

단 신

## 술폰화 스티렌-그라프트 폴리프로필렌 부직포 및 그의 전이금속 착물에 대한 암모니아 흡착 거동

박 종 신·노 영 창<sup>†</sup>·황 택 성\*

한국원자력연구소, 방사선가공기술개발, \*충남대학교 화학공학과  
(1997년 2월 27일 접수)

### Ammonia Adsorption Behavior of Sulfonated Styrene-Grafted Polypropylene Non-woven Fabric and its Metal Complex

Jong Shin Park, Young Chang Nho<sup>†</sup>, and Taek-Sung Hwang\*

Radiation Processing Project, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 105, Yusong, Taejeon 305-606, Korea  
\*Department of Chem. Eng., Chung Nam Natl. Univ., Taejeon 305-764, Korea  
(Received February 27, 1997)

요 약: 방사선 그라프트 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 부직포에 스티렌을 그라프트시킨 시료에 sulfonic acid기를 도입시켜 양이온 교환성 흡착제를 제조하고, 여기에  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  및  $Zn^{+2}$  금속이온을 착물시켜 각각의 암모니아 가스 흡착능에 대하여 고찰하였다. 금속착물의 암모니아가스에 대한 흡착량은 착물전의 순수한 술폰화 St-g-PP에 비하여 훨씬 높았으며, 특히 코발트 착물의 경우 10.01 mmol  $NH_3/g$ 로서 매우 높은 흡착량을 지니고 있었다.

ABSTRACT: An attempt was made to synthesize adsorbent by the radiation grafting of styrene onto polypropylene(PP) nonwoven fabric and its subsequent sulfonation.  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  and  $Zn^{+2}$  metallic ions were complexed to the sulfonated PP fabrics to evaluate their adsorption capacities on ammonia gas.  $Co^{+2}$  complexed PP fabric has 10.01 mmol  $NH_3/g$  adsorption capacity, with metal complexed fabric having higher adsorption capacity than sulfonated PP fabric.

Keywords: radiation graft, styrene, sulfonation, polypropylene fabric, ammonia adsorption.

### 서 론

방사선 조사에 의한 그라프트 중합은 저온에서 뿐만 아니라 고체상태에서도 용이하게 화학반응을 진행시킬 수 있는 특징을 지니고 있어서 화학적 방법으로 가공할 수 없는 고기능성 고분자재료 또는 첨단소재 개발에 중요한 수단이 되고 있으며, 이러한 방법으로 고분자를 개질하여 신물질 또는 고기능성 제품을 생산할 수 있다. 또한 우라늄이나<sup>1</sup> 중금속<sup>2,3</sup> 포집, 악취

가스 흡착 등 환경오염물질을 처리할 수 있는 획기적인 방법으로 평가되고 있다.

일상생활에 있어 악취성분으로서 대표적인 염기성 가스는 암모니아와 트리메틸아민 등이 있는데 이들 성분은 양이온 교환성 흡착제에 의해서 처리할 수 있다. 한편 기존의 탈취제로서는 활성탄이나 제올라이트 등의 무기물이 주류이지만 암모니아 가스, 황화수소, 질소산화물 등의 유해가스에 대한 흡착능력은 극히 낮을 뿐만 아니라 입상이기 때문에 성형 가공면에

서 한계가 있다.

방사선 그래프트 중합법은 고분자막이나 직포, 부직포, 합성지 등의 기존 소재의 특성을 손상하지 않고 이온이나 탈취성분의 흡착기능을 도입할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문에 섬유상 흡착제의 개발에 중요한 수단이 되고 있는데, 이 중합법은 크게 동시조사법,<sup>4,5</sup> 전조사법,<sup>6</sup> 그리고 과산화물법<sup>7</sup> 등으로 분류할 수 있다.

본 연구에서는 동시조사법을 이용하여 폴리프로필렌 부직포에 스티렌을 그래프트시킨 다음 술폰산기를 도입하여 양이온 교환성 흡착제를 합성하고 금속 양이온과의 착물을 형성시켜 이 시료들의 암모니아 가스 흡착능력에 대하여 고찰하였다.

## 실 험

**시료 및 시약.** 기재로는 전방산업(주)에서 생산되는 중량 650 g/m<sup>2</sup>, 두께 6 mm의 백필터용 폴리프로필렌 부직포를 사용하였고, 스티렌, 사염화탄소, 이염화에탄 그리고 황산은 Merck사 제품을 사용하였으며, 염화술폰산(CISO<sub>3</sub>H)은 Janssen Chemical사 제품을 사용하였다. 그 밖의 시약은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

**방사선 조사에 의한 그래프트.** 여러가지 농도의 스티렌-메탄을 혼합용액 30 mL를 넣은 시험관에 3.5 × 1.0 × 0.6 cm 크기 (약 0.2 g)의 폴리프로필렌 부직포를 넣은 다음 뚜껑을 닫고 실온에서 1 kGy/h의 선량율로 4시간 동안  $\gamma$ 선을 조사하였다. 또한 그래프트 반응에 미치는 산의 효과를 알아보기 위하여 반응 혼합액에 대해 0.05, 0.10, 0.20, 1.00 M의 황산을 첨가한 상태로 그래프트 반응시켰다.  $\gamma$ 선원은 한국원자력연구소의 50 kCi Co-60선원을 사용하였다. 그래프트 반응 후 시험관에서 부직포 시료를 꺼낸 다음 Soxhlet장치를 이용하여 벤젠으로 단일중합체를 제거하여 스티렌 그래프트 폴리프로필렌 (St-g-PP)을 얻었다. 그리고 무게 감소가 없을 때까지 0 °C 이하에서 감압건조한 후 식 (1)에 의해 그래프트율을 계산하였다.

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

여기에서  $W_g$ 와  $W_0$ 는 각각 그래프트 폴리프로필렌 부직포와 그래프트 반응 전의 순수 폴리프로필렌 부직포의 무게를 나타낸다.

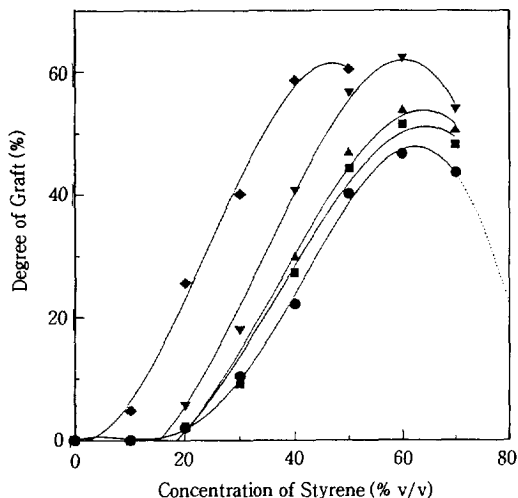
**St-g-PP의 술폰화 반응.** 동시조사법에 의하여 그래프트 반응시킨 St-g-PP 시료를 상온에서 5, 10, 20% 농도의 CISO<sub>3</sub>H/CICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl 혼합용액에 담지하여 일정시간 동안 술폰화 반응시켜 sulfonated St-g-PP를 합성하였다.<sup>8</sup> 반응이 끝난 후 부직포의 손상을 최소화하기 위하여 황산, 50% 황산용액 그리고 20% 황산용액 등 단계적으로 세척하고 순수한 물로 중성이 될 때까지 반복하여 세척한 다음 60 °C 이하의 진공상태에서 건조하였다. 술폰산기의 함량은 이탈리아 Fisons Instruments사의 모델 EA1108의 원소분석기를 이용한 황분석법으로 측정하였다.

**금속착물 형성.** 술폰화 St-g-PP 시료를 CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni·4H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O 등 금속염의 포화 수용액에 3시간 동안 침지시켜 착물을 형성시킨 다음 증류수로 세척하고 60 °C 이하의 진공상태에서 건조하여 금속착물을 얻었다. 착물된 금속이온의 정량은 프랑스 JOBIN-YVON사의 모델 JY50P의 ICP를 이용한 금속이온의 정량분석으로 측정하였다.

**암모니아 흡착.** 술폰화 St-g-PP 시료 및 그 금속착물에 대한 암모니아 가스의 정적인 흡착시험은 BET 표면적 측정장치를 사용하여 200 mmHg의 암모니아 가스압력, 292 K에서 측정하였다. 암모니아는 99.99% 이상의 고순도 가스를 사용하였으며, 건조한 흡착용 시료의 무게를 측정된 후 시간에 따른 부피변화로부터 전체 흡착량을 계산하였다. 또한 흡착시간이 3시간 이상 경과한 이후 진공상태로 배기시킨 시료에 대하여 위와 같은 흡착실험을 반복하여 흡착된 양을 물리 흡착량으로, 그리고 전체 흡착량과 물리 흡착량과의 차이를 화학 흡착량으로 계산하였다.

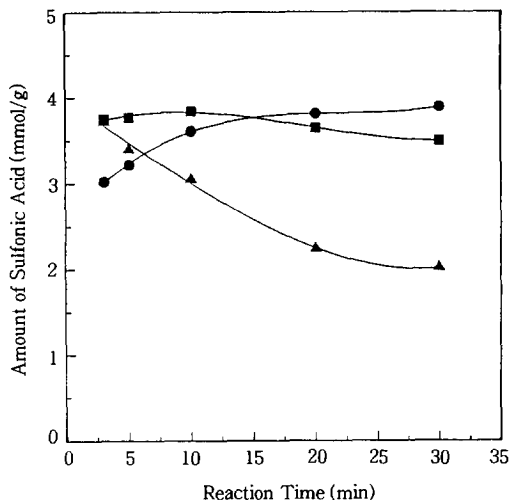
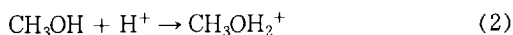
## 결과 및 고찰

**그래프트 반응.** 동시중합법에 의한 그래프트 반응에서 용매로서 메탄올을 사용할 경우 단량체의 농도 및 황산의 첨가 효과에 대해 조사하였다 (Fig. 1). 산이 존재하지 않을 경우 60 퍼피%의 단량체 농도에서 그래프트율은 최고점을 나타냈는데 이것은



**Figure 1.** Effect of sulfuric acid concentration on the grafting of styrene onto polypropylene fabric in methanol at a dose rate of 1 kGy/h to a total dose of 4 kGy. (●) Blank, (■) 0.05 M, (▲) 0.10 M, (▼) 0.20 M, (◆) 1.00 M.

Troemmsdorff 효과에 의해서 유발되는 것으로 해석되며, 용매를 사용하는 그래프트 반응에서 주로 나타나는 현상이다.<sup>9</sup> 그래프트 반응시 산을 첨가하면 그래프트율이 향상되는 효과를 나타냈는데, 반응용액에 대한 황산의 농도를 각각 0.05, 0.10, 0.20, 1.00 M씩 그래프트 용액에 첨가하여 그래프트율에 미치는 산의 농도효과를 검토하였다. 산의 농도가 크면 클수록 그래프트율에 미치는 효과는 향상되는 경향을 보였으나, 1.00 M의 황산첨가시 70 부피%의 스티렌 농도에서는 반응혼합물의 층분리가 일어나 반응을 진행시킬 수 없었다. 메탄올 용매에서 산이 존재하면 아래와 같은 반응 메커니즘에 의하여 고분자 사슬에 라디칼을 생성 시킴으로써 그래프트율이 향상되고 또한 산의 농도가 클수록 더 큰 영향을 미치는 것으로 여겨진다.



**Figure 2.** Effect of ClSO<sub>3</sub>H concentration on the sulfonation of St-g-PP in ClSO<sub>3</sub>H/ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl solution at room temperature. Graft yield 97.6%. (●) 5%, (■) 10%, (▲) 20%.

여기에서 PH는 폴리프로필렌을 나타낸다. 산의 첨가로 반응식 (2)의 반응이 촉진되고 반응식 (3)에서 생성된 수소원자가 반응식 (5)에서와 같이 고분자로부터 다시 수소원자를 떼어내고 고분자사슬에 라디칼을 생성시킴으로써 반응에 기여하는 라디칼 생성률을 높게 하기 때문에 그래프트 반응이 향상되고 또한 강산일수록 더 큰 영향을 미치는 것으로 설명할 수 있다.

**술폰화 반응.** 폴리프로필렌에 대한 팽윤효과가 우수한 이염화에탄을 용매로 사용하여 5, 10, 20% 농도로 ClSO<sub>3</sub>H/ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl 용액을 제조한 다음, 여기에 그래프트율이 97.6%인 St-g-PP 시료를 침지하여 실온에서 술폰화 반응시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. ClSO<sub>3</sub>H의 농도가 20% 및 10%에서는 5분 이내에 치환된 술폰산기량이 최대치를 보이다가 반응시간이 경과함에 따라 오히려 감소하고 있는데 이 경향은 ClSO<sub>3</sub>H의 농도가 진한 20%일 때 두드러지게 나타나고 있다. 이러한 현상은 이염화에탄에 대한 ClSO<sub>3</sub>H의 함량이 높은 경우, 폴리프로필렌에 그래프트된 스티렌의 일부가 술폰화 반응 중에 분해되기 때문으로 여겨진다. 한편 ClSO<sub>3</sub>H의 농도가 5%일 경우 반응시간 30분까지 술폰산기 함량이 계속 증가하여 3.95 mmol/g 정도로서 매우 높은 반응성

**Table 1. Amount of Metal in the Complex of Sulfonated St-g-PP**

M <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
amount of metal (mmol M <sup>2+</sup> /g)	1.30	1.69	1.30	1.16

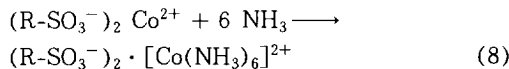
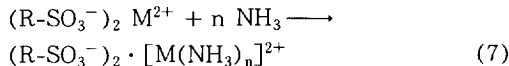
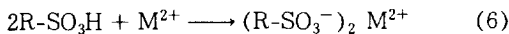
을 나타냈다.

**착물 형성.** 술폰산 당량이 3.95 mmol H<sup>+</sup>/g인 술폰화 St-g-PP 시료를 CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni·4H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O 등 금속염의 포화 수용액에 3시간 동안 침지시켜 착물을 형성시킨 다음 증류수로 세척하였다. 착물된 금속은 ICP를 이용하여 정량하였으며 그 결과는 Table 1과 같다.

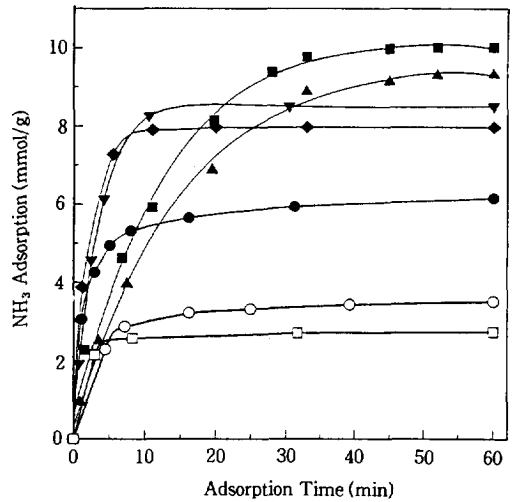
착물형성 후 건조시킨 시료는 각각 금속 고유의 색상을 나타냈으며, 부직포 원래의 특성이 변하여 다소 딱딱해지는 경향이 나타났으며, 시료의 일부는 세척과정 중 이탈하는 경향을 보여 무게차이에 의한 착물된 금속량을 계산할 수 없었다.

**암모니아 흡착.** 폴리프로필렌 부직포에 스틸렌을 그래프트시킨 후 술폰화 반응을 통하여 술폰산기를 도입한 시료와 이들의 금속착물에 대하여 양이온 교환성 흡착제로서의 흡착능력을 알아보기 위하여 BET 표면적 측정장치를 이용하여 200 mmHg의 가스압력, 292 K에서 암모니아 가스 흡착반응에 대하여 고찰하였다.

술폰화 St-g-PP는 Mn, Co, Ni, Cu, Zn 등과 같은 2가 양이온의 전이금속들과 반응하면 식 (6)와 같이 착물을 형성하고, 이 착물은 반응식 (7), (8)에서와 같이 암모니아 가스와 배위화합물을 형성할 수 있다.

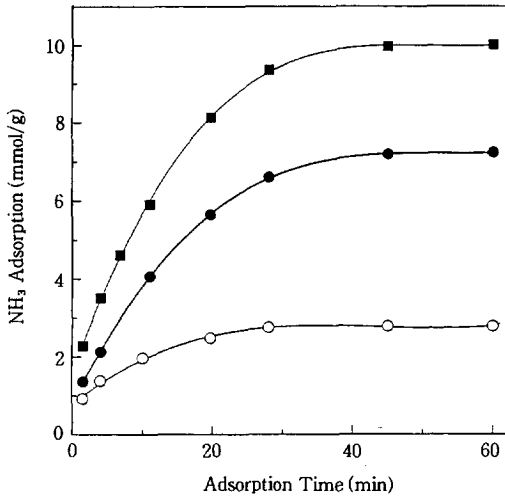


여기서 M은 2가 금속이온, n은 금속의 배위수, R은 섬요소재인 St-g-PP를 나타낸다. 따라서 본 연구에서 제조한 흡착제의 금속착물은 각 금속의 배위수에 해당하는 당량의 암모니아 가스를 흡착할 수 있기



**Figure 3.** Comparison of the ammonia adsorption capacity between sulfonated St-g-PP(3.95 mmol H<sup>+</sup>/g) and its metal complexes at 200 mmHg. (○) Carbon black, (□) silica gel, (●) sulfonated St-g-PP, and metal complex; (■) Co<sup>2+</sup>, (▲) Ni<sup>2+</sup>, (▼) Cu<sup>2+</sup>, (◆) Zn<sup>2+</sup>.

때문에 훨씬 많은 흡착능을 가질 수 있다. Co, Ni, Cu, Zn 등의 금속을 sulfonated St-g-PP에 착물시킨 시료에 대한 암모니아 가스압력 200 mmHg에서 시간에 따른 흡착량을 착물 전의 시료 및 기존의 흡착제와 비교하여 Fig. 3에 나타냈다. 실리카겔이나 활성탄의 암모니아 가스 흡착반응은 초기에 비교적 빠른 속도로 진행되어 10분 이내에 종결되었다. 그러나 본 연구에서 합성한 술폰화 St-g-PP는 10분 이후에도 서서히 흡착반응이 진행되어 1시간 동안의 흡착량을 비교하면, 실리카겔이나 활성탄에 비하여 2배 이상의 흡착능을 지니고 있는 것으로 나타났다. 또한 모든 금속착물의 경우 암모니아 가스 흡착량은 착물 전의 순수한 술폰화 St-g-PP보다 훨씬 많아졌으며 단위무게당 착물된 금속의 당량과는 관계 없이 Co>Ni>Cu>Zn의 순서로 높은 흡착량을 나타냈다. Cu와 Zn 착물의 경우 흡착 초기부터 급격한 흡착율의 증가를 보여 10분 이내에 흡착반응이 종결되었으나 Co 또는 Ni 착물의 경우 흡착 초기에는 오히려 착물 전의 술폰화 St-g-PP보다 더 낮은 속도로 흡착하였으나 10분 이후에도 흡착량이 계속 증가하여 코발트 착물은 1시간 동안 10.01 mmol NH<sub>3</sub>/g 정도



**Figure 4.** Ammonia adsorption capacity of the Co complex of sulfonated St-g-PP (1.30 mmol Co<sup>2+</sup>/g) at 200 mHg. (●) chemical adsorption, (■) physical adsorption, (▲) and total adsorption.

의 높은 흡착량을 나타냈다. 따라서 술폰화 St-g-PP의 코발트 착물은 저농도의 염기성 악취가스를 장시간 동안 흡착시키는데 유용한 흡착제임을 알 수 있었다. 고분자 매트릭스 내에서 코발트 착물의 구조는 8면체 구조를 지닌 d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> 혼성궤도를 가진다고 보고된 바 있다.<sup>10</sup> 코발트 착물의 암모니아 가스 흡착량이 크게 나타난 이유는 반응식 (8)과 같이 착물을 형성하고 있는 코발트 금속이 식 (8)에서와 같이 6개의 암모니아 분자와 배위결합할 수 있기 때문이다.

코발트 금속과 착물된 술폰화 St-g-PP의 암모니아 가스 흡착반응 시간에 따른 물리 흡착량과 화학 흡착량을 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 물리흡착은 20분 이내에 포화 흡착량에 도달하였으나 화학 흡착량은 물리흡착 속도보다 빠르게 흡착하였으며 20분이 지난 후에도 서서히 암모니아 가스를 흡착하였다.

### 결 론

방사선 그래프트 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 부직포에 스티렌을 그래프트시킨 시료에 sulfonic acid기를 도입시켜 양이온 교환성 흡착제를 제조하고, 여기에 4종의 2가 금속을 착물시켜 각각의 암모니아 가스 흡착능에 대하여 고찰하였다.

폴리프로필렌 부직포에 스티렌의 그래프트 반응시 메탄올 용매에 산을 첨가함으로써 그래프트율을 향상시킬 수 있었으며, St-g-PP의 술폰화 반응의 최적조건은 5% ClSO<sub>3</sub>H/ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl 혼합용액을 이용하여 상온에서 30분 동안 반응시키는 것으로서 그래프트율이 97.6%인 시료를 술폰화 반응시켜 3.95 mmol H<sup>+</sup>/g의 비교적 높은 술폰산기 함량을 지닌 시료를 얻었다. 이 시료는 가스압력 200 mmHg에서 6.14 mmol NH<sub>3</sub>/g 정도의 높은 암모니아 가스 흡착량을 나타내었는데, 기존의 흡착제인 활성탄이나 실리카겔보다 2배 이상 우수한 양이온 교환성 흡착제였다.

한편 술폰화 St-g-PP 시료를 CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni·4H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O 등 4종의 금속염 포화 수용액에 3시간 동안 침지시켜 각각 1.00 mmol M<sup>2+</sup>/g 이상의 금속을 포함한 착물을 얻었으며, 이들의 암모니아 가스 흡착량은 착물 전의 순수한 술폰화 St-g-PP에 비하여 훨씬 높았으며, 특히 코발트 착물의 경우 10.01 mmol NH<sub>3</sub>/g로서 매우 높은 흡착량을 지니고 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, J. L. Garnett, and P. A. Dworjanyn, *J. Polym. Sci.*, **30**, 1219 (1992).
5. J. S. Park, Y. C. Nho, J. H. Jin, and M. Z. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 938 (1996).
6. S. Tsuneda, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. Membrane Sci.*, **58**, 221 (1991).
7. B. D. Gupta and A. Chapiro, *Europ. Polymer J.*, **24**, 1137 (1989).
8. S. Sevcik and J. Stamberg, *Collet. Czech. Commun.*, **32**, 4232 (1967).
9. E. Trommsdorff, H. Kohle, and P. Lagally, *Markromol. Chem.*, **1**, 169 (1948).
10. M. Abdel-Ghaffar, E. A. Hegazy, A. M. Dessouki, N. B. El-Assy, and N. M. El-Sawy, *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 369 (1991).