

# 明礬處理에 의한 絹織物改善研究

—Sericin 定着을 中心으로 하여—

崔 炳 熙 · 南 重 熙

서울대학교 農科大學

## Studies on Sericin Fixation by Use of Alum Meal

Byong Hee Choe · Jung Hee Nahm

College of Agr., Seoul National Univ.

### Summary

This has been carried out how the sericin insoluble fixation of raw silk should be with potassium alum. This is learned from the leather tanning technique which the process works with collagen, a kind of proteins.

Former reports had shown such works, however, they did not consider the moisture absorbability after their process reports by using chromium alum, formalin or vinyl acetate grafting. This report, however, paid attention to protect such absorbability as well as sericin fixation, so far it may be useful for practical use of silk.

In order to clear how the sericin is fixed with such chemicals, fundamental mechanism of weding process and chemical reaction against proteins were also discussed.

The obtained results of the report are as followings.

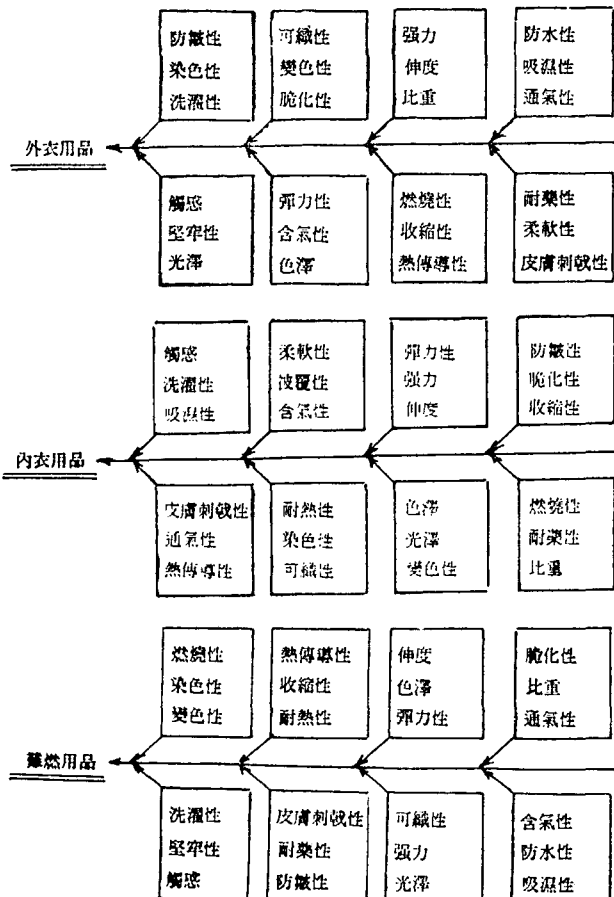
1. Alum should not be treated for raw silk with high temperature bath like other reports because such treat induces raw silk to be stiffy after the treat.
2. It is recommended that raw silk should be treated with alum solution at room temperature for more than three hours. Even in this case, the use of only alum with raw silk could to fix sericin some how, but it increased the water proofness of the silk.
3. 1% of alum solution was found to be able to fix the sericin of raw silk.
4. In case we consider only sericin fixation, a combination treat of 1% alum for three hours and 0.5% NaOH for ten minutes method showed the best result.
5. In case we consider sericin insoluble fixation and moisture absorbility, the reversive combination of the above process was found to be the best results.
6. Sericin fixing evidence was shown with drying feature curves of wed each treated silk where we could to analyze how the chemical nature is changed after each treat.
7. Deguming ratio may be obtained up to 4.3% after the alum combination treat with regular raw silk. Such ratio was considered to be good enough for the purpose when the textile is washed with warm soap water.
8. Moisture absorbability of the combination treat of alum and NaOH was found to be good enough as well as non treated silk.

9. The tenacity and elongation of the treated silk did not change even after three month.
10. Above all, this method is considered to be better process than other coloured fixing (tannin method, Cr-alum method) or smell fixing (formalin method, vinyl acetate method).

### 緒 言

筆者(1978)가 昨年에 研究한바 있는 尿素樹脂 graft 加工으로 만든 絹織物로 no tie shirt를 製造 着用하여 보았던바 意外의 問題點을 發見하게 되었다. 即 graft 加工으로 防皺도가 改善된 것은 事實이었으나 絹織維內的 親水性基 減少로 吸濕性이 不足하여 무더운 氣分을 느끼에 하였기 때문이었다.

따라서 絹織物을 加工하는데는 그 用途에 따라 加工方法도 달라져야 되겠다는 事實을 認知하게 되었다. 보통 織物加工에 있어서 外衣用品, 內衣用品 및 難燃用品의 세가지로 크게 分類할 수 있을 것이며 20餘가지의 性質中 特히 考慮하여야 할 性質이 惡化되지 않는 範圍에서 加工目的을 達成하도록 하는 것이 바람직하며 그 順位를 들어보면 다음과 같다. 各性質中 用品名에 近接配置되어 있는 것이 優先順位이기는 하나 어느 한 性質이라도 缺일 수 없는 것이 또한 特徵이다. 한편 外衣用品은 冬季用品과 通하고 內衣用品은 夏季用品과 通한다



한가지 例로 sericin定着에 關하여 奧(1937, 1938) 廣瀨(1942)가 많은 論文을 發表하였고 우리나라에서도 金(1978)이 vinyl acetate grafting으로 sericin定着은 하였으나 이들은 이러한 定着으로 絹織維의 吸濕性 減少事實을 度外視하고 있다는 點이 問題된다.

따라서 本研究은 이러한 點을 考慮하여 sericin 定着을 試圖하되 皮膚刺激性있는 formalin과 有色性인 tannin이나 chromium alum定着을 避하고 無色性인 K-明礬(KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O)을 利用 sericin定着을 試圖하기에 이르렀고 그 結果가 如意하게 나왔으므로 이 報告를 하게 되었다.

이 研究은 '79年度 文教部研究補助金에 의하여 이루어진 事實을 아울러 附記한다.

### 實驗材料와 方法

本實驗을 하기前 여러가지 豫備實驗을 實行하여 그 輪廓을 定한다음 本實驗에 着手하였다.

實驗主體는 材料를 生絹織度絲와 標準精練織度絲로 區分하고 處理方法은 1% K-明礬과 0.5% NaOH溶液을 準備한 다음 K-明礬單獨區, K-明礬處理後 NaOH處理區, NaOH處理後 K-明礬處理 및 未處理區의 4個區로 分類하고 K-明礬處理는 冷溫에서 3時間, NaOH處理는 10分間 處理原則을 세워서 生絹과 精練絹에 對한 處理效果를 여러모로 調査하였다. 特히 各區마다 區數數의 檢位衡에 同一條件으로 完全 浸潤된 試料를 걸어둔채 秤量하기 始作한 다음 室溫乾燥를 持續하면서 各區를 30分마다 同時에 秤量하면서 完全乾燥時까지 持續하여 各秤量重의 原重에 對한 乾燥比率를 算出 圖表化하였다. 이것은 乾燥曲線으로서 纖維分子構造變化與否를 判定하기 爲해서였다.

한편 上記處理와는 別途로

(a) K-alum濃度變化(1%, 2.5%, 5%)에 따른 標準精練, sericin定着率 및 其他事項을 調査하였고

(b) K-alum處理時間變化(1hr, 3hr, 6hr)에 따른 標準精練, sericin定着率 및 其他事項을 調査하였다.

吸濕性鑑定方法으로서는 未處理絹布 및 處理絹布面에 spoid染滴을 滴下하여 같은 時間에 染色分散되는 染面크기로 比較하였다.

### 實驗結果와 考察

絹織維의 sericin定着은 本來 日本이 第2次大戰時

羊毛의 不足으로 因하여 軍服을 製造할 目的으로 繭織 維狀態를 織布面에 維持하기 爲하여 試圖한 것이다. 그러나 우리나라의 境遇 生노방따위의 夏服地 또는 no tie shirt등도 洗濯을 빈번히 하여야 할 立場이고 보면 sericin定着은 새로운 價値觀이 成立되고 特히 東南亞 諸國의 silk用品에는 더욱 그 必要性이 認定되고 있다. 또 夏期洋服地로서 새로운 脚光을 받을 수 있기 때문이다. 日本和服의 需要減少에 對備하여 새로운 用途를 開發하는 것이 우리의 使命일 것이다.

### 1. 織物加工 Mechanism

織物은 加工할때는 그 種類如何를 莫論하고 纖維인 固相이 處理劑인 液相 또는 氣相에 接하여야만 된다. 이래서 纖維가 一段 濕潤現象을 나타내게 된다.

보통 固體의 濕潤現象은 固, 液, 氣相間의 界面自由 energy의 變化가 이것에 對해 支配的인 것은 勿論이며 固液兩相間에 새로운 界面을 주고 또는 이것을 增大하는 것이다.

Bartell(1945)은 Fig.1에 表示된 바와 같이 變化하는 界面 energy의 種類 및 그 相互關係에 따라 濕潤現象을 3種類로 區別하였다. 只今  $\gamma_1$  및  $\gamma_2$ 로 各各 固相 및 液相의 表面 energy  $\gamma_{1,2}$ 로 兩相間의 界面 energy를 表現하는 것이라 하면 가장 簡單한 境遇는 立方體인 固相의 界面을 液相의 表面에 接着시킨 時의 接着濕潤이며 이때 兩相의 表面(空氣)이 各各 같은 面을 잃을 뿐이며 그것과 같이 兩相間에 새로운 界面에 發生한다. <Fig.1. a→b> 일때 濕潤에 臨하여 이루어지는 일(work)은 接着의 일이며 이를  $w_A$ 로 表示할때

$$w_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1,2}$$

液面에 있는 固體를 더욱 液中에 浸漬시킬때(b→c)에는 固相이 그 表面을 잃은만큼 固液界面을 增大하나 液面의 表面積에는 變化가 없다. 따라서 이때 이루어지는 일( $w_T$ )은 아래와 같다.

$$w_T = \gamma_1 - \gamma_{1,2}$$

끝으로 5面만을 이미 濕潤하고 1面만을 남긴 立方體의 固體를 다시 液面下에 浸漬할때(c→d)는 液相이 固相表面에 번지기 때문에 固~氣界面(固體表面)의 상실과 固~液界面의 獲得한 面만큼 새로히 液表面(液~氣界面)이 增大된다. 卽 濕潤에 있어서 이를 사이에 이루어지는 일 卽 擴張의 일( $w_{SP}$ )은 다음과 같이 表現

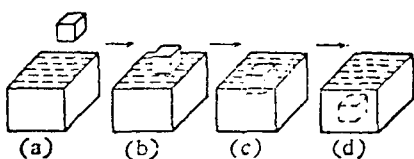


Fig. 1.

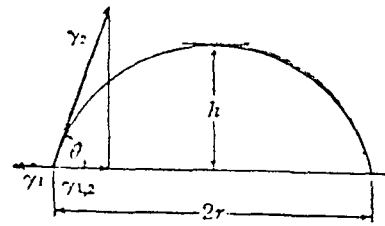


Fig. 2.

된다.

$$w_{SP} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{1,2}$$

以上の 各者일에 共通된 項目  $\gamma - \gamma_{1,2}$ 는 그 固體에 對한 그 液體의 接觸角을  $\theta$ 라 할때

$$\gamma_1 - \gamma_{1,2} = \gamma_2 \cos \theta$$

인 故로 위의 各自는

$$w_T = \gamma_2 \cos \theta \text{ 但 } \theta > 90^\circ \text{에서 正}$$

$$w_A = \gamma_2 (\cos \theta + 1) \quad \text{但 恒常 正}$$

$$w_{SP} = \gamma_2 (\cos \theta - 1) \quad \text{但 負}$$

와 같이 된다(Fig.2 參照).

固相에 對한 液相의 濕潤性은 液相에 濕潤劑(界面活性劑)의 添加로 因하여  $\gamma_{1,2}$  또  $\gamma_2$ 의 變化를 通하여 左右시킬 수 있다.

染料나 各種 藥品의 纖維組織內에 對한 均一한 浸透는 纖維工業에서 重要한 課題이며 많은 境遇 界面化學的 機構를 通하여 促進되고 있다. 近年 많이 應用되고 있는 含濕加工處理는 濕潤問題의 解決策이라 할 수 있다.

固相(纖維)을 液體에 浸漬할 時 濕潤의 일  $w_A$ ,  $w_T$ ,  $w_{SP}$  등은 물(液體)에서의 添加物質에 따라 左右되는 因子로서 勿論  $\gamma_{1,2}$  및  $\gamma_2$ 이다.

液體로서 纖維面의 濕潤을 促進시키고 그 組織內浸透를 容易하게 할 目的으로 液體에 添加하여야 할 物質 즉 浸透劑는 強力한 界面活性에 基礎를 주고  $\gamma_{1,2}$ ,  $\gamma_2$ 의 變化를 誘發하고 纖維面의 濕潤傾向을 左右하기는 하나 그 方向은 固·液兩相의 極性, 濕潤現象의 種類如何에 따라 반드시 같은 것도 아니다.

吸着劑의 吸着強度는 結局 吸着分子(A)의 被吸着分子(B)에 對한 A, B의 接着 즉 adhesion과 吸着劑自身끼리의 分子相互 A, A間의 凝集 즉 cohesion이 가장 強力하게 發生할 時 가장 效果的이다. cohesion 問題는 別個로 하고 A, B間의 吸着에 對하여 考察해 본다.

많은 加工藥劑가 纖維와 某種의 化學反應을 일으키기 前에 一次的으로 吸着이 先行되는 것이며 吸着劑의 界面이 吸着을 일으킬 時의 外的條件에 따라 變化하고 吸着性에 影響을 주는 境遇도 있으나 이것은 吸着 potential을 支配하는 強度의 外部因子일 뿐이고 먼저 吸

着劑와 被吸着面의 本來의 化學種類를 생각하여 兩者間의 直接牽引 potential을 支配하는 因子를 考察하기로 한다.

A와 B가 吸着面의 結合갈구리로서 作動하여야 할 A·B를 形成하는데 獲得되어야 할 結合 energy 즉 A, B의 牽引 potential에는 이것이 第2次結合에 따라 이루어지는 것과 第1次結合에 따라 이루어지는 것으로 나뉘진다. 그러나 纖維加工에서는 第1次結合의 樣式으로 되는 것이 거의 없고 第2次結合에 依存하고 있다.

第2次結合의 mechanism을 살펴보면 一般分子間 potential로서 다음과 같이 表現할 수 있다.

$$U = U_{or} + U_{Ind} + U_{Disp}$$

여기서  $U_{or}$ 는 配向效果,  $U_{Ind}$ 는 誘發效果,  $U_{Disp}$ 는 分散效果인데 그 總合이 分子間 potential이다.

纖維內的 極성에 對하여 吸着劑의 極성이 작을 때는  $U_{or}$ 은 吸着劑面密度( $z_2^2$ )에 따라 增大하지마는 일단 吸着劑線密度  $z_2$ 가 被吸着團密度( $z_1$ )의 平方根값에 達하면 그 以上 吸着劑線密度( $z_2$ )가 增大하여도  $U_{or}$ 은 이것에 따르지 않고 被吸着體密度( $z_1$ )에 의하여 規定된 一定值를 表示하는데 不過하다(Fig. 3)

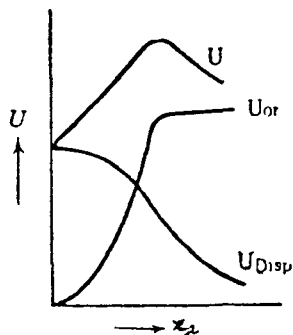


Fig. 3.

즉 配向效果는 서로 接하는 部位中 極성이 작은 側의 極性團의 面密度에 比例한다. 그런데  $U_{Disp}$ 는  $z_2$ 의 增大와 더불어 즉 吸着劑의 極性增加와 더불어 吸着劑分子의 平均分極率이 分子內 potential 發生때문에 低下되는 關係로 一方向으로 低下하게 된다. 結局  $U_{or}$  및  $U_{Disp}$ 의 總合效果  $U$ 는  $z_2$ 와 같이 纖維極성이 吸着劑極성에 서로 對應하여  $z_1 = z_2^2$  地點에서 極大點을 나타내도록 變化한다. 이때  $U_{Ind}$ 는 實質的으로 極少量인 故로 無視되고 있다.

위에서 學論되고 있는 分子의 極성을 考察해 보면 正負電荷의 中心이 分子의 兩端에 對稱的으로 分布되고 있는 것을 前提로 하였지만 分子의 形狀, 原子半徑如何에 따라 特히 正, 또는 負로 活性的으로 舉動하는 것 처럼 極성을 나타내는 때가 있다. 한例로 原子半

徑이 比較的 크고 負電荷를 一點에 集中시키기 어려운 halogen과 이것에 對해 陽電荷를 集中하는 金屬 ion으로 된 halides( $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $SiCl_3$ ) 또는  $CHCl_3$  등은 Fig. 4, b로 表示할 수 있고 正活性(PO型)의 極성을 表現한 데 對하여 正電荷를 集中하기 어렵다. 한편 ester, ether, ketone 등은 負活性(Fig. 4, c, ON型)의 極성을 보인다.

이들과 相對的으로 正負荷의 中心이 對稱的으로 分布되어 兩活性的(Fig. 4, d, PN型)으로 舉動하는 것에 alcohol, amine, amide 등이 있다.

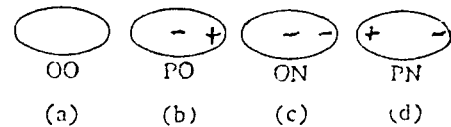


Fig. 4.

(1) 보통 極성이 거의 같은 PN型分子로 된 것끼리는 混合에 臨하여 強한 發熱이 생기고 混合에 따른 内部 energy 低下( $\Delta H$ 에 負)는 크고  $\Delta F (= \Delta H - T\Delta S)$ 는 負 값을 보이며 서로 混溶된다.

(2) 極성이 顯著하게 틀일 境遇는 兩者間에 安定強固한 配位構造를 만들기 어려워서 兩者가 極性溶媒에 溶解하여도 이것을 共同溶媒로서 混溶하지 않는다. 이러한 傾向은 典型의 高分子物에서 두드러진다( $\Delta H$ 의 正值에 비해  $T\Delta S$ 가 작기 때문이다).

(3) PN型分子가 無極性分子 즉 OO型에서도 같은 傾向이다. (2), (3) 어느 境遇에서도 結合때문에 吸熱을 要하고 混合에 의한 entropy 效果  $T\Delta S$ 에 비해  $\Delta H$ 의 正值가 크고  $\Delta F$ 가 正值를 取하기 때문이다.

(4) 그런데 PO型과 ON型과는 靜電的으로 서로 強하게 結合하여 잘 混溶된다( $\Delta H$ 는 負)

(5) 또 보통 PO型과 ON型은 共히 OO型과 PN型의 中間的 構造로 보여서 吸熱을 要하나 OO型이나 PN型과도 잘 混溶된다.  $\Delta H$ 의 絕對值에 비해  $T\Delta S$ 값이 크기 때문이다.

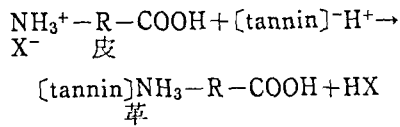
이와같이 浸漬가 完了되면 纖維는 膨潤이 始作되며 液體의 滲透作用이 進行됨에 따라 處理劑가 纖維束에 浸入하게 되고 大概의 境遇 纖維分子와 第2次結合을 하고 間或 grafting과 같이 第1次結合을 하게 된다.

## 2. Sericin定着 Mechanism

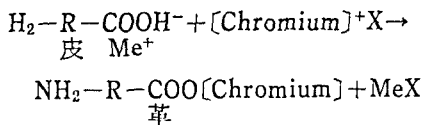
sericin定着은 可溶性 sericin을 不溶性化하는 것을 뜻하며 18世紀以來 E. Fischer가 動物皮革의 鞣皮工程에서 使用하여 오던 tannin 및 Cr-明礬으로 因한 鞣革理論을 導入하는 것이다.

colloid化學的으로 이것을 考察할 때는 各축을 構成하는 物質은 蛋白質이므로 그 等電點(pH4.7)을 境界로

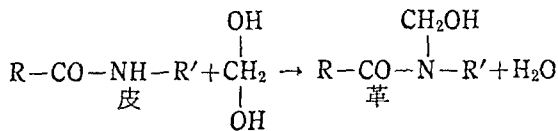
하여 左右에서 陰性이나 酸性을 보이는 兩性體이다. 그래서 植物性 tannin 즉 陰性 colloid物質과는 電氣的으로 中和現象을 이룩하여 蛋白質은 凝固沈澱하는데 이때의 產物은 다음과 같이 化學變化한다.



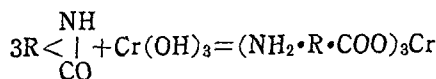
그러나 陽性 colloid인 Cr-明礬溶液과는 이와 反對되는 現象을 이룩하나 그 結果로 鞣革을 生成하게 되므로 이들은 ion說이라 認定할 수 있다.



한편 formalin과는 다음의 脫水 鞣革作用을 한다.



이들의 ion說은 Wilton(1917)의 提唱을 더욱 뒷받침하고 있는데 陽性으로 帶電한 Cr ion( $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ )은 陰性에 荷電한 collagen中에 分散하여 所謂 中和現象을 보임으로서 이때 Cr鹽은  $\text{OH}^-$ , collagen은  $\text{H}^+$ 을 解離하는 것으로 考察되고 있다. 그래서 結局 Cr ion은 3개의 基가 어느것이나 collagen과 結合하여 實際上 100~120°C의 熱液中에서도 極히 安定된 所謂 chromium革을 生成한다고 한다. 이때의 化學的 變化는 다음과 같고 Cr collagenate가 生成된다고 하였다.



이러한 鞣皮 mechanism이 生絲加工에 導入된 것은 第2次大戰時 日本이 羊毛의 不足을 補充하기 爲래 軍服製造에 生絲를 代用하려 하였는데 있었고 따라서 色澤의 變化와 吸濕性的 變化따위는 考慮할 餘地가 없는 緊急狀態에서 이루어진 것이었다. 筆者도 이 當時 大豆蛋白質接着劑를 Cr-明礬處理해서 耐水性接着劑를 만드는데 成功하였다.

그러나 오늘날은 事情이 다르다. 이러한 處理로 生絲가 變色하는 것도 바람직하지 않고 formalin은 이미 皮膚를 刺戟한다해서 使用禁止되어 있고 grafting을 비롯한 合成樹脂處理도 sericin이 定着되는 것은 事實이나 吸濕성이 缺與되는 反作用이 發生하여 부라우스地나 內衣 또는 夏服地로서는 不適合한 것으로 알려졌다. 이러한 經由로 筆者는 sericin 定着에 生絲를 變色하지 않는 K-明礬을 이 目的에 使用하기로 했다.

K-明礬은 Cr-明礬과 비슷하며 그가 溶液狀態에 있

을 때는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 20~30%包含되는 一種의 錯合物로서 sericin의 錯合性과도 相通하고 있으며 그 溶液은 보통 pH3.9~4.2이나, alkali側으로 pH를 變化시킬때는 colloid沈澱을 이룩한다. 이것은 部分的으로  $\text{Al}(\text{OH})_2$ 로 變하기 때문이다.

K-明礬이 纖維工業에서는 alizarine染料의 媒染劑로 使用된 例가 많을 뿐 sericin定着에 使用된 報告는 아직 없다.

Cr-明礬의 sericin定着이  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 主體로 되듯이 K明礬도  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 溶液中에 있으니까 Cr化合物과 同一한 mechanism으로 sericin定着이 이루어지는 것이 考察된다. 特히 alizarine染料의 媒染體役割을 하고 있는데 化學的인 意義를 認定할 수 없다.

### 3. 明礬處理效果

보통 Cr-明礬으로 製革作業을 할때는 3%濃度液에 約 3時間 浸漬함으로써 鞣革化한다. 動物껍질에는 collagen 以外에 雜物과 많은 水分이 있어서 次亜硫酸소다와 食鹽도 같이 使用하여 目的을 達成하고 있다.

生絲는 純纖維蛋白質인 關係로 K-明礬濃度를 1%로 調整하고 여러가지 豫備實驗을 하였다. formalin 定着처럼 浸漬中 加熱을 해 보았는데 處理後 纖維가 硬化하여 常溫 長時間 處理가 適切함을 알게 되었다. 한편 K-明礬만으로 處理할때는 防水성이 助長되어 吸濕성이 缺與되는 事實도 알게 되었다. 그래서 NaOH로 吸濕성을 補強하려 하였으며 NaOH와 K-明礬을 混合使用時는 溶液이 colloid 白濁이 發生하여 纖維內浸透에 支障을 주는 事實을 認知하고 NaOH浴과 K-明礬浴으로 分離 2浴法을 使用하였으며 0.5% NaOH와 1% K-明礬의 處理順序를 交替해 가며 3時間 浸漬시킨 다음 乾燥, 水洗, 精練해서 練減率調查한 結果 第1表와 같았다.

위의 調查結果를 檢討하게 본 바로는

(a) 處理後의 重量은 K-明礬單獨處理區보다 NaOH, K-明礬再浴處理區에서 吸着量이 增大하였고

(b) 水浸中 纖維膨潤度에서는 K-明礬單獨處理區가 가장 낮은데 反하여 其他는 거의 同一하여 NaOH가 吸濕성을 補強하고 있는 事實을 認知하게 되었다.

(c) 水洗後 吸着量의 脫落現狀을 K-明礬單獨區가 甚하였고 NaOH重複區에서 相當히 繼續 纖維中에 殘留하고 있었다.

(d) 各者의 室溫乾燥曲線을 보건대 本 實驗目的의 考察에 重要한 役割을 할 수 있는 特性을 보였고 이는 別途로 考察할 것이다.

(e) 練減率は K-明礬單獨區보다는 NaOH重複區가 低下하였다. 따라서 sericin定着은 NaOH~K-明礬區가 K明礬~NaOH區보다 더욱 効果的이었다.

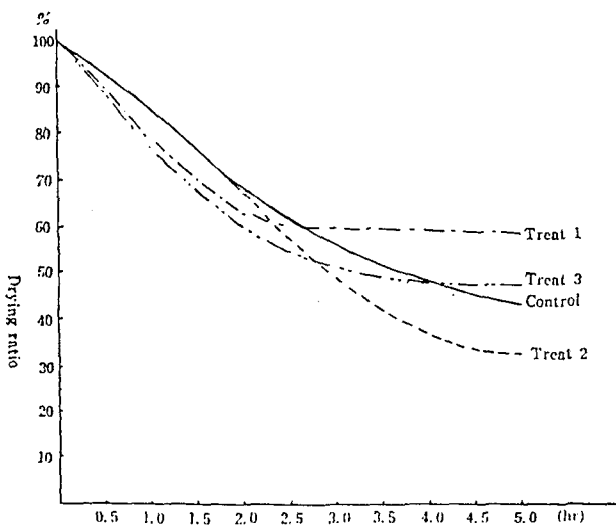
Table 1. K-Alum treat comparison by various method with raw silk

	Control	1% K-Alum	1% Alum + 0.5% NaOH	0.5% NaOH + 1% K-Alum
Sample weight	100	100	100	100
Dried weight after treat	100	106	115	115
Take up wt. by the treat	0	6	15	15
Wet wt. after one hr. soaking	218	145	297	210
Take up wet wt. by the soaking	118	45	197	110
Redried wt. after the soaking	100	106	103	106
Drop out wt. by the soaking	0	0	12	9
Drying feature	See Fig.5	See Fig.5 Treat 1	See Fig.5 Treat 2	See Fig.5 Treat 3
Deguming ratio	22.5%	17.6%	15.3%	12.8%

第1表는練減率만을實測値로 하고其他項目을指數로表示하였는데 이는實測試料부터重量差가多少있어各自間의比較에混雜함을 없이기爲해서였다.

各者의乾燥曲線作成에臨하여서는秤量誤差를最少로 줄이기爲해各區數만큼計器를準備하고可及의同一條件下에서秤量을同時에實施하여乾燥時間經過와 더불어減少되는 무게를計測하여乾燥率算出로曲線化하였다.

보통纖維의濕潤 및乾燥過程에서그의吸濕曲線과放濕曲線이別個曲線을表現하여履歷現象을 보이는것은纖維中の親水性基存在탓이라는意義를本實驗에서應用하려하였다. 즉萬一K-明礬으로纖維와아무런化學作用이없었다면未處理區와處理區의乾燥曲線이一致되어야 할것이고乾燥曲線이 서로 다를 때는處理區가纖維의化學的變化를惹起시켰다고 볼수있기 때문이다.



(Treat-1: K-Alum only, Treat-2: K-Alum, then NaOH, Treat-3: NaOH, then K-Alum)

Fig. 5. Drying feature of K-Alum treated raw silk at 24°C, 62%R.H

Fig. 5의乾燥曲線을보건대여러가지重要한事實을發見할수있었다. 즉

(a) K-明礬單獨區는親水性基減少로浸漬時含水量이 적었기 때문에 빨리自由性水分이乾燥하였고,

(b)乾燥初期에서處理區가未處理區보다 빨리乾燥되는事實은處理로因하여親水性基가減少된 탓으로放濕을 보다容易하게하였고,

(c) NaOH를K-明礬보다 먼저處理할때生絲의膨潤을助長하여K-明礬處理作用을促進해서sericin定着을 더욱効率化하고 있는事實,

들을說明해주고 있다.單只 여기에서考慮하여야 할것은 위의乾燥曲線이 비록 같은過程을 밟아서調查되었다 하더라도各試料의初期含水率差와殘留吸着物 및纖維分子의放濕機能이複合的으로作用하고 있다는 것이다. 한편乾燥中期에서處理區가未處理區曲線과交叉되고 있는 것은處理로因한吸着量存在를說明해 주고 있다.

이러한事實은 위와 똑같은處理를fibroin에도實施하여 본 바 더욱明確하게 알 수 있었다. 즉第2表 및 Fig.6에서 보는 바와 같이處理로因한吸着量은水洗後全部脫落하여서 그들의乾燥曲線도 거의 비슷한傾向을 보이고 있었다. 이事實은K-明礬處理가fibroin보다sericin에處理效果가 크다는 것을說明하고 있으며fibroin의性質을變化시키기는 어렵다는事實로說明해 주고 있었다. 그러나fibroin에도 어느程度의親水性基가存在함으로 비록吸着 및脫落上의data에는區別할 수 없었으나乾燥曲線上으로는 이러한事實을認知할 수 있었으며吸着殘留量과水分率減少量이相殺된 것으로 본다.

여기에서問題되는 것은 왜sericin에서는吸着量의脫落을抑制했는데fibroin은 거의脫落시키게 되었느냐에 있다. 이는 바로膨潤時에서fibroin의非粘性和sericin의粘性에起因하였으며 이러한物理的環境差

Table 2. K-Alum treat comparation by various methods with degummed silk

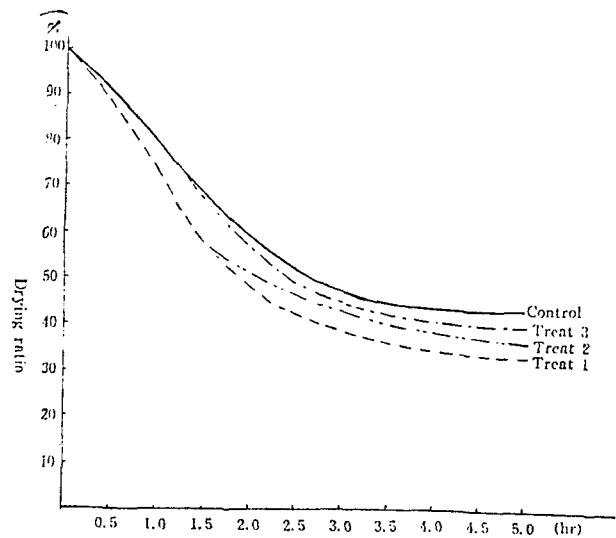
	Control	1% K-Alum	1% K-Alum + 0.5% NaOH	0.5% NaOH + 1% K-Alum
Sample weight	100	100	100	100
Dried weight after treat	100	108	108	106
Take up wt. by the treat	0	8	8	6
Wet wt. after one hr. soaking	282	284	267	292
Take up wet wt. by the soaking	182	184	167	192
Redried wt. after the soaking	100	100	100	100
Drop out wt. by the soaking	0	8	8	6
Drying feature	See Fig.6	See Fig.6 Treat 1	See Fig.6 Treat 2	See Fig.6 Treat 3

異로 處理後의 吸着物이 sericin속에 繼續 殘留하게 된 것이라고 본다. 이 事實은 바로 K-明礬處理로는 增量 效果를 얻을 수 없다는 것을 說明해 주고 있다. 또한 實驗하기 前에는 絹織物의 防皺度改善에도 希望을 갖아 보았으나 위의 實驗結果로 이것에 對한 實驗이 無意味 하다는 것을 알게 되었다.

여기에서 附記하여 둘 것은 formalin이나 vinyl acetate에 의한 sericin定着은 處理時의 刺戟臭로 作業上의 困難을 免할 수 없는데 K-明礬處理는 無臭狀態로 處理가 可能하다.

formalin 定着에서는 加熱하여도 生絲의 硬化現象이 發生하지 않는 反面 K-明礬의 境遇는 生絲의 硬化가 일 어났으므로 加熱은 避하여야만 되었다. 그 代身 鞣革 作業에서와 같이 處理時間을 延長하는 것이 바람직하였다.

0.5% NaOH 溶液中에 10分間 膨潤시킨다음 K-明礬 溶液中에 1時間, 3時間, 6時間 處理한다음 調査한 結果는 第3表와 같으며 그 乾燥曲線은 Fig.7와 같았는데 特히 sericin定着效果는 亦是 3時間以上이어야 된다는 結論에 到達하였다. 보통 formalin 處理에서 보는 바와 같은 短時間으로는 別다른 效果를 期待할 수 없었다. 特히 乾燥曲線을 볼때 1時間程度處理區는 거의



(Treat-1: K-Alum only, Treat-2: K-Alum, then NaOH, Treat-3: NaOH, then K-Alum)

Fig. 6. Drying feature of K-Alum treated fibroin silk at 25°C, 65%R.H

未處理生絲와 비슷하였고 3時間 및 6時間處理區는 乾燥中期에서 Fig.7에서와 같이 交叉現象이 일어나고 있었다.

試料를 0.5% NaOH에 10分間 浸漬한다음 바로 K-明礬溶液濃度를 1%, 2.5%, 5.0%로 變化處理때의 實驗結

Table 3. K-Alum treat comparation by the change of its treat duration

	1hr treat	3hr treat	6hr treat
Sample weight	100	100	100
Dried weight after treat	102	103	104
Take up wt. by the treat	2	3	4
Wet wt. after one hr. soaking	176	193	208
Take up wet wt. by the soaking	76	93	108
Redried wt. after the soaking	102	102	102
Drop out wt. by the soaking	0	1	2
Drying feature	See Fig.7 Treat 1hr	See Fig.7 Treat 3hr	See Fig.7 Treat 6hr
Degumng ratio	22.5%	11.6%	4.3%

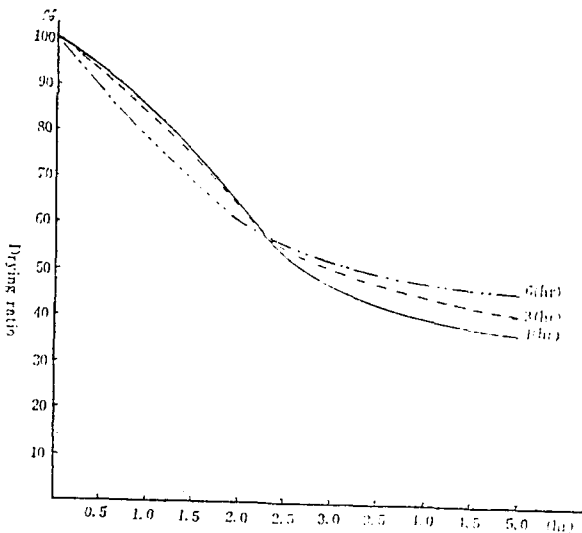


Fig. 7. Drying feature of K-Alum treated raw silk by change of treat duration at 22°C, 65% R.H

果는 第4表 및 Fig.8에서와 같았는데 濃度の 増加에 따라 增加되는 것은 事實이나 1% 時에도 實用上 支障이 없는 sericin 定着效果를 볼 수 있다. 그 理由로서는 實用上 標準精練과 같은 精練을 하는 일이 드물기 때문이다. 特히 2.5%區와 5%區에 別差가 없음은 비록 濃度を 必要以上 높였다고해서 定着效果가 成就되는 것은 아니고 反對로 觸感만 惡化하는 問題가 隨伴되기 때문이다.

Fig.8에 의하면 K-alum濃度 2.5%區와 5%區에서 特히 乾燥初期에 同一한 乾燥特性을 보이고 있는 것이 sericin 定着效果가 類似한 理由를 說明하여주고 있다.

織物纖維가 graft加工이나 合成樹脂加工을 하였을 때 防水性이 增加되는 것이 通例이다. 아무리 sericin 定着이 되었다 하더라도 吸濕性이 缺與되면 마치 合成纖維옷감과 같이 着用時 무더웁게 느끼기 마련이다. 이러한 性質을 檢定하기 爲하여 各 處理區別로 methyl red 指示藥을 한방울씩 生絹地에 떨어뜨리어 織物에 변지는 狀況을 調査하였다. 즉 吸濕도가 좋을수록 잘 변

Table 4. K-Alum Treat comparison by the change of its concentration

	1% K-Alum sol.	2.5% K-Alum sol.	5.0% K-Alum sol.
Sample weight	100	100	100
Dried weight after treat	107	108	110
Take up wt. by the treat	7	8	10
Wet wt. after one hr. soaking	145	150	156
Take up wet wt. by the soaking	45	50	56
Redried wt. after the soaking	105	106	108
Drop out wt. by the soaking	2	2	2
Drying feature	See Fig.8 Treat 1%	See Fig.8 Treat 2.5%	See Fig.8 Treat 5.0%
Deguming ratio	10.6%	4.7%	4.3%

진다는 前提로 이 實驗을 하게 되었다. 물 代身 M.R 指示藥을 使用한 理由는 寫眞撮影에 便利하게 하기 爲해서였다.

이 實驗結果는 Fig.9에서 보는바와 같이 未處理絹區와 K-Alum+NaOH區는 類似한 吸濕度を 表現하고 있는데 反하여 K-Alum單獨區와 NaOH+K-Alum區는 防水性이 表現되어서 잘 변지려하지 않았고 따라서 吸濕性도 그만큼 缺與되는 것이라 볼 수 있었다.

또하나 添加하여 둔 것은 乾燥時의 處理絹織物의 水分率이 非處理絹織物보다 約 1%程度 낮은 狀態를 維持하여 吸濕에 速히 對應도 하고 着用時의 氣分을 좋게 하는 것이다.

한편 本實驗에서 處理絹에 따라 色度에 差異가 나는 것은 各處理絹의 pH差異에 起因한 것이다.

最後로 處理直後의 強力伸度和 處理後 3個月經過時의 強力伸도와는 何等의 差異가 없었으므로 處理로 인한 強力伸度の 惡化는 認定할 수 없었다.

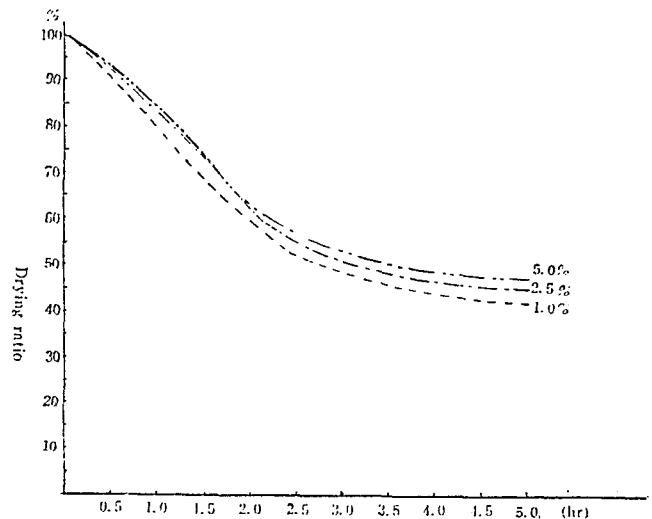
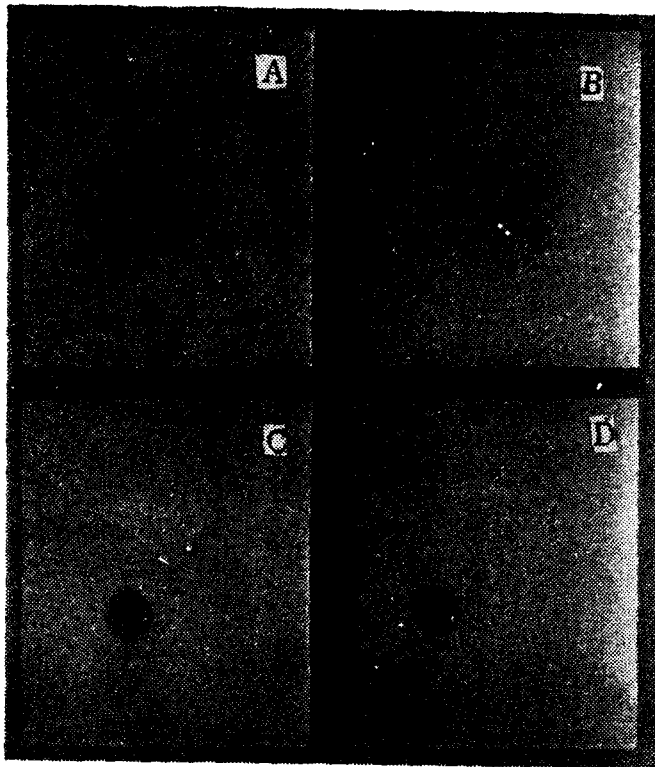


Fig. 8. Drying feature of K-Alum treated raw silk by change of Alum concentration at 22°C, 65% R.H





(A: Control, B: K-Alum, then NaOH, C: NaOH, then K-Alum, D: K-Alum)

Fig. 9. Staining comparison of treated silk

### 摘 要

本研究는 白礬이 sericin 定着하는 作用을 究明하기 爲해서 施行된 것이며 이미 鞣革技術에서 使用하여 오던 實例를 生絲에 適用해 보려는 것이었다.

他人의 報告는 Cr-明礬이나 tannin, formalin 또는 vinyl acetate로 sericin 定着한 事實이 있기는 하나 이들은 纖維의 吸濕性을 度外視한 것이어서 本報는 纖維의 吸濕性을 保存하면서 sericin 定着을 하는 方式을 取하기로 했다.

한편 sericin 定着機構를 詳細히 알기 위해 纖維의 浸潤 mechanism과 定着 mechanism도 考察하여 보았다.

本實驗에서 얻어진 結果는 다음과 같다.

1. 白礬을 sericin 定着에 利用할 때는 他人의 報告에서와 같이 高溫處理는 禁物이며 高溫處理는 纖維를 硬化시켰다.

2. 白礬을 低溫處理하는 代身 3時間 以上 處理함이 바람직하였고 이때 白礬만으로도 sericin 定着과 더불어 防水效果를 보였다.

3. 1% 白礬濃度이면 sericin 定着이 可能하였다.

4. sericin 定着만 考慮할 때는 0.5% NaOH 10分間 處理後 1% 白礬溶液 3時間處理方式이 가장 좋았다.

5. 그러나 sericin 定着과 吸濕性을 考慮할 때는 上記方式의 逆方法이 가장 좋았다.

6. sericin 定着檢定은 濕潤試料의 乾燥曲線圖示로 더욱 鮮明하게 다루었다.

7. 練減率은 白礬-NaOH 處理의 境遇 4.3%였는데 이러한 程度이면 實用 洗濯에 能히 sericin 流失을 막을 것으로 본다.

8. 吸濕性도 白礬-NaOH 處理方式에서 未處理絹과 同一한 吸濕性을 維持했다.

9. 處理直後와 處理 3個月後의 強力伸度에 變化가 없었다.

10. 結論적으로 本處理는 無臭無色處理로서 有色處理(탄닌, Cr-明礬)方法과 臭氣處理(formalin, vinyl acetate 處理)보다 改善된 方式이었다.

### 參 考 文 獻

- 崔炳熙(1978) 尿素樹脂를 主體로 한 絹織物構造改善 研究, 韓蠶學誌 Vol.20(1), 15~23
- 奧正己(1937) Cr鹽類による定着, 日農化 Vol.13, 1257~1267
- 奧正己(1938) 分離セリシンの クロム定着, 日農化 Vol. 14, 178~186
- 奧正己(1938) Sericin Deamination 及び Deaminized Sericin クロム定着, 日農化 Vol.14, 307~917
- 奧正己(1940) フォルムアル데ヒドによる定着理論의 考察, 日農化 Vol.16, 895~897
- 廢瀨二郎(1942) CH<sub>2</sub>Oと繭絲 Sericin의 結合樣式に就て (I), 日農化 Vol.18, 136~142
- 廢瀨二郎(1942) CH<sub>2</sub>Oと繭絲 Sericin의 結合樣式に就て (II), 日農化 Vol.18, 809~817
- 廢瀨二郎(1942) CH<sub>2</sub>Oと繭絲 Sericin의 結合樣式に就て (III), 日農化 Vol.18, 965~971
- 金信德(1978) Graft 共重合에 의한 Sericin定着, 韓蠶學誌 Vol. 20(2), 40~44
- Bartell F.F. (1945) Taucharbeit Theory, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2205
- Wilton J.A. (1917) Chromium Collargenate, J. Am. Leather Chem. Assoc. 12, 108