

무기물 충전 복합섬유의 제조 및 암모늄이온 흡착특성에 관한 연구

황택성[†] · 이준태 · 황의환 · 우희권^{**}

충남대학교 공과대학 화학공학과, *국립천안공업대학 공업화학과, **전남대학교 자연과학대학 화학과
(1999년 7월 24일 접수)

A Study on the Preparation of Composite Fiber with Inorganic Filler and Adsorption Properties of NH_4^+

Teak-Sung Hwang[†], John-Tae Lee, Eui-Hwan Hwang*, and Hee-Gweon Woo^{**}

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Cheon-an National Technical College, Cheon-an 330-240, Korea

**Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

[†]e-mail : tshwang@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received July 24, 1999)

요약: 폴리프로필렌(PP) 수지를 모재로 하고 새로운 무기 충전제를 이용하여 흡착능이 뛰어난 다기능성 복합섬유를 제조한 후 충전제의 충전률이 복합섬유의 기계적 물성에 미치는 영향과 계면 현상을 관찰하였다. 또한 복합섬유의 암모늄이온에 대한 흡착능을 조사하였다. 복합섬유내에 무기 충전제는 고른 분포를 나타냈으며 기계적 강도는 충전제의 함량 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 흡착능은 충전제의 세공과 비표면적의 영향으로 증가함을 알 수 있었다. 또한 복합섬유의 재생율을 확인해 본 결과 10회까지 흡착능이 감소하지 않는 것으로 보아 복합섬유가 흡착제로서 적합함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Multifunctional composite fibers which have an excellent adsorption capacity were manufactured with PP resin as a matrix and new inorganic fillers. The effects of inorganic filler on mechanical properties of composite fibers and interfacial phenomena were observed and the adsorption capacity of ammonium ion to composite fibers was also investigated. The inorganic fillers were uniformly distributed in composite fibers. The increase of filler contents results in the decrease of mechanical strength but the adsorption capacity was increased due to the effects of porosity of fillers and specific surface area. The regeneration rate of composite fiber was measured and the adsorption capacity was not decreased even after ten cycles of adsorption/desorption, which means the composite fiber is suitable for adsorbent.

Keywords: fiber adsorbent, inorganic filler, barley-stone, charcoal, pozzolan.

서 론

최근 산업발전과 인구의 증가로 인한 공장폐수, 생활하수 및 자동차 매연 등에 대한 대기오염, 수질오염, 소음·진동 등의 환경오염이 날로 심각해지고 있어 인류의 건강과 생태계의 보존을 위해 이의 처리가

매우 시급한 실정이다.

지금까지 알려진 오염물질의 처리방법에는 폐기물의 종류에 따라 소각, 분리정제, 미생물에 의한 처리 및 흡착제를 이용한 처리방법 등이 알려져 있으며, 이들 방법 중 흡착분리가 특정 성분에 대해서 선택성이 높고 실온에서 조작이 가능하다는 장점이 있기 때

문에 흡착제를 이용한 흡착공정은 대기 및 수질오염 물질의 제거,^{1,2} 휘발성 용매의 회수,³ 혼합물의 분리 및 정제^{4,5} 등에 광범위하게 적용되고 있다.

현재 악취 및 오염물질의 제거에 양이온 교환성 흡착제 및 탈취제로서 활성탄 제올라이트와 같은 무기물에 의한 흡착 등이 있으나 양이온 교환성 흡착제는 암모니아(NH_3)나 트리메틸아민[(CH_3)₃N]과 같은 성분은 효과적으로 흡착하나 다른 성분에 대해서는 흡착능이 매우 미약하고, 무기 흡착제는 유해 가스에 대한 흡착력이 미약하며 입상이기 때문에 성형가공면에 한계가 있다. 즉 비드(bead)형태의 수지 등을 이용한 흡착제는 실제 흡착실험을 행할 때 기계적 마모 저항과 결립을 이용한 공정의 복잡성 및 형태 변경 등의 번거로움과 경제성을 고려할 때 그 한계성이 있다.

최근에는 방사선 등을 이용하여 기존의 이온교환수지보다 반복 사용할 때 내구성이 뛰어난 섬유형 또는 필름형 그라프트 공중합체를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있으나 이들은 관능기 도입에 한계가 있어 대량 흡착시에는 문제가 되고 있다.⁶ 따라서 일본 등지에서는 이런 단점들을 개선하기 위하여 물성이 우수한 섬유와 흡착능이 뛰어난 관능기를 가진 수지를 바인더로 사용하여 복합섬유를 제조하여 성능실험을 하였는데 이들은 비록 흡착능이 보다 우수하였으나 장기적인 사용 시 결합제와 흡착제가 분리되어 흡착 효율이 낮아지고 내구성이 저하되는 단점이 있고, 사용한 결합제 및 결합제의 소수성 때문에 내후성이 크게 향상되지 않는다는 문제점을 지니고 있다.⁷⁻⁹

따라서 본 연구에서는 표면적이 넓고 미세기공이 많아 흡착기능이 뛰어난 무기물 충전제를 선정하여 섬유 방사기 용이한 PP를 결합제로 하여 흡착기능은 물론 탈취기능이 뛰어나고 다양한 형태의 섬유로 제조 가능하여 직포, 부직포, 합성지 등으로 개발이 가능한 다기능성 복합섬유를 제조하고 이들의 기본 물성과 구조를 분석한 후 암모늄이온에 대한 흡착능을 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 사출용 PP는 LG(주)에서 생산된 제품으로 밀도는 0.959 g/cm^3 이고 수평균분자량($\overline{M}_n$)이 10만이었으며, Table 1과 같

Table 1. Composition of Inorganic Fillers

Barley-stone ^a composition (wt%)		Pozzolan ^a composition (wt%)		Bamboo-charcoal ^b composition (wt%)	
SiO ₂	61.08%	SiO ₂	57.26%	fixed carbon	78.1%
Al ₂ O ₃	17.58%	Al ₂ O ₃	15.99%	volatile material	9.2%
CaO	4.85%	CaO	5.51%	ash content	5.3%
Fe ₂ O ₃	3.97%	Fe ₂ O ₃	4.90%	moisture content	3.4%
Na ₂ O	3.80%	K ₂ O	3.64%	others	4.0%
others	8.72%	others	12.7%		

^a Source: Department of Geology, Pusan Nat. Univ. ^b Southern Forest Institute.

은 조성을 지닌 무기 충전제인 Barley-stone, Bamboo-charcoal 및 Pozzolan은 국내에서 생산된 것을 불밀을 이용하여 미분쇄하여 사용하였다. 흡착실험에 사용된 시약은 Junsei사의 특급 NH_4Cl 을 사용하였으며 그 밖의 시약은 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

펠렛 제조. 무기 충전제와 PP를 일정 비율로 혼합하고 PP내에 무기 충전제를 고루 분산시키기 위하여 자체 제작한 펠렛제조기를 사용하여 펠렛을 제조하였다.

복합섬유의 제조. PP는 결정성 고분자로서 노즐을 통해 방사하면 분자쇄는 섬유축 방향으로 배향하여 결정화한다.^{10,11} 제조한 펠렛을 이용하여 일정형태의 섬유를 제조하기 위해 Fig. 1과 같은 제조공정에 따라 직경 0.3 mm, L/D 비가 3인 노즐을 사용하여 방사온도를 250 °C로 일정하게 유지하며 권취속도를 10 m/min로 하여 PP 모재를 기준으로 충전제의 함량을 각각 5, 10, 15 wt%로 변화시켜 복합섬유를 제조하였다.

분석 및 구조확인. 본 연구에 사용된 무기 충전제의 구조확인 Perkin Elmer Co. FT-IR model 2000 spectrometer를 이용해 KBr대 시료의 배합비를 200 대 1의 비율로 혼합하여 펠렛을 제조한 후 파장범위 4000~400 cm^{-1} 에서 32 scan하고 resolution을 4 cm^{-1} 로 하여 분석하였으며, 또한 Malvern instruments M7 89를 사용하여 입도분석을 하였다.

한편 복합섬유의 인장강도는 model 4201 instron을 이용하여 ASTM D790에 따라 측정하였으며 복합섬유의 표면관찰은 각각의 시편을 홀더에 붙인 뒤 ion sputter내에서 ion current 5 mA로 gold coating한 후 JEOL사의 JSM-840A model 주사전자현

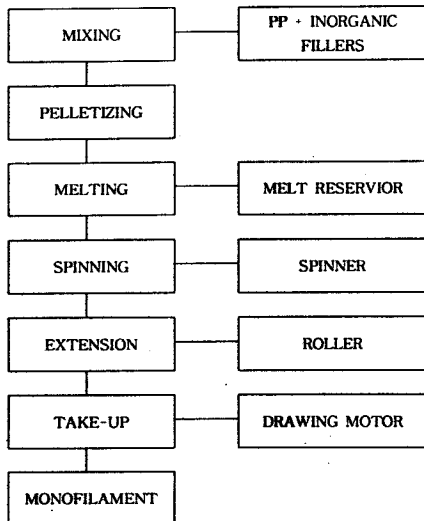


Figure 1. Schematic diagram of fiber spinning.

미경으로 시료의 표면을 관찰하였다.

복합섬유의 흡착실험.

검량선 작성: 복합섬유를 이용한 흡착실험 후 흡착량을 측정하기 위하여 200 mL 삼각 플라스크에 1000 ppm의 NH_4Cl 용액을 각각 10 mL씩 분취하고 여기에 증류수를 90 mL씩 가한 후 마지막으로 Nessler 시약을 가해 20분간 방치하였다. 이와 같이 제조한 표준용액을 UV-Visible 흡광 분석기를 이용하여 흡광도를 측정한 후 검량선을 작성하였다.

암모늄이온의 흡착: 암모늄이온에 대한 흡착실험은 진탕기내 삼각 플라스크에 복합섬유를 각각 20 g씩을 넣고 100 ppm NH_4Cl 용액을 100 mL를 가한 후 교반하면서 1시간 동안 실온에서 흡착실험을 하였다. 반응 후 상등액을 취하여 1 mL씩 일정농도로 제조하여 UV-Visible 흡광분석을 한 후 작성한 검량선을 이용하여 흡착농도를 결정하였다.

내구성 시험: 섬유의 내구성 시험은 동일 조건하에서 흡·탈착을 반복하여 복합섬유 중에서 흡착된 암모니아를 탈착하고 흡착전의 형태로 재생하기 위하여 60 °C 증류수로 중성이 될때까지 세척하여 감압건조한 후 다시 흡착실험을 하였다. 위와 같은 흡탈착 실험을 10회까지 반복하여 흡착량을 측정한 후 복합섬유의 내구성을 측정하였다.

Table 2. Result of Particle Size and Specific Surface Areas of Inorganic Fillers

material	characterist	particle size (μm)	specific surface area (m^2/g)
Barley-stone		1.06	1.77
Bamboo-charcoal		2.89	3.09
Pozzolan		2.49	1.08

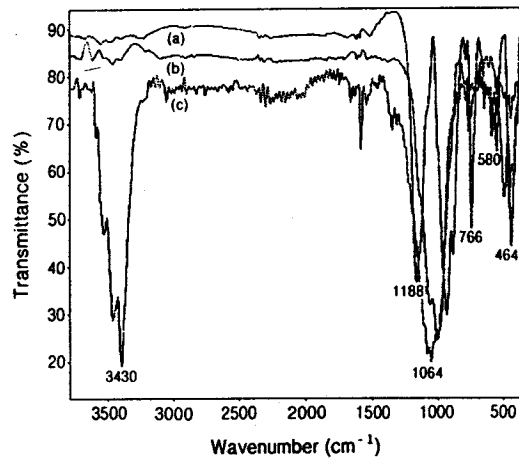


Figure 2. FT-IR spectra of inorganic fillers. (a) Barley-stone, (b) Pozzolan, and (c) Charcoal.

결과 및 고찰

무기 충전제의 조성분석. 복합섬유 제조시 충전되는 무기 충전제의 크기와 조성은 섬유의 방사조건, 기계적 물성 및 흡착능에 직접적인 영향을 미친다. 따라서 본 연구에 사용된 무기 충전제들을 미분쇄한 후 입도분석 및 구조확인을 하였는데 그 결과가 Table 2와 Fig. 2에 나타나 있다.

Table 2에 나타난 바와 같이 무기 충전제인 Barley-stone, Charcoal 및 Pozzolan의 평균 입자크기는 각각 1.06, 2.89, 2.49 μm 이었으며 비표면적은 Charcoal의 경우가 3.09 m^2/g 으로 가장 크게 나타났다. Fig. 2는 사용한 무기 충전제의 조성 및 구조확인을 위하여 분석한 FT-IR 스펙트럼 결과로 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Barley-stone의 경우 1000~1100 cm^{-2} 에서 Si-O에 의한 피크가 강하게 나타났고, 530~775 cm^{-2} 에서 CO_3^{2-} 에 의한 피크가 나타나고 있는 것으로 보아 주성분이 SiO_2 와 기타 금속

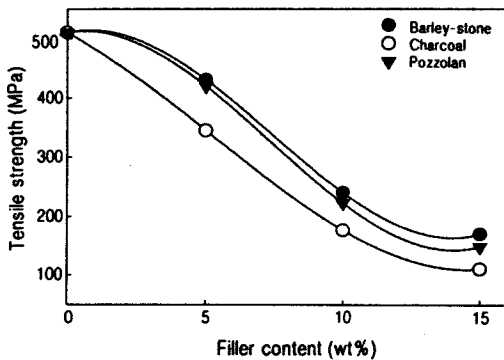


Figure 3. Relationship between the tensile strengths of composite fiber adsorbents as a function of filler contents.

산화물임을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 2(b)는 Pozzolan의 FT-IR 스펙트럼 결과로 Fig. 2(a)와 거의 비슷한 결과를 나타내고 있으며, Fig. 2(c)는 Charcoal의 FT-IR 스펙트럼 결과로 Fig. 2(c)에서 보는 바와 같이 Barley-stone, Pozzolan과는 달리 $3500 \sim 3100 \text{ cm}^{-2}$ 부근에서 -OH에 의한 신축진동 피크가 나타났고 1700 cm^{-2} 부근에서 카르보닐기에 의한 피크가 나타나고 있는 것으로 보아 주성분이 고정 탄소임을 알 수 있었다. 따라서 무기 충전제의 구조 확인 (Fig. 2) 결과 충전제의 조성은 Table 1과 일치함을 확인할 수 있었다.

복합섬유의 기계적 물성. 무기 충전제의 함량을 변화시켜 가며 제조한 복합섬유의 인장강도와 연신율 등의 기계적 강도를 측정하였는데 그 결과가 Fig. 3 ~ 5에 나타나 있다.

Fig. 3과 Fig. 4는 무기 충전제의 함량 변화에 따른 복합섬유의 인장강도와 파단신율을 측정된 결과로 무기 충전제의 첨가량이 증가할수록 복합섬유의 기계적 물성은 감소하였다. 이렇게 인장강도와 파단신율이 감소하는 이유는 첨가한 무기 충전제가 방사시 섬유 배향에 영향을 미치고 첨가량이 증가할수록 이들의 일부가 섬유속에 응집되어 유동성에 영향을 미쳐 불완전하게 연신되며 이 부분이 결함으로 작용하기 때문으로 사료된다. 또한 Charcoal을 첨가했을 경우 다른 무기 충전제에 비해 물성저하가 크게 발생한 이유는 Charcoal의 입자와 비표면적이 다른 무기 충전제에 비해 현저히 크고 친수성인 -OH기를 과량 함유하고 있기 때문에 PP 모재와 상용성이 저하되고

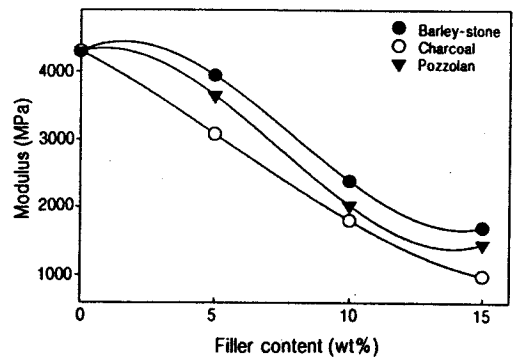


Figure 4. Relationship between the moduli of composite fiber adsorbents as a function of filler contents.

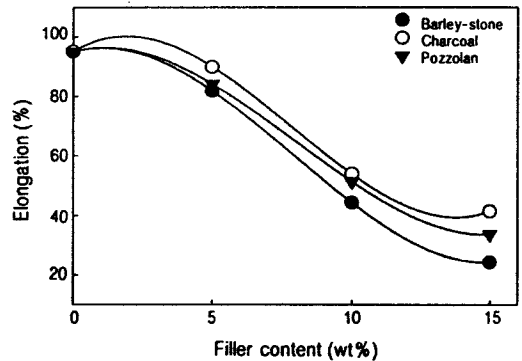
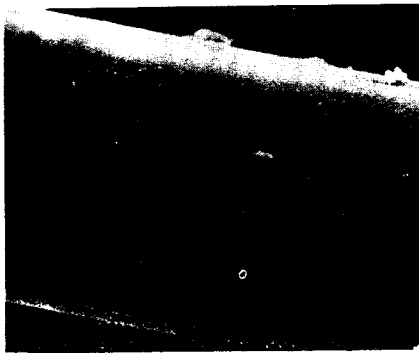


Figure 5. Relationship between the elongations at break of composite fiber adsorbents as a function of filler contents.

두 성분상의 계면이 커지고 많은 기공을 갖게 되면서 PP 모재와의 접촉면적이 적어지기 때문에 균열의 성장을 저지할 능력을 잃게 되므로 기계적 물성 저하가 일어난 것으로 사료된다.

한편 Fig. 5는 무기 충전제의 함량변화에 따른 복합섬유의 연신율과의 관계를 나타내고 있는데 Fig. 5에서 보는 바와 같이 무기 충전제의 함량이 증가할수록 연신율은 감소하는 경향을 보였다. 이는 섬유 연신과정에서 무기 충전제의 함량이 증가함에 따라 모재와 충전제간의 상용성이 낮아져 수지내 충전제의 불균일한 분포로 단면이 줄어드는 목(neck)현상이 발생하기 때문으로 사료된다. 또한 복합섬유의 연신율이 순수 PP 모재에 비해 현저히 저하되는 이유는 순수 PP 모재가 복합섬유 제조시 노즐의 직경과 권취 속도의 영향으로 완전한 연신이 이루어지지 않은 것



(a) Polypropylene



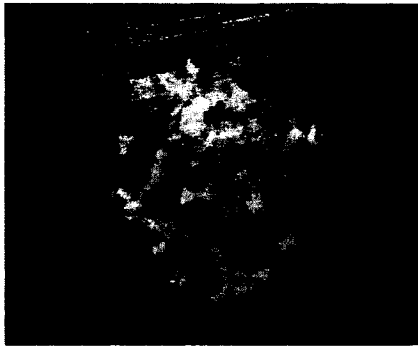
(b) PP-Barley stone



(c) PP-Charcoal



(d) PP-Pozzolan



(e) Cross-section of PP-Charcoal

Figure 6. SEM of polypropylene and composite fiber adsorbents containing a 10 wt% filler each.

경우 다른 무기 충전제에 비해 입자크기와 모재와의 상용성에 영향을 받아 충전제의 응집현상이 나타난 것을 알 수 있었으며 Fig. 6(e)에서 알 수 있듯이 충전제가 섬유의 표면에 주로 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 복합섬유 표면에는 섬유 방사시 생성된 많은 기공과 섬유 표면의 화학적 처리에 의한 기공들이 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. 뿐만 아니라 순수 PP섬유에 비하여 무기 충전제를 함유하고 있는 섬유 표면에 주름과 기공이 생성되어 표면적이 증가하였으며 이들 결과는 Fig. 3~5에서 고찰한 바와 같이 복합섬유의 기계적 강도의 저하요인과 일치함을 확인할 수 있었다.

암모늄이온의 흡착. 제조한 복합섬유의 흡착성능을 확인하기 위하여 pH와 온도를 일정하게 유지하여 암모늄이온 흡착실험을 수행한 결과가 Fig. 7~10에 나타나 있다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 순수 충전제들의 흡착

으로 사료되었다.

복합섬유의 표면관찰. 제조한 복합섬유내의 무기 충전제와 결합재의 상호 관계와 무기 충전제의 분포 상태 및 표면을 관찰하기 위한 주사전자현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 순수 PP섬유에 비해 복합섬유의 표면에 무기 충전제들이 많이 돌출되어 있는 것을 알 수 있다. 특히 Charcoal[Fig. 6(c)]의

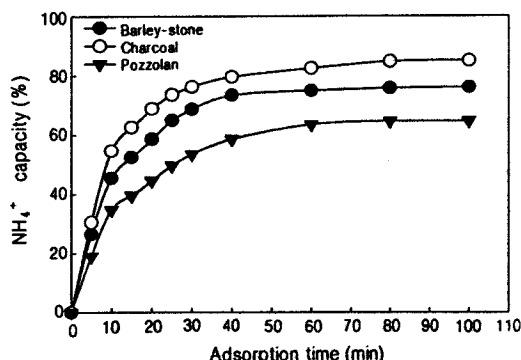


Figure 7. Adsorption capacity of NH_4^+ by fillers as a function of adsorption time.

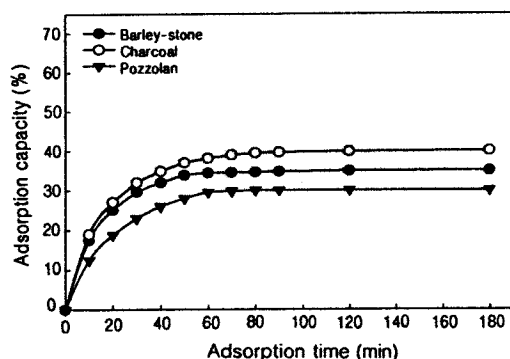


Figure 8. Adsorption capacity of NH_4^+ by composite fiber adsorbents as a function of adsorption time (filler content: 5 wt%).

능은 흡착시간이 증가함에 따라 초기 20분 동안에는 흡착량이 거의 선형적으로 증가하였으며 Charcoal의 경우가 68.9 ppm (68.9%)으로 가장 높은 흡착량을 보였다. 뿐만 아니라 Barley-stone과 Pozzolan의 경우에도 각각 58.7 ppm (58.7%)과 44.7 ppm (44.7%)의 높은 흡착량을 보였는데 이러한 결과는 Table 1과 Fig. 2에서 확인 바와 같이 충전제에 함유되어 있는 고정탄소와 SiO_2 등의 함량에 따라 세공크기와 비표면적이 달라져 충전제들의 흡착량과 흡착시간에 영향을 미친 것으로 사료된다.

Fig. 8~10는 복합섬유들의 흡착능은 알아보기 위한 것으로 흡착 시간이 증가함에 따라 흡착능은 60분까지 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있었으며 흡착시간은 길어지고 흡착량은 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 또한 무기 충전제의 종류에 따른 흡착능은

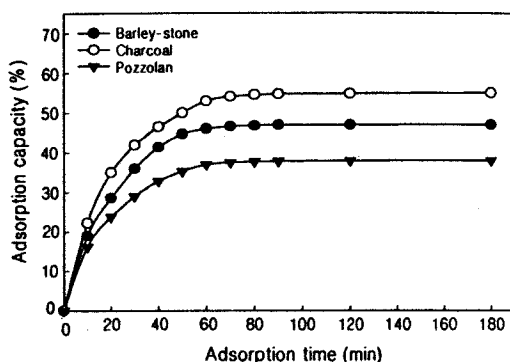


Figure 9. Adsorption capacity of NH_4^+ by composite fiber adsorbents as a function of adsorption time (filler content: 10 wt%).

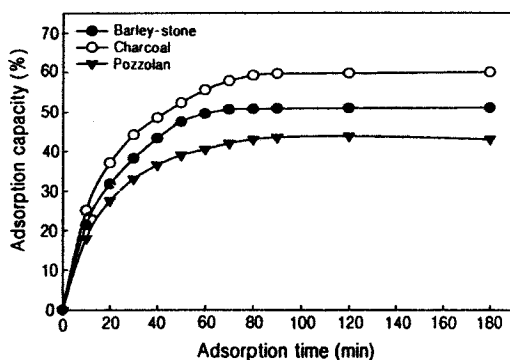


Figure 10. Adsorption capacity of NH_4^+ by composite fiber adsorbents as a function of adsorption time (filler content: 15 wt%).

Charcoal을 함유한 복합섬유가 세공크기와 표면적이 섬유의 흡착능에 영향을 미쳐 다른 무기 충전제에 비해 현저한 흡착능을 보였고 흡착시간도 길었다. 그러나 Barley-stone의 경우에는 Pozzolan에 비해 입자 크기는 작지만 빠른 흡착속도와 큰 흡착능을 보이고 있다. 이러한 현상은 Barley-stone의 조성이 Pozzolan에 비해 더 많은 금속산화물과 알칼리금속을 함유하고 있어 이들의 세공과 비표면적이 Pozzolan에 비해 크기 때문으로 사료된다.

또한 무기 충전제의 함량 증가에 따른 흡착능을 비교해 보면 충전제의 양이 5~10 wt%로 증가함에 따라 흡착능이 급격히 증가하나 15 wt%로 증가하면서 흡착량의 증가폭이 그다지 크지 않음을 알 수 있고 Charcoal의 경우가 가장 큰 증가폭을 보였다. 이러한

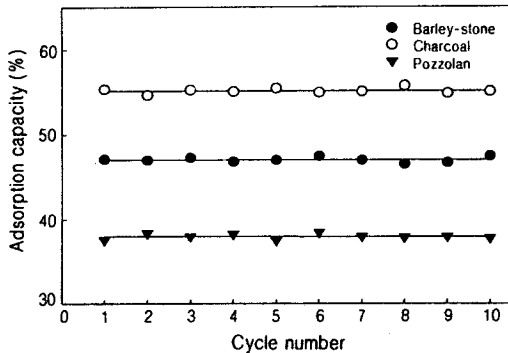


Figure 11. Adsorption capacity of NH_4^+ as a function of adsorption cycle (filler content : 10 wt%).

결과 역시 무기 충전제의 입자크기와 비표면적의 영향으로 사료되며 Fig. 3~5의 섬유 기계적 강도와 일치하는 것으로 보아 무기 충전제의 세공크기와 비표면적이 흡착능에 큰 영향을 미치고 있음을 재확인할 수 있었다.

복합섬유의 내구성. 복합섬유의 내구성을 시험하기 위하여 흡착과 탈착을 동일조건에서 반복하여 실험한 결과가 Fig. 11에 나타나 있다.

Fig. 11에서 보는 바와 같이 10회까지 흡·탈착을 반복하여도 암모늄이온에 대한 흡착능은 거의 변하지 않았으며, 기계적 강도도 초기 복합섬유와 거의 동일하였다. 따라서 본 연구에서 제조한 복합섬유는 흡착제로서 적합함을 알 수 있었다.

결론

섬유 자체는 물론 직포, 부직포, 합성지 등으로 개발이 가능한 다기능성 복합섬유를 새로운 무기 충전제인 Barley-stone, Bamboo-charcoal 및 Pozzolan 등을 이용해 제조하여 암모늄이온에 대한 흡착능 및 재생율에 대하여 검토하였다. 무기 충전제는 대부분의 조성이 SiO_2 , Al_2O_3 및 고정탄소로 이루어져 세공이 많고 비표면적이 넓어 좋은 흡착능을 보였으며

복합섬유 제조시 섬유내에 고루 분포되어 있음을 확인하였다. 또한 무기 충전제의 함량이 증가함에 따라 복합섬유의 기계적 물성은 저하되었지만 충전제의 함량이 15 wt%까지는 섬유로서의 물성이 우수한 것으로 나타났다.

제조한 복합섬유의 암모늄이온 흡착실험 결과 충전제의 함량이 증가함에 따라 복합섬유의 흡착능은 현저히 증가함을 알 수 있었는데 기계적 물성저하와 흡착능을 고려할 경우 최적 충전제 함량을 10 wt%로 결론지을 수 있다. 또한 복합섬유의 재생율을 검토한 결과 10회 흡탈착 실험을 반복한 결과 흡착능이 저하되지 않는 것으로 보아 본 연구에서 제조한 다기능성 복합섬유는 흡착제로 적합함을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 공주대학교 자원재활용 신소재연구센터의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Sircar, *Carbon*, **25**, 39 (1987).
2. A. Chakma and A. Meisen, *Carbon*, **27**, 573 (1989).
3. D. Rivin and J. H. Atkins, *Carbon*, **25**, 135 (1987).
4. V. R. Deitz, *Carbon*, **29**, 569 (1991).
5. H. Thamon and M. Okazaki, *Carbon*, **34**, 741 (1996).
6. H. Omichi, A. Kataikai, T. Sugo, and J. Okamoto, *Sep. Sci. and Technol.*, **20**, 163 (1985).
7. A. K. Mukherjee, V. S. Thakar, and S. R. Shkila, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2989 (1984).
8. P. J. Burchill, D. M. Pinkerton, and R. H. Stacewicz, *J. Macromol. Sci.*, **A14**(1), 79 (1980).
9. H. T. Lokhande, A. G. Jog, and M. D. Teli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2753 (1987).
10. T. Tagawa and K. Ogura, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 971 (1980).
11. V. G. Baranov, T. I. Volkov, G. S. Farshyan, and S. Y. Frenkel, *J. Polym. Sci. Part C*, **30**, 305 (1970).