

가교도를 가진 1-Aza-15-Crown-5- 스틸렌-디비닐벤젠 수지 합성

박성규 · 김준태 · 노기환*
조선대학교 화학과 · 광주보건대학 환경행정과*

Resin Synthesis of 1-Aza-15-Crown-5- Styrene-divinylbenzene with Crosslink

Seong-Kyu Park · Joon-Tae Kim · Gi-Hwan Roh*
Dept. of Chemistry, Chosun University ·
Dept. of Environmental Administration, Kwangju Health College*

Abstract

Amount of styrene and divinylbenzene(DVB) was adjusted under injection of nitrogen, copolymer having crosslink of 1%, 2% and 5% was synthesized and zinc chloride was added to it. Put into benzene, swell it, add potassium iodide and 1-aza-15-crown-5 of 21.93g in toluene solution and functional resin which can adsorb heavy metal ions by stir reflex at 55°C for 30 hours was synthesized. The content of divinylbenzene of this resin was increased as crosslink increase, macroporous gets smaller and the content of chlorine was reduced, which affects macrocyclic ligand in the process of substitution and content of nitrogen was also reduced. And the form of functional synthetic resin was distorted by substitution reaction of hydrogen and chlorine atoms.

요 약

질소 주입하에 스티렌과 디비닐벤젠의 양을 조절하면서 1%, 2% 및 5%의 가교도를 가진 공중합체를 합성하고 여기에 염화아연을 첨가하였다. 벤젠을 넣고 팽윤 시킨 다음 톨루엔 용매에서 요드화 칼륨과 21.93g의 1-aza-15-crown-5를 가하고 55°C로 30시간 교반 환류하여 중금속 이온을 흡착 할 수 있는 기능성 수지를 합성하였다. 이들 수지는 가교도가 증가할수록 디비닐벤젠 함량이 증가하여 다공도가 작아져서 염소의 함량이 감소되고 이것이 치환 과정에서 거대고리 리간드에 영향을 주어 질소의 함량도 감소되었다. 그리고 기능성 합성수지의 형태는 수소와 염소 원자의 치환 반응으로 찌그러짐을 볼 수 있었다.

I. 서 론

거대고리 화합물은 그 자체의 합성뿐만 아니라, 금속 이온들과의 선택적 착물 형성, 촉매로의 이

용, 생체막 속에서 이온 운반자의 원리, 광학 이성질체 분리, 생화학, 생물물리, 의약 및 농약의 분야에 이르기까지 광범위한 연구¹⁻⁴⁾가 수행되었고 앞으로도 계속 될 것이라고 생각된다.

세계 각국들은 자국에서 필요한 에너지를 확보하기 위해 무분별한 에너지 개발을 촉진시켜오는 과정에서 엄청난 환경을 파괴시켜왔으며, 부존 자원이 부족한 나라에서는 미개발국을 상대로 자국의 에너지 해결책을 위해 노력해왔다. 우리나라도 부존자원이 거의 없는 상태로 획기적인 에너지 대안이 없는 한 미래의 에너지 수급에 큰 차질을 초래할 것이다. 이와 같은 이유로 환경을 최대한 보존하면서 에너지원으로 이용할 수 있는 항구적인 해결책의 하나가 우라늄을 이용한 원자력산업의 등장이다. 국내에서도 피산의 저질탄, 인산비료의 폐액 등에서도 산지에 따라 0.42~1.2%^{5,6)}로서 폐기물처리 면이나 자원 보존이란 측면에서도 분리 회수가 시급한 실정이다.

Lindoy와 공동 연구자들⁷⁻⁹⁾은 일련의 질소-산소 혼합 주계 거대고리 리간드를 합성하여 전이 금속 이온과 후전이 금속 이온의 착물 형성을 조사하여 특정 금속 이온에 대한 선택성을 갖는 거대고리 리간드를 찾고, 그러한 선택성이 나타나게 되는 원인을 조사하고 있다.

금속 이온의 분리는 용매 추출계의 평형 연구에서부터 시작되었으며, 거대고리나 고분자 화합물과 착물을 형성하는 금속 이온을 용매 추출한 후 이를 직접 형광 분석하거나 분광 분석법으로 정량¹⁰⁾하는 연구도 계속되고 있다.

Bombieri등¹¹⁾은 X-ray 분석법에 의하여 란탄족과 우라늄 착물에 대한 구조 결정을 하였는데 동일 평면상의 모든 산소 원자들은 우라늄 이온과 결합한다는 사실을 밝혔다. 한편, 용매 추출법이나 거대고리 화합물을 직접 고정상 또는 이동상^{12,13)}으로 하는 크로마토그래피에서 발생할 수 있는 독성이 있는 거대고리 화합물의 유실에 의한 환경오염을 막고 분리효과가 보다 우수한 분리방법을 개발하기 위하여 거대고리 화합물을 작용기로 하는 수지를 합성하여 HPLC의 고정상으로 이용하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다. Blausius등^{14,15)}은 여러 가지 거대고리 화합물과 포르말데히드를 축합시키거나

디비닐벤젠과 비닐기기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합시켜 수지를 합성하였으며, 또한 스티렌-1, 4-디비닐벤젠(스티렌-DVB)에 cryptand계를 치환시키고 이들 수지를 이용하여 금속 이온의 분리에 관한 연구를 수행한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 인산비료의 폐액 및 저질탄 등에 함유되어 있는 중금속 이온들과 에너지원으로 이용될 수 있는 우라늄 이온을 선택적으로 분리, 회수 할 수 있는 1%, 2% 및 5%의 스티렌-DVB 공중합체를 합성하여¹⁶⁻¹⁸⁾ 클로로메틸화시키고 여기에 1-aza-15-crown-5(1-aza-15-C-5) 거대고리 리간드를 결합시켜 새로운 기능성 수지를 합성하고, 이들 수지에 대한 관능기, 염소 함량, 원소 분석 그리고 입자의 형태 등을 고찰 하고자 한다.

II. 실험

1. 1%, 2% 및 5%의 가교도를 가진 공중합체 합성(스티렌-DVB)

환류 냉각기와 온도계를 장치한 500ml의 삼구 플라스크에 질소가스 도입 관을 연결하고 교반 속도를 알 수 있는 장치(Fig. 1)를 설치하여 스티렌-DVB 공중합체를 합성하였다. 삼구플라스크에 250ml의 증류수를 가하고 수지를 가교도에 따라 1% 경우는 스티렌 99ml /DVB 1.8ml, 2%경우는 스티렌 98ml /DVB 3.6ml, 5% 경우는 스티렌 95ml /DVB 9.0ml를 가하고 개시제로 1g의 벤질퍼옥사이드, 안정제로 10g의 염화나트륨, 0.5g의 겔라틴 및 1.5g의 아라비아고무를 가한 후 1500rpm으로 교반하면서 90°C에서 5시간 반응시켰다. 반응시킨 물질을 냉각시킨 다음 상등 액을 기울여 버리고 증류수로 여러 번 세척한 후 메탄올로 다시 세척하였다.

2. 1-aza-15-C-5-스티렌-DVB 수지 합성

이와 같이 합성한 스티렌-DVB 공중합체를 110°C에서 12시간 이상 건조시킨 다음 5g을 취하여 250ml의 플라스크에 넣고 100ml의 클로로에테르를

가하여 실온에서 2시간 동안 팽윤 시켰다. 25ml의 클로로에테르에 2g의 염화아연을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등 액을 버리고 100ml의 디옥산-증류수(70:30) 혼합용액을 가하여 1시간 교반하면서 공중합체를 세척하고 50°C로 4일간 건조시켰다. 클로로메틸화시킨 1%, 2% 그리고 5%의 스티렌-DVB 공중합체 각각 2g씩에 50ml의 벤젠을 넣고 끓는 온도에서 2시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 벤젠을 버린후, 50ml의 톨루엔과 0.75g의 요오드화칼륨, 그리고 1-aza-15-C-5 (Aldrich사) 21.93g을 가하고 질소 분위기에서 55°C로 30시간 교반 환류 하였다. 실온에서 냉각시킨 후 여과하고 2M 염산, 증류수, 1M 수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 세척한 다음 최종적으로 메탄올로 여러 번 세척하고 공기 중에서 건조시켜 얻은 수지는 300~500mesh였다.

III. 결과 및 고찰

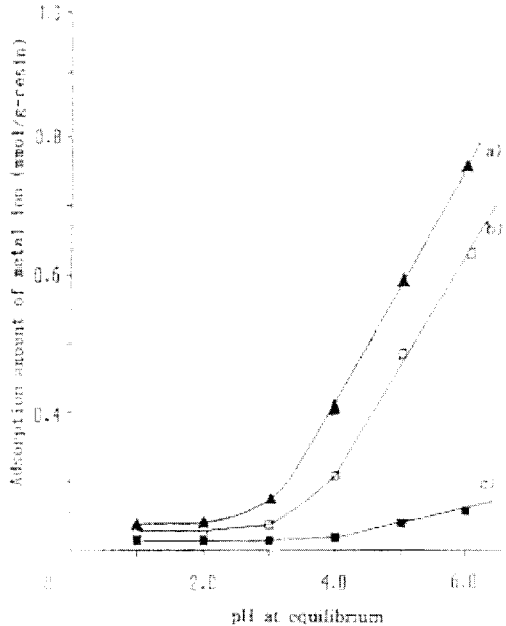


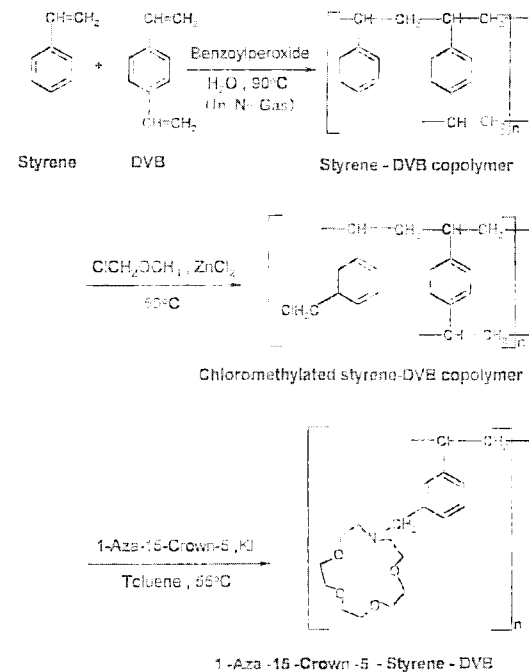
Fig. 1. Amount of a)UO₂²⁺ b)Mn²⁺ c)Gd³⁺ adsorbed on 1% crosslinked 1-aza-15-c-5-styrene-DVB resin at various pH in methanol(concentration : 3.0×10³M, time : 2hr)

스틸렌-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온 교환수지 합성에 많이 사용되는 벤조일퍼옥사이드를 개시제로 하여 수용액에서 서스펜션 중합반응으로 scheme 1 과 같이 합성¹⁶⁻¹⁸⁾하였다.

한편, 공중합 과정에서 가교도에 따른 염소의 함량을 측정하기 위해서 열 가수분해시켜 생성되는 HCl을 증류수에 흡수시키고 염화이온 선택성 전극(Orion사 model 1108)을 사용하여 측정한 염소의 함량을 Table 1에 실었는데 가교도가 증가할수록 염소 함량이 감소하였다. 이와 같은 결과는 가교도가 증가할수록 DVB 함량이 증가하여 가교 밀도가 증가함으로 다공도가 작아져 치환반응 과정에서 염소의 함량이 감소됨을 알 수 있었다.

Table 1. Chlorine Contents in Copolymer(3-Chloromethyl Styrene DVB) Resins

Degree of crosslink(%)	Percent of chlorine
1	12.35
2	11.86
5	10.19



Scheme 1

Fig. 2는 KBr 원판법에 의한 가교도 1%, 2% 및 5% 공중합체의 관능기를 알아보기 위한 적외선 스펙트럼인데 3000~3100cm⁻¹의 방향족 C-H, 1480~1530cm⁻¹의 벤젠고리 C...신축진동등이 나타나고, 1740~2000cm⁻¹에서 mono-치환체의 특성을 나타내는 4 개의 흡수피크를 볼 수 있으며, 700cm⁻¹에서 C-Cl 신축진동에 관련되는 강한 흡수피크를 확인 할 수 있다. 클로로메틸화 과정에서 클로로에테르는 클로로메틸화체와 용매의 역할을 한다. 클로로메틸화된 공중합체는 가교도가 낮으면 연한 황색을 띤 백색이지만 5% 공중합체의 경우는 밝은 갈색을 띤다.

Fig. 3은 KBr 원판법으로 얻은 1-aza-15-C-5의 적외선 스펙트럼이다. 3400cm⁻¹에서 N-H의 피크와 2850~2980cm⁻¹에서 지방족 C-H, 그리고 1050~1160cm⁻¹에서 C-O-C와 C-N-C의 피크, 1450cm⁻¹에서 H-C-H의 피크를 각각 볼 수 있다.

Fig. 4는 KBr 원판법으로 얻은 가교도 1%인 1-aza-15-C-5-스티렌-DVB 수지의 적외선 스펙

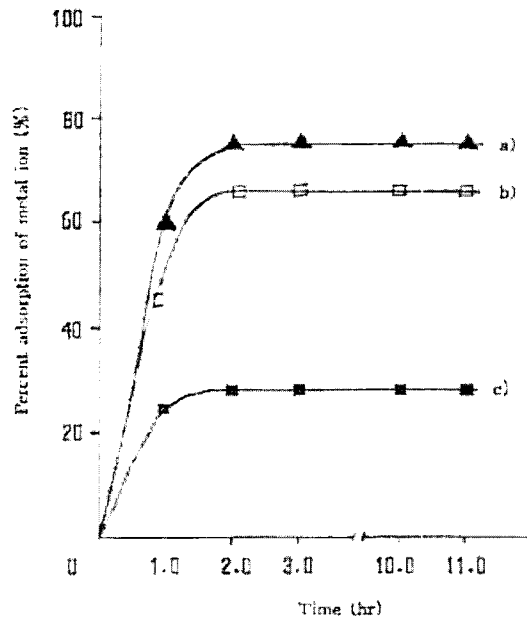


Fig. 2. Adsorption rate of a)UO₂²⁺, b)Mn²⁺, c)Gd³⁺ on 1% crosslinked 1-aza-15-c-5-styrene-DVB resin in methanol(concentration : 3.0×10⁻³, pH : 6.0).

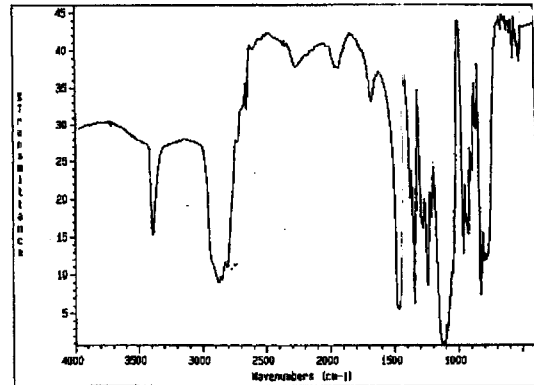


Fig. 3. IR-spectrum of 1-aza-15-crown-5.

트럼을 대표로 나타내었다. 여기에 나타난 바와 같이 클로로메틸화된 스티렌-DVB 수지에 1-aza-15-C-5을 결합시키면 700cm⁻¹부근에서 C-Cl의 흡수 피크와 3400cm⁻¹의 N-H피크가 보이지 않는 것으로 보아 1-aza-15-C-5가 치환되었으며, 거대고리 리간드(1-aza-15-C-5)의 도입으로 1240cm⁻¹의 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 피크를, 1050cm⁻¹에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피크가 나타난 것으로 보아 스티렌-DVB 공중합체와 리간드가 합성되었음을 확인 할 수 있었다.

또한, 가교도의 크기에 따라 1-aza-15-C-5-스티렌-DVB 수지를 합성하고 각 물질의 함량 분포를 알아보기 위하여 원소 분석(Shimazu IDP-440A)한 결과를 Table 2에 나타내었는데 가교도의 결합도가 증가함에 따라 질소 함량이 감소되는 실험 결

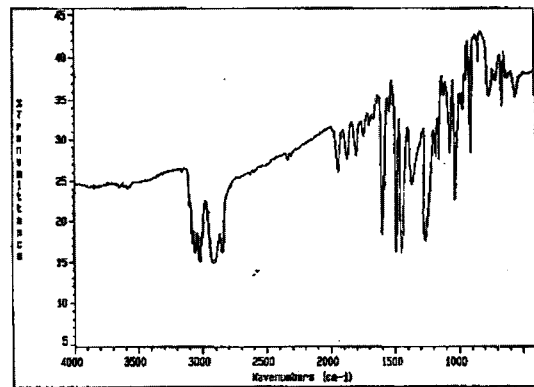


Fig. 4. IR-spectrum of 1% crosslinked 1-aza-15-crown-5-styrene-DVB resin.

Table 2. Compositions of 1-Aza-15-C-5-Styrene-DVB-Resins with various Crosslinked

Degree of crosslink(%)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
1	74.85	8.40	3.01	13.74
2	75.03	8.54	2.95	13.48
5	75.81	8.96	2.70	12.53

과를 얻었다. 이와 같은 결과는 가교도가 증가함에 따라 치환반응 과정에서 염소의 함량이 감소하고 이것이 치환되는 거대고리 리간드에 영향을 미쳐 질소의 함량이 감소하였음을 알 수 있다.

한편, 수지 입자의 크기 및 형태와 응집상태를 알아보기 위하여 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi X-650)으로 본 결과 Fig. 5의 사진은 1% 가교도를 가진 클로로메틸화된 스티렌-DVB 수지로서 구형을 이루고 있으나, Fig. 6의 사진은 1% 가교도를 가진 1-aza-15-C-5-스틸렌-DVB 합성 수지로서 구형을 이루지 않고 있다. 이는 거대고리 리간드의 수소가 스티렌 분자의 염소 원자와 치환 반응을 일으키면서 입자모양이 찌그러짐을 알 수 있다. 여기에 나타내지 않은 2%와 5%의 합성 수지에서도 같은 현상을 보여 주었다. 그리고 각 수지에 대한 평균 입자 크기는 μ 단위이며, 이 입자의 크기는 스티렌에 치환된 거대고리의 동공 크기에 비례하여 증가한다.

IV. 결 론

인산 비료의 폐액이나 저질탄 속에 함유되어있

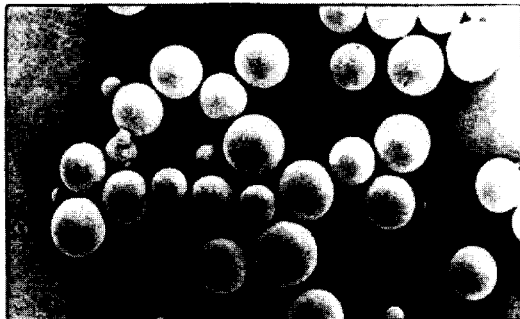


Fig. 5. SEM photograph of 1% crosslinked styrene-DVB resin.

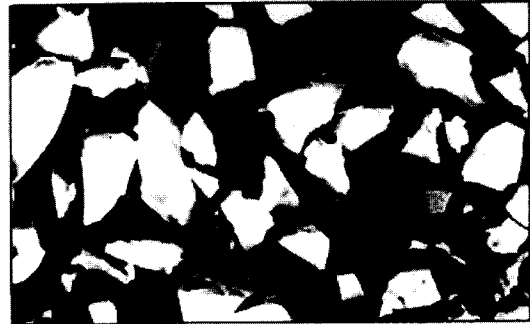


Fig. 6. SEM photograph of 1% crosslinked 1-aza-15-crown-5-styrene-DVB resin.

는 중금속 이온들과 에너지원으로 이용 될 수 있는 우라늄 이온을 선택적으로 분리 회수할 수 있는 기능성 거대고리 수지를 합성한 다음 이들 수지에 대하여 알아본 주요 결과는 다음과 같다.

1. 스티렌-DVB 공중합체에 포함된 염소의 함량은 가교도가 증가될수록 감소되었는데 이는 가교도가 1%, 2% 그리고 5%로 갈수록 DVB 함량이 증가하여 가교 밀도가 증가함으로 다공도가 작아졌기 때문이다.
2. 수지의 관능기는 700cm^{-1} 부근의 C-Cl 피크가 1-aza-15-C-5 거대고리 리간드와 치환되면서 거의 사라지고, 1050cm^{-1} 부근에서 C-N의 새로운 신축 피크가 나타난 것으로 보아 스티렌-DVB 공중합체와 리간드가 합성되었음을 확인 할 수 있었다.
3. 원소 함량 분석에서 가교도가 증가할수록 질소 함량의 감소를 초래하였는데, 이는 가교도가 증가함에 따라 치환 반응 과정에서 염소 함량의 감소를 초래하고 이것이 치환되는 거대고리 리간드에 영향을 미쳤기 때문임을 알 수 있다.
4. 기능성 합성수지의 형태는 스티렌-DVB 공중합체에 거대고리 리간드가 도입되면 리간드의 수소가 스티렌 분자의 염소 원자와 치환 반응을 일으키면서 입자 모양이 찌그러짐을 볼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 조선대학교 학술연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Murakami, T. Ohono, and K. Steliou, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 8229, 1991.
2. J. Kim, T. H. Ahn, M. R. Lee, M. H. Cho, and S. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, 43, 167, 1999.
3. R. L. Bruening, B. J. Tarbet, K. E. Krakowiak and J. S. Bradshaw, *Anal. Chem.*, 63, 1014, 1991.
4. T. Tang and C. M. Wai, *Anal. Chem.*, 58, 3233, 1987.
5. M. Nakajima, K. Kimura and T. Shono, *Anal. Chem.*, 55, 463, 1983.
6. H. Otsuka, H. Najima, M. Takagi and K. Ueno, *Anal. Chem. Acta.*, 147, 227, 1983.
7. L. F. Lindoy, K. R. Adam, D. S. Bladwine, A. Bashall, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 237, 1994.
8. M. A. Ahearn, J. Kim, A. J. Leong, L. F. Lindoy, G. V. Meehan and O. A. Matthews, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3591, 1996.
9. C. A. Davis, A. J. Leong, L. F. Lindoy, J. Kim and S. H. Lee, *J. Aust. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 51, 189, 1998.
10. C. H. Kim and H. L. Hwang, *J. Kor. Chem. Soc.*, 43, 418, 1999.
11. G. Bombieri and G. Depaoli, *Inorg. Chem. Acta.*, 18, 123, 1976.
12. K. Kimura, H. Harino, E. Hayata and T. Shono, *Anal. Chem.* 58, 2233, 1986.
13. T. Hayashita, J. H. Lee, S. Chem and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, 63, 1844, 1991.
14. E. Blasius, W. Adrian, K. P. Janzen, and G. Klautke, *J. Chromatogr.*, 68, 89, 1974.
15. T. Kato, T. Kago, K. Kusakabe, S. Morooka and H. Egawa, *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 744, 1990.
16. H. Egawa, T. Nonaka and M. Ikari, *J. Appl. Poly. Sci.*, 29, 2054, 1984.
17. S. K. Park and J. T. Kim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 6, 1004, 1995.
18. K. S. Huh and S. G. Sin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 9, 680, 1998.