

아민류와 포르말린 혼합액에 의한 실크 생사의 세리신 정착에 관한 연구

박건용

청운대학교 패션디자인섬유공학과

A Study on the Sericin Fixation of Raw Silk Fibers by Fixing with the Mixtures of Various Amines and Formalin

Geon Yong Park

Dept. of Fashion Design & Textile Eng., Chungwoon Univ., Hongsung, Korea

(Received: December 15, 2008/Revised: January 23, 2009/Accepted: February 20, 2009)

Abstract— To investigate the strong and effective sericin fixing agents and conditions, raw silk fibers were treated with the mixtures of urea-formalin, thiourea-formalin and melamine-formalin as sericin fixing agents, respectively. And the treated raw silk fibers were degummed by the degumming liquors of alkaline detergent and sodium carbonate to confirm the hardness of sericin fixation. The weight of raw silk fibers was decreased in the process of sericin fixation treating at 80°C for 60min. The effective sericin fixation was obtained by treating at 60~80°C for 15min with the mixture of melamine and formalin. The mixture of melamine and formalin showed an outstanding ability of sericin fixation because the three amino groups of melamine were able to cross-link the hydroxy amino acids of sericin such as serine with the assistance of formalin.

Keywords: raw silk fiber, sericin, sericin fixation, formalin, urea, thiourea, melamine, degumming, cross-link

1. 서 론

모시 질감의 실크직물을 얻기 위해서는 정련이나 세탁 등에 의해 세리신이 제거되지 않도록 세리신을 불용성화 하여야 한다. 세리신을 정착시키기 위해서는 세리신을 불용화 할 수 있는 가공 처리가 필요한데 세리신 정착에 의해 실크가 착색되거나 촉감이 거칠어지는 등의 문제가 생겨서는 안 되고 실크 생사직물 고유의 질감을 유지하면서 알칼리 세제에 의한 온수 세탁에도 안정한 내구성 있어야 한다. 기존의 세리신 정착제 중 포르말린은 약산성 조건에서 세리신 중의 아미노기와 수산기와 반응하여 메틸렌 가교를 생성하여 세리신을 불용화 시키나 정착 효과가 약한 결점이 있다¹⁾. 글루타알데히드 역시 세리신의 아미노기와 가교반응하여 세리신을 불용화 시키나 황색 또는 황갈색으로 착색되는 결점이 있다^{2,3)}. 합성수지에 의한 세리신 정착 방법으로는 에폭시 수지에 의한 실크의 세리신 정

착 방법이 있고^{4,5)}, 멜라민수지의 산용액으로 세리신을 정착시켜 효과를 얻었다는 연구 보고가 있으며⁶⁾, dimethylethyleneurea를 산성 조건에서 세리신 정착시키는 방법 등이 보고되었다⁷⁾. 그밖에 염화시아놀과 디클로로트리아진계 반응성염료를 이용한 세리신 정착법이 있다⁸⁾.

본 연구에서는 열경화성수지 단량체로 세리신 정착을 실험한 앞의 연구⁹⁾를 보다 구체적으로 살펴보기 위해 요소, 티오요소 및 멜라민 등의 아민류를 포르말린과 혼합하여 세리신 정착제로 사용하였을 때의 세리신 정착 거동과 세리신 정착의 견고성에 대해 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 정련되지 않은 14종의 실크 생사를 사용했고, 세리신정착제로 사용한 포르말린(35%), 요소,

[†]Corresponding author. Tel.: +82-41-630-3351; Fax.: +82-41-633-8747; e-mail: pgy313@chungwoon.ac.kr

티오요소, 멜라민은 1급 시약을 사용했다. 정착액의 첨가제로 사용한 초산은 1급 시약을, 유연제는 양이온 계면활성제 시판품을 사용했다. 정련제로 사용한 알칼리는 공업용 탄산나트륨을 사용했고, 역시 정련제로 사용한 알칼리 세제는 시판 세탁용 알칼리 세제를 사용했다.

2.2 세리신 정착

실크 생사 다발 2개를 한 조로 하여 욕비 1:50이 되도록 물을 준비한다. 세리신정착을 위한 정착제의 일정량을 물에 넣고 잘 교반하면서 40~80℃의 온도 범위 내에서 소정 온도까지 가열한 후 실크를 넣고 15~60분 처리하였으며, 처리가 끝나면 냉수와 40℃의 온수로 5회 반복 수세한 후 80℃에서 60분 열풍 건조하고 대기 중에 10분 방치한 후 중량을 측정했다.

2.3 세리신 정착에 의한 중량변화를 측정

세리신 정착을 위해 80℃에서 60분 세리신 정착 과정에서 열수의 세리신 정착액에 의한 중량변화율(weight change)을 다음 식으로 측정했다.

$$\text{중량변화율(\%)} = \frac{\text{정착후중량} - \text{정착전중량}}{\text{정착전중량}} \times 100$$

2.4 세리신 정련액 조성 및 정련

세리신 정착의 견고성을 확인하기 위해 알칼리 세제 3g/l만으로 조성한 정련액과 알칼리 세제 3g/l와 탄산나트륨 2g/l의 혼합 정련액을 조성하여 사용하였고, 정련 조건은 욕비 1:50의 정련제액으로 40~90℃에서 30분 정련 처리하였으며, 정련 후 60℃ 온수로 먼저 세정하고 냉수와 40℃ 온수로 5회 반복 수세한 다음 80℃에서 60분 열풍 건조하고 대기 중에 10분 방치한 후 중량을 측정했다.

2.5 정련에 의한 중량변화를 측정

세리신 정착한 실크 생사에 대해 세리신 정착의 견고성을 측정하기 위해 여러 조건의 정련 처리를 하였을 때 중량변화율(weight change)을 다음 식에 의해 구하여 비교했다.

$$\text{중량변화율(\%)} = \frac{\text{정련후중량} - \text{정련전중량}}{\text{정련전중량}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

실크의 세리신 정착을 위해 포르말린과 요소의 혼합액, 포르말린과 티오요소의 혼합액 및 포르말린과 멜라민 혼합액을 다음 Table 1과 같이 조성했다. 실크의 세리신 정착뿐만 아니라 실크의 강도를 개선시키기 위해 산성 조건하에서 포르말린 수용액으로 처리하면 실크의 세리신 정착 효과도 얻을 수 있을 뿐만 아니라 알칼리에 대한 내구성과 습윤강도가 현저히 향상되는 것으로 알려져 있으며, 이 같은 개질 효과는 Fig. 1의 반응식과 같이 포르말린이 세리신의 아미노산 중 세린이나 티로신의 수산기와 리신이나 아르기닌 중의 아미노기와 메틸렌 가교를 형성하기 때문인 것으로 알려져 있다¹⁰.

아민과 포르말린의 혼합액은 초산으로 산성 조건을 조성했고, 세리신 정착 생사의 촉감이 거칠어지는 것을 방지하기 유연제를 병용했다. 포르말린 0.1~1%의 농도 범위에서 요소와 티오요소의 농도

Table 1. The sericine fixing liquors of urea-formalin, thiourea-formalin and melamine-formalin for sericine fixation with acetic acid 5g/l and softener 3g/l

Liquor Name	0.1FU	0.3FU	0.5FU	0.7FU	1FU
formalin % (w/v)	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
formalin (mol/l)	0.033	0.100	0.167	0.234	0.334
urea % (w/v)	0.102	0.300	0.498	0.702	0.996
urea (mol/l)	0.017	0.050	0.083	0.116	0.166
Liquor Name	0.1FT	0.3FT	0.5FT	0.7FT	1FT
formalin % (w/v)	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
formalin (mol/l)	0.033	0.100	0.167	0.234	0.334
thiourea % (w/v)	0.127	0.380	0.633	0.886	1.266
thiourea (mol/l)	0.017	0.050	0.083	0.116	0.166
Liquor Name	0.1FM	0.3FM	0.5FM	0.7FM	1FM
formalin % (w/v)	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
formalin (mol/l)	0.033	0.100	0.167	0.234	0.334
melamine % (w/v)	0.139	0.417	0.695	0.973	1.390
melamine (mol/l)	0.011	0.033	0.056	0.078	0.111

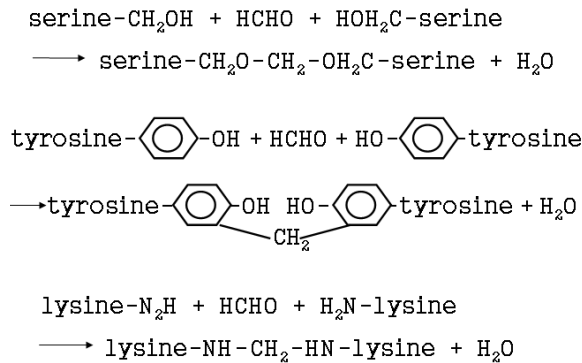


Fig. 1. Cross-linking mechanisms of serine, tyrosine and lysine in silk protein by formalin.

는 포르말린과 1:2의 몰비가 되도록 했고, 멜라민은 포르말린과 1:3의 몰비가 되도록 했다.

Fig. 2에 세 종류의 아민-포르말린 혼합 정착액으로 80°C에서 60분 정착 처리했을 때 정착에 의한 실크 생사의 중량변화율을 비교했고, 정착 처리한 생사의 세리신 정착 견고성을 확인하기 위해 알칼리 세제 3g/l의 정련액으로 60°C에서 30분 정련 처리한 후의 중량변화율을 나타내었다.

요소와 티오요소 정착액으로 정착 처리만 한 경우 적은 정착제 농도에서 비교적 큰 감량이 일어났고, 정착제의 농도가 증가함에 따라 감량 정도가 점차 줄어드는 경향을 보였다. 그러나 멜라민 정착액의 경우는 포르말린 0.3%이하에서만 감량이 일어난 반면 0.5%부터는 오히려 증량이 되었다. 또한 정착 처리한 생사에 대한 알칼리 세제 정련에 의해서는 정착에 의한 감량보다는 적은 감량을 보였으며, 특히 멜라민 정착의 경우는 포르말린 0.1%부터 감량이 매우 적었다. 세리신 정착 과정에서의 감량은 80°C에서 60분의 처리 조건에서 세리신 정착 반응보다는 세리신의 정련에 의한 감량이 우선적으로 일어났기 때문으로 판단된다. 즉, 요소와 티오요소의 경우 80°C에서 60분 세리신 정착 시 정착 반응보다 정련 반응이 더 빠르게 진행되었고, 정착제 농도가 증가하면 세리신 정착 정도가 커져 감량은 점차 적어졌다. 반면 멜라민 정착의 경우는 저농도의 정착에서도 신속한 정착 반응에 의해 감량은 그다지 크지 않으며, 포르말린 0.5% 이상에서는 견고한 세리신 정착과 더불어 세리신 내부에서 멜라민 수지가 형성되어 세리신 정착과 동시에 증량 효과를 보인 것으로 판단된다.

Fig. 3에는 멜라민과 포르말린 정착액으로 80°C에서 60분 정착 한 후 알칼리 세제 3g/l로 60°C 및 80°C에서 30분 정련한 경우와 이보다 더욱 강한

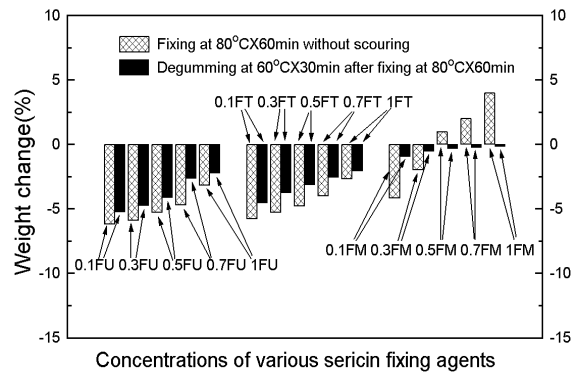


Fig. 2. Weight changes of raw silk fibers fixed at 80°C for 60min by various concentrations of urea-formalin (FU), thiourea-formalin (FT) and melamine-formalin (FM) with or without degumming at 60°C x 30min by detergent 3g/l.

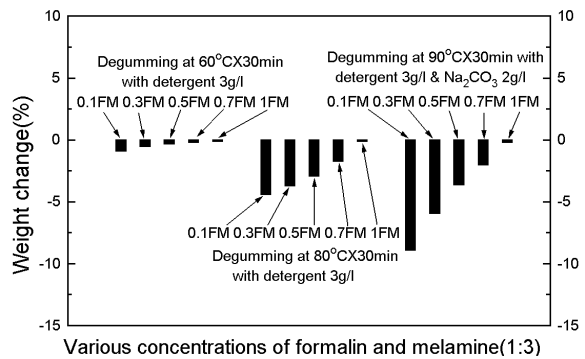


Fig. 3. Weight changes of raw silk fibers degummed in different conditions after fixing at 80°C x 60min by the various concentrations of melamine-formalin (FM).

정련 조건인 알칼리 세제 3g/l와 탄산나트륨 2g/l의 혼합 정련액으로 90°C에서 30분 정련했을 때 정련에 의한 중량변화율을 나타내었다.

60°C 정련에서 견고한 세리신 정착을 보인 멜라민-포르말린 정착 생사가 80°C 정련과 90°C의 알칼리 함유 정련액에 의한 정련에서는 포르말린 1% 정착에서만 매우 견고한 정착을 보인 반면 포르말린 0.1과 0.3% 정착에서는 다소 감량이 컸다. 그러나 포르말린 0.5% 농도로 정착된 생사는 80°C와 90°C 정련에서 감량이 3~4%이나 실제 외관상으로는 생사 상태와 거의 같은 견고한 세리신 정착 결과를 보였다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 80°C에서 60분 세리신 정착하는 경우에는 세리신 정착보다 정련이 우선적으로 일어나 중량이 다소 크게 감소했으나 80°C에서 30분 이내의 세리신을 정착에서는 감량이 3% 이내인 것을 확인하였고, 60°C와 40°C에서 15분 세리신 정착한 경우에는 감량이 전혀 일어나지 않

았다. 따라서 세리신 정착 반응 조건을 40°C와 60°C 및 80°C에서 각각 15분 처리하였다.

포르말린 단독의 정착액과 요소-포르말린, 티오 요소-포르말린 및 멜라민-포르말린의 혼합 정착액에 있어 포르말린 농도를 앞 실험의 가장 적은 농도인 0.1%로 조성하여 Table 2에 나타냈다.

Fig. 4는 40°C에서 15분 정착한 후 세리신의 견고성을 살펴보기 위해 40°C와 60°C에서 30분 알칼리 세제로 정련하여 중량변화율을 비교했다.

미정착 생사의 40°C 정련에 의한 감량이 10%인데 반해 정착 처리한 생사는 첨가제로 사용한 초산과 유연제의 유무에 관계없이 대략 5% 내외로 40°C 정련에 대해서는 비교적 안정한 정착을 보였다. 60°C 정련의 경우는 미정착 생사의 감량이 약 13%인데 정착 생사는 7% 정도로 미정착의 생사에 비해 정착 효과가 큼을 알 수 있다. 네 정착액 모두 정착 효과는 있으나 포르말린 단독에 의한 정

Table 2. The fixing liquors of urea-formalin, thiourea-formalin and melamine-formalin for sericin fixation containing acetic acid 2g/(a) or acetic acid 2g/l + softener 2g/(ab)

Liquor Name	0.1F	0.1FU	0.1FT	0.1FM
	0.1Fa	0.1FUa	0.1FTa	0.1FMa
	0.1Fab	0.1FUab	0.1FTab	0.1FMab
formalin (mol/l)	0.033	0.033	0.033	0.033
urea (mol/l)	-	0.017	-	-
thiourea (mol/l)	-	-	0.017	-
melamine (mol/l)	-	-	-	0.011

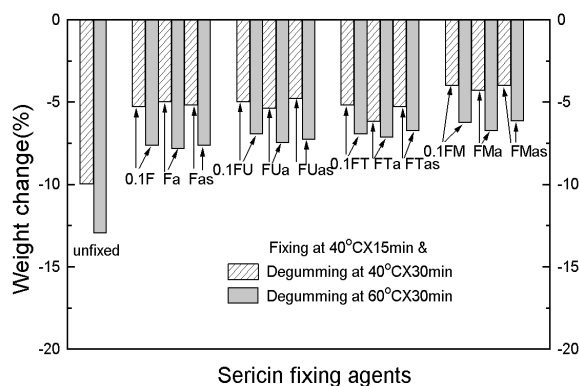


Fig. 4. Weight changes of raw silk fibers degummed at 40°C or 60°C for 30min after fixing at 40°C x 15min by formalin(F), urea-formalin(FU), thiourea-formalin (FT) and melamine-formalin(FM) with acetic acid(a) and softener(s).

착이 상대적으로 다소 정착 효과가 떨어지고 멜라민-포르말린에 의한 정착이 가장 안정적이었다. 전반적으로 40°C 정련에 비해 60°C 정련에 의한 감량이 큰 것으로 보아 정련에 의한 세리신의 용출에 온도가 크게 기여함도 알 수 있다.

Fig. 5는 60°C에서 15분 정착한 생사의 세리신 정착 견고성을 40°C에서 15분 정착 한 경우와 비교하기 위해 60°C에서 30분 알칼리 세제로 정련한 후의 중량변화율을 나타냈다. 전반적으로 40°C 정착에 비해 60°C 정착에 의해서 세리신 정착의 견고성이 향상되었는데 포르말린 단독에 의한 정착보다는 요소-포르말린과 티오요소-포르말린에 의한 60°C 정착이 40°C 정착보다 견고성이 향상되었고, 멜라민-포르말린에 의한 60°C 정착이 40°C 정착의 약 2배의 견고성을 보였다.

세리신의 약 37%를 차지하고 있는 세린에 대한 요소와 포르말린의 혼합액에 의한 세리신 정착 메카니즘을 Fig. 6과 같이 추정해 보았다.

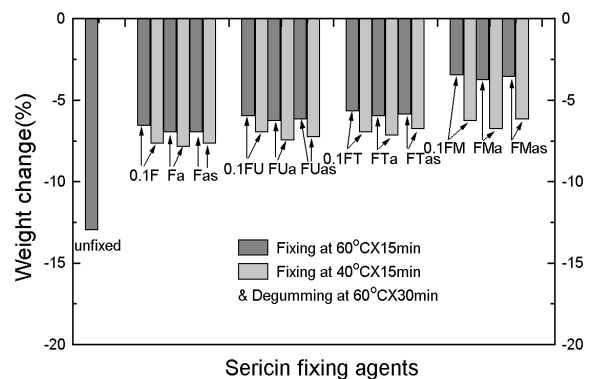


Fig. 5. Weight changes of raw silk fibers degummed at 60°C x 30min after fixing at 40°C or 60°C for 15min by formalin(F), urea-formalin(FU), thiourea-formalin(FT) and melamine-formalin(FM) with acetic acid(a) and softener(s).

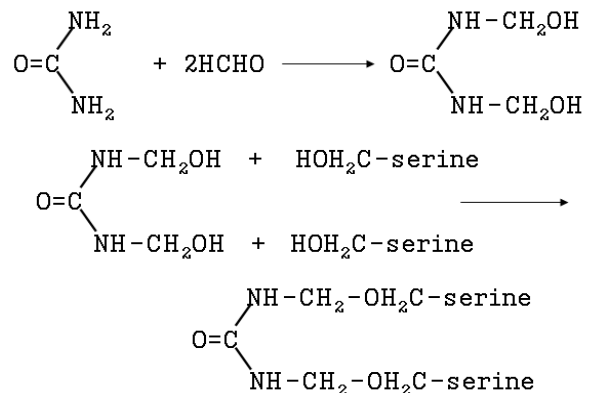


Fig. 6. Cross-linking mechanism of serine for sericin fixation by the mixture of urea and formalin.

Fig. 7은 80°C에서 15분 정착한 생사의 세리신 정착 견고성을 60°C에서 15분 정착 한 경우와 비교한 것이다. 네 종류의 정착액 모두 60°C에 비해 80°C 정착에서 더욱 우수한 세리신 정착 결과를 보였으며, 특히 멜라민-포르말린 혼합 정착액에 의해서 현저히 세리신 견고성이 향상되었다.

Fig. 8은 80°C에서 15분 정착한 생사를 알칼리 세제로 90°C에서 30분 정련했을 때의 세리신 정착 견고성을 살펴 본 것으로 네 경우 모두 90°C의 고온 정련에 의해 감량이 다소 크게 일어났는데 멜라민의 경우는 감량이 5% 정도이기는 하나 생사의 질감을 그대로 유지하였다.

이상에서 멜라민과 포르말린의 혼합액에 의한 세리신 정착이 매우 견고함을 알 수 있는데 이는 Fig. 9와 같이 3개의 아미노기를 갖는 멜라민이 포르말린에 의해 세리신의 주성분인 세린 등과 세 곳

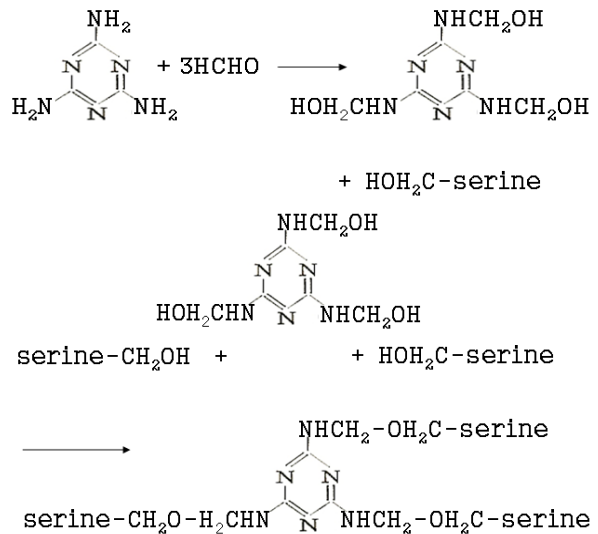


Fig. 9. Cross-linking mechanism of serine for sericin fixation by the mixture of melamine and formalin.

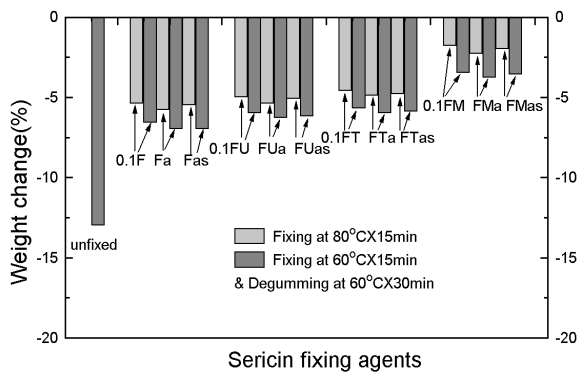


Fig. 7. Weight changes of raw silk fibers degummed at 60°C×30min after fixing at 60°C or 80°C for 15min by formalin(F), urea-formalin(FU), thiourea-formalin (FT) and melamine-formalin(FM) with acetic acid(a) and softener(s).

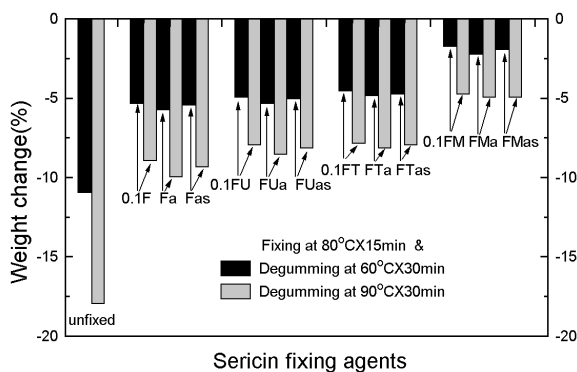


Fig. 8. Weight changes of raw silk fibers degummed at 60°C or 90°C for 30min after fixing at 80°C×15min by formalin(F), urea-formalin(FU), thiourea-formalin (FT) and melamine-formalin(FM) with acetic acid(a) and softener(s).

에서 가교결합을 형성하여 세리신을 효과적으로 정착시키기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결론

견고하고 효과적인 세리신 정착을 위해 요소, 티오요소 및 멜라민과 포르말린의 혼합액으로 세리신을 정착하였고, 정련에 의해 세리신 정착의 견고성을 살펴보았다. 80°C에서 60분 세리신 정착하는 과정에서 정착 반응보다 빠른 속도로 세리신이 정련되어 감량이 일어났다. 포르말린 단독에 비해 요소-포르말린 또는 티오요소-포르말린에 의한 세리신 정착이 더 우수하고, 멜라민과 포르말린으로 60~80°C에서 15분 정착했을 때 매우 견고하고 효과적인 세리신 정착 결과를 얻었다. 멜라민과 포르말린 혼합액에 의한 우수한 세리신 정착은 3개의 아미노기를 갖는 멜라민이 포르말린에 의해 세리신의 주성분인 세린과 효과적으로 가교결합하기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 2008년도 청운대학교 교수 학술연구조성비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 加藤弘, “絹纖維の加工技術とその應用”, 纖維研究社, 東京, pp.241-245, 1988.
2. D. G. Bae, The Study on the Sericin Fixation

- by Formalin and Glutaraldehyde Mixture, *Korean J. Seric. Sci.*, **36**, 152-156(1994).
3. D. G. Bae, The Study on the Sericin Fixation Mechanism, *Korean J. Seric. Sci.*, **37**, 137-141(1995).
 4. Y. B. Moon and J. H. Nahm, Fixation of Sericin of Silk Fabric by Epoxy Resin, *Korean J. Seric. Sci.*, **26**, 16-25(1984).
 5. H. Shiozaki and Y. Tanaka, Salt-catalyzed addition reaction of epoxy compounds with various Silk Fibroins, *Angew. Macromo. Chem.*, **64**, 1-18(1977).
 6. 原利光,メラミン樹脂酸溶液による生絲のセリシン固着處理について, *絲絹研集録*, **13**, 232-238(1963).
 7. 柿木英夫と石坂弘子, Dimethylolethyleneureaによるセリシンの定着, *日蠶雜*, **41**, 99-103(1984).
 8. 大内進と皆川基, 生絲のセリシン固定に関する研究(1), *絲絹研集録*, **13**, 220-227(1963).
 9. G. Y. Park, Study on the Sericin Fixation of Raw Silk Fiber by Treating with the Monomers of Thermosetting Resins, *J. Industrial Technology Research Institute*, **3**(2), 61-66(2008).
 10. 加藤弘, “絹纖維の加工技術とその應用”, 纖維研究社, 東京, pp.209-210, 1988.