

전자빔가속기를 이용한 폴리프로필렌 섬유의 개질(IV) (전자빔가속기를 이용한 중금속 흡착포 제조)

김홍제, Yuliya Bondar, 임용진*, 이기풍

한국염색기술연구소, 경북대학교 염색공학과*

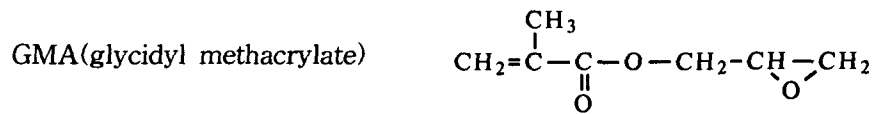
1. 서론

고분자 물질에 방사선을 조사하면 분자내에 반응성이 매우 큰 활성 라디칼이 생성되며 여기에 여러 가지 기능성 단량체를 그래프트 시킴으로서 특수한 기능을 가진 고분자물질로의 개질이 가능하다. 이와 같은 목적으로 사용가능한 방사선은 감마선(γ -ray) 또는 엑스선(X-ray) 과 같은 전자파와 알파선(α -ray) 또는 베타선(β -ray)에 속하는 전자선(electron beam)을 들 수 있으며 이들 중 안정성과 사용이 용이하므로 전자선의 공업적 이용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전자선을 이용한 섬유의 개질은 공기중에서 섬유에 전자선을 먼저 조사시킨 후 이때 생성된 활성종에 단량체를 접촉시킴으로서 그래프트 반응을 진행시키는 전조사법과 단량체와 고분자에 전자선을 동시에 조사하여 원하는 단량체를 그래프트 시키는 동시조사법이 사용되고 있으며 동시조사법의 경우는 비교적 적은 선량으로도 원하는 그래프트수율을 얻을 수 있으나 부반응으로 상당량의 단일중합체가 동시에 생성되므로 이를 제거하는 별도의 과정이 필요하게 된다. 전조사법에 의한 그래프트 반응은 공기중에서 시료에 전자선을 조사할 경우 기체에 라디칼 및 과산화물이 형성되게 되며 이 과산화물의 열 개시에 의하여 그래프트 반응이 진행되게 되므로 별도의 개시제를 첨가하지 않아도 되며 따라서 고순도의 제품을 생산할 수 있는 장점을 가지고 있다. 전자선 조사에 의한 섬유의 개질은 섬유내에 흡수되는 선량을 적절히 변화시킴으로서 표면뿐만 아니라 내부까지 균질한 개질이 가능하며 이를 통하여 섬유의 흡습성 및 염색성, 대전방지성, 방염성, 방추성 등의 기능성 가공이 가능하게되며 또한 중금속 흡착포 및 이온교환막 등 특수한 기능을 가진 섬유의 제조가 가능하게 된다. 특히 중금속 흡착포 제조는 섬유에 특수한 기능을 가진 단량체를 그래프트 시킴으로서 특정 금속이온에 대한 흡착, 제거능의 부여가 가능하며 섬유 고유의 특성인 표면적이 큰 특성을 그대로 유지하면서 화학적 흡착특성을 가지는 중금속 흡착포의 제조가 가능하여 지금까지 주로 사용되고 있는 활성탄, 제올라이트, 실리카겔 등의 물리적 흡착제가 갖는 단점을 개선할 수 있는 큰 장점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 그 특성상 산업용 섬유로의 활용이 증가되고 있는 폴리프로필렌 섬유를 선택하여 전자선을 조사한 후 에폭시 그룹을 가지고 있는 GMA(glycidyl methacrylate)의 그래프트 중합을 실시하였으며 이를 통한 sulfonation, amination, 및 carboxymethylation 을 통하여 3가지 서로 다른 타입의 중금속 흡착포 제조에 관한 연구를 실시하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

본 실험에 사용한 시료는 (주)새한 필터에서 구입한 평균두께 2.4mm, 중량 530g/m²의 폴리프로필렌 백필터(Bag filter)를 사용하였으며 그라프트 공중합의 단량체로 사용한 GMA(glycidyl methacrylate)는 Aldrich사에서 제조된 시약을 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 또한 Shinyo사의 sodium hydrogensulfite와 Aldrich사의 diethylenetriamine 과 chloroacetic acid를 중금속 흡착포 제조를 위한 시약으로 사용하였으며 Shinyo사의 CoCl₂와 CuCl₂를 사용하여 중금속 흡착능 실험을 위한 인공폐수 조제에 사용하였다.



2.2 전자선 조사

본 실험에 사용한 전자선가속기는 삼성중공업에서 생산된 최대 가속에너지 1MeV의 전자선 가속기를 사용하였으며 시료의 전자선 조사는 컨베이어를 7.5m/min의 일정한 속도로 이동시키며 공기 중에서 조사하였으며 선량율은 18.1kGy/sec로 고정하였다. 이때 총 흡수선량은 전류량을 변화시키며 조절하였다.

2.3 그라프트반응

그라프트 반응은 미리 준비한 중합관에 단량체 용액 및 중합금지제를 넣은 후 전자선이 조사된 시료를 약 5cm×5cm로 절단하여 이를 반응관 내의 단량체 용액에 넣고 약 10분간 질소가스를 흘려 보내주어 반응관내의 산소를 제거하였다. 이를 특정 온도로 고정된 항온조에 넣고 일정시간 동안 그라프트 반응을 실시하였다. 반응이 종료된 후 시료는 soxhlet 장치를 사용하여 THF로 24시간동안 추출하여 미반응된 단량체 및 생성된 단일중합체를 제거하였다.

$$\text{그라프트율(\%)} = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100$$

2.4 Sulfonation

GMA가 그라프트된 폴리프로필렌 시료를 물과 DMF가 7:3으로 혼합된 용매에 20w%의 NaHSO₃를 용해시킨 용액에 침지시킨 후 반응온도 70℃에서 시간에 따른 술폰화 반응을 실시하였다. 반응이 끝나 후 증류수를 사용하여 반복 세척하였으며 세척된 시료는 감압·건조하여 술폰화된 폴리프로필렌 시료를 얻었다.

2.5 Amination

GMA가 그라프트된 폴리프로필렌 시료에 아민화반응을 진행시키기 위하여 GMA가 그라프트된 시료를 DETA(diethylenetriamine)에 침지시킨 후 반응온도 70℃, 반응시간 12hr의 조건에서 아민화 반응을 실시하였으며 GMA의 그라프트율에 따른 아민화 반응을 살펴보았다.

2.6 Carboxymethylation

DETA와 반응하여 amine group이 도입된 폴리프로필렌 시료에 chloroacetic acid를 처리하여 amine group내에 새로운 carboxyl group을 도입하였다. Na_2CO_3 를 사용하여 pH를 10으로 조절한 후 chloroacetic acid 내에 amin group이 도입된 폴리프로필렌 시료를 침지시킨 후 반응온도 70°C에서 반응을 진행시켰다.

2.7 흡착실험

준비된 3가지 형태의 폴리프로필렌 흡착포가 가지는 금속 흡착효율을 평가해보기 위하여 CoCl_2 와 CuCl_2 으로 구리와 코발트가 함유된 중금속 용액을 인위적으로 조제하였다. 일정량의 흡착포 시료를 제조한 금속용액에 일정시간 침지하여 흡착반응을 수행하였으며 흡착반응 종료 후 원자흡수 스펙트럼(AA spectrometer, Model : UNICAM 989, England)을 사용하여 잔류 용액의 농도를 측정하고 흡착포 단위질량당 중금속 흡착량을 산출하여 그 결과를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전자선 조사에 의한 GMA의 그래프트 공중합

먼저 전자선 조사 조건 및 중합 조건에 따른 폴리프로필렌 시료의 GMA 그래프트 중합 거동에 대하여 살펴보았다. Fig. 1은 전자선의 흡수선량에 따른 GMA에의 그래프트율을 나타낸 것으로 흡수선량이 증가할수록 그래프트율 또한 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 전자선의 흡수선량이 증가할수록 그래프트에 참여하는 활성종이 증가하기 때문이라 할 수 있다. Fig.2는 일정한 전자선의 흡수선량에서 단량체인 GMA의 농도에 따른 그래프트율의 변화를 나타낸 것으로 단량체인 GMA의 농도가 증가할수록 그래프트율 또한 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 중합금지제로 사용한 Mohr's salt 유무에 따라 상당한 그래프트율의 차이를 보이고 있는데 이는 그래프트 중합과정에서 시료와의 그래프트중합 뿐만 아니라 상당량의 단일중합체 또한 생성됨을 의미하고 있으며 이 단일중합체 발생을 억제시킴으로서 동일한 중합조건에서 보다 높은 그래프트율을 얻을 수 있음을 알 수 있다. Fig.4는 중합금지제인 Mohr's salt의 농도에 따른 그래프트율의 변화를 나타낸 것으로 Mohr's salt의 농도가 증가함에 따라 그래프트율이 증가하는 것을 볼 수 있으나 약 $1 \times 10^{-2} \text{w}\%$ 정도 이상에서는 더 이상의 그래프트율 증가는 보이지 않고 있으며 오히려 서서히 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 Mohr's salt가 그래프트 중합과정에서 단일중합체의 생성을 억제시키는 효과 뿐만 아니라 일정 농도 이상에서는 부반응 억제뿐만 아니라 그래프트중합에 참여하는 활성종 또한 그 활성을 잃게 만드는 성질이 있기 때문이라 할 수 있다. Fig.4는 중합온도에 따른 GMA의 그래프트율의 변화를 나타낸 것으로 중합온도가 50°C에서 80°C로 올라감에 따라 그래프트속도 및 그래프트율이 증가하는 결과를 볼 수 있는데 중합온도가 올라감에 따라 그래프트반응의 활성종으로 작용하는 과산화물의 분해속도가 증가하게 되어 초기 그래프트중합속도가 증가하기 때문이라 할 수 있다.

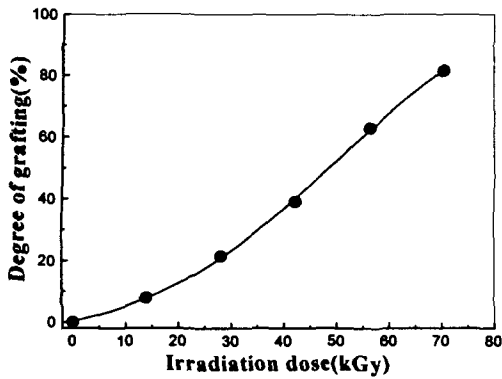


Fig. 1. Effect of irradiation dose on the degree of grafting. Dose rate : 18.1kGy/sec, GMA : 10 vol%, Mohr's salt : 1×10^{-2} w%, grafting temp. and time : 70°C, 2hr.

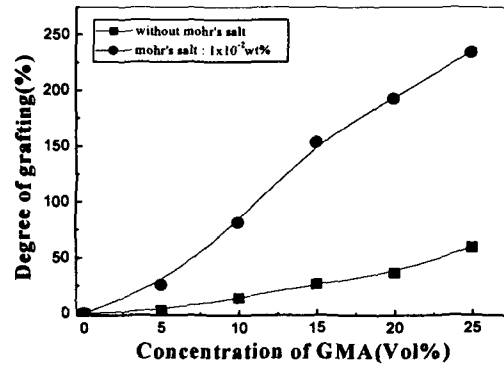


Fig. 2. Effect of GMA concentration on the degree of grafting. Dose : 70.5kGy, grafting temp. and time : 70°C, 2hr.

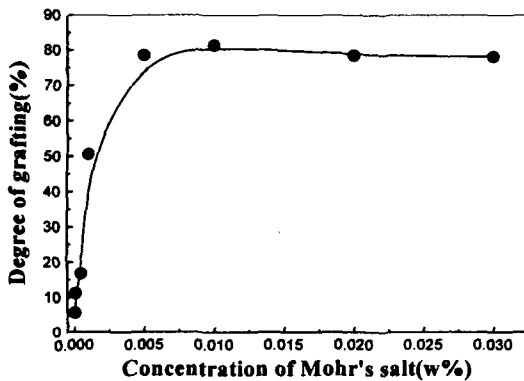


Fig. 3. Effect of Mohr's salt concentration on the degree of grafting. Dose : 70.5kGy, grafting temp. and time : 70°C, 2hr.

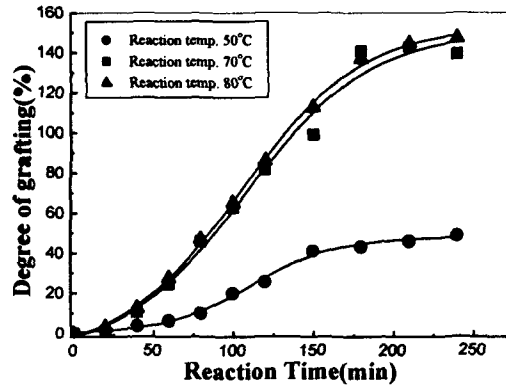


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the degree of grafting. Dose : 70.5kGy, Mohr's salt concentration : 1×10^{-2} w%, GMA concentration : 10vol.%

3.2 GMA 그래프트 시료의 sulfonation, amination, carboxymethylation

GMA가 그래프트된 폴리프로필렌 시료에 중금속 흡착능을 갖는 작용기를 도입하기 위하여 NaHSO_3 , $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 그리고 $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 를 GMA가 그래프트된 폴리프로필렌 시료와 반응시켜 각각 술폰기와 아민기 그리고 아민기와 카르복실기를 동시에 갖는 3가지 형태의 중금속 흡착포를 제조하였다. 각각의 술폰기, 아민기, 카르복실기의 함량은 아래와 같은 식을 이용하여 나타내었다.

$$\text{NaHSO}_3 \text{ group density (mmol/g)} = ((W_1 - W_0) / W_1) (1,000 / M_{\text{NaHSO}_3})$$

W_1 : weight of sulfonated sample (After reaction)

W_0 : Weight of GMA grafted sample (initial weight)

M_{NaHSO_3} : Weight of NaHSO_3 (taken as 104g)

$$\text{DETA group density (mmol/g)} = ((W_1 - W_0) / W_1) (1,000 / M_{\text{DETA}})$$

W_1 : weight of aminated sample (After reaction)

W_0 : Weight of GMA grafted sample(initial weight)

M_{DETA} : Weight of DETA (taken as 103g)

$$\text{Carboxyl group density (mmol/g)} = ((W_1 - W_0) / W_1) (1,000 / M_{\text{ClAc}})$$

W_1 : weight of carboxymethylated sample (After reaction)

W_0 : Weight of aminated sample(initial weight)

M_{ClAc} : Weight of $-\text{CH}_2\text{COONa}$ (taken as 80g)

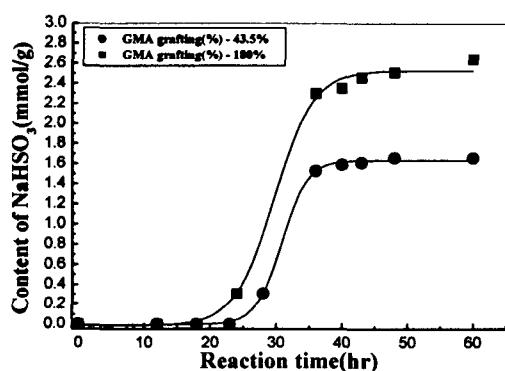


Fig. 5. NaHSO₃ contents of GMA grafted PP. NaHSO₃:H₂O:DMF=2:7:3, Reaction temp. : 70°C

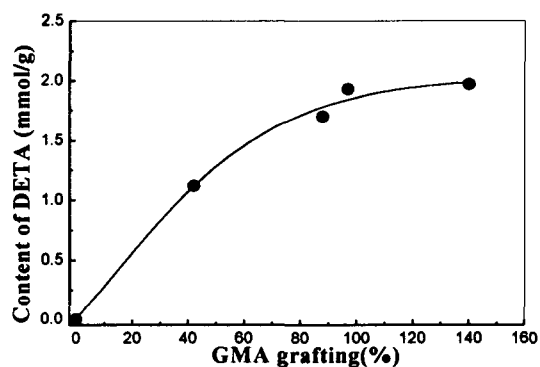


Fig. 6. DETA contents of GMA grafted PP. Reaction time : 12hr, Reaction temp. : 70°C

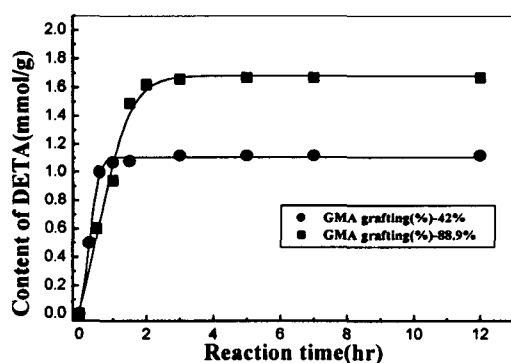


Fig. 7. DETA contents of GMA grafted PP. Reaction temp. : 70°C

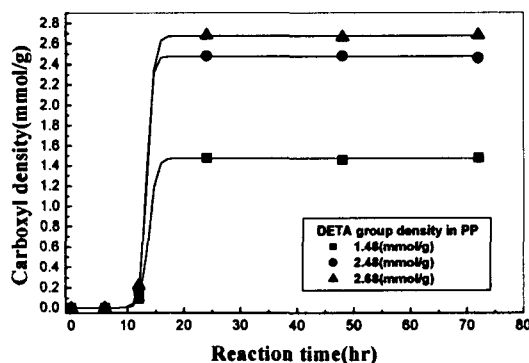


Fig. 8. Carboxyl group contents of aminated PP. Reaction temp. : 70°C

Fig. 9와 Fig. 11은 각각의 흡착포에서 Cu^{+2} 와 Co^{+2} 의 중금속 흡착능을 나타내고 있다.

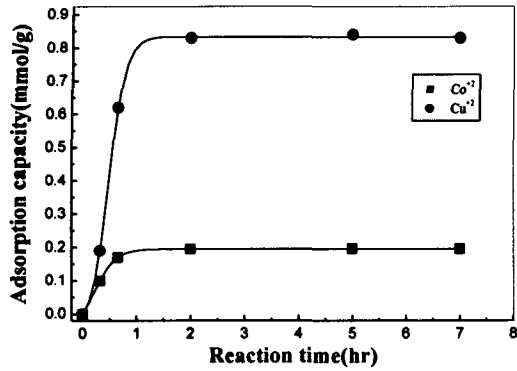


Fig. 9. Adsorption capacity of sulfonated PP. NaHSO_3 content : 2.0mmol/g, Initial concentration : 1,135mg/L.

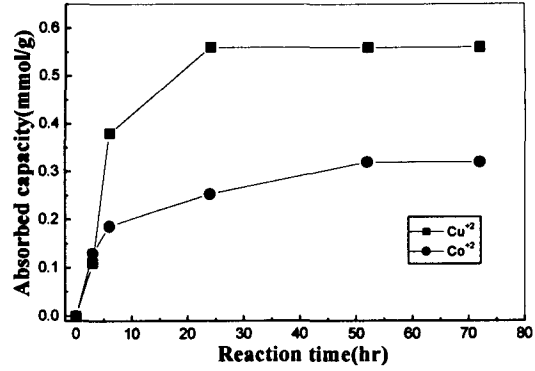


Fig. 10. Adsorption capacity of aminated PP. DETA content : 1.98mmol/g, Initial concentration : 360mg/L.

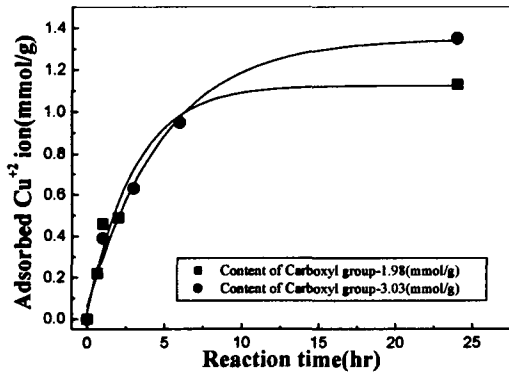


Fig.12. Adsorption capacity of carboxymethylated PP. Initial concentration : 1,290mg/L.

4. 요약

본 실험은 전자선 조사를 통한 GMA의 그래프트 중합을 통해 서로 다른 3가지 형태의 중금속 흡착포 제조와 이의 기본적 중금속 흡착능에 대하여 살펴보았으며 전자선 조사를 통한 GMA의 그래프트중합 후 sulfonation, amination 그리고 carboxymethylation을 통하여 중금속의 흡착능이 있는 흡착포 제조가 가능함을 확인 할 수 있었다. 현재 각 형태에 따른 중금속 흡착능의 비교 및 이의 보다 자세한 흡착거동에 대한 연구를 진행하고 있으며 이의 결과에 대한 발표를 준비중에 있다.