

지하수로부터 붕소이온 분리를 위한 아민화 PP-g-styrene 이온교환체 섬유의 합성과 붕소 음이온 흡착에 관한 연구

황택성[†] · 이진혁 · 이면주*

충남대학교 공과대학 화학공학과, *한국원자력연구소 분석부
(2001년 2월 12일 접수)

Synthesis of Aminated PP-g-styrene Fibrous Ion-Exchanger for Separation of Boron from Ground-Water

Taek-Sung Hwang[†], Jin-Hyok Lee, and Myun-Joo Lee*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, 150 DukJin-Dong, Yusung-Gu, Taejeon 305-600, Korea

[†]e-mail: tshwang@cwic.chungnam.ac.kr

(Received February 12, 2001)

요약: 스티렌 단량체를 E-beam 전조사법에 의해 폴리프로필렌 섬유에 그래프트 반응시켜 PP-g-styrene 공중합체를 제조한 후 클로로메틸화 반응과 아민화 반응을 통하여 아민형 이온교환수지를 합성하였다. 공중합체의 그래프트율은 스티렌 단량체의 농도가 증가할수록 증가하였으며, 스티렌 단량체의 농도가 80% 일 때 118%로 최대치를 나타내었다. Mohr's salt와 황산의 최적 농도는 1.0×10^{-3} M과 0.1 M로 나타났다. 아민화율은 그래프트율이 증가할수록 증가하였다. 합성한 아민형 이온교환체의 팽윤율은 기재보다 높게 나타났으며 이온교환용량은 6.7 meq/g으로 상용 이온교환수지에 비하여 3배 정도의 수치를 나타내었다. 붕소이온흡착의 최적 조건은 pH 4에서 나타났으며, 붕소이온 흡착량은 아민화율이 증가할수록 증가하였다.

ABSTRACT: Fabric ion-exchanger, aminated PP-g-styrene was synthesized with styrene monomer onto PP staple fiber by pre-irradiational grafting with E-beam and subsequent chloromethylation and amination. Degree of grafting was increased with increasing the styrene monomer concentration and the highest degree of grafting was obtained 118% at a monomer concentration of 80 % styrene. Optimum condition of Mohr's salt and sulphuric acid were 1.0×10^{-3} M and 0.1 M. Amount of amination was increased with increasing degree of grafting. Swelling ratio of aminated PP-g-styrene was higher than that of trunk polymer. Ion-exchange capacity was 6.7 meq/g, which was three times greater than commercial ion-exchanger. Optimum condition of boron ion adsorption was pH 4 and amount of adsorption were increased with increasing the amount of amination.

Keywords: E-beam, pre-irradiation, chloromethylation, amination, swelling ratio, ion-exchange capacity.

서 론

최근 지하수의 무분별한 개발로 인하여 중금속에 의한 지하수의 오염 문제가 심각한 실정이다. 1994년 전국 700개소의 지하수를 대상으로 환경부에서 수질 조사를 행한 결과, 약 13%에 달하는 100개소에서 음용수질기준을 초과하는 유해물질이 검출되었다.¹ 우리 나라의 경우 지하수의 음용화시 가장 문제가 되는 오염물질은 질산성 질소와 용존 중금속이다. 이러한 물질지하수 중 용존하고 있는 오염물질은 유아가 섭취할 경우에는 청색증을 유발하고, 암을 유발하는 것으로 보고되어지고 있다.² 지하수 내 중금속은 양이온으로 용존되어져 있으며, 이의 처리 방법으로는 실리카겔, 활성탄, 활성 알루미늄 등의 흡착제를 이용한 물리적 흡착 방법이 사용되고 있다. 또한, 붕소와 같은 음이온은 비교적 고농도로 이들 원소의 분리를 위하여는 고도의 선택성이 있는 방법을 택해야 한다. 지금까지 알려진 방법에는 이온교환수지법, 역삼투법, 전기투석법 등이 있으며 이중 전기투석법과 역삼투법이 성능이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 두 방법 모두 고농도의 염수에서 이온성 물질을 제거하는 경우를 제외하고는 다른 방법과 비교하여 운영비가 많이 들어가는 단점이 있어 이의 단점을 보완한 새로운 방법 개발이 필요한 실정이다. 이러한 방법이 이온교환법으로 제조가 간편하고 저렴하며 특히 재생성이 있다는 특징을 지니고 있다.³

지금까지 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면 Meitzner 등이⁴ 흡착능이 우수하며 이온선택성이 우수한 이온교환수지를 합성한 이후 희박용액이나 폐수로부터 중금속의 분리나 유해가스를 제거하기 위한 특정 성분 선택성이 우수한 이온교환수지의 합성에 관한 연구가 이루어졌다.⁵⁻¹² 그러나 지금까지의 연구는 주로 입상형 이온교환수지에 관한 것으로 이들은 선택성은 좋으나 합성이 어렵고 특히 공정상 압력손실이 크며, 편류현상이 있어 실제 사용에는 많은 문제점을 지니고 있다.^{13,14} 따라서 최근들어 이러한 단점을 개선하기 위하여 방사선 조사를 이용한 섬유상 이온교환수지의 제조에 관한 연구가 이루어지고 있다. 방사선 중합은 취급이 용이하고 기재의 선택이 자유로우며 기재를 파괴하지 않고 간단한 방법으로 중합할 수 있어 Chalsby가 연구한 이래 많은 연구가

이루어지고 있다.¹⁵ 지금까지 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면, Hegazy 등은 폴리에틸렌 필름에 대한 방사선 조사를 통하여 해수의 담수화를 위한 고기능성 역삼투압 막을 합성하였다고 보고하였다.¹⁶ 또한, Okamoto 등은¹⁷ 방사선 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 기재에 아크릴로니트릴을 그라프트 공중합 하여 아미드옥심형 섬유상 이온교환체를 제조한 후 해수 중 우라늄 분리 실험을 한 결과 비드형 이온교환수지보다 선택 흡착능이 우수하다고 보고하였다. 이 밖에 최근에는 일본, 러시아 등에서 고도의 선택성을 갖는 고기능성 섬유상 이온교환체를 합성하는 연구가 진행되고 있다. 현재 국내에서는 Nho 등이¹⁸ 방사선중합에 의한 공중합 반응에 대한 연구가 진행되고 있으며, Kim 등이¹⁹ E-beam 조사를 이용한 연구를 하고 있으나 지하수중 붕소 분리를 위한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 지금까지 보고된 연구방법을 바탕으로 하여 전자선을 이용한 전조사 방법으로 섬유상 폴리프로필렌에 스티렌을 그라프트 공중합시킨 후 클로로메틸화 반응과 아민화 반응을 통하여 아민형 섬유상 이온교환체를 합성하였다. 또한, 방사선 조사에 의한 그라프트 반응에서의 조건에 따른 방사선 중합 특성을 규명하고, 관능화 반응을 통하여 합성한 아민형 섬유상 이온교환체의 구조확인, 특성, 표면 구조 변화, 열 안정성 및 섬유 표면 변화를 관찰하였다. 또한 연속식 흡착 실험을 통하여 붕소에 대한 흡착·제거 특성을 관찰하였다.

실 험

시 약. 본 연구에 사용된 기재 (trunk polymer)는 전방산업(주)에서 생산되는 중량 100 g/m², 섬유 직경 20 μm의 폴리프로필렌 (PP) 부직포를 사용하였고, 스티렌 단량체는 Junsei Chemical사 제품을 사용하였으며, Mohr's salt인 금속염 FeSO₄·7H₂O은 Wako Pure Chemical사의 특급시약을 사용하였다. Chloromethylmehtyl ether, zinc chloride, tritmethylamine solution 및 sodium iodide는 Aldrich Chemical사의 특급시약을 사용하였으며 용매 등은 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 그라프트 공중합.^{20,21} PP-g-styrene 공중합체를 합

성하기 위해 PP 섬유 10 g을 아세톤과 증류수로 세척, 건조한 후 PE bag에 넣어 질소 충전하고 E-beam 가속기로 전조사 후 스티렌 단량체와 중합 반응시켰다. 이때 혼합용액의 총 부피는 500 mL로 하였다. 반응 조건에 따른 중합 특성을 규명하기 위하여 용매로 사용한 메틸알코올과 스티렌 단량체의 비율, 반응시 단일 중합체의 형성을 억제하기 위한 Mohr's salt의 첨가량, 그래프트 반응의 촉진을 위한 가속제 황산의 농도를 변화시켜 반응시켰다. Table 1에 그래프트 공중합 반응 조건을 나타내었다. 각각 15, 20, 25, 30 Mrad의 조사량에서 반응온도를 60 °C로 유지하였으며, 질소 분위기하에서 반응시켜 PP-g-styrene 공중합체를 합성하였다.

반응 후에 생성물을 상온으로 냉각하여 여과하고 벤젠과 메탄올 및 증류수로 세척한 후 70~80 °C에서 24시간 이상 건조하였다. 합성한 공중합체의 그래프트율을 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

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

Table 1. Synthetic Conditions of PP-g-styrene Copolymer by E-beam Pre-irradiation

trunk polymer	solution		sulphuric acid (M)	Mohr's salt (M)		
	styrene monomer (v/v %)	methanol (v/v %)				
PP	50	50	0.10	2.0		
	60	40				
	70	30				
	80	20				
	90	10				
	100	0				
	80	20			0.10	0
						1.0
						2.0
						3.0
			4.0			
		0.00	2.0			
		0.05				
		0.10				
		0.15				
		0.20				
		0.25				

Total dose : 15, 20, 25, 30 Mrad.
Temp. : 55 °C, Atmosphere : N₂.

여기서 W_w 와 W_g 는 각각 그래프트 반응 전후의 PP의 무게를 나타낸다.

아민화 음이온 교환섬유의 합성. PP-g-styrene 공중합체 10 g에 클로로메틸메틸에테르 250 mL를 가하고 2시간 팽윤시킨 후, 클로로메틸메틸에테르 250 mL에 염화아연 10 g을 녹인 용액을 각각 넣고 온도를 45~50 °C를 유지하고 질소 분위기에서 교반하면서 15시간 반응시켰다. 생성물은 상온으로 냉각하여 여과하고 염산 (10%)용액과 70 vol% 1,4-디옥산 용액 및 50 wt% 메틸알코올과 증류수로 세척한 후 70~80 °C에서 24시간 이상 건조하였다. 클로로메틸화 반응을 통하여 합성한 chloromethylated PP-g-styrene (CPP-g-styrene)에 벤젠 150 mL를 넣고 2시간 동안 40~45 °C를 유지하며 팽윤시켰다. 여기에 요오드화 나트륨 10 g과 트리메틸아민 200 mL를 넣고 24시간 동안 반응시켰다. 그리고 벤젠, 10 wt% 염산 용액 및 증류수로 세척한 후 70~80 °C에서 24시간 이상 건조하였다. 합성한 aminated PP-g-styrene (APP-g-styrene) 음이온 교환수지의 아민화율을 CE Instrument사 (model : EA 1110)의 C, H, N 원소분석기를 이용하여 원소분석을 하였으며 이를 토대로 이온교환체의 아민화율을 계산하였다.

함수율 및 이온교환 용량의 측정.²² 세척 건조된 시료를 정량하여 25 °C 증류수에 24시간 동안 담가 팽윤 평형에 도달시켰다. 여과 및 주변의 수분을 제거한 후 무게를 측정하여 함수율을 다음 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_w - W_g}{W_g} \quad (2)$$

여기서, W_g 와 W_w 는 각각 팽윤 전과 후의 시료의 무게를 나타낸다.

합성한 APP-g-styrene 음이온 교환체 일정량을 10% 수산화나트륨 수용액으로 충분히 세척하여 OH-form으로 치환시킨 다음 증류수로 중성이 될 때까지 세척하고 70 °C에서 건조하였다. 건조된 수지 일정량을 정확히 평량한 후 0.1 N 염산 용액 50 mL를 가한 다음 24시간 동안 교반시킨 후, 상등액 20 mL를 취하여 0.1 N 수산화나트륨 용액으로 적정

하였다. 이온교환 용량을 다음의 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{이온교환용량 (meq/g)} = \frac{(50 \times C_{\text{HCl}}) - 20 (C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}})}{\text{수지무게} \times \% \text{ 건조무게} / 100} \quad (3)$$

여기서 C_{HCl} 은 염산용액의 노르말 농도이며, C_{NaOH} 및 V_{NaOH} 는 각각 수산화나트륨의 노르말 농도와 소비된 수산화나트륨의 mL수이다.

분석. 그래프트 반응 및 관능화 반응을 통하여 합성한 시료의 구조를 확인하기 위하여 Mattson사의 FT-IR spectrometer를 사용하여 파장범위 4000~400 cm^{-1} 에서 주사회수를 32로 하고 resolution은 4 cm^{-1} 로 하여 분석하였다. 모든 시료는 KBr pellet 법으로 시료/KBr=1/200의 비율로 혼합하여 사용하였다.

그래프트 반응 및 관능화 반응에 따른 시료의 열특성 변화를 측정하기 위하여 Dupont 2100 열중량 분석기를 이용하여 질소기류 하에서 승온속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 상온에서 500 $^{\circ}\text{C}$ 온도 범위 내에서 측정하였다.

또한 반응에 따른 표면상태의 변화를 관찰하기 위하여 시편을 홀더에 붙인 뒤 Ion sputter내에서 Ion current 5 mA로 gold coating한 후 JEOL사의 JSM-840A Model 주사전자현미경으로 10000배의 배율에서 시료의 표면을 관찰하였다.

붕소이온의 흡착. 합성한 APP-g-styrene 이온교환섬유의 붕소이온에 대한 선택 흡착 성능을 시험하기 위하여 자체 제작한 컬럼 ($\phi 1 \times 10 \text{ cm}$)에 시료 1 g을 충전하고 100 ppm 붕소 이온 모의 용액을 이용하여 흡·탈착 실험을 행하였으며, ICP-AES 분석으로 붕소 농도를 분석하였다. 이를 통하여 합성한 APP-g-styrene 이온교환섬유의 붕소에 대한 흡착 특성과 내구성을 관찰하였다.

결과 및 고찰

그래프트 공중합. E-beam 총 조사량이 15, 20, 25, 30 Mrad에서의 각각의 메틸알코올과 스티렌 단량체의 비율, Mohr's salt 및 황산 농도에 따른 PP-g-styrene의 공중합체 합성 결과를 Figure 1~3에 각각 나타내었다.

Figure 1은 농도 변화에 따른 PP-g-styrene 공

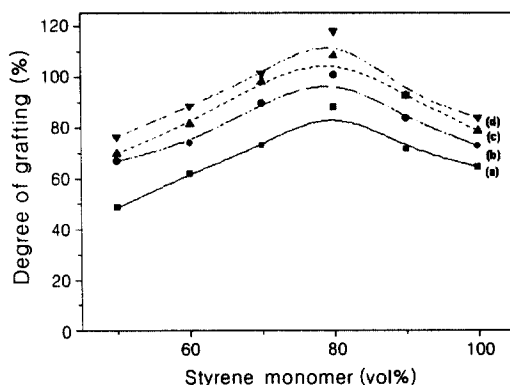


Figure 1. Relationship between degree of grafting and styrene monomer. (a) 15 Mrad, (b) 20 Mrad, (c) 25 Mrad, and (d) 30 Mrad.

중합체의 단량체 농도 변화에 따른 그래프트율과의 관계를 나타낸 것으로 Figure 1에서 보는 바와 같이 공중합체의 그래프트율은 스티렌 단량체의 농도가 증가할수록 증가하였다. 또한 일정한 조사선량에서 조사한 PP 기재에 대한 그래프트율은 80%일 때 최대였으며 그 이상에서는 감소하였다. 또한 조사선량이 증가할수록 그래프트율은 증가하였으며 30 Mrad 일 때 최대 118%의 그래프트율을 나타내었다. 이렇게 단량체의 농도가 증가함에 따라 그래프트율이 증가하는 이유는 반응계 용매가 그래프트 반응에서 나타나는 Troemmsdorff 효과에²³ 의한 것으로 사료되며, 총 조사량의 증가에 따라 그래프트율이 증가하는 이유는 라디칼의 생성이 증가하여 반응성이 증대되기 때문으로 사료되었다. 또한 단량체의 농도가 80% 이상에서 그래프트율이 감소하는 이유는 생성된 스티렌 단량체가 반응하여 단일 중합체를 생성되기 때문으로 사료되었다.

따라서 본 연구에서는 단일 중합체 생성을 억제하고 그래프트율을 증가시키기 위하여 염의 첨가 효과를 검토하였으며, 그 결과가 Figure 2에 나타나 있다. Figure 2는 단일 중합체 생성의 억제를 위한 Mohr's salt의 첨가량에 따른 PP-g-styrene 공중합체의 그래프트율과의 관계를 나타낸 것으로 Mohr's salt의 첨가량이 증가할수록 그래프트율이 증가하였다. Mohr's salt의 첨가량이 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 일 때 그래프트율은 최대였으며 그 이상에서는 오히려 그래프트율이 감소하였다. 이렇게 염의 첨가에 의해 그래프

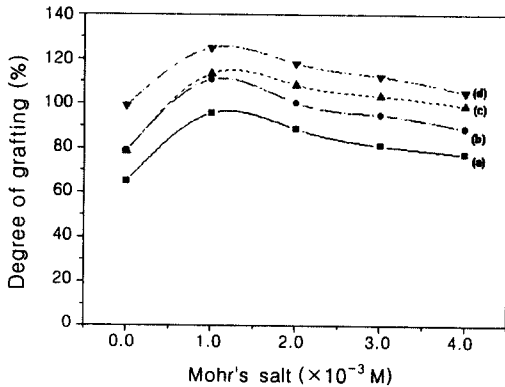


Figure 2. Relationship between degree of grafting and Mohr's salt. (a) 15 Mrad, (b) 20 Mrad, (c) 25 Mrad, and (d) 30 Mrad.

트율이 증가하는 이유는 Mohr's salt의 생성 전자가 스티렌 단량체의 라디칼 반응을 저하시켜 단일 중합체의 생성 억제에 효과적으로 이루어지기 때문으로 사료되었다. Mohr's salt의 첨가량이 1.0×10^{-3} M 이상에서는 PP 섬유에 대한 스티렌 단량체의 반응이 억제되어 반응에 대한 전체적 억제제로 작용한 것으로서 사료되며 따라서 Mohr's salt의 첨가량은 1.0×10^{-3} M이 최적으로 사료되었다. 또한 염을 첨가하지 않은 동일 조건에서 그래프트율을 비교한 결과 약 20%의 그래프트율 증기 효과가 나타나는 것으로 보아 PP-g-styrene 반응시 염의 첨가가 효과적임을 확인할 수 있었다.

Figure 3은 그래프트 반응의 촉진을 위하여 첨가한 황산 농도 변화에 따른 PP-g-styrene 공중합체의 그래프트율과의 관계를 나타낸 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 단량체 농도와 조사량이 동일한 조건에서 그래프트율은 0.1 M에서 최대였으며 그 이후에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 조사량이 증가함에 따라 그래프트율의 변화는 같은 경향을 나타내었는데 이렇게 반응시 산의 첨가에 따라 그래프트율이 변하는 것은 황산 농도가 적당할 경우 수소이온 농도가 증가하여 반응 상승 효과가 있으나 산의 농도가 증가함에 따라 반응 속도가 빨라져 단일 중합체의 생성이 증가되어 그래프트율이 감소되기 때문으로 사료된다.

아민화 음이온 교환섬유의 합성. 아민기가 도입된 APP-g-styrene 이온교환체를 합성하기 위하여

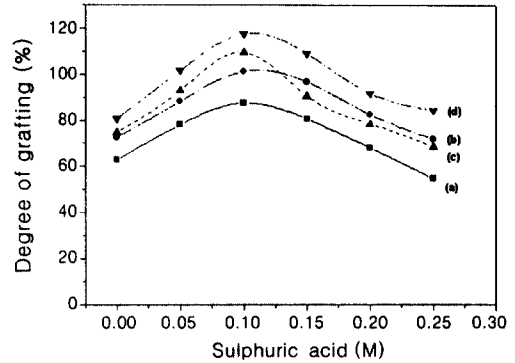


Figure 3. Effect of sulphuric acid concentration on the degree of grafting. (a) 15 Mrad, (b) 20 Mrad, (c) 25 Mrad, and (d) 30 Mrad.

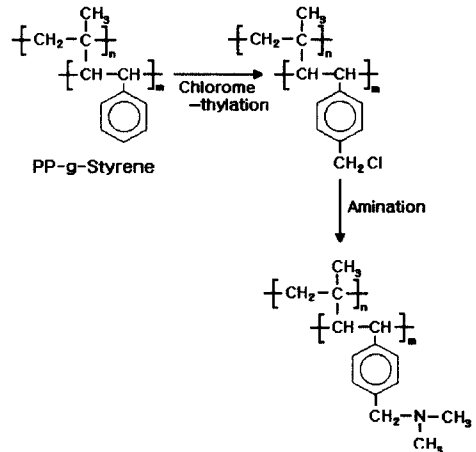


Figure 4. Reaction scheme of chloromethylation and amination of PP-g-styrene copolymer.

Figure 4와 같은 반응 과정을 통하여 PP-g-styrene 공중합체를 클로로메틸화 반응과 아민화 반응하였으며 그 결과가 Figure 5에 나타나 있다. Figure 5에서 보는 바와 같이 아민화율은 그래프트율의 증가에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며 그래프트율이 100%일 때 아민화율은 68%로 최대 값을 나타내었다. 이렇게 그래프트율에 따라 아민화율이 증가하는 이유는 도입된 단량체의 활성점의 증가로 인하여 반응성이 높아지기 때문으로 사료되었다. 그래프트율이 90% 이상에서 아민화율의 증가폭이 낮아지는 이유는 그래프트율의 증가에 따라 공중합체

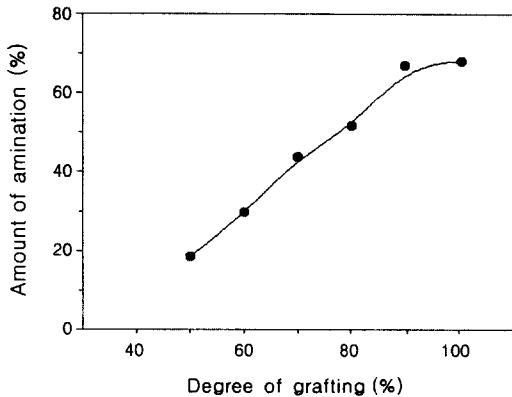


Figure 5. Relationship between amount of amination and degree of grafting.

골격 구조가 rigid해지고 아민화 반응에 따라 3급 아민기가 도입되어 입체 장애 효과가 발생되기 때문에 소량되었다.

구조 확인. E-beam 전조사시킨 PP 부직포에 스티렌 단량체를 그래프트시킨 후 반응 전·후의 구조 변화와 클로로메틸화, 아민화 반응에 의한 구조변화를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다.

Figure 6(a)는 기재 PP의 FT-IR 스펙트럼으로 3100~2872 cm^{-1} 에서 CH_3 에 의한 신축진동 피크가 나타나 있으며, 1435 cm^{-1} 에서 CH_2 의 rocking deformation 피크, PP의 대특성 피크가 1383 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 PP의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 그래프트 반응에 의한 구조변화인 Figure 6(b)의 FT-IR 스펙트럼에서 보는 바와 같이 스티렌 단량체에 의한 벤젠기의 C-H 신축진동 피크가 3030 cm^{-1} 부근에서 나타나고 C=C 이중결합 피크가 1430~1670 cm^{-1} 부근에서 나타나는 것으로 보아 PP-*g*-styrene 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있다. Figure 6(c)는 PP-*g*-styrene 공중합체에 아민기를 도입하기 위한 전처리로써 클로로메틸화 반응 후 측정된 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 6(c)에서 보는 바와 같이 클로로메틸화 반응 후, 반응 전에 나타나지 않던 C-Cl 특성 피크가 1260 cm^{-1} 과 670 cm^{-1} 부근에서 나타나는 것으로 보아 PP-*g*-styrene 공중합체에 염화메틸기가 도입되었음을 알 수 있었다. 한편, Figure 6(d)는 아민화 반응을 시킨

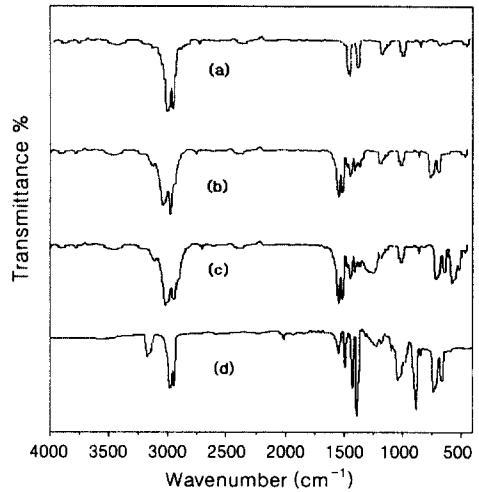


Figure 6. FT-IR spectra of anionic ion-exchangers. (a) PP trunk polymer, (b) PP-*g*-styrene, (c) CPP-*g*-styrene, and (d) APP-*g*-styrene.

후 도입된 아민기를 확인하기 위하여 측정된 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 6(d)에서 보는 바와 같이 아민화 반응 후, 스펙트럼은 반응 전 나타나지 않던 C=N 특성피크가 1120 cm^{-1} 부근에서 나타나고 또한, (c)에서 관찰되었던 C-Cl 특성피크의 강도가 현저히 감소하는 것으로 보아 PP-*g*-styrene 공중합체에 아민기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.

열중량 분석. Figure 7은 APP-*g*-styrene 섬유 이온교환체의 반응과 열 안정성을 알아보기 위해 PP-*g*-styrene, CPP-*g*-styrene, APP-*g*-styrene을 열중량 분석한 결과이다.

Figure 7에서 보는 바와 같이 기재 PP의 초기 열분해 온도는 약 400 $^{\circ}\text{C}$ 이었으며 그래프트 반응 후의 공중합체의 초기 열분해 온도 또한 약 400 $^{\circ}\text{C}$ 로 순수 PP와 거의 비슷하였다. 그러나 관능화 반응한 공중합체의 경우 초기 열분해 온도가 약 200 $^{\circ}\text{C}$ 로 감소하였다. 이렇게 반응에 따라 초기 열분해 온도가 낮아지는 이유는 PP 섬유를 전자선 조사함에 따라 일부 사슬절단이 일어나기 때문으로 사료된다. 관능화 반응에 따른 CPP-*g*-styrene의 초기 열분해 온도는 약 200 $^{\circ}\text{C}$ 로 감소되었는데 이는 클로로메틸화 반응에 의하여 도입되어진 염화메틸기의 염소가 열분해되기 때문으로 사료된다. 또한, APP-*g*-styrene의

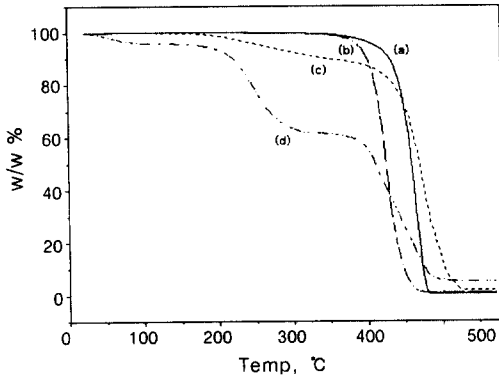


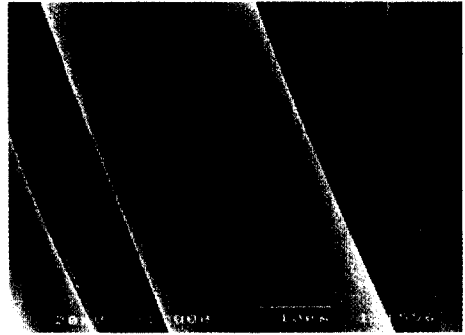
Figure 7. TGA thermograms of copolymers. (a) trunk polymer (PP), (b) PP-*g*-styrene, (c) CPP-*g*-styrene, and (d) APP-*g*-styrene.

Table 2. Swelling Properties of Each Step Product in Distilled Water and Ion-exchange Total Capacity of Each APP-*g*-styrene

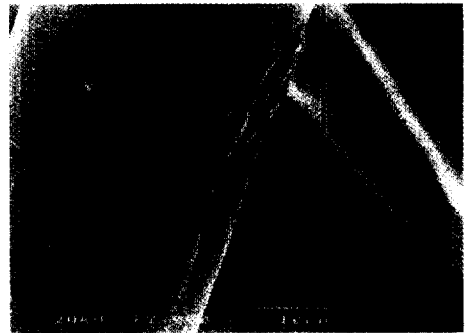
type	PP	PP- <i>g</i> -styrene	CPP- <i>g</i> -styrene	APP- <i>g</i> -styrene		
swelling ratio (g/g)	2.2	1.8	1.4	3.7		
degree of amination (%)	20	30	40	50	60	70
ion-exchange capacity (meq/g)	3.6	3.8	4.2	4.8	6.2	6.7

초기 열분해 온도는 CPP-*g*-styrene과 비슷하였으며 이들은 200 °C와 400 °C에서 이단계 열분해 현상을 보이는데 이는 관능기의 열분해와 공중합체의 열분해가 각각 이루어지기 때문으로 사료되어진다. 특히 APP-*g*-styrene 섬유상 이온교환체의 열분해가 100 °C에서부터 나타나는 것은 -OH기로 치환된 친수성 아민기와 결합한 수분의 이탈현상으로 사료되어진다. 본 연구에서 합성한 APP-*g*-styrene 이온교환체의 사용온도가 80 °C 이하임을 고려할 때, 열 안정성에는 전혀 문제가 없는 것으로 사료되었다.

함수율 및 이온교환용량. 이온교환체의 함수율은 중금속 이온의 흡착능에 많은 영향이 있다. 따라서 본 연구에서도 이들의 영향을 알아보기 위해 합성한 APP-*g*-styrene 이온교환체의 함수율과 이온교환 용량을 측정하였는데 그 결과가 Table 2에 나타나 있다. 함수율은 공중합 반응이 진행됨에 따라 기재 PP



(a)



(b)

Figure 8. SEM photographs of (a) PP fiber and (b) APP-*g*-styrene ion-exchanger.

에 비해 감소하였으며 아민화 반응 후에는 다시 증가하는 경향을 보였다. 그래프트 반응과 클로로메틸화 반응에 따라 함수율이 낮아지는 이유는 반응 중 도입된 스티렌기와 클로로메틸화 반응을 통한 말단 -Cl 소수성기에 의해 물과의 친화력이 떨어져 감소하는 것으로 사료되었다. 또한 아민화 반응을 통해 합성된 APP-*g*-styrene 이온교환체의 함수율이 기재 PP에 비해 크게 증가하는 이유는 위에서 언급한 바와 같이 -OH기와 아민기가 친수성을 띠어 물과의 친화력이 증가되어 함수율이 증가하는 것으로 사료된다. 한편 아민화율의 변화에 따른 이온교환용량은 아민화율이 증가함에 따라 증가하였으며 아민화율이 70%일 때 6.7 meq/g으로 최대치를 나타내었다. 이러한 결과로부터 기존의 수지의 이온교환용량과 비교할 때 이온교환용량이 매우 높게 나타나는 것으로 보아 본 연구에서 합성한 섬유상 이온교환수지의 성능이 매우 우수한 것으로 사료되었다.

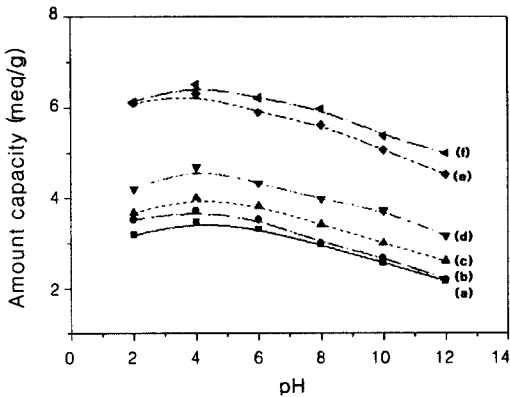


Figure 9. Adsorption capacities of boron ion according to pH. Amount of amination: (a) 20%, (b) 30%, (c) 40%, (d) 50%, (e) 60%, and (f) 70%.

SEM 분석. Figure 8은 순수 PP 섬유와 단량체의 조성이 80%일 때 얻어진 APP-*g*-styrene 섬유 이온교환체의 morphology 변화를 관찰하기 위해 표면을 SEM 분석한 결과이다. Figure 8에서 보는 바와 같이 그래프트 반응과 관능화 반응이 진행됨에 따라 섬유의 굵기가 굵어지고 섬유 표면에 주름이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이를 통하여 그래프트 반응과 관능화 반응을 통하여 아민형 이온교환체의 합성이 이루어졌음을 관찰할 수 있었다.

붕소이온의 흡착. 합성한 APP-*g*-styrene 섬유 이온교환체의 붕소이온에 대한 흡착 성능을 시험하였는데 그 결과가 Figure 9에 나타나 있다.

Figure 9는 pH 변화에 따라 일정량의 시료가 충전된 칼럼을 이용하여 흡착 실험한 결과로 Figure 9에서 보는 바와 같이 붕소의 흡착량은 pH 4에서 최대를 나타내었으며 그 이상에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 APP-*g*-styrene의 아민화율이 증가함에 따라 흡착량은 증가하였으며 같은 경향을 나타내었다. 이렇게 pH 4에서 최대 흡착을 하는 것은 이온교환체 내의 아민기와 붕소이온의 착물형성 이온교환반응 결합 에너지가 증가하기 때문이며 그 이상의 pH에서 흡착량이 낮아지는 이유는 이온교환 반응에 의해 형성된 착물이 해리되어 탈리되기 때문으로 사료되었다. 이들 결과로부터 본 연구에서 합성한 APP-*g*-styrene 이온교환체의 붕소이온에 대한 흡착은 pH 4가 최적임을 확인하였다.

결론

E-beam 전조사법을 이용하여 APP-*g*-styrene 섬유상 이온교환수지를 합성하고 이들의 특성 및 붕소이온의 흡착성능을 시험한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 그래프트율은 단량체 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 단량체 농도가 80%에서 그래프트율이 120%로 최대이었으며, 단일 중합체 생성 억제를 위한 Mohr's salt 첨가량과 황산의 첨가량은 각각 1.0×10^{-3} M, 0.1 M이 최적임을 확인하였다.

2. 아민화율은 그래프트율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 그래프트율이 100%일 때 68.2%로 최대값을 나타내었다.

3. APP-*g*-styrene 이온교환체의 함수율은 기재 PP에 비해 현저히 증가하였으며 이온교환용량은 6.7 meq/g으로 기존 이온교환수지에 비해 약 3배 정도 높게 나타났다.

4. APP-*g*-styrene 섬유 이온교환수지의 붕소흡착은 pH 4가 최적이었으며 아민화율이 증가함에 따라 증가하였으며, 본 연구에서 합성한 섬유 이온교환수지는 회박용액으로부터 붕소이온 흡착에 적합한 소재임을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술처 원자력 중장기 연구 기금으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. B. M. Smith, P. Todd, and C. N. Bowmann, *Separation Science and Technology*, **30**, 3849 (1995).
2. Hoek J. P. van der and W. F. wan der, *J. Water, Air, and Soil Pollution*, **37**(1/2), 41 (1998).
3. S. H. Cho, K. C. Kim, and J. S. Oh, *J. KSEE*, **18**, 333 (1996).
4. E. T. Meitzer and J. A. Oline, Union of South Africa Patent, 2393 (1959).
5. K. A. Kun and R. Kunin, *ibid.*, 2689 (1968).
6. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polymer Science*, **B2**, 587 (1964).
7. W. L. Sederel and G. J. Dejong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2835 (1973).

8. H. Halgen, G. J. Dejong, and W. L. Sederal, *J. Polym. Sci.*, **19**, 2647 (1975).
9. K. Dusek, *J. Polym. Sci.*, **B3**, 209 (1965).
10. J. R. Millar, *J. Chem. Soc.*, 170 (1960).
11. J. R. Milar, *ibid.*, 2740 (1964).
12. J. R. Millar, O. G. Smith, and T. R. E. Kressman, *ibid.*, 304 (1965).
13. S. Kobayashi and A. Ymada, *Macromolecules*, **8**, 390 (1975).
14. O. Sjabadka, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **99**, 363 (1979).
15. E. Bittencourt, V. Stannett, J. L. Villiams, and H. B. Hopfenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 879 (1981).
16. E. A. Hegazy, N. B. El-Assy, A. M. Dessouki, and M. M. Shaker, *Radiation Physics Chemistry*, **33**, 13 (1989).
17. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
18. Y. C. Nho, J. S. Park, and J. H. Jin, *J. Korean Ind. Eng. Chemistry*, **7**, 946 (1996).
19. M. Kim and K. Saito, *Radiation Physics Chemistry*, **57**, 167 (2000).
20. J. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **22**, 47 (1998).
21. N. Kabay, A. Katakai, and T. Sugo, *Radiation Physics Chemistry*, **46**, 833 (1995).
22. M. B. S. Osman, E. A. Hegazy, A. E. B. Mostafa, and A. M. Maksoud, *Polymer Int.*, **36**, 47 (1995).
23. E. Trommsdorff, H. Kohle, and P. Lagally, *Markromol. Chem.*, **1**, 169 (1948).