

# Graft共重合에 의한 生絲 Sericin 定着

金 信 德

서울대학교 農科大學

## Sericin-Fixation of Raw Silk by Graft Copolymerization

Shin Duk Kim

College of Agriculture, Seoul National University

### Summary

Cerium (IV) ion-initiated graft copolymerizations of acrylonitrile to raw silk were investigated in an effort to carry out sericine-fixation.

The change in ceric ammonium nitrate concentration exhibited a maximum in percentage of grafting at 0.003M. Also observed was that the change in nitric acid content in reaction media gave a maximum in percentage of grafting at 0.1M. Percentage of grafting was increased generally with increase in acrylonitrile concentration, reaction time and reaction temperature.

Raw silk sericin grafted with acrylonitrile was not degummed by boiling off test and optimum graft percentage was considered at 20%.

### I. 序 論

Sericin定着이란 生糸의 主纖維인 fibroin의 外部를 被覆하고 있는 水溶性 蛋白質인 sericin을 化學處理에 의해 不溶性으로 變化시켜 fibroin에 密着凝固시키는 操作이다. 이 sericin定着의 目的은 生糸를 羊毛과 類似한 纖維로 變化시켜 製品의 다양화를 期하자는 것이나 이에 따른 增量效果도 또한 크다고 볼 수 있다.

sericin定着은 一般的으로 sericin의 native形에 化學處理를 하여 親水性 group을 不活性化시켜 溶解度を 감소시키는 것으로 이루어지는데 處理方法에 따라 定着效果가 달라진다. 종래의 sericin定着方法들은 生糸 sericin定着외에 工業적으로 價値가 크게 認定되었던 繭綿, 生糸屑 등에도 광범위하게 應用되어 와서 많은 特許가 있으며 이를 大別하면 formaldehyde 處理에 의한 sericin定着<sup>4,5,6,9,10,11,12</sup>, Cr監類處理에 의한 sericin定着<sup>13,14,15,16,17,20</sup>, epoxy化合物處理에 의한 sericin定着<sup>18,19</sup>, 合成樹脂處理에 의한 sericin定着<sup>7</sup> 등을 들 수 있겠다. 그 中에서도 特히 formaldehyde 類 處理에 의한 定着法과 Cr監類에 의한 定着法등이 가장 많이 使用되어진 經향을 보이고 있다.

그러나 以上の 方法들은 모두 缺點을 지닌 바 즉

formaldehyde에 의한 정착방법은 formalin이 人體에 有害하다는 短點을 지니고 있고 Cr監類에 의한 정착方法은 定着度는 다른 方法에 비해 떨어지지 않으나 絹糸가 着色되고, 合成樹脂處理에 의한 定着方法은 合成樹脂로 絹纖維를 被覆하는 것이므로 絹纖維의 表面의 特性의 低下를 가져와 아직 만족할 만한 方法은 없는 것으로 思料된다.

이에 本研究은 絹과 合成高分子間의 分子間 共有結合의 生成을 通하여 이루어져서 絹纖維에 있어 가장 문제시되는 防繕性도 개선할 수 있을 뿐만 아니라 共重合體들에 의해 많은 架橋結合이 형성되고 또 sericin의 親水性基를 疏水性化하여 不溶化시킬 수 있어 二重效果를 期할 수 있는 graft重合 方法에 의하여 sericin을 定着코자 하였다.

絹纖維에 대한 vinyl단량체의 graft共重合은 絹의 改質을 위한 좋은 方法으로 알려졌으며, graft共重合의 效果는 開始方法과 使用된 單量體의 種類, 反應條件 등에 따라 달라진다. 絹의 graft重合의 開始方法은 放射線照射에 의한 方法, 과황산염에 의한 方法, tributyl boron에 의한 開始方法 및 Ce<sup>IV</sup>와 silk와의 redox系에 의한 方法등을 들 수 있겠는데 本稿에서는 Mino와 Kaizerman이 alcohol, thiol, glycol, aldehyde, amine

류와 같은 산화성 작용기를 가진 중합체에  $Ce^{IV}$  ion을 반응시키면 중합체에 radical이 생성되고 vinyl單量體存在下에서 graft共重合이 일어난다고 보고한데 이어, 산화성 작용기를 가진 중합체에 대한 vinyl 단량체의 graft共重合이 많이 사용되어 왔고 특히 단백질에 대해 가장 효과적인 개시제로 알려진  $Ce^{IV}$ 鹽을 사용하였다. 단량체로 견섬유에 대한 graft공중합에 사용된 것은 acrylamide, acrylonitrile, alkylacrylate, alkylmethacrylate, styrene 등으로 다양하나 좀더 좋은 효과가 기대되어서는 acrylonitrile을 사용하여 질산수용액 중에서 graft共重合을 행하였다.

## II. 材料 및 實驗方法

### 1. 試料

生糸 21中 100회 섬도사를 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

### 2. 시약

개시제 : Ceric ammonium nitrate (以下 CAN) 시판 시약 GR品을 사용하여 매일 0.1M 水溶液을 新鮮하게 만들어 냉각고에 보관시켜 사용하였다.

單量體 : acrylonitrile (以下 AN)을 5% NaOH, 5%  $H_2PO_4$ , 증류수에 차례로 세척한 후 窒素氣流中에서 hydroquinone을 加하여 증류하여 냉각고에 보관한 것을 사용시 다시 재증류하였다.

### 3. 共重合反應

生糸를 oven에서 恒량이 되도록 건조시켜 無水量을 측정한 후 反應器에 넣고 적당한 농도가 되도록 CAN 표준용액과 질산을 加하고 질소 gas를 15分쯤 통과시킨 다음에 목적하는 농도의 AN용액을 加하고 질소 gas를 계속 통하면서 所定시간 反應시켰다. 反應 완료 후 反應內容物을 hydroquinone을 포함하고 있는 과잉량의 메탄올에 쏟아부어 homopolymer를 침전시키고 걸러서 메탄올에 다시 씻어서 soxhlet 추출기에서 DMF(Dimethyl formamide)로 20시간 抽出하고 다시 室溫에서 DMF로 교반시키며 3일간 溶出시킨 후 증류수에서 5시간 교반 세척하여 homopolymer를 除去한 후 oven에서 건조시켜 무게를 측정하며 graft율을 결정하였다.

### 4. 중합율의 산출

重合率は 다음과 같이 산출하였다.

전 중합율(Total conversion)

$$= \frac{\text{graft polymer 무게} + \text{homopolymer 무게}}{\text{첨가시킨 단량체 무게}} \times 100$$

graft율(percentage of grafting)

$$= \frac{\text{graft polymer 무게}}{\text{生糸 무게}} \times 100$$

## 5. 精練處理

위와같이 처리한 生糸를 마르세이유 비누로 精練하여 연감울을 구하였다.

처리견사의 연감울과 무처리견사의 연감울을 비교검토하여 그 차를 정작도로 하였다.

## III. 實驗結果 및 考察

### 1. 開始劑濃度の 영향

Fig. 1에 CAN 농도의 變化에 따른 graft율의 증감을 표시하였다. CAN의 농도가 증가함에 따라 graft율도 증가되지만 어느 정도 이상의 농도에서는 오히려 감소하는 경향을 보인다. 즉 CAN의 농도가 주어진 반응조건下에서는 0.003M일 때 최대 graft율을 보여서 보통의 radical 중합의 경우, 개시제 농도의 증가에 따라 graft율도 증가하는 경향과는 상이한 결과를 나타내고 있다.

$Ce^{IV}$  ion에 의한 개시반응은 산화 환원을 통하여 생긴 radical에 의하여 진행되며 생성된 radical은 vinyl 중합반응을 개시할 수도 있지만 즉시  $Ce^{IV}$  ion에 의하여 재산화되어 非活性化 되기도 한다. 또한 중합반응이 成長段階를 거쳐 停止段階에 이르면 보통의 coupling이나, disproportionation 외에 특이하게도  $Ce^{IV}$  ion에 의한 酸化性 停止反應이 일어나  $Ce^{IV}$  ion은 radical 중합반응의 개시단계와 정지단계에 공통으로 참여하게 되어 graft율이 최대가 되는  $Ce^{IV}$ 鹽의 농도

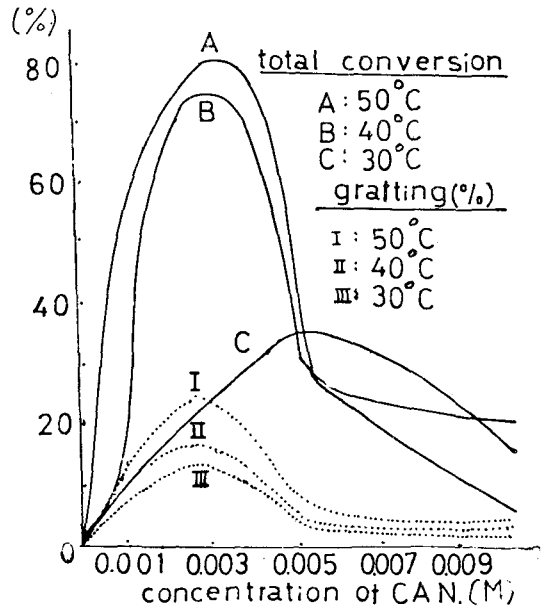


Fig. 1. Effect of CAN concentration on the grafting.

Reaction condition: AN 0.5M,  $HNO_3$  0.1M, 1.5hrs, 1 : 200.

가 존재하게 된다고 밝혀진 바<sup>3,8)</sup> 있으며 또한 趙<sup>1)</sup>는 이러한 관점에서 Ce<sup>IV</sup> ion이 참여하는 중합반응에 대한 반응속도론적인 계산을 하여 Ce<sup>IV</sup> ion 농도가 적으면 중합 속도가 Ce<sup>IV</sup> ion 농도의 1/2승에 비례하여 증가하고, Ce<sup>IV</sup> ion 농도가 크면 有機物의 산화반응이 참여하여 重合速度가 반대로 감소하여 최대의 轉換을 나타내는 최적 Ce<sup>IV</sup> ion 농도가 존재함을 밝힌 바 있는데 본실험의 결과도 이와 일치하게 나타났다.

### 2. 單量體 濃度에 따른 變化

單量體濃度에 따른 graft율의 變化는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 농도의 증가에 따라 graft율이 상승함을 나타내고 있으며 이는 質量作用의 법칙에서 볼때 당연한 결과라 할 수 있다. 또한 radical중합의 경우 반응속도가 단량체 농도의 3/2 승에 비례함이 밝혀졌으며 Fig. 2도 이와 비슷한 경향이라고 할 수 있다.

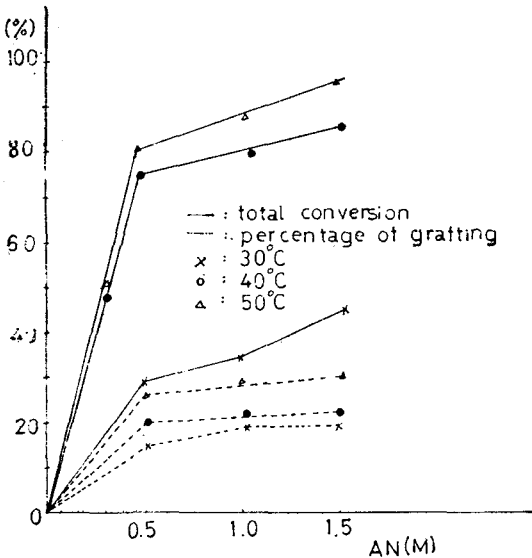


Fig. 2. Effect of acrylonitrile concentration on the grafting.

Reaction condition: CAN 0.003M, HNO<sub>3</sub> 0.1M, 1.5hrs, 1 : 200.

### 3. 窒酸첨가에 따른 graft율의 變化

CAN은 물에 잘 용해되지만 산성용액에서 그 활성이 더욱 큰 것으로 알려져<sup>9)</sup> Ce<sup>IV</sup>염을 使用하는 실험은 대부분 묽은 질산등의 산성용액에서 이루어졌으며 또한 질산이나 초산등의 산을 가하지 않은 수용액 상태에서 Ce<sup>IV</sup>염에 의해 graft중합을 개시하면 graft공중합은 거의 일어나지 않고, 대부분 homopolymer만이 생성됨이 밝혀져 산의 첨가가 필수적이라 할 수 있는 바 graft공중합의 최적조건을 알기 위하여 질산첨가에 따른 graft율의 變化를 검토하여 그 결과를 Fig. 3에

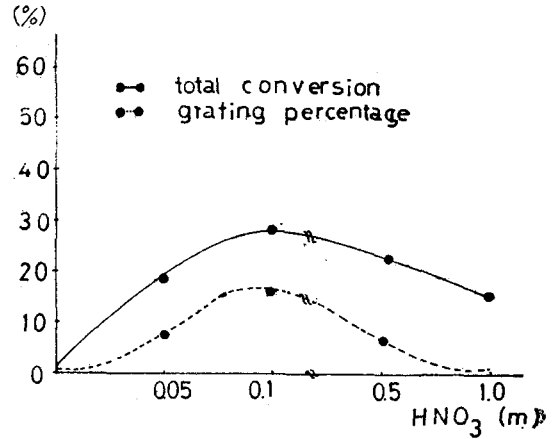


Fig. 3. Percentage of grafting vs. concentration of nitric acid for the ceric ion-initiated graft copolymerization of acrylonitrile to raw silk sericin.

Reaction condition: AN 0.5M, CAN 0.003M, 30°C, 1.5hrs, 1 : 200.

나타내었다. 즉 산의 첨가에 따라 graft율이 상승하였다가 산이 어느 농도 이상이 되면 다시 감소하는 경향을 보여 질산 농도 0.1M 부근에서 최대가 나타났다.

酸의 첨가에 의해 Ce<sup>IV</sup>염이 활성화된다면 질산농도의 증가에 따라 graft율이 계속 증가해야 하는데 질산농도가 어느 정도 이상이 되면 오히려 graft율이 감소하는 경향을 보이는 결과에서 고려할 수 있는 것은 질산과 Ce<sup>IV</sup> ion과의 錯物形成이라고 할 수 있다. 즉 산은 Ce<sup>IV</sup>염에 의해 酸化되기는 어려우나 酸化性基를 가진 다른 有機化合物처럼 ligand로서 Ce<sup>IV</sup> ion과 착물을 形成함이 밝혀진 바 있으므로<sup>10)</sup> 酸의 量이 많게 되면 絹纖維와 Ce<sup>IV</sup> ion과의 redox반응이 늦어져 graft共重合反應이 어렵게 되고 酸의 量이 적당하면 ligand 전환이 적어지고 CAN을 활성화시켜 酸의 量에 따른 graft율의 최대가 인정된다고 볼 수 있다.

### 4. 反應溫度에 따른 變化

반응온도가 높아짐에 따라 graft율이 상승하나 50°C 이상에서는 homopolymer의 生成이 너무 많아 graft효율이 낮다고 볼 수 있다(fig. 4).

### 5. 反應時間에 따른 變化

반응시간에 따른 graft率의 變化는 그림 5와 같다. 全重合率의 경우는 반응시간이 길어짐에 따라 단조롭게 증가하나, graft율은 1시간 前까지는 거의 graft공중합이 일어나지 않다가 1시간 이상이 되면서부터 급격히 증가하기 시작하였다. 이것은 絹絲의 膨潤에 따라 개시제와 단량체가 擴散되는데 걸리는 시간이라는 관점으로 설명할 수 있다.

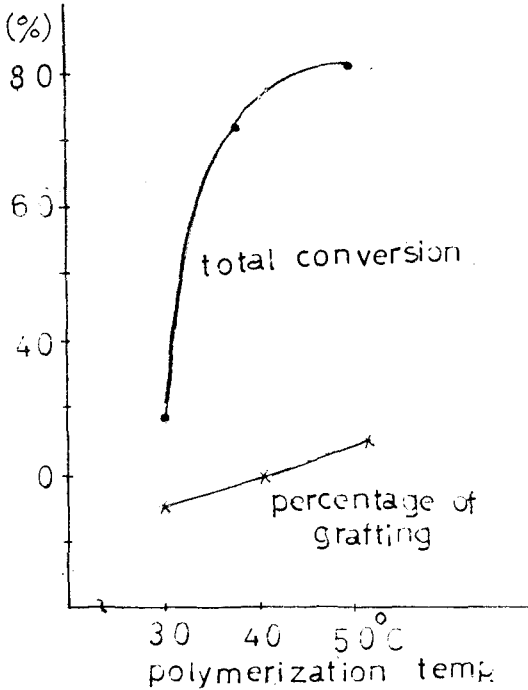


Fig. 4. Effect of polymerization temperature on the grafting.

Reaction condition: AN 0.5M, CAN 0.003M, HNO<sub>3</sub> 0.1M, 1.5hrs, 1 : 200.

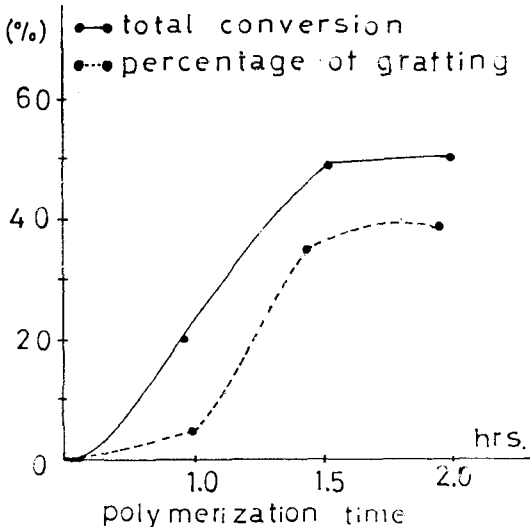


Fig. 5. Effect of polymerization time on the grafting.

Reaction condition: AN 0.5M, CAN 0.003M, HNO<sub>3</sub> 0.1M, 30°C, 1.5hrs, 1 : 200.

#### 6. Graft율의 변화에 따른 練減率

graft율에 따른 연감율의 變化를 보면 graft율의 증가에 따라 연감율의 감소를 가져와 graft율이 20% 이상이면 연감율이 아주 작아 sericin이 완전히 不溶

Table 1. Effect of percentage of grafting on degumming rate.

percentage of grafting (%)	percentage of degumming (%)
0	21.58
2.67	16.80
3.25	16.0
7.19	14.03
8.79	9.94
10.27	9.12
15.65	9.78
19.11	8.00
19.56	7.13
20.42	2.98
25.61	1.74
30.85	1.70

性으로 變化하였음을 보이고 있다.

sericin은 fibroin과 달리 水溶性 蛋白質이므로 극히 잘 膨潤되어서 單量體와 開始劑가 쉽게 침투해 들어갈 수 있으므로 大部分의 開始劑 分子들이 sericin에 radical을 形成시키고 生成된 radical은 주위에 散在해 있는 單량체와 反應을 일으켜 不溶性의 共重合體를 形成하고 이 共重合體들이 많은 架橋結合을 形成하여 sericin이 不溶化된다고 볼 수 있다. 그러나 graft율 뿐만 아니라, graft density, grafted polymer chain의 길이 등에 따라서도 연감율의 큰 차이가 있으리라고 본다.

#### 7. CAN농도에 따른 연감율

개시제인 Ce<sup>IV</sup>의 농도가 낮을 때는 AN중합이 coupling으로 종결된다고 밝혀진 바 있으므로 coupling으로 종결된다면 sericin分子들이 grafted polyacrylonitrile에 의하여 가교결합으로 연결되어 불용화될 수 있으므로 같은 graft율을 나타낸다고 하여도 사용된 개시제 농도에 따라 연감율의 차이가 있을 것으로 예상되어 graft율이 약 20% 정도인 graft絹絲에 대해 Ce<sup>IV</sup>의 농도에 따른 연감율의 變化를 검토하여 Fig. 6에 나타내었다.

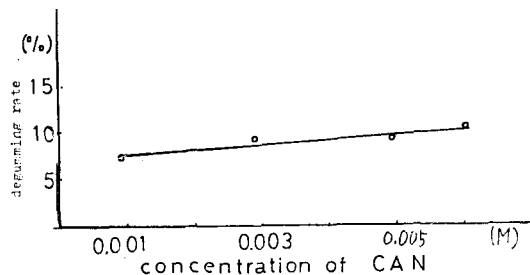


Fig. 6. Effect of concentration of CAN on degumming rate.

예상했던 바와 같이 CAN농도가 낮을수록 연감율이 약간 낮게 나타나서 CAN의 농도가 낮을 때는 AN의 중합이 coupling으로 종결된다는 것이 확인되었다.

#### IV. 摘 要

1. 개시제농도에 따른 graft율의 變化를 보면 CAN 농도가 0.003M 일 때 최대를 나타내었다.
2. 단량체농도가 증가함에 따라 graft율이 상승함을 보였다.
3. HNO<sub>3</sub>농도 0.1M 부근에서 graft율의 최대가 인정되었다.
4. 반응온도가 높아짐에 따라 graft율이 상승하나 50°C 이상이 되면 homopolymer의 生成이 많아 비효율적이다.
5. 중합시간이 1시간 이상이 되면 graft율이 급격히 상승함을 보이고 있다.
6. CAN의 농도가 작을수록 연감율이 작게 나타났다.
7. graft율이 20% 이상이 되면 sericin이 대부분 정착되었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 趙義煥(1976) 단백질에 대한 그래프트 공중합(제 3보), 대한화학회지 Vol. 20(4), 316-320.
- 2) G. Mino (1958) The oxidation of pinacol by ceric sulfate, J. Polym. Sci. Vol. 31, 242-244.
- 3) G. Mino (1959) The oxidation of polyvinyl Alcohol by Ceric ion, J. Polym. Sci. Vol. 34, 523-529.
- 4) 廣瀨二郎(1942) CH<sub>2</sub>O와 繭絲 sericin의 結合樣式에就て(其Ⅱ), 日農化 Vol. 18(10), 965-971.
- 5) 廣瀨二郎(1942) CH<sub>2</sub>O와 繭絲 sericin의 結合樣式에就て(其Ⅲ), 日農化 Vol. 18, 809-817.
- 6) 廣瀨二郎(1942) CH<sub>2</sub>O와 繭絲 Sercin의 結合樣式에就て(其Ⅰ), 日農化 Vol. 18, 136-142.
- 7) 柿木英夫(1972) ジメチロールエチレン 尿素によるセリシンの 定着, 日蠶雜 Vol. 41(2), 99-103.
- 8) K.B. Wiberg, Ed. (1965) "Oxidation in organic chemistry (part A)", Chapter IV, Academic Press, New York, U.S.A.
- 9) 中濱敏雄(1941) セリシンの種類に依る HCHO의 吸着能의 差異, 日農化 Vol. 17, 370.
- 10) 中濱敏雄(1941) フォルムアルデヒ드에依る セリシン定着에關する研究, 日農化 Vol. 17, 192.
- 11) 奥正己(1941) 定着堅牢度の表示法에就て, 日農化 Vol. 17, 336-340.
- 12) 奥正己(1940) フォルマル데히드による定着理論의 考察, 日農化 Vol. 16, 895-897.
- 13) 奥正己(1938) 分離セリミン의 크롬定着, 日農化 Vol. 14, 178-186.
- 14) 奥正己(1941) 크롬定着繭絲의 脫及びセ리신と cr 과의 化合樣式, 日農化 Vol. 17, 814-819.
- 15) 奥正己(1938) Sercin의 Deamination及び Deaminized Sercin의 크롬定着, 日農化 Vol. 14, 309-317.
- 16) 奥正己(1940) K-oxalatochromiateによる定着에就て, 日農化 Vol. 16, 891-894.
- 17) 奥正己(1937) Cr鹽類による定着, 日農化 Vol. 3, 1257-1267.
- 18) 鹽崎(1937) 에폭시化合物による生絲의 세리신定着, 日蠶雜 Vol. 42, 79-83.
- 19) 鹽崎(1972) 絹纖維의 에폭시化合物による改質と染色, 日蠶雜 Vol. 41, 33-43.
- 20) 和田敬三(1960) 크롬鞣製機構의 推定, 日農化 Vol. 36, 349-354.