

<研究論文(學術)>

셀룰라아제에 의한 텐셀직물의 가공에 있어서 호제의 영향

¹최창남 · 황태연 · 고봉국 · 박원규 · 변수진 · 이웅의* · 정상귀** · 조성용***

전남대학교 응용화학공학과 · 촉매연구소
^o광주여자대학교 패션디자인 · 코디네이션학과
^{**}전남대학교 공업기술연구소
^{***}전남대학교 환경공학과
(2002. 9. 7. 접수/2003. 1. 3. 채택)

Effect of Sizing Agent on the Enzymatic Finishing of Tencel Fabric by Cellulase

¹Chang Nam Choi, Tae Yeon Hwang, Bong Kook Ko, Won Kyu Park, Su Jin Byun,
Woong-Eui Lee*, Sang-Gwi Chung**, and Sung Yong Cho***

Faculty of Applied Chemical Eng. and Research Institute for Catalysis, Chonnam National University, Kwangju
500-757, Korea

*Department of Fashion Design · Coordination, Kwangju Women's University, Kwangju 506-713, Korea

**Engineering Research Institute, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

***Department of environmental Eng., Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received September 7, 2002/Accepted January 3, 2003)

Abstract—The effect of pasting agent on the defibrillation of Tencel fabric was investigated. It was evaluated by the weight loss of fabric when the fabric was treated with cellulase containing various kinds of pasting agents. The surface appearance of Tencel fabric was checked by SEM. Under the treatment condition without pasting agent, the weight loss of fabric was high at pH 5.0 and 60°C. This means that the cellulase activity was high at this condition. By increasing the concentration of carboxymethyl cellulose(CMC), the weight loss of fabric was decreased monotonously. This tendency was not appeared in other pasting agents. CMC is synthesized by the reaction of chloroacetic acid and cellulose. The glucose units may be remained after the reaction. So, it was considered that the degradation of glucose unit in Tencel was decreased, because cellulase had to attack both Tencel and CMC.

Keywords : fibrillation, Tencel, cellulase, pasting agent, CMC

1. 서 론

면섬유는 자연계에 다량 존재하고 있음에도 불구하고 이용이 피복재료 등으로 제한되고 있는데 이는 천연 셀룰로오스 자체로는 가공의 제약이 있기 때문이다. 따라서 인류는 천연 셀룰로오스에

가공성을 부여하여 새로운 생산품을 만들려는 노력을 지속적으로 하여 왔으며, 그 결과 여러 가지의 셀룰로오스계 인조섬유가 개발되어 왔다. 텐셀은 100% 천연 셀룰로오스계 섬유로 라이오셀(Lyocell)계 섬유이다. 현재 라이오셀 섬유는 Tencel[®], Lenzing Lyocell[®], Hanil Lyocell[®]이 세계적으로 대량 생산 및 시판되고 있다.

텐셀은 종래의 비스코오스 레이온의 제조공법과는 달리 양질의 목재펄프를 아민옥사이드(N-

¹Corresponding author. Tel. : +82-62-530-1772 ; Fax. : +82-62-530-1779 ; e-mail : cnchoi@chonnam.ac.kr

methyl-morpholine-N-oxide, NMMO)에 용해하고 기격습식방사(air-gap wet spinning)하여 얻는다^{1~4)}. 텐셀은 제조과정에서 공해를 발생시키지 않으며 용계를 회수하여 재활용하며 사용 후 100 % 완전 분해되는 천연섬유로 환경오염을 유발시키지 않는 자연환경(ecology) 섬유이다. 텐셀은 실크에 버금가는 부드러운 촉감과 드레이프성, 면과 같은 뛰어난 흡습성, 폴리에스테르에 견줄만한 강한 내구성에 세탁수축율이 3% 이하로 형태안정성이 뛰어나 물세탁이 가능하여 기존의 레이온과 폴리노직(polynosic) 등의 셀룰로오스 섬유의 결정적인 단점을 해결하였다.

텐셀 섬유는 또한 대단히 강하고 딱딱한 섬유이다. 건조상태에서 텐셀 섬유는 면을 포함한 다른 어떤 섬유보다 강하여 거의 폴리에스테르 강도에 가깝다. 습윤상태에서의 텐셀 섬유는 건조상태의 강도 85%를 유지하며 습윤상태 면의 강도를 능가하는 유일한 인조섬유이다. 텐셀은 강하고 딱딱하기 때문에 습식처리과정에서 피브릴화가 일어나는 단점이 있다^{5~6)}. 피브릴화는 섬유의 결정구조와 관계가 깊은데, 텐셀의 결정구조는 일반 셀룰로오스와는 달리 길고 가는 결정들이 섬유축 방향으로 높은 배향도를 유지하면서 연결되어 있어 비결정 부분도 길고 가는 상태로 축을 따라 연결되어 있다. 이러한 구조가 텐셀에 높은 강력을 주는 요인이 되지만 물에 젖었을 때 직경방향으로의 팽윤을 크게 만드는 원인이 되고, 그 결과 축방향으로 연결된 섬유 표면의 비결정부분 때문에 습윤상태에서 마찰이 심하면 피브릴화가 일어나게 된다. 스킨 층에 발생된 1차 피브릴은 굵고 딱딱한 편이지만, 코아 층에 발생된 피브릴은 가늘고 유연하기 때문에 텐셀 섬유에 발생된 피브릴을 적절히 제어하면 여러 가지 형태의 부드러운 직물을 만들 수 있다^{7~8)}. 피브릴을 제거시키거나 증가시키는 것은 rubbing, beating 등의 방법으로 할 수 있지만, 효소(셀룰라아제)를 이용하여 처리하면 환경친화적으로 처리할 수 있다.

셀룰라아제는 셀룰로오스 분자의 β -1,4-글루코시드 결합을 가수분해하는 효소의 통칭이다. 분해하면 셀룰로오스 사슬의 한쪽은 알데히드가 노출되는 환원성 말단이 되고 다른 한쪽은 비환원성 말단이 된다. 셀룰라아제 효소에는 셀룰로오스 분자쇄에 무작위로 가수분해하여 글루코오스, 셀로비오스, 셀로트리오스를 생산하는 endo-cellulase와 셀룰로오스 분자쇄의 비환원성 말단기에 작용하여

셀로비오스 단위로 가수분해하여 나가는 exo-cellulase, 그리고 셀로비오스를 글루코오스로 분해하는 cellobiase가 있으며 모두 셀룰로오스에 같이 작용하여 비결정성 영역부터 차츰 결정 성분까지도 분해시킨다^{9~10)}. 텐셀섬유 직물은 색이 크립화이트로서 천연 셀룰로오스 섬유와는 달리 천연의 유지와 분진, 종자가 거의 없기 때문에 다소 온화한 알칼리와 합성세제만으로도 정련이 가능하다. 그러나 다섬유에 비해 피브릴의 발생이 높기 때문에 호부공정에서 접착력이 우수한 호제를 선택하며 부착량도 많기 때문에, 호발공정이 끝난 후에도 직물에 잔존할 가능성도 있다.

본 연구에서는 텐셀직물의 defibrillation 시에 친환경적 공정으로 알려져 있는 셀룰라아제를 이용한 처리에 있어서, 직물의 제조시에 부여된 접착력이 우수한 호제가 셀룰라아제 효소의 활성을 촉진/억제시키는 지를 효소가공 전후의 직물의 감량율로서 측정하고 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

텐셀은 경·위사 모두 20 'S의 직물(평직)로서 밀도는 68×60 올/inch인 것을 사용하였다. 호제인 carboxymethyl cellulose(CMC), polyvinyl alcohol(PVA)는 시판 1급품을 사용하였으며, carboxymethyl dextran(CMD)는 분자량이 37,000g/mol인 시판 dextran을 carboxymethyl화 하여 사용하였다. 정련·탈지·호발제로는 대성유화에서 제조된 Jet Clean 300, Emulgen-F, Sclean-H를 각각 사용하였으며, 윤활제로는 Modarez ACA((주)프로텍스 코리아)를 사용하였다. 셀룰로오스 분해효소인 셀룰라아제는 (주)태평양의 바이오블루(Bio-Blue)를 구입하여 사용하였다.

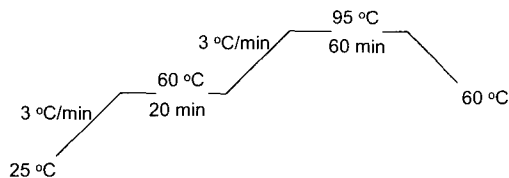
2.2 CMD(carboxymethyl dextran) 제조

덱스트란 50g을 증류수 250ml에 녹이고, 수산화나트륨 98.4g을 증류수 170ml에 녹여 약 4℃의 얼음욕에 방치한다. 저온을 유지하면서 수산화나트륨 수용액을 덱스트란 수용액에 20분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 상온에서 약 10분간 방치한 후 고체 chloroacetic acid 72.8g을 20분에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 혼합물을 승온시켜 60℃에서 1시간 동안 교반하였다. 교반이 끝나면 상온에서 냉각하였고 빙초산으로 중화하였다. 덱스트란 혼합물을

-15℃의 저온 메탄올 3L를 이용하여 침전시킨 후 여과하여 흰색의 CMD를 얻었다. 500ml 에탄올로 2번 세척하였고, 50℃에서 24시간 동안 진공건조하였다.

2.3 텐셀 직물의 호발

준비된 욕조 속에 직물을 10분 동안 침지시킨다. 직물을 꺼내고 적당한 농도의 각종 시약 및 조제를 충분히 용해시킨 후 직물을 다시 넣고 3℃/min의 속도로 60℃까지 승온시켜 20분 동안 유지한다. 다시 3℃/min의 속도로 95℃까지 승온시키고 60분 동안 끓인 다음, 60℃로 서서히 냉각시킨 후 직물을 꺼내어 여러차례 냉수세하고 건조시킨다. 균일하고 충분한 호발이 될 수 있도록 하기 위해 계속해서 교반하며, 위의 호발과정을 3번 반복해서 행하였다.



<처리조건>

NaOH : 10g/L
 Jet Clean 300 : 2g/L
 Emulgen-F : 2g/L
 Sclean-H : 2g/L
 욕비 : 1:50

2.4 텐셀 직물의 피브릴화(fibrillation)

텐셀은 습식처리 중에 피브릴이 생기기 쉬우므로 미리 피브릴화를 실시한다. 피브릴화는 rotary drum washer(Ø 600×630)를 이용하였으며 욕비는 1:50으로 하였다. 먼저 피브릴레이션 처리용 구김을 방지하기 위해 윤활제(2g/l)를 넣고 1분간 처리하였고, 다음 직물을 넣고 80℃에서 60분 동안 처리하였다. 여러차례 냉수세한 후 건조하였다.

2.5 셀룰라아제 처리

각각의 삼각플라스크에 pH 완충용액, 셀룰라아제 그리고 호제로 사용되는 첨가제(CMC, CMD, PVA)를 각각 넣고 충분히 용해시켜, 처리 욕에 텐셀 직물을 넣은 후 60℃로 조정된 shaking incubator에 안치시키고 50rpm의 속도로 교반시켰다.

호발된 텐셀 직물을 약 3g 단위로 준비하였으며 욕비는 1:50으로 하였다. 액의 pH, 온도, 셀룰라아제의 농도, 호제의 농도, 처리 시간 등을 변화시키면서 처리하였다. 처리가 끝나면 셀룰라아제 효소의 활성을 억제하기 위해 끓는 물에서 10분 이상 열탕 처리하였고 40℃에서 10분간 2회 수세하였다. 50℃에서 충분히 건조시킨 후 다시 RH 65% 데시케이터 안에 24시간 이상 보관한 후 무게를 측정하였다.

효소처리 전과 후의 중량으로 다음 식에 의해 감량율을 계산하였다.

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

여기서 W_0 는 처리 전의 시료의 중량이고 W_1 은 처리 후의 시료의 중량이다.

2.6 측정

CMD의 합성을 확인하기 위하여 FT-IR(Nicolet 520, U.S.A.)분석을 하였으며, 처리 직물의 표면을 주사전자현미경(JSM 5400, JEOL Inc.)을 이용하여 2000배의 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

셀룰라아제는 pH 및 온도에 따라 효소의 활성이 다르다고 알려져 있다. 셀룰라아제 처리의 최적 조건을 결정하기 위하여 정련, 호발한 텐셀 직물을 사용하여 pH 및 온도 변화에 따른 감량율을 측정해 보았다. Fig. 1은 pH 변화에 따른 결과이다. pH가 5.0일 때 감량율이 가장 크며, pH가 이보다 낮거나 높으면 감량율이 많이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 2에는 처리온도에 따른 감량율의 변화를 나타내었는데, 60℃에서 감량율이 가장 큰 것을 알 수 있었다. 20℃에서부터 60℃까지는 온도가 증가함에 따라 감량률 역시 커졌으나 60℃를 넘어 80℃에서는 감량률이 크게 낮아진 것을 볼 수 있다. 이것은 셀룰라아제가 텐셀의 주 성분인 셀룰로오스를 가수분해하는데 있어서 효소의 활성이 가장 좋은 조건이 있다는 것을 의미하는 것이며, 이 조건에서 가수분해 효과가 크게 나타나기 때문이다. 이점으로 보아 셀룰라아제가 좋은 활성을 보이는 최적 pH는 5.0이고, 최적온도는 약 60℃인 것으로 사료된다. 셀룰라아제는 80℃ 이상이 되면 효소의 활성이 사멸되는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 후의 실험 조건에서는 상기의 조건으로 실험하였다.

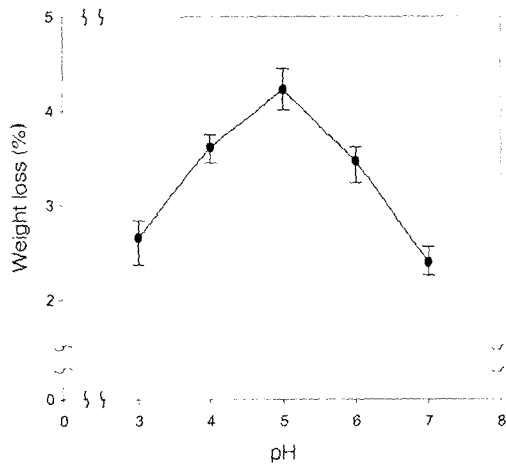


Fig. 1. Effect of pH on the weight loss of Tencel fabric by cellulase.(Temp : 60°C, Conc. of cellulase : 2.7 g/l)

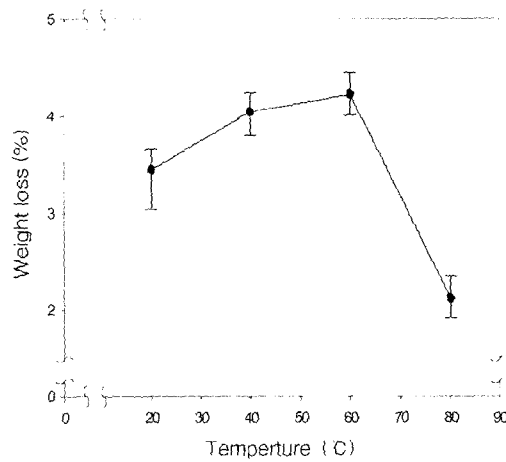


Fig. 2. Effect of temperature on the weight loss of Tencel fabric by cellulase.(pH : 5.0, Conc. of cellulase : 2.7 g/l)

Fig. 3은 셀룰라아제 처리 농도에 따른 감량률의 변화를 나타내었다. 예상한 바와같이 농도가 증가할수록 감량률이 증가하고 있다. 또한 피브릴레이션 처리를 한 경우가 보다 감량률이 증가한 것을 알 수 있었다. 이것은 피브릴레이션 처리를 받은 직물이 셀룰라아제의 공격을 더 받기 쉬우며 그 결과 감량률이 더욱 증가한 것으로 보인다. 또한 효소 농도가 낮은 영역에서는 농도 변화에 따른 감량률의 변화가 크지만, 높은 영역에서는 감량률의 변화가 거의 없는 것으로 보아 일정농

도 이상에서는 효소처리 효과가 저하하는 것으로 보인다.

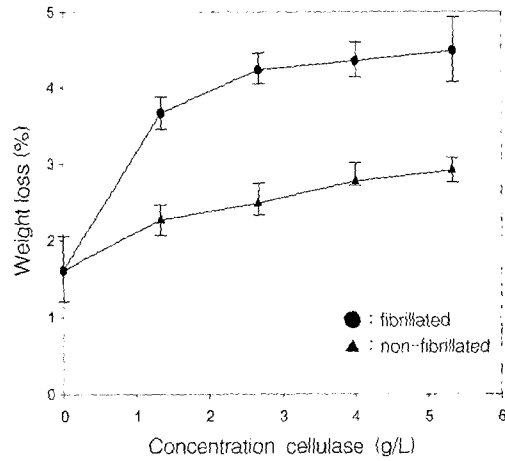


Fig. 3. Effect of concentration of cellulase on the weight loss of Tencel fabric.(pH : 5.0, Temp : 60°C)

Fig. 4에는 원래의 텐셀직물(A), 피브릴레이션한 직물(B, C), 셀룰라아제 처리한 직물(D)의 SEM 사진을 나타내었다. 원직물은 직경이 약 10 μ m로써 표면이 매끄러운 상태인 것을 확인할 수 있었다. 이를 텀블러를 사용하여 처리하면 표면이 벗겨져 섬유속들이 나와 있는 것을 관찰할 수 있다. 이와같은 피브릴 발생 현상은 습윤상태에서 텐셀을 처리할 때 텐셀의 조직이 너무 딱딱하여 섬유끼리의 마찰과 기계적 힘, 알칼리 세제 등의 요인에 의해 표면이 균열되기 때문이다. 피브릴화는 직물사이의 마찰 때문에 발생하기 때문에 직물의 두께가 두꺼울수록 피브릴 현상이 더 많이 일어나고, 피브릴 형태는 굵고 길게 형성되므로 직물 표면에 필(pill)을 형성시켜 외관을 해치는 원인이 된다. 따라서 효소인 셀룰라아제를 이용하여 처리하면 이와같은 보프라기 수준의 피브릴을 가늘고 짧은 형태의 피브릴로 바꿀 수 있으며, 셀룰라아제로 처리하여 defibrillation시킨 직물의 표면 상태 (D)를 보면 (B) 및 (C)의 경우보다 피브릴이 줄어들었고 굵기도 훨씬 가늘어 진 것을 확인할 수 있었다.

셀룰라아제의 활성은 전술한 바와 같은 pH, 처리온도, 농도에 따라서도 영향을 받지만, 제직시에 사용하는 호제의 영향도 있을 것으로 생각되었다. Fig. 5에 제직시에 주로 많이 사용되고 있는 호제들인 CMC 및 PVA 를 일정량 처리 욕에 첨가했을

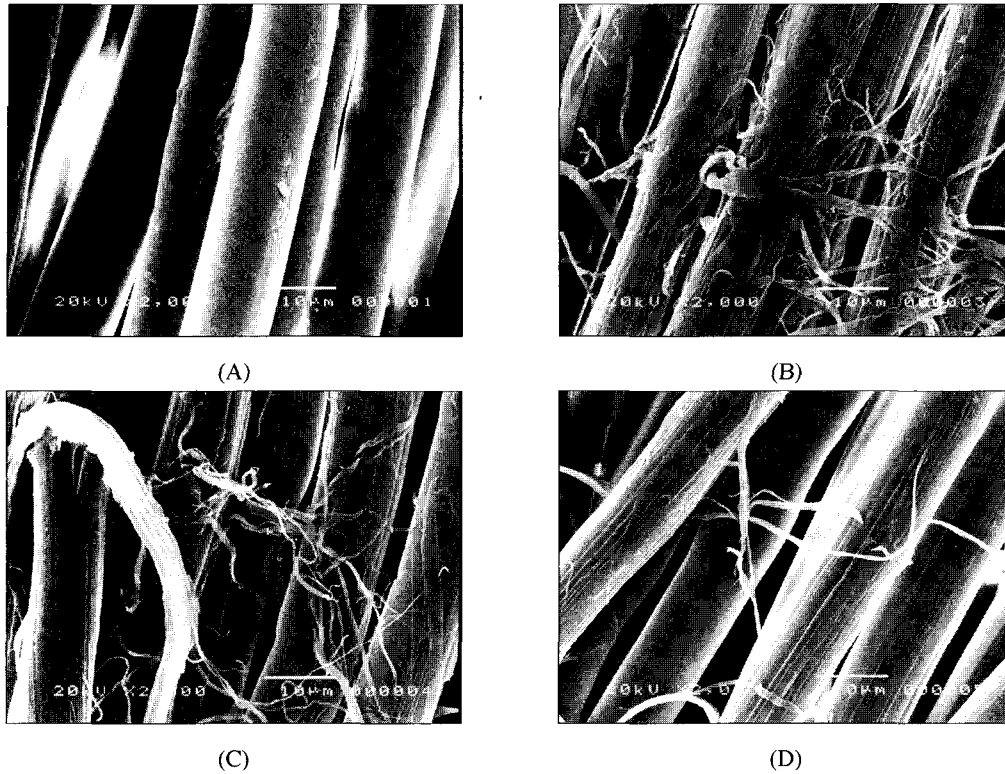


Fig. 4. SEM photographs of Tencel fabric. (A) Desized, (B) and (C) Fibrillated, (D) Cellulase treated fabric.

때의 감량율을 나타내었다. PVA를 첨가한 경우와 비교해 볼 때 CMC의 경우에는 감량율이 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. CMC, PVA는 모두 수용성고분자로서 그 자체가 효소의 활성을 저하시키거나 증대시키는데 작용할 것으로 생각되지는 않았다. 이를 더욱 확인하기 위하여 CMC 및 PVA의 첨가량을 변경시키면서 감량율을 측정해 보았으며, Fig. 6에 나타내었다. PVA의 경우에는 농도가 증가하면 감량율이 약간 증가하였으며 농도변화에 따라 의존하는 경향을 나타내지는 않았으나, CMC의 경우에는 농도가 증가함에 따라 감량율이 점점 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이와같이 CMC의 경우에서 농도변화에 따라 의존성을 보이는 것은 CMC가 셀룰라아제에 의한 텐셀의 가수분해에 영향을 미친다는 것을 의미한다. 효소는 기질과 작용할 때 특정한 결합좌석을 가져야만 반응하는 기질특이성의 성질을 가지고 있다. CMC는 셀룰로오스를 카르복시메틸레이션시켜 셀룰로오스의 수산기를 변형시킨 유도체인데, 수산

기가 모두다 카르복시메틸레이션된 것이 아니고 일부에서는 수산기가 그대로 남아 있는 상태의 것도 있을 수 있다. 이런 부분은 셀룰로오스와 구조

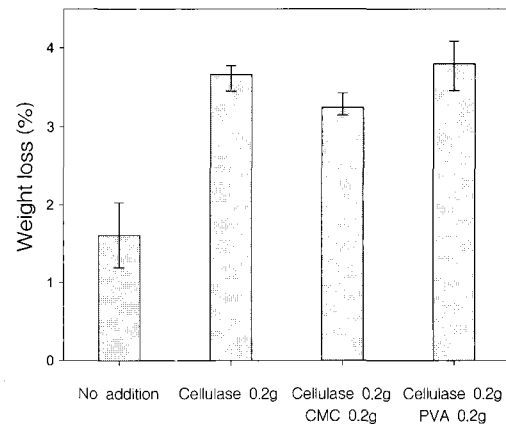


Fig. 5. Effect of pasting agents on the weight loss of Tencel fabric by cellulase. (pH : 5.0, Temp : 60°C)

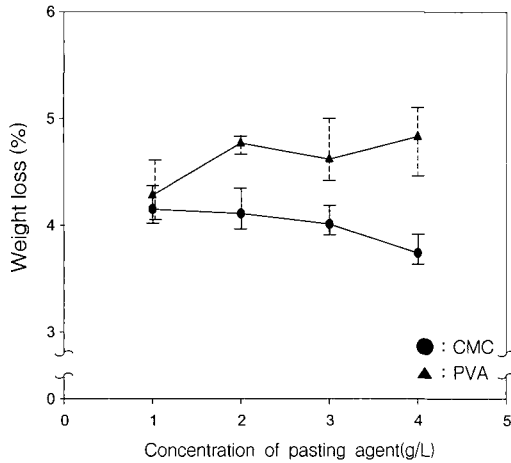


Fig. 6. Effect of concentration of pasting agents on the weight loss of Tencel fabric by cellulase. (pH : 5.0, Temp : 60°C)

와 같다고 할 수 있다. 따라서 이와같은 감량율의 결과는 셀룰라아제가 텐셀의 셀룰로오스 뿐만 아니라 CMC에 있는 셀룰로오스 구조도 공격하게 되므로 농도가 진해질수록 텐셀의 공격 기회가 줄어들어 감량율이 감소한 것으로 보여진다.

덱스트란은 셀룰로오스와 마찬가지로 D-글루코오스로써 이루어진 폴리сах카라이드이다. 셀룰라아제가 덱스트란으로부터 제조된 카르복시메틸 덱스트란(CMD)에도 비슷한 거동을 보이는가를 검토해보았다. CMD는 덱스트란을 카르복시메틸레이션시켜 제조하였다. Fig. 7에 CMD의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. (a) 스펙트럼에서는 수소결합 O-H (3433cm⁻¹), 지방족 C-H(2927cm⁻¹), -CH₂-굽힘진동(1424cm⁻¹), C-O(1015cm⁻¹)를 각각 관찰할 수 있었으며, 전형적인 덱스트란의 흡수스펙트럼을 나타내었다. 그러나 (b)스펙트럼에서는 덱스트란에서 관찰되었던 피크이외에 carboxylate(-COO⁻, 1607 cm⁻¹)의 비대칭 신축에 의한 흡수피크가 새롭게 관찰되어 CMD가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

CMD를 사용하여 농도를 변화시키면서 텐셀의 감량율을 측정한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이를 보면 감량율이 농도에 의존하지 않고 변하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전술한 바와같이 CMD도 PVA와 같이 셀룰라아제의 가수분해에 영향을 미치지 않는다는 것을 의미하는 것이다. 셀룰로오스와 구조가 유사한 폴리сах카라이드일지라도

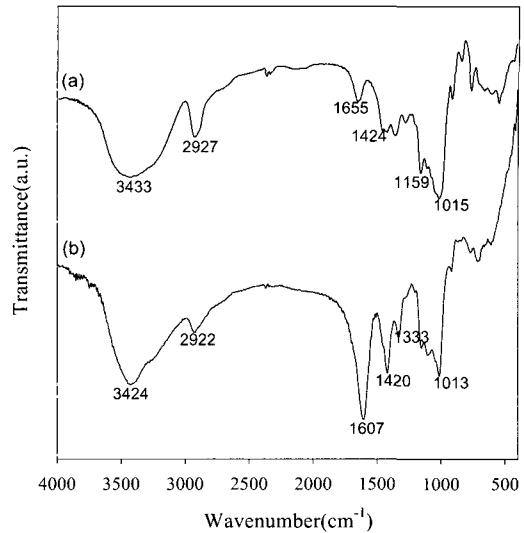


Fig. 7. FT-IR spectra of (a) dextran and (b) CMD.

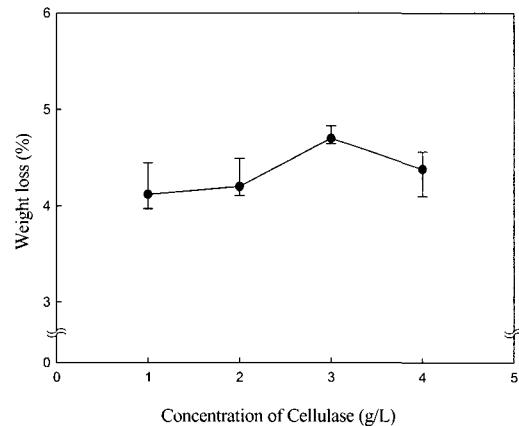


Fig. 8. Effect of CMD on the weight loss of Tencel fabric by cellulase. (pH : 5.0, Temp : 60°C)

도 정확하게 구조가 맞지 않으면 기질과 효소의 결합이 일어나지 않아 가수분해에 영향을 주지 않는다 것을 의미한다. 또한 Fig. 9에는 셀룰라아제와 CMC가 첨가된 욕에서 처리시간에 따른 감량율의 변화를 나타내었다. 그림을 보면 처리시간이 길어져도 CMC의 첨가효과가 그대로 유지되는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 텐셀직물의 제직시에 CMC를 사용하였다면, 이를 제거하지 않고 효소처리를 할 때 가수분해 속도가 줄어들기 때문에 감량속도가 줄어드는 현상이 일어날 것으로 예상된다.

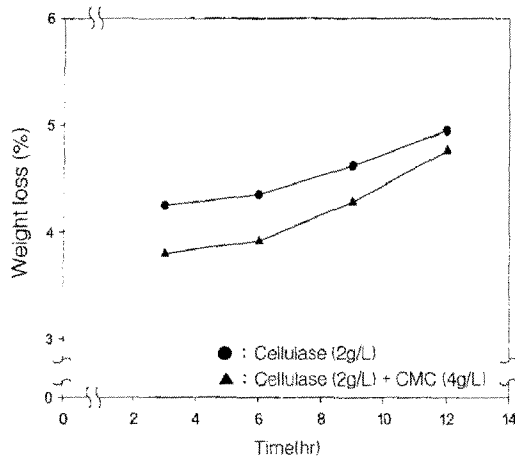


Fig. 9. Effect of treating time on the weight loss of Tencel fabric by cellulase and pasting agents.

4. 결 론

제작시에 사용되었던 호제가 셀룰라아제를 이용한 텐셀직물의 defibrillation에 있어서 미치는 영향에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 셀룰라아제는 pH 5.0, 온도 60°C에서 최고의 활성을 나타내었다.
2. 셀룰라아제에 의한 가수분해 속도는 텐셀 직물이 피브릴화되면 증가하였다.
3. 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)는 defibrillation 속도를 감소시키며, 이는 CMC 구조내에 잔존하는 글루코스 단위의 영향에 기인한다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-Y00-316).

참고문헌

1. N. Kobayashi, "New Solvent Spun Cellulosic Fiber, Tencel", *Sen'I Gakkaishi*, **48**(11), 584

~ 591(1992).

2. C. R. Woodings, "The Development of advanced Cellulosic Fibers", *Internatic Journal of Biological Macromolecules*, **17**(305 ~ 309)(1995).
3. W. Albrecht, M. Reintjes, and B. Wulfhorst "Lyocell Fibers", *Chemical Fibers International*, **47**, 298 ~ 304(1997).
4. D. Eichinger and M. Eibl, "Lenzing Lyocell-an interesting Cellulose Fiber for the Textile Industry", *Chemical Fibers International*, **46**, 26 ~ 30(1996).
5. S. Sonobe, "Development of New Cellulose Fiber Tencel", *Dyeing Industry*, **41**(1), 24 ~ 31(1993).
6. S. Sonobe, "精製セルロースの染色加工", *Sen'I Gakkaishi*, **53**(2), 58 ~ 63(1997).
7. S. Sonobe, "Development of Tencel (6)", *Textile Progressing Technology*, **32**(7), 408 ~ 412(1997).
8. S. Sonobe, "Development of Tencel (7)", *Textile Progressing Technology*, **32**(7), 459 ~ 462(1997).
9. L. E. R. Berghem and L. G. Pettersson, "The Mechanism of Enzymatic Cellulose Degradation", *European Journal of Biochemistry*, **27**, 21 ~ 30(1973).
10. M. Okazaki and M. Moo-Young, "Kinetics of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose : Analytical Description of a Mechanistic Model", *Biotechnology and Bioengineering*, **20**, 637 ~ 663 (1978).