

멜라민과 포르말린 혼합액의 첨가제들이 실크 생사의 세리신 정착에 미치는 영향

박건용^{1*}

The Influence of Additives Added to the Melamine and Formalin Mixtures on Sericin Fixation of Raw Silk Fibers

Geon Yong Park^{1*}

요 약 실크 생사의 세리신 정착을 보다 효과적으로 하기위해 멜라민과 포르말린의 혼합액에 각종 첨가제를 첨가했을 때 첨가제가 세리신 정착에 미치는 영향을 살펴보았다. 멜라민과 포르말린의 혼합액으로 세리신을 정착할 때 수분침투 기능이 있는 계면활성제로 전처리하고 수세하지 않은 경우 견고한 정착이 이루어졌고, 정착액에 과산화수소를 첨가한 경우 정착 효과가 크게 떨어지면서 단사 간에 접착하는 문제가 발생했고, 하이드로를 첨가하여 60℃에서 정착하는 경우에는 표백과 동시에 세리신 정착이 가능함을 확인했다. 낮은 농도의 수산화나트륨을 첨가한 알칼리 조건에서 멜라민을 추가함으로써 매우 견고한 세리신 정착 결과를 얻었으나 염산과 메탄올을 추가는 정착에 그다지 효과적이지 못했고, 염화마그네슘 추가는 오히려 세리신 정착 견고성을 크게 저하시켰다.

Abstract In order to investigate the effective sericin fixation of raw silk fibers the influence of various additives added to the melamine and formalin mixtures on sericin fixation was studied. When raw silk fibers were treated with wetting agent but without subsequent washing before sericin fixation, the strong sericin fixation was obtained by fixing sericin. Adding hydrogen peroxide to the melamine and formalin mixture made sericin fixation worse, resulting weaken the sericin hardness of fixed raw silk fibers and tight bonding of the fibers. On the other hand, it was confirmed that adding sodium hydrosulfite to the melamine and formalin mixtures gave better sericin hardness of fixed raw silk fibers without the bonding of fibers. Supplying additional melamine with he low concentration of sodium hydroxide to the melamine and formalin mixture(melamine:formalin=1:6) resulted in very good sericin fixation. But adding hydrochloric acid or methanol to the same mixture had no effect on the sericin fixation, and adding magnesium chloride to it made the hardness of sericin fixation even worse.

Key Words : raw silk fibers, sericin fixation, melamine, formalin, surfactant, sodium hydrosulfite

1. 서론

가벼우면서 시원한 촉감의 실크 생지직물의 의류는 세리신의 손상에 의해 고유의 뽀뽀한 질감을 잃고 얼룩이 생기거나 오염을 유발시킬 수가 있어 세리신 정착의 필요성이 매우 크다.

또한 실크 생지직물의 의류를 간편하게 가정에서 물세탁할 수 있도록 효과적으로 세리신이 정착된다면 실크의 취급이 용이해지고 대중화 상품의 개발도 기대할 수 있

다.

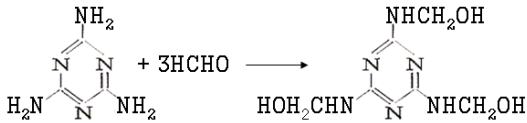
세리신을 정착시키기 위해서는 세리신을 불용화 할 수 있는 가공 처리가 필요한데 포르말린과 글루타알데히드에 의한 세리신정착법, 염화시아놀과 디클로로트리아진계 반응성염료를 이용한 세리신 정착법 및 에폭시 수지와 같은 각종 수지를 이용한 세리신 정착법 등이 연구되었다[1~3].

본 연구에서는 보다 우수하고 효과적인 세리신 정착 방법을 개발하고자 요소, 티오요소, 멜라민 등의 아민류

¹청운대학교 패션디자인섬유공학과
접수일 09년 01월 09일 수정일 09년 01월 30일

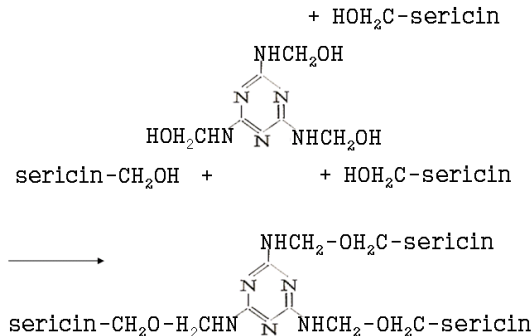
*교신저자: 박건용(pgy313@chungwoon.ac.kr)
게재확정일 09년 02월 18일

와 포르말린의 혼합액에 의한 세리신 정착 실험을 한 결과 멜라민과 포르말린에 의해 가장 견고한 세리신 정착 결과를 얻었다[4]. 멜라민과 포르말린은 그림 1과 같이 트리메틸올멜라민을 합성하여 섬유소계 섬유나 단백질계 섬유 등의 수산기와 반응하여 가교결합을 형성할 수 있다.



[그림 1] 멜라민과 포르말린에 의한 트리메틸올멜라민의 합성 반응.

멜라민과 포르말린에 의한 세리신정착 메카니즘은 멜라민과 포르말린이 트리메틸올멜라민을 형성하여 그림 2와 같이 세리신의 약 37%를 차지하는 세린과 같은 히드록시기를 갖은 아미노산과 가교 결합을 형성하여 세리신을 정착시키는 것으로 추정된다.



[그림 2] 트리메틸올멜라민에 의한 세리신의 가교 결합 메카니즘

본 연구는 멜라민과 포르말린에 의해 단량체 상태로 세리신을 정착시키는데 있어 영향을 미칠 수 있는 각종 첨가제들에 대해 살펴보았다. 먼저 실크 생사나 생지직물에 대해 수분침투와 세정 기능을 할 수 있는 계면활성제의 전처리 영향을 살펴보고, 표백제로 사용되는 과산화수소와 하이드로를 첨가제로 사용했을 때의 영향과 멜라민과 포르말린의 세리신 정착액을 알칼리 조건으로 하였을 때 산과 알코올 및 중성염 등의 첨가제 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 재료

시료는 정련되지 않은 21종의 실크 생사를 사용했고, 세리신 정착제로 사용한 멜라민과 포르말린(35%)은 1급 시약을 사용했다. 계면활성제는 시판 실크용 세정제인 DGA-MC(동아유화 제품)를 사용했고, 과산화수소(28%)와 하이드로(sodium hydrosulfite) 표백제는 공업용을 사용했다. 첨가제로 사용한 염산, 메탄올 및 염화마그네슘 등은 1급 시약을 사용했고, 정련제로 사용한 알칼리 세제는 시판 세탁용 알칼리 세제(상품명: 한스푼)를 사용했다.

2.2 세리신 정착 및 중량변화율

길이 20cm의 실크 생사 30올을 가지런히 배열하고 올이 빠지지 않도록 한쪽 끝을 단단하게 묶어 다발을 만든 다음 100℃에서 30분 열풍 건조한 후 중량을 측정했다. 욕비 1:50으로 했고, 세리신정착을 위해 멜라민과 포르말린을 몰비 1:3 또는 1:6이 되도록 조성하였으며, 상온에서 세리신 정착액을 10분 교반한 후 실크 생사 다발을 넣고 잘 교반하면서 60℃ 또는 80℃까지 가열하여 30분 처리했다. 처리가 끝나면 냉수와 40℃의 온수로 5회 반복 수세한 후 100℃에서 60분 열풍 건조하고 중량을 측정했다.

세리신 정착 과정에서 세리신의 용출에 의한 중량 변화는 다음의 중량변화율 식에 의해 구했다.

$$\text{Weight change(\%)} = \frac{\text{세리신정착후 중량}}{\text{세리신정착전 중량}} \times 100$$

2.3 세리신 정련 및 세리신 정착율

세리신 정착의 견고성을 확인하기 위해 욕비 1:50의 알칼리 세제 3g/L의 정련액으로 80℃에서 30분 정련 처리했으며, 정련 후 60℃ 온수로 먼저 세정하고 냉수와 40℃ 온수로 5회 반복 수세한 다음 100℃에서 60분 열풍 건조한 후 중량을 측정했다.

세리신 정착한 실크 생사에 대해 세리신 정착의 견고성을 측정하기 위해 여러 조건의 정련 처리를 하였을 때 세리신정착율을 다음 식에 의해 구했다.

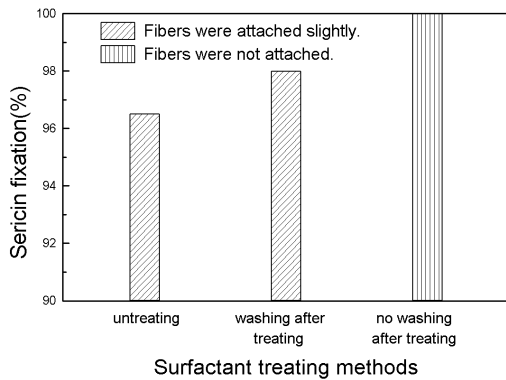
$$\text{Sericin fixation(\%)} = \frac{\text{정련후 중량}}{\text{정련전 중량}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

멜라민과 포르말린에 의한 세리신 정착에 있어 수분침투 기능이 있는 계면활성제로 실크 생사를 전처리했을 때 계면활성제를 수세하고 세리신 정착시킨 경우와 수세하지 않고 세리신 정착시킨 경우의 정착 거동을 살펴보았다. 계면활성제 전처리된 실크 생사 두 다발을 상온에서 0.5% owf 농도의 계면활성제 용액에 10분 처리한 후 한 다발은 수세를 하고 한 다발은 수세를 하지 않고 짜준 상태에서 세리신 정착 처리했으며, 정착액은 표 1과 같이 멜라민과 포르말린의 몰비를 1:6으로 조성했다.

[표 1] 세리신 정착을 위한 멜라민과 포르말린의 세리신 정착액 조성(멜라민:포르말린=1:6)

Liquor name	0.1F6M
formalin %(w/v)	0.1
formalin mol/L	0.033
melamine %(w/v)	0.7
melamine mol/L	0.0055



[그림 3] 계면활성제 전처리 후 수세 유무에 따른 세리신 정착율(80°C×30분 정련).

수분의 침투가 신속하고 균일하고 일어나 효과적인 정련이나 염색이 이루어지도록 하기 위해 정련 또는 염색 전에 시료를 수분침투제의 수용액으로 상온에서 전처리를 해준다. 그러나 분자길이가 긴 지방산계통인 이 수분침투제가 미세한 입자의 포르말린과 멜라민에 의한 세리신 정착 반응을 방해할 수도 있지 않을까 하여 수분침투제로 전처리한 후 수세에 의해 어느 정도 수분침투제를 제거한 경우와 제거하지 않은 경우의 세리신 정착의 견고성을 살펴보고 그 결과를 그림 3에 나타냈다.

수분침투제 기능이 있는 계면활성제로 실크 생사를 먼저 10분간 처리하고 수세한 후 세리신 정착시킨 경우 계

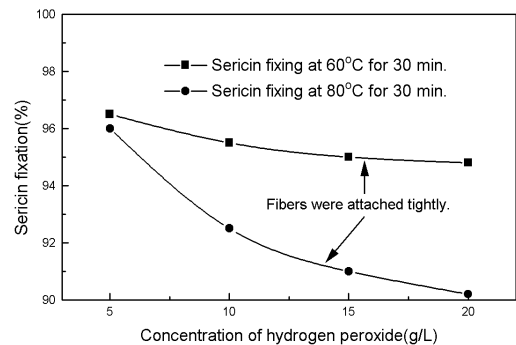
면활성제 미처리의 경우 보다 세리신 정착이 다소 더 견고해졌으나 미처리 시료와 같이 생사 간에 들러붙는 현상이 일어났다. 반면 계면활성제로 처리하고 수세하지 않고 짜주기만 한 경우는 세리신 정착이 매우 견고해졌으며 생사 간에 들러붙는 현상도 일어나지 않았다. 이는 다른 공정에서와 마찬가지로 세리신 정착에서도 역시 수분침투제인 계면활성제가 멜라민과 포르말린의 세리신 침투를 도와주어 다 신속하고 균일하며 견고한 세리신 정착이 이루어질 수 있도록 하여 정련에 의해서도 세리신이 손상되지 않도록 함으로써 단사들 간에 들러붙는 현상도 일어나지 않은 것으로 판단된다.

세리신 정착과 동시에 표백 효과를 얻고자 섬유소계 섬유용 표백제로 사용되는 산화계 표백제인 과산화수소를 세리신 정착액에 함께 투입하여 세리신 정착시키고자 하였으며, 이 때 세리신 정착액은 표 2와 같이 조성했다.

[표 2] 멜라민과 포르말린의 정착액에 과산화수소를 첨가한 정착액 조성(멜라민:포르말린=1:3)

Liquor name	HP5	HP10	HP15	HP20
formalin %(w/v)	0.1	0.1	0.1	0.1
formalin mol/L	0.033	0.033	0.033	0.033
melamine %(w/v)	1.4	1.4	1.4	1.4
melamine mol/L	0.011	0.011	0.011	0.011
hydrogen peroxide (H ₂ O ₂ , 28%, g/L)	5	10	15	20

과산화수소 단독으로 실크 생사를 60°C 이상에서 표백 처리하는 경우 세리신이 손상되는 것을 확인했다. 그러나 멜라민과 포르말린의 혼합액에 함께 첨가하여 처리하는 경우 과산화수소가 세리신 정착에 미치는 영향을 살펴보고자 했으며 그 결과를 그림 4에 나타냈다.



[그림 4] 멜라민과 포르말린 액의 과산화수소 농도에 따른 세리신 정착율(80°C×30분 정련).

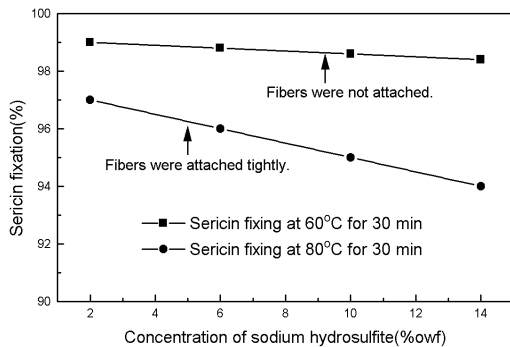
세리신 정착 처리 후 정련에 의해 세리신 정착 견고성을 실험한 결과 정착액 중의 과산화수소 농도가 증가할수록 세리신 정착의 견고성이 크게 떨어졌고, 특히 60℃ 정착에 비해 80℃ 정착의 경우 매우 크게 감량이 일어났으며, 두 경우 모두 정련 후 생사 간에 단단하게 들러붙는 현상이 일어났다. 이는 멜라민과 포르말린에 의해 세리신이 정착 되어도 과산화수소에 의해 세리신 자체가 약화되어 고온의 정련 과정에서 세리신이 용출되기 때문에 큰 감량이 일어나는 것으로 판단되며, 아울러 정련 시 용출된 세리신들이 생사 표면에 들러붙어 단사들끼리 접합되도록 접착제 역할을 한 것으로 사료된다.

다음에는 실크의 표백제로 주로 사용되는 하이드로를 멜라민과 포르말린 정착액에 함께 첨가하여 정착시킨 경우 하이드로가 정착에 미치는 영향을 살펴보고자 표 3과 같이 정착액을 조성했다.

[표 3] 멜라민과 포르말린의 정착액에 과산화수소를 첨가한 정착액 조성(멜라민:포르말린=1:3)

Liquor name	HS2	HS6	HS10	HS14
formalin % (w/v)	0.1	0.1	0.1	0.1
formalin mol/L	0.033	0.033	0.033	0.033
melamine % (w/v)	1.4	1.4	1.4	1.4
melamine mol/L	0.011	0.011	0.011	0.011
sodium hydrosulfite (Na ₂ S ₂ O ₄ , %owf)	2	6	10	14

하이드로가 첨가된 정착액으로 60℃와 80℃에서 정착 처리 후 80℃에서 정련하여 세리신 정착의 견고성을 확인하였고 그 결과를 그림 5에 나타냈다.



[그림 5] 멜라민과 포르말린 액의 하이드로 농도에 따른 세리신 정착율(80℃×30분 정련).

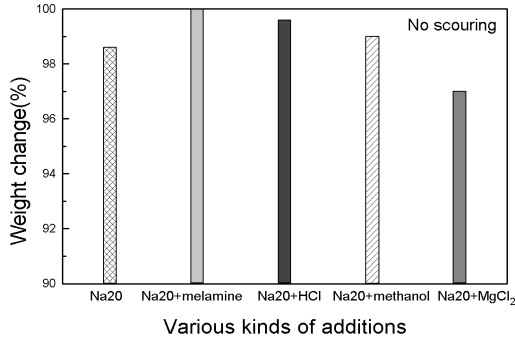
그림에서 알 수 있듯이 과산화수소의 경우에 비해 하이드로로는 세리신 정착을 크게 방해하지는 않았다. 특히 60℃ 정착의 경우 정련에 대해 매우 안정적인 세리신 정착 견고성을 보였고, 단사들 간에 들러 붙는 현상도 일어나지 않았다. 그러나 역시 60℃ 정착보다는 80℃에 의해 세리신 손상이 다소 크게 일어났는데 이것으로 보아 하이드로도 약간의 세리신 손상을 유발시킬 수 있음을 알았다. 이상의 결과에서 실크 생사의 세리신을 손상시키지 않고 표백 할 수 있는 실크용 표백제인 하이드로를 정착액에 첨가하여 표백과 정착을 동시에 하고자 하는 경우에 효과적으로 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

수산화나트륨과 같은 강알칼리가 멜라민과 포르말린의 반응을 촉진시켜 빠르게 메틸을 화합물을 형성한다면 비록 세리신을 정련시키는 위험이 있어도 세리신 정착에 효과가 있지 않을까 하여 수산화나트륨을 첨가한 정착액을 조성했고, 이 때 염산, 메탄올, 염화마그네슘 등의 첨가제가 세리신 정착에 미치는 영향을 아울러 살펴보고자 표 4와 같은 정착액 조성을 했다. 구체적인 방법은 수산화나트륨(0.1N) 20mL/L 또는 40mL/L를 각각 1:6 몰비의 멜라민과 포르말린 정착액에 첨가하고 40℃에서 10분 교반한 후 추가로 멜라민, 염산, 메탄올 또는 염화마그네슘 등의 첨가제를 첨가하여 역시 10분 교반한 다음 실크 생사를 투입하여 60℃에서 30분 세리신 정착시켰다.

[표 4] 수산화나트륨(0.1N) 20mL/L의 멜라민과 포르말린 액에 멜라민, 염산, 메탄올, 염화마그네슘을 첨가한 정착액(멜라민:포르말린=1:6)

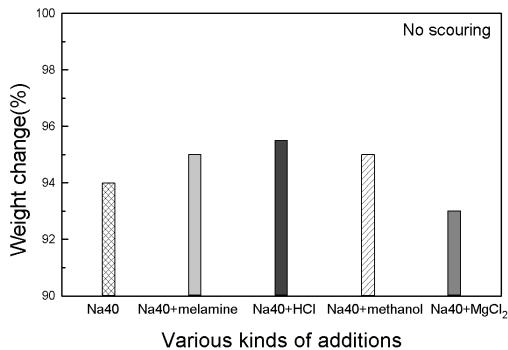
Liquor name	Na20 (Na40)	Na20 (Na40) + mel.	Na20 (Na40) + HCl	Na20 (Na40) + meth.	Na20 (Na40) + MgCl2
formalin % (w/v)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
formalin mol/L	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033
melamine % (w/v)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
melamine mol/L	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055
NaOH(0.1N) mL/L	20 (40)	20 (40)	20 (40)	20 (40)	20 (40)
melamine mol/L	-	0.0055	-	-	-
HCl(0.1N) mL/L	-	-	10	-	-
methanol g/L	-	-	-	1.1	-
MgCl ₂ g/L	-	-	-	-	1.0

세리신 정착액으로 정착하는 과정에서 세리신의 정착 또는 손상에 의한 중량 변화를 살펴보았고(그림 6, 그림 7), 세리신 정착 처리 후 정련에 의해 세리신 정착 견고성을 살펴보았다(그림 8, 그림 9).



[그림 6] 수산화나트륨(0.1N) 20mL/L의 멜라민과 포르말린 액에 멜라민, 염산, 메탄올, 염화마그네슘을 첨가하여 세리신정착한 후의 중량변화율.

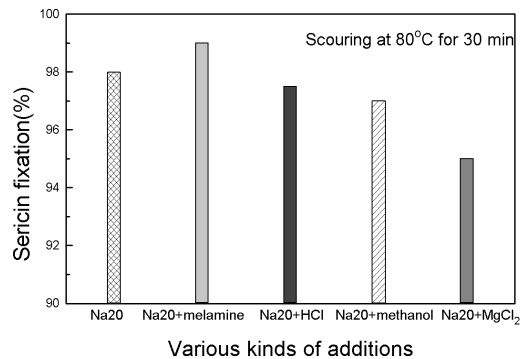
그림 6에서 수산화나트륨(0.1N) 20mL/L의 첨가만으로 약간의 세리신 감량이 일어났으나 멜라민의 추가에 의해서는 수산화나트륨이 세리신 감량 보다는 멜라민과 포르말린의 반응에 좀 더 기여함으로써 감량이 전혀 일어나지 않았다. 염산의 추가에 의해서는 알칼리를 중화시킴으로써 세리신 감량이 크게 줄었으며, 메탄올 추가에 의해서도 메틸올기를 메틸메톡시기로 전환시킴으로써 가교 반응을 촉진시켜 감량이 다소 줄어든 것으로 판단된다. 그러나 염화마그네슘을 추가한 경우는 가장 큰 세리신 감량이 일어났는데 이는 중성염에 의한 실크의 염축가공 원리에서 예측할 수 있듯이 염화마그네슘이 세리신의 수소결합을 절단하여 세리신의 정련을 더 조장하기 때문으로 추정된다.



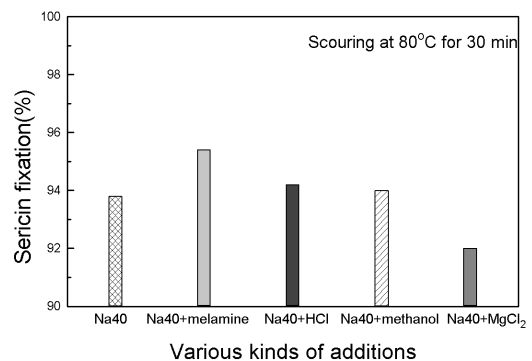
[그림 7] 수산화나트륨(0.1N) 40mL/L의 멜라민과 포르말린 액에 멜라민, 염산, 메탄올, 염화마그네슘을 첨가하여 세리신정착한 후의 중량변화율.

그림 7의 수산화나트륨(0.1N) 40mL/L 첨가의 경우는 과량의 수산화나트륨에 의해 세리신 정착 과정에서 전체적으로 큰 감량이 일어났는데 염산의 추가에 의해 가장 감량이 줄었고 이는 염산에 의해 과량의 알칼리가 중화되어 세리신 정련을 억제했기 때문으로 사료된다.

세리신 정착 후 정련에 의해 세리신 정착 견고성을 살펴본 결과 그림 8의 수산화나트륨(0.1N) 20mL/L 첨가의 경우 수산화나트륨 첨가만으로도 메틸올 반응을 촉진시켜 어느 정도 견고한 정착을 보였으나 멜라민을 추가했을 때 가장 견고한 정착을 보였다. 염산과 메탄올 추가에 의해서는 세리신 견고성이 다소 떨어지며 염화마그네슘 추가의 경우 가장 견고성이 떨어졌다.



[그림 8] 수산화나트륨(0.1N) 20mL/L의 멜라민과 포르말린 액에 멜라민, 염산, 메탄올, 염화마그네슘을 첨가하여 세리신 정착하고 정련한 후의 세리신정착율



[그림 9] 수산화나트륨(0.1N) 40mL/L의 멜라민과 포르말린 액에 멜라민, 염산, 메탄올, 염화마그네슘을 첨가하여 세리신 정착하고 정련한 후의 세리신 정착율

그림 9의 수산화나트륨(0.1N) 40mL/L 첨가의 경우는

각 첨가제에 있어서 20mL/L 첨가의 결과와 유사한 경향을 보였으나 20mL/L에 비해 과량의 수산화나트륨에 의해 전반적으로 세리신 정착 견고성이 많이 떨어졌다.

4. 결론

실크 생사의 세리신 정착을 보다 효과적으로 하기위해 멜라민과 포르말린의 혼합액에 각종 첨가제를 첨가했을 때 첨가제가 세리신 정착에 미치는 영향을 살펴보았다. 멜라민과 포르말린의 혼합액으로 세리신을 정착할 때 수분침투 기능이 있는 계면활성제로 전처리하고 수세하지 않은 경우 견고한 정착이 이루어졌고, 정착액에 과산화수소를 첨가한 경우 정착 효과가 크게 떨어지면서 단사 간에 접착하는 문제가 발생했고, 하이드로를 첨가하여 60℃에서 정착하는 경우에는 표백과 동시에 세리신 정착이 가능함을 확인했다. 적은 농도의 수산화나트륨을 첨가한 알칼리 조건에서 멜라민을 추가함으로써 매우 견고한 세리신 정착 결과를 얻었으나 염산과 메탄올 추가는 정착에 그다지 효과적이지 못했고, 염화마그네슘 추가는 오히려 세리신 정착 견고성을 크게 저하시켰다.

참고문헌

- [1] 加藤弘, “絹纖維の加工技術とその應用”, 纖維研究社, 東京, pp.241-245, 1988.
- [2] 배도규, “Formalin과 Glutaraldehyde 혼합 처리에 의한 세리신정착”, 한국잠사학회지, 제36권, pp. 152-156, 1994.
- [3] 문영배, 남중희, “Epoxy수지에 의한 견직물의 Sericin 정착”, 한국잠사학회지, 제26권, pp. 16-25, 1984.
- [4] 박건용, “열경화성 수지 단량체에 의한 실크 생사의 세리신 정착에 관한 연구”, 산학기술연구, 제3권, pp. 61-66, 2008.

박 건 용(Geon Yong Park)

[종신회원]



- 1983년 2월 : 한양대학교 섬유공학과 학사
- 1988년 2월 : 한양대학교 섬유공학과 석사
- 1991년 8월 : 한양대학교 섬유공학과 박사
- 1995년 3월 ~ 현재 : 청운대학교 패션디자인섬유공학과 교수
- 1999년 2월 ~ 2000년 11월 : 청운대학교 학생처장
- 2007년 3월 ~ 2009년 2월 : 청운대학교 교무처장

<관심분야>

염색날염, 섬유가공, 기능성가공, 패션상품기획