

〈研究論文(學術)〉

양모섬유의 저온플라즈마 및 효소처리

윤남식 · 임용진

경북대학교 공과대학 염색공학과

(1994년 10월 18일 접수)

Low Temperature Plasma and/or Protease Treatment of Wool Fiber

Nam Sik Yoon and Yong Jin Lim

*Dept. of Dyeing and Finishing, College of Engineering,
Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea*

(Received October 18, 1994)

Abstract—Wool fabrics were treated with low temperature oxygen plasma and/or protease, and examined for their mechanical and dyeing properties. By plasma-treatment the strength of wool fabric increased and higher rate of weight loss for protease treatment was obtained. When dyed by levelling type acid dye equilibrium dye uptake appeared same, but rate of dyeing increased by the plasma treatment, while, with milling type acid dye, both of them increased greatly in the order of untreated<protease-treated<plasma-treated>plasma/protease-treated. It was assumed from the above results that plasma affects the surface of fiber, and enzyme attacks mainly the inner part of fiber. This was confirmed again by scanning electron microscope.

1. 서 론

저온플라즈마 처리는 기질내부에는 영향을 미치지 않고 에칭, 중합, 그래프트화, 가교 등의 반응에 의해 표면만을 개질시키는 처리법으로 특히 고분자의 표면개질에 유용한 방법이다. 저온플라즈마에 의한 섬유의 개질에 대해서도 이미 많은 연구가 되어 방적성의 향상^{1, 2)}, 섬유의 친수화³⁾, 염색성의 향상 및 심색화^{4, 5)} 모직물의 방축성의 향상^{6, 7)}, 발수성의 부여⁸⁾ 등 많은 연구 결과가 발표되어 있으며 최근에는 플라즈마에 의한 생지의 건식호발에 관한 연구⁹⁾도 이루어

지고 있다.

한편 효소는 특유의 기질선택성과 함께 상온, 상압, 중성부근의 온화한 조건에서 최대의 촉매활성을 나타내므로 여러 산업분야에서 응용이 적극 검토되고 있다. 섬유공업에 있어서는 α -아밀라제에 의한 전분의 호발이 공업적으로 널리 행해지고 있으며, 최근에는 셀룰로스분해효소에 의한 면직물의 감량에 의해 직물의 촉감을 향상시키려는 노력이 계속되고 있으나 감량에 따른 강도저하의 문제로 인해 적극적인 이용은 이루어지지 않고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 양모의 경우에는 주로 모직물의 방축성, 필링성 및 유연화의 관점에서

효소의 이용이 검토되어 왔으나^{13, 14)} 단시간의 처리로는 양모표면의 스케일의 충분한 제거가 어렵고, 스케일간의 세포접합물질(CMC)을 통해 효소가 침투하므로 균일한 감량효과를 얻기 어렵다. 따라서 최근에는 섬유내부 보호제를 사용하여 섬유표면에 집중적인 감량효과를 얻기 위한 노력이 계속되고 있으며¹³⁾, 단시간의 효소처리에 의해 섬유를 크게 손상하지 않고 염색성을 개선할 수 있는 방법에 대해서도 연구가 되고 있다.¹⁵⁾

본 연구에서는 양모직물을 저온플라즈마 처리한 후 단백질 분해효소로 처리하여 강도 및 염색성을 측정하고, 플라즈마 및 효소로 각각 처리된 양모와 비교 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

양모시료로서는 일본공업규격 L0803에 규정된 염색견뢰도 측정용 양모 첨부백포를 사용하였다. 단백질 분해효소로서는 Enzylon PN-10L(일본 洛東화학공업(주))을 시판품 그대로 사용하였다. 염료로서 Orange II(C. I. Acid Orange 7)는 특급시약을 정제없이 사용하였으며 Milling Cyanine 5R(C. I. Acid Blue 113)은 N, N-dimethylformamide로 추출후 에탄올로 2회 재결정하여 사용하였다. 기타 시약은 시약 1급을 그대로 사용하였다.

2.2 저온플라즈마 처리

플라즈마 처리는 전보에서 사용한 것과 같은 장치¹⁶⁾를 사용하였다. 시료 직물(20×20cm)을 처리장치에 넣고 0.1Torr까지 감압시킨 후 산소가스를 통과시켜 0.2Torr가 유지되도록 하였다. 500W의 출력에서 지정된 시간 동안 플라즈마 처리 후 산소가스를 주입하여 계내를 상압으로 되돌렸다. 처리된 시료는 증류수로 세척후 건조하였다.

2.3 효소처리

속비 30 : 1, pH 7의 효소 완충용액(10mM KH₂

PO₄/NaOH) 내에 양모를 넣고 50℃에서 일정시간 진탕처리하였다. 처리된 양모직물은 끓는 물에서 재차 10분간 처리하여 효소의 잔여활성을 없앤 후 수세, 건조하였다. 효소처리에 의한 감량율은 처리 전후의 건조무게로부터 구하였다.

2.4 염색

염착등온선 및 염색속도를 구하였다. Orange II의 경우 pH 4.5(0.1M 초산 완충용액), 60℃에서 염색하였다. 염색속도의 측정에 있어서 염욕의 초기농도는 각각 5×10⁻³ 및 3×10⁻⁴ mole/l로 하였다. 전 염색에 있어서 속비는 100 : 1로 하였다. 염색된 시료는 25% 피리딘 수용액으로 추출하여 비색법에 의해 염착량을 구하였다.

2.5 인장강도 측정

경사방향 60올의 양모시료 스트립을 클램프간 거리 50mm, 인장속도 100mm/분의 조건에서 측정하였다. 각 시료에 대해 5회 측정하여 평균치를 취하였다. 사용한 기기는 Tensilon HTM-100이었다.

2.6 전자현미경 사진

Hitachi S-800을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 플라즈마로 처리한 양모의 효소감량에 대해 검토하였다. Fig. 1에 산소 플라즈마로 0-30분 처리한 양모를 Enzylon PN-10L로 처리하였을 때 시간에 따른 감량율을 나타내었다. 그림에서와 같이 플라즈마 전처리에 의해 효소에 의한 감량속도가 미처리에 비해 크게 증가함을 알 수 있으며 20분 이상에서 거의 일정한 감량속도를 나타내고 있다. 플라즈마 처리시 섬유표면에서 일어나는 반응으로는 에칭, 그래프트화, 가교 등이 예상되나 그림에서와 같이 20분 이상에서는 그 이상의 속도변화가 일어나지 않는 것으로 보아 양모의 플라즈마 전처리에 의한 효소 감량속도의 증가는 양모 표면의 에칭에 의한 것

으로 생각된다. 양모 표면은 시스틴 함량이 높은 소수성의 스케일로 피복되어 있어 수용액 중에서의 효소의 작용을 방해하지만 플라즈마 처리에 의해 스케일이 제거되어 그림에서와 같이 양모의 감량속도가 증가하게 된 것으로 생각되며, 20분 이상의 산소 플라즈마 처리시 스케일의 제거에 의한 감량속도의 증가는 더이상 일어나지 않았다.

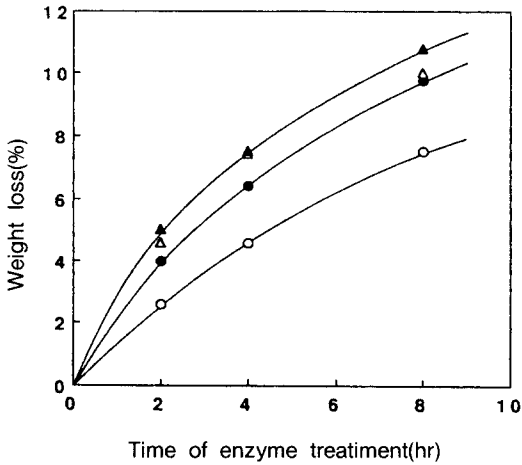


Fig. 1. Rate of weight loss of the O₂ plasma-pretreated wool fabric by treatment of 50% (o. w. f) of Enzylon PN-10L at 50°C and pH 7. Plasma treatment time : (○) untreated, (●) 10min, (△) 20min, (▲) 30min.

다음으로 감량에 따른 인장강도의 변화에 대해 검토하였다. Fig. 2는 미처리 및 산소플라즈마 0-30분 처리 양모직물을 시간별로 효소감량하였을 때 감량율에 따른 인장강도를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 양모직물의 플라즈마 처리만으로도(감량율이 0인 경우) 인장강도가 상당히 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 플라즈마처리에 의해 양모표면이 에칭되어 표면마찰이 증가하기 때문으로 단섬유의 경우에는 강도에 크게 영향을 미치지 않으나 실 혹은 직물인 경우에는 섬유간의 마찰 및 집속성을 향상시켜 강도가 증가하게 된다.²⁾ 단시간의 플라즈마 처리에 의한 모직물의 방축성의 향상도 이러한 마찰효과에 기인하는

것으로 알려져 있다.⁷⁾ 한편 효소에 의한 양모의 개질에 있어서 섬유내부를 보호하여 강도저하를 막고 스케일 부분에만 효소의 작용을 집중시키려는 연구도 계속되어 섬유내부 보호제로서 황산나트륨, β-methyl-δ-valerolactone 등이 검토되고 있다.¹³⁾ 플라즈마 전처리도 양모를 개질하여 효소감량시 표면의 균일한 처리가 가능해져 감량에 따른 강도저하가 적어질 것으로 예상되었다. 그러나 Fig. 2에서와 같이 플라즈마 전처리에 의해 강도는 증가하였으나 감량에 따른 인장강도의 저하 직선의 기울기가 미처리의 경우와 거의 차이가 없는 것으로 보아 플라즈마 전처리가 효소감량시 강도저하의 방지에는 도움이 되지 않음을 알 수 있다. 또한 실험한 감량율의 전 범위에서 마찰에 의한 강도증가효과가 유지되는 것으로 미루어 효소처리에 의한 감량이 양모의 표면에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 추정된다.

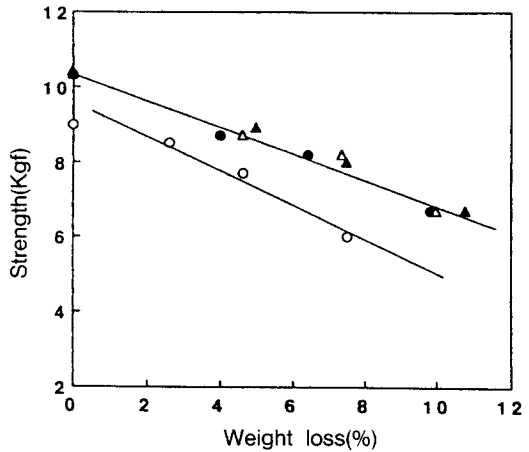


Fig. 2. Relationship between weight loss and strength of the protease-treated wool fabric pretreated by O₂ plasma. Plasma treatment time : (○) untreated, (●) 10min, (△) 20min, (▲) 30 min.

다음으로 플라즈마 및 효소처리 양모의 염색성에 대해 고찰하였다. Fig.3은 대표적인 균염형 산성염료의 하나인 Orange II를 사용하여 미처

리, 산소 플라즈마 20분처리, 효소처리, 플라즈마 전처리후 효소처리한 양모의 염색속도를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 양모의 전처리 조건에 관계없이 평형에서 $5.7 \times 10^{-5} \text{ mol/g fiber}$ 정도의 염착량((D)_s)을 나타내나 염색속도는 전처리에 크게 의존함을 알 수 있다. 즉 효소처리만으로는 미처리에 비해 속도증가가 거의 일어나지 않으나 플라즈마 전처리에 의해 속도가 매우 증가함을 알 수 있다. 특히 플라즈마 처리후 다시 효소처리한 양모의 경우 플라즈마 전처리만의 경우와 거의 같은 속도를 나타내는 것으로 보아 플라즈마 처리에 의해 염색장벽이 되는 양모표면의 스케일일이 제거되어 염색속도가 증가하게 되나 효소 처리는 양모 스케일에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

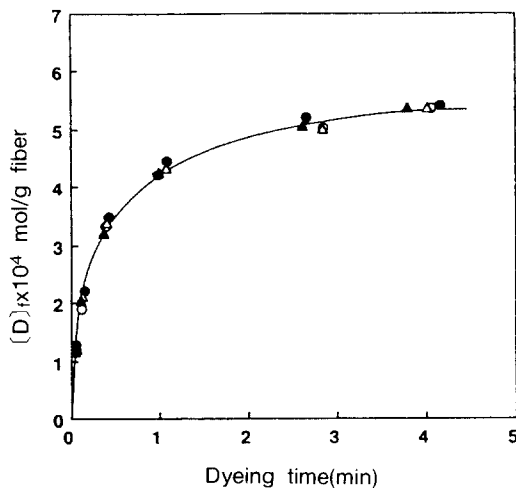


Fig. 3. Rate of dyeing of wool by C. I. Acid Orange 7 at 60°C and pH 4.5: (○) untreated wool, (●) wool treated by O₂ plasma for 20min, (△) wool treated by protease for 4hrs, (▲) wool treated by O₂ plasma for 20 min, and then protease for 4hrs.

Fig. 4는 Orange II에 의한 양모의 염착등온선을 나타낸 것으로 플라즈마 및 효소 전처리의 어느 경우에도 미처리와 같은 염착량을 나타내고

있다. 이처럼 플라즈마 전처리가 염색속도를 크게 증가시키면서도 불구하고(Fig. 3) 평형염착량이 변하지 않는 것은 Orange II가 매우 작은 염료이기 때문에 양모 표면의 스케일의 유무에 의해 염색속도는 변하지만 충분한 시간 동안 염색하였을 때는 스케일층을 통해 양모와 염료간의 친화력에 의한 분배평형이 이루어지기 때문으로 생각된다.

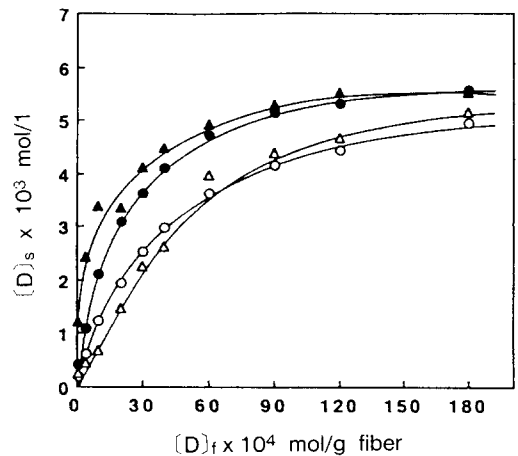


Fig. 4. Adsorption isotherms of C. I. Acid Orange 7 on wool at 60°C and pH 4.5. Symbols have same meanings as those in Fig. 3.

이러한 스케일과 관련된 염색성의 변화는 불균염색의 밀링형 산성염료에 의한 염색시 더욱 두드러질 것으로 예상된다. Fig. 5 및 Fig. 6은 밀링형 산성염료인 Milling Cyanine 5R에 의한 양모의 염색속도 및 염착등온선을 나타낸다. Fig. 5의 염색속도로부터 알 수 있는 바와 같이 평형시의 염착량(미처리 1.24×10^{-4} 산소 플라즈마 처리 1.61×10^{-4} , 효소처리 1.58×10^{-4} , 플라즈마 처리후 효소처리 $2.03 \times 10^{-4} (\text{mol/g fiber})$ 을 감안하여도 효소 및 플라즈마 전처리가 염색속도를 크게 향상시키며 특히 플라즈마 전처리의 효과가 큰 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 6의 염착등온선으로부터도 미처리에 의해 플라즈마 및 효소처리가 평형염착량을 크게 증진시킴을 알 수 있다. 양모내부의 염료의 확산경로는 염료분자가 표면

의 큐티클(cuticle)층을 통과하여 확산하는 방법과 큐티클막 사이의 CMC(cell membrane complex, 세포막 복합체)를 통해 확산하는 방법 등이 생각되어지고 있으나 현재로서는 후자의 CMC를 통한 확산이 유력하다. 이로 미루어 볼 때 양모의 플라즈마 전처리에 의해 Orange II 및 Milling Cyanine 5R의 염색속도가 증가하는 것은 플라즈마 처리에 의해 양모표면의 스케일이 제거되어 염료의 확산 면적이 증가하기 때문으로 생각된다. 또한 효소전처리시 Orange II의 염색속도는 그다지 변하지 않으나 Milling Cyanine 5R의 경우에는 약간 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 효소처리가 양모표면의 스케일에는 거의 영향을 주지 않고 염료의 확산통로인 CMC를 부분적으로 분해하여 염색속도를 증진시키기 때문으로 생각되어 분자크기가 작은 Orange II의 확산에는 큰 영향을 미치지 않으나 분자가 큰 Milling Cyanine 5R의 경우에는 상당한 차이를 나타내는 것으로 생각된다. 한편 플라즈마 입자의 영향은 섬유표면 약 100nm 정도의 깊이까지로¹⁷⁾ 일반적으로 양모의 염착좌석이 되는 내부 코오텍스(cortex)에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있어 플라즈마 전처리가 평형염착량에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 생각하였으나, Fig.6에서와 같이 플라즈마 전처리가 평형염착량을 크게 증진시킴을 알 수 있다. 이와 같은 플라즈마 전처리에 의한 평형염착량의 증가는 다른 문헌에서도 찾아 볼 수 있으나 그 원인은 현재로서 불분명하다.¹⁸⁾ 양모의 효소전처리에 의한 Milling Cyanine 5R의 평형염착량의 증가는 효소처리에 의해 CMC 층의 부분적인 분해에 의해 섬유내부의 폴리펩티드쇄를 절단하여 비결정영역을 넓힘과 동시에 아민 잔기의 양을 증가시키기 때문으로 생각된다. 또한 Milling Cyanine 5R에 의한 양모의 염색속도 및 평형염착량에서 플라즈마 전처리가 효소전처리보다 염색속도를 크게 증가시켰음에도 불구하고 평형염착량은 효소전처리의 경우와 거의 유사한 값을 나타내는 것으로 보아 플라즈마는 양모표면에만 집중적으로 작용하며 효소는 CMC층 및 양모내부에 집중적으로 작용하는 것으로 생각된다.

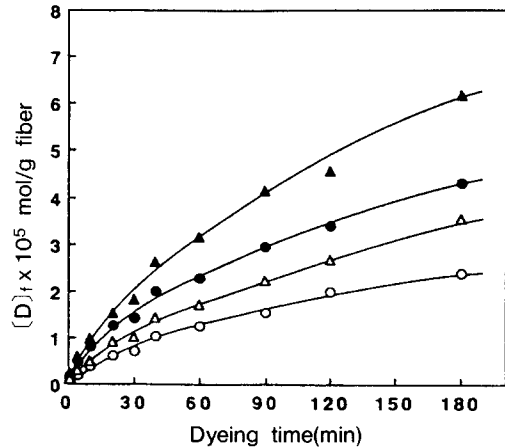


Fig. 5. Rate of dyeing of wool by C. I. Acid Blue 113 at 60°C and pH 5.5. Symbols have same meanings as those in Fig. 3.

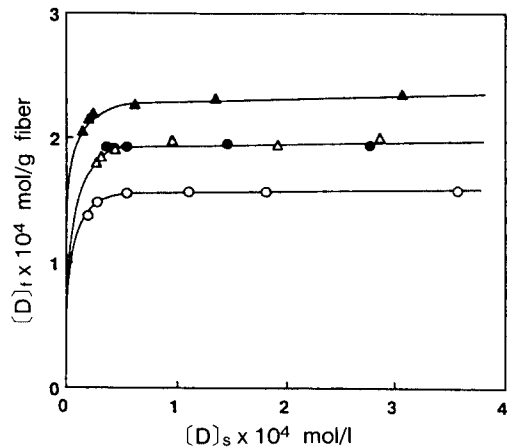


Fig. 6. Adsorption isotherms of C. I. Acid Blue 113 on wool at 60°C and pH 5.5. Symbols have same meanings as those in Fig. 3.

플라즈마 및 효소처리한 양모의 전자현미경 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 사진(A)는 미처리 양모의 표면이며 (B)는 Enzylon PN-10L로 4시간 처리한 양모의 표면을 나타낸다. 4시간의 효소처리시 양모의 감량율은 4.5%에 이르지만 그림에서와 같이 표면의 스케일층은 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 반면에 산소 플라즈마 내에서

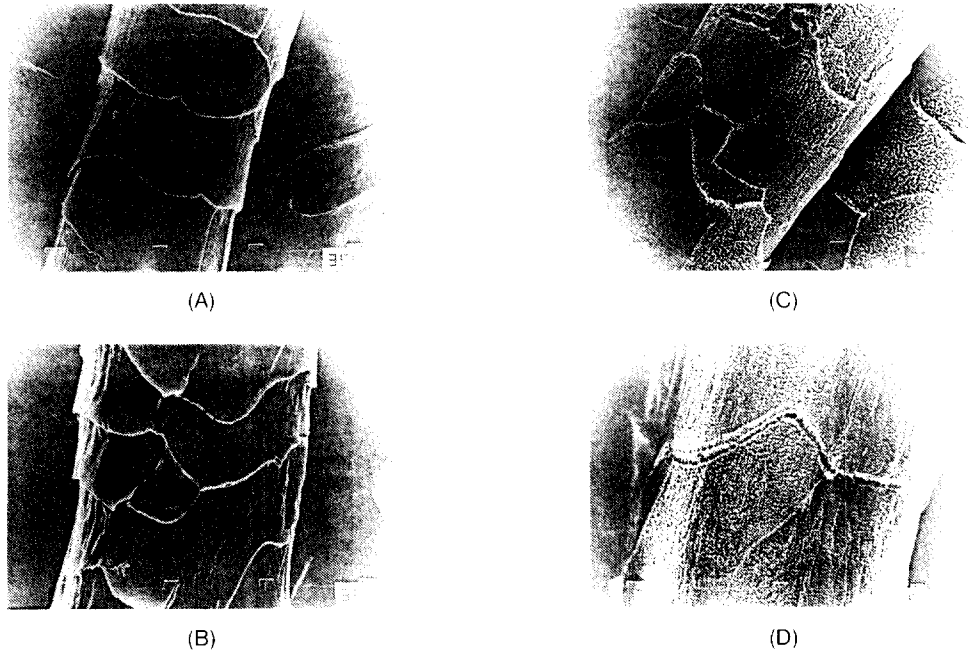


Fig. 7 Scanning electron micrographs of wool : (A) untreated, (B) treated by protease for 4hrs, (C) treated by O₂ plasma for 20min, (D) treated by O₂ plasma for 20min, and then protease for 4hrs.

20분 처리하였을 경우 약 1.5% 정도의 감량율을 나타내나 양모표면은 사진(C)에서와 같이 스케일층이 상당부분 제거되었으며 매우 거친 상태로 되는 것을 알 수 있다. 사진(D)는 산소 플라즈마로 20분 처리한 양모를 다시 효소로 4시간 처리한 양모의 표면으로 7.1%의 감량이 일어남에도 불구하고 효소 처리전의 표면(C)과 거의 같은 상태로 남아있음을 볼 수 있다. 이로 미루어 볼때도 플라즈마 전처리에 의한 양모의 염색성의 변화는 섬유표면의 스케일의 제거에 의한 것으로 생각되며, 효소처리는 표면의 스케일보다는 섬유내부에 집중적으로 작용함을 알 수 있다. Fig.2에서와 같이 효소감량 전범위에서 플라즈마 전처리시의 마찰에 의한 강도증가효과가 유지되는 것은 이러한 관점에서 해석될 수 있다.

4. 결 론

양모직물을 저온 산소플라즈마 및 단백질 분

해효소인 Enzylon PN-10L로 처리하여 강도 및 염색성의 변화에 대해 고찰하였다. 양모의 플라즈마 전처리에 의해 직물의 인장강도가 증가하며 효소감량속도도 크게 증가하였다. 또한 플라즈마 전처리가 효소감량시 감량에 따른 강도저하의 방지에는 별로 도움이 되지 못함을 알 수 있었다. 한편 Orange II 및 Milling Cyanine 5R의 산성 염료에 의한 양모의 염색성으로부터 플라즈마 처리는 양모표면을 개질하여 염색속도를 크게 향상시키며 효소처리는 주로 섬유내부에 작용하여 평형염착량을 크게 증가시킴을 알 수 있었다. 또한 양모표면의 전자현미경 사진으로부터도 플라즈마 처리는 표면의 스케일을 제거하여 거친 표면을 생성시키지만 효소처리만으로는 스케일에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. S. Lee and A. E. Pavlath, *J. Polym. Sci.*

- Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2091(1974).
2. W. J. Thorsen, *Text. Res. J.*, **41**, 331(1971).
 3. T. Wakida, H. Kawamura, J. C. Song, and T. Takagishi, *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 384(1987).
 4. J. Ryu and T. Wakida, *Text. Res. J.*, **61**, 595(1991).
 5. 조환, 김한기, 장병을, 이광우, 조인술, 허만우, *한국염색 가공학회지*, **5**, 194(1993).
 6. K. S. Gregorski A. E. Pavlath, *Text. Res. J.*, **61**, 42(1980).
 7. J. M. Ryu, T. Wakida, H. Kawamura, T. Goto. and T. Takagishi, *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 257 (1987).
 8. M. M. Millard, K. S. Lee, and A. E. Pavlath, *Text. Res. J.*, **42**, 307(1972).
 9. 後藤德樹, 脇田登美司, 中西藤司夫, 太田泰史, *纖維學會誌(日本)*, **48**, 133(1992).
 10. R. M. Tyndall, *Text. Chem. Color.*, **24**, No. 6, 23(1992).
 11. G. Buschle-Diller and S. H. Zeronian, *Text. Chem. Color.*, **26**, No. 4, 17(1994).
 12. 大門浩作, *染色工業(日本)*, **42**, 19(1994).
 13. 北野道雄, 加藤八郎, 横山繁, 愛知縣尾張纖維技術センタ-年報, 第11號, 59(1990).
 14. 高岸徹, *纖維機械學會誌(日本)*, **45**, P. 287 (1992).
 15. J. Cegarra, A. Riva, and R. Prieto, "Proceedings of IFATCC", Lucerne(1990).
 16. 田原充, 佐藤辛弘, 高岸徹, *纖維機械學會誌(日本)*, **46**, T233(1993).
 17. T. L. Ward and R. R. Benerito, *Text. Res. J.*, **52**, 256(1982).
 18. 李文澈, 脇田藤美司, *纖維學會誌(日本)*, **48**, 699(1992).