

## 견 세리신을 이용한 폴리에스테ルの 기능성 향상

김중호 · 김영대\* · 강경돈\*\* · 우순옥\* · 남중희\*\*  
상주대학교 섬유공학과, 농업과학기술원 잠사곤충부, \*서울대학교 농업생명과학대학

## The Functional Effects of Polyester treated with silk sericin

Jong Ho Kim, Young Dae Kim\*, Kyung Don Kang\*\*, Soon Ok Woo\* and Joong Hee Nahm\*\*

*Department of Textile Engineering, Sangju University, Sangju 742-711, Korea*

*\*Department of Sericulture and Entomology, National Institute of Agricultural science and Technology, Suwon 441-100, Korea*

*\*\*College of Agriculture and Life Science, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea*

### ABSTRACT

The attaching treatment of sericin onto polyester fiber was attempted to improve its sanitary properties. Generally, sericin, a gummy material covering the outer layer of silk filament, is subjected to be removed during degumming process of silk textile process. For this study, sericin particle dissolved within the degumming waste water could be collected by sedimentation of polyaluminium chloride. It was revealed that sericin particle were attached onto the surface of polyester fiber evenly by treatment of glutaraldehyde, a crosslinking agent. A frictional static charge of the treated polyester fabric could be improved, while its hygroscopic property was little changed.

**Key words** : Silk, Sericin, Degumming, Polyester

### 서 론

견섬유는 천연에서 유래하는 협잡물인 세리신, 색소, 무기물 등을 포함하고 있으며 이들 협잡물은 염색상의 장애가 되고 섬유 본래의 특징을 충분히 발휘하지 못하게 하므로 정련과정을 통하여 제거하고 있다. 협잡물중 세리신은 20~30% 정도로 많은 량이고 천연 고분자로서 환경 친화적 특성 뿐 만 아니라 친수성, 보습성, 염색성 등의 여러 가지 기능성을 가지고 있기 때문에 정련액에서 세리신 단백질을 회수해서 이용하려고 하는 시도는 옛날부터 진행되어 왔으나 최근 들어 폐기되는 세리신을 재활용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

田畑 등(1995)은 섬유 제품에 부착한 견피브로인이 쉽게 탈락하지 않고 견과 같은 맛을 내는 섬유 제품을 얻을 수 있는 견피브로인 가공 방법을 개발하였고 세리신을 섬유가공에 이용하기 위하여 한·배(1999)는 후처리 가공에 의하여 폴리에스테르 직물에 수용성 세리신을 부착시키는데 있어서 열처리 공정을 검토하고 가공조건에 따른 물성을 조사한 바 있다. Kato, H and K Yasuta(1999)은 견층에서 열수 추출한 세리신 수용액을 폴리에스테르 직물에 수지를 이용하여 고정시키는 방법을 시도하였고 또 이 등(2001)은 견피브로인을 고농도 중성염욕에 용해시키거나 미세 분말화

하여 우레탄 수지 binder에 혼입하여 폴리에스테르 직물의 표면에 부착가공 시험결과 품질을 저하시키지 않으며 흡수성을 향상시킬 수 있다고 하였다.

김 등(2001)은 생사 또는 견직물을 알칼리액이나 비누 용액과 같은 강한 세리신 용해력을 가진 정련제를 이용하여 정련한 정련액에 polyaluminium chloride(PAC)을 첨가함으로써 세리신을 분리하여 회수하는 방법을 구명하바 있는데 본 연구에서는 폐기되고 있는 세리신을 산업적으로 재활용하려는 목적의 한가지로서 실용성은 우수하나 위생성과 고급성이 매우 떨어지는 PET 직물을 세리신으로 표면 개질하여 PET 직물에 새로운 기능성을 부여하고자 하였다.

### 재료 및 방법

1) 시료는 백색의 폴리에스테르 직물(KS K 0905)을 한국 의료시험연구원으로부터 구입하여 5×5 cm의 시료를 준비하였다.

2) 세리신의 회수는 0.5%의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>과 0.1%의 marseilles 비누 혼합 수용액 1ℓ에 생고치 40g를 넣고 reflex 장치 하에서 2시간 끓여서 고치 속의 세리신을 완전히 용해시킨 후 이 용액을 pH 7로 조정후 polyaluminium chloride

(PAC)를 첨가하여 세리신(PAC-sericin)을 분획하였다.

3) 폴리에스테르(PET) 직물의 전처리는 0.5N의 NaOH 수용액에 PET 직물을 충분히 침지시킨 후(욕비 1 : 100) 1 시간 동안 끓이고 1N의 HCl로 중화 처리한 후 충분히 수세, 건조하였다.

4) 가교제에 의한 세리신 처리는 전처리한 PET 직물을 2.5% glutaraldehyde(GA) 수용액으로 처리하여 PET 직물 표면에 반응기를 도입한 PET 직물을 PAC-sericin 분산액에 침지시킨 후 50°C에서 24시간 처리하였다.

5) PDC 방법에 의한 세리신 처리는 전처리한 PET 직물을 PAC-sericin 분산액에 충분히 침지시켜 50°C에서 60분간 처리하였다. 그리고 80°C에서 예비건조 한 후 120°C에서 5분간 열고정 처리를 실시하였다.

6) 세리신의 부착확인을 위하여 Disperse Red I 염료로 직물을 염색한 후 색차계(SQ-300H, Japan)를 이용하여 염색도를 측정함으로써 세리신의 부착율을 간접 조사하였다.

7) 처리한 직물의 표면은 주사전자현미경(SEM, ×3,000)을 통하여 관찰하였다.

8) 수분율 측정은  $Mg(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ 를 사용하여 습도를 65%로 조절한 데시케이터 내에 시료를 5일간 25°C에서 방치하고 무게( $W_1$ )를 측정하였다. 그 시료를 105°C에서 건조시킨 후 시료의 무수량( $W_d$ )을 아래의 공식에 의하여 산출하였다.

$$\text{수분율} = \frac{W_1 - W_d}{W_d} \times 100 (\%)$$

9) 흡습율 측정은 황산을 이용하여 온도를 35°C, 습도를 80%로 조정된 데시케이터 안에 시료를 5일 간 방치한 후 무게( $W_3$ )를 측정하고 완전 건조후의 무게( $W_d$ )를 측정하여 흡습율을 아래의 공식에 의하여 계산하였다.

$$\text{흡습율} = \frac{W_3 - W_d}{W_d} \times 100 (\%)$$

10) 마찰대전압은 KS K 0555 B법에 준하였다.

### 결과 및 고찰

PET 직물을 수산화나트륨으로 전처리한 후에 가교제(GA) 및 pad-dry-cure(PDC) 방법으로 세리신을 부착하였다. GA를 이용하여 직물 표면에 세리신을 가교시킬 경우 세리신 부착율을 약 0.22%정도이고 PDC 방법에 의한 경우 0.60%의 부착율을 보여 주었다. PDC 방법에 의한 경우 가교제를 사용했을 때보다 3배정도 높은 부착율을 보여주었다. 부착정도 평가는 직접적인 무게 측정법 이외에 염색도를 이용한 간접적인 측정법을 이용하기도 한다. Disperse Red I 염료는 정련후 세리신의 잔유정도를 간접적으로 평가할 수 있는 시약으로서 피브로인에는 염색이 되지 않지만 세리신에 특징적으로 염색되는 성질을 가졌다. 즉 세리신이 많이 부착되면 필수록 Disperse Red I 염료가 많이 부착되므로 PET 직물에 부착된 세리신의 양을 간접적으로 확인할 수 있으며 또한 반응의 균일성 등을 함께 조사할 수

Table 1. Colour and K/S of PET fabric

Sample	H V/C	K/S
N-PET	5.89PB	0.3678
P-PET	7.52PB	0.3637
GA-PET	5.27PB	0.3245

N-PET : nontreated polyester(PET)

P-PET : the fabric treated with 0.5M NaOH solution

GA-PET : the fabric treated with 2.5% glutaraldehyde solution after the treatment of 0.5M NaOH solution.

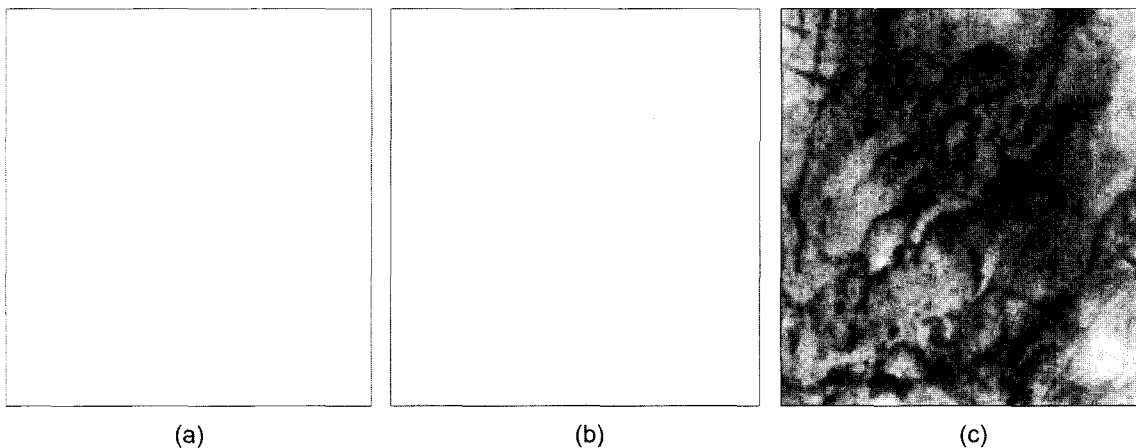


Fig. 1. PET fabric dyed by Disperse Red I.

(a) is the PET fabric, (b) is the PET fabric treated with sericin through GA-sericin method and (c) is through PDC method.

**Table 2.** Colour and K/S of PET fabric treated with sericin at the various pH values after treated with GA at the various pH values

Condition of the treatment with glutaraldehyde and sericin		pH of PAC-sericin					
		2		4		7	
		H V/C	K/S	H V/C	K/S	H V/C	K/S
pH of GA	2	6.10P	0.4918	2.56P	0.4052	8.27P	0.6502
	4	1.45P	0.4206	6.00P	0.4973	8.24P	0.6311
	7	3.17P	0.4240	6.52P	0.5566	8.11P	0.6471

\*Sericin obtained by the sedimentation of PAC.

있는 방법이다. Table 1과 Fig. 1은 전혀 처리하지 않은 PET 직물(N-PET)과 수산화나트륨으로 감량가공을 한 직물(P-PET), 그리고 감량가공 후 GA 처리한 직물(GA-PET)을 Disperse Red I으로 염색했을 때의 색채 및 염색도를 나타낸 것이다. 세리신을 처리하지 않은 PET 직물인 경우 Disperse Red I에 의해서 거의 염색되지 않았으나 세리신을 가교제 GA를 통하여 직물에 가교 시켰을 경우 특징적으로 염색되었다.

Table 2는 GA의 처리조건과 PAC-sericin의 처리조건에 따른 각 직물의 염색도(HV/C) 및 염착농도(K/S)를 나타내었다.

GA를 처리할 때의 적정 조건은 pH 2가 가장 좋으며 세리신을 처리할 때는 pH 7이 가장 적절하였다. 이는 가교제로서 GA를 처리시 산 조건에서 반응성이 가장 좋으며 세리신인 경우 pH가 세리신의 등전점(4.5) 및 산 쪽으로 갈수록 세리신 분자간 이온 반발력이 최소화되어 직물과의 결합보다 세리신 분자끼리의 수소결합이나 소수성 결합으로 인하여 응집되기 때문에 부착율이 떨어지는 것으로 판단된다.

Table 3에서는 정련액 자체를 가지고 세리신을 PET 직물에 가교시킨 경우와 정련액에 PAC를 첨가하여 얻은 세리신을 PET 직물에 가교시킨 경우의 색채와 염색도를 나타내었다. PAC를 첨가하여 분획한 세리신 수용액을 이용하여 PET 직물에 가교시킨 경우가 정련액 자체를 이용한 경우보다 결합정도가 우수하였다. 이는 세리신을 분획하기 위하여 사용한 PAC가 세리신과 GA의 가교반응을 촉진시켜 주는 보조역할에 기인한 것으로 사료된다.

Table 4는 GA와 PAC-sericin을 반복처리 하였을 때의 색채 및 염색도를 나타낸 것이다. 2회 또는 3회 처리한 경우 1회 처리한 것과 큰 차이가 없는 것으로 보아 데 1회 처리만으로도 반응이 충분히 일어난 것으로 생각된다.

Table 5는 PAC-sericin을 가교제를 통하여 PET 직물 표면에 가교시킨 경우와 열처리를 통하여 물리적으로 부착시켰을 때의 색채 및 염색도를 나타낸 것이다. 열처리에 의해 물리적으로 PAC-sericin을 부착시켰을 경우, 부착율이 매우 좋지만 고르게 부착되지 않는다는 단점이 있는 반면에 가교제를 이용하여 PAC-sericin을 결합시켰을 경우 PDC 방법

**Table 3.** Colour and K/S of PET fabric treated with sericin

Sericin without PAC		Sericin with PAC	
H V/C	K/S	H V/C	K/S
1.39P	0.4307	5.90P	0.5190

**Table 4.** Colour and K/S of PET fabric treated with GA and PAC-sericin depending on treatment times of GA and PAC-sericin

Treatment times of GA and PAC-sericin					
1		2		3	
H V/C	K/S	H V/C	K/S	H V/C	K/S
8.21P	0.6428	6.28P	0.6573	5.59P	0.6628

**Table 5.** Colour and K/S of PET fabric treated with sericin

GA-sericin*		PDC**	
H V/C	K/S	H V/C	K/S
8.16P	0.6608	4.05RP	2.5301

\*sericin crosslinked to P-PET fabric by glutaraldehyde, \*\*P-PET fabric padded in sericin solution, dried and cured consecutively.

에 의한 것보다 부착정도는 낮으나 균일하게 부착됨을 알 수 있었다(Fig. 5).

전자현미경을 통한 PET 직물의 표면을 관찰한 결과 Fig. 2에 나타내었는데 그림에서 보는바와 같이 감량가공하기 전의 PET 직물의 표면으로 표면에 전혀 흠이 없이 깨끗한 모습을 보여준다. 그러나 수산화나트륨을 이용하여 감량가공을 하였을 경우 PET 직물의 표면에서 가수분해가 일어나 매우 불규칙한 상태를 보이며 굵기도 다소 감소한 것을 Fig. 3을 통하여 알 수 있었다. 이러한 원인은 직물 표면에 가수분해가 일어날 때 강 알카리 처리에 따른 hydroxyl group과 carboxyl group의 축합반응에 의한 친수성 인자가 도입되었음을 알 수 있다.

수산화나트륨을 처리하고 난 후에 GA를 처리하여 세리신을 부착하는 경우 GA 수용액과 세리신 수용액의 pH에 많은 영향을 받는다. GA 수용액의 pH가 2일 때 그리고 세리신 수용액의 pH가 7일 때 세리신의 부착정도가 가장

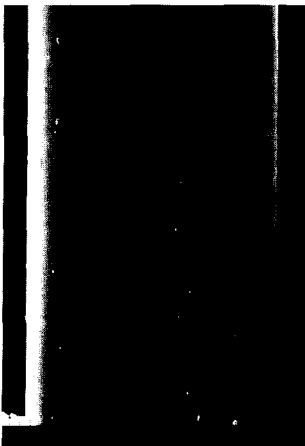


Fig. 2. SEM of non treated PET.

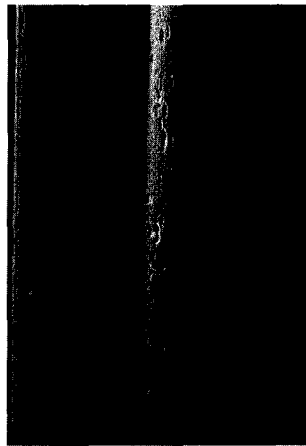


Fig. 3. SEM of PET treated with 0.5M NaOH for 60 min.

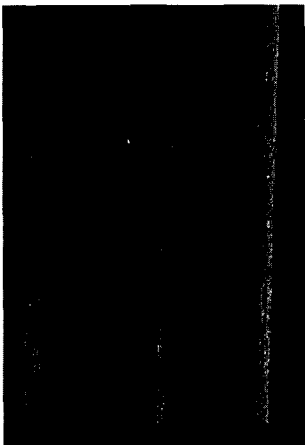


Fig. 4. SEM of PET treated with PAC-sericin by glutaraldehyde.

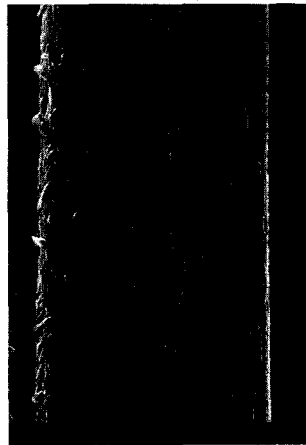


Fig. 5. SEM of PET treated with PAC-sericin through PDC method.

좋은 결과를 얻었다. Fig. 4에 나타내었다. Fig. 5는 PDC 방법에 의해 세리신을 PET 직물 표면에 물리적으로 부착시킨 섬유 표면을 나타낸 것으로 가교제를 사용했을 때보다 훨씬 많은 양의 세리신이 부착되었음을 확인할 수 있었는데 이러한 결과는 염색을 통한 방법에서도 일치된 결과를 얻었다. 그러나 전체적으로 고르게 부착되지 않는 것은 이미 염색 실험과 전자 현미경 관찰을 통하여 확인할 수 있었다.

세리신을 이용하여 표면개질한 PET 직물의 수분율 및 흡습·흡수성을 Table 5에 나타내었다. 세리신을 처리하기 전 PET 직물의 수분율은 0.23%로 매우 낮았으나 세리신을 처리하였을 경우 수분율이 다소 향상되었으며 특히 PDC 방법에 의해 세리신을 부착시킬 경우 0.5%까지 수분율이 향상되었다. 일반적으로 천연섬유의 경우 수분율이 8% 이상

Table 6. Hygroscopic properties and frictional static charge of the PET fabric

	N-PET	P-PET	GA-sericin	PDC
Moisture content (%)	0.23	0.23	0.35	0.50
Absorption vapor (%)	0.50	1.26	1.25	1.45
Frictional static charge (V)	2380	2500	1770	1152

N-PET : not treated polyester fabric

P-PET : the fabric treated with 0.5M NaOH solution

GA-sericin : the P-PET fabric treated additionally by glutaraldehyde, PDC : the P-PET fabric padded in sericin solution, dried and cured consecutively

인 것을 생각할 때 처리된 세리신이 수분율에 영향을 줄만큼 부착되지 않은 것으로 볼 수 있으나 흡습율 및 흡수율은 감량가공과 세리신 처리에 의하여 크게 향상되었다. 특히 감량가공만으로도 흡습율 및 흡수율이 현저히 증가되었으며 감량 가공한 후의 세리신 처리시 수분율에는 큰 차이가 없었는데 이는 감량가공시 ester (-COO-) 결합이 파괴되면서 hydroxyl group(-OH)과 carboxyl group(-COOH) 같은 친수성기가 도입된 결과로 볼 수 있으며 여기에 세리신 처리를 하더라도 친수성기의 양에는 큰 차이가 없기 때문으로 생각된다.

## 적 요

실용성은 우수하나 위생성과 고급성이 매우 떨어지는 PET 직물을 세리신을 이용하여 표면 개질함으로써 새로운 기능성을 부여하고자 하였다. Glutaraldehyde를 사용하여 세리신을 PET 직물에 가교시킬 경우 약 0.22%의 부착율을 보였으며, GA 수용액의 pH는 산으로 갈수록 좋고 세리신 수용액의 pH는 등전점에서 멀어질수록 반응이 쉽고 균일하게 일어났다. PDC 방법으로 세리신을 PET 직물에 부착시킬 경우 0.6%의 부착율을 보였는데 이는 가교제에 의한 경우보다 많이 부착이 되지만 직물에 균일하게 부착되지 않았다. 가교제 또는 PDC 방법을 통하여 PET 직물의 표면을 세리신으로 처리해도 수분율에 큰 영향을 주지 않았다. 즉 감량가공처리만으로도 흡수율이 크게 증가하였으며 이후 세리신을 처리하더라도 흡수율은 향상되지 않았으나 마찰대전성은 크게 향상되었다.

## 인용문헌

한대만·배도규(1999) 실크 세리신을 이용한 폴리에스테르의 쾌적

견 세리신을 이용한 폴리에스테ルの 기능성 향상

- 가공, 한잠학지 41(3): 185-195.
- H Kato and K Yasuta (1999) modification of polyester fabrics with silk sericin fixed with resin finishing. J. Seric. Sci. Jpn 68(1): 73-76.
- 김영대 · 권혜용 · 우순옥(2001) 정련폐액에서 실크세리신의 회수 방법 및 회수 세리신의 특성. 한잠회지 43(1): 37-40.
- 이용우 · 이광길 · 여주홍 · 김종호(2001) 폐견사류의 미세분말화 및 표면가공제 적용. 한잠회지 43(1): 41-48.
- 田畑 孝 · 竹内 茂 · 片桐 郎弘(1995) 絹フィブロイン加工方法. 日 公 開特許公報 特開平 7-300772.