

모직물의 Permanent Pleats 가공에 의한 시스틴 함량 및 물성변화에 관한 연구

이 동 화 · 김 은 애

연세대학교 가정대학 의생활학과

A Study on the Changes of Cystine contents and Physical Properties of Permanent Pleats Finished Wool Fabrics

Dong-Hwa Lee · Eun-Ae Kim

College of Home Economics, Yonsei University

(1989. 3. 30 접수)

Abstract

The purpose of this study was to investigate the effect of the permanent pleats finish on the cystine contents and the physical properties of wool fabrics. Monoethanolamine Sulfite (MEAS) was used as a reducing agent. Cystine contents of the fabrics were determined after the fabric was treated with various MEAS concentrations and steamset time.

The cystine contents were increase as the MEAS concentrations were increased. The cystine contents were also increased with steamset time. As the settability showed close relationship with the cystine contents, breakdown and rebuilding of the cystine linkage was thought to play an important role for the settability. Physical properties such as shrink resistance, crease recovery angle and tensile strength were increased as the MEAS concentration was increased. As the steamset time was increased, shrink resistance and crease recovery angle were increased.

I. 서 론

모섬유는 표피층의 스케일 방향에 따른 마찰계수의 차이로 인하여 수축이 일어난다. 또 섬유내부의 수소결합 등으로 인하여 수분가합하에서 열처리를 하면 주름 등의 새로운 형태를 얻을 수 있으나, 수분흡습시 얻어진 형태가 사라지므로 세탁후 다시 형태를 잡아야 하는 문제점

도 있다. 이러한 문제점을 보완하여 영구주름을 미리 부여함으로써 세탁후에도 다리지 않고 그대로 착용할 수 있도록 개발된 것이 시로세트 가공이다. 시로세트 가공은 환원제를 사용하여 수분가합하에서 열처리하여, 모섬유 내부의 시스틴 결합을 절단한 후 새로운 위치에서 재형성함으로써 주름 등의 형태를 고정하고 평활한 효과 및 방축효과까지 수반하는 것으로 보고되었다^{1,2)}. 지금까지 시로세트 가공에 관한 연구로는 대부분 처리후 물

성변화와 세트정도에만 국한될 뿐 화학적 변화와 병행하여 설명한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 시로세트 가공제로 가장 많이 사용되고 있는 환원제인 monoethanolamine sulfite로 모직물을 처리하는데 있어, 환원제의 농도 및 처리시간에 따른 형태 안정성과 방축성 및 세트성 등을 보유하는 정도를 검토하고 이들의 차이를 내부구조 변화 및 화학적 성질 변화에 근거하여 설명하고자 한다.

II. 실험

II.1. 시 료

II.1.1. 시험포

시험포는 시판되는 양모 개버딘(제일모직 제품)을 정련 및 수세처리한 후 자연건조하여 사용하였으며 정련된 시험포의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of fabric

Material	Wool 100%
Weave	Twill
Yarn number	60 Ne x 60 Ne
Fabric count	163 x 230/5cm x 5cm
Weight	304 g/m ²

II.1.2. 시 약

1) Monoethanolamine Sulfite (MEAS) ; 일본 메이세이 화학

2) 시스틴, Sodium Metabisulfide, mercuric chloride는 시약특급을 사용하였고 기타 시약은 시약일급을 사용하였다.

II.2. 시로세트처리

50"×70" 크기의 시료에 1, 3, 5, 7, 9%로 희석한 MEAS 용액을 직물중량의 50% 분무하여 3분정도의 시간이 경과한 후, 온도 150°C, 압력 4.5 kg/cm²하에서 20, 40, 60, 80, 120초 동안 steamset하여 자연건조하였다. Steamset 처리는 Hoffman Press기(Novakust, Model 340/E PLI)를 사용하여 steaming, batching, vacuuming의 순서로 하였고 vacuuming 시간을 15초로 일정하게 하였다.

II.3. 시스틴 함량³⁾

시스틴 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 g에 각각 5N의 염산 80 ml를 첨가하여 전량을 1 l로 하여 표준용액을 만들었다. 100 ml의 플라스크에 1M의 NaOH 2 ml, 2M의 sodium acetate 10 ml, 2M의 acetic acid 3 ml를 넣은 후 25 ml의 증류수를 넣었다. 이때 blank에는 mercuric chloride 3 ml를 첨가하였다. 15분후에 phosphotungstic acid 용액 3 ml를 첨가하고 다시 20분이 경과한 후, 전량을 100 ml로 만들어 발색시키고 spectrophotometer(Spectronic 20, Baush & Lomb)를 사용하여 파장 720 mm에서 검량선을 작성하였다.

직물의 시스틴 함량을 측정하기 위하여는 약 0.25 g의 시료를 110°C에서 함량이 되도록 건조하여 건조무게를 구한 후 5N의 염산 4 ml와 시료를 시험관에 넣고 밀봉하여 110°C에서 44시간 가수분해하였다. 가수분해된 용액은 시스틴 검량선 작성시와 마찬가지로 방법으로 발색시킨 후 흡광도를 측정하여 검량선에 따라 시스틴 함량을 산출하였다. 시스틴 함량은 시료의 무게에 대한 중량%로 나타내었다.

II.4. 세트성

주름이 있는 곳에서 길이 4 cm의 실을 풀어, 일시세트의 경우 25°C, 영구세트의 경우 70°C의 물에 2분간 담근 후 벌어진 각도를 측정하고 다음의 공식에 따라 계산하였다.

$$S(\%) = \frac{180 - A}{180} \times 100$$

단, S ; 세트성

A ; 벌어진 각도

II.5. 수축률

폭 23 cm, 길이 30 cm 크기의 시료 두장을 자루형태로 꿰매어 길이 표시를 하고 가정용 세탁기 Kenmore Washer(Sears, Model 700)를 사용하여 가정용세제를 2 g/l 넣고, 온도 40°C에서 JIS 0217-104법에 준하여 다음 절차에 따라 이원수축과 펠트수축을 구하였다.

A. 이원수축

시료를 40°C에서 15분간 세탁한 후 2분간 탈수하고 상온에서 2분간 행군후 2분간 탈수한 다음 자연건조하여 이원수축률을 산출하였다.

B. 펠트수축

이완된 시료를 사용하여 40°C에서 100분 세탁하고 2분 탈수한 후 상온에서 80분간 행구고 2분 탈수한 다음 자연건조하여 펠트수축률을 측정하였다. 수축률은 다음 공식에 의하여 계산하였다.

$$A(\%) = \frac{L - L_1}{L} \times 100$$

$$B(\%) = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100$$

$$C(\%) = \frac{L - L_2}{L} \times 100$$

$$D(\%) = Cw(\%) \times Cc(\%)$$

A : 이완수축률

B : 펠트수축률

C : 길이수축률

L : 시험포의 세탁전의 길이

L₁ : 이완수축후의 길이

L₂ : 펠트수축후의 길이

Cw : 종방향의 길이수축률

Cc : 횡방향의 길이수축률

D : 면적수축률

II.6. 방추도

KS K 1550의 개각도법에 의하여 측정하였다.

II.7. 인장강도

KS K 0522의 래블 스트립법에 의하여 측정하였다.

II.8. 알카리 용해도³⁾

무게 약 1g의 시료를 110°C에서 건조하여 건조무게를 구한 후, 1cm²의 크기로 잘라 0.1N NaOH 용액으로 65±0.5°C에서 1시간 용해하였다. 이를 여과한 후 증류수와 acetic acid로 세척하고 110°C에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 건조무게를 구하였다. 알카리 용해도는 다음식에 의하여 산출하였다.

알카리 용해도

$$= \frac{\text{용해전 시료의 무게} - \text{용해후 시료의 무게}}{\text{용해전 시료의 무게}} \times 100$$

III. 결과 및 고찰

III.1. 시스틴 함량

시료세트 가공제인 MEAS를 시료에 분무한 후 세트 처리를 하였을 경우 처리제의 농도 및 시간에 따라 모직 물내에 존재하는 시스틴 함량변화는 Fig. 1과 같다. steam만으로 처리하였을 경우 처리시간 80초까지 시스틴함량이 감소하다가 80초이후 증가하였고, 1%의 묽은 농도의 MEAS 처리시에는 40초까지 감소하다가 점차로 증가하였다. MEAS는 환원제로서 시스틴의 절단을 가속화하여 steam만으로 처리하였을 때보다 시스틴의 재배열현상이 빨리 일어나는 것을 알 수 있다. 3~9%의 농도에서는 처리시간이 길어질수록 시스틴의 함량이 증가하는 현상이 나타났으며 또 처리농도가 높을수록 재형성되는 시스틴의 함량은 증가하여 9%에서는 20초에서도 높은 시스틴의 량을 나타내었다. 이것은 Zahn등⁴⁾의 연구결과에서, SO₂처리에서 시스틴이 절단되어 티올이 형성되며 steamset 과정에서 티올이 시스틴으로 재형성되는 것과 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 1%와 같이 묽은 농도의 MEAS 처리에서는 시스틴의 절단이 충분히 일어나지 못하며 따라서 세트처리에서 시스틴 감소현상이 계속 일어나기 때문이다.

MEAS 처리시 MEAS와 시스틴의 반응 메카니즘을

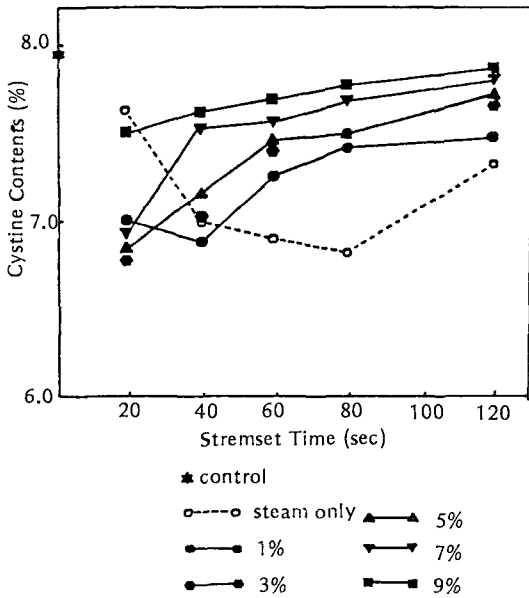


Fig. 1. Effect of steamset time on cystine contents of MEAS treated fabrics.

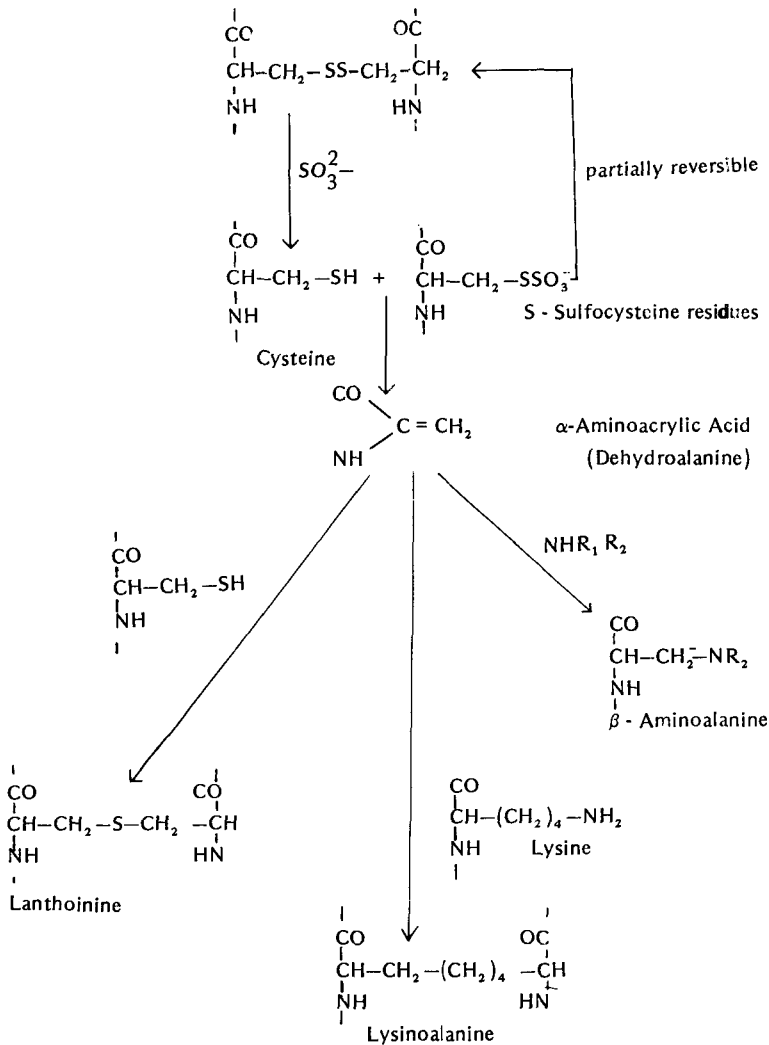


Fig. 2. The reaction mechanism of MEAS on cystine.

보면⁵⁻⁸⁾ 1) sulfite기는 시스틴의 절단을 일으켜서 시스테인을 만들고 2) 시스테인 중 일부는 시스틴으로 재형성되며 3) sulfite의 농도 및 처리온도가 증가할수록 시스테인 중 일부는 α -aminoacrylic acid로 전환되며 4) α -aminoacrylic acid는 티올과 결합하여 lanthionine을 형성하거나, ethanolamine과 결합하여 β -aminoalanine을 형성하고 또 lysine과 결합하여 소량의 lysinoalanine을 형성한다(Fig. 2). 따라서 MEAS의 농도가 증가하면 α -aminoacrylic acid의 형성이 증가하여 lanthionine과 β -aminoalanine의 형성이 증가되

므로 시스틴의 재결합량이 낮게 나타나야 할 것이나 실험결과, 오히려 높은 시스틴의 양을 나타내었다. 이것은 소수성 영역의 시스틴의 재결합에 의한 것으로 설명될 수 있다. Arai등⁹⁾은 모섬유내의 시스틴의 결합구조중 케라틴 분자쇄내에 intrachain 형태로 존재하는 것은 소수성(疏水性)영역의 시스틴, matrix와 microfibril에서 분자쇄간에 interchain 형태로 존재하는 것은 친수성(親水性)영역의 시스틴으로 제시하였다. 알코올이나 분자쇄가 긴 아민에 의해서는 소수(疏水)결합이 절단되어 섬유 구조상 소수성 영역의 시스틴의 절단이 용이해지

게 된다^{10,11)}. 따라서 MEAS 처리시, ethanolamine의 농도가 높을수록 시스틴의 함량이 높은 것은 MEAS에 의하여 소수결합의 절단이 많이 일어나게 되어 소수성 영역의 시스틴의 절단이 일어나게 될 가능성이 높아지며, 소수성 영역의 시스틴의 절단은 케라틴 분자쇄의 움직임 을 더욱 쉽게하고 시스틴의 재결합도 쉽게 일어나는 것으로 해석된다.

III.2. 세트성

스팀 및 시로세트 처리조건에 따른 일시세트성은 Fig. 3, 영구세트성은 Fig. 4와 같다. MEAS농도 및 처리시간이 증가할수록 일시 및 영구세트성은 증가하였으며 스팀처리만을 한 경우보다 우수하게 나타났다.

이러한 증가현상은 모섬유를 수분존재하에서 100°C 이상의 온도로 처리할 경우, 수소결합과 조염결합이 절단되고¹²⁾ MEAS의 농도가 증가하면 수소결합이 절단되지만 MEAS의 농도가 증가할수록, 또 처리시간이 증가할수록 재형성되는 시스틴의 양이 증가하기 때문이다. Fig. 5는 시스틴함량과 일시세트와의 관계를, Fig. 6은 시스틴함량과 영구세트와의 관계를 나타내었다. 비슷한 시스틴함량을 가진 경우에도 시로세트의 경우, steamset보다 일시 및 영구세트성이 큰 것을 알 수 있다. Robson등¹³⁾은 모섬유를 끓는 물에서 세트처리하였을

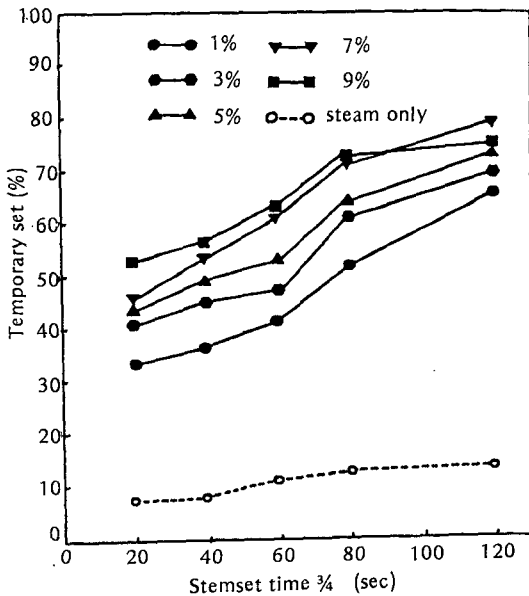


Fig. 3. Effect of steamset time on temporary settability.

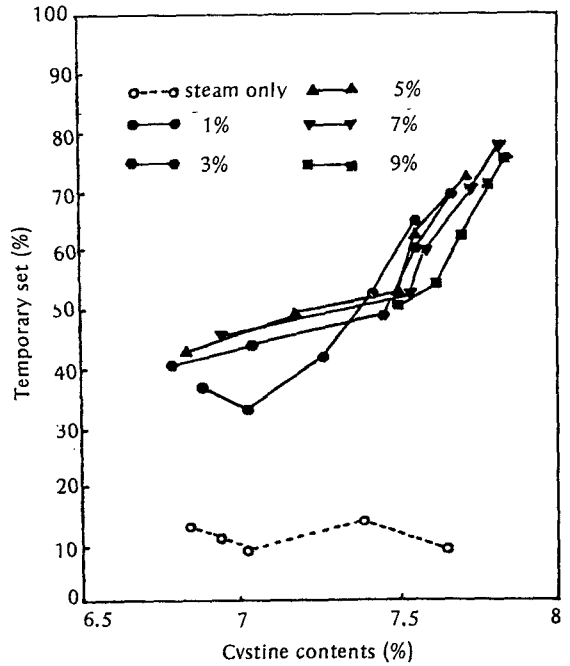


Fig. 4. Effect of steamset time on permanent settability.

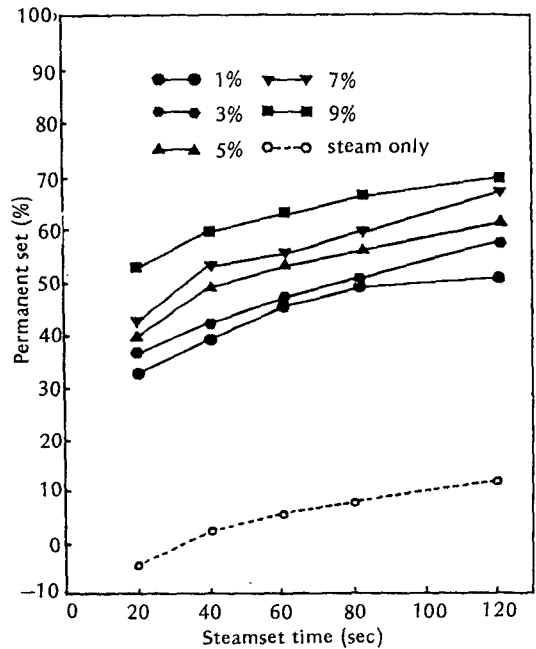


Fig. 5. Relationship of cystine contents with temporary settability.

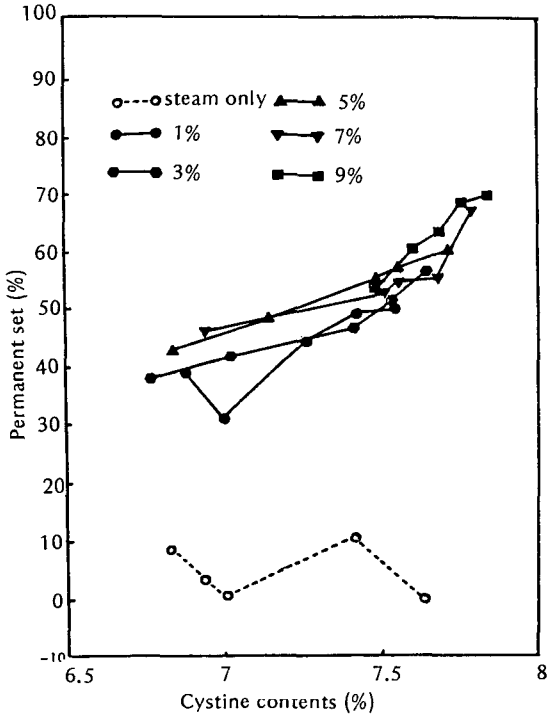


Fig. 6. Relationship of cystine contents with permanent settability.

경우 최고의 세트를 얻는 시간, 즉 210분에서 최고의 lanthionine과 lysinoalanine이 형성되므로 세트시 이러한 공유결합의 기여도가 큰 것을 제시하였다. Fig. 2의 메카니즘에서 제시한 바와 같이 시로세트시 lanthionine과 lysinoalanine이 형성되며, 따라서 비슷한 시스틴 함량을 나타내는 경우에도 시로세트시 우수한 세트성을 나타내는 것은 이러한 공유결합이 형성되는 정도가 스팀 처리보다 크기 때문이라고 생각된다.

III.3. 수축률

MEAS 농도가 증가함에 따라 수축률은 감소하였으며, 처리시간이 증가함에 따라 수도 수축률은 감소하였다(Fig. 7). 그러나 9%의 경우 처음에는 가장 높은 방축효과를 나타내다가, 처리시간이 증가하여도 방축효과는 증가하지 않고 거의 일직선을 나타내었다. 이것은 sodium sulfite와 isopropanol 첨가용액에서의 방축거동에 관한 연구¹⁴⁻¹⁶⁾에서와 같이 MEAS의 ethanolamine성분이 CMC(Cell Membrane Complex)의 지질성분을 제거하거나 유동시킴으로써 환원제의 침투를 증가

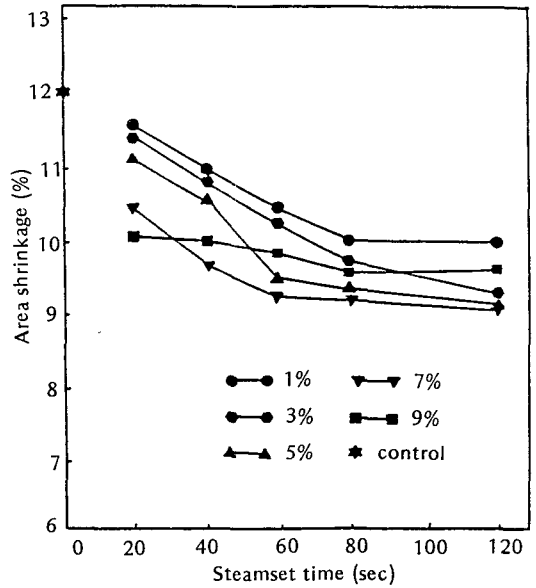


Fig. 7. Effect of steamset time on area shrinkages of MEAS treated fabrics.

시키고, 환원제는 시스틴을 절단하여 exocuticle 및 CMC를 안정화시키므로써 방축효과를 주는 것으로 요약할 수 있다. steamset 처리시간에 따른 수축률 감소는 첫째, 모섬유의 유리전이온도(Tg)는 60°C, 알코올이 첨가될 경우 소수결합의 절단에 의하여 Tg는 30°C 정도로 내려가게 되는데¹⁰⁾ 실제 steamset 처리온도가 150°C 정도이므로 비결정영역의 움직임을 기대할 수 있고 둘째, 이러한 온도에서는 수소결합과 조염결합의 절단이 일어나며 세째, 처리시간이 증가함에 따라 α -aminoacrylic acid와 같은 이중축쇄가 증가된다. 이러한 내부구조의 변화로 sulfite의 내부에로의 침투가 용이해지고 분해되는 단백질의 양이 많아지므로 방축효과는 증가하게 된다고 생각된다.

III.4. 방추도

1~7%까지의 농도에서 방추도 변화는 시스틴의 곡선 변화와 거의 일치한다. 그러나 9% 농도에서는 오히려 감소하여 처리시간에 따라 거의 변화가 없는 것으로 나타났다(Fig. 8).

모섬유내의 가교결합 구조와 기존의 연구¹⁰⁾에 미루어 높은 농도의 MEAS에서는 수소결합의 절단이 많이 일어나며 또 이러한 이차적인 가교의 절단에 의하여 소수

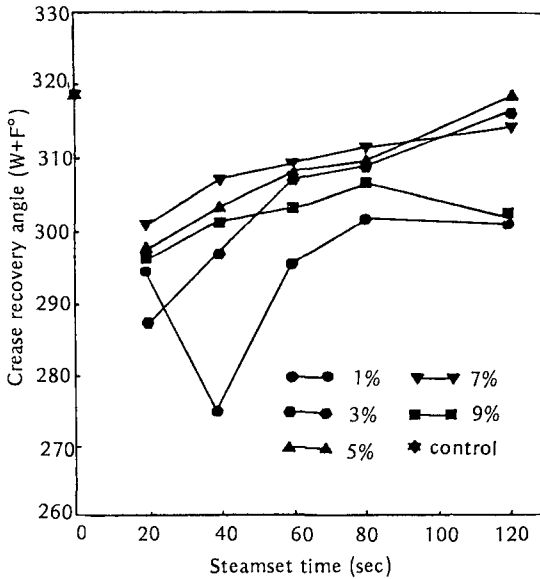


Fig. 8. Effect of steamset time on crease recovery angles of MEAS treated fabrics.

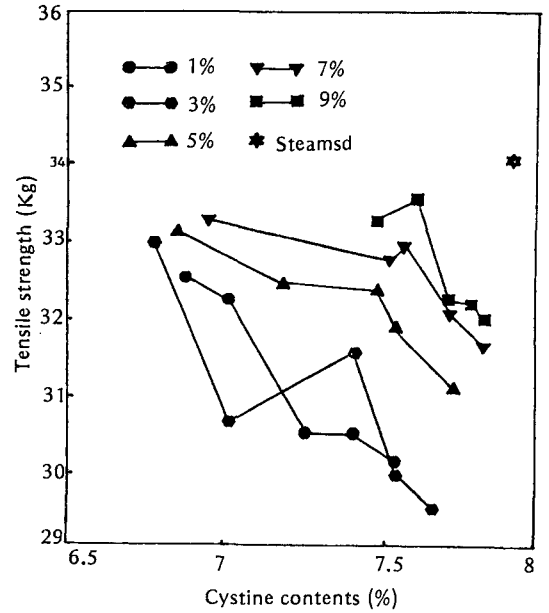


Fig. 10. Relationship of cystine contents with tensile strengths of MEAS treated fabrics.

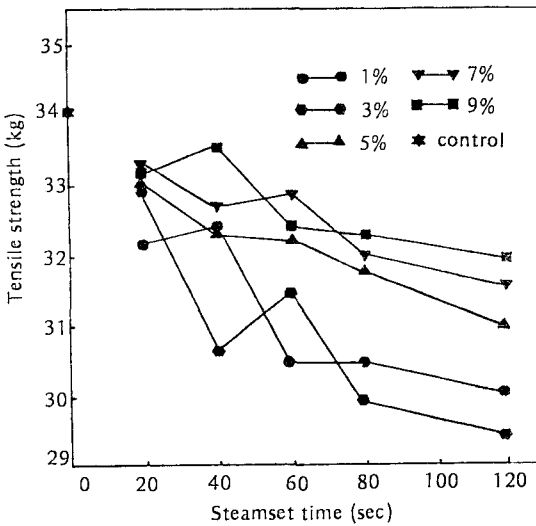


Fig. 9. Effect of steamset time on tensile strengths of MEAS treated fabrics.

성 영역의 시스틴의 절단과 재형성이 일어날 가능성이 높아진다. 소수성 영역의 시스틴의 절단 및 재형성은 방추도에 민감하게 기여하지 못하므로 높은 시스틴함량에도 방추도가 감소되는 것으로 생각된다. 또 steamset 처리시 열로 인한 수소결합과 조염결합의 절단은 방추도

곡선이 시스틴곡선과 거의 일치하는 것으로 미루어 큰 영향을 미치지 못한다는 것을 알 수 있다.

III.5. 인장강도

인장강도의 변화는 Fig. 9에, 시스틴함량과 인장강도와의 관계는 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 9에 의하면, 농도가 증가할수록 전체적인 강도는 커지는 것으로 나타났으며 Fig. 10에 의하면 동일한 steamset 시간, 비슷한 시스틴함량을 가진 경우에도 농도가 높을수록 강도는 크게 나타났다. steamset 처리시간이 증가함에 따라 재형성되는 시스틴의 함량은 증가함에도 불구하고 강도는 감소하는 것으로 나타났다.

강후창¹⁷⁾과 Leeder등¹⁸⁾의 연구에 의하면 모섬유의 CMC는 약한 경계면이며, 유기용제로 처리할 경우 epicuticle 아래의 지질성분이 제거되므로써 섬유간의 접합력이 증가하여 인장강도는 증가하게 된다. 따라서 MEAS의 농도에 따른 강도증가는 시스틴함량의 증가와 함께 MEAS의 에탄올기에 의한 지질성분의 제거에 기인하는 것으로 생각된다.

steamset 처리시간에 따른 강도저하현상은 열로 인한 α -helix내의 수소결합의 절단에 의한 것으로 볼 수 있다. 모섬유의 α -helix는 130°C 이상의 온도로 장시간 열

처리할 경우, 분해가 일어나며 이에 따라 알칼리 용해도가 증가하게 된다¹⁹⁾. 처리시간에 따라 이러한 구조변화가 일어나는지의 여부를 살펴보기 위하여, 1%농도의 MEAS 처리직물의 알칼리 용해도를 측정하였다. Table 2에서 나타난 바와 같이 처리시간의 증가에 따른 알칼리 용해도는 감소하는 경향이며 이는 시스틴의 재형성에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 120초 이하의 짧은 처리시간동안에는 α -helix의 분해는 일어나지 않고, 수소결합¹⁹⁾의 절단이 가장 큰 요인의 하나로 생각된다.

Table 2. Effect of Steamset Time on Alkali-solubility of MEAS treated fabrics

MEAS conc. (%)	Steamset time (%)	Solubility (%)
1	20	20.473
1	40	19.768
1	60	20.618
1	80	19.256
1	120	19.530

V. 결론 및 제언

MEAS를 사용한 시로세트 처리시 농도 및 처리시간에 따른 시스틴함량 및 물성변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MEAS의 농도 및 처리시간이 증가함에 따라 시스틴 함량은 증가하였다. 그러나 Steamset만을 할 경우 80초까지, 1%와 같은 묽은 농도에서는 40초까지 시스틴의 감소현상이 나타났다.

2. MEAS의 농도 및 처리시간이 증가함에 따라 일시 및 영구세트성은 증가함으로써 시스틴은 세트성에 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3. MEAS의 농도 및 처리시간이 증가함에 따라 수축률은 감소하였다.

4. MEAS의 농도가 증가할수록 강도는 증가하였으며 처리시간에 따라서는 감소하였다.

5. 방추도는 MEAS농도 9%를 제외한 경우 시스틴 함량과 밀접한 관계를 나타내었고 재형성되는 시스틴의 함량이 높을수록 방추도는 증가하였다.

본 연구의 제한점으로 화학적 성질변화로서 시스틴함

량만을 측정할 것을 들 수 있으며 앞으로의 연구에서는 처리시에 생성되는 아미노산 잔기에 대한 분석이 이루어지면 결과를 이해하는데 더욱 도움이 될 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) Farnworth, A.J., Lipson, M., and McPhee, J.R., "The Development of Washable Non-Iron Effects in pure Wool Fabrics," *Textile Res. J.*, 30, 11-23 (1960)
- 2) Koenig, N.H., Waslew, W.W., and Pardo, C.E., "Setting Wool Textiles with Ethanolamine," *Textile Res. J.*, 30, 901-902, (1960)
- 3) Earland, C., and Raven, D.J., *Experiments in Textile and Fiber Chemistry*, London Butter Worths, (1971)
- 4) Zahn, H., Raabe, F., and Breuers, M., "Chemical Decatizing of Wool Fabrics with Sulfur dioxide," *Melliand English*, pp. 203-205, (1987)
- 5) I.W.S., Wool, *Sci. Rev.* 24, pp. 1-32 (Feb, 1984)
- 6) Garcia-Dominguez, J.J., Miro, P., and Fuentes, A.A., "Reaction of Wool with Alkylamine, Possible Technique for Producing Differential-dyeing Wool," *J. Soc. Dyer Col.*, 91, pp. 105-109, (1974)
- 7) Miro, P., and Garcia-Dominguez, J.J., "Action of Nucleophilic Reagents on Wool, Part II: Action of Sodium Sulphite at pH 8.6," *J. Soc. Dyers Col.*, 85, pp. 310-313 (1968)
- 8) Al-Hariri, D.K., Rattee, I.D., and Settzer, I., "Improvement in the Dyeing of Wool at Low Temperature by the use of Amine or Ammonia Pretreatment," *J. Soc. Dyers Col.*, 94, pp. 149-156 (1978)
- 9) Arai, K., and Nagaoka, M., "Crosslinking Structure of Wool with Keratin," *Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf. Tokyo*, vol.1, pp. 103-114 (1985)
- 10) Chapman, B.M., "A Review of the Mechanical properties of Keratin Fibers." *J. Text. Inst.*, 60, pp. 181-207 (1969)
- 11) Asquith, R.S., Carthew, P., Hanna, H.D., and Otterburn, M.S. "The Covalent Reactions of Primary Amino Side-Chains and Disulphide Bonds in Wool Keratin," *J. Soc. Dyers Col.*, 90, pp. 357-367 (1974)
- 12) Sweetman, B.J., "The Hydrothermal Degratation of Wool Keratrn, Part I: Chemical Changes Associated with the Treatment of Wool Keratin with Water at 50-100°C," *Textile Res. J.*, 37, pp. 834-843 (1967)

- 13) Robson, A., Williams, M.J., and Woodhouse, J.M., "The Formation of Lysinoalanine and Lanthionine in Wool Fibers Stretched in Boiling Water and Their Relation to Permanent Set," *J. Text. Inst.*, 60, pp. 140-151 (1969)
- 14) Coderch, M.L., Erra, P., Julia, M.R., Infante, M.R., and Garcia-Dominguez, J.J., "Analysis of Some Morphological Components Extracted from Wool Submitted to Shrinkresist Treatment," *Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Tokyo, vol. IV, pp. 252-262, (1985)
- 15) Julia, M.R., Erra, P., Garcia-Dominguez, J., and Infante, M.R., "The Influence of a Cationic Surfactant on shrink-resist Treatment of Wool Sodium Sulphite in Aqueous Solution." *J. Soc. Dyers Col.*, 102, pp. 310-319 (1986)
- 16) Erra, P., Coxderch, L., Julia, R., Infante, R., and Garcia-Dominguez, J.J., "Cuticular cell Membrane Complex Modification by Sulfite Treatment in Aqueous Organic Solvent Media," *J. Soc. Dyers Col.*, 103, pp. 94-99 (1987)
- 17) 강후창, "Wool의 CM구조가 섬유 및 직물특성에 미치는 영향," *한국섬유공학회지*, 24, 6, pp. 143-152 (1987)
- 18) Leeder, J.D., and Rippon, J.A., "Changes Induced in the Properties of Wool by Specific Epicuticle Modification," *J. Soc. Dyers Col.*, 101, pp. 11-16 (1985)
- 19) 장병호, 하완식, 김영석, 최영엽, 섬유 재료학, 형설출판사, pp. 228-298 (1983)