

실크 고분자의 습식방사(II)

-연신비에 따른 재생 실크 필라멘트의 구조특성 변화-

엄인철, 기창석, 권해용*, 임대우**, 박영환

서울대학교 천연섬유학과, 농업과학기술원 잠사곤충부, 호서대학교 첨단산업기술과**

Wet Spinning of Silk Polymer(II)

-Effect of drawing on the structural characteristics of the filaments-

In Chul Um, Chang Seok Ki, Hae Yong Kweon*, Dae Woo Ihm**, Young Hwan Park

Department of Natural Fiber Sciences, Seoul National University, Suwon, Korea

*Department of Sericultural and Entomology, NIAST, RDA, Suwon, Korea

**Department of Innovative Industrial Technology, Hoseo University, Asan, Korea

1. 서 론

실크는 우수한 광택, 촉감, 물성을 바탕으로 하여 인류에 있어 최고의 의류용 섬유로서 널리 이용되어 왔으며 최근에는 생체적합성 등을 활용한 의료용 및 생물공학용 소재로서 응용하고자 하는 연구가 활발하게 진행중이다[1-2]. 그러나 실크는 합성섬유와는 달리 누에가 토사하는 그 순간에 그 구조 및 형태가 결정되어 고정되는 단점을 안고 있어 다양한 특성이 요구되는 의류용 및 산업용 분야로의 응용에 한계가 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 그래프트 가공 등 견사 개질에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으나 견사에 대한 물리적, 화학적 개질만으로는 원하는 응용특성을 얻기에 한계가 있었다.

고분자로부터 얻어지는 재생섬유는 그 구조 및 물성을 다양하게 조절할 수 있으며 대량생산할 수 있다는 장점이 있으므로 견사로부터 재생견사를 제조하려는 연구는 많은 연구자들에게 있어 관심의 대상이 되어왔다. 최근에는 의료용 분야 및 산업용으로 잠재력을 인정받고 있는 거미실크[3], silk like polymer[4]와 같이 생명공학 기법을 이용하여 제조한 여러 가지 단백질 고분자를 섬유화하기 위한 모델로서 비교적 손쉽게 얻을 수 있는 단백질 섬유인 실크에 대한 관심이 고조되고 있다.

그러나 아직까지 우수한 물성을 가지는 재생견사의 제조법이 개발되지 못한 관계로 재생 견사의 구조특성에 대한 심도있는 연구 역시 아직 행해지지 않았다. 본 연구에서는 새로운 재생견사 제조를 위한 방사시스템을 개발하여 비교적 물성이 우수한 재생견사를 제조할 수 있었으므로 본 연구자들이 개발한 포름산/메탄올 용매/응고욕 시스템을 이용하여 재생 견사를 제조한 후 연신비에 따른 재생견사의 구조특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재생 실크 필라멘트의 제조

실험재료로 누에고치를 사용하였으며 비누소다 정련을 행하고 CaCl_2 혼합용매에 용해한 후 투석하여 재생 실크 수용액을 제조하였고 이를 동결건조하여 스폰지 형태의 재생 실크 피브로인을 얻었다. 얻어진 재생실크 피브로인을 98% 포름산에 용해하여 19%(w/v)의 재생실크 방사용액을 제조한 후 실린지(22G)를 이용하여 30 ml/hr.의 속도로 메탄올에 방사한 후 자동연신기를 이용하여 연신한 후 섬유 양끝을 고정하여 건조함으로써 최종 재생 실크 필라멘트를 제조하였다.

2.2 분석

재생 견사의 결정구조 및 배향성을 살펴보기 위하여 소각(小角)과 광각(光角) X선 산란 분석기(GADDS, BRUKER, Germany)를 이용하여 40kV, 45mA의 조건하에서 $\text{Cu K}\alpha$ 단색광으로 측정하였고 재생 견사의 열적특성을 살펴보기 위하여 DSC (TA 2910, TA instrument, USA)를 이용하여 질소기류하에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $25\sim 400^\circ\text{C}$ 의 온도범위내에서 시차열분석을 행하였다. 또한 재생 견사의 기계적 성질을 측정하기 위하여 Minimat (Rheometric Scientific, USA)를 이용하여 20°C , 60% 조건하에서 길이 20 mm로 준비한 시편을 $10\text{ mm}/\text{min}$ 의 속도로 연신하여 절단 강도 및 신도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

연신비에 따른 재생견사의 결정구조를 살펴보기 위하여 X-선 회절 분석을 행하여 Fig. 1에 나타내었다. Raw silk의 경우 $2\theta=9^\circ$ 부근에서 [100], [010], [001] 결정면이 중첩된 피크를 19.7, 20.5에서 각각 [200],[020] 결정면의 피크, 20.9에서 [201] 결정면으로 알려진 전형적인 β -sheet 결정 구조를 나타내었으며 정련 실크의 경우 [200],[020] 결정면의 피크가 하나의 피크로 중첩되어 나타났다. 재생 견사의 경우에도 연신비와 관계없이 β -sheet 결정구조를 보였으며 Raw silk에 비하여 결정성이 떨어지는 것으로 나타났고 재생 견사내에서는 연신비 차이에 따른 결정화도 변화는 거의 발견되지 않아 재생 견사의 경우 연신에 의해 유도된 결정영역의 함량은 극히 적은 것으로 생각된다.

연신비에 따른 결정 영역 및 비결정 영역의 배향성 변화를 살펴보기 위하여 fiber diagram으로부터 방향각 scan을 하여 그 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 결정영역에서의 배향의 경우 0.64배(연신하지 않고 무장력하에서 건조) 및 1배 연신한 시료(연신하지 않고 장력하에서 건조)의 경우 배향이 전혀 이루어지지 않았으나 2배 연신이상으로 시료의 경우 연신비가 증가할수록 -90 및 90° 부근에서의 회절강도가 증가하여 섬유축 방향으로의 배향성이 증가함을 확인할 수 있었다. 한편 비결정영역의 경우 1배 연신시 섬유축 방향으로 배향이 이루어지고 그 후 배향 정도가 변화하지 않는 것으로 보아 비결정영역의 배향은 1배 연신으로 실크 피브로인 분자쇄의 배향이 종료되어 비결정영역의 배향이 용이함을 확인할 수 있었다. 또한 비결정영역의 경우 결정영역에 비하여 방향각 scan에의 피크가 broad하게 나타나 결정영역에 비하여 실크 분자

쇄들이 효과적으로 배향되지 못하는 것으로 나타났다.

재생견사의 열적 특성을 살펴보기 위하여 시차열분석을 행한 결과(Fig. 4) X0.64 시료의 경우 270℃ 및 279℃에서 열분해에 기인하는 흡열 피크를 나타내었고 연신비가 증가함에 따라 저온에서 어깨피크로 나타났던 270℃의 피크가 고온으로 이동하여 X2 시료에서는 278℃에서 하나의 피크로 나타났으며 그 이후 연신비 증가에 따라 피크가 고온으로 이동하였다. 이는 배향증가에 따라 β -sheet 결정영역의 열안정성이 증가한데 기인한 것으로 생각된다.

재생견사의 기계적 성질을 살펴보기 위하여 절단 강도 및 신도를 측정해본 결과 (Fig 5) 연신비가 증가함에 따라 섬유 배향성이 증가하여 절단강도가 직선적으로 증가하고 절단신도가 감소하는 결과를 나타내었다. 특히 3배 연신비까지는 항복점 이후에 신도변화에 따라 강도의 변화가 거의 없는 것으로 나타났으나 4배 이상의 연신비에서는 연신비가 증가함에 따라 항복점 이후의 신도증가에 따른 강도가 증가하고 연신비가 커짐에 따라 그 증가율이 커져 연신에 따라 실크 분자쇄의 배향이 증가하여 외력에 대한 물리적인 저항성이 증가함을 확인할 수 있었다.

4. 참고문헌

- 1) Minoura, N., M. Tsukada, and M. Nagura, *Biomaterials*, **11**, 430. (1990)
- 2) Minoura, N., S. Aiba, Y. Gotoh, M. Tsukada, and Y. Imai, *J. Biomed. Mater. Res.*, **29**, 1215. (1995)
- 3) Seidel, A., O. Liivak and L. W. Jelinski, *Macromolecules*. **31** : 6733. (1998)
- 4) Anderson, J. P *Biopolymers*, **45**, 307 (1998)
- 5) Matsumoto K., H. Uejima, T. Iwasaki, and Y. Sano, *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 503. (1996)

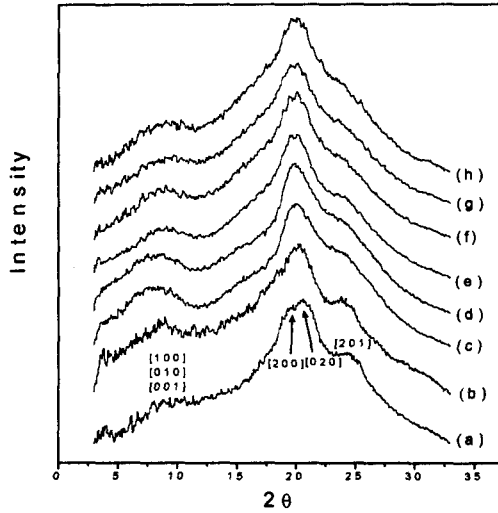


Fig 1. X-ray diffractograms of regenerated, raw and degummed silk fibroin filaments; (a) raw silk, (b) degummed, (c) X0.64, (d) X1, (e) X2, (f) X3, (g) X4, (h)X5.

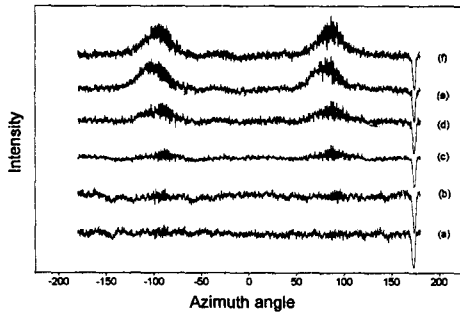


Fig. 2. Azimuthal scan of the regenerated silk fibroin fiber at crystalline region ($[202][020]$ $2\theta = 19\sim 21$) with various draw ratio; (a) X0.64, (b) X1, (c) X2, (d) X3, (e) X4, (f)X5.

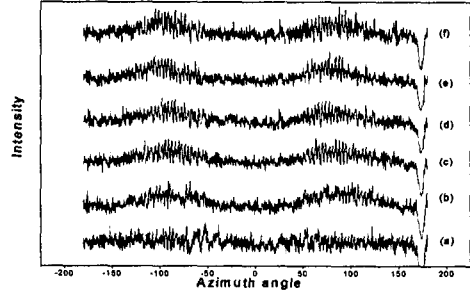


Fig. 3. Azimuthal scan of the regenerated silk fibroin fiber at amorphous region ($2\theta = 11.5\sim 12.5$) with various draw ratio; (a) X0.64, (b) X1, (c) X2, (d) X3, (e) X4, (f)X5.

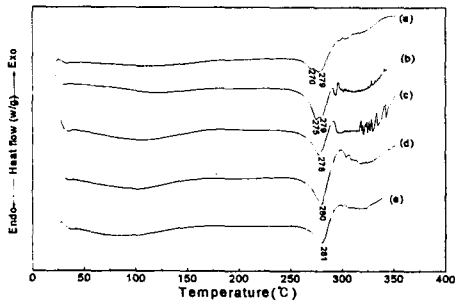


Fig. 4. DSC thermograms of the regenerated silk fibroin filaments with various draw ratio; (a) X0.64, (b) X1, (c) X2, (d) X3, (e) X4.

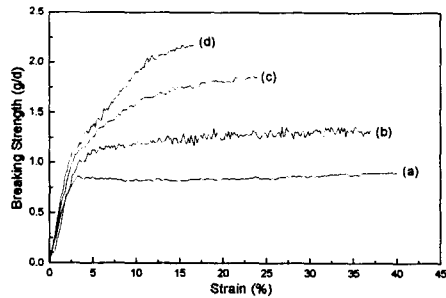


Fig. 5. Stress-strain curves of the regenerated silk fibroin filaments with various draw ratio; (a) X2, (b) X3, (d) X4, (e) X5