

## 2-비닐피리딘계 이온교환수지의 합성과 그의 이온교환능

金東運<sup>†</sup> · 宋海永<sup>\*</sup>

충북대학교 자연과학대학 화학과

\*충남대학교 공업교육대학 화공과

(1980. 6. 27 접수)

## Synthesis and Ion Exchange Capacity of 2-Vinylpyridine Series Ion Exchange Resins

Dong Won Kim<sup>†</sup> and Hae Yong Song<sup>\*</sup>

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 310, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,

Daeduck 300-31, Korea

(Received June 27, 1980)

**요 약.** 2-비닐피리딘계의 세가지 종류의 고분자물질을 합성하여 그들의 구조를 적외선 흡수 스펙트럼으로 확인한 결과, 2-비닐피리딘-아세트산비닐-디비닐벤젠과, 2-비닐피리딘-비닐알코올-디비닐벤젠 및 2-비닐피리딘-인산비닐-디비닐벤젠의 삼중합체임을 알수 있었다. 또한 2-비닐피리딘-아세트산비닐-디비닐벤젠의 삼중합체는 98°C에서 50분간 반응시킬때 가장좋은 수율을 나타냈다.

특히 합성된 삼중합체중, 2-비닐피리딘-비닐알코올-디비닐벤젠과, 2-비닐피리딘-인산비닐-디비닐벤젠은 2-비닐피리딘-아세트산비닐-디비닐벤젠보다 큰 이온교환용량을 가지며, 2-비닐피리딘-비닐알코올-디비닐벤젠과 2-비닐피리딘-인산비닐-디비닐벤젠의 이온교환용량은 각각, 3.69 meq/g 및 5.38 meq/g 이었다. 마지막으로 Mg(II), Co(II) 및 Cd(II) 금속이온에 대한 흡착능을 알아보았다.

**ABSTRACT.** Radical copolymerization of the complexed 2-vinylpyridine with vinyl acetate and divinylbenzene initiated by azobisisobutyronitrile was carried out in N,N-dimethylformamide in presence of barium chloride at 98°C.

In the preparation of 2-vinylpyridine-vinylacetate-divinylbenzene terpolymer, the optimum reaction conditions were studied by means of various temperatures and times.

2-vinylpyridine-vinylalcohol-divinylbenzene resin was prepared by transesterificating 2-vinylpyridine-vinylacetate-divinylbenzene terpolymer with a 1% methanolic sodium hydroxide solution. 2-vinylpyridine-vinylphosphate-divinylbenzene was prepared by phosphorylating 2-vinylpyridine-vinylalcohol-divinylbenzene resin with phosphoric acid and urea.

The compositions of each synthetic resin were identified by means of infrared absorption spectroscopy. The ion exchange capacities of each 2-vinylpyridine-vinylalcohol-divinylbenzene and 2-vinylpyridine-vinylphosphate-divinylbenzene terpolymer was 3.69 meq/g and 5.38 meq/g.

### 1. 서 론

Okamura<sup>1,2</sup> 등은 비닐피리딘과 비닐아세테이

트로 공중합체를 합성하였고, Tazuke<sup>3-8</sup> 등은 아세트산, 구리 및 아연축염으로 착화된 비닐피리딘을 여러가지 용매하에서 중합시켜 폴리비닐피

리딘 수지를 합성하였다. Tazuke 에 의하면 비닐피리딘이 중합할때 착화된 비닐피리딘이 전자배치에 영향을 주어 라디칼 중합이 개시된다<sup>9</sup>. 또한 Maeng<sup>10, 11</sup> 등은 4-vinylpyridine-styrene-divinylbenzene 삼중합체를 합성하여, 이것을 카르복시화, 인산화 및 술폰화하여 4-비닐피리딘계 이온교환체를 만들고, 그들의 이온교환성질을 알아보았다. 알려진바에 의하면, 4-비닐피리딘과 스티렌의 몰비가 1.0일때 A-4VPSDVB, C-4VPSDVB 및 S-4VPSDVB 이온교환체의 이온교환량은 각각 3.41 meq/g, 4.10 meq/g 및 6.81 meq/g 이었다<sup>10, 11</sup>. 여기서 A, C 및 S는 각각 아민화, 카르복시화 및 술폰화된 4-vinylpyridine-styrene-divinylbenzene 이온교환체를 나타낸다.

S-4VPSDVB 이온교환체의 이온교환용량은 스타이렌에 대한 4-비닐피리딘의 몰비가 증가함에 따라 감소한다<sup>10, 11</sup>. 또한 C-4VPSDVB 보다 S-4VPSDVB 가 일반적으로 Cu(II), Co(II) 및 Ba(II) 이온에 대하여 큰 흡착능을 나타내고 있음을 알수 있다. 그리고 위에서 말한 반응물의 몰비가 1.0 및 1.5인 S-4VPSDVB 이온교환체가, 몰비 0.5인 S-4VPSDVB 이온교환체보다 pH=6~7 이하에서 Cd(II) 및 Co(II) 이온에 대하여 작은 흡착능을 나타내었다<sup>10, 11</sup>.

4-비닐피리딘-스티렌계 이온교환체에 대한 연구는 알려져 있으나, 2-비닐피리딘-비닐아세테이트계 이온교환체에 대한 연구는 알려져 있지 않다. 그러므로 저자들은 고분자 킬레이트의 합성방법을 이용하여 2-vinylpyridine-vinylacetate-divinylbenzene(이하 2-VPVADVB 라 칭함) 삼중합체를 합성하였다. 그리고 반응물의 반응 온도 및 반응시간의 영향을 조사하여 합성의 최적조건을 알아보았다. 또한 2-VPVADVB 삼중합체를 고분자 축체화합반응을 통하여<sup>12</sup>, 2-vinylpyridine-vinylalcohol-divinylbenzene (이하 2-VPVALDVB 라 칭함) 이온교환체를 합성하였다. 여기서 2-vinylpyridine 계 이온교환수지를 합성할때 azobisisobutyronitrile 과 BaCl<sub>2</sub>를 사용하였는데, azobisisobutyronitrile 은 개시제로 사용되었으며, BaCl<sub>2</sub>는 2-vinylpyridine 의

질소원자의 리간드와 배위결합을 하여 라디칼 중합을 가속화 및 활성화하기 때문에 사용되었다<sup>6</sup>. 또한 2-VPVALDVB 를 인산화<sup>13</sup>시켜 2-vinylpyridine-vinylpyosphate-divinylbenzene (이하 2-VPVPDVB 라 칭함) 이온교환체를 합성하였다. 적외선 흡수스펙트럼 분석을 통하여 합성한 이온교환체들을 확인하였으며, 이온교환용량 및 액성변화와 농도변화에 따른 Mg(II), Co(II) 및 Cd(II) 이온들의 흡착능을 알아보았다.

## 2. 실험

### 실험기구 및 시약

실험에는 IR spectrometer (Beckmann Model 430), magnetic stirring hotplate 그리고 automatic temperature controller 등의 기기를 사용하였다. 시약으로서 2-vinylpyridine, vinylacetate 등의 일급 또는 특급분석용 시약을 사용하였다.

### 2-VPVADVB 이온교환체의 합성

2-VPVADVB 삼중합체를 합성하기 위한 실험장치로서는 환류냉각기, 온도계 및 적가칼대기를 장치한 500 ml 4구 플라스크를 사용하였으며, 여기에 질소가스 도입관을 연결하고 반응온도를 조절하며 반응시켰다. 반응온도의 조절은 자동교반이 되는 hot plate 로 하였다. 2-Vinylpyridine 과 vinylacetate 농도가 몰비로 1 : 1이 되도록 하고, 이 전체 용액에 대하여 8%의 divinylbenzene 을 가한다. 그리고 여기에 다시 용매 DMF 및 BaCl<sub>2</sub> 용액을 가한다음, 위에 말한 3종의 단위체 전체량에 대하여 개시제로 무게퍼센트 1%의 azobisisobutyronitrile 을 플라스크에 가한다음 온도를 30°C 에서 120°C 까지 변화시키면서 가열 하였다. 한편으로 반응시간은 10분에서 70분까지 10분의 간격을 두었다. 그러면 겔상의 중합체가 생성된다. 다른 한편으로, 이온교환체의 교환능 측정에 사용한 2-VPVADVB 의 합성에는 반응온도를 98°C 로 하였으며, 반응시간은 50분으로 하였다. 이것이 합성의 최적조건이었기 때문이다. 이 중합체를 pH=10의 NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>4</sub>OH 완충용액으로 씻어내어 미반응 금속이온과 단위체를 제거시킨후, 전기로에서

80°C로 건조시켜 2-VPVADVB 삼중합체를 합성 하였다. 이때 수율은 단위체에 대하여 생성된 VPVADVB-random terpolymer의 무게퍼센트로 구하였다.

#### 2-VPVALDVB 이온교환체의 합성

1%의 메틸알코올을 포함하는 1N NaOH 용액을 50°C로 가열한 다음, 15g의 2-VPVADVB 삼중합체를 30분간 교반을 계속하며 방치한 후 여과하고, 메틸알코올로 세척하여 전기로에서 건조시켜 합성하였다<sup>12</sup>.

#### 2-VPVPDVB 이온교환체의 합성<sup>13</sup>

85% 인산 300g에 팽윤제로서 요소 175g을 혼합한 후 가열하여 녹이고, 여기에 2-VPVALDVB 100g과 증류수 100g을 교반하면서 혼합한다. 그런 다음 110°C의 온도에서 3시간 동안 가열하고 방치한다. 생성물이 냉각된 다음에는 알코올과 증류수로 깨끗이 씻고 건조시킨다.

#### 합성한 이온교환수지의 성질 실험

**이온교환용량<sup>10</sup>.** 제조된 2-VPVADVB, 2-VPVALDVB 및 2-VPVPDVB의 삼중합체를 5g씩 취하여 1N HCl로 처리하여 H-form의 이온교환체로 만든 다음, 증류수로 충분히 세척한 후 공기중에서 건조시킨다. 그중 0.5g을 폴리에틸렌 병속에 넣고, 5% NaCl을 포함하는 0.1N NaOH, 100ml를 가하여 흔들어 주면서 24시간 동안 방치한 후, 상등액 50ml를 취하여 0.1N HCl 표준 용액으로 적정하여 이온교환 용량을 구하였다.

**금속이온의 흡착능<sup>11</sup>.** 이온교환체 1g을 폴리에틸렌 병에 넣고 여기에 0.01M 금속이온을 포함하는 완충용액 100ml를 가하여 24시간 동안 가끔 흔들어 주면서 평형에 도달케 한 후, 이 용액을 일정량 취하여 다음과 같이 분석하였다.

즉 Mg(II), Co(II) 및 Cd(II) 금속이온들은 pH=10의 NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>4</sub>OH 완충용액으로 고정시킨 후, Co(II) 이온은 Murexide<sup>14</sup>, Cd(II)와 Mg(II) 이온들은 EBT를 지시약으로 사용하여 킬레이트 적정법으로 분석하여, 각 금속이온들의 흡착능을 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

2-VPVADVB 이온교환체의 합성에 미치는 온

도와 시간의 영향이 각각 Fig. 1과 2에 나타나 있다.

2-VPVADVB 삼중합체의 합성에서 수율에 미치는 온도의 영향은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 50분간 반응시켰을 때, 90°C까지는 현저하게 증가되었으나, 그 이상의 온도에서는 수율이 90°C에서와 별차이 없었으며 98°C가 지나면 수율은 일정하였다. 수율에 미치는 반응시간의 영향은 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 반응온도를 98°C로 하였을 때 반응시간 50분까지는 수율이 증가하나 그 이상에서는 변화가 거의 없었다. 따라서 2-

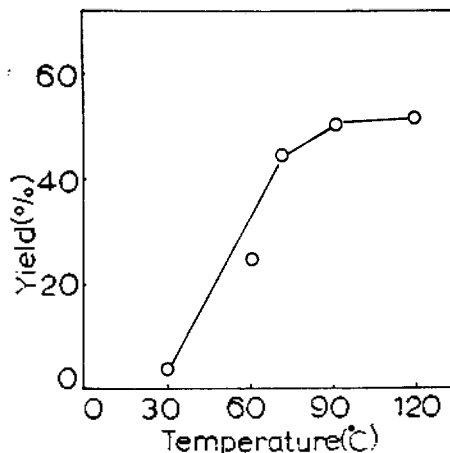


Fig. 1. Effect of reaction temperature on yield to 2-VPVADVB terpolymer during 50 minutes, (2VP/VA=1).

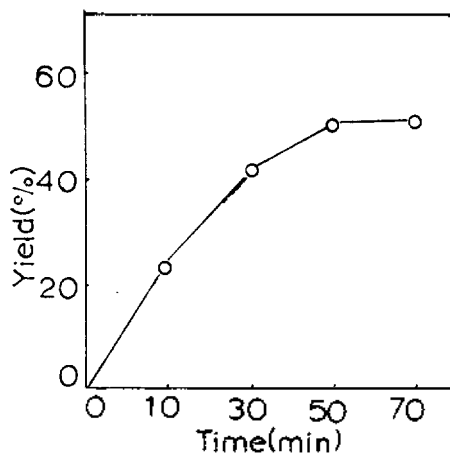


Fig. 2. Effect of reaction time on yield to 2-VPVADVB terpolymer at 98°C, (2VP/VA=1).

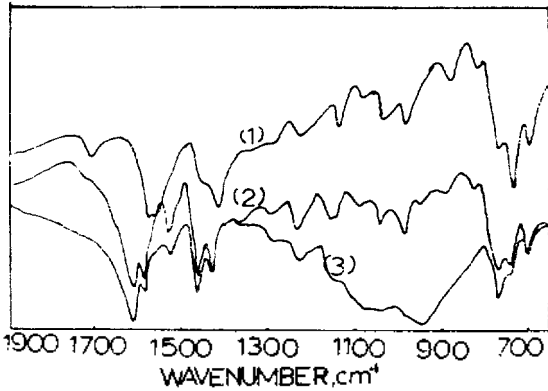


Fig. 3. Infrared spectrums of synthetic terpolymers.  
 (1) 2-VPVADVB, (2) 2-VPVALDVB,  
 (3) 2-VPVPDVB.

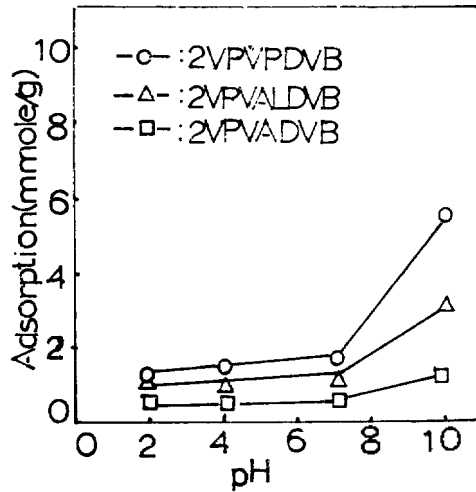


Fig. 5. Adsorption of Co (II) ion on ion exchangers.

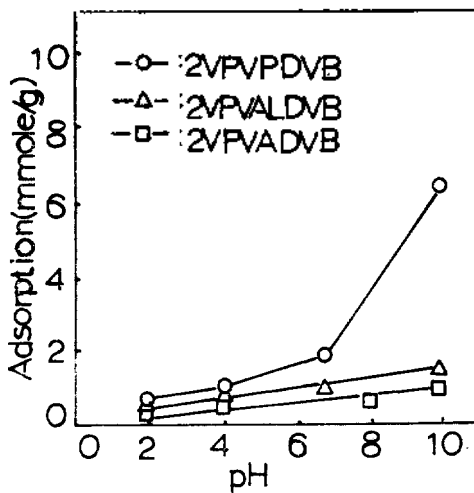


Fig. 4. Adsorption of Mg(II) ion on ion exchangers.

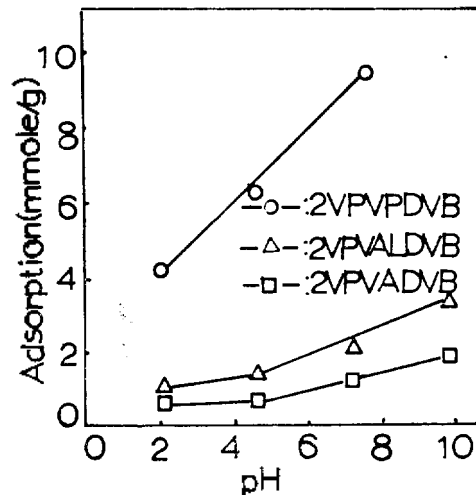


Fig. 6. Adsorption of Cd(II) ion on ion exchangers.

VPVADVB 삼중합체의 합성에 있어서는 98 °C 에서 50분이상 반응시킬때 가장 좋은 수율을 나타냄을 알수 있었다.

Fig. 3에 2-VPVADVB, 2-VPVALDVB 및 2-VPVPDVB random terpolymer 의 적외선 흡수 스펙트럼이 나타나 있다.

분석결과<sup>17</sup> pyridine 환의 C-N 진동에 의한 1500~1650, 1180~1260 cm<sup>-1</sup> 영역의 흡수대, vinyl 화합물의 -CH<sub>2</sub>-CH 에 의한 1400~1440, 680~720cm<sup>-1</sup> 영역의 흡수대, vinylacetate에 의한 1680~1740 cm<sup>-1</sup> 영역의 흡수대 및 vinylacetate 의 C-O 결합에 의한 1120~1180 cm<sup>-1</sup> 영역

의 흡수대가 관측되었다. 이결과로 이 random terpolymer 는 2-VPVADVB(1)임을 알 수 있었다. 그리고 vinyl alcohol 과 vinyl phosphate 의 C-O 결합에 의한 1440~1480 cm<sup>-1</sup> 영역의 흡수대가 관측되었으며, vinyl phosphate 의 인산기에 의한 900~1000 cm<sup>-1</sup> 영역의 흡수대가 확인된 바, 이 random terpolymer 는 2-VPVALDVB (2)와 2-VPVPDVB (3)임을 알수있었다. 여기서 비닐알코올의 C-O 결합은 -C-O-H 중의 C-O 결합이며, 비닐포스페이트의 C-O 결합은 -C-O-P 중의 C-O 결합이다.

합성된 이온교환체의 이온교환용량은, 2-VPVADVB가 1.01 meq/g, 2-VPVALDVB가 3.69 meq/g 및 2-VPVPDVB가 5.38 meq/g이었다. 이 값은 강산성 이온교환 수지인 Dowex 50W-X8의 이온교환 용량값<sup>18</sup> 4.96 meq/g보다 2-VPVPDVB의 이온교환량이 더 큼을 나타내주고있다.

Mg(II), Co(II) 및 Cd(II)의 금속이온들에 대한 흡착능이 Figs. 4~6에 걸쳐 나타나 있다.

Figs. 4~6을 통하여 알수 있듯이, Mg(II), Co(II) 및 Cd(II) 이온에 대한 이온교환수지의 흡착능은 일반적으로 합성된 이온교환체의 이온교환용량에 비례하여 2-VPVADVB<2-VPVALDVB<2-VPVPDVB 순으로 증가한다. 이와같은 사실은 이온교환수지의 이온교환용량이 클수록 동일한 조건하에서는 흡착이 잘 된다는 것을 보여준다. 이것은 각 삼중합체속에 존재하는 functional group의 영향때문에 생겨나는데,  $-OCOCH_3<-OH<-PO_3H$ 의 순으로 이온교환체의 이온교환용량이 증가하기 때문이다.  $-PO_3H$ 기를 가지고 있는 2-VPVPDVB 이온교환체는 강산성용액중에서도 그의 functional group의 전리도가 크기 때문에<sup>19</sup>, 이온교환용량이 2-VPVALDVB 및 2-VPVADVB 이온교환체보다 크게 된다. 또한 그림에서 우리들은 Mg(II), Co(II) 및 Cd(II) 이온들에 대한 흡착능은 pH가 증가할수록 크다는 것을 알수있다. 이것은 pH의 증가에 따라 용액중에 존재하는  $H^+$ -이온의 수가 감소하여, 이온교환 평형에서 수지가 금속이온을 흡착하는 쪽으로 평형이 이동되기 때문이라 여겨진다. 앞에서도 말한것처럼 강산성 이온교환체는 pH가 감소하여도 그의 functional group은 전리가 잘되며, 약산성 이온교환체는 pH가 증가하여야 그의 functional group의 전리가 증가한다. 따라서  $-PO_3H$ 의 functional group을 가지고 있는 2-VPVPDVB의 금속이온에 대한 흡착이 다른 것에 비하여 큰것으로 여겨진다<sup>19</sup>. 그렇기 때문에 2-VPVPDVB 이온교환체는 어느 pH 범위내에서도 금속이온에 대한 비교적 큰 흡착능을 나타내고 있는 것이다.

또한 2-VPVPDVB 이온교환체가 일반적으로

Mg(II), Co(II) 및 Cd(II) 이온들에 대하여 큰 흡착능을 갖는 것은 phosphoryl ligand의 강한 착화성때문에 나타나는 현상이라고도 생각할수 있다<sup>20</sup>. polyvinyl phosphate로 처리한 cotton cloth 이온교환체의 흡착능은 pH=2에서 1.19 meq/g, pH=6.3에서 1.72 meq/g이고, pH=10.9에서는 2.74 meq/g이다<sup>13</sup>. 2-VPVPDVB 이온교환체 및 polyvinyl phosphate 이온교환체의 금속이온에 대한 흡착능이 모두 pH의 증가에 따라 증가함을 알수 있다. 합성된 2-VPVALDVB와 2-VPVPDVB random terpolymer는 전기로에서 100°C의 온도하에서 24시간동안 건조하여도 변색되지 않으며, 질량의 감소가 없는것으로 보아 이온교환체로서 좋은 성질을 가지고 있다고 생각된다.

#### 4. 결 론

고분자 킬레이트의 합성방법을 이용하여, 2-VPVADVB를 합성하였고, 이 삼중합체의 고분자 축쇄 화학반응을 통하여 2-VPVALDVB 및 2-VPVPDVB를 합성하여 적외선 흡수스펙트럼으로 그들을 확인하였다.

2-VPVADVB 삼중합체의 합성에서는 98°C에서 50분이상 반응시킬때 가장 좋은 수율을 나타내었다. 또한 합성한 삼중합체, 2-VPVADVB와 2-VPVALDVB 및 2-VPVPDVB의 이온교환용량은 각각 1.01, 3.69 및 5.38 meq/g을 나타내어, 2-VPVALDVB와 2-VPVPDVB는 이온교환체로서의 사용이 가능함을 알수 있었다.

마지막으로, 2-VPVADVB 계의 이온교환체는 일반적으로 산성도가 증가하면서 Mg(II), Co(II) 및 Cd(II) 이온에 대한 흡착능이 증가하였으며, 특히 2-VPVPDVB 이온교환체가 큰 흡착능을 나타내었다.

#### REFERENCES

1. S. Okamura and K. Uno, *Kobunshi Kagaku*, 8, 467 (1951).
2. T. Alfrey, Jr. J. Bohrer, H. Haas and C. Lewis, *J. Polymer Sci.*, 5, 719 (1950).
3. S. Tazuke and S. Okamura, *J. Polymer Sci.*,

4. 141 (1966).
4. S. Tazuke and S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, B-3, 135 (1965).
5. D. F. Onyon, *Faraday Soc.*, 51, 400 (1955).
6. H. C. Haas and E. R. Karlin, *J. Polymer Sci.*, 9, 588 (1952).
7. M. Imoto *et al.*, *Macromol. Chem.*, 65, 180 (1964).
8. 樹田勲, 西村正人, 日化, 2, 383 (1975).
9. S. Tazuke and S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, 4, 2461 (1966).
10. K. S. Maeng, D. W. Kim and H. Y. Song, *et al.*, Report to Korea Science and Engineering Foundation, 31 (1979).
11. K. S. Maeng and H. Y. Song, *J. of Wonkuang Univ.*, 13, 29 (1979).
12. J. K. Sung *et al.*, *Polymer Chemistry*, Chung Lim Sa Pub. Comp., 164 (1978).
13. C. D. George, J. D. Reid and R. M. Reinhardt, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1042 (1954).
14. C. R. Joo, "Analytical Chemistry", 2nd Ed., P. 570, Hyeong Sul Pub. Comp., 1975.
15. M. Y. Lee, "Quantitative Analytical Chemistry", Dong Myong Sa Pub. Comp., P. 235, 1967.
16. G. C. Park, "Quantitative Analytical Chemistry", 5th Ed., Tam Ku Dang, P. 233, 1976.
17. J. R. Deyer, "Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compound", P. 30, Prentice Hall, Int. Inc., London, 30 1965.
18. 小田良平, 清水博, "イオン交換樹脂" P. 185, 共立出版社, 1963.
19. *Idid.*, P. 355 1963.
20. J. Kennedy and R. V. Davies, *Chem. Ind.*, (London), 378 (1956).