

수포작용제 방호성능이 향상된 선택투과막 제조

권태근·김진원·강재성·박현배*·이해완*·서현관†

삼양화학공업(주) 기술연구소, *국방과학연구소
(2013년 10월 4일 접수, 2013년 12월 24일 수정, 2013년 12월 26일 채택)

Preparation of Selectively Permeable Membrane Materials with Enhanced Protective Capability against Blister Agents

Tae-Geun Kwon, Jin-Won Kim, Jae-Sung Kang, Hyen-Bae Park*, Hae-Wan Lee*, and Hyeon-Kwan Seo†

SamYang Chemical Research Institute of Technology, Yangsan 626-210, Korea

*Agency for Defense Development, Daejeon 305-152, Korea

(Received October 4, 2013, Revised December 24, 2013, Accepted December 26, 2013)

요약: 수증기 투과성과 DMMP 방호성능을 가지는 cellulose acetate butyrate (CAB)/polyethyleneimine (PEI) 기반의 선택투과막에 대해 여러가지 첨가제를 적용하여 CEES에 대한 방호성능 개선을 시도하였다. 시험결과, CAB/PEI 기반의 선택투과막은 수증기 투과성은 그대로 유지하면서($\geq 1,800 \text{ g/m}^2/\text{day}$), CEES에 대한 방호성능의 개선을 보여주었다($7.1\sim 11.5 \mu\text{g/cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$). 이 중, Ag^+ 이온과 이온교환수지 혼합물을 포함한 CAB/PEI 선택투과막에서 가장 우수한 방호성능을 확보하였다. 그리고 시험한 모든 선택투과막은 생물학작용제를 모사할 수 있는 다양한 크기의 에어로졸 입자($0.005\sim 3 \mu\text{m}$)에 대해서도 방호성능을 가짐을 확인하였다.

Abstract: For selectively permeable membrane based on cellulose acetate butyrate (CAB) and polyethyleneimine (PEI) with water vapor transportability and DMMP protective performance, we intended to improve protective performance of the membrane against CEES using several additives. Results showed that CAB/PEI membranes possessed performance with good water vapor permeation ($\geq 1,800 \text{ g/m}^2/\text{day}$) and enhanced protective capability against CEES contamination ($7.1\sim 11.5 \mu\text{g/cm}^2 \cdot \text{day}$). Of these membranes, the membrane containing Ag^+ ion and ionic exchange resin showed the best protective performance. And, we identified that the CAB/PEI membranes show excellent protection against aerosols with various particle sizes ($0.005\sim 3 \mu\text{m}$) simulating biological agents.

Keywords: selectively permeable membrane, blister agent, chemical-biological protection, cellulose acetate butyrate, polyethyleneimine

1. 서론

화학전에서 큰 위협이 되는 작용제는 신경작용제 및 수포작용제이다. 신경작용제는 GA, GB, GD 및 VX로 유기인계 화합물로 구성되어 있으며, 체내 신경전달물질인 Acetyl-choline (ACh)의 과잉축적으로 인해 중추신경계를 교란시켜 사망에 이르게 하는 치명적인 작용제이다. 그리고 수포작용제는 호흡기, 소화기 및 피부를

통하여 흡수되어 염증과 수포를 유발시켜 신체조직을 파괴한다[1].

이러한 신경, 수포작용제에 대한 개인방호를 위하여 화생방 보호의가 대응수단으로 발전되어 왔다. 현재 활성탄 기반의 보호의가 개발 및 보급되어 왔지만, 입자상 물질 방호 및 수증기 투과도를 확보한 선택투과막을 적용한 새로운 형태의 보호 소재에 대한 연구가 진행 중이다.

†교신저자(e-mail: protec@samyangchem.com)

Table 1. Main performance goals of SPM in US Army (1998)

Test Category	Performance Goals	Test Material
Chemical Protection	Blister agents (HD), Nerve Agents (GD, VX)	CWA Simulant
Biological Protection	Microorganism (0.001 ~ 10 μm)	Particulate
Water Vapor Flux	≥ 1,800 g/m ² · 24 hr (32°C)	Water Vapor

선택투과막은 화생 작용제, 방사능 입자를 차단할 수 있어 기존의 침투성 보호의에 비해 방호 성능이 향상되고, 인체에서 발산되는 수증기를 배출하기 위해 기공 또는 확산 효과를 가지도록 제작된 소재로서, 기존의 불침투성 소재에 비해 열적 피로도를 획기적으로 개선시켰으며, 기존 소재 대비 경량화된 소재로 주목받고 있다.

선택투과막을 이용한 화생방 보호의의 개발은 미 육군 관련 연구소의 발표 자료[2]에서 기본적인 성능에 대한 목표값을 확인할 수 있는데, Table 1에 대표적인 요구성능항목을 제시하였다.

선택투과막 소재로서 사용되는 물질로는 polyvinyl alcohol (PVA), cellulose acetate (CA), cellulosic cotton 및 poly (allyamine) 등이 있으며, 이들 소재로 제작한 필름에 대해 화생작용제 방호시험을 실시한 결과, 효과적인 차단소재라는 평가를 받았다[3].

이들 소재 중 본 연구진이 출원한 특허[4]에서 CA 고분자를 기반으로 polyethyleneimine (PEI) 고분자와 혼합제조한 선택투과막을 통해 수증기 투과성능 및 Dimethyl methylphosphonate (DMMP) 방호성능을 가지는 소재를 제시하였다.

본 연구에서 선택투과막의 기본 소재로 적용한 셀룰로오스 기반의 고분자는 여러 특허에서 선택투과성을 가지는 방호재료로 기체상 유기화학물질의 투과억제능 및 투습성능을 보유한 우수한 물질로 알려져 있다[5,6].

PEI는 aziridine에 기반한 다분지성 아민 고분자로 접착제, 코팅, 직물 제조, 식품 포장 및 화장품 등의 다양한 분야에 응용되고 있다. DSTL의 특허[7]에 의하면 PEI로 처리한 면직물은 HD 및 GD 증기에 대한 우수한 제거제로 알려져 있다. 이것은 PEI 화합물 내에 친전자성 부위와 반응할 수 있는 친핵성 아민기를 가지고 있기 때문이다. 본 연구진이 실시한 이전의 연구[8]에서

Table 2. Protective Performance Test Methods of Materials

Type of Test	Target Agent	Remark
Vapor Contamination /Vapor Permeation (V/V)	CWA	Quantitative (Protective apacity)
Liquid Contamination /Vapor Permeation (L/V)	CWA	Quantitative
Liquid Contamination /Liquid Permeation (L/L)	CWA	Qualitative
Aerosol Permeation	Particulate (BWA, fallout)	Quantitative

PEI를 적용한 선택투과막 소재의 화생방호성능을 평가한 사례에서도 확인할 수 있다.

그리고 방호성능을 높일 수 있는 첨가제로 금속 이온과 제독 조성물을 고려할 수 있다.

먼저, Ag⁺ 이온을 반응성 첨가제로 적용하여 HD에 대한 방호성능 향상을 추구할 수 있는데, 보통 Ag⁺ 이온은 넓은 항균 활성 스펙트럼 및 강력한 저해 및 살균 효과를 가지므로, 필터나 정수 분야에 주로 사용되어 왔다[9]. 보통 배위부위로서 황을 포함한 화합물은 Hg, Ag 및 Au와 같은 귀금속에 대해 아주 선택적이다. 황은 은과 강한 배위결합을 할 수 있는데, 은과 같은 연성 양이온에 대해 강한 친화력을 가지는 연성 배위부위를 황이 가지기 때문이다[10].

제독 조성물로는 현재 한국군에 전력화된 피부 및 개인장비 제독용 제품인 제독키트, 피부/개인장비용, KD-1을 검토하였는데, KD-1은 액체 화학작용제의 노출에 대한 제독용 제품으로 흡착제인 활성탄과 가수분해제인 양이온 및 음이온을 포함하는 이온교환수지 혼합물로 구성되어 있으며, 이 중 활성탄을 제외한 이온교환수지 혼합물을 첨가제로 선정하였다.

한편, 보호의에 대한 성능평가 방법은 TOP 8-2-501에 상세하게 제시되어 있는데, 시험대상 작용제 및 시험형태에 따라 Table 2와 같이 나눌 수 있다[11].

세 가지 형태의 액체오염/액체투과 시험은 정성시험으로, 방호성능에 대한 예비성능시험으로 실시하고, 증기오염/증기투과 시험은 화학작용제 증기에 대한 흡착 및

반응 재료의 방호용량을 확인하기 위한 시험이다. 그리고, 액체오염/증기투과 시험은 실온에서 대체로 액체상태인 화학작용제가 보호의에 오염되었을 경우 확산하여 침투하는 정도를 확인하기 위한 정량시험으로 방호성능 평가에서 가장 중요한 시험이다. 그리고 이전의 연구[4]에서는 액체오염/액체투과 시험을 통해 CAB/PEI 선택투과막의 기본적인 방호성능을 확인하였다.

따라서 본 연구에서는 CAB/PEI 선택투과막에 방호성능을 개선시킬 수 있는 Ag^+ 이온, 제독용 이온교환수지 혼합물 등의 여러 가지 첨가제를 도입하고, DMMP 및 2-Chloroethyl ethyl sulfide (CEES) 등의 모의 화학작용제에 대한 액체오염/증기투과 시험을 통해 화학작용제 방호성능 개선 여부를 예측하고, 여러 가지 크기의 에어로졸에 대한 투과시험을 통해 생물학작용제 방호성능을 평가하는 것을 주요 연구목표로 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

선택투과막을 제조하기 위하여 외피는 폴리에스터 (Polyester)/레이온(Rayon) 재질의 디지털 위장무늬 원단에 발수 및 발유 기능을 부여하여 준비하였다. 지지막은 expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE) 재질의 두께 약 30 μm 고분자막을 외피에 라미네이팅된 상태로 사용하였고, 보강천은 약 30 g/m^2 중량의 부직포를 사용하였다.

수증기 투과성 및 방호성능을 부여하는 기능성 고분자막을 제조하기 위해 다음의 조성을 사용하였다.

기본 고분자인 셀룰로오스는 Eastman의 Cellulose acetate butyrate (CAB) 제품을, 염기성 아민 고분자인 polyethyleneimine (PEI 50 wt% in water)은 Sigma-Aldrich의 시약급의 제품을 사용하였다. 가교제 및 소포제인 Polycup 172 및 Surfynol 104H는 Ashland 및 Air Products의 제품을 구입하여 추가적인 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 기능성 첨가제로 Silver nitrate ($AgNO_3$)는 Kojima Chemical사에서 시약급의 제품을 구입하여 사용하였고, 이온교환수지 혼합물은 자사에서 제조하는 KD-1 제독제의 제독 조성물 중에서 활성탄 및 기타 첨가제를 제외한 후 사용하였고, Al_2O_3 및 MgO 나노입자는 암스텍산업에서 도료 및 섬유용 제품을 구입하여 그대로 사용하였다.

그리고 유사화학작용제인 DMMP는 Fluka에서, CEES

및 2-Chloroethyl phenyl sulfide (CEPS)와 용매인 ethylene glycol diacetate (EGDA)는 Aldrich에서 구입하여 사용하였고, 증류수는 탈이온화처리한 2차 증류수를 사용하였다.

2.2. 실험장치

기능성 고분자막의 제조를 위해 Sheen사의 Film Applicator (1117-100 및 300) 또는 (주)지스트의 Wire bar applicator (# 22(50 μm), 44(100 μm) 및 70 (160 μm))를, 중량 변화를 측정하기 위해 AND 사의 HR-200 전자저울을 사용하였다. 기능성 고분자막과 외피 및 보강천의 합지를 위해서는 GMP사의 Lamiart 320LSI Laminator를, 제조한 막의 두께를 측정하기 위해 Mitsutoyo사의 마이크로미터를 사용하였다. 기능성 고분자막의 건조 및 수증기 투과시험을 위해서는 온도 조절이 가능한 오븐(대한과학, Wiseven WOF-305)을 사용하였고, 온도와 습도 확인을 위해서는 측정 Probe 연장형인 Dickson사의 TM-325 데이터로거를 사용하였다. DMMP 투과량 분석은 Agilent사의 6890 Gas Chromatograph (GC) / Flame Photometry Detector (FPD)를, 선택투과막의 표면 상태를 확인하기 위해 JEOL의 JSM-5600 Scanning Electron Microscope (SEM)를, 에어로졸 투과 시험을 위해서는 HCT의 5710 Filter Test System을 이용하였다. 그리고 모의작용제의 분해여부를 확인하기 위해 Bruker DPX-300 (300MHz) 1H NMR을 사용하였다.

2.3. 선택투과막의 제조

먼저 CAB 기본고분자는 실온에서 알코올 혼합 용매 (isopropyl alcohol (IPA) / H_2O = 85/15 (wt%))에 대해 20 wt%의 용액을 제조하여 준비하였고, 염기성 아민기를 포함한 PEI 기능성 고분자는 용액상태 그대로 준비하였다.

CAB 용액과 기능성 고분자 용액을 1:1의 비율(고형분 기준)로 투입하여 1시간 이상 교반하면서 혼합하고, 가교제로 polycup 172를, 소포제로 surfynol 104H를 전체용액 대비 1% 비율로 첨가하고, 기능성 첨가제 ($AgNO_3$, 이온교환수지 혼합물 또는 나노입자)를 1~3% 비율로 첨가하여 균일하게 혼합하여 선택투과막 제조를 위한 고분자 혼합용액으로 하였다.

선택투과막을 제조하기 위해서 ePTFE 지지막이 라미네이팅된 외피에 미리 준비한 고분자 혼합용액을 Wire bar applicator로 160 μm 두께로 도포하고, 상온에서 30분 정도 방치한 후, ePTFE 막을 합지하고, 온도

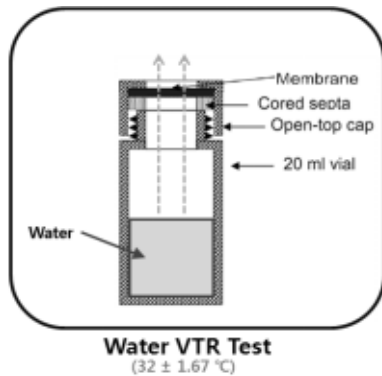


Fig. 1. Test Scheme of water vapor permeation.

100°C의 오븐에서 20분 이상 건조시킨 후 120°C에서 1 시간동안 가열하여 가교시켰다. 그 후, 접착제를 포함한 보강천을 합치하여 선택투과막 완성품을 준비하였다. 제조된 선택투과막의 전체 두께는 500~550 μm 범위였으며, 기능성 고분자막의 두께는 50~90 μm 범위를 나타내었다.

2.4. 수증기 투과시험

수증기 투과시험은 E. Napadensky et al의 시험방법 [12] 중 온도조건만을 수정하여 시험하였다. 선택투과막 시료를 포함한 개방형 바이알에 증류수 10 ml를 주입한 후, 온도가 $32 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 설정된 오븐에서 1시간 동안 안정화시킨 후, 24시간 동안 저장전후의 바이알의 중량 변화를 기록한다(Fig. 1, 바이알법). 이때 바이알 내부와 외부 사이의 농도구배가 발생하여, 수증기의 이동이 원활하게 이루어진다. 각각의 막에 대해 시험은 3회 이상 실시하여 수증기 투과율의 평균값을 계산하였다.

한편, KS K 0594 섬유제품의 수증기 투과성능 시험 방법(2008) 중 염화칼슘법(온도 $40 \pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도 $90 \pm 5\%$ 의 조건)을 적용하여, 바이알법을 이용한 수증기 투과시험법과 비교하였다.

2.5. 모의작용제 투과시험

2.5.1. 모의작용제 대상 선정

화학작용제에 대한 모의작용제로는 여러 가지 물질이 있지만, 본 연구에서는 DMMP와 CEES를 선정하였다. DMMP는 많은 문헌에서 G 계열 화학작용제에 대한 모의물질로 사용하고 있으며, 독성이 상대적으로 적고 안정한 물질이므로 우선 적용하였다. 수포작용제 HD에 대

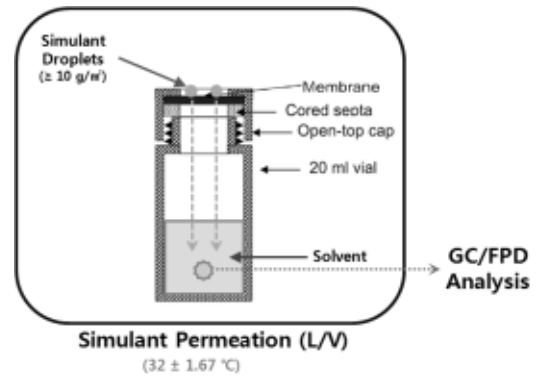


Fig. 2. Test Scheme of Simulant Permeation.

한 모의물질로는 CEES를 선정하였는데, CEES는 CEPS와 같이 half mustard 형태를 가지지만, CEPS와 달리 지방족 사슬 구조로 선택투과막 침투에 더 민감한 구조를 가져 상대적인 방호성능 비교가 용이하기 때문이다.

2.5.2. 시험방법

모의작용제 투과시험은 보호재료에 관한 특허에서 제시한 방법[13]을 수정하여 적용하였다. 선택투과막 시료를 포함한 개방형 바이알에 용매(증류수(for DMMP) 또는 EGDA (for CEES)) 5 ml를 주입한 후, 시료 위에 모의작용제(DMMP 또는 CEES)를 1 μl 씩 2방울(10 g/m^2 이상 농도) 적하하고, 10~100% RH의 여러 상대습도 및 $32 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도 조건으로 설정된 오븐에 보관한다. 24시간 경과 후 시료를 투과하여 용매에 회수된 모의작용제의 함량은 FPD가 장착된 GC를 사용하여 분석하였다(Fig. 2).

2.5.3. 모의작용제 함량분석

모의작용제 함량 분석은 1~10 ppm 농도범위에서 표준용액을 사용한 검량선법으로 실시하였다. 시험장비 중 검출기는 인(P), 황(S)을 포함한 물질에 특화된 FPD를, 분석용 컬럼은 비극성 및 중극성 물질이 충전된 모세관 컬럼을 사용하였고, 분석조건은 모의작용제 분석을 위한 GC 조건을 제시한 인용문헌[14,15]을 참고하여 설정하였으며, 설정 값은 Table 3에 나타내었다.

2.6. HD 모의작용제 분해여부 확인 시험

HD 모의작용제인 CEES 또는 CEPS의 분해 여부를 확인하기 위해 300 MHz NMR 및 GC를 사용하였다. 25°C에서 HD 모의작용제 10 μl 를 1% AgNO_3 를 포함한 acetonitrile (ACN) 용액 10 ml와 혼합하여 24시간

Table 3. Analysis Conditions of Simulant with GC/FPD

	Test Condition	
	for DMMP	for CEES/CEPS
Analytical Column	HP-1 capillary column (25m * 0.20 mm * 0.33 μm)	HP-20M capillary column (25m * 0.32 mm * 0.30 μm)
GC Oven Temp.	100°C (1min) → 200°C (5min) @ 20°C / min	180°C
Injector Temp.	200°C	200°C
Detector Temp.	240°C (FPD)	250°C (FPD)
Inj. Vol.	3 μl	1 μl

동안 반응시킨다. 이 용액 중 상등액을 GC로 분석하여 HD 모의작용제의 분해여부를 확인하고, 나머지 용액을 사용하여 CH₂Cl₂ 및 Na₂SO₄로 AgCl 및 수분을 각각 제거하고, 실리카겔 컬럼으로 잔여 AgNO₃를 제거한 후 감압농축시키고 CDCl₃에 녹여 ¹H NMR 분석을 실시하여 분해 경로를 확인하였다.

2.7. 에어로졸 투과시험

여러 가지 선택투과막에 대해 BS EN 1822 시험방법에 준하는 HCT 5710 필터 여과효율 시험장비를 사용하여 에어로졸 투과시험을 실시하였다. 100 cm² 면적의 선택투과막 시료를 대상으로, 0.005~3 μm 크기의 다양한 에어로졸 입자에 대해 유입유량 30 L/min의 시험조건에서 시료가 설치된 전단과 후단의 입자수 및 차압을 측정하여 에어로졸 투과효율을 평가하였다(Fig. 3).

다양한 크기의 에어로졸 도입을 위해 NaCl 및 표준입자 혼합용액을 적용한 Atomizer와 Al 금속봉을 이용한 Spark Generator를 사용하였다. 특히 비통기성 소재에 대한 에어로졸 투과시험을 위해 시료도입부에 과압형성 차단을 위한 체크밸브를, 시료배출부에는 감압형성 방지를 위한 외기 유입용 On/Off 밸브를 적용한 특수 필터 하우징을 필터 여과효율 시험장비에 채택하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 선택투과막의 제조결과

이전의 연구[16]에서 수증기 투과성능 및 DMMP 방

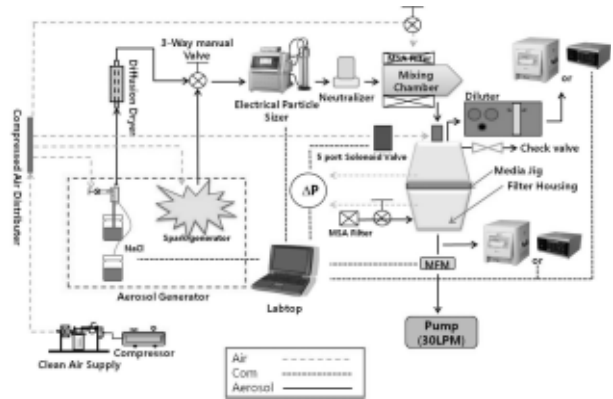


Fig. 3. Schematic of HCT's Aerosol Test System.

Table 4. Several Composition of Polymer Membrane

Membrane	Polymer	Functional Additive			Remarks
	CAB/PEI	AgNO ₃	mIER*	NPC**	
Base	-	-	-	-	
A	5/5	-	-	-	
B	5/5	1%	-	-	
C	5/5	2%	-	-	
D	5/5	3%	-	-	
E	5/5	1%	3%	-	
F	5/5	-	-	1% Al ₂ O ₃	
G	5/5	-	-	1% MgO	
BDO	-	-	-	-	Active Carbon

*mIER : mixed Ion Exchange Resin
**NPC : Nano Particle Compound

호성능이 우수한 몇가지 고분자 조성물을 확인하였고, CAB/PEI (5/5) 기반의 선택투과막 소재를 적합한 소재로 판단하였다. 따라서, 본 논문에서는 상기 조성의 선택투과막 소재에 대하여 기능성 첨가제 혼합 유무에 따라 몇가지 조성의 고분자막을 제조하여 선택투과막 소재를 얻었고(Table 4), 이들 소재에 대하여 수증기 투과성능, 모의작용제 방호성능 및 에어로졸 차단성능을 현재 보급되어 있는 침투성 보호의(Battle Dress Overgarment, BDO)와 비교하여 실제 보호의용 소재로서의 운용 적합성을 사전평가하고자 하였다.

3.2. 수증기투과율

증기투과율(VTR, Vapor Transfer Rate)은 32°C 저장시에 단위면적당 24시간 동안 감소한 투과제의 양으로

Table 5. Water Vapor Transmission Rate of Several Polymer Membrane

Membrane	Water VTR (g/m ² /day)	Simulant Permeation (μg/cm ² · 24hr)		Remarks
		DMMP*	CEES**	
Base	3770	102	4603	
A	1398	1.2	9.0	
B	1226	0.3	8.1	
C	1213	0.1	7.8	
D	1074	0.2	7.8	
E	1262	0.1	7.1	
F	1126	1.3	11.5	
G	1136	0.7	9.4	
BDO	-	0.4	12.1	

*시험조건 : 온도 32°C 50% RH

**시험조건 : 온도 32°C 80% RH

다음과 같이 표현한다(Eq. 1).

$$VTR = \frac{G}{(t * A)} \quad (1)$$

G : weight of penetrant(g), t : time(day)

A : cross-sectional area of samples(1.54 cm²)

수증기투과율이 높으면 땀의 배출이 쉽게 되며 체열을 감소시키므로, 열적 스트레스를 극복할 수 있어 우수한 선택투과막 소재가 될 수 있다.

외피에 ePTFE 지지막을 부착한 기초 소재(A)와 CAB/PEI (5/5) 기반의 고분자막을 도포한 선택투과막 소재(B-G)에 대한 수증기 투과율을 바이알 시험법으로 측정하여 비교하였는데(Table 5), 기능성 첨가제의 적용에 따라 수증기 투과율이 일부 낮아졌으며, D 소재를 제외하면 1100 g/m²/day 이상의 값을 나타내었다. 이 값은 KS K 0594의 염화칼슘법으로 환산할 경우 투습도 개발목표인 1800 g/m²/day 이상의 값으로 측정값 대비 약 1.6배 높은 것을 예측할 수 있으므로, 시험에 사용한 대부분의 소재가 선택투과막 소재로 적용가능한 것으로 판단된다.

3.3. 모의작용제 방호성능

위에서 제조한 여러 가지 선택투과막 소재에 대하여 모의 작용제 DMMP와 CEES를 사용한 액체오염/증기 투과 시험을 통해 각 소재별 방호성능을 평가하였다. 그리고 기능성 고분자를 포함하지 않은 Base와 활성탄

형 보호의를 비교 소재로 하여 모의작용제 방호성능을 비교하였다.

3.3.1. DMMP 방호성능

32°C 50% RH 시험조건에서 DMMP 방호성능의 경우 Base에서는 102 μg/cm² · 24 hr 이상의 투과량을 나타냈지만, CAB/PEI 기반의 선택투과막 소재인 A는 1.2 μg/cm² · 24 hr의 투과량을 보여 약 100배의 DMMP 방호성능 개선을 보여주었고, BDO와 비교할 경우에도 비슷한 수준의 DMMP 방호성능을 나타내었다. 소재 A의 경우 국방과학연구소에서 실시한 실제 화학작용제인 GD에 대한 방호성능 시험에서 1.25 μg/cm² · 24 hr (32°C, 80% RH) 미만의 투과량을 확인하였다.

한편, Ag⁺ 이온을 첨가한 선택투과막 소재에서는 농도에 무관하게 DMMP 방호성능의 개선이 확인되었고, 나노입자를 첨가한 소재에 비해 더 양호한 투과저항성을 나타내었다.

3.3.2. CEES 방호성능

상기 DMMP 시험조건과 동일하게 32°C 50% RH 시험조건에서 CEES에 대한 모의작용제 예비투과시험을 실시한 결과, Base 소재의 투과량은 126 μg/cm² · 24 hr을 나타내었고, 소재 A와 BDO의 모의작용제 투과량은 0.0 μg/cm² · 24 hr을 나타내어 방호성능은 100배 이상 개선되었지만, CEES 투과량이 낮아 선택투과막 소재간의 방호성능 비교가 어렵다.

따라서 방호성능 개선 정도에 대한 명확한 확인을 위해 방호성능의 개선을 위해 저장조건 중 상대습도를 80% 이상의 고습조건으로 변경하여 CEES 투과시험을 재실시한 결과, 소재 A와 BDO에 대한 CEES 투과량은 각각 9.0 및 12.1 μg/cm² · 24 hr을 나타내었는데, 소재 A가 BDO와 비교하여 동등수준 이상의 방호성능을 나타냄을 확인할 수 있었다.

한편, Ag⁺ 이온 또는 이온교환수지 혼합물을 첨가한 선택투과막 소재에서는 CEES 방호성능이 개선됨을 확인하였는데(Table 5), Ag⁺ 이온 및 이온교환수지 혼합물을 함께 포함한 선택투과막 소재에서 가장 양호한 투과저항성을 나타내었다. 이것은 제독 특성을 가지는 것으로 알려진 이온교환수지 혼합물과 함께 Ag⁺ 이온이 HD 모의작용제의 가수분해를 촉진하여 방호성능이 개선된 것으로 판단된다.

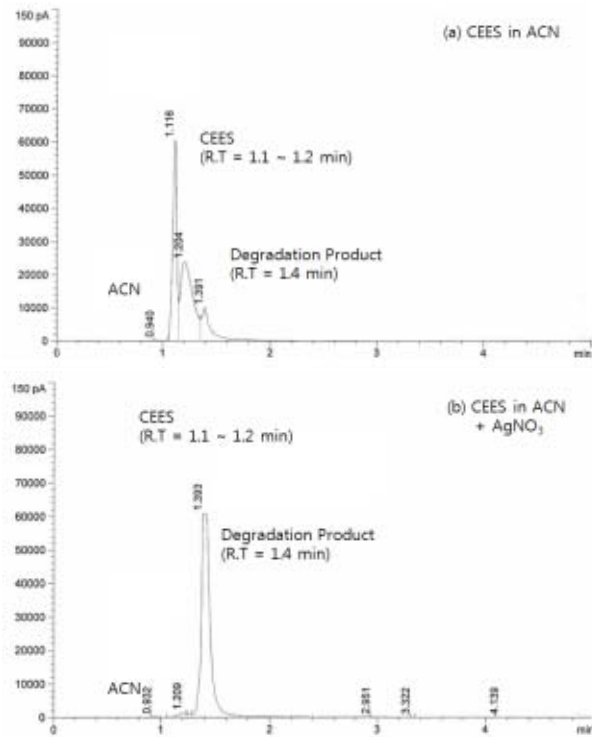


Fig. 4. Gas Chromatogram of CEES degraded by Ag⁺ ion.

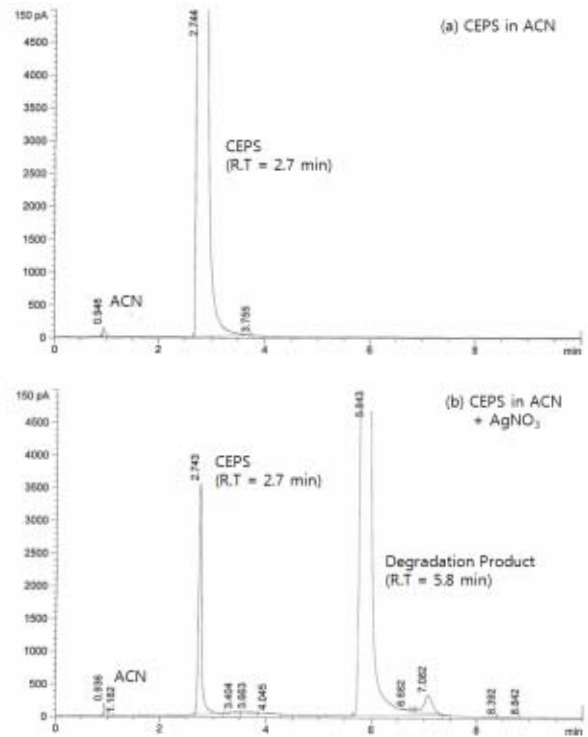


Fig. 5. Gas Chromatogram of CEPS degraded by Ag⁺ ion.

Table 6. Analysis HD Simulant Degradation with Ag⁺ ion by GC

Sample Identification	Area after 24 hrs (Arb. unit)
CEES in ACN	350101
CEES + AgNO ₃ in ACN	9118
CEPS in ACN	561934
CEPS + AgNO ₃ in ACN	14234

3.4. 첨가제에 의한 HD 모의작용제 분해

HD는 분자내 친핵성 치환반응을 통해 염소 이온이 제거되면서, 반응성이 강한 cyclic sulfonium ion 중간체를 형성하고, 이 화합물이 DNA 주사슬의 Guanine을 영구적으로 알킬화시켜 DNA 손상 및 세포 사멸로 이끄는 것으로 알려져 있다[17]. 그리고 HD는 토양에서 4년이나 지속성을 가지지만 물과 접촉시 쉽게 가수분해된다. 따라서 가수분해를 촉진시키는 첨가제의 적용을 통해 방호성능 개선이 예상된다.

3.4.1. 은 이온에 의한 HD 모의작용제 분해

HD 모의작용제인 CEES 또는 CEPS를 AgNO₃를 포

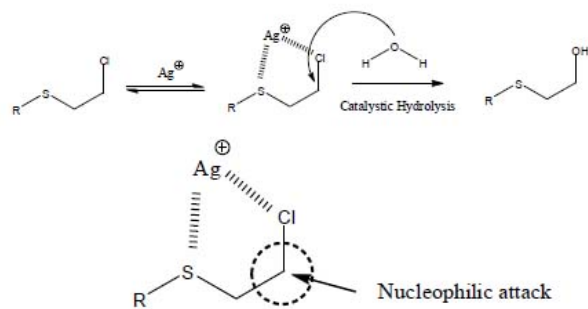


Fig. 6. Degradation pathway of CEES.

함한 ACN 용액과 24시간 동안 반응시킨 후 잔류량을 GC로 분석하여, Ag⁺ 이온에 의한 HD 모의작용제의 분해 여부를 확인하였다. 실험결과는 Figs. 4, 5 및 Table 6에 나타내었는데, 면적값 기준으로 95% 이상의 CEES 또는 CEPS가 분해된 것을 확인하였다. 따라서 기능성 고분자막에 은 이온을 첨가할 경우 수포작용제 방호성능의 향상을 기대할 수 있다.

HD의 모의작용제인 CEES는 화합물의 한쪽만 chlorine leaving group을 가지는 half mustard로 HD와 같이

가수분해를 통해 분해된다. CEES의 Ag^+ 이온에 의한 가수분해는 Fig. 6과 같이 표현할 수 있는데, Ag^+ 이온과 CEES가 배위결합을 통해 intermediate ring을 형성하면 염소 원자에 인접한 탄소 원자가 친핵성 공격을 쉽게 받을 수 있게 되고, 이어서 물에 의한 가수분해 반응을 통해 2-Hydroxyethyl ethyl sulfide (HEES)로 분해되는 Ag^+ 이온에 의한 촉매적 가수분해 경로로 예상된다.

3.4. 에어로졸 투과시험

에어로졸 투과시험은 여러 가지 크기의 생물학 작용제 입자에 대한 차단성능을 확인하기 위한 시험으로, 시험할 소재에 대하여 다양한 입자발생장치를 사용하여 0.005~3.0 μm 크기의 입자에 대해 순차적으로 시험하였다. 선택투과막 A~G는 기공이 없어 에어로졸의 투과가 일어나지 않는 소재로 에어로졸 투과시험에서도 전혀 투과되지 않았음을 확인하였다.

4. 결 론

CAB/PEI (5/5) 기반의 선택투과막 소재에 Ag^+ 이온, 제독조성물 및 나노입자를 포함한 여러 가지 첨가제를 적용하여 여러 가지 선택투과막 소재를 제조하였다. 제조한 선택투과막 재료를 사용하여 수증기 투과성능, 모의작용제 방호성능 및 에어로졸 투과시험 등을 실시하였다. 시험한 결과, 1,800 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 이상의 수증기 투과성능 요구조건을 만족하면서, DMMP 방호성능을 확보함은 물론, 모의작용제 CEES에 대한 방호성능이 기본 소재에 비하여 개선됨을 확인하였고, GC를 사용하여 Ag^+ 이온 존재하에서 CEES의 분해 경로를 확인하였다. 그리고 에어로졸에 대한 차단성능도 확보하여 화학방 보호의용 선택투과막 재료로 활용할 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 국방과학연구소의 연구비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. H. Ellison, "Handbook of Chemical and Biological

Warfare Agents", CRC Press (2000).

2. E. Wilusz, Q. Truong, and D. Rivin, "Advanced Material Technologies for Lightweight, Chemical/Biological Protective Clothing", Natick Research, Development and Engineering Center (1998).
3. H. L. Schreuder-Gibson, Q. Truong, J. E. Walker, J. R. Owens, J. D. Wander, and W. E. Jones Jr., "Chemical and Biological Protection and Detection in Fabrics for Protective Clothing", *MRS Bulletin*, **574**, August (2003).
4. H. B. Park, J. S. Kang, H. K. Seo, and T. K. Kwon, "Selectively Permeable Materials for Chemical-Biological Protective Cloth and Manufacturing Method of the same", 10-2013-0088236KR, July 25 (2013).
5. T. Kawai, T. Yoshida, T. Ozaki, and O. Fujiwara, "Protection Material, and Protective Clothes using it", Japan Patent 2008-188946A, August 21 (2008).
6. U. Baurmeister, "Laminate for Restraining Organic Vapors, Aersols, and Biological Agent", US Patent 5743775, April 28 (1998).
7. S. A. Brewer, C. A. Stone, C. R. Willis, and B. A. Beadle, "Polymeris for Water-Permeable Protective Materials", US Paternrt 7517820 B2, April 14 (2011).
8. J. S. Kang, H. K. Seo, T. G. Kwon, H. B. Park, and H. W. Lee, "Research about Chemical-Biological Protection Capability of Selectively Permeable Membrane Materials Based on Polyvinyl Alcohol", *Membrane Journal*, **23(3)**, 237 (2013).
9. V. Sedlarik, T. Galya, J. sedlarikova, P. Valasek, and P. Saha, "The Effect of Preparation Temperature on the Mechanical and Antibacterial Properties of PVA_Silver Nitrate Films", *Polymer Degradation and Stability* **95**, 399 (2010).
10. R. K. Katarina, T. Takayanagi, M. Oshima, and S. Motomizu, "Synthesis of a Chitosan-based Chelating Resin and its Application to the Selective Concentration and Ultratrace Determination of Silver in Environmental Water Samples", *Analytica Chimica Acta* **558**, 246 (2006).
11. J. Hanzelka, G. Price, J. Baker, S. Hunter, T. Kocher, and M. Diederer, "Permeation and Penetration

- Testing of Airpermeable, Semipermeable, and Impermeable materials with Chemical Agents or Simulants(Swatch Testing), Test Operation Procedure 8-2-501” (2002).
12. E. Napadensky, “Breathability and Selectivity of Selected Materials for Protective Clothing”, ARL-TR-3235 (2004).
 13. E. G. Howard, “Protective articles containing n-hal-ochitosan”, US Patent 2010/0223716 A1, September 9 (2010).
 14. Rogers, J., EPA/600/R-08/125, “Decontamination of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents on building materials using chlorine dioxide fumigant and liquid oxidant technologies”, **14**, (2008).
Selectivley Permeable Membrane Materials with Water Resistance and Protective Performance”, *Journal of the KIMST*, **16**(4), 553 (2013).
 15. G. K. Prasad, “Decontamination of 2 chloro ethyl phenyl sulphide using mixed metal oxide nano-crystals”, *J. Sci. Ind. Res.*, **69**, 835 (2010).
 16. J. S. Kang, H. K. Seo, T. G. Kwon, J. W. Kim, H. B. Park, and H. W Lee, “Characterization of Several
17. K. Kehe, and L. Szinicz, “Medical aspects of sulphur mustard poisoning”, *Toxicology*, **214**, 198 (2005).