

# 전자빔의 전조사법을 이용한 술폰산기를 갖는 폴리프로필렌 섬유의 양이온 교환 흡착포 제조

김홍제, 임용진, 백창훈

한국염색기술연구소

## 1. 서론

섬유소재를 이용한 이온교환 방식의 흡착포는 크게 양이온 교환방식과 음이온 교환방식으로 나눌 수 있으며 대표적인 양이온 교환방식의 흡착포는 앞서 설명한 것과 같이 관능기로  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-PO_3H^{1-6)}$  등을 갖게되며 음이온 교환방식의 관능기로는 4급 암모늄염이나 1~3차 아민을 결합시킨 형태의 관능기를 갖게 된다<sup>1)</sup>. 이와 같이 이온 교환능력이 있는 관능기를 섬유상에 도입하는 방법으로는 화학 개시제 첨가법, 자외선 조사를 통한 광개시법, 감마선이나 전자빔과 같은 방사선 조사법 등을 들 수 있는데 최근에는 방사선을 이용한 관능기 도입방식에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 이는 방사선의 우수한 투과능력 및 이로 인한 섬유 소재 전체의 균일한 개질이 가능하고 저온에서만 뿐만 아니라 고체상태에서도 용이하게 화학반응을 진행시킬 수 있는 특징이 있기 때문이라 할 수 있다<sup>1,3)</sup>.

따라서 본 연구는 전자빔 가속기를 이용한 폴리프로필렌 섬유의 염색성 향상을 위한 일련의 실험을 진행하는데 있어 폴리프로필렌 섬유에 도입 가능한 술폰산기의 염색 이외의 다른 분야로의 활용성 확대를 목적으로 술폰산기를 갖는 양이온 교환 흡착포 제조실험을 실시하였다. 술폰산기를 갖는 양이온 교환 흡착포 제조를 위하여 전자빔이 전조사된 폴리프로필렌 섬유에 GMA를 그래프트 공중합 시킨 후 물과 DMF(N,N-dimethylformamide)의 혼합 용매 내에서 비교적 가격이 저렴하고 취급이 용이한 무기염류인  $NaHSO_3$ 를 이용하여 술폰산기를 부여할 수 있는 새로운 방법에 대하여 검토해 보았다. 전자빔이 전조사된 폴리프로필렌 섬유에 대한 GMA의 중합조건에 따른 그래프트 공중합 거동 및 술폰화 과정에 있어서의 용매 효과와 술폰산기가 도입된 폴리프로필렌 섬유의 구리 이온에 대한 흡착능을 시험하여 양이온 교환 흡착포로서의 이온교환능력을 검토해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

본 실험에 사용한 시료는 (주)새한 필터에서 구입한 평균두께 2.4mm, 중량 530g/m<sup>2</sup>의 폴리프로필렌 필터를 사용하였으며 단량체는 Aldrich사에서 제조된 GMA(Glycidyl methacrylate)를 사용하였다. 술폰산기 도입을 위한 시약으로 Shinyo사의 sodium hydrogensulfite( $NaHSO_3$ )를 사

용하였으며 그 밖의 시약은 모두 1급 시약을 사용하였다.

## 2.2 전자빔 조사 및 그래프트 공중합

전자빔의 전조사법을 이용한 그래프트 공중합을 실시하기 위하여 전류를 8.37mA로 고정하고 시료를 7.5m/min으로 이동시키며 반복 조사 방식을 통하여 흡수선량을 조절하였다.

## 2.3 양이온교환 흡착포 제조를 위한 술폰화 반응

폴리프로필렌 섬유에 술폰산기를 갖는 양이온 교환 흡착포를 제조하기 위해 술폰화제로 사용한 일정량의  $\text{NaHSO}_3$ 를 DMF와 물의 혼합용매에 녹이고 GMA가 그래프트 공중합된 폴리프로필렌 섬유를 침지시켜 술폰화 반응을 수행하였다.

## 2.4 FT-IR을 이용한 시료 분석

그래프트 공중합 과정에서 폴리프로필렌 섬유에 도입된 GMA 및 술폰화 반응 중에 도입된 술폰산기를 확인하기 위하여 Diamond ATR 법을 사용하여 FT-IR(Spectrum GX, Perkin-Elmer Co., U.K.) 분석을 실시하였다.

## 2.5 ESCA를 이용한 시료 분석

GMA가 그래프트 공중합된 시료 및 술폰산기가 도입된 시료의 ESCA(VG-Scientific ESCALAB 250 Spectrometer)분석을 통하여 이들의 화학적 결합 유무를 확인하였다.

## 2.6 이온교환특성

### 2.6.1 산염기 적정을 통한 술폰산기 정량(Ion-exchange capacity)

도입된 술폰산기의 실험적 정량을 위하여 산염기 적정을 실시하였다.

### 2.6.2 금속이온 흡착실험

술폰산기가 도입된 폴리프로필렌 흡착포가 가지는 금속이온 흡착 효율을 평가해보기 위해  $\text{CuCl}_2$ 를 가지고 구리이온이 함유된 중금속 용액을 인위적으로 제조하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전자빔 조사에 의한 GMA의 그래프트 공중합

Figure 1은 용매에 따른 GMA 단량체의 그래프트 공중합 거동을 나타내며 Figure 2와 Figure 3은 전사선의 흡수선량 및 중합금지제인 Mohr's salt의 유무에 따른 그래프트율의 변화를 살펴 본 결과이다.



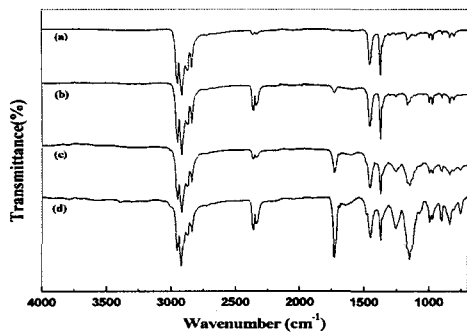


Fig. 4. FT-IR spectroscopy of original & GMA grafted PP. (degree of grafting(%): (a) ungrafted PP, (b) 14%, (c) 68%, (d) 84%).

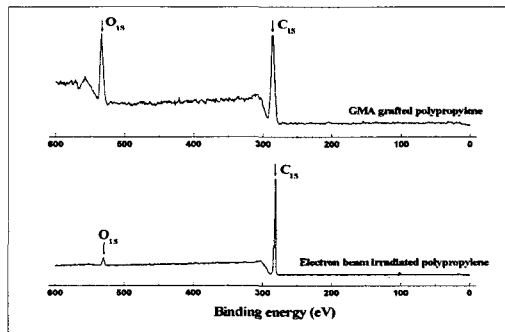


Fig. 5. ESCA wide scan spectrum of electron beam irradiated PP & GMA grafted PP. (degree of GMA grafting: 60%).

### 3.2.1. 술폰화 반응을 위한 용매 효과

에폭시기가 도입된 폴리프로필렌 시료에  $\text{NaHSO}_3$ 를 이용한 술폰화 반응을 진행시키는데 있어 효과적인 적정 용매를 선정하기 위해 혼합용매를 사용하여 각 용매에서의 술폰산기 도입 효과를 살펴보았다.

### 3.2.2. 반응시간에 따른 술폰화 반응

물과 DMF의 혼합비가 7 : 3인 혼합용매 조건에서 20wt%의  $\text{NaHSO}_3$ 를 사용하여 GMA의 그래프트율이 40%와 180%인 2가지 시료의 70°C에서 반응 시간에 따른 술폰화 반응을 살펴보았으며 결과는 Figure 6과 같다.

## 3.3 금속이온 흡착특성

Figure 7와 같이 2시간 이후에는 더 이상의  $\text{Cu}^{2+}$  이온의 농도변화는 보이지 않고 있으며 반응 종결 후 각각 1.02 mmol/g과 0.81 mmol/g의  $\text{Cu}^{2+}$  이온이 흡착된 결과를 보이고 있다. 이는 도입된 술폰산기 함량인 이온교환능력과 거의 일치하는 결과를 보이고 있다.

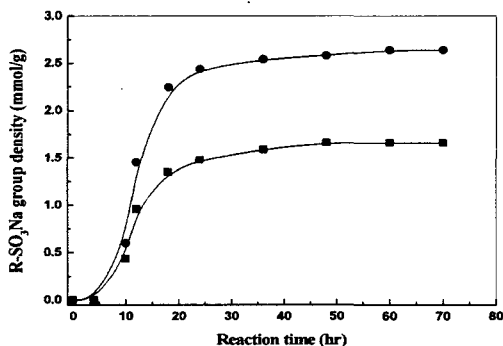


Fig. 6. Relationship between reaction time and  $\text{R-SO}_3\text{Na}$  density. (reaction temp. 70°C, degree of grafting: 40% ■, 180% ●).

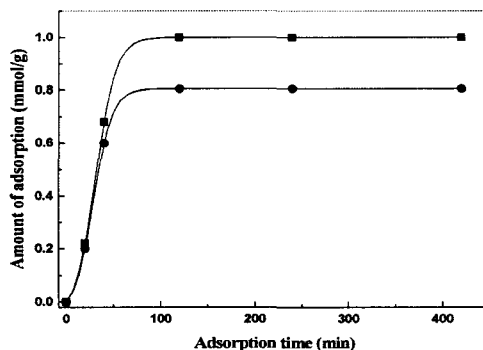


Fig. 7. Adsorption amount of  $\text{Cu}^{2+}$  ions onto the synthesized cation-exchange PP (ion exchange capacity: 2.0 mmol/g ■, 1.65 mmol/g ●).

#### 4. 결론

카르복실기와 에폭시기를 이용한 폴리프로필렌 섬유의 염색에 있어 카르복실기를 이용한 염기성 염료에 의한 염색은 전자빔의 흡수선량 증가와 염료 농도의 증가에 따라 염색성이 향상되었다.

그라프트 공중합을 통한 폴리프로필렌 섬유의 개질에 있어서 단량체인 acrylic acid의 중합 거동은 전자빔의 흡수선량 및 acrylic acid의 농도가 증가할수록 그라프트율이 증가하였다. Acrylic acid의 그라프트 공중합을 통해 카르복실기가 도입된 폴리프로필렌 섬유는 염기성 염료에 의한 염색이 가능하게 되고 그라프트율이 증가하게 됨에 따라 염기성염료에 의한 염착량 또한 증가하였다. 따라서 전자빔 조사를 통한 그라프트 공중합 방식을 이용한 염착좌석의 도입은 폴리프로필렌 섬유의 염색성 개선을 위한 효과적인 방법이라 할 수 있다.

도입된 술폰산기 함량에 대한  $Cu^{2+}$  이온의 흡착실험 결과 도입된 함량에 비례하는  $Cu^{2+}$  이온의 흡착효율을 얻을 수 있었다. 따라서 술폰산기를 갖는 이온교환 흡착포의 제조는  $Cu^{2+}$ 를 비롯한 중금속 이온의 제거에 있어 효과적임을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Jun Kyu Choi, "Preparation of Fibriform Adsorbent by Radiation Induced Graft Polymerization and Its Heavy Metal Adsorption Characteristics" Chungnam National University, M.S. Thesis p.49(1999).
2. Stella Lacour et al, Removal of Heavy Metal in Industrial Wastewaters by Ion-Exchangeer Grafted Textiles, *Analytica. Chemica. Acta.*, **428**, 121-132(2001).
3. 노영창, "방사선 이용 유해가스 제거 섬유 제조 기술", 원자력산업 7, 74-78(1998)
4. Keum Su Park, Choo Hwan Chang et al, Preparation of Polypropylene Fabric Adsorbent Containing Phosphoric Acid by Radiation-Induced Graft Copolymerization, And Adsorption of  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , *Analytical Science & Technology*, **12**, 7-12(1999).
5. Koji Miyazaki, Kenji Hisada and Teruo Hori, Electron Beam Graft-Polymerization on Inert Polymer Membranes and Introduction of Thiol Group on the Grafted Side Chains, *SEN'I GAKKAISHI*, **56**, 227-233(2000).
6. T. W. Graham Solomons, "Organic Chemistry" Fifth edition, John Wiley & Sons, p.238