

방사선 조사에 의한 초극세 폴리프로필렌 섬유부직포를 이용한 고효율 음이온교환체의 합성

최국종 · 이철호* · 황택성†

충남대학교 화학공학과, *공주대학교 화학공학부

(2008년 3월 12일 접수, 2008년 7월 28일 수정, 2008년 7월 30일 채택)

Synthesis of High Affinity Anion Exchanger Using Ultrafine Fibrous PPmb Nonwoven Fabric by Co60 Irradiation Method

Kuk Jong Choi, Choul Ho Lee*, and Taek Sung Hwang†

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kongju National University,
182, Shinkwan-dong, Kongju, Chungnam 314-701, Korea

(Received March 12, 2008; Revised July 28, 2008; Accepted July 30, 2008)

초록: Acrylic acid 단량체를 방사선 동시조사법으로 폴리프로필렌 멜트 블로운 섬유에 그래프트 반응시켜 PPmb-g-AAc 공중합체를 제조한 후 아민화 반응을 통하여 아민형 이온교환섬유를 합성하였다. 공중합체의 그래프트율은 acrylic acid 단량체의 농도와 총조사선량이 증가할수록 증가하였으며 acrylic acid 단량체의 농도와 총조사선량이 20 v/v%, 4 kGy일 때 140%로 최대치를 나타내었다. Mohr's salt의 최적농도는 5.0×10^{-3} M로 나타났다. 아민화율은 그래프트율이 증가할수록 증가하여 140%일 때 78.8%로 나타났다. 아민화한 PPmb-g-AAc 공중합체의 함유율은 기재보다 1.5배 정도 높게 나타났으며 이온교환용량은 7.3 meq/g으로 상용 이온교환섬유보다 2~3배 정도 높게 나타내었다. 합성한 APPmb-g-AAc의 BET 측정결과 PPmb, PPmb-g-AAc 및 APPmb-g-AAc 섬유의 경우 공극의 크기와 비표면적이 각각 366.1 Å, 3.71 m²/g와 143.3 Å, 4.94 m²/g 및 40.97 Å, 8.98 m²/g로 공극의 크기는 감소하고 비표면적이 증가하는 경향을 보였다.

Abstract: The aminated polypropylene melt blown ion exchange fibers were synthesized with acrylic acid monomer onto polypropylene melt blown fibers by radiation-induced polymerization and subsequent amination. Degree of grafting was increased with increasing the acrylic acid monomer concentration and total dose. The highest degree of grafting was obtained 140% at a monomer concentration of 20 v/v% acrylic acid and total dose of 4 kGy. Optimum condition of Mohr's salt was 5.0×10^{-3} M. Degree of amination was increased with increasing degree of grafting. Water content was about 1.5 times higher than that of trunk polymer. The maximum ion-exchange capacity was 7.3 meq/g which was 2~3 times higher than a commercial ion exchange fiber. The average pore size was decreased and BET surface area was increased in order of PPmb, PPmb-g-AAc and APPmb-g-AAc. The average pore size and BET surface area of synthesised fibers were 366.1 Å, 3.71 m²/g, 143.3 Å, 4.94 m²/g, 40.97 Å, 8.98 m²/g, respectively.

Keywords: radiation-induced polymerization, polypropylene, amination, ultra fine ion-exchange fiber.

서론

최근 산업 및 문명의 발전과 더불어 배출되는 배기가스와 생활하수에 의한 수질오염 등 대기, 수질환경의 오염이 심각한 실정이다. 따라서 이러한 환경오염을 해결하기 위한 처리방법 및 소재의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히 최근 들어 미국, 일본, EU 연합을 중심으로 지구환경 변화로부터 지구를 보호하기 위한 노력이 국가 정책으로 진행되고 있으며 이 중 공기정화 및 수질정화에 사용되고 있는 새로운 소재에 대한 관심이 집중되고 있는 실정이다.

현재 사용되고 있는 소재는 주로 활성탄, 제올라이트, 이온교환수지 등 유, 무기 소재를 성형 또는 필터 형태로 형상화하여 대기 중의 산성가스인 SO_x, NO_x 및 오존과 같은 단일 또는 혼합 가스를 제거하는데 사용되고 있다. 활성탄, 제올라이트 등의 물리적 흡착제는 가

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

격이 저렴하고 제조가 간편하나 흡착능력이 낮고 입상으로 이를 성형 가공하는데 있어 한계가 있어 이들 흡착소재의 단점을 보완하기 위하여 이온교환수지를 이용한 이온교환방법이 사용되고 있다. 이온교환 수지는 재생이 가능하고 흡착속도가 빠르며 소재의 합성 공정이 간단하고, 가격이 저렴하여 최근 들어 반도체 산업의 클린룸 화학 필터 소재는 물론 정수용 필터 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 그러나 지금까지 사용되고 있는 이온교환 수지와 섬유는 다양한 응용성 등 많은 장점을 지니고 있으나 이온교환 용량에 한계가 있어 이의 해결이 시급한 실정이다.

따라서, 최근 들어 이온교환체가 산업용은 물론 의학, 환경산업 등 새로운 분야에 응용되고 있어 기존 소재의 이온교환 흡착용량의 한계에 의해 첨단 산업용 소재로 사용하기 위해서는 이온교환 용량의 증가를 위해 비표면적이 큰 새로운 소재의 개발이 필수적이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 사용되고 있는 소재가 멜트 블로운 방사에 의해 제조한 섬유부직포이다. 멜트 블로운 섬유부직포는 섬유의 굵기가 매우 작은 직경이 10 μm 이하의 미세섬유들이 상호 결합하여 거미줄과 같은 구조형태를 가지는 3차원적 섬유집합체로 비표면적이 기존의 섬유부직포에 비해 매우 큰 장점이 있다.

지금까지 이 분야에 대한 연구동향을 살펴보면 1951년 미국의 Naval Research Lab.에서 폴리프로필렌수지를 사용하여 군사적 목적의 고성능 필터 제조를 위한 극세사를 개발한 것이 시초이며,¹ 이후 미국의 Exxon사에서 Wente의 연구기초를 상업적인 측면에서 극세섬유 제조기술의 가능성을 예측하여 저생산원가 방법으로 폴리프로필렌을 사용하여 멜트 블로운 형태의 극세섬유 제조기술을 상용화하였다.² 그러나 지금까지 이러한 섬유는 주로 공기청정용 필터나 산업용 소재로 사용되고 있으며 이들의 표면개질에 의한 기능성 연구는 매우 미흡한 실정이다.³⁻⁷

최근 들어 멜트 블로운 방사법으로 기능성 섬유 필터를 제조하기 위해 금속분말을 고분자에 혼입시켜 복합필터를 제조하여 유해 전자파 차단제품을 개발하기 위한 연구 성과가 보고되었다.^{8,9} 이밖에 섬유의 기능성 향상을 위한 spun-bond 섬유와의 복합화, 고성능 필터제조, 인공피혁의 제조에 관한 연구가 간헐적으로 진행되고 있으나 이들을 이용한 이온교환용량이 큰 고효율의 초극세 이온교환 섬유의 제조에 관한 연구는 전무한 실정이다.^{10,11}

따라서, 본 연구에서는 방사선 동시조사법을¹²⁻¹⁶ 이용하여 비표면적이 큰 멜트 블로운 섬유부직포를 기재로 하여 아크릴산을 그래프트시킨 후 아민화제로 관능화하여 아민화된 초극세 음이온교환 섬유부직포를 합성하였다. 또한, 이들의 구조 및 이온교환용량, 그래프트율, 아민화율, 비표면적, 흡착용량, 함수율 등 기본물성을 FT-IR, NMR 스펙트럼 분석과 원소분석, BET 측정 및 흡착시험법을 통해 확인하

였고 이를 토대로 최적 합성조건을 규명하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 초극세 이온교환 섬유를 합성하기 위해 (주)남양섬유에서 생산되는 Table 1과 같은 물성을 지닌 폴리프로필렌 멜트 블로운(이하 PPmb라 칭함) 섬유부직포를 사용하였고 acrylic acid(이하 AAc라 칭함) 단량체는 Junsei Chemical사의 순도 98% 특급시약을 사용하였으며 단일중합체의 생성억제를 위한 Mohr's salt 인 금속염 FeSO₄ · 7H₂O는 Wako Pure Chemical사의 특급시약을 사용하였다. 아민화제인 trimethylamine solution(TMA)는 Samchun Pure Chemical사의 순도 30%의 시약을 사용하였으며 sodiumiodide는 Aldrich사의 순도 99.5% 특급시약을 사용하였다. 이 밖에 용매 등은 Sigma사의 일급시약을 정제 없이 사용하였다.

초극세 PPmb-g-AAc 공중합체의 합성. PPmb 섬유부직포와 AAc 단량체의 방사선에 의한 PPmb-g-AAc 공중합체의 합성을 위하여 PPmb 섬유부직포를 5×5 cm 크기로 절단하고 세제 수용액에 담가 60 °C로 세척한 다음, 증류수로 수회 반복 세척한 후 진공 건조하였다. 공중합체를 합성하기 위하여 Table 2와 같은 합성조건 하에서 일정량의 PPmb를 앰플병에 넣고 여기에 100 mL AAc/methanol 혼합용액과 Mohr's salt, H₂SO₄를 첨가한 후 질소 치환시킨 후 밀봉하고 방사선 조사에 의해 PPmb-g-AAc 그래프트 공중합체를 합성하였다. 합성 후 반응물인 PPmb-g-AAc 공중합체를 메탄올로 수차례 세척하고 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조 후, 무게를 측정하여 다음 식 (1)로 공중합체의 그래프트율을 계산하였다.

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

여기서 W₀는 건조 상태의 PPmb 섬유부직포의 무게를 나타내고, W₁은 건조 상태의 PPmb-g-AAc 공중합체의 무게를 나타낸다.¹²⁻¹⁶

아민화 반응. 합성한 PPmb-g-AAc 공중합체의 아민화에 의한 초극세 PPmb-g-AAc 이온교환 섬유부직포를 합성하기 위하여 trimethylamine(TMA)의 양을 변화시켜 아민화하여 aminated PPmb-g-AAc(이하 APPmb-g-AAc) 이온교환 섬유부직포를

Table 1. Basic Properties of PPmb Fiber

Matrix	Diameter (μm)	Elongations (%)	Tenacity (g/d)
PPmb	0.3	33	4.5

Table 2. Synthetic Conditions of PPmb-g-AAc Graft Copolymer by Radiation-Induced Polymerization

PPmb (g)	Solution		Mohr's salt (10 ⁻³ M)	Sulfuric acid (M)	Total dose (kGy)	Temperature (°C)	Reaction time (min)
	AAc (v/v%)	Methanol (v/v%)					
2.0	10	90	1	0.1	1.0	25	60
	20	80	3				
	30	70	5				
	40	60	7				
	50	50					

합성하였다. 아민화 반응은 반응기에 1 g PPmb-*g*-AAc 섬유부직포를 넣고, 여기에 200 mL TMA와 10 g sodium iodide를 첨가한 후 질소기류 하에서 교반하면서 24시간 반응시켰다. 반응물을 10 wt% HCl 용액과 증류수로 여러번 세척한 후 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조시켜 초극세 APPmb-*g*-AAc 음이온교환 섬유부직포를 합성하였다. 또한, 이들의 아민화율과 아민화 밀도를 다음 식 (2)와 (3)으로 계산하였다.¹⁷

$$\text{아민화율 (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1 - W_0} \times 100 \quad (2)$$

$\frac{59.11}{72.06}$

$$\text{아민화 밀도 (mmole/g)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 1000 \quad (3)$$

$\frac{59.11}{W_0}$

여기서, W_2 는 건조된 APPmb-*g*-AAc의 중량이며 59.11과 72.06은 TMA와 AAc의 분자량이다. 또한 W_0 는 건조 상태의 PPmb 섬유부직포의 무게를 나타내고, W_1 는 건조 상태의 PPmb-*g*-AAc 공중합체의 무게를 나타낸다.

FT-IR 스펙트럼 분석. 합성한 그래프트 공중합체 및 이온교환 섬유부직포의 화학구조를 확인하기 위하여 Shimadzu사의 FT-IR spectrometer (Model:IRPrestige-21)를 사용하여 시료를 일정크기(1×1 cm)로 절단하여 탈이온수로 세척하고 이를 80 °C 진공오븐에서 12시간동안 건조시켜 시료를 제조한 후 홀더에 고정한 후 ATR FT-IR spectrometer로 4000~400 cm⁻¹에서 분석하였다.

원소분석. APPmb-*g*-AAc 이온교환 섬유부직포의 아민화율을 정량적으로 확인하기 위하여 CE Instrument사(model EA 1110)의 원소분석기로 다른 조건에서 합성된 시료의 원소분석을 행하였다. 원소분석은 헬륨을 운반기체로 사용하였으며, 유속을 180 mL/min으로 하여, 시료를 완전 연소 후 연소가스를 흡수시켜 시료의 조성을 백분율로 환산하여 분석하였다.

함수율 측정. APPmb-*g*-AAc 이온교환 섬유부직포를 일정크기(2×2 cm)로 절단한 후 0.1 M NaCl 용액에 침적시켜 충분히 팽윤시킨 다음 표면의 자유수(free water)를 제거한 후 칭량하고, 이것을 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조시켜 냉각시킨 후 무게를 측정하여 식 (4)에 의해 시료의 함수율을 구하였다.

$$\text{WC (\%)} = ((W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}) \times 100 \quad (4)$$

여기서 W_{wet} 는 습윤 상태의 섬유부직포의 무게이며, W_{dry} 는 건조 상태 섬유부직포의 무게이다.

이온교환용량 측정. 이온교환용량을 측정하기 위하여 1 N NaOH 수용액으로 세척한 후 다시 탈이온수를 사용하여 세척수의 pH가 중성이 될 때까지 세척한 후 70 °C 진공오븐에서 건조하였다. 건조된 음이온교환 섬유부직포 0.2 g을 정량하여 200 mL 삼각플라스크에 넣은 후 0.1 N HCl 수용액 100 mL를 가하고 24시간 교반하였다. 교반 후 상등액 20 mL를 분취하여 0.1 N NaOH 용액으로 적정한다.

후, 식 (5)을 이용하여 이온교환 용량을 측정하였다.

$$\text{IEC (meq/g)} = \frac{(V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}) - 5 \times (V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}})}{\text{Weight of sample}} \quad (5)$$

여기서 V_{HCl} 와 V_{NaOH} 은 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 전체 부피이며, N_{HCl} 과 N_{NaOH} 은 HCl과 NaOH의 노르말 농도이다.

전자현미경(SEM) 관찰. 방사선 그래프트 공중합과 아민화 반응 전후 시료의 모폴로지를 관찰하기 위하여 SEM(model LEO 1455VP, Germany)을 이용하여 시료를 gold coating한 후 배율을 변화시켜 시료의 SEM 사진 관찰을 하였다.

BET 분석. 합성한 공중합체 및 이온교환섬유 부직포의 비표면적 및 흡착등온선을 관찰하기 위해 BET 측정장치(TriStar 3000, Micromeritics, Norcross, USA)를 이용하여 77K에서 질소흡착법에 의해 측정하였다. PPmb, PPmb-*g*-AAc 및 APPmb-*g*-AAc 섬유부직포의 경우 측정 전에 70 °C의 진공오븐에 6시간동안 건조시킨 후 진공팩에 보관을 한 후 측정을 하였다.

결과 및 토론

초극세 PPmb-*g*-AAc 공중합체의 합성. 초극세 이온교환섬유 부직포 합성의 선구물질인 PPmb-*g*-AAc 공중합체를 방사선 동시조사법으로 합성하기 위해 AAc 단량체의 농도, 방사선 조사량 및 Mohr's salt의 양을 달리하여 합성하였는데 그 결과가 Figures 1, 2, 3에 나타나 있다. Figure 1은 방사선 조사선량과, 단량체의 농도를 달리하여 합성한 공중합체의 그래프트율과 단량체 농도와의 관계를 나타낸 것으로 공중합체의 그래프트율은 20 v/v% AAc에서 방사선 조사선량에 관계없이 가장 높게 나타났으며 그 이후에서는 감소하는 경향을 보였다. 한편, 방사선 조사선량이 증가할수록 공중합체의 그래프트율은 증가하였으며 동일농도에서 조사선량이 4 kGy에서 그래프트율은 140%로 가장 높게 나타났다. 또한, Figure 2는 방사선 조사선량과 공중합체의 그래프트율과의 관계를 나타낸 것으로 그래프트율은 조사선량이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였으며, AAc 농도가 20 v/v%일 때 가장 높게 나타나는 경향을 보였다. 이렇게 AAc

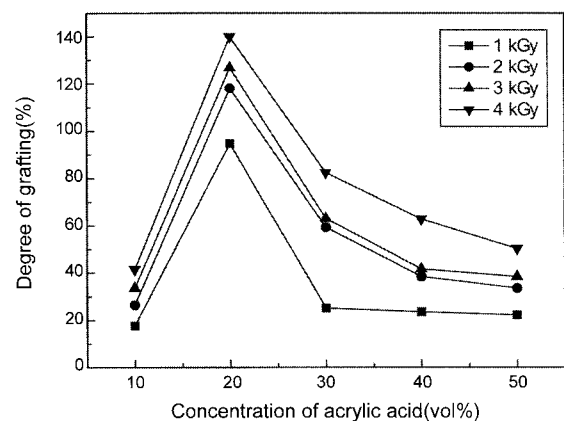


Figure 1. Effect of concentration of acrylic acid on the degree of grafting of PPmb.

의 농도가 20 v/v%에서 가장 높게 나타나고 그 이후에서는 오히려 그래프트율이 감소하는데 이는 AAc의 농도가 증가하면 반응중 점도가 증가하여 Trommsdorff effect가¹⁸ 나타나기 때문으로 사

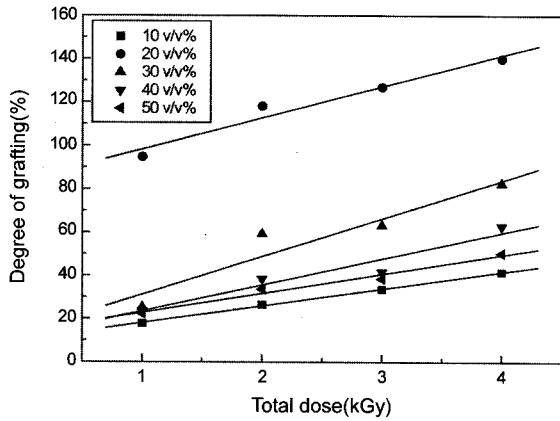


Figure 2. Effect of total dose on the degree of grafting of PPmb.

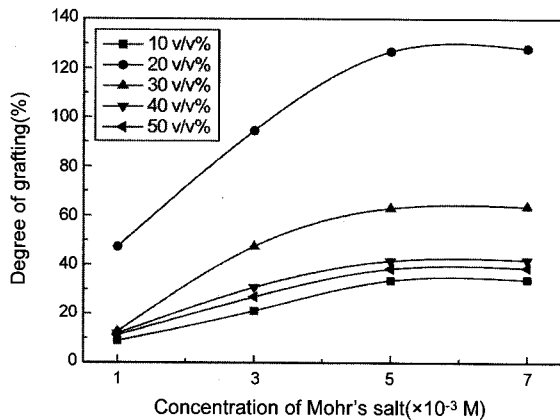


Figure 3. Relationship between degree of grafting and Mohr's salt.

료되었다. 또한, Figure 2에서 보는 바와 같이 총 조사선량의 증가에 따라 그래프트율이 증가하는 이유는 방사선 조사량이 증가함에 따라 AAc 단량체의 활성화된 라디칼이 서로 반응하여 poly(acrylic acid) 단량체를 생성하기 때문으로 사료된다.¹⁹ 한편, Figure 3은 Figures 1, 2에서 고찰한 바와 같이 반응 중 단일중합체의 생성을 억제하고 그래프트율을 증가시키기 위해 Mohr's salt를 첨가하고 이들의 영향을 고찰한 것으로 공중합체의 그래프트율은 Mohr's salt의 양이 증가함에 따라 증가하였으며 5×10^{-3} M 이상에서는 큰 변화가 없는 경향을 보였다. 이렇게 염의 첨가에 의해 그래프트율이 증가하는 이유는 Mohr's salt의 이온이 단일중합체 생성에 참여하는 AAc 활성화 라디칼의 활성도를 저하시켜 단일중합체의 생성을 억제시키기 때문으로 판단되었다. 전체적인 그래프트율은 일반 PP섬유부직포를 1시간 동안 그래프트시킨 경우보다 40~60% 정도 높게 나타남을 확인할 수 있었다.²⁰

초극세 APPmb-g-AAc 이온교환 섬유부직포의 합성. 아민기가 도입된 APPmb-g-AAc 이온교환섬유를 합성하기 위하여 Figure 4와 같은 반응 과정을 통하여 PPmb-g-AAc를 아민화 반응하였으며 그 결과가 Figure 5에 나타나있다. Figure 5는 공중합체의 그래프트율과 아민화율 및 이온교환 섬유부직포 내 아민기 밀도와의 관계를 나타낸 그래프로 아민화율과 아민기 밀도는 그래프트율의 증가에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며 그래프트율이 140%일 때 아민화율은 최대 78%로 가장 높게 나타났다. 이렇게 그래프트율에 따라 아민화율이 증가하는 이유는 도입된 단량체의 그래프트율이 클수록 활성점이 증가하여 반응성이 높아지기 때문으로 사료되었다. 한편, Figure 5에서 보는 바와 같이 그래프트율의 증가에 따른 아민화율의 증가폭이 낮아지는 경향을 보이는데 이는 그래프트율이 증가함에 따라 이온교환 섬유부직포 내의 AAc 그래프트 성장구조가 촘촘해져 아민기의 반응에 의한 사슬 구조 내 입체 장애 효과가 일어나기 때문으로 사료되었다.

FT-IR 스펙트럼 분석. 본 연구에서는 합성한 APPmb-g-AAc 이온교환섬유의 구조를 확인하기 위하여 ATR FT-IR 스펙트럼 분석하였다. 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다. Figure 6(a)는 PPmb

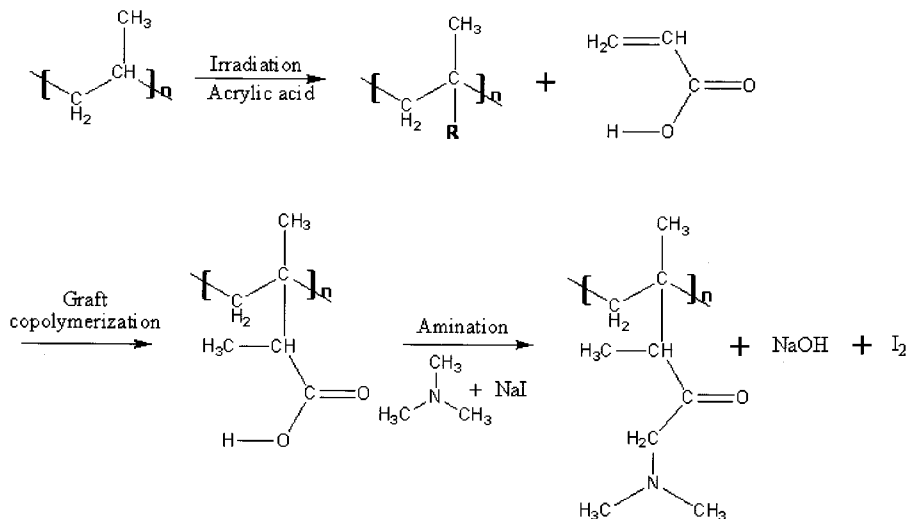


Figure 4. Synthesis mechanism of aminated PPmb-g-AAc by Co⁶⁰ irradiation method.

의 스펙트럼이며 (b)는 PPmb-*g*-AAc 그래프트 공중합체의 스펙트럼이며 (c)는 APPmb-*g*-AAc 이온교환 섬유부직포의 FT-IR 스펙트럼으로 3100~2900 cm⁻¹ 부근에서 CH₃에 의한 신축진동 피크가 나타나 있으며 1435 cm⁻¹에서 CH₂의 rocking deformation 피크가 나타나는 것으로 보아 PPmb 섬유부직포의 구조를 확인할 수 있었다. 한편, Figure 6(b)는 PPmb-*g*-AAc 공중합체 섬유부직포의 FT-IR 스펙트럼으로 순수 PPmb 섬유부직포의 스펙트럼에서 나타나지 않던 새로운 -OH기에 의한 피크가 3400 cm⁻¹ 부근에서 나타나고, 1700 cm⁻¹ 부근에서 AAc의 특성피크인 COOH의 C=O기에 의한 특성피크가 나타나는 것으로 보아 공중합체가 합성

되었음을 확인할 수 있었다. 한편, Figure 6(c)는 APPmb-*g*-AAc 이온교환 섬유부직포의 적외선 스펙트럼으로 공중합체의 3400 cm⁻¹ 부근에서 나타났던 -OH 피크가 나타나지 않고 1600 cm⁻¹ 부근에서 새로운 C-N 피크가 나타나는 것으로 보아 공중합체에 아민기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 한편, Table 3은 이온교환 섬유부직포에 도입된 아민기의 양을 정량적으로 확인하기 위하여 원소분석한 결과로 아민화 반응이 진행됨에 따라 이온교환체 내의 질소함량이 증가하였으며 이를 토대로 아민화율을 계산한 결과 이론값과 오차범위 내에서 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

함수율 및 이온교환용량 측정. 초극세 APPmb-*g*-AAc 이온교환 섬유부직포의 기본 성능을 확인하기 위하여 함수율 및 이온교환용량을 측정하였는데 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다. Figure 7은 이온교환체의 아민화율과 함수율 및 이온교환용량의 관계를 나타낸 그래프로 함수율과 이온교환용량은 아민화율이 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 또한, 함수율은 250~400%로 매우 높게 나타났는데 이는 이온교환 섬유부직포에 아민기가 도입됨에 따라 친수화도가 증가하기 때문이다. 한편, 이온교환용량은 3.8~7.3 meq/g으로 매우 높게 나타났으며 기존 이온교환 섬유의 최대 이온교환용량 3.2 meq/g 보다 훨씬 높게 나타나는 경향을 보였다. 이렇게 이온교환용량이 기존 이온교환 섬유에 비해 2배 이상 높게 나타나는 이유는 본 연구에서 사용한 기체 섬유부직포의 비표면적이 기존 이온교환 섬유 기재보다 월등히 커서 아민기의 도입량이 매우 크기 때문으로 사료되었다. 따라서, Figure 7로부터 본 연구에서 합성한 이온교환 섬유의 흡착용량이 매우 높을 것으로 판단된다.

SEM 모폴로지 관찰. APPmb-*g*-AAc 이온교환 섬유부직포의 반응전후 표면 변화를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 하였는데 그 결

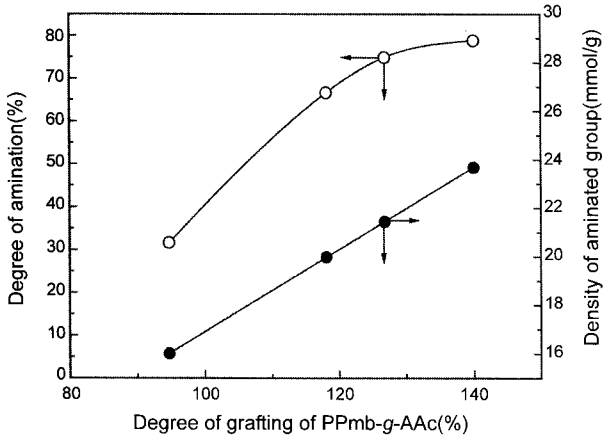


Figure 5. Plot of degree of amination, density of amine group and degree of grafting of PPmb-*g*-AAc.

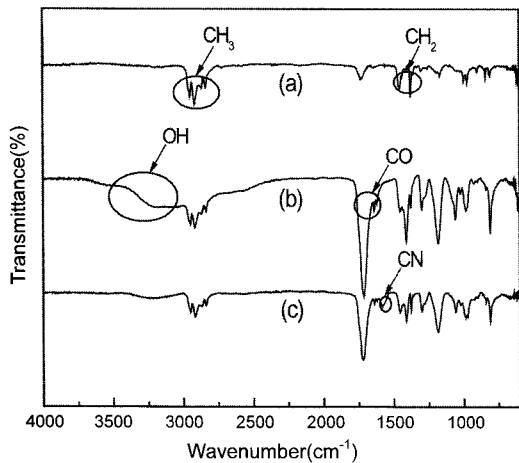


Figure 6. FT-IR spectra of PPmb, PPmb-*g*-AAc, APPmb-*g*-AAc. (a) PPmb, (b) PPmb-*g*-AAc, and (c) APPmb-*g*-AAc.

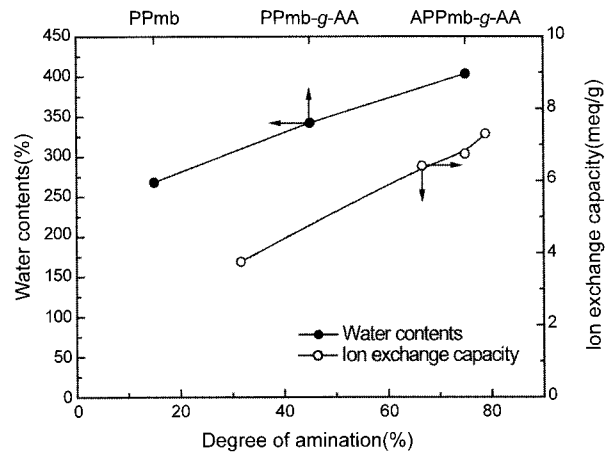


Figure 7. Water contents and ion exchange capacity of PPmb nonwovens. (●) water content, (○) ion exchange capacity.

Table 3. Elemental Composition of PPmb, PPmb-*g*-AAc, and APPmb-*g*-AAc

	Carbon content (wt%)		Hydrogen content (wt%)		Nitrogen content (wt%)	
	Theoretical value	Measured value	Theoretical value	Measured value	Theoretical value	Measured value
PPmb	85.7	86.3	14.3	15.4	0	0
PPmb- <i>g</i> -AAc	63.2	61.3	8.8	10.9	0	0
APPmb- <i>g</i> -AAc	68.1	75.0	10.6	12.8	9.9	4.2

과가 Figure 8에 나타나 있다. Figure 8은 반응전후 PPmb 섬유부직포의 SEM 사진으로 그래프트 공중합 및 아민화 반응이 진행됨에 따라 섬유의 직경이 증가하는 경향을 보였고 아민화 반응된 이온교환 섬유부직포의 섬유 표면은 골이 형성되는 경향을 보였는데 이러한 현상은 기존 방사선중합에서 관찰한 결과와 같이 방사선 그래프트 중합에 의해 형성되는 단량체 분기에 의한 결사슬 원자간의 인력 및 반발력에 의해 분자 간격이 멀어져 섬유의 단면적이 증가하는 것으로 사료되었다.

BET 표면적 측정. 합성한 APPmb-*g*-AAc 이온교환 섬유부직포의 반응 전후 비표면적의 변화를 관찰하기 위하여 BET 표면적을 측정하였는데 그 결과가 Table 4와 Figure 9에 나타나 있다. Table 4는 섬유부직포의 반응전후 비표면적과 공극의 크기 및 부피 변화를 나타낸 것으로 공극의 전체 부피가 작기 때문에 공극의 분포가 적음을 확인할 수 있었다. 이는 SEM 모폴로지 관찰 결과와 동일하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 PPmb 섬유부직포의 평균 공극의 크기와 비표면적은 각각 366.1 Å, 3.71 m²/g이었으며 PPmb-*g*-AAc 공중합체의 평균 공극의 크기와 비표면적은 각각 143.3 Å와 4.94 m²/g임을 확인할 수 있었다. 또한, APPmb-*g*-AAc 이온교환 섬

유부직포의 평균 공극의 크기와 비표면적은 각각 40.97 Å와 8.98 m²/g로 반응이 진행됨에 따라 공극의 크기는 감소하였고 비표면적은 증가하였다. 이렇게 반응에 따라 공극의 크기와 비표면적이 변화하는 이유는 Figure 8의 SEM 관찰 결과에서 확인하였듯이 반응이 진행됨에 따라 섬유의 굵기가 증가하고 도입되는 단량체와 관능기에 의해 기공이 일부 폐쇄되기 때문으로 사료되었다.

그러나, 본 연구에서 합성한 APPmb-*g*-AAc 이온교환 섬유부직포의 비표면적은 반응 후에도 섬유의 굵기가 10 µm 이하로 초극세사로서의 특성을 저하시키지 않아 이온교환용량이 크다는 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

결론

방사선 조사에 의한 폴리프로필렌 멜트 블로운 이온교환 섬유의 기본성능 및 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 단량체 AAc의 농도와 방사선 조사량에 따른 PPmb 섬유의 그래프트율은 AAc의 농도 20 v/v%에 조사량 4 kGy에서 140%로 최대값을 나타냈으며 단일 중합체의 생성 억제를 위한 Mohr's salt

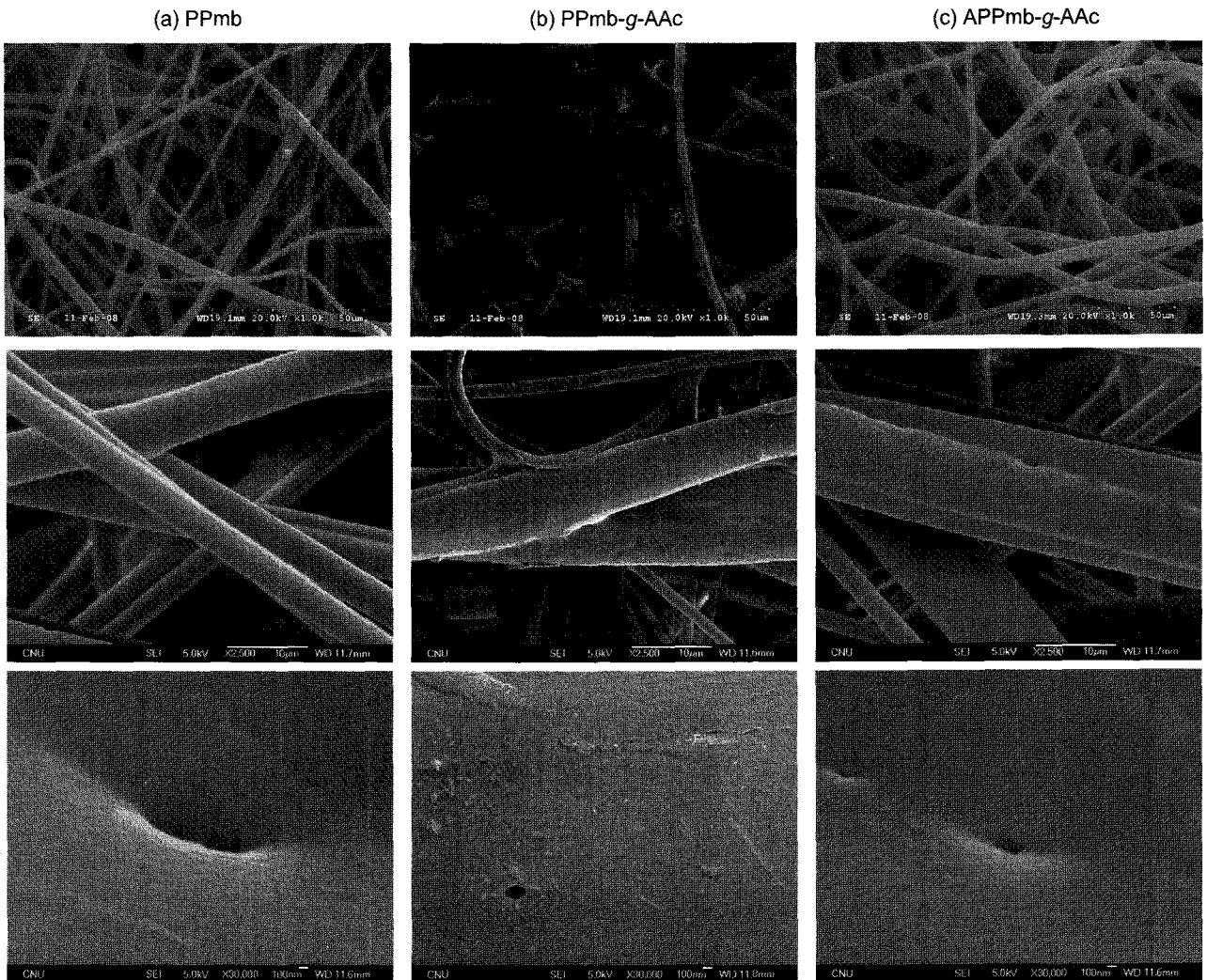
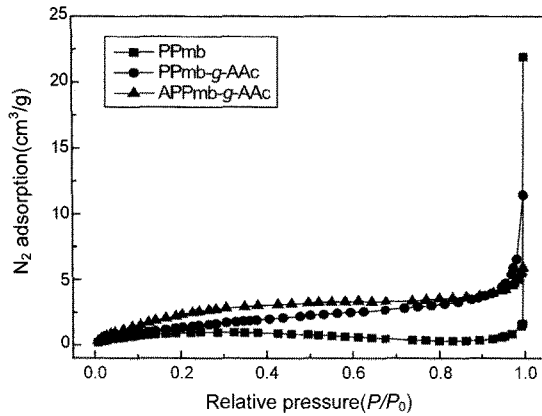


Figure 8. SEM photographs of PPmb, PPmb-*g*-AAc, and APPmb-*g*-AAc. (a) PPmb, (b) PPmb-*g*-AAc, and (c) APPmb-*g*-AAc.

Table 4. BET Surface Area and Average Pore Diameter of PPmb, PPmb-g-AAc, and APPmb-g-AAc

Membrane	BET surface area(m ² /g)	Average pore diameter(Å)	Total pore volume of pores(cm ³ /g)
PPmb	3.71	366.1	0.034
PPmb-g-AAc	4.93	143.3	0.018
APPmb-g-AAc	8.98	41.0	0.009

**Figure 9.** Adsorption isotherm curve of PPmb fibers by BET using nitrogen absorption at 77 K. (■) PPmb, (●) PPmb-g-AAc, and (▲) APPmb-g-AAc.

첨가량은 5.0×10^{-3} M이 최적임을 확인하였다.

2) PPmb-g-AAc의 아민화율과 아민기 밀도는 그래프트율의 증가에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며 그래프트율이 140% 일 때 아민화율은 78%로 최대값을 나타내었다.

3) APPmb-g-AAc 이온교환 섬유의 함수율은 기재 PPmb에 비해 1.5배 정도 증가하였으며 최대 이온교환용량은 7.3 meq/g으로 일반 섬유 이온교환 섬유보다 2~3배 정도 높게 나타났다.

4) 섬유의 BET측정결과 PPmb, PPmb-g-AAc 및 APPmb-g-AAc의 경우 각각 366.1 Å, 3.71 m²/g와 143.3 Å, 4.94 m²/g 및 40.97 Å, 8.98 m²/g로 공극의 크기는 감소하고 비표면적이 증가하는 경향을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 지정 공주대학교 자원재활용 소재지역혁신센터(RIC/NMR)의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. V. A. Wentz, E. L. Boone, and C. D. Fluharty, *Manufacture of Superfine Organic Fibers*, Naval Research Laboratory, Report No. 4364 (1954).
2. V. A. Wentz, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1342 (1956).
3. L. C. Wadsworth and A. M. Jones, *Nonwovens Ind.*, **17**, 44 (1986).
4. Butin, R. Robert, J. P. Keller, and J. W. Harding, U.S. Patent 3,849,241 (1974).
5. L. C. Wadsworth and A. M. Jones, *Fibers Ind.*, **17**, 44 (1986).
6. L. C. Wadsworth, Y. C. Lee, and S. D. Barbuza, *J. Fibers Res.*, **2**, 43 (1990).
7. M. Dever, L. C. Wadsworth, and Y. C. Lee, *Proc. INDA Tech. Symp.*, **18**, 1 (1990).
8. B. M. Novak, *Adv. Mater.*, **5**, 422 (1993).
9. Y. K. Kim, D. H. Riu, S. R. Kim, and B. I. Kim, *Mater. Lett.*, **54**, 229 (2002).
10. Anderson, A. Richard, Sokolowski, and C. Robert, U. S. Patent 4,100,324 (1978).
11. Kokai, Japan Patent 55-142757 (1979).
12. N. Hein, D. V. Phu, N. N. Duy, and H. T. Huy, *Nucl. Instrum. Methods B*, **236**, 606 (2005).
13. B. C. Pan, Y. Xiong, Q. Su, A. M. Li, J. L. Chen, and Q. X. Zhang, *Chemosphere*, **51**, 953 (2003).
14. F. Santoso, W. Albercht, M. Schroeter, Th. Weigel, D. Paul, and R. Schomacker, *J. Membrane Sci.*, **223**, 171 (2003).
15. T. Kawai, K. Saito, K. Sugita, T. Kawakami, J. Kanno, A. Katakai, N. Seko, and T. Sugo, *Radiat. Phys. Chem.*, **59**, 405 (2000).
16. D. H. Lee, S. I. Kim, M. G. Lee, K. R. Kim, S. H. Lee, and H. S. Chung, *Appl. Chem. Kor.*, **2**, 881 (1998).
17. H. Borchering, H. G. Hicke, D. Jorcke, and M. Ulbricht, *Desalination*, **149**, 297 (2002).
18. E. Trommsdorff, H. Kohle, and P. Lagally, *Makromol. Chem.*, **1**, 169 (1948).
19. T. S. Hwang, J. H. Lee, and M. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 451 (2001).
20. H. J. Pack and C. K. Na, *J. Colloid Interf. Sci.*, **301**, 46 (2006).