

〈研究論文(學術)〉

소취 섬유의 제조에 관한 연구 (II) - 금속 프탈로시아닌을 이용한 소취 섬유의 제조 -

¹박수민 · 오선화

부산대학교 섬유공학과
(2001. 9. 24. 접수/2001. 11. 21. 채택)

Study for the Preparation of Deodorizing Fiber (II) - Preparations of Deodorizing Fibers using Metal-Phthalocyanines -

¹Soo Min Park and Sun Wha Oh

Dept. of Textile Engineering, Pusan National University
(Received September 24, 2001/Accepted November 21, 2001)

Abstract—The preparations of deodorizing fibers using metal-phthalocyanines have been investigated. The five metal-phthalocyanine derivatives(M-taPc, M=Fe, Co, Ni, Zn, Cu) were prepared in modest to good yields. The metal-phthalocyanine derivative as a deodorant material was introduced to fibers by a dyeing method. The deodorant activity(D.A.) of these deodorizing fibers was measured by chromogenic gas detector tubes. In comparison with untreated fiber, these deodorizing fibers was remarkably effective against NH₃ and CH₃SH. More than 99% of ammonia can be removed within 20 min. The D.A.(%) of fiber adsorbed M-taPc was more than 80% after 90min.

Keywords : deodorizing fibers, metal-phthalocyanine, deodorant activity

1. 서 론

최근의 생활 환경에서 쾌적함에 관한 요구가 증가하고 있으며 건강과 위생에 관한 관심도 높아지고 있다. 사람들은 냄새에 민감해져 방향섬유¹⁾의 사용이 생활을 더욱 즐겁게 만들고 있다.

다른 한편으로 많은 냄새가 우리 신체 주위에 있고, 적지 않은 냄새가 생활 악취로서 침실냄새, 옷에 붙어있는 땀 냄새, 부엌, 화장실 냄새, 밀폐된 공간에서의 담배냄새 등은 안락한 생활을 방해한다. 특히 생활 악취는 부적절한 환기로 인한 생

활공간의 높은 공기 밀도로 인해 일어나는 경우가 많다. 사회가 고령화됨에 따라 병상에 누워있는 사람과 집에서 치료를 받는 사람의 수가 증가해 냄새에 대한 대응책이 더욱 필요하게 된 것이다.

침대나 옷에서의 생활 악취는 미생물의 배설물이 침착되어 휘발하면서 생성되며 항박테리아성 & 방취섬유로 이러한 악취를 만들어내는 미생물의 증식을 조절할 수 있다.

소취 섬유는 소취제(deodorant)를 사용하여 물리적 화학적인 메카니즘^{2,3)}으로 악취를 제거하며 응용면과 목적에서는 항박테리아성 & 방취섬유가 비슷한 점이 있지만 소취 섬유가 더욱 효과적이며, 담배냄새, 화장실 냄새, 정화조 쓰레기 처리

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2412; Fax. : +82-51-512-8175; E-mail : soominpark@hyowon.pusan.ac.kr

가축, 화학공장에서의 환경악취에 사용되어진다. 최근의 문헌에서 과산화수소(H₂O₂)의 분해 반응에 Fe(III)-3,4,3',4',3'',4'',3''',4''',4''''-옥타카르복시프탈로시아닌(octacarboxyphthalocyanine, Fe(III)-oaPc)을 촉매로 이용한 연구 결과가 보고되어져 있다⁴⁻⁵⁾.

카르복시기를 여덟 개 가지고 물에 녹을 수 있는 철(III)-프탈로시아닌을 합성하여 수용액에서 과산화수소의 분해 반응에서 촉매로 사용하여 반응 속도 및 메카니즘의 연구가 수행되었다. 금속 착물 존재하에 이 반응의 속도는 pH 5.5-10.5 범위에서 Warburg respirometer를 이용하여 과산화수소의 분해 생성물인 산소(O₂)의 증가하는 농도로 결정하였다. 연구 결과 분해 반응의 속도는 금속-프탈로시아닌의 중심 금속의 종류에 따라 다르게 나타나는데 Fe(III)-와 Co(II)-프탈로시아닌의 사용했을 경우 분해 반응이 진행되었으나 Ni(II), Cu(II)를 중심 금속으로 사용했을 경우 전혀 분해 반응이 진행되지 않았다. Fe(III)-oaPc를 이용한 분해 반응의 초기 속도는 Co(II)-oaPc의 경우보다 30배 빠름이 관찰되었다. 따라서 Fe(III)-oaPc을 촉매로 이용한 과산화수소의 분해 반응에서는 Co(II), Ni(II), Cu(II) 등 다른 금속 프탈로시아닌이나 [Fe(III)-(bipy)]X₃과 같은 철 착 화합물보다 매우 효율적인 촉매임이 관찰되었다. Fe(III)-oaPc의 구조는 Fig. 1에서 보여준다.

Fe(III)-프탈로시아닌 유도체가 과산화수소의

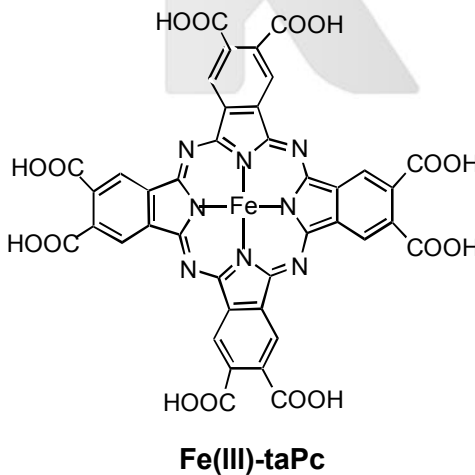


Fig. 1. Fe(III)-3,4,3',4',3'',4'',3''',4''',4''''-octacarboxyphthalocyanine (Fe(III)-oaPc).

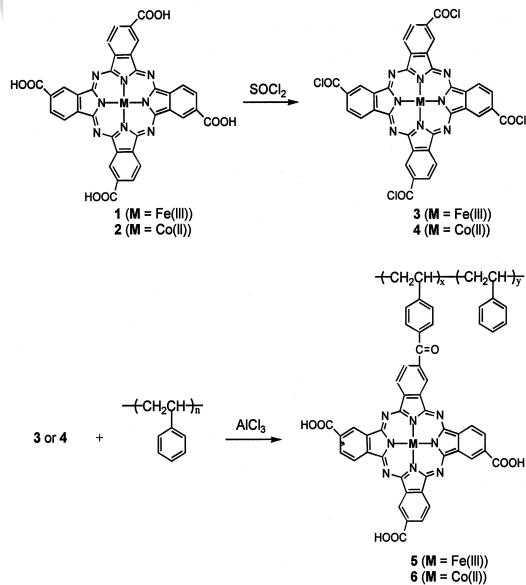
분해 반응에서 매우 효율적인 균일 촉매로 이용되었으나 촉매는 반응이 진행되는 동안 매우 불안정하고 분해되어진다. 이 결점을 보완하기 위해서 균일 촉매에 고분자 지지체를 도입하는 방법이 고안되어졌다⁶⁾.

Scheme 1에 요약하였듯이 합성한 폴리스티렌이 결합된 Fe(III)-와 Co(II)-프탈로시아닌 유도체(5-6)를 촉매로 이용한 과산화수소의 분해 반응에서 촉매로서의 안정성 및 활성의 연구 결과가 알려져 있다⁷⁻⁹⁾.

폴리스티렌이 결합된 프탈로시아닌 유도체를 촉매로 한 과산화수소의 분해 반응 속도는 앞에서 기술한 것과 동일한 방법으로 측정되었으며 동일한 실험 조건에서 계산된 활성화 에너지 값은 촉매가 Fe(III)-taPc(1)일 때보다 폴리스티렌이 결합된 Fe(III)-taPc(5)일 경우 1/3배로 감소함이 관찰되었다. 중심 금속으로 Co(II)를 사용했을 경우도 마찬가지로 Co(II)-taPc(2)보다 폴리스티렌이 결합된 Co(II)-taPc(6)이 촉매일 경우 활성화 에너지가 약 1/2배로 감소함을 알 수 있었다.

그러므로 고분자 촉매(5-6)도 아주 효율적인 촉매로서 역할을 하며 칼럼에서 연속적으로 흐르는 실험에서 촉매의 활성도를 비교한 결과 금속 프탈로시아닌(1-2)보다 폴리스티렌이 결합된 촉매가 훨씬 안정함이 관찰되었다.

Scheme 1



앞서 기술한 금속 프탈로시아닌의 연구 결과를 토대로 산화-환원 반응을 이용한 소취 메커니즘에 따라 약취 물질을 환원제로 이용하고 금속 프탈로시아닌을 촉매로서 즉 산화제로 선택하여 약취 가스가 산화되어짐에 따라 소취 작용을 할 것이라 기대하여 본 연구를 수행하였다.

산화-환원성 소취제인 금속 프탈로시아닌 유도체를 합성하여 염색 방법으로 섬유에 도입하여 소취 기능성 섬유의 제조 방법을 개발하였다. 얻어진 소취 섬유는 대표적 약취 기체인 암모니아와 메틸 메르캅탄에 대한 소취 성능을 가스 검지판으로 미처리 섬유와 소취 섬유에 있어서의 약취 기체의 농도 변화로 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

시료 직물은 모직물과 견직물을 사용하였으며 시료의 특성은 Table 1에 요약하였다.

Table 1. Characteristics of fabrics

Fabric	Weave	Density (warp × weft/5cm)	Yarn count		Weight (g/m ²)
			warp	weft	
Wool	Plain	142×136	1/52	1/68	102±5
Silk	Plain	312.4×195	21D	21D	62.3

2.1.2 시약

금속 프탈로시아닌 유도체의 합성에 1,2,4-벤젠트리카르복시산 무수물, 우레아, 암모늄 폴리베이트, FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, ZnCl₂, CuCl₂는 시판용 Aldrich 시약을 사용하였고 용매로서 니트로벤젠, 메탄올, 아세톤, 에테르, 에탄올은 1급 시약을 정제 없이 사용하였다.

약취 물질로 암모니아와 메틸 메르캅탄은 28% 암모니아수와 CH₃SH 표준용액(1μg/mL in benzene solution)을 사용하였다.

2.2 금속 프탈로시아닌 유도체의 합성

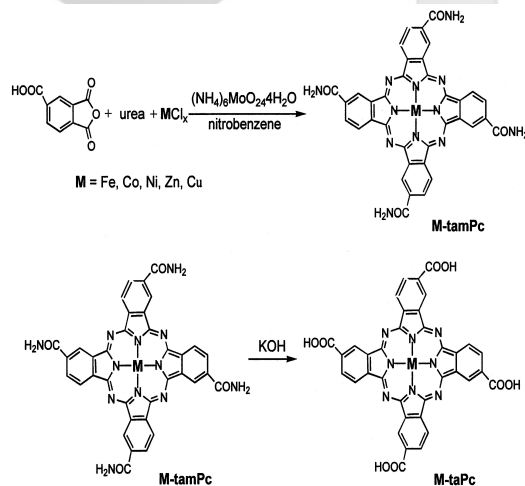
상업적으로 구입한 1,2,4-벤젠트리카르복시산 무수물(10g, 0.050mol), 우레아(30g, 0.500mol),

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-4,4',4''-테트라카르복시아미드프탈로시아닌(tetracarboxamidephthalocyanine, tamPc)을 얻었다.

20g의 금속-4,4',4'',4'''-테트라카르복시아미드프탈로시아닌(M-tamPc)과 500g의 KOH를 500 ml H₂O에 녹이고 100 °C에서 24시간 반응시켰다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 100ml H₂O 붓고 여과시켜 얻은 여과액은 6M HCl 이용하여 pH 2 까지 서서히 산성화시켜 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-4,4',4'',4'''-테트라카르복시프탈로시아닌(tetracarboxyphthalocyanine, M-taPc)⁷⁻¹¹⁾을 얻었다. 합성 과정은 Scheme 2에 요약하였다.

Scheme 2



2.3 소취 섬유 제조

합성한 금속 프탈로시아닌 유도체 (M-taPc) 각 30mg을 pH 4.0 아세트산 수용액 50ml에 넣고 40~50°C로 30분간 가열하여 용액으로 만든 후 1g의 모 혹은 견을 넣고 2시간 동안 80~90°C에서 염색기를 이용하여 흡착시켰다. 상온으로 식힌 후 증류수로 여러번 씻은 후 자연 건조 시켰다. 소취 섬유의 제조 과정은 Fig. 2에 요약하였다.

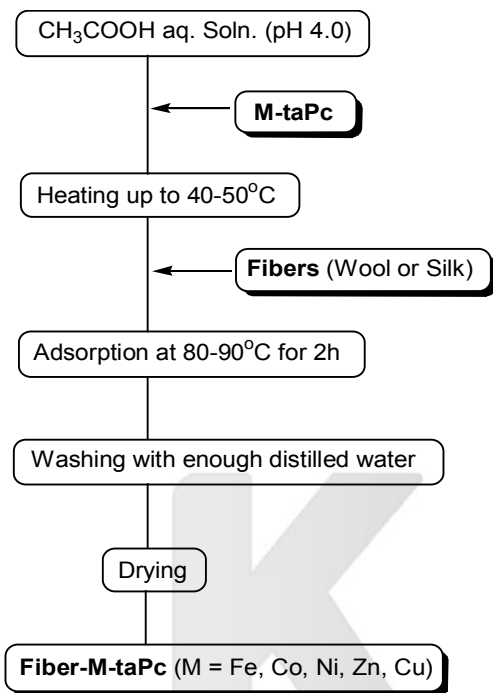


Fig. 2. Adsorption procedure of M-taPc on fiber.

2.4 소취제의 흡착량 측정

제조된 소취 섬유에 대한 각 소취제 (금속 프탈로시아닌 유도체)의 흡착량은 처리 전과 후에 완전히 건조한 섬유 무게를 측정하여 정량 분석하였다.

2.5 소취율 측정

제조한 소취성 섬유의 소취 능력을 확인하기 위하여 대표적인 악취 가스인 암모니아와 메틸 메르캅탄을 선택하여 가스 검지관을 이용하여 1g의 미처리 섬유와 제조한 소취 섬유의 시간에 따른 악취 가스 농도 변화를 측정하여 소취 성능을 관찰하였다¹²⁾. 암모니아와 메틸 메르캅탄의 농도 변화

를 가스 검지관으로 정량하여 아래식을 이용하여 소취율(Deodorant Activity, D.A.)을 결정하였다.

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

2.6 세탁 후 소취율 측정

제조한 금속 프탈로시아닌 유도체가 도입된 소취 섬유는 KSK0430 A-1법에 준하여 1회 세탁 실험 후 완전히 건조하여 앞에서와 동일한 방법으로 악취 기체인 암모니아와 메틸 메르캅탄을 선택하여 시간에 따른 농도 변화를 가스 검지관을 이용하여 정량하여 소취율을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 금속 프탈로시아닌 유도체의 구조 분석

합성한 금속 프탈로시아닌 유도체의 구조는 FT-IR Spectrometer(Bruker IFS 66, Germany)로 C=O 결합을 확인하여 Table 2에 요약하였고 Atomic Absorption Spectrometer(AA SCAN1, U.S.A.)로 Fe, Co, Ni, Zn, Cu 금속 이온을 정량 분석하여 Table 3에 나타내었다.

Table 2의 FT-IR의 자료에서 보듯이 M-tamPc의 아미드기(CONH₂)는 1660-1688 cm⁻¹에서 C=O의 신축 진동 흡수 피크를 관찰하였고 염기성 가수분해 후 얻어진 M-taPc의 카르복시기(CO₂H)는 1695-1705 cm⁻¹에서 C=O 피크를 관찰하였다. Table 3에서 금속 프탈로시아닌 유도체 (M-tamPc, M-taPc)의 몰 질량에서 금속이 차지하는 무게 백분율의 이론적 계산치 Cal.(%)의 값과 실제 원자 흡수 분광 광도계로 얻은 결과인 Found.(%) 값이 거의 일치함을 알 수 있었다

3.2 소취제의 각 소취 섬유에 대한 흡착량

제조한 소취 섬유에 소취제인 금속 프탈로시아닌 유도체의 흡착량은 처리 전과 후에 완전히 건조한 섬유 무게를 측정하여 정량 분석하였으며

Table 2. FT-IR spectral data for the carbonyl (C=O) group of Metal-Phthalocyanine (M-taPc)

C=O (cm ⁻¹)	Fe	Co	Ni	Zn	Cu
M-tamPc	1660	1665	1683	1683	1688
M-taPc	1700	1705	1695	1701	1704

Table 3. AA spectral data for the metal ion of Matal-Phthalocyanine (M-taPc)

M-tamPc	Fe	Co	Ni	Zn	Cu
Cal.(%)	7.54	7.93	7.90	8.72	8.50
Found.(%)	7.58	7.99	7.88	8.70	8.45
M-taPc	Fe	Co	Ni	Zn	Cu
Cal.(%)	7.50	7.88	7.85	8.67	8.44
Found.(%)	7.56	7.81	7.83	8.64	8.46

Fig. 3에 나타내었다 금속 프탈로시아닌 유도체 (M-taPc)가 각 섬유(모 혹은 견) 1g당 흡착된 양은 도입한 금속이 Ni > Zn > Co > Fe > Cu 순으로 감소하였다.

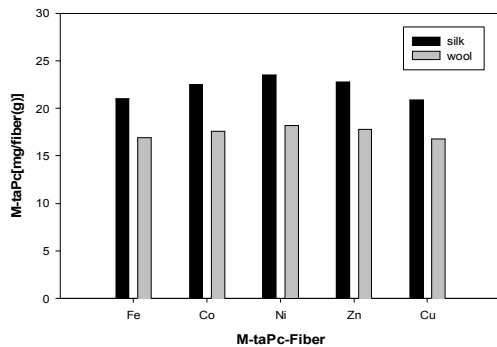


Fig. 3. The amount of adsorbed M-taPc on fiber.

3.3 소취 성능

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. 밀폐 용기에 28% 암모니아수를 떨어뜨려 건조기를 이용하여 완전히 휘발시킨 후 초기 농도(ppm)를 측정하고 각 시료를 넣고 시간에 따른 암모니아 가스 농도 변화를 측정하였다. 암모니아 가스에 대한 소취율은 Fig. 4과 Fig. 5에 요약하였다. 메틸 메르캅탄 가스에 대해서도 CH₃SH 표준용액(1 μg/mL in benzene solution)을 이용하여 암모니아와 동일한 방법으로 소취율을 측정하였고 그 결과는 Fig. 6과 Fig. 7에 요약하였다

제조된 소취성 섬유는 악취 물질인 암모니아 가스에 대해서 소취 성능을 실험한 결과 금속 프탈로시아닌 유도체가 흡착된 모와 견 모두 20분 경과 후 99~100%의 매우 우수한 소취 효과가 나타났으며 세탁 후에도 모 섬유의 경우는 20분 경과 후 73~81%, 견 섬유의 경우는 76~82%의 소취율이 관찰되었다. 암모니아 가스에 대한 기능성 섬유에 대한 소취 실험은 세탁 후 소취 속도가 다소 감소하였으나 미 처리 섬유에 비교하면 효율적인 소취 능력을 가짐을 알 수 있으며 Fig. 4와 Fig. 5에서 보듯이 다섯 가지 중심 금속 Fe, Co, Ni, Zn, Cu 모두 유사한 소취 성능을 가짐을 관찰하였다.

동일한 방법으로 대표적 악취 물질 중 메틸 메르캅탄에 대한 제조한 소취 기능성 섬유의 실험에서는 금속 프탈로시아닌 유도체가 도입된 모 섬유에서는 90분 경과 후 80~87%의 소취율이 나타났고 견 섬유에서도 78~85%의 우수한 소취율을 관찰하였다. 세탁 실험 후 메틸 메르캅탄에 대한 소취 성능 실험에서도 Fig. 6과 Fig. 7에서 기술하였듯이 모 섬유에서는 90분 경과 후 75~82%의 소취율이 나타났고 견 섬유에서는 72~81%의 소취율이 관찰되었다. 암모니아 가스에 대한 실험에서 세탁한 소취 섬유에 대한 소취 속도가 다소 감소하는 것에 비교해서 메틸 메르캅탄 가스에 대한 소취 실험에서는 세탁 후에도 효율적인 소취 성능이 지속됨을 알 수 있다. 또한 암모니아 기체에 대한 실험

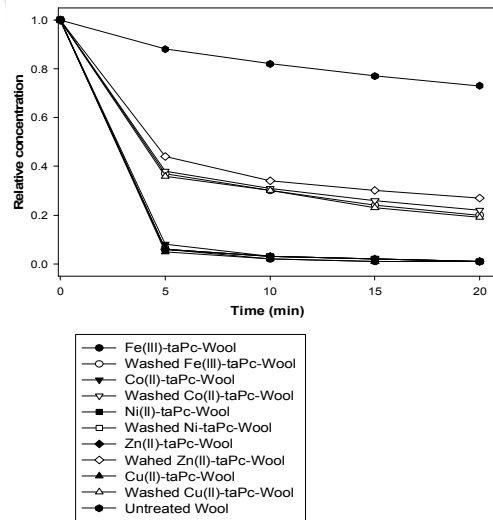


Fig. 4. Deodorizing performance of wool fabric adsorbed M-taPc against NH₃.

에서와 마찬가지로 금속 프탈로시아닌 유도체에 도입한 다섯 가지 중심 금속 Fe, Co, Ni, Zn, Cu 모두 유사한 소취 성능을 가짐을 관찰하였다.

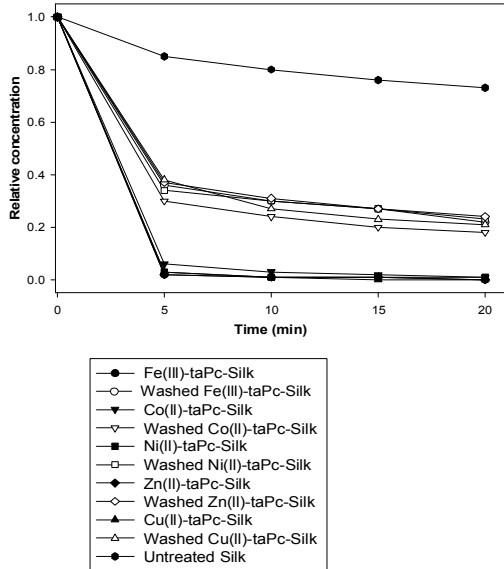


Fig. 5. Deodorizing performance of silk fabric adsorbed M-taPc against NH₃.

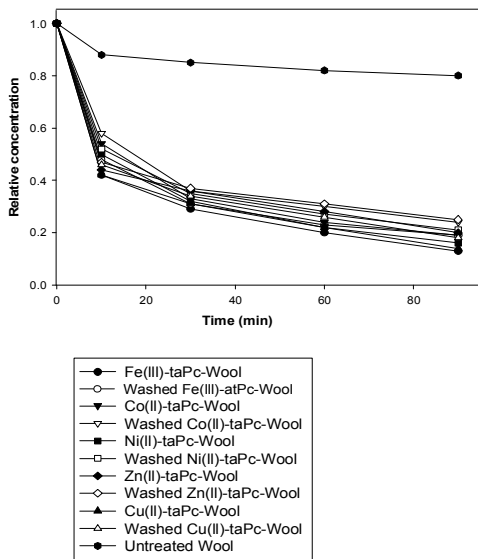


Fig. 6. Deodorizing performance of wool fabric adsorbed M-taPc against CH₃SH.

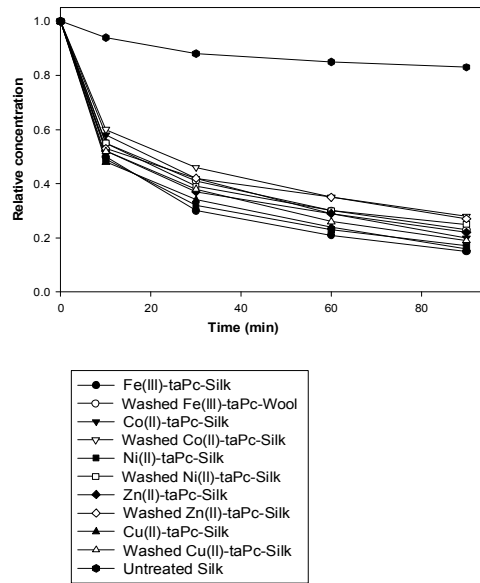


Fig. 7. Deodorizing performance of silk fabric adsorbed M-taPc against CH₃SH.

3.4 소취 메카니즘

소취 메카니즘은 살아있는 유기체에서 산화효소 반응¹⁰⁾과 유사하며 금속 프탈로시아닌 유도체는 촉매로 작용을 하고 악취 물질은 산화되어져 악취가 제거되어진다. 금속 프탈로시아닌 유도체 그 자체는 환원되어지고 공기 중 산화로 활성을 회복하여 계속하여 사용되어질 수 있다. 그 메카니즘은 아래의 Fig. 8¹²⁾에서 보여준다.

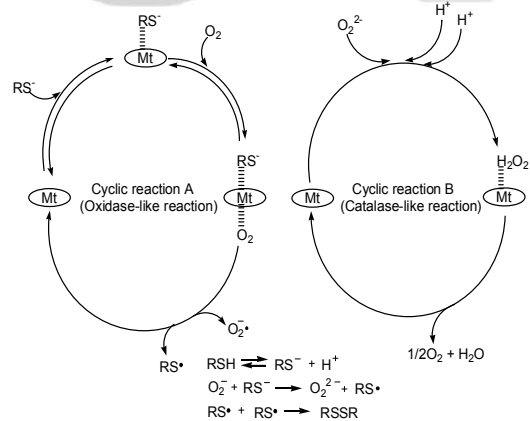


Fig. 8. Reaction mechanism of Metal-Phthalocyanine similar to that of enzyme.

제조된 소취 섬유의 소취 작용은 산화-환원 반응을 이용한 화학적 소취법으로 금속 프탈로시아닌 유도체가 환원되고 악취 물질인 암모니아와 메틸 메르캅탄이 산화되어져 악취가 제거되어진다. 따라서 도입된 중심 금속의 환원 전극 전위가 Cu > Fe > Ni > Co > Zn 순으로 감소하므로 소취 효율도 이와 일치할 것으로 예측할 수 있으나 실제 실험 결과는 다섯 가지 금속 모두 유사한 결과를 얻었다. 이는 Fig. 3의 소취제의 흡착량은 Ni > Zn > Co > Fe > Cu 순으로 감소하므로 금속 별 소취 성능의 유사함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 산화-환원성 소취 물질인 금속 프탈로시아닌 유도체(M-taPc, M = Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II))를 합성하여 염색과 같은 방법으로 섬유(모 혹은 견)에 흡착시켜 소취 섬유를 제조하였다.

제조된 금속 프탈로시아닌이 도입된 소취 섬유는 악취 물질인 암모니아에 대한 소취 실험에서 20분 경과 후 99~100%의 암모니아가 제거되는 우수한 소취율을 관찰하였고 메틸 메르캅탄에 대해서도 90분 경과 후 78~87%의 매우 효율적인 소취 효과를 관찰하였다.

본 연구에서 소취 메카니즘은 앞에서 설명한 화학적 방법 중 산화-환원 반응을 이용한 것으로 금속 프탈로시아닌 유도체가 환원되고 악취 물질인 암모니아와 메틸 메르캅탄이 산화되어져 악취가 제거되며 환원되어진 금속 프탈로시아닌 유도체가 그 자체는 공기 중 산화로 활성을 회복하여 계속 사용되어질 수 있으며 이러한 소취성 섬유는 실생활의 악취 제거의 널리 응용될 수 있으리라 기대한다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 두뇌한국21사업 핵심분야에서 지원 받아 수행한 연구임.

참고문헌

1. A. One. 香りの纖維「えすぷり・ど・ふれる」, *J. Text. Mac. Soc. Japan.*, **42**(9), 440-

445(1989).
 2. Y. Shigeta, 消臭制とその評価法, *J. Text. Mac. Soc. Japan.*, **40**(3), 104~112(1987).
 3. Y. Washino, "Functional Fiber", Toray Resarch Center, Inc., Japan, pp.216~245 (1993).
 4. H. Shirai, A. Maruyama, J. Takano, K. Kobayashi, and N. Hojo, Functional Metal-porphyrzine derivatives and their polymers, 3, *Makromol. Chem.*, **181**, 565-573(1980).
 5. H. Shirai, A. Maruyama, M. Konishi, and N. Hojo, Functional Metal-porphyrzine derivatives and their polymers, 5, *Makromol. Chem.*, **181**, 1003-1012(1980).
 6. L. D. Rollmann, Porous, polymer-bonded metalloporphyrins, *J. Am Chem Soc.*, **97**, 2132-2136(1975).
 7. H. Shirai, A. Maruyama, K. Kobayashi, N. Hojo, and K. Urushido, Synthesis and catalaselike activity of polystyrene-bonded Fe(III)-phthalocyanine, *J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed.*, **17**, 661-666(1979).
 8. H. Shirai, A. Maruyama, K. Kobayashi, N. Hojo, and K. Urushido, Functional Metal-porphyrzine derivatives and their polymers, 4, *Makromol. Chem.*, **181**, 575-584(1980).
 9. H. Shirai, S. Higaki, K. Hanabusa, and N. Hojo, Synthesis and catalaselike activity of Fe(III)-phthalocyanine covalently bonded on poly(2-vinylpyridine-co-styrene), *J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed.*, **21**, 157-162(1983).
 10. H. Shirai. 酵素類似機能による消臭纖維, *J. Text. Mac. Soc. Japan.*, **40**(3), 125-131 (1987).
 11. H. Shirai, S. Yagi, A. Suzuki, and N. Hojo, Functional Metal-porphyrzine derivatives and their polymers, 1, *Makromol. Chem.*, **178**, 1889-1895(1977).
 12. Y. Komatsu. 消臭纖維「でおめたひい[®]」, *J. Text. Mac. Soc. Japan.*, **40**(3), 141-146 (1987).