Cation-Exchange Fabric prepared by Electron Beam-Induced Graft Copolymerization of Binary monomer Mixture

김 홍 제, 이 기 풍, Yuliya Bondar*, 임 용 진**, Lyuboy Kravets***

한국염색기술연구소, Institute of Environmental Geochemistry*,
경북대학교 염색공학과**, Joint Institute for Nuclear Research***

1. 서 론

방사선을 이용한 그라프트 공중합은 고분자막이나 부직포, 합성수지 등 각 소재의 기본 성질은 손상되지 않으며 금속이온이나 유해가스 등의 흡착능을 갖는 기능성기의 도입이 가능한 방법으로 널리 사용되고 있다. 방사선을 이용한 섬유상 흡착포의 제조는 단량체와 섬유에 방사선을 동시에 조사하는 동시조사법과 진공상태 또는 질소 분위기 하에서 방사선을 조사하여 라디칼을 형성한 후 단량체와 접촉시켜 반응을 진행시키는 방법 그리고 공기 중에서 방사선을 조사하여 섬유상에 peroxide group 또는 hydroperoxide group을 생성시킨 후 이를 높은 온도에서 열분해 시켜 단량체와 그라프트 반을을 진행시키는 방법이 사용되고 있다. 본 실험에서는 공기 중에서 방사선원으로 전자선을 폴리프로필렌 부직포에 조사 한 후 acrylic acid 와 sodium styrenesulfonate 혼합 단량체를 그라프트 공중합하여 $-SO_3H$와 -COOH 작용기를 갖는 양이온 교환 흡착포를 제조하였다. 전자선 조사를 통한 그라프트 공중합에 있어서 전자선의 조사선량 및 중합 조건에 따른 그라프트율 및 중금속이온인 Cu^{2+} 와 Co^{2+} 이온에 대한 흡착포의 흡착능에 대하여 살펴보았다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

본 실험에 사용한 폴리프로필렌 부직포는 (주)도래이-새한에서 생산된 중량 120g/m^{2}의 폴리프로필렌 부직포를 사용하였으며 실험에 사용한 단량체인 acrylic

acid (Japan, Junsei Chemical Co., LTD)와 sodium styrenesulfonate(Japan, Tokyo Kasei Kogyo Co. LTD)은 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 또한 중합시 첨가제로 사용한 Mohr's salt($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$)은 1급시약을 사용하였다.

2.2 전자선 조사

본 실험에 사용한 전자선가속기는 삼성중공업에서 생산된 최대 에너지 1MeV의 전자선 가속기를 사용하였으며 시료의 전자선 조사는 컨베이어를 7.5m/min의 속도로 일정하게 이동시키며 공기 중에서 조사하였다. 이때 총 흡수선량은 반복조사방법으로 조절하였다.

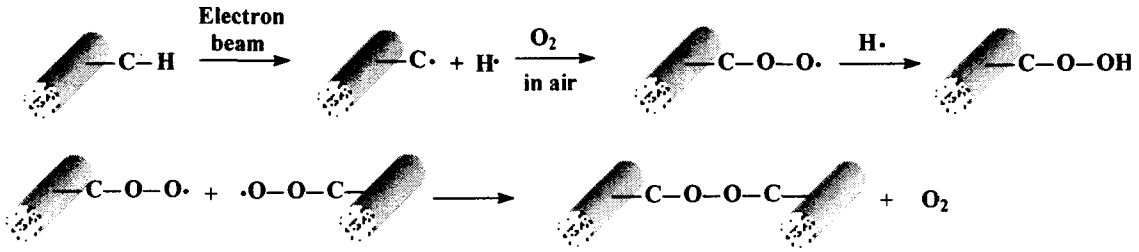
2.3 그라프트반응

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 반응관 내의 질소를 제거하였다. 이를 특정 온도로 고정된 항온조에 넣고 일정시간 동안 그라프트 반응을 실시하였다. 반응이 종료된 후 그라프팅된 시료는 soxhlet 장치를 사용하여 증류수로 24시간 동안 추출하여 미반응된 단량체 및 생성된 단일중합체를 제거하였다.

$$\text{그라프트율}(\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

W_g : 그라프트 중합된 시료무게, W_0 : 그라프트 전의 시료 무게

3. 결과 및 고찰



Scheme 1. Formation of peroxide group by electron beam irradiation in air

Scheme 1은 공기 중에서 전자빔을 조사할 경우 폴리프로필렌 부직포에 형성되는 과산화물의 생성과정을 보이고 있다. 이들은 일정 분해온도에서 열분해 하여 과산화 라디칼을 형성하게 되며 이를 기점으로 단량체와 그라프팅반응이 진행되게 된다.

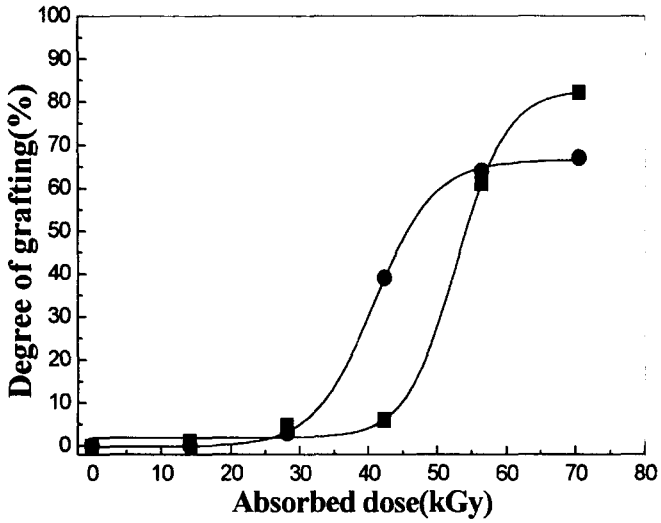


Fig. 1. Effect of absorbed dose on the degree of grafting. (reaction temp. ■ 50℃, ● 70℃, reaction time 12hr, Mohr's salt 1×10^{-2}wt%). Monomer mixture : 1M SSS(20.6g) : 1M AAc(7.2g) in 100mL H_2O.

Table 1. Effect of Mohr's salt concentration on the degree of grafting.

Content of Mohr's salt(wt%)	Degree of grafting(%)	
	AAc+SSS monomer mixture*	Acrylic acid**
0	18.6	57.7
5×10^{-5}	23.5	61.7
1×10^{-4}	29.3	113.0
5×10^{-4}	86.5	150.4
1×10^{-3}	110.0	164.6
5×10^{-3}	82.2	108.3
1×10^{-2}	79.7	101.4
10^{-1}	19.9	34

Reaction condition : absorbed dose-70.5kGy, reaction temp.-50℃, reaction time- 12hr.

* Monomer mixture : 1M SSS(20.6g) : 1M AAc(7.2g) in 100mL H_2O.

** Acrylic acid monomer : 1M (7.2g in 100mL H_2O).

Fig. 1은 폴리프로필렌 부직포에 조사되는 전사선의 흡수선량 증가에 따른 그라프트율의 변화를 나타낸 것으로 조사되는 흡수선량이 증가 할 수록 그라프트율이 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 전저선의 흡수선량이 증가함에 따라 단량체와 그라프트반응에 참여할 수 있는 활성종이 증가하기 때문이라 할 수 있다.

Table 2는 첨가되는 Mohr's salt의 농도에 따른 그라프트율의 변화를 나타내고 있다. Mohr's salt를 첨가함에 따라 그라프트율은 증가하는 경향을 보이고 있으나 일정농도 이상에서는 오히려 감소되는 결과를 보이고 있다. 이는 단일중합 억제제로 사용되는 Mohr's salt가 일정량 이상에서는 중합반응계 내에서 단일중합 억제제 뿐만 아니라 그라프트 공중합 억제제로써도 그 역할을 하기 때문인 것으로 해석된다. Mohr's salt의 역할은 peroxide기의 분해 시 생성된 OH· 라디칼을 OH^- 이온으로 전환시킴으로써 OH· 라디칼로 부터 야기되는 단일중합체의 발생을 억제시킬 수 있다고 알려져 있으나 식(2)와 같이 일정농도 이상에서 OH·라디칼 뿐만 아니라 그라프트 공중합의 활성점인 O·라디칼 까지 제거 시켜 그라프트 공중합의 진행을 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

$$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow RO\cdot + Fe^{3+} + OH^-, \quad RO\cdot + Fe^{2+} \rightarrow RO^- + F \qquad (2)$$

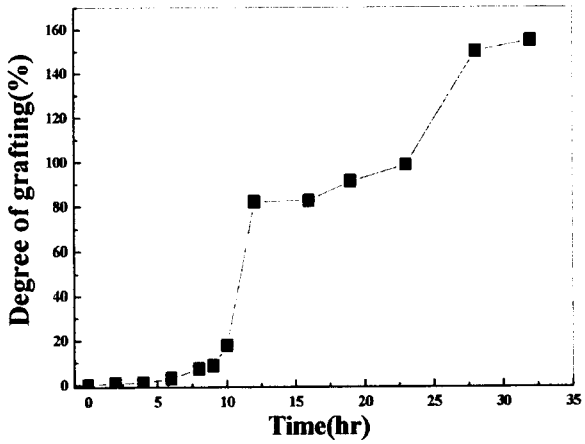


Fig. 2. Effect of reaction time on the degree of graft polymerization. (absorbed dose : 70.5kGy, reaction temp. : 50℃, Mohr's salt : 1×10^{-2}wt. Monomer mixture : 1M SSS(20.6g) : 1M AAc(7.2g) in 100mL H_2O.

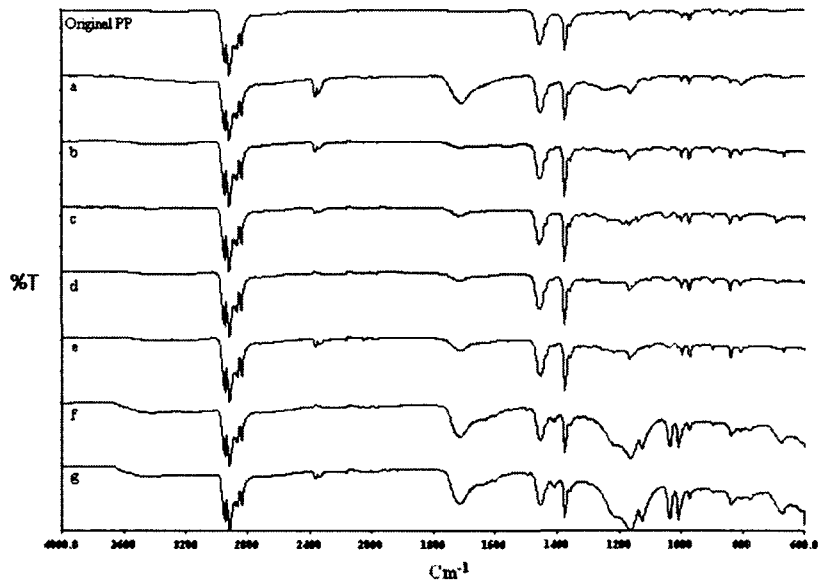


Fig. 3. IR-spectry of ungrafted and grafted polypropylene fabrics. (a) acrylic acid grafted PP (G(%)=95%), (b~g) AAc-SSS mixture monomer grafted PP; G(%)=2.9%, 7.7%, 8.8%, 17.8%, 82.6%, 98.6%, respectively. (absorbed dose : 70.5kGy, reaction temp. : 50℃)

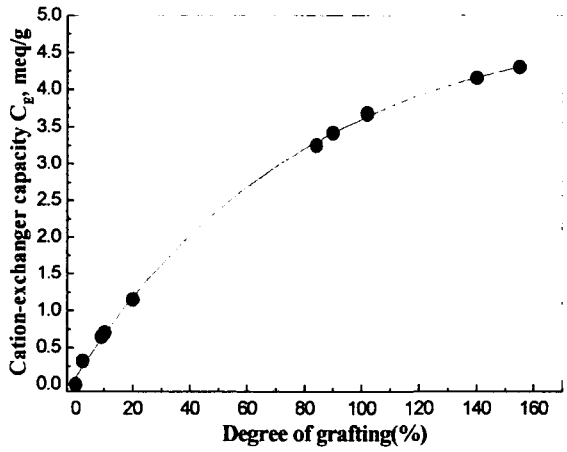


Fig. 4. Dependence of total cation-exchange capacity of AAc-SSS mixture monomer grafted polypropylene fabrics.

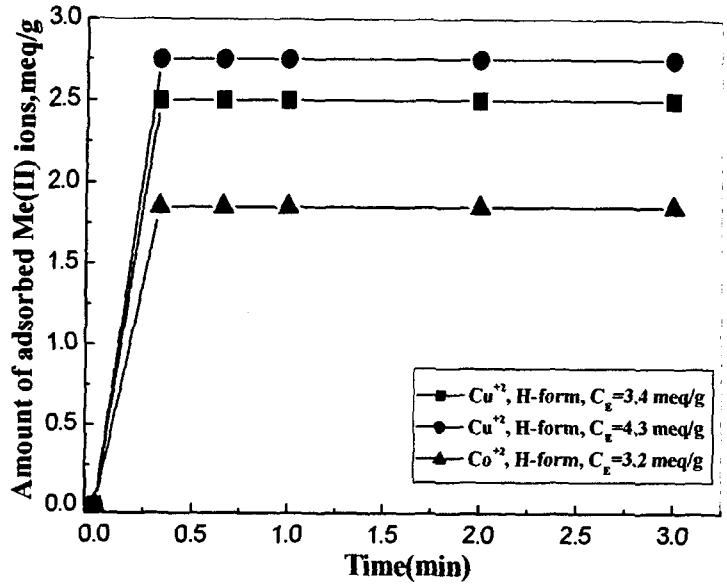


Fig. 5. Sorption rate of $Cu^{2+}$and Co^{2+} on AAc+SSS mixture monomer grafted polypropylene fabrics. Acidic solution.(pH=4)

4. 참고문헌

1. H.S. Yang, J.K. Choi, Y.C. Nho, Korean Ind. Eng. Chem. 10, 477 (1999).
2. T. Kawai, K. Saito, K. Sugita, et al., Radiat. Phys. Chem. 59, 405 (2000).
3. S. Tsuneda, K. Saito, H. Mitsuhara, T.Sugo, J. Electrochem. Soc.142, 3659 (1995).
4. S. Lacour, J.C. Bollinger, B.Serpaud, P.Chantron, R.Arcos, Analyt.Chem.Acta 121 (2001).