글루카민기 변성 킬레이트 수지의 합성 및 보론 제거 특성 향상

방영길****·박창현***·한정현**·이태진**·최영주**·김형일**

*충남대학교 공과대학 공업화학과, **㈜비피케미칼, R&D센터 (2017년 10월 24일 접수, 2018년 1월 5일 수정, 2018년 1월 22일 채택)

Synthesis of Modified Chelate Resins Containing *N*-methyl-*D*-glucamine and Improvement of Boron Removing Characteristics

Young-Kill Bang***, Changhyun Park***, Jung Hyun Han**, Tae Jin Lee**, Youngju Choi**, and Hyung-Il Kim*[†]

*Department of Industrial Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea **R&D Center, BP Chemical Co. Ltd., Daejeon 34314, Korea (Received October 24, 2017; Revised January 5, 2018; Accepted January 22, 2018)

초록: 수처리 시스템에 적용하기 위하여 보론 제거용 소재로 poly(St-*co*-DVB) 가교중합체, poly(St-*co*-MMA-*co*-DVB) 가교공중합체 및 poly(St-*co*-GMA-*co*-DVB) 가교공중합체를 현탁중합으로 합성하였다. 이러한 가교중합체에 대하여 클로로메틸화 반응을 거쳐 글루카민기가 도입된 킬레이트 수지를 제조하였으며, 이들의 구조적 차이에 따른 보론 제거특성을 평가하였다. 각각의 킬레이트 수지는 평균 입경 500 μm 구형으로서 다공성을 나타냈다. Poly(St-*co*-DVB) 기반의 킬레이트 수지에 비하여 poly(St-*co*-MMA-*co*-DVB) 및 poly(St-*co*-GMA-*co*-DVB) 기반의 킬레이트 수지의 비표면적과 세공용적이 더 크게 나타났다. 이러한 3종류 킬레이트 수지에 대한 보론 이온의 흡착량은 각각 6.9, 6.7, 10.2 mg/g-resin으로 나타나 poly(St-*co*-GMA-*co*-DVB) 기반의 킬레이트 수지의 보론 제거 특성이 가장 우 수하였다.

Abstract: Poly(St-*co*-DVB) crosslinked polymer, poly(St-*co*-MMA-*co*-DVB) crosslinked copolymer, and poly(St-*co*-GMA-*co*-DVB) crosslinked copolymer were synthesized by suspension polymerization in order to apply these to the water treatment system. These crosslinked polymers were subjected to the subsequent chloromethylation reaction to prepare chelate resins having glucamine groups and the boron removal characteristics of chelate resins were evaluated depending on their structural differences. Each of chelate resins exhibited porous spherical particle shape having an average particle size of 500 nm. Poly(St-*co*-MMA-*co*-DVB) and poly(St-*co*-GMA-*co*-DVB) based chelate resins showed both larger specific surface area and pore volume than poly(St-*co*-DVB) based chelate resin. The adsorption amounts of boron ions on these three different chelate resins were 6.9, 6.7, and 10.2 mg/g-resin, respectively. Therefore, poly(St-*co*-GMA-*co*-DVB) based chelate resin showed the best boron removal characteristics.

Keywords: chelate resin, glucamine, boron removal, water treatment, ion exchange.

서 론

글루카민기가 결합된 킬레이트 수지는 보론이온에 대한 선 택적 흡착능이 매우 큰 특성을 보이지만 그 응용성이 제한적 이었고 관련 연구도 그리 많지 않았다.! 그러나 수처리 시스 템에서는 매우 중요한 소재로서 높은 보론 농도 수질을 갖는 지역에서 음용수용 및 해수 담수화 처리시스템에서의 보론 제거 목적으로 그 필요성이 크게 대두되고 있는 상황이다.^{2,3} 일반적으로 용액 중에 존재하는 보론을 제거하기 위해서는 보론농도에 따라서 다양한 방법이 적용되고 있다.⁴ 10 mg/L 이하 저농도의 보론을 함유하는 용액은 이온교환수지, 역삼 투막, 용액의 농축조작, 담수화 조작 그리고 pH 변화 조작 등 의 방법을 이용해 보론을 제거한다.^{5,6} 그러나 고농도의 보론 을 함유하는 용액에 대해서는 강산성 양이온 교환수지와 강 염기성 음이온 교환수지의 조합에 의한 흡착방법이나 styrene 과 divinylbenzene 공중합(poly(St-*co*-DVB)) 다공성 가교수지 에 *N*-methylglucamine 등을 결합시킨 킬레이트 수지에 의한 흡착방법이 적용된다.^{7,8} 글루카민이 결합된 킬레이트 수지를

[†]To whom correspondence should be addressed. hikim@cnu.ac.kr, ORCiD[®] 0000-0001-6975-1126

^{©2018} The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

제조하는 방법에는 2-ethyl-1,3-hexanediol 용매를 이용해 글 루카민을 함침시키는 방법 및 N-methyl-pyrrolidone에 글루카 민을 용해시켜 합성하는 등 다양한 방법들이 알려져 있다.⁹ 본 연구에서는 poly(St-co-DVB) 가교수지에 클로로메틸기를 도 입시킨 후 티오에테르를 반응시키고, 이곳을 친핵성 치환반 응에 의해 술포늄 이온으로 전환시킨 후, N-methyl-Dglucamine을 첨가하여 글루카민기가 효과적으로 결합되도록 하였다.¹⁰⁻¹² 글루카민 작용기가 결합된 킬레이트 수지는 보론 이온에 대한 선택적 흡착능이 매우 크며, 다른 보론제거 방 법과 다르게 반복적인 사용이 가능하다.^{1,13,14}

본 연구에서는 기존에 사업화된 흡착 소재의 기계적 물성 변화를 최소화하면서 보론제거 특성을 향상시키기 위해서 공 중합에 의해 흡착소재의 화학 구조를 변경시키고 이러한 구 조적 변성에 따른 보론의 흡착 성능 변화를 조사하고자 하였 다. 이를 위하여 기존에 적용되던 poly(St-co-DVB) 가교수지 뿐만 아니라 아크릴계 단량체인 methyl methacrylate(MMA) 및 glycidyl methacrylate(GMA)를 각각 5% 공중합시킨 가교 수지를 합성하였다. 이러한 구조변성 가교수지에 대해 치환 반응 과정을 통해 글루카민기를 도입하여 개질 킬레이트 수 지를 제조하였고, 이들의 구조적 차이에 따른 물성 및 보론 흡착 성능 변화를 조사하였다.

실 험

재료 및 시약. 다공성 비드 형태의 킬레이트 수지를 합성 하기 위하여 단량체로 styrene(St, 99%, Aldrich), 가교제로 divinylbenzene(DVB, 55%, Aldrich), 개시제로 benzoyl peroxide(BPO, Aldrich), 기공형성제로 2,2,4-trimethylpentane (isooctane, 99.8%, Aldrich), 공중합체 합성을 위한 공단량체 로 methyl methacrylate(MMA, 99%, Aldrich) 및 glycidyl methacrylate(GMA, ≥97.0%, Aldrich), 그리고 분산안정화제 로 hydroxypropyl methylcellulose(HPMC, 2% in H₂O, Aldrich)를 사용하였다. 클로로메틸화(CM) 반응을 위해서 chloromethyl methyl ether(CMME, technical grade, Aldrich), dimethyl sulfide(DMS, ≥99.0%, Aldrich), 1,2-dichloroethane (DCE, ≥99.8%, Aldrich) 및 zinc chloride(ZnCl₂, ≥98%, Aldrich)를 사용하였다. 킬레이트 수지에 글루카민기를 도입하 기 위해서 N-methyl-D-glucamine(N-MDG, ≥99.0%, Aldrich) 및 에탄올(95.0%, Samchun)을 사용하였다. 각각의 반응과정 에서 세척을 위해 메탄올(99.5%, Samchun), 에탄올, 염산(HCl, 37%, Aldrich), 과산화수소(H₂O₂, ≥30%, Aldrich) 및 3차 증 류수를 사용하였다. 제조된 킬레이트 수지의 보론이온 흡착 용량 평가를 위해서 보론 표준용액(1000 ppm, Kanto)을 사용 하였다.

Poly(St-co-DVB) 가교수지 합성. Poly(St-co-DVB) 가교수 지를 합성하기 위한 반응기로 2리터 4구 배플형 이중자켓 반 응기를 사용하였다. 반응기 중앙에 SUS 재질의 교반기를 설치하고 다른 1구에는 냉각용 콘텐서를 설치하여 반응중 용액의 증발을 방지하였다. 분산안정화제 HPMC 0.1%가 용해된 분산매를 1시간 교반하여 용해시켰다. 0.1% HPMC용액 1200 g을 반응기에 넣고 140~150 rpm으로 교반기를 회전시키며 분산매 온도를 40 ℃로 조절하였다.

Table 1에 나타낸 조성에 따라 단량체(St), 가교제(DVB), 공단량체(MMA, GMA), 중합개시제(BPO), 기공형성제 (isooctane) 혼합용액을 40 ℃ 분산매에 30분 동안 적가하여 안정한 분산상을 형성하였다. 이후, 40 ℃에서 부터 4시간에 걸쳐 1시간 간격으로 10 ℃씩 승온시키며 80 ℃에 도달할 때 까지 현탁중합을 진행시키고, 80 ℃에 도달한 후 추가로 12 시간 동안 중합을 진행시키고, 80 ℃에 도달한 후 추가로 12 시간 동안 중합을 진행시켰다. 현탁중합 완료후 합성된 가교 중합체를 250 µm 체를 이용하여 분리하였다. 합성된 가교중 합체는 증류수와 메탄올을 사용하여 충분히 세척하여 불순물 을 제거하였고, 세척된 가교중합체는 70 ℃의 진공오븐에서 6시간 이상 감압 건조하였다.

기공형성제 및 가교제 함량 최적화. 보론 제거용으로 적절 한 비표면적, 세공용적 및 기계적 강도를 갖는 구상의 poly(Stco-DVB) 가교수지를 합성하기 위하여 기공형성제와 가교제 함량을 변화시키며 최적 반응물 조성을 조사하였다. 최적 기 공형성제 함량을 구하기 위하여 Table 1에 나타낸 바와 같이 중합 반응물 중 가교제 함량은 10 wt%로 고정한 상태에서 기 공형성제의 함량을 단량체 함량 대비 60~100 vol%로 변화시 키며 중합하였다. 또한 최적 가교제 함량을 구하기 위하여 Table 2에 나타낸 바와 같이 중합 반응물 중 기공형성제 함 량은 80 vol%로 고정한 상태에서 가교제의 함량을 10~30 wt%

Table 1. Reactant Composition for Synthesis of Poly(St-co-DVB) Crosslinked Resin with Fixed Content of DVB 10 wt%

Component	Unit	Diluent content (vol% to monomer content)				
Component		60	70	80	90	100
St	mol	1.178	1.178	1.178	1.178	1.178
DVB		0.209	0.209	0.209	0.209	0.209
BPO		0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
Isooctane		0.586	0.684	0.781	0.879	0.977

Table 2. Reactant Composition for Synthesis of Poly(St-co-DVB) Crosslinked Resin with Fixed Content of Diluent 80 vol%

Component	Unit	DVB content (wt% to monomer content)				
		10	15	20	25	30
St	mol	1.178	1.047	0.917	0.786	0.655
DVB		0.209	0.314	0.419	0.524	0.628
BPO		0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
Isooctane		0.781	0.772	0.763	0.754	0.745

Table 3. Reactant Composition for Synthesis of Poly(St-co-DVB), Poly(St-co-MMA-co-DVB), and Poly(St-co-GMA-co-DVB) Crosslinked Resins with Fixed Content of DVB 20 wt% and Diluent 80 vol%

	Unit	Reactant composition			
Component		Poly (St-co-DVB)	Poly(St-co- MMA-co-DVB)	Poly(St-co- GMA-co-DVB)	
St		0.917	0.844	0.844	
DVB		0.419	0.419	0.419	
MMA		-	0.075	-	
GMA	mol	-	-	0.053	
BPO		0.006	0.006	0.006	
Isooctane		0.763	0.762	0.757	

로 변화시키며 중합하였다.

Poly(St-co-MMA-co-DVB) 및 Poly(St-co-GMA-co-DVB) 공중합수지 합성. Poly(St-co-DVB) 가교수지 합성 결과 얻어 진 비표면적과 세공용적 변화를 바탕으로 최적의 기공형성제 및 가교제 함량을 각각 80 vol% 및 20 wt%로 정하였다. Poly(St-co-DVB)의 구조를 변경하여 글루카민기의 도입 함량 및 구조적 배열을 변화시키기 위해서 poly(St-co-DVB) 가교 수지 합성 단계에서 아크릴계 공단량체인 MMA 및 GMA를 각각 공단량체로 첨가하여 poly(St-co-MMA-co-DVB) 및 poly(St-co-GMA-co-DVB) 공중합체 가교수지를 합성하였다. Table 3에 공중합 반응물의 조성을 나타내었다.

보론 흡착용 킬레이트 수지 제조. 보론 흡착용 킬레이트 수지는 4단계 반응을 거쳐 제조하였다. 첫번째 단계는 poly(Stco-DVB), poly(St-co-MMA-co-DVB) 및 poly(St-co-GMAco-DVB) 가교수지 제조, 두번째 단계는 가교수지에 대한 클 로로메틸화 반응, 세번째 단계는 dimethyl sulfide 염화 반응, 마지막 단계는 글루카민기 도입반응이다.

1) 클로로메틸화 반응: 반응기 중앙에 교반기가 설치되고 다른 1구에는 냉각용 콘텐서가 설치된 1리터 4구 이중자켓 반응기에 가교수지 50 g, CMME 250 g, 용매 DCE 250 g을 넣고 반응물 온도를 10 ℃로 유지하며 2시간 동안 140~150 rpm 으로 교반시켰다. 이러한 반응물 용액에 루이스산 촉매 ZnCl₂ 40 g을 20 g씩 2번에 나누어 투입하고 2시간 동안 반응하였 다. 이후, 온도를 50 ℃로 올려서 추가로 15시간 동안 반응시 켰다. 클로로메틸화 반응이 완료된 수지를 여과분리한 후 3 차 증류수와 에탄올을 이용하여 1차 세척하고 이어서 에탄올 로 상온에서 2시간 동안 2차 세척하였다.

2) Dimethyl Sulfide 염화 반응: 반응기 중앙에 교반기가 설치되고 다른 1구에는 냉각용 콘덴서가 설치된 1리터 4구 이중자켓 반응기에 젖은 상태의 클로로메틸화 가교수지 100 g, DMS 100 g, 용매 DCE 250 g을 넣고 반응물 온도를 35 ℃로 유지하며 12시간 동안 반응시켰다. Dimethyl sulfide 염화 반 응이 완료된 수지를 여과분리한 후 3차 증류수와 에탄올을 이용하여 1차 세척하고 이어서 HCl 용액으로 2차 세척, 에탄 올로 3차 세척, 3차 증류수로 4차 세척을 하였다.

3) 글루카민기 도입 반응: 반응기 중앙에 교반기가 설치되 고 다른 1구에는 냉각용 콘텐서가 설치된 1리터 4구 이중자 켓 반응기에 젖은 상태의 dimethyl sulfide 염화 가교수지 100 g, N-MDG 150 g, 용매인 3차 증류수 300 g 및 에탄올 300 g을 넣고 80 ℃로 유지하며 20시간 동안 반응시켰다. 글 루카민기 도입 반응이 완료된 수지를 3차 증류수로 1차 세척 하고 이어서 H₂O₂ 용액으로 80 ℃에서 2시간 동안 2차 세척 하고 마지막으로 3차 증류수로 3차 세척하였다.

분석. Micromeritics사의 TristarTM3000 및 Autopore IV9520을 사용하여 구상 가교수지의 비표면적과 세공용적을 측정하였다. 주사전자현미경(SEM, Tescan, Vega II LSU)을 사용하여 가교수지 및 킬레이트 수지의 형태학적 특성을 분 석하였다. Fourier 변환 적외선 분광분석(FTIR, Bruker, Alpha_T)을 사용하여 킬레이트 수지의 관능기 구조를 확인 하였다. 킬레이트 수지의 보론 흡착용량을 측정하기 위하여 킬레이트 수지를 0.2 g씩 정확히 측량하여 용기에 넣고, 각각 pH 3, 5, 7 및 9로 맞추어진 보론 이온 희석용액(200 ppm) 20 mL를 주입한 후 25 ℃에서 24시간 동안 서서히 교반하면 서 보론이온을 흡착시켰다. 원자흡광분광법(Thermo Scientific, iCAP 7400)을 사용하여 보론 이온 흡착 완료 후 보론 이온 용액의 농도변화를 측정하여 보론 이온 흡착량을 구하였다.¹⁵

결과 및 토론

킬레이트 수지 합성. 킬레이트 수지의 보론 이온 흡착특성 을 최적화하기 위해서는 수지를 구성하는 고분자사슬에 보론 이온 흡착능이 있는 관능기가 도입되어야 할 뿐만 아니라 이 러한 관능기의 효율적 입체 배열에 필요한 적절한 공간자 구 조도 도입되어야 한다. 이와 관련하여 본 연구에서는 기존에 상업화되어 있는 poly(St-co-DVB)계 가교수지 구조를 바탕으 로 보론 이온 흡착특성의 글루카민기를 도입하면서 가교수지 의 친수도 향상, 글루카민기 함량 및 입체적 배열 조절을 통 하여 킬레이트 수지의 보론 이온 흡착 성능을 최적화하고자 하였다.^{16,17} 따라서 Scheme 1에 나타낸 반응 과정을 통하여 3종류의 구상형 가고 킬레이트 수지들을 합성하였다.

적절한 기계적 강도를 유지하면서 비표면적과 세공용적을 증가시키기 위해서 다공성의 구상형 poly(St-co-DVB) 가교수 지를 합성하고자 하였다. 이를 위해 가교제 함량을 10 wt%로 고정한 상태에서 희석제 함량을 단량체 총량 대비 60~100 vol% 범위로 변화시켜 가교수지를 합성하여 세공용적과 비표면적 의 변화를 조사하였다. 그 결과 Figure 1(a)에서 보는 바와 같 이 가교수지의 비표면적은 희석제 함량이 80 vol%일 때 최



Scheme 1. Schematic synthetic routes for preparation of chelate resins.



Figure 1. Variation of (a) surface area; (b) intrusion volume of poly(St-co-DVB) resin cosslinked with 10 wt% DVB depending on diluents content.

폴리머, 제42권 제3호, 2018년



Figure 2. Variation of (a) surface area; (b) intrusion volume of poly(St-*co*-DVB) resin crosslinked with 80 vol% isooctrane depending on crosslinking agent content.

대값을 나타내었고 Figure 1(b)에서 보는 바와 같이 세공용적 은 희석제 함량이 80~90 vol%일 때 최대값을 나타내었다. 따 라서 킬레이트 수지를 합성할 기본 가교수지는 희석제 함량 을 단량체 총량 대비 80 vol%로 하여 합성하였다.

희석제 함량을 80 vol%로 고정한 상태에서 가교제 함량을 단량체 총량 대비 10~30 wt%로 변화시켜 가교수지를 합성하 여 가교제 함량에 따른 poly(St-co-DVB) 가교수지의 비표면 적과 세공용적 변화를 조사하였다. 그 결과 Figure 2에서 보 는 바와 같이 가교제 함량이 증가할수록 가교수지의 비표면 적이 증가하는 경향을 보였으나 가교수지의 세공용적은 가교 제 함량 20 wt%에서 가장 높은 값을 나타내었다. 따라서 킬 레이트 수지를 합성할 기본 가교수지는 가교제 함량을 단량 체 총량 대비 20 wt%로 하여 합성하였다.

보론 이온의 흡착능력 및 흡착속도를 보다 우수하도록 하 기 위하여 고분자 주사슬에 스티렌 이외에 MMA 또는 GMA

Table 4. Variation of Surface Area and Intrusion Volume ofVarious Crosslinked Resins Prepared with 80 vol% Isooctraneand 20 wt% DVB

	Properties			
Matrix resins	Surface area (m²/g)	Intrusion volume (mL/g)		
Poly(St-co-DVB)	65.6	2.08		
Poly(St-co-MMA-co-DVB)	68.7	2.24		
Poly(St-co-GMA-co-DVB)	65.5	2.21		

아크릴계 공단량체를 도입하여 공간자 구조가 형성된 공중합 체를 사용하여 도입된 관능기의 보론 이온 흡착특성이 향상 된 킬레이트 수지의 모체수지를 합성하고자 하였다.^{13,18} Table 4에 나타낸 바와 같이 MMA 또는 GMA 아크릴계 공단량체 를 도입한 공중합체 모체수지의 경우 poly(St-*co*-DVB) 가교 수지에 비해서 비표면적과 세공용적이 증가되는 것을 확인하 였다.

킬레이트 수지의 형태학적 특성. Figure 3에 구상형 다공 성 가교수지의 표면 및 절단면의 형태학적 특성을 비교하여 나타내었다. 가교수지 내부 및 외부에 기공이 균일하게 형성 되어 있었고, 외부보다 내부에 기공이 더 많이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 3종류의 가교수지 모두 비극성 사슬구조 로 인하여 물을 분산매로 한 현탁중합에서 분산매와의 계면 에서 상호침투 구조를 형성하지 못하여 매끄러운 표면 구조 를 형성하여 비표면적이 비교적 작게 나타난 것으로 사료되 었다. 반면, MMA 및 GMA를 공단량체로 사용한 공중합체 가교수지에서는 공간자 효과로 인해 가교수지 표면에 약간의 미세돌기 형태가 형성되면서 표면 거칠기가 증가하였다.

이러한 가교수지에 대한 화학적 개질반응을 통하여 제조한 킬레이트 수지의 표면 및 절단면의 형태학적 특성을 비교하 여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 가교수지에 대한 화학 적 개질반응이 가교수지 내부 및 외부 기공표면에서 균일하 게 진행된 결과 킬레이트 수지에서도 가교수지와 유사한 표 면 및 절단면 형태특성을 유지하였다. 따라서 킬레이트 수지 의 내부 및 외부 표면에 도입된 글루카민기의 보론 이온 흡 착 특성이 발현되기에 적합한 형태학적 특성의 보론 제거용 소재가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

킬레이트 수지의 구조분석. Poly(St-*co*-MMA-*co*-DVB) 가 교수지를 합성하고, 이를 바탕으로 클로로메틸화 반응, dimethyl sulfide 염화 반응, 글루카민기 도입 반응 등의 화학적 개질반 응을 진행시켜 킬레이트 수지를 합성하였다. 이러한 합성단 계에서 각각의 시료에 대한 구조를 확인하기 위해서 FTIR 분 석을 진행하였고 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Poly(St*co*-MMA-*co*-DVB) 가교수지의 경우 650-850 cm⁻¹ 영역에서 styrene 방향족의 치환에 의한 피크가 확인되었고 1000-1300 cm⁻¹ 영역과 1730-1750 cm⁻¹ 영역에서 MMA의 C-O와



Figure 3. Surface and cross sectional morphology of various crosslinked resins: (a) poly(St-co-DVB); (b) poly(St-co-MMA-co-DVB); (c) poly(St-co-GMA-co-DVB).



Figure 4. Surface and cross sectional morphology of various chelate resins: (a) poly(St-*co*-DVB) chelate; (b) poly(St-*co*-MMA-*co*-DVB) chelate; (c) poly(St-*co*-GMA-*co*-DVB) chelate.

폴리머, 제42권 제3호, 2018년



Figure 5. IR spectra of (a) poly(St-*co*-MMA-*co*-DVB) crosslinked resin; (b) chloromethylated poly(St-*co*-MMA-*co*-DVB); (c) dimethyl sulfide salt poly(St-*co*-MMA-*co*-DVB); (d) glucamine-containing poly(St-*co*-MMA-*co*-DVB) chelate resin.

C=O 진동모드에 의한 피크가 확인되었다. 클로로메틸화 반 응이 진행된 poly(St-co-MMA-co-DVB) 가교수지의 경우에 는 600-700 cm⁻¹ 영역에서 클로로메틸기의 염소 특성 피크가 확인되었다. Dimethyl sulfide 염화 반응이 진행된 poly(St-co-MMA-co-DVB) 가교수지의 경우에는 845-910 cm⁻¹ 영역에서 에폭시고리 C-O결합의 비대칭 신축진동모드에 피크가 나타 나지만 MMA의 C-O 진동모드에 의한 피크와 겹쳐 확인할 수는 없었다. 마지막으로 글루카민기 도입 반응이 진행된 poly (St-co-MMA-co-DVB) 가교수지의 경우에는 3300-3500 cm⁻¹ 영역에서 -OH기 진동 피크와 1000-1350 cm⁻¹ 영역에서 글루 카민기의 특성 피크가 확인되었다.

킬레이트 수지의 보론 흡착 특성. 보론 제거용 소재로 합 성된 3종류 킬레이트 수지의 보론 이온 흡착 특성을 조사하 여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Poly(St-co-DVB) 및 poly(St-co-MMA-co-DVB) 킬레이트 수지는 보론 용액 내에 서 2시간 이내에 흡착 포화상태에 도달할 뿐만 아니라 총흡 착용량 또한 낮게 나타났다. 이는 보론 이온 흡착 특성을 발 현할 수 있는 관능기의 함량과 구조적 공간배열의 효율성이 낮았기 때문인 것으로 판단되었다. 이에 비하여 poly(St-co-GMA-co-DVB) 킬레이트 수지는 6시간 정도까지 지속적으로 보론 이온의 흡착이 진행될 뿐만 아니라 총흡착용량도 40% 정도 더 증가되었다. 이는 공중합체 주사슬에 도입된 GMA 가 적절한 공간자 역할을 한 결과 보론 이온 흡착 특성을 발 현할 수 있는 관능기의 함량 및 구조적 공간배열의 효율성이 향상되었다고 판단되었다.

보론 이온에 대한 흡착 특성이 가장 우수한 poly(St-co-GMA-co-DVB) 킬레이트 수지에 대해 다양한 pH 조건에서 보론 이온에 대한 흡착량을 조사하여 그 결과를 Figure 7에



Figure 6. Boron ion adsorption characteristics of (a) poly(St-*co*-DVB) chelate resin; (b) poly(St-*co*-MMA-*co*-DVB) chelate resin; (c) poly(St-*co*-GMA-*co*-DVB) chelate resin.



Figure 7. Variation of boron ion adsorption characteristics of poly(St-*co*-GMA-*co*-DVB) chelate resin depending on pH.

나타내었다. pH 3~9 범위에서 poly(St-co-GMA-co-DVB) 킬 레이트 수지의 보론 이온 흡착특성에 큰 차이가 나타나지 않 았다. 이는 보론 이온의 흡착에 주된 역할을 하는 글루카민 기의 비이온성 친수기가 pH의 변화에 의해 영향을 받지 않 는 구조이기 때문인 것으로 판단되었다.

결 론

기본 가교수지의 고분자 사슬 구조를 변화시키고 이후 글 루카민기를 도입시켜 제조한 보론 이온 흡착용 킬레이트 수 지의 보론 이온 흡착특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻 었다. Poly(St-co-DVB) 가교수지 구조의 킬레이트 수지의 경 우는 고분자 사슬의 치환기가 페닐기로만 이루어져 적절한 공간자가 없는 구조이기 때문에 글루카민기가 도입되었어도 보론 이온에 대한 흡착용량이 상대적으로 낮았다. Poly(St-co-MMA-co-DVB) 가교수지 구조의 킬레이트 수지의 경우는 공 단량체 MMA가 공간자 역할을 하지만 MMA 구조로 인한 글루카민기 도입량 감소로 인하여 보론 이온에 대한 흡착용 량의 개선효과가 미미하였다. 반면, poly(St-co-GMA-co-DVB) 가교수지 구조의 킬레이트 수지의 경우는 공간자 효과 및 글 루카민기 도입 효과가 효율적으로 발현되어 보론 이온에 대 한 흡착용량의 개선효과가 현저히 향상되었다. 이러한 결과 는 초순수 및 해수 음용수 제조의 산업적 응용 단계에서 단 위시간당 처리 속도 및 용량과 연관하여 중요한 요소가 될 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 산업통상자원부 2016년도 산업기술 혁신사업 산업핵심기술개발사업(과제번호: 10062871)의 지원 으로 수행된 연구입니다.

참 고 문 헌

- B. Y. Jung, S. H. Kang, J. C. Lee, and T. S. Hwang, *Polym. Korea*, **30**, 45 (2006).
- M. O. Simonnot, C. Christophe, N. Miguel, R. Christophe, M. Sardine, and H. Jauffret, *Water Res.*, 34, 109 (2000).
- N. Kabay, S. Sarp, M. Yuksel, Ö. Arar, and M. Bryjak, *React. Funct. Polym.*, 67, 1643 (2007).
- 4. D. Rodarte and R. S. Smith, *Oil and Gas Facilities*, p 12, October, 2014.

- C. Yan, W. Yi, P. Ma, X. Deng, and F. Li, *J. Hazard. Mater.*, 154, 564 (2008).
- N. Kabay, S. Sarp, M. Yuksel, M. Kitis, H. Koseoğlu, Ö. Arar, M. Bryjak, and R. Semiat, *Desalination*, 223, 49 (2008).
- L. Wang, T. Qi, Z. Gao, Y. Zhang, and J. Chu, *React. Funct.* Polym., 67, 202 (2007).
- M. Busch, C. Marston, and C. Prabakaran, *Proceedings of European Desaliantion Society Conference on Desalination and Environment*, Santa Margherita, Italy, May, 2005.
- 9. D. Kavak, J. Hazard. Mater., 163, 308 (2009).
- R. Kunin and A. F. PreussInd, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 3, 304 (1964).
- 11. N. Bicak, G. Koza, and Y. Yusuf, J. Polym. Mater., 8, 189 (1991).
- 12. S. Tamura, K. Takase, and H. Hisayama, JP 52121692 (1977).
- I. H. Park, Y. K. Bang, K. M. Kim, and H. J. Joo, *Polym. Korea*, 27, 330 (2003).
- T. S. Hwang, J. H. Lee, and M. J. Lee, *Polym. Korea*, 25, 451 (2001).
- S. Savaskan, N. Besirli, and B. Hazer, J. Appl. Polym. Sci., 59, 1515 (1996).
- I. H. Park, J. C. Jung, S. C. Hwang, and J. O. Joo, *Angew. Makromol. Chem.*, **197**, 117 (1992).
- I. H. Park and J. M. Suh, Angew. Makromol. Chem., 239, 121 (1996).
- I. H. Park, J. M. Rhee, and Y. S. Jung, *Angew. Makromol. Chem.*, 267, 27 (1999).