

방사선 중합법에 의한 PE 코팅 PP 복합섬유를 이용한 가교 및 비가교 POF 양이온교환 섬유의 합성 및 중금속 흡착

조인희^{*,**} · 백기완^{*} · 임윤목^{**} · 노영창^{**} · 황택성^{*,†}

^{*}충남대학교 바이오응용화학부, ^{**}한국원자력 연구원 정읍방사선 과학연구소 방사선 공업환경연구센터

(2007년 3월 5일 접수, 2007년 4월 30일 채택)

Synthesis of POF Cation Exchange Fibers Using PE Coated PP Matrix by Radiation-Induced Polymerization and Their Adsorption Properties for Heavy Metals

In Hee Cho^{***}, Ki Wan Baek^{*}, Youn Mook Lim^{**}, Young Chang Nho^{**}, and Taek-Sung Hwang^{*,†}

^{*}School of Applied Chemistry and Biological Engineering,

College of Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

^{**}Radiation Research Center for Industry & Environment Advanced

Radiation Technology Institute, KAERI, Daejeon 305-606, Korea

(Received March 5, 2007; accepted April 30, 2007)

초록 : Co⁶⁰ γ -ray 선원에 의한 그래프트 공중합 반응을 통해 설폰화 이온교환 섬유를 합성하였다. 그래프트 공중합 반응의 경우 총 조사선량이 증가할수록 그래프트율이 증가하였으며, 가교제인 divinylbenzene을 첨가하여 공중합하였을 때 최대 1000%의 그래프트율을 보였다. 또한 이온교환 섬유의 설폰화율이 증가할수록 이온교환용량이 크게 증가하였고 가교제가 첨가된 설폰화 POF-co-St/DVB 이온교환 섬유의 이온교환용량이 5.06 meq/g로 설폰화 POF-co-styrene 이온교환 섬유에서 보다 높게 측정되었으며, 이온교환 섬유의 중금속 이온 흡착량은 섬유의 그래프트율이 증가함에 따라 증가하였다.

Abstract : The sulfonated ion exchange fibers were synthesized by Co⁶⁰ γ -ray radiation-induced graft copolymerization. Degree of grafting was increased with increasing the total dose. The degree of grafting for POF-g-St/DVB copolymer was 1000%. The ion exchange capacity of sulfonated ion exchange fibers were increased by increasing the degree of sulfonation. Its maximum value was 5.06 meq/g. The ion exchange capacity of sulfonated POF-co-St/DVB ion exchange fiber was higher than that of the sulfonated POF-co-styrene ion exchange fibers. The amount of adsorption for heavy metals were also increased with increase in the degree of grafting of the ion exchange fibers.

Keywords : degree of grafting, degree of sulfonation, divinylbenzene, ion exchange capacity, amount of adsorption, heavy metal ions.

서 론

최근 산업의 발전과 삶의 질이 개선됨에 따라 이온교환 수지에 대한 용도가 날로 증가하고 있는 실정이다. 이온교환 수지는 다양한 종류로 제조가 가능하고, 값이 저렴하며 특히 재생성이 있어 반복사용이 가능한 장점이 있어 수 처리, 공기정화는 물론 최근 들어 고부가 유용금속의 회수, 반도체산업, 약물전달용 소재 및 고성능 촉매 등 용도가 다양하여 그 사용량이 날로 증가하는 추세에 있다.¹⁻¹²

이러한 이온교환체에는 크게 유기 및 무기 이온교환체가 있으며, 형태상으로는 비드와 섬유형태로 나눌 수 있으며, 최근 들어 무기 금속이온과 결합시킨 이온교환 복합체가 제조되고 있는 실정이다.

지금까지 알려진 이온교환체 중 무기 이온교환체는 흡착성능은 우수하나 brittle한 단점을 지니고 있다. 반면 유기 이온교환체는 무기 이온교환체의 단점을 개선한 것으로 사용이 간편하며 비드 또는 섬유 등 다양한 형태로 간단한 방법으로 합성이 자유로워 사용범위가 넓은 장점이 있다. 이들 중 이온교환 섬유는 필라멘트, 스테이플, 천, 직포 또는 부직포 형태의 여러 종류로 제조가 가능하고 공정 적용이 간편한 특징이 있어 최근 들어 이들의 응용범위가 증가되고 있다. 또한 이온교환 섬유는 사용되는 모노필라멘트의 직경이 5~50 μm 로 균일하여 구형의 이온교환체의 직경이 200~400 mesh인 것에 비해 매우 작기 때문에 이온교환용량이 크고, 공정 적용이 간편하나 대규모 공정 등에 적용하기에는 섬유 자체 부피와 여과층의 높이 증가에 따른 차압으로 사용에 제약이 있다. 따라서 이들을 산알칼리 정제, 수 처리공정, 크로마토그래피, 유용금속의 분리 등 액상공

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

정에 적용하기 위해서 이들 단점의 개선이 필요하다. 지금까지 알려진 단점의 개선 방법으로 다양한 섬유 매트릭스를 사용한 합성방법의 개발과 공정개선 방법이 있다. 이 중에서 합성방법은 주로 방사선 전자선 및 자외선 등을 이용한 중합방법이 알려져 있으며, 이 중에서 방사선, 중합 방법이 가장 널리 사용되고 있다.

이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면 주로 러시아와 일본에서 이루어져 있으며, 러시아의 경우 Soldatov 등은 polypropylene(PP)과 polyethylene(PE)과 같은 폴리올레핀 섬유와, 셀룰로오스 섬유 및 PAN 섬유 등을 기재로 스티렌과 같은 단량체를 그래프트 공중합하고 이들 공중합체를 설폰화, 아민화 반응으로 관능화하여 양이온 및 음이온교환 섬유를 합성하여 금속이온의 흡착 특성을 확인하였다.

또한, 일본에서도 이 분야에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, Ebara사에서는 이를 상업화하여 반도체 클린룸의 케미칼 필터 소재로 사용하고 있고 Chalsby가 처음 연구를 시작한 이래¹² Hegazy 등이 폴리에틸렌 필름에 대한 방사선 조사를 통해 해수의 담수화를 위한 고기능성 역삼투압 막을 합성하였고¹³ Okamoto 등은¹⁴ 방사선 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 기재에 아크릴로니트릴을 그래프트 공중합하여 아미드옥심형 섬유상 이온교환체를 제조한 후 해수 중 우라늄 분리 실험을 한 결과 비드형 이온교환 수지보다 선택 흡착능이 우수하다고 보고하였다. 그러나 지금까지 연구결과는 주로 PP나 PE와 같은 단일섬유 기재에 단량체를 그래프트 공중합하고 관능화 반응하여 이온교환 섬유를 합성하였다. 이러한 방법으로는 기재 섬유의 특성상 그래프트율(DG)을 높이는 데 어려움이 있어 고도의 흡착능력이 있는 이온교환 섬유의 합성에 한계가 있다. 또한 Egawa 등은 이온교환 섬유를 방사선조사 방법으로 합성하고 해수 중의 우라늄을 회수하는 연구를 수행하였으며, 이후 많은 연구자들에 의해 이온교환 섬유의 합성방법이 개발되었으나 지금까지 합성된 섬유의 합성방법은 이온교환용량을 증가시키기 위하여 총 방사선량을 높여야 하는데 일정량 이상의 dose에서는 섬유 기재의 기계적 물성에 치명적인 영향을 미쳐 사용에 한계가 있어 이의 개선이 필수적이다.

따라서 본 연구에서는 방사선 중합방법으로 이온교환용량이 높은 고성능의 이온교환 섬유 부직포를 합성하기 위하여 방사선 조사시 기계적 물성이 우수한 코어와 shell의 구조가 서로 다른 PP에 PE가 코팅된 복합섬유를 기재로 스티렌과 디비닐벤젠을 그래프트 반응시켜 가교 및 비가교 공중합체를 합성하고 이들을 설폰화시켜 이온교환용량이 큰 새로운 이온교환 섬유 부직포를 합성하였다. 또한 이들의 금속이온에 대한 흡착능을 시험하여 최적합성 조건을 규명하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서는 한국 원자력연구소의 Co⁶⁰ γ -ray 조사 설비를 이용하였으며, 기재 섬유인 폴리올레핀 복합 섬유는 (주)남양부직포에서 공급받아 사용하였다. 또한 스티렌 단량체 및 메탄올은 덕산화학의 순도 99%의 특급시약을 사용하였다. 가교제인 DVB는 순도 55%인 Samchun Pure Chemical사의 1급 시약을 사용하였다. 또한 chlorosulfonic acid와 1,2-dichloroethane은

Junsei chemical사 제품의 순도 95, 99%인 특급시약을 사용하였다. 한편 HgCl₂, CdCl₂ · 2.5H₂O, Pb(NO₃)₂은 Wako, Kanto 및 국내 덕산화학(주) 제품의 1급 시약을 사용하였으며, 기타 반응시약은 1급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다.

그래프트 공중합체 합성. 방사선 중합법에 의한 방사선 조사선량 및 가교제 첨가 여부에 따른 그래프트율 변화를 관찰하기 위하여 POF 복합 섬유 부직포를 30×8 cm 크기로 절단하고 단량체 농도는 10~70 wt%로 하여 비가교 및 가교화된 POF-co-styrene과 POF-co-St/DVB 공중합체를 합성하였다. 가교제인 DVB는 스티렌 단량체를 기준으로 1~4 wt%로 고정하고 메탄올 혼합용액에 단량체를 넣어 전체 용액의 양이 250 mL 되도록 한 후 이들을 앰플에 넣고 질소 치환시켜 밀봉한 후, Table 1과 같은 조건 하에서 방사선 조사하여 공중합체를 합성하였다. 합성된 그래프트 공중합체는 메탄올과 증류수로 충분히 세척하여 단일중합체를 제거하고, 70 °C 진공오븐에서 24시간 건조 후 다음 식 (1)을 사용하여 그래프트율을 계산하였다.

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

여기서, W_0 , W_g 는 그래프트 반응 전·후 시료의 무게를 나타낸다.

공중합체의 설폰화 반응. 그래프트율이 600~1000%인 POF-g-St/DVB 공중합체를 chlorosulfonic acid로 설폰화 반응하여 이온교환 섬유 부직포를 합성하였다. 설폰화 반응을 위하여 합성된 공중합체를 dichloroethane으로 30분간 충분히 팽윤시킨 후, 팽윤 처리된 공중합체를 500 mL 비이커에 넣고 chlorosulfonic acid를 교반하면서 5~20 v/v% 가하고 Table 2와 같은 조건으로 설폰화 반응하여 양이온교환 섬유를 합성하였다. 또한 설폰화 반응 후 시료는 메탄올과 탈이온수로 여러 번 반복 세척하고 60 °C 진공 오븐에서 24시간 건조하였으며, 합성된 이온교환 섬유 부직포내의 설폰화율은 식 (2)를 사용하여 계산하였다.

Table 1. Synthetic Conditions of POF-g-Styrene and POF-g-St/DVB Copolymers

Total dose (kGy/h)	Styrene (wt%)	Methanol (wt%)	Crosslinker (DVB) (wt%)
8	10	90	1
	30	70	2
10	50	50	3
	70	30	4

Table 2. Sulfonation Conditions of POF-g-Styrene and POF-g-St/DVB Copolymers

Chlorosulfonic acid (v/v%)	Dichloroethane (v/v%)	Temperature (°C)	Reaction time (min)
-	-	-	5
5	95	-	10
10	90	20	20
15	85	40	40
20	80	60	60

$$\text{Degree of sulfonation (\%)} = \frac{W_s - W_g}{W_g \times M_s} \times 100 \quad (2)$$

여기서, W_g 는 그래프트 공중합체의 무게, W_s 는 설폰화 반응 후 섬유 부직포의 무게이다. 또한 M_s 는 설폰화제(chlorosulfonic acid)의 분자량을 나타낸다.

이온교환용량 및 함수를 측정. 관능화 반응에 의해 합성된 두 종류의 이온교환 섬유 부직포의 이온교환용량은 1 N HCl 용액으로 1차 세척하고 탈 이온수로 증성이 될 때까지 2차 세척한 후 70 °C 진공오븐에서 24시간 건조하였으며, 건조된 이온교환 섬유의 일정 양을 250 mL 삼각플라스크에 넣고 0.1 N NaOH 표준용액을 100 mL 첨가한 후 실온에서 48시간 교반하여 평형에 도달시켰으며, 반응이 종료된 상등액을 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하고 식 (3)과 같이 계산하였다. 또한 이온교환 섬유 부직포의 함수율은 정량된 이온교환 섬유 부직포를 메스실린더에 넣고 탈이온수에 1시간 침적시킨 후 식 (4)을 통해 이온교환 섬유 부직포의 함수율을 계산하였다.

$$\text{Ion exchange capacity (meq/g)} = \frac{N_{\text{HCl}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000} - \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{sample}}} \times N_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000}}{\text{g of dry sample}} \quad (3)$$

$$\text{Swelling ratio (\%)} = \frac{W_w - W_o}{W_o} \times 100 \quad (4)$$

여기서, W_w , W_o 는 팽윤 후와 팽윤 전의 섬유 부직포 무게를 나타내며, V_{HCl} 와 V_{sample} 은 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 부피, N_{HCl} 와 N_{NaOH} 은 노르말 농도, 분모는 건조된 섬유 부직포의 무게를 나타낸다.

적외선 분광분석. POF 기재 섬유 부직포와 공중합체 및 이온교환 섬유 부직포의 구조 확인 및 합성 여부를 관찰하기 위하여 Shimadzu사의 ATR FT-IR spectrometer를 사용하여 파장 범위 4000~600 cm^{-1} 에서 시료의 주사 수(scan number) 20회, resolution을 4 cm^{-1} 로 하여 스펙트럼을 분석하였다.

SEM 관찰. 공중합체 및 이온교환 섬유 부직포의 그래프트 반응 및 설폰화 반응에 따른 모폴로지 변화를 관찰하기 위하여 JEOL사의 SEM(JSM-840A)을 이용하여 시료를 gold coating 한 후 SEM 사진을 관찰하였다.

인장강도 측정. POF 기재 및 공중합체, 이온교환 섬유 부직포의 반응과정에 걸친 인장강도의 변화를 확인하기 위해 KS K 0860 규격에 따라 시편을 제조하고 Instron사의 model 4467 UTM으로 섬유의 인장강도를 측정하였다.

Table 3. Adsorption Conditions of Metals by Sulfonated Ion Exchange Fibers

DG (%)	Metals	Flow rate (mL/min)	Temperature (°C)
600	Hg ⁺² , Pb ⁺² , Cd ⁺²	6	20
800	Hg ⁺² , Pb ⁺² , Cd ⁺²	6	20
1000	Hg ⁺² , Pb ⁺² , Cd ⁺²	6	20

중금속 이온 흡착시험. 가교 및 비가교 이온교환 섬유 부직포의 중금속 이온에 대한 흡착 성능을 알아보기 위해 칼럼베드 연속 흡착방식으로 Table 3과 같은 조건하에서 흡착실험을 행하였다. 흡착실험에 사용된 칼럼은 길이 150 mm, 직경 20 mm인 아크릴 칼럼을 사용하였으며, 각각의 이온교환 섬유 부직포 0.4 g을 충전하고, 300 ppm 모의용액을 제조하여 미량펌프로 6 mL/min 유속으로 모의용액을 상향류 방식으로 칼럼에 통과시키면서 10분 간격으로 용리액을 분취하고 이들 용액을 칼레이트 적정법으로 적정하여 금속의 흡착량을 구하였다.

결과 및 토론

그래프트 공중합체 합성. 방사선 동시조사법으로 코어와 셸의 구조가 다른 POF 섬유 부직포 기재에 스티렌과 DVB 단량체를 그래프트하여 POF-g-styrene 및 POF-g-St/DVB 공중합체 부직포를 합성하였으며, 그 결과가 Figure 1에 나타나 있다. Figure 1은 단량체의 농도에 따른 공중합체 그래프트율과의 관계를 나타낸 것으로 Figure 1에서 보는 바와 같이 스티렌 단량체의 농도가 증가함에 따라 공중합체의 그래프트율은 증가하였으며, 스티렌 단량체의 농도가 50 wt%일 때 최대 그래프트율을 나타내었고 그 이상의 농도에서는 그래프트율이 오히려 감소하였다. 이렇게 단량체의 농도가 50 wt% 이상에서 그래프트율이 낮아지는 이유는 단량체의 농도가 증가함에 따라 반응계의 점도가 높아져 Trommsdorff effect에 의한 단일중합체의 생성량이 증가하기 때문으로 사료되었다.¹⁵ 또한, Figure 1에서 보는 바와 같이 조사선량의 변화에 따른 공중합체의 그래프트율 변화는 조사선량이 증가함에 따라 두 종류의 공중합체 모두 그래프트율이 증가하는 경향을 보였다. 또한 Figure 1에서 보는 바와 같이 스티렌, DVB를 사용한 가교 공중합체의 그래프트율이 동일조건에서 모두 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

한편, 그래프트 공중합체의 합성시 가교량의 변화에 따른 그래프트율을 관찰하였는데 그 결과가 Figure 2에 나타나 있다. Figure 2는 총 조사선량을 10 kGy로 고정하고 가교체인 DVB의 농도를 달리하여 공중합체를 합성한 결과로 그래프트율은 스티렌 단량체의 농도가 동일할 경우 DVB의 농도가 증가함에 따라 그래프트율은 감소하는 경향을 보였으며, DVB의 농도가 일정할 때 스티렌의

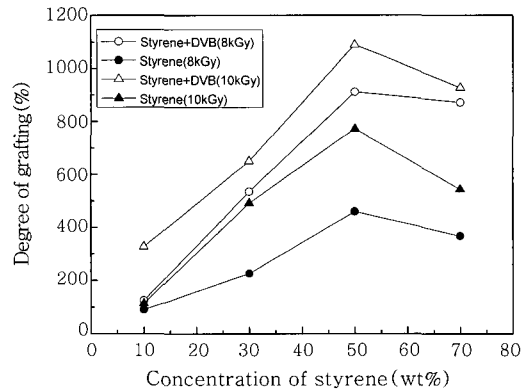


Figure 1. Effect of total dose and styrene concentration on the degree of grafting (DG).

농도가 증가함에 따라 그래프트율은 증가하였다. 특히 가교제의 함량이 3 wt% 이상에서는 그래프트율의 감소폭이 커지는 경향을 보였는데 이는 가교제의 함량이 증가함에 따라 가교밀도가 높아져 반응성이 낮아지기 때문으로 사료되었다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 공중합체 합성시 DVB의 농도를 3 wt% 이하로 유지하는 것이 공중합체의 물성이 우수하다고 판단되었다.

설폰화 반응. 방사선 그래프트 중합반응에 의해 합성된 POF-g-styrene, POF-g-St/DVB 공중합체 섬유 부직포를 Table 2와 같은 설폰화 반응조건으로 양이온교환 섬유 부직포를 합성하였는데 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3은 DVB 함량을 1 wt%로 고정하여 합성한 공중합체의 온도변화에 따른 설폰화도와 그래프트율과의 관계를 나타낸 그래프이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 공중합체의 설폰화도는 POF-g-styrene, POF-g-St/DVB 모두 그래프트율이 증가함에 따라 증가하였으며, 설폰화 반응온도가 증가함에 따라 설폰화도가 증가하는 경향을 보였다. 또한, 동일온도에서 설폰화도는 POF-g-St/DVB 공중합체가 POF-g-styrene 공중합체보다 모두 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 그래프트율이 증가함에 따라 설폰화도가 높게 나타나는 것은 그래프트된 단량체의 증가에 따른 방향족기가 증가하기 때문으로 사료되었으며, 반응온도가 증가함에 따라 설폰화제의

활동도가 높아져 반응속도가 빨라지기 때문에 설폰화도가 증가하는 것으로 사료되었다.

한편, Figure 4는 합성된 그래프트율이 1000%인 공중합체를 사용하여 설폰화 반응 후 반응시간에 따른 설폰화도의 변화를 나타낸 그래프로 Figure 4에서 보는 바와 같이 설폰화도는 두 공중합체 모두 반응시간 20분에서 가장 높았으며, 온도가 증가함에 따라 같은 경향을 보였다. 또한 POF-g-St/DVB 공중합체의 설폰화도는 40 °C에서 83%로 가장 높게 나타났으며, POF-g-styrene 공중합체의 경우 73%로 가교 공중합체보다 설폰화도가 낮았는데 이는 가교 공중합체의 경우 스티렌 외에 DVB 내의 벤젠고리가 존재하여 SO₃H 관능기의 도입이 용이하기 때문에 설폰화도가 높게 나타나는 것으로 사료되었다. 한편, 반응시간 20분에서 설폰화도가 가장 높게 나타나는 것은 설폰화 반응에 참여하지 못한 해리된 chlorosulfonic acid 이온들의 재결합 속도가 설폰화 반응 속도보다 빠르기 때문으로 사료되었다. 이러한 연구 결과는 강산의 반응속도는 반응계의 반응시간과 농도에 비례한다는 Nho 등의¹⁷ 연구결과와도 잘 일치하는 경향을 보였다.

한편, Figure 5는 1000% 그래프트 공중합체의 chlorosulfonic acid 농도 변화에 따른 공중합체의 설폰화도를 나타낸 것으로

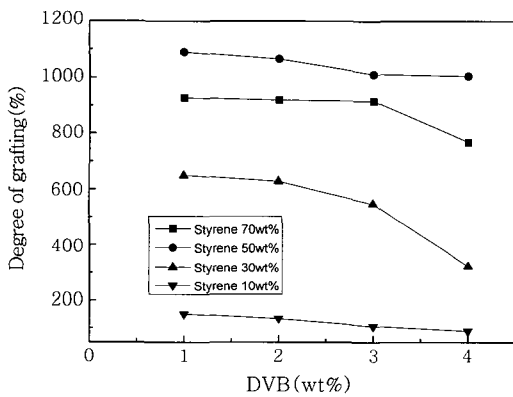


Figure 2. Effect of styrene and DVB concentrations on the degree of grafting in 10 kGy/h total dose.

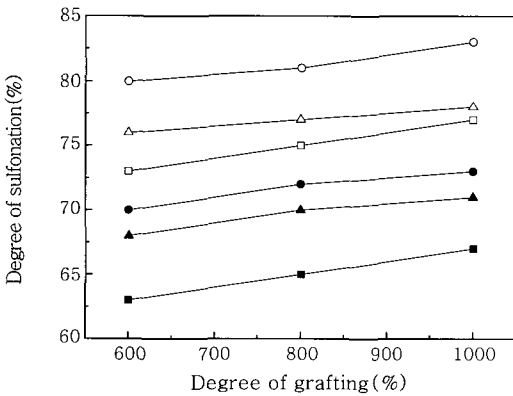


Figure 3. Effect of temperature and degree of grafting on the degree of sulfonation (POF-g-styrene : ■ 20 °C, ▲ 40 °C, ● 60 °C, POF-g-St/DVB : □ 20 °C, △ 40 °C, ○ 60 °C).

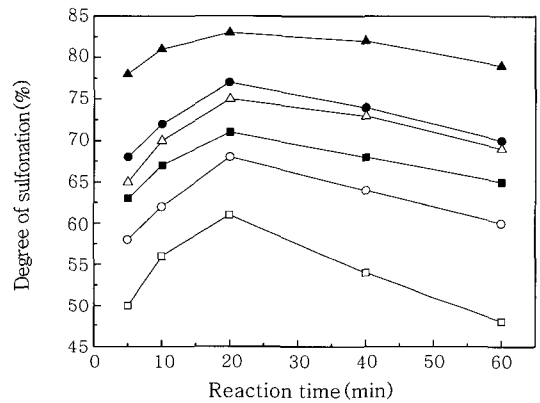


Figure 4. Effect of reaction time on the degree of sulfonation (POF-g-styrene : □ 20 °C, △ 40 °C, ○ 60 °C, POF-g-St/DVB : ■ 20 °C, ▲ 40 °C, ● 60 °C).

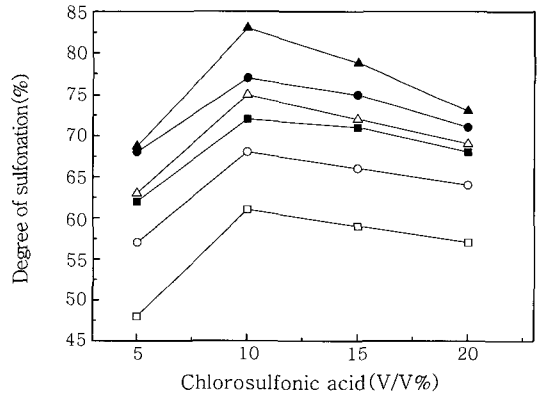


Figure 5. Effect of concentration of chlorosulfonic acid on the degree of sulfonation ; (POF-g-styrene : □ 20 °C, △ 40 °C, ○ 60 °C, POF-g-St/DVB : ■ 20 °C, ▲ 40 °C, ● 60 °C).

Figure 5에서 보는 바와 같이 설폰화도는 두 공중합체 모두 설폰화제인 chlorosulfonic acid의 농도가 10 v/v%까지 증가하다가 그 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 보였다. 또한, 동일 농도 조건 하에서 반응온도가 증가함에 따라 설폰화도는 높아졌으며, POF-g-St/DVB 공중합체가 POF-g-styrene 공중합체보다 설폰화도가 모두 높게 나타났다. 이렇게 설폰화도가 10 v/v%에서 가장 높게 나타나는 것은 POF 기재 섬유에 그래프트되어 있는 스티렌 및 DVB 내의 벤젠고리에 설폰산기가 반응할 수 있는 최대 농도로 사료되며 그 이상 농도에서는 설폰화제가 벤젠기와의 결합보다 자체 해리 또는 결합반응이 일어나 역반응이 진행되어 설폰화도가 낮아지는 것으로 사료되었고, 이들 결과는 Nho 등이¹⁷ 방사선 중합에 의한 설폰화 PP-g-styrene 이온교환 섬유의 합성에서 설폰화 반응 결과와 잘 일치하는 것으로 보아 본 연구 결과의 설폰화 반응이 잘 진행되었다고 사료되었다.

FT-IR 스펙트럼 분석. 본 연구에서 합성한 그래프트 공중합체 및 이온교환 섬유의 구조 확인을 위하여 ATR FT-IR 적외선 분광기를 이용하여 스펙트럼을 분석하였는데 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다. Figure 6은 기재섬유 및 POF-co-styrene 공중합체와 설폰화 POF-co-St/DVB 이온교환 섬유의 ATR FT-IR 스펙트럼으로 Figure 6(a)는 기재섬유인 PP/PE 복합섬유의 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 3500 cm⁻¹ 부근에서 OH 피크와 3000~2872 cm⁻¹에서 C-H에 의한 신축 진동 피크가 나타나고, 1700 cm⁻¹ 부근의 C=O 및 1435 cm⁻¹에서 CH₂의 rocking deformation과 1383 cm⁻¹에서 PP의 특성피크가 나타나는 것으로 보아 기재 섬유의 구조를 확인할 수 있었다. 또한, Figure 6(b)는 POF-co-St/DVB 공중합체의 FT-IR 스펙트럼으로 Figure 6(b)에서 보는 바와 같이 3030cm⁻¹ 부근과 2800 cm⁻¹ 부근에서 방향족 및 지방족 C-H 신축진동 피크가 나타나고, 1430~1670 cm⁻¹ 부근에서 방향족의 특성피크인 C=C 이중결합에 의한 특성피크가 나타나는 것으로 보아 POF-g-St/DVB 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

한편, 설폰화 POF-g-St/DVB 이온교환 섬유 부직포의 설폰화 반응 유무를 확인하기 위하여 분석한 FT-IR 스펙트럼이 Figure 6(c)에 나타나 있는데 Figure 6(c)에서 보는 바와 같이 설폰화 반응이 진행됨에 따라 공중합체에서는 볼 수 없었던 설폰산기에 의한 피

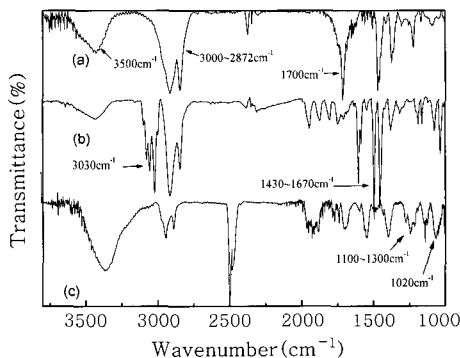


Figure 6. FT-IR spectra of ion exchange fibers. (a) trunk polymer, (b) POF-co-St/DVB copolymer, and (c) sulfonated POF-co-St/DVB ion exchange fibers.

크가 1100~1300 cm⁻¹과 1020 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것으로 보아 설폰화 이온교환 섬유가 합성되었음을 확인하였다.

이온교환용량 및 함수율. 합성된 두 이온교환 섬유의 설폰화도에 따른 이온교환용량과 함수율을 측정하였는데 그 결과가 Table 4에 나타나 있다. Table 4(a)는 설폰화 POF-g-styrene 이온교환 섬유의 이온교환용량을 측정한 결과이며, Table 4(b)는 가교제인 DVB를 1 wt% 첨가하여 합성한 설폰화 POF-g-St/DVB 이온교환 섬유의 이온교환용량을 측정한 결과로 Table 4에서 보는 바와 같이 두 이온교환 섬유의 이온교환용량 및 함수율은 설폰화도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 또한 설폰화 POF-g-styrene 이온교환 섬유의 경우 이온교환용량과 함수율은 설폰화도가 75%일 때 각각 4.76 meq/g, 23.5%로 가장 높게 나타났다. 한편, 설폰화 POF-co-St/DVB 이온교환 섬유의 경우 이온교환용량과 함수율은 동일한 조건에서 각각 5.06 meq/g, 24.4%로 설폰화 POF-g-styrene 이온교환 섬유보다 모두 높게 나타났다. 이는 가교 이온교환 섬유 부직포의 경우 친수성기인 설폰산기의 양이 증가하여 친수화도가 높아지기 때문으로 사료되었다.

Table 4. Swelling Ratio and Ion Exchange Capacity(IEC) of Ion Exchange Fibers

(a) Sulfonated POF-g-Styrene Ion Exchange Fibers		
Degree of sulfonation (%)	IEC (meq/g)	Swelling ratio (%)
48	3.57	14.9
57	3.96	16.0
61	4.12	17.9
70	4.32	20.5
73	4.65	21.3
75	4.76	23.5

(b) Sulfonated POF-g-St/DVB Ion Exchange Fibers		
Degree of sulfonation (%)	IEC (meq/g)	Swelling ratio (%)
67	1.30	18.2
71	1.39	19.8
74	3.54	21.7
79	4.96	22.3
82	4.97	23.1
83	5.06	24.4

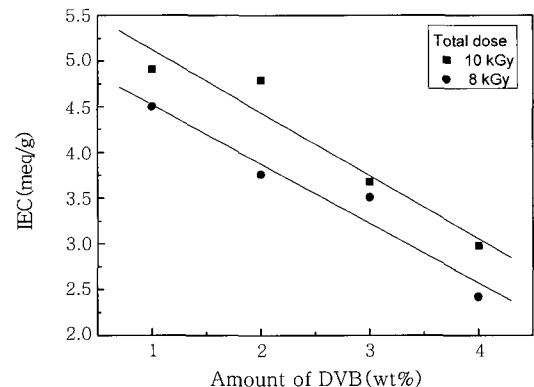


Figure 7. Effect of amount of DVB on the IEC of ion exchange fibers according to total dose.

Figure 7은 총 조사선량을 달리하여 합성한 설폰화 POF-*g*-St/DVB 이온교환 섬유 부직포의 DVB 함량변화에 따른 이온교환 용량과의 관계를 나타낸 그래프이다. Figure 7에서 보는 바와 같이 이온교환용량은 DVB의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 총 조사선량이 증가함에 따라 높아지는 경향을 보였다. 이렇게 가교제의 함량이 증가함에 따라 이온교환용량이 낮아지는 이유는 DVB 함량이 높아짐에 따라 가교밀도가 증가하여 이온교환 섬유의 mobility가 낮아져 설폰화제 이온의 활동도 역시 낮아지기 때문으로 사료되었다.

SEM 관찰. 그래프트 반응 전 기재, 공중합체 및 이온교환 섬유의 표면 및 단면의 모폴로지 변화를 전자 현미경(SEM)을 통하여 관찰하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다. Figure 8(a)는 POF기재섬유의 SEM 사진으로 Figure 8(a)에서 보는 바와 같이 그래프트 반응 전 POF 섬유의 표면은 매끄러웠으며, 그래프트 반응이 진행됨에 따라 Figure 8(b)에서 보는 바와 같이 섬유의 두께가 두꺼워졌고, 표면에 많은 기공이 형성되는 현상을 보였다. 한편, 설폰화 반응이 진행됨에 따라 Figure 8(c)에서 보는 바와 같이 그래프트 공중합체와 섬유의 굵기는 큰 차이가 없었으나, 표면 기공분포가 발달하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 Figure 8(d)는 설폰화 POF-*g*-St/DVB 이온교환 섬유 부직포의 SEM 단면 사진으로 Figure 8(d)에서 보는 바와 같이 섬유의 core와 shell의 경계

가 뚜렷이 구분되어 있으며, 반응이 진행됨에 따라 내부도 약간 기공이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.

한편, Figure 9는 동일 배율에서 그래프트율의 변화에 따른 섬유의 모폴로지를 관찰한 것으로 Figure 9에서 보는 바와 같이 그래프트율이 증가함에 따라 섬유의 두께가 증가하는 경향을 보였는데 이는 그래프트 및 설폰화 반응이 진행됨에 따라 기재와 단량체간의 반응에 의한 분기가 형성되어 분자간격이 넓어지고 설폰산기 도입에 따른 내부구조의 변화 때문으로 사료되었다.

인장강도 측정. 코어와 셀의 구조가 다른 POF 기재를 사용한 가교 및 비가교 POF 양이온교환 섬유 부직포를 합성하고 이들의 반응 진행에 따른 섬유의 인장강도 변화를 관찰하였는데 그 결과가 Table 5에 나타나 있다. Table 5는 Table 5는 POF 기재와 설폰화 POF-*g*-styrene 및 POF-*g*-St/DVB 이온교환 섬유 부직포의 인장강도를 시험한 결과로 Table 5에서 보는 바와 같이 그래프트 반응 및 설폰화 반응이 진행됨에 따라 인장강도는 POF 기재 섬유 부직포보다 모두 낮게 나타났으며, 공중합체의 경우 그래프트율이 증가함에 따라 인장강도가 감소하는 경향을 보였다. 한편, POF-*g*-St/DVB 이온교환 섬유 부직포의 인장강도는 DVB에 의한 가교도가 증가함에 따라 이온교환 섬유 부직포의 구조적 안정성이 증가하여 인장강도가 가교되지 않은 이온교환 섬유에 비해 인장강도가 높게 나타나는 것으로 사료되었다.

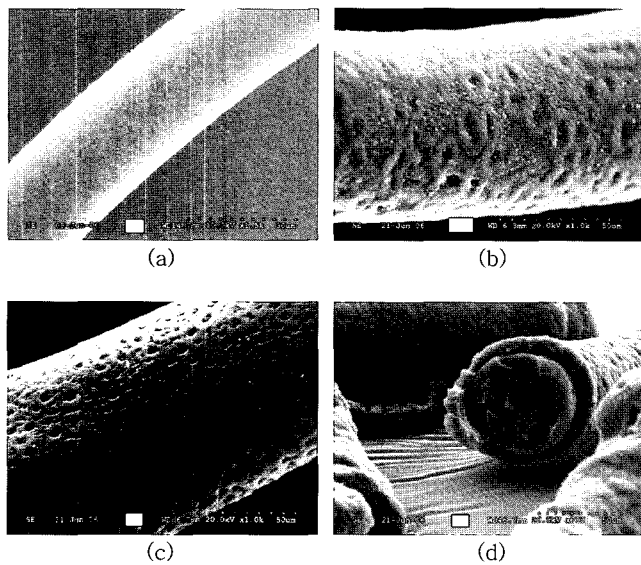


Figure 8. SEM photographs of ion exchange fibers. (a) POF fiber, (b) POF-*co*-St/DVB copolymer, and (c, d) sulfonated POF-*co*-St/DVB ion exchange fibers.

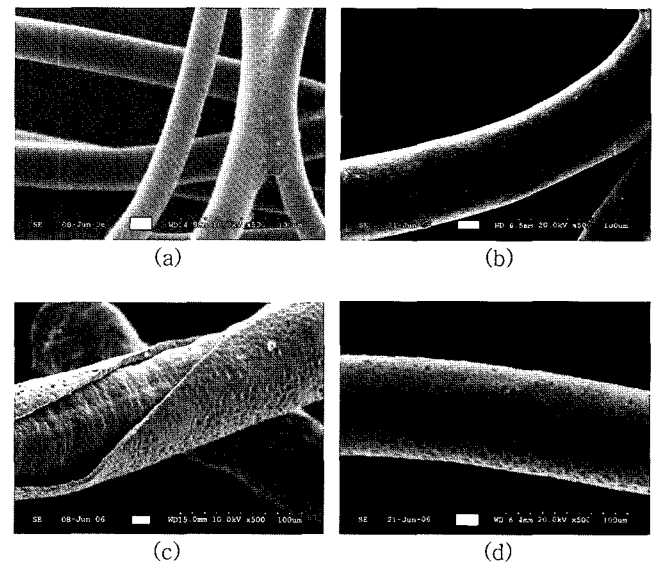


Figure 9. SEM photographs of grafted 600, 800, and 1000% ion exchange fibers. (a) POF fiber, (b) 600% grafting, (c) 800% grafting, and (d) 1000% grafting.

Table 5. Tensile Strength of Copolymer and Ion Exchange Fibers

DG(%)	POF (Kgf/mm ²)	Copolymer		Ion exchange fiber	
		POF- <i>g</i> -Styrene (Kgf/mm ²)	POF- <i>g</i> -St/DVB (Kgf/mm ²)	POF- <i>g</i> -Styrene (Kgf/mm ²)	POF- <i>g</i> -St/DVB (Kgf/mm ²)
600	2.74	1.04	2.51	0.73	1.43
800	2.74	0.69	2.32	0.40	1.27
1000	2.74	0.46	2.20	0.20	1.09

중금속 이온 흡착. 합성한 설폰화 POF-*g*-St/DVB 이온교환 섬유 부직포의 중금속 이온에 대한 흡착능을 칼럼 흡착베드를 사용하여 실험하였는데 그 결과가 Figures 10~12에 나타나 있다. Figure 10은 그래프트율이 600%인 설폰화 POF-*g*-St/DVB 이온교환 섬유 부직포를 사용하여 Table 3과 같은 조건하에서 Hg, Pb 및 Cd 이온의 흡착 실험결과로 Figure 10에서 보는 바와 같이 Hg의 경우 50분 이내에 흡착평형에 도달하였으며, Cd가 Hg 보다 흡착평형에 도달하는 시간은 느리지만 거의 비슷한 경향을

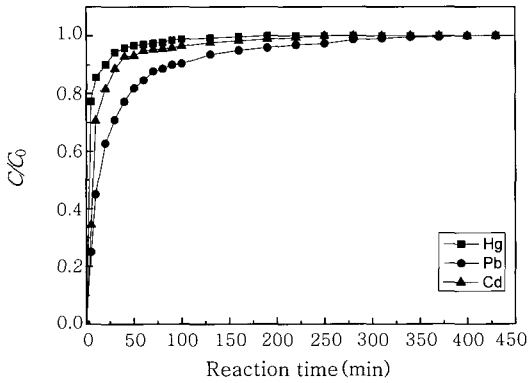


Figure 10. Plot of adsorption breakthrough curves of heavy metals and reaction time (600% grafted ion exchange fiber).

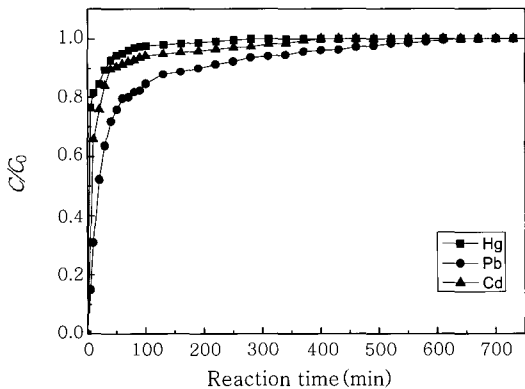


Figure 11. Plot of adsorption breakthrough curves of heavy metals and reaction time (800% grafted ion exchange fiber).

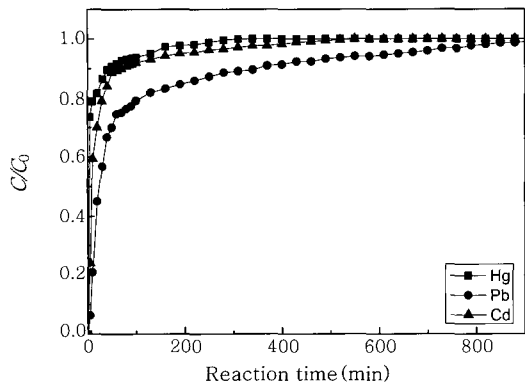


Figure 12. Plot of adsorption breakthrough curves of heavy metals and reaction time (1000% grafted ion exchange fiber).

보였다. 반면 Pb의 경우 흡착이 느리게 진행되어 400분 이후에 흡착평형에 도달하였다. 이들 결과로부터 본 연구에서 합성한 설폰화 POF-*g*-St/DVB 이온교환 섬유 부직포의 중금속이온에 대한 흡착결과 Hg 및 Cd 이온에 대한 선택흡착성이 있었으며, 이들 금속에 대한 흡착이 빠르게 진행되는 것은 Hg, Cd의 이온화 경향이 Pb에 비해 크기 때문으로 판단되었다.

한편, Figure 11, 12는 그래프트율이 각각 800, 1000%인 설폰화 POF-*g*-St/DVB 이온교환 섬유 부직포를 이용하여 Figure 10과 동일한 조건하에서 Hg, Cd 및 Pb 이온에 대한 흡착 실험 결과로 Figures 11, 12에서 보는 바와 같이 Figure 10과 거의 비슷한 경향을 보였으며, 흡착평형 도달 시간이 그래프트율이 증가함에 따라 지연되는 경향을 보였는데 이는 그래프트율 증가에 따른 설폰화율이 증가하여 흡착 이온교환용량이 커지기 때문으로 사료되었다.

결론

방사선 중합법에 의한 POF 이온교환 섬유부직포를 합성하고 이들의 중금속 이온에 대한 흡착실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 공중합체의 그래프트율은 스티렌 단량체의 농도가 50 wt% 일때 최대이었으며, 총 조사선량이 증가함에 따라 공중합체 모두 그래프트율이 증가하였다. 또한, POF-*g*-St/DVB 공중합체의 그래프트율은 DVB의 농도가 증가함에 따라 감소하였으며, 3 wt% 이상에서는 급격히 감소하였다.
- 2) 두 공중합체의 설폰화도는 그래프트율과 반응온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 동일온도에서 설폰화도는 POF-*g*-St/DVB 공중합체가 POF-*g*-styrene 공중합체보다 모두 높게 나타났다. 또한 최대 설폰화도는 20분에서 나타났고, 10 v/v% chlorosulfonic acid의 설폰화도가 가장 높게 나타났다.
- 3) 이온교환용량 및 함수율은 설폰화도가 증가함에 따라 증가하였으며, 설폰화 POF-*co*-styrene 및 POF-*g*-St/DVB 이온교환 섬유 부직포의 최대 이온교환용량과 함수율은 각각 4.76 meq/g, 23.5%와 5.06 meq/g, 24.4% 이었다.
- 4) 이온교환 섬유의 인장강도는 POF 기재보다 모두 낮게 나타났으며, POF-*g*-St/DVB가 POF-*g*-styrene보다 크게 나타났다.
- 5) 설폰화 복합 이온교환 섬유의 Hg, Cd 이온에 대한 선택흡착성이 Pb 이온보다 우수하였으며, Hg, Cd는 50분 이내에 흡착평형에 도달하였으며, Pb 이온의 경우 약 400분으로 매우 느리게 진행되었다.

감사의 글 : 본 연구는 2006년 과학기술부 지원 원자력연구개발 사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. T. S. Hwang, J. H. Lee, and M. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 451 (2001).
2. C. H. Lee and H. S. Shin, *J. of KSEE*, **26**, 1079 (2004).

3. N. Rob and J. Comans, *Wat. Res.*, **21**, 1573 (1987).
4. G. G. Gang, H. D. Geon, and Y. G. Park, *J. of KSEE*, **21**, 1689 (1999).
5. Y. C. Lee, *J. of KSEE*, **21**, 775 (1999).
6. D. Cohn, A. S. Hofman, and B. D. Ratner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1 (1987)
7. Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Drorjanyn, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **30**, 1219 (1992).
8. Y. M. Lee and J. K. Shim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1245 (1995).
9. M. Kim, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. Membrane Sci.*, **56**, 289 (1991).
10. Y. C. Nho, J. H. Jin, and M. Z. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 75 (1996).
11. J. S. Park, Y. C. Nho, and J. H. Jin, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 938 (1996).
12. E. Bittencourt, V. Stannett, J. L. Williams, and H. B. Hopfenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 879 (1981).
13. E. A. Hegazy, N. B. El-Assy, A. M. Dessouki, and M. M. Shaker, *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 13 (1989).
14. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and J. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2697 (1985).
15. E. Trommsdroff, H. Kohle, and P. Lagally, *Macromol. Chem.*, **1**, 169 (1948).
16. H. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **22**, 47 (1998).