

## 방사 방법을 이용한 해수로 부터 우라늄 분리를 위한 복합재료 섬유흡착제의 제조(1)

황택성\* · 황의환\*\* · 박정기

충남대학교 화학공학과

\*국립 천안공업전문대학 공업화학과

\*\*한국과학기술원 화학공학과

### The Preparation of Composite Fiber Adsorbents for Separation of Uranium from Seawater by Spinning(1)

Taek-Sung Hwang\*, Eui-Hwan Hwang\*\* and Jung-Ki Park

Dept. of Chemical Eng., Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

\*Dept. of Industrial Chemistry, Cheonan National Technical College, Cheonan 330-240, Korea.

\*\*Dept. of Chemical Eng., KAIST, 373-1 Kusung Dong Yousung-Ku, Taejeon 305-701, Korea

초 록 해수로 부터 우라늄 분리를 위한 아미드옥심형 섬유복합재료 흡착제를 제조하였고, IR, 팽윤도 실험, CHN 원소분석, SEM, 및 흡착능 실험을 통하여 그 특성을 알아보았다. AN-TEGMA 및 AN-TEGMA-DVB 공중합체의 팽윤율과 수율은 가교제의 함량이 증가할 수록 감소하였으며, 수율은 AN-TEGMA 공중합체의 경우 85-92%였고 AN-TEGMA-DVB 공중합체는 82-88%였다. 다공도도 가교제의 함량이 증가할 수록 감소하였으며 AN-TEGMA-DVB 공중합체가 AN-TEGMA 공중합체보다 작았다. 또한 전자현미경 관찰 결과 제조한 섬유 복합재료 흡착제의 표면에 흡착제가 고루 분포되어 있는 것을 확인하였고, 흡착제의 최적 첨가량은 40wt%이었다. 섬유복합재료 흡착제의 우라늄 흡착량은 pH 8 부근에서 최대 였으며, 해수의 pH가 8.3임을 감안할 때 해수 우라늄 분리에 적합한 소재임을 알 수 있었다.

**Abstract** Amidoximated composite fiber adsorbents were prepared for separation of uranium from seawater and characterized by various instrumental techniques, such as IR spectroscopy, CHN elemental analyzer and SEM. The swelling ratios and yields of the AN-TEGMA and AN-TEGMA-DVB copolymers were decreased with an increase in crosslinking agents, such as DVB and TEGMA composition. The yield of 85-92% and 82-88% of AN-TEGMA and AN-TEGMA-DVB copolymers respectively were found. The porosity was also decreased with increase in crosslinking compositions, and it was found that the AN-TEGMA-DVB porosity copolymers were smaller than the value of AN-TEGMA copolymer. We investigated that the adsorbent with the composite fiber adsorbents were well dispersed on the surface of its by SEM. The optimum contents of containing adsorbent in the copolymer was 40 weight percent. The capacity of uranyl ion through the composite fiber adsorbent containing the amidoxime group was maximized a pH level of 8. Also, it was found that the synthesized composite fiber adsorbent was good material, due to a pH level of 8.3 of seawater, for separation of uranyl ion from seawater.

### 1. 서 론

최근 원자력 산업의 발전과 더불어 관심이 집중되고 있는 분야가 해수중의 우라늄이다. 해수중에는 농도가 약  $3.3 \mu\text{g}/\ell$  인 우라늄이 45

억톤 정도 차이온의 형태로 용존되어 있다<sup>1~5)</sup>

그러나 해수중에는 우라늄외에 약 80여종의 다른 원소가 우라늄보다 고농도로 용존되어 있어 우라늄만을 선택적으로 분리회수기 위해서는 고도의 분리기술과 고기능성 소재의 개

발이 필수적이다.

지금까지 알려진 해수로부터 우라늄을 회수하는 방법으로는 우라늄이온과 함께 침전시키는 공침법<sup>6)</sup>, 부선법<sup>7)</sup>, 용매 추출법<sup>8)</sup>, 생물 농축법<sup>9)</sup> 및 이온교환 흡착법 등이 있다<sup>10, 11)</sup>. 이들 방법중 이온교환 흡착법이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있으며 따라서 이분야의 연구가 활발히 진행되고 있다.

흡착법에 사용되는 흡착제는 해수중의 우라늄에 대한 높은 선택성과 흡착속도를 갖고 물리적 강도, 화학적 안정성 및 내구성이 우수해야 하며, 가격이 저렴한 용리제로서 쉽게 용리되고, 다른 금속이온과 분리용리가 가능해야 된다. 그리고 흡착제는 값이 저렴하고 대량생산과 안정된 공급이 가능해야하며, 흡착 장치를 결정하는 주요 인자로서 흡착제의 형상이 변형가능하고 흡착제 체적당의 흡착성능, 즉 흡착속도 및 흡착용량이 우수해야 한다.

지금까지 알려진 흡착제로는 무기계 흡착제와 유기계 흡착제가 있는데, 무기계는 흡착성은 뛰어나나 brittle하여 성형이 어렵고, 기계적 마모저항 및 산에 대한 저항성이 약한 단점을 지니고 있다<sup>12~14)</sup>.

한편 유기계 흡착제는 무기계 흡착제의 단점을 보완한 것으로 멤브레인계와 비드형 이온교환수지가 알려져 있으나 이들 또한 내구성에 문제점이 있다.

Egawa<sup>15)</sup> 등은 해수중의 우라늄을 선택적으로 분리하기 위하여 킬레이트수지를 합성하여 아미드옥심화 한후 해수우라늄 분리 실험을 한 결과 기존의 수지보다 우수한 우라늄 선택 흡착특성이 있다고 보고하였다.

또한 Omichi<sup>16)</sup> 등은 Co<sup>60</sup>  $\gamma$ -선을 이용하여 poly(vinylacetate)를 전조사한 후 acrylonitrile을 그래프트 공중합하여 수지를 합성한 후 아미드옥심형수지를 제조하여 해수중의 우라늄 분리 실험을 한결과 우수한 흡착 분리 특성이 있으며 이온교환수지 보다 내구성이 뛰어나다고 보고한바 있다. 그러나 이들은 관능기 도입의 한계와 해수중의 오니등에 의한 멤브레인 기능의 상실등 문제점이 있다.

최근 일본에서는 이러한 단점의 개선 방법으로 기계적 물성이 우수한 섬유와 우라늄 선택 흡착성이 있는 관능기를 가진 수지를 결합

시킨 섬유 복합재료 흡착제가 연구되고 있으나 이들 또한 장기적인 사용시 matrix와 흡착제가 분리되어 내구성에 문제가 있다<sup>17)</sup>.

따라서 본 연구에서는 이들의 단점을 개선한 새로운 기능성 복합재료 흡착제를 가교도를 달리하여 합성하였으며, 이들의 최적 합성 조건과 구조확인 및 물성을 규명하였다. 또한 합성된 수지를 첨가한 섬유 복합재료를 방사법으로 제조하였고 이들의 물성과 해수우라늄의 흡착성능을 조사하였다.

## 2. 실험

### 실험재료

Acrylonitrile(이하 AN이라 칭함)은 일본 Wako 사의 순도 99%의 특급 시약을 사용하였으며, divinylbenzene(이하 DVB라 칭함)은 Merck사 제품으로 농도 50%이었으며, tetraethylenegly coldimethacrylate(이하 TEGMA라 칭함)는 순도 99.9%의 Merck사제였다. polypropylene(PP)은 (주)럭키( $\overline{MW}=100,000$ , 밀도(D=0.959), 인장강도 300kg/m<sup>2</sup> 제품을 사용하였다. 한편 hydroxylamine.hydrochloride(NH<sub>2</sub>OH.HCl)(이하 HA라 칭함)는 일본 Wako사의 제품으로 순도 99%였으며, uranyl nitrate는 영국 BDG화학(주)의 6수화물 일급시약을 정제없이 탈이온수에 용해하여 사용하였다. 기타 시약은 상용의 정제방법에 따라 정제하거나 고순도의 시약을 정제없이 사용하였다.

### 수지의 합성<sup>11)</sup>

모노머와 부원료를 반응기에 넣고 현탁중합 및 에멀존중합 방법으로 공중합하였다. 이때 공중합체내에 ester기의 조성이 10~40% 되도록 AN모노머를 공급하였으며 DVB의 양을 AN에 대해 0-2wt%되게 조절한 후 입도를 최소화하기 위해 반응물을 고주파수의 진동교반기를 사용하여 교반하면서 질소분위기에서 중합하였다. 이때 반응시간은 5-7시간 이었으며, 중합온도는 80°C이었다. 중합후 반응 생성물을 감압여과하고 메탄올로 씻은 다음 진공오븐내에서 입자간의 불필요한 응집을 막기 위해 가열없이 건조하여 시료를 합성하였다.

### 아미드옥심화

메탄올/물=1/1 혼합용매로 희석한 3% HA를 사용하여 1L 삼구플라스크내에서 반응

온도 87°C로 질소기류하에서 10시간 동안 반응시켰으며 반응생성물을 여과하고 탈이온수로(이하 DDW라 칭함) 여러번 씻은 다음 항량이 될때까지 진공 감압 건조하여 아미드옥심화 하였다.

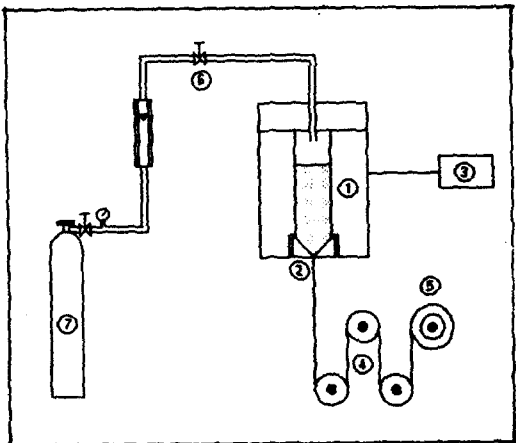
**섬유의 방사**

아미드옥심형 흡착제를 PP 수지와 extruder에서 배합비를 달리 하여 혼련한 후 펠렛을 제조하여 Fig. 1과 같은 방사장치의 용융로에 넣고 220°C로 가열하여 녹인 다음 직경 1.3mm, L/D가 3.8인 노즐로 권취 속도를 모두 5m/min로 하여 질소 가압하에서 방사, 연신하여 섬유를 제조하였다. 이때 첨가제의 양은 PP에 대해 10wt%~40wt% 이었으며, 방사온도는 배합비가 각각 10~20wt%인 경우 190°C로 하였고, 30~40wt%의 경우는 200°C로 하여 방사하였다.

**팽윤율 측정**

공중합체 및 섬유복합재료의 methylal용매와, 물, 용매내에서의 팽윤율을 알아보기 위하여 10ml 메스실린더에 건조시료 0.5g을 넣어 그 부피를 읽고 여기에 시료가 충분히 잠길 수 있도록 일정량의 용매를 넣은 다음 상온에서 시간의 변화에 따라 변화되는 시료의 팽윤선의 부피를 읽어서 다음 식에 의해서 용매에 따른 팽윤율을 구하였다.

$$* \text{팽윤율} = \frac{\text{팽윤된 수지의 부피} / \text{건조수지의 부피}}{\dots}$$



① Furnace ② Nozzle ③ Temperature Programmer  
④ Guide Roller ⑤ Take-up Roller ⑥ Pressure Gauge  
⑦ Nitrogen Gas

Fig. 1. The Scheme of Melt Spinning Apparatus

**흡-탈착시험**

흡착량은 1N NaOH 용액내에서 12시간 동안 처리한 흡착제로 pH를 변화시키면서 행하였고 탈착시험은 1N 황산수용액을 용리제로 하고 유속을 10ml/min.로 하여 일정길이의 칼럼을 이용하여 행하였다.

**시료분석**

Perkin Elmer Co. FT-IR Model 750 spectrometer로 흡착제와 섬유 복합재료의 구조를 확인하였으며, 일본 柳本製作所製 Yanaco CHN Coder MT-3EA 원소분석기를 이용하여 흡착제의 조성을 측정하였다. 또 흡착제의 다공도 변화를 Model 4209 Mercury Porosimeter로 측정하였으며, 흡착제의 방사시 열안정성을 알아보기 위하여 Model Dupont-1090 TGA를 이용하여 측정하였다. 또한 섬유복합재료 흡착제의 인장강도를 Model 4201 Instron으로 측정하였고, 흡착제의 morphology 및 섬유내 흡착제의 분포상태를 알아보기 위하여 Akashi Model ISI-BO 전자현미경으로 관찰하였다. 한편 Jovin-Yvon ICP-AES로 우라늄의 흡-탈착량을 분석하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**수지의 합성**

우라늄 이온에 대한 선택 흡착성이 있는 아미드옥심형 이온교환 수지를 Sugasaki<sup>18)</sup> 방법에 따라 가교제로 TEGMA, DVB 모노머를 사용하여 아크릴로니트릴과 공중합하여 합성하였으며 이때 반응조건은 Table 1과 같다.

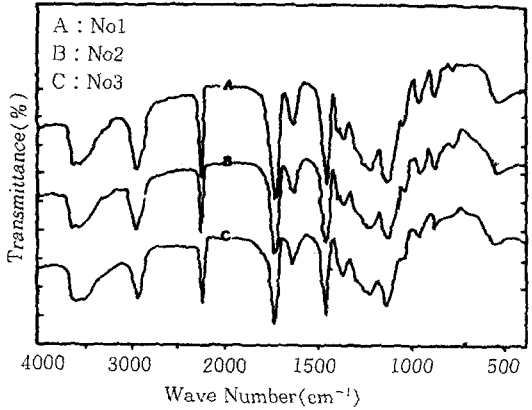


Fig. 2. FT-IR Spectra of AN-TEGMA and AN-TEGMA-DVB Copolymers

Table 1. Synthetic Condition and Properties of AN-TEGMA-DVB Copolymers by Suspension and Emulsion Polymerization (\*S : Suspension, \*\*E : Emulsion)

Exp. No	Mole ratios of Monomer			Duration (hr)	Polymerization Method
	Acrylonitril	TEGMA	Divinylbenzene		
1	1.00	0.10	0.000	5	S*
2	1.00	0.15	0.000	5	S
3	1.00	0.40	0.000	5	S
4	1.00	0.10	0.003	7	E**
5	1.00	0.10	0.020	7	E
6	1.00	0.10	0.030	7	E

Table 2. Relationship Between Degree of Crosslinking and Water Content of AN-TEGMA and AN-TEGMA-DVB Copolymers

Exp. No	Mole ratios of Monomers(mole)			Water Content (wt%)	Yield(%)
	AN	TEGMA	DVB		
1	1.00	0.10	0.000	69.4	92
2	1.00	0.15	0.000	68.1	90
3	1.00	0.40	0.000	60.5	85
4	1.00	0.10	0.003	66.3	88
5	1.00	0.10	0.020	64.5	84
6	1.00	0.10	0.030	59.4	82

Table 1의 조건에 따라 합성한 AN-TEGMA-DVB 공중합체의 합성 유무를 확인하기 위하여 측정된 FT-IR 스펙트럼이 Fig. 2에 나타나 있다.

Fig. 2에서 보는바와 같이 3540cm<sup>-1</sup> 부근의 TEGMA의 -OH에 의한 신축진동 피크와, 2800-3000cm<sup>-1</sup> 부근의 C-H 신축진동 피크가 나타나며, 2224cm<sup>-1</sup>에서 AN의 -C=N기에 의한 특성 피크가 나타나고, 1631cm<sup>-1</sup>에서 -COO에 의한 특성 피크와, 1300-1600cm<sup>-1</sup> 부근의 DVB중의 페닐기에 의한 피크가 나타나는 것으로 보아 AN-TEGMA-DVB 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

**함수량의 측정**

공중합체의 함수량은 중금속 흡착능에 중요한 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서도 공중합체의 함수량을 측정하였는데 Table 2에서 보는 바와 같이 가교도의 차이에 따른 함수량의 관계는 친수성 가교제인 TEGMA의 비가 증가할 수록 함수량은 감소하였다. 또한 AN-TEGMA-DVB 공중합체의 경우 함수량은 DVB의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며,

이때 수율은 TEGMA의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며 그 값은 85-92% 이었고, DVB 모노머의 양이 증가함에 따라 88-82%로 감소하였다.

**아미드옥심화**

AN-TEGMA-DVB 공중합체를 HA처리하여 아미드옥심형 수지를 합성하였는데 그들의 합성 메카니즘은 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 보는바와 같이 공중합체 중의 시안기에 HA의 아민기와 수산기가 결합하여 아미드옥심화 반응이 진행되었으며, 이들의 구조를 적외선 분광기로 확인한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다.

Fig. 4에서 보는바와 같이 아미드옥심화 반응이 진행됨에 따라 2224cm<sup>-1</sup>에서 시안기에 의해 나타나던 특성 피크의 강도가 감소하며 상대적으로 -OH 및 NH<sub>2</sub>기에 의한 피크가 3500 cm<sup>-1</sup> 부근에서 강하게 나타나고 아미드옥심화 전의 공중합체에서는 나타나지 않던 =N-O-의 특성피크가 936cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 것으로 보아 아미드옥심화 되었음을 확인할 수 있었다.

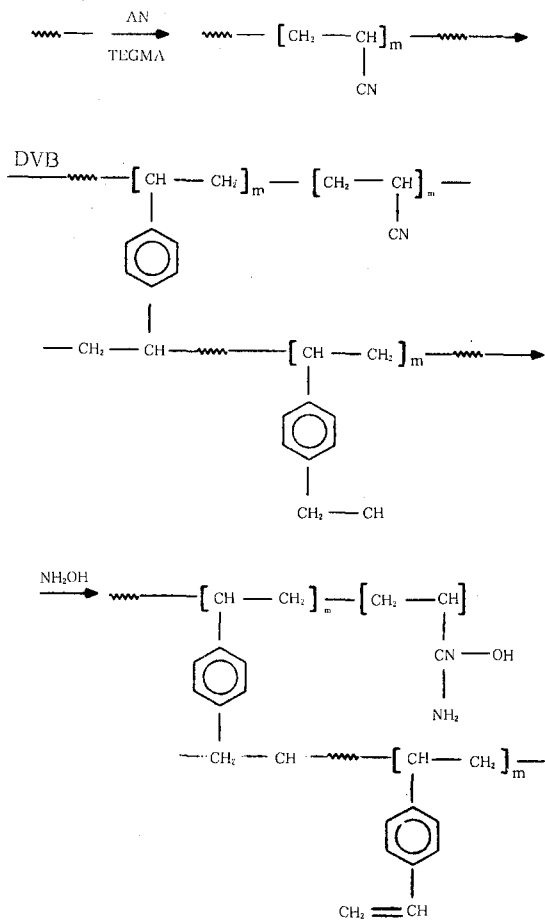


Fig. 3. Reaction Mechanism of AN-TEGMA-DVB Copolymers

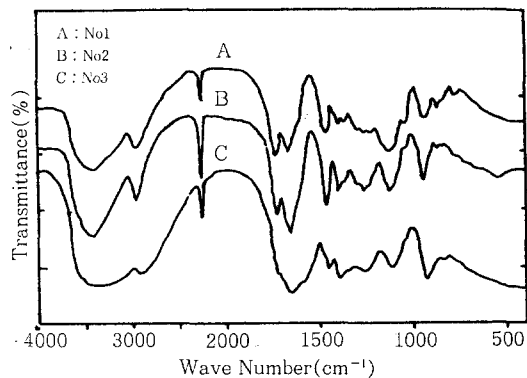


Fig. 4. FT-IR Spectra of Amidoxime Group Containing AN-TEGMA-DVB Copolymers

또한 Fig. 5에서 보는바와 같이 아미드옥심화 반응이 진행됨에 따라 2224cm<sup>-1</sup>의 특성피크의 intensity가 감소하고 반응전에는 나타나지 않던 -COOH기에 의한 피크가 1660cm<sup>-1</sup>

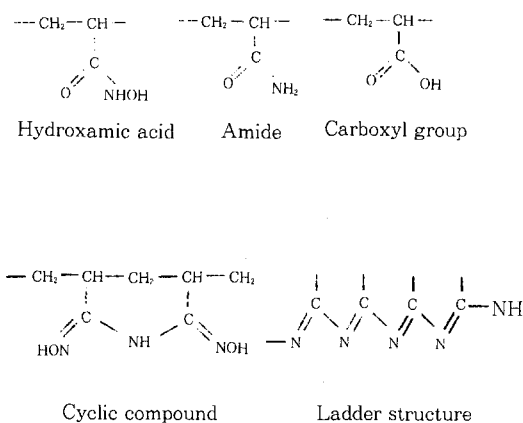


Fig. 5. The Functional Groups Formed by the Secondary Reaction

부근에서 나타나는 것으로 보아 아미드옥심화 반응 이외의 부반응이 일어남을 확인할 수 있었으며, 이들 부반응은 Hori<sup>19)</sup>와 Asthemier<sup>20)</sup> 등의 연구 결과와 같이 hydroxamic acid, carboxylic acid, 아미드기, 사다리꼴 구조 및 환상고리 화합물의 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

C.H.C.N. 元素分析

합성한 공중합체 중의 모노머조성비를 원소 분석결과로부터 계산한 값이 Table 3에 나타나 있다.

Table 3에 보는 바와 같이 공중합체내의 모노머의 조성비는 가교제인 TEGMA의 양을 변화하면서 합성한 공중합체(No. 1-3)의 경우 TEGMA의 함량이 증가함에 따라 m<sub>1</sub>/m<sub>2</sub>는 감소하였다. 조성비가 낮아지는 이유는 중합시 TEGMA가 AN에 비해 개시제에 의한 활성화도가 낮고 반응성비가 낮기 때문으로 사료되었다. 또한 DVB의 함량을 변화시켜 합성한 공중합체(No. 4-6)의 경우 조성비 m<sub>1</sub>/m<sub>2</sub>는 2.25-2.20으로 거의 변화가 없었으며 TEGMA를 변화시켜 합성한 공중합체의 반응성비 보다 크게 나타났는데 이는 Kobuke<sup>21)</sup> 등의 연구 결과처럼 DVB를 가교제로 하여 합성한 공중합체는 초기 반응시 DVB가 자축매 반응에 의해 자동가교화 되기 때문이라 하였는데 조성비의 값이 변화가 없는 것도 이와 같은 결과로 생각되었다.

한편 AN-TEGMA 공중합체와 AN-TEGMA-DVB공중합체의 아미드옥심화율을 C.H.N 분

Table 3. Molar Composition of AN-TEGMA and AN-TEGMA-DVB Copolymers

Exp. No	C (%)	H (%)	N (%) (m <sub>1</sub> )	O (%) (m <sub>2</sub> )	Mole Ratios (m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub> )
1	64.3	6.2	17.8	11.7	2.19
2	58.7	6.3	16.7	18.3	0.74
3	53.3	7.3	10.7	28.7	0.30
4	65.3	6.0	20.1	8.6	2.25
5	59.0	6.1	16.9	18.8	2.23
6	65.4	6.0	20.0	8.6	2.20

\*Calculation of Mole Ratios in Copolymer  $F_1 = m_1/M_1$ ,  $F_2 = m_2/M_2$ ,  $m_1/m_2 = F_1/F_2$

\*m<sub>1</sub>=N value of Exp. data

\*m<sub>2</sub>=O value of Exp. data

\*M<sub>1</sub>=Calculated N value in copolymer(2.7)

\*M<sub>2</sub>=Calculated O value in copolymer(2.2)

Table 4. Conversion of Amidoximated AN-TEGMA and AN-TEGMA-DVB Copolymers

Exp. No	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Conversion (%)
1	48.6	7.0	32.9	11.5	50.9
2	49.2	6.5	31.8	12.5	44.0
3	57.3	6.5	21.7	15.1	32.7
4	48.5	6.7	34.4	10.4	45.0
5	43.3	6.3	29.0	21.4	38.1
6	42.9	6.6	27.1	23.4	22.3

석 결과로부터 얻은 결과가 Table 4에 나타나 있다.

공중합체의 아미드옥심화율은 TEGMA 가교제만을 사용하여 합성한 공중합체(No. 1-3) 및 TEGMA, DVB 복합 가교제를 사용하여 합성한 공중합체 모두 가교제의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며 그양은 각각 50.9-32.7wt%, 45.0-22.3wt%이었다.

이렇게 수율이 감소하는 이유는 Hori<sup>19)</sup> 및 Saito<sup>22)</sup> 등이 주장한 바와같이 TEGMA의 반응성이 낮고 TEGMA의 에스테르(-COO기)와 HA가 반응하여 부반응인 산아미드 및 카르복시산등이 생성되기 때문이며 DVB의 함량을 변화시켜 합성한 공중합체(No.4-6)의 경우 DVB의 함량이 증가함에 따라 전환율이 감소하는 것은 가교도의 변화에 따라 공중합체의 구조가 compact해져 반응성이 낮아지기 때문이다.

多孔度の測定

흡착반응에 영향을 미치는 흡착제의 다공도를 측정된 결과가 Table 5-6에 나타나 있다.

흡착제의 macropore 즉, 공극부피 및 공극

반경은 아미드옥심화 반응 전의 흡착제의 공극 부피는 공중합체의 TEGMA의 양이 증가함에 따라 감소하였으며 DVB의 양이 증가함에 따라 감소하였다. 또한 공극반경을 약간의 차이는 있으나 조성비에 관계없이 일정하게 나타났다. Micropore는 AN-TEGMA 흡착제는 공극부피가 아미드옥심화 전후 각각 0.08-0.57cc/g, 0.09-0.12cc/g로 TEGMA의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며 아미드옥심화가 진행됨에 따라 감소하였다.

또한 가교제로 사용한 DVB의 함량이 증가함에 따라 공극부피는 0.31-0.39cc/g, 0.01-0.08cc/g으로 증가하였는데 이는 적당한 가교화가 이루어져 공중합체가 망상구조를 형성하여 표면적이 증가하기 때문으로 사료되었다.

한편 아미드옥심화 반응후의 공극부피는 가교제의 함량이 증가함에 따라 모두 감소하였으며 TEGMA의 함량을 변화시켜 합성한 공중합체의 경우가 DVB의 함량을 변화시켜 합성한 공중합체 보다 낮았는데 이는 흡착제내의 시아노기의 HA에 의한 아미드옥심기가입되어 더욱 compact해졌기 때문으로 사료되었다.

Table 5. Pore Size and Volume of Amidoxime Group Containing AN-TEGMA and AN-TEGMA-DVB Copolymers

Exp. No	Pore Volume(cc/g)		Pore Radius(A <sup>o</sup> )(×10 <sup>5</sup> )		Pore Type
	Before	After	Before	After	
1	0.7098	0.6432	0.76	0.75	Macropore
2	0.5381	0.4310	0.77	0.79	Macropore
3	0.4865	0.4070	0.78	0.78	Macropore
4	1.0080	0.7370	0.76	0.78	Macropore
5	0.6048	0.3443	0.27	0.75	Macropore
6	0.2021	0.1447	0.74	0.75	Macropore

Table 6. Pore Size and Volume of Amidoxime Group Containing AN-TEGMA and AN-TEGMA-DVB Copolymers

Exp. No	Pore Volume(cc/g)		Pore Radius(A <sup>o</sup> )(×10 <sup>5</sup> )		Pore Type
	Before	After	Before	After	
1	0.5658	0.1176	0.34	0.33	Macropore
2	0.1832	0.0983	0.33	0.33	Macropore
3	0.0794	0.0630	0.35	0.33	Macropore
4	0.3921	0.0842	0.33	0.32	Macropore
5	0.3256	0.0701	0.32	0.33	Macropore
6	0.3076	0.0102	0.34	0.32	Macropore

열분석

섬유를 제조하기 위하여 흡착제를 첨가한 시료를 용융방사할때 시료는 분해하지 않아야 한다. 따라서 이들의 영향을 열분석을 통하여 조사하였는데 그 결과가 Fig. 6, 7에 나타나 있다.

AN-TEGMA 공중합체의 경우 TEGMA의 함량이 증가함에 따라 초기 열분해 온도는 높았고, AN-TEGMA-DBV 공중합체도 같은 경

향을 보였다. 또한 각 공중합체에 아미드옥심기를 도입한 후 측정된 초기열분해 온도는 아미드옥심기를 도입하기 전의 그것보다 낮아지는 경향을 보였다. 그러나 CFA를 제조하기 위한 방사온도는 최고 200°C로 Fig. 6, 7에서 보는바와 같이 가장 낮은 초기 열분해 온도가 225.5°C로 방사시 열에 의한 CFA의 물성저하가 없다는 것을 확인하였다.

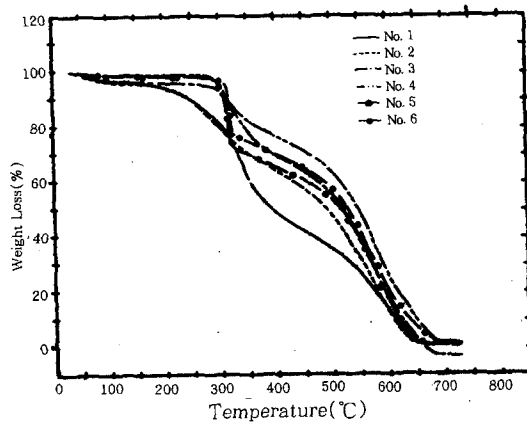


Fig. 6. Thermogram of AN-TEGMA and AN-TEGMA Copolymers before Amidoximation

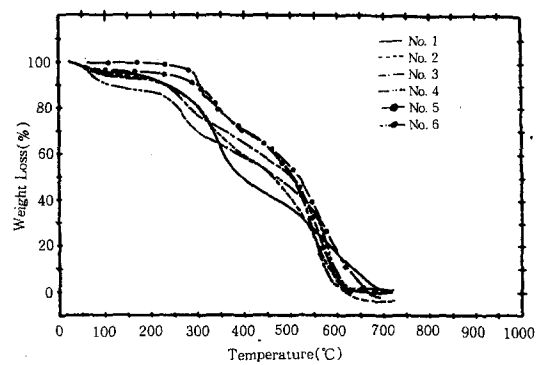


Fig. 7. Thermogram of AN-TEGMA and AN-TEGMA Copolymers after Amidoximation

**팽윤율 측정**

흡착제의 팽윤율을 물과 methylal을 용매로 하여 측정한 결과가 Table 7에 나타나 있다.

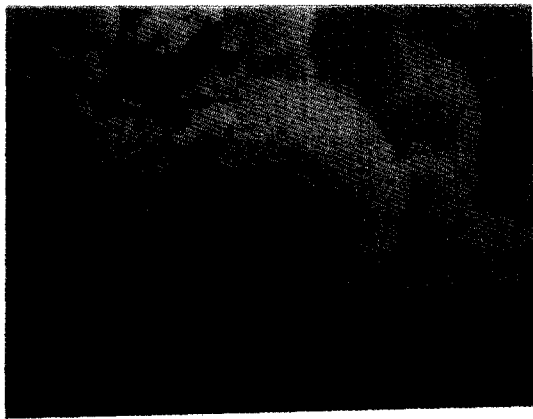
AN-TEGMA 공중합체(No. 1-3)의 팽윤율은 methylal 용매내에서 TEGMA의 양이 증가할 수록 감소하였으며, AN-TEGMA-DVB 공중합체(No. 4-6)의 경우 팽윤율은 3.11-2.90으로 DVB의 양이 증가함에 따라 감소하였고 그 감소폭은 TEGMA 단독 가교제를 사용했을 경우가 더욱 컸다. 이는 가교제의 양이 증가하면 수지내의 가교밀도가 증가하여 구조가 조밀해져 용매가 침투하기 어렵기 때문이며 물을 용매로 사용한 경우 AN-TEGMA 공중합체(No. 1-3)의 팽윤율은 3.22-2.71이었으며, AN-TEGMA-DVB 공중합체(No. 4-6)의 경우 팽윤율은 2.81-2.60으로 methylal 용매

에서의 팽윤율 보다 모두 그 감소폭이 작았는데 이는 동일한 가교조건 하에서 용매의 극성과 활동도의 차이에 기인한다고 사료되었다.

한편 합성한 수지를 HA으로 아미드옥심화한 아미드옥심기를 가지는 수지의 팽윤율은 모든 시료가 아미드옥심화 반응전 보다 낮았는데 이는 수지내에 아미드옥심기가 도입됨에 따라 도입된 관능기 간의 인력에 의해 사슬의 전개가 어렵고 또한 다공도 실험 결과에서 예측한 바와 같이 아미드옥심화에 따른 Pore의 감소로 인한 용매의 침투가 어렵기 때문으로 사료되었다.

**SEM 觀察**

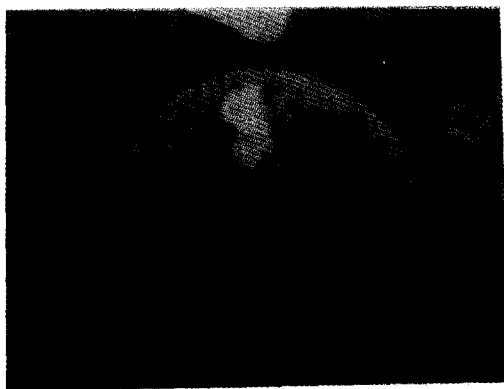
용융방사에 의해 제조한 섬유 복합재료흡착제의 morphology 및 섬유내에 흡착제의 분포 상태를 관찰한 전자현미경 사진이 Photo 1-



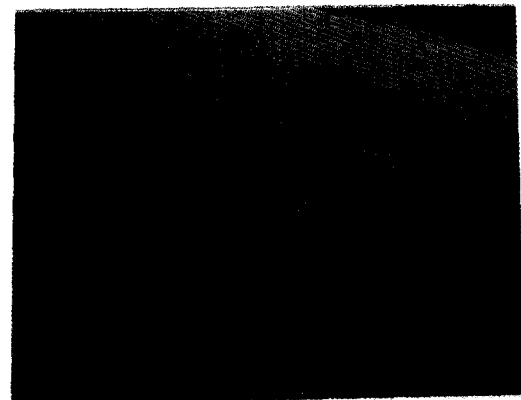
(A) AN-TEGMA-DVB Resin



(C) PP Fiber



(B) AN-TEGMA Resin

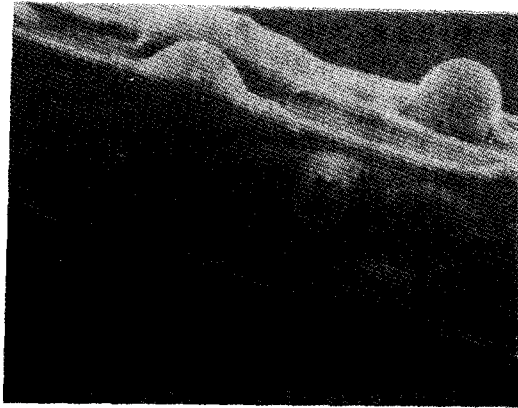


(D) 10wt% Resin Added Fiber

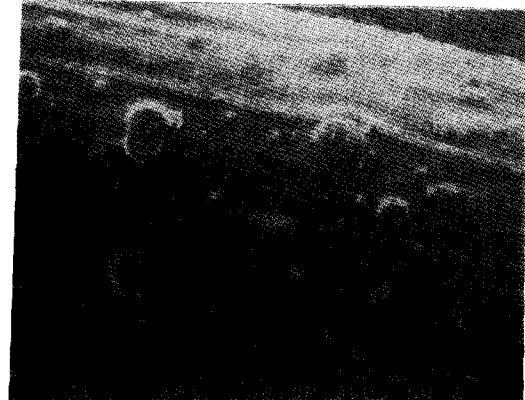
Photo 1. SEM of AN-TEGMA and AN-TEGMADVB Resins

Photo 2. SEM of Composite Fiber Adsorbent Containing 10wt% Resin and PP Fiber

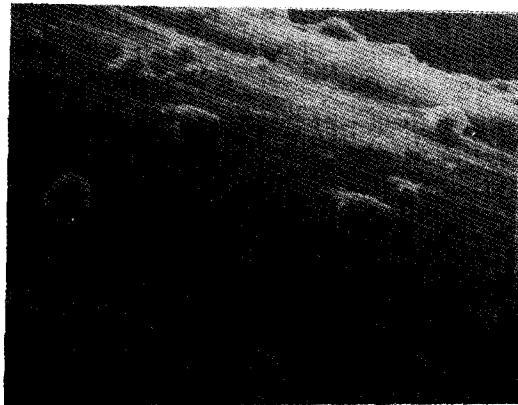




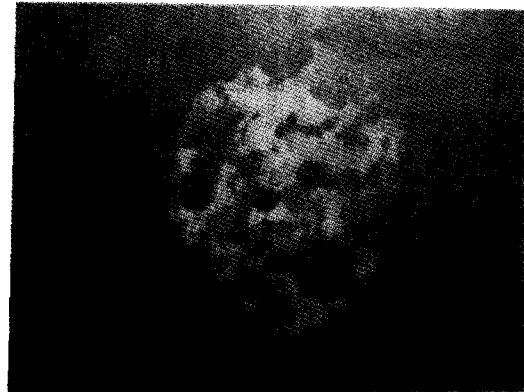
(E) 20wt% Resin Added Fiber



(G) 40wt% Resin Added Fiber



(F) 30wt% Resin Added Fiber



(H) Cross Section of 40wt% Resin Added Fiber

Photo 3. SEM of Composite Fiber Adsorbent Containing 20-30wt% Resins

Photo 4. SEM of Composite Fiber Adsorbent Containing 40wt% Resin and its Cross Section

Table 7. Swollen Ratio of Adsorbents as a Function of the Amount of Crosslinking Agent before and after Amidoximation

Exp. No	Methyl Solvent		Water	
	Before	After	Before	After
1	5.84	4.33	3.22	3.04
2	4.23	3.78	2.89	2.71
3	2.58	2.42	2.71	2.65
4	3.11	3.04	2.81	2.80
5	2.93	2.72	2.70	2.64
6	2.90	2.65	2.60	2.51

Photo 4에 나타나 있다.

Photo 1은 합성한 흡착제의 SEM 사진으로 입자의 형태는 구형이었으며 표면에 많은 주

름을 가지고 있다.(A, B) 또한 Photo 2.(C)는 matrix로 사용한 PP의 SEM 사진으로 Photo 2(C)에서 보는바와 같이 표면이 매끄러웠으며 구형을 나타냈다.

한편 Photo 2(D)와 Photo 3-4는 흡착제를 PP matrix에 10wt%-40wt% 혼합한후 동일한 조건하에서 방사한 섬유 흡착제의 전자현미경 사진이다. SEM 사진에서 보는바와 같이 섬유표면에 흡착제가 20wt%를 제외하고는 대부분 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. Photo 3(E)에서 보는바와 같이 20wt%의 morphology가 다르게 나타나는 이유는 합성한 첨가제의 입도(particle size)가 고르지 않아 방사시 이들이 matrices내에 고루 분포하지 못하고 섬유에 골을 형성하면서 밀려나

Table 8. Mechanical Properties of the Fiber Composite Adsorbent

Exp. No	Yielding Point (kg/cm <sup>2</sup> )	Breaking Point (kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Denier (g)
PP	0.38	0.89	847	87
1	0.25	0.54	529	77
2	0.21	0.35	410	231
3	0.15	0.25	254	228
4	0.13	0.22	233	225

\*Exp. No 1 : 10wt% Adsorbent containing CFA  
 Exp. No 2 : 20wt% Adsorbent containing CFA  
 Exp. No 3 : 30wt% Adsorbent containing CFA  
 Exp. No 4 : 40wt% Adsorbent containing CFA

오기 때문에 사료되었으며, 이결과 흡착제의 흡착성능도 낮아져 Fig. 11에 흡착량 결과에서 보는바와 같이 흡착량의 증가량도 다른 것에 비해 적게나타나고 있음을 알 수 있었다. 한편 Photo 4(H)는 섬유흡착제의 섬유내 입자의 분포 사아태를 알아보기 위하여 SEM 관찰한 것인데 입자가 섬유에 분포함에 있어 수지에 쌓이지 않고 주름전 상태로 존재하며, 섬유내부에 일부의 흡착제가 존재하였는데 이는 방사시 연신이 되지 않았기 때문이었다. 그리고 흡착제의 양이 증가함에 따라 섬유 표면의 흡착제의 분포가 더욱 조밀하였으며 matrix인 PP 섬유보다 표면이 골을 형성하고 거칠었는데 이는 첨가된 흡착제가 다이를 통하여 방사될때 노즐에 삽입된 흡착제 입자가 matrix에 영향을 주기 때문이었으며, 또한 섬유에 부착된 흡착제의 일부는 섬유내에 존재하는 것을 확인할 수 있었고 표면에 분포한 흡착제 입자도 matrix인 PP가 코팅되어 있어 방사후 테트라린 용매로 표면처리하여 흡착제 표면의 PP를 제거하였다.

**강도측정**

흡착제의 배합비를 달리하여 방사에 의해 제조한 섬유 복합재료 흡착제의 기계적 물성을 조사한 결과가 Table 8에 나타나 있다.

섬유 복합재료 흡착제의 항복점(yield point), 파단강도(breaking point), 연신율(elongation)은 matrix인 PP 섬유보다 흡착제의 양이 증가할 수록 감소하였다. 이렇게 흡착제의 양이 증가함에 따라 각각의 기계적 물성이 감소하는 것은 첨가한 흡착제가 방사시 섬유의 배향에 영향을 미치고 첨가량이 증가할 수록 이들

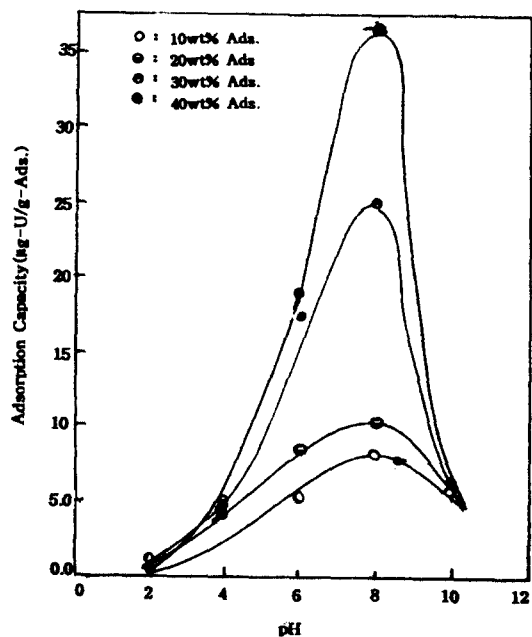


Fig. 8. Dependence of Adsorption Capacity on pH by Composite Fiber Adsorbents at 1hr

의 일부가 섬유속에 응집되어 이부분이 결함(defect site)으로 작용하기 때문으로 사료되었다.

한편 측정된 기계적 물성의 최저치 즉, 흡착제의 첨가량이 40wt% 일때 항복점(yield point)은 0.13kg/cm<sup>2</sup>, 파단강도(breaking point) 0.22kg/cm<sup>2</sup>, elongation 233%로 섬유로서 사용에 문제가 없다.

그러나 첨가제의 양을 40wt% 이상으로 첨가하면 이들 값이 급격히 떨어지고 방사에 문제가 있는 것으로 보아 첨가제의 최대량은

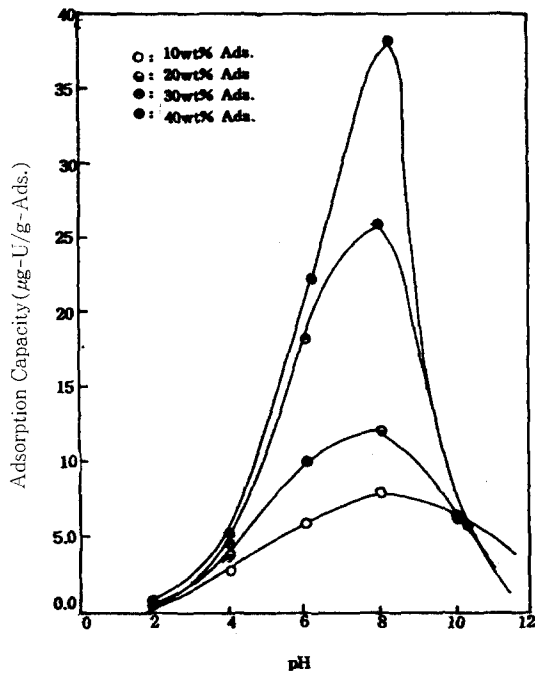


Fig. 9. Dependence of Adsorption Capacity on pH by Composite Fiber Adsorbents at 5hrs

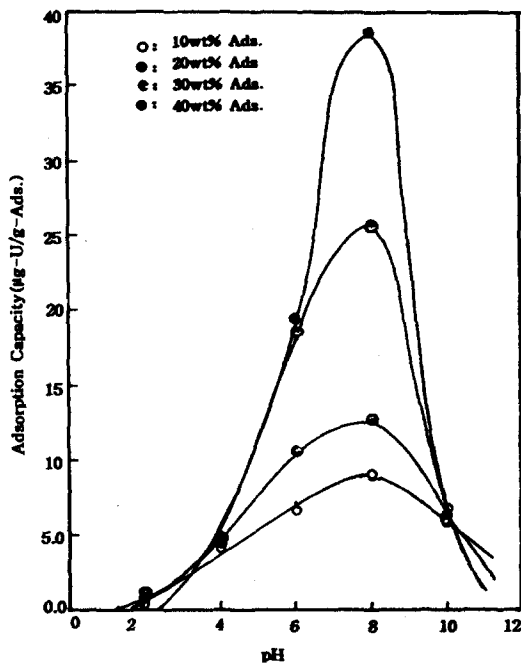


Fig. 10. Dependence of Adsorption Capacity on pH by Composite Fiber Adsorbents at 20hrs

40wt% 임을 알 수 있었다.

우라늄 흡-탈착

섬유복합재료 흡착제의 금속 분리성능을 시험하기 위하여 일정 온도와 유속하에서 pH, 흡착시간의 변화에 따른 인공해수로 부터 우라늄 흡착실험 결과가 Fig. 8-Fig.10에 나타나 있다.

흡착제의 pH 변화에 따른 인공해수로 부터 우라늄 흡착량은 pH 8 부근까지 증가하다 그 이상의 pH에서는 감소하였다. 산성영역과 pH 8이상의 알칼리 영역에서 흡착량이 낮은 이유는 리간드인 아마이드옥심기와 우라늄 이온의 반응에 의해 형성된 착물이 산과 알칼리에 의한 해리반응에 의해 착물보다 더 안정한 uranyl mono-, di-, tricarbonat가 생성되기 때문이다. Saito<sup>17)</sup> 등은 아마이드옥심형 흡착제를 이용한 해수우라늄 분리실험에서 흡착제의 흡착능은 pH에 큰 영향을 받으며 산성영역에서는  $UO_2^{+2}$ 와  $UO_2Cl^+$ 가 80 : 20로 공존하고 pH 7.7-8.5 범위에서는 리간드와 안정한 착물을 형성하고, pH 9이상에서는  $[UO_2(CO_3)_4]^{4-}$ 의 안정한 형태로 존재하는 것을 밝힌 바 있는데 본 연구 결과도 pH 8부근에서 최대 흡착량을 나타내는 것으로 보아 최적 pH는 8부근임을 알 수 있었으며 해수의 pH가 8.3 부근임을 감

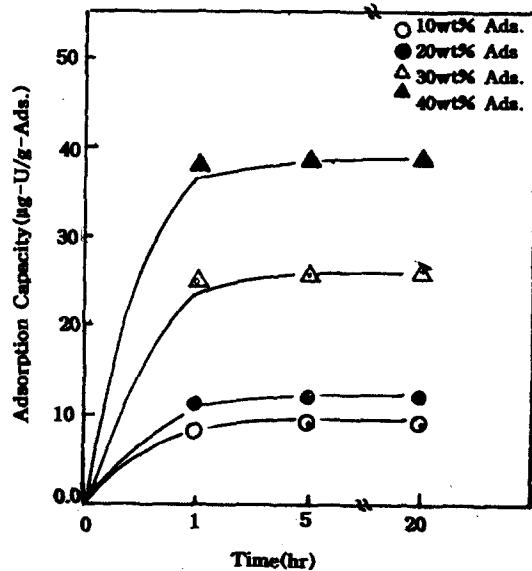


Fig. 11. Relationship between Adsorption Capacity and Adsorption Time by Composite Fiber Adsorbents at pH 8

안할 때 해수로부터 우라늄 분리에 적합한 재료로 사료되었다.

한편 흡착시간의 변화에 따른 흡착량과의 관계가 Fig. 11에 나타나 있다.

Fig. 11에서 보는바와 같이 복합재료 흡착제에 의한 우라늄의 흡착량은 흡착시간이 증가함에 따라 1시간 까지는 거의 선형적으로 증가하였고 그 이후에는 거의 일정하였으며 첨가된 흡착제의 양이 10wt%와 20wt%인 경우 우라늄 흡착량이 다소 증가하였을뿐 거의 비슷하였는데 이는 SEM사진에서 고찰한 바와 같이 복합재료 표면에 첨가한 흡착제가 고루 분포하지 못하여 흡착제로써의 역할을 충분히 발휘하지 못하였기 때문으로 사료되었다. 그러나 흡착제의 양이 20wt% 이상인 복합재료 흡착제들을 표면에 흡착제가 고루 분포되어 흡착제의 양이 증가함에 따라 흡착량도 큰 폭으로 증가하는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

아미드옥심형 흡착제를 첨가하여 제조한 섬유복합재료 흡착제의 구조 및 물성과 인공해수로 부터 우라늄 이온의 흡착성능을 실험하였다. 적외선 분광분석 결과로 부터 AN-TEGMA, AN-TEGMA-DVB 공중합체의 구조를 확인하였다. 공중합체의 팽윤율과 수율은 가교제의 함량이 증가할 수록 감소하였으며, 다공도도 가교제의 함량이 증가할 수록 감소하였다. 또한 전자현미경 관찰 결과 제조한 섬유 복합재료 흡착제의 표면에 흡착제가 고루 분포되어 있는 것을 확인하였고, 흡착제의 최적 첨가량은 40wt%이었다.

섬유복합재료 흡착제의 우라늄 흡착량은 pH 8 부근에서 최대였으며, 해수의 pH가 8.3임을 감안할 때 해수 우라늄 분리에 적합한 소재임을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 첨단공학(신소재분야) 학술연구조성비의 연구지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. F. Nakajima, K. Fujita, Kagaku Kogaku, 45(4), 247, (1981)

2. N. Ogata, Nippon kaisui Gakkaishi, 34 (187), 3, 1980  
 3. Ibid, 35(195), 134, 1981  
 4. M. Kanno, Shikoku Kokenkai Ho, 34, 2, 1983  
 5. M. Kanno, Kagaku Kogaku, 48(1), 55, 1984  
 6. M. Kanno and Ken Saito, 148 MIT-EL 80-031(1980)  
 7. V.S. Soldatov, A.A. Shunkevich & G.I. Serrev, Reactive Polym., 7, 159(1988)  
 8. N.V. Shevlyakova, M.G. Yakova, N. N. Luzina, V.I. Semonow, R.R. Shifrina, Polym. Sci. USSR, 29, 2, 348(1987)  
 9. V.S. Soldatov, G.I. Sereev, Inst. of Phys, Org. Chem. USSR, 61, 1, 46(1988)  
 10. T. Maekawa, H. Nishide and E. Tsuchida, J. of Appl. Polym. Sci., 29, 3795(1984)  
 11. H. Yamasita, Y. Ozawa, F. Nakazima & T. Murata, Bull. Chem. Soc. JPN, 53, 1331 (1980)  
 12. Iwaisako, Toshiyuki, Inoue, Akio "Composite adsorbent molding for extrn. of chromium and uranium from waters," WO 82, 02, 006;24. Jun. 1982, CA97 : 220373  
 13. Mitsubishi Chemical Industries Co., "Uranium adsorbent resin." JP. 81, 126, 445 : 03. Oct. (1981)  
 14. Unitika Ltd. "Recovery of uranium from seawater." JP. 82, 174, 426 : 27. Oct. 1982  
 15. H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka and E. Sugihara, J. Appl. Polym. Sci., 33, 1993 (1988)  
 16. H. Omichi, A. Katakai, T. Sugo and J. Okamoto, Sep. Sci. and Technol., 20(28), 163(1985)  
 17. K. Saito, S. Yamada, S. Furusaki, T. Sugo and J. Okamoto, J. Mem. Sci., 34, 307 (1987)  
 18. K. Sugasaka and S. Katoh et al. Sep. Sci. and Technol., 19, 16(9), 971(1981)  
 19. T. Hori, S. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, Sep. Sci. & Technol., 23(1), 35(1981)  
 20. L. Astheimer, H. J. Schenk, E.G. Witte

- and K. Schwochanu, Sep. Sci. and Technol., 18(4), 307(1983)
21. Y. Kobuke, I. Tabushi, and T. Aoki, Ind. Engr. Chem. Res., 27, 1466, (1988)
22. K. Satio and T. Miyauchi, J. Nucl. Sci Technol., 19(2), 145(1982)