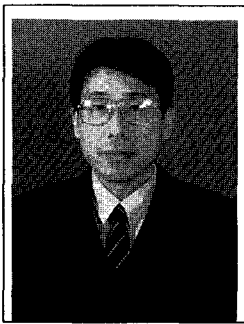


# 방사선 이용 유해가스 제거 섬유 제조 기술

노영창

한국원자력연구소 RI·방사선이용연구팀 책임연구원



**악**취 성분 뿐만 아니라 일산화탄소, 이산화탄소, 유황 산화물, 또는 유해 가스는 광화학 스모그 등에 의한 생활 환경의 파괴는 물론 전지구적인 문제로 대두되고 있다.

일상 생활에 있어 자동차의 배기 가스나 화장실의 악취, 도시 하수도의 악취 등 아직 미해결의 문제는 많다.

오래 전부터 사용되고 있는 탈취제로서는 활성탄이나 제올라이트 등의

무기물이 주류이지만 암모니아 가스, 황화수소, 질소 산화물 등의 유해 가스에 대한 흡착 능력은 극히 낮다.

또 종래의 흡착제는 입상(粒狀)이기 때문에 성형 가공 면에서 한계가 있다.

방사선 그래프트법으로 제조한 섬유상 흡착제는 흡착 표면적이 커서 필터 등의 가공에 적합하다.

방사선 그래프트 중합법은 고분자 막이나 직포, 부직포, 합성지 등의 기존 소재의 특성을 손상하지 않고 이온이나 탈취 성분의 흡착 기능도 도입하는 특징을 갖고 있어서 유해 가스 흡착제를 제조하는 데 아주 적합하다고 말할 수 있다.

유해 가스는 산성 가스, 염기성 가스 및 중성 가스로 분류할 수 있다.

암모니아, 트리메틸아민 등과 같은 염기성 가스에 대해서는 양이온 교환체가 도입된 섬유가 유효하고, 황화수소 등과 같은 산성 가스에 대해서는 음이온 교환체가 도입된 섬유가

효과적이다.

이 글에서는 방사선에 의한 유해 가스를 흡착할 수 있는 섬유상 탈취제의 제조법을 기술하고자 한다.

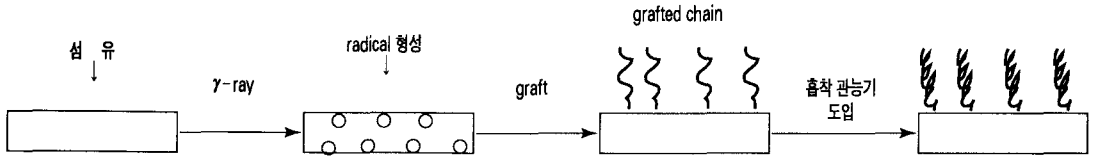
## 섬유상 탈취제의 제조법

### 1. 방사선 그래프트

섬유상 흡착제의 합성 공정은 기존 섬유에 유해 가스를 흡착할 수 있는 단량체를 직접 그래프트 반응으로 도입하여 흡착제를 합성하거나, 단량체의 그래프트 반응 후 흡착 관능기를 도입하여 흡착제를 제조할 수 있다.

여기에서 그래프트 반응이라고 하는 것은 1개의 고분자에 다른 특성을 가진 단량체(monomer)를 반응시켜 종류가 다른 폴리머가 화학 결합으로 결합된 것이며, 일반적으로 두 종류의 단독 고분자의 특성을 나타낸다.

그래프트 중합은 방사선, 자외선, plasma 및 화학 개시제 등으로 수행될 수 있으나, 이 가운데서 방사선 방



〈그림 1〉 방사선 그래프트법에 의한 섬유상 흡착제 제조 과정

법이 가장 유효한 방법이다.

왜냐하면 자외선이나 플라즈마법은 주로 표면에만 반응이 일어나서 흡착량이 작을 수밖에 없을 뿐만 아니라 대량 생산이 불가능하고, 화학개시제에 의한 방법은 폴리올레핀계 섬유의 경우, 섬유를 변형시키지 않고 그래프트 반응시킬 수 없기 때문이다.

반면 방사선에 의한 그래프트 방법은 고분자 재료 내부까지 균질의 개질이 가능하여 공업적으로 고분자를 개질하기에 적합하다.

방사선에 의한 그래프트 방법은 3가지로 분류할 수 있다.

첫째는 동시 조사법으로 단량체와 고분자 재료를 동시에 조사하여 고분자 재료를 개질하는 방법이고, 두번째는 진공 상태 또는 질소 분위기하에서 방사선 조사하여 라디칼을 형성시킨 다음 단량체와 접촉하여 그래프트시키는 전조사 방법이다.

세번째는 공기 또는 산소 존재하에서 방사선 조사하여 peroxide 또는 hydroperoxide를 생성시킨 다음, 높은 온도에서 이들 peroxide를 분해시켜 단량체와 접촉하여 그래프트시키

는 방법이다.

## 2. 흡착 관능기 도입 반응 및 흡착량

가. 염기성 가스 흡착제

방사선을 섬유에 조사하면 라디칼이 생성되고, 이것에 단량체를 접촉시키면 섬유에 그래프트쇄가 형성되며, 이 그래프트쇄에 흡착 관능기를 도입하면 섬유상 흡착제가 제조된다.

이것에 대한 과정을 도시하면 〈그림 1〉과 같다.

암모니아와 같은 염기성 가스에 대해서는 양이온 교환체가 도입된 섬유를 이용하면 효과적으로 처리할 수 있는데, 양이온 교환체의 도입은 섬유(폴리프로필렌 부직포)에 스티렌을 그래프트 반응시킨 다음 술폰화 반응을 시켜 제조할 수 있다.

술폰화 반응은  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4$  혼합 용액에 침지시켜 술폰화 반응시킬 수 있는데, 20%  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4$  혼합 용액일 때 반응 온도  $0^\circ\text{C}$ 에서는 거의 반응되지 않지만, 반응 온도  $20^\circ\text{C}$ 에서는 높게 반응되었지만 비교적 낮은 반응성을 나타냈다.

$\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 농도가 30%인 황산 용

액에서 반응시키면 20%  $\text{ClSO}_3\text{H}$  황산 용액을 사용한 것보다 높은 반응성을 나타내지만, 술폰화 반응한 시료는 건조 과정에서 변색되는 단점이 있었다.

술폰화 반응의 효과적인 방법으로는 이염화에탄을 용매로 사용하여 5, 10, 20% 농도로  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  용액을 제조한 다음, 여기에 스티렌 그래프트섬유를 침지하여 술폰화시키는 것이다.

$\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 농도가 20% 및 10%에서는 5분 이내에 치환된 술폰산기량이 최대치를 보이다가 반응 시간이 경과함에 따라 오히려 감소하고 있으며, 그 경향은  $\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 농도가 진한 20%일 때 두드러지게 나타나고 있다.

이러한 현상은 이염화에탄에 대한  $\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 함량이 높은 경우, 그래프트된 부직포가 극히 취약하여 술폰화 반응 후 세척 과정에서 일부의 부직포가 이탈하기 때문으로 여겨진다.

한편  $\text{ClSO}_3\text{H}$ 의 농도가 5%일 경우 반응 시간 30분까지 술폰산기 함량이 계속 증가하여 3.95 mmol/g 정도로서 매우 높은 반응성을 나타냈

으며, 표면 상태도 양호하였다.

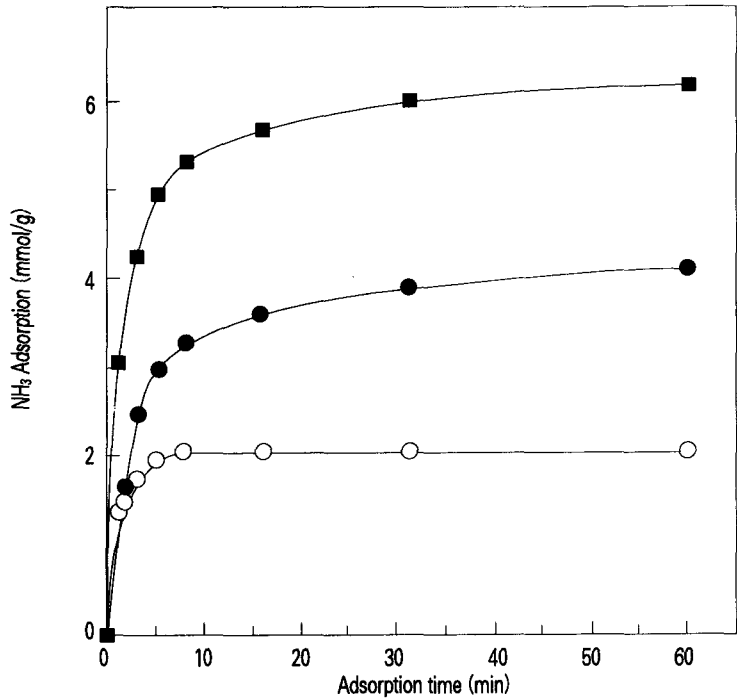
모든 숄폰화 반응을 종합하면, 그라프트율이 100% 정도의 스티렌-그라프트 섬유 시료를 5% ClSO<sub>3</sub>H/ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl 용액에서 30분간 반응시킬 때 가장 우수한 결과를 보였다.

폴리프로필렌 부직포에 스티렌을 그라프트 시키고 숄폰화 반응을 통하여 숄폰산기를 도입한 시료를 이용하여 암모니아 가스에 대한 흡착량을 BET 표면적 측정 장치를 이용하여 조사하였다.

숄폰산기 함량이 3.95 mmol/g인 시료를 200 mmHg의 암모니아 가스 압력에서 흡착량중 물리 흡착량과 화학 흡착량을 흡착 시간에 따라 비교한 결과, 흡착 초기에는 물리 흡착량과 화학 흡착량이 거의 비슷한 속도로 나타나고 있으나, 물리 흡착량은 10분 이내에 2.03 mmol NH<sub>3</sub>/g 정도의 암모니아 가스를 흡착한 후 더 이상의 흡착 반응이 진행되지 않은 것으로 보아, 물리 흡착이 초기에 빠른 속도로 진행되어 일찍 종결됨을 알 수 있었다.

한편 화학 흡착량은 흡착 초기에 흡착 속도가 빠르게 진행되어 10분까지 3.48 mmol NH<sub>3</sub>/g 정도의 암모니아 가스를 흡착한 후 60분까지 서서히 흡착 반응이 진행되어 4.11 mmol NH<sub>3</sub>/g의 가스를 흡착하였다 (그림 2).

방사선 그라프트 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 부직포에 스티렌을

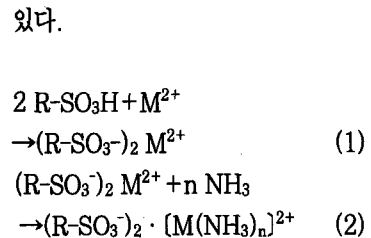


주: 암모니아가스 농도 200mmHg, (●): 화학 흡착량, (○): 물리 흡착량, (■): 총

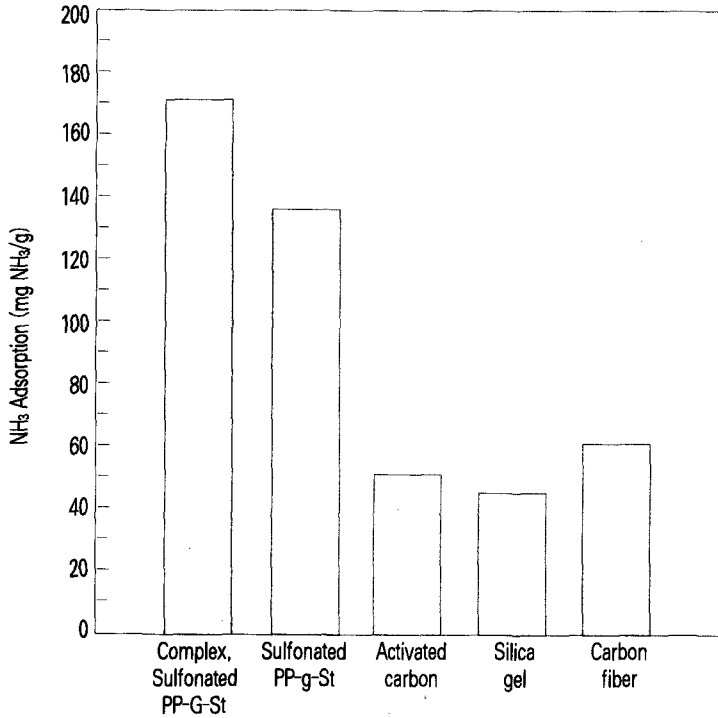
(그림 2) 방사선으로 합성한 흡착 섬유(3.95mmol/g 숄폰기 함량)의 흡착 시간에 따른 흡착량 변화 및 물리 흡착과 화학 흡착 비교

그라프트시킨 시료에 sulfonic acid 기를 도입시켜 양이온 교환성 흡착제를 제조하고, 여기에 Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> 및 Zn<sup>+2</sup> 금속 이온을 착물시켜 각각의 암모니아 가스 흡착능에 대하여 고찰하였다.

폴리프로필렌 섬유에 스티렌을 그라프트 반응시키고, 숄폰화한 다음 Mn, Co, Ni, Cu, Zn 등과 같은 2가 양이온의 전이 금속들과 반응하면 식 (1)과 같이 착물을 형성하고, 이 착물은 반응식 (2)에서와 같이 암모니아 가스와 배위화합물을 형성할 수



여기서 M은 2가 금속 이온, n은 금속의 배위수, R은 섬유 소재인 폴리프로필렌 섬유를 나타낸다. 따라서 본 연구에서 제조한 흡착제의 금속 착물은 각 금속의 배위수에 해당하는 당량의 암모니아 가스를 흡



주) 암모니아 농도: 200mmHg, 흡착 시간: 20시간

〈그림 3〉 방사선으로 합성한 흡착 섬유(3.95mmol/g 술폰기 함량), 활성 탄소, 실리카겔 및 활성 탄소 섬유의 흡착량 비교

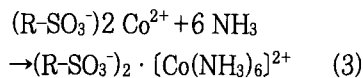
착할 수 있기 때문에 훨씬 많은 흡착능을 갖게 된다.

모든 금속 착물의 경우 암모니아 가스 흡착량은 착물전의 순수한 술폰화 폴리프로필렌 섬유보다 훨씬 많아졌으며, 그 순서는  $Co < Ni < Cu < Zn$ 로서 단위 무게당 착물된 금속의 당량과는 관계가 없었다.

Co 또는 Ni 착물의 경우 흡착 초기에는 오히려 착물전의 순수한 술폰화 폴리프로필렌 섬유보다 더 낮은 속도로 흡착하였으나, 10분 이후에도

흡착량이 계속 증가하여 코발트 착물은 1시간 동안 10.01 mmol NH<sub>3</sub>/g 정도의 높은 흡착량을 나타냈다.

코발트 착물의 암모니아 가스 흡착량이 크게 나타난 이유는 반응식 (3)과 같이 착물을 형성하고 있는 Co 금속이 6개의 암모니아 분자와 배위 결합할 수 있기 때문이다.



본 연구에서 합성한 시료로서 술폰산기 당량이 3.95 mmol/g인 술폰화 폴리프로필렌 섬유, 이것의 금속 착물, 기존의 흡착제인 실리카겔, 활성탄 및 활성 탄소 섬유의 암모니아 가스에 대한 흡착량을 비교하기 위하여 암모니아 가스 압력 200 mmHg에서 흡착 반응을 진행시켜 흡착 시간에 따른 흡착량을 비교하여 〈그림 3〉에 나타내었는데, 방사선으로 합성한 섬유의 흡착량은 기존 실리카겔이나 활성탄에 비하여 2배 이상의 흡착능을 지니고 있는 것으로 나타났다

#### 나. 산성 가스 흡착제

폴리프로필렌 부직포에 스티렌을 방사선 그래프트 반응시킨 다음, 클로로메틸화 반응시킨 후 아민화 반응으로 음이온 교환체를 합성하였다.

그래프트 반응에서 단량체 및 산의 농도, 조사량 및 선량률 효과를 검토하였다.

스티렌 단량체 농도가 60%일 때 최대 그래프트율을 나타냈으며, 특히 그래프트 용액에 산 또는 다관능성 단량체를 첨가함으로써 적은 조사량으로 높은 그래프트율을 얻을 수 있었다.

스티렌의 그래프트율이 97.6%인 폴리프로필렌 섬유의 클로로메틸화 반응은 Friedel-Crafts 촉매하에서 chloromethylether 용액에서 침지시킨다.

Friedel-Crafts 촉매로서는 염화주석보다는 염화알루미늄을 사용할

때의 반응이 효과적이었으며, 이 때 5.89 Mmol Cl/g 정도의 농도를 지닌 클로로메틸화 스티렌-그래프트 폴리프로필렌을 얻었다.

클로로메틸화 스티렌-그래프트 폴리프로필렌에 암모니아 및 수종의 아민을 반응시켜 음이온 교환성 흡착제를 합성하였는데, 트리메틸아민과의 반응으로부터 합성한 강염기성 음이온 교환체의 이온 교환 용량은 4.72 Mmol/g였으며, 이 시료의 황화 수소 가스에 대한 흡착 능력은 148.36 mg H<sub>2</sub>S/g 정도로서 기존의 흡착제에 비하여 매우 높게 나타났다(그림 4).

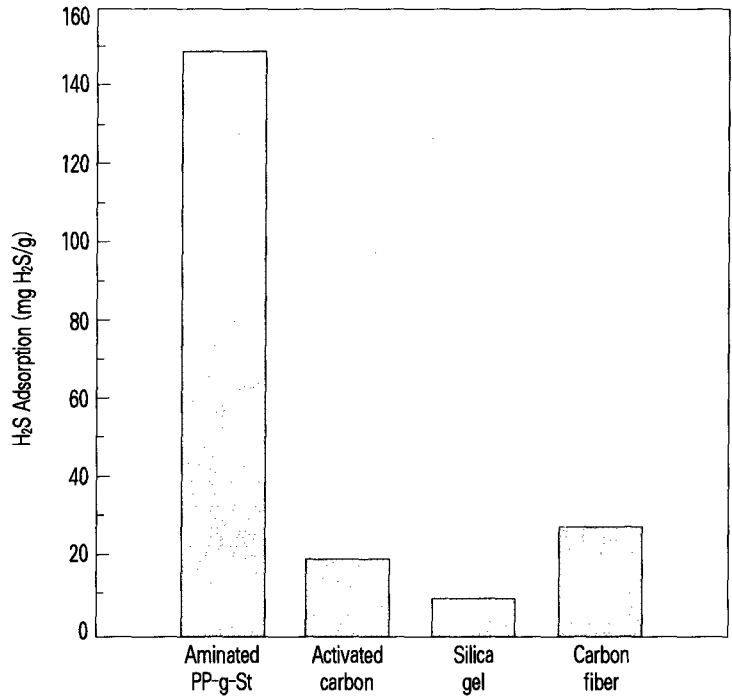
또한 황화수소 가스에 대한 흡착 거동이 기존의 흡착제는 물리적 흡착인 반면, 본 연구에서 합성한 시료는 대부분 화학 흡착에 의한 반응임을 알 수 있었다.

따라서 본 방사선법으로 합성한 유해 가스 흡착제는 일단 유해 가스를 흡착해 재탈리하는 현상은 나타나지 않는 특징을 갖는다.

### 활용 계획

방사선 그래프트 기술을 이용하여 합성한 섬유상 흡착제는 반도체의 청정실에 활용이 가능하다.

반도체 청정실은 예년에는 분진과 같은 것만 필터를 사용하여 제거해도 충분하였으나, 초고직접 회로(64매 가디렘 이상)제조시에는 냄새 성분도 반도체 제조중 불량률의 원인이 되기



주) 황화 수소 flow rate: 60mol/min, 황화 수소 농도: 5000ppm.

(그림 4) 방사선으로 합성한 흡착 섬유(4.72mmol/g 아민기 함량), 활성 탄소, 실리카겔 및 활성 탄소 섬유의 황화 수소 가스에 대한 흡착량 비교

때문에 냄새 성분도 제거해야 된다.

극장·화장실·사무실 등의 밀폐 공간에서의 냄새 제거를 위한 공기 청정기의 고성능화가 가능할 것이다.

방사선 그래프트 중합법을 이용한 섬유상 이온 교환체는 유동 저항이 적고 표면적이 크기 때문에 기체의 처리는 물론, 이온의 선택적 분리, 미립자 제거 등의 기능을 단독 또는 복합화하여 이용할 수 있을 것으로 기대된다.

이 때문에 공업 배수 처리, 환경 보존, 원자력, 반도체 산업 분야 및 효

소 고정화 배지로서 이용하는 바이오 기술 분야에서도 응용할 수 있다.

방사선 조사에 의한 고분자 재료의 합성이나 개질은 방사선이 고체 중에서도 저온에서도 용이하게 화학 반응을 일으키게 할 수 있는 특징이 있어서, 화학적 방법으로 가공할 수 없는 고기능성 고분자 재료나 첨단 소재 개발에 중요한 수단이 되어, 중금속 포집제, 유해 기체 흡착제, 전지용 격막, 생체 적합성 재료 등 고기능성 재료의 개발이 가능하다. ☞