

PAN 섬유를 이용한 Ni⁺ 선택성 양이온 교환체의 합성 및 흡착 특성

황택성[†], 김중선, 이선아, 이철호*, 강경석**

충남대학교 공과대학 화학공학과, *공주대학교 화학공학과, **(주)시온텍

I. 서 론

수처리에서 이온 교환체 또는 포집 소재로 섬유를 사용하려는 시도는 1960년 후반부터 시작되었다. 섬유상 이온교환체는 입상형 이온교환체가 갖고 있는 압력강하 문제를 줄이고, 비표면적을 늘려 입상형 흡착체에서 얻을 수 없는 여러 가지의 효과를 기대할 수 있다. 현재 섬유형 이온교환체 제조 방법으로는 대부분 라디칼 개시에 의한 연쇄중합법을 이용하고 있다. 이는 γ -ray, E-beam, 플라즈마 등 라디칼을 생성시키기 위한 energy source가 필요하고 모노머 중합과정, 관능화 과정 등 여러 단계를 거쳐야 하는 단점이 있다. 하지만, PAN 섬유는 자체에 시아노기(-CN)를 가지고 있어 단순한 가수분해만으로도 카르복실기를 갖는 약산성 양이온교환체를 합성할 수 있어 현재 PAN 섬유의 개질에 대한 연구에 관심이 모아지고 있다. Polyacrylonitrile(PAN) 섬유가 널리 각광받고 있는 이유는 탄소-탄소의 주사슬을 갖고 있어 화학적으로 안정하고 기계적 물성이 우수한 장점을 가지고 있기 때문이다.¹⁾

또한, PAN 섬유는 시아노기(-CN)를 갖고 있어 친핵성 치환반응을 하여 화학적으로 다양한 변형이 가능하므로 방사 후 개질을 통하여 선택적 이온분리능을 향상시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이는 알칼리나 산 용액에서 시아노기(-CN)가 카르복실기(-COOH)로 바뀌기 때문인데, 카르복실기는 수중의 중금속 양이온을 분리해낼 수 있을 뿐 아니라 PAN이 가지고 있던 소수성을 친수성으로 변화시켜 수중에서 이온교환능을 높이는 역할을 한다. PAN을 개질하는 방법은 산 용액과 알칼리 용액에서 처리하는 방법이 있다.^{2), 3)}

일반적으로 산 용액에서 처리하는 것은 반응시간이 길며 반응이 잘 일어나지 않는 단점을 지니고 있어 공업적으로는 알칼리 용액으로 처리하여 개질하는 방법이 널리 사용되고 있다. PAN을 알칼리 용액으로 처리하면 PAN이 갖고 있는 시아노기가 아크릴산(-COOH)과 아크릴아미드(-CONH₂)로 가수분해된다. 이때 반응은 알칼리 용액의 종류와 농도, 처리시간, 온도 등에 따라 다른 반응성을 나타낸다. 그러나 알칼리 용액으로 처리할 경우 시아노기는 토토머(tautomer)라는 $\begin{array}{c} \text{C}=\text{NH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 와 $\begin{array}{c} \text{C}-\text{NH}_2 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ 두 형태로 분해되는데, 이때 아크릴산으로

바뀌는 것은 전자이다. 그로 인해 수율은 그만큼 줄어들게 된다.³⁾

따라서, 본 연구에서는 이를 보완하기 위하여 산 용액으로 시아노기(-CN)의 가수분해를 시도하였고, 이때 산처리시 나타나는 단점을 해결하고 높은 수율을 얻기 위하여 산용액의 종류와 온도에 따른 가수분해도를 조사하였다. 카르복실기의 도입여부와 도입된 정도를 알아보기 위하여 FT-IR과 X-ray 회절분석을 수행하였다. 또한 양이온 교환체로서의 성능을 알아보기 위하여 이온교환용량, 팽윤율, 분배계수 등을 측정하였고, 중금속 중 Ni에 대한 흡착능을 조사하였다.

II. 실험방법

1. 재료

본 연구에서는 태광산업(주)에서 생산되는 아크릴 섬유(AN 95%, MA 5%)를 사용하였고, NaOH, KOH, HCl, H₂SO₄는 Junsei Chemical사 시약을 사용하였다. 또한 관능화 반응에 사용되어진 Chlorosulfonic acid(CSA) 및 dichloroethane은 Aldrich chemical사의 특급시약을 사용하였으며 그 밖의 시약은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2. 카르복실기(-COOH)의 도입

시아노기(-CN)를 가수분해하여 카르복실기를 도입하기 위하여 용액의 종류와 반응 온도에 따른 가수분해도를 조사하였다. 산 및 알칼리 용액의 종류에 따른 가수분해도를 알아보기 위하여 500ml, 1M의 NaOH, KOH, HCl, H₂SO₄를 준비하고, 15g의 아크릴 섬유를 각각의 용액에 침지시켜 50 °C에서 3시간 가열환류 하였다. 반응 후 NaOH, KOH로 처리한 시료는 1M의 HCl 안에서 충분히 교반시켜 아크릴산 암모늄염(-COO⁻Na⁺)의 Na⁺을 H⁺ form으로 치환한 후, 증류수로 세척하고, 50 °C 이하에서 진공건조 하였다. 또한, HCl, H₂SO₄로 처리한 시료들은 증류수로 충분히 세척하여 같은 조건으로 진공건조 하였다. 반응 후 이들의 반응율은 중량법으로 계산하였다. 또한 온도에 따른 아크릴섬유의 가수분해도를 알아보기 위하여 500 ml, 1M의 H₂SO₄에 15g의 아크릴 섬유를 넣고, 50°C, 80°C, 100°C, 120°C의 온도에서 각각 3시간 반응시켰다.

3. 술폰산기(-SO₃H)의 도입

아크릴 섬유에 술폰산기를 도입하기 위해 일정량의 시료를 반응기에 넣고 0°C에서 5% CSA/dichloroethane을 적가한 후 2시간 동안 반응을 수행하였다.⁴⁾ 또한 H₂SO₄의 영향을 알아보기 위하여 CSA/H₂SO₄ 혼합용액을 농도비에 따라 제조한 후, Dichloroethane에 적가하여 2시간 동안 반응을 수행하였다.

4. 분석

FT-IR spectrometer와 X-ray 회절분석을 통하여 합성한 이온교환체의 구조를 분석하였고, 기본성능을 분석하기 위하여 이온교환용량, 함수율, 분배계수를 측정하였다. 또한 중금속 이온의 흡착능 실험은 100ppm의 모의용액을 제조하여 회분식 방법을 이용하였으며 분석은

ICP-AES(Plasma 8440 Labtam)를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 용액의 종류에 따른 아크릴 섬유유의 변화를 관찰하기 위하여 나타낸 FT-IR spectra 분석 결과이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 NaOH로 처리한 경우 2240 cm^{-1} 부근에서의 $\text{C}\equiv\text{N}$ 신축진동에 의한 흡수 피크가 가장 낮게 나타나는 것으로 산용액보다 더 많은 가수분해가 일어난 것으로 볼 수 있다. 그러나 감소한 $\text{C}\equiv\text{N}$ 에 비해 3500 cm^{-1} 부근에서 나타나는 $-\text{OH}$ 특성피크는 오히려 H_2SO_4 로 처리한 경우보다 더 낮고, 1591 cm^{-1} 부근에서 $-\text{CONH}_2$ 특성피크가 가장 크게 나타나고 있다. 이는 알칼리 용액의 경우 시아노기의 분해 시 생성된 토토머가 카르복실기로 전환될 수 있는 확률이 산용액의 경우보다 낮기 때문인 것으로 사료된다.

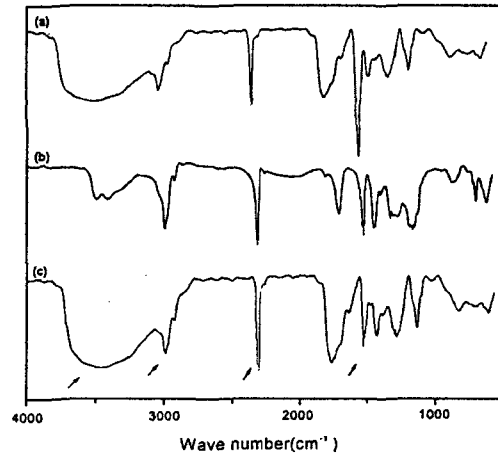


Figure 1. FT-IR spectra of PAN fiber after treatment by (a) NaOH
(b) HCl (c) H_2SO_4

Fig. 2는 온도에 따른 가수분해도를 알아보기 위하여 수행한 산처리 반응물의 FT-IR 분석 결과이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 전체적으로 2943 cm^{-1} 부근에서 $\text{C}-\text{H}$ 신축진동에 의한 흡수 피크와 2240 cm^{-1} 부근에서의 $\text{C}\equiv\text{N}$ 신축진동에 의한 흡수 피크로부터 AN의 존재를 확인할 수 있다. 또한 산처리 반응온도에 따라 1730 cm^{-1} 부근에서의 카르보닐기 ($\text{C}=\text{O}$) 특성피크의 intensity가 100°C 까지 증가하는 것을 볼 수 있는데 이로부터 산용액에서 열을 가해줄수록 가수분해도는 높아짐을 확인할 수 있었다. 또한 H_2SO_4 로 처리된 아크릴 섬유유는 1591 cm^{-1} 부근에서 $-\text{CONH}_2$ 특성피크가 증가하는 것으로 보아 시아노기가 일부 가수분해되었음을 확인할 수 있었고, 또한 3500 cm^{-1} 부근에서 카르복실기에 의해 나타나는 $-\text{OH}$ 특성피크와 1730 cm^{-1} 부근에서의 $\text{C}=\text{O}$ 특성피크의 intensity가 증가하는 것으로 보아 카르복실기가 도입되었음을 알 수 있다.

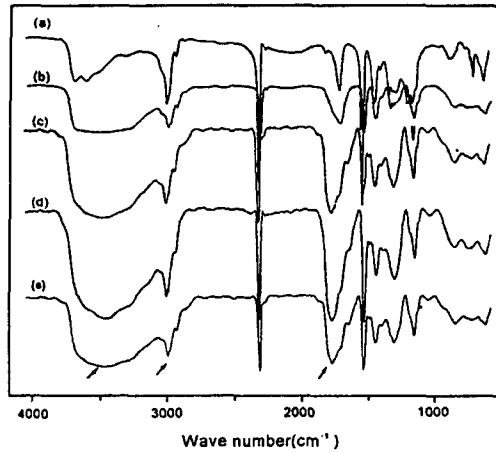


Figure 2. FT-IR spectra of PAN fiber (a) before treatment (b) after treatment at 50°C (c) 80°C (d) 100°C (e) 120°C

IV. 결 론

복잡한 중합과정을 거치지 않고 아크릴 섬유의 화학적 개질을 통하여 합성한 약산성 양이온 교환체를 분석한 결과 내린 결론은 다음과 같다.

1. 알칼리 용액에 의한 개질의 경우 시아노기의 가수분해도는 산용액 처리에서보다 높게 나타났다지만 카르복실기로 전환된 토토머의 양은 오히려 더 작게 나타났다.
2. 황산 수용액에 의해 수행된 아크릴 섬유 개질 반응에서 온도가 높아짐에 따라 카르복실기의 함량은 증가하였으나 100°C 이상에서는 오히려 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 “한국자원연구소 산업폐기물 재활용 기술 개발 사업단의 연구비 지원”에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Talanta, Volume 53, Issue 4, 5 January 2001, Pages 749-760
2. Robert E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes, A Structural Perspective" 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1985.
3. M.-C. Yang, J.-H. Tong, J. Member. Sci., 132, 63 (1997).