

세리신 정착 기구에 관한 연구

배 도 규
경북대학교 농과대학

The Study on the Sericin Fixation Mechanism

Do Gyu Bae
College of Agriculture, Kyungpook National Univ., Taegu, Korea

Abstract

The sericin fixation of raw silk by glutaraldehyde solutions with catalyst(serifix B) was done and the effect of sericin fixation by catalyst on reaction mechanism, whiteness and physical properties were investigated and discussed. The obtained results were summarized as follows; 1) The complete sericin fixation were obtained by glutaraldehyde solution regardless the concentration of catalyst. 2) The tenacities of sericin fixed silk increased in comparison with that of nontreated silk. 3) There were not constant tendency in elongation of sericin fixed silk in comparison with nontreated silk. 4) The whiteness of sericin fixed silk treated glutaraldehyde solution with 5% o.w.f. or more were increased in comparison with that of nontreated silk. 5) FT-IR spectra were quite different from sericin fixed reagent and catalyst.

Key words : Sericin fixation mechanism

서 론

견제품을 차별화시키기 위한 가공기술 중의 한가지로서 세리신 정착 가공기술이 시도되고 있다. 최근 세리신 정착으로 여러가지 특수한 효과를 얻을 수 있는 연구가 속속 이루어지고 있다(川口 浩, 1991). 이에 세리신 정착 가공 방법도 진일보해서 거의 실용화가 이루어지고 있다. 이러한 연구 추세와 호응에서 전보에서는(배, 1994) formalin과 glutaraldehyde의 혼합처리에 의하여 보다 경제적이고 완벽한 세리신 정착 방법이 얻어질 수 있다는 것을 보고하였다. 그러나, 세리신 정착 방법과 약제에 대해서는 다수 연구가 이루어졌지만(加藤 弘, 1988) 세리신 정착에 있어서 기초적이고 근본적인 문제라고 할 수 있는 세리신 정착 기구에 관해서는 연구가 미미한 실정이다.

이에 본 연구에서는 glutaraldehyde에 의한 세리신 정착방법을 주요한 반응기구에 대해서 고찰이 이루어졌다. 아직은 여러 측면에서 반응기구를 고찰한

것이 아니기 때문에 그 결과가 미흡할 지 모르지만 앞으로 더욱 더 연구가 진행되어 세리신 정착 기구가 완전하게 규명될 수 있다면 그 응용의 범위는 보다 광범위하게 될 것으로 기대된다.

재료 및 방법

1. 재료

생사 21중
각 종 시약은 1급 이상을 사용하였다.

2. 실험방법

1) glutaraldehyde 정착에 의한 백도 변화

glutaraldehyde 처리시 반응촉매(Serifix B)를 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0% o.w.f.로 첨가하여 정착을 실시한 후 색차계(ICS-TXICON MACBETH COLOR-EYE SPECTROPHOTO METERS Model 2020 + and 2025)로 각 sample당 5회 측정하여 Berger Whiteness를 구하고 이의 평균값을 백도로 하였다. 이

때의 처리조건은 다음과 같다. 또한 Sodium hydrogen Sulfite 첨가는 1% o.w.f.로 해서 같은 조건으로 처리하였다.

처리온도 : 65°C
 처리시간 : 2 hr.
 L.R=1 : 40
 Glutaraldehyde 농도 : 6% o.w.f.

2) 세리신 정착 견사의 정련후 연감을 측정

정련조건을 아래와 같이 하여 정련을 실시하고 Na₂CO₃ 1 g/l, 60~70°C에서 처리한 후 온수세-냉수세하고 풍건하여 무게차이로 연감율을 구했다.

$$\text{연감율(\%)} = \frac{(\text{정련전 무게} - \text{정련후 무게})}{\text{정련전 무게}} \times 100(\%)$$

Na₂CO₃ : 10% o.w.f
 Marseilles soap : 15% o.w.f
 처리온도 : 95°C
 처리시간 : 1 hr
 L.R=1 : 40

3) 세리신 정착사의 강·신도 측정

각각의 세리신 정착 견사를 Autograph로 3회 반복하여 강·신도를 측정한 후, 그 평균값을 각각의 강·신도로 하였다.

4) 세리신 정착사의 FT-IR spectra

각 조건에서 정착한 세리신 정착사를 KBr법으로 시료를 만들어서 FT-IR(Magna-IR spectrometer 550 Nicolet)로 측정하였다. 이 때 glutaraldehyde, formalin 혼합처리의 조건은 다음과 같다.

Formalin 농도 : 1% sol'n
 Glutaraldehyde 농도 : 0.1% sol'n
 처리온도 : 60°C
 처리시간 : 1 hr
 L.R=1 : 40

결과 및 고찰

Fig. 1은 세리신 정착사의 연감율을 나타낸 것으로서, 정착조건에 관계없이 모두 연감율 3% 이하의 낮은 결과를 나타내어 만족할 만한 정착이 되었음을 알 수 있다. 또한 정착촉매의 첨가량과는 무관하게 정착이 이루어짐을 알 수 있다.

Fig. 2에서는 세리신 정착사의 강도를 나타내었는데, 미정착사의 강도보다 모두 강도 증가를 나타내는 경

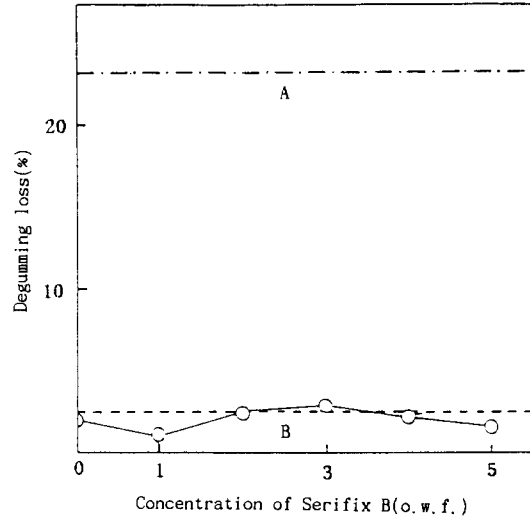


Fig. 1. The degumming loss of sericin fixed silk treated glutaraldehyde and various concentration of Serifix B. A; The degumming loss of nontreated silk B; The degumming loss of sericin fixed silk treated glutaraldehyde added sodium hydrogen sulfite

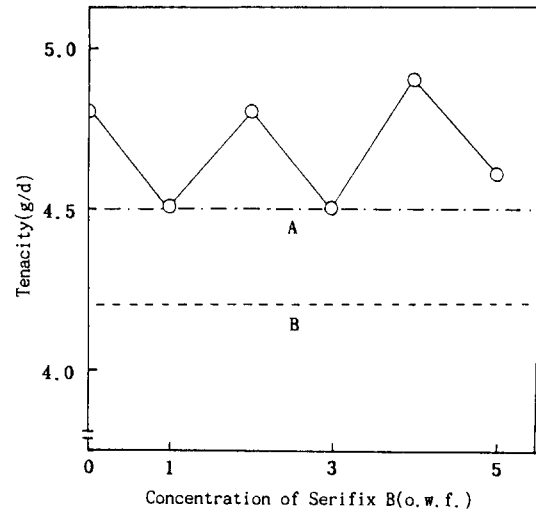


Fig. 2. The tenacity of sericin fixed silk treated glutaraldehyde and various concentration of Serifix B. A; The tenacity of nontreated silk B; The tenacity of sericin fixed silk treated glutaraldehyde added sodium hydrogen sulfite

향이였다. 이러한 이유로서는 세리신의 반응기와 glutaraldehyde 간에 가교가 형성되어 강도 증가를 가져오는 것으로 사료된다.

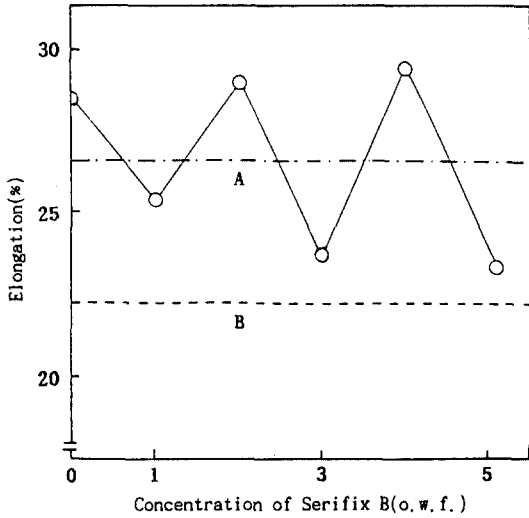


Fig. 3. The elongation of sericin fixed silk treated glutaraldehyde and various concentration of Serifix B.
 A: The elongation of nontreated silk
 B: The elongation of sericin fixed silk treated glutaraldehyde added sodium hydrogen sulfite

Fig. 3은 세리신 정착사의 신도를 나타내고 있는데, 미정착사와 비교해서 볼 때 일정한 경향을 나타내지는 않았으나 강도가 클수록 신도도 커지는 경향이 있는 것으로 보여진다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응촉매(serifix B)가 조금이라도 들어가서 정착된 시료의 백도는 반응촉매가 전혀들어가지 않고 glutaraldehyde 만으로 정착된 견사의 백도에 비해 월등히 백도가 높았다. 5% o.w.f 이상 반응촉매가 첨가된 시료의 백도는 미정착사의 백도보다 오히려 높음을 알 수 있다. Glutaraldehyde 정착사의 백도를 증진시키기 위한 방편으로 sodium hydrogen sulfite의 첨가가 효과가 있는 것으로 알려져 있지만(塚田, 1986), 본 실험의 결과로 볼 때 sodium hydrogen sulfite의 첨가가 세리신 정착사의 백도의 증진에 미치는 영향은 크지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 반응촉매의 첨가는 반응에 있어서 반응속도의 증가를 가져오는 효과를 나타내는 역할을 한다. 또한 반응촉매는 2가지 이상의 반응이 일어날 때 상대적인 반응속도의 변화를 가져오기도 한다. Fig. 1의 결과에서는 반응촉매의 첨가에 의해 색의 변화를 초래하는 현상을 나타내고 있는데 이는 세리신 정착 과정이 한가지 반응경로가 아님을 시사해준다. 즉, 세리신 정착반응은 유색을 나타내는 반응경로와 무색을 나타내는 반응이 혼재해 있다고 보여진다. 이

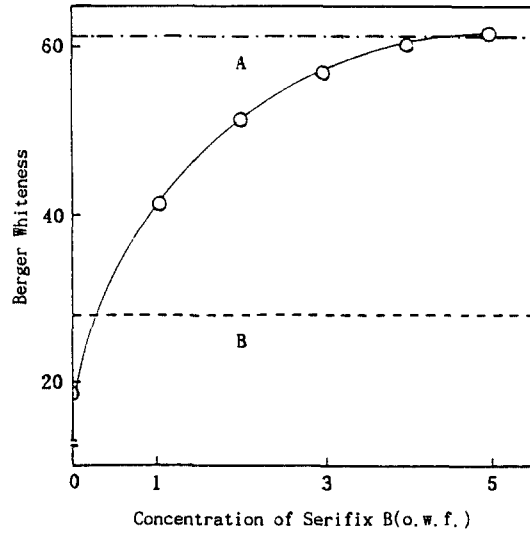
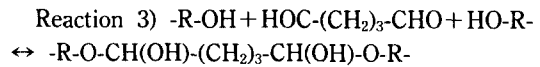
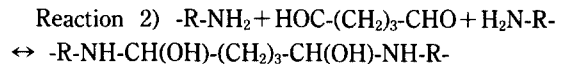
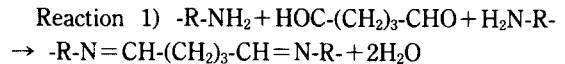


Fig. 4. The whiteness of sericin fixed silk treated glutaraldehyde and various concentration of Serifix B.
 A: The whiteness of nontreated silk
 B: The whiteness of sericin fixed silk treated glutaraldehyde added sodium hydrogen sulfite

러한 가정하에서 예상할 수 있는 반응기구는 다음과 같다.



세리신과 glutaraldehyde와의 반응을 생각할 때, 위의 3가지 반응 유형을 생각할 수 있는데 이중 <reaction 1>은 불가역반응이기 때문에 생성물은 매우 안정적이다. 또한 <reaction 1>은 생성물이 azo-methine(-CH=N-)기를 가지고 있기 때문에 유색을 나타내기 쉽다. <reaction 2, 3>은 가역반응으로 보이며 생성물도 불안정한 상태로 고려된다. 그러나 <reaction 2, 3>에 있어서는 반응물이 유색을 나타낼 만한 발색단을 가지고 있지는 않다. Glutaraldehyde 단독 처리에 의해서 착색이 된다는 사실을 고려할 때 반응촉매가 들어가지 않는 반응은 주반응이 <reaction 1>의 경로를, 부반응이 <reaction 2, 3>의 경로를 거쳐 반응이 진행된다고 추론할 수 있다. 그러나, 반응촉매가 첨가된 반응에 있어서는 정착사가 거의 무색을 나타낸다는 결과를 고려할 때, 주반응이 <reaction 2,

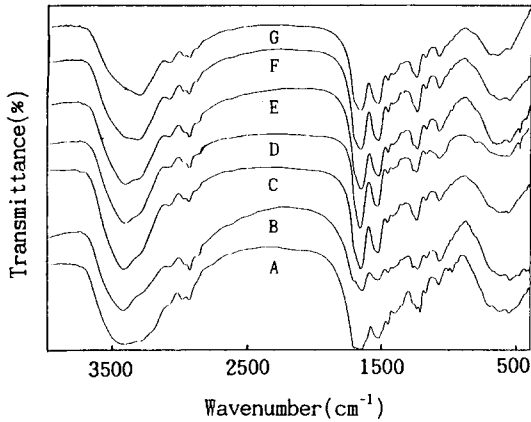


Fig. 5. The FT-IR spectras of sericin fixed silk treated with various concentrations of catalyst.

A; Dugummed silk.

B; Sericin fixed silk treated with 6% glutaraldehyde solution.

C; Sericin fixed silk treated with 6% glutaraldehyde and 1% Serifix B solution.

D; Sericin fixed silk treated with 6% glutaraldehyde and 2% Serifix B solution.

E; Sericin fixed silk treated with 6% glutaraldehyde and 3% Serifix B solution.

F; Sericin fixed silk treated with 6% glutaraldehyde and 5% Serifix B solution.

G; Nontreated raw silk.

3)의 방식으로 진행된다고 보여진다.

Fig. 5는 세리신 정착사의 FT-IR spectra를 나타낸 것으로서 각 시료별 peak를 비교해 보면 3,500~3,000 cm^{-1} 에서는 차이가 현격하게 나타나고 있다. 다른 파장에서의 peak를 비교하면 그 차이가 별로 인정되지 않는 것으로 보여진다. 일반적으로 3,500~3,100 cm^{-1} 에서 나타날 수 있는 FT-IR 흡수 peak로는 hydroxy기와 primary, secondary amines과 amide가 대표적이다(Hobart H. Willard *et al.*, 1981). 이러한 점을 고려할 때, 견사에서는 oxy amino acid와 basic amino acid가 모두 존재하고 있으므로 이에 해당하는 두 peak가 자연히 중복되어 나타난다고 할 수 있다.

정련견사의 spectra를 보면 3,432 cm^{-1} 에서 peak가 3,310 cm^{-1} 에서 shoulder가 나타나고 있어 생사의 3,424 cm^{-1} 에서의 shoulder, 3,310 cm^{-1} 에서의 peak와 확연히 구분된다. 피브로인과 세리신의 아미노산 조성을 기준으로, 피브로인에 있어서의(oxy-amino acid/basic-amino acid) 비와 세리신에 있어서의(oxy-amino acid/basic-amino acid) 비를 비교해보면 피브로인 쪽이 더 큼을 알 수 있다(北條舒正, 1980).

이러한 사실은 3,500~3,100 cm^{-1} 에서의 중복된 흡수 peak에서, -OH기에 의한 흡수 peak가 amide와 amine peak에 비해 정련견사에서 상대적으로 더 크게 나타날 수 있음을 시사해준다. 그러므로 정련견사의 3,432 cm^{-1} peak는 -OH기의 것으로 볼 수 있을 것이며, 3,310 cm^{-1} 에서의 shoulder는 amide와 amine에 의한 영향이라고 고려된다.

한편 생사의 경우에는(oxy-amino acid/basic-amino acid) 비가 피브로인에 비해 적기 때문에 상대적으로 basic-amino acid의 peak가 더 크게 나타날 것이 예상된다. 이러한 이유로 3,424 cm^{-1} 에서는 shoulder가 3,310 cm^{-1} 에서는 peak가 나타나는 것으로 사료된다.

그림에서 보면 세리신 정착시 촉매가 되는 Serifix B의 첨가가 많을수록 미정착사의 spectra와 거의 일치하는 양상을 보여주고 있다. 즉, glutaraldehyde 단독 또는 Serifix B의 첨가가 적은 시료에서는 3,424 cm^{-1} 에서 peak가 3,310 cm^{-1} 에서 shoulder가 나타나고 있으나, 반대로 미정착사나 Serifix B의 첨가가 많을수록 시료의 spectra에서는 3,424 cm^{-1} 에서 shoulder가 3,310 cm^{-1} 에서 peak가 나타나고 있다. 이러한 결과는 반응 촉매 Serifix B가 반응 양식에 어떻게든 변화를 준다는 것을 시사해준다.

Glutaraldehyde만으로 정착한 시료의 spectra는 정련견사의 spectra와 비슷한 형태를 보여주고 있다. 이는 세리신 정착에 따라 amide나 amine의 감소가 일어나거나 -OH기의 증가를 의미한다. 따라서 이 경우의 반응은 이러한 가정위에 설정되어야 함은 당연하다.

한편 세리신 정착반응 촉매인 Serifix B가 첨가될수록 생사에 가까운 흡수 peak를 나타내고 있는데 이러한 사실은 촉매 무첨가의 세리신 정착반응과는 다른 반응양식을 취하고 있다고 생각되며, 세리신 정착사와 미정착사의 흡수 peak가 비슷하다는 점에서 정착에 따른 -OH기와 amide, amine기와의 비가 큰 변화가 없는 방향으로 반응이 진행된다고 보여진다.

이러한 결과를 토대로 반응기구를 고찰해보면, 무촉매의 glutaraldehyde 단독처리는 주로 <reaction 1>에 의하여 진행된다고 고려된다. 이 반응에서는 glutaraldehyde 한 분자에 의해 아미노기 두분자가 반응할 수 있으며 이 결과로 아미노기 수가 감소되므로 -OH가 상대적으로 많아지는 효과를 나타내게 된다. 이러한 결과는 미정착사의 3,310 cm^{-1} 에서의 peak가 3,424 cm^{-1} 로 shift되어 나타나는 것으로 추정된다.

촉매가 첨가된 정착반응은 <reaction 2>로 진행되는 것으로 보여지며, 이 반응결과는 amine이 amide로 변화되는 반응이므로 spectra의 변화가 크게 나타나지

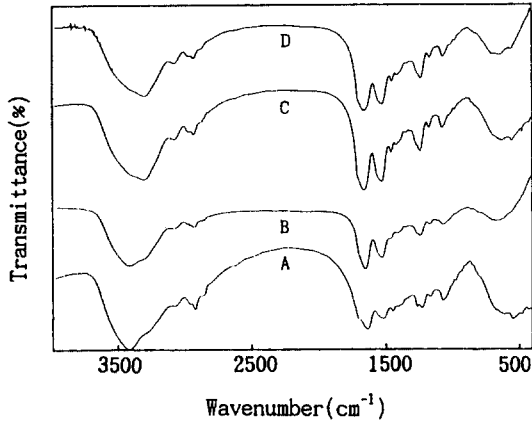


Fig. 6. The FT-IR spectra of sericin fixed silk treated with various conditions.

A; Sericin fixed silk treated with 6% glutaraldehyde.
 B; Sericin fixed silk treated 1% formalin and 0.1% glutaraldehyde solution.
 C; Sericin fixed silk treated with 6% glutaraldehyde and 1% sodium hydrogen sulfite solution.
 D; Nontreated raw silk.

않는 것으로 추정되며, 실제로 이 경우의 spectra는 미정착사의 spectra와 거의 일치한다.

한편 oxy-amino acid의 -OH와의 반응은 반응결과 똑같은 수의 -OH기가 생성되는 <reaction 3>의 반응 기구가 고려되며, 이 반응은 흡수 spectra의 변화에는 크게 기여하지 않을 것으로 추정된다. 그러나 이 반응이 이루어지고 있는지 어떤지에 대해서는 아직 불명확하다.

Fig. 6은 전보(배, 1994)에서와 같이 glutaraldehyde와 formalin 혼합처리한 시료와 세리신 정착시 백도의 증가가 알려진 Sodium hydrogen Sulfite 첨가 glutaraldehyde처리 시료의 spectra이다. Glutaraldehyde와 formalin 혼합처리 시료의 spectra는 생사의 spectra와는 다른 형태를 보여주고 있으며 오히려 glutaraldehyde 처리시 저농도의 반응 촉매를 첨가한 시료의 spectra와 비슷한 형태를 취하고 있다. 이에 비해 Sodium hydrogen Sulfite 첨가구는 미정착사의 spectra와 비슷한 양상을 보여주고 있다. 이러한 결과는 Sodium hydrogen Sulfite 첨가는 주로 <reaction 2>의 경로를, glutaraldehyde, formalin 혼합처리는

<reaction 1, 2>를 동시에 가지는 반응 경로를 취하고 있다고 고려된다. 이러한 이유로 glutaraldehyde, formalin 혼합처리 시료의 백도는 미정착사에 비해 낮아질 수 밖에 없을 것이다. 그러나, Sodium hydrogen Sulfite 첨가 정착사의 경우는 spectra만으로도 볼 것 같으면 미정착사와 거의 같은 백도가 나타날 것으로 예상되지만 실제로는 약간 착색이 일어나고 있다. 이러한 이유에 대해서는 아직 불명확하다.

적 요

생사에 glutaraldehyde와 정착촉매(serifix B)를 사용하여 세리신 정착을 실시한 후 세리신 정착효과, 정착에 따른 백도 및 물성변화를 검토하고, FT-IR 분석을 통하여 반응기구를 고찰한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 세리신 정착 촉매의 첨가량과는 무관하게 연감을 3% 이하의 정착이 이루어졌다.
- 2) 세리신 정착사의 강도는 미정착사보다 증가되었다.
- 3) 세리신 정착사의 신도는 미정착사와 비교해서 그 경향이 일정하지 않았다.
- 4) 정착 촉매가 5% o.w.f. 이상 첨가되면 glutaraldehyde로 정착하더라도 백도가 미정착사보다 증가되었다.
- 5) 세리신 정착시 정착약제의 차이나 정착 촉매의 첨가 유무에 따라 FT-IR spectra가 상이하게 나타났다.

인 용 문 헌

- 배도규 (1994) Formalin과 Glutaraldehyde 혼합 처리에 의한 세리신정착. 韓蠶學誌. 36(2): 152-156.
- Hobart H. Willard et al. (1981) Instrumental Methods of Analysis 6th ed., D. Van Nostrand 181.
- 加藤 弘 (1988) 絹纖維の加工技術とその應用, 纖維研究社 241-245.
- 川口 浩 (1991) 絹の知識百科, 染織と生活社 59-61.
- 北條舒正 (1980) 續絹絲の構造, 337, 401.
- 塚田益裕·鹽崎英樹 (1986) クルタルアルテヒトと還元劑併用によるセリシン定着と着色防止. 日蠶雜 55(3): 257-258.