

티올기를 함유하는 킬레이트 수지의 합성 및 특성

박인환[†] · 방영길 · 김경만 · 주혁중^{*}

한국화학연구원, *충남대학교 고분자공학과

(2003년 1월 24일 접수, 2003년 6월 3일 채택)

Synthesis and Characterization of Chelating Resins Containing Thiol Groups

In-Hwan Park[†], Young-Kil Bang, Kyoung-Mahn Kim, and Hyeok-Jong Joo^{*}

Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

^{*}Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Gung-dong, Yuseong-ku, Daejeon 305-764, Korea

[†]e-mail : ihpark@pado.kriict.re.kr

(Received January 24, 2003; accepted June 3, 2003)

초록 : 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 수지 페닐고리의 클로로메틸화를 통해 메틸렌티올기를 도입한 수지 (I), 폴리(스티렌-co-메틸 메타아크릴레이트-co-디비닐벤젠) 공중합체의 페닐고리와 에스터기에 클로로메틸화 반응을 거쳐 각각 메틸렌티올기를 도입하여 중금속 이온들과의 배위결합에 필요한 공간개념을 배려한 수지 (II) 및 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 수지의 페닐고리를 클로로설폰화한 후, 소디움하이드로설파이드로 티오설폰산화한 수지 (III) 등 3가지 종류의 티올계 구상형 수지들을 합성하였다. 이어, 이들 킬레이트 수지들에 대한 중금속 이온의 흡착경향을 평가한 결과, 티올기 함유 I형 킬레이트 수지는 Hg^{2+} 에 대해서만 선택적 흡착성을 보였고, 티올기 함유 II형 킬레이트 수지는 Hg^{2+} 에 대한 흡착능이 보다 향상되었으며, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 및 Cr^{3+} 등의 몇몇 중금속 이온들에 대해서도 약간의 흡착능을 보였다. 다른 한편으로, 친수성의 티오설폰산기 함유 III형 킬레이트 수지는 효율적 흡착체로서 Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 및 Cr^{3+} 등의 중금속 이온들은 물론, 특히 Cd^{2+} 및 Pb^{2+} 에 높은 흡착능을 보였다.

ABSTRACT : Three kinds of macro-reticular bead-typed chelating resins having thiol groups were obtained from basic resins like poly(styrene-co-divinylbenzene) (PSD) and poly(styrene-co-methyl methacrylate-co-divinylbenzene) (PSMD): the chelating resin (I) was prepared by chloromethylation of phenyl rings of PSD followed by thiolation using thiourea. The chelating resin (II) was designed to provide enough space to chelate heavy metal ions; one chloromethyl group was obtained by chlorination of hydroxymethyl group provided by reduction of carboxylic ester group of PSMD and another chloromethyl group was obtained by direct chloromethylation of pendent phenyl group using chloromethyl methyl ether. Both of chloromethyl groups were thiolated by using thiourea. The chelating resin (III) was prepared by chlorosulfonation of phenyl rings of PSD followed by thiolation using sodium hydrosulfide. The adsorbitivity toward heavy metal ions was evaluated. The hydrophobic chelating resin (I) with thiol groups showed highly selective adsorption capacity for mercury ions. However, the chelating resin (II) with thiol groups showed more effective adsorption capacity toward mercury ions than chelating resin (I) with thiol groups, and showed some adsorption capacity for other heavy metal ions like Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+} . On the other hand, the chelating resin (III) which have hydrophilic thiosulfonic acid groups was found to be effective adsorbents for some heavy metal ions such as Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} and especially Cd^{2+} and Pb^{2+} .

Keywords : chelating resin, thiol group, poly(styrene-co-divinylbenzene), poly(styrene-co-methyl methacrylate-co-divinylbenzene), heavy metal ions.

1. 서론

티올 작용기를 함유하는 킬레이트 수지는 Ag^{+} 나 Hg^{2+}

이온 등에만 선택적 흡착능이 매우 큰 관계로 그 응용성이 제한적이고 관련연구도 그리 많지 않다. 일반적으로 티올계 킬레이트 수지는 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠)

기본수지에 클로로메틸기를 도입한 뒤, 티오우레아를 반응시키고 알칼리 처리하여 티올기를 얻거나,^{1,2} 클로로메틸화된 폴리스티렌이나 2,4-디클로로-6-(디알릴아미노)-1,3,5-트리아진 함유 고분자에 KSH, NaSH 등을 반응시켜 티올기를 얻는다.^{3,4} 이외의 티올기를 함유하는 킬레이트 수지들에 대한 연구들로는 클로로메틸화된 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠)을 기본 수지로 하여 macrocyclo poly (thioether)를 함유한 킬레이트수지,⁵ 옥시란을 함유하는 아크릴레이트 단량체를 이용하는 티올계 킬레이트 수지,⁶⁻¹⁰ 또는 dimercapto propyl aminomethyl기 군을 함유하는 킬레이트 수지 등을¹¹ 들 수 있다. 상기 연구들을 살펴보면 기본수지 구조에서 티올기의 공간배열이 단순하여 다가 금속이온과의 배위결합에 필요한 공간을 확보하지 못하였거나, 티올기의 입체효과가 적어 배위결합이 저해되는 것으로 알려져 있고, 또한 지금까지의 티올기 함유 수지들은 무엇보다도 수용액에 대한 친화성이 부족하여 젖음성에 대한 개선이 필요하였다.

본 연구는 티올계 킬레이트 수지의 흡착성능 향상에 흥미를 가지고 구상형 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 수지의 페닐고리나 주쇄에 티올기를 도입하여 공간배열을 확보하거나 티올기를 친수화함으로써, 특정 중금속 이온에 대한 흡착능 개선 여부를 살펴보고자 하였다. 즉, 구상형 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 수지에 메틸렌티올기를 도입한 수지를 만들었다. 또, 킬레이트 수지의 주쇄에서 볼때 측쇄의 티올 작용기들이 벤젠구조를 공간자로서 지그재그로 배열됨으로써, 티올 작용기와 다가 금속이온들과의 배위결합에 필요한 유효공간을 확보하도록 하는 등의 작용기의 효과적인 공간배열을 위하여 폴리(스티렌-co-메틸 메타아크릴레이트-co-디비닐벤젠) 기본수지에 티올기를 도입하였다. 또한, 티올계 킬레이트 수지의 친수성을 개선하기 위하여 구상형 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 기본수지에 티오설포산기를 도입한 킬레이트 수지를 제조하였다. 이어서, 여기서 제조된 킬레이트 수지들 모두는 특정 중금속 이온에 대한 흡착능으로 비교 평가가 이루어졌다.

2. 실험

시약. 기본수지의 합성에 사용된 스티렌 (St)과 메틸 메타아크릴레이트 (MMA)의 단량체들은 Aldrich Chemical사의 1급 시약을, 디비닐벤젠 (DVB) 가교제는 Tokyo Kasei사의 1급 시약을 사용하였고, 벤조일퍼옥사이드 (BPO) 중합개시제는 Acros사의 1급 시약을, 톨루엔과 이소옥탄 등의 기공형성제와 히드록시메틸셀룰로오스 (Aldrich, 50 cp) 분산 안정제는 Aldrich사의 1급 시약을 정제 없

이 각각 사용하였다. 기본수지의 환원반응을 위한 NaBH₄와 염소화/클로로설포화 반응을 위한 클로로메틸메틸에테르 (CMME), ZnCl₂ 및 클로로설포산 (CSA) 등은 Junsei Chemical사의 1급 시약을 정제하지 않고 사용하였다. 또한, 티올화제인 티오우레아 (TU) 및 NaSH 등도 Aldrich사의 1급 시약을 정제하지 않고 사용하였다. 한편, 1,2-디클로로에탄, 테트라히드로푸란 (THF), *N,N'*-디메틸아세트아미드, 벤젠, 1,4-디옥산 등의 반응용매와 기타의 반응보조시약은 Acros사의 EP급 시약을 이용하였으며, 합성된 킬레이트 수지의 중금속 이온에 대한 흡착능을 평가하는 중금속 화합물들로는 lead (II) nitrite, mercury (II) acetate, cadmium (II) nitrate, copper (II) chloride, nickel (II) chloride, cobalt (II) nitrate, chromium (II) nitrate 등 Aldrich사의 1급 시약들로, 일정 농도의 수용액을 만들어 사용하였다.

합성.

폴리(St-co-DVB)와 폴리(St-co-MMA-co-DVB)의 기본수지 제조 : 폴리(St-co-DVB)와 폴리(St-co-MMA-co-DVB)의 2 종류의 기본수지를 얻기 위하여 0.2 wt%의 히드록시메틸 셀룰로오스가 용해된 분산매를 30분 이상 교반하여 안정한 분산상을 만들고, St (19.97 g, 0.192 mol), DVB (3.51 g, 0.027 mol)와 St (16.02 g, 0.154 mol), MMA (3.96 g, 0.039 mol), DVB (3.51 g, 0.027 mol)의 각각의 혼합물에 BPO (0.23 g, 0.001 mol), 이소옥탄 (기공형성제, 사용되는 단량체 총량에 대하여 100 vol%) 등을 각각 첨가한다. 수비 ($\alpha=1.8$)를 일정히 한 상태에서 각 혼합물을 약 30분 이상 교반 분산시킨 후, 80 °C에서 8 시간과 90 °C에서 2시간 현탁중합시킨 후, 반응물을 증류수와 메탄올을 사용하여 충분히 세척하여 불순물을 제거하고 60 °C의 진공오븐에서 24시간 이상 건조시킴으로써 구상형의 기본수지를 각각 23.08 g (Table 1, run 1; 수율 : 98.30 wt%) 및 23.18 g (Table 1, run 3; 수율 : 98.70 wt%)을 얻었다.

폴리 (St-co-DVB) 수지의 클로로메틸화^{12,13} 티올화 (I)¹⁴⁻¹⁶ : 상기 항에서 얻은 80~120 mesh 범위의 폴리(St-co-DVB) 수지 (10.02 g)를 1,2-디클로로에탄 (100 mL)에 30분 동안 팽윤시키고, ZnCl₂ (5.02 g, 0.037 mol)의 존재하에서 클로로메틸메틸에테르 (9.98 g, 0.123 mol)를 천천히 적하시킨 후, 70 °C에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 메탄올, 물 및 디에틸에테르로 충분히 세척한 후, 60 °C의 진공오븐에서 24시간 이상 완전히 건조하여 클로로메틸화된 생성물 12.54 g (Table 2, run 3; 염소 함량: 14.4 wt%)을 얻었다.

상기의 클로로메틸화된 폴리(St-co-DVB) 수지 (10.02 g)에 1,4-디옥산 (60 mL), 티오우레아 (5.62 g, 0.074 mol)

등을 넣어 85 °C에서 1시간 동안 이소티우로니움염을 만들고, 이것을 동일온도에서 메탄올 40 mL, 1N-NaOH 수용액 50 mL를 적하하고 30분 동안 분해하였다. 이후, 여액을 분리하고, 1.5 N-HCl 수용액 35 mL를 넣어 50 °C에서 30분 동안 중화를 거쳐 약산성화하였다. 이어, 여과된 고형물을 메탄올, 물 및 디에틸에테르로 충분히 세척한 후, 60 °C 진공오븐에서 24시간 이상 완전히 건조하여 티올 작용기를 가진 킬레이트 수지 (I) 9.93 g (Table 2, run 3; 유황함량 8.6 wt%; 전환율: 66.4%)을 얻었다.

폴리(St-co-MMA-co-DVB) 수지에 함유된 페닐고리와 에스터기에 티올기 도입:

1) 폴리(St-co-MMA-co-DVB) 수지에 함유된 에스터기의 환원¹⁷⁻¹⁹: 폴리(St-co-MMA-co-DVB) 기본수지 (Table 1, run 3, 20.00 g)에 THF (120 mL), NaBH₄ (5.0 g, 0.132 mol)과 ZnCl₂ (8.0 g, 0.058 mol)을 넣고, 약 30분간 교반 후, N,N-디메틸아세트아미드 (4.5 g, 0.051 mol)를 천천히 적하 후, 80 °C에서 4시간 이상 반응시킨다. 반응 종료 후에 여액을 분리해내고, 5 wt%의 묽은 염산 용액을 천천히 추가한 다음 메탄올과 물로 충분히 세척한 후, 60 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 완전히 건조시켜 히드록시메틸화된 수지 19.20 g (전환율: 62.0%)을 얻었다.

2) 히드록시메틸화된 폴리(St-co-MMA-co-DVB) 수지에 함유된 페닐고리의 염소화^{12,13}, 히드록시기의 염소화²⁰⁻²² 및 티올화 반응¹⁴⁻¹⁶, II: 상기 1) 항에서 얻은 수지 (15.03 g)에 ZnCl₂ (7.53 g, 0.055 mol), 1,2-디클로로에탄 (150 mL)을 넣고 30분 동안 팽윤시키고, 클로로메틸메틸에테르 (15.03 g, 0.187 mol)를 천천히 적하 후, 70 °C에서 12시간 동안 염소화 반응을 시켰다. 반응 종료 후 메탄올, 물 및 디에틸에테르로 충분히 세척한 후, 60 °C 진공오븐에서 24시간 이상 완전히 건조하여 페닐고리가 클로로메틸화된 수지 생성물 18.07 g (Table 3, run 3; 염소함량: 12.3 wt%)을 얻었다.

이어, 페닐고리가 클로로메틸화된 상기 2)항의 수지 (15.02 g)에 벤젠 (60 mL)을 넣고, 질소기류하에서 약 30분 동안 팽윤시켜, 피리딘 (13 g, 0.164 mol)을 넣고, 티오닐클로라이드 (10 g, 0.084 mol)를 냉욕조에서 약 10분에 걸쳐 서서히 적하하여, 이후 2시간 동안 염소화 반응을 시킨다. 반응종료 후 차가운 증류수와 아세톤, 디에틸에테르로 세척 후, 60 °C의 진공오븐에서 24시간 이상 건조하여 염소화된 수지 18.72 g (Table 3, run 3, 염소함량: 14.2 wt%)을 얻었다.

페닐고리와 에스터기군이 양쪽 모두가 클로로메틸화된 폴리(St-co-MMA-co-DVB) 수지 (10.02 g)에 1,4-디옥

산 (60 mL), 티오우레아 (6.17 g, 0.081 mol) 등을 넣고, 85 °C에서 1시간 동안 이소티우로니움염을 만들고, 이것을 동일온도에서 메탄올 40 mL, 1N-NaOH 수용액 50 mL를 적하하고 30분 동안 분해하였다. 이후 여액을 분리하고, 1.5N-HCl 수용액 35 mL를 넣어 50 °C에서 30분 동안 중화를 거쳐 약산성화 하였다. 이어 여과된 고형물을 메탄올, 물 및 디에틸에테르로 충분히 세척한 후, 60 °C 진공오븐에서 24시간 이상 완전히 건조하여 티올 작용기를 가진 킬레이트 수지 (II) 9.93 g (Table 3, run 3; 유황함량 8.3 wt%; 전환율: 64.2 %)을 얻었다.

폴리(St-co-DVB) 수지의 티오설폰산화,²³⁻²⁶ III: 상기 항에서 얻은 폴리(St-co-DVB) 수지(10.01 g)를 1,2-디클로로에탄 (40 mL)에 30분 동안 팽윤시키고, 1,2-디클로로에탄 (20 mL)에 희석한 클로로설폰산 (12.35 g, 0.091 mol)을 천천히 적하하고, 60 °C에서 4시간 동안 반응시킨다. 이후, 반응 혼합물에 과량의 NaSH (4.14 g, 0.074 mol)를 넣고, 80 °C에서 8시간 동안 반응시키고 메탄올과 물로 충분히 세척 후, 60 °C의 진공오븐에서 24시간 이상 완전히 건조시켜 티오설폰산기를 함유한 수지 (III) 16.67 g (Table 4, run 3; 유황함량: 26.0 wt%; 전환율: 89.6%)을 얻었다.

분석.

겉보기 밀도 및 팽윤비의 측정^{27,28}: 겉보기 밀도는 한국공업규격 KSA 0602의 방법을 참고로 하고, 상온에서 일정량의 수지를 용기에 넣고 툇툇 쳐서 최밀 충전시킨 다음, 겉보기 용적을 5회 측정하고, 그 평균치를 산출하였다.

한편, 팽윤비는 10 mL 메스실린더를 이용, 0.1~0.5 g의 시료수지를 평평하게 채운 후, 겉보기 상단의 눈금치 (cm)를 읽고, 채워진 수지 높이보다 훨씬 높게 증류수를 넣은 후, 상온에서 24시간 침적시킨다. 이후 팽윤된 수지 최상단의 눈금치 (cm)를 읽어 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{팽윤비} = \frac{\text{팽윤시, 상단높이 (cm)}}{\text{건조시, 상단높이 (cm)}}$$

구조 및 성분: 구상형 공중합체 수지를 제조하고, 그 수지를 기본원료로 하여 환원반응, 클로로메틸화 반응, 염소화 반응, 티올화 반응 및 티오설폰산화 반응 등을 거쳐서 각종 킬레이트 수지를 얻었는데, 이 때, 얻어진 킬레이트 수지의 클로로메틸기, 티올기 및 티오설폰산기 등의 구조확인에는 Bio-Rad사의 Digilab-165 FTS-165 IR 분광분석기를 이용하였고, 각 공중합체의 조성분석을 위해 각 반응전후의 무게변화의 측정을 하였으며, 아울러

일부 시료는 Fisons사의 1108 모델 원소분석기로 C, H, O, S 등의 원소함량 분석을 병행하였다.

중금속이온의 흡착능²⁸: 우선, 평가조건인 pH 5 (1몰의 염산과 1몰의 초산나트륨 완충용액으로 조절)에서 석출되지 않는 각 이온들의 용해도를 감안하여 Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} (각 1,000 ppm), Ni^{2+} (750 ppm), Cr^{3+} (500 ppm) 등의 표준용액을 만들었다. 중금속 이온들의 흡착능 시험은 합성된 킬레이트수지 (I, II, III) 각 0.2 g을 정확히 측정하여 용기에 넣고, 여기에 각기 해당하는 중금속 이온 용액 (20 mL)을 주입하고, 25 °C에서 24 시간 동안 서서히 교반하면서 흡착시킨 후, 흡착전후의 해당 금속 이온의 농도차이를 이용하여 아래의 식으로부터 산출하였다. 이때, 흡착후의 농도는 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} 중금속 이온들의 흡착후 여액을 Perkin-Elmer사의 2380 모델을 이용하여 원자 흡광 분광법으로 측정하였고, Hg^{2+} 에 대해서는 MHS-10 Mercury/Hydride System을 병용하여 측정하였다.

$$\text{흡착능 (mg/g-resin)} = \frac{(\text{흡착전 농도} - \text{흡착후 농도 (ppm)} \times 10^{-3} \times 20)}{\text{사용수지의 중량 (g)}}$$

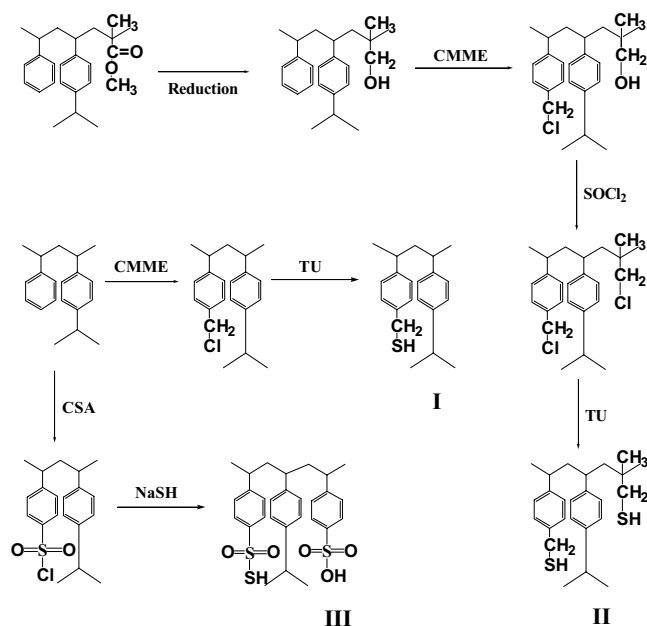
3. 결과 및 토론

중금속 이온과의 킬레이트 형성은 금속 이온의 종류, 킬레이트 작용기의 종류에 의하여 본질적으로 결정되지만, 필자의 최근 연구들에서 보는 바와 같이 고분자쇄에 적절한 공간자 (spacer)를 활용하여 그 작용기의 입체적 배열을 바꾸었을 때, 다가 금속 이온들에 대한 흡착능이 그 작용기 함량은 물론, 그 화학구조상의 입체적 배열에 많은 영향을 받고 있음을 알 수가 있다.²⁹⁻³¹

이와 관련하여 본 연구에서도 Ag^+ 및 Hg^{2+} 등의 제한된 금속 이온에만 흡착기능을 갖고 있는 티올기 함유 킬레이트 수지를 이용하여, 몇 가지 중금속 이온들에 대한 흡착능 향상을 시도하였다.³ 즉, 기존에 많이 활용되고 있는 폴리(St-co-DVB)계 기본수지를 중심으로 티올 작용기를 도입하되, 그 친수도를 높이거나 티올 작용기 함량 및 입체적 배열 등을 최적화 하고자 Scheme 1과 같은 요령으로 구조를 달리하는 3 종류의 macro-reticular (MR) 형의 구상 킬레이트 수지들을 합성하였다.

먼저 적절한 팽윤성과 팽윤시 기계적 강도를 갖는 MR 형의 구상 폴리(St-co-DVB) 수지를 합성하되 기공형성제 없이 DVB 함량을 변화시키면서 공중합 반응을 하였는데, DVB 함량을 10 wt% 미만으로 사용하면 계속되는 킬레이트 작용기들을 도입하는 개질반응에 기계적 강도가 약하여 쉽게 부서지게 되며, 20 wt% 이상의 높은

가교도에서는 이후의 개질반응시 팽윤용매 (1,2-디클로로에탄)에 대한 팽윤도가 낮아지면서 작용기 부가를 위한 반응점들이 부족해지고 작용기 부가반응의 수율이 감소되었기에, 이후에도, 시행오차를 거쳐서, 가교제 사용량은 15 wt% 내외가 최적조건인 것을 발견하였다.^{30,31} 이 가교제 함량을 기준으로 구형수지들의 비표면적을 더욱 크게 하기 위하여 톨루엔과 이소옥탄 등의 2 가지 기공형성제를 총단량체 함량에 대하여 5~120 vol% 범위까지 각각 적용해서 겉보기 밀도 변화를 Figure 1에 나타내었다.



Scheme 1. Preparation of chelating resins containing thiol groups.

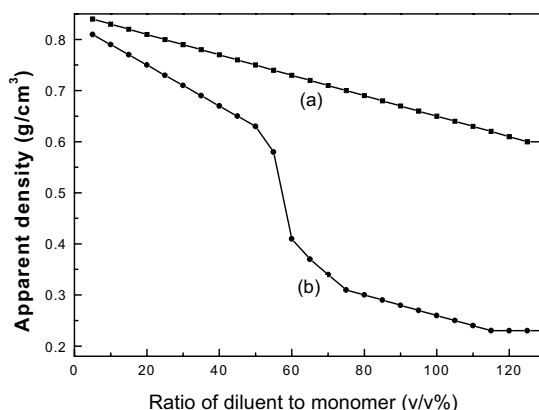


Figure 1. Effect of apparent bead density upon the quantity of diluent in the copolymerization of styrene and DVB at 80 °C for 10 hrs. (a) Toluene and (b) Isooctane.

Figure 1에서 보는 바와 같이 폴리스티렌에 양용매인 톨루엔을 기공형성제로 사용할 경우, 전 범위에 걸쳐 기공분포가 균일했으며, 그 사용량이 증대될수록 구상형 수지의 겉보기 밀도가 점차 낮아 졌다. 반면, 비용매인 이소옥탄을 기공형성제로 사용하면 총단량체 함량에 대하여 50 vol% 까지는 점차 감소하다가, 이 부분에서 겉보기 밀도의 변화는 급격히 저하되었으며, 이후는 비용매 양이 많아지면서 공중합 과정에서 일부 고분자 석출(백탁)이 이루어지고, 다시 완만하게 낮아졌다. 이 때, 이소옥탄의 사용량이 120 vol% 이상이면 팽윤된 수지의 기계적 강도가 조금씩 저하되는 것이 관찰되었다. 여기서, 기공형성제의 사용량은 총단량체에 함량에 대하여 100 vol%로 정해졌다.

다른 한편으로, 톨루엔과 이소옥탄 등 기공형성제의 사용량을 총단량체에 함량에 대하여 100 vol%로 하고 가교제 함량을 변화시키고 겉보기 밀도의 변화를 살펴 본 결과는 아래의 Figure 2와 같았다. Figure 2에서 보는 바와 같이 톨루엔 기공형성제의 경우는 폴리스티렌에 대한 양용매로 양호한 팽윤상태에서 가교반응이 진행되며, 가교제 함량이 25 wt% 이전까지는 그 사용량이 증대될수록 분자간 간격이 치밀해지면서 점차 겉보기 밀도가 증가하였다. 그러나, 이소옥탄 기공형성제의 경우는 폴리스티렌에 대한 비용매로 사용량이 증대될수록 팽윤효과가 적은 상태에서 불균일한 가교반응을 이룸으로써, 전자와는 달리 25 wt% 이전까지는 겉보기 밀도가 오히려 점차 감소하였다. 여기서, 가교제 사용량이 25 wt%를 넘게 되면 팽윤이 전혀 없는 다공성 수지가 된다.

Figure 1 및 2의 결과로부터, 스티렌 (St), 메틸 메타아

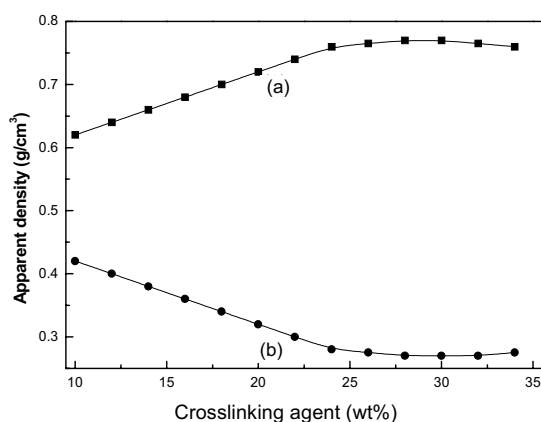


Figure 2. Effect of apparent bead density upon the quantity of crosslinking agent in the copolymerization of styrene and DVB at 80 °C for 10 hrs. (a) Toluene and (b) Isooctane.

크릴레이트 (MMA), 디비닐벤젠 (DVB) 등 공중합에 사용되는 총단량체에 대하여 기공형성제로 이소옥탄을 100 vol%, 가교제로 디비닐벤젠을 15 wt%로 조정, 공중합 반응을 하여 Table 1에서 보는 바와 같은 기본수지 들을 얻게 되었다. 그 결과, Table 1에서 보는 바와 같이 얻어진 수열들의 차이들이 크지 않았고, 또, 공중합 반응 전후, 원료와 생성물 간의 산소성분의 함량변화의 차이가 매우 적게 나타났다. 그 동안의 연구결과들로부터 스티렌과 디비닐벤젠 사이의 공중합성은 매우 양호하였으며, 각 성분들은 한쪽에 치우침이 없이 비교적 균일한 분포를 얻을 수 있음을 보였다.^{32,33} 여기서, 생성된 수지의 성분함량 계산에서는 디비닐벤젠과 같은 이작용기를 갖는 단량체가 스티렌과 같은 일작용기의 단량체에 비해 공중합 반응성이 더욱 양호해서 미반응은 없을 것이라고 가정하였다.

폴리(St-co-MMA-co-DVB) 공중합체 기본수지에 티올기를 도입하기 위하여 먼저, 방향족 성분은 직접 클로로 메틸화를 한 후, 히드록시메틸화된 지방족 성분의 염소

Table 1. Copolymer Beads Obtained from Polymerization of Styrene, Methyl Methacrylate and Divinylbenzene

run	feed			oxygen content ^a (wt%)	product				oxygen content ^b (wt%)
	composition(mol)				yield (wt%)	composition(mol)			
	St	MMA	DVB ^c			St	MMA	DVB ^d	
1	1.000	-	0.141 (15.00)	0.00	98.30	1.000	-	0.142 (15.07)	0.00
2	1.000	0.115	0.157 (15.01)	2.70	98.47	1.000	0.115	0.159 (15.18)	2.70
3	1.000	0.257	0.176 (14.99)	5.39	98.70	1.000	0.257	0.174 (15.20)	5.40
4	1.000	0.432	0.200 (15.01)	7.98	98.39	1.000	0.432	0.208 (15.52)	7.93
5	1.000	0.683	0.234 (15.00)	10.78	98.63	1.000	0.683	0.244 (15.54)	10.71
6	1.000	1.002	0.278 (15.03)	13.34	98.65	1.000	1.002	0.290 (15.58)	13.25
7	1.000	1.551	0.352 (15.01)	16.28	97.83	1.000	1.551	0.362 (15.37)	16.21
8	1.000	2.333	0.458 (15.00)	18.81	97.82	1.000	2.333	0.473 (15.43)	18.72
9	1.000	4.307	0.731 (15.02)	21.90	97.65	1.000	4.307	0.761 (15.50)	21.77
10	1.000	9.107	1.381 (15.03)	24.40	97.52	1.000	9.107	1.395 (15.29)	24.33

^aCalculated from feed composition. ^bMeasured by elemental analysis.

^cDVB content calculated from feed composition.

^dDVB content existed in the resin, which was calculated from the difference in weight before and after the reaction(wt% is given in brackets).

화 반응을 하게 된다. 이 때, 역순으로 반응시키면 아래의 설명에서처럼 Lewis 산촉매 존재하에서 클로로메틸화 성분이 상대적으로 많아지게 되어, 일부 가교반응이 이루어지면서 상기 Scheme 1의 II형 수지의 반응수율이 현저히 저하하게 된다. 폴리(St-co-MMA-co-DVB) 공중합체 기본수지 내에 MMA의 에스터 성분이 있으면 폴리(St-co-DVB) 수지에 비하여 메틸렌 자동가교 반응을 방해하여 클로로메틸화 반응율을 높이기도 하고,³⁴ 기본수지와 클로로메틸화제의 함량비율을 조절하거나³⁵ 황산촉매 존재하에서 공촉매로 염화제1철 혹은 산화제2철을 사용하여 클로로메틸화 반응의 전환율을 높이기도 한다.^{36,37}

방향족 성분의 클로로메틸화와 관련해서는 폴리(St-co-DVB)의 공중합체 기본수지를 Figure 3에서 보는 바와 같이 1,2-디클로로에탄으로 팽윤시켜 클로로메틸화(염소화) 반응을 시켰는데, 반응시간이 지남에 따라 염소함량이 증대되다가, 일정시간이 경과하면 더 이상의 염소함량의 증가가 이루어지지 않고 오히려 줄어들었는데, 이것은 클로로메틸화 반응점인 페닐고리의 농도가 줄어들면서 자동가교 반응에 의해 염소함량이 소폭이나마 점점 줄어들게 되었다고 볼 수 있다.³⁸⁻⁴⁰ 따라서, 수율을 높게 얻을 수 있는 시간대에서 이 염소화 반응을 정지시키는 요령이 필요하였다. 또한, Figure 4에서는 최대 염소함량을 얻는 시간대까지 반응시간(12시간)을 일정히 하고, 반응온도만의 변화를 준 결과, 클로로메틸화제인 클로로메틸메틸에테르의 비점(57 °C) 이상의 반응물의 환류가 이루어지는 조건에서 보다 높은 염소함량의 생성물을 얻을 수 있었다.

다른 한편으로, Figure 5에서 보는 바와 같은 1,2-디클

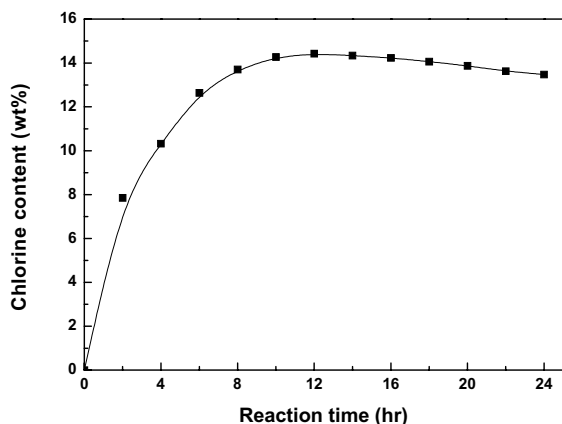


Figure 3. Dependence of chlorine content upon reaction time in the chloromethylation of poly(St-co-DVB) [Table 1, run 3] at 70 °C for 24 hrs.

로로에탄 팽윤용매와 클로로설포산을 이용하는 설포화 반응은 황산이나 발연황산과 달리, 그 반응온도(60 °C)가 상대적으로 낮아도, 반응자체는 용이하게 진행되었으며, 4시간 경과 후로는 반응점이 감소되어 더 이상 반응은 이루어지지 않았다.⁴¹

Scheme 1에서 보는 바와 같은 I, II 및 III형 수지의 클로로메틸화와 클로로설포화를 거친 폴리스티렌계 기본수지에 티올 및 티오설포의 작용기들을 도입하였는데, 전자의 반응을 거친 클로로메틸기 함유 수지는 1,2-디클로로에탄 반응용매중에서 NaSH와 양호하게 혼합성을 보이지 않기 때문에 티올화제로는 티오우레아의 선택이 바람직하였다. 별도로 실험한 결과, NaSH에 의한 티올화 전환율이 최대 10%로 나타나 구상형 수지의 내, 외부에 티올화 반응이 양호하게 진행하지 못하였다. 반면,

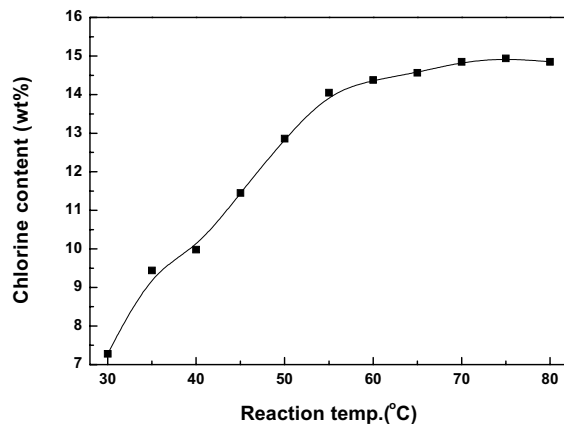


Figure 4. Dependence of chlorine content upon reaction temperature in the chloromethylation poly(St-co-DVB) [Table 1, run 3] for 12 hrs.

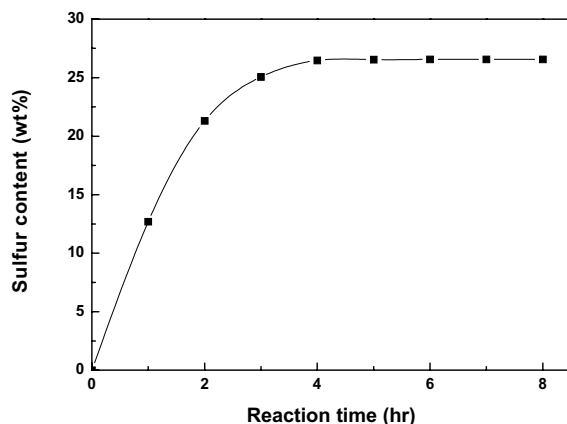


Figure 5. Dependence of sulfur content upon reaction time in the sulfonation of poly(St-co-DVB) [Table 1, run 3] using chlorosulfonic acid at 60 °C.

1,4-디옥산-알콜류 혼합용액중에서 티오우레아와 클로로메틸화된 기본수지와와의 티올화 반응전환율은 66% 전후로 상대적으로 양호하였다.^{1,2,15,16} 한편, 후자의 클로로설폰화된 수지는 전자의 클로로메틸화된 수지보다 더 큰 극성을 갖고 있기 때문에 티올화제로 NaSH를 사용한다 해도 1,2-디클로로에탄 반응용매와의 혼합성, 팽윤된 기본수지에 대한 접근성 등이 비교적 양호해서 티올화 반응시 89% 전후의 높은 전환율을 얻을 수 있었다. 또한, 클로로설폰기를 갖는 중간 생성물은 공기 중에서 유입되는 극미량의 수분이 존재할 경우에 NaSH의 -SH와 물의 -OH 간에 경쟁반응이 야기될 수 있는데, 이는 과량의 분말형 NaSH를 활용함으로써 해결할 수 있었다. 별도 생성물 분석의 실험결과에 의하면 클로로설폰화된 작용기의 10 wt% 내외 정도가 가수분해되어 일부 설폰산기화 하는 것으로 나타났다. 그러나, 이러한 일부 설폰산기의 일부 존재는 오히려 최종 생성물인 티올계 킬레이트 수지의 친수성을 더욱 증가시켜 중금속 이온이 함유된 수용액과의 젖음성을 크게 향상시켜 해당 중금속 이온의 흡착에 도움을 주게 되며, 일부 설폰산기 존재로 인해 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} 등 중금속 이온들의 흡착이 이루어질 수가 있다.⁴²

구조확인 및 관련해서는 아래 Figure 6에서 보는 바와 같이 폴리(St-co-DVB) 기본수지를 원료로 이용할 경우, (b)의 600~700 cm^{-1} 에서 클로로메틸기의 C-Cl 피이크가, (c)의 2550~2600 cm^{-1} 에서 Scheme 1의 I형 수지의 티올기의 피이크가, (d)의 600~700 cm^{-1} 에서 III형 수지의 티오설폰산기의 피이크가 각각 확인되었다. 또, 동일 요령으로 폴리(St-co-MMA-co-DVB) 공중합체를 기본수

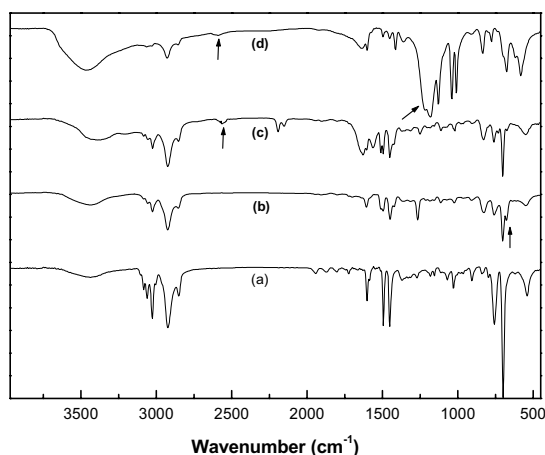


Figure 6. IR spectra of chelating resins with thiol groups. (a) Poly(St-co-DVB) bead, (b) Chloromethylated (a), (c) Thiolated (b) [I : Table 2, run 3], and (d) Thiosulfonated (a) [III : Table 4, run 3].

지로 할 경우, 먼저 MMA 성분에서 1740 cm^{-1} 의 에스터를 환원, 히드록시기로 변환한 후, 방향족과 지방족 성분을 순서적으로 클로로메틸화하여 티올기를 도입하게 된다. Figure 7에서 보는 바와 같이 (c), (d)의 600~700 cm^{-1} 에서 클로로메틸기의 C-Cl 피이크가, (e)의 2550~2600 cm^{-1} 과 600~700 cm^{-1} 에서 II형 수지의 티올기 피이크가 각각 확인되었다.

상기 Scheme 1에서의 3가지 유형의 티올 작용기를 갖는 킬레이트 수지를 살펴보면, 먼저, 스티렌의 페닐고리에 티올 작용기를 도입한 I형의 수지는 수용액중의 금속이온과 친화력이 적음에도 불구하고, Hg^{2+} 이온에 대한 선택 흡착·제거 능력은 아주 탁월하다고 알려져 있다.³ II형 수지는 I형 수지의 단순한 배열에 변형을 주어 측쇄 티올 작용기에 벤젠구조의 공간자 (spacer) 개념을 도입한 것이며, I형 수지의 개선형이다. III형 수지는 티올기 주위에 친수도를 높인 것으로 I 및 II형의 수지에 비해 티오설폰산기의 설폰구조와 일부 설폰산기의 존재로 인해 상대적으로 수용액과의 친화력을 발휘하게 된다.

본 실험을 통하여 합성된 3 가지 유형의 티올계 킬레이트 수지의 평가를 위하여 각종 산업폐수에 함유되어 각종 공해 및 인체에 치명적인 질병을 유발시키는 Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} 등의 중금속 이온들을 선택하고, 상기에서 얻은 티올계 킬레이트 수지들에 대한 흡착특성을 Table 2~4와 같이 살펴보았다. 아래의 Table 2에서 보는 바와 같이 클로로메틸화된 폴리(St-co-DVB) 기본구조로부터 얻은 구상형 킬레이트 수지는 비극성

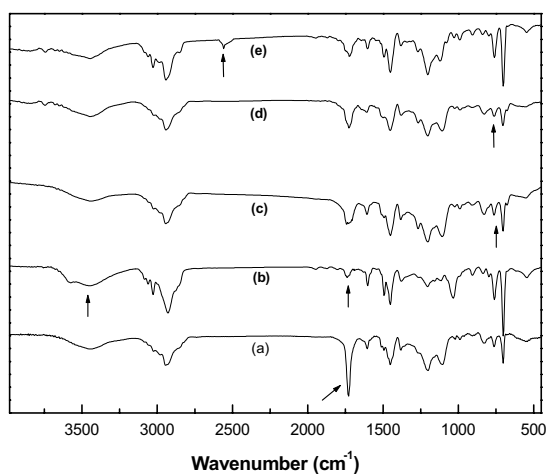


Figure 7. IR spectrum of a chelating resin with thiol groups. (a) Poly(St-co-MMA-co-DVB) bead, (b) Reduced (a), (c) (b) with chloromethyl groups, (d) More chloromethylated (c), and (e) Thiolated (d) [II : Table 3, run 3].

Table 2. Adsorption Ability for Heavy Metal Ions of Poly(St-co-DVB)-based Chelating Resins Containing Thiol Groups

run	type	chelating resin				swelling ratio	adsorbed capacity ^a (mg/g-resin)							
		composition		content			Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	
		St	DVB ^b	Cl	S									
1	[1]	1.000	0.040 (4.09)	4.74	9.09	-	18.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
2	[1]	1.000	0.089 (8.61)	4.81	8.89	-	18.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
3	[1]	1.000	0.142 (13.00)	4.85	8.63	-	21.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
4	[1]	1.000	0.170 (15.13)	4.93	8.48	-	21.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
5	[1]	1.000	0.201 (17.09)	5.00	8.31	-	21.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
6	[1]	1.000	0.233 (19.51)	5.09	8.14	-	20.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
7	[1]	1.000	0.269 (21.72)	5.14	7.96	-	18.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
8	[1]	1.000	0.305 (24.00)	5.13	7.66	-	16.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
9	[1]	1.000	0.352 (26.64)	5.14	7.43	-	15.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
10	[1]	1.000	0.386 (28.46)	5.14	7.19	-	13.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

^aResin 0.2 g, 20 mL of each metal solution (pH 5), room temp. 24 hrs.^bDVB content existed in the resin, which was calculated from the difference in weight before and after the reaction (wt% is given in brackets).

기본수지에 티올기가 붙어있는 형태로 티올기 주변에 친수성 인자가 없어 수용액과 젖음이 잘 이루어지지 못했으며, 황원자가 비중이 큼에도 불구하고 이 킬레이트 수지는 모두가 수면위쪽으로 뜨는 현상이 발생하였다. 따라서, 수용액에서 각 수지들의 팽윤비 측정은 불가능하였다. 지금까지의 연구결과와 동일하게 Hg²⁺ 이외의 실험대상 어느 금속 이온에도 흡착능을 보이지 않아 해당 금속 이온에 대한 선택성을 보였지만, 이런 이유로 해서 동일구조로는 그 흡착능의 증대를 이룰 수 없었다. 또한, 폴리(St-co-MMA-co-DVB) 기본수지의 측쇄에 있는 벤젠을 공간자로 하여 티올기가 지그재그 배열을 하도록 유도한 Scheme 1의 II형 수지의 흡착능 실험결과들을 Table 3에 보았다. Table 3에서 보는 바와 같이 고분자 주쇄에서 볼 때, 티올기가 지그재그로 배열되면, Hg²⁺의 흡착능 향상은 물론, 이외의 Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ 등의 다른 중금속 이온들에도 흡착특성을 보였다.^{7,43} 상기에서 설명한 바와 같이 생성물인 킬레이트 수지의 MMA 성분 중에 염소화 반응이 안된 미반응 히드록시메틸기가 일부

Table 3. Adsorption Ability for Heavy Metal Ions of Poly(St-co-MMA-co-DVB)-based Chelating Resins Containing Thiol Groups

run		chelating resin					swelling ratio	adsorbed capacity ^a (mg/g-resin)							
		composition			content			Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	
		(mol)			(wt%)										
type		St	MMA	DVB ^b	Cl	S									
1	[11]	1.000	-	0.142 (11.67)	4.85	8.63	-	21.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	[11]	1.000	0.115	0.159 (12.17)	4.89	8.41	1.01	27.37	1.82	4.22	1.54	0.71	0.00	1.52	
3	[11]	1.000	0.257	0.174 (12.33)	4.98	8.29	1.02	30.11	1.92	4.89	1.72	0.93	0.02	2.15	
4	[11]	1.000	0.432	0.208 (13.35)	5.08	8.14	1.03	32.90	2.11	6.40	1.85	0.98	0.05	2.27	
5	[11]	1.000	0.683	0.244 (13.89)	5.19	8.02	1.03	33.77	2.15	5.77	1.81	1.01	0.04	2.38	
6	[11]	1.000	1.002	0.290 (14.45)	5.29	7.91	1.04	32.41	2.01	5.24	1.73	0.94	0.02	2.49	
7	[11]	1.000	1.551	0.362 (14.89)	5.39	7.80	1.04	30.14	1.90	4.66	1.60	0.79	0.03	2.20	
8	[11]	1.000	2.333	0.473 (15.53)	5.50	7.69	1.05	27.18	1.83	3.64	1.52	0.67	0.01	1.99	
9	[11]	1.000	4.307	0.761 (16.52)	5.60	7.57	1.06	26.02	1.72	3.45	1.41	0.55	0.00	1.78	
10	[11]	1.000	9.107	1.395 (16.76)	5.71	7.46	1.08	24.53	1.45	3.17	1.26	0.46	0.00	1.59	

^aResin 0.2 g, 20 mL of each metal solution (pH 5), room temp. 24 hrs.^bDVB content existed in the resin, which was calculated from the difference in weight before and after the reaction (wt% is given in brackets).

존재한다 하더라도, 이것은 수용액 (물)의 -OH와 동일한 자이기 때문에, 중금속 이온에 대한 흡착특성과 직접 관련이 없다는 것을 염두에 둘 수 있다. 혹, 그 인자가 부분적으로 친수성을 부여했다 하더라도 배위결합을 통한 흡착능 향상과는 관련이 없을 것으로 여겨진다. 따라서, 일부 친수성 향상이 수지의 젖음성에 도움도 주겠지만, 거기서 오는 흡착능 변화보다는 티올기가 지그재그로 배열됨으로 인해 Hg²⁺는 물론 흡착되는 여타의 중금속 이온에 대한 보다 양호한 배위기능을 제공했다고 사료된다. 이와 관련하여, 티올 작용기 함량이 거의 동일하더라도, II형의 킬레이트 수지중에서는 스티렌과 MMA 성분비가 유사해질 때 (Table 3의 run 5), 최고의 흡착능을 나타냈다. 이 때는 스티렌과 MMA의 공중합 수지 성분비로 봐서 유사한 Table 3의 run 6보다는 Table 3의 run 5가 양호한 흡착능을 보인 것은 수분산 공중합 시에 MMA 성분이 구상체 표면에 더 많이 배열한다는 것과 무관하지 않음을 보였다. 이는 공간자를 벤젠으로 하는 짧고 긴 티올기 측쇄들의 지그재그 배열과 더 관련이 된다고 사

료되며, II형 수지들만을 비교해보아도, 흡착능 향상이 MMA의 에스터 구조나 일부 히드록시기의 존재로 인한 친수성 향상이 흡착능 증가로 이어지지 않는다는 상기의 설명과 연계될 수 있었다.

다른 한편으로, Table 4는 구상형 폴리(St-co-DVB)를 기본수지로 하여 클로로설폰화 반응을 거쳐, 티오설폰산화를 한 Scheme 1의 III형 킬레이트 수지에 대한 중금속 이온 흡착특성을 살핀 것으로, 클로로설폰화나 티오설폰산화 과정에서 일부 클로로설폰화기가 설폰산기로 가수분해되어 티오설폰산기와 설폰산기를 동시에 가져, 이들 킬레이트 작용기의 영향을 모두 받게 되면서 Table 2와 Table 3에서 나타나는 흡착특성과는 달리, 본 실험에 사용했던 중금속 이온 모두에 양호한 흡착특성을 보였다. 이때 별도로 제조된 설폰산기로만 구성되어 있는 킬레이트 수지 (Table 4, run 11)가 선택하는 중금속 이온류를 모두 흡착했으며, 그 흡착능도 매우 양호하게 나타

났다. 즉, 폴리(St-co-DVB) 공중합체의 페닐고리에 메틸렌티올기를 도입한 Scheme 1의 I형 수지와는 달리, 메틸렌티올기를 티오설폰산기로 바꾸어서 친수성을 개선한 III형 수지의 중금속 이온에 대한 흡착능을 비교·평가한 결과, 친수성의 증가와 일부 설폰산기 존재로 인해 Hg^{2+} 는 물론, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} 등의 중금속 이온들에도 양호한 흡착능을 나타내었다.⁴⁴

References

1. B. S. Chokina, L. N. Prodius, and E. E. Ergozhin, *Izv. Akad. Nauk Kaz. USSR, Ser. Khim.*, **5**, 71 (1988), *Chem. Abstr.*, **110** (1988) 58237p.
2. M. Sakamoto, S. Tomita, Y. Takashima and H. Koga, PCT Int. Appl. WO 2001040176 A1 (2001), *Chem. Abstr.*, **135** (2001) 19546k.
3. H. Maeda and H. Egawa, *Nippon Kagaku Kaishi*, **4**, 578 (1983).
4. K. Mori, N. Asabe, and Y. Nakamura, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 321 (1982).
5. M. Tomoi, O. Abe, N. Takasu, and H. Kakiuchi, *Makromol. Chem.*, **184**, 2431 (1983).
6. H. Maeda and H. Egawa, *Anal. Chim. Acta*, **162**, 339 (1984).
7. T. Nonaka, Y. Uemura, K. Enishi, and S. Kurihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1651 (1996).
8. H. Egawa, Y. Jogo, and H. Maeda, *Nippon Kagaku Kaishi*, **12**, 1760 (1979).
9. R. J. Phillips and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **50**, 1504 (1978).
10. E. M. Moyers and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **48**, 1117 (1976).
11. B. A. Utkelov, E. E. Ergozhin, and R. K. Ashkeeva, *React. Polym.*, **14**, 187 (1991).
12. N. Bicak, G. Koza, and Y. Yusuf, *J. Polym. Mater.*, **8**, 189 (1991).
13. S. Tamura, K. Takase, and H. Hisayama, Japan. Kokai JP 52121692 (1977), *Chem. Abstr.*, **88** (1977) 90444s.
14. J. M. Frechet, M. D. De Smet, and M. J. Farall, *Polymer*, **20**, 675 (1979).
15. L. V. Dunkerton and B. C. Barot, *J. Hetrocycl. Chem.*, **24**, 749 (1987).
16. Y. Gao and K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **53**, 4114 (1988).
17. E. W. Collington and A. I. Meyers, *J. Org. Chem.*, **36**, 3044 (1971).
18. T. Fujisawa, I. Sachio, and T. Sato, *Chem. Lett.*, 1173 (1984).
19. H. U. Blank, Ger. Offen. DE 2635281 (1978), *Chem. Abstr.*, **88**(1978) 152242k.
20. M. Date and I. Tanaka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10182688 (1988), *Chem. Abstr.*, **110** (1988) 105960y.
21. K. Morimoto, T. Sato, S. Yamamoto, and H. Takeuchi, *J.*

Table 4. Adsorption Ability for Heavy Metal Ions of Chelating Resins Containing Thiolsulfonic Acid Groups

run	chelating resin				swelling ratio	adsorbed capacity ^a (mg/g-resin)							
	type	composition (mol)		content (wt%)		Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	
		St	DVB ^b	O									S
1	[III]	1.000	0.040 (3.12)	12.97	24.21	1.10	41.14	43.12	40.45	57.20	30.77	37.31	37.70
2	[III]	1.000	0.089 (5.97)	13.95	26.04	1.12	43.47	58.08	74.52	60.62	37.82	51.76	41.57
3	[III]	1.000	0.142 (8.98)	13.99	26.04	1.14	45.00	59.84	83.19	72.61	43.60	53.83	44.35
4	[III]	1.000	0.170 (10.42)	14.00	26.13	1.15	50.22	61.92	87.70	79.92	45.92	55.74	46.92
5	[III]	1.000	0.201 (12.43)	13.15	24.55	1.16	51.84	58.63	87.07	82.80	43.35	52.04	47.01
6	[III]	1.000	0.233 (14.26)	12.70	23.70	1.17	48.87	52.62	81.40	79.22	41.65	47.97	44.35
7	[III]	1.000	0.269 (16.13)	12.39	23.13	1.15	47.16	51.58	62.97	75.34	40.08	44.79	42.87
8	[III]	1.000	0.305 (18.09)	11.90	23.21	1.14	45.18	45.50	44.84	67.22	36.87	39.67	39.56
9	[III]	1.000	0.352 (20.32)	11.56	21.58	1.13	42.57	41.38	35.63	57.75	33.83	35.56	37.67
10	[III]	1.000	0.386 (22.35)	10.81	20.18	1.12	37.53	36.25	28.98	48.99	28.98	31.42	34.77
11	[III] ^c	1.000	0.342 (22.78)	20.82	13.88	1.21	18.24	3.72	52.30	15.12	48.26	8.72	53.64

^aResin 0.2 g, 20 mL of each metal solution (pH 5), room temp. 24 hrs.

^bDVB content existed in the resin, which was calculated from the difference in weight before and after the reaction (wt% is given in brackets). ^cA chelating resin with sulfonic acid groups.

- Heterocycl. Chem.*, **34**, 537 (1997).
22. T. Matsuo and Y. Kizaki, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2000273179 (2000), *Chem. Abstr.*, **133** (2000) 252904u.
 23. E. Santaniello and P. Ferraboschi, *J. Org. Chem.*, **46**, 4584 (1981).
 24. H. C. Brown, Y. M. Choi, and S. Narasimhan, *J. Org. Chem.*, **47**, 3153 (1982).
 25. Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masuda, T. Inoue, and T. Izumi, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2575 (1983).
 26. D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 332 (1953).
 27. H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2045 (1984).
 28. S. Savaskan, N. Besirli, and B. Hazer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1515 (1996).
 29. I. H. Park, J. C. Jung, S. C. Hwang, and J. O. Joo, *Angew. Makromol. Chem.*, **197**, 117 (1992).
 30. I. H. Park and J. M. Suh, *Angew. Makromol. Chem.*, **239**, 121 (1996).
 31. I. H. Park, J. M. Rhee, and Y. S. Jung, *Angew. Makromol. Chem.*, **267**, 27 (1999).
 32. N. Daniel and A. K. Srivastava, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A38**, 1059 (2001).
 33. Y. Shimano, K. Sato, D. FuKui, Y. Onodera, and Y. Kimura, *Polym. J.*, **31**, 296 (1999).
 34. K. S. Kim, D. W. Jeon, and K. H. Park, *J. Kor. Pharm.*, **18**, 69 (1988).
 35. G. S. Bylina and T. A. Nikolaeva, *Vysokomol. Soedin., Ser. A Ser. B*, **39**, 1392 (1997).
 36. L. Feistel and G. Popov, G. Schwachula, *Plaste Kautsch.*, **30**, 548 (1983).
 37. Y. V. Svetkin, M. V. Burmistr, A. N. Talanov, O. E. Degtyarev, V. E. Zak, and N. S. Malovichko, *Khim. Tekhnol.(Kiev)*, **3**, 58 (1980), *Chem. Abstr.*, **98** (1980) 115294m.
 38. D. W. Jeon and H. J. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **24**, 8 (1987).
 39. M. Camps, M. Chatzopoulos, J. M. Camps, and J. E. Montheard, *J. Macromol Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C27**, 505 (1987).
 40. F. Abassi, P. Hodge, and E. Khoshdel, *Polym. Commun.*, **29**(12), 368 (1988), *Chem. Abstr.*, **110** (1988) 76229s.
 41. N. Kabay, M. Demircioglu, H. Ekinci, M. Yueksel, M. Mehmet, M. Akcay, and M. Streat, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2541 (1998).
 42. A. Spiro, C. A. Shelley, E. P. Horitz, R. Chiarizia, J. Michael, and X. Xue, PCT Int. Appl.WO 2000001458 A1 (2000), *Chem. Abstr.*, **132** (2000) 95997m.
 43. A. Deratani and B. Seville, *Anal. Chem.*, **53**, 1742 (1981).
 44. B. Saha, M. Iglesias, I. W. Cumming, and M. Streat, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **18**, 133 (2000), *Chem. Abstr.*, **132** (2000) 227943c.