

금속 포르피린을 이용한 소취성 섬유의 제조

오선화, 전숙경*, 박수민

부산대학교 섬유공학과, *대우(주) 화성섬유연구소

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 있다²⁻³. 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 포르피린 유도체를 합성하여 염색 방법으로 섬유에 도입한 기능성 섬유의 제조 및 소취 성능을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 금속 포르피린 유도체의 합성

상업적으로 구입한 *p*-카르복시벤즈알데히드(10.00g, 66.0mol), 피롤(4.46g, 66.6mol)과 200mL 프로피온산을 넣고 80-90℃에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 여과하고 물로 여러번 씻은 후 재결정(CHCl₃/MeOH)하여 우수한 수율로 생성물인 포르피린 유도체를 얻었다.

합성한 포르피린 유도체(2.00g, 2.53mol), 2.32mL CH₃ONa 용액(25% w.t. CH₃OH용액), 100mL DMF:피리딘(1:1) 혼합 용매를 넣고 1시간 동안 교반 시킨 후 25.3mol의 Mn(acac)₂, Zn(Ac)₂, SnCl₂를 넣고 80-90℃에서 20시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 여과하여 얻어진 결정을 10% H₂SO₄ 용액으로 씻어 준 후 재결정(Acetone)하여 좋은 수율로 생성물인 금속 포르피린 유도체⁴⁻⁶를 얻었다. 합성 과정은 Scheme 1에 요약하였다.

2-2. 소취성 섬유의 제조

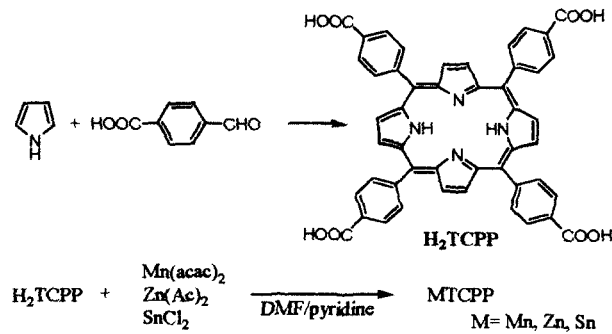
합성한 금속 포르피린 유도체 각 30mg을 pH 4.0 아세트산 수용액 50mL에 넣고 40-50℃로 가열하여 용액으로 만든 후 1g의 모 혹은 견을 넣고 2시간 동안 80-90℃에서 염색기를 이용하여 흡착시켰다. 상온으로 식힌 후 증류수로 여러번 씻은 후 자연 건조 시켰다.

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 측정하였다. 암모니아와 메틸 메르캅탄의 농도 변화를 가스 검지관으로 정량하여 아래 식을 이용하여 소취율을 결정하였다.

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

Scheme 1. Preparations of Metalloporphyrines



3. 결과 및 고찰

3-1. 금속 포르피린 유도체의 구조 분석

합성한 금속 포르피린 유도체의 구조는 FT-IR 스펙트럼으로 C=O 결합을 확인하였으며 원자흡광도법으로 Mn, Zn, Sn 금속 이온을 정량 분석하였다.

3-2. 소취 성능

제조한 소취 섬유를 대표적인 악취 가스인 암모니아와 메틸 메르캅탄에 대한 소취 능력을 가스 검지관으로 분석하였다. 1g의 미처리 섬유와 금속 포르피린 유도체가 흡착된 섬유 및 1회 세탁한 소취성 섬유의 소취 성능을 관찰하였다. 밀폐용기에 28% 암모니아수를 떨어 뜨려 건조기를 이용하여 완전히 휘발시킨 후 초기 농도(ppm)를 측정하고 각 시료를 넣고 시간에 따른 암모니아 가스 농도 변화를 측정하였다. 암모니아 가스에 대한 소취율은 Table 1에 요약하였다. 메틸 메르캅탄 가스에 대해서도 CH₃SH 표준용액(1 μg/mL in benzene solution)을 이용하여 암모니아와 동일한 방법으로 소취율을 측정하였고 그 결과는 Table 2에 요약하였다.

4. 결론

본 연구에서는 산화-환원성 소취 물질인 금속 포르피린 유도체를 합성하여 염색과 같은

방법으로 섬유에 흡착시켜 소취 기능의 고분자를 제조하였다. 제조된 소취성 섬유는 암모니아 가스에 대해서는 20분 경과 후 96-99%의 효율적인 소취 효과가 나타났으며 1회 세탁 후에도 50% 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 MTCPP against NH₃

Deodorizing Polymers	Concentration(ppm)					D.A.(%)			
	initial	5min	10min	15min	20min	5min	10min	15min	20min
Untreated Wool	440	392	360	340	320	12	18	23	27
MnTCCP-Wool	440	46	14	8	5	89	97	98	99
Washed MnTCCP-Wool	460	264	234	212	198	43	49	54	57
ZnTCCP-Wool	400	60	32	20	14	85	92	96	96
Washed ZnTCCP-Wool	400	284	260	242	230	29	35	40	42
SnTCCP-Wool	400	28	10	5	3	93	98	99	99
Washed SnTCCP-Wool	480	320	290	260	238	33	40	46	50
Untreated Silk	400	300	270	260	256	25	32	35	36
MnTCCP-Silk	460	32	9	5	3	93	98	99	99
Washed MnTCCP-Silk	480	220	194	180	168	54	68	63	65
ZnTCCP-Silk	400	28	16	11	8	93	96	97	98
Washed ZnTCCP-Silk	360	200	180	172	164	44	50	52	54
SnTCCP-Silk	400	13	8	5	3	97	98	99	99
Washed SnTCCP-Silk	460	300	260	238	220	40	43	48	52

Table 2. Deodorant activity of wool and silk fabric adsorbed MTCPP against CH₃SH

Deodorizing Polymers	Concentration(ppm)					D.A.(%)			
	initial	5min	10min	15min	20min	5min	10min	15min	20min
Untreated Wool	104	92	88	64	56	12	15	38	46
MnTCCP-Wool	120	62	48	36	24	48	60	74	80
Washed MnTCCP-Wool	70	42	32	24	18	40	54	66	74
ZnTCCP-Wool	100	40	30	24	18	60	70	76	82
Washed ZnTCCP-Wool	70	48	32	22	16	31	54	69	77
SnTCCP-Wool	70	42	31	24	18	40	56	66	74
Washed SnTCCP-Wool	70	46	34	26	22	34	51	63	69
Untreated Silk	104	92	88	64	56	12	15	38	46
MnTCCP-Silk	100	42	33	26	18	58	67	74	82
Washed MnTCCP-Silk	86	46	37	31	24	46	57	64	72
ZnTCCP-Silk	100	42	32	22	16	58	68	78	84
Washed ZnTCCP-Silk	110	64	56	42	33	42	49	62	70
SnTCCP-Silk	100	58	42	36	24	42	58	64	76
Washed SnTCCP-Silk	116	68	58	44	38	41	50	62	67

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 Resarch Center, Inc., p216-245(1993)
4. S. Okubayashi, J. Matsumoto, T. Yamaguchi, and T. Hori, *Sen'i Gakkaishi*, **52**
121(1996)
5. S. Okubayashi, J. Matsumoto, and T. Hori, *Sen'i Gakkaishi*, **51**, 528(1995)
6. F. R. Long, M. G. Finarelli, and J. B. Kim, *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 927, (1969)