

PP-AN-DVB계접지공중합체의 아미독심화에 대한 연구

정철진, 리준혁

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

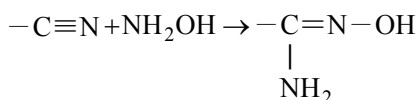
아미독심형킬레이트흡착제는 우라늄에 대한 흡착특성이 좋은것으로 하여 많이 연구되고있다. 그러나 이 흡착제를 제조하기 위한 아미독심화반응조건은 모체물질의 조성 과 구조특성에 따라 각이하다.[2-4]

론문에서는 구형의 폴리프로필렌-아크릴로니트릴-디비닐벤졸(PP-AN-DVB)계 접지공중합체의 아미독심화에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 고찰하고 적합한 조건을 론의하였다.

실험 방법

시약으로는 분석순의 히드록실아민염산염, 메타놀, 가성소다, 탈이온수를, 기구로는 폐쇄기와 구관랭각기가 달린 반응기, 교반기, 항온조(《U-15》), 진공건조기를 리용하였다.

PP-AN-DVB계접지공중합체의 아미독심화 PP-AN-DVB계접지공중합체의 시안기에서 일어나는 아미독심화반응은 다음과 같다.



일정한 농도의 히드록실아민용액을 메타놀과 일정한 체적비로 혼합하고 pH가 7이 되도록 0.4mol/L 가성소다용액으로 중화시켜 제조한 용액 250mL를 반응기에 넣은 다음 접지률이 175%인 구형의 PP-AN-DVB계접지공중합체[1]를 일정한 고액비로 용액에 첨가하고 150r/min의 속도로 교반하면서 설정한 온도 및 시간조건에서 반응시켰다. 반응후 생성물을 분리하고 탈이온수로 5회 세척하여 70℃의 진공건조기에서 2h동안 건조시켰다.

특성량들의 결정 아미독심기에로의 시안기전환률(%)은 다음식으로 계산하였다.[5]

$$T = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times \frac{53}{33} \times 100$$

여기서 W_0 은 PP-AN-DVB계접지공중합체의 질량과 접지률로부터 환산한 아크릴로니트릴성분의 질량(g), W_1 은 반응생성물의 질량(g), 53과 33은 각각 아크릴로니트릴과 히드록실아민의 분자량이다.

반응생성물의 겔보기교환용량은 선행연구[4]의 방법으로 결정하였다.

구조분석 반응생성물의 구조는 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)로 분석하였다.

실험결과 및 고찰

반응온도와 시간의 영향 반응온도와 시간에 따르는 시안기전환률의 변화는 그림 1과 같다.

그림 1로부터 시안기전환률은 반응온도가 80℃까지 높아짐에 따라 증가한다는 것을 알 수 있다. 그것은 온도가 높아짐에 따라 PP-AN-DVB계 접지공중합체가 보다 충분히 팽윤되어 그 내부에로의 히드록실아민화산속도가 빨라지는 것과 관련된다. 한편 반응온도가 80℃보다 높은 경우에는 생성물의 기계적 세기가 훨씬 작아진다. 그림 1로부터 또한 반응 시간에 따라 시안기전환률이 높아지다가 4h부터는 거의나 일정해진다는 것을 알 수 있다. 그러므로 적합한 반응온도와 시간은 각각 80℃, 4h이다.

히드록실아민용액농도의 영향 히드록실아민용액의 농도에 따르는 시안기전환률의 변화는 그림 2와 같다.

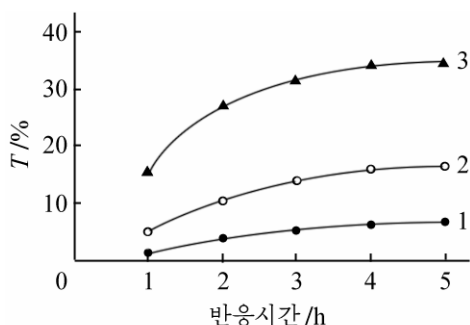


그림 1. 반응온도와 시간에 따르는 시안기전환률의 변화

1-3은 반응온도가 각각 70, 75, 80℃인 경우, 히드록실아민용액의 농도 0.05mol/L, 히드록실아민 용액과 메타놀의 체적비 8 : 1, 고액비 1 : 60

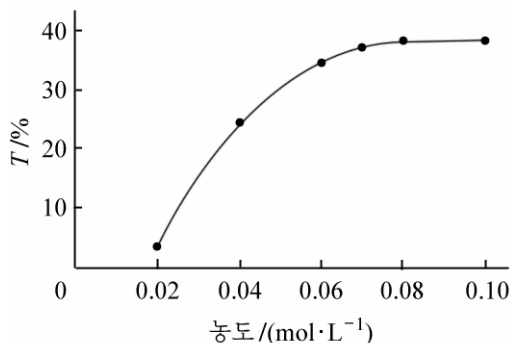


그림 2. 히드록실아민용액의 농도에 따르는 시안기전환률의 변화

반응온도 80℃, 반응시간 4h, 기타 조건은 그림 1과 같음.

그림 2에서 보는바와 같이 시안기전환률은 히드록실아민용액의 농도가 증가함에 따라 높아지다가 0.07mol/L부터는 일정해진다. 그러므로 히드록실아민용액의 적합한 농도는 0.07mol/L이다.

고액비의 영향 고액비에 따르는 시안기전환률의 변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 시안기전환률은 고액비에 따라 선형적으로 높아지다가 1 : 60일 때부터는 거의나 일정해진다. 그러므로 적합한 고액비는 1 : 60이다.

히드록실아민용액과 메타놀의 체적비의 영향 히드록실아민용액과 메타놀의 체적비에 따르는 시안기전환률의 변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 시안기전환률은 히드록실아민용액과 메타놀의 체적비가 증가함에 따라 높아지다가 11 : 1일 때부터 거의나 일정해

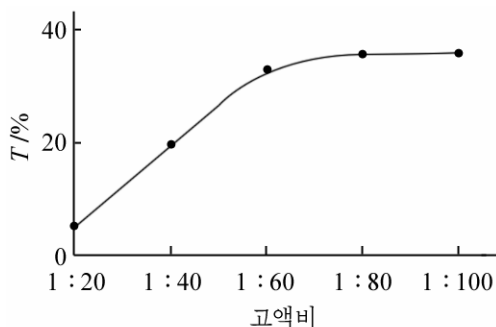


그림 3. 고액비에 따르는 시안기전환률의 변화

반응온도 80℃, 반응시간 4h, 히드록실아민용액의 농도 0.07mol/L, 히드록실아민용액과 메타놀의 체적비 8 : 1

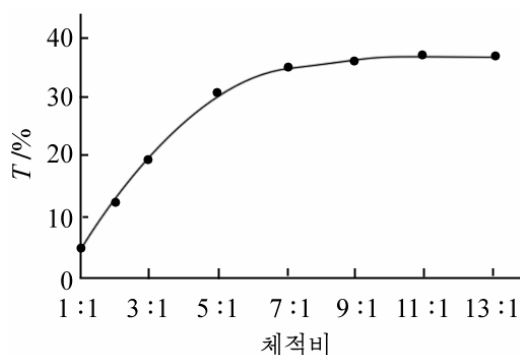


그림 4. 히드록실아민용액과 메타놀의 체적비에 따르는 시안기 전환률의 변화
고액비 1 : 60, 기타 조건은 그림 3과 같음.

진다. 그러므로 히드록실아민용액과 메타놀의 적합한 체적비는 11 : 1이다.

반응생성물의 구조 PP-AN-DVB계 접지공중합체와 반응생성물의 적외선 흡수 스펙트르는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 반응생성물에서는 3 354 및 3 232 cm^{-1} 에서 아미드기에 해당하는 흡수띠가, 914 cm^{-1} 에서 옥심기에 해당하는 흡수띠가 나타나며 PP-AN-DVB계 접지공중합체의 시안기에 해당하는 흡수띠(2 240 cm^{-1})는 작아졌다. 이로부터 PP-AN-DVB계 접지공중합체의 시안기가 반응과정에 아미독심기로 전환되었다는 것을 알 수 있다.

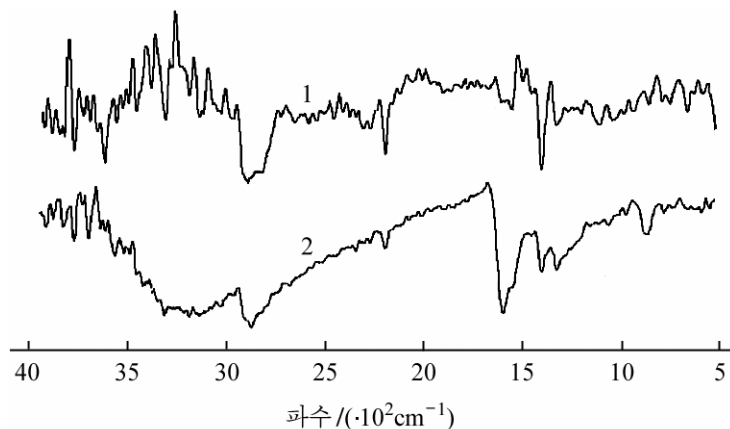


그림 5. PP-AN-DVB계 접지공중합체(1)와 반응생성물(2)의 적외선 흡수 스펙트르

반응생성물의 겔보기교환용량 접지률이 175%인 PP-AN-DVB계 접지공중합체의 아미독심화반응으로 얻어진 생성물(시안기 전환률 37%)의 겔보기교환용량은 5.2mmol/g이다.

맺는 말

1) PP-AN-DVB계 접지공중합체의 아미독심화에 적합한 조건은 반응온도 80 $^{\circ}\text{C}$, 반응시간 4h, 히드록실아민용액의 농도 0.07mol/L, 히드록실아민용액과 메타놀의 체적비 11 : 1, 고액비 1 : 60이다.

2) 접지률이 175%인 PP-AN-DVB계 접지공중합체의 아미독심화반응으로 얻어진 생성물(시안기 전환률 37%)의 겔보기교환용량은 5.2mmol/g이다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성 종합대학학보 화학, 67, 2, 101, 주체110(2021).
- [2] Tomoyuki Shiraishi et al.; Radiation Physics and Chemistry, 66, 43, 2003.
- [3] Quan Feng et al.; Fibers and Polymers, 12, 8, 1025, 2011.
- [4] M. Monier et al.; International Journal of Biological Macromolecules, 75, 354, 2015.
- [5] Sinisa Vukovic et al.; Inorg. Chem., 51, 3855, 2012.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

On the Amidoximation of PP-AN-DVB System Graft Copolymer

Jong Chol Jin, Ri Jun Hyok

The suitable conditions for the amidoximation of PP-AN-DVB system graft copolymer are as follows: the reaction temperature is 80°C, the reaction time is 4h, the concentration of hydroxylamine solution is 0.07mol/L, the volume ratio of hydroxylamine solution to methanol is 11 : 1 and the solid-liquid ratio is 1 : 60.

Under these conditions, the apparent exchange capacity of the product prepared from PP-AN-DVB system graft copolymer with the grafting percent of 175% is 5.2mmol/g.

Keywords: amidoximation, exchange capacity