

셀룰라아제 처리에 의한 텐셀직물의 가수분해

손 경 희, 신 윤 숙[†]

전남대학교 의류학과

Hydrolysis of Tencel Fabrics by Cellulase Treatment

Kyoung-Hee Son, Youn-Sook Shin[†]

Dept. of Clothing and Textiles, Chonnam National Univ.

Abstract

Tencel fabrics were treated with cellulase after mechanical prefibrillation treatment. SEM analysis was carried out to study morphological change of the treated fabric. The cellulase-treated Tencel fabrics were evaluated for weight loss and tensile strength. X-ray diffraction method, moisture regain, and K/S value were used to elucidate crystalline structural changes occurred by cellulase treatment. Degree of polymerization and copper number of the cellulase-treated fabrics were also measured to estimate effect of hydrolysis.

SEM analysis indicated that with treatment of prefibrillation and cellulase, fibrils were produced and damage occurred deep into the fiber. Increases in concentration and time of cellulase treatment increased weight loss and decreased tensile strength retention of the treated fabrics. As cellulase hydrolysis progressed, degree of crystallinity, moisture regain and K/S value were not much changed. (*Korean J Human Ecology* 2(1):142~148, 1999)

KEY WORDS : Tencel, cellulase, fibril, degree of polymerization, copper number

I. 서 론

셀룰라아제에 의한 셀룰로오스 직물의 효소처리 는 직물개질의 측면에서 중요한 위치를 차지한다. 바랜듯한(fade out) 느낌을 위한 스톤워싱가공, 소프트한 느낌을 위한 감량가공, 독특한 외관을 위한 피치스킨가공

등의 많은 응용이 면직물을 중심으로 하여 이루어지고 있으며(Koo 등 1994; Yachmenev 등 1998; Chong, Yip 1994; Cavaco-Paulo 등 1997; Tyndall 1992), 면 이외의 셀룰로오스직물에도 우수한 품질 및 패션성을 갖춘 외관 과 관련하여 많은 연구들이 이루어지고 있다(Sreenath 등 1996; Chikkodi 1996; Tanida 1994).

[†]Corresponding author : Dept. of Clothing and Textiles, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Puk-ku, Kwangju, 500-757, Korea
Tel : 062-530-1343, Fax : 062-530-1349
E-mail : yshin@chonnam.chonnam.ac.kr

텐셀은 영국의 코틀즈(Courtaulds)사가 개발한 재생 셀룰로오스계 섬유로서 종래의 레이온과는 전혀 다른 제조방법으로 얻어져, 환경친화적인 섬유, 고강도 섬유, 피브릴화되는 섬유라는 특징을 지닌다(Albrecht 등 1997; Woodings 1995). 텐셀의 피브릴화는 제품의 외관 및 관리 측면에서 중요한 역할은 하며, 가공처리시 피브릴을 조절하는 방법에 따라 최종 제품의 독특한 외관 및 관리 방법 등이 달라지게 된다(전재홍, 이화선 1998; Nicolai 등 1996; Potter, Dobson 1995). 텐셀의 효소처리에 관한 연구로는 감량률을 포함한 기본적인 물성변화, 팽윤성의 변화, 화학적인 변화, 염색성의 변화, 그리고 미세구조 및 형태학적인 변화를 다룬 연구들(김인영 등 1999; Dohi 등 1994; Bredereck 등 1996; Ishihara 등 1995; Kimura 1995)이 있으나, 이러한 것들이 포괄적으로 다루어진 연구들은 아직 미비하다.

본 연구에서는 텐셀직물에 피브릴레이션 처리를 행하여 피브릴을 발생시키고, 섬유표면에 돌출된 피브릴을 제거하여 매끄러운 외관 및 감량에 의한 유연효과를 부여하고자 셀룰라아제 처리를 행하였다. 각 처리에 따른 형태학적인 변화, 그리고 셀룰라아제 처리에 따른 감량률, 인장강도의 변화를 살펴보았다. 또한 결정화도, 수분율, 염착량, 중합도, 동가 등을 측정하여 셀룰라아제 처리에 따른 미세구조 변화 및 섬유의 상해정도를 평가하였다.

II. 실험방법

1. 시료 및 시약

1) 시료

시료로는 발효, 정련된 텐셀직물[동국방직(주)]을 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of the fabrics used

Material	Weave	Weight (g/m ²)	Fabric count (w×f/5cm)	Thickness (mm)
Tencel (100%)	Twill	237	110 × 74	0.39

2) 효소 및 시약

셀룰로오스 분해효소로는 Bio-Blue[(주)태평양, 23,000unit/g]를 사용하였으며, 윤활제로는 Modarez aca[(주)프로텍스 코리아]를 사용하였다. 완충용액 제조 및 기타 시약에는 1급 시약을 사용하였다.

2. 가공 처리

셀룰라아제 처리는 효소농도 1, 3, 5, 그리고 8g/l에서 각각 15, 30, 60, 90, 그리고 120분 동안 rotary drum washer(Φ 600×630)에서 액비 30:1, 온도 60°C, pH 5.0으로 처리한 후 효소활성의 억제를 위해 80°C에서 10분 이상 열탕 처리하였다. 셀룰라아제 처리 전의 피브릴레이션 처리는 윤활제(2g/l)를 넣은 동일 기계의 욕중에서 액비 30:1, 온도 80°C로 60분 동안 행하였다. 각각의 처리시 욕중에서 시료가 서로 엉키지 않도록 10분 간격으로 충분히 시료를 뒤적여 주었다.

3. 성능평가

1) SEM 분석

처리 직물의 표면의 변화를 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM: JSM 5400, JEOL Inc.)을 이용하여 100배 또는 200배의 배율로 관찰하였다.

2) 감량률 측정

셀룰라아제 처리한 시료를 20°C, 65%의 항온항습실에 24시간 이상 보관하여 처리 전과 처리 후의 중량을 측정하고 다음 식에 의해 감량률을 계산하였다.

$$\text{Weightloss}(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100$$

여기서, W₀는 처리 전의 시료의 중량이고, W₁은 처리 후의 시료의 중량이다.

3) 인장강도 측정

인장강도는 인장강도시험기(AGS-500D, Shimadzu Inc.)를 사용하여 ASTM D-1682-64에 따라 경사방향에서 컷스트립법에 의해 측정하고 미처리 시료를 기준으로 하여 강도유지율을 계산하였다.

4) 염착량 측정

Cibacron Scarlet F-3G(C. I. Reactive Red 183) 1% (o.w.f.)를 사용하여 황산나트륨(20g/l)을 가한 염욕(욕비 50:1)에서 30분간 흡진시킨 후 탄산나트륨(10%, o.w.f.)을 염욕에 가하여 다시 50분간 고착시키고 수세 및 건조하였다. 이 후 색차계(Color-Eye 3100, Macbeth Inc.)를 이용하여 최대흡수파장($\lambda_{max} = 502nm$)에서 시료의 K/S 값을 측정하고 염착량으로 평가하였다.

5) X-선 회절분석

X-선 회절장치(X-ray diffractometer, XRD: D/MAX-1200, Rigaku Inc.)를 이용하여 니켈 필터로 얻은 Cu-K α (1.5418 Å)선으로 40kV, 20mA로 측정하였다. 시료의 결정화도는 비결정산란각도의 최대산란각을 15.7°로 하여 결정, 비결정산란을 분리시킨 후 각각 분리된 결정면의 X-선 회절강도곡선으로부터 전체 적분강도에 대한 결정 회절의 적분강도의 비로 계산하였다.

6) 수분율의 측정

수분율은 ASTM D-2654-76에 따라 측정하였다.

7) 중합도 측정

중합도는 시료를 0.5M cuen(cupriethylene diamine hydroxide) 용액에 용해하고 25±0.01°C에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 고유점도[η]를 측정 후 아래 식에 대입하여 중량 평균중합도(degree of polymerization, DP_w)를 계산하였다.

$$DP_w = [\eta] \times 190$$

8) 동가 측정

탄산나트륨 포화용액 95ml와 10% 황산구리용액 5ml에 잘게 분쇄한 시료를 넣어 3시간 동안 물중탕 시킨 후 충분히 수세하고 ferric alum 용액으로 구리를 추출하여 황산세륨암모늄 용액(0.047N)으로 적정하고 다음 식에 따라 동가를 계산하였다.

$$\text{Copper number} = \frac{V \times 0.047 \times 6.354}{W}$$

여기서 V는 적정시 소요된 황산세륨암모늄 용액의 부피, 그리고 W는 시료의 건조 중량이다.

III. 결과 및 고찰

1. 형태학적인 변화

Fig. 1은 텐셀섬유의 표면사진으로 A는 정련 텐셀, B는 60분 동안 피브릴레이션 처리한 텐셀, 그리고 C는 60분 동안 피브릴레이션 처리 후 효소농도 3g/l에서 60분 동안 셀룰라아제 처리한 시료의 사진이다. 정련 텐셀 A는 매우 매끈한 외관을 보이고 있으며, 피브릴레이션 처리한 텐셀 B에서는 섬유표면에 섬유축을 따라 발생되어진 피브릴들을 관찰할 수 있다. 텐셀은 분자 구조적인 특성에 의해 습윤시 마찰에 의해 피브릴이 발생된다(Albrecht 등 1997; Taylor 1995). 피브릴레이션 처리시 피브릴들은 기계적 외력 및 직물간의 마찰에 의해 들출된 단섬유로부터 발생되어지며(전재홍, 이화선 1998), 텐셀의 강한 강도로 인해 떨어져나가지 못하고 섬유표면에 연결되어 있음을 알 수 있다. 이 피브릴들은 굵고 딱딱해서 필(pill)이 되며, 이는 섬유외관에 좋지 않은 영향을 주게 된다. 이후 셀룰라아제 처리한 시료 C에서는 섬유표면에서 발생되어진 피브릴은 제거되고 섬유축을 따라 길게 혹은 깊게 패인 부분들이 존재하는 것을 알 수 있다. 즉 셀룰라아제 처리에 의해 스킨층의 피브릴이 제거되고 섬유내부에서 피브릴들이 발생하는 것으로 여겨진다.

2. 감량률 및 인장강도의 변화

Fig. 2에 효소 처리농도 및 처리시간에 따른 감량률의 변화를 나타내었다. 효소 처리농도에 상관없이 처리시간이 증가함에 따라 감량률은 거의 직선적으로 증가하고 있으며, 효소농도 3g/l 이상에서 증가 경향은 매우 크다. 감량은 피브릴레이션 처리시 발생된 섬유표면의 피브릴들이 제거되고, 효소 가수분해에 의한 셀룰로오스의 분자쇄 절단으로 인해 상대적으로 짧은 분자쇄들이 빠져나가기 때문이다. Fig. 3은 Fig. 2와 같은 조건에서 처리한 시료들의 인장강도유지율을 보여주고 있다. 같은 효소 처리농도에서는 처리시간이 길수록, 같은 효소 처리시간에서는 효소 처리농도가 클수록 강도유지율은 감소하고 있다. 이는 처리농도 및 처리시간이 증가함에 따라 감량률이 증가하며, Fig. 1의 SEM 사진에서

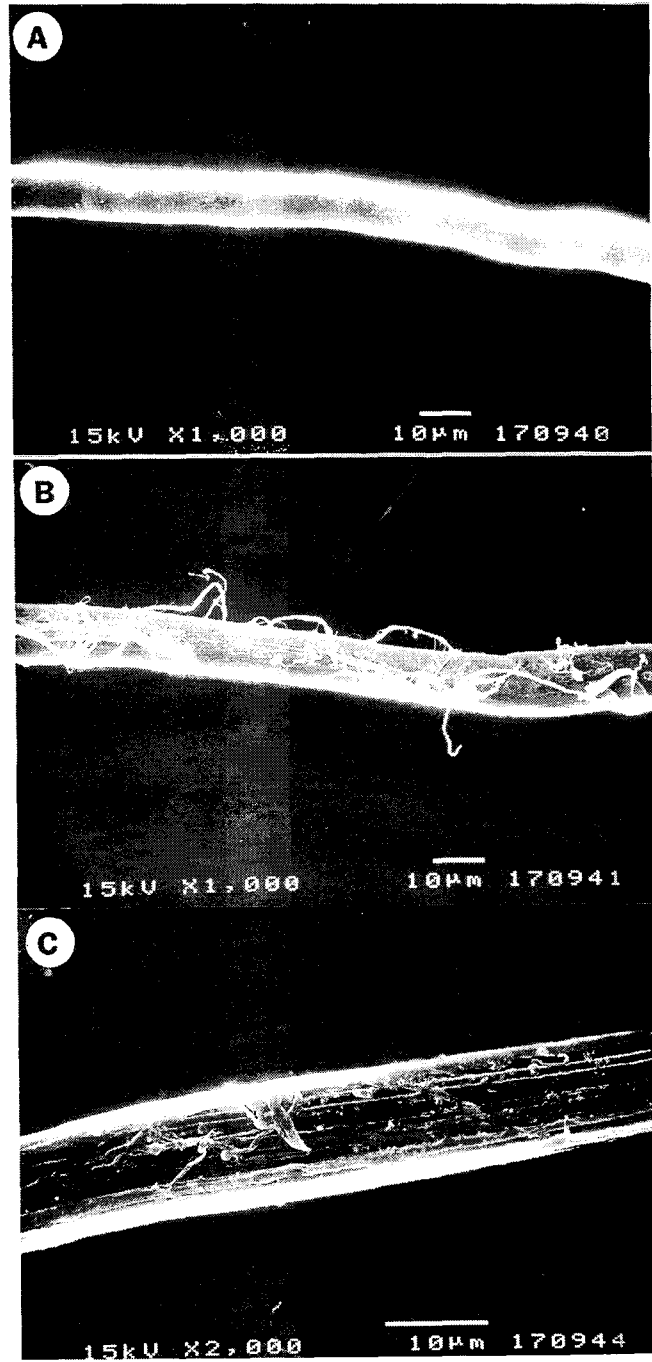


Fig. 1. Scanning electron micrographs of the treated samples [A:untreated, B:prefibrillation(60 min), C:prefibrillation(60 min)/cellulase(3 g/l, 60 min)].

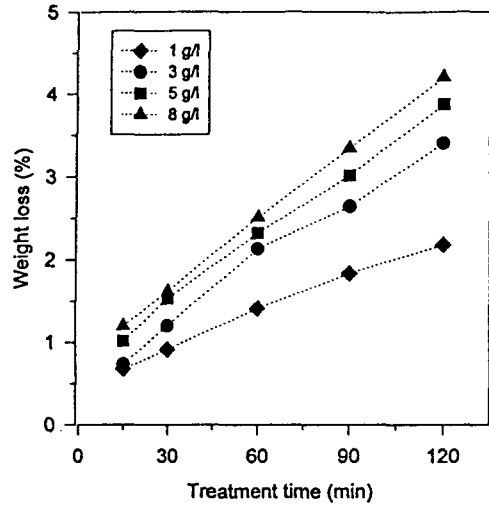


Fig. 2. Effect of cellulase treatment time on weight loss of the fabrics treated with cellulase.

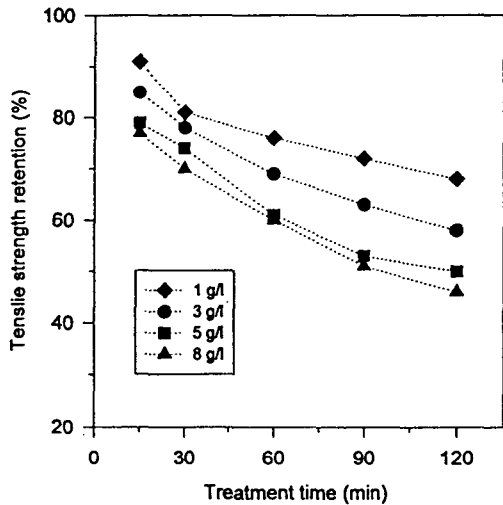


Fig. 3. Effect of cellulase treatment time on tensile strength retention of the fabrics treated with cellulase.

처럼 섬유축을 따라 발생되어진 피브릴로 인해 섬유가 약해지고, 지속적인 효소처리에 의해 섬유의 깊은 부분들이 상해를 받기 때문이다. Dohi 등(1994)도 텐셀의 효소처리시 처리시간이 증가함에 따라 감량율이 증가하며, 인장 및 인열강도 또한 감량율이 증가함에 따라 감

소함을 보고하였다. 많은 감량에 의한 강도의 저하는 실용적인 측면에서 좋지 않으므로 적절한 가공조건에서 처리하는 것이 중요하다.

3. 미세구조 변화 및 섬유의 상해

Table 2에 셀룰라아제 처리에 따른 시료들의 결정화도, 수분율, 중합도, 그리고 동가의 변화를 나타내었다.

Table 2. Change of microstructure and degradation of the fabrics treated with cellulase

Cellulase treatment	Degree of crystallinity (%)	Moisture regain (%)	DP _w	Copper number
untreated	74.01	10.154	640	0.52
3 g/l 15 min	74.83	10.412	614	1.47
3 g/l 60 min	71.94	10.554	611	1.30
3 g/l 120 min	71.56	10.722	612	1.07
8 g/l 120 min	71.09	10.863	616	0.94

본 실험에서 효소처리에 따른 결정화도의 변화는 거의 없는 것으로 보여지며, 이는 짧은 시간의 효소처리로 결정화도에는 거의 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다. 수분율은 건조상태에서의 직물의 비배향영역의 크기를 알 수 있는 척도로 효소처리가 진행됨에 따라 큰 변화 없이 아주 조금씩 증가하고 있다. 이는 효소처리에 따른 결정화도의 변화가 거의 없는 것과 관련하여 효소접근이 가능한 비배향영역이 증가하지 않아 수분율의 큰 변화는 없는 것으로 여겨지며(Buschle-Diller 등 1994), Fig. 1에서처럼 효소에 의해 섬유는 깊은 곳까지의 침해와 피브릴에 의한 섬유 비표면적의 증가로 수분율이 약간 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 감량률에 따른 처리 시료들의 K/S 값의 변화를 보여주고 있다. 효소 처리농도 3g/l의 경우에는 감량률이 증가함에 따라 K/S 값이 아주 조금씩 증가하고 있는 반면에, 효소 처리농도 8g/l의 경우에는 감량률이 증가함에 따라 K/S 값의 증가량이 좀 더 많아지고 있다. 감량률 증가에 따른 K/S 값의 증가 또한 수분율에서와 마찬가지로 섬유의 피브릴화에 의한 비표면적의 증가와 효소공격에 의해 이완된 영역들이 염료와 반응할 수 있는 영역으로 존재하기 때문(Mori 등 1996)으로

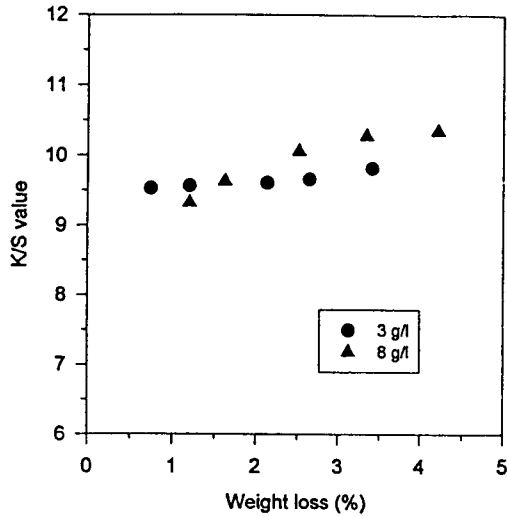


Fig. 4. Effect of weight loss on K/S value of the fabrics treated with cellulase.

사료된다. 비슷한 감량률에서 고농도로 처리한 시료들의 K/S 값이 더 크게 나타난 것은 고농도처리에 의해 직물 표면에서의 감량 및 표면특성의 변화가 더 크기 때문(배소영 등 1995)으로 여겨진다.

중합도는 효소분해 초기에는 감소하고 있으나 이후의 효소처리에 의한 변화는 보이지 않고 있다. 셀룰라아제에 의한 셀룰로오스의 가수분해로 분해초기에는 상대적으로 짧은 분자쇄들이 생성되어 중합도가 저하되나, 지속적인 효소처리에 의한 중합도의 변화가 없는 것은 초기에 분해된 셀룰로오스 분자쇄가 계속적으로 분해되기 때문(Buschle-Diller 등 1994)으로 생각된다.

동가는 분자쇄 절단의 측정법으로 분자쇄 내에 환원성 말단이 많이 존재할수록 그 값은 크게 된다. 효소분해 초기에는 중합도의 저하와 마찬가지로 셀룰로오스 분자쇄가 무작위로 절단되어 환원성 말단기가 증가하므로 동가가 증가함을 알 수 있다. 이후의 효소처리에서는 지속적인 동가의 감소가 보여지는데, 이 또한 초기에 분해된 셀룰로오스 분자쇄가 용출되면서 계속적으로 분해되기 때문으로 생각된다. Fig. 3의 효소처리에 따른 인장강도의 감소로 볼 때 섬유가 지속적인 효소처리에 의해 상해됨을 알 수 있으므로 동가가 텐셀섬유의 상해 정도와 직접적인 연관성은 적은 것으로 사료되며, 이로

부터 감량률이 증가함에 따라 지속적인 동가의 증가를 보이는 면(강지연, 유효선 1990; 박홍수, 김영호 1991)과는 다른 효소분해 메카니즘을 지니는 것으로 생각된다.

IV. 결 론

텐셀직물에 피브릴레이션 처리 후 셀룰라아제를 처리하고 SEM 분석, 감량률, 인장강도, 수분율 및 염착량의 측정, XRD 분석, 중합도 및 동가 측정을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

SEM 분석으로부터 피브릴레이션 처리에 의한 섬유 표면에서의 피브릴의 발생 및 효소 가수분해에 의한 섬유의 상해를 확인할 수 있었다. 셀룰라아제의 처리농도 및 처리시간이 증가함에 따라 감량률은 계속적으로 증가한 반면에, 인장강도는 감소하였으며, 결정화도, 수분율, 염착량은 큰 변화를 보이지 않았다. 중합도는 효소분해 초기에는 감소되다가 지속적인 효소처리에서는 변화하지 않았으며, 동가는 효소분해초기에는 증가하고 이후에는 감소하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. 강지연, 유효선(1990). 셀룰라아제에 의한 면직물의 유연가공에 관한 연구. *한국의류학회지* 14(4):262-273.
2. 김인영, 오수민, 송화순(1999). 텐셀직물의 바이오-유연가공에 의한 물성변화(제1보). *한국의류학회지* 23(1):14-21.
3. 박홍수, 김영호(1991). NaOH 전처리가 면직물의 효소 분해에 미치는 영향. *한국섬유공학회지* 28(8):102-113.
4. 배소영, 이문철, 김경환, 이내연, Wakida, T.(1995). 액체암모니아 전처리한 셀룰로오스계 직물의 효소 처리 - 감량을 및 염색성. *한국염색가공학회지* 7(3): 256-264.
5. 전재홍, 이화선(1998). 리오셀의 최신염색가공기술. *섬유기술과산업* 2(2):188-201.
6. Koo, H., Ueda, M., Wakida, T.(1994). Cellulase treatment of cotton fabrics. *Text. Res. J.* 64(2): 70-74.
7. Kimura, M.(1995). Studies on tencel - recent topics,

- Senshoku Kogyo* 44:2-8.
8. Nicolai, M., Nechwatal, A., Mieck, K.P.(1996). Textile crosslinking reactions to reduce the fibrillation tendency of lyocell fibers. *Text. Res. J.* 66:575-580.
 9. Dohi, S., Maeshima, Y., Kino, H., Inui, T.(1994). Enzyme treatment by cellulase on new cellulose fiber "Tencel". *Sen'i Kako* 46:101-105.
 10. Mori, R., Haga, T., Takagishi, T.(1996). Reactive dye dyeability of cellulose fibers with cellulase treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* 59:1263-1269.
 11. Buschle-Diller, G., Zeronian, S.H., Pan, N., Yoon, M.Y.(1994). Enzymatic hydrolysis of cotton, linen, ramie, and viscose rayon fabrics. *Text. Res. J.* 64(5):270-279.
 12. Bredereck, K., Gruber, M., Otterbach, A., Schulz, F.(1996). Die hydrogelstruktur von cellulosefasern und ihre bedeutung für fasereigenschaften und textilveredlung. *Textilveredlung* 31(9/10):194-200.
 13. Sreenath, H.K., Shah, A.B., Yang, V.W., Gharia, M.M., Jeffries, T.W.(1996). Enzymatic polishing of jute/cotton blended fabrics. *J. Ferment. Bioeng.* 81(1):18-20.
 14. Ishihara, A., Maeshima, Y., Oishi, K., Kino, H. (1995). Morphological changes of cellulosic fibers by cellulase treatment. *Shizuoka-ken Hamamatsu Kogyo Gijutsu Senta Kenkyu Hokoku* 5:23-26.
 15. Albrecht, W., Reintjes, M., Wulfhorst, B.(1997). Lyocell fibers. *Chem. Fibers Int.* 47:298-304.
 16. Yachmenev, V.G., Blanchard, E.J., Lambert, A.H. (1998). Study of the influence of ultrasound on enzymatic treatment of cotton fabric. pp. 472-481. *Book of Papers: AATCC Int. Conf. & Exhib.*
 17. Woodings, C.R.(1995). The development of advanced cellulosic fibers. *Inter. J. Biol. Macromol.* 17:305-309.
 18. Chong, C.L., Yip, P.C.(1994). Bio-finishing of cotton knits. *Am. Dyest. Reprtr.* 83(3):54-64.
 19. Chikkodi, S.V.(1996). Determining fiber loss in biofinishing of cotton and cotton/wool blended fabrics. *Text. Chem. Color.* 28(3):28-31.
 20. Cavaco-Paulo, A., Cortez, J., Almeida, L.(1997). The effect of cellulase treatment in textile washing processes. *J. Soc. Dyers Colour.* 113(7/8):218-222.
 21. Tanida, O.(1994). Enzyme treatment on cellulose fiber for weight-reducing and modifying. *Sen'i Gakkaishi* 50(2):75-79.
 22. Taylor, J.(1998). Tencel - a unique cellulosic fiber. *J. Soc. Dyers Colour.* 114(7/8):191-193.
 23. Tyndall, R.M.(1992). Improving the softness and surface appearance of cotton fabrics and garments by treatment with cellulase enzymes. *Text. Chem. Color.* 24(6):23-26.
 24. Potter, C.D., Dobson, P.(1995). Fiber treatment. *PCT Int. Appl. WO 95/28516*.