

Hydroxy Phosphonic Acid Group을 배위자로 하는 킬레이트 수지

김 윤 섭 · 김 완 영 · 이 내 택 · 신 홍 철

전북대학교 화학공학과
(1986년 6월 19일 접수)

Chelating Polymer Containing Hydroxy Phosphonic Acid Group

Yoon Sup Kim, Wan Young Kim, Nai Taek Lee, and Hong Chol Shin

Department of Chemical Engineering, Chonbuk National University, Chonju 520, Korea

(Received June 19, 1986)

Abstract: The chelating resin was prepared through the acetylation and phosphorylation and further through the hydrolysis from the matrix polymer which was synthesized by β -pinene and furfural. The chelating polymer of the three-dimensional network structure was obtained. In the study of the uptake to Li(I), Ca(II), Na(I), Mg(II), Cu(II), $\text{UO}_2(\text{VI})$, Co(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Cr(II), Fe(III), Ti(IV), V(IV), Cu(II) and $\text{UO}_2^{+2}(\text{VI})$ were extremely high while alkali and alkali earth metals are rarely complexed with the chelating resin at pH 7 or more. From these results, the chelating resin containing hydroxyphosphonic acid functional group was considered to be used a chelating polymer with selective uptake. But the uptake of Cu(II) and $\text{UO}_2^{+2}(\text{VI})$ in excess of the chelating resin showed little effect by pH increase.

서 론

Watanabe는 α -pinene, camphene 및 limonene 등의 terpene류로부터 prins반응으로 치환된 1,3-dioxane 구조를 가지는 축합생성물을 얻었으며 Khomko등²은 terpene류와 formaldehyde와 축합하여 이온교환체의 모체고분자로서의 가능성에 대하여 연구하였다. Mehta등^{3~5}은 α -pinene과 furfural로부터 가교결합된 중합체를 합성하여 이를 모체고분자로 하는 킬레이트수지를 합성한 후 이 킬레이트수지의 Na(I), Ca(II), Fe(II)에 대한 흡착실험을 하였는데 이는 Na(I), Ca(II)보다 Fe(II)에 대한 친화력이 훨씬 높아서 Fe불순물을 제거하는데 유용하게 사용될 수 있다고 보고하였다. Harvey⁶는 산촉매와 물존재하에 α -pinene과 formaldehyde의 비를 1:1~7로 변화시켜 가며 축합을 하였는데 이때 얻어진 생성물은 액상이었다. 또한 Isagulyants등⁷은 강

산성 양이온교환수지 존재하에 α -pinene과 formaldehyde의 축합에 대하여 보고하였는데 이때도 역시 액상이어서 이들은 가교결합된 수지를 얻고자 phenol과 furfural로 각각 처리하여 가교결합된 수지를 얻었다. 한편 Martinez⁸는 β -pinene의 음이온 중합에 대하여 보고한 바 있다. 그리고 김등⁹은 β -pinene을 모체고분자로 하여 여기에 배위자로서 phosphonic acid group을 도입한 킬레이트수지를 합성하고 이의 성질에 대하여 보고한 바 있다. 본 연구에서는 역시 상기와 동일한 β -pinene을 모체고분자로 하여 이에 배위자로서 hydroxyphosphonic acid group을 도입한 킬레이트수지를 제조하고 이 킬레이트수지의 Li(I), Na(I), Ca(II), Mg(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Cr(III), Fe(III), Ti(IV), V(IV) 및 $\text{UO}_2^{+2}(\text{VI})$ 과의 고분자착제 형성에 관련되는 성질에 대하여 연구하였다.

실 험

시약 및 기기 킬레이트수지의 합성에 사용한 β -pinene(Wako)과 furfural(Junsei)은 66.5°C/20mmHg와 67.8°C/20mmHg에서 각각 진공증류하여 사용하였고 에틸렌디클로라이드(Nihon Shiyaku)는 83°C/760mmHg에서 증류하여 사용하였다. 무수염화아연(Wako), 무수염화알루미늄(Junsei), 무수염화제이철(Shinyo), 아세틸클로라이드(Junsei), 이황화탄소(Shinyo), 빙초산(Junsei), 삼염화인(Junsei) 등의 시약은 그대로 사용하였으며 금속이온의 표준용액은 1000ppm 표준용액(Junsei)을 희석하여 사용하였다. 이상의 모든 시약은 1급 이상의 시약이며 모든 실험에 사용된 물은 DDW(Deionized Distilled Water)를 사용하였다. 금속이온의 정량은 ICP-AES(Lab-test Model 710)를 사용하였으며, 탄소의 정량은 CHN-Analyzer(Yanaco CHN-Corder MT-3)를 사용하였다. IR-Spectra는 Infrared Spectrophotometer(Perkin Elmer Model 683)에 의해 KBr pellet를 제조하여 사용하였다.

수지의 합성 수지의 합성은 β -pinene 136g과 furfural(몰비 1:1) 98g을 3구 플라스크에 넣고 촉매로서 무수염화아연 16g(β -pinene 중량의 12%)을 가한 후 120°C에서 교반하면서 gel화가 일어날 때까지 반응시켰다. 이 gel화 된 반응생성물을 93°C로 유지된 전기로에서 건조, 경화시킨 것을 모체고분자로 하였다. 이 모체고분자를 60~80mesh로 분쇄한 후 그 중에서 15g을 3구 플라스크에 넣고 여기에 60ml의 이황화탄소를 가하여 10분간 팽윤시킨 다음 15ml의 아세틸클로라이드와 촉매로서 무수염화아연 1.5g(모체고분자 중량의 10%)과 30°C에서 8시간동안 교반, 반응시켰다. 다음에 이 반응생성물을 얼음냉수로 냉각시킨 후 여과, 증류수로 세척하였다. 이 아세틸화한 생성물을 2g의 무수염화알루미늄과 30ml의 삼염화인으로 80°C에서 24시간동안 인산화시킨 후 미반응물을 세척하여 제거시킨 다음 상온에서 건조하였다. 이 수지를 빙초산으로 30°C에서 2시간동안 가수분해하여 여과, 증류수로 세척한 것을

최종 킬레이트수지로 하였다.

촉매의 종류, 농도 및 반응시간에 따른 아세틸화도 모체고분자와 염화아세틸과의 아세틸화 반응에서 촉매로서는 무수염화아연, 무수염화알루미늄, 무수염화제이철을 각각 사용하였고 그의 농도는 모두 10~35%범위에서 반응시켰다. 그리고 아세틸화도는 생성물중에 함유되어 있는 탄소의 함량을 정량하여 이로부터 추산하였다. 그리고 촉매의 종류와 반응시간에 따른 아세틸화 정도를 알아보기 위하여 반응시간을 4, 5, 6, 7, 8 시간 동안 상기와 동일한 조건하에서 반응시켰다.

인산화시간에 따른 인의 함량과 금속이온 흡착 상기 앞절과 동일한 반응조건하에서 반응시켜 얻은 수지를 동일한 조건하에서 인산화 시간을 16, 24, 32, 40, 48시간동안 각각 반응시켰다. 이때 얻어진 수지시료중의 인의 함량은 수지시료를 진한 황산과 진한 질산(2:1)의 혼합용액에 녹인 다음 녹은 시료에 포함된 인의 함량을 ICP-AES로 측정하였으며 금속이온[Cu(II)]과의 흡착실험은 위의 절과 동일한 방법으로 실시하였다.

pH에 따른 금속이온 흡착 pH의 변화에 따른 금속이온과 수지와 흡착에 대한 실험은 60~80 mesh의 수지 50mg을 폴리에틸렌병에 넣고 여기에 250ppm 금속이온 용액 25ml를 가하여 24시간동안 교반하면서 반응시켰다. 이 용액의 pH는 수지와 혼합하기 전 묽은 질산과 묽은 암모니아

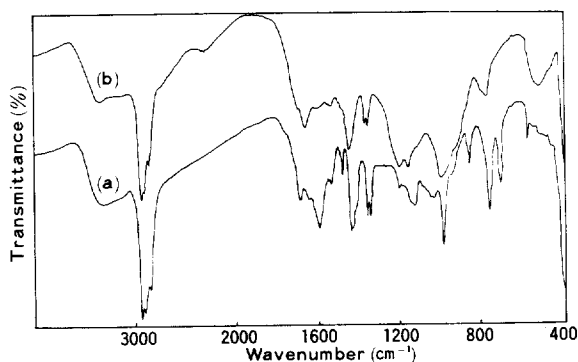


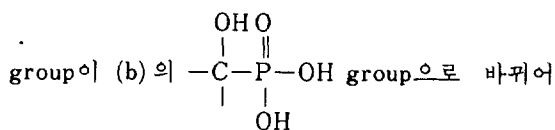
Fig. 1. IR spectra of chelating resin.

(a) polymer matrix, (b) final chelating resin

수로 각각 조정하였다. 24시간 후 여액중에 남아 있는 금속이온의 농도를 ICP-AES로 정량하였다. 본 실험에서 실시한 pH범위는 pH1~8이며, 또한 킬레이트수지의 양에 비하여 금속이온의 양이 과잉된 상태에서 진행하였다.

결과 및 고찰

Fig.1에서 (a)는 β -pinene과 furfural로 부터 얻은 모체고분자의 IR-spectrum이고 (b)는 모체고분자를 아세틸화 및 인산화한 후 가수분해하여 얻은 킬레이트수지의 IR-spectrum이다. 즉 (a)의 $1680\sim 1620\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수를 일으키는 $>\text{CH}_2$



hydroxyphosphonic acid group이 도입되었음이 확인되었다. 즉 $-\text{C}-\text{P}-\text{O}$ group은 $650\sim 560\text{cm}^{-1}$, group은 1690cm^{-1} 과 1210cm^{-1} , $\text{P}-\text{O}$ group은 1010cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ group은 1180cm^{-1} 에서 각각 특성적인 흡수가 일어났음을 볼 수 있다.

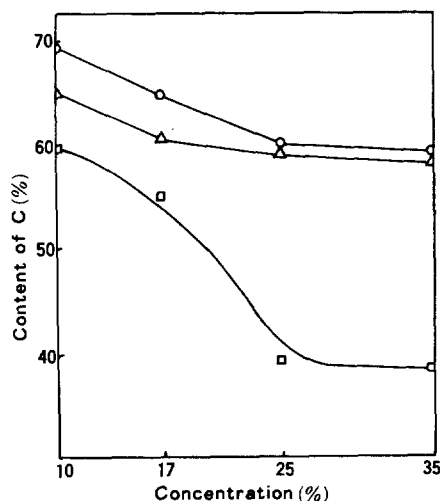


Fig. 2. Effect of varying catalyst concentration(wt. %) on the acetylation. Reaction temperature; 30°C , reaction time; 8hr, catalyst; ZnCl_2 (○), AlCl_3 (△), FeCl_3 (□).

모체고분자의 아세틸화시 촉매의 종류와 농도가 아세틸화 정도에 미치는 영향은 Fig.2에서 보는 바와 같이 모든 농도 범위에서 무수염화아연이 제일 우수하고 무수염화알루미늄, 무수염화제이철의 순이었다.

그리고 촉매의 농도가 10%일때 모두 가장 좋았으며 농도가 증가함에 따라 감소하였는데 특히 무수염화제이철의 경우가 감소폭이 큰 것으로 나타났다. 한편 이들 촉매에 대한 반응시간에 따른 아세틸화도는 Fig.3에서와 같이 무수염화아연과 무수염화알루미늄은 6시간 되었을때 68%와 63%에 각각 달하여 그 이상에서는 거의 변화가 없었다. 한편 무수염화제이철의 경우는 전기의 두 촉매에 비하여 훨씬 낮을 뿐 아니라 6시간 이상에서 급격한 변화를 나타내었다.

그리고 킬레이트수지의 금속이온 흡착량과 밀접한 관계가 있는 인의 함량과 인산화시간과의 관계를 조사하였는데 그 결과는 Fig.4와 같다.

Fig.4에 의하면 예측했던 것과 같이 반응시간이 길어짐에 따라 도입된 인의 양은 증가하였다.

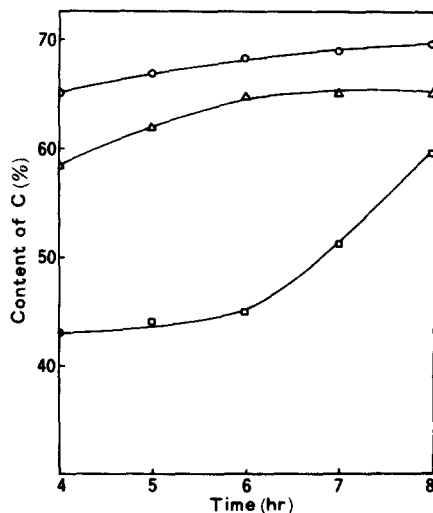


Fig. 3. Effect of varying reaction time on the acetylation. β -pinene:furfural(1:1) polymer; reaction ion temperature; 30°C , catalyst; ZnCl_2 (○), AlCl_3 (△), FeCl_3 (□).

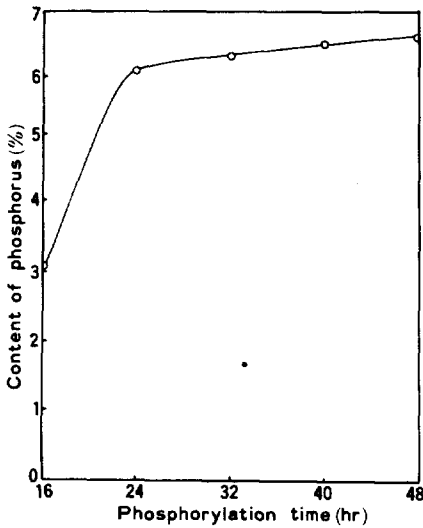


Fig. 4. Effect of phosphorylation time on the content of phosphorus. Catalyst; $AlCl_3$, reaction temperature; $30^\circ C$, reagent; PCl_5 .

Table 1. Effect of Phosphorylation Time on Metal Cu(II) Uptake

Phosphorylation time (hr)	Phosphorus content (%)	Metal ion uptake (%)
16	3.1	81.2
24	6.0	90.5
32	6.3	83.4
40	6.5	75.7
48	6.6	64.9

특히 반응시간이 24시간까지는 많은 증가를 나타내었으며 그 이상에서는 아주 적은 증가 경향을 나타내었다. 그리고 인산화시간에 따른 인의 함량과 금속이온 흡착량과의 관계를 알아보았는데 그들 간의 관계는 Table 1과 같다.

Table 1에서 인산화시간이 길어질수록 인의 함량은 증가하나 구리이온의 흡착량은 예상과는 달리 오히려 감소함을 볼 수 있다. 이것은 인산화시간이 길어짐에 따라 미반응의 β -pinene이 염소를 치환하여 염화물이 가수분해를 일으킬 수 없도록 인을 불활성화하기 때문인 것으로 생각된다. 고분자착체 형성에 관한 실험은 본 연구에서 실시한 원소중 알칼리금속과 알칼리토류금속은 거의

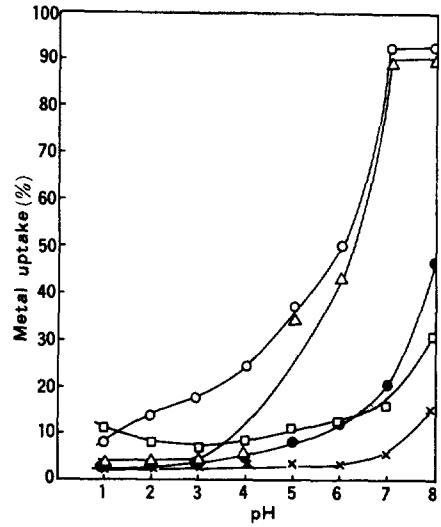


Fig. 5. pH dependence of uptake for metal ions. Chelating resin; 50mg, metal ion; 250ppm in 25ml Cu(II); ($\circ$), UO_2^{2+} (VI); (Δ), Ni(II); ($\square$), Fe(III); ($\bullet$), Ti(IV); ($\times$)

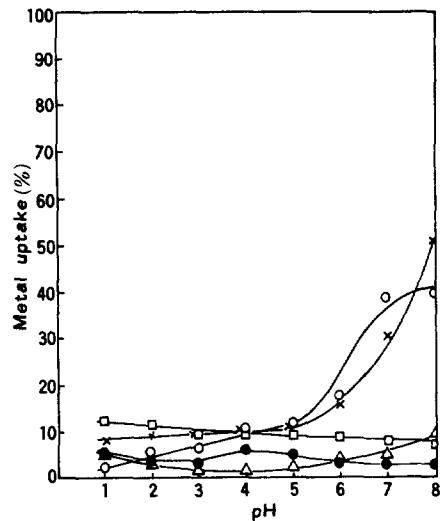


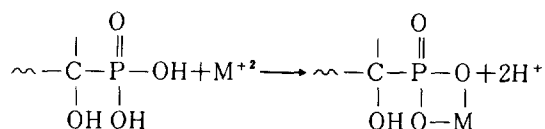
Fig. 6. pH dependence of uptake for metal ions. Chelating resin; 50mg, metal ion; 250ppm in 25ml Zn(II); ($\circ$), V(IV); (Δ), Cr(III); ($\square$), Mn(II); ($\bullet$), Co(II); ($\times$)

착체를 형성하지 않았으며 그외의 금속원소는 착체를 형성하였다. 이들 원소의 킬레이트수지와 착체형성은 pH에 의하여 많은 영향을 받고 있는

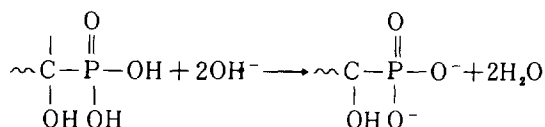
며 그 결과는 Fig.5 및 Fig.6와 같다.

Fig.5에서 Cu(II), $\text{UO}_2^{2+}(\text{VI})$, Ti(IV), Ni(II) 및 Fe(III)에 대한 착체형성에 의한 흡착량은 pH의 상승과 더불어 금속이온의 흡착량이 모두 증가하였다. 특히 $\text{UO}_2^{2+}(\text{VI})$ 와 Cu(II) 이온은 pH 7~8에서 90%이상의 높은 흡착량을 나타내고 있다.

이와같은 결과는 江川¹⁰, Schwochaw¹¹ 등이 발표한 바와 같이 인산기, 아마이드옥심기를 배위자로 하는 킬레이트수지가 우라늄을 선택적으로 흡착한다는 보고와 일치함을 볼 수 있다. 한편 Ti(IV)의 경우에는 흡착량이 대단히 적어 pH8에서도 15%정도에 불과하였다. Fig.6는 Cr(III), Mn(II), Co(II), V(IV), 및 Zn(II)에 대한 pH의 변화에 따른 본 킬레이트수지의 흡착경향을 표시한 것으로 Co(II)과 Zn(II)은 역시 pH가 상승함에 따라 흡착량이 증가하였는데 특히 pH 5 이상에서 많은 증가를 나타내었다. 그리고 그외의 원소들은 pH에 관계없이 흡착량이 10% 이하이었다. 그리고 킬레이트수지의 상대흡착량을 보면 pH 6에서 $\text{Cu(II)} > \text{UO}_2^{2+}(\text{VI}) > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Fe(III)} > \text{Cr(III)} > \text{V(IV)} > \text{Mn(II)} > \text{Ti(IV)}$ 의 순으로서 이에 의하면 더욱 중금속원소일수록 일반적으로 더욱 용이하게 흡착되고 있다는 점에서 금속이온의 흡착은 원자번호와의 관계가 역시 중요한 인자의 하나인 것 같다. 즉 $\text{UO}_2^{2+}(\text{VI}) > \text{Zn(II)}$, $\text{Cr(III)} > \text{V(IV)}$ 등은 그의 일례라 할 수 있다. 또한 Cu(II)와 같은 연금속과의 결합은 Cr(III)과 같은 경금속과의 결합보다 더욱 용이하게 일어난다. 이것은 Cu(II)의 d-orbital이 Cr(III)에 비하여 더욱 용이하게 활성화가 일어나기 때문이라고 생각된다. 그리고 용액의 염기도를 증가시키면 흡착량도 증가하게 되는데 이는 OH^- 농도가 증가함에 따라 흡착이 일어나는 mechanism이 변하기 때문이라고 생각된다. 즉 약산성 용액에서는 금속이온이 두개의 수소가 이온화되지 않은 hydroxyphosphonic acid group에 접근하게 되는데 여기서 금속의 착체를 형성시키기 위해서는 두개의 수소가 금속이온에 의하여 치환되지 않으면 안된다.



그런데 OH^- 농도가 증가함에 따라 hydroxyphosphonic acid group의 수소가 이온화하기 시작하여 pH가 높아지면 hydroxyphosphonic acid group은 dianion으로 된다.



그래서 약산성에서는 complexation mechanism으로 흡착이 되고 염기성에서는 이온결합의 형태로 흡착이 된다고 생각된다. 그리고 pH에 따른 금속이온 흡착에 대한 연구에서 당면하게 되는 하나의 문제는 OH^- 의 생성으로서 OH^- 는 킬레이트수지에 의한 금속이온의 흡착을 방해하며 많은 금속이온이 약염기성에서 수산화물의 침전을 생성한다. 그러므로 pH조정시 수산화나트륨을 사용하는 것보다 암모니아수를 사용하는 것이 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 이것은 암모늄이온이 금속이온의 용매화에 조력을 하며 경우에 따라서는 암모니아수는 양성효과를 나타내기 때문으로 생각된다¹².

결 론

본 연구에서 hydroxyphosphonic acid group을 배위자로 하는 킬레이트수지를 합성하고 이 킬레이트수지와 금속이온 흡착과 관계되는 성질에 대하여 연구하였는데 그 내용을 요약하면 다음과 같다.

1. 아세틸화 반응시 촉매인 무수염화아연의 농도가 10%일 때, 반응시간은 8시간에서 아세틸화도가 가장 좋았다.
2. 인산화반응에서 반응시간이 길어짐에 따라 수지중에 치환된 인의 함량은 증가하였으나 금속이온의 흡착량은 예상과는 달리 감소하였다.
3. pH의 변화에 따른 금속이온의 흡착량은 금속이온의 종류에 따라 다르며 또한 pH가 많은 영향을 주었다. 특히 Cu(II), $\text{UO}_2^{2+}(\text{VI})$ 은 pH 7

이상에서 선택적으로 흡착이 잘 되었다. 그러나 시료용액중에 아주 적은 양의 금속이온이 존재하는 경우에는 pH에 많은 영향을 받지 않았다.

참 고 문 헌

1. Y. Watanabe, *Nippon Kagaku Zasshi*, **80**, 651 (1959).
2. S. V. Khomko and V. I. Isagulyants, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **41**, 665 (1968).
3. B. J. Mehta and N. Krishnaswamy, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 1585 (1974).
4. B. J. Mehta and N. Krishnaswamy, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 2239 (1976).
5. B. J. Mehta and N. Krishnaswamy, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 2247 (1976).
6. M. T. Harvey, *U. S. Pat.*, 2,350,230 (1941); *Chem. Abstr.*, **39**, 1572 (1941).
7. V. I. Isagulyants and S. V. Khomko, *J. Appl. Chem. USSR*, **41**, 645 (1968).
8. F. Martinez, *J. Polymer Sci.*, **22**, 673 (1984).
9. W. Y. Kim, S. P. Hong, M. W. Goo, J. E. Sohn and Y. E. Cheong, *Polymer (Korea)*, **9**, 200 (1985).
10. H. Ekawa, *Kobunshi*, **34**, 634 (1985).
11. K. Schwochau et al., *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 307 (1983).
12. S. Siggia, A. H. Beeber, and O. Vogl, *Anal. Chim. Acta*, **96**, 367 (1978).