

방사선 중합에 의한 아민화 PP-g-Styrene 이온교환체 섬유의 합성과 크롬 흡착에 관한 연구

황택성[†], 최재은, 이진혁, 이철호*, 강경석**

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

I. 서 론

크롬은 주로 3가와 6가의 크롬을 포함하고 있는 크롬화합물들로 열에 강하고 산이나 염기에 잘 견디는 특성 때문에 피혁가공, 염료제조, 합금, stainless의 제조, 내화벽돌, 시멘트의 제조, 방청제, 화학비료공업, 석판인쇄 및 도금 등의 다양한 작업공정에서 널리 사용되고 있다¹⁾. 크롬에 의하여 발생하는 중독증상은 크롬산염 또는 중크롬산으로 인체의 침입경로는 호흡기를 통한 것이 대부분이며 이의 부식작용과 산화-환원작용에 의하여 매우 다양한 임상양상을 나타낸다. 즉, 각·결막의 궤양, 비중격궤양, 천공, 기관지염, 간질성 폐렴, 피부염과 피부궤양, 신장질환, 발암성 등과 같은 다양한 국소적 혹은 전신적 반응을 나타낸다²⁾. 이러한 도금폐수 중의 크롬을 분리하기 위해서는 고도의 선택성이 있는 방법을 택해야 한다. 지금까지 알려진 방법에는 이온교환수지법, 역삼투법, 전기투석법 등이 있으며 이중 전기투석법과 역삼투법이 성능이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 방법은 고농도의 이온성 물질을 제거하는 경우를 제외하고는 다른 방법과 비교하여 운영비가 많이 들어가는 단점이 있어 이의 단점을 보완한 새로운 방법 개발이 필요한 실정이다. 이러한 방법이 이온교환법으로 제조가 간편하고 저렴하며 특히 재생성이 있다는 특징을 지니고 있다. 지금까지 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면 Meitzner 등이 흡착능이 우수하며 이온선택성이 우수한 이온교환수지를 합성한 이후, 희박용액이나, 폐수로부터 중금속의 분리나 유해가스를 제거하기 위한 특정 성분에 선택성이 우수한 이온교환수지의 합성에 관한 연구가 이루어졌다. 그러나 지금까지의 연구는 주로 입상형 이온교환수지에 관한 것으로 이들은 선택성은 좋으나 합성이 어렵고 특히 공정상 압력손실이 크며, 편류현상이 있어 실제 사용에는 많은 문제점을 지니고 있다. 따라서 최근 들어 이러한 단점을 개선하기 위하여 방사선 조사를 이용한 섬유상 이온교환수지의 제조에 관한 연구가 이루어지고 있다. 방사선 중합은 취급이 용이하고 기재의 선택이 자유로우며 기재를 파괴하지 않고 간단한 방법으로 중합할 수 있어 Chalsby가 연구한 이래 많은 연구가 이루어지고 있다. 지금까지 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면, Hegazy 등은 폴리에틸렌 필름에 대한 방사선 조사를 통하여 해수의 담수화를 위한 고기능성 역삼투압 멤브레인을 합성하였다고 보고하였다. 또한, Okamoto 등은 방사선 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 기재에 아크릴로니트릴을 그래프트 공중합하여 아미드옥심형 섬유상 이온교환체를 제조한 후 해수 중 우라늄 분리 실험을 한 결과 비드형 이온교환 수지보다 선택 흡착능이 우수하다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 지금까지 보고된 연구방법을 바탕으로 하여 전자선을 이용한 전조사 방법으로 섬유상 폴리프로필렌에 스티렌을 그래프트 공중합시킨 후 클로로메틸화 반응과 아민화 반응을 통하여 아민형 섬유상 이온교환체를 합성하였다. 또한, 방사선 조사에 의한 그래프트 반응에서의 조건에 따른 방사선 중합 특성을 규명하고, 관능화 반응을 통하여 합성한 아민형 섬유상 이온교환체의 구조확인, 특성, 표면 구조 변화, 열 안정성 및 섬유 표면 변화를 관찰하였다. 또한 연속식 흡착 실험을 통하여 크롬에 대한 흡착·제거 특성을 관찰하였다.

황택성 : (305-764) 대전광역시 유성구 궁동 충남대학교 화학공학과, (042)821-7677, tshwang@cuciv.cnu.ac.kr

II. 실험방법

1. 재료

본 연구에 사용된 기재(trunk polymer)는 전방산업(주)에서 생산되는 중량 100 g/m², 섬유 직경 20 μm의 폴리프로필렌(PP) 부직포를 사용하였고, 스티렌 단량체는 Junsei Chemical사 제품을 사용하였으며, 단일중합체의 생성을 방지하고자 사용한 금속염 FeSO₄·7H₂O는 Wako Pure Chemical사의 특급시약을 사용하였다. Chloromethylmethyl ether, zinc chloride, trimethylamine solution 및 sodium iodide는 Aldrich chemical사의 특급시약을 사용하였으며 용매 등은 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2. 그래프트중합 및 관능화 반응

PP-*g*-Styrene 공중합체를 합성하기 위해 PP 섬유 10g을 아세톤과 증류수로 세척, 건조한 후 PE bag에 넣어 질소 충전하고 E-beam 가속기로 전조사 후 스티렌 단량체와 중합 반응시켰다. 이때 혼합 용액의 총 부피는 500ml로 하였다. 반응 조건에 따른 중합 특성을 규명하기 위하여 용매로 사용한 메틸알코올과 스티렌 단량체의 비율, 반응시 단일 중합체의 형성을 억제하기 위한 금속염의 첨가량, 그래프트 반응의 촉진을 위한 가속제 황산의 농도를 변화시켜 반응시켰다. 라디칼생성을 위해 사용한 총조사선량은 15, 20, 25, 30 Mrad였으며, 반응온도는 60℃로 유지하면서, 질소 분위기 하에서 반응시켜 PP-*g*-Styrene 공중합체를 합성하였다. 또한 관능기 도입을 위하여 PP-*g*-Styrene 공중합체에 클로로메틸메틸에테르와 염화아연을 이용하여 클로로메틸화 반응을 수행하였으며 합성한 Chloromethylated PP-*g*-Styrene(CPP-*g*-Styrene)에 요오드화 나트륨과 트리메틸아민을 이용하여 aminated PP-*g*-Styrene(APP-*g*-Styrene) 음이온 교환수지를 합성하였다.

3. 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. 합성한 공중합체의 아민화율은 CE Instrument사(model : EA 1110)의 C, H, N 원소분석기를 이용하여 계산하였다. 또한 합성한 공중합체의 함수율 및 이온교환 용량의 측정²²⁾은 여과 및 주변의 수분을 제거한 후 무게를 측정하여 함수율을 다음 식 (1)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_w - W_g}{W_g} \times 100 \dots \dots (1)$$

여기서, W_w와 W_g는 각각 평윤 전과 후의 시료의 무게를 나타낸다.

합성한 APP-*g*-Styrene 음이온 교환체 일정량을 10% 수산화나트륨 수용액으로 충분히 세척하여 OH-form으로 치환시킨 다음 증류수로 중성이 될 때까지 세척하고 70℃에서 건조하였다. 건조된 수지 일정량을 정확히 평량한 후 0.1N 염산 용액 50ml를 가한 다음 24시간 동안 교반시킨 후, 상등액 20ml를 취하여 0.1N 수산화나트륨 용액으로 적정하였다. 이온교환 용량을 다음의 식 (2)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{이온교환용량 (meq/g)} = \frac{(50 \times C_{HCl}) - 20(C_{NaOH} \times V_{NaOH})}{\text{수지무게} \times \% \text{ 건조무게}/100} \dots \dots (2)$$

여기서 C_{HCl}, C_{NaOH}은 각 용액의 노르말농도이며, V_{NaOH}는 소비된 수산화나트륨의 ml수이다.

III. 결과 및 고찰

1. 아민화 음이온 교환섬유의 합성

PP-*g*-Styrene 공중합체를 클로로메틸화 반응과 아민화 반응하였으며 그 결과가 Fig. 1에 나타나 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 아민화율은 그라프트율의 증가에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며 그라프트율이 100%일 때 아민화율은 68%로 최대 값을 나타내었다. 이와 같이 그라프트율에 따라 아민화율이 증가하는 이유는 도입된 단량체의 활성점의 증가로 인하여 반응성이 높아지기 때문으로 사료되었다. 그라프트율이 90% 이상에서 아민화율의 증가폭이 낮아지는 이유는 그라프트율의 증가에 따라 공중합체 골격 구조가 rigid해지고 아민화 반응에 따라 3급 아민기가 도입되어 입체 장애 효과가 발생되기 때문으로 사료되었다.

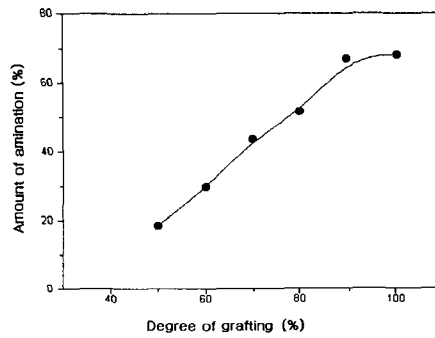


Fig. 1. Relationship between amount of amination and degree of grafting.

2. 열중량 분석

Fig. 2은 APP-*g*-Styrene 섬유 이온교환체의 반응과 열 안정성을 알아보기 위해 PP-*g*-Styrene, CPP-*g*-Styrene, APP-*g*-Styrene을 열중량 분석한 결과이다.

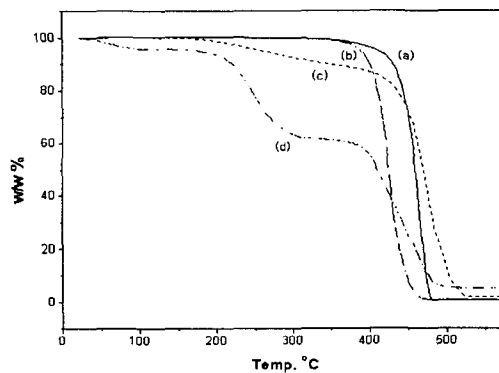


Fig. 2. TGA thermograms of copolymers, (a) trunk polymer(PP), (b) PP-*g*-Styrene, (c) Chloromethylated PP-*g*-Styrene(CPP-*g*-Styrene), (d) Aminate PP-*g*-Styrene(APP-*g*-Styrene).

Fig. 2에서 보는 바와 같이 기재 PP의 초기 열분해 온도는 약 400°C이었으며 그라프트 반응 후의 공중합체의 초기 열분해 온도 또한 약 400°C로 순수 PP와 거의 비슷하였다. 그러나 관능화 반응한 공중합체의 경우 초기 열분해 온도가 약 200°C로 감소하였다. 이와 같이 관능화 반응에 따라 초기 열분해 온도가 낮아지는 이유는 PP 섬유를 전자선 조사함에 따라 일부 사슬절단이 일어나기 때문으로 사료된다. 관능화 반응에 따른 CPP-*g*-Styrene의 초기 열분해 온도는 약 200°C로 감소되었는데 이는 클로로메틸화 반응에 의하여 도입되어진 염화메틸기의 염소가 열분해 되기 때문으로 사료된다. 또한, APP-*g*-Styrene의 초기 열분해 온도는 CPP-*g*-Styrene과 비슷하였으며 이들은 200°C와 400°C에서 이 단계 열분해 현상을 보이는데 이는 관능기의 열분해와 공중합체의 열분해가 각각 이루어지기 때문으로 사료되어진다. 특히 APP-*g*-Styrene 섬유상 이온교환체의 100°C 까지 나타나는 것은 -OH 기로 치환된 친수성 아민기와 결합한 수분의 이탈현상으로 사료되어진다. 본 연구에서 합성한 APP-*g*-Styrene 이온교환체의 사용온도가 80°C 이하임을 고려할 때, 열 안정성에는 전혀 문제가 없는 것으로 사료되었다.

IV. 결 론

E-beam 전조사법을 이용하여 APP-*g*-Styrene 섬유상 이온교환수지를 합성하고 이들의 특성 및 붕소이온의 흡착성능을 시험한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 그라프트율은 단량체 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 단량체 농도가 80%에서 그라프트율이 120%로 최대이었으며, 단일 중합체 생성 억제제를 위한 금속염 첨가량과 황산의 첨가량은 각각 $1.0 \times 10^{-3}M$, 0.1M이 최적임을 확인하였다.
2. 아민화율은 그라프트율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 그라프트율이 100%일 때 68.2%로 최대값을 나타내었다.
3. APP-*g*-Styrene 이온교환체의 함수율은 기재 PP에 비해 현저히 증가하였으며 이온교환용량은 6.7meq/g으로 기존 이온교환수지에 비해 약 3배 정도 높게 나타났다.
4. APP-*g*-Styrene 섬유 이온교환수지의 크롬흡착은 아민화율이 증가함에 따라 증가하였으며, 본 연구에서 합성한 섬유이온교환수지는 희박용액으로부터 붕소이온흡착에 적합한 소재임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

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

References

1. Goldfrank LR, NE Flomenbaum, NA Lewin, RS Weisman, and MN Howland : Goldfrank's Toxicologic Emergencies, 4thed, Prentice-Hall International Inc, East Norwalk, 652~656, 1990
2. Johansen M, E Owegard, and A Toft : Severe chronic inflammation of the mucous membranes in the eyes & upper respiratory tract due to work-related exposure to hexavalent chromium. *J Laryngol Otol*, 108(7) : 591~592, 1994
3. Y. S. Nho, J. S. Park and J. H. Jin : Radiation-induced grafting of acrylic acid onto PP fabric in the presense 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 polypropyrene non-woven fabric and its ammonia adsorption behavior : *Polymer(Korea)*, 22, 1, Pages 47-55(1998)