

김애경·최창남·조동련*

전남대학교 섬유공학과 · *전남대학교 응용화학공학부

I 서론

악취의 주원인은 염기성 취기의 대표인 암모니아, 산성 취기의 대표인 황화수소, 그리고 트리메틸아민이며, 이들은 법정 악취물질로써 지정되어 있다¹. 이와 같은 악취를 없애는 소취기구는 활성탄 및 제오라이트 등과 같은 물질에 대한 물리적 흡착에 의한 것, 산화제 및 환원제에 의한 화학반응에 의한 것, 미생물 및 효소에 의한 생물학적 반응에 의한 것으로 대별되지만, 물리 흡착은 재방출의 문제가 있고 화학 및 생물학적 반응에는 소취성분 자체의 유해성 및 반응후 물질의 유해성이 문제가 되는 경우가 있다.

여러 가지 소취제가 개발되어 있지만 최근의 몇몇 특허에 보면 생체 산화효소와 비슷한 생화학 반응을 나타내는 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine)유도체가 소취제로써 유효하다고 알려져 있다. 그 작용은 악취 분자를 분자상 산소로 산화시켜 무취 물질로 변화시키기 때문이며 반영구적인 소취기능을 가지는 물질이라고 알려져 있다.

이와 같은 금속 프탈로시아닌 유도체를 담체에 정착시키면 소취기능을 갖는 기능성 물질을 제조할 수 있다. 담체로써 여러 가지가 이용될 수 있지만 섬유의 형태가 표면적이 크고, 쉽게 구부릴 수 있는 이점 등이 있어 담체로 많이 이용되고 있다^{2~4}.

폴리프로필렌 섬유는 탄소와 수소만으로 이루어진 합성섬유로써 작용기가 없기 때문에 내화학약품성이 강한 특징을 가지고 있어, 산업용 섬유소재로써 많이 이용되고 있다. 이와 같은 섬유에 소취 성능을 부여시키면 기존의 용도 뿐만 아니라 악취를 발생시키는 산업체의 에어필터 등으로 사용할 수 있으며, 기타 다른 환경 청정용의 소재로써 사용될 수 있다. 그러나 폴리프로필렌 섬유는 그 구조 중에 작용기가 없기 때문에 소취제를 용이하게 정착시킬 수 없는 단점을 가지고 있다. 소취제를 방사육 중에 분산시켜 소취제가 섬유 내부에 함유된 소취섬유를 제조할 수 있겠지만, 소취제가 섬유내부에 존재하면 소취효율이 나쁠 것으로 보이며 또한 방사시의 높은 온도에 견딜 수 있는 소취제도 많지 않을 것이다.

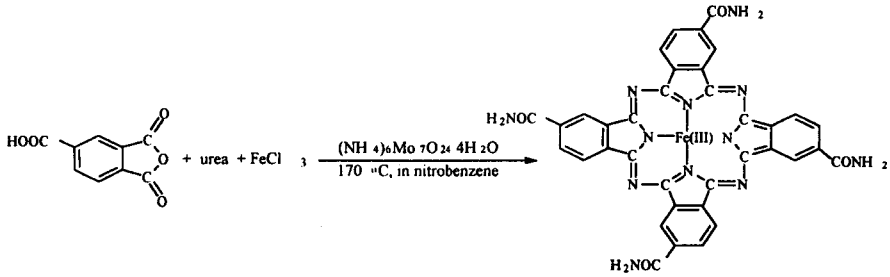
본 실험에서는 저온플라즈마 처리에 의해 폴리프로필렌 섬유의 표면에 작용기를 부여하고 프탈로시아닌 유도체를 처리하여 효율 좋은 소취 폴리프로필렌 섬유를 제조하는데 있어 필요한 기초 자료를 얻고자 하는 것이다.

II 실험

1 소취제의 합성

1.1 Fe(III)-4,4',4'',4'''-tetracarboxamide phthalocyanine[TCMP]의 합성

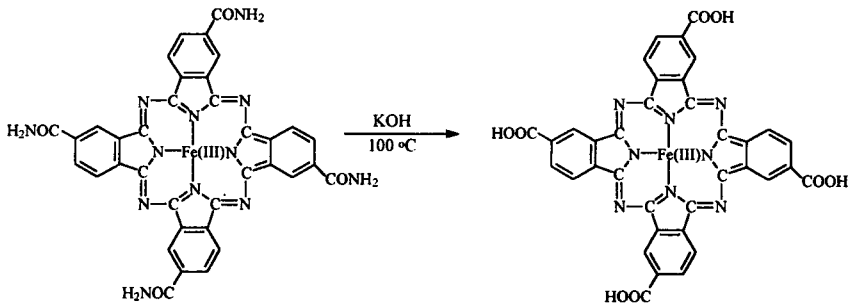
Trimellitic anhydride, FeCl₃, urea(요소)를 용매로는 니트로벤젠, 촉매로는 암모늄몰리브데이트를 사용해서 160℃에서 3시간 동안 환류시키면서 반응시켜 TCMP를 합성하였고⁵, 이때 미반응물질들은 메탄올을 사용해서 제거하였다. 이 반응경로는 다음 scheme 1과 같다.



Scheme 1. Synthetic conditions for preparing TCMP.

1.2 Fe(III)-4,4',4'',4'''-tetracarboxylic acid phthalocyanine[TCAP]의 합성

TCMP를 50% KOH 수용액에서 24시간동안 100°C로 가열하여 가수분해시킨 후, 반응한 혼합물을 물에 희석시키고 여과시켜 6M HCl을 사용하여 pH2로 산성화를 시켜준 다음 여과하였다. 여과물은 0.1M HCl, 물, 아세톤, 에테르로 세정하고, 공기중 건조하여 정제하였다. 정제된 생성물을 0.5M NaOH 수용액으로 용해시킨 후 여과하여 여과액을 다시 0.2M HCl로 산성화시켜 침전시키고, 이 과정을 3회 반복하였다. 이때의 혼합물을 여러 시간 방치 후 원심분리시켜 상층액은 부어내고, 침전물은 여과시켜 물, 에탄올로 세정 후 건조해서 TCAP를 합성하였다⁶. 이 반응경로는 scheme 2와 같다.



Scheme 2. Synthetic conditions for preparing TCAP.

2 과산화수소 정량

물과 황산을 1:4로 혼합한 용액에 3%의 과산화수소 수용액 및 적당량의 TCMP를 넣고 일정시간이 지난 후 0.1N-KMnO₄로 적정하여 종말점을 측정하고, 이때의 소비된 0.1N-KMnO₄양을 측정해서 아래의 식을 통해 남아있는 과산화수소량을 측정하였다⁷.

$$H_2O_2(\text{mg}) = 0.1\text{N-KMnO}_4 \text{의 소비량}(\text{ml}) \times 1.017 \text{ mg/ml}$$

3 소취섬유 제조

저온 플라즈마 처리에 의해 표면에 -COOH기가 도입된 폴리프로필렌 부직포를 만들고, 이것을 TCMP의 1% 포름산 용액에 침지하고 건조시켜서 소취섬유를 제조하였다.

III결과 및 고찰

1 소취제 합성의 확인

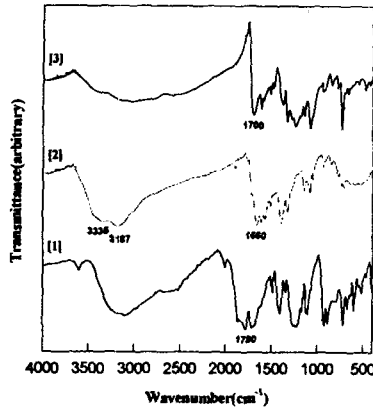


Fig.1. FT-IR spectra of Trimellitic anhydride[1], Fe(III)-tetracarboxamidophthalocyanine[2] and Fe(III)-tetracarboxylicacidphthalocyanine[3].

Fig.1은 출발물질 및 합성한 프탈로시아닌 유도체들의 FT-IR 스펙트럼이다. [1]의 경우 1780cm^{-1} 에서 anhydride의 C=O 신축진동으로 보이는 흡수대가 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이에 비해 [2]의 경우는 anhydride의 C=O 피크는 사라지고 1660cm^{-1} 에서 carboxamide의 C=O신축진동에 의한 피크가 나타나고, 3335cm^{-1} , 3187cm^{-1} 에서 carboxamide의 NH₂의 이중피크가 관찰되는 것으로 [2]화합물의 합성을 확인 할 수 있었다. 그리고 [3]의 경우는 [2]의 NH₂ 이중피크, carboxamide의 C=O의 신축진동에 의한 흡수 피크가 사라지고, 1700cm^{-1} 부근에서 carboxylic acid의 C=O의 신축진동에 의한 피크가 관찰되고 3061cm^{-1} 부근에서 carboxylic acid의 수소결합된 OH의 broad한 흡수대가 나타나는 것으로 [3]화합물의 합성을 확인하였다.

2 소취성능 확인

2.1 TCMP의 산화촉매능

TCMP의 소취제로써의 성능여부를 과산화수소를 산화시키는 촉매로써의 성능을 통하여 확인해 보았다. Fig.2에는 반응시간에 따라 남아있는 과산화수소의 양을 그래프로 나타낸 것이다. TCMP를 촉매로 사용한 경우는 무촉매시보다 반응 시간이 지남에 따라 과산화수소의 양이 급격히 적어지는 것으로 합성한 TCMP가 촉매로서의 성능을 가지는 것을 확인할 수 있었고, 0.01g의 TCMP를 사용한 경우에는 반응 시간이 지나면서 과산화수소의 양이 보다 급격히 저하해서 반응시간 40분 후부터는 거의 남아있는 과산화수소의 양이 0에 가까워지는 것으로부터 TCMP의 산화촉매능을 확인할 수 있었다.

2.2 소취섬유의 소취성능 확인

약취물질로 메르캅탄(HOCH₂CH₂SH)을 선택하여, 0.01% 메르캅탄 Hexane/Dioxane(60/40 v/v)용액에 제조한 소취섬유를 침지시킨 후 메르캅탄의 분해속도를 액체크로마토그래피로 측정하여 소취성을 평가하였다. Fig.3에는 메르캅탄의 분해속도를 그래프로 도시하였다.

메르캅탄의 분해가 초기에 빠르게 진행되어 30분까지는 급격히 저하하였고, 그 이후에서는 크게 변하지 않음을 확인할 수 있었다.

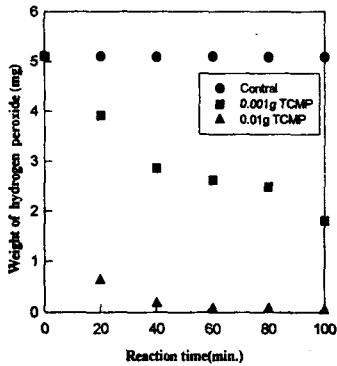


Fig. 2. Decomposition rates of H₂O₂

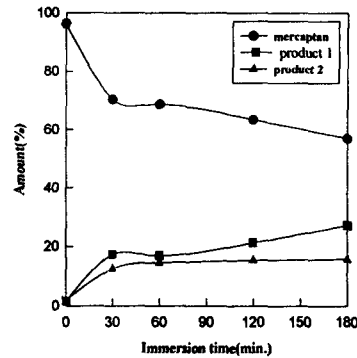


Fig. Decomposition rates of mercaptan by deodorant fiber prepared from TCMP.

IV 결론

과산화수소를 산화시키는 촉매로써의 성능을 통하여 합성한 TCMP의 소취제로써의 성능을 측정할 수 있었고, 저온 플라즈마처리에 의해 표면에 -COOH를 도입시킨 폴리프로필렌 부직포를 이용해서 만든 소취섬유가 메르캅탄의 급격한 분해를 일으키는 것으로 소취섬유의 소취능을 확인할 수 있었다.

Reference

- [1] S. Takagi, *Journal of the Japan Research Association for Textile End-Uses*, **33**(8), 401(1992).
- [2] K. Takiwaki, *Dyeing Industry*, **42**(9), 460(1994).
- [3] Y. Shigeta, *Journal of the Textile Machinery Society of Japan*, **40**(3), 108(1987).
- [4] Y. Washino, "Functional Fibers : Trends in Technology and Product Development in Japan", pp.220~221, Toray Research Center, Inc., 1993.
- [5] K.VENKATARMAN, *The chemistry of synthetic dyes*, Vol 5, p243 Academic Press, 1971.
- [6] TAKEMOTO · INAKI · OTTENBRITE, *Functional monomers and polymers*, pp73~76, Marcel Dekker, Inc., 1987.
- [7] 신윤향, 정량분석, pp382~383, 동명사, 1987.