

## 親水性기를 부여한 아미독심화 압출 PAN 킬레이트樹脂의 製造 및 轉移金屬(Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>)의 選擇的 吸着特性 調査

李承珉 · 金鍾和 · \*李 帥

昌原大學校 工業化學科

### Synthesis and Adsorption Characterization of Amidoximated Hydrolyzed Extruded PAN

Seung Min Lee, Jong Hwa Kim and \*Soo Lee

Dept. of Chemical Technology, Changwon National University

#### 요 약

7.5%의 methyl acrylate가 함유된 압출 PAN(polyacrylonitrile)을 NaOH와 함께 메탄올상에서 다양한 온도와 시간으로 반응을 시켜 친수성이 부여된 압출 PAN을 제조하였다. 이 PAN들을 hydroxylamine과 함께 메탄올과 수용액 상에서 반응시켜 금속이온에 대해 최적의 흡착특성을 가지는 아미독심기를 부여하였다. 친수성이 부여된 아미독심화 압출 PAN은 친수성이 부여되지 않은 압출 PAN에 비하여 우수한 팽윤성을 보였다. 친수성이 부여된 아미독심화 압출 PAN은 60°C, 6시간 동안 아미독심화 시켰을 때 가장 안정한 형태를 유지하였다. 친수성이 부여된 아미독심화 압출 PAN은 Ni<sup>2+</sup>보다는 Cu<sup>2+</sup>에 대해 높은 흡착능을 보였으며 또한 금속이온들에 대해 높은 선택성을 나타내었다.

주제어: 아미독심, 압출 폴리 아크릴로니트릴, 가수분해, 흡착, 팽윤성

#### ABSTRACT

Several hydrolyzed extruded PAN's were prepared through reaction of extruded PAN (7.5% methyl acrylate) with NaOH in methanol at various temperatures and times. These were amidoximated with hydroxylamine in MeOH and/or H<sub>2</sub>O to introduce an excellent adsorption capacity of heavy metal ions. Amidoximated hydrolyzed extruded PAN showed superior swellability to non-hydrolyzed extruded PAN. The amidoximated extruded PAN hydrolyzed for 6h at 60°C showed the best dimensional stability. Amidoximated hydrolyzed extruded PAN has more adsorption capacity of Cu<sup>2+</sup> than that of Ni<sup>2+</sup>. These PAN derivatives also showed an excellent selectivity for adsorption of metal ions.

**Key words:** Amidoxime, Extruded PAN(polyacrylonitrile), Hydrolysis, Adsorption, Swellability

#### 1. 서 론

지금까지 고분자 모체(matrix)에 아미독심기를 치환시켜 해수의 우라늄이온이나 구리이온을 흡착하려는 연구가 시도되어져 오고 있는 가운데 1960년 대 중반까지

전 세계에서 생산되고 있는 분리형 소재의 90%이상인 polystyrene(PS)계에서 유도되었으며 이론적인 연구도 주로 이 모체에 집중되었다. 그런데, 1960년대 말부터 섬유의 원료로 대량생산되고 있는 polyacrylonitrile(PAN)을 효과적인 킬레이트수지로 사용하려는 연구가 개시되었고<sup>1-2)</sup> 현재까지 활발한 연구가 진행되고 있다. PAN계 킬레이트수지의 개발배경은 우라늄 이온의 회수와 농축, 해수 중의 우라늄채취<sup>3-4)</sup>라는 궁극적인 목표로 설

\* 2001년 1월 5일 접수, 2001년 3월 28일 수리

\* E-mail: slee@changwon.sarim.ac.kr

명될 수 있다. PAN을 hydroxylamine( $\text{NH}_2\text{OH}$ )과 서로 반응시켜서 아미독심계 킬레이트수지를 제조하게 되면 다양한 종류의 금속이온에 대하여 높은 친화력을 지니게 되는데 특히 우라늄과 구리 이온에 대한 뛰어난 선택적 흡착능을 지니게 된다. 더구나 PAN과  $\text{NH}_2\text{OH}$ 와의 1단계 반응으로부터 최종적으로 원하는 킬레이트수지가 제조될 수 있다는 점도 PAN계 킬레이트수지의 연구와 개발을 발전시키는 간접적인 원인이 되었다.

지금까지의 연구에서는 주로 PAN 섬유나 PAN 필름, 그리고 polystyrene(PS)의 모체에 아미독심화시켜 금속이온의 선택적 흡착능을 조사하였지만 본 연구에서는 지금까지 PAN으로는 시도되어지지 않은 압출한 PAN으로 아미독심화하여 금속이온의 흡착능을 조사하였다. 그리고 PAN의 비표면적을 넓히기 위한 한 방법으로 가수분해를 시켜 팽윤성을 충분히 부여하였다. 최적의 팽윤성을 가지며 열적 안정성도 뛰어난 아미독심화 가수분해 압출 PAN의 제조과정과 금속이온 흡착능을 조사하여 흡착제로서의 응용 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 아미독심화 가수분해 압출 PAN의 제조

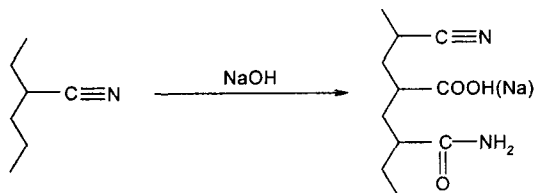
#### 2.1.1. 압출 PAN

실험에 사용된 압출한 PAN은 (주)한일합성에서 합성한 섬유제조용 PAN으로 gel permeation chromatography (GPC)에 의한 중량 평균분자량과 분자량분포가 각각 148,000 및 1.7이었고 FT-IR 분석결과 중합체 조성은 acrylonitrile이 92.5 methyl acrylate가 7.5 mole%였다.

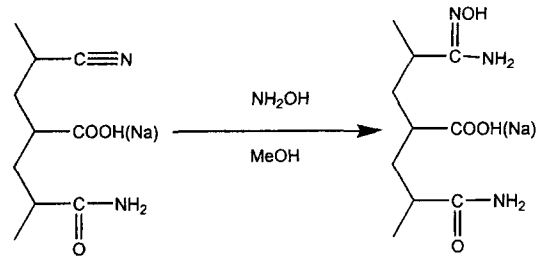
이 때의 PAN은 건조 PAN이 아닌 습윤 PAN을 이용하였으며 압출기의 온도는  $160^\circ\text{C}$ 이며 이축 압출기를 사용하였다.

#### 2.1.2. 가수분해 PAN의 제조

압출한 PAN을 일정한 크기로 절단한 후, PAN 1g, MeOH 17g,  $\text{H}_2\text{O}$  7g, NaOH 1.5g을 삼구 플라스크에 넣고  $120^\circ\text{C}$ 에서 15, 30, 45, 60, 75분으로 변화시키면서



Scheme 1. Hydrolysis of extruded PAN.



Scheme 2. Amidoximation of hydrolyzed PAN.

반응시킨 후 증류수로 3~4회 세척한 후 상온에서 24시간 건조시킨 뒤 진공건조기에서 48시간 건조시켜 가수분해된 압출 PAN을 얻었다. 이때의 반응식은 Scheme 1에 나타내었다.

#### 2.1.3. Amidoximated hydrolyzed extruded PAN의 제조

PAN의 아미독심화에는 2.7%  $\text{NH}_2\text{OH}$ -MeOH 용액과  $\text{NH}_2\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  용액을 사용하여 Scheme 2와 같은 반응을 통해 아미독심화 가수분해 압출된 PAN을 얻었는데 이때,  $-\text{CN}/\text{NH}_2\text{OH}$  (hydroxylamine hydrochloride)의 비율(mole ratio)을 1/2의 비로 조절하고 삼구 플라스크에 넣은 뒤 반응시간 및 반응온도를 5, 6, 7시간으로 바꾸어 가면서 반응을 시켜 아미독심화 가수분해 압출 PAN을 제조한 후 증류수와 acetone, MeOH에 2~3회 세척한 후 상온에서 하루 방치한 뒤 진공건조기에서 48시간 건조하였다. 이때 용매를 MeOH와  $\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 아미독심기의 치환량을 살펴보았다.

#### 2.2. Amidoximated hydrolyzed extruded PAN의 금속이온 흡착실험

Amidoximated hydrolyzed extruded PAN의 금속이온 흡착능은 우선 PAN의 아미독심화의 조건에 따라서 크게 영향을 받을 것이며 또한 금속이온 용액의 pH, 금속이온 용액의 농도 등에 의해서도 좌우될 것으로 예측되어 이러한 제반요인들을 변화시켜 가면서 금속이온의 흡착특성을 실험하였다. 먼저 buffer solution으로 pH 4, 7, 9와  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  등의 몇 가지의 금속이온의 농도를 200 ppm으로 조절된 용액에 제조된 아미독심화 가수분해 압출 PAN 킬레이트수지를 침지시켜 하루동안 교반, 흡착시킨 후 수용액 중의 잔존 금속이온 농도를 분석하여 금속이온 흡착능을 결정하였다.

이 결과를 토대로 하여 칼럼에 의한 흡착실험을 행하였다. 금속이온의 농도가 200 ppm인 수용액을 25.8

ml/hr(공간속도=0.51 hr<sup>-1</sup>)의 유속으로 통액하였으며 탈착시에는 2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 85.3 ml/hr(공간속도=1.7 hr<sup>-1</sup>)의 유속으로 설정하여 실험을 반복하였으며, 제조된 흡착제의 재생율 및 형태안정성에 대해서도 알아보았다.

### 2.3. 수용액 중의 금속이온 농도의 정량

흡착 전후의 수용액 중의 금속이온 농도는 원자흡광분광 광도계(AAS, Shimadzu 6701F)를 이용하여 흡광법으로 정량하였으며, 이 때 검량선의 오차가 1%이내의 조건에서만 분석하였다.

## 3.결과 및 고찰

### 3.1. Wet 압출 PAN의 용융거동

일반적으로 건조 PAN은 강한 극성을 띤 니트릴기들의 쌍극자간 상호작용으로 인하여 용점이 300°C이상으로 다른 합성섬유 재료에 비해서 대단히 높고, 용점 근처에서 분해되기 때문에 정확한 용점을 측정할 수 없다.<sup>5)</sup> 그러나 물 혹은 용매를 희석제로 첨가하여 제조한 wet-PAN은 희석제의 가소화 작용으로 인하여 용점이 상당히 감소하는 것으로 알려져 있다.<sup>6-7)</sup> Fig. 1은 wet PAN의 pressured differential scanning calorimetry(PDSC) 데이터인데, 용점(T<sub>m</sub>) 및 결정화 온도(T<sub>c</sub>)가 각각 159°C 및 139°C에 뚜렷하게 관찰되고 있으며, 이 값은 dry-

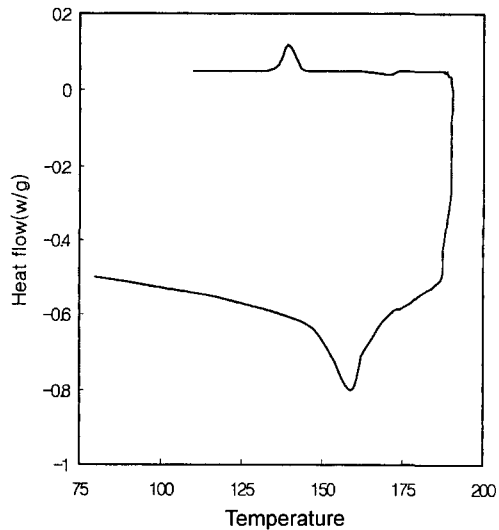


Fig. 1. Pressured DSC thermograms for a wet-PAN: heating rate=10°C/min.; isothermal (190°C)=5 min.; cooling rate=5°C/min.

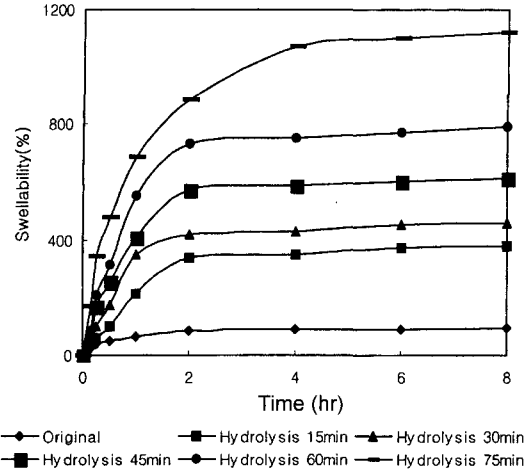


Fig. 2. Swellability of hydrolyzed PAN.

PAN의 값에 비하여 현저히 낮은 값이다.<sup>8)</sup>

### 3.2. Hydrolyzed extruded PAN의 swellability

120°C에서 반응시간을 15, 30, 45, 60, 75분으로 가수분해 후 충분히 건조시킨 뒤 가수분해 PAN의 팽윤성을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 팽윤도는(무게 증가/최초의 무게)×100을 하여 얻은 값이다. 15분 가수분해시킨 PAN으로는 기대했던 충분한 팽윤도를 얻을 수 없었으며 반응시간이 45, 60, 75분 hydrolysis 시킨 PAN은 충분한 팽윤도를 가졌으나 아미독심화 반응 중 조직이 분쇄되어 흡착제로서의 조직 안정성이 떨어졌다. 이 실험을 통하여 30분간 가수분해 시킨 PAN이 가장 높은 열적 안정성 및 조직 안정성을 가지고 있었으며 충분한 팽윤도를 가지는 것으로도 나타났다. 그리고 이때 30분 가수분해시킨 PAN은 역적정을 통하여 -COOH의 당량을 계산한 결과 6.41 meq의 -COOH기가 치환되어 있었다.

### 3.3. 최적의 아미독심화 반응 조건

Table 1은 아미독심화 반응의 조건에 따른 아미독심기의 도입량의 결과를 나타낸 것이다. 먼저 용매로 MeOH와 H<sub>2</sub>O를 사용하였는데 용매로 MeOH를 사용했을 때보다는 H<sub>2</sub>O를 사용한 경우가 훨씬 더 많은 아미독심기의 도입량을 보이고 있는데 이것은 H<sub>2</sub>O와 반응을 할 경우 가수분해 PAN이 팽윤이 되면서 훨씬 더 많은 아미독심기를 도입한 것으로 유추된다. 용매로 H<sub>2</sub>O를 사용하면서 반응시간과 반응온도를 변화시켜 본

Table 1. Amidoximation at various conditions

AN* (g)	NH <sub>2</sub> OH · HCl (g)	solvent	reaction temp (°C)	reaction time (hr)	ΔW (%)	conversion (Y)	amidoxime group equivalent (meq/1g PAN)
1	2	MeOH	50	5	15.6	25.5	7.73
1	2	MeOH	60	5	16.6	27.1	8.2
1	2	MeOH	60	6	28.7	46.9	14.2
1	2	H <sub>2</sub> O	50	5	16.9	27.8	8.42
1	2	H <sub>2</sub> O	60	5	21.12	34.5	10.4
1	2	H <sub>2</sub> O	70	5	27.2	44.5	13.5
1	2	H <sub>2</sub> O	60	6	36.9	60.4	18.3

\*Hydrolyzed extruded PAN at 120°C for 30 min

결과 60°C에서 6시간 반응시킨 결과 18.3 meq라는 가장 많은 도입량을 보였다.

그리고 용매가 MeOH이나 H<sub>2</sub>O에 상관없이 반응온도가 높으면 높을수록, 반응시간이 길면 길수록 더 많은 아미독심의 도입량을 보였다.

#### 3.4. 200 ppm 농도에서의 pH 변화에 따른 금속이온의 흡착변화

Fig. 3 은 Cu<sup>2+</sup>의 흡착량을 나타낸 것이다. 200 ppm의 농도에서 1g 아미독심화 가수분해 압출 PAN으로 흡착한 결과 pH 9에서 최대의 흡착량을 보이고 있으며 pH 4에서도 그와 비슷한 양의 Cu<sup>2+</sup>을 흡착하는 것으로 나타났다. pH 4에서 가장 높은 흡착성을 보인 아미독

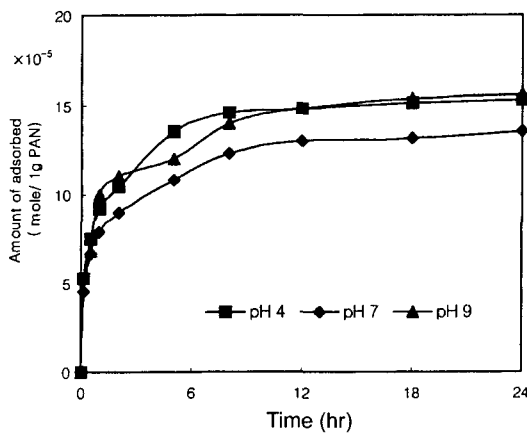


Fig. 3. The adsorption of Cu<sup>2+</sup> with amidoximated hydrolyzed extruded PAN at various pH.

심화 PAN 필름<sup>9)</sup>과 비교해 볼 때 아미독심화 가수분해 압출의 경우엔 pH 9일 경우 pH 4인 경우 보다 우수한 흡착성을 보였다. 합성된 수지 1g에 대하여 pH 4에서는  $1.53 \times 10^{-4}$  g mole을 흡착하며, 본 실험의 조건에서 약 97.1%의 흡착량을 보이고 있으며 pH 7에서는  $1.36 \times 10^{-4}$  g mole로 약 86% 그리고 pH 9에서는  $1.56 \times 10^{-4}$  g mole로 99%의 가장 높은 흡착량을 보이는 것으로 나타났다.

Fig. 4 는 다양한 pH 조건에서 Ni<sup>2+</sup>의 흡착특성을 나타낸 것이다. Ni<sup>2+</sup>의 경우는 pH 9일 때 pH 4, 7인 경우보다 월등히 높은 흡착능을 나타내고 있다. pH 4에서는  $7.49 \times 10^{-5}$  g mole을 흡착하여 약 44%의 흡착능을 보이고 있으며 pH 7에서는  $8.93 \times 10^{-5}$  g mole로 52.4%

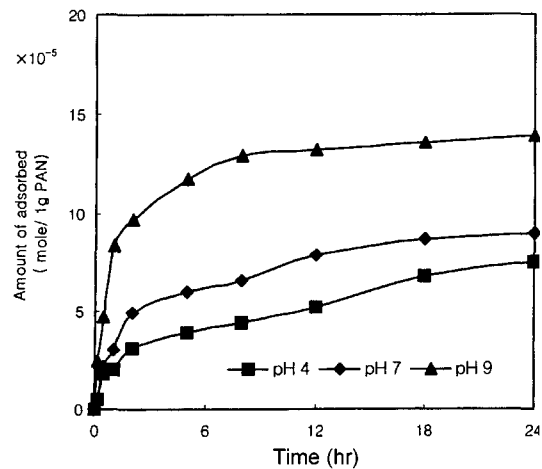


Fig. 4. The adsorption of Ni<sup>2+</sup> with amidoximated hydrolyzed extruded PAN at various pH.

**Table 2.** The separation factors of metal ions at pH 4

	D <sub>Cu<sup>2+</sup></sub>	D <sub>Ni<sup>2+</sup></sub>	D <sub>Pb<sup>2+</sup></sub>	D <sub>Cr<sup>6+</sup></sub>
	DM	DM	DM	DM
Cu <sup>2+</sup>	-	0.023	0.017	0.035
Ni <sup>2+</sup>	43.5	-	7.36	1.54
Pb <sup>2+</sup>	5.92	0.14	-	0.21
Cr <sup>6+</sup>	27.4	0.65	4.78	-

**Table 3.** The separation factors of metal ions at pH 7

	D <sub>Cu<sup>2+</sup></sub>	D <sub>Ni<sup>2+</sup></sub>	D <sub>Pb<sup>2+</sup></sub>	D <sub>Cr<sup>6+</sup></sub>
	DM	DM	DM	DM
Cu <sup>2+</sup>	-	0.17	0.127	0.17
Ni <sup>2+</sup>	5.7	-	0.73	0.95
Pb <sup>2+</sup>	7.8	1.375	-	1.31
Cr <sup>6+</sup>	6	1.04	0.76	-

**Table 4.** The separation factors of metal ions at pH 9

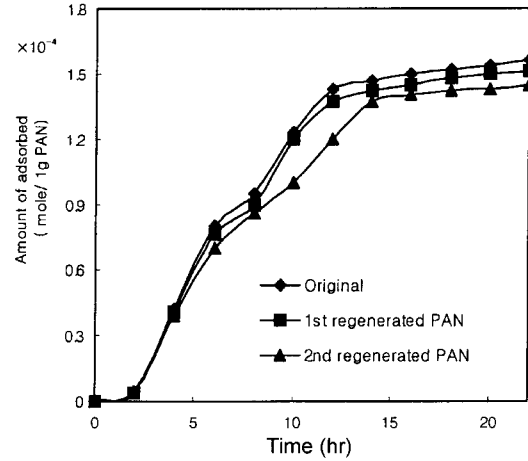
	D <sub>Cu<sup>2+</sup></sub>	D <sub>Ni<sup>2+</sup></sub>	D <sub>Pb<sup>2+</sup></sub>	D <sub>Cr<sup>6+</sup></sub>
	DM	DM	DM	DM
Cu <sup>2+</sup>	-	0.043	0.02	0.003
Ni <sup>2+</sup>	23	-	0.55	0.078
Pb <sup>2+</sup>	41.6	1.8	-	0.14
Cr <sup>6+</sup>	297.1	12.8	7.1	-

를 그리고 pH 9에서는  $1.39 \times 10^{-4}$  g mole의 흡착량을 보이면서 가장 높은 81.6%의 흡착능을 보이며 pH가 4, 7인 경우보다 훨씬 우수한 흡착성을 보이고 있다.

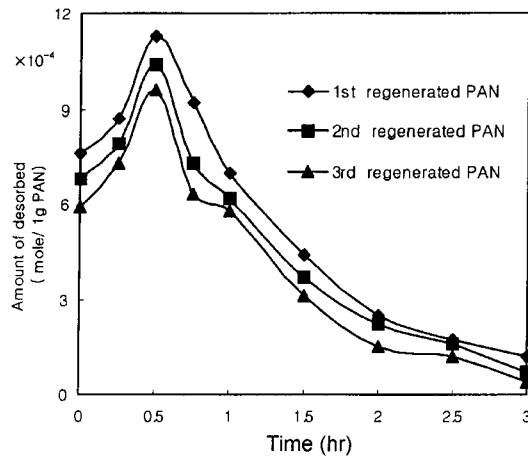
금속이온들의 흡착능의 비교실험에서 Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>의 경우는 흡착능이 뛰어나지 못하였으며 본문에서는 Cu<sup>2+</sup>와 Ni<sup>2+</sup>에 대해서만 기술하였다.

**3.5. 선택성과 분리계수 (separation factor)**

금속이온들의 흡착 후 각 금속들의 흡착량을 비교한 후 모든 pH 영역에서의 분리계수의 값을 Tables 2~4 에 나타내었다. 여기서 분리계수와 함은 합성된 수지에 의한 각종 금속의 흡착분배비를 상호 비교한 값으로서 정의 하였다. Tables 2~4 에서 보이는 바와 같이 pH 4, 7, 9 모든 영역에서 구리이온의 분배비가 다른 금속이온 값들과 비교했을 때 모두 1보다 큰 값을 보이고 있어 아미독심기의 구리이온 선택성이 가장 뛰어난을 알 수 있었다.



**Fig. 5.** The adsorption of Cu<sup>2+</sup> with amidoximated hydrolyzed extruded PAN in column apparatus at pH 9.



**Fig. 6.** The amounts of desorption of Cu<sup>2+</sup> with 2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in column apparatus.

**3.6. 흡착제의 재생 및 형태성**

Fig. 5~6 은 칼럼을 통과한 구리이온의 흡착특성과 탈착거동을 나타낸 결과이다. 같은 조건에서 3회 흡탈착을 반복한 결과 형태안정성은 매우 안정하였으며 1회 탈착 후 흡착실험을 다시 실시한 결과 재생율은 97%, 2회 탈착 후에는 93%로서 높은 안정성 및 재생율을 나타내었다.

Fig. 7~8 은 칼럼을 통과한 니켈이온의 흡착특성과 탈착거동을 나타낸 그래프이다. 니켈의 경우에는 1회 탈착 후 흡착실험을 다시 실시한 결과 재생율은 95%, 2회 탈착 후에는 89%로서 역시 높은 안정성 및 재생율을 나타내었다.

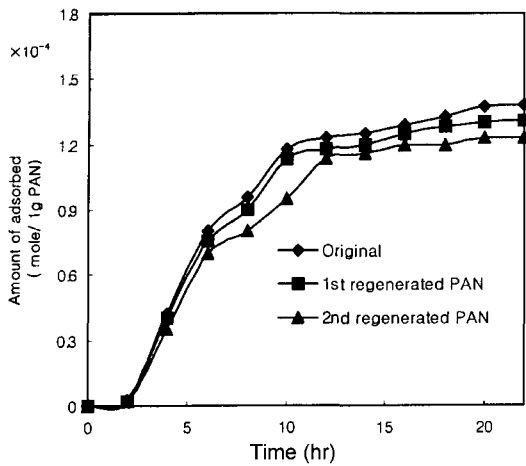


Fig. 7. The adsorption of  $\text{Ni}^{2+}$  with amidoximated hydrolyzed extruded PAN in column apparatus at pH 9.

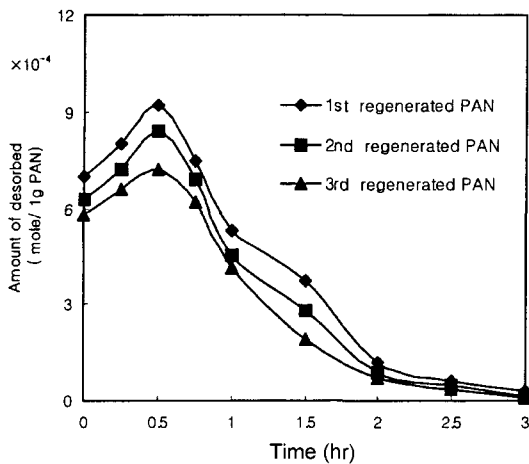


Fig. 8. The amounts of desorption of  $\text{Ni}^{2+}$  with  $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$  in column apparatus.

을 나타내었다.

그리고 Fig. 6, 8 에서 약 30분 정도에서 최대 탈착량을 보였으며, 본 실험의 조건에서는 최고 흡착량의 9배 정도의 구리이온과 약 7배의 니켈이온의 농도가 농축되어 탈착되는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

PAN을 이용하여 금속이온 흡착에 최적의 효과를 가지는 아미독심화 가수분해 압출 PAN을 제조하여 흡착 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 압출 PAN을 약 30분간 가수분해 한 경우 약 400%로 최적의 팽윤도를 보였으며 용매 조건이 물 일 때  $60^\circ\text{C}$ , 6시간 아미독심화 압출 PAN이 금속이온 흡착시 형태 안정성 및 내구성이 우수하였다.
2. 아미독심화 가수분해 압출 PAN은 친수성기로 인해 높은 팽윤도를 보였으며 팽윤 시 외형상으로도 큰 차이를 보였다.
3.  $\text{Cu}^{2+}$ 은 pH가 4와 9에서 비슷한 흡착량을 보이고 있지만 pH 9에서 가장 높은 흡착량을 보이고 있으며  $\text{Ni}^{2+}$  또한 pH가 9일 때 가장 높은 흡착량을 보였다.
4.  $\text{Cu}^{2+}$ 은 전 pH의 범위에서 다른 금속이온보다 높은 흡착율과 선택성을 보였다.
5. 흡착과 탈착실험을 반복 실시한 결과 재생율이 90%이상으로 매우 우수하였으며, 형태 안정성도 매우 뛰어난 것으로 나타나 흡착제로서의 사용가능성을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2000년도 창원대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

1. D. W. Jun, J. S. Hong, and H. J. Yoo: "Amidoxime형 chelate resin의 합성에 관한 연구" J. Kor. Fib. Soc., 28, 54-58 (1991).
2. T. Hirotsu, N. Takagi, S. Katho, and K. Sugasaka: "Selective Elution of uranium from Amidoxime Polymer II" Separation Science and Technology, 22(18), 2217-2227 (1987).
3. W. Y. Kim, K. C. YooK, H. S. Kim and D. Y. Shin: "아미독심형 킬레이트 수지의 합성과 중금속이온 흡착 특성" Kor. Polym. J., 16(5), 539-548 (1992).
4. I. Karatas and G. Irez: "Synthesis of some Polyamidoximes and Their Complex with Ni(II), Co(II), and Cu(II) salts" Makromol. Chem., 30(4), 241-249 (1993).
5. Y. Kobuke, H. H. Tanaka and H. Ogoshi: "Imidedioxime as a Significant Component in So-Called Amidoxime Resin for Uranyl Adsorption from Seawater", Polym. J., 22(2), 179-182 (1990).
6. H. Egawa, N. Kabay, T. Shuto and A. Jyo: "Recovery of Uranium from Seawater. XII. Preparation and Characterization of Lightly Crosslinked Highly Porous Chelating Resins Containing Amidoxime Groups", J. Appl. Polym. Sci., 46, 129-142 (1992).
7. H. Omichi, A. Katakai, T. Sugo, and J. Okamoto: "A New

Type of Amidoxime-Group-containing Adsorbent for the Recovery of Uranium from Seawater” Separation Science and Technology, 20(2), 163-178 (1985).

8. Y. S. Oh, S. C. Cheon and B. K. Kim : “물을 함유한 아크릴 중합체의 용융 및 용융점도 거동” J. Kor. Fib. Soc., 7, 28 (1993).
9. S. S. Im, J. S. Lee and E. Y. Kang : “Preparation and Electrical Properties of Metal Sulfides-Amidoximated PAN Composite Film”, J. Appl. Polym. Sci., 45, 827-836 (1992).



金 鍾 和

- 1990년 오사카대학 화학공학과 공학 박사
- 현재 창원대학교 공업화학부 부교수



李 承 珉

- 1999년 창원대학교 공과대학 공업화학부 공학사
- 2001년 창원대학교 공과대학 공업화학부 대학원 공학석사
- 현재 (주)나노폴 연구원



李 帥

- 1977년 서울대학교 공과대학 공업화학부 공학사
- 1983년 국방과학연구소 연구원
- 1988년 미국루이지애나 주립대학 화학과 이학박사
- 1989년 남미시시피주립대학 고분자학과 Postdoc
- 1989년 미국 루이지애나 주립대학 고분자분석실 staff
- 1992년 한일합성 기술연구소 부장
- 현재 창원대학교 공과대학 공업화학부 교수

**바로잡습니다.**

10권1호 15page, 24page의 저자 약력을 바로잡습니다.  
구봉근 : 1978년 한양대학교 토목공학과 박사 → 인하대학교 토목공학과 박사