

## Styrene을 이용한 OenNtn수지의 합성과우라늄(VI)이온 흡착 특성

김준태\*

조선대학교 화학과

## Adsorption characteristic of uranium(VI) on OenNtn synthetic resin with styrene

Joon-Tae Kim\*

*Dept. of Chemistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea*

### Abstract

The ion exchange resins have been synthesized from chloromethyl styrene (dangerous matter) 1, 4-divinylbenzene(DVB) with 1%, 5%, and 15%-crosslinked and macrocyclic ligand of cryptand type by copolymerization method and the adsorption of uranium(VI), cobalt(II) and europium(III) ions have been investigated in various experimental conditions. The correlation between the adsorption characteristics of rare earths and transition metal on the resins and stability constants of complexes with macrocyclic ligand have been examined. The uranium ion was not adsorbed on the resins below pH 2.0, but the power of adsorption of uranium ion increased rapidly above pH 3.0. The adsorption power was in the order of 1%, 5% and 15%-crosslinked resin, but adsorptive characteristics of resins decreased in proportion to the order of dielectric constants of solvents.

**Key words** : styrene, 1, 4-divinylbenzene(DVB), crosslink, macrocyclic ligand.

---

\* Corresponding author E-mail : [kjt7614@hanmail.net](mailto:kjt7614@hanmail.net)

## I. 서론

Cryptand 거대 고리 화합물의 합성, 금속이온의 선택적 착물 형성, 촉매, 광학 이성질체 분리, 생화학, 생물물리, 의약 및 농약 이용 분야 등에 대한 광범위한 연구<sup>1)</sup>가 수행되고 있다.

세계 각국들은 에너지 수요가 증가함에 따라 에너지를 확보하는 과정에서 환경을 심각하게 훼손시켰으며, 부존자원이 부족한 나라들은 미개발국을 상대로 에너지 해결책을 모색해왔다.

우리나라도 부존자원이 빈약하여 획기적인 대안이 없는 한 장차 에너지 수급에 큰 차질이 빚어질 것으로 전망된다. 이러한 대체에너지 확보를 위한 수단 중 하나가 원자력발전이다. 또한 우라늄은 피산의 저질탄이나 인산비료의 폐액 등에 0.42~1.2% 함유<sup>2)</sup>되어 있어서 자원 활용 및 폐기물처리 측면에서 활용이 바람직하다.

Lindoy 등<sup>3)</sup>은 일련의 질소-산소 혼합 주계 거대 고리 리간드를 합성하고 전이 금속이온과 후전이 금속이온의 착물형성을 조사하여, 특정 금속이온 선택성을 갖는 거대 고리 리간드를 찾고, 그 원인을 조사하였다.

금속이온의 분리<sup>4,5)</sup>는 용매추출계의 평형연구에서부터 시작되었으며, 거대 고리 고분자 화합물과 착물을 형성하는 금속이온을 용매추출한 후 이를 직접 형광 분석하거나 분광 분석법으로 정량분석하는 연구, cryptand계와 란탄족 금속과의 착물 형성에 관한 연구 및 거대고리 화합물의 유기 화합물과 여러 가지 금속이온의 분리에 미치는 영향에 대한 연구 등이 진행되고 있다.

한편, 용매추출법이나 거대 고리 화합물을 고정상 또는 이동상으로 이용한 크로마토그래피에서 독성이 있는 거대 고리 화합물로 수지를 합성하여 HPLC를 고정상으로

이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>6)</sup>

Blausius 등<sup>7)</sup>은 여러 가지 거대 고리 화합물과 HCHO를 축합시키거나 디비닐벤젠과 비닐기를 갖는 거대 고리 화합물을 공중합시켜 수지를 합성하였으며 또한 스타이렌(제4류 위험물 중 제2석유류)-1,4-디비닐벤젠(이하 스타이렌-DVB)에 cryptand계 화합물을 치환시켜 이들 수지를 이용하여 금속이온을 분리하는 연구를 수행한 바 있다.

한편, 원자력발전에서 사용되는 핵연료 제조와 품질관리에서는 이산화우라늄에 함유된 미량불순물의 분석이 매우 중요하며, 특히 중성자 흡수단면적이 큰 란탄족 원소의 자원회수 측면에서 미량우라늄의 분리, 농축은 필수적인 연구 분야이다.

본 연구에서는 우라늄과 전이금속들을 선택적으로 분리할 수 있는 스타이렌-DVB 공중합체를 합성한 후 클로로메틸화하고 여기에 OenNtn-H<sub>4</sub> 거대 고리 리간드를 결합시켜 새로운 기능성 수지를 합성하여, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 및 Co<sup>2+</sup> 이온들의 흡착 특성<sup>8)</sup>을 조사하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료 및 기기

실험에 사용한 uranium(VI) nitrate, europium(III) nitrate, cobalt(II) nitrate, ClCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 등은 Aldrich사 제품, styrene과 divinyl benzene(55%)은 동경 화성제품, 그리고 benzoyl peroxide 등 합성에 사용한 시약은 일반 시약을 그대로 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용한 Shimadzu IR-440(5000~300 cm<sup>-1</sup>)와 IR-420(4000~400 cm<sup>-1</sup>)으로, 원소 분석은 Carlo-Erba사의 Model 1108을 사용하였으며, pH 측정은 Tokyo electric회사의 potentiometer 625의 카로멜 유리전극을 사용하였고, Cl<sup>-</sup> 정량은 Orion사의 염소 선택성 전극을 사용하였다. UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 및

$\text{Co}^{2+}$ 은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) Lab-test 710형을 사용하여 정량 분석하였다.

## 2. OenNtn-스타이렌-DVB 수지 합성

거대 고리 리간드인 OenNtn- $\text{H}_4$ 는 합성<sup>9)</sup>된 물질을 사용하였으며, 스타이렌-DVB 공중합체 합성장치는 환류 냉각기와 온도계를 연결한 1,000 mL 플라스크에 질소가스 도입관을 연결하고 교반기를 사용하였다.

합성장치에 증류수 500 mL을 가하고 수지의 가교도에 따라 1%의 경우 스타이렌 99 mL/DVB 1.82 mL, 5%의 경우 스타이렌 95 mL/DVB 9.15 mL, 15%의 경우 스타이렌 85 mL/DVB 27.3 mL를 각각 가하고, 개시제로서 벤조일퍼옥사이드 1 g, 안정제로서 염화나트륨 20 g, 겔라틴 0.5 g 및 아라비아고무 1.5 g을 가한 후 1,500 rpm으로 교반하면서 85 °C에서 9 시간 반응시켰다. 냉각시킨 다음 상등액을 버리고 메탄올 100mL을 가하여 공중합체를 세척하였다. 같은 방법으로 메탄올로 2번 반복하여 세척한 후 증류수로 여러 번 세척하고 다시 메탄올로 세척하였다. 가교도가 15%인 경우는 다공성 수지로서 다공성을 갖추기 위해서 14.5 mL의 헵탄과 58 mL의 톨루엔을 반응 혼합물에 더 첨가하여 반응시켰다.

합성한 스타이렌-DVB 공중합체를 110 °C에서 24 시간 동안 건조시킨 다음 15 g을 취하여 250 mL 플라스크에 넣고 클로로에테르 100 mL를 가하여 실온에서 4 시간 동안 팽윤시켰다. 클로로에테르 50 mL에 염화아연 4 g을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등액을 버리고 디옥산-증류수(70 : 30) 100 mL에 가하여 30 분간 교반하면서 공중합체를 세척하였다. 같은 방법으로 여러 번 세척한 다음 증류수와 메탄올로 세척하고 건조기에서 50 °C로 3

일간 건조시켰다.

이와 같이 클로로메틸화시킨 가교도 1%, 5% 및 15% 스타이렌-DVB 공중합체 5 g씩에 벤젠 100 mL를 각각 넣고 끓는 온도에서 3 시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 벤젠을 버렸다. 그리고 톨루엔 1.5 g과 요오드화칼륨을 OenNtn- $\text{H}_4$  7 g에 가하고 질소 분위기에서 55 °C로 20 시간 각각 교반 환류하여 실온에서 냉각 후 여과하고 2 M 염산 300 mL, 증류수, 1 M 수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 세척한 다음 최종적으로 메탄올로 여러 번 세척하여 공기 중에서 건조시켰다.

## 3. 실험 방법

합성한 수지의 가교도에 따른 염소함량을 측정하기 위하여 염화이온 선택성 전극을 사용하여 염소함량을 측정하고, 수지의 합성은 KBr 원판법에 의한 IR-스펙트럼으로 확인하였으며, 최종 합성수지인 가교도 1%, 5%, 15%의 수지들은 원소분석기로 C, H, N, O원소의 함량을 분석하였다.

또한 pH, 가교도 및 용매의 종류에 따른 금속이온의 흡착능을 조사하기 위하여  $3.0 \times 10^{-3}$  M의  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  및  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 용액 일정량을 취하여 묽은 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 가교도 1% 수지 2 g씩을 가한 후 실온에서 2시간 동안 저온 후 이것을 여과한 다음 여액에 남아있는  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  및  $\text{Co}^{2+}$  이온을 묽은 질산 매질에서 ICP-AES로 정량 분석하였다.

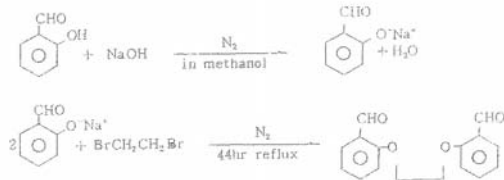
## III. 결과 및 고찰

### 1. OenNtn-스타이렌-DVB 수지의 특성

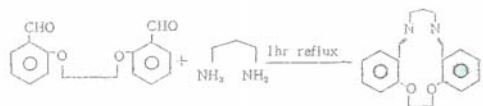
거대고리 화합물이 작용기 역할을 하는 수지의 합성은 중합반응의 종류에 따라 세 가지로 구분할 수 있다. 즉 거대고리 화합

물과 HCHO의 축합, 비닐기를 가진 거대고리 화합물과 DVB의 공중합, 그리고 클로로메틸화된 스타이렌-DVB와 거대고리 화합물의 치환반응에 의해 합성된다.

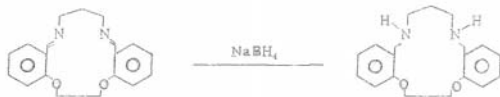
본 연구는 scheme 1~4와 같은 합성 경로에 따라 수지를 제조하였다.<sup>10)</sup>



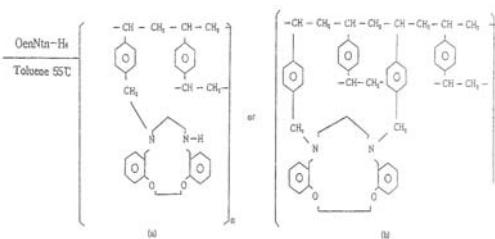
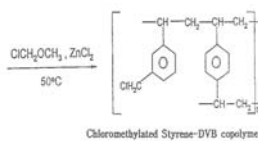
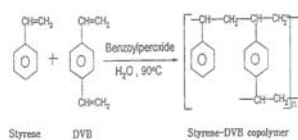
Scheme 1.



Scheme 2.



Scheme 3.



Scheme 4.

스타이렌-DVB 공중합체는 벤조일퍼옥사이드를 개시제로 사용하여 수용액에서 서스펜션중합에 의해 합성하였다. 다공성 공

중합체의 합성에서는 세척과정에서 헵탄과 톨루엔이 빠져 나옴으로써 중합체내의 공동이 일그러지지 않도록 하기 위해서 가교제인 DVB를 충분히 첨가하였다. 공중합체의 색깔은 백색이며 가교도가 클수록 구형입자가 잘 만들어진다.

Table 1. IR-data of 1% crosslinked styrene-DVB copolymer(A) and 1% crosslinked OenNtn-styrene-DVB resin(B)

Kinds of resin function groups	Frequency(cm <sup>-1</sup> )	
	(A)	(B)
Aromatic (C-H)	3000 ~ 3200	3000 ~ 3200
Aliphatic (C-H)	2850 ~ 2980	2850 ~ 2980
Benzene ring (C=C)	1450 ~ 1520	1450 ~ 1520
C-O-C C-N-C	-----	1240
Mono substitution (4 peaks)	1750 ~ 2000	1750 ~ 2000
C-Cl	650	-----
C-N	-----	1080

Table 1은 KBr 원판법으로 얻은 IR-data로 가교도 1%의 공중합체와 수지를 대표적으로 나타내었는데, 클로로메틸화된 스타이렌-DVB에 OenNtn-H<sub>4</sub>를 결합시키면 650 cm<sup>-1</sup>부근에서 C-Cl의 흡수 피크가 보이지 않는 것으로 보아 OenNtn-H<sub>4</sub>가 치환된 것으로 생각되며, 거대고리 리간드의 도입으로 1240 cm<sup>-1</sup>의 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 새로운 신축진동 피크와 1080 cm<sup>-1</sup>에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피크를 각각 볼 수 있다.

클로로메틸화 과정에서 클로로에테르는 클로로메틸화제와 용매의 역할을 한다. 1%의 가교도를 갖는 공중합체는 클로로에테르에 의해 크게 팽윤되기 때문에 반응중 겔화되어 구형을 잃게 되고 클로로메틸화된 공중합체는 가교도가 낮으면 연한 황색을 띠는 백색이지만 5%와 15%의 공중합체는 밝은

갈색을 띤다.

한편, 열 가수분해 시켜 생성되는 염산을 증류수에 흡수시키고 염화이온 선택성 전극을 이용하여 측정된 염소의 함량을 Table 2에 실었는데 가교도가 낮을수록 염소함량이 증가함을 알 수 있다.

**Table 2. Chlorine contents in copolymer (3-Chloromethyl-Styrene-DVB)**

Degree of crosslinking(%)	Percent of chlorine
1	12.35
5	10.21
15	9.92

가교도가 증가함에 따라 질소함량이 감소하였는데, 이러한 결과는 가교도가 증가함에 따라 치환반응 과정에서 염소함량이 감소하고 이것이 치환되는 거대고리 리간드에 영향을 미쳐서 질소함량의 감소를 가져왔음을 알 수 있다.

**Table 3. Composition copolymer of OenNtn-H<sub>4</sub>type with various crosslinked.**

Degree of crosslinking(%)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
1	78.35	11.34	4.81	5.50
5	78.98	11.62	3.79	5.61
15	78.88	12.13	3.14	5.85

**2. 금속이온의 흡착 특성**

**2.1. pH의 영향**

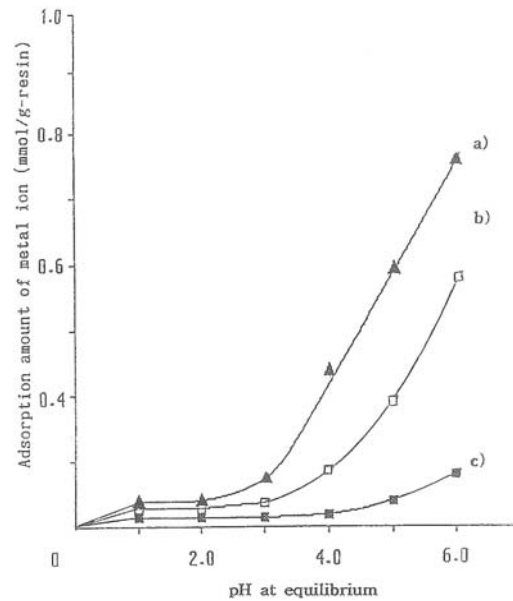
Fig. 1에 pH에 따른 수지의 금속이온 흡착능을 나타내었다. 가교도 1%수지를 에탄올 용매의 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 및 Co<sup>2+</sup> 각각 3.0×10<sup>-3</sup> M과 2시간 동안 흡착실험한 것이다.

수지(OenNtn-styrene-DVB)의 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 흡착능은 pH 2 ~ 3에서 완만하게 증가한 후 pH 3이상에서 급격히 증가하였고, Co<sup>2+</sup> 흡착능은 pH 3 ~ 4에서 완만하게 증가한 후 pH 4이상에서 급격히 증가하였다. 이는 cryptand 수지가 염기성 아민이므로 pH 2미만의 강산성에서는 수지의 질소원자가 양성자화되어 금속이온의 흡착을

방해하고, pH 4이상에서 산도가 감소함에 따라 비양성자화된 수지의 가수분해되어진 부류와 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> 이 안정한 착물<sup>8)</sup>을 형성하기 때문이다.

반면, Eu<sup>3+</sup>은 강한 산성영역에서 착물을 형성하지 않았는데, 이는 +3가인 희토류원소 이온들의 경우 강하게 수화되어 있어서 cryptand 수지와 착물을 형성하기 위해서는 수화에너지보다 커야 하므로 착물을 형성하기 어렵기 때문이다. 착물을 잘 형성하는 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 과 Co<sup>2+</sup> 이온의 수화엔탈피<sup>11)</sup>는 각각 -2,990.5 kJ/mole, -2,863.2 kJ/mole 인데 비하여 착물을 잘 형성하지 못하는 Eu<sup>3+</sup> 이온은 -4,896.4 kJ/mole이다.

그리고 본 연구에서는 cryptand 수지가 염기성이므로 pH 6 이하의 산성영역에서 금속이온의 흡착실험을 수행하였다.



**Fig. 1. Amount of a)UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, b)Co<sup>2+</sup>, and c)Eu<sup>3+</sup> adsorbed on 1% crosslinked OenNtn-styrene-DVB resin at various pH in ethanol.**

\* concentration : 3.0×10<sup>-3</sup> M,  
time : 2 hrs

**2.2. 수지의 가교도**

Fig. 2는 가교도 1, 5 및 15%인 수지를 사용하여 pH 6.0, 흡착시간을 2시간이상으로 조정하고, 에탄올 매질에서 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 농도를

1.0~6.0×10<sup>-3</sup> M 범위로 변화시키면서 얻은 흡착 곡선이다.

가교도 1%수지는 묽은 용액에서도 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온을 잘 흡착하지만, 5%와 15% 수지는 묽은 용액에서 흡착율이 매우 낮고, 진한 용액에서 1% 수지와 흡착율이 비슷하다. 그리고 처음부터 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 흡착율이 높은 것은 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 확산속도가 수지의 흡착 효과를 증가하기 때문이고, 가교도가 증가함에 따라 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 흡착율이 감소한 것은 수지의 다공성이 커져서 수지내부에 이온의 이동이 용이해지고 양이온의 결합력이 감소하기 때문이다.

Fig. 2의 흡착곡선에서 최대 흡착율을 나타낸 점이 수지의 겉보기 용량이며, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>에 대한 가교도 1, 5 및 15%인 수지의 겉보기 용량은 각각 0.86, 0.83 및 0.78 mmole/g이었다.

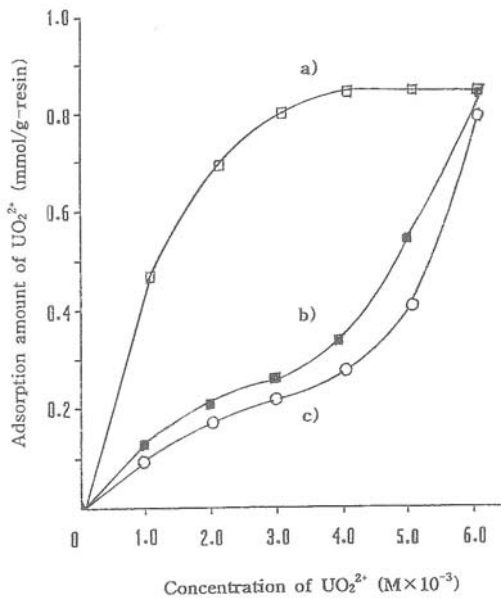


Fig. 2. Adsorption rate of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> with crosslinked in ethanol.  
\* a)1%, b)5%, and c)15% crosslinked OenNtn-styrene-DVB resin.  
( pH : 6.0, time : 2 hrs )

2.3. 용매의 영향

Fig. 3에 유전상수(ε, 25 °C)가 다른 증류수(78.54), 니트로벤젠(36.00) 및 에탄올(24.55) 등 용매에 따른 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 흡착

능을 나타내었다.

가교도 5 및 15%수지는 가교도 1%수지보다 금속이온 흡착율이 전반적으로 저조하였다. Fig. 3에서는 1%의 가교도를 가진 수지를 선택하여 금속이온의 농도를 1.0~5×10<sup>-3</sup> M로 조절하면서 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>이온의 흡착율을 살펴보았더니 에탄올 > 니트로벤젠 > 증류수의 순으로 흡착율이 증가하였다. 이는 유전상수 값이 작을수록 정전기적 결합력(쿨롬의 힘)이 크기 때문이다.

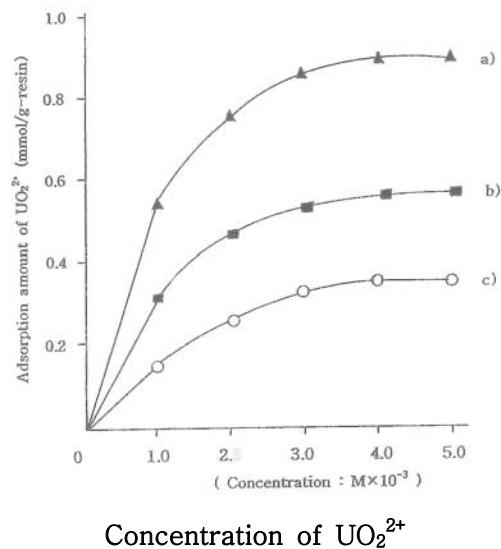


Fig. 3. Adsorption amount of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> on 1% crosslinked OenNtn-styrene-DVBresin with a)ethanol, b)nitro benzene, and c)distilled water.  
\* pH : 6.0, time : 2 hrs

IV. 결론

이온교환법으로 우라늄을 선택적으로 분리 회수하기 위하여 styrene을 함유한 공중합체와 OenNtn 거대고리 리간드를 반응시켜 이온교환수지를 합성하고, 여러 가지 용리 조건에 적용하여 우라늄 및 전이금속의 흡착특성을 조사하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 합성한 수지는 원소분석실험에서 탄소와 수소의 이론 및 실험값은 잘 일치하

- 였으나, 질소는 큰 차이를 나타내었다.
2. 합성한 수지는 강산성용액(에탄올 용매 pH 2이하)에서 질소원자가 양성자화 되어  $UO_2^{2+}$ 의 흡착을 방해하고, pH가 증가함에 따라 비양성자화 된 수지의 가수분해 되어진 부류와  $UO_2^{2+}$ 이 안정한 착물을 형성하여 높은 흡착율을 나타내었다.
  3. 가교도 1%인 OenNtn-스타이렌-DVB수지는 묽은 용액에서도  $UO_2^{2+}$ 을 잘 흡착하지만 5 및 15% 수지의 흡착율은 묽은 용액에서 매우 저조하였다.
  4. 가교도 1%인 수지의  $UO_2^{2+}$  흡착율은 에탄올 > 니트로벤젠 > 증류수 순이며, 용매의 유전상수 크기에 반비례하였다. 위험물인 styrene을 사용하여 합성한 수지로서 인산비료나 저질탄에 함유된 에너지원의 선택적 분리 회수가 가능할 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌

1. J. Kim, T. H. Ahn, M. R. Lee, M. H. Cho, and S. J. Kim : Ag(I) ion selectctive macrocyclic ligands, J. Kor. Chem. Soc., 43, 167-174(1999)
2. Y. C. Ha : Decomposition of monazite sand, J. Kor. Chem. Soc, 23, 136-140 (1976)
3. L. F. Lindoy, P. G. Grimsley, H. C. Lip, R. J. Smith and J. T. Baker : Synthesis of 14-, 15-, and 16-membered crown compounds containing oxygen and nitrogen heteroatoms, Aus. J. Chem., 30, 2095-2101(1977)
4. H. K. Frensdorff : Salt complexes of cyclic polyethers. distribution equilibra, Am. Chem. Soc., 93, 4684-4689(1971)
5. C. H. Kim and H. L. Hwang : Selective determination method of Cr(III) and Cr(VI) by aliquat 336 extraction and flame atomic absorption spectrometry, J. Kor. Chem. Soc., 43, 418-422(1999)
6. E. Blasius, K. P. Janzen, M. Keller, H. Lander, and T. Nguyen-Tien : Preparation and application of polymers with cyclic polyether anchor groups, Talanta, 27, 107-111(1980)
7. E. Blasius and K. P. Janzen : Preparation and application of polymers with cyclic polyether anchor groups, Pure & Appl. Chem., 54, 2115-2122(1982)
8. S. K. Park and J. T. Kim : Adsorption of uranium ion on the 1-Aza-15-crown-5 synthetic resin adsorbent, J. kor. Ind. Eng. Chem. 13, 765-771(2002)
9. J. T. Kim : Adsorption characteristics and elution behavior of rare earth metals by new synthetic resins with macrocyclic compound, MA thesis, Chosun University(1987)
10. H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikari : Preparation of macroreticular chelating resins containing dihydroxyphosphino and/or phosphono groups and their adsorption ability for uranium, Appl. Poly. Sci., 29, 2045-2052(1984)
11. Y. Marcus : Introduction to liquid state chemistry, 250, John Wiley & Sons, London(1977)