에서 50~60%). MH樹脂에 대해서는 pH에 極히 敏感한(pH 3에서 最高값) 特性이 觀測되고 있다.

또한 樹脂별로 綜合해 보면 A_{23} , A_{34} , A_{45} 樹脂들의 이들 重金屬이온들에 대한 吸着能은 pH 4.5 이상에서 $Hg^{++} > Cr^{+6} > Cd^{++} > Pb^{++}$ 의 順序로 吸着能이 작아지는 傾向을 나타내고 있다(Fig.8, 9,

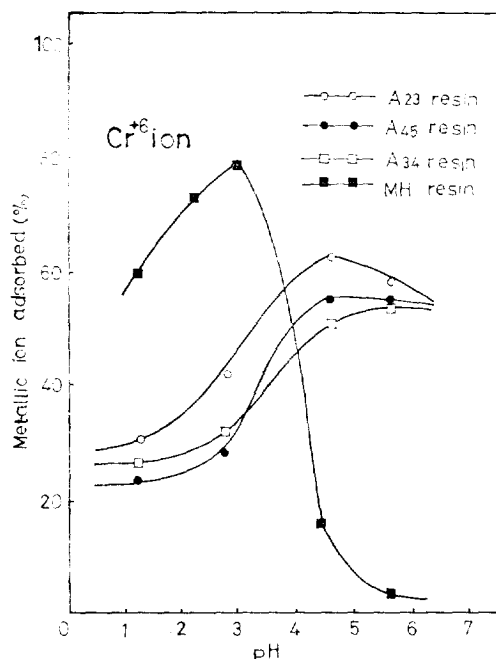


Fig. 7. The adsorption rate of Cr^{+6} ion (100ppm) with the variation of pH to the aminated resins

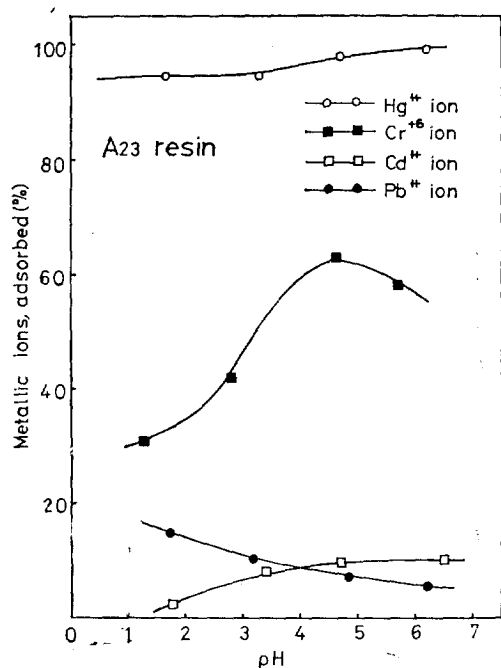


Fig. 8. The adsorptivity of heavy metal ions with the variation of pH to the aminated chelating resin, A_2 resin.

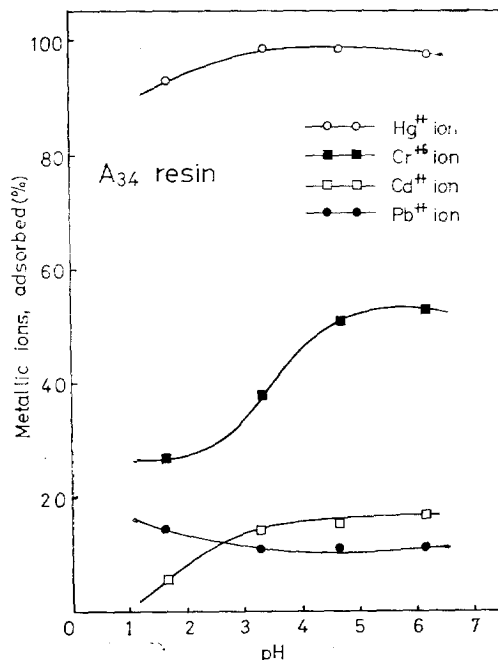


Fig. 9. The adsorptivity of heavy metal ions with the variation of pH to the aminated chelating resin, A_{34} resin

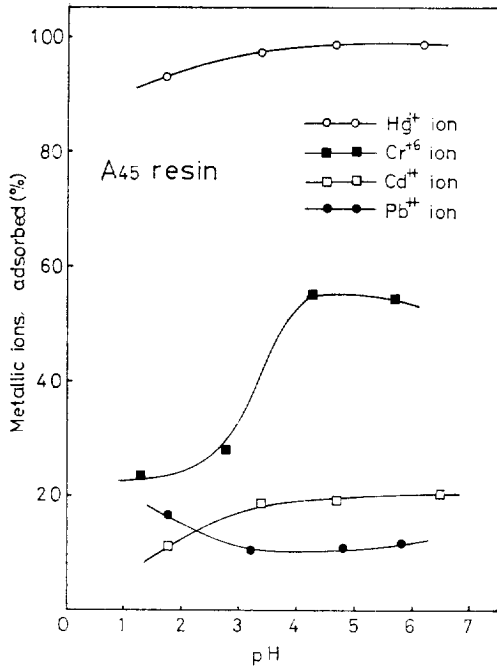


Fig. 10. The adsorptivity of heavy metal ions with the variation of pH to the aminated chelating resin, A₄₅ resin.

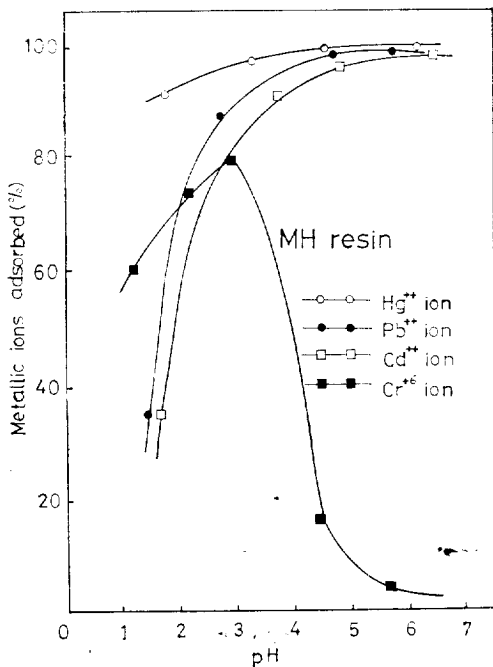


Fig. 11. The adsorptivity of heavy metal ions with the variation of pH to the aminated chelating resin, MH resin.

10).

MH樹脂의 경우는 Fig.11에서 알 수 있는 바와 같이 Cr³⁺이온을 除外하고는 pH 5이상에서 거의 100%의 좋은 吸着能을 나타내고 있으며 Cr³⁺이온에 대해서는 앞에서 설명한 바와같이 pH 3.0에서 最高값인 80%의 吸着能을 나타내고 있다.

이들 아미노화樹脂를 카르복시메틸화로 카르복시메틸기를 導入시켜도 Hg²⁺이온의 경우는 오히려 아미노화樹脂쪽이 좀더 나은 吸着能을 나타내고 또한 窒素리간드의 數에 따른 吸着能 增加現象은 그다지 觀測되지 않고 있다(Fig.12).

Cd²⁺이온과 Pb²⁺이온의 경우는 Hg²⁺이온과는 달리 配位 가능한 窒素리간드의 數에 敏感하여 그 數가 많을수록 아미노화樹脂의 경우 吸着能이 현저히 增加하고 있는 반면(Fig. 13, 14) 카르복시메틸화樹脂는 窒素리간드수 5까지는 완만한 吸着能의 增加現象이 觀測되나, 窒素리간드수 18의 경우는 오히려 類似아민의 경우에 비해서 훨씬 떨어진다. 이 現象은 긴 2차아민사슬에 部分的으

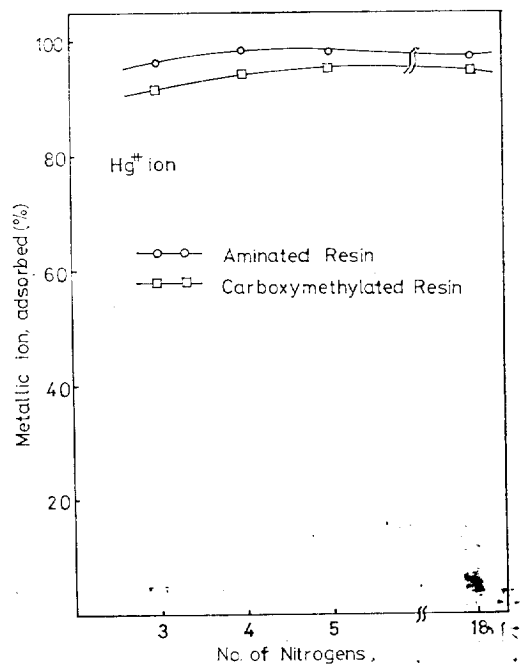
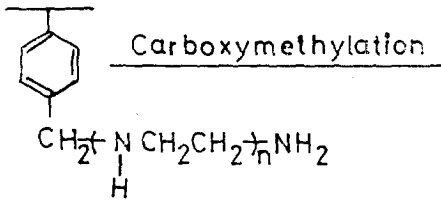


Fig. 12. The adsorption rate of Hg²⁺ ion with the variation of the number of nitrogen in the ligand to the aminated and carboxymethylated resins

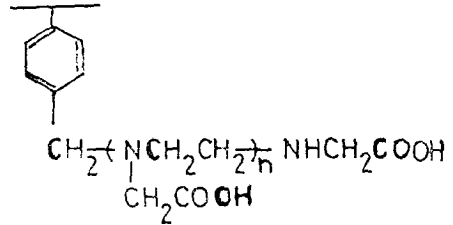


n=2, A₂₃ resin

n=3, A₃₄ resin

n=4, A₄₅ resin

n=18, MH resin



A₂₃CM resin

A₃₄CM resin

A₄₅CM resin

MHCM resin

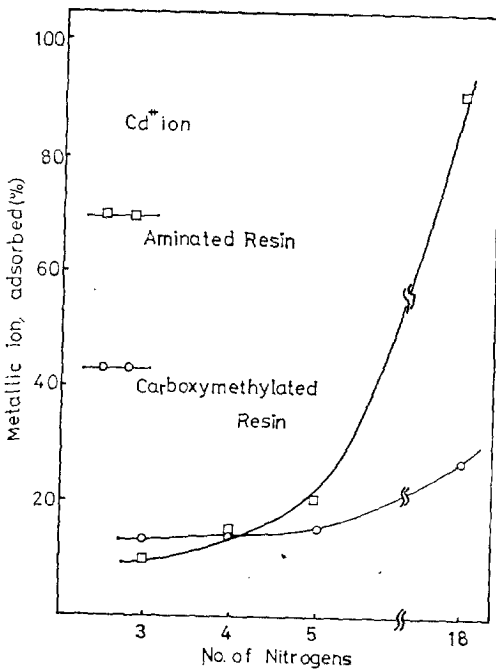


Fig. 13. The adsorption rate of Cd⁺⁺ ion with the variation of the number of nitrogen in the ligand to the aminated and carboxymethylated resins.

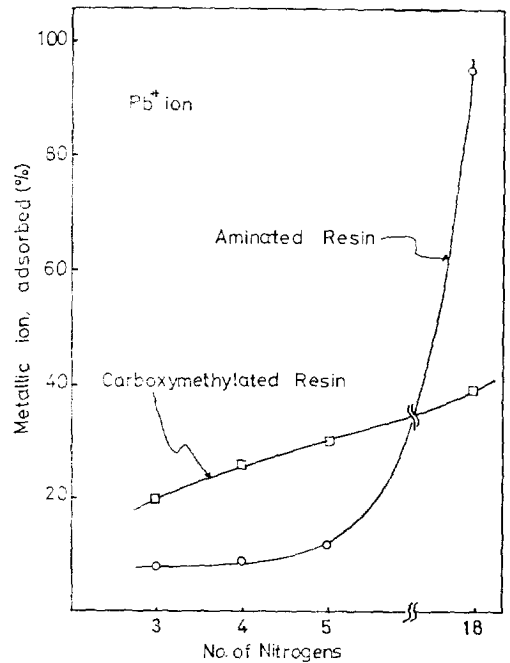


Fig. 14. The adsorption rate of Pb⁺⁺ ion with the variation of the number of nitrogen in the ligand to the aminated and the carboxymethylated resins.

로 카르복시메틸화된 리간드가 配位結合에 크게 기여하지 못하고 있는 즉 콘포메이션과 聯關되는 結果로 考察된다.

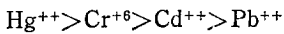
Cr⁺⁺의 경우는 Fig.15에 나타낸 바와같이 아미노화수지보다 카르복시메틸화수지쪽이 더 우수한 吸着能을 나타내고 있으며 특히 아미노화수지의

경우 질소리간드의 수 18에 해당하는 MH樹脂의 吸着能은 현저히 낮다. 이와같은 특이한 경향은 콘포메이션과 안정도상수가 함께 작용한 결과로 고찰되며 더 자세한 내용은 檢討후 다음 기회에 발표하고자 한다.

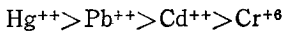
일반적인 양이온인 Na⁺, Ca⁺⁺이온들이 공존할

경우의 吸着能을 檢討하기 위하여 Hg^{++} 이온의 50ppm 용액에 각각 1000ppm씩의 Na^+ 와 Ca^{++} 이온들을 공존시킨 상태에서 이들 아미노화수지의 Hg^{++} 이온에 대한 흡착능을 검토한 결과, 평균 4~5%의 흡착능감소가 인정될 정도뿐으로 여전히 높은 선택적 흡착능을 나타내고 있음을 알 수 있다(Fig.16).

이들 아미노화폴리스티렌계 킬레이트수지의 중금속이온들에 대한 흡착능을 비교해보면 100ppm 농도의 용액에서는 pH 4.5에서 A_{23} , A_{34} , A_{45} 수지에서는



의 순위이지만 MH수지의 경우는 pH4.5에서



의 순위이다(Fig.17). 이러한 경향은 중금속용액의 농도를 1000ppm으로 하여도 마찬가지이다(Fig.18).

카르복시메틸화수지는 대체적으로 폴리스티렌의 페닐기에 EDTA와 유사한 리간드가 결합한

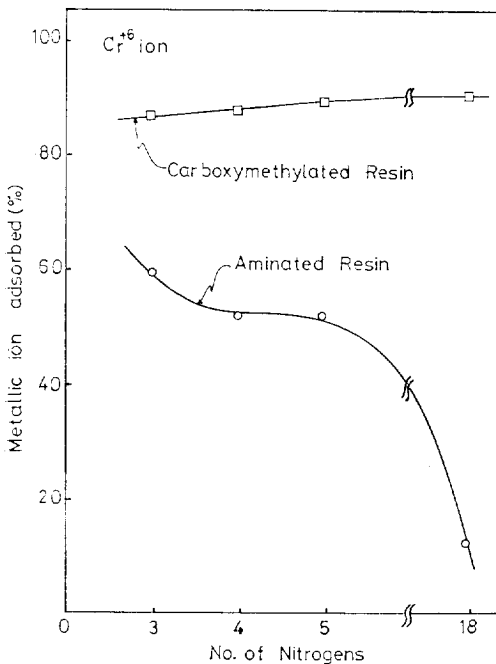


Fig. 15. The adsorption rate of Cr^{+6} ion with the variation of the number of nitrogen in the ligand to the aminated and carboxymethylated resins.

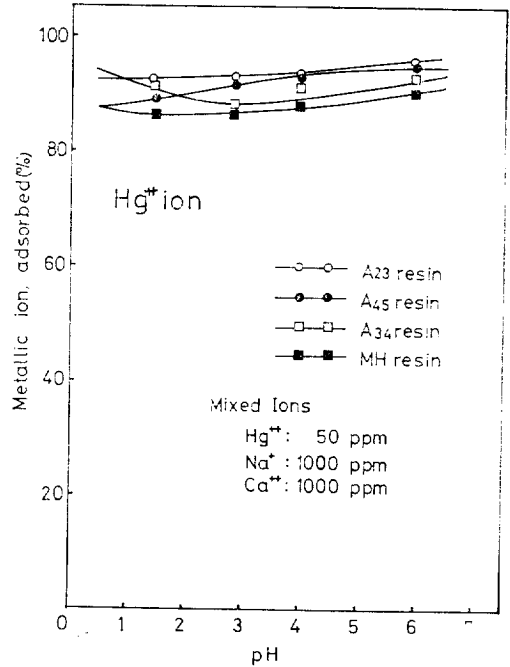


Fig. 16. The adsorptivity of Hg^{++} ion to the aminated resins in the presence of common metallic cations such as Na^+ and Ca^{++} ions.

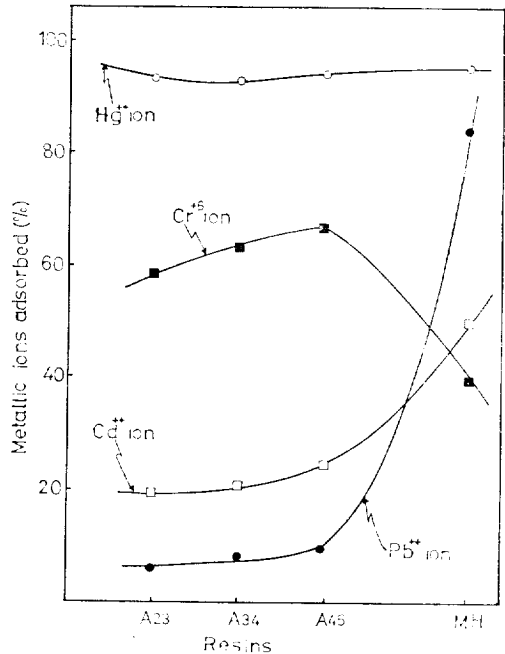


Fig. 17. The adsorptivity of heavy metallic ions to the aminated resins at pH 4.5 (conc'n. of ions; 100ppm).

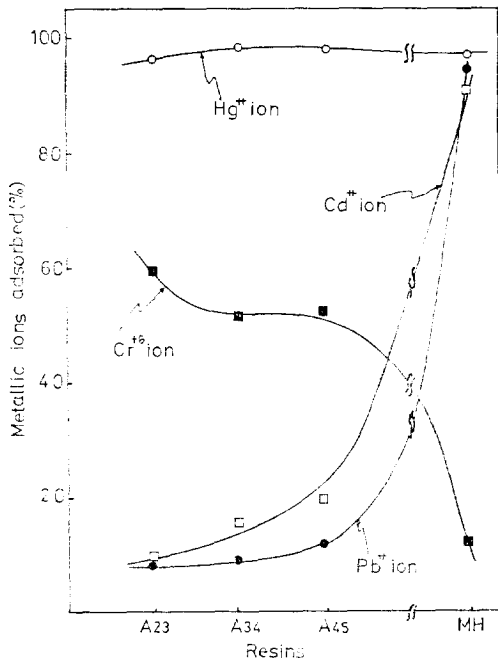


Fig. 18. The adsorptivity of heavy metallic ions to the aminated resins at pH 4.5 (conc'n. of ions: 1000ppm).

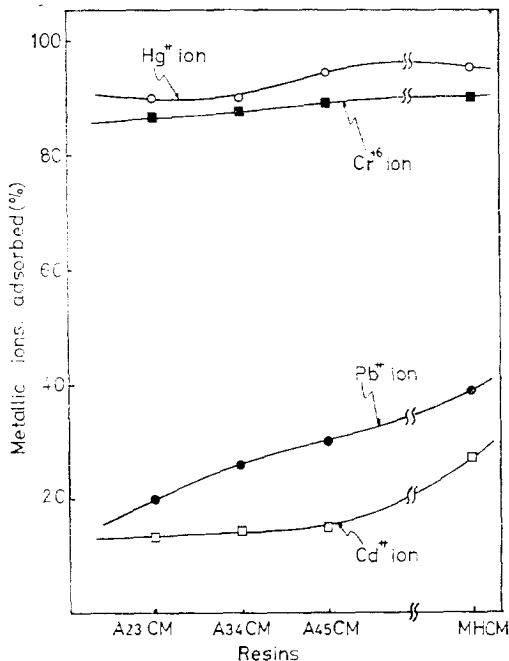


Fig. 19. The adsorption rate of heavy metallic ions to the carboxymethylated resins at pH 4.5.

構造로 생각할 수 있다. 따라서 Hg^{++} , Pb^{++} 및 Cd^{++} 이온들의 低分子인 EDTA에 대한 安定度常數²⁵ ($Hg^{++}=21.78$, $Pb^{++}=18.30$, $Cd^{++}=16.61$)의 순위와 비교해 보면 (Fig. 19) $Hg^{++} > Pb^{++} > Cd^{++}$ (Cr^{+6} 이온은 문헌에 없음)로, 같은 경향을 나타내고 있다. 이와같은 사실은 高分子의 결사슬에 리간드를 도입시킬 경우 그 配位能은 低分子의 경우와 유사한 경향을 나타낸다는 흥미있는 결과를 말하고 있다.

4. 結 論

아미노화폴리스티렌 誘導體系 킬레이트樹脂들 (A_{23} , A_{34} , A_{45} 및 MH樹脂)과 카르복시메틸화폴리스티렌 誘導體系 킬레이트樹脂들 ($A_{23}CM$, $A_{34}CM$, $A_{45}CM$ 및 MHCM樹脂)에 대한 Hg^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} 및 Cr^{+6} 이온들의 吸着能을 檢討한 結果 다음과 같은 事實을 確認하였다.

1. A_{23} , A_{34} , A_{45} 및 MH樹脂들의 Hg^{++} 이온 100ppm溶液에 대한 吸着能은 뛰어나며, pH 5 이상에서 95% 이상의 좋은 吸着能을 나타낸다.

2. Cd^{++} 와 Pb^{++} 이온들에 대한 아미노화樹脂들의 吸着能은 리간드 결사슬이 작은 A_{23} , A_{34} , A_{45} 樹脂의 경우 20% 미만으로 낮고 MH樹脂의 경우 pH 6에서 96%의 좋은 吸着能을 나타낸다.

3. Cr^{+6} 이온에 대한 흡착거동은 Hg^{++} , Pb^{++} , 및 Cd^{++} 이온들에 대한 吸着舉動과는 相異한 傾向을 나타내고 있으며 A_{23} 樹脂에 대한 吸着能은 pH 4.5에서 60%이고, MH樹脂에 대한 吸着能은 pH 3.0에서 最高값(80%)을 나타내고 그 이상의 pH값에서는 급격한 減少現象을 나타낸다. 이와같은 傾向은 Cr^{+6} 이온이 $Cr_2O_7^{--}$ 陰이온의 形態로 吸着되었기 때문에 이온의 큰부피(bulkiness)와 荷電이 관련된 結果로 생각된다.

4. 아미노화폴리스티렌계 킬레이트樹脂의 重金屬이온들에 대한 吸着能은 리간드 결사슬이 짧은 A_{23} , A_{34} , A_{45} 樹脂의 경우는 $Hg^{++} > Cr^{+6} > Cd^{++} > Pb^{++}$ 의 順序이고 결사슬이 긴 MH樹脂의 경우는 $Hg^{++} > Pb^{++} > Cd^{++} > Cr^{+6}$ 의 順序이다. 위의 順序는 1000ppm에서도 같다.

5. 아미노화樹脂의 카르복시메틸화로 얻은 킬레이트樹脂의 경우 Hg^{++} 이온 및 Cd^{++} 이온에

대한 吸着能은 카르복시메틸화로 改善되지 않는다. 이 傾向은 Hg^{++} 이온의 경우 더 현저한데 이것은 $-COOH$ 계의 酸素리간드보다 $-NH-$ 또는 $-NH_2$ 의 窒素계 리간드에 대한 安定度常數가 더 큼을 뜻한다.

6. Cr^{+6} 이온에 대한 吸着能은 카르복시메틸화로 크게 向上된다.

7. 폴리스티렌 構造의 페닐기에 EDTA形 리간드 결사슬을 붙인 카르복시메틸화 킬레이트樹脂의 重金屬이온들에 대한 吸着能은 低分子인 EDTA에 대한 安定度常數의 順位 $Hg^{++} > Pb^{++} > Cd^{++}$ 와 같은 傾向을 나타내고 있다.

8. Hg^{++} 이온의 아미노화킬레이트樹脂에 대한 吸着能은 一般的인 陽이온인 Na^+ 와 Ca^{++} 이온의 共存에 거의 影響을 받지 않는다.

“本研究은 1981年度 韓國科學財團의 研究費로 研究되었읍니다.”

인 용 문 헌

- G.D. Jones, *Ind. Chem.*, **44**, 2883(1956).
- K.W. Pepper, H.M. Paisley, M.A. Young, *J. Chem. Soc.*, 4097(1953).
- 野田, 香川, 工業化學雜誌, **66**, 854(1963)
- U.S.P. 2,629,710 (1953).
- U.S.P. 2,694,702 (1954).
- U.S.P. 2,614,099 (1952).
- 杉原, 西村, 科學と工業, **32**, 110 (1958).
- E. Blasius, I. Bock, *J. Chromatog.*, **14**, 244 (1954).
- T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, *Macromolecules*, **8**, 390(1975)
- L. Wolf, R. Hering, *Chem. Techn.*, **10**, 661 (1958).
- S.K.J. Freeman, *J. Organometal. Chem.*, **26**, 212(1951).
- G. Smets, *Makromol. Chem.*, **34**, 190(1959).
- Ö. Szabadka, J. Inczedy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **99**, 363(1979).
- G. Kühn, E. Hoyer, R. Hering, *Z. Chem.*, **4**, 462(1954).
- M.J. Natrass, National Institute for Metallurgy, Report No. 1853, 2(1977).
- C.D. Jones, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2688(1952).
- R.M. Fuoss, M. Watanabe, B.P. Coleman, *J. Polymer Sci.*, **58**, 5(1960).
- G. Manecke, H. Heller, *Makromol. Chem.* **55**, 51(1962).
- Y. Kosaka, A. Shimizu, T. Matsumoto, *Toso Kenkyu Hokoku*, **2**, 203(1958).
- M. Okawara, Y. Komeda, E. Imoto, *Kobunshi Kagaku*, **17**, 30(1960).
- C.R. Harrison, P. Hodge, J. Kemp, G.M. Perry, *Macromol Chem.*, **176**, 267(1975).
- T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, *Macromol.*, **5**, 108(1972).
- T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2481(1977).
- M.J. Natrass, National Institute for Metallurgy, Report No. 1853 (1977).
- 坂口, 上野, 金屬キレート, p. 363(1967).

Synthesis and Adsorption Characteristics of Polystyrene-Based Chelating Resins

K.S. Choi, T.S. Chung,* K.D. Park and S.U. Han

Department of Industrial Chemistry, College of Eng. Hanyang University, Seoul 133 Korea

*Dept. of Industrial Chemistry, Gyeong-gi Technical Junior College

(Received November 19, 1982; Accepted December 30, 1982)

Abstract: Aminated polystyrene-based chelating resins were prepared by chloromethylation of styrene-divinylbenzene copolymer(DVB 3%), followed by the reaction with amines such as diethylenetriamine (A_{23}), triethylenetetramine (A_{34}), and tetraethylene-pentamine(A_{46}), respectively. Graft copolymer, poly

(styrene-*g*-ethyleneimine) chelating resin(MH resin) was synthesized by the reaction of chloromethylated copolymer with 2-methyl-2-oxazoline, followed by alkali hydrolysis. The carboxymethylated chelating resins were also prepared by carboxymethylation of the aminated resins with monochloroacetic acid, and adsorptivities of the heavy metal ions such as Hg^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} and Cr^{+6} ions to these chelating resins were investigated. In the case of Hg^{++} ion, all the aminated resins showed high adsorptivity ($>95\%$) and adsorptivities of the metal ions at pH range 4.5~7.0 to A_{23} , A_{24} , and A_{25} resins were in the following order: $\text{Hg}^{++} > \text{Cr}^{+6} > \text{Cd}^{++} > \text{Pb}^{++}$. However, to MH resin, the order was altered as follows: $\text{Hg}^{++} > \text{Pb}^{++} > \text{Cd}^{++} > \text{Cr}^{+6}$. Comparing the adsorptivity of the carboxymethylated resins with the aminated resins, it was concluded that the adsorptivity of Cr^{+6} ion was improved remarkably by introducing carboxymethyl group, but to Hg^{++} and Cd^{++} ions adsorptivities were not improved, and it was also observed that the adsorption of Hg^{++} ion to the aminated resins was not affected by the presence of Na^+ and Ca^{++} . It was noteworthy that the carboxymethylated chelating resins containing the ligand of the similar structure to EDTA in the side chain showed the following adsorptivity order in agreement with the order of the stability constants of these metal ions to the low molecular weight EDTA i.e.: $\text{Hg}^{++} > \text{Pb}^{++} > \text{Cd}^{++}$.