

# 알칼리와 CTAB 처리에 의한 양모섬유의 개질 (I)

— 화학적 성질의 변화 —

김 영 리 · 유 호 선

서울대학교 가정대학 의류학과

## Modification of Wool Treated with Alkali and Alkali/CTAB (I)

— Changes of chemical properties —

Young Li Kim · Hyo Seon Ryu

Dept. of Clothing and Textiles, Seoul National University  
(1996. 4. 30 접수)

### Abstract

The purpose of this study is to investigate the change of the chemical properties of wool treated with six kinds of alkali (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, TMAH and BTMAH) with or without CTAB.

Content of bound fatty acid liberated from wool surface, elemental composition and allwörden time were measured to compare the surface modification of untreated and alkali treated wool. Also, the chemical degradation of the fiber was investigated by measuring cystine contents and urea-hydrogensulfite solubility.

The result were as follows:

1. By the alkali treatment of wool, the covalently bound fatty acid of the epicuticle was removed and the allwörden time was shortened, and in the case of wool treated with TMAH, BTMAH, the allwörden sacs were formed unevenly and rarely. Also, cystine contents and urea-hydrogensulfite solubility were decreased by alkali treatment on wool.
2. The modification of epicuticle and the chemical degradation of wool were occurred due to alkaline hydrolysis in the order of TMAH, BTMAH > NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, NH<sub>4</sub>OH.
3. As a treating time increased, the modification of epicuticle and chemical degradation of wool were accelerated. By the addition of CTAB to the alkali solution, the modification of epicuticle was increase, and the cystine contents and urea-hydrogensulfite solubility were reduced than that of wool teated with alkli without CTAB due to reduction of negative charge on the wool surface by the adhesion of CTAB.

\*본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구비(951-1102-059-1) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

## I. 서 론

양모섬유는 내섬유세포와 큐티클이 세포막착체에 의해 연결되어 연속된 섬유상을 이루고 있으며, 큐티클의 최외층에는 에피큐티클이 존재하여 각각의 큐티클 세포를 둘러싸고 있는데 약 40%가 지방산이고 나머지는 단백질로 구성되어 있다. 지방산의 주성분은 18-methyleicosanoic acid(전체지방산의 75%)로서 섬유의 시스템 잔기와 thioester 형태로 공유결합되어 있으며, 이로 인해 섬유표면은 소수성을 띠게 된다<sup>2,3)</sup>.

이 결합지방산의 단분자층은 Leeder 등<sup>4)</sup>에 의해 "epicuticle of F 층"이라 명명되었으며, 큐티클과 내섬유세포를 둘러 싸면서 그 표면에서 고가교화된 상태로 존재하므로 유기용매만으로는 추출이 불가능하며 알코올하의 알칼리나 산성조건에서의 염소수 처리에 의해서만 추출이 가능하다는 것이 밝혀졌다<sup>4,5,6)</sup>.

Leeder와 Rippon<sup>4)</sup>은 알코올에 녹인 무수알칼리를 사용하여 섬유전체의 팽윤을 막아 알칼리로 인한 가수분해 효과를 섬유표면에만 한정시키므로써 중량손실이나 외관적 상해가 별로 없이 염색성이 증가되며 습윤성, 촉감 등도 개선될 수 있음을 보고하였다<sup>5,6,7-10)</sup>. 이 무수알칼리 처리에 의해 양모로부터 결합지방산이 추출되므로써 섬유표면에 지질성분이 존재한다는 증거가 되었으며, 이 지방산의 추출이 염색성, 습윤성, 촉감의 개선을 가져오는 원인의 일부라는 주장이 제기되었다. 이것은 양모표면에 지질성분이 존재하여 포화탄화수소사슬이  $-CH_3$ 를 외측으로 하여 배열되므로써 양모섬유의 표면에너지에 영향을 미친다는 Brooks와 Rahman<sup>11)</sup>의 보고와도 일치되는 것이다.

또한 Kearn과 Maclaren<sup>12)</sup>에 따르면 유기용매하의 알칼리로 양모를 처리하면 저온에서의 염색성이 현저히 개선되며 ring dyeing이 사라지고 방축성이 부여되는데, 이 알칼리 처리 섬유를 염소수에 침지시킬 때 Allwörden sac의 형성속도가 느려지는 것으로 보아 알칼리 처리에 의해 에피큐티클에 어떤 변화가 발생한 증거가 된다고 하였다.

이러한 연구들을 볼 때 에피큐티클이 양모의 염색에 중요한 역할을 하고 습윤성·촉감·축융성 및 표면마찰성 등과 같은 표면성질에 영향을 미치므로, 이에 따른 적절한 처리방법을 제시하면 양모의 초기염착속도 증진

과 저온 염색의 달성에 기여하고 표면성질을 개질시킬 수 있을 것이다.

그러나 알코올이나 유기용매를 알칼리, 환원제 등과 함께 처리하는 기존의 연구들은 용매로 인해 섬유가 팽윤되고 알칼리의 흡착이 촉진되어 세포막착체와 큐티클의 형태화학적 변화가 발생함으로써 양모섬유의 물리화학적 성질이 개질되는 반면, 유기용매의 사용으로 인한 문제점과 양모큐티클의 지나친 손상으로 인한 촉감, 물성의 저하 및 황변 등의 문제가 제기된다. 그러므로 용매의 사용은 배제하고 양모에 손상을 덜 주면서 에피큐티클의 소수성 성분을 선택적으로 개질시킬 수 있는 보다 효율적인 처리 방법의 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 알칼리와 CTAB를 사용하여 큐티클의 최외층 막과 반응시켜 표면에서 소수성 장벽으로 작용하는 공유결합지방산층을 선택적으로 제거하고자 시도하였다. 이때 양이온계면활성제인 CTAB는 지방산 단분자층에 대한 알칼리의 접근을 용이하게 해주어 단시간에 양모표면을 효과적으로 친수화시킬 수 있을 것으로 기대된다.

그러므로 양모섬유를 알칼리 강도와 분자구조가 다른 여러 알칼리 및 양이온계면활성제(CTAB)로 처리한 후, 양모표면의 변화정도를 확인하기 위하여 결합지방산의 제거량, 표면원소의 조성, Allwörden 반응시간, 시스템 함량 및 Urea-hydrogensulfite 용해도를 살펴보고, 양모큐티클의 개질에 가장 효과적인 반응시간과 알칼리의 종류를 찾아보았으며 CTAB의 첨가효과를 알아보았다. 또한 결합지방산이 제거되고 새로이 형성된 섬유표면에 대한 분석적 연구를 행함으로써 양모의 성질에 미치는 표면영역의 역할을 규명하고자 시도하였다.

## II. 실험

### II-1. 시료 및 시약

#### II-1-1. 시료

시료로는 메리노 양모(64's)와 양모직물을 사용하였다. 메리노 양모는 dichloromethane으로 2시간 속스레 추출한 후 에탄올과 물로 반복 세정하여 실온 건조하였다<sup>2)</sup>. 양모직물(제일모직 제조)도 같은 방법으로 정련하여 사용하였으며, 시편포의 특성은 다음과 같다.

Table 1. Characteristics of wool fabric

Material	wool 100 %
Weave	twill (2/1)
Yarn number (Nm)	60/2×40
Fabric count (ends×picks/5 cm)	171×121
Fabric weight (g/m <sup>2</sup> )	217.4

### II-1-2. 시약

실험에 사용한 알칼리는 Sodium hydroxide(Shinyo Pure Chemical Co., Ltd.: 이하 NaOH 라 함), Sodium carbonate(Junsei Chemical Co., Ltd.: 이하  $\text{NH}_2\text{CO}_3$ 라 함), Ammonium hydroxide(Shinyo Pure Chemical Co., Ltd.: 이하  $\text{NH}_4\text{OH}$  라 함), monoethanolamine(Showa Chemical Inc.: 이하  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  라 함), Tetramethylammonium hydroxide(Fluka Chemical Co.: 이하 TMAH 라 함) 및 Benzyltrimethylammonium hydroxide(Fluka Chemical Co.: 이하 TMAH 라 함) 및 Benzyltrimethylammonium hydroxide(Merck-Schuchardt: 이하 BTMAH 라 함)로써 시약일급 및 특급을 사용하였다.

양이온계면활성제인 N-cetyl-N, N-trimethyl ammonium bromide(janssen Chemical Co.: 이하 CTAB라 함)는 시약특급을 사용하였고, 기타시약을 시약일급을 사용하였다.

## II-2. 실험 방법

### II-2-1. 양모의 알칼리 처리

정련한 양모섬유와 직물을 분자구조 및 알칼리 강도가 다른 여러 종류의 알칼리 또는 알칼리/CTAB를 사용하여 액비 100:1로 50°C에서 일정 시간 처리한 후 충분히 수세하고 실온에서 건조하였다. 이때 알칼리의 농도는 0.02 M로 하였고 처리액에 첨가된 CTAB의 농도는  $2.7 \times 10^{-3}$  M이었다.

CTAB를 첨가하여 알칼리 처리된 양모는 아세트산 0.6 M이 첨가된 25% 이소프로판올로 40°C에서 20분간 2회 처리하여 섬유표면에 흡착된 잔류 CTAB를 제거시킨 후 분석에 사용하였다<sup>13)</sup>.

### II-2-2. 지방산 분석

#### II-2-2-1. 내부지질 및 결합지방산의 추출<sup>14,15)</sup>

알칼리 처리한 양모는 클로로포름/메탄올(70/30)로 5시간 동안 속스레 추출하여 내부의 유리 지방산을 제

거한 후, 2 M methanolic potassium hydroxide로 60°C에서 3시간 동안 가수분해하여 결합지방산을 추출하였다. 이 가수분해물은 감압농축하고 5 M HCl로 산성화(pH 2)시킨 다음 에테르로 지방산을 3회 반복추출한 후 질소가스로 농축시켜 분석에 사용하였다.

#### II-2-2-2. 지방산의 분석<sup>16-18)</sup>

위의 농축된 액에 정량분석을 위한 내부표준(internal standard)으로 일정량의 nonadecanoic acid를 첨가한 후 Metcalfe<sup>16)</sup>의 방법에 따라서 메틸화시켰다. 이렇게 하여 지방산의 methyl ester가 형성되면 petroleum ether를 사용하여 반복추출한 다음 질소가스로 2 ml까지 농축하여 GC-MS로 분석하였다.

#### II-2-3. X-ray photoelectron spectroscopy

XPS 분석은 VSW-ESCA(XPS/AES) system를 사용하였다. 사용된 X선은 Al-K $\alpha$ 선( $h\nu=1486.6$  eV, FWHM=0.85 eV)이며,  $5 \times 10^{-8}$  torr 이하의 초진공상태에서 실험하였다. 분석장치는 동심 반구형분석기로 광전자에너지를 일정하게 감소시키는 Fixed analyzer transmission(FAT) mode를 사용하였다.

#### II-2-4. Allwörden 반응시간<sup>19)</sup>

원층액을 사용하여 pH 3로 조정된 유효염소농도 1%의 하이포아염소산 나트륨 용액을 양모단섬유 위에 떨어뜨린 후 현미경을 통하여 Allwörden sac이 형성되는 시간을 측정하였다. 20개 시료 측정치의 평균시간을 구하였다.

#### II-2-5. 시스틴 함량 분석<sup>20)</sup>

시스틴 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 g에 각각 5 M의 염산 80 ml를 첨가하고 증류수로 전량을 1 ml로 하여 표준용액을 만들었다. 1 M의 수산화나트륨 2 ml, 2 M의 sodium acetate 10 ml, 2 M의 아세트산 3 ml, 표준용액 5 ml, 1 M의 sodium disulfite 3 ml와 phosphotungstic acid 시약 3 ml를 넣고 발색시킨 뒤 증류수로 전량을 100 ml로 만들어 UV-spectrophotometer를 사용하여 750 nm에서 검광선을 작성하였다.

시료 약 0.25 g의 건조무게를 구한 후 5 M의 염산 4 ml와 함께 시험관에 넣고 밀봉하여 110°C 항온건조기에서 44시간 가수분해시켰다. 가수분해생성물을 여지로 여과한 후 증류수를 첨가하여 전량을 50 ml로 만들었다. 위의 표준용액 대신 가수분해된 용액을 사용하여 같은 방법으로 조제하여 발색시킨 후 미리 작성한 검광선에 따라 시스틴의 함량을 측정하였다. 시스틴의 함량

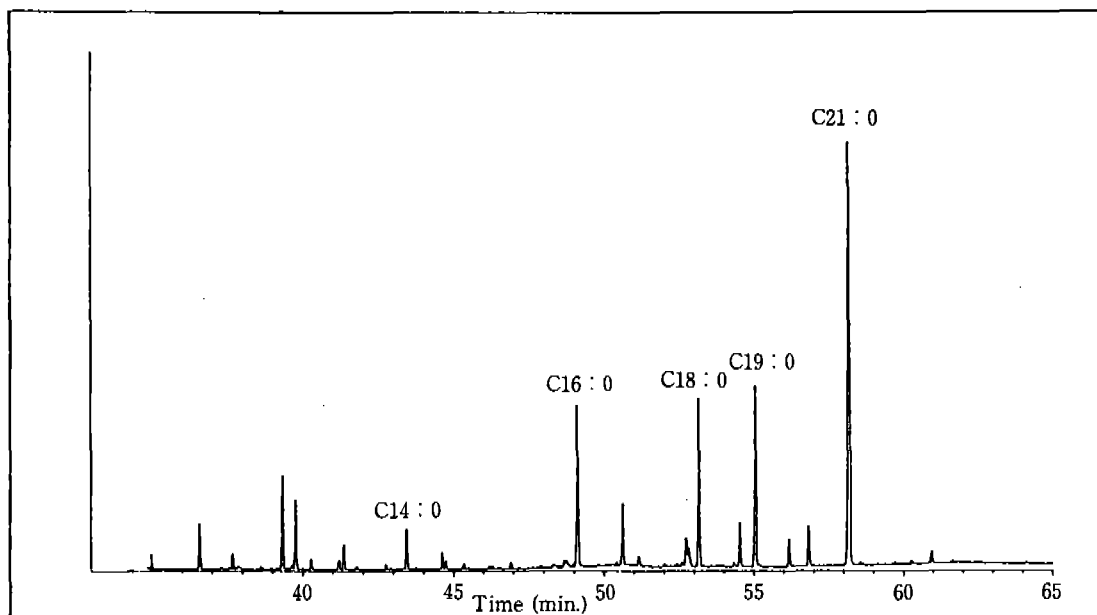


Fig. 1. GC-separation of the fatty acid methyl esters of the lipid extracts from wool.

은 시료의 양에 대한 중량 %로 나타내었다.

II-2-6. Urea-hydrogensulfite 용해도<sup>21)</sup>

알칼리 처리한 양모섬유 1g을 취하여 110°C에서 2시간 건조하여 항온건조 무게를 구하였다. 다시 알칼리 처리한 양모섬유 1g을 취하여 65±0.5°C에서 100 ml urea-hydrogensulfite 용액으로 1시간 동안 용해한 후, glass filter(G1)로 여과하여 요소용액과 증류수로 행군 다음 다시 항온건조 무게를 구하였다. 용해도는 처리시 손실된 무게의 분율(%)로 표시하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 결합지방산의 변화

알칼리 또는 알칼리/CTAB 처리에 의한 양모표면의 결합지방산의 변화를 살펴보기 위하여 양모표면의 변화를 확인하였으며, 그 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 1은 미처리 양모로부터 결합지방산을 추출한후 GC-MS 분석으로 양모내에 존재하는 결합지방산을 확인할 것이다. 본 실험에 의해 양모에 존재하는 것으로 확인된 결합지방산은 미리스트산, 팔미트산, 스테아르

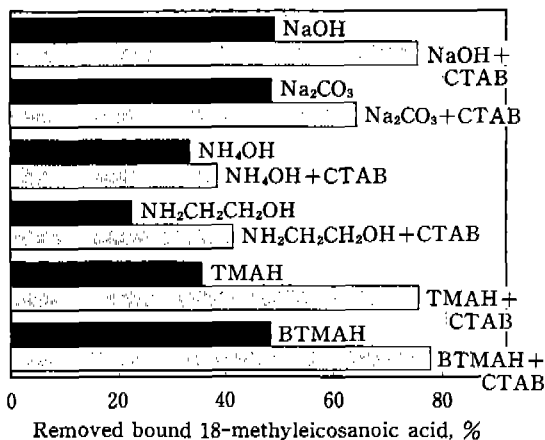


Fig. 2. Total bound 18-methyleicosanoic acid removed from wool treated with alkalis with or without CTAB.

Alkali treating conditions:

conc. of alkali, 0.02 M; conc. of CTAB, 2.7×10<sup>-3</sup> M; treating temp., 50°C; treating time, 15 min

산 그리고 18-methyleicosanoic acid이다. 이 중 섬유표면에 존재하여 양모의 성질에 직접적인 영향을 주는 것으로 알려진 18-methyleicosanoic acid를 정량

하여 결합지방산의 제거량의 지시자로 사용하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2는 알칼리 또는 알칼리/CTAB로 50°C, 15분 동안 처리한 양모섬유에서 결합지방산을 추출한 후, 18-methyleicosanoic acid의 양을 GC-MS로 정량분석한 결과이다. Fig. 1에서 확인된 미처리 양모내의 18-methyleicosanoic acid의 존재량을 기준으로 하여 알칼리와 CTAB 처리에 의한 18-methyleicosanoic acid의 제거량을 %로 나타내었다.

알칼리 처리에 의한 18-methyleicosanoic acid의 제거는 알칼리로 NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BTMAH를 사용한 경우 C<sub>21</sub>-지방산의 약 50%까지 제거가 가능하였고, NH<sub>4</sub>OH와 NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH는 이에 비해 지방산의 제거율이 다소 낮았다.

알칼리에 의한 지방산의 제거는 CTAB를 첨가하면 현저히 증가하여 NaOH/CTAB, TMAH/CTAB 그리고 BTMAH/CTAB 처리는 18-methyleicosanoic acid의 약 80%까지 제거하는 것으로 나타났다. 특히 TMAH와 NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 처리시 CTAB를 첨가하면 18-methyleicosanoic acid의 제거량이 알칼리로만 처리할 때보다 2배이상 증가하였다. 그러나 이에 반하여 NH<sub>4</sub>OH의 경우는 CTAB 첨가의 효과가 거의 나타나지 않았다.

Fig. 2의 결과로 볼 때, 양모에 대한 알칼리의 가수분해는 시스템 결합 뿐 아니라 시스템과 지방산간의 thioester 결합도 절단하여 에피큐티클로부터 결합지방산을 제거하는 것을 알 수 있다. 그러나 결합지방산의 제거량이 20~50%에 불과한 것은 thioester 결합이 지방산단분자층(F-층)의 소수기의 아래에 존재하므로 이 부분에 대한 OH 이온의 접근이 다소 어렵기 때문으로 생각된다.

본 실험에서는 동일한 알칼리 강도를 가지면서 분자구조가 다른 NaOH, TMAH, BTMAH를 사용하여 알칼리의 형태로 인한 양모의 변화를 비교하였으며, 이 밖에도 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH와 같은 여러 알칼리를 사용하여 이들의 효과를 살펴보았다.

NaOH, NaCO<sub>3</sub>, BTMAH 처리 양모의 18-methyleicosanoic acid의 제거율이 큰 것은 이들이 높은 알칼리 강도를 가지므로 결합지방산의 thioester 결합에 대해 강한 알칼리 공격을 일으키기 때문으로 보인다. 그러나 NaOH와 알칼리 강도가 유사한 TMAH

가 NaOH보다 지방산의 제거효과가 낮은 것은 TMAH가 분자의 부피가 크고 소수성 부분을 포함하므로 지방산의 thioester 결합으로의 접근이 어려운 때문으로 생각된다.

이러한 결과로부터 알칼리와 CTAB에 의한 18-methyleicosanoic acid 제거의 메카니즘은 양이온계면활성제의 존재로 인한 양모표면의 알칼리 농도가 증가함으로써 발생하는 알칼리 가수분해인 것을 알 수 있으며, 결합지방산의 제거량을 저온염색성, 친수성, 물성 등의 값과 연결지어 고찰해 본다면 양모의 이화학적 성질에 대한 에피큐티클의 역할을 규명할 수 있을 것으로 생각된다.

### III-2. 섬유표면의 원소조성의 변화

알칼리 또는 알칼리/CTAB 처리 전과 후의 에피큐티클의 원소조성을 XPS로 분석하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2는 여섯 종류의 알칼리로 15분간 처리한 양모의 XPS 결과를 미처리 양모와 비교하여 제시한 결과이다. 알칼리 처리 양모의 표면원소조성은 미처리 양모와 다소 차이를 나타내는데, 알칼리 처리 후의 양모표면의 S/N비는 거의 변화가 없으나 C/N비는 다소 감소하며 특히 TMAH와 BTMAH 처리 양모에서 C/N비의 감소가 큰 것으로 나타났다.

Table 2에서 알칼리 처리 양모의 표면 C/N비가 미처리 양모보다 낮은 것은 알칼리 처리에 의해 양모표면의 지질성분이 제거된 때문으로 생각된다. 그러나 양모를 알칼리로 처리할 때 암모니아가 방출되는 것으로 알려져 있으며<sup>22)</sup>, 이처럼 표면의 질소가 암모니아 형태로 방출되므로 인한 질소함량의 감소도 고려한다 하더라도 이 C/N비의 감소는 어느 정도 에피큐티클의 지질성분의 제거를 의미한다고 할 수 있으며, 이것은 알칼리 처리에 의한 결합지방산이 제거를 확인한 Fig. 2의 결과와 일치한다.

그러나 결합지방산의 제거량이 비슷했던 NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 처리 양모와 TMAH, BTMAH 처리 양모가 XPS 결과에서 표면 C/N 값이 다르게 나타나는 것은, XPS가 큐티클 세포사이의 겹쳐진 부분의 지방산은 감지하지 못한다는 것을 고려하면 해석이 가능하다. 즉 TMAH와 BTMAH는 부피가 크고 소수기를 포함하므로 겹쳐진 큐티클 세포 사이에는 침투하기 어려운 반

Table 2. Elemental ratios of surface of wool treated with alkalis obtained from XPS

Alkali treatment	C	O <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	S <sup>a</sup>	S/N <sup>b</sup>	C/N <sup>b</sup>
Untreated	100	19.26	13.15	5.31	0.40	7.60
NaOH	100	15.24	14.55	6.43	0.44	6.87
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	15.66	14.88	6.89	0.46	6.72
NH <sub>4</sub> OH	100	14.65	14.01	6.23	0.44	7.13
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	100	15.88	15.89	6.62	0.42	6.29
TMAH	100	16.21	17.56	7.56	0.43	5.69
BTMAH	100	16.59	20.38	7.90	0.38	4.91

a : relative concentration of each elements calculated on the C<sub>1s</sub> photoelectron peak at 292.09 eV

b : elemental ratios obtained from 'a'

Alkali treating conditions: conc. of alkalis, 0.02 M; treating temp., 50°C; treating time, 15 min

면 NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 분자의 부피가 작아 양모표외층의 에피큐티클 뿐 아니라 겹쳐진 큐티클 세포 사이의 에피큐티클에 존재하는 지방산도 가수분해하는 것으로 생각된다. XPS의 C/N 값은 이 부분의 지방산의 제거는 반영하지 못하므로 NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 처리 양모가 TMAH, BTMAH 처리 양모에 비해 C/N 값의 감소가 적은 것으로 생각된다.

양모의 알칼리 처리시 암모니아의 방출외에도 시스틴 잔기에 대한 알칼리의 작용에 의해 황화수소가 형성된 후 방출된다고 알려져 있다<sup>22)</sup>. 이러한 반응에 의한 질소와 황의 방출을 알칼리 처리에 의한 표면의 원소변화를 감지하는데 어려움을 야기시키며, 이러한 원인으로 인해 본 실험에서 알칼리 처리된 양모의 S/N 값에 별다른 변화가 감지되지 않을 것으로 생각된다.

### III-3. Allwörden 반응시간의 변화

양모섬유가 산성의 염수수에 침윤되면 에피큐티클의 일부는 방울(Allwörden sac)형태로 부풀어 오르는데 이러한 현상은 Allwörden 반응이라고 하며, 이는 에피큐티클의 아래에 존재하는 A 층의 디설파이드 결합이 산화되어 에피큐티클내의 산화물이 증가하므로써 발생되는 삼투압에 의해 에피큐티클막이 신축되어 생기는 현상이다.

본 연구에서는 알칼리 또는 알칼리/CTAB 처리한 양모섬유에 대하여 이 Allwörden 반응실험을 행하므로써, 첫째, 알칼리 또는 알칼리/CTAB 처리에 의해 에피큐티클막이 파괴되지 않았는지 확인해보고, 둘째, 알칼리 또는 알칼리/CTAB로 처리한 양모와 미처리

양모의 Allwörden 반응시간과 Allwörden sac의 형태를 비교하여, 알칼리 처리에 의한 양모의 에피큐티클막의 변화정도를 알아보고 표면 지방산이 Allwörden sac의 반응에 어떠한 역할을 하는지 밝혀보고자 하였다.

Table 3은 여러 종류의 알칼리로 15분간 처리한 양모섬유에 pH 3의 하이포아염소산 나트륨 용액을 떨어뜨려 Allwörden 반응시간을 측정된 결과이다.

알칼리 또는 알칼리/CTAB 처리 양모는 미처리 양모에 비해 Allwörden 반응시간이 짧았으며, 알칼리/CTAB 처리 양모가 알칼리로만 처리한 양모보다 더 짧은 시간에 sac을 형성하였다.

알칼리 종류에 따라서는 NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH < NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> < TMAH, BTMAH의 순서로 Allwörden 반응시간이 짧아졌다. 이 때 TMAH와 BTMAH 처리 양모는 미처리 양모보다 Allwörden 반응시간이 더 길었다.

Table 3에서 알칼리 또는 알칼리/CTAB 처리에 의해 Allwörden 반응시간이 감소하는 것은, 알칼리와 CTAB의 작용에 의해 엑소큐티클의 A-층의 디설파이드 결합이 파괴되고 에피큐티클로부터 결합지방산이 제거되어 에피큐티클막의 물리적 안정성이 감소한 때문으로 생각된다. 이것은 알칼리 또는 알칼리/CTAB 처리에 의해 양모내의 결합지방산이 제거되었던 Fig. 2의 결과로 뒷받침될 수 있다.

TMAH, BTMAH, TMAH/CTAB, BTMAH/CTAB 처리가 양모가 미처리 양모보다 더 느린 Allwörden 반응을 나타내며 완성된 sac의 형태도 다

Table 3. Allwörden reaction time of wool treated with alkalis with or without CTAB

Treatment	Allwörden reaction time	Observation
Untreated	11'08"	Normal reaction
Alkali treatments		
NaOH	17'30"	Normal reaction
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19'15"	Normal reaction
NH <sub>4</sub> OH	7'50"	Normal reaction
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	12'05"	Normal reaction
TMAH	26'50"	Uneven reaction
BTMAH	29'05"	Uneven reaction
Alkali/CTAB treatment		
NaOH/CTAB	12'05"	Normal reaction
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CTAB	8'45"	Normal reaction
NH <sub>4</sub> OH/CTAB	2'12"	Normal reaction
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH/CTAB	4'3"	Normal reaction
TMAH/CTAB	17'10"	Uneven reaction
BTMAH/CTAB	30'05"	Uneven reaction

Alkali treating conditions:

conc. of alkali., 0.02 M; conc. of CTAB,  $2.7 \times 10^{-3}$  M; treating temp., 50°C; treating time, 15 min

소 불균일하고 불완전한 것은 에피큐티클 막의 부분적인 손상때문으로 보인다. 이러한 에피큐티클 막의 손상은 TMAH와 BTMAH가 그 분자 구조로 인해 세포 간접침투를 통한 내부침투가 어려워 최외층의 에피큐티클에 가수분해 반응이 집중된 때문으로 생각된다.

이와 달리 NaOH 처리 양모는 결합지방산의 제거와 디술폰화 결합의 파괴는 크지만 TMAH와 BTMAH 처리 양모와는 달리 Allwörden sac의 손상이 적다. 이것은 NaOH가 분자의 부피가 작아 세포간 작체를 통하여 내부로 침투할 수 있으므로 TMAH나 BTMAH보다 상대적으로 넓은 영역의 에피큐티클과 반응한다고 볼 수 있다. 그러므로 결합지방산의 제거량이 비슷했을 때, TMAH나 BTMAH 처리로 제거된 지방산은 NaOH보다 상대적으로 적은 영역에서의 가수분해 반응으로 제거된 것이므로 에피큐티클이 부분적으로 손상되며, NaOH 처리는 넓은 영역에 걸쳐 가수분해 반응이 일어나므로 에피큐티클의 손상은 적어지면 서 Allwörden 반응시간이 감소하는 것으로 생각된다.

#### III-4. 시스틴 함량의 변화

알칼리 또는 알칼리/CTAB 처리에 의한 시스틴 함

량의 변화를 측정하여 양모섬유의 화학적 성질의 변화를 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

알칼리 처리에 의해 양모의 시스틴 함량이 감소하며 처리시간이 증가함에 따라 그 감소가 현저하였다. 알칼리의 종류에 따른 시스틴 함량의 변화를 살펴보면, NH<sub>4</sub>OH 처리에서는 시스틴 함량의 감소가 적고 NaOH와 NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 처리에서는 다소 현저한 것으로 나타났다. 그러나 TMAH와 BTMAH는 처리시간이 증가해도 양모내의 시스틴의 양은 그리 감소하지 않는 것으로 나타났다.

알칼리를 CTAB와 함께 처리할 때 시스틴 함량의 감소가 더욱 현저하게 나타났으며 특히 TMAH/CTAB와 BTMAH/CTAB는 단독으로 처리할 때와는 달리 CTAB를 첨가하면 처리시간의 증가에 따라 시스틴의 양이 크게 감소하였다.

Fig. 3의 결과로부터 양모내의 존재하는 시스틴의 디술폰화 결합이 알칼리 처리에 의해 파괴되었음을 확인할 수 있으며, 그 정도는 사용한 알칼리의 분자구조 및 알칼리 강도에 따라 차이를 보인다.

약알칼리로 작용하는 NH<sub>4</sub>OH 보다는 알칼리도가 큰 NaOH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH가 시스틴에 대한 알칼리 공

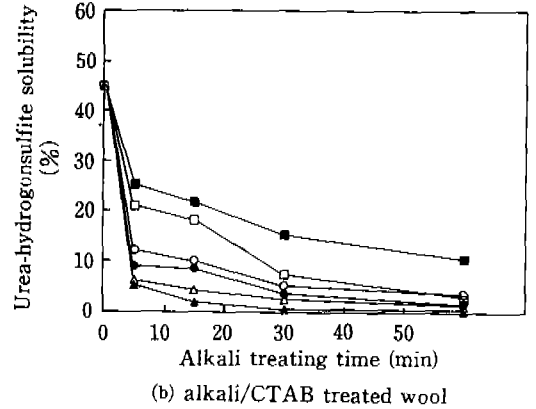
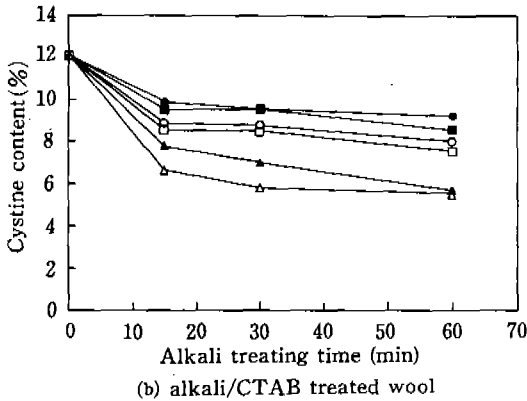
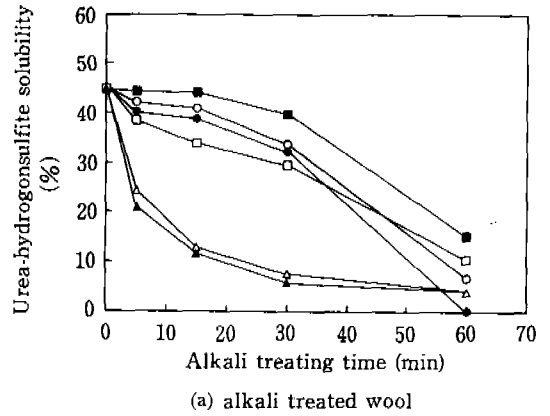
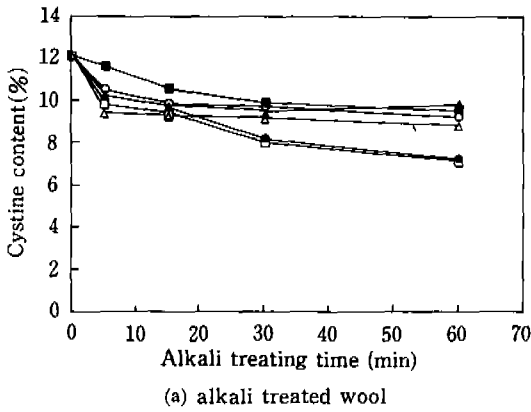


Fig. 3. Effect of alkali treating time on cystine content of wool treated with alkalis with or without CATB.

—●— NaOH      —○— Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 —■— NH<sub>4</sub>OH    —□— NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH  
 —▲— TMAH      —△— BTMAH

Alkali treating conditions: conc. of alkalis, 0.02 M; conc. of CTAB,  $2.7 \times 10^{-3}$  M; treating temp., 50°C

Fig. 4. Effect of alkali treating time on urea-hydrogensulfite solubility of wool treated with alkalis with or without CATB.

—●— NaOH      —○— Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 —■— NH<sub>4</sub>OH    —□— NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH  
 —▲— TMAH      —△— BTMAH

Alkali treating conditions: conc. of alkalis, 0.02 M; conc. of CTAB,  $2.7 \times 10^{-3}$  M; treating temp., 50°C

격이 현저함을 알 수 있다. 또한 TMAH와 BTMAH는 알칼리 강도가 NaOH와 비슷함에도 불구하고 처리 시간이 증가해도 양모내의 시스틴 함량의 감소가 뚜렷이 나타나지 않는 것은, 이들이 분자부피가 크고 소수성의 메틸기를 함유하므로 분자의 입체효과로 인해 섬유내의 침투가 어렵기 때문으로 생각된다.

이상의 결과로부터 알칼리 처리에 의한 양모 시스틴의 디숄파이드 결합의 파괴를 확인할 수 있으며, 이렇게 가수분해된 시스틴 결합은 새로운 반응기를 형성하거나 또는 섬유내에 새로운 가교를 형성할 것으로 보인다.

### III-5. Urea-hydrogensulfite 용해도의 변화

알칼리 또는 알칼리/CTAB 처리에 의한 양모내의 펩티드 결합이나 디숄파이드 결합의 절단과 새로운 가교의 형성정도를 urea-hydrogensulfite 용해도로 살펴 보았으며, 그 결과는 Fig. 4와 같다.

알칼리 처리 양모의 urea-hydrogensulfite 용해도는 처리시간이 길어짐에 따라 급격히 감소하며, 알칼리의 종류에 따라 BTMAH, TMAH > NaOH, NH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH > NH<sub>4</sub>OH의 순으로 감소가 크다. 또한 알칼리 처리시 CTAB가 첨가되면 양모의 urea-



hydrogensulfite 용해도의 감소는 더욱 촉진되었다.

알칼리 처리에 의한 urea-hydrogensulfite 용해도의 감소는 알칼리 가수분해로 인해 양모의 펩티드 결합과 디설파이드 결합이 절단되어 리시노알라닌, 란티오닌과 같은 새로운 체인간 가교가 형성된데 기인한 것으로 보인다. 또한 알칼리 강도가 큰 TMAH와 BTMAH로 처리할 때 양모의 urea-hydrogensulfite 용해도의 감소가 현저한 것은, 이 처리에 의해 양모의 펩티드 결합의 절단과 디설파이드 결합의 절단이 심하고 양모섬유의 화학적 손상이 발생하였음을 의미한다. 그러나 TMAH와 BTMAH 처리에 의한 시스틴 함량의 감소가 적었던 것을 보면, 시스틴의 절단 이외의 다른 요인으로 urea-hydrogensulfite 용해도가 감소한 것으로 보이거나 이에 대한 정확한 해석은 어렵다.

또한 알칼리 처리 양모보다 알칼리/CTAB 처리 양모가 urea-hydrogensulfite 용해도가 더 낮으므로 양모에 대한 알칼리의 작용은 CTAB에 의해 촉진됨을 알 수 있으며, 이것은 CTAB가 정전기적 결합에 의해 양모에 흡착하여 OH<sup>-</sup>이온의 접근을 용이하게 하여 양모의 시스틴과 디설파이드 결합에 대한 알칼리 가수분해가 증가한 때문으로 생각된다.

#### IV. 결 론

양모섬유를 여러 종류의 알칼리 또는 알칼리/CTAB로 처리한 후, 알칼리 강도와 분자구조 및 처리시간에 따른 양모의 화학적 성질과 에피큐티클의 변화를 살펴 보았다.

실험에서 얻어진 결과들을 종합하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양모섬유를 알칼리 또는 알칼리/CTAB로 처리하면 섬유표면의 결합지방산이 제거되고 Allwörden 반응시간이 감소하는데, 이것은 알칼리 가수분해 작용에 의해 양모의 에피큐티클이 변화되었음을 의미한다. 또한 양모의 시스틴 함량과 urea-hydrogensulfite 용해도가 감소되며, 이는 알칼리 처리에 의해 펩티드 결합과 디설파이드 결합이 절단되어 양모섬유의 화학적 변화가 발생하였음을 나타낸다.

2. 알칼리 또는 알칼리/CTAB 처리에 의한 양모의 표면구조 및 화학적 성질의 변화는 알칼리 가수분해 작용에 의한 것이며, 이 알칼리의 작용은 CTAB 첨가에

의해 더욱 촉진되었고 처리시간이 길수록 알칼리 강도가 클수록 더 현저하였고, 알칼리의 분자구조에 의해서도 다르게 나타났다. TMAH와 BTMAH는 큰 분자구조로 인해 섬유내부로의 침투가 어려워 최외층의 에피큐티클에 가수분해 반응이 집중되는 반면, 부피가 작은 NaOH나 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 세포간접합층을 통해 내부로 침투하여 겹쳐진 큐티클 세포사이의 결합지방산까지 제거하므로 상대적으로 에피큐티클의 가수분해는 적었다.

3. 이상과 같이 알칼리 또는 알칼리/CTAB 처리에 의해 결합지방산이 제거되고 시스틴 결합이 파괴되어 에피큐티클의 안정성의 감소되며 양모의 A-층으로의 가공약제나 염료등의 접근 가능성이 향상될 것으로 기대되며, 이는 저온염색성의 향상과 물성의 변화로 확인이 가능할 것이다.

#### 참 고 문 헌

- 1) R.S. Asquith, Chemistry of protein fibers, Plenum Press, New York, pp. 81-93 (1977)
- 2) W.A. Rippon, "The Structure of wool" in *Wool Dyeing*, D.M. Lewis, Ed., Society of Dyers and Colorists, pp. 1-51 (1992)
- 3) J.I. Kroschwitz, Polymers: Fibres and Textiles, A Compendium, John Wiley & Sons, pp. 505-539 (1990)
- 4) J.D. Leeder and J.A. Rippon, Changes Induced in the Properties of Wool by Specific Epicuticle Modification, *J. Soc. Dyer. Colourists*, **101**, 11 (1985)
- 5) J.D. Leeder and J.H. Bradbury, Effects of Shrinkproofing and Other Chemical treatments on the Epicuticle of Wool, *Text Res. J.*, **14**, 215 (1971)
- 6) J. Lindberg, Allwörden Reaction, *Text. Res.* **19**, 43 (1949)
- 7) L. Coderch, C. Soriano, A. Pinazo, J.L. Parra and P. Erra, Degradative Wool Shrinkproofing Processes: Part II. Lipid Modification, *Text. Res. J.*, **62**, 704 (1992)
- 8) D.J. Evans, J.D. Leeder, J.A. Rippon and D.E. Rivett, Separation and Analysis of Surface Lipid of Wool Fibre, in "Proc. 7th Int. Wool Res. Conf. Tokyo", Vol. I, 135 (1985)
- 9) J.D. Leeder, J.A. Rippon and D.E. Rivett, Modification of the Surface Properties of Wool by Treatment with Anhydrous Alkali, in "Proc. 7th

- Int. Wool Res. Conf., Tokyo", Vol. IV, 312 (1985)
- 10) A. Kirkpatrick and J.A. Maclaren, Sodium Hydroxide Pretreatments of Wool for Shrink-resist Polymer Finishes, *J. Textile. Inst.*, **71**, 293 (1982)
  - 11) J.H. Brooks and M.S. Rahman, The Surface Energy of Wool, *Text. Res. J.*, **56**, 164 (1986)
  - 12) J.E. Kearns and J.A. Maclaren, Alkaline Modification of Wool Mixed Solvents, in "Proc. 6th Int. Wool Res. Conf., Pretoria", Vol. II, 379 (1980)
  - 13) A.P. Negri, H.J. Cornell and D.E. Rivet, The Modification of the Surface Diffusion Barrier of Wool, *J. Soc. Dyer. Colourists*, **109**, 296 (1993)
  - 14) A.P. Negri, H.J. Cornell, Effects of Processing on the Bound and Free Fatty Acid Levels in Wool, *Text. Res. J.*, **62**, 381 (1992)
  - 15) U. Kalkbrenner, A. Körner, H. Höcker and D.E. Rivett, Studies on the Lipid Composition of the Wool Cuticle, in "Proc. 8th Int. Wool Res. Conf., Christchurch", Vol. I, 398 (1990)
  - 16) L.D. Metcalfe, A.A. Schmitz and J.R. Pelka, Rapid Preparation of Fatty Acid Esters from Lipids for Gas Chromatographic Analysis, *Anal. Chem.*, **38**, 514 (1966)
  - 17) J.C. Wests, Rapid Preparation of Methyl Esters from Lipids, Alkyl Paint Resins, Polyester Resins, and Ester Plasticizers, *J. Anal. Chem.*, **47**, 1707 (1975)
  - 18) E. Wojciechowska, A. Pielesz and A. Wlochowicz, Effect of External Lipids on the Process of Wool Yellowing, *Text. Res. J.*, **62**, 580 (1992)
  - 19) A.P. Negri, H.J. Cornell and D.E. Rivet, A Model for the Surface of Keratin Fibers, *Text. Res. J.*, **63**, 109 (1993)
  - 20) C. Earland, D.J. Raven, "Experiments in Textile and Fibre Chemistry", London Butter Worths, p. 52 (1971)
  - 21) IWTO Test Method 11-62(E): Method of Text for Solubility of Wool in Urea-bisulphite Solution
  - 22) R.J. Ward, H.A. Willis, G.A. George, G.B. Guise, R. J. Danning, D.J. Evans and R.D. Short, Surface Analysis of Wool X-ray Photoelectron Spectroscopy and Static Secondary Mass Spectrometry, *Text. Res. J.*, **63**, 362 (1993)