

가수분해에 의한 AN-co-(MMA/IA) 다관능성 섬유이온교환체의 합성 및 미량 전이금속 흡착특성

황택성[†] · 이선아 · 황계순
충남대학교 공과대학 화학공학과
(2001년 7월 2일 접수)

Synthesis of Multifunctional AN-co-(MMA/IA) Fibrous Ion-exchanger by Hydrolysis and Adsorption Properties for Trace Transition Elements

Teak-Sung Hwang[†], Sun-Ah Lee, and Gye-Soon Hwang

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

[†]e-mail : tshwang@cuvic.chungnam.ac.kr

(Received July 2, 2001)

요 약 : 본 연구에서는 수중의 Co^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 등의 유해이온을 선택적으로 흡착 제거시키기 위하여 단량체의 물비를 달리하여 AN-co-(MMA/IA)를 합성하고, 습식방사에 의해 제조한 PAN 섬유를 산가수분해하여 PAN계 다관능성 이온교환섬유를 합성하였다. 또한 합성한 이온교환섬유의 구조, 관능화도, 이온교환용량, 분포계수, 기계적 물성 등을 시험하였다. 이온교환체의 음이온교환용량은 IA의 mole 함량이 증가함에 따라 4.5 4.2 meq/g으로 감소하고, 양이온교환용량은 1.8 2.2 meq/g으로 증가하는 경향을 보였다. 인장강도는 공중합체 내에 IA의 함량이 0.008 mol%까지 증가하여 216 kg/cm²로 최대값을 나타냈고, AN-co-(MMA/IA) 이온교환체의 분포계수 측정 결과 Co(II)와 Ni(II)는 pH 5-6영역에서 최대를 보였고, Cr(III)는 pH 3-4에서 최대값을 나타냈다. 또한 다성분 계상에서의 연속식 흡착 실험에서 Cr(III) > Co(II) > Ni(II)의 순으로 선택능을 나타냈다.

ABSTRACT : In order to remove harmful trace elements such as Co^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ from water, we synthesized AN-co-(MMA/IA) according to various mole ratio of monomers and spun by wet-spinning. And multi-functional PAN ion exchangers were prepared by hydrolysis. We observed structure, degree of functionalization, ion exchange capacity, distribution coefficient and mechanical properties for ion exchanger. Anion exchange capacity decreased in 4.5 4.2 meq/g with increasing of IA content and cation exchange capacity increased in 1.8 2.2 meq/g. Tensile strength of the ion exchanger increased up to 0.008 mol% IA content and appeared maximum value by 216 kg/cm². Distribution coefficient for AN-co-(MMA/IA) ion exchanger appeared maximum value for Co(II), Ni(II) in pH 5-6 range and for Cr(III) in pH 3-4 range. And the adsorption capacity was in the order of Cr(III) > Co(II) > Ni(II) for multicomponent in continuous process.

Keywords : AN-co-(MMA/IA), multifunctional PAN ion exchanger, hydrolysis, transition elements.

서 론

아크릴섬유는 가볍고 촉감이 좋으며, 비교적 간단한 제조법에도 불구하고 나일론이나 폴리에스테르 섬유에 준하는 높은 초기 탄성율을 지니고 있어 최근 공업적으로 많은 응용이 이루어지고 있다.¹ 또한 PAN계 섬유는 자체에 시아노기를 가지고 있어 γ -ray, E-beam, 플라즈마 등 라디칼을 생성시키기 위한 energy source 없이도, 단순히 가수분해만으로도 카르복실기를 갖는 약산성 양이온교환체를 합성할 수 있다. PAN을 알칼리 용액으로 처리하면 PAN이 갖고 있는 시아노기($-\text{CN}$)가 $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COHNH}$ 등으로 가수분해되고, 카르복시기($-\text{COOH}$)는 수중에 해리되어 다른 양이온과 교환작용을 하고, $-\text{CONH}_2$ 등의 아미드기는 음이온교환체 작용을 하게 된다. 그러나 산용액 내에서 PAN 섬유가 용해되어 시아노기의 가수분해에 의한 술폰산기나 인산기와 같은 다양한 관능기의 직접적인 도입이 어려워 강산성 양이온교환체의 합성이 어렵고, 카르복시기 만으로는 다양한 이온에 대한 선택능을 주기 어렵기 때문에 이온교환체로서의 응용에 한계를 갖는다. 따라서 PAN계 섬유에 강산성 양이온교환기를 도입하기 위해서는 PAN 섬유 합성시 술폰산기와 같은 양이온기를 치환할 수 있는 단량체와 반응시켜 공중합체를 합성하고 이들을 방사하여 섬유로 제조한 후 관능화 반응을 통하여 섬유상 이온교환체를 합성할 수 있다. 지금까지 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면 P. Bajaj 등은 PAN 섬유의 염색성을 개선하기 위해 아크릴로니트릴에 반응성이 좋은 MA나 MMA 등을 공중합하여 가수분해에 의해 카르복시기를 도입하였으며, Y. G. Chin 등은 PAN계 섬유를 합성하고 가수분해하여 카르복시기와 아미드옥심기를 도입하여 중금속 흡착에 관한 연구를 수행한 바 있다.²⁻⁴ 또한 D. J. Lee 등은 plasma, UV와 같은 광에너지를 이용하여 PAN 섬유를 개질하여 염색성을 증가시킨 연구를 진행하였으나,^{5,6} 이들을 개질하여 전이 중금속 흡착에 관한 연구를 진행한 것은 없는 실정이다. 이렇게 지금까지 알려진 방법은 PAN계 섬유의 염색성을 개선하기 위한 연구로 PAN 섬유를 개질하여 관능기를 도입한 이온교환체에 대한 연구는 극히 일부를 제외하고 거의 없는 실정이다. 더욱이 PAN계 섬유를 기재로 한

여러 관능기를 도입한 이온교환섬유의 제조에 관한 연구는 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 지하수 중의 Co^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 등의 유해이온을 선택적으로 흡착 제거시키기 위하여 이들 이온에 선택 흡착능이 우수한 PAN계 다관능성 이온교환섬유를 습식방사법으로 사용한 단량체의 물비를 달리하여 합성하였다. 또한 합성한 이온교환섬유의 구조, 관능화도를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼, 원소분석을 하였으며, 이온교환섬유로서의 기능을 확인하기 위하여 이온교환용량, 분배계수, 이온흡착용량 등을 시험하였으며, 이를 토대로 최적 합성 조건을 규명하였다.

실 험

시 약. 본 연구에서 공단량체로 사용한 acrylonitrile(AN), methylmethacrylate(MMA) 및 itaconic acid(IA)는 Sigma Chemical Co., Ltd의 특급시약을 사용하였으며, 분산제로 사용한 poly(vinylalcohol)(PVA)은 Junsei Chem. Co.사의 특급시약을 사용하였고, 개시제인 2,2'-azobis(isobutyronitrile)(AIBN)은 Hayash Pure Chem.사의 특급시약을 사용하였다. HCl, H_2SO_4 는 Junsei Chemical사 시약을 사용하였고, 기타 용매 및 시약은 특급 또는 일급시약을 정제 없이 사용하였다.

단량체의 정제. AN과 MMA의 정제는 각각 75 °C에서 분별 증류한 후, 0.1 N NaOH 수용액과 0.1 N H_3PO_4 수용액으로 3회에 걸쳐 세척하여 각 단량체 내에 함유되어 있는 하이드로퀴논계 중합금지제를 제거하고 염화칼슘관을 통과시켜 수분을 제거한 후, 항온조에 보관하여 사용하였다. 또한 IA는 50 °C에서 에탄올로 재결정하고 세척 건조하여 사용하였다.

공중합체의 합성.⁸⁻¹⁰ 교반기, 냉각기, 시료 및 질소주입구가 부착된 1 L 4구 플라스크에 일정량의 dio-xane/ H_2O 혼합용매를 넣고, 여기에 AN에 대한 MMA, IA의 물비를 달리하여 넣고, 혼합 단량체 기준 0.3 mol% AIBN과 및 PVA, H_2SO_4 를 일정량 넣고 질소치환하면서 60 °C에서 5시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 후 생성물을 여과하고 PAN 중합체를 회수한 후, 메탄올로 충분히 세척하고 다시 증류수로 세척한 후 다시 50 °C 진공오븐에서 건조하여

공중합체를 합성하였다.

섬유의 습식방사.¹¹ 합성한 공중합체를 DMF에 용해시켜 10 wt% 용액을 제조한 후 여과시켜 불용성분을 제거한 후 방사장치를 통하여 PAN 섬유를 제조하였다. 이때 노즐의 직경은 0.2 mm, 연신율은 23 m/min, 응고욕조는 H₂O/DMF (85/15 vol %)로 하여 방사하였다.

관능화 반응. 방사섬유의 시아노기를 산가수분해하여 카르복시기가 도입된 다관능성 이온교환섬유를 제조하기 위하여 15 g PAN 섬유와 1 M H₂SO₄ 500 mL를 교반기가 부착된 플라스크에 넣고 50 °C에서 3시간 동안 교반하면서 가수분해하였다. 반응후 반응물을 증류수로 충분히 세척하고, 50 °C 이하에서 진공건조하여 이온교환섬유를 합성하였다.

FT-IR 스펙트럼 분석. 합성한 시료의 구조를 확인하기 위하여 Perkin Elmer FT-IR spectrometer를 사용하여 KBr 펠렛법으로 주사 회수 32, resolution 4 cm⁻¹로 하여 파장 4000 400 cm⁻¹ 범위에서 스펙트럼 분석하였다.

CHN 원소분석. 합성한 이온교환섬유의 관능화를 및 조성을 정량적으로 확인하기 위하여 Yanaco CHN Coder MT-3EA 원소분석기로 시료 분석을 하였다. 이때 He를 운반기체로 사용하였으며 유속 15 mL/min으로 하여 시료를 연소시켜 흡수관에 흡수시키고 시료의 조성을 백분율로 환산하였다.

섬유의 기계적 물성 분석. 습식방사법에 의해 제조한 이온교환섬유의 인장강도 및 신장률을 측정하기 위하여 Instron사의 Series IX universal testing machine(UTM)을 사용하여 full scale 25 g, load cell 500 g, cross head speed를 20 mm/min이 되도록 고정하여 시료의 기계적 물성을 측정하였다.

이온교환용량 측정.¹² 산가수분해에 의해 합성한 AN-co-IA 섬유상 이온교환체의 이온교환용량을 알아보기 위해 0.1 N NaOH와 0.1 N HCl 표준용액을 사용하여 적정하였다. 음이온교환용량을 알아보기 위하여 합성한 이온교환수지 0.1 g을 100 mL 삼각플라스크에 넣고 0.1 N NaOH 50 mL를 넣어 24시간 교반한 후, 상등액 10 mL를 분취하여 0.1 N HCl로 적정하고, 다음 식(1)을 이용하여 이온교환량을 계산하였다. 또한 양이온교환용량을 측정하기 위하여 시료 1 g을 100 mL 삼각플라스크에 넣고 0.1 N HCl 50 mL를 가하고 교반한 후, 0.1 N NaOH 표준용액으로 적정

하였다.

$$\begin{aligned} \text{이온교환용량(meq/g)} &= \frac{N_{\text{HCl}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000} - \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{sample}}} \times N_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000}}{g, \text{ dry sample}} \times 1000 \\ &= \frac{\text{meg, ion exchange capacity}}{g \text{ of dry ion exchanger}} \quad (1) \end{aligned}$$

여기서 N_{NaOH} 및 V_{NaOH} 는 각각 이온교환에 사용된 수산화나트륨의 노르말 농도와 부피이며 N_{HCl} 및 V_{HCl} 은 각각 적정에 사용된 염산의 노르말 농도와 소비된 염산의 양이다.

분포계수.¹³⁻¹⁶ IA의 몰비를 변화시켜 합성한 다관능성 AN-co-IA 양/음 혼성 이온교환체에 대한 금속이온의 분포계수를 측정하기 위하여 100 mL 삼각플라스크에 0.1 g의 이온교환섬유를 넣고 여기에 제조한 20 ppm Ni(II), Co(II) 및 Cr(III) 용액 50 mL를 가한 후 0.1 N HCl-NH₄OH 완충용액으로 pH를 2 10으로 조절하고 6시간 동안 교반하였다. 이를 평형에 도달시켜 상등액을 분취한 후 흡착량을 구하고 이로부터 분포계수를 구하였다.

한편 이들 결과를 이용해 분포계수에 따른 분리효율을 알아보기 위하여 Cr(III), Ni(II) 혼합용액과 Ni(II), Co(II) 혼합용액의 두 경우에 대한 각 이온들의 흡착실험을 수행하였다. 이때 100 mL 용액에 대해 1 g의 No. 4 이온교환체를 이용하여 pH 4에서 batch process로 6시간 동안 수행하였다.

AN-co-IA의 중금속 흡착시험. AN-co-IA 이온교환체의 중금속 이온에 대한 흡착성능을 알아보기 위해 직경 1 cm, 길이 15 cm 컬럼에 시료 1 g을 충전하고 미량펌프를 이용하여 20 ppm Ni(II), Co(II) 및 Cr(III) 용액을 유속 3 mL/min, 온도 25 °C로 용출시켜 일정 간격으로 10 mL의 시료를 분취한 후 ICP-MS 분석을 통하여 이온교환섬유의 흡착성능을 시험하였다.

결과 및 고찰

AN-co-(MMA/IA) 공중합체의 구조확인. 지하수 중의 미량 중금속에 대한 선택 흡착능을 지닌 AN-co-(MMA/IA) 공중합체를 Figure 1의 반응 메카니즘을

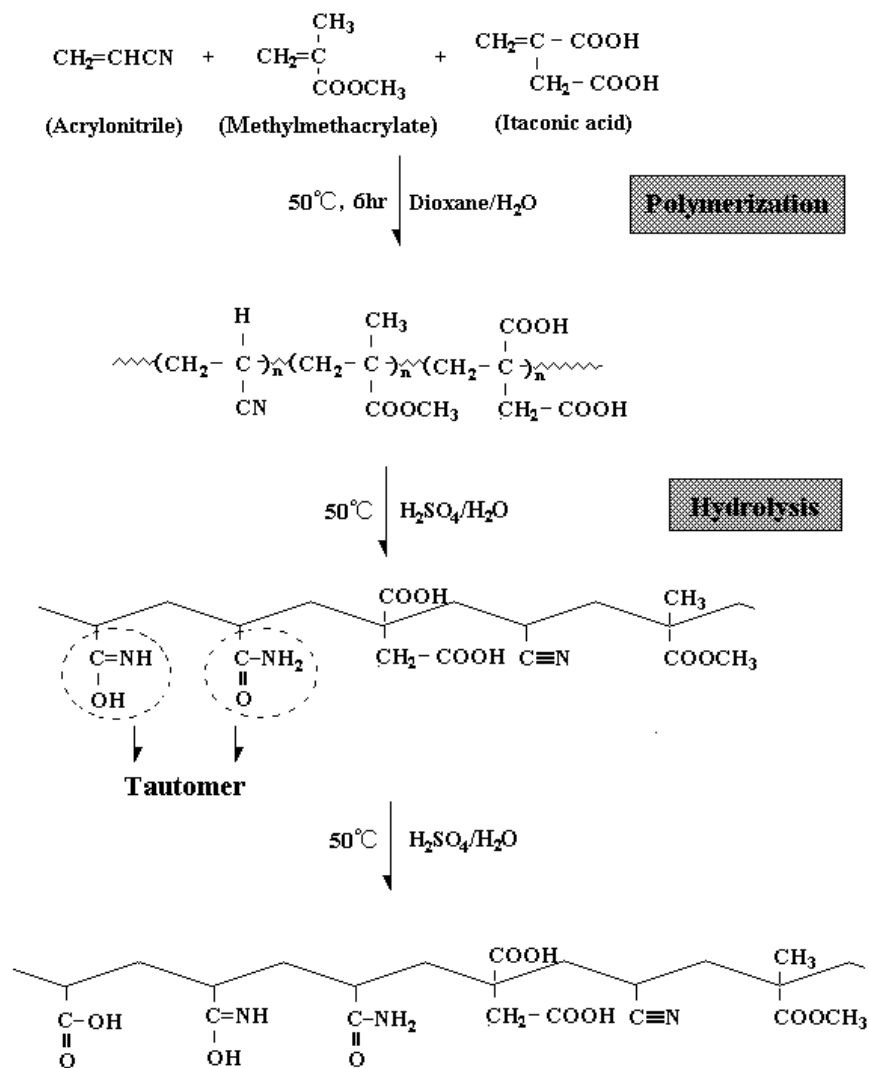


Figure 1. Reaction mechanism of AN-co-(MMA/IA) ion exchanger.

통해 합성하고, 공중합체 내 시안기의 가수분해에 의해 카르복시기, 아민기($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$), imino-diacetic acid기를 함유한 양/음 혼성 이온교환체를 합성하고, 이들의 구조를 확인하였는데, 그 결과가 Figure 2와 같다.

Figure 2는 AN/MMA/IA의 조성비가 0.963/0.016/0.021(mol%)인 공중합체의 구조확인을 위한 FT-IR 스펙트럼 결과로, Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 2943 cm^{-1} 부근에서 C-H 신축진동에 의한 흡수

피크와 2240 cm^{-1} 부근에서의 $\text{C}\equiv\text{N}$ 신축진동에 의한 특성피크가 나타나고, 또한 1730 cm^{-1} 부근에서의 카르보닐기($\text{C}=\text{O}$) 특성피크가 나타나는 것으로 보아 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

한편 Figure 2(b)는 가수분해 후 관능기의 도입여부를 확인하기 위한 FT-IR 스펙트럼으로 Figure 2(b)에서 보는바와 같이 H_2SO_4 로 처리된 시료의 경우 처리전 시료(a)에서 나타나지 않던 3500 cm^{-1} 부근의 OH 피크가 강하게 나타나고, 1660 cm^{-1} 의

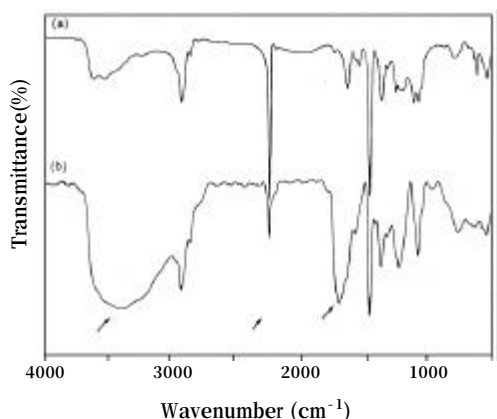


Figure 2. FT-IR spectra of AN-co-(MMA/IA) copolymer(a) and hydrolyzed AN-co-(MMA/IA) fibrous ion exchanger(b) (AN/MA/IA = 0.963/0.016/0.021(mol%)).

카르복시기의 C-O 특성피크가 강하게 나타나고, 1730 cm^{-1} 부근에서의 C=O 특성피크의 intensity가 증가하는 것으로 보아 카르복시기가 도입되었음을 알 수 있다. 또한 C-N 신축진동 피크가 1350 cm^{-1} 부근에서 감소하고, 1591 cm^{-1} 부근에서 $-\text{CONH}_2$ 특성피크가 증가하는 것으로 보아 시아노기가 일부 가수분해되었음을 확인할 수 있었고, 3500 cm^{-1} 부근에서 카르복시기에 의해 나타나는 $-\text{OH}$ 특성피크와 $-\text{NH}_2$ 에 의한 피크가 3450 cm^{-1} 에서 중첩되어 나타나는 것으로 아크릴 섬유의 개질을 확인할 수 있었다.

공중합체 조성 분석. Table 1은 IA의 비를 달리하여 합성한 공중합체와 관능화 반응에 의해 도입된 관능기의 관능화도를 확인하기 위한 원소분석 결과이다. Table 1에서 보는 바와 같이 공중합체의 원소분석 결과 IA의 양이 증가할수록 imino-diacetic acid기에 의한 O 함량이 증가하는 경향을 보였으며, 이로부터 PAN계 공중합체 내에 IA가 중합되었음을 정량적으로 확인할 수 있다. 또한 가수분해 후 공중합체 내에 N의 함량은 줄어드는 반면 O 함량은 증가하는 경향을 보여 이로부터 시아노기의 분해에 의한 아민기와 카르복시기의 생성을 확인할 수 있었다. 또한 Table 1에서 보는 바와 같이 공중합체 내에 IA 함량이 증가함에 따라 가수분해 후 O 함량도 증가하는 경향을 나타낸다. 반

Table 1. Composition of PAN Copolymers

	monomer composition [AN : MA : IA]	composition of PAN copolymers(%)			
		C	H	N	O
No. 1	copolymer	67.45	5.49	26.04	0.82
	Ion exchanger(IEC)	65.21	5.39	21.07	8.33
No. 2	copolymer	66.16	5.46	25.67	2.71
	IEC	64.43	6.62	18.10	10.85
No. 3	copolymer	65.58	5.41	25.16	3.89
	IEC	64.37	6.42	18.24	11.75
No. 4	copolymer	65.21	5.39	25.27	4.13
	IEC	63.92	6.94	17.18	12.00
No. 5	copolymer	63.17	6.09	26.20	5.55
	IEC	63.51	7.16	15.39	12.75

No. 1 : AN/MMA/IA = 0.984/0.016/0.000(mol%).

No. 2 : AN/MMA/IA = 0.976/0.016/0.008.

No. 3 : AN/MMA/IA = 0.963/0.016/0.021.

No. 4 : AN/MMA/IA = 0.954/0.016/0.030.

No. 5 : AN/MMA/IA = 0.930/0.016/0.053.

면 IA 함량이 0.021 mol% 이상에서는 그 증가량이 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 IA 함량이 많아짐에 따라 AN의 함량이 감소하여 가수분해될 수 있는 시아노기가 줄어들기 때문으로 사료된다.

이온교환용량. AN-co-(MMA/IA) 공중합체를 합성하고 습식 방사에 의해 제조한 다관능성 이온교환체의 이온교환용량을 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH 표준 용액으로 전위차 적정하여 측정하였는데 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3에서 보는 바와 같이 이온교환체의 음이온교환용량은 IA의 mole 함량이 증가함에 따라 4.5 4.2 meq/g으로 감소하는 경향을 보였고, 양이온교환용량은 1.8 2.2 meq/g으로 IA의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이렇게 음이온교환용량이 감소하는 이유는 IA 함량이 증가함에 따라 AN의 함량이 감소하여 섬유내 가수분해에 의해 생성된 아민기의 함량이 감소하기 때문이며, 양이온교환용량이 증가하는 이유는 CN 가수분해에 의한 $-\text{COOH}$ 기의 도입과 IA의 함량 증가에 의한 iminodiacetic acid기의 양이 증가하기 때문으로 사료되었다. 이러한 결과는 앞의 조성분석 결과와 잘 일치하는 경향을 보였다.

섬유의 기계적 물성. 습식방사에 의해 제조한 섬유 물성을 알아보기 위해 인장강도와 연신율을 측정하였는데, 그 결과가 Table 2 및 Figure 4에 나타나 있다.

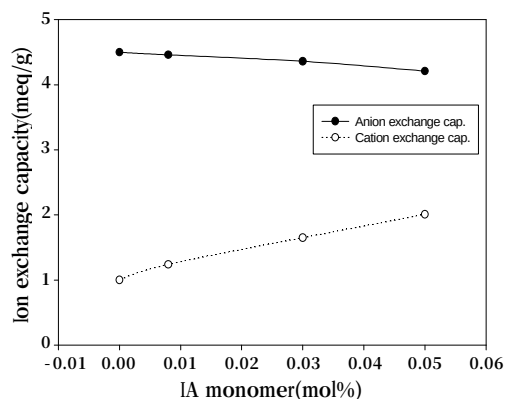


Figure 3. Relationship between ion-exchange capacities and IA contents in ion exchangers.

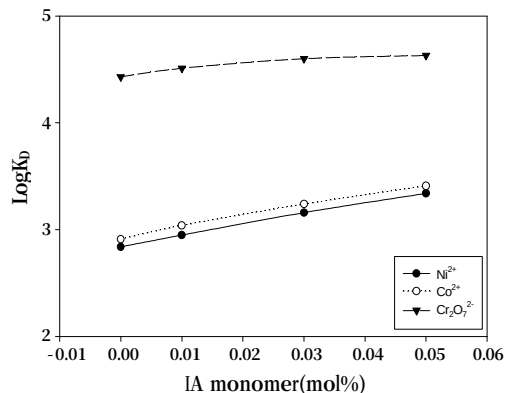


Figure 5. Distribution coefficient of metal ions on ion-exchanger according to IA contents.

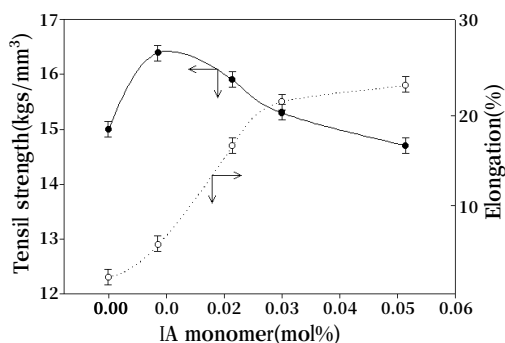


Figure 4. The tensile strength and elongation of ion-exchanger with various IA contents.

Figure 4에서 보는 바와 같이 섬유의 인장강도는 공중합체 내에 IA의 함량이 0.008 mol%까지 증가하여 216 kg/cm²로 최대값을 나타냈으나 그 이후에는 오히려 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 신도는 IA 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이렇게 섬유 내에 IA의 함량에 따라 인장강도가 증가하는 것은 공중합체 내에 IA에 의한 분자간력의 향상으로 첨가전 PAN계 섬유고분자의 분자사슬보다 더욱 강한 구조를 형성하기 때문이며, IA의 함량이 0.021 mol%에서 인장강도가 감소하는 것은 IA 내의 측쇄기가 입체 장애 효과를 일으켜 PAN 섬유의 방사에 영향을 주기 때문으로 사료되었다.⁷ 한편 연신율이 IA의 함량이 증가함에 따라 0.030 mol% 까지 급격히 증

가하고 그 이후에서는 완만히 증가하는 경향을 보였다. 이렇게 0.030 mol%까지 급격히 증가하는 이유는 공중합체 내 각 단량체들이 선형적으로 배열되어 PAN 섬유로의 배향이 일어나기 때문이며 그 이후에서는 더 이상의 섬유배향이 되지 않기 때문으로 사료되었다.

분포계수. 합성한 섬유형 AN-co-(MMA/IA) 이온교환체의 이온에 대한 선택 흡착성을 알아보기 위해 Ni(II), Co(II) 및 Cr(III)의 분포계수를 측정된 결과가 Figure 5에 나타나 있다. Figure 5에서 보는 바와 같이 분포계수는 이온교환체 내의 IA의 농도에 큰 영향을 받지 않는 반면, Ni(II), Co(II)에 대한 흡착능은 IA의 농도가 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 이온교환체 내에 iminodiacetic acid group의 함량이 증가함에 따라 Ni(II)과 Co(II)와의 착물형성도가 증가하기 때문이다. 한편 Cr(III)에 대한 흡착능은 Cr(III)이 수용액 중에서 Cr³⁺의 형태뿐만이 아니라 CrO₄²⁻ 및 Cr₂O₇²⁻, 즉 음이온의 형태로도 존재하여 이온교환체의 1, 2급 아민과 착물형성 반응이 진행되기 때문에 iminodiacetic acid group의 영향보다는 아민기에 의한 흡착이 주를 이루는 것으로 사료된다.

한편 pH 변화에 따른 이온교환체의 Ni(II), Co(II) 및 Cr(III)에 대한 분포계수를 측정된 결과가 Figure 6에 나타나 있다. Figure 6에서 보는 바와 같이 Ni(II), Co(II)에 대한 분포계수는 pH 5~6에서 최

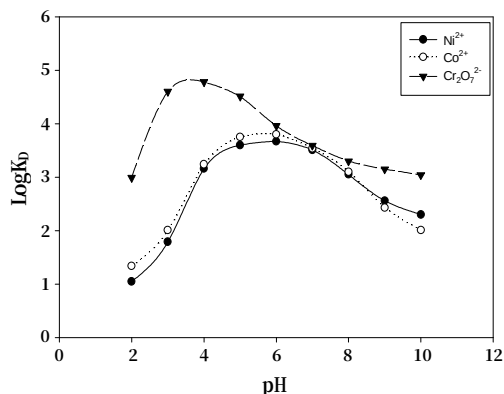


Figure 6. Distribution coefficient of metal ions on ion-exchanger at different pH.

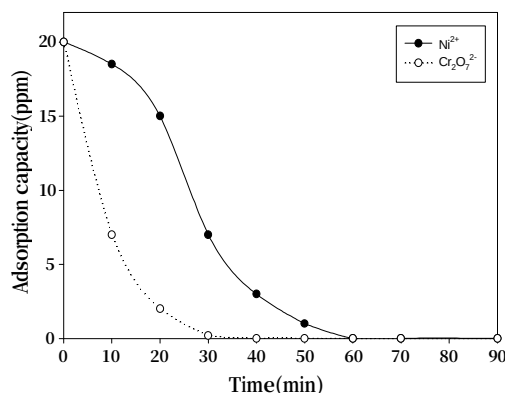


Figure 7. Adsorption capacities of metal ions in mixed solution by batch process; at pH 4.

대를 나타냈고, Cr(III)의 경우 pH 3~4에서 최대값을 나타냈다. 이렇게 각각의 이온에 대해 서로 다른 특정영역에서 최대값을 갖는 이유는 관능기의 종류에 따라 각각의 pH에서 해리되는 정도가 다르고 이온교환체의 관능기와 이온교환작용에 의한 착물이온 강도가 다르기 때문으로 사료되었다.

또한 Cr(III)의 경우 Ni(II), Co(II)에 대한 분포계수보다 산영역에서 더 높은 값을 나타내는데, 이는 일반적으로 분포계수는 금속이온의 전하량이 클수록, 수화하는 정도가 클수록 또한 편극력이 큰 양이온일수록 증가하기 때문이다.^{16,17} 따라서 이러한 현상은 Cr(III)은 산화수의 효과 때문에 Ni, Co 보다는 이온반경이 작지만 흡착량이 크게 나타나는 것으로 사료된다.

한편 Figure 7, 8은 pH 4에서 No.4 이온교환체에 대해 서로 다른 분포계수를 갖는 이온혼합용액(Cr^{3+} , Ni^{2+})과 비슷한 분포계수를 가진 두 이온의 혼합용액(Ni^{2+} , Co^{2+})에서의 선택 흡착능을 알아보기 위해 측정된 결과이다.

Figure 7, 8에서 보는 바와 같이 분포계수의 차이가 큰 Cr(III), Ni(II) 혼합용액의 경우 Cr(III)은 30분, Ni(II)은 60분에서 각각 완전분리가 가능하였으나, 분포계수가 서로 비슷한 Ni(II), Co(II) 혼합용액의 경우 Ni(II)은 50분, Co(II)는 40분에서 약 90%의 흡착효과를 나타냈으며, Co(II)보다 Ni(II)이온에 대한 흡착능이 약간 낮게 나타나는 경향을 보

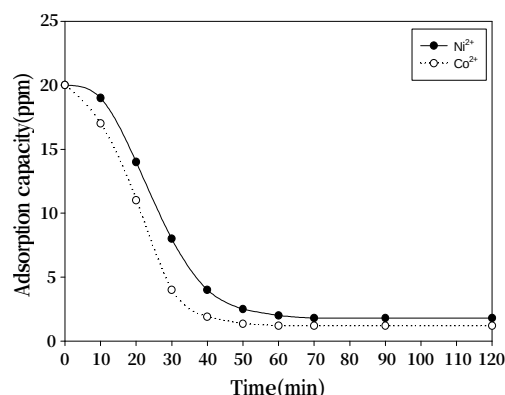


Figure 8. Adsorption capacities of metal ions in mixed solution by batch process.

였다. 이 결과로부터 이상적인 분리를 위해서는 적당한 크기의 분포계수 값과 그 차이를 가지고 있어야 할 것으로 사료되었다.

혼합용액 내의 이온흡착 특성. 일정 길이의 컬럼에 AN-co-MA와 AN-co-(MMA/IA) 섬유이온교환체를 충전하고 유속, 온도 및 pH 5로 고정하여 혼합용액 내의 Ni(II), Co(II), 및 Cr(III)이온에 대한 흡착실험을 하였다. 이 결과를 각 금속 이온에 대한 선택능과 연속식 공정에서의 파과곡선(breakthrough curve)을 알아보기 위하여 유출수의 부피에 따라 측정된 농도를 초기농도로 나누어 Figure 9에 나타내었다. Figure 9에서 보는바와 같이 AN-co-MA 이온교환

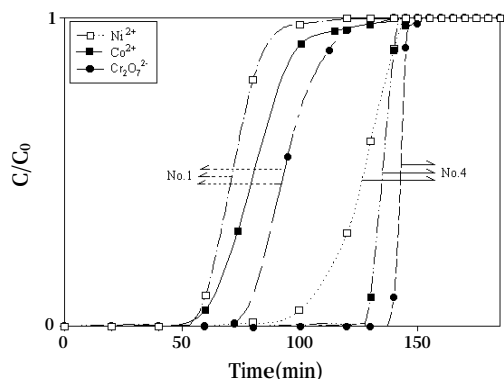


Figure 9. Normalized break-through curve for Nickel, Cobalt and Chromium ion exchanger according to adsorption time ; No. 1=AN/MMA/IA:0.984/0.016/0.000(mol%), No. 4=AN/MMA/I: 0.954/0.016/0.030.

체의 경우 Ni(II)과 Co(II)이온의 파과는 약 60분이었으며, Cr(III)의 파과는 80분에서 일어났다. 한편 동일조건에서 AN-co-(MMA/IA) 이온교환체의 흡착은 Ni(II)의 경우 80분에서 파과가 일어났고, Co(II)과 Cr(III)은 각각 130분, 140분에서 파과가 일어났다. 또한 AN-co-MMA 이온교환체보다 AN-co-(MMA/IA) 이온교환체의 파과가 늦게 일어났고 각 이온에 대한 파과 시간은 Ni(II) > Co(II) > Cr(III)의 순으로 빨리 나타났다. 이렇게 AN-co-MMA 보다 AN-co-(MMA/IA) 이온교환체의 파과가 느린 것은 이온교환체 내에 관능기의 함유량이 많아 흡착용량이 크기 때문이며, IA에 의해 도입된 iminodiacetic acid group이 Ni(II), Co(II), 및 Cr(III)에 대해 킬레이트로 작용했기 때문으로 사료된다.¹⁸⁻²¹ 또한 일반적으로 Cr(III) 이온의 흡착용량이 가장 크게 나타나는데 이는 Figure 6에서 나타난 pH에 따른 분포계수와 일치하는 경향을 나타낸다. 한편 Ni(II), Co(II)는 C/C₀의 값으로 비교했을 때 거의 유사한 파과 곡선을 나타내고 있으며 파과점을 지나 완만하게 모의용액의 농도로 접근하는 것을 관찰할 수 있다. 이것으로부터 원자가가 금속이온의 선택성에 매우 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

본 결과에서는 pH 5로 고정하고 실험하여 Ni(II) > Co(II) > Cr(III)의 순으로 파과되는 것을 알 수 있었고, 이러한 결과로부터 혼합용액 내에서 각 이온에

대한 선택 흡착능을 높이기 위해서는 각 이온의 종류에 따라 pH를 조절해야 할 것으로 사료되었다.

결 론

공중합체 내 단량체의 농도를 달리하여 합성한 다관능성 AN-co-(MMA/IA) 이온교환체의 기본 성능과 이온흡착 특성을 시험한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. IA 함량이 증가할수록 공중합체 내 O의 함량은 증가하였고, 각각의 특성피크의 흡수로부터 카르복시가 도입되었음을 확인할 수 있었다.

2. 음이온교환용량은 4.5 4.2 meq/g으로 IA 첨가에 따라 약간 감소하는 경향을 보였고, 양이온교환용량은 1.8 2.2로 조금씩 증가하는 경향을 보였다.

3. AN-co-(MMA/IA) 이온교환체의 분포계수 측정 결과 Co(II)와 Ni(II)는 pH 6영역에서 최대를 보였고, Cr(III)는 pH3에서 최대값을 나타냈다.

4. 다성분계상에서 No. 1 이온교환체에 비해 No. 4 이온교환체를 사용한 경우 금속 이온 종류에 관계없이 더 큰 처리용량을 나타냈는데, 이는 iminodiacetic acid 기가 Ni(II), Co(II), 및 Cr(III)에 대해 킬레이트로 작용했기 때문으로 사료된다.

5. 기계적 물성 분석 결과를 고려하여 물성을 저하시키지 않고 큰 처리용량을 나타낼 수 있는 IA의 함량은 전체 단량체에 대해 7 wt%로 사료되었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부 원자력 중장기 연구기금으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. C. Park, H. J. Kim, H. D. Kim, and B. K. Kim, *J. Korean Soc. of Textile Eng. and Chem.*, 26(2), 25 (1989).
2. P. Baja, T. V. Sreekumar, and K. Sen, *Polymer*, 42, 1707 (2001).
3. Y. G. Chin and S. C. Choi, *J. Korean Soc. of Clothing and Textile*, 13(2), 128 (1989).
4. J. D. Huh and H. S. Yoon, *Polymer(Korea)*, 12(6), 507 (1988).
5. D. J. Lee, Y. S. Koo, H. J. Kim, and H. D. Kim, *J. of Korean Fiber Society*, 29(9), 67 (1992).

6. H. J. Kim and H. D. Kim, *J. of Korean Fiber Society*, 28(10), 795 (1991).
7. I. G. Shin S. H. Lee, and S. M. Park, *J. of Korean Fiber Soc.*, 37(9), 493 (2000).
8. S. R. Sandler and W. Karo, "Polymer Syntheses", vol. 1, p. 309, Academic Press INC., Publishers, 1974.
9. D. W. Kim, I. H. Kim, D. H. Ha, and S. I. Hong, *J. of Korean Fiber Soc.*, 31(4), 293 (1994).
10. W. S. Kim, S. K. Lee, C. S. Lee, and J. K. Lee, *Polymer(Korea)*, 13(5), 447 (1989).
11. B. C. Kim, S. G. Kim, B. G. Min, T. W. Son, C. J. Lee, D. U. Kim, S. I. Hong, and S. S. Kim, *J. of Korean Fiber Soc.*, 31(9), 678 (1994).
12. T. S. Hwang, S. A. Lee, and M. J. Lee, *Polymer(Korea)*, 25(3), 311 (2001).
13. T. Kato, T. Kago, K. Kusakabe, S. Morooka, and H. Egawa, *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 743 (1990).
14. K. Shakir and S. G. Beheir, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 30, 563 (1980).
15. H. Egawa, T. Nonaka, and H. Maeda, *J. Appl. Polymer Soc.*, 30, 3239 (1985).
16. D. W. Kim, K. S. Kim, and N. K. Lee, *J. Korean Chemical Soc.*, 29(2), 164 (1985).
17. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd Ed., p. 514, Ithaca, Cornell Univ. Press, 1967.
18. J. Lehto, K. Vaaramaa, and H. Leinonen, *Reactive & Functional Polymers*, 33, 13 (1997).
19. J. Lehto, H. Leinonen, R. Koivula, A. Yli-Pentti, and T. Karppinen, in *proceedings of Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Tech.*, vol. III, p. 2449, San Sebastian, Spain, 5th-9th September, 1999.
20. H. Leinonen and J. Lehto, *Reactive & Functional Polymers*, 23, 221 (1994).
21. H. Leinonen and J. Lehto, *Reactive & Functional Polymers*, 43, 1 (2000).