

이미노디아세트산을 함유한 섬유상 흡착제 제조 및 코발트, 철, 납 이온 흡착특성

양 현 수 · 최 준 규[†] · 노 영 창*

충남대학교 대학원 공업화학과, *한국원자력연구소 방사선 응용연구팀
(1999년 2월 25일 접수, 1999년 3월 31일 채택)

Preparation of Fibrous Adsorbent Modified with Iminodiacetic Acid and Its Co^{2+} , Fe^{2+} , and Pb^{2+} Adsorption Characteristics

Hyun-Soo Yang, Jun-Kyu Choi[†], and Young Chang Nho*

Department of Industrial Chemistry, Graduate School, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Radioisotopes · Radiation Application Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-600, Korea

(Received February 25, 1999; accepted March 31, 1999)

요 약: 방사선 전조사법에 의하여 폴리프로필렌 부직포 상에 2,3-에폭시프로필메타크릴레이트 (GMA)를 공중합시킨 후 다양한 혼합용매 상에서 이미노디아세트산 (IDA)과 반응시킴으로써 고성능의 섬유상 금속 흡착제를 제조하였다. 그라프트 반응시의 그라프트율은 반응시간과 반응온도, 총 조사선량 및 선량률에 의존하는 것으로 나타났다. GMA가 그라프트된 폴리프로필렌 부직포 상에 이미노디아세트산을 도입하는 아민화반응에 있어서 다양한 혼합용매가 반응성에 미치는 영향을 고찰한 결과 디메틸설폭사이드 (DMSO)와 물을 적정비율로 혼합한 혼합용매 상에서 가장 높은 반응성을 가지는 것으로 나타났으며, 물만을 사용하는 경우 아민화반응은 전혀 진행되지 않았다. 이온농도 100 ppm으로 조제된 중금속 용액에 제조된 아민화 흡착제를 일정시간 담그어 금속이온에 대한 흡착성능을 살펴보았는데, 각각의 경우에 대하여 흡착효율을 다음의 순서를 따랐다: 납 > 코발트 > 철.

Abstract: The grafting of 2,3-epoxypropylmethacrylate (GMA) onto polypropylene fabric was carried out by the γ -ray preirradiation grafting technique. Subsequently, the GMA-grafted polypropylene fabric was reacted with iminodiacetic acid (IDA) in different mixed solvents to prepare the fibrous metal adsorbent. The grafting extent was found to be dependent on the reaction time, temperature, preirradiation dose and dose rate. The effects of various mixed solvents on the IDA amination onto GMA-grafted polypropylene fabric were investigated. Compared with other mixed solvents, the extent of amination was highest in the dimethylsulfoxide (DMSO)/water, but the reaction did not occur in the water. The adsorption characteristics of various metal ions by the prepared adsorbent were examined when it was immersed in the 100 ppm metal ion solution. The amount of adsorption followed the order: $\text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$.

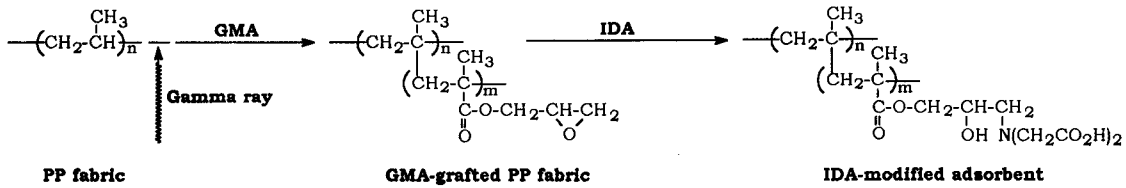
Key words: Preirradiation Technique, Polypropylene Fabric, 2,3-Epoxypropylmethacrylate, Iminodiacetic Acid, Fibrous Adsorbent

1. 서 론

방사선 조사에 의하여 고분자 기재 내에 생성된 자유 라디칼들은 낮은 온도에서 장시간동안 고분자 기재 내에 고정화될 수 있다고 알려져 있으며, 이러한 자유 라디칼의 생성효율 및 수명은 조사되는 고분자의 결정구조나 조사온도 등에 크게 영향을 받게 된다. 조사에 의하여 생성된 라디칼들은 그라프트 반응시의 반응 활성점으로 작용하여 중합성 단량체와의 접촉시 연속적인 중합반응을 일으킴으로써 새로운 고분자 화합물을 생성하게 되는데[1,2], 이러한 방사선 그라프트 방법은 크게 전조사법과 동시조사법, 과산화물 생성·분해법 및 이중(二種) 고분자의 상호가교법 등으로 구분된다. 고분자 기재를 먼저 조사하여 라디칼을 생성시킨 다음 특정 단량체와 접촉함으로써 그라프트 반응이 진행되는 전조사법의 경우 단일중합체 생성을 효율적으로 억제할 수는 있으나 상대적으로 많은 조사량이 요구된다는 문제점이 발생할 수 있다. 반면, 단량체와 고분자 기재를 동시에 조사하는 동시조사법의 경우 상대적으로 적은

조사량으로도 원하는 그라프트 반응을 유도할 수 있으나 부반응에 의하여 다량의 단일중합체가 함께 생성되므로 별도의 정제과정이 필요하게 된다. 한편, 과산화물 생성·분해법에서는 산소존재 하에서의 조사에 의해 생성된 고분자 기재 상의 과산화물이 높은 온도에서 분해되면서 반응이 개시되며, 상호가교법의 경우 혼합된 각 고분자의 특성들을 그대로 지니는 새로운 공중합체를 생성시키는 것이 가능하므로 고분자 개질에 유효한 수단으로 사용될 수 있다. 방사선 그라프트 중합법[3,4]에 의하여 고분자 소재가 개질되는 경우, 기존의 고분자막[5,6]이나 필름[7], 직포, 부직포[8] 등이 가지는 고유한 특성을 손상시키지 않으면서 다양한 이온 및 고기능성의 관능기를 도입하는 것이 가능하게 된다. 이러한 방사선 조사에 의한 고분자 재료의 합성이나 개질법은 고체 중에서도 저온에서도 용이하게 화학반응을 일으키도록 하는 방사선 고유의 특성 때문에 화학적 방법으로는 가공할 수 없는 고분자 재료나 첨단소재 개발에 중요한 수단으로 평가받고 있으며[9,10], 반응자체에 수반되는 공해물질 발생 및 에너지 소비량을 최소화하면서 고품질의 각종 제품을 생산하는 것이 용이하므로 그 응용범위 또한 광범위하다. 특정 고분자의 방사선 조사시 기재 내에 흡수되는 총 조사량 및 조사선량률을 적절히 변화시킴으로써 고분자 표면뿐만 아니라 내

[†] 주 저자 (e-mail: zigzag@hanbat.chungnam.ac.kr)



Scheme 1. Preparation of IDA-modified polypropylene adsorbent

부까지도 균질의 개질이 가능하게 되는데, 조사시 생성된 고분자 기재 내의 활성점을 기점으로 각종 관능기를 도입함으로써 우라늄 [11,12], 중금속 포집재료[13], 이온교환막 및 전지용 격막 등의 고기능성 고분자 물질들을 손쉽게 제조하는 동시에 높은 비용절감 효과도 함께 기대할 수 있다. 한편, 섬유상의 고분자 소재에 적절한 단량체를 방사선 그래프트 시킴으로써 특정 금속이온에 대한 흡착·제거기능을 부여하는 것이 가능한데, 이러한 흡착제의 경우 표면적이 큰 기재 자체의 특성을 그대로 유지하면서 화학적 흡착 기구에 의존하는 높은 흡착성능을 가지게 되므로 기존의 물리적 흡착제들이 가지는 여러 제한성을 극복하는 동시에 제조공정의 단순화 측면에서도 큰 성과를 기대할 수 있게 된다.

유해 금속성분 제거를 위해 지금까지 많이 사용되어온 일반적인 흡착제로는 활성탄[14], 제올라이트 및 실리카겔 등의 무기물이나 탄소섬유 등 표면활성을 통한 흡착기구에 의존하는 물리적 흡착제들이 주류를 이루는데, 이들 대부분의 흡착제들은 사용환경에 따라 흡착된 유해성분이 탈착되는 등의 문제점이 발생되어 ppm 이하의 저농도 범위에서는 사용이 불가능하며 석형가공 측면에서도 많은 제한을 받게 된다. 반면, 방사선 그래프트 중합법으로 중금속 흡착제를 제조하는 경우 화학적 흡착기구를 통하여 물리적 흡착제가 가지는 여러 단점들을 보완하는 동시에 상대적으로 높은 흡착·제거효율을 가지게 되며, 기존의 고분자 소재를 그대로 사용함으로써 합성공정의 단순화 및 간편화를 모색할 수 있어 결과적으로 효율 증대와 비용절감의 두 가지 효과를 함께 기대할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 기본 고분자 소재로서 폴리프로필렌 부직포를 선택하고 전조사법에 의한 2,3-에폭시프로필메타크릴레이트의 방사선 그래프트 중합 및 이미노디아세트산의 아민화반응을 거쳐 음이온성의 금속이온 흡착제를 제조하였으며, 대표적인 방사성 동위원소로서 코발트를, 광산폐수에 다량 함유되어 있는 원소로서 철을, 그리고 인체에 유해한 중금속 이온으로서 납을 각각 선정하여 제조된 흡착제의 흡착특성을 연구·평가하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

전방산업(주)에서 생산된 중량 500 g/m^2 , 두께 6 mm의 백필터용 폴리프로필렌 부직포를 선택하여 흡착제 제조를 위한 기본 소재로서 사용하였으며, 단량체로 사용된 2,3-에폭시프로필메타크릴레이트 (epoxypropylmethacrylate, GMA)는 Aldrich사에서 제조된 97% 시약을 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. Waco Pure Chemical사의 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 및 CoCl_2 를 사용하여 금속을 함유한 인공폐수 조제에 사용하였으며, 이미노디아세트산 (imino-diacetic acid, IDA)을 포함한 그 밖의 시약은 모두 1급 시약으로서 더 이상의 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 방사선 조사

폴리프로필렌 부직포를 $4.0 \times 5.0 \text{ cm}$ 의 크기 (약 1.0 g)로 절단하

고 한국원자력연구소의 Co-60 γ -선(AECL type C-188) 설비를 사용하여 선량을 0.66~4.68 kGy/hr, 총선량 10~40 kGy로 공기 중에서 전조사하였다.

조사된 시료는 곧바로 $-130 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정된 냉동고에 보관하여 조사시 생성된 라디칼이 그래프트 반응 전까지 활성을 유지할 수 있도록 하였으며, 동일한 조건에서 조사된 시료를 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 및 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 상이한 온도에서 일정기간 보관한 후 그래프트 반응을 수행함으로써 보관조건에 따른 라디칼의 안정성 변화도 함께 고찰하였다.

2.3. 그래프트반응

총 부피 50 mL의 단량체를 유리소재의 앰플 (glass ampule)에 주입하고 고순도의 질소가스를 사용하여 10분간 퍼징함으로써 공기를 제거하였다. 일정선량으로 전조사된 고분자 시료를 단량체 용액에 넣고 다시 10분간 퍼징한 다음, 이 반응앰플을 특정 온도로 고정된 항온조에 담금으로써 그래프트 반응을 수행하였다.

반응이 종료되면 반응앰플로부터 GMA가 그래프트된 부직포 시료를 꺼낸 다음 soxhlet장치를 사용하여 12시간 이상 추출함으로써 미반응된 단량체 및 생성된 단일중합체를 제거하였는데 추출용매로는 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF)을 사용하였다. 충분히 추출된 폴리프로필렌 부직포는 더이상의 무게감소가 없을 때까지 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 감압·건조되어졌으며, 반응 전·후의 무게변화에 기초하여 다음의 식으로부터 그래프트율을 계산하였다.

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

여기에서 W_g 와 W_0 는 그래프트 중합된 폴리프로필렌 시료의 무게와 반응 전의 순수한 폴리프로필렌의 부직포의 무게를 각각 나타낸다.

2.4. 아민화반응

다양한 형태의 혼합용매에 IDA가 일정농도로 녹아있는 혼합용액을 총 부피 50 mL로 유리앰플에 주입하고 특정수율로 그래프트된 GMA-그래프트 폴리프로필렌 부직포를 넣어 일정온도로 고정된 항온조에 담금으로써 아민화 반응을 수행하였다. 아민화 반응시 그래프트된 고분자 기재상에 도입되는 아민 함량을 증진시키기 위하여 메탄올, 에탄올, 디메틸설폭사이드 (DMSO) 및 물 등을 적정 비율로 혼합한 혼합용매를 사용하였는데, 각 경우에 대하여 IDA 농도는 0.425 M로 일정하게 고정시켰으며 반응온도는 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 하였다.

반응이 종결된 부직포 시료는 즉시 반응앰플로부터 분리한 후 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 순수한 물로 중성이 될 때까지 반복·세척하였으며, 이렇게 세척된 흡착제를 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하로 고정된 진공건조기에서 더 이상의 무게감소가 없을 때까지 감압·건조시킴으로써 고기능성의 섬유상 흡착제를 얻었다. 다음의 식으로부터 아민화된 GMA-그래프트 폴리프로필렌 부직포의 아민 함량을 계산하였다.

$$\text{아민함량 (mmol/g)} = \frac{(W_a - W_g)}{W_g \cdot M_a} \times 1000 \quad (2)$$

여기서, W_a 와 M_a 는 아민화된 부직포의 무게와 IDA의 분자량을 각각 나타낸다.

2.5. 흡착반응

일정량의 IDA-그룹이 도입된 아민화 폴리프로필렌 부직포 흡착제가 나타내는 금속 흡착효율을 평가하기 위하여 코발트, 철 및 납 이온이 100 ppm의 농도로 함유된 중금속 용액을 인위적으로 조제하였다. 삼각 플라스크에 250 mL의 중금속 용액을 담고 5분 동안 강하게 교반하여 이온의 농도구배를 배제한 후, 약 0.4 g의 흡착제 시료를 침지시켜 일정시간 동안 흡착반응을 수행하였다. 흡착반응이 종료되면 유도결합플라즈마 원자방출분광분석기 (ICP, Model : JY 50 P)를 통하여 잔류 용액의 농도를 측정하고 흡착제 단위 질량당의 중금속 흡착량을 산출하여 그 결과를 서로 비교하였다. 흡착반응 수행시 다양한 그래프트율을 지니는 흡착제를 선택함으로써 그래프트를 변화에 따른 흡착효율 변화를 고찰하는 한편, 나트륨 및 칼슘 이온이 500 ppm의 고농도로 혼합된 인공폐수를 조제하여 흡착실험을 수행함으로써 타 (他)이온의 존재 하에서 제조된 흡착제가 나타내는 선택적 이온의 흡착특성도 함께 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. GMA-그래프트 공중합

3.1.1. 라디칼 안정성

방사선 조사에 의하여 고분자의 결정구조 내에 생성된 라디칼은 상당기간 동안 포착 (trap)되어 있는 것으로 알려져 있는데, 이러한 라디칼의 수명은 고분자 재료의 결정화도, 분자량 및 분자의 분자 운동성 등과 같은 물리적 상태 등에 의하여 크게 달라지게 된다. 일반적으로 결정성 고분자에 생성된 포착 라디칼의 경우 그 수명이 보관온도에 크게 의존하게 되므로 조사된 고분자 기체를 낮은 온도에서 보관함으로써 포착 라디칼의 활성을 계속적으로 유지시키는 것이 가능하며, 일정 조건에서 전조사된 고분자 기체에 특정 단량체를 그래프트 시킴으로써 보관조건에 따른 포착 라디칼의 활성도를 간접적으로 예측할 수 있게 된다.

폴리프로필렌 부직포에 방사선이 조사되면 특정 부분의 수소원자가 떨어져나가거나 일부의 주 사슬이 절단되어 자유 라디칼이 생성되는데, 방사선 조사시 주위에 산소가 존재하는 경우 생성된 라디칼이 산소와 반응하면서 diperoxide 또는 hydroperoxide를 형성하게 된다. 그러므로 방사선이 조사된 폴리프로필렌 부직포에는 자유 라디칼과 소량의 과산화물이 공존하게 되며 조사된 폴리프로필렌 부직포를 상온에서 보관할 경우 활성화된 라디칼이 공기 중의 산소와 반응하여 점차 과산화물로 전환된다.

보관조건에 따른 라디칼의 안정성 고찰을 위하여 총선량 30 kGy로 질소 및 공기 중에서 전조사된 폴리프로필렌 부직포를 20 °C, -20 °C, 그리고 -130 °C에서 각각 일정시간동안 보관한 후 동일한 조건에서 그래프트 반응을 수행하였다. 공기 중에서 방사선 조사 (식 (3))가 이루어져 과량의 과산화물이 생성 (식 (5), (6))되는 경우 반응온도를 과산화물의 분해온도 이상으로 유지함으로써 그래프트 반응을 유도하는 것이 가능한데, 과산화물의 열분해 (식 (7), (8))에 의해 형성된 과산화 라디칼을 기점으로 특정 단량체가 도입되면서 그래프트 반응이 개시된다.

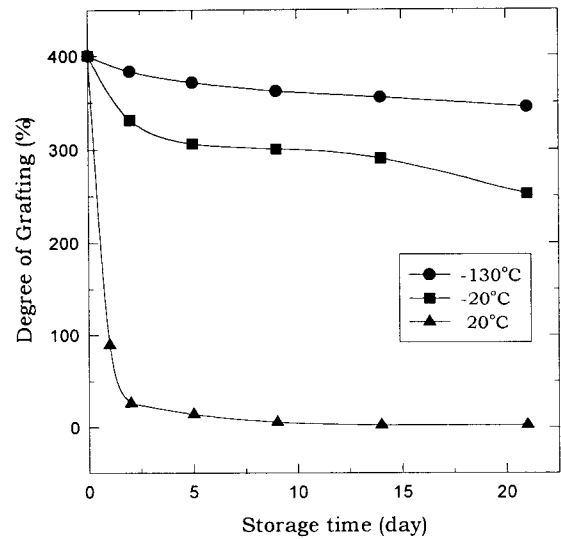
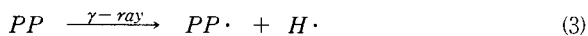
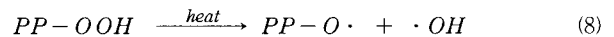
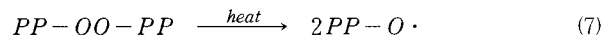
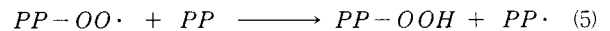
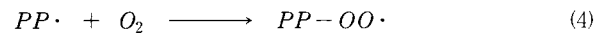


Figure 1. Effect of reaction temperature on the grafting of GMA onto polypropylene fabrics (Total absorbed dose 30 kGy, dose rate 3.83 kGy/hr).



공기 중에서 전조사된 폴리프로필렌 부직포의 라디칼 안정성과 보관조건과의 상관관계를 Figure 1에 나타내었다. 보관온도가 20 °C로 비교적 높은 경우 라디칼이 급속히 소멸됨으로써 보관기간 120시간이 경과함에 따라 그래프트 반응이 더 이상 진척되지 않았는데, 이는 조사시 생성된 알킬 라디칼이 공기 중의 산소와 반응하면서 과산화물로 빠르게 전환되기 때문으로 보여진다. 반면, -130 °C로 보관된 시료의 경우 보관기간 20일 이후에 이르기까지 약간의 그래프트율 감소만 관찰되었을 뿐 대부분의 라디칼이 안정된 상태로 포착 (trap)되어 있는 것을 확인할 수 있었는데, 이러한 결과들로부터 방사선 조사시 생성된 자유 라디칼은 보관온도가 낮을수록 더욱 높은 안정성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있으며, 보다 효율적인 그래프트 반응을 위해서는 조사 직후 가능한 빠른 시간 내에 그래프트 반응을 수행하는 것이 유리함을 알 수 있다.

3.1.2. 반응온도의 영향

반응온도가 그래프트 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 총선량 30 kGy로 공기 중에서 전조사된 폴리프로필렌 부직포를 30 °C, 50 °C, 60 °C 및 70 °C에서 각각 그래프트 반응시켜 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 모든 경우에 있어서 반응시간이 경과함에 따라 그래프트율이 증가하는 경향을 나타내었으며 반응온도가 높을수록 보다 높은 그래프트율을 나타내었다. 이는 반응온도가 높아짐에 따라 단량체 분자의 운동에너지가 증가하여 고분자 기체로의 확산속도가 빨라졌기 때문으로 해석되며, 비교적 낮은 온도에서 반응성이 저하되는 것은 생성된 과산화물 (식 (5), (6))의 분해를 위해 요구되는 에너지 공급이 원활히 이루어지지 않아 과산화물 분해에

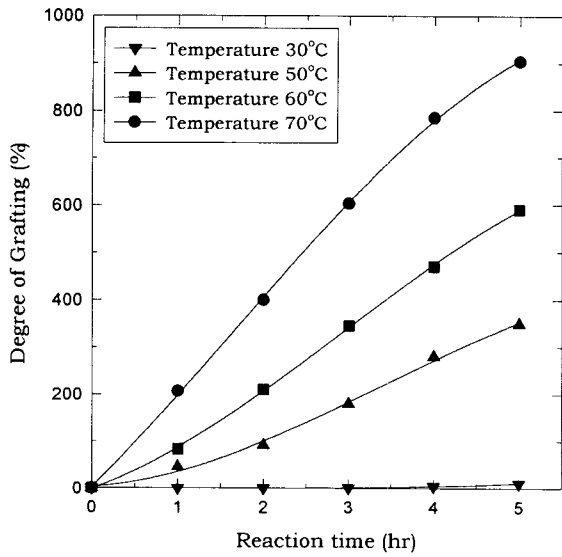


Figure 2. Effect of reaction temperature on the grafting of GMA onto polypropylene fabrics (Total absorbed dose 30 kGy, dose rate 3.83 kGy/hr).

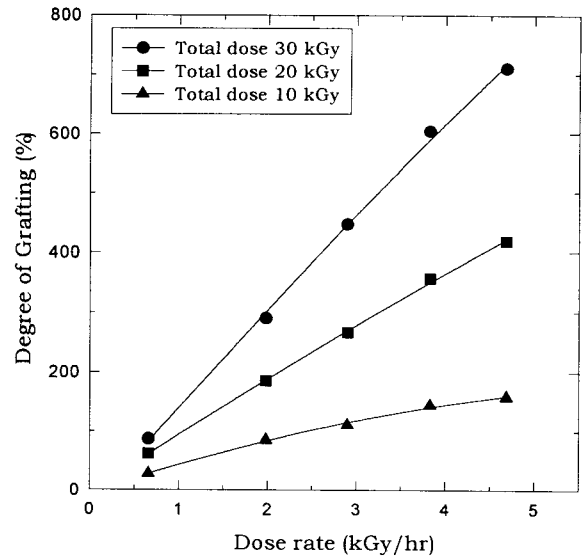


Figure 4. Effect of irradiation dose and dose rate on the grafting of GMA onto polypropylene fabrics (Reaction temperature 70 °C, reaction time 3 hr).

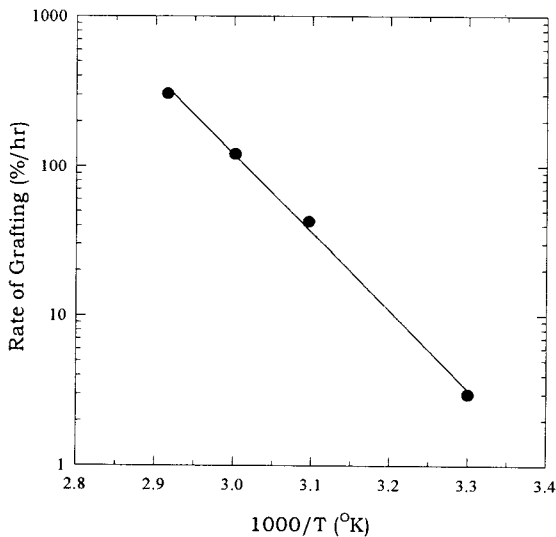


Figure 3. Logarithmic plots of rate vs. reciprocal of grafting temperature (Grafting conditions are the same as in Figure 2).

의한 그래프트 개시 (식 (7), (8)) 정도가 상대적으로 작아졌기 때문으로 해석된다.

Figure 2의 실험결과를 바탕으로 그래프트 반응속도와 반응온도 상호간의 관계를 산술하여 Figure 3에 나타내었다. 그래프트 반응속도의 반응온도 의존성은 아레니우스 방정식을 통하여 설명될 수 있는데, 관련된 방정식은 다음과 같이 표현된다.

$$\text{Log } K = \text{log } A - \frac{E_a}{2.3 RT} \quad (9)$$

여기서 K 는 그래프트 반응속도를 나타내며, A 는 온도에 의존하는 상수, E_a 는 활성화에너지, R 과 T 는 볼츠만 상수 및 절대온도를 각각 나타낸다. 도시된 곡선을 기초로 하여 계산된 활성화에너지 값은 반응조건에 관계없이 6.6 kcal/mole로 일정하였는데, 이는 다

른 고분자 물질에서의 라디칼 개시반응에 비하여 상대적으로 낮은 값으로서 확산된 단량체 분자가 고분자 기질상의 자유 라디칼과 비교적 용이하게 반응할 수 있다는 것을 의미한다.

3.1.3. 조사선량 및 선량율의 영향

GMA-그래프트 반응시 고분자 기체에 흡수된 총 선량과 조사시의 선량을 변화가 그래프트율에 미치는 영향을 Figure 4에 도시하였다. 흡수된 총 선량이 증가할수록 그래프트율도 증가하였는데, 이는 고분자 상에 생성되는 자유 라디칼의 수율이 조사시 기질에 흡수되는 감마선 에너지의 총량에 따라 비례적으로 증가함을 의미한다. 한편, 일정선량에서의 선량을 증가에 따라 그래프트율도 함께 증가하는 것으로 나타났는데, 이러한 경향은 조사방법에 따라 상반된 결과로 나타날 수 있다.

일반적으로 고분자 기체가 낮은 선량율로 동시 조사되는 경우, 일정한 선량을 흡수하기까지 보다 많은 시간이 요구되므로 고분자 표면 뿐만 아니라 내부에 이르기까지 균일한 자유 라디칼의 생성이 가능하게 되어 전체적인 그래프트율의 증가를 예측할 수 있게 된다. 다른 한편, 공기 중에서 고분자 기체가 먼저 조사되는 전조사법의 경우 조사시간이 길어짐에 따라 산소와의 접촉을 통해 과산화물로 전환되는 자유 라디칼의 양이 증가하게 되므로 그래프트 반응의 기점이 되는 포착 (trap) 라디칼의 소멸로 인한 그래프트율의 감소가 관찰되는데, 이는 도시된 Figure 4의 결과로부터 확인할 수 있다. 즉, 전조사법에 의하여 고분자 기체가 조사되는 경우 선량을 증가에 따라 그래프트율도 함께 증가한다.

3.1.4. 산 및 염의 첨가효과

전조사법을 이용하여 그래프트 반응을 수행하는 경우 생성된 자유 라디칼의 일부분이 공기 중의 산소와 반응함으로써 빠르게 과산화물로 전환된다. 이러한 과산화물의 특정 분해온도 이상에서 반응이 진행되면 과산화물의 분해로 생성된 과산화 라디칼로부터 그래프트 반응이 개시되는데, 다양한 형태의 산을 적절히 첨가함으로써 반응의 기점이 되는 과산화물 분해반응을 촉진시켜 높은 그래프트율을 얻는 것이 가능하다.

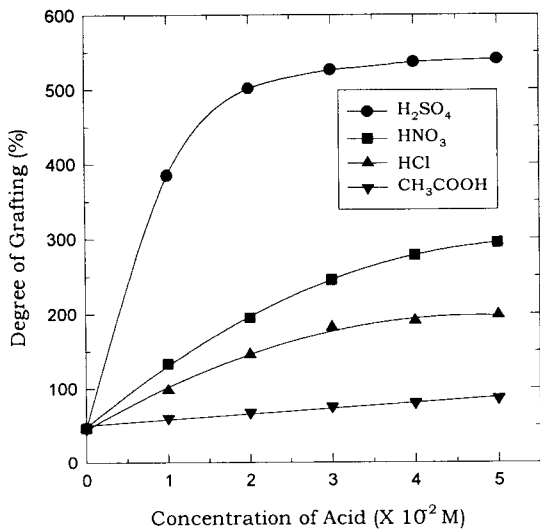
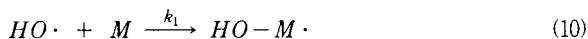


Figure 5. Effect of acid addition on the grafting of GMA onto polypropylene fabrics (Total absorbed dose 30 kGy, dose rate 3.83 kGy/hr, reaction time 1 hr, temperature 50 °C).

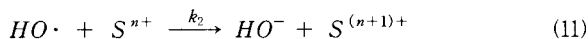
높은 온도에서 분해된 과산화물은 반응시 단량체와 접촉되어 소모되는 과산화 라디칼과 함께 동일한 양의 OH[·]를 생성시키므로 그래프트 반응의 계속적인 진행을 위해서는 축적된 OH[·]의 제거가 필수적이다. 그래프트 반응시 첨가된 산은 과산화물 분해반응시 축적된 OH[·] 이온을 소모시켜 반응계 내의 이온 균형을 유도하며 이로써 정반응속도를 증대시켜 높은 그래프트율을 얻을 수 있도록 한다.

다양한 형태의 산 첨가가 그래프트 반응에 미치는 영향을 Figure 5에 나타내었다. 그래프트 용액에 황산을 첨가하는 경우 가장 큰 효과를 나타내었는데, 첨가된 황산의 농도가 증가함에 따라 그래프트율 또한 현저히 증가하였다. 질산이나 염산을 첨가한 경우에 있어서도 산의 농도증가에 따른 그래프트율 증가가 관찰되었으나 황산을 첨가한 경우보다 상대적으로 낮은 그래프트율을 보였으며, 아세트산의 경우 그래프트 반응에 미치는 영향이 매우 작았다. 전조사된 폴리프로필렌 부직포에 특정 단량체를 그래프트 반응시킬 때 고분자 기재 내에 생성된 라디칼 중 일부가 단량체로 전이되면서 독립적인 단일중합반응도 함께 진행된다. 전조사법의 경우 고분자 기재만이 조사선원에 노출되므로 단량체와 고분자 기재가 동시에 조사되는 동시조사법에 비하여 상대적으로 적은 양의 단일중합체만이 생성되지만, 이러한 전조사법에 있어서도 높은 흡수선량을 가지는 고분자 기재를 사용하게 되면 전이되는 라디칼의 수가 증가하여 과도한 단일중합반응이 발생되므로 효과적인 그래프트 반응이 어렵게 된다.

라디칼 연쇄이동 및 과산화물 (PP-OOH) 분해로 생성된 hydroxyl-라디칼 ($\cdot\text{OH}$)은 단량체 (M)를 개시하여 단일중합체를 생성시킨다.



Hydroxyl-라디칼에 의한 단일중합반응을 억제시키기 위하여 그래프트 용액에 라디칼 청소자 (scavenger)로서 금속염 (S)을 첨가하면 식 10의 반응을 다음과 같이 효과적으로 억제시킬 수 있다.



그래프트 반응시의 단일중합 반응을 효과적으로 억제시키기 위해

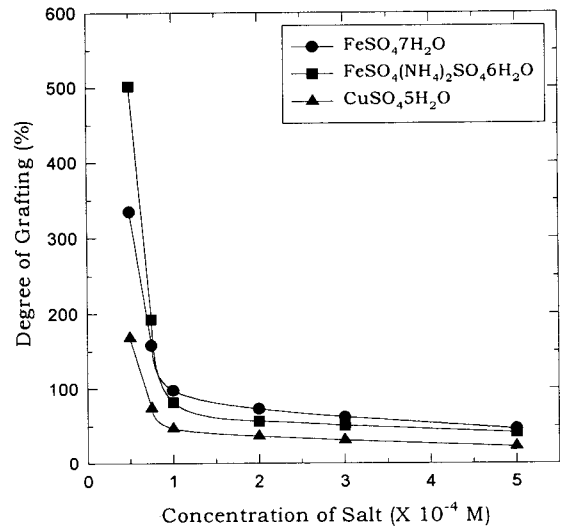


Figure 6. Effect of salt addition on the grafting of GMA onto polypropylene fabrics (Total absorbed dose 30 kGy, dose rate 3.83 kGy/hr, reaction time 2 hr, temperature 50 °C).

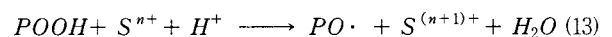
서는 금속염과 hydroxyl-라디칼과의 반응속도 (k_2)가 단량체와 hydroxyl-라디칼 사이의 반응속도 (k_1)보다 커야 한다.

반응용액에 금속염을 첨가하게 되면 단일중합체의 생성을 효과적으로 억제시킬 수는 있으나 결과적으로는 그래프트율도 함께 감소하게 되는데 이것은 금속이온 Sⁿ⁺이 반응계에 첨가됨으로써 식 (12)와 같이 성장하고 있는 고분자 라디칼까지 소멸시키기 때문이다.



Figure 6은 그래프트 반응시의 단일중합체 생성을 억제하기 위하여 다양한 형태의 금속염을 첨가한 후 반응온도 50 °C에서 2시간 동안 그래프트 반응시킨 결과이다. 모든 경우에 있어서 사용된 금속염의 농도가 낮을수록 높은 그래프트율을 보인 반면, 금속염의 농도가 높아짐에 따라 급격한 그래프트율 감소를 나타내었는데, 이는 금속염의 농도가 증가함에 따라 성장중인 자유 라디칼의 대부분이 주변 금속이온에 의하여 소멸되어짐을 의미한다. 그래프트 반응시에 첨가된 금속염의 반응 억제효과에 대하여 Collinson[15] 등은 성장 고분자로부터 분리된 전자가 금속 양이온의 불완전한 d-궤도로 이동함으로써 소멸되기 때문이라고 설명한 바 있다. 그럼에서 알 수 있듯이 사용된 금속염의 효과는 FeSO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O (Mohr's salt) > FeSO₄·7H₂O > CuSO₄·5H₂O의 순서로 나타났다.

한편, 산과 염을 동시에 첨가시키는 경우, 단일중합체의 생성이 억제(식 (11))될 뿐만 아니라 생성(식 (12))된 hydroxide이온 (OH⁻)이 산의 영향을 받아 계속적으로 소멸되므로 상대적으로 높은 그래프트율을 기대할 수 있게 된다.



3.2. 아민화반응에 의한 흡착제 제조

고성능의 금속이온 흡착제를 제조하기 위하여 높은 중금속 흡착능력을 가지는 것으로 알려진 IDA를 선택하여 다양한 혼합용매 상에서 아민화 반응을 수행하였다. 흡착제에 도입되는 아민함량을 증진시키기 위하여 물과 메탄올, 에탄올 및 디메틸설폭사이드 (dimethylsulfoxide, DMSO) 등이 일정비율로 혼합된 혼합용매를

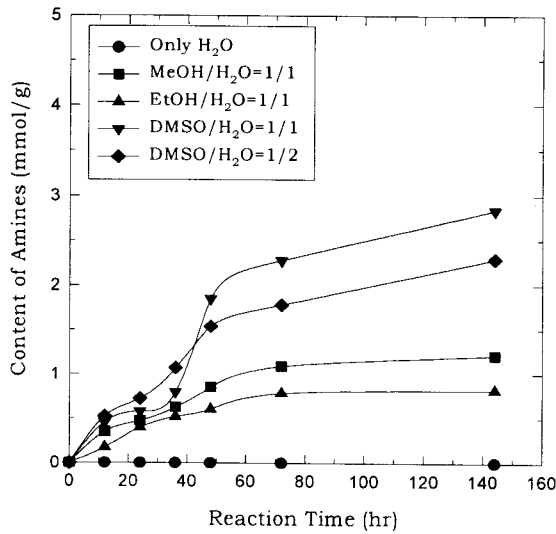


Figure 7. The Effects of various mixed-solvents on amination onto 100% grafted polypropylene fabrics in 0.425 M IDA solutions at 80 °C.

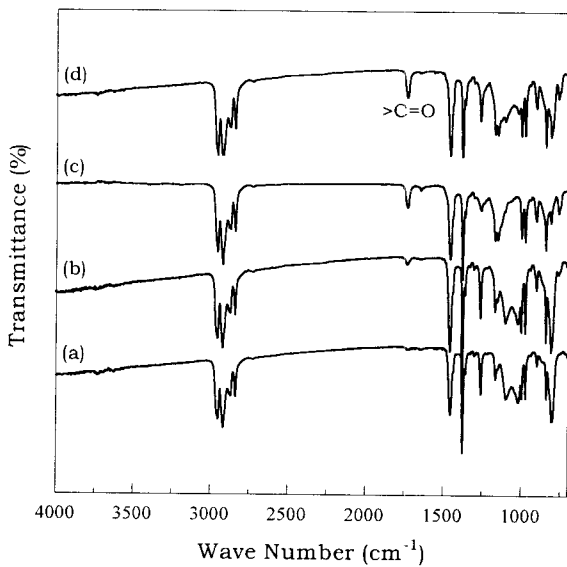


Figure 8. FT-IR ATR spectra of (a) original polypropylene fabric and GMA-grafted polypropylene fabrics, i.e., degree of grafting : (b) 50%, (c) 100% and (d) 200%.

각각 사용하였는데 이러한 혼합용매가 아민화 반응성에 미치는 영향을 Figure 7에 나타내었다. 순수한 물을 용매로 사용하는 경우 아민화 반응은 전혀 진척되지 않았으나 물과 다양한 형태의 용매를 혼합하여 사용하는 경우에는 비교적 높은 아민 함량을 나타내었는데, 특히 물과 DMSO를 혼합하여 사용하는 경우에 있어서는 혼합용매 내의 DMSO 농도가 높을수록 더욱 높은 아민 함량을 가지게 되는 것으로 확인되었다.

3.3. 분석 및 고찰

3.3.1. 그래프트 공중합

방사선 그래프트 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 부직포 상에 GMA를 도입하는 경우, 그래프트율이 증가함에 따라 도입되는 GMA의 양이 증가하게 되므로 GMA에 함유된 카보닐 (>C=O) 그

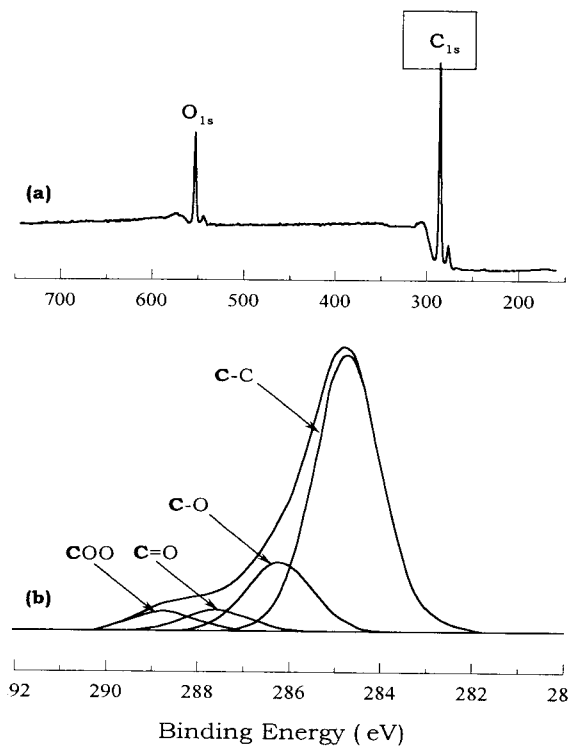


Figure 9. ESCA spectra of (a) GMA-grafted polypropylene fabric survey scan and (b) its carbon 1s core level.

룹의 고유한 특성 피크 세기도 점차 증가할 것으로 예측할 수 있다. Figure 8은 각기 다른 그래프트율을 가지는 폴리프로필렌 부직포의 FT-IR ATR 분석결과를 보여주고 있는데, 그래프트율이 증가함에 따라 1730 cm⁻¹에서 나타나는 카보닐 그룹 고유의 특성 피크가 비례적으로 증가함을 알 수 있다.

Figure 9는 GMA가 그래프트된 폴리프로필렌 부직포의 전자분광분석 (electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA) 결과를 보여준다. GMA가 그래프트 공중합된 폴리프로필렌 부직포의 경우 탄소 1s와 산소 1s에 대응되는 두 개의 주요한 특성 피크를 가지게 되는데, 그래프트 중합으로 인한 화학적 결합의 확인을 위해서는 탄소 1s 코어의 분리를 통해 각 결합요소의 존재여부를 살펴보는 것이 유용하다. 그림에서 나타나는 바와 같이, 탄소 1s 코어를 분리하는 경우 C-C, C-O, C=O 및 COO 결합의 존재를 확인할 수 있으며, 이 가운데 C-O, C=O 및 COO 결합들은 단량체로 사용된 GMA의 결합구조를 대표하는 특성피크임을 알 수 있다.

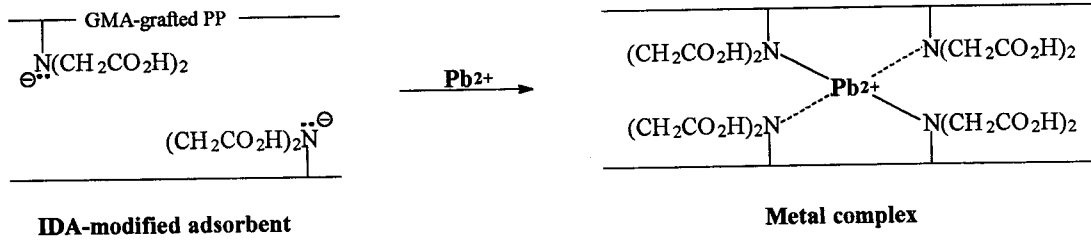
3.3.2. 아민화반응

Figure 10에 아민화 반응 전후의 ESCA 특성 피크를 비교하여 나타내었다. 아민화 반응을 거치지 않은 GMA-그래프트 부직포시료의 경우에는 탄소 1s와 산소 1s의 주요 특성 피크만이 관찰되었으나 아민화 반응을 통해 다양한 아민기가 도입된 부직포의 경우 이러한 특성 피크 외에도 질소 1s에 대응하는 새로운 아민 그룹의 특성 피크가 관찰됨을 알 수 있는데, 이로부터 사용된 각 아민그룹이 GMA-그래프트 폴리프로필렌 부직포 상에 화학적인 결합으로 도입되어 있음을 확인할 수 있다.

3.4. 중금속 흡착특성

3.4.1. 흡착효율 비교

Figure 11은 IDA가 일정함량으로 도입된 아민화 흡착제가 나타



Scheme 2. Adsorption mechanism of IDA-modified adsorbent upon lead ion.

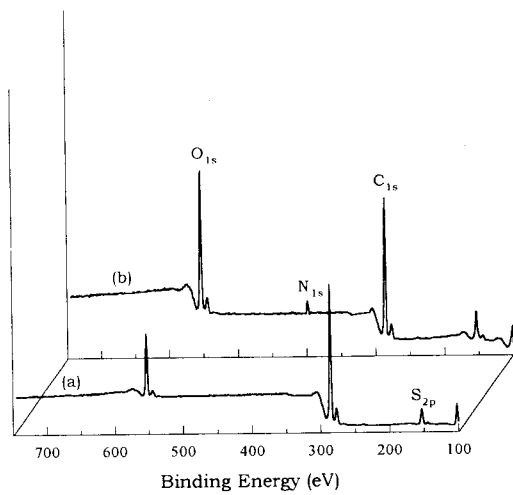


Figure 10. ESCA survey scan spectra of (a) GMA-grafted polypropylene fabric and (b) EDA-aminated GMA-g-polypropylene adsorbent (degree of grafting 100%, amine content 3.88 mmol/g).

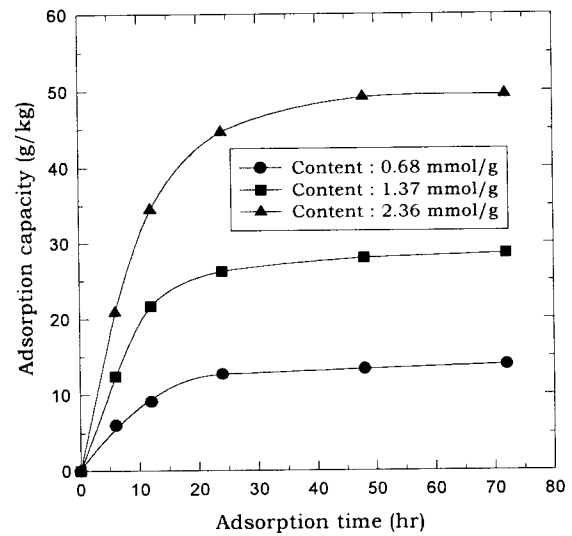


Figure 12. Effect of amine content on the adsorption of lead ion onto the IDA modified polypropylene adsorbent with adsorption time (initial concentration 100 ppm, degree of grafting 100%).

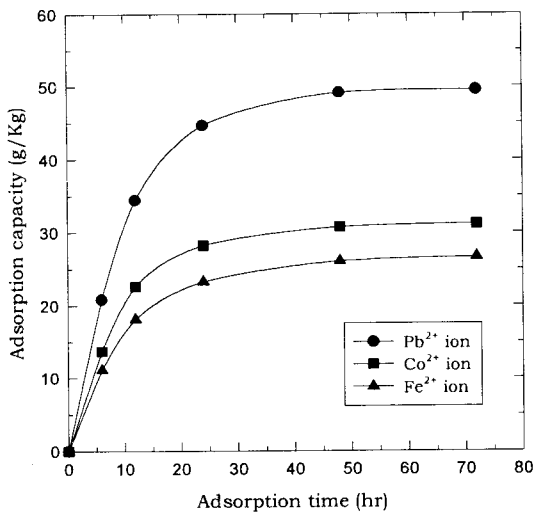


Figure 11. Comparison of the adsorption capacities upon various metal ions with adsorption time (initial concentration 100 ppm, degree of grafting 100%, IDA content 2.36 mmol/g).

내는 중금속 흡착성능을 비교하여 나타낸 것이다. 모든 경우에 있어서 반응시간이 경과함에 따라 흡착량도 함께 증가하는 것으로 나타났는데, 기존의 물리적인 흡착제에 비교하여 볼 때 전체적으로

매우 높은 흡착효율을 나타내었다. 동일함량의 흡착제가 각각의 이온에 대하여 나타내는 흡착성능은 다음과 같았다 : 납 > 코발트 > 철. 일반적으로 아민화된 흡착제의 중금속 흡착반응은 리간드에 의한 착물형성기구에 의하여 진행되는데, 이러한 리간드는 하나 이상의 결합부위를 가지고 있어 이에 따라 두자리-리간드 (bidentate), 세자리-리간드 (tridentate) 등으로 구분된다. 특정 아민화 화합물이 금속과 결합하여 착물을 형성하기 위해서는 착물형성에 의한 전체 화합물의 안정성이 리간드 상태에 있을 때보다 증가되어야 하므로, 아민화 흡착제의 흡착능력은 이러한 리간드의 수와 착물형성시의 안정성 증가정도에 달려있다고 말할 수 있다. IDA가 도입된 흡착제의 납 흡착 기구를 살펴보면 Scheme 2와 같다.

3.4.2. 아민 함량에 따른 흡착 특성

Figure 11의 결과로부터 가장 높은 흡착효율을 나타낸 납을 선택함으로써 제조된 흡착제의 일반적인 흡착특성을 살펴보고자 하였다. Figure 12는 흡착제의 IDA 함량에 따른 납 이온의 흡착량 변화를 보여주고 있다. 흡착시간이 증가함에 따라 흡착량도 함께 증가하였는데 아민함량이 높은 흡착제일수록 더욱 높은 흡착효율을 나타내었다. 모든 경우에 있어서 반응경과 22시간에 이르기까지는 거의 일정한 속도로 흡착량이 증가하였으나 반응이 진행됨에 따라 더 이상의 현저한 흡착량 변화는 관찰되지 않았다.

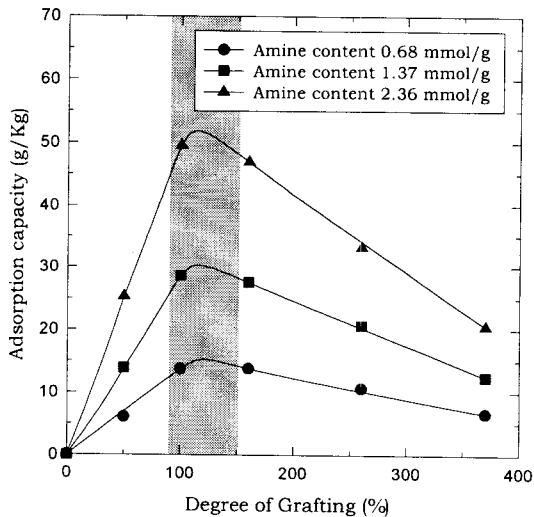


Figure 13. Effect of degree of grafting on the adsorption capacities of lead ion onto the IDA modified polypropylene adsorbents (adsorption time 72 hr, initial concentration 100 ppm).

3.4.3. 그래프트율에 따른 흡착 특성

방사선을 이용한 GMA 그래프트 반응시의 그래프트율이 흡착 효율에 미치는 영향을 Figure 13에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, 흡착제 제조에 사용된 GMA-그래프트 폴리프로필렌 부직포의 그래프트율이 증가함에 따라 동일조건에서의 납 흡착량도 함께 증가하였는데, 110% 이상의 그래프트율에서는 그래프트율이 증가함에 따라 흡착량이 오히려 감소하는 경향을 보였으며 전체적인 흡착량은 아민함량이 높을수록 더욱 컸다. 이러한 사실은 그래프트 반응이 과도하게 진행될 경우 폴리프로필렌 부직포 상에 도입되는 단량체의 양이 많아지게 되어 부직포 상에 보다 견고한 결합을 형성함으로써 이온 용액의 침투를 어렵게 하기 때문인 것으로 설명된다. 다양한 그래프트율을 가지는 흡착제를 사용하여 동일조건에서 흡착반응을 수행한 결과 90~150% 범위의 그래프트율에서 가장 높은 흡착효율을 나타내는 것으로 확인되었다.

3.4.4. 선택적 흡착 특성

여러 가지 실험결과를 토대로, IDA가 도입된 GMA 그래프트 폴리프로필렌 부직포 흡착제의 경우 기존의 물리적 흡착제에 비하여 매우 높은 흡착효율을 가진다는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 흡착·제거하고자 하는 중금속 이온의 경우 대부분 다른 이온들과 혼합된 형태로 존재하게 되므로 제조된 흡착제의 실제적인 응용을 위해서는 타(他) 이온의 존재 하에서도 특정 중금속 이온에 대하여 높은 선택성을 유지하면서 흡착반응이 진행될 수 있어야 한다.

다른 이온이 존재하는 경우에서의 중금속 흡착효율을 평가하기 위하여 자연계에 다량 존재하는 대표적 이온들인 나트륨과 칼슘을 선택하고, 이들이 납 이온 농도에 대해 상대적으로 높은 농도로 혼합된 중금속 용액을 조제한 후 각각에 대하여 동일조건에서의 흡착실험을 수행하였다. IDA가 도입된 흡착제를 사용하는 경우, 다른 이온의 존재 하에서도 납 이온에 대한 선택적 흡착효율이 매우 우수한 것으로 나타났는데, 나트륨 및 칼슘 이온이 용액 상에 공존하는 경우의 납 이온 흡착실험 결과를 Figure 14에 나타내었다.

나트륨과 칼슘만이 공존하는 경우 각각에 대하여 대략 9.5%와 23.3%의 흡착량 감소가, 나트륨과 칼슘이 공존하는 경우에는 약 31.2%의 흡착량 감소가 관찰되었으나, 다른 물리적 흡착제와 비교하여 볼 때 모든 경우의 흡착효율은 여전히 높은 수준을 보여주고 있음을 알 수 있다. 잔류용액의 각 이온농도를 측정함으로써 나트

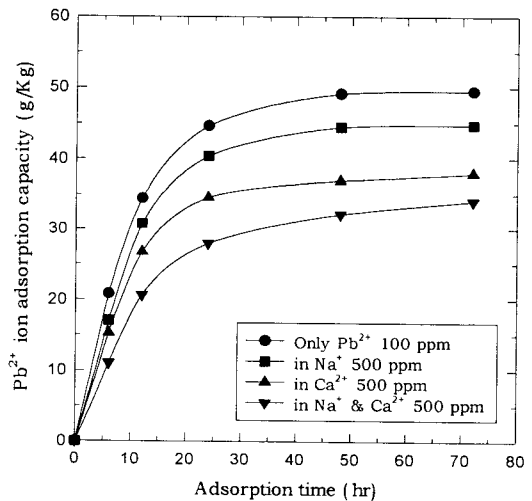


Figure 14. Comparison of adsorption capacities of IDA-modified adsorbent in the presence of different ions (degree of grafting 100%, IDA content 2.36 mmol/g).

륨과 칼슘이 공존하는 용액 내에서의 흡착량 감소원인을 살펴보고자 하였는데, 이를 위하여 사용된 장비는 원자흡수분광광도계(AA, Model : ANALAB-9100A)였으며 분석범위는 10⁻¹ ppm이었다. 이러한 분석결과를 바탕으로 감소된 흡착량의 대부분은 나트륨 및 칼슘 이온의 일부가 제조된 흡착제 상에 흡착됨으로써 발생한 것임을 알 수 있었으며, 동일조건에서의 흡착량을 비교하여 볼 때 나트륨 이온보다는 칼슘 이온의 영향이 더욱 컸다. 흡착된 각 이온이 킬레이트 반응기구를 따른다고 가정할 때, 이온가가 낮은 나트륨 이온보다는 이온가가 높은 칼슘 이온이 한층 안정된 킬레이트 착물을 형성할 수 있다는 설명이 가능하다.

4. 결 론

전조사법을 이용하여 폴리프로필렌 부직포 상에 방사선을 조사한 후 고분자 기질에 생성된 라디칼을 기점으로 2,3-에폭시프로필 메타크릴레이트(GMA)를 그래프트 공중합시켰다. GMA가 그래프트된 폴리프로필렌 부직포에 이미노디아세트산(IDA)을 아민화 반응시킴으로써 아민그룹을 함유하는 고기능성의 섬유상 흡착제를 제조하였으며 이를 통해 유해 중금속 이온의 흡착·제거 효율을 고찰하였다.

그래프트 공중합 반응시의 그래프트율은 반응온도와 방사선 조사시의 총 흡수선량 및 선량율이 증가함에 따라 함께 증가하는 것으로 나타났다. 그래프트 반응시 다양한 형태의 산 및 금속염을 첨가함으로써 산 및 염의 첨가가 그래프트 반응에 미치는 영향을 살펴보고자 하였는데, 산을 첨가하는 경우 반응의 기점이 되는 과산화물 분해반응을 촉진시킴으로써 전체적인 반응성이 증대된 반면, 과량의 염을 첨가하는 경우에는 고분자 사슬의 성장 라디칼이 함께 소멸됨으로써 전체적인 그래프트율이 감소하는 결과를 초래하였다.

제조된 흡착제의 금속이온 흡착성능을 비교한 결과 동일조건에서 납 이온에 대하여 가장 높은 흡착성능을 나타내는 것으로 확인되었는데, 아민 함량이 높은 흡착제일수록 더욱 높은 흡착효율을 나타내었다. 일반적으로 흡착제 제조에 사용된 부직포의 그래프트율이 증가함에 따라 흡착효율도 함께 증가하였으나 그래프트 반응이 과도하게 진행된 시료의 경우 고분자 기재 내에 보다 견고한 결합을 형성함으로써 이온용액의 원활한 침투를 방해하게 되므로,

최적의 흡착효율을 나타내는 그래프트율 범위는 90~150%인 것으로 나타났다.

한편, 본 연구에서 제조된 흡착제는 다른 이온이 고농도로 존재하는 경우에 있어서도 특정 금속 이온에 대해 높은 선택적 흡착효율을 가지는 것으로 밝혀졌다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. P. A. Dworjanyan, J. L. Garnett, M. A. Long, Y. C. Nho, and M. A. Khan, *Am. Chem. Soc. Symposium Series*, **527**, 103 (1993).
2. J. P. Lawler and A. Charlesby, *Rad. Phys. Chem.*, **15**, 595 (1978).
3. J. T. Guthrie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 39(1987).
4. M. Kim, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. Membrane Sci.*, **56**, 289(1991).
5. 古崎, 岡本, 順瑯, *ケミカルエンジニアリング*, **7**, 17(1987).
6. 順瑯 et al., *日本海水學會誌*, **43**, 3(1989).
7. Y. C. Nho, J. H. Jin, and M. Z. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 75(1996).
8. J. S. Park, Y. C. Nho, and J. H. Jin, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 938(1996).
9. J. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea) J.*, **21**, 325(1997).
10. Y. C. Nho, J. S. Park, and J. H. Jin, *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 946(1996).
11. T. Sugo and K. Saito, *Membrane*, **13**, 272(1988).
12. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967(1985).
13. S. Tsuneda, K. Saito, and S. Frusaki, *J. Membrane Sci.*, **58**, 221(1991).
14. T. Yoshizawa et al., "Performance test of adsorbents to trap harmful gases to silicone wafer.(No. 2)", *Proceedings of the 11th Annual Tech. Meeting on Air Cleaning and Contamination Control*, 165, April 21~22(1992).
15. E. Collinson, F. S. Dainton, D. R. Smith, G. J. Trudel, and S. Tazuke, *Discussions Faraday Soc.*, **29**, 188(1960).