

아크릴산 그라프트 폴리프로필렌 부직포로부터 아민형 음이온 교환체의 합성 및 이온교환특성(I)

박현주[†] · 나춘기

목포대학교 환경공학과

(2006년 3월 14일 접수, 2006년 5월 8일 채택)

Synthesis of Amine-type Anion Exchanger from Acrylic Acid Grafted Polypropylene Nonwoven Fabric and Its Ion-Exchange Property

Hyun-Ju Park[†] · Choon-Ki Na

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University

ABSTRACT : The purpose of this study is the development of more effective filter-type polymer adsorbent for removal of anionic pollutants from wastewater. In order to synthesize the polymer adsorbent that possesses anionic exchangeable function, carboxyl(-COOH) group of PP-g-AA nonwoven fabric was converted into amine(-NH₂) group by the chemical modification using diethylene triamine(DETA). FT-IR data indicate that amine group was introduced into PP-g-AA through amidation of grafted acrylic acid by reaction with DETA. The degree of amination increased with increase in the reaction time and temperature of the chemical modification process, and was significantly improved by the pre-swelling treatment of PP-g-AA with solvent and addition of metal chlorides as a catalyst in following order as NH₄OH > MeOH ≥ HCl ≥ H₂O and AlCl₃ > FeCl₃ ≥ SnCl₂ ≫ ZnCl₂ ≥ FeCl₂, respectively. However, the addition of catalyst limited the reusability of DETA, hence was less useful from the viewpoint of cost effectiveness and waste management. The anion exchange capacity of the aminated PP-g-AA(PP-g-AA-Am) increased with increase in the degree of amination, but it reached maximum value at the degree of amination as about 50~60%. The anion exchange capacity of PP-g-AA-Am was higher than those of commercial anion resins.

Key Words : Polypropylene Nonwoven Fabric, Acrylic Acid, Graft, DETA, Amination, Anion Exchange Capacity

요약 : 본 연구의 목적은 폐수 중의 음이온성 오염물질을 효율적으로 제거하기 위한 필터형의 고분자 흡착제를 개발하는데 있다. 음이온 교환기능을 갖는 고분자 흡착제를 합성하기 위하여 DETA를 아민원으로 하는 화학적 개질반응을 이용하여 PP-g-AA 부직포의 카르복시기를 아민기로 변환시켰다. FT-IR분석결과는 그라프트된 아크릴산이 DETA와 반응하여 아미드화됨에 따라 PP-g-AA에 아민그룹이 도입되었음을 시사하였다. PP-g-AA의 아민화율은 반응온도가 높을수록, 반응시간이 길수록 증가하였으며, PP-g-AA 부직포를 용매를 이용하여 먼저 팽윤시키거나 금속염화물 촉매를 첨가한 다음 아민화 반응을 실시하였을 때 더욱 증가하였다. 팽윤용매별 아민화율은 NH₄OH > HCl ≥ MeOH > H₂O, 금속염화물 촉매별 아민화율은 AlCl₃ > FeCl₃ ≥ SnCl₂ ≫ ZnCl₂ ≥ FeCl₂ 순으로 높게 나타났다. 다만 촉매의 첨가는 DETA의 재사용을 제한하기 때문에 제조비용과 폐기물 관리면에서 그 유용성이 낮았다. PP-g-AA-Am 부직포의 음이온 교환능은 아민화율이 증가할수록 증가하였으나 대략 50~60%의 아민화율에서 최대가 되었으며, 상용의 음이온교환수지의 교환능에 비해 높았다.

주제어 : 폴리프로필렌 부직포, 아크릴산, 디에틸렌트리아민, 아민화반응, 음이온 교환능

1. 서 론

질소와 인 화합물은 가정하수, 지하수, 농경지 유출수, 축산 폐수 등에 다량 함유되어 있다. 오·폐수 중의 질소와 인은 1, 2차 처리에서 완전히 제거되지 않고 방류되어 호소 등 수질 환경에 문제를 일으키고 있다.¹⁾ 우리나라는 1996년부터 질소는 60 mg/L, 인은 8 mg/L로 방류수 수질기준을 정하고 질소와 인 제거를 의무화시킴으로서 질소 및 인의 적정처리

를 위한 고도처리가 오·폐수처리에 도입되고 있다.²⁾ 고도처리공법에는 A2O,³⁾ UCT, 5단계 Bardenpho 공법,⁴⁾ 전기분해법,⁵⁾ 이온교환법 및 흡착법⁶⁾ 등이 있으며, 대부분 생물학적 공정과 물리화학적 공정을 조합하는 형태로 구성되어 있다.

화학적 처리공법은 비교적 처리공정이 간단하고 공정의 유지관리가 간편하여 처리효율의 신뢰도가 높은 장점이 있는 반면에 화학약품 비용과 발생된 슬러지의 처분비용 등이 매우 높다는 단점이 있다.

생물학적 처리공법은 화학적 처리공법에 비하여 처리비용이 비교적 저렴하다는 장점이 있어 대부분의 폐수처리공정이 이에 의존하고 있지만, 반응조내 생물학적 인 제거 효율이 유

[†] Corresponding author
E-mail: hyunju@mokpo.ac.kr
Tel: 061-450-2480

Fax: 061-452-8762

입수의 화학적 조성 등에 큰 영향을 받는다는 단점이 있다. 최근 이러한 문제점을 극복하기 위하여 기존의 생물학적 처리공정에 전기분해, 막분리, 화학적 응집, 이온교환법(흡착법) 등을 조합하는 고도처리형 hybrid system을 개발하기 위해 많은 시도가 이루어지고 있다.⁷⁻⁹⁾ 특히 이온교환법과 흡착법은 질소·인 또는 중금속 등과 같은 이온성 물질의 동시 제거가 가능하면서도 수온 및 유입농도에 관계없이 처리효율이 비교적 일정하고, 부생독성물질을 생성시킬 위험성이 없을 뿐만 아니라 처리공정과 유지관리가 단순하고 용이하다는 장점을 가지고 있다.^{11,10)} 따라서 이온교환법 또는 흡착법은 기존의 생물학적 처리공정과 연계한 고도처리형 hybrid system을 구축하는데 있어 가장 단순하고 안정적인 단위공정의 하나가 되고 있다. 이에 따라 최근 다기능성, 고효율성, 선택성을 갖춘 흡착소재를 개발하기 위해 고분자 합성기술이 폭넓게 응용되고 있다.¹¹⁻¹⁵⁾ 그래프트 중합법은 원재료의 물성을 크게 손상시키지 않으면서 기능성 단량체를 그 표면에 도입시킬 수 있어 섬유 및 고분자 재료의 표면성질이나 역삼투성 및 이온선택투과성과 같은 기능성의 부여 등에도 적용 가능하다. 이와 같은 배경을 바탕으로 선행연구에서는 광조사법에 의해 폴리프로필렌 부직포에 아크릴산을 그래프트한 아크릴산 그래프트 폴리프로필렌(PP-g-AA) 부직포를 합성하고, 암모니아성 질소와 중금속 등 양이온에 대한 이온교환능을 확인한 바 있다.^{17,18)} 오폐수 중에는 암모니아성 질소뿐만 아니라 NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻ 등의 다양한 종류의 음이온이 존재하고 있다. 따라서 이들 음이온을 보다 효율적으로 제거할 수 있는 음이온 교환체의 합성에 대한 연구가 다양하게 이루어지고 있다.¹⁹⁻²³⁾

본 연구에서는 오·폐수 중의 인산성 인과 질산성 질소 등 음이온을 효과적으로 제거할 수 있는 고분자 이온교환체를 합성하기 위해 PP-g-AA 부직포에 아민기(-NH₂)를 도입시키는 화학적 개질반응을 실시하였다. 아민기 도입반응의 최적 조건을 규명하기 위하여 아민화에 미치는 반응온도와 반응시간 및 촉매의 영향 등을 검토하였다. 또한, 아민기가 도입된 PP-g-AA(PP-g-AA-Am)부직포를 대상으로 인산성 인(PO₄-P)과 질산성 질소(NO₃-N)에 대한 이온교환능을 검증함으로써 음이온 제거용 고분자 이온교환체로써 PP-g-AA-Am 부직포의 활용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 시약

실험재료로는 180 g/m²의 폴리프로필렌(PP) 부직포를 1×10 cm 크기로 절단하여 세제수용액으로 세척한 다음, 그래프트 중합에 사용하였다. 단량체로는 아크릴산(AA: 99%, JUNSEI), 광증감제로는 벤조페논(BP: 99%, YAKURI)을, 그래프트 촉진 및 단일중합체 생성 방지제로는 H₂SO₄와 FeSO₄·7H₂O(99%, YAKURI)를, 미반응 단량체 및 단일중합체 제거 용매로는 메탄올을 각각 사용하였다. 또한 PP-g-AA 부직포의 양이온교환기능성 카르복실기를 음이온교환기능성 아민기로

전환시키기 위한 아민원으로는 디에틸렌트리아민(DETA: 97%, 대정)을 사용하였으며, 반응촉매로는 AlCl₃(98%, WAKO)를 중심으로 Fe, Sn 및 Zn 염화물을 사용하였다. 이온교환실험용 인공폐수를 제조하기 위한 PO₄-P와 NO₃-N원으로는 KH₂PO₄(98%)와 KNO₃(99%)를, pH 완충제로는 CH₃COOH와 CH₃COONa를 각각 사용하였다. PP-g-AA-Am 부직포의 비교 흡착제로 S사의 강염기성 음이온 교환수지 PA308(-N⁺(CH₃)₃Cl)과 양염기성 음이온 교환수지 WA30(-N⁺(CH₃)₂OH)을 사용하였다.

2.2. 그래프트 중합 및 아민화 반응

광그래프트중합은 10 wt.%의 아크릴산 및 0.2 wt.%의 벤조페논이 함유된 메탄올:물(3:7 vol%)혼합용액에 PP 부직포를 침적시키고 질소가스로 퍼징한 후 60°C의 온도조건에서 60~90분간 균일하게 자외선을 조사하는 방식으로 수행하였으며, 광원으로는 가로등용 고압수은램프(400 W, KSC 7604, 미아전기)를 사용하였다. 그래프트된 PP(PP-g-AA)부직포의 시료표면에 부착된 단일중합체 및 미반응 단량체를 제거하기 위하여 메탄올을 용매로 속시퀀트 추출하고 60°C에서 진공 건조한 다음 중량 증가로부터 그래프트율을 계산하였다.

PP-g-AA에 아민기를 도입시키기 위한 화학적 개질반응(이하 아민화 반응)은 반응조에 DETA 용액과 PP-g-AA 부직포 1~5 g을 넣고 반응온도 100~160°C에서 1~6시간 교반시키는 조건에서 실시하였다. 또한 아민화 반응에서 금속염화물의 촉매효과를 고찰하기 위하여 AlCl₃를 중심으로 Fe, Sn 및 Zn 염화물을 0~8% 첨가하는 조건에서 아민화 반응을 실시하고 첨가비율 및 금속염화물별 아민화율을 비교하였다. 그래프트 층의 팽윤효과가 아민화 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 PP-g-AA 부직포를 중류수, 메탄올, 0.1 N HCl 및 NH₄OH 용액에 팽윤시킨 후 아민화 반응을 실시하였다. DETA 용액의 재사용 가능성을 검토하기 위하여 무촉매 조건과 AlCl₃를 촉매로 첨가하는 조건에서 DETA 용액을 5회 반복 재사용하는 아민화 반응을 실시하였다. 아민화 반응 후 시료에 부착된 미반응 상태의 DETA 및 기타 잔여성분을 제거하기 위하여 아민기가 도입된 PP-g-AA-Am 부직포를 1 N HCl 용액에 넣고 회전교반기(110 rpm)로 1시간 동안 교반하는 방식으로 세정하였다. 아민화율은 산세된 PP-g-AA-Am 부직포를 중류수로 pH가 중성이 될 때까지 세척한 후 60°C의 진공 건조기 속에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 중량 증가로부터 다음 식을 이용하여 계산하였다.²³⁾ W₀는 PP 무게, W_g는 그래프트 반응 후 무게, W_s는 아민화 반응 후 무게를 나타내며 72.06과 103.17은 각각 아크릴산과 DETA의 분자량이다.

$$\text{아민화율(\%)} = \frac{(W_s - W_g)/103.7}{(W_g - W_0)/72.06} \times 100$$

2.3. 구조적 특성 및 흡착실험

PP-g-AA-Am 부직포의 구조적 특성을 관찰하기 위하여 FT-IR(Magna IR Spectrometer 550)분석을 실시하였다. PP-g-AA-Am

부직포의 표면특성은 주사전자현미경(Shimadzu S-3000N)을 이용하여 관찰하였다. 또한 PP-g-AA-Am 부직포의 이온교환 기능 및 효율성을 평가하기 위해서 인공폐수를 대상으로 회분식 흡착실험을 수행하였으며, 이온교환량은 흡착실험 전후 인공폐수내 흡착질의 농도를 UV spectrometer(Shimadzu UV-2401PC)로 분석하고 그 차이를 바탕으로 PP-g-AA-Am 부직포 단위중량당(mg/g)으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PP-g-AA 부직포의 아민화 반응

선행 연구결과^{17,18)}를 바탕으로 CH₃OH : H₂O = 3 : 7 용매계를 바탕으로 하여 단량체로 AA 10 vol%, 그래프트 촉진 및 단일중합체 생성 방지제로 H₂SO₄ 0.4 N, FeSO₄ · 7H₂O 2.5 × 10⁻³ M을 함유하는 AA 혼합용액 일정량(30 mL)에 PP 부직포 0.5 g을 침적시키고, 반응온도 60℃에서 60~90분간 광조사하는 방식으로 130~160%의 그래프트율을 갖는 PP-g-AA 부직포를 합성하였다.

그래프트 중합체에 아민기를 도입시키는 방법에는 아민계 용액에 그래프트 중합체를 넣고 고온에서 직접 반응시키는 방법과 그래프트 중합체를 1차적으로 클로르화 한 후 아민화 시키는 방법 등이 있다.^{24,25)} 후자의 경우 클로르화 반응에 이용되는 시약의 취급과 보관이 어렵고 다량의 폐수가 발생하는 등의 단점이 있다. 본 연구에서는 광그래프트 중합법에 의해 합성된 PP-g-AA 부직포를 아민원인 DETA 용액에 직접 넣고 고온에서 반응시키는 방법으로 아민화 반응을 실시하였다.

PP-g-AA 부직포의 아민화 반응의 적정 온도범위를 추적하기 위한 실험온도구간은 PP 부직포와 그래프트된 PP 부직포의 용점 및 열시차열 분석 결과를 바탕으로 설정하였다. Fig. 1은 열시차열 분석 결과로 163℃ 부근에서 PP 부직포와 PP-g-AA 부직포에서 공통적으로 발열피크가 관찰되었으며 83℃ 및 235℃ 부근에서의 발열피크는 PP-g-AA 부직포에서만 관찰되었다. PP의 용점이 165~175℃이고 PP-g-AA 부직포의 시차열 분석패턴이 160℃를 전후하여 발열피크가 시작되는 점 등을 고려하여 아민화 반응온도를 100~160℃로 설정하였다. PP-g-AA 부직포의 온도변화에 따른 아민화율을 살펴보기 위하여 150±5%의 그래프트율을 갖는 PP-g-AA 부직포 4 g을 DETA(97%) 100 mL에 넣고 반응온도를 100~160℃ 범위에서 변화시키며 3시간 동안 반응시켰다. Fig. 2는 각 반응온도조건에서 얻어진 PP-g-AA 부직포의 아민화율을 나타낸 것이다. 반응온도에 따른 아민화율은 100℃부터 140℃까지는 반응온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하다 140℃ 이상부터는 급격하면서도 비례적으로 증가하는 경향을 보였다. 이처럼 반응온도가 증가함에 따라 아민화율이 증가하는 것은 온도가 증가함에 따라 DETA의 유동성이 증가하여 AA와 접촉할 수 있는 분자수 및 활성화 에너지를 초과하여 반응이 개시될 수 있는 실효분자수가 증가하기 때문으로 판단된다. 아민화 반응이 완료된 부직포는 반

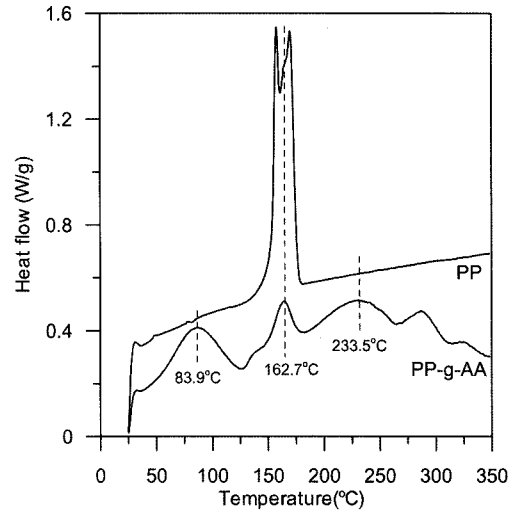


Fig. 1. DSC thermodiagrams of original PP and PP-g-AA non-woven fabric.

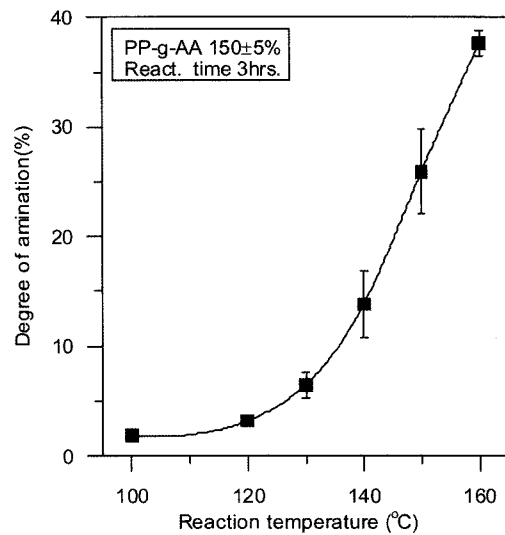


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the degree of amination.

응온도 120℃ 이상부터 열적 변형에 따른 수축이 일어나는 경향을 보였다. 아민화율 및 부직포의 열변형 정도를 고려하여 이하 실험에서는 반응온도를 150℃로 고정하였다.

Fig. 3은 반응시간별 아민화율을 나타낸 것으로 140±10%의 그래프트율을 갖는 PP-g-AA 부직포 4 g을 DETA 100 mL에 넣고 반응온도 150℃에서 반응시간을 1~6시간까지 1시간 간격으로 변화시켜 얻은 결과이다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 반응시간에 비례하여 아민화율이 증가하는 경향을 보였다.

일반적으로 그래프트 중합체의 개질 반응인 술폰화 반응, 클로로메틸화 반응 및 아민화 반응을 촉진시키기 위한 방법으로 중합체를 팽윤시킨 후 반응하는 방법과 촉매를 첨가하여 반응시키는 방법 등이 있다.^{25,27~29)} 본 연구에서는 동일한 반응온도와 시간 조건하에서 아민화 반응효율을 높이기 위한 일환으로 팽윤효과와 촉매효과를 검토하였다.

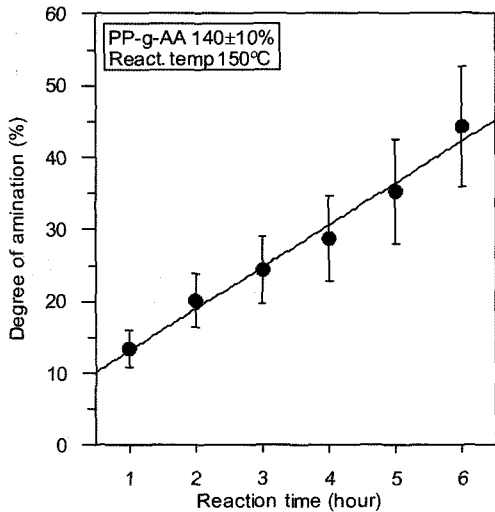


Fig. 3. Effect of reaction time on the degree of amination.

PP-g-AA 부직포의 팽윤효과가 아민화 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 그래프트율이 170±5%인 시료를 증류수 및 여러 가지 용매에 3시간 침지시켜 팽윤시켰다. 팽윤용매로는 선행연구인 그래프트 반응과 흡착 실험에서 팽윤효과를 나타냈던 용액들을 선정하였다. 즉, 미반응 단량체 제거용 용매로 이용했던 메탄올과 증류수, 흡착능 평가를 위해 사용한 NH₄OH, 흡착 후 재생 용매로 사용한 HCl을 팽윤용매로 이용하였다. PP-g-AA 부직포 4~5 g을 증류수, 0.1 N HCl, 300 mg/L NH₄OH 및 메탄올로 팽윤시킨 후 각각 DETA 100 mL에 넣고 반응온도 150°C에서 3시간 동안 아민화 반응을 실시하였다. 그 결과 Fig 4에 나타낸 바와 같이 PP-g-AA를 팽윤시킨 후 아민화 반응을 실시하였을 때 아민화율이 증가함은 물론 반복 실험에 의한 표준편차 역시 작아지는 경향을 보여 아민화 반응이 보다 효율적이고 안정적으로 이루어졌음을 시사하였다. 이는 PP-g-AA 부직포의 그래프트층을 미리 팽윤시킬 경우 DETA의 확산이 용이하고 DETA와 반

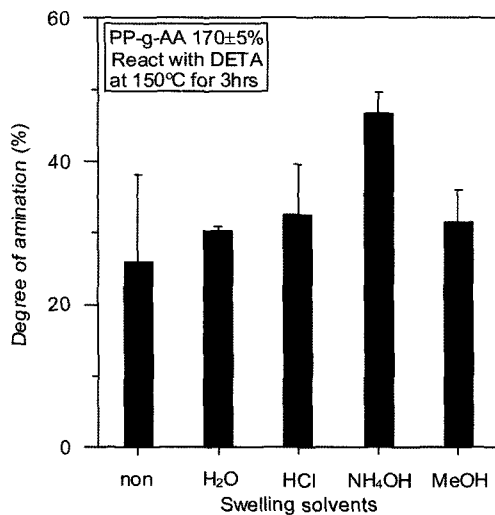


Fig. 4. Effect of various swelling solvents on the degree of amination.

응할 수 있는 표면적이 증가하기 때문으로 생각된다. 아민화율에 미치는 용매별 팽윤효과는 NH₄OH > HCl ≥ MeOH > H₂O 순이었으며, 특히 NH₄OH 용매에서 팽윤시킨 후 아민화 반응을 실시한 경우 팽윤시키지 않은 경우에 비해 아민화율이 20% 이상 증가하였다.

PP-g-AA 부직포의 아민화 반응을 촉진시키기 위한 방법으로 촉매효과를 살펴보기 위해 기존연구에서 이용되었던 AlCl₃와 이와 비슷한 화학적 성질을 나타내는 금속염화물 FeCl₃, SnCl₂, ZnCl₂ 및 FeCl₂을 촉매로 사용하여 아민화 반응을 실시하였다. 촉매의 적정 첨가량을 규명하기 위하여 DETA 용액 증량대비 1~8%의 비율로 AlCl₃를 첨가하는 조건에서 아민화 반응을 실시하고 각 첨가비율별 아민화율을 비교하여 보았다. Fig. 5는 145±5%의 PP-g-AA 부직포를 반응온도 150°C에서 3시간 동안 DETA와 반응시키는 조건에서 AlCl₃ 첨가량에 따른 아민화율을 나타낸 것이다. 촉매로 AlCl₃를 첨가하는 조건에서의 아민화율은 촉매를 첨가하지 않는 무촉매 조건에 비해 전체적으로 높게 나타나는 특성을 보였으며, AlCl₃ 첨가량 4%까지는 AlCl₃ 농도에 비례하여 아민화율이 증가하였으나 그 이상에서는 AlCl₃ 농도증가에 따른 아민화율 상승효과가 없거나 오히려 저하되는 경향을 보였다. 아민화 반응이 금속염화물인 AlCl₃에 의해 촉진되는 원인으로는 AlCl₃에 의한 탈수반응, 클로르화 반응 및 부산물로 발생하는 HCl의 산촉매 반응 등을 추론할 수 있다. 아민화 반응에 미치는 금속염화물별 촉매효과를 비교하여 보기 위하여 그래프트율 150±10%를 갖는 PP-g-AA 부직포를 대상으로 DETA 100 mL, 반응시간 3시간, 반응온도 150°C를 기본조건으로 AlCl₃, FeCl₃, SnCl₂, ZnCl₂ 및 FeCl₂을 각각 4%를 첨가하는 조건에서 아민화 반응을 실시하였다. 그 결과 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 AlCl₃를 촉매제로 첨가하였을 경우 59%로 가장 높은 아민화율을 나타냈으며 FeCl₃은 47%, SnCl₂은 40%의 아민화율을 나타내었다. 반면 ZnCl₂와 FeCl₂은 15% 이하의 아민화율을 나타내고 있어 아민화 반응을 위한 촉매로서 그 효과가 거의 없음을 알 수 있었다.

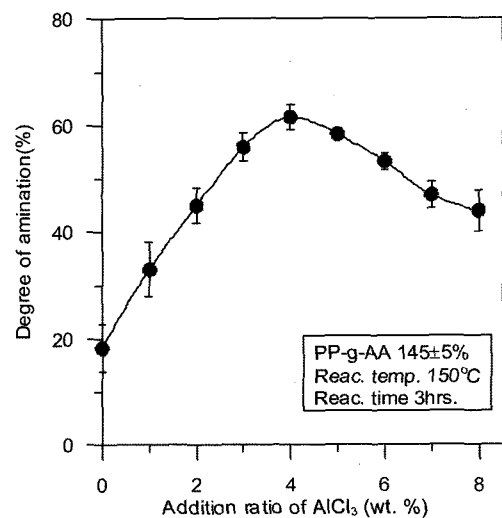


Fig. 5. Effect of AlCl₃ addition ratio on the degree of amination.

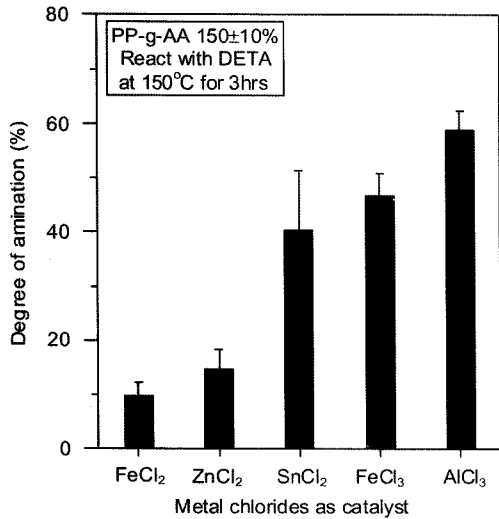


Fig. 6. Catalytic effect of various metal chlorides on the degree of amination.

PP-g-AA 부직포의 아민화 반응에서 아민원인 DETA의 재사용 여부는 원료소비량 및 폐기물 발생량을 좌우하는 요인으로 제조공정의 경제성과 환경성 측면에서 매우 중요하다. Fig. 7은 그래프트율 150±10%를 갖는 PP-g-AA 부직포를 대상으로 DETA 100 mL, 반응온도 150 °C, 반응시간 3시간을 기본조건으로 하고 AlCl₃를 촉매로 첨가하는 조건과 무촉매 조건에서 아민화 반응을 반복시킬 경우 각 반복횟수에 따른 아민화율의 변화를 나타내고 있다. 촉매를 첨가하는 조건에서의 아민화 반응은 1회에서만 AlCl₃ 4 g을 첨가하였으며 반복 재사용과정에서 촉매와 DETA 용액은 보충하지 않았다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 무촉매 조건의 경우 DETA 용액의 재사용 여부에 관계없이 거의 일정한 아민화율을 얻을 수 있는 반면 AlCl₃를 첨가하는 조건의 경우 2회 사용까지는 50% 이상의 아민화율을 보이다가 3회부터 아민화율이 급격히 감소하여 4회 이상부터는 무촉매 조건에 비해 아민화율이 낮아지는 경향을 보였다. 이는 AlCl₃를 첨가한 상태에서 DETA

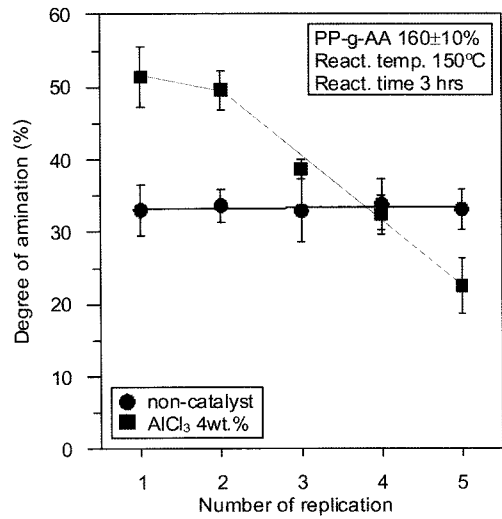


Fig. 7. Reusing effect of DETA solution on the degree of amination under non-catalyst and catalyst(AlCl₃) condition.

용액을 반복적으로 재사용하는 경우 아민화 반응을 촉진시키는 AlCl₃가 Al(OH)₃ 형태로 변환되면서 DETA 용액이 점차 겔화되기 때문이다. 결과적으로 무촉매 조건은 촉매조건에 비해 아민화 반응이 느리다는 단점이 있지만 DETA 용액을 반복적으로 사용할 수 있기 때문에 원료의 불용화에 따른 손실과 폐기물 발생량을 현저히 줄일 수 있다는 점을 고려할 때 오히려 경제적이고 환경적인 아민화 공정으로 판단된다.

3.2. 구조적 특성

아민화 반응을 통해 합성된 PP-g-AA-Am 부직포의 구조적 특성 및 아민기 도입 메커니즘을 규명하기 위하여 PP 부직포, PP-g-AA 부직포 및 PP-g-AA-Am 부직포를 대상으로 FT-IR 분석을 수행하였다. Fig. 8은 아민화율 0~70%의 PP-g-AA-Am 부직포에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. PP-g-AA 부직포의 경우 1,740 cm⁻¹ 부근에서 그래프트된 AA의 C=O double bond stretching에 기인하는 피크의 특성을

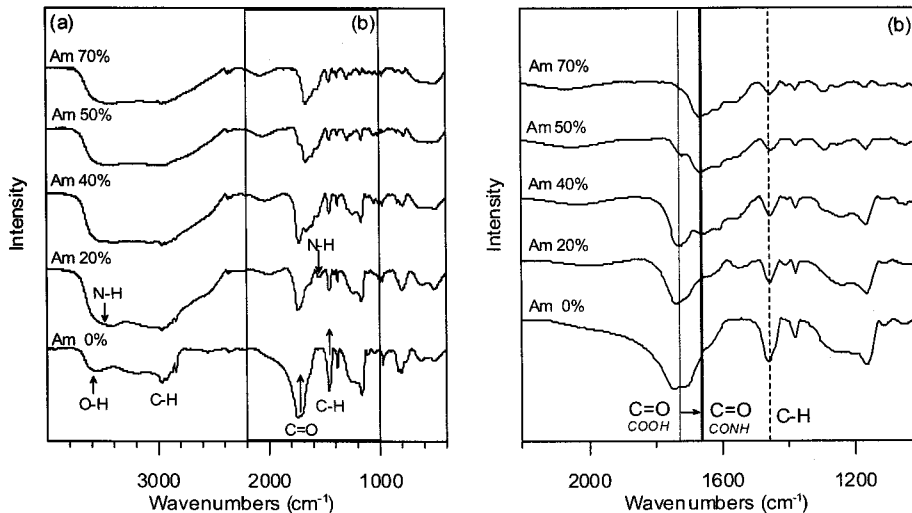


Fig. 8. FT-IR spectra of PP-g-AA and PP-g-AA-Am nonwoven fabric.

보이고 있는 반면, PP-g-AA-Am 부직포의 경우 상기 AA의 특성피크와 함께 $1,560\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 아민과 아미드의 N-H 굽힘진동 및 $1,660\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 아미드의 C=O에 각각 귀속되는 흡수피크가 새롭게 검출되는 특성을 보여 DETA가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한 아민화율이 증가할수록 AA의 카르복시기를 나타내는 $1,740\text{ cm}^{-1}$ 의 C=O 피크강도비율은 비례적으로 감소하는 반면 PP-g-AA-Am에서 새롭게 나타나는 아미드의 특성피크인 $1,660\text{ cm}^{-1}$ 의 C=O 피크강도비율은 비례적으로 증가하는 경향이 뚜렷하였다. 이는 아민화율이 높아질수록 그래프트된 AA가 아미드로 전환되는 비율이 증가하고 있음을 시사한다.

Fig. 9는 원 PP 부직포, 그래프트율 150 wt.%의 PP-g-AA 부직포 및 아민화율 28%와 52%의 PP-g-AA-Am 부직포의 SEM 사진을 대비시켜 나타낸 것이다. 원 PP 부직포의 PP 사(絲)는 가늘고 매끈한 표면을 갖는데 비해 AA가 그래프트된 PP사, 이를 다시 아민화시킨 PP사로 갈수록 또는 아민화율이 증가할수록 그 두께가 증가하면서 표면이 거칠고 불균질해지는 경향이 뚜렷하였다.

3.3. PP-g-AA-Am의 이온교환능

아민화율에 따른 PP-g-AA-Am 부직포의 이온교환능을 평가하기 위하여 아민화율이 10~80%인 PP-g-AA-Am 부직포를 대상으로 $\text{PO}_4\text{-P}$ 및 $\text{NO}_3\text{-N}$ 에 대한 흡착실험을 실시하였다. 흡착실험은 각 아민화율별 PP-g-AA-Am 부직포 300~500 mg을 200 mg/L의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 또는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 을 함유하는 인공 폐수 100

mL에 각각 침적하고 24시간 교반시키는 방법으로 수행하였다. 이온교환능은 최종 여액의 잔류농도로부터 계산하여 PP-g-AA-Am 부직포의 단위무게당 이온교환량(mg/g)으로 나타냈다. Fig. 10은 $\text{PO}_4\text{-P}$ 와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 에 대한 아민화율별 PP-g-AA-Am 부직포의 이온교환량을 나타낸 것이다. 또한 PP-g-AA-Am 부직포의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 이온교환능을 상대적으로 평가하기 위한 일환으로 현재 널리 이용되는 S사의 스티렌계 강염기성(PA)과 약염기성(WA) 음이온 교환수지의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 이온교환량을 동일 실험조건에서 산출하여 Fig. 10에 대비시켜 나타냈다. $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 이온교환능은 아민화율 65%까지는 아민화율이 증가함에 따라 증가하였으나 그 이상 아민화율에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 아민화율이 증가함에 따라 부직포의 두께가 점차 두꺼워져 PP-g-AA-Am 부직포 표면에 이온교환 활성기를 갖는 유효비표면적이 상대적으로 감소하기 때문으로 생각된다. $\text{NO}_3\text{-N}$ 이온교환능의 경우 전체적으로 $\text{PO}_4\text{-P}$ 에 비해 다소 낮게 나타났지만, 아민화율에 따른 이온교환능 변화거동은 $\text{PO}_4\text{-P}$ 와 같았다. PP-g-AA-Am 부직포와 동일한 조건에서 구한 상용 음이온교환수지의 이온교환량과 비교하였을 때 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 경우 PP-g-AA-Am 부직포가 강염기성 음이온 교환수지인 PA에 비해 최소 2배 이상 높은 이온교환능을 보였다. $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 경우 음이온교환수지와 비슷한 이온교환능을 보였다. 이상의 결과로부터 $\text{PO}_4\text{-P}$ 와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 등 음이온 제거용 이온교환체로서 그 효율이 우수함을 알 수 있었으며, $\text{PO}_4\text{-P}$ 와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 이온교환능력면에서 PP-g-AA-Am 부직포의 적정 아민화율은 $60\pm 10\%$ 임을 알 수 있었다.

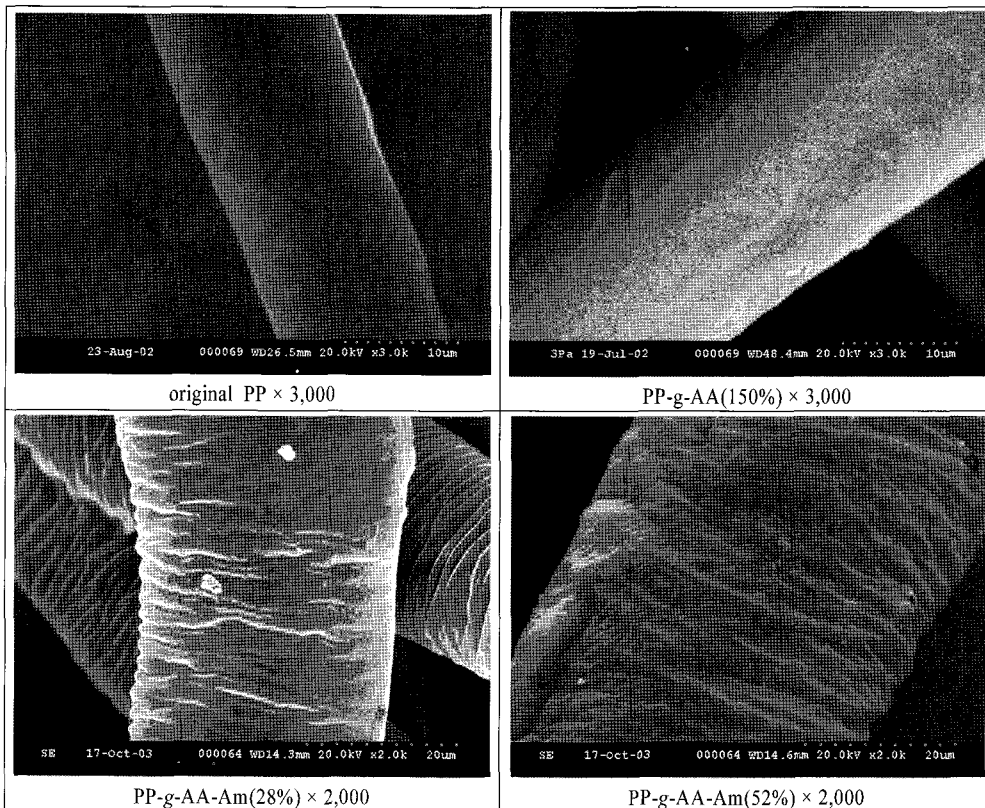


Fig. 9. SEM photographs of original PP, PP-g-AA, and PP-g-AA-Am nonwoven fabrics.

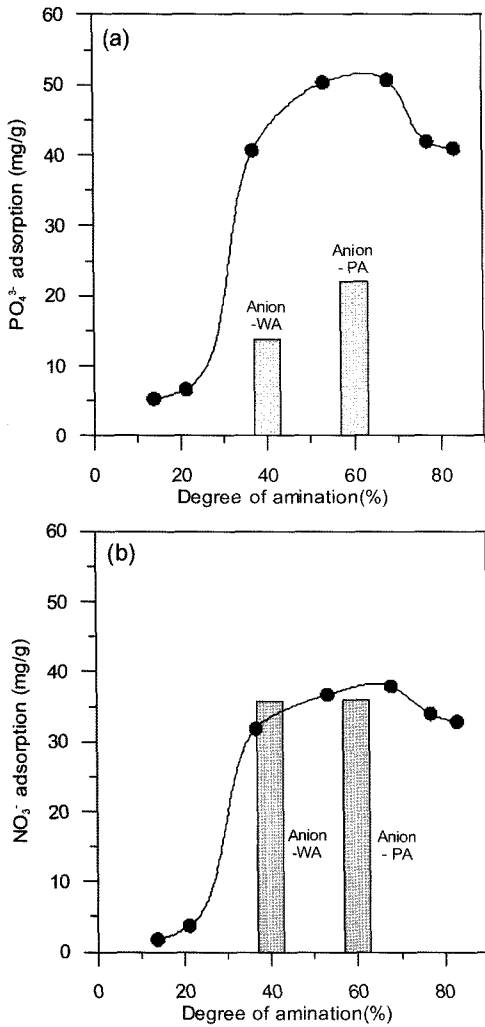


Fig. 10. Adsorption capacity of PO₄-P and NO₃-N on PP-g-AA-Am fabrics as a function of degree of amination, and the comparison with those of commercial adsorbents at the same experimental condition.

4. 결론

양이온 교환 기능성을 갖는 PP-g-AA 부직포에 아민기를 도입시켜 음이온 교환 기능성을 갖는 PP-g-AA-Am 부직포를 합성하기 위하여 DETA를 아민원으로 하는 화학적 개질반응을 실시하고 최적 아민화 반응 조건 및 음이온교환능을 규명한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 양이온 교환 기능성을 갖는 PP-g-AA 부직포는 DETA를 아민원으로 하는 아민화 반응을 통하여 음이온 교환기능성을 부여할 수 있었다. PP-g-AA의 아민화율은 반응온도가 높을 수록, 반응시간이 길수록 증가하였다.

2) PP-g-AA 부직포 팽윤시킨 후 아민화 반응을 실시하였을 때 아민화율이 증가하였으며 팽윤용매별 아민화율은 NH₄OH > HCl ≥ MeOH > H₂O 순으로 나타났다.

3) PP-g-AA 부직포의 아민화 반응은 금속염화물을 촉매로

사용할 경우 촉진되었으며, 금속염화물별 촉매효과는 AlCl₃ > FeCl₃ > SnCl₂ ≫ ZnCl₂ ≥ FeCl₂ 순으로 높게 나타났다.

4) 아민원인 DETA 용액은 무촉매 조건에서는 재사용 횟수에 관계없이 일정한 아민화율을 나타내어 재사용이 가능했지만 AlCl₃ 촉매를 첨가하는 조건에서는 겔화로 인해 3회 이상 재사용하기 어려웠다.

5) PP-g-AA 부직포에 음이온 교환 기능성 관능기인 아민기의 도입은 그라프트된 AA의 COOH와 아민원으로 첨가된 DETA의 아마이드 결합을 통해 이루어졌다.

6) PP-g-AA-Am 부직포의 음이온 교환능은 150 wt.% 그라프트된 AA의 60±10%가 아민화되는 조건에서 최대였으며, PO₄-P의 경우 상용의 스티렌계 음이온교환수지보다 높았다.

참고문헌

1. 이상섭, 주현종, 이석찬, 장만, 이택건, 심호재, 신용배, "광합성 박테리아를 이용한 폐수의 고도처리시스템개발," *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.*, **30**(2), 189~197(2002).
2. 환경부, 수질환경보전법(시행규칙 별표 5 및 별표 11) (1998).
3. 박태진, 이정민, 송경석, 조일형, 김영규, 정분호, "A2O 공정에서의 섬모상 담체 사용 유무에 따른 하수의 질소·인 제거에 관한 연구," *한국환경위생학회지*, **26**(3), 69~75(2000).
4. Sommariva, C., Converti, A., and Del Borghi, M., "Increase in phosphate removal from wastewater by alternating aerobic and anaerobic conditions," *Desalination*, **108**, 255~260(1997).
5. 황규대, 김복현, "활성슬러지공정에서 철의 전기분해를 이용한 탈인에 관한 연구," *J. KSWQ*, **10**(4), 412~420 (1994).
6. 남영우, 김남경, 신호철, 윤영자, "천연제올라이트에 의한 상하수의 암모니아성 질소 제거에 관한 연구(I)-양이온 교환특성 및 재생방법-," *한국폐기물학회지*, **14**(7), 784~791(1997).
7. 박재로, 김용호, "침지형막분리법과 응집제첨가활성슬러지법의 조합에 의한 하수중 유기물 및 인 제거 특성에 관한 연구," *한국물환경학회지*, **16**(3), 401~411(2000).
8. 조경진, 한명호, 渡辺智秀, 黒田正和, "Hybrid형 회분식 활성오니법에 의한 고도처리," *대한환경공학회 춘계학술발표회 논문집*, 247~248(2002).
9. 정경훈, 최형일, 정오진, 박상일, 김용현, "알루미늄판 부식을 이용한 오수중의 인 제거," *대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문집*, 3~4(2002).
10. 연익준, 주소영, 신태수, 정영도, 김광렬, "비산회로부터 합성한 제올라이트에 의한 암모늄 이온 제거시 공존 양이온의 영향," *한국폐기물학회지*, **17**(3), 337~348(2000).
11. 나춘기, 박현주, 김상률, "광조사 중합법에 의해 합성된 아크릴산-그라프트 폴리프로필렌 부직포의 암모니아성 질

- 소 흡착특성,” 한국폐기물학회지, **19**(7), 833~894(2002).
12. 나춘기, 박현주, 김상률, “광그라프트 중합법에 의해 합성된 스티렌-그라프트 폴리프로필렌 부직포의 암모늄 및 중금속 흡착거동,” 한국환경기술학회지, **3**(2), 113~121(2002).
 13. 김상률, 김윤정, 권오현, 노영창, 최창남, “광그라프팅에 의한 폴리프로필렌 부직포의 복합기능화 가공(I)-아크릴산의 그라프트 반응 및 암모니아 흡착거동-,” 한국섬유공학학회지, **37**(10), 582~589(2000).
 14. Eromosele, I. C. and Bayero, S. S., “Adsorption of chromium and zinc ions from aqueous solutions by cellulosic graft copolymers,” *Bioresource Technology*, **71**, 279~281(2000).
 15. Hegazy, E. A., Abd El-Rehim, H. A., Ali, A. M. I., Nowier, H. G., and Aly, H. F., “Characterization and application of radiation grafted membranes in treatment of intermediate active waste,” *NIM B*, **151**, 393~398(1999).
 16. 박성용, “여재압축 심층여과시설을 이용한 하수처리장 방류수의 SS 제거기술,” 환경부 기술평가 제 11호.
 17. 박현주, 나춘기, 정일현, “암모니아성 질소 흡착제로써 광조사 중합법에 의해 합성된 아크릴산-그라프트 폴리프로필렌 부직포의 활용성(I)-흡착특성 및 재생능-,” 한국환경기술학회 학술발표회 논문집, 29~33(2002).
 18. 박현주, 나춘기, 정일현, “암모니아성 질소 흡착제로써 광조사 중합법에 의해 합성된 아크릴산-그라프트 폴리프로필렌 부직포의 활용성(II)-실용화 중합공정의 개발 및 효율평가-,” 한국환경기술학회 학술발표회 논문집, 35~39(2002).
 19. 남성환, 김명진, 정범석, 이용훈, “자성 음이온교환수지(FMIEX)의 합성 및 수처리제로서의 적용 가능성 평가,” 대한환경공학회지, **25**(9), 1078~1084(2003).
 20. 김준구, 김민, “방사선 그라프트 중합법에 의한 음이온 교환막의 합성 및 특성,” *Applied Chemistry*, **4**(1), 37~40(2000).
 21. 김재훈, 김민, 김병식, “이성질체 분리를 위한 음이온교환재료의 합성,” *Applied Chemistry*, **7**(2), 803~806(2003).
 22. 김동원, 김공수, 이남기, 박상래, “CHBM-DVB 이온교환수지의 합성과 그의 이온교환 특성,” 대한공업교육학회지, **9**(2), 105~108(1984).
 23. 이동환, 김승일, 이민규, 김광락, 이성호, 정홍석, “트리에틸아민을 관능기로 가지는 음이온 교환수지의 합성과 특성,” *Applied Chemistry*, **2**(2), 881~884(1998).
 24. Dean, Li, Shiping, Zhu and Robert H., Pelton, “Preparation and characterization of graft copolymers of polyacrylamide and polyethylenimine,” *European Polymer*, **34**(8), 1199~1205(1998).
 25. 박종신, 노영창, 진준하, “폴리프로필렌 부직포에 스티렌의 방사선 그라프트 중합을 통한 음이온 교환체의 합성 및 황화수소가스 흡착 특성,” *Polymer*, **22**(1), 39~46(1998).
 26. 나춘기, 박현주, 정일현, “광조사 중합법에 의해 합성된 아크릴산-그라프트 폴리프로필렌 부직포의 방사성 원소 흡착특성,” 한국폐기물학회지, **20**(1), 77~88(2003).
 27. 안경조, 하완식, “견피브로인의 아크릴아미드에 의한 음이온 그라프트 중합에 관한 연구,” 한국섬유공학학회지, **23**(2), 17~31(1986).
 28. 박종신, 노영창, “스티렌-그라프트 폴리프로필렌 부직포의 술폰화 반응 및 암모니아 흡착 거동,” *Polymer*, **22**(1), 47~55(1998).
 29. 한국과학기술원, “고기능 PAN계 이온교환섬유 및 이의 제조방법,” 한국공개특허공보(A), 특2003-0062740(2003).