

〈연구논문(기술)〉

아민 감지 화합물을 이용한 우레탄 나노웹과 라미네이팅 필름의 아민 가스 감지특성 연구

이준희[†] · 서혜지 · 강유정 · 이도현

DYETEC 연구원

Amine Gases Detecting Studies using the Compounds on the Urethane Nano Web and Laminating Film

Jun-Hee Lee[†], Hye-Ji Seo, Yoo-Jung Kang and Do-Hyun Lee

Korea Dyeing & Finishing Technology Institute, Daegu, Korea

(Received: February 27, 2013 / Revised: March 12, 2013 / Accepted: March 18, 2013)

Abstract: For amine gas detection, we incorporated two well-known isomers, 2-chloro-3,5-dinitro-benzotrifluoride and 4-chloro-3,5-dinitro-benzotrifluoride, in polyurethanes. Nanoweb and thin film were prepared by electrospinning and lamination, respectively, in order to compare their sensing behaviors. Moreover, we studied photophysical property using UV-Vis spectrometer and observed surface area through scanning electron microscope to compare between the Nanoweb and thin film. We found out that nanoweb exhibited high sensitivity specifically to primary amine gas.

Keywords: amine detecting, nano web, laminating, film, VOCs

1. 서 론

최근까지 자외선과 같은 광원이나 열, 이온, 전기, 용매, 가스, 금속 등과 같은 외부 조건에 대한 감지특성에 연구가 활발히 진행되어 왔으며 대중들의 질적으로 향상된 생활수준에 의해 인체 건강에 대한 관심 증대와 환경에 대한 우려 등과 사회적 이슈로 떠오르며 주목을 받아왔다¹⁻⁵⁾. 이러한 각각의 조건에 대한 감지특성을 보이는 분자 형태는 비극성, 극성, Zwitterion 모델 등 매우 다양하며 그 원리 또한 금속과의 MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer), 주변 분자와의 ICT(Intramolecular Charge Transfer 혹은 CT) 등 다양하다⁶⁻⁹⁾. 이 중 기체에 대한 감지특성은 일반 가정이나 환경, 산업 등의 전반적인 분야에 걸쳐 중요한 요소로 꼽히고 있는데 액체물에 비하여 확산성이 빨라 인체나 환경에 아주 빠른 속도로 영향을 주기 때문이다. 특히 기체상의 휘발성 유기화합물(VOCs, Volatile organic com-

pounds)에 대한 위험성은 잘 알려져 있으며 그 중에서도 에틸아민 및 디에틸아민, 트리에틸아민은 피부와 눈에 접촉 시 유독하며 특히 호흡기계 자극을 일으켜 연구개발목적으로만 사용이 허가된 고인화성 휘발성 유기화합물로 분류되어 있다.

본 실험은 산업 전반에 이용되고 있으며 섬유나 필름, 코팅에 있어 쉽게 응용이 가능한 우레탄 고분자^{10,11)}와 아민을 감지할 수 있는 특성을 가진 화합물 2-chloro-3,5-dinitro-benzotrifluoride와 4-chloro-3,5-dinitro-benzotrifluoride를 이용하여¹²⁾ 전기방사를 통한 나노웹과 라미네이팅 공정을 통한 라미네이팅 필름을 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민의 용액 및 기체에 대한 감지 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

실험에 이용된 2-chloro-3,5-dinitro-benzotrifluoride, 99%(Compound1)와 4-chloro-3,5-dinitro-benzotrifluoride, 99%(Compound2)는 ALDRICH에서 구매되었으며 N,N-

[†]Corresponding author: Jun-Hee Lee (dyejun@dyetec.or.kr)
Tel.: +82-53-350-3754 Fax.: +82-53-350-3818
©2013 KSDF 1229-0033/2013-03/70-74

Dimethyl Formamide(DMF), Toluene, Methylenechloride (MEK)는 DUKSAN에서 구매되었다.

JUNSEI에서 구매한 에틸아민 70% solution in water, 디에틸아민, 트리에틸아민의 GAS가 실험에 사용되었다. Urethane(1108) 고분자는 (주)빅스에서 구매되었으며 전기방사 및 라미네이팅 공정에서 고분자용액의 점도를 측정하기 위해 Brookfield사의 Viscometer ProII모델이 이용되었다.

아민에 대한 감지 특성을 분광학적으로 분석하기 위하여 HP 8435모델의 UV-vis spectrometer가 이용되었다.

전기방사는 eS-robot[®]에서 제작된 전기방사기를 이용하였으며 라미네이팅 공정은 MATHIS사의 Tenter (LTE-S)를 이용하여 진행되었다.

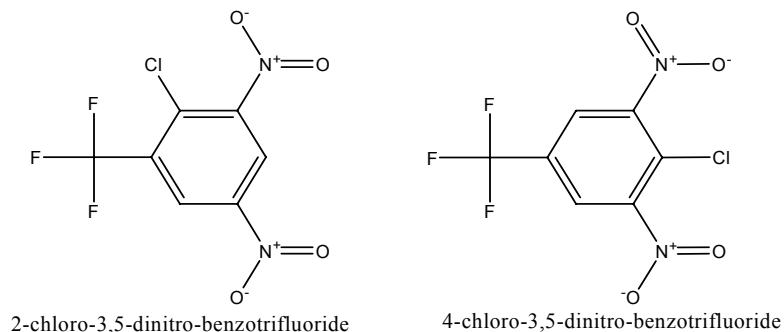
이러한 실험 결과물들의 시료표면의 정보를 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 이용하였다.

2.2 나노웹과 라미네이팅 필름 형성

먼저 나노웹의 형성은 Urethane(1108) 50g에 Compound1 2.5g을 첨가한 후 DMF를 이용하여 점도를 1200cp로 조절하였다. 이 고분자 혼합물은 10ml 크기의 전기방사용 주사기에 옮겨져 전기방사 장치에 의해 전기방사 되었으며 이때, 주사기와 콜렉터 사이의 거리는 15cm로 유지했으며 시간당 토출량은 1ml였고 전압은 20kV, 콜렉터의 속도는 200rpm이었다.

라미네이팅 필름 역시 나노웹과 같은 조건으로 고분자 혼합물을 형성하였으며 DMF와 톨루엔, MEK를 이용하여 점도만 4200cp로 조절해 주었다. 준비된 고분자 혼합물은 LTE-S를 이용하여 0.3mm의 두께로 120℃에서 3분간 처리하여 라미네이팅 필름을 형성시켰다.

Compound2를 이용한 나노웹과 라미네이팅 필름은 Compound1과 동일한 조건으로 형성하였다.



Scheme 1. Chemical structure of compound1(left) and compound2(right)

3. 결과 및 고찰

혼합물의 분광학적인 특성을 살펴보기 위하여 나노웹 형성에 이용된 우레탄 혼합물을 DMF에 100배 희석하여 Figure 1과 Figure 2와 같이 흡광도를 측정하였다.

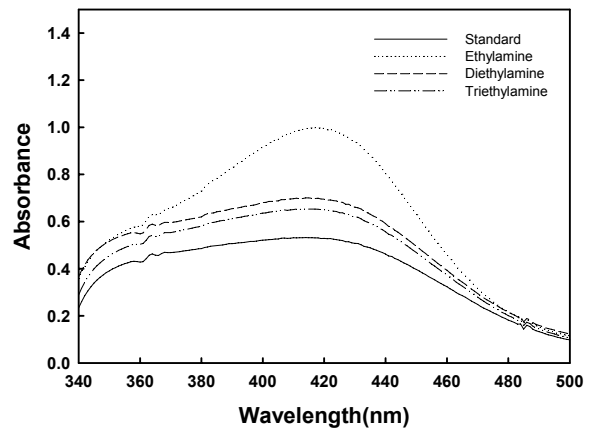


Figure 1. Absorption spectra change of compound1 toward each amine solution(1×10^{-4} M) in DMF.

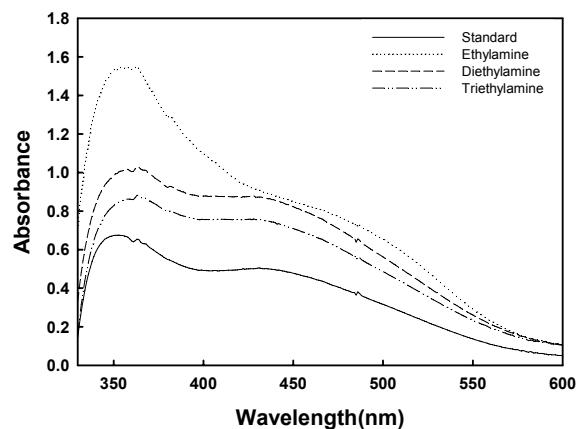


Figure 2. Absorption spectra change of compound2 toward each amine solution(1×10^{-4} M) in DMF.

Compound1과 Compound2는 원래 Scheme과 같이 구조이성질체로 벤젠모체의 염소 분자의 위치가 각각 오르토(ortho)와 파라(para)로 서로 다르며 메타(meta) 위치의 니트로(nitro) 전자 흡인성기와는 다르게 벤젠모체에서 전자 공여성의 성질을 보이는 위치로 염소 분자가 전자 공여성의 성질을 보일 것으로 사료되며 전형적인 $n-\pi^*$ 밴드의 에너지 준위에 의한 발색으로 보여 졌다. 하지만 구조적으로 대칭구조를 이루게 되는 Compound2에 비해서 Compound1이 공명구조와 같은 전자 이동성질에 의해 Compound2에 비해 더 안정화되고 낮은 $n-\pi^*$ 밴드 에너지 준위를 가져 흡광 영역이 장파장으로 이동하여 Compound1보다 심색성을 보였다. 이러한 기본 광학적 특성을 바탕으로 혼합물과 아민과의 상호작용을 알아보기 위하여 1×10^{-4} M 농도의 에틸아민과 디에틸아민, 트리에틸아민을 각각의 Compound1과 Compound2에 혼합하여 상호작용을 관찰하였다.

Compound1 및 Compound2 모두 아민에 의해 흡광도에 변화를 보였으며 Compound1의 경우 426nm를 피크로 하여 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민 순으로 변화에 차이를 보였으며 Compound2는 Compound1과 유사하지만 350nm의 피크가 장파장 쪽으로 이동한 것을 볼 수 있다. 이러한 Compound의 분광학적 특성 변화는 전자가 충분한 아민이 Compound와의 상호작용을 통하여 Compound 내의 전자 배열을 이동시키는 효과(Intermolecular Charge Transfer)로 보여 진다. 한편 이러한 가지적인 감지 특성에 대한 적용성 및 응용화를 극대화하기 위하여 전기방사를 통한 나노웹과 0.03mm두께의 라미네이팅 필름에 적용하여 그 특성을 관찰하였다. 먼저 형성된 우레탄 나노웹은 전체적으로 혼합용액과 달리 노란빛을 띄었는데 전기 방사 공정에 의해 DMF의 증발에 의해 색상 변화가 이루어진 것으로 판단되고 있다(Figure 3).

Figure와 같이 나노웹은 각각의 아민 가스를 1cm 거리에서 분사하여 감지특성을 확인하였다. Figure를 통하여 Compound1을 이용하여 형성된 나노웹은 에틸아민 가스와 접촉하여 육안으로도 확인할 수 있는 붉은 점을 형성하였으며 1초 내외의 매우 빠른 속도로 소색되었다.

이러한 반응은 가역적인 모습을 보였으며 여러 번의 반복에서도 그대로 발현되었다. 워낙 반응시간이 짧아 분광학적인 정량적 분석이 불가능하였지만

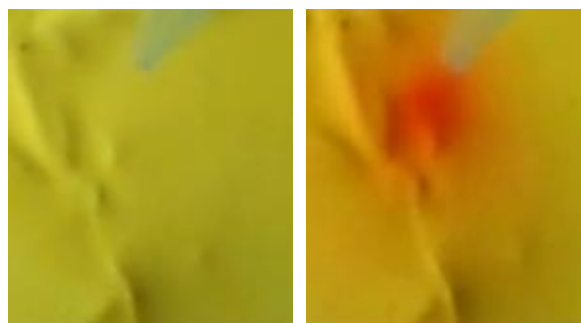


Figure 3. The synthesized nano web including compound1 (left) and colorimetric changing by ethylamine gas(right).

Figure 1을 통하여 우레탄 혼합용 액과 아민과의 반응을 통하여 450nm 영역대의 변화가 있었음을 추측해 볼 수 있었다. 반면 Compound2를 이용하여 형성된 나노웹은 에틸아민 가스와 접촉에서도 변화가 없었다. 이는 일반적으로 분자 밀집도에 의해서 액체상에서의 상호작용 보다 기체상에서의 상호작용이 더 떨어지기 때문에 아민과 Compound 간에 상호작용 에너지가 기체상에서 더 민감하고 중요하게 작용할 것으로 여겨지며, Compound2는 비대칭 구조를 가진 Compound1과 비교하여 대칭구조에서 기인한 보다 더 높은 에너지밴드와 양 쪽의 메타위치에 존재하는 니트로 분자에 의한 공간적인 장애 때문에 에틸아민가스와 상호작용이 어려워 반응을 하지 않은 것으로 판단되었다. 그래서 기체상에서 반응성이 좋은 Compound1 나노웹과 아민가스들 간의 반응성을 알아보기 위하여 동일한 농도의 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민 가스를 이용한 상호작용을 통하여 형성되는 붉은 점의 지름을 50회 반복 측정하여 Figure 4에 나타내었다.

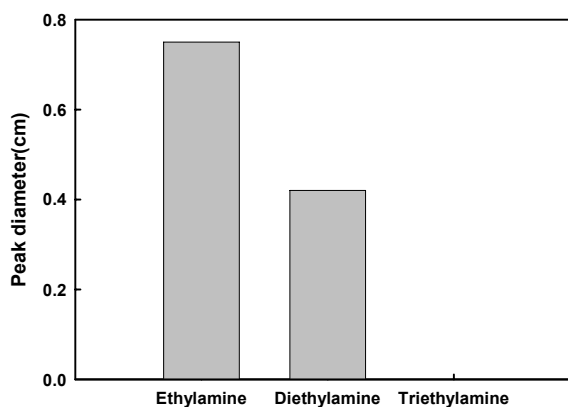


Figure 4. Generated red spot diameter of compound nano web toward amine gases(average 50 times).

Figure 4을 통하여 나노웹이 각각의 아민가스에 반응하는 정도를 알 수 있었으며 에틸아민 가스보다 공간적인 부피와 제약이 큰 트리에틸아민 가스에 대한 무반응성을 통하여 혼합용액에서의 반응보다 고체상과 가스를 통한 반응성이 훨씬 떨어진다는 것을 알 수 있었다. 또한 트리에틸아민 가스의 공간적인 구조가 반응성에 많은 기여도를 보인다는 것을 알 수 있었다.

한편 각각의 Compound를 이용하여 형성된 0.03mm의 라미네이팅 필름에 대한 아민가스의 반응을 나노웹과 동일한 방법으로 진행하였다. 나노웹과 마찬가지로 Compound2로 형성된 필름은 모든 아민가스에 대하여 반응을 보이지 않았으며 Compound1로 형성된 필름은 나노웹과 유사한 모습으로 붉은 점을 형성하고 비슷한 시간으로 가역적으로 소색되었다(Figure 5). 나노웹과 동일한 방법으로 측정된 각각의 아민 가스에 대한 붉은 점 크기 변화는 Figure 6에 나타내었다.

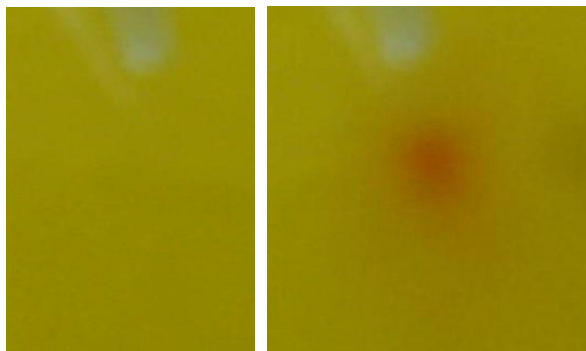


Figure 5. The synthesized laminating film(0.3mm) including compound1(left) and colorimetric changing by ethylamine gas(right).

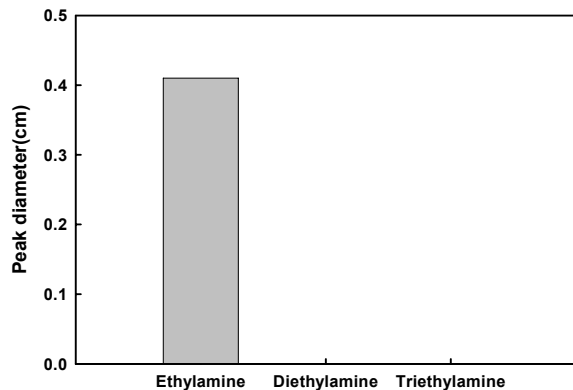


Figure 6. Generated red spot diameter of compound laminating film toward amine gases(average 50 times).

나노웹과 비교했을 때 아민가스에 대한 반응성은 떨어졌으며 에틸아민에 대한 감지특성은 눈에 띄는 정도로 선명하였지만 디에틸아민과 트리에틸아민 가스에 대해서는 변화가 없었다(Figure 6). 이를 통하여 라미네이팅 필름이 나노웹보다 아민 가스에 대한 반응성이 떨어지는 것으로 판단하였다.

아민가스와 접촉하여 반응성을 보일 수 있는 표면 상태를 SEM 이미지를 통하여 Figure 7과 같이 관찰하였다. Figure를 통하여 무배향성의 나노파이버가 서로 얽히면서 공극과 라미네이팅 필름보다 넓은 표면적을 보이는 나노웹의 표면과 표면적이 아민 가스와의 반응성에 미치는 정성적인 영향성을 확인할 수 있었다.

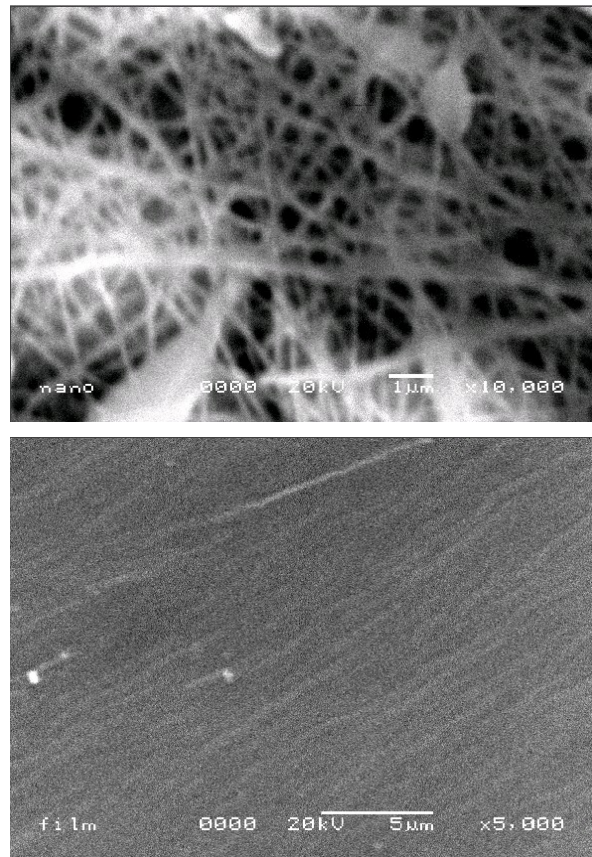


Figure 7. SEM Images of compound1 nano web(upper) and laminating film(lower).

4. 결론

아민 가스에 대한 나노웹과 라미네이팅 필름의 반응성을 관찰하기 위하여 아민과 반응하는 2-chloro-3,5-dinitro-benzotrifluoride와 4-chloro-3,5-dinitro-benzotrifluoride를 우레탄 고분자에 혼합하여 그 특성을

관찰하였다. 분광학적인 관찰을 위하여 DMF와 혼합된 우레탄 고분자와 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민과의 상호작용을 흡광도를 통해서 분석하였다. 공간적으로 아민 분자와 상호작용하기 쉬운 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민 순으로 반응 차이를 보였다. 또한 동일한 농도로 우레탄 나노웹을 형성하였으며, 혼합용액과는 다르게 Compound2는 모든 종류의 아민가스와 반응하지 않았다.

Compound1을 이용한 나노웹은 아민가스와 접촉 시 가역적인 붉은 점을 보였으며 바로 소색되었다. 혼합액과 비슷하게 에틸아민, 디에틸아민 순의 반응성을 보였으며 트리에틸아민은 반응하지 않았다.

나노웹과 동일한 조건에서 형성된 라미네이팅 필름 역시 나노웹과 유사한 모습을 보였으나 나노웹보다 반응성이 떨어졌다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. L. E. Soto, B. Arias, M. Nunez, A. Rubinos and A. Barnal, Adsorption Properties of Red Mud and its use for Waste Water Treatment, *Water Res.*, **32**, 1314(1998).
2. E. Pehlivan and T. Altun, Ion-exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} Ions from Aqueous Solution by Lewatit CNP80, *Journal Hazardous Materials*, **140**, 299(2007).
3. P. Gregory, "High-Technology Applications of Organic Colorants", Plenum, New York, 1991.
4. H. J. Kim, S. Wang, and Y. A. Son, Synthesis and Properties of Novel Rhodamine 6G Fluorescent Dye Compound, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **24(3)**, 153(2012).
5. H. J. Kim and Y. A. Son, Synthesis and Optical Properties of Novel Chemosensor Based on Rhodamine 6G, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **24(4)**, 233(2012).
6. C. Reichardt, Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators, *Journal Chem. Rev.*, **94**, 2319 (1994).
7. J. Thoams, Photochemistry of Metal Coordination Complexes: Metal to Ligand Charge Transfer Excited States, *Pure. Appl. Chem.*, **58(9)**, 193(1986).
8. B. Valeur, "The Handbook of Molecular Fluorescence Principles and Applications", Wiley-VCH, New York, 2001.
9. Y. A. Son and J. M. Park, Rhodamine 6G Based New Fluorophore Chemosensor Toward Hg^{2+} , *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **24(3)**, 158(2012).
10. G. H. Koo and J. H. Hang, Breathable Waterproof Finish of PET Fabrics via Microporous UV Coating of Polyurethane Diacrylate, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **22(3)**, 239(2010).
11. S. T. Yang, H. A. Kim, and S. J. Kim, The Synthesis of One-step Type Hydrophilic Non-porous Polyurethane Resin and the Physical Property of its Coated Fabric for the Garment, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **23(2)**, 131(2011).
12. E. M. Lee, S. Y. Gwon, Y. A. Son, and S. H. Kim, Fast Ethylamine Gas Sensing based on Intermolecular Charge-transfer Complexation, *Chinese Chemical Letters*, **23**, 484(2012).