

광중합법을 이용한 수처리용 설폰산형 PET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유의 합성 및 금속 이온 흡착 특성

곽노석 · 황택성[†] · 김선미 · 양윤규 · 강경석*
충남대학교 공과대학 화학공학과, *(주)시온텍
(2004년 6월 30일 접수, 2004년 9월 9일 채택)

Synthesis of Sulfonated PET-g-GMA Fine Ion-exchange Fibers for Water Treatment by Photopolymerization and Their Adsorption Properties for Metal Ions

Noh-Seok Kwak, Taek-Sung Hwang[†], Sun-Mi Kim, Yun-Kyu Yang, and Kyung-Seok Kang*
Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chungnam National University, 220, Daeduk, Daejeon 305-764, Korea
*Siontech Co., Ltd.

[†]e-mail : tshwang@cnu.ac.kr

(Received June 30, 2004; accepted September 9, 2004)

초록 : 광개시제를 이용한 UV 조사방법으로 설폰화 PET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유를 합성하고 이들의 구조 및 흡착 특성을 확인하였다. PET-g-GMA의 그래프트율은 UV 조사량, 조사시간 및 반응온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 최적 합성조건은 UV 조사량, 시간, 반응온도가 각각 450 W, 60 min, 40 °C 이었다. 한편 최대 설폰화율과 이온 교환 용량은 각각 8.12 mmol/g, 3.25 meq/g의 값을 나타내었다. 또한 설폰화 PET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유의 인장강도는 반응전 PET 기재의 인장강도보다 그래프트 반응율이 증가함에 따라 약간 낮아지는 경향을 보였다. 설폰화 PET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유의 칼슘 이온, 마그네슘 이온에 대한 흡착 시험 결과 마그네슘 이온이 칼슘 이온보다 흡착 파과 시간이 길었으며, 칼슘 이온, 마그네슘 혼합 용액에서 마그네슘의 흡착 파과 시간은 더욱 길어지는 경향을 보였다.

ABSTRACT : The sulfonated PET-g-GMA ion-exchange fine fibers were synthesized by UV radiation-induced graft copolymerization using a photoinitiator, and their chemical structure and adsorption properties were investigated. The optimum values for synthetic conditions - UV intensity, reaction time, and reaction temperature were 450 W, 60 min, and 40 °C, respectively. Maximum values of the degree of sulfonation and ion exchange capacity were 8.12 mmol/g and 3.25 meq/g, respectively. Tensile strength of sulfonated PET-g-GMA fine ion exchange fibers was lower than that of PET trunk polymer as the grafting reaction rates increased. It was shown that as for the adsorption rate of Ca²⁺ and Mg²⁺ by the sulfonated PET-g-GMA fine ion exchange fibers, magnesium ion is slower than calcium ion in the solution. However, in the mixture of the calcium and magnesium ions, the adsorption rate of calcium ion was much slower than that of magnesium ion.

Keywords : UV irradiated polymerization, fine ion exchange fiber, photoinitiator, adsorption.

1. 서론

최근 경제 성장과 더불어 삶의 질이 개선됨에 따라 국민 건강에 대한 관심이 증가되고 있는 실정이다. 특히 음용수에 대한 인식은 단지 마시는 차원을 넘어 건강을 위해 수질을 중요시하고 있다. 따라서 이러한 욕구충족을

위하여 다양한 방식의 정수기 등이 출시되고 있는 실정이다. 최근 들어 정수의 목적은 수중에 존재하는 유해 중금속은 물론 세탁, 목욕시 세척력의 증가와 피부의 유연성을 주기 위하여 물의 경도증가의 원인인 Ca²⁺ 및 Mg²⁺와 같은 2가 이온의 제어에 관심이 집중되고 있는 실정이다.¹ 또한 공업용수에 녹아 있는 Ca²⁺와 Mg²⁺으로 인

한 부식으로 공정효율의 감소 및 생산비용의 증가는 물론 수중에 존재하는 과량의 Ca^{2+} 는 생물체의 필수금속과 길항 작용을 하여 이들의 체내 축적량을 감소시키고 있어 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 와 같은 경도에 영향을 미치는 양이온들의 제어에 대한 관심이 더욱 증가되고 있다.²

지금까지 알려진 경도제어를 통한 연수화 방법에는 크게 활성탄 흡착, 여과 및 침전과 같은 물리적 방법과 화학물질을 이용한 응집법, 착물형성법 및 이온 교환과 같은 화학적 방법으로 나눌 수 있다.¹ 물리적 방법은 비교적 공정은 간단하나 처리효율이 낮고, 2차 오염물질이 발생하는 단점이 있어 화학적 방법이 점차 관심의 대상이 되고 있다. 이 중, 석회 소다나 가성 소다 등을 이용한 공침응집법이 공업용수의 경도 제어에 이용되어 왔으며,^{3,4} 이들 방법은 비교적 공정이 간단하고, 처리비용이 적게 드는 장점은 있으나 응집 침전물을 제거해야하는 단점과 특히 화학물질 사용으로 인한 음용수 등 적용에 한계가 있어 새로운 처리기술의 개발이 절실히 요구되어진다.

따라서 이들의 단점을 보완한 새로운 방법으로 주목받고 있는 것이 이온 교환체를 이용한 이온 교환법이다.^{5,6} 이온 교환 방법은 관능기의 종류에 따라 다양한 형태로 제조가 가능하고, 특정이온에 대한 선택흡착성과, 재생이 가능한 장점이 있어 최근 들어 정수기의 적용은 물론 산업용수의 연수화에 많이 적용되고 있다. 이들 이온 교환수지는 크게 비드상과 섬유상으로 구분할 수 있으며 비드상의 경우 충전밀도가 높고, 효율은 우수하나 공정속도가 느린 단점을 지니고 있다. 반면 섬유상 이온 교환체는 약 20~60 μm 의 매우 작은 직경으로 제조할 수 있어 비드상 이온 교환수지에 비해 비표면적이 매우 커서 흡착용량이 크고 또한 다양한 작용기의 이식성 및 화학적 안정성이 뛰어나며 여러 가지 모양으로 제조가 가능하며 섬유 특성상 공정 압력손실이 매우 낮아 처리속도가 빠른 장점을 지니고 있다. 이러한 장점을 지닌 섬유 이온 교환체는 최근들어 연수기의 핵심소재로 사용되고, 특히 간이 급수시설의 연수장치에 응용되고 있다. 그러나 현재 사용되고 있는 소재는 탁도 및 칼슘, 마그네슘과 같은 이온을 동시에 제거하기 위하여 접촉면적이 큰 극세사를 이용하여 물리적인 방법에 의해 제거하고 있는 실정이다. 그러나 이들 방법은 공정 효율을 증가시키는데 한계가 있다. 또한 이온 교환 섬유는 부피가 크고 충전밀도가 낮아 효율증가를 위하여 섬유 자체의 비표면적이 큰 극세사를 기재로 사용하여 이온 교환 섬유를 제조하는 것이 필연적이다. 그러나 극세사는 그래프트 반응과정에서 섬유자체의 손상이 가능하여 이를 제어할 수 있는 중합방법이 개발되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 경수의 연수 장치의 핵심소재로

이용되는 폴리에스터(PET) 극세사를 기재로 하여 UV 그래프트 공중합 방법으로^{7,9} glycidyl methacrylate가 그래프트된 PET (PET-g-GMA) 극세 공중합체를 합성하고 설폰화 반응을¹⁰ 통하여 설폰화 PET-g-GMA (SPET-g-GMA) 극세 이온 교환 섬유를 합성하였다.

또한 SPET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유의 구조 및 기본 성능을 평가하여 이를 토대로 최적 합성조건을 규명하였으며 칼슘과 마그네슘 이온에 대한 최적 흡착 성능을 시험하였다.

2. 실험

시료 및 시약. 극세 이온 교환 섬유를 합성하기 위해 사용한 폴리에스터 극세사는 (주)코오롱에서 생산되는 섬유 직경 0.3 μm , 신율 33%, 비장력 4.5 g/d인 PET를 기재로 사용하였으며, 또한 GMA와 광개시제인 benzophenone (BP)은 Junsei Chemical사의 순도 98% 특급시약을 사용하였다. 설폰화제인 아이소 프로필 알콜과 황산은 Aldrich사의 순도 99.5%, 95%의 시약을 사용하였으며, sodium sulfite anhydrous는 (주)덕산화학의 제품의 순도 95% 시약을 사용하였다. 흡착실험을 위한 calcium chloride dihydrate 및 magnesium chloride hexahydrate와 ammonium chloride 및 ammonium hydroxide는 Ishizu Pharmaceutical 및 Sigma사의 시약을 사용하였으며 기타 시약은 특급시약을 정제 없이 사용하였다.

UV 그래프트 공중합 반응. BP 광개시제를 이용한 UV 조사 그래프트 공중합은¹¹ PET 극세사를 자체 제작한 구조체에 일정량 고정시킨 후, 섬유 표면에 BP 광개시제를 도입하기 위해, 메탄올과 0.1 M BP 혼합용액에 침지시키고 16시간 동안 교반하였다.¹² BP 광개시제를 침지시킨 후 그래프트 반응은 메탄올/탈이온수=3/7 비율로 혼합용매에 Table 1과 같은 조건으로 GMA 단량체를 넣은 후 UV 조사량을 달리하여 그래프트 공중합 반응을 진행하였다.

반응후 PET-g-GMA 공중합체를 과량의 메탄올로 충분히 세척한 후, 다시 탈이온수로 여러번 세척하여 단일중합체를 제거한 후 70 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 24시간 건조후 무게를 측정하고 식 (1)을 이용하여 그래프트율을 측정하였다.

$$\text{Degree of grafting (\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

여기서 W_0 는 건조상태의 PET 기재의 무게를 나타내고, W_1 는 건조상태의 공중합체의 무게를 나타낸다.

Table 1. Synthetic Conditions of PET-g-GMA Graft Copolymer by UV Radiation-induced Graft Copolymerization

PET (g)	GMA (mol)	time (min)	temperature (°C)	benzophenone (mmole)	radiation Intensity (W)
2.0	0.05	60	40	0.150	200, 300, 450, 500
2.0	0.10	60	40	0.150	200, 300, 450, 500
2.0	0.15	60	40	0.150	200, 300, 450, 500
2.0	0.20	60	40	0.150	200, 300, 450, 500
2.0	0.25	60	40	0.150	200, 300, 450, 500
2.0	0.15	20, 40, 80, 100	40	0.150	450
2.0	0.15	60	30, 50, 60	0.150	450
2.0	0.15	60	40	0.025, 0.050, 0.100, 0.200	450

설폰화 반응. 합성한 PET-g-GMA 공중합체에 설폰산기를 도입한 극세 이온 교환 섬유의 합성을 위하여 2단계 반응을 진행하였는데 1단계 설폰화 반응은 1 L 반응기에 일정량의 공중합체를 넣고, 탈이온수/이소프로필알콜/sodium sulfite 혼합비가 무게비로 75/15/10인 혼합용액에 넣고 실온에서 20시간 동안 반응을 수행하였다. 2단계 설폰화 반응은 반응기를 아세톤 얼음욕에 넣고 분액여두를 통하여 0.5 M H₂SO₄ 용액을 서서히 가한 후, 80 °C에서 교반하면서 2시간 동안 반응시켰다. 반응후 미반응물을 제거하기 위하여 탈이온수로 여러번 세척하고 여과하여, 60 °C 진공 오븐에서 24시간 건조하여 SPET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유를 합성하고 식 (2)에 의해 극세 이온 교환 섬유의 설폰화율을 측정하였다.¹³

$$\text{Degree of grafting (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{\frac{82}{W_1 - W_0}} \times 100\% \quad (2)$$

142

여기서 82는 H₂SO₃의 분자량이며, 142는 GMA 단량체의 분자량이다. 또한 W₀는 건조상태의 PET 기재의 무게를 나타내고, W₁은 건조상태의 공중합체의 무게이며 W₂는 건조상태의 PET-g-GMA 극세이온 교환 섬유의 무게이다.

BET 분석. 합성한 그래프트 공중합체의 공극률을 측정하기 위하여 BET 분석기 (TriStar 300, Micromeritics, Norcross, USA)를 이용하여 77 K에서 질소 흡착 방법에 의해

BET 공극률을 측정하였다.

FT IR 스펙트럼 분석. 합성한 그래프트 공중합체 및 설폰화 극세 이온 교환 섬유의 구조확인을 위하여 ATR FT-IR 스펙트럼 분석을 하였다. 스펙트럼 분석은 Mattson사의 ATR FT-IR spectrometer를 사용하여 파장범위 4000~400 cm⁻¹에서 분석하였다.

인장강도 시험. 그래프트 반응에 따른 극세 이온 교환 섬유의 기계적 물성 변화를 시험하기 위하여 Instron 사의 Model 4201 UTM으로 Load cell 500 g, Full scale 25 g으로 하여 기재 및 그래프트 반응, 설폰화 반응후 시료의 인장강도 및 신도를 동일 조건에서 40회 이상 반복 측정하여 평균값을 구하였다.

함수율 및 이온 교환 용량 측정.¹²⁻¹⁴ 설폰화 PET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유의 이온 교환 용량은 다음의 방법을 이용하여 측정하였다. 시료 0.2 g을 정량하여 100 mL들이 삼각플라스크에 넣은 다음 50 mL의 0.1 N NaOH 수용액을 넣고, 하룻밤 동안 방치하였다. 그 중 10 mL를 분취하여 0.1N HCl 용액으로 적정하였다. 이온 교환 용량은 다음 식 (1)을 이용하여 측정하였다.

$$\text{Capacity (meq/g)} = \frac{(V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) - 5 \times (V_{\text{HCl}} \times H_{\text{HCl}})}{\text{섬유의 무게}} \quad (3)$$

여기서 V_{NaOH}와 V_{HCl}은 NaOH와 HCl의 전체 부피를 mL로 나타낸 것이고, N_{NaOH}와 N_{HCl}은 노르말 농도이다.

또한, 세척 건조된 이온 교환 수지를 정량하여 25 °C 증류수에 24시간 동안 담가 팽윤 평형에 도달시켰다. 여과 및 주변의 수분을 제거한 후 무게를 측정하여 함수율을 다음 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_w - W_g}{W_g} \times 100\% \quad (4)$$

여기서, W_g와 W_w는 각각 팽윤 전과 후의 시료의 무게를 나타낸다.

설폰화 PET-g-GMA의 흡착성능. SPET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유의 Ca²⁺ 및 Mg²⁺에 대한 흡착성능을 시험하기 위하여 내경 19 mm, 높이 100.6 mm인 칼럼에 충진밀도는 0.30 g/mL 되게 극세 이온 교환 섬유를 충전한 후 pH=5~9 범위에서 300 ppm 칼슘 및 마그네슘 모의 용액을 유속 5, 7, 9 mL/min로 변화시켜 가면서 흡착실험을 행하였고, 10분 간격으로 용리액 50 mL씩 분취하여 흡착성능을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

UV 그래프트 공중합. 본 연구에서는 UV 조사방법으로 극세 이온 교환 섬유를 합성하기 위하여 UV 조사량, 조사시간, 광개시제 및 단량체 농도와 반응온도를 변화시켜 PET-g-GMA 공중합체를 합성하고 반응조건에 따른 그래프트율과의 관계를 도시하였는데 그 결과가 Figures 1~3에 나타나 있다.

Figure 1은 UV 조사량에 따른 그래프트율의 변화를 나타낸 것으로 Figure 1에서 보는 바와 같이 UV 조사량이 높을수록 그래프트율은 GMA 단량체 농도에 관계없이 모두 선형적으로 증가하였으며 GMA 농도가 증가할수록 그래프트율은 증가하였고 GMA 단량체의 농도가 0.15 몰일 때, 그래프트율은 70%가 되었으며 그 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 이유는 UV 조사량이 증가함에 따라 기재 표면에 코팅되어 있는 광개시제인 BP가 활성화되어 기재의 수소가 탈리되어 라디칼 생성량을 증가시켜 반응성이 증가하기 때문으로 사료된다.¹¹

한편 Figure 2는 UV의 조사시간과 그래프트율 및 극세 섬유 표면의 공극률의 변화를 도시한 결과이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 그래프트율은 조사 시간이 증가함에 따라 증가하였으며 그 증가폭은 90분까지 급격히 증가하다 그 이후에서는 완만히 증가하는 경향을 보였다. 이렇게 조사시간 90분까지 그래프트율이 급격히 증가하는 이유는 GMA 단량체의 부반응에 의한 단일중합체의 생성이 억제되고 그 이후에서 완만한 증가율을 보이는 것은 그래프트 공중합체의 생성보다 GMA 단일 중합체의 생성량이 증가하기 때문으로 사료된다.

한편, Figure 2의 공극률의 변화 관계에서 보는 바와 같이 극세사 공중합체의 경우 그래프트 공중합 반응이 진

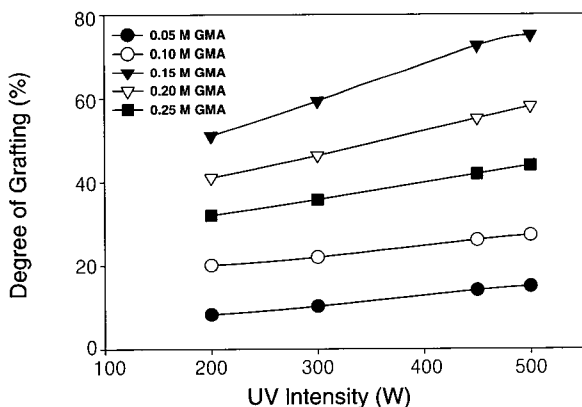


Figure 1. Plot of degree of grafting and UV intensity (reaction time : 60 min, 40 °C, BP : 0.15 mol).

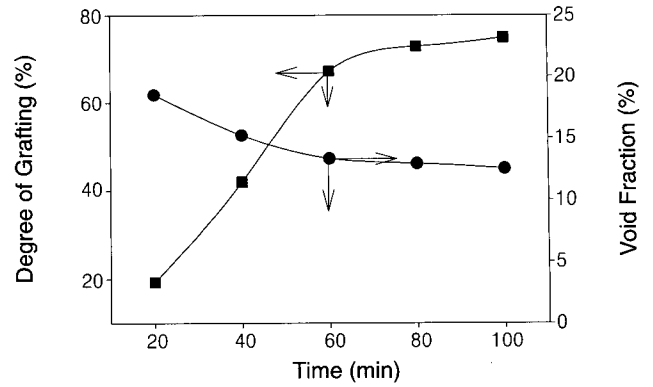


Figure 2. Effect of reaction time on the degree of grafting and void fraction (UV intensity : 450 W, temperature : 40 °C, BP: 0.15 mol, GMA: 0.15 mol).

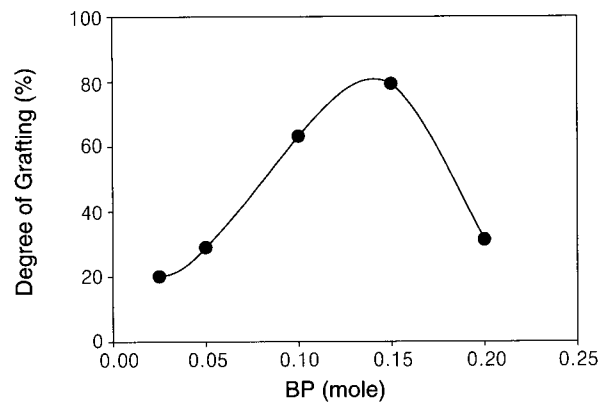


Figure 3. Effect of benzophenone on the degree of grafting of PET-g-GMA (UV intensity : 450 W, 60 min, 40 °C, GMA: 0.15 mol).

행됨에 따라 PET-g-GMA 극세사의 공극률은 그래프트율이 급격히 증가함에 따라 급격히 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 원인은 기재 표면에 GMA 단량체가 그래프팅 됨에 따라 섬유 두께에 영향을 주어 공극의 변화가 일어나는 것으로 사료된다.

Figure 3은 광개시제인 BP의 농도에 따른 그래프트율의 변화를 나타낸 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 BP의 농도가 0.15 몰에서 최대 60%의 그래프트율을 나타냈으며 그 이상의 농도에서는 그래프트율이 감소되는 것으로 나타났다. 이는 PET 극세사의 활성화 최적 BP 농도가 증가함에 따라 증가하기 때문으로 판단된다. 그러나 0.15 몰 이후는 활성화 최적보다 GMA 단량체 라디칼의 생성속도가 더 빨리 증가하여 단일중합체를 생성하기 때문에 그래프트율이 감소하는 것으로 사료된다.¹⁵

설폰화 반응.¹⁰ UV 조사에 의하여 합성된 PET-g-GMA 극세사의 표면에 관능기를 도입하기 위하여 설폰화 반응

을 수행하였는데, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 그래프트율이 80%까지 설폰화율이 증가하는 경향을 나타내었고 이후는 감소하는 경향을 보였으며, 그래프트율 80%에서 최대 설폰화율 8.12 mmol/g 을 나타내었다. 이와 같이 그래프트율 80% 이후에서 설폰화율이 감소하는 것은 그래프트율이 증가함에 따라 기공 내부까지 관능화 시약인 sodium sulfite가 도입되지 못하는 입체 장애효과에 기인하는 것으로 판단되었다.

구조 확인. Figure 5는 PET를 기재로 하여 UV그래프트 공중합과, 설폰화 반응을 시켜 합성한 그래프트 공중합체 및 극세 이온 교환 섬유 구조 확인을 위해 분석한 ATR FT-IR의 스펙트럼 결과이다. Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 방향족 고리의 C=C 특성피크가 1400~1650 cm^{-1} 에서 나타나고 방향족의 C-H 신축진동 피크가 2900 cm^{-1} 에서 나타났으며, 에스터기의 C=O 특성피크가 1700 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 PET 구조를 확인할 수

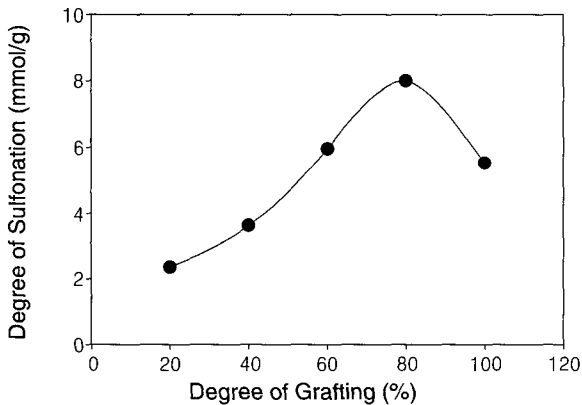


Figure 4. Plot of the degree of sulfonation and degree of grafting.

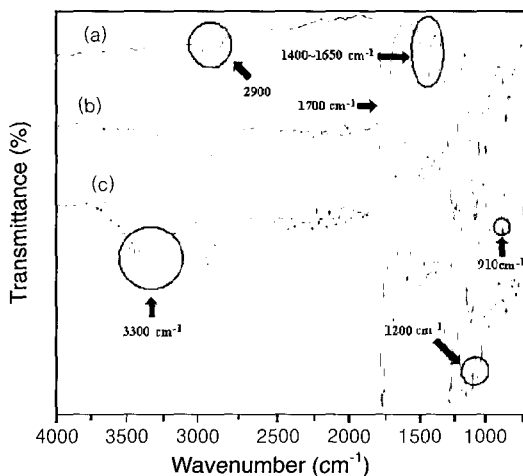


Figure 5. ATR-FTIR spectra of PET based fine fiberous ion-exchanger : (a) PET, (b) PET-g-GMA, and (c) SPET-g-GMA.

있었다. 또한 Figure 5(b)는 Figure 5(a)와는 달리 910 cm^{-1} 에서 에폭시 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 GMA가 그래프트된 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 5(c)에서는 PET-g-GMA 공중합체에서는 나타나지 않았던 -OH의 특성 피크가 3500 cm^{-1} 에서 나타나고, SO_3H 의 특성피크가 1200~1300 cm^{-1} 부근과 3500 cm^{-1} 부근에서 나타나는 것으로 보아 설폰화 PET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

팽윤율. 팽윤율은 이온 교환 용량과 흡착 공정에 영향을 준다. 따라서 본 연구에서도 이들의 영향을 알아보기 위하여 극세 이온 교환 섬유의 각종 용매에 대한 팽윤율을 측정하였는데 그 결과가 Table 2에 나타나 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 SPET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유의 팽윤율은 설폰화율이 클수록 증가하였다. 이는 이온 교환 섬유 내에 도입된 설폰산기가 친수성으로 물과 같은 극성용매와의 친화력이 높기 때문으로 사료되었다.

이온 교환 용량. UV 조사를 통하여 합성한 SPET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유의 이온 교환 용량은 그래프트율이 증가함에 따라 2.50~5.25 meq/g으로 증가하였으며 80% 그래프트율의 이온 교환 섬유가 최저 이온 교환 용량 값을 나타내었다. 이들 값은 보통 이온 교환 용량이 섬유의 경우 2.0~4.0 meq/g인 점을 감안할 때, 이온 교환 섬유로 사용가능하다고 판단되었다.

기계적 물성 시험. Table 3에서 보는 바와 같이 공중합 반응과 설폰화 반응이 진행됨에 따라 항복점 응력이 PET 기재보다 감소하는 경향을 보였으며 파단점 및 신장율 또한 같은 경향을 보였다. 이렇게 반응이 진행됨에 따라 기계적 물성이 감소하는 것은 반응을 위한 UV 조사에 의해 측쇄기가 탈리되어 물성이 감소하였으며, 공중합 반응

Table 2. Swelling Ratios of SPET-g-GMA Fine Ion-exchange Fiber at 25 °C

solvents	swelling ratio (g/g)
methanol	3.78
ethanol	3.98
propanol	3.99
D.I. water	4.11
H ₂ O ₂	4.34

Table 3. Mechanical Properties of the Fine Ion Exchange Fibers

fibers	yielding point (kg/cm ²)	breaking point (kg/cm ²)	elongation (%)
PET	0.33	0.79	33
PET-g-GMA	0.29	0.65	28
SPET-g-GMA	0.27	0.63	27

으로 분자 인력에 의한 hard segment가 증가하기 때문으로 사료되었다. 그러나 반응에 따른 이들 물성의 변화는 크지 않아 섬유유의 고유 물성에 큰 영향이 없어 사용에는 문제가 없을 것으로 사료되었다.

금속 이온 흡착 특성. Figure 6은 pH 7에서 모의 용액의 농도 300 ppm의 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 이온에 대한 SPET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유유의 흡착 특성을 시간에 대해 나타낸 것이다. C/C_0 는 유출수와 모의 용액의 농도비이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 초기 파과 시간은 각각 110분과 130분을 나타내었으며 Ca^{2+} 이온이 빠른 파과 (breakthrough) 를 나타내었다. 이렇게 Ca^{2+} 가 Mg^{2+} 보다 파과 시간이 짧은 이유는 Ca^{2+} 의 이온화 경향이 크기 때문으로 사료된다.¹⁶

그러나 Figure 7에서 보는 바와 같이 150 ppm의 Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 혼합 용액의 경우, 단일 용액의 흡착 거동과는 다르게 경쟁 반응에 의해, Mg^{2+} 의 파과가 Mg^{2+} 단일 용액에서 보다 40~50분 늦게 나타났으며 전체 파과 시간이 단일 용액에서보다 길게 나타나는 경향을 보였다. 이는

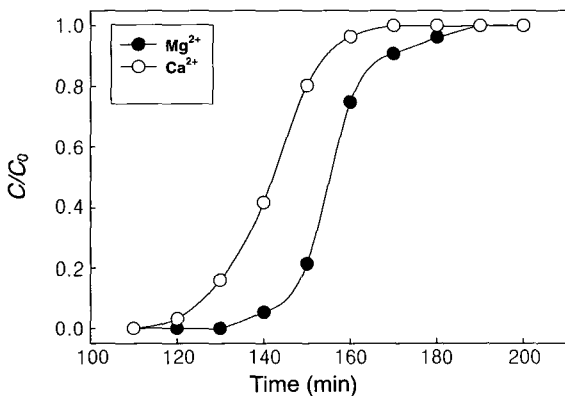


Figure 6. Breakthrough curves of calcium and magnesium ions by SPET-g-GMA fine ion exchange fibers.

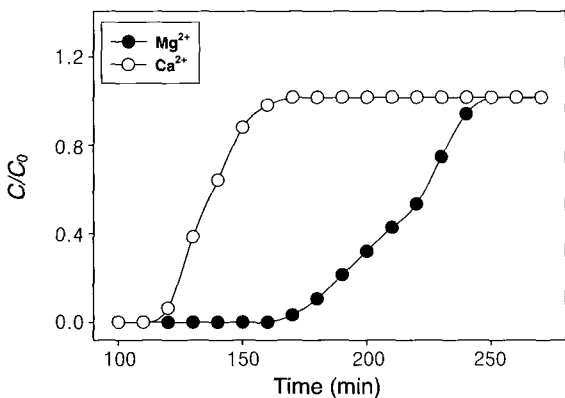


Figure 7. Breakthrough curves for calcium and magnesium ions by SPET-g-GMA fine ion exchange fibers in the mixed solution of calcium and magnesium ions.

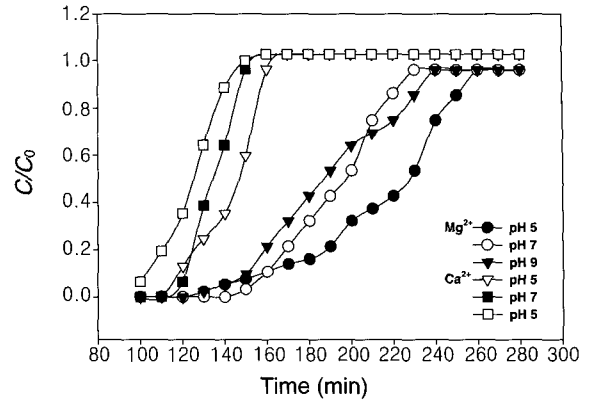


Figure 8. Effect of pH on the adsorption of calcium and magnesium ions by SPET-g-GMA fine ion exchange fibers.

Mg^{2+} 보다 Ca^{2+} 의 이온화 경향이 커서 Ca^{2+} 가 극세 이온 교환 섬유유의 설펜산기와 이온 교환 반응이 먼저 일어나 흡착되기 때문으로 사료된다.

Figure 8은 pH의 변화에 따른 SPET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유유의 흡착 특성을 나타낸 것이다. Figure 8에서 보는 바와 같이 SPET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유유의 칼슘과 마그네슘 이온의 흡착은 pH가 증가함에 따라 약간 증가하였으나 큰 폭으로 변하지 않는 것으로 나타났다. 다만 염기성에서 파과가 조금 빨리 일어나는 것으로 보아, 다른 강산성 양이온 교환수지와 비슷한 경향을 보였다.

4. 결론

광개시제를 이용한 UV 조사 방법으로 설펜산형 극세 이온 교환 섬유를 합성하고 이들의 구조 및 흡착 특성을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PET-g-GMA의 그래프트율은 UV 조사량, 조사시간 및 반응온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 최적 합성조건은 UV 조사량, 시간, 반응온도가 각각 450 W, 60 min, 40 °C임을 확인하였다.

2) 극세 이온 교환 섬유유의 설펜화도는 그래프트율 80%인 공중합체에서 설펜화율 8.12 mmol/g로 최대를 나타내었으며, 함수율은 설펜화율이 클수록 증가하였다. 이온 교환 용량은 그래프트율이 증가함에 따라 증가하였으며 그래프트율이 80%인 이온 교환 섬유유의 경우 최대 3.25 meq/g의 값을 나타내었다.

3) SPET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유유의 인장강도는 반응전 PET 기재의 인장강도보다 그래프트 반응율이 증가함에 따라 약간 낮아지는 경향을 보였으며 설펜화 반응 후 극세 이온 교환 섬유유의 인장강도 변화는 PET 기재보다 약 10% 낮게 나타났다.

4) SPET-g-GMA 극세 이온 교환 섬유의 Ca^{2+} , Mg^{2+} 에 대한 흡착시험 결과 Mg^{2+} 이 Ca^{2+} 보다 흡착 평형 시간이 길었으며, Ca^{2+} , Mg^{2+} 혼합 용액에서 Mg^{2+} 의 흡착 파과 시간은 더욱 길어지는 경향을 보였다.

감사의 글 : 본 연구는 한국환경기술진흥원의 Eco-Tech-nopia 21 사업(위탁 과제)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. E. Yildiz, A. Nuhoglu, B. Keskinler, G. Akay, and B. Farizoglu, *Desalination*, **159**, 139 (2003).
2. D. Han, *Kor. J. Env. Hlth. Soc.*, **14**, 51 (1988).
3. N. Ogata, *J. Atom Energ. Soc. Japan*, **10**, 672 (1968).
4. E. A. Jdid and P. Blazy, *Sea Technol.*, **25**, 701 (1990).
5. M. Suzuki, K. Chihara, M. Fujimoto, H. Yagi, and A. Wada, *Bull. Soc. Seawater Soc. Japan*, **39**, 152 (1985).

6. S. S. Kim, M. Park, N. H. Hur, and J. Choi, *Korean J. Environ. Agric.*, **10**, 11 (1991).
7. F. C. Loh, K. L. Tan, E. T. Kang, Y. Uyama, and Y. Ikada, *Polymer*, **36**, 21 (1995).
8. W. T. Yang and B. Ranby, *Polym. Bull.*, **37**, 89 (1996).
9. B. Ranby, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **19**, 337 (1999).
10. K. P. Lee, S. H. Choi, and H. D. Kang, *J. Chromatogr. A*, **948**, 129 (2002).
11. W. Yang and B. Ranby, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1557 (1999).
12. M. Ulbricht, *React. Funct. Polym.*, **31**, 165 (1996).
13. T. Kawai, K. Saito, K. Sugita, T. Kawakami, J. Kanno, A. Katakai, N. Seko, and T. Sugo, *Radiat. Phys. Chem.*, **59**, 405 (2000).
14. H. Ma, R. H. Davis, and C. N. Bowman, *Polymer*, **42**, 8333 (2001).
15. H. J. Chun, S. M. Cho, Y. M. Lee, H. K. Lee, T. S. Suh, and K. S. Shin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 251 (1999).
16. A. M. Wachinski and J. E. Etzel, *Environmental Ion Exchange*, Lewis Publishers, New York, 1997.