

〈研究論文(學術)〉

양모-케라틴 유도체막과 메틸오렌지 및 그 동족체와의 고온영역에서의 상호작용

전재홍 · 이화선 · 김공주

전북대학교 공과대학 섬유공학과
(1995년 4월 20일 접수)

Interaction of Wool-Keratine Membrane with Methyl Orange and It's Homologs over the Temperature Range 60~90°C

Jae Hong Jeon, Hwa Sun Lee, and Gong Ju Kim

Dept. of Textile Eng., Chonbuk National Univ., Chonju, Korea
(Received April 20, 1995)

Abstract—In order to study the dyeability of wool S-cyano ethylated wool-keratine(SCEK) as a model compound of wool was prepared from the reaction of reduced merino wool fiber and acrylonitrile.

The binding of acid dyes(methyl orange and it's homologs) by SCEK over the temperature 60~90°C were investigated. The first binding constants and the thermodynamic parameters in the course of the binding were evaluated. It was found that at the 60~90°C range complex formation between the dye and SCEK is associated with an exothermic enthalpy change and a positive entropy change. The enthalpy and entropy changes of the binding are of the order of -4.5 kcal/mole and 8.5 eu, respectively, for each dye measured. Thus the binding is mainly enthalpy-controlled. Furthermore the effect of the alkyl chain length of the dye on both the ΔH° and ΔS° value is not pronounced. Also temperature dependences of the ΔH° and ΔS° values were not observed.

1. 서 론

양모섬유는 디설파이드결합에 의해 3차원 망목구조를 형성하는 고풍함유 단백질로서 많은 관능기를 함유하고 있는 복잡한 화학구조를 가진 천연의 생체 고분자물이다. 자연계의 환경변화에 잘 대응할 수 있는 기능을 갖고 있기 때문에 합성섬유에서는 얻을 수 없는 여러가지 장점들을 가지고 있어 현재 의류용 소재로 많이 사용되고 있으며, 양모섬유의 주성분인 케라틴의 물리적, 화학적 특성 때문에 의용 고분자로서의 이용

및 기능성 고분자 소재로서의 관심이 높아지고 있다^{1), 2)}.

양모섬유는 산성염료로 염색이 가능하며 이 계의 염색성에 대한 연구는 수없이 많이 진행되어 왔다. 그러나, 양모섬유는 복잡한 다층구조를 갖고 있고 각각의 조직이 독자적으로 기능을 발휘하기도 하고 협동적으로 기능을 발휘하기도 하는 즉, 높은 기능을 발휘하는 천연의 생체 고분자이기 때문에 염색 메카니즘을 상세히 논의하기는 어렵다. 따라서 양모의 염색성을 설명하기 위하여 모델 물질로서 양모-케라틴 유도체를 만들고 이와 산성염료와의

염색성을 검토한 연구가 많다.^{3,5)} Koga 등³⁾은 케라틴을 환원한 후 카르복시메틸화 시켜 섬유질의 마이크로피브릴을 구성하는 저항함유 단백질을 분리하고 이를 제막하여 연신 및 열처리 했을 때 구조변화와 염료의 흡착관계를 검토한 바 있으며, Kim 등⁴⁾도 카르복시메틸화 케라틴을 제막하여 막중으로의 염료확산 속도 및 염착량을 고찰한 바 있다. 또한 김 등⁵⁾은 양모섬유의 스케일을 제거한 다음 산성염료와의 염색성을 연구한 바 있다. 이들 연구는 연신 및 열처리에 따른 양모섬유의 구조변화와 염료의 확산거동과의 관계를 이해하는데 도움을 주었다.

한편 최근에 물의 구조에 관한 연구와 더불어 소수성 상호작용(소수결합)이 염색에서 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀졌다. 소수결합에 관한 연구는 Klotz^{6,7)}, Frank^{8,9)}, Kauzmann¹⁰⁾, Scheraga 등¹¹⁾의 기초적 연구 외에 합성고분자와 저분자의 결합에 있어서 소수결합의 영향에 대한 많은 연구^{12,20)}도 행해졌다. Takagishi 등¹²⁻¹⁴⁾은 폴리비닐피롤리돈과 메틸오렌지 및 그의 동족체와의 결합성을 조사하고 이로부터 얻은 열역학적 파라미터를 검토한 결과 염료의 소수성이 증가할수록 엔트로피 변화가 커짐을 확인하고, 이는 염료의 탄화수소 부분과 고분자의 비극성 부분사이의 소수결합 때문이라고 보고하였다.

전보¹⁵⁾에서는 양모섬유의 모델 물질로서 케라틴을 환원하여 시아노에틸화한 물질(SCEK)에 대한 메틸오렌지 및 그 동족체와의 결합성을 고찰하여 소수결합이 중요한 역할을 하고 있음을 보고한 바 있으며, 또한 요소 등의 투과성에 대해서도 검토하였다¹⁶⁾. 그러나 이들의 상호작용은 생화학적 의미에서 비교적 저온영역에서만 연구였으며 고온영역(60~90°C)에 있어서의 연구는 하지 못했다.

소수결합은 물의 구조성과 밀접한 관계를 가지고 있으며 물 구조의 규칙성이 약해지는 고온에서는 소수성결합은 기여하지 않는다는 보고가 있다¹⁷⁾. 따라서 양모와 염료와의 상호작용을 고온영역에서 조사하는 일은 흥미가 있다고 생각된다.

일반으로 염색은 비교적 고온에서 이루어지고 있으며 양모의 모델물질인 SCEK와 염료와의 상호작용을 고온영역에서 어떤 거동을 하는가를 고

찰함으로써 보다 더 접근된 양모와 산성염료와의 상호작용을 아는 방법이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 SCEK와 메틸오렌지 및 그 동족체와의 상호작용을 60~90°C의 온도범위에서 조사하여 얻어진 열역학 파라미터 및 그 온도변화를 저온영역에 결과와 비교하여 소수결합의 기여에 대해 검토하였다.

2. 실험

2.1 양모섬유 및 시약

메리노 양모톱을 아세트산과 에탄올로 각각 12시간동안 속스레 추출한 것을 증류수로 수세한 다음 풍건하여 사용하였다. 메틸오렌지와 에틸오렌지는 시판품을 물-에탄올 혼합액에서 재결정을 반복시켜 정제하여 사용하였고, 프로필오렌지, 부틸오렌지는 Takagishi 연구실에서 제공 받았으며 기타 시약은 정제하지 않고 시판 특급품을 그대로 사용하였다.

2.2 SCEK 및 SCEK 막의 제조

전보^{15),16)}에서 제조된 것을 그대로 사용하였다.

2.3 결합성

메틸오렌지 및 그 동족체와의 결합량은 0.1M 아세트산-아세트산나트륨 완충용액 (pH 5.0) 중에서 측정하였다. 여러가지 농도(1.635, 3.27, 8.175, 16.35, 32.7 mg)의 염료용액 10ml를 함유하고 있는 시험관에 시료 20mg을 넣어 밀폐시킨 후 30, 40 및 50°C의 항온조중에서 흔들며 주면서 소정시간 동안 결합시켜 평형에 이르게 하였다. 반응 후 원심분리시켜 시료를 염액으로부터 제거한 다음 잔액의 농도를 가시광 분광 광도계로 측정하여 미리 구해 놓은 검량선으로부터 결합량을 산출하였고, 이로부터 여러가지 열역학적 파라미터를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

SCEK와 메틸오렌지와의 결합성을 검토하고자 60~90°C 온도 범위에서 염료농도변화에 따른 결합량(r : mol/10⁵g SCEK)을 측정하여 미결합 염

료농도(C)의 대수에 대하여 플롯한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 온도 증가에 따라 결합량이 감소하는 것으로 보아 결합이 발열적으로 진행됨을 알 수 있었다. 전보¹⁵⁾의 30~50°C 영역의 염착량과 비교하여 60~90°C 영역의 염착량이 적은 것은 염색에서의 결합이 발열적으로 진행됨을 뒷받침해 주고 있다.

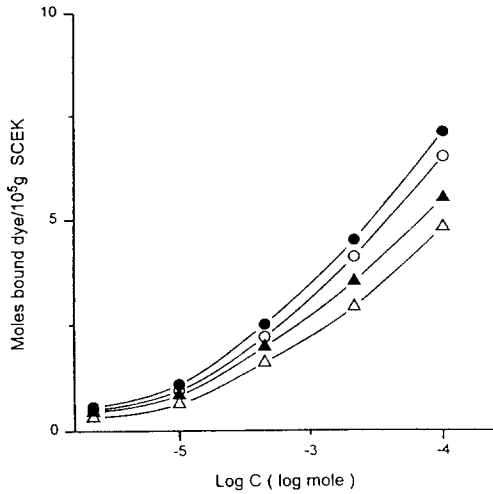


Fig. 1. Extent of binding of methyl orange by the SCEK at various temperature, pH 5.0.

—●— : 60°C, —○— : 70°C
—▲— : 80°C, —△— : 90°C

Fig. 2는 SCEK와 메틸오렌지 및 그 동족체와의 결합성을 검토하고자 90°C에서 염료농도 변화에 따른 결합량을 미결합염료농도의 대수에 대하여 플롯한 것이다. 염료의 소수성이 증가할수록(메틸오렌지 부틸오렌지) 염착량은 증가하고 있으나 염착량의 증가폭이 전보¹⁵⁾의 저온에서 염색된 경우에 비해 적게 나타나고 있다. 이와같은 현상은 소수결합은 물의 구조성과 밀접한 관계가 있으며 물 구조의 규칙성이 약해지는 고온에서 소수결합은 기여하지 않는다는 보고¹⁷⁾와 일치하지 않는 것은 염료구조의 근분이 비슷하기 때문에 소수결합의 기여가 크게 작아졌으나 전연 작용하지 않는다고는 볼 수 없다.

결합에 대한 온도 의존성으로부터 여러가지 열

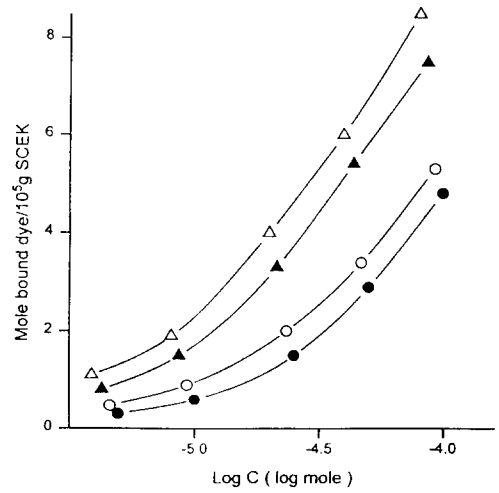


Fig. 2. Extent of binding of methyl orange and its homologs by the SCEK at 90°C, pH 5.0.

—●— : Methyl orange
—○— : Ethyl orange
—▲— : Propyl orange
—△— : Butyl orange

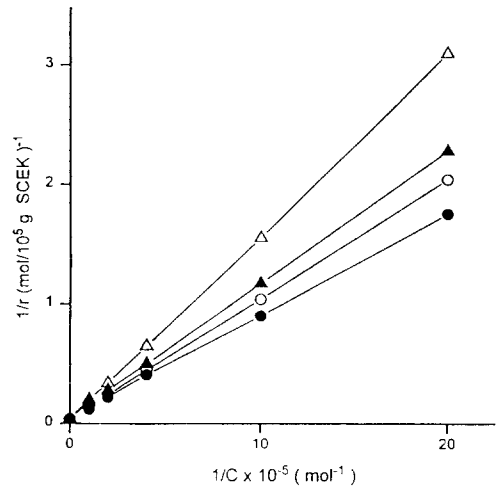


Fig. 3. Relationship between $1/r$ and $1/c$ for the binding of methyl orange by the SCEK at various temperature, pH 5.0.

—●— : 60°C, —○— : 70°C
—▲— : 80°C, —△— : 90°C

Table 1. Thermodynamic parameters for the binding of methyl orange and its homologs by SCEK

Dyes	R'	$k_1 \times 10^{-4}$				ΔG^{***} (cal)	ΔH^{***} (cal)	ΔS^{***} (eu)
		60°C	70°C	80°C	90°C			
Methyl orange	CH ₃	1.13	0.98	0.86	0.65	-7462	-4450	8.3
Ethyl orange	C ₂ H ₅	1.29	1.21	1.07	0.93	-7625	-4540	8.5
Propyl orange	C ₃ H ₇	2.70	2.38	1.92	1.58	-7748	-4590	8.7
Buthyl orange	C ₄ H ₉	3.22	2.94	2.56	2.00	-7897	-4630	9.0



** : Measurements in 0.1M CH₃COOH-CH₃COONa buffer solution pH 5.0.

** : Calculated from r values computed for 10⁵g SCEK

*** : Measured at 90°C

역학적 파라미터를 구하기 위하여 SCEK 10⁵g에 결합된 염료 물수의 역수(1/r), 미결합염료농도 물수의 역수(1/C)로 하여 1/r과 1/C의 관계를 플롯한 것을 Fig. 3(온도의 변화에 따른 메틸오렌지), Fig. 4(90°C에서 메틸오렌지 및 그 동족체)에 나타내었다. 모든 경우에서 1/r과 1/C 사이에 직선관계를 나타내어 Langmuir형 흡착등온곡선에 상당하는 관계가 성립되어 결합에 관한 Klotz가 제시한 식 (1)¹⁸⁾을 적용할 수 있다.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{nkC} + \frac{1}{n} \quad (1)$$

여기서, n, k : 결합 좌석수 및 고유결합정수.
n 및 k 값은 1/r~1/C 의 관계를 플롯한 직선의 기울기(1/nk) 및 세로축과의 교점(n/1)에서 산출할 수가 있다. 그러나 결합좌석수 n을 결정하는 조작은 비교적 큰 오차가 따르기 때문에 초기결합상수 k₁ (=nk)으로 검토하여 결합에 따른 열역학적 파라미터의 값을 식 (2), (3) 및 (4)에서 산출하였다.

$$\Delta G = -RT \ln nk \quad (2)$$

$$\Delta H = -R \left[\frac{d \ln nk}{d(1/T)} \right] \quad (3)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (4)$$

여기서, ΔG : 자유에너지 변화
 ΔH : 엔탈피 변화
 ΔS : 엔트로피 변화
R : 기체상수 T : 절대온도

Table 1 은 60~90°C 영역에서 SCEK에 대한 여러가지 염료의 초기결합상수 및 90°C에서의 열역학 파라미터 값을 나타낸 것이다. 또 온도변화에 따른 자유에너지변화, 엔탈피 및 엔트로피의 변화를 Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6 에 나타내었다.

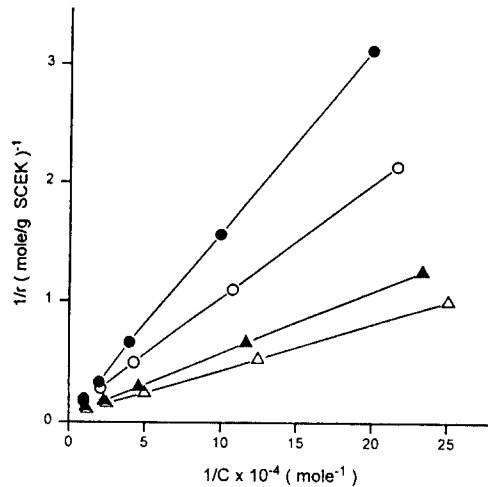


Fig. 4. Relationship between 1/r and 1/c for the binding of methyl orange and its homologs by the SCEK at 90°C, pH 5.0.

- : Methyl orange
- : Ethyl orange,
- ▲— : Propyl orange
- △— : Buthyl orange

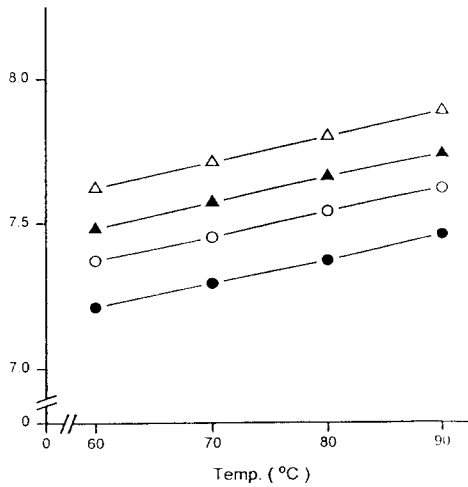


Fig. 5. Temperature dependence of free energy change for binding.

- : Methyl orange
- : Ethyl orange
- ▲— : Propyl orange
- △— : Butyl orange

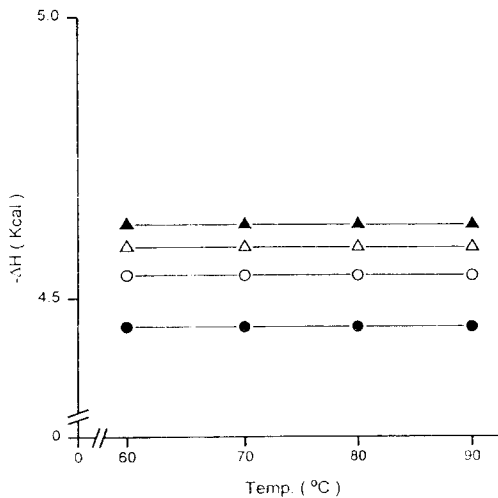


Fig. 6. Temperature dependence of enthalpy change for binding.

- : Methyl orange
- : Ethyl orange
- ▲— : Propyl orange
- △— : Butyl orange

Table 1 에 나타난 바와 같이 초기결합상수는 각 염료가 온도상승에 따라 감소하고 있으며 염료의 소수기가 증가 할수록 증가하였다. 90°C에서 열역학 파라미터를 보면 엔탈피(ΔH)는 -4.45 kcal/mole 의 메틸오렌지에서 부틸오렌지는 -4.63 kcal/mole 을 나타내고 있으며 엔트로피(ΔS)는 8.3 eu의 메틸오렌지에서 부틸오렌지는 9.0 eu를 나타내었 으며 자유에너지(ΔG)는 메틸오렌지에서 -7.4 kcal/mole, 부틸오렌지는 -7.89 kcal/mole 을 나타 내어 염료의 소수기가 증가할 수록 ΔG 의 절대치가 약간 증가함을 알 수 있다.

Fig. 4는 60~90°C 영역에서 SCEK에 대한 각 염료의 ΔG 변화를 나타낸 것으로서 저온영역에 서는 30°C에서 50°C로 변환에 따라 ΔG 는 증대하고 있다¹⁵⁾. 이것은 온도 상승과 더불어 약 60°C 부근 까지는 소수결합의 강도가 증가한다는 사실에 대응하고 있다¹⁶⁾. 고온영역에 있어서는 Fig. 4에서 본 바와 같이 ΔG 의 변화는 크지 않았다. 즉 현저한 온도 의존성을 찾아 볼 수 없다는 것이다. 이 사실은 고온영역에서는 SCEK와 염료의 결합에 대한 소 수결합의 기여가 작아졌음을 의미한다.

전보¹⁵⁾의 저온영역에서의 ΔH 의 변화는 온도와 더불어 변하여 온도의 상승에 따라 그 절대치는 증대하였다(발열반응). 이것은 결합에서 소수결합 의 기여가 있음을 말 해 주고 있다. 따라서 결합에 따른 ΔH 변화를 다음과 같이 생각할 수 있다¹⁷⁾.

$$\Delta H = \Delta H_e + \Delta H_h \quad (5)$$

여기서, ΔH : 결합에 있어서 진 엔탈피 변화

ΔH_e : 에너지적 결합의 기여

ΔH_h : 소수결합의 기여

ΔH_e 에는 정전적 상호작용외에 수소결합, van der Waals 힘 등이 포함된다. SCEK는 양모구조상 산 성에서 NH_3^+ 의 하진 및 SCEK의 뼈대와 염료의 아조기와의 사이에 수소결합 그리고 벤젠환과의 van der Waals 힘의 작용이 생각된다. ΔH_h 는 결합에 있어서 에너지적 안정화 때문에 음(-)의 값을 가지며, ΔH 는 SCEK와 염료의 소수성부분과의 사이에 소수결합이 작용할 때 양사의 소수성부분 주변의 분구조의 규칙성의 붕괴에 대응하여 열의 흡수($\Delta H_h > 0$)가 따르기 때문에 양(+)의 값을

값이다.

저온영역에서 온도 상승과 더불어 ΔH 의 절대값이 증대하는 거동은 비교적 좁은 온도범위에 있어서는 ΔH_b 가 온도에 관계없이 일정함에도 불구하고 ΔH_b 가 온도의 함수가 되기 때문으로 생각된다. 즉 온도상승과 더불어 SCEK 및 염료의 소수성부분 주변에 형성되어 있는 규칙성이 높은 물 구조가 약해져 소수결합에 따른 정의 엔탈피 변화가 적어지기 때문이다.

고온영역에서는 Fig. 5에서 명확한 바와 같이 온도가 상승하여도 ΔH 는 일정값을 나타내어 온도의존성은 나타나지 않는다. 그런데 저온영역에 비해 ΔH 의 절대값은 크다. 이 사실에서 고온영역에 있어서는 ΔH_b 는 매우 작는데, 이것은 고온영역에 있어서는 물의 구조 규칙성이 약해져 있기 때문으로 생각된다.

전보¹⁵⁾의 저온영역에서의 ΔS 는 측정 온도 범위에서는 양의 값을 가지며, 또한 온도의 상승과 더불어 양의 엔트로피 변화는 감소하고 있었다. 이것은 이미 말한 바와 같이 온도의 상승과 더불어 물의 구조 규칙성이 감소하기 때문이다.

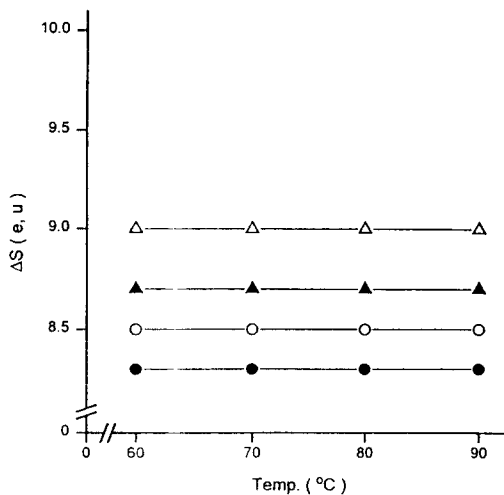


Fig. 7. Temperature dependence of 1/enthalpy change for binding.

- : Methyl orange
- : Ethyl orange
- ▲ : Propyl orange
- △ : Butyl orange

한편 Fig. 7에 나타난 바와 같이 고온영역에서의 ΔS 는 일정값을 나타내어 온도의존성을 볼 수 없다.

또 전보¹⁵⁾의 저온영역에서 고온영역에 걸쳐 ΔS 의 변화를 보면 보다 큰 엔트로피 변화의 감소현상을 볼 수 있다. 이는 이미 말한 바와 같이 물의 구조 규칙성의 감소에 기인하고 있다. 이러한 사실로부터 고온영역에서 온도의존성을 볼 수 없는 것은 소수결합의 기여가 약해졌기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

물의 구조 규칙성이 감소하는 고온영역(60~90°C)에 있어서 SCEK와 메틸오렌지 동족체와의 상호작용에 대해 검토한 결과는 다음과 같다.

고온영역에 있어서 결합은 엔탈피적으로 작용하고 염료의 알킬기가 증대하여도 엔트로피 변화는 크지 않았다. 그리고 열역학 파라미터의 온도의존성은 볼 수 없었다.

참 고 문 헌

1. J. D. Leeder, "Wool-Nature's Wonder Fiber", Australia Textiles Pub., Belmont(1984).
2. J. A. Machlaren and B. Milligan, "Wool Science", Science Press(1981).
3. J. Koga, T. Hikishen, N. Kuroki, and K. Joko, *Sen-i Gakkaishi*, **44**, 152(1988).
4. Y. J. Kim, J. Koga, M. Aki, and J. W. Kim, *J. Kor. Soc. Text. Eng. Chem.*, **25**, 39(1988).
5. 김공주, 노중열, 강영의, 김애순, *한국섬유공학 회지*, **22**, 39(1985).
6. I. M. Klotz, F. M. Walker, and R. B. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486(1946).
7. R. M. Rosenberg and I. M. Klotz, "A Laboratory Manual of Analytical Methods of Protein Chem. (Including Peptides)", Vol.2, Pergamon Press, Oxford, London, New York, and Paris(1960).
8. H. P. Frank and H. E. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507(1945).
9. H. P. Frank, S. Barkin, and F. R. Eirich,

- Advances in Protein chem*, **14**, 1(1959).
10. W. Kauzmann, *Advances in Protein Chem*, **14**, 1(1959).
 11. H. A. Scheraga and G. Nemethy, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3382(1962).
 12. T. Takagishi and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1889(1973).
 13. T. Takagishi, K. Nakagami, K. Imajo, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **14**, 923(1976).
 14. T. Takagishi, K. Imajo, K. Nakagami, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **15**, 31(1977).
 15. 김광주, 최창남, 진성룡, 이강영, 김영주, 강영의, 김애순, *한국섬유공학회지*, **29**, 756(1992).
 16. 최창남, 윤보선, 진성룡, 홍성학, 김광주, *한국섬유공학회지*, **31**, 303(1994).
 17. T. Takagishi, K. Nakagami, K. Imajo, and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **14**, 923(1976).
 18. I. M. Klotz, F. Walker and R. Pivan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1486(1946).
 19. H. A. Scheraga, G. Nemethy, and I. Z. Steinberg, *J. Biol. Chem.*, **237**, 2506(1962).
 20. T. Takagishi, K. Takami and N. Kuroki, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.* **12**, 191(1974).