

방사선 동시조사법을 이용한 고관능성 Hybrid Polyolefine 음이온교환섬유의 합성

조인희 · 광노석 · 강필현* · 노영창* · 황택성†

충남대학교 공과대학 화학공학과, *한국원자력연구소 방사선응용연구팀
(2005년 11월 29일 접수, 2006년 4월 4일 채택)

Synthesis of High Functionalized Anion Exchange Fibers Using Hybrid Polyolefine by γ -Ray Mutual Radiation

In-Hee Cho, Noh-Seok Kwak, Phil-Hyun Kang*, Young-Chang Nho*, and Taek-Sung Hwang†

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

*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

(Received November 29, 2005; accepted April 4, 2006)

초록 : 방사선 동시조사에 의해 폴리올레핀 복합 섬유 표면에 고관능성 아민화 이온교환섬유를 합성하였다. 총 조사선량이 증가할수록 그래프트율도 증가하였으며 GMA 농도 50%에서 그래프트율은 최대 365%로 최대 값을 나타내었다. 또한 그래프트 반응은 극성용매에서 일어나며 Mohr's salt, 황산의 함량 1.0×10^{-3} M, 0.1 M에서 그래프트율은 최대 190% 이었다. 아민화 반응은 아민화제의 종류에 따라 각기 다르게 나타났으며 메틸아민의 경우 반응성이 가장 좋았으며 트리에틸아민의 반응성이 가장 낮게 나타났다. 이온교환섬유의 함수율과 이온교환용량은 아민화율이 증가할수록 높게 나타났으며 비표면적은 그래프트 반응과 아민화 반응이 진행됨에 따라 급격히 감소하는 경향을 보였다.

Abstract : Ion exchange fibers, high functionalized onto hybrid polyolefine fiber's surface, were synthesized by γ -ray mutual radiation. Degree of grafting(DG) of copolymer increased with increasing GMA monomer concentration and the maximum rate of DG was 365% at 50 GMA. The graft reaction occurred in polar solvent and DG was 190% maximum value in 1.0×10^{-3} M Mohr's salt and 0.1 M sulfuric acid, respectively. The amination for graft copolymers varied depending on amine reagents, and the reactivity for copolymers was highest for methylamine, and that of triethylamine lowest. It was shown that water uptake and ion exchange capacities increased with increase in the rate of amination while surface area decreased rapidly as proceeding for graft reaction and amination.

Keywords : hybrid polyolefine fiber, high density functionalization, γ -ray, mutual radiation, anion exchanger.

서 론

최근 산업의 발달과 삶의 질이 향상됨에 따라 환경과 건강에 대한 인식이 높아지면서 대기 및 수질환경오염의 저감을 위한 소재 및 기술개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 이러한 소재 중 이온교환수지는 비드, 멤브레인, 섬유 등 다양한 형태로 제조할 수 있고, 특정이온에 대한 선택흡착이 용이하며, 가격이 저렴하고 재생이 가능한 장점이 있다. 또한 수질정화는 물론 대기오염물질 제거에 적용하기 위한 소재개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재 사용되고 있는 비드 이온교환수지는 합성이 용이하고, 충전 밀도가 높아 이온교환용량이 큰 장점을 지니고 있다. 그러나 분리 공정상 압력 손실이 커서 처리속도가 늦어 공정 적용에 한계가 있다. 반면 섬유이온교환체는 섬유상으로 시스템 구성이 간편하고, 압력손실이 낮으며, 처리속도가 빠른 장점이 있으나, 섬유부피가 커서 충전 밀도가 낮고, 이온교환용량이 낮은 단점이 있다.

이온교환섬유의 합성은 방사선 또는 전자선조사 방법으로 폴리프로필렌(PP)과 같은 섬유를 조사하여 활성화하고 단량체와 반응시켜 그래프트 공중합체를 합성하는 방법이 주로 이용되고 있다. 그러나 가장 많이 사용되고 있는 PP 섬유는 방사선 조사에 의해 그래프트 공중합 반응 시 일정량 이상의 조사량에서는 섬유의 고유물성을 파괴되어 물성 변화와 산화분해가 일어난다. 따라서

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

방사선 조사에 의해 기재 표면에 관능기 밀도가 증가된 높은 이온교환용량을 갖는 섬유상 이온교환체를 합성하기 위해서는 기재의 선정이 매우 중요하다.

지금까지 이 부분에 대한 연구결과를 살펴보면 Chen 등은¹ PP 필름에 방사선 전조사 방법으로 아크릴아미드와 아크릴산을 그래프트시켜 수화젤 형태의 그래프트 공중합체를 합성하였다. 또한 El-Sayed A. 등은² 산업폐수로부터 중금속을 흡착 분리하기 위하여 방사선 중합으로 PE 필름에 아크릴산과 스티렌을 공중합 반응시켜 멤브레인을 제조하였다. Kawai 등은³ PP 섬유에 아크릴로니트릴과 메타크릴산을 전자선 조사법으로 친수성 아미드 옥심 섬유 합성연구를 하였으며, Choi 등은^{4,5} 동시조사법으로 PE 섬유에 아크릴로니트릴과 아크릴산을 그래프트 반응시켜 공중합체를 합성하고, 관능화 반응으로 아미드옥심기 및 카복시기를 도입한 우라닐이온에 대한 선택 흡착성이 있는 이온교환체를 합성하였다. 또한 Patel 등은⁶ PP 비드에 개시제를 이용하여 여러 종류의 비닐계 단량체를 그래프트시켜 각각의 조건에 대하여 그래프트율의 변화를 연구하기도 하였다. 한편 Astheimer 등은 해수중의 우라늄을 회수하기 위하여 아미드 옥심화 이온교환체를 합성하였고 이들의 해수 중 우라늄 이온에 대한 흡착성능을 시험하는 연구를 수행하였다.⁷

최근들어 Sugo 등은⁸ 섬유 내부와 외부가 각기 다른 PE, PP로 구성된 이중 필라멘트 섬유에 PVA를 혼합한 복합섬유를 이용하여 분리기능성 소재를 제조하고 전기탈염 공정에 적용하였고 보고하였다. 그러나 이들의 연구는 단지 이중 구조 기재에 PVA를 혼합한 것으로 조사선량이 높아지면 PP와 마찬가지로 기계적 물성이 낮아지는 단점이 있어 그래프트율을 높이는데 한계가 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 개선하여 이온교환용량이 높은 고기능성 이온교환섬유를 합성하기 위하여 비표면적이 큰 PE/PP 혼성 폴리올레핀 섬유와 결정화도가 높은 PET 섬유가 혼합된 복합섬유 부직포를 이용하여 방사선 동시조사법으로 그래프트 공중합체를 합성하였고, 아민화 반응을 통하여 고관능성 음이온교환섬유를 합성하였다.

실 험

시약 및 재료. 아민형 음이온교환섬유를 합성하기 위하여 기재는 (주) 남양부직포에서 제공받은 Table 1과 같은 물성을 지닌 PE/PP 복합 섬유 부직포를 사용하였다. 그래프트 공중합 단량체인 GMA(glycidyl methacrylate)는 순도 97%인 Aldrich사의 특급 시약을 사용하였고, Mohr's salt, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 Merck사의 제품을 각각 사용하였다. 또한 황산, 메탄올, 에탄올, 아세톤 등의 용매류는 (주)덕신화학의 1급 시약을 별도의 정제과

Table 1. Basic Properties of PE/PP Hybrid Fabrics

Matrix	Ratios	Diameter (μm)	Elongations (%)	Specific tension (g/d)
PE/PP	1/1	20	30	5.5

정 없이 사용하였다. 한편 아민화 반응시약으로 methylamine, ethylamine, ethylenediamine, ethyltriamine은 Aldrich사 특급 시약을 각각 사용하였다.

PE/PP-g-GMA 공중합체의 합성. 아민형 음이온교환섬유를 합성하기 위하여 Co^{60} γ -선(AECL type C-188)을 이용하여 총 조사선량을 변수로 질소 기류하에서 Figure 1과 같은 합성 반응기를 이용하여 그래프트 공중합하였다. 공중합 반응은 무게 200 g/m^2 의 PE/PP 복합 섬유 부직포를 $5 \times 5 \text{ cm}$ 크기로 절단하고 증류수로 세척, 건조한 후 GMA 단량체가 담긴 100 mL 시료병에 넣고, 질소 치환시킨 후 Table 2와 같은 실험조건하에서 그래프트 공중합체를 합성하였다. 단량체는 GMA를 사용하였으며 반응 중 단일 중합체의 생성을 억제하기 위하여 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를⁹ 첨가하고, 반응촉진제로 일정량의 황산을¹⁰ 첨가하고 그래프트 공중합 반응을 수행하였다.

반응 후 시료를 soxhlet 장치를 이용하여 메탄올을 용매로 24시간 세척하고 시료를 꺼내어 탈이온수로 여러 번 반복세척한 후 여과하고, 50°C 진공오븐에서 24시간 동안 건조 후 무게를 측정 (1)식으로 공중합체의 그래프트율을 계산하였다.

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

여기서, W_0 와 W_g 는 각각 그래프트 반응 전, 후의 무게를 나타낸다.

공중합체의 아민화 반응. 합성한 PE/PP-g-GMA 공중합체에 아민기를 도입한 고관능성 아민화 이온교환섬유를 합성하기 위하여 methylamine, ethylamine, ethylenediamine, triethyl-

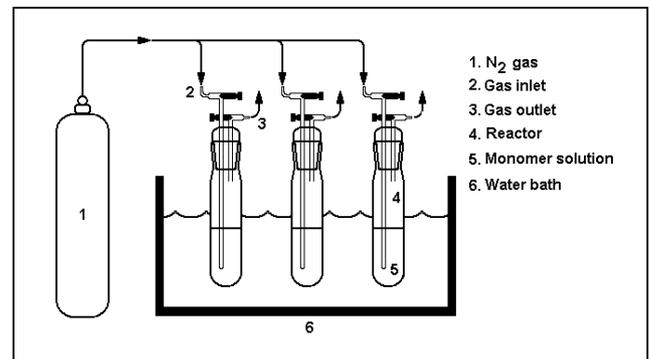


Figure 1. Scheme for graft copolymerization apparatus.

Table 2. Synthetic Conditions of Graft Copolymer by γ -Ray Radiation

Total dose (kGy)	Dose rate (kGy/hr)	Monomer	Solvent	Ratio of monomer (v/v%)	Mohr's salt (M)	H_2SO_4 (M)
1.0~4.0	1	GMA	Methanol	10	1.0	0.1~0.3
			Ethanol	30		
			Acetone	50		
			Benzene	70		

amine을 각각 앰플에 넣고 시간과 용매를 변화시켜 아민화 반응을 하였다. 반응 후, 시료를 꺼내어 탈이온수로 여러번 반복세척하고, 60 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 합성한 시료의 아민화율은 식 (2)에 의하여 계산하였다.

$$\text{Degree of amination(\%)} = \frac{W_a - W_g}{W_g - W_0} \times \frac{M_a}{M_m} \times 100 \quad (2)$$

여기서, W_a 는 아민류의 무게이며 M_a 는 아민의 분자량을 나타낸다.

FTIR 스펙트럼 분석. 합성한 그래프트 공중합체 및 이온교환섬유의 구조를 확인하기 위하여 Shimadzu사의 FTIR spectrometer를 사용하여 시료의 직경을 1 cm 크기로 절단하여 홀더에 고정 한 후 파장범위 4000~400 cm^{-1} 주사회수를 32, resolution 4 cm^{-1} 하여 분석하였다.

BET 비표면적 분석. 합성한 공중합체 및 이온교환섬유의 비표면적과 기공도의 변화를 관찰하기 위하여 Micromeritics(USA)사의 BET(ASAP-2010) 분석 장치를 이용하여 77 K에서 질소 가스로 퍼지하여 BET 비표면적을 측정하였다.

원소 분석. 합성된 이온교환섬유의 조성 및 아민화율을 정량적으로 확인하기 위하여 Yanaco CHN Coder MT-3EA 원소분석기를 사용하여 시료를 분석하였다. 이때 운반 기체는 He를 사용하였으며 유속을 15 mL/min으로 하여 시료를 흡수관에 흡수시켜 각 시료중의 원소의 조성을 확인하였다.

함수율 및 이온교환용량 측정. 합성한 이온교환섬유의 함수율을 측정하기 위하여 건조 상태의 이온교환섬유의 무게를 측정 한 후, 탈 이온수에 24시간 동안 담가 평형 팽윤시킨 후 무게의 변화를 측정한 후 식 (3)에 의해 함수율을 계산하였다.

$$\text{Water uptake(\%)} = \frac{W_w - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

여기서, W_w 와 W_0 는 각각 팽윤 후와 팽윤 전의 시료의 무게를 나타낸다.

한편, 합성된 이온교환섬유의 이온교환용량을 측정하기 위하여 1 N NaOH 수용액으로 세척하고, 이를 다시 세척수의 pH가 중성이 될 때까지 탈이온수로 세척한 후, 60 °C의 진공 오븐에서 24시간 이상 건조하였다. 건조된 이온교환섬유를 정량하여 250 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 적정한 후, 식 (4)를 이용하여 섬유의 이온교환용량을 측정하였다.¹¹

$$\text{IEC (meq/g)} = \frac{(V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}) - 5 \times (V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}})}{\text{Weight of sample}} \quad (4)$$

여기서, V_{HCl} 와 V_{NaOH} 은 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 전체 부

피이며, N_{HCl} 와 N_{NaOH} 은 노르말 농도이다.

SEM 관찰. 사용한 기재섬유, 공중합체 및 이온교환섬유의 반응 전후의 표면변화를 관찰하기 위하여 JEOL사의 SEM(JSM-840A)을 이용하여 섬유의 단면을 관찰하였다. 이때 섬유에 도전성을 부여하기 위하여 gold coating한 후 배율을 2,000배로 하여 모폴로지 변화를 관찰하였다.

결과 및 토론

PE/PP-g-GMA 공중합체의 합성. 방사선 조사량, GMA의 농도 및 용매를 달리하여 Figure 2와 같은 반응경로를 통해 그래프트 공중합체를 합성하고, 단량체의 농도에 따른 공중합체의 그래프트율과의 관계를 도시하였는데 그 결과가 Figures 3, 4에 나타나 있다. 그래프트 공중합 반응은 Figure 2의 반응경로와 같이 GMA 단량체가 전리방사선에 의해 활성화된 폴리올레핀 섬유의 PE 및 PP 라디칼에 각각 결합하여 공중합 반응이 진행되고 이때 GMA는 섬유 내부의 침투가 어려워 표면의 PP 라디칼과 GMA 반응이 용이하게 진행되어진다.

Figure 3은 방사선 조사선량을 달리하여 공중합체를 합성하고 GMA 단량체의 농도와 그래프트율과의 관계를 나타낸 것으로 Figure 3에서 보는바와 같이 방사선 조사선량이 증가할수록 그래프트율은 증가하는 경향을 보였다. 또한 GMA 단량체의 농도가 증가할수록 50%까지 급격히 증가하였으며 그 이후 단량체의 농도에서는 그래프트율이 큰 변화를 보이지 않았다. 이렇게 50%까지 그래프트율이 증가하는 이유는 방사선 조사량이 증가함에 따라 기재인 PE/PP 복합섬유의 표면의 활성화된 라디칼의 양이 증가하면서 반응성이 증가하기 때문이며 그 이상의 단량체 농도에서 그래프트율이 낮아지는 이유는 단량체 농도가 높아 Tromsdroff 효과와 그래프트 반응 외에 부반응인 GMA 단량체 끼리의 반응에 의한 단일중합체가 생성되기 때문으로 사료된다.¹²

Figure 4는 방사선 조사량이 2 KGy로 일정할때 그래프트율에 미치는 용매의 영향을 관찰한 결과로 Figure 4에서 보는 바와 같이 메탄올, 에탄올과 같은 알코올 용매 하에서는 GMA 단량체의 농도가 증가함에 따라 각각 최대 152%와 148%의 그래프트율을 나타내었으며 벤젠 용매 하에서는 거의 반응을 일으키지 않았다. 이는 메탄올, 에탄올과 같은 극성용매와 GMA 단량체의

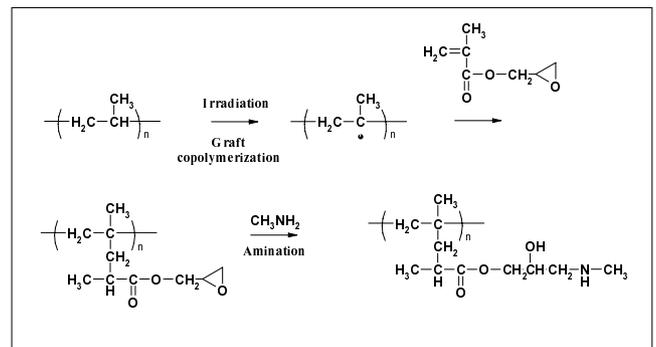


Figure 2. Reaction route for graft copolymerization by γ -ray mutual radiation.

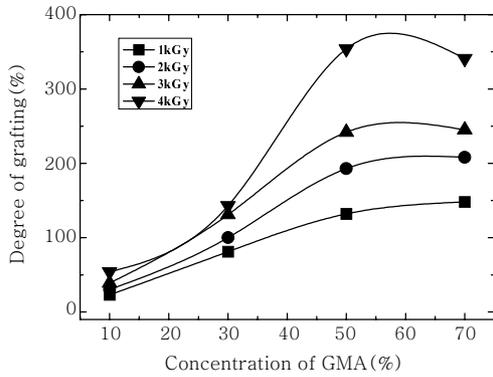


Figure 3. Effect of GMA concentration and total dose on the degree of grafting.

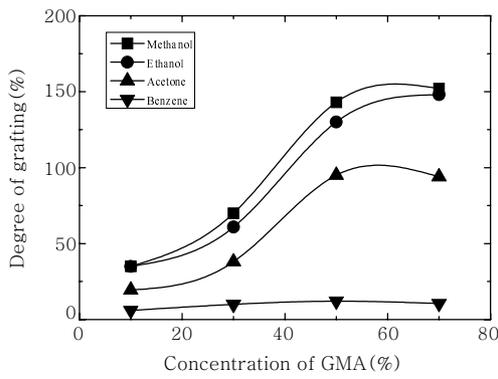


Figure 4. Effect of the solvents on the degree of grafting in the copolymer.

에폭시 그룹의 극성이 비슷하여 반응이 일어나는 것으로 사료되었으며 비극성 용매인 벤젠 용매에서는 극성의 차이로 반응이 일어나지 않는 것으로 사료되었다.

한편, Figure 5는 반응 중 첨가된 염과 황산이 그래프트율에 미치는 영향을 관찰하기 위해 각각의 첨가량에 따른 그래프트율의 변화를 나타낸 그래프이다. Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 첨가된 Mohr's salt의 양이 1.0×10^{-3} M일때, 최대 190%의 그래프트율을 나타내었고, 그 이상에서는 그래프트율이 감소되는 경향을 보였는데 이는 Mohr's salt가 반응 중 생성된 이온의 반응속도가 라디칼의 반응속도보다 커서 GMA 단량체의 라디칼 생성이 감소되어 그래프트율이 저하하는 것으로 사료된다.¹³

한편, Figure 5(b)는 반응의 촉진을 위해 첨가한 황산이 그래프트율에 미치는 영향을 관찰한 결과로 Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 황산의 첨가량이 0.1 M일때, 그래프트율이 185%로 최대치를 나타내었으며 그 이후에서는 약간 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 황산의 농도에 따라 그래프트율이 변화하는 이유는 첨가된 황산의 이온화에 의한 수소이온 농도의 변화에 따른 반응속도의 변화에 기인하는 것으로 사료되었다.¹⁴ 그러나, 0.1 M 이상의 농도에서는 그래프트율이 오히려 감소하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 주반응인 그래프트 반응 속도보다 부반응인 단일 중합체의 생성속도가 빠르게 증가되어 그래프트율이 감소되기 때

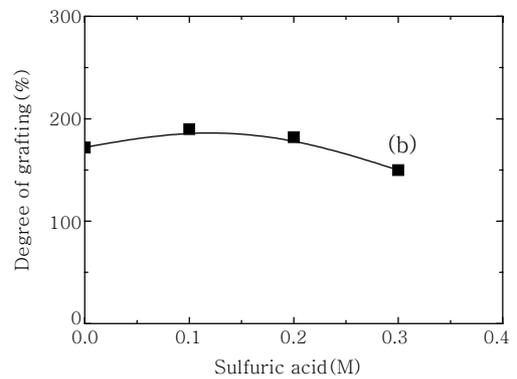
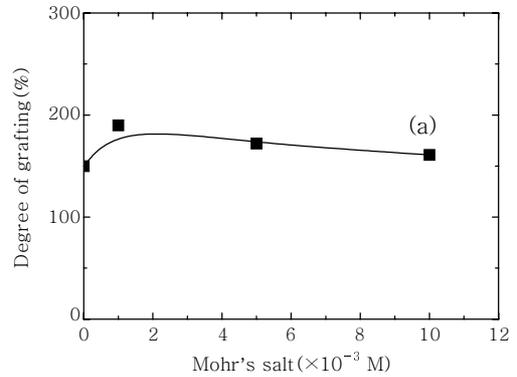


Figure 5. Effect of Mohr's salt and sulfuric acid on the degree of grafting.

문으로 사료된다.

음이온교환섬유의 합성. Figure 9의 SEM 사진에서 확인한 바와 같이 방사선 그래프트 중합에 의해 합성한 PE/PP-*g*-GMA 공중합체의 PP 표면과 PE 내부에 아민기를 도입한 이온교환용량이 높은 이온교환섬유를 합성하기 위하여 반응성이 크고 아민기의 종류가 다른 아민화 반응 시약을 사용하여 Figure 2의 반응경로에 따라 아민형 음이온교환섬유를 합성하고 이들의 반응시약에 따른 아민화율을 측정하였는데 그 결과가 Figures 6과 7에 나타나 있다.

Figure 6은 그래프트율이 150%인 PE/PP-*g*-GMA 공중합체의 반응 시간에 따른 아민화율의 관계를 나타낸 것이다. Figure 6에서 보는바와 같이 메틸기를 함유한 아민화제를 사용한 경우 공중합체의 아민화율은 반응시간이 증가함에 따라 아민화제의 종류에 관계없이 10분까지 급격히 증가하였으며, trimethylamine을 제외한 아민화제의 반응은 아민화율이 거의 일정하였다. 이렇게 초기 반응에서 아민화율이 증가하는 이유는 아민기의 질소원자에 결합된 수소원자에 따라 반응성이 달라지기 때문으로 사료되었다. 또한 모든 아민화 반응에서 섬유 내부의 PE보다 PP 표면의 그래프트율이 높아 아민화 반응이 활발히 이루어졌으며 이로 인하여 표면의 관능기 밀도가 높아지는 것으로 사료되었다. 한편 본 연구에서는 이온교환섬유의 표면과 내부에 아민기의 밀도를 증가시켜 고관능화 이온교환체를 제조하여 흡착능을 증가시키는 것이 목적으로 공중합체의 GMA와 반응성이 큰 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민과 같은 에틸계 아민을 사용하여 아민화 반응을 하였

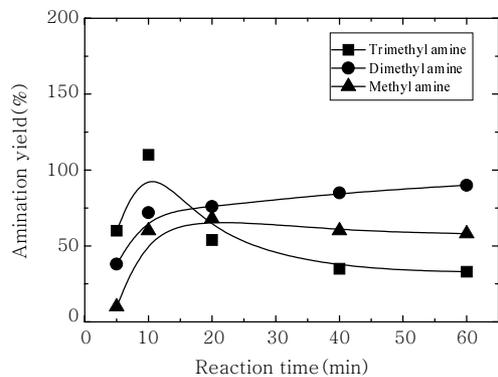


Figure 6. Effect of methyl amines on the amination yields.

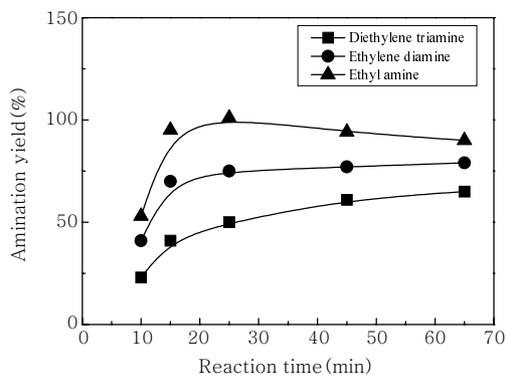


Figure 7. Effect of ethyl amines on the amination yields.

는데 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다.

Figure 7에서 보는바와 같이 아민화율은 에틸계 아민의 경우 메틸계 아민보다 낮게 나타났는데 이는 에틸기의 분자크기가 커서 입체장애가 생겨 반응 속도가 낮아지기 때문으로 사료되었다. 특히 디에틸렌트리아민을 사용한 경우가 에틸렌디아민을 사용한 경우보다 아민화율이 낮았는데 이는 앞에서 설명한 바와 같이 분자크기에 따른 입체장애가 있기 때문으로 사료되었다. 그러나 이들의 아민화 반응은 30분 이내로 매우 빠르게 진행되었음을 확인할 수 있었다.

FTIR 스펙트럼 분석. 합성한 이온교환섬유의 구조 확인을 위하여 ATR FTIR 스펙트럼 분석을¹⁵ 하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다. Figure 8(a)는 기재섬유의 FTIR 스펙트럼으로 Figure 8(a)에서 보는바와 같이 $3100\sim 2872\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H 신축 진동 피크와, 1700 cm^{-1} 부근의 C=O 특성피크 및 1435 cm^{-1} 부근의 ethylene 구조의 CH_2 에 의한 rocking deformation에 의한 피크를 확인할 수 있었다. 또한 Figure 8(b)는 PE/PP-g-GMA 공중합체의 FTIR 스펙트럼으로 Figure 8(b)에서 보는바와 같이 Figure 8(a)에서 나타나지 않던 GMA의 에폭시기에 의한 특성 피크가 1820 cm^{-1} 부근에서 나타나는 것으로 보아 PE/PP-g-GMA 그래프트 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

한편 Figure 8(c)는 공중합체를 아민화 반응 후 합성된 이온교환섬유의 FTIR 스펙트럼이다. Figure 8(c)에서 보는바와 같

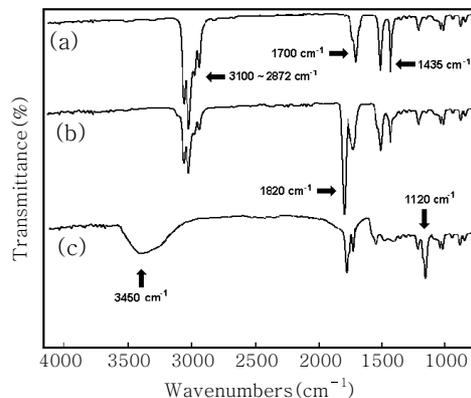


Figure 8. FTIR spectra of fibrous ion exchangers. (a) trunk polymer, (b) graft copolymer, and (c) fibrous ion exchanger.

Table 3. BET Surface Area and Average Pore Diameter of Ion Exchanger

Type	BET surface area (m^2/g)	Average pore diameter (\AA)
Trunk polymer	32.51	54.11
Graft copolymer	9.83	31.15
Ion exchanger	7.52	25.65

이 아민화 반응에 의해 Figure 8(b)의 공중합체에서는 나타나지 않던 3450 cm^{-1} 부근의 NH_2 피크와 1120 cm^{-1} 부근의 $=\text{C}=\text{N}$ 특성 피크가 나타나고, GMA의 특성 피크인 에폭시기의 피크 intensity가 낮아지는 것으로 보아 아민화 반응에 의한 이온교환섬유가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

BET 표면적 측정. 흡착반응에 있어서 섬유의 비표면적은 매우 중요한 변수이다. 따라서 본 연구에서도 합성반응 전후의 섬유 비표면적을 측정하였는데 그 결과가 Table 3에 나타나 있다. Table 3은 기재섬유, 공중합체 및 이온교환섬유의 BET 표면적 측정 결과로 Table 3에서 보는바와 같이 기재 섬유와 공중합체 및 이온교환섬유의 비표면적은 각각 $32.51, 9.83, 7.52\text{ m}^2/\text{g}$ 로 반응이 진행됨에 따라 급격히 감소하였으며 평균기공의 크기도 $54.11, 31.15, 25.65\text{ \AA}$ 으로 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 그래프트 반응 및 아민화 반응이 진행됨에 따라 비표면적이 감소하는 것은 그래프트 공중합 반응 시 GMA가 기체의 표면 뿐만 아니라, 내부 표면에서 반응이 일어나 이들 분자들이 차지하는 부피만큼 표면적이 감소하고 생성된 일부의 단일중합체가 완전히 분리되지 않고 공중합체 내부에 일부 존재하기 때문으로 사료되었다. 그러나 Table 3에서 보는바와 같이 감소된 비표면적이 도입된 관능기에 의한 이온교환용량이 커서 전체적인 흡착반응에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료되었다.

원소 분석. Table 4는 그래프트율과 아민화율을 정량적으로 알아보기 위한 원소분석 결과이다. Table 4에서 보는바와 같이 공중합체의 경우 그래프트율이 증가할수록 산소의 양이 증가하는 경향을 보였다. 이렇게 반응이 진행됨에 따라 산소함량이 증가하는 이유는 공중합체내에 GMA가 결합함에 따라 GMA의 에폭시기에 존재하는 산소함량에 기인하기 때문으로 사료되었다. 한편 Table 4

Table 4. Result for Elemental Analysis of Fibrous Ion Exchanger

	Degree of grafting(%)	Degree of amination(%)	N(%)	C(%)	H(%)	O(%)
Trunk polymer	-	-	-	77.15	12.65	9.99
PP/PE- <i>g</i> -GMA	50	-	-	75.52	11.08	13.18
	100	-	-	71.23	9.95	18.48
	150	-	-	68.13	9.32	21.13
	200	-	-	66.13	8.89	24.37
Aminated PP/PE- <i>g</i> -GMA	150	29	1.13	67.94	9.50	21.00
	150	73	2.72	67.11	9.75	20.37
	150	79	2.91	67.00	9.22	20.03
	150	87	3.06	66.28	9.86	20.09

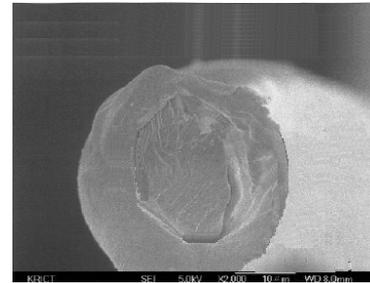
Table 5. Swelling Ratio and Ion Exchange Capacity for Ion Exchanger

Amount of amines (mmol/g)	Swelling ratio (g H ₂ O/g)	Ion exchange capacity (meq/g)
1.17	2.13	3.01
2.82	2.54	3.33
3.06	2.75	3.48
3.28	2.83	3.62

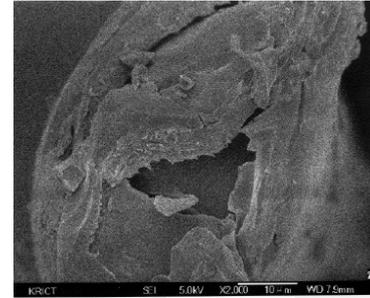
에서 보는바와 같이 아민화 반응 후 원소분석한 결과 아민화 반응이 진행됨에 따라 공중합체에서는 나타나지 않던 아민기 중의 질소함량이 나타났다. 또한 이온교환섬유의 아민화 정도는 아민화 반응에 사용된 메틸아민, 에틸렌 디아민, 에틸트리아민과 같은 아민화제의 종류에 따라 질소의 함량은 각각 1.13, 2.72, 2.91, 3.06%로 아민화율에 따라 증가하였는데 이는 아민화제의 반응성에 영향을 받기 때문으로 사료되었다.

함수율 및 이온교환용량 측정. 함수율과 이온교환용량은 이온교환섬유의 성능에 많은 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서도 합성한 이온교환섬유의 함수율을 측정하였는데 그 결과가 Table 5에 나타나 있다. Table 5는 아민화율에 따른 함수율 및 이온교환용량의 관계를 나타낸 것으로 Table 5에서 보는 바와 같이 함수율은 최저 2.13에서 최대 2.83으로 아민화율이 증가할수록 증가하는 경향을 보였는데 이는 아민화율이 증가함에 따라 친수성이 증가하여 함수율이 증가하는 것으로 판단되었다. 한편 이온교환용량은 아민화율이 증가함에 따라 3.01에서 최대 3.62 meq/g으로 함수율과 같은 경향을 보였다.

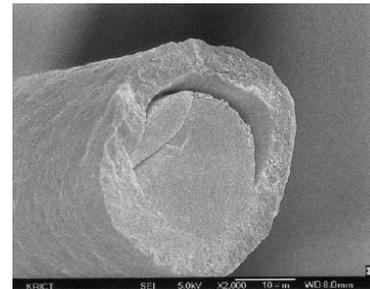
SEM 관찰. 그래프트 반응 전·후 및 아민화 반응 후의 섬유 표면의 형태 변화를 관찰하기 위하여 섬유의 단면을 관찰하였는데 그 결과가 Figure 9에 나타나 있다. Figure 9(a)에서 보는바와 같이 섬유의 이중 구조와 매끈한 표면을 확인할 수 있다. 또한 Figure 9(b)는 그래프트 후의 공중합체 표면을 관찰한 사진으로 그림에서 보는바와 같이 GMA가 그래프트되어 표면이 심하게 변화되었음을 관찰할 수 있었다. Figure 9(c)의 이온교환섬유의 SEM 사진에서 보는바와 같이 섬유의 이중구조를 뚜렷하게 확인할 수 있고 아민화 반응에 의해 섬유 표면에 변화가 생긴 것을 확인할 수 있었다. 또한, 내부 PE쪽보다 표면 PP쪽의 표면에 균열이 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 이로부터 이온교환섬유의 아민기는 섬유표면에 많이 도입되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Figure 9. SEM photos of fibrous ion exchangers. (a) trunk polymer, (b) PE/PP-*g*-GMA, and (c) fibrous ion exchanger.

결론

방사선 동시조사에 의해 PE/PP 복합섬유를 기체로 하여 아민화 반응에 의한 음이온교환섬유를 합성하고 이들의 특성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 공중합체의 그래프트율은 방사선 조사선량이 증가할수록 증가하였으며 단량체와 용매비의 변화와 GMA 단량체 농도가 증가함에 따라 높게 나타났고 단량체/용매=5/5, GMA 농도 50%에서 그래프트율은 365%로 최대값을 나타내었다.

2) 그래프트율은 극성용매를 사용한 경우 약 150%로 비극성 용매를 사용한 경우보다 높게 나타났으며, 단일중합체의 생성을 억제하기 위해 사용한 Mohr's salt의 경우 1.0×10^{-3} M에서 그래프트율은 최대 190%이었고, 0.1 M 황산을 사용한 공중합 반응에서 그래프트율은 185%로 이들을 첨가하지 않은 반응에서보다 그래프트율이 높게 나타났다.

3) 아민화 반응은 아민화제의 종류에 따라 각기 다르게 나타

났으며 메틸아민의 경우 반응성이 가장 좋았으며 에틸트리아민의 반응성이 가장 낮게 나타났다. 또한 그래프트율이 150%에서 아민화율은 최대값을 나타내었다.

4) 이온교환섬유의 팽윤율은 아민화율이 증가할수록 높게 나타났으며, 이온교환용량 역시 같은 경향을 보였다. 한편 비표면적은 그래프트 반응과 아민화 반응이 진행됨에 따라 급격히 감소하는 경향을 보였다.

5) SEM 관찰결과 이온교환섬유에 아민기가 많이 결합되어 있었으며, 이들로부터 섬유표면 관능기의 고관능화가 되었음을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 2005년 중소기업청 지원 기술연구회 사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Chen, L. Yang, M. Wu, Q. Xi, S. He, Y. Li, and Y. C. Nho, *Radi. Phys. and Chem.*, **59**, 313 (2000).
2. El-Sayed A. Hegazy, H. Kamal, N. Maziad, and A. M. Dessouki, *Nucl. Inst. & Methods in Phy. Resea. B*, **151**, 386 (1999).
3. T. Kawai, K. Saito, K. Sugita, T. Kawakami, J. Kanno, A. Katakai, N. Seko, and T. Sugo, *Radiat. Phys. Chem.*, **59**, 405 (2000).
4. S. H. Choi and Y. C. Nho, *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 187 (2000).
5. S. H. Choi and Y. C. Nho, *Radiat. Phys. Chem.*, **58**, 157 (2000).
6. A. C. Patel, R. B. Brahmabhatt, P. V. C. Rao, K. V. Rao, and S. Devi, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2477 (2000).
7. L. Asteimer, H. J. Schenk, E. G. Witte, and K. Schwochau, *Sep. Sci. & Tech.*, **18**, 4 (1983).
8. S. Takanobu, Y. Toshihiko, S. Hiroyuki, and H. Kunio, Korea Patent 10-0363339 (1996).
9. J. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **22**, 47 (1998).
10. N. Kabay, A. Katakai, and T. Sugo, *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 883 (1995).
11. W. C. Fernelius, L. P. Hammett, and H. H. Williams, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, p. 60 (1962).
12. W. Yang and B. Ranby, *Eur. Polym. J.*, **35**, 165 (1996).
13. J. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer*, **21**, 325 (1997).
14. T. S. Hwang, J. H. Lee, and M. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 451 (2001).
15. C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1975.