

1-Aza-12-Crown-4를 이용한 금속 이온 흡착제 수지 합성

김준태 · 노기환
광주보건대학 환경행정과

Resin Synthesis of Adsorbent Metal Ions using 1-Aza-12-Crown-4

Joon-Tae Kim · Gi-Hwan Roh
Dept. of Environmental Administration, Gwangju Health College

Abstract

Content of chlorine in styrene-DVB copolymer was decreased as crosslink increased and it is because as crosslink increased 1%, 2%, 5% and 10% DVB content increased and crosslink density increased and cavity was reduced. Functional group of resin almost disappeared as C-Cl peak around 700cm^{-1} was substituted with 1-aza-12-C-4 macrocyclic ligand and new peak of C-N around 1020cm^{-1} appeared, so it was confirmed that styrene-DVB copolymer and ligand were compounded. As crosslink increased in the analysis of element contents, it resulted in the reduction of nitrogen content and it is because as crosslink increased, it led to the reduction of chlorine content in the process of substitution reaction and it affected macrocyclic ligand substituted. Form of functional synthetic resin showed distortion of its particles as macrocyclic ligand was introduced to styrene-DVB copolymer and hydrogen of ligand caused substitution with chlorine element of styrene molecule.

Key words : styrene, 1-aza-12-crown-4(1-aza-12-C-4), macrocyclic ligand, crosslink divinylbenzene(DVB)

I. 서 론

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 우리나라를 이용한 원자력산업의 등장이다. 국내에서도 괴산의 저질탄, 인산비료의 폐액 등에서도 산지에 따라 0.42~1.2%^{1,2)}로서 폐기물처리 면이나 자원 보존이란 측면에서도 분리 회수가 시급한 실정이다.

Lindoy와 공동 연구자들³⁻⁵⁾은 일련의 질소-산소 혼합 주계 거대고리 리간드를 합성하여 전이 금속 이온과 후전이 금속 이온의 착물 형성을 조사하여 특정 금속 이온에 대한 선택성을 갖는 거

대고리 리간드를 찾고, 그러한 선택성이 나타나게 되는 원인을 조사 하고 있다.

금속 이온의 분리는 용매 추출계의 평형 연구에 서부터 시작되었으며, 거대고리나 고분자 화합물 과 착물을 형성하는 금속 이온을 용매 추출한 후 이를 직접 형광 분석하거나 분광 분석법으로 정량⁶⁾하는 연구도 계속되고 있다.

Bombieri등⁷⁾은 X-ray 분석법에 의하여 란탄족 과 우라늄 착물에 대한 구조 결정을 하였는데 동 일 평면상의 모든 산소 원자들은 우라늄 이온과 결합한다는 사실을 밝혔다. 한편, 용매 추출법이나 거대고리 화합물을 직접 고정상 또는 이동상^{8,9)}으 로 하는 크로마토그래피에서 발생할 수 있는 독 성이 있는 거대고리 화합물의 유실에 의한 환경 오염을 막고 분리효과가 보다 우수한 분리방법 을 개발하기 위하여 거대고리 화합물을 작용기 로 하는 수지를 합성하여 HPLC의 고정상으로 이용하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다. Blausius등^{10,11)}은 여러 가지 거대고리 화합물과 포르말데히드를 축합시키거나 디비닐벤젠과 비닐기기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합 시켜 수지를 합성하였으며, 또한 스티렌-1, 4-디 비닐벤젠(스티렌-DVB)에 cryptand계를 치환시 키고 이들 수지를 이용하여 금속 이온의 분리에 관한 연구를 수행한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 저질탄 및 인산비료의 폐 액 등에 함유되어 있는 금속 이온들과 에너지원으 로 이용될 수 있는 우라늄 이온을 선택적으로 분 리, 회수 할 수 있는 1%, 2%, 5% 및 10%의 스티렌-DVB 공중합체를 합성하여¹²⁻¹⁴⁾ 클로로메틸 화 시키고 여기에 1-aza-12-crown-(1-a-za-12-C-4) 거대고리 리간드를 결합시켜 새로운 기능성 수지를 합성하고, 이들 수지에 대한 관능 기, 염소 함량, 원소 분석, 그리고 입자의 형태 등 을 고찰 하고자 한다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

1-aza-12-crown-4(97%), styrene(98%)은 Aldrich

사의 제품을, 1,4-divinylbenzene(55%), benzoyl peroxide(70%)는 동경화성사의 특급 시약을, benzene(95%), toluene(95%), potassium io-dide(98%) 등은 동양화학의 일반 시약을 그대로 사용하였으며, 적외선 스펙트럼은 Shimadzu IDP-440 A로, 원소분석은 Carlo-Erba사의 Model 1108을 사용하였으며, 염소이온 정량은 Orion 사 의 염소 선택성 전극을 사용하였으며, 입자의 크 기 및 형태와 응집상태는 주사 전자 현미경 (SEM) Hitachi X-650을 사용하였다.

2. 스티렌-DVB 공중합체의 합성

환류 냉각기와 온도계를 장치한 500ml의 삼구 플라스크에 질소가스 도입 관을 연결하고 교반 속 도를 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 9.0ml, 10% 경우는 스티렌 90ml /DVB 18ml를 가하고 개시제로 1g의 벤질 퍼옥사 이드, 안정제로 10g의 염화나트륨, 0.5g의 젤라틴 및 1.5g의 아라비아고무를 가한 후 1500rpm으로 교반하면서 90℃에서 5시간 반응시켰다. 반응시킨 물질을 냉각시킨 다음 상등 액을 기울여 버리고 증류수로 여러 번 세척한 후 메탄올로 다시 세척 하였다.

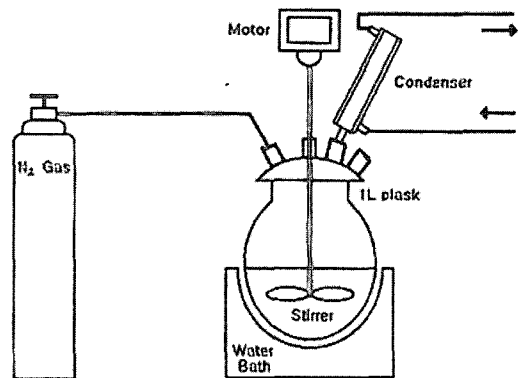
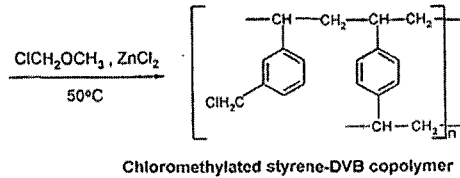
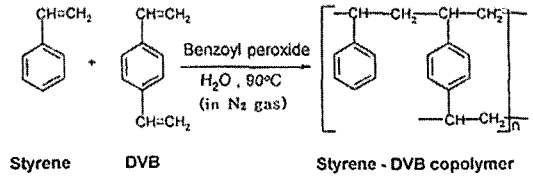


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus used in this study.

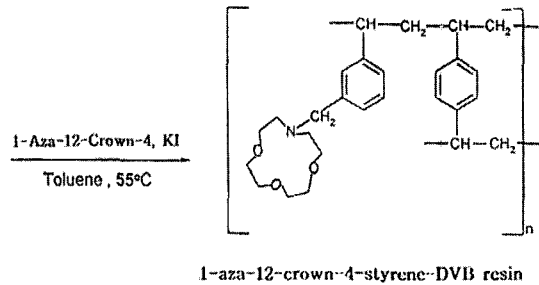
3. 공중합체의 염소화

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 동안 교반 환류하면서 공중합체를 세척하고 50°C로 4일간 건조시켰다.



4. 공중합체의 관능화 반응

클로로메틸화시킨 1%, 2%, 5% 그리고 10%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-12-C-4 17.52g을 가하고 질소 분위기에서 55°C로 24시간 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 합성수지의 크기는 300~400mesh였다.



Scheme 1

5. 실험방법

수지의 합성과정에서 가교도 결합에 따른 염소의 함량은 염화이온 선택성 전극을 사용하여 측정하고, 수지들의 합성은 KBr 원판법에 의한 IR-스펙트럼으로 확인하였으며, 최종 합성수지인 1%, 2%, 5%, 10%의 가교도를 가진 수지들은 원소 분석기로 C, H, N, O 원소들의 함량을 분석하고, 입자의 크기 및 형태는 주사 전자 현미경으로 고찰하였다.

III. 결과 및 고찰

스티렌-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온 교환수지 합성에 많이 사용되는 벤조일퍼옥사이드를 개시제로 하여 수용액에서 서스펜션 중합반응으로 scheme 1과 같이 합성¹²⁻¹⁴⁾하였다.

한편, 공중합 과정에서 가교도에 따른 염소의 함량을 측정하기 위해서 열 가수분해시켜 생성되는 염산을 증류수에 흡수시키고 염화이온 선택성 전극을 사용하여 측정한 염소의 함량을 Table 1에 실었는데 가교도가 증가할수록 염소 함량이 감소하였다. 이와 같은 결과는 가교도가 증가할수록 DVB 함량이 증가하여 가교 밀도가 증가하므로 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	12.33
2	12.08
5	10.24
10	10.13

Fig. 2는 KBr 원판법에 의한 가교도 1%, 2%, 5% 및 10% 공중합체의 관능기를 알아보기 위한 적외선 스펙트럼인데 $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 의 방향족 C-H, $1450\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 의 벤젠고리 C...신축진동 등이 나타나고, $1740\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 에서 mono-치환체의 특성을 나타내는 4 개의 흡수피크를 볼 수 있으며, 700cm^{-1} 에서 C-Cl 신축진동에 관련된 강한 흡수피크를 확인 할 수 있다. 클로로메틸화 과정에서 클로로에테르는 클로로메틸화제와 용매의 역할을 한다. 클로로메틸화된 공중합체는 가교도가 1%와 2%는 연한 황색을 띤 백색이지만, 5%와 10% 공중합체의 경우는 밝은 갈색을 띤다.

Fig. 3은 KBr 원판법으로 얻은 1-aza-12-C-4의 적외선 스펙트럼이다. 3400cm^{-1} 에서 N-H의 피크와 $2800\sim 2980\text{cm}^{-1}$ 에서 지방족 C-H, 그리고 $1050\sim 1160\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O-C와 C-N-C의 피크, 1480cm^{-1} 에서 H-C-H의 피크를 각각 볼 수 있다.

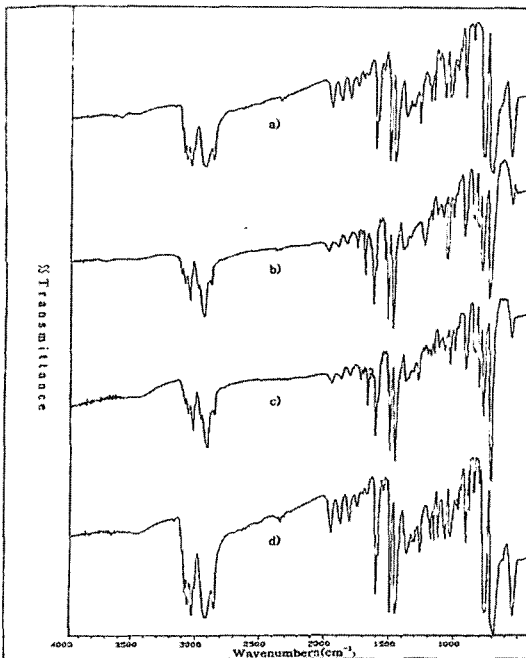


Fig. 2. IR-spectrum of a)1%, b)2%, c)5%, and d)10% crosslinked styrene-DVB copolymer.

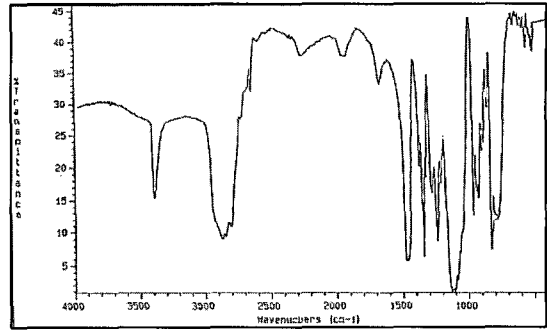


Fig. 3. IR-spectrum of 1-aza-12-crown-4.

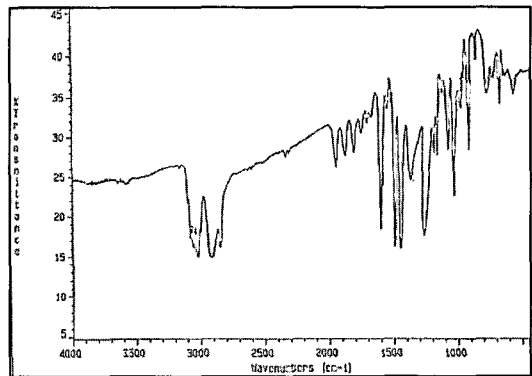


Fig. 4. IR-spectrum of 1% crosslinked 1-aza-12-crown-4-styrene-DVB resin.

Fig. 4는 KBr 원판법으로 얻은 가교도 1%인 1-aza-12-C-4-스티렌-DVB 수지의 적외선 스펙트럼을 대표로 나타내었다. 여기에 나타난 바와 같이 클로로메틸화된 스티렌-DVB 수지에 1-aza-12-C-4를 결합시키면 700cm^{-1} 부근에서 C-Cl의 흡수 피크와 3400cm^{-1} 의 N-H 피크가 보이지 않는 것으로 보아 1-aza-12-C-4가 치환되었으며, 거대고리 리간드(1-aza-12-C-4)의 도입으로 1260cm^{-1} 의 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 피크를, 1020cm^{-1} 에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피크가 나타난 것으로 보아 스티렌-DVB 공중합체와 리간드가 합성되었음을 확인 할 수 있었다.

또한, 가교도의 크기에 따라 1-aza-12-C-4-스티렌-DVB 수지를 합성하고 각 물질의 함량 분포를 알아보기 위하여 원소 분석한 결과를 Table 2에 나타내었는데 가교도의 결합도가 증가함에 따라 질소 함량이 감소되는 실험 결과를 얻었다. 이

Table 2. Compositions of 1-Aza-12-C-4-Styrene-DVB-Resins with various crosslinked

Degree of crosslink(%)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
1	76.96	8.31	3.33	11.40
2	77.13	8.40	3.21	11.26
5	77.24	8.52	3.04	11.20
10	77.27	8.66	2.85	11.22

와 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 현미경으로 본 결과 Fig. 5의 사진은 1% 가교도를 가진 클로로메틸화된 스티렌-DVB 수지로서 구형을 이루고 있으나, Fig. 6의 사진은 1% 가교도를 가진 1-aza-12-C-4-스티렌-DVB 합성수지로서 구형을 이루지 않고 있다. 이는 거대고리 리간드의 수소가 스티렌 분자의 염소 원자와 치환 반응을 일으키면서 입자모양이 찌그러짐을 알 수 있다. 여기에 나타내지 않은 다른 합성수지에서도 같은 현상을 보여 주었다. 그리고 각 수지에 대한 평균 입자 크기는 μ 단위이며, 이 입자의 크기는 스티렌에 치환된 거대고리의 동공 크기에 비례하여 증가하였다.

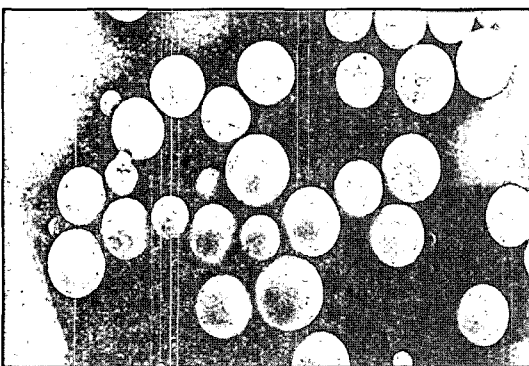


Fig. 5. SEM photograph of 1% crosslinked styrene-DVB resin.



Fig. 6. SEM photograph of 1% crosslinked 1-aza-12-crown-4-styrene-DVB resin.

IV. 결론

저질탄이나 인산 비료의 폐액속에 함유되어있는 금속 이온들과 에너지원으로 이용 될 수 있는 우라늄 이온을 선택적으로 분리 회수할 수 있는 기능성 거대고리 수지를 합성한 결과는 다음과 같다.

1. 스티렌-DVB 공중합체에 포함된 염소의 함량은 가교도가 증가될수록 감소되었는데 이는 가교도가 1%, 2%, 5% 그리고 10%로 갈수록 DVB 함량이 증가하여 가교 밀도가 증가함으로 다공도가 작아졌기 때문이다.
2. 수지의 관능기는 700cm^{-1} 부근의 C-Cl 피크가 1-aza-12-C-4 거대고리 리간드와 치환되면서 거의 사라지고, 1020cm^{-1} 부근에서 C-N의 새로운 신축 피크가 나타난 것으로 보아 스티렌-DVB 공중합체와 리간드가 합성되었음을 확인할 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.
5. 금속 이온 크기와 crown 화합물의 크기의 비가 0.75~0.9 정도면 정전기적인 상호작용이 매우

커서 안정된 착물을 형성한다는 이론¹⁵⁾에 의하면 18-C-6나 15-C-5 보다(0.8-0.9)는 열세이나 12-C-4도 크기의 비가 0.6 정도로써 충분히 착물을 형성하여 우라늄 이온을 분리 회수 하는데 사용 될 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. M. Nakajima, K. Kimura and T. Shono, *Anal. Chem.*, *55*, 463 (1983).
2. H. Otsuka, H. Najima, M. Takagi and K. Ueno, *Anal. Chem. Acta.*, *147*, 227 (1983).
3. L. F. Lindoy, K. R. Adam, D. S. Bladwine, A. Bashall, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 237 (1994).
4. 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).
5. C. A. Davis, A. J. Leong, L. F. Lindoy, J. Kim and S. H. Lee, *J. Aust. Chem. Soc., Dalton Trans.*, *51*, 189 (1998).
6. C. H. Kim and H. L. Hwang, *J. Kor. Chem. Soc.*, *43*, 418 (1999).
7. G. Bombieri and G. Depaoli, *Inorg. Chem. Acta.*, *18*, 123 (1976).
8. K. Kimura, H. Harino, E. Hayata and T. Shono, *Anal. Chem.* *58*, 2233 (1986).
9. T. Hayashita, J. H. Lee, S. Chem and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, *63*, 1844 (1991).
10. E. Blasius, W. Adrian, K. P. Janzen, and G. Klautke, *J. Chromatogr.*, *68*, 89 (1974).
11. T. Kato, T. Kago, K. Kusakabe, S. Morooka and H. Egawa, *J. Chem. Eng. Japan*, *23*, 744 (1990).
12. H. Egawa, T. Nonaka and M. Ikari, *J. Appl. Poly. Sci.*, *29*, 2054 (1984).
13. S. K. Park, J. T. Kim, and G. H. Noh, *J. Kor. sani.*, *15*, 77 (2000).
14. K. S. Huh and S. G. Sin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, *9*, 680 (1998).
15. C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, *92*, 386 (1970).