

하이드록실 아민으로 처리한 아크릴섬유의 구리(II)이온의 흡착기구

진 영 길 · 최 석 철*

경상대학교 자연과학대학 의류학과, * 부산대학교 가정대학 의류학과

The Adsorption Mechanism of Copper(II) Ion on Acrylic Fiber Treated with Hydroxylamine

Young-gil Chin · Suk-chul Choi*

Dept. of Clothing and Textiles, College of Natural Science, Gyeong Sang
National University, Chinju, Korea.

*Dept. of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Pusan
National University, Pusan, Korea.

(1987.11.5 접수)

Abstract

In order to investigate a practical application of the fibrous adsorbent to heavy metal ions, acrylic fibers were treated with the hydroxylamine solution that was produced by hydroxylamine hydrochloride and potassium hydroxide in a condition of strong alkaline and 70°C. The adsorption mechanism of copper(II) ion on the fibrous adsorbent, that is hydroxylaminated acrylic fibers, was studied.

The adsorption of copper(II) ion was explained in terms of the activated adsorption that are formed the complex with the ligand, such as C=N, N-H, NHOH, on the surface of the adsorbent.

The activation energy was evaluated to be 3.8 Kcal/mol. and the times of adsorption equilibrium was approximately 10 minutes.

The uptake of copper(II) ion was found to be effected with the increase of temperatures and the pH dependence.

1. 서 론

최근 폐수처리 및 해수에 용존해 있는 금속이온을 회수할 목적으로 무기계 및 유기계의 각종 흡착제가 개발되어 있다. 이 중에서 최근 주목을 받고 있는 것은 고분자착제를 이용한 흡착제로써 현재 실용되고 있는

흡착제는 키레이트 수지이며, 이것은 다좌 배위형의 가교 고분자물로써 리간드의 형에 따라서 특성의 급속이온에 대하여 높은 선택성 흡착능을 나타낸다. 이러한 키레이트 수지의 리간드를 구성하는 전자주개 원자는 주로 N,S,O,P로 알려져 있다¹⁾. 그런데 수지형의 흡착제는 접촉조작에서 문제를 가지고 있어, 최근 섬유구조물로써의 이용이 가능한 섬유상 흡착제가 등장

하기 시작했다^{2~3)}. 이러한 시도로써 Marshall G.R.⁴⁾은 Polyacrylonitrile를 가수분해, 산 염화물의 형성 및 hydroxylamine의 처리를 일단계의 반응처리 방법으로 수산화 나트륨 및 hydroxylamine 염산염을 처리하고 섬유상의 키레이트형 이온교환체를 합성하여 철(III), 구리(II)등의 중금속흡착능을 조사한 바 있다. F. Vernon 및 H. Eccles^{5,6)}는 가교화된 Polyacrylonitrile에 hydroxylamine기를 합성시킨 키레이트 이온교환수지가 중금속이온(Fe, Co, Ni, Hg) 및 희토류 금속(V, U)에 대한 우수한 금속이온교환능이 있음을 보고했으며, Schouteden⁷⁾은 Polyacrylonitrile에 Dimethylformamide을 용매로 linear amidoxime polymer를 합성하여 감광성 재료로써의 응용성을 검토하고 amidoxime기내의 $-NH_2$, $=N-OH$ 가 존재하므로 양성전해질(polyampholytic character)의 성질을 예상하였다. 그리고 acrylonitrile의 nitrile기에 대한 hydroxylamine의 처리는 섬유공업에 있어서는 금속착염염색^{8~11)}, 제전성 및 친수성의 개질가공법^{12,13)}으로써 이용되어 왔다. 그러므로 섬유상 흡착제의 개발은 기존섬유의 재활용과 신소재개발에 광목할 만한 진전이라 볼 수 있으나, 이론적인 연구가 잘 규명되어 있지 않은 상태이며, 고분자 흡착제의 금속이온과의 착물형성은 섬유의 경우에 있어서는 도전성, 제전성, 금속착염염색, 탄소섬유의 전구체에 대한 열전도체로써의 응용에 관련깊은 것으로 생각되므로 하이드록실아민 처리된 아크릴 섬유 구리(II)이온 흡착기구를 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 Acrylonitrile 91.5%, Methyl Acrylate 8%, Sodium Methallyl Sulfonate 0.5%, 중합도 1, 445, 밀도 1.17의 공중합된 아크릴섬유로써 5 denier 토우사를 방사유제 제거후 사용하였다.

시약은 Hydroxylamine Hydrochloride, Potassium Hydroxide, Methanol 등의 시약 1급을 그대로 사용했으며, 구리(II)이온 표준용액으로는 질산동(Junsei)을 1000 ppm의 stock solution으로 조제한 후 희석하여 사용했다.

2.2 하이드록실아민 처리

수산화칼륨 22 g을 메타놀 250 ml에 용해시키고, 여

기에 하이드록실아민 염산염 28.51 g을 서서히 가하여, 이때 생성되는 염화칼륨을 걸러 내었다. 이 여액에 시료 10.87 g을 침지하여 일단 방치한 후 Reflux condensor 및 3구 후라스크로된 반응용기 중에서 70°C의 온도를 유지하면서 소정시간별로 처리한 후 충분히 세척하여 과량의 알칼리를 제거하고 메타놀로 3회 이상 반복하여 세정한 뒤에 50°C로 유지된 열풍건조기중에서 함량에 도달할 때까지 건조하였다.

2.3 원소분석

Micro Carbon-Hydrogen-Nitrogen Determinator (Leco Co., U.S.A.)를 이용하여 하이드록실아민 처리된 시료의 탄소, 수소, 질소에 대한 성분비(%)를 정량하였다.

2.4 IR 분광분석

적외선 분광분석기(Hitachi Model 270-50)를 이용하여 KBr pellet법으로 분석하였다.

2.5 흡착실험

흡착속도의 측정은 시료 0.5 g을 4시간 진공건조하여 건조무게를 측정후 250 ml의 3구 후라스크에 넣고 80 ml의 탈이온 증류수를 가하여 3시간 이상 충분히 팽윤시킨후 2 M의 KNO_3 10 ml를 가하고 용기를 냉동 water bath(Dong Yong Scientific Co.) 및 thermometer(Lauda MT)로써 평형온도를 유지시킨 water jacket에 넣고 magnetic stirrer로 교반을 계속하여 일정한 이온강도가 되도록 한 후 $5 \times 10^{-4} M$ 의 $Cu(NO_3)_2$ 10 ml를 가하여 반응시켰다. 질산동을 첨가한 개시시각으로부터 1, 2, 3, 4, 5, 10분 후에 5 ml씩 채취하여 원자흡광분광광도계(Instrumentation Lab, Model 151)로써 시료를 걸러낸 여액중에 남아있는 구리(II)이온의 농도를 측정하여, 이 결과로부터 구리(II)이온의 흡착량을 구하였다. 또한 피검액 채취후 1시간마다 채취하여 측정하고, 24시간후 5 ml 채취하여 구리(II)이온의 흡착량을 구한 것을 t_{∞} 의 흡착으로 하였다. 온도 의존성에 의한 흡착은 시료 0.1g을 50 ml의 공전 삼각 후라스크에 넣고 100 ppm의 구리(II)이온 용액을 가하여 냉동 water bath 및 전동식 교반염색기(Yasuda Model 456)를 사용하여 처리온도 5°C~40°C로 조절유지하고 가끔 흔들어 주면서 15시간동안 처리한 후 여액중에 남은 구리(II)이온 농도를 측정하여 흡착량을 구하였다. pH의존성에 의한 흡착은 시료 0.1

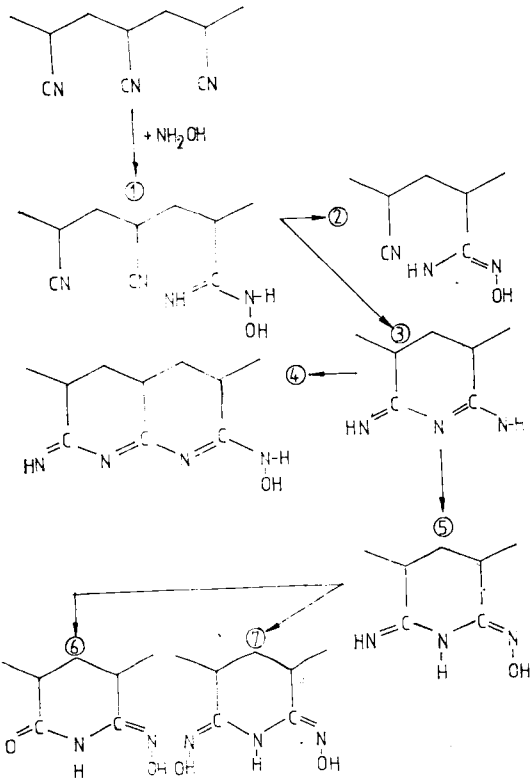


Fig. 1. Possible reaction of hydroxylamine with acrylic fibers.

g 을 100 ml 폴리에틸렌으로 제조된 병에 넣고 100 ppm 의 구리(II)이온 용액 10 ml 를 가하여 전동식 교환 염색기로 온도 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 63 rpm 의 속도로 6 시간 반응시켰으며, 이 용액의 pH 는 완충용액으로 조절하였다. 이 때 사용한 완충용액은 0.1 M KCl, 0.4 M HCl, 0.4 M NaOH 로 조제하여 Digital Chemacadet pH meter(Cole-Palmer Inst. Co. Model 5984-50)로 pH 를 확인하였다. 처리 후 여액중에 남아있는 구리(II) 이온의 농도를 측정하여 흡착량을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 하이드록실아민 처리에 따른 반응

아크릴 섬유에 hydroxylamine 을 처리하면 반응조건에 따라 nitrile 기는 Fig. 1과 같은 반응과정에 의한 고리구조로 된 hydroxylamine 유도체를 형성한다¹⁴⁾. 즉 hydroxylamine 의 첨가에 의하여 일차적으로 hydroxyaminidine(1)을 형성하지만, 곧 amidox-

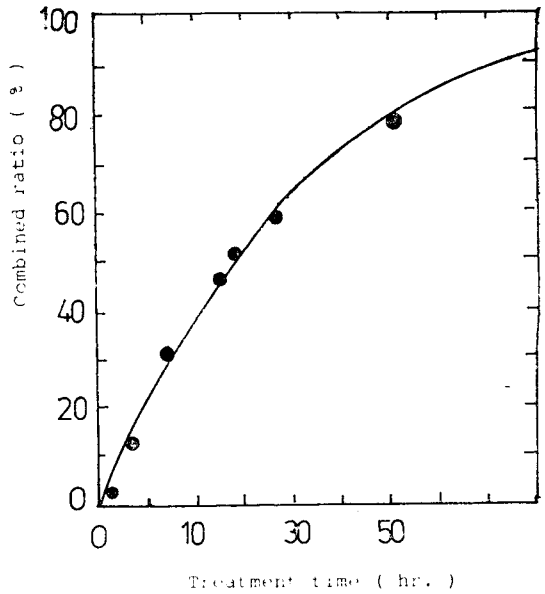


Fig. 2. Combined ratio of hydroxylamine.

ime tautomer(2)로 안정화되려고 한다. 그러나 이민(imine)-질소의 친핵성 때문에 이웃의 nitrile 기와 분자간 고리화합물(3)을 만들고 겹고리 구조(4)로 유도되거나, 물의 첨가에 의하여 imidine monoxime(5), hydroxylamine 의 첨가에 따라 imide monoxime(6) 또는 imide dioxime(7)으로 된다.

본 실험의 결과에서는 hydroxylamine 의 시간별 처리에 따라 시료가 증량되었고 증량증가에 의한 반응율은 Fig. 2와 같다. IR 스펙트럼의 변화는 Fig. 3-1, 3-2에서 보는 바와 같이 처리시간에 따라 $2,250\text{ CM}^{-1}$ 부근의 $\text{C}\equiv\text{N}$ 신축진동이 현저히 감소하고 있는 반면에 $1,690\text{ CM}^{-1}$ 부근의 $\text{C}=\text{N}$ 흡수가 현저히 증가하고 있고, $3,600\text{--}2,900\text{ CM}^{-1}$ 사이에서 넓은 O-H 의 흡수를 볼 수 있으므로 oxime($\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$)의 존재와 $1,580\text{ CM}^{-1}$ (amide II) 부근의 흡수가 증대하고 있음을 확인할 수 있다. 한편 원소분석의 결과는 Table 1에 나타낸 바와 같이 탄소 및 질소의 함량은 감소하고 있고 수소의 함량은 약간 증가하였다.

이와 같이 탄소, 수소의 변화는 Fig. 1의 (1)과 같은 open-chain amidoxime 에서는 nitrile 기와 hydroxylamine 사이의 반응으로 해석할 수 있지만, 질소의 함량이 증가하지 않고 감소하는 이유¹⁵⁾는 다소 가수분해되어 불안정한 고리구조(cyclic conformation)의 imidoxime 으로 되면서 질소는 암모니아로 유리되어 소멸되기 때문이다.

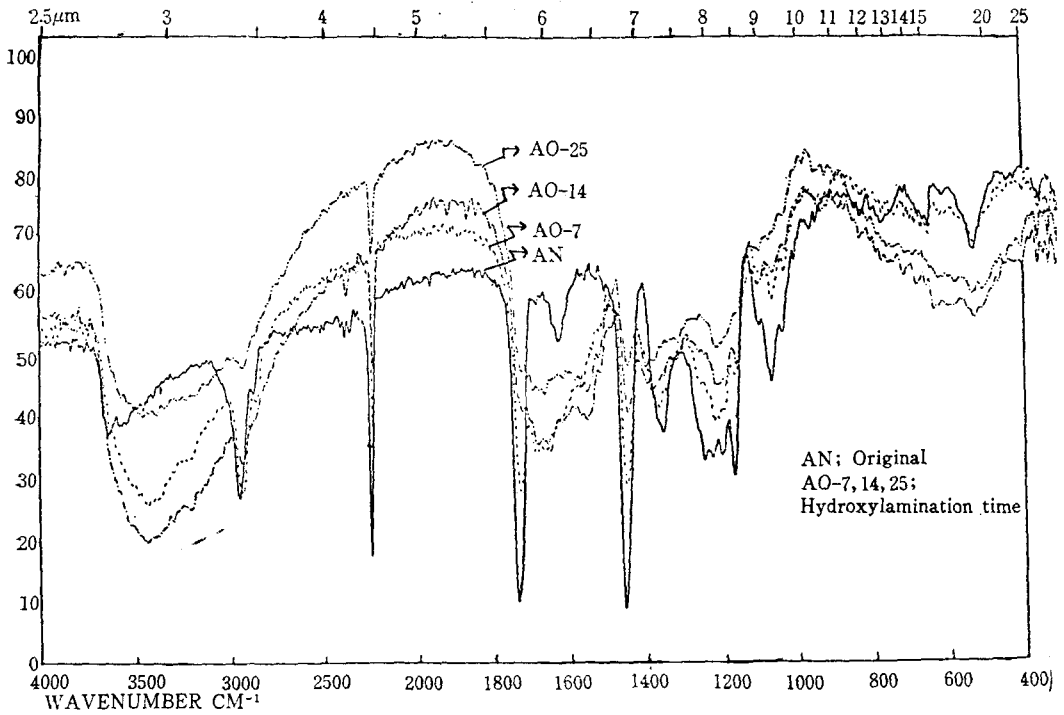
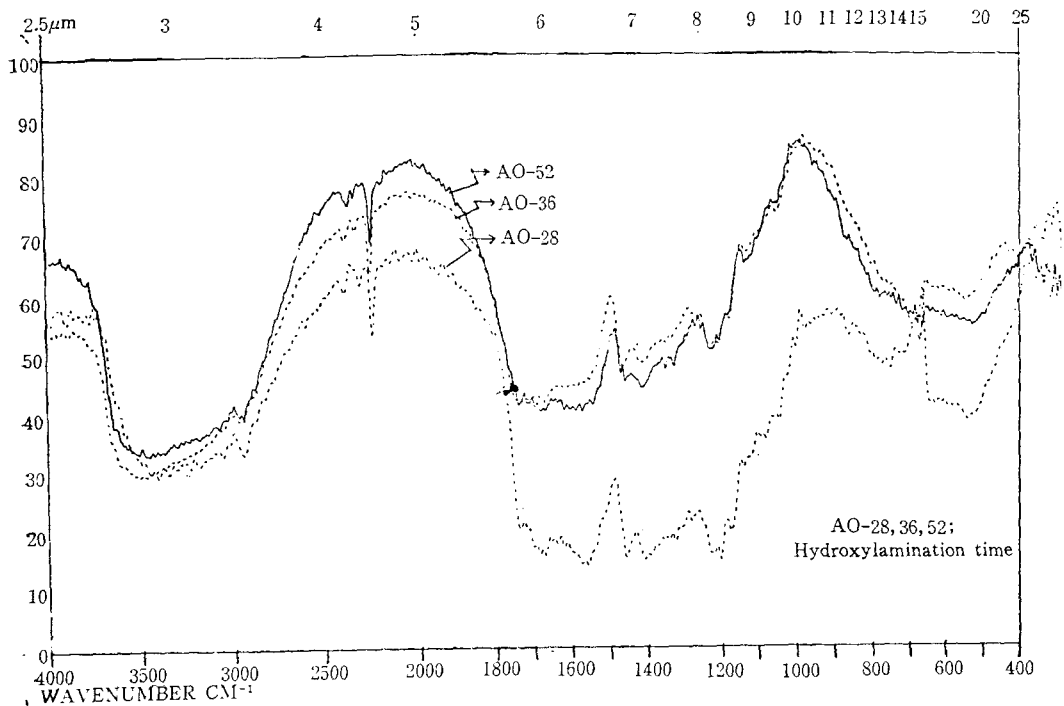


Fig. 3-1. IR spectra of acrylic fiber and hydroxylamine treatment.



3-2. IR spectra of hydroxylamine treatment.

Table 1. Element analysis; error ±0.02

Treatment No.	Carbon(%)	Hydrogen(%)	Nitrogen(%)
Original	67.29	5.51	23.77
AO-7	63.18	5.47	22.45
AO-14	58.80	5.62	20.47
AO-25	51.18	5.54	16.58
AO-28	54.05	5.65	17.55
AO-36	52.76	5.62	16.96
AO-52	46.07	5.75	12.68

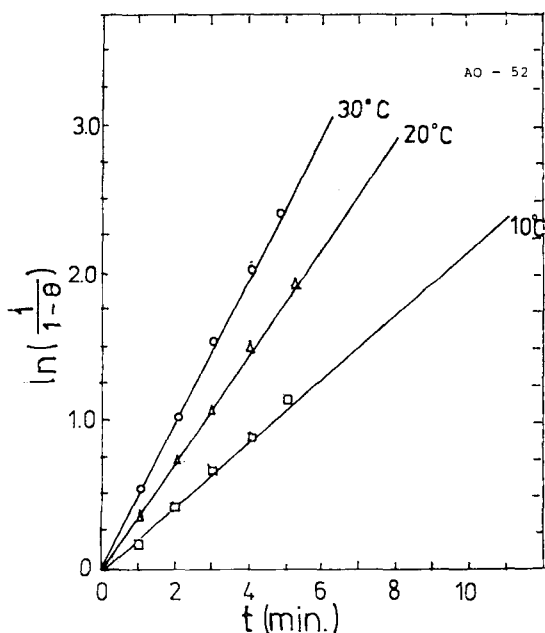


Fig. 4. Relation between $\ln(1/(1-\theta))$ and t .

3.2 흡착속도 및 평형

구리(II)이온의 흡착속도상수 k 및 환성화에너지 E 를 결정하는 흡착속도식은 (1)식으로 나타낼 수 있다¹⁶⁾

$$\frac{d\theta}{dt} = k(1-\theta) \quad (1)$$

여기에서, θ 는 흡착제의 흡착분율이며, (1)식을 적분하면 (2)식이 얻어진다.

$$\ln \frac{1}{1-\theta} = kt \quad (2)$$

$\ln(1/(1-\theta))$ 와 t 의 관계는 Fig. 4와 같으며, 직선의 기울기로부터 구한 흡착속도상수 k 는 30°C에서 $8.36 \times 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$, 20°C에서 $5.86 \times 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$, 10°C에서 $3.91 \times 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$ 이었다.

구리(II)이온의 환성화에너지 E 는 Fig. 5에 나타낸

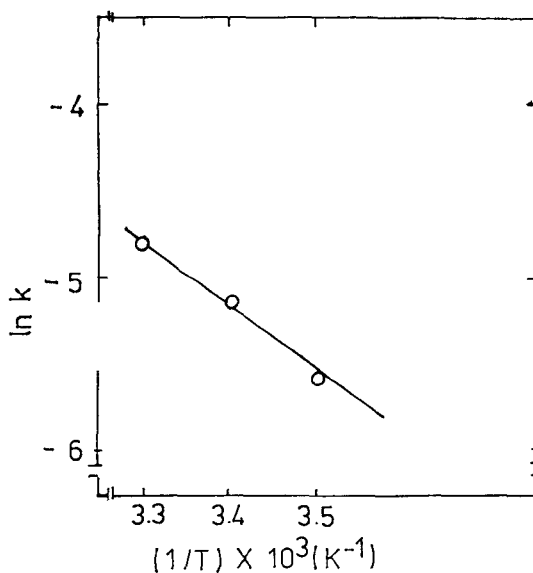


Fig. 5. Arrhenius' plot.

Arrhenius 방정식에 따른 플롯으로부터 구하였다. 즉 직선의 기울기로부터 얻어진 환성화에너지 E 의 값은 $3.8 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이었다.

흡착평형을 검토하기 위하여 20°C에서 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 의 구리(II)이온 용액으로 처리한 흡착량-시간의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 즉 흡착후 10분경부터 평형에 도달됨을 알 수 있다. 그리고 구리(II)이온의 hydroxylamine 반응물에 따른 분배계수($\log Kd$)를 (3)식과 같이 구하여 Table 2에 나타내었는데, 반응율이 증가할수록 분배계수도 증가하였다.

$$\log Kd = \frac{\text{시료에 흡착된 구리(II)이온의 농도}}{\text{용액중에 남은 구리(II)이온의 농도}} \quad (3)$$

3.3 온도 및 pH의 영향

온도의 영향은 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 온도의

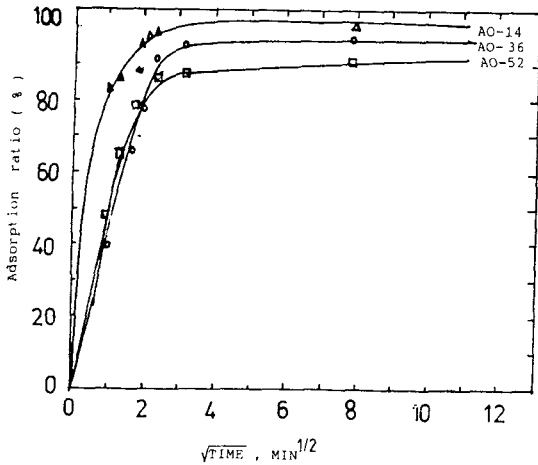


Fig. 6. Adsorption isotherms of copper(II) ion solution as a function of time at 20°C.

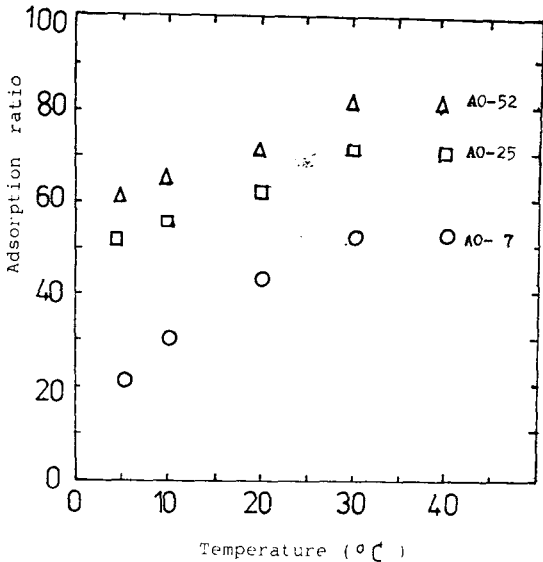


Fig. 7. Effect of temperature on the adsorption of copper(II) ion solution(100 mg/l)

상승에 따라 구리(II)이온의 흡착은 증가하였다.

pH의 영향은 Fig. 8에서와 같이 pH 3, 5, 8에서 구리(II)이온의 흡착이 잘 되고 있는 반면에 pH 4, 6에서의 흡착은 감소하고 있다.

이러한 이유으로써 hydroxylamine의 처리에 의하여 양성전해질(polyampholytic character)의 성질을 가지는 것으로 생각할 수 있다.

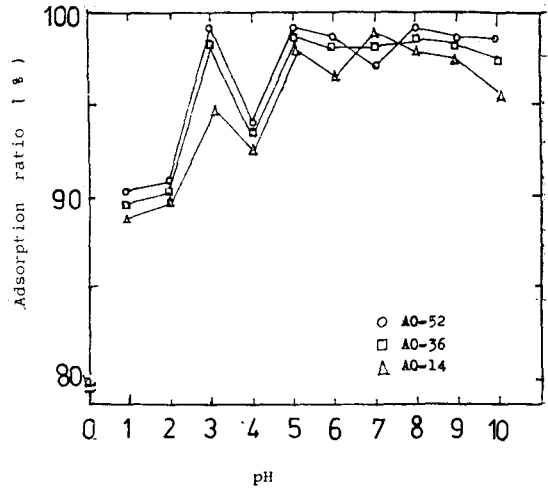
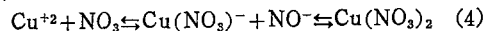


Fig. 8. Adsorption as isotherms of Cu(II) ion solution as a function of pH; 10 ml/100 mg/l, shaking time and speed: 6 hr/63 r.p.m. at 30±1°C.

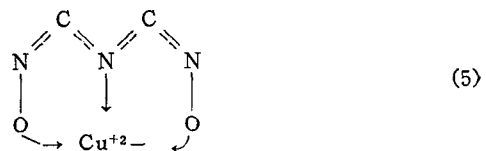
3.4 착물형성

구리(II) 이온용액을 흡착시킨 시료의 IR 분광분석을 한 결과, Fig. 9, 10과 같이 1,400 CM⁻¹(C=N)의 신축흡수가 현저히 증가되고 있다.

이것은 oxime 착물의 경우, Cu→C=N 전자주계의 π 결합 착물을 형성한다¹⁷⁾. 그리고 질산동 Cu(NO₂)₃·3H₂O를 흡착중으로 한 착물형성기구를 확인하기 위하여 Nujol 법에 의한 질산동의 IR 스펙트럼을 Fig. 11에 나타냈다. 즉 1,460 CM⁻¹(N=O), 1,100 CM⁻¹(NO), 1,210 CM⁻¹ 및 1,230 CM⁻¹(NH)에서 흡수¹⁸⁾가 있는 것으로 보아 질산이온의 영향을 농도 의존형식으로부터 고찰하면¹⁹⁾



(4)식에서 제 2항의 질산보다 제 1항의 질산에 의한 결합이 큰 것으로 생각하고 있다. 그러므로 구리(II)이온의 흡착에 의하여 고리구조의 hydroxylamine 유도체는 (5)식과 같이 1개의 질소원자와 2개의 산소원자로 배위된 tridentate ligand와 안정한 착물을 형성하는 것으로 생각된다.



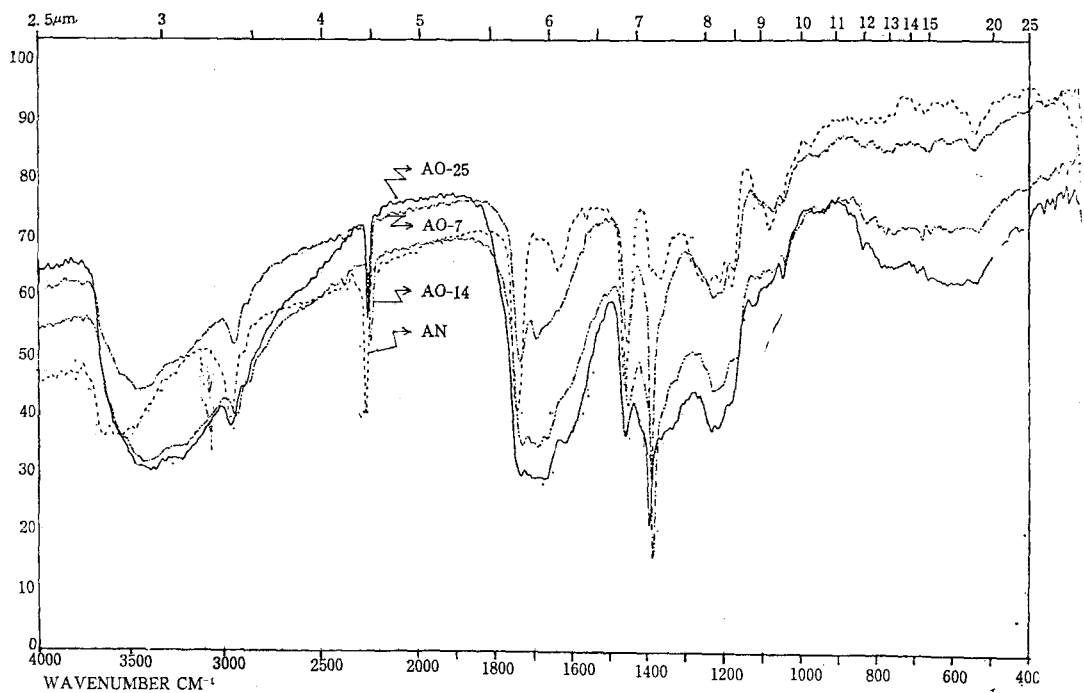


Fig. 9 IR spectra of Cu(II) ion adsorped.

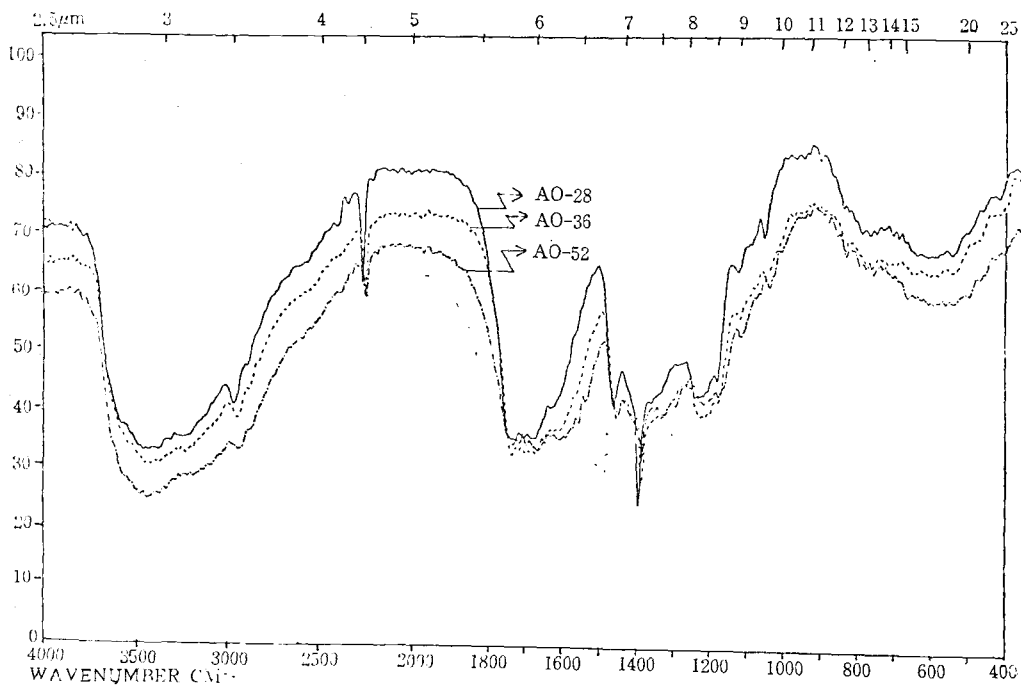


Fig. 10. IR spectra of Cu(II) ion adsorped

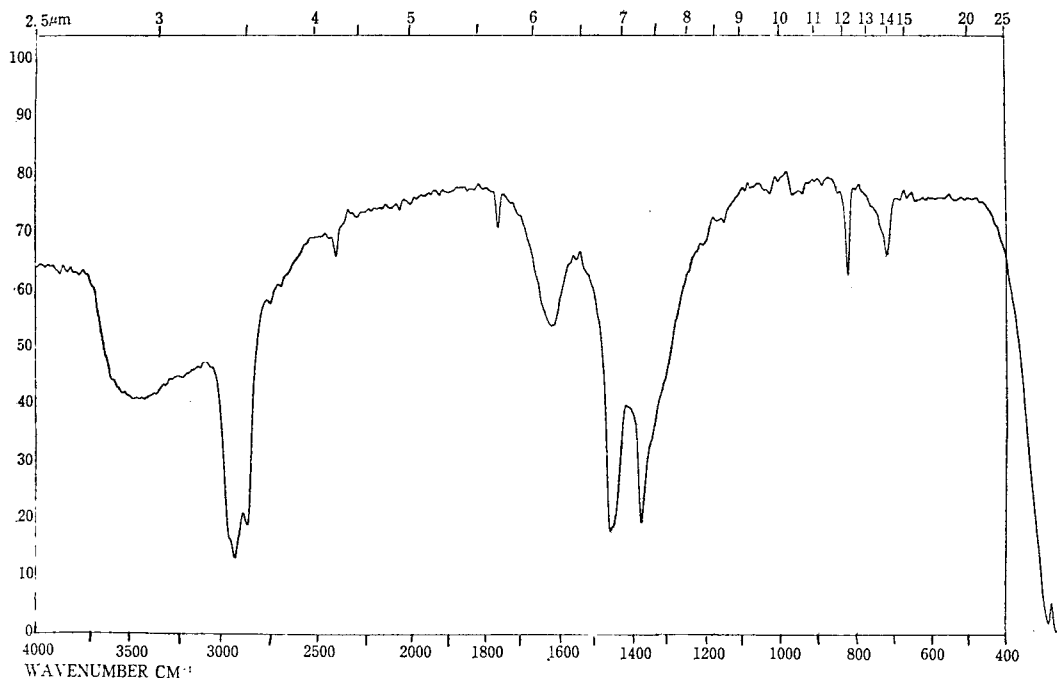


Fig. 11. IR spectra of cupric nitrate; Remarks: NUJOL

4. 결 론

아크릴 섬유를 Hydroxylamine 으로 처리하여 얻은 섬유상 흡착제의 합성 및 구리(II)이온의 흡착기구에 대한 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Hydroxylamine 처리에 의하여 아크릴 섬유는 oxime 기를 가진 고리구조의 Hydroxylamine 유도체로 된다.

2) 구리(II)이온의 흡착능은 C=N, NH, NHOH 와 같은 리간드와의 착물형성에 의한 활성화 흡착으로 이루어진다.

3) 흡착속도상수는 온도별(10-30°C)로 3.91~8.36 $\times 10^{-3} \text{min.}^{-1}$ 의 범위이며 흡착평형은 10 min. 정도에서 도달했다.

4) 구리(II) 이온흡착의 활성화 에너지는 3.8 Kcal.mol.⁻¹로 얻어졌으며 Hydroxylamine 반응열에 따라 분배계수(log *Kd*; 2.3051~4.3452)는 증가하였다.

參 考 文 獻

1. 日本高分子學會, 高分子實驗學講座 7卷(機能性高

分子), 共立出版(1979), 93~212.

2. 植嶋宏元, 高分子加工, 35(1986), 69~76.

3. 江川博明, 特開 昭, 53~126088.

4. G.R. Marshall, Ph. D. Thesis, Brisol(1965).

5. F. Veornon and H. Eccles, Analytica Chimica, 82(1976), 369~375.

6. Ibid., 94(1977), 317~322.

7. F.L.M. Schouteden, Makromol, Chem, 24(1957), 25~49.

8. 小林秀彦, 化學工業, 19(1968), 1114~1125.

9. Union Carbide & Carbon Corp., BP 696, 984.

10. Gevert Photo Prod., 日特公, 昭 32~10192.

11. Pacific Mills, U.S.P., 2, 792, 276.

12. 日本蠶毛染色, 日特公, 昭 57~11227.

13. Mitzubishi Rayon Co., 日特公, 54~34500.

14. L. Astheimer, H.J. Schenk, E.G. Witte, and K. Schwochau, Separation Sci, and Tech, 18~4(1983), 323~225.

15. J. Khachoyan and J.P. Niederhanser, J.S. Dyers and Colorist, 74(1957), 137.

16. Y. Baba, K. Inoue, A. Goro and I. Nakamura, Bull. Soc. Seawater Sci. Jpn. 38(1984), 139.
17. Richard L. Carlin, Transition Metal Chemistry, Marcel Dekker(1969), 48~104.
18. Kazuo Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination John Wiley & Sons(1978), 220~238.
19. B.J. Hathaway and A.E. Underhill, J. Chem Soc., 2257(1962).