

Aminated Poly(ether sulfone)의 합성과 NO 가스의 흡착특성

손 원 근[†] · 박 수 길*

충남대학교 고분자공학과, *충북대학교 공업화학과
(1999년 4월 27일 접수, 1999년 9월 6일 채택)

Synthesis of Aminated Poly(ether sulfone) as Anion Exchanger and its NO Gas Adsorption

W. K. Son[†] and S. G. Park*

Department of Polymer Science & Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received April 27, 1999; accepted September 6, 1999)

요약: 아민화된 poly(ether sulfone)(APES)는 poly(ether sulfone)(PES)를 질산과 황산(촉매)의 혼산으로 니트로화한 poly(ether sulfone)(NPES)를 아민화하여 제조되었다. FT-IR의 분석 결과 1537과 1351 cm^{-1} 에서 NO_2 의 비대칭 신축진동과 대칭 신축진동에 의한 흡수피크로 니트로화가 되었음이 확인되었다. 또한 NPES의 아민화는 NO_2 에 의한 흡수피크가 사라지고 3470과 3374 cm^{-1} 에서 NH_2 기에 의한 비대칭 신축진동과 대칭 신축진동의 흡수피크로 확인되었다. PES(5 g; 21.55 mmol.)에 대한 니트로화의 최적 조건은 반응시간 12시간, 반응온도 120 $^{\circ}\text{C}$, 질산의 농도 28.00 mmol, 황산의 농도 52.00 mmol이었다. APES의 원소분석결과 반복단위당 0.89개의 아민기가 도입되었다. 실리카겔이나 활성탄소보다 흡착속도는 느리나 NO에 대한 흡착능이 우수하였고, 화학적인 흡착속도는 물리적 흡착속도보다 느리며, 화학적 흡착량이 물리적 흡착량 보다 높은 것을 알 수 있었다.

Abstract: Aminated poly(ether sulfone)(APES) was prepared by amination of nitrated poly(ether sulfone)(NPES) after poly(ether sulfone)(PES) was nitrated with mixed acid of nitric acid and sulfuric acid(sulfuric acid is a catalyst). As a results of the FT-IR spectrum analysis, the nitration of PES was confirmed by the bands of asymmetric stretching and symmetric stretching of NO_2 group at 1537 and 1351 cm^{-1} , respectively. Also when the NPES was aminated, it was disappeared to absorbance peaks of NO_2 group. And It was confirmed by the bands of asymmetric stretching and symmetric stretching of NH_2 group at 3470 and 3374 cm^{-1} , respectively. The optimum condition of the nitration on PES(5 g; 21.55 mmol.) was 12 hr of reaction time, 120 $^{\circ}\text{C}$ of reaction temperature, nitric acid of 28.00 mmol. and sulfuric acid of 52.00 mmol. As a result of the elemental analysis of APES, repeating unit per amine groups were induced to 0.89. The adsorption rate of NO gas was lower than that of silica gel and active carbon. But the adsorption capacity of NO gas was higher than that of these. When the APES was absorbed to NO gas, the chemical adsorption rate was lower than the physical adsorption rate. But the chemical adsorption capacity of it was higher than physical adsorption capacity.

Keywords: aminated poly(ether sulfone), anion exchanger, gas adsorption

1. 서 론

새로운 세기의 전개를 눈앞에 두고 있는 지금 세계 각국은 다가오는 미래가 환경과 에너지의 시대가 될 것임을 공통적으로 인식하고 변화된 상황에서도 지속적인 국가 발전을 도모할 수 있는 그린정책 및 그린 경영전략 마련에 부심하고 있다. 이는 우리의 산업 구조도 환경 친화적으로 변화해야 한다는 당위성을 제고시키는 아주 중요한 현실의 문제로 대두되고 있다.

이를 위해 최근 그린소재의 개발이 절실히 요청되고 있는데 이를 조금 더 세부적으로 살펴보면 다음의 두 가지 범주로 구분할 수가 있다[1,2]. 첫째, 사용 후 폐기되었을 때 환경의 신진대가 사이클에 따라 분해되어 없어짐으로써 결과적으로 환경오염원으로 작용하지 않도록 고안된 환경친화성 소재, 일명 환경 분해성 소재이다. 두 번째 범주에 드는 것은 환경문제 해결의 현장에 직접 투입되어 환경오염원을 감소시키고 오염된 환경을 정화하는 기능을

가지는 소재들로서 자동차 혹은 각종 공장 배기가스의 정화와 폐수 및 음료수의 정수작용을 할 수 있는 기능성 소재이다.

특히 공장이나 자동차등의 배기가스에 함유된 환경유해 성분은 엄격히 농도규제를 받고 있지만 교통량이 많은 대도시 부근에서는 NO_x 에 의한 오염의 문제가 심각하다. NO_x 중 인체에 특히 유해한 NO와 NO_2 은 자연계에서의 발생농도가 각각 2 ppb, 4 ppb 정도이지만 도심지 도로의 일부 장소에서는 수 ppm에 달하는 곳도 있다[3].

NO의 제거방법으로는 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 등의 촉매와 암모니아나 수소와 같은 환원성기체를 사용하여 NO를 선택적으로 환원시키는 방법[4, 5]과 Pt-Rh-Pd의 3원 금속계를 촉매로한 환원법이 가장 잘 알려진 실제적인 방법이다[6]. 전자는 공장 등의 고정 발생원으로 부터 배출되는 수 100 ppm의 고농도 NO제거에 사용되고, 후자는 자동차 등의 저농도 발생원에 적용되고 있다. 그러나 이 방법은 오염된 가스 또는 먼지들에 의해 촉매가 급속히 비활성화되는 단점을 가지고 있다.

한편 이들 오염물질에 대해 상대적으로 높은 내구성을 갖고 있는 수용액 흡착제들이 연구되어 왔다[7-10]. 일반적인 용액계로는 첫째 NaOH 수용액에서 NO는 오존과 접촉해서 NO가 NO_2 로 산화된 후

[†] 주 저자 (e-mail: wkson@hanbat.chungnam.ac.kr)

수용액에 흡착된다. 그리고 두 번째 iron(II)-ethylenediaminetetraacetic acid (Fe(II)-EDTA)의 수용액에서는 NO가 Fe(II)-EDTA와 착물을 형성할 수 있다. 게다가 Fe(II)-EDTA의 수용액은 NO에 대한 높은 흡착능력 뿐만 아니라 NO와 SO₂를 동시에 제거할 수 있어 주목되고 있다. 그러나 Fe(II)-EDTA의 수용액은 착물이 쉽게 물에 용해되고, Fe(II)이온들은 불활성인 Fe(III)이온들로 쉽게 산화되기 때문에 반복 사용하기 위한 Fe(II)-EDTA 착물의 회복 및 회수에 있어서 단점을 가지고 있다. 그러므로 최근 고분자수지를 지지체로 이용한 chelating resin(CR)에 Fe(II)이온을 고정시켜 NO를 제거할 수 있는 흡착제의 개발에 대한 연구와 음이온교환 흡착체를 통한 NO의 제거에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[8,9]. 이는 CR과 이온교환수지가 회수와 반복사용이 용이하고, 안정하며, 산소나 물에 대한 고분자 매트릭스에 대한 작용기들을 보호할 수 있는 장점을 가지고 있다.

H. Hirai[11-13] 등은 divinylbenzene과 styrene 공중합체에 iminodiacetic acid의 작용기를 가진 chelating resin-Fe(II)착물을 이용하여 NO의 흡착에 대해 연구한 바 있으며, 이온교환수지로서 polyacrylic acid와 술폰화된 polystyrene에 Fe(II)이온을 고정시켜 NO의 흡착특성에 대해 연구한 바 있다. 또한 Y. C. Nho[14,15] 등은 폴리프로필렌 부직포에 styrene을 방사선 그래프트 중합하여 음이온 교환체를 합성한 후 황화수소의 흡착특성을 연구한 바 있다.

그러나 일반적으로 이용되고 있는 이온교환수지는 화학적으로는 안정하나 150 °C 이상에서는 사용할 수 없다. 특히 자동차나 공장의 고온 배기가스에 함유된 미량의 NO_x 가스는 주된 대기오염원으로 제거하여야 하는 문제점 등이 제기되고 있어 내열성 이온교환수지의 개발이 절실히 요구되고 있다. 그러므로 주체에 페닐기를 갖는 열안정성 이온교환수지를 합성하고자 많은 노력이 있었으며, 술폰화된 poly(2,6-dimethylphenylene oxide)를 비롯하여 술폰화된 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리이미드 등이 그동안 연구보고 되었을 뿐이다[16-20].

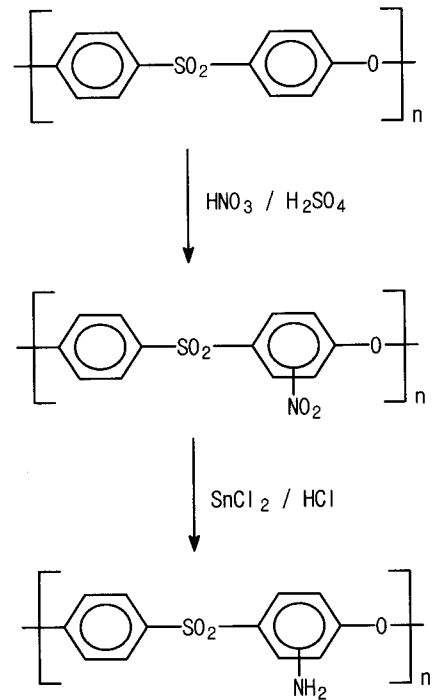
방향족 단위를 기초로 한 여러 가지 내열성 고분자 중에서 poly(ether sulfone)(PES)는 열적, 화학적 저항성이 뛰어나고 기계적 성질이 우수하여 최근 많은 관심을 끌고 있다. 또한 본 연구실에서는 내열성 양이온교환수지로서 술폰화된 PES와 poly(phenylene sulfide)를 합성하여 열적 및 이온교환특성을 연구한 바 있다[21,22].

그러므로 본 연구에서는 poly(ether sulfone)(PES)를 이용하여 내열성 음이온교환수지를 합성하기 위해 니트로화 반응을 통해 nitrated poly(ether sulfone)(NPES)을 합성한 후 아민화하여 aminated poly(ether sulfone)(APES)을 합성하였다. 이때 니트로화 반응의 최적조건을 알아보기 위해 반응온도, 반응시간, 질산의 농도 및 황산의 농도를 변화시키면서 반응을 하였다. 합성된 수지의 구조를 확인하기 위해 NMR 및 FT-IR 스펙트럼 분석을 하고, 아민화 정도를 알아보기 위해 원소분석을 하였으며, APES의 NO의 흡착특성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

음이온교환수지를 합성하기 위한 지지체로서 Aldrich사의 poly(1,4-phenylene ether sulfone)을 정제없이 사용하였고, 니트로화 반응을 하기 위해 덕산사의 nitrobenzene, 진한황산 및 질산을 정제없이 사용하였다. 또한 아민화를 위하여 Hayashi Pure Chemical Co.의 SnCl₂ 특급시약을 그대로 사용하였으며, 염산과 N,N-dimethylformamide(DMF)은 1급 시약을 그대로 사용하였다. 이 밖의 메탄올, 에탄올, 염산, 암모니아수 등의 시약은 특급내지 일급시약을 그대로 사용하였다.



Scheme 1. Synthetic mechanism of aminated poly(ether sulfone).

2.2. Nitrated Poly(ether sulfone)(NPES)의 합성

교반기, 온도계, 질소주입구, 그리고 냉각기가 장착된 4구 플라스크안에 PES 5.0 g(21.55 mmol)을 nitrobenzene 100 mL에 녹인 후 질소 분위기 하에서 질산 2.0 mL(28.00 mmol)와 황산 3.0 mL(52.00 mmol)의 혼산을 천천히 적하한다. 그리고 90 °C에서 3시간 동안 반응시킨 후 실온까지 냉각하여 반응액을 메탄올에 적하하고 충분히 교반하면 침전물이 생기게 된다. 침전물을 여과한 후 메탄올과 3차 증류수로 각각 2번 세척하고, soxhlet 장치를 이용하여 메탄올로 미 반응물과 불순물을 24시간 추출한다. 그리고 150 °C에서 24시간 동안 진공 건조(20 mmHg)하여 NPES을 얻었다. 또한 니트로화의 최적조건을 알아보기 위해 반응온도, 반응시간, 황산 및 질산의 농도를 변화시켜 합성한 후 IR 흡광도를 이용하여 반응의 최적조건을 규명한다.

2.3. Aminated Poly(ether sulfone)(APES)의 합성

교반기, 온도계, 그리고 냉각기가 장착된 3구 플라스크안에 NPES 1.0 g을 N,N-dimethylformamide(DMF) 25 mL에 녹인 후 질소분위기 하에서 SnCl₂ 2.2 g과 에탄올 2.5 mL의 혼합용액을 제조하여 부가한다. 반응물을 교반하면서 70 °C로 유지하고 3시간 동안 반응시킨 후 냉각하여 10%의 염산 메탄올 용액에 침전시켜 여과하였다. 그리고 묽은 염산수용액으로 처리한 후 묽은 수산화나트륨 수용액으로 처리하였다. 마지막으로 soxhlet 장치를 이용하여 3차 증류수로 미 반응물과 불순물을 24시간 추출하고, 메탄올로 세척 여과한 후 100 °C에서 진공 건조하여 APES을 얻었다. 이들 반응의 메카니즘을 Scheme 1에 나타내었다.

2.4. 기기분석

합성된 수지의 구조를 확인하기 위해 MIDAC FT-IR Spectrophotometer(USA)를 사용하여 주사회수 32로 하고 분해능을 4 cm⁻¹로 하여 분석하였다. 모든 시료는 KBr pellet법으로 (시료와 KBr의 비: 1/100)으로 측정하였으며, 흡광도의 변화를 알아보기 위

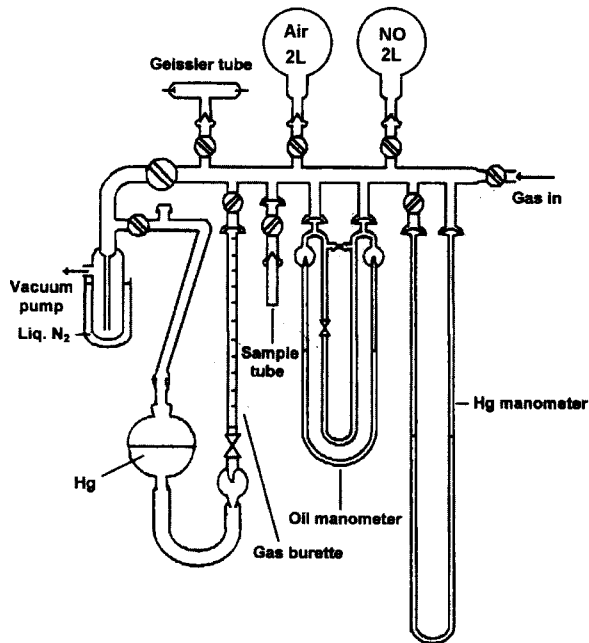


Figure 1. Apparatus for gas adsorption.

해 시료와 KBr을 1:10의 비율로 정확히 정량하여 잘 혼합한 후 다시 이들의 혼합시료와 KBr을 1:10으로 혼합하여 정확히 1:100의 비로 맞추었다. 그리고 pellet의 두께를 일정하게 하기 위해 1:100으로 혼합된 시료를 일정량 취하여 일정한 압력으로 제조한 후 흡광도를 측정하였다. H-NMR은 DMSO를 용매로 하여 Bruker사의 Model DRX300 FT-NMR로 측정하였다. 또한 APES의 조성을 알아보기 위해 이탈리아 CE사의 EA-1110 원소분석기를 사용하였으며, 이때 He기체와 산소를 각각 180 mL/min와 150 mL/min 유속으로 하여 측정하였다.

2.5. 일산화질소 흡착

약염기성 음이온교환 흡착제인 APES에 대한 일산화질소 가스의 정적인 흡착시험은 Figure 1에 도시한 Brunauer-Emmet-Teller (BET)방법의 표면적 측정장치를 사용하여 실온에서 측정하였으며, 흡착량에 미치는 일산화질소 가스농도의 효과를 알아보기 위하여 50, 100, 150, 200 mmHg 등의 각각 다른 압력으로 측정하였다. 음이온교환수지를 -OH form으로 만들기 위해 5%의 HCl 수용액과 NH₄OH 수용액으로 3회 반복 세척한 후 중성이 될 때까지 3차 증류수로 세척하였으며, 50 °C에서 48시간 동안 진공 건조하여 사용하였다. 그리고 시료의 무게를 측정 후 흡착 시간과 가스의 압력에 따라 흡착량을 측정하였다. 또한 물리적, 화학적 흡착량을 알아보기 위해 각 시간에 따라 일산화질소가 흡착된 시료를 30 °C에서 더 이상 무게변화가 없을 때까지 감압 건조한 후 무게를 측정하였다. 그리고 이들의 흡착 전·후의 무게차로 화학적 흡착량을 계산하였으며, 감압 건조 전·후의 무게 변화량을 물리적 흡착량으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. APES의 합성

음이온교환 흡착제를 합성하기 위하여 PES를 니트로화하여 NPES를 합성한 후 아민화하여 APES를 합성하였다. 그리고 이들의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하여 Figure

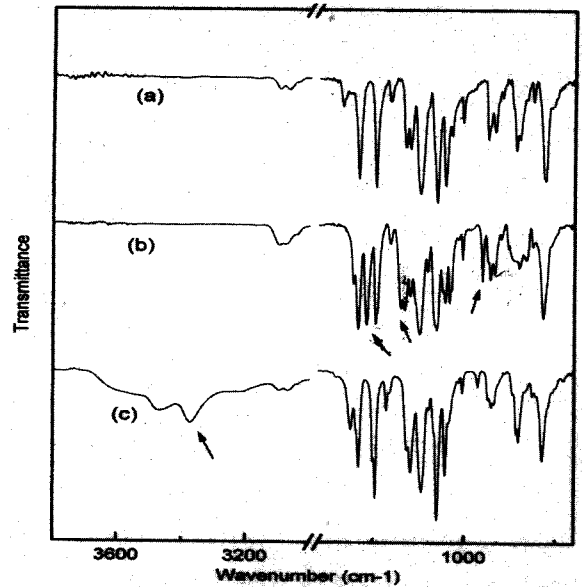


Figure 2. FT-IR Spectra of (a) PES, (b) NPES, and (c) APES.

2에 나타내었다. (b)에서 보는 바와 같이 방향족 화합물에서 NO₂기에 의한 비대칭 신축진동의 흡수피크가 1537 cm⁻¹에서 강하게 나타나고 대칭 신축진동에 의한 흡수피크가 1351 cm⁻¹에서 나타나고 있으며, 901 cm⁻¹에서 C-N의 신축진동에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 니트로화되었음을 알 수 있다. 또한 (c)에서 보는바와 같이 아민화하였을 경우 NO₂에 의한 1537과 1351 cm⁻¹에 의한 흡수피크가 모두 사라지고 NH₂에 의한 비대칭 신축진동이 3470 cm⁻¹에서 대칭신축진동이 3374 cm⁻¹에서 흡수피크가 나타났으며, 1628과 928 cm⁻¹에서 방향족 아민의 NH 면의 진동에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 아민화가 되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 니트로화의 최적조건

PES의 니트로화 반응의 최적조건을 규명하기 위하여 반응시간과 반응온도를 변화시키며 실험한 후 FT-IR 스펙트럼을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이때 NPES의 흡광도가 일정한 SO₂에 의한 흡수피크인 553 cm⁻¹을 기준으로 하여 base line법으로 흡광도를 측정하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 1537 cm⁻¹ 영역에서의 니트로기에 의한 흡광도는 120 °C까지는 증가하나 그 이상에서는 거의 일정함을 알 수 있다. 또한 반응시간이 증가함에 따라 12시간까지 니트로기에 의한 흡광도는 증가하나 그 이상에서는 더 이상 증가하지 않는 것을 알 수 있다.

또한 PES에 대한 질산의 양과 황산의 양을 변화시키면서 실험한 후 FT-IR 스펙트럼을 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 일정한 질산의 농도 2.0 mL에서 니트로화 반응의 촉매로 사용되는 황산의 농도를 변화시켰을 때 3.0 mL까지 흡광도가 증가하였는 것을 알 수 있으며, 황산의 농도를 3.0 mL로 일정하게 유지하고 질산의 농도를 변화시켰을 때 2 mL까지는 증가하였으나 그 이상에서는 거의 일정한 것을 알 수 있다. 이들 결과로부터 니트로화 반응의 최적조건은 반응온도 120 °C, 반응시간 12시간, 질산의 농도 2.0 mL, 그리고 황산의 농도 3.0 mL임을 알 수 있었다.

Figure 3은 PES, NPES와 APES의 H-NMR을 나타낸 것이다. (a)는 PES의 H-NMR 피크로서 phenyl에 붙어있는 proton에 의한 피크가 7.233~7.260 ppm과 7.971~8.000 ppm에서 나타나는 것을

Table 1. The Absorbance of NPES for Reaction Temperature and Time; HNO₃/H₂SO₄ (28.0/52.0 mmol)

Temperature (°C)	Absorbance (P ₁₅₃₇ : NO ₂)	Time (hr)	Absorbance (P ₁₅₃₇ : NO ₂)
30	0.444	1	0.208
80	0.510	6	0.595
120	0.862	12	0.640
150	0.931	18	0.614
170	0.799	24	0.619

Table 2. The Absorbance of NPES for Sulfuric Acid and Nitric acid Concentration; reaction temperature: 90 °C, reaction time: 3 hr

Sulfuric Acid (mmol)	Absorbance (P ₁₅₃₇ : NO ₂)	Nitric Acid (mmol)	Absorbance (P ₁₅₃₇ : NO ₂)
8.65	0.172	14.0	0.681
17.3	0.202	21.0	0.682
34.7	0.448	28.0	0.693
52.0	0.681	35.0	0.426
60.7	0.658	42.0	0.406

알 수 있다. (b)는 NPES의 H-NMR 피크로서 NO₂의 치환위치에 따라 phenyl의 proton에 의한 피크가 7.374~7.475, 8.220~8.291과 8.668~8.766 ppm에서 나타나고, NO₂가 치환되지 않은 phenyl의 proton에 의한 피크가 7.223~7.299 ppm과 7.971~8.000 ppm에서 나타난 것으로 보아 NO₂가 치환된 것을 확인할 수 있었다. (c)는 APES의 H-NMR로서 NH₂의 proton에 의해 5.664 ppm에서 피크가 나타났으며, NH₂가 치환된 phenyl의 proton에 의한 피크가 6.604~6.164, 6.771~6.904과 7.024~7.047 ppm에서 나타나고, NH₂가 치환되지 않은 phenyl의 proton에 의한 피크가 7.278~7.356 ppm과 7.835~7.995 ppm에서 나타난 것으로 보아 NH₂가 치환된 것을 확인할 수 있었다.

3.3 원소분석

최적조건으로 니트로화 반응한 NPES와 아민화된 APES의 조성을 알아보기 위한 원소분석결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 원소분석결과를 100 wt %로 보고, 각 원소의 원자량으로 나누어주게 되면 시료 100 g에 대한 원소의 원자수의 비를 계산할 수 있다. 또한 각 시료의 반복단위당 탄소의 수는 변화가 없으므로 계산된 탄소수를 반복단위의 탄소수로 일치시키고, 나머지 원소에 똑같은 비로 곱하여 각 원소의 원자수를 계산하였다. Table 3에서 ()로 표시된 것은 이론적으로 계산된 각각의 원자수이다. 이들의 결과로부터 NPES와 APES의 절소 원자수는 반복 단위당 각각 0.892과 0.890개의 니트로기와 아민기가 도입되었음을 알 수 있었다. 또한 최적조건으로 니트로화 반응을 한 후 아민화시키면 대부분이 아민기로 변화되는 것을 알 수 있으며, IR 분석 결과와도 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 그러므로 아민기의 당량이 3.836 mmol/g인 APES가 합성되었음을 알 수 있다.

3.4 일산화질소 흡착

일반적으로 음이온교환수지를 NH₄OH 수용액으로 세척하게 되

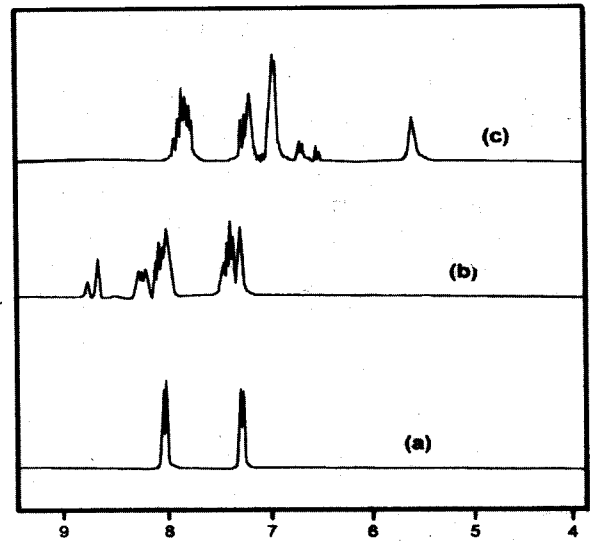


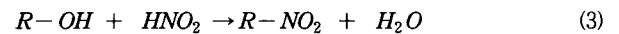
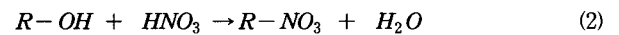
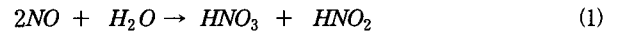
Figure 3. H-NMR spectra of (a) PES, (b) NPES, and (c) APES.

Table 3. The Elemental Analysis of APES and NPES

Sample		Elements			
		C	H	S	N
NPES	wt %	52.913	2.631	11.772	4.587
	wt %/A.W.	4.405	2.610	0.367	0.327
	N.A./R.U.	12.003 (12.000)	7.112 (7.109)	1.000 (1.000)	0.892
APES	wt %	56.192	3.595	12.487	4.862
	wt %/A.W.	4.683	3.595	0.390	0.347
	N.A./R.U.	12.002 (12.000)	9.214 (7.889)	1.000 (1.000)	0.889

* wt %; Weight Percentage, A.W.; Atomic Weight, N.A.; Number of Atoms, R.U.; Repeating Unite

면 -OH form으로 된다. NO는 활성이 크기 때문에 공기중에 있는 수분과 반응을 하여 HNO₂나 HNO₃를 만들게 된다. 이들은 다음과 같은 반응 메카니즘을 통해 음이온교환수지에 흡착되게 된다[23].



여기서 R은 이온교환수지의 matrix를 나타내며, -OH는 음이온 교환수지가 OH form으로 되어있는 것을 의미한다.

Figure 4는 약염기성 음이온교환수지인 APES에 대한 NO 가스 흡착량을 기존의 흡착제인 활성탄과 실리카겔 등과 비교하여 나타낸 것이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 실리카겔이나 활성탄에 NO 가스를 30분 흡착시킬 경우 각각 2.610과 3.511 mmol NO/g의 흡착량을 나타내며, 2시간까지 거의 변화가 없는 것으로 보아 30분 이전에 포화되는 것을 알 수 있다. 그러나 APES의 경우 30분 흡착시켰을 때 4.566 mmol NO/g의 흡착량을 나타내며, 흡착시간이 2시간까지 증가함에 따라 6.196 mmol NO/g 정도까지 계속적으로

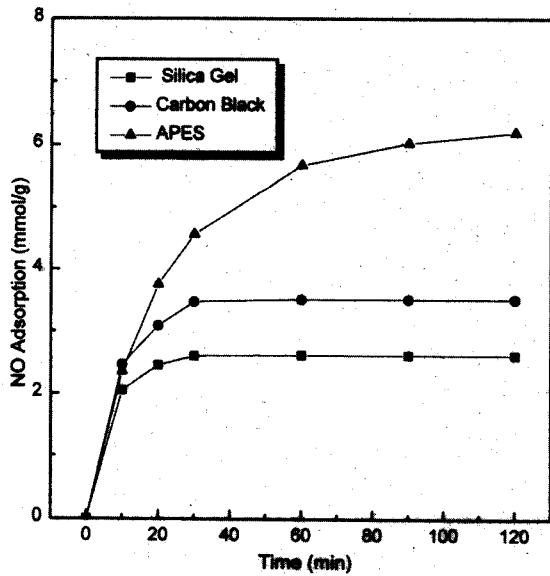


Figure 4. The comparison of NO gas adsorption capacity between APES, carbon black and silica gel at 200 mmHg.

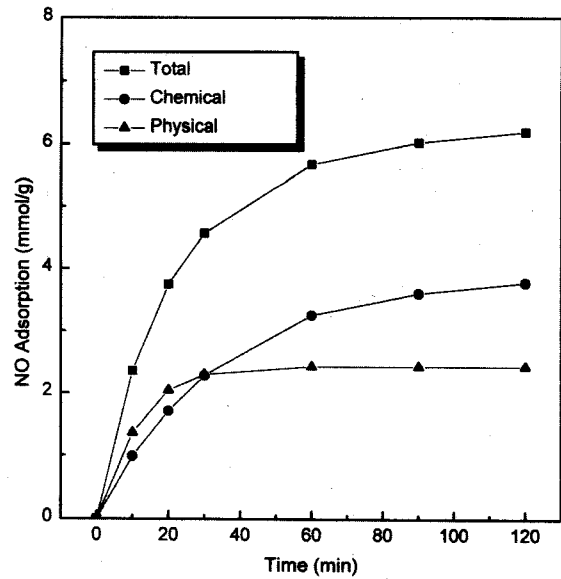


Figure 6. The comparison of physical and chemical adsorption capacity of APES NO gas at 200 mmHg.

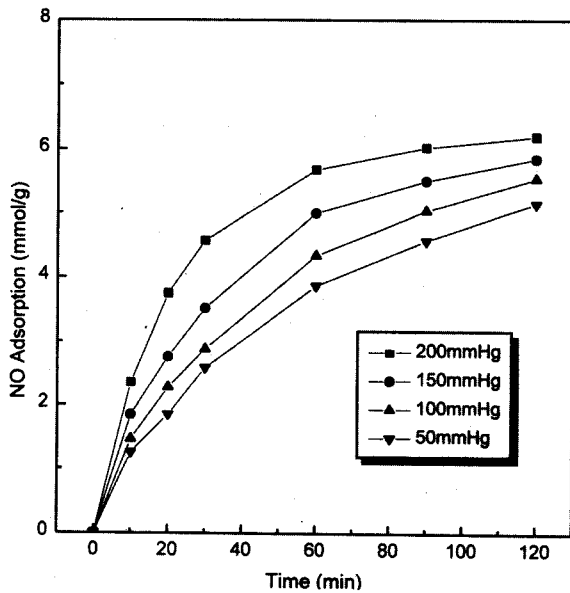


Figure 5. The NO gas adsorption capacity of APES for NO gas pressure.

흡착량이 증가하는 것을 알 수 있다. 그러므로 이들의 결과로부터 APES가 실리카겔이나 활성탄소보다 NO에 대한 흡착속도가 빠르고 흡착능이 우수한 것을 알 수 있다.

또한 NO 가스의 압력에 따른 흡착량의 변화를 Figure 5에 나타내었다. 2시간까지 NO 가스를 흡착시켰을 경우 NO 가스의 압력이 50, 100, 150, 200 mmHg로 증가함에 따라 각각 5.149, 5.537, 5.850 및 6.196 mmol NO/g의 흡착량을 나타내었다. 또한 Figure 5에서 보는 바와 같이 NO 가스의 압력이 증가함에 따라 단위시간당 흡착량은 증가하였으나, 흡착시간이 증가함에 따라 흡착속도는 낮아지는 것을 알 수 있으며, 가스압력이 증가함에 따라 빠르게 포화 흡착량에 도달하는 것을 알 수 있다. 이들의 결과로부터 NO 가스의 압력이 낮을 경우 단위 시간당 흡착량은 작지만 흡착시간이 늘어남에 따라 흡착거동은 계속 지속되는 것을 알 수 있다.

Figure 6은 시간의 변화에 따른 물리적 화학적 흡착량의 변화를 나타낸 그림이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 물리적 흡착은 30분에 2.420 mmol NO/g의 흡착량을 나타냈으며, 화학적 흡착량은 2.276 mmol NO/g을 나타내었다. 그러나 흡착시간이 증가함에 따라 물리적 흡착량은 거의 변화가 없으나 화학적 흡착량은 2시간에 3.776 mmol NO/g으로 계속 증가되는 것을 알 수 있다. 이는 물리적인 흡착의 경우 30분 이전에 포화 흡착을 하지만 화학적 흡착의 경우 2시간까지 지속적으로 흡착거동을 나타내는 것을 알 수 있다. 초기 30분 이전의 경우 화학적 흡착량이 물리적인 흡착량보다 낮은 것을 알 수 있으며, 30분 이후에는 물리적인 흡착량보다 화학적 흡착량이 높은 것을 알 수 있다. 그러므로 이들의 결과로부터 APES의 화학적 흡착속도가 물리적 흡착속도보다 느리다는 것을 알 수 있다. 또한 APES의 흡착체에 2시간 동안 200 mmHg의 NO 가스압력으로 흡착시켰을 때 물리적 흡착량은 2.42 mmol NO/g이고 화학적 흡착량은 3.776 mmol NO/g으로 화학적 흡착량이 물리적 흡착량보다 1.56배나 높은 것을 알 수 있다. 이들 결과로부터 약염기성 음이온교환수지인 APES가 NO에 대한 우수한 흡착능을 갖고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

약염기성 음이온교환수지인 APES를 합성하기 위해 PES를 니트로화 반응을 하여 NPES를 합성한 후 아민화 반응을 하여 얻었다. 그리고 FT-IR 스펙트럼 분석을 통하여 NPES와 APES의 합성여부를 확인하였고, 니트로화 반응의 최적조건을 알아 보았으며, 원소분석을 통해 니트로화 및 아민화 정도를 알아보았다. 또한 APES에 대한 NO 가스의 흡착특성을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

NPES의 FT-IR 스펙트럼 분석결과 NO₂기에 의한 대칭과 비대칭 신축진동 흡수피크가 각각 1351과 1537 cm⁻¹에서 강하게 나타나고, 901 cm⁻¹에서 C-N의 신축진동에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 니트로화 되었음을 알 수 있었다. 또한 APES의 경우 NO₂에 의한 흡수피크가 모두 사라지고 NH₂에 의한 비대칭과 대칭 신축진동의 흡수피크가 3470과 3374 cm⁻¹에서 나타난 것으로 보아

아민화가 되었음을 확인할 수 있었다. 니트로화 반응의 최적조건은 반응온도 120 °C, 반응시간 12시간, 질산의 농도 2.0 mL, 그리고 황산의 농도 3.0 mL임을 알 수 있었다. APES의 원소분석결과 반복단위당 0.89개의 아민기기가 도입되었음을 알 수 있었다. 기존의 흡착제인 실리카겔이나 활성탄소보다 흡착속도는 느리나 NO에 대한 흡착능이 우수하였으며, 가스의 압력이 증가함에 따라 단위시간당 흡착량은 증가하고, 압력이 낮을 경우 시간에 따른 흡착속도는 증가하였다. 화학적인 흡착속도가 물리적 흡착속도보다 느리며, 2시간 동안 200 mmHg의 가스압력으로 흡착시켰을 경우 화학적 흡착량이 물리적 흡착량보다 1.56배나 높은 것을 알 수 있다. 이들 결과로부터 APES가 NO 가스에 대한 우수한 흡착능을 갖고 있음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. N. S. Cho and K. P. Lim, *Polym. Sci. and Techn.(Korea)*, **8**, 5, 596 (1997).
2. Y. Mizutani, *Journal of Membrane Science*, **49**, 121 (1990).
3. W. Joithe, A. T. Bell, and S. Lynn, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **11**, 434 (1972).
4. H. Hanada et al., *Appl. Catal.*, **64**, 1 (1990).
5. Y. Kintaichi et al., *Catal. Lett.*, **6**, 239 (1990).
6. I. Mochida, K. Suetsugu, H. Fujitsu, and Y. Takeshita, *J. Catal.(Japan)*, **77**, 519 (1982).
7. M. Teramoto, S. Hiramine, Y. Shimada, Y. Sugimoto, and H. Teranishi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **11**, 450 (1978).
8. K. Ogura and T. Ozeki, *Denki Kagaku*, **51**, 762 (1983).
9. Y. Hishinuma, R. Kaji, H. Akimoto, F. Nakajima, T. Mori, T. Kamo, Y. Arikawa, and S. Nozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2863 (1979).
10. E. Sada, H. Kumazawa, and H. Machida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2016 (1987).
11. N. Toshima, H. Asanuma, K. Yamaguchi, and H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 563 (1989).
12. H. Asanuma, A. Takemura, N. Toshima, and H. Hirai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 11, 2267 (1990).
13. N. Toshima, H. Asanuma, and H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 893 (1989).
14. J. S. Park, Y. C. Nho, and J. H. Jin, *polymer(Korea)*, **22**, 1, 39 (1998).
15. J. S. Park and Y. C. Nho, *polymer(Korea)*, **22**, 1, 47 (1998).
16. W. J. Ward and R. M. Salemme, U.S.Patent, 3780496 (1973).
17. A. Noshay and L. M. Robenson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
18. C. J. Kibler and G. R. Lappin, U.S.Patent, 3734874 (1973).
19. R. Salle and B. Sillion, FR Patent, 2212356 (1974).
20. R. T. Hawkins, *Macromolecules*, **9**, 189 (1976).
21. W. K. Son, Y. J. Kim, H. Y. Song, and D. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **22**, 3, 345 (1998).
22. H. S. Kim, W. K. Son, T. S. Hwang, J. K. Park, and H. Y. Song, *polymer(Korea)*, **23**, 1, 8 (1999).
23. H. A. Chikinai and O. H. Myakogo, "Ion Exchanging Method for removing elements," Voronedzski University, Voronedg, Russia, Chap. V, 337 (1984).