

액상 견 Fibroin 처리 직물의 표면가공에 관한연구

이용우 · 이광길

농촌진흥청 잠사곤충연구소

Studies on the Surface Modification of Fabrics Treated with Fibroin Solution

Yong-Woo Lee and Kwang-Gill Lee

National Sericulture and Entomology Research Institute, RDA, Suwon 441-100, Korea

ABSTRACT

The silk fibroin solution was prepared and applied to the surface of fabrics for the purpose of weighting as well as a surface modification. The water-soluble fibroin solution can be obtained by dissolving the cocoon fibroin in a boiling solution of 50% calcium chloride for 60 minutes. For the fixation of a water soluble fibroin onto the fabric surface, the various methods were investigated. The fixation can be achieved on a silk fabric by the aftertreatment with ethanol, stannous choride and methacrylamide. On the other hand, the epichlorhydrin compound is the most promising fixation agent for a cotton fabric. As a result of the examination of property changes, the softness and crease recovery were lessened for a silk crepe fabric by treating with 1~2% fibroin solution, while those properties were improved for a silk knit fabric.

Key words : Silk fibroin solution, Weighting, Fabric surface, Fixation

緒 言

누에 고치에서 실을 만들때나 비단을 만들때 나오는 副蠶絲와 비단 폐기물등의 새로운 用途를 개발하기 위하여 오래전부터 비단섬유질(피브로인)을 高濃度 中性鹽液에 용해시키거나 농염산 등으로 가수분해하여 액상화한 후 再生纖維化 또는 분말화하는 연구(中山 1989)가 진행되었고, 이에따라 화장품 원료 등이 개발되었으나 최근 수술용 縫合絹絲 (堀川·神野 1988) 및 견직물의 물성개선과 他纖維의 실크화 加工劑 (浜中等 1989)로서 그 用途가 확대되고 있다. 이와관련된 연구로서 胡 등은(1990) 견의 성질을 개선할 목적으로 견을 피브로인 용액에 처리하여 견의 物性 變化를 조사하였는데 이 연구에서는 피브로인의 분자량을 작게하여 섬유내부의 微細間隙에 용이하게 들어갈 수 있도록 하는 것이 중요하며, 피브로인 용액에 처리한 시료를 물에 침지하면 흡착된 피브로인이 溶出하기 때문에 不溶化에 의한 定着이 필요

하고 이를 위하여 에틸알콜용액으로 피브로인을 β화시킨 후 鹽化 第 1錫 용액처리로 정착을 촉진시킨다. 井上등(1989)은 견 피브로인의 可溶化 및 그 용액에서 견 피브로인膜의 生成등을 검토하였고 이를 응용하여 他纖維의 改質 가공제로서의 가능성을 제시했는데 그 한 예로서 견 피브로인의 綿布에 대한 定着化를 시도하였다. 이 연구에서는 견피브로인을 단순히 綿布에 부착시키는 것이 아니라 양호한 내세탁성을 갖는 견 피브로인 定着綿布를 얻는 것을 목적으로 견 피브로인 처리후 epoxy 화합물로 定着處理한 결과 피브로인만 가공한 면포는 세탁에 의해 피브로인이 탈락하지만 에폭시 定着加工을 병행한 것은 피브로인이 그대로 잔류하는 것을 확인하였다.

본 연구는 액상견 fibroin 제조조건 및 가공방법 구명과 함께 纖維上 피브로인의 定着劑 選拔을 위한 시험을 수행하여 액상견 피브로인의 纖維 增量加工劑로서 응용하는데 필요한 기초자료를 얻었기에 보고하는 바이다.

材料 및 方法

1. 供試材料

시료견포는 市販 견 크렙데신(70 g/m²)와 絹編物(110 g/m²)을 soaping 洗淨하여 사용하였고 綿布는 한국 의류시험 연구원에서 판매하는 시험용포로 하였다.

中性鹽 염화칼슘(CaCl₂ · xH₂O)과 定着劑로서 염화제 1석(SnCl₂ · H₂O), epichlorhydrin, glutaraldehyde 등은 시약 1급을 사용하였다.

2. 實驗方法

1) 再生絹 Fibroin 조제

견층 Fibroin을 40%, 50% 및 60% CaCl₂용액에 1% 농도가 되도록 넣고 10분, 20분 30분, 40분 60분간씩 끓여 피브로인 용액을 만들고 이 용액을 가제 또는 glass filter로 여과한 후 cellulose tube에 넣어 흐르는 물에서 4일간 透析한다.

투석한 tube 표면에 polyethylene glycol 또는 Arabic gum을 塗抹하여 脫水濃縮한 다음 원심 분리기로 침전물을 제거하여 Fibroin 수용액을 만든다.

2) Fibroin 용액 처리조건

시료견포를 0.5%, 1%, 2%의 Fibroin용액에 실온에서 10분(Pad I), 30분(Pad II) 침지후 脫液하여 맹글을 이용 pick-up을 100%가 되도록 한 후 80°C에서 30분간 예비건조를 거친다음 130°C에서 5분간 Curing한다.

加壓處理 방법에서는 시료견포를 상기 각 농도의 Fibroin용액에 침지하고 autoclave 중에서 120°C 10분(Pressure I), 30분(Pressure II), 60분(Pressure III), 및 30분 2회 반복(Pressure IV) 처리한 후 水洗 및 風乾하여 物性 측정용 시료로 하였다.

3) 定着劑 처리방법

에칠알콜 정착처리는 Fibroin용액처리 布를 風乾한 후 50%, 70%, 100% ethanol수용액에 각각 실온에서 30분간씩 처리후 건조하는 것으로 하였고 염화제 1석처리는 Fibroin溶液 處理 絹布를 風乾한 후 1% SnCl₂용액에 실온에서 1시간 침지처리후 건조하는 것으로 하였다.

methacrylamide 중합처리는 Fibroin 溶液 處理 絹布를 風乾한 후 20% o.w.f methacrylamide 용액(開始劑 potassium persulfate 單量體 무게의 8%, pH 3.8, 욱비 1:25)에 침지하여 30°C에서 시작하여 80°C까지 1시간에 昇溫하며 80°C에서 90°C까지 15분간 昇溫시켜 重合한 다음 soaping하고 건조하는 것으로 하였다.

Epichlorhydrin 처리는 풍건한 Fibroin용액처리 견

포를 0.5N KSCN용액에 15분간 전처리한 후 CCl₄를 溶媒로한 10% epichlorhydrin용액에 70°C, 60분간 처리한 다음 아세톤으로 50°C에서 세정하는 것으로 하였고 glutaraldehyde 처리는 0.25% NaHSO₃를 첨가한 0.5% glutaraldehyde용액에 55°C에서 60분 처리하는 것으로 하였다.

4) Fibroin處理布의 染色試驗

Fibroin용액처리 후 epichlorhydrin 定着처리한 綿布를 산성염료 Milling Blue 2BR(C, I, acid 83) 5% o.w.f용액(sodium sulfate 5% o.w.f, pH 5.5, 욱비 1:50)에 넣고 실온에서 90°C까지 서서히 昇溫한 후 90°C에서 20분간 계속한 다음 水洗風乾하여 表面染色濃度(K/S 값) 측정용 시료로 하였다.

K/S값은 Spectrophotometer (Nippon Denshoku SQ 0300H)를 이용하여 최대흡수파장(550 nm)에서 表面反射率을 측정하여 Kubelka-Munk의 式에따라 染色濃度を 산출하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

단, K: 染色布의 吸光係數이며 농도에 비례하는 값

R: 염색포로부터의 單色光의 반사율

S: 散亂係數

5) 處理布의 物性調査

Fibroin처리 絹布의 增量率은 處理前後 試料의 무게차에서 구하였으며 견포의 두께 측정에는 Thickness gauge(Shimazu 제)를 이용하였고 견포의 剛軟度(flexility)는 Heart-loop법, 防皺度는 Monsanto Crease Recovery 開角度법에 각각 준하였다. Fibroin처리 견포의 열수탈락율은 熱湯處理(40°C, 30분) 前後의 무게差, soaping 탈락율은 soaping처리(0.5% soap, 40°C, 30분) 前後의 무게差에서 각각 산출하였다.

結果 및 考察

1. 再生絹 fibroin 조제시험

비단 섬유질인 견 fibroin을 견직물 加工劑로서 이용하기위한 液狀絹 Fibroin 조제시험에서 溶解劑 염화칼슘의 처리농도 및 처리시간별 Fibroin 溶解率은 Fig. 1에서와 같이 40% CaCl₂, 60분과 50% CaCl₂, 30분 및 60% CaCl₂, 10분 처리조건에서 대부분의 fibroin이 용해되었다.

이와같은 시험성과 胡等(1990)이 적용한 fibroin 溶解條件인 50% CaCl₂, 30~60분을 감안하여 견직물 가공처리를 위한 견 Fibroin의 溶解條件은 50% CaCl₂, 60분으로 하였다.

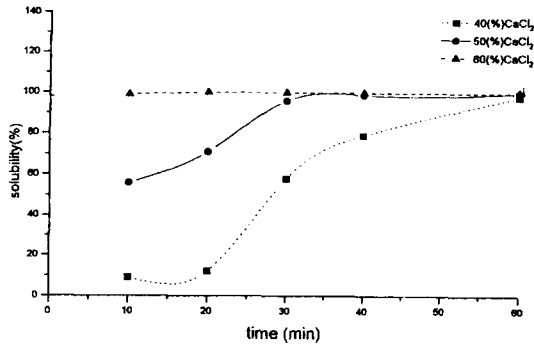


Fig. 1. Dissolution curves of a silk fibroin treated with different concentrations of CaCl_2 .

2. Fibroin 용액 處理條件이 絹布의 增量率 및 物性에 미치는 영향

絹에 대한 Fibroin 용액 處理條件이 絹布의 增量率 및 物性에 미치는 영향(Table 1)은 0.5% Fibroin 용액에서는 加壓처리방법이 Pad 방법에 비하여 處理絹布의 增量率が 높았으나 1% Fibroin 용액에서는 Pad 방법과 Pressure(加壓)I, II방법간 增量率에 有意差가 없었고 2% Fibroin 용액에서는 Pad 방법이 加壓I, II방법에 비하여 增量率が 높았으며 동일 Fibroin 농도에서는 加壓 III, IV가 기타 방법에 비하여 增量率が 향상 되었다.

Fibroin 용액 處理絹布의 物性を 보면 Fibroin 處理

濃도가 증가될수록 絹布가 粗硬하여져 剛軟度(Cm)와 防皺도가 떨어졌는데 이와같이 Fibroin 용액처리 견포에서 柔軟性和 내구김성이 떨어진 것은 처리한 피브로인이 絹織物 組織点에서의 接着作用을 강하게 하기 때문이다.

絹布 2종과 綿布에 대한 Fibroin용액 처리 시험에서 Fibroin용액 處理布의 增量率は Table 2에서와 같이 동일 농도의 처리에서 絹織物이 絹平織物(crepe)과 綿布에 비하여 높았다. 處理布의 수축율은 加壓法 處理 絹織物의 경우 10%(경사)로서 絹平織物 및 綿布에 비하여 현저히 증가되어 收縮이 거의 일어나지 않는 Pad法 處理布와 큰 차이를 보였다. Fibroin處理 絹布의 물성에 있어서 絹布의 剛軟도는 Fibroin처리에 의해 감소되므로서 stiffness가 증가되었으며 그 증가 정도는 加壓法에서 현저하였다. 絹布의 내구김성은 絹平織物에서는 Fibroin처리에 의해 감소되었으나 絹織物 및 綿布에서는 향상되는데 이것은 織物組織이 絹織物 및 綿布가 絹平織物에 비하여 치밀하지 않기 때문에 처리 Fibroin이 織物組織点에서의 접착작용에 영향을 적게주고 剛軟도만을 약간 감소시켰기 때문으로 생각된다.

3. Fibroin 定着 處理 試驗

Fibroin溶液 處理絹에 대한 定着處理 試驗에서 관행 ethanol 定着劑 처리시에는 부착된 Fibroin의 일부가 탈락되므로서 증량율이 -1.3%이었으나 鹽化第1錫

Table 1. Physical properties of silk fabric treated by different concentrations of fibroin Solution

Conc. of fibroin	Treating methods	Add-on (%)	Thickness (10^2 mm)	Flexility (cm)	Crease recovery (%)
0.5%	Pad I	0.76	24.7	7.9	73.2
	pad II	0.83	25.6	7.4	72.1
	Pressure I	0.92	24.7	7.7	78.5
	Pressure II	0.90	24.6	7.8	77.4
	Pressure III	1.70	24.9	7.5	75.7
	Pressure IV	2.16	25.2	7.4	71.7
1.0%	Pad I	1.07	24.9	7.6	68.3
	pad II	1.18	25.7	7.3	62.6
	Pressure I	0.94	24.6	7.7	66.9
	Pressure II	1.03	24.9	7.5	66.7
	Pressure III	1.83	25.1	7.2	63.7
	Pressure IV	2.21	25.4	7.1	64.8
2.0%	Pad I	1.67	26.6	7.5	65.2
	pad II	1.79	27.4	7.3	62.2
	Pressure I	1.45	25.4	7.0	63.9
	Pressure II	1.46	25.5	6.9	58.3
	Pressure III	1.89	26.1	6.7	55.2
	Pressure IV	2.35	26.3	6.6	54.4

Table 2. Comparison on physical properties between Pad and Pressure method

Fabrics	Treating methods	Add-on (%)	Thickness (10 ² mm)	Shrinkage(%)		Flexility (Cm)	Crease recovery(%)
				warp	weft		
Silk crepe	Untreated	-	20.2	-	-	7.6	74.4
	Pad*	1.79	24.8	-	-	7.3	62.2
	Pressure**	1.87	26.1	3.3	2.8	6.7	55.0
Silk knit	Untreated	-	42.7	-	-	8.7	55.6
	Pad*	2.13	44.2	-	-	8.3	58.3
	Pressure**	2.30	48.2	10.0	5.0	7.8	63.3
Cotton fabric	Untreated	-	26.3	-	-	8.0	44.4
	Pad*	1.29	26.7	-	-	7.9	47.2
	Pressure**	1.31	26.8	2.0	1.3	7.9	48.9

*Padding of 2% fibroin solution at room temp. for 30 mins.

**Pressure treatment of 2% fibroin solution at 120°C for 60 mins.

Table 3. Fixation methods of fibroin solution on to silk fabrics

Fixatives	Add-on (%)	Thickness (10 ² mm)	Flexility (cm)	Warm washing-off (%)
Ethanol (50 to 100%)	-1.3	24.8	7.9	0.07
Stannous chloride (1%)	1.6	24.9	8.2	0.08
Methacrylamide (20% o.w.f.)	11.9	25.7	8.3	0.16

定着劑 處理絹의 증량율은 1.6%이었고 MAA중합 處理絹의 증량율은 119%로 현저히 증가하였다(Table 3). 定着 處理絹의 熱水 脫落率에 있어서는 3種의 定着劑 處理絹 모두 0.2%미만이었는데 특히 염화제 1석의 Fibroin정착 원인으로는 錫이온과 피브로인 分子 側鎖에

존재하는 鹽基性 配位基 또는 酸性 配位基와의 사이에 화학적 결합이 형성되기 때문으로 해석된다.

液狀 Fibroin처리후 3種의 定着劑를 처리한 견섬유의 표면형태를 走査型 전자현미경을 이용하여 관찰한 결과(Fig. 3) 견섬유 표면에 액상 Fibroin이 微粒子

Table 4. Fixation methods of epichlorhydrin and glutaraldehyde onto silk and cotton fabrics

Fabrics	Fixatives	Add-on	Thickness (10 ² mm)	Flexility (cm)	Soaping-off (%)
Silk crepe	Untreated(Con.)	-	24.8	7.3	1.23
	Stannous chloride(S.C.)	1.60	24.9	7.8	0.63
	Epichlorhydrin(E.P.)	0.40	24.8	7.3	0.29
	Glutaraldehyde(G.A.)	0.43	24.6	7.9	0.34
	Epichlorhydrin(E.P.) & glutaraldehyde(G.A.)	0.51	24.8	7.9	0.26
Silk knit	Con.	-	44.2	8.3	1.13
	S.C.	2.39	44.5	8.4	0.43
	E.P.	0.31	44.2	8.4	0.22
	G.A.	0.20	44.3	8.6	0.26
	E.P. & G.A.	0.32	44.2	8.6	0.21
Cotton fabric	Con.	-	26.7	7.9	1.10
	S.C.	2.47	26.9	8.0	0.41
	E.P.	0.53	26.7	7.8	0.21
	G.A.	0.14	26.7	7.9	0.27
	E.P. & G.A.	0.22	26.6	7.9	0.25

狀으로 부착되어 있으며 그 부착상태가 ethanol과 염화제1석 정착제 처리간에는 큰 차이가 인정되지 않지만 Methacrylamide 重合處理絹의 표면은 重合體의 표출로 약간의 차이를 나타내었다.

Fibroin용액 處理 布에 대한 정착 처리시험에서 定着 處理 布의 増量率은 Table 4에서와 같이 염화 제 1석 처리구가 기타 定着劑 처리구에 비하여 높았으며 定着 處理 布의 Soaping脫落率은 未定着 布에 비하여 현저히 감소되었으며 정착제별로는 epichlorhydrin(E. P) 또는 EP와 glutaraldehyde병용 처리구에서 脫落率이 적었다.

4. 液狀fibroin 處理綿布의 染色試驗

Fibroin정착 처리 綿布의 酸性染料에 의한 染色 後 洗濯回數別 表面 染着濃度の 변화를 조사한 결과 EP에 의한 Fibroin정착 처리 綿布의 表面 染着濃度は 洗濯回數의 증가에 따라 점차 감소하는 경향을 보였으나 未定

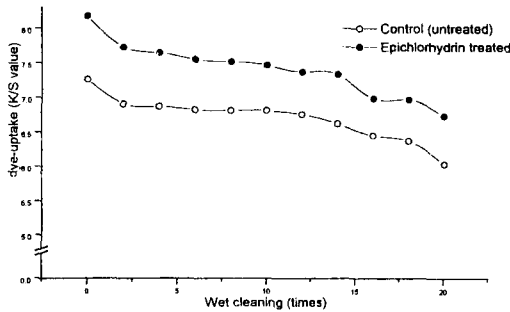


Fig. 2. Effect of wet cleaning on K/S values of fibroin fixed on the surface of cotton fabric.

着處理 絹布의 染着濃도에 비하여는 계속 높은 수준을 유지한 것으로 보아 綿布上의 Fibroin殘留量이 정착 처리에 의해 증가된 것이 인정되었다(Fig. 2).

이것은 Fibroin을 구성하는 아미노산 側鎖와 면셀룰로오스의 -OH基 사이에서 에폭시에 의해 架橋가 일어나고 綿에 피브로인이 정착하여 있기 때문으로 解析된다(井上等 1989).

摘 要

絹과 綿纖維의 増量 및 物性改善을 위한 再生絹 피브로인 가공에 관한 試驗結果건 피브로인을 50% 前後의 염화칼슘 수용액에서 30분 내지 1시간 동안 끓이므로서 加工用 液狀絹 피브로인을 얻을 수 있었다.

絹表面에 부착된 液狀絹 피브로인은 에칠알콜, 염화제 1석 및 메타크릴아미드 重合處理 등으로 定着이 가능하였다.

綿纖維 表面에 不溶化된 液狀絹 피브로인 량을 건섬유에만 선택적으로 吸着되는 酸性染料에 의한 染着濃度 (K/S값)을 조사한 결과 定着劑 에피클로르히드린(epichlorhydrin)처리로 綿纖維上의 피브로인 定着量이 20회 반복세탁 과정에서도 미처리에 비하여 증가된 것이 확인되었다.

건 크레프 직물의 柔軟성과 내구감성은 1~2% 液狀絹 피브로인 處理時 감소되었으나 絹編物의 내구감성은 오히려 향상되었다. 以上の結果에서 液狀絹 피브로인은 絹 및 他纖維의 増量 및 物性改善 加工劑로 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

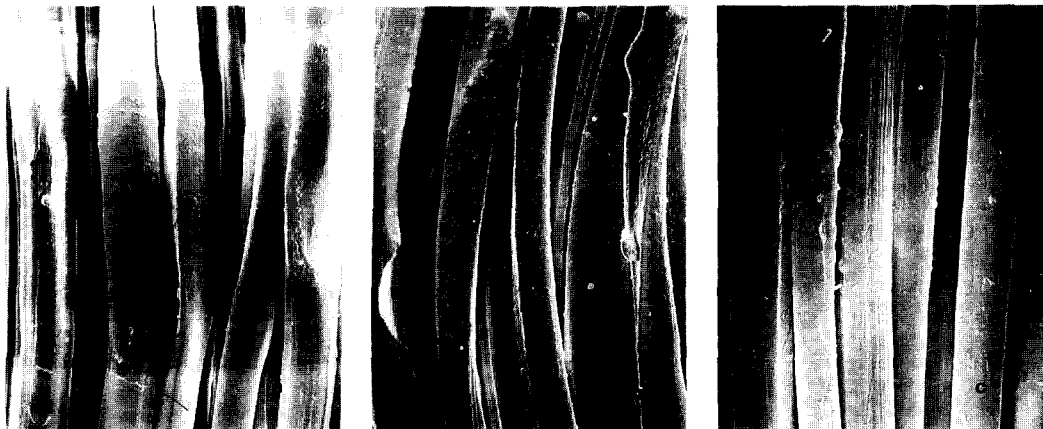


Fig. 3. Silk filaments treated by water soluble fibroin with different fixatives(1,000times by SEM). a : fixation of (50 to 100%) ethanol for 30 mins b : fixation of 1% stannic chloride for 60 mins c : fixation of 20% o.w.f. methacrylamide copolymerization

引用文献

- 浜中 裕・猿渡正規・梶原俊明. (1989) 絹フィブロインの床皮コラーゲンの定着化技術の研究, 京都市 染織試験場 業務報告書 : 6-9.
- 堀川幸雄・神野 紘. (1988) 手術用縫合絹絲及びその製造法, 日特許 公報 昭 63-16141 : 145-149.
- 胡 國梁・芒井三雄・平林 潔. (1990) フィブロイン增量絹の性質, 日蠶雜 59(1) : 26-33.
- 井上裕幸・谷啓史・梶原俊明. (1989) 可溶化フィブロインの綿布への定着化につりて, 京都市 染織試験場 業務報告書 : 1-5.
- 金魯洙・金相溶. (1977) 纖維工業試験, 文運堂 : 139-149.
- 中山 博. (1989) 絹フィブロインを利用した商品開發, 日織學誌 45(6) : 258-262.