

기상 그래프트중합에 의한 양이온교환섬유의 합성 및 중금속 흡착 특성에 관한 연구

황택성[†], 박진원, 이철호*, 김동선*, 강경석**

충남대학교 공과대학 화학공학과,
*공주대학교 공과대학 화학공학과, **(주) 시온텍

I. 서 론

최근 산업의 발전과 인구증가로 인하여 각종 산업폐수와 도시생활 하수 등에서 배출되는 중금속과 유기물질 및 원자력 발전시 방출되는 소량의 중금속 등에 의한 오염이 날로 심각해지고 있는 실정이다. 따라서 이들의 효율적인 처리를 위하여 고기능성의 새로운 분리소재의 개발이 시급한 실정이다.

현재 사용되고 있는 소재로는 흡착소재가 주종을 이루고 있는데, 지금까지 알려진 흡착제는 크게 물리적 흡착제와 화학적 흡착제로 나눌 수 있다. 물리적 흡착제는 활성탄이나 제올라이트 등이 주로 사용되고 있으며 이들은 가격이 저렴하고 사용이 간편하나 암모니아 가스, 황화수소, 질소산화물 등과 같은 유해가스 성분에 대한 흡착능력이 낮고 대부분 입상으로 성형 가공면에서 한계가 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하고 흡착능력이 우수한 재료를 개발하기 위하여 화학적 방법으로 고분자에 관능기를 도입한 이온교환 수지를 이용한 이온교환법이 주로 사용되고 있으며 중금속 및 유해성분 물질의 흡착에 사용되고 있다. 이러한 흡착은 흡착능력에 한계가 있어 최근에는 방사선 및 E-beam 그래프트중합법으로 관능기를 가진 단량체를 도입시켜 중금속 및 해수 및 간수중의 미량금속 분리에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹

방사선 중합은 고분자를 합성할 때 기존의 고분자를 파괴하지 않고 중합방법이 간단하고 저온에서 뿐만 아니라 고체상태에서도 용이하게 화학반응을 진행시킬 수 있는 특징이 있어 화학적 방법으로 제조할 수 없는 고기능성 고분자재료의 합성에 이용되고 있다. 특히 그래프트중합법은 기존의 고분자 소재를 방사선 개질하여 신물질 또는 고기능성 제품을 생산할 수 있고, 최근 들어 기능성 관능기를 고분자에 도입하여 이온교환막이나 섬유형태로 제조하여 우라늄과 같은 중금속포집제로 사용하고, 유해가스의 흡착 등의 환경공해물질을 손쉽게 처리할 수 있는 획기적인 방법으로 각광을 받고 있다.

그러나 현재 이러한 소재의 합성에 주로 사용되어지는 액상 그래프트중합법은 높은 그래프트율은 얻는 장점이 있으나 단량체의 소모가 많을 뿐만 아니라 단일중합체 형성 등의 부반응이 많이 발생되어 이들의 제거공정이 필요한 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 단점을 개선하기 위하여 현재 단량체를 기상으로 하여 합성하는 기상 그래프트중합법이 연구되어지고 있다.²

본 연구에서는 E-beam을 전조사한 폴리프로필렌(PP) 기재에 단량체인 스티렌(Sty)을 기상으로 하여 공중합시킨 후 술폰화 반응시켜 술폰산기를 도입한 섬유상 PP-g-Sty 이온교환체를 합성하였다. 또한 합성조건에 따른 그래프트율, 구조화인 및 중금속인 Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} 및 Ni^{2+} 이온에 대한 흡착성능을 규명하였다.

II. 실험방법

1. 재료

본 연구에 사용된 기재(trunk polymer)는 전방산업(주)에서 생산되는 중량 100 g/m', 섬유 직경 20 μm 의 PP부직포를 사용하였고, 단량체인 Sty은 Junsei Chemical사 특급시약을 사용하였다. 또한 관능화 반응에 사용되어진 chlorosulfonic acid(CSA) 및 dichloroethane은 Aldrich chemical사의 특급시약을 사용하였으며 그밖의 시약은 1급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2. 장치

Fig 1은 본 연구에서 기상 그라프트반응에 사용한 장치의 공정도이다. 실린더형의 반응기는 내경이 5cm, 총길이가 70cm로써 Pyrex 유리로 제작하였다. 액화되어지는 Sty와 PP기재간의 접촉을 막기 위해 반응기의 내부에 내경이 4cm인 실린더형의 다공성 PP관을 넣어 사용하였으며 기재를 그 안에 넣어 그라프트 반응하였다.



Figure 1. Reactor for vapor-phase graft polymerization.

3. 그라프트중합 및 관능화 반응

PP-*g*-Sty 공중합체를 합성하기 위해 PP섬유 5g을 질소 분위기에서 E-beam 가속기로 총조사선량을 10~30 Mrad로 변화시켜 가면서 조사한 후 200ml의 Sty을 감압하에 기체상을 나타내도록 소량을 여러 번으로 나누어 반응기안에 주입한 후 온도를 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하고 반응시간을 변수로 하여 그라프트 중합하였다. 그라프트 반응 후 이들의 그라프트율은 (1)식을 이용하여 계산하였다.³

$$\text{Degree of Graft}(\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \dots \dots (1)$$

여기서 W_0 와 W_g 는 각각 그라프트 반응 전 후의 PP의 무게를 나타낸다.

또한 합성한 시료에 술폰산기를 도입하기 위해 일정량의 시료를 반응기에 넣고 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5% CSA/dichloroethane을 적가한 후 2시간 동안 반응을 수행하였다.⁴

4. 분석

합성한 이온교환체의 구조분석을 위하여 Mattson사의 FT-IR spectrometer를 이용하여 KBr 펠렛법으로 분석하였다. 또한 중금속이온의 흡착능 실험은 100ppm의 모의용액을 제조하여 회분식 방법을 이용하였으며 분석은 ICP-AES(Plasma 8440 Labtam)를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig 2는 총조사선량 10, 20, 30Mrad로 변화시켜 조사한 PP 부직포를 시간의 변화에 따라 기상 그라프트반응시켜 공중합체를 합성한 후 그라프트율을 구한 결과이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 그라프트율은 총조사선량과 반응시간이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 동일 반응시간에서 총조사선량이 증가함에 따라 그라프트율이 증가하는 이유는 고분자 기질에 생성되는 자유 라디칼의 수율이 조사시 기질에 흡수되는 전자선 에너지의 총량에 따라 비례적으로 증가하여 활성화도가 높기 때문으로 사료되었다.

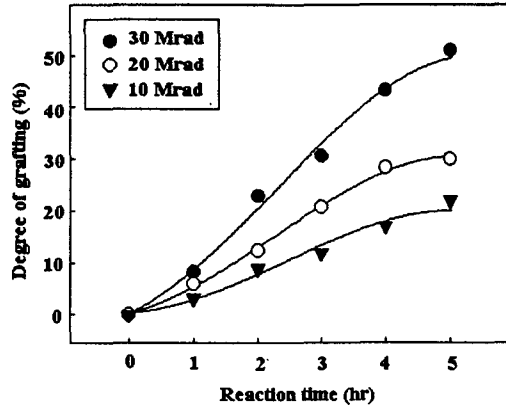


Figure 2. Relationship between degree of grafting and reaction time at a different total dose.

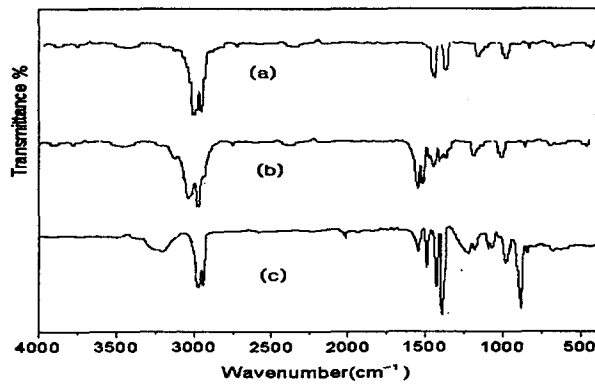


Figure 3. FT-IR spectrum of (a) PP trunk polymer, (b) PP-g-Sty, (c) PP-g-(Sty-SO₃H) copolymer.

Fig. 3은 PP 부직포에 Sty 단량체를 그래프트 시킨 후 반응 전·후의 구조변화 및 술폰화에 의한 구조변화를 확인하기 위하여 측정한 대표적인 FT-IR 스펙트럼으로 Fig. 3(b)의 FT-IR 스펙트럼에서 보는 바와 같이 Sty 그래프트에 의한 benzene의 존재여부가 3030cm^{-1} 부근에서 =CH 신축진동에 의한 피크와 $1430\sim 1670\text{cm}^{-1}$ 부근에서 -C=C- 결합에 의한 4개의 특성피크에 의하여 확인할 수 있었으며 술폰산기를 도입한 후의 FT-IR 스펙트럼의 변화인 Fig. 3(c)에서 보는 바와 같이 $1200\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 부근과 1020cm^{-1} 부근에서의 -SO₃H 특성피크가 새로이 발생하였음을 확인함으로써 공중합체가 술폰화 되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 pH가 10에서 그래프트율이 60%인 흡착제를 사용하여 흡착시간에 따른 금속이온에 대한 흡착량을 실험한 결과로 Fig. 4에서 보는바와 같이 모든 금속원소에서의 흡착능은 흡착시간이 경과함에 따라 증가하였으며 특히 24시간까지 흡착능이 급격히 증가하였고, 그 이후 시간에서는 흡착시간의 변화에 따라 약간의 증가는 있으나 거의 일정한 값을 유지하는 것으로 보아 본 연구에서 금속이온의 최적흡착시간은 24시간임을 확인하였다.

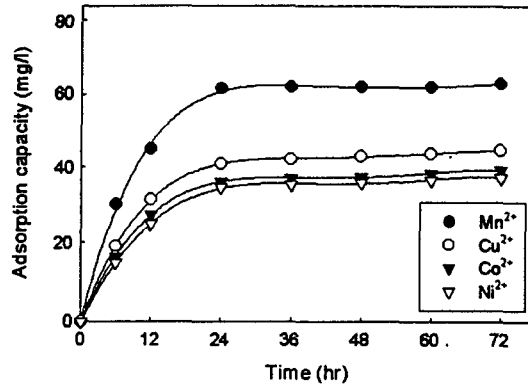


Figure 4. Adsorption capacities of metals according to soaking time (pH=10, degree of grafting : 60 %).

또한 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 및 Cu^{2+} 이온에 대한 흡착능의 실험 결과, 동일한 조건하에서 시간에 따른 흡착량의 변화는 거의 유사하게 나타났으며, 24시간에서 금속이온 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 및 Cu^{2+} 의 흡착량은 이온반경의 크기에 흡착능이 비례한다는 사실과 일치하고 있음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

방사선조사법을 이용하여 PP-*g*-Sty 공중합체를 합성하고 관능화반응을 수행한 후 이들의 중금속 이온의 흡착특성을 고찰한 결론은 다음과 같다.

공중합체의 그래프트율은 총조사선량과 반응시간이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며 동일 pH하에서 $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ 로 Mn^{2+} 가 최대흡착능을 나타내었으며 혼합용액에서 금속이온의 흡착에 대한 선택성은 원자가전자의 수가 동일할 경우 이온반경의 크기에 비례하는 경향을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 「한국자원연구소 산업폐기물 재활용 기술 개발 사업단」의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. K. Risto, L. Jukka, P. Leena, G. Thomas and L. Heikki : Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers : *Hydrometallurgy*, **56**, 1, Pages 93-108(2000)
2. K. Uezu, K. Saito, T. Sugo and S. Arakami : Reactor of vapor-phase graft polymerization of reactive monomer onto porous hollow fiber : *AIChE Journal*, **42**, 4 Pages 1095-1100(1995)
3. Y. S. Nho, J. S. Park and J. H. Jin : Radiation-induced grafting of acrylic acid onto PP fabric in the presence of metallic salt : *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 5, Pages 946-953(1996)
4. J. S. Park and Y. S. Nho : Sulfonation of styrene grafted polypropylene non-woven fabric and its ammonia adsorption behavior : *Polymer(Korea)*, **22**, 1, Pages 47-55(1998)