

〈染色加工技術〉

羊毛의 機能加工의 原理와 問題點

(特講) 京都女子大學 家政學部
教授 古賀 城一

(번역, 통역) 全北大學校 工科大學
教授 金 公 朱

1. 序 言

최근의 합성섬유에 있어서 高機能化는 이전의 천연섬유 指向에서 탈피하여 독자 기능을 가지는 새로운 섬유로의 전개로서 “新合纖”이 등장하였다. 소비자의 요구는 천연섬유의 기능성을 요구하면서도 가볍고, 얇고, 부드럽고, drape성이 좋고 發色性이 양호한 섬유를 요구하고 있다. 더우기 각종 견뢰성이 우수하고 easy care하지 않으면 안된다. 이와 같은 요즘의 소비자요구의 고급화, 다양화를 생각할 때 wool에 고부가가치를 부여하는 일을 생각하지 않을 수 없다. 그래서 소비자에게 impact를 주고 message를 添加한 제품을 제안하지 않으면 안될 것이다. 현재는 Price의 시대로부터 value 시대로의 변혁의 시기에 있다는 것을 인식하여야 한다. Australia 原毛의 재고는 1년 이상의 생산량에 이르고 있다고 하지만 극세양모는 그 량이 모자란다. 이것은 소비자요구를 단적으로 반영하고 있는 한 단면이다.

최근 數年の “新合纖”의 활황 중 낮은 신장을 걸어온 양모업체이었지만 현재에는 “新合纖”의 수요의 신장에도 어둠이 보이기 시작하여 천연섬유의 수요증가가 두드러지게 되었다. wool업체는 이번엔 야 말로 뛰어난 지혜를 모아 소비자요구에 부응하여 꿈이 풍부한 제품을 만들도록 더욱 노력해야 할 것이라고 생각한다. 양모섬유는 그 자신, 원래, 多種機能을 갖춘 섬유이며 건강유지에는 이상적이라고 말하는 衣類素材라는 것은 잘 알고 있지만 그 기능을 강조하는 가공, 그 기능을 일부 희생시켜서라도 새로운 기능을 부가하는 가공, 종래의 가공기술을 개량, 혁신을 진행시켜 가는 것이 중요하다. 이들 가

공기술면의 문제와 동시에 design 및 양모의 기능의 PR을 포함한 판매전략의 새로운 전개도 중요 과제이다.

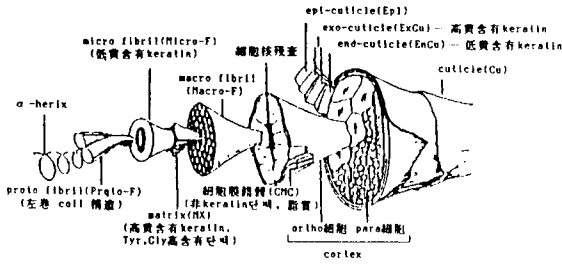
여기에서는 wool의 구조와 특성을 생각하고 현재의 가공에 있어서의 문제점을 언급하여 보고 싶다.

2. 羊毛纖維의 構造와 特性

獸毛의 내부, 외부의 조직구조를 보면 體毛의 多技能性이 간단한 원칙을 기초로 하고 있다는 것을 알게 된다. 刺毛와 綿毛와의 二重構造, exo 및 end cuticle층을 二層構造, cortex의 ortho/para 二層構造, 세포막의 二層構造, proto fibril의 소수성, 친수성구조 등 어느 것도 두 가지의 다른 성질을 가진 구조가 하나의 구조조직으로서 다양한 기능을 가지고 있다는 것은 흥미가 깊다.

2.1 構造特性

양모의 구조특성은 그림 1에 나타난 것과 같이 복잡한 多層構造이다. scale의 존재는 다른 섬유에 없는 조직구조로 발수성 및 felt성의 기능을 나타내고 있다. scale로 싸여져 섬유내부에는 方錘形의 cortex세포가 가득차 있다. cortex 세포에는 ortho 및 para type이 있고 이것이 crimp의 형성요인이 되고 있다. cortex 세포는 세포막복합체(CMC)로 둘러 쌓여 내부에는 특징적 결정구조인 coiled coil 구조를 취한 proto fibril, 그의 집합체인 micro fibril 또 그들의 집합체인 macro fibril, 이들 집합체 사이에는 非 keratin계 단백질로 가득차 있다. 이들의 조직은 양모의 탄성, 흡습성, 염색성, 화학반응성에



組織細胞	形成層	化學的組成
cuticle (10%)	epl-cuticle	
	exo cuticle B層	高黃含有단백
	exo cuticle A層	超高黃含有단백
cortex (87.6%)	macro fibril	
	micro fibril (36.5%)	低黃含有단백
	proto fibril	高黃含有단백
ortho-cortex para-cortex	matrix (38.5%)	glycin, thirocin 高含有단백
	細胞核殘查 (12.6%)	非keratin系단백
細胞膜 (3%)	細胞膜殘查	
	脂質 (2.5%) 非keratin系단백 (0.8%)	

그림 1.1 wool (merino)의 형태조직과 형태학적 조성

표 1.1. 양모 keratin, koragen, 絹 fibroin의 amino酸組成***

amino酸	羊毛keratin	koragen	絹fibroin
asparatic acid (ASP)	5.9	4.5	1.6
glutamic acid (GLU)	12.9	7.3	1.2
tyrocine (Tyr)	4.2	0.3	5.5
lysine (Lys)	2.3	2.7	0.4
arginine (Arg)	7.1	5.1	0.5
1/2cystine (Cys/2)***	11.1	0	0
serine (Ser)	10.1	3.5	12.1
threonine (Thr)	6.4	1.8	1.1
alanine (Ala)	4.9	11.0	26.2
leusine (Leu)			
phenyl alanine (Phe)	14.3	7.0	5.2
valine (Val)			
iso leucine (Ile)			
glycine (Gly)	8.1	33.0	45.6
proline (Pro)	7.4	12.8	0.5
hydroxy proline (Hypro)	0	10.0	0
histidine (His)			
tryptophan (Try)	3.6	1.1	0.2
methyonine (Met)			

*amino酸 100殘基當의 殘基數, **amino酸組成 原料의 종류에 의해 비교가 다르다. ***half-cystine 含量.

관여하고 있다.

다음에 양모의 機能加工에 관계가 깊은 특성에 대하여 생각해 보기로 한다.

2.2 熱特性

현재 언어지고 있는 양모의 열안정성에 관한 data를 하나로 정리하여 나타내면 다음과 같다.

표 2.1. 양모의 열안정성

溫度 (°C)	乾燥狀態	濕潤狀態
~ 0	비교적 안정	비교적 안정
0~ 50	비교적 안정	cystine → lantionine 등의 화학적 변화가 시작함.
50~100	脫水化가 시작함	peptide의 가수분해가 시작
100~10	脫水化	분자 주쇄의 열운동 개시, α-helix의 용해
10~180	가역적인 축쇄의 운동	
180~200	중량변화를 동반한 화학반응	
200~250	제 1차 구조전이 α-helix 용해	
250~270	cystine 결합의 解裂	
270~	peptide주쇄를 포함한 열분해	

1) 역학특성에 미치는 온도의 영향

양모의 인장강도는 다른 섬유와 비교하여 약하다. 천연섬유인 木綿의 약 1/3이지만 신도는 합성섬유에 비해 뒤지지 않으며 목면의 신도와 비교하면 약 10배 (습윤시)이다. 역학특성의 온도의존성의 한 가지는 일반적으로 합성고분자에 비교하여 glass 전이온도인 Tg로 나타내면 양모의 Tg는 명확하지는 않지만 α-helix/β-구조전이가 약 130°C라고 하는 견해도 있다. 講演者 등의 경험으로는 80°C 부근에서 염색거동에 변화를 보이고 水中에서의 stress/strain curve의 온도의존성에 있어서도 80°C 부근에서 변화가 크며 더욱이 가열에 의한 young율의 저하는 습윤하에 있어서 90°C 이상에서 급변한다.

2) 결정구조에 미치는 온도효과

단백질의 α-helix의 구조변화를 동반한 변성온도

표 2.2. 각종 처리 양모의 helix의 용해온도

여러 방법으로 처리된 양모 (건조)	Helix 용해온도 (°C)
미처리 양모	232
과수축처리 양모	224
formaline처리 양모	233
脫 amino化 양모	231
S-carboxy methyl化 양모	220
금속(염화니켈)收着 양모	226

는 각 단백질에서 다른 값을 나타낸다. 양모의 helix 구조의 용해현상은 시추주사열량분석(DSC)의 측정으로도 가능하다. DSC에서는 미처리양모의 helix의 용해는 건조상태에서 232°C 부근의 흡열 peak 특징이 있고 LiBr 수용액에 의한 과수축처리(100°C)를 5분간 실시하면 peak는 약 10°C 저하한다.

결정구조의 안정화의 요인을 알기 위하여 몇번의 실험을 행한 講演者 등의 결과를 다음에 나타냈다.

이 결과에서 cystine 결합의 解裂이 결정구조의 불안정화에 가장 중요한 요인으로 작용한다고 추측한다.

3) 열에 의한 황변과 열분해

양모섬유를 건조상태에서 180°C 이상으로 가열하면 단시간에 褐色으로 변색하여 응고된다. 100°C 이하에 있어서도 장시간 가열하면 똑같이 변화한다. 水中에 있어서는 더욱 저온으로 변성을 일으킨다. Zahn은 100°C의 水中에 있어서 수소결합, disulfide 결합, 아스파르트酸, 글루탐酸의 amide의 C-N 결합 등의 解裂이 생긴다는 것을 나타냈다. 이와 같은 반응과 더불어 황화수소의 발생, lantionine, iso-dipeptide 결합의 형성이 인정되고 있다. Asquith 등은 硝子封管 中에서 100~180°C, 48시간 가열하면 lysine, hystidine, alginine이 감소하고 감압하에서 160~170°C, 2시간 처리한 후 효소분해하여 lysino alanine, β-amino alanine, olnitine, lantionine ε-(γ-asparatil) lysine 등의 새로운 amino산이 생성하는 것을 나타냈다.

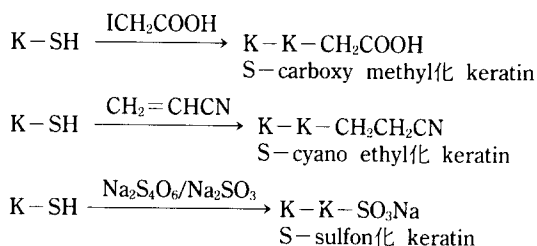
2.3 吸濕, 吸收特性

周知한 바와 같이 양모의 공정수분율은 15%로서 목면(8.5%), nylon(4.5%)의 그것에 비교하여 매우 크다. 양모의 흡수열은 26 cal/g wool로 이것 또한

매우 크다. 양모의 흡수에 의한 팽윤의 정도는 조직에 따라 다르고 각각의 조직구성단백의 amino산 조성 및 架橋度(cystine 결합)에 의존하고 있다. 즉 친수성 amino산(글루탐산, lysine, alginine산 등)의 함량이 많으면 많을수록 또는 분자내 및 분자간의 가교도가 적을수록 팽윤도가 크다. Zahn은 위의 개념에 기초를 두어 팽윤계수를 정의하여 다음의 표에 각 조직의 값을 나타냈다. 이 표를 자세히 보면 습윤상태에 있어서 마찰의 이방성 증대, 섬유시약의 섬유내부로의 확산경로로서의 세포막착합체의 역할, micro fibril과 matrix와의 염색성의 차이 등의 타당성을 이해할 수 있다.

講演者 등은 水分保持率을 팽윤과 관련지어 각종 처리양모의 수분보지율을 원심력 탈수법으로 검토하였다. 그 결과 세포막 錯體의 抽出, 결정구조의 파괴가 수분보지율의 증가를 초래하는 것임을 나타냈다.

〈keratin의 化學表現(例)〉



〈推定된 양모의 redox 반응〉

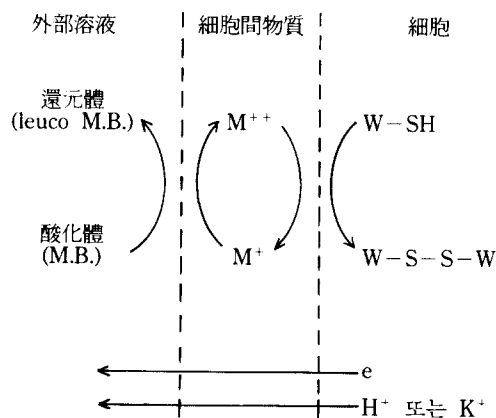
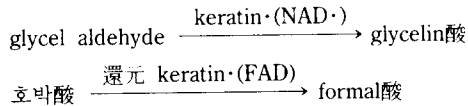


표 2.3. 양모의 각 조직의 친수성 amino산 조성과 팽윤계수

amino酸 (mole%)	全羊毛	epi (UP)	exo (UP)	end (UP)	細胞間充填物
alginine	6.9	4.3	4.8	5.0	6.4
lysine	2.8	4.8	2.1	4.2	3.9
hystidine	0.8	1.0	0.5	1.1	1.6
asparatic acid	6.6	5.8	2.1	7.4	7.1
glutamic acid	11.9	10.6	8.6	10.3	8.9
極性基合計 (A)	29.0	26.5	18.1	28.0	27.9
1/2 cystine (B)	10.0	11.9	20.0	3.1	1.3
膨潤係數 : (A/B)	2.9	2.2	0.9	9.0	21.5
水中에서의 膨潤 (%)	35	27	11	110	260
포름산중에서의 팽윤 (%)	180	136	58	580	1330

〈keratin의 酵素類似反應 (例)〉



amino酸	Micro-F (mole%)	Mx	Macro-F間物質 + NR
alginine	7.3	6.7	6.2
lysine	4.1	0.7	6.5
hystidine	0.7	0.9	1.7
asparatic acid	8.1	6.4	11.2
glutamic acid	14.1	6.4	11.2
合計 A	34.3	18.8	35.5
cystine B	6.8	17.9	3.1
膨潤係數 A/B	5.0	1.1	11.5

3. 羊毛의 機能加工과 問題點

3.1 염색가공의 측면에서 본 일본의 wool 사정

일본의 wool 사정은 우리나라에 있어서 염색가공시 섬유형상 및 각종 사용염료량을 다른 나라에 비해 특징적이다. Bayer-Japan(주)의 자료를 다음에 나타낸다.

위의 표로부터 일본에서는 piece 염색의 비율이 매우 많다고 알고 있다. 이와 대조적으로 영국은 top 염색이 매우 많다. 이탈리아는 그 중간에 있다. 이는 일본에서는 상품의 短cycle에 대응하는 Quick Response체제가 얼마나 중요한가를 알고 있다. 이러한 경향은 장래적으로도 계속될 것이 예상된다.

염료의 사용량을 보아도 각국의 특징을 살필 수

표 3.1. 양모의 염색가공량 (ton/1989)

國名	para毛 및 top	絲	piece	合計
일본	30700 (20%)	60100 (40%)	61400 (40%)	1522000 (100%)
Italia	62000 (42%)	50000 (34%)	36000 (24%)	1480000 (100%)
England	42316 (50%)	38424 (44%)	5360 (6%)	861000 (100%)

표 3.2. 양모용 염료의 사용량(ton/1989)

國名	酸性染料	크롬染料	含金染料	反應染料	其他	合計
일본	1581 (34%)	2093 (45%)	684 (15%)	135 (3%)	144 (3%)	4650 (100%)
Italia	1596 (42%)	988 (26%)	950 (25%)	46 (1%)	220 (6%)	3800 (100%)
England	209 (18%)	476 (41%)	162 (14%)	127 (11%)	186 (16%)	1160 (100%)

있다. 산성염료의 사용비율이 가장 많고 크롬염료의 사용비율이 가장 낮은 것이 이탈리아이고 fashion을重視한 나라인 이탈리아에서는 선명색의 상품 생산이 많은 것으로 추측된다. 영국에서는 내구성을 중시하고 있다는 것이 추측된다. fashion성과 내구성을 어떤 balance로 중요시하여 갈것인가는 이후의 상품개발의 point가 될 것이다.

여기에서는 염색가공에 관한 data를 나타냈지만 기능가공에 관해서도 참고가 될 것이다.

3.1 耐黃變, 變褪色

빛의 조사에 의한 양모의 황변 및 양모염색포의 변퇴색은 영구적인 검토표제가 될 것이지만 실용적인 면에서의 대책은 각종 곤란한 점이 있다. 자외선흡수제의 개발(예들 들어 Sulfonated phenylbenzotriazole 유도체 등), 자외선흡수제와 금속의 병용, keratin의 화학개질, 염료의 선택 등으로 양모 car-seat로의 이용이 가능하게 되었다. 실용적으로는 말할 수 없지만 講演者 등의 실험에서는 용제처리에 의한 CMC(세포막착합제)의 유출도 어느 정도 유효하다고 알고 있다.

빛에 의한 양모의 황변기구는 아직도 명확하지 않다. 290~320 nm의 파장에서 최대의 황변이 보이고 400~460 nm의 빛조사에서 최대의 광표백효과가 관측되고 있다. 광조사에 의한 양모단백의 조성변화를 보면 Tryp, Tyr, Phe, His, Cys의 감소가 확인되고 있지만 그들이 黃變에 어떻게 관계하고 있는지는 확실치 않다. amino산 수용액의 光반응의 연구는 행해지고 있지만 단백질의 광반응과 동일하다고 한정할 수 없다. peptide 결합의 광해열에 의한 amino기의 생성도 황변의 원인이라고 생각하는 연구자도 있었지만 빛조사 후의 양모에 amino기의 증가는 적고 scheme에 나타난 것과 같은 반응경로로 amide 결합의 증가가 현저하여 이것이 황변이 아니고 섬유유 光劣化의 원인으로 되어 있는 것 같다.

황변의 상세한 기구는 알 수 없지만 실용적인 측면에서의 문제점은 나타내고 싶다. 다음의 그림에 황변지수의 변화가 건조상태와 습윤상태에서 어느 정도 다른가, 또는 형광증백제 처리, 표백처리에 의해 어느 정도 영향을 받는가를 나타내었다. 이 그

림으로부터 명확하게 물이 황변에 크게 관여하고 있다는 것, 형광증백제가 증감작용을 하고 있다는 것, 표백을 위한 화학처리가 황변을 촉진하고 있다는 것을 알 수 있다.

3.2 染色堅牢性 向上가공

탈 scale 양모의 생산량이 유럽을 중심으로 매년 증가하고 있었지만 염색건뢰도, 특히 습윤건뢰도의 측면에서 문제가 발생하여 왔다. 염색 후의 불충분한 수세가 습윤건뢰도의 저하를 가져오고 있는 경우가 많지만 반응염색에 있어서의 암모니아처리의 재검토, Hexamethylenetetramine 사용의 검토를 하고 있다. 실용에는 이르지 못하지만 γ 선조사, radical원(예를 들면 potassium persulfate 등)의 사용에 의해, 섬유의 가교에 의해 염료분쇄도 검토되고 있다. cation계 fix제, 합성 tanin 처리에 의한 습윤건뢰도 향상이 계획되고 있지만 내염소, 내한, 내광건뢰도의 측면에서 개량의 여지가 있고 아직도 검토표제가 남아 있다.

이제부터는 선명색의 수요가 더욱더 증가하고 있는 중으로 각종 염색 건뢰도를 어떻게 향상시키는가, 이러한 종류의 연구도 필요할 것이다. 순색색을 양모상에 발색시키는 일도 양모수요증가에 있어 중요하여 우리나라에서는 이러한 종류의 연구가 활발하다. 양모표면의 etching, 계면활성제 및 수지가공에 의한 굴절을 증가 등 이미 실용화되고 있는 것도 있다.

3.3 set 加工

siroset 가공(monoethanolamine sulfite)은 set 가공법으로서 가장 일반적이지만 때로는 trouble이 발생하는 일이 있다고 듣고 있다. pleat 가공부의 강력저하 및 변색에 관한 괴로운 사정이 그 주된 것들이다. 변색에 관해서는 사용염료의 음미가 충분치 못한 것이 원인이지만 염료를 한정하지 않고 환원제의 개발, 천을 상하지 않는 처리제의 개발이 문제점으로 남아 있다. 더욱이 태를 상하게 하지 않는 열경화성 수지의 개발도 생각되고 있다.

최근 우리나라에서 가공처리제로서 황함유 amino산의 사용이 set 처리에 좋은 결과를 나타내는 일이 보고되고 실용화하려고 하고 있다.

3.4 防縮加工

1) 脫 scale을 위한 산화제로서 염소 및 염소함유 화합물의 사용이 주류를 이루고 있지만 염소의 사용규제가 더욱 엄해지고 있다. 과황산 및 과망간산 칼륨 등의 非할로겐계 산화제에 의한 脫 scale이 오스트레일리아 등에서 재검토되고 있다.

2) 효소처리

방축가공을 목적으로 한 연구개발이 활발하지만 염소 혹은 과망간산칼륨에 의한 전처리 후 효소처리를 하고 있는 것이 많은 것 같다. keratin 분해성 효소의 개발이 key가 되고 있다. 최근 우리나라에서 효소단독처리에 의한 탈 scale 양모가 발표된 일은 매우 흥미롭다. 현재 시판되고 있는 몇 개의 protease에 의한 처리에서는 講演者 등의 실험의 羊毛布(후라노)의 경우 방축효과는 얻을 수 없었고 “soft”는 증가하지만 “tightness”가 없어지는 경향을 나타냈다. 장시간의 처리에서는 섬유 纖維의 fibril화가 생긴다. 결론적으로 효소처리는 유연가공에는 약간 효과가 있다고 말할 수 있다.

3) 그 외의 처리

방축용 수지가공은 일반적이지만 용제처리에 의해서도 방축성이 얻어진다고 말하는 보고가 있고 수지 가공의 전처리로서 유효할 것이다. 용제로서는 methanol/水, aceton/水, perchloro ethylene 등이

검토되고 있지만 총합적으로 perchloro ethylene 처리가 추진하여 권장되고 있다.

3.5 ceramic 加工

원적외선 방사에 의한 보온 및 春夏用 wool의 쾌적성 부여를 목적으로 한 가공이 행해지고 있지만 평가법의 확립이 필요할 것이다. ceramic 자신에도 연구가 되어, 다공질 미립자로서 흡습성을 높이기 하고, 消臭劑 및 방향제를 첨가한 제품이 市販되고 있다.

4. 結 言

양모의 의료용 소재로서의 발전은 여름용의 소재를 만들고, 노인용 의료의 연구개발이 가장 중요하게 될 것이다. 양모업계 業界의 장래에 있어서는 의료용 이외의 소재, 예를 들면 car-seat를 시작으로 인테리아 소재로의 이용 연구의 활성화가 중요할 것이다. 최근 講演者 등은 특수표면 가공한 양모천으로 만든 인공피부를 발표했다. 동물실험에서의 성적은 매우 우수하였고 상품화를 검토 중이다. 양모의 기능을 이용한 다른 분야로의 응용도 이것으로 부터의 연구과제라고 전해지고 있다.