

絹織物의 樹脂加工에 관한 研究

南 重 熙 · 卓 泰 文
서울大學校 農科大學

A Study on the Resin Finishing of Silk Fabric —Silicone Resin Finishing—

Joong Hee Nahm, Tae Moon Tak
College of Agriculture, Seoul National University

Summary

The structural and useful characteristics of silk habutae treated with silicone resin by emulsion finishing method were studied.

The results were obtained through crease recovery test, water repellency test, scanning micrograph observation, amino acid analysis, X-Ray diffraction analysis, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

The results are summarized as follows;

- 1) The improvement in crease recovery of silk habutae finished with silicone resin, was observed by soaping treatment and curing conditions.
- 2) The higher water repellency and stiffness in silk fabrics finished with silicone resin was found by the fabric inspection and the scanning electron microscopic observation.
It is suggested that silicone resin impregnated into the void of silk fibroin.
- 3) The polar side chains of amino acid composition were decreased, when the silicone resin was treated on silk fibroin.
- 4) Through Amino acid analysis of silicone resin finished fibroin, the different amounts of amino acid composition was indicated due to silk fibroin silicone polymer reaction and the stuructural difference of its fibroin were also proved by X-ray diffractograms.
- 5) The functionality of the siloxane compound may be deduced from the silicone finished silk habutae by Fourier Transform Spectroscopy.

It was concluded from the above results that the useful characteristics of silk fabric can be improved by silicone resin finishing.

이치고 있다(皆川基, 1981).

그러나 이들 가공제의 견섬유에의 처리결과는 견섬유 특유의 촉감이나 성능을 고려하면 실용면에서의 효과는 거두지 못한 실정이다.

즉, 견섬유의 수지가공결과는 실크본래의 촉감이 나빠지기 쉽고, 착용시와 세탁의 경우 마찰에 따른 가공제의 탈락을 피할 수 없으며, 염색견뢰도에도 좋지 않

1. 서 론

견섬유의 수지가공에 있어서는 과거부터 요소수지, thio-urea 수지, ethylene-urea 수지, melanine 계수지, glyoxal 수지, acryl 수지, 불소수지, polyvinyl 계수지, polyacryl 계수지 및 silicone 수지등의 가공제가쓰

은 영향이 있는 것으로 보고 되었었다.

그중에서 실리콘수지의 견에 대한 가공결과를 들면 다음과 같다.

榎本 등 (1963)은 실리콘수지를 비롯하여 14종의 수지를 하부타이에 처리한 결과 주름회복성과 발수성은 실리콘의 경우가 처리효과가 높지만 ethylene-urea 수지와의 병용이 견적물 촉감을 그대로 유지할 수 있다고 하였다.

따라서 실리콘처리 견적물은 유연성이 떨어지므로 다른 수지와의 병용처리가 시도 되었다.

또한 榎本 등 (1965)은 견에 대한 ethylene-urea 수지와 실리콘수지와의 유화가공 결과 견적물의 방추성, 유연성 및 세탁성을 개선 시켰다. 이들은 또 불소수지와 실리콘과의 병용처리결과 세탁성은 무수하지만 방추성은 크게 개선되지 않았음을 보고 하였다.

그러나 실리콘 공업의 진보로 실리콘은 여러분야에서 그의 용도가 다양해지고 있으며, 사용목적에 따라서 관능성보호제 (functional group protecting agents)도 개발되어 있어서, 여러가지 섬유의 성능개선이나 개질가공에 사용되고 있다(鄭一男, 1981), 특히 실리콘수지는 섬유소계섬유를 주대상(면직물의 주름회복성 개선)으로 사용된 바가 많았지만 섬유내 중합방법이 밝혀진 현재에 있어서는, 견섬유에 대한 중량가공의 가능성을 제시한 예도 있다(増田俊郎, 1975).

그리고 단백질계인 양모에 amino-functional group이 있는 실리콘 수지를 가교결합시키면 세탁에 따른 수축성이 현저히 좋아지고(Guise G.B 1977), 견적물의 내드라이크리닝 성능과 내세탁성은 실리콘의 발수성으로 말미암아 크게 향상되므로서 견의 실용성능을 개선할 수 있는 가능성을 宇野稔(1972)은 보고하였다. 한편 Walte, Noll (1968)은 섬유공업에서의 실리콘의 사용은 직물의 발수 효과 이외에도 내약품성, 내기후성, 유연성 및 직물의 평활성이 좋아지는데, 이러한 효과는 Si-H 결합 사이에 Si-O-Si의 가교결합이 형성되기 때문이며, 이러한 반응은 물과 약한 알칼리액에서 Si-H 결합이 가수분해 되므로서 일어 난다고 보고하였다.

그리고 위의 가교결합은 유화액에서도 형성되며, Polyvinyl alcohol이나, glycine과 같은 성분과에서도 가교결합이 일어나서 섬유소계는 물론 단백질계섬유가공에 효과가 있어서 섬유 개질목적에 적합한 실리콘수지의 선발은 목적하는 섬유의 개질효과를 얻을 수 있다고 하였다.

한편 견섬유에 대한 실리콘에 의한 가공은 견제품의 실용면에서의 결점성능인 방추성, 세탁성을 개선할 목

표로 시도 되었으나, 실리콘과 견섬유사이에 결합양식이나 견의 내부구조변화등에 관한 상세한 연구는 없는 실정이다.

특히 면직물의 발수효과의 개선이나, 모직물의 수축방지를 위하여 실리콘수지 만으로 여러방면에서 많은 연구가 수행되었지만 앞에서 설명한 바와 같이 견직물의 경우는 실리콘수지의 단독처리에 의한 견섬유의 개질이나, 견직물의 실용면에서의 성능개선에 관한 연구결과는 찾아 볼 수가 없다.

이러한 의미에서 본 연구에서는 우선 견직물에 유화법에 의한 실리콘수지를 처리한 다음 견직물의 실용적 물성을 측정하고 나아가 실리콘수지와 견섬유사이에 개질이 일어날 것이 예상되므로 주사현미경, X-선 회절강도, 아미노산분석결과 및 FT-IR 분석결과를 종합하여 실리콘 가공견의 구조를 검토하고 이에 보고하는 바이다.

2. 실험재료와 방법

1) 재료 : 본 실험에 사용된 재료는 다음과 같다.

(1) 견직물 : 동아견직(주)에서 시작된 하브다이(Habutae)을 사용하였고, 직물규격은 아래와 같다.

• 직물폭 : 122.5cm

• 경사 : 생사 21D/S ply, 145본/inch

• 위사 : 생사 21D/4 ply, S 200 T/M 94본/inch

위 하브다이를 15%(O.W.F)의 마르세이유 비누와 10%(O.W.F) Na₂CO₃로 2시간 경련하고 물헹구기, 전조후 소요규격으로 전단하여 테시케이터속에 보관하고 필요한 때에 화학제을로 청량하여 사용하였다.

(2) 실리콘수지 : 럭키다우캐미칼 SM 8240(40%)을 중류수로 회색하여 실험에 사용하였는데, Polymer의 구조식은 다음과 같다.

Reactive groups;

≡Si CH₂(R) NH (CH₂)₂NH₂

≡Si OMe.

Polymer backbone; (Me₂SiOx)

(3) Soaping제 : 동서화학(주) 중성세제(마르세이유비누)를 사용하였다.

2) 실험방법

본 실험에서는 실리콘수지를 사용하여 유화가공(乳化加工)법을 적용하였다.

(1) 반응조건

최적처리조건을 알아보기 위하여 처리농도(0.5, 1.0, 2.0%) 침지시간(1, 5, 10, 30, 60분) 침지온도(실온), 예비건조(100°C 5분)로 예비실험을 실시하고, 수지부착

량에 큰 변화가 없다고 생각되는 다음 조건으로 본 실험을 수행하였다.

- 실리콘수지의 농도 : 0.5%
- 침지온도 : 실온
- 침지시간 : 30분
- 예비건조 : 100°C, 5분

그리고 큐어링(Curing) 조건이 수지부착량에 영향을 미친 것이 예상 되므로 큐어링 조건을 변화시켜 실험하였다.

(2) 실리콘 수지의 부착율

시료를 10cm×10cm로 절단하여 수지농도 0.5%, 유효비 30:1로 실온에서 30분 침지한 다음 wet pick up 100%로 padding 해서 실온에서 건조 시켰다.

실리콘 처리 하브다이의 soaping은 마르세이유 비누액(유효비, 50:1)으로 soaping한 후 물로 헹구고 다음과 같이 하브다이의 수분율과 수지부착율을 측정하였다.

$$\cdot \text{미처리 하브다이의 수분율} (\%) =$$

$$\frac{\text{실온에서의 무게} - \text{건조후 무게}}{\text{건조후 무게}} \times 100$$

$$\cdot \text{수지 처리 하브다이의 수분율} (\%) =$$

$$\frac{\text{수지 처리 후 실온에서의 무게} - \text{건조후 무개}}{\text{건조후 무개}} \times 100$$

$$\cdot \text{수지부착율} (\%) = \frac{\text{수지 처리 후 하브다이 무게} - \text{미처리 하브다이의 전조후 무게}}{\text{미처리 하브다이의 전조후 무게}} \times 100$$

$$\frac{\text{미처리 하브다이의 전조후 무개}}{\text{다이의 전조후 무개}} \times 100$$

(3) 큐어링 조건에 따른 수지부착율과 수분율 0.5% 수지용액을 사용하여 실온에서 30분간 침지한 후, padding하고 건조시킨 다음 120, 130, 140, 150°C에서 1, 3, 5, 10분간 열풍건조시켜 soaping, 다시 건조하였으며, 이들 시료에 대하여 수지부착율과 수분율을 측정하였다.

(4) 실리콘 가공 하브다이의 물성조사.

• 방추도(Crease recovery) : 하브다이를 1.5×4.0cm로 절단하여 Monsanto 법에 의하여 개각도법으로 산출하였다.

$$\text{방추도} (\%) = \frac{\text{개각도}}{180} \times 100$$

• 강력과신도 : Autograph S-100 (Shimazu제)를 사용하여 15×2cm에 대하여 강력과 신도를 측정하였다. 이 경우의 입장속도는 1분당 10cm, chart 속도는 1분당 40cm이다.

• 유연도(Softness) : 방추도 측정시료를 그대로 사용하여 Cantilever 법으로 측정하였다.

• 밀수도(Water repellency) : 하브다이를 20×20cm

로 절단하여 종류수 250ml를 25~30초 동안 45°로 치자된 하브다이에 분출 시켰고 직물표면의 습윤상태를 밟수도 판정표준에 의하여 판정하였다.

3) 섬유표면의 관찰

실리콘가공 하브다이를 진공상태에서 알루미니움 증착(AL-Coating)을 하여 주사형 전자현미경(Scanning electron microscope, Model S-405A)으로 관찰하였다.

4) 아미노산 분석

(1) 가수분해 : 시료 1mg당 6N염산 1ml씩을 가수분해용 시험판에 넣고 젤소카스로 공기를 치환하여 밀봉한 후 100°C에서 24시간 가수분해 시켰다.

가수분해물은 G-4 glass filter로 여과하고, 농축기로 종류수를 가하면서 여분의 염산분을 제거시켰으며, methylene chloride를 넣어 정제시킨 다음 시료 1mg당 0.8ml의 0.1N 염산을 넣어 용해시킨 다음 냉장고에 보관하면서 사용하였다.

아미노산 분석에 당하여서는 가수분해물을 25배로 희석하여 분석하였다.

(2) 분석조건 : Shimazu제 크로마토 그라프(Model, LC-4A)를 사용하였으며, 반응 및 측정조건은 아래와 같다.

Column : ISC-07/S 1504 (Li 형)

유량 : 0.3ml/min(이동상), 0.2ml/min(반응)

분석온도 : 38~58°C

검출기 : RF-530 (Ex, 348nm, En, 450nm)

5) X-선 회절분석

실리콘수지가공한 견하브다이 직물을 Rigaku제 Geiger flex를 사용하여 특성파장 $\lambda=1.5405\text{Å}$ (cu-K α), Ni-filter, 30kV-15mA, Scanning speed 2deg/분, chart speed 10nm/min의 조건으로 측정 분석하였다.

6) FT-IR 측정

Digilab제 (model: FTS 80) FT-IR (fourier transform infrared spectroscopy)을 사용하여 실리콘수지가공 하브다이의 IR-spectrum 특성을 absorbance mode로 측정하였다(Clara D. Craver 1983)..

3. 결과 및 고찰

1) 실리콘가공 하브다이의 수지부착율과 수분율

수지농도(0.5%), 침지온도(실온), 침지시간(30분) 및 100°C 5분 전조 조건 하에서의 하브다이의 수지부착율과 수분율과의 관계로 표-1에 나타내었다.

본 실험에서 실리콘수지의 농도를 변화시켜서 수지부착율을 침정하지 않은 이유는 수지의 처리농도가 높아지게 되면 수지부착율의 증가 정도는 농도에 비례하

표-1. Curing온도 및 처리시간에 따른樹脂附着率과水分率

Curing 온도(°C) (°C)	반응 시간 (분)	수 분 率(%)		수지부착率(%)	
		Soaping	Non Soaping	Soaping	Non Soaping
120	1	7.7	8.5	3.5	0.5
	3	8.4	7.5	6.1	0.5
	5	9.6	7.2	5.3	0.4
	10	9.5	5.8	5.1	0.5
	X	8.8	7.2	5.0	0.5
130	1	8.2	5.7	4.7	0.5
	3	7.7	7.1	5.7	0.5
	5	8.9	6.3	5.3	0.5
	10	8.0	6.5	6.7	0.5
	X	8.2	6.4	5.6	0.5
140	1	9.2	7.7	5.0	0.5
	3	8.5	7.2	4.0	0.5
	5	9.3	6.2	4.6	0.6
	10	7.6	7.8	5.1	0.5
	X	8.6	7.2	4.6	0.5
150	1	7.2	7.8	5.4	0.5
	3	7.9	8.0	5.4	0.6
	5	9.1	7.5	5.4	0.5
	10	8.1	7.9	5.7	0.6
	X	8.0	7.8	5.4	0.5

※ 각 항 측정수치는 시료 5개 평균치

지 않고漸減的인 수지부착 증가 현상이 일어나서 농도증가에 의한 흡착효과를 얻을 수 없기 때문에 낮은 농도(0.5)로 처리하되, 수지부착율을 높일 수 있는 조건을 찾아 보려고 하였다.

특히 처리농도가 증가하는데 따라서는 상대적으로 수지용액 중에서 수지분자는 섬유와의 반응을 제한받기 쉽고, 또 처리농도가 높게 되면 수지분자의重合으로 Soaping 과정에서 수지가 탈락되기 쉽기 때문에 (베도구 1984미 발표) 본 실험에서는 예비실험에서 적합하다고 판정된 농도(0.5%)로 처리하였다.

표-1에서와 같이 큐어링 온도 변화에 따라서는 온도 변화에 따른 수지부착율 사이에 큰 차이는 인정할 수 없으나 수지처리후 Soaping 처리를 행한 경우는 Soaping을 행하지 않은 경우보다 약 10배 이상의 수지가 부착되고 있음을 알 수가 있다.

이러한 결과는 Soaping 공정에서 실리콘수지의 촉매와 마르세이유 비누와의 상호작용으로 수지 부착에 영

향을 미친 결과라고 생각된다.

Walter Noll은 (1968)은 실리콘수지가 섬유에 縮合되는 경우에는 수지가 강인하게 섬유에 film을 형성하게 되는데, 이러한 현상은 Si-H bond 자리에 Si-O-Si의 가교결합(Cross linking)이 발생하기 때문이며, 이러한 반응은 물에 의하여도 일어나고 약알칼리 용액에서는 더욱 촉진된다고 하였다.

이러한 결과로 미루어보면 실리콘수지처리 시료를 soaping하는 경우 비누용액이 알칼리성을 나타내게 되므로 위와 같은 가교결합이 이루어져서 soaping 처리를 하는 경우에는 수지부착율이 높아진 것이라고 생각된다.

실리콘수지의 부착율에 따른 하브다이의 수분율 측정결과는 미처리 시료의 수분율(10.6%) 보다 수분율이 감소하였다. 이것은 실리콘수지 자체가 疏水性이고 견섬유중에 존재하는 미세공극(void)과 비결정영역에 수지가 침투, 내지는 섬유와 반응하여 OH기가 감소하였기 때문이라고 생각된다.

그러나 soaping 처리유무에 따라서는 soaping를 행하므로 수분율이 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 수지 부착율과 같은 결과 이기는 하나 soaping처리유무에 따른 수분율의 차이는 이후 다른 수단으로 추적코자 한다.

한편 반응시간에 따른 수지부착율과 가공 하브다이의 수분율의 본 실험 조건 하에서 수지부착율을 높이는 방법으로서는 수지처리후 soaping를 행하여야 되고 큐어링 온도는 130°C가 적합하다고 생각된다.

2) 실리콘가공 하브다이의 방추도와 유연도

표-2는 실리콘수지 처리 하브다이의 방추도와 유연도를 나타내고 있는데 미처리시료에 비하여 처리시료는 soaping 처리의 경우 10~15%의 방추도 개선 효과를 나타내고 있으며 soaping 처리를 하지 않은 경우에는 2~10%의 개선을 나타내고 있다.

위의 방추도의 증가는 실리콘수지가粘彈性 성질을 가지고 있기 때문인데, 다른 수지(아크릴수지)를 처리하는 경우에는 실리콘수지의 경우보다 방추도가 악화되며 때문에 견적물의 방추도 개선을 위해서는 실리콘수지의 사용을 추천한 보고가 있는데 본 실험결과에서는 다른 보고 결과와 일치하고 있다.

그리고 큐어링온도가 가공직물의 방추도에 미치는 영향에 대하여서는 낮은 온도(130°C)는 습윤상태에서의 방추도를, 그리고 높은 온도(150°C)는 건조상태에서의 직물의 방추도를 향상(日本染工(株), 1968)하는 것으로 알려져있다.

본 실험결과는 130°C로 큐어링한 경우가 다른 온도

표-2. 실리콘가공 Habutae의 방추도와 유연도

Curing 온도(°C)	처리 시간(분)	방추도(%)		유연도(mm)	
		Soaping	Non Soaping	Soaping	Non Soaping
120	1	67	58	29	32
	3	68	59	30	36
	5	70	63	34	37
	10	70	61	34	36
	X	68	60	31	35
130	1	75	63	30	32
	3	74	66	32	32
	5	75	70	33	36
	10	71	67	31	32
	X	73	66	31	33
140	1	70	71	33	35
	3	66	68	31	38
	5	72	68	34	37
	10	69	68	30	38
	X	69	68	32	37
150	1	67	67	31	32
	3	68	69	33	31
	5	69	61	32	33
	10	69	57	30	37
	X	68	63	31	33

※ 대조 방추도 : 58, 유연도 36mm

의 쿠어링보다 방추도가 높았는데, 방추도에 미치는 쿠어링 온도의 영향은 사용수지의 구조나 촉매의 종류에 따라서 차이가 있는 것으로 생각된다.

본 실험에서 얻어진 쿠어링온도와 방추도와의 관계는 山口(1966)등이 불소 수지와 실리콘유연제와의 혼합처리에서의 결과(쿠어링온도 130°C)와 일치한다. 실리콘수지를 이용하여 견적물의 수지 부착 정도를 적절히 조절하면서 견적물의 방추도를 개선하려면 여러 처리 조건중에서 우선 soaping 처리와 더불어 쿠어링 온도를 조절하는 것이 바람직하다.

특히 열처리온도가 고온으로 되면 백색인 견적물은 쿠어링 온도의 영향을 받아서 착색(140°C)하기 시작하고, 150°C 이상으로 되면 현저하게 변색(山口 등 1966)되므로 쿠어링 온도의 조절이 중요하다고 생각된다.

일반적으로 견적물의 수지가 공은 직물이 粗顽해지는 것이 보통 이지마는 실리콘수지처리는 가공특유의 Slippery 느낌(榎本 등, 1965)을 나타내고 유연성을 그대로 유지하면서 마찰저항도를 향상시키는 것으로

표-3. Curing 온도와 처리시간에 따른 공기투과성

Curing 온도(°C)	처리 시간(분)	공기투과량(cm ³ /cm ² . sec)		발수도(%)
		Soaping	Non Soaping	
120	1	171.2	197.1	100
	3	190.5	212.4	100
	5	206.3	222.5	100
	10	195.1	220.5	100
	X	190.7	213.1	100
130	1	180.9	178.3	100
	3	188.0	197.1	100
	5	195.1	220.5	100
	10	175.8	203.7	100
	X	184.9	199.9	100
140	1	175.8	234.2	100
	2	183.4	210.3	100
	5	190.5	197.1	100
	10	199.1	199.1	100
	X	187.2	210.1	100
150	1	178.3	199.1	100
	3	185.9	185.9	100
	5	185.9	195.1	100
	10	183.4	214.4	100
	X	183.3	198.6	100

대조 : 190.5cm³/cm²/sec.

• 각 항 측정수치는 시료 5개 평균치

• 발수도 측정시료 : Soaping 시료

알려져 있다.

본 실험에서는 실리콘수지처리 하브다이의 유연성을 알아보기 위해 Cantilever 법으로 측정한 결과를 표-3에 나타내었다. 표-3에서와 같이 미처리시료와 큰 차이가 없었고, soaping처리유무에 따라서도 차이를 인정할 수가 없는 결과를 얻었다.

배(1984)는 수지 부착율이 높아지는데 따라서 가공 견적물의 유연도는 더욱 유연해지는 경향인데 이러한 결과는 수지부착으로 마찰력이 감소하는 때문이라고 하였다.

그러나 본 실험결과는 수지부착량의 차이와는 관계 없이 유연도는 미처리 하브다이와의 차이를 나타내고 있지 않았다.

이러한 결과는 직물의 밀도와 관계가 있는 것으로 (大村 등 1959) 본 실험은 공시직물이 얇은 하브다이를 사용한 반면, 배는 크랩테신을 사용한 때문이라고

생각된다.

3) 실리콘가공 하브다이의 공기투과성과 밀수도

실리콘수지의 특성으로서는 통기성이 좋은 것이 일반적인 설명이고, 다른 종합형 혹은 축합형수지와 비교실험한 연구(大村, 1958)가 많다. 또한 실리콘수지의 다른 특성은 밀수성(Water repellency)이 우수하므로 이에 대한 비교 연구도(山口 등, 1966) 많다.

본 실험은 실리콘수지를 단독으로 하브다이에 처리한 경우의 밀수도의 변화를 알아보기 위하여 20×20cm 시료를 spray 법으로 측정하고 이 실험결과를 표-3에 나타내었다.

즉 가공하브다이의 밀수성은 큐어링온도, 반응시간 등 어느 조건에서나 100%의 효과를 나타내고 있다. 이와 같은 밀수효과는 $\text{CH}_3\text{-Si-O}$ 가 ion성이기 때문에 산소가 투과면과 2차적으로 결합해서, 외측의 $-\text{CH}_3$ 을 질서 정연하게 배열시키기 때문에 강한 밀수성(조환, 1975)을 나타내는 것으로 알려져 있다.

한편, 실리콘수지를 처리하는 경우 하브다이의 공기투과성이 어떻게 변화하는가를 검토하였다. 표-3에서와 같이 수지부착율이 높은 soaping 처리의 경우는 미처리 하브다이보다 공기의 투과량이 감소한 경향을 나타내고 있는데, 이러한 공기투과량의 감소는 적물조직과 관계가 있는 것으로, 수지가 부착 되므로서 적물의 구성원자 사이를 폐쇄시키는 결과(大村 등 1959)라고 생각된다.

Soaping을 행하지 않은 경우에는 공기투과성이 soaping을 행한 시료나, 미처리의 시료보다 공기투과량이 증가한 경향이였는데 이것은 수지부착율이 soaping의 경우보다 낮았고, 또한 실리콘유화액이 견유유표면에 불규칙하게 부착되어 있어서 위와 같은 결과가 나타난 것으로 생각되며, 이 결과는 현미경 사진에서 관찰된다.

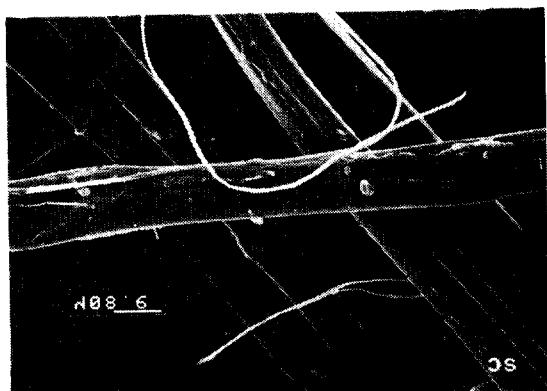


그림 1. 하브다이적물의 실리콘수지의 부착상태

4) 실리콘 가공하브다이의 강력파신도

실리콘가공견적물의 강력과 신도의 변화를 검토한 보고로는 요소수지와 실리콘수지를 비교한(榎本, 1963) 것을 들 수 있는데 요소수지처리는 강력의 감소가 현저한데 반하여 실리콘 처리시료는 미처리시료와 비슷한 강력을 유지하는 동시에 引裂強度는 현저히 개선된다고 하였다. 山口 등(1966)은 불소수지와 실리콘수지를 혼용하여 실험한 결과 引張強度는 미처리시료에 비하여 감소하지마는 引裂強度는 강해지는 것으로 보고 하였다.

이상과 같은 결과로 미루어 실리콘 가공견유의 강력은 미가공시료의 강력을 유지하거나 아니면 약해지는 것이 분명하다.

본 실험결과 표-4에서도 미가공시료(12.0kg)보다는 약해진 결과를 보이고 있으나 큐어링온도나 반응시간에 따라서는 강력의 차이가 없었다.

여러가지 수지가공견유의 강력은 수지부착율이 높아지는데 따라서 강도(g/d)는 감소하는 결과가 나타나는데 이러한 원인은 견유사이 또는 견유내부의 引張에 대한 마찰력이 감소되고, 견유내부의 결정 영역과 비결정영역에서의 구조적인 변화(배, 1984)가 일어나는 것으로 추정하고 있다.

표-5는 강력검사시료의 신도를 나타낸 것이다. 즉 큐어링 온도가 130°C까지는 신도의 감소현상이 나타나 있지 않다가 140°C 10분 이상의 처리에서는 신도가 감소하는 결과이다.

본 실험결과로 미루어 견유자체의 신도특성을 유지하기 위해서는 140°C 이상에서 10분 이상의 큐어링

표-4. 실리콘가공 하브다이의 강력(kg)

No.	Curing Temp(°C)							
	120		130		140		150	
	(min)	10	1	10	1	10	1	10
1	1.14	1.14	1.08	1.05	0.82	0.89	1.14	1.10
2	1.19	1.07	1.14	1.08	1.13	0.95	1.10	0.91
3	1.00	1.18	1.28	0.86	0.95	0.90	1.00	1.24
4	1.00	1.08	1.00	1.04	1.04	1.04	1.14	1.04
5	1.05	1.11	1.15	0.98	1.06	1.11	0.96	1.30
6	1.24	1.19	1.16	0.96	1.10	0.90	1.15	1.19
7	1.19	0.95	1.14	1.07	1.24	0.96	1.16	0.98
8	1.00	1.23	1.18	1.14	1.18	1.06	1.20	1.20
9	1.15	1.11	1.21	0.98	1.13	1.10	1.12	1.11
10	1.18	1.15	1.10	1.06	1.06	1.13	0.98	—
Mean	1.11	1.12	1.14	1.02	1.07	1.00	1.10	1.12

표-5. 실리콘 가공 하브다이의 신도(%)

No.	Curing Temp(°C)							
	120	130	140	150	1	10	1	10
(min)	10	1	10	1	10	1	10	
1	13	13	11	12	10	11	11	13
2	13	12	12	12	15	11	12	8
3	9	11	13	12	11	8	10	11
4	9	13	13	11	12	11	10	9
5	13	12	13	12	15	15	10	12
6	15	15	12	12	11	10	11	13
7	13	8	11	13	12	11	13	11
8	10	16	12	13	13	12	12	10
9	14	11	14	12	11	13	11	13
10	14	13	11	12	14	13	11	9
Mean	12.3	12.4	12.2	12.1	12.4	11.5	11.1	10.9

은 피하는 것이 바람직 하다고 생각된다.

그리고 실리콘 수지 자체가 점탄성적 성질을 나타내므로 수지부착율을 높이면 신도가 증가할 것이라는 보고도(배, 1984) 있지만, 수지부착율의 증가는 견적불 특유의 촉감이나 드레이프(drape) 특성이 악화될 것이 예상 되므로 뇌도록 낮은 수지농도에서 큐어링 온도를 조절하여 신도성적을 그대로 유지하는 가공법의 개발이 중요하다고 생각된다.

5) 전자현미경 관찰

하브다이 직물을 실리콘으로 유화법에 의하여 가공한 다음 수지의 부착상태를 주사전자현미경(Scanning electron microscope)으로 관찰한 결과는 사진-2, 사진-3, 사진-4와 같다.

Fig. 2.는 실리콘처리를 하지 않은 하브다이의 SEM

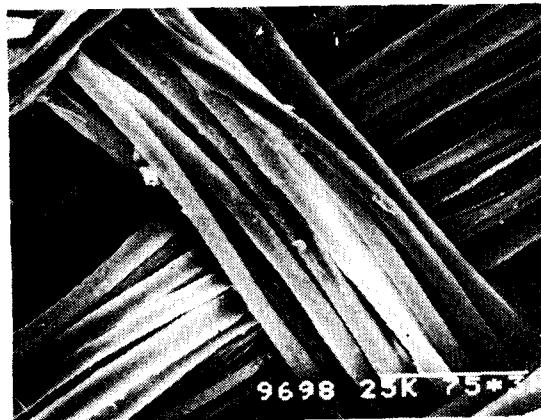


Fig. 2. Scanning electron micrograph of the surface of non-treated habutae fabric. ($\times 600$)

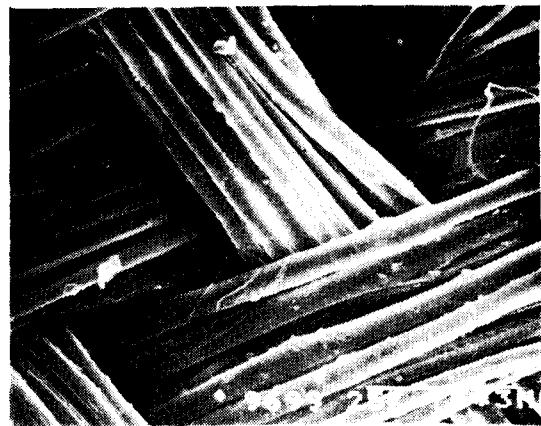


Fig. 3. Scanning electron micrograph of the surface of silicon treated habutae fabric (non-soaping, $\times 600$)

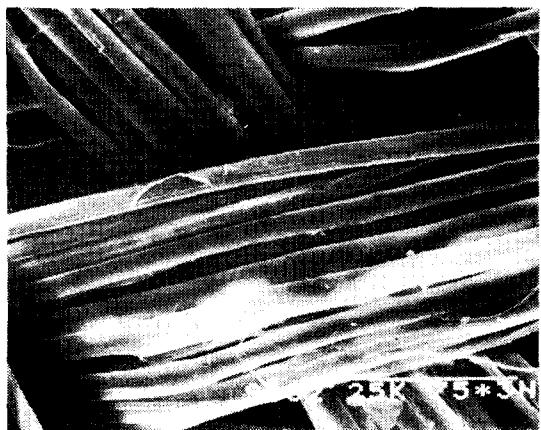


Fig. 4. Scanning electron micrograph of the surface of silicon treated habutae fabric (soaping)

관찰이고 Fig. 3은 실리콘 처리후 soaping을 행하지 않은 것이며, Fig. 4는 실리콘 처리후 soaping 처리를 행한 것이다.

사진에서 알 수 있듯이 실리콘 처리후 soaping을 행하지 않은 시료(사진-3)에서는 하브다이를 구성하고 있는 견섬유표면에 과립상의 불균일한 수지입자가 관찰되고 있으나, soaping 후 (사진-4)의 경우는 섬유표면에 불규칙하게 부착되어 있든 수지입자는 제거되어 미처리 Fig. 2와 같은 섬유표면을 나타내고 있다.

미처리시료의 섬유는 고치 삶기, 실커기 그리고 제작 후에 정련공정에서 세리신이 제거되었기 때문에 섬유표면에서 부착물이 없는 것이지마는 (小西孝 등, 1979) Fig. 3에서 관찰된 과립상의 물질은 수지입자라고 생각된다.

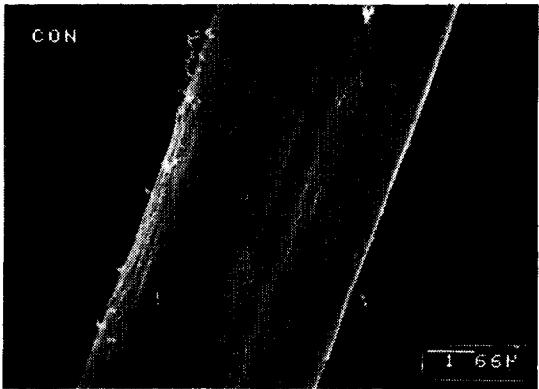


Fig. 5. Scanning electron micrograph of the surface of non-treated habutae fiber ($\times 2000$)

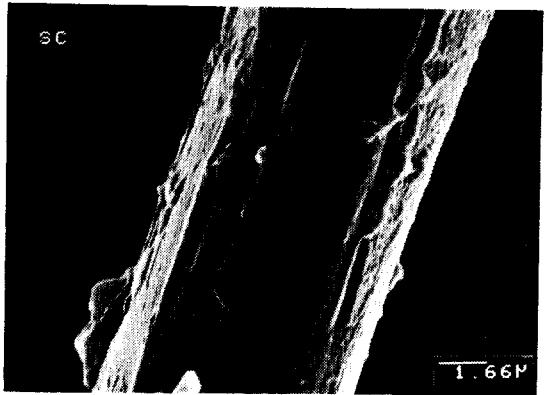


Fig. 6. Scanning electron micrograph of the surface of silicon treated habutae fiber (non soaping, $\times 2000$)

Fig. 5는 미처리 하브다이의 구성원사중 견사의 SEM 관찰결과이고, Fig. 6은 실리콘수지처리실의 표면을 관찰한 것이다. 여기서 실리콘 수지처리시료의 섬유표면에는 수지가 부착되어 있는 것이 분명함을 알 수 있다.

그리고 섬유표면에 수지의 부착상태를 상세히 관찰하기 위하여 미처리 하브다이 구성 견섬유와 실리콘수지 처리 견섬유를 관찰하였다.

Fig. 7은 미처리시료이고, Fig. 8은 실리콘처리후 soaping 한시료의 섬유표면 관찰결과이다.

미처리표면에 나타나 있는 불규칙한 표면은 퍼브릴(직경 0.6~0.8 μ)의 帶狀구조(皆川基, 1981)라 생각되며, 가공후 soaping을 하게되면 Fig. 8에서와 같이 견섬유와 결합을 이루었기 때문에 평활한 섬유표면을 나타낸다고 생각된다.

6) 아미노산의 분석결과

표-6은 실리콘가공 하브다이를 큐어링온도 (120°C,

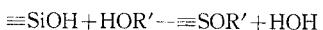


Fig. 7. Sanning electron micrograph of the surface of non treated habutae fiber ($\times 15,000$)

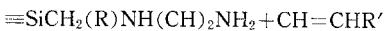


Fig. 8. Sanning electron micrograph of the surface habutae fiber (soaping, $\times 15,000$)

130°C, 140°C)를 변화시켜 아미노산을 분석한 것이다. 실리콘수지는 견섬유의 관능성(官能性)아미노산과 다음의 반응양식을 나타내는 것으로 알려져 있다(Dow corning, Technical data).



위의 에 네로화 이외에도 가수분해와 축합반응 그리고 아래와 같은 aminofunctional silicone은 이 중 결합이 있는 화합물과 아민기(amine)와도 결합한다.



한편 전 단백질은 等電點에서 陽陰의 전하를 나타내는 兩性多價의 화합물이다.



위 식에서 RH는 COOH, OH, NH, NH₂와 같은 양자

표-6. Amino acid composition of silicone treated silk (mole/10⁵g)

Amino acid	Nontreated	Curing 120°C	Curing 130°C	Curing 140°C
Asp.	21.0	18.7	18.3	18.9
Thr.	11.6	9.2	9.2	9.6
Ser.	138.6	129.1	131.7	124.9
Glu.	16.4	12.7	—	9.0
Pro.	4.2	2.8	3.6	3.9
Gly.	554.4	474.0	476.0	479.9
Ala.	385.8	342.7	328.9	361.3
Val.	27.0	19.4	19.9	20.5
Ile.	6.9	5.0	5.1	5.4
Leu.	5.1	3.3	4.0	3.6
Tyr.	64.3	55.6	56.6	57.4
Phe.	7.6	6.6	6.6	6.9
His.	2.5	2.5	2.3	2.1
Lys.	3.2	2.7	2.6	2.7
NH ₃	41.6	41.7	30.1	29.3
Arg.	4.7	3.9	4.1	3.9

(protein)를 가지는 아미노산간기를 뜻하고 있는데, carboxyl기는 아스파르틱산(Asp.) 글루타믹산(Glu.) 티로신에서, 그리고 NH는 히스티딘(His.), NH₂는 아르기닌(Arg.), 라이신(Lys.) 및 hydroxyl기는 세린(Ser.)과 트레오닌(Thre.)에 기초된다(Shiozaki, 1970, 北條, 1980).

위의 산과 염기는 등전점에서 대부분이 이온(-ion)화 되며 hydroxyl기는 산성에서 약하고 중성에서는 부분적으로 변화되지 않는 것으로 보고 되어 있다.

본 실험에서는 위에서와 같은 반응기구를 기초로 실리콘 가공처리에 따른 견섬유의 아미노산 조성의 변화를 알아보고자 분석한 결과이다.

실리콘처리에 따라서 견섬유구성 아미노산의 함유량은 감소하여 견섬유와 실리콘수지는 결합이 형성된 것으로 생각된다.

그러나 각각의 아미노산의 구조적 특성으로 보아서 반응성이 약한 글리신(Gly.), 알라닌(Ala.), 발린(Val.), 류이신(Leu.), 프로린 등의 비극성아미노산(non-polar chain amino acid) 등도 차이는 있으나, 함유량의 감소를 나타내고 있다. 이러한 이유는 시료의 산가수분해과정에서 무처리시료의 가수분해시간(24시간) 보다도 수처리시간을 연장(2시간) 하더라도 완전가수분해가 일어나지 않은 점으로 미루어 아미노산의 함량이 감소된 것으로 생각된다.

한편으로 수처리 반응이 쉬운 것으로 예측되는 극성 아미노산(polar chain) 중 그 함량이 많은(小松, 1982)

티로신(Tyr. 11.8%), 세린(Ser. 14.7%)의 함유량도 수처리에 의하여 감소하는 결과인데, 티로신의 반응성이 세린의 경우보다 현저하다. 이러한 결과는 티로신이 견섬유의 비결정 영역에 위치하는데 대하여 세린은 주로 퍼브로인의 결정영역에 위치함으로서 수치가 침투하기 어렵기 때문이라고 생각된다.

아미노산의 분석결과 퍼브로인의 아미노산 함유량은 수처리에 따라서 각각의 아미노산 함량이 모두 감소한 결과는 수치와 퍼브로인 조성 아미노산과 결합한 것으로 생각 되지만 그 결합양식은 다른 방법에 의하여 추구되어야 구명되리라 생각된다.

7) 실리콘 가공 하브다이의 X-Ray 회절

그림-9는 하브다이에 실리콘을 처리한 경우의 X-Ray 분석결과를 나타낸 결과로서 그림중 C는 미처리, B는 처리후 Soaping, A는 실리콘 처리후 Soaping하지 않은 시료를 뜻한다.

Diffractogram에 나타난 바와 같이 하브다이에 실리콘수지를 처리함으로서 Soaping 처리의 관계없이 미처리시료의 경우보다 intensity는 증가한 결과인데, Soaping을 행함으로서 intensity는 감소하고 있다. 이것은 하브다이에 과잉으로 부착된 수지가 Soaping 처리에 의하여 탈락 된 것으로 생각된다.

3가지 시료중 21°(2θ)부근에서 peak (4.2Å, 4.3Å)가 나타나 있는데 이들은 Silk fibroin의 X-선회절에서赤道線상의 A₈에 해당하는 간섭점(石川, 1963)으로 fibroin의 결정성 부분이다.

한편 적도선상에 위치하는 peak (9.4Å=A₁, 4.3Å=A₃)는 견섬유를 구성하고 있는 2종의 세그멘트가 교호로 연결 되어서 생기는 간격(lamella)에 의한 간섭점(伊藤, 1957)으로 추정되며, 이것도 결정성에서의 peak이다.

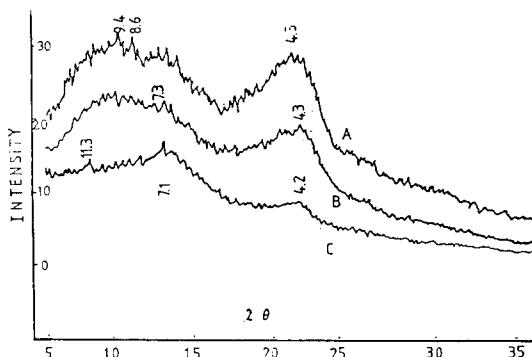


Fig. 9. X-ray diffractograms of the Silk habutae treated with silicone resin.

그리고 면간거리(7.3\AA)은 Silk-I의 결정성이 현저히 높아지게 되면 나타나는 강한 peak(伊藤, 1957)이나, 괭윤처리등으로 구조적인 변화를 받으면 다시 소실된다.

이상과 같은 보고를 미루어 보면, 미처리시료의 경우보다 실리콘 처리에 의하여 피브로인의 결정피크인 $21^\circ(2\theta)$ 의 intensity는 증가하였다.

이것은 결정영역내에 위치하는 티로신(Tyr.)과 실리콘 수지가 결합을 이루고 있는 것으로 추정할 수 있다.

그러나 13° 부근에서 나타나는 peak는 무처리에서는 잘 나타나 있으나 실리콘 처리를 하므로서 소실되어 가는 경향인데 이 부근에서의 면간격($7.1\sim7.3\text{\AA}$)은 비결정성 이므로 피브로인의 결정영역과는 석가공(Sn)에서도 이러한 변화가 측정(Shimizu, 1957) 된다고 한다.

8) FT-IR Spectrum

Fig. 10은 실리콘수지의 IR5특성 peak을 얻기 위하여 본 실험에 사용된 수지의 FT-IR Spectrum을 측정한 것이다.

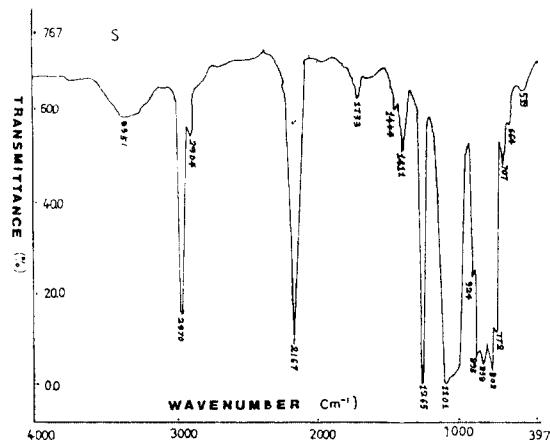


Fig. 10. FT-IR Spectrum of Silicone resin.

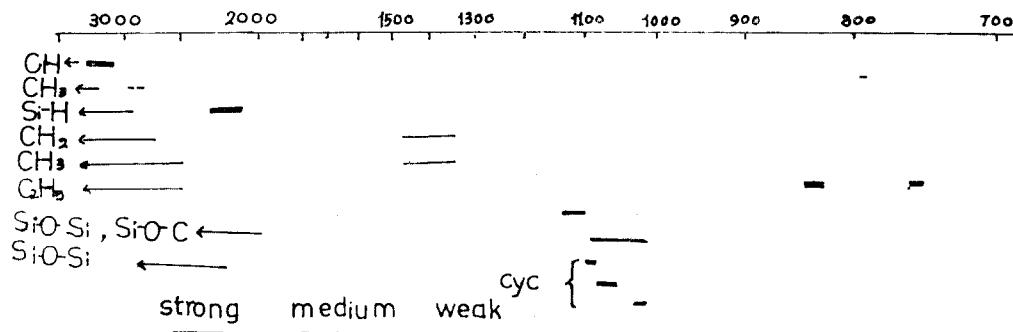


Fig. 11. Schematic representation of the positions and intensities for the silicones. (Walter, 1968)

본 실험에서는 실리콘의 IR-흡수특성인 CH, Si-O-Si, 및 Si-H peak 만을 가지고 가공하브다이와의 반응관계를 고찰코자 한다.

실리콘의 IR-Absorption의 위치와 강도와의 관계는 Fig. 11(Walter, 1968)과 같이 알려져 있다.

Fig. 10에 나타나 있는 peak와 문헌적으로 보고되어 있는 peak를 비교해 보면 $\text{CH}(3, 300\text{cm}^{-1})$, $\text{Si-O-Si}(1, 101\text{cm}^{-1})$, $\text{Si-H}(2, 167\text{cm}^{-1})$ 등의 주요 peak가 검출되어 있으나, 짧은 파장($1,000\text{cm}^{-1}$ 이하)에서의 peak는 추정이 곤란하다.

위에서와 같은 실리콘의 FT-IR 흡수특성을 기초로 해서 실리콘 가공 하브다이의 구조적 변화를 알아보기 위하여 각 처리별로 차이를 보고자 하였다.

Fig. 12에서와 같이 미처리 시료에서 Silane의 신축진동(Si-H)에 따른 peak가 무처리 시료(control)에서 나타나 있지 않았으나, 실리콘 수지 처리시료의 흡수 spectrum에서 soaping에 의하여 나타나는 흡수 spectrum을 공제시킨 처리구(Si-treated-soaping)와 수지처리시료의 흡수 spectrum에서 부처리시료의 흡수 spectrum을 측정한 처리구(Si-treated-control)에서는 각각 $2,164\text{nm}$ 와 $2,170\text{nm}$ 에서 peak가 검출된 것으로 미루어 실리콘 수지가 하브다이와 결합을 이루고 있다고 추정된다.

일반적으로 Si-H의 신축진동은 siloxane unit에 위치한 수소에 따라 다음과 같은 spectra가 나타난다.

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{O}$ 1/2 2138 ± 8 strong

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})\text{O}$ 2157 ± 9 strong

$\text{Si}(\text{H})\text{O}$ 2/3 2210 ± 4 medium

본 실험에서 측정된 Si-H 신축진동의 이동은 위에서와 같은 흡수특성이이라고 생각되며, $2,350\text{nm}$ 영역에 나타난 peak는 형 단계에서는 추정이 곤란하다.

그리고 Si-O-Si 및 Si-O-C에 의하여 나타나는 흡수는 Fig. 13에서 알수 있는 바와 같이 habutae에 처리

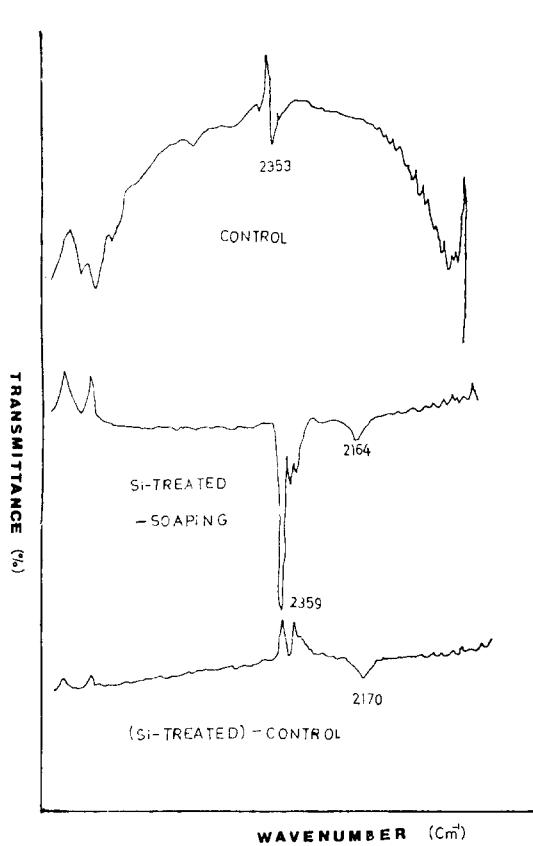


Fig. 12. FT-IR spectra of silane on silk habutae finished with silicone resin.

하는 경우 soaping 처리 유무와 관계없이 absorption peak가 나타나고, soaping 처리를 하게 되면 peak의 강도가 증가한다.

이상의 결과로 견섬유에 실리콘수지를 처리하는 경우에는 peak 위치나 강도(intensity)로 미루어 실리콘의 작용기가 구조적인 변화를 일으켜서 견섬유와 결합되어 있다고 생각된다.

4. 적  요

견적물의 실용성능(방주도, 세탁성)을 개선할 목적으로 실크하브다이(silk habutae)에 실리콘수지를 유화 가공법으로 처리하였다.

실리콘가공 하브다이의 방주도, 밀수도, 유연도, 강신도, 수분율등은 직물검사방법에 따라서 검사하였고 가공후 견피브로인의 구조적인 변화를 구명하기 위하여 주사전자현미경, 아미노산분석, X-선 회절강도,

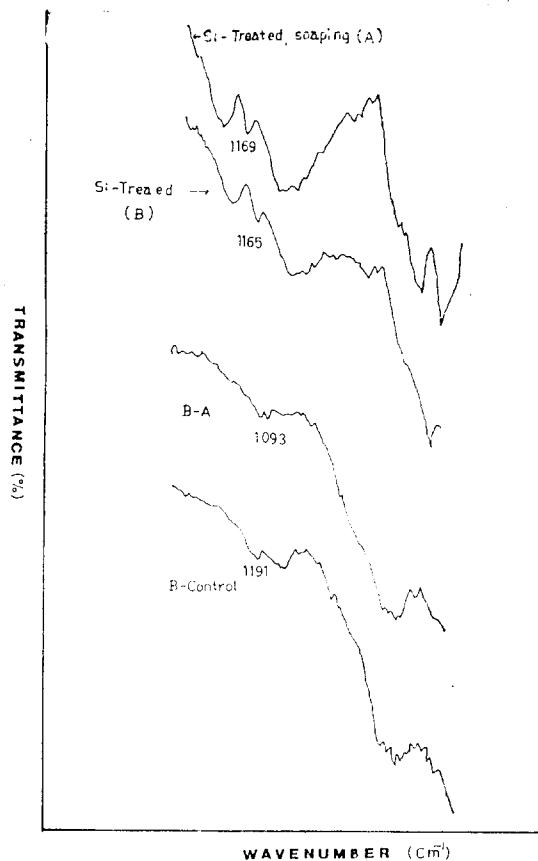


Fig. 13. FT-IR spectra of siloxane on silk habutae finished with silicone resin.

FT-IR 흡수분석에 의하여 검토한 결과 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) 견하브다이 직물의 방주도는 soaping 처리와 큐어링 조건에 의하여 현저히 개선되었다.

2) 실리콘 수지 가공에 의하여 견하브다이의 밀수도와 유연도가 향상 되었고, 가공후 silk fibroin을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 견섬유 특유의 불규칙한 유표면은 평활하게 관찰 되었다.

3) 실리콘 수지와 silk fibroin의 반응에 따라서 피브로인 조성 아미노산중 극성기를 가지고 있는 아미노산의 감소비율이 현저 하였다.

4) 실리콘 수지 가공 silk habutae는 soaping에 의하여 X-선 회절강도가 높아지는 경향이었다.

5) 가공후 견하브다이의 FT-IR 흡수곡선에서 실록산등의 peak가 검출된 것으로 미루어 fibroin의改善가 가능하다고 생각된다.

인 용 문 헌

裴道奎(1984) 絹織物에 대한 硅素樹脂加工에 관한 研究(碩士學位論文).

唐 煥(1975) 纖維加工學, 267-268 螢雪出版社.

鄭一男(1981) 실리콘공업, 化學과 工業의 進步 Vol. 21(3), 122-129.

Clara D. Craver(1983) Polymer characterization 559-570.

板本睦, 田中彰子, 板倉徹(1963) 重縮合型樹脂による絹織物の改質に関する研究(I), 繡絲研究 48, 79-82.

榎本睦, 山口雪雄(1965) 重縮合型樹脂による絹織物の改質に関する研究(III). 繡絲研究 56, 61-65.

Guise, G.B. Jones, F.W.(1977) Shrink-Resisting wool with silicone copolymer. J. of the textile institute Vol. 65(5), 163-168.

日本梁工(株)(1968) 浸染絹織物の防皺 並びに洗濯性向上に関する研究 37-50, 日本絹業協会.

石川博(1963) 絹織維の微細構造に関する研究(学位論文) 117-118.

伊藤武男(1957) 絹絲の構造 432, 千曲會出版.

北條舒正(1980) 繡絹絲の構造 625-642, 信州大學刊.

小松計一(1982) 蕨絲の形成と縊蛋白質の化學皮 革化學

28(1), 1-20.

小西孝, 有本肇(1979) 臭化 Lithium 水溶液に浸漬した生絲の伸度 固復, 日繡雑 48(1), 8-14.

増田俊郎, 鹽澤和男(1976) 新版 纖維加工技術 121-122. 地人書館.

皆川基(1981) 絹の科學 320-323, 關西衣生活研究會.

New product information, Form #22-763-80, Dow corning corporation, Michigan 48640.

大沢英吉, 平田行(1959) 有機 Silicone 樹脂加工布の 2~3性狀, 日本纖維學會誌 149, 209-214.

Shimizu, M.(1957) Tanpaku shistu kagak Vol. 5, 348. Kyoritsu shuppan.

Shiozaki, H. Tanaka, Y(1977) Salt catalyzed addition reaction of epoxy compounds with various silk fibroin, Makromol, Chem. 64, 1-18.

纖維試験法のすべて(基礎編), 日本纖維センター.

Walter Noll(1968) Chemistry and technology of silicones, Academic press, New York and London.

宇野稔(1972) メリヤス Hand book 268-269, 日本纖維研究會.

山口雪雄, 榎本睦, 田中彰子(1966) 重縮合型樹脂による絹織物の改質に関する研究(IV) 繡絲研究 60, 123-137.