

고분자 수화젤을 이용한 이산화염소의 지속적 생성 시스템의 개발

전영현 · 김범상[†]

홍익대학교 화학공학과
121-791 서울시 마포구 상수동 72-1
(2011년 6월 2일 접수, 2011년 6월 25일 채택)

Development of System on the Sustained Production of Chlorine Dioxide Using Polymer Hydrogels

Younghyun Jeon and Bumsang Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Hongik University, 72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea
(Received 2 June 2011; accepted 25 June 2011)

요 약

이산화염소는 우수한 살균력과 탈취력, 그리고 인체에 무해한 장점을 가지고 있으나, 과량 존재 시 불안정하고 폭발 위험성이 존재하여 공기청정분야에서의 사용이 제한적이다. 따라서 본 연구에서는 고분자 수화젤 입자 내부에 아염소산나트륨과 시트르산을 각각 탑재시킨 후, 수화젤 입자로부터 방출된 두 물질이 반응하여 저농도의 이산화염소를 장시간 지속적으로 발생시킬 수 있는 시스템을 개발하고자 하였다. 분산광중합을 이용하여 P(MMA-co-HEMA) 수화젤 입자를 합성하였고, 수화젤 입자로부터 방출된 아염소산나트륨과 시트르산이 반응하여 생성된 이산화염소의 양과 수화젤에 탑재하지 않은 아염소산나트륨과 시트르산이 직접 반응하여 생성된 이산화염소의 양을 시간의 경과에 따라서 비교한 결과, 아염소산나트륨과 시트르산이 직접 반응하는 경우, 생성된 이산화염소가 시간이 경과함에 따라서 분해되어 그 양이 점차 감소하였으나 수화젤을 사용한 경우는, 아염소산나트륨과 시트르산이 수화젤로부터 방출된 후 반응을 하기 때문에 반응시간이 지연되어서 저농도의 이산화염소가 지속적으로 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 본 연구에서 목적으로 하는 저농도의 이산화염소를 장시간에 걸쳐서 지속적으로 생성할 수 있는 시스템을 고분자 수화젤을 이용하여 구현할 수 있음을 보여준다.

Abstract – Chlorine dioxide has an excellent ability to sterilize and deodorize and is harmless to humans. However, it is very unstable and explosive as it is highly concentrated, thus its use in the air clean field has been limited. Therefore, there is a demand to develop the system to produce a low concentration of chlorine dioxide sustainedly. Here, for a first step in the development of the system on the sustained production of chlorine dioxide, the use of polymer hydrogels was investigated. P(MMA-co-HEMA) hydrogel particles were prepared via dispersion photopolymerization and sodium chlorite and citric acid were loaded respectively in the hydrogel particles. When sodium chlorite and citric acid were reacted with not loaded in the hydrogels, rapid production of chlorine dioxide occurred and the concentration of chlorine dioxide decreased over time. However, when sodium chlorite and citric acid were loaded respectively in the hydrogel particles and reacted, chlorine dioxide was produced slowly and sustainedly because the release of sodium chlorite and citric acid from the hydrogels delayed the reaction between them. The result shows that the use of P(MMA-co-HEMA) hydrogels has the potential to develop the system on the sustained production of chlorine dioxide.

Key words: Sustained Production, Chlorine dioxide, Polymer Hydrogels, Sodium Chlorite, Citric Acid

1. 서 론

현대 사회에서 사람들이 지하나 밀폐된 공간에서 생활하는 시간이 증가함에 따라서 공기살균과 악취제거 등에 대한 관심이 날로 커져가고 있다. 그 밖에도 채소나 과일 등 식품의 장기 보존 및 신선도 유지, 새 집이나 새 자동차 내부의 각종 유해 물질 제거 등 살균 및

탈취의 필요성은 지속적으로 증가하고 있다. 이러한 공기살균과 악취제거에 탁월한 효능을 지니고 있으며, 기존의 염소(Cl_2) 산화제를 대신할 새로운 화학물질로서 이산화염소(chlorine dioxide, ClO_2)가 있다. 이산화염소는 대표적인 이산화염소 생성 원료물질인 아염소산나트륨과 산을 반응시켜 생성할 수 있는데[1,2], 염소보다 높은 산화력을 가지고 있을 뿐만 아니라 염소와 달리 암모니아 성분과 반응하여 유독물질인 클로라민을 생성하지 않으며, 수중의 자연 유기물질과 반응하여 THMs(trihalomethanes) 또는 HAAs(haloacetic acids)

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bskim@hongik.ac.kr

와 같은 발암성 소독 부산물을 생성하지도 않는다[3-5]. 이와 같은 장점 때문에 이산화염소는 정수처리 공정뿐만 아니라 채소, 과일, 육류 및 수산물의 살균, 하, 폐수 처리공정에 이르기까지 다양한 분야에서 점차 수요가 증가하고 있다[6]. 그러나 이산화염소는 열과 빛에 대해서 매우 불안정하여 열이 가해질 경우 산소와 염소로 분해되며, 빛에 의해서 분해되어 염산과 염소산을 생성한다. 그리고 공기 중에 10%이상의 농도로 노출되면 높은 폭발성을 지니게 되어 운송이나 장기간 저장이 곤란하고 압축하여 대량 저장할 수 없는 문제점을 가지고 있다[7]. 따라서 이러한 이산화염소의 문제점을 해결하기 위해서는, 특히 공기청정 분야에 적용하기 위해서는 저농도의 이산화염소를 장시간 지속적으로 발생시킬 수 있는 시스템의 개발이 필수적으로 요구된다. 본 연구에서는 공기 중의 세균 또는 악취원인 물질의 살균 및 탈취를 목적으로 저농도의 이산화염소를 지속적으로 생성할 수 있는 시스템을 고분자 수화젤을 이용하여 개발하고자 하며, 그 첫 단계로 아염소산나트륨과 시트르산을 각각 탑재시킨 수화젤 입자를 합성하고, 각각의 물질이 탑재된 수화젤 입자로부터 방출된 두 물질이 수용액에서 반응하여 저농도의 이산화염소가 지속적으로 생성하는 것이 가능함을 조사하고자 한다.

고분자 수화젤은 공유 결합, 수소결합, Van der Waals 결합 또는 물리적 결합 등에 의하여 가교된 친수성 고분자로서, 수용액에서 다량의 물을 내부에 함유하여 팽윤할 수 있는 3차원 네트워크 구조를 갖는 물질이다[8-10]. 그리고 수화젤 네트워크 내부에 물질을 탑재할 경우, 물이 침투하면서 팽윤되는 네트워크 구조에 의하여 내부에 탑재된 물질을 서서히 방출시킬 수 있다. 이러한 특성 때문에 수화젤을 서방형 약물전달 시스템에 이용하는 연구가 오래전부터 진행되어 오고 있다[11-14]. 본 연구에서는 아염소산나트륨과 시트르산을 탑재할 수화젤로서 MMA와 HEMA의 공중합 수화젤인 P(MMA-co-HEMA) 수화젤을 사용하였다. 우선 아염소산나트륨과 시트르산을 수용액에서 직접 반응시켜서 이산화염소의 생성을 확인하였으며, 아염소산나트륨과 시트르산을 분산광중합을 이용하여 합성한 P(MMA-co-HEMA) 수화젤 입자에 탑재하고, 수화젤 입자에 탑재된 아염소산나트륨과 시트르산이 수용액에서 수화젤 입자로부터 방출된 후 반응하여 지속적으로 이산화염소를 생성하는 거동을 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 재료

실험에 사용된 methylmethacrylate(MMA), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), poly(ethylene glycol) dimethacrylate(PEGDMA), polyethylene glycol trimethylnonyl ether(Tergitol® TMN6), 그리고 실리콘 오일은 Sigma-Aldrich사로부터, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone(Irgacure® 184)은 Ciba사로부터 구입하여 사용하였다. 아염소산나트륨(NaClO_2)은 Kanto Chemical사, 시트르산($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)은 대정화금사로부터 구입하여 사용하였다.

2-2. P(MMA-co-HEMA) 수화젤 입자의 합성

공중합 수화젤인 P(MMA-co-HEMA) 수화젤 입자를 합성하기 위한 단량체의 조성은 MMA와 HEMA를 다양한 질량비로 혼합한 후, 각각의 단량체 혼합물에 단량체 대비 0.75 mol%의 PEGDMA, 0.5 wt% Irgacure® 184, 분산안정제인 TMN6를 분산매인 실리콘 오일 대비 10 wt%, 그리고 전체 질량 대비 25 wt%의 초순수를 첨가하였

다. 이 혼합용액에 실리콘 오일 30 ml를 첨가하고 혼합물 내 산소를 제거하기 위하여 질소를 2분 동안 주입한 후, ultrasonic processor (VCX750, Sonics & Materials)를 이용하여 1분 동안 수용상인 혼합용액을 오일상에 분산시켰다. 분산이 완료된 후, 300초 동안 UV를 조사하여 수화젤을 입자형태로 합성하고, 합성된 수화젤 입자는 여러 차례 초순수를 사용한 원심분리를 통하여 세척하였다. 세척이 완료된 수화젤 입자는 동결건조장치(Ecospin 3180c, Bio Tron)를 이용하여 건조한 후 다음 실험에 사용하였다.

2-3. P(MMA-co-HEMA) 수화젤 입자에 대한 아염소산나트륨과 시트르산의 탑재

P(MMA-co-HEMA) 수화젤 입자에 아염소산나트륨과 시트르산을 탑재하기 위하여 수화젤 입자 0.3 g을 2 mg/ml의 아염소산나트륨 수용액과 시트르산 수용액 150 ml에 각각 넣고 6시간이 경과한 후 입자를 수용액에서 꺼내 세척을 하고 동결 건조하였다. 수화젤에 대한 각 물질의 탑재량은 아염소산나트륨이 탑재된 수화젤의 경우는 시트르산 수용액을 그리고 시트르산이 탑재된 수화젤의 경우는 아염소산나트륨 수용액과 반응시켜서 생성되는 이산화염소의 양으로부터 탑재된 양을 계산하였다.

2-4. 생성 이산화염소의 분석

아염소산나트륨과 시트르산의 반응으로 생성된 이산화염소를 분석하기 위하여 DR/890 colorimeter(Hach®사)를 사용하였으며, 발색시약으로 DPD free chlorine reagent(Hach®사)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

수화젤에 탑재하기 이전에 아염소산나트륨과 시트르산의 직접 반응에 의한 이산화염소의 생성을 관찰하기 위하여, 다양한 조성의 아염소산나트륨과 시트르산을 수용액에서 반응시켰다. 아염소산나트륨과 시트르산의 반응에 의한 이산화염소의 생성은 (1)의 화학반응식에 따른다.

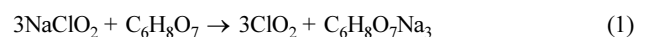


Fig. 1은 시트르산의 양은 고정시키고 아염소산나트륨의 양을 증가

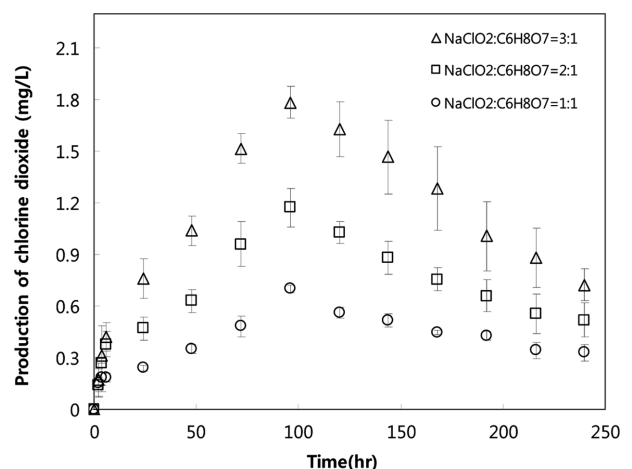


Fig. 1. Production of chlorine dioxide with sodium chlorite amount as a function of time; $\text{NaClO}_2 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 3:1$ (Δ), and 1:1 (\circ).

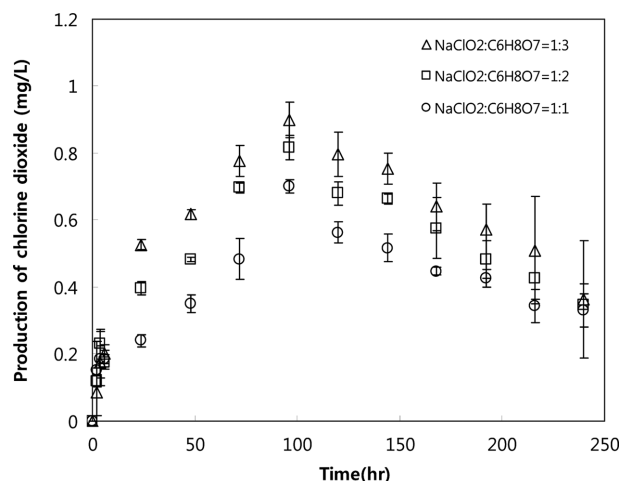
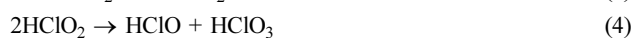


Fig. 2. Production of chlorine dioxide with citric acid amount as a function of time; NaClO₂ : C₆H₈O₇=1:3 (Δ), 1:2 (□), and 1:1 (○).

시킬 때, 시간에 따라서 생성되는 이산화염소의 양을 나타낸 것이다. 아염소산나트륨의 양이 증가함에 따라서 생성되는 이산화염소의 양이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 아염소산나트륨의 양을 고정시키고 시트르산의 양을 증가시킬 때 생성되는 이산화염소의 양을 Fig. 2에 나타내었다. 앞선 아염소산나트륨의 경우와 마찬가지로 시트르산의 양이 증가함에 따라서 생성되는 이산화염소의 양이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 반응식 (1)에서 알 수 있듯이, 아염소산나트륨과 시트르산은 화학양론적인 반응 몰비가 3:1이기 때문에 Fig. 1에서 아염소산나트륨과 시트르산이 3:1로 반응할 경우에, 이산화염소의 최대 생성량을 얻을 수 있었다. 아염소산나트륨과 시트르산을 수용액에서 직접 반응시킬 경우, Fig. 1과 2에서 볼 수 있듯이 이산화염소의 생성이 최대가 된 후, 점차 이산화염소의 농도가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 고농도로 생성된 이산화염소가 빛 또는 열과 같은 외부 환경에 의하여 이온화되고 이온화된 이산화염소는 강산화제로 주위에 존재하는 수소이온이 많을 경우, (2), (3), (4)에 나타난 반응에 의하여 분해되기 때문으로 설명할 수 있다.



따라서 본 연구에서는 이와 같이 빠른 반응으로 인하여 이산화염소가 짧은 시간에 과량이 생성되어 분해되는 것을 방지하기 위하여 고분자 수화젤을 사용하여 수용액에서 저농도의 이산화염소를 장시간 생성할 수 있는 시스템을 개발하는 것을 목적으로 하였다.

탐재 실험 결과, 아염소산나트륨의 경우, MMA와 HEMA가 0.8:1.2의 조성을 갖는 수화젤 입자에 그리고 시트르산의 경우, MMA와 HEMA가 2:0의 조성을 갖는 수화젤 입자에 가장 많이 탐재되었다. Table 1에 P(MMA-co-HEMA) 수화젤의 MMA와 HEMA 조성에 따른 아염소산나트륨과 시트르산의 탐재량을 각각 정리하였다. 가장 높은 탐재량을 보여준, MMA와 HEMA가 0.8:1.2의 조성을 갖는 아염소산나트륨을 탐재한 P(MMA-co-HEMA) 수화젤 입자와 MMA와 HEMA가 2:0의 조성을 갖는 시트르산을 탐재한 P(MMA-co-HEMA) 수화젤 입자를 각각 수용액에 투입한 후 생성되는 이산화염소의 거동을 시간의 경과에 따라서 관찰하였다. Fig. 3은 시간의 경

Table 1. Loading amount of sodium chlorite and citric acid in the P(MMA-co-HEMA) hydrogels with various compositions of MMA and HEMA

Hydrogel composition (MMA:HEMA)	Loading amount of sodium chlorite (mg/g)	Loading amount of citric acid (mg/g)
2 : 0	194.8 (±7.4)	228.1 (±19.2)
1.2 : 0.8	246.9 (±23.7)	127.6 (±7.8)
0.8 : 1.2	334.6 (±22.7)	125.3 (±9.6)

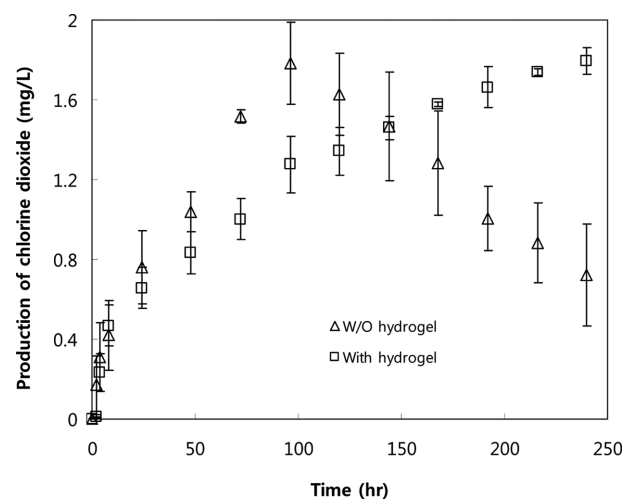


Fig. 3. Production of chlorine dioxide with and without using P(MMA-co-HEMA) hydrogels as a function of time; reaction of sodium chlorite-loaded hydrogels and citric acid-loaded hydrogels (□) and direct reaction of sodium chlorite and citric acid without hydrogels (Δ).

과에 따른 수화젤 입자로부터 방출된 아염소산나트륨과 시트르산이 반응하여 생성된 이산화염소의 양과 수화젤에 탑재하지 않은 아염소산나트륨과 시트르산이 직접 반응하여 생성된 이산화염소의 양을 비교하여 나타낸 것이다. 아염소산나트륨과 시트르산이 직접 반응하는 경우, 생성된 이산화염소가 약 96시간 이후 분해되어 그 양이 시간이 경과함에 따라서 감소하였으나 수화젤을 이용한 경우는, 수화젤로부터 아염소산나트륨과 시트르산이 방출된 후 반응을 하기 때문에 반응시간을 지연시킬 수 있으므로 소량의 이산화염소가 지속적으로 생성되었다. 이러한 결과는 본 연구에서 목적으로 하는 장시간에 걸쳐서 저농도의 이산화염소를 지속적으로 생성할 수 있는 시스템을 고분자 수화젤을 이용하여 구현할 수 있음을 보여주는 것이다.

4. 결 론

이산화염소를 얻기 위하여 아염소산나트륨과 시트르산을 수용액에서 직접 반응시키는 경우, 두 물질 사이의 빠른 반응으로 짧은 시간에 과량의 이산화염소가 생성되고 외부 환경에 의하여 시간이 경과함에 따라서 생성된 이산화염소가 분해되어 그 양이 점차 감소하는 것을 볼 수 있었다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 아염소산나트륨과 시트르산을 각각 탑재시킨 P(MMA-co-HEMA) 수화젤 입자를 합성하고 수용액에서 반응시킨 결과, 탑재된 아염소산나트륨과 시트르산이 수화젤로부터 방출된 후, 반응을 하기 때문에 반응시간을 지연시킬 수 있었고, 따라서 장시간에 걸쳐서 저농도의 이산화염소를 지속적으로 생성할 수 있는 시스템을 구현할 수 있었다. 이러한 결과는 고분자 수화젤을 이용하여 이산화염소의

생성속도를 제어할 수 있는 시스템이 향후 공기 살균 및 악취제거를 목적으로 하는 공기 청정기 등에 응용될 가능성이 있음을 보여준다.

감 사

본 연구는 2011학년도 홍익대학교 학술연구진흥비와 중소기업청 중소기업기술개발지원사업(S1065960)에 의하여 지원되었으며, 이에 진심으로 감사드립니다.

참고문헌

1. Qui, Y. and Park, K. N., "Environment-sensitive Hydrogels for Drug Delivery," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **53**, 321-339(2001).
2. Lu, S., Luo, Y., Turner, Feng, E. H., "Efficacy of Sodium Chlorite as an Inhibitor of Enzymatic Browning in Apple Slices," *Food Chem.*, **104**, 824-829(2007).
3. Kim, Y. J., Nam, S. U., Chae, H. S., Lee, S. G. and Song, K. B., "Aqueous Chlorine Dioxide Treatment Decreases Microbial Contamination and Preservers Sensory Properties of Mackerel During Storage," *J. Food Sci. Nutr.*, **12**, 181-184(2007).
4. Korn, C., Ansdrew, R. C. and Escobar, M. D., "Development of Chlorine Dioxide-related by-product Models for Drinking Water Treatment," *Water Res.*, **36**, 330-342(2002).
5. Navalon, S., Alvaro, M. and Garcia, H., "Chlorine Dioxide Reaction with Selected Amino Acids in Water," *J. Hazard. Mater.*, **164**, 1089-1097(2009).
6. Du, J. H., Fu, M. R., Li, M. M. and Xia, W., "Effects of Chlorine Dioxide Gas Postharvest Physiology and Storage Quality of Green Bell Pepper," *Agric. Sci. China*, **6**(2), 214-219(2007).
7. Jin, R. Y., Hu, S. Q., Zhang, Y. G. and Bo, T., "Concentration-dependence of the Explosion Characteristics of Chlorine Dioxide gas," *J. Hazard. Mater.*, **166**, 842-847(2009).
8. Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A. and Dan, N., "Controlling the Collapse/swelling Transition in Charged Hydrogels," *Biomaterials*, **25**, 4345-4353(2004).
9. Kopecek, J., "Hydrogel Biomaterials: A Smart Future," *Biomaterials*, **28**, 5185-5192(2007).
10. Yunxiao, L., Mary, B. and Park, C., "Hydrogel Based on Interpenetrating Polymer Networks of Dextran and Gelatin for Vascular Tissue Engineering," *Biomaterials*, **30**, 196-207(2009).
11. Zhang, H., Ju, X. J., Xie, R., Cheng, C. J., Ren, P. W. and Chu, L. Y., "A Microfluidic Approach to Fabricate Monodisperse Hollow or Porous Poly(HEMA-MMA) Microspheres Using Single Emulsions as Templates," *J. Colloid Interface Sci.*, **336**, 235-243(2009).
12. Donni, C., Robinsion, D. N., Colombo, P., Giordano, F. and Peppas, N. A., "Preparation of Poly(methacrylic acid-g-poly(ethylene glycol)) Nanospheres from Methacrylic Monomers for Pharmaceutical Applications," *Int. J. Pharm.*, **245**, 83-91(2002).
13. Hoffman, A. S., "Hydrogels for Biomedical Application," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **43**, 3-12(2002).
14. Reverchon, E., Cardea, S. and Rappo, S., "Production of Loaded PMMA Structures Using the Supercritical CO₂ Phase Inversion Process," *J. Membr. Sci.*, **273**, 97-105(2006).