

## 폴리프로필렌 부직포에 아크릴산의 그라프트 반응 및 암모니아 흡착 거동

박 종 신·노 영 창<sup>†</sup>

한국원자력연구소, 방사선가공기술개발

(1996년 10월 21일 접수)

### Radiation-Induced Grafting of Acrylic Acid onto Polypropylene Fabric and Its Ammonia Adsorption Behavior

Jong Shin Park and Young Chang Nho<sup>†</sup>

Radiation Processing Project, Korea Atomic Energy Research Institute

P.O.Box 105, Yusong, Taejon 305-606, Korea

(Received October 21, 1996)

**요약:** 방사선 조사법을 이용하여 아크릴산을 폴리프로필렌 부직포에 그라프트 반응시켜 이 시료의 암모니아 가스 흡착능 및 재생 효율에 대하여 검토하였다. 전조사한 폴리프로필렌에 대한 아크릴산의 그라프트 반응은 아크릴산의 농도가 크고 반응온도가 높을수록 그라프트율이 향상하였다. 또한 금속염만을 첨가할 경우 그라프트율은 현저하게 감소하였으나 금속염과 황산을 동시에 첨가하면 아크릴산의 농도가 낮은 경우에도 매우 높은 그라프트율을 얻을 수 있었다. 아크릴산이 그라프트된 폴리프로필렌 부직포의 암모니아 가스 흡착량을 측정한 결과 그라프트율이 높을수록 흡착량은 증가하였으며, 그라프트율이 186.2%인 시료는 기존 흡착제인 활성탄이나 실리카겔보다 우수한  $7.65 \times 10^{-3}$  mol/g 정도의 암모니아 흡착능을 가졌다. 또한 이들의 화학흡착량은 그라프트율에 관계없이 아크릴산의 양에 대하여 0.72/1.00의 일정한 몰분율로 나타났으며, 이 시료는 10회 이상 흡착능의 변화없이 재생가능한 흡착제임을 알 수 있었다.

**ABSTRACT:** An attempt was made to synthesize adsorbents by grafting acrylic acid on polypropylene fabric using  $\gamma$ -ray preirradiation grafting technique, and the adsorption capacity of ammonia and regeneration efficiency of the adsorbent were examined. The addition of cationic salt and sulfuric acid in acrylic acid led to an enhancement effect on the radiation grafting although the acrylic acid concentration was low. The amount of ammonia gas adsorbed by the acrylic acid-grafted polypropylene fabric (AAc-g-PP) was dependent on the grafting content of the acrylic acid in polypropylene, the adsorption capacity of ammonia gas by the AAc-g-PP with graft content of 186.2% was  $7.65 \times 10^{-3}$  mol/g, which is much higher than that of activated carbon or silica gel. The mole ratio between chemically adsorbed ammonia gas and acrylic acid content of the AAc-g-PP was 0.72/1.00 regardless of the grafting yield. The adsorption capacity of AAc-g-PP was not varied even after more than 10 times of regeneration.

**Keywords:** radiation graft, preirradiation, acrylic acid, polypropylene fabric, adsorption capacity.

## 서 론

고분자 산업에서의 방사선 이용기술은 고분자 재료를 저온에서 뿐만 아니라 고체상태에서도 용이하게 화학반응을 일으키게 할 수 있는 특징을 지니고 있기 때문에 화학적 방법으로 가공할 수 없는 고기능성 고분자 재료나 첨단소재 개발에 중요한 수단이 되고 있으며, 신물질 또는 고기능성 제품을 생산할 수 있게 함으로써 신상품의 개발 및 제품의 고급화와 더불어 세계적으로 심각해지고 있는 환경문제에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데 우리나라<sup>1</sup> 중금속 포집,<sup>2,3</sup> 악취가스 흡착 등 환경공해물질을 처리할 수 있는 유효한 방법으로 평가되고 있다.

방사선 그래프트 방법은 크게 전조사법과<sup>4-6</sup> 동시조사법으로<sup>7-10</sup> 나눌 수 있으며, 이들은 각각 다른 특징을 갖고 있다. 전조사법은 고분자 재료를 먼저 조사하여 라디칼을 생성시킨 다음 단량체와 접촉시켜 그래프트 반응을 진행시키기 때문에 단일중합체 생성이 적은 반면 조사량이 많아야 하는 단점이 있다. 반면 동시조사법은 단량체와 고분자 재료를 동시에 방사선에 조사시켜 그래프트시키기 때문에 조사량은 적어도 되지만 단량체 역시 라디칼이 생성되어 단일중합체가 많이 생성되는 단점이 있다.

동시조사법에서는 고분자의 자유라디칼 수율이 단량체의 수율보다 클 때 높은 그래프트율을 기대할 수 있다. 하지만 아크릴산이나 아크릴레이트 등의 단량체들은 라디칼 수율이 비교적 높은 것으로 알려져 있기 때문에 동시조사법에 의한 그래프트 반응은 매우 어렵다.

오래 전부터 사용되고 있는 일반적인 탈취제로서는 활성탄이나 제올라이트 등의 무기물이 주류이지만 암모니아 가스, 황화수소, 질소산화물 등의 유해가스에 대한 흡착능력은 극히 낮을 뿐만 아니라, 이들 종래의 흡착제는 입상이기 때문에 성형가공면에서 한계가 있다. 그러나 방사선 그래프트 중합법을 이용하여 흡착표면적이 큰 필터 등으로 가공이 용이한 기존의 섬유재료, 즉 고분자막, 직포, 부직포, 또는 합성지 등 기존 소재의 특성을 손상하지 않고 이온이나 탈취성분의 흡착기능을 도입하면 고기능성 탈취성능을 지닌 탈취재료를 제조할 수 있다.

섬유상 흡착제의 합성은 섬유소재에 우선 방사선을

조사하고 흡착능을 갖고 있는 아크릴산을 그래프트하든가 또는 스티렌이나 크로로메틸스티렌 등의 단량체와 접촉시킨 다음 그래프트 측쇄에 관능기를 도입하는 방법이 있다.

취기성분으로서 공기 중에 있는 분자는 그 성질에 의해서 염기성, 중성, 산성으로 나뉘어진다. 유해가스 성분을 화학결합으로 흡착 제거하기 위해서 사용되는 이온교환체는 유해가스 성질에 따라 각각 다르다. 염기성 취기성분에 대해서는 양이온 교환체, 산성가스 성분에 대해서는 음이온 교환체가 각각 유효하다. 한편 유해가스가 단독으로 존재하는 것은 드물기 때문에 혼합가스 중에서 선택적으로 흡착하든가 타 성분에 의한 방해받지 않는 흡착제일 필요가 있다.

염기성 가스의 대규모 발생원은 축산농업, 사료, 비료제조공장, 식품제조공장, 하수처리, 분뇨처리 시설 등이 있으며, 이동발생원으로는 자동차 등이 있다. 또 소규모이지만 가정의 화장실, 냉장고, 부엌, 중증의 신체장애자, 체취 등이 있다. 이들 냄새성분 중 염기성 성분으로 분류되는 가스는 암모니아와 트리메틸아민이다. 이들 성분은 양이온 교환성 흡착제에 의해서 처리될 수 있다.

본 연구에서는 전조사법에 의한 아크릴산의 폴리프로필렌 부직포에 대한 그래프트 반응과 이 시료들의 암모니아 가스 흡착능력 및 재생률에 대하여 고찰하였다.

## 실 험

시료 및 시약. 기재로는 전방산업(주)에서 생산되는 중량 140 g/m<sup>2</sup>, 두께 1 mm의 백필터용 폴리프로필렌(PP) 부직포를 사용하였고, 단량체인 아크릴산(AAc)은 Junsei Chemical사 제품, 금속염 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O은 Wako Pure Chemical사 제품, 그리고 황산은 Merck사 제품을 사용하였다. 그 밖의 시약은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

방사선 조사에 의한 그래프트. 폴리프로필렌 부직포를 공기 중에서 한국원자력연구소의 50 kCi Co-60선원을 사용하여 총선량 40 kGy로  $\gamma$ 선 조사시켰다. 그리고 증류수에 아크릴산을 부피 퍼센트별로 혼합하여 유리 앰플에 주입하고 전조사한 폴리프로필렌

부직포를 넣었다. 질소가스를 이용하여 20분 동안 퍼징시킨 다음 60 °C 항온조에서 3시간 동안 그래프트 반응시켰다. 또한 금속염과 산의 첨가효과를 알아보기 위하여 같은 조건에서 그래프트 반응용액에  $2.5 \times 10^{-3}$  M의  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  및 0.2 M의 황산을 첨가하고 동일한 방법으로 그래프트 반응을 진행하였다. 그래프트 반응이 끝나면 앰플에서 폴리프로필렌 부직포를 꺼낸 다음 60 °C의 순수한 물로 단일중합체를 제거하였다. 그리고 무게 감소가 없을 때까지 60 °C 이하에서 감압건조한 다음 처음 시료무게에 대한 그래프트 중합 후의 무게차로 아래와 같이 그래프트율을 계산하였다.

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

여기에서  $W_g$ 와  $W_o$ 는 각각 그래프트 폴리프로필렌 부직포와 그래프트 반응 전의 순수 폴리프로필렌 부직포의 무게를 나타낸다.

**AAC-g-PP의 암모니아 흡착.** 아크릴산이 그래프트된 폴리프로필렌 부직포(AAC-g-PP)에 대한 암모니아 가스의 정적인 흡착시험은 Fig. 1에 도시한 BET 표면적 측정장치를 사용하여 암모니아 가스농도 200 mmHg, 절대온도 292 K에서 측정하였다. 암모니아는 고순도 가스를 사용하였으며 건조한 흡착용 시료의 무게를 측정 후 시간에 따른 흡착량을 측정하기 위하여 진공배기, 흡착의 조작을 반복하였다.

**AAC-g-PP의 재생.** 암모니아 가스 흡착실험이 끝난 AAC-g-PP 시료 중에서 흡착된 암모니아를 제거하여 흡착 전의 산의 형태로 재생하기 위하여 0.1 N HCl에 3시간 동안 침지시켰다. 반응이 끝난 시료는 증류수로 중성이 될 때까지 세척하여 건조시킨 다음 무게를 측정하고 암모니아 가스 흡착실험을 하였다. 위와 같은 재생실험은 10회까지 반복하여 재생 전의 결과와 비교하였다.

### 결과 및 고찰

**아크릴산의 그래프트 반응.** 총선량 40 kGy로 전조사한 폴리프로필렌 부직포를 40, 50, 60, 70 °C의 각

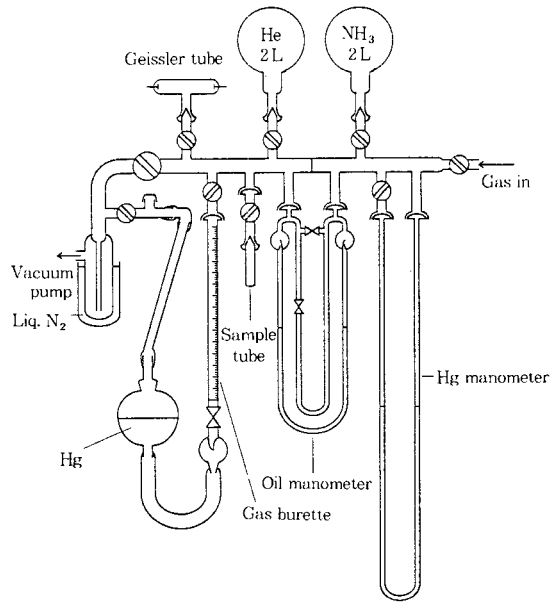


Figure 1. Apparatus for gas adsorption.

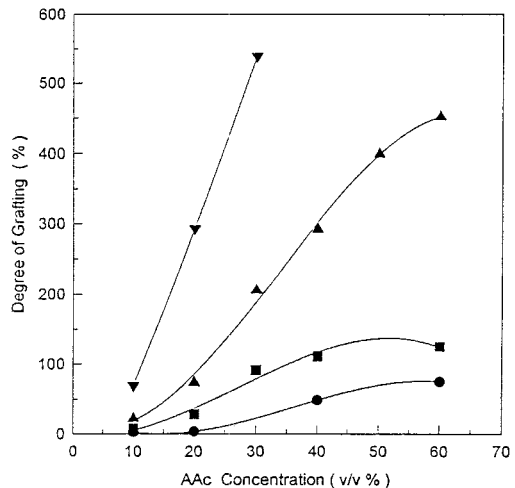


Figure 2. Effect of reaction temperature on the grafting of AAC onto 40 kGy irradiated PP fabric in water for 3 hours. Reaction temperature: (●) 40 °C, (■) 50 °C, (▲) 60 °C, and (▼) 70 °C.

각 다른 반응온도에서 3시간 동안 그래프트 반응시켜 아크릴산의 농도에 대한 그래프트율을 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 반응온도가 높아지면 그래프트율은 높게 나타났으며, 또한 아크릴산의 농도가 높

올수록 그래프트율도 증가하였다. 그러나 70 °C의 반응온도에서 아크릴산의 농도가 40% 이상이 되면 제거할 수 없을 정도로 많은 단일중합체가 생성되었다.

전조사법에서도 고분자 라디칼의 연쇄이동 또는 hydroperoxide의 분해로 생성된 hydroxyl 라디칼 ( $\cdot\text{OH}$ )은 단량체를 개시하여 단일중합체의 생성을 가능하게 한다. 이때 금속염  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 을 사용하면 반응식 (2)에서와 같이 hydroxyl 라디칼을 hydroxide 이온으로 변화시킬 수 있기 때문에 단일중합체의 생성을 효과적으로 억제할 수 있다.

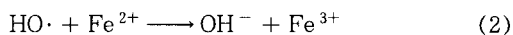
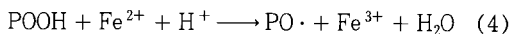


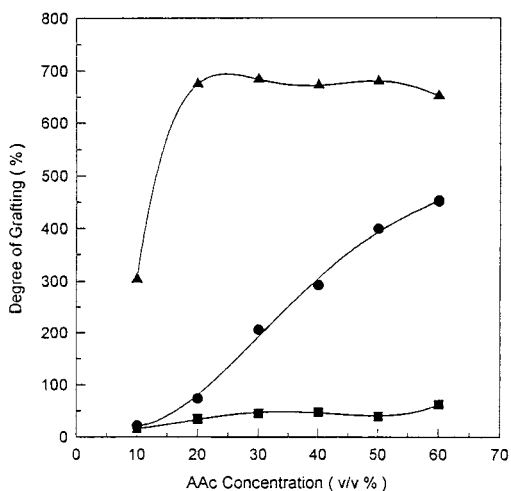
Fig. 3은 아크릴산의 폴리프로필렌 부직포에 그래프트 반응시 금속염 및 산의 첨가효과를 알아보기 위하여 반응온도를 60 °C로 고정하고 3시간 동안 그래프트 반응시켜 아크릴산의 농도에 대한 그래프트율을 비교한 그림이다.  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 의  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 을 그래프트 용액에 첨가하면 모든 아크릴산의 농도에서 그래프트율은 현저하게 감소하였다. 이것은 금속이온  $\text{Fe}^{2+}$ 가 첨가됨으로써 단일중합체의 생성을 억제시키는 동시에 반응식 (3)과 같이 성장되고 있는 고분자 라디칼을 소멸시키기 때문이다.



한편  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 의  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 0.2 M의  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 동시에 첨가하면 그래프트율은 크게 향상되었으며 저농도의 아크릴산에서도 그래프트율은 높게 나타났다. 산이 존재함으로써 hydroperoxide가 분해될 때 반응식 (4)에서와 같이 산화·환원반응을 촉진시켜 같은 수의  $\text{PO}\cdot$  라디칼 생성을 유도하여 이것이 모두 그래프트 반응에 이용되기 때문이다.



결국 금속염과 산이 동시에 존재하면 금속염의 영향으로 반응식 (2)와 같은 효과로 인하여 단일중합체의 생성이 억제될 뿐만 아니라 산의 영향으로 반응식 (3)으로부터 생성된 hydroxide 이온이 소멸되기 때문에 그래프트 성장반응은 종결되지 않고 계속 진



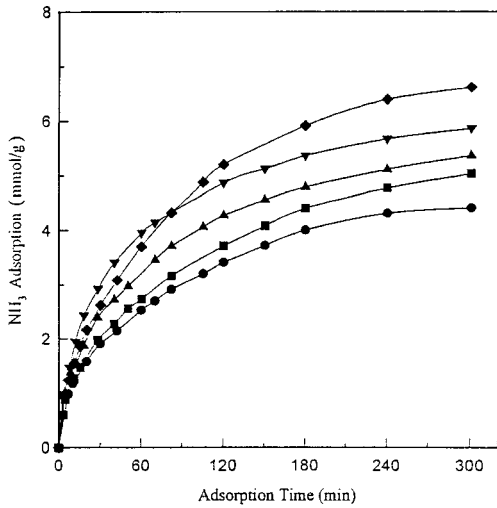
**Figure 3.** Effect of additives on the grafting of AAc onto 40 kGy irradiated PP fabric in water at 60 °C for 3 hr. (●) no additive, (■)  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M FeSO}_4$ , and (▲)  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M FeSO}_4$  and 0.2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

행된다.

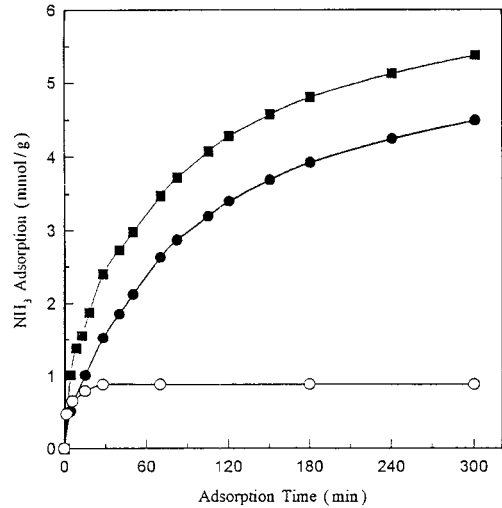
**암모니아 흡착.** 아크릴산이 그래프트된 폴리프로필렌 부직포 (AAc-g-PP)에 대하여 양이온 교환성 흡착제로서의 능력을 알아보기 위하여 Fig. 1과 같은 BET 표면적 측정장치를 이용하여 일정온도에서 암모니아 가스 흡착반응에 대하여 고찰하였으며, 이 시료들의 재생 가능 여부를 확인하였다.

암모니아 가스 압력이 200 mmHg에서 그래프트율이 다른 AAc-g-PP의 암모니아 가스 흡착량을 Fig. 4에 나타내었다. 그래프트율이 증가할수록 흡착량은 크게 나타났으며 모든 경우에 초기 약 30분까지의 흡착속도는 매우 빨랐으나 그 이후의 흡착속도는 점점 느려졌다. 또한 그래프트율이 186.2%로 매우 높은 경우엔 흡착 초기에 오히려 138.9%의 그래프트율을 지닌 AAc-g-PP보다 더 느리게 흡착하였으나 80분 이후부터의 흡착량은 더 많아졌으며 5시간까지의 흡착량은  $6.62 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 으로 매우 높은 흡착능력을 지닌 것으로 나타났다.

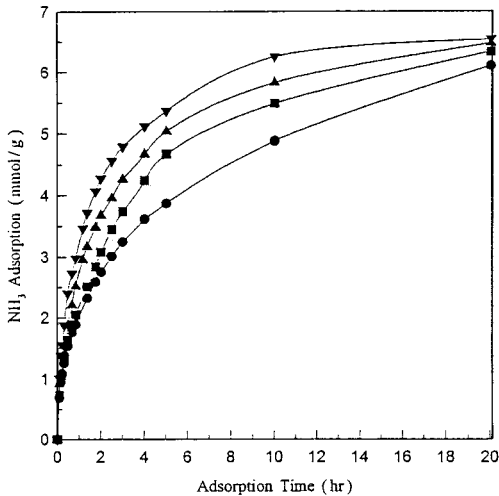
그래프트율이 130%인 AAc-g-PP의 암모니아 가스 압력에 따른 흡착능을 Fig. 5에 나타내었는데 압력이 높아질수록 흡착량은 크게 나타났다. 그림에서 5시간 전후의 압력에 따른 흡착능을 비교해보면, 5시간까지는 암모니아 가스의 압력변화에 따른 흡착



**Figure 4.** Comparison of the ammonia adsorption capacity of various acrylic acid-grafted polypropylene fabrics at 200 mmHg. Graft yield: (●) 87.8%, (■) 116.8%, (▲) 130.0%, (▼) 138.9%, and (◆) 186.2%.



**Figure 6.** Comparison of the ammonia adsorption capacity of acrylic acid-grafted polypropylene fabric between chemical and physical adsorption at 200 mmHg. Graft yield: 130%. (●) chemical, (○) physical, and (■) total adsorption.



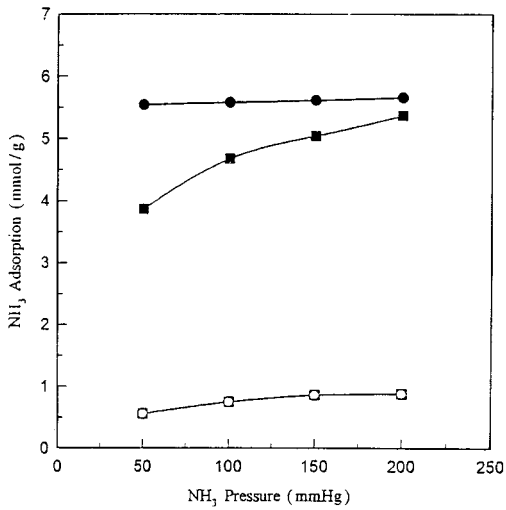
**Figure 5.** Ammonia adsorption capacity of acrylic acid-grafted polypropylene fabric. Graft yield: 130%. Gas pressure: (●) 50 mmHg, (■) 100 mmHg, (▲) 150 mmHg, and (▼) 200 mmHg.

량의 차이가 커지고 있는 반면 20시간 후의 차이는 오히려 감소했음을 알 수 있다. 예를 들면 5시간 동안의 흡착시 50 mmHg와 200 mmHg 사이의 흡착량 차이는  $1.50 \times 10^{-3}$  mol/g이었는데 20시간이 경과한

후에는  $0.44 \times 10^{-3}$  mol/g으로 감소하였다. 이 결과는 암모니아 가스의 압력이 낮을수록 흡착속도는 느리지만 흡착거동은 더 오랫동안 지속된다는 것을 의미한다.

Fig. 6은 그래프트율이 130%인 AAc-g-PP의 암모니아 가스 흡착량 중에서 물리흡착량과 화학흡착량을 비교한 그림이다. 흡착 초기에는 물리흡착량과 화학흡착량이 거의 비슷한 속도로 나타나고 있으나, 물리흡착량은 30분까지  $0.88 \times 10^{-3}$  mol/g 정도의 암모니아 가스를 흡착한 후, 더 이상의 흡착반응이 진행되지 않았음을 알 수 있다. 따라서 물리흡착은 초기에 빠른 속도로 진행되어 일찍 종결된다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 그래프트율이 130%인 AAc-g-PP에 대한 암모니아 가스의 압력변화에 따른 화학흡착량과 물리흡착량을 비교한 그림이다. 화학흡착량을 비교해보면 5시간 동안의 흡착 후엔 압력이 증가함에 따라 흡착량이 커져서 흡착량의 차이가 두드러지게 나타나고 있으나 20시간 동안 흡착 후엔 압력에 따른 흡착량의 차이가 거의 나타나지 않고 있다. 이것은 흡착 반응 초기에는 암모니아 가스 농도에 따라 흡착능의 차이가 나타나지만 장시간 흡착시키면 암모니아 가스

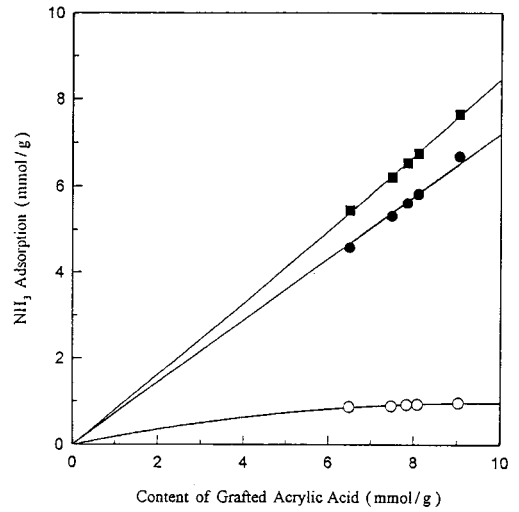


**Figure 7.** Ammonia adsorption capacity of acrylic acid-grafted polypropylene fabric vs. the NH<sub>3</sub> pressure. Graft yield: 130%. (●) chemical and (○) physical adsorption for 20 hours, and (■) chemical and (□) physical adsorption for 5 hours.

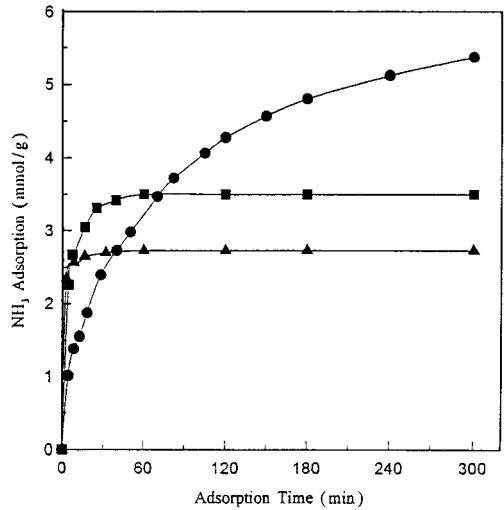
농도는 흡착능에 영향을 미치지 않는다는 것을 보여 주고 있다. 물리흡착량은 암모니아 가스의 압력이 증가함에 따라 흡착능이 약간씩 증가하고 있으나 흡착 초기인 30분 정도에 흡착반응이 종결되기 때문에 5 시간과 20시간 동안의 흡착결과는 동일하였다.

Fig. 8은 그래프트된 아크릴산의 양에 따라 20시간 동안 암모니아 가스를 흡착시켰을 때 물리흡착량과 화학흡착량을 비교한 그림이다. 그래프트율이 높아짐에 따라 화학흡착량은 비례하여 증가하였으나 물리흡착량은 거의 비슷한 흡착량을 나타냈다. 한편 화학흡착량을 나타내고 있는 직선으로부터 그래프트된 아크릴산의 양에 대한 암모니아 가스의 화학흡착량은 0.72/1.00의 일정한 물분율로 흡착되었음을 알 수 있었다.

그래프트율 130%인 AAC-g-PP의 암모니아 가스 흡착량을 기존의 흡착제인 활성탄이나 실리카겔과 비교하여 Fig. 9에 나타내었다. 흡착반응 초기에는 활성탄이나 실리카겔의 흡착능이 더 크게 나타나고 있으나 이들은 거의 1시간 이내에 흡착반응이 종결되었다. 그러나 본 연구에서 제조한 AAC-g-PP의 흡착반응은 비교적 느리게 진행되었지만 오랜 시간 동안



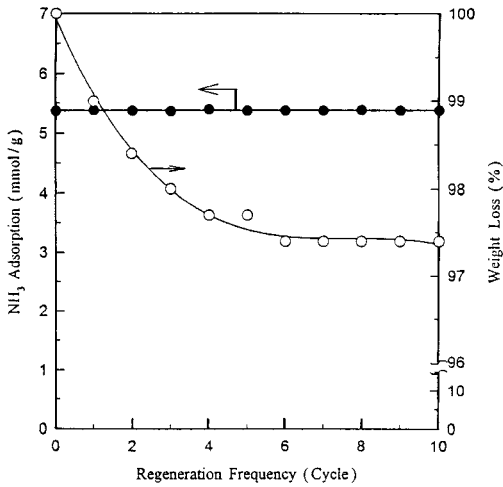
**Figure 8.** Ammonia adsorption capacity of the acrylic acid-grafted polypropylene fabric for 20 hours vs. the content of grafted acrylic acid. (●) chemical, (○) physical and (■) total adsorption.



**Figure 9.** Comparison of ammonia adsorption capacity between acrylic acid-grafted polypropylene fabric and other adsorbents at 200 mmHg. (●) acrylic acid-grafted polypropylene, (■) carbone black, and (▲) silica gel.

안 흡착이 진행되었으며 더 큰 흡착능을 가졌다.

AAC-g-PP의 재생. 이러한 우수한 흡착성능을 지닌 AAC-g-PP의 재생물에 대한 결과는 Fig. 10과



**Figure 10.** Ammonia adsorption capacity and weight loss of acrylic acid-grafted polypropylene fabric at 200 mmHg after regeneration frequency. (●) adsorption capacity and (○) weight loss.

같다. 5회 재생시까지 약간의 무게감소가 재생횟수에 따라 나타나고 있으나 재생횟수가 증가할수록 더 이상의 무게감소는 나타나지 않고 있다. 한편 암모니아 가스 흡착능은 재생을 거듭해도 전혀 변하지 않았는데, 이 결과로부터 재생횟수 5회까지 나타난 무게감소는 시료에 그래프트된 아크릴산의 화학적 불안정성 이라기보다는 시료의 일부가 재생반응 및 세척 중에 이탈되는 물리적 현상임을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 제조한 AAc-g-PP는 10회 이상 재생 가능한 양이온 교환성 흡착제임을 알 수 있었다.

### 결 론

방사선 전조사법을 이용하여 아크릴산을 폴리프로필렌 부직포에 그래프트 반응시켜 이 시료에 대한 암모니아 가스 흡착능 및 재생물에 대하여 검토하였다.

전조사한 폴리프로필렌에 대한 아크릴산의 그래프트 반응은 용매에 대한 아크릴산의 농도가 크고 반응

온도가 높을수록 그래프트율은 향상되었다. 또한 금속염만을 첨가할 경우 그래프트율은 현저하게 감소하였으나 금속염과 황산을 동시에 첨가하면 아크릴산의 농도가 낮은 경우에도 매우 높은 그래프트율을 얻을 수 있었다.

아크릴산이 그래프트된 폴리프로필렌 부직포의 암모니아 가스 흡착량을 측정한 결과 그래프트율이 높을수록 흡착량은 증가하였으며, 그래프트율이 186.2%인 시료는 기존의 흡착제인 활성탄이나 실리카겔보다 훨씬 우수한  $7.65 \times 10^{-3}$  mol/g 정도의 암모니아 흡착능을 가졌다. 또한 이들의 화학흡착량은 그래프트율에 관계없이 아크릴산 양에 대하여 0.72/1.00의 일정한 몰분율로 나타났으며, 이 시료들은 10회 이상 재생 가능한 흡착제임을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. T. Hori, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *Chem. Soc. Japan*, **12**, 1792 (1986).
2. S. Tsuneda, K. Saito, and S. Furusaki, *J. Membrane Sci.*, **58**, 221 (1991).
3. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
4. Y. C. Nho, T. Sugo, S. Tsuneda, and K. Makuuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1269 (1994).
5. Y. C. Nho and J. H. Jin, 5th International Conference on Radiation Curing, Dec. 14th, 1995.
6. G. H. Hsiue and W. K. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1023 (1985).
7. Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Dworjanyn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **31**, 1621 (1993).
8. *Ibid.*, **30**, 1219 (1992).
9. P. A. Dworjanyn, J. L. Garnett, M. A. Long, Y. C. Nho, and M. A. Khan, *Am. Chem. Soc. Symposium Series* 527, 103 (1993).
10. J. P. Lawler and A. Charlesby, *Rad. Phys. Chem.*, **15**, 595 (1978).