

폐수처리용 아크릴/키토산 복합섬유의 제조 및 특성

민병길, 김창환

금오공과대학교 신소재시스템공학부 섬유패션공학전공

Preparation and Properties of Acryl/chitosan Composite Fiber for Water Treatment

Byung Ghyl Min and Chang Whan Kim

Department of Textile and Fashion Engineering,
Kumoh Nat. Univ. of Tech., Kumi, Korea

1. 서 론

아크릴로니트릴이 85% 이상 포함되어 있고 아크릴 섬유의 원료로 사용되는 아크릴로니트릴 폴리머 (이하 AN 폴리머)는 니트릴기의 강한 dipole-dipole 상호작용에 의하여 강직한 나선형구조를 가짐으로써 불용성이지만, 물을 혼합하여 가압상태하에서 가열하면 용융현상이 일어나고 이로부터 용융방사법으로 섬유를 제조할 수 있다. 물이 AN 폴리머의 가소제 역할을 하는 이유는 니트릴기 사이의 dipole-dipole결합이 니트릴-물 사이의 수소결합으로 대체되기 때문이다. 다시 말해서, 니트릴기가 수화(hydration)됨으로써 분자쇄내 또는 분자쇄간의 니트릴 결합이 깨어져 낮은 온도에서 용융가공성이 생기게 되는 것으로 알려져 있다. 한편, 최근에 여러 분야에서 많은 연구재료로 사용되고 있는 천연고분자 재료인 키토산은 항균성과 흡착성능이 뛰어난 특징을 가지므로 항균처리제, 폐수처리제, 저지방식품가공제 등의 용도로 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 물을 가소제로 사용한 AN 폴리머의 용융가공특성과 키토산의 염료 및 중금속 흡착특성을 함께 이용하여 표면적이 큰 펄프형태로 아크릴/키토산 복합섬유를 얻고, 이 복합섬유의 염료 또는 중금속의 흡착특성을 조사하여 폐수처리제로서의 가능성을 검토하였다.

2. 실험

(1)(AN 폴리머)/물, (AN 폴리머)/키토산/물의 열적특성 조사

본 연구에서는 혼합하기 용이한 분말형태의 PAN과 키토산을 사용하였다. PAN은 한일합섬에서 제공받았으며, 키토산은 금호화성에서 구입한 것을 사용하였다. 키토산의 분자량과 탈아세틸화도는 각각 8,300과 90.8% 이었다.

혼합물의 용융특성은 DSC를 사용하여 분석하였다. 물과 AN 폴리머를 혼합한 시료의 용융특성을 분석하기 위하여 220℃의 수증기압에도 견딜 수 있는 "large volume

stainless steel capsule"을 사용하였다. 키토산의 내열성은 TGA로 분석하였다.

(2)아크릴/키토산 복합섬유의 제조

직접 제작한 압출장치를 사용하여 아크릴 섬유 및 아크릴/키토산 복합섬유를 제조하였다. AN 폴리머와 키토산은 모두 미세한 분말상태로서 혼합이 용이하였다. AN 폴리머/물 또는 AN 폴리머/키토산/물의 혼합물을 믹서로 균일하게 혼합하여 다져 넣고 170℃까지 가열하여 용융시킨 후에 질소압력으로 직경 1mm의 다이를 통하여 압출함으로써 피브릴 구조를 가진 섬유를 얻었다. 이 섬유를 물 속에서 펄프화하여 펄프구조의 단섬유를 얻었다. 복합펄프의 구조는 SEM으로 관찰하였다.

(3)아크릴/키토산 복합섬유의 염료 및 중금속 흡착실험

키토산이 많이 가지고 있는 아민기는 산성 수용액에서 양이온으로 활성화된다. 활성화된 키토산 양이온과 산성염료 음이온은 산-염기반응으로 흡착이 이루어진다. 또한, 키토산은 금속과 착체를 형성하기 때문에 방사성 원소 또는 중금속의 회수, 제거 등의 폐수처리에 응용되고 있다. 아크릴/키토산 복합섬유, 키토산 분말 그리고 비교실험으로 활성탄(activated carbon)을 사용하여 염료 및 중금속 흡착실험을 하였다. 염료의 흡착량은 UV-Visible spectrometer를 사용하여 흡착실험 전후의 용액의 흡착분광분포를 얻고 미리 작성한 검량선으로부터 농도를 구하여 계산하였다.

4. 결과 및 토론

(1) AN폴리머/키토산/물 혼합물의 용융거동

키토산과 PAN의 열적특성을 분석하기 위하여 DSC와 TGA를 사용하였다. TGA 분석결과, 200℃까지 큰 변화가 없이 안정하여 본 연구에서 사용한 용융가공온도인 170℃에서는 분해가 크지 않고 안정한 것으로 생각된다. 키토산의 DSC분석에서 200℃까지 가열하였을 때 용융현상이 관찰되지 않음으로 불용성 고분자임을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 한일합섬 AN 폴리머의 경우 수화용융점이 156℃, 냉각시 결정화온도가 130℃로 나타났다. 반면에, 키토산과 물의 혼합물인 경우 200℃까지 가열하여도 용융현상이 관찰되지 않았다. 그러나, AN폴리머/키토산/물을 무게비 8/2/10으로 혼합한 혼합물은 figure 3에서와 같이 AN폴리머에 의한 수화용융점이 동일한 온도에서 뚜렷이 관찰되었다. 용

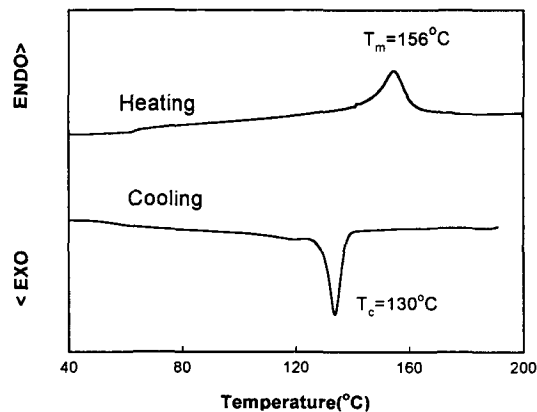


Figure 3. DSC thermograms of the mixture of (AN polymer)/chitosan/water with a weight ratio of 8/2/10.

용열과 결정화열을 AN폴리머/물의 혼합물의 경우와 비교하여보면 키토산 양 만큼의 열량이 줄어든 것으로 볼 때, 이 3성분 혼합물의 용융현상은 AN폴리머에 의한 것으로 보인다.

(2) 아크릴/키토산 복합섬유의 제조 및 특성

Figure 4에 나타낸 용융방사법으로 아크릴/키토산 복합섬유를 얻었다. 170°C에서 질소압력으로 직경 1mm의 다이로 피브릴화가 발달된 다공질구조의 섬유다발을 얻고 펄프화를 통해서 펄프형태의 복합섬유를 얻을 수 있었다. 얻어진 펄프형태의 복합체 섬유의 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 결과, AN폴리머/키토산/물=8/2/10의 혼합물을 사용하여 제조한 복합섬유의 경우 figure 5(a)에서와 같이 AN 폴리머는 용융되어 펄프형태를 나타내고 있는 반면에 키토산은 용융되지 않고 그대로 남아 있는 것을 볼 수 있다.

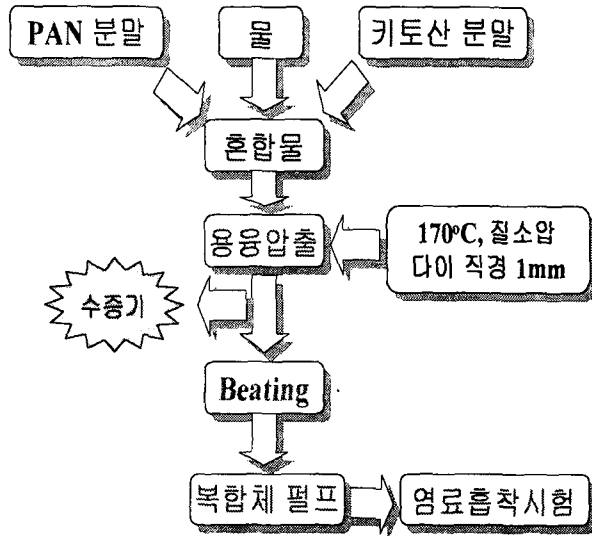
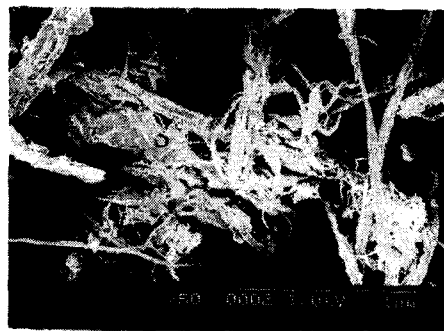


Figure 4. Preparation of acryl/chitosan composite fiber by melt spinning.



(a) AN polymer/chitosan/water =8/2/10

(b) AN polymer/chitosan/acidic water =8/2/10

Figure 5. SEM photographs of (AN polymer)/chitosan composite fiber prepared with pure water(a) and 1 wt% aqueous acetic acid(b) as plasticizer.

이것으로부터 키토산은 순수한 물에 의해서는 전혀 용융되지 않는다는 것을 알 수

있다. 실제로 복합체섬유를 물 속에서 비팅하는 과정에서 키토산 분말이 분리되는 것을 눈으로 관찰할 수가 있었다. 반면에 순수한 물 대신 1%의 초산수용액을 같은 양으로 사용하였을 경우에는 figure 5(b)에서 알 수 있는 바와 같이 키토산의 분말이 관찰되지 않고 아크릴 섬유와 함께 혼합되어 있는 것을 볼 수 있었다. 이 경우에는 비팅 과정에서도 키토산의 분리가 일어나지 않았다.

(3) 아크릴/키토산 복합섬유의 염료 및 중금속 흡착특성

펠프형태 복합섬유의 흡착성능을 비교시험하기 위하여 분말상태의 키토산과 염색 폐수처리에 일반적으로 사용하고 있는 활성탄을 같이 실험하였다. Figure 6에 나타낸 바와 같이, 표면적이 넓은 복합펠프 키토산이 분말형 키토산보다 흡착량이 높게 나타났으며, 산성염료와 반응성염료의 경우 활성탄보다도 흡착량이 높았다. 그러나, 산성기가 없는 분산염료의 경우 오히려 활성탄의 흡착량이 높게 나타났다.

중금속의 흡착에 있어서는 펄프형이나 분말형의 차이가 나타나지 않았으며, 수은과 구리에 대한 키토산의 흡착성이 우수함을 알 수 있었다.

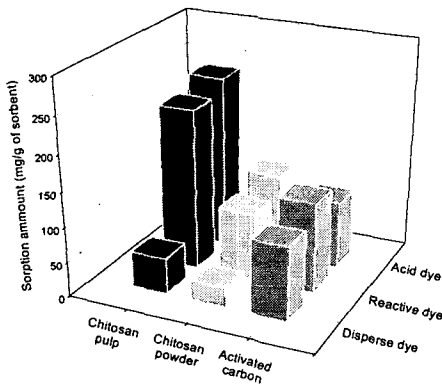


Figure 6. Adsorption of materials for various dyes.

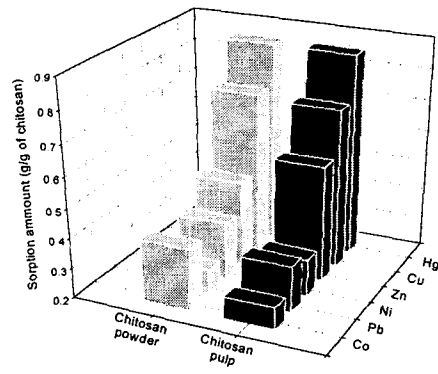


Figure 7. Adsorption of chitosan pulp and powder for various heavy metals.

5. 참고문헌

1. H.S.Yoon, T.W.Son, C.J.Lee, and B.G.Min, U.S. Patent 5,219,501, KIST (1993).
2. B.G.Frushour, *Polym. Bull.*, **11**, 375 (1984).
3. B.G.Min, T.W.Son, B.C.Kim and W.H.Jo, *Polymer J.*, **24(9)**, 841 (1992).
4. H.Yoshida *et.al.*, *Water Sci. Technol.*, **34**, 347 (1995).
5. O.N.Jha *et.al.*, *J. Environm. Eng.*, **113**, 962 (1987).