양모의 분자구조와 산, 알칼리의 작용

1. 서 언

양모의 외부형태는 다른 섬유와 달리 복잡하여 scale을 갖고 있기 때문에 D.F.E.에 의해서 Felt 능력을 갖게 되고 Claimax와 Valley가 전이되면서 Bilateral 구조를 하고 있다.

내부구조 역시 α-Helix 세개가 나선상으로 모여서 Protofibril 11개가 마이크로 피브릴(microfibril)을 만든다. 다시 마이크로 피브릴과 비결정성 matrix가 결합하여 Epi, Exo, Endo, Cuticle내측의 복잡한 구조를 이루고 있다.

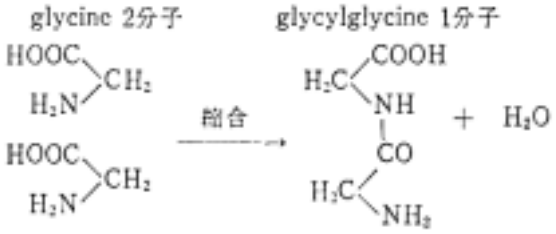
양모섬유의 특이한 물리화학적 성질도 이와 같이 특수한 분자구조와 세포조직에 기인하는 것이기 때문에 분자구조를 조사하고 산과 알칼리에 대한 거동을 실험적 방법으로 연구 검토해 보고자 한다.

2. 양모의 분자구조

양모가 탄소, 산소, 수소 그리고 유황을 함유하고 있다는 것은 이미 알려진 사실이다. 모든 형태의 양모는 이들 성분을 거의 비슷한 비율로 가지고 있으며 이 대표적인 중량비는 다음 표1과 같다.

Table 1. 양모의 성분

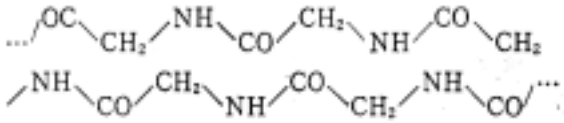
成分	重量(%)
Carbon	50
Oxygen	22~25
Nitrogen	16~17
Hydrogen	7
Sulphur	3~4



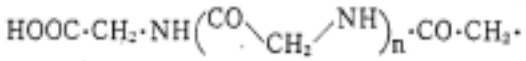
양모는 하나의 폴리펩타이드로서 α-아미노산의 축합에 의해서 긴 쇄상분자를 이루고 있다. 즉 예를 들어서 아미노산 글리신을 써서 축합방식을 간단히 설명하면 다음과 같다.

여기서 glycylglycine의 축합은 실험적으로 합성할 수 있는 것이 아니라 이론적인 것이다.

만약 이 과정이 수없이 반복된다면 폴리글리신 폴리머가 만들어지게 돌 것이다. 즉 그 구조는

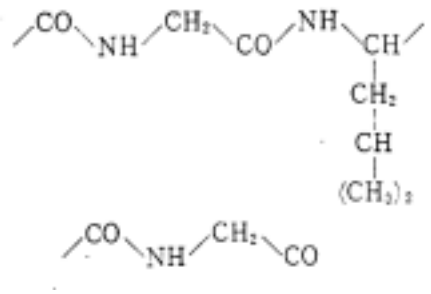


와 같고 이 분자구조는 한쪽 끝에는 카아복실기가 다른 쪽 끝에는 아미노기가 있기 때문에 방정식을



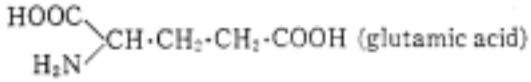
NH_2로 표시할 수 있으며, 여기서 n는 대단히 큰 중복단위라 말할 수 있다.
글리신은 양모에 존재하는 아미노산의 하나로서, 실제로 다만 결합된 형태로 존재하지만, 더 복잡한 여러 가지 구조와 복합되어 있기 때문에 결과적으로 폴리펩타이드는 위에 표시한 형태보다 훨씬 복잡한 것이다.

예를 들면 로이신 한분자($(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$)와 여러 개의 글리신은 폴리펩타이드를 형성하게 되며 위에서와 같이 긴 쇄상분자로서 다음과 같은 측쇄(side chain)가 달라 붙어있게 된다.

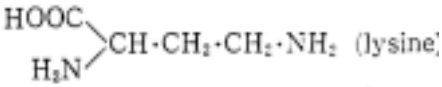


이 예에서 측쇄는 불활성이고 반응성이 없다.

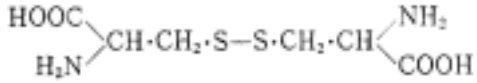
그러나 조성분자가 만일 mono-amino dicarboxylic acids와



dimino mono carboxylic acids를 갖고 있다면

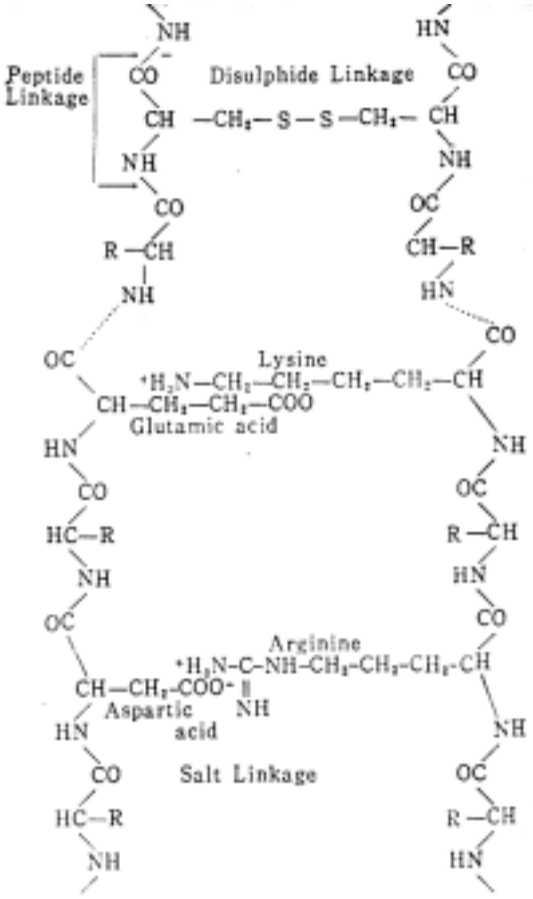


각각 산기와 염기성기로 끝나는 측쇄구조가 만들어질 것이며, 양모전체의 약 13%나 되는 아미노산의 하나가 시스틴인 바



이는 두개의 다른 폴리펩타이드를 결합시키는 역할을 하므로서 결합분자를 만드는데 참여하게 된다.

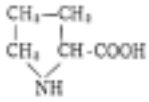
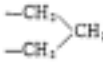
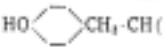
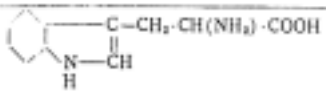
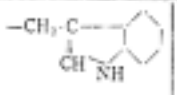
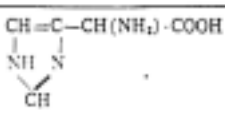
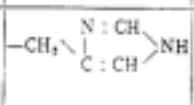
모든 이들의 모양은 양모분자 중에서 그림 1과 같이 되어있다. 주요한 측쇄의 형태와 결합을 보여 주고는 있으나, 아직 아미노산 단위를 보여주거나 정확한 순서로 배열시키기 위한 시도는 밝혀지고 있지 않다. 또 펩타이드쇄의 평균길이를 측정한다는 것은 어려운 문제이며, 대략 500개의 아미노산 잔기로 되어 있다고 생각하고 있다. 양모중의 아미노산 분류는 다음 표 2와 같다.



<그림 1> Complex structure of wool

양모에는 2가지 형의 내측쇄결합이 있는데 그 중 하나는 대단히 강한 시스틴결합이거나 디설파이드결합으로서 두개의 펩타이드쇄를 공유결합으로 묶어주고, 다른 하나는 전자결합 혹은 Acid Base 가교결합으로 산과 염기측쇄를 병렬시키는 형태가 된다. 이것을 흔히 조염결합이라고 부른다. 쇄를 서로 결합시키는데 중요한 역할을 하는 세번째 결합은 수소결합이다. 이들 스스로는 상당히 약하나 숫자상으로 많기 때문에 중요한 역할을 하게 된다. 수소결합은 쇄가 잘 배열된 결정영역에서 가장 강하고 배열상태가 나쁜 비결정영역에서는 많은 수소결합이 상호간에 일어나도록 쇄가 가깝게 놓여있지 않다. 이들 결합형태를 다음과 같이 도시한다.

<표 2> Aminoi acid & side group in wool fiber

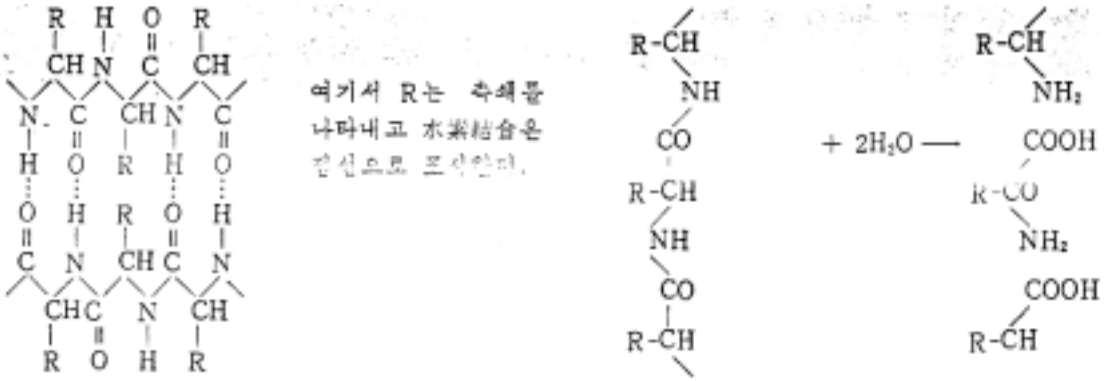
Amino acid		gr/100gr of wool	side group	gr/100gr of wool
Glycine	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	6.0	—H (inert)	6.5
Alanine	$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	4.4	$—CH_3$ (?)	4.1
Valine	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	2.8	$—CH(CH_3)_2$	5.5
Leucine & isoleucine	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	11.5	$—CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ $—CH(CH_3) \cdot CH_2CH_3$	9.7 —
Proline		4.4		7.2
Serine	$HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	2.9	$—CH_2 \cdot OH$	9.5
Tyrosine		4.8	$—CH_2 \cdot C_6H_4OH$	6.1
Methionine	$CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	0.7	$—CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$	0.35
Cystine	$HOOC \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2$ $CH(NH_2) \cdot COOH$	13.1	$—CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2—$	11.8
Arginine	$NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH(CH_2)_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	10.2	$—CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $\cdot NH \cdot (:NH)NH_2$	8.6
Lysine	$NH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	2.8	$—CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $\cdot CH_2 \cdot NH_2$	2.5
Tryptophane		1.8		0.7
Histidine		0.7		0.7
Aspartic Acid	$HOOC \cdot CH_2CH(NH_2) \cdot COOH$	7.3	$—CH_2 \cdot COOH$	7.22
Glutamic Acid	$HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	15.3	$—CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	16.0

이 결정은 얇은 막 구조를 갖고 있으며 막내부에서 주쇄를 서로 결합시키는 시스틴결합과 조염결합을 형성하며 차례차례로 수소결합에 의해 서로 지지되어 있는 것으로 생각된다. 양모의 신축성을 설명하기 위하여 더 상세한 구조를 가정하여 다음 2가지 형을 비교하여 보기로 하자.

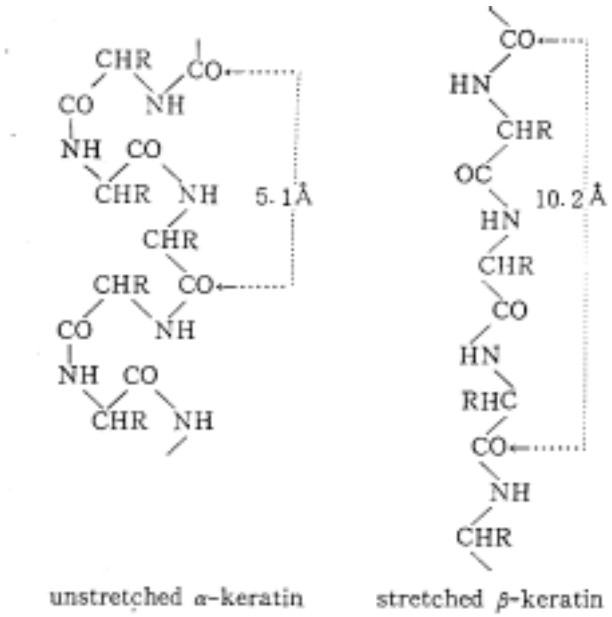
여기서 코일형으로 된 α-keratin은 외력을 가하지 않은 보통 상태의 양모를 말하며 선상인 β-keratin은 양모를 잡아 당겨서 늘어난 변형을 보여준다.

3. 양모에 대한 산과 알칼리의 작용시험

양모는 화학적으로 저항성이 강한 섬유가 아니며, 양모의 구조를 만들어 주는 여러 결합들은 산이나 알칼리 또는 산화제와 환원제에 의해 공격받기 쉽게 되어있다. 섬유의 완전한 분해는 펩타이드쇄의 분열에 의해서 영향을 받게 되며, 이는 필연적으로 가수분해가 뒤따르게 되고 방정식으로 나타내면 다음과 같이 된다.



<그림 2> Schematic bond type of wool



<그림 3> α-and β-keratin

이 반응은 상당히 진한 광물성 산의 뜨거운 용액에 의해서 쉽게 일어난다. 농황산은 냉액에서도 쉽게 반응하여 양모를 탄화된 찌꺼기로 만든다. 질산은 처음에는 섬유를 황화시킨 다음 파괴시킨다. 변색이 일어나는 원인은 티로신을 함유하는 단백질의 특성으로서 아미노산 티로신과 side reaction을 일으키는데 기인하며 한편 질산이 표피를 착색시키는데도 이유가 있다. 6N염산으로 끓여주는 방법은 분석을 하기 보다도 양모를 가수분해시키기 위해 흔히 이용되는 것이며 side reaction에 참여치 않기 때문에 더욱 좋은 방법이다.

강한 알칼리의 진한 액은 역시 양모를 빨리 파괴시켜서 펩타이드와 디설파이드결합을 파괴시킨다.

양모가 많은 농시약으로 완전히 파괴된다 할지라도, 펩타이드쇄는 비교적 손상되지 않도록 공격할 수도 있다. 섬유의 강력이란 펩타이드쇄의 길이방향 강력뿐 아니라 상호간의 측면응집력(lateral force)에도 의존한다. 이는 마치 모사강력이 각개섬유의 강력과 더불어 섬유상호간에 치밀하게 결합하는 능력에 따르는 것과 마찬가지다. 때문에 섬유의 강력은 약품에 의해서 섬유내부 쇄결합의 효능을 낮추어주므로서 감소하게 되고, 반대로 높여주므로서 증가하게 된다.

a. 양모에 대한 산의 작용시험

필요한 시약

① 농황산과 질산 혼합액

② 20%(w/w) 질산용액

③ 약 6N (50% w/w) 염산용액

후란넬직물 15cm^2 시편을 ① 혼합액과 ② 용액으로 침지시키고 상온에서 30분간 방치시킨 다음 잘 헹구고 구멍(hole)과 약해진 자리 및 착색된 곳을 찾는다.

정제된 양모섬유 약 0.2gr을 6N염산 10ml로 공기 냉각기 아래서 적어도 18시간동안 끓여준다. 실험실에서 편의에 따라 단시간 비등시켜 주면 허용된 시간내에 완전히 녹지는 않지만 양모가 분해되는 것은 명확히 볼 수 있다.

b. 양모에 대한 알칼리의 작용시험

필요한 시약

① 약 0.1N(0.53%) Na_2CO_3용액

② 약 0.1N(0.40%) NaOH용액

③ 약 2.5% NaOH 용액

약 5gr으로 칭량한 2개의 양모 후란넬 시료를 ①과 ②용액 250ml을 각각 취하여 끓인다. 30분 후 시료를 꺼내어서 헹구고 건조한다. 두 시료간의 차이가 시각검사에 의해 명백하게 보일것이나 필요에 따라 중량감소를 측정함으로서 정량적인 시험을 할 수 있다. 만약에 강력 감소를 측정하고자 한다면 모사나 후란넬 시료를 2개 더 취해서 각각 0.53% Na_2CO_3 용액 250ml을 가하여 하나는 40℃에서 다른 하나는 비등욕에서 30분간 처리한다. 처리를 끝낸 후 꺼내어서 헹구고 건조한다. 시험편의 차이를 눈으로 쉽게 볼 수 있으나 필요에 따라 실의 강력이나 중량변화에 의해 정량적인 시험을 할 수 있다.

최종적으로 양모 후란넬 시료를 2.5% NaOH용액 250ml에서 20분간 끓여준다.

모든 반응에서 디설파이드결합은 공격을 받게 되고 따라서 다음 방정식을 얻게된다.

$R\text{-}S\text{-}S\text{-}R' + H_2O = R\text{-}SH + HOS\text{-}R'$

그런데 온도가 상승함에 따라서 또 Na_2CO_3 대신 NaOH로 알칼리도가 증가함에 따라서 분해가 증가하게 된다. 섬유는 몹시 약화되어 있으나 마지막 반응에 남아 있는 것은 양모를 용액에 완전히 통과시켜서 충분히 가수분해시

킨 펩타이드결합들 뿐이다.

이들 처리결과는 양모처리과정에서 왜 NaOH를 사용할 수 없으며, Na_2CO_3도 40℃를 넘지 않는 범위에서 써야하는지를 명백하게 말해주고 있다.

c. 양모가 산과 결합하는 능력

HCl같은 강산의 희박액에 양모를 담갔을 때 조염결합은 다음 식과 같이 역적정된다.

$R\text{-}NH_3OOC\text{-}R' + HCl = R\text{-}NH_3^+Cl^- + HOOC\text{-}R'$

어떤 최소 농도로 산이 존재하지 않는 한 반응은 끝나게 되지 않고 다만 조염결합의 일부분만 반응하는 평형에 달하게 된다. 윗 반응식으로부터 두개의 펩타이드쇄간에 존재하는 조염결합은 산에 의한 반응이 끝났을 대 더 이상 존재하지 않게 되며 이것은 탄성에 중요한 역할을 하는 stabilizing factor를 변화시켜 준다. 조염결합을 갖고있지 않거나 거의 없는 섬유는 소량의 산과 결합하거나 전혀 결합하지 않는다. 취해진 산의 양은 다음과 같은 시험에 의해 정확하게 측정할 수 있다.

필요한 시약

① 표준 0.1N HCl 용액

② 표준 0.1N NaOH 용액

③ 훼놀프타렌 지시약 용액

양모, 면, 나일론 약 2gr을 정확하게 칭량하고, 각각 0.1N HCl 100ml을 250ml의 후라스크(마개를 한)에 취하여 침지시킨다. 동시에 약 0.5gr의 시료를 정확히 칭량하여 이들의 함수율을 105℃에서 항량이 되도록 건조하여 측정한다. 2gr의 시료를 산에 1시간동안 침지시킨 후 산용액 25ml을 꺼내고 0.1N NaOH에 대해 phenolphthalein을 지시약으로 적정한다. 섬유와 결합한 산의 양이 계산되고 100gr 섬유당 밀리당량으로 표시된다. 이 처리에 의해 양

모에는 아무런 손상도 주지 않음을 알 수 있을 것이며 물속에서 오랫동안 헹구어주므로서 아주 간단히 반응이 전환된다는 것을 발견할 것이다.

조염결합을 알칼리로 역적정할 수 있을지라도 간단한 정량적 논증은 할 수 없으며 side reaction처럼 추정에 오차를 가져오게 되고 원상복귀시킬 수 없게 손상을 입게 된다.

d. 물 속에서와 희박 HCl중에서 양모섬유의 신장-하중곡선 측정법

양모나 기타 동물성섬유에서 조염결합과 산이 결합하도록 했을 때 그들간의 전자가 인력이 깨지게 되고 이로인해 stabilizing bonds의 하나가 제거된다. 이것은 섬유의 탄성에 영향을 미치게 되고 따라서 쉽게 신장이 일어난다. 산이 제거되면 섬유는 원래의 성질을 되찾게 된다.

필요한 시약

① 0.1N HCl 용액

양모섬유를 유리고리(Hook)에 걸어 증류수 중에서 하룻밤동안 침지하고 나서 증류수 중에서 30% 신장시켜 하중-신장곡선을 측정한다. 섬유를 증류수 속에서 하룻밤동안 회복되게 한 후 0.1N HCl 몇 ml에 5분간 적신다. 다음 0.1N HCl에서 30% 신장시켜 하중-신장곡선을 측정한다. 섬유를 한번 더 천천히 흐르는 물 속에 하룻밤 동안 침지시켜 회복되도록 한다. 최후로 증류수 중에서 다시 하중-신장곡선을 측정한다.

e. 아미노기를 제거한 양모섬유의 탄성

양모를 빙초산 중에서 $NaNO_2$로 처리할 때 측쇄 아미노기가 제거되기 때문에 전자가 조염결합이 제거되게 된다. 이렇게 섬유는 산에 대해 상이하게 거동한다. 역적정하기에는 조염결합이 너무 적고 섬유의 탄성도 산 용액 중에서 계속 측정했을 때 만큼 변하지 않는다. 이것은 섬유에 가해진 화학적 처리에 의해서 조염결합이 변형되었는가 아닌가를 측정하기에 매우 유용한

방법이다.

필요한 시약

① 0.1N HCl 용액

② $NaNO_2$

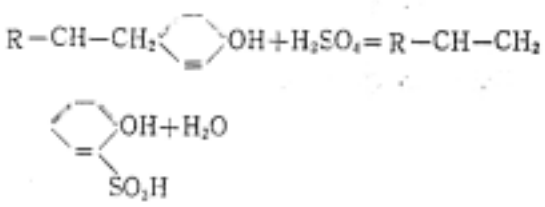
③ 빙초산

2개의 양모섬유를 유리고리에 걸고 증류수 속에서 하룻밤동안 습윤시킨 다음 증류수 중에서 30% 신장시켜 하중-신장곡선을 구한다. 증류수 중에서 하룻밤동안 회복되도록 한 후 $NaNO_2$ 8.62gr과 몇 cc의 물을 넣은 빙초산 7.1ml에 물을 첨가해서 20ml로 만든 시약 20ml을 취하여, 상온에서 2일간 섬유를 침지시켜 탈 아미노화 한다. 이를 천천히 흐르는 물에 24시간동안 씻어주고 증류수 중에서 다시 하중-신장곡선을 구한다. 몇 ml의 0.1N HCl에 5분간 침지시킨 후 증류수 중에서 밤새 회복되도록 놓아둔 다음 0.1N HCl에서 하중-신장을 측정한다.

f. 양모를 82% H_2SO_4로 처리하여 산성염료에 대한 저항성을 부여함

양모를 82% H_2SO_4 용액으로 20℃에서 처리하면 황함량과 중량이 증가한다. 이들 증가는 희박알칼리나 물로 씻어도 견고히 부착되어 있고 이는 황산이 양모와 조염결합의 역적정과 다른 기구에 의해 결합되고 있다는 결론을 얻을 수 있다. 이런 양모는 산성염료에 대해서 친화력이 상당히 감소되어 있고 (산성염료에 대한 친화력은 양모의 염기성기에 기인한다) 이는 염기성기와 티로신잔기를 포함해서 다음과 같은 반응을 할 것이라고 생각한다.

$R\text{-}NH_2+H_2SO_4=R\text{-}NH\cdot SO_3H+H_2O$



필요한 시약

① 45ml 물에 205gr의 농황산을 조심스럽게 첨가하여 만든 82%(w/w) 황산용액

② 물 100ml에 0.5gr의 Solway Blue SES(I.C.I) 첨가

③ 물 100ml에 0.5gr의 Azo Geranine 2GS(I.C.I.) 첨가

④ 100ml 1%(w/w) 빙초산용액

⑤ 100ml 1%(w/w) 황산용액

⑥ 100 ml 5% 망초용액

각각 2.5gr정도로 칭량한 2개의 양모 후란넬시료를 황산용액으로 25℃에서 30분간 침지하고 적당히 침투되도록 잘 저어준다. 이렇게 한 다음 꺼내어서 흐르는 수돗물로 적어도 1시간 헹구어 준 후 100ml씩 들어있는 증류수에 따로 5분간씩 3번 침지한다. 그 동안 약 2.5gr으로 칭량한 미처리 양모 후란넬을 약간의 침투제가 들어있는 물에 적시어 헹구어 짠다. 4개의 염욕을 다음과 같이 만든다.

약 300ml용량의 2개 염욕에 각각 15ml Solway Blue용액, 7.5ml의 1% 초산, 5ml의 망초용액 그리고 220ml의 물을 넣어준다. 다른 두 개의 염욕에 각각 15ml의 Azo geranine 용액, 7.5ml의 1%황산, 5ml 망초용액 그리고 220ml의 물을 넣어 준다. 이 네개의 염욕을 60℃로 가열한다. 다음에 4개의 양모시료를 염욕에 넣고 처리한 것과 처리 안한 것을 각 염료에 의해 염색한다. 염욕을 계속 저어 주면서 40분내에 비등점까지 올려서 45분간 끓여준다. 처리가 끝난 후 시료를 꺼내어서 물에 헹구고 건조하여 비교한다.

4. 결 언

① 양모 케라틴은 긴 폴리펩타이드쇄를 형성하고 있으며 화학적 반응은

케라틴 분자내에 존재하는 반응성기에 의존하게 되는 바 축방향 쇄를 만드는 펩타이드(-CO-NH-), 폴리펩타이드의 끝과 측쇄에서 말단기로 존재하는 아미노기(-NH_2), 펩타이드쇄와 아미노산 측쇄에서 발생하는 이미노기(-NH), 폴리펩타이드 끝과 측쇄의 말단기에 있는 카아복실기(-COOH), 측쇄말단에 나타나는 수산기(-OH), 측쇄에서 아미노와 카아복실산의 반응으로 일어나는 카바밀기(-CO-NH_2) 및 두개의 인접한 폴리펩타이드를 가교결합시키는 시스틴 결합내에 디설파이드기(-S-S)가 있다.

② 산에 대한 작용은 조염결합과 펩타이드쇄의 공격으로 대별되는 바 전자의 경우 측쇄의 결합력이 약화되어 길이방향 움직임을 쉽게 하기 때문에 팽윤이 일어나며 동시에 신장에 대한 저항이 감소하고 후자의 경우 Primary Valency가 약화되어 인장강도가 심하게 감소한다. 공격량은 농도, 온도, 처리시간에 따라서 다르게 되고, 최후에는 가수분해되어 아미노산이 될 것이다. 산의 흡수는 조염결합에서 일어나며 물로 씻으면 다시 복원된다. 80% 황산은 측쇄의 아미노기와 반응하여 R-$NHSO_3H$가 되어 산성염료에 대해 저항하기 때문에 탄화처리 후 양모와 산성염료에 대한 거동을 설명해 준다. 이는 측쇄의 티로신도 마찬가지다. 물에 한정된 양만 해리하는 약산은 섬유와의 압력차를 일으키게 하여 팽윤이 크게 일어난다.

③ 알칼리에 대한 작용은 등전영역인 pH5-7사이에서는 일어나지 않고 7이상이 되면 결합량이 급격히 상승하며, 최초의 결합은 조염결합과 형성하고 수세에 의해 복원된다. 이에 따라 신장에 대한 저항이 감소하고 pH10이상에서는 디설파이드결합이 파괴되어 영구적인 손상을 준다. 알칼리에 손상된 양모는 산성염료 흡착량이 증가한다.