

天然蛋白質纖維의 세트性 增進

張炳浩 · 南成祐

成均館大學校 工科學 纖維工學科
(1990. 4. 27 접수)

Improvement of the Setting Properties of Natural Protein Fibers

Byung Ho Jang and Sung Woo Nam

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received April 27, 1990)

Abstract—The setting behavior of disulfide-enriched wool and disulfide-crosslinked silk obtained by treatment with a disulfide-containing crosslinking agent, bis (β -isocyanatoethyl) disulfide was compared with that of untreated wool and silk under the absence and the presence of a reducing agent.

Rearrangement of secondary bonds facilitated by cleavage of crosslinks as well as rearrangement of crosslinks itself seems to play an important role in the set stability.

5. 서 론

천연 단백질섬유인 견섬유와 양모섬유는 각각 피브로인과 케라틴으로 구성되어 있으며, 세린, 트레오닌 및 티로신 잔기에 의한 수산기와 리신, 아르기닌 잔기에 의한 아미노기, 그리고 아스파르트산, 글루탐산 잔기에 의한 카르복시기 등의 밀단 작용기가 함유되어 있다. 특히 양모섬유에는 시스틴 잔기가 가교로서 존재하고 있으며,¹⁾ 이 시스틴 잔기의 반응성, 특히 환원성 및 시스테인 잔기와의 SH/SS 교환반응은 양모섬유 특유의 화학세트성에 기여한다.

따라서 본 연구에서는 디설파이드기를 갖고 있는 가교제인 bis(β -isocyanatoethyl) disulfide(이하 BIED)를 양모섬유와 견섬유에 처리하고, 다시 *n*-butylphosphine으로 도입된 디설파이드기를 환원시켜, 환원반응 전후의 황 함량을 정량함으로써, 가교로 도입된 BIED와 측쇄로 도입된 BIED의 양을 산출하여 그의 반응성을 검토하였다. 또한, 디설파이드 가교를 도입함에 따라 양모섬유와 견섬유의 신장도 정성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료

Table 1. Construction of silk fabric.

Design	Denier		Fabric density (tread/2.54 cm)		Weight (g/m ²)
	Warp	Weft	Warp	Weft	
Plain	21D/3	21D/4	162	80	58.1-62.3

양모 시료는 링컨양모섬유 그리고 견 시료는 Table 1에 나타낸 직물로서 정련 및 표백한 것을 다시 탄올로 15시간 속스레 추출하고 증류수로 세척한 후 건조시켜 시료로 사용하였다.

2.2 시약

N,N-dimethylformamide(DMF)는 시판 1급시약을 감압증류하여 사용하였고, BIED는 M. Sakamoto 등의 합성법에 따라 합성하고, IR, NMR, GC-MS와 비점 등으로 순도를 확인한 후 사용하였다.

2.3 시료의 BIED처리

양모섬유 약 200 mg을 정확히 칭량하여 플라스크에 넣고 소정량의 건조시킨 DMF를 첨가한 후 플라스크 내부의 공기를 질소로 치환시키고 밀봉한 후, 12시간 침지시켜 섬유를 팽윤시킨 다음, 소정량의 BIED를 첨가하고 밀봉하여 60°C에서 소정시간 반

응시켰다.(L.R. 1 : 100)

견섬유는 20×15 cm의 견직물을 양모섬유와 마찬가지로의 방법으로 반응시켰다.

2.4 BIED처리 시료의 환원 처리

50% 이소프로판올 수용액에 트리-n-부틸 포스틴을 1% 가한 용액 중에 시료를 넣고(육비 1 : 100), 6시간 환류시키고 나서 아세톤으로 6시간 속스레 추출한 후 건조시켰다³⁾.

2.5 BIED처리 시료의 황 함량 측정

BIED처리 시료와 환원 처리한 BIED처리 시료의 황 함유량을 표준 산소연소법⁴⁾에 의해 측정하여 다음과 같이 가교결합 및 측쇄결합한 BIED의 양을 산출하였다.

$$\begin{aligned} \text{Total BIED uptake}(\mu\text{mol/g}) &= S_1/0.0064 \\ \text{crosslinks}(\mu\text{mol/g}) &= (2S_2-S_1)/0.0064 \\ \text{branches}(\mu\text{mol/g}) &= (S_1-S_2)/0.0032 \\ \text{crosslinking efficiency}(\%) &= (2S_2-S_1) \times 100/S_1 \\ S_1 &= S(\%) \text{ in BIED treated sample before reduction} \\ S_2 &= S(\%) \text{ in BIED treated sample after reduction} \end{aligned}$$

2.6 고정성 측정

금속제 연신기를 사용하여 다음과 같이 단계적으로 처리한 시료섬유의 길이를 측정하여 일시고정률과 영구고정률을 구하였다.

L₀ : 시료 직물에서 풀어낸 경사의 길이

L₁ : L₀ 상태의 시료를 실온의 물에 30분간 침지시킨후, 10%인장시킨 상태에서 측정한 길이

L₂ : L₁ 상태의 시료를 소정의 고정욕에 소정시간 침지시켰다가 꺼내어 수세하고 이완시킨 후 실온의 증류수에 30분간 침지시킨 다음, 열풍으로 5분간 건조시킨 상태에서 측정한 길이.

L₃ : L₂ 상태의 시료를 다시 이완시켜 끓는 물 속에 1시간 침지시킨 다음, 열풍으로 5분간 건조시킨 상태에서 측정한 길이.

$$\text{Temporary set}(\%) = \frac{L_2 - L_0}{L_1 - L_0} \times 100$$

$$\text{Permanent set}(\%) = \frac{L_3 - L_0}{L_1 - L_0} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1 시료섬유와 BIED의 반응성

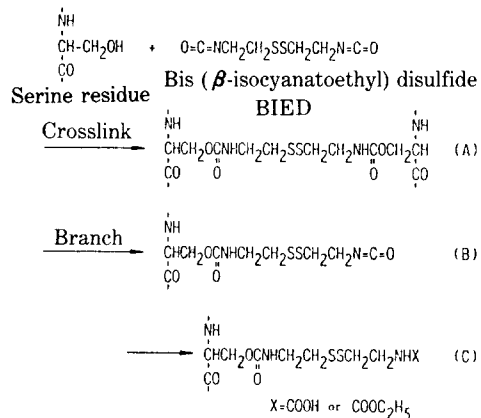
BIED는 시료섬유 중의 수산기, 아미노기 및 카르복시기 등의 반응성 작용기에 부가될 것으로 예상되며, 예를 들어 세린 잔기와는 다음 Scheme 1과 같이 반응할 것으로 생각할 수 있다.

만일, BIED의 양쪽 이소시아네이트기가 모두 반응한다면 (A)와 같은 가교결합이 형성되지만, 한쪽 이소시아네이트기만 반응하면 (B)와 같이 측쇄결합을 하게 된다. 또한, (C)의 X에 대해서는 미반응 이소시아네이트기가 수분과 반응한다면 X=COOH가 되겠지만, 본 연구에서는 BIED처리 후 DMF로 세척하고 다시 에탄올로 세척하였기 때문에 X=COOC₂H₅가 될 것으로 예상된다.

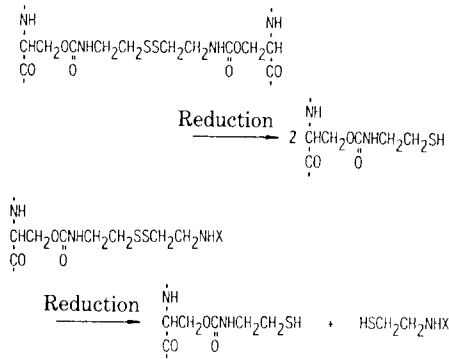
한편, BIED는 2작용성 시약이므로 가교반응과 측쇄반응으로 도입되는 비율을 산출해야 한다. 그러므로, BIED처리 시료섬유를 환원시켜 디설파이드기를 개열시키면 다음 Scheme 2와 같이 된다. 이 때 환원제로는 다른 관능기에 영향을 미치지 않고 시료 중의 디설파이드기만 정량적으로 환원시키는⁵⁾ tir-n-butylphosphine을 사용하였다. 측쇄로 부가된 BIED의 환원 생성물인 HSCH₂CH₂NHX는 환원처리 후 아세톤으로 추출하여 제거하였다.

다음 Table 2는 양모섬유에, Table 3은 견섬유에 각각 BIED를 처리한 결과를 나타낸 것이다.

표에서 볼 수 있는 바와 같이 반응시간이 증가함에



Scheme 1. Reaction mechanism of BIED on protein fiber.



Scheme 2. Reduction mechanism of BIED treated protein fiber.

따라 BIED의 부가량은 증가하였으며, 황 함량으로부터 산출한 부가량과 처리 전후의 중량차이에 의해 구한 부가량은 대체로 일치하였다. 양모섬유에 부가된 BIED의 가교결합 효율은 47.8-53.0%, 견섬유의 경우에는 42.4 -62.3% 범위였다.

3.2 고정성

Fig.1은 끓는 물 속에서의 고정거동에 대한 결과로서 BIED처리 양모섬유와 견섬유를 95°C 물 속에서

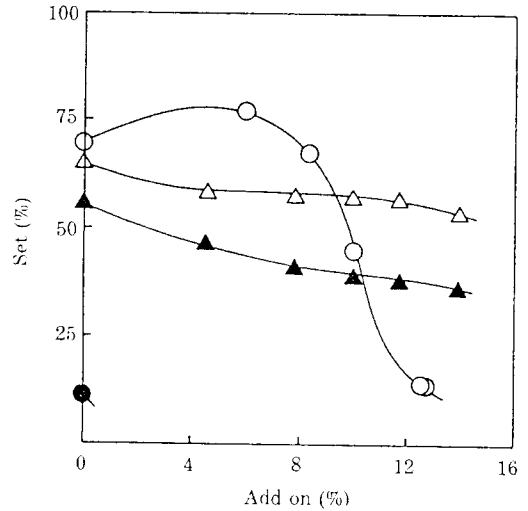


Fig. 1. Settability of wool and silk fibers in boiling water.
Wool; -○- temporary set, -●- permanent set
Silk; -△- temporary set, -▲- permanent set

60분간 고정시키고, 그의 고정성을 비교한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 양모섬유의 경우에는 가교제의 부가율이 높아짐에 따라 일시고정률과 영구고정률은 현저히 감소하였으며, 특히 끓는 물

Table 2. Treatment results of wool fiber with BIED in DMF

Treatment condition		Add on (%)		Sulfur content		BIED uptake (μmole/g)			Crosslinking efficiency (%)
Conc. (g/l)	Reaction time	Found.	Calc.	S ₁	S ₂	Total	Crosslink	Branch	
9	6	5.91	5.94	4.22	3.76	291	139	152	47.8
	12	8.34	8.20	4.84	4.28	402	213	189	53.0
	24	10.12	10.02	5.32	4.58	492	237	255	48.2
	48	12.59	12.63	5.98	5.11	619	313	306	50.6
	72	12.70	12.87	6.04	5.17	631	324	307	51.4

Table 3. Treatment results of silk fiber with BIED in DMF

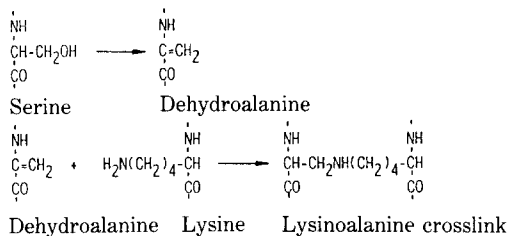
Treatment condition		Add on (%)		Sulfur content		BIED uptake (μmole/g)			Crosslinking efficiency (%)
Conc. (g/l)	Reaction time	Found.	Calc.	S ₁	S ₂	Total	Crosslink	Branch	
9	6	4.61	4.60	1.38	1.12	225	141	84	62.7
	12	7.84	7.72	2.25	1.68	379	187	192	49.3
	24	10.01	10.36	2.95	2.10	509	216	293	42.4
	48	11.69	11.98	3.36	2.52	588	294	294	50.0
	72	13.92	13.73	3.79	2.83	674	336	338	49.9

속에서 이완시킨 경우에는 과수축 현상이 나타났다. 그러나, BIED처리 견섬유의 경우 고정성은 양모섬유와는 달리 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다.

BIED처리 섬유의 고정성은 미처리 섬유에 미치지 못하였는데, 그것은 양모섬유를 50°C 이상의 물 또는 중성 완충용액 중에서 처리하면 lanthionine 및 lysinoalanine 가교가 형성된다고 하는 보고^{6,8)}와 마찬가지로 미처리 섬유를 고온의 물 속에서 처리할 때 다음 Scheme 3과 같이 lanthionine 및 lysinoalanine 가교가 형성되어 고정이 안정화 되기 때문이며 또한, BIED처리 섬유의 고정성이 미처리 섬유보다 작은 것은 도입된 가교결합에 의하여 일단 가한 장력을 제거해 줄 때에 원상태로 돌아 가려고 하는 잠재응력이 증가하기 때문이며, 저차 등이 이미 보고⁹⁾한 바와 같이 이러한 현상은 가교제의 종류에 상응하는 것으로서 소수기만으로 이루어진 가교제일수록 현저하다.

Fig. 2는 알칼리용액 속에서의 고정거동에 대한 결과로서 0.1 M Na₂B₄O₇ 수용액 중에서 95°C, 60분간 고정시켜 그의 고정성을 비교한 것이다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 미처리 섬유의 고정성이 가장 양호하고 양모섬유와 견섬유 모두 BIED의 부가량이 증가함에 따라 점차 고정성은 감소하였으며, 양모섬유의 경우 그 현상은 더욱 현저하였다. 이것은 Scheme 4와 같이 알칼리에 의해 섬유 중의 세린 잔기로부터 dehydroalanine이 형성되고 이 dehydroalanine은 리신 잔기와 반응하여 lysinoalanine 가교를 형성하던가, 또는 알칼리에 의해 아르기닌 잔기로부터 ornithine이 형성되고 이 ornithine은 dehydroalanine과 반응하여 orithinoalanine 가교를 형성¹⁰⁾하며, 이러한 반응은 알칼리 존재하에서 더욱 쉽게 일어나는 것으로 생각된다.



Scheme 3. Formation of lysinoalanine crosslinks in protein fiber.

반면, BIED처리 섬유에 도입된 디설파이드 가교는 알칼리 처리에 의해 예를 들면, 다음 Scheme 5와 같은 새로운 가교를 형성하여¹¹⁾ 고정 안정화에 기여하지만, 알칼리용액 중에서 미처리 섬유의 고정성이 BIED처리 섬유보다 우수한 것은 미처리 섬유는 가교가 도입된 BIED처리 섬유보다 고정제로 사용한

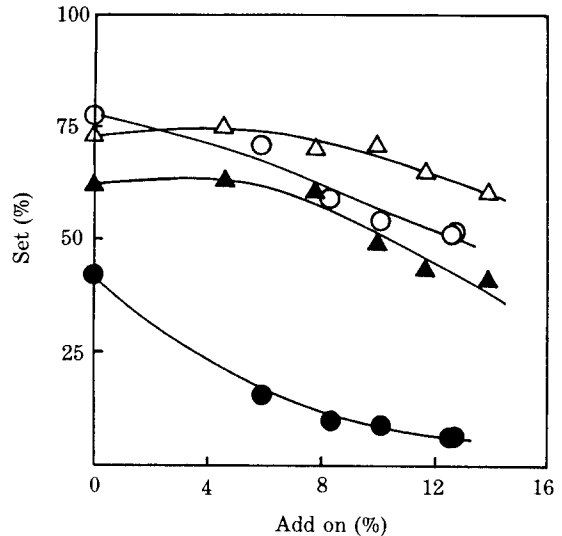
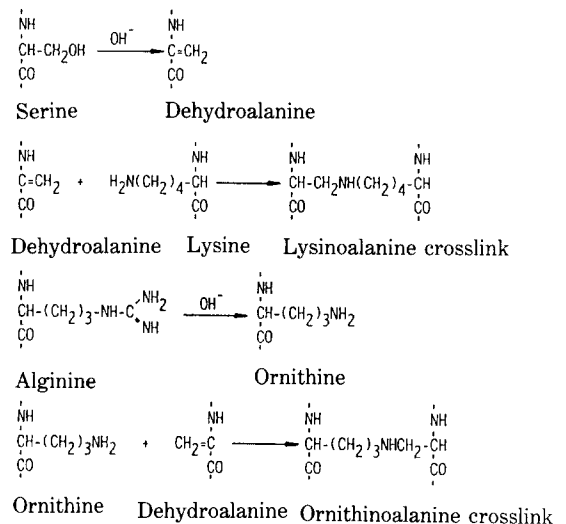
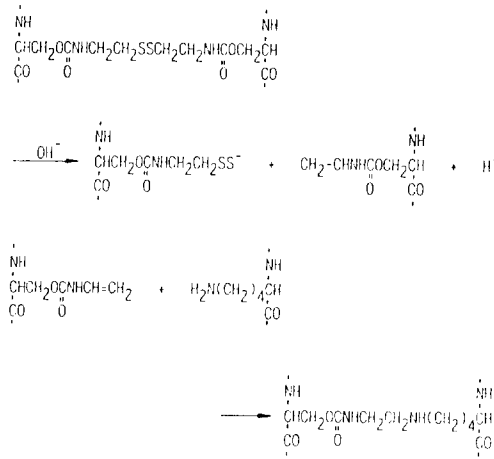


Fig. 2. Settability of wool and silk fibers in 0.1 M Na₂B₄O₇ solution. Wool; -○- temporary set, -●- permanent set Silk; -△- temporary set, -▲- permanent set



Scheme 4. Formation of lysinoalanine and orithinoalanine crosslinks in protein fiber.



Scheme 5. Reaction mechanism of disulfide crosslinks in BIED treated protein fiber with alkali.

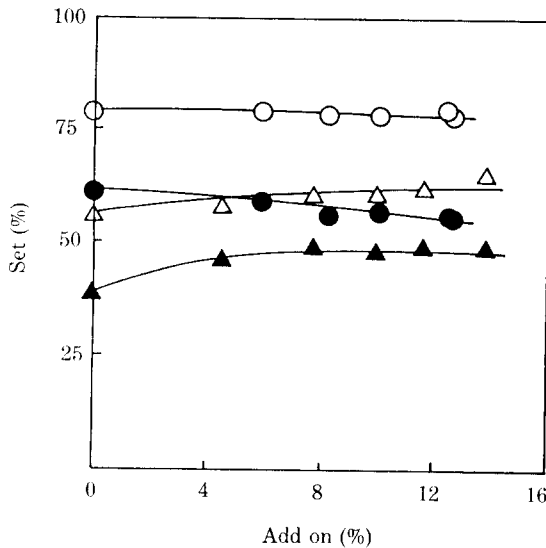
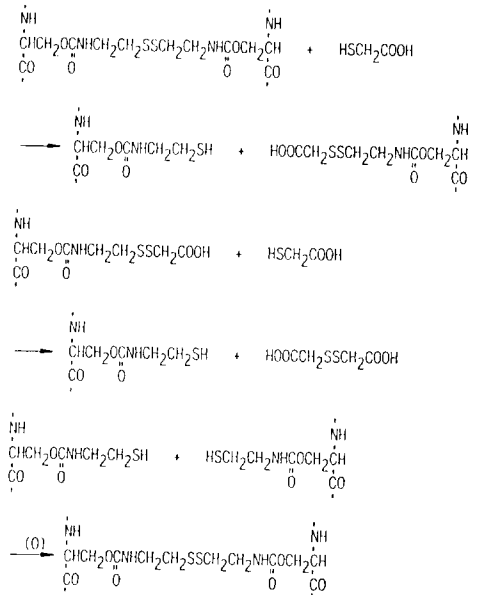


Fig. 3. Setability of wool and silk fibers on reduction-oxidation condition.

Wool; ○- temporary set, ●- permanent set
Silk; △- temporary set, ▲- permanent set

알칼리의 흡수속도가 더 빠르기 때문이며 또한, 알칼리에 의해 새로 형성된 가교의 쇠장 등에도 관계되는 것으로 생각된다.

다음 Fig. 3은 환원-재산화 조건 하에서의 고정거동에 대한 결과로서 2% thioglycolic acid 수용액 속에서 60°C, 30분간 고정시키고 연속하여 0.5% sodium perborate 수용액 속에서 60°C, 30분간 고정시켜



Scheme 6. Reduction-reoxidation mechanism of disulfide crosslinks in BIED treated protein fiber with thioglycolic acid and sodium perborate.

그의 고정성을 비교한 것이다.

이 고정조건에서는 BIED처리 견섬유가 미처리 견섬유에 비하여 고정성이 우수하며 양모섬유의 경우에는 별차이가 없음을 알 수 있다. 이것은 Scheme 6과 같이 디설파이드기가 thioglycolic acid에 환원되어 티올기로 되고, 연속되는 sodium perborate 처리에 의해 산화되어 새로운 위치에 다시 디설파이드 가교가 형성되어 고정 안정화에 기여하지만 과도한 디설파이드 가교가 존재하여도 SH/SS 교환반응에 의한 고정효과에는 큰 영향이 없음을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 양모섬유와 견섬유에 대한 디설파이드 가교의 도입은 환원제와 산화제를 이용한 연속 고정처리에 현저한 효과가 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

양모섬유와 견섬유에 디설파이드기를 함유하는 가교제인 bis(β-isocyanatoethyl) disulfide(BIED)로 처리하고 신장고정성을 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 끓는 물 속에서의 고정성은 미처리 견섬유가 가장 좋았으며, BIED 부가량이 증가함에 따라 그의 고정성은 감소하였으며 양모섬유의 경우 그 경향은 더욱 현저하였다.

2. 알칼리수용액 중에서의 고정성도 미처리 견섬유가 가장 우수하였으며, 마찬가지로 BIED 부가량이 증가함에 따라 그의 고정성은 감소하였다.

3. 환원-재산화 고정 조건하에서는 견섬유의 경우에는 BIED의 부가량이 증가함에 따라 고정성이 향상되었으며, 양모섬유의 경우에는 그 경향이 작았으므로 디설파이드기의 도입에 따라 SH-SS 교환반응에 의하여 고정이 안정화되며 이 때, 과도한 디설파이드기의 도입은 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

附 記

이 논문은 1989년도 성균학술연구조성비로 이루어졌으며 학교당국에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. R.S. Asquith, Chemistry of Protein Fibers, Plenum

- Press, New York Chapter 2, Chapter 5 (1977).
2. M. Sakamoto, J. Taketa, Y. Yamata and H. Tonami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 865 (1970).
3. 張炳浩, 南成祐, 坂本宗仙, 韓國纖維工學會誌, **24**, 51 (1987).
4. S. Kinoshida and K. Hoseki, *Japan Analyst*, **352**, Vol.14 (1965).
5. J.B. Speakman and C.S. Whewell, *J. Soc. Dyers Color.*, **52**, 380 (1936).
6. R.S. Asquith Ed., Chemistry of Natural Protein Fibers, Plenum Press, New York p.53, 147, 193 (1977).
7. M. Lewin and E.M. Pearce Ed., Handbook of Fiber Science and Technology, Vol.IV Fiber Chemistry, New York p.622 (1985).
8. J.A. Maclaren and B. Milligan, Wool Science, The Chemical Reactivity of the Wool Fiber, Science Press, Marrickville, New South Wales (1981).
9. 南成祐, 張炳浩, 坂本宗仙, 本誌, **1**, 1(1989).
10. M. Lewin and E.M. pearces Ed., Handbook of Fiber Science and Technology, Vol.IV Fiber Chemistry, New York p.688 (1985).
11. *ibid*, p.621.
12. *ibid*, p.618.