

금속 프탈로시아닌을 이용한 소취 섬유 제조

오선화, 박수민

부산대학교 섬유공학과

Preparations of Deodorizing Fibers using Metal-Phthalocyanines

Sun Wha Oh and Soo Min Park

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

1. 서론

산업이 고도로 발전되어감에 따라 산업 공해성 악취 증가가 심각한 환경 문제로 대두되고 쾌적한 생활환경에 관심이 점차 높아지고 있다. 현재까지 검출된 악취 물질은 300-400종 정도로 관능기별로 분류해 보면 황화수소, 메르캅탄, 암모니아, 아민, 페놀, 알데히드 등이 있다¹.

이러한 악취를 제거하는 방법은 일반적으로 작용 메카니즘에 따라 감각적, 화학적, 물리적, 생물적 방법의 4가지로 분류할 수 있다^{2,3}. 악취 가스를 제거하는데 흔히 사용하는 화학적 방법으로 산화-환원 반응, 산-염기 중화 반응, 이온 교환 반응, 첨가 반응 등이 있다.

본 연구에서는 산화-환원성 소취 물질인 금속 프탈로시아닌 유도체를 합성하여 염색 방법으로 섬유에 도입한 기능성 섬유의 제조 및 대표적 악취가스인 암모니아와 메틸 메르캅탄에 대한 소취 성능을 검토하였다.

2. 실험

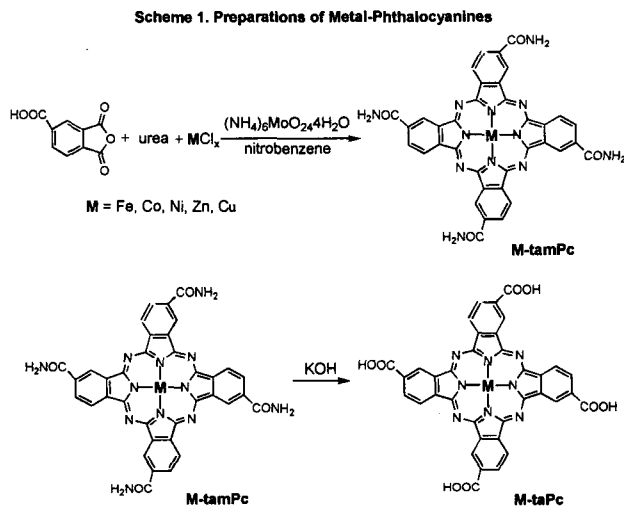
2.1 금속 프탈로시아닌 유도체의 합성

상업적으로 구입한 1,2,4-벤젠트리카르복시산 무수물(10g, 0.050mol), 우레아(30g, 0.500mol), 암모늄 폴리베이트(1.00g, 0.001mol)과 0.03몰의 MCl_x ($M=Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II)$)을 150mL 니트로벤젠에 녹여 150-170°C에서 3시간 반응시켰다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 여과시켜 얻은 결정은 니트로벤젠 제거 위해 메탄올로 여러번 씻어 준 후 진공 건조시켜 생성물 금속-테트라카르복스아미드프탈로시아닌(M-tamPc)을 얻었다.

20g의 금속-테트라카르복스아미드프탈로시아닌(M-tamPc)과 500g의 KOH를 500mL H_2O 에 녹이고 100°C에서 24시간 반응시켰다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 100mL H_2O 붓고 여과시켜 얻은 여과액은 6M HCl 이용하여 pH 2까지 서서히 산성

화시켜 침전물을 생성시켰다. 얻어진 침전 생성물을 여과시키고 0.1M HCl, H₂O, 아세톤, 에테르로 계속해서 씻어 주고 건조시켰다.

얻은 생성물을 500mL H₂O에 녹이고 0.1M KOH 용액을 천천히 첨가하여 약 pH 10 정도 만들어 주어 침전이 생성되면 여과하여 얻은 생성물은 500mL H₂O에 녹이고 0.2M HCl 용액을 천천히 첨가하여 pH 2로 만들어 주고 침전물을 여과시킨 후 H₂O, 아세톤, 에탄올, 에테르로 계속해서 씻어 주고 건조시켰다. 이 과정을 3회 반복하고 진공 건조하여 우수한 수율로 금속 프탈로시아닌 유도체⁴⁻⁸를 얻었다. 합성 과정은 Scheme 1에 요약하였다.



2.2. 소취 섬유의 제조

합성한 금속 프탈로시아닌 유도체 각 30mg을 pH 4.0 아세트산 수용액 50mL에 넣고 40-50℃로 가열하여 용액으로 만든 후 1g의 모 혹은 견을 넣고 2시간 동안 80-90℃에서 염색기를 이용하여 흡착시켰다. 상온으로 식힌 후 증류수로 여러번 씻은 후 자연 건조 시켰다.

2.3. 소취율 측정

제조한 소취성 섬유의 소취 능력을 확인하기 위하여 악취 가스 중 암모니아와 메틸 메르캅탄을 선택하여 가스 검지관을 이용하여 소취성 섬유와 미처리 섬유의 악취 가스 농도 변화를 아래식으로 소취율을 결정하였다⁹⁻¹⁰.

$$\text{소취율}(\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad (\text{단, } C_0 \text{는 초기 농도, } C \text{는 섬유 도입 후 변화된 농도})$$

3. 결과 및 고찰

3.1 금속 프탈로시아닌 유도체의 구조 분석

합성한 금속 프탈로시아닌 유도체의 구조는 FT-IR 스펙트럼으로 C=O 결합을 확

인하였으며 원자흡광도법으로 Fe, Co, Ni, Zn, Cu 금속 이온을 정량 분석하였다.

3.2 소취성능

제조한 소취 섬유를 대표적인 악취 가스인 암모니아와 메틸 메르캅탄에 대한 소취 능력을 가스 검지관으로 분석하였다. 1g의 미처리 섬유와 금속 프탈로시아닌 유도체가 흡착된 섬유 및 1회 세탁한 소취성 섬유의 소취 성능을 관찰하였다. 암모니아 가스에 대한 소취율은 Table 1에 요약하였고 메틸 메르캅탄 가스에 대한 결과는 Table 2에 요약하였다.

4. 결론

본 연구에서는 산화-환원성 소취 물질인 금속 프탈로시아닌 유도체를 합성하여 염색과 같은 방법으로 섬유에 흡착시켜 소취 기능의 고분자를 제조하였다. 제조된 소취성 섬유는 암모니아 가스에 대해서는 20분 경과 후 99-100%의 효율적인 소취 효과가 나타났으며 1회 세탁 후에도 60% 이상의 소취율이 관찰되었다. 메틸 메르캅탄 가스에 대해서도 90분 경과 후 80%이상의 우수한 소취율을 나타냈으며 1회 세탁 후에도 70%이상의 소취 능력을 관찰하였다. 이러한 소취성 섬유는 실생활의 악취 제거의 널리 응용될 수 있으리라 기대한다.

Table 1. Deodorant activity of wool and silk fabric adsorbed M-taPc against NH₃

소취섬유	농도 (ppm)				
	초기	5분	10분	15분	20분
Untreated Wool	440	392	360	340	320
Fe(III)-taPc-Wool	500	28	10	7	4
Washed Fe(III)-taPc-Wool	480	245	204	174	158
Co(II)-taPc-Wool	500	120	40	16	8
Washed Co(II)-taPc-Wool	400	180	156	122	98
Ni(II)-taPc-Wool	440	28	12	7	5
Washed Ni(II)-taPc-Wool	470	265	220	208	198
Zn(II)-taPc-Wool	440	28	13	8	5
Washed Zn(II)-taPc-Wool	480	265	208	182	170
Cu(II)-taPc-Wool	480	24	10	6	4
Washed Cu(II)-taPc-Wool	500	240	186	148	114
Untreated Silk	400	300	270	260	256
Fe(III)-taPc-Silk	500	12	6	3	2
Washed Fe(III)-taPc-Silk	480	232	202	178	168
Co(II)-taPc-Silk	480	88	28	14	8
Washed Co(II)-taPc-Silk	390	86	54	38	28
Ni(II)-taPc-Silk	420	12	6	4	3
Washed Ni(II)-taPc-Silk	400	148	130	118	102
Zn(II)-taPc-Silk	480	9	5	3	2
Washed Zn(II)-taPc-Silk	440	225	198	180	164
Cu(II)-taPc-Silk	490	13	5	2	1
Washed Cu(II)-taPc-Silk	480	224	170	142	108

Table 2. Deodorant activity of wool and silk fabric adsorbed M-taPc against CH₃SH

소취섬유	농도 (ppm)				
	초기	10분	30분	60분	90분
Untreated Wool	104	92	88	64	56
Fe(III)-taPc-Wool	200	84	56	46	36
Washed Fe(III)-taPc-Wool	160	84	72	54	38
Co(II)-taPc-Wool	190	140	105	78	40
Washed Co(II)-taPc-Wool	186	144	102	66	48
Ni(II)-taPc-Wool	200	104	82	64	52
Washed Ni(II)-taPc-Wool	156	92	74	58	44
Zn(II)-taPc-Wool	200	88	72	56	40
Washed Zn(II)-taPc-Wool	220	104	80	68	56
Cu(II)-taPc-Wool	100	42	31	22	14
Washed Cu(II)-taPc-Wool	100	46	34	26	18
Untreated Silk	136	128	112	104	100
Fe(III)-taPc-Silk	200	100	60	44	34
Washed Fe(III)-taPc-Silk	200	128	108	80	56
Co(II)-taPc-Silk	200	165	135	100	58
Washed Co(II)-taPc-Silk	180	150	104	87	66
Ni(II)-taPc-Silk	200	96	76	64	48
Washed Ni(II)-taPc-Silk	210	114	96	81	66
Zn(II)-taPc-Silk	200	104	74	58	44
Washed Zn(II)-taPc-Silk	240	128	112	96	64
Cu(II)-taPc-Silk	100	48	34	24	16
Washed Cu(II)-taPc-Silk	100	52	38	26	19

5. 참고문헌

- 1) H. Shirai, *Sen'i Gakkaishi*, **41**, 267(1985)
- 2) Y. Shigeta, *Journal of the Textile Machinery Society of Japan*, **40(3)**, 104(1987)
- 3) Y. Washino, "Functional Fiber", Toray Research Center, Inc., p216-245(1993)
- 4) H. Shirai, A. Maruyama, K. Kobayashi, N. Hojo, and K. Urushido, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 661(1979)
- 5) H. Shirai, A. Maruyama, K. Kobayashi, N. Hojo, and K. Urushido, *Makromol. Chem.*, **181**, 575(1980)
- 6) H. Shirai, S. Higaki, K. Hanabusa, and N. Hojo, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 157(1983)
- 7) H. Shirai, *Journal of the Textile Machinery Society of Japan*, **40(3)**, 125-131(1987)
- 8) H. Shirai, S. Yagi, A. Suzuki, and N. Hojo, *Makromol. Chem.*, **178**, 1889(1977)
- 9) Yoshito Komatsu, *Journal of the Textile Machinery Society of Japan*, **40(3)**, 141-146(1987)
- 10) K. Orii, *Journal of the Textile Machinery Society of Japan*, **40(3)**, 45-48(1987)