

〈研究論文(學術)〉

아크릴 섬유의 아미도옥심화에 관한 연구(I)

— 아미도옥심 반응과 천이금속의 흡착능 —

진영길 · 김규범*

경상대학교 의류학과, *진주산업대학교 섬유공예학과

(1996년 11월 15일 접수)

Studies on Amidoximated Acrylic Fiber(I)

— Amidoximation and Adsorption Capacity to Transition Metals —

Young Gil Chin and Kyu Beom Kim*

Dept. of Clothing and Textiles, Gyeongsang National University Chinju, Korea

**Dept. of Fiber Crafts, Chinju National University, Chinju, Korea*

(Received November 15, 1996)

Abstract — In order to investigate a practical application of fibrous absorbents to transition metals such as copper, nickel, cobalt, chrome, and iron, amidoximated fiber as a particular class of solid chelate agents were prepared from acrylic fibers treatment with hydroxylamine. The adsorption mechanisms of metal ions onto amidoximated acrylic fibers and their complexes were studied. Amidoximation of acrylic fiber with hydroxylamine is found to be first-order reaction, followed by the disappearance of infrared adsorption peaks due to nitrile groups of acrylic fibers. The uptake of metal ions onto amidoximated acrylic fiber is increased with temperature raising and the adsorption is also depended on pH of the solutions. About 70% of metal ions can be recovered from aqueous solutions of Ni(II), Co(II), Cr(III), and Fe(II) on the concentration below $5 \times 10^{-4}M$ in the range of pH 2.1~10.0. Transition metals are adsorbed to form complex with amidoxime group by the ligand sites such as C=N, NH, NO, NHOH.

1. 서 론

아크릴 수지와 hydroxylamine과의 일단계반응으로 합성될 수 있는 아미도옥심형 킬레이트 수지는 중금속 흡착능이 우수한 이온교환체^{1~3)}로서 널리 알려져 있으나, 물에 의한 팽윤성이 커서 수용액에서 사용할 경우는 치수불안정의 문제가 있으므로 poly-

acrylonitrile(이하 PAN)로부터 유도되는 킬레이트 수지는 주로 비친수성인 divinylbenzen(DVB)과 같은 가교제를 사용하여 합성되고 있다. 이러한 가교제의 사용은 PAN 내부에 가교가 형성됨으로써 친수성 저하와 아미도옥심기의 자유운동을 제한하여 금속흡착능을 감소시키는 원인이 되고 있다⁶⁾. 이러한 문제를 해결하기 위하여 소수성 섬유를 트렁크

폴리머(trunk polymer)로 이용한 아미도옥심형의 섬유상 흡착제가 개발되고 있다^{7,8)}. 이와 같이 유기계 흡착제는 입상, 구상 외에 섬유, 막, 시이트, 그물의 형태 등 여러가지 형상으로 제조할 수 있으므로, 이러한 형태에 적응한 흡착 시스템의 개발 가능성에 대한 검토로서 본 연구에서는 메탄올을 용매로 한 아크릴 섬유의 hydroxylamine 처리에 따른 반응메카니즘과 그의 전이금속에 대한 흡착능을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 시약

시료는 Table 1과 같은 특성을 가진 시판 아크릴 섬유를 아세톤 및 메탄올로 속스렛 추출하여 방사 유제를 제거한 후 사용하였다.

시약은 Hydroxylamine Hydrochloride, Potassium Hydroxide, Methanol 등의 시약 1급을 그대로 사용했으며, 금속이온의 시약으로는 특급 및 1급의 Ni(II), Co(II), Cr(III), Fe(III)의 질산염을 탈이온수로서 소정의 농도로 조제하였다.

2.2 Hydroxylamine 처리

수산화칼륨 22g 및 hydroxylamine 염산염 28.51g

을 메탄올 250ml에 서서히 가하여, 이때 생성되는 염화칼륨을 걸러내었다. 이 여과액에 시료 10.87g을 침지하여 24시간 방치한 후 덩로드 냉각기 및 3구 플라스크로 된 반응용기 중에서 67°C의 온도를 유지하면서 소정 시간별로 처리한 후 충분히 세척하여 염화물이 검출되지 않을 때 까지 행구고 메탄올로 3회 이상 세정한 뒤 40°C로 유지된 진공건조기 중에서 항량에 도달할 때 까지 건조하였다. 이때 아미도옥심화의 반응율은 중량법으로 구하였다.

2.3 원소분석

Micro Carbon-Hydrogen-Nitrogen Determinator (Leco Co, U.S.A)를 이용하여 hydroxylamine 처리된 시료의 탄소, 수소, 질소에 대한 성분비(Wt %)를 결정하였다.

2.4 IR 분광분석

적외선 분광분석기(Hitachi Model 270-50)를 이용하여 KBr pellet법으로 분석하였다.

2.5 금속이온의 흡착능 및 회수율

Hydroxylamine으로 처리한 아크릴 필라멘트 시료에 대한 금속흡착능 및 회수율을 조사하였다.

Table 1. Specification of fiber samples

Type	Staple	Filament
Composition of copolymer		
Acrylonitrile	91.5 Wt %	92.6 Wt %
Comonomer	Methyl acrylate	Vinyl acetate
	Methallyl sulfonate	2-Methyl-5-Vinyl acetate
Properties		
Dp	1.445	—
Denier	5	10
Density(g/cm ³)	1.17	1.18
Specific stress(g/d)	2.5	3.2

이 때에 사용된 금속이온으로서는 Ni(II), Co(II), Cr(III), Fe(III)의 질산염을 0.02M 및 5×10^{-4} M의 농도로 한 금속이온 수용액 50ml에 시료 0.25g을 넣고 온도를 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 하여 24시간 동안 교반하면서 처리하고, 이 용액의 pH 1~6까지는 0.1M HNO_3 , 0.1M CH_3COOH , 0.1M CH_3COONa 를 사용하여 pH 7 이상은 0.1M NaOH 및 0.1M CH_3COOH 로 조절하여 Digital Chemacadet pH Meter (Cole-Palmer Inst. Model 5984-50)로 확인하였다. 처리 후 글래스필터(11-3G)로 여과한 후 여액중에 남아있는 금속이온의 농도를 측정하고 계산에 의하여 흡착량 및 회수율을 구하였다.

2.6 금속이온의 정량

금속이온의 확산전류를 측정하는 Polarograph법 (EG & Princeton Appl. Res Model 264 A)을 이용하여 Ni(II), Co(II), Cr(III)의 농도를 구하였다. 이때 시료 용액의 금속이온 농도에 대해 50배 내지 100배의 농도가 되도록 전해질 KCl을 가하여 정량 분석 하였으며, Fe(III)의 농도는 392nm에서 원자 흡광법 (Instrumentation Lab. Model 151)으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Amidoxime화 반응과 관능기의 변화

Hydroxylamine 으로 처리한 아크릴 스테플 및 필라멘트의 IR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 여기에서 N-H 신축($3654\text{--}3406\text{cm}^{-1}$), C=N 신축($1662\text{--}1653\text{cm}^{-1}$), C-N 신축($1455\text{--}1392\text{cm}^{-1}$), N-O 신축($933\text{--}924\text{cm}^{-1}$)진동에 의한 흡수가 확인되므로 amidoxime기가 생성되었음을 인정할 수 있다. 이와 같이 amidoxime화(AO화라 약기함)는 반응조건에 따라 nitrile기가 hydroxylamine과 반응하여 nitrile기의 감소가 1차 반응으로 일어나고 고리화 반응이 연쇄 반응으로 이루어 지지 않는다. 따라서 kinetic chain length는 극히 짧은 것으로 생각된다⁹⁾. 그리고 AO화의 반응에서는 hydroxamic acid, 산 amide, carbon산 등의 부반응 생성물의 생성이 예상되는데, 특히 알칼리에 대하여 불안정하다. Fig. 2(4)에서

보는 바와 같이 amidoxime 유도체의 비등수와 알칼리처리에 의한 IR 스펙트럼 변화에서 알 수 있는 바와 같이 $910\text{--}930\text{cm}^{-1}$ 및 1200cm^{-1} 부근의 N-O, C-N 에 의한 흡수가 크게 감소함을 알 수 있다.

3.2 Nitrile기의 감소와 Amidoxime화

아크릴 섬유에 hydroxylamine을 처리하면 AO화 반응이 진행되면서 질소의 함량이 증가하게 되며 시료의 중량 증가가 일어난다. Fig. 3은 원소분석에 의하여 AO화 반응시간에 따른 질소의 도입량을 탄소중량에 대한 질소중량의 비율(N/C)로써 나타낸 결과이다. 즉 아크릴 섬유의 AO화 반응은 서서히 일어나고 7시간 처리 까지는 질소량이 증가하고 있

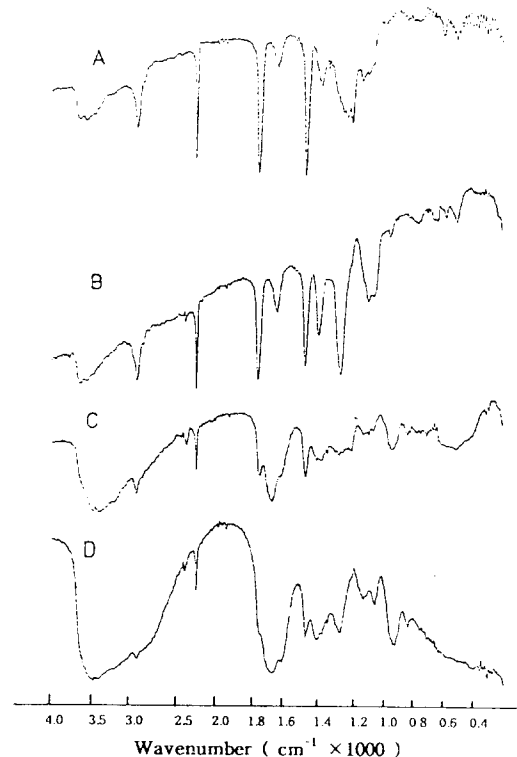


Fig. 1 IR Spectra of acrylic fibers and its amidoximated derivatives.

- A ; Acrylic staple
- B ; Acrylic filament
- C ; Amidoximated A,
- D ; Amidoximated B.

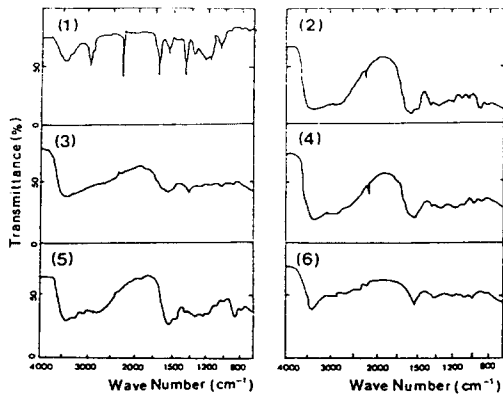


Fig. 2 IR Spectra of acrylic fiber and its amidoximated derivatives treated with acid and alkali.

- (1) Acrylic fiber
- (2) Amidoximated fiber.
- (3) Amidoximated fiber treated with 0.1 N NaOH solution for 24 h.
- (4) Amidoximated fiber treated with 0.1 N HCl solution for 24 h.
- (5) Amidoximated fiber boiled in water.
- (6) Amidoximated fiber treated with 1 N NaOH solution for 24 h.

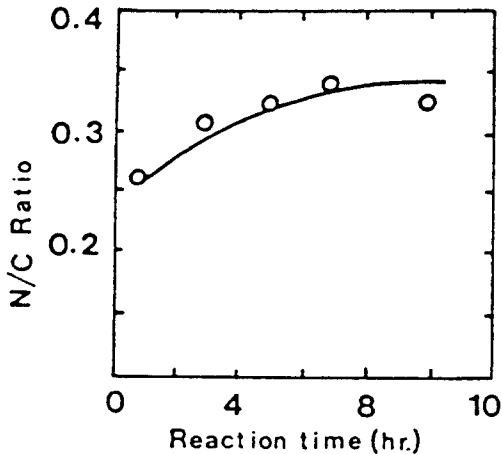


Fig. 3 The weight ratio of nitrogen to carbon (N/C) versus hydroxylamine treatment time.

으나, 그 후는 평형에 도달하였다. 이러한 AO화 반응은 IR 분석에 의하여 반응속도론적으로 고찰 할

수 있다¹⁰⁻¹². 즉 2248cm⁻¹ 부근의 nitrile기가 반응 시간과 더불어 점진적으로 감소하는 1차 반응으로써 해석 할 수 있다. 그러므로 2248cm⁻¹에서 AO화 반응시간에 따른 nitrile기의 감소를 상대 흡광도(A/Ao)로서 플롯하면 Fig. 4와 같은 1차 반응 그래프를 얻을 수 있다. 여기에서 hydroxylamine의 과량 존재하에 nitrile기가 전부 conjugated nitrile(-CN-)로 변화하는 의사 1차 반응으로 진행하여 반응이 완결된다고 가정하면 다음 식이 성립된다.

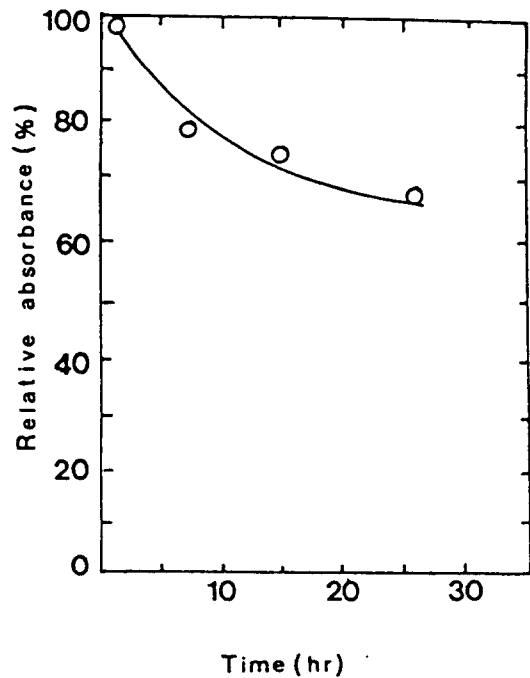
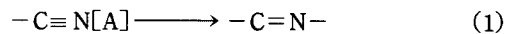


Fig. 4 The disappearance of adsorption peaks at 2248cm⁻¹ due to nitrile group with time.



$$\text{반응속도} = -d[A]/dt = k[A] \quad (2)$$

$$d[A]/[A] = -k dt \quad (3)$$

이 방정식을 적분하면

$$-\ln[A_1] = kt + \text{상수} \quad (4)$$

적분상수의 값은 실험조건에 의하여 결정된다. 따라서 적분상수를 소거하려면 적분의 상한과 하한을 알맞게 선택하여 적분하고 식(4)를 변형시킴으로서 가능해진다. 어느 시간 t_1 에서 A의 농도가 $[A_1]$, 그 후의 시간 t_2 에서는 농도가 $[A_2]$ 라고 하면 식(2)의 적분에 이들 하한과 상한으로 잡을 때

$$\ln [A_1]/[A_2]=k(t_1-t_2) \quad (5)$$

만일 초기시간 $t_1=0$ 으로 잡으면 $t=0$ 일 때의 A의 농도는 nitrile기의 초기농도 $[AO]$ 가 될 것이며 t_1-t_2 은 단순히 경과시간 t 가 될 것이다. 따라서 식(5)는 다음과 같이된다.

$$\ln [A]/[AO]=-kt \quad (6)$$

$[A]/[AO]$ 는 각각 미처리 및 hydroxylamide 처리한 아크릴 섬유의 $-C\equiv N-$ 의 신축진동에 의한 $2248cm^{-1}$ 에서의 흡수 피이크(peak)의 비율이다. 즉 Fig. 5와 같은 $\ln [A]/[AO]$ 와 반응시간의 직선 그래프를 얻을 수 있어서 AO화 반응은 1차 반응 kinetics에 따름을 알 수 있다.

3.3 금속이온의 흡착능

AO화된 아크릴 필라멘트의 Ni(II), Co(II), Cr(III), Fe(III)에 대한 흡착능을 0.02M의 질산염을

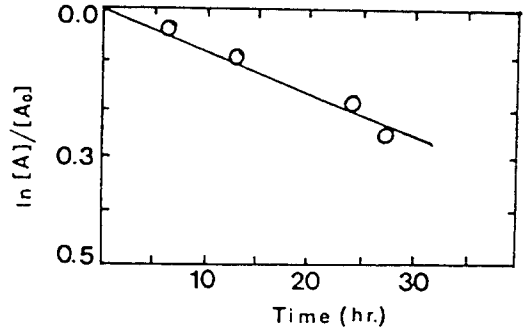


Fig. 5 The first order kinetics of disappearance of adsorption peaks at $2448cm^{-1}$ due to nitrile group.

사용하여 조사한 결과를 Fig. 6에 보였다. 즉 Ni(II)에 대해서는 pH 4에서 높은 흡착능을 보이며, Co(II)는 pH 1 부근에서 최대로 흡착 되나 pH가 증가함에 따라 감소하며 pH 2~3에서 최소를 보이다가 다시 pH 4 부근에 이르러 증가한다. Cr(III)을 처리한 것과 Fe(III)에 대해서는 pH 1~2에서 최대 흡착능을 나타내고, pH 6~7에서 다시 증가한다. 특히 Fe(III)은 pH 4 이상에서는 수산화철($Fe(OH)_3$)을 형성하여 침전이 심하게 일어난다. 그러나 pH의 영향은 금속이온의 농도, 공존 금속이온, 완충액의

Table 2. Percentage recovery of metal ions by amidoximated filaments.

Metal Ion	pH	% Recovery	Metal Ion	pH	% Recovery
Ni(II)	2.1	46	Co(II)	2.0	45
	3.1	76		3.0	46
	4.1	98		4.2	70
	5.9	73		5.0	47
	7.0	79		6.0	49
	8.0	22		7.0	44
Cr(III)	2.1	80		2.1	51
	3.3	70	3.1	27	
	5.0	34	4.2	73	
	5.9	48	5.0	49	
	7.0	22	6.9	80	
	8.0	80	8.0	71	
Fe(III)	9.0	100	10.0	75	

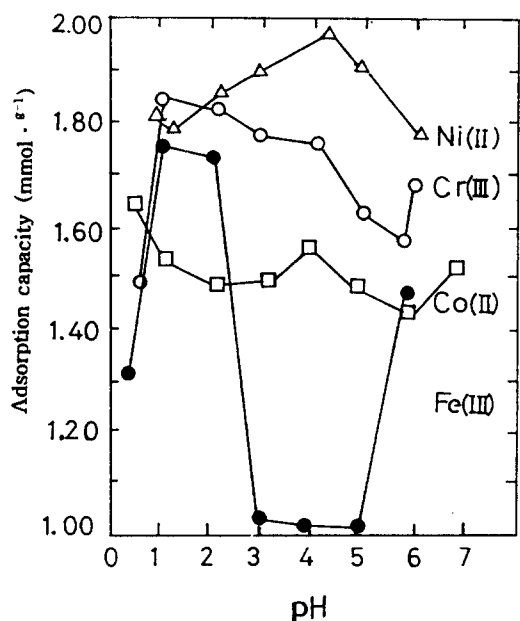


Fig. 6 pH dependence of metal adsorption capacity of amidoximated filaments.

종류에 따라 상당한 차이를 보일 것으로 개대된다. 그러므로 $5 \times 10^{-4} M$ 의 묽은 금속이온 용액중에서의 AO화 필라멘트의 흡착능을 조사하여 Table 2에 정리하였다. 즉 Ni(II) 및 Co(II)는 pH 4.1, 4.2에서 각각 98%, 78%의 회수율을 나타내어, 최대의 흡착능을 보이고 있으며, Cr(III)은 pH 2.1, 8.0, 9.0에서 회수율이 각각 80%, 80%, 100%에 도달되어 뛰어난 흡착능을 나타내고 있다.

Fe(III)의 경우 pH 4.2, 6.9, 8.0, 10에서 70% 이상의 회수율을 보이고 있으므로 비교적 흡착능이 높다. 한편 AO화 아크릴 필라멘트의 4종 금속이온에 대한 흡착능의 크기는 pH 2~10의 영역에서 Cr(III) > Fe(III) > Ni(II) > Co(II)의 순서로 된다. 또한 대체적으로 pH 3~4에서 70% 이상의 회수율을 나타내므로 우수한 중금속 흡착제로서 평가 된다.

3.4 착물형성

금속이온은 흡착제와 착물을 만들면서 흡착되는데, amidoxime형 킬레이트 수지는 Fe(III), Cu(II),

Table 3. Observed infrared frequencies of the metal ion adsorbing with amidoximated filaments.

No.	WN(cm^{-1})	% T	No.	WN(cm^{-1})	% T
Cu(II) adsorbing					
1	3460	40.2	4	1389	41.3
3	1656	44.4	6	603	44.1
5	939				
Ni(II) adsorbing					
1	3436	37.6	2	2248	48.6
3	1668	39.3	4	1386	41.8
5	933	44.0	6	606	42.9
Cr(III) adsorbing					
1	3466	39.9	2	1647	42.1
3	606	44.8	4	351	51.2
Fe(III) adsorbing					
1	3442	61.9	2	1737	61.1
Amidoximated acrylic filament					
1	3454	27.0	2	2248	41.7
3	1653	28.6	4	1458	34.4
5	1392	32.9	6	1029	40.1
7	924	33.0	8	687	35.6
9	456	30.7	10	360	29.9

Note ; WN : Wave number, T : Transmittance

UO₂(II)과 강력한 착물형성능이 있다²⁾. Table 3은 Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III) 등과 AO화 아크릴 섬유의 착물에 대한 IR 분석결과로서 amidoxime기에 관계되는 IR 스펙트럼의 흡수밴드의 이동이 나타나고 있으므로 amidoxime기를 중심으로 착물형성이 됨을 알 수 있다. Fe(III)의 경우에 있어서는 3454cm⁻¹ 및 1653cm⁻¹에서의 흡수밴드가 각각 3442cm⁻¹ 및 1737cm⁻¹로 이동하고 있으므로 AO화 아크릴 섬유의 배위좌석은 amide형 carbonyl(O=C-NH)에서 이루어 지는 것으로 생각된다.

4. 결 론

아크릴 스테플 및 필라멘트에 메탄올을 용매로 하여 hydroxylamine을 67°C에서 시간별로 반응처리한 아크릴섬유의 아미도옥심화 반응과 아미도옥심화 아크릴섬유의 천이금속에 대한 흡착능을 검토한 결과 다음과 같이 요약 할 수 있다.

1. Hydroxylamine 처리에 따른 아미도옥심화 반응은 니트릴기가 점진적으로 감소하는 1차반응이다.
2. Ni(II), Co(II), Cr(III), Fe(III) 등은 그 농도가 5×10⁻⁴M 미만에서는 70% 이상의 회수율을 나타내며, pH 3~4에서 잘 흡착된다.
3. 천이금속이온에 대한 흡착은 아미도옥심기의 CN, NH, NO, NHOH와 같은 배위 좌석(ligand site)과의 착물형성에 의한 흡착으로 이루어진다.

참고문헌

1. H. Egawa and H. Maeda, *Chem. Soc. of Japan*, **7**, 1048(1978).
2. F. Vernon and T. W. Kyffin, *Anal. Chim. Acta*, **94**, 319(1977).
3. L. Astheimer, H. J. Schenk, E. G. Witte, and K. Schwochau, *Separation Sci. and Tech.*, **18-4**, 323(1983).
4. T. Miyamatsu and N. Oguchhi, *Sen-I Gakkaishi*, **36**, 217(1980).
5. T. Hori, S. Fukusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *Chem. Soc. of Japan*, **6** (1987).
6. *Ibid.*, **12**, 1796(1986).
7. H. j. Lee, S. S. Kim, and D. W. Jeon, *J. Korean Text. Eng. and Chem.*, **219**, 396(1989).
8. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967(1985).
9. T. Miyamatsu and N. Oguchi, *Sen-I Gakkaishi*, **36**, 208(1980).
10. Icksam Nog, *Polym. Latter*, **4**, 721(1966).
11. Icksam Nog, *J. Korean Chem. Soc.*, **10**, 25(1966).
12. Ricgard D. Gilliom, *Introduction to Physical Organic Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Company, 88-89(1970).