

일반 논문

방사선 중합에 의한 설폰화 POF-g-Styrene 이온교환 섬유의 합성 및 암모니아 흡착

조인희 · 백기완 · 이창수 · 노영창\* · 윤수경\*\* · 황택성†

충남대학교 바이오응용화학부, \*한국원자력연구소 하나로센터 동위원소 · 방사선응용연구팀, \*\* 한국공학교육인증원 (2006년 6월 26일 접수, 2006년 12월 13일 채택)

Synthesis of Sulfonated POF-g-Styrene Ion Exchange Fibers by Radiation-Induced Polymerization and Properties of Ammonia Adsorption

In Hee Cho, KiWan Baek, Chang Soo Lee, Young Chang Nho\*, Soo Kyung Yoon\*\*, and Taek Sung Hwang†

School of Applied Chemistry and Biological Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*Radioisotopes · Radiation Application Team,

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-606, Korea

\*\* Accreditation Board for Engineering Education of Korea, #15 Korea Technology Center,

701-7 Yeoksan-dong, Gangnam-gu, Seoul 135-080, Korea

(Received June 26, 2006; accepted December 13, 2006)

초록 : 본 연구는 Co60 γ-ray 선원을 이용한 그래프트 공중합 방법으로 설폰형 이온교환 섬유를 합성하였다. 공중합체 합성 시 스티렌 단량체의 농도가 50 v/v%에서 그래프트율이 가장 높게 나타났으며, 총 조사선량이 증가할수록 그래프트율은 증가하였다. 그래프트율과 반응온도가 증가함에 따라 설폰화율은 증가하였으며, 반응시간 20분에서 가장 높았다. 이온교환 섬유의 이온교환 용량과 함수율은 설폰화율이 증가함에 따라 모두 증가하였으며, 각각 최대 4.76 meq/g, 23.5%이었다. 암모니아 흡착량은 이온교환 용량 및 암모니아 농도가 증가함에 따라 증가하였으며, 10 회 이상 반복 사용하더라도 암모니아 흡착량은 변하지 않았다.

Abstract : In this study, the sulfonated ion exchange fiber was synthesized by Co60 γ-ray radiation-induced graft copolymerization. Degree of grafting (DG) increased with increasing the total dose and showed the highest value at 50 v/v% styrene monomer. And also, the degree of sulfonation (DS) increased with increasing the DG and reaction temperature. DS showed the maximum value at 20 min. Ion exchange capacity and swelling ratio of ion exchange fibers increased with increasing the DS and their maximum values were 4.76 meq/g and 23.5%, respectively. Ammonia adsorption increased as increasing the ammonia concentration and ion exchange capacity and remained constant over 10 cycles.

Keywords : γ-ray radiation copolymerization, ion exchange fiber, ion exchange capacity, degree of sulfonation (DS), degree of grafting (DG), ammonia adsorption.

서론

최근 산업의 발달과 자동차의 증가에 의해 배가스로 인한 대기오염이 심각한 실정이다. 따라서 이들 대기오염을 저감하기 위한 공기 정화 시스템의 개발 및 이와 관련된 고성능 소재의 개발이 절실히 필요하다. 현재 사용되고 있는 소재는 주로 대기오염 물질을 제거하기 위한 활성탄,1 제올라이트, 이온교환 수지 등 유, 무기 소재를 성형 또는 필터 형태로 형상화하여 대기 중의 산성가스인 SOx, NOx 및 오존과 같은 단일 또는 혼합 가스를 제거하는데 사용되고 있다. 활성탄, 제올라이트 등은 가격이 저렴하고 제조가 간편하나, 부

피가 크고 단지 물리적 흡착에만 의존하기 때문에 성능이 낮은 단점을 지니고 있다.

따라서 이러한 단점을 개선하기 위하여 최근 들어 이온교환 수지 및 섬유에 대한 관심이 집중되고 있다. 이중 이온교환 수지는 이온교환 용량이 크고 가격이 저렴하나, 비드상으로 장치적용 및 성형성에 문제가 있어 이의 단점을 개선한 이온교환 섬유가 이용되고 있다. 이온교환 섬유는 제조방법이 간단하고 압력손실이 적으며, 여러 형태로 성형이 가능한 장점이 있다. 현재 이온교환 섬유는 방사선 및 전자선 조사법 등에 의해 합성하여 사용하는데 방사선 그래프트 중합은 저온에서 뿐만 아니라 고체 상태에서도 용이하게 화학 반응을 진행시킬 수 있는 특징을 지니고 있어 화학적 방법으로 가꿀 수 없는 고기능성 고분자 재료 및 첨단 소재 개발에 중요한

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

수단이 되고 있으며, 이러한 방법으로 고분자를 개질하여 신물질 또는 고기능성 제품을 생산할 수 있으며, 우라늄이나<sup>2</sup> 중금속 포집,<sup>3,4</sup> 악취가스 흡착 등 환경공해물질을 처리할 수 있는 획기적인 방법으로 평가되고 있다. 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면 Chen 등은<sup>5</sup> PP 필름에 방사선 전조사 방법으로 아크릴아미드와 아크릴산을 그래프트시켜 수화젤 형태의 그래프트 공중합체를 합성하였다. 또한 El-Sayed A. 등은<sup>6</sup> 산업폐수로부터 중금속을 흡착 분리하기 위하여 방사선 중합으로 PE 필름에 아크릴산과 스티렌을 공중합 반응시켜 멤브레인을 제조하였다. 이밖에 많은 연구자들이 전자선 또는 방사선 조사법으로 이온교환 섬유를 합성하였고 그들의 이온 흡착 성능을 시험하였다. 최근 들어 Sugo 등은<sup>7</sup> 섬유 내부와 외부가 각기 다른 PE, PP로 구성된 이중 필라멘트 섬유에 poly(vinyl alcohol) (PVA) 섬유를 혼합한 복합섬유를 이용하여 분리기능성 소재를 제조하고 전기탈염 공정에 적용하였다고 보고하였다. 그러나 이들의 연구는 단지 이중 구조 기체에 PVA를 혼합한 것으로 조사선량이 높아지면 PP와 마찬가지로 기계적 물성이 낮아지는 단점이 있어 그래프트율을 높이는데 한계가 있다.<sup>8</sup>

따라서 본 연구에서는 특정 이온에 대한 선택 흡착 성능을 향상시키기 위하여 co-extrusion에 의한 내부와 표면이 서로 다른 구조를 갖는 PE/PP(POF) 블렌드 섬유기체에 소량의 PET가 혼합되어 있는 기재섬유를 이용하여 방사선 동시조사법으로 그래프트 공중합체를 합성하고 설폰화 반응을 통하여 이온교환 용량이 큰 양이온 교환 섬유를 합성하고 이들의 구조 및 기본 물성을 분석하여 이를 토대로 최적 합성조건을 규명하였다.

## 실 험

**시약 및 재료** 본 연구에서는 방사선원으로 한국 원자력연구소의 Co<sup>60</sup>  $\gamma$ -ray를 이용하였으며, 기재 섬유는 polyolefin(POF)/PET 혼합비가 7 : 3인 혼성섬유를 (주)남양부직포에서 제공 받아 사용하였다. 또한 스티렌 단량체는 순도 99%의 특급시약을 각각 사용하였으며, 메탄올은 석산화학의 1급 시약을 사용하였다. 한편 설폰화 반응시약인 chlorosulfonic acid와 dichloroethane은 Junsei Chemical사 제품의 순도 95, 99% 특급시약을 사용하였다. 기타 반응시약은 1급 시약을 정제 없이 사용하였다.

**그래프트 공중합 반응.** POF 복합 섬유와 스티렌 단량체의 방사선에 의한 공중합체의 합성을 위하여 POF 복합 섬유를 5×5 cm 크기로 절단하고 10~70 v/v% 스티렌/메탄올 혼합용액 50 mL를 100 mL 반응튜브에 넣은 후, 고순도 질소로 치환시킨 다음 밀봉하고 Table 1과 같은 조건하에서 방사선 조사하여 그래프트 공중

합체를 합성하였다. 방사선 조사 후, 그래프트 공중합체를 메탄올로 충분히 세척하고 70 °C 진공오븐에서 24시간 건조 후, 식 (1)을 사용하여 공중합체의 그래프트율을 계산하였다.<sup>9-11</sup>

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

여기서  $W_0$ ,  $W_g$ 는 그래프트 반응 전후 시료의 무게를 나타낸다.

**설폰화 반응.** 400~500% 그래프트된 POF-*g*-styrene 공중합체에 설폰산기를 도입한 양이온교환 섬유를 합성하기 위하여 chlorosulfonic acid로 관능화 반응하였다. 먼저 합성된 POF-*g*-styrene 공중합체의 입체장애를 제거하기 위해 dichloroethane에서 10분간 팽윤하였으며,<sup>12</sup> 100 mL 삼각플라스크에 넣고 5~20 v/v% chlorosulfonic acid/dichloroethane 용액 50 mL를 가한 후 Table 1의 조건하에서 설폰화 반응을 진행하였다. 반응 후 시료를 메탄올과 탈이온수로 여러 번 세척한 후, 70 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 설폰화 POF-*g*-styrene 이온교환 섬유를 합성하였다. 합성된 이온교환 섬유내의 설폰화율은 식 (2)을 사용하여 계산하였다.

$$\text{Degree of Sulfonation (\%)} = \frac{\frac{W_s - W_g}{M_s} \times 100}{\frac{W_g - W_0}{M_m}} \quad (2)$$

여기서  $W_0$ 는 POF의 무게이며  $W_g$ 는 그래프트 공중합체의 무게이고  $W_s$ 는 설폰화 반응 후 섬유의 무게이다. 또한  $M_m$ 은 단량체의 분자량이며,  $M_s$ 는 설폰화제(chlorosulfonic acid)의 분자량을 나타낸다.

**적외선분광분석.** POF 기재와 공중합체 및 이온교환 섬유의 구조 확인을 위해 Shimadzu사의 ATR FTIR spectrometer를 사용하여 파장 범위 4500~500 cm<sup>-1</sup>에서 시료의 주사수 32회, 분해능을 4 cm<sup>-1</sup>로 하여 스펙트럼 분석하였다.

**이온교환 용량 및 함수율 측정.** 합성한 이온교환 섬유의 이온교환능을 측정하기 위해 적정법을 사용하여 섬유의 이온교환 용량을 측정하였다. 건조된 양이온교환 섬유를 1 N HCl 용액으로 세척하고 증류수로 중성이 될 때까지 2차 세척한 후 70 °C 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 건조된 이온교환 섬유 1 g을 정량하여 250 mL 삼각플라스크에 넣고 0.1 N NaOH 표준용액 100 mL를 첨가한 후 실온에서 24시간 교반하여 평형에 도달시켰다. 반응 종료 후 상등액 20 mL를 분취하여 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하였으며, 식 (4)를 사용하여 이온교환 용량을 계산하였다. 한편 POF 이온교환 섬유의 함수율을 측정하기 위하여 1 g의 이온교환 섬유를 메

**Table 1. Synthetic Conditions of Graft Copolymer and Sulfonated POF-*g*-Styrene Ion Exchange Fibers by Co<sup>60</sup>  $\gamma$ -Ray Radiation-Induced Copolymerization**

Total dose (kGy/h)	Graft copolymer		Sulfonated POF- <i>g</i> -styrene ion exchange fibers			
	Solution (v/v%)		Solution (v/v%)		Temperature (°C)	Reaction time (min)
	Styrene monomer	Methanol	Chlorosulfonic acid	Dichloroethane		
1	10	30	5	95	20~60	5~60
2	30	50	10	90		
3	50	70	15	85		
4	70	90	20	80		

스실린더에 넣고 탈이온수에 24시간 침적시킨 후, 식 (3)을 통해 POF 이온교환 섬유의 흡수율을 계산하였다.

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

Ion exchange capacity (meq/g) =

$$\frac{N_{\text{HCl}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000} - \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{sample}}} \times N_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000}}{\text{g of dry sample}} \quad (4)$$

여기서  $W_w$ ,  $W_0$ 는 팽윤 후와 팽윤 전의 섬유 무게를 나타내며,  $V_{\text{HCl}}$ 와  $V_{\text{NaOH}}$ 은 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 부피,  $N_{\text{HCl}}$ 과  $N_{\text{NaOH}}$ 은 노르말 농도, 분모는 건조된 섬유의 무게를 나타낸다.

**BET 표면적 및 인장강도 측정.** POF 기재와 그래프트 공중합체 및 이온교환 섬유의 비표면적 변화를 알아보기 위하여 Micromeritics(USA)사의 BET(ASAP-2010) 측정 장치로 77 K에서 질소 가스로 purge하여 BET 비표면적 및 흡착평균 공극반경을 측정하고 식 (5)로 계산하였다.

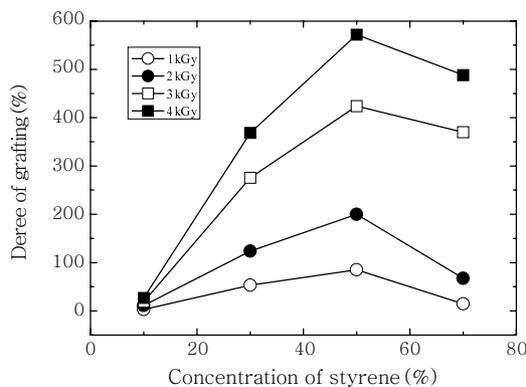
$$\text{Porosity (\%)} = \text{공극 부피/섬유의 부피} \times 100 \quad (5)$$

또한 합성된 이온교환 섬유의 그래프트 및 설폰화 반응에 의한 시료의 기계적 물성 변화를 확인하기 위해 KS K 0860 규격으로 섬유를 절단하여 Instron사의 model 4467으로 섬유의 인장강도를 측정하였다.

**암모니아 흡착 실험.** 암모니아 가스에 대한 흡착 성능 평가는  $N_2$ 와 암모니아 가스를 혼합하여 일정 농도로 희석한 후, Brooks 사의 Mass Flow Controller, 5850E를 사용하여 이온교환 섬유가 충전되어 있는 반응기내로 흘려보내고 반응기를 통과하기 전 암모니아 가스의 농도와 반응기를 통과한 후의 암모니아 가스의 농도 차를 Interscan 사의 21452CE 분석기를 통해 확인하였다.

## 결과 및 토론

**그래프트 공중합 반응.** 방사선 조사법을 이용하여 POF 복합

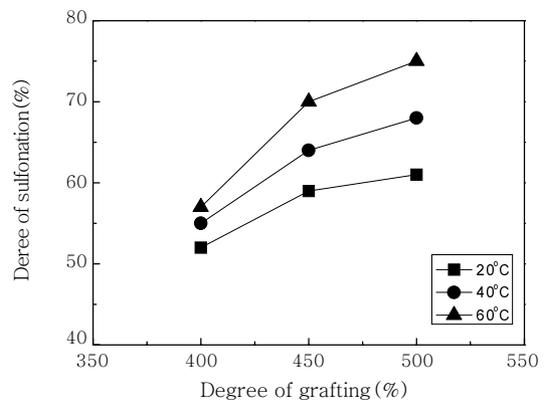


**Figure 1.** Effect of total dose and styrene concentration on the degree of grafting (DG).

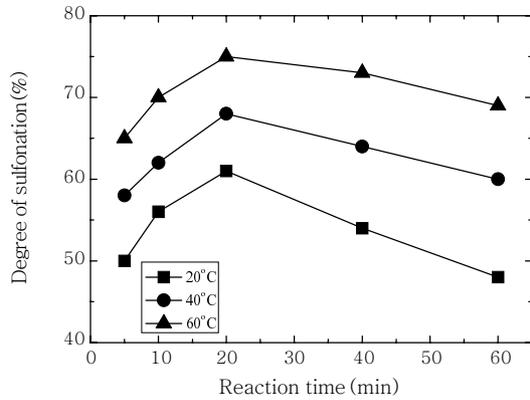
섬유 기재에 스티렌 단량체를 그래프트 반응시켜 공중합체를 합성하였는데 그 결과가 Figure 1에 나타나 있다. Figure 1은 스티렌 단량체의 농도와 그래프트율과의 관계를 나타낸 것으로 Figure 1에서 보는 바와 같이 스티렌 단량체의 농도가 50 v/v%에서 그래프트율이 가장 높게 나타났으며, 조사선량이 증가할수록 그래프트율 또한 증가하였다. 이는 방사선 조사량이 증가함에 따라 POF 기재 섬유 표면에 활성화된 라디칼의 양이 증가하면서 반응성이 증가하기 때문으로 사료된다.<sup>14</sup> 이렇게 그래프트율이 단량체의 농도가 50 v/v% 일 때 가장 높게 나타나는 이유는 단량체의 농도가 증가함에 따라 단일중합체의 생성량이 증가하고 반응계내의 단량체 농도가 높아짐에 따라 점도가 증가하여 Trommsdorff effect가 일어나기 때문으로 판단되었으며,<sup>15</sup> 단량체의 농도가 50 v/v% 이상에서는 앞에서 설명한 바와 같이 활성화된 단량체간의 반응에 의한 단일중합체의 생성량이 증가하기 때문에 그래프트율이 감소하는 것으로 사료되었다.

**설폰화 반응.** POF-g-styrene 공중합체의 설폰화 반응을 통한 이온교환 섬유를 Table 1과 같은 조건하에서 합성하고 400~500% 그래프트된 POF-g-styrene 공중합체를 이용하여 설폰화제의 농도 10%와 반응 시간을 20분으로 고정하여 설폰화 반응을 하였을 때, 그래프트율에 따른 설폰화율과의 관계를 도시하였는데 그 결과가 Figure 2에 나타나 있다. Figure 2에서 보는 바와 같이 설폰화율은 그래프트율이 증가함에 따라 증가하였으며, 설폰화 반응온도가 증가함에 따라 설폰화율이 높게 나타나는 경향을 보였다. 이렇게 그래프트율이 증가함에 따라 설폰화율이 증가하는 이유는 그래프트율이 증가함에 따라 섬유 내에 스티렌 단량체의 벤젠고리가 증가하여 설폰산기의 핵치환 반응성 또한 증가하기 때문이며, 반응온도의 증가에 따른 설폰화율이 증가하는 이유는 반응계 내에서 설폰화제의 활동도가 높아 반응성이 증가하기 때문으로 사료되었다.

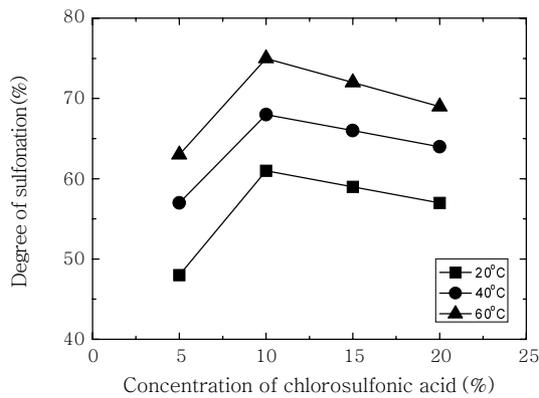
한편, Figure 3은 500% 그래프트된 POF-g-styrene 공중합체와 설폰화제의 농도가 10%일 때, 설폰화 반응시간에 따른 설폰화율의 관계를 나타낸 그래프로 Figure 3에서 보는 바와 같이 설폰화율은 반응시간 20분까지 증가하였으며, 그 이후에서는 감소하였고, 또한 설폰화 반응온도가 증가함에 따라 같은 반응시간에서 설폰화율이 높게 나타나는 경향을 보였다. 이렇게 반응시간과 온도가



**Figure 2.** Effect of temperature and DG on the degree of sulfonation (DS).



**Figure 3.** Effect of reaction time on the degree of sulfonation (DS).



**Figure 4.** Effect of chlorosulfonic acid concentration on the degree of sulfonation (DS).

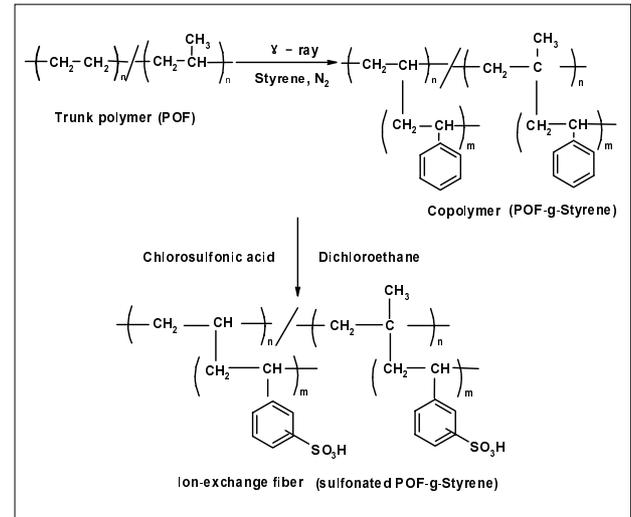
증가함에 따라 설펜화율이 20분에서 가장 높게 나타나는 이유는 chlorosulfonic acid가 POF-*g*-styrene 공중합체 내의 벤젠고리의 수소와 치환 반응 시 한정반응물로 작용하기 때문이며, 그 이후 반응시간이 길어짐에 따라 설펜화율이 감소하는 이유는 벤젠고리에 치환된 설펜산기가 해리반응을 하여 사슬이 탈리되기 때문으로 사료되었다. 따라서 이러한 결과로부터 최적 설펜화 반응시간은 20분임을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 500% 그래프트된 POF-*g*-styrene 공중합체와 반응시간을 20분으로 고정하였을 때, 설펜화제 농도에 따른 설펜화율의 관계를 나타낸 그래프이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 설펜화제인 chlorosulfonic acid의 농도가 증가함에 따라 설펜화율은 설펜화제의 농도가 10%에서 가장 높은 값을 나타내었으며, 그 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 설펜화제의 농도가 10%에서 최대값을 보이는 이유는 설펜화제와 공중합체내 벤젠고리의 치환반응이 원활하게 이루어지기 때문이며, 그 이상의 농도에서는 chlorosulfonic acid의 농도가 높아 과잉반응물로 작용하여 오히려 부반응이 일어나 설펜화율이 감소하는 것으로 사료되었다.

**함수율 및 이온교환 용량.** 설펜화 POF-*g*-styrene 이온교환 섬유의 함수율과 이온교환 용량을 측정하였는데 그 결과가 Table 2에 나타나 있다. Table 2는 설펜화율과 이온교환 용량 및 함수율의 관계를 나타낸 것으로 POF 기재 섬유의 함수율은 7.32%인 것

**Table 2.** Swelling Ratio and Ion Exchange Capacity (IEC) of Sulfonated POF-*g*-Styrene Ion Exchange Fibers

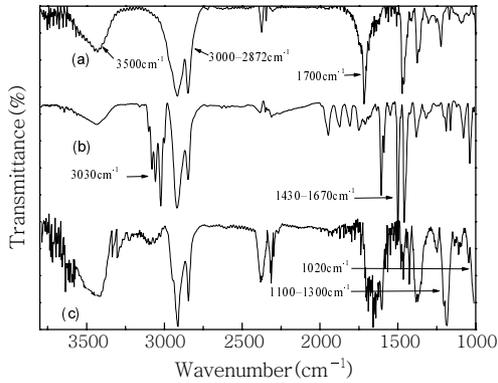
Degree of sulfonation (%)	Ion exchange capacity (meq/g)	Swelling ratio (%)
48	3.57	14.9
57	3.96	16.0
61	4.12	17.9
70	4.32	20.5
73	4.65	21.3
75	4.76	23.5



**Figure 5.** Synthesis mechanism of sulfonated POF-*g*-styrene ion exchange fibers.

로 나타난 반면, 이온교환 섬유의 경우에는 Table 2에서 보는 바와 같이 설펜화율이 증가함에 따라 이온교환 용량과 함수율은 모두 증가하였으며, 이온교환 용량은 최대 4.76 meq/g으로 기타 단일기재를 이용하여 합성한 양이온교환 섬유의 경우에서 보다 매우 높게 나타났다.<sup>16</sup> 또한 함수율 역시 최대 23.5%로 높게 나타났다. 이렇게 이온교환 용량이 단일섬유 기재를 사용한 이온교환 섬유보다 높게 나타나는 이유는 Figure 5의 반응 메커니즘에서 보는 바와 같이 그래프트 공중합 반응단계에서 POF 섬유의 내부(PP core 부분)와 외부(PE shell 부분)에 스티렌 단량체가 그래프트 공중합되어 도입된 벤젠고리의 양이 상당 수 증가하기 때문이며, 그로 인한 설펜화율 및 이온교환 용량 또한 증가하는 것으로 사료되고 설펜화율이 증가함에 따라 함수율이 증가하는 이유는 도입된 설펜산기가 친수성으로 이들 관능기에 의해 높게 나타나는 것으로 사료되었다.

**FTIR 스펙트럼 분석.** Figure 6은 설펜화 POF-*g*-styrene 이온교환 섬유의 구조를 확인하기 위하여 ATR FTIR 스펙트럼을 분석한 결과이다. Figure 6(a)는 POF 기재의 스펙트럼으로써 Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 3500 cm<sup>-1</sup> 부근에서 OH 피크와 3000~2872 cm<sup>-1</sup>에서 C-H에 의한 신축진동 피크가 나타나 있으며, 1700 cm<sup>-1</sup> 부근의 C=O 및 1435 cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>2</sub>의 rocking deformation과 1383 cm<sup>-1</sup>에서 PP의 특성피크가 나타나는 것으로 보아 PE/PP 복합섬유의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 Figure



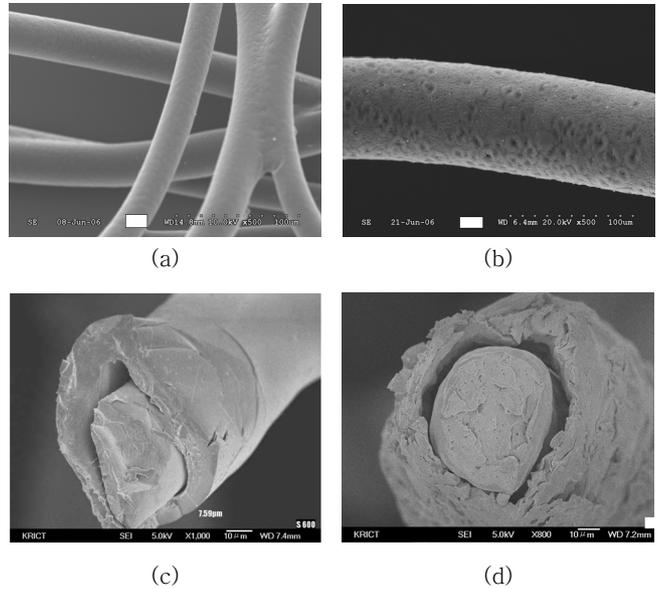
**Figure 6.** ATR FTIR spectra of (a) POF, (b) POF-g-styrene, and (c) sulfonated POF-g-styrene ion exchange fibers.

**Table 3. BET Surface Area, Average Pore Diameter, Porosity, and Tensile Strength of Sulfonated Ion Exchange Fiber**

Type	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Average pore diameter (nm)	Porosity (%)	Tensile strength (kgf/mm <sup>2</sup> )
POF	97.3	377.4	80.3	0.98
POF-g-styrene	60.4	189.9	72.6	0.46
Sulfonated POF-g-styrene	55.3	162.4	71.5	0.20

6(b)는 POF-g-styrene 공중합체의 FTIR 스펙트럼으로 공중합 반응이 진행됨에 따라 POF 기재에서 볼 수 없었던 방향족 C-H 신축진동 피크가 3030cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 C=C 이중결합 특성 피크가 1430~1670 cm<sup>-1</sup>부근에서 나타나는 것으로 보아 공중합체가 합성되었음을 알 수 있다. 또한 Figure 6(c)는 설폰화 반응시킨 이온교환체의 FTIR 스펙트럼으로 Figure 6(c)에서 보는 바와 같이 3500 cm<sup>-1</sup> 부근에서 OH 특성피크와 1100~1300 cm<sup>-1</sup>과 1020 cm<sup>-1</sup>부근에서 SO<sub>3</sub>H의 특성피크가 새로이 나타나는 것으로 보아 설폰화 이온교환 섬유가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

**BET 표면적 및 인장강도 측정.** 방사선 조사에 의한 그래프트 공중합 반응과 설폰화 반응에 의한 이온교환 섬유의 합성 시 반응에 따른 이온교환 섬유의 비표면적 변화를 알아보기 위하여 BET 표면적을 측정하였는데 그 결과가 Table 3에 나타나 있다. Table 3은 기재와 그래프트 공중합체 및 이온교환 섬유의 비표면적과 평균 기공크기 및 공극률을 나타낸 것으로 이를 통해 합성된 이온교환 섬유의 반응경로가 섬유의 표면에서 뿐만 아니라, 내부에서도 반응이 진행되는 것을 정량적인 데이터로써 확인할 수 있다. Table 3에서와 같이 공중합 반응과 설폰화 반응이 진행됨에 따라 비표면적, 기공크기 및 공극률 모두 감소하는 경향을 보였는데 이는 그래프트 반응 및 관능화 반응이 진행됨에 따라 스티렌 단량체가 결합하여 분기가 형성됨에 따라 공중합체의 mobility가 감소하기 때문이며, 설폰산기가 도입됨에 따라 상호 인력에 의한 분자간 거리가 compact 해지기 때문으로 사료되었다. 또한 본 논문의 메카니즘에서 보는 바와 같이 투과력이 우수한 방사선 조사를 통해 섬유의 외·내부에 각각 라디칼을 형성하기 때문에 기공을 통해서 반응이 진행됨으로 분자간 결합이 근접해서 평균 기공크기가 감소하는 것으로 사료되며, 합성된 공중합체 및 이온교환 섬유의 인장강도를 측정

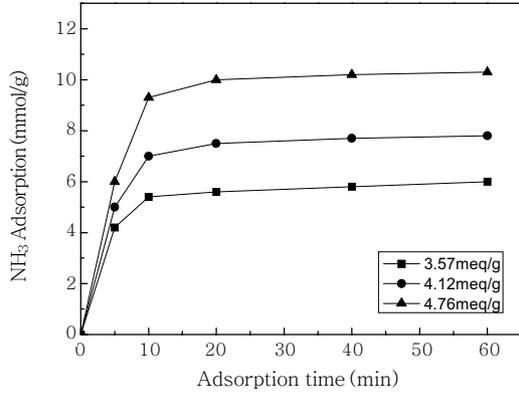


**Figure 7.** SEM photographs of (a) POF, (b) POF-g-styrene, and (c), (d) sulfonated POF-g-styrene cross section.

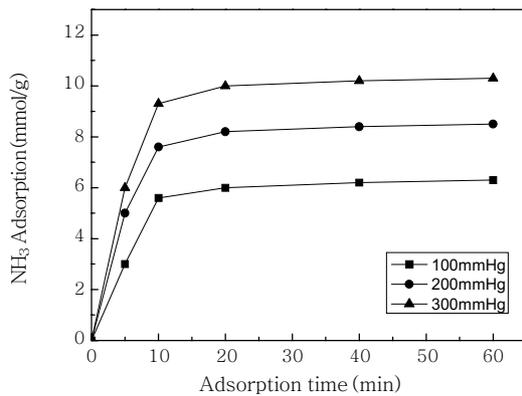
한 결과 POF 기재 섬유의 인장강도는 0.98 kgf/mm<sup>2</sup>인 것으로 나타났으며, 스티렌 공중합체 및 이온교환 섬유의 경우에는 0.46, 0.20 kgf/mm<sup>2</sup>으로 나타났다.

**SEM 관찰.** POF 섬유의 공중합 및 설폰화 반응에 따른 모폴로지 변화를 확인하기 위한 전자현미경(SEM) 사진으로 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다. Figure 7(a)와 (b)는 동일 배율에서 POF 기재 섬유와 합성된 이온교환 섬유의 그래프트율에 따른 섬유의 두께 변화 및 표면을 SEM 사진을 통해 관찰한 그림이다. Figure 7(b)는 100% 그래프트된 섬유를 이용하여 합성한 설폰화 이온교환 섬유이며, 기재 섬유와 비교하여 그래프트 반응 및 설폰화 반응이 진행됨에 따라 섬유의 두께가 굵어지는 것을 확인할 수 있었고 섬유의 표면에서도 좁쌀모양의 무늬가 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 Figure 7(c), (d)는 이온교환 섬유의 SEM 단면 사진으로써 각각 61, 75% 설폰화율을 가진 이온교환 섬유를 사용하여 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 내부와 외부구조가 다른 형태로 구성되어 있는 것을 관찰할 수 있었으며, 이로부터 본 연구에 사용한 POF 섬유가 PE와 PP가 혼재되어 있는 복합섬유임을 확인할 수 있었다. 또한 공중합 반응 및 설폰화 반응이 진행됨에 따라 섬유 표면 및 내부에 crack이 다수 발생하는 것을 관찰할 수 있었다.

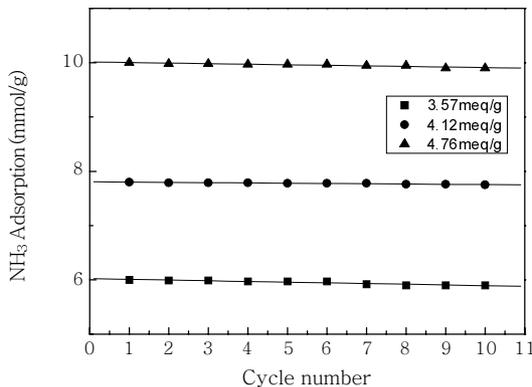
**암모니아 흡착실험.** 설폰화 POF-g-styrene 복합 이온교환 섬유의 암모니아에 대한 흡착성능을 관찰하기 위하여 흡착실험을 진행하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다. Figure 8은 500% 그래프트율을 갖는 공중합체로 합성한 이온교환 섬유의 설폰화율이 48, 61, 75%인 이온교환 섬유를 사용하여 암모니아 가스 압력이 300 mmHg에서 암모니아 흡착 실험하였을 때 이온교환 섬유의 이온교환 용량에 따른 암모니아의 흡착량과의 관계를 나타낸 그래프이며, Figure 8에서 보는 바와 같이 이온교환 용량이 증가함에 따라 설폰화 POF-g-styrene 복합 이온교환 섬유의 암모니아 흡착량이 약 10분까지 급격히 증가하였으며, 그 이상에서는 흡착량



**Figure 8.** Effect of ion exchange capacity (IEC) on the ammonia adsorption of sulfonated POF-*g*-styrene ion exchange fibers.



**Figure 9.** Effect of ammonia concentration on the ammonia adsorption of sulfonated POF-*g*-styrene ion exchange fibers.



**Figure 10.** Plot of ammonia adsorption of sulfonated POF-*g*-styrene ion exchange fibers and adsorption-desorption cycling numbers in various of ion exchange capacity.

의 변화가 거의 관찰되지 않았다. 이는 Nho의 연구결과와 동일한 경향이며,<sup>12</sup> 단일 폴리프로필렌을 사용한 경우보다<sup>17</sup> 이온교환 용량이 큰 설폰화된 POF-*g*-styrene 이온교환 섬유를 사용하였을 경우 암모니아 흡착량이 현저히 증가한 것을 관찰할 수 있었다. 한편 Figure 9는 4.76 meq/g으로 설폰화된 POF-*g*-styrene 이온교환 섬유를 이용하여 암모니아의 농도변화에 따른 암모니아

흡착량과의 관계를 나타낸 그래프로 그림에서 보는 바와 같이 암모니아의 농도가 증가함에 따라 흡착량 또한 10분 내에 빠르게 흡착 평형을 이루었다. 이렇게 흡착이 빠르게 진행되는 이유는 암모니아의 농도가 증가함에 따라 이온교환 섬유의 설폰산기와 이온교환 반응이 빠르게 진행되어 흡착 평형에 도달되기 때문으로 사료되었다.

또한 암모니아 흡착 실험이 종료된 시료를 재생실험<sup>13</sup> 결과 Figure 10과 같이 나타났으며, 흡·탈착 횟수에 따른 암모니아의 흡착량을 나타낸 것으로 암모니아 흡착량은 흡·탈착 횟수가 10회 이상 반복되어도 큰 변화가 없는 것으로 보아 본 연구에서 합성한 이온교환 섬유의 내구성이 우수한 것으로 판단되었다.

## 결론

Co<sup>60</sup>  $\gamma$ -ray 선원을 이용한 POF 이온교환 섬유를 합성하고 암모니아에 대한 흡착특성을 시험한 결과를 요약하면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1) 공중합체 합성 시 스티렌 단량체의 농도가 50 v/v%에서 그래프트율이 가장 높게 나타났으며, 조사선량이 증가할수록 그래프트율은 증가하였다.

2) 설폰화율은 그래프트율이 증가함에 따라 증가하였으며, 반응온도가 증가함에 따라 설폰화율이 높게 나타났다. 또한 설폰화율은 반응시간 20분까지 증가하였고 그 이후에서는 감소하였으며, 반응온도가 증가함에 따라 같은 반응시간에서 설폰화율이 높게 나타났다.

3) 합성된 이온교환 섬유의 이온교환 용량과 함수율은 설폰화율이 증가함에 따라 모두 증가하였으며, 이온교환 용량은 최대 4.76 meq/g으로 단일섬유 기재를 사용한 이온교환 섬유보다 높게 나타났다. 또한 함수율은 최대 23.5%로 높게 나타났다.

4) 공중합 반응과 설폰화 반응이 진행됨에 따라 비표면적, 기공 크기 및 공극률 모두 감소하였다.

5) 흡착시간이 증가함에 따라 POF-*g*-styrene 이온교환 섬유의 암모니아 흡착량은 약 10분까지 급격히 증가하였으며, 그 이상에서는 흡착평형에 도달하였다. 또한 이온교환 용량이 높을수록 흡착량은 증가하였으며, 암모니아의 농도가 증가함에 따라 흡착과 시간 역시 빠르게 나타났다.

**감사의 글 :** 본 연구는 2005년 중소기업 기술연구회 사업에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. 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*, 165~168, April 21~22 (1992).
2. T. Hori, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *Chem. Soc. Japan*, **12**, 1792 (1986).
3. S. Tsuneda, K. Saito, and S. Furusaki, *J. Membrane Sci.*, **58**, 221 (1991).
4. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Polym.*

- Sci.*, **30**, 1219 (1992).
5. J. Chen, L. Yang, M. Wu, Q. Xi, S. He, Y. Li, and Y. C. Nho, *Radi. Phys. Chem.*, **59**, 313 (2000).
  6. El-Sayed A. Hegazy, H. Kamal, N. Maziad, and A. M. Dessouki, *Nucl. Inst. & Methods in Phy. Resea. B*, **151**, 386 (1999).
  7. T. Sugo and K. Saito, *Membrane*, **71**, 58 (1990).
  8. I. H. Cho, N. S. Kwak, P. H. Kang, Y. C. Nho, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **30**, 217 (2006).
  9. M. Ulbricht, *React. Funct. Polym.*, **31**, 165 (1996).
  10. H. Ma, R. H. Davis, and C. N. Bowman, *Polymer*, **42**, 8333 (2001).
  11. H. Borcherdig, H. G. Hiche, D. Jorcke, and M. Ulbricht, *Desalination*, **149**, 297 (2002).
  12. J. S. Park, and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **22**, 47 (1998).
  13. C. K. Na, H. J. Park, and S. Y. Kim, *J. Korean Society of Waste Management*, **19**, 883 (2002).
  14. T. S. Hwang, J. H. Lee, and M. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 451 (2001).
  15. E. Trommsdorff, H. Kohle, and P. Lagally, *Macromol. Chem.*, **1**, 169 (1948).
  16. J. B. Kim, J. H. Song, K. H. Yeon, and S. H. Moon, *Proceedings of KSEE, KAIST*, p.1481, May 1-3 (2003).
  17. J. S. Park, Y. C. Nho, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **21**, 701 (1997).