

저온플라즈마 및 효소처리한 면의 물성 및 염색성

윤남식 · 임용진

경북대학교 공과대학 염색공학과
(1996년 6월 29일 접수)

Physical Properties and Dyeing Behaviors of Cotton Fabric Treated with Low Temperature Plasma and/or Cellulase

Nam Sik Yoon and Yong Jin Lim

*Dept. of Dyeing and Finishing, College of Engineering,
Kyungpook National University, Taegu, Korea*

(Received June 29, 1996)

Abstract—Cotton fabrics were treated by low temperature plasma and/or cellulase, and its physical and dyeing properties were investigated. All the pretreatments of the cotton with low temperature plasma of oxygen, nitrogen and argon slowed down the rate of weight loss of cotton in cellulase solution. Plasma pretreatment did not show any strength retention effect on cotton fiber in the subsequent cellulase treatment. Pretreatment of cotton with low temperature oxygen plasma decreased the rate of dyeing in direct dye bath, while cellulase or plasma/cellulase pretreatment increased the rate. Equilibrium dye uptake of cotton was not changed greatly by the pretreatments except the normal untreated cotton showed more or less high uptake.

The pretreatment of cellulase with a water-soluble carbodiimide reduced the enzymatic activity, and did not show any strength retention of cotton in enzymatic weight loss.

1. 서 론

최근 면섬유의 효소처리에 관한 관심이 높아지면서 셀룰로오스 분해효소는 denim지의 "stonewashing" 효과, 면직물 및 니트제품의 감량에 의한 유연화처리, 레이온 및 폴리노직의 피치스킨 가공, 텐셀직물의 잔털제거 등 여러 분야에서 비교적 성공적으로 이용되고 있다¹⁾. 그러나 효소처리에 의해 면섬유는

가수분해를 일으켜 중합도가 저하하게 되며, 따라서 강도저하는 피할 수 없는 현상이지만 감량을 10%를 넘게 되면 섬유로서는 치명적일 정도까지 강도가 저하하여 상품으로서의 가치를 잃어버리게 된다. 따라서 목적의 가공효과를 얻으면서 강도저하를 최소화함으로써 억제할 수 있는 방법에 대해 많은 연구가 되고 있다²⁻⁶⁾.

한편 저온플라즈마는 비평형플라즈마로서 열을

동반하지 않고, 플라즈마입자가 약 100nm 정도의 극히 표면층에만 작용하기 때문에⁷⁾ 기질내부의 성질에는 영향을 미치지 않고 표면만을 개질시킬 수 있는 유용한 방법으로, 특히 천연 및 합성고분자의 표면개질에 적합한 방법이다. 따라서 저온플라즈마에 의한 표면에칭, 중합, 그래프트화 및 가교반응등을 이용하여 천연 및 합성섬유등의 개질에 대해 많은 보고가 되어 있다⁸⁻¹⁰⁾.

본 연구에서는 산소, 질소 및 아르곤 저온플라즈마로 전처리한 면직물의 셀룰로오스분해효소에 대한 감량특성 및 염색성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시험 면직물은 일본공업규격에 규정된 염색견뢰도 측정용 침백포를 사용하였다. 셀룰로오스 분해효소는 시판 Celluclast 1.5L(Novo Nordisk, Denmark)를 그대로 사용하였으며, Congo Red(C. I. Direct Red 28)는 특급시약을 에탄올에서 1회 재결정하여 사용하였다. 1-Ethyl-3-(3-dimethylamino-propyl)carbodiimide(EDC)는 Nacalai 사의 특급시약을 사용하였으며, 기타시약은 1급시약을 그대로 사용하였다.

2.2 저온플라즈마 처리

시료직물의 플라즈마 처리는 전보¹²⁾에서와 마찬가지로 20×20cm의 면직물을 처리장치내의 수냉전극에 올려놓고 계를 0.1Torr로 감압한 후 산소, 질소, 혹은 알곤가스를 통과시켜 감압하에서 0.2Torr가 유지되도록 하였다. 500W의 출력에서 지정된 시간 동안 플라즈마 처리후 동일 가스를 주입하여 상압으로 되돌렸다. 처리된 시료는 증류수로 수회 세척후 건조하였다.

2.3 효소처리

pH 5.0(5mM 아세트산 완충용액)의 3.3wt% Celluclast 1.5L 수용액에 시료 면을 넣고 50°C에서 지정된 시간동안 진탕하였다. 처리용비는 30 : 1로 하였다. 효소처리된 시료는 수세후 끓는 물에서 10분간

처리하여 잔여활성을 제거하였다. 효소처리에 의한 감량율은 처리전의 건조무게에 대한 백분율로 나타내었다.

2.4 염색

60°C에서 Congo Red 의 면에 대한 염색속도 및 평형염착량을 구하였다. 염색의 pH 는 0.1M의 인산 완충용액 (KH₂PO₄+NaOH)을 사용하여 8.0으로 하였으며, 염색속도 측정시 초기염색의 농도는 2×10⁻⁴ mole/l로 하였다. 모든 염색에 있어서 용비는 100 : 1 이었다. 염착량은 염색된 시료를 25% 피리딘 수용액으로 추출한후 비색법에 의해 구하였다.

2.5 인장강도의 측정

경사방향 60올의 면시료 스트립을 클램프간 거리 5cm, 인장속도 50mm/분의 조건에서 측정하였으며, 각 시료에 대해 5회 측정하여 평균치를 취하였다. 사용한 기기는 Tensilon HTM-100이었다.

2.6 효소의 가교

사용한 셀룰로오스 분해효소의 분자량을 크게하기 위해 효소액에 가교제인 EDC를 2~10wt% 첨가하여 30°C에서 2시간 반응시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 저온플라즈마처리 면의 효소처리

저온플라즈마 처리는 고분자 기질의 표면을 물리적 혹은 화학적으로 개질하여 각종 약품에 대한 표면의 반응성을 변화시킬 것으로 예상된다. Fig. 1~3은 시료면을 산소, 질소 및 아르곤 저온플라즈마로 10~30분간 처리한 후 3.3wt%의 셀룰로오스분해효소 수용액내에서 감량할 경우 감량시간에 따른 감량율을 나타낸 것이다. 일반적으로 플라즈마 전처리는 섬유표면을 에칭하여 효소에 대한 반응성이 커질 것으로 예상되며, 전보에서 양모섬유를 저온플라즈마로 전처리할 경우 단백질분해효소처리시 감량속도가 급격히 증가함을 보고한 바 있다¹²⁾. 그러나 면의 경우 그림에서와 같이 플라즈마의 종류에

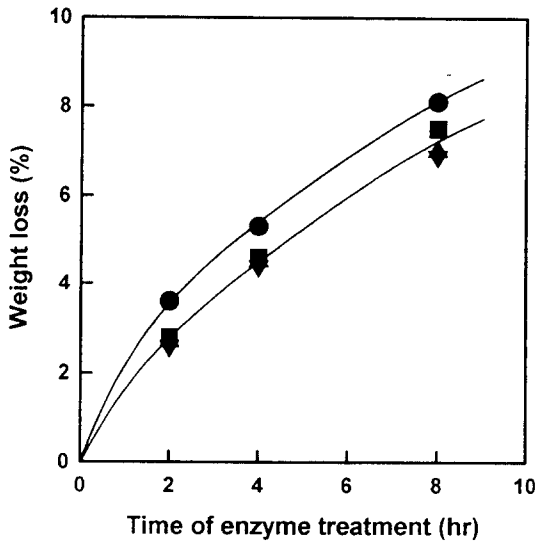


Fig. 1. Rate of weight loss of O₂ plasma-pretreated cotton fabric in 3.3wt% cellulase solution at 50°C and pH 5.0. Plasma pretreatment time : (●) untreated, (■) 10 minutes, (▲) 20 minutes, (▼) 30 minutes.

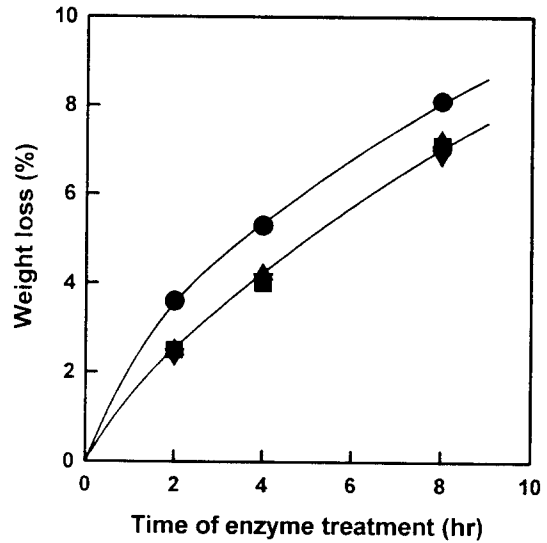


Fig. 3. Rate of weight loss of Ar plasma-pretreated cotton fabric in 3.3wt% cellulase solution at 50°C and pH 5.0. Symbols have the same meanings as those in Figure 1.

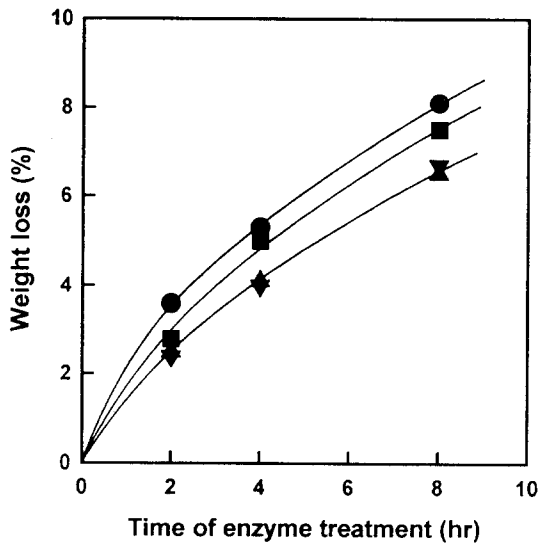


Fig. 2. Rate of weight loss of N₂ plasma-pretreated cotton fabric in 3.3wt% cellulase solution at 50°C and pH 5.0. Symbols have the same meanings as those in Figure 1.

관계 없이 플라즈마 전처리에 의해 감량속도는 오히려 늦어지는 것을 알 수 있다. Ward 등⁷⁾은 면섬유를 암모니아 저온플라즈마에서 처리할 경우 주로 표면층에 cupriethylenediamine에 불용성의 가교층이 생성됨을 보고하였다. 본 실험에서도 산소, 질소 및 알곤 플라즈마로 처리된 면을 0.5M cupriethylenediamine 용액에 용해시켜 본 결과 용해속도가 크게 늦어짐을 정성적으로 확인하였다. 따라서 플라즈마 전처리에 의한 효소감량속도의 저하는 면섬유표면의 가교에 의한 것으로 생각되며, 유사한 현상을 염색속도의 측정에서도 확인할 수 있었다. 한편 산소 및 알곤 플라즈마는 10분처리 이상의 전처리에서 효소에 의한 감량속도에 변화가 없었으나 질소플라즈마의 경우 20분 이상에서 유사한 감량거동을 나타내었다.

3.2 효소감량에 따른 인장강도의 변화

Fig. 4~6은 각각의 플라즈마로 전처리된 면시료를 셀룰로오스 분해효소로 감량하였을 때 감량율에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 감

량을 0에서의 강도변화는 플라즈마 처리에 의해 변시료가 감량되기 때문으로 생각되며, 20분간 플라즈마 처리시 감량율은 산소 플라즈마의 경우 5.4%, 질소 플라즈마의 경우 2.0%, 아르곤 플라즈마의 경우 2.7%를 나타내어 산소플라즈마 처리시 감량율이 가장 크고 또한 강도저하도 가장 높은 것으로 나타났다.

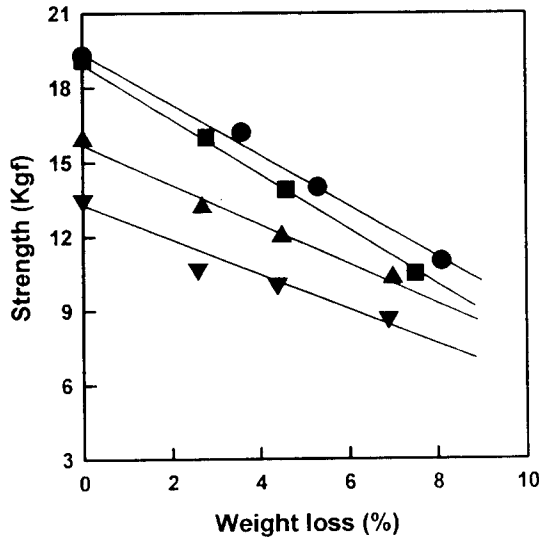


Fig. 4. Relationship between enzymatic weight loss and strength of the cellulase treated cotton fabric pretreated with O_2 plasma. Symbols have the same meanings as those in Figure 1.

면의 효소처리는 셀룰로오스 분자를 가수분해시켜 감량을 일으키기 때문에 어느정도의 강도저하는 피할 수 없다. 그러나 Fig. 4의 미처리 시료에서 볼 수 있듯이 약 8%의 효소 감량시 강도저하는 미처리 시료에 비해 약 43% 정도 감소하고 있다. 이는 셀룰로오스 분해효소가 섬유 표면 뿐만 아니라 섬유의 내부에서도 가수분해를 일으키며, 섬유 표면의 균열등과 같은 불균일한 부분에 효소가 집중적으로 작용하여 전체강도를 떨어뜨리는 것으로 생각된다. 면의 플라즈마 전처리는 균일한 예칭에 의해 섬유 표면의 불균일성을 제거하여 효소처리시 급격한 강도저하를 어느정도 막을 수 있을 것으로 예상하였으나 Fig. 4~6에서와 같이 산소, 질소 및 아르곤

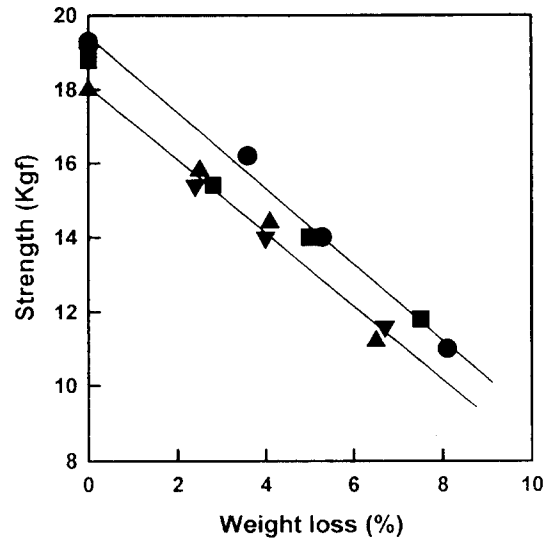


Fig. 5. Relationship between enzymatic weight loss and strength of the cellulase treated cotton fabric pretreated with N_2 plasma. Symbols have the same meanings as those in Figure 1.

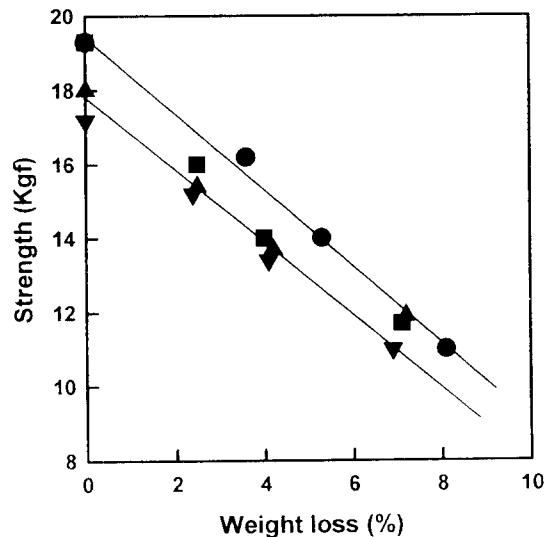


Fig. 6. Relationship between enzymatic-weight loss and strength of the cellulase treated cotton fabric pretreated with Ar plasma. Symbols have the same meanings as those in Figure 1.

플라즈마로 10~30분 전처리한 어느 경우에도 효소감량율에 대한 강도변화의 기울기가 미처리 시료의 기울기와 거의 변함이 없어 플라즈마 전처리 면의 효소감량시 강도 유지에 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

3.3 플라즈마 및 효소처리면의 염색성

Fig. 7 및 8은 직접염료인 Congo Red로 산소플라즈마 및 효소처리한 시료면을 염색할 때의 염색 속도 및 흡착등온선을 나타낸 것이다. 그림에서와

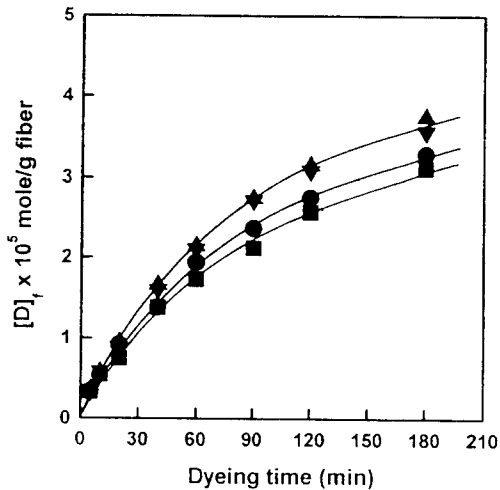


Fig. 7. Rate of dyeing of cotton with Congo Red at 60°C and pH 8.0 : (●) untreated cotton, (■) pretreated with O₂ plasma for 20 minutes, (▲) pretreated with cellulase for 4 hours, (▼) pretreated with O₂ plasma for 20 minutes and then cellulase for 4 hours.

같이 산소 플라즈마 전처리는 염색속도를 감소시키며, 플라즈마 전처리에 관계없이 효소처리는 염색속도를 증진시킴을 알 수 있다. 또한 플라즈마 및 효소전처리 모두 평형염착량을 약간이지만 감소시킴을 알 수 있다. 플라즈마 전처리에 의한 염색속도의 저하 및 평형염착량의 저하는 앞의 효소감량에서와 유사한 결과로 플라즈마 전처리에 의한 섬유표면의 가교때문으로 생각된다. 효소처리에 의한 염색속도의 증가 및 평형염착량의 감소는 효소가 섬유의 비

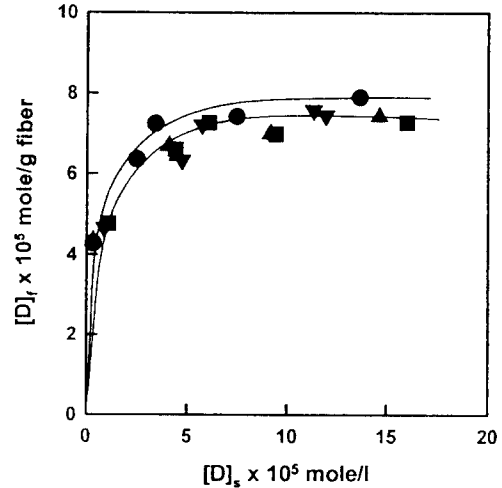


Fig. 8. Adsorption isotherms of Congo Red on cotton at 60°C and pH 8.0. Symbols have the same meanings as those in Figure 7.

결정 영역을 우선적으로 공격하여 가수분해시킴으로써 섬유내부가 다공질화 하기 때문으로, 이에 따라 염색속도는 증가하지만 염료의 염착좌석이 되는 비결정영역의 감소로 인해 친화력이 감소하여 평형염착량은 줄어드는 것으로 생각된다¹³⁾. 한편 플라즈마 전처리한 면과 플라즈마/효소 전처리한 면의 평형염착량이 거의 유사한 값을 가지는 것으로 볼 때 플라즈마에 의해 생성된 표면가교는 효소처리에 의해 대부분 제거되는 것으로 생각된다.

3.4 가교 셀룰로오스 분해효소에 의한 면시료의 감량

효소감량에 의한 면의 강도의 과도한 저하는 섬유내부에 침투한 효소에 의한 분자쇄의 가수분해에 상당부분 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 효소분자를 축합에 의해 거대화하여 감량할 경우 감량이 섬유표면에 국한되어 강도유지에 효과적일 것으로 예상되었다. Fig. 9는 셀룰로오스분해효소인 Celluclast 1.5L에 수용성 carbodiimide로서 단백질의 축합제인 EDC를 농도별로 첨가하여 반응시켜 면시료를 50°C에서 3시간 감량하였을때 EDC의 농도에 따른 면시료의 감량율을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 EDC 처리에 의해 효소의 활성은 크게

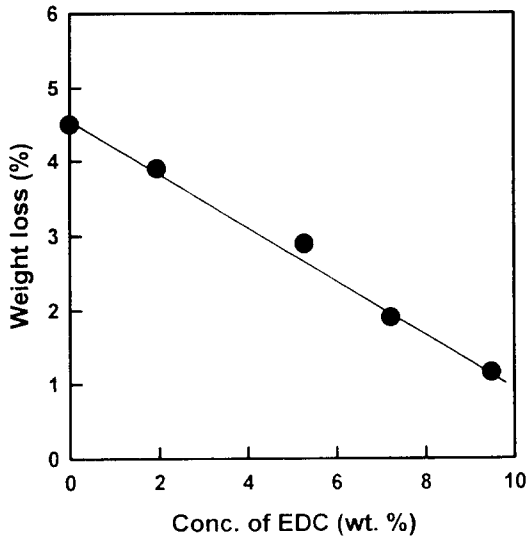


Fig. 9. Weight loss of cotton in EDC-pretreated cellulase solution(3.3wt%) for 3 hours at 50°C and pH 5.0.

감소함을 알 수 있다. 이는 EDC 처리에 의해 효소의 활성점이 손상을 받거나, 혹은 분자의 거대화에 의해 효소분자가 셀룰로오스의 가수분해에 적합한 입체적

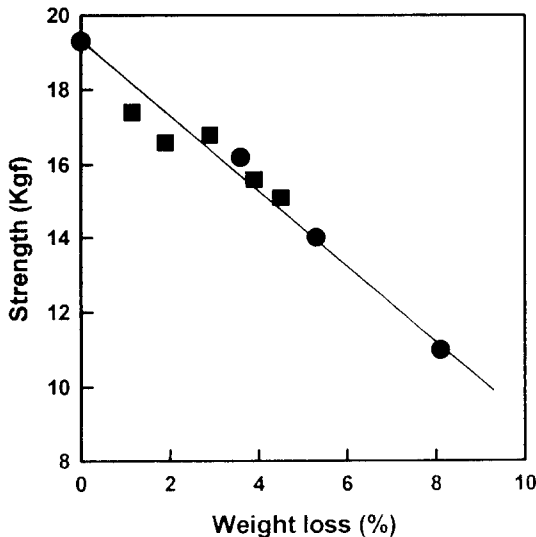


Fig. 10. Relationship between enzymatic weight loss and strength of cotton fabric : (●) treated with cellulase, (■) treated with EDC-pretreated cellulase.

구조를 갖기 어렵기 때문으로 생각된다. Fig. 10은 EDC로 전처리한 효소로서 면을 감량하였을 때 감량율에 따른 강도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 EDC로 전처리한 경우에도 예상과 달리 미처리에 비해 강도유지효과는 볼 수 없었다.

4. 결 론

산소, 질소 및 알곤 저온플라즈마로 처리한 면의 효소감량특성 및 염색성에 대해 검토하였다. 각각의 저온플라즈마 전처리는 효소처리시 면의 감량속도를 저하시켰으며 감량에 따른 강도저하의 완화효과는 없는 것으로 나타났다. 산소 플라즈마 전처리는 직 접염료에 대한 면의 염색속도를 저하시켰으나 효소 처리는 염색속도를 증대시켰다. 평형염착량은 플라즈마 및 효소전처리의 경우 모두 미처리에 비해 감소하는 경향이였다. 이러한 결과는 플라즈마처리에 의해 면의 표면에 가교층이 형성되고, 효소처리에 의해 섬유 비결정영역이 우선적으로 가수분해되어 제거되기 때문으로 생각된다. EDC 처리에 의한 효소의 거대화에 의해서도 감량의 강도유지효과는 발견할 수 없었다.

감사의 글

이 연구는 '95년도 경북대학교 공모과제 연구비 지원에 의한 결과로 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. 谷田治, 纖維學會誌(日本), **50**, P-75(1994)
2. 谷田治, 染色工業(日本), **37**, 122(1989)
3. H. Koo, M. Ueda, and T. Wakida, *Text. Res. J.*, **64**, 70(1994)
4. 草井清, 染色(日本), **7**, No. 3, 113(1989)
5. G. Buschle-Diller, S. H. Zeronian, N. Pan, and M. Y. Yoon, *Text. Res. J.*, **64**, 270(1994)
6. G. Buschle-Diller and S. H. Zeronian, *Text. Chem. Color.*, **26**, No. 4, 17(1994)
7. T. L. Ward and R. R. Benerito, *Text. Res. J.*, **52**, 256(1982)

8. R. R. Benerito, T. L. Ward, D. M. Soignet, and O. Hinojosa, *Text. Res. J.*, **51**, 224(1981)
9. 조환, 김한기, 장병을, 이광우, 조인술, 허만우, *한국염색가공학회지*, **5**, 194(1993)
10. W. J. Thorsen, *Text. Res. J.*, **41**, 331(1971)
11. J. Ryu, T. Wakida, and T. Takagishi, *Text. Res. J.*, **61**, 595(1991)
12. 윤남식, 임용진, *한국염색가공학회지*, **6**, 27(1994)
13. R. Mori, T. Haga, and T. Takagishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1223(1993)