

## 폴리프로필렌 부직포에 스티렌의 방사선 그라프트 중합을 통한 음이온 교환체의 합성 및 황화수소가스 흡착 특성

박종신 · 노영창<sup>†</sup> · 진준하

한국원자력연구소, 동위원소·방사선응용연구팀

(1997년 7월 4일 접수)

## Synthesis of Anion Exchanger by Radiation-Induced Graft Polymerization of Styrene onto Polypropylene Non-Woven Fabric and Its Hydrogen Sulfide Adsorption

Jong Shin Park, Young Chang Nho<sup>†</sup>, and Jun Ha Jin

Isotopes Radiation Application Team, Korea Atomic Energy Research Institute

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

<sup>†</sup>e-mail : ycnho@nanum.kaeri.re.kr

(Received July 4, 1997)

**요약:** 폴리프로필렌(PP) 부직포에 스티렌(St)을 방사선 그라프트 반응시킨 다음, 클로로메틸화 반응과 아민화 반응으로 음이온 교환체를 합성하였다. 그라프트 반응에서 단량체 및 산의 농도, 조사량 및 선량률 효과를 검토하였다. 단량체 농도가 60%일 때 최대 그라프트율을 나타냈으며, 특히 그라프트 용액에 산 또는 다관능성 단량체를 첨가함으로써 적은 조사량으로 높은 그라프트율을 얻을 수 있었다. 그라프트율이 97.6%인 St-g-PP의 클로로메틸화 반응에서 촉매로써 염화주석보다는 염화알루미늄을 사용할 때의 반응이 효과적이었으며, 이 때 5.89 Mmol Cl/g 정도의 농도를 지닌 클로로메틸화 St-g-PP를 얻었다. 클로로메틸화 St-g-PP에 암모니아 및 수종의 아민을 반응시켜 음이온 교환성 흡착제를 합성하였는데, 트리메틸아민과의 반응으로부터 합성한 강염기성 음이온 교환체의 이온교환 용량은 4.72 Mmol/g였으며 이 시료의 황화수소 가스에 대한 흡착능력은 148.36 mg H<sub>2</sub>S/g 정도로서 기존의 흡착제에 비하여 매우 높게 나타났다. 또한 황화수소 가스에 대한 흡착거동이 기존의 흡착제는 물리적 흡착인 반면, 본 연구에서 합성한 시료는 대부분 화학흡착에 의한 반응임을 알 수 있었다.

**ABSTRACT:** Anion exchangers were prepared by the radiation grafting of styrene onto polypropylene non-woven fabric and its subsequent chloromethylation and amination. In the graft reaction, the effect of absorbed dose, dose rate, acid and multifunctional monomer (MFM) was estimated. The graft yield showed maximum value at 60 vol% monomer in methanol, especially, was promoted by addition of acid and/or MFM. Chloromethylated St-g-PP containing 5.89 Mmol Cl/g was obtained by the chloromethylation of 97.6% St-g-PP with chloromethylmethylether in the presence of aluminium chloride. Anion exchangers were synthesized by amination of chloromethylated St-g-PP with ammonia and several amines. Strong basic anion exchanger obtained from the amination of chloromethylated St-g-PP with trimethylamine has ion exchanger capacity of 4.72 Mmol/g, and its adsorption capacity of hydrogen sulfide gas exhibited 148.36 mg H<sub>2</sub>S/g, extremely higher than that of commercial adsorbents.

**Keywords:** anion exchanger, chloromethylation, amination, radiation grafting.

서 론

방사선 조사를 이용한 그래프트 중합은<sup>1-5</sup> 고분자 내부까지 균질의 개질이 가능하여 고체 중에서도 용이하게 화학반응을 진행시킬 수 있는 특징을 지니고 있어서 화학적 방법으로 가공할 수 없는 고기능성 고분자 재료나 첨단소재 개발에 중요한 수단이 되고 있으며, 특히 세계적으로 심각해지고 있는 환경문제에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데 우리나라<sup>6</sup> 중금속의 포집,<sup>7,8</sup> 악취가스 흡착 등<sup>9</sup> 환경공해 물질을 처리할 수 있는 신상품의 개발에 대한 획기적인 방법으로 평가되고 있다.

기존의 유해가스 흡착제로는 활성탄이나 제올라이트 등 무기물이 주류로서 흡착능력이 극히 낮을 뿐만 아니라 입상이기 때문에 성형 가공 면에서 한계가 있다. 그러나 방사선 그래프트 중합법을 이용하여 흡착 표면적이 큰 펄터 등의 가공에 용이한 섬유재료, 고분자막, 직포, 부직포 또는 합성지 등 기존 소재의 특성을 손상하지 않고 이온이나 탈취성분의 흡착기능을 도입하여 고기능성 탈취재료를 제조할 수 있다.

본 연구에서는  $\gamma$ -선 조사를 통하여 폴리프로필렌 부직포에 스티렌을 그래프트 반응시킨 다음, 클로로메틸화 반응과 아민화 반응을 통하여 음이온 교환체를 합성하고, 이들의 황화수소 가스에 대한 흡착반응에 대하여 고찰하였다.

실 험

시료 및 시약. 기재로는 전방산업(주)에서 생산되는 중량 140g/m<sup>2</sup>의 백필터용 폴리프로필렌 부직포를 사용하였고, 스티렌, 황산 그리고 chloromethyl-methylether (CMME)는 Merck사 제품, 염화주석, 염화알루미늄 그리고 trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)는 Junsei Chemical사 제품을 사용하였다. 그 밖의 시약은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 실리카겔 (70~230 mesh)은 Merck사 제품, 활성탄은 동양탄소의 입상탄 9448을 사용하였으며, 활성탄소 섬유는 일본의 상용제품을 사용하였다.

방사선 조사에 의한 그래프트 반응. 메탄올 용매에 10~70% (v/v)농도의 스티렌을 혼합하여 30 mL씩

앰플에 주입한 다음 0.2g정도의 폴리프로필렌 부직포를 넣고 나서 뚜껑을 닫고 실온에서 일정시간동안  $\gamma$ -선을 조사하여 그래프트 반응시켰다.  $\gamma$ -선원은 한국원자력연구소의 50 kCi Co-60선원을 사용하였다. 그래프트 반응시 선량율은 1 kGy/hr로 일정하게 유지하였으며, 선량은 2, 4, 그리고 6 kGy로 변화시켜 반응시간이 그래프트 반응에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 또한 위와 같은 반응조건에 1% TMPTA 또는 0.05, 0.10, 0.20, 그리고 1.00 M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하여 다관능성 단량체 및 산의 첨가로 인한 그래프트율의 변화를 알아보았다. 그래프트 반응후 앰플에서 시료를 꺼낸 후 벤젠으로 미반응의 스티렌 및 단일중합체를 제거하고 60 °C 이하에서 감압 건조하여 스티렌-그래프트 폴리프로필렌 (St-g-PP)을 얻었으며, 처음 시료 무게에 대한 그래프트 중합후의 무게차로 아래와 같이 그래프트율을 계산하였다.

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

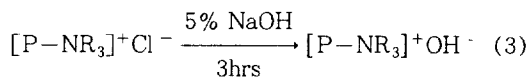
여기에서 W<sub>g</sub>와 W<sub>0</sub>는 각각 그래프트 폴리프로필렌 부직포와 순수 폴리프로필렌 부직포의 무게를 나타낸다.

St-g-PP의 클로로메틸화 반응. 그래프트율이 97.6%인 St-g-PP 시료 약 0.2g을 염화알루미늄 또는 염화주석을 첨가한 CMME용액에 침지하여 상온에서 일정시간동안 클로로메틸화 반응시켰다. 사용한 염화알루미늄 및 염화주석의 양은 CMME에 대하여 1/10 또는 3/10 (w/v)였으며, 반응시간은 5, 10, 20, 30, 60분이었다. 또한 용이한 클로로메틸화 반응을 위하여 반응전 시료를 1,2-dichloroethane 용액에 30분간 팽윤시킨 후 위와 같이 반응시켰다. 반응이 끝난 후 시료를 꺼내 디옥산/메탄올 혼합용액 (1/1, v/v)으로 2회 세척한 다음, Soxhlet 장치를 이용하여 메탄올로 3시간이상 추출하여 미반응의 CMME를 제거하고 60 °C 이하에서 감압건조하여 클로로메틸화 St-g-PP를 얻었으며, 반응 전후의 무게차로 아래와 같이 클로로메틸기의 당량을 계산하였다.

$$\text{Mmol Cl/g sample} = \frac{W_c - W_g}{W_c} \times \frac{1000}{48.5} \quad (2)$$

여기에서 48.5는 -CHCl의 무게, 그리고  $W_c$ 와  $W_g$ 는 각각 클로로메틸화 반응 후와 전의 시료의 무게를 나타낸다.

**클로로메틸화 St-g-PP의 아민화 반응.** 물 또는 디옥산 용매에 5, 10, 20, 그리고 30% 농도의 아민을 혼합한 용액 15 mL를 각각 내압 시험관에 주입하고, 아민량에 대하여 약 1/7의 물분율로 5.89 Mmol Cl/g의 함량을 지닌 클로로메틸화 St-g-PP 시료를 넣은 다음 뚜껑을 닫고 50, 70, 그리고 90 °C에서 2~60분 동안 아민화 반응시켰다. 반응종결 후 메탄올과 증류수로 세척한 다음, 1 M HCl용액에 10분간 침지한 다음 중성이 될 때까지 증류수로 세척하고 상온에서 감압건조하여 음이온 교환성 흡착제를 얻었다. 클로로메틸화 St-g-PP와 반응시킨 아민은 암모니아, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민 그리고 트리에틸아민 등 5종이었으며, 이러한 아민화반응 후 얻은 음이온 교환성 흡착제는 각각 AE-AH, AE-MA, AE-DMA, AE-TMA 그리고 AE-TEA라 명명하였다. 제조한 흡착제의 질소 당량은 반응 전후의 무게 차이, 산-염기 적정 그리고 Fisons사 모델 EA1108인 원소분석기를 이용한 질소의 함량으로부터 각각 계산하였다 (Table 1).



적정시 AE-TMA 및 AE-TEA 등 강염기의 경우 반응식 (3)과 같이 0.2 g 정도의 시료를 5% NaOH 용액에 3시간동안 침지시켜 -OH form으로 전환시킨 다음 증류수로 중성이 될 때까지 세척한 후 5% NaCl용액 20 mL에 침지시켜 5시간이상 교반한 후 시료를 꺼낸 다음 유리된 NaOH의 양을 0.02 N HCl 용액으로 적정하였다.

**황화수소 가스의 흡착.** 합성한 음이온 교환성 흡착제의 황화수소 가스에 대한 흡착실험은 5000 ppm의 황화수소-질소 가스가 60 mL/min의 속도로 유입되는 시료관에 0.2 g 정도의 흡착제를 채워 넣고 90분 동안 흡착시켰다. 3급 아민과 클로로메틸화 St-g-PP로부터 제조한 강염기성 음이온 교환체는 반응식 (3)과 같이 5% NaOH용액에 3시간동안 침지시켜 -OH form으로 전환한 후 황화수소 가스 흡착실험을

**Table 1. Amination of Chloromethylated St-g-PP Fabric<sup>a</sup>**

anion exchanger	reagent (30% in soln.)	temp. (°C)	time (hr)	solvent (15 mL)	C <sub>N</sub> (Mmol N/g) <sup>b</sup>
AE-AH	ammonia	50	1		0.76
		70	0.5	water	1.02
		90	0.5		1.59
AE-MA	methylamine	50	1		2.42
		70	0.5	water	2.57
		90	0.5		2.84
AE-DMA	dimethylamine	50	0.5		3.19
		70	0.5	water	3.21
		90	0.5		3.20
AE-TMA	trimethylamine	50	0.5		4.70
		70	0.5	water	4.72
		90	0.5		4.72
AE-TEA	triethylamine	50	10 <sup>c</sup> +0 <sup>d</sup>		0.31
		70	10+0		0.79
			0.5+0		1.03
		90	5-0		1.95
			10+0	1,4-dioxane (10 mL)	1.97
			5+0.5	+water	2.11
		90	5+3.0	(5 mL)	2.38
			5+5		2.37
			0+0.5		1.65
90	0+5		1.88		
	0+10		1.88		

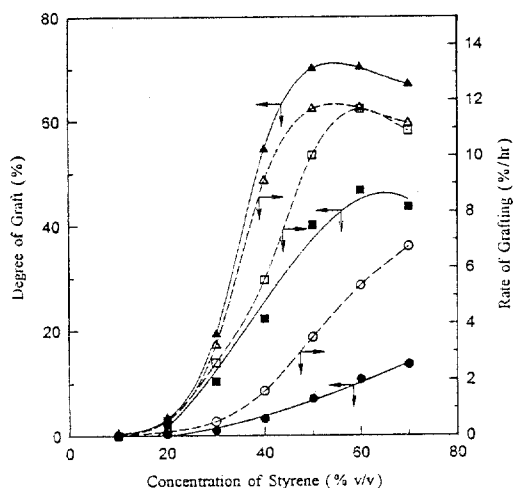
<sup>a</sup> Amine; 7 mol ratio for Cl. <sup>b</sup> Nitrogen content measured by EA. <sup>c, d</sup> Reaction time before and after addition of water.

실시하였다.

흡착반응 종결 후 무게를 측정하여 흡착 전후의 무게 차이로부터 흡착된 황화수소 가스량을 계산하였다. 또한 물리흡착량과 화학흡착량을 비교하기 위하여, 흡착된 시료를 더 이상의 무게변화가 없을 때까지 감압건조한 다음 무게를 측정하여 흡착전의 무게 차이로부터 화학흡착량을 구했으며, 위에서 계산한 전체흡착량과의 차이로부터 물리흡착량을 계산하였다.

### 결과 및 고찰

**그래프트 반응.** 동시조사법에 의한 그래프트 반응시 그래프트 반응에 영향을 미치는 변수는 단량체와 산의 농도, 조사량, 선량률 및 단관능성 단량체의 첨가 등 여러 가지가 있으며, 폴리프로필렌 부직포에

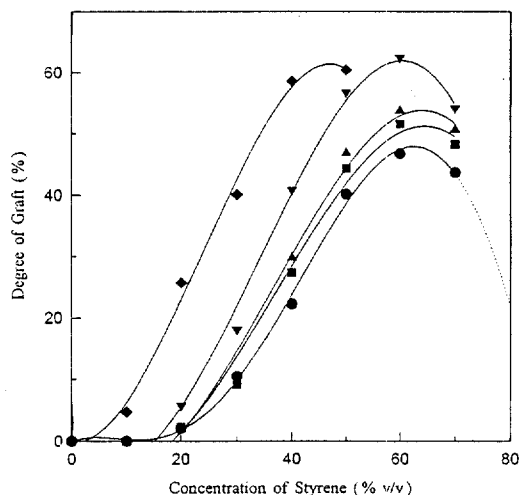


**Figure 1.** Effect of total dose on the grafting of styrene onto polypropylene fabric in methanol at a dose rate of 1 kGy/hr. (●,○) 2 kGy, (■,□) 4 kGy, (▲,△) 6 kGy.

스티렌의 그라프트 반응에서 이러한 변수들을 조절함으로써 다양한 그라프트율을 변화시킬 수 있었다.

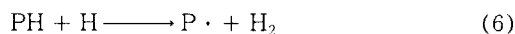
Fig. 1은 조사선량을 1 kGy/hr로 일정히 하고 조사량의 변화에 따른 그라프트율의 변화를 측정된 것이다. 조사선량이 2 kGy로 낮을 경우는 그라프트율도 매우 낮았으나 4 kGy 및 6 kGy로 증가함에 따라 그라프트율도 급격히 증가하였다. 한편 단위시간당 그라프트율을 비교하면, 조사선량이 2 kGy로 낮을 경우 반응속도가 낮았으나 조사선량이 4 kGy로 증가함에 따라 반응속도는 급격히 증가하였다. 그러나 조사선량이 6 kGy로 증가하여도 반응속도는 4 kGy에 비하여 큰 증가는 보이지 않았다. 조사선량이 2 kGy에서 그라프트율이 낮은 이유는 반응초기에 그라프트 용액에 내포되어 있는 산소가 그라프트 반응에 관여하기 때문으로 보인다.

그라프트 반응시 가능한 한 적은 조사량으로 높은 그라프트율을 얻는 것은 아주 중요한데, 본 연구에서는 그라프트율을 높이기 위하여 그라프트 용액에 황산의 농도를 각각 0.05, 0.10, 0.20, 1.00 M씩 첨가하여 그라프트율에 미치는 산의 농도효과를 검토하여 Fig. 2에 나타내었다. 황산의 농도가 1.00 M이고, 스티렌의 농도가 70 vol% 이상에서 반응혼합물의 층분리가 관찰되었으나, 산의 농도가 크면 클수록 그라

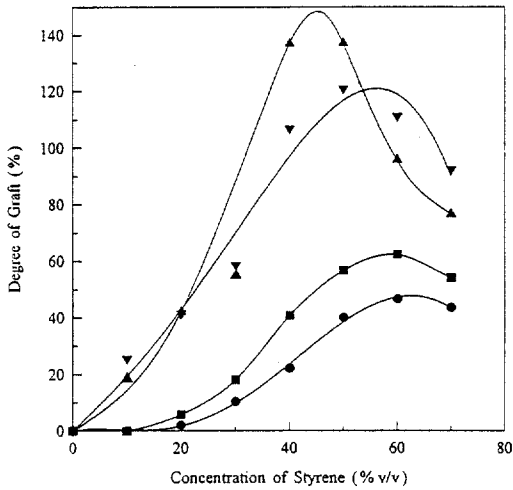


**Figure 2.** Effect of sulfuric acid concentration on the grafting of styrene onto polypropylene fabric in methanol at a dose rate of 1 kGy/h to a total dose of 4 kGy/hr. (●); Blank, (■); 0.05 M, (▲); 0.1 M, (▼); 0.20 M, (◆); 1.00 M.

프트율에 미치는 산의 효과 역시 향상되는 경향을 보였다. 메탄올을 용매로 사용하는 그라프트 반응에서 산이 존재할 경우 다음과 같은 반응이 가능하다.



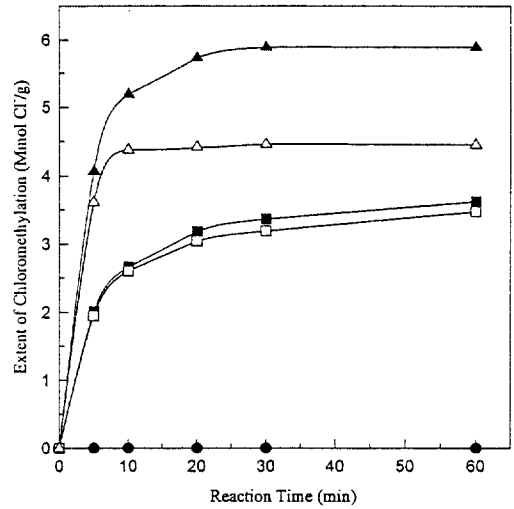
여기에서 PH는 폴리프로필렌을 나타낸다. 산의 첨가로 반응식 (4)의 반응이 촉진되고 반응식 (5)에서 생성된 수소원자가 반응식 (6)에서와 같이 고분자로부터 다시 수소원자를 떼어내고 고분자사슬에 라디칼을 생성시킴으로써 반응에 기여하는 라디칼 생성률을 높게 하기 때문에 그라프트 반응이 향상되고 또한 강산일수록 더 큰 영향을 미치는 것으로 설명할 수 있다. 방사선 그라프트 반응에서 3개의 비닐기를 갖고 있는 단량체 trimethylolpropane triacrylate(TMPTA)를 그라프트용액에 첨가할 경우 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 그라프트 용액에 TMPTA를 1 vol% 첨가하여 반응시킨 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 황



**Figure 3.** Effect of TMPTA and sulfuric acid 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, (■), 0.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (▲) 1% TMPTA, (▼) 1% TMPTA/0.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

산과 TMPTA의 첨가결과를 비교하면, TMPTA의 첨가효과가 더 크게 나타나고 있다. 이것은 그래프트 반응시 고분자 라디칼에 TMPTA의 한 개의 비닐기가 결합하고, 이 비닐기에 단량체가 결합하는가 또는 TMPTA가 결합하여 나간다. 한편 TMPTA의 반응하지 않은 2개의 다른 비닐기도 라디칼이 형성될 수 있기 때문에 단량체와 반응할 수 있는 활성점이 증가되어 그래프트율이 향상하는 것으로 해석할 수 있다. 이러한 새로운 성장 사슬은 라디칼과 결합하여 중합이 종결되거나 인접해 있는 성장 분자쇄 라디칼과 결합하여 가교된 그래프트 구조를 지니게 될 것이다. 한편 황산과 TMPTA의 동시 첨가시 단량체 농도 40%와 50%일 때 TMPTA만을 첨가했을 경우보다 그래프트율이 낮게 나타나고 있는데, 그 이유는 산이 존재할 경우 성장 그래프트 사슬에 보다 많은 라디칼들이 생성되고 이들이 상호 반응하면서 쉽게 가교되어 그래프트 반응이 일찍 종결되기 때문으로 해석된다. 이 경우 가교구조를 가지고 있기 때문에 그래프트 고분자는 유연성이 거의 없었다.

**St-g-PP의 클로로메틸화 반응.** 그래프트율이 97.6%인 St-g-PP 부직포의 클로로메틸화 반응에서 염화알루미늄 또는 염화주석의 첨가량에 따른 반응결과

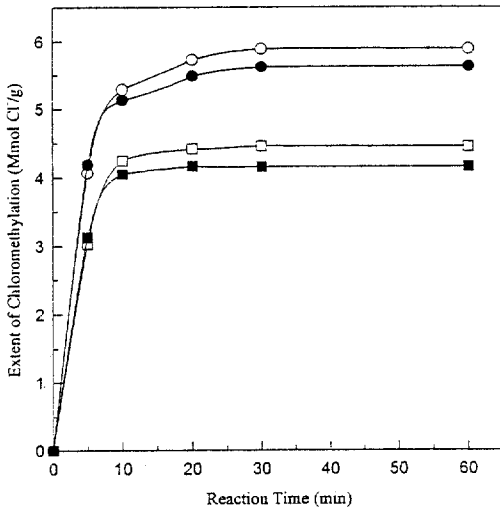


**Figure 4.** Effect of catalysts on chloromethylation of St-g-PP fabric with CMME. (●) without catalyst, AlCl<sub>3</sub>/CMME(v/v); (■) 1/10, (▲) 3/10, SnCl<sub>4</sub>/CMME; (□) 1/10, (△) 3/10.

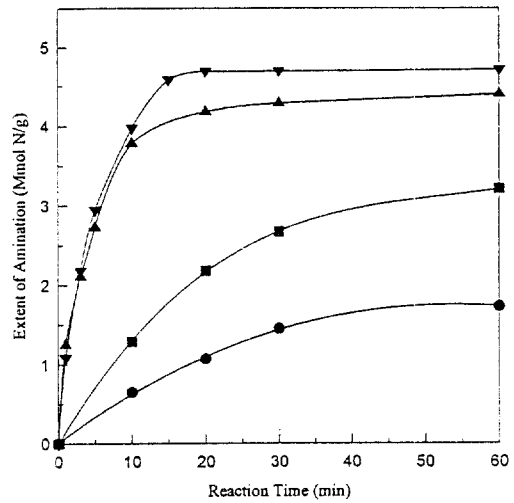
를 Fig. 4에 나타내었다. 염화알루미늄이나 염화주석 없이는 전혀 반응시킬 수 없었으며 CMME에 대한 이들의 양이 높을수록 클로로메틸화 반응성은 증가하였다. 또한 염화알루미늄이 염화주석에 비하여 첨가 효과가 우수하여 5.89 Mmol Cl/g의 함량을 지닌 클로로메틸화 St-g-PP를 얻었다.

클로로메틸화 반응전 St-g-PP 부직포를 30분동안 1,2-dichloroethane에 팽윤시켜 반응에 미치는 팽윤효과를 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 부직포 섬유에의 그래프트층이 두텁지 않기 때문에 팽윤효과는 별로 나타나지 않았다. 다만 10분 이상의 반응에서는 팽윤시킬 경우 반응성이 오히려 낮게 나타나고 있는데, 이것은 팽윤시 부직포 섬유에 팽윤용매인 1,2-dichloroethane이 trap되어 반응용액이 희석되기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

**아민화 반응.** 클로로메틸화 St-g-PP 부직포에 암모니아, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민 그리고 트리에틸아민 등을 반응시켜 음이온 교환성 흡착제를 제조하였다. Table 1은 5.89 Mmol Cl/g의 함량을 지닌 클로로메틸화 St-g-PP 부직포의 아민화 반응 조건에 따른 반응성을 나타낸 것이다. 암모니아와의 반응성은 매우 낮게 나타났으며, 아민의 경우 고급



**Figure 5.** Effect of swelling on the chloromethylation of St-g-PP fabric in the presence of 30 vol% catalyst. Without swelling ; (○, □) AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>3</sub>, swelling in 1,2-dichloroethane ; (●, ■) AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>3</sub>.

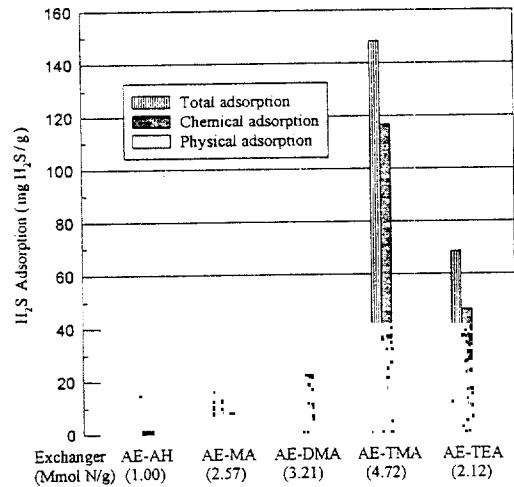


**Figure 6.** Effect of trimethylamine concentration on the amination of chloromethylated St-g-PP at 50 °C. (●) 5%, (■) 10%, (▲) 20%, and (▼) 30%.

아민일수록 반응성은 증가하였다. 3급 아민인 트리메틸아민과의 반응은 50 °C에서도 매우 빠르게 진행되었으며, 4.72 Mmol N/g 정도의 매우 높은 질소함유량을 지닌 시료를 얻었다. 한편 또다른 3급 아민인 트리에틸아민의 경우엔 매우 낮은 반응성을 보여주고 있다. 이것은 트리메틸아민에 비하여 보다 큰 알킬기의 입체적 장애 때문인데, 디옥산 용매를 이용하여 시료를 팽윤시킴으로써 반응성을 향상시킬 수 있었다.

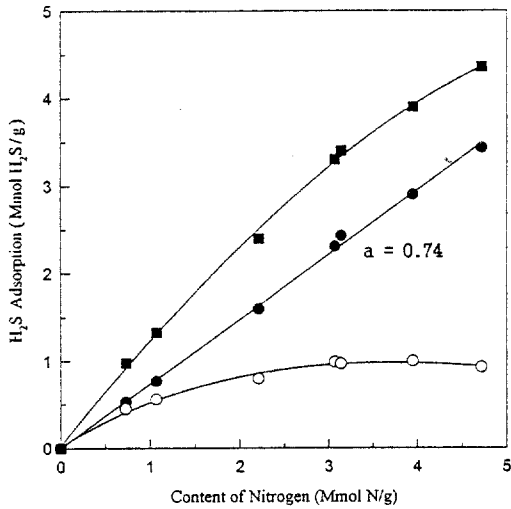
반응성이 매우 높은 트리메틸아민의 농도를 5, 10, 20, 그리고 30%로 변화시키고, 반응 온도 50 °C에서 시간에 따른 수지내 질소 함량을 Fig. 6에 나타내었다. TMA/H<sub>2</sub>O의 농도가 20% 및 30%로 높을 때의 아민화 반응은 초기에 급격히 진행되어 30분 이내에 종결되었으나, 5% 및 10%로 비교적 낮은 농도에서는 초기의 급격한 반응없이 1시간까지 완만한 반응이 지속되었다.

**황화수소 가스의 흡착.** 제조한 5종의 음이온 교환성 흡착제의 황화수소 가스에 대한 흡착성능은 Fig. 7과 같다. 암모니아와 클로로메틸화 St-g-PP로부터 제조한 AE-AH의 경우 흡착된 황화수소 가스는 대부분 물리흡착량이었으나 아민으로부터 제조한 흡착제는 물리흡착량보다 화학흡착량이 더 많았다. 또한



**Figure 7.** Extent of the hydrogen sulfide gas adsorption capacity of anion exchangers for 90 min. H<sub>2</sub>S gas concentration 5000 ppm, flow rate 60 mL/min.

고급 아민과의 반응으로부터 제조한 흡착제일수록 흡착량이 많았으며 물리흡착량에 대한 화학흡착량의 비율 역시 높게 나타났다. 특히 트리에틸아민과의 반응으로부터 제조한 AE-TEA는 1급 또는 2급 아민으로부터 제조한 흡착제보다 시료중의 질소당량이 더

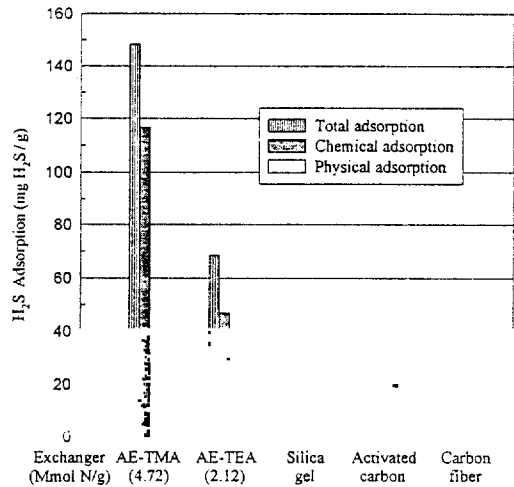


**Figure 8.** Hydrogen sulfide adsorption capacity of AE-TMA(3.95 Mmol N/g) as the content of nitrogen for 90 min. (●) chemical, (○) physical, and (■) total adsorption.

낮았으나 황화수소 가스 흡착능은 오히려 더 높게 나타났다. 이것은 3급 아민과 클로로메틸화 St-g-PP로부터 제조한 흡착제는 강염기성 음이온 교환체의 특성을 가지고 있기 때문이다.

황화수소 가스에 대한 흡착능이 가장 우수한 AE-TMA(3.95 Mmol N/g)의 흡착제내의 질소 당량에 대한 물리흡착량과 화학흡착량을 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 시료내의 질소 당량이 증가함에 따라 화학흡착량은 비례하여 증가하였으며, 물리흡착량 역시 증가하였으나 화학흡착량의 증가율보다는 낮게 나타나고 있다. 특히 질소 당량이 3 Mmol N/g 이상에서의 물리흡착량은 거의 일정함을 알 수 있었다. 화학흡착량을 나타내는 직선으로부터 흡착제내의 질소 당량에 대한 황화수소 가스의 화학흡착량은 0.74/1.00의 일정한 물분율로 흡착되었음을 알 수 있었다.

3급 아민과 클로로메틸화 St-g-PP로부터 제조한 흡착제의 황화수소 가스에 대한 흡착량을 기존의 흡착제인 실리카겔, 활성탄 및 탄소섬유의 흡착량과 비교하여 Fig. 9에 나타내었다. 제조한 시료는 물리흡착량에 비하여 화학흡착량이 훨씬 높게 나타나지만, 실리카겔, 활성탄 및 탄소섬유의 화학흡착량은 전혀 없고 물리흡착량만을 나타내고 있다. 또한 AE-



**Figure 9.** Comparison of the hydrogen sulfide gas adsorption capacity between anion exchangers and other adsorbents for 90 min. H<sub>2</sub>S gas concentration 5000 ppm, flow rate 60 mL/min.

TMA(4.72 Mmol N/g)의 황화수소 가스에 대한 흡착능은 148.36 mg H<sub>2</sub>S/g정도로써 기존의 흡착제에 비하여 4배 이상의 매우 높은 흡착능을 지니고 있는 것으로 나타났다.

## 결론

방사선 그래프트 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 부직포에 스티렌을 그래프트 반응시키고 클로로메틸화 반응과 아민화 반응을 통하여 음이온 교환성 흡착제를 제조하였으며, 이들의 황화수소 가스에 대한 흡착능력에 대하여 고찰하였다. 그래프트 반응에서 단량체 농도가 60 vol%일 때 최대 그래프트율을 나타냈으며, 산 또는 3관능기를 가진 TMPTA를 첨가함으로써 그래프트율을 향상시킬 수 있었다. 그래프트율이 97.6%인 St-g-PP의 클로로메틸화 반응에서 촉매 없이 반응시킬 수 없었으며, 염화주석에 비하여 염화알루미늄 첨가시 반응에 미치는 효과가 우수하여 5.89 Mmol Cl/g의 함량을 지닌 클로로메틸화 St-g-PP를 얻었다. 이 시료에 암모니아 및 아민들을 반응시켜 음이온 교환성 흡착제를 합성한 결과, 암모니아와의 반응성은 매우 낮았으며, 아민중에서는 고급 아민일수록 반응성이 증가하여 트리메틸아민과의 반응

으로부터 합성한 강염기성 음이온 교환체인 AE-TMA는 4.72 Mmol/g 정도의 매우 높은 이온교환 용량을 지니고 있었다. 제조한 음이온 교환성 흡착제에 대한 황화수소 가스 흡착능력은 5000 ppm의 황화수소 가스를 60 mL/min의 속도로 유입되는 시료관에서 실시하였다. AE-AH의 황화수소 가스 흡착은 기존의 흡착제인 실리카 겔, 활성탄 및 탄소섬유의 흡착거동과 같이 물리흡착이 대부분이었으나 아민과의 반응으로부터 제조한 시료는 물리흡착량에 비하여 화학흡착량이 더 많았으며, 고급아민과의 반응으로부터 제조한 흡착제일수록 흡착량이 증가하고 물리흡착량에 대한 화학흡착량의 비율 역시 높게 나타났다. 3급 아민인 트리메틸아민과의 반응으로부터 제조한 AE-TMA의 화학흡착량은 흡착제내의 질소당량에 대하여 0.74/1.00의 일정한 물분율로 나타났으며, 질소당량이 4.72 Mmol N/g인 시료의 흡착능은 148.36 mg H<sub>2</sub>S/g정도로써 기존의 흡착제에 비하여 4배 이상의 매우 높은 흡착능을 나타냈다.

## 참 고 문 헌

1. Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Dworjanym, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 1219 (1992).
2. T. Seguchi and N. Tamura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1671 (1974).
3. Y. C. Nho and J. H. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1011 (1997).
4. Y. C. Nho, J. S. Park, and J. H. Jin, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A, 34**, 831, (1997).
5. J. S. Park, Y. C. Nho, J. H. Jin, and M. Z. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 938 (1996).
6. T. Hori, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *Chem. Soc. Japan*, **12**, 1792 (1986).
7. S. Tsuneda, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. Membrane Sci.*, **58**, 221 (1991).
8. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
9. J. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **21**(4), 701 (1997).