

방사선 전조사에 의한 다공성 PP Membrane에 대한 Acrylonitrile 그라프트 공중합체의 합성 및 우라늄 분리

맹기석·황택성·박정기*·주재오**·백중현·윤종태***

충남대학교 공과대학 화학공학과 · *한국과학기술원 화학공학과

한국원자력연구소 박막재료 연구실 · *부산공업대학 인쇄공학과

(1990년 10월 22일 접수)

Synthesis of Graft Copolymer of Acrylonitrile onto Polypropylene Membrane by Preirradiation and Separation of Uranium

K. S. Maeng, T. S. Hwang, J. K. Park*, J. O. Joo**, J. H. Baek, and J. T. Yoon***

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,
Daejeon 305-764, Korea*

**Department of Chemical Engineering, KAIST, Daejeon, 305-701 Korea*

***Korea Atomic Energy Research Institute, Daeduk Science Town, Daejeon, 305-606 Korea*

****Department of Graphic Arts Technology, Pusan National Institute of Technology, Pusan, Korea*

(Received October 22, 1990)

요약 : 해수로부터 우라늄을 분리하기 위해 방사선 전조사 방법으로 다공성 아미드 옥심형 PP-AN 멤브레인을 합성하였다. 또한 이들의 그라프트율 및 아미드 옥심화율을 계산하였으며 적외선 분광법으로 구조를 확인하였다. 그라프트율은 반응시간에 따라 증가하였으며 조사선량 200K Gy일 때 최대 96%였고, 또한 아미드 옥심율도 증가하였다. 수은 압입법에 의한 각 시료의 pore volume을 측정된 결과 grafting 및 아미드 옥심화에 따라 pore volume는 감소하였다. 또한 이들의 변화를 SEM 사진으로 관찰하였다. 한편 pH의 변화에 따른 우라늄 흡착량은 pH6-pH7 범위에서 최대를 나타냈으며, 투과실험 결과 흡착 평형시까지의 투과가 일어나지 않았으며 투과 속도 및 투과량은 투과시간이 지남에 따라 선형적으로 증가하였다.

Abstract : A porous poly(propylene)-acrylonitrile (PP-AN) membrane containing amidoxime group was prepared by preirradiation to separate uranium from seawater. The extent of grafting and the yield of amidoxime in this membrane were calculated. And the structure of samples were also examined by using FT-IR spectroscopy. It was found that both the degree of grafting and the yield of amidoxime were increased with reaction time. The degree of grafting was reached a maximum value of 96% at 200 KGy dose of radiation intensity. The pore volume of samples were determined by mercury press methods. They were found to decrease with grafting or amidoximation. The morphological changes of trunk polymer, PP-AN graftmer and the membrane containing amidoxime group were also investigated by SEM. The permeability of uranyl ion through the membrane containing the amido-

xime group was maximized in the pH range, 6-7. However, the permeation of was not initiated until the adsorption equilibrium was established. The rate and amount of the permeation were increased linearly with time.

서 론

제2차 세계대전 이후 방사선 고분자화학이 왕성하게 발전되어 왔으며 이를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 분야에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 것은 방사선을 고분자 합성 반응에 이용할때 기존 고분자를 파괴하지 않고 부반응을 최소화 할 수 있으며 간단히 반응시킬 수 있기 때문이다. 방사선 화학의 공업적 응용면을 살펴보면 고분자 합성, 고분자가교, 페인트의 경화, 복합재료의 제조, 의료재료 멸균 및 바이오센서, 효소의 고정, 의료용 재료의 합성등 각종 분야에 사용되고 있다.

특히 1952년 Charlesby가 polyethylene을 방사선 조사에 의해 가교화한 이래 기존 고분자를 전조사 등을 통해 활성화 한후 관능기를 가진 monomer를 그래프트시켜 공중합체를 제조하는 연구가 많은 연구자들에 의해 이루어지고 있다. 이중 최근 관심있는 분야중의 하나가 PE, PP 섬유에 비닐계 모노머를 그래프트시켜 공중합체를 제조한후 해수로부터 우라늄을 분리하는 데 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

H. Omichi¹ 등은 해수로부터 우라늄 회수를 위한 새로운 형태의 흡착체를 방사선 조사법을 이용하여 제조하였는데 그들은 tetrafluoroethylene copolymer 섬유에 방사선을 조사하여 acrylonitrile을 그래프트시켜 시안기를 hydroxylamine으로 아미드 옥심화하여 해수로부터 우라늄을 분리하였다. 또한 J. Okamoto²⁻⁹ 등도 전자 가속기를 이용하여 PP, PE 및 polyester와 같은 섬유를 trunk polymer로 AN모노머를 그래프트시켜 공중합체를 제조한후 그래프트 용 및 해수로부터 우라늄 흡착능을 조사하였다.

한편 최근 소련에서도 우라늄 회수용 소재를 찾기 위해서 방사선을 이용한 그래프트 공중합 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 지금까지 보고된

연구결과를 살펴보면 V. S. Soldatov¹⁰⁻¹² 등은 FI-BAN AK-22 섬유 이온교환체를 합성하여 방사선 조사하여 AN을 그래프트시킨후 아미드 옥심형 섬유를 제조, 해수로부터 우라늄 분리에 이용하였다. 한편 최근에는 섬유 이외에 membrane을 이용한 연구가 일본등 선진국에서 간헐적으로 이루어지고 있다. 연구 결과에 의하면 trunk polymer로 membrane을 이용하면 membrane의 편리한 특성 즉 간편한 반응 및 제조의 용이함등 섬유보다 많은 장점이 있다. 이 분야에 대한 연구결과를 보면 K. Saito¹³ 등은 다공성 PE film을 제조한후 방사선 조사하여 AN을 그래프트시켜 공중합체 멤브레인을 제조하였다. 또한 이들을 hydroxylamine처리하여 아미드옥심형 멤브레인을 제조하였고 이들의 물성 및 pH 변화에 따른 해수로부터 우라늄 흡착능 등을 검토하였는데 이러한 형태의 멤브레인은 멤브레인의 높은 선택 분리특성 때문에 섬유형 공중합체 보다 흡착능이 우수하다고 보고하였다. 이밖에 해수로부터 우라늄을 회수 할 수 있는 새로운 방법이 연구되고 있으나 아직 국내에서는 이 분야에 대한 연구가 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 기존의 연구결과 중 높은 선택분리 특성과 제조의 간편함이 있는 PP 멤브레인을 이용하여 해수로부터 우라늄 분리를 하는데 있어 방사선 전조사 방법을 이용하여 AN 모노머를 그래프트하고 hydroxylamine처리하여 아미드옥심형 멤브레인을 제조하였다. 또한 이들의 구조를 IR 스펙트럼으로 확인하였으며 부계증가에 따른 전환율을 계산하였으며 pH 등 조건을 변화시키면서 해수로부터 우라늄 이온의 분리특성을 고찰하였다.

실 험

재 료

Trunk polymer로 Hoechst Co. 제품의 Table 1과

Table 1. Physical Properties of Trunk Polymer

Sample	Thickness (mm)	Break Strength	Porosity	Pore Size
C 2400	0.025	—	38%	0.02 μ
C 2502	0.05	4.4 N/m	45%	0.04 μ

* C 2400 : Celgard 2400 porous polypropylene membrane
 * C 2502 : Celgard 2502 porous polypropylene membrane

같은 물성을 지닌 다공성 PP membrane을 사용하였으며, AN 모노머는 Wako사의 순도 99% 특급시약으로 상용의 정제 방법에 따라 정제한 후 사용하였다. 또한 hydroxylamine은 Yakurai사의 NH₂OH·HCl 형태의 특급시약으로 Omichi¹ 등의 방법에 따라 정제한후 사용하였으며 Uranyl nitrate는 영국 BDG 화학사제의 일급시약으로 정제없이 탈이온수에 용해하여 용액상태로 사용하였고 이밖에 모든 용매는 특급 시약을 상용의 방법에 따라 사용하였다.

실험방법

Hydroxylamine의 정제 : 그라프트 공중합체 내의 -CN기를 아미드 옥심화 하기 위하여 hydroxylamine을 사용하였는데 HCl을 제거하기 위하여 500ml methanol에 50.0g의 NH₂OH·HCl을 녹인후 여기에 동 mol의 sodium methoxide를 교반하면서 가한다. 생성물로부터 NaCl을 여과하여 제거하고 70ml의 methanol로 세척한 후 총여액의 부피가 200ml되게 증발시키고 -10℃로 냉각 결정을 석출한다. 석출물을 여과한 후 ether로 세척하고 냉동실에 보관하여 시료로 사용하였다.¹

방사선 전조사 : 방사선 조사전에 시료를 속실렛 장치에서 아세톤으로 씻어 전처리 한후 Fig.1과 같은 Model IEA 3000-25-2 Dinamitron형 전자 가속기를 사용하여 가속 전압을 2MeV, Current 1mA로 하여 질소 분위기하의 실온에서 시료를 방사선 조사하였으며 이때 선량률은 100KGy~200KGy였다.

Graft Copolymer의 합성 : Glass ampule에 들어있는 조사된 PP membrane에 AN모노머를 그라프트 하는데 있어 반응온도를 40℃, 반응 시간을 1, 2, 3, 5

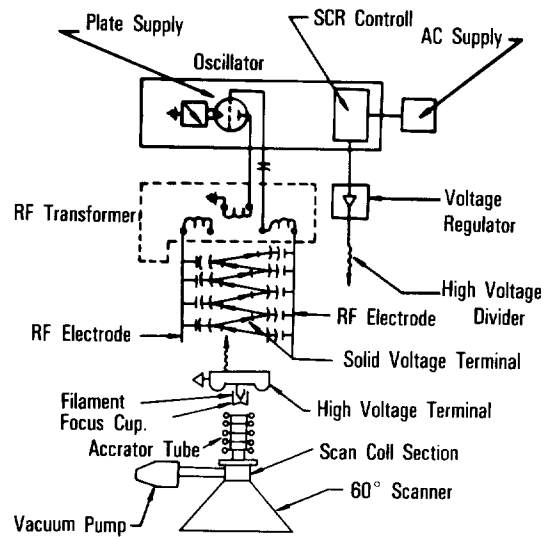


Fig. 1. Schematic of dynamitron electron beam accelerator.

시간으로하여 질소치환으로 산소를 제거시킨후 자체 제작한 장치를 이용하여 그라프트 공중합체 시료를 합성하였다. 한편 생성물로부터 미반응 모노머 및 homo polymer를 제거하기 위하여 N,N-dimethylformamide (이하 DMF라 칭함)로 세척한후 50℃ 진공오븐에서 완전히 건조하여 무게를 측정하였으며 이를 토대로 그라프트율을 계산하였다. 이때 용제로 사용한 DMF의 잔존여부를 TGA로 확인하였다.

아미드 옥심화 : 공중합체 내의 -CN기에 아미드옥심기를 도입하여 아미드 옥심형 PP-AN 멤브레인을 제조하기 위하여 메탄올/물=1/1 혼합 용매에 정제한 3% hydroxylamine을 녹여 용액을 제조한 후 이 용액내에서 10시간 동안 87℃에서 반응시킨다. 반응후 반응 생성물을 탈이온수로(이하 DDW라 칭함)여러번 씻고 향량이 될 때까지 진공 오븐에서 감압 건조한후 무게를 측정하였다.

CHN 원소 분석 : PP-AN membrane의 그라프트 화율 및 아미드 옥심화율을 계산하기 위하여 Yanaco CHN Coder MT-3 EA를 사용하였다. 운반 기체로 헬륨을 사용하였으며 유속을 180ml/min.로 하였다. 또한 산소의 유속은 15ml/min.였으며 완전 연소후 연소 가스를 흡수관에 흡수시켜 분석하였다.

FT-IR Spectroscopy : 다공성 PP membrane의 구조를 확인하기 위하여 Perkin Elmer CO. FT-IR Model 1750 Spectrophotometer를 사용하였으며 파장범위 4000cm⁻¹~5000cm⁻¹, Scan time 32로 하여 Spectrum 분석하였다.

다공도 측정 : 반응 전후의 시료의 다공도의 변화 및 pore 반경등을 알아보기 위하여 Mercury Porosimeter로 수은 압입법에 의해 측정하였다.

우라늄 흡착량실험 : 합성한 시료의 pH에 따른 우라늄 흡착량을 알아보기 위하여 Table 2와 같이 제조한 인공해수¹⁴ 일정량에 0.1g의 시료를 넣고 교반하면서 항온조 내에서 일정한 온도(25℃)로 유지하고 흡착 실험을 행하였다. 이때 NaOH로 해수와 같은 이온강도를 유지하였으며 용액의 pH는 KOH, HCl 및 탄산수소나트륨으로 조절하였다.

시료의 우라늄이온 투과실험¹⁵ : 합성한 멤브레인의 우라늄 이온의 투과정도를 알아보기 위하여 자체 제작한 용량 250ml의 교반가능한 두개의 cell 사이에 KOH 처리한 유효 단면적 25cm²의 멤브레인을 넣고 한쪽 cell에 농도 100mgU/m³ 우라늄용액을 넣고 다른쪽 cell에는 동일량의 acetic acid/sodium acetate 평형 용액으로 채운후 교반하면서 일정한 시간 간격으로 양쪽 cell로부터 일정량의 시료를 채취하면서 투과실험을 하였다. 한편 실험후 막을 분리하여 1N H₂SO₄ 용액으로 탈착 실험을 행하였다.

SEM 관찰 : Trunk polymer, graftmer, 아마이드 옥심형 멤브레인 및 우라늄 이온이 흡착된 아마이드 옥심형 멤브레인 내에 우라늄 이온의 분포 상태등 표면 변화를 관찰하기 위하여 시편을 홀더에 붙인뒤

ion sputter내에서 Au target로 피복시킨후 Akashi Model ISI-130의 SEM을 이용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

Amidoxime형 PP-AN 멤브레인의 합성

방사선 조사 방법으로 다공성 PP-AN 멤브레인을 합성하기 위하여 trunk polymer를 전자 가속기로 조사한 후 AN을 그래프트 공중합 시키고 hydroxylamine 용액 처리하여 아마이드옥심화 하였다. Hori^{15,16} 와 L. Astheimer¹⁷ 등은 해수로부터 우라늄을 분리하기 위하여 poly(acrylamidoxime) 수지를 합성하였는데 이들은 hydroxylamine 용액으로 수지를 아마이드옥심화하면 부반응으로 hydroxamic acid, carboxylic acid 및 환상 고리화합물등 부반응이 생성된다고 하였는데 본 연구에서도 이들 연구 결과를 토대로 Fig. 2와 같은 부반응을 고려한 반응 메카니즘으로 아마이드 옥심형 PP-AN 멤브레인을 합성하였다. Fig. 2의 반응 메카니즘을 살펴보면 I의 P-PP mem-

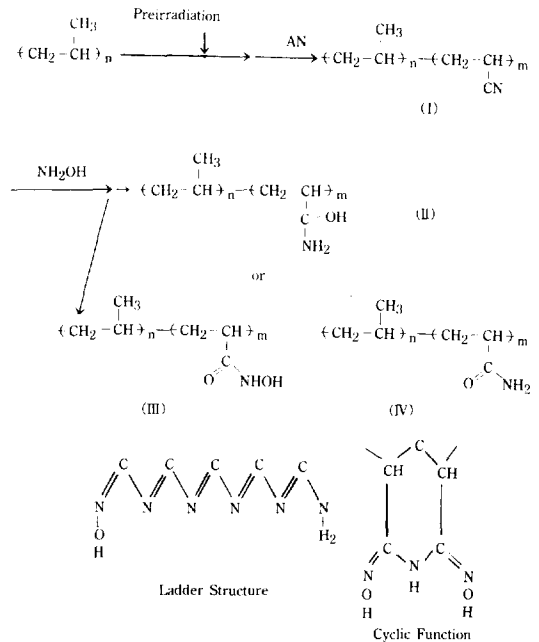


Table 2. Preparation of Artificial Seawater

Salts	Molecular Weight	Solubility (g/dm ³)
NaCl	58.44	23.926
Na ₂ SO ₄	142.04	4.008
KCl	74.55	0.738
NaHCO ₃	84.01	0.196
MgCl ₂ · 6H ₂ O	203.33	10.831
CaCl ₂ · 2H ₂ O	147.02	1.519

Fig. 2. The functional groups formed by the first and secondary reactoins.

brane은 방사선 조사에 의해 3차 탄소가 활성화 되고 여기에 AN을 그래프트시키면 II의 그래프트 공중합체 멤브레인이 된다. 여기에 정제한 hydroxylamine 용액으로 처리하면 III의 아미드 옥심형 멤브레인이 생성되고 부반응으로 IV V의 구조도 생성되며 이들은 다음에 설명하게 될 IR 스펙트럼으로 확인할 수 있었다. 한편 이러한 반응 메카니즘에 의해 합성한 시료의 반응시간에 따른 그래프트 전환율 및 아미드 옥심화율을 무게 증가에 따라 다음 식에 의해 계산하였다. 이때 아미드 옥심화율은 부반응을 고려하여 계산해야 하나 본 연구에서는 부반응만을 정량할 수가 없어 단지 총 무게 증가에 따른 아미드 옥심화율을 계산하였다.

$$\text{Degree of grafting} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Amount of amidoxime groups} \\ = \frac{[(W_2 - W_1)/33]}{W_2} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{Conversion in amidoximation} \\ = \frac{[(W_2 - W_1)/33]}{[(W_1 - W_0)/53]} \times 100 \end{aligned} \quad (3)$$

W_0 = Weight of trunk polymer

W_1 = Weight of PP-AN graft copolymer

W_2 = Weight of amidoxime containing PP-AN membrane

33 = Molecular weight of NH_2OH

53 = Molecular weight of acrylonitrile

식 (1), (2), (3)에 의해 계산한 값이 Table 3에 나타나 있다.

Table 3에서 보는바와 같이 다공도가 각각 38%, 45%인 시료의 반응 시간에 따른 그래프트율, 아미드옥심화율 및 아미드 옥심화 양은 시간이 지남에 따라 증가하였으며 다공도가 큰 시료의 수율이 더 좋았는데 다공도 38%인 시료의 그래프트율은 57.5%~87%였으며, 아미드옥심화율은 42.5%~70.6%였다. 또한 다공도 48% 시료의 그래프트율은 63.2%~96.0%이었고 아미드 옥심화율은 46.8%~85.5%이었다. 이렇게 다공도가 클수록 수율이 증가하는것은 반응시 표면적이 커서 trunk polymer와 모노머가 접촉할 수 있는 반응면적이 크기 때문인데 이는 Saito¹³ 등의 연구 결과와도 잘 일치하였다. 한편 원소분석을 통하여 부반응에 의한 수율변화를 알아보기 위하여 질소 함량의 증가에 따른 수율 변화 및 시아노 기의 아미드 옥심 전환율을 계산한 결과가 Table 4에 나타나 있으며 Table 4에서 보는바와같이 무게 변화를 토대로 계산한 전환율 보다 낮게 나타났는데 이는 Hori^{15,16} 등의 연구 결과 처럼 아미드 옥심화 반응시 가수분해 등에 의해 생성되는 환상 화합물, hydroxamic acid, 산 아미드 및 carboxyl 기와 같은 부반응이 생성되어 아미드옥심화 반응시 실제 CN기에 도입되는 질소 함량이 낮기때문이라 생각되었으며, Fig. 8의 IR 스펙트럼을 측정해본 결과 1700cm^{-1} 부근에서 carboxyl기가 나타나는 것으로 보아 아미드옥심화 반응시 부반응생성물을 정성적으로 확인할 수 있었다. 그러나 순수한 아미드 옥심기를 가진 생성물만을 분리할 수 없어 Table 3,

Table 3. Degree of Grafting, Conversion of Amidoxime and Amount of Amidoxime with Relation to Grafting Reaction Time(200KGy)

Sample	C-2400 38% Porosity			C-2502 45% Porosity		
	Time (hr)	Degree of Grafting (%)	Con. of Amidoxime (%)	Amt. of Amidoxime (mole/g)	Degree of Grafting (%)	Con. of Amidoxime (%)
1	57.5	42.53	2.94×10^{-3}	63.2	46.78	3.55×10^{-3}
2	72	47.53	3.05×10^{-3}	83.5	74.19	4.60×10^{-3}
3	74	62.75	4.31×10^{-3}	84.2	79.82	5.61×10^{-3}
5	88	70.58	5.17×10^{-3}	96.0	85.53	6.27×10^{-3}

(* time : grafting reaction time)

Table 4. C. H. N. Ratios of Amidoxime Containing PP-AN Membrane

Sample	Graft Reaction Time (hr)	C (%)	H (%)	N (%)	Total (%)	Amidoxime (%)
Original		78.24	13.12	0.00	91.36	—
C-2400	1	68.35	11.68	9.25	89.28	20.0
	2	61.79	10.66	12.61	85.06	22.5
	3	60.97	10.47	13.14	84.58	29.8
	5	58.93	10.17	13.94	83.04	33.5
C-2502	1	69.81	12.11	8.19	90.11	22.2
	2	61.82	10.64	12.66	85.12	35.2
	3	61.20	10.45	15.30	86.95	37.9
	5	57.34	9.94	15.21	82.49	40.6

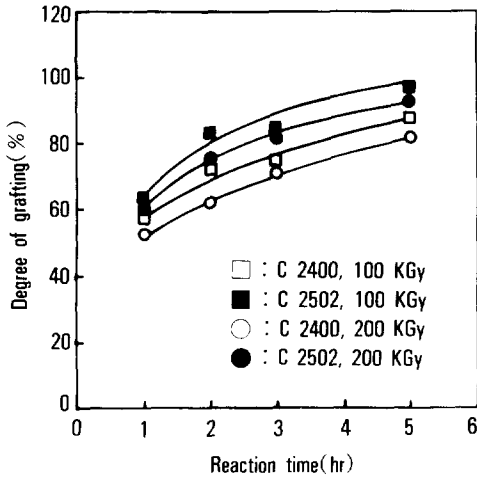


Fig. 3. Relationships between grafted polypropylene and reaction time according to the various preirradiations(100 KGy, 200 KGy).

Table 4에서 보는바와 같이 기존의 연구 결과 보다 수율이 높게 나타났는데 이는 수율 계산시 부반응을 고려하지 않고 생성물 전체의 양에 대한 수율을 나타냈기 때문이다. 따라서 이부분에 대한 연구는 앞으로 계속되어야 할 것으로 생각된다. 한편 Fig. 3은 Table 3의 반응시간과 그래프트율과의 관계를 나타낸 그림이다.

Fig. 4와 Fig. 5는 반응시간에 따른 아미드 옥심화율 및 아미드옥심화 양과의 관계를 나타낸 그림이다.

Fig. 4, Fig. 5에서 보는바와 같이 아미드 옥심화

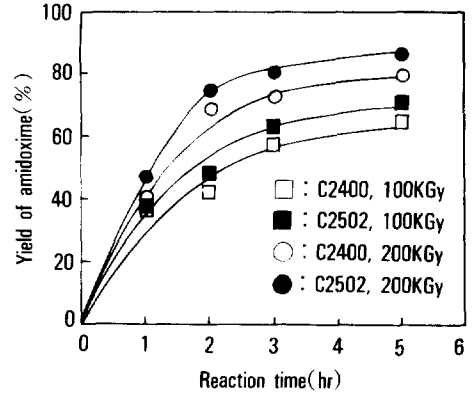


Fig. 4. Relationships between yield of amidoximation and reaction time ; preirradiation dose : 100KGy, 200 KGy.

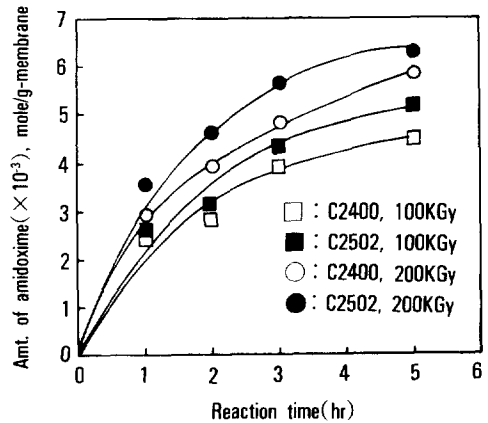


Fig. 5. Relationships between amount of amidoxime and reaction time according to the various preirradiations(100, 200KGy).

율은 다공도 38%인 경우 보다 45%인 경우가 더욱 크게 나타났으며 아미드 옥심화 양도 $2.94 \times 10^{-3} \sim 5.17 \times 10^{-3}$ mole/g, $3.55 \times 10^{-3} \sim 6.27 \times 10^{-3}$ mole/g 이었는데 이와같이 다공도에 따라 값이 증가하는 것은 앞에서 설명한 바와같이 그래프트율이 크면 클수록 trunk polymer내에 도입된 CN기의 양이 많아지므로 아미드 옥심화율도 증가하는 것으로 사료되었으며 그래프트율보다 수율이 낮은것은 부반응으로 일부 환상 화합물이 생성되고, 약간의 물이 존재하면 아미드 옥심기가 가수분해 되어 hydroxamic acid를 생성하고 더우기 관능기가 가수분해하면 산 아미드 및 carboxyl기가 생성되기 때문이라 생각된다.^{18, 19}

FT-IR Spectroscopy

합성한 시료의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR

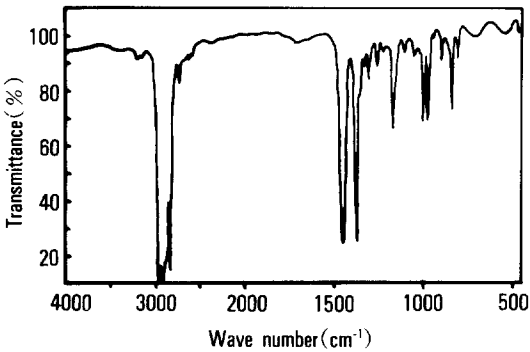


Fig. 6. FT-IR spectrum of porous polypropylene membrane.

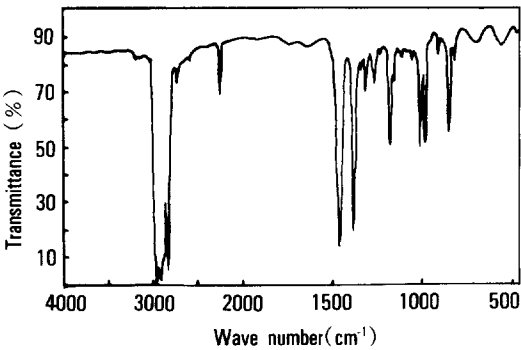


Fig. 7. FT-IR spectrum of porous polypropylene-acrylonitrile grafted copolymer membrane by preirradiation.

Spectrum 분석하였는데 그들의 결과가 Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8에 나타나 있다.

Fig. 6은 trunk polymer의 spectrum으로 Fig. 6에서 보는바와 같이 2872 cm⁻¹에서 CH₃에 의한 신축 진동 피크가 나타나 있으며 1435cm⁻¹에서 CH₂의 rocking deformation 피크, 1383cm⁻¹에서 CH의 피크가 나타나고 있는 것으로 보아 PP임을 확인하였다. 한편 Fig. 7은 그래프트 공중합체의 스펙트럼으로 그림에서 보는바와 같이 -CN의 신축 진동에 의한 피크가 2250cm⁻¹에서 강하게 나타나며 이들은 그래프트 정도에 따라 intensity가 변하는 것을 알 수 있었다. 또한 -CH₂에 의한 피크는 2800cm⁻¹, CH₂의 wagging deformation에 의한 피크가 1440cm⁻¹부근에서 나타나고 있다. 그리고 C-N의 신축진동에 의한 피크가 1380cm⁻¹, CN의 굽힘 진동에 의해 532cm⁻¹에서 나타나고 있는 것으로 보아 PP에 AN이 그래프트 되었음을 확인 할 수 있었다. Fig. 8은 아미드 옥심형 그래프트 공중합체의 spectrum이다. Fig. 8에서 보는바와 같이 hydroxylamine이 도입됨에 따라 CN기에 의한 피크가 나타나지 않았으며 이로부터 아미드 옥심화 반응시 시아노기가 거의 모두 아미드 옥심기로 전환되었음을 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 7에서 볼 수 없었던 3450cm⁻¹에서 -OH에 의한 피크가 강하게 나타나고 1640cm⁻¹에서 C=N기의 신축진동 피크가 나타나며, 1380cm⁻¹의 C-N 및 930cm⁻¹부근에서 =N-O-기에 의한 특성 피크가 나타나고

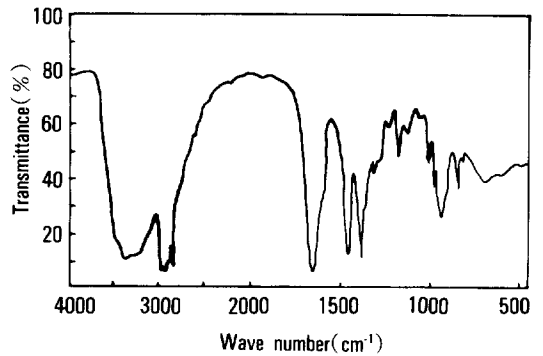


Fig. 8. FT-IR spectrum of amidoxime containing porous PP-AN membrane.

있는 것으로 보아 아미드 옥심화되었음을 확인 할 수 있었다.

다공도 측정

Fig. 8, Fig. 10은 다공도 38%, 45%인 trunk polymer와 그라프트된 시료 및 아미드옥심화된 멤브레인의 pore분포 변화를 알아보기 위한 그림이다.

그림에서 보는바와 같이 두 시료 모두 그라프트화 및 아미드옥심화됨에 따라 pore volume는 trunk polymer보다 감소하였으며 각각 $1.6 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg} \sim 0.8 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$, $1.3 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg} \sim 0.65 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ 으

로 반응이 진행됨에 따라 약 50% 정도 감소하였다. 이와같이 다공도가 감소하는 원인은 반응시 trunk polymer network이 팽윤되기 때문이라고 생각되었으며 아미드옥심형 멤브레인이 가장 낮은 다공도를 가지는 것은 hydroxylamine기가 도입됨에 따라서 pore의 간격을 더욱 좁혀주기 때문이라고 생각되었는데 다음에 설명할 SEM 사진을 통해서 그들의 결과를 확인할 수 있었다.

시료의 pH에 따른 흡착량

아미드 옥심형 PP-AN 그라프트 분리막을 이용한 해수로 부터의 우라늄을 분리하는데 있어 pH의 영향에 따른 우라늄 흡착량을 알아보기 위하여 본 연

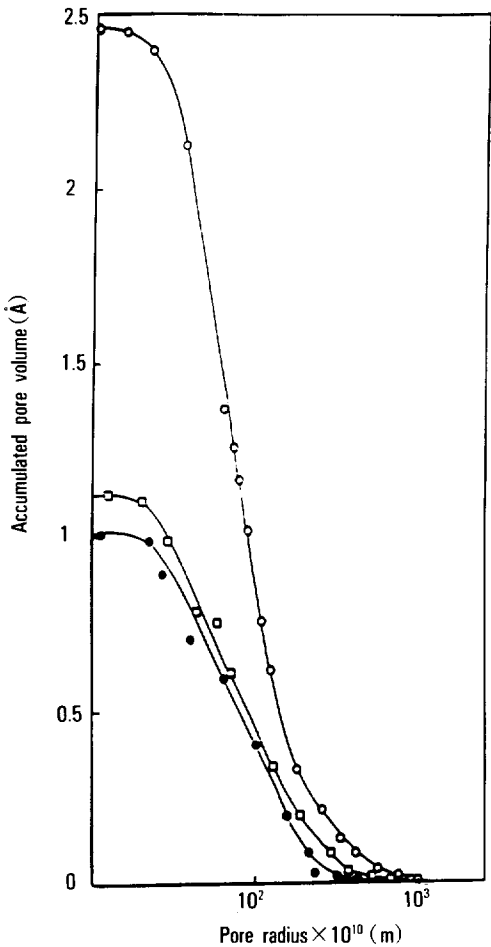


Fig. 9. Pore volume distribution of the starting film and the amidoxime membrane : (○) starting membrane, (□) PP-AN graft membrane, (●) ACM C-2400.

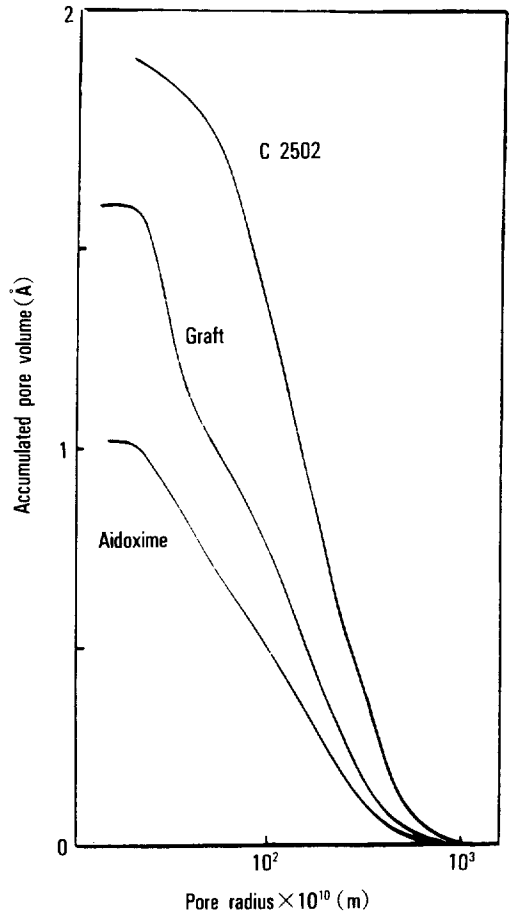


Fig. 10. Pore volume distribution of the starting film and the amidoxime membrane.

구에서는 0.1N HCl 및 0.1N NaOH 표준용액으로 pH를 2~10 범위로 조절하고 25°C에서 회분식으로 우라늄 이온의 흡착실험을 행하였는데 그 결과가 Fig. 11에 나타나 있다.

Fig. 11에서 보는바와 같이 아미드 옥심형 분리막에 대한 우라늄 이온의 흡착량은 다공도에 관계없이 산성 영역인 pH6까지는 증가하다가 알칼리 영역에서는 다시 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 pH6-pH7에서의 최대 우라늄 흡착량은 두시료 모두 거의 2.41mole/kg이었는데 이렇게 pH6-pH7에서 최대 흡착을 하는 이유는 아미드옥심형 분리막에 carboxyl기가 알칼리 처리된 우라닐 이온의 흡수에 의해 미반응된 CN기가 가수분해 되어 우라닐 이온과 착물을 형성하기 때문으로 생각되었다.^{15,20} 한편 pH4 이하 및 알칼리 영역에서 우라늄 이온의 흡착용량이 떨어지는 것은 산성 영역에서는 염산의 흡착에 의해 아미드 옥신기가 분해되기 때문이며 알칼리 영역에서는 mono-, di-, tricarbonat과 같은 보다 안정한 착물 이온이 형성되기 때문인데 이는 J. Okamoto²의 연구 결과와도 잘 일치하였다.

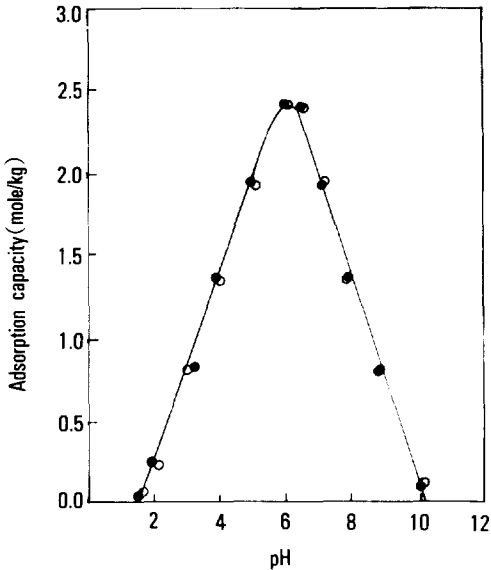


Fig. 11. Dependence of adsorption capacity on pH of membrane containing amidoxime group(AOM), : C2400, : C2502.

우라늄 이온 투과실험

멤브레인을 이용한 해수로 부터의 우라늄 분리에 있어 우라늄의 흡착뿐만 아니라 흡착 평형이 이루어졌을때 우라늄 이온의 멤브레인에 대한 투과성도 고려해야 한다. 따라서 본 연구에서도 이들의 결과를 알아보기 위하여 각 시료에 대한 우라늄이온 투과실험을 K. Saito¹⁵ 등의 방법으로 행하였는데 그 결과가 Fig. 12 및 Fig. 13에 나타나 있다.

K. Saito¹⁵ 등은 HDPE, LDPE 필름을 아미드옥

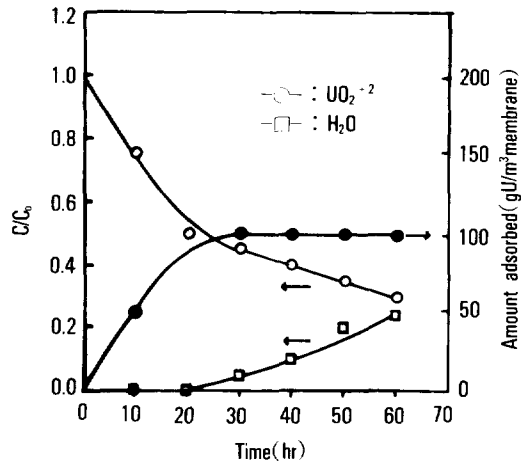


Fig. 12. Uranyl ion permeation through C2400 PP-AN membrane.

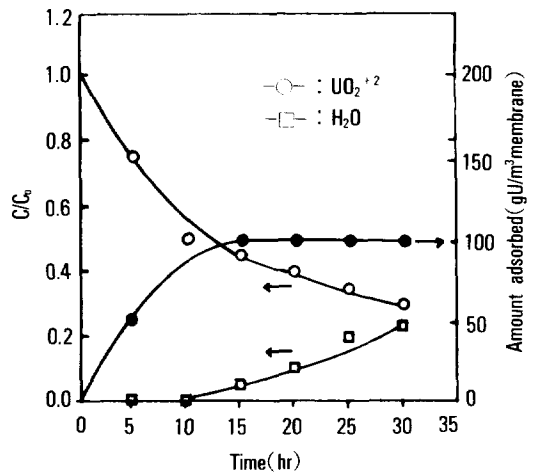


Fig. 13. Uranyl ion permeation through C2502 PP-AN membrane.

심화 하여 우라늄 이온에 대한 투과 실험을 행한 결과 아미드옥심 HDPE 보다 LDPE막이 우라늄 이온에 대한 투과성이 훨씬 우수하다고 하였는데 이는 두 trunk polymer의 결정성이 달라 우라늄 이온의 확산 속도에 영향을 미치기 때문이라고 밝힌바 있다. 따라서 본 연구에서도 이들 결과를 토대로 투과성 실험을 행한 결과 Fig. 12, 13에서 보는바와 같이 시간이 지남에 따라 초기에는 우라늄 이온이 투과하지 않고 아미드 옥심형 멤브레인에 흡착이 일어났으며 투과 시간은 trunk polymer의 다공도가 45%인 멤브레인이 약 10시간으로 다공도 38%의 멤브레인 보다 약 두배정도 빨랐고 이는 Saito¹⁵가 밝힌 결과의 trunk polymer가 LDPE인 멤브레인을 사용했을 때의 결과와 비슷하였다. 이렇게 투과속도에 차이가 있는것은 본 연구에서는 기재인 PP의 결정성이 차이가 없는 것으로 보아 단지 trunk polymer의 다공도의

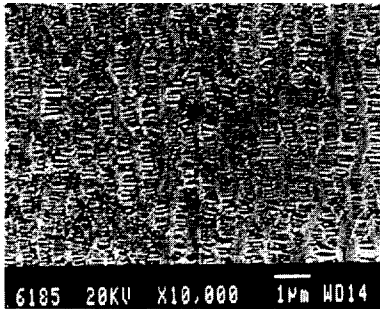
차이 때문으로 생각되었다.

따라서 멤브레인을 이용하여 해수로부터 우라늄을 효과적으로 분리하기 위해서는 기재의 다공도가 클수록 유리할 것으로 판단되었다. 그러나 본 연구 결과에서 투과속도가 10시간으로는 고농도 용액에서 분리효과는 문제가 없으나 저농도 일경우에는 이를 실용화 하기 위해서 앞으로 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

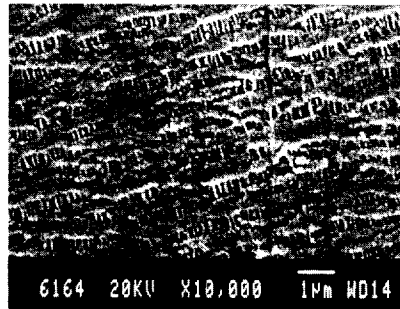
SEM 사진 관찰

Photo 1과 Photo 2는 각 시료의 pore 분포 및 우라늄 이온의 분포 상태를 알아보기 위하여 10,000배로 확대하여 관찰한 SEM사진이다.

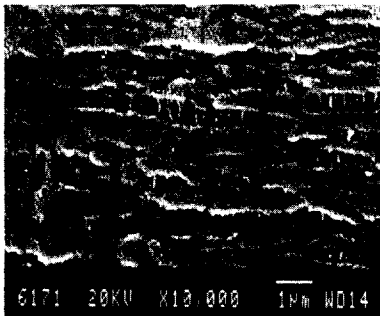
사진에서 보는바와 같이 trunk polymer는 두시료 모두 일정한 pore를 관찰할 수 있었으며 AN 모노머가 그라프트 됨에따라 그들의 pore가 작아졌고 또한 아미드 옥심화된 시료에 우라늄이 흡착된 시료의



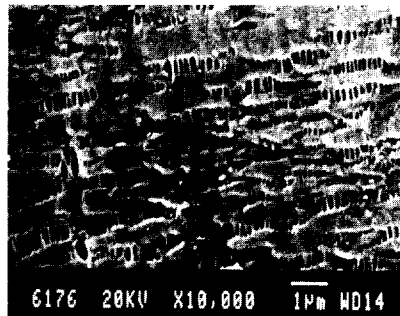
(a) Trunk polymer (C 2502)



(b) PP-AN graft copolymer(C 2502)

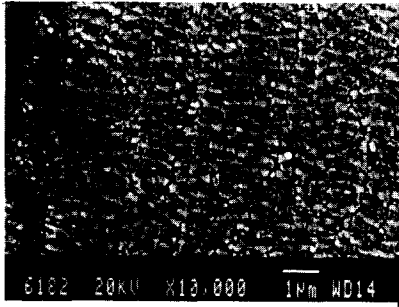


(c) Amidoxime membrane(C 2502)

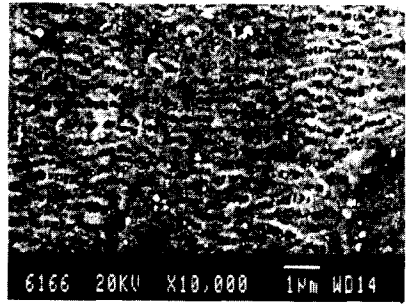


(d) Uranium loading(C 2502)

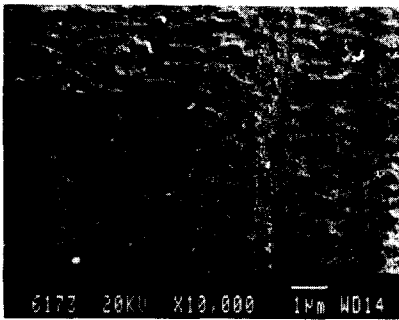
Photo 1. SEM of 45% porous amidoxime containing PP-AN membrane.



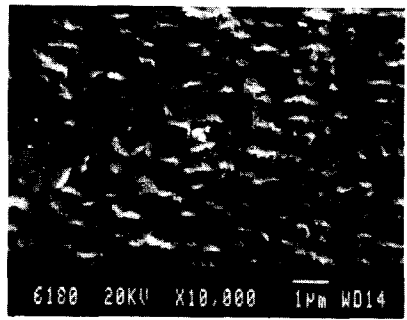
(a) Trunk polymer(C 2400)



(b) PP-AN graft copolymer(C 2400)



(c) Amidoxime membrane(C 2400)



(d) Uranium loading(C 2400)

Photo 2. SEM of 38% porous amidoxime group containing PP-AN membrane.

SEM 사진에서는 우라늄 이온이 각 아미드 옥심기에 고루 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었고 이들의 결과는 앞에서 설명한 다공도 측정 결과와도 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

결 론

방사선 전조사 방법에 의해 아미드 옥심형 PP membrane을 제조하는데 있어 PP membrane에 AN을 그래프트 공중합하였다. hydroxylamine을 사용하여 아미드 옥심형 그래프트 공중합체를 제조하였고 그들의 구조를 FT-IR spectroscopy로 확인하였다. 또한 식 (1), (2) (3)으로 각 시료의 그래프트율과 아미드 옥심화율을 계산한 결과 그래프트율은 각각 최대 88%, 96% 아미드옥심화율은 70.6%, 85.5%로 다공도가 클수록 증가하였다. 한편 조사선량이 증가함에 따라 수율도 증가하였다. FT-IR spe-

ctrum으로 시료의 구조를 확인한 결과 시간기에 의한 피크가 2250cm^{-1} 에서 나타나고 OH 및 $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}$ 피크가 각각 3450cm^{-1} , 1540cm^{-1} , 및 930cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 그래프트 및 아미드 옥심화되었음을 확인하였다. 또한 시료의 다공도 측정결과 그래프트 및 아미드 옥심화됨에 따라 pore volume이 약 50% 감소하였으며 SEM 사진을 통해서도 확인하였다. 흡착실험결과 pH6-pH7에서 최대 흡착량을 나타내었고 2.41mole/kg 이었으며 본 연구에서는 pH 6-pH7 범위가 우라늄 분리의 최적조건임을 알았다. 투과성 실험결과 흡착평형시까지의 투과되지 않았으며 흡착 평형이 이루어진 후 부터 투과가 일어났고 투과 속도 및 투과량은 선형적으로 증가하였으며 흡착 평형후 우라늄 이온의 투과 속도등을 개선한다면 본 연구에서 사용한 아미드옥심형 PP-AN 멤브레인은 해수로 부터 우라늄 분리에 적합하다는 것을 알았다.

감사의 글 : 본 연구는 1989년도 문교부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Omichi, A. Katakai, T. Sugo, and J. Okamoto, *Sep. Sci. & Technol.*, **20**, (2&3), 163 (1985).
2. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. of Appl. Polym. Sci. & Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
3. H. Omichi, A. Katakai, T. Sugo, and J. Okamoto, *Sep. Sci. & Tech.* **21**, 563 (1986).
4. H. Omichi, A. Katakai, T. Sugo, and J. Okamoto, *Sep. Sci. & Tech.* **21**, 299 (1986).
5. S. Katoh, K. Sugasaka, K. Sakane, N. Takai, H. Takahashi, Y. Umezawa, and T. Itagaki, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1449, 1455 (1982).
6. H. Omichi, A. Katakai, T. Sugo, and J. Okamoto, *Sep. Sci. & Tech.* **22**, 1313 (1987).
7. C. Bernido, H. Omichi, A. Katakai, and J. Okamoto, *Sep. Sci. & Tech.*, **23**, 35 (1988).
8. H. Omichi, A. Katakai, and J. Okamoto, *Sep. Sci. & Tech.*, **23**, 2445 (1988).
9. Fu. Wentong, L. Bingkun et al., *Haiyang Xuebao (Zhong Wenban)*, **8**, 701 (1986).
10. V. S. Soldatov, G. I. Sergeev, and R. V. Martsinkevich, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, **28**, NOOI, 1009-1010 (1984).
11. *Ibid*, **61**, 1, 46 (1988).
12. M. Marhol, Ion-Exchangers in Analytical Chem. Part 1, Mir, Moscow, (1985), p92.
13. K. Saito, T. Hori, and S. Furusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *Ind. Eng Chem. Res.*, **26**, 1977 (1987).
14. K. Saito and T. Miyauch, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **19**, 145 (1982).
15. 項郷高信, 齊蘇恭一, 山田眞太, 高崎新太郎, 岡本次郎, JAERI-memo 61-393, 日本原子力研究所, 1986.
16. 堀陸博, 齊蘇恭一, 高崎新太郎, 項郷高信, 日化, **12**, 1792, 1986.
17. Hori et al, *Ibid*, 1017, 1987.
18. L. Astheimer, H. J. Schenk, E. G. Witte, and K. Schwochau, *Sep. Sci. & Technol.*, **18**, 307 (1983).
19. 加蘇俊作, 管坡和彦, 項郷高信, 岡本次郎, 日化, **9**, 1449 (1982).
20. K. Saito, S. Yamada, S. Fursaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. of Mem. Sci.*, **34**, 307 (1987).