

<研究論文(學術)>

소취 섬유의 제조에 관한 연구 (I) - 금속 포르피린을 이용한 소취 섬유의 제조 -

오선화 · 전숙경* · ¹박수민

부산대학교 섬유공학과
*대우(주) 화성섬유연구소
(2001년 7월 11일 접수)

Study for the Preparation of Deodorizing Fiber (I) - Preparations of Deodorizing Fibers using Metalloporphyrines -

Sun Wha Oh, Sook Kyung Jun*, and ¹Soo Min Park

Dept. of Textile Engineering, Pusan National University
*Daewoo/Pusan R&D Institute, Daewoo Corporation

(Received July 11, 2001)

Abstract—The preparations of deodorizing fibers using metalloporphyrines have been investigated. The three metalloporphyrin derivatives(MTCPP, M=Mn, Zn, Sn) were prepared in modest to good yields. The metalloporphyrin 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 NH_3 and CH_3SH . More than 98% of ammonia can be removed within 20 min.. The D.A.(%) of fiber adsorbed MTCPP was more than 80% after 90min..

1. 서 론

산업이 고도로 발전되어감에 따라 산업 공해성 악취 증가가 심각한 환경 문제로 대두되고 쾌적한 생활환경에 관심이 점차 높아지고 있다. 소취제(deodorant)를 사용하여 물리적 화학적 방법을 악취를 제거하는 메커니즘으로 소취섬유(deodorizing fiber)의 개발에 관한 요구가 증가하고 있다.

현재까지 검출된 악취 물질은 300~400종 정도로 관능기별로 분류해 보면 황화수소, 메르캅탄, 암모니아, 아민, 페놀, 알데히드 등이 있다¹⁾.

이러한 악취를 제거하는 소취는 일반적으로 작

용 메커니즘에 따라 감각적, 화학적, 물리적, 생물적 방법의 4가지로 분류할 수 있다²⁻³⁾. 감각적 소취는 방향족 화합물, 마스킹 화합물, 중성 화합물 등을 이용하여 강한 향에 의해 약한 냄새를 누르는 현상으로 강한 향만이 존재하게 되는 방법이며, 화학적 소취는 악취물질의 화학적 구조를 변화시켜 악취가 나지 않도록 하는 방법으로 산화-환원 반응, 산-염기 중화 반응, 부가-축합 반응, 이온 교환반응, 황화반응 등이 있다. 물리적 소취는 제올라이트나 활성탄 같은 다공성 물질이 van der Waals의 분자 흡착을 통해 악취를 잡는 방법이며, 생물적 소취는 산화 효소나 세균 및 효모를 이용하여 악취물질을 분해시켜 악취를 제거하는 방법이다.

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

최근의 문헌에서는 그림 1에 나타난 광유도 수소 방출계(photoinduced hydrogen evolution system)에 대한 연구 결과가 보고되어져 있다. Fig. 1에서 D는 전자 공급체(electron donor), S는 감광제(photosensitizer), C는 전자 운반체(electron carrier)를 의미한다. 바닥상태 감광제(S)의 전자는 빛을 흡수하여 들뜬 상태의 고 에너지 전자가 되어 촉매로 옮겨져 전자 운반체(C)에 의해 조절되어 양성자와 재 조합하여 수소 기체를 방출한다.

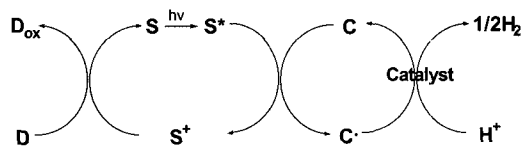


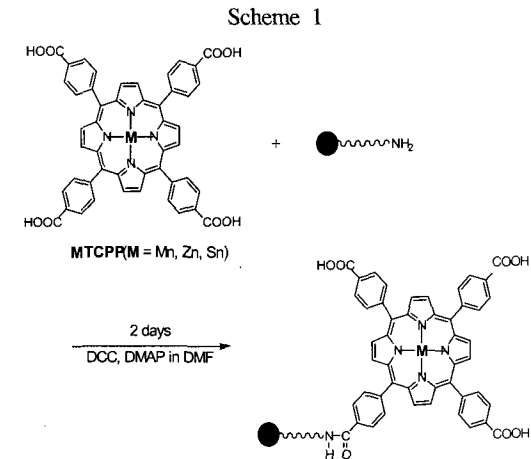
Fig. 1. Reaction of photoinduced hydrogen evolution system.

일반적으로 전자 공급체(D)는 아민⁴⁾ 혹은 메르캅탄⁵⁾이 사용되고 감광제(S)는 전이 금속 착물인 프탈로시아닌^{6~7)}, 금속 포르피린^{8~10)} 등이 이용되어졌다. 전형적인 전자 운반체(C)로는 viologen과 퀴논 유도체가 사용됨이 잘 알려져 있다^{11~12)}.

이러한 광화학 반응에서 감광제(S)로 금속 포르피린과 전자 운반체(C)로 viologen 유도체를 이용할 경우는 이들의 환원 전극 전위 순을 고찰해 보면 수소 방출 계에 있어서 매우 적절하며 금속 포르피린은 전자 전달, photoexcitation, 산소 수송, 산소 저장, 촉매로서의 기능을 가진다^{13~18)}. 그러므로 감광제(S)로 금속 포르피린과 전자 운반체(C)로 viologen 유도체와 전자 공급체(D)를 약취 물질인 아민과 메르캅탄을 이용하면 효율적인 전자 전달과정의 산화-환원 반응으로 수소 방출되면서 약취 물질은 산화되어지면서 소취 작용을 할 수 있으리라 기대되어진다. 그러나 viologen 유도체는 매우 유독하므로 이상적인 광유도 수소 방출계를 만들에 있어 전자 운반체(C)로 적절하지 못하다. 전자 운반체(C)의 대체 물질의 개발이 요구되어진다.

금속 포르피린 유도체는 환원 전극 전위를 기초로 해 볼 때 전자 운반체(C)로 유용하게 사용할 수 있다. 금속 포르피린이 공유 혹은 이온 결합으로 고분자 젤 비이드(bead)에 고정되어 유독한 viologen 유도체 대신에 전자 운반체(electron carrier) 및 감광제(photosensitizer)의 역할을 함이 보고되어졌다¹⁹⁾.

금속 포르피린 유도체(MTCPP, Metal tetra(*p*-carboxyphenyl)phorphirin)는 알려진 방법^{20~21)}에 따라 합성하여 고정시킬 고분자 비이드는 전자 전달에 매우 효율적으로 예상되는 친수성인 셀룰로오스와 키토산 비이드를 선택하였다.



Scheme 1에서 보듯이 합성한 금속 포르피린 유도체의 카르복시기와 고분자 비이드의 말단의 아미노기가 DCC(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide)와 DMAP(4-dimethylaminopyridine)을 사용하여 아미드 결합(amide linkage)로 고정되어진다. 광유도 수소 방출 실험에서 viologen 유도체를 전자 운반체로 이용할 때 viologen 유도체의 농도가 증가할수록 생성되는 수소의 양이 감소하나 금속 포르피린은 수소 방출이 금속 포르피린의 농도 증가에 비례하여 증가한다. 이러한 광화학 반응에서 아연 포르피린이 고정된 고분자 젤 비이드가 감광제로서의 역할을 할 수 있으며 망간 혹은 주석 포르피린이 viologen 유도체 대신에 전자 운반체의 기능을 수행하여 전자 공급체로 약취 물질인 2-메캅토에탄올을 사용했을 때 효율적인 수소 방출 반응이 진행됨을 관찰하였다.

앞서 기술한 금속 포르피린의 연구 결과를 토대로 산화-환원 반응을 이용한 소취 메카니즘에 따라 약취 물질을 전자 공급체로 이용하고 금속 포르피린을 전자 수용체 즉 산화제로 선택하여 약취 가스가 산화되어짐에 따라 소취 작용을 할 것이라 기대하여 본 연구를 수행하였다.

산화-환원성 소취제인 금속 포르피린 유도체를 합성하여 염색 방법으로 섬유에 도입하여 기능성 섬유의 제조 방법을 개발하였다. 얻어진 소취 기능성 섬유는 대표적 약취 기체인 암모니아와 메틸

메르캅탄에 대한 소취 성능을 가스 검지관으로 미처리 섬유와 소취 기능성 섬유에 있어서의 악취 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

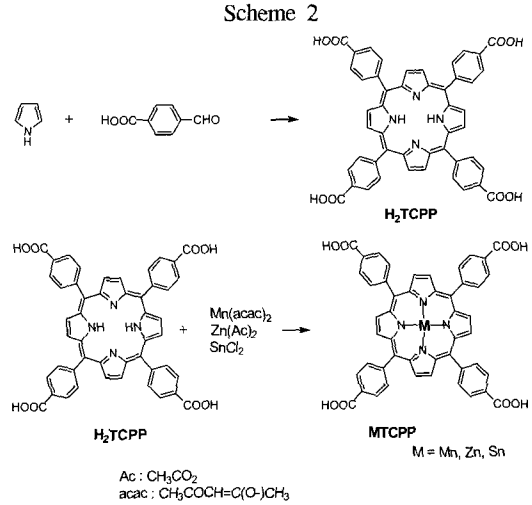
금속 포르피린 유도체의 합성에 *p*-카르복시벤즈알데히드, 피롤, Mn(acac)₂, Zn(Ac)₂, SnCl₂는 시판용 Aldrich 시약을 사용하였고 용매로서 프로피온산, 클로르포름, 메탄올, DMF, 피리딘은 1급 시약을 정제 없이 사용하였다.

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

2.2 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(클로르포름/메탄올)하여 우수한 수율로 생성물인 포르피린 유도체를 얻었다.

합성한 포르피린 유도체(2.00g, 2.53mol), 2.32mL CH₃ONa 용액(25 wt% CH₃OH 용액), 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% 황산 수용액으로 씻어 준 후 재결정(아세톤)하여 좋은 수율로 생성물인 금속 포르피린 유도체¹⁹⁻²¹⁾를 얻었다. 합성 과정은 Scheme 2에 요약하였다.



2.3 소취성 섬유의 제조

합성한 금속 포르피린 유도체 각 30mg을 pH4.0 아세트산 수용액 50mL에 넣고 40~50℃로 30분간 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. 소취 섬유의 제조 과정은 Fig. 2에 요약하였다.

2.4 소취제의 흡착량 측정

제조된 소취 섬유에 대한 각 소취제(금속 포르피린 유도체)의 흡착량은 제조 시료의 표면 색 농도(K/S value)를 분광광도계(Macbeth Color Eye, 700A, U.S.A.)에 의해 각 시료의 λ_{max}를 측정하여 결정하였고, 색상은 K/S 값, L*, a*와 b*를 측정하여 ISCC-NBS color name을 구하여 결정하였다.

2.5 소취율 측정

제조한 금속 포르피린 유도체가 도입된 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 검지관(Chromogenic gas detector tubes, Gastec, Japan)으로 정량하여 아래식을 이용하여 소취율(Deodorant Activity, D.A.)을 결정하였다.

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

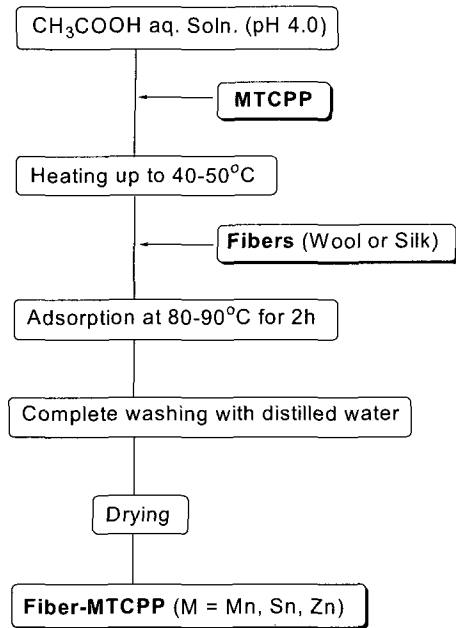


Fig. 2. Adsorption procedure of MTCPP on fiber.

2.6 세탁 후 소취율 측정

제조한 금속 포르피린 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 소취율(D.A.)을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 금속 포르피린 유도체의 구조 분석

합성한 금속 포르피린 유도체(MTCPP)의 구조는 FT-IR Spectrometer(Bruker IFS 66, Germany)로 C=O 결합을 확인하였고 Fig. 3에 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 3의 FT-IR 스펙트럼에서 MnTCCPP는 1705cm⁻¹에서 C=O 신축진동 흡수 피이크를 관찰하였고 중심 금속이 Zn인 경우는 1700 cm⁻¹, Sn인 경우는 1698cm⁻¹에서 C=O 피이크를

관찰하였다. Atomic Absorption Spectrometer(AA SCAN1, U.S.A.)로 Mn, Zn, Sn 금속 이온을 정량 분석하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 금속 포르피린 유도체의 물 질량에서 금속이 차지하는 무게 백분율의 이론적 계산치 Cal.(%)의 값과 실제 원자 흡수 분광 광도계로 얻은 결과인 Found.(%) 값이 거의 일치함을 알 수 있었다.

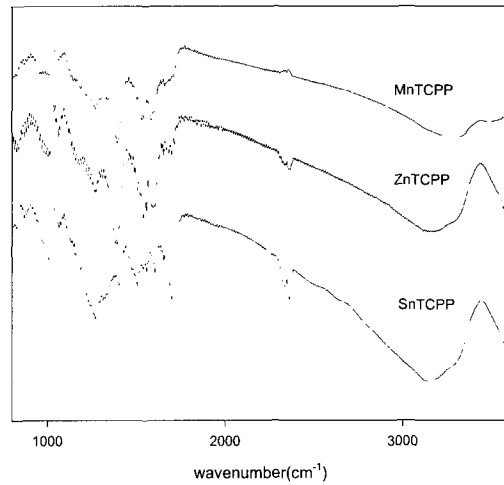


Fig. 3. FT-IR spectra of Metalloporphyrine (MTCPP).

Table 2. AA spectral data for the metal ion of Metalloporphyrin(MTCPP)

| MTCPP | Mn | Zn | Sn |
|-----------|------|------|-------|
| Cal.(%) | 6.52 | 7.66 | 13.09 |
| Found.(%) | 6.59 | 7.64 | 13.06 |

3.2 소취제의 각 소취 섬유에 대한 흡착량

금속 포르피린 유도체의 흡착량은 분광 광도계를 이용하여 제조된 소취 섬유의 표면 색 농도를 측정하여 K/S 값으로 Fig. 4에 나타내었다. 금속 포르피린의 종류에 따른 소취 섬유의 색상은 Table 3과 같으며, 파장별 K/S 값 변화를 살펴보면 각 시료에 따른 λ_{max}는 볼 수 없었다. 각 시료

Table 3. The color of deodorizing fiber

| Deodorizing fiber | Mn | Zn | Sn |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| MTCPP-Wool | grayish yellowish brown | grayish yellowish brown | medium gray |
| MTCPP-Silk | grayish yellowish brown | grayish yellowish brown | light brownish gray |

의 표면 색 농도는 모든 시료에서 λ_{max} 가 가장 높게 나타난 360nm에서 K/S 값으로 비교하였다. 금속 포르피린 유도체(MTCPP)가 섬유에 흡착된 양은 도입된 금속이 Mn > Zn > Sn 순으로 감소되었고 세탁 실험 후에도 동일한 결과를 얻었다.

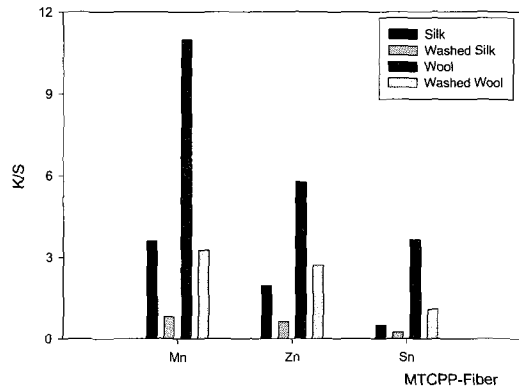


Fig. 4. K/S values of MTCPP-Fiber.

3.3 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 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. 5과 Fig. 6에 요약하였다. 메틸 메르캅탄 가스에 대해서도 CH_3SH 표준용액(1 μ g/mL in benzene solution)을 이용하여 암모니아와 동일한 방법으로 소취율을 측정하였고 그 결과는 Fig. 7와 Fig. 8에 요약하였다.

제조된 금속 포르피린이 도입된 소취 기능성 섬유(모 혹은 견)의 악취 기체인 암모니아에 대한 소취 성능 실험에서는 20분 경과 후 98~99%의 아주 우수한 소취율(D.A.)을 관찰하였으며 세탁 후에도 모 섬유에 대해서는 20분 경과 후 65~73%, 견 섬유에 대해서는 73~75%의 소취율을 나타내었다. 세탁 후 소취 속도가 다소 감소하였으나 미처리 섬유에 비교하면 효율적인 소취 능력을 가짐을 알 수 있으며 Fig. 5와 Fig. 6에서 보듯이 세 가지 중심 금속 Mn, Zn, Sn 모두 유사한 소취 성능을 가짐을 관찰하였다.

동일한 방법으로 악취 기체인 메틸 메르캅탄에 대한 제조한 소취 기능성 섬유에 실험에서는 금속 포르피린 유도체가 도입된 모 섬유에서는 90분 경과 후 80~87%, 견 섬유에서는 82~86%의 뛰어난 소취율을 관찰하였다. 세탁 실험 후 메틸 메르캅탄에 대한 소취 성능 실험에서도 Fig. 7와 Fig. 8에서 보듯이 모 섬유에서는 90분 경과 후 74~78%, 견 섬유에서는 70~73%의 소취율이 관찰됨으로 세탁 후에도 매우 효율적인 소취 기능을 가짐을 알 수 있다. 또한 암모니아 기체에 대한 실험에서와 마찬가지로 금속 포르피린 유도체에 도입한 세 가지 중심 금속 Mn, Sn, Zn 모두 유사한 소취 성능을 가짐을 관찰하였다.

Fig. 4에서 제조한 소취 섬유에 흡착된 금속 포르피린의 양을 K/S값으로 비교해 보면 도입된 금속이 Mn > Zn > Sn 순으로 감소하므로 소취 능력도 이와 일치할 것으로 예측할 수 있으나 실제 실험 결과는 세 가지 금속 모두 유사한 소취율을 관찰하였다. 따라서 소취 메커니즘을 살펴보면 산화-환원 반응을 이용한 화학적 소취법으로 금속 포르피린 유도체가 환원되고 악취 물질인 암모니아와 메틸 메르캅탄이 산화되어져 악취가 제거어진다. 금속 포르피린 유도체에 도입된 중심 금속의 환원 전극 전위는 Sn > Zn > Mn 순으로 감소하므로 Fig. 4의 소취제의 흡착량의 순서와는 반대이다. 그러므로 세 가지 금속별 소취 성능은 유사함을 알 수 있다.

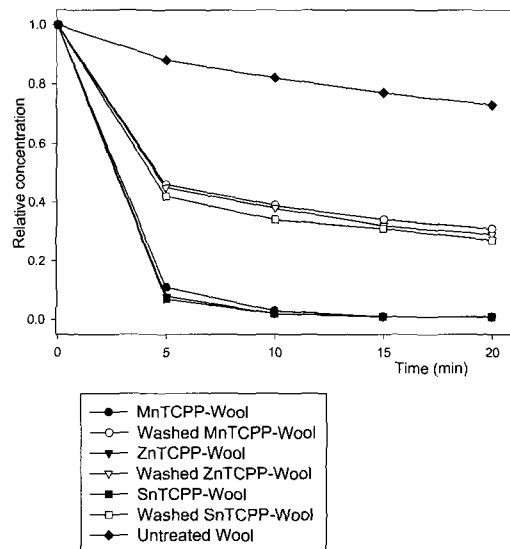


Fig. 5. Deodorizing performance of wool fabric adsorbed MTCPP against NH₃.

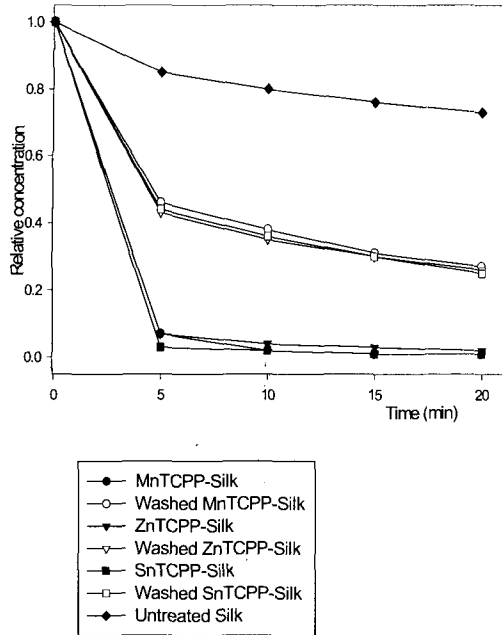


Fig. 6. Deodorizing performance of silk fabric adsorbed MTCPP against NH₃.

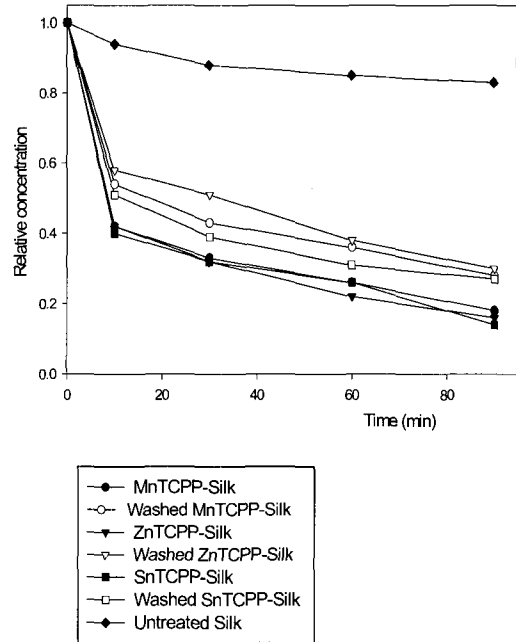


Fig. 8. Deodorizing performance of silk fabric adsorbed MTCPP against CH₃SH.

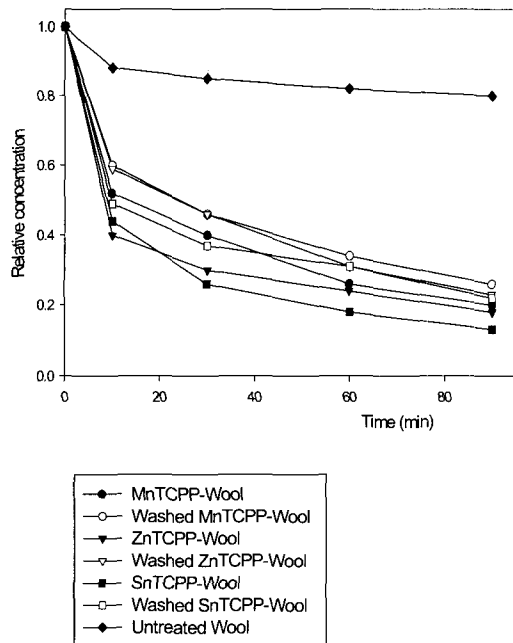


Fig. 7. Deodorizing performance of wool fabric adsorbed MTCPP against CH₃SH.

4. 결 론

본 연구에서는 산화-환원성 소취제인 금속 포르피린 유도체(MTCCP, M = Mn, Zn, Sn)를 합성하여 산성 염색법으로 섬유(모 혹은 견)에 흡착시켜 소취 기능성 섬유를 제조하여 일상 생활에서 접할 수 있는 대표적 악취 물질인 암모니아와 메틸 메르캅탄에 대한 소취 효과를 검토하였다.

제조된 금속 포르피린이 도입된 소취 섬유는 악취 물질인 암모니아에 대한 소취 실험에서 20분 경과 후 98~99%의 암모니아가 제거되는 우수한 소취율을 관찰하였고 메틸 메르캅탄에 대해서도 90분 경과 후 80~87%의 매우 효율적인 소취 효과를 관찰하였다.

본 실험에서의 소취 메카니즘은 산화-환원 반응을 이용한 화학적 소취법으로 금속 포르피린 유도체가 환원되고 악취 물질인 암모니아와 메틸 메르캅탄이 산화되어져 악취가 제거되며 환원되어진 금속 포르피린 유도체 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. H. Shirai, *Sen'i Gakkaishi*, **41**, 267(1985).
2. Y. Shigeta, *J. Text. Mach. Soc. Japan*, **40(3)**, 104(1987).
3. Y. Washino, "Functional Fiber", Toray Research Center, Inc., pp.216~245(1993).
4. T. Nagamura, N. Takeyama, K. Tanaka, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2247(1986).
5. I. Okura, M. Takeuchi, and N. Kim-Thuan, *Photochem. Photobio.*, **33**, 413(1981).
6. J. R. Darwent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 835(1980).
7. A. Harriman and A. M. C. Richoux, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **76**, 1618 (1980).
8. A. Harriman, G. Porter, and M. C. Richoux, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **77**, 833(1981).
9. I. Okura, N. Kaji, S. Aono, and T. Nishisaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3967(1986).
10. M. Rougee, T. Ebbesen, F. Ghetti, and R. V. Bensasson, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4414(1982).
11. K. Kano, K. Takuma, T. Ikeda, D. Nakajima, Y. Tsutsui, and T. Matsuo, *Photochem. Photobio.*, **27**, 695(1978).
12. K. Kalyanasundaram, *J. Am. Soc. Chem. Commun.*, 628(1978).
13. S. Okubayashi, H. Akahori, J. Matsumoto, and T. Hori, *Sen'i Gakkaishi*, **50**, 526(1994).
14. R. Wohlgenuth, J. W. Otvos, and M. Calvin, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **79**, 5111(1982).
15. H. Nishide, M. Ohyanagi, O. Okada, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **21**, 2910(1988).
16. J. P. Collman, J. I. Brauman, and K. M. Doxsee, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2761(1978).
17. N. Takeda and S. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3564(1978).
18. E. B. Fleischer and M. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1382(1972).
19. S. Okubayashi, J. Matsumoto, T. Yamaguchi, and T. Hori, *Sen'i Gakkaishi*, **52**, 121(1996).
20. S. Okubayashi, J. Matsumoto, and T. Hori, *Sen'i Gakkaishi*, **51**, 528(1995).
21. F. R. Long, M. G. Finarelli, and J. B. Kim, *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 927(1969).