

Epoxy樹脂에 의한 絹織物の Sericin 定着

文 英 培 · 南 重 熙

서울대학교 농과대학

Fixation of Sericin of Silk Fabric by Epoxy Resin

Young Bae Moon and Joong Hee Nahm

College of Agriculture, Seoul National University

SUMMARY

The sericin fixation of silk fabrics by epoxy resins was studied in the presence of aqueous salt solution in different solvents at the indicated temperature for the desired time. Heavy weight gains were obtained in the reaction with glycerol glycidyl ether (EX-313) and ethylene glycol diglycidyl ether (EX-810) catalyzed by potassium thiocyanate in such solvents as carbon tetrachloride and p-chloroethylene.

The obtained results were summarized as follows;

- 1) The tested resins were found similar in reaction behavior to silk fabric. The effect of fixation and weight gains was higher in EX-810 than EX-313.
- 2) The weight gains were increased with reaction time and temperature, and degumming ratio reached a constant value in 90 min at 70°C.
- 3) The weight gains and the degumming ratio reached an equilibrium at 3~5% of epoxy concentration.
- 4) The weight gains were remarkably influenced and increased by the concentration of salt solution. The degumming ratio reached an equilibrium over 0.5N concentration of salt.
- 5) The weight gains were increased with the dipping time in gently-sloping. The degumming ratio reached an equilibrium over 15 min dipping.
- 6) The effect of sericin fixation of hydrophobic solvents, such as Carbon Tetrachloride, p-Chloroethylene, Cyclohexane, Xylene and Toluene, was found suitable.
- 7) The effect of drying temperature was not remarkable on the weight gains and the degumming ratio.
- 8) There was a slight decrease in the moisture regain of sericin-fixed silk and it may be possible to maintain the moisture regain in the sericin-fixed silk by the epoxy resins.
- 9) The results on testing physical properties of sericin-fixed silk fabric were as follows;

The crease recovery was almost not different from undegummed fabric, but inferior to degummed fabric. The tensile strength was improving in accordance with the effect of sericin fixation, either the elongation did.

I. 緒 論

絹의 增量에 대한 研究는 用途開發의 일환으로 여러

가지 方法이 試圖되고 있다. 즉, methyl 酸 ester와 ethylene과 같은 vinyl 單量體는 絹絲에 bulkiness 및 耐久性을 부여하는 效果가 있지만 그 目的은 增量에 있다.

또한 絹絲의 表面을 被覆하고 있는 水溶性 蛋白質인 sericin은 絹纖維의 1/4에 해당하며, 生絲를 만들때까지 혹은 織物을 만들때까지의 工程에서 그 獨特한 特性이 대부분 利用되지만 最終製品에 있어서는 精練, 漂白이라는 工程을 거쳐 除去, 廢棄된다. 이러한 廢棄處分될 sericin을 化學處理에 의해 不溶化하여 實用的으로 利用하는 研究가 옛부터 꾸준히 行해져 오고 있다.

이러한 sericin定着이라는 概念은 이미 1910年代에 存在하였지만 그 必要性이 強調된 것은 1920年代 후반에 들어서이다. 당시의 sericin定着 絹纖維는 羊毛 및 綿의 代用으로서의 役割이 付與되었다(鹽崎 外, 1976).

이와같은 sericin 定着方法中 가장 많이 使用된 것은 Formaline法과 chrome鹽法이다. 1930年代 후반과 1940年代 초반에 걸쳐서 奧(1937; 1938 A, B; 1940 A, B; 1941 A, B)는 chrome鹽에 의한 sericin定着에 관하여 많은 報告를 하였으며, 中濱(1941 A, B)은 formaldehyde에 의한 sericin定着을 報告하였으며, 廣瀨(1942 A, B)는 formaline과 絹絲의 sericin과의 結合樣式에 대하여 報告하고 있다. 그러나 formaline法과 chrome鹽法은 formaline障害와 chrome에 의한 着色과 公害問題로 使用에 制限을 받게 되었으며, 그후 丸山, 小口(1962) 등은 dialdehyde starch가 sericin의 活性 amino酸 group과 比較的 容易하게 架橋反應하여 sericin을 不溶化시키는 것을 報告하고 있다.

原(1963)은 melamine 樹脂酸 溶液이 生絲의 sericin 定着에 效果가 있음을 報告하였고, 大內·皆川(1963 A, B) 등은 cyanuryl chloride, cyanuric acid 및 chrome alum에 의한 sericin 定着을 報告한바 있으며, 柿木·石坂(1972) 등은 dimethylol-ethylene urea (D.M.E.U.)를 酸性 觸媒下에서 反應시켜 D.M.E.U. 濃度에 따라서 樹脂가 附着되고 樹脂 附着率에 比例하여 sericin이 定着된다고 報告하고 있다. 그리고 鹽崎·尾崎(1975)등과 鹽崎(1976)에 의하면 glutaraldehyde에 의해 簡便하고 經濟的으로 sericin이 定着된다고 하였다.

한편, Epoxy 化合物이 각종 溶媒中에서 phenol, alcohol, thiol, amine 및 carbon酸과 反應하는 것이 알려져있고, polypeptide인 絹蛋白質도 epoxy化合物과 反應함을 알 수 있다(Parker and Isaacs, 1959).

Fraenkel-conrat(1944)는 中性, 酸性, 鹽基性의 水溶液中에서 水溶性 蛋白質에 mono, di-epoxy(主로, propyleneoxide)를 作用시켜 蛋白質의 carboxyl基, amino基, thiol基, phenol性 水酸基의 反應을 檢討하

고, 일반적으로 carboxyl基와의 反應이 우선한다고 報告한 바 있다.

일반적으로 epoxy는 溫和한 條件下에서 反應을 容易하게 行하기 위해서는 適當한 觸媒를 使用할 必要가 있으며(Shiozaki et al, 1970; 鹽崎外, 1970, 1975), 또한 epoxy는 물에 溶解하기 어렵기 때문에 有機溶媒中에서 反應을 시켜야 되며(Shiozaki et al, 1970; 鹽崎外, 1972 A, B), epoxy와 絹과의 反應率은 觸媒와 溶媒에 따라서 상당한 차이가 있는 것으로 알려져 있다.

奧·清水(1955)는 chlorobenzene 또는 benzene中에서 絹絲와 epichlorohydrin과의 反應에서 borontrifluoride와 stannic chloride의 觸媒效果를 檢討하였다.

池村(1968)은 Benzene液中에서 絹과 ethylene oxide와의 反應에서 stannic chloride 및 sodium hydroxide의 觸媒效果를 檢討하였다.

鹽崎·田中(1969 A, B; 1972 A, B; 1975 a, b, d, e; 1977) 등은 여러 가지 epoxy化合物과 絹과의 反應에 있어서, 여러 종류의 鹽類水溶液을 사용한 觸媒效果뿐 아니라, 많은 溶媒中에서의 溶媒效果, 그리고 epoxy의 置換基에 따른 效果 등을 檢討한 바를 보고하고 있다. 그리고 epoxy는 主로 家蠶 fibroin의 tyrosine 殘基와 反應한다고 報告하고(坂本外, 1975; 鹽崎外, 1975 A, B, C, D, E, F, 1976; Shiozaki et al, 1969), 絹纖維의 Epoxy化合物에 의한 改質과 染色의 同時處理 및 物性 등을 檢討하였다.

이러한 epoxy의 鹽觸媒 反應을 sericin定着에 應用하던, 鹽은 sericin의 溶出을 抑制하고, 또 有機溶媒에 處理하기 때문에 sericin의 溶出이 일어나지 않고 容易하게 不溶化한다고 생각되어진다(鹽崎外, 1975g).

또한 sericin은 fibroin보다도 鹽基性 및 酸性 amino酸을 多量으로 含有하고 있기 때문에 Epoxy에 의한 sericin分子의 架橋化가 比較的 容易하게 行해지는 것도 기대된다(鹽崎外, 1976).

小野·松村·荒井·鹽崎·田中(1971) 등은 鹽觸媒反應의 應用으로서 sericin定着을 檢討한 結果, sericin과 epoxy化合物이 容易하게 化學反應하여 sericin을 不溶化하여 bulky한 定着生絲를 얻었다고 報告하고 있다.

岩間·鹽崎·上坪(1976) 등은 sericin의 有效利用에 의한 絹製品의 多樣化를 目的으로, epoxy에 의한 定着生絲의 物性과 染色에 관하여 報告하고 있다.

또한 鹽崎·田中(1976)등은 epoxy의 p-chloroethylene 溶液中的 處理에서 主로 lysine, histidine, tyrosine殘基에 의해 sericin 定着이 일어난다고 報告하고 있다.

* 練減率(%) =

$$\frac{\text{樹脂處理된 布의 무게} - \text{精練後 布의 무게}}{\text{樹脂處理된 布의 무게}} \times 100$$

9) 物性試驗

a) 防皺度는 1.5cm×4cm의 試驗片을 經·緯絲 方向으로 製作하여 Monsanto method에 의한 開角度法으로 測定하여 각각 10회 反復의 平均値로 하였다. 開角度法에 의한 防皺度는 아래와 같다.

$$\text{防皺度}(\%) = \frac{\text{開角度}}{180} \times 100$$

b) 強·伸度는 autograph S-100(日 Shimazu製) 引張強度試驗機로서 1.5cm×15cm로 經·緯絲方向으로 製作한 試驗片을 30cm/min의 速度로 각각 10회 反復測定한 값의 平均値로 하였다.

c) 柔軟度는 15cm×2cm의 試驗片을 經·緯絲 方向으로 製作하여 Cantilever method로 10회 反復測定한 값의 平均値로 하였다.

10) 水分率: 24時間 以上 desicator 속에서 保管後 稱量하고 130°C의 oven에서 2時間 乾燥後의 무게를 구하여 아래와 같이 算出하였다.

* 水分率(%) =

$$\frac{\text{常溫에서의 布의 무게} - \text{乾燥된 布의 무게}}{\text{乾燥된 布의 무게}} \times 100$$

III. 結果 및 考察

1) 反應時間이 樹脂附着率과 練減率에 미치는 影響

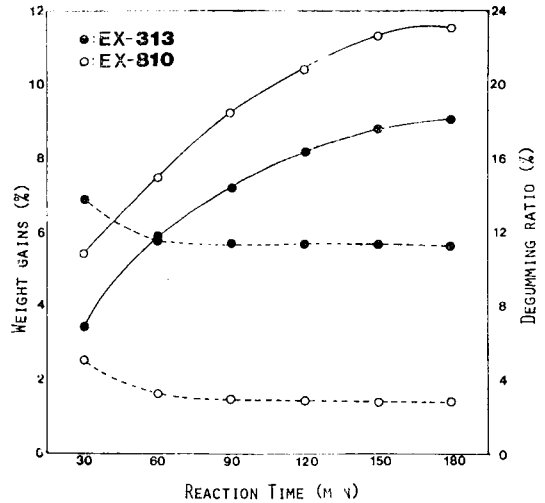
0.5N KSCN 水溶液에 15分間 浸漬한 布를 100% wet pick up하여 10% epoxy의 4鹽化炭素(CCl₄) 水溶液에 70°C에서 30, 60, 90, 120, 150, 180分間 處理한 結果를 Fig. 1에 表示하였다.

溶媒로서 4鹽化炭素를 使用한 이유는 다른 溶媒에 比較하여 比較的 값이 싸고, 溫和한 條件下에서도 反應이 容易하기 때문에 溶媒로서 使用하였다.

反應時間의 經過와 더불어 150分까지는 계속적으로 樹脂附着率이 增加되었지만 그 이후는 鈍化되어 거의 飽和値에 到達하는 것을 알 수 있었다.

Ethylene glycol diglycidyl ether(이하 EX-810이라 稱함)가 樹脂附着率에 있어서 glycerol glycidyl ether(이하 EX-313이라 稱함)보다 높은 것을 알 수 있고 상대적으로 練減率은 적은 것을 알 수 있다. 이는 Epoxide의 立體的 부피 크기의 차이 때문이라고 생각된다(鹽崎外, 1976).

그리고 EX-313과 EX-810의 附加量曲線이 같은 경향을 보이는 것은 glycidyl基의 反應性이 類似하기 때문이라 생각된다(Shiozaki and Tanaka, 1970, 1971).



<Fig. 1> Time-conversion curve for the silk-epoxide reaction. The swatch was padded with 0.5 N aqueous solution of potassium thiocyanate (KSCN) to an approximate 100% wet pick up and then treated with 10% EX-810 and EX-313 in carbon tetrachloride at 70°C for various time. (—); weight gains, (---); degumming ratio.

練減率은 60分間處理로 거의 平衡에 到達하였고 EX-810의 경우 3% 정도에 지나지 않으며, EX-313의 경우는 11~12% 정도의 練減率을 보이고 있다.

EX-810의 反應時間에 따른 附加量 曲線은 鹽崎·田中(1975) 등의 絹 fibroin과의 反應에서나 生絲의 sericin定着時의 反應과 類似한 結果를 보이고 있다.

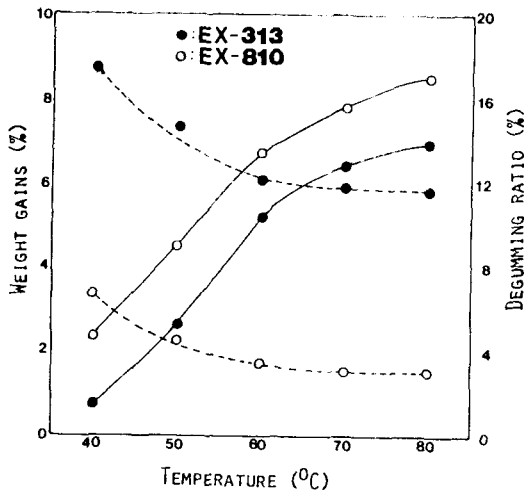
附着率에 對한 時間의 影響은 顯著하지만 練減率에 있어서는 60分 정도가 適切한 時間이라 생각된다.

2) 反應溫度가 樹脂附着率 및 練減率에 미치는 影響

Fig. 2는 0.5N KSCN 水溶液에 浸漬한 絹布를 10% Epoxy의 4鹽化炭素 溶液中에 40, 50, 60, 70, 80°C로 60分間 處理한 結果를 나타낸다.

溫度가 增加할 수록 樹脂附着率은 增加하고, 낮은 溫度에서는 定着效果가 낮아 40°C의 경우 EX-313이 0.8%의 附着率을, EX-810이 2.4%의 附着率을 보이고 있다. 60°C까지는 樹脂附着速度가 빨라 直線的인 增加를 보이거나 그 이후는 緩慢해지는 것을 알 수 있다. 反應時間의 效果(Fig. 1)와 마찬가지로 EX-810의 效果가 높은 것을 알 수 있으며 練減率은 60°C에서 平衡에 到達함을 알 수 있다.

또한, 沸點以上の 溫度에서 處理할 때는 黃變을 일으켰다. 4鹽化炭素의 경우 沸點이 76.0~77.5°C로서

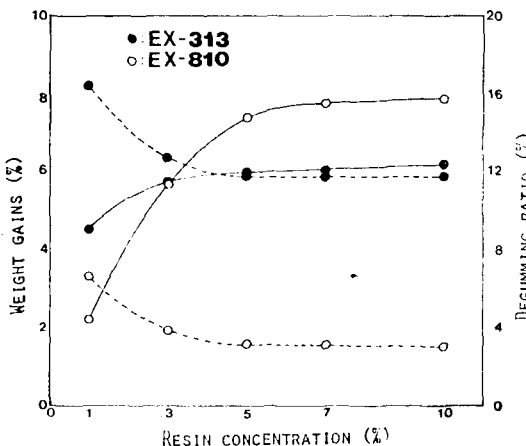


〈Fig. 2〉 Influence of reaction temperature on the weight gains (—) and degumming ratio (---). Silk fabric padded with 0.5N aqueous solution of a potassium thiocyanate was treated with 10% EX-313 and EX-810 solutions in carbon tetrachloride at various temperature for 60min.

사실상 70°C 정도가 限界溫度라 생각된다.

3) Epoxy 樹脂濃도가 附着率 및 練減率에 미치는 影響

0.5N의 KSCN에 浸漬한 絹布를 1, 3, 5, 7, 10%의 Epoxy의 4鹽化炭素 溶液中에 70°C, 60分 處理한 結果



〈Fig. 3〉 Effect of concentrations of Epoxy on the weight gains (—) and the degumming ratio (---) of EX-313 and EX-810. The silk swatch was padded with 0.5N aqueous solution of KSCN to an approximate 100% wet pick-up, and then treated with the epoxy solution of various concentration in CCl₄ for 60min at 70°C.

를 Fig. 3에 表示하였다.

Epoxy의 附着率은 epoxy濃度の 增加와 더불어 增加하는 것을 알 수 있으며 EX-810의 경우 5%에서, EX-313의 경우는 3%에서 平衡에 到達하는 것을 알 수 있다.

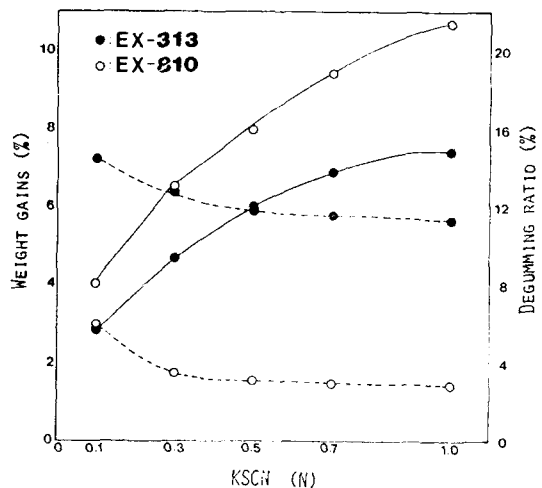
1%의 濃度로 處理한 경우 EX-313이 오히려 EX-810보다 附着率이 높은 것을 알 수 있다. 이것으로 보아 EX-810이 EX-313보다 樹脂濃度の 變化에 더욱 敏感한 것을 알 수 있으며 5%의 樹脂濃度에서 EX-810이나 EX-313이 각각 練減率이 平衡에 到達하였다.

Glycerine系(glycerol triglycidyl ether)와 ethylene glycol系(ethylene glycol diglycidyl ether)를 使用한 鹽崎・田中(1975 e) 등의 報告와 마찬가지로 ethylene glycol系(EX-810)와 glycerine系(EX-313)의 樹脂濃度の 變化에 따른 舉動樣式이 類似한 結果를 얻었다.

여기서 Epoxy樹脂의 濃度は 5%가 最適이라고 생각 된다.

4) 觸媒濃도가 樹脂附着率 및 練減率에 미치는 影響

Fraenkel-Conrat(1944)에 의해 卵白 albumin과 mono, di-epoxy와의 反應에서, 酸性基 및 amino基를 갖는 蛋白質纖維는 水溶液中에서는 cellulose纖維와 달리 無觸媒에도 epoxy와 어느정도 反應한다고 하였다. 사실, epichlorohydrin이 95°C의 水溶液中에서 羊毛의 lysine



〈Fig. 4〉 Influence of concentration of potassium thiocyanate(KSCN) on the weight gains (—) and the degumming ratio (---) of silk fabric with EX-313 and EX-810. The silk swatch was padded with various concentration of KSCN solution to an approximate 100% wet pick up, and then treated with 10% epoxy in CCl₄ for 60min at 70°C.

및 histidine 殘基에 反應하는 것이 Zahn(1954)에 의 해 證明되었지만, 溫和한 條件下에서 容易하게 反應을 進行하기 위해서는 觸媒가 使用될 必要가 있으며 지금 까지 여러가지 觸媒를 使用하여 epoxy-silk反應에 對 하여 많은 研究가 行해져 왔다.

그 중, Shiozaki와 Tanaka(1969) 등은 絹 fibroin과 phenyl glycidyl ether와의 反應에서 여러 觸媒를 檢 討한 結果, potassium thiocyanate(KSCN)와 sodium Thiosulfate($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 등의 鹽 水溶液이 觸媒效果가 顯 著하다고 報告한 바 있다. 이중 安全性과 經濟性을 考 慮하여 實驗室에서 쉽게 구할 수 있는 potassium thiocy- anate를 sericin 定着의 觸媒로서 使用하였다.

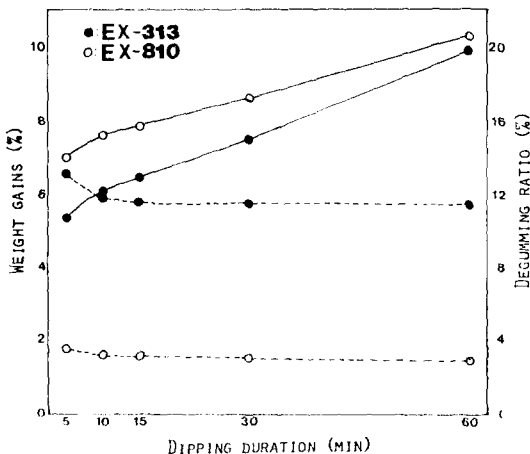
Fig. 4는 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0N의 KSCN 水溶液에 浸漬한 布를 10% epoxy의 4鹽化炭素溶液에 70°C, 60 分間 處理한 結果를 나타낸다.

Epoxy 附着率은 KSCN 濃도에 比例하여 增加하며, 0.1N 處理에도 3~4%의 높은 樹脂附着率을 보이며, 이때의 練減率은 EX-810이 6.0%, EX-313이 14.4% 로 낮은 濃度の 處理임에도 불구하고 높은 增量效果를 보이고 있다.

또한 EX-810이 觸媒濃度の 變化에 對해 EX-313보다 더욱 敏感한 反應을 보이며, EX-313은 0.7N 以上에서 增加率이 鈍化된다. 練減率에 있어서는 EX-810이나 EX-313이 똑같이 0.5N에서 平衡에 到達하는 것을 알 수 있다.

5) 觸媒浸漬時間의 影響

鹽觸媒水溶液이 浸漬中에 纖維內部로 浸透할 수 있 는 충분한 時間을 究明하고자, 0.5N KSCN 水溶液에



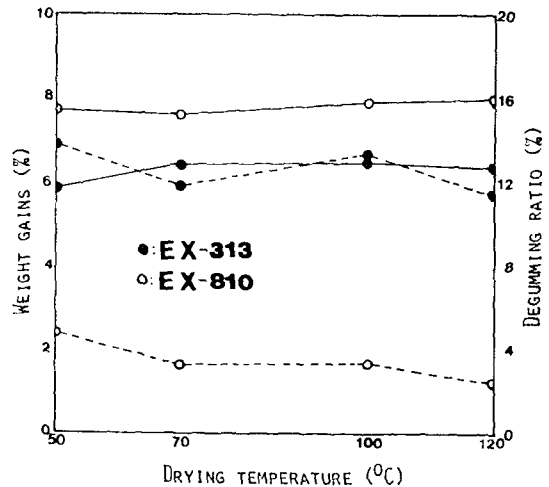
〈Fig. 5〉 Effect of dipping duration in catalyst solution on the weight gains (—) and the degumming ratio (---) of silk fabric with EX-313 and EX-810; at 70°C for 60min. CCl_4 was used as solvents.

5, 10, 15, 30, 60分間 浸漬한 後 100%로 padding하여 10% epoxy의 4鹽化炭素溶液에 70°C, 60分間 處理한 結果를 Fig. 5에 나타내었다.

樹脂附着率은 浸漬時間에 比例하여 緩慢하게 增加하는 것을 알 수 있으며, 5分 정도의 浸漬에도 높은 樹脂附着率을 보이며, 이때의 附着率은 EX-313이 5.4%, EX-810이 7.0%이고 練減率은 EX-313이 13.1%, EX-810이 3.6%를 보이고 있다. 10~15分の 浸漬로 거의 練減率이 平衡에 달해 變化를 보이지 않는 것을 알 수 있다.

6) 乾燥溫度의 影響

Fig. 6은 絹布를 樹脂處理한 後 乾燥溫度를 50, 70, 100, 120°C로 變化시켜 乾燥한 경우, 樹脂附着率과 練減率의 變化를 나타낸 것이다.



〈Fig. 6〉 Effect of drying temperature on sericin fixation on the weight gains (—) and the degumming ratio (---) of silk fabric with EX-313 and EX-810; The silk swatch padded with 10% Epoxy solutions in CCl_4 at 70°C for 60min, and then dried at various temperature and degummed at 95°C for 2hr.

그림에서 보는 바와 같이 乾燥溫度의 影響은 거의 받지 않음을 알 수 있다. 이는 epoxy 樹脂에 의한 sericin定着은 加工方法이 다른 관계로 다른 樹脂加工과는 달리 溶媒中에서 加熱處理하는 동안 완전히 反應을 完了한다고 생각되며 高溫乾燥는 時間短縮의 效果만 있을 뿐이라 생각된다.

7) Sericin定着 絹布의 水分率

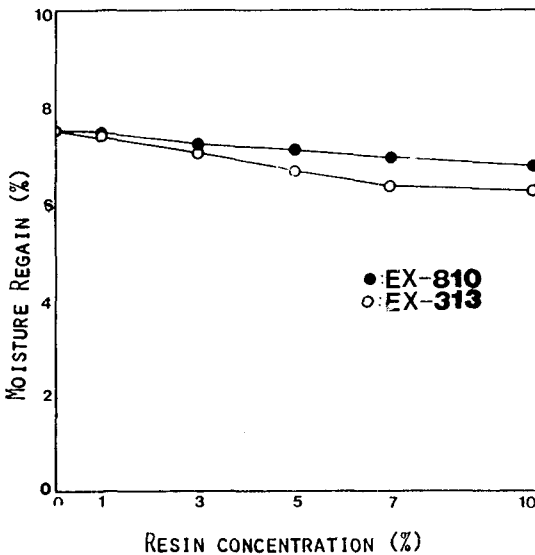
일반적으로 加工된 布는 그 水分率이 低下하는 것으로 알려져 있다. 1, 3, 5, 7, 10%의 epoxy 樹脂濃度로 處理한 경우 樹脂附着率과 練減率의 變化와 그에 따른

〈Table 1〉 The change of moisture regain by sericin-fixation

Resin conc.	EX-313			EX-810		
	Weight Gains (%)	Degumming Ratio (%)	Moisture Regain (%)	Weight Gains (%)	Degumming Ratio (%)	Moisture Regain (%)
None	0	23.6	7.6	0	23.6	7.6
1 %	4.7	16.5	7.4	2.3	6.6	7.5
3	5.7	12.9	7.1	5.7	3.9	7.2
5	6.0	11.8	6.7	7.5	3.2	7.1
7	6.1	11.8	6.4	7.8	3.2	7.0
10	6.3	11.7	6.3	8.8	3.1	6.8

水分率의 變化를 Table 1에 나타내고 水分率의 變化程度는 Fig. 7에 나타내었다.

樹脂濃도가 增加함에 따라, 즉 附着率이 增加함에



〈Fig. 7〉 Variations of moisture regain in the sericin fixation.

따라 水分率은 매우 緩慢하게 低下하는 傾向을 보이고 있다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 水分率의 減少比率이 적은 것은 fibroin과 epoxy 化合物과의 反應에 있어서 Epoxy化合物은 活性水素를 갖는 化合物과 反應하여 水酸基를 갖는 附加體를 生成하기 때문에 親水性基의 低下를 가져오지 않은 것 때문이라 생각된다(北條舒正編; 1980).

8) 溶媒에 따른 效果

Epoxy樹脂는 물에 溶解하기 어렵기 때문에 일반적으로 有機溶媒 中에서 反應을 行하여야 한다. 本實驗은 定着效果가 뛰어난 溶媒를 밝힐 目的으로 여러가지 溶媒를 使用하여 sericin 定着을 行하였다.

Table 2는 0.5N KSCN에 浸漬한 布를 10% epoxy의 各種 溶媒中에서 70°C, 60分間 處理한 結果를 나타낸다. 여기서 疎水性이 강한 非極性 溶媒인 4鹽化炭素, xylene, toluene, p-chloroethylene, cyclohexane 등을 使用할 경우 높은 樹脂附着率과 거의 完全한 定着效果를 얻었지만, 極性溶媒인 alcohol 즉, n-butyl alcohol, methanol 등은 附着率이 낮은 것을 알 수 있

〈Table 2〉 The effect of various solvents.

Resins	EX-313		EX-810		Boiling Point (°C)
	Weight Gains (%)	Degumming Ratio (%)	Weight Gains (%)	Degumming Ratio (%)	
Carbon Tetrachloride	6.5	11.9	7.8	3.2	76.0~77.5
p-Chloroethylene	5.6	10.0	7.5	5.4	119~121
Water	2.1	13.2	0.7	14.3	100
n-Butyl Alcohol	2.4	10.6	1.1	10.3	117~119
Cyclohexane	8.9	7.0	8.8	2.1	80~82
Methanol	0.7	17.2	0.3	11.7	64~66
Xylene	6.6	11.4	10.2	1.4	138.5~145
Toluene	7.0	15.0	9.2	1.6	110~112
Ethyl Acetate	2.1	13.9	0.2	9.4	76~79

<Table 3> Variations of physical properties of sericin-fixed silk fabric.

Treating conditions	NON				EX-313				EX-810			
	Degummed		Nondegummed		Resin conc. 1%		Resin conc. 10%		Resin conc. 1%		Resin conc. 10%	
Degumming Ratio(%)	23.6		0		17		11		8		3	
Classifying items	f		a		e		d		c		b	
Testing items	warp	weft	warp	weft	warp	weft	warp	weft	warp	weft	warp	weft
Stiffness(mm)	52.2	39.5	70.9	68.1	83.2	68.8	84.5	75.1	89.2	67.0	96.0	71.7
Crease Recovery(%)	76.7	80.0	47.9	48.5	45.6	50.4	43.5	48.8	47.5	49.1	41.4	45.3
Tensile Strength(kg)	1.95	1.59	3.01	2.78	2.16	2.01	2.36	2.26	2.79	2.13	3.09	2.52
Elongation(%)	8.8	22.0	15.5	20.7	11.1	33.2	13.0	33.2	11.3	33.5	18.2	30.1

다. 물을 사용했을 경우 튀어나지는 못하지만, 어느 정도의 定着效果가 있음을 알 수 있다.

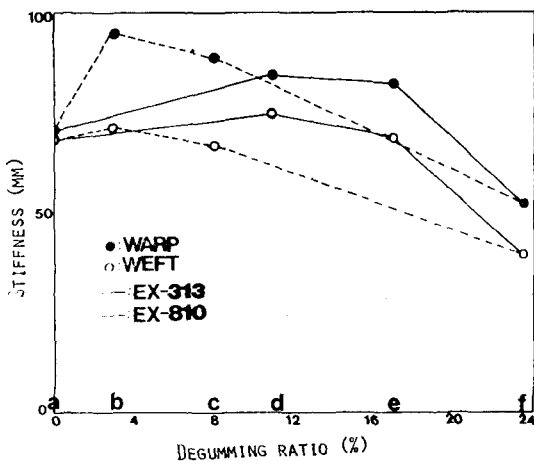
어느 것이나 沸點以上の 溫度에서는 黃變을 일으키기 때문에 溫度 control이 重要하다.

9) Sericin 定着 絹布의 物性變化

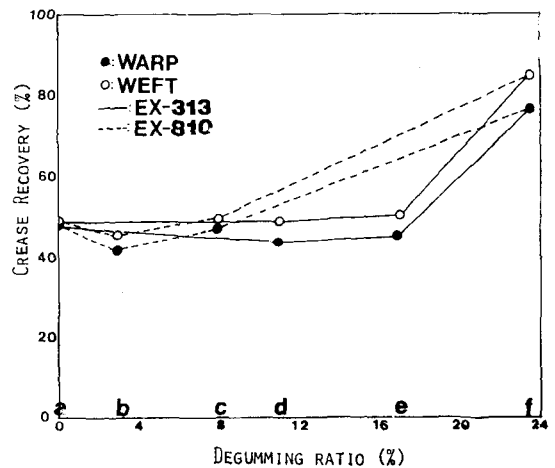
EX-810과 EX-313의 epoxy樹脂로 각각 1,10%의 樹脂濃度로 處理한 絹布의 物性和 對照區로서 生地와 精練布의 物性比較를 Table 3에 나타내었다.

Fig. 8은 練減率에 따른 柔軟度를 나타낸 것으로서, EX-810이나 EX-313 다같이 練減率이 減少함에 따라 柔軟度가 增加함을 알 수 있다. 이것은 殘存 sericin의 量과 附着樹脂量의 影響을 받은 것이라 생각된다. 즉, 定着된 sericin量이 많을수록 附着樹脂量이 많을수록 柔軟度는 나빠짐을 알 수 있다.

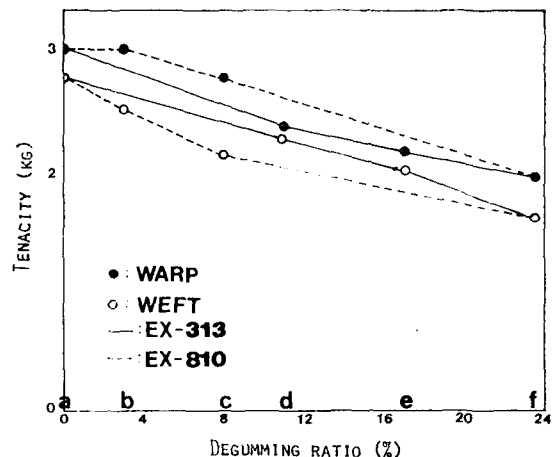
Sericin 定着布의 防皺度의 變化를 Fig. 9에 나타내었다. sericin 定着이 많이 될 수록, 즉, 練減率이 적을수록 防皺度는 나빠지는 傾向을 보이고 있다. 이것 역시



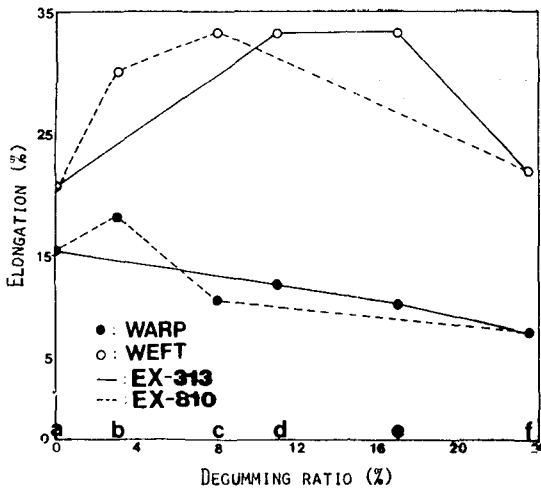
<Fig. 8> The variation of the stiffness of sericin-fixed fabric. For abbreviations see Table 3.



<Fig. 9> The change of crease recovery of sericin-fixed fabric. For abbreviations see Table 3.



<Fig. 10> Variations of the tensile strength of sericin-fixed fabric. For abbreviations see Table 3.



〈Fig. 11〉 The change of elongation of sericin-fixed fabric. For abbreviations see Table 3.

殘存 sericin이 防皺性を 나쁘게 하는 要因이라 생각 된다.

Fig. 10은 sericin定着布의 强度의 變化를 나타낸 것이다. sericin 定着效果가 向上될 수록 强度는 增加하는 것을 알 수 있다. 이것은 精練된 것에 비해 定着된 것이 纖維內結晶領域과 非結晶領域의 損傷을 입지 않은 때문이라고 생각된다.

Fig. 11은 sericin定着布의 伸度變化를 나타낸 것이다. sericin定着이 된 布가 精練布보다 伸度が 向上된 것은 樹脂가 고무性質을 가지고 있기 때문이라 생각되며, 緯絲가 生地나 精練布보다 伸도가 좋아진 것은 緯絲가 꼬임(S 200T/M)을 받았기 때문에 經絲보다 많은 樹脂와 結合하여 고무性質이 더욱 向上된 것이라 생각된다.

IV. 摘 要

水溶性鹽의 存在下에서 여러가지 溶媒上에 所定時間, 所定溫度로 epoxy樹脂에 의한 絹織物의 sericin定着을 行하였다.

Potassium thiocyanate鹽의 觸媒下에서 glycerol glycidyl ether(EX-313)와 ethylene glycol diglycidyl ether(EX-810)의 4鹽化炭素溶液中에서의 反應에서 높은 樹脂附着率을 얻었으며, 定着效果가 뛰어난 것을 알 수 있었다.

얻어진 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 使用한 두 樹脂는 反應 舉動이 類似하였으며, EX-810이 樹脂附着率이나 定着效果面에서 뛰어났다.
2. 樹脂附着率은 反應溫度나 反應時間에 따라 增加

하였고, 90분 70°C에서 練減率은 平衡에 到達하였다.

3. 樹脂附着率과 練減率은 3~5%의 樹脂濃度에서 平衡에 達하였다.

4. 觸媒의 N濃度에 따라 附着率은 顯著하게 增加하고 0.5N에서 練減率은 平衡에 達하였다.

5. 浸漬時間의 增加와 더불어 附着率은 緩慢하게 增加하지만 練減率은 15分間 浸漬에 平衡에 到達하였다.

6. 乾燥溫度의 影響은 없는 것으로 보인다.

7. 水分率의 減少는 微弱하여, epoxy樹脂에 의한 sericin 定着時 水分率을 維持할 수 있는 可能性을 示唆하는 것이라 생각된다.

8. 疎水性이 강한 溶媒인 4鹽化炭素, p-chloroethylene, cyclohexane, xylene, toluene 등이 定着效果가 뛰어난 것을 알 수 있다.

9. Sericin 定着布의 物性を 試驗한 結果 定着效果가 뛰어난 수록, 柔軟度는 減少하고, 防皺度도 減少하며 强度와 伸度는 增加하는 것을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

- Fraenkel-Conrat H.(1944) J. Biol. Chem. 154, 227; Chem. Abst. 38, 5509.
- Zahn H. (1954) Text. Res. J. 24, 26.
- 原利光(1963) 메라민樹脂酸溶液による生絲セリシン 定着處理についで, 絲綢研集錄 13集, 232-238.
- 廣瀬二郎(1942 A) CH₂Oと 繭絲 sericin의 結合樣式に就て(其 II), 日農化 Vol. 18(10), 965-971.
- 廣瀬二郎(1942 B) CH₂O 繭絲 sericin의 結合樣式に就て(其 III), 日農化 Vol. 18, 809-817.
- 池村糺(1968) 絹フィブロインのエチレンオキシド의 反應, 織學誌 24, 531-535.
- 岩間春男・鹽崎英樹・上坪正和(1976) 에폭시化合物による生絲의 세리신定着에關する開發研究, 絲綢研集錄 26集, 109-111.
- 柿木英夫・石坂弘子(1972) ジメチロールエチレン尿素による세리신의定着, 日蠶雜 41, 99-103.
- 北條舒正編(1980) 繭絹絲의 構造, 625-642.
- 小野四郎・松村正明・荒井三雄・鹽崎英樹・田中芳雄(1971) 鹽觸媒反應을應用した세리신定着, 絲綢研集錄 21集, 91-93.
- 丸山政之・小口忠清(1962) ジアルデヒド스타ーチ의 세리신定着について, 絲綢研集錄 12集, 139-140.
- 中濱敏雄(1941 A) 세리신의種類에依る HCHO의 吸着能의 差異, 日農化 Vol. 17, 370.
- 中濱敏雄(1941 B) フォルムアル데하이드에依る 세리

- シン定着に関する研究, 日農化 Vol. 17, 192.
- 奥正己(1937) Cr鹽類による定着, 日農化 Vol. 3, 1257-1267.
- 奥正己(1938 A) 分離セリミンのクロム定着, 日農化 Vol. 14, 178-186.
- 奥正己(1938 B) Sericinの Deamination 及び Deaminized Sericinの クロム定着, 日農化 Vol. 14, 309-317.
- 奥正己(1940 A) 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.
- 奥正己(1940 B) K-Oxalatochrominate による定着に就て, 日農化 Vol. 16, 891-894.
- 奥正己(1941 A) 定着堅牢度の表示法に就て, 日農化 Vol. 17, 336-340.
- 奥正己(1941 B) クロム定着繭糸の脱及びセリシンとCrとの化合様式, 日農化 Vol. 17, 814-819.
- 奥正己・清水周, 絹の 合成樹脂加工その他處理の研究 (農林省編), p. 98 (1953), p. 63 (1955).
- 大内進・皆川基(1963 A) 生絲のセリシン固定に関する研究(1), 絲綢研集録 13集, 220-227.
- 大内進(1963 B) 生絲のセリシン固定に関する研究(2) 絲綢研集録 13集, 228-231.
- Parker R.E. and Isaacs N.S. (1959) Chem. Rev. 59, 737.
- 坂本宗仙・梶山孝一・鹽崎英樹・田中芳雄(1975) アルキレンオキシド處理絹および羊毛中の變性アミノ酸のガスクロマトグラフ分析, 織學誌 31, T158-168.
- 鹽崎英樹・田中芳雄・石野國雄・村瀬良一(1969 B) 絹纖維とエポキシドとの反應, 織工試研報 87, 25-30.
- 鹽崎英樹・田中芳雄・石野國雄・村瀬良一・飯田紘・仁科勝海(1969 A) エポキシド改質絹織物の二, 三の性質について, 絲綢研集録 19集, 77-79.
- Shiozaki, H. and Tanaka, Y. (1970) Salt-catalyzed reaction between Styrene oxide and Silk fibroin, J. Polym. Sci., Part. A-1. 8:2791-2806 (CA, 73:131866s).
- 鹽崎英樹・田中芳雄・飯田紘・仁科勝海(1972 A) 絹纖維のエポキシ化合物による改質と染色の同時處理, 日蠶雜 41, 33-43.
- 鹽崎英樹・田中芳雄・飯田紘(1972 B) 多官能エポキシドと絹フィブロインとの付加反應, 織高研研報 99, 27-36.
- 鹽崎英樹・尾崎晶子(1975) グルタルアルデヒドによるセリシン定着, 日蠶雜 44, 476-480.
- 鹽崎英樹・田中芳雄(1975 A) 絹纖維とエポキシドとの鹽觸媒反應に関する研究 I. 文献調査, 纖維加工 27, 17-19.
- 鹽崎英樹・田中芳雄(1975 B) 絹纖維とエポキシドとの鹽觸媒反應に関する研究, II. 絹絲のフィブロインとフェニルグリシジエーテルの反應, 纖維加工 27, 335-344.
- 鹽崎英樹・田中芳雄(1975 C) 絹纖維とエポキシドとの鹽觸媒反應に関する研究, III. 絹とエポキシドとの反應における鹽の觸媒効果, 纖維加工 27, 399-407.
- 鹽崎英樹・田中芳雄(1975 D) 絹纖維とエポキシドとの鹽觸媒反應に関する研究, IV. 絹とエポキシドとの反應におけるエポキシドの置換基効果, 纖維加工 27, 514-525.
- 鹽崎英樹・田中芳雄(1975 E) 絹纖維とエポキシドとの鹽觸媒反應に関する研究 V. 多官能性エポキシドと絹の付加反應, 纖維加工 27, 574-583.
- 鹽崎英樹・田中芳雄(1975 F) 絹纖維とエポキシドとの鹽觸媒反應に関する研究, VI. ジエポキシドによる絹の改質と染色の同時加工, 纖維加工 27, 638-643.
- 鹽崎英樹・田中芳雄(1975 G) 絹纖維とエポキシドとの鹽觸媒反應に関する研究, VII. ジエポキシドによる生絲のセリシン定着, 纖維加工 27, 701-706.
- 鹽崎英樹・岩間春男・上秤正和(1976) エポキシ化合物によるセリシン定着の開発研究, 纖維加工 28, 187-193.
- 鹽崎英樹・田中芳雄(1976) 家蠶絹絲フィブロインの官能性アミノ酸殘基に對するエポキシドの反應性, 日蠶雜 45, 74-80.
- Shiozaki, H. and Tanaka, Y. (1977) Salt-catalyzed addition reactor of epoxy compounds with various silk fibroins. Angew. Makromol. Chem. 64:1-18 (CA, 87:169081j).
- Shiozaki, H. and Tanaka, Y. (1969) J. Polymer Sci. 137, 325-327.
- 鹽崎英樹・田中芳雄(1972 A) エポキシド-羊毛反應における溶媒効果, 織學誌 Vol. 28, 174-177.
- 鹽崎英樹・田中芳雄(1972 B) 纖維と工業, Vol. 5 No. 7, 8, 370-381.