

다관능성 에폭사이드 화합물로 처리한 양모섬유의 가교 반응

안형진 · 박영환

서울대학교 농업생명과학대학 천연섬유학과

The crosslinking reaction of wool fiber treated with multifunctional epoxide compound

Hyoung Jin An and Young Hwan Park

Dept. of Natural Fiber Science, Seoul National Univ., Suwon, Korea

Abstract : 다관능성 에폭사이드 PPE(Polyglycerol Polyglycidyl Ether)를 양모섬유에 처리하였을 때 부가반응의 특성을 고찰하였다. 에폭사이드 PPE에 의한 부가반응이 촉매작용을 하는 NaSCN 존재하에서 이관능성 EGDE보다 높은 부가율을 얻을 수 있었다. 에폭사이드 부가반응은 고온에서 반응이 잘 일어나며 에폭사이드 처리용액의 pH는 반응 초기 급격히 상승했다가 이후 점차 초기 값까지 안정화된다. 처리한 양모섬유를 FTIR의 KBr-pellet법과 ATR법에 의해 분석하여 absorbance ratio를 비교하였을 때 부가반응은 표면으로의 그래프트 반응이 우세함을 알 수 있었으며 이러한 결과는 SEM 관측을 통하여 확인할 수 있었다. Performic acid/Ammonia solubility를 에폭사이드 처리 양모섬유에 적용하여 용해도 변화를 보았을 때 부가된 양이 많을수록 용해도 값이 감소하며 특히 15.6%를 중심으로 용해도 변화가 둔화되었다. 아미노산 분석으로 에폭사이드가 반응한 아미노산이 cystine임을 알 수 있었으며 단백질 사슬간에 가교반응이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

1. 서 론

양모 섬유는 다량의 cystine을 함유하고 있는 단백질 섬유로서 펩타이드 사슬간에 disulfide bond를 형성하여 양모섬유를 안정화시키며 유기 용매에 대한 불용성의 원인을 제공한다.¹

native disulfide bond는 불안정하여 화학 물질의 공격에 대해서 약한 지점으로 쉽게 절단되고 disulfide bond가 환원됨에 따라 생성되는 thiol group(-SH)은 다시 disulfide bond와의 interchange reaction에서 촉매 작용도 하여 양모 섬유의 기계적 성질을 변화시킨다.² 그런데 인위적으로 새로운 공유 결합을 도입하여 이러한 -SS- linkage를 훨씬 안정된 형태로 전환시켜서 양모 섬유의 구조를 안정화시킬 수 있다. 새로운 가교를 도입하는 기술은 양모 섬유의 방축, 방염, 주름 방지 가공에 응용되어 왔는데 그 중 방축 가공에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다.

이미 오래전부터 이관능성 에폭사이드 EGDE(Ethylene Glycol Diglycidyl Ether, Denacol

EX-811)는 양모 섬유에 가교를 도입하는 것으로 알려져 왔지만 다관능성 에폭사이드 화합물의 경우 양모 섬유 내부에서 가교 반응이 어떻게 일어나는지에 대한 연구와 구조 및 물성 변화에 대한 연구는 미약한 실정이다. 최근들어 R. Umehara 등은 수용성 에폭사이드 GPE(Glycerol Polyglycidyl Ether, Denacol EX-313)를 양모섬유에 처리하면 cell membrane complex내 intercellular cement를 고정시켜 방축효과를 얻는다고 보고하였다.³ 본 논문에서는 수용성이면서 사관능성 에폭사이드 화합물인 PPE(Polyglycerol Polyglycidyl Ether, Denacol EX-512)를 양모 섬유에 처리하여 반응성을 살펴보고, FT-IR 및 SEM 분석을 통하여 반응의 경향성을 알아보았다. 또한 용해도 실험과 아미노산 분석을 통하여 가교 반응을 확인하였으며 반응이 일어나는 위치를 추측하였다.

2. 실험재료 및 방법

실험에 사용한 양모 섬유는 56수, 섬도 17.26 μ m의 Merion yarn을 사용하였고 Diethyl ether와 Ethanol을 사용하여 정제하였다. 사용한 에폭사이드는 Polyglycerol Polyglycidyl Ether(PPE, Denacol EX-512)와 EGDE(Ethylene Glycol Diglycidyl Ether, Denacol EX-811)이며 나머지 시약은 각 회사에서 공급한 1급 시약을 정제하지 않고 사용하였다.

양모 시료의 에폭사이드 처리는 다른 농도의 epoxide가 포함된 1M NaSCN 혼합 용액을 제조하여 온도와 시간을 달리하여 처리하였다. 부가율은 에폭사이드 처리 전후의 양모 섬유 무게를 105 $^{\circ}$ C oven에서 3시간동안 건조하여 얻은 일정한 중량으로 결정하였다.

Zincselenide crystal이 장착된 ATR accessory가 있는 Perkin-Elmer의 FT-IR spectrometer를 사용하여 FTIR 분석을 행하였으며 SEM(Scanning Electron Microscopy, Cambridge stereoscan 250 MK2, England)을 이용하여 에폭사이드 add-on에 따른 표면 변화를 관찰하였다.

ninhydrin법에 의하여 Hitachi 835 Amino acid analyzer를 사용하여 아미노산 분석을 하였으며 Caldwell등⁴의 방법에 의거하여 performic acid/ammonia 용해도 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양모 섬유에의 에폭사이드 부가 반응

양모나 실크와 같은 단백질 섬유에 대한 에폭사이드 반응은 촉매 존재하에서만 높은 부가율(add-on %)과 우수한 직물 특성을 부여할 수 있는 것으로 알려져 왔는데 그 중, NaSCN이 에폭사이드 부가 반응에 효율성을 증진시키는 것으로 보고되어 있다. 촉매 역할을 하는 중성염은 섬유 표면의 단백질 입자들의 상호 응집을 방해하여 섬유를 팽윤시켜 더 많은 표면이 에폭사이드 화합물과 반응할 수 있도록 한다고 하였다.⁵

PPE epoxide 처리시 양모섬유에의 부가율에 영향을 끼치는 인자들을 살펴보았다. NaSCN 촉매의 농도에 있어서 최대부가율을 나타내는 임계농도가 0.5~1.0M 범위내에서 존재하였으며 온도가 증가할수록 부가율이 증가하는 경향을 나타냈다.

Fig. 1은 최대 부가율을 얻을 수 있는 NaSCN 농도를 1M로 고정하고 에폭사이드 농도를 변화시켜 제조한 혼합 용액에 양모 섬유 처리하였을 때 부가율 변화를 나타낸 그림이다. 에폭사이드 농도가 증가할수록 부가율은 계속 직선적으로 증가하는 경향을 보이며 이관능성 EGDE보다 높은 부가율을 얻을 수 있었다. 이는 에폭사이드 자체의 4개나 되는 ring

functional group, 그리고 많은 수의 hydroxyl group의 반응성 때문으로 볼 수 있다.

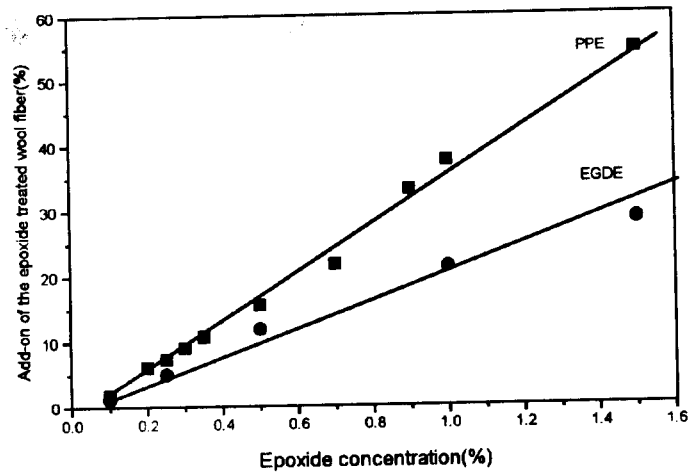


Figure 1. Effect of epoxide concentration on epoxide add-on of wool fiber.

— ■ — : PPE — ● — : EGDE

epoxide와 NaSCN 농도가 각각 0.5%, 1M인 혼합 용액에 시간과 온도를 달리하여 처리할 경우 에폭사이드 반응은 초기 10분간 개시반응이 진행되는데 이 시기에 pH는 급격히 상승하며 이후에는 부가율의 변화가 둔화되면서 pH역시 안정화된다. P. Xiaojun등⁶은 pH상승 원인을 SCN^- ion이 epoxide와 결합하여 epithioxide로 전환되어 homopolymerization으로 진행되기 때문이라는 가설을 발표한 바 있다.

3.2. FT-IR spectroscopy 분석 및 SEM 관찰

다관능성 에폭사이드 화합물을 처리한 양모 섬유를 FTIR을 이용하여 반응의 정도를 정량화할 수 있다. 사용한 방법 중 ATR법은 샘플의 표면에 대한 정보를 얻을 수 있으며 KBr-pellet법으로는 샘플의 전체 영역의 IR spectrum을 얻을 수 있기 때문에 두 IR의 스펙트럼을 비교함으로써 에폭사이드 부가반응의 경향을 비교할 수 있다. 에폭사이드 피크와 양모섬유의 amide III band의 absorbance ratio를 두 방법에 의해 구한 후 부가율에 따라 도시하였을 때 ATR법에 의한 직선이 KBr-pellet법에 의한 직선보다 기울기가 급격히 상승하는 것으로 보아 에폭사이드 부가반응은 전체적 균일한 반응보다는 표면으로의 그래프트 반응이 더 우세함을 알 수 있었다. IR 스펙트럼으로 absorbance ratio에 대한 정량분석 방법은 이미 보고된 논문을 참고하였다.⁷

에폭사이드 부가율에 따른 양모 섬유 표면의 변화를 살펴보기 위하여 SEM 관찰을 하였다. 부가율이 높을수록 양모섬유 표면에 부착된 구 모양의 에폭사이드가 커져나가며 에폭

사이드 그래프트 반응은 일반적인 고분자물질에 의한 코팅과는 다른 현상을 보여주었다. 표면에 나타난 에폭사이드 입자들이 커져 나가는 것은 에폭사이드에 대한 반응이 더 우세하여 양모와의 반응보다는 graft reaction 쪽으로 반응이 진행됨을 나타내며 이는 IR의 분석에서도 알 수 있는 결과이다.

3.4. 용해도 실험

용해도 실험은 아미노산 분석과 더불어 새로이 도입된 가교를 탐지할 수 있는 실험법이다. 이관능성 에폭사이드는 양모의 단백질 사슬간에 가교를 형성하는 것으로 알려져 있는데 이렇게 새로이 도입된 가교는 protein chain의 분자량을 증가시켜 용해도를 감소시키며⁸ 용해도의 두드러진 감소는 가교의 증거로서 받아들여질 수 있다.⁹ 본 논문에서는 여러 용해도 실험법중에서 Performic acid/ammonia solubility test를 행하였다.

Fig. 2는 산화된 양모 섬유에 암모니아 용액에 대한 용해도 변화를 나타낸 그림이다. 부가율 15.6% 시료까지는 용해도가 급격히 감소하며 그 이후에는 변화폭이 둔화되는 경향을 보이는 것으로 보아 양모섬유에 대한 에폭사이드 반응은 표면에서만 일어나는 것이 아니며 내부에 존재하는 단백질 사슬간에 가교를 형성한다는 사실도 알 수 있다.

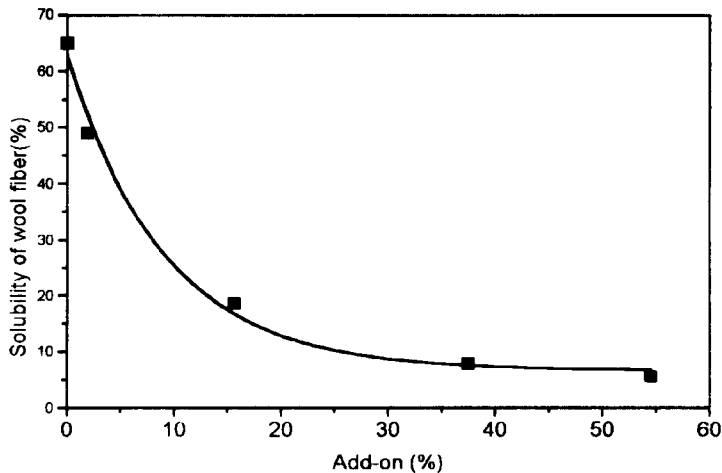


Figure 2. Relationship between solubility of wool fiber and add-on % of epoxide.

3.5. 아미노산 분석

기존의 보고¹⁰에 의하면 단백질 섬유에서 에폭사이드의 반응 위치는 tyrosine, cystine, lysine, histine 등으로 알려져 있는데 이러한 아미노산 분석법은 양모 섬유에 가교가 형성되었는지를 판별하는 가장 결정적이며 직접적인 증거를 확보할 수 있는 실험법이다.

에폭사이드 부가율에 따라 아미노산 분석을 행한 결과 기존의 보고와는 달리 cystine의

에 다른 아미노산 함량 변화는 거의 없었으며 cystine만이 일관성있는 감소 경향을 보였다. cystine의 함량 감소 변화를 볼 때 부가율 값이 아주 작을 때에도, cystine 함량이 상당히 줄어들며 부가율이 증가할수록 서서히 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 앞의 용해도 실험과 결부시켜 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 다관능성 에폭사이드 화합물은 초기에는 cystine 사이에 존재하는 disulfide bond를 절단하고 새로운 가교를 생성하며, 반응이 계속 진행됨에 따라 표면과 내부에서 모두 반응이 진행되며 부가율 15.6%의 add-on 값 이상이 부가되면 내부의 단백질 사슬간의 가교 반응은 포화상태가 되어 더 이상의 cystine에 서는 반응이 일어나지 않으며 표면의 graft 반응이 우세하여 표면으로의 반응이 계속 진행되어 나간다.

양모 섬유는 최대 10% 정도의 표피를 구성하고 있는 cuticular cell을 보유하고 있으며 cuticle 층에 존재하는 cystine의 함량은 15.6%로 보고되어 있어 양모 섬유 전체적으로는 10.3%의 cystine이 존재하는 바나 결국 cuticle 층에는 전체 cystine 함량의 2%정도 만이 분포하고 있으므로 아미노산 분석에서 나타난 것처럼 표피층의 cystine 뿐만 아니라 내부의 cystine까지도 반응에 참여한 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

양모 섬유에 multifunctional epoxide compound인 PPE를 처리하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 양모섬유는 촉매 NaSCN 존재하에서 부가반응이 일어나며 이관능성 EGDE보다 높은 부가율을 얻을 수 있었다.
2. 에폭사이드 부가반응 초기에는 pH가 급격히 변화하는데 이는 SCN⁻ anion과 에폭사이드 간의 transition state를 형성하기 때문으로 생각된다.
3. FTIR의 KBr-pellet법과 ATR법으로 분석한 결과 반응은 균일한 반응보다는 표면 쪽 반응이 우세하며 이는 SEM 사진 관찰로도 확인할 수 있었다.
4. performic acid/ammonia 용해도가 부가율에 따라 감소되는데 이는 에폭사이드 부가반응이 표면으로만의 반응이 아니라 내부의 가교반응도 일어났음을 설명하는 현상이다.
5. 아미노산 분석실험을 통하여 cystine이 가교반응이 일어나는 주된 위치임을 알 수 있었으며 cystine 함량을 계산하여 반응이 일어나는 위치를 추측할 수 있었다.

참고문헌

1. J. A. Maclaren, B. Milligan, "Wool Science", pp. 11, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization Australia, Science Press, 1981.
2. E. H. Hinton Jr., *Text. Res. J.*, **44**, 232(1974).
3. R. Umehara, Y. Shibata, *Text. Res. J.*, **61**, 89(1991).
4. J. B. Caldwell, S. J. Leach, B. Milligan, *Text. Res. J.*, **36**, 1091(1966).
5. A. M. Clayton, "Epoxy Resin", 2nd Ed., pp. 959, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1988.
6. P. Xiaojun, W. Jitao, S. Jie, *JSDC*, **109**, 159(1993).
7. 안형진, 박영환, 최해경, 한국섬유공학회지, 투고예정.

8. B. M. Smith, P. L. Spedding, M. S. Otterburn, D. M. Lewis, *Text. Res. J.*, **62**, 309(1992).
9. B. M. Smith, P. L. Spedding, M. S. Otterburn, D. M. Lewis, D. Allanach, *Text. Res. J.*, **61**, 705(1991).
10. H. Shiozaki, Y. Tanaka, *J. Polym. Sci. : Part B*, **7**, 325(1969).
11. D. M. Lewis, "Wool Dyeing", pp. 1-51, Society and Dyes and Colourists, 1992.