

3-아미노프로필트리메톡시실란과 키토산 처리 면직물의 제독 특성 비교 연구

Comparative Study of Detoxification Properties of 3-Aminopropyl trimethoxysilane and Chitosan treated Cotton Fabric

*Corresponding author

Euigyung Jeong
(wolfpack@knu.ac.kr)

권 응, 김창규, 정의경*

경북대학교 섬유시스템공학과

Woong Kwon, Changkyu Kim and Euigyung Jeong*

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received June 03, 2020

Revised June 22, 2020

Accepted June 23, 2020

Abstract Recently, it was reported that chitosan or APTMS(3-aminopropyltrimethoxysilane) treatment to cotton using the simple pad-dry-cure method has potential to prepare textile materials for military chemical warfare protective clothing. However, it is not confirmed which method is more efficient. Therefore, this study aims to quantitatively compare detoxification properties of chitosan treated cotton fabric with those of APTMS treated cotton fabric. Detoxification properties were evaluated using the well-known organic phosphorous nerve agent stimulant, diisopropylfluorophosphate(DFP). With the same amount of chitosan and APTMS on the surface of the cotton fabrics, APTMS treated cotton fabric exhibited 10% higher detoxification properties than chitosan treated cotton fabric based on the rate of DFP hydrolysis and half-life of DFP calculated from the DFP decontamination ratios of the treated cotton fabrics through time. Therefore, APTMS treatment can be more efficient method to prepare the textile materials for military protective clothing than chitosan treatment.

Textile Coloration and Finishing

TCF 32-2/2020-6/96-102

© 2020 The Korean Society of Dyers and Finishers

Keywords chitosan, 3-aminopropyltrimethoxysilane, chemical warfare agent, organic phosphorus nerve agents, diisopropylfluorophosphate

1. 서 론

군사용 화학 작용제(Chemical warfare agents, CWA)는 인체에 접촉되거나 인체 내에 흡입될 경우 치명적인 독성을 가지는 화합물이기 때문에 군사용 화학 작용제로부터 인체를 보호하기 위한 보호복과 관련된 연구는 방위 산업에서 매우 중요한 부분 중 하나이다¹⁻³⁾.

CWA 보호복은 CWA가 인체 내에 침투하지 못하도록 하는 막을 코팅하여 외부 물질로부터의 접촉을 완전히 차단하는 형태의 보호복과 다공성 물질을 의류용 섬유와 함께 사용하여 CWA를 흡착하여 보호하는 형태의 보호복으로 구분된다⁴⁻⁷⁾. 차단형 보호복은 외부로부터 모든 물질을 차단하기 때문에 높은 보호 성능을 가지지만 상대적으로 무게가 무겁고 열적 불편함을

을 초래하는 단점을 가지고 있다. 반면에 흡착형 보호복은 무게가 가볍고, 투과성이 우수하여 차단형 보호복과 같은 열적 불편함은 없지만 흡착제의 흡착 용량이 제한적이므로 사용 시간에 한계가 있다⁴⁻⁷⁾. 최근에는 이와 같은 기존 보호복의 단점을 해결하고자 CWA를 분해할 수 있는 기능성을 보호복 소재에 부여하는 연구가 진행되고 있다⁸⁻¹¹⁾.

CWA는 인체에 미치는 생리적 작용에 따라 신경 작용제(nerve agent), 질식 작용제(choking agent), 혈액 작용제(blood agent), 수포 작용제(bilster agent) 등으로 구분되며¹²⁾, 주로 신경 작용제에 대한 보호복 연구가 진행되고 있다. 이러한 신경 작용제 중에서도 인계 신경 작용제(orgaonphosphorus nerve agent)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데⁸⁻¹¹⁾, 인계 신경 작용제는 인(phosphorus)과 불소(fluorine), 황(sulfur) 등과 결합되어있는 극성 유기화합물로 치환기의 종류에 따라 G

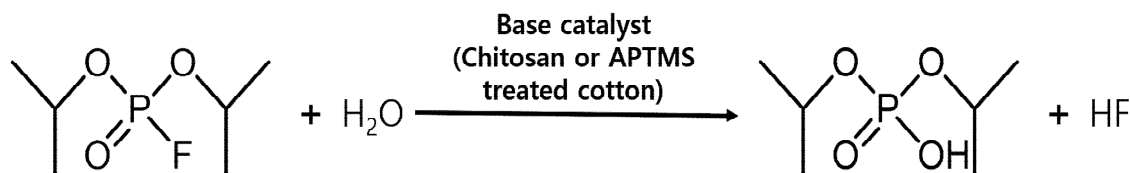


Figure 1. Reaction scheme of catalytic hydrolysis of DFP to DHP via chitosan or APTMS treated cotton.

A, GB, GD, GF 등의 G 타입과 VX, VE, VG 등의 V 타입으로 구분된다^{13,14}.

인계 신경 작용제가 인체 내에 흡입되면 극성 작용기인 P-X (P : 인 X : 불소, 황)가 아세틸콜린(acetylcholine)을 분해하는 효소인 아세틸콜린에스테레이스(acetylcholinesterase)와 결합하여 아세틸콜린의 분해를 억제하게 되며, 분해되지 않은 아세틸콜린이 누적되면서 치명적인 독성을 발현한다¹⁵. 인계 신경 작용제의 P-X기는 물에 의해 수일 또는 수주에 걸쳐서 서서히 가수분해가 일어나 P-OH로 전환되며 차츰 그 독성이 감소되기 때문에 P-X기의 가수분해를 촉진 시킬 수 있는 다양한 촉매 연구가 진행되고 있다. 이러한 가수분해 연구에서는 실제 인계 신경 작용제를 사용하는 것이 바람직하겠으나 인체에 매우 치명적인 독성 물질이기 때문에 모사체인 DFP(diisopropylfluorophosphate)를 사용하여 P-F기가 가수분해 되어 생성되는 DHP(diisopropylhydrogenphosphate)의 양에 따라 DFP의 분해율을 계산하고 이를 제독 특성의 평가지표로 이용하는 연구를 진행하고 있다⁸⁻¹¹.

Ying 등의 연구에 따르면 염기성 촉매 작용기인 구아니딘기(guanidine group)를 포함한 고분자를 합성하여 나일론과 1:1의 중량비로 복합 전기 방사하였을 때, 제조된 복합 전기 방사 섬유는 32°C의 온도에서 2시간 동안 DFP를 100% 가수분해 하였다⁸. Lee 등의 연구에 따르면 ethylenediamine, diethylene triamine, triethylenetetramine과 같은 다양한 종류의 아민을 PAN(polyacrylonitrile) 전기방사 섬유에 CVD(Chemical Vapor Deposition) 법으로 적용하였고, 아민이 처리된 PAN 섬유는 DFP에 대해 32°C의 온도에서 2시간 동안 약 10%~37% 분해율을 보였다⁹. López-Maya 등의 연구에 따르면 MOF(Metal organic framework)인 UiO-66와 UiO-66@LiO⁺Bu를 silk 섬유에 적용하였고, silk/UiO-66의 경우 상온에서 500분간 DFP가 약 35% 분해되었으며 silk/UiO-66@LiO⁺Bu는 약 80% 분해된 것으로 보고되었다¹⁰. 이처럼 MOF나 염기성 촉매 작용기를 섬유에 적용함에 따라서 DFP의 가수분해가 촉진되는 것을 알 수 있으나 이를 섬유에 적용하기 위해서는 복잡한 공정이 요구되고 있다.

최근에는 기존의 복잡한 공정 대신에 가장 일반적인 섬유 처리 공정 중의 하나인 pad-dry-cure법을 이용하여 키토산을 면섬유에 처리하고 그 제독 특성을 DFP 분해율로 분석한 연구가 보고되었다¹¹.

키토산은 생체친화적인 고분자 물질로 분자 내에 존재하는 다수의 아민기가 염기성 촉매로 작용하여 인계 신경 작용제 모사체의 가수분해를 촉진 시킬 수 있는 것으로 나타났다¹¹. 또한

섬유 표면처리 시 실란커플링제로 많이 사용되는 3-aminopropyltrimethoxysilane(APTMS)을 면섬유에 처리하여 섬유 표면에 아민기를 도입하고 이를 염기성 촉매 작용기로 활용하여 인계 신경 작용제의 가수분해를 촉진할 수 있음을 확인한 연구도 보고된 바 있다¹⁶.

두 가지 연구 모두 기존에 사용되는 일반적인 아민기를 포함하는 화합물을 섬유 가공 방법 중 가장 간단하고 일반적인 pad-dry-cure법으로 면섬유에 처리하면 DFP의 가수분해가 촉진되고 이에 따라 제독 특성이 나타나는 것을 보고하고는 있으나 두 방법 중 어느 것이 더 우수한 제독 특성을 나타내는지 는 알려지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 기존에 보고된 키토산 또는 APTMS를 처리하여 면섬유 표면에 아민기를 도입하고 두 가지 서로 다른 방법으로 아민기가 도입된 면섬유가 Figure 1과 같은 DFP 가수분해반응의 속도에 미치는 영향을 반응 시간에 따른 분해율을 비교하여 보다 효율적인 실공정에 적용 가능한 CWA 보호 복용 섬유 소재 제조방법에 대한 기초 자료로 삼고자 한다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 연구에서는 키토산(MW: 50,000~190,000Da, Sigma-Aldrich, USA), acetic acid(Daejung chem., Korea), potassium bicarbonate(DUKSAN, Korea), 3-aminopropyltrimethoxysilane(APTMS, Sigma-Aldrich, USA), hydrochloric acid (35%~37%, DUKSAN, Korea)를 면직물의 염기성 촉매 작용기 처리에 사용하였으며 군사용 화학 작용제 모사체로 diisopropylfluorophosphate(DFP, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. 사용된 면직물의 자세한 스펙은 Table 1에 나타내었다.

2.2 면직물의 키토산 또는 APTMS 처리

면직물의 표면에 아민기를 도입하기 위하여 1wt% 키토산 용액과 1wt% APTMS 용액을 제조하였다. 키토산 용액은 키토산을 용해시키기 위해 1% acetic acid를 만들고 1wt% 키토산을 첨가하여 제조하였으며 APTMS 용액은 APTMS의 가수분해를 위해 pH 3-4의 hydrochloric acid 수용액을 만든 후 1wt% APTMS를 첨가 후 12시간 동안 교반하여 가수분해 및 중합을 진행하여 제조하였다. 각 제조된 키토산과 APTMS 용액에

Table 1. Specifications of the cotton fabric used in this study

Fabric count		Density (2.54 cm)		Fabric twist		Weight (g/m ²)	Yarn thickness (mm)
Warp	Weft	Warp	Weft	Warp	Weft		
41.4's	42.4's	148	74	892.2	863.0	125.8	0.22

9cm x 9cm 크기의 면직물을 12시간 동안 침지 후 100%의 Wet Pick UP%를 가지도록 패딩하였다. 패딩된 면 직물을 90°C에서 30분간 건조 후 140°C에서 3분 동안 고착하여 키토산 및 APTMS가 처리된 면직물을 제조하였다.

키토산 및 APTMS 처리 면직물은 모두 처리 과정 중 산성 용액을 사용하였기 때문에 NH₂가 NH₃⁺의 형태로 양성자화 (protonation)되어 DFP의 가수분해 염기성 촉매 작용을 할 수가 없으므로 5% potassium bicarbonate 수용액으로 3회 수세하여 탈양성자화(deprotonation) 후 90°C에서 2시간 동안 건조하였다.

2.3 아민계 화합물이 처리된 면직물의 DFP 분해 실험

미처리, 키토산 처리 및 APTMS 처리 면직물(1cm x 1cm)를 10mL 바이알에 넣은 뒤 샘플 위에 0.5μL의 DFP와 25μL의 증류수를 적하하고 32°C의 온도에서 DFP의 가수분해 반응을 진행하였다. 가수분해 반응 후 800μL의 증류수를 첨가하여 미분해 DFP와 DFP 분해로 생성된 DHP의 혼합물을 추출하였다.

2.4 아민계 화합물이 처리된 면직물의 특성 분석

미처리, 키토산 처리 및 APTMS 처리 면직물의 표면 모폴로지는 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy, Hitachi, SU8220, Japan)을 이용하여 분석하였으며 면직물의 작용기 변화를 FT-IR(Thermo Scientific, iS-5, USA)를 사용하여 분석하였다.

2.5 군사용 화학 작용제 모사체의 분해율 분석

군사용 화학 작용제 모사체의 분해율은 DFP의 가수분해 반응 후 증류수를 이용하여 추출한 용액을 FID(Flame Ionization Detector)와 Elite-1(dimethyl polysiloxane, 30m, 0.25mm I.D., 0.25μm, PerkinElmer, USA)컬럼이 장착된 Gas chromatography(GC, Shimadzu, GC-2300, Japan)를 사용하여 분석하였다. 분석에 사용된 모든 샘플은 신뢰성 높은 정량 분석을 위하여 자동시료주입기(Autosampler, Shimadzu, AOC-20, Japan)를 통하여 주입하였다. 또한 ³¹P-NMR(Bruker, AVANCE III 500)을 사용하여 DFP의 분해율을 분석하였고, ³¹P-NMR 분석에 사용된 샘플은 DFP의 분해 반응 후 생성된 DHP 및 미분해 DFP를 증류수 대신 D₂O(99.9%, Sigma-Aldrich, USA)로 추출하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미처리 및 키토산, APTMS 처리에 따른 면직물의 화학 작용기 분석

키토산 및 APTMS 처리에 따라 나타나는 면직물의 화학 작용기 변화를 관찰하기 위하여 미처리, 키토산 처리 및 APTMS 처리 면직물의 화학 작용기를 FT-IR로 분석하고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

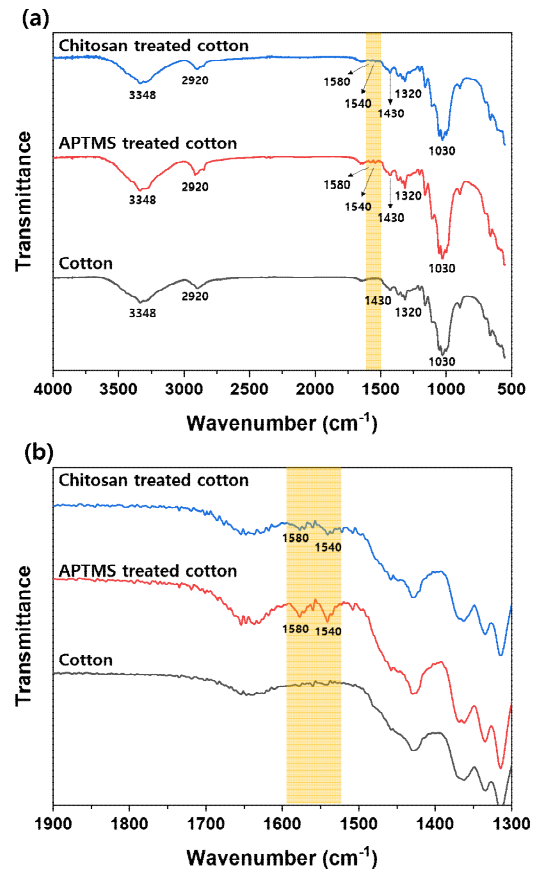


Figure 2. FT-IR spectra of untreated, chitosan treated, and APTMS treated cotton fabrics; (a) FT-IR spectra in the range of 4000 cm⁻¹ to 500 cm⁻¹, (b) expansion of the FT-IR spectra in the range of 1900 cm⁻¹ to 1300 cm⁻¹.

3348 cm^{-1} 에서 NH와 OH의 스트레칭 및 수소결합에 의한 넓은 밴드가 나타났고, 2920 cm^{-1} 와 1430 cm^{-1} 에서 각각 C-H 스트레칭 피크와 벤딩 피크가 나타났다. 또한 1320 cm^{-1} 와 1030 cm^{-1} 에서 각각 C-O 벤딩 피크와 스트레칭 피크가 나타났으며, 위의 피크는 모두 면섬유에 의해 나타나는 피크로 확인되었다¹⁷⁾. 키토산 및 APTMS가 처리된 면섬유의 FT-IR 스펙트럼을 미처리 면섬유와 비교하였을 때, 미처리 면직물에서는 나타나지 않은 NH_2 벤딩 피크가 1580 cm^{-1} 과 1540 cm^{-1} 에서 나타났다. NH_2 벤딩 피크는 키토산 및 APTMS의 아민기에서 기인한 것으로 이는 면직물 처리 후 potassium bicarbonate를 이용한 수세 후에도 면섬유 표면에 키토산 및 APTMS가 남아있음을 의미하는 것으로 키토산 및 APTMS가 성공적으로 처리되어 면직물 표면에 아민기가 도입되었음을 확인하였다.

3.2 키토산 및 APTMS 처리에 따른 면직물 표면의 모폴로지 변화

키토산 및 APTMS 처리에 따라 나타나는 면직물 표면의 모폴로지 변화를 조사하기 위하여 미처리, 키토산 처리, APTMS

처리 면직물에 대하여 SEM 분석을 실시하였고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 미처리 면직물은 상대적으로 매끈한 표면을 가지는 반면에 키토산 및 APTMS 처리 면직물은 필라멘트 사이의 빈 공간이 채워졌으며, 키토산 및 APTMS가 섬유를 코팅하고 있는 형태의 표면이 관찰되었다.

따라서 키토산과 APTMS 모두 입자 형태로 면직물 표면에 도입되는 것이 아닌 평면층의 형태로 코팅층을 형성하면서 도입되는 것으로 확인되었다.

3.3 키토산 및 APTMS 처리에 따른 면직물의 제독 특성

키토산 및 APTMS 처리가 면직물의 DFP의 분해율에 미치는 영향을 확인하기 위하여 미처리, 키토산 및 APTMS 처리 면직물에 32°C에서 가수분해 반응을 진행하고 GC 분석을 통하여 DFP의 분해율을 확인하였다. DFP의 가수분해 반응 생성물인 DHP는 휘발성이 낮아 끓는점이 본 연구에서 사용된 컬럼의 정지상의 분해온도보다 높아 GC 크로마토그램에서 피크가 확인되지 않았으며¹⁸⁾, 선행 연구에서 GC 크로마토그램 상의 DFP

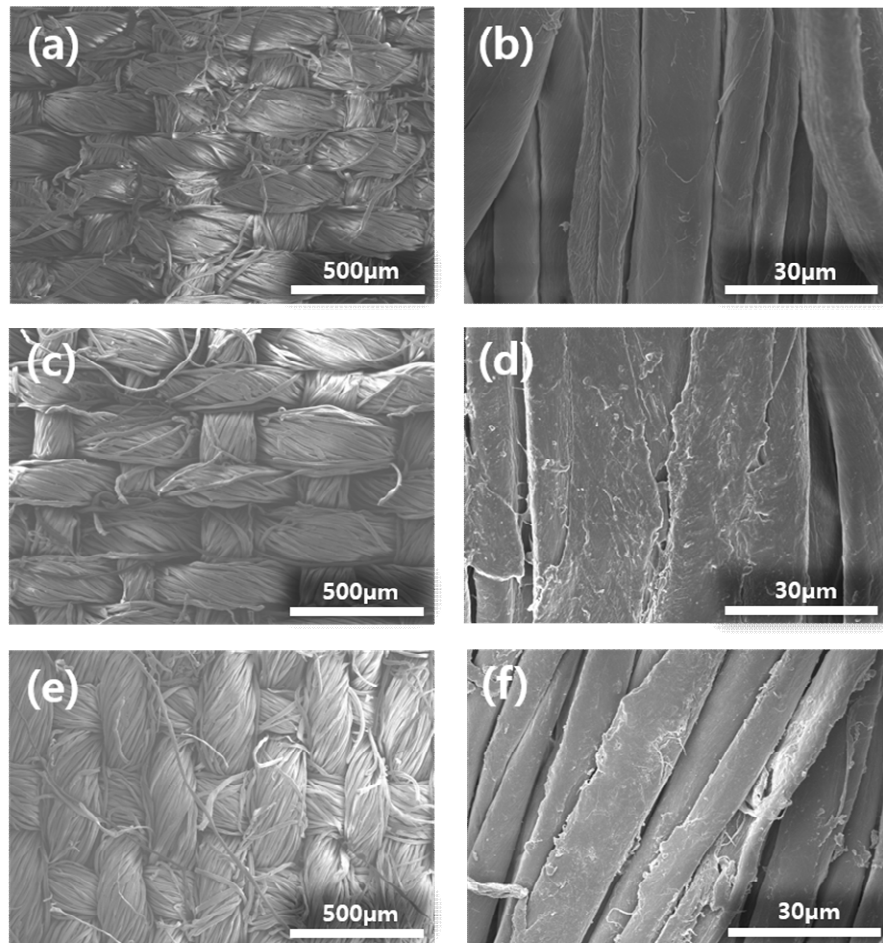


Figure 3. SEM images of untreated, chitosan treated, and APTMS treated cotton fabrics under different manifications; (a, b) untreated cotton fabric, (c, d) chitosan treated cotton fabric, (e, f) APTMS treated cotton fabric.

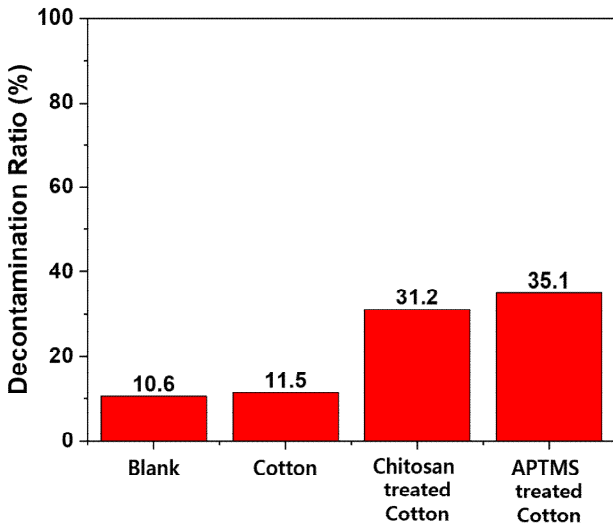


Figure 4. DFP decontamination ratios of the untreated, chitosan treated, and APTMS treated cotton fabrics in 2h at 32°C.

면적만으로 DFP의 분해율을 계산하는 정량 분석에 대한 신뢰성을 확인하여 DFP의 피크 면적 변화로 DFP 분해율을 분석하였다¹¹⁾.

Figure 4에는 GC를 통하여 분석한 미처리, 키토산 및 APTMS 처리 면직물의 2시간 후 DFP 분해율을 계산한 결과를 나타내었다. 미처리 면직물의 DFP 분해율은 약 11.5%로 면직물이 첨가되지 않은 Blank의 분해율인 10.6%와 비교했을 때 거의 비슷한 분해율을 가져 미처리 면직물은 DFP의 가수분해에 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다. 또한 키토산 및 APTMS 처리 면직물의 DFP 분해율은 각각 31.2%와 35.1%로 유사한 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 면직물에 키토산 또는 APTMS를 처리함에 따라서 면직물 표면에 아민기가 도입되고, 면직물 표면의 아민기에 의해 물의 OH⁻ 이온이 증가하여 DFP의 가수분해가 촉진되어 나타나는 것으로 판단된다.

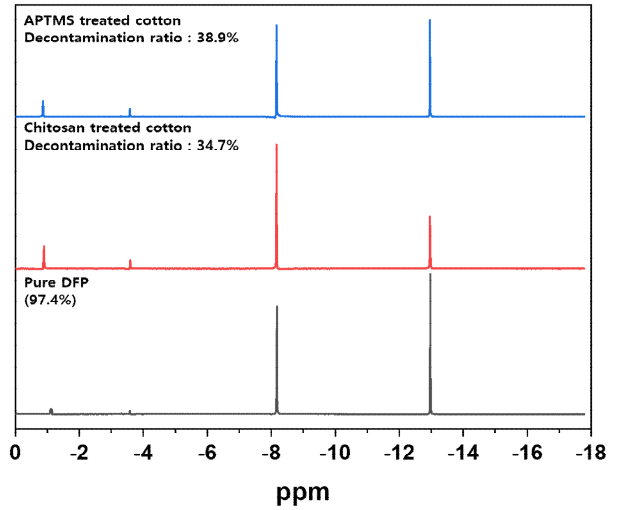


Figure 5. ³¹P-NMR spectra of pure DFP and the extracted DFP and DHP solutions from the chitosan or APTMS treated cotton fabrics after the decontamination experiments.

Figure 5에는 ³¹P-NMR을 사용하여 키토산 및 APTMS 처리 면직물의 2시간 후 DFP 분해율을 분석한 결과를 나타내었다. 순수한 DFP의 ³¹P-NMR 스펙트럼에서는 약 -8.0ppm과 -13.0 ppm에서 DFP의 P-F 결합으로 인해 나타난 피크가 확인되었다. 키토산 및 APTMS 처리 면직물을 사용하여 2시간 동안 가수분해 반응 후 추출된 용액의 ³¹P-NMR 스펙트럼에서는 약 -1.1ppm에서 DHP의 P-OH 결합으로 인해 나타난 새로운 피크가 확인되었다¹⁹⁾. 약 -8.0ppm과 -13.0ppm의 DFP를 나타내는 피크 면적과 약 -1.1ppm의 DHP를 나타내는 피크의 면적 비로부터 DFP의 분해율을 계산하였을 때, 키토산 처리 면직물의 DFP 분해율은 약 34.7%, APTMS 처리 면직물의 DFP 분해율은 38.9%로 GC 분석을 통해 계산한 DFP의 분해율과 유사한 것을 확인하였다.

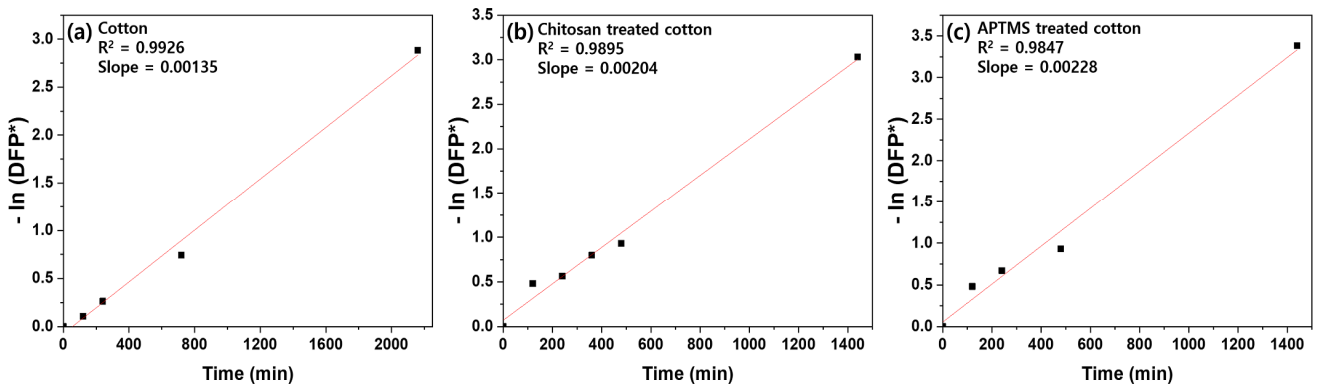


Figure 6. Kinetic plots of the hydrolysis reaction of DFP with the untreated, chitosan treated, and APTMS treated cotton fabrics; (a) untreated cotton fabric, (b) chitosan treated cotton fabric, (c) APTMS treated cotton fabric; DFP* is (100 - decontamination ratio of DFP)/100.

미처리, 키토산 처리, APTMS 처리 면직물에 대해 DFP 가수분해 시간을 달리하여 DFP 분해 실험을 진행하고 GC분석으로 확인한 결과를 $-\ln[(100-\text{DFP 분해율})/100]$ 과 시간의 그래프로 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6에 나타난 그래프의 기울기로 알 수 있는 반응 속도 상수 k 는 미처리 면직물이 $1.35 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ 로 확인되었으며, 키토산 처리 면직물은 $2.04 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, APTMS 처리 면직물은 $2.28 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ 로 미처리 면직물에 비하여 속도 상수가 증가함을 확인하였다^{20,21}. 또한 속도 상수로부터 아래 식(1)을 이용하여 DFP의 반감기($t_{1/2}$)를 계산한 결과 미처리 면직물의 반감기는 513min, 키토산 처리 면직물의 반감기는 340min, APTMS 처리 면직물의 반감기는 304min로 확인되었다.

따라서 미처리 면직물의 반감기 대비 키토산 처리 면직물은 34%, APTMS 처리 면직물은 41% 감소된 반감기를 가지는 것을 알 수 있다. 또한 키토산 처리 면직물보다 APTMS 처리 면직물의 반감기가 10% 정도 감소하여 APTMS 처리가 키토산 처리보다 우수한 제독 특성을 나타내는 것으로 판단되었다.

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (1)$$

where,

k : Kinetic constant

4. 결 론

본 연구에서는 현재까지 보고된 가장 간단하고 효율적인 제독 특성 부여 방법인 면직물의 pad-dry-cure법을 이용한 키토산 처리와 APTMS 처리에 의한 제독 성능을 비교하였다.

키토산 처리 및 APTMS 처리 면직물의 32°C에서 2시간 동안 DFP의 가수분해 반응을 진행하고 분석한 DFP의 분해율은 각각 31.2%와 35.1%로 키토산 처리와 APTMS의 처리가 유사한 제독 특성을 나타내는 것으로 확인되었다.

그러나 DFP의 가수분해 시간을 달리하여 가수분해 반응 속도 상수를 분석한 결과 미처리 면직물은 $1.35 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 키토산 처리 면직물은 $2.04 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, APTMS 처리 면직물은 $2.28 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ 나타났고, 가수분해 반응 속도 상수로부터 DFP의 반감기를 계산한 결과 미처리 면직물의 반감기는 513min, 키토산 처리 면직물의 반감기는 340min, APTMS 처리 면직물의 반감기는 304min으로 APTMS 처리 시 키토산 처리 시보다 더 높은 제독 성능을 나타내는 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2018R1D1A1B07044885).

References

1. K. Ganesan, S. K. Raza, and R. Vijayaraghavan, Chemical Warfare Agents, *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, **2**(3), 166(2010).
2. H. Thiemann, F. Worek, and K. Kehe, Limitations and Challenges in Treatment of Acute Chemical Warfare Agent Poisoning, *Chemico-biological Interactions*, **206**(3), 435(2013).
3. T. L. Endrusick, J. A. Gonzalez, and R. R. Gonzalez, Improved Comfort of US Military Chemical and Biological Protective Clothing, *Environmental Ergonomics*, **2005**(3), 369(2005).
4. M. Boopathi, B. Singh, and R. Vijayaraghavan, A Review on NBC Body Protective Clothing, *The Open Textile Journal*, **1**(1), 1(2008).
5. M. A. R. Bhuiyan, L. Wang, A. Shaid, R. A. Shanks, and J. Ding, Advances and Applications of Chemical Protective Clothing System, *Journal of Industrial Textiles*, **49**(1), 97 (2019).
6. H. L. Schreuder-Gibson, Q. Truong, J. E. Walker, J. R. Owens, J. D. Wander, and W. E. Jones, Chemical and Biological Protection and Detection in Fabrics for Protective Clothing, *MRS Bulletin*, **28**(8), 574(2003).
7. N. K. Tripathi, V. V. Singh, M. Sathe, V. B. Thakare, and B. Singh, Activated Carbon Fabric: An Adsorbent Material for Chemical Protective Clothing, *Defence Science Journal*, **68**(1), 83(2018).
8. W. B. Ying, S. Kim, M. W. Lee, N. Y. Go, H. Jung, S. G. Ryu, B. Lee, and K. J. Lee, Toward a Detoxification Fabric Against Nerve Gas Agents: Guanidine-functionalized Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline]/Nylon-6,6 Nanofibers, *RSC Advances*, **25**(7), 15246(2017).
9. J. Lee, E. Seo, M. Yoo, S. Kim, J. Choi, H. Jung, H. W. Lee, H. M. Lee, H. Y. Kim, and B. Lee, Preparation of Non-woven Nanofiber Webs for Detoxification of Nerve Gases, *Polymer*, **2019**(179), 121664(2019).
10. E. López-Maya, C. Montoro, L. M. Rodríguez-Albelo, S. D. A. Cervantes, A. A. Lozano-Pérez, J. L. Cenis, E. Barea, and J. A. Navarro, Textile/Metal-Organic-Framework Composites as Self-Detoxifying Filters for Chemical-Warfare Agents, *Angewandte Chemie International Edition*, **54**(23), 6790(2015).
11. W. Kwon, M. W. Han, and E. K. Jung, Chemical Warfare Agent Simulant Decontamination of Chitosan Treated Cotton Fabric, *Textile Coloration and Finishing*, **32**(1), 51(2020).
12. S. Chauhan, R. D. Cruz, S. Faruqi, K. K. Singh, S. Varma, M. Singh, and V. Karthik, Chemical Warfare Agents, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **26**(2), 113(2008).

13. S. S. Talmage, A. P. Waston, V. Hauschild, N. B. Munro, and J. King, Chemical Warfare Agent Degradation and Decontamination, *Current Organic Chemistry*, **11**(3), 285(2007).
14. Y. C. Yang, Chemical Detoxification of Nerve Agent VX, *Accounts of Chemical Research*, **32**(2), 109(1999).
15. R. T. Delfino, T. S. Ribeiro, and J. D. Figueroa-Villar, Organophosphorus Compounds as Chemical Warfare Agents: a Review, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **20**(3), 407(2009).
16. C. Kim, W. Kwon, and E. Jeong, Detoxification Properties of Surface Aminated Cotton Fabric, *Textile Coloration and Finishing*, **32**(2), 73(2020).
17. C. Chung, M. Lee, and E. K. Choe, Characterization of Cotton Fabric Scouring by FT-IR ATR Spectroscopy, *Carbohydrate Polymers*, **58**(4), 417(2004).
18. Y. K. Kim, H. S. Yoo, M. C. Kim, H. C. Hwang, and S. G. Ryu, Decontamination of Chemical Warfare Agent Simulants using Vapor-phase Hydrogen Peroxide, *Korean Chemical Engineering Research*, **52**(3), 360(2014).
19. D. R. Heiss, D. W. Zehnder, D. A. Jett, G. E. Platoff, D. T. Yeung, and B. N. Brewer, Synthesis and Storage Stability of Diisopropylfluorophosphate, *Journal of Chemistry*, **2016**(1), 5(2016).
20. S. Y. Moon, E. Proussaloglou, G. W. Peterson, J. B. DeCoste, M. G. Hall, A. J. Howarth, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Detoxification of Chemical Warfare Agents Using a Zr6-Based Metal-Organic Framework/Polymer Mixture, *Chemistry-A European Journal*, **22**(42), 14864(2016).
21. S. Y. Moon, G. W. Wagner, J. E. Mondloch, G. W. Peterson, J. B. DeCoste, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Effective, Facile, and Selective Hydrolysis of the Chemical Warfare Agent VX using Zr6-based Metal-organic Frameworks, *Inorganic Chemistry*, **54**(22), 10829(2015).

Authors

권 응 경북대학교 섬유시스템공학과 박사과정 학생
김창규 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생
정의경 경북대학교 섬유시스템공학과 교수