

《技術資料》

Sericin 定着에 관하여

남 중 회 · 김 신 덕

서울대학교 농과대학

Fixation of Silk Sericin

Joong Hee Nahm · Shin Duk Kim.

College of Agriculture, Seoul National University

Sericin定着은 親水性 蛋白質인 세리신을 化學處理에 의하여 疎水性으로 變化시켜 fibroin에 밀착, 응고시켜 生絲를 羊毛과 유사한 섬유로 變化시켜 제품의 다양화를 期할 目的으로 많이 行하여졌으며 이에 따른 増量 効果도 크게 기대되어진다.

중래의 세리신 정착방법들은 生絲의 세리신 定着의에 工業的으로 그 價値가 크게 認定되었던 繭綿, 生絲 層 등에도 광범위하게 應用되어 많은 特許가 있는데 이들 定着方法을 大別하면

- (1) Aldehyde處理에 의한 세리신 定着^{3,4,5,7,8,9,10}
- (2) Cr鹽類處理에 의한 세리신 定着^{12,13,14,15,16}
- (3) Epoxy化合物의 處理에 의한 세리신 定着^{17,18,20}
- (4) 合成樹脂 處理에 의한 세리신 定着⁶

등을 들 수 있겠으며 그 中에서도 特히 Aldehyde에 의한 정착(주로 formaldehyde使用)과 Cr鹽類에 의한 定着이 가장 많이 行해진 傾向을 보인다.

정착방법에 따라 나누어서 보면 다음과 같다.

1. Aldehyde에 의한 세리신 定着

1.1. formaldehyde에 의한 정착방법

formaldehyde에 의한 세리신 정착방법에는 gas法과 溶液法이 있다.

1.1.1. 定着方法

① formaldehyde gas法; 一定한 pH의 buffer에서 前 處理를 한 후 脫液하여 일정량의 CH₂O와 水分을 含有하고 있는 약 85°C의 밀폐실에서 定着을 行한다.

② 溶液法; CH₂O溶液中 繭絲를 沈漬處理한 후 바로 脫液, 水洗, 乾燥하여 定着繭絲를 얻거나, 또는 沈漬 處理 後 脫液하여 밀폐된 방에서 80°C에서 1시간 baking을 하는 방법이 있는데 이 baking조각 여부에 따라

定着機構에 큰 차이를 보인다.

1.1.2. 定着機構

formaldehyde에 의한 세리신 定着은 pH에 따라서 크게 달라져 최적 pH가 존재하게 되는데 이 최적 pH는 보통 formalin 농도, 定着시간에 따라 조금씩 달라진다. 또한 용액법과 gas법에 따라서도 차이가 있으며 같은 용액법에서도 baking처리를 한 것과 하지 않은 것과는 큰 차이를 나타낸다. 但 정착방법에 관계없이 繭絲에 대한 formaldehyde의 吸着은 Freundlich흡착곡선에 따른다.

formaldehyde에 의한 세리신 定着機構는 여러가지 說이 분분하며 아직 결정적인 해답이 밝혀지지 않고 있다.

輿⁹⁾은 formaldehyde에 의한 生絲 세리신의 定着理論을 一般의인 蛋白質에 대한 formaldehyde의 作用에서 추구한 결과 세리신과 formaldehyde는 주로 脫水縮合反應에 의하여 methylene化合物을 生成하는 反應으로 結合된다고 밝힌 바 있다.

廣瀨¹⁰⁾은 CH₂O와 세리신간의 反應機構를 규명하는데 앞서 CH₂O溶의 pH에 따른 CH₂O의 結合樣式을 밝히려 하였다.

baking처리 有無에 따라 큰 차이를 나타내므로 이를 나누어서 CH₂O溶의 pH에 따른 정착효과를 보면 다음과 같다.

(1) baking처리를 하지 않은 경우

表 1에서 보면 CH₂O에 의한 세리신 定着度는 繭絲의 CH₂O吸着量에 비례하지 않으며 特히 alkali性的 CH₂O溶에서 처리하는 경우에는 다량의 CH₂O를 吸着하나 定着度는 현저히 작고 pH 4~7 부근에서 가장 정착효과가 크게 나타난 사실에서 溶의 pH의 高低에 따라서 繭絲에 대한 CH₂O의 吸着樣式 및 CH₂O의 繭絲에

Table 1. Effects of solution pH on the absorbed amount and fixation degree

No.	Solution pH	Absorbed amount	Degumming rate
1	1.2	0.21	7.07
2	3.0	0.57	5.61
3	5.0	1.62	4.27
4	6.0	1.87	3.42
5	7.4	2.49	3.38
6	10.2	4.27	7.81
7	11.2	4.42	7.09
Control	—	—	18.71

Reaction condition

CH₂O concentration 2g/100cc
 Temperature 25±1°C
 Treatment time 3hrs
 Bath ratio 1 : 20

대한 결합력에도 차이가 있음을 알 수 있다.

(2) baking처리를 하였을 경우

baking처리를 하였을 경우의 formalin용액의 pH에 따른 흡착량 및 定着度를 보면 表 2와 같다.

表 2에서의 같이 baking처리를 행한 경우에는 pH가

Table 2. Effects of solution pH on the adsorbed amount and fixation degree

No.	Solution pH	Adsorbed amount	Degumming rate
1	1.2	0.43	0.502
2	3.0	0.41	11.90
3	5.0	0.81	14.42
4	6.0	1.03	19.76
5	7.4	1.36	20.12
6	10.2	2.21	16.99
7	11.2	2.25	15.72
Control	—	—	25.17

산성으로 됨에 따라 정련율이 적어져서 baking처리를 하지 않은 경우의 pH 4~7부근에서 가장 효과적인 것과는 다른 경향을 나타내므로 baking처리의 有無에 따라 CH₂O의 결합양식이 달라짐을 알 수 있다.

繭絲와 CH₂O의 결합양식을 규명할 目的으로 繭絲의 일부를 deamination시켰을 때 deaminized繭絲의 CH₂O의 흡착량 및 세리신의 정착도는 表 3과 같다.

즉 deamination에 의해 세리신이 다소 많이 정착되었다. pH 1.2~3.0 및 pH 10.2~11.2에 대해서는 정착효과가 크나 부근 pH 5~7.4에서는 별로 크게 나타나지 않았다.

CH₂O의 흡착량은 pH 1.2~3.0을 제외하고는 deam-

Table 3. Adsorbed amount and fixation degree of deaminized silk

No.	Solution pH	Adsorbed amount	Degumming rate
1	1.2	0.53	0.08
2	3.0	0.45	5.62
3	5.0	0.56	10.13
4	6.0	0.64	11.15
5	7.4	0.77	12.33
6	10.2	2.07	7.64
7	11.2	2.04	7.88
Control	—	—	17.28

ination에 의해 감소하며 특히 pH 4~7에 있어서는 그 경향이 크게 나타났으나 pH 1.2~3.0부근에서는 오히려 증가하였다. 이 사실에서 pH 1.2~3.0에서는 CH₂O가 amino기와 作用하지 않고 세리신에 다량 함유되어 있는 Aspartic acid의 COOH기 및 serine등의 oxy산의 OH기에 결합된다고 볼 수 있으며 deamination에 의해 OH기가 生成되므로 deaminized繭絲의 흡착량이 더욱 크게 나타났고 생각할 수 있다.

CH₂O용액의 pH가 3~7에서는 CH₂O가 세리신의 amino기와 주로 결합하기 때문에 deamination에 의해 흡착량이 극감하였다고 볼 수 있고 pH가 10~11로 되면 deaminized繭絲의 CH₂O의 결합량은 原繭絲만은 못하지만 pH 3~7의 deaminized繭絲에 비해 현저하게 컸는데 이것은 deamination에 의해 α-amino group은 deamination되어도, Lysine의 ε-amino group과 arginine의 guanidino group의 imino group이 deamination되지 않아서 이것과 결합하기 때문이라고 사료된다.

실제로 세리신에 arginine과 lysine의 함량이 많다는 사실이 뒷받침해 주고 있다. 表 2의 原繭絲에 있어서도 CH₂O용액의 pH가 10~11로 되면 CH₂O의 흡착이 급증하는 것도 같은 원리이다.

또한 연감율을 보면 pH가 산성측에서 중성으로 감에 따라서 증가하였다가 다시 감소하는 경향을 보이는데 이것은 Wilson氏의 electronic theory로 설명할 수 있다. 즉 CH₂O는 단백질과 중합된 형태로 결합되는데 용액의 pH가 산성에서는 CH₂O가 중합되기 쉽고, 이온의 증가와 온도의 상승에 따라 depolymerize되었다가 alkali가 강하게 되면 CH₂O는 다시 부가 중합을 일으킨다는 점을 고려할 때 繭絲內에서 중합이 일어나면 세척에 의해 잘 떨어지지 않으므로, 자연히 연감율은 pH變化에 따라 산성측에서는 작았다가 중성이 됨에 따라 증가하였다가 alkali측에서는 다시 감소하는 경향을 나타낼 것이므로 表 2와 表 3의 결과와 잘 일치 한다고

볼 수 있다⁴⁾

1.2. Glutaraldehyde에 의한 세리신 定着

Glutaraldehyde [OHC (CH₂)₃ CHO]은 단백질의 좋은 가교제로 알려져 있을 뿐만 아니라 식층에 대한 방지제로도 많이 사용되어지고 있는 바, 세리신 定着 繭絲가 精練 繭絲보다 식층에 대한 피해가 크다는 점에서 glutaraldehyde에 의한 세리신 정착은 바람직하다고 볼 수 있다.

Shiozaki¹⁹⁾는 formaldehyde는 가역적인 반응밖에 일어나지 않는 온화한 조건에서도 glutaraldehyde는 비가역적인 가교반응을 일으켜서 세리신 定着이 용이하게 되며 定着 繭絲를 加水分解하여 아미노산 分析을 행한 결과, lysine 등의 염기성 아미노산에 glutaraldehyde가 反應하여 세리신의 不溶化가 이루어진다고 報告한 바 있다.

glutaraldehyde에 의한 세리신 定着은 定着效果도 좋고, 온화한 조건에서도 정착이 가능할 뿐만 아니라 定着 繭絲가 生絲보다 유연해지는 등의 장점이 많으나 glutaraldehyde와 세리신의 반응의 결과로 繭絲가 착색된다는 단점을 지니고 있다¹⁹⁾.

2. Cr鹽類에 의한 세리신 定着

염기성 Cr鹽類에 의해 세리신을 定着시켰을 때 定着 堅牢度는 좋으나 Cr鹽의 特有한 靑色이 나타난다.

2.1. 定着方法

Cr염류 水溶液에 alkali를 첨가하며 염기도를 증가시킨 후 生絲를 침적시켜 일정 온도(35°C)에서, 일정 시간 浸탕한 후 수세 건조한다.

2.2. 定着原理

Cr鹽類에 의한 세리신의 不溶化는 鞣化學에서 Cr에 의한 가죽의 鞣化原理를 도입한 것으로, Cr鹽 水溶液의 固有한 化學的 性質에 의하는 것이 아니고 Cr이 세리신의 親水性 group에 배위됨에 따라 친수성 group이 疎水性으로 變化하여 煮沸水에 대한 저항성이 커지는 것이다.

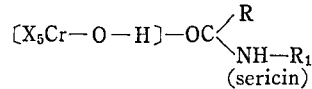
2.3. 세리신과 Cr염류의 結合樣式

Cr化合物은 coordination valency에 의해서 6개의 다른 分子, 원자단, 또는 이온에 배위하여 소위, chromium complex를 形成하며 이 complex는 배위에 기여한 group의 성질에 따라 中性, 또는 음, 양성의 荷電을 띄게 된다.

水溶液 상태에서 水分子와 OH기를 complex內에 갖는 Cr염은 처음 Cr原子에 배위된 OH기가 다른 Cr원자에도 직접 배위되어 소위 association compound를 만들며 이러한 조작을 칭해서 olation 또는 olification이라 하고 이때 생긴 化合物을 olcompound라고 한다.

alkali의 첨가, 온도의 상승, Cr염류 농도의 증가 따위는 olation을 촉진시키는데 이 ol-ation에 의해 complex 分子는 크게 되며 이 分子의 크기와 정착효과와 有無, 大小는 밀접한 관계가 있다. 즉 chromium complex의 크기가 semi-colloid이어야 하며 이것보다 크거나 작으면 정착효과가 없다. 따라서 semi-colloid로 되기 위해서는 Cr염이 olation을 일으키는 조건을 잘 고려해야 한다.

세리신에 대한 Cr염류의 배위상태를 보면 다음과 같다 즉 염기성 착염을 一般的으로 錯合體中에 OH기를 가지고 있어서 이 OH기가 세리신中的 peptide기와 結合하여 다음과 같은 化合物을 形成하고 있다.



이와 같은 결합이 peptide기 뿐만 아니라 세리신의 다른 活性基, -NH₂, -COOH, -OH등에도 생겨 Cr이 완전히 정착된다고 할 수 있다.

2.4. Cr 吸着量과 定着度

Cr 吸着量과 定着度와의 관계를 보면 다음과 같다. 정착도를 연감율로 나타내었다.

表 4에서 Cr吸着량이 1%以上이 되면 練減率은 격감

Table 4. Relation between adsorbed amount of chromium complex and fixation degree

No.	Adsorbed amount	Degumming rate
1	0.00	42.13
2	0.39	17.66
3	0.73	12.72
4	1.02	9.06
5	1.47	5.00
6	1.87	3.06
7	5.75	2.00
8	6.29	1.56
9	6.67	3.44
10	9.79	7.26

Reaction Condition

Cr ₂ O ₃ concentration	0.362g/100cc
Temperature	35°C
Treatment time	8hrs
Bath ratio	1 : 20

Table 5. Adsorbed amount and fixation degree of deaminized silk

No.	Adsorbed amount	Degumming rate
1	1.42	1.52
2	1.78	1.44
3	2.13	1.50
4	2.34	1.32
5	2.49	1.20
deaminized silk	—	13.66
Control	—	43.06

하여 소위 定着效果가 현저하나, 6% 以上の 吸着量이 되면 練減率은 다시 增大하여 정착효과가 작아지는 것으로 보아 Cr鹽類의 吸着量이 어느 정도 이상이 되면 처음 吸着된 Cr염과는 세리신에 대한 결합양식이 달라져 용이하게 용출되는 形態 즉, 繭纖維에 沈着된다고 볼 수 있다.

deamination시킨 繭糸의 Cr吸着量 및 練減率을 表5에 나타내었다. 表5에서 보면 繭糸를 간단히 deamination시키는 것만으로도 練減率이 1/3以下로 감소함을 알 수 있다. 이것은 deamination에 의해 세리신의 친수성기인 amino기의 소실에 의한다고 할 수 있다. 즉 Cr염류에 의한 세리신 정착은 세리신의 친수성기의 불활성화에 의한 것으로 세리신을 deamination시키는 것만으로도 친수성이 감소되어 煮沸水에 대해 용해성이 감소한다.

3. Epoxy化合物에 의한 세리신 定着

epoxy化合物은 여러種의 無機鹽 觸媒에 의해 絹에 잘 反應하고 그 反應率은 使用한 염 anion의 nucleophilic additional reactivity에 依存함이 判明된 바 있고,¹⁷⁾ 또 Shiozaki¹⁸⁾는 epoxide의 絹에 대한 염촉매 反應은 tyrosine, arginine, lysine, histidine잔기에서 주로 일어나며 염에 의한 觸媒反應은 ion 開始機構에 의하며 이때 수분량에 의해서도 영향을 받는다고 報告한 바 있다. 또한 epoxide 處理에 의해 蛋白質纖維의 세탁견로도, 耐光堅牢度, 耐alkali性, 방추성 등이 현저하게 상승함이 밝혀져 흥미를 모우고 있는데 또 이에 의한 세리신 定着이 가능함이 밝혀졌다.

3.1. 定着方法

生糸를 鹽水溶液(주로 K염 使用)에서 前處理를 한 후 epoxy化合物을 포함한 有機溶劑에 넣어 所定溫度에서 所定時間 處理한 후 acetone에서 세척, 水洗, 풍건

하면 세리신 定着 繭糸가 얻어진다.

3.2. 定着原理

Ono는 같은 epoxy化合物을 使用하였을 경우 重量증가율 및 練減율이 염촉매(K염)의 種類에 따라 變化한다고 밝히고 이를 염 anion의 nucleophilic additional reaction에 있어서의 反應性의 차이로 說明하려고 하였다. 즉 anion의 反應性의 척도로서 球核因子 En을 使用하여 重量증가율 및 練減율을 도식하면 직선관계가 성립하여 epoxy化合物에 의한 세리신의 定着은 세리신과 epoxy化合物과의 化學反應에 의한다고 할 수 있다.²⁾

또한 세리신 定着繭糸의 重量증가율 및 練減率을 비교 하여 보면 重量증가율의 차는 작은데 비해 練減율의 變化가 큰 사실에서 세리신의 定着效果가 세리신 分子의 加교도에 의한다고 추측할 수 있다. 물론 anion의 反應性의 차이에 의한 영향도 크지만, 염 anion의 종류에 따라 세리신의 膨潤度에 차이가 있고 이에 따라 加교도가 다를 것으로 사료되는 바 이에 대한 考察이 필요하다고 본다.

4. 樹脂에 의한 세리신 定着

樹脂에 의한 세리신 定着은 별로 행하여지지 않았으며 지금까지 세리신 定着에 使用되어진 수지를 보면 urea수지, melamine수지, dimethylol ethylene urea (DMEU)등이다. 이들 모두는 amino thermosetting resin 즉 有機 amine의 methylol化合物로, 酸性下에서 分子內 존재하는 methylol基가 세리신의 活性水素와 反應하여 formalin과 유사한 加교반응을 일으켜 세리신이 정착된다고 본다. 그 중에서도 요소수지가 가장 많이 使用되어온 경향을 보이나 이는 formalin과 요소를 축합시킨 것으로 組成中의 methylol수가 일정치 않고 즉 조건의 變化에 따라서 methylol에 따라서 methylol urea 또는 dimethylol urea가 생기고 또 시간의 경과에 따라서 축합이 진행되어 조성이 變하기 때문에 재현성이 없는 결점이 있어 이것을 보완한 것이 melamine수지와 ethylene urea수지라 할 수 있다

DMEU는 2個의 methylol기가 다른 化合物의 活性水素와 脫水反應을 일으켜 加교결합을 形成함과 동시에 축합반응에 의한 homopolymer도 많이 生成한다.

Kakinoki⁽⁶⁾는 DMEU가 약 13% 부착되면 세리신이 100% 정착됨을 밝혔으나 이 수지부착에 의해 絹糸가 着色되고 絹纖維內部에서 分子內 脫水反應이 일어나서 伸度가 低下되므로 별로 바람직하지 못하다고 하겠으

며 melamine수지 역시 큰 성과를 보이지 못하고 있다.

結 論

以上 여러방법에 의한 세리신 定着에 대하여 개관하여 본 바 종래의 방법들은 모두 단점을 지녀 결정적으로 만족할만한 방법은 없는 것으로 사료된다.

그러나 epoxy化合物에 의한 정착에서 최적촉매를 선택하는 것에 의해 견섬유를 적당히 膨潤시켜서 좋은 가교효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 세리신 定着에서 가장 문제시되고 있는 유연화시키는 절차도 이 방법에 있어서는 epoxy化合物의 개환반응에 의해 정량적으로 수산기가 생기므로 자연히 해결된다는 장점을 지니고 있는 바 이 방법에 대한 계속적인 추구가 주목되며 또한 絹纖維의 단점 즉 방추성등을 개선함과 동시에 세리신도 정착되는 방법을 모색함이 필요하다고 보며 그 한가지 방법으로 graft중합에 의한 세리신 정착의 시도 등에도 활발한 연구가 기대된다.

참 고 문 헌

- 1) 趙義煥(1976)세리산의 분리, 정제 및 아크릴로니 트릴의 그라프트 공중합, 대한 화학회지 Vol.20, 309-315.
- 2) Edwards (1954) Correlation of Relative Rates and Equilibria with a Double Basicity Scale, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1540-1547.
- 3) 廣瀨二郎(1942) CH_2O 와 繭糸 Sericin의 結合樣式에 就て, 日農化 Vol. 18(10), 965-971.
- 4) 廣瀨二郎 (1942) CH_2O 와 繭糸 Sericin의 結合樣式에 就て(Ⅲ), 日農化 Vol. 18, 809-817.
- 5) 廣瀨二郎 (1942) CH_2O 와 繭糸 Sericin의 結合樣式에 就て(其 I), 日農化 Vol. 18, 136-142.
- 6) 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.
- 7) 中濱敏雄(1941)세리신의種類에依る HCHO의吸着能의差異, 日農化 Vol. 17, 370-375.
- 8) 中濱敏雄(1941) フォルムアル데ヒドに依るセリシン定着に關する研究, 日農化 Vol. 17, 192-198.
- 9) 奥正已(1941) 定着堅牢度の表示法に就て, 日農化 Vol. 17, 336-340.
- 10) 奥正已(1940) フォルマルデヒドによる定着理論の考察, 日農化 Vol. 16, 895-897.
- 11) 奥正已(1942) 定着繭糸の老化現象に就て, 日農化 Vol. 18, 1065-1069.
- 12) 奥正已(1938) 分離セリシンのクロム定着, 日農化 Vol. 14, 178-186.
- 13) 奥正已(1941) クロム定着繭糸の脱及びセリシンと Crとの化合樣式, 日農化 Vol. 17, 814-819.
- 14) 奥正已(1938) Sericin Deamination の及び Deaminized Sericin クロム定着, 日農化 Vol. 14, 309-317.
- 15) 奥正已(1940) K-oxalato chromiate による 定着에 就て, 日農化 Vol. 16, 891-894.
- 16) 奥正已(1937) Cr鹽類による定着, 日農化 Vol.13, 1257-1267.
- 17) 鹽崎(1972) 絹纖維のエポキシ化合物による改質と染色, 日蠶雜 Vol 41, 33-43.
- 18) 鹽崎(1973) エポキシ化合物による 生糸のセリシン定着, 日蠶雜 Vol. 42, 79-83.
- 19) 鹽崎(1975) グルタルアルデヒドによるセリシン定着, 日蠶雜 Vol. 44, 476-480.
- 20) 和田敬三(1960) クロム鞣製機構の推定, 日農化 Vol. 36, 349-354.