

(研究論文(學術))

## Disulfide 架橋 絹纖維의 Set 性

南成祐·張炳浩·坂本宗仙\*

成均館大學校 工科大學 纖維工學科

\*日本 東京工業大學

(1989. 9. 28 접수)

## Setting Properties of Disulfide-Crosslinked Silk Fiber

Sung Woo Nam, Byung Ho Jang and M. Sakamoto\*

Department of Textile Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

\*Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan

(Received September 28, 1989)

**Abstract**—The reaction of silk with a disulfide-containing crosslinking agent, i.e. bis( $\beta$ -isocyanatoethyl)disulfide(BIED), was studied in an attempt to obtain disulfide-crosslinked silk.

The setting properties of disulfide-crosslinked silk fibers were studied. The permanent set values of single fibers were evaluated after the set fibers were relaxed in boiling water. When single fibers were set in boiling water or in boiling alkaline solution, the permanent set values of BIED-treated silk fibers were less than those of untreated silk fibers. When the fibers were treated with 2% thioglycolic acid solution at 60°C followed by oxidation, settability of BIED-treated silk was better than that of untreated silk.

The rearrangement of secondary bonds facilitated by cleavage of crosslinks as well as the rearrangement of crosslinks itself seems to be an important role in the set stability.

### 1. 서 론

견섬유와 양모섬유는 각각 피브로인과 케라틴으로 구성되어 있으며, 피브로인과 케라틴에는 세린, 트레오닌 및 티로신 잔기에 의한 수산기와 리신, 아르기닌 잔기에 의한 아미노기, 그리고 아스파르트산, 글루탐산 잔기에 의한 카복시기 등의 말단 작용기가 함유되어 있으며, 특히 케라틴에는 그 외에도 시스테인 잔기에 의한 티올기와 시스틴 잔기에 의한 디설파이드기 등의 작용기도 함유되어 있다.<sup>1)</sup>

현재, 여러가지 목적을 위하여 천연 단백질섬유에 많은 가공방법이 응용되고 있으며, 그 중에서도 물리화학적으로 안정한 성질을 부여하기 위하여 새로운 가교를 도입하는 방법이 보고되고 있다.<sup>2-4)</sup>

본 연구에서는 견섬유에 디설파이드 가교를 도입하기 위하여 bis( $\beta$ -isocyanatoethyl) disulfide (이하 BIED)를 견섬유에 처리하고, 다시 tri-n-butylphospine 으로 도입된 디설파이드기를 환원시켜, 환원반응 전후의 황 함량을 정량함으로써, 가교로 도입된 BIED와 측쇄로 도입된 BIED의 양을 산출하여 견섬유와 BIED의 반응성을 검토하였다. 또한, 디설파이드 가교를 도입함에 따라 견섬유의 고정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 BIED와 분자쇄의 길이가 거의 같고 양 끝의 말단기가 같으며 디설파이드기를 함유하지 않는 hexamethylene diisocyanate(이하 HMDI)로 처리한 견섬유를 함께 비교하였다.

### 2. 실 험

### 2.1 시료

견 시료는 Table 1에 나타낸 직물로서 정련, 표백한 것을 다시 에탄올로 15시간 속스레추출하고 증류수로 세척한 후 건조시켜 시료로 사용하였다.

Table 1. Construction of silk fabric..

Design	Denier		Fabric density (thread/2.54 c-m)		Weight (g/m <sup>2</sup> )
	Warp	Weft	Warp	Weft	
Plain	21D/3	21D/4	162	80	58.1-62.3

### 2.2 시약

N, N-dimethylformamide (DMF)와 hexamethylene diisocyanate (HMDI)는 시판 1급 시약을 감압증류하여 사용하였고, BIED는 M. Sakamoto 등<sup>5)</sup>의 합성법에 따라 합성하고, IR, NMR, GC-MS와 비점 등으로 순도를 확인한 후 사용하였다.

### 2.3 견의 BIED 처리

20×15 cm의 견직물을 5매씩 플라스크에 넣고 소정량의 건조시킨 DMF를 첨가한 후 플라스크 내부의 공기를 질소로 치환시키고 밀봉한 후, 12시간 침지시켜 섬유를 팽윤시킨 다음, 소정량의 BIED를 첨가하고 밀봉하여 60°C에서 24시간 반응시켰다.

HMDI도 같은 방법으로 반응시켰다.

### 2.4 BIED 처리 견의 환원처리

50% 이소프로판올 수용액에 트리-n-부틸 포스핀을 1% 가한 용액 중에 시료를 넣고(육비 1:100), 6시간 환류시키고 나서 아세톤으로 6시간 속스레 추출한 후 건조시켰다.<sup>6)</sup>

### 2.5 BIED 처리 견의 황 함량 측정

BIED 처리 견직물과 환원처리한 BIED 처리 견직물의 황 함유량을 표준 산소연소법<sup>7)</sup>에 의해 측정하여 가교결합 및 측쇄결합한 BIED의 양을 산출하였다.

$$\text{Total BIED uptake}(\mu\text{mol/g}) = S_1/0.0064$$

$$\text{crosslinks}(\mu\text{mol/g}) = (2S_2 - S_1)/0.0064$$

$$\text{branches}(\mu\text{mol/g}) = (S_1 - S_2)/0.0032$$

$$\text{Crosslinking efficiency}(\%) = (2S_2 - S_1) \times 100/S_1$$

$$S_1 = S(\%) \text{ in BTS}$$

$$S_2 = S(\%) \text{ in RBTS}$$

### 2.6 고정성 측정

금속제 연신기를 사용하여 다음과 같이 단계적으로 처리한 견섬유의 길이를 측정하여 일시고정율과 영구고정율을 구하였다.

$L_0$ : 시료 직물에서 풀어낸 경사의 길이

$L_1$ :  $L_0$  상태의 시료를 실온의 물에 30분간 침지시킨 후, 10% 인장시킨 상태에서 측정된 길이

$L_2$ :  $L_1$  상태의 시료를 소정의 고정율에 소정시간 침지시켰다가 꺼내어 수세하고 이완시킨 후, 실온의 증류수에 30분간 침지시킨 다음, 열풍으로 5분간 건조시킨 상태에서 측정된 길이

$L_3$ :  $L_2$  상태의 시료를 다시 이완시켜 끓는 물 속에 1시간 침지시킨 다음, 열풍으로 5분간 건조시킨 상태에서 측정된 길이

$$\text{Temporary set}(\%) = \frac{L_2 - L_0}{L_1 - L_0} \times 100$$

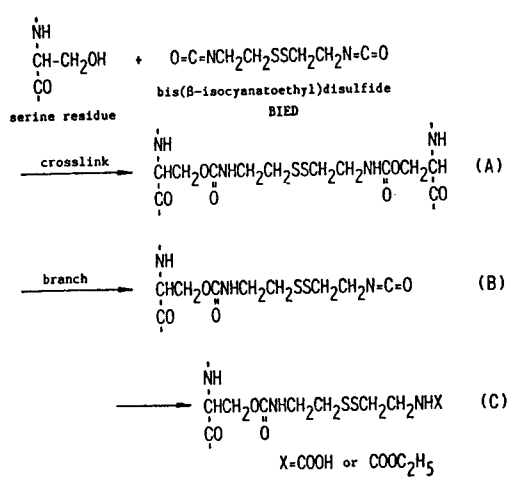
$$\text{Permanent set}(\%) = \frac{L_3 - L_0}{L_1 - L_0} \times 100$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 견섬유와 BIED의 반응성

BIED는 견섬유 중의 수산기, 아미노기 및 카르복시기 등의 반응성 작용기에 부가될 것으로 예상되며, 예를 들어 세린 잔기와는 다음 Scheme 1과 같이 반응할 것으로 생각할 수 있다.

만일, BIED의 양쪽 이소시아네이트기가 모두 반응한다면 (A)와 같은 가교결합이 형성되지만, 한쪽 이소시아네이트기만 반응하면 (B)와 같이 측쇄결합을 하게 된다. 또한 (C)의 X에 대해서는 미반응 이소시아네이트기가 수분과 반응한다면

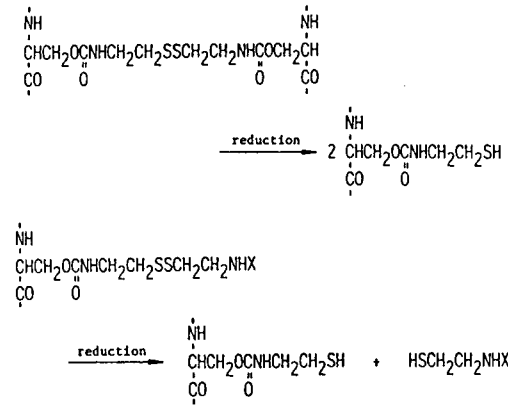


Scheme 1. Reaction mechanism of BIED on silk.

X=COOH 가 되겠지만, 본 연구에서는 BIED 처리 후 DMF 로 세척하고 다시 에탄올로 세척하였기 때문에 X=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>가 될 것으로 예상된다.

한편, BIED 는 2작용성 시약이므로 가교반응과 축쇄반응으로 도입되는 비율을 신축해야 한다. 그러므로 BIED 처리 견섬유를 환원시켜 디설파이드기를 개열시키면 다음 Scheme 2와 같이 된다. 이때, 환원제로는 다른 관능기에 영향을 미치지 않고 시료 중의 디설파이드기만 정량적으로 환원시키는<sup>8)</sup> tri-n-butylphosphine 을 사용하였다. 축쇄로 부가된 BIED 의 환원 생성물인 HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHX 는 환원처리 후 아세톤으로 추출하여 제거하였다.

다음 Table 2는 BIED 를, Table 3은 HMDI 를 각각 견섬유에 처리한 결과를 나타낸 것이다.



Scheme 2. Reduction mechanism of BIED-treated silk.

Table 3. Treatment results of silk fabric with HMDI in DMF

Sample number	HMDI conc. (g/l)	Add on (%)
6	0.5	1.5
7	1	2.8
8	3	4.0
9	5	4.8
10	10	6.2

\*Reaction temperature; 60°C, reaction time; 24 hr, liquor ratio; 1:100

Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 황 함량으로부터 산출한 부가량과 처리 전후의 중량차이에 의해 구한 부가량은 대체로 일치하였으며, 견섬유에 부가된 BIED 의 가교결합 효율은 24.0-35.6%의 범위였다. 반면, HMDI 처리 견섬유인 경우에는 가교결합 효율을 결정할 수 있는 적절한 방법이 없

Table 2. Treatment results of silk fabric with BIED in DMF.

Sample number	BIED conc. (g/l)	Add on (%)		Sulfur content (%)		BIED uptake (μmol/g)			Crosslinking efficiency (%)
		found.	calc.	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Total	Crosslink	Branch	
1	0.5	1.9	2.1	0.65	0.44	104	37	67	35.6
2	1	3.9	3.9	1.18	0.73	192	46	146	24.0
3	3	6.4	6.6	1.95	1.26	325	95	230	29.2
4	5	7.9	7.8	2.28	1.52	384	128	256	33.3
5	10	9.5	9.5	2.71	1.78	463	145	318	31.3

\*Reaction temperature: 60°C, reaction time; 24 hr, liquor ratio; 1:100

어서 가교결합 효율을 신축하지 못하였다.

3.2 고정성

Fig. 1은 미처리 견섬유와 BIED 처리 견섬유 및 HMDI 처리 견섬유를 95°C 물 속에서 60분간 고정시키고, 그의 고정성을 비교한 것이다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 가교제의 부가율이 높아짐에 따라 일시고정율과 영구고정율은 모두 감소하였으며, HMDI 처리 견섬유의 경우 그 현상이 현저하였다. 또한, BIED 처리 견섬유의 고정성이 HMDI 처리 견섬유에 비하여 우수함을 알 수 있다. 이것은 HMDI가 소수성인 메틸렌기만으로 구성되어 있는데 비하여 BIED는 디설파이드기를 함유하고 있으므로, 그 황 원자가 갖는 비공유전자쌍에 의한 수소결합에 의하여 고정이 안정화되며, 또한 고온의 물 속에서 처리할 때 일어나는 것으로 보고되고 있는 디설파이드 교환반응<sup>9)</sup>에 의하여 고정이 안정화 되기 때문인 것으로 생각된다.

그러나, BIED 처리 견섬유의 고정성은 미처리

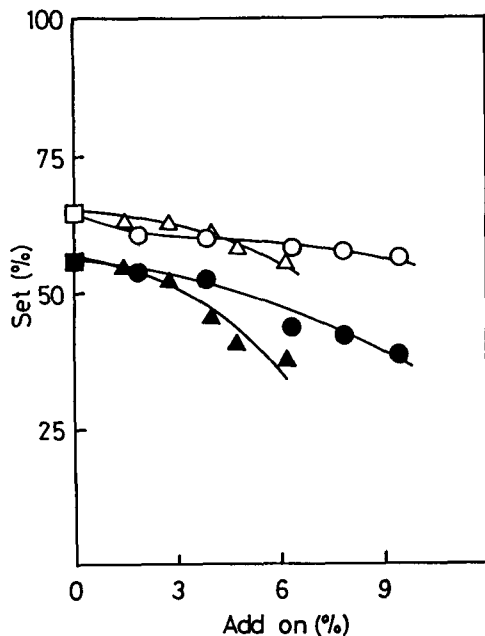


Fig. 1. Settability of silk fibers in boiling water. Untreated silk: -□- temporary set, -■- permanent set; BIED treated silk: -○- temporary set, -●- permanent set; HMDI treated silk: -△- temporary set, -▲- permanent set

견섬유에 미치지 못하였는데, 그것은 양모섬유를 50°C 이상의 물 또는 중성 원충용액 중에서 처리하면 lanthionine 및 lysinoalanine 가교가 형성된다고 하는 보고<sup>3,10,11)</sup>와 마찬가지로 미처리 견섬유를 고온의 물 속에서 처리할 때 lysinoalanine 가교가 형성되어 고정이 안정화 되기 때문이라고 생각할 수 있다.

또한, BIED 및 HMDI 처리 견섬유의 고정성이 미처리 견섬유보다 작은 것은 도입된 가교결합에 의하여 일단 가한 장력을 제거해 줄 때에 원상태로 돌아가려고 하는 잠재응력이 증가하기 때문이며, 이러한 현상은 가교제의 종류에 상응하는 것으로서 소수기만으로 이루어진 가교제일 수록 현저하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 알칼리 용액 중의 고정거동에 대한 결과로서 0.1 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 수용액 중에서 고정온도를 95°C로 하고 고정시간을 10분에서 90분까지 변화시켜 고정시간에 따른 고정성을 비교한 것이다.

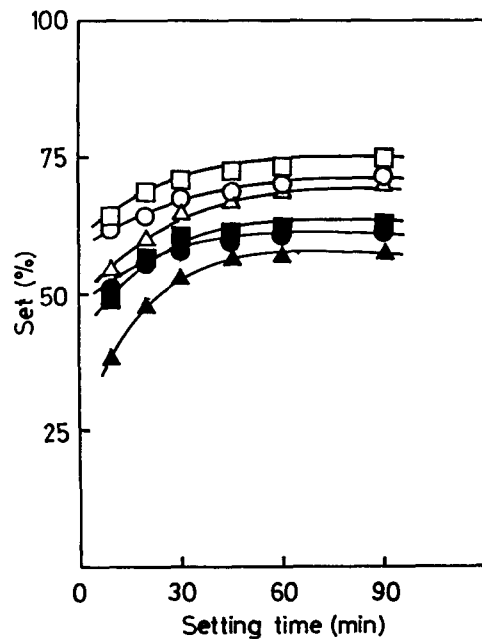


Fig. 2. Settability of silk fibers in 0.1 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> solution under various setting times. Untreated silk: -□- temporary set, -■- permanent set; BIED treated silk (add on 6.4%): -○- temporary set, -●- permanent set; HMDI treated silk (add on 6.2%): -△- temporary set, -▲- permanent set.

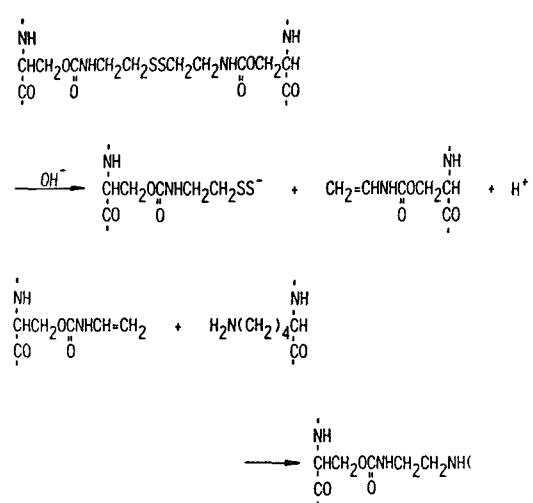
그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 미처리 견섬유의 고정성이 가장 양호하고 그 다음이 BIED 처리 견섬유, HMDI 처리 견섬유의 순서로 나타났다. 미처리 견섬유의 알칼리 용액 중에서의 고정성이 물 속에서의 고정성보다 양호한 것은 알칼리에 의해 견섬유 중의 세린 잔기로부터 dehydroalanine 이 형성되고 이 dehydroalanine 은 리신 잔기와 반응하여 lysinoalanine 가교를 형성하던가, 또는 알칼리에 의해 아르기닌 잔기로부터 ornithine 이 형성되고 이 ornithine 은 dehydroalanine 과 반응하여 ornithinoalanine 가교를 형성<sup>12)</sup>하여 고정 이 안정화되었다고 할 수 있으며, 이러한 반응은 알칼리 존재하에서 더욱 쉽게 일어나는 것으로 생각된다.

반면, BIED 처리 견섬유에 도입된 디설파이드 가교는 알칼리 처리에 의해 예를 들면, 다음 Scheme 3과 같은 새로운 가교를 형성하여<sup>13)</sup> 고정 안정화에 기여함으로써 HMDI 처리 견섬유에 비하여 알칼리에 의한 세트성이 더욱 양호하다고 생각된다.

알칼리 용액 중에서 미처리 견섬유의 고정성이 BIED 처리 견섬유보다 우수한 것은 미처리 견섬유는 가교가 도입된 BIED 처리 견섬유보다 고정제로 사용한 알칼리의 흡수속도가 더 빠르기 때문이며 또한, 알칼리에 의해 새로 형성된 가교의 쇠장 등에도 관계되는 것으로 생각된다.

다음의 Table 4는 미처리 견섬유, BIED 처리 견섬유 및 HMDI 처리 견섬유의 고정성을 비교한 것이다.

고정제로 물과 알칼리를 사용한 경우는 앞의 Fig. 1, 2와 같은 결과이며, 2% thioglycolic acid 수용액 속에서 60°C, 30분간 처리한 후 연속



Scheme 3. Reaction mechanism of disulfide crosslinks in BIED treated silk with alkali.

하여 0.5% sodium perborate 수용액 속에서 60°C, 30분간 처리하는 고정조건에서는 BIED 처리 견섬유가 미처리 견섬유 및 HMDI 처리 견섬유에 비하여 고정성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 이것은 BIED 처리 견섬유에 도입된 디설파이드가 thioglycolic acid 에 의해 환원되어 티올기로 되고, 연속되는 sodium perborate 처리에 의해 산화되어 새로운 위치에 다시 디설파이드 가교가 형성되어<sup>14)</sup> 고정 안정화에 기여하였기 때문이라고 생각할 수 있다.

이상의 결과로부터 견섬유에 대한 디설파이드 가교의 도입은 환원제와 산화제를 이용한 연속 고정처리에 현저한 효과가 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Table 4. Settability of BIED treated silk fiber under various setting conditions.

Setting conditions			Untreated silk.		BIED treated silk (Add on 6.4%)		HMDI treated silk (Add on 6.2%)	
Agent	Temp. (°C)	Time (hr)	Temporary set (%)	Permanent set (%)	Temporary set (%)	Permanent set (%)	Temporary set (%)	Permanent set (%)
H <sub>2</sub> O	95	1	72.90	56.71	58.22	43.40	55.30	37.60
0.1 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	95	1	73.47	62.04	70.20	60.83	69.00	57.08
2% HSCH <sub>2</sub> COOH	60	0.5	56.00	37.56	58.79	47.74	54.79	35.60
0.5% NaBO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	60	0.5						

견섬유에 디설파이드 가교를 도입하기 위하여 디설파이드기를 함유하는 가교제인 bis( $\beta$ -isocyanatoethyl) disulfide(BIED)로 처리하여 얻은 BIED 처리 견섬유와 비교시약으로서 BIED와 대체로 분자체의 길이가 비슷하며 디설파이드기를 함유하지 않는 가교제인 hexamethylene diisocyanate(HMDI)를 처리하여 얻은 HMDI 처리 견섬유 및 미처리 견섬유의 신장고정성을 함께 비교하였다.

1) 끓는 물에서의 고정성은 미처리 견섬유가 월등히 좋았으며, BIED 처리 견섬유와 HMDI 처리 견섬유는 부가율이 증가함에 따라 고정성이 감소하였다.

2) 알칼리 수용액 중에서의 고정성도 미처리 견섬유가 가장 우수하였으며, BIED 처리 견섬유도 HMDI 처리 견섬유보다는 양호하였다.

3) 환원-재산화 고정 조건하에서는 BIED 처리 견섬유의 고정성이 가장 우수하여 디설파이드기의 도입에 따라 SH-SS 교환반응에 의하여 고정이 안정화 된다는 것을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. R.S. Asquith, Chemistry of Protein Fibers, Plenum Press, New York Chapter 2, Chapter 5 (1977).
2. E.M. Fetters Ed., High Polymers, Chemical Reactions of Polymers, Vol. 19, Interscience Publishers, New York p.438 (1964).
3. R.S. Asquith Ed., Chemistry of Natural Protein Fibers, Plenum Press, New York p.53, 147, 193 (1977).
4. H. Zahn and H. Zuber, Textile-Rundschau **9**, 119 (1945).
5. M. Sakamoto, J. Taketa, Y. Yamata, and H. Tonami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 865 (1970).
6. 張炳浩, 南成祐, 坂本宗仙, 韓國纖維工學會誌, **24**, 51(1987).
7. S. Kinoshida and K. Hoseki, Japan Analyst, 352, Vol. 14 (1965).
8. J.B. Speakman and C.S. Whewell, *J. Soc. Dyers Color.*, **52**, 380 (1936).
9. M. Lewin and E.M. Pearce Ed., Handbook of Fiber Science and Technology, Vol. IV. Fiber Chemistry, New York p.628 (1985).
10. *ibid*, p.622.
11. J.A. Maclaren and B. Milligan, Wool Science, The Chemical Reactivity of the Wool Fiber, Science Press, Marrickville, New South Wales (1981).
12. M. Lewin and E.M. Pearce Ed., Handbook of Fiber Science and Technology, Vol. IV. Fiber Chemistry, New York p.688 (1985).
13. *ibid*, p.621.
14. *ibid*, p.618.