

## 아미도옥심화 셀룰로오스의 양성자 및 금속이온과의 이온 교환 성질에 관한 연구

이 수<sup>†</sup> · 김 성 룡\* · 오 영 세\* · 이 영 관\*\*

창원대학교 화학과, \*한일합섬 기술연구소, \*\*성균관대학교 화학공학과  
(1995년 1월 7일 접수)

### Proton and Metal Ion Exchange Properties of Cellulose Containing Amidoxime Groups

Soo Lee<sup>†</sup>, Sung Ryong Kim\*, Young Se Oh\*, and Young Kwan Lee\*\*

*Dept. of Chemistry, Changwon National University*

*\*R & D Center, Hanil Synthetic Fiber Co. Ltd*

*\*\*Dept. of Chemical Engineering, Sungkunkwan University*

*(Received January 7, 1995)*

**요약** : Cellulose와 acrylonitrile을 반응시킨 후, DMSO-H<sub>2</sub>O가 1:1인 혼합용제에서 NH<sub>2</sub>OH·HCl와 반응시켜 아미도옥심화 cellulose (AMC)를 얻었다. 이렇게 얻은 AMC의 proton과의 결합 거동을 전위차적정법을 이용하여 측정하였다. 또한, AMC의 Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, 및 Ni<sup>2+</sup> 등의 전이금속이온과의 흡착 성질을 여러 pH (1-7)의 조건에서 측정하였다. 전이금속이온 흡착능에 대한 pH의 영향은 아미도옥심기의 proton과의 이온결합력 및 전이금속이온과의 배위력으로 설명될 수 있다. AMC의 금속이온 흡착선택성은 Cu<sup>2+</sup> >> Cr<sup>3+</sup> > Ni<sup>2+</sup>의 순서였으며, 4차례 재생된 AMC는 처음과 같은 구리이온 흡착능력을 보였다.

**Abstract** : The amidoximated cellulose (AMC) was prepared by treating cellulose with acrylonitrile followed by reaction with NH<sub>2</sub>OH·HCl in DMSO-water (1:1) cosolvent. The proton binding behavior of AMC was examined by the potentiometric titration method. Adsorption properties of AMC for Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> were also examined under various pH ranges(1-7). The pH dependence on its transition metal ion adsorption could be explained by the proton binding and the transition metal ion complexing abilities with the amidoxime group. The AMC has adsorption affinities of the following order : Cu<sup>2+</sup> >> Cr<sup>3+</sup> > Ni<sup>2+</sup>. In addition, the fourth regenerated AMC showed a same copper ion adsorbability as an original AMC did.

**Keywords** : cellulose, cyanoethylation, amidoximation, potentiometric titration, chelate resin.

## 서 론

흡착 및 이온교환기능을 가진 amidoxime기를 함유한 고분자물질은 용액 중에 녹아 있는 이온성 불순물을 흡착하여 용액을 정제하거나, 유용한 금속이온을 회수하는데 사용되는 기능성재료로서, 합성고분자인 polyacrylonitrile (PAN)를 기초로 한 연구가 일본을 중심으로 진행되었으며,<sup>1-6</sup> 국내에서도 AN과 수종의 glycol dimethacrylate의 공중합체 또는 부분가교된 아크릴로니트릴 (AN)과 스티렌의 공중합체를 개질하여 amidoximated된 수지개발에 관한 연구결과가 보고된 바 있다.<sup>7</sup> 그러나, 이러한 합성고분자물의 비분해성으로 인한 환경오염 등 심각한 문제가 야기되고 있어 러시아<sup>8-11</sup> 및 독일<sup>12-13</sup>을 중심으로 활발히 전개되어 온 미생물 (cellulase) 등에 의해 분해가 용이한 셀룰로오스를 기본으로 한 amidoximated 수지의 개발 및 특성연구가 국내에서도 절실하게 요구되고 있다. 물론, 국내에서도 최근 셀로판에 amidoxime기를 부여하여 전기전도성을 조사한 연구가 발표된 바 있으나,<sup>14</sup> 셀룰로오스에 함유된 amidoxime기의 양이온 흡착특성에 관한 연구 결과는 발표된 바가 없다. 그러므로, 본 연구에서는 천연에 대량으로 존재하는 셀룰로오스를 화학적 개질을 통하여, 수질오염 방지도 큰 효과를 나타낼 수 있는 amidoximated 셀룰로오스 (AMC)를 얻고, potentiometric titration방법을 이용하여 이 유도체 내의 amidoxime group과 proton 및 금속이온과의 이온교환 성질을 조사하였으며,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ , 및  $\text{Ni}^{+2}$  등의 전이금속이온을 함유한 표준용액을 이용하여 금속이온 흡착성능 및 재생능력도 평가하였다.

## 실 험

**시약 및 측정방법.** Nitrile기를 함유한 천연고분자 유도체를 얻기 위한 셀룰로오스는 Sigma사 제품의  $\alpha$ -cellulose로 사용전 105°C oven에서 2시간 건조하여 사용하였으며,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , AN,

$\text{NaOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 과 dimethylsulfoxide (DMSO)는 일제 Junsei 시약 일급을,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KOH}$ 와 적정용 표준용액으로 사용한 potassium biphthalate는 일제 Hayashi 시약 일급을 정제 과정없이 사용하였다. 메탄올은 국산 공업용을 그대로 사용하였다.

셀룰로오스에 도입된 니트릴기의 함량 (DS=degree of substitution)을 알기 위하여 Carlo Elba사의 EA1108 Elementary Analyzer를 이용하여 질소함량을 얻어, 아래의 식(1)을 이용하여 계산하였으며, amidoximation 반응을 역시 질소함량을 얻어 아래의 식(2)를 이용하여 계산하였다. 도입된 amidoxime 및 니트릴기의 확인을 위하여 Jasco사의 IR-700을 이용하여 시료를 KBr과 함께 펠렛으로 만들어 측정하였다. 제조된 AMC의 성질 및 특성은 Perkin Elmer사의 1100B Atomic Absorption Spectroscopy (A.A.), Rigaku사의 D/Max-2200 X-ray diffractometer 등을 이용하여 측정하였으며, Thermogravimetric Analysis (TGA) thermogram은 Du Pont사의 N9900 열분석기를 사용하여 얻었다.

$$\text{Cyanoethyl기의 함량 (DS)} = \frac{162N}{1400-53N} \quad (1)$$

여기서, N=cyanoethylcellulose 중의 질소함량 (%)

Amidoximation 반응율 (%) =

$$\frac{162 \times N + 53 \times \text{DS} \times N - 1400 \times \text{DS}}{1400 \times \text{DS} - 33 \times \text{DS} \times N} \times 100 \quad (2)$$

여기서, N=amidoximated 셀룰로오스 중의 질소함량 (%), DS=degree of substitution of cyanoethylation.

**셀룰로오스에의 Cyanoethylation 반응.** 5g의 건조된 셀룰로오스와 120 mL의 AN을 300 mL 플라스크에 넣고 질소 기류하에서 2시간 교반하며 팽윤시킨 후, 5 mL의 12% NaOH 수용액을 5분 간에 걸쳐 주입한다. 상온에서 90~180분 교반시

킨 후, 반응물을 얼음으로 냉각된 bath속에서 초산으로 중화 시킨 후 2L의 메탄올에 붓는다. 그후 감압여과를 하고 몇 번 더 메탄올로 세척한 후 200 mL의 물로써 NaCl을 제거한 후 최종으로 100 mL의 메탄올로 재차 세척한 후 45°C 진공오븐에서 24시간 건조하여 cyanoethylcellulose (CEC)를 얻었다. 또한, 면섬유를 이용한 cyano-ethylation반응은 끓는 물에 씻은 후 12시간동안 진공건조시켜 3 cm정도 자른 면섬유 1.24 g과 60 mL의 AN을 섞어 90분간 상온에서 magnetic stirrer로 교반하였다. 그 다음 12% NaOH 용액 2.5 mL를 3분간에 걸쳐 주입하고, 14시간 반응시켜 감압여과한 후 50 mL 메탄올에 각각 3번 세척하고 진공오븐에서 24시간 건조하여 cyanoethylated 면섬유를 얻었다.

**CEC에의 Amidoximation 반응.** 20.0 g의 건조된 CEC (DS=0.57), 20.0 g의 NH<sub>2</sub>OH·HCl와 7.9 g의 NaOH를 500 mL의 DMSO-H<sub>2</sub>O 혼합용제 (1:1)가 든 플라스크에 넣고 질소 기류하에서 빠르게 교반하며 팽윤시킨 후, 80°C에서 3시간 반응시킨 후, 2L의 메탄올에 붓는다. 그후 감압여과를 하고 몇 번 더 메탄올로 세척한 후 200 mL의 물로써 세척한 후 최종으로 500 mL의 메탄올에 담그어 12시간 이상 방치한 후 재차 감압여과한 후 45°C 진공오븐에서 24시간 건조하여 AMC를 얻었다. 또한, cyanoethylated 면섬유의 amidoximation반응은 1.0 g의 건조된 cyanoethylated 면섬유, 1.5 g의 NH<sub>2</sub>OH·HCl와 0.6 g의 NaOH를 40 g의 DMSO-H<sub>2</sub>O 혼합용제 (1:1)가 든 플라스크에 넣고 교반한다. 80°C에서 3시간 반응시킨 후, 200 mL의 메탄올로 두번 세척하고 진공건조시켜 amidoximated 면섬유를 얻었다.

**X-ray Diffraction에 의한 구조해석.** X-ray diffraction pattern은 35 kV/20 mA에서 graphite monochromator로 단색화하고 Ni filter를 통과한 CuK $\alpha$ 선을 조사하여 측정하였다.  $\alpha$ -cellulose 및 각 유도체의 X-ray diffractogram으로 부터 Segal<sup>15</sup>이 제안한 다음의 식(3)과 식(4)에 의하여

결정영역( $\chi_c$ ) 과 비결정영역( $\chi_{am}$ )을 계산하였다.

$$\chi_c(\%) = \{(I_{002} - I_{am}) / I_{002}\} \times 100 \quad (3)$$

$$\chi_{am}(\%) = 100 - \chi_c(\%) \quad (4)$$

여기서,  $I_{002}$ 는  $2\theta = 22.6^\circ$  피크의 diffraction 강도,  $I_{am}$ 은  $2\theta = 19^\circ$  피크의 diffraction 강도를 나타낸다.

**AMC와 Proton과의 Binding Behavior 조사실험.** Potentiometric titration은 표준완충용액으로 보정한 Langton model 417 pH meter와 combination electrode를 이용하여 25.0°C에서 이온세기를 KNO<sub>3</sub>로 0.1 M로 유지하며 질소하에서 실시하였다. 수소이온농도  $[H^+]$ 는  $-\log[H^+] = \text{pHm} - 0.065$ (여기서 pHm은 pH meter에서 얻은 값임)에 의하여 계산하였으며, 수산이온농도  $[OH^-]$ 는  $\text{pK}' = \text{pHm} - \log[OH^-] = 13.95$ 에 의하여 계산하였다.<sup>16</sup>

Potentiometric titration은 batch 적정방법을 사용하여 100 mL의 밀폐가능한 용기에 AMC (0.1g)과 같은 당량의 HNO<sub>3</sub>를 잘 섞은 다음 적절한 양의 0.1 N KOH를 질소하에서 첨가하여 중화도 a의 범위를 -1에서 1까지로 조절하며 시행하였다.

**AMC의 Copper Ion 분배상수 산출실험.** 100 cm<sup>3</sup>의 용기에 약 100 ppm의 Cu<sup>2+</sup>를 함유하고 있는 용액 30 mL에 20 mesh 체를 통과한 0.1 g의 AMC(2.59 meq/g의 amidoxime)을 질소하에서 첨가한 후 밀봉한다. 이온 세기는 KNO<sub>3</sub>로 0.1 M을 유지시키며 25°C에서 pH를 측정하고 24시간 교반 후 AMC를 거른다. 거른액의 Cu<sup>2+</sup>농도  $C_{Cu}$  (mg/L)와 AMC에 흡착된 Cu<sup>2+</sup>의 양  $C_{pCu}$  ( $\mu\text{g/g}$ )은 A.A.S로 측정하여 구할수 있다. 용액과 AMC사이의 Cu<sup>2+</sup>의 분배상수  $D_{Cu}$ 는 다음 식(5)와 같이 계산한다.

$$D_{Cu} = \frac{C_{pCu}}{C_{sCu}} \quad (5)$$

여기서,  $C_{sCu}$  = The copper concentration of the

filtrate,  $C_{pCu}$  = The amount of copper ion adsorbed by AMC.

**AMC의 금속이온흡착 선택성 조사.**

$Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  등의 전이금속이온을 함유한 용액은  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CrCl_2 \cdot 6H_2O$ 를 필요량 녹여서 제조하였다. 각 금속이온을 40 ppm 씩 함유한 혼합용액에  $HNO_3$ 로 pH=3과 5로 조절한 후 표준용액으로 사용하였다. 20 mesh 체를 통과한 0.2 g의 AMC(2.59 meq/g의 amidoxime group)와 30 mL의 표준용액을 혼합한다. 30°C에서 24시간 동안 교반한 후, 금속이온을 흡착한 AMC를 거른 후 여액을 A.A.로 측정하여 흡착된 각각의 이온양을 측정하였다.

**AMC의 재생능력 조사.** 건조된 20mesh 체를 통과한 2.5 g의 AMC (2.59 meq/g의 amidoxime)와 230 ppm의  $Cu^{2+}$ 를 함유한 용액 150 mL (pH=6)을 섞어 상온에서 24시간 혼든 후, AMC를 제거한다. 남은 여액의  $Cu^{2+}$  농도를 A.A.로 측정하였다. 사용된 AMC를 상온에서 1N  $H_2SO_4$  용액으로 흡착된  $Cu^{2+}$ 을 탈착한다. 탈착된 AMC를 KOH로 pH를 10정도로 만든 후, 앞의 방법과 같이 흡착 및 탈착을 반복하며 여액의  $Cu^{2+}$  농도를 A.A.로 측정하여 재생능력을 조사하였다.

**결과 및 고찰**

**Cyanoethylcellulose 합성.** 일반적으로 conjugated 이중결합을 가진 물질은 친핵체에 의해 쉽게 공격 받아 부가반응(Michael 반응)을 일으킨다. 이러한 부가반응을 이용하여, 셀룰로오스의 히드록시기를 NaOH와 같은 염기로 처리하여 salt 형태의 친핵체를 만든 후, AN과 반응 시켜 cyanoethyl화 된 셀룰로오스 치환체를 얻는다. 이렇게 하여 셀룰로오스에 도입된 니트릴기는 셀룰로오스의 주쇄에서 비교적 멀리 이탈된 위치에 존재하게 되어 이차반응성이 우수할 것으로 기대된다. 본 실험에서는 킬레이트수지에의 이용을 위하여 적어도 DS가 0.5이상의 cyanoethyl기를 가지는 셀룰로오스

**Table 1.** Effect of Reaction Time on Cyanoethylation of Cellulose at 300 rpm\*

Cellulose (g)	AN (mL)	Reaction Time (min)	Nitrogen Content (%)	DS
5.0	120	90	1.55	0.19
		120	3.59	0.48
		150	4.63	0.65
		180	6.51	1.00

\*5 mL of 12% NaOH was added after 120 min premixing time.

\*Reaction Condition : room temperature.

에테르 치환체를 만드는데 초점을 두고 반응시간에 따른 cyanoethylation을 조사하였다.

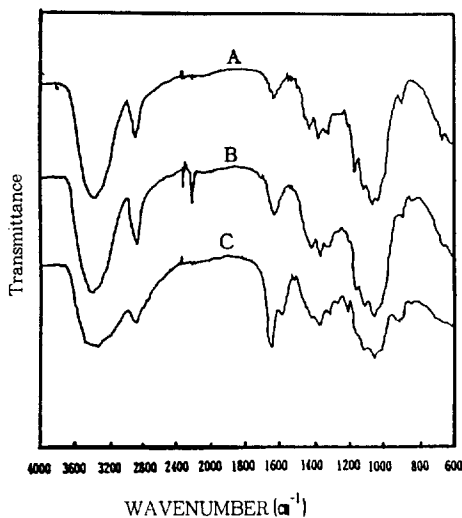
본 반응은 불균일한 상태에서 일어남으로 셀룰로오스가 AN에 충분히 팽윤되는 2시간정도의 premixing 시간이 필요하였으며 Table 1의 결과와 교반속도 300 rpm에서 3시간 반응으로 DS가 1.0 정도인 CEC를 얻을 수 있었다.

**Cyanoethylcellulose의 Amidoximation 반응.**

CEC에의 amidoximation의 최적 조건을 알기 위하여 혼합용제인 DMSO와  $H_2O$ 의 비율을 50 : 50 및 20 : 80의 조건에서 반응온도와 반응시간을 변화 시키면서 실시하였다. Table 2에 나타난 바와 같이, DMSO와  $H_2O$ 의 비율이 50:50, 80°C 조건에서 반응 시간에 따른 amidoximation은 2시간 정도에서 90% 이상의 반응이 진행되었다. 또한, 반응온도에 따른 amidoximation은 40°C 이하에서는 거의 진행되지 않았으며, DMSO: $H_2O$ 가 50:50인 경우가 DMSO: $H_2O$ 가 20:80인 경우보다 반응이 매우 빨리 진행되었다. 이상의 결과에서 DS가 0.5에서 1정도인 CEC의 amidoximation은 DMSO: $H_2O$ 가 50:50인 혼합용제에서 80°C, 3시간 정도가 가장 적절하였다. 이렇게 얻은 AMC의 경우, PAN으로부터 얻은 amidoximated polymer의 경우<sup>17</sup>와는 달리, 0.5 N KOH 용액을 처리했을 때와 하지 않았을 때 각각 894와 822%의 함수율을 보여 큰 차이가 없었기에 이온흡착의 전처리로 염기 처리를 하지 않아도 되었다. 이것은 셀룰로오스 자체가 친수성의 히드록시기를 많이 함유하고 있기

**Table 2.** Amidoximation of Cyanoethylcellulose (DS=1.0) under Different Cosolvent System

CEC (g)	NH <sub>2</sub> ClHCl (g)	Cosolvent (DMSO:H <sub>2</sub> O)	Reaction Temp.(°C)	Condition Time(hr)	Nitrogen Content(%)	Conversion (%)
1.5	1.5	20:80	40	2	6.58	1.5
			60	2	7.86	25.6
			80	2	9.79	65.5
1.5	1.5	50:50	40	2	6.76	4.7
			60	2	9.54	60.3
			80	2	10.90	91.0
			80	1	6.67	3.0
			80	3	11.16	97.3
			80	5	11.02	93.9

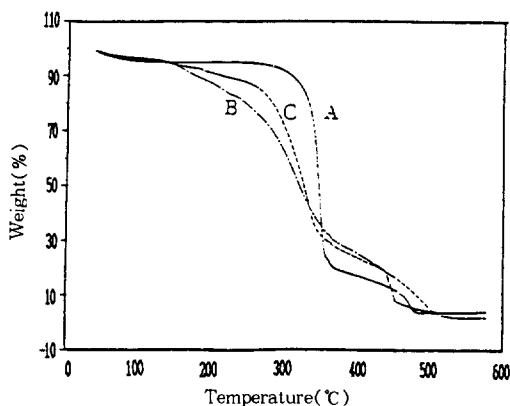


**Fig. 1.** Infrared spectra of cellulose (A) and its derivatives (cyanoethylated, B; amidoximated, C).

때문으로 판단된다.

**적외선 분광에 의한 구조해석.** 이상의 방법으로 얻은 CEC의 니트릴기의 도입은 Fig. 1에 있는 바와 같이 적외선스펙트럼에서의 2250 cm<sup>-1</sup>의 니트릴 C≡N stretching band로서 확인할 수 있었으며, AMC의 amidoxime기의 도입은 3300~3400 cm<sup>-1</sup>의 amidoxime기의 N-H stretching band와 1650 cm<sup>-1</sup>의 C=N stretching band의 존재 및 2250 cm<sup>-1</sup>의 C≡N stretching band의 소멸로서 확인하였다.

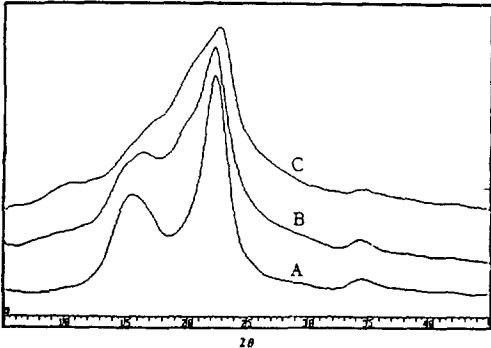
**열적성질.** Fig. 2에서 보는 바와 같이 열적 안정



**Fig. 2.** TGA thermograms of cellulose (A) and its derivatives (cyanoethylated, B; amidoximated, C).

성은 CEC나 AMC의 경우 셀룰로오스보다 좋지 않았다. 이러한 결과는 side chain에 부가된 cyanoethyl기 또는 amidoxime기가 셀룰로오스 자체 보다는 열적으로 불안정하기 때문인 것으로 판단된다.

**X-ray Diffraction에 의한 구조해석.** 각 셀룰로오스 치환체의 X-ray diffractogram은 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과로부터 Segal<sup>15</sup>이 제안한 방법에 의해 계산한 결과, 처음 셀룰로오스 및 그의 치환체의 결정도는 α-cellulose가 63.4%, CEC (DS=0.59)가 53.1%, AMC(DS=0.57)가 38.8%로 cyanoethylation 및 amidoximation이 진행됨에 따라 셀룰로오스 내의 결정영역이 매우 감소함을 보이고 있다. 이러한 결과로 미루어 볼때 각



**Fig. 3.** X-ray diffractograms of original and modified cellulose derivatives (A:  $\alpha$ -cellulose, B: cyanoethylated, and C: amidoximated amidoximated cellulose).

반응이 셀룰로오스의 결정영역 부분에서도 많이 진행되었음을 알 수 있다.

**AMC와 Proton과의 Binding Behavior.**

Amidoxime groups의 proton dissociation이 느리게 진행되므로 potentiometric titration은 batch 적정방법을 사용하였다. 이미 알려진 바와 같이 acetamidoxime의 산해리 평형은 다음의 식(6) 및 식(7)과 같으며,  $pK_{a1}$ 은 5.90,  $pK_{a2}$ 는 11보다 크다.<sup>16</sup>



여기서, AMH는 AMC중의 amidoxime기를 의미하며,  $pK_{a1}$ 과  $pK_{a2}$ 는 산해리 상수이다.

본 실험에서는 식(6)에 표시된 산해리 평형이 지배적인 산성영역에서 양이온 흡착실험을 실시하였으며, 이때의 mass-balance equation은 다음의 식(8) 및 식(9)와 같다.

$$[AM]_t = [AMH_2^+] + [AMH] \quad (8)$$

$$[OH]_0 + [H^+] + [AMH_2^+] = [OH^-] + [H]_0 \quad (9)$$

여기서,  $[OH]_0$ 와  $[H]_0$ 는 초기농도이며,  $[AM$

$H_2^+$ 와  $[AMH]$ 는 실험적으로 결정되며 평형 상수  $K_{a1}$ 과  $AMH_2^+$ 의 산해리도  $\alpha$ 는 식(10)과 식(11)에서 정의되며, 그 결과는 Table 3과 같다.

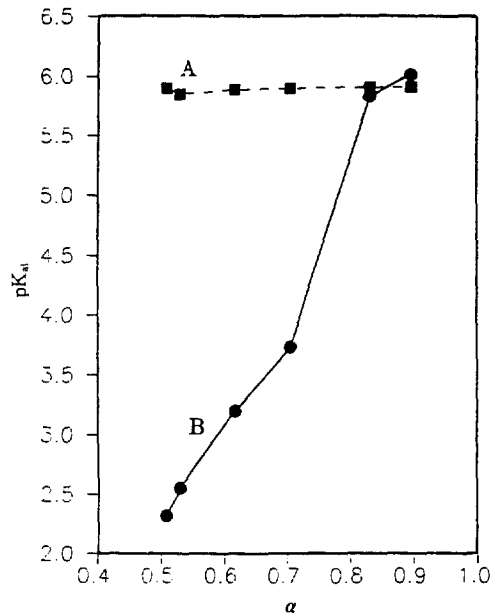
$$K_{a1} = \frac{[AMH][H^+]}{[AMH_2^+]} \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{[AMH]}{[AM]_t} \quad (11)$$

$\alpha$ 에 대한  $pK_{a1}$ 을 보면 acetamidoxime의 경우,  $\alpha$ 가 변화더라도  $pK_{a1}$ 은 5.9로 거의 일정하였으나,

**Table 3.** Estimation of  $pK_{a1}$  at Various  $\alpha$  in Amidoximated Cellulose System

$\alpha$	$\log(a/1-a)$	$-\log[H^+]$	$pK_{a1}$
0.509	0.016	2.335	2.318
0.550	0.087	2.635	2.548
0.617	0.207	3.405	3.197
0.706	0.380	4.115	3.737
0.832	0.695	6.085	5.839
0.896	0.935	6.945	6.011



**Fig. 4.** Plots of  $pK_{a1}$  against  $\alpha$  for amidoximated materials (A : acetamidoxime, B : amidoximated cellulose).

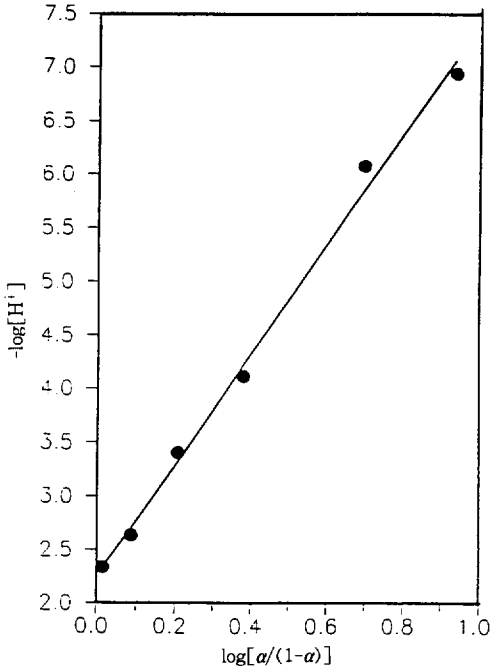


Fig. 5. plot of  $-\log[H^+]$  against  $\log[\alpha/(1-\alpha)]$  for amidoximated cellulose.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 본 실험에서의 AMC의 경우는  $\alpha$ 가 증가함에 따라  $pK_{a1}$  역시 증가하였다. 또한, Fig. 5에 나타난 바와 같이  $\log[\alpha/(1-\alpha)]$ 에 대한  $-\log[H^+]$ 를 플로트하여 Henderson-Hasselbalch식 (12)로 부터 겉보기 해리상수  $pK_{a1,app}$  및 상수  $n$ 을 구한 결과, 본 실험에서 사용한 AMC의 경우,  $pK_{a1,app}$ 는 2.25,  $n$ 은 5.19이었다. 이러한 결과는  $\alpha$ 가 감소할수록 정전기적 인력으로 인해 protonated amidoxime기( $AMH_2^+$ )가 보다 강산으로 작용하고 있음을 보여 주는 것이다.

$$-\log[H^+] = pK_{a1,app} + n \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (12)$$

또한, 이러한 조건에서의  $Cu^{2+}$  흡착능의 결과를 이용한  $Cu^{2+}$ 의 distribution coefficient,  $D_{Cu}$ 를 Table 4에 나타내었다. 여기서 보는 바와 같이  $pH=3$  이하인 경우 거의 흡착이 일어나지 않았으며,  $pH=3$ 에서 7까진  $pH$ 가 증가할수록 흡착능력이 컸다. 이러한 결과는 amidoxime기가 양이온인

Table 4. The Distribution Coefficient of Copper Ion Between the Solution and Amidoximated Cellulose

	pH	$C_{sCu}$ (mg/dm <sup>3</sup> )	$C_{pCu}$ (μg/g)	$D_{Cu}$
PT-01	2.335	108	0	0
PT-02	2.635	105	0	0
PT-03	3.405	90	1500	16.667
PT-04	4.115	75	3600	48.000
PT-05	6.085	53	5400	101.887
PT-06	6.945	40	7500	187.550

Where,  $C_{sCu}$  = The copper concentration of the filtrate.  
 $C_{pCu}$  = The amount of copper ion adsorbed.

$$D_{Cu} = \frac{C_{pCu}}{C_{sCu}}$$

proton과의 이온결합과 전이금속이온과의 complexation이 경쟁적으로 일어나기 때문이다.

**AMC의 금속이온흡착 선택성.**  $pH=7$  이상에서는 표준혼합용액 제조시 금속착물이 많이 형성되므로  $pH=3$ 과  $pH=5$ 에서만 측정하였다. Table 5에 나타난 바와 같이 AMC는 전이금속이온이 혼합되어 있는 경우,  $pH=3$ 에서 보다는  $pH=5$ 에서 모든 금속이온에 대한 흡착능력이 컸으며,  $pH=3$ 과  $pH=5$ 의 두경우 모두 Irving-Williams 서열과 같이  $Cu^{2+} \gg Cr^{3+} > Ni^{2+}$ 의 순서로 잘 흡착하였다. 이러한 결과는 AMC의 amidoxime기에 의한 흡착은 이온결합이 아닌 amidoxime기는 리간드로서 작용하여 금속이온과의 complexation으로 이루어지고 있음을 보여주는 것이다.

**AMC의 재생능력.** Table 6에 나타난 바와 같이 original AMC와 regenerated AMC를 이용하여  $Cu^{2+}$ 의 흡착 능력을 A.A.로 측정한 결과 5회 재사용에도 거의 같은 흡착능력을 보여 재생능력이 우수하였다. 처음의 AMC와 재생된 AMC의 IR spectra와 TGA thermograms 역시 아무런 차이가 없었으므로 재사용시 화학적 변화는 수반되지 않았음을 알 수 있었다.

**면섬유를 이용한 킬레이트 수지의 제조.** 끝으로, 폐면섬유를 이용한 amidoximated 킬레이트수지의 제조 가능성을 알아보기 위하여 시판중인 면섬유를 끓는물에서 삶아 유제를 제거한 후, 상온에서 AN

**Table 5.** Competitive Uptake of Mixed Metal Ions with AMC\*

pH	Mixed Metal ions	Adsorbed metal ion (meq/g of AMC)	concentration (relative %)
3	Cu <sup>2+</sup>	0.0718	78.6
	Cr <sup>3+</sup>	0.0185	20.3
	Ni <sup>2+</sup>	0.0010	1.1
5	Cu <sup>2+</sup>	0.1209	65.2
	Cr <sup>3+</sup>	0.0531	28.7
	Ni <sup>2+</sup>	0.0113	6.1

\*AMC : amidoximated cellulose 0.2g(2.59meq/g of amidoxime group).

\*\*Adsorption condition : 30°C, 24h.

**Table 6.** Adsorbability of Cu<sup>2+</sup> with Regenerated AMC\*

AMC	Adsorbed Cu <sup>2+</sup> Concentration (meq/g of AMC)
Original	0.188
1st regenerated	0.184
2nd regenerated	0.183
3rd regenerated	0.193
4th regenerated	0.192

\*AMC : amidoximated cellulose(2.59meq/g of amidoxime group).

\*\*Adsorption condition : 30°C, 24.

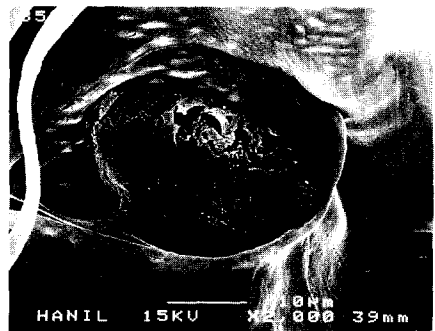
과 반응시켜 얻은 cyanoethylated 면섬유는 N 함량이 11.60%로 계산상 DS (cyanoethyl)가 2.39로 매우 많은 니트릴기가 도입되었음을 알 수 있었으며, NH<sub>2</sub>OH·HCl에 의한 amidoximation 반응을 시켰을 때, N의 함량이 12.50%로 반응이 분말상의 셀룰로오스의 경우 보다 매우 느리게 진행되었음을 알 수 있었다. 보다 많은 amidoxime기를 함유한 면섬유를 만들기 위해선 좀더 강한 조건에서 amidoximation 반응을 실시해야 하며, 그럴 경우 폐면섬유로도 값싸게 amidoximated 킬레이트수지의 제조가 가능할 것이다. Fig. 6에 나타나 있는 바와 같이 SEM으로 단층 촬영한 결과 면섬유 자체의 단면이 cyanoethylation, amidoximation 반응이 진행됨에 따라 거의 3배 정도 증가함을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

**Fig. 6.** SEM photographs of original and modified cotton fibers(A : untreated, B : cyanoethylated, and C : amidoximated cotton).

## 결 론

1) CEC에의 amidoximation은 DMSO:H<sub>2</sub>O가 50 : 50인 혼합용제에서 80°C, 3시간이 가장 적절하였으며, cyanoethylation 및 amidoximation은 셀룰로오스 내의 결정영역에서도 진행되었음을



확인하였다. 이렇게 얻은 AMC는 우수한 금속이온 흡착 재생능력을 보였다.

2) Amidoxime기는  $AMH^{2+} = AMH + H^{+}$ 의 산해리 평형이 지배적인 산성인 용액 내에서는  $\alpha$ 가 증가함에 따라  $pK_{a1}$ 값 역시 증가하였고 Henderson-Hasselbalch식으로 부터 구한  $pK_{a1,app}$ 는 2.25,  $n$ 은 5.19였다. 즉, protonated amidoxime기는  $\alpha$ 가 감소할수록 보다 강산으로 작용하였다.

3) pH에 따른 AMC의  $Cu^{2+}$  흡착능은 pH=3 이하인 경우 거의 흡착이 일어나지 않았으며, pH=3에서 7까지 pH가 증가할수록 흡착능력이 컸으며, AMC는 여러 전이금속이온이 혼합되어 있는 경우, pH=3과 pH=5의 두경우 모두  $Cu^{2+} \gg Cr^{3+} > Ni^{2+}$ 의 순서로 흡착하였다. 즉, AMC의 금속이온 흡착은 amidoxime기가 전이금속이온과 complex를 이루는 리간드로 작용하고 있음을 보여 주는 것이다.

5) 본 연구의 결과는 poly(vinyl alcohol) 및 PAN 관련산업에도 적용이 가능하여 새로운 킬레이트수지의 제조에도 응용할 수 있으며, 레이온 및 아크릴섬유공업에서 생기는 부산물 또는 fiber, fabric 등에도 적용시켜 유해이온 흡착용 필터 재료, 방취성소재 등을 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

**감사의 글 :** 이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Y. Kobuke, H. Tanaka, and H. Ogoshi, *Polym. J.*, **22**(2), 179(1990).
2. H. Egawa, N. Kabay, T. Shuto, and A. Jyo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 129(1992).
3. H. Egawa, T. Nonaka, and M. Nakayama, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A25**(10&11), 1407 (1988).
4. H. Egawa, T. Nonaka, and K. Tsukamoto, *Polym. J.*, **22**(2), 120(1990).
5. H. Kise and H. Sato, *Makromol. Chem.*, **186**, 2449 (1985).
6. H. Egawa, T. Nonaka, and K. Tsukamoto, *Polym. J.*, **23**(9), 1037(1991).
7. S. S. Im, J. S. Lee, and E. Y. Kang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 827(1992).
8. V. N. Tolmachev, L. V. Miroshnik, E. A. Chaikina, and L. S. Gal'braikh, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **10**(8), 1811(1968).
9. V. N. Tolmachev and L. V. Miroshnik, *Zh. Anal. Khim.*, **30**, 895(1975).
10. V. N. Tolmachev, A. M. Dubina, L. V. Miroshnik, and V. V. Banik, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **21**(4), 777(1979).
11. L. V. Miroshnik, A. V. Aleksandrov, and V. N. Tolmachev, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **29**(1), 107 (1987).
12. H. J. Fischer and K. H. Lieser, *J. Anal. Chem.*, **346**(10-11), 934(1993).
13. H. J. Fischer and K. H. Lieser, *Angew. Makromol. Chem.*, **208**, 133(1993).
14. H. Y. Song, J. K. Park, J. H. Baek, and H. N. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**(1), 3(1993).
15. L. Segal, *Text. Res. J.*, **29**, 786(1959).
16. T. Hirotsu, S. Katoh, K. Sugasaki, M. Seno, and T. Itagaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1609** (1986).
17. H. Egawa, N. Kabay, T. Shuto, and A. Jyo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 129(1992).