

## 스티렌-그라프트 폴리프로필렌 부직포의 술폰화 반응 및 암모니아 흡착 거동

박종신 · 노영창<sup>†</sup>

한국원자력연구소, 동위원소·방사선응용연구팀  
(1997년 7월 4일 접수)

### Sulfonation of Styrene Grafted Polypropylene Non-Woven Fabric and Its Ammonia Adsorption Behavior

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

*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:** 방사선 그라프트 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 부직포에 스티렌을 그라프트시킨 시료에 술폰산을 도입시켜 양이온 교환성 흡착제를 제조하고, 암모니아 가스 흡착능에 대하여 고찰하였다. 스티렌 그라프트 폴리프로필렌에 대한 술폰화 반응중에서 5%  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  혼합용액을 이용하여 상온에서 30분동안 반응시키는 것이 가장 우수하였고, 그라프트율이 97.6%인 시료를 상기 조건에서 반응시켰을 때 술폰산기의 함량은 3.95 mmol/g이었다. 술폰화 스티렌 그라프트 폴리프로필렌 부직포의 암모니아 가스 흡착량을 측정된 결과 치환된 술폰산기의 함량이 많을수록 흡착량은 증가하였으며, 이들의 화학흡착량은 치환된 술폰산기 함량에 대하여 1.02/1.00의 당량비를 나타냈다. 암모니아 가스 압력 200 mmHg에서 술폰산기 함량이 3.95 mmol/g인 시료는 6.14 mmol  $\text{NH}_3/\text{g}$  정도의 높은 흡착량을 나타내었는데, 기존의 흡착제인 활성탄이나 실리카겔보다 2배 이상 우수한 흡착제였다.

**ABSTRACT:** An attempt was made to synthesize adsorbent by the radiation grafting of styrene onto polypropylene non-woven fabric and its subsequent sulfonation. It was found that the sulfonation reaction was carried out smoothly with 5%  $\text{ClSO}_3\text{H}$  concentration in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , and the high 3.95 mmol/g of sulfonic acid was obtained from 96.7% styrene-grafted polypropylene non-woven fabric in this condition. The amount of ammonia gas adsorbed by sulfonated styrene-grafted polypropylene non-woven fabric(SS-GPP) was dependent linearly on the degree of sulfonation. The mole ratio of ammonia adsorbed chemically and sulfonic acid content in SS-GPP was 1.02/1.00 regardless of the degree of sulfonation. The adsorption capacity of ammonia gas by SS-GPP having 3.95 mmol/g in 200 mmHg of ammonia gas pressure was 6.14 mmol  $\text{NH}_3/\text{g}$ , more than 2 times that of activated carbon or silica gel.

**Keywords:** adsorbent, radiation grafting, grafting, sulfonation.

## 서 론

방사선 조사를 이용한 고분자재료의 합성이나 개질은 방사선이 저온에서 뿐만 아니라 고체상태에서도 용이하게 화학반응을 일으키게 할 수 있는 특징을 지니고 있어서 화학적 방법으로 가공할 수 없는 고기능성 고분자재료 또는 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<sup>2,3)</sup> 포집, 악취가스 흡착 등 환경공해 물질을 처리할 수 있는 획기적인 방법으로 평가되고 있다.

악취성분 뿐만 아니라 일산화탄소, 이산화탄소, 그리고 유황산화물 등의 유해가스는 광화학 스모그 등에 의한 생활환경의 파괴는 물론 전지구적인 문제로 대두되고 있다. 일상생활에 있어 자동차의 배기가스나 화장실의 악취, 도시하수도의 악취 등 아직 미해결의 문제는 많다. 오래 전부터 사용되고 있는 탈취제로서는 활성탄이나 제올라이트 등의 무기물이 주류이지만 암모니아가스, 황화수소, 질소산화물 등의 유해가스에 대한 흡착능력은 극히 낮다. 또 종래의 흡착제는 입상이기 때문에 성형 가공면에서 한계가 있다. 방사선 그래프트 중합법<sup>4-11)</sup> 고분자막이나 직포, 부직포, 합성지 등의 기존 소재의 특성을 손상하지 않고 이온이나 탈취성분의 흡착기능을 도입하는 특징을 갖고 있기 때문에 섬유상 흡착제의 개발에 중요한 수단이 되고 있다.

취기성분으로서 공기중에 있는 분자는 그 성질에 의해서 염기성, 중성, 산성으로 나눌 수 있으며, 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 흡착하거나 또는 타 성분에 의한 방해받지 않는 흡착제일 필요가 있다.

염기성 가스의 대규모 냄새발생원은 축산농업, 사료, 비료제조공장, 식품제조공장, 하수처리, 분뇨처리 및 이동발생원으로서의 자동차 등이 있다. 또 소규모

이지만 가정의 화장실, 냉장고, 부엌, 중증의 신체장애자, 체취 등이 있다. 이들 냄새성분중 염기성 성분으로 분류되는 가스는 암모니아와 트리메틸아민이다. 이들 성분은 양이온 교환성 흡착제에 의해서 처리될 수 있다.

본 연구에서는 방사선 그래프트 중합법을 이용하여 스티렌을 그래프트시킨 폴리프로필렌 부직포에 술폰산기를 도입하여 양이온 교환성 흡착제를 합성하고 이 시료들에 대한 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 및 황산은 Merck사 제품을 사용하였으며, 염화술포산(CISO<sub>3</sub>H)은 Janssen Chimica사 제품을 사용하였다. 그 밖의 시약은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 실리카겔(70~230 mesh)은 Merck사 제품, 활성탄은 동양탄소의 입상탄 9448을 사용하였다.

**방사선 조사에 의한 그래프트.** 시험관에 스티렌과 메탄올을 각각 15 mL씩 주입하고 0.2 M의 황산을 첨가한 다음 3.5×1.0×0.6 cm 크기(약 0.2 g)의 폴리프로필렌 부직포를 주입하고 나서 뚜껑을 닫고 실온에서 일정시간동안  $\gamma$ -선 조사하였다.  $\gamma$ -선원은 한국원자력연구소의 50 kCi Co-60선원을 사용하였으며, 선량율은 1 kGy/hr로 일정하게 유지하였다. 그래프트 반응후 시험관에서 부직포 시료를 꺼낸 다음 Soxhlet장치를 이용하여 벤젠으로 단일중합체를 제거하여 스티렌 그래프트 폴리프로필렌(St-g-PP)을 얻었다. 그리고 무게 감소가 없을 때까지 60 °C 이하에서 감압건조한 다음 처음 시료 무게에 대한 그래프트 중합후의 무게 차로 아래와 같이 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 순수 폴리프로필렌 부직포의 무게를 나

타낸다.

St-g-PP의 숯산화 반응. 동시조사법에 의하여 그라프트 반응시킨 St-g-PP 시료에 이온교환기를 도입하기 위하여 다음과 같은 여러 가지 반응조건에서 숯산화 반응시켜 그라프트 스티렌에 숯산화산을 치환 도입하였다.

70 °C의 97% 황산 용액에 0.2 g정도의 St-g-PP를 침지시키고 반응시간에 따른 숯산화 정도를 측정하였으며, 이 때 사염화탄소, 이염화에탄 등의 팽윤 효과 및 그라프트율이 숯산화 반응에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 그라프트율이 각각 22.2, 40.0, 56.6 및 97.6%인 St-g-PP시료를 사염화탄소나 이염화에탄 용액에 10분동안 팽윤시킨 후, 70 °C의 97% 황산용액에서 3시간동안 숯산화 반응시켜 그라프트율 및 팽윤효과가 숯산화 반응에 미치는 영향을 알아보았다. 그리고  $\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 농도가 20% 또는 30% (v/v)인  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4$  혼합용액에 그라프트율이 97.6%인 St-g-PP시료를 침지시켜 0 °C 및 20 °C에서 60분까지 숯산화 반응시켰으며, 5, 10, 그리고 20% (v/v)농도의  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  혼합용액에 그라프트율이 97.6%인 St-g-PP시료를 침지시켜 숯산화 반응시켰다. 또한  $\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 농도가 5% (v/v)인  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  혼합용액에 그라프트율이 22.2, 56.6, 97.6 및 110.5%인 St-g-PP시료를 일정시간동안 침지하여 숯산화 반응시켰다. 각각의 숯산화 반응으로부터 sulfonated St-g-PP를 합성하고 결과를 상호 비교하였다.

숯산화 반응이 끝나면, 부직포의 손상을 최소화하기 위하여 황산, 50% 황산용액, 그리고 20% 황산용액 등 단계적으로 세척하고 순수한 물을 사용하여 중성이 될 때까지 반복하여 세척한 다음 60 °C이하의 진공상태에서 건조하였다. 숯산화산기의 함량은 숯산화 반응 전후의 무게 차이로부터의 중량법, 0.2 g정도의 sulfonated St-g-PP를 5% NaCl용액 약 20 mL에 침지시켜 5시간이상 교반한 후 시료를 꺼낸 다음 유리된 HCl의 양을 0.02 N NaOH용액으로 적정하는 적정법, Fisons사 모델 EA1108인 원소분석기를 이용한 황분석법 등으로 확인하였다.

암모니아 흡착. 숯산화된 St-g-PP시료에 대한 암모니아 가스의 정적인 흡착시험은 Fig. 1에 도시한 BET 표면적 측정장치를 사용하여 절대온도 292 K

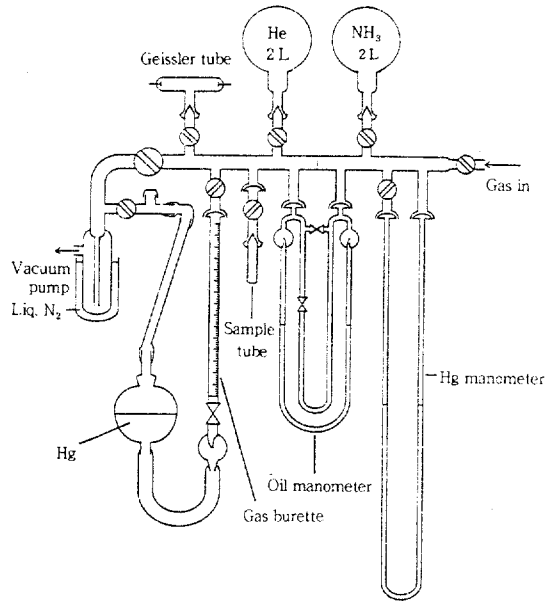


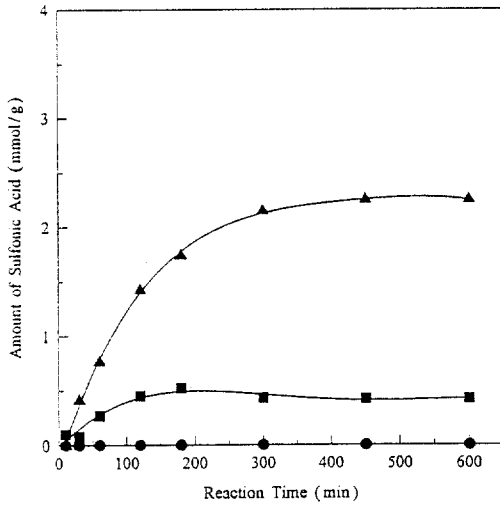
Figure 1. Apparatus for gas adsorption.

에서 측정하였으며, 흡착량에 미치는 암모니아 가스 농도 효과를 알아보기 위하여 50, 100, 150, 200 mmHg 등의 각각 다른 압력에서 측정하였다. 암모니아는 고순도 가스를 사용하였으며 건조한 흡착용 시료의 무게를 측정된 후 시간에 따른 흡착량을 측정하였다. 또한 흡착시간이 3시간 이상 경과한 이후에 물리흡착량을 측정하기 위하여 진공 배기, 흡착의 조작을 반복하여 진공배기 후 재흡착된 암모니아 가스량을 물리흡착으로 계산하였다.

## 결과 및 고찰

방사선 그라프트 반응. 0.2 M의 황산을 첨가한 50% (v/v)농도의 스티렌-메탄올용액에 1 kGy/hr의 선량율로 6시간동안  $\gamma$ 선을 조사하여 그라프트율을 측정하여 본 결과 그라프트율이 97.6%였다.

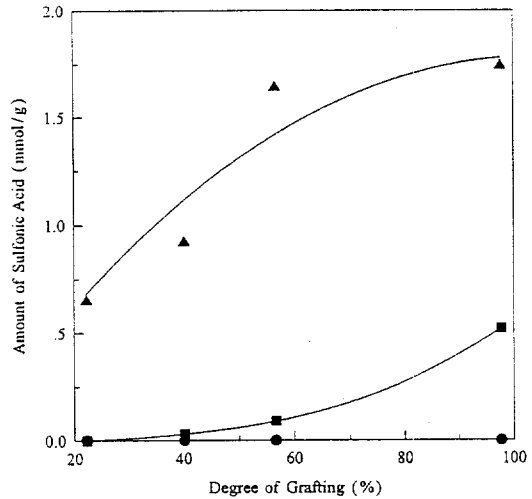
숯산화 반응. 그라프트율이 97.6%인 St-g-PP를 황산에 침지하여 70 °C 항온조에서 숯산화 반응시켜 반응시간에 따른 숯산화산기의 함량을 Fig. 2에 나타내었다. 숯산화 반응 전에 사염화탄소 또는 이염화에탄 등으로 10분간 팽윤시키면 숯산화 반응이 진행되었으나 팽윤시키지 않으면 전혀 반응되지 않았다. 이것



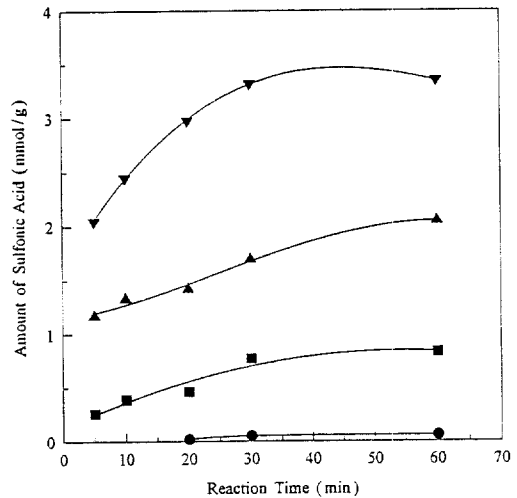
**Figure 2.** Effect of swelling agent on the sulfonation of St-g-PP in sulfuric acid at 70 °C. Grafting yield; 97.6 %. Swelling time; 10 min. (●); no swelling, (■); CCl<sub>4</sub>, (▲); CICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl.

은 그래프트된 스티렌에 술폰산기의 치환반응이 일어나기 위해서는 시료를 팽윤시켜 입체장애를 제거해야 한다는 것을 의미한다. 또한 사염화탄소로 팽윤시켰을 때 반응시간 120분까지 약 0.5 mmol/g 정도의 술폰산기가 치환되고 더 이상 반응이 진행하지 않았으나, 이염화에탄으로 팽윤시킨 경우 5시간까지 반응이 계속되어 2.0 mmol/g 이상의 술폰산기가 치환된 결과로부터 사염화탄소보다 이염화에탄의 팽윤효과가 훨씬 우수하다는 것을 알 수 있었다.

스티렌 그래프트율 및 팽윤효과가 술폰화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 그래프트율이 각기 다른 St-g-PP 시료를 황산에 침지하여 70 °C 항온조에서 3시간동안 술폰화 반응시킨 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그래프트율에 관계없이 팽윤시키지 않으면 반응은 진행되지 않았으나 팽윤시킨 시료는 그래프트율이 증가할수록 치환된 술폰산기량이 많아졌으며, 이염화에탄의 팽윤효과가 사염화탄소보다 우수하였는데, 특히 그래프트율이 낮을수록 그 효과는 크게 나타났다. 이염화에탄으로 팽윤시킨 후 술폰화 반응시킨 결과 그래프트율이 56.6%와 97.6%일 때의 치환된 술폰산기 함량이 1.7 mmol/g 정도로 거의 비슷하게 나타나고 있다. 이 결과로부터 상기 반응조건에



**Figure 3.** Effect of swelling agent and degree of grafting on the sulfonation of St-g-PP in sulfuric acid at 70 °C for 3 hours. (●); no swelling, (■); CCl<sub>4</sub>, (▲); CICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl.



**Figure 4.** Extent of the sulfonation of St-g-PP in ClSO<sub>3</sub>H/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Grafting yield; 97.6%. (●); 20% ClSO<sub>3</sub>H/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 0 °C, (■); 20% ClSO<sub>3</sub>H/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 20 °C, (▲); 30% ClSO<sub>3</sub>H/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 0 °C, (▼); 30% ClSO<sub>3</sub>H/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 20 °C.

서의 최적 그래프트율은 56.7%임을 알 수 있었다.

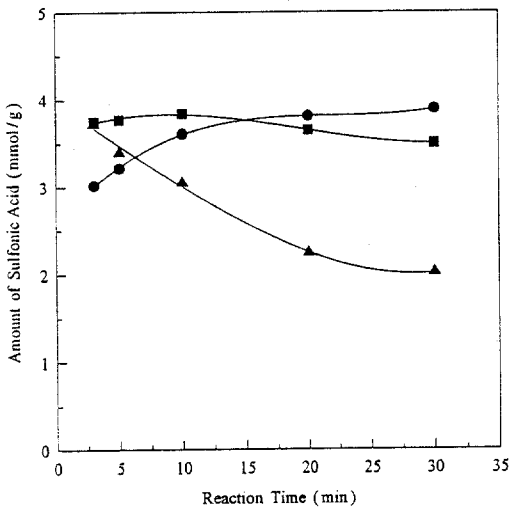
Fig. 4는 그래프트율이 97.6%인 St-g-PP시료를 ClSO<sub>3</sub>H/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혼합용액에 침지시켜 술폰화 반응시

킨 결과이다. 20%  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4$  혼합용액일 때 반응온도 0 °C에서는 거의 반응되지 않았고, 반응온도 20 °C에서는 0 °C보다는 높게 반응되었지만 비교적 낮은 반응성을 보였다.  $\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 농도가 30%인 황산용액에서 반응시키면 20%  $\text{ClSO}_3\text{H}$  황산용액을 사용한 것보다 높은 반응성을 나타냈다. 즉  $\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 농도는 높고 고온일수록 술폰화 반응은 잘 진행됨을 알 수 있었다. 그러나 이 반응조건에서 술폰화 반응한 시료는 건조과정중 변색되는 단점이 있었다.

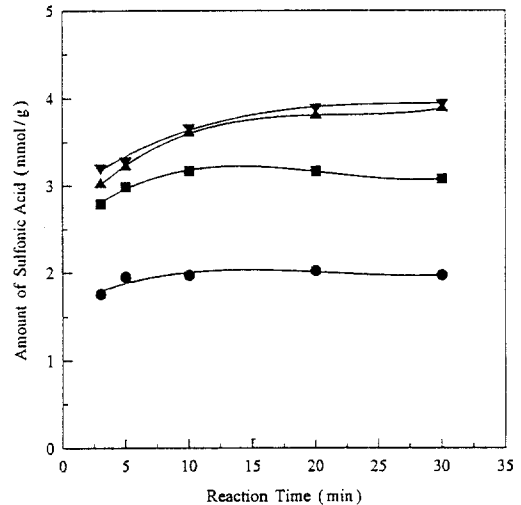
St-g-PP시료에 대한 팽윤효과가 우수한 이염화에탄올 용매로 사용하여 5, 10, 20% 농도로  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  용액을 제조한 다음, 여기에 그래프트율이 97.6%인 St-g-PP시료를 침지하여 실온에서 술폰화 반응시킨 결과를 Fig. 5에 나타내었다.  $\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 농도가 20% 및 10%에서는 5분 이내에 치환된 술폰산기량이 최대치를 보이다가 반응시간이 경과함에 따라 오히려 감소하고 있으며 그 경향은  $\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 농도가 진한 20%일 때 두드러지게 나타나고 있다. 이러한 현상은 이염화에탄올에 대한  $\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 함량이 높은 경우, 그래프트된 부직포가 극히 취약하여 술폰화 반응 후 세척과정 중에 일부의 부직포가 이탈하기 때문으로 여겨진다. 한편  $\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 농도가 5%일

경우 반응시간 30분까지 술폰산기 함량이 계속 증가하여 3.95 mmol/g정도로써 매우 높은 반응성을 나타냈다.

그래프트율이 22.2, 56.6, 97.6 및 110.5%인 St-g-PP시료를 각각 5%  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  용액에서 술폰화 반응시켜 그래프트율이 술폰화 반응에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 술폰화 반응은 그래프트율과 밀접한 관계가 있어서 그래프트율이 높으면 치환된 술폰산기의 함량도 대체로 증가하였다. 그래프트율이 낮은 St-g-PP시료는 5분 이내에 술폰화 반응이 종결되었으나 그래프트율이 높은 시료는 30분까지 반응이 계속되었다. 이것은 부직포 섬유에 스티렌 그래프트 층이 두껍게 쌓여있기 때문에 반응이 완결되기까지는 좀더 긴 시간을 요하기 때문으로 고려된다. 한편 그래프트율이 97.6%와 110.5%인 경우 반응시간에 따른 치환된 술폰산기의 양이 거의 비슷하게 나타나고 있는데 이 결과로부터 상기 반응조건에서의 최적 그래프트율은 97.6%임을 알 수 있었다. 따라서 모든 술폰화 반응을 종합하면, 그래프트율이 97.6%인 St-g-PP시료를 5%  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  용액에서 30분간 반응시킬 때 가장 우수한 결과를 보였으며, 이 때의 치환된 술폰산기의 양은 3.95 mmol/g



**Figure 5.** Effect of  $\text{ClSO}_3\text{H}$  concentration on the sulfonation of St-g-PP in  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  solution at room temperature. Grafting yield; 97.6% (●); 56.6% (■); 10% (▲); 20%.



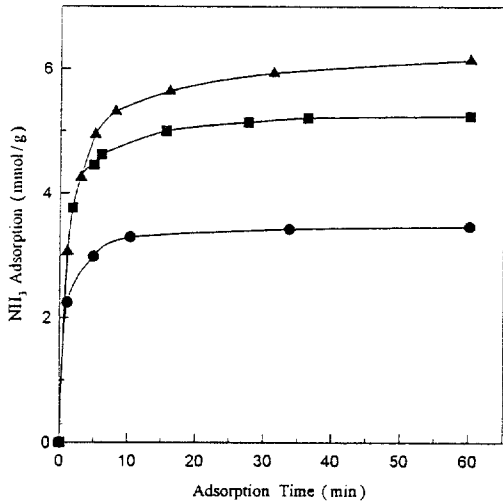
**Figure 6.** Effect of grafting yield on the sulfonation of St-g-PP in 5%  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  solution at room temperature. (●); 22.2%, (■); 56.6%, (▲); 97.6%, (▼); 110.5%.

정도로서 매우 높은 값을 나타냈다.

**암모니아 흡착.** 폴리프로필렌 부직포에 스티렌을 그라프트시키고 술폰화 반응을 통하여 술폰산기를 도입한 시료와 이들의 금속착물에 대하여 양이온 교환성 흡착제로서의 흡착능력을 알아보기 위하여 Fig. 1과 같은 BET 표면적 측정장치를 이용하여 일정온도에서 암모니아 가스 흡착반응에 대하여 고찰하였다.

암모니아 가스 압력이 200 mmHg에서 치환된 술폰산기 함량이 2.02, 3.17 그리고 3.95 mmol/g인 시료의 흡착시간에 따른 암모니아 가스 흡착량을 Fig. 7에 나타내었다. 시료내의 술폰산기 함량이 증가할수록 흡착량은 크게 나타났으며 흡착반응 초기 약 10분까지의 흡착속도는 매우 빨랐으나 그 이후의 흡착속도는 점점 느려졌다. 또한 술폰산기 당량이 비교적 작은 2.02 mmol/g인 시료는 10분 이후의 흡착량이 거의 증가하지 않고 있으나 3.95 mmol/g인 시료는 10분 이후에도 서서히 증가하여 1시간까지의 흡착량이 6.14 mmol NH<sub>3</sub>/g으로서 매우 높은 흡착능력을 지닌 것으로 나타났다.

Fig. 8은 술폰산기 함량이 3.95 mmol/g인 시료에 대한 암모니아 가스의 압력변화에 따른 1시간 동안의 흡착량중에서 물리흡착량과 화학흡착량을 비교한 그림이다. 물리흡착량은 압력이 증가할수록 화학흡착량에 비하여 현저하게 증가하고 있는데, 이 결과

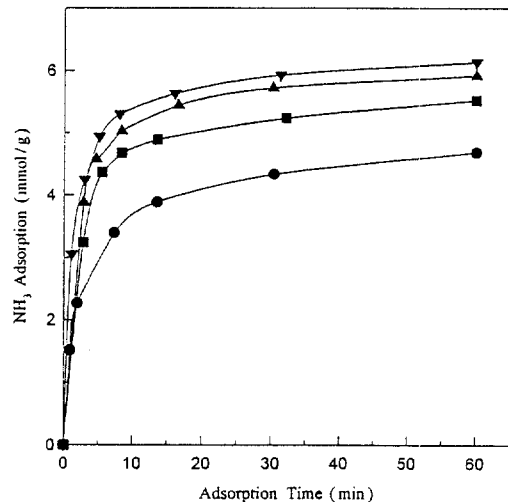


**Figure 7.** Comparison of the ammonia adsorption capacity of various sulfonated St-g-PP at 200 mmHg. (●); 2.02 mmole/g. (■); 3.17 mmole/g. (▲); 3.95 mmole/g.

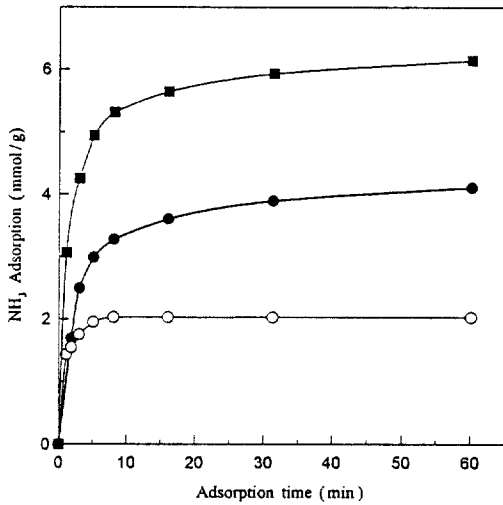
의존하였는데 가스 압력이 증가할수록 단위시간당 흡착량은 높게 나타났으며 일찍 포화흡착량에 도달하는 경향을 보였다. 이것은 암모니아 가스 압력이 낮을수록 흡착속도는 느리지만 흡착거동은 더 오랫동안 지속된다는 것을 의미한다.

Fig. 9는 술폰산기 함량이 3.95 mmol/g인 시료의 200 mmHg의 암모니아 가스 압력에서 흡착량중 물리흡착량과 화학흡착량을 흡착시간에 따라 비교한 그림이다. 흡착초기에는 물리흡착량과 화학흡착량이 거의 비슷한 속도로 나타나고 있으나 물리흡착량은 10분 이내에 2.03 mmol NH<sub>3</sub>/g 정도의 암모니아 가스를 흡착한 후 더 이상의 흡착반응이 진행되지 않은 것으로 보아 물리흡착은 초기에 빠른 속도로 진행되어 일찍 종결됨을 알 수 있었다. 한편 화학흡착량은 흡착초기에 흡착속도가 빠르게 진행되어 10분까지 3.48 mmol NH<sub>3</sub>/g 정도의 암모니아 가스를 흡착한 후 60분까지 서서히 흡착반응이 진행되어 4.11 mmol NH<sub>3</sub>/g의 가스를 흡착하였다.

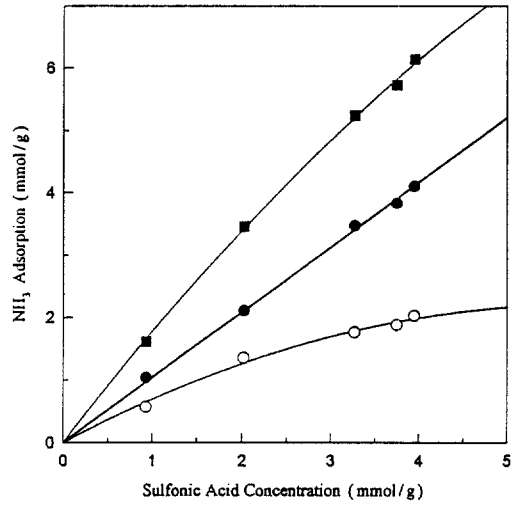
Fig. 10은 술폰산기 함량이 3.95 mmol/g인 시료에 대한 암모니아 가스의 압력변화에 따른 1시간 동안의 흡착량중에서 물리흡착량과 화학흡착량을 비교한 그림이다. 물리흡착량은 압력이 증가할수록 화학흡착량에 비하여 현저하게 증가하고 있는데, 이 결과



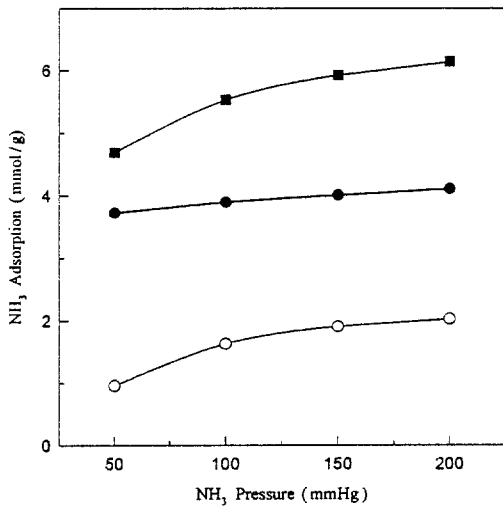
**Figure 8.** Ammonia adsorption capacity of sulfonated St-g-PP. Sulfuric acid; 3.95 mmol/g. (●); 50 mmHg. (■); 100 mmHg. (▲); 150 mmHg. (▼); 200 mmHg.



**Figure 9.** Comparison of the ammonia adsorption capacity of sulfonated St-g-PP at 200 mmHg. Sulfuric acid ; 3.95 mmol/g. (●) ; chemical, (○) ; physical, (■) ; total adsorption.



**Figure 11.** Ammonia adsorption capacity of sulfonated St-g-PP vs. the sulfonic acid concentration at 200 mmHg. (●) ; chemical, (○) ; physical, (■) ; total adsorption.

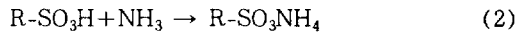


**Figure 10.** Ammonia adsorption capacity of sulfonated St-g-PP for 1 hour. Sulfuric acid ; 3.95 mmol/g. (●) ; chemical, (○) ; physical, (■) ; total adsorption.

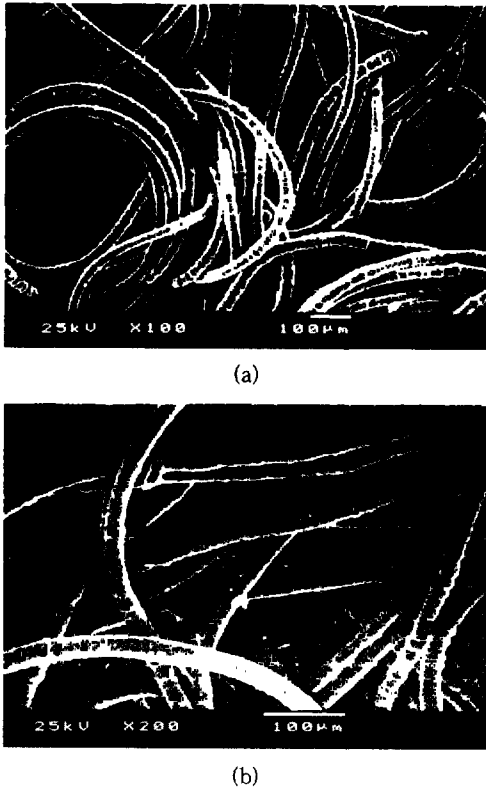
로부터 암모니아 가스의 압력변화에 따른 흡착량의 차이는 대부분 물리흡착량으로부터 결정된다는 것을 알 수 있었다.

흡착기구. 스티렌에 도입된 술폰산기 당량에 따라

200 mmHg의 암모니아 가스 압력하에서 1시간동안 암모니아 가스를 흡착시켰을 때 물리흡착량과 화학흡착량을 비교하여 Fig. 11에 나타내었다. 술폰산기 당량이 증가할수록 화학흡착량은 비례하여 증가하였으며 물리흡착량 역시 증가하고 있으나 화학흡착량의 증가율보다는 낮게 나타나고 있다. 특히 술폰산기 량이 증가할수록 물리흡착량의 술폰산기 당량에 대한 상대적인 흡착량은 더 낮게 나타나고 있다. 한편 화학흡착량을 나타내고 있는 직선으로부터 치환된 술폰산기 당량에 대한 암모니아 가스의 화학흡착량은 1.02/1.00의 일정한 몰분율로 흡착되었음을 알 수 있었다. 술폰화 스티렌 그래프트 폴리프로필렌 부직포의 암모니아에 대한 화학흡착 반응식을 표시하면 아래와 같다.



폴리프로필렌 부직포에 단량체를 방사선 그래프트 반응시키면 폴리프로필렌의 무정형 부분에서 단량체가 성장되어 나가는데, 그래프트쇄 역시 무정형으로 구성되어 있다. 물리흡착은 주로 이러한 느슨한 무정형 부분으로의 암모니아의 확산 뿐만 아니라 부직포의 섬유와 섬유간 공간에 암모니아 가스가 갇혀, 물

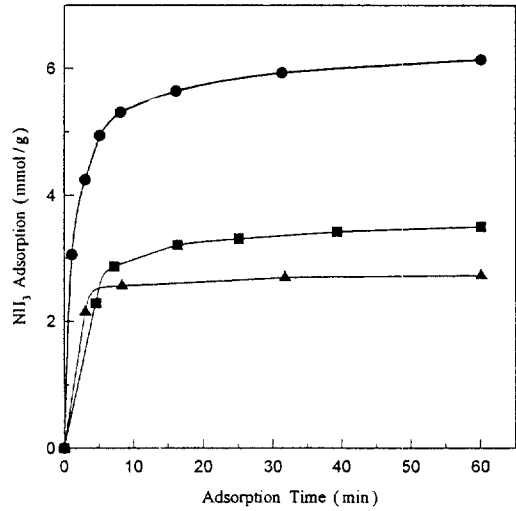


**Figure 12.** SEM photographs of (a) polypropylene non-woven fabric and (b) sulfonated styrene-grafted polypropylene non-woven fabric.

리흡착으로 나타난다고 볼 수 있다.

Fig. 12는 순수한 폴리프로필렌 부직포와 술폰화 그래프트 부직포의 표면을 SEM(JEOL JSM-5200)으로 관찰한 것이다. 그래프트 반응이 일어남으로 섬유 굵기가 커지는 것 이외에는 양 시료의 형태 변화는 없었다.

본 연구에서 합성한 시료로서 술폰산기 당량이 3.95 mmol/g인 술폰화 St-g-PP의 암모니아 가스에 대한 흡착량을 기존의 흡착제인 실리카겔이나 활성탄과 비교하기 위하여 암모니아 가스 압력 200 mmHg에서 흡착반응을 진행시켜 흡착시간에 따른 흡착량을 비교하여 Fig. 13에 나타내었는데, 실리카겔이나 활성탄의 암모니아 가스 흡착반응은 흡착 초기에 비교적 빠른 속도로 진행하였으나 10분 이후의 흡착량의 증가는 거의 없었다. 그러나 술폰화 St-g-PP 시료는



**Figure 13.** Comparison of ammonia adsorption capacity between sulfonated St-g-PP, carbon black and silica gel. (●); sulfonated St-g-PP, (■); carbon black, (▲); silica gel.

10분 이후에도 서서히 흡착반응이 진행되어 1시간동안의 흡착량을 비교하면, 실리카겔이나 활성탄에 비하여 2배 이상의 흡착능을 지니고 있는 것으로 나타났다.

## 결론

방사선 그래프트 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 부직포에 스티렌을 그래프트시킨 시료에 술폰산기를 도입시켜 양이온 교환형 흡착제를 제조하고, 이 시료들의 암모니아 가스 흡착능력에 대하여 고찰하였다.

스티렌 그래프트 폴리프로필렌의 다양한 술폰화 반응중에서 5%  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  혼합용액을 이용하여 상온에서 30분동안 반응시키는 것이 가장 우수한 반응이었으며, 그래프트율이 97.6%인 시료를 상기 조건에서 반응시켜 3.95 mmol/g의 비교적 높은 술폰산기 함량을 지닌 시료를 얻었다.

술폰화된 St-g-PP의 암모니아 가스 흡착량을 측정된 결과 치환된 술폰산기 함량이 많을수록 흡착량은 증가하였으며 암모니아 가스 압력이 높을수록 흡착속도가 빨라졌고 포화흡착량에 이르는 시간도 짧아졌다. 암모니아 가스 압력 200 mmHg에서 술폰산기



당량이 3.95 mmol/g인 시료는 6.14 mmol NH<sub>3</sub>/g 정도의 높은 흡착량을 나타내었는데, 기존의 흡착제인 활성탄이나 실리카겔보다 2배 이상 우수한 양이온 교환성 흡착제였다. 또한 이들의 화학흡착량은 치환된 술폰산기 함량에 대하여 1.02/1.00의 당량비로 나타났다.

### 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. J. S. Park, Y. C. Nho, J. H. Jin, and M. Z. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem., Chem.*, **7**, 938 (1996).
5. Y. C. Nho, T. Sugo, S. Tsuneda, and K. Makuuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1269 (1994).
6. Y. C. Nho and J. H. Jin, *5th International Conference on Radiation Curing*, Dec. 14th, 1995.
7. G. H. Hsiue and W. K. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1023 (1985).
8. Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Dworjanyn, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **31**, 1621 (1993).
9. *Ibid.*, **30**, 1219 (1992).
10. P. A. Dworjanyn, J. L. Garnett, M. A. Long, Y. C. Nho, and M. A. Khan, *Am. Chem. Soc. Symposium Series* 527, 103 (1993).
11. J. P. Lawler and A. Charlesby, *Rad. Phys. Chem.*, **15**, 595 (1978).
12. M. Abdel-Ghaffar, E. A. Hegazy, A. M. Dessouki, N. B. El-Assy, and N. M. El-Sawy, *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 369 (1991).