

Spacer Group을 갖는 인산형 킬레이트수지의 합성과 성질

이 미 자 · 육 경 창 · 김 종 배 · 김 완 영 · 이 대 수

전북대학교 공업화학과

(1991년 2월 1일 접수)

The Syntheses and Properties of Phosphoric Acid Type Chelate Resin with Spacer Group

M. J. Lee, K. C. Yuk, J. B. Kim, W. Y. Kim, and D. S. Lee

Dept. of Chemical Technology, Jeonbuk National University, Chonju, 560-756, Korea

(Received February 1, 1991)

요 약 : STR-DVB 공중합체로부터 인산형 킬레이트수지인 SDP, SDCMP, SDCEP를 각각 합성하였다. Macroreticular type SDP수지의 경우 합성조건은 DVB가 15wt% (모노머의), 희석제인 이소-옥탄을 100vol% (모노머의) 사용하였을때 Cu(II)이온의 흡착이 우수하였다. 모든 수지는 Pb(II), UO₂(II)이온에 대해 높은 흡착능을 나타내었다. Spacer group을 가지는 SDCMP, SDCEP수지가 SDP수지에 비하여 UO₂(II)이온을 제외한 금속이온에 대하여 제한된 pH범위에서 미소한 흡착능 향상을 나타내었으나 spacer group을 도입함으로써 Cu(II)이온 흡착속도를 크게 향상시킬 수 있었다. 또한 모든 수지는 비교적 좋은 열안정성을 가지며, 금속이온 흡착량도 온도 변화에 관계없이 거의 일정하였다.

Abstract : The chelate resins(SDP, SDCMP, SDCEP) containing phosphoric acid group were synthesized from STR-DVB copolymer. The macroreticular type SDP chelate resin that was prepared by 15 wt% DVB and 100 vol% iso-octane of monomer had better adsorption capacity for Cu(II)ion than any other resin. SDP, SDCMP and SDCEP chelate resins showed high adsorption capacity for Pb(II) and UO₂(II). SDCMP and SDCEP chelate resins with spacer group had a little improved adsorption capacity for all metal ions except UO₂(II) than SDP chelate resin that had no spacer group in restricted range. The adsorption rate of Cu(II)ion was improved by the introduction of spacer group. Also, all chelate resins were thermally stable and the adsorption capacity for metal ions had not changed regardless of temperature.

서 론

킬레이트수지는 특정의 pH에서 금속 이온에 따라 선택적으로 착체를 형성하는 특성으로 인하여 공업

폐수중의 유해중금속(Hg, Pb등)의 제거,^{1,2} 해수중의 유용금속(U, Au등)의 농축분리^{3~5} 및 촉매^{6,7,11} 등 다방면에서 이용되고 있다.

킬레이트수지에 대한 연구는 Hahn에 의해 8-hy-

droxy quinoline이 어떤 특정한 금속이온과 비교적 안정한 착체를 형성한다는 것이 알려진 이후 많은 연구^{8~20}가 진행되어 왔다.

특히, 인산형 킬레이트수지에 대한 연구를 살펴보면 Kennedy등은 diallylphosphate가 우라닐이온과 베릴륨이온에 대해 뛰어난 선택성을 가진다고 보고^{5,9~14}하였으며, Egawa등은 인산기를 가지는 새로운 MR형(거대망목형) 킬레이트수지를 합성하여 금속이온에 대한 빠른 흡착속도와 수용액중에서의 물리적 안정성 때문에 해수중의 우라늄 회수나 산업 폐수로 부터 중금속을 제거하는데 MR형 수지가 실용적임을 보고^{15,16}하였다.

이러한 킬레이트수지의 흡착능을 향상시키기 위한 방법으로 두 종류 이상의 작용기를 가지는 킬레이트수지의 합성이 연구^{16,17}되고 있으며, 킬레이트수지의 분자구조내에 유연한 spacer group이나 graft연쇄를 도입시킴으로서 주쇄에 의한 입체장애를 줄이고 리간드가 결합된 연쇄를 유연하게 하고 표면적을 증가시켜 실용상 충분한 안정성이나 선택성 및 흡착속도를 가지는 킬레이트수지를 개발하려는 연구^{18~20}도 진행되고 있다.

본 연구에서는 킬레이트수지의 흡착능과 선택성 및 흡착속도를 향상시키기 위해 스티렌-디비닐벤젠 공중합체를 모체고분자로 하여 페닐기에 인산형 리간드가 직접 결합된 인산형 킬레이트수지와 페닐기와 인산형 리간드 사이에 메틸렌기나 에틸렌기를 spacer group으로 가지는 인산형 킬레이트수지를 합성하여 이들의 구조에 따른 Cu(II), Cr(IV), Pb(II), UO₂(II) 이온들에 대한 흡착능과 용용특성에 대하여 연구하였다.

실 험

시 약

모체고분자 합성시 사용한 스티렌(이하, STR, Junsei)과 디비닐벤젠(이하, DVB, Wako, 55%)은 10% NaOH로 중합억제제를 제거하여 증류수로 세척한 후 탈수하고 감압증류하여 사용하였다.

회석제인 톨루엔(Osaka), 이소-옥탄(Osaka), 핵산(Tedia), 사이크로핵산(Shinyo), 이소-아밀알콜(Katayama)과 중합개시제인 과산화벤조일(이하, BPO, Aldrich) 및 폴리비닐알콜(Shinyo, n=1500)은 1급 이상의 시약을 그대로 사용하였다. 또한 유연쇄를 도입하기 위해 사용한 chloromethylmethylether(TCI), chloroethylethylether(Aldrich)도 1급 이상의 시약을 그대로 사용하였다.

금속이온 표준용액중 UO₂(II)이온과 Cu(II)이온 표준용액은 [UO₂(NO₃)₂]·6H₂O(Merck), CuSO₄·5H₂O(Shinyo)를 증류수에 용해하여 사용하였으며, Pb(II), Cr(IV) 등의 금속이온 표준용액은 모두 1000 ppm 표준용액(Junsei)을 회석하여 사용하였고, 침전생성방지제로 ammonium citrate(Junsei)를 사용하였다. 또한 모든 실험에는 증류수를 사용하였다.

수지의 합성

수지는 가교결합제의 양과 회석제의 종류 및 양을 변화시키면서 다음과 같이 제조하였다.

STR과 가교결합제인 DVB를 80°C에서 10시간동안 현탁중합하여 모체고분자(이하, SDC)를 합성하였다. Spacer group의 도입은 20~50mesh의 SDC 2.5g에 테트라클로로에탄 10ml를 가하여 1시간동안 팽윤시킨 다음 촉매인 무수염화알루미늄 3.0g과 chloromethylmethylether 또는 chloroethylethylether 25ml를 가하여 상온에서 3시간 동안 반응시켜서 chloromethyl화된 수지(이하, SDCM)와 chloroethyl화된 수지(이하, SDCE)를 각각 제조하였다. 다음에 위에서 얻은 SDC, SDCM 및 SDCE 각 2.5g에 삼염화인 25ml를 가하여 1시간동안 팽윤시킨 다음 무수염화알루미늄 3.0g을 가하여 73°C에서 5시간 반응시킨후 여과하고 증류수로 세척 건조하였다.

그리고 이를 2N-NaOH용액으로 12시간동안 가수분해시킨 다음 1N-HNO₃용액으로 12시간 산화시킨 후 여과, 세척, 건조하여 각각의 인산형 수지 SDP, SDCMP 및 SDCEP를 제조하였다.

분석 및 기기

모체고분자의 구조와 클로로메틸화, 클로로에틸화 및 인산화의 확인은 Perkin-Elmer사의 적외선 분

광분석기(Model 683)를 사용하였으며, 흡착실험시 잔존하는 금속이온의 정량은 Labtam사의 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy Model 710)를 사용하였다.

합성한 킬레이트수지의 비표면적(specific surface area)과 기공용적(pore volume) 및 평균기공크기(average pore diameter)는 Macromeritics사의 비표면적 측정장치(ASCAP 2400)로 측정하였다. 또한 수지입자의 표면구조는 Hitachi사의 주사전자현미경(X-650)을 사용하여 확인하였으며 열적성질은 Du Pont사의 열분석기(Model 2000)를 이용하였고, 수지중의 인 함량은 EDX(AN 10000 X-ray Analyzer)로 조사하였다.

흡착 실험

합성한 킬레이트수지의 흡착실험은 회분식 방법으로 킬레이트수지 50mg을 60ml폴리에틸렌병에 넣고 pH가 조정된 100ppm금속이온용액 25ml를 가하여 12시간동안 진탕시킨후 수지를 여과하여 잔존하는 금속이온을 ICP-AES로 정량하였다. Cu(II)이온용액의 pH는 1000ppm Cu(II)이온 표준용액 10ml를 100ml메스플라스크에 넣고 10% 암모늄사이트레이트 용액 10ml를 넣고 증류수 50~60ml를 가한후 교반하면서 묽은질산과 묽은암모니아수로 pH를 조정하고 표시까지 증류수를 채웠다. 같은 방법으로 $UO_2(II)$, $Pb(II)$, $Cr(IV)$ 등의 금속이온들에 대한 pH를 조정하여 흡착실험을 하였다. 또한 흡착시간에 따른 금속이온 흡착량은 250ml폴리에틸렌병에 수지 0.25g을 취하고 여기에 일정한 pH로 조정된 20ppm의 금속이온 표준용액 50ml를 가한 즉시 진탕하면서 일정시간 간격으로 5ml씩 취한 후 여과하여 수지입자를 제거하고 여액중의 금속이온 농도를 ICP-AES로 정량분석하였다.

결과 및 고찰

수지의 합성

BPO를 개시제로 하여 STR과 DVB를 현탁중합하여 얻은 모체고분자의 수율은 약 88% 정도였으며 인

산형 킬레이트수지의 합성과정은 Fig. 1과 같다.

합성한 킬레이트수지의 IR-Spectra는 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4와 같다. Fig. 2의 (a)는 모체고분자인 SDC의 IR-Spectrum으로 $3100\sim 2900cm^{-1}$ 에서 vinyl의 $=CH$ 를, $1650\sim 1550cm^{-1}$ 에서 vinyl의 $C=C$ 를 각각 확인하였으며, (b)는 SDC를 인산화하여 얻은 킬레이트수지인 SDP에 대한 것으로 $2280\sim 2450cm^{-1}$ 에서 $-P-H-$ 를, $1680\sim 1450cm^{-1}$ 에서 $-P=O$ 를, $1284\sim 1180cm^{-1}$ 에서 완만한 $P=O$ 를



각각 확인하였다. 또한 $1050\sim 950cm^{-1}$ 에서 $P-OH$ 를 $800\sim 650cm^{-1}$ 에서 $-C-P-$ 의 흡수를 나타내어 인산화가 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 메틸렌기를 가지는 SDCM과 SDCMP수지의 IR-Spectra로 클로로메틸화는 $1250\sim 1300cm^{-1}$ 에서 클로로메틸기의 특징적인 흡수대로 확인하였으며, SDCMP의 경우에는 Fig. 2의 (b)에서와 같이 인산화에 따른 특징적인 흡수대를 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 에틸렌기를 가지는 SDCE와 SDCEP수지의 IR-Spectra로 클로로에틸화는 $1500\sim 1430cm^{-1}$ 에서 클로로에틸기의 특징적인 흡수대로 확인하였으며, 또한 인산화에 따른 특징적인 흡수대를 확인하였다.

가교결합제의 양과 금속이온흡착

가교 SDP킬레이트수지의 중합에서 회석제로 스티렌/DVB혼합물에 대하여 비용매인 이소-옥탄을 사용하면 중합도중 불연속적인 상분리나 침전에 의하여 표면적이 비교적 넓은 macroreticular type의 수지가 얻어진다. 이러한 macroreticular type 수지의 금속이온 흡착능은 수지 matrix의 표면과 내부에 형성된 pore와 중공(void)에 기인하는 porosity와 관계된다.

이와는 달리 회석제로 톨루엔을 사용하면 중합도중 완전한 용매화로 중합체는 크게 팽창하여 macroporous type의 수지가 얻어진다. 이러한 수지는 회석제 제거시 수축과 갑작스런 부스러짐을 일으키지만 상당한 porosity를 갖게되는데 이는 중합도중 용매화된 network의 많은 팽윤결과이다. 그러므로 macroporous type 수지의 성질은 팽윤에 의한 poro-

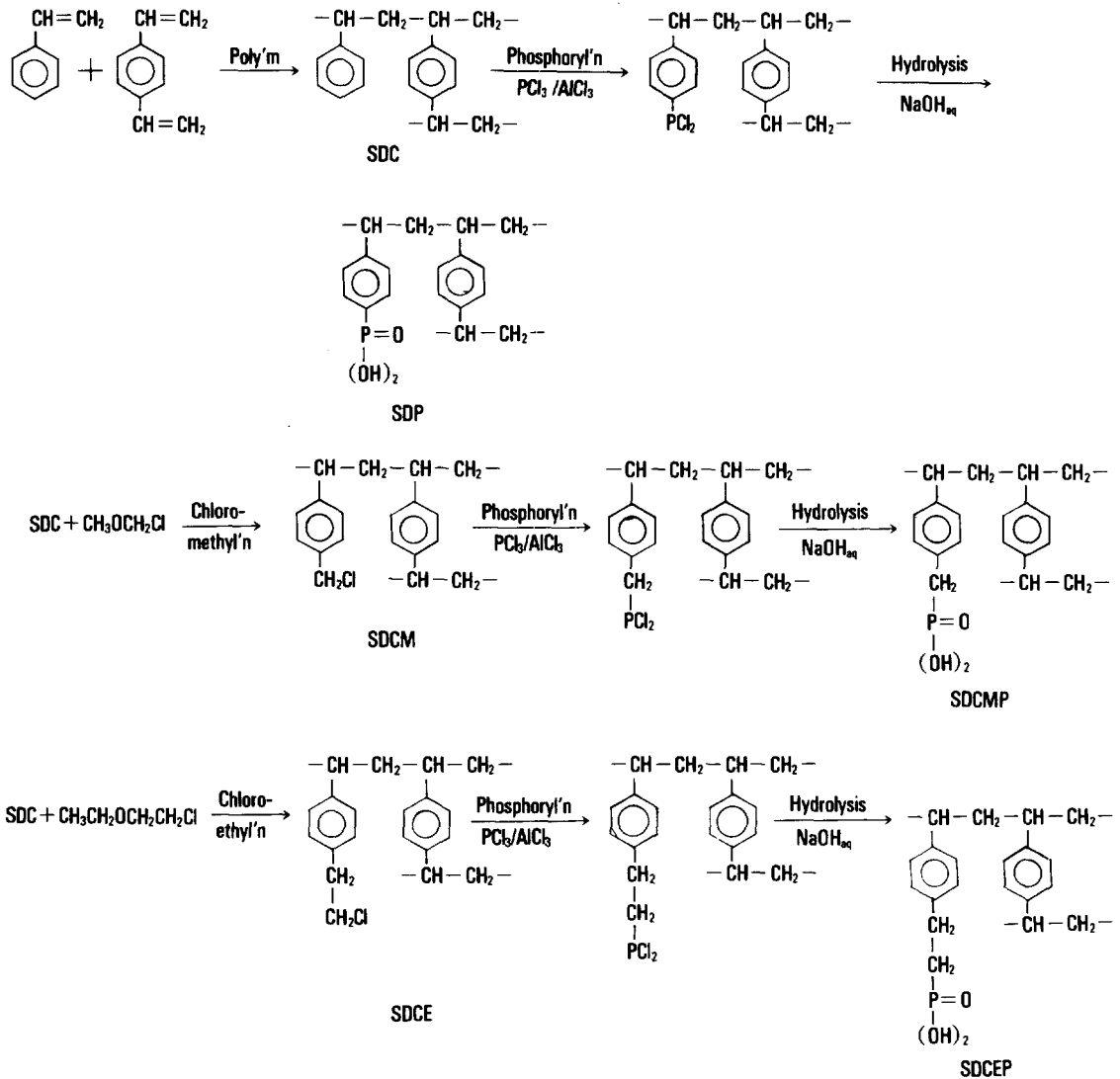


Fig. 1. Syntheses of chelate resins.

sity와 깊은 관계가 있다.

본 실험은 Fig. 1의 합성과정에서 가교결합체의 양만을 달리하여 합성한 macroreticular type과 macroporous type SDP수지에 대하여 가교결합체의 양과 금속이온 흡착량과의 관계를 알아보기 위하여 실시하였으며 그 결과는 Fig. 5와 같다.

희석제로 이소-옥탄을 사용한 경우 가교도가 10 wt% 미만에서는 희석제인 이소-옥탄이 성장하는 스

티렌/DVB chain의 침전을 일으켜 단량체의 중합능을 저하시켜 진정한 macroreticular type수지가 얻어지지않아 부적합한 porosity를 갖게되어 낮은 금속이온 흡착량을 나타내며 가교도 10~15wt%영역에서는 금속이온 흡착에 알맞은 최적의 porosity를 갖게되는 macroreticular type 수지가 형성되므로 최대 금속이온 흡착량을 나타낸다.

가교도가 15wt% 이상에서는 matrix내부에 아주

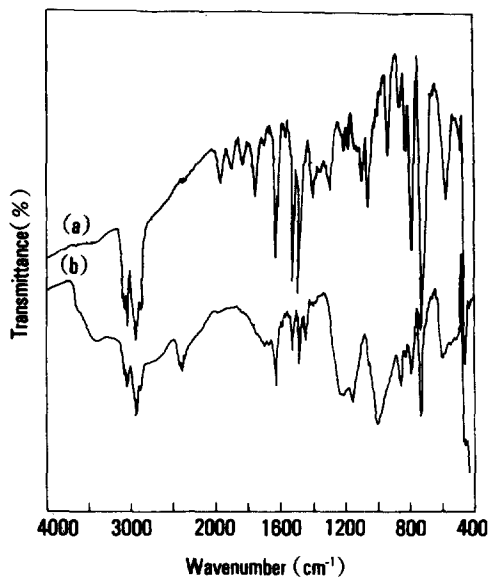


Fig. 2. IR spectra of polymers : (a) STR-DVB copolymer (SDC), (b) phosphorylated STR-DVB copolymer (SDP).

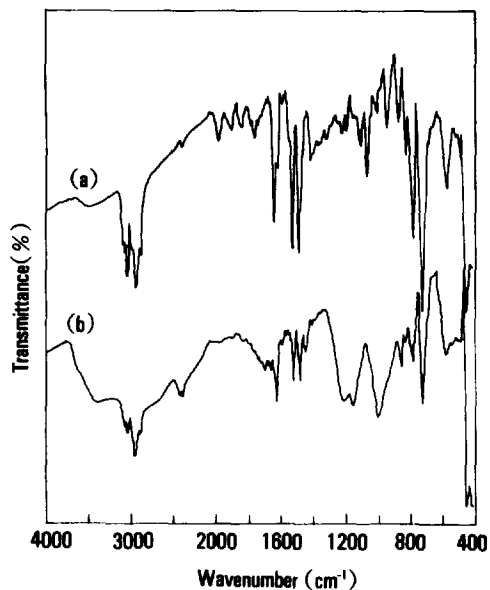


Fig. 4. IR spectra of polymers : (a) chloroethylated STR-DVB copolymer (SDCE), (b) phosphorylated SDCE (SDCEP).

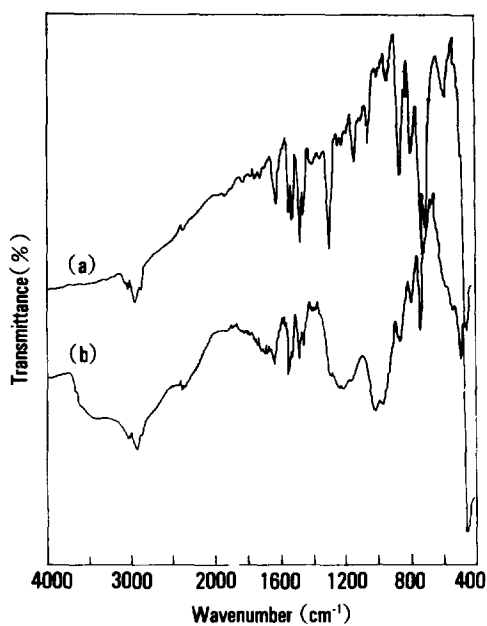


Fig. 3. IR spectra of polymers : (a) chloromethylated STR-DVB copolymer (SDCM), (b) phosphorylated SDCM (SDCMP).

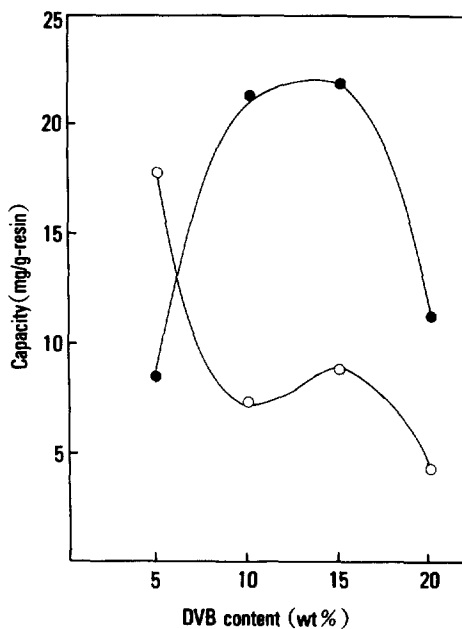


Fig. 5. Effect of DVB content on Cu(II) ion uptake of SDP type chelate resin : (●) iso-octane, (○) toluene, chelate resin : 50mg, CLA. : DVB, diluent content : 100 vol %, metal ion solution : 250ppm, 25ml.

강하고 견고한 가교가 형성되면서 표면적은 크게 증가하지만 기공용적이나 평균기공 크기는 거의 변하지 않는다. 또한 수지의 matrix는 덜 유연하게 되고 반응물의 침투가 어렵게 될 뿐 아니라 인산기의 함량도 줄어들게 되어 금속이온 흡착량은 줄어든다.

이와같은 결과로부터 이미 보고된 바⁵와 같이 금속이온 흡착은 수지의 화학적구조(chelating group의 양)뿐만 아니라 물리적구조(porosity)와 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

회석제로 톨루엔을 사용한 경우에는 이소-옥탄과는 달리 macroporous type의 수지를 형성하여 5wt% 가교에서 가장 높은 흡착능을 나타내었다. 이는 낮은 가교도로 많은 팽윤이 일어나 porosity가 증가하기 때문이며 가교도가 증가됨에 따라 회석제에 의한 matrix의 팽윤이 감소하여 적은 porosity를 갖게 되어 낮은 금속이온 흡착능을 나타낸다.

그러므로 낮은 가교도가 높은 팽윤성을 나타내어 금속흡착능이 용이하겠지만 내산, 내약품성등 물성저하를 일으키게되므로 필요한 물성과 porosity에 따른 가교도의 균형을 유지시켜야한다.

회석제의 양 및 종류와 금속이온흡착

본 실험은 킬레이트수지합성시 사용한 회석제의 양과 종류가 금속이온 흡착량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실시하였다.

Fig. 6은 회석제의 양에 따른 금속이온 흡착량을 나타낸 것으로 이소-옥탄이 사용된 macroreticular type의 킬레이트수지는 회석을 100vol% 부근에서 최적의 porosity를 형성하기 때문에 흡착량은 최대에 달하였다.

톨루엔이 사용된 macroporous type의 경우에는 회석률이 80vol%에서 140vol%까지 상승되어도 15wt%의 가교도에서는 아주 강한 가교가 matrix내에 형성되기 때문에 팽윤이 적게 이루어지고 팽윤률은 거의 변하지 않게 된다. 결과적으로 낮은 porosity를 갖게되며 이렇게 팽윤률이 일정함을 고분자의 반응성과 반응물의 침투력이 일정함을 의미하기 때문에 회석제양이 80vol%에서 140vol%까지 변화하여도 금속이온 흡착능은 변하지 않는다. 그러나 만약 가

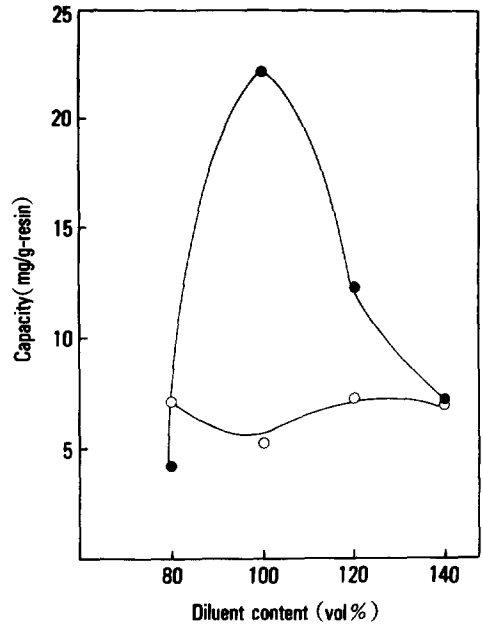


Fig. 6. Effect of diluent content on Cu(II) ion uptake of SDP type chelate resin : (●) iso-octane, (○) toluene chelate resin : 50mg, CLA. : DVB. 15 wt%, metal ion solution : 250 ppm, 25ml.

교도를 낮춘상태(5wt%, 8wt% 정도)에서 회석제 양을 증가시키거면 팽윤이 상승되기 때문에 금속이온 흡착능은 상승될 것이다.

또한 회석제의 양을 달리하여 합성한 macroreticular type SDP수지의 표면구조는 Fig. 7과 같다. macroreticular type 수지는 일정하고 확실한 pore구조를 internal surface에 갖는다²²고 알려져 있다. 이소-옥탄을 회석제로 사용한 수지의 SEM사진에서 표면으로 확장되는 pore나 void를 볼 수 있으며 이들은 불규칙적인 holes을 나타내고 있다. 또한 스티렌/DVB혼합물에 비용매인 이소-옥탄을 사용하였기 때문에 불균일한 pore를 볼 수 있다.

Table 1에는 톨루엔을 회석제로 사용한 macroporous type SDP수지의 기공용적, 평균기공크기 및 비표면적과 Cu(II)이온 흡착량을 나타내었다.

회석제양이 80vol%에서 140vol%까지 상승하여도 높은 가교도로 수지의 표면적은 거의 일정하게 유지되고 있으며 기공용적과 평균기공 크기는 약간씩 증

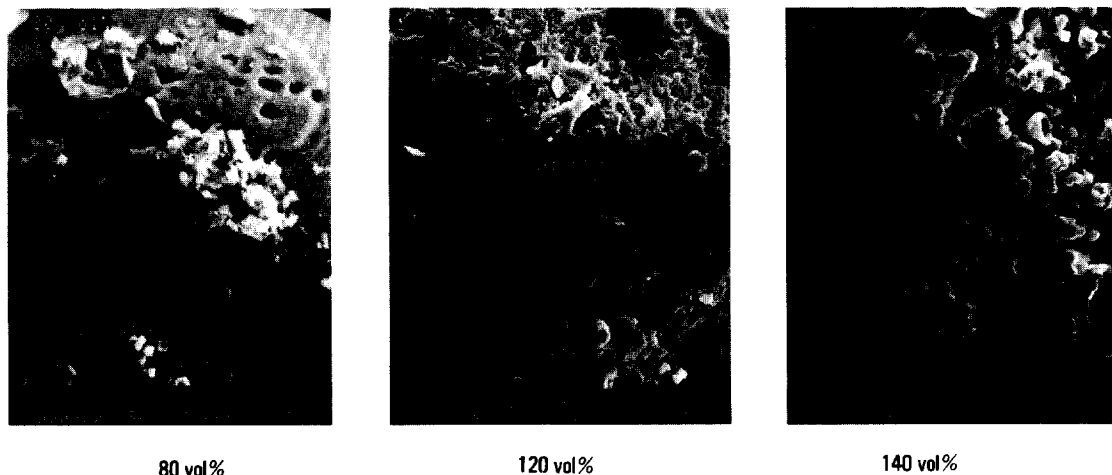


Fig. 7. SEM photographs of SDP type chelate resins prepared by the various contents of iso-octane as diluent : CLA. : DVB. 15 wt%.

Table 1. Relationship between Porosity and Capacity [Cu(II)] in SDP Type Chelate Resin

Diluent Content (vol%)	SSA (m ² /g)	Pore Volume (10 ⁻⁴ cc/g)	Average Pore Diameter(Å)	Capacity (mg/g-Resin)
80	1.23	1.40	5.32	7.27
100	1.42	1.43	6.98	5.28
120	1.66	2.91	12.46	7.44
140	1.19	10.78	36.16	7.12

Chelate Resin : 50mg, CLA. : DVB. 15 wt%, Diluent : Toluene, Metal ion Solution : 250ppm, 25ml.
* SSA : Specific Surface Area.

Table 2. Effect of Diluent Type on Cu(II) Ion Uptake of SDCMP Type Chelate Resin

Diluent Type	Capacity(mg/g-Resin)
Cyclohexane	14.68
Toluene	14.95
Hexane	15.38
Iso-amylalcohol	17.89
Iso-octane	28.85

Chelate Resin : 50mg, CLA. : DVB. 15 wt%, Diluent content : 100 vol%, Metal Ion Solution : 250ppm, 25ml.

가하였지만 금속이온 흡착량은 거의 변하지 않았다. 이는 15wt%로 강하게 가교결합되어 있기 때문에 회석제량이 140vol%가 되어도 팽윤률의 변화가 거의 이루어지지 않아 porosity가 변하지 않았기 때문으로 macroporous type 수지는 앞서 언급한 바와 같이 용매에 의한 팽윤력에 의해 금속이온 흡착능이 좌우됨을 보여주고 있다.

Table 2는 SDCMP수지에 있어서 회석제 종류에 따른 Cu(II)이온 흡착량과의 관계를 나타낸 것으로 톨루엔보다 이소-옥탄이 사용된 경우 금속이온 흡착능이 현저히 상승된것은 이소-옥탄을 사용하였을때가 톨루엔을 사용하였을때보다 금속이온 흡착에 알맞은 porosity를 형성하기 때문이다.

수지의 종류와 인의 함량

본 실험은 같은 방법으로 합성한 SDP, SDCMP 및 SDCEP수지의 금속이온흡착과 관계있는 리간드인 인의 함량을 알아보기 위하여 실시하였으며, 인의 함량은 EDX로 추정하였는데 그 결과는 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 SDCMP와 SDCEP는 거의 같은 인의 함량을 나타내었으나 SDP는 이들보다 적은 인의 함량을 나타내었다. 이는 SDCM이나 SDCE의 경우 인산화가 벤젠고리 자체와 -CH₂Cl,

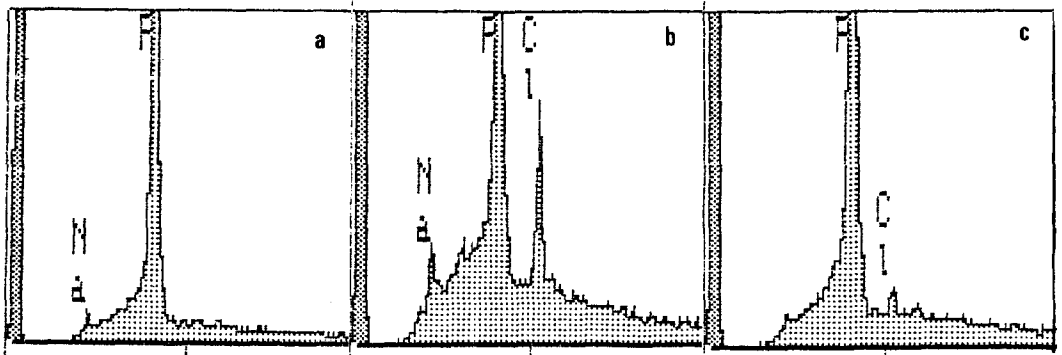


Fig. 8. EDX analysis of chelate resins. (a) SDP, (b) SDCMP, (c) SDCEP.

-CH₂CH₂Cl group 2군데에서 동시에 일어나기 때문이다.

수지의 열안정성

처리할 시료의 온도가 높아도 킬레이트수지를 그대로 사용할 수 있다면 실제 응용시 여러가지 잇점을 가질 수 있다.

본 실험은 합성한 킬레이트수지들이 고온에서도 이용될 수 있는가를 알아보기 위하여 실시하였으며 그 결과는 Fig. 9와 같다.

Fig. 9에서 SDP, SDCMP, SDCEP 모두 100°C 미만의 온도에서 무게 감소가 일어났는데 이것은 수지중에 포함된 수분에 기인한 것이며, SDCMP와 SDCEP가 보다 안정한 것은 도입된 가지로 인하여 에너지가 고르게 분산되기 때문이라 생각되고 또한 SDCMP가 SDCEP보다 안정한 것은 가지의 길이가 에너지 분산에 미치는 효과 때문이라 생각된다.

또한 이들 수지를 40°C, 60°C, 80°C, 100°C에서 각각 24시간 열처리한 후 Cu(II)이온 흡착량을 측정할 결과 처리온도에 따른 흡착량의 변화가 거의 없었다. 그러므로 우리가 쉽게 접할 수 있는 대부분의 시료에 응용할 수 있다고 생각된다.

pH에 따른 금속이온흡착

킬레이트수지와 금속이온 사이에 금속킬레이트 형성시 결합의 안정성은 pH에 크게 의존하는데 금속이온에 따라 특이한 pH범위에서 높은 선택성을 가진다고 알려져 있다.

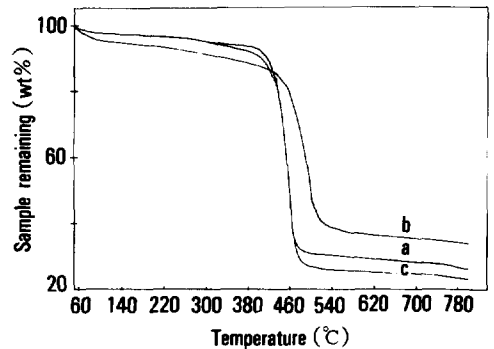


Fig. 9. Thermogravimetric curve of chelate resins : (a) SDP, (b) SDCMP, (c) SDCEP.

본 실험은 합성한 킬레이트수지들의 금속이온 흡착량에 대한 pH의 영향을 알아보기 위하여 실시하였으며 그 결과는 Fig. 10~Fig. 11과 같다.

Fig. 10은 Cu(II)이온과 Pb(II)이온에 대한 것으로 Cu(II)이온의 경우 흡착능은 pH 2에서 급격하게 증가하여 pH 3에서 SDCEP수지의 경우 28.88mg/g-Resin으로 최고값을 나타내었고, 그 이상에서는 급격하게 감소하였다. SDP, SDCMP 수지 모두 비슷한 경향을 나타내었다.

Pb(II)이온의 경우에도 각 수지들은 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 11은 Cr(VI)이온과 UO₂(II)이온에 대한 것으로 Cr(VI)이온의 경우 모든 수지는 비슷한 경향을 나타내었다. 다른 금속들과는 달리 아주 낮은 흡착

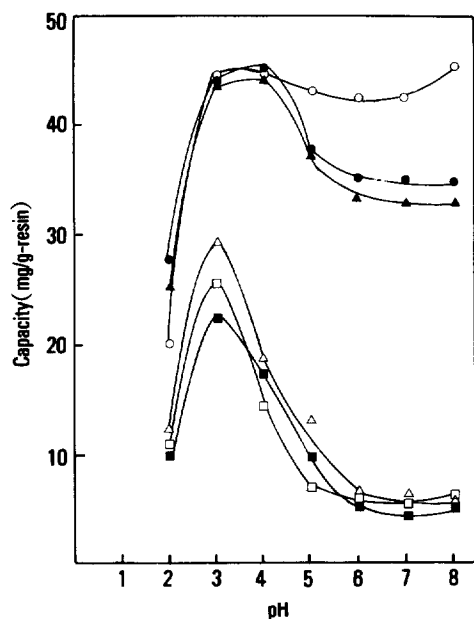


Fig. 10. Effect of pH on metal ion uptakes of chelate Resins : Pb(II)ion : (●)SDP type, (○)SDCMP type, (▲)SDCEP type, Cu(II)ion : (■)SDP type, (□)SD-CMP type, (△)SDCEP type, chelate resin : 50mg, CLA : DVB. 15 wt%, diluent : iso-octane 100 vol%, metal ion solution : 100ppm, 25ml.

능을 보였으며, Cu(II)이온과 비교하여 보면 Cu(II)이온의 경우가 더 좋은 흡착능을 나타내는데 이는 연금속의 "d" orbital이 보다 용이하게 혼성화가 이루어지기 때문¹²으로 생각된다. $UO_2(II)$ 이온의 경우에는 pH2에서 최대값을 나타내고 그 이상에서는 완만한 흡착능 감소를 나타내는데 수지 모두 비슷한 경향을 나타내었다. pH 2에서 다른 금속이온들에 비하여 SDCMP수지의 경우 아주 높은 $UO_2(II)$ 이온 흡착능을 나타내는데 이는 spacer group의 도입으로 $UO_2(II)$ 이온에 대한 선택성을 갖게 되었기 때문으로 $UO_2(II)$ 이온을 선택적으로 흡착 분리할 수 있는 킬레이트수지로 이용될 수 있다고 생각된다.

Cu(II), Cr(VI), Pb(II) 및 $UO_2(II)$ 이온에 대한 금속이온반경과 최대흡착량과의 관계를 수지별로 조사하여 본 결과 이온반경이 커질수록 흡착량은 증가하였으며, Pb(II)과 같은 중금속 이온과 $UO_2(II)$ 에

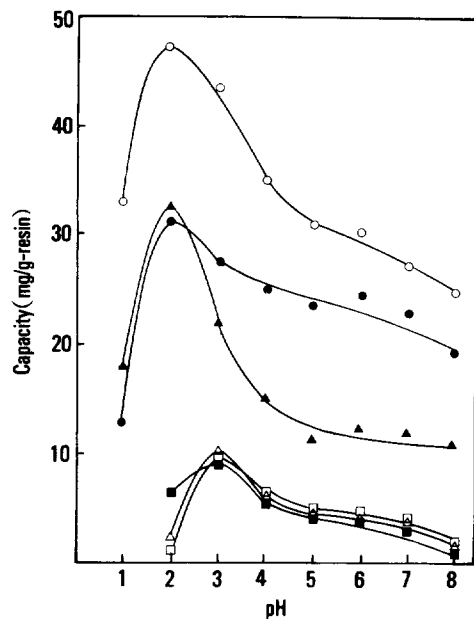


Fig. 11. Effect of pH on metal ion uptakes of chelate resins : $UO_2(II)$ ion : (●)SDP type, (○)SDCMP type, (▲)SDCEP type, Cr(VI)ion : (■)SDP type, (□)SDCMP type, (△)SDCEP type, chelate resin : 50mg, CLA : DVB. 15 wt%, diluent : iso-octane 100 vol%, metal ion solution : 100ppm, 25ml.

대하여 뛰어난 흡착능을 나타내었는데 이는 다른 2가 이온에 비하여 이들 금속이온들의 이온 반경이 커서 리간드와 안정한 금속킬레이트를 형성하기 때문으로 생각되며, 이러한 결과는 Siggia등²¹이 보고한 결과와 일치한다.

또한 각 금속마다 최대 흡착량을 나타낸 pH에서 SDCMP, SDCEP 수지가 조금씩 상승한 흡착량을 나타내는데 이는 Table 3에 나타낸바와 같이 spacer group의 도입으로 SDP보다 SDCMP, SDCEP 수지의 비표면적, 기공용적 및 평균기공크기가 증가하였으며 인의 함량도 증가하였기 때문이다. SDCMP와 SDCEP수지의 흡착량을 비교해보면 인함량이 비슷한데도 $UO_2(II)$ 이온의 경우 SDCMP가 더 좋은 흡착량을 나타내는 것은 흡착량이 인함량뿐 아니라 금속이온반경과 porosity에 크게 영향을 받음을 나타내준다. 그러므로 이 두가지 변수의 최적화가 필요하다고

Table 3. Effect of Spacer Group on Porosity

Chelate Resin	SSA (m ² /g)	Pore Volume (10cc/g)	Average Pore Diameter(Å)
SDP	9.53	0.044	184.32
SDCMP	31.55	0.124	157.48
SDCEP	12.36	0.051	163.33

CLA : DVB. 15 wt%, Diluent : Iso-octane 100 vol %

* SSA : Specific Surface Area.

생각된다.

금속이온 흡착속도

본 실험은 수지의 종류에 따른 Cu(II)이온 흡착속도를 측정하여 spacer가 흡착속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실시하였다.

SDCMP수지의 경우 1분 이내에 약 75%에 달하는 흡착이 이루어졌으며 5분 경과시 90%의 흡착을 나타내었고 그 후 흡착평형에 도달하였다. SDCEP수지의 경우에는 SDCMP수지보다는 느리지만 SDP수지보다는 빠른 흡착속도를 나타내었는데 5분일때 약 45%의 흡착이 이루어졌고 90분일때 약 99%로 흡착평형에 도달하였으며 SDP수지의 경우에는 5분 경과시 약 30%의 흡착이 이루어졌고 90분일때 약 99%로 흡착평형에 도달하였다.

이와같이 spacer group을 도입함으로써 Cu(II)이온 흡착속도를 크게 향상시킬 수 있었는데 이는 spacer group을 가진 수지의 경우 표면적의 증가와 주연쇄로부터 입체장애를 덜 받게 되고 작용기를 가진 연쇄가 유연하게 되어 용액과 효율적으로 빠른 접촉을 하기 때문에 spacer group의 도입으로 실용상 충분한 선택성 및 흡착속도를 가지는 킬레이트수지를 개발할 수 있음을 나타내준다.

결 론

STR-DVB공중합체로부터 페닐기와 인산형 리간드 사이에 $-\text{CH}_2-$ 와 $-(\text{CH}_2)_2-$ 을 spacer로 가지는 새로운 인산형 킬레이트수지를 합성하여 금속이온의 흡착과 관계되는 성질을 조사하였다.

1. SDP수지의 합성시 이소-옥탄을 사용하여 합성

한 macroreticular type 킬레이트수지가 톨루엔을 사용하여 합성한 macroporous type 킬레이트 수지보다 월등하게 높은 금속이온 흡착능을 나타내었으며, 또한 그 양이 모노머에 대하여 100vol%, 가교결합제인 DVB 양은 15wt%일 때 가장 좋은 금속이온 흡착능을 나타내었다.

2. 여러가지 금속이온들에 대한 흡착능은 금속이온 반경이 클수록 증가하였으며, 특히, Pb(II), $\text{UO}_2(\text{II})$ 이온과 같은 중금속 이온에 대하여 높은 흡착능을 나타내었다.

3. 합성한 모든 인산형 킬레이트수지의 금속이온 흡착능은 pH에 많은 영향을 받았는데, Cu(II)와 Cr(VI)이온은 pH3에서 Pb(II)이온은 pH4에서 $\text{UO}_2(\text{II})$ 이온은 pH2에서 최대흡착량을 나타내었다. Spacer 도입에 따른 흡착능 향상은 $\text{UO}_2(\text{II})$ 이온을 제외한 모든 금속이온에 대하여 제한된 pH범위에서 미소하게 일어났지만 SDCMP수지는 pH2에서 $\text{UO}_2(\text{II})$ 이온에 대하여 우수한 흡착능을 나타내었으며, 금속이온 흡착속도도 spacer를 도입함으로써 크게 향상시킬 수 있었다.

4. 합성한 모든 수지들은 열안정성이 우수하였으며, 온도에 따른 금속이온 흡착량도 변화가 거의 없어 대부분의 시료에 대하여 온도에 관계없이 사용할 수 있다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. J. Dingman, Jr., S. Siggia, C. Barton, and K. B. Hiscock, *Anal. Chem.*, **44**, 1351 (1972).
2. M. B. Colella, S. Siggia, and R. M. Barnes, *Anal. Chem.*, **52**, 967 (1980).
3. H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka, H. Yamamoto, and K. Uemura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1557 (1987).
4. H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka, and E. Sugihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1933 (1987).
5. H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2045 (1984).

6. A. S. Hay, *J. Polym. Sci.*, **58**, 585 (1962).
7. K. Kimura, Y. Ikari, and K. Takamoto, *Makromol. Chem.*, **175**, 95 (1974).
8. L. L. Hahn and Z. Angew, *Chem.*, **39**, 1198 (1926).
9. 松本, 昭大岩正芳, 工化, **71**, 2064 (1968).
10. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci.*, **6**, 2689 (1968).
11. U. S. Patent, 2,764,563 (1956).
12. W. Y. Kim, S. P. Hong, M. W. Goo, J. E. Sohn, and Y. E. Cheong, *Polymer(Korea)*, **9**, 3 (1985).
13. J. Kennedy, J. Marriot, and V. J. Wheeler, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 269 (1961).
14. J. Kennedy and G. E. Ficken, *J. Appl. Chem.*, **8**, 465 (1958).
15. H. Egawa and T. Nonaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3239 (1985).
16. S. D. Alexandratos, D. L. Wilson, M. A. Strand, D. R. Quillen, and A. J. Walder, *Macromol.*, **18**, 835 (1985).
17. S. D. Alexandratos, D. R. Quillen, and M. E. Bates, *Macromol.*, **20**, 1191 (1987).
18. T. Nonaka, T. Abe, and H. Egawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1537 (1985).
19. U. S. Patent, 3,843,566 (1974).
20. H. Nishide, N. Shimidzu, and E. Tsuchida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4161 (1982).
21. S. Siggia, A. H. Beeber, and O. Vogl, *Anal. Chim. Acta.*, **96**, 373 (1978).
22. P. Hodge and D. C. Sherrington, "Polymer Supported Reaction in Organic Synthesis", John Wiley and Sons, Ltd., New York, 1980.