

<研究論文(學術)>

2염기산 무수물에 의한 양모섬유의 아실화(I)

— 반응메카니즘을 중심으로 —

신은주 · 박찬헌* · 최석철**

동아대학교 대학원 의류학과
*동아대학교 생활과학대학 의류학과
**부산대학교 가정대학 의류학과
(1995년 2월 16일 접수)

Acylation of Wool Keratin with Dibasic Acid Anhydrides

— on reaction mechanism —

Eun Joo Shin, Chan Hun Park* and Suk Chul Choi**

Dept. of Clothing and Textiles, Graduated School of Dong-A Univ., Pusan, Korea

**Dept. of Clothing and Textiles, Dong-A Univ., Pusan, Korea*

***Dept. of Clothing and Textiles, Pusan National Univ., Pusan, Korea*

(Received February, 16, 1995)

Abstract—Wool yarns were treated in dimethylformamide solutions containing various concentrations of three dibasic acid anhydrides : succinic, itaconic, and phthalic anhydrides in various conditions.

The structural aspects of these dibasic acid anhydrides are different : the succinic, itaconic, and phthalic acid anhydrides have saturated aliphatic ethylene, unsaturated aliphatic vinyl and aromatic phenyl groups, respectively.

The reaction mechanism of the acylation of wool keratin and some reaction conditions were investigated. And the results are as follows. 1. The N-acylation and formation of free carboxyl group were dominant rather than the O-acylation cross-linked on the side chain of polypeptide. The acylation of wool keratin is easier than that of silk fibroin. 2. The higher molecular weight, steric hinderance and resonance caused lower acylating reactivity. By the determination of acyl contents for acylated keratin, it was revealed that the degree of acylation was succinic acid anhydride > itaconic acid anhydride > phthalic acid anhydride.

1. 서 론

양모의 케라틴은 여러가지 α -아미노산으로 구성된 단백질이며, 화학반응은 주로 티로신의 페놀성 수산기, 세린의 알콜성 수산기, 이소파르트산과 글루탐산의 카르복실기, 리신과 아르기닌의 아미노기, 히스티딘의 이미다졸기 등에서 일어난다¹⁾.

양모를 개질하기 위해서 여러가지 비닐 단량체를 그라프트 중합시킨다던가^{2,7)} 에폭시화합물⁸⁾, 효소⁹⁾, 양이온계면활성제¹⁰⁾, diisocyanate¹¹⁾, divinylsulfone¹²⁾ 등을 처리하여 새로운 개질효과를 얻을수 있었으나, 양모의 인장특성 표면특성등 고유물성이 다소 저하되었다.

그러나 케라틴 단백질중의 수산기, 아미노기 등의

수소를 RCO-로 치환시켜주는 아실화법은 개질후에도 강도, 신도, 초기탄성을 등의 고유물성의 저하가 적은 것으로 알려져 있다.¹³⁾

이 아실화법은 주로 견섬유를 개질하기 위하여 많이 이용되어왔으며¹⁴⁻¹⁸⁾, 양모에 대한 연구는 그리 많지 않다. 이에 관한 연구를 살펴보면, Koenig¹⁹⁾은 양모를 1염기산 무수물로 처리하여 산염화물의 알킬기의 사슬길이가 양모의 방추성에 미치는 영향을 검토하였으며, Tsukada등¹³⁾은 양모에 숙신산 무수물과 글루탐산 무수물을 처리하여 처리조건 변화에 따른 양모의 아실함량과 양모의 물성을 검토한 결과, 양모의 고유물성에는 변화가 없다고 보고하였다. Romano등²⁰⁾은 양모에 이타콘산 무수물을 처리한 결과, 처리된 양모의 분자배향성은 미처리 양모보다 낮았으나, 인장특성에는 변화가 없다고 보고하였다.

본 연구에서는 2염기산 무수물로서 두개의 카르복실기 사이에 포화지방족인 에틸렌기를 가진 숙신산 무수물(SA), 불포화 지방족인 비닐기를 함께 가진 이타콘산 무수물(IA), 방향족인 페닐렌기를 가진 프탈산 무수물(PA)과 같이 구조적 특성이 다른 3가지 2염기산 무수물을 사용하여 양모를 아실화시켜, 구조적 특성에 따른 반응성의 차이와 가공효과를 검토하고 반응메카니즘을 밝히고자 한다. 아울러 아실함량을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1. 시 료

시료는 소모사(2/20s, 경남모직(주))를 에탄올/아세톤 혼합액(50/50, v/v)으로 12시간 속스레 추출하고, 증류수로 수 회 세척하여 건조시켜 사용하였다.

2.1.2. 시 약

N,N-dimethylformamide(DMF), succinic acid anhydride(SA), ethanol, 및 acetone(Junsei, Japan), phthalic acid anhydride(PA)(Katayama, Japan), itaconic acid anhydride(IA)(Aldrich, U.S.A.) 등은 1급 시약으로 그대로 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1. 아실화 반응

정련된 양모사를 DMF를 용매로 한 아실화제 용액에 아래 조건들을 변화시켜 가면서 처리한 후 DMF로 3회 세척하고, 아세톤으로 1시간 세척한 후, 증류수로 세척하여 건조시켰다.

아실화제 농도 : 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 (mol/l)

온도 : 55, 60, 65, 70, 75 (°C)

시간 : 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 (hour)

위의 3가지 조건 중 하나의 조건을 변화시킬때 다른 두가지는 아실화제 농도 1.0mol/l, 온도 65°C, 시간 3hours로 고정시켰다.

2.2.2. 아실화의 확인

FT-IR Spectrophotometer(710, Nicolet, U.S.A.)을 이용하여 KBr pellet법으로 미처리 및 처리된 시료의 IR스펙트럼을 얻었다.

2.2.3. 아실함량

미처리 시료와 처리된 시료를 105°C에서 2시간 건조시켜 무게를 측정하여 무게증가량을 몰수로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 아실화의 확인

양모섬유의 아실화를 확인하기 위하여 미처리 시료와 65°C에서 1mol농도의 각종 아실화제 용액으로 3시간 동안 처리한 시료의 적외선 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 미처리 시료의 3300cm⁻¹ 부근의 아미노기(NH₂-)에 의한 수소결합의 강한 흡수대가 처리한 시료에서는 상당히 감소된 점으로부터 아미노의 감소를 알 수 있었고²⁴⁾, 미처리 시료에서는 나타나지 않았던 2630cm⁻¹ 부근의 카르복실기(-COOH)에 의한 흡수대가 처리된 시료에서 나타나, 이것은 N-아실화에 의한 자유카르복실기의 생성을 의미한다고 볼 수 있다.

그리고 숙신산 무수물은 1152cm⁻¹에서, 이타콘산 무수물은 1166cm⁻¹ 부근에서, 프탈산 무수물의 경우는 1123cm⁻¹와 1066cm⁻¹에서 무수물의 C=O

진동흡수가 나타난 사실도 아실화가 이루어졌음을 뒷받침해 준다고 볼 수 있다. 그러나 에스테르가교에 의한 흡수²⁵⁾가 나타나지 않은 것으로 보아 아실화에 따른 가교는 확인되지 않았다.

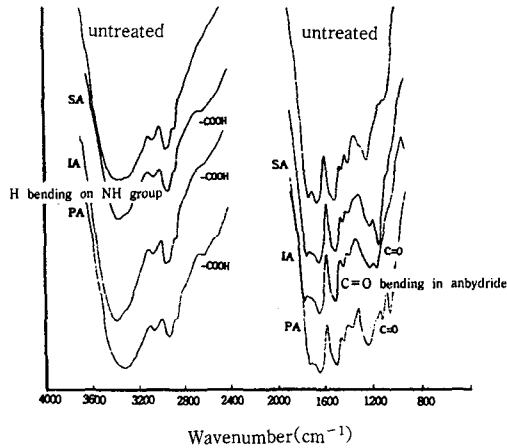


Fig. 1. Infrared spectra of wool keratin treated with 1mol/l solution of succinic acid anhydride(SA), itaconic acid anhydride(IA) and phthalic acid anhydride(PA) in DMF at 65°C for 3 hours.

3.2 반응 메커니즘

산 유도체들의 아실화 반응은 친핵체(nucleophile)가 카르보닐 탄소원자를 공격하는 친핵성 아실치환반응(nucleophilic acylsubstitution)이다²¹⁾.

단백질 섬유에 산 유도체에 의한 아실화 반응은 첫째단계로 단백질 섬유의 친핵체인 아미노기(-NH₂) 또는 수산기(OH⁻)가 산유도체의 카르보닐 탄소를 공격함으로써 시작되며, 중간체인 사면체 구조를 거쳐 친핵체의 프로톤이 떨어져 나간다. 이때 삼각형 구조인 카르보닐 탄소는 친핵체(-NH₂,

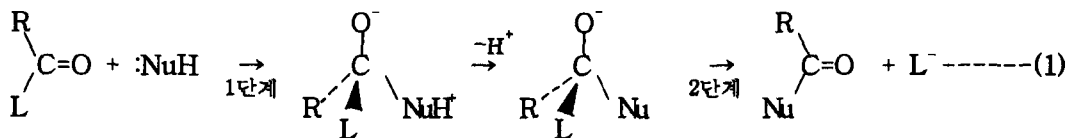
-OH)의 공격을 받아 사면체인 중간체를 형성하며 친핵체의 공격은 입체적 장애를 적게 받을 뿐만 아니라, 전이상태도 옥테드 규칙을 만족하는 안정된 정사면체형 탄소를 포함한다. 둘째단계에서 이탈기 L의 해리가 일어나고, 삼각형의 탄소원자는 카르보닐기를 재생한다²²⁾.

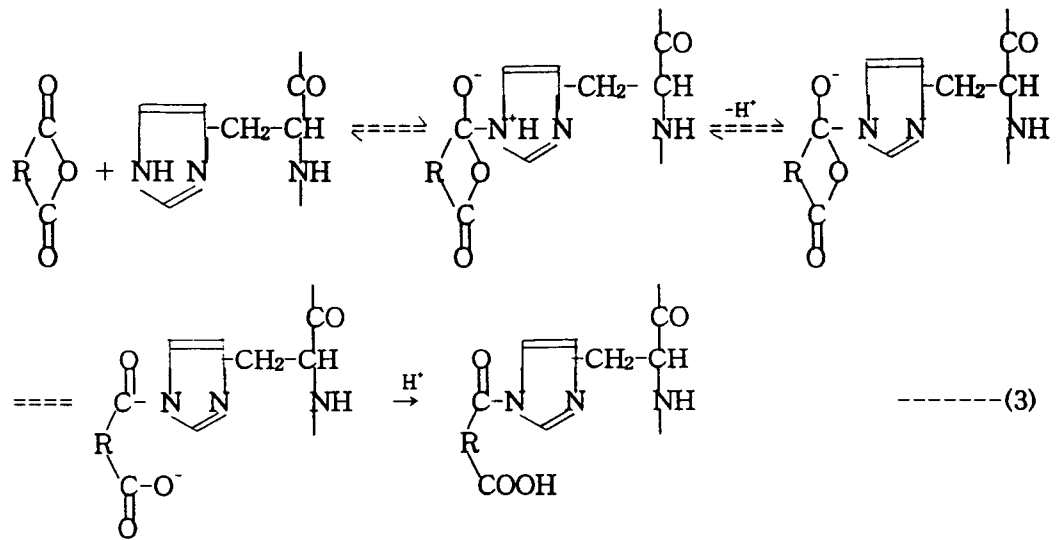
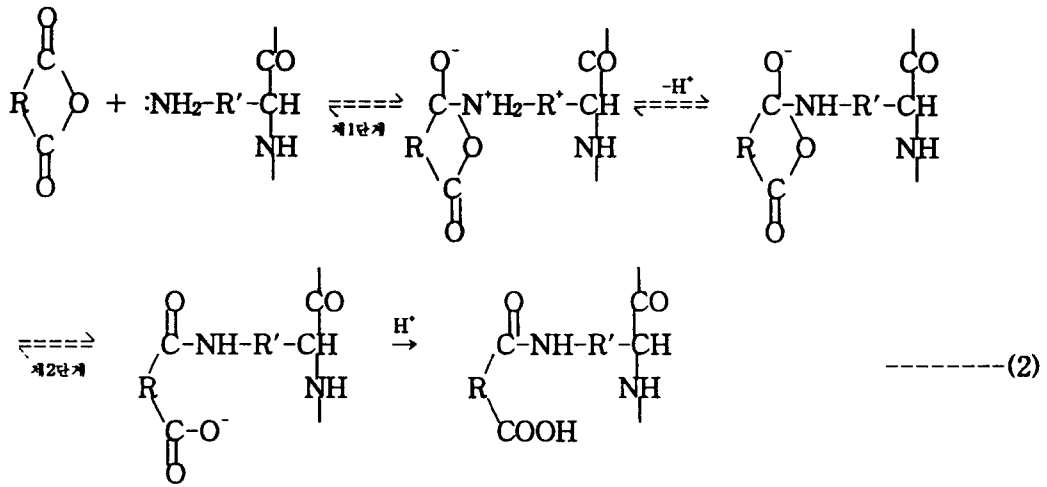
Milligan 등²³⁾은 양모를 1염기산 무수물과 2염기산 무수물로 처리할 때, 리신, 아르기닌의 아미노기와 히스티딘의 이미다졸기와의 반응에서 생성되는 N-아실화와 세린 티로신등의 수산기와와의 반응에서 생성되는 O-아실화를 제시한 바 있으며, 양모섬유의 경우 아미노기가 수산기보다 친핵성이 크므로 N-아실화가 우선적으로 일어난다고 보고하였다. 따라서 양모를 2염기산 무수물로 처리할 경우 N-아실화가 O-아실화보다 우선적으로 일어난다고 예상된다.


Tsukada 등²⁰⁾은 양모를 이타콘산 무수물로 처리한 후 처리된 양모의 아미노산 분석을 통하여 미처리 양모에 비하여 리신, 아르기닌, 히스티딘의 양이 줄어들었으며, 양모에 대한 이타콘산 무수물의 반응메커니즘은 숙신산 무수물 및 글루탈산 무수물과 같은 2염기산 무수물의 반응메커니즘과 유사하다고 보고하였다. 따라서 양모섬유의 비결정 영역에 존재하는 비교적 긴 측쇄를 가진 리신과 아르기닌의 아미노기, 히스티딘의 이미다졸기 등의 친핵체가 2염기산 무수물의 카르보닐 탄소를 공격하므로써 반응이 시작되며, 중간체인 카르보닐 탄소의 4면체 구조를 거쳐 카르복실기가 이탈되고, 카르보닐기를 재생하게 된다.

한편, Tsukada 등¹⁶⁾은 건피브로인에 2염기산 무수물을 처리할 경우, 자유카르복실기를 형성하는 경우와 이웃해있는 다른 피브로인과 가교(cross-link)를 형성하는 경우를 제시한 바 있다.

이러한 N-아실화를 전제로 본 연구에서 사용된 2염기산 무수물에 의한 아실화 반응은 아래와 같





R : SA(-CH₂CH₂-), IA(-C(CH₂)-), PA()

R' : lysine(-CH₂CH₂CH₂CH₂-),

arginine(-CNHCH₂CH₂CH₂-)

이 자유카르복실기가 생성되는 경우와 가교를 형성하는 경우를 생각할 수 있다.

3.3 아실함량

각종 아실화제의 농도를 변화시켜가면서 65°C에서 3시간 처리한 시료의 아실함량 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 아실화제 농도가 증가할수록 아실함량은 증가하고 있으나, 농도 1mol/l까지는 증가율이 커지지만 그 이후 완만한 증가를 나타내었다. 농도가 낮을때는 양모 케라틴 분자의 반응활성점인 아미노기와 아실화제인 산 무수물과의 반응기회가 적었으나, 농도가 증가함에 따라 아미노기와 산 무수물의 접촉기회가 많아져 반응이 활발히 일어난 것으로 여겨지며, 1mol/l이상의 농도에서는 케라틴 분자의 반응가능한 활성점이 거의 없어졌기 때문에 완만한 증가를 나타낸 것으로 생각된다.

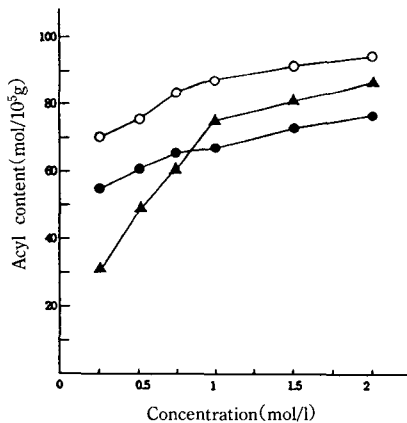


Fig. 2. Changes in Acyl Content of the wool keratin treated with 1mol/l solution of three acylating agents in DMF for 3 hours with treating temperature.
 ○ : succinic acid anhydride,
 ▲ : itaconic acid anhydride,
 ● : phthalic acid anhydride.

아실화제별로 비교해보면, 아실함량이 SA > IA > PA순으로 나타났다. 아실화 반응은 아실화제의 입체장해효과와 전자공명효과가 클수록 반응성이 낮아진다²⁶⁾. 즉 2염기산 무수물의 분자량이나 입체구조상의 이유에 의한 입체장해효과 또는 전자

공명현상에 의한 카르보양이온의 하전량 감소에 따라 친핵체의 공격이 어려워 카르보닐 탄소가 사면체인 중간구조로 되기 힘들기 때문이다. 따라서 입체효과와 공명현상이 존재하지 않은 SA가 아실함량이 높게 나타난 반면, 벤젠고리를 지닌 PA의 경우는 입체장해효과도 클 뿐 아니라 방향족 특유의 공명현상 때문에 아실함량이 가장 낮게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 3은 각종 아실화제의 처리온도를 변화시켜가면서, 1mol/l농도에서 3시간 처리한 시료의 아실함량 변화를 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 아실함량은 증가하고 있으나, 온도 65°C까지는 급격히 증가하다가 그 이상의 온도에서는 완만한 증가를 나타내었다. 온도가 높아지면 분자의 운동성이 커지므로 케라틴 분자와 산 무수물 사이에 반응이 활발히 진행되어 65°C까지 급격한 증가를 보인 것으로 생각되며, 65°C전후가 아실반응의 최적온도로 여겨진다. 이 온도는 Tsukada 등^{16,18)}이 연구한 견 피브로인의 아실화에서 75°C가 최적온도라는 보고와 비교하면 약 10°C가 낮아, 견 피브로인에서 주로 일어나는 O-아실화보다 양모 케라틴에서 주로 일어나는 N-아실화가 쉽게 일어남을 알 수 있다.

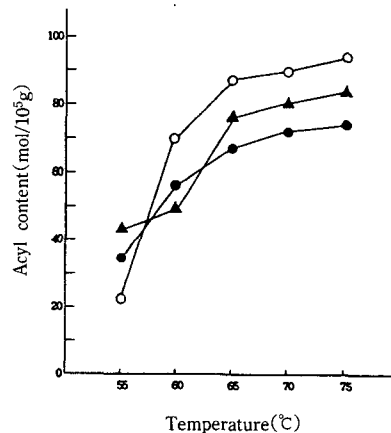


Fig. 3. Changes in Acyl Content of the wool keratin treated in DMF solution of three acylating agents at 65°C for 3 hours with concentration of reagents.
 ○ : succinic acid anhydride,
 ▲ : itaconic acid anhydride,
 ● : phthalic acid anhydride.

Fig. 4 는 각종 아실화제의 처리 시간을 변화시켜 가면서 1mol/l 농도에서 65°C로 처리한 시료의 아실함량변화를 나타낸 것이다. 처리시간이 길어짐에 따라 아실함량은 증가하고 있으나, 3시간까지는 증가율이 크지만, 그 이후에는 증가율이 둔화되고 있다. 이 현상을 견 피브로인의 아실화에서 4시간 소요된다는 Tsukada 등^{16,18)}의 보고와 비교하면 1시간 정도 짧은 것이며, 이것은 양모 케라틴에 대한 아실화 반응이 견 피브로인 보다 쉽게 일어남을 알 수 있다.

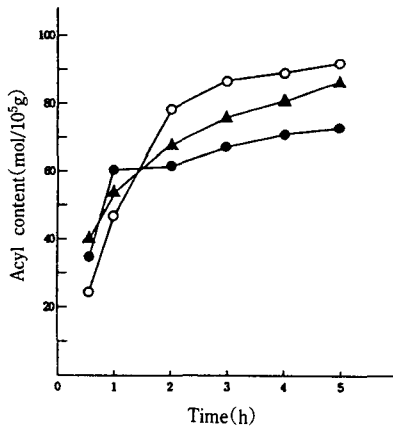


Fig. 4. Changes in Acyl Content of the wool keratin treated with 1mol/l solution of three acylating agents in DMF at 65°C with treating time.

○ : succinic acid anhydride,
 ▲ : itaconic acid anhydride,
 ● : phthalic acid anhydride.

4. 결 론

화학적 구조가 서로다른 3종류의 2염기산 무수물 즉, 포화지방족인 에틸렌기를 가진 숙신산 무수물, 불포화 지방족인 비닐기를 가진 이타콘산 무수물, 그리고 방향족인 페닐렌기를 가진 프탈산 무수물로 양모섬유를 아실화시켜 그 반응성의 차이를 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양모섬유의 아실화 반응은 N-아실화가 주로 일어나며, 가교를 형성하는 것 보다는 측쇄상의 자유카르복실기를 형성하는 반응이 지배적이며,

견섬유의 경우보다 아실화반응이 쉽게 일어남을 알 수 있었다.

2. 분자량이 크고 입체장해효과 및 공명현상이 존재할 경우에 아실화 반응이 어려워진다는 사실이 숙신산무수물 > 이타콘산무수물 > 프탈산무수물의 순으로 아실함량이 나타난 것으로 입증되었다.

참 고 문 헌

1. R. S. Asquith, 'Chemistry of Natural Protein Fibers', Plenum Press, New York and London, p. 30(1977).
2. P. Nayak, S. Lenka, and M. Mishra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 733(1981).
3. J. S. Shukla and S. C. Tiwari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 291(1989).
4. M. Liouni, C. Touloupis, N. Hadjiourtidis, S. Karvounis, and E. V. Marston, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 2199(1992).
5. P. Nayak, S. Lenka, and N. pati, *J. Polym. sci., polym. chem. Ed.*, **17**, 3425(1979).
6. G. Giri, P. K. Sahoo, and R. Samal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 471(1990).
7. B. N. Misra, P. S. Chandel, and Rameshdogra, *J. Appl. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **16**, 1801(1978).
8. A de la Maza, A. M. Manich, J. L. Darra, and M. D. de Castellar, *Text. Res. J.*, **62**, 162(1992).
9. 지용승, 효소처리가 양모직물의 염색성에 미치는 영향, 서울대학교 대학원(1992).
10. Y. Tanaka and H. Shiozaki, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, T491(1982).
11. R. S. Asquith, "Chemistry of Natural Protein Fibers", Plenum Press, New York and London, p. 286(1977).
12. R. S. Asquith, "Chemistry of Natural Protein Fibers", Plenum Press, New York and London, p. 290(1977).
13. M. Tsukada, H. Shiozaki, and A. Konda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1213(1990).

14. H. Shiozaki and H. Iwama, *J. Seric. Sci. Jpn.*, **49**, 373(1980).
15. H. Shiozaki and H. Iwama, *J. Seric. Sci. Jpn.*, **49**, 451(1980).
16. M. Tsukada and H. Shiozaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2637(1989).
17. M. Tsukada, Y. Goto, G. Freddi, and H. Shiozaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1189(1992).
18. M. Tsukada, Y. Goto, G. Freddi, H. Shiozaki, and H. Ishikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1719(1992).
19. N. H. Koenig and M. W. Muir, *J. Appl. Polym. Symp.*, **18**, 727(1971).
20. M. Tsukada, Y. Goto, M. Romano, H. Ishikawa, and H. Shiozaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1477(1992).
21. 金鍾大외 4인 共譯, '有機化學', 光林社, p. 295(1988).
22. R. S. Asquith, "Chemistry of Natural Protein Fibers", Plenum Press, New York and London, p. 223(1977).
23. J. B. Caldwell, S. J. Leach, and Brian Milligan, *Text. Res. J.*, **39**, 8, 705(1969).
24. 서보영, 아실화 견섬유의 물성변화에 관한 연구, 성균관대학교 대학원(1988).
25. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Chapman and Hall, London, p. 248 (1975).
26. 飯田弘忠, '有機合成化學', 培風館, p. 88~89(1979).