

絹의 中性鹽類에 의한 鹽縮에 관한 研究

李龍雨 · 李光吉 · 宋基彥 · 鄭仁模 · 南重熙*
農村振興廳 蠶業試驗場, *서울大學校 農科大學

Stu die on the Shrinkage of Silk Yarn by Neutral Salts

Yong Woo Lee, Kwong Gill Lee, Ki Eon Song, In Mo Chung and Joong Hee Nahm*

Sericultural Experiment Station, RDA, Suwon, Korea

**College of Agriculture, Seoul National University*

Abstract

The shrinkages and physical properties of silk yarn were studied on the effect of treatment concentration, time and temperature with various neutral salts. The degummed silk yarn was shrunk about 35 percent by highly concentrated solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ on conditions of S. G. (special gravity) 1.45 at 90°C or S. G. 1.46 at 80°C . About 40 percent of silk yarn was contracted in length by the treatment of CaCl_2 solution on conditions of S. G. 1.33 at 90°C for 5 mins. or at 85°C for 10 mins. By treating the concentrated solution of LiBr the silk yarn showed about 40 percent of shrinkage on a conditions of S. G. 1.38, 25°C 24 hrs. The physical properties of salt-treated silk yarn could be significantly changed with shrinkage variations. There were some differences in shrinkages between different type of salts. However, it was observed that generally the tenacity was decreased and breaking elongation increased as the shrinkage increased. The bulkiness of salt-treated silk yarn was increased by 110 to 120 percent compared with untreated yarn.

Key words : Shrinkage, Silk yarn, Neutral salts, Tenacity, Elongation, Bulkiness.

緒 言

絹은 우아한 光澤과 觸感을 가진 반면 形態安定性이 적고 쉽게 주름이 지며 伸縮性이 적은 등 기능성이 不足하여 用途多樣化 특히 絹編物 및 洋服地 分野로 의 進出에 缺點이 되고 있다.

이와같은 絹의 缺點을 補充하기 위하여 오래전부터 絹絲를 LiBr 또는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 등의 中性鹽溶液에 處理하여 鹽縮시키므로써 伸縮性을 부여하는 研究가 進行되어 왔다.

특히 村瀬(1957)은 絹의 鹽縮기구에 관한 研究에서 tyrosine의 作用에 의한 것임을 분명히 하였고 味沢(1967)은 鹽縮의 進行에 따라 fibroin의 非結晶性 領

域은 增大하고 結晶性 領域은 減少하므로써 fibroin의 結晶領域은 鹽縮에 의해 非結晶化되는 것으로 推定하였다.

平林(1974)은 LiBr 水溶液에 處理한 絹絲의 收縮 舉動과 内部構造變化를 檢討한 結果 絹은 LiBr 水溶液의 作用으로 β 構造가 파괴되어 α 構造 및 random coil狀의 分子形態를 취하고 고무상의 高彈性을 나타내며 이와같은 고무狀絹을 水中에 浸漬하여 LiBr을 除去하면 絹絲線內 액상견과 같은 모양을 보이고 建造凝固物의 構造는 X線回折 사진에서 A形結晶構造를 취하는 것으로 보고하였다. 平林(1980)은 LiBr 濃厚 水溶液을 이용하여 鹽縮處理된 絹絲의 力學的性質을 調査하는 동시에 收縮機構에 대하여 檢討한 바 收縮

률의 증가와 함께, 強度 영률은 低下하고 伸度는 上昇하며 複屈折은 直線적으로 減少한다고 하였으며 橫沢(1983)은 絹의 形態安定性 改善에 의한 用途多樣化를 목적으로 하부다리와 다후다 등의 絹織物을 熱水와 질산칼슘의 濃厚溶液에 處理한 결과 經絲와 緯絲의 crimp 變換에 의한 收縮과 동시에 거의 收縮量에 匹敵하는 stretch성을 나타내며 伸張回復性도 우수함을 보고하였다.

以上에서와 같이 重性鹽類에 의한 絹絲의 塩縮機構에 관한 研究는 상세히 되어 왔으나 塩縮絹絲의 物性 특히 重性鹽類의 處理條件과의 관계에 대하여는 거의 보고된 바 없다.

따라서 본 研究에서는 3種의 重性鹽類에 의한 處理濃度, 時間 및 溫度條件과 處理絹絲의 收縮率과 強力 및 伸度와의 관계를 檢討하였으며 塩縮絹絲의 實用化를 위한 基礎資料를 얻었기에 보고하는 바이다.

材料 및 方法

1. 供試材料

試料絹絲는 生絲21中 6合絲(200 TPM)한 것을 標準精鍊(마르세일비누 0.5% 용액, 95°C, 30分, 2回精鍊)하여 使用하였고 中性鹽은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 및 LiBr 시약1급으로 하였다.

2. 處理方法

試料絹絲를 각각의 中性鹽類溶液에 浸漬處理하였는데 질산칼슘[$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] 溶液은 比重 1.44, 1.45, 1.46, 處理溫度 80, 85, 90°C 處理時間 5, 10, 20分으로 하였다.

LiBr 溶液은 比重 1.37, 1.38, 1.39, 處理溫度 25, 35, 45°C, 處理時間 1, 3, 5, 8, 15, 24時間으로 하였다.

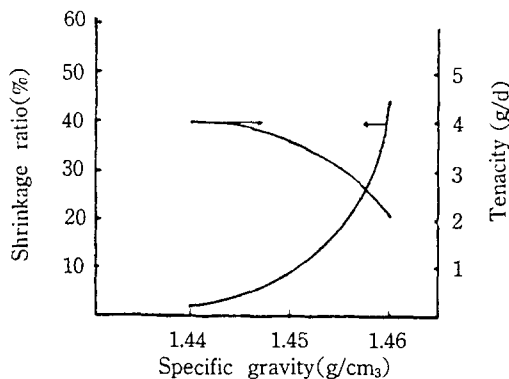


Fig. 1. Effects of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentration on shrinkage and tenacity.

試料絹絲는 上記 各 處理條件에서 浸漬處理한 후 室溫에서 2日間 流水 및 純水로 水洗하였다.

◦ 水縮率測定; 各種處理絹絲는 標準溫濕度(20°C, RH 65%)에서 3日間 調濕한 後 收縮絹絲의 絲長을 測定하여 原絲表에 대한 백분율을 塩縮率로 하였다.

◦ 強力 및 伸度; 水縮率을 測定한 試料絹絲는 標準溫濕度下(20°C, RH 65%)에서 Serigraph를 利用하여 強力, 伸度를 測定하였다.

◦ 絹絲의 膨化度; 試料絹絲를 一定容器(0.3 cm × 0.6 cm × x cm)에 插入한 후 그 높이(x)를 두께測定器(Thickness gauge, shimadzu)로 測定하여 試料絹絲의 부피(cm^3)를 계산하고 그 무게로 나누어서 膨化度(cm^3/g)를 구하였다.

◦ 주자전자현미경(SEM) 관찰; 塩縮絹絲의 形態 및 微細構造는 S. E. M.을 利用하여 각각(70×), (6000~7000×)로 배율을 조절하여 測定하였다.

結果 및 考察

1. 질산칼슘 處理

질산칼슘 處理 試驗에서 絹絲의 收縮率은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 處理 濃度에 민감한 反應을 보여 비중 1.44에서는 약간의 收縮率을 나타내었으나 비중 1.45以上에서 收縮率이 현저히 增加되어 1.46에서는 40% 以上の 收縮率을 보였다(그림 1). 處理溫度가 絹絲의 收縮率에 미치는 영향은 그림 2에 보여지고 있다. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 비중이 1.45인 경우 80°C에서의 收縮率이 10% 정도인데 비해 온도가 85°C, 90°C로 증가함에 따라 각각 25%, 35%로 增加되었다. 즉, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 濃度(S. G. 1.45)에서 處理溫度的 上昇은 收縮率을 비례적으로 增加시켰다.

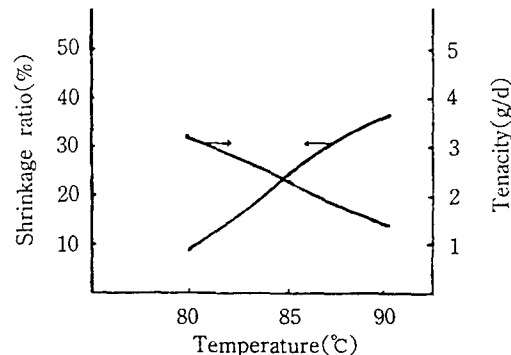


Fig. 2. Effects of temperature on shrinkage and tenacity for $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -treated sample(at S. G. 1.45).

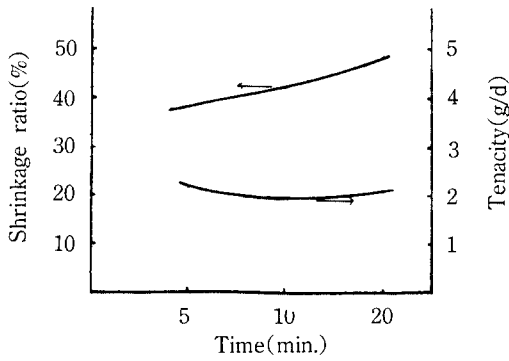


Fig. 3. Effects of time shrinkage and tenacity for $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -treated sample (at 85°C S. G. 1.45).

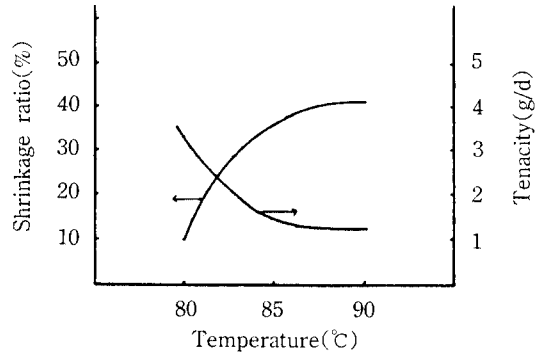


Fig. 5. Effects of temperature on shrinkage and tenacity for CaCl_2 -treated sample.

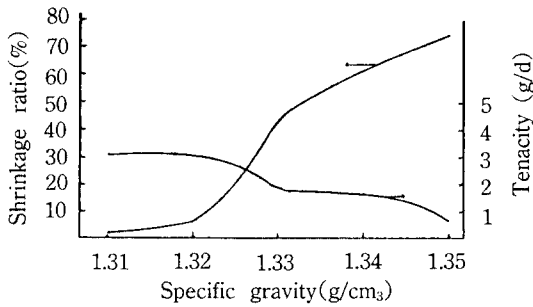


Fig. 4. Effects of CaCl_2 concentration on shrinkage and tenacity.

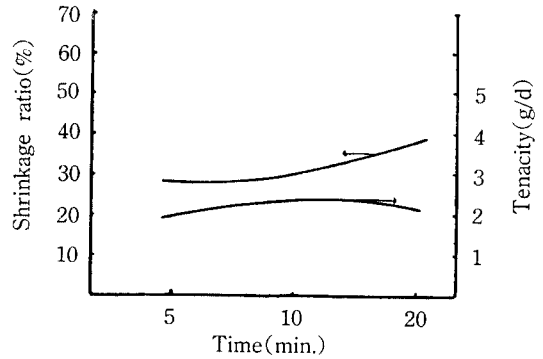


Fig. 6. Effects of time on shrinkage and tenacity for CaCl_2 -treated sample.

또한 處理時間이 絹絲의 收縮率에 미치는 영향은 그림 3에서와 같이 비중 1.45, 溫度 85°C 에서 對照 5분에 비하여 20분으로 處理時間을 增加하면 收縮率이 완전히 增加됨을 보여준다. 處理絹絲의 強力(g)은 收縮率에 反比例하여 收縮率이 增加하면 強力은 減少되었다. 즉 온도와 농도의 증가에 따른 收縮率의 增加에 현저한 強度의 감소를 나타냈으나(그림 1, 2) 處理時間의 변화에 대하여는 本실험의 시간범위내에서 是 強力에 큰 변화가 없었다.

中性鹽[$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 및 CaCl_2]에 의한 絹絲의 鹽縮 原因에 관하여는 村瀬(1957)의 研究 報告가 있는데 鹽과 絹 fibroin중의 tyrosine과의 作用에 起因하는 것으로서 즉, 中性鹽類는 tyrosine에 대하여 1分子 혹은 2分子가 선택적으로 흡착하여 tyrosine이 인접하는 fibroin分子내의 作用基와 수소 結合을 分離, 切斷시키므로 絹 fibroin分子가 열역학적으로 가장 안정된 形態를 취하므로써 分子全體가 收縮하는 것으로 考察하고 있다.

2. 염화칼슘 處理

염화칼슘 處理 試驗에서 絹絲의 收縮率은 CaCl_2 處理濃도가 비중이 1.31에서 1.35까지 增加함에 따라 收縮率의 增加가 두드러지게 나타났으며 비중 1.35인 경우 70~80%의 收縮率을 나타내었다(그림 4).

處理溫度가 絹絲의 收縮率에 미치는 영향은 그림 5에서와 같이 CaCl_2 비중 1.33인 경우 80°C 에서의 收縮率이 10%以下인데 비해 $85\sim 90^\circ\text{C}$ 에서는 收縮率이 30% 以上으로 增加되었는데 이것은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 處理時 溫度의 영향에서와 같은 경향이였으며 處理絹絲의 강력은 收縮率 增加와 함께 현저히 떨어졌다. 특히 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 處理 時는 직선적인 變化를 나타내었으나 CaCl_2 處理의 경우는 85°C 이상에서 變化가 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리보다 큰 變化를 보여준다.

處理時間이 絹絲의 收縮率에 미치는 영향은 그림 6에서와 같이 비중 1.33, 온도 85°C 에서 對照 5분에 비하여 20분으로 處理時間을 增加하면 收縮率이 약간 增加하였으나 큰 差異는 없었으며 處理絹絲의 強力(g)도 本실험에서의 시간변화에서는 큰 차이를 나타

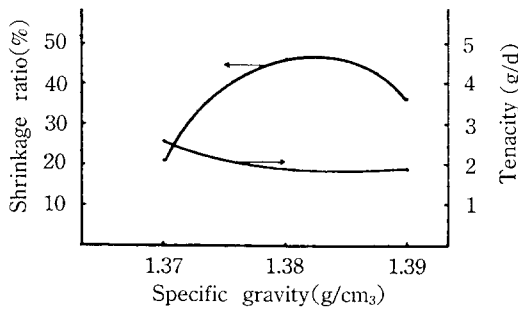


Fig. 7. Effects of LiBr concentration on shrinkage and tenacity.

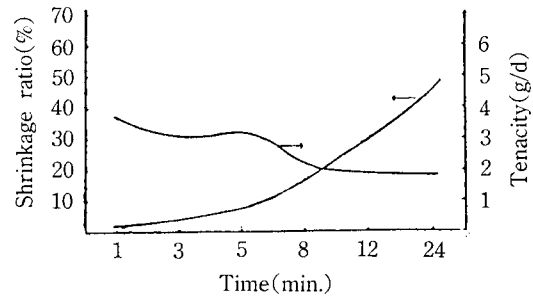


Fig. 9. Effects of time on shrinkage and tenacity for LiBr-treated sample.

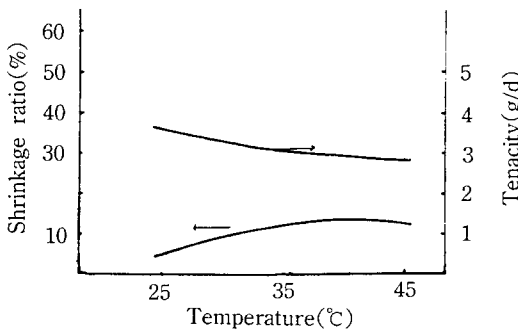


Fig. 8. Effects of temperature on shrinkage and tenacity for LiBr-treated sample.

내지 않았다.

味沢(1967)은 中性鹽類 溶液處理에 의한 絹 fibroin의 塩縮現象에 관한 研究에서 $\text{CaCl}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 8$ M 溶液에서 30°C로 fibroin을 處理하여도 塩縮이 전혀 일어나지 않지만 거기에 $\text{CaCl}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{Ethanol} = 1 : 8 : 2$ M을 첨가하면 纖維내부에 溶液의 滲透가 增加하여 中性鹽類의 확산이 促進되어 塩縮이 일어난다고 하였다. fibroin 塩縮過程에 대한 CaCl_2 흡착량은 塩縮률과 平行的인 관계에 있으며 fibroin 구성 아미노산중 주로 tyrosine과 serine 殘基에 配位結合하여 塩縮하는 것으로 推察하였다. 또한 CaCl_2 處理에 의한 塩縮進行과 함께 fibroin의 非結晶性 領域이 增大하고 結晶性 領域은 減少하는 것으로 보아 fibroin은 塩縮에 의해 結晶領域이 非晶化하는 것으로 推定하였다. 塩縮處理 絹絲의 收縮率 增加와 함께 伸度는 增加하나 強力(g)이 減少하는 現象은 이와같이 絹 fibroin의 結晶領域 減少에 起因하는 것으로 생각된다.

3. LiBr 處理

LiBr 處理 檢討에서 絹絲의 收縮率은 LiBr處理濃도가 비중 1.37에서는 20% 程度이었으나 비중 1.38

에서 收縮率이 40% 정도로 增加되었으며(그림 7) 處理 絹絲의 強力을 비중의 변화에 영향을 미치지 않고 2g 内外로서 다른 中性鹽處理 絹絲의 감소하는 傾向에 비하여 다른 거동을 나타내었다.

處理溫度가 絹絲의 收縮率에 미치는 영향은 그림 8에서와 같이 LiBr 비중 1.38인 경우 25°C~45°C의 溫度 범위에서 絹絲의 收縮率과 強力에 큰 變化가 없었다. 處理時間이 絹絲의 收縮率에 미치는 영향은 그림 9에서와 같이 비중 1.38, 25°C에서 處理時間이 경과됨에 따라 收縮率이 증가되어 24時間 경과후에는 거의 50%까지의 收縮率 增加를 나타내었다.

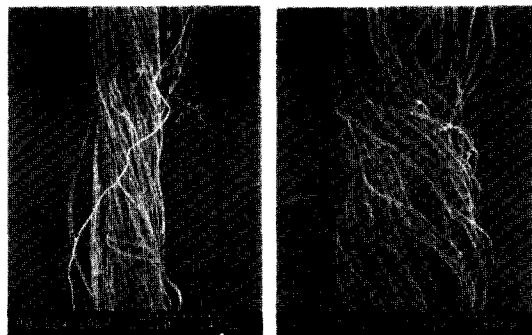
平林(1973) 등은 LiBr水溶液處理 絹絲의 收縮學動과 内部構造 變化를 X선 회절방법, 熱分析 및 적외선 분광법으로 검토한 結果 絹은 LiBr水溶液의 作用으로 β 構造가 파괴되어 고무狀의 高彈性을 나타내게 되는데 이와같은 고무狀의 絹을 물에 浸漬하여 LiBr을 除去하면 絹絲線内 液狀絹과 같은 모양을 띄며 乾燥 凝固物의 構造는 X線 回折사진으로 보면 A形 結晶構造를 취한다. 즉, LiBr 水溶液은 $\beta \rightarrow \text{A}$ 轉移를 일으키는 觸媒와 같은 作用을 한다고 보고하였으며, 결과적으로 LiBr處理 絹絲의 結晶性 β 構造가 파괴되므로서 結晶性變化 絹絲의 收縮率은 增加되고 반면에 強力은 低下되는 것으로 추측되어 질 수 있다.

4. 中性鹽處理 絹絲의 膨化度 및 收縮率

中性鹽處理 絹絲의 收縮率 및 膨化度を 比較하여 보면 표 1에서와 같이 既存 伸縮膨化性 絹絲인, Methacrylamide(M. A. A) graft 重合後 強熱合攪絲 및 解熱한 것이 伸도가 29% 및 膨化도가 1.710 cm^3/g 으로서 對照 未處理絹絲에 비하여 60% 정도 向上되었다. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 및 LiBr 塩縮絹絲의 伸도는 35.0%와 40.5%, 膨化도는 2.313 cm^3/g 및 2.225 cm^3/g 으로서 未處理絹絲에 비하여 100% 以上 各各 向上되었다.

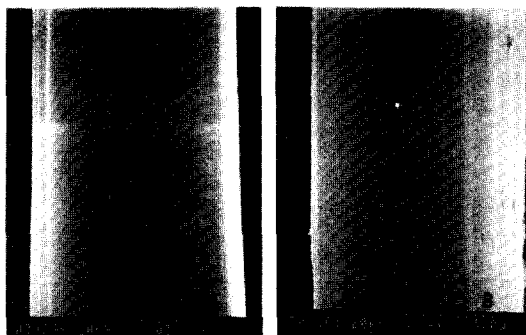
Table 1. Physical properties of silk yarn treated with various salts.

Treatments	Bulkiness		Tenacity(g/d)	Elongation(%)	Shrinkage(%)
	cm ₃ /g	index			
Untreated	1.054	100	3.78	18.7	0
MAA graft & twisted	1.710	162	2.68	29.0	15
Ca(NO ₃) ₂	2.313	219	2.07	35.0	40
LiBr	2.225	211	1.82	40.5	46



A : Non-treated
B : 46% shrinkage by Ca(NO₃)₂

Fig. 10. Scanning electron micrographs of silk yarns.



A : Non-treated
B : 46% shrinkage by Ca(NO₃)₂

Fig. 11. Scanning electron micrographs of silk yarn on surface features.

處理絹絲의 強力(g/d)은 對照인 未處理絹絲의 3.78 g/d에 비하여 M. A. A 그래프트후 強熱 合絲 解熱 絹絲가 2.68 g/d, Ca(NO₃)₂ 處理 絹絲의 경우 2.07 g/d 및 LiBr 處理絹絲는 1.82 g/d의 값을 나타내었다.

5. 鹽縮絹絲의 形態 및 微細構造

鹽縮絹絲의 形態 및 微細構造를 주사전자현미경(S. E. M.)으로 관찰하면 그림 10에서와 같이 鹽縮絹絲의 形態(70×)가 未處理絹絲에 비하여 굴곡이 많고 膨化度가 현저히 크며 表面處理構造(7000×)에서는 큰 차이가 인정되지 않았으나 鹽縮處理絹絲가 未處理絹絲에 비해 직경은 큰 것으로 나타났다(그림 11).

이상의 結果를 綜合하여 볼 때 3種의 中性鹽類에 의한 絹絲의 鹽縮處理時 處理濃度와 溫度 等の 변화에 극히 예민한 反應을 보이므로 處理條件을 적절히 조절하지 않는 한 均一한 處理效果를 얻기 어려울 것으로 생각되며 各各의 中性鹽類에 따라 최적의 處理條件을 찾아내는 것이 중요한 要因으로 사료된다. 收縮率에 따라 여러가지 물리적 성질이 변화하므로 최상의 성질을 만족시킬 수 있는 鹽縮處理의 條件을 찾아내는 것 또한 고려해야 한다. 또한 鹽縮絹의 實用化를 위하여는 均一 處理條件에 관한 研究가 계속 되어야 할 것이다.

摘 要

絹絲에 대한 實用的인 鹽縮條件 究明을 위하여 3種 中性鹽類의 處理濃度時間 및 溫度條件이 處理絹絲의 收縮率 및 物性に 미치는 영향을 檢討한 結果

1. Ca(NO₃)₂의 處理條件, 비중 1.45, 90°C 또는 비중 1.46, 80°C에서 絹絲의 收縮率이 35% 内外였다.
2. CaCl₂는 비중 1.33, 90°C, 5分 또는 85°C 10分의 處理條件에서 絹絲의 收縮率이 40% 内外였다.
3. LiBr은 비중 1.38, 25°C 24시간 處理에서 絹絲의 收縮率 40% 内外였다.
4. 收縮率 增加는 여러가지 物理的 性質變化를 가져 오는데 3種의 中性鹽類에 따라 變化率은 다소 차이가 있으나 強度의 減少가 현저히 나타나며 伸度는 增加하는 추세를 나타내었다.
5. 鹽縮絹絲의 膨化度는 未處理絹絲에 비하여 100% 以上 向上되었으나 處理絹絲의 強力은 未處理絹絲의 반 정도로 減少되었다.

引 用 文 獻

味沢昭義(1967) 絹フィブロインの 溶解に關する研究

- (V) 中性塩類溶液による絹ファイブロイソの塩縮現象.
日蠶誌 **38**(5) : 371-376.
- 平林潔・鈴木孝雄・石川博(1974) 絹の塩縮. 日織學誌
30(4) : T136-141.
- 平林潔・荒井三雄・金松正矩(1980) 塩縮した絹糸の力
學的性質. 日蠶雜 **49**(3) : 193-196.
- 村瀬良一(1957) 絹糸の構造. 千曲出版社 145-164.
- 横沢三夫(1983) 絹織物へのストレッチ性付ちと風合いの
改良. 日蠶雜 **52**(4) : 300-305.