

## 에틸렌 시아노히드린에 의한 실크의 화학적 개질

이근숙 · 배도규

경북대학교 천연섬유학과

### Chemical Modification of Silk by Ethylene Cyanohydrin

Geun-Souk Lee, Do-Gyu Bae

*Department of Natural Fiber Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea*

#### Abstract

In this paper, when the silk fabric was modified by ethylene cyanohydrine, the reaction mechanism between both was studied at various treatment conditions such as curing temperatures and times, ethylene cyanohydrin concentrations and ZnCl<sub>2</sub> concentrations. Through the FT-IR and DSC analyses of the treated silk fabrics, we found the results as follows :

It was observed in FT-IR analysis of the treated silk fabrics that the -OH characteristic peak(3,450 cm<sup>-1</sup>) position and shape were all changed when drying and curing treatment conditions were at 80 °C for 3 minute and 110 °C for 2.5 minute, and the concentration of the ZnCl<sub>2</sub> was 0.1%. It indicated that the -OH group of the silk participated in the reaction between the silk fabric and ethylene cyanohydrin.

From the DSC analysis, it was found that the pyrolysis temperatures of the treated silk fabrics by ethylene cyanohydrin which was processed in the same condition, were all increased from 311 °C to ab. 320 °C.

From the FT-IR analyses of the silk fabrics treated by ethylene cyanohydrin at the various concentrations of ZnCl<sub>2</sub>, it was found that the -OH characteristic peaks(3,450 cm<sup>-1</sup>) were similar to the nontreated one except that of the fabric treated at the ZnCl<sub>2</sub> concentration of 0.8% when drying and curing treatment conditions were at 80 °C for 3 minute and 110 °C for 2.5 minute, and the concentration of the ethylene cyanohydrin was 5%. In the case of the ZnCl<sub>2</sub> concentration of 0.8% solution, a lot of change were observed in peak.

From the DSC analysis of the treated silk fabrics which was processed in the same condition, it was showed that the pyrolysis temperatures of treated silk fabric were all increased from 311 °C to ab. 320 °C, which was no relation with the concentration of ZnCl<sub>2</sub>.

**Key words** : silk fabric, modify, ethylene cyanohydrine

#### 1. 서 언

섬유가공이란 섬유제품의 외관의 기능을 향상시키

기 위한 화학적 혹은 물리적 처리를 하는 것을 의미하며, 인간의 욕구발달과 사회 환경의 변천에 비례하여 그 범위가 점차로 확대되어 인간이 갖고 있는 모든

감각을 만족시킬 수 있는 다기능을 가진 상품군과 인간의 몸 전체로 느낄 수 있는 감성을 증시하는 까다로운 고객의 요구를 충족시킬 수 있는 섬유소재의 가공이 계속되고 있다.

근래의 섬유가공은 몇 가지 경향으로 구분되어지고 있는데 첫째, 천연추출물이나 생분해성 물질의 사용으로 환경 친화적인 요소의 적용. 둘째, 특수 handle 표현에 있어서 수용성 우레탄수지의 사용. 셋째, non-formalin형이나 항 알러지 등 스킨케어 기능의 증시. 마지막으로 복합적인 기능을 부여 하려는 가공 등이다.

현재의 섬유 가공에서 가장 역점을 두고 있는 것 중 하나는 천연재료의 사용으로(남창우 등, 2003) 천연섬유의 acrylonitrile화는 여러 가지 성능을 향상시키는 것으로 알려져 있다(官本武明, 1982). 즉, 섬유소의 acrylonitrile(AN화)는 1938년 미국에서 처음 특허로 공개 된 바 있고, 그 외에도 다양한 반응 단계를 다룬 특허들이 공개되었다(G.C. Daul et al., 1955). Somers는 유기액체에 용해되는 시아노에틸 셀룰로오스로 합성 필라멘트를 제조하기 위해 섬유소의 acrylonitrile화 작업을 검토한 바 있다(G.C. Daul et al., 1955). 미국 직물기술연구소의 Compton과 그의 동료들은(Compon. J, 1954)(Compton J. et al, 1953) acrylonitrile화로 크게 향상된 열과 부식에 대한 저항성, 염료에 대한 수용성, 마모에 대한 증대된 저항성 등에 대해 보고한 바 있으며, 면의 화학적 개선작업, 특히 열과 미생물에 대한 저항성<sup>1)</sup>으로 인하여 시아노에틸렌화된 섬유소의 acrylonitrile화는 후속적인 개선 작업에도 많은 관심을 가지고 계속 연구되어지고 있다<sup>6,9)</sup>.

최근에는 알칼리 전처리 후 셀룰로오스와 acrylonitrile을 반응시켜 고치환도의 시아노에틸셀룰로오스를 제조하고 이를 환원하여 아민기를 도입하려는 연구도 진행되고 있다(W. H. Daly and A. Munir, 1984).

기존의 시아노에틸셀룰로오스 제조방법은 고농도의 알칼리 용액에서 전처리한 셀룰로오스를 acrylonitrile 매질에서 반응시키는 방법이다. 그러나, 이러한 방법은 과량의 acrylonitrile이 첨가되어 알칼리와 acrylonitrile의 부반응에 의해 과량 첨가된 acrylonitrile의 회수가

용이하지 않는 단점이 있다(Daul et al, 1955; Graut et al, 1955).

그럼에도 불구하고 셀룰로오스에 친핵성기인 아민기의 도입은 그 치환정도에 따라 이온교환수지, 물의 정제, 기름의 정제, 산성 염료에 대한 염색성 개질, 디아조화한 후 free radical을 생성시켜 비닐계 단량체에 대한 그래프트 좌석의 부여 등 많은 부분에 이러한 방법으로 응용 되어지고 있다(Hoffpaur and Guthrie, 1950; Daly and Munir, 1984; Reeves et al, 1953; 조현태 등, 1988). Guthrie등(Guthrie, 1947; Reeves and Guthrie, 1953)은 셀룰로오스에 아민기를 도입하고 염색성 개질효과와 금속 배위결합에 의한 부패저항성 증가의 효과에 관한 연구를 수행한 바 있으며, 또한 고흡수성 재료로서 셀룰로오스계 그래프트 고분자가 제조되어(문성필 등, 1996) 각종 위생용품에 널리 보급되어 사용되고 있다(官本武明, 1982).

이와 같은 셀룰로오스에 acrylonitrile화 처리를 한 연구는 1938년부터 현재까지도 활발히 진행되어지고 있는 상황이다.

최근에는 양모의 케라틴 단백질의 화학구조 특성에 착안하여, 효소나 화학약품을 이용한 화학수식을 가해 재료화하려는 시도가 있다(유제안 등, 1995). 이러한 연구는 천연자원의 유효한 이용이라는 관점에서 중요한 의미가 있다(官本武明, 1982).

단백질의 기능성과 그 이용에 관한 연구는 역사가 오래되었지만 케라틴 단백질에 대한 연구는 상대적으로 많이 이뤄지지 않았다(Shorland, 1975). 특히 양모 케라틴은 이온교환 능력과 킬레이트 형성능을 가지고 있다는 것이 잘 알려져 있지만 의류용으로서의 그 뛰어난 기능 때문에 그에 대한 연구는 섬유의 개질, 가공 및 화학구조분석 등에 한정되었고, 기능성 고분자 재료로서의 이용은 그리 많이 시도되지 않았는데, 양모 케라틴 유도체가 우수한 생체 적합성을 가지고 있는 것이 보고되고 있다(野一色泰晴 등, 1982). 그 밖에도 양모의 중금속 흡착제, 중금속 분리용 크라마토그래프법, 선택투과막 등에의 이용이 검토되고 있으며, 양모직물의 acrylonitrile화는 투과성과 염색성 등을 향상시킬 수 있음이 보고되어졌다(유제안과 김진우, 1995).

## 에틸렌 시아노히드린에 의한 실크의 화학적 개질

위와 같이 셀룰로오스계 직물이나 양모직물의 acrylonitrile화를 응용한 연구는 활발히 진행되어지고 있으나, 견직물의 acrylonitrile화에 관한 연구는 지금까지도 행하여지지 않고 있다.

견사는 피브로인과 세리신으로 구성된 단백질 섬유로서 견사 특유의 부드러운 촉감과 독특한 광택을 가지고 있고 타 섬유에 비하여 심미성이 뛰어나 고급 의류용 소재로 널리 사용되고 있다. 최근 화학 기술의 발달로 인해 견이 섬유소재뿐만 아니라 응용 목적에 따라 여러 가지 형태로 가공하여 다양한 용도로 사용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다(배도규, 1994).

견직물은 독특한 광택과 부드러운 촉감, 뛰어난 염색성 등으로 고급소재로 사용되고 있으나 몇가지 단점을 가지고 있다. 즉 실크는 반드시 드라이크리닝을 해야하고 다양한 굵기의 조절이 어려우며 산업용으로 사용하기 부적합하고 충해를 입기 쉬운 단점을 가지고 있다.

본 연구는 견직물에 acrylonitrile화를 통해 셀룰로오스섬유나 양모섬유에 부가된, 향상된 열과 부식에 대한 저항성과 염색성등을 견직물에서도 기대하며 행하여졌다.

이 논문의 주요 목표는 pad-dry-cure 방식으로 ethylene cyanohydrin을 견직물에 처리할 때, 건조 시간, curing 온도 및 시간, ethylene cyanohydrin 처리농도, ZnCl<sub>2</sub> 처리농도등 조건 변화에 따른 견직물의 acrylonitrile화 정도와 반응양식을 규명하는데 있다.

### 재료 및 방법

#### 1. 재료

##### 1) 시료

Acrylonitrile화 가공에 사용된 공시 정련 견직물은 경사밀도 204본/inch, 위사밀도 102본/inch, 중량 52g/m<sup>2</sup>, 평직의 것이 사용되었다.

##### 2) 시약

본 연구에 사용된 시약은 1급 이상의 것으로 다음과 같다.

- Ethylene cyanohydrin (Tokyo Chemical Industry Co.,LTD)
- Zinc chloride (Junsei Chemical Co.,LTD)
- Distilled water
- Marseilles soap (시판품)

#### 2. 방법

##### 1) 건조 조건에 따른 acrylonitrile화

적절한 건조 시간을 알아보기 위해 다음과 같은 조건으로 실험이 진행 되었다.

- Ethylene cyanohydrin 농도 ; 5%
- ZnCl<sub>2</sub> 농도; 0.1%
- 건조온도 및 시간 ; 80℃ & 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3min.
- Curing 온도 및 시간 ; 150℃ & 2min.

위와 같은 조건으로 만들어진 용액에 가로 세로 각각 5×5cm로 제작된 시료를 침지한 후, mangle(HAN WON TESTING MACHINE CO. SEOUL, KOREA)로 pick-up을 100%로 padding하여 위와 같은 건조 및 curing 조건으로 가공한 후, 아래와 같은 조건으로 soaping하고 온수세-냉수세 순으로 수세하였다.

- Soaping 처리  
처리 온도 ; 50℃ ~ 60℃  
처리 시간 ; 30min.  
LR = 1 : 50  
Soap ; 1g/ L

##### 2) Ethylene cyanohydrin 농도 처리조건에 따른 acrylonitrile화

Ethylene cyanohydrin 처리 농도에 따른 acrylonitrile화 정도를 알아보기 위해 아래와 같은 조건으로 실험이 행하여졌다.

- Ethylene cyanohydrin 농도 ; 5, 10, 15, 20%
- ZnCl<sub>2</sub> 농도; 0.1%
- 건조 온도 및 시간 ; 80℃ & 3min.
- Curing 온도 및 시간 ; 110℃ & 2.5min.

##### 3) ZnCl<sub>2</sub> 농도 처리조건에 따른 acrylonitrile화

반응에 필요한 적절한 촉매 농도를 알아보기 위해 다음과 같은 조건으로 실험이 진행 되었다.

- Ethylene cyanohydrin 농도 ; 5%
- ZnCl<sub>2</sub> 농도 ; 0.1, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6%
- 건조 온도 및 시간 ; 80°C & 3min.
- Curing 온도 및 시간 ; 110°C & 2.5min.

4) Curing 온도 및 시간 조건에 따른 acrylonitrile화 견직물의 적절한 acrylonitrile화 반응 온도를 알아보기 위해 다음과 같은 조건으로 curing을 하였으며, 처리방식은 상기와 동일한 방식으로 하였으며, 반응 시간을 알아보기 위해 curing 시간을 2.5분으로 고정하고 curing 온도를 변화시켜 반응온도에 대한 효과가 검토되었다.

- Ethylene cyanohydrin 농도 ; 5% 용액
- ZnCl<sub>2</sub> 농도 ; 0.8% 용액
- 건조 온도 및 시간 ; 80°C & 70sec.
- Curing 온도 및 시간 ; 110, 120, 130, 140,150,160°C & 2.5min.

5) FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 분석

Ethylene cyanohydrin에 의해 가공된 견직물의 FT-IR(Mattson Galaxy 7020A) 측정은 KBr법으로 시료를 만들어 4,000-400cm<sup>-1</sup>의 범위에서 측정되었다.

6) DSC(Differential scanning calorimetry) 분석

Acrylonitrile화 된 견직물의 열적거동을 알아보기 위하여 DSC(UnIver VI IIA TA Instruments)분석을 하였다. 승온 조건은 10°C/min., 측정온도는 50-350°C 범위로 하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 ethylene cyanohydrine으로 견직물에 처리 시 건조 시간에 따른 FT-IR spectra로서 -OH기의 free simple H-bonded에 의한 peak가 3,300~3,400cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있다. 무처리에서는 3,304cm<sup>-1</sup>에서 peak가

나타났는데 비해, 건조 시간을 변화시켰을 때 peak가 전부 장파장 쪽으로 shift되어 건조 시간을 0.5, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3min.으로 변화시켰을때 각각 3,420, 3,404, 3,404, 3,405, 3,403, 3,421cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. 또한 shoulder도 무처리는 peak 기준으로 장파장 쪽으로 나타나고 있는 데 반해, 처리구는 단파장쪽에 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 -OH기가 반응에 관여하고 있다는 것을 시사하고 있다. 이러한 결과로 silk의 -OH기와 ethylene cyanohydrin과의 반응식은 다음의 식 (1)과 같이 될 것으로 고려된다.

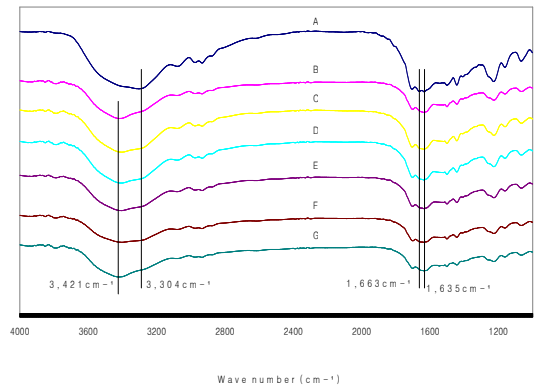
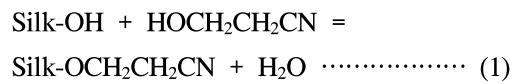


Fig. 1. The FT-IR spectra of silk textiles treated with ethylene cyanohydrin at various drying times;

(A) Control, (B) 0.5min., (C) 1.0min., (D) 1.5min., (E) 2.0min., (F) 2.5min., (G) 3.0min.  
 Drying temperature : 80°C.  
 Curing temperature & time : 150°C & 2min.  
 Ethylene cyanohydrin concentration : 5% solution.  
 ZnCl<sub>2</sub> concentration : 0.1% solution.

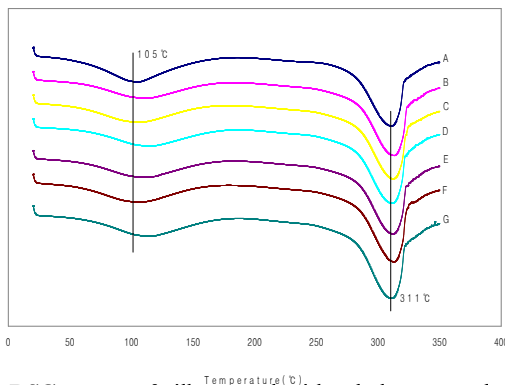
silk는 구조 특성상 amide I band가 1,630~1,655cm<sup>-1</sup> 범위에서 2개의peak로 나타나는데, random coil에 의한 peak는 1,655cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나고 β-sheet에 의한 peak는 1,630cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 것으로 알려져 있다<sup>13)</sup>. 건조 시간이 경과함에 따라 전반적으로 random coil에 의한 peak는 사라져 shoulder 형태로 나타나고 β-sheet에 의한 peak는 무처리의 1,635cm<sup>-1</sup>에서 1,636cm<sup>-1</sup> 부근으로 약간 장파장 쪽으로 shift되어 나타난다. 이러한 결과는 random coil구조에 변화가 온 결과, random coil에 의한 peak가 단파장 쪽으로 shift되어 β-sheet peak와 겹쳐져서 나타난 것으로 고려된다.

Table. 1은 amide I band의 변화를 건조 시간별로 random coil에 의한 peak와  $\beta$ -sheet에 의한 비를 나타낸 값으로서, 건조 시간 1.5분까지는 감소하다가 그 이상의 시간에서는 증가하는 것으로 나타나고 있다. 이러한 결과는 견직물에 ethylene cyanohydrine 처리가 어떠한 양식이든지 화학반응에 의한 결과로 나타난 것에 기인하고 반응에 대한 최적의 건조 시간이 존재함을 시사해준다.

**Table 1. The ratio of peaks at  $1,663\text{cm}^{-1}$  and  $1,635\text{cm}^{-1}$  in the amide I region for silk textiles with various drying times.**

Drying time (min.)	The ratio of random coil ( $1,663\text{cm}^{-1}$ ) / $\beta$ -sheet ( $1,635\text{cm}^{-1}$ )
0.0	0.791
0.5	0.786
1.0	0.725
1.5	0.682
2.0	0.769
2.5	0.801
3.0	0.841

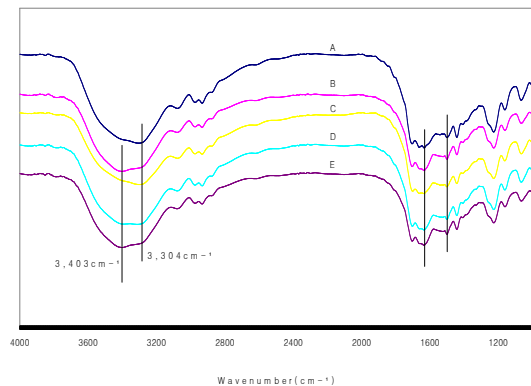
Fig. 2는 건조 시간에 따른 견직물의 열적거동을 나타내는 DSC 곡선로서  $110^\circ\text{C}$  부근에서의 수분증발에 의한 peak와  $310^\circ\text{C}$  부근에서의 열분해에 의한 peak가 각각 관찰되었다. 건조 시간의 경과에 따라 수분증발에 의한 peak는 약간 고온쪽으로 shift되어 나타났으나 열분해에 의한 peak에서는 큰 차이를 인정할 수 없었다.



**Fig. 2. DSC curves of silk treated with ethylene cyanohydrin at various drying times; (A) Control, (B) 0.5min., (C) 1.0min., (D) 1.5min., (E) 2.0min., (F) 2.5min., (G) 3.0min.**

Drying temperature :  $80^\circ\text{C}$ .  
 Curing temperature & time :  $150^\circ\text{C}$  & 2min.  
 Ethylene cyanohydrin concentration : 5% solution.  
 $\text{ZnCl}_2$  concentration : 0.1% solution.

Fig. 3은 ethylene cyanohydrin의 처리농도에 따른 견직물의 FT-IR spectra로서 -OH기의 free simple H-bonded에 의한 peak가  $3,300\sim 3,400\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있다. 무처리에서는  $3,304\text{cm}^{-1}$ 에서 peak가 나타났는데 비해, peak가 ethylene cyanohydrin 처리농도 10%를 제외하고는 전부 장파장 쪽으로 shift되어 ethylene cyanohydrin 농도 5, 15, 20%에서는 각각  $3,402$ ,  $3,316$ ,  $3,402\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 또한 shoulder도 무처리는 peak 기준으로 장파장 쪽으로 나타나고 있는 데 반해, 처리구는 단파장쪽에 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 -OH기가 역시 반응에 관여하고 있다는 것을 시사하고 있다.



**Fig. 3. The FT-IR spectra of silk treated with ethylene cyanohydrin at various concentrations; (A) Control, (B) 5%, (C) 10%, (D) 15%, (E) 20%**

Drying temperature & time :  $80^\circ\text{C}$  & 3min.  
 Curing temperature & time :  $110^\circ\text{C}$  & 2.5min.  
 $\text{ZnCl}_2$  concentration : 0.1% solution.

ethylene cyanohydrin의 처리농도의 증가에 따라서는 일정한 경향을 보여주지 않고 있는데 이의 규명에 대해서는 보다 깊은 연구가 필요하리라고 사료된다. 한편 식 (1)에 의한 반응이 이루어졌다면 반응결과 ethylene cyanohydrin에 있는 nitrile기에 의한 특성 peak가  $2,200\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타나야 함에도 불구하고 peak가 관찰되지 않았다. -OH peak 변화와  $\text{-C}\equiv\text{N}$  peak가 출현하지 않음 점을 함께 고려 할 때 다음과 같이 두가지로 생각해 볼 수 있다. 첫째, 다음의 DSC 결과에서도 알 수 있었듯이 어떠한 반응형태라도 반응은 일어났지만 nitrile기에 의한 peak가 아주 약한 특성 peak이기 때문에 구분될 수 있을 만큼의 peak로는 나

타나지 않았다고 생각할 수 있다. 둘째, 반응양식이 (1)과 같이 되지 않았거나 부반응으로 nitrile기가 반응에 참여하여 반응 결과물에서는 nitrile기가 없거나 아주 작은 양만 존재하기 때문에 이라고 생각되어진다. Fig. 4는 ethylene cyanohydrin 처리농도에 따른 견직물의 열적 거동을 나타내 주는 DSC 그림으로서 110°C 부근의 수분 증발에 의한 흡열 peak와 320°C 부근의 열분해에 의한 peak가 관찰된다. ethylene cyanohydrin 처리에 의해 견직물의 열분해 온도는 상승하는 것으로 나타났고, 무처리에서는 311°C 처리농도 5, 10, 15, 20%에서 각각 318, 319, 320, 319°C로 나타났다. 섬유소 섬유에서 acrylonitrile화에 따른 열적 저항성의 향상<sup>1)</sup>이 된다는 것과 같은 결과를 보여주고 있다. 한편, ethylene cyanohydrin 처리농도가 증가에 따른 열분해온도의 차이는 미미하게 나타났다.

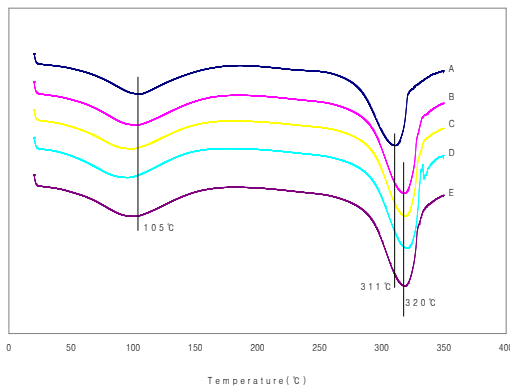


Fig. 4. DSC curves of silk treated with ethylene cyanohydrin at various concentrations; (A) Control, (B) 5%, (C) 10%, (D) 15%, (E) 20%

Drying temperature & time : 80°C & 3min.  
Curing temperature & time : 110°C & 2.5min.  
ZnCl<sub>2</sub> concentration : 0.1% solution

Fig. 5는 촉매농도에 따른 견직물의 FT-IR spectra로서 3,300~3,400cm<sup>-1</sup>에서의 -OH 특성 peak를 보면, 촉매농도 0.8%를 제외하고는 대체적으로 무처리와 비슷한 형태를 보여주고 있다. 촉매농도 0.8%에서는 ethylene cyanohydrin 처리농도의 증가에 따른 peak의 위치 shift와 shoulder의 위치 shift가 일어난 결과와 비슷한 형태를 나타내고 있다. 이러한 결과는 이 조건에서 가장 반응이 잘 일어난다고 볼 수 있다. ethylene cyanohydrin 처리농도에 따른 견직물의 열적 거동을

Fig. 6에 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 촉매농도에 관계없이 무처리에 비해 처리구는 전부 열분해 온도가 상승됨을 알 수 있다.

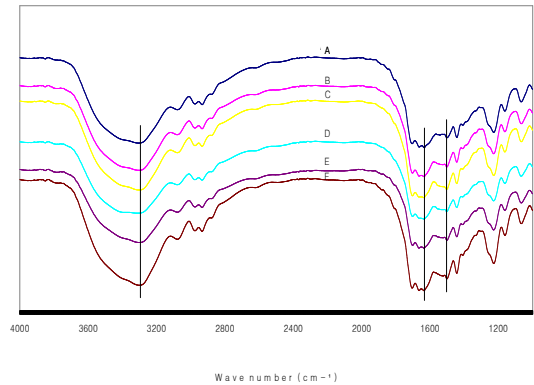


Fig. 5. The FT-IR spectra of silk treated with ethylene cyanohydrin at various ZnCl<sub>2</sub> concentrations; (A) Control, (B) 0.1%, (C) 0.4%, (D) 0.8%, (E) 1.2%, (F) 1.6%

Drying temperature & time : 80°C & 3min.  
Curing temperature & time : 110°C & 2.5min.  
Ethylene cyanohydrin concentration : 5% solution.

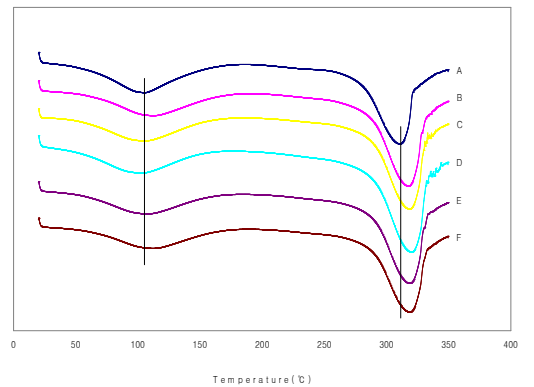
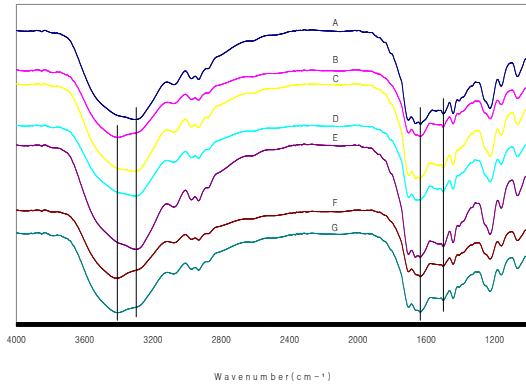


Fig. 6. DSC curves of silk treated with ethylene cyanohydrin at various ZnCl<sub>2</sub> concentrations; (A) Control, (B) 0.1%, (C) 0.4%, (D) 0.8%, (E) 1.2%, (F) 1.6%

Drying temperature & time : 80°C & 3min.  
Curing temperature & time : 110°C & 2.5min.  
Ethylene cyanohydrin concentration : 5% solution.

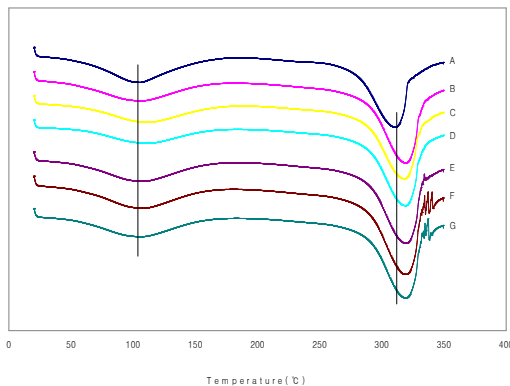
Fig. 7은 ethylene cyanohydrin의 처리시 curing 온도에 따른 견직물의 FT-IR spectra를 나타낸 것으로서 curing 온도 120, 130, 140°C의 시료에서는 반응에 의한 peak 위치의 shift나 shoulder 형태의 변화가 적게 나타났다. 이러한 결과는 이러한 조건에서는 반응이 적게 일어나거나 반응양식이 다르다는 것을 시사한다. 한편 amide I (1,650cm<sup>-1</sup>) peak에서는 무처리는 작은 쌍봉의 peak를 보였다가 curing 온도 110, 150, 160°C에서는 장파장쪽의 peak가 shoulder화 되는 경향으

로 나타났다. Fig. 8의 열적 거동에서는 curing 온도에 상관없이 미처리구에 비해 전부 열분해온도가 상승함을 알 수 있다.



**Fig. 7. The FT-IR spectras of silk treated with ethylene cyanohydrin at various curing conditions; (A) Control, (B) 110°C, (C) 120°C, (D) 130°C, (E) 140°C, (F) 150°C, (G) 160°C**

Drying temperature & time : 80°C & 70sec.  
Curing time : 2.5min.  
Ethylene cyanohydrin concentration : 5% solution.  
ZnCl<sub>2</sub> concentration : 0.8% solution.



**Fig. 8. DSC curves of silk treated with ethylene cyanohydrin at various curing conditions; (A) Control, (B) 110°C, (C) 120°C, (D) 130°C, (E) 140°C, (F) 150°C, (G) 160°C**

Drying temperature & time : 80°C & 70sec.  
Curing time : 2.5min.  
Ethylene cyanohydrin concentration : 5% solution.  
ZnCl<sub>2</sub> concentration : 0.8% solution.

Pad-dry-cure 방식으로 ethylene cyanohydrin을 여러 가지 조건에서 견직물에 처리한 결과, ethylene cyanohydrin과 견직물 간에는 화학반응이 일어나고는 있다고 사료되지만 명확한 화학반응 양식을 제시하기에는 결과가 일관성이 부족한 것으로 생각되나, 처리에 따라 열분해 온도의 상승은 인정되었다.

## 적 요

Pad-dry-cure 방식으로 ethylene cyanohydrin을 이용하여 견직물을 acrylonitrile화 시킬때 건조 시간, curing 온도 및 시간, ethylene cyanohydrin 처리 농도, ZnCl<sub>2</sub> 처리 농도 등 조건 변화에 따른 변화와 반응양식을 규명하고자 하였다. 가공된 견직물의 FT-IR과 DSC 분석을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

Curing을 150°C에서 2분, ethylene cyano hydrin 처리 농도 5%, ZnCl<sub>2</sub> 처리농도 0.1%, 건조 온도를 80°C로 하여 건조 시간 경과에 따른 견직물의 FT-IR 분석 결과, 건조 시간 경과에 따라 -OH(3,450cm<sup>-1</sup>) 특성 peak가 전부 장파장 쪽으로 shift 되어 나타났고, random coil에 의한 amide peak(1,663cm<sup>-1</sup>)는 단파장 쪽으로 shift되어 β-sheet peak(1,635cm<sup>-1</sup>)와 중복되어 나타났다.

건조를 80°C에서 3분, curing을 110°C에서 2.5분, ZnCl<sub>2</sub> 농도를 0.1%로 하여 ethylene cyanohydrin 처리 농도에 따른 가공 견직물의 FT-IR 분석에서 -OH (3,450cm<sup>-1</sup>) 특성 peak에서 변화가 나타나 견직물의 -OH기가 반응에 관여하고 있는 것을 알 수 있었다.

위와 같은 조건으로 가공된 견직물의 DSC 분석에서 ethylene cyanohydrin 처리에 의해 견직물의 열분해 온도는 무처리의 311°C에서 대략 320°C로 상승하는 것으로 나타났다.

건조를 80°C에서 3분, curing을 110°C에서 2.5분, ethylene cyanohydrin 처리농도 5%로 하여 ZnCl<sub>2</sub> 처리 농도에 따른 가공 견직물의 FT-IR 분석에서는 촉매 처리농도 0.8%일 경우를 제외하고는 -OH(3,450cm<sup>-1</sup>) 특성 peak에서 대부분 무처리와 비슷한 결과를 보여주고 있으나, 0.8%의 경우에는 peak에 큰 변화를 나타냈다.

같은 조건에서 가공된 견직물의 DSC 분석에서, ethylene cyanohydrin 처리에 의해 견직물의 열분해 온도는 촉매농도와는 관계없이 무처리(311°C)에 비해 가공 견직물(대략 320°C)의 열분해 온도가 상승됨을 알 수 있었다.

건조를 80°C에서 70초, ethylene cyanohydrin 처리농도 5%, ZnCl<sub>2</sub> 처리농도 0.8%, Curing 시간을 2.5분으

로 하고 curing 온도를 각각 110, 120, 130, 140, 150, 160°C로 변화시켜 가공한 견직물의 FT-IR의 분석 결과, curing 온도 110, 150, 160°C에서 -OH특성 peak의 변화가 크게 나타났다.

같은 조건으로 가공한 견직물의 DSC 분석에서는 ethylene cyanohydrin 처리에 의한 견직물의 열분해 온도는 curing 온도에 상관없이 미처리구(311°C)에 비해 전부 열분해 온도(대략 320°C)가 상승함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. Buras, E. M., Jr., Cooper, A.S., Keating, E. J., and Goldthwait, C. F. 1954. Practical partial acetylation of cotton. Am. Dyestuff Repr. 43:203-208 .
2. Compton, J., 1954. New textile fibers with the structural cellulosic fibers. Am. dyestuff Repr. 43, P103-111. Daily News Record, Sec. 2: 18-73.
3. Compton, J., Martin, W. H., Ward, B. H., Jr., and Thompson, D. D.,1953. Reports of The Second Cotton Chemical Finishing Conference. Washington, D. C., National Cotton Council of America, 48-55.
4. C. L. Hoffpauir and J. D. Guthrie. 1950. Ion-Exchange Characteristics of Chemically Modified Cotton Fabrics. Text. Res. J. 20:617.
5. F. R. shorland in. 1975. Food Protein Sources (N.P.pirice Ed.), p.179, Cambridge Press.
6. G. C. Daul, R. M. Reinhardt, and J. D. Reid. 1955. The Preparation of Partially Cyanoethylated Cotton with Acrylonitrile. Text. Res. J. 25:246.
7. J. N. Graut, L. H. Greathouse, J. D. Reid, and J. W. Weaver. 1955. A Progress Report on Cyanoethylated Cotton. Text. Res. J. 25:76 .
8. J. D. Guthrie. 1947. Introduction of Amino Groups into Cotton Fabric by Use of 2-Aminothylsulfuric Acid. Text, Res. J. 17:625.
9. Schuyten, H. A., and Weaver, J. W. 1954. The Dyeing of Cyanoethylated Cotton. TEXTILE RESEARCH JOURNAL 24:1005
10. W. H. Daly and A. Munir. 1984. Aminopropylcellulose, Synthesis and Derivatization. J. polym. Sci., polym. Chem. Ed., 22:975.
11. W. A. Reeves, O. J. Mcmillan, and J. D. Guthrie. 1953. Aminization of Cotton. Text, Res. J. 23:527.
12. W. A. Reeves and J. D. Guthrie. 1953. Chemical and Physical Properties of Aminized Cotton. Text, Res. J. 23:522.
13. Y. Kondo, K. Hirabayashi, E Iizuka, and Y. Go. 1967. Studies onthe fine structure of silk fibroin (III) Conformation of the presence of  $\alpha$  - herical conformation in Antheraea pernyi silk fibroin", Sen-i Gakkaishi 23:34.
14. 官本武明. 1982. 天然高分子の最新利用技. (平井英史編), p.82, CMC, 東京, .
15. 野一色泰晴, 伊籐 啓, 官本武明, 稻垣 博. 1982. 高分子論文集(日本). 39(4):221.
16. 남창우, 박윤철, 이에정, 손성군. 2003. 가공기술 및 가공재의 최근 개발 동향. Fiber Technology and industry. 7:3.
17. 문성필, 김제필, 吉延國弘, 森田光博 1996“ 고흡수성 재료로서 셀룰로오스계 그라프트 고분자의 제조(I)” Journal of the Korean Fiber Society. 33:8.
18. 배도규. 1994. 실크의 비의류용 이용. 36(2):182-185.
19. 유제안, 김영주, 김진우. 1995. 양모 케라틴 막의 염료투과성 및 의료용 고분자로서의 응용 (I). Journal of the Korean Fiber Society. 32:6.
20. 유제안, 김진우. 1995. 양모 케라틴 막의 염료투과성 및 의료용 고분자로서의 응용(III). Journal of the Korean Fiber Society. 32:12.
21. 조현태, 이재덕, 조재준, 김노수. 1988. 셀룰로오스의 케티온화와 그 응용(I) 셀룰로오스의 시아노에틸화와 환원에 의한 아민화. Journal of the Korean Society of Textile Engineers and Chemists. 25:6