

# 친환경 소재에 대한 플라즈마 가공과 효소가공이 감량률에 미치는 영향

김지현

한양여자대학 니트 패션 디자인과 강사

## The Effect of the Enzyme Treatment and the Plasma Pre-Treatment on Environment Friendly Fabrics

Ji-Hyun Kim

Lecturer, Dept. of Knit Fashion Design, Hanyang Women's College  
(2008. 11. 18. 접수; 2009. 1. 5. 수정; 2009. 1. 15. 채택)

### Abstract

The cotton, wool, cotton/wool blended(80:20) and tencel fabrics were treated with low temperature oxygen or argon plasma, enzymes(cellulase or protease), or oxygen plasma-enzyme and examined for their weight loss and conditions for treatment for the environment friendly finishing. In the plasma treatment argon gas had better effect on the weight loss than oxygen gas did and the weight loss of all the fabrics was increased as increasing discharge power and discharge time. The weight loss of cotton, wool, cotton/wool blended(80:20) fabrics decreased in a large measure after 1 hr but that of tencel didn't decrease after 1 hr. In case of cellulose fibers oxygen gas plasma induced chemical functional groups on the surface of substrate more than argon gas plasma did so the weight loss of wool was larger than that of cotton, tencel fabrics in oxygen plasma-enzyme treatment. The weight loss of cotton and tencel fabrics decreased the initial stage because oxygen plasma pre-treatment caused cross linking as well as etching effect but argon plasma pre-treatment didn't. The plasma pre-treatment cleared the way for enzyme treatment on the whole but oxygen plasma pre-treatment bear in hand the increase of weight loss more or less because of the cross linking on the surface of cellulose fibers. The appropriate conditions for plasma treatment was 10-1Torr, 40W for 30minutes and for cellulase treatment were enzyme concentration of 3g/l, pH 5, 60°C for 1hr and for protease treatment were enzyme concentration of 4g/l pH 8, 60°C for 1hr.

**Key Words:** Environment friendly fabrics(친환경 소재), Enzyme treatment(효소가공), Plasma treatment(플라즈마가공), Weight loss(감량률), Tencel(텐셀)

---

Corresponding author ; Ji-Hyun Kim

Tel. +82-11-1727-2155, Fax. +82-2-782-4375

E-mail : maiaa@hanmail.net

## I. 서론

효소를 이용한 바이오테크놀로지는 친환경 기술혁신의 일단계라고 할 수 있으며 효소를 이용하면 먼가공 시 화학적으로나 환경적으로 문제가 되고 있는 알칼리 오염을 억제하고 양모를 처리할 때 염소처리 공정 없이 화학가공을 대신할 수 있으며 천연섬유에 함유된 펙틴 헤미-셀룰로오스, 리그닌, 씨 외피, 식물질, 피지, 수인트, 그리고 잔존 껍질과 같은 물질을 제거할 수 있다는 사실도 밝혀진 바 있다.<sup>1)</sup>2) 셀룰라아제는 *metabolite* 형태의 고분자 콜로이드 단백질 촉매로 공업용 효소 촉매는 수많은 셀룰라아제와 셀로비오스의 복합체이며 분자량의 범위가 10,000~4,000,000인 불균일한 조성을 가지는 효소이다. 효소처리를 하는 동안 셀룰로오스 화이버의 표면은 부분적으로 가수분해되며 약해진 화이버는 식물 대 식물 마찰이나 식물 대 기구 마찰에 의한 역학적 작용에 의해 제거된다. 셀룰라아제에 의한 셀룰로오스의 가수분해는 긴 셀룰로오스 사슬이 작게 절단되어 글루코오스 단위까지 절단이 계속된다.<sup>3)</sup> 효소처리용액의 pH와 온도는 셀룰라아제 처리에 영향을 미치는 중요한 요소인데 효과적인 완충계를 이용하여 공정 사이클 동안 최적의 pH를 유지시켜야 한다. 온도가 올라가면 효소의 활성도는 거의 0에 가까워지고 효소가 영구히 불활성될 때까지 급격히 감소하며 저온 역시 활성속도를 감소시키지만 고온처럼 효소에 손상을 입히지는 않는다.<sup>4)</sup> 대부분의 감량은 초기의 일정 시간 내에 일어나며 이후 감량률의 변화는 거의 일정하다. 또한 효소의 양을 증가시키면 감량률도 증가하지만 과량의 셀룰라아제를 첨가하여도 감량이 더 현저하게 일어나지 않는다.<sup>5)</sup> 양모의 주성분은  $\alpha$ -아미노산이 펩티드 결합에 의해 연결되어 구성된 단백질이고 프로테아제는 특히 이와 같은 단백질의 펩티드 결합에 작용하여<sup>6)</sup> 완전한 가수분해로 아미노산이 형성될 때까지 가수분해를 계속한다.

플라즈마는 광자뿐만 아니라 최저상태나 어떤 형태의 어떤 더 높은 상태의 이온화된 기체, 즉 기체화된 원자나 분자로 구성되어 있는 기체 상태의 복합체라고 할 수 있다. 플라즈마 효과는 압력과 하전된 입자밀도, 온도와 같은 여러

가지 조건에 따라 달라진다.<sup>7)</sup> 글로우 방전에 의한 플라즈마는 전자의 평균에너지가 1~10eV, 전자밀도가  $10^9$ ~ $10^{12}/\text{cm}^3$  정도이며 전자온도( $T_e$ )와 가스온도( $T_g$ )간에 열평형이 성립하지 않는 비평형 플라즈마로서  $T_e/T_g$ 의 비가  $10^2$ ~ $10^4$  정도이다. 열평형이 이루어지지 않기 때문에 플라즈마 중의 전자는 계속적인 이온화, 화학결합의 절단, 분자의 여기 등 높은 에너지의 화학반응을 유발하면서도 반응공간의 온도는 거의 실온 정도로 유지할 수 있는 장점이 있으며, 간단한 저압 방전장치에 의해 플라즈마 상태를 유지할 수 있어, 열적으로 민감한 고분자 물질이나 천연 물질의 표면처리에 플라즈마 화학반응이 이용되고 있다. 한편, 저온, 저압 플라즈마는 특히 천연고분자의 개질에 유용하다고 알려져 있다.<sup>8),9)</sup> 저온 플라즈마로써 식물이나 화이버의 표면을 개질시키는데 관한 여러 가지 보고가 있는데, 예를 들면, 방사성<sup>10)</sup>, 친수성<sup>11)</sup>, 삼색성<sup>12)</sup>, 친수화, 대전방지, 방오<sup>13)</sup>, 난연가공, 풀빼기가공, 면직물의 정련(*dewaxing*) 등에 이용한다.<sup>14)</sup>

환경친화적 가공이라는 관점에서 천연직물을 효소가공 하여 면직물의 유연성 향상이나 모직물의 방축성 및 염착속도의 향상 등을 도모하고자 하는 연구가 계속해서 진행 중이지만 효소감량가공의 효과와 함께 야기되는 강도저하 등의 문제를 해결하는 것이 이와 같은 가공의 광범위한 응용성을 위해 선행되어야 할 것이다. 따라서 본 연구에서는 상기한 바와 같은 효소가공 시 선결되어야 할 문제점들에 대한 해결방안의 하나로써 그 역시 환경공해문제에 있어 유용하다고 널리 알려져 있는 플라즈마가공을 전처리로써 병행하여 면직물, 모직물, 텐셀 직물에 대한 플라즈마 전처리가 효소가공에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

<표 1> 시료

	weight	weave	count		density	
			warp	weft	warp	weft
cotton fabric	2g	plain	40Ne	40Ne	133	72
wool fabric	1.5g	plain	35Ne	35Ne	116	70
c/w blended fabric (80/20)	1.5g	plain	20Ne	20Ne	120	67
tencel fabric*	2g	plain	14d	14d	97	93

\* dyed fabric

## II. 실험

### 1. 시료

<표 1> 과 같다.

### 2. 시약

효소는 활성도 1500EGU/g의 Denimax Acid XCL 을, 시약은 citric acid, calcium acetate, aluminium sulfate, cupriethylenediamine(cuene) 등의 일급시약을 정제 없이 사용하였다.

### 3. 플라즈마처리

플라즈마처리는 RF glow discharge plasma 기기를 사용하였으며(radio frequency는 13.56 MHz, 방전 출력은 1~100W 범위) 플라즈마 기체로는 산소와 아르곤 기체를 사용하였다.

### 4. 효소처리

욕비 1:20, 효소 농도 1g/l~9g/l, pH 2~pH 11, 0~240분 범위에서 Launder-O-Meter(Yasuda Seiki Seisakusho)를 이용하여 효소처리한 후 효소의 잔여 활성을 없애기 위해서 약 80℃의 온도에서 10분간 처리하였다.

### 5. 감량률

처리전후의 시료의 무게를 측정하여 처리 후 시료의 감량률은 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{W_{untreated} - W_{treated}}{W_{untreated}} \times 100(\%)$$

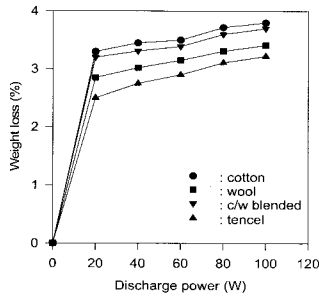
### 6. 면섬유의 용해 실험

플라즈마처리에 의한 면섬유의 가교를 확인하기 위해 0.5M cupriethylenediamine 용액에 대한 용해성을 관찰하였다.

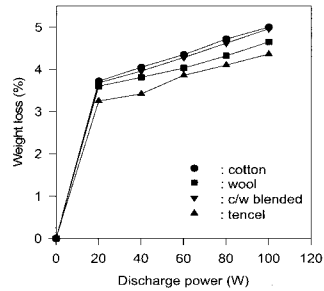
## III. 결과 및 고찰

### 1. 저온 플라즈마처리가 직물의 감량에 미치는 영향

<그림 1>은 면, 모, 면/모(80/20) 혼방과 텐셀 직물의 산소 저온 플라즈마의 방전출력에 따른 감량률의 변화인데 낮은 방전출력에서는 현저한 감량률의 증가를 보이다가 어느 한계를 지나면 둔화된다. 면직물과 모직물의 감량효과가 높았으며 텐셀직물의 감량률은 낮았다. 면직물과 모직물의 감량률이 큰 것은 에칭에 의한 모우의 제거가 감량률에 영향을 많이 미치기 때문이며 따라서 저온 플라즈마처리에 의한 직물의 감량은 표면구조의 화학적 변화에 의존하기보다 물



<그림 1> 방전 출력에 따른 산소 플라즈마 처리 직물의 감량률(10<sup>-1</sup>Torr, 30min).

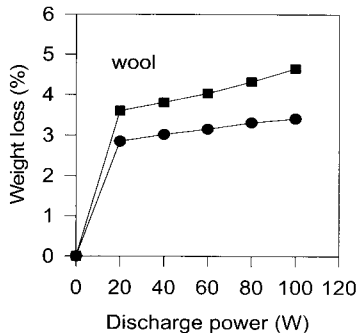
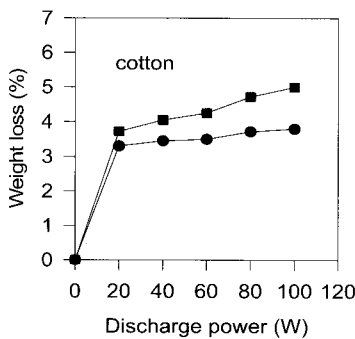


<그림 2> 방전 출력에 따른 아르곤 플라즈마 처리 직물의 감량률(10<sup>-1</sup>Torr, 30min).

리적인 에칭작용에 의존하는 것으로 추정된다.

<그림 2>에서 아르곤 플라즈마처리 시 산소 플라즈마처리의 경우보다 모든 직물의 감량률이 높았고 직물별 감량효과는 산소 플라즈마 처리 시와 같았다. 면직물과 모직물의 방전출력에 따른 감량 증가율의 차이를 비교해 보면 두 직물 모두 아르곤 플라즈마처리를 하였을 때 감량률의 증가가 더 컸다(그림 3).

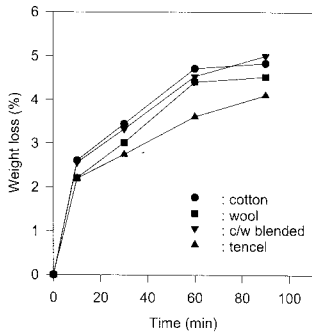
플라즈마처리 시간이 증가함에 따라 각 직물의 감량률도 높아지며 산소 보다는 아르곤기체의 감량효과가 다소 컸다. 또 사용된 기체에 관계없이 60분 이상에서는 면직물과 모직물 혼방 직물 모두 감량률의 증가가 상당히 둔화되었다. 면, 모, 혼방 직물의 감량률은 처리시간 60분이 지나면서 감소하고 텐셀 직물의 감량률은 다른 직물들에 비해 낮았으나 60분 이상에서도 감량이 계속되고 있다(그림 4, 5).



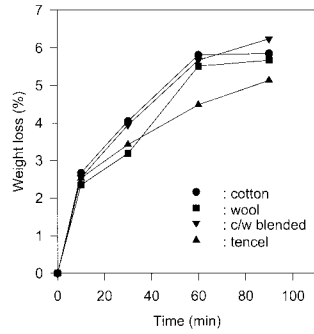
<그림 3> 산소, 아르곤 플라즈마 처리 시 면과 양모 직물의 감량률(●: 산소 플라즈마, ■: 아르곤 플라즈마).

## 2. 효소처리 조건이 감량에 미치는 영향

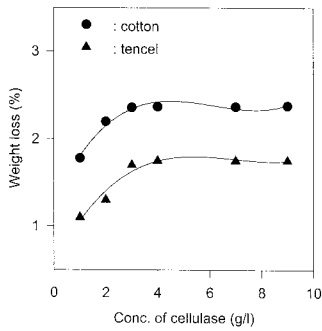
직물을 효소로 처리할 때 처리 농도, pH, 온도, 시간 등의 처리조건이 감량에 미치는 영향을 보았다. 면직물과 텐셀직물은 셀룰라아제의 농도 약 3g/l에서(그림 6) 모직물은 4g/l에서 최고 감량률을 나타냈다(그림 7). 효소처리 시 면과 텐셀 직물의 경우 pH 5에서(그림 8), 모직물은 pH 8에서 최대 감량률을 보인다. 3g/l, pH 5에서 면과 텐셀 직물의 셀룰라아제 처리 시 <그림 10>과 4g/l, pH 8에서 모직물을 프로테아제로 처리했을 때 두 경우 모두 60℃에서 최대의 감량률을 나타내다가 75℃가 되면 효소의 활성이 현저하게 감소하므로 두 효소 모두 최대 활성 온도가 60℃라는 것을 알 수 있다.



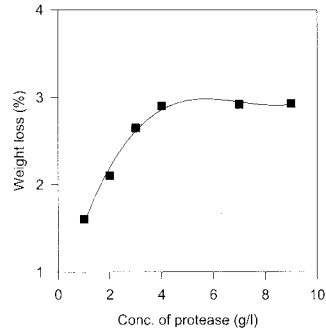
<그림 4> 산소 플라즈마 처리 시간에 따른 감량률(10<sup>-1</sup>Torr, 40W)



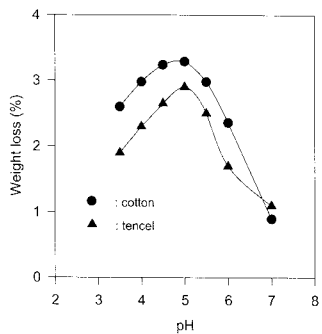
<그림 5> 아르곤 플라즈마 처리 시간에 따른 감량률(10<sup>-1</sup>Torr, 40W)



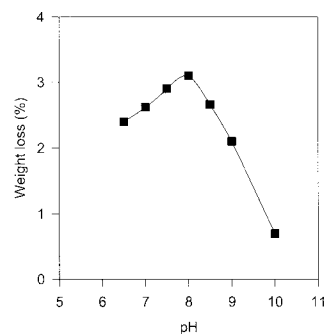
<그림 6> 효소 농도에 따른 면과 텐셀 직물의 감량률(pH 6, 60°C, 1hr).



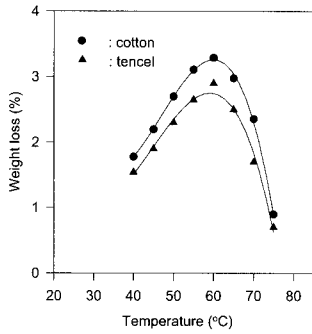
<그림 7> 효소 농도에 따른 모직물의 감량률(pH 8, 60°C, 1hr).



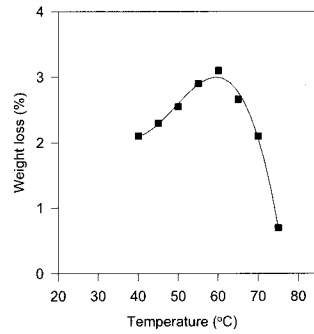
<그림 8> 면과 텐셀 직물의 감량률에 대한 pH의 영향(3g/l 셀룰라아제, 60°C, 1hr).



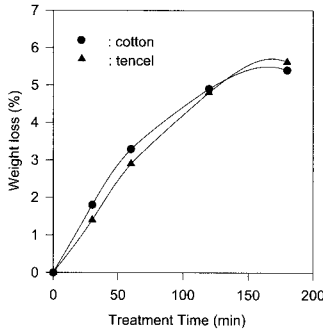
<그림 9> 모직물의 감량률에 대한 pH의 영향(4g/l 프로테아제, 60°C, 1hr).



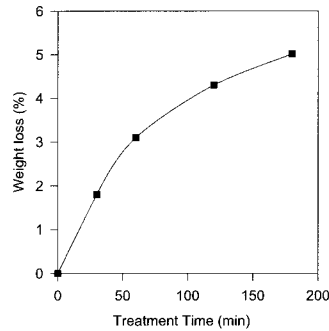
<그림 10> 면과 텐셀 직물의 감량률에 대한 온도의 영향 (3g/l 셀룰라아제, pH 5, 1hr).



<그림 11> 모직물의 감량률에 대한 온도의 영향 (4g/l 프로테아제, pH 8, 1hr).



<그림 12> 면과 텐셀 직물의 감량률과 처리 시간 (3g/l 셀룰라아제, pH 5, 60°C).

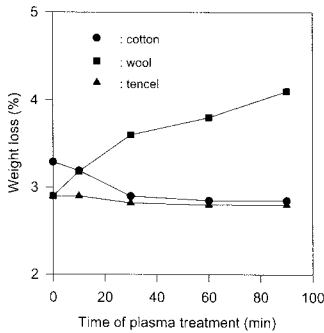


<그림 13> 모직물의 감량률과 처리 시간 (4g/l 프로테아제, pH 8, 60°C).

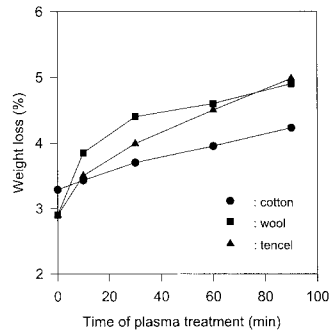
위의 결과로부터 얻은 적정 처리 조건으로(셀룰라아제 농도 3g/l, pH 5, 온도 60°C) 면과 텐셀 직물을 처리하면 <그림 12>와 같이 초기에는 텐셀 직물의 감량률이 낮았으나 처리시간 120분을 넘어서면서 면직물의 감량률보다 높게 나타났다. 이것은 초기에는 면직물의 경우 효소의 모우 절단으로 인한 감량이 크게 나타나고 처리시간이 경과되면 효소의 가수분해에 의한 감량효과가 나타나면서 텐셀의 가수분해가 더 많이 이루어지기 때문인 것으로 추정된다. <그림 13>에서 모직물은 효소처리 초기에는 감량률의 증가가 크게 나타났으나 60분이 경과하면서 감량률 증가의 변화가 다소 둔화되었다.

### 3. 플라즈마-효소처리가 감량에 미치는 영향

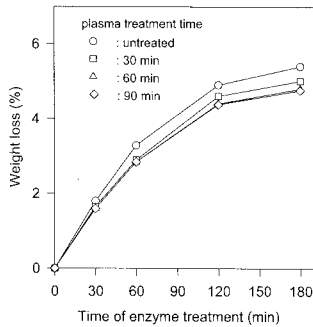
<그림 14>에서 플라즈마 전처리 시간이 증가함에 따라 모직물의 감량률은 증가하지만 면과 텐셀 직물의 초기 감량률은 다소 감소했다. 이것은 산소 플라즈마처리가 면이나 텐셀 섬유에 표면 에칭과 동시에 가교 반응이 일어나기 때문으로 생각되며 30분이 지나면 더 이상의 감량이 일어나지 않는다(혼방직물의 경우 효소처리가 2단계로 이루어지기 때문에 다른 직물과 비교하지 않음). <그림 15>은 아르곤 플라즈마 전처리 시간을 달리 하면서 처리한 후 면, 텐셀, 모직물의 효소처리에 의한 감량률을 보여준 것이다. 모든 시료에 있어서 플라즈마 전처리 시간이 증가함에 따라 효소처리에 의한 감량률이 증가했는데 이는 아르곤 플라즈마처리는 에칭 반응만 야기하기 때문이다.



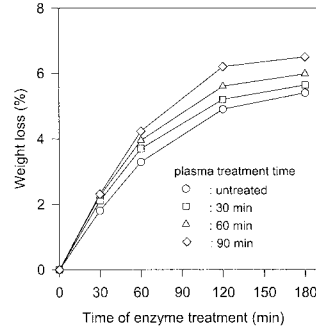
<그림 14> 산소 플라즈마 전처리 시간이 효소처리에 미치는 영향(면, 텐셀 직물: 3g/l 셀룰라아제, pH 5, 60°C, 1hr, 모직물: 4g/l 프로테아제, pH 8, 60°C, 1hr, 10<sup>-1</sup>Torr, 40W, 30min).



<그림 15> 아르곤 플라즈마 전처리 시간이 효소처리에 미치는 영향(면, 텐셀 직물: 3g/l 셀룰라아제, pH 5, 60°C, 1hr, 모직물: 4g/l 프로테아제, pH 8, 60°C, 1hr, 10<sup>-1</sup>Torr, 40W, 30min).



<그림 16> 효소 처리 시간에 따른 산소 플라즈마 전처리 면직물의 감량률(3g/l 셀룰라아제, pH 5, 60°C, 1hr, 10<sup>-1</sup>Torr, 40W).

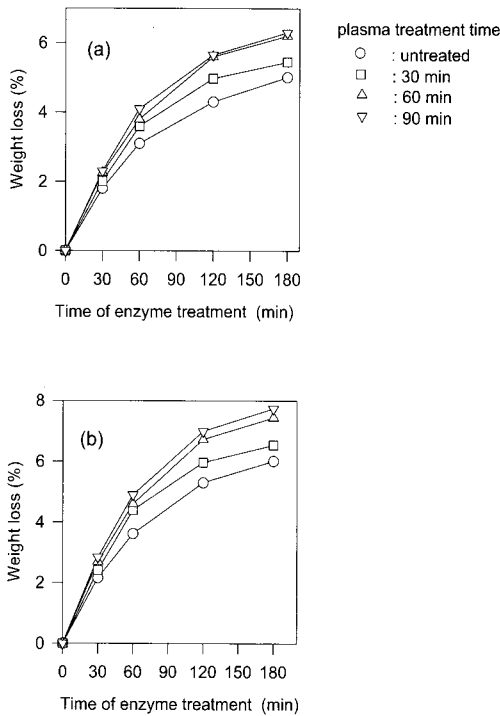


<그림 17> 효소 처리 시간에 따른 아르곤 플라즈마 전처리 면직물의 감량률(3g/l 셀룰라아제, pH 5, 60°C, 1hr, 10<sup>-1</sup>Torr, 40W).

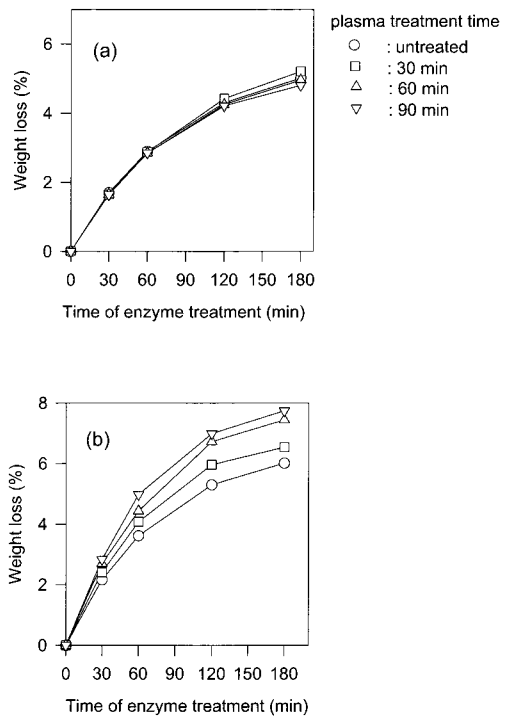
<그림 16>은 산소 플라즈마 전처리한 면직물에 대한 효소처리 시간의 영향을 나타낸 것이다. 앞에서 기술한 바와 같이 산소 플라즈마 처리를 오래 할수록 효소처리에 의한 감량효과는 감소하는데 이는 산소 플라즈마에 의한 가교화 반응 때문이다. 이를 확인하기 위하여 0.5M cuene (cupriethylene diamine)에 미처리 및 산소 플라즈마처리 된 면직물을 침지시켜 용해도의 차이를 관찰한 결과 미처리 면직물은 cuene 수용액에서 약 1시간 후 완전히 용해되었으나 산소 플라즈마처리 된 면직물의 경우 약 3시간 후에도 어느 정도 직물의 형태를 유지하였다. Cuene 용액 내에서 미처리 면직물의 수산기는 cupric ion과 complex를 형성하며 용해되지만 면직물에 가교가 있을 경우 용해되지 않는다.<sup>15)</sup>

아르곤 기체로 전처리 한 후 효소 처리한 직물들의 감량률의 변화를 보면(그림 17) 산소 플라즈마 전처리와 달리 플라즈마 전처리 시간이 길수록 감량률이 크게 증가했고 이것은 플라즈마 전처리에 의한 에칭이 효소처리 효과를 상승 시켰기 때문이다.

<그림 18> (a)는 모직물을 산소 플라즈마 전처리하고 적정처리조건에서 프로테아제 효소처리 했을 때 처리시간에 따른 감량률의 변화인데 면직물과는 달리 미처리 시료에 비해 감량률이 증가하고 있으므로 모직물의 산소 플라즈마 전처리에 의한 효소처리 감량률의 증가는 양모 표면의 에칭에 의한 것으로 추정된다. 양모 표면은 시스틴 함량이 높은 소수성의 스케일로 이루어져 있어 효소 단독 처리 시 효소의 침투를 방



<그림 18> 효소 처리 시간에 따른 (A)산소와 (B)아르곤 플라즈마 전처리 모직물의 감량률(4g/l 프로테아제, pH 8, 60°C, 1hr, 10<sup>-1</sup>Torr, 40W, 30min).



<그림 19> 효소 처리 시간에 따른 (A)산소와 (B)아르곤 플라즈마 전처리 텐셀 직물의 감량률(3g/l 셀룰라아제, pH 5, 60°C, 1hr, 10<sup>-1</sup>Torr, 40W).

해하지만 플라즈마처리에 의해 스케일과 스케일 간 접합물질이 에칭되어 양모와 효소와의 반응이 촉진됨으로써 감량률이 증가하게 된다.16) 산소 플라즈마처리 시간 60분이 지나면 효소에 의한 감량률이 거의 증가하지 않았으며 이는 <그림 4>의 결과와 일치한다. <그림 18> (b)는 모직물을 아르곤 플라즈마 전처리하고 적정처리조건에서 효소처리 했을 때 감량률의 변화인데 아르곤 플라즈마 전처리 시에도 산소 플라즈마처리와 유사한 거동을 보이며 아르곤 플라즈마 전처리의 감량효과가 더 높았다.

<그림 19>의 (a)와 (b)는 각각 산소와 아르곤 플라즈마 전처리 시 텐셀 직물의 효소처리에 의한 감량률이다. 산소 플라즈마 전처리 시 플라즈마 전처리에 의한 효소 감량률의 증가는 없었다. 즉 모직물의 결과와 비교하여 볼 때 효소처리에 미치는 플라즈마 전처리 효과는 에칭효과

와 더불어 가교효과가 나타남이 명백하며 아르곤 플라즈마처리를 한 경우에는 감량률이 증가하였다.

#### IV. 결론

플라즈마처리 시 모직물과 면직물, 면/모 혼방직물의 감량효과가 높았으며 텐셀은 낮은 감량률을 보였다. 방전출력의 증가에 따른 감량속도의 변화는 각 직물에 있어서 차이가 거의 없었고 아르곤 기체의 감량 효과가 산소 보다 컸다. 플라즈마처리 시간이 증가함에 따라 각 직물의 감량률은 증가하며 면직물과 모직물 그리고 혼방직물의 감량률의 증가는 60분 이상 처리 시 상당히 둔화되었다. 텐셀의 감량률은 다른 직물에 비해 낮았고 60분 이상에서도 거의 일정



하게 나타났다. 셀룰로오스계 섬유는 효소처리의 적정 조건은 셀룰라아제 농도 3g/l, pH 5, 60°C 였고 단백질계 섬유의 경우 프로테아제 농도 4g/l, pH 8, 60°C이다. 효소처리시간이 길수록 모든 직물의 감량률은 증가하지만 모직물과 면직물의 경우 텐셀에 비하여 다소 완만했다. 산소 플라즈마-효소처리 시 면직물과 텐셀 직물의 감량률은 초기에 다소 감소하는데 이것은 산소에 의한 가교반응 때문이다.

- 15) T. L. Ward and R. D. Benerito (1982). *Textile Res. J. Apr.*, p.256.
- 16) J. Ryu et al. (1992). *Sen-I Gakkaish.* **40(5)**, p.213.

## 참 고 문 헌

- 1) W. H. Hemmpel (1992). *Int. Textile Bull, Dye, Print, Finish.* **37(3)**, p.5.
- 2) S. V. Chikkodi (1995). *Textile Res. J.* **65(10)**, p.564.
- 3) H. Yasuda, T. Okumo (1992). *Textile Res. J.* **62(8)**, p.474.
- 4) A. S. Hoffman (1987). *Polym. Mat. Sci. Eng.* **56**, p.699.
- 5) F. Poncin-Epaillard, G. Legeay and J. C. Brosse (1992). *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, p.1515.
- 6) M. R. Tyndall (1992). *Textile Chem, Color.* **24(6)**, p.23.
- 7) N. Yasuda (1981). *J. Polym. Sci.:Macromolecular Review* **16**, p.199.
- 8) N.Y. Bhat and G. S. Nadiger (1978). Effect of Nitrogen Plasma on the Morphology and Allied Textile Properties of Tasar Silk Fibers and Fabrics. *Textile Res. J.* **48**, p.685.
- 9) A. A. Byrene and K. C. Brown(1972). Modification of Textiles by Glow Discharge Reactions. *J. Soc. Dyers Colour.* **88**, p.113.
- 10) K. S. Lee and A. E. Pavlath (1974). *J. Polym. Sci.* **12**, p.2087.
- 11) T. Wakida et al. *Sen-I Gakkaishi.* **43**, p.384.
- 12) R. Jangmi et al. (1992). *J. Soc. Dyers Color.* **108**, p.278.
- 13) M. M. Millard, K. S. Lee (1972). *Textile Res. J.* **42**, p.307.
- 14) 脇田美可 (1992). *Sen-I Gakkaishi.* **48**, p.3.